



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103102370 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 15

(21) 申请号 201210375323. X

(22) 申请日 2012. 09. 29

(30) 优先权数据

61/541, 769 2011. 09. 30 US

(71) 申请人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S·比尔斯 夏传军 J·布鲁克斯

G·科塔斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006. 01)

C07F 19/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

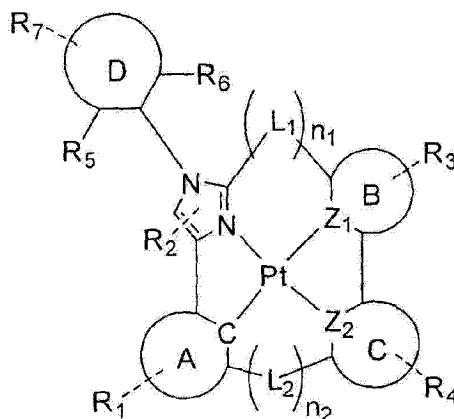
权利要求书14页 说明书61页 附图2页

(54) 发明名称

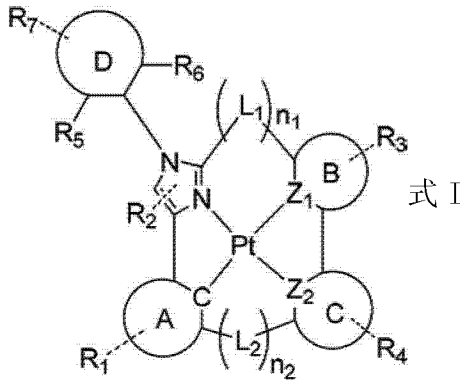
包含一个或两个咪唑环的环金属化四齿 Pt (II) 配合物, 该咪唑环具有结合到 N-1 上的扭转的芳基

(57) 摘要

本发明提供了新的环金属化四齿 Pt (II) 化合物。该化合物包含两个含有 5 元碳环或杂环的配体, 其中之一含有咪唑环以及通过碳原子与铂连接的第二个芳环, 该咪唑环具有与 N-1 连接的扭转芳基。这些化合物可以有利地用于 OLED 中。



1. 下式的化合物：



其中环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环；

其中 L_1 和 L_2 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、 SO_2 、CRR'、SiRR' 和 GeRR'；

其中 n_1 为 0 或 1；

其中 n_2 为 0 或 1；

其中 n_1+n_2 至少等于 1；

其中 Z_1 和 Z_2 独立地为氮原子或碳原子；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_7 可以表示单、二、三或四取代；

其中 R_1 任选地稠合到环 A 上；

其中 R_3 任选地稠合到环 B 上；

其中 R_4 任选地稠合到环 C 上；

其中 R_7 任选地稠合到环 D 上；

其中 R_3 和 R_4 任选地结合以形成环；

其中环 B 和环 C 的至少之一为 5 元碳环或杂环；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧基、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合；并且

其中 R_5 和 R_6 的至少之一不是氢或氘。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R_5 和 R_6 的至少之一为烷基。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R_5 和 R_6 各自为烷基。

4. 权利要求 1 的化合物，其中 R_5 和 R_6 的至少之一为含有至少 3 个碳的烷基。

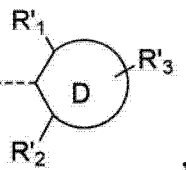
5. 权利要求 1 的化合物，其中 R_5 和 R_6 的至少之一为环烷基。

6. 权利要求 1 的化合物，其中 R_5 和 R_6 的至少之一为芳基。

7. 权利要求 1 的化合物，其中 R_3 或 R_4 为取代的芳基。

8. 权利要求 7 的化合物，其中 R_3 或 R_4 为 2, 6-二取代的芳基。

9. 权利要求 7 的化合物，其中 R_3 或 R_4 为



其中 R'_1 和 R'_2 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧基、酯、

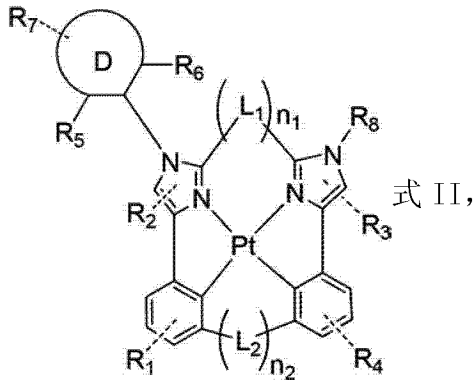
腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合；

其中 R'_1 和 R'_2 的至少之一不是氢或氘；

其中 D 为任选地被 R'_3 进一步取代的 5 元或 6 元碳环或杂环；并且

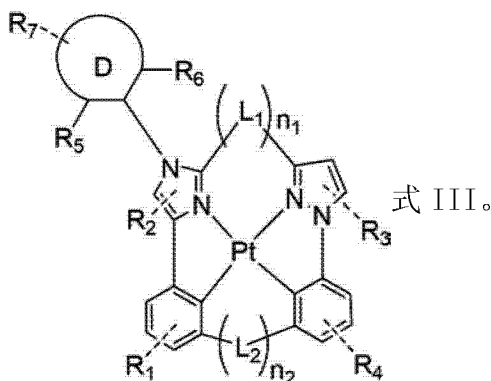
其中 R'_3 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

10. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物具有下式：

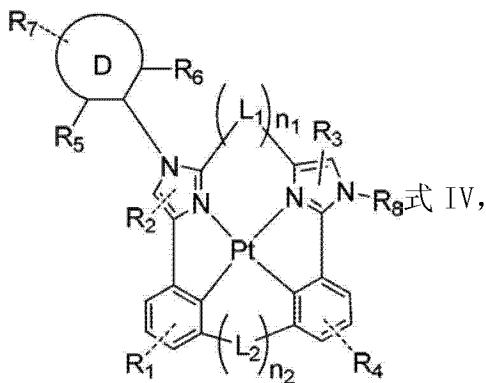


其中 R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

11. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物具有下式：

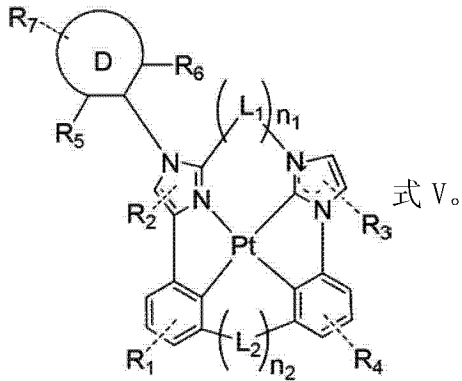


12. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物具有下式：

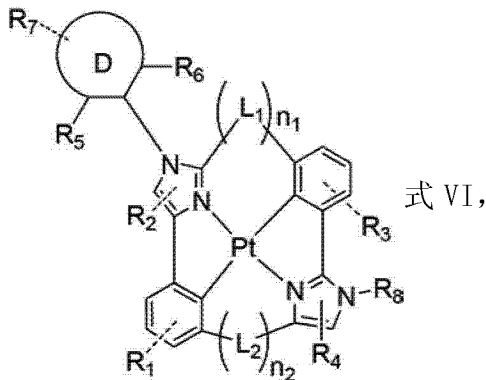


其中 R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

13. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有下式:

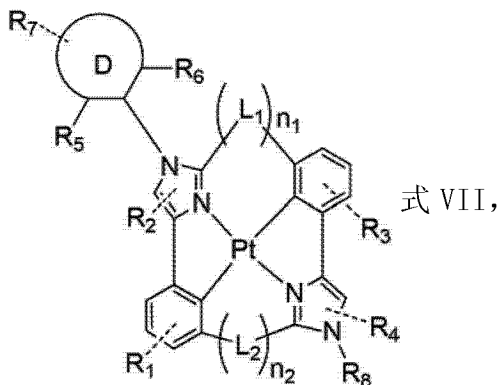


14. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有下式:



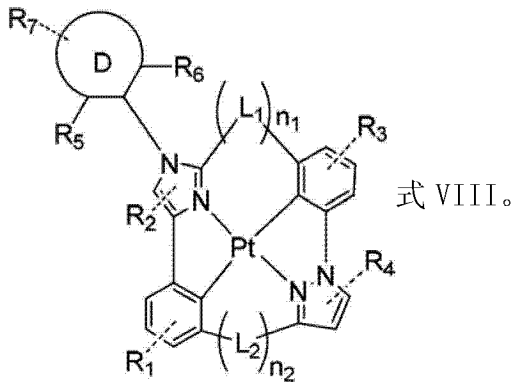
其中 R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

15. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有下式:

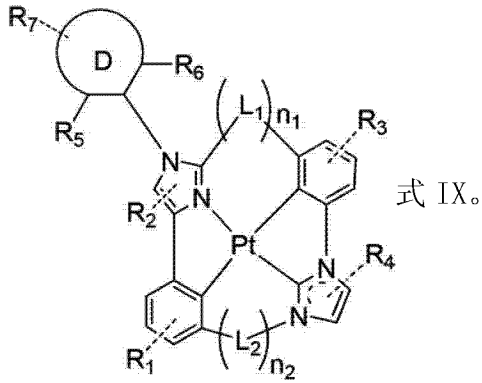


其中 R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

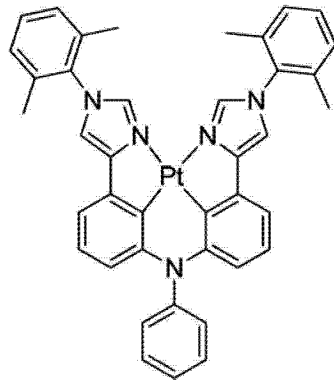
16. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有下式:



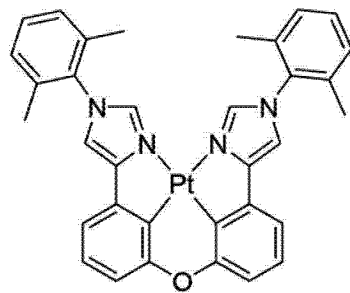
17. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有下式:



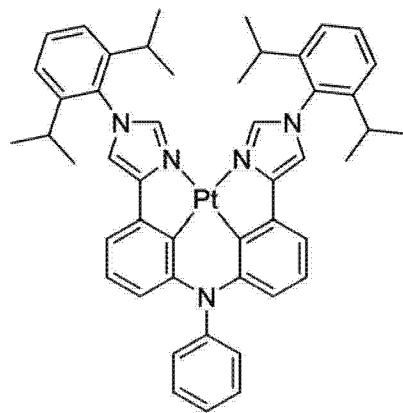
18. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物选自:



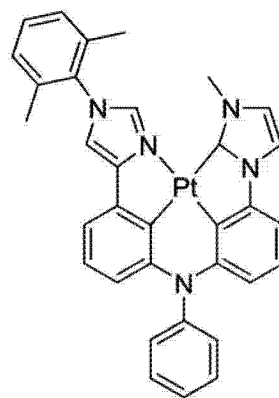
化合物 1



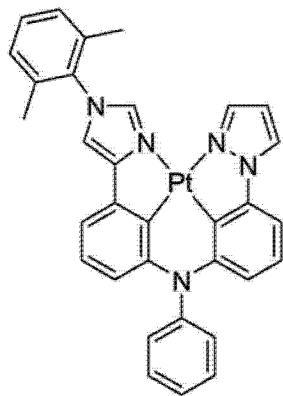
化合物 2



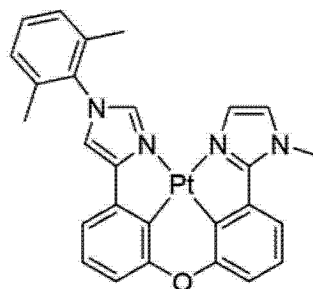
化合物 3



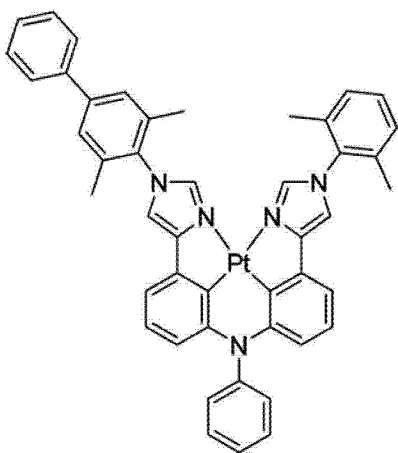
化合物 4



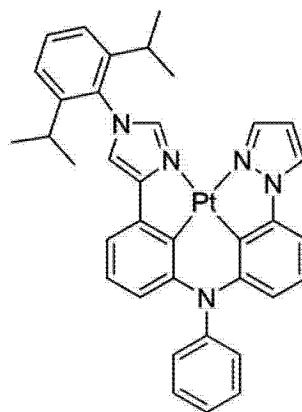
化合物 5



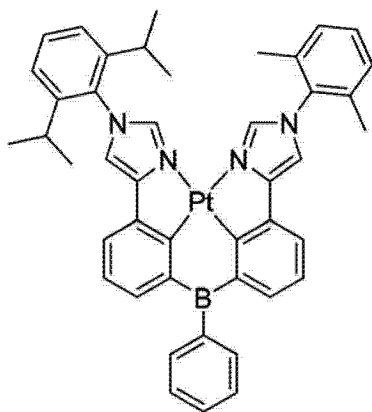
化合物 6



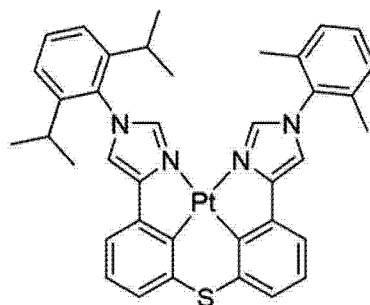
化合物 7



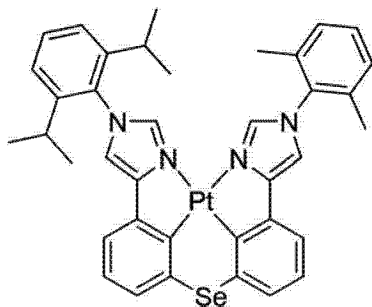
化合物 8



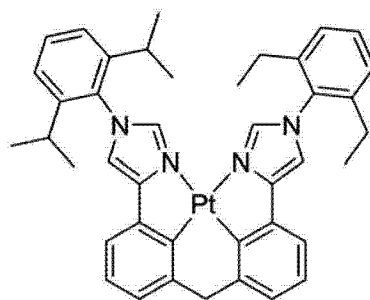
化合物 9



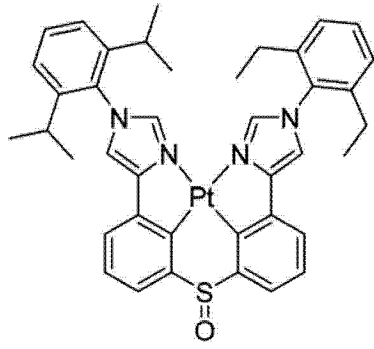
化合物 10



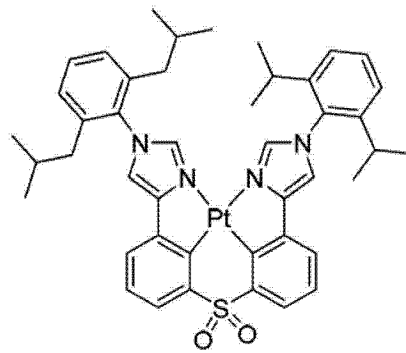
化合物 11



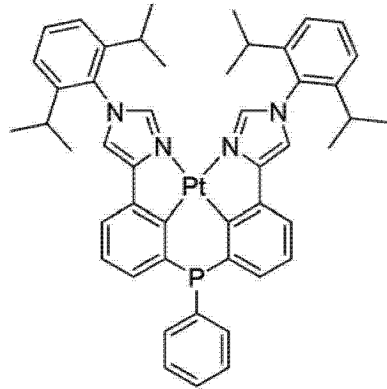
化合物 12



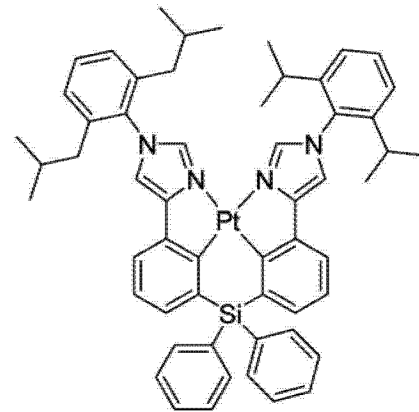
化合物 13



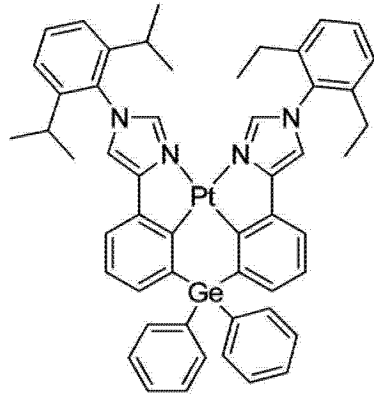
化合物 14



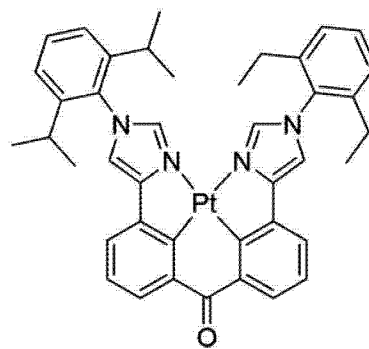
化合物 15



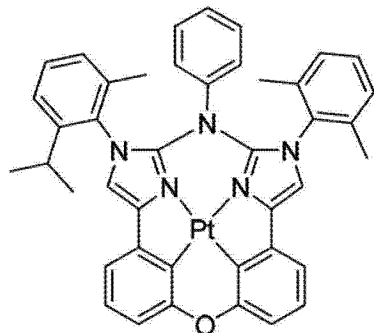
化合物 16



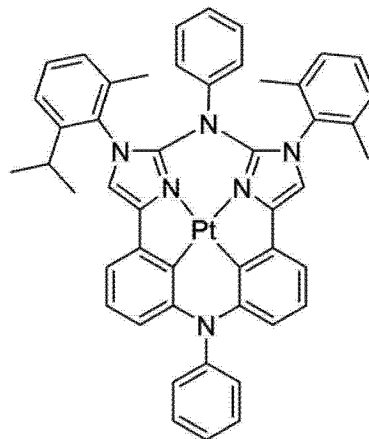
化合物 17



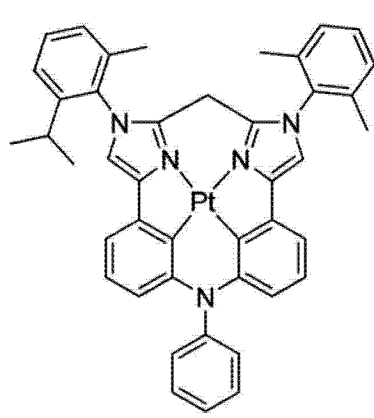
化合物 18



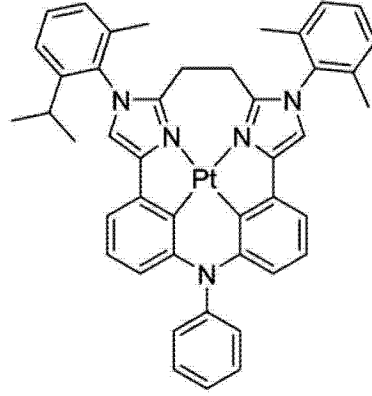
化合物 19



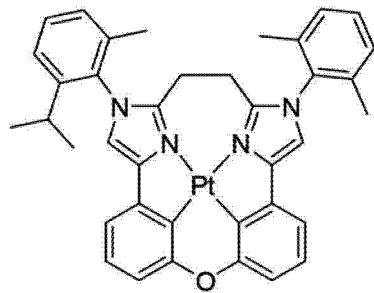
化合物 20



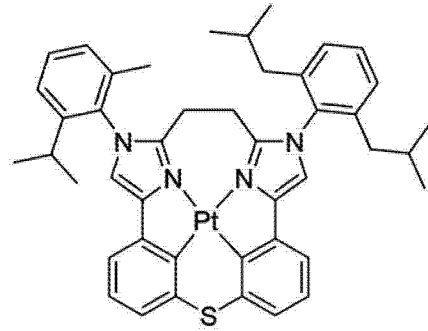
化合物 21



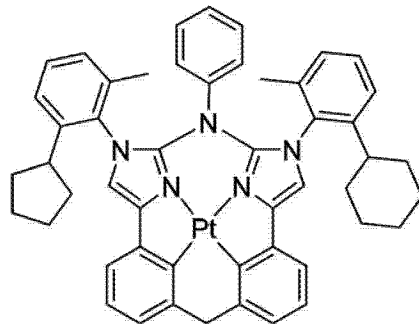
化合物 22



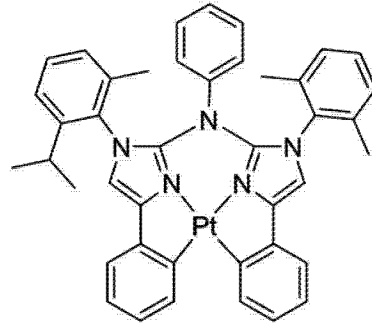
化合物 23



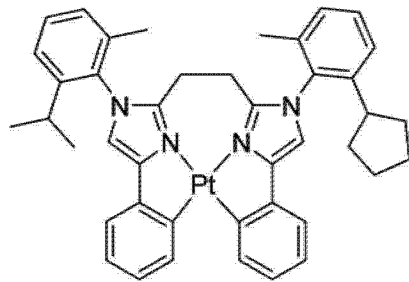
化合物 24



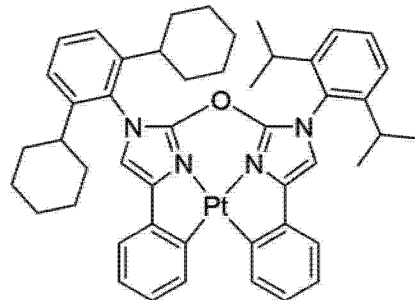
化合物 25



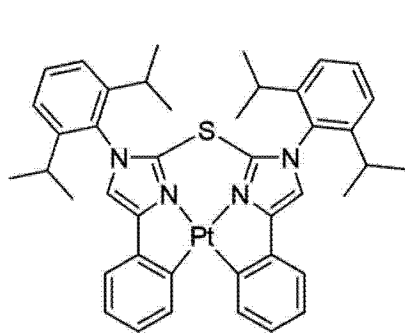
化合物 26



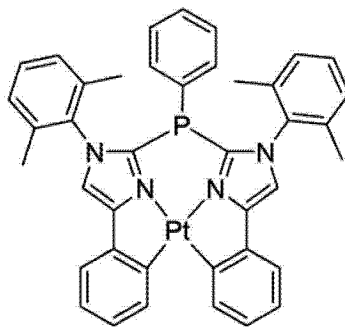
化合物 27



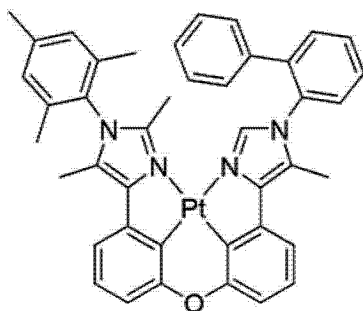
化合物 28



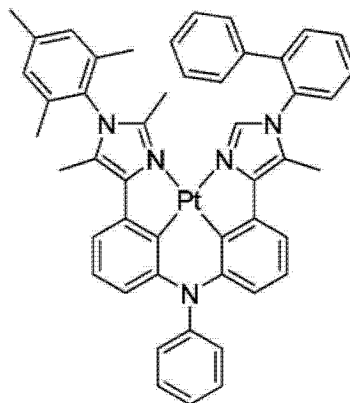
化合物 29



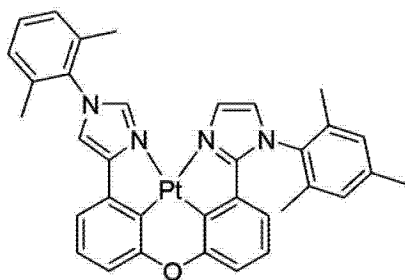
化合物 30



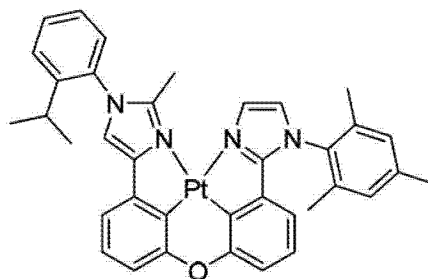
化合物 31



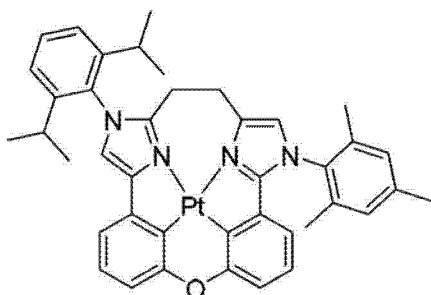
化合物 32



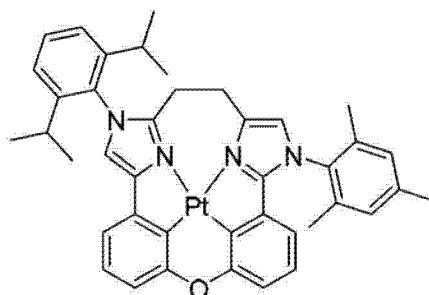
化合物 33



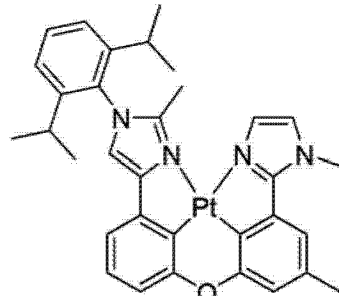
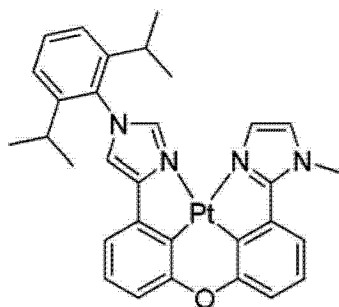
化合物 34



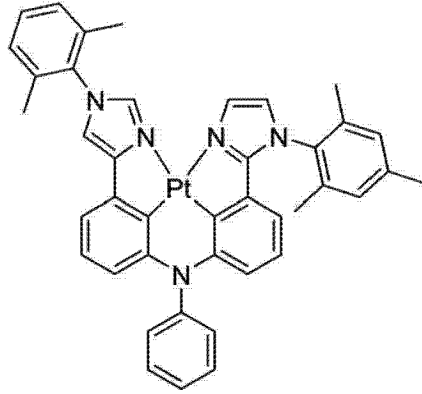
化合物 35



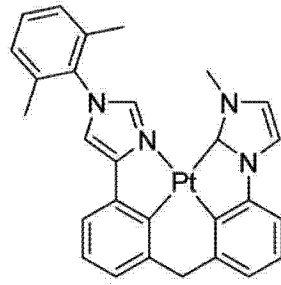
化合物 36



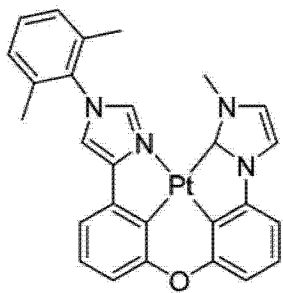
化合物 37



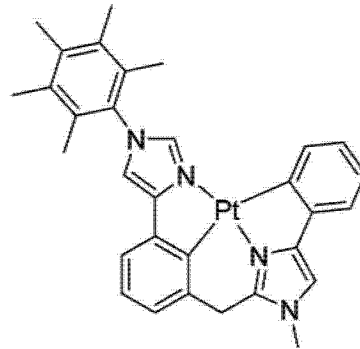
化合物 38



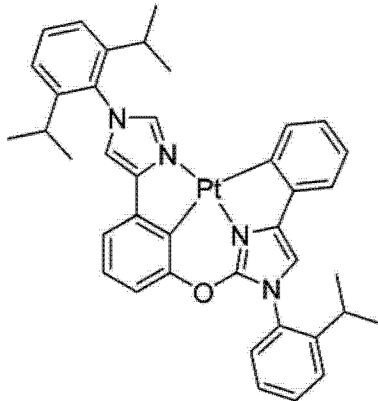
化合物 39



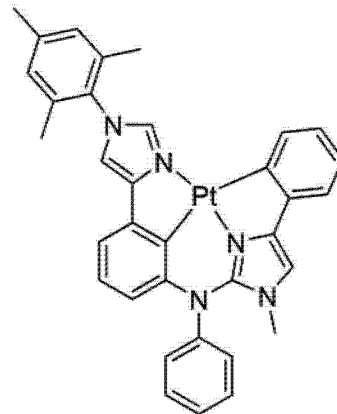
化合物 40



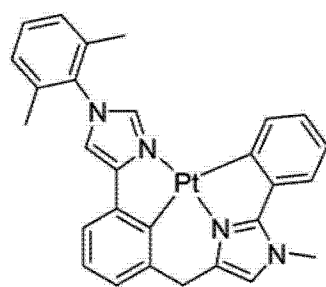
化合物 41



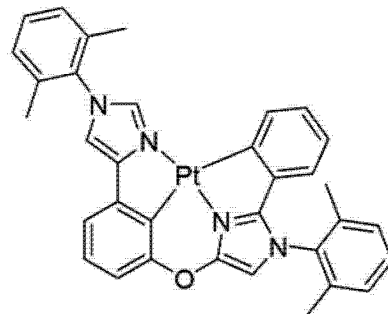
化合物 42



化合物 43



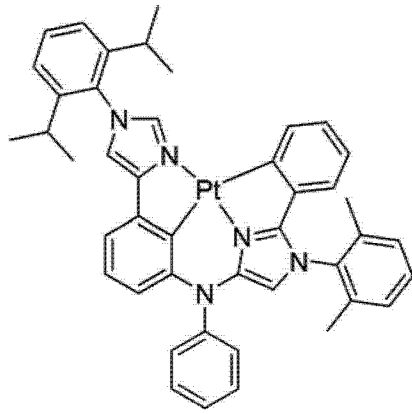
化合物 44



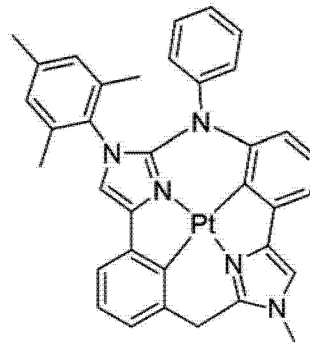
化合物 45



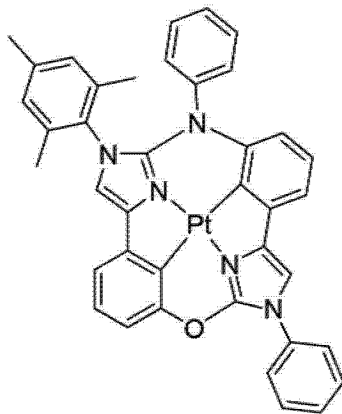
化合物 46



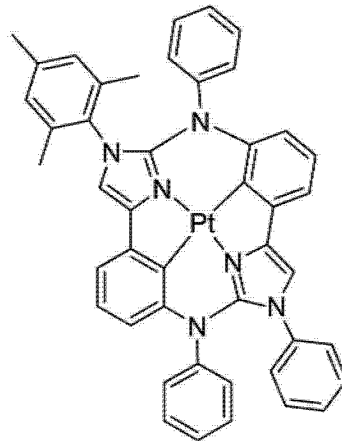
化合物 47



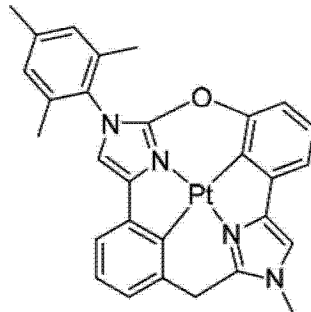
化合物 48



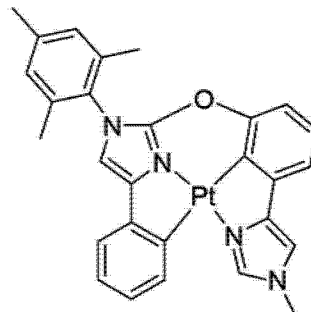
化合物 49



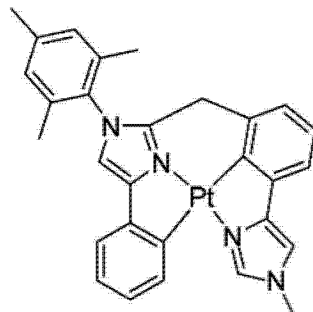
化合物 50



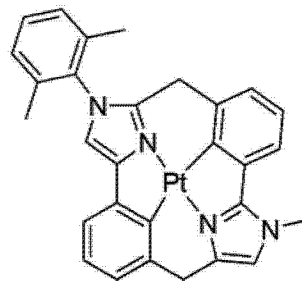
化合物 51



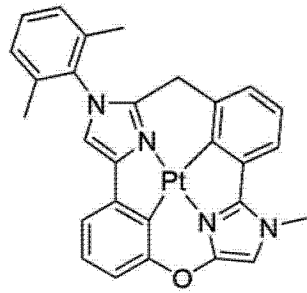
化合物 52



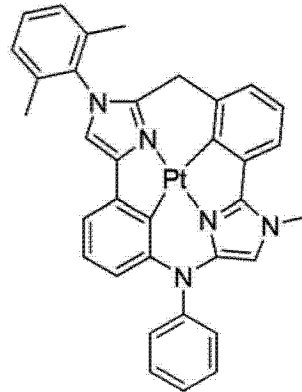
化合物 53



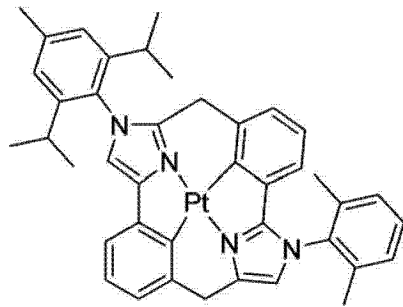
化合物 54



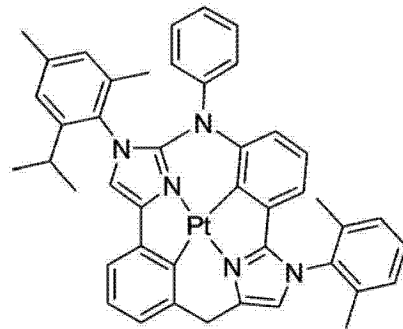
化合物 55



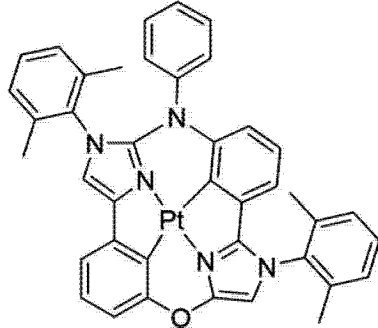
化合物 56



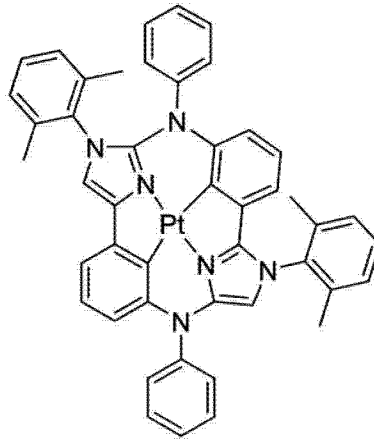
化合物 57



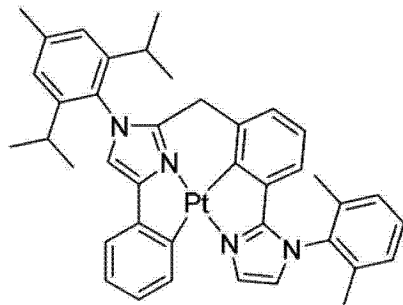
化合物 58



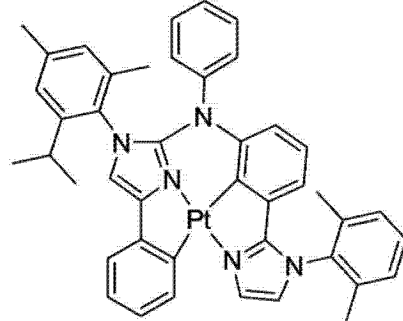
化合物 59



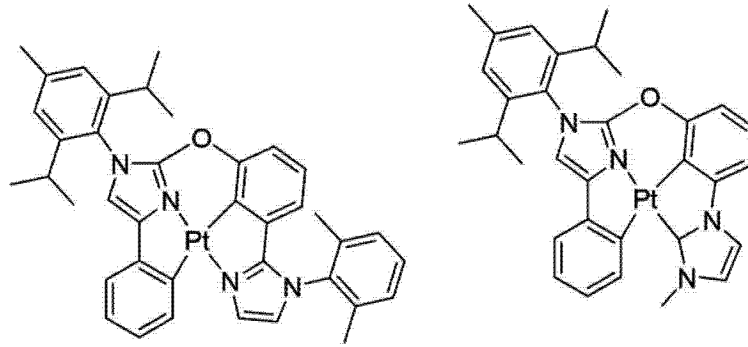
化合物 60



化合物 61

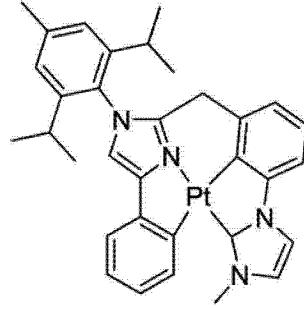


化合物 62



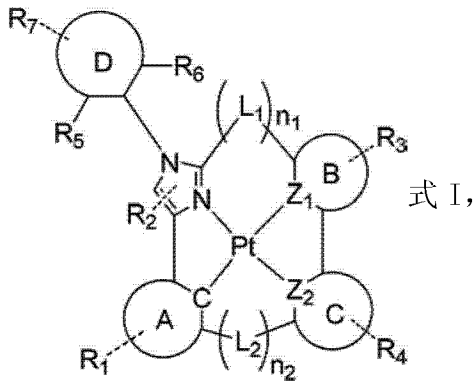
化合物 63

化合物 64



化合物 65。

19. 第一器件,其包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含:
 阳极;
 阴极;和
 位于该阳极和该阴极之间的有机层,该有机层包含下式的化合物:



其中环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环;
 其中 L_1 和 L_2 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 和 GeRR';
 其中 n_1 为 0 或 1;
 其中 n_2 为 0 或 1;
 其中 n_1+n_2 至少等于 1;
 其中 Z_1 和 Z_2 独立地为氮原子或碳原子;
 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_7 可以表示单、二、三或四取代;
 其中 R_1 任选地耦合到环 A 上;
 其中 R_3 任选地耦合到环 B 上;
 其中 R_4 任选地耦合到环 C 上;
 其中 R_7 任选地耦合到环 D 上;

26. 权利要求 19 的第一器件,其中该有机层为发光层并且该化合物为非发光掺杂剂。
27. 权利要求 19 的第一器件,其中该第一器件为消费产品。
28. 权利要求 19 的第一器件,其中该第一器件为有机发光器件。
29. 权利要求 19 的第一器件,其中该第一器件包含照明板。

包含一个或两个咪唑环的环金属化四齿 Pt (II)配合物, 该咪唑环具有结合到 N-1 上的扭转的芳基

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

技术领域

[0002] 本发明涉及适合纳入到有机发光器件(OLED)中的化合物。更具体地说, 这些化合物为包含两个配体的环金属化四齿 Pt (II) 配合物, 所述两个配体各自含有至少一个 5 元碳环或杂环。一个配体包含具有键合到 N-1 上的扭转的芳基的咪唑环, 以及通过碳原子配位到铂上的芳环。

背景技术

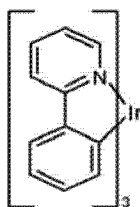
[0003] 由于很多原因, 利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价, 因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外, 有机材料的固有特性, 例如它们的柔性, 可以使得它们良好地适用于特定应用, 例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs, 有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如, 有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

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

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

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

[0007]



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

[0009] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料, 并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如, 使用长链烷基作为取代基并不会将该分子

排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中,例如作为聚合物主链的侧挂基团或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”,并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

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

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

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

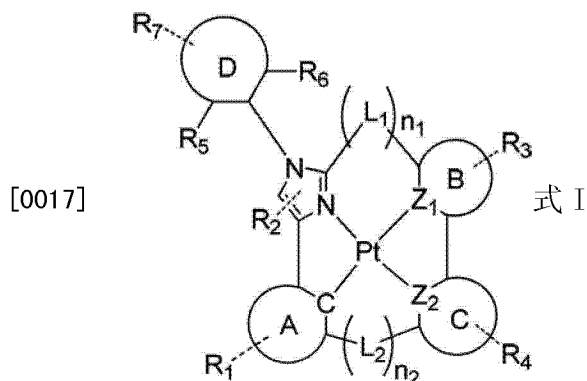
[0013] 如本文中所使用,并且如本领域技术人员通常所理解,第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级,如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量,因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP (负性较低的 IP)。类似地,更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的 EA)。在常规的能级图上,真空能级位于顶部,材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比,“较高”的 HOMO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

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

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

发明内容

[0016] 提供了环金属化的四齿 Pt (II)化合物,该化合物包含具有扭转的芳基的咪唑环。该化合物具有下式:

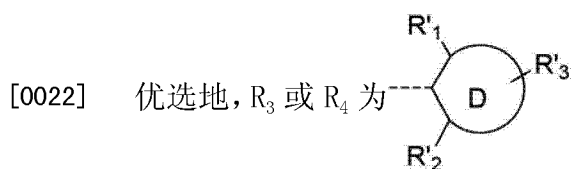


[0018] 环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。L₁ 和 L₂ 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 和 GeRR'。n₁ 为 0 或 1。n₂ 为 0 或 1。n₁+n₂ 至少等于 1。Z₁ 和 Z₂ 独立地为氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₇ 可以表示单、二、三或四取代。R₁ 任选地耦合到环 A 上。R₃ 任选地耦合到环 B 上。R₄ 任选地耦合到环 C 上。R₇ 任选地耦合到环 D 上。R₃ 和 R₄ 任选地结合以形成环。环 B 和环 C 的至少之一为 5 元碳环或杂环。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基(sulfanyl)、亚磺酰基(sulfinyl)、磺酰基、膦基及其组合。R₅ 和 R₆ 的至少之一不是氢或氘。

[0019] 一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为烷基。另一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为含有至少 3 个碳的烷基。再一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为环烷基。

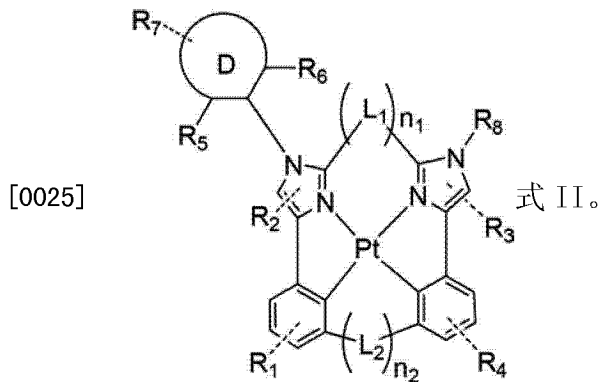
[0020] 一方面，R₅ 和 R₆ 各自为芳基。

[0021] 一方面，R₃ 或 R₄ 为取代的芳基。另一方面，R₃ 或 R₄ 为 2, 6-二取代的芳基。



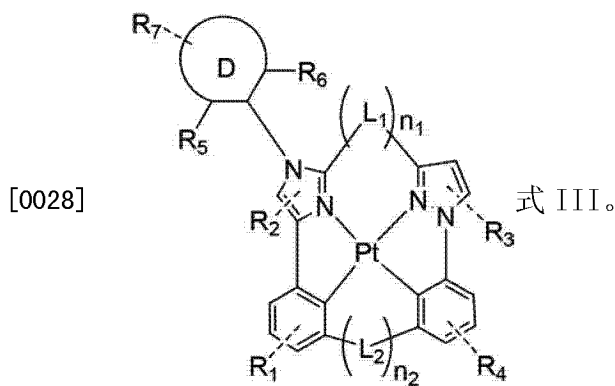
[0023] R'₁ 和 R'₂ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。R'₁ 和 R'₂ 的至少之一不是氢或氘。D 为任选地被 R'₃ 进一步取代的 5 元或 6 元碳环或杂环。R'₃ 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

[0024] 一方面，该化合物具有下式：

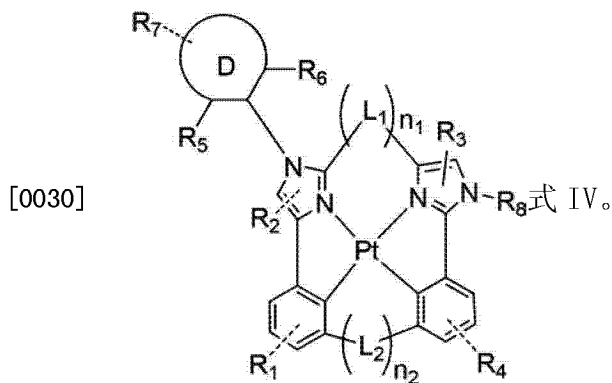


[0026] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

[0027] 另一方面,该化合物具有下式:



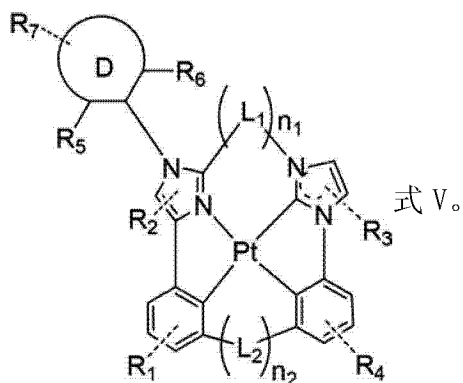
[0029] 再一方面,该化合物具有下式:



[0031] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

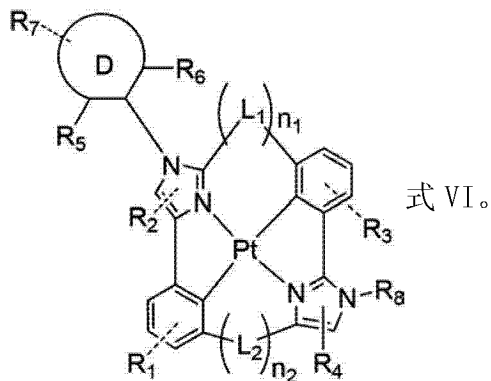
[0032] 再一方面,该化合物具有下式:

[0033]



[0034] 另一方面,该化合物具有下式:

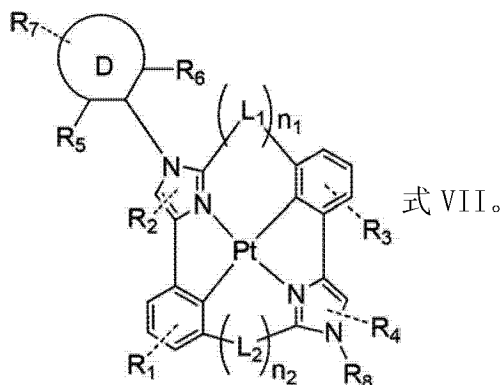
[0035]



[0036] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

[0037] 再一方面,该化合物具有下式:

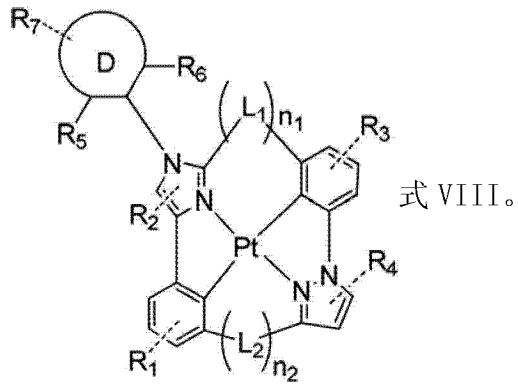
[0038]



[0039] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

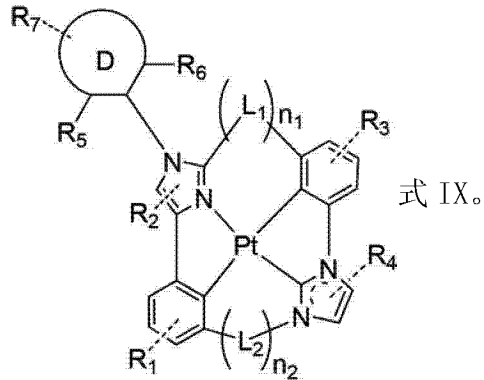
[0040] 另一方面,该化合物具有下式:

[0041]



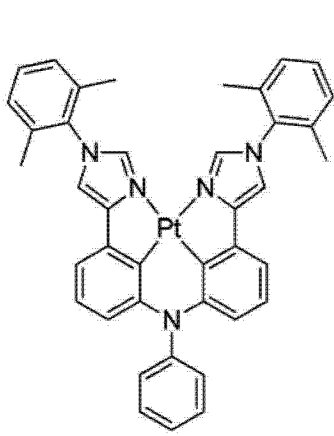
[0042] 再一方面,该化合物具有下式:

[0043]

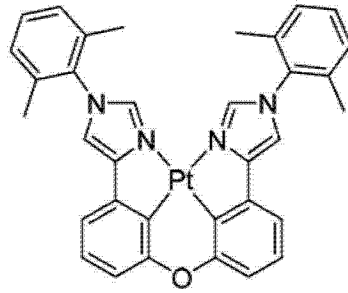


[0044] 提供了环金属化的四齿 Pt (II) 化合物的具体实例,该化合物包含具有扭转的芳基的咪唑环。一方面,该化合物选自:(Compound :化合物)

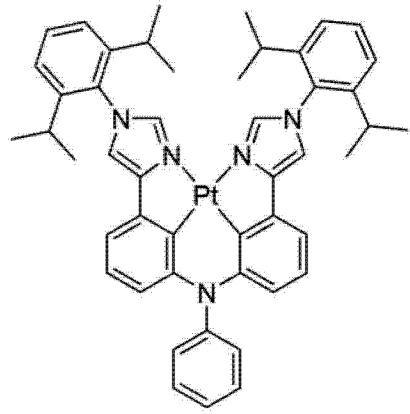
[0045]



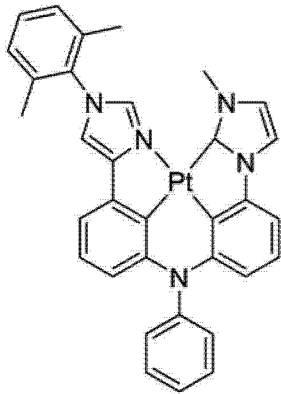
Compound 1



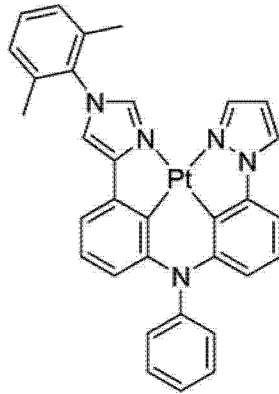
Compound 2



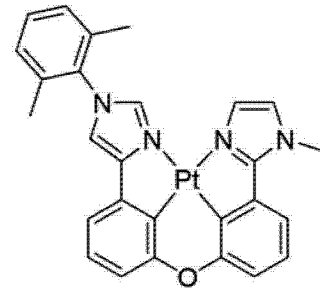
Compound 3



Compound 4

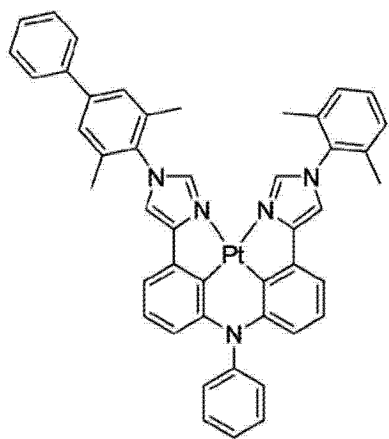


Compound 5

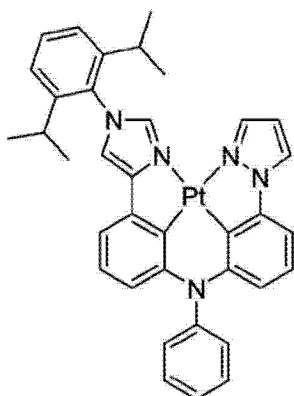


Compound 6

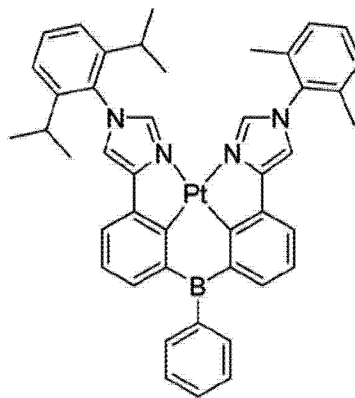
[0046]



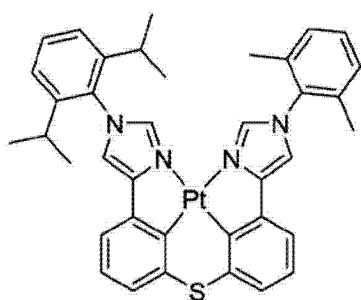
Compound 7



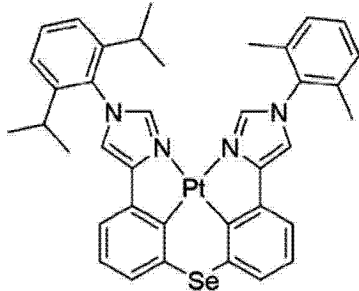
Compound 8



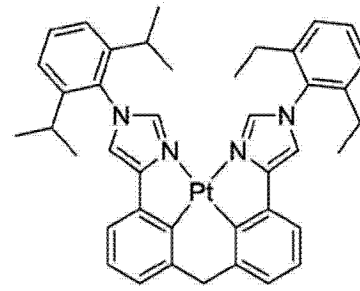
Compound 9



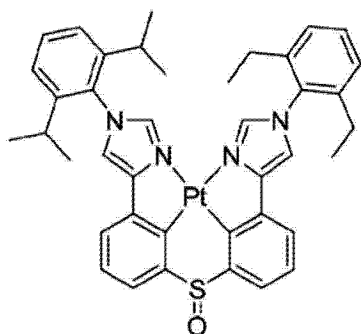
Compound 10



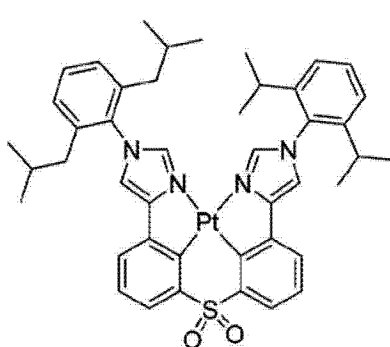
Compound 11



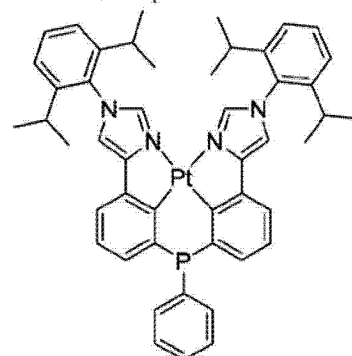
Compound 12



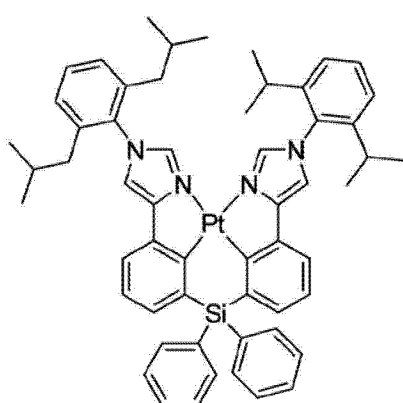
Compound 13



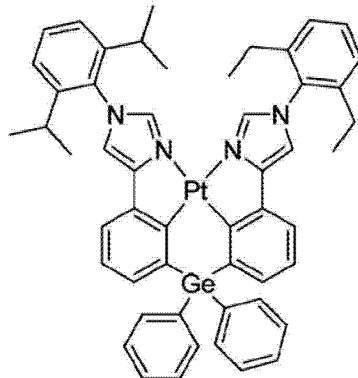
Compound 14



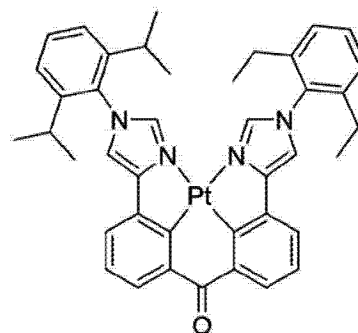
Compound 15



Compound 16

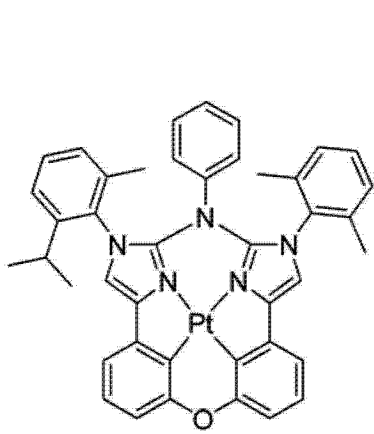


Compound 17

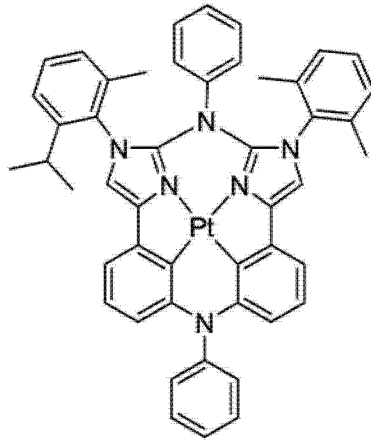


Compound 18

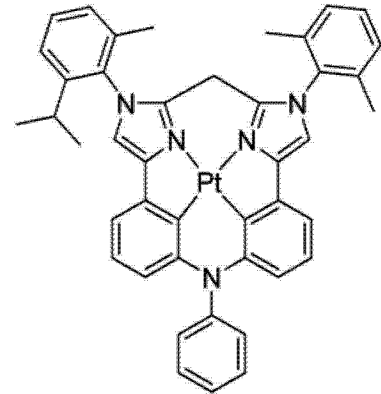
[0047]



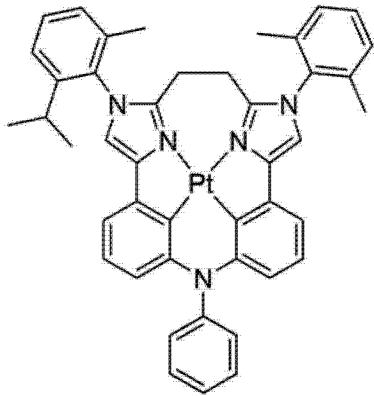
Compound 19



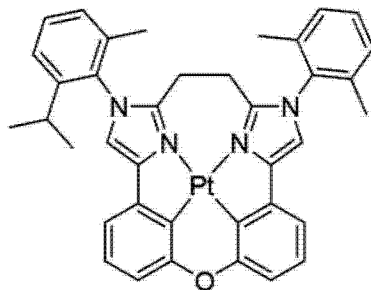
Compound 20



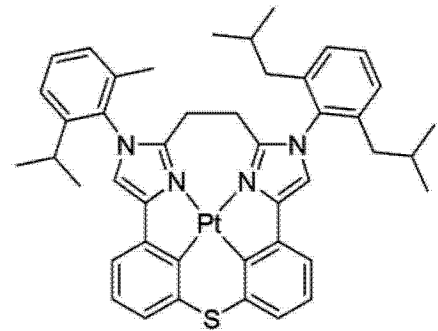
Compound 21



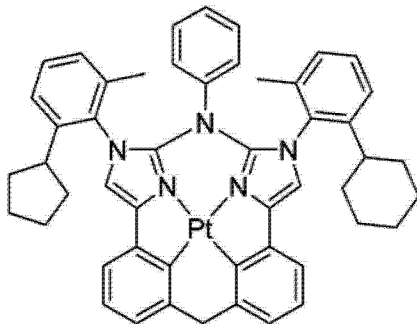
Compound 22



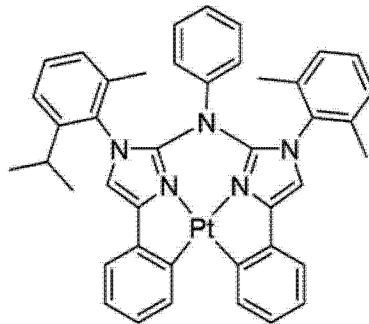
Compound 23



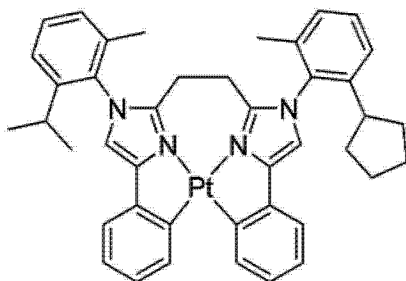
Compound 24



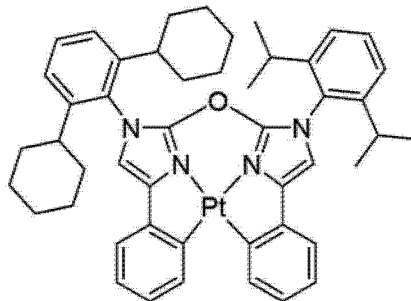
Compound 25



Compound 26

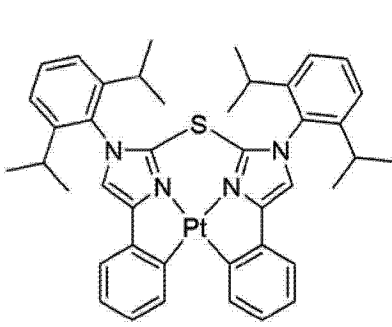


Compound 27

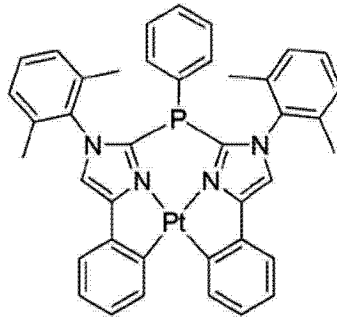


Compound 28

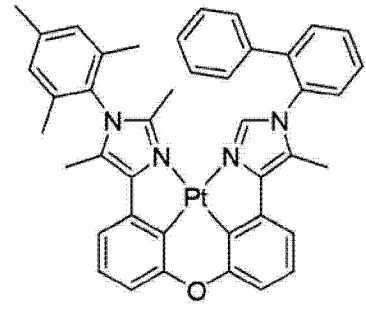
[0048]



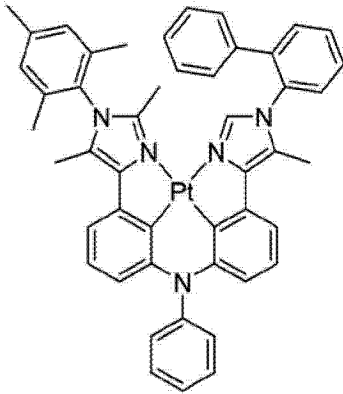
Compound 29



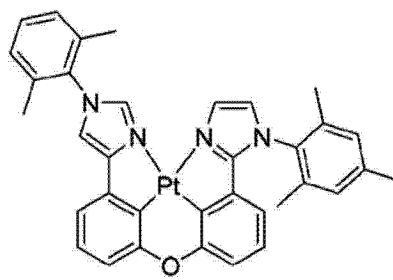
Compound 30



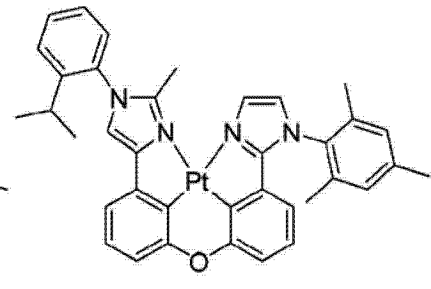
Compound 31



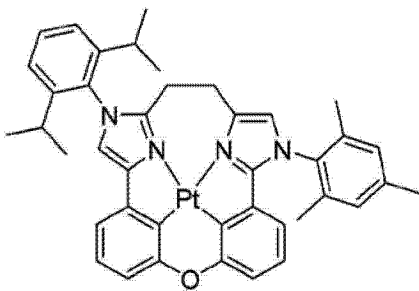
Compound 32



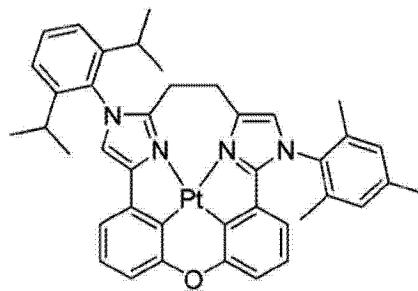
Compound 33



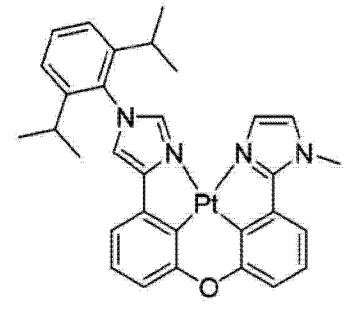
Compound 34



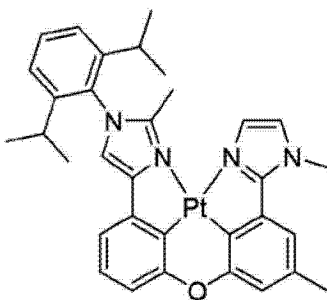
Compound 35



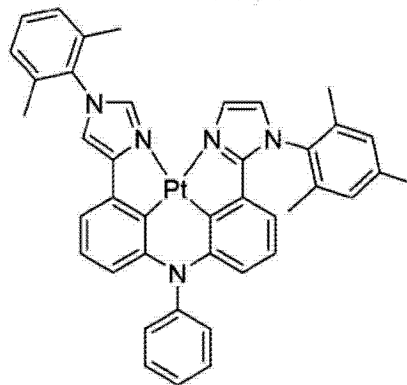
Compound 36



Compound 37

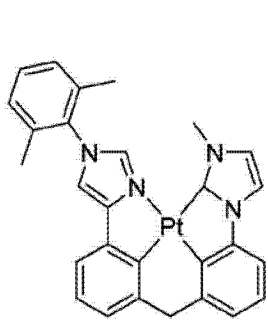


Compound 38

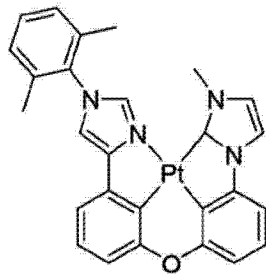


Compound 39

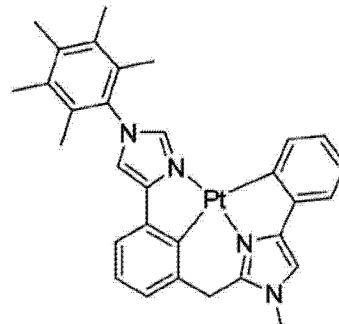
[0049]



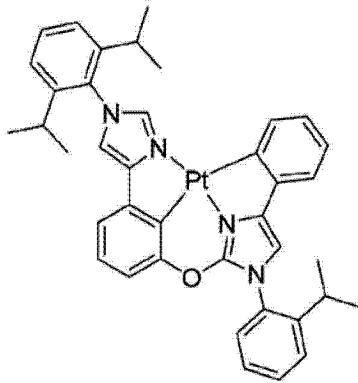
Compound 40



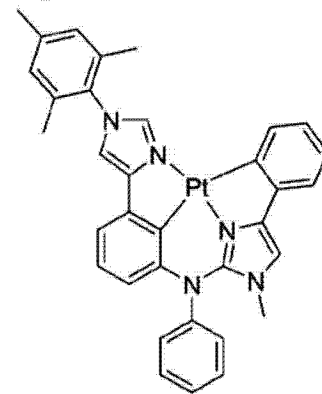
Compound 41



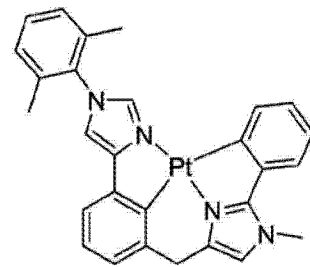
Compound 42



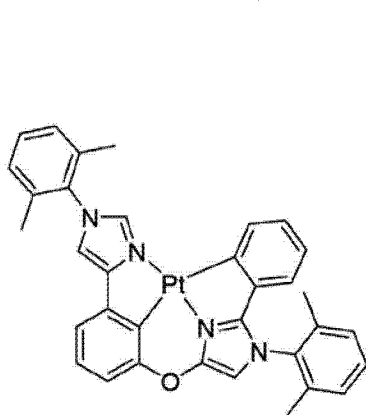
Compound 43



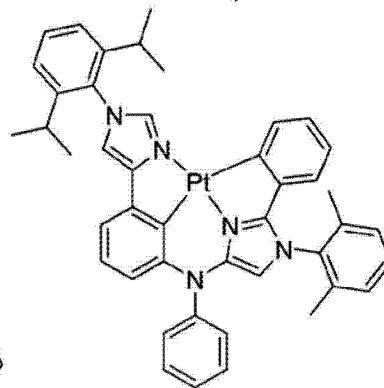
Compound 44



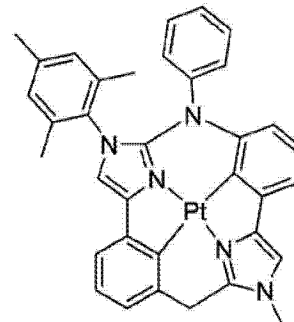
Compound 45



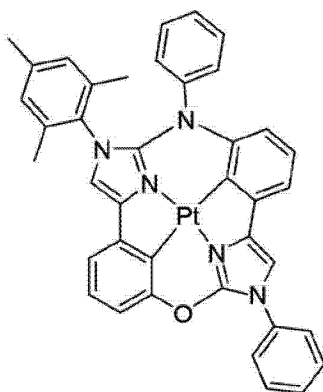
Compound 46



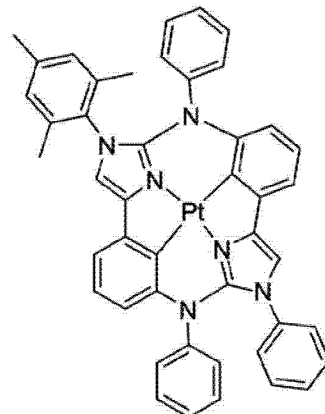
Compound 47



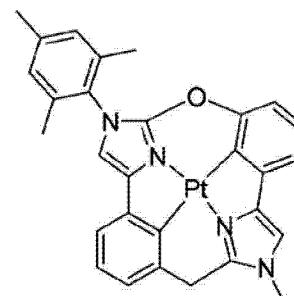
Compound 48



Compound 49

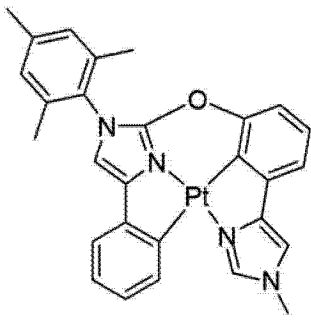


Compound 50

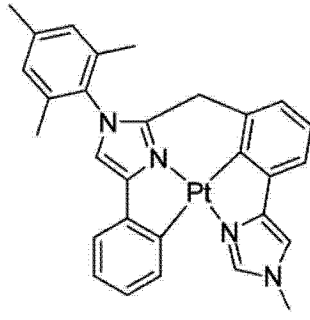


Compound 51

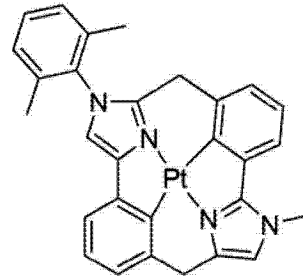
[0050]



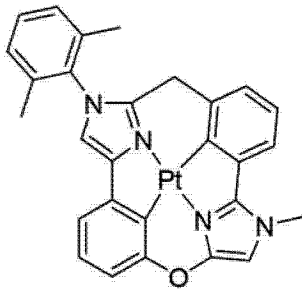
Compound 52



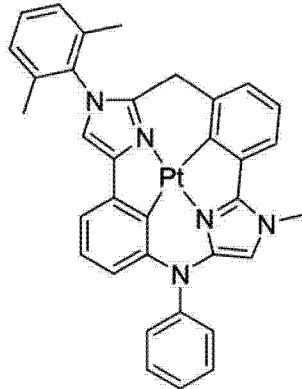
Compound 53



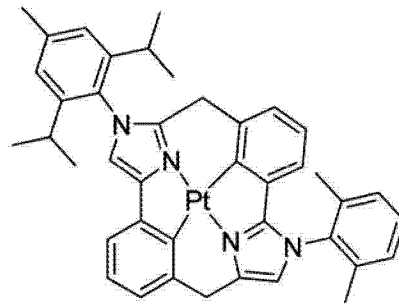
Compound 54



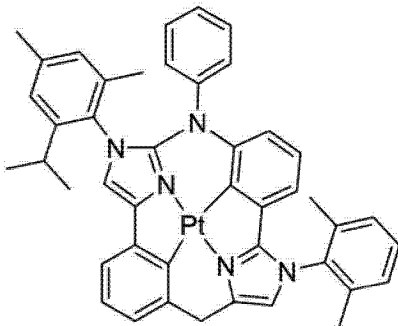
Compound 55



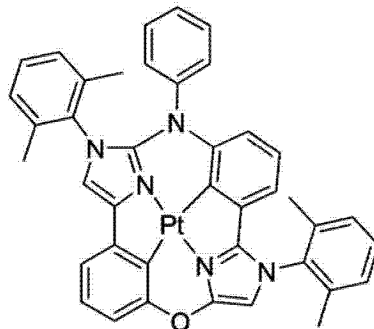
Compound 56



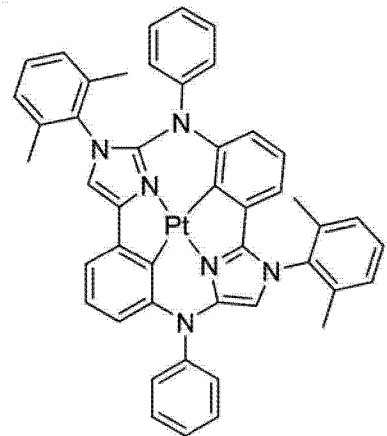
Compound 57



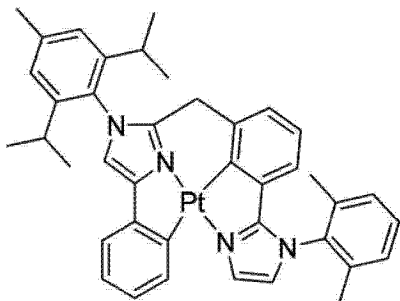
Compound 58



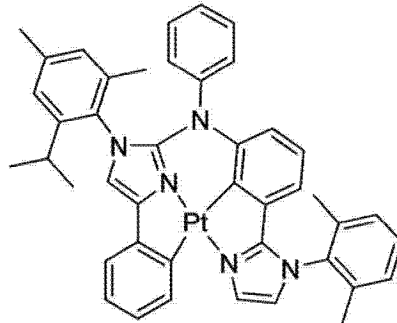
Compound 59



Compound 60

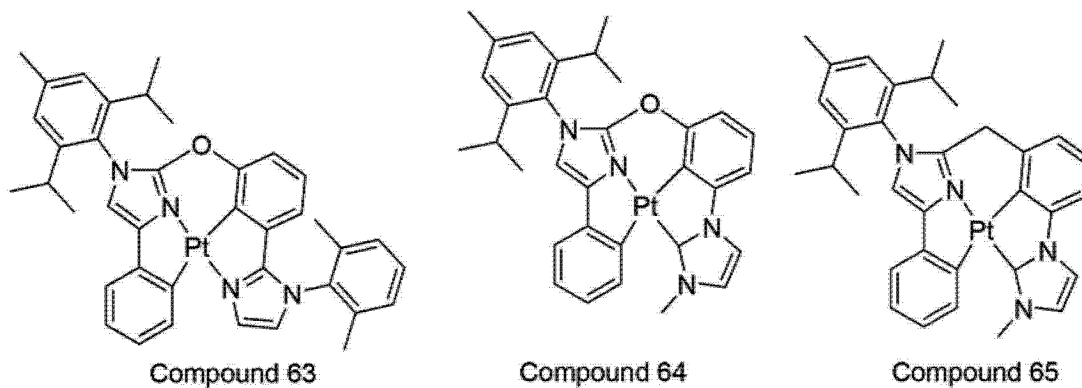


Compound 61

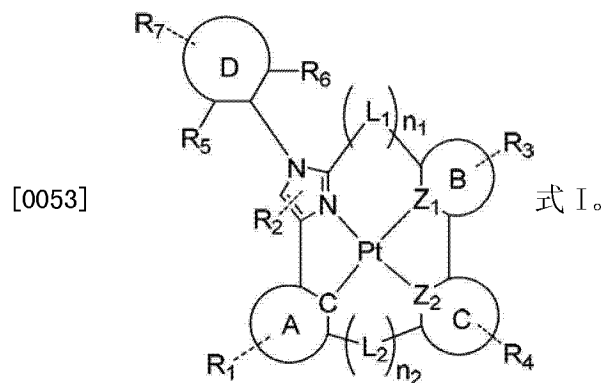


Compound 62

[0051]



[0052] 此外,提供了包含有机发光器件的第一器件。该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和有机层。该有机层位于阳极和阴极之间,并且它包含具有下式的化合物:



[0054] 环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。L₁ 和 L₂ 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 和 GeRR'。n₁ 为 0 或 1。n₂ 为 0 或 1。n₁+n₂ 至少等于 1。Z₁ 和 Z₂ 独立地为氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₇ 可以表示单、二、三或四取代。R₁ 任选地耦合到环 A 上。R₃ 任选地耦合到环 B 上。R₄ 任选地耦合到环 C 上。R₇ 任选地耦合到环 D 上。R₃ 和 R₄ 任选地结合以形成环。环 B 和环 C 的至少之一为 5 元碳环或杂环。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。R₅ 和 R₆ 的至少之一不是氢或氘。

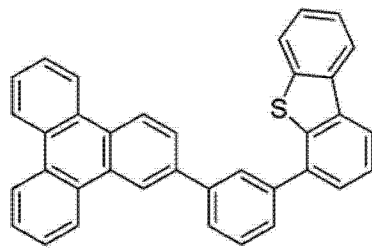
[0055] 以上针对具有式 I 的化合物所讨论的各个具体方面也适用于用于第一器件中的具有式 I 的化合物。特别是,环 A、环 B、环 C、环 D、L₁、L₂、n₁、n₂、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R'₁、R'₂、R'₃、式 II-IX 以及具有式 I 的化合物的化合物 1-65 的具体方面也适用于用于器件中的具有式 I 的化合物。

[0056] 一方面,该有机层为发光层,并且该化合物为发光掺杂剂。

[0057] 一方面,该有机层进一步包含主体。另一方面,该主体包含含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃的三亚苯,并且主体中的任何取代基为独立地选自 C_nH_{2n+1}、OC_nH_{2n+1}、OAr₁、N(C_nH_{2n+1})₂、N(Ar₁)(Ar₂)、CH=CH-C_nH_{2n+1}、C≡CHC_nH_{2n+1}、Ar₁、Ar₁-Ar₂、C_nH_{2n}-Ar₁ 的非稠合取代基,或者无取代。n 为 1 至 10。Ar₁ 和 Ar₂ 独立地选自苯、联苯、萘、三亚苯、咪唑及其杂芳族类似物。

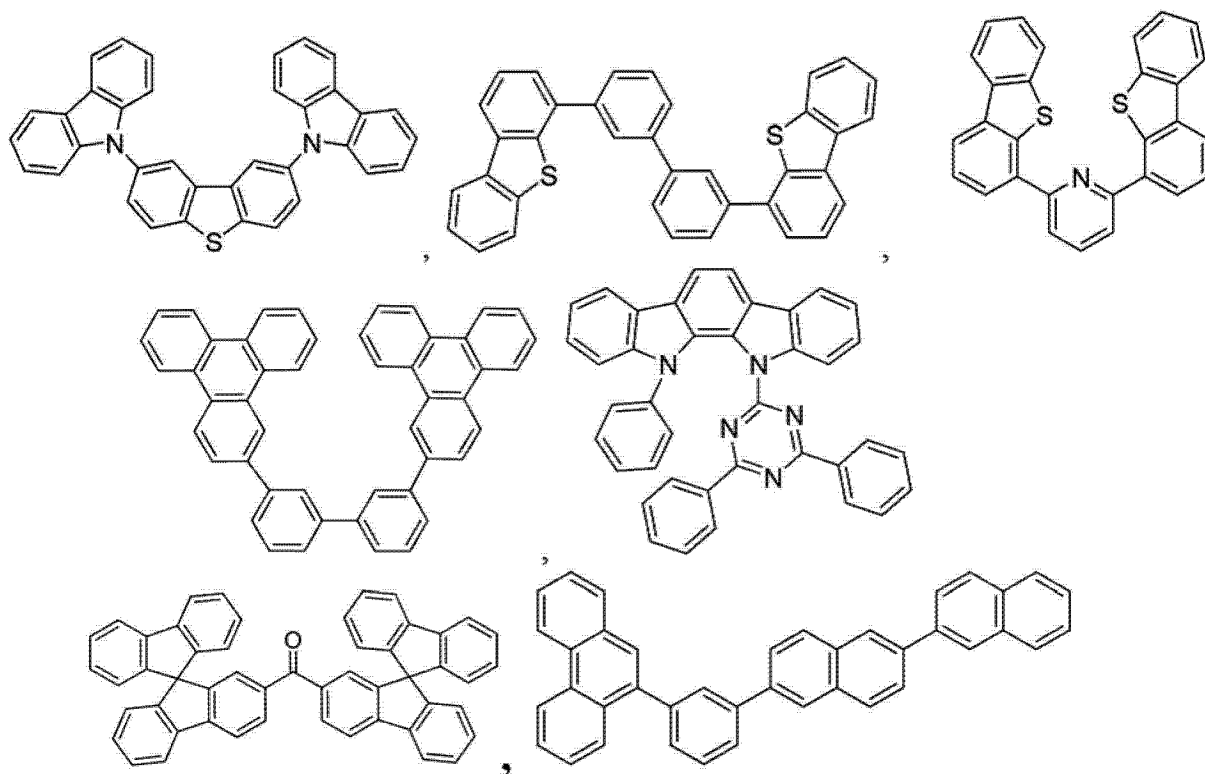
[0058] 一方面,该主体具有下式:

[0059]



[0060] 另一方面,该主体选自:

[0061]



[0062] 及其组合。

[0063] 再一方面,该主体为金属配合物。

[0064] 一方面,该有机层为发光层并且该化合物为非发光掺杂剂。

[0065] 一方面,该第一器件为消费产品。另一方面,该第一器件为有机发光器件。再一方面,该第一器件包含照明板。

附图说明

[0066] 图 1 示出有机发光器件。

[0067] 图 2 示出不具有独立的电子传输层的倒置有机发光器件。

[0068] 图 3 示出环金属化四齿 Pt (II) 化合物。

具体实施方式

[0069] 通常, OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时,阳极向有机层中注入空穴,阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时,形成“激子”,它是具

有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时,发射出光。在一些情况下,激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理,例如热弛豫,但是通常将其视为不合需要的。

[0070] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光(“荧光”)的发光分子,例如美国专利 No. 4, 769, 292 中所公开,其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0071] 最近,已展示了具有从三线态发光(“磷光”)的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射), Nature, 第 395 卷,151-154,1998; (“Baldo-I”)和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), Appl. Phys. Lett, 第 75 卷,第 3 期,4-6(1999)(“Baldo-II”),它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏,其通过引用纳入本文。

[0072] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US7, 279, 704 的第 6-10 栏中,其通过引用纳入本文。

[0073] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如,柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中,其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50:1 的摩尔比用 F_4 -TCNQ 掺杂的 m-MTDATA,公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中,其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1:1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen,公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文)公开了包括复合阴极的阴极的实例,其具有金属如 Mg:Ag 的薄层,具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,其全部内容通过引用纳入本文。

[0074] 图 2 显示了倒置 OLED200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极,而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215,因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0075] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供,并且应当理解,本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的,并且可

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

[0076] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs),例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置,例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台(mesa)结构和 / 或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱(pit)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0077] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积(OVPD),例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂(OVJP)的沉积,例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基,3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0078] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18°C 至 30°C,更优选室温(20 至 25°C)。

[0079] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件

例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0080] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于US7,279,704的第31-32栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0081] 提供了新的一类四齿铂(II)化合物(如图3所示)。该化合物包含:(i)各自含有至少一个5元碳环或杂环的两个配体,(ii)配体之一包含咪唑环,该咪唑环具有在N-1连接的扭转的芳基;以及(iii)在与咪唑相同的配体中,通过碳原子与铂连接的6元碳环或杂环。这些性质放在一起可以使得这些化合物特别适合用于OLED中。

[0082] 尽管首次展示的PHOLED含有铂配合物,即2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铂(II)(PtOEP),但是铂配合物在现有技术的PHOLED中没有任何实际用途。(Nature,1998,395,151)。与铱配合物相比,铂(II)配合物通常具有相对较长的激发态寿命和较低的量子产率。此外,铂(II)配合物采取方形平面几何形状,这经常导致激发体的形成。因此,这些配合物在OLED中较高的掺杂浓度下会具有展宽的发射光谱。

[0083] 已报道了双齿和三齿Pt(II)配合物,但是通常这些化合物在OLED中具有有限的应用。这些配合物经常具有差的热稳定性和器件稳定性,从而限制其在OLED中的应用。

[0084] 四齿Pt(II)配合物也已公开于文献中,但是,与双齿和三齿Pt(II)配合物类似,这些四齿Pt(II)配合物在OLED中具有有限的应用。

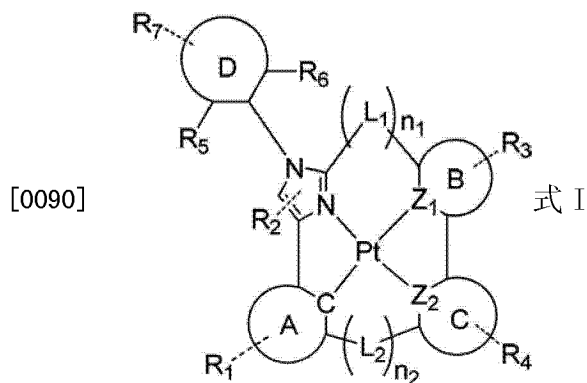
[0085] 如以上所讨论,本文中提供的四齿铂(II)配合物具有几个有益的特征。首先,这些化合物包含两个配体,每个配体含有5元碳环或杂环。第一个配体包含咪唑环和环A。第二个配体包含环B和环C,并且环B和环C之一必须为5元碳环或杂环。环B和环C中的另一个可以是5或6元碳环或杂环。优选地,环A以及环B和环C之一为6元碳环或杂环,即各个配体含有一个5元环和一个6元环。不受限于理论,据信该基本配体结构可用于调节能级并改善三线态能量,因为5元环通常具有比6元环更高的三线态能量。

[0086] 第二,一个配体含有咪唑环,该咪唑环具有与咪唑的N-1连接的扭转的芳基(如图3中所示)。通过将扭转的芳基结构部分纳入四齿结构中,Pt(II)配合物可表现出更高的稳定性,并因而提供更长的器件寿命。不受限于理论,据信将芳基扭转到咪唑环的平面之外从而破坏共轭并降低化合物的平面性,可以得到更蓝的发光、改善的升华和改善的效率。具体地说,这些化合物可以更不易发生三线态-三线态湮灭和自猝灭,因为它们具有更加三维的特性。

[0087] 第三,第一配体的环A通过碳原子连接到铂上。不受限于理论,据信这样的配体体系可以提供高的三线态。

[0088] 放在一起,这些化合物的特征可以提供有益的性能,这些性能使得这些化合物特别适合用于OLED中。例如,这些化合物可提供改善的蓝色发光、改善的稳定性和改善的效率。

[0089] 提供了环金属化的四齿Pt(II)化合物,该化合物包含具有扭转的芳基的咪唑环。该化合物具有下式:



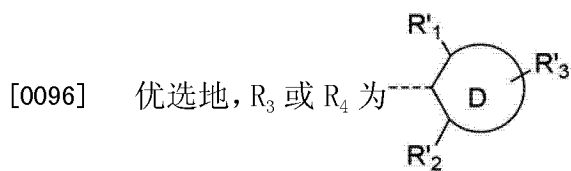
[0091] 环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。L₁ 和 L₂ 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 和 GeRR'。n₁ 为 0 或 1。n₂ 为 0 或 1。n₁+n₂ 至少等于 1。Z₁ 和 Z₂ 独立地为氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₇ 可以表示单、二、三或四取代。R₁ 任选地耦合到环 A 上。R₃ 任选地耦合到环 B 上。R₄ 任选地耦合到环 C 上。R₇ 任选地耦合到环 D 上。R₃ 和 R₄ 任选地结合以形成环。环 B 和环 C 的至少之一为 5 元碳环或杂环。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。R₅ 和 R₆ 的至少之一不是氢或氘。

[0092] 当 n₁ 或 n₂ 等于 0 时，不存在连接，即在 L₁ 或 L₂ 处没有单键或其它取代。化合物 1-3 是其中 n₁ 为 0 的化合物的非限制性实例。或者，化合物 26-28 是其中 n₂ 为 0 的化合物的非限制性实例。

[0093] 一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为烷基。另一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为含有至少 3 个碳的烷基。再一方面，R₅ 和 R₆ 的至少之一为环烷基。

[0094] 一方面，R₅ 和 R₆ 各自为芳基。

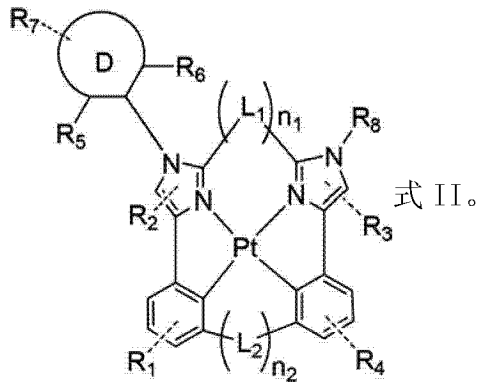
[0095] 一方面，R₃ 或 R₄ 为取代的芳基。另一方面，R₃ 或 R₄ 为 2, 6-二取代的芳基。



[0097] R'₁ 和 R'₂ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。R'₁ 和 R'₂ 的至少之一不是氢或氘。D 为任选地被 R'₃ 进一步取代的 5 元或 6 元碳环或杂环。R'₃ 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

[0098] 一方面，该化合物具有下式：

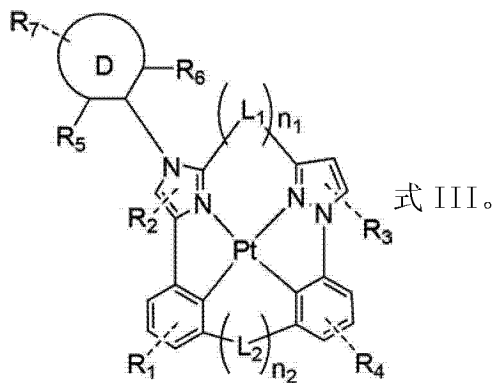
[0099]



[0100] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

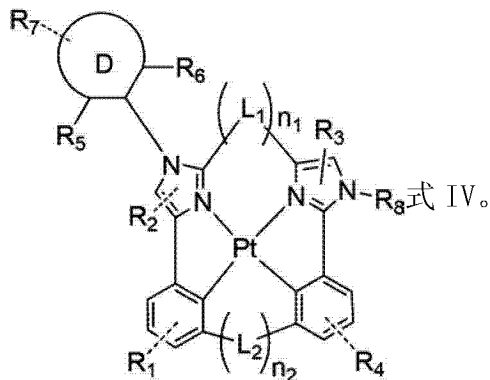
[0101] 另一方面,该化合物具有下式:

[0102]



[0103] 再一方面,该化合物具有下式:

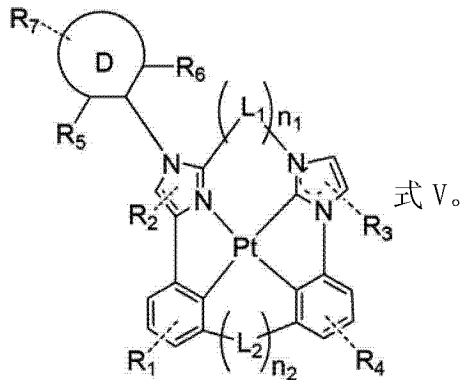
[0104]



[0105] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

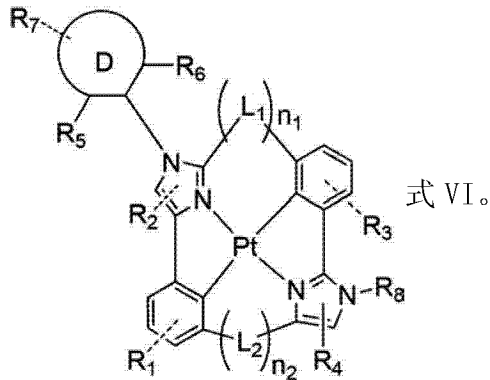
[0106] 再一方面,该化合物具有下式:

[0107]



[0108] 另一方面,该化合物具有下式:

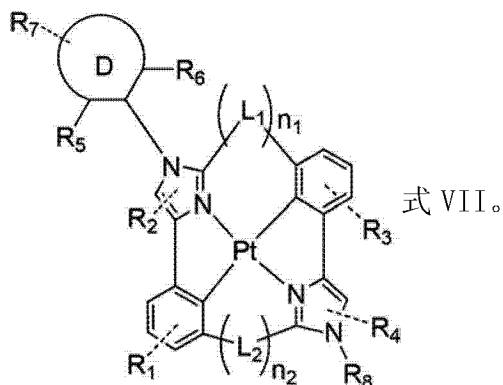
[0109]



[0110] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

[0111] 再一方面,该化合物具有下式:

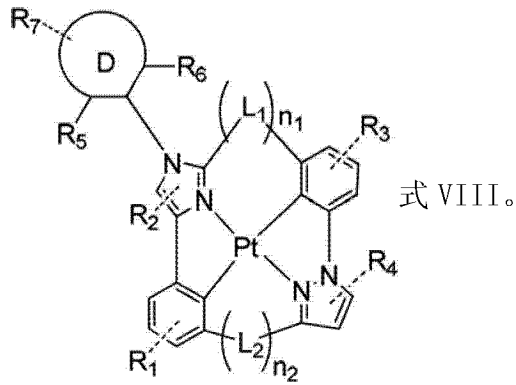
[0112]



[0113] R_8 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。

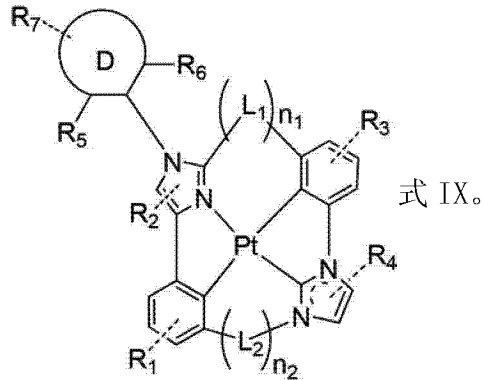
[0114] 另一方面,该化合物具有下式:

[0115]



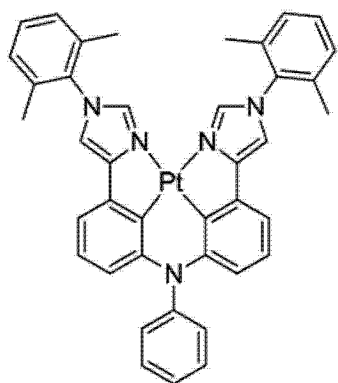
[0116] 再一方面,该化合物具有下式:

[0117]

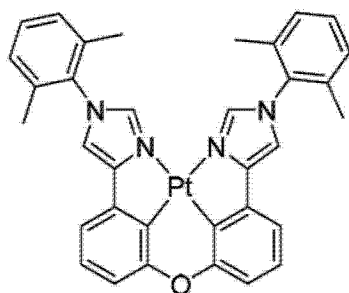


[0118] 提供了环金属化的四齿 Pt (II) 化合物的具体实例,该化合物包含具有扭转的芳基的咪唑环。一方面,该化合物选自:(Compound :化合物)

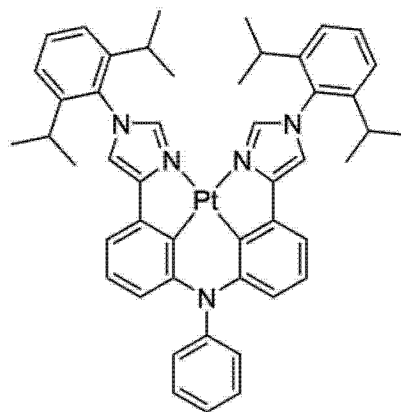
[0119]



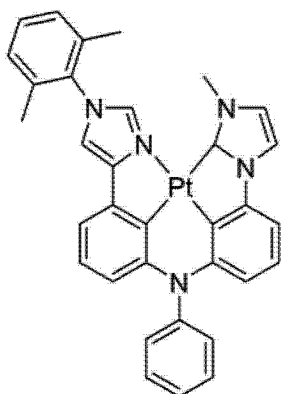
Compound 1



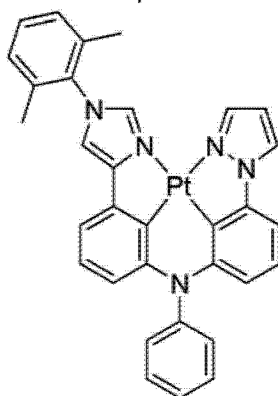
Compound 2



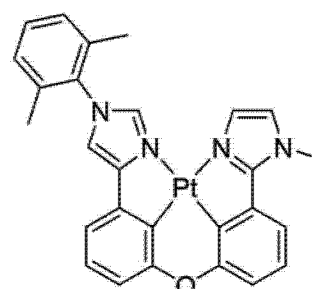
Compound 3



Compound 4

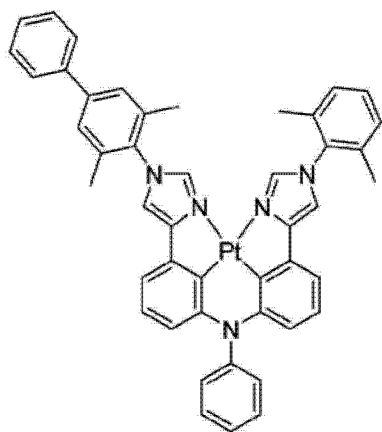


Compound 5

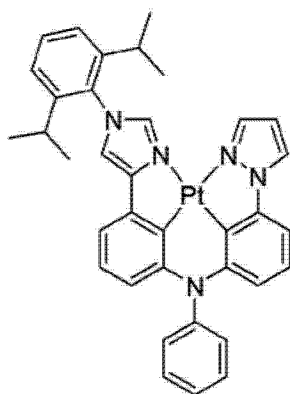


Compound 6

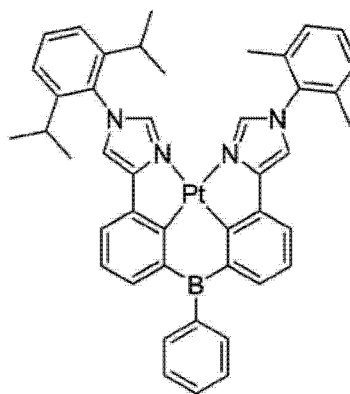
[0120]



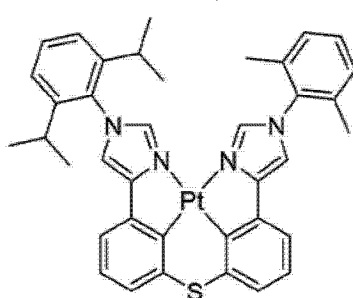
Compound 7



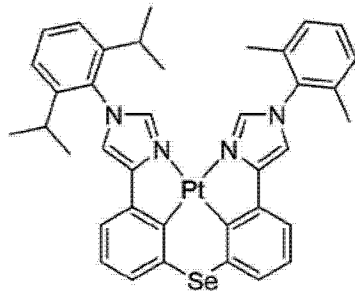
Compound 8



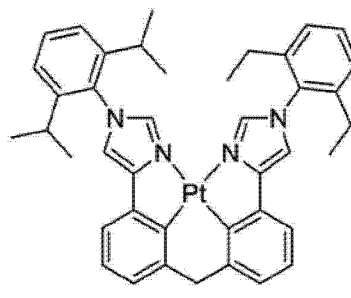
Compound 9



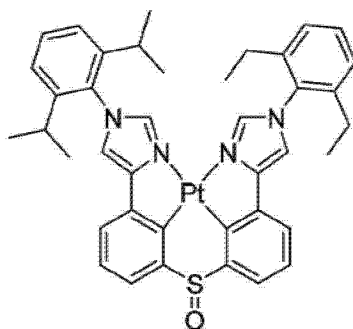
Compound 10



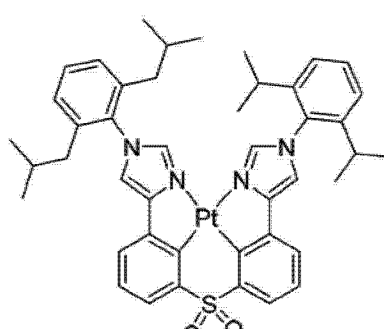
Compound 11



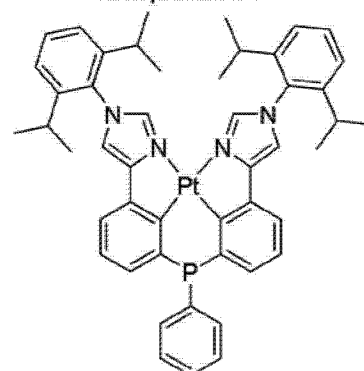
Compound 12



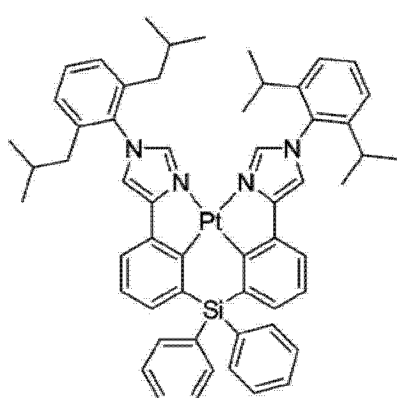
Compound 13



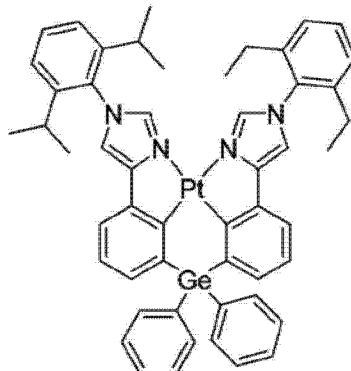
Compound 14



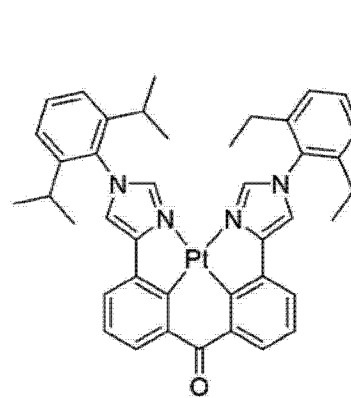
Compound 15



Compound 16

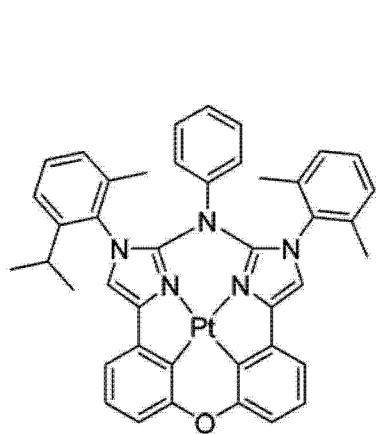


Compound 17

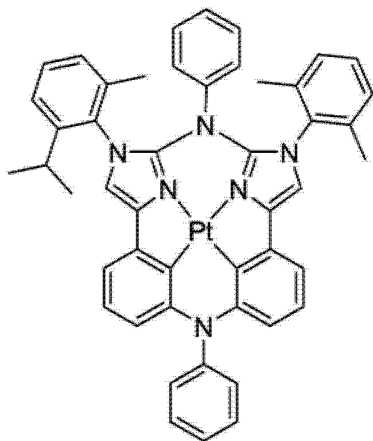


Compound 18

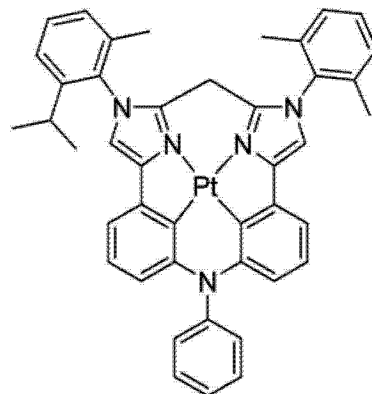
[0121]



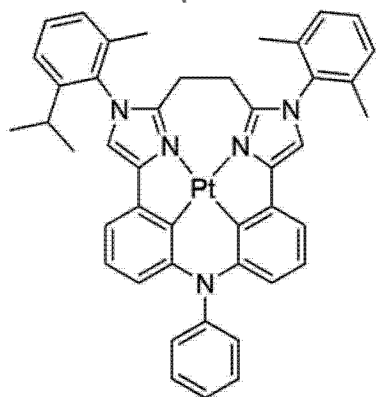
Compound 19



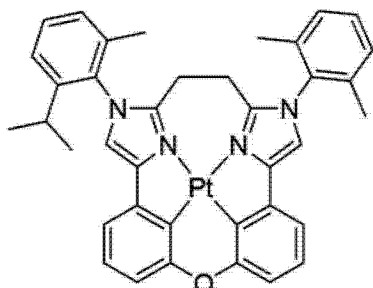
Compound 20



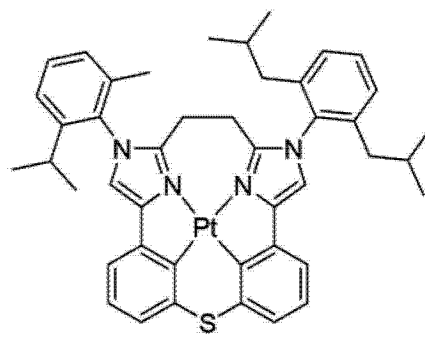
Compound 21



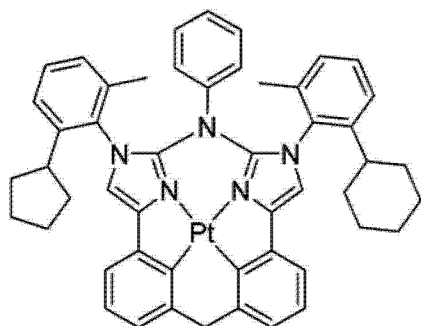
Compound 22



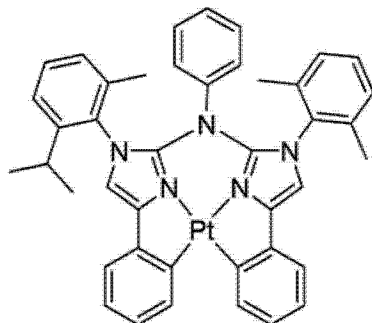
Compound 23



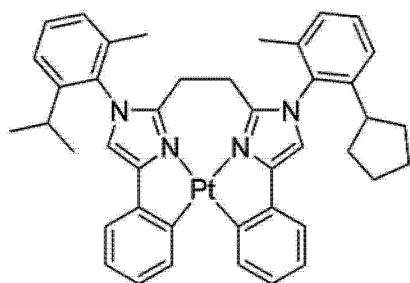
Compound 24



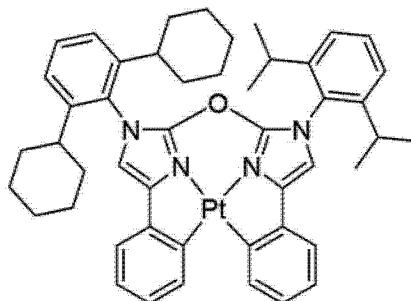
Compound 25



Compound 26

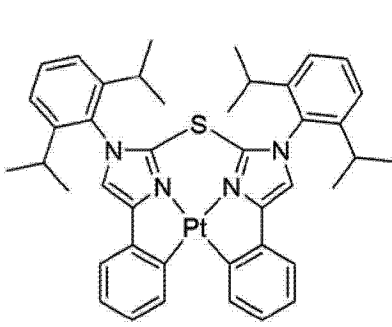


Compound 27

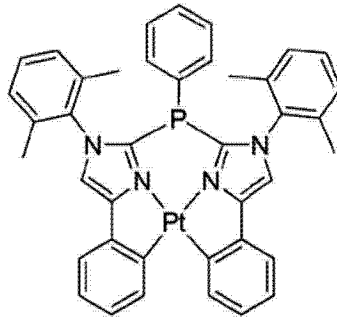


Compound 28

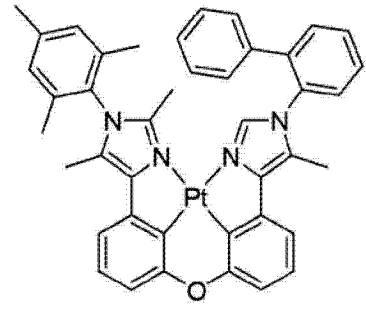
[0122]



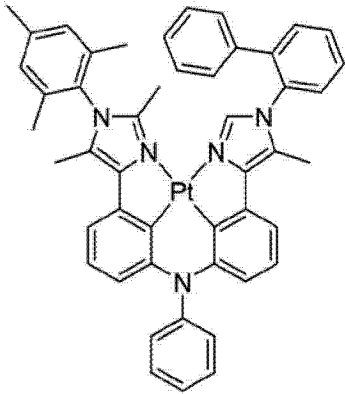
Compound 29



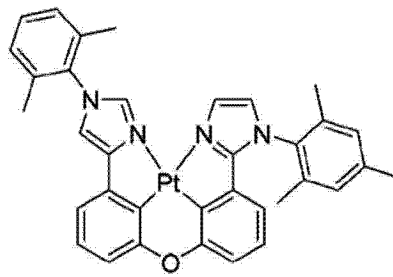
Compound 30



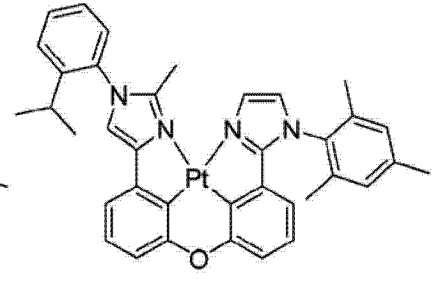
Compound 31



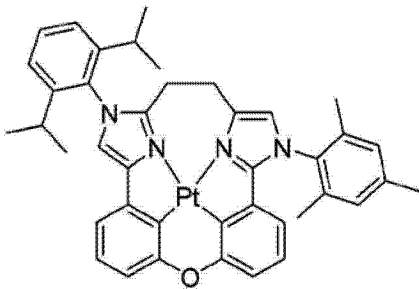
Compound 32



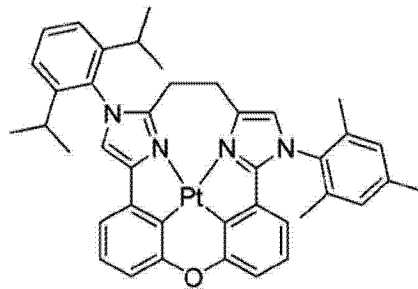
Compound 33



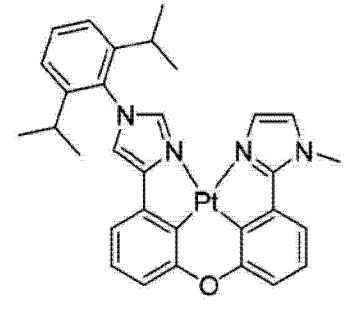
Compound 34



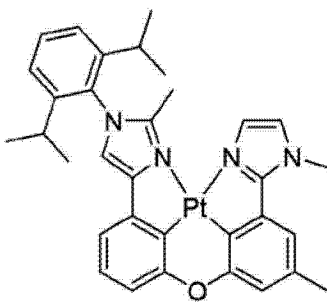
Compound 35



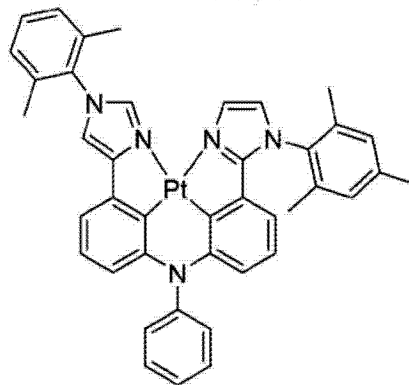
Compound 36



Compound 37

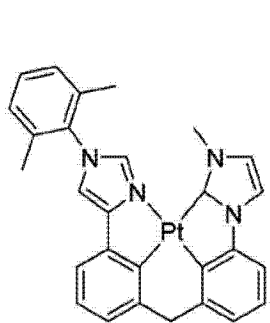


Compound 38

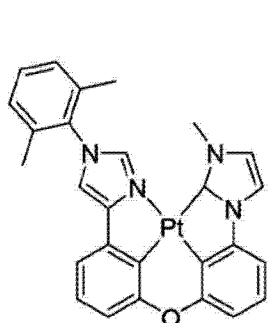


Compound 39

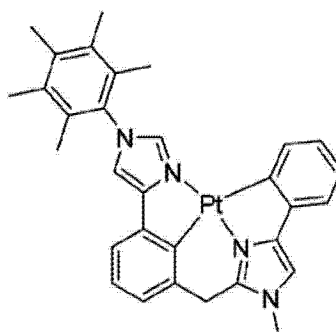
[0123]



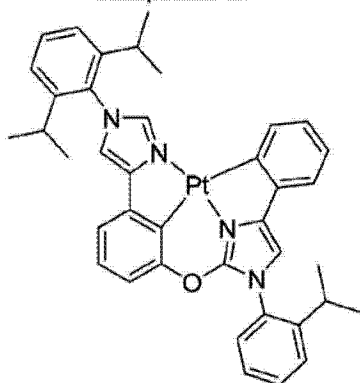
Compound 40



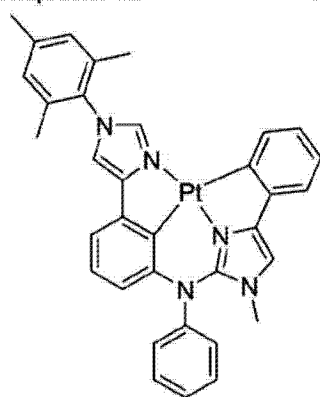
Compound 41



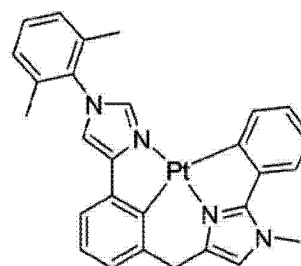
Compound 42



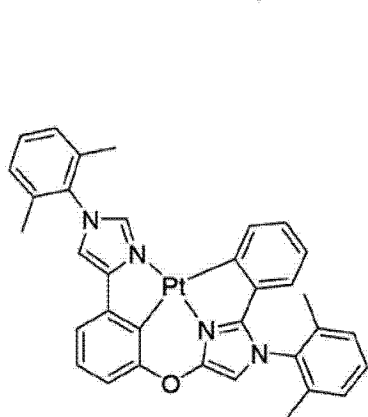
Compound 43



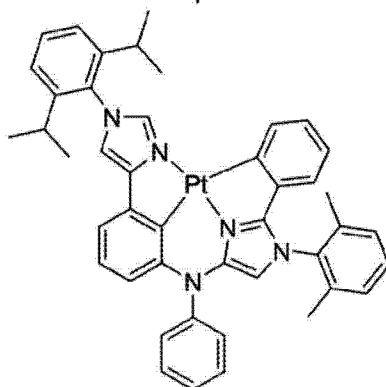
Compound 44



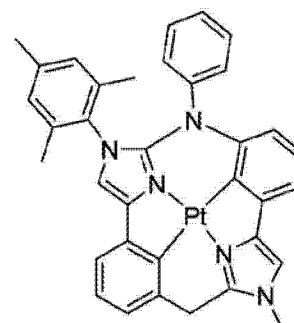
Compound 45



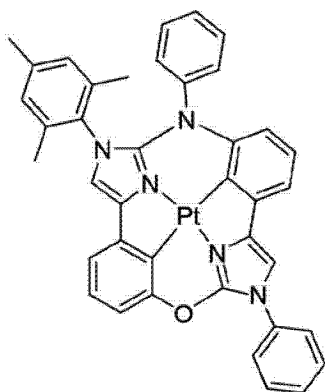
Compound 46



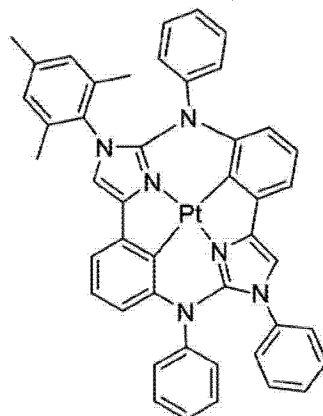
Compound 47



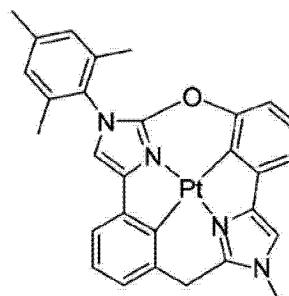
Compound 48



Compound 49

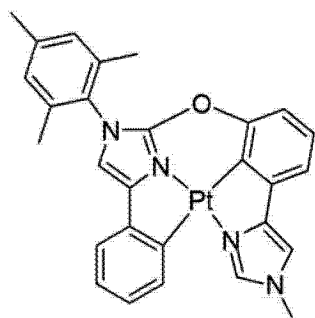


Compound 50

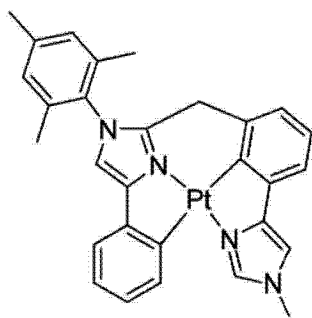


Compound 51

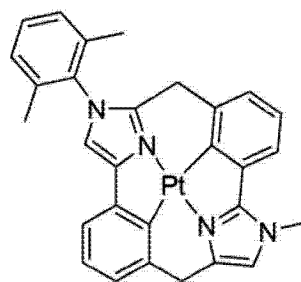
[0124]



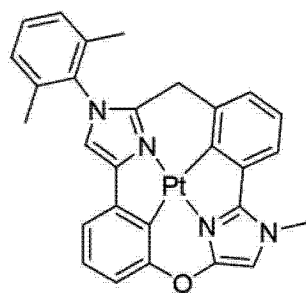
Compound 52



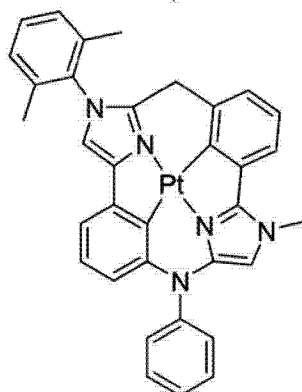
Compound 53



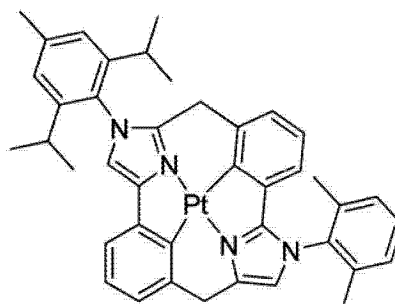
Compound 54



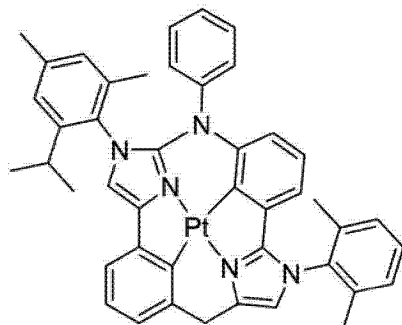
Compound 55



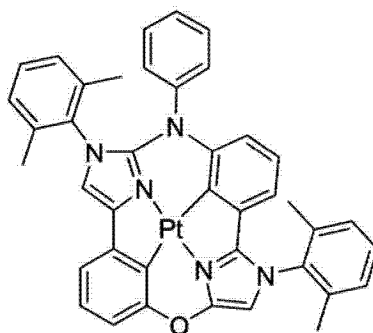
Compound 56



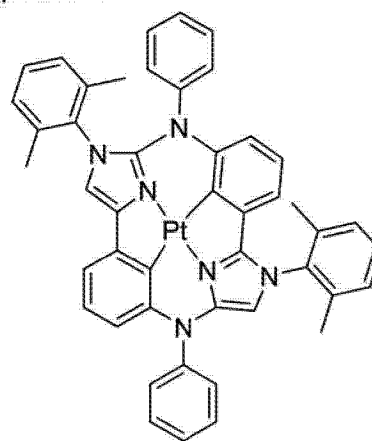
Compound 57



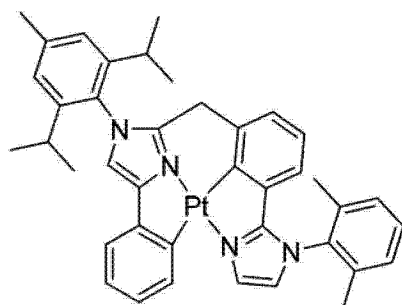
Compound 58



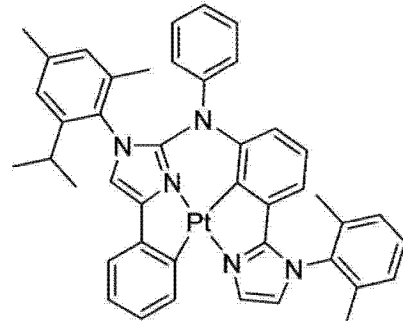
Compound 59



Compound 60

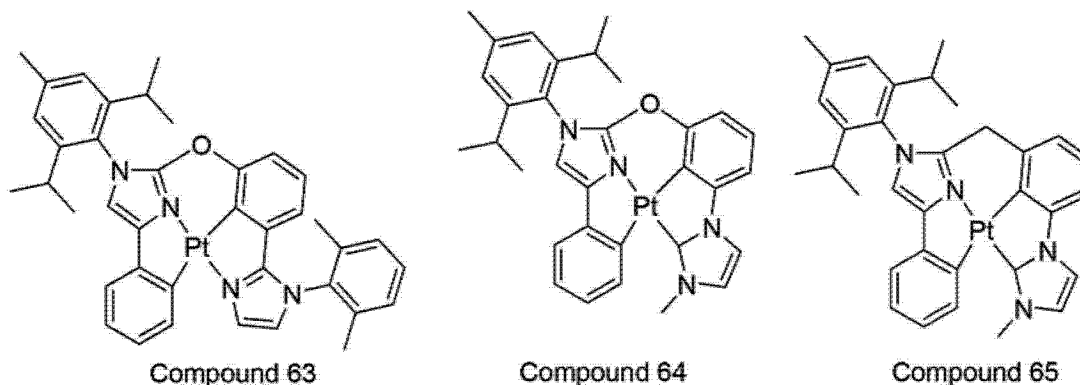


Compound 61

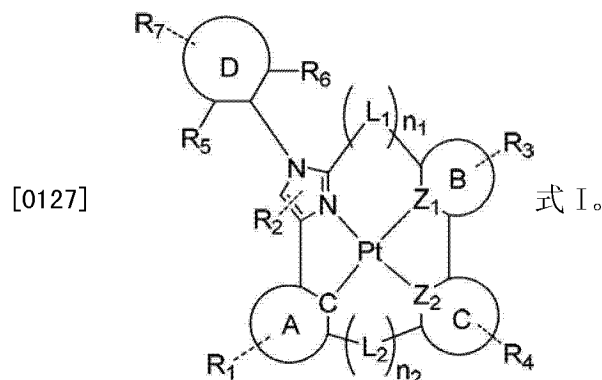


Compound 62

[0125]



[0126] 此外,提供了包含有机发光器件的第一器件。该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和有机层。该有机层位于阳极和阴极之间,并且它包含具有下式的化合物:



[0128] 环 A、环 B、环 C 和环 D 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。L₁ 和 L₂ 独立地选自单键、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 和 GeRR'。n₁ 为 0 或 1。n₂ 为 0 或 1。n₁+n₂ 至少等于 1。Z₁ 和 Z₂ 独立地为氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₇ 可以表示单、二、三或四取代。R₁ 任选地耦合到环 A 上。R₃ 任选地耦合到环 B 上。R₄ 任选地耦合到环 C 上。R₇ 任选地耦合到环 D 上。R₃ 和 R₄ 任选地结合以形成环。环 B 和环 C 的至少之一为 5 元碳环或杂环。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 和 R₇ 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合。R₅ 和 R₆ 的至少之一不是氢或氘。

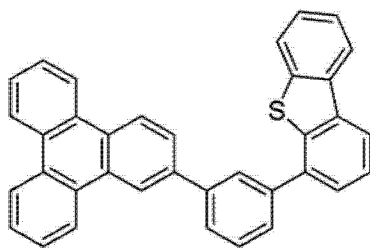
[0129] 以上针对具有式 I 的化合物所讨论的各个具体方面也适用于用于第一器件中的具有式 I 的化合物。特别是,环 A、环 B、环 C、环 D、L₁、L₂、n₁、n₂、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R'₁、R'₂、R'₃、式 II-IX 以及具有式 I 的化合物的化合物 1-65 的具体方面也适用于用于器件中的具有式 I 的化合物。

[0130] 一方面,该有机层为发光层,并且该化合物为发光掺杂剂。

[0131] 一方面,该有机层进一步包含主体。另一方面,该主体包含含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃的三亚苯,并且主体中的任何取代基为独立地选自 C_nH_{2n+1}、OC_nH_{2n+1}、OAr₁、N(C_nH_{2n+1})₂、N(Ar₁)(Ar₂)、CH=CH-C_nH_{2n+1}、C≡CHC_nH_{2n+1}、Ar₁、Ar₁-Ar₂、C_nH_{2n}-Ar₁ 的非稠合取代基,或者无取代。n 为 1 至 10。Ar₁ 和 Ar₂ 独立地选自苯、联苯、萘、三亚苯、咪唑及其杂芳族类似物。

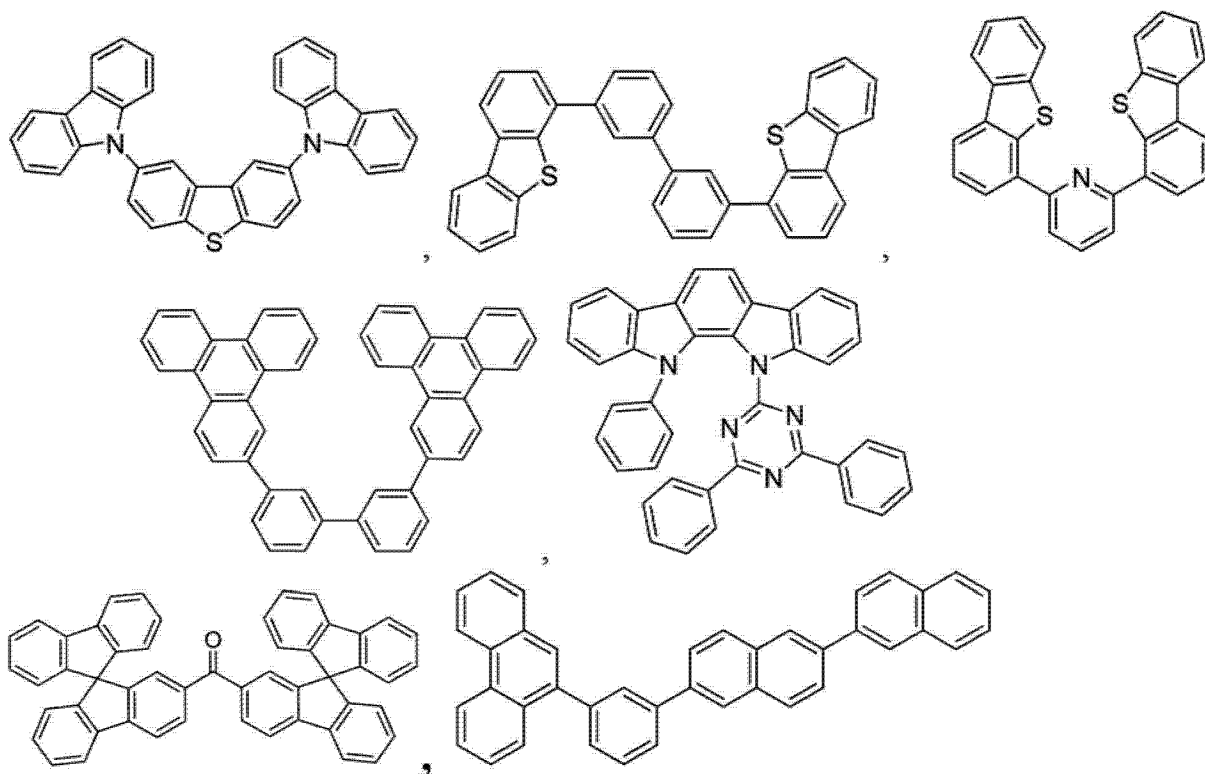
[0132] 一方面,该主体具有下式:

[0133]



[0134] 另一方面,该主体选自:

[0135]



[0136] 及其组合。

[0137] 再一方面,该主体为金属配合物。

[0138] 一方面,该有机层为发光层并且该化合物为非发光掺杂剂。

[0139] 一方面,该第一器件为消费产品。另一方面,该第一器件为有机发光器件。再一方面,该第一器件包含照明板。

[0140] 与其它材料的组合

[0141] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如,本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

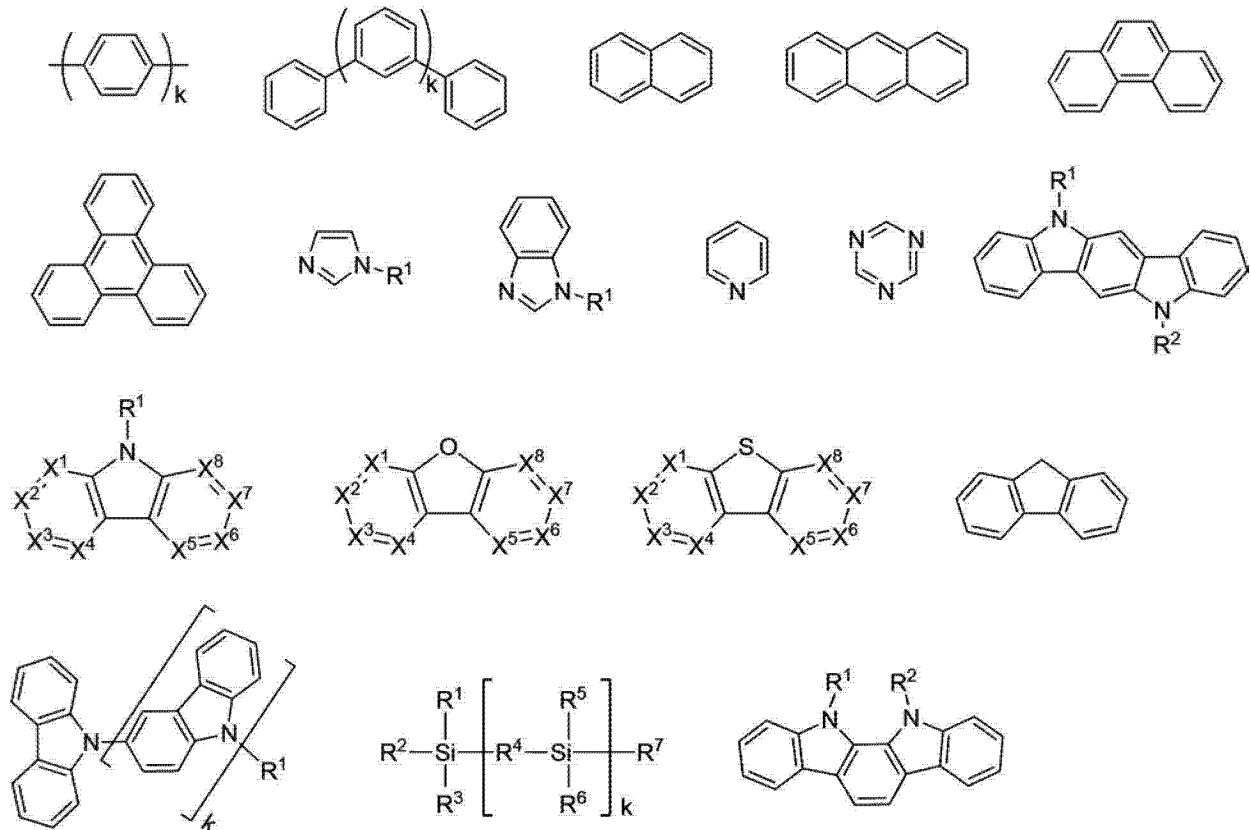
[0142] HIL/HTL:

[0143] 用于本发明中的空穴注入/传输材料不受特别的限制,并且可以使用任何化合物,只要该化合物通常用作空穴注入/传输材料。该材料的实例包括但不限于:酞氰或卟啉衍生物;芳族胺衍生物;吡啶并咪唑衍生物;含有氟代烃的聚合物;具有导电性掺杂剂的

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；并选自 2 至 10 个环状结构单元，其为选自芳族烃环基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团，并彼此直接结合或通过氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环基团的至少之一结合。其中各个 Ar 被选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合的取代基进一步取代。

[0168] 一方面，主体化合物在分子中含有至少一个下列基团：

[0169]



[0170] R^1 至 R^7 独立地选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合，当它为芳基或杂芳基时，它具有与上述 Ar 类似的定义；

[0171] k 为 0 至 20 的整数；

[0172] X^1 至 X^8 选自 C (包括 CH) 或 N。

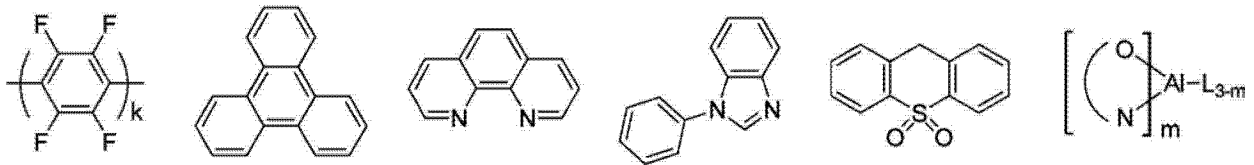
[0173] HBL：

[0174] 可以使用空穴阻挡层(HBL)以降低离开发光层的空穴和 / 或激子的数目。这样的阻挡层在器件中的存在可导致与缺乏阻挡层的类似器件相比显著更高的效率。另外，可使用阻挡层将发光局限在 OLED 的期望区域中。

[0175] 一方面，用于 HBL 中的化合物含有与上述用作主体的相同的分子。

[0176] 另一方面，用于 HBL 中的化合物在分子中含有至少一个下列基团：

[0177]



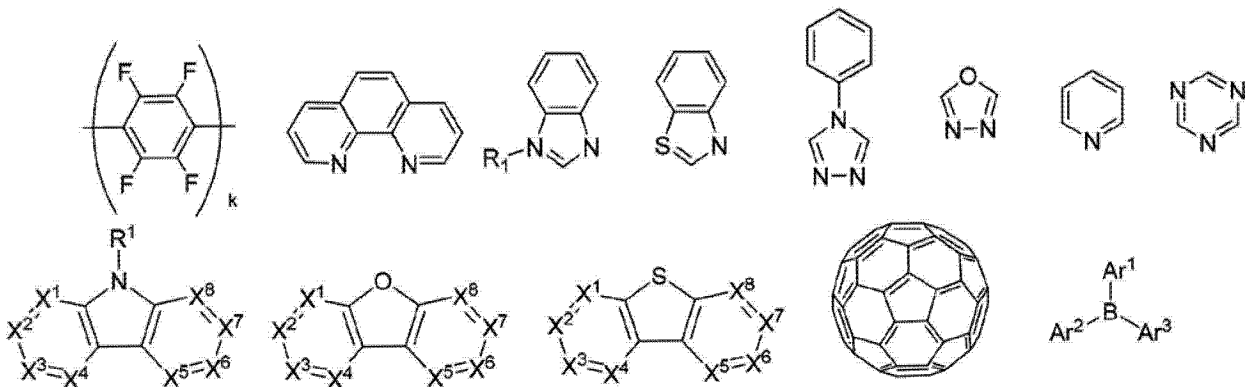
[0178] k 为 0 至 20 的整数 ;L 为辅助配体, m 为 1 至 3 的整数。

[0179] ETL :

[0180] 电子传输层(ETL)可以包括能够传输电子的材料。电子传输层可以为本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可以用于增强导电性。ETL 材料的实例不受特别的限制,并且可以使用任何金属配合物或有机化合物,只要它们通常用于传输电子。

[0181] 一方面,用于 ETL 中的化合物在分子中含有至少一个下列基团 :

[0182]



[0183] R¹ 选自氢、氘、卤素、烷基、环烷基、杂烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基、链烯基、环烯基、杂链烯基、炔基、芳基、杂芳基、酰基、羰基、羧酸、酯、腈、异腈、硫基、亚磺酰基、磺酰基、膦基及其组合,当它为芳基或杂芳基时,它具有与上述 Ar 类似的定义 ;

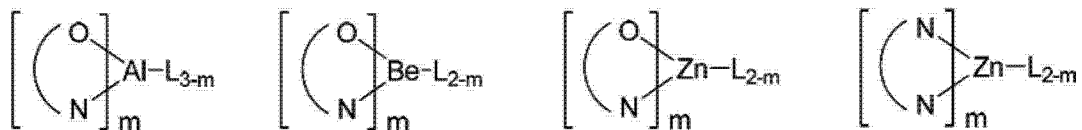
[0184] Ar¹ 至 Ar³ 具有与上述 Ar 类似的定义 ;

[0185] k 为 0 至 20 的整数 ;

[0186] X¹ 至 X⁸ 选自 C (包括 CH) 或 N。

[0187] 另一方面,用于 ETL 中的金属配合物含有但不限于下列通式 :

[0188]



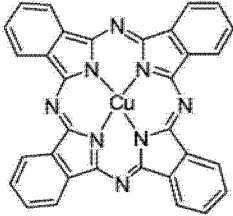
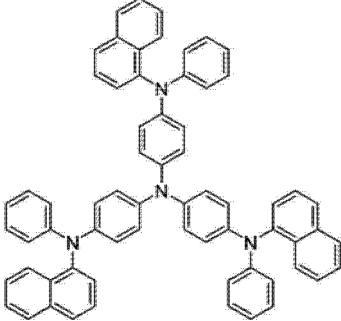
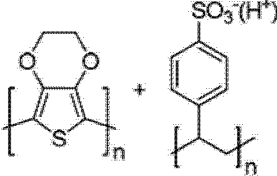
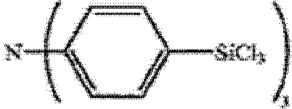
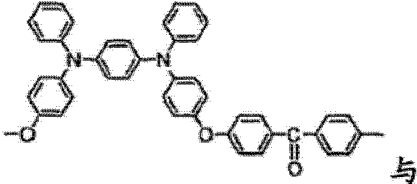
[0189] (O-N) 或 (N-N) 为双齿配体,金属配合于原子 O、N 或者 N、N ;L 为辅助配体 ;m 为从 1 至可附着于金属的最大配体数目的整数值。

[0190] 在用于 OLED 器件的各层中的上述化合物的任意之一中,氢原子可以部分或完全氘化。

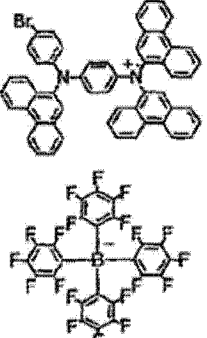
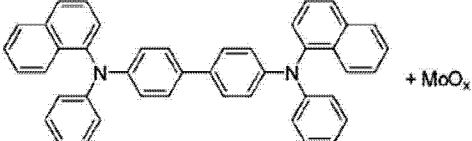
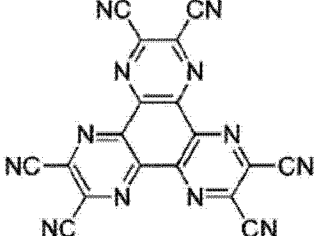
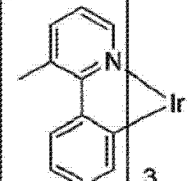
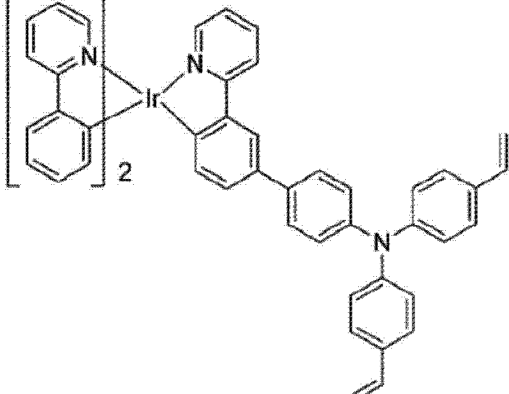
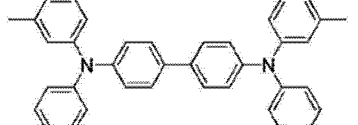
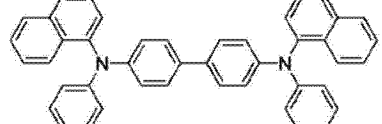
[0191] 除了本文中公开的材料,和 / 或与本文中公开的材料相组合,可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0192] 表 1

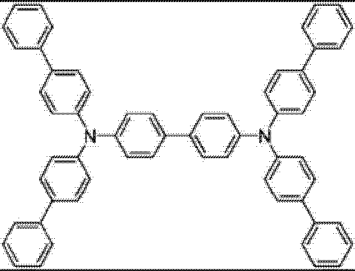
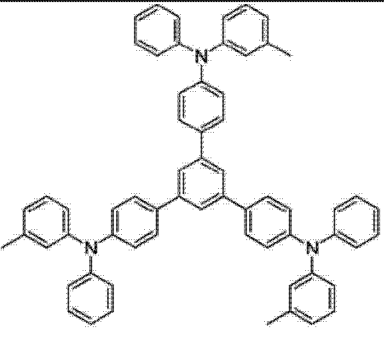
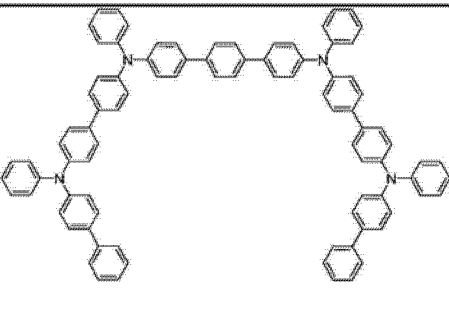
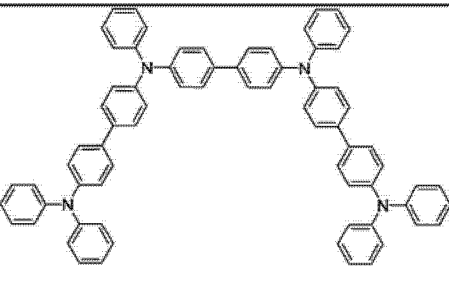
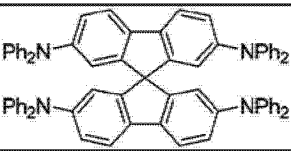
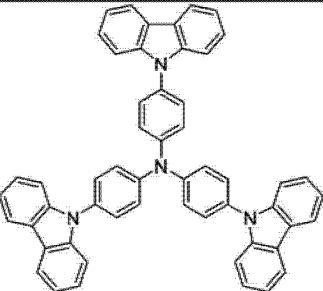
[0193]

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

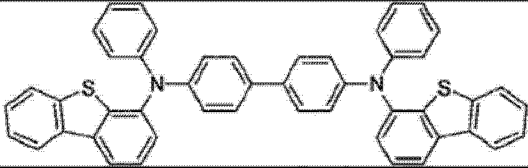
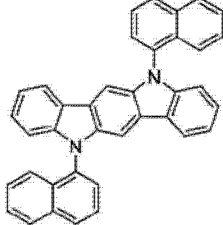
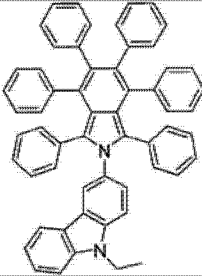
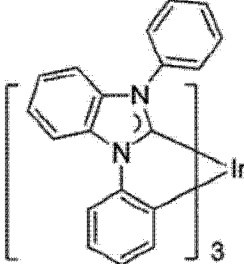
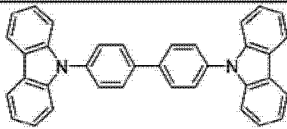
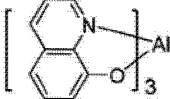
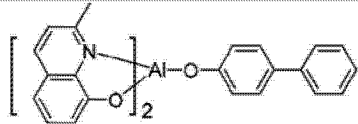
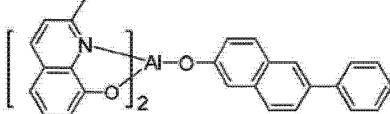
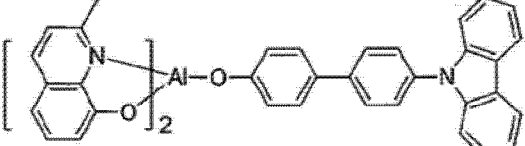
[0194]

材料	材料的实例	文献
		
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺		<p>SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009</p>
p 型半导体有机配合物		<p>US20020158242</p>
金属有机金属配合物		<p>US20060240279</p>
可交联化合物		<p>US20080220265</p>
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、α-NPD)		<p>Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)</p>
		<p>US5061569</p>

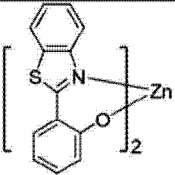
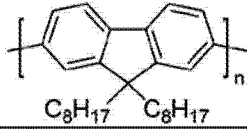
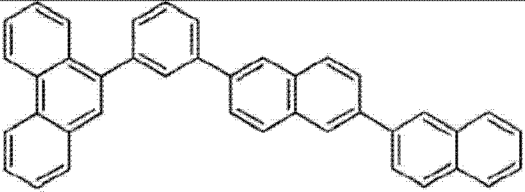
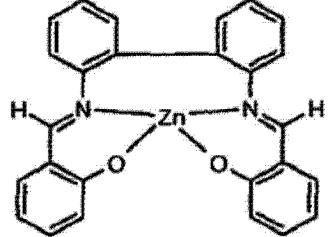
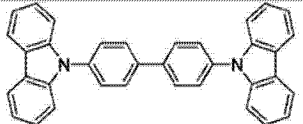
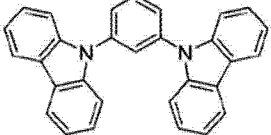
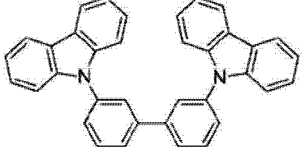
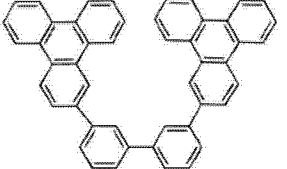
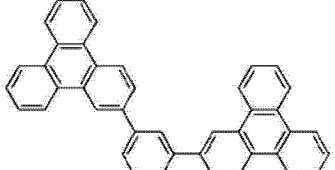
[0195]

材料	材料的实例	文献
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺吡唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572

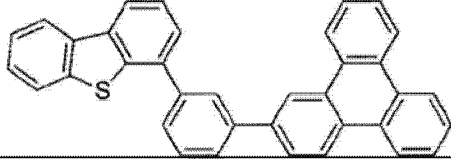
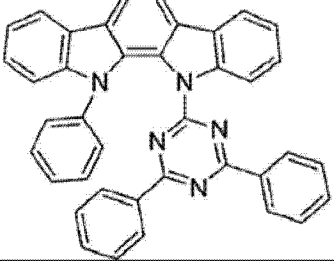
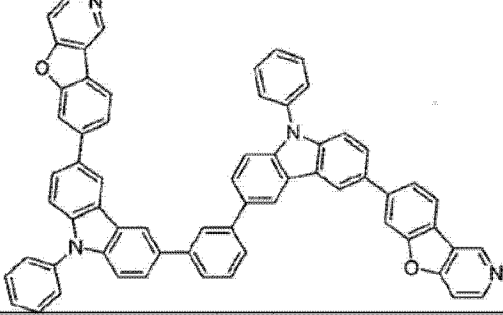
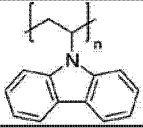
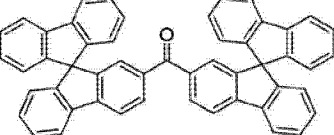
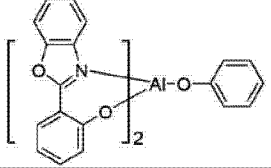
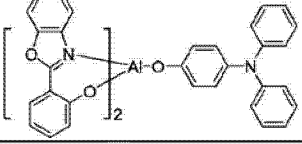
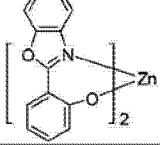
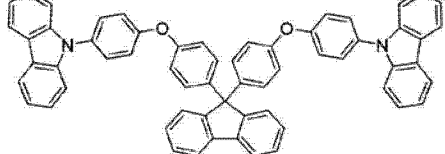
[0196]

材料	材料的实例	文献
具有(二)苯并噻吩/ (二)苯并咪唑的三芳 胺		US20070278938 US20080106190
咪唑并吡啶		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异咪唑化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咪唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2005072002

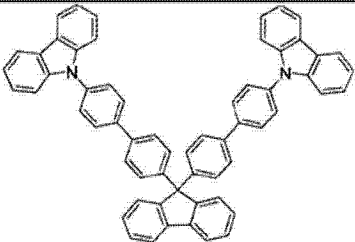
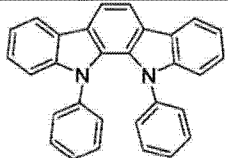
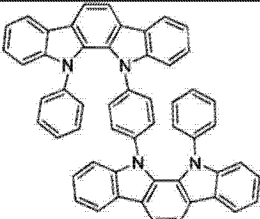
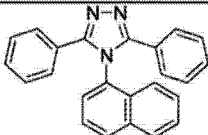
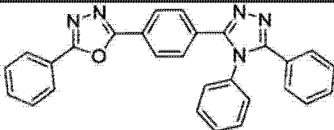
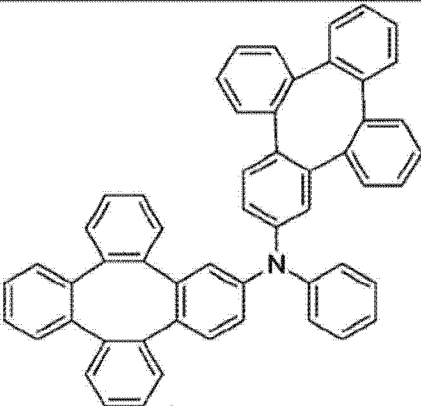
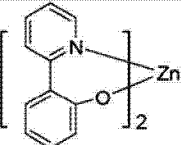
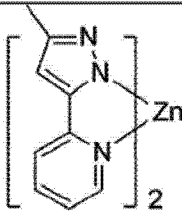
[0197]

材料	材料的实例	文献
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730 WO2009008311 US20090008605 US20090009065
锌配合物		WO2009062578
绿光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965

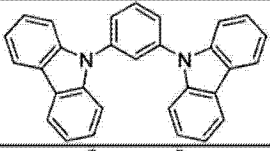
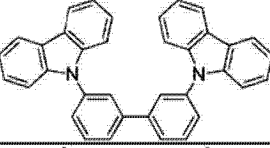
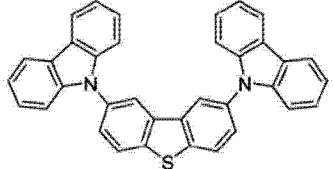
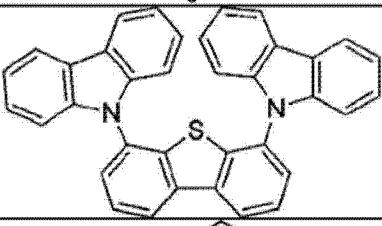
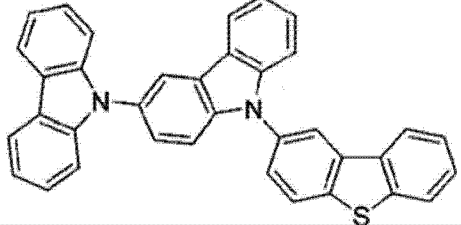
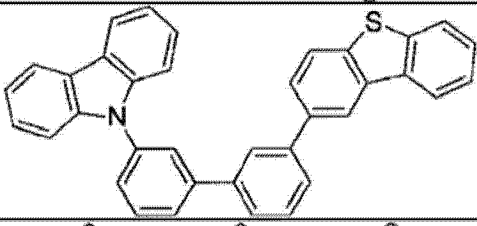
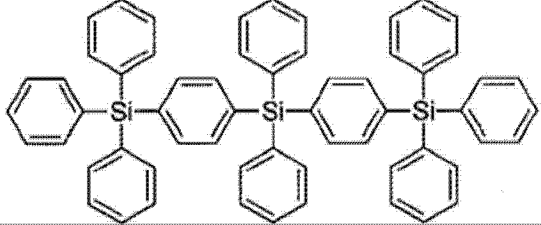
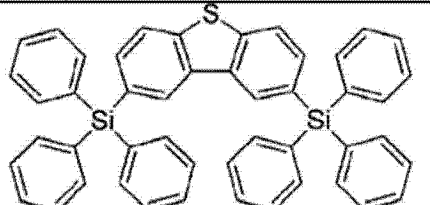
[0198]

材料	材料的实例	文献
		WO2009021126
供体受体型分子		WO2008056746
氮杂吡啶/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺茛化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺茛-吡啶化合物		JP2007254297

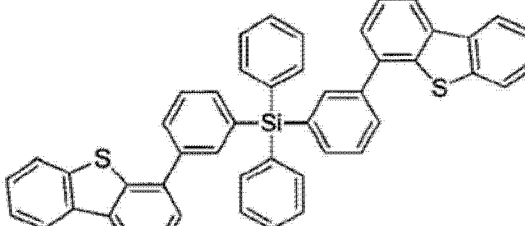
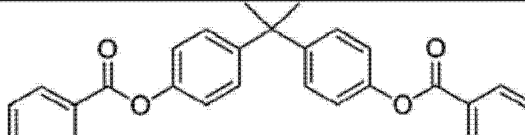
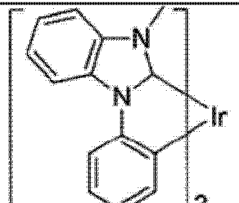
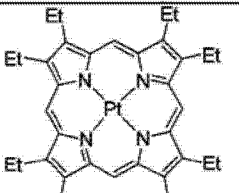
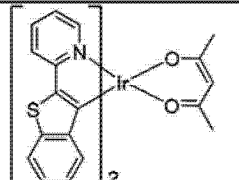
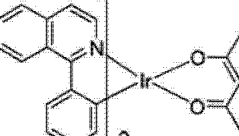
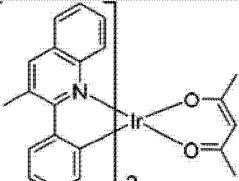
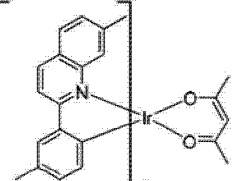
[0199]

材料	材料的实例	文献
		JP2007254297
吲哚并吡啶		WO2007063796
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
四亚苯配合物		US20050112407
苯氧基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位配合物 (例如 Zn、Al 与 N^N 配体)		US20040137268 US20040137267

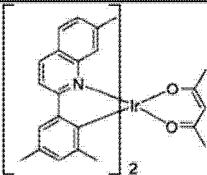
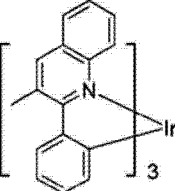
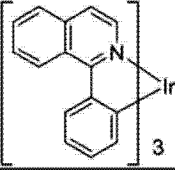
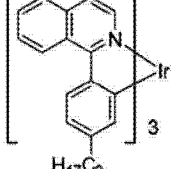
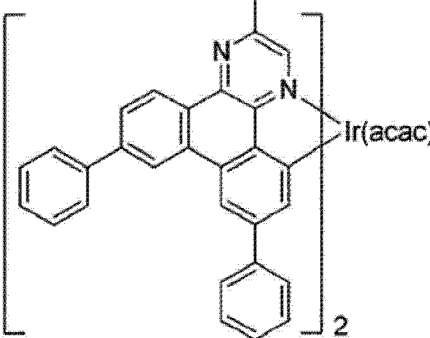
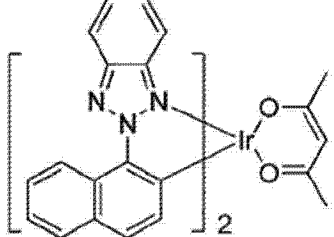
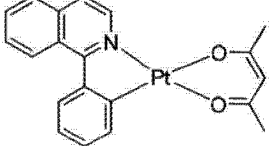
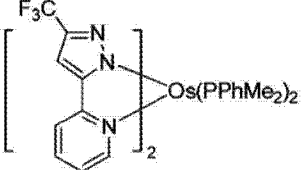
[0200]

材料	材料的实例	文献
蓝光主体 芳基吡唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并咪唑-吡唑化合物		WO2006114966 US20090167162
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202 US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898

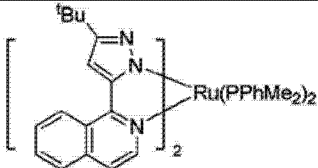
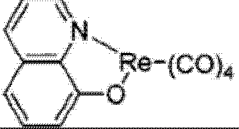
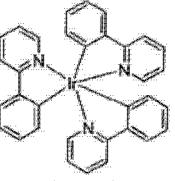
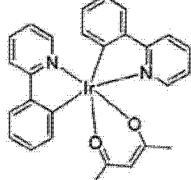
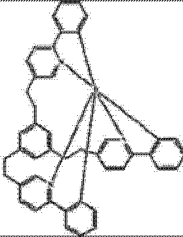
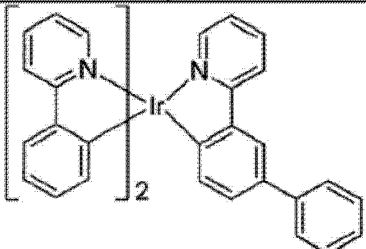
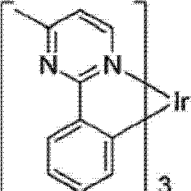
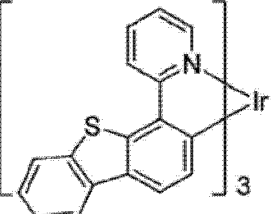
[0201]

材料	材料的实例	文献
硅/锆芳基化合物		EP2034538A
苯甲酸芳基酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
磷光掺杂剂 红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194

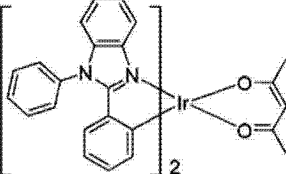
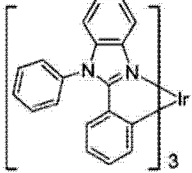
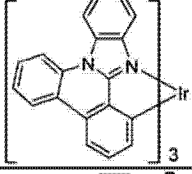
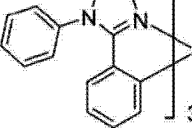
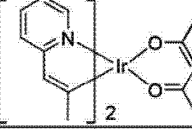
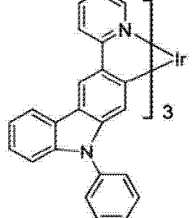
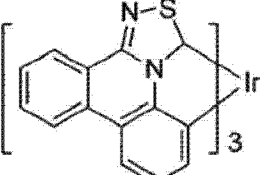
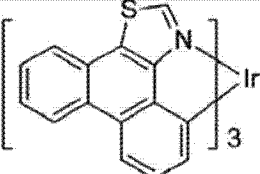
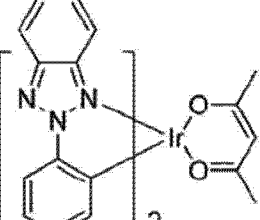
[0202]

材料	材料的实例	文献
		US20060202194
		US2007087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)

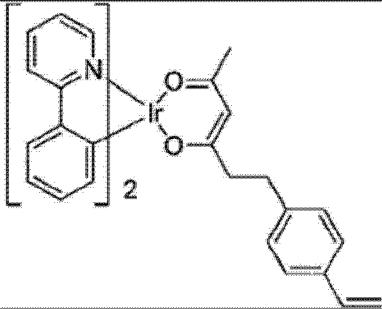
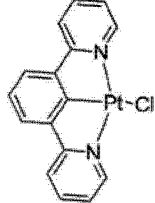
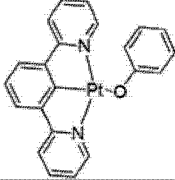
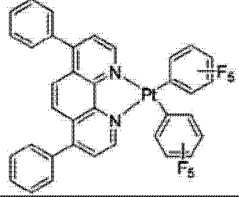
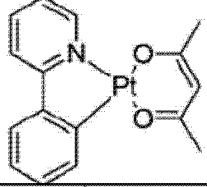
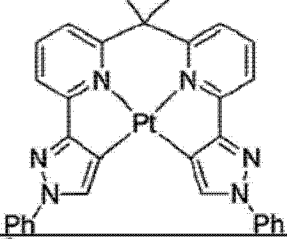
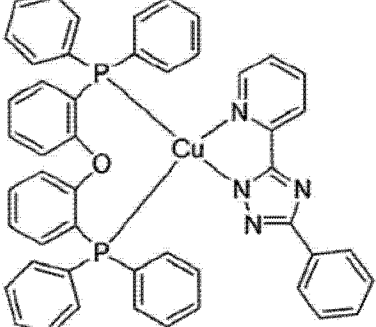
[0203]

材料	材料的实例	文献
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 <p>及其衍生物</p>	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915

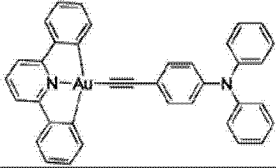
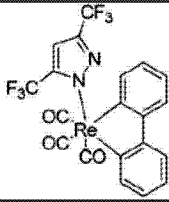
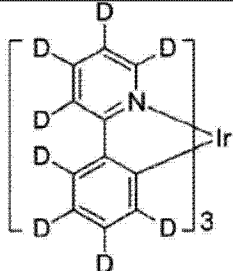
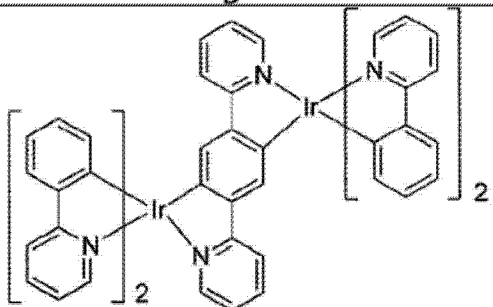
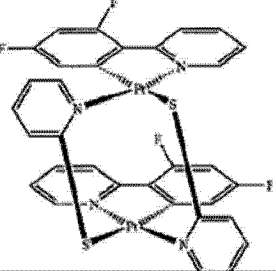
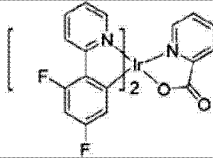
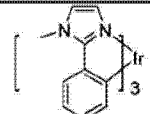
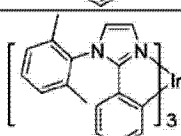
[0204]

材料	材料的实例	文献
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355

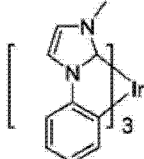
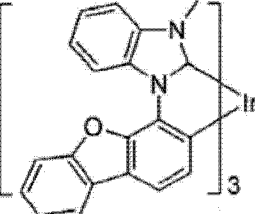
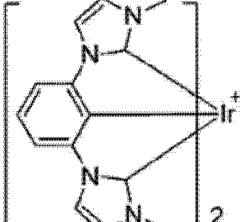
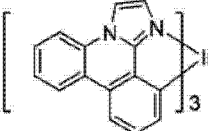
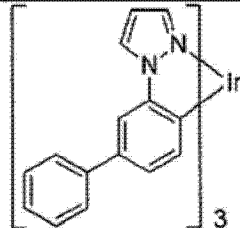
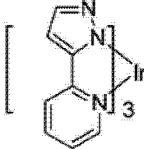
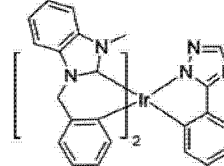
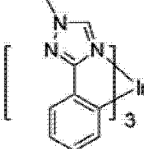
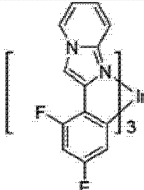
[0205]

材料	材料的实例	文献
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物, 包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 配合物		WO2009000673

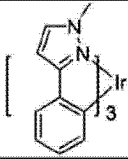
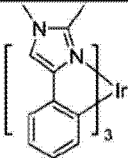
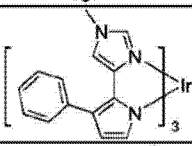
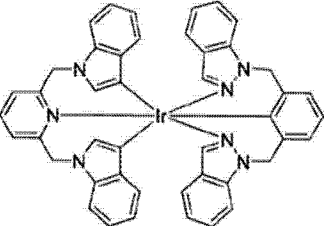
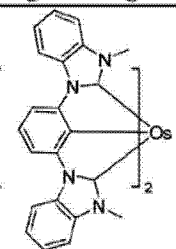
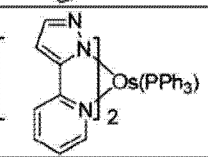
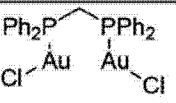
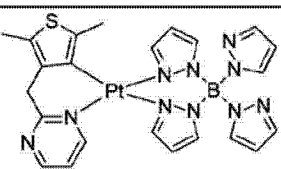
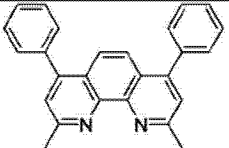
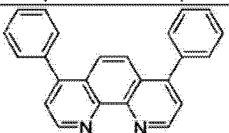
[0206]

材料	材料的实例	文献
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923

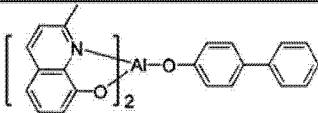
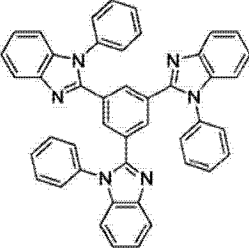
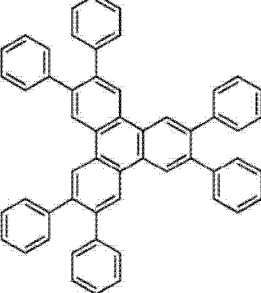
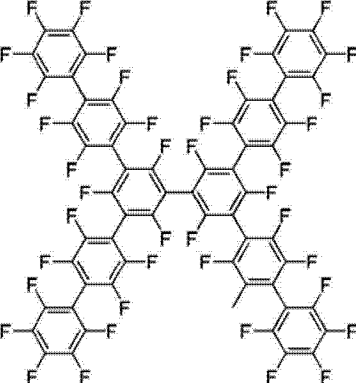
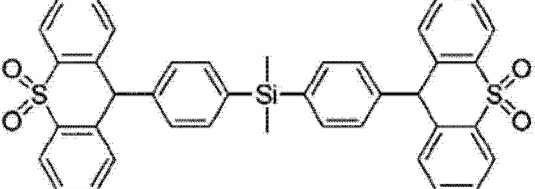
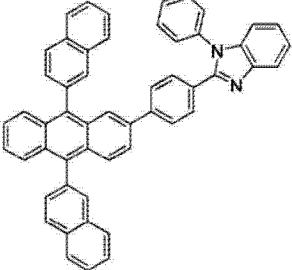
[0207]

材料	材料的实例	文献
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359 US20080297033
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)

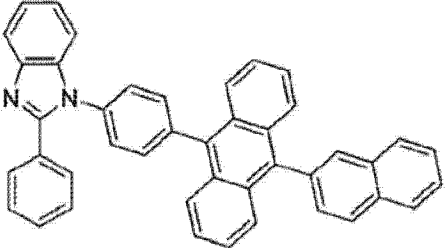
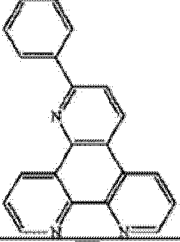
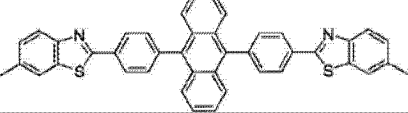
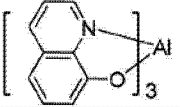
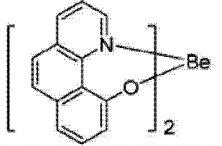
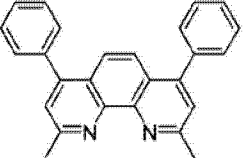

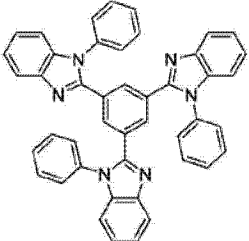
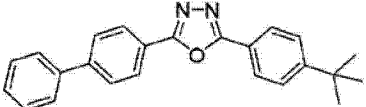
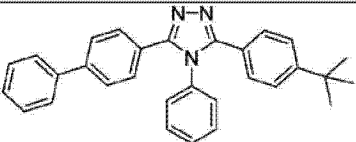
[0208]

材料	材料的实例	文献
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742
铱(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(Bathocuprine)化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)

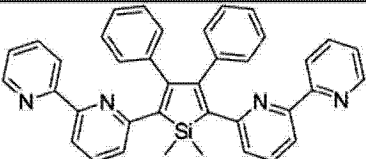
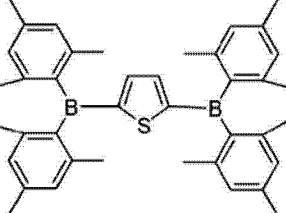
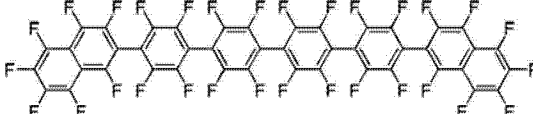
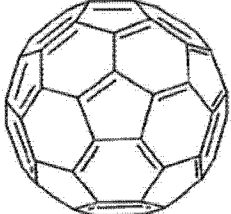
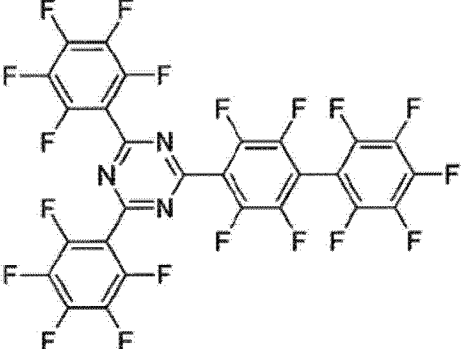
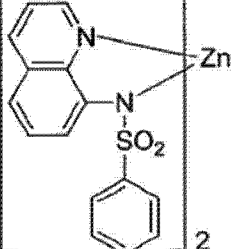
[0209]

材料	材料的实例	文献
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Balq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环, 例 如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三苯基化合物		US20050025993
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956

[0210]

材料	材料的实例	文献
		US20090179554
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
噻-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(Bathocuprine) 化合物例如 BCP、 BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)

[0211]

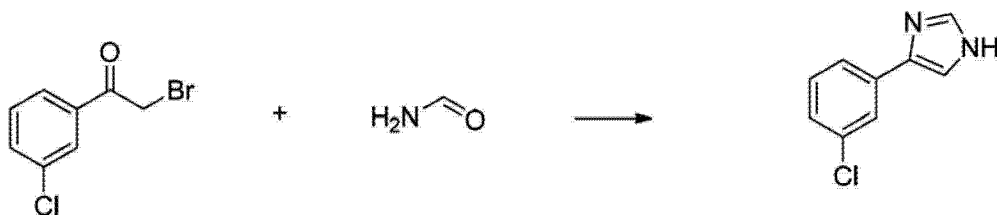
材料	材料的实例	文献
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯 (例如 C60)		US20090101870
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

[0212] 实验

[0213] 合成实施例

[0214] 实施例 1 化合物 1 的合成

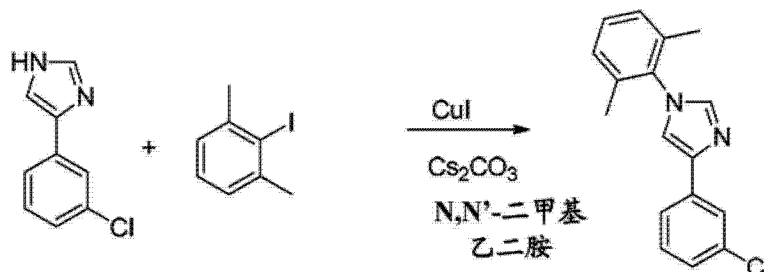
[0215]



[0216] 4-(3-氯苯基)-1H-咪唑的合成。将 80mL 甲酰胺中的 2-溴-1-(3-氯苯基)乙酮

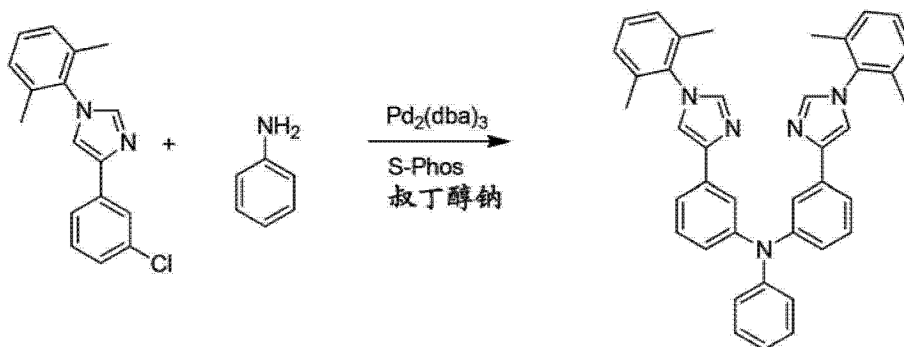
(20.15g, 86mmol)置于 250mL 圆底烧瓶中,并将反应混合物在 165℃加热 2.5 小时。然后将反应冷却,并将固体过滤并用水洗涤。将滤液碱化至 pH12,并用乙酸乙酯萃取。将有机层与粗固体合并,并用 DCM 中 3-5% 的 MeOH 在硅胶上进行色谱分离,获得 10.9g (71%)的固体形式的 4-(3-氯苯基)-1H-咪唑。

[0217]



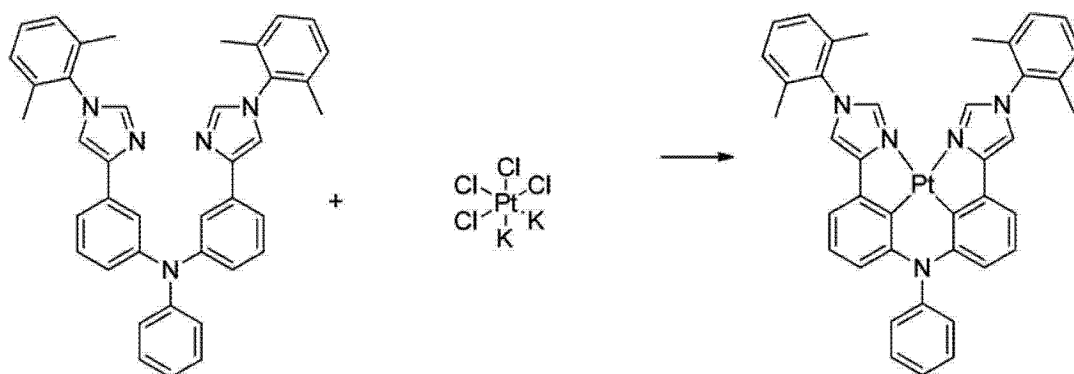
[0218] 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑的合成。向耐压烧瓶加入 4-(3-氯苯基)-1H-咪唑(10.82g, 60.6mmol)和 2-碘-1,3-二甲基苯(16.87g, 72.7mmol)。将反应混合物用 DMF (60mL)稀释,并加入碘化亚铜(I) (1.1g, 6.1mmol)、N,N-二甲基乙烷-1,2-二胺(2.6mL, 24.2mmol)和碳酸铯(23.68g, 72.7mmol)。在用氮气脱气后,将反应混合物在油浴中在 160℃搅拌 48 小时,然后用乙酸乙酯稀释并通过 C 盐(celite)过滤。将滤液用 LiCl 水溶液、盐水和水洗。将产物用 DCM 中 0-5% 的 EtOAc 在硅胶上通过色谱进行纯化,获得 3.8g (22%)的 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑。

[0219]



[0220] 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)苯基)-N-苯基苯胺的合成。将甲苯(200mL)中的 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑(5.4g, 19.1mmol)和苯胺(0.87mL, 9.5mmol)置于 500mL 圆底烧瓶中。加入叔丁醇钠(4.0g, 41.9mmol)和二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦(0.783g, 1.906mmol),并将反应混合物脱气,然后加入 Pd₂(dba)₃ (0.44g, 0.48mmol),将其排空并用氮气回填。将反应在回流下搅拌 24 小时。然后将混合物通过 C 盐过滤。接着,将滤液浓缩,并用己烷中 10-25% 的乙酸乙酯然后用 DCM 中 10% 的乙酸乙酯在硅胶上进行色谱分离,获得白色固体状的 2.8g (51%) 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)苯基)-N-苯基苯胺。

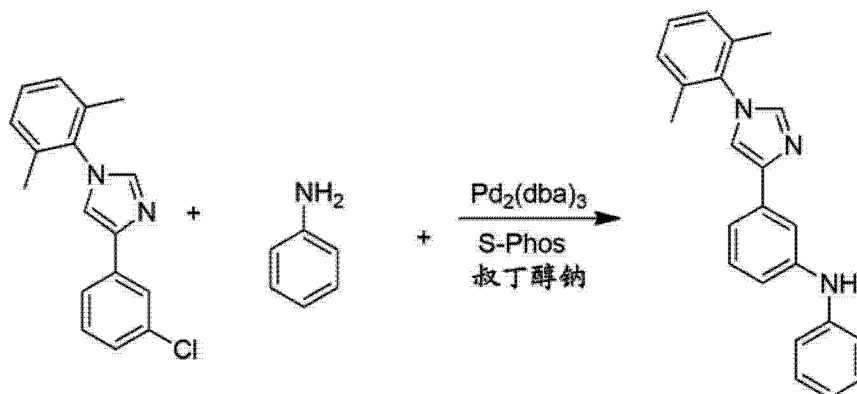
[0221]



[0222] 化合物 1 的合成。将乙酸(100mL)中的四氯铂酸钾(1.2g, 2.9mmol)和 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)苯基)-N-苯基苯胺(1.7g, 2.9mmol)加入 250mL 烧瓶中,得到红色悬浮液。将悬浮液用氮气吹扫。将反应混合物在回流下搅拌 48 小时,此时将其冷却至室温并加入 100mL 水。将产物过滤,并用 2:1 的二氯甲烷:己烷在二氧化硅上通过柱色谱纯化,获得黄色固体状的 0.72g (33%) 化合物 1。

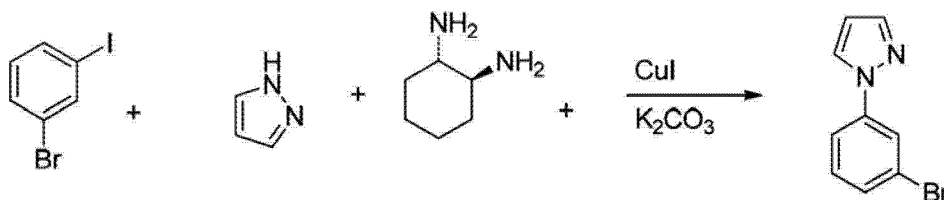
[0223] 实施例 2 化合物 2 的合成

[0224]



[0225] 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺的合成。将甲苯(200mL)中的 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑(5.39g, 19.06mmol)和苯胺(0.870mL, 9.53mmol)加入 500mL 圆底烧瓶中。加入叔丁醇钠(4.03g, 41.9mmol)和二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦(0.783g, 1.90mmol),并将反应混合物用氮气脱气,然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.436g, 0.477mmol)。将反应烧瓶排空并用氮气回填,然后在回流下搅拌 24 小时。将粗混合物通过 C 盐过滤,并将滤液真空浓缩,并用二氯甲烷中 10% 的乙酸乙酯进行柱色谱而纯化,得到固体状的 1.4g (42%) 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺。

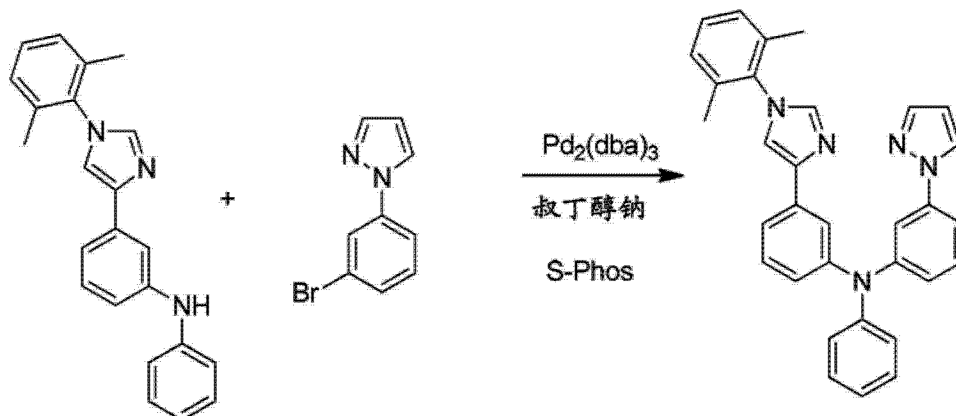
[0226]



[0227] 1-(3-溴苯基)-1H-吡唑的合成。将二氧六环(400mL)中的 1-溴-3-碘苯(18.20g, 64.3mmol)、1H-吡唑(4.38g, 64.3mmol)和 (1S,2S)-环己烷-1,2-二胺(1.5g, 12.9mmol)

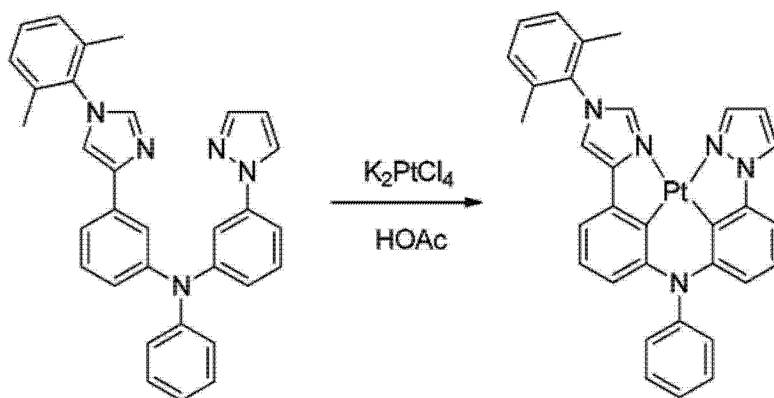
置于 1L 圆底烧瓶中。加入碘化亚铜(I) (0.613g, 3.22mmol)和碳酸钾(17.78g, 129mmol), 并将反应混合物在回流下搅拌 19 小时。然后将粗混合物通过 C 盐垫过滤。将滤液用 400mL 二氯甲烷稀释, 并用水洗涤。将有机层浓缩, 并用己烷中 5% 的乙酸乙酯在硅胶上进行色谱分离, 得到白色固体状的 7.3g (51%) 1-(3-溴苯基)-1H-吡唑。

[0228]



[0229] N-(3-(1H-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺的合成。向 250mL 圆底烧瓶中加入甲苯(80mL)中的 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺(1.35g, 3.98mmol)、1-(3-溴苯基)-1H-吡唑(0.89g, 3.98mmol)和叔丁醇钠(0.459g, 4.77mmol)。加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.091g, 0.099mmol)和二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基)膦(0.163g, 0.398mmol)。将反应烧瓶排空并用氮气回填, 进行两次。将反应在回流下搅拌 18 小时, 在该时间后将粗混合物浓缩, 并用柱色谱纯化, 包括用 1:1 的二氯甲烷-己烷然后用纯二氯甲烷最后用二氯甲烷中 1-5% 乙酸乙酯梯度进行洗脱。这得到浅黄色泡沫形式的 1.18g (62%)N-(3-(1H-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺。

[0230]



[0231] 化合物 2 的合成。将 N-(3-(1H-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺(1.2g, 2.5mmol)和四氯铂酸钾(1.0g, 2.5mmol)加入乙酸(100mL)中, 并将混合物用氮气彻底脱气, 然后在 130°C (浴温)加热 14 小时。将反应冷却至室温, 并加入 100mL 水。在搅拌 20 分钟后, 将反应混合物通过小的 C 盐床层过滤, 并用大量的水然后用 MeOH 洗涤。在干燥后, 用 DCM 将固体从 C 盐上洗掉。得到的滤液旋转蒸发, 得到 1.4g 黄色固体。将粗物料用 9:1 的 DCM: 己烷在硅胶上进行色谱纯化, 得到 0.94g 黄色固体状的化合物 2 (HPLC 纯度: 97.7%)。通过 NMR 和 LC/MS 确认产物。

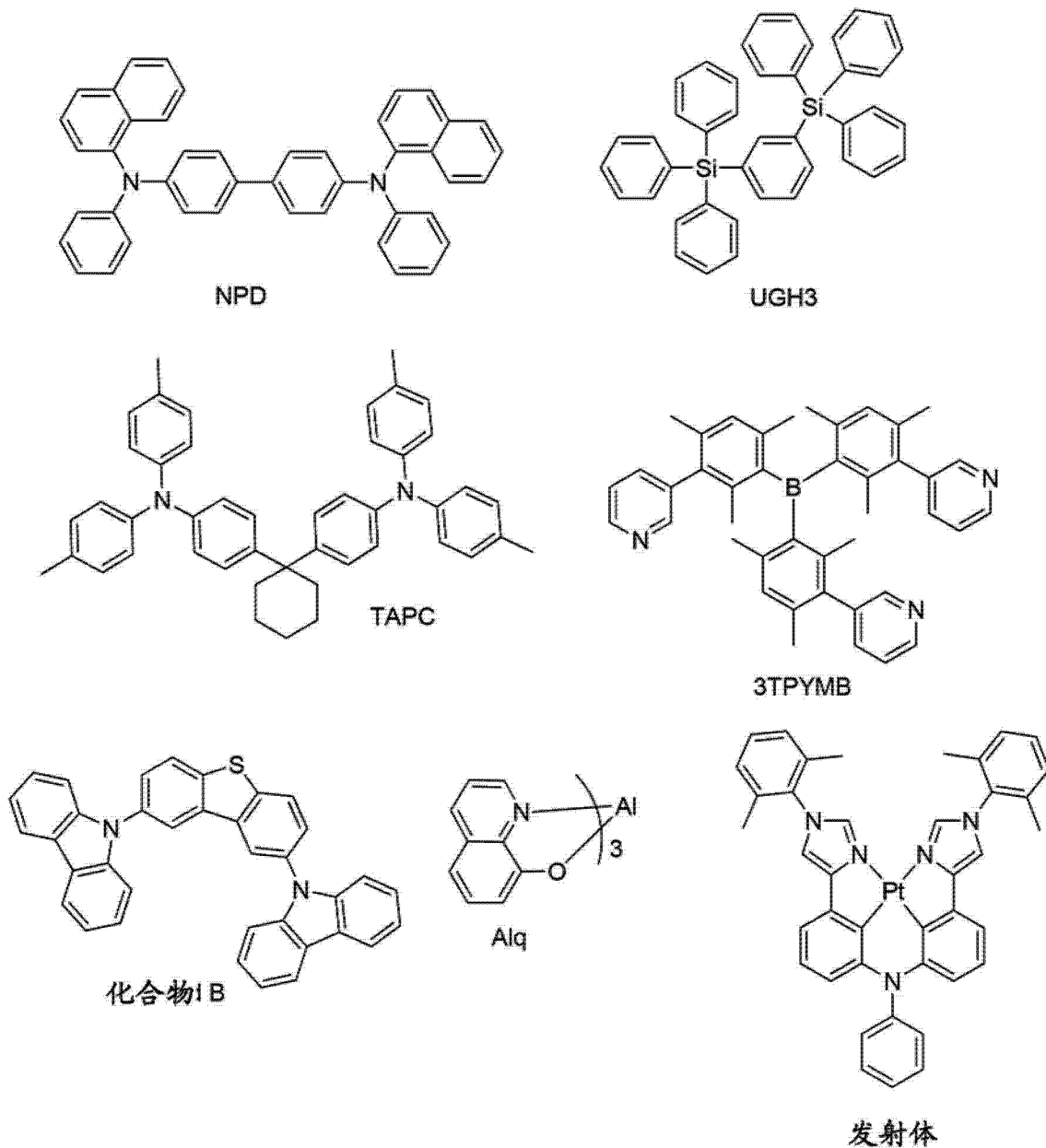
[0232] 器件实施例

[0233] 所有的器件实施例均通过高真空($< 10^{-7}$ Torr)热蒸发制作。阳极电极为**800Å**的氧化铟锡(ITO)。阴极由**10Å** LiF 和随后的**1000Å** Al 组成。所有器件用玻璃盖封装,该玻璃盖在制作后立即在氮气手套箱(< 1 ppm 的 H_2O 和 O_2)中用环氧树脂密封,并将吸湿剂加入包装内。

[0234] 器件的有机叠层从 ITO 表面开始依次由作为空穴注入层(HIL)的**100Å** LG101 (由 LG Chem 购买)、作为空穴传输层(HTL)的**300Å** NPD 或 TAPC、作为发光层(EML)的用发射体以 15% 或 20% 的浓度掺杂的**300Å** UGH3、作为阻挡层(BL)的**50Å** 化合物 B 和作为电子传输层(ETL)的**300Å** Alq 或 3TPYMB 组成。

[0235] 本文中使用的下列化合物具有下列结构：

[0236]



[0237] 器件实施例详细说明于表 2 中,并且相应的器件数据汇总于表 3 中。

[0238] 表 2 :VTE PHOLED

[0239]

实施例	HIL	HTL	EML 掺杂 %	BL	ETL
1	LG101	TAPC	15	化合物 B	3TPYMB
2	LG101	NPD	15	化合物 B	Alq
3	LG101	TAPC	20	化合物 B	Alq

[0240] 表 3 :VTE 器件数据

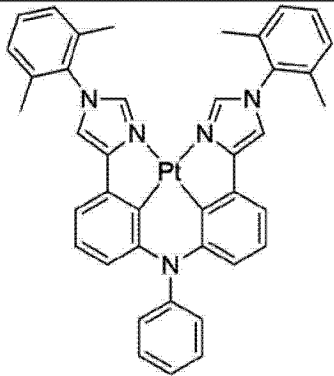
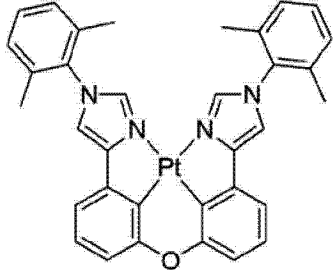
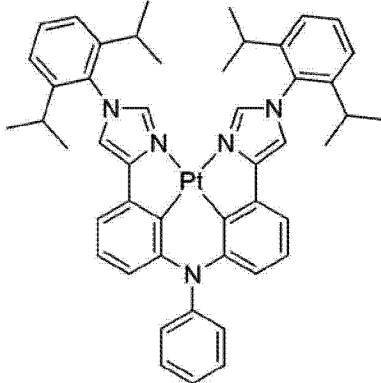
[0241]

实施例	1931 CIE		1000 nits					40 mA/cm ²	
	X	Y	$\lambda_{\text{最大}}$ (nm)	FWHM (nm)	电压 (V)	LE (Cd/A)	EQE (%)	PE lm/W	Lo (nits)
1	0.126	0.169	468	14	8.3	15.1	12.3	5.7	2,824
2	0.127	0.176	468	14	6.5	11.6	9.2	5.6	2,116
3	0.13	0.196	470	18	7.6	14.5	10.6	6	2,692

[0242] DFT 计算用于预测本发明化合物和对比化合物的性能。使用 DFT 计算,用 Gaussian 软件包在 B3LYP/cep-31g 函数和基组下对各结构计算 HOMO、LUMO、HOMO-LUMO 能隙和三线态能量。DFT 计算汇总于表 4 中。

[0243] 表 4 :DFT 数据

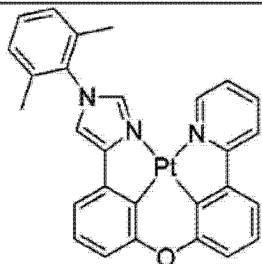
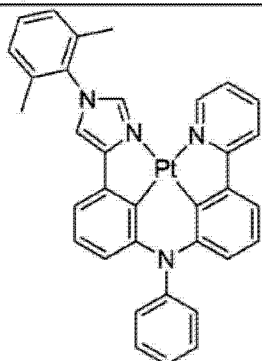
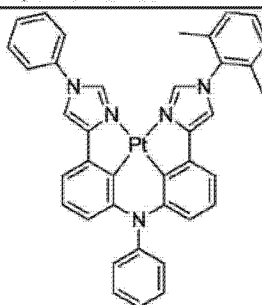
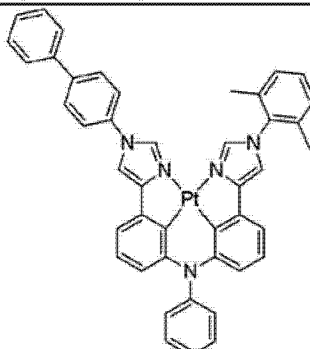
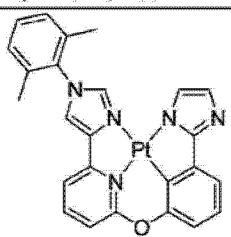
[0244]

实施例	结构	HOMO (eV)	LUMO (eV)	能隙 (eV)	T ₁ (nm)
4	 化合物 1	-4.54	-0.97	-3.57	452
5	 化合物 2	-4.05	-0.90	-3.15	486
6	 化合物 3	-4.04	-0.74	-3.31	493

[0245]

7	<p>化合物 4</p>	-4.17	-0.94	-3.22	507
8	<p>化合物 5</p>	-4.31	-1.04	-3.27	531
9	<p>化合物 6</p>	-4.59	-0.99	-3.60	496
10	<p>化合物 7</p>	-4.04	-1.43	-2.61	537

[0246]

11	 对比化合物 1	-4.78	-1.65	-3.13	567
12	 对比化合物 2	-4.55	-1.67	-2.88	566
13	 对比化合物 3	-4.09	-1.21	-2.88	527
14	 对比化合物 4	-4.08	-1.57	-2.51	589
15	 对比化合物 5	-4.45	-2.24	-2.21	755

[0247] 表 4 对于一系列包含两个各自含有 5 元碳环或杂环的配体的咪唑 Pt (II) 化合物 (即化合物 1-6) 与仅包含一个具有 5 元碳环或杂环的配体的化合物 (即对比化合物 1 和 2)

相比,示出了 HOMO、LUMO 能级、HOMO-LUMO 能隙和三线态能量。在发光有机金属化合物中以中性方式配合的最常见的芳族六元环为吡啶。在该表中可以看出,将一个六元环用五元杂环代替,在调节能级和三线态能量方面提供了优势。例如,预测具有吡啶的对比化合物 1 具有 -1.65eV 的 LUMO 能量和 567nm 的三线态。在所有情况中,当将吡啶用五元杂环例如咪唑、吡唑和咪唑-卡宾代替时,得到更高能量的 LUMO 和三线态,使得化合物具有期望的蓝色发光。

[0248] 对比化合物 3 和 4 与具有扭转的芳基的本发明化合物 2 和化合物 7 类似。从数据可以看出,缺乏扭转的芳基的化合物具有显著更低的三线态能量,据认为这是由于 N-芳基取代基上提高的离域。例如,据计算,与对比化合物 3 的 527nm 相比,化合物 2 具有 486nm 的三线态波长。在 N-芳基取代基上进一步离域的作用可以通过使用扭转的芳基最小化。例如,化合物 7 具有 537nm 的三线态波长,相比之下相应的非扭转的化合物(对比化合物 4)具有 589nm 的三线态波长。

[0249] 对比化合物 5 展现一种具有与本发明化合物类似的配体的四齿化合物,但是环 A 通过氮原子结合到铂上。具体地说,对比化合物 5 含有第一配体和第二配体,该第一配体具有扭转的芳基咪唑和中性吡啶,即环 A,第二配体具有阴离子性咪唑和苯。相反,本发明化合物中的 5 元环均是以中性方式结合的氮螯合剂,例如咪唑,并且 6 元环为阴离子性碳螯合剂,例如苯基。从数据可以看出,本发明化合物可提供高的三线态发光。例如,通过计算预测对比化合物 5 具有 755nm 的非常低的三线态能量。

[0250] 基于 DFT 计算,对比化合物 5 的三线态跃迁可以基于从通过氧桥连的配体的一侧到另一侧的配体内电荷转移跃迁(ILCT)。对比化合物 5 的 HOMO 主要定域在 5 元环阴离子性氮螯合剂和苯基环上,而 LUMO 定域在以中性方式配合的吡啶和咪唑上。因此,具有通过氮原子结合到铂上的环 A 的化合物的光物理性质会非常不同于对本发明化合物预测的典型金属-配体电荷转移(MLCT)。例如,计算的对比化合物 5 的 LUMO 为 -2.24eV ,而计算的化合物 1 的 LUMO 为 -0.97eV 。因此,环 A 通过氮原子配位到铂上会导致大的且不期望的三线态能量降低。或者,其中环 A 通过碳原子配位到铂上的本发明化合物会具有高的三线态能量。

[0251] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅作为示例,不用于限制本发明的范围。例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的本文中所述具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多理论是非限制性的。

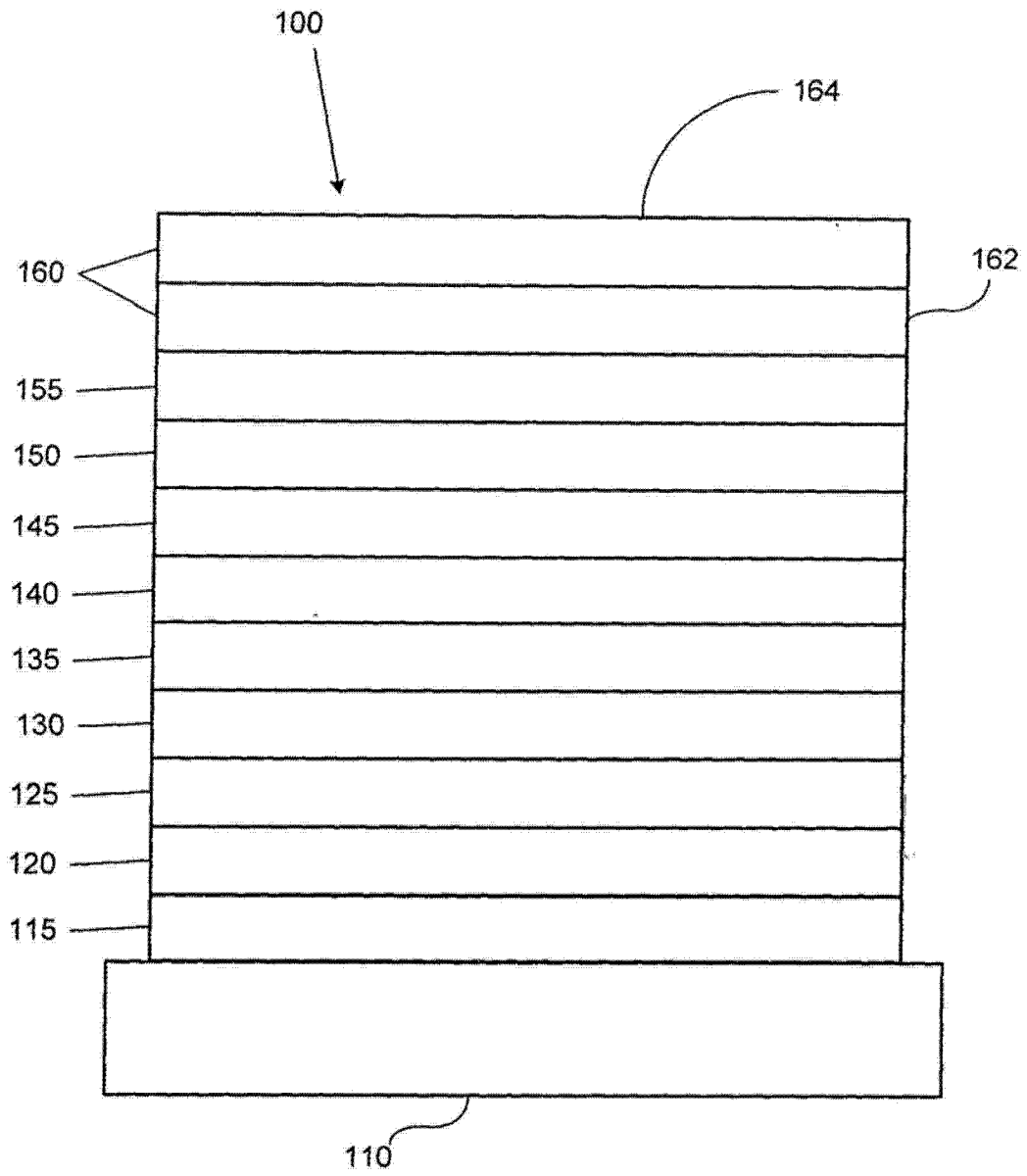


图 1

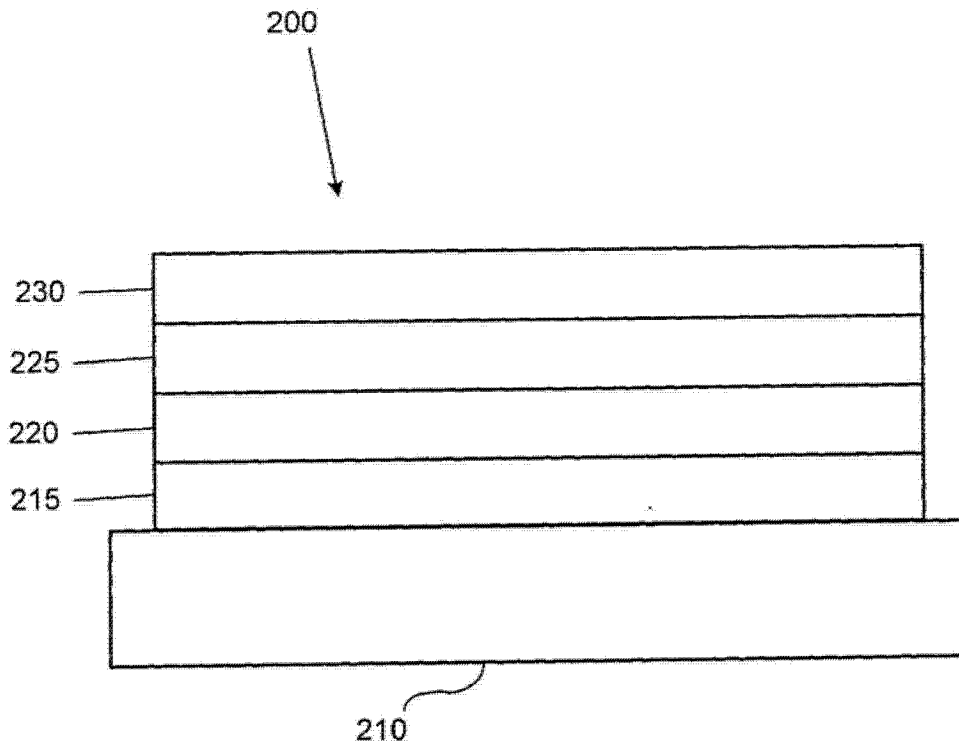


图 2

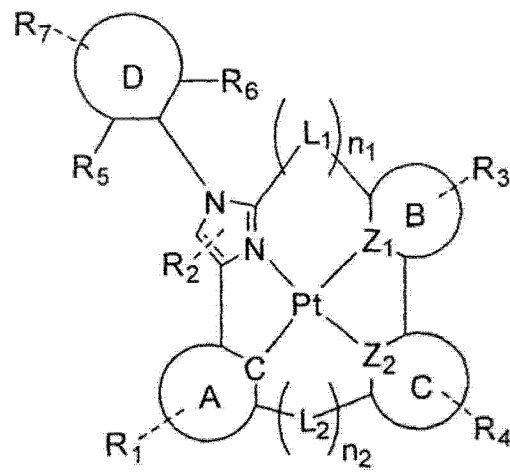


图 3