



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102858913 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 02

---

(21) 申请号 201180020942. 0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2011. 04. 27 *C09K 11/06* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *H05B 33/22* (2006. 01)  
61/343, 402 2010. 04. 28 US *H01L 51/50* (2006. 01)  
13/004, 523 2011. 01. 11 US *H05B 33/20* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2012. 10. 26

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2011/034081 2011. 04. 27

(87) PCT申请的公布数据  
W02011/137157 EN 2011. 11. 03

(71) 申请人 通用显示公司  
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 马斌 J·费尔德里索 吴永钢  
R·康

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 杨勇

权利要求书 18 页 说明书 58 页 附图 2 页

---

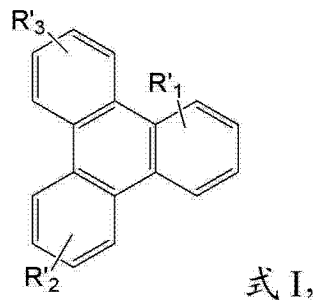
(54) 发明名称

具有结合形成稠合环的取代基的苯并菲 - 苯并呋喃 / 苯并噻吩 / 苯并硒吩化合物

(57) 摘要

提供了包含苯并菲部分和苯并部分或二苯并部分的化合物。特定地, 苯并部分或二苯并部分具有稠合的取代基。这些化合物可以用在有机发光装置中, 特别地与黄色、橙色和红色发射器组合, 以提供具有改进的性质的装置。

1. 一种包含下式的化合物：



其中  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地选自自由以下组成的组：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；

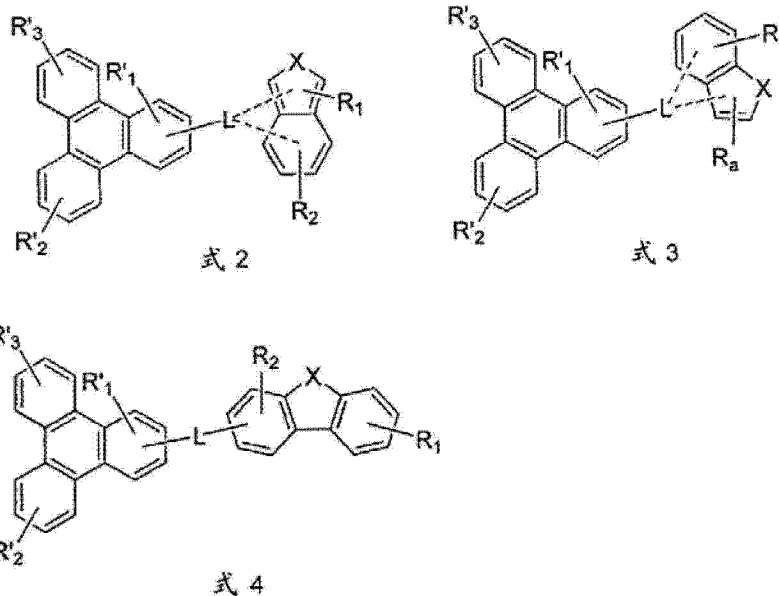
其中  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基；  
且

其中所述化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分，所述部分还包含稠合于所述苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中所述芳族环或杂芳族环是 6 元碳环或杂环。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物，所述芳族环是苯环。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中所述化合物选自自由以下组成的组：



其中 X 是 O、S 或 Se；

其中  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_a$  独立地选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；

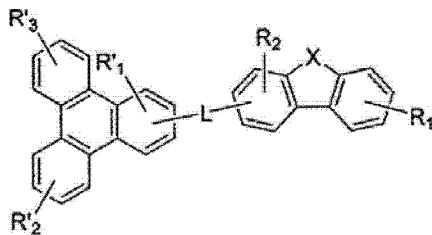
其中  $R_1$  和  $R_2$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基；

其中  $R_1$  或  $R_2$  中的至少两个取代基结合形成稠合环；

其中  $R_a$  表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基；且

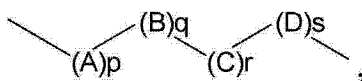
其中 L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的所述苯并呋喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分的直接连接。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中所述化合物具有下式:

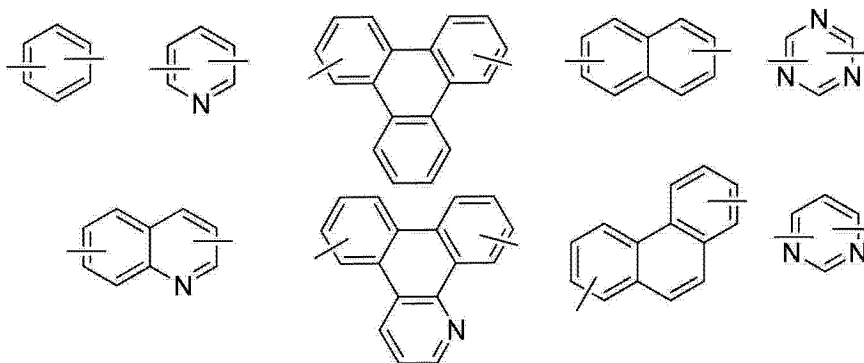


式 4

- 6. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中 X 是 S。
- 7. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中 X 是 O。
- 8. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中 L 是直接连接。
- 9. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中 L 具有下式:

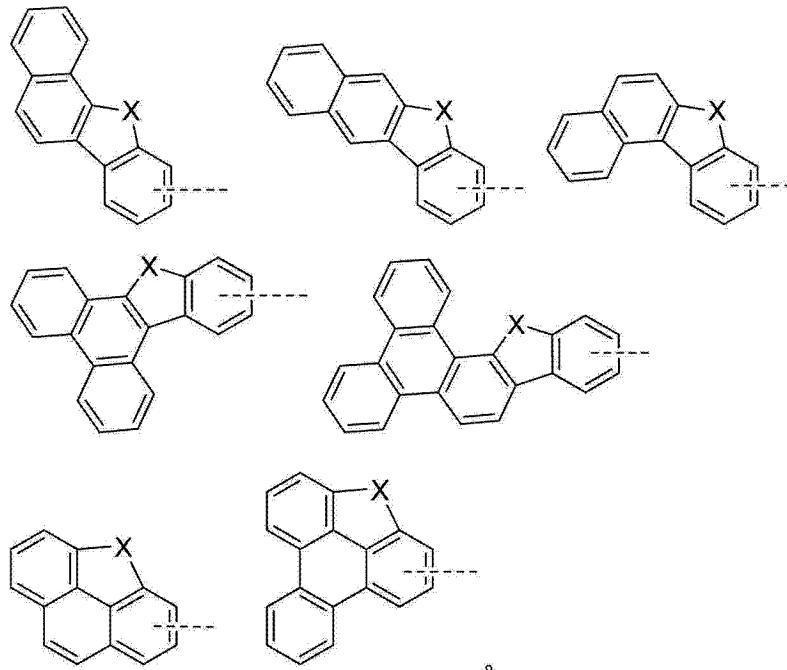


其中 A、B、C 和 D 独立地选自由以下组成的组:

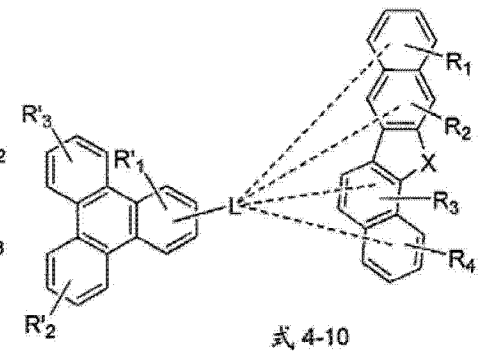
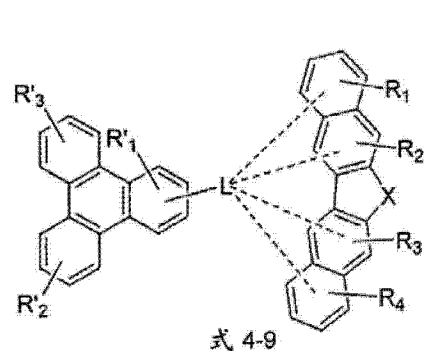
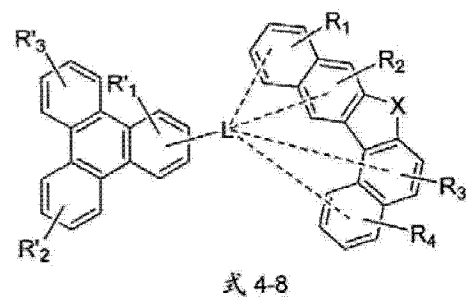
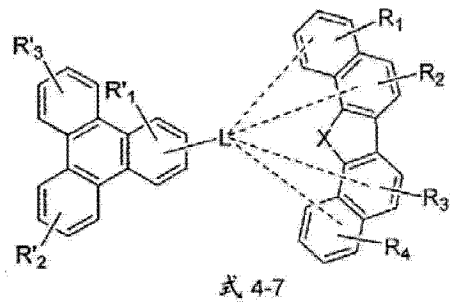
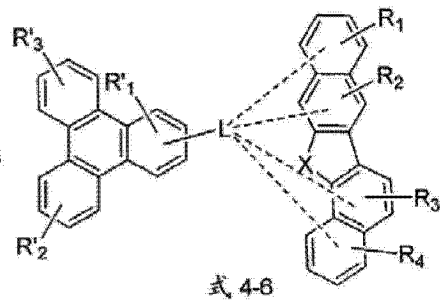
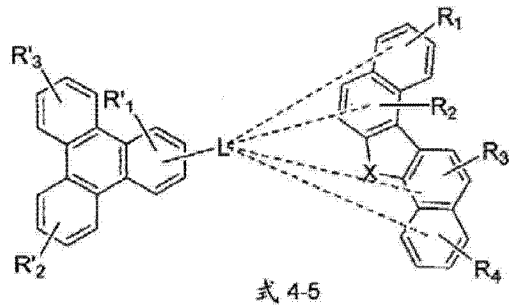
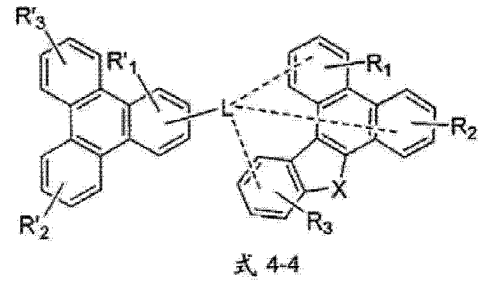
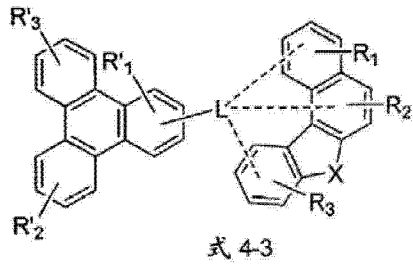
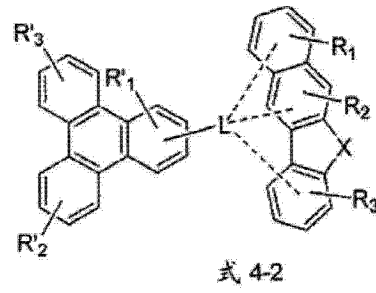
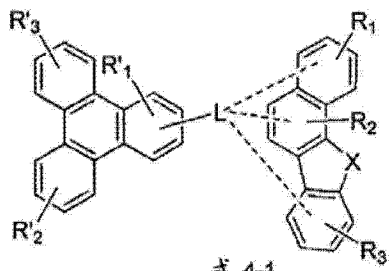


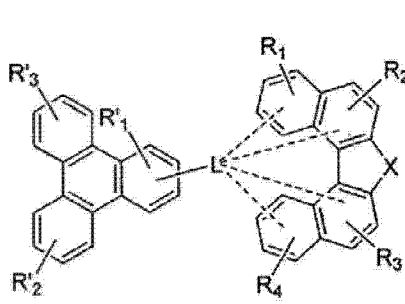
其中 A、B、C 和 D 任选地被  $R_a$  进一步取代;  
 其中 p、q、r 和 s 中的每一个是 0、1、2、3 或 4;且  
 其中  $p+q+r+s$  是至少 1。

- 10. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中 L 是苯基。
- 11. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中具有另外的稠合环的所述苯并咪唑、苯并噻吩或苯并硒吩部分选自由以下组成的组:

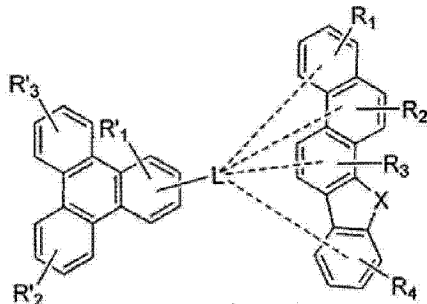


12. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物选自由以下组成的组:

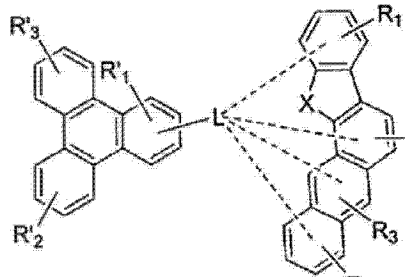




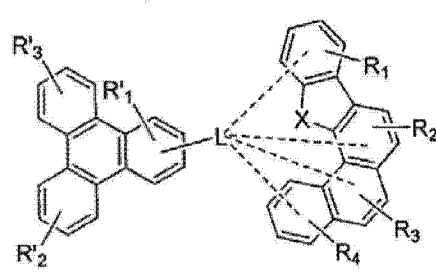
式 4-11



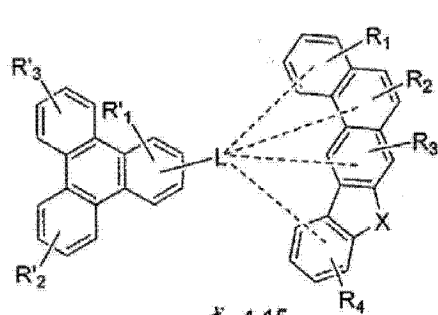
式 4-12



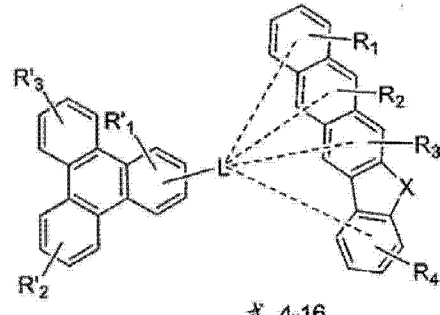
式 4-13



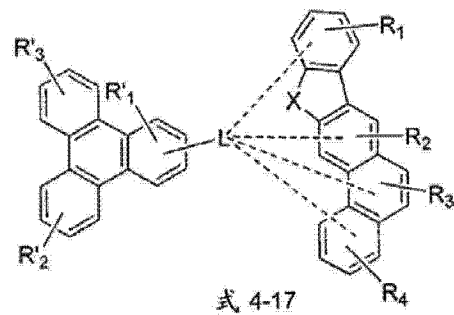
式 4-14



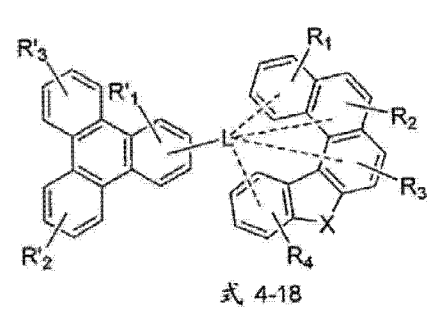
式 4-15



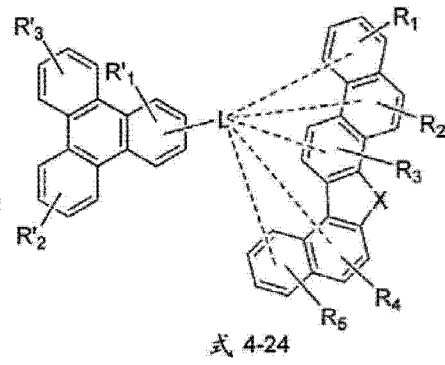
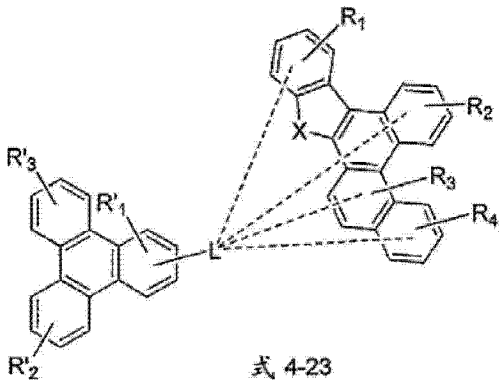
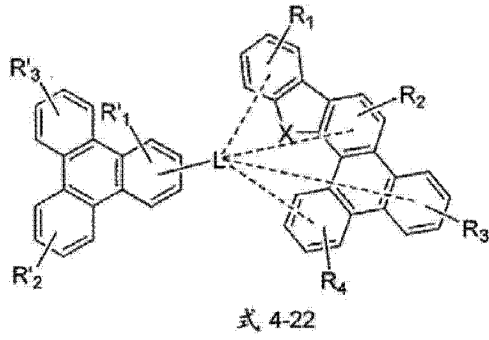
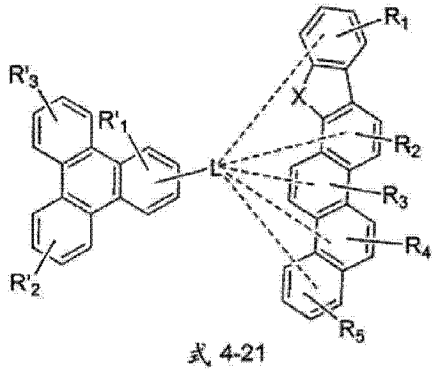
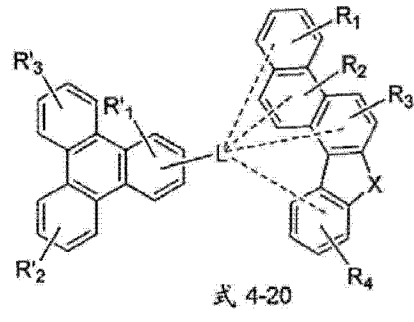
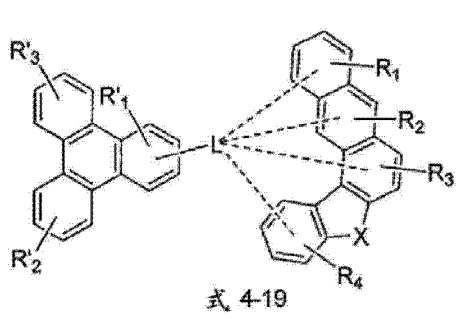
式 4-16

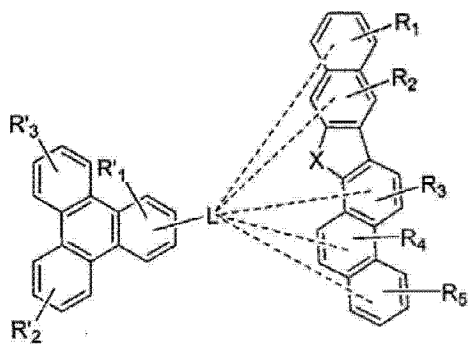


式 4-17

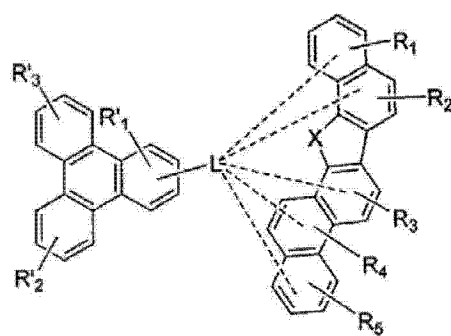


式 4-18

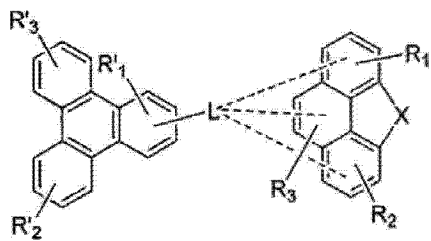




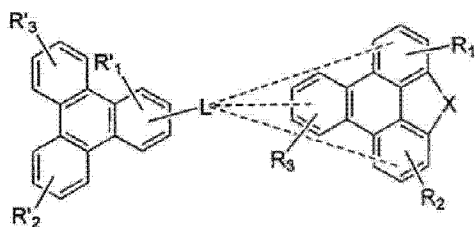
式 4-25



式 4-26



式 4-27



式 4-28

其中 X 是 O、S 或 Se ；

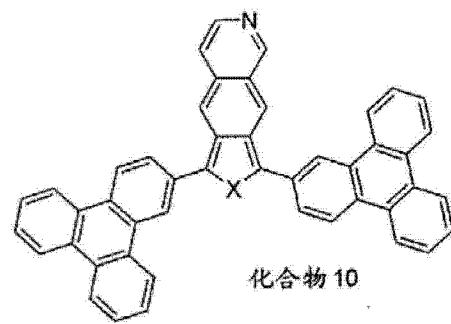
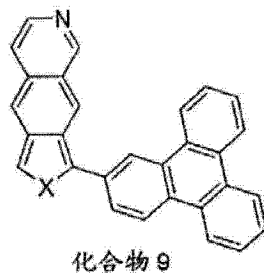
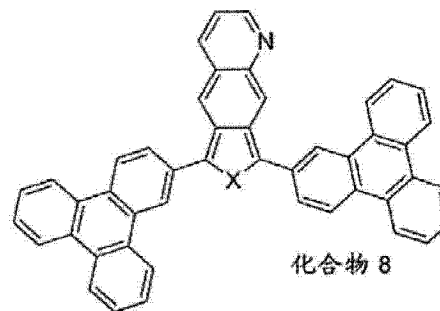
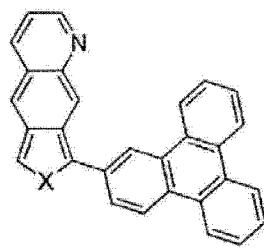
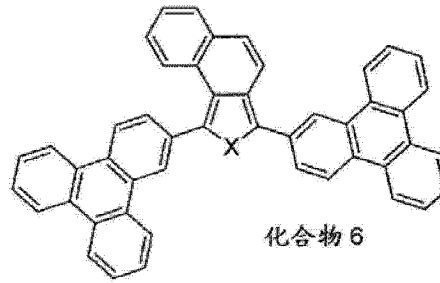
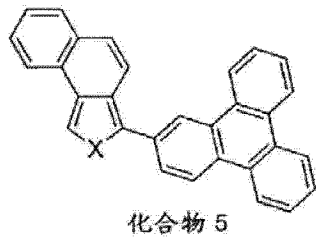
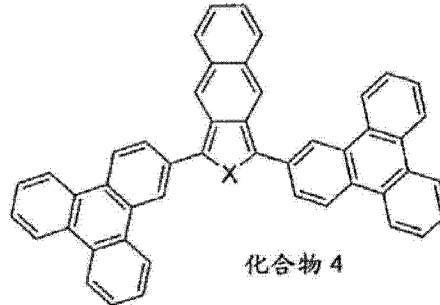
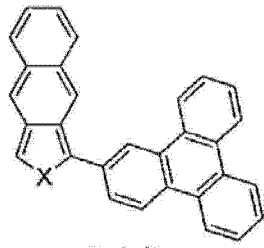
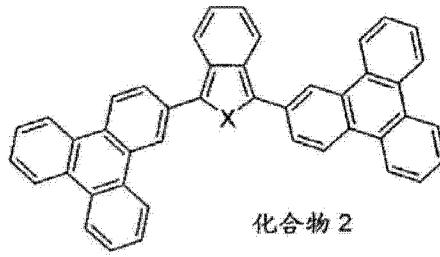
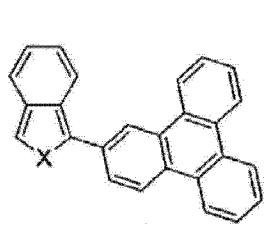
其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 独立地选自由以下组成的组：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；

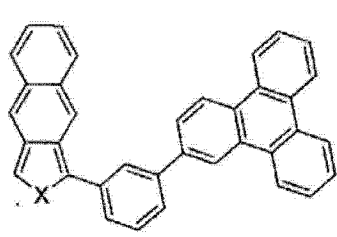
其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基；且

其中 L 是间隔基或直接键合。

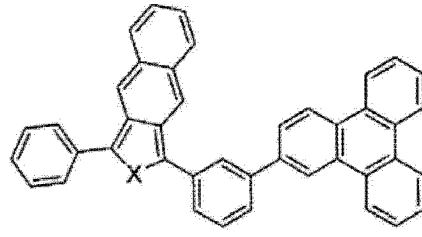
13. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中所述化合物选自由以下组成的组：



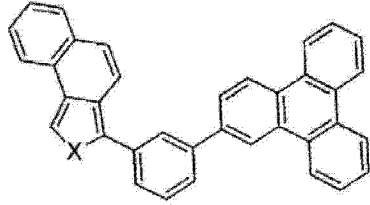




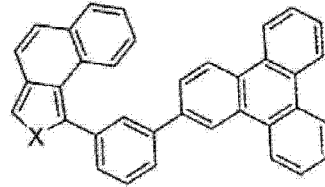
化合物 11



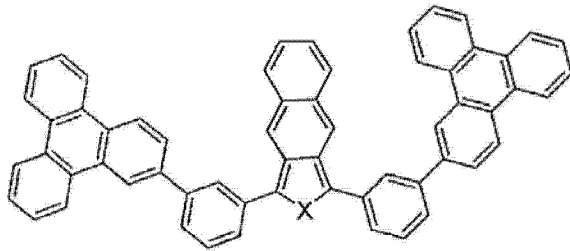
化合物 12



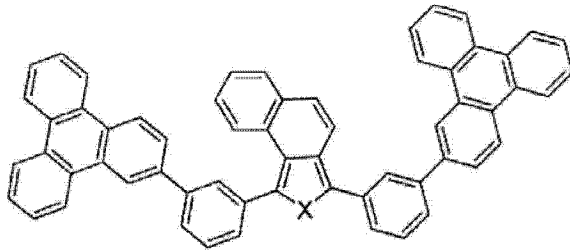
化合物 13



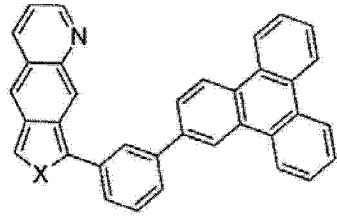
化合物 14



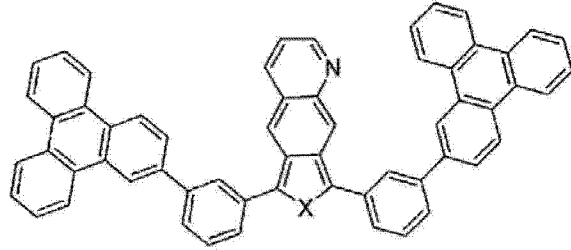
化合物 15



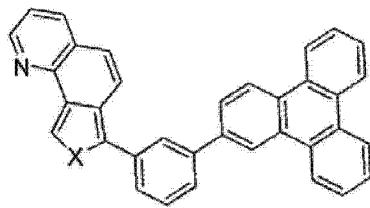
化合物 16



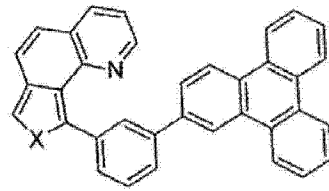
化合物 17



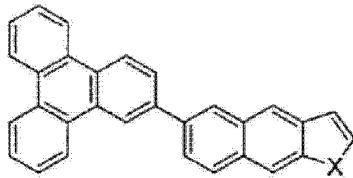
化合物 18



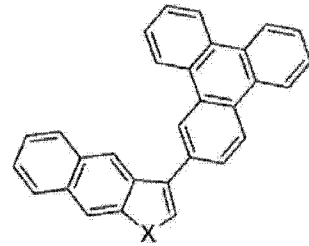
化合物 19



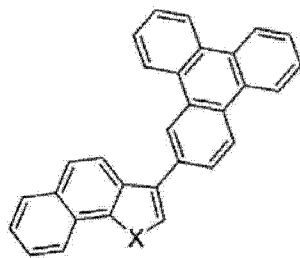
化合物 20



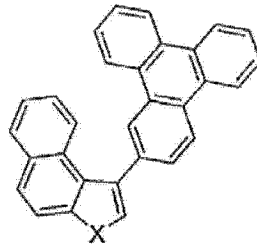
化合物 21



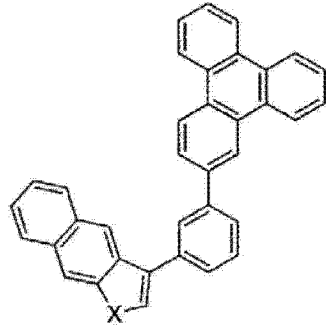
化合物 22



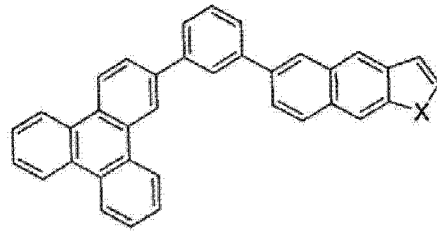
化合物 23



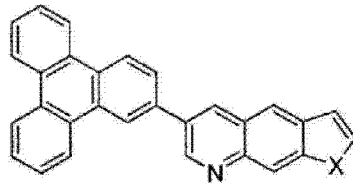
化合物 24



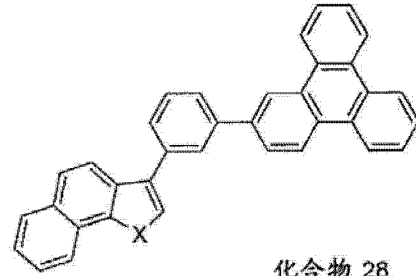
化合物 25



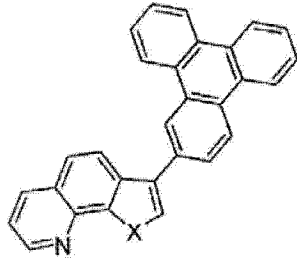
化合物 26



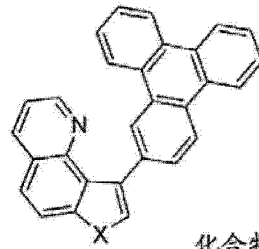
化合物 27



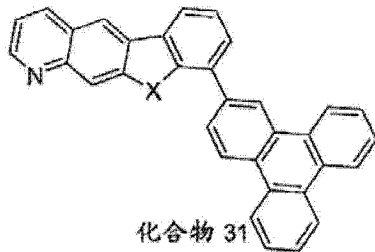
化合物 28



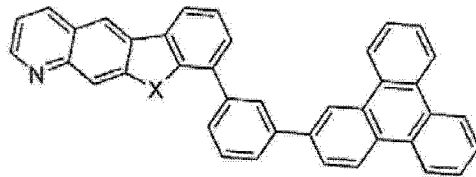
化合物 29



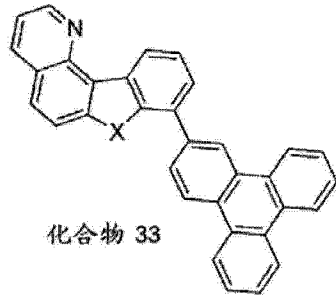
化合物 30



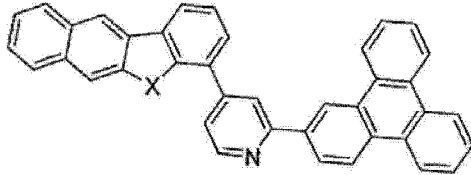
化合物 31



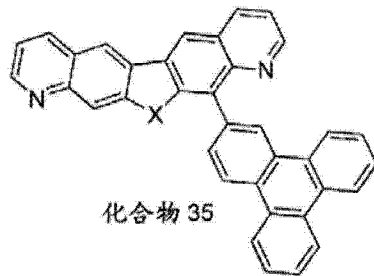
化合物 32



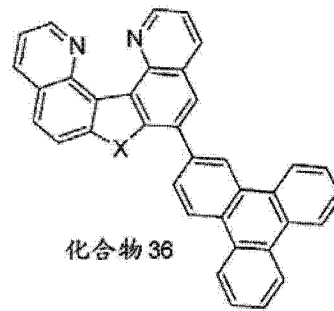
化合物 33



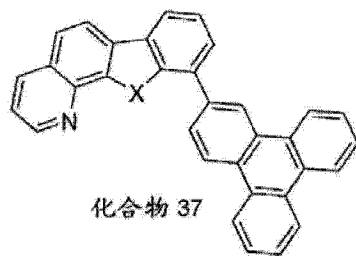
化合物 34



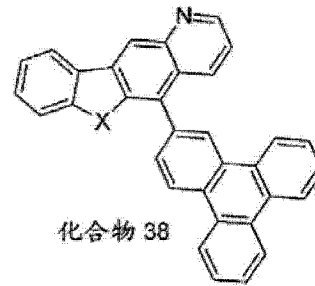
化合物 35



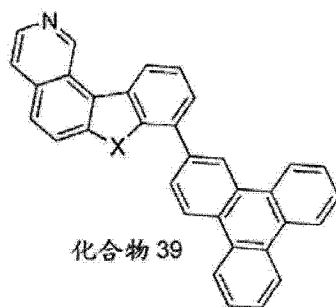
化合物 36



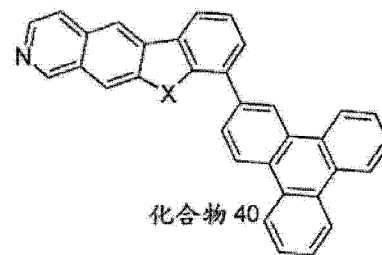
化合物 37



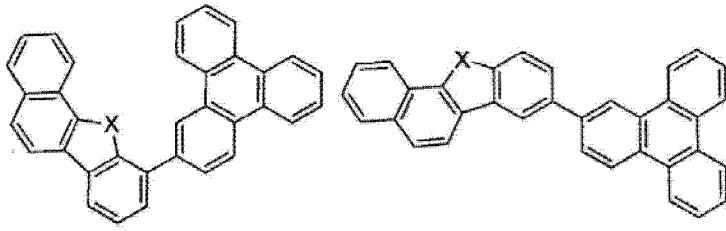
化合物 38



化合物 39

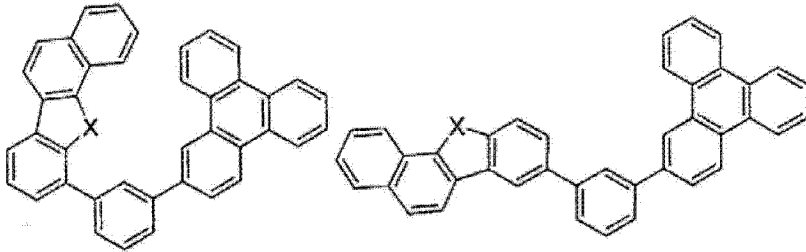


化合物 40



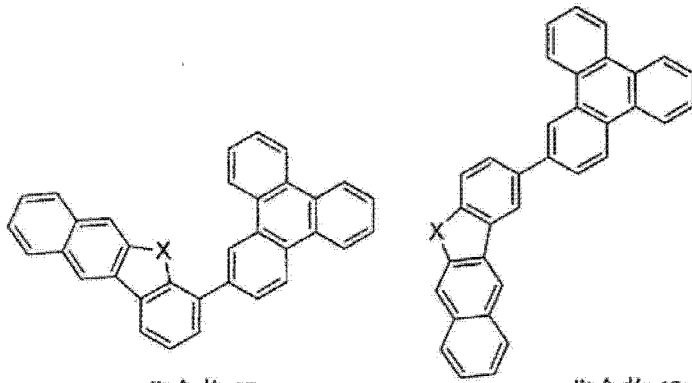
化合物 41

化合物 42



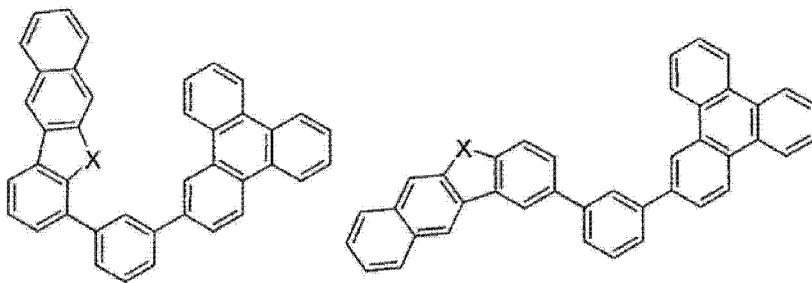
化合物 43

化合物 44



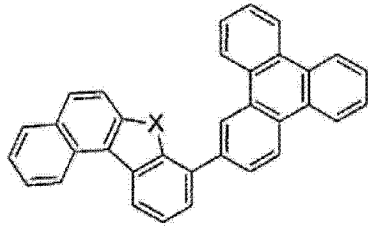
化合物 45

化合物 46

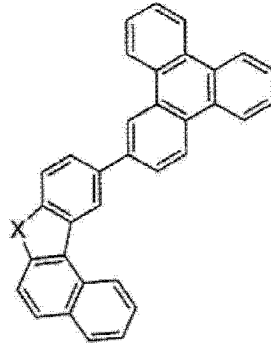


化合物 47

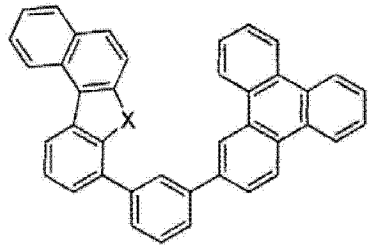
化合物 48



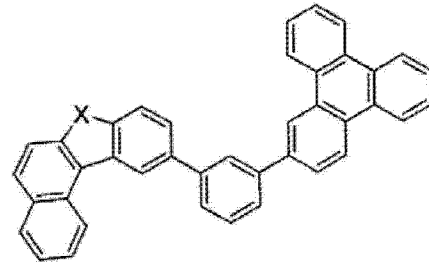
化合物 49



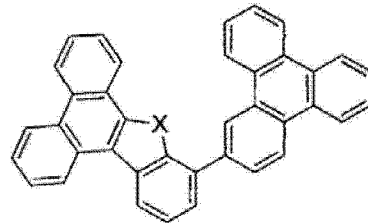
化合物 50



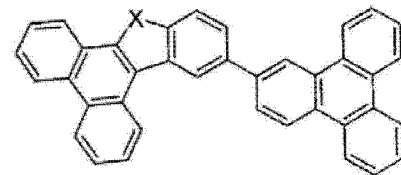
化合物 51



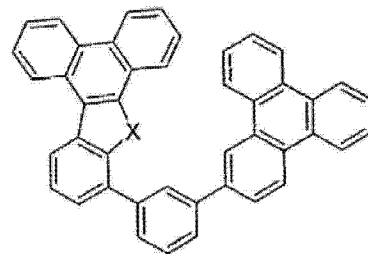
化合物 52



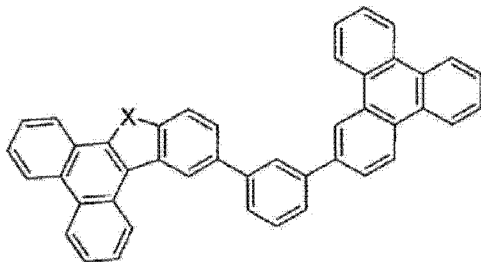
化合物 53



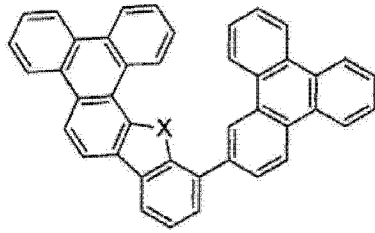
化合物 54



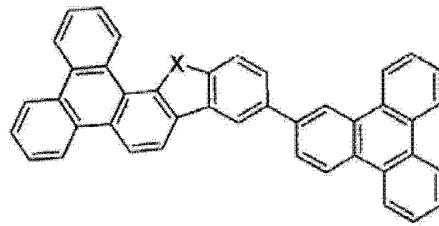
化合物 55



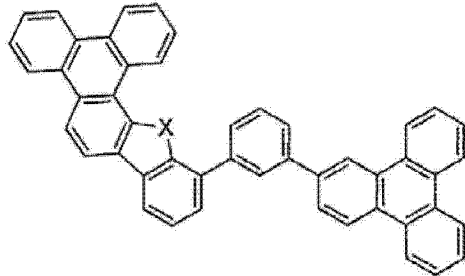
化合物 56



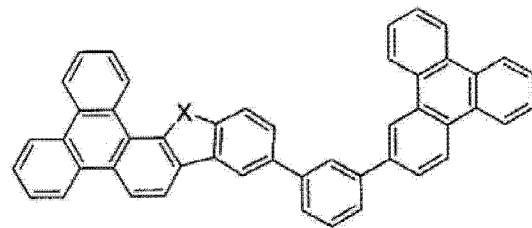
化合物 57



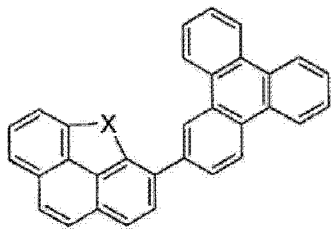
化合物 58



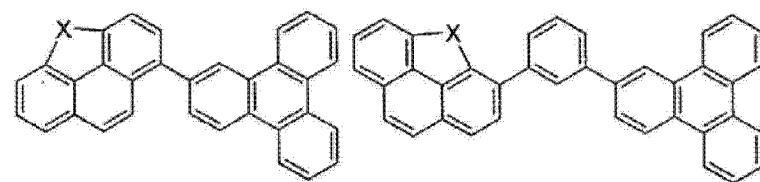
化合物 59



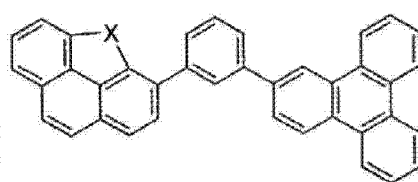
化合物 60



化合物 61

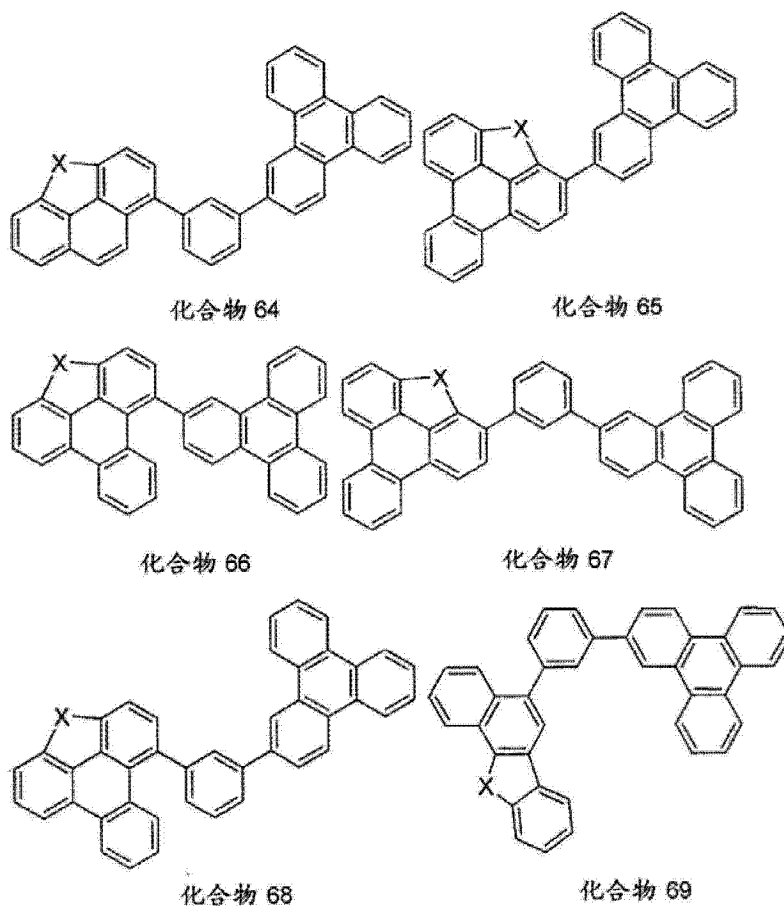


化合物 62



化合物 63





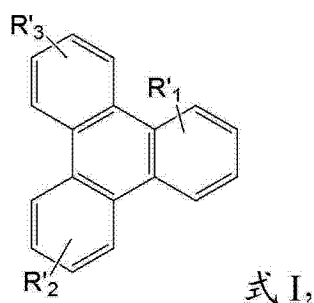
其中 X 是 O、S 或 Se。

14. 一种包括有机发光装置的第一装置,还包括:

阳极;

阴极;和

有机层,其布置在所述阳极和所述阴极之间,其中所述有机层包含包括以下式的化合物:

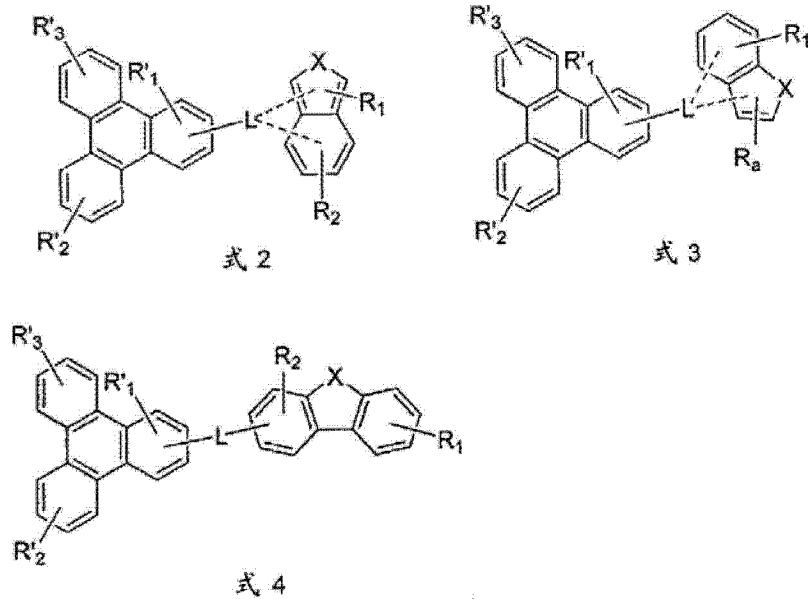


其中  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地选自自由以下组成的组:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基;

其中  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基;  
且

其中所述化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分,所述部分还包含稠合于所述苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

15. 根据权利要求 14 所述的第一装置,其中所述化合物选自自由以下组成的组:



其中 X 是 O、S 或 Se ;

其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>a</sub> 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基 ;

其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基 ;

其中 R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 中的至少两个取代基结合形成稠合环 ;

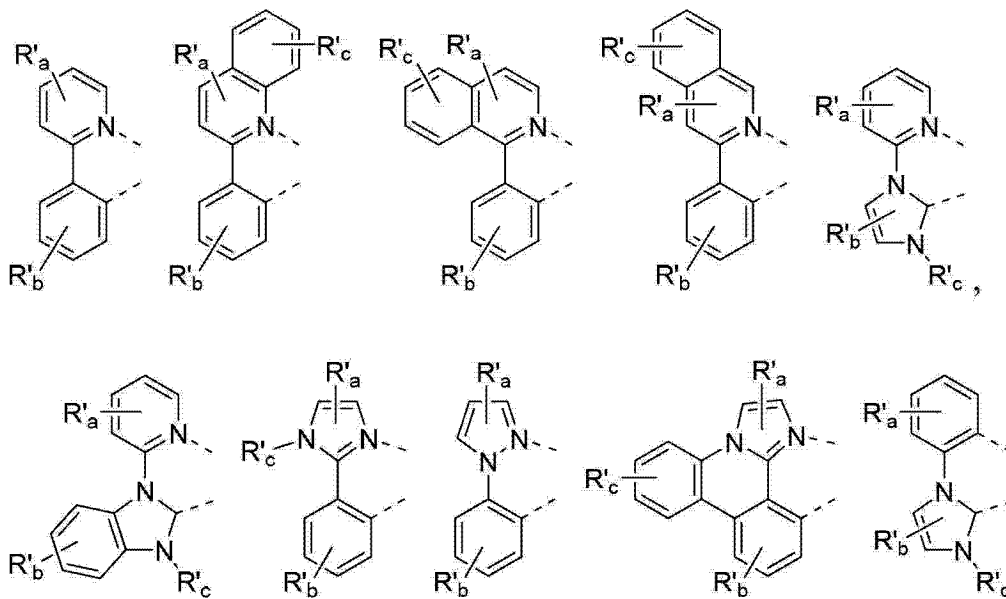
其中 R<sub>a</sub> 表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基 ;且

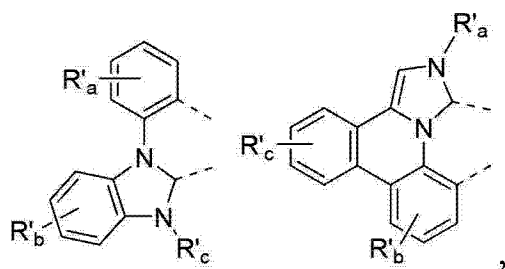
其中 L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的所述苯并呋喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分的直接连接。

16. 根据权利要求 14 所述的第一装置,其中所述有机层是发光层,且包括式 I 的所述化合物是所述主体。

17. 根据权利要求 16 所述的第一装置,其中所述有机层还包含发光化合物。

18. 根据权利要求 17 所述的第一装置,其中所述发光化合物是具有选自自由以下组成的组的至少一个配体的过渡金属络合物 :





其中  $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基；  
其中  $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  取代基中的每一个独立地选自由以下组成的组：氢、氘、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基；且

其中两个邻近取代基可以形成环。

19. 根据权利要求 14 所述的第一装置，其中所述装置包含不发光的第二有机层，且包括式 I 的所述化合物是在所述第二有机层中的不发光材料。

20. 根据权利要求 14 所述的第一装置，其中所述第一装置是有机发光装置。

21. 根据权利要求 14 所述的第一装置，其中所述第一装置是消费类产品。

## 具有结合形成稠合环的取代基的苯并菲 - 苯并咪喃 / 苯并噻吩 / 苯并硒吩化合物

[0001] 本申请要求 2011 年 1 月 11 日提交的美国申请 No. 13/004, 523 的优先权, 美国申请 No. 13/004, 523 要求 2010 年 4 月 28 日提交的美国临时申请系列 No. 61/343, 402 的优先权, 这些申请的公开内容以引用的方式全部明确地并入本文。

[0002] 要求保护的发明由联合大学合作研究协议的下述各方中的一方或多方作出, 代表其作出, 和 / 或与其相关地作出: 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 (Universal Display Corporation)。此协议在要求保护的发明的做出之日或其之前有效, 并且要求保护的发明作为在此协议范围内进行的活动的结果而作出的。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及有机发光装置 (OLED)。更特别地, 本发明涉及包含苯并菲部分和苯并咪喃、二苯并咪喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并硒吩或二苯并硒吩部分的磷光材料。这些材料可以提供具有改进的性能的装置。

### [0004] 背景

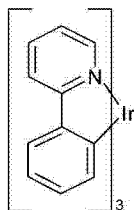
[0005] 由于许多原因, 利用有机材料的光电装置日益变得合乎需要。因为用于制造此类装置的许多材料相对廉价, 所以有机光电装置在相对于无机装置的成本优势方面具有潜力。另外, 有机材料的固有性质 (例如, 其柔性) 可以使有机材料良好地适用于特定应用, 例如, 在柔性衬底上制造。有机光电装置的实施例包括有机发光装置 (OLED)、有机光电晶体管、有机光电池和有机光电探测器。对于 OLED, 有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如, 有机发光层发射光的波长一般可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0006] OLED 利用当跨装置施加电压时发射光的有机薄膜。OLED 正在成为在例如平板显示器、照明和背光的应用中越来越有利的技术。若干 OLED 材料和配置描述于美国专利 No. 5, 844, 363、6, 303, 238 和 5, 707, 745 中, 所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。

[0007] 磷光发光分子的一种应用是全色显示器。此类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。特别地, 这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用本领域中熟知的 CIE 坐标来度量。

[0008] 发绿光分子的一个实施例是三 (2- 苯基吡啶) 铱, 其记为 Ir(ppy)<sub>3</sub>, 具有以下结构:

[0009]



[0010] 在本文的此图以及后面的图中, 我们将从氮到金属 (此处为 Ir) 的配位键描绘成直线。

[0011] 本文所用的术语“有机”包括可以用于制造有机光电装置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。在一些情况下小分子可以包括重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基并不会将分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以并入聚合物,例如,作为聚合物主链的侧基或作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,所述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 OLED 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0012] 本文所用的“顶部”指的是离衬底最远,而“底部”指的是离衬底最近。在将第一层描述为“安置于第二层上”的情况下,第一层距离衬底更远。除非规定第一层与第二层“接触”,否则可以在第一层与第二层之间存在其它层。例如,可以将阴极描述为“安置于阳极上”,即使它们之间存在各种有机层。

[0013] 本文所用的“可溶液加工”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或传递和 / 或从液体介质中沉积。

[0014] 当认为配体直接有助于发光材料的光敏性质时,可以将配体称为“光敏”的。在认为配体不有助于发光材料的光敏性质时,可以将配体称为“辅助”的,然而辅助配体可以改变光敏配体的性质。

[0015] 如本文所用,且如本领域技术人员一般了解,如果第一能级更接近于真空能级,那么第一“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。因为相对于真空能级而言,电离电势(IP)被度量为负能量,所以较高 HOMO 能级对应于具有较小绝对值的 IP (具有较小负值的 IP)。类似地,较高 LUMO 能级对应于具有较小绝对值的电子亲合性(EA) (具有较小负值的 EA)。在常规能级图上,真空能级位于顶部,材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。“较高”HOMO 或 LUMO 能级看来比“较低”HOMO 或 LUMO 能级更接近于此图之顶部。

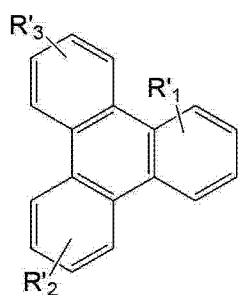
[0016] 如本文所用,且如本领域技术人员一般了解,如果第一功函数具有较高的绝对值,那么第一功函数“大于”或“高于”第二功函数。因为相对于真空能级而言,功函数一般被度量为负数,所以这意味着“较高”功函数具有较大负值。在常规能级图上,真空能级位于顶部,将“较高”功函数图示为在向下的方向上离真空能级较远。因此,HOMO 和 LUMO 能级的定义遵循与功函数不同的约定。

[0017] 关于 OLED 的更多细节和上文所述的定义可以见于美国专利 No. 7, 279, 704 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。

## 发明概要

[0018] 提供了包含具有稠合取代基的苯并菲部分和苯并呋喃或二苯并呋喃、苯并噻吩或二苯并噻吩、或苯并硒吩或二苯并硒吩部分的化合物。该化合物包含下式:

[0019]



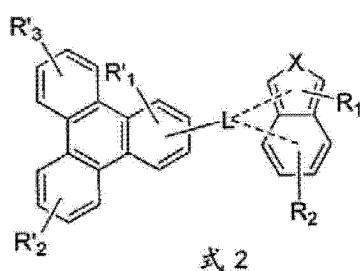
式 I。

[0020]  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地选自以下组成的组：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。 $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分，所述部分还包含稠合于苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

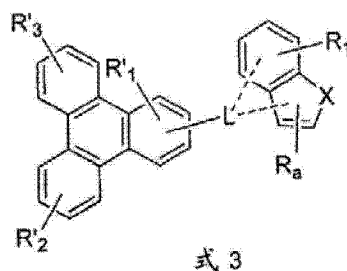
[0021] 在一个方面，芳族环或杂芳族环是 6 元碳环或杂环。在另一个方面，芳族环是苯环。

[0022] 在一个方面，化合物选自以下组成的组：

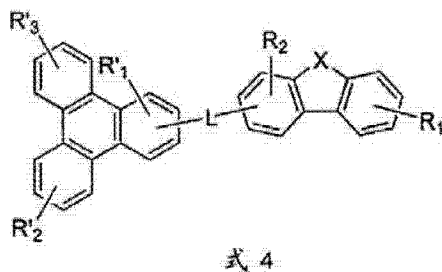
[0023]



式 2



式 3

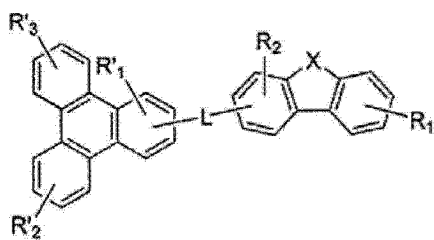


式 4

[0024] X 是 O、S 或 Se。在一个方面，X 是 S。在另一个方面，X 是 O。 $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_a$  独立地选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。 $R_1$  和  $R_2$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。 $R_1$  或  $R_2$  中的至少两个取代基结合形成稠合环。 $R_a$  表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基。L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并硒吩或苯并硒吩部分的直接连接。

[0025] 优选地，该化合物具有下式：

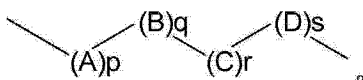
[0026]



式 4

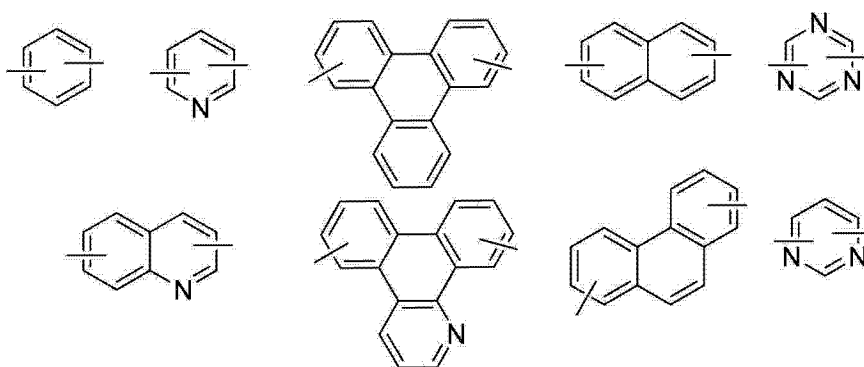
[0027] 在一个方面, L 是直接连接。在另一个方面, L 是具有下式的间隔基:

[0028]



[0029] A、B、C 和 D 独立地选自由以下组成的组:

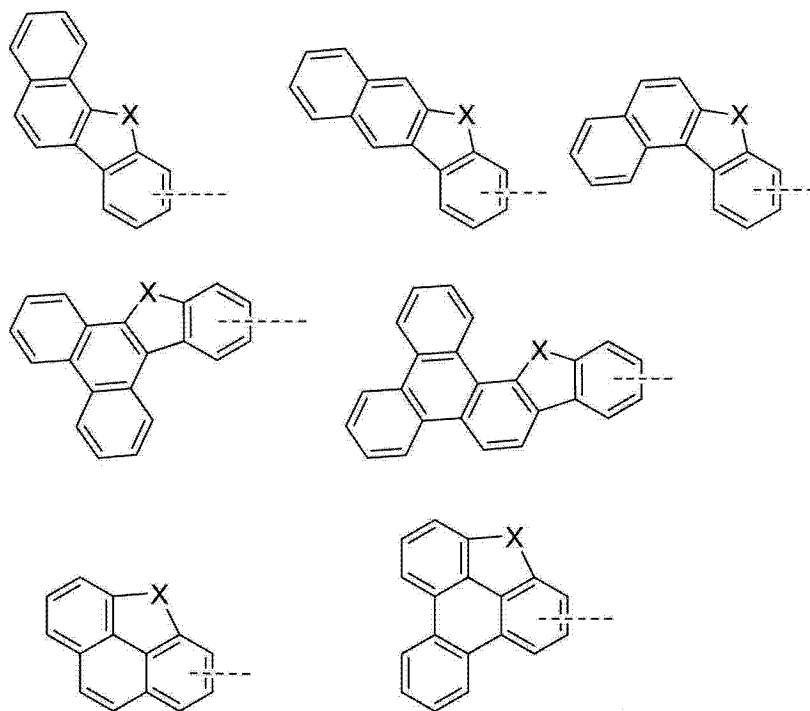
[0030]



[0031] A、B、C 和 D 任选地被  $R_a$  进一步取代。p、q、r 和 s 中的每一个是 0、1、2、3 或 4。p+q+r+s 是至少 1。优选地, L 是苯基。

[0032] 在一个方面, 具有另外的稠合环的苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并硒吩或二苯并硒吩部分选自由以下组成的组:

[0033]



[0034] 提供了化合物的实例,且包括选自由式 4-1 至式 4-28 组成的组的化合物。

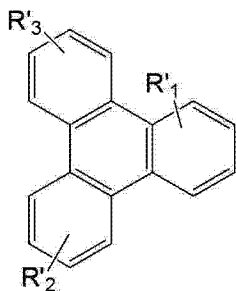
[0035] X 是 O、S 或 Se。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 独立地选自由以下组成的组:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。L 是间隔基或直接键合。

[0036] 所提供的化合物的具体实例包括选自由化合物 1—化合物 69 组成的组的化合物。

[0037] X 是 O、S 或 Se。

[0038] 另外,提供了包括有机发光装置的第一装置。有机发光装置还包括阳极、阴极和布置在阳极和阴极之间的有机层。有机层包括包含下式的化合物:

[0039]

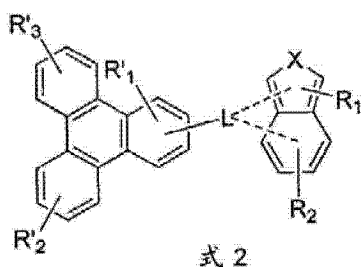


式 I。

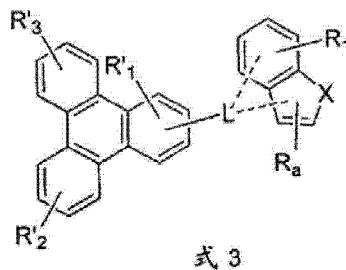
[0040] R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 独立地选自由以下组成的组:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分,所述部分还包含稠合于苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

[0041] 在一个方面,化合物选自由以下组成的组:

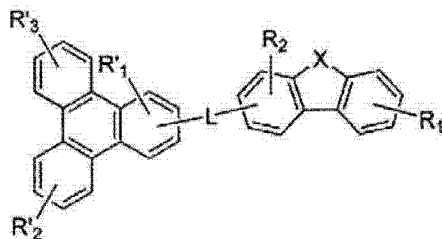
[0042]



式 2



式 3



式 4

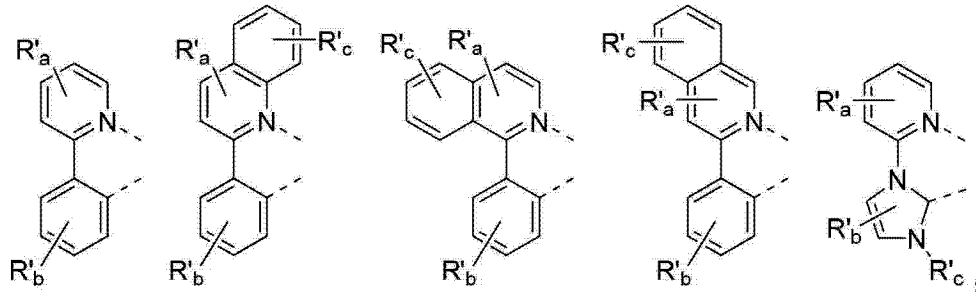
[0043] X 是 O、S 或 Se。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>a</sub> 独立地选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 中的至少两个取代基结合形成稠合环。R<sub>a</sub> 表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基。L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的苯并呋喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分



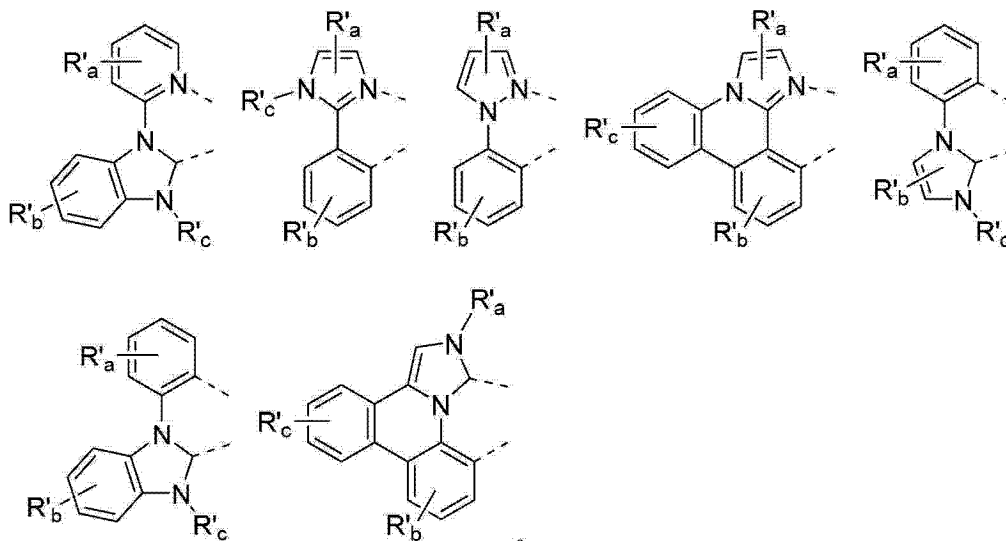
的直接连接。

[0044] 在一个方面,有机层是发光层,且具有式 I 的化合物是主体。在另一个方面,有机层还包括发光化合物。在又一个方面,发光化合物是具有选自以下组成的组的至少一个配体的过渡金属络合物:

[0045]



[0046]



[0047]  $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。 $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  中的每一个独立地选自自由以下组成的组:氢、氘、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。两个邻近取代基可以形成环。

[0048] 在另一个方面,装置包括不发光的第二有机层,且包含式 I 的化合物是第二有机层中的不发光材料。

[0049] 在一个方面,第一装置是有机发光装置。在另一个方面,第一装置是消费类产品。

[0050] 附图简述

[0051] 图 1 示出有机发光装置。

[0052] 图 2 示出不具有单独的电子传递层的倒置有机发光装置。

[0053] 图 3 示出包含苯并菲部分和还被稠合取代基取代的苯并部分或二苯并部分的化合物。

[0054] 详述

[0055] 一般来说,OLED 包含安置于阳极与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,阳极将空穴注入一个或多个有机层中,阴极将电子注入一个或多个有机层中。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定位于同一分

子中时,形成“激子”,所述激子是具有激发能态的定域电子-空穴对。当激子通过光电发射机理发生弛豫时,发射出光。在一些情况下,激子可以定位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,但是一般将其视为不合需要的。

[0056] 最初的 OLED 使用从其单线态发射光(“荧光”)的发光分子,例如,在美国专利 No. 4, 769, 292 中所公开,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。荧光发射一般发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0057] 最近,已展示了具有从三重态发射光(“磷光”)的发光材料的 OLED。参见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, 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”, Appl. Phys. Lett., 第 75 卷,第 3 期,4-6 (1999) (“Baldo-II”), 其全部内容以引用的方式并入本文。磷光更详细地描述于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏中,所述专利以引用的方式并入本文。

[0058] 图 1 示出有机发光装置 100。附图不一定按比例绘制。装置 100 可以包括衬底 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传递层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传递层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 为具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。装置 100 可以通过将所述层按次序沉积而制造。这些各层的性质和功能以及例示性材料更详细地描述于 US 7, 279, 704 的第 6-10 栏中,所述专利以引用的方式并入本文。

[0059] 可以获得这些层中的每一层的更多实施例。例如,柔性的透明衬底-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。p 型掺杂的空穴传递层的一个实施例是以 50 :1 的摩尔比用 F<sub>4</sub>TCNQ 掺杂的 m-MTDATA,公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。发光材料和主体材料的实施例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。n 型掺杂的电子传递层的一个实施例是以 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,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容以引用的方式并入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实施例,其具有金属如 Mg :Ag 的薄层,具有上覆的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地描述于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。注入层的实施例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。保护层的描述可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。

[0060] 图 2 示出倒置 OLED 200。所述装置包括衬底 210、阴极 215、发光层 220、空穴传递层 225 和阳极 230。装置 200 可以通过将所述层按次序沉积而制造。因为最常见的 OLED 配置具有安置于阳极上方的阴极,且装置 200 具有安置于阳极 230 下方的阴极 215,所以可以将装置 200 称为“倒置”OLED。与针对装置 100 所述的材料类似的材料可以用于装置 200 的相应层。图 2 提供可以如何将某些层从装置 100 的结构中省略的一个实施例。

[0061] 图 1 和图 2 中所示的简单分层结构以非限制性实施例的方式提供,并且应了解本

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本质上是例示性的,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所述各种层组合或者将层完全省略而获得功能性 OLED。也可以包括未明确描述的其它层。可以使用明确描述的材料以外的材料。尽管本文中提供的许多实施例将各种层描述为包含单一的材料,但是应了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。此外,层可以具有各种子层。本文中给与各种层的名称并非意图具有严格的限制性。例如,在装置 200 中,空穴传递层 225 传递空穴并将空穴注入发光层 220 中,并且可以描述为空穴传递层或空穴注入层。在一种实施方案中,OLED 可以被描述为具有安置于阴极与阳极之间的“有机层”。此有机层可以包含单一的层,或可以进一步包含例如参照图 1 和图 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0062] 也可以使用未明确描述的结构和材料,例如包含聚合物材料的 OLED (PLED),例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。作为进一步的实施例,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以叠置,例如,如在 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所描述,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。OLED 结构可以偏离图 1 和图 2 中所示的简单分层结构。例如,衬底可以包括成角度的反射表面以改善外耦合 (out-coupling),例如,描述于 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中的平台 (mesa) 结构和 / 或描述于 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中的陷阱 (pit) 结构,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。

[0063] 除非另有规定,否则各种实施方案的任何层可以通过任何适合的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如,在美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所描述,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文;有机气相沉积 (OVPD),例如,在 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所描述,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文;以及通过有机气相喷涂 (OVJP) 的沉积,例如,在美国专利申请序 No. 10/233, 470 中所描述,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文。其它适合的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。优选地,在氮气或惰性气氛中执行基于溶液的方法。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如,在美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所描述,所述专利的全部内容以引用的方式并入本文;以及与一些沉积方法(例如,喷墨和 OVJD)相关联的图案化。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使这些材料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,以增强小分子进行溶液加工的能力。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。具有不对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液加工性,因为不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增强小分子进行溶液加工的能力。

[0064] 根据本发明的实施方案制造的装置可以并入很多种消费类产品,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、平视显示器、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 (PDA)、膝上型计算机、数码相机、摄像放像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场和体育场屏幕或标志。各种控制机制可以用于控制根据本发明制造的装置,包括无源矩阵和有源矩阵。许多装置意图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°C 至 25°C)。

[0065] 本文中所描述的材料和结构可以应用于除 OLED 以外的装置中。例如,其它光电装置(例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,有机装置(例如有机晶体管)可以使用这些材料和结构。

[0066] 术语卤代、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基、杂环基团、芳基、芳族基团和杂环基是本领域已知的,并且定义于 US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,所述专利以引用的方式并入本文。

[0067] 提供了包括包含苯并菲的苯并稠合的呔喃、噻吩或硒吩的化合物。苯并菲是具有高的三重态能量、又高的  $\pi$ -共轭和在第一单重态水平和第一三重态水平之间的相对小的能量差异的聚芳族烃。这表明,相比于具有相似的三重态能量的其他芳族化合物(例如,联苯),苯并菲具有相对容易地可达到的 HOMO 和 LUMO 水平。使用苯并菲和其衍生物作为主体的优点是其可以调节红色、绿色和甚至蓝色磷光掺杂剂以产生高的效率而没有能量猝灭。苯并菲主体可以用于提供高效率 and 稳定性的 PHOLED。参见 Kwong 和 Alleyne, Triphenylene Hosts in Phosphorescent Light Emitting Diodes, US 2006/0280965, 其以引用的方式全文明确并入本文。

[0068] 苯并稠合的噻吩可以用作空穴传递有机导体。此外,苯并噻吩,即二苯并 [b, d] 噻吩(在本文被称为“二苯并噻吩”)、苯并 [b] 噻吩和苯并 [c] 噻吩的三重态能量是相对高的。

[0069] 具有苯并稠合的噻吩和苯并菲的组合的化合物可以有利地用作 PHOLED 中的主体。更特别地,通常,苯并稠合的噻吩的空穴传递强于电子传递,而苯并菲的电子传递强于空穴传递。因此,将这两个部分组合在一个分子中可以提供改进的电荷平衡,这可以改进在寿命、效率和低电压方面的装置性能。

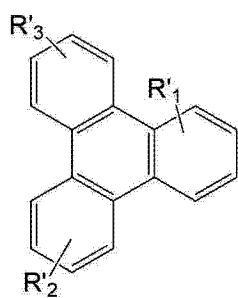
[0070] 两个部分的不同化学键合可以用于调整所得到的化合物的性质,以使得其最适合于特定的磷光发射器、装置结构和/或制造工艺。例如, m-亚苯基键合预期导致较高的三重态能量和较高的溶解度,而 p-亚苯基键合预期导致较低的三重态能量和较低的溶解度。

[0071] 与苯并稠合的噻吩的特征相似,苯并稠合的呔喃还通常是具有相对高的三重态能量的空穴传递材料。苯并稠合的呔喃的实例包括苯并呔喃和二苯并呔喃。因此,包含苯并菲和苯并呔喃两者的材料可以有利地用作 PHOLED 中的主体或空穴阻挡材料。包含这两个基团中的两个的化合物可以提供改进的电子稳定性,这通过降低电压可以改进装置稳定性和效率。包含苯并菲的苯并呔喃化合物的性质可以根据需要通过使用不同的化学键合连接苯并菲和苯并呔喃来调整。

[0072] 已经报告,包含具有苯并菲部分和苯并呔喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分的化合物的有机发光装置提供良好的性能和稳定性。参见,例如, W02009021126 和 W02010036765。结合具有另外的稠合环的苯并菲-苯并呔喃/苯并噻吩/苯并硒吩的装置还可以示出良好的性能和稳定性,特别地,如果稠合环是芳族环或杂芳族环,因为芳族稠合环增加化合物的共轭,导致分子的氧化态或还原态中的更扩展的  $\pi$ -电子离域和电荷稳定化。

[0073] 提供了包含苯并菲部分和具有稠合取代基的苯并呔喃或二苯并呔喃、苯并噻吩或二苯并噻吩、或苯并硒吩或二苯并硒吩部分的化合物(图 3 中阐明)。化合物包含下式:

[0074]



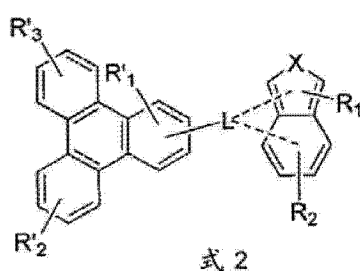
式 I。

[0075]  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地选自自由以下组成的组：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。 $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分，所述部分还包含稠合于苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

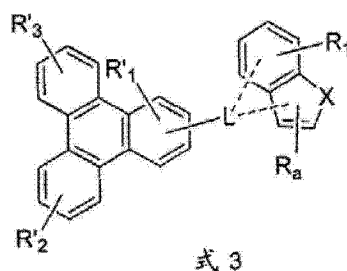
[0076] 在一个方面，芳族环或杂芳族环是 6 元碳环或杂环。在另一个方面，芳族环是苯环。

[0077] 在一个方面，化合物选自自由以下组成的组：

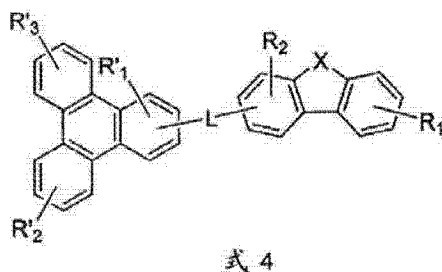
[0078]



式 2



式 3

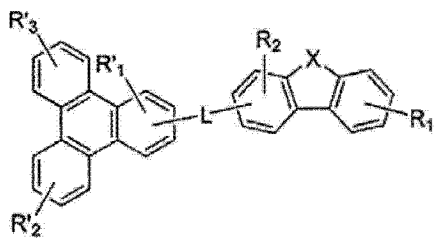


式 4

[0079] X 是 O、S 或 Se。在一个方面，X 是 S。在另一个方面，X 是 O。 $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_a$  独立地选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。 $R_1$  和  $R_2$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。 $R_1$  或  $R_2$  中的至少两个取代基结合形成稠合环。 $R_a$  表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基。L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的苯并呋喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分的直接连接。

[0080] 优选地，该化合物具有下式：

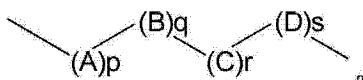
[0081]



式 4

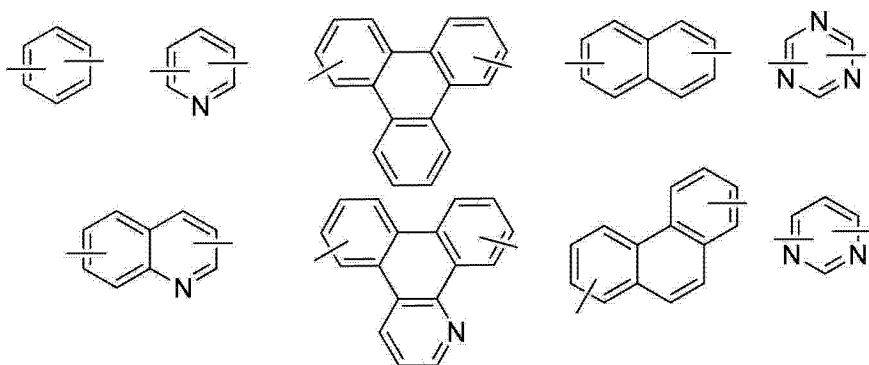
[0082] 在一个方面, L 是直接连接。在另一个方面, L 是具有下式的间隔基:

[0083]



[0084] A、B、C 和 D 独立地选自由以下组成的组:

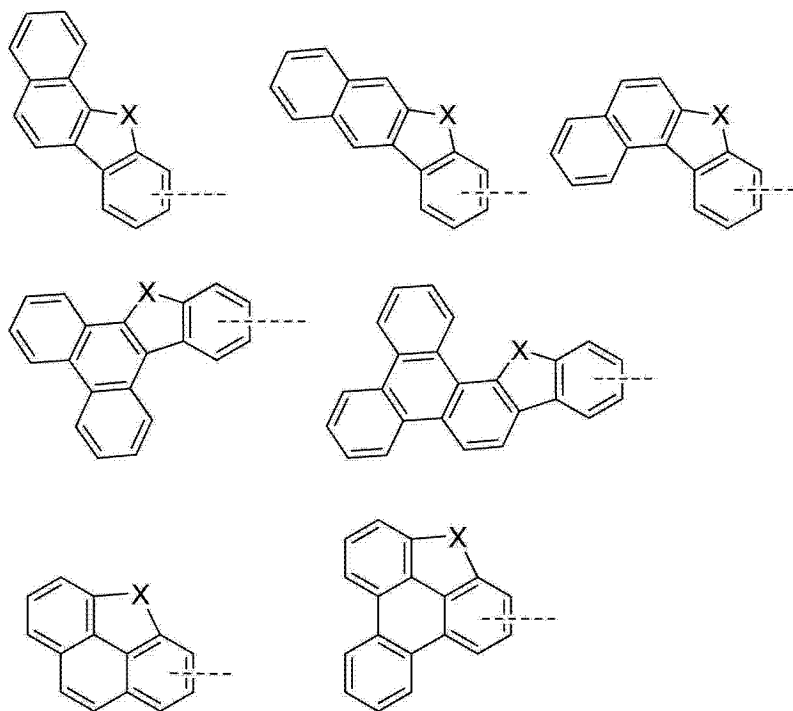
[0085]



[0086] A、B、C 和 D 任选地被 Ra 进一步取代。p、q、r 和 s 中的每一个是 0、1、2、3 或 4。p+q+r+s 是至少 1。优选地, L 是苯基。

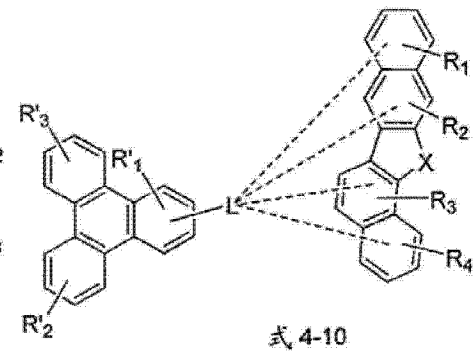
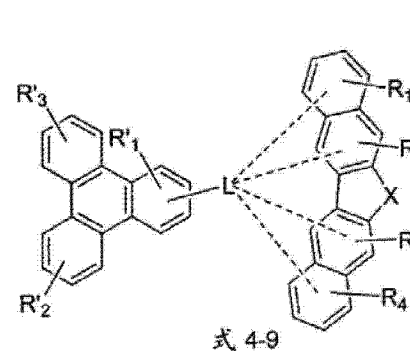
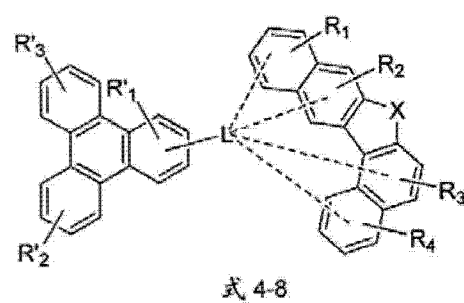
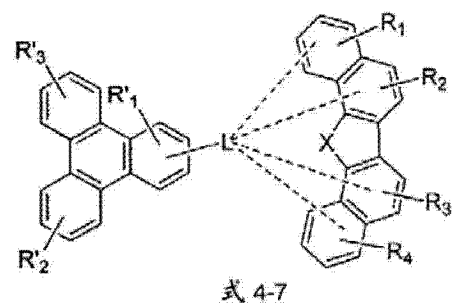
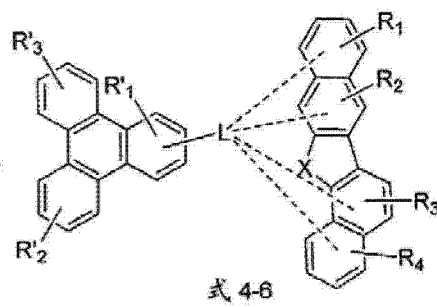
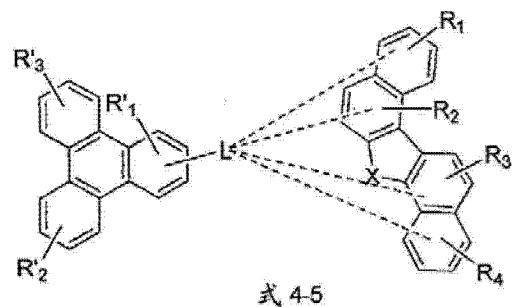
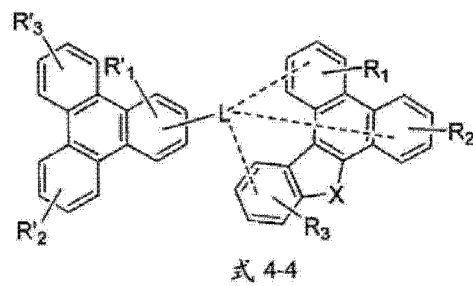
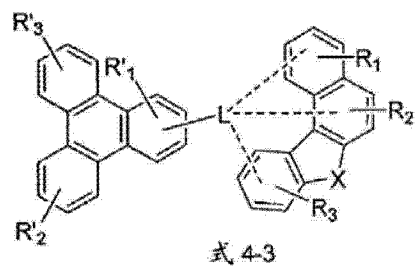
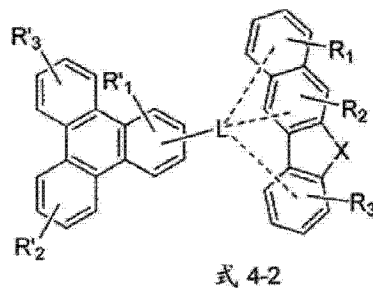
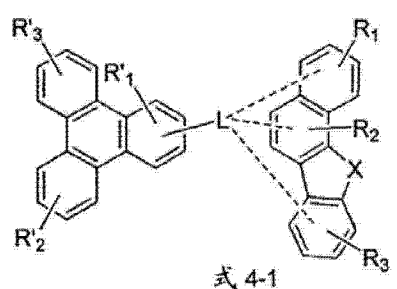
[0087] 在一个方面, 具有另外的稠合环的苯并呋喃、苯并噻吩或苯并硒吩部分选自由以下组成的组:

[0088]

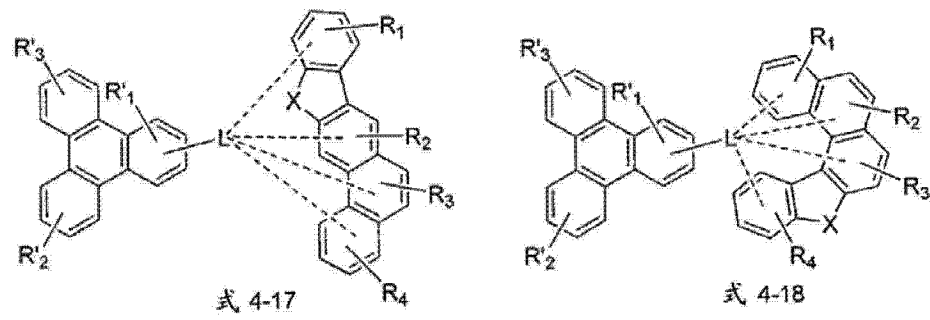
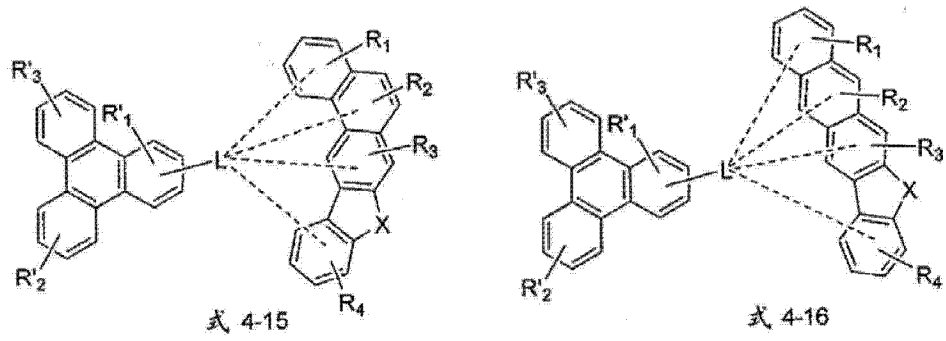
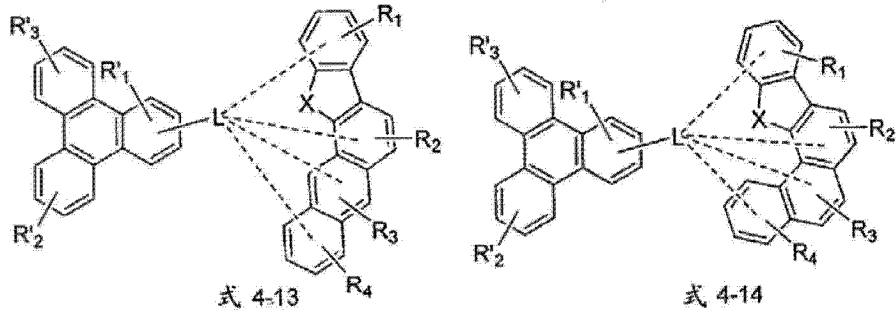
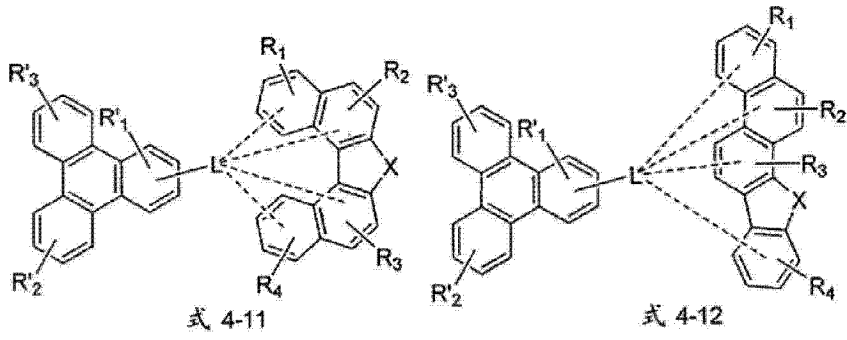


[0089] 提供了化合物的实例,且包括选自以下组成的组的化合物:

[0090]

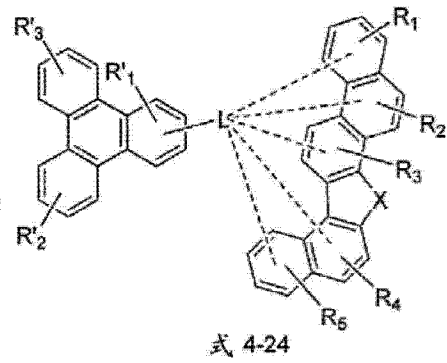
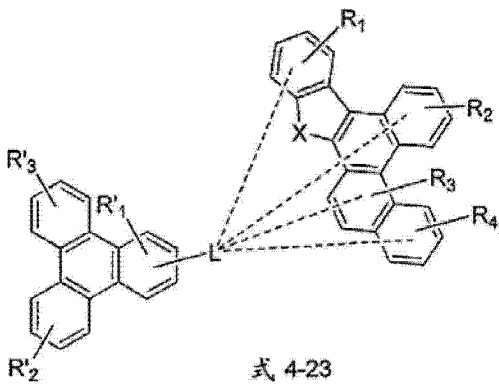
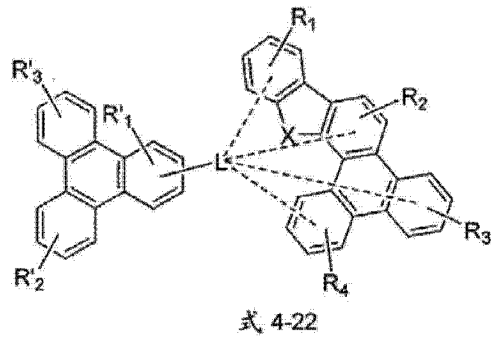
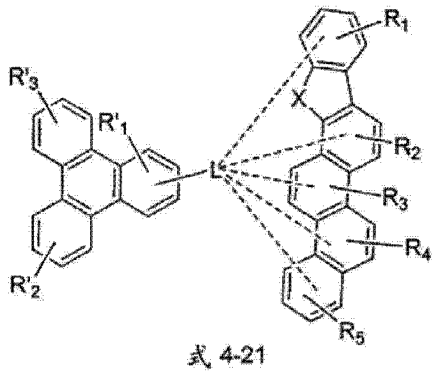
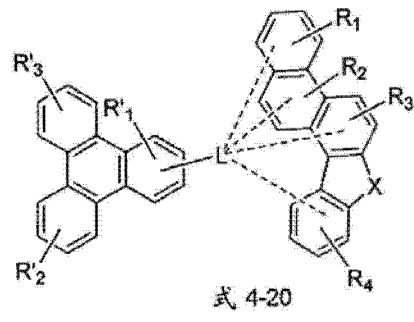
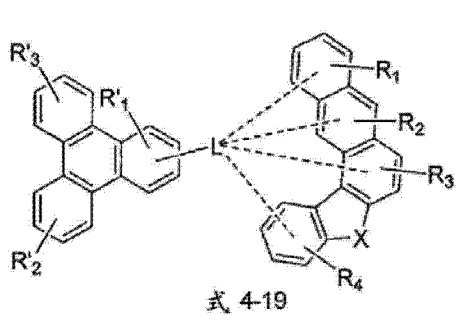


[0091]

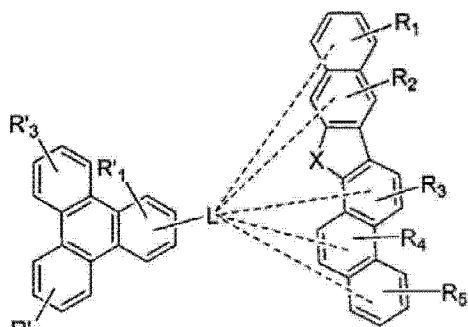


[0092]

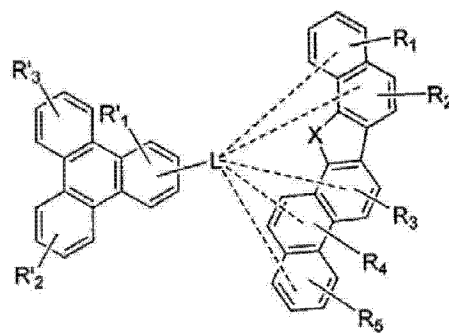




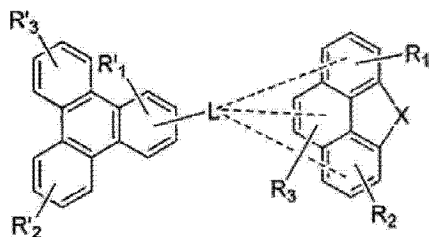
[0093]



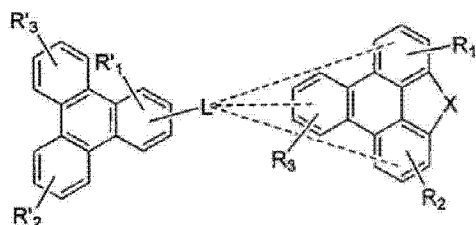
式 4-25



式 4-26



式 4-27

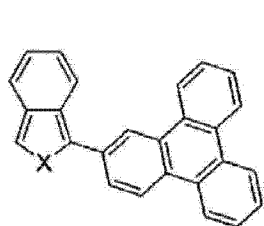


式 4-28

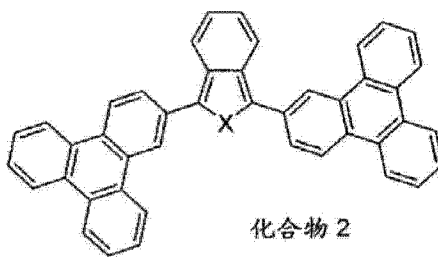
[0094] X 是 O、S 或 Se。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 独立地选自由以下组成的组：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub> 和 R'<sub>3</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。L 是间隔基或直接键合。

[0095] 所提供的化合物的具体实例包括选自由以下组成的组的化合物：

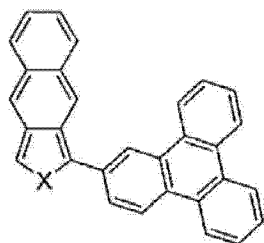
[0096]



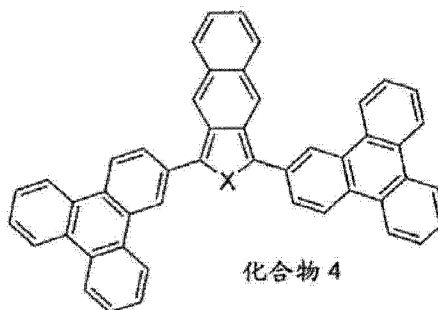
化合物 1



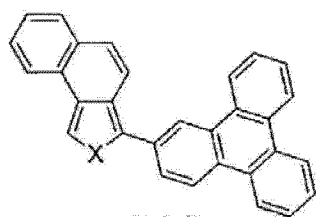
化合物 2



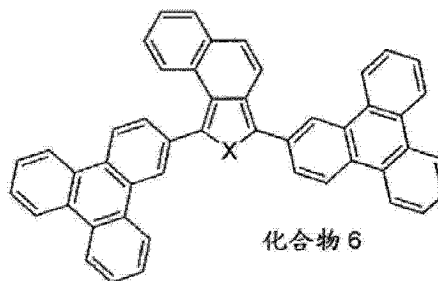
化合物 3



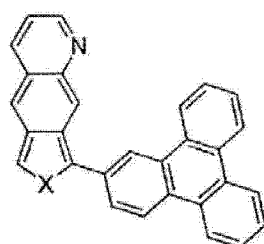
化合物 4



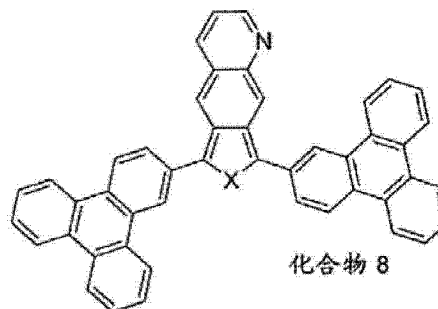
化合物 5



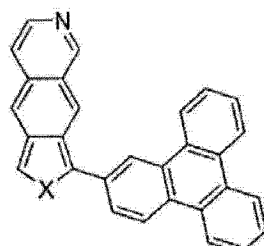
化合物 6



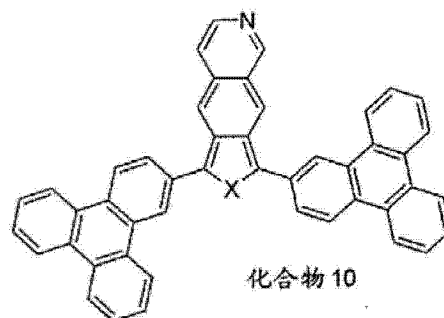
化合物 7



化合物 8

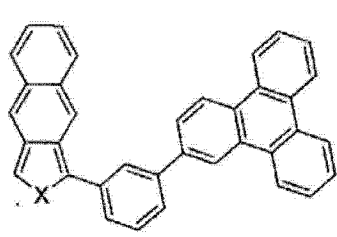


化合物 9

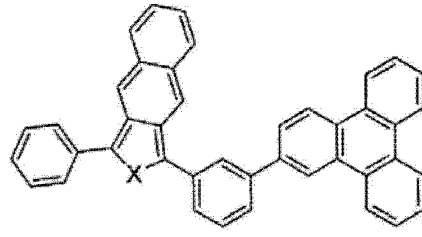


化合物 10

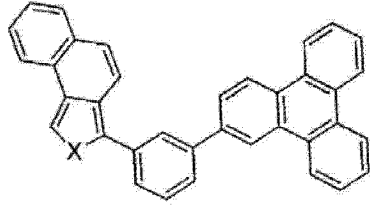
[0097]



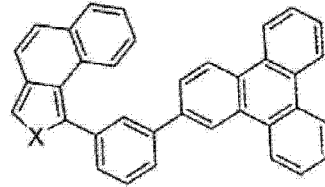
化合物 11



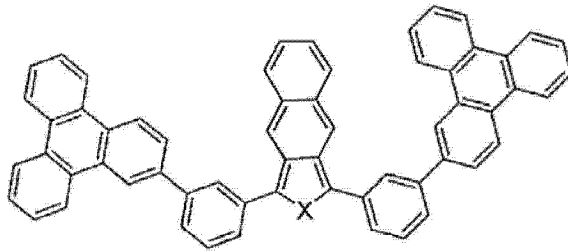
化合物 12



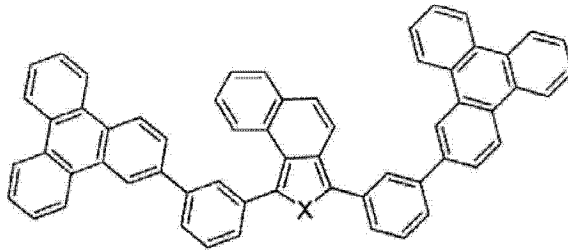
化合物 13



化合物 14

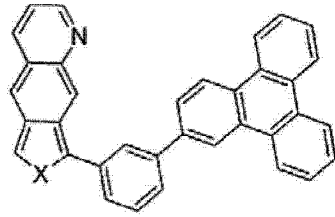


化合物 15

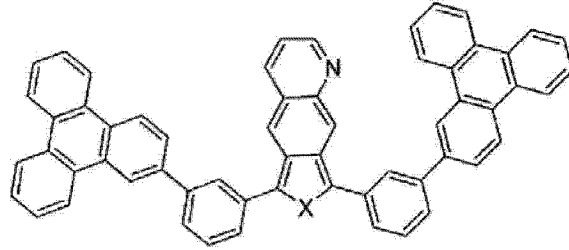


化合物 16

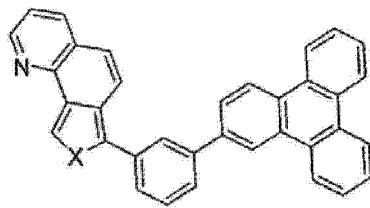
[0098]



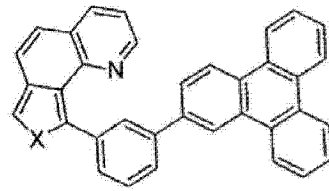
化合物 17



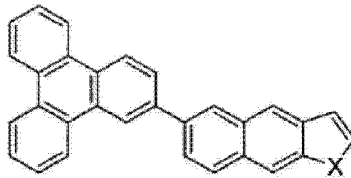
化合物 18



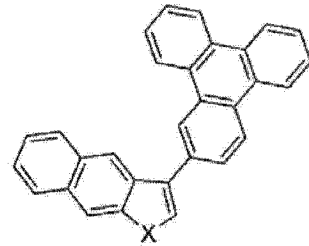
化合物 19



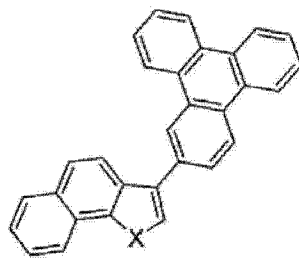
化合物 20



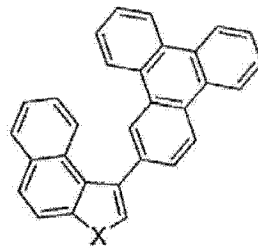
化合物 21



化合物 22

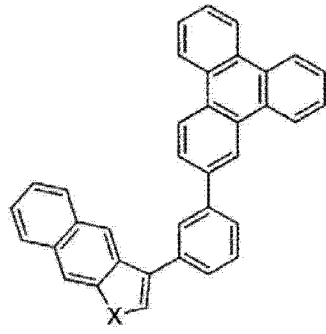


化合物 23

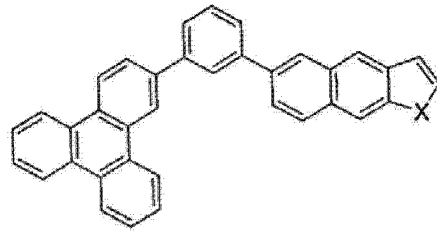


化合物 24

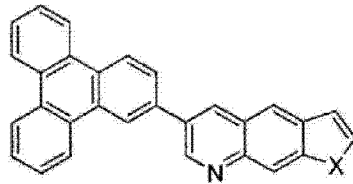
[0099]



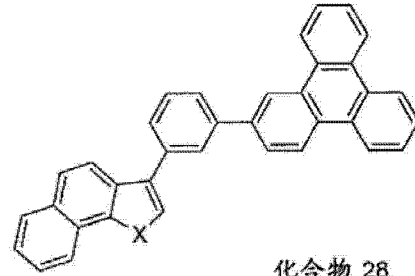
化合物 25



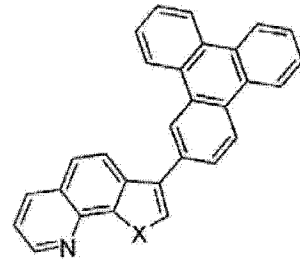
化合物 26



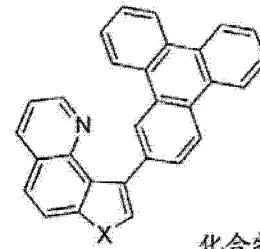
化合物 27



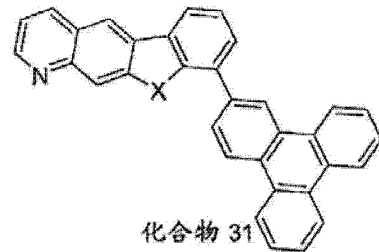
化合物 28



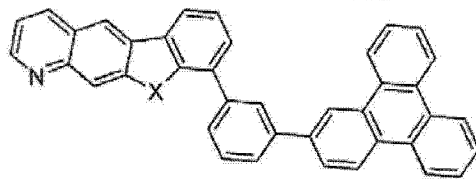
化合物 29



化合物 30

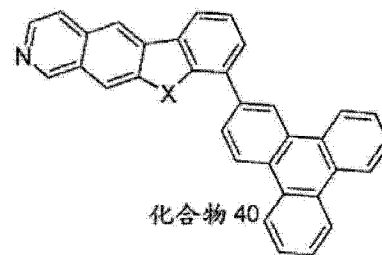
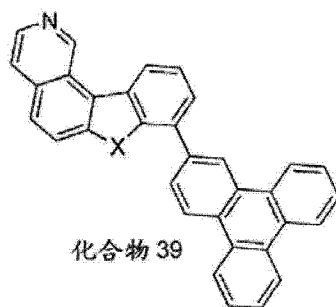
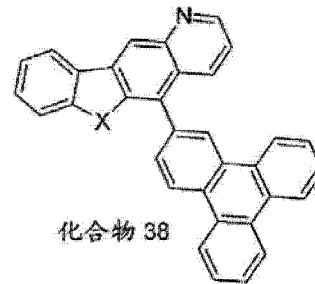
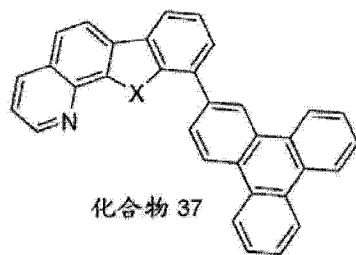
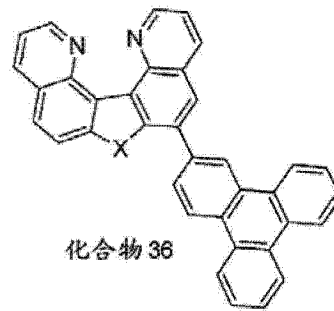
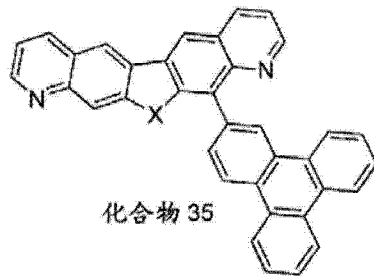
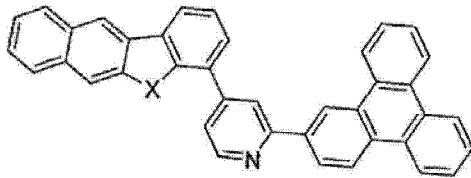
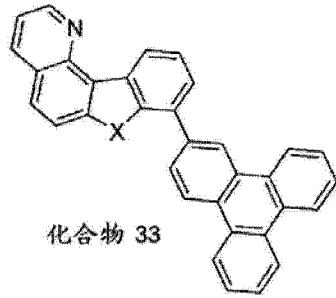


化合物 31

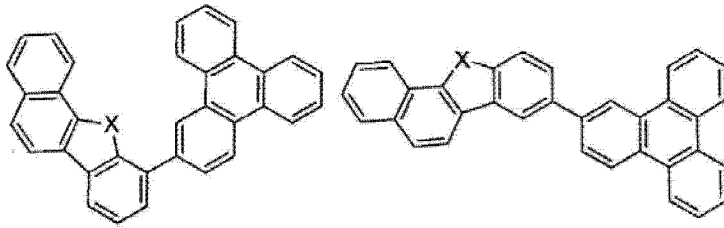


化合物 32

[0100]

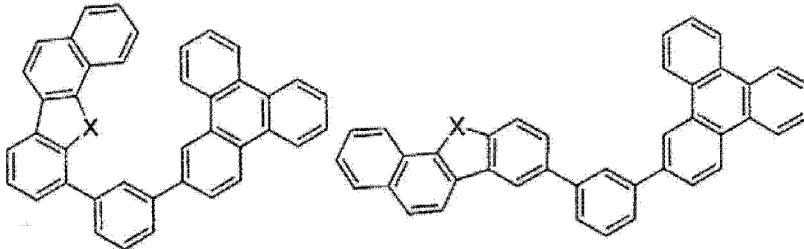


[0101]



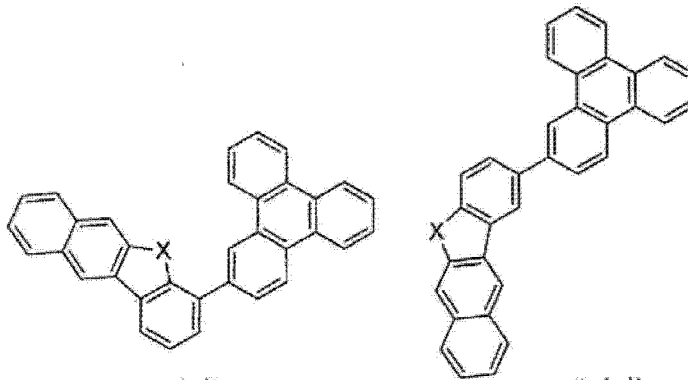
化合物 41

化合物 42



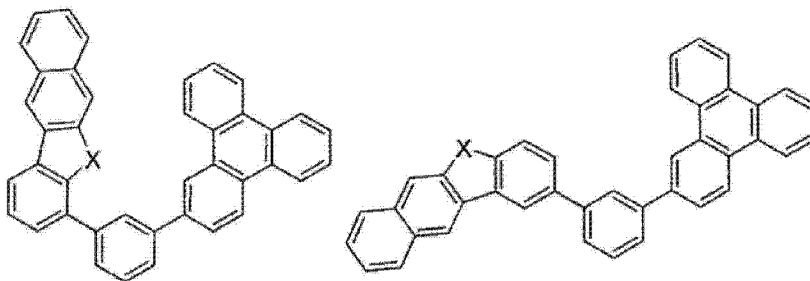
化合物 43

化合物 44



化合物 45

化合物 46

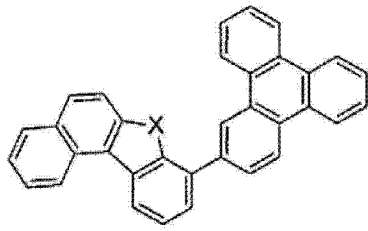


化合物 47

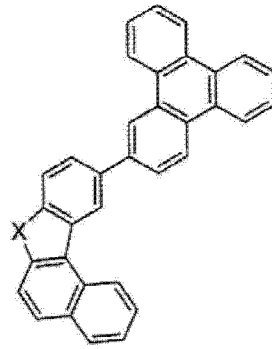
化合物 48

[0102]

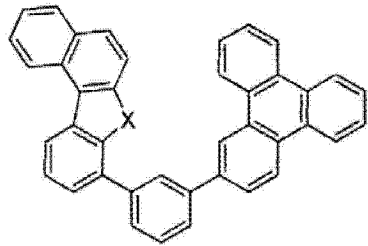




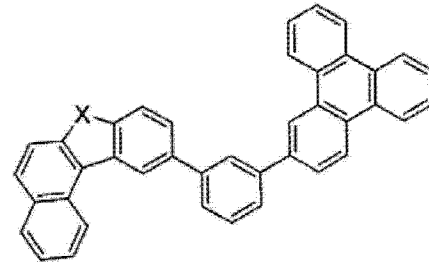
化合物 49



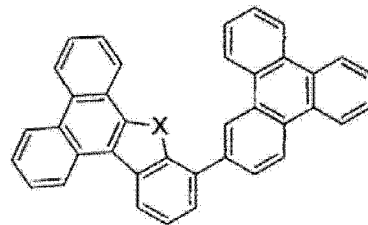
化合物 50



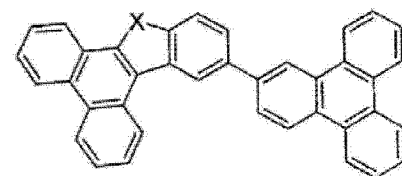
化合物 51



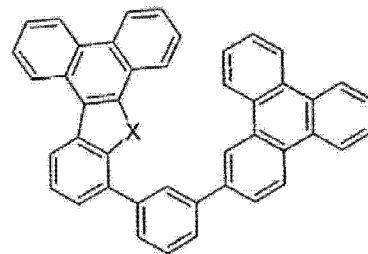
化合物 52



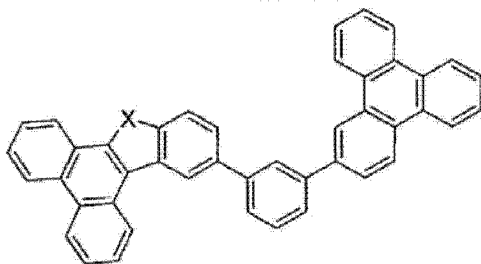
化合物 53



化合物 54

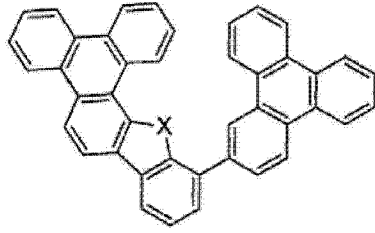


化合物 55

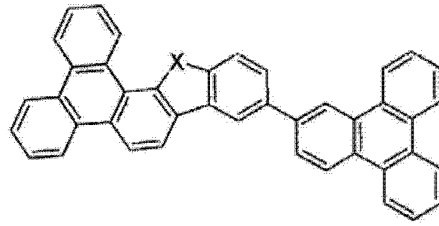


化合物 56

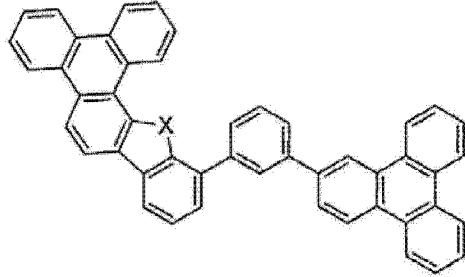
[0103]



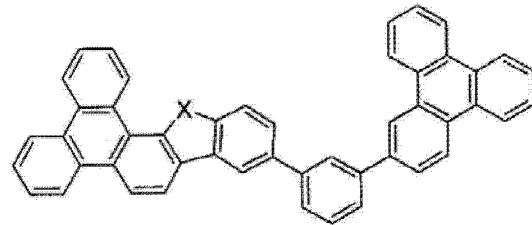
化合物 57



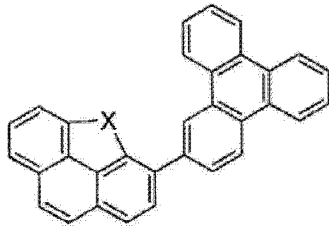
化合物 58



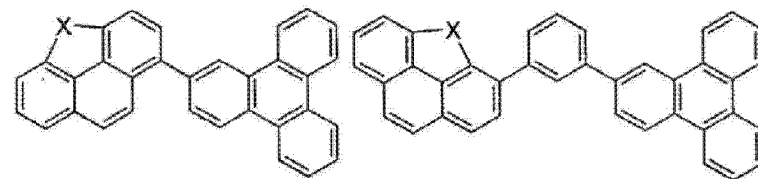
化合物 59



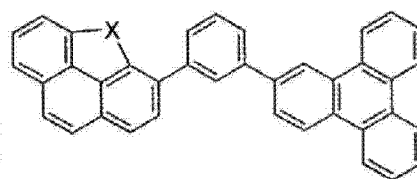
化合物 60



化合物 61

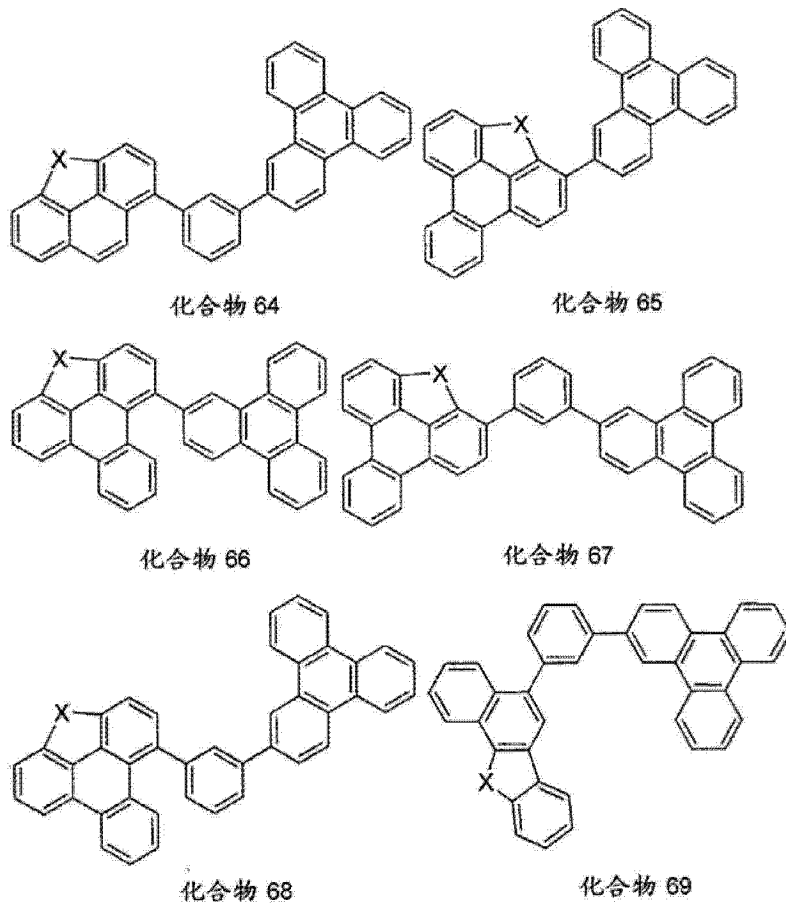


化合物 62



化合物 63

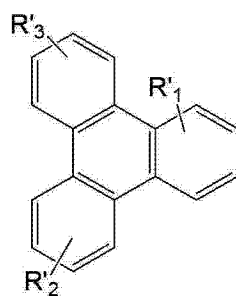
[0104]



[0105] X 是 O、S 或 Se。

[0106] 另外,提供了包括有机发光装置的第一装置。有机发光装置还包括阳极、阴极和布置在阳极和阴极之间的有机层。有机层包括包含下式的化合物:

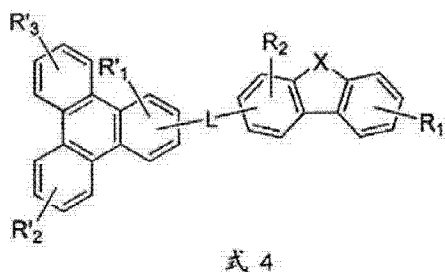
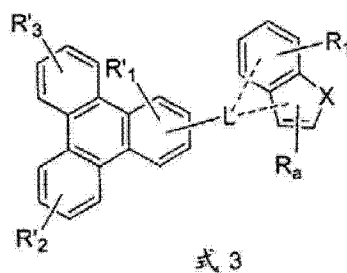
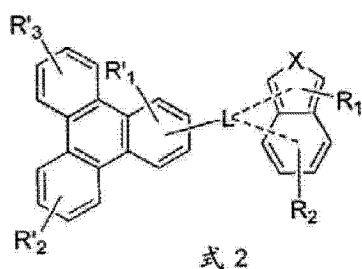
[0107]



[0108]  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地选自由以下组成的组:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。 $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。化合物还包含苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分,所述部分还包含稠合于苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩或二苯并硒吩部分的苯并环的另外的芳族环或杂芳族环。

[0109] 在一个方面,化合物选自由以下组成的组:

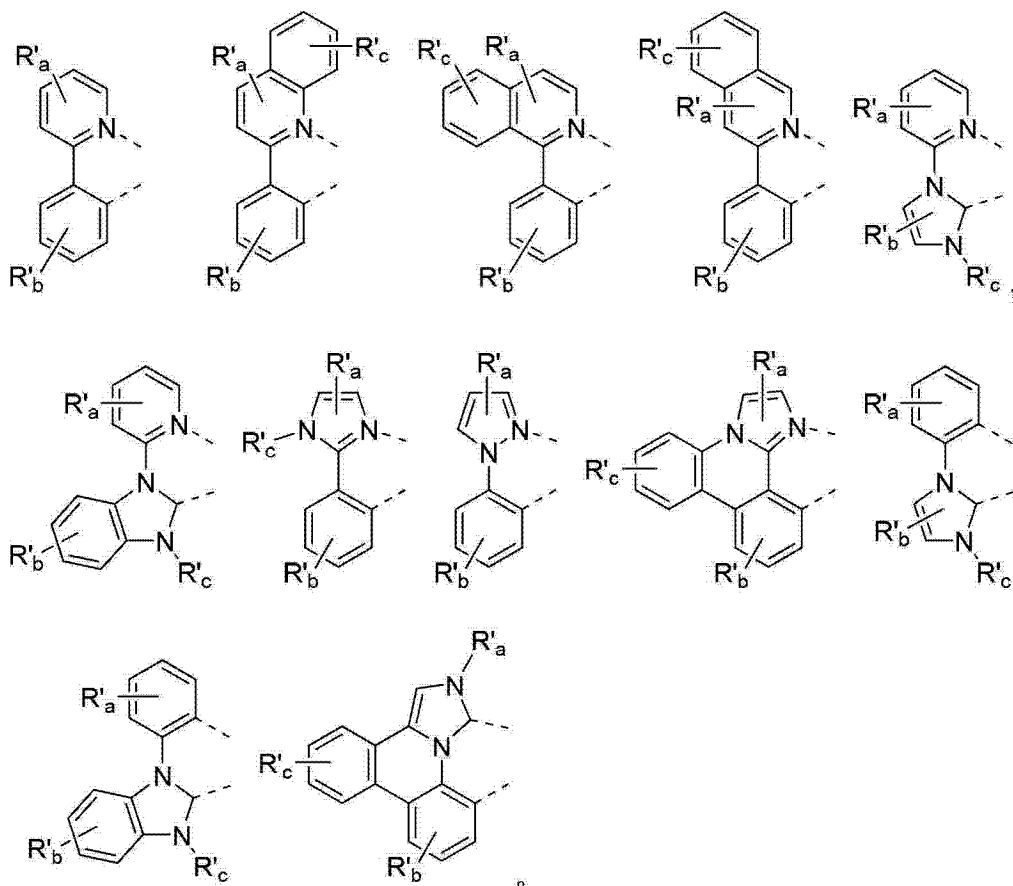
[0110]



[0111] X 是 O、S 或 Se。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>a</sub> 独立地选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 中的至少两个取代基结合形成稠合环。R<sub>a</sub> 表示不能稠合形成苯并环的单取代基或二取代基。L 表示间隔基或至具有另外的稠合环的苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并硒吩或二苯并硒吩部分的直接连接。

[0112] 在一个方面,有机层是发光层,且包含式 I 的化合物是主体。在另一个方面,有机层还包括发光化合物。在又一个方面,发光化合物是具有选自由以下组成的组的至少一个配体的过渡金属络合物:

[0113]



[0114]  $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  中的每一个可以表示单取代基、二取代基、三取代基或四取代基。 $R'_a$ 、 $R'_b$  和  $R'_c$  中的每一个独立地选自由以下组成的组：氢、氘、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。两个邻近取代基可以形成环。

[0115] 在另一个方面，装置包括不发光的第二有机层，且包含式 I 的化合物是第二有机层中的不发光材料。

[0116] 在一个方面，第一装置是有机发光装置。在另一个方面，第一装置是消费类产品。

[0117] 与其他材料组合

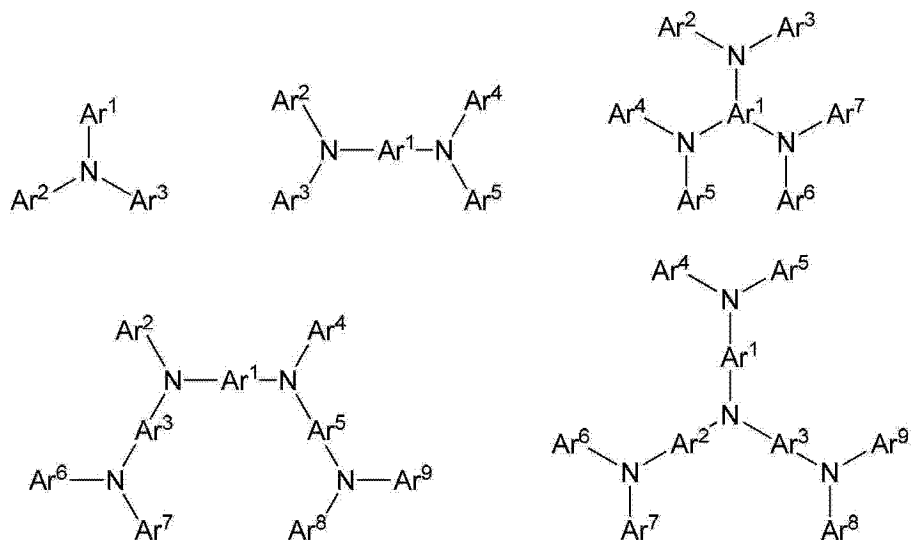
[0118] 如可用于有机发光装置中的特定层的本文描述的材料可以与装置中存在的各种各样的其他材料组合使用。例如，本文所公开的发光掺杂剂可以与可能存在的各种各样的主体、传递层、阻挡层、注入层、电极和其他层结合使用。下面描述的或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例，且本领域技术人员可以容易地参考文献来确定可以组合使用的其他材料。

[0119] HIL/HTL：

[0120] 待用在本发明的实施方案中的空穴注入 / 传递材料不被特别地限制，且可以使用任何化合物，只要该化合物通常用作空穴注入 / 传递材料。材料的实例包括但不限于：酞菁或卟啉衍生物；芳族胺衍生物；吡啶并咪唑衍生物；包含氟代烃的聚合物；具有传导性掺杂剂的聚合物；导电聚合物，例如 PEDOT/PSS；衍生自化合物例如磷酸和硅烷衍生物的自组装单体；金属氧化物衍生物，例如  $MoO_x$ ；p 型半导体有机化合物，例如 1, 4, 5, 8, 9, 12-六氮杂苯并菲六腈；金属络合物；和可交联化合物。

[0121] 用在 HIL 或 HTL 中的芳族胺衍生物的实例包括但不限于以下通用结构：

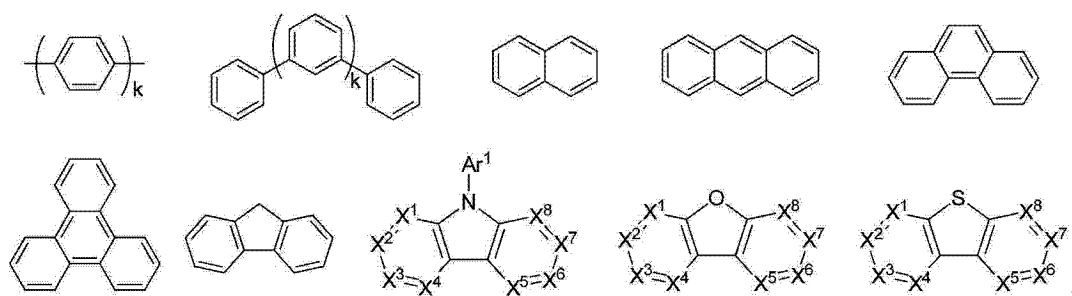
[0122]



[0123] Ar<sup>1</sup>至Ar<sup>9</sup>中的每一个选自:由芳族烃环状化合物组成的组,例如苯、联苯、三苯基、苯并菲、萘、蒽、非那烯、菲、芴、芘、蒹;由芳族杂环化合物组成的组,例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡啶、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、吡啶噁嗪、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹啉、喹噁啉、萘啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶;和由2至10个环状结构单元组成的基团,该基团是选自芳族烃环状基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团且彼此直接键合或经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环状基团中的至少一个结合。其中每个Ar还被选自由以下组成的组的取代基取代:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0124] 在一个方面,Ar<sup>1</sup>至Ar<sup>9</sup>独立地选自由以下组成的组:

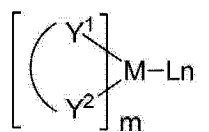
[0125]



[0126] k是1至20的整数;X<sup>1</sup>至X<sup>8</sup>是CH或N;Ar<sup>1</sup>具有上面所定义的共同基团。

[0127] 用在HIL或HTL中的金属络合物的实例包括但不限于以下通式:

[0128]



[0129] M是具有大于40的原子量的金属;(Y<sup>1</sup>-Y<sup>2</sup>)是二齿配体,Y<sup>1</sup>和Y<sup>2</sup>独立地选自C、N、

O、P 和 S ;L 是辅助配体 ;m 是 1 至可以附接于金属的配体的最大数量的整数值 ;且 m+n 是可以附接于金属的配体的最大数量。

[0130] 在一个方面,  $(Y^1-Y^2)$  是 2- 苯基吡啶衍生物。

[0131] 在另一个方面,  $(Y^1-Y^2)$  是卡宾配体。

[0132] 在另一个方面, M 选自 Ir、Pt、Os 和 Zn。

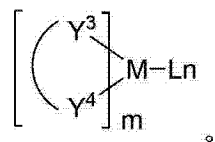
[0133] 在另外的方面,对比小于约 0.6V 的  $Fc^+/Fc$  对,金属络合物在溶液中具有最小的氧化电位。

[0134] 主体 :

[0135] 本发明的一些实施方案中的有机 EL 装置的发光层优选地至少包含作为发光材料的金属络合物,且可以包含使用金属络合物作为掺杂剂材料的主体材料。主体材料的实例不被特别地限制,且可以使用任何金属络合物或有机化合物,只要主体的三重态能量大于掺杂剂的三重态能量。

[0136] 用作主体的金属络合物的实例优选具有以下通式 :

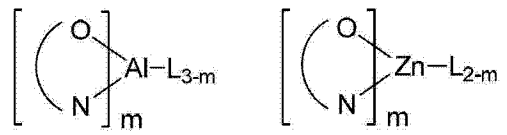
[0137]



[0138] M 是金属 ; $(Y^3-Y^4)$  是二齿配体,  $Y^3$  和  $Y^4$  独立地选自 C、N、O、P 和 S ;L 是辅助配体 ;m 是 1 至可以附接于金属的配体的最大数量的整数值 ;且 m+n 是可以附接于金属的配体的最大数量。

[0139] 在一个方面,金属络合物是 :

[0140]



[0141] (O-N) 是具有配位至原子 O 和 N 的金属的二齿配体。

[0142] 在另一个方面, M 选自 Ir 和 Pt。

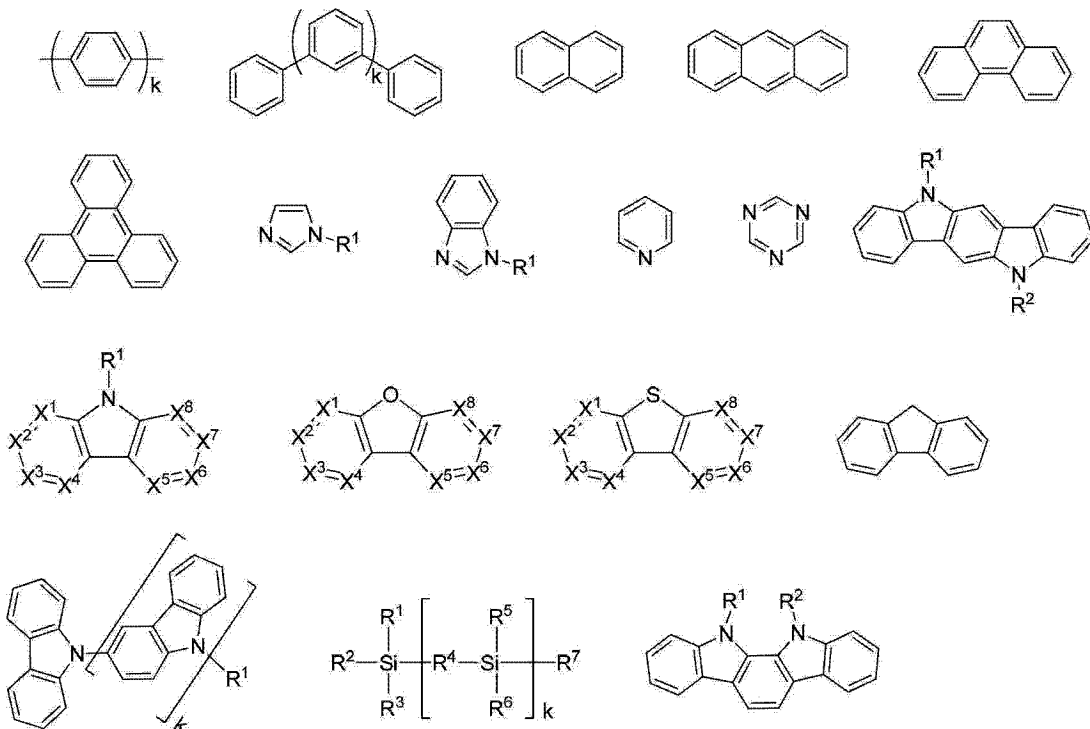
[0143] 在另外的方面,  $(Y^3-Y^4)$  是卡宾配体。

[0144] 用作主体的有机化合物的实例选自 :由芳族烃环状化合物组成的组,例如苯、联苯、三苯基、苯并菲、萘、蒽、非那烯、菲、芴、芘、蒾、花、萸 ;由芳族杂环化合物组成的组,例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡唑、咪唑,三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁二嗪、噁三嗪、二噁嗪、噻二嗪、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、咪唑、噁唑、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹啉、喹喔啉、蔡啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶 ;和由 2 至 10 个环状结构单元组成的基团,该基团是选自芳族烃环状基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团且彼此直接键合或经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环状基团中的至少一个结合。其中每个基团还被选自由以下组成的组的取代基取代 :氢、氘、烷基、烷氧

基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0145] 在一个方面,主体化合物包含分子中的以下基团中的至少一个:

[0146]



[0147] R<sup>1</sup> 至 R<sup>7</sup> 独立地选自由以下组成的组:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基,当其是芳基或杂芳基时,其具有如上面所述的 Ar 的定义相似的定义。

[0148] k 是 0 至 20 的整数。

[0149] X<sup>1</sup> 至 X<sup>8</sup> 选自 CH 或 N。

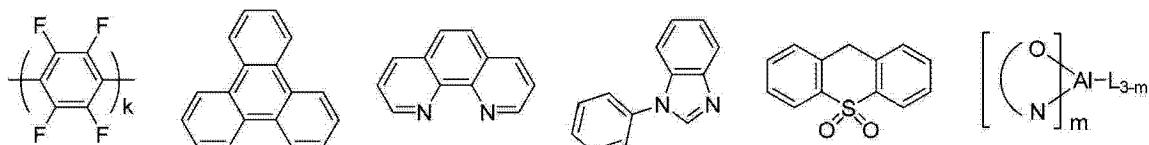
[0150] HBL:

[0151] 空穴阻挡层 (HBL) 可以用于减少留在发光层中的空穴和 / 或激子的数量。相比于缺乏阻挡层的相似装置,在装置中存在这样的阻挡层可以导致显著更高的效率。此外,阻挡层可以用于将发射界定于 OLED 的所需区域。

[0152] 在一个方面,用在 HBL 中的化合物包含用作上面所述的主体的相同分子。

[0153] 在另一个方面,用在 HBL 中的化合物包含分子中的以下基团中的至少一个:

[0154]



[0155] k 是 0 至 20 的整数;L 是辅助配体, m 是 1 至 3 的整数。

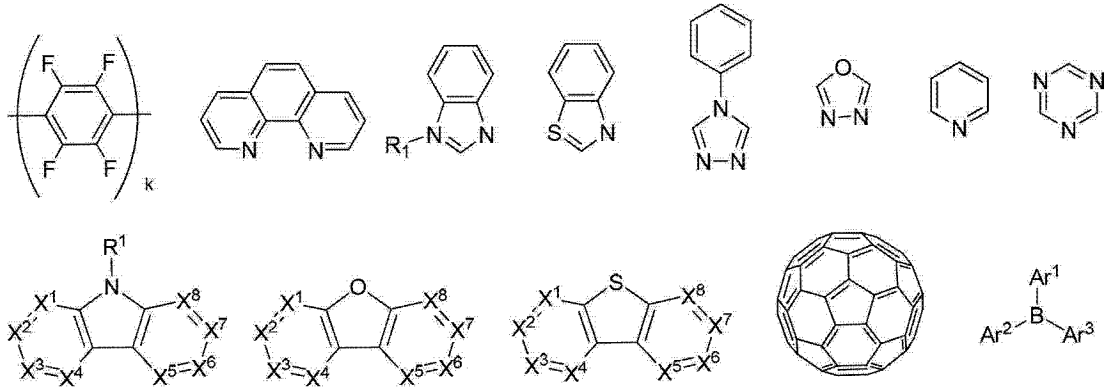
[0156] ETL:

[0157] 电子传递层 (ETL) 可以包括能够传递电子的材料。电子传递层可以是固有的 (无掺杂的) 或掺杂的。掺杂可以用于增强电导率。ETL 材料的实例不被特别地限制,且可以使用任何金属络合物或有机化合物,只要它们通常用于传递电子。

[0158] 在一个方面,用在 ETL 中的化合物包含分子中的以下基团中的至少一个:



[0159]



[0160]  $R^1$  选自由以下组成的组: 氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基, 当其为芳基或杂芳基时, 其具有如上面所述的 Ar 的定义相似的定义。

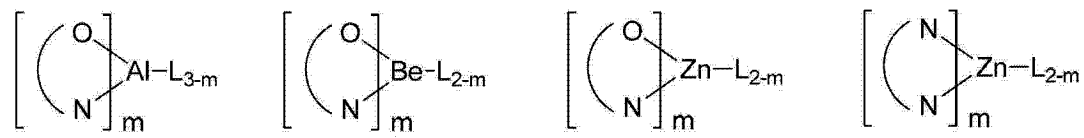
[0161]  $Ar^1$  至  $Ar^3$  具有如上面所述的 Ar 的定义相似的定义。

[0162]  $k$  是 0 至 20 的整数。

[0163]  $X^1$  至  $X^8$  选自 CH 或 N。

[0164] 在另一个方面, 用在 ETL 中的金属络合物包含但不限于以下通式:

[0165]



[0166] (O-N) 或 (N-N) 是具有配位至原子 O、N 或 N、N 的金属的二齿配体; L 是辅助配体;  $m$  是 1 至可以附接于金属的配体的最大数量的整数值。

[0167] 在用于 OLED 装置的每一层中的任何上述化合物中, 氢原子可以被部分地或完全氘化。

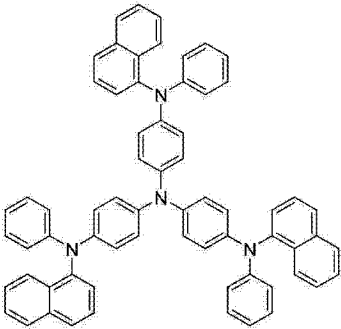
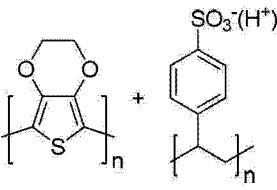
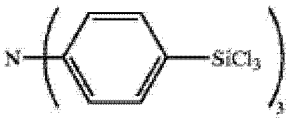
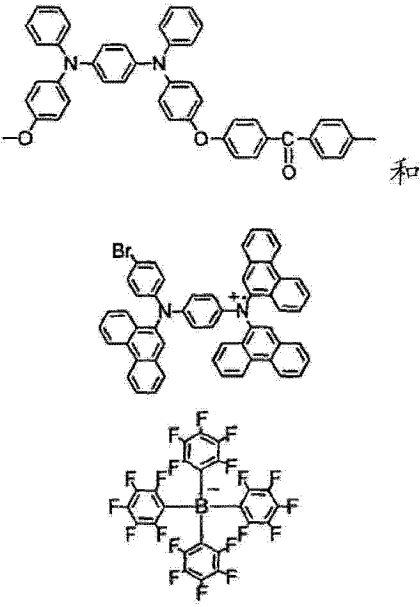
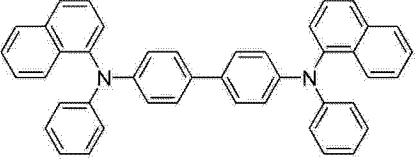
[0168] 除了本文所公开的材料之外和 / 或组合本文所公开的材料, 许多空穴注入材料、空穴传递材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传递和电子注入材料可以用在 OLED 中。下面表 1 列出可以与本文所公开的材料组合用在 OLED 中的材料的非限制性实例。表 1 列出材料的非限制性类别、每一类别的化合物的非限制性实例和公开所述材料的参考文献。

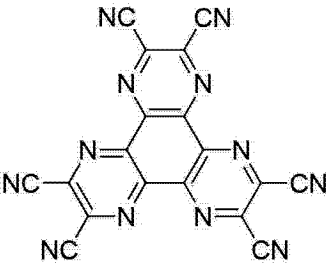
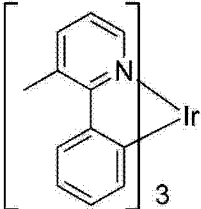
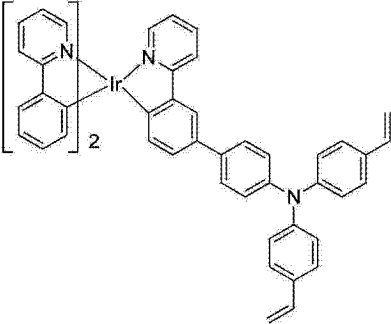
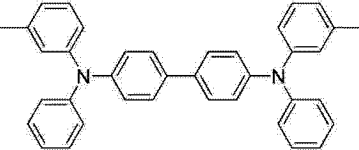
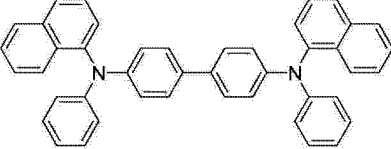
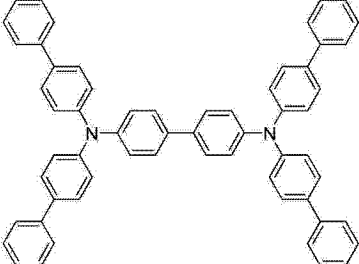
[0169] 表 1

材料	材料的实例	出版物
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)

[0170]

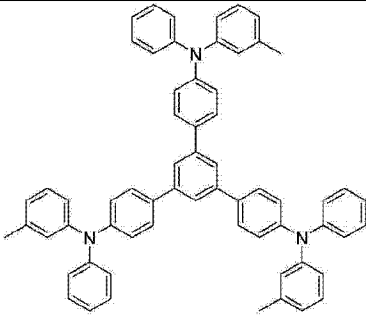
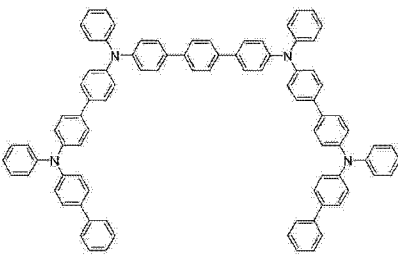
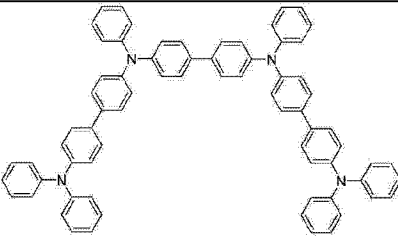
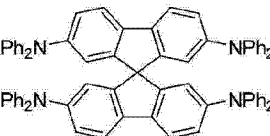
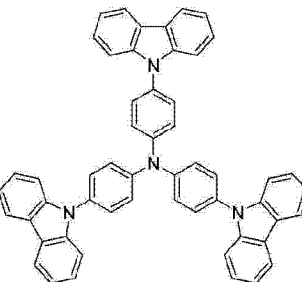
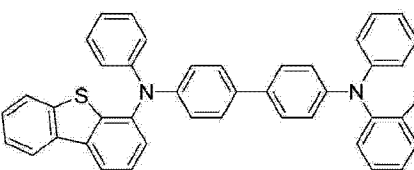
[0171]

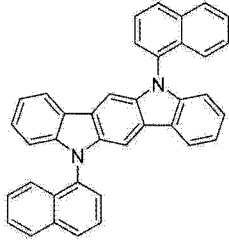
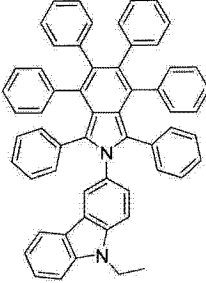
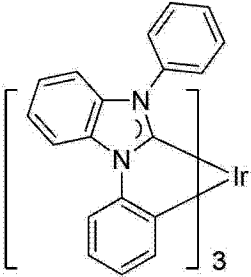
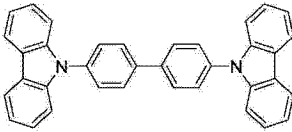
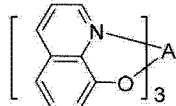
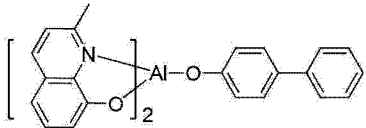
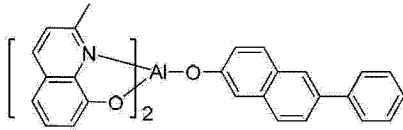
<p>星射式三芳胺</p>		<p>J. Lumin. 72-74, 985 (1997)</p>
<p>CF<sub>x</sub> 氟代烃聚合物</p>	$\left[ \text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	<p>Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)</p>
<p>导电聚合物 (例如, PEDOT: PSS、聚苯胺、聚噻吩)</p>		<p>Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683</p>
<p>膦酸和硅烷 SAM</p>		<p>US20030162053</p>
<p>具有传导性掺杂剂的三芳胺或聚噻吩聚合物</p>		<p>EA01725079A1</p>
<p>与金属氧化物例如氧化钼和氧化钨络合的芳基胺</p>		<p>SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009</p>

p 型半导体有机络合物		US20020158242
金属有机金属络合物		US20060240279
可交联化合物		US20080220265
空穴传递材料		
三芳胺 (例如, TPD、 $\alpha$ -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955

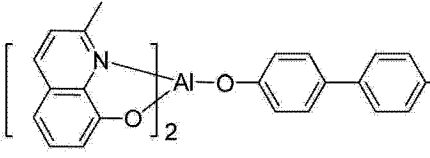
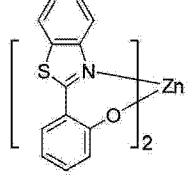
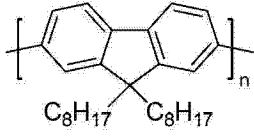
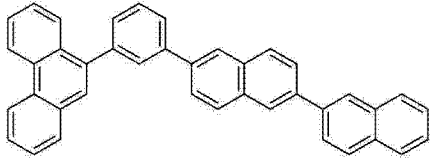
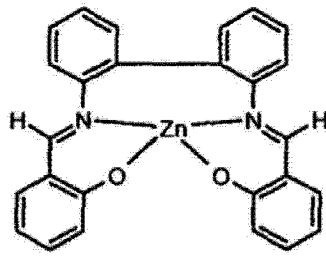
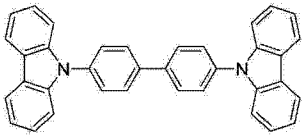
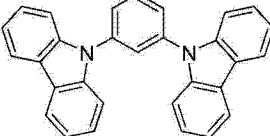
[0172]

[0173]

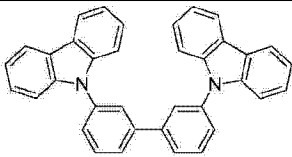
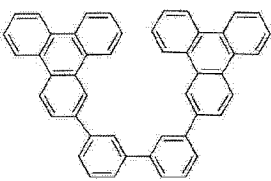
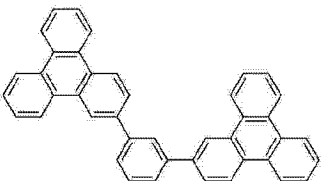
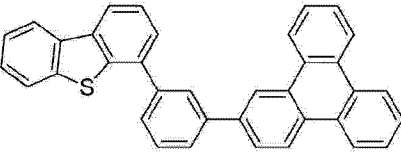
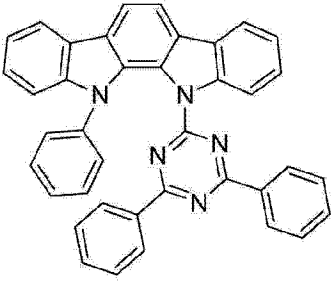
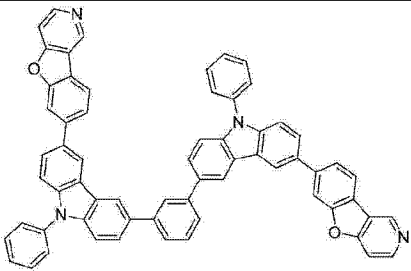
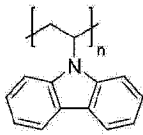
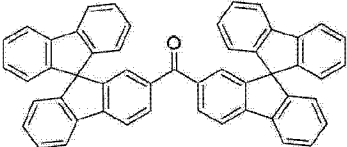
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
在螺芴核心结构上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳基胺卟啉化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
具有(二)苯并噻吩/(二)苯并咪唑的三芳胺		US20070278938 , US20080106190

吡啶并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吡啶化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾络合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料		
红色主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉金属 (例如, Alq <sub>3</sub> , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551

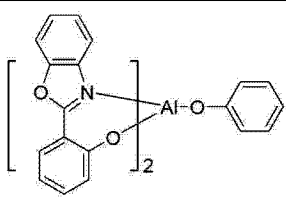
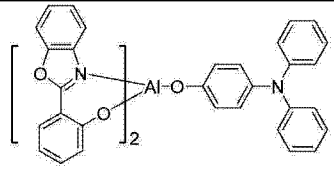
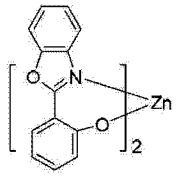
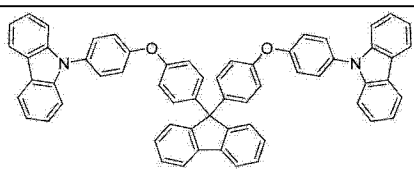
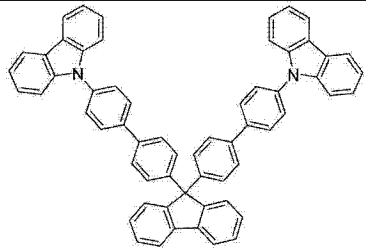
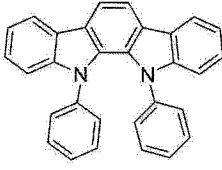
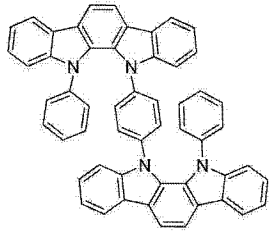
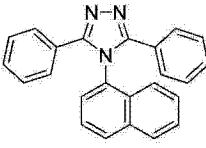
[0174]

		<p>WO2006072002</p>
<p>金属苯氧基苯并噻唑化合物</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)</p>
<p>共轭的低聚物和聚合物 (例如, 聚芴)</p>		<p>Org. Electron. 1, 15 (2000)</p>
<p>芳族稠合环</p>		<p>WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065</p>
<p>锌络合物</p>		<p>WO2009062578</p>
<p>绿色主体</p>		
<p>芳基吡唑</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</p>
		<p>US20030175553</p>

[0175]

		WO2001039234
芳基苯并菲化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
供体受体类型分子		WO2008056746
氮杂呋啉/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如, PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺蒽化合物		WO2004093207

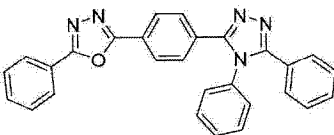
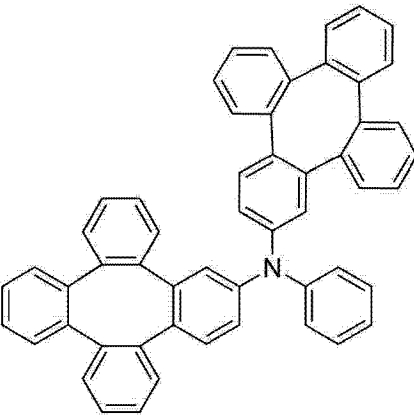
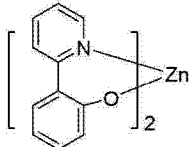
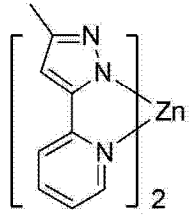
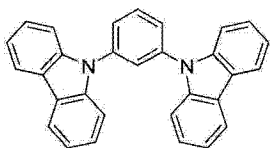
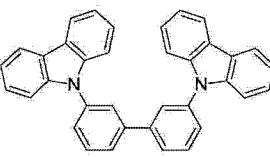
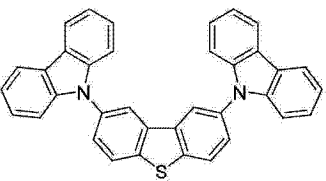
[0176]

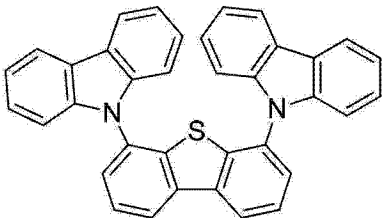
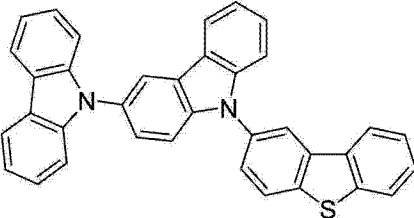
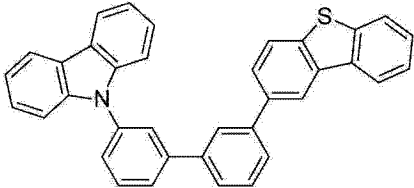
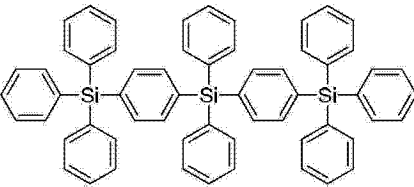
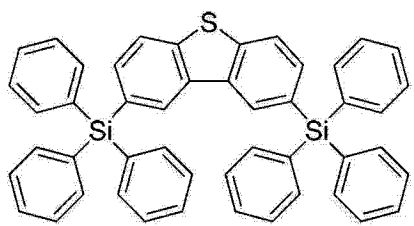
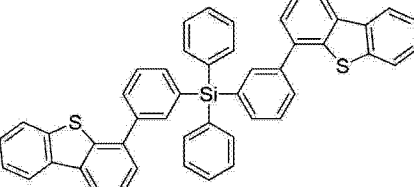
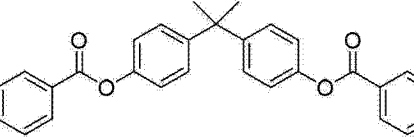
金属苯氧基苯并噁唑 化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺茛-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吲哚并咔唑		WO2007063796
		WO2007063754
5 元环缺电子杂环 (例如, 三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)

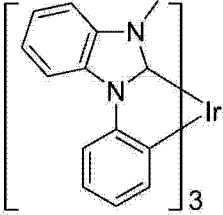
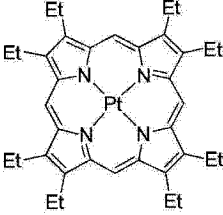
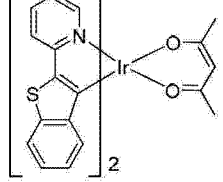
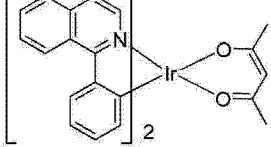
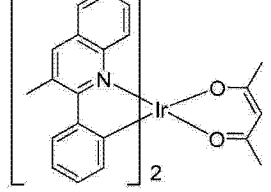
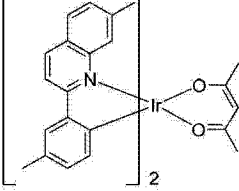
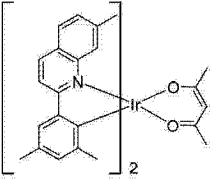
[0177]



[0178]

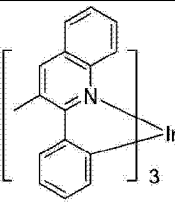
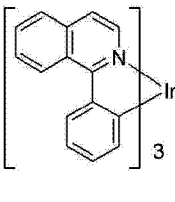
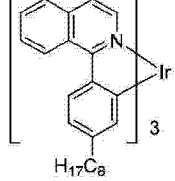
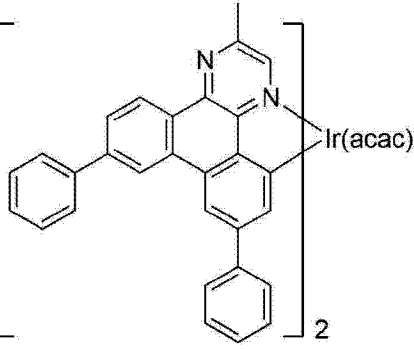
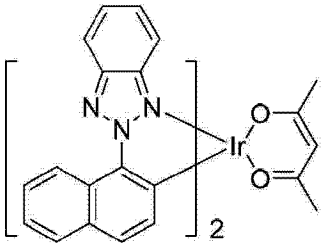
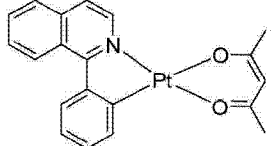
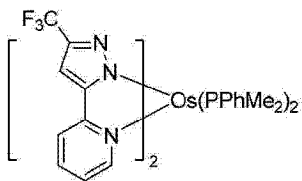
		WO2004107822
四亚苯基络合物		US20050112407
金属苯氧基吡啶化合物		WO2005030900
金属配位络合物(例如, 具有 N^N 配体的 Zn、Al)		US20040137268 , US20040137267
蓝色主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并咪唑-咔唑化合物		WO2006114966 , US20090167162

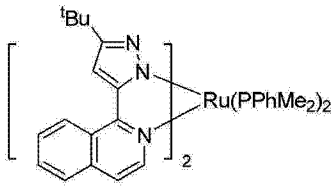
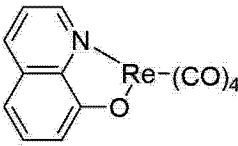
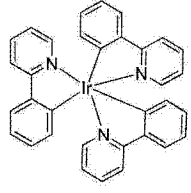
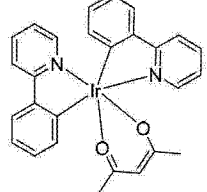
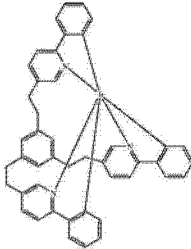
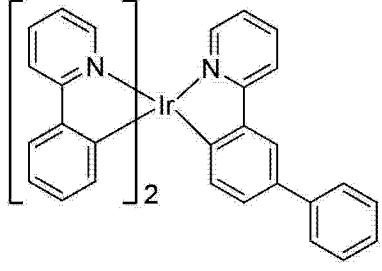
		US20090167162	
		WO2009086028	
		US20090030202 US20090017330	
[0179]	硅/锗芳基化合物		US20050238919
			WO2009003898
	硅/锗芳基化合物		EP2034538A
	芳基苯甲酰酯		WO2006100298

高三重态金属有机金属络合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红色掺杂剂		
重金属卟啉类化合物 (例如, PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属络合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194

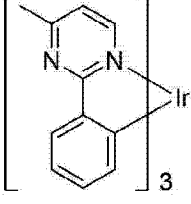
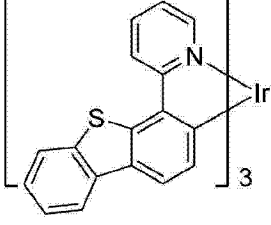
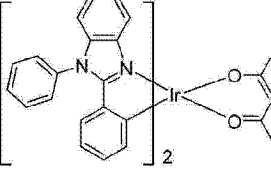
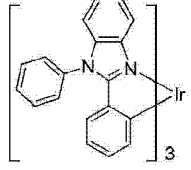
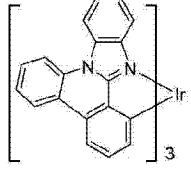
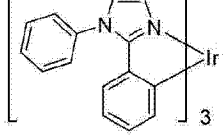
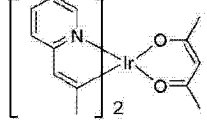
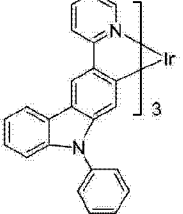
[0180]

[0181]

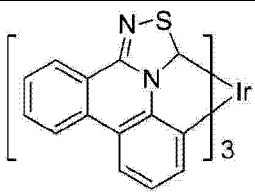
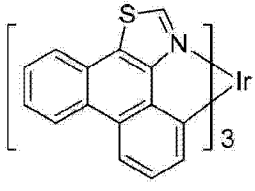
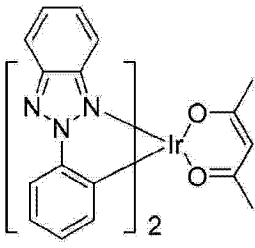
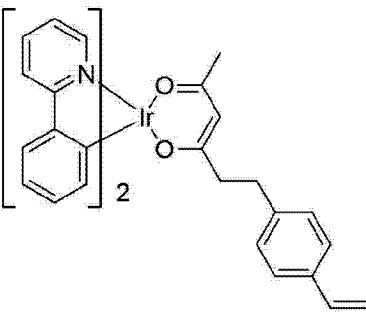
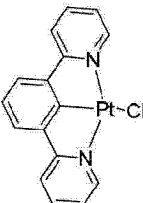
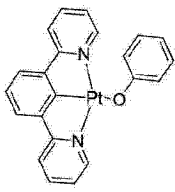
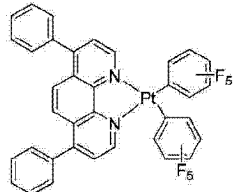
		US20070087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属络合物		WO2003040257
铱(III)络合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)

钌(II)络合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)络合物		US20050244673
绿色掺杂剂		
[0182] 铱(III)有机金属络合物	 <p>和其衍生物</p>	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US20020034656
		US7332232
		US20090108737

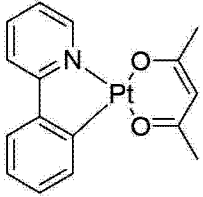
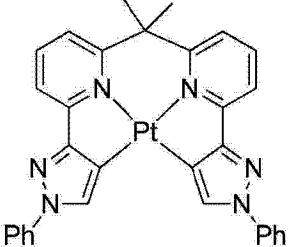
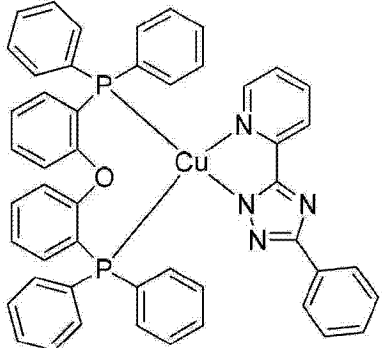
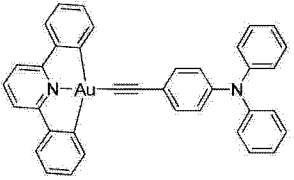
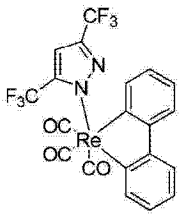
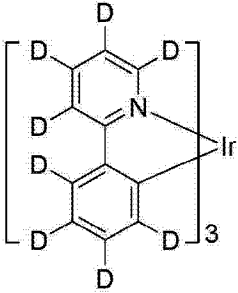
[0183]

		US20090039776
		US6921915
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800

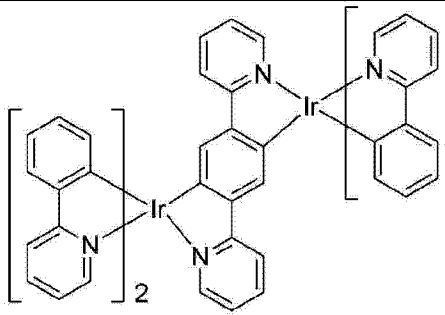
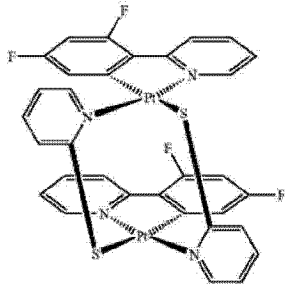
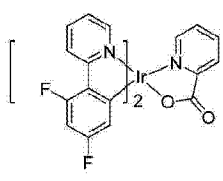
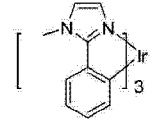
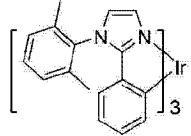
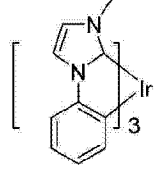
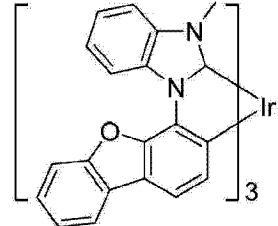
[0184]

		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
用于聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226, US7396598
包括多齿配体的 Pt(II)有机金属络合物		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)

[0185]

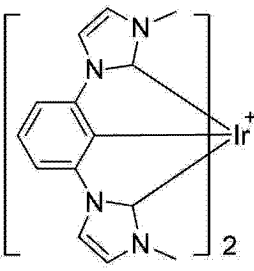
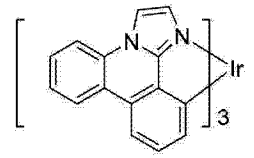
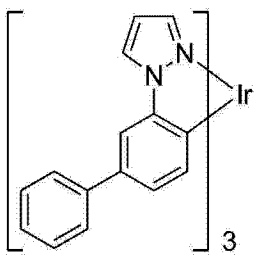
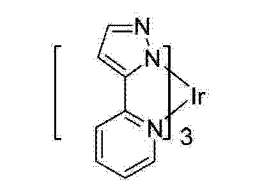
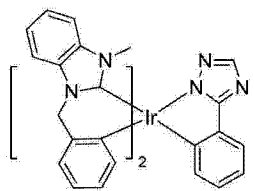
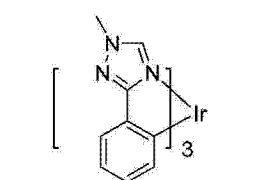
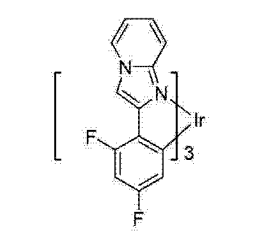
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 络合物		WO2009000673
金络合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)络合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属络合物		US20030138657

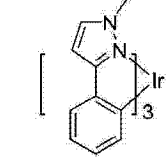
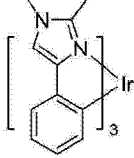
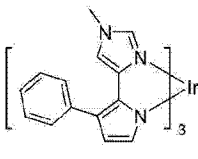
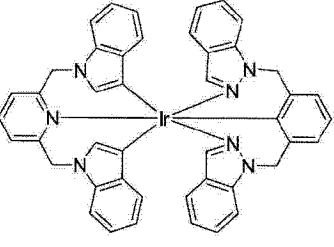
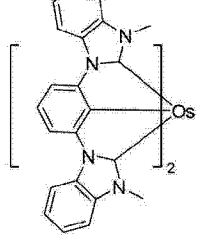

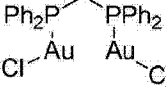
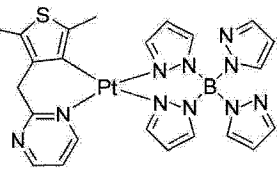


<p>具有两个或更多个金属中心的有机金属络合物</p>		US20030152802
		US7090928
蓝色掺杂剂		
<p>铱(III)有机金属络合物</p>		WO2002002714
		WO2006009024
		US20060251923
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373
		US7534505

[0186]

[0187]

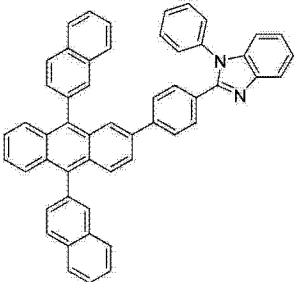
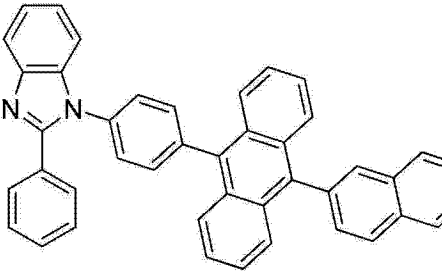
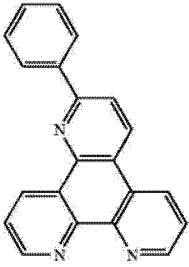
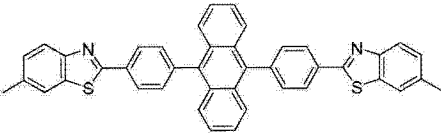
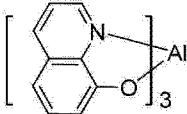
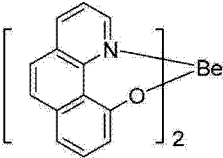
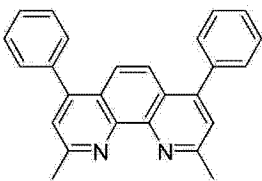
		US7445855
		US20070190359 , US20080297033
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)

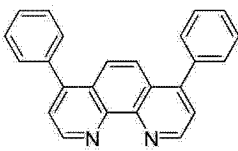
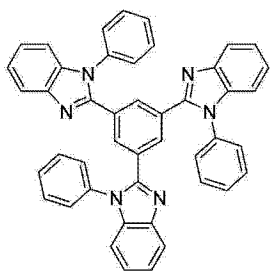
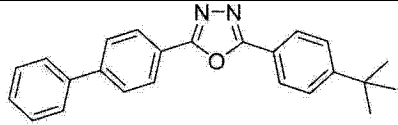
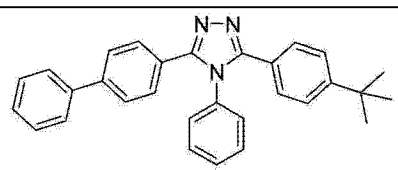
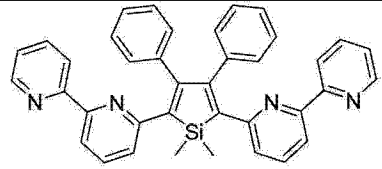
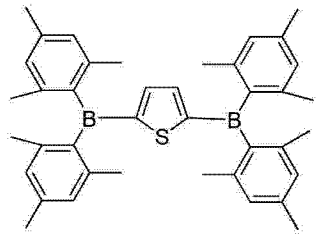
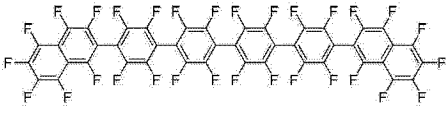
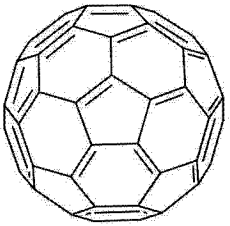
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742
[0188]	铁(II)络合物	US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
		Organometallics 23, 3745 (2004)
	金络合物	Appl. Phys. Lett.74,1361 (1999)
		Appl. Phys. Lett.74,1361 (1999)
	铂(II)络合物	WO2006098120, WO2006103874
		WO2006098120, WO2006103874
	激子/空穴阻挡层材料	

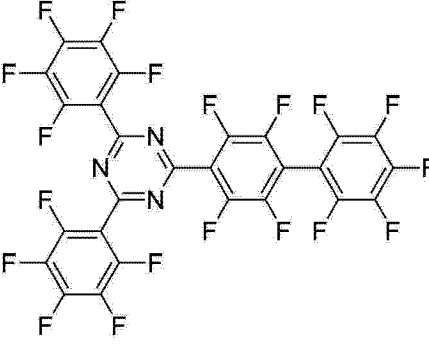
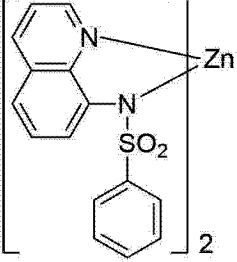
<p>浴铜灵化合物 (例如, BCP、BPhen)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)</p>
<p>8-羟基喹啉金属 (例如, BAlq)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)</p>
<p>5元环缺电子杂环, 例 如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)</p>
<p>苯并菲化合物</p>		<p>US20050025993</p>
<p>氟化的芳族化合物</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)</p>
<p>吩噻嗪-S-氧化物</p>		<p>WO2008132085</p>

[0189]

[0190]

电子传递材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554
氮杂苯并菲衍生物		US20090115316
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉金属(例如, Alq <sub>3</sub> , Zrq <sub>4</sub> )		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
羟基苯并喹啉金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵化合物, 例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)

		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5 元环缺电子杂环 (例如, 三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
[0191] 噻咯化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化的芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯(例如, C60)		US20090101870

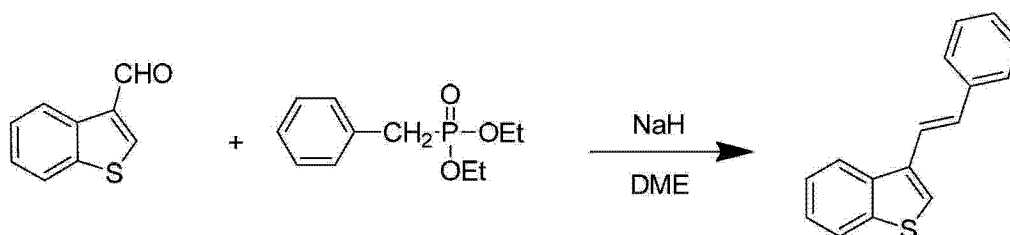
<p>三嗪络合物</p>		<p>US20040036077</p>
<p>Zn (N<sup>N</sup>)络合物</p>		<p>US6528187</p>

[0193] 实验

[0194] 化合物实施例

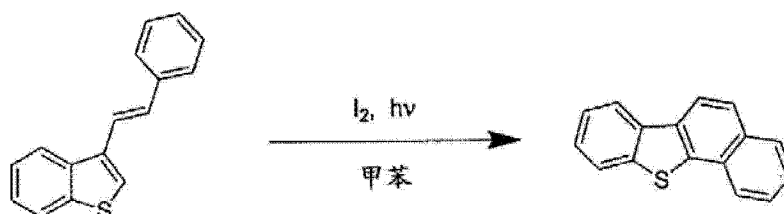
[0195] 实施例 1.5-(3-(苯并菲-2-基)苯基)苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩(或化合物 69S)的合成.

[0196]



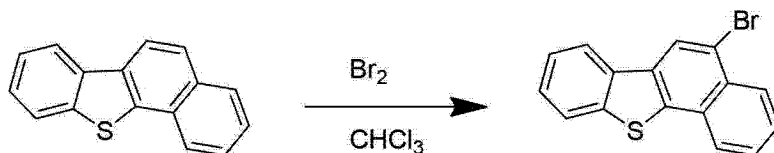
[0197] 3-苯乙烯基苯并[b]噻吩的合成。这是基于 Journal of Heterocyclic Chemistry, 18(5), 967-72, 1981。在 0°C 下在 N<sub>2</sub> 下将 NaH(1.3g, 28mmol) 加入到 3-甲醛苯并[b]噻吩(4.27g, 25mmol)、苄基膦酸二乙酯(5.76g, 25mmol) 在 50mL 1,2-二甲氧基乙烷中的混合物中,并在 0°C 下搅拌 15 分钟和在室温下搅拌 3h。然后将反应混合物倒入冰水中并过滤。使得自过滤的固体从乙醇重结晶以产生以黄色固体形式获得的 4.5g 所需产物。

[0198]



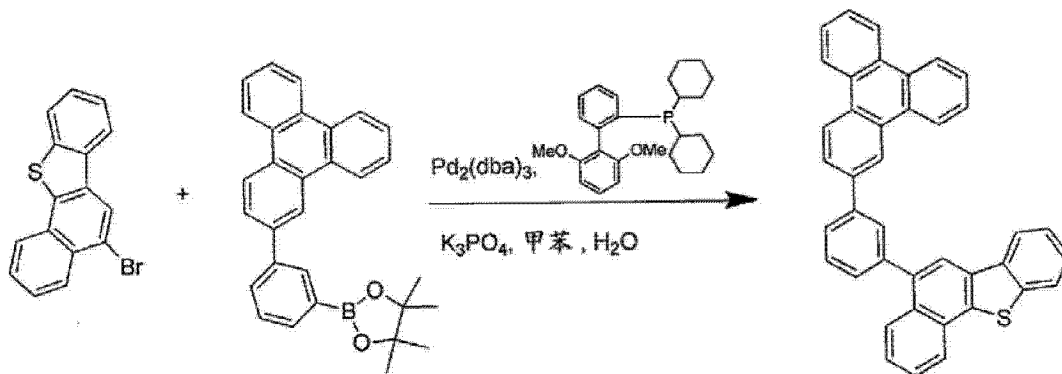
[0199] 苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩的合成。将 3-苯乙烯基苯并[b]噻吩(13.8g, 58mmol)、I<sub>2</sub>(0.13g, 3mmol) 和 1.1L 甲苯加入光学反应烧瓶。用中压汞灯照射混合物,并搅拌 6h。然后将混合物浓缩并通过硅胶柱色谱法(己烷中的 15%EtOAc)纯化。还使产物从甲醇中的 20%EtOAc 重结晶以产生 12.9g 纯产物。

[0200]



[0201] 5-溴苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩的合成。在室温下将~50mL  $\text{CHCl}_3$  中的  $\text{Br}_2$  (1.53g, 9.4mmol) 滴加到苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩 (2.2g, 9.4mmol) 的 300mL  $\text{CHCl}_3$  溶液中。搅拌混合物 22h。反应通过  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液猝灭。在处理之后,进行硅胶柱色谱法(己烷中的 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 并用最少量的甲醇和己烷洗涤,获得 2.8g 产物。

[0202]

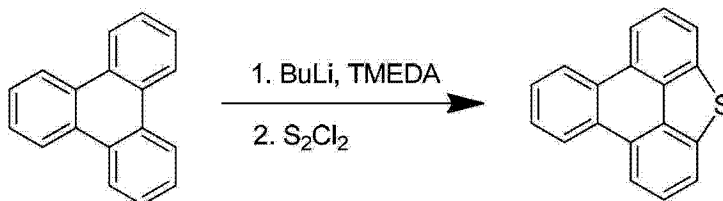


化合物 69S

[0203] 化合物 69S 的合成。将 5-溴苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩 (1.45g, 4.6mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(3-(苯并菲-2-基)苯基)-1,3,2-二氧杂硼戊环 (2.4g, 5.58mmol)、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  (5.85g, 27.6mmol)、100mL 甲苯和 10mL 水的混合物用  $\text{N}_2$  鼓泡 15 分钟。然后加入  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (212mg, 0.23mmol) 和 2-双环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (378mg, 0.92mmol)。混合物再用  $\text{N}_2$  鼓泡 20 分钟,然后使其回流过夜。在处理之后,进行硅胶柱色谱法(己烷中的 40% $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),获得白色固体状的 2.2g 产物。化合物 4S 显示在 77K 下在 2-甲基 THF 中 491nm 的三重态能量。

[0204] 实施例 2.7-(3-(苯并菲-2-基)苯基)苯并菲并[1,12-bcd]噻吩(或化合物 67S)的合成。

[0205]

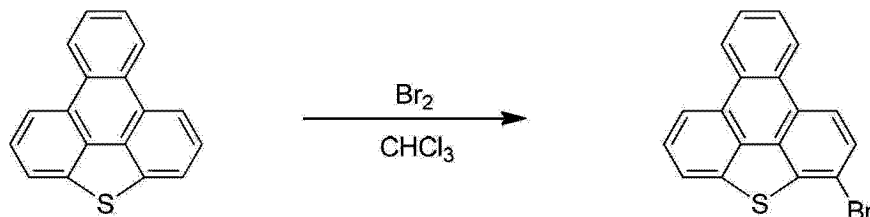


[0206] 苯并菲并[1,12-bcd]噻吩的合成。经由套管向设置有冷凝器和两个橡胶隔垫的烘干的 3 颈 250mL 圆底烧瓶加入 100mL 干燥己烷。使用丙酮/干冰浴使烧瓶冷却至  $-50^\circ\text{C}$ 。经由注射器加入 TMEDA (3.3mL, 21.0mmol), 随后经由注射器加入  $n\text{-BuLi}$  (1.6M, 13.7mL, 21.9mmol)。使溶液升温至室温。在搅拌 30 分钟之后,加入苯并菲 (1.0g, 4.38mmol) 并在  $\text{N}_2$  下加热至回流。混合物变成暗红色且回流 3h。将  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (0.9mL, 10.95mmol) 加入到冷却溶液中。发生激烈的反应,随后固体沉淀。然后加入水



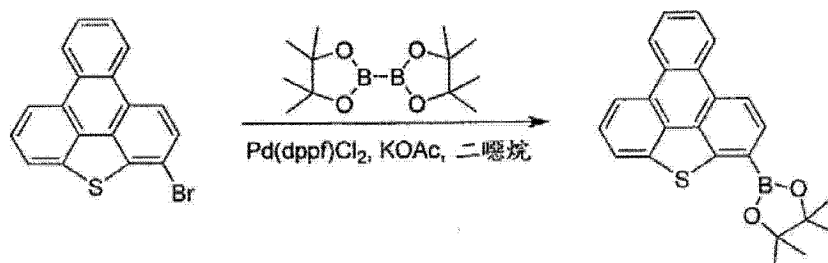
并将混合物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取两次。将有机萃取物经  $\text{MgSO}_4$  干燥, 过滤, 和蒸发, 且残留物通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 0-2.5%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 来纯化。收集 0.5g 苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩。

[0207]



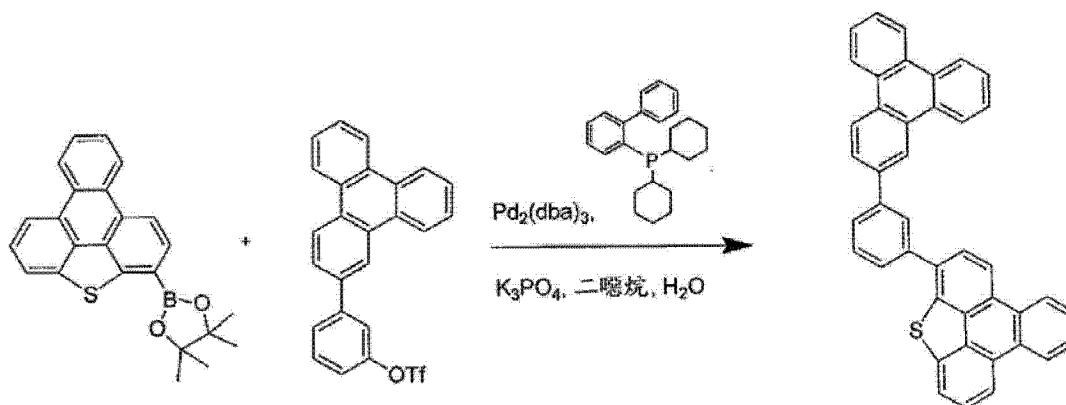
[0208] 7-溴苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩的合成。将苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩 (1.5g, 5.8mmol) 溶解在 100mL 氯仿中。将  $\text{Br}_2$  缓慢地加入反应溶液中。在室温下搅拌反应 3 天之后, 通过 Celite 柱过滤混合物并通过  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤。将组合的滤液浓缩以得到 2.2g 的 7-溴苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩, 其没有进一步纯化就被用于下一个步骤。

[0209]



[0210] 4, 4, 5, 5-四甲基-2-(苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩-3-基)-1, 3, 2-二氧杂硼戊环的合成。将 7-溴苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩 (2.2g, 6.5mmol)、 $\text{KOAc}$  (1.6g, 20mmol) 和 300mL 二噁烷的混合物用  $\text{N}_2$  鼓泡 25 分钟。然后加入  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (0.16g, 0.2mmol) 并将混合物用  $\text{N}_2$  鼓泡另一 25 分钟。将反应加热至  $90^\circ\text{C}$ , 过夜。然后使混合物冷却至一定温度, 通过 Celite 柱过滤并通过  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤。将组合的滤液浓缩。粗产物通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 3%  $\text{EtOAc}$ ) 洗脱来纯化以产生 0.25g 产物。

[0211]



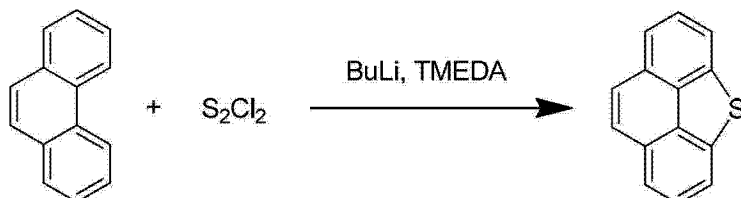
化合物 67S

[0212] 化合物 67S 的合成。将 4, 4, 5, 5-四甲基-2-(苯并菲并 [1, 12-bcd] 噻吩-7-基)-1, 3, 2-二氧杂硼戊环 (0.24g, 0.62mmol)、3-(苯并菲-2-基) 苯基三氟甲磺酸盐 (0.26g, 0.57mmol)、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  (0.36g, 1.7mmol)、二噁烷 (30mL) 和水 (3mL) 的混合物用  $\text{N}_2$  鼓泡 1h。然后加入  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (5.2mg, 0.0057mmol) 和 (联苯-2-基) 双环己基膦

(8mg, 0.023mmol) 并将混合物再用  $N_2$  鼓泡 15 分钟。在室温下搅拌过夜之后, 加入另外的  $Pd_2(dba)_3$  (5.2mg, 0.0057mmol) 和 (联苯-2-基) 双环己基膦 (8mg, 0.023mmol)。在室温下搅拌反应三天。沉淀物通过过滤收集并通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 0-40%  $CH_2Cl_2$ ) 来纯化以产生白色固体状的 50mg 产物, 其显示在 77K 下在 2-甲基 THF 中 490nm 的三重态能量。

[0213] 实施例 3. 菲并 [4, 5-bcd] 噻吩的合成

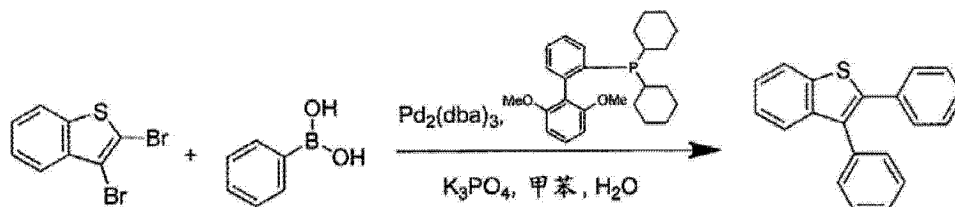
[0214]



[0215] 合成是基于 Heteroatom Chemistry, 5(2), 113-19, 1994。向设置有冷凝器和滴液漏斗的烘干的 3 颈 1L 圆底烧瓶加入菲 (5.7g, 32mmol) 和 220mL 干燥己烷。经由滴液漏斗滴加 TMEDA (24mL, 160mmol), 随后滴加 n-BuLi (1.6M, 100mL, 160mmol)。将溶液在  $N_2$  下加热至回流, 持续 3h。将反应混合物在冰浴中冷却, 并缓慢地加入  $S_2Cl_2$  (6.4mL, 80.0mmol)。允许反应混合物在室温下搅拌过夜。加入水和  $CH_2Cl_2$ , 并分离各层。水层用  $CH_2Cl_2$  萃取。将有机萃取物经  $MgSO_4$  干燥, 过滤, 和蒸发。材料通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 0-10%  $CH_2Cl_2$ ) 来纯化以产生被硫污染的 2.3g 白色固体。用己烷洗脱的另一柱色谱法提供 0.42g 纯材料。菲并 [4, 5-bcd] 噻吩显示在 77K 下在 2-甲基 THF 中 508nm 的三重态能量。

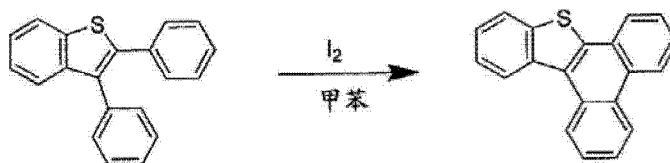
[0216] 实施例 4. 苯并 [b] 菲并 [9, 10-d] 噻吩的合成

[0217]



[0218] 合成是基于 Tetrahedron, 37(1), 75-81, 1981。向 500mL 3 颈圆底烧瓶加入 2, 3-二溴苯并 [b] 噻吩 (5.0g, 17.12mmol)、苯基硼酸 (5.2g, 42.81mmol)、2-双环己基膦基-2', 6'-二甲氧基联苯 (281mg, 0.68mmol)、 $K_3PO_4$  (11.8g, 51.36mmol)、150mL 甲苯和 5mL 水。将  $N_2$  直接鼓泡到烧瓶中, 持续 20 分钟。将  $Pd_2(dba)_3$  (157mg, 0.171mmol) 加入到反应混合物中, 然后将反应混合物加热至回流, 持续 5h。将水加入到冷却的反应混合物中并分离各层。水层用  $CH_2Cl_2$  萃取两次, 且有机萃取物经  $MgSO_4$  干燥, 过滤, 并蒸发, 以产生红色油, 将该红色油干燥以产生 5.71g 红色固体。固体通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 10-20%  $CH_2Cl_2$ ) 来纯化以产生白色固体状的 4.81g 产物。

[0219]

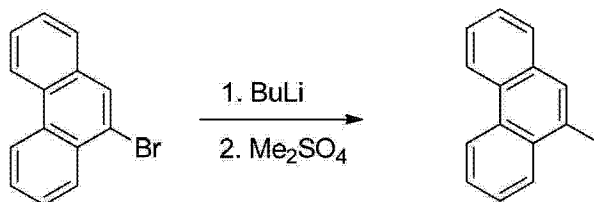


[0220] 光反应器装载有 2, 3-二苯基苯并 [b] 噻吩 (4.81g, 16.8mmol) 和 800mL 甲苯。使用中压汞灯照射溶液 12h。蒸发溶剂, 且残留物通过硅胶柱色谱法 (己烷中的 0-20% EtOAc)

来纯化。收集产物并从己烷（具有少量的 EtOAc 以最初溶解材料）重结晶，以产生类白色固体状的 1.61g 产物。苯并 [b] 菲并 [9, 10-d] 噻吩显示在 77K 下在 2- 甲基 THF 中 488nm 的三重态能量。

[0221] 实施例 5. 苯并 [b] 菲并 [2, 1-d] 噻吩的合成

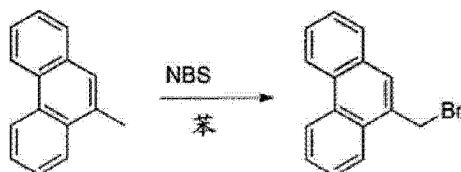
[0222]



[0223] 该合成是基于 Journal of Heterocyclic Chemistry, 21(6), 1775-9, 1984。

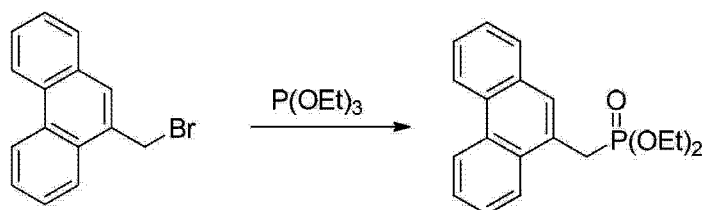
[0224] 9- 甲基菲的合成. 将 9- 溴菲 (27g, 102mmol) 溶解在 400mL 干燥醚中并冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在 45 分钟内将 170mL BuLi (己烷中的 1.6M) 缓慢地加入该溶液中。将反应混合物升温至室温。然后在室温下搅拌混合物 2h, 之后再次将其冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ , 并缓慢地加入醚中的  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (17.6g, 133mmol)。在室温下搅拌混合物 10h。将混合物倒入 15% HCl 水溶液中并用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 且经  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸发溶剂以产生残留物, 将残留物从己烷重结晶以产生白色固体状的 14.2g 产物。

[0225]



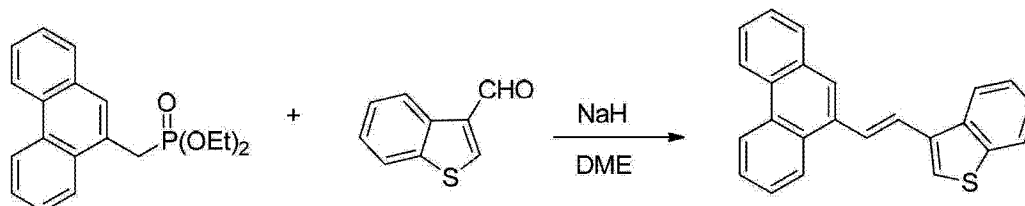
[0226] 9-( 溴甲基 ) 菲的合成. 使 9- 甲基菲 (14.2g, 74mmol)、过氧化苯甲酰 (40mg, 0.16mmol) 和 NBS (13.3g, 74.6mmol) 在 210mL 苯中的混合物回流 5h。使反应混合物冷却至  $0^{\circ}\text{C}$  并通过过滤除去沉淀的琥珀酰亚胺。滤液通过 15% NaOH 洗涤, 经  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩以产生 18g 产物, 该产物没有进一步纯化就被用于下一个步骤。

[0227]



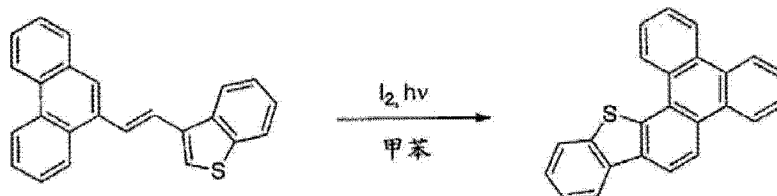
[0228] ( 菲 -9- 基甲基 ) 膦酸二乙酯的合成. 在  $\text{N}_2$  下将 9-( 溴甲基 ) 菲 (18g, 66.4mmol) 和亚磷酸三乙酯 (10.7g) 混合并加热至  $150^{\circ}\text{C}$ , 持续 4h。浓缩反应混合物, 且残留物通过硅胶柱色谱法来纯化以产生 12g 产物。

[0229]



[0230] 3-(2-(菲-9-基)乙烯基)苯并[b]噻吩的合成。将(菲-9-基甲基)膦酸二乙酯(11g, 33.5mmol)和3-甲醛苯并[b]噻吩(5.5g, 33.5mmol)溶解在250mL 1,2-二甲氧基乙烷中。将混合物冷却至0°C并以多部分加入NaH(6g, 150mmol)。将反应混合物升温至室温并加热至回流,持续2.5h。浓缩反应混合物,且残留物通过硅胶柱色谱法(己烷中的30%CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)来纯化以产生6g产物。

[0231]



[0232] 苯并[b]苯并菲并[2,1-d]噻吩的合成。将3-(2-(菲-9-基)乙烯基)苯并[b]噻吩(0.5g, 1.5mmol)、I<sub>2</sub>(38mg, 0.15mmol)和250mL甲苯装载在光反应器中。用中压汞灯照射反应混合物3.5h。浓缩反应混合物以产生残留物,残留物通过硅胶色谱法(己烷中的10%CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)来纯化以产生0.3g产物。苯并[b]苯并菲并[2,1-d]噻吩显示在77K下在2-甲基THF中463nm的三重态能量。

[0233] 装置实施例

[0234] 所有的示例性装置通过高真空(<10<sup>-7</sup>托)热蒸发来制造。阳极电极是1200Å氧化铟锡(ITO)。阴极由10ÅLiF,随后1000ÅAl组成。所有的装置在制造之后立即在氮气手套箱(<1ppm的H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>)中用玻璃盖子封装,用环氧树脂密封,且吸湿剂被结合在包装内部。

[0235] 表1中的装置实施例1-4的有机堆叠由按顺序的以下组成:ITO表面,作为空穴注入层(HIL)的100Å化合物A,作为空穴传递层(HTL)的300Å4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α-NPD),作为发光层(EML)的掺杂有10或15wt%化合物A的300Å化合物4S,作为ETL2的100Å或50Å化合物69S或化合物B和作为ETL1的400Å或450ÅAlq<sub>3</sub>(三-8-羟基喹啉铝)。

[0236] 与装置实施例3类似地制造比较装置实施例1,除了CBP用作主体之外。

[0237] 表2中示出装置实施例和比较装置实施例的装置数据。Ex.是实施例的缩写。Comp.是比较的缩写。Compd.是化合物的缩写。

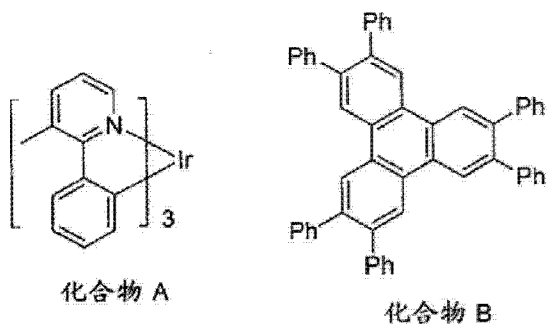
[0238] 表2.装置实施例和比较装置实施例数据。

[0239]

装置 Ex.	Cmpd A %	ETL2 (Å)	ETL 1 (Å)	以 1000 cd/m <sup>2</sup>						以 40 mA/cm <sup>2</sup>	
				x	x	V(V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	L <sub>0</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	LT <sub>80</sub> (h)
1	10	69S (100)	Alq <sub>3</sub> (400)	0.371	0.595	7.2	31	8.6	13.5	8,878	80
2	15	69S (100)	Alq <sub>3</sub> (400)	0.369	0.598	6.9	34.6	9.6	15.7	9,816	141
3	10	B (50)	Alq <sub>3</sub> (450)	0.369	0.598	6.5	35.5	9.8	17.1	9,497	72
4	15	B (50)	Alq <sub>3</sub> (450)	0.367	0.602	6.1	46.8	12.9	24.1	11,974	95
Comp. Ex. 1	10	B (50)	Alq <sub>3</sub> (450)	0.345	0.615	5.8	61	16.7	33.0	16,118	82

[0240] 如本文使用,以下化合物具有以下结构:

[0241]



[0242] 装置实施例使用化合物 69S 作为主体。外部量子效率是 8.8-12.9%, 低于使用 CBP 作为主体的比较装置实施例的效率。原因可能是由化合物 69S 对化合物 A 的磷光造成某些程度的发光猝灭, 这是由于相似的三重态能量 (化合物 69S  $T_1=491\text{nm}$ ; 化合物 A  $T_1=525\text{nm}$ )。然而, 相比于比较装置实施例的操作寿命, 装置实施例的操作寿命是相当的。装置实施例 2 具有 141h 的  $LT_{80}$  (初始亮度  $L_0$  降至 80% 所需要的时间), 而比较装置实施例 1 具有 82h 的  $LT_{80}$ 。该结果证明了具有稠合环的苯并菲-苯并部分/二苯并部分化合物的稳定性。因为具有苯并稠合环的苯并菲-苯并部分/二苯并部分化合物的三重态能量可以低于 490nm, 所以它们可以特别适合作为黄色、橙色、红色或 IR 磷光发射器的主体材料。

[0243] 应了解, 本文中所述的各种实施方案仅仅作为实施例, 不意图限制本发明的范围。例如, 在不偏离本发明的精神的情况下, 本文中所述的许多材料和结构可以被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特定实施例和优选实施方案的变化形式。应了解, 关于为什么本发明能够成立的各种理论是非限制性的。

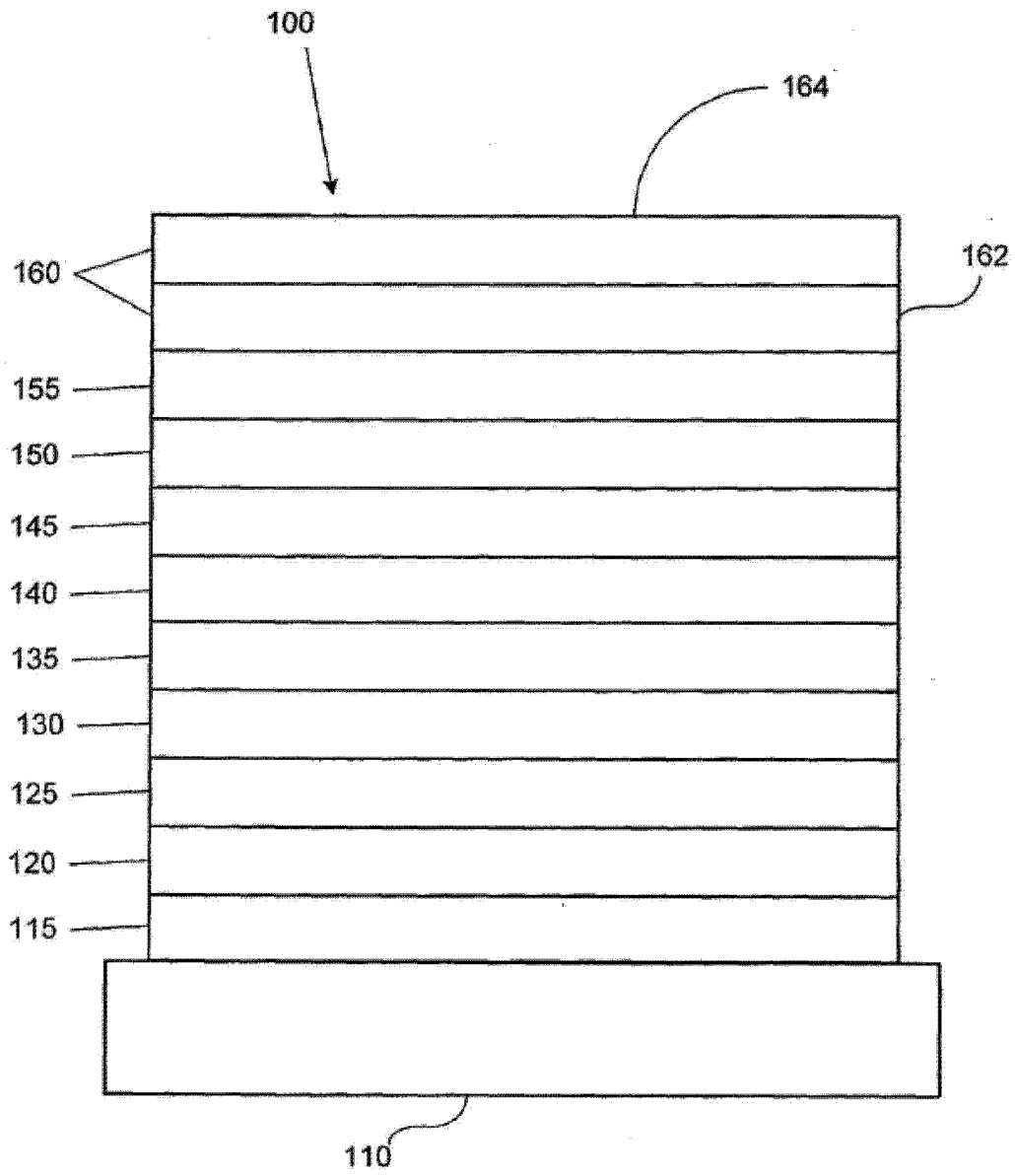


图 1

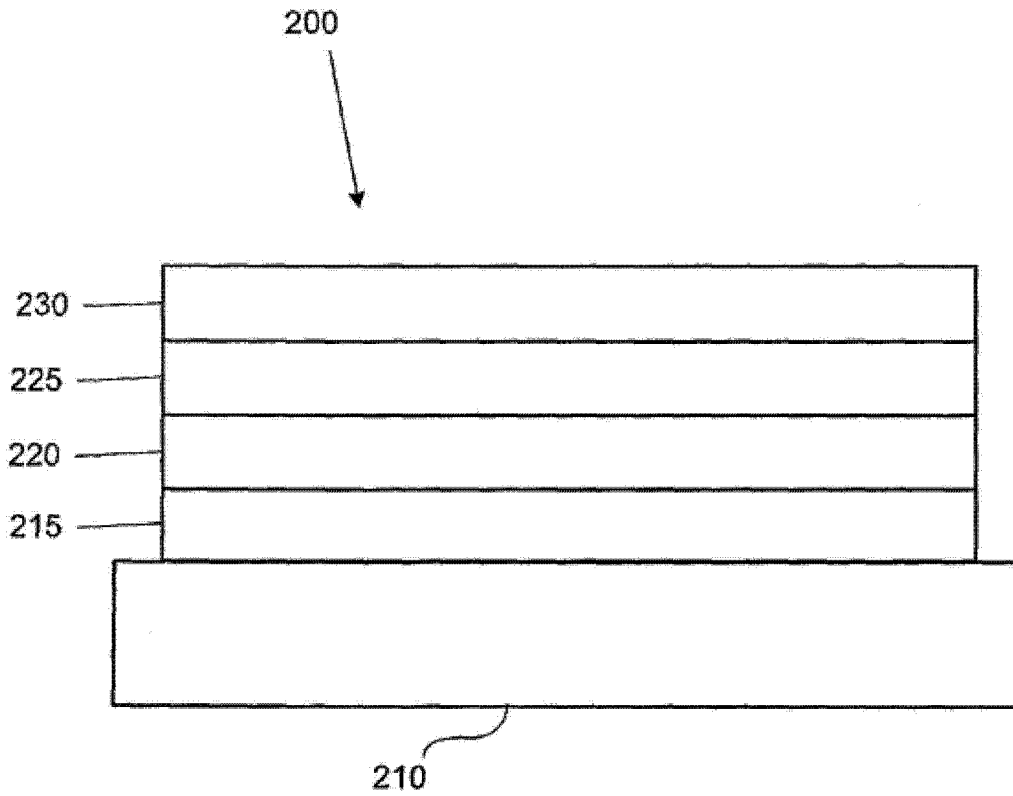


图 2

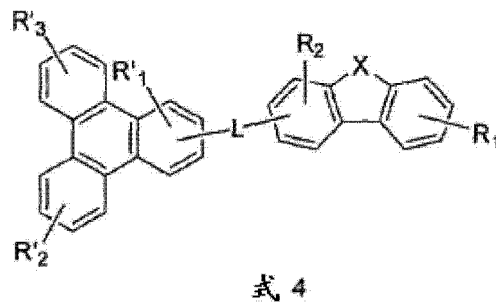
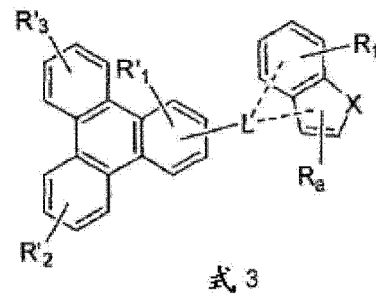
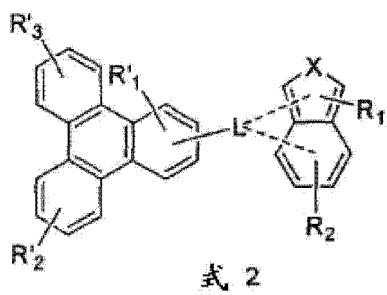


图 3

专利名称(译)	具有结合形成稠合环的取代基的苯并菲-苯并咪喃/苯并噻吩/苯并硒吩化合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN102858913A</a>	公开(公告)日	2013-01-02
申请号	CN201180020942.0	申请日	2011-04-27
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
[标]发明人	马斌 J费尔德里索 吴永钢 R康		
发明人	马斌 J·费尔德里索 吴永钢 R·康		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22 H01L51/50 H05B33/20		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1092 H05B33/22 H01L51/0074 H01L51/0054 C09K2211/1088 H05B33/20 H01L51/0072 C09K2211/1096 C09K11/06 C07D333/50 C07D345/00 C09K2211/1007 C09K2211/1011 H01L51/0071 H01L51/50		
代理人(译)	杨勇		
优先权	61/343402 2010-04-28 US 13/004523 2011-01-11 US		
其他公开文献	CN102858913B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

提供了包含苯并菲部分和苯并部分或二苯并部分的化合物。特定地，苯并部分或二苯并部分具有稠合的取代基。这些化合物可以用在有机发光装置中，特别地与黄色、橙色和红色发射器组合，以提供具有改进的性质的装置。

