



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102232105 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 200980142139. 7

代理人 杨勇

(22) 申请日 2009. 09. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006. 01)

61/093, 967 2008. 09. 03 US

H05B 33/14 (2006. 01)

61/140, 459 2008. 12. 23 US

C07F 15/00 (2006. 01)

61/229, 088 2009. 07. 28 US

H01L 51/50 (2006. 01)

PCT/US2009/052045 2009. 07. 29 US

H01L 51/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 04. 25

WO 2009/073246 A1, 2009. 06. 11, 说明书第

(86) PCT国际申请的申请数据

74 页第 5 行 – 第 76 页第 1 行 .

PCT/US2009/055890 2009. 09. 03

CN 1664054 A, 2005. 09. 07, 权利要求 1-9、

表 1-2.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 张晓默

W02010/028151 EN 2010. 03. 11

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 夏传军 B·阿雷纳 R·孔

J·费尔德里索 J·布鲁克斯

V·阿德莫维奇 M·S·韦弗

N·安萨利 A·蒂恩格利斯

D·拉亚巴拉普

(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

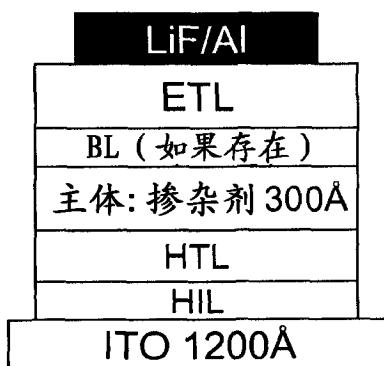
权利要求书37页 说明书90页 附图7页

(54) 发明名称

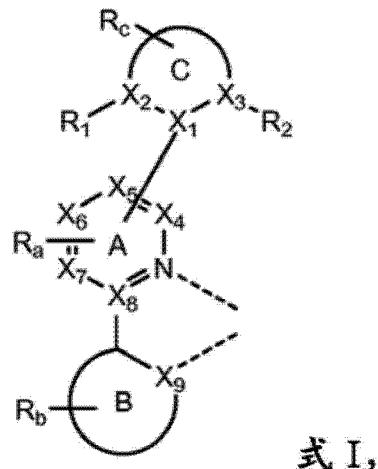
磷光材料

(57) 摘要

提供了含有扭转芳基的新的有机化合物。特别是，提供了含有 2- 苯基吡啶配体的化合物，该 2- 苯基吡啶配体在配体的吡啶部分上具有扭转芳基。该化合物可以用于有机发光器件中，特别是用作发光掺杂剂。包含含有扭转芳基的化合物的器件可以表现出改善的颜色、效率、稳定性和制造。此外，提供了可以含有扭转芳基的均配位 Ir (III) 化合物的制备方法。



1. 化合物,其包含具有以下结构的配体 L :



其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到金属 M 上的碳环或杂环的键合对 ;

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对 ;

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 表示单取代、二取代、三取代或四取代 ;

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 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 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 为碳 ;

其中 B 为 6 元芳环,并且 C 为 6 元芳环 ;

其中 R_1 和 R_2 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 ; 并且

其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢 ; 并且

其中配体 L 配位到具有大于 40 的原子序数的金属 M 上 ;

其中金属 M 为铱。

2. 权利要求 1 的化合物,其中 A 为吡啶。

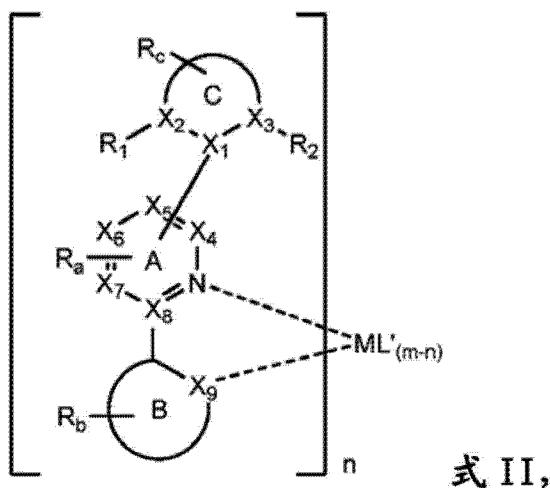
3. 权利要求 1 的化合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_a 取代基中的仅一个不为氢。

4. 权利要求 1 的化合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_a 取代基中的仅一个为烷基。

5. 权利要求 1 的化合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_a 取代基中的仅一个为乙基。

6. 权利要求 1 的化合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_a 取代基中的仅一个为甲基。

7. 权利要求 1 的化合物,其中该化合物具有以下结构 :



其中 m 是金属 M 的氧化态；

其中 n 为至少 1；

其中 L' 为单阴离子双齿配体。

8. 权利要求 7 的化合物, 其中 A 为吡啶。

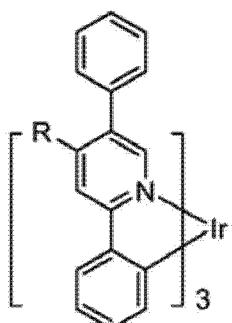
9. 权利要求 7 的化合物, 其中 R_1, R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个不为氢。

10. 权利要求 7 的化合物, 其中 R_1, R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。

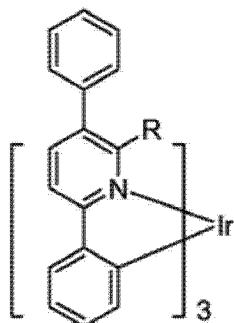
11. 权利要求 7 的化合物, 其中 R_1, R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为乙基。

12. 权利要求 7 的化合物, 其中 R_1, R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为甲基。

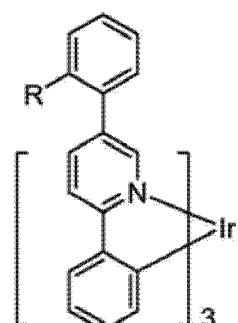
13. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物选自：



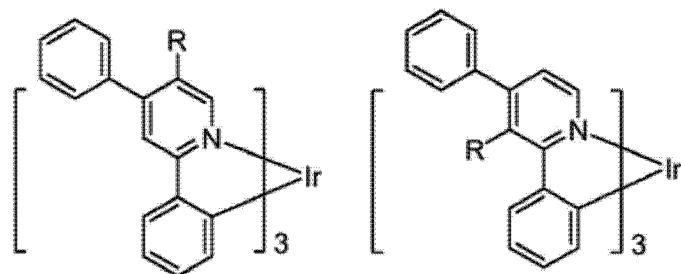
化合物 15



化合物 16

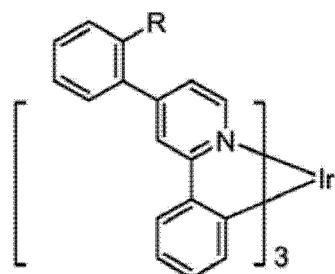


化合物 17



化合物 18

化合物 19

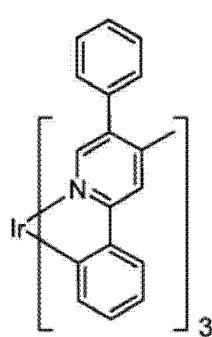


化合物 20

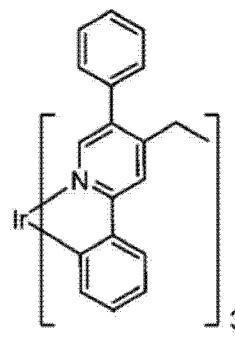
其中 R 不为氢。

14. 权利要求 13 的化合物, 其中 R 为烷基。

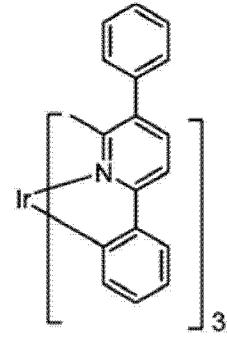
15. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物选自 :



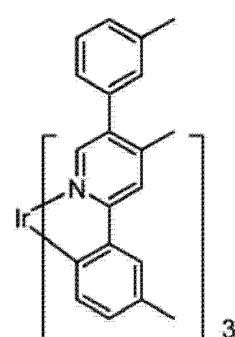
化合物 21



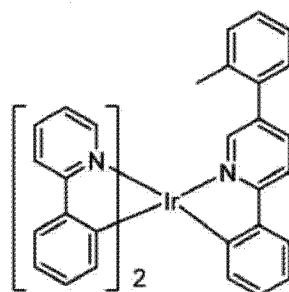
化合物 22



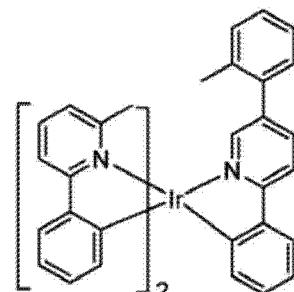
化合物 23



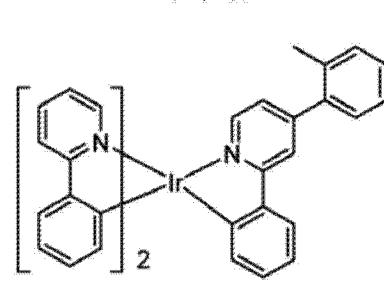
化合物 24



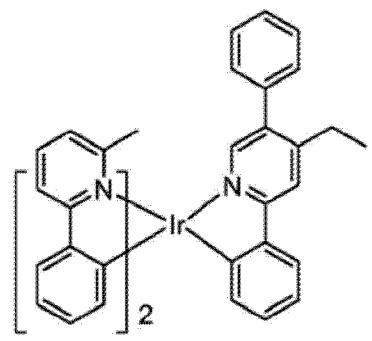
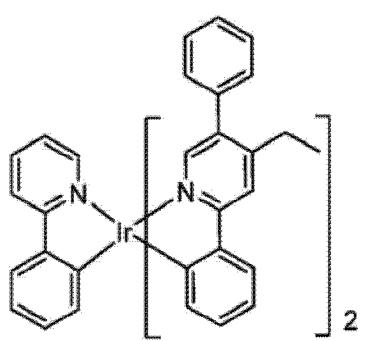
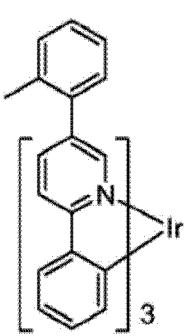
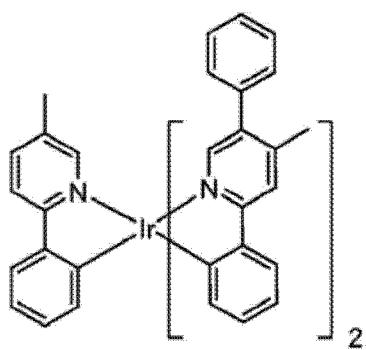
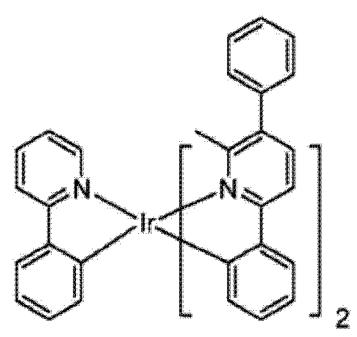
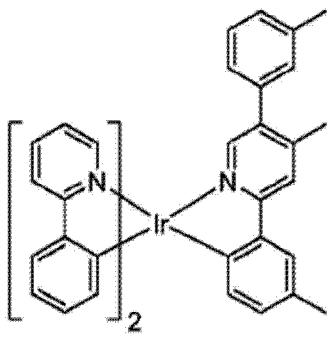
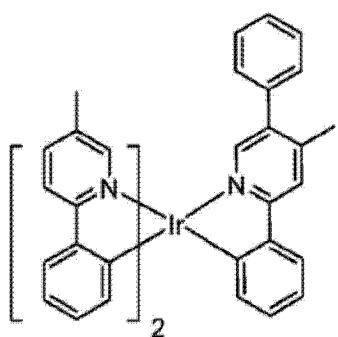
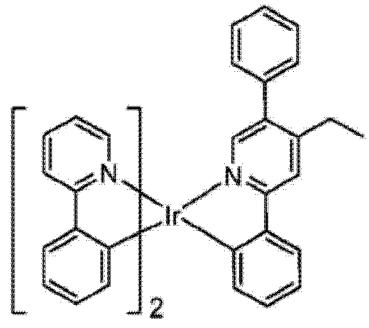
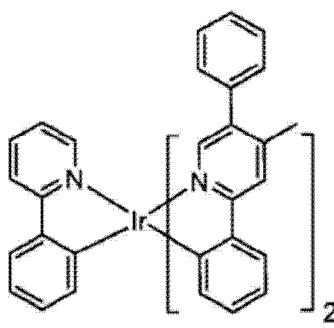
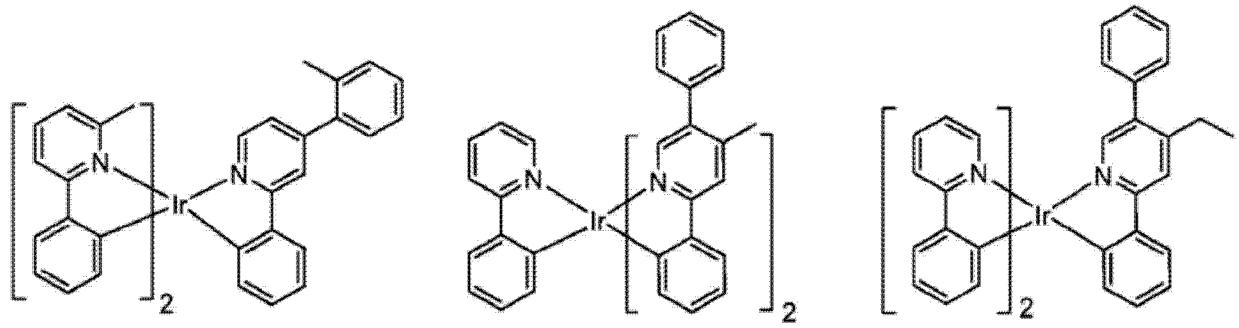
化合物 25



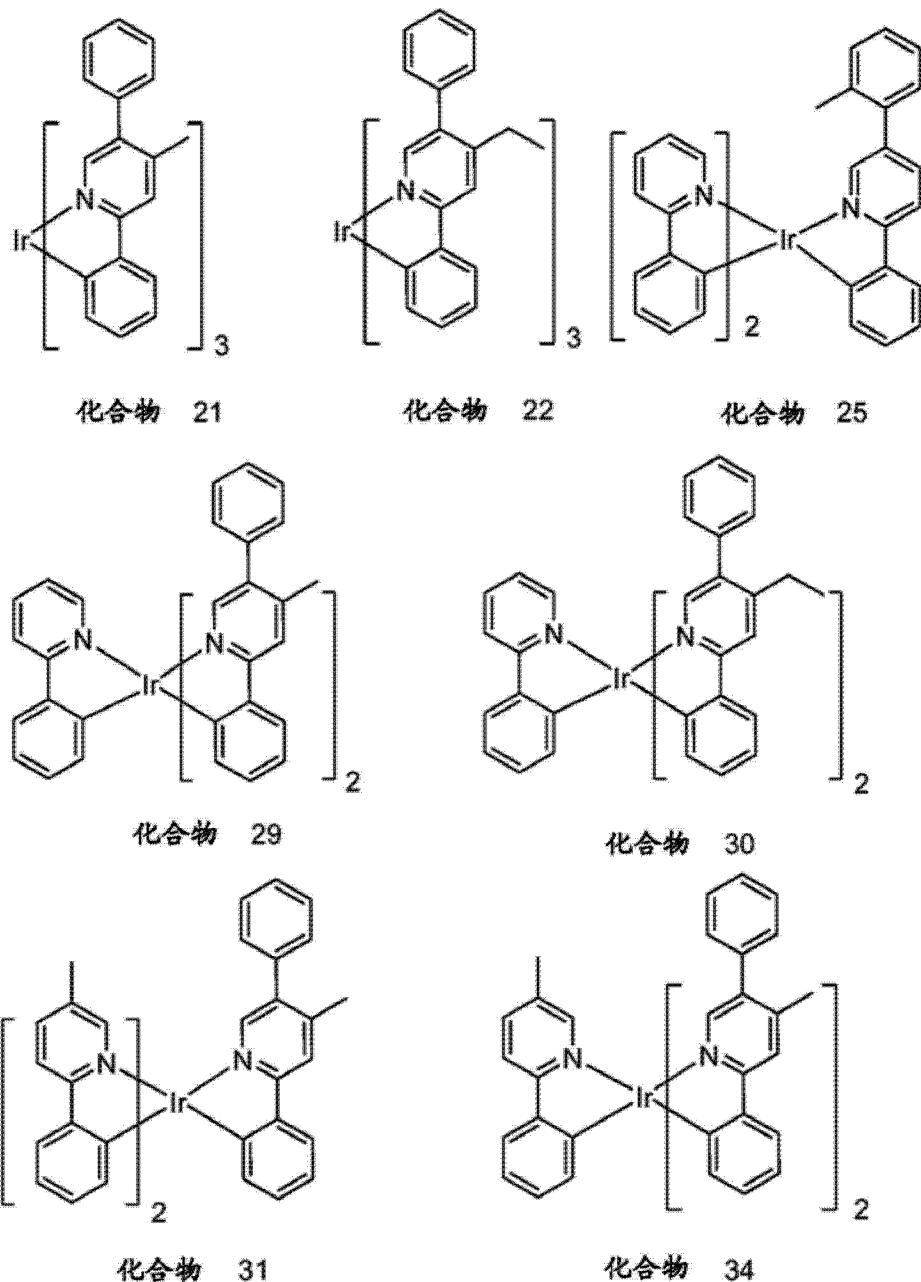
化合物 26



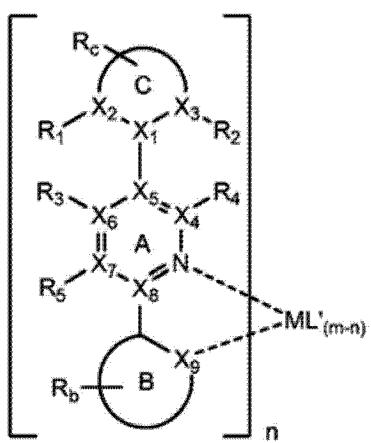
化合物 27



16. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物选自 :

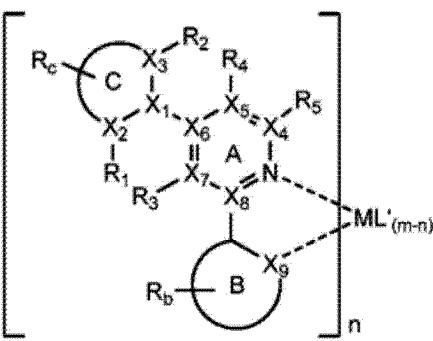


17. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物选自 :



式 III

和



式 IV

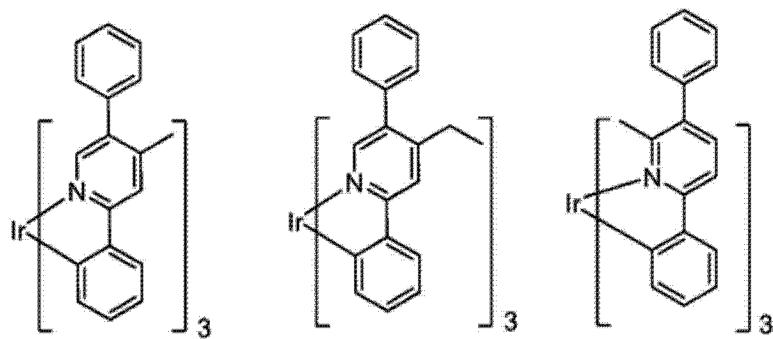
,

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一不为氢；并且

其中 R_5 选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

18. 权利要求 17 的化合物，其中 R_1 和 R_2 为氢并且 R_3 和 R_4 之一为烷基。

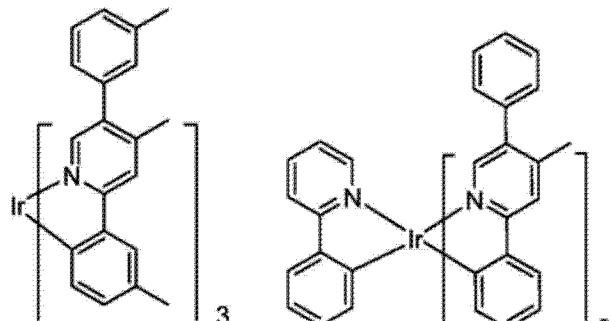
19. 权利要求 18 的化合物，其中该化合物选自：



化合物 21

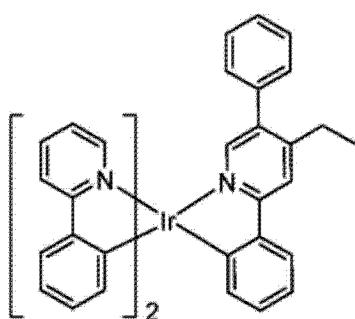
化合物 22

化合物 23

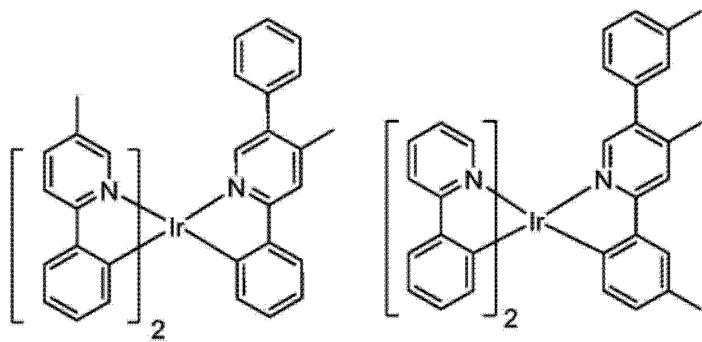


化合物 24

化合物 29

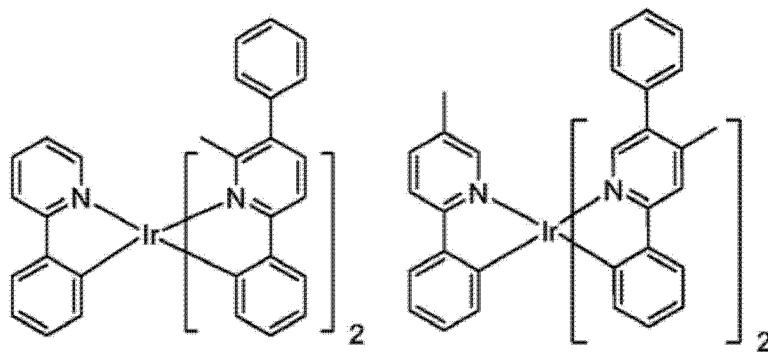


化合物 30



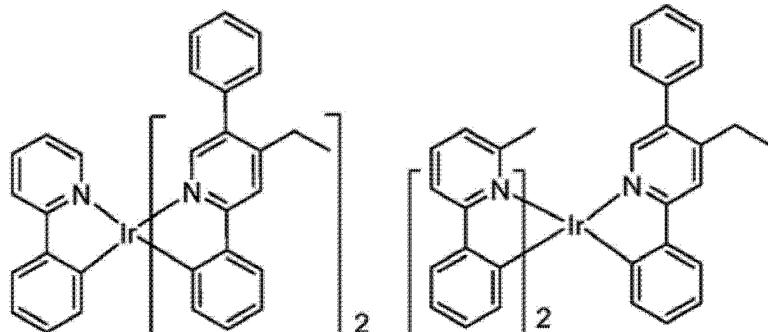
化合物 31

化合物 32



化合物 33

化合物 34

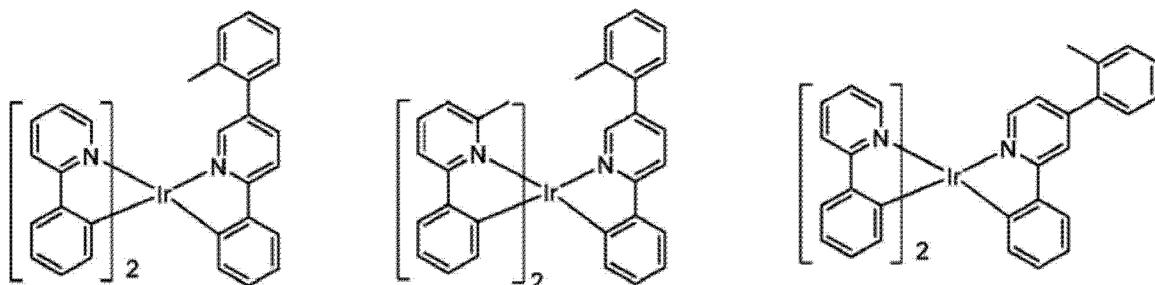


化合物 36

化合物 37

20. 权利要求 17 的化合物, 其中 R_1 和 R_2 之一为烷基并且 R_3 和 R_4 为氢。

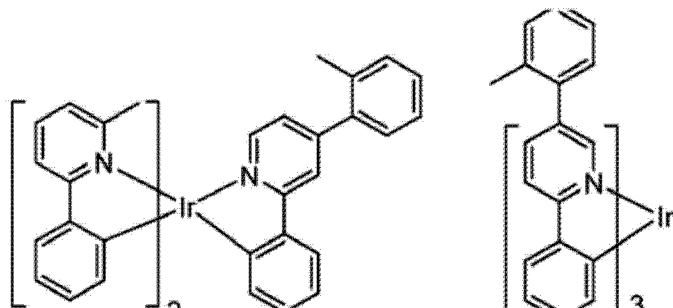
21. 权利要求 20 的化合物, 其中该化合物选自:



化合物 25

化合物 26

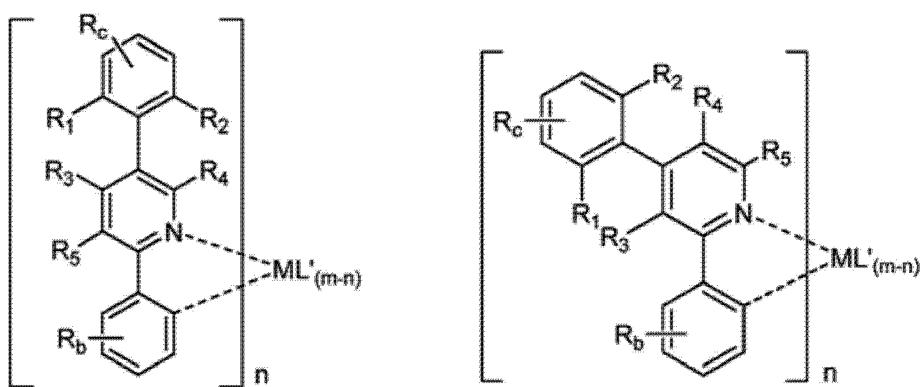
化合物 27



化合物 28

化合物 35

22. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物选自:



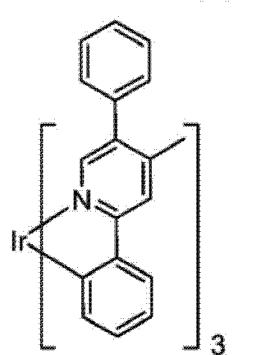
式 V

和

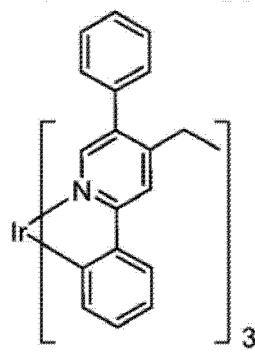
式 VI

23. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物是均配位的。

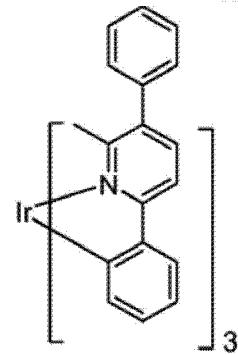
24. 权利要求 23 的化合物, 其中该化合物选自 :



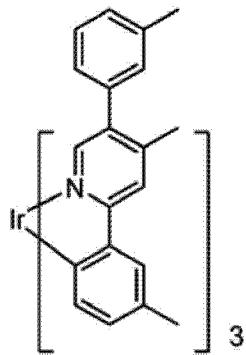
化合物 21



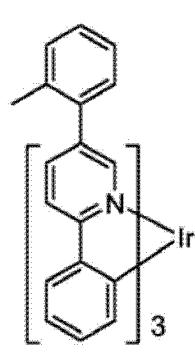
化合物 22



化合物 23



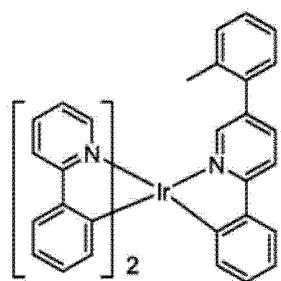
化合物 24



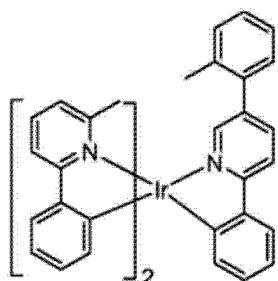
化合物 35

25. 权利要求 7 的化合物, 其中该化合物是杂配位的。

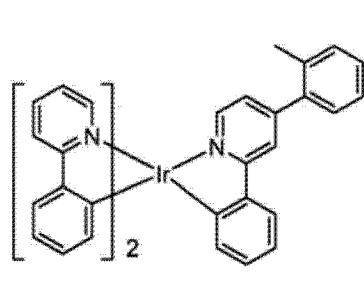
26. 权利要求 25 的化合物, 其中该化合物选自 :



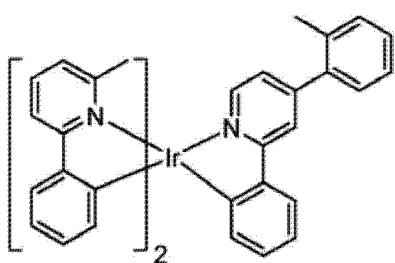
化合物 25



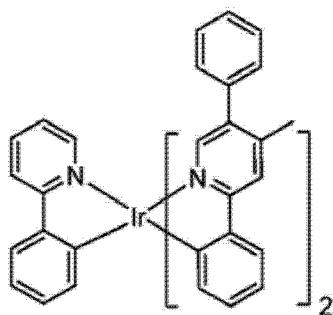
化合物 26



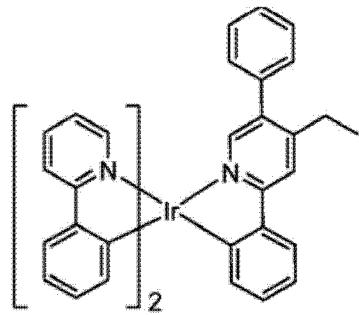
化合物 27



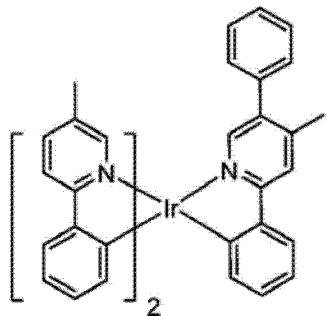
化合物 28



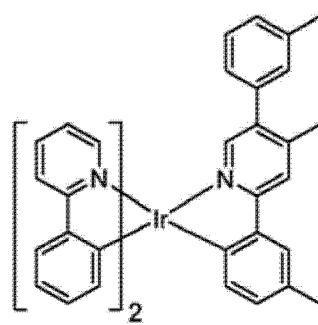
化合物 29



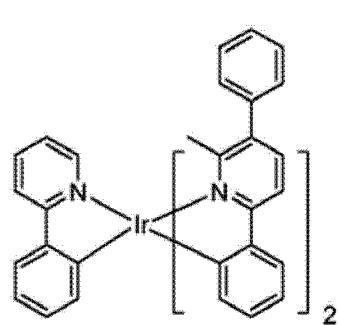
化合物 30



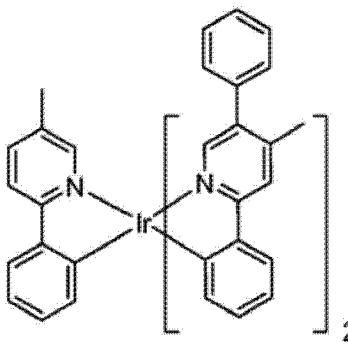
化合物 31



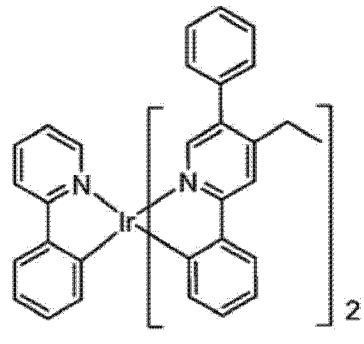
化合物 32



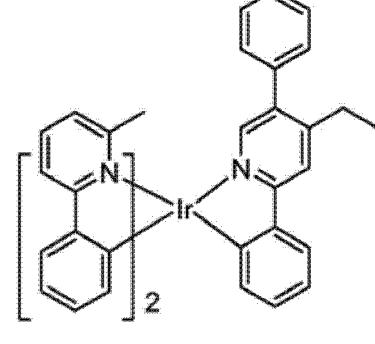
化合物 33



化合物 34

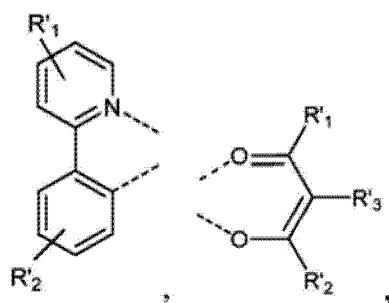


化合物 36



化合物 37

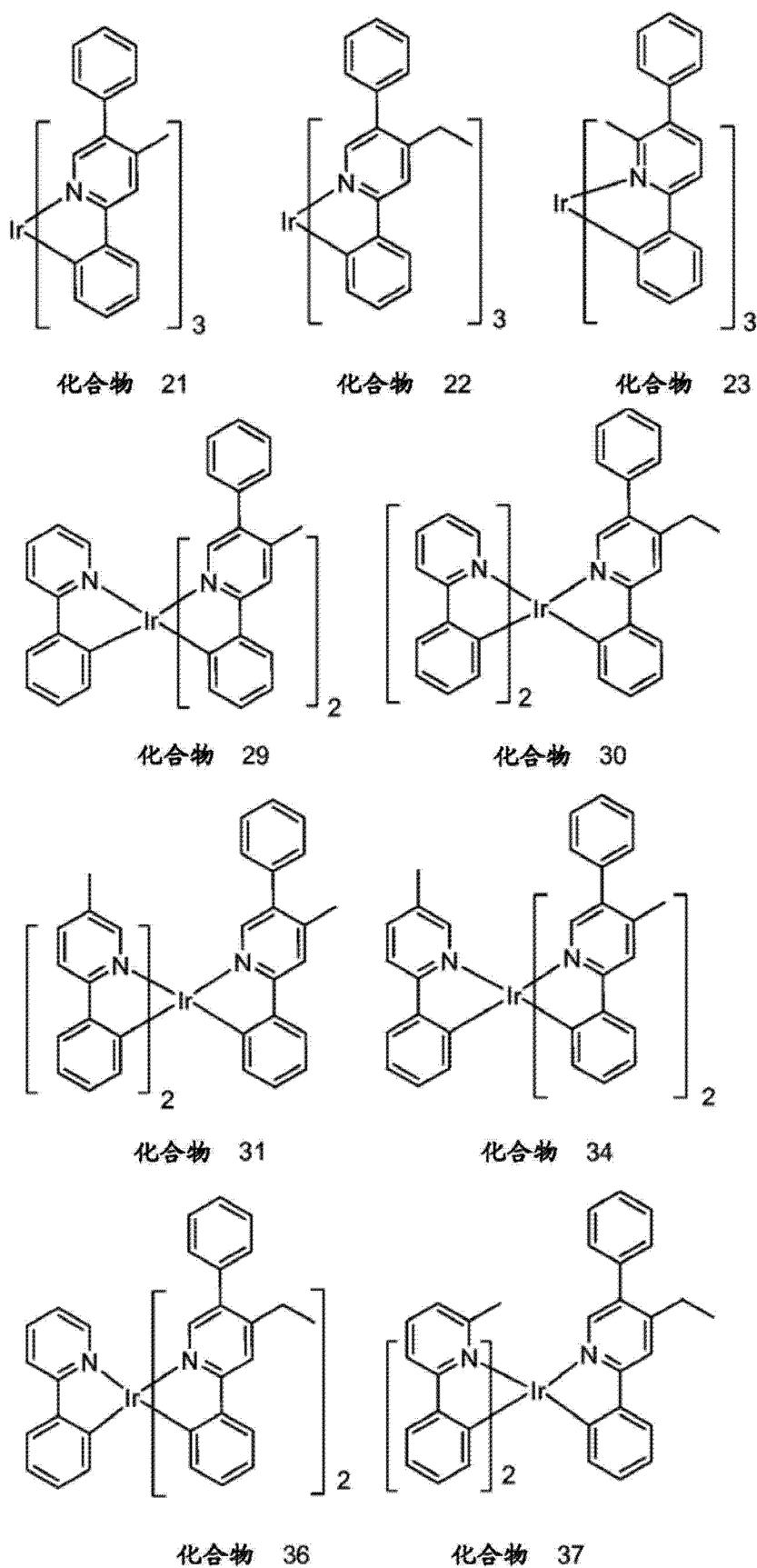
27. 权利要求 7 的化合物, 其中 L' 选自:



其中 R' ₁、R' ₂ 和 R' ₃ 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。

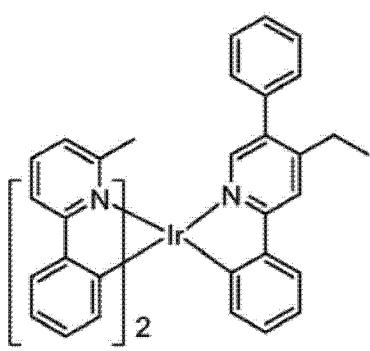
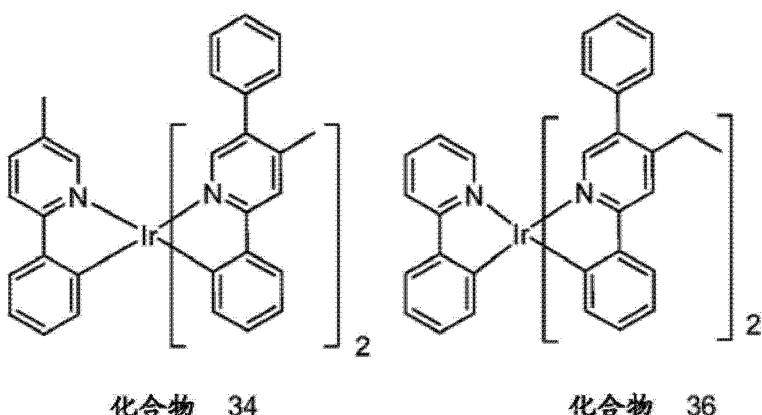
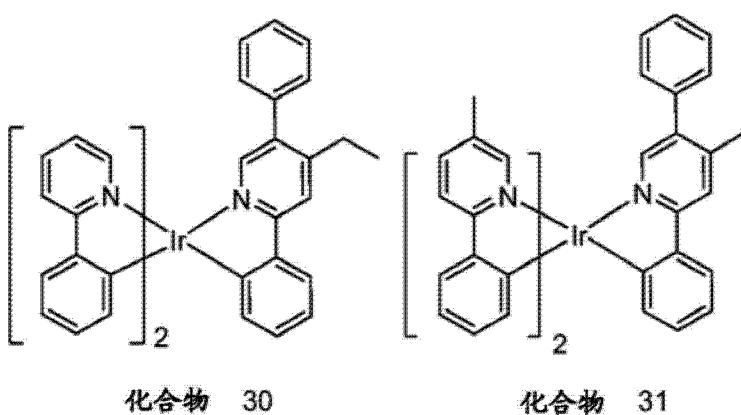
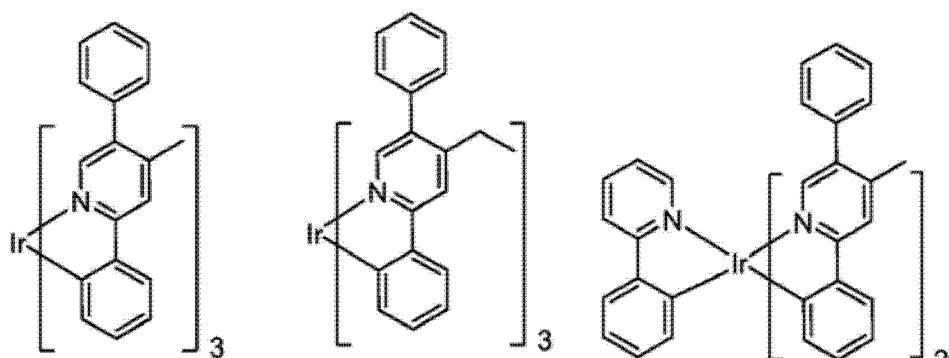
28. 权利要求 10 的化合物, 其中该烷基在吡啶环上。

29. 权利要求 28 的化合物, 其中该化合物选自 :



30. 权利要求 10 的化合物, 其中该烷基在吡啶环的氮的对位。

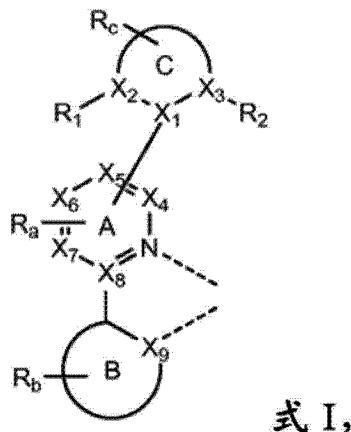
31. 权利要求 30 的化合物, 其中该化合物选自 :



32. 有机发光器件, 其包含：
阳极；

阴极；以及

位于该阳极和该阴极之间的有机层，该有机层进一步包含具有以下结构的配体 L 的化合物：



其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到金属 M 上的碳环或杂环的键合对；

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对；

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 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 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 为碳；

其中 B 为 6 元芳环，并且 C 为 6 元芳环；

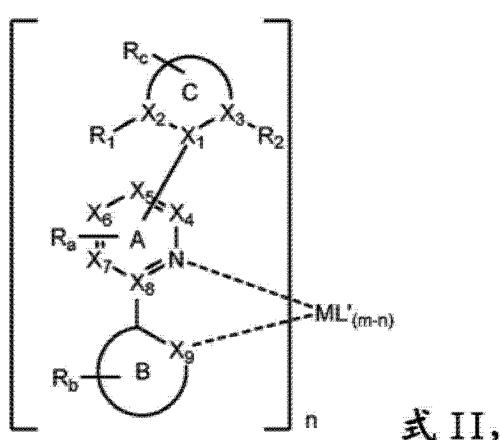
其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢；并且

其中配体 L 配位到具有大于 40 的原子序数的金属上；

其中金属 M 为铱。

33. 权利要求 32 的器件，其中该化合物具有以下结构：



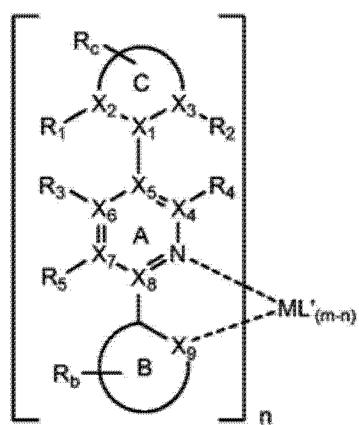
其中 m 是金属 M 的氧化态；

其中 n 为至少 1；

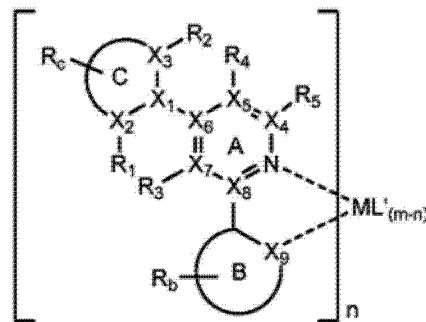
其中 L' 为单阴离子双齿配体。

34. 权利要求 33 的器件，其中 A 为吡啶。

35. 权利要求 33 的器件, 其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。
 36. 权利要求 32 的器件, 其中该化合物选自



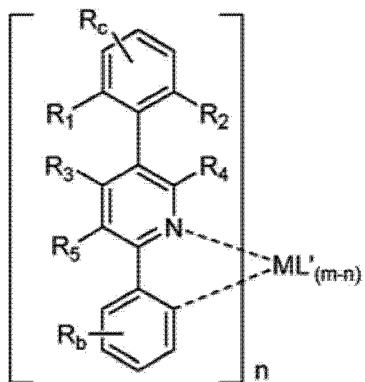
式 III 和



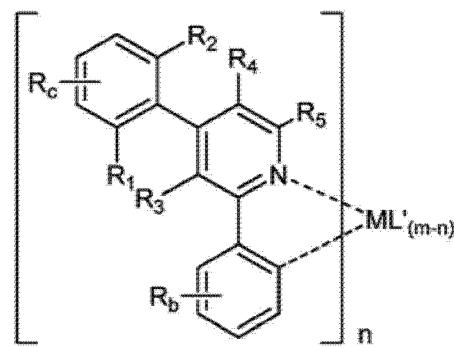
式 IV ,

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一不为氢; 并且
 其中 R_5 选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

37. 权利要求 34 的器件, 其中该化合物选自:

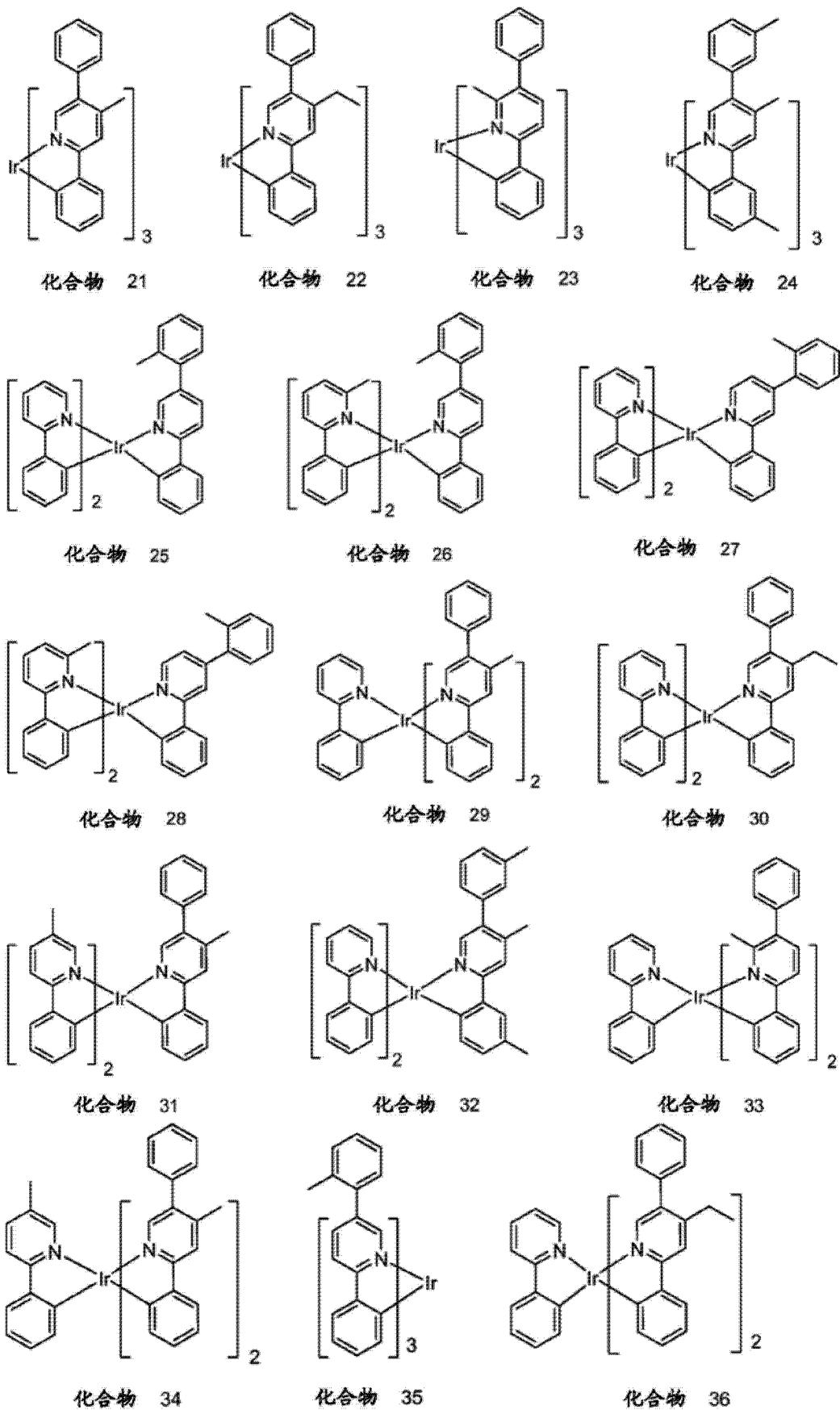


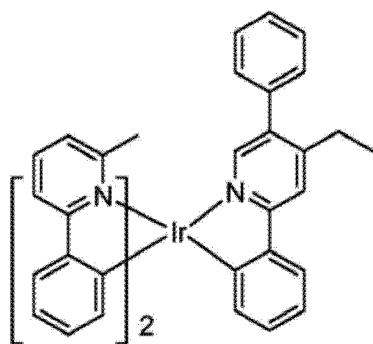
式 V 和



式 VI 。

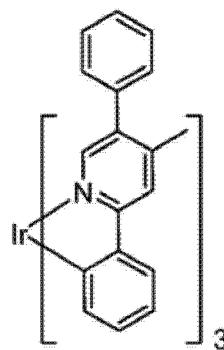
38. 权利要求 32 的器件, 其中该化合物选自:



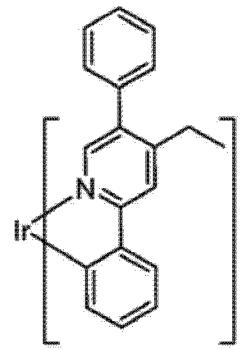


化合物 37

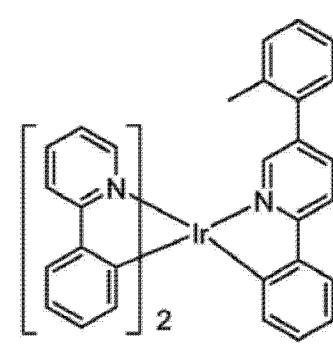
39. 权利要求 32 的器件, 其中该化合物选自 :



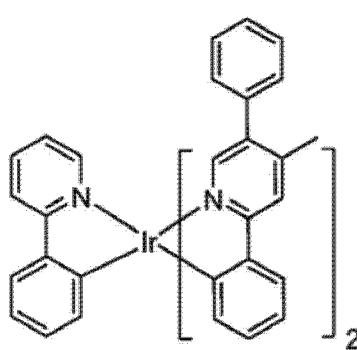
化合物 21



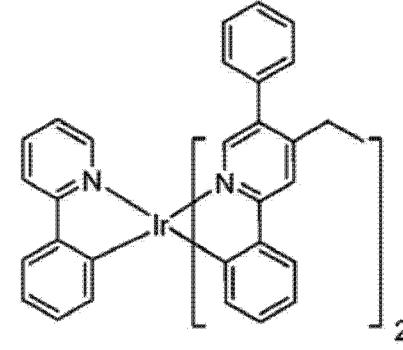
化合物 22



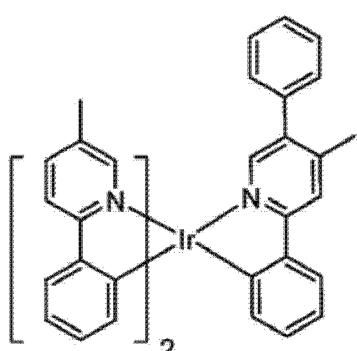
化合物 25



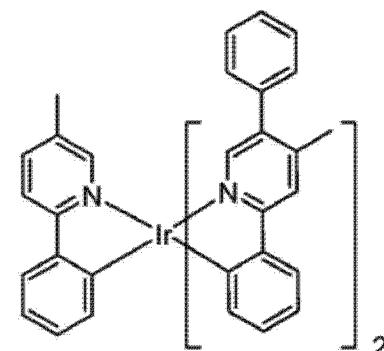
化合物 29



化合物 30



化合物 31

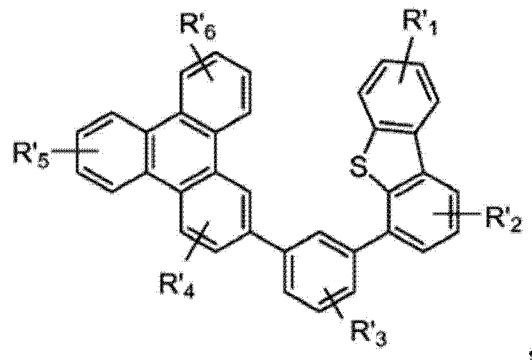


化合物 34

40. 权利要求 32 的器件, 其中该有机层为发光层并且具有式 I 的化合物为发光掺杂剂。

41. 权利要求 40 的器件, 其中该有机层进一步包含主体。

42. 权利要求 41 的器件, 其中该主体具有以下结构:



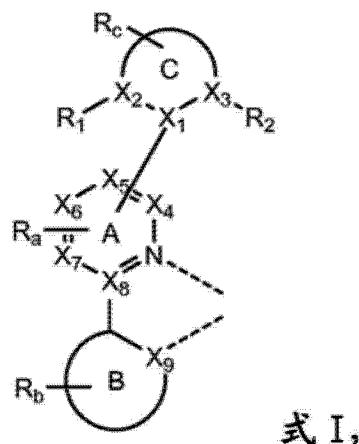
其中 R' ₁、 R' ₂、 R' ₃、 R' ₄、 R' ₅ 和 R' ₆ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

43. 消费产品, 其包含器件, 该器件进一步包含:

阳极;

阴极; 以及

位于该阳极和该阴极之间的有机层, 该有机层进一步包含具有以下结构的配体 L 的化合物:



其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到金属 M 上的碳环或杂环的键合对;

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对;

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 表示单取代、二取代、三取代或四取代;

其中 R_a 、 R_b 和 R_c 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 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 为碳;

其中 B 为 6 元芳环, 并且 C 为 6 元芳环;

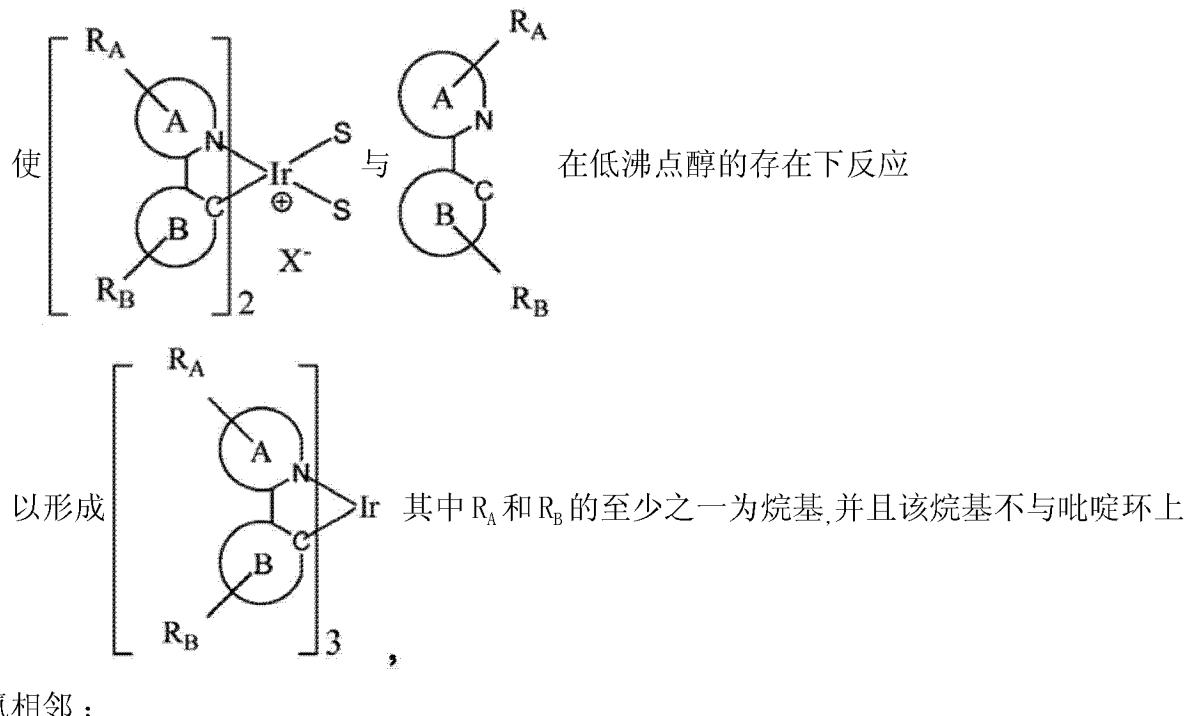
其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基; 并且

其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢; 并且

其中配体 L 配位到具有大于 40 的原子序数的金属上;

其中金属 M 为铱。

44. 均配位 Ir(III) 配合物的制备方法, 其包含:



的氮相邻;

其中 S 为中性配体;

其中 X 为抗衡离子;

其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对;

其中 A 为 6 元杂芳环, 并且 B 为 6 元芳环;

其中 R_A 和 R_B 各自表示单取代、二取代、三取代或四取代;

其中 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基; 并且

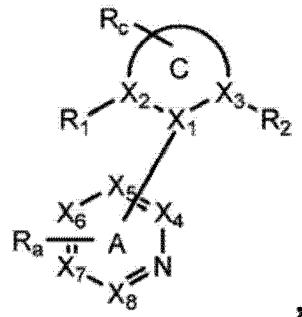
其中该低沸点醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、1:1 比例的乙醇和甲醇、2-甲氧基乙醇和 2-乙氧基乙醇。

45. 权利要求 44 的方法, 其中该低沸点醇选自乙醇、异丙醇和 1:1 比例的乙醇和甲醇。

46. 权利要求 44 的方法, 其中该低沸点醇为乙醇或 1:1 比例的乙醇和甲醇。

47. 权利要求 44 的方法, 其中该低沸点醇为 1:1 比例的乙醇和甲醇。

48. 权利要求 44 的方法, 其中 A 为:



其中 C 为 5 元或 6 元碳环或杂环;

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对;

其中 R_A 和 R_C 表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_A 和 R_C 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；

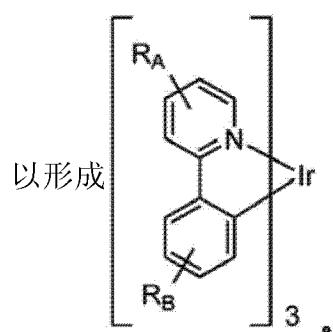
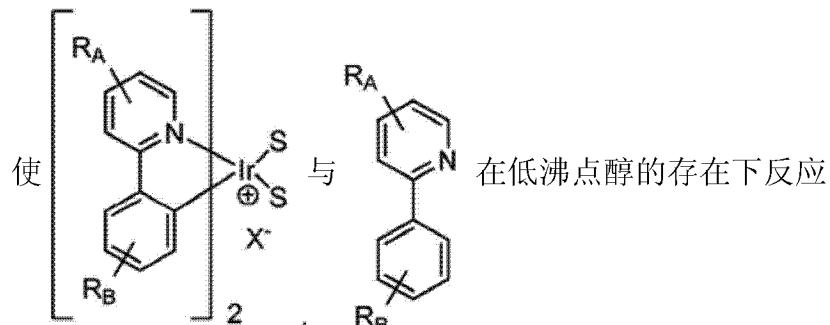
其中 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自碳和氮；

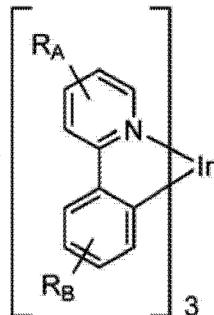
其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

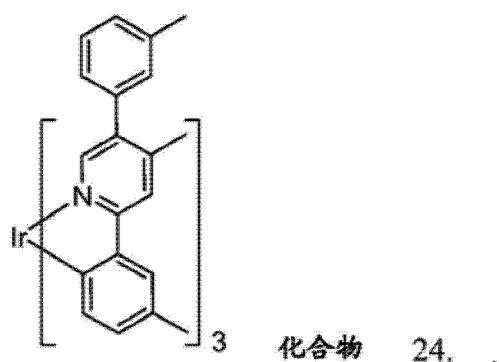
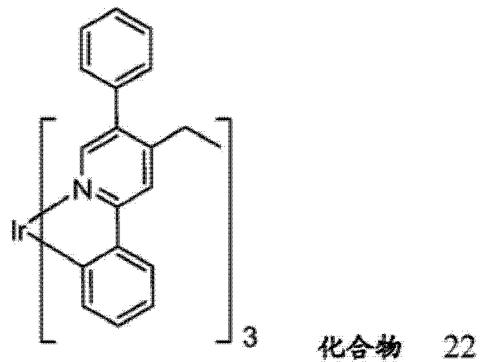
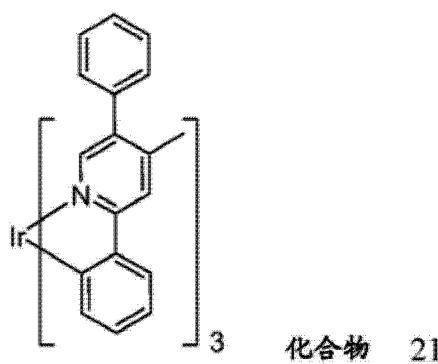
其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

49. 权利要求 44 的方法，其中 X 为三氟甲磺酸根。

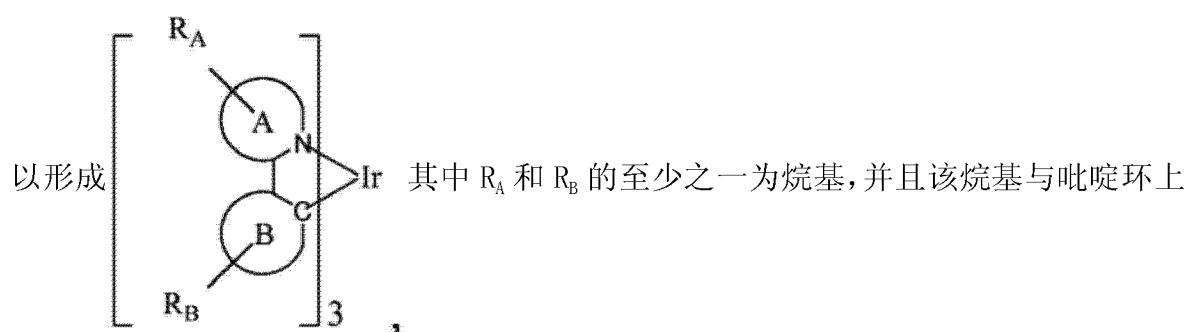
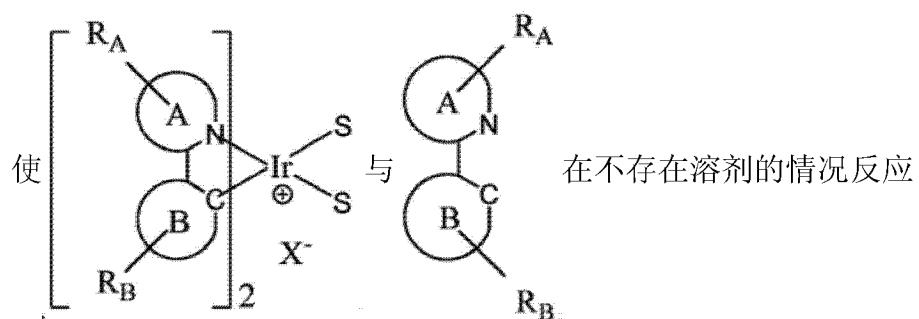
50. 权利要求 44 的方法，其包含：



51. 权利要求 50 的方法，其中  选自：



52. 均配位 Ir(III) 配合物的制备方法, 其包含:



的氮相邻；

其中 S 为中性配体；

其中 X 为抗衡离子；

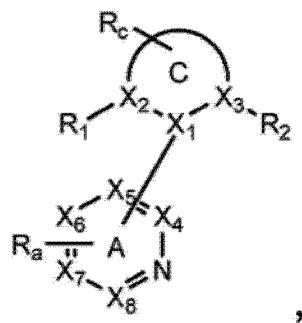
其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对；

其中 A 为 6 元杂芳环，并且 B 为 6 元芳环；

其中 R_A 和 R_B 各自表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中 A 为：



其中 C 为 5 元或 6 元碳环或杂环；

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对；

其中 R_A 和 R_C 表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_A 和 R_C 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；

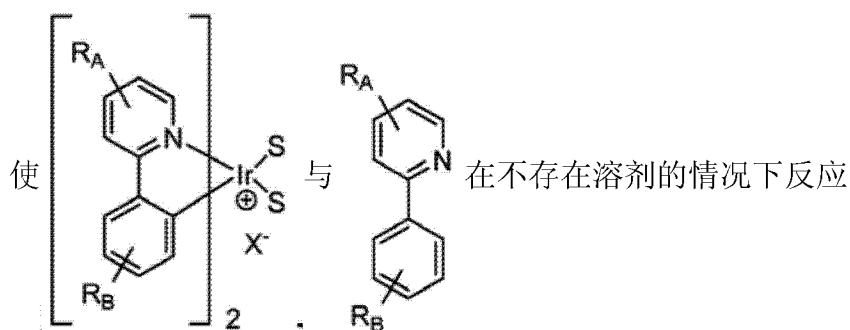
其中 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自碳和氮；

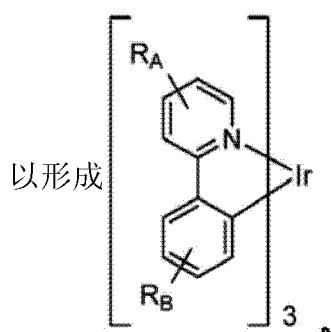
其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

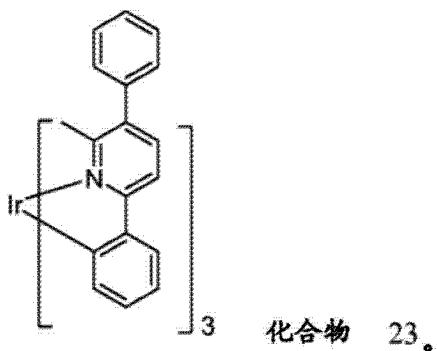
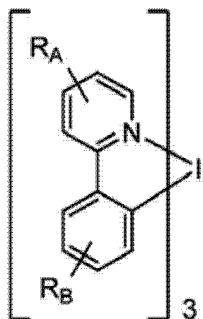
53. 权利要求 52 的方法，其中 X 为三氟甲磺酸根。

54. 权利要求 52 的方法，其包含

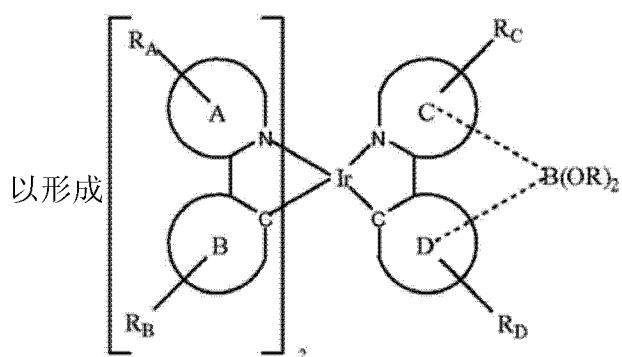
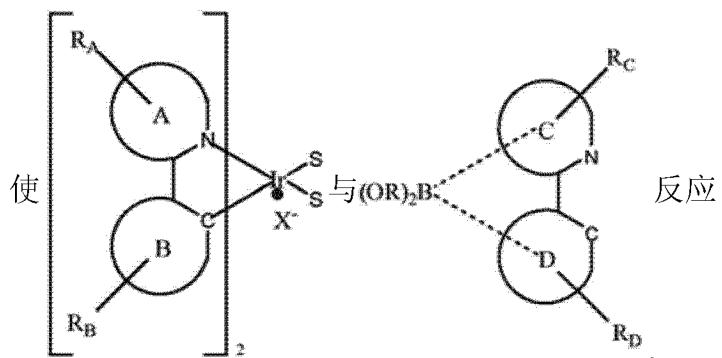




55. 权利要求 54 的方法, 其中



56. 一种制备金属配合物的方法, 其包括 :



其中 S 为中性配体；

其中 X 为抗衡离子；

其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对；

其中 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对；

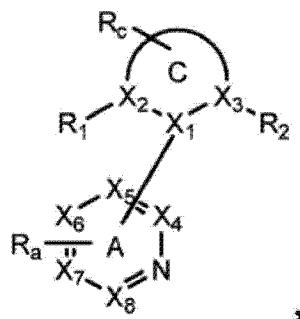
其中 A 为 6 元杂芳环；B 为 6 元芳环；C 为 6 元杂芳环；并且 D 为 6 元芳环；

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基；

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基；并且

其中 R 为烷基、杂烷基或全氟烷基，并且两个 R 任选地结合以形成环；并且

其中 A 为：



其中 C 为 5 元或 6 元碳环或杂环；

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对；

其中 R_A 和 R_C 表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_A 和 R_C 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 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自碳和氮；

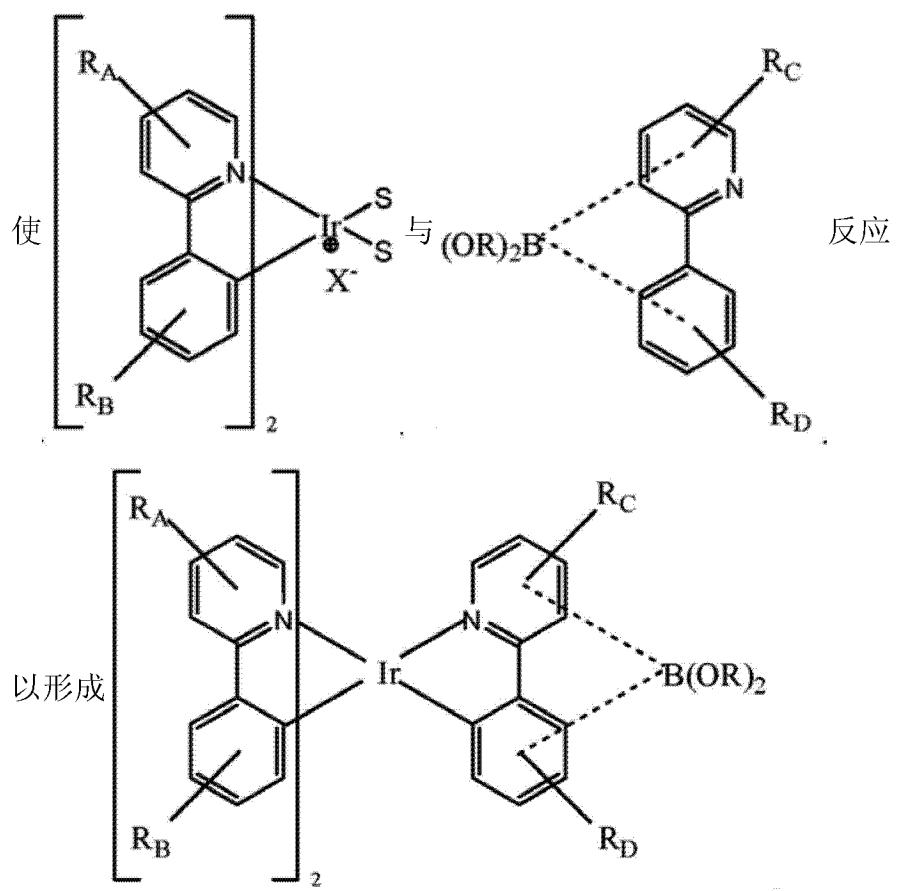
其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

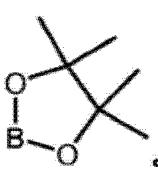
57. 权利要求 56 的方法，其中 X 选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟乙酸根、四氟硼酸根和六氟磷酸根。

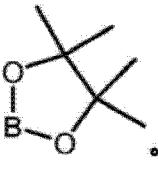
58. 权利要求 56 的方法，其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。

59. 权利要求 56 的方法，其包括：

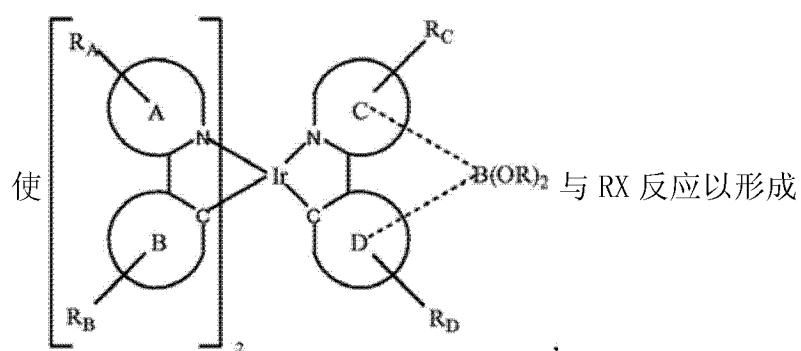


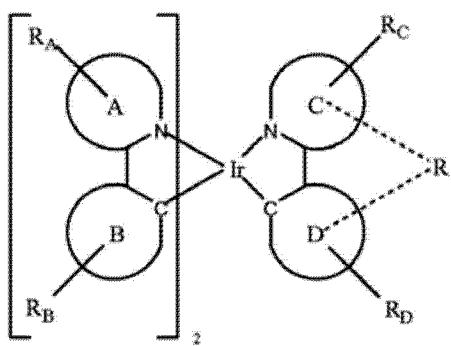
60. 权利要求 56 的方法, 其中基团 $B(OR)_2$ 附加到环 C 上。
 61. 权利要求 56 的方法, 其中基团 $B(OR)_2$ 附加到环 D 上。

62. 权利要求 60 的方法, 其中基团 $B(OR)_2$ 为 .

63. 权利要求 61 的方法, 其中基团 $B(OR)_2$ 为 .

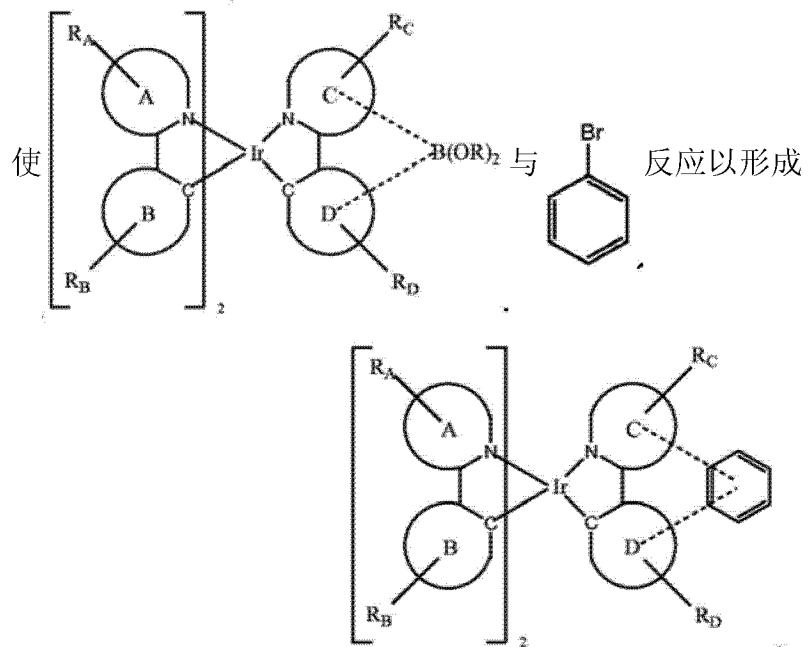
64. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括



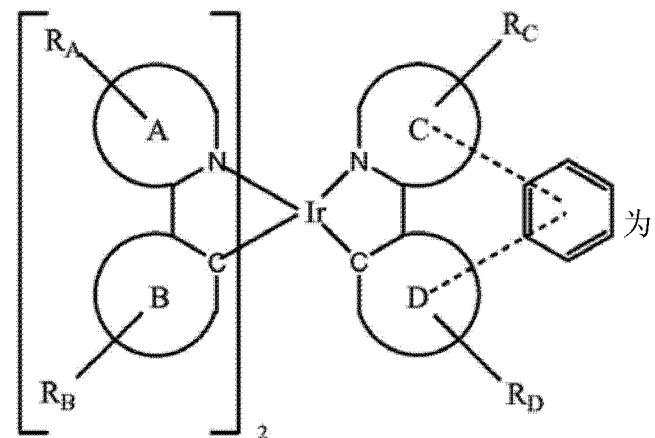


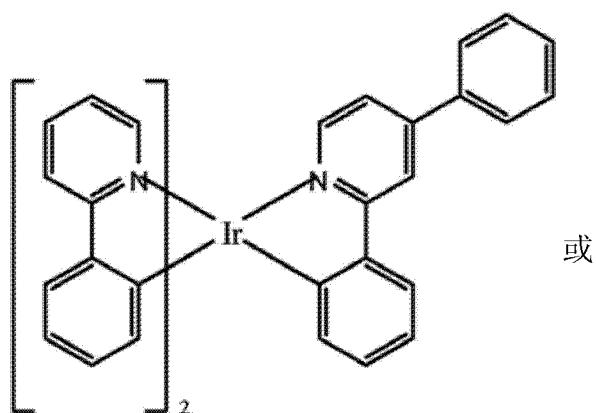
其中 R 为芳基或杂芳基并且 X 选自 I、Br、Cl 和 OTf。

65. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括

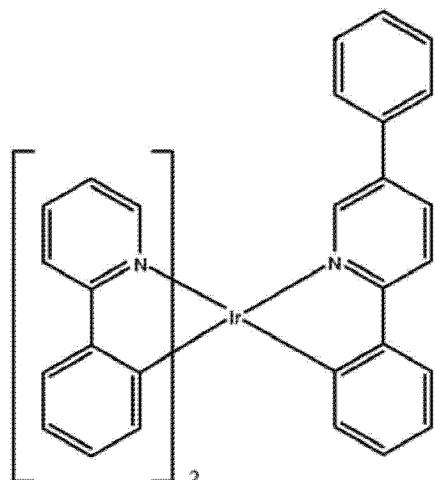


66. 权利要求 63 的方法, 其中



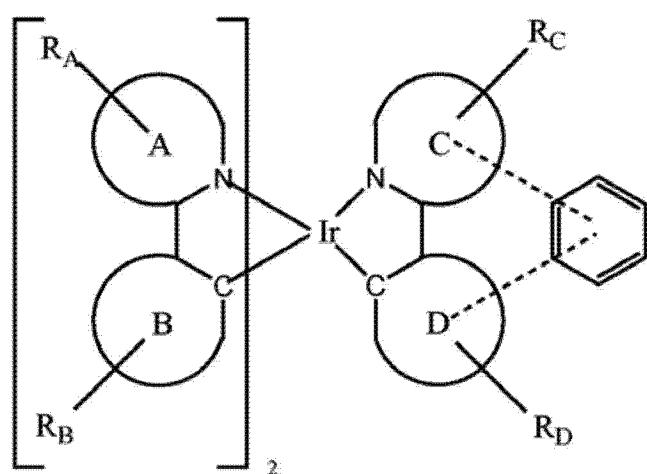


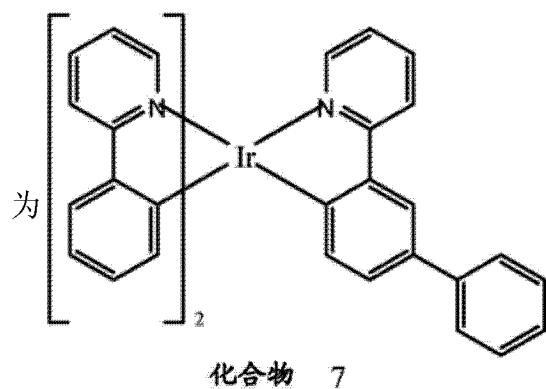
化合物 1



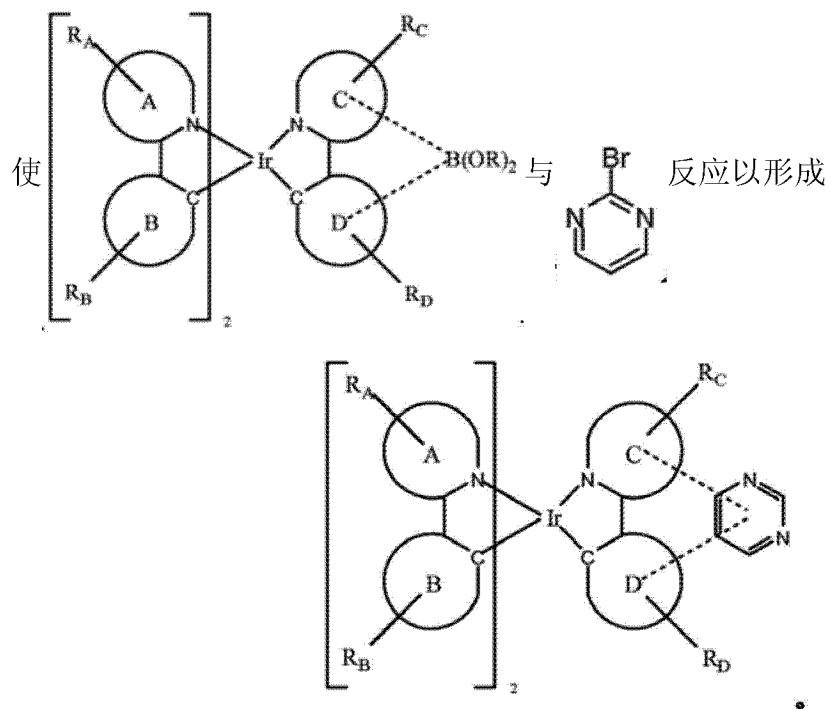
化合物 2

67. 权利要求 63 的方法, 其中

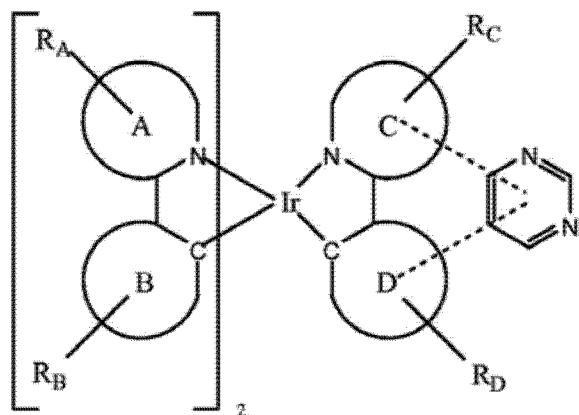


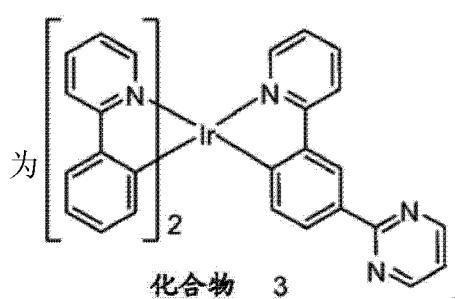


68. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括

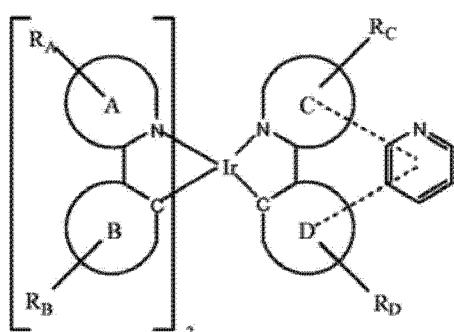
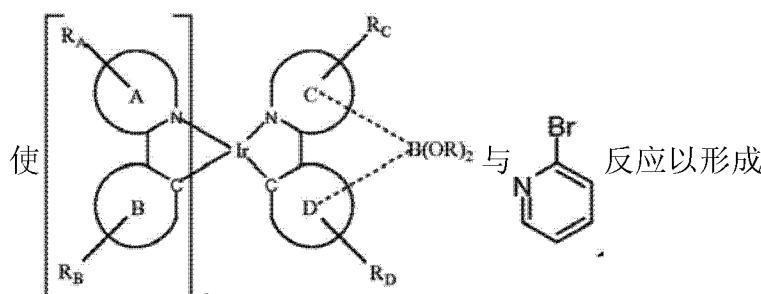


69. 权利要求 67 的方法, 其中

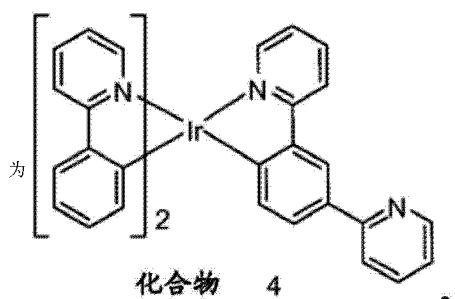
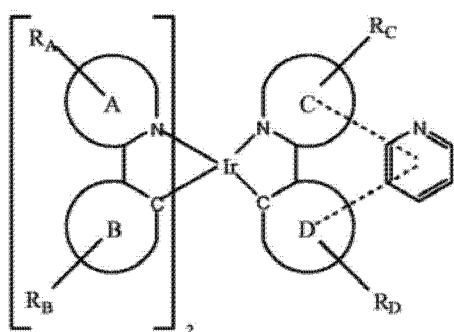




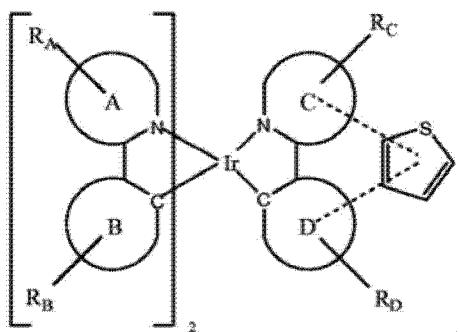
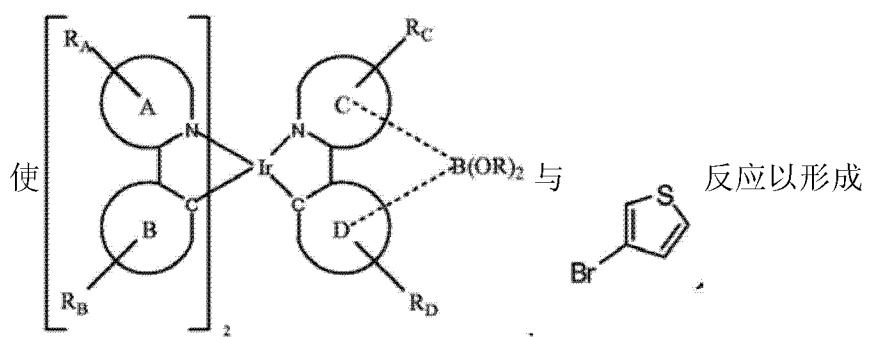
70. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括



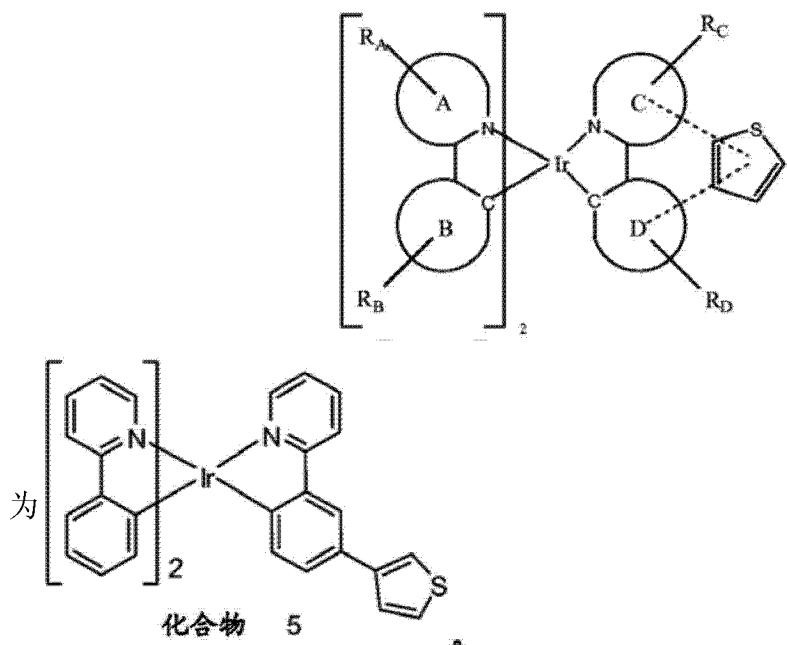
71. 权利要求 69 的方法, 其中



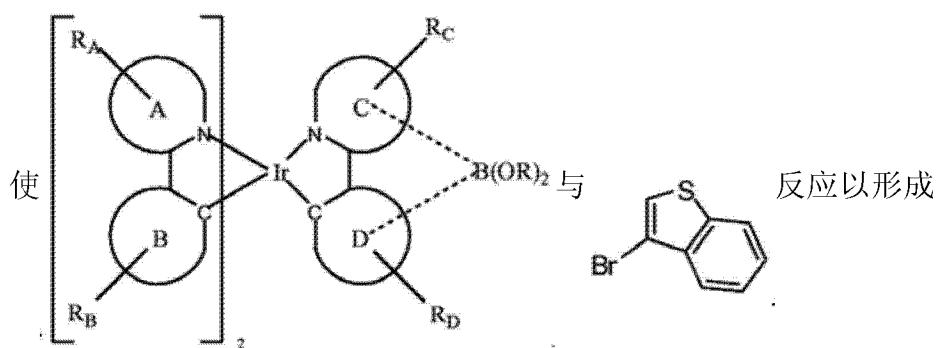
72. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括

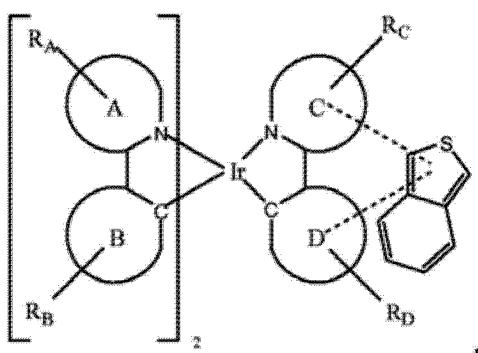


73. 权利要求 71 的方法, 其中

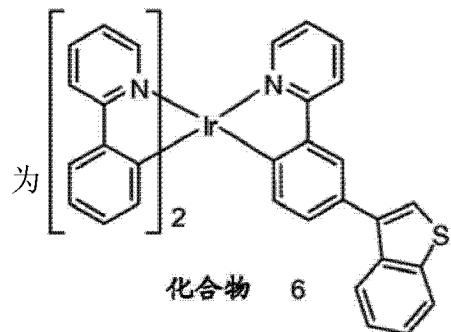
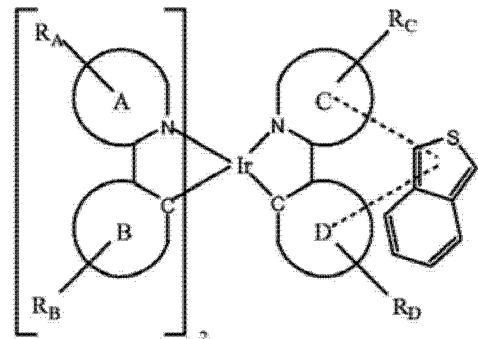


74. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括

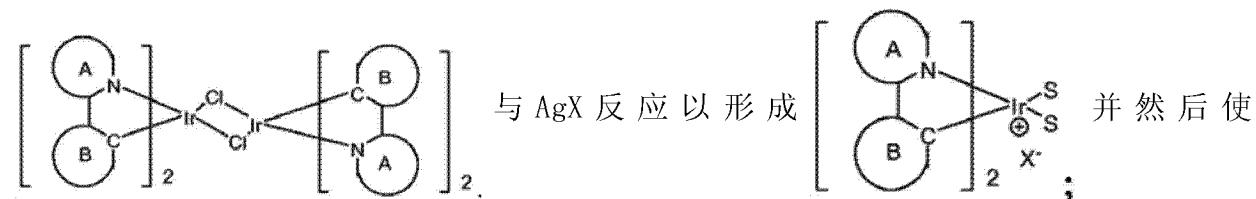
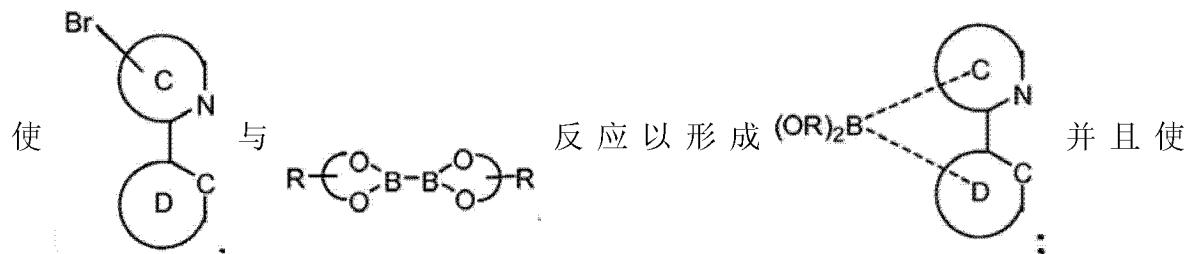


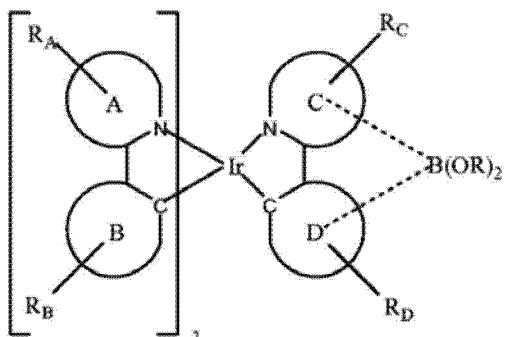
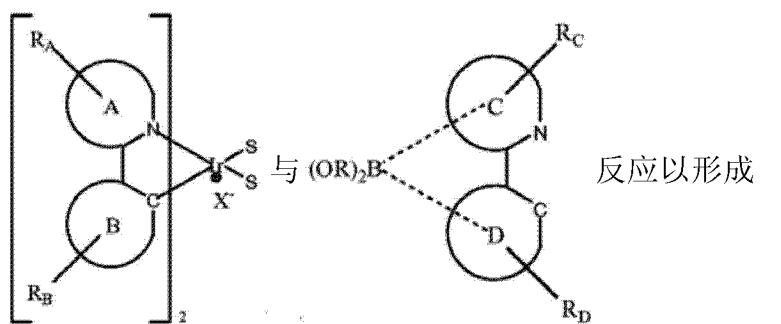


75. 权利要求 73 的方法, 其中

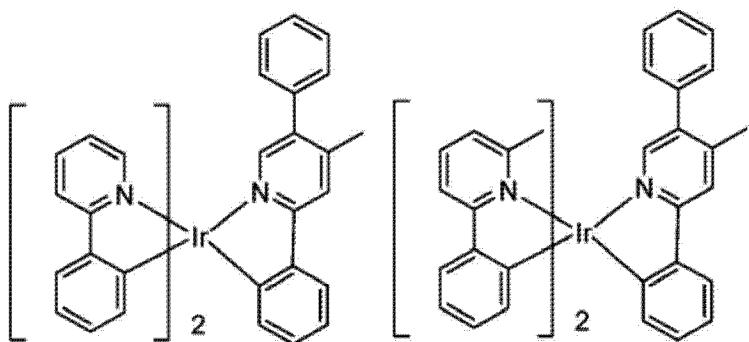


76. 权利要求 56 的方法, 其进一步包括





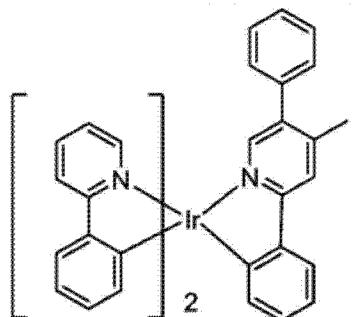
77. 杂配位化合物, 其选自 :



化合物 12

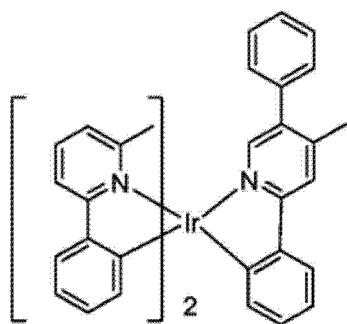
化合物 14

78. 权利要求 77 的化合物, 其中该化合物为



化合物 12

79. 权利要求 77 的化合物, 其中该化合物为



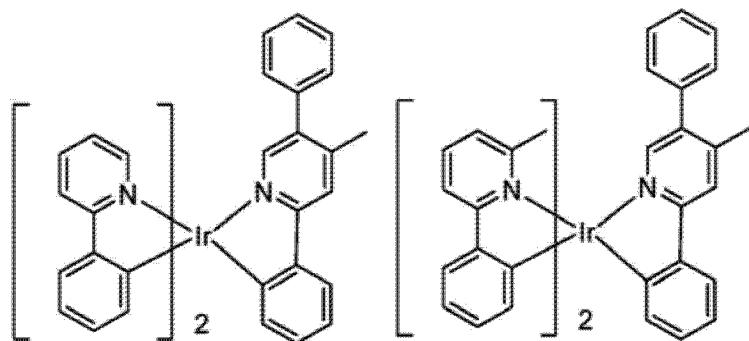
化合物 14

80. 有机发光器件, 其包含 :

阳极 ;

阴极 ; 以及

位于该阳极和该阴极之间的有机层, 该有机层进一步包含选自以下的化合物 :



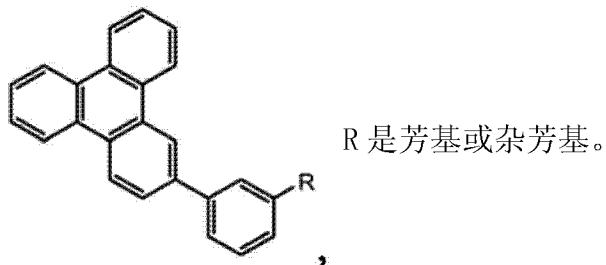
化合物 12

化合物 14

81. 权利要求 80 的器件, 其中该有机层进一步包含主体。

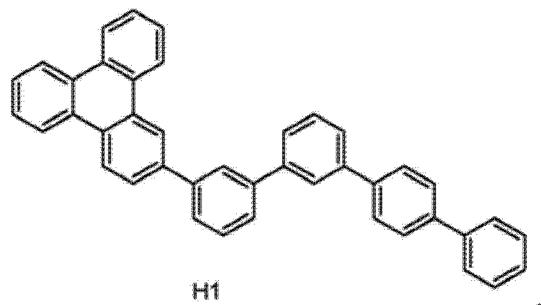
82. 权利要求 81 的器件, 其中该主体包括三联苯基团。

83. 权利要求 82 的器件, 其中该主体具有下式

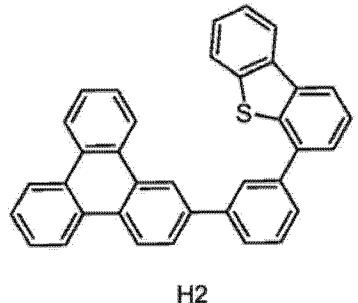


84. 权利要求 83 的器件, 其中 R 为三联苯。

85. 权利要求 84 的器件, 其中该主体为



86. 权利要求 83 的器件，其中 R 为二苯并噻吩。



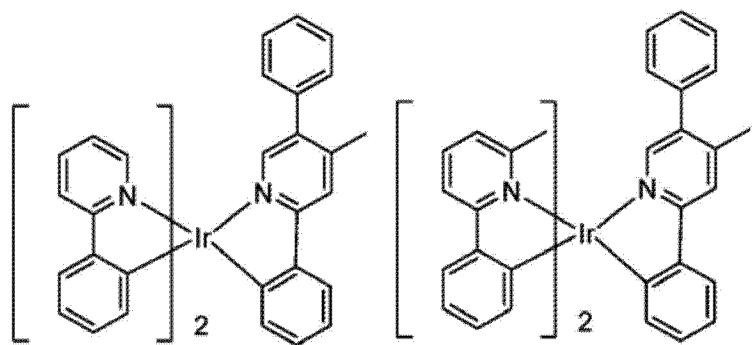
87. 权利要求 86 的器件, 其中该主体为

88. 消费产品, 其包含器件, 该器件进一步包含:

阳极：

阴极；以及

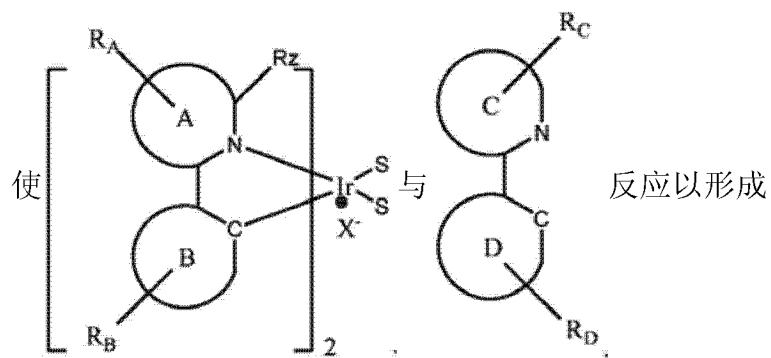
位于该阳极和该阴极之间的有机层,该有机层进一步包含选自以下的化合物:

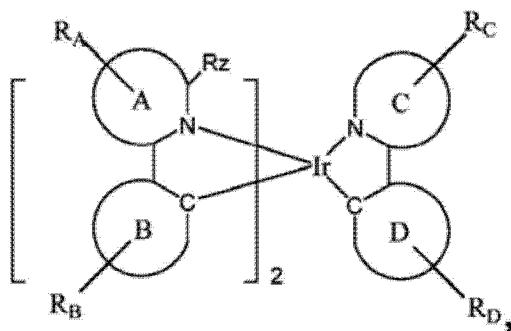


化合物 12

化合物 14

89. 杂配位化合物的制备方法, 其包含:





其中 S 为中性配体；

其中 X 为抗衡离子；

其中 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对；

其中 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对；

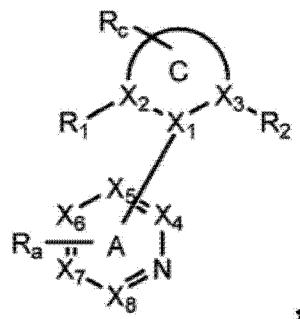
其中 A 为 6 元杂芳环；B 为 6 元芳环；C 为 6 元杂芳环；并且 D 为 6 元芳环；

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基；

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基；并且

R_z 不为 H；并且

其中 A 为：



其中 C 为 5 元或 6 元碳环或杂环；

其中 A-C 表示碳环和杂环的键合对；

其中 R_A 和 R_C 表示单取代、二取代、三取代或四取代；

其中 R_A 和 R_C 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 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自碳和氮；

其中 R_1 和 R_2 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；并且

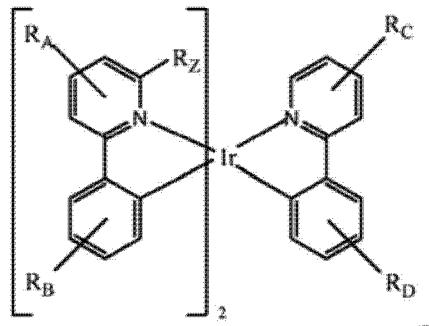
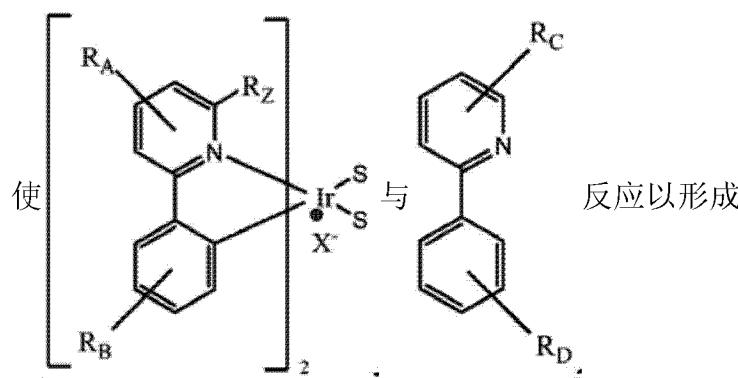
其中 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

90. 权利要求 89 的方法，其中 X 选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟硼酸根和六氟磷酸根。

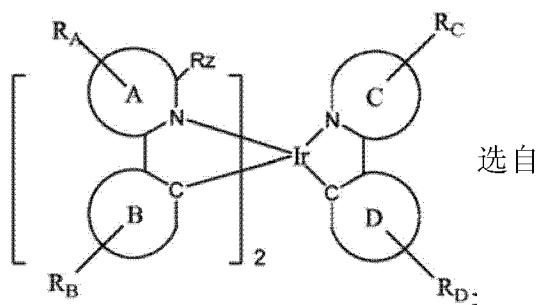
91. 权利要求 89 的方法，其中 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。

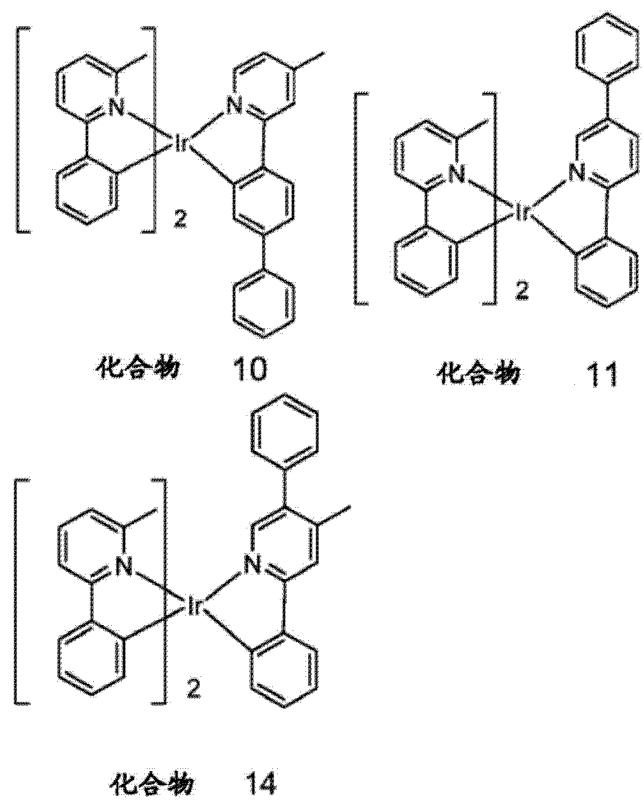
92. 权利要求 89 的方法，其中 R_z 为甲基。

93. 权利要求 89 的方法，其包含



94. 权利要求 89 的方法, 其中





磷光材料

[0001] 本申请要求 2007 年 5 月 25 日提交的美国临时申请 No. 60/940,310、2008 年 9 月 3 日提交的美国临时申请 No. 61/093,967、2008 年 12 月 23 日提交的美国临时申请 No. 61/140,459、2009 年 7 月 28 日提交的美国临时申请 61/229,088 和 2009 年 7 月 29 日提交的 PCT/US09/52045 的优先权，其公开内容通过引用全部明确地纳入本文中。

[0002] 要求保护的发明由联合的大学 - 公司研究协议的一个或多个下列参与方做出，代表其做出，和 / 或与其相关地做出：密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日或其之前有效，并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的活动的结果而做出。

技术领域

[0003] 本发明涉及可以有利地用于有机发光器件中的有机材料。更具体地说，本发明涉及用于所述器件的有机材料的制备方法以及新的有机材料。

背景技术

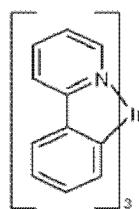
[0004] 由于很多原因，利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价，因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外，有机材料的固有特性，例如它们的柔性，可以使得它们良好地适用于特定应用，例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件 (OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs，有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如，有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0005] OLEDs 利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs 正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种 OLED 材料和构造记载于美国专利 No. 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中，它们全部通过引用纳入本文。

[0006] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是，这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用 CIE 坐标度量，它是现有技术中公知的。

[0007] 发绿光分子的一个实例是三 (2- 苯基吡啶) 铑，它记为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ，具有式 I 的结构：

[0008]



[0009] 在本文的该图以及后面的图中，我们将从氮到金属（此处为 Ir）的配位键表示为直线。

[0010] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分

子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料，并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中，例如作为聚合物主链的侧挂基团或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分，该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”，并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0011] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远，而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下，第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层，除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如，可以将阴极描述为“位于阳极上”，即使其间存在多种有机层。

[0012] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积。

[0013] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“辅助”的，尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

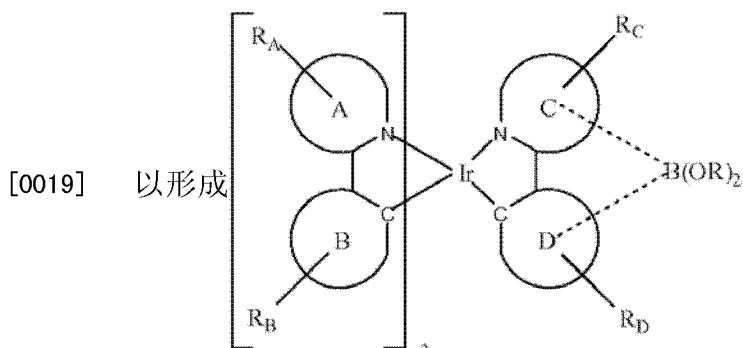
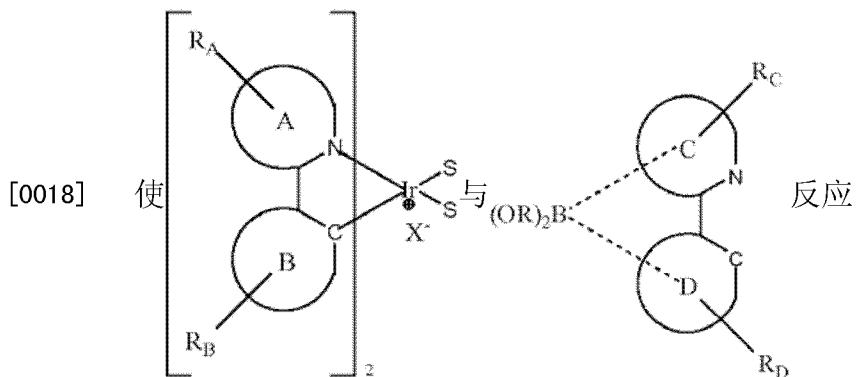
[0014] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一“最高已占分子轨道”(HOMO) 或“最低未占分子轨道”(LUMO) 能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势 (IP) 作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP(负性较低的 IP)。类似地，更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性 (EA) (负性较低的 EA)。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比，“较高”的 HOMO 或 LUMO 能级显得更接近该图的顶部。

[0015] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一功函数“大于”或“高于”第二功函数，如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量，这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而，HOMO 和 LUMO 能级的定义采用与功函数不同的惯例。

[0016] 关于 OLEDs 以及上述定义的更多细节，可以见美国专利 No. 7, 279, 704，其全部公开内容通过引用纳入本文。

发明内容

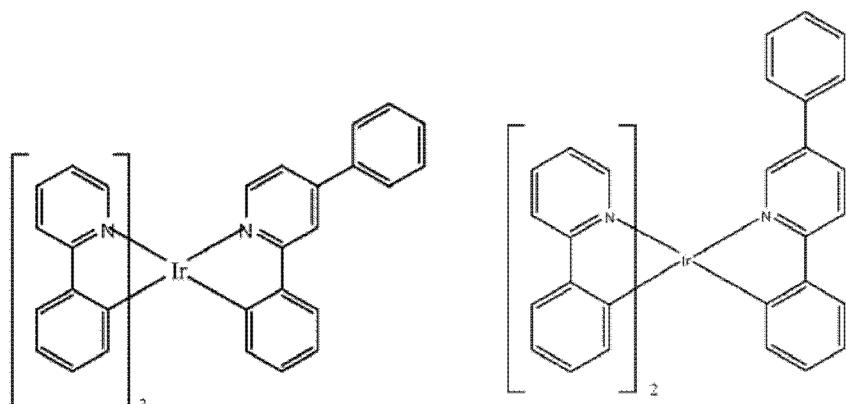
[0017] 提供了具有扩展共轭的杂配位 (heteroleptic) Ir(III) 配合物的制备方法。该方法包括：



[0020] S 为中性配体。X 为抗衡离子。优选地, S 选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟乙酸根、四氟硼酸根和六氟磷酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环, 并且 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对 (bonded pair)。C 和 D 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环, 并且 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基。优选地, R_A、R_B、R_C 和 R_D 选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。R 为烷基、杂烷基或全氟烷基, 并且两个 R 任选地结合以形成环。

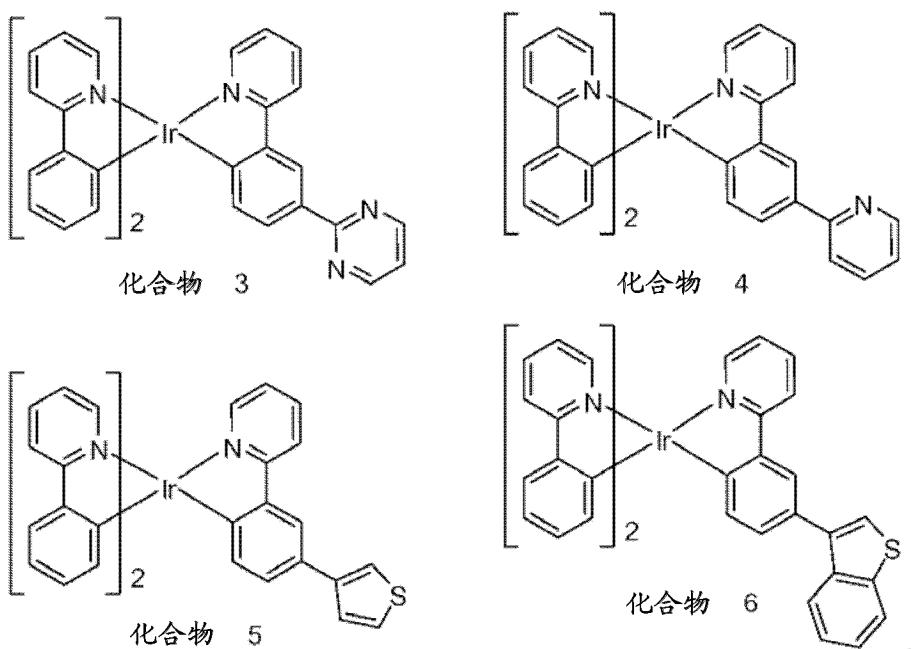
[0021] 此外, 提供了磷光发射材料。该材料是在杂环上具有扩展共轭的杂配位配合物。该材料可以有利地用于有机发光器件中。特别是, 该材料可以用作这种器件的发光掺杂剂。该材料选自:

[0022]



[0023] 化合物 1 化合物 2

[0024]



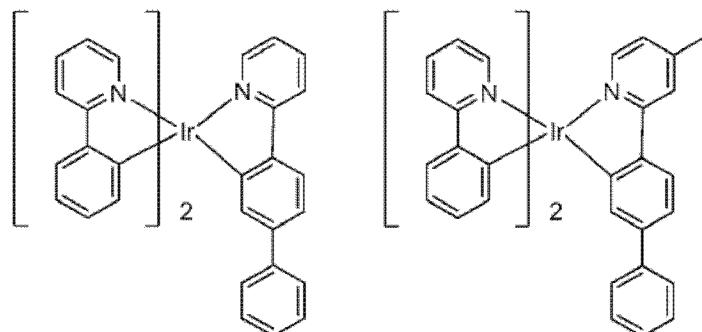
[0025] 一方面,可以优选化合物 1。另一方面,可以优选化合物 2。

[0026] 此外,提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层包含选自化合物 1-6 的化合物。该有机层可以进一步包含主体。优选地,该主体包括三亚苯基团。更优选地,该主体包括被三联苯进一步取代的三亚苯。最优先地,该主体为 H1。

[0027] 还提供了消费产品。该产品含有一种器件,该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层进一步包含选自化合物 1-6 的化合物。

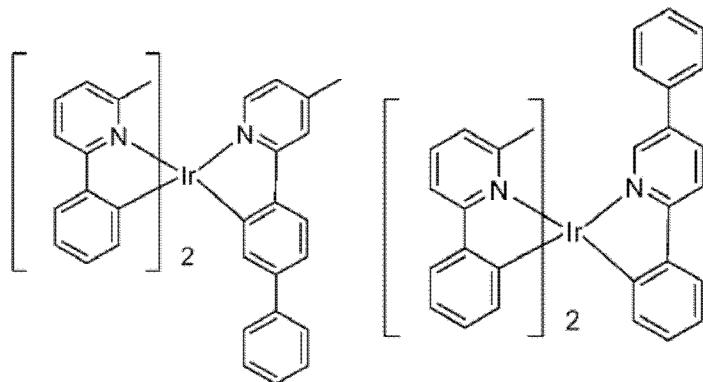
[0028] 提供了杂配位铱化合物,它可以有利地用于有机发光器件中。该杂配位化合物选自:

[0029]



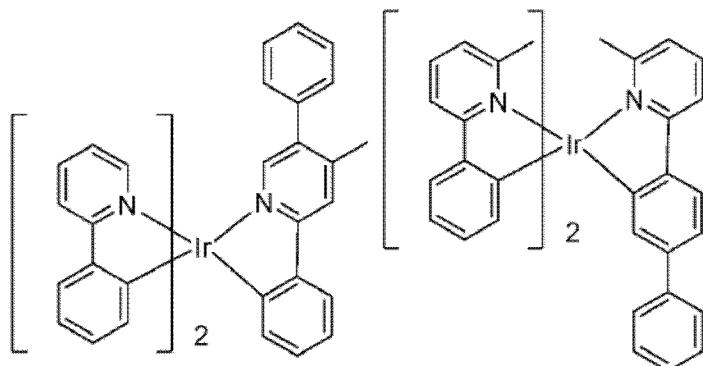
[0030] 化合物 8 化合物 9

[0031]



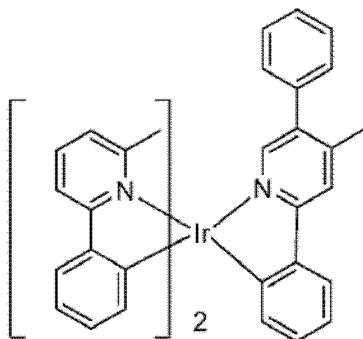
[0032] 化合物 10 化合物 11

[0033]



[0034] 化合物 12 化合物 13

[0035]



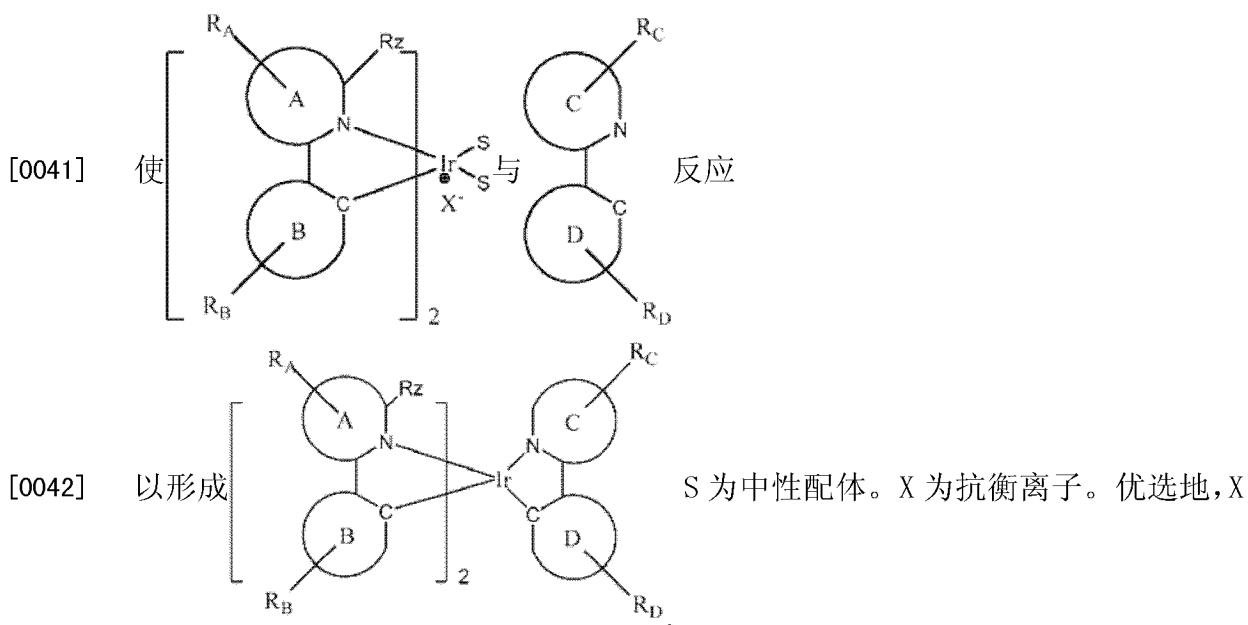
[0036] 化合物 14。

[0037] 一方面,可以优选化合物 8。另一方面,可以优选化合物 9。再一方面,可以优选化合物 10。再一方面,可以优选化合物 11。再一方面,可以优选化合物 12。再一方面,可以优选化合物 13。再一方面,可以优选化合物 14。

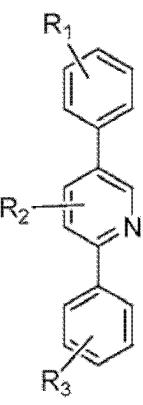
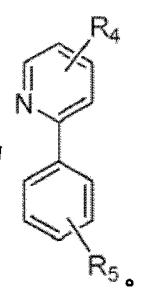
[0038] 此外,提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层包含选自化合物 8-14 的化合物。该有机层可以进一步包含主体,该主体具有被芳基或杂芳基进一步取代的三联苯基团。优选地,该主体含有被三联苯或二苯并噻吩进一步取代的三联苯基团。更优选地,该主体为 H1 或 H2。

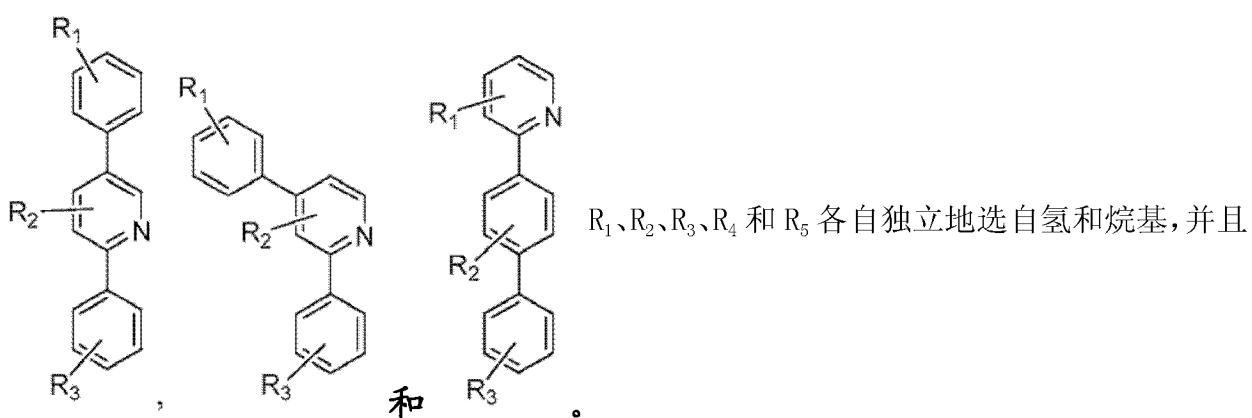
[0039] 还提供了消费产品。该产品含有一种器件,该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层进一步包含选自化合物 8-14 的化合物。

[0040] 此外,提供了在没有显著的配体混杂 (ligand scrambling) 的情况下制备杂配位化合物的方法。该方法包括:



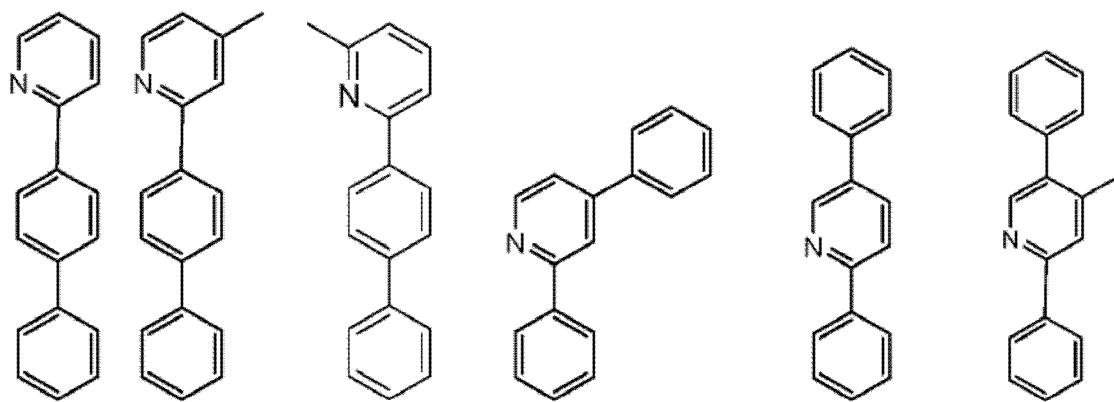
选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟硼酸根和六氟磷酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环, 并且 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。C 和 D 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环, 并且 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基, 并且 R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基。优选地, R_A、R_B、R_C 和 R_D 选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。R_Z 不为 H。优选地, R_Z 为甲基。

[0043] 提供了具有式 $Ir(L_{A-B})_2(L_{C-D})$ 的杂配位化合物。L_{A-B} 为  L_{C-D} 选自  。



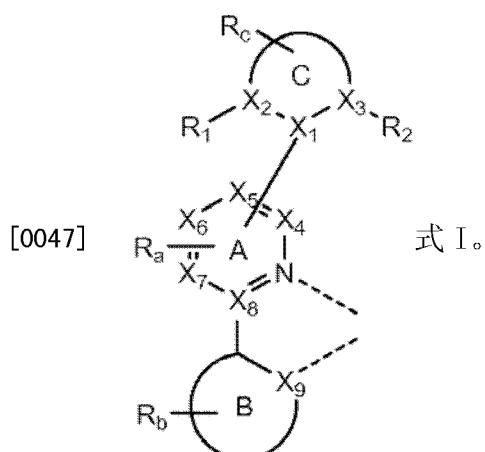
R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 各自可以表示单取代、二取代、三取代、四取代或五取代。优选地, R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立地为氢和甲基。更优选地, L_{C-D} 选自 :

[0044]



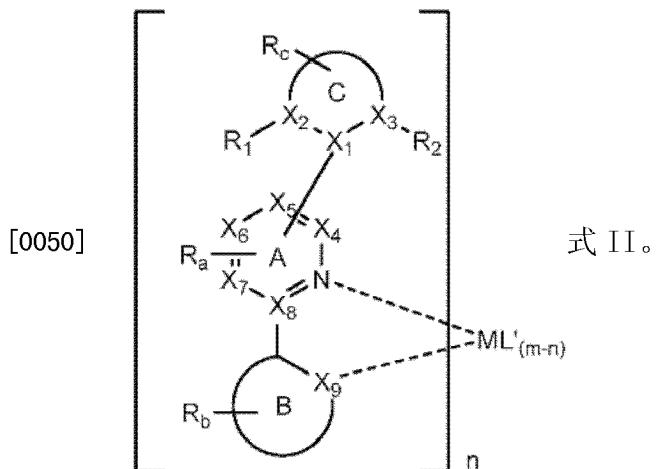
[0045] 提供了新的磷光有机材料。该有机材料是含有至少一个具有烷基取代基和芳基取代基的配体的化合物,以使得该取代基芳基比通常的未取代的苯基-苯基更多地扭转到平面外(即该文中的扭转芳基)。该化合物可以有利地用于有机发光器件中。特别是,该化合物可以在这种器件中用作发光掺杂剂。

[0046] 提供了化合物,该化合物包含具有以下结构的配体 L:



[0048] B 和 C 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到金属 M 上的碳环或杂环的键合对。A-C 表示碳环和杂环的键合对。R_a、R_b 和 R_c 可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。R_a、R_b 和 R_c 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。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈ 和 X₉ 独立地选自碳和氮。优选地, A 为吡啶。R₁ 和 R₂ 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。R₁、R₂ 和与环 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个不为氢。优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。更优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为乙基。更优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为甲基。配体 L 配位到具有大于 40 的原子序数的金属 M 上。优选地, 金属 M 为 Ir。

[0049] 该化合物的实例可以包括具有以下结构的化合物:



式 II。

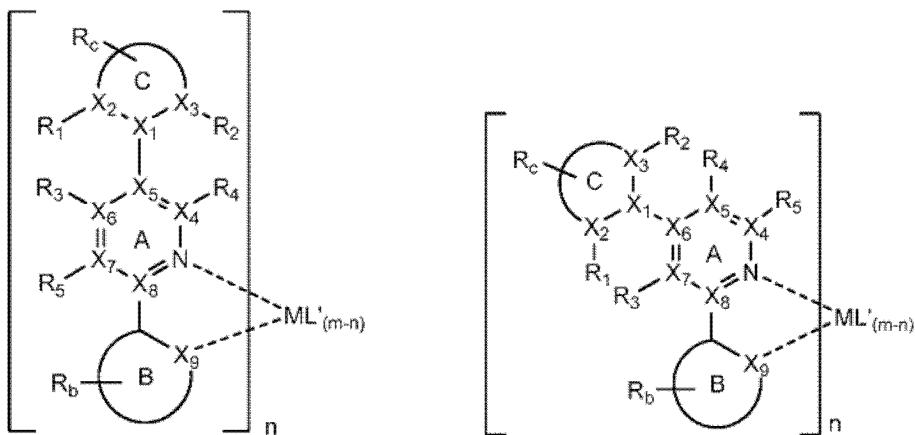
[0051] m 是金属 M 的氧化态。优选地, 金属 M 为 Ir。优选地, A 为吡啶。 n 为至少 1。 L' 为单阴离子双齿配体。优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个不为氢。优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。更优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为乙基。更优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为甲基。

[0052] 提供了具有式 II 的化合物的具体实例并且包括化合物 15- 化合物 20。R 不为氢。优选地, R 为烷基。

[0053] 提供了具有式 II 的化合物的具体实例, 包括化合物 21- 化合物 37。一方面, 化合物 21、22、25、29、30、31 和 34 可以为优选化合物。

[0054] 一方面, 提供了化合物, 其中该化合物选自 :

[0055]

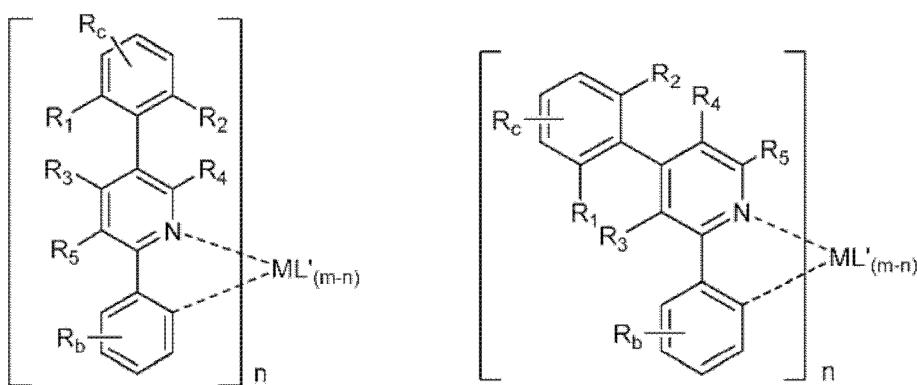


式 III 和式 IV。

[0057] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一不为氢。 R_5 选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。优选地, A 为吡啶。一方面, R_1 和 R_2 为氢并且 R_3 和 R_4 之一为烷基。示例性的化合物可以包括化合物 21-24、29-34、36 和 37。另一方面, R_1 和 R_2 之一为烷基并且 R_3 和 R_4 为氢。示例性的化合物可以包括化合物 25-28 和 35。

[0058] 另一方面, 该化合物选自 :

[0059]

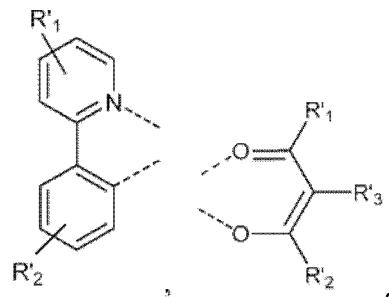


[0060] 式 V 和式 VI。

[0061] 具有式 II 的化合物包括均配位化合物和杂配位化合物。均配位化合物的实例包括化合物 21-24 和 35。杂配位化合物的实例包括化合物 25-34、36 和 37。

[0062] 一方面,提供了具有配体 L' 的化合物,该配体选自:

[0063]



[0064] R'1、R'2 和 R'3 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。

[0065] 一方面,优选的是其中在配体 L 的吡啶环上存在烷基取代基(即在芳基取代基中诱导扭转的烷基取代基)的化合物。优选地,该化合物选自化合物 21-23、29-31、34、36 和 37。

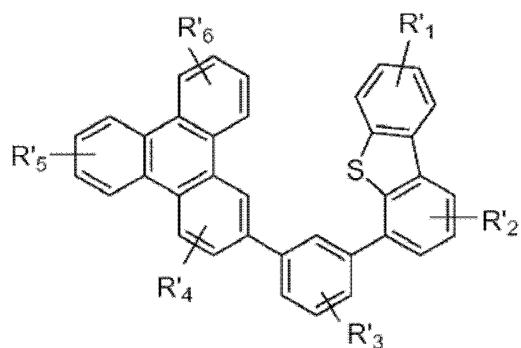
[0066] 另一方面,尤其优选的是其中烷基取代基处于吡啶环的氮的对位的化合物。优选地,该化合物选自化合物 21、22、29-31、34、36 和 37。

[0067] 还提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层包含上述具有式 I 的化合物。对于具有式 I 的化合物描述为优选的取代基选择也优先用于包含式 I 化合物的器件中。这些选择包括对于下述内容所描述的:金属 M;式 II-VI;取代基 R、R1、R2、R3、R4、R5 和与 C 相邻的 Ra 取代基;环 C 的位置;以及环 A、B 和 C。

[0068] 一方面,该器件包含上述具有式 II 的化合物。优选地,金属 M 为 Ir。优选地,A 为吡啶。另一方面,该器件包含上述具有式 III 或式 IV 的化合物。还优选的是含有下述化合物的器件:其中 R1、R2 和与 C 相邻的 Ra 取代基中的仅一个为烷基。另一方面,该器件包含上述具有式 V 或式 VI 的化合物。提供了某些器件,其中所述器件含有选自化合物 21-37 的化合物。优选地,该器件含有化合物 21、化合物 22、化合物 25、化合物 29、化合物 30、化合物 31 或化合物 34。

[0069] 一方面,提供了器件,其中该有机层为发光层并且具有式 I 的化合物为发光掺杂剂。此外,该有机层可以进一步包含主体。优选地,该主体具有以下结构:

[0070]

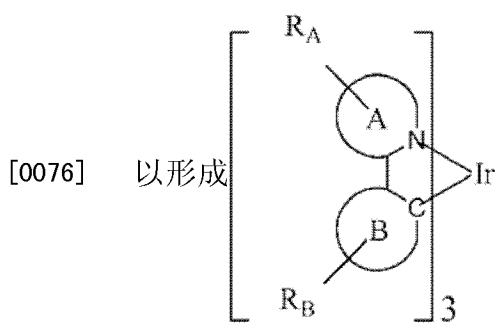
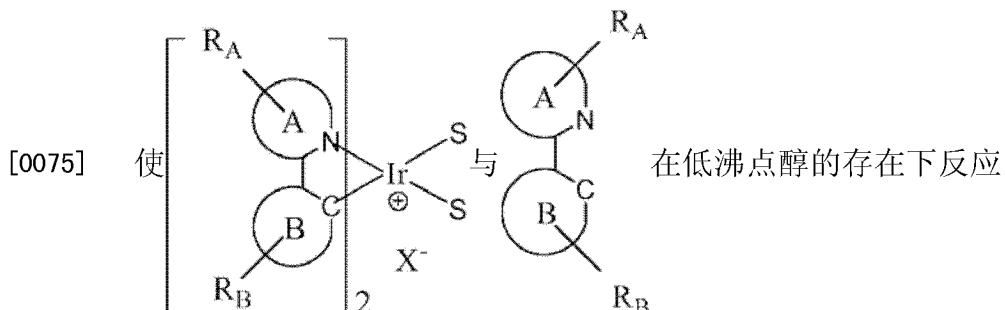


[0071] R' ₁、 R' ₂、 R' ₃、 R' ₄、 R' ₅ 和 R' ₆ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0072] 还提供了包含器件的消费产品。该器件包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层，其中该有机层包含上述具有式 I 的化合物。对于具有式 I 的化合物描述为优选的取代基选择也优先用于含有包含式 I 化合物的器件的消费产品中。这些选择包括对于下述内容所描述的：金属 M；式 II-VI；取代基 R、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 和与 C 相邻的 R_a 取代基；环 C 的位置；以及环 A、B 和 C。

[0073] 此外，提供了制备均配位化合物的低温方法。特别是，该化合物用于制备均配位铱(III) 化合物。这些化合物可以优先含有扭转芳基。

[0074] 提供了用于制备均配位 Ir(III) 配合物的第一种方法。该第一种方法包括：



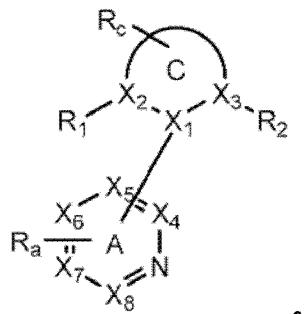
[0077] R_A 和 R_B 的至少之一为烷基，并且该烷基不与吡啶环上的氮相邻。S 为中性配体。X 为抗衡离子。优选地，X 为三氟甲磺酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对。 R_A 和 R_B 各自可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0078] 一方面，该低沸点醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、1 : 1 比例的乙醇和甲醇、2-甲氧基乙醇和 2-乙氧基乙醇。优选地，该低沸点醇选自在 108°C 沸腾的异丙醇、在

78°C沸腾的乙醇以及具有65°C和78°C之间的沸点的1:1比例的乙醇和甲醇。更优选地，该低沸点醇为乙醇或者1:1比例的乙醇和甲醇。最优选地，该低沸点醇为1:1比例的乙醇和甲醇。

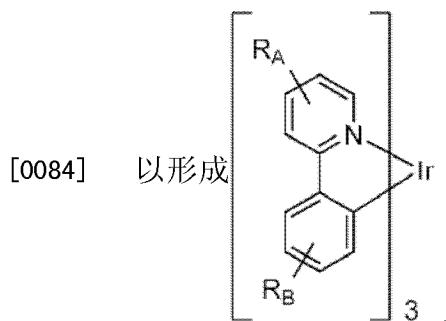
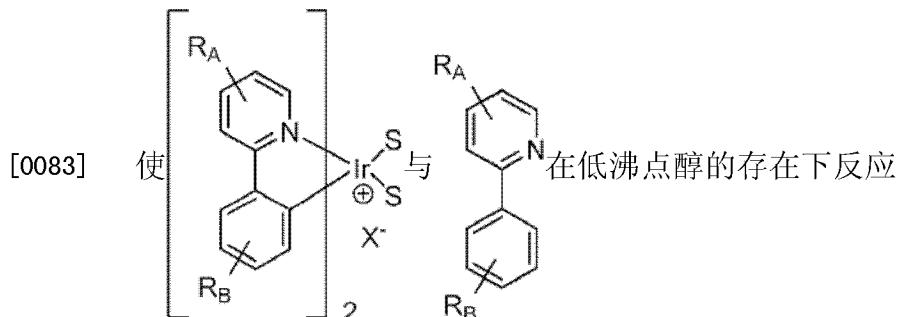
[0079] 优选地，A为：

[0080]



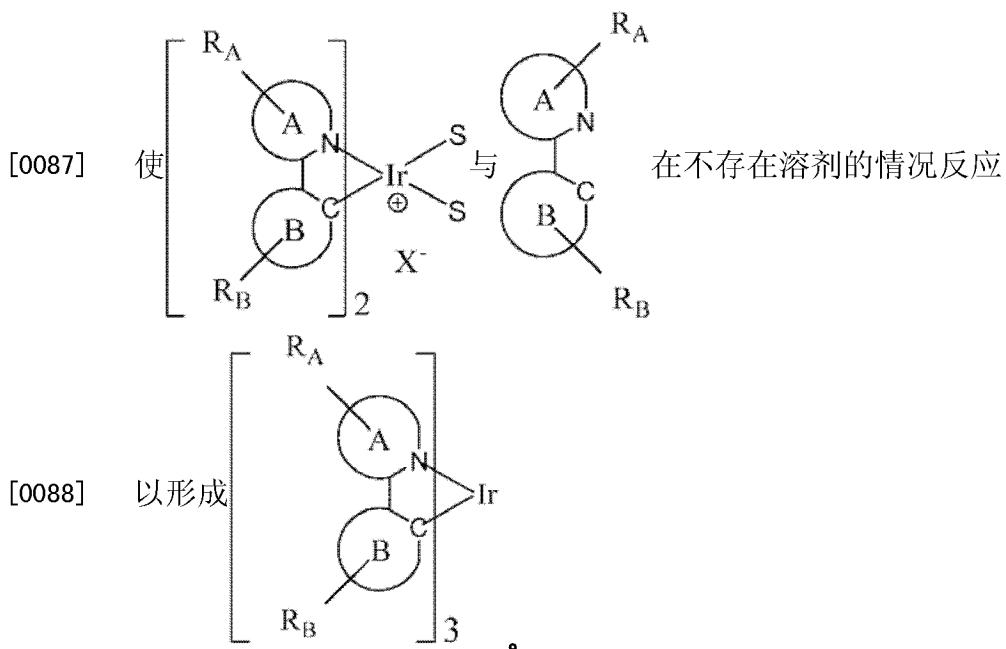
[0081] C为5元或6元碳环或杂环。A-C表示碳环和杂环的键合对。R_A和R_C可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。R_A和R_C独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈和X₉独立地选自碳和氮。R₁和R₂独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R₁、R₂和与C相邻的R_a取代基中的至少之一不为氢。

[0082] 一方面，该第一种方法包括：



[0085] 包括化合物21、化合物22和化合物24在内的具体化合物可以使用该方法形成。

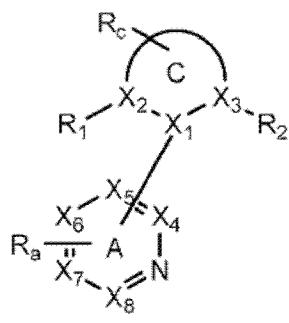
[0086] 还提供了用于制备均配位Ir(III)化合物的第二种方法。该第二种方法包括：



[0089] R_A 和 R_B 的至少之一为烷基，并且该烷基与吡啶环上的氮相邻。S 为中性配体。X 为抗衡离子。优选地，X 为三氟甲磺酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对。 R_A 和 R_B 各自可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

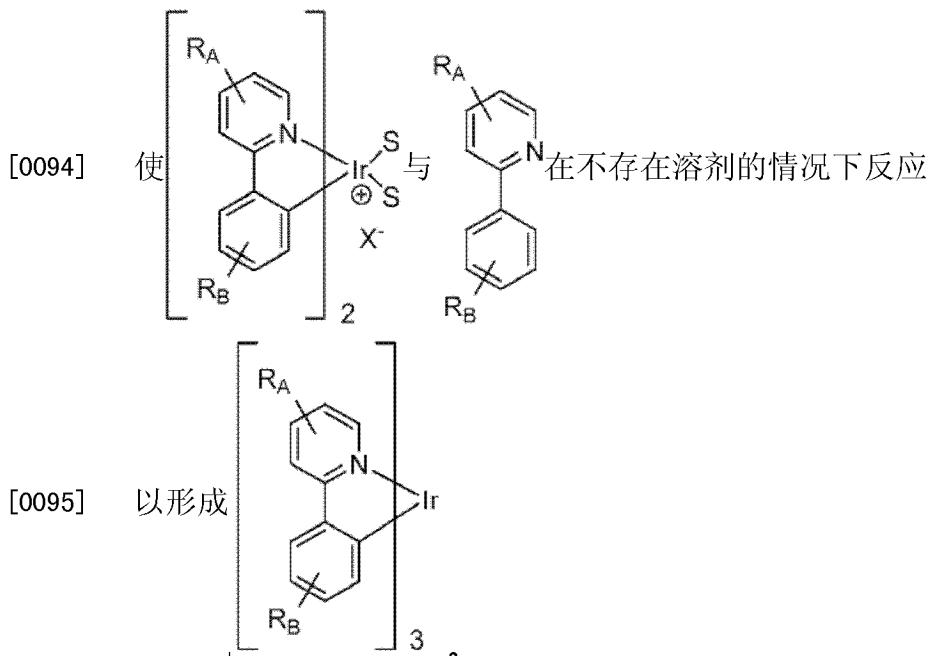
[0090] 优选地，A 为：

[0091]



[0092] C 为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-C 表示碳环和杂环的键合对。 R_A 和 R_C 可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。 R_A 和 R_C 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。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 和 X_9 独立地选自碳和氮。 R_1 和 R_2 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。 R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

[0093] 一方面，该第二种方法包括：



[0096] 包括化合物 23 在内的具体化合物可以使用该方法形成。

附图说明

- [0097] 图 1 示出了有机发光器件。
- [0098] 图 2 示出了不具有独立的电子传输层的倒置有机发光器件。
- [0099] 图 3 示出了具有特定结构的 PHOLED。
- [0100] 图 4 示出了制备杂配位 Ir(III) 化合物的方法。
- [0101] 图 5 示出了具有扩展共轭的杂配位 Ir(III) 配合物。
- [0102] 图 6 示出了制备杂配位 Ir(III) 化合物的方法。
- [0103] 图 7 示出了含有扭转芳基的配体以及包含含有扭转芳基的配体的化合物。
- [0104] 图 8 示出了示例性的化合物。
- [0105] 图 9 示出了制备均配位 Ir(III) 化合物的方法。

具体实施方式

[0106] 通常，OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时，阳极向有机层中注入空穴，阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时，形成“激子”，它是具有激发能态的局域化的电子 - 空穴对。当激子通过发光机理弛豫时，发射出光。在一些情况下，激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理，例如热弛豫，但是通常将其视为不合需要的。

[0107] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光（“荧光”）的发光分子，例如美国专利 No. 4,769,292 中所公开，其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0108] 最近，已展示了具有从三线态发光（“磷光”）的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent

Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射), *Nature*, 第 395 卷, 151-154, 1998; (“Baldo-I”) 和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), *Appl. Phys. Lett.*, 第 75 卷, 第 3 期, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏, 其通过引用纳入本文。

[0109] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US 7, 279, 704 的第 6-10 栏中, 其通过引用纳入本文。

[0110] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如, 柔性且透明的基片 - 阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中, 其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50 : 1 的摩尔比用 F_4 -TCNQ 掺杂的 m-MTDATA, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中, 其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1 : 1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例, 其具有金属如 Mg : Ag 的薄层, 具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。

[0111] 图 2 显示了倒置 OLED 200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极, 而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215, 因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了可以如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0112] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供, 并且应当理解, 本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的, 并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素, 可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料, 但是应当理解, 可以使用材料的组合, 例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外, 层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件 200 中, 空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴, 并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中, OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层, 或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有

机材料的多个层。

[0113] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs), 例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置,例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合 (out-coupling), 例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台 (mesa) 结构和 / 或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱 (pit) 结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0114] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积 (OVPD), 例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂 (OVJP) 的沉积,例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基,3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0115] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理 (PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18°C 至 30°C,更优选室温 (20 至 25°C)。

[0116] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0117] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基 (ary1ky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于 US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,该专利通过引用纳入本文中。

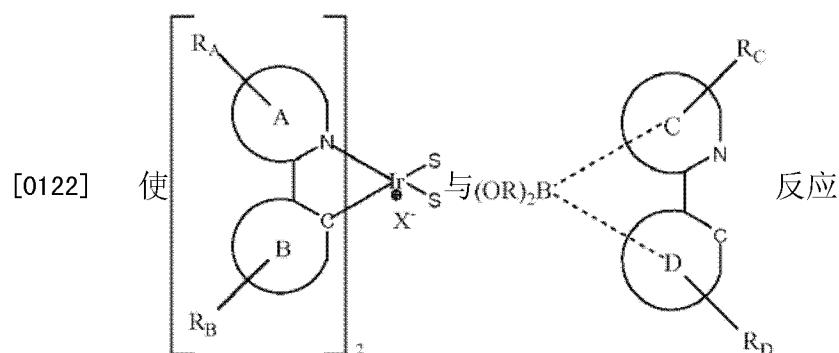
[0118] 提供了化合物,其包含具有扩展共轭的杂配位 Ir(III) 配合物。特别是,该配合物在通过氮配位到金属上的杂环上具有扩展共轭。杂配位铱配合物具有重要意义,因为它们的光物理性能、热性能和电子性能可以根据附加到金属中心上的配体进行调节。使用杂配位铱配合物的一个优点是,相对于均配位 Ir(III) 配合物,它们提供改善的器件寿命和更

低的升华温度,因此提供改善的制备。例如,含有 2-苯基吡啶和 2-(联苯-3-基)吡啶的杂配位配合物已表现出相对于相关的均配位配合物改善的寿命。此外,杂配位配合物的升华温度几乎比均配位配合物低 70°C。参见美国临时申请 No. 60/940,310。表现出改善的稳定性和低升华温度的杂配位配合物,例如本文中所公开的那些,对于在 OLEDs 中的用途是非常需要的。特别是,杂配位 Ir(III) 配合物对于在白光有机发光器件 (WOLEDs) 中的用途可尤其需要。

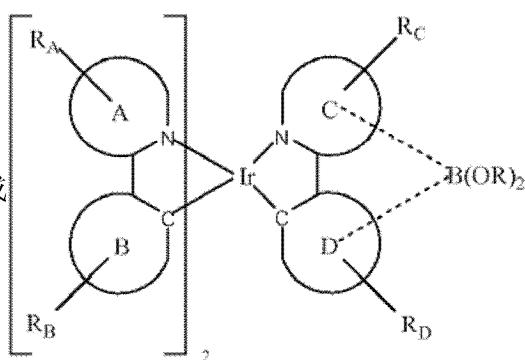
[0119] 用于制备很多杂配位铱配合物的现有合成方法可能是不实用的。特别是,现有的合成路线包括铱配合物的卤化和进一步官能化(参见 Stossel 等人, Rhodium complexes and iridium complexes(铑配合物和铱配合物), 2005, EP1504015B1; Stossel 等人, Rhodium and iridium complexes(铑和铱配合物), 2006, 美国专利 No. 7, 125, 998), 使用由卤代的配合物产生的硼酸酯取代的铱配合物并进一步官能化(参见 Kwong 等人, Method for synthesis of iridium(III) complexes with sterically demanding ligands(具有空间需求配体的铱(III)配合物的合成方法), 2006, 美国专利申请 No. 12/044848), 以及低温 BuLi/ZnCl₂ 方法(参见 Huo 等人, OLEDs with mixed ligand cyclometallated complexes(具有混合配体环金属化配合物的 OLEDs), 2006, US20060134459A1)。例如,低温 BuLi/ZnCl₂ 方法产生配合物的经式异构体,它通常是不需要的,并因而必须转变成该配合物的有用的面式异构体。参见 Huo 等人, OLEDs with mixed ligand cyclometallated complexes(具有混合配体环金属化配合物的 OLEDs), 2006, US20060134459A1。因此,该方法对于配合物的大规模合成可能是不实用的。尽管提供了改善的产率,但是涉及将溴化的铱配合物转变成硼酸酯以最终产生终产物的方法是不直接的。参见 Kwong 等人, Method for synthesis of iridium(III) complexes with sterically demanding ligands(具有空间需求配体的铱(III)配合物的合成方法), 2006, 美国专利申请 No. 12/044848)。因此,非常需要提供用于制备杂配位 Ir(III) 配合物的更实用和直接的合成方法。

[0120] 本文中所述的方法可以用于制备可有利地用在 OLEDs 中、特别是 WOLEDs 中的杂配位 Ir(III) 配合物。例如,本文中所述的方法可以用于制备尤其需要的杂配位 Ir(III) 配合物,例如化合物 1、化合物 2 和化合物 7。

[0121] 用于制备具有扩展共轭的 Ir(III) 杂配位配合物的方法,该方法包括



[0123] 以形成



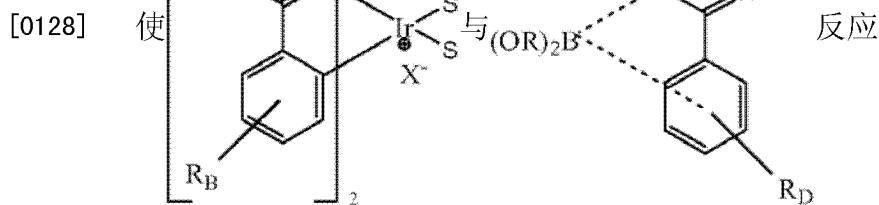
[0124] S 为中性配体。X 为抗衡离子。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环，并且 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。C 和 D 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环，并且 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。R_A、R_B、R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基。R 为烷基、杂烷基或全氟烷基，并且两个 R 任选地结合以形成环。

[0125] 在该方法的一方面，抗衡离子 X 选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟乙酸根、四氟硼酸根和六氟磷酸根。

[0126] 一方面，R_A、R_B、R_C 和 R_D 选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。

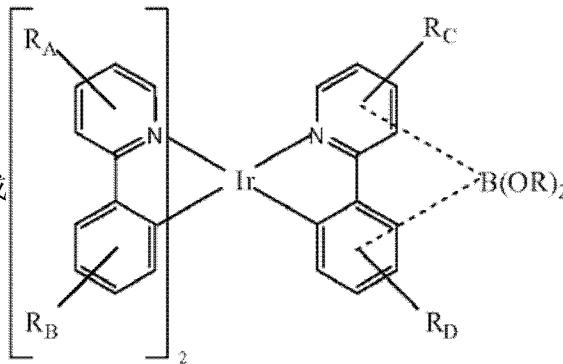
[0127] 另一方面，该方法包括

[0128] 使



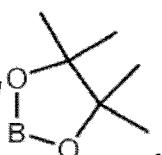
反应

[0129] 以形成

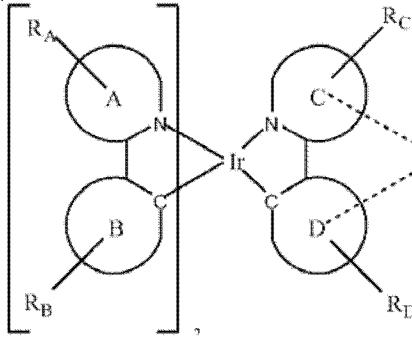


[0130] 在该方法的一方面，将基团 B(OR)₂ 附加到环 C 上。另一方面，将基团 B(OR)₂ 附加

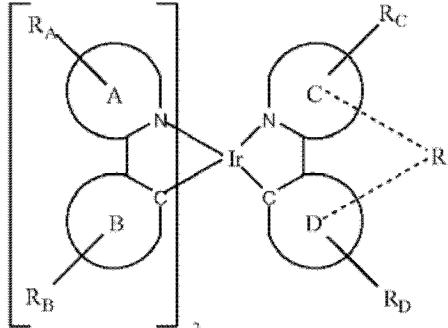
到环 D 上。在该方法一个具体方面，基团 B(OR)₂ 为



[0131] 一方面，该方法包括

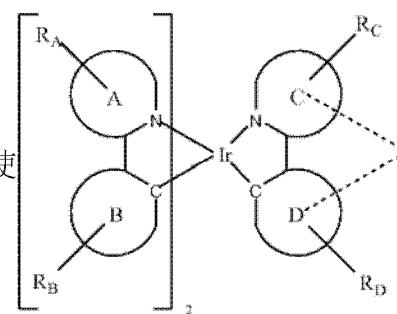
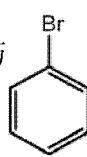
[0132] 使  与 $B(OR)_2$ 反应以形成

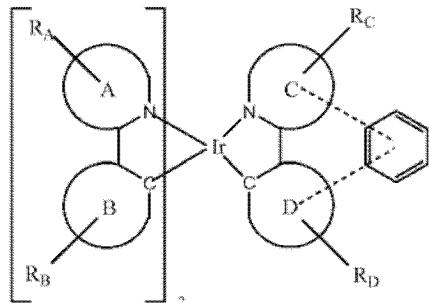
[0133]

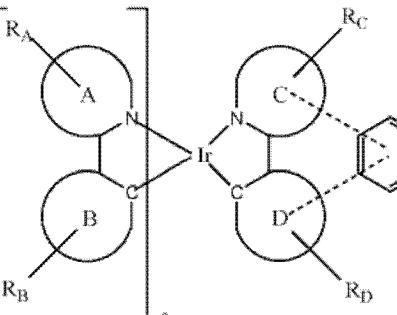


[0134] 其中 R 为芳基或杂芳基并且 X 选自 I、Br、Cl 和 OTf。

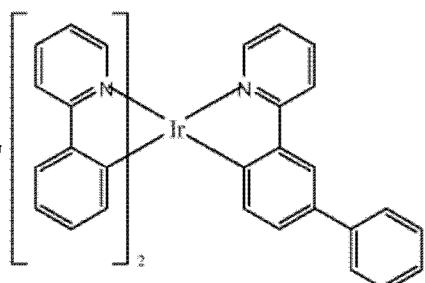
[0135] 一方面, 该方法包括

[0136] 使  与 $B(OR)_2$ 反应以形成 

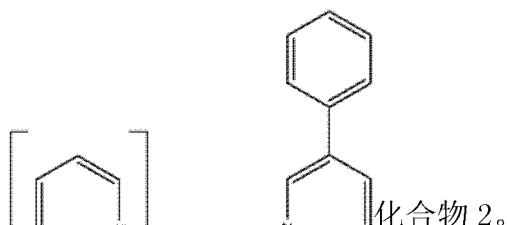
[0137] 在该方法的某一方面, 配合物 

[0138] 为  化合物 1。另一

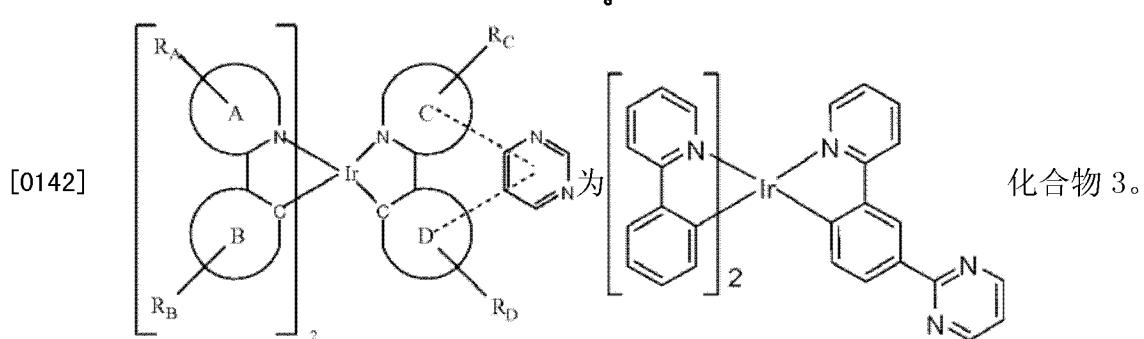
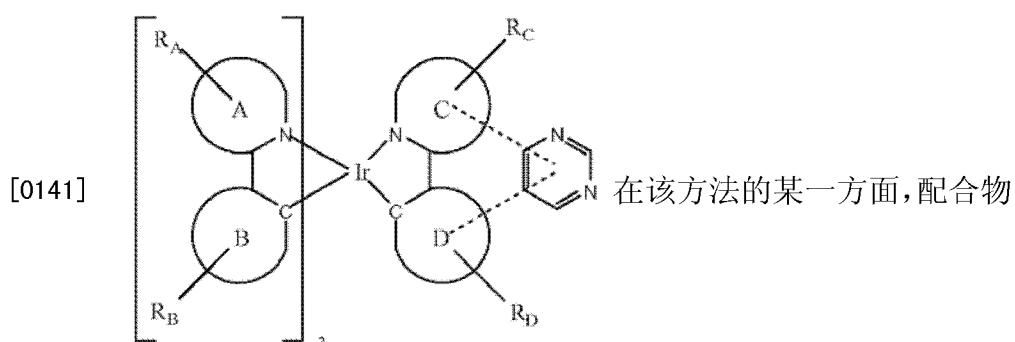
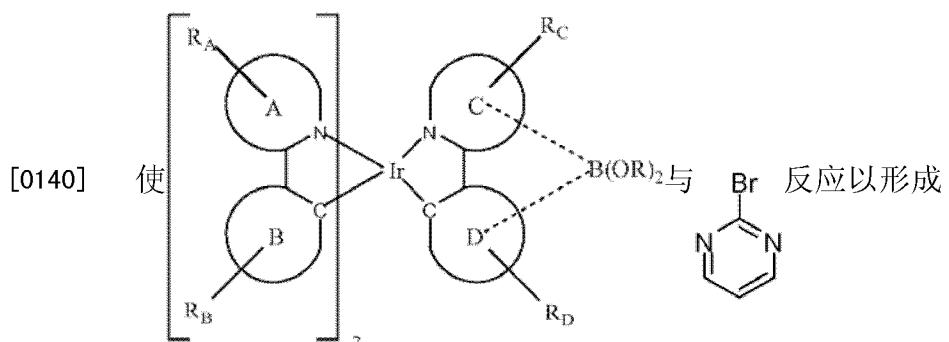
方面,该配合物为



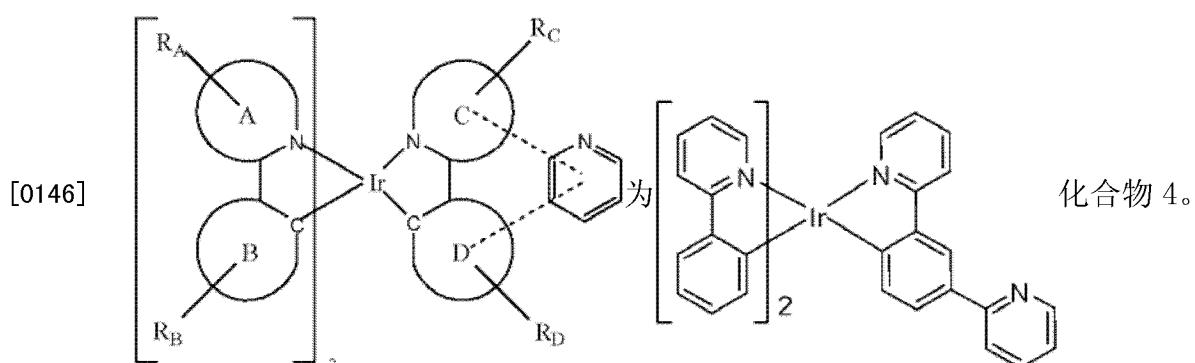
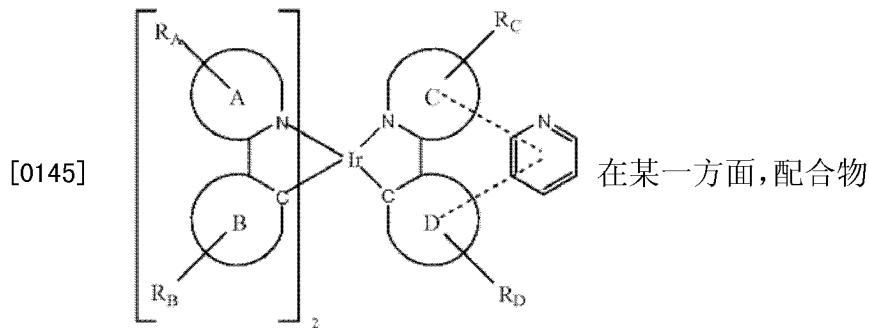
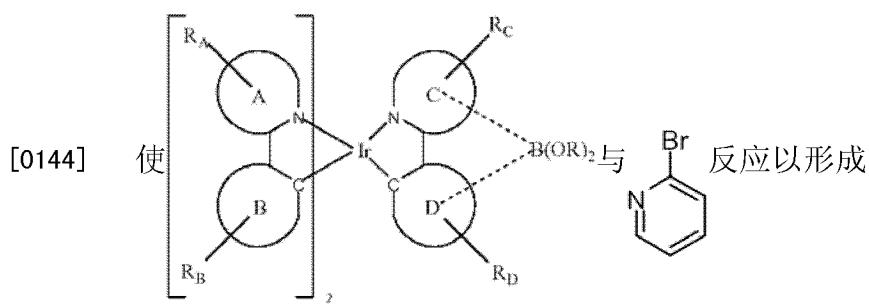
化合物+物7。在再一方面,该配合物为



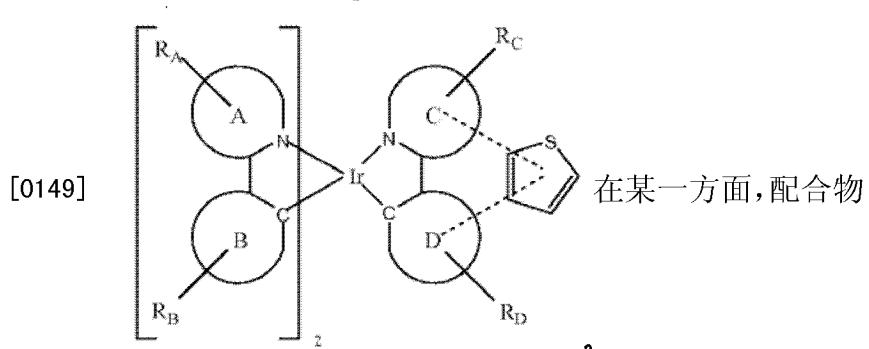
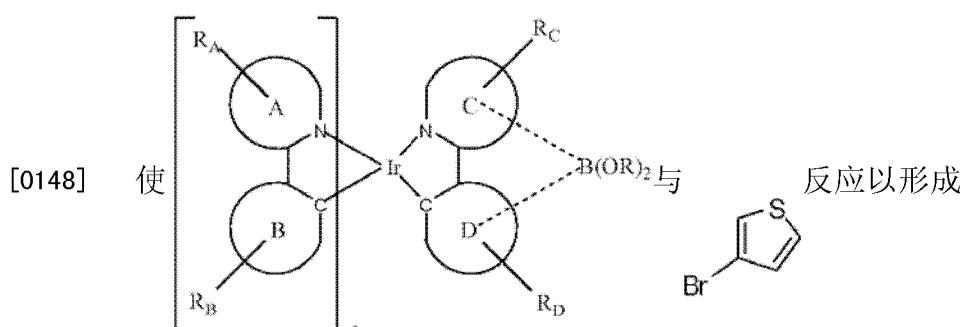
[0139] 另一方面,该方法包括

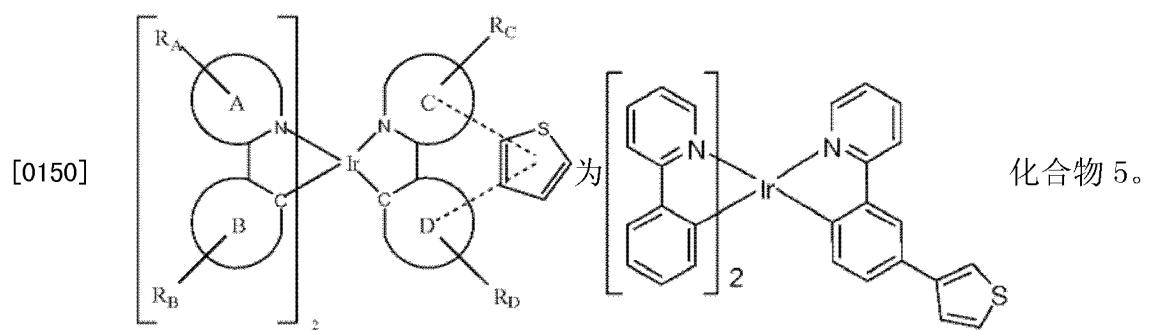


[0143] 另一方面,该方法包括

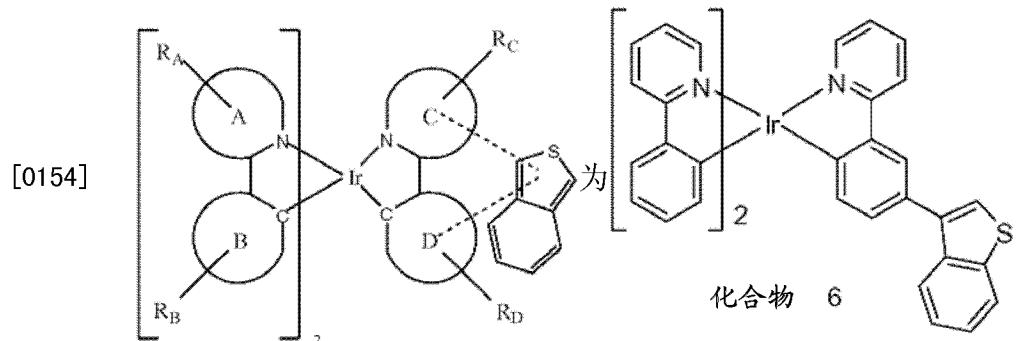
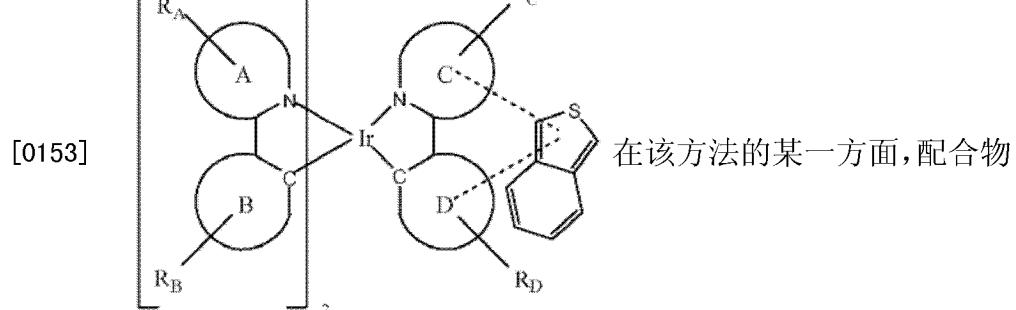
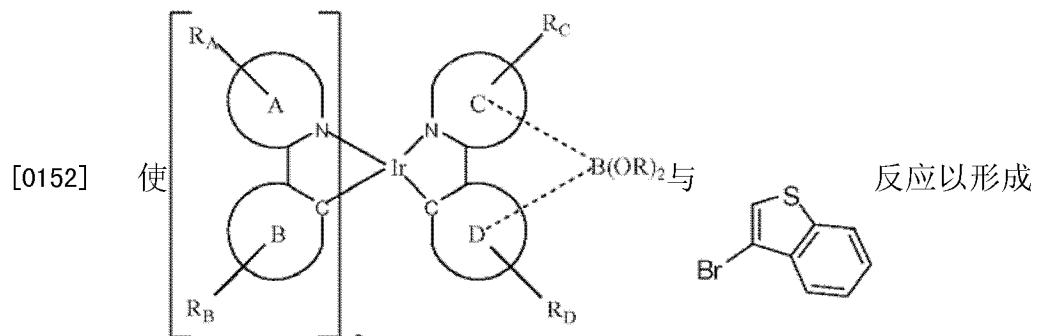


[0147] 另一方面, 该方法包括

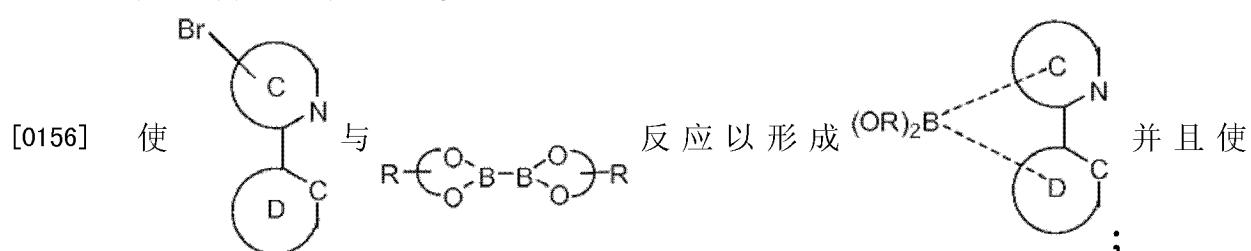


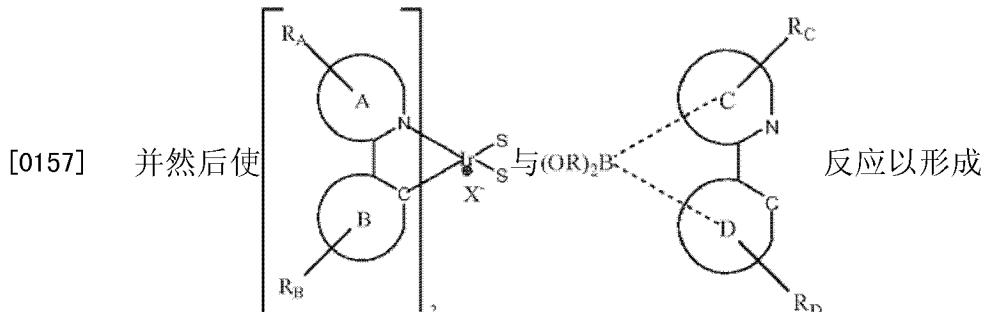
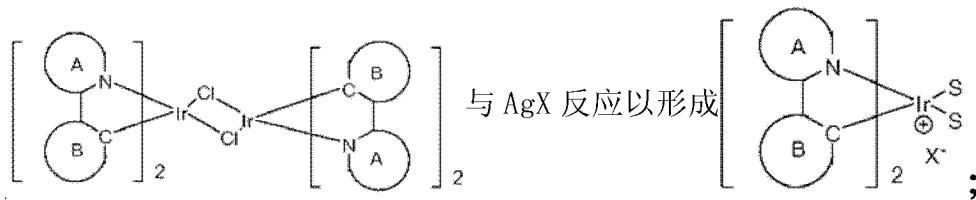


[0151] 在再一方面, 该方法包括

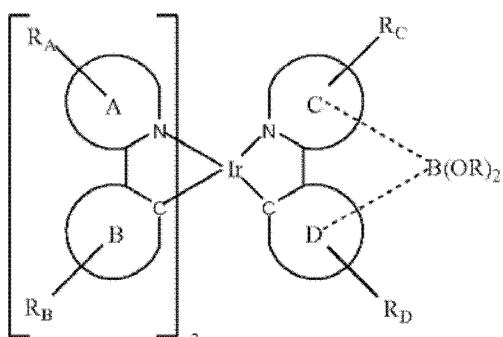


[0155] 另一方面, 该方法进一步包括



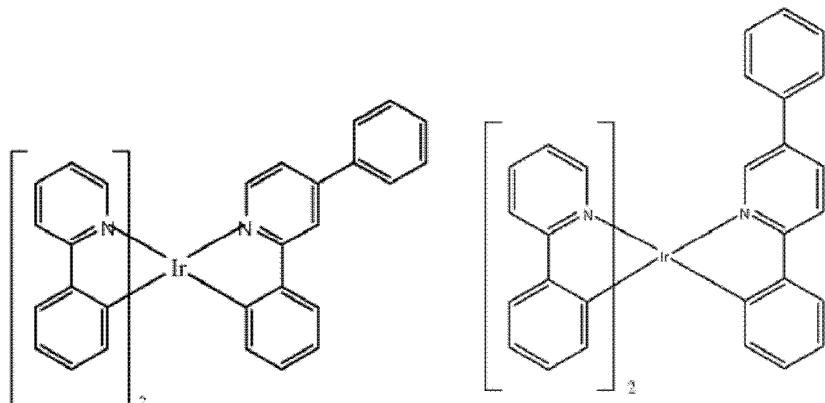


[0158]



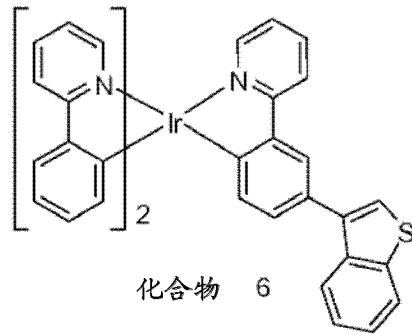
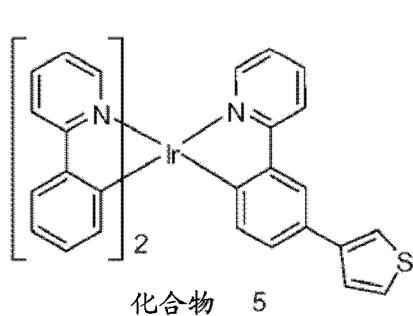
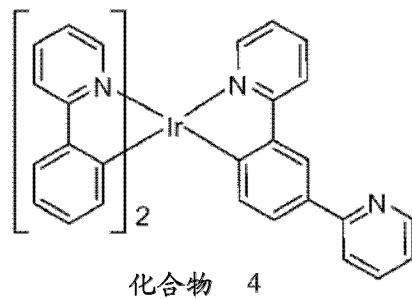
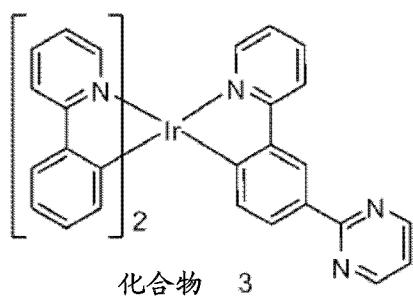
[0159] 此外,提供了磷光发射化合物。特别是,该化合物是 Ir(III) 杂配位配合物,该配合物在通过氮配位到金属上的杂环上具有扩展共轭。提供的化合物具有选自以下的结构式:

[0160]



[0161] 化合物 1 化合物 2

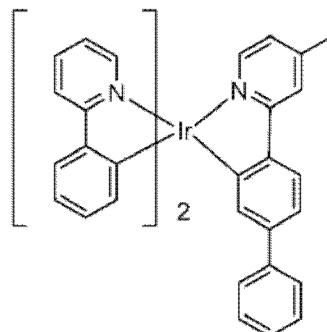
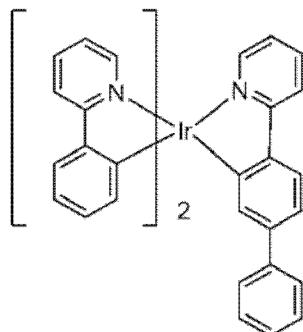
[0162]



[0163] 某些化合物可以是特别有利的。一方面,优选地,该化合物为化合物1。另一方面,优选地,该化合物为化合物2。

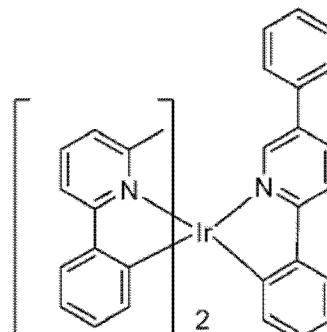
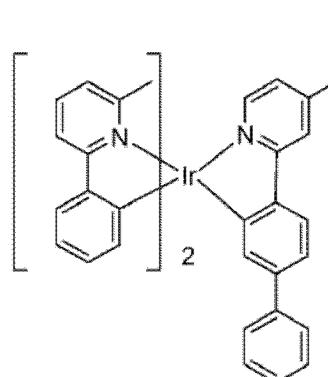
[0164] 提供了杂配位铱化合物,它可以有利地用于有机发光器件中。特别是,该化合物可以用作这种器件的发光掺杂剂。该杂配位化合物选自:

[0165]



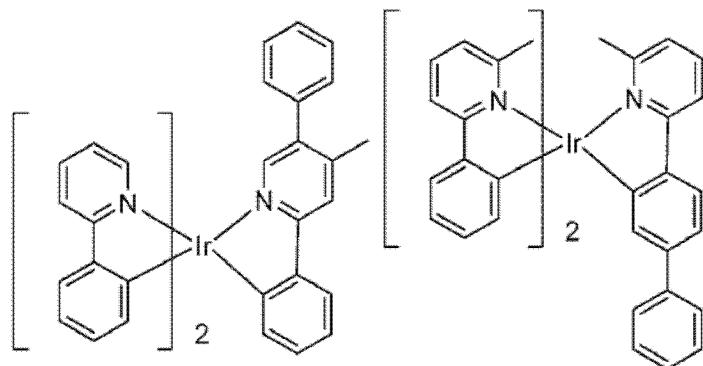
[0166] 化合物8 化合物9

[0167]



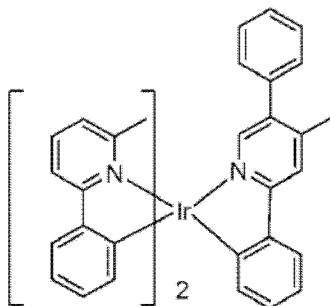
[0168] 化合物10 化合物11

[0169]



[0170] 化合物 12 化合物 13

[0171]

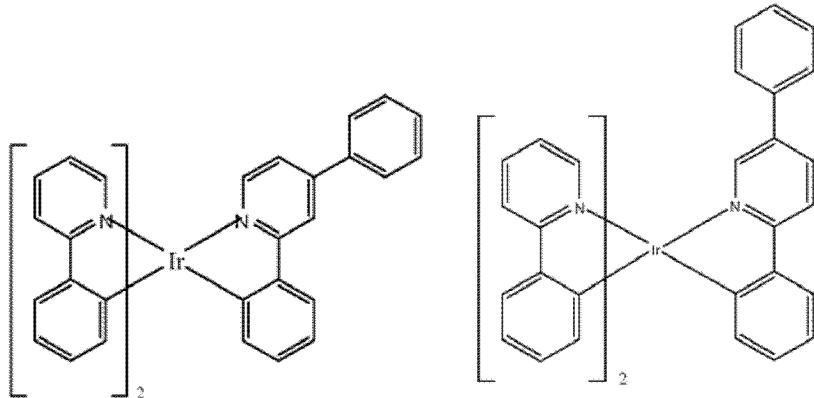


[0172] 化合物 14。

[0173] 某些化合物可以是特别有利的。一方面,优选地,该化合物为化合物 8。另一方面,优选地,该化合物为化合物 9。再一方面,优选地,该化合物为化合物 10。再一方面,优选地,该化合物为化合物 11。再一方面,优选地,该化合物为化合物 12。再一方面,优选地,该化合物为化合物 13。再一方面,优选地,该化合物为化合物 14。

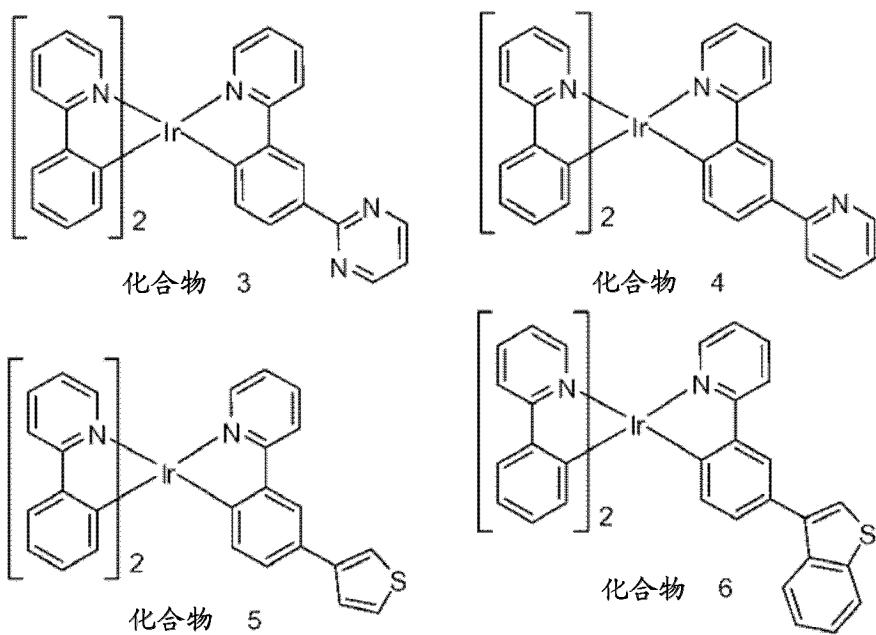
[0174] 此外,提供了有机发光器件,该器件包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,并且该有机层进一步包含选自以下的化合物:

[0175]

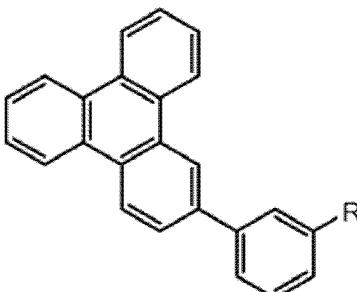


[0176] 化合物 1 化合物 2

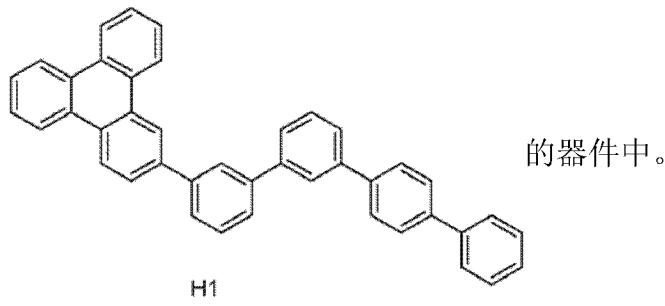
[0177]



[0178] 一方面,该器件的有机层进一步包含主体。已表明化合物 1 和 2 在具有含三亚苯基团的主体的器件中特别良好地工作。特别是,这些化合物有利地用于其中主体具

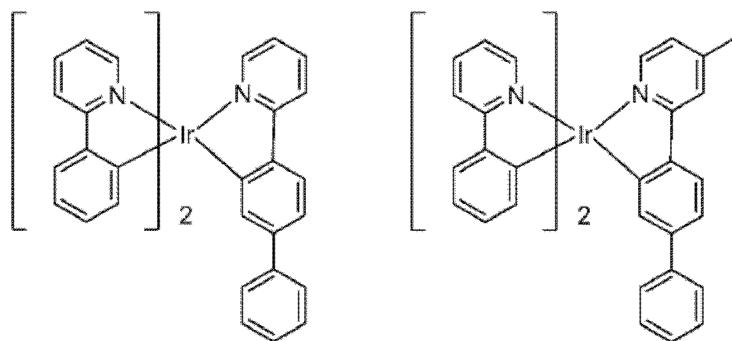
有式  的器件中。R 是芳基或杂芳基。在某一方面,主体化合物

具有其中 R 为三联苯的该式。此外,本发明化合物可以尤其用于其中该主体具有结构



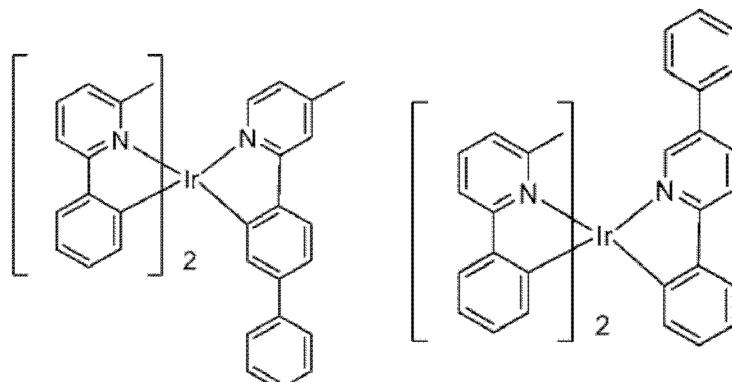
[0179] 提供了有机发光器件,该器件包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层进一步包含选自以下的化合物:

[0180]



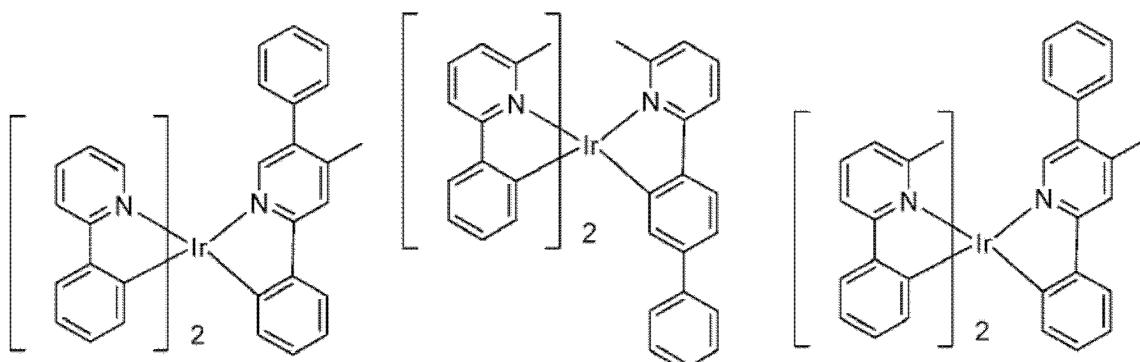
[0181] 化合物 8 化合物 9

[0182]



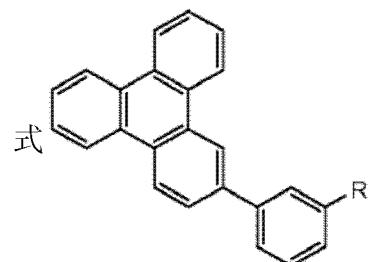
[0183] 化合物 10 化合物 11

[0184]



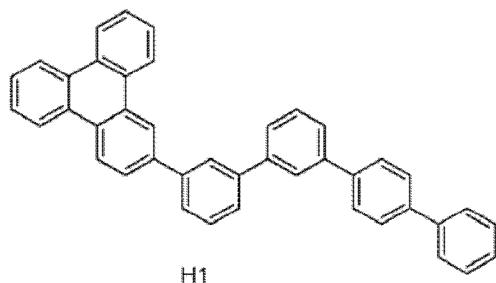
[0185] 化合物 12 化合物 13 化合物 14

[0186] 该器件的有机层可以进一步包含主体。已表明化合物 7-12 在具有含三亚苯基团的主体的器件中特别良好地工作。特别是,这些化合物可以用于其中主体具有



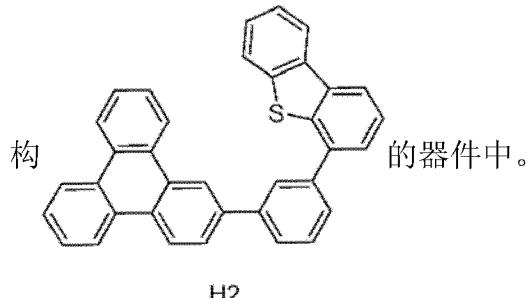
的器件中,其中 R 为芳基或杂芳基。一方面,该主体化合物

具有其中 R 为三联苯的上述式。优选地,这些化合物可以用于其中该主体具有结构



的器件中。另一方面,这些化合物可以用于其中该主体

具有上述式的器件中,其中 R 为二苯并噻吩。优选地,该化合物可以用于其中该主体具有结

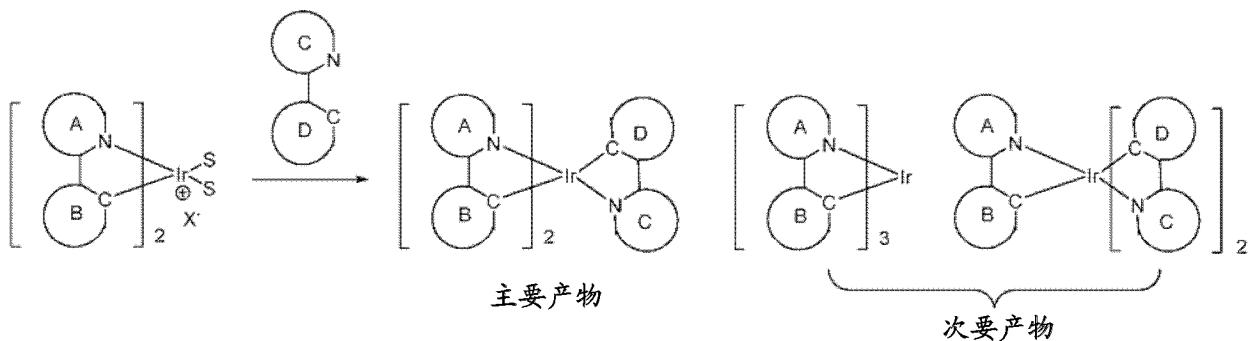


[0187] 此外,提供了包含该器件的消费产品。该器件进一步包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层含有选自化合物 1-6 的化合物。

[0188] 还提供了包含一种器件的消费产品,其中该器件进一步包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层进一步包含选自化合物 8-14 的化合物。

[0189] 如以上所讨论,用于制备杂配位铱配合物的现有合成方法对于很多化合物的生产可能不适用。一种常用的合成路线涉及在有机溶剂中使三氟甲磺酸盐中间体与第二配体反应以生产杂配位铱配合物。

[0190]

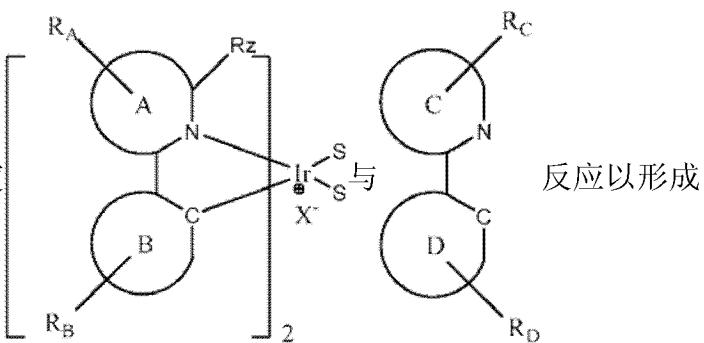


[0191] 然而,该方法经常由于反应过程中的配体混杂而产生产物混合物。具体地说,该方法以不同的产率产生主要产物和次要产物两者。产物化合物的混合物可产生目标产物的纯化问题,并因而可限制该合成的实用性。

[0192] 值得注意的是,当使用烷基取代的三氟甲磺酸盐中间体(例如 6'-甲基苯基吡啶),使用三氟甲磺酸盐中间体合成,在没有显著量的污染性次要产物的情况下以高产率产生本文中提供的几种杂配位铱化合物(即化合物 10、11 和 14)。在化合物 10、11 和 14 的合成中很低程度的配体混杂至少在部分程度上是出人意料的,因为当用于制备结构上与化合物 11 类似的其它化合物(例如化合物 2)时相同的合成方法不能够提供相同的结果。参见实施例 8 和实验部分。

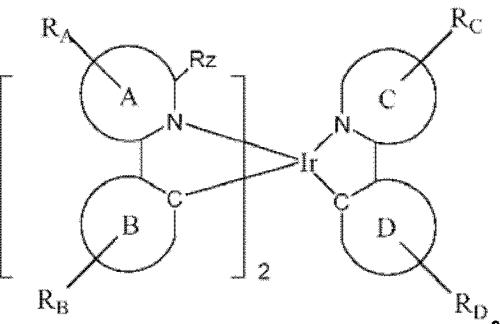
[0193] 因此,本文中提供了具有扩展共轭的杂配位化合物的制备方法(示于图 6 中)。该

方法包括使



[0194]

S 为中性配体。X 为抗衡离子。A 和 B 各自独



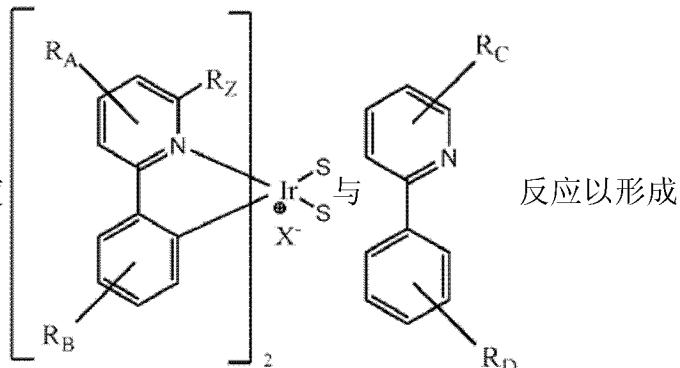
立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环，并且 A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。C 和 D 各自独立地为 5 元或 6 元芳环或杂芳环，并且 C-D 表示通过环 C 上的氮环原子和环 D 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的芳环或杂芳环的键合对。 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自独立地选自无取代、烷基、杂烷基、芳基或杂芳基，并且 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 各自表示一个或多个取代基。 R_z 不为 H。

[0195] 优选地，抗衡离子 X 选自三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、三氟硼酸根和六氟磷酸根。

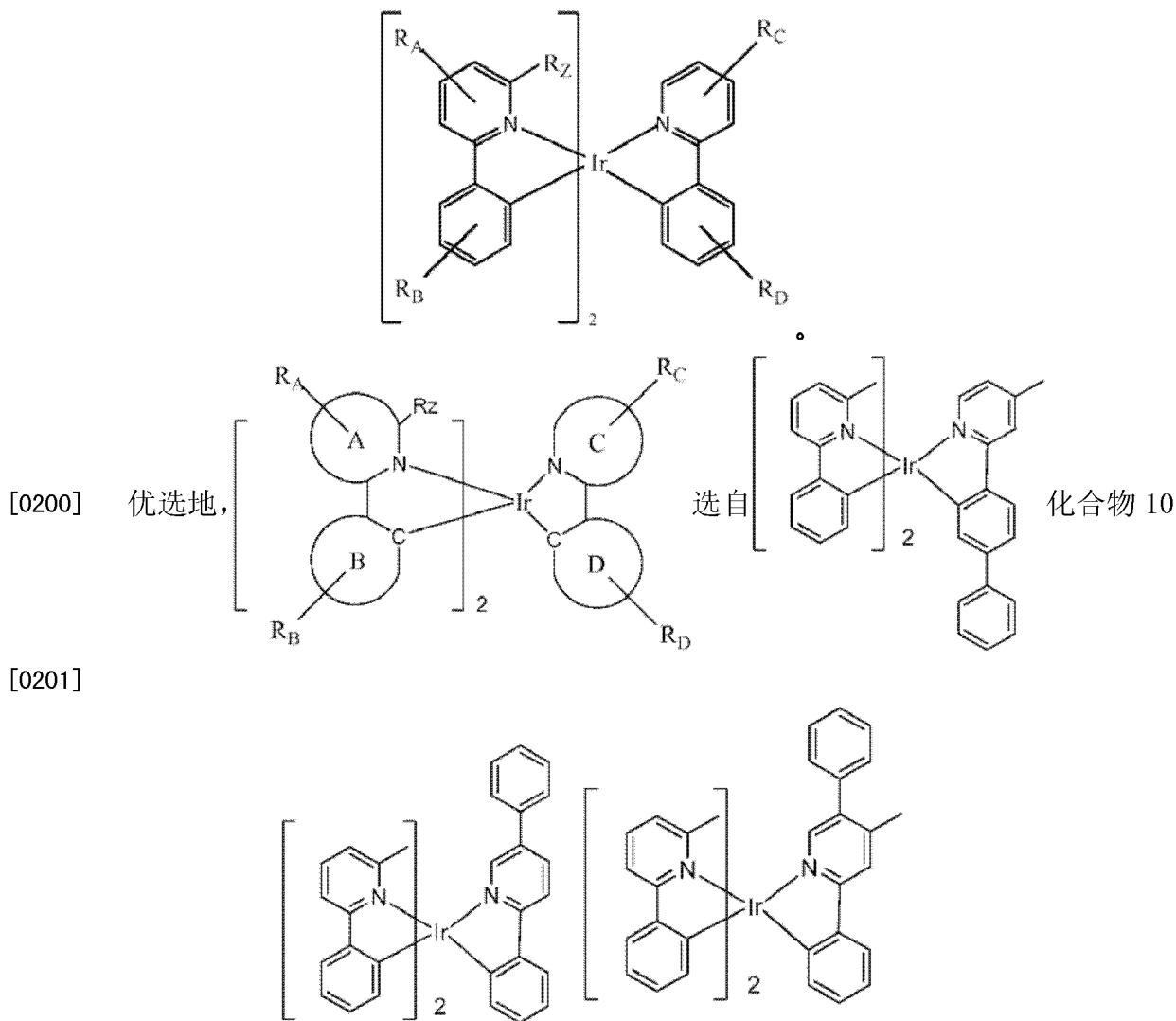
[0196] R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 优选选自苯、嘧啶、吡啶、噻吩、硫茚、氟、咔唑和二苯并噻吩。此外， R_z 优选为烷基，并且更优选 R_z 为甲基。

[0197] 一方面，该方法包括

[0198] 使

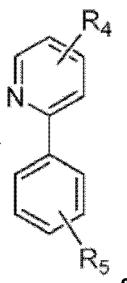


[0199]

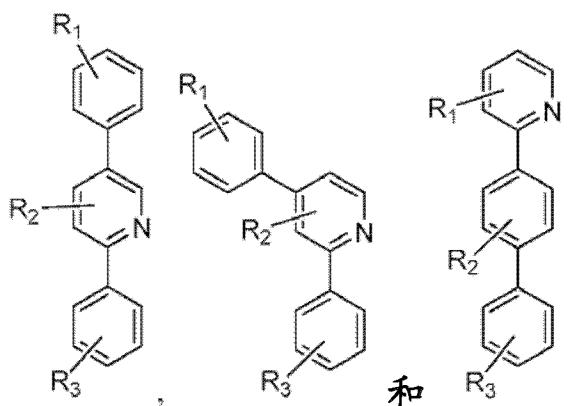


[0203] 该方法包含烷基取代的苯基吡啶（例如 6- 甲基苯基吡啶）而不是苯基吡啶作为 A-B 配体，它当与 C-D 配体反应时可以导致反应产物无显著的混杂，从而提供更容易纯化的产物。特别是，上述方法用于合成化合物 10、11 和 14，并表现出目标产物的高产率，同时具有很低的混杂产物污染。在反应完成后，对反应产物进行色谱分析。具体地说，在未纯化的沉淀产物中，化合物 10、11 和 14 的主要产物的 HPLC 百分比分别计算为 99.4%、99.4% 和 99.4%，而次要产物分别具有 0.3%、0.5% 和 0.5% 的合计 HPLC 百分比。另一方面，如果使用现有的三氟甲磺酸盐中间体方法制备杂配位化合物，即 L_{A-B} 的 6 位未被取代，则可发生产物的显著的混杂。特别是，使用现有方法合成化合物 2 和 7，在未纯化的反应混合物中（根据 HPLC 确定）提供了分别为 92% 和 91% 的主要产物和分别为 8% 和 9% 的次要产物。因此，使用上述烷基取代的苯基吡啶配体的方法提供了改善的杂配位化合物合成。

[0204] 此外,提供了具有式 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{A-B}})_2(\text{L}_{\text{C-D}})$ 的杂配位化合物。 $\text{L}_{\text{A-B}}$ 为



$\text{L}_{\text{C-D}}$ 选自

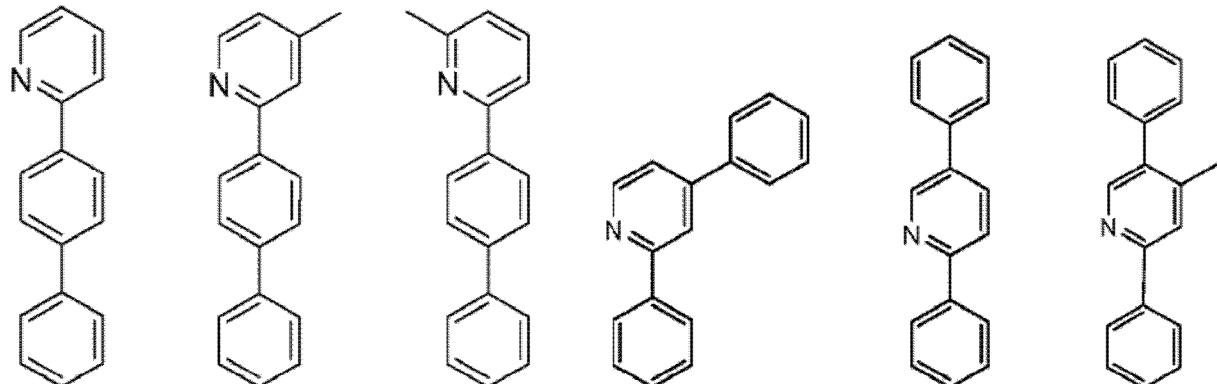


R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢和烷基,并且

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自可以表示单取代、二取代、三取代、四取代或五取代。优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢和甲基。

[0205] 配体 $\text{L}_{\text{C-D}}$ 优选选自:

[0206]



[0207] 2-苯基吡啶和烷基取代的2-苯基吡啶配体可以提供有利的性能。特别是,这些配体与铱(III)强烈地键合。因此,2-苯基吡啶和烷基取代的2-苯基吡啶提供良好的化学稳定性。此外,铱和2-苯基吡啶配体的三配合物在低温下(即<250°C)在高真空下蒸发。然而,使用这些配合物作为发射体的PHOLEDs的操作稳定性差并因而需要得到改善。在2-苯基吡啶上的芳基取代可以改善器件稳定性。不幸的是,芳基取代的2-苯基吡啶的三铱配合物仅可以在高温下蒸发(即>290°C)。由于分解,高蒸发温度对于长期的生产是不可取的。因此,这种三芳基取代的2-苯基吡啶在PHOLEDs中的使用会受到限制。本文中提供的杂配位化合物包含两个未取代的2-苯基吡啶配体或烷基取代的2-苯基吡啶配体,以及一个芳基取代的2-苯基吡啶配体。因此,本文中提供的杂配位化合物可以提供更低的蒸发温度并改善器件操作寿命。

[0208] 特别是,具有两个2-苯基吡啶配体和一个2-(联苯3-基)吡啶配体的化合物7表现出与三(2-苯基吡啶)铱(III)相比在PHOLED中改善的稳定性。化合物7的发射光

谱略微红移。然而,与三(2-(联苯-3-基)吡啶)铱(III)相比该发射发生蓝移。合在一起,这表明两种配体即2-苯基吡啶和2-(联苯-3-基)吡啶可能都对发射起作用。此外,通过循环伏安法测量了化合物7、三(2-苯基吡啶)铱(III)和三(2-(联苯-3-基)吡啶)铱(III)的氧化和还原性能,并且这三种不同化合物的值之间不存在显著差别。因此,该化合物的取代模式可能不显著改变这些配合物的HOMO和LUMO能级。

[0209] 对于本文中提供的杂配位化合物 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{A-B}})_2(\text{L}_{\text{C-D}})$,配体 $\text{L}_{\text{C-D}}$ 与配体 $\text{L}_{\text{A-B}}$ 的组合为LUMO所处在的吡啶环提供了更好的共轭。不受制于理论,认为所提供的杂配位化合物的LUMO由于吡啶环的共轭和稳定化而显著降低。同时,发射光谱变得几乎与 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{C-D}})_3$ (即在吡啶上具有芳基的三(2-苯基吡啶)铱(III))相同,表明该发射由 $\text{L}_{\text{C-D}}$ 主导而 $\text{L}_{\text{A-B}}$ 为非发射配体。本文中公开的杂配位化合物 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{A-B}})_2(\text{L}_{\text{C-D}})$ 提供了高的器件稳定性。对于本文中提供的杂配位化合物 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{A-B}})(\text{L}_{\text{C-D}})_2$,效果类似。

[0210] 如以上段落中所讨论,杂配位 $\text{Ir}(\text{III})$ 配合物的合成可以通过下述方法得到改善:其中将硼酸酯官能化的酯直接与铱配合物中间体反应。该方法也显示在图4中。特别是,该合成对于配合物的大规模合成会更实用。反应的产物可以通过柱或其它方法分离。此外,可以根据本文中所述的方法制备具有来自杂环的扩展共轭的杂配位 $\text{Ir}(\text{III})$ 配合物。这些化合物也显示在图5中。这些配合物在器件中的使用可以得到改善的器件稳定性和制造。

[0211] 如以上所讨论,杂配位 $\text{Ir}(\text{III})$ 化合物的合成可以通过下述方法得到改善:其中使取代的三氟甲磺酸铱中间体与第二配体反应。该方法也显示在图6中。特别是,由于显著降低的配体混杂,该合成可以提供改善的产物纯化。

[0212] 提供了新的化合物,这些化合物包含至少一个含有扭转芳基的配体(示于图7中)。提供的具体化合物包括含有扭转的苯基环的 $\text{Ir}(2\text{-苯基吡啶})$ 型化合物(示于图8中)。这些扭转芳基化合物可以有利地用于OLEDs中以提供具有改善的效率、稳定性和制造的器件。优选地,这些化合物可以在这样的器件中用作发射掺杂剂。

[0213] 含有扭转芳基的化合物已报导于文献中(参见例如US2007/0003789和US2009/0124805)。

[0214] 尽管2-苯基吡啶和烷基取代的2-苯基吡啶配体形成具有良好性能的铱(III)化合物,但是这些化合物在器件中会具有有限的实际用途(例如差的操作稳定性)。在2-苯基吡啶上的芳基取代可改善器件效率,但是芳基取代的2-苯基吡啶的三铱化合物仅可以在高温下(即290°C以上)蒸发,从而也限制了这些化合物的使用(即在制造中分解)。已发现具有特定取代模式的2-苯基吡啶型配体可特别有利。特别是,在2-苯基吡啶型配体上烷基和苯基取代的关键性组合可以导致取代基芳基扭转到平面以外(即扭转芳基),从而降低堆积并降低蒸发温度。本文中提供的化合物包含至少一个具有烷基和芳基取代基的配体,使得取代基芳基是扭转芳基。因而,这些化合物可以提供更低的蒸发温度,改善器件制造并改善器件操作寿命。

[0215] 2-苯基吡啶上的芳基取代也可以提高配体的共轭,从而导致红移的发射。具有在光谱黄色部分的较长波长(例如540nm至580nm)发射的这种化合物会具有受限的用途,因为该发射限于光谱的黄色部分。因此,在不同的范围内例如蓝移的范围内具有发射的化合物会是需要的。特别是,在约521nm至约540nm的目标能量范围内具有发射的化合物会是

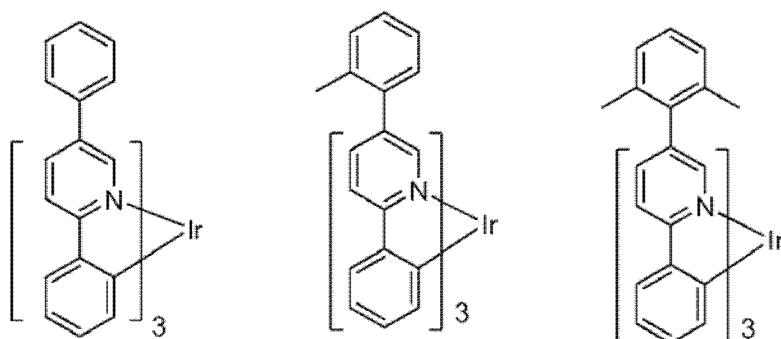
特别需要的。据信,其中通过加入烷基而将取代基芳基环扭转的化合物可具有受限的共轭并表现出蓝移的发射。特别是,本文中提供的扭转的芳基化合物可具有相对于相应的含未扭转芳基取代基的化合物而蓝移的发射能量。因此,这些蓝移的化合物可以特别优选。

[0216] 提供了含有至少一个具有扭转芳基配体的化合物。研究了在发光配体上不同的扭转芳基取代模式的作用,以针对取代的 Ir(2- 苯基吡啶) 型磷光材料和含有这样的材料的器件建立结构-性能关系。研究了材料可处理性的几个方面,包括蒸发温度、蒸发稳定性和溶解性,以及使用含有扭转苯基的化合物的 PHOLEDs 的器件特性。存在于该化合物上的关键位置的取代基可导致取代基芳基环的扭转。例如,存在于芳基(即环 C)上或者存在于与扭转芳基相邻的吡啶环(即环 A)上的取代基可诱导该芳基的额外的扭转。结果,具有扭转芳基结构部分的化合物可以提供 (i) 降低的共轭,从而将通常与提高的共轭(即苯基的加入)相关的红移效应最小化, (ii) 降低的堆积,从而降低蒸发温度并提高长期热稳定性和可处理性,以及 (iii) 窄的发射,从而得到高的发光效率(即高的 LE : EQE)。

[0217] 含有扭转芳基和有限数量的取代基(例如单个取代基)的化合物可以提供改善的稳定性,同时保持扭转芳基的优点,例如改善的效率和制造。此外,本文中提供的某些化合物可以表现出特别窄的发射,从而提供除了指出的其它改善以外还尤其具有良好的发光效率的器件。因此,本文中提供的化合物会特别可取。

[0218] 不受制于理论,据信仅具有一个在取代基芳基中诱导扭转的取代基的化合物会是尤其有利的。特别是,具有单个诱导芳基取代基扭转的取代基的化合物会比含有多个取代基的相应化合物更稳定。据认为,与具有多个取代基的化合物(其可具有更大程度的向平面外的扭转)相比,具有单个取代基的化合物可具有更小程度的取代基芳基与配体其余部分之间的扭转,从而具有更大的共轭。具体地说,认为具有单个甲基取代基的化合物与具有多个甲基取代基的化合物相比可具有改善的稳定性。例如,器件实施例 28 和对比器件实施例 6 具有相同的器件结构和组成,不同在于器件实施例 28 使用化合物 35 作为发光掺杂剂而对比器件实施例 6 使用 E4 作为发光掺杂剂。化合物 35 和 E4 均为三均配位化合物(即 IrL_3),其配体具有附加到 2- 苯基吡啶的 5 位的扭转芳基。它们的仅有的不同在于,在化合物 35 中,该芳基为 2- 甲基苯基,而在 E4 中,该芳基为 2,6- 二甲基苯基。

[0219]

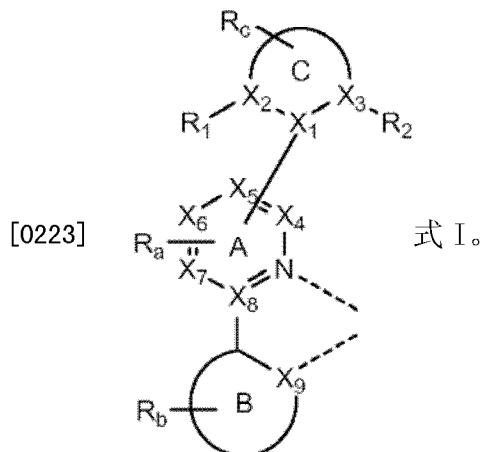


[0220] E3 化合物 35 E4

[0221] E4 中的额外的甲基使得扭转芳基比化合物 35 中扭转得更多。结果(表 8)表明,使用化合物 35 的器件(器件实施例 28, $\text{RT}_{80\%} = 200\text{h}$)比使用 E4 的器件(对比器件实施例 6, $\text{RT}_{80\%} = 42\text{h}$)稳定得多。据信共轭程度更高的配体可以导致更稳定的发光掺杂剂。E3、化合物 35 和 E4 的系列中的共轭随着甲基数目从零到一到二提高而降低(即吡啶和 C 环之间

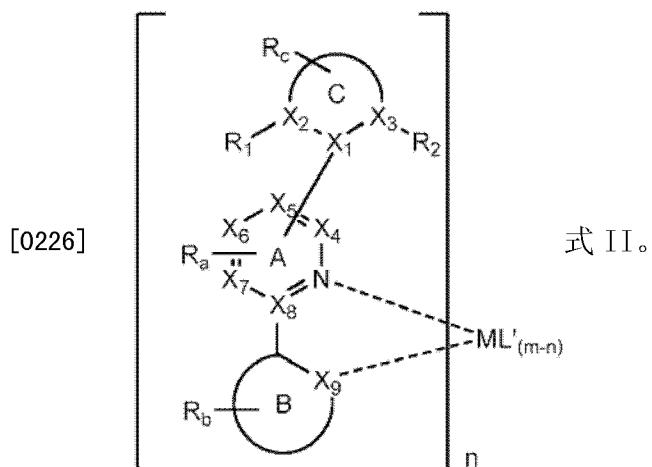
的扭转提高)。因此,合理的是认为使用 E3 作为发光掺杂剂的器件将会比使用化合物 35 作为发光掺杂剂的器件更稳定。然而,共轭的提高也导致相应的 Ir 配合物中的发射的红移。表 7 表明, E3(对比器件实施例 5) 具有 548nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 和 (0.430, 0.560) 的 CIE, 而化合物 35(器件实施例 28) 具有 532nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 和 (0.368, 0.607) 的 CIE, 并且 E4(对比器件实施例 6) 具有 520nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 和 (0.320, 0.632) 的 CIE。因此,尽管 E3 可以更稳定,但是其发射是黄色,其不适合用于全色 RGB 显示器。化合物 35 具有介于 E3 和 E4 之间的共轭,获得了相对于 E4(低共轭)的显著改善的稳定性和相对于 E3(太高的共轭)更好的绿色。

[0222] 提供了包含配体 L 的化合物,该配体具有烷基取代基和芳基取代基以使得取代基芳基扭转,并且该配体具有以下结构:



[0224] B 和 C 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到金属 M 上的碳环或杂环的键合对。A-C 表示碳环和杂环的键合对。R_a、R_b 和 R_c 可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。R_a、R_b 和 R_c 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。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈ 和 X₉ 独立地选自碳和氮。优选地, A 为吡啶。R₁ 和 R₂ 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。R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个不为氢。优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。更优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为乙基。更优选地, R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为甲基。配体 L 配位到具有大于 40 的原子序数的金属 M 上。优选地, 金属 M 为 Ir。

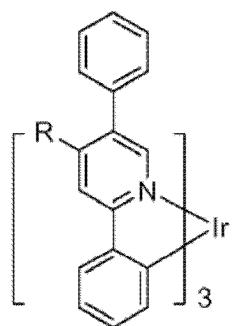
[0225] 提供了具有以下结构的具体化合物:



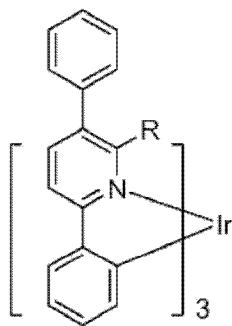
[0227] m 是金属 M 的氧化态。 n 为至少 1。 L' 为单阴离子双齿配体。优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个不为氢。优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。更优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为乙基。更优选地, R_1 、 R_2 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为甲基。优选地, A 为吡啶。

[0228] 提供了具有式 II 的化合物的具体实例。该化合物选自：

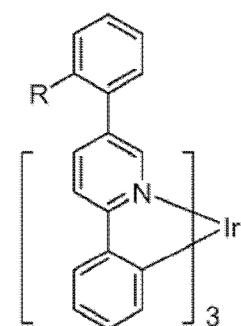
[0229]



[0230] 化合物 15

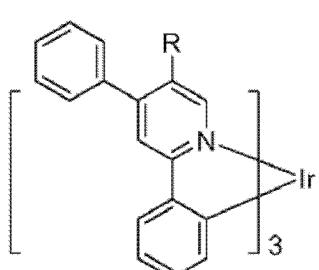


化合物 16

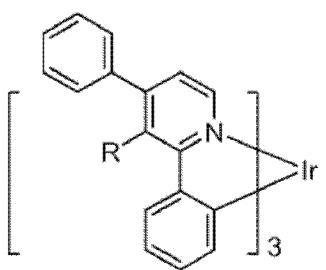


化合物 17

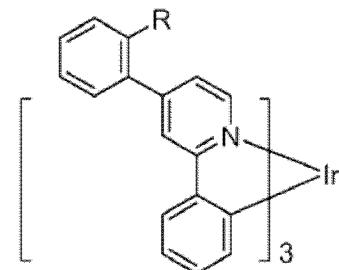
[0231]



[0232] 化合物 18



化合物 19

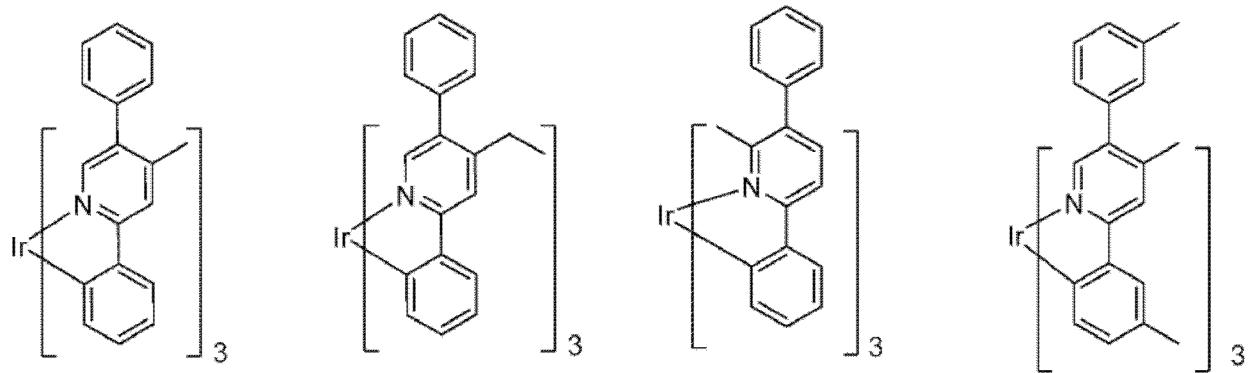


化合物 20

[0233] R 不为氢。优选地, R 为烷基。

[0234] 提供了具有式 II 的化合物的具体实例。一方面, 该化合物选自：

[0235]



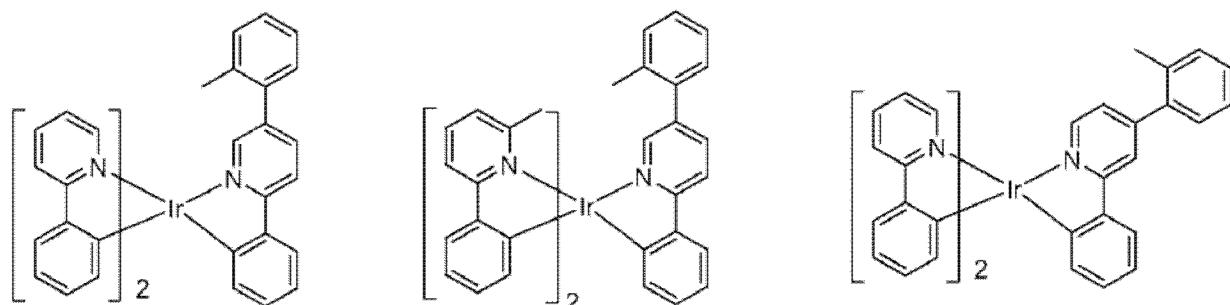
[0236] 化合物 21

化合物 22

化合物 23

化合物 24

[0237]

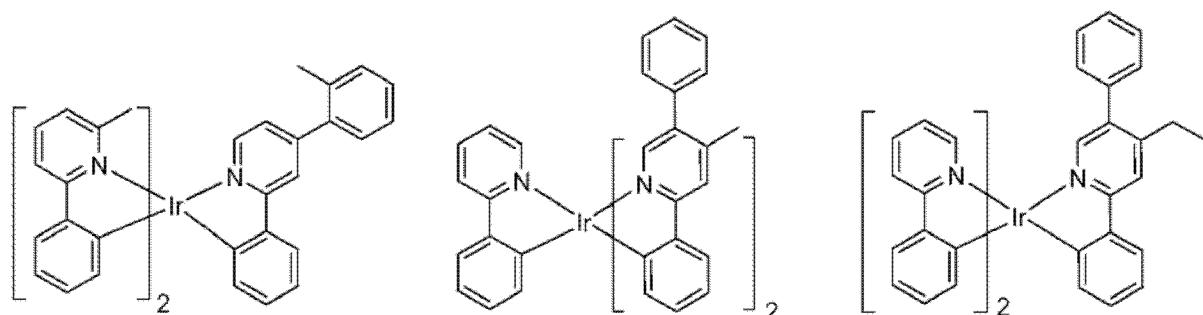


[0238] 化合物 25

化合物 26

化合物 27

[0239]

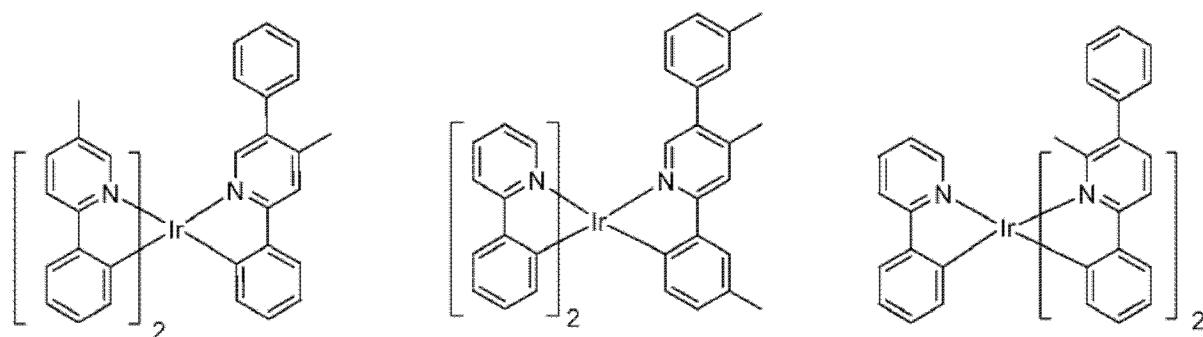


[0240] 化合物 28

化合物 29

化合物 30

[0241]

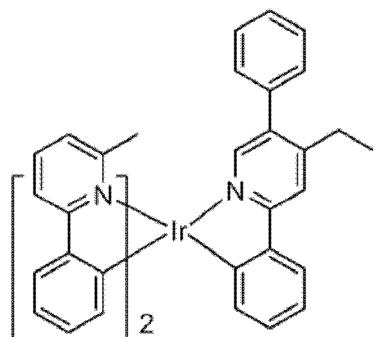
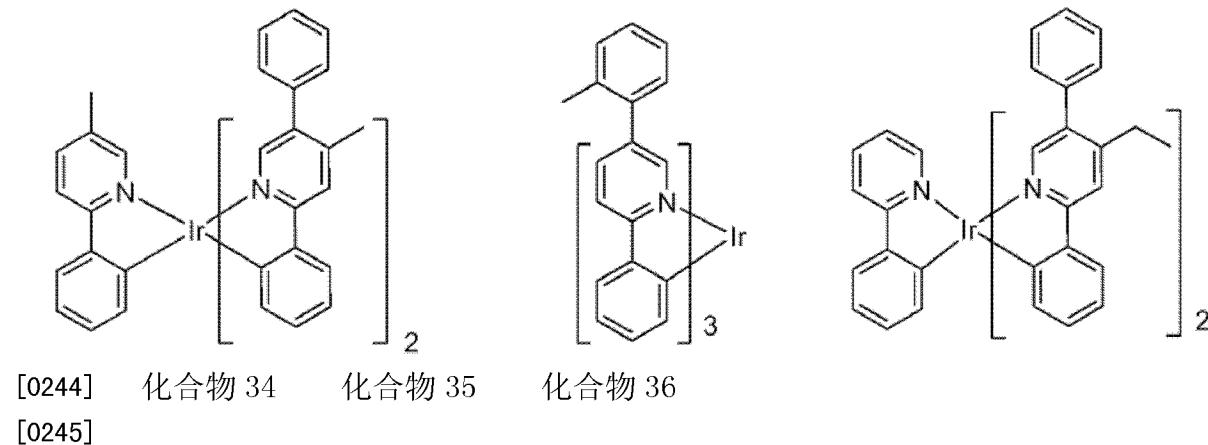


[0242] 化合物 31

化合物 32

化合物 33

[0243]

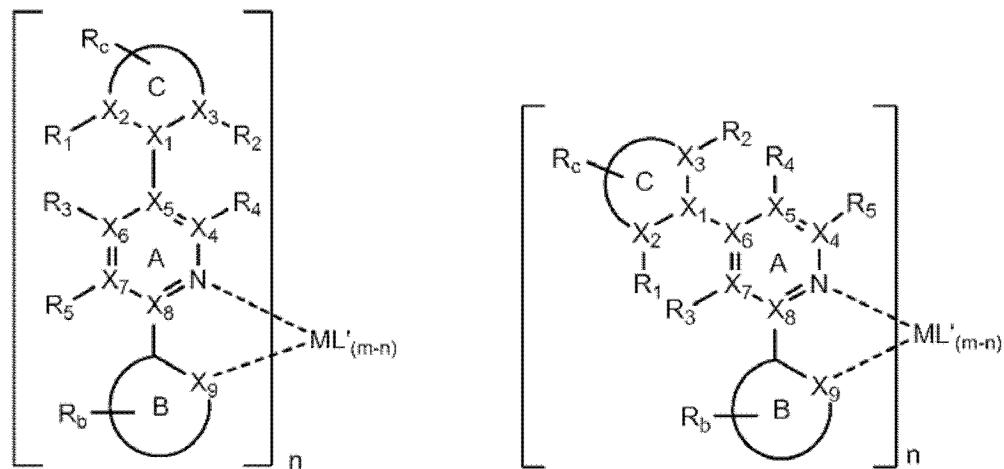


[0246] 化合物 37。

[0247] 优选地,该化合物选自化合物21、化合物22、化合物25、化合物29、化合物30、化合物31和化合物34。

[0248] 一方面,提供了化合物,其中该化合物选自:

[0249]



[0250] 式 III 和式 IV。

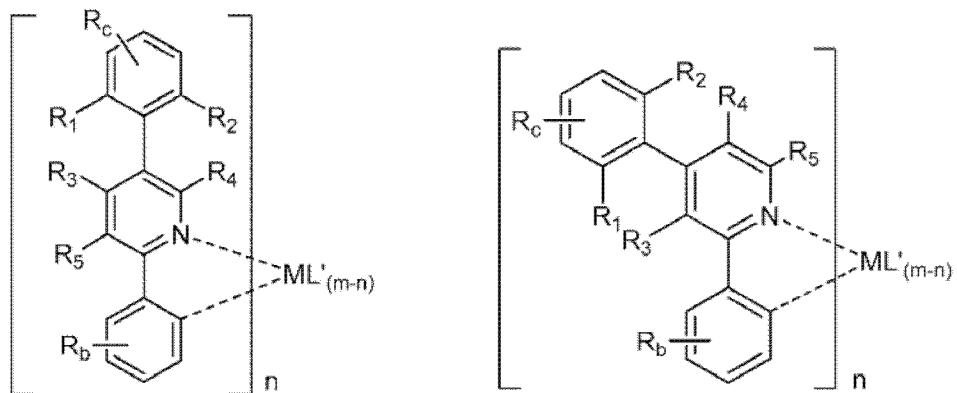
[0251] R_1, R_2, R_3 和 R_4 的至少之一不为氢。 R_5 选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0252] 如以上所讨论,与取代基芳基环(即C环)相邻的诱导扭转的取代基的位置导致C环扭转到平面之外,从而降低堆积并提供就蒸发温度、溶解性、能级、器件效率和发射光谱的狭窄性而言的广泛可调节性。此外,取代基可以是在化学方面以及器件操作方面稳定的官能团。

[0253] 一方面, R_1 和 R_2 为氢并且 R_3 和 R_4 之一为烷基。示例性的化合物可以包括化合物 21-24 和 29-34、36 和 37。另一方面, R_1 和 R_2 之一为烷基并且 R_3 和 R_4 为氢。示例性的化合物可以包括化合物 25-28 和 35。

[0254] 另一方面, 该化合物选自:

[0255]

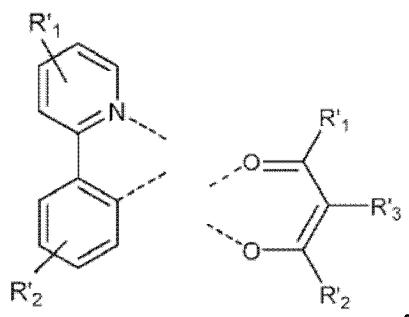


[0256] 式 V 和式 VI。

[0257] 具有式 II 的化合物包括均配位化合物和杂配位化合物。均配位化合物的非限制性实例包括化合物 21-24 和 35。杂配位化合物的非限制性实例包括化合物 25-34、36 和 37。

[0258] 提供了具体的杂配位化合物, 其中该化合物具有选自以下的配体 L' :

[0259]



[0260] R'_1 、 R'_2 和 R'_3 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。

[0261] 可以优选下述的含扭转芳基的化合物: 其具有存在于 2-苯基吡啶配体的吡啶环上的烷基取代基, 也具有芳基取代基。特别是, 提供了优选化合物, 其中该化合物选自化合物 21-23、化合物 29-31、化合物 34、化合物 36 和化合物 37。更优选的化合物为化合物 21、化合物 22、化合物 29-31、化合物 34、化合物 36 和化合物 37, 其具有在 2-苯基吡啶配体的 4 位 (即吡啶氮的对位) 的烷基。这是因为这样的取代可以提供扭转并且也提供略微的蓝移, 以使得化合物发射更深的绿色光。例如, 器件实施例 13 具有 525nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 和 (0.342, 0.612) 的 CIE, 而器件实施例 19 具有 532nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 和 (0.372, 0.599) 的 CIE。实施例 13 使用化合物 12 作为发光掺杂剂, 其具有在 2-苯基吡啶配体的 4 位的甲基, 而实施例 19 使用化合物 25 作为发光掺杂剂, 其具有在扭转苯基的 2 位的甲基。尽管认为在两种情况下在结构上诱导的扭转是类似的, 但是吡啶氮的对位的甲基提供了给电子效应, 提高了配合物的 LUMO 能级并且也提高了三线态能量, 导致发射的蓝移。

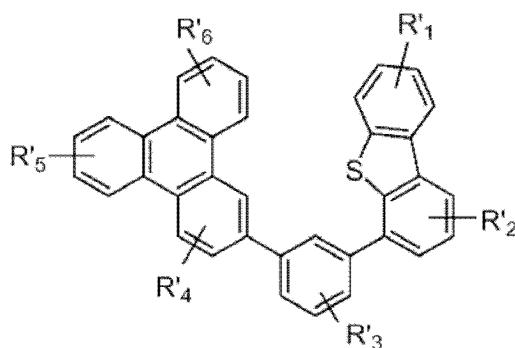
[0262] 还提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的

有机层,其中该有机层包含上述具有式 I 的化合物。对于具有式 I 的化合物描述为优选的取代基选择也优先用于包含式 I 化合物的器件中。这些选择包括对于下述内容所描述的:金属 M;式 II-VI;R、R₁、R₂、和与 C 相邻的 R_a 取代基;环 C 的位置;以及环 A、B 和 C。

[0263] 一方面,该器件包含上述具有式 II 的化合物。优选地,金属 M 为 Ir。优选地,A 为吡啶。另一方面,该器件包含上述具有式 III 或式 IV 的化合物。还优选的是含有下述化合物的器件:其中 R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的仅一个为烷基。另一方面,该器件包含上述具有式 V 或式 VI 的化合物。提供了某些器件,其中所述器件含有选自化合物 21- 化合物 37 的化合物。优选地,该器件含有化合物 21、化合物 22、化合物 25、化合物 29、化合物 30、化合物 31 或化合物 34。

[0264] 一方面,提供了器件,其中该有机层为发光层并且具有式 I 的化合物为发光掺杂剂。此外,该有机层可以进一步包含主体。优选地,该主体具有下式:

[0265]



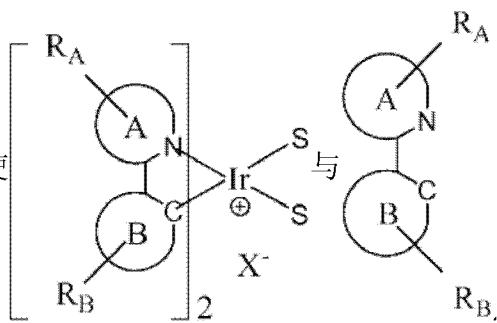
[0266] R'1、R'2、R'3、R'4、R'5 和 R'6 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0267] 还提供了包含器件的消费产品。该器件包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的有机层,其中该有机层包含上述具有式 I 的化合物。对于具有式 I 的化合物描述为优选的取代基选择也优先用于含有包含式 I 化合物的器件的消费产品中。这些选择包括对于下述内容所描述的:金属 M;式 II-VI;R、R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基;环 C 的位置;以及环 A、B 和 C。

[0268] 此外,提供了用于制备均配位 Ir(III) 化合物的新方法(示于图 9 中)。制备均配位 Ir(III) 化合物的常用方法包括将 Ir(acac)₃ 与配体的混合物在回流的甘油(~180°C) 中或者在没有溶剂的条件下在>230°C 下加热。这样的高反应温度可导致诸如配体和所得配合物的热降解的问题。因此,非常需要提供在较低温度下制备均配位 Ir(III) 化合物的新方法。本文中所述的方法可以用于制备可有利地用于 OLEDs 中的均配位 Ir(III) 化合物。特别是,提供了用于制备均配位 Ir(III) 化合物的第一种方法。该第一种方法可以用于合成具有与配体的杂配位环中的氮不相邻的烷基的化合物。例如,化合物 21、22 和 24 可以使用所提供的第一种方法合成。也提供了用于制备均配位 Ir(III) 化合物的第二种方法。该第二种方法可以用于制备具有与配体的杂环中的氮相邻的烷基的化合物。例如,化合物 23 可以使用所提供的第二种方法合成。

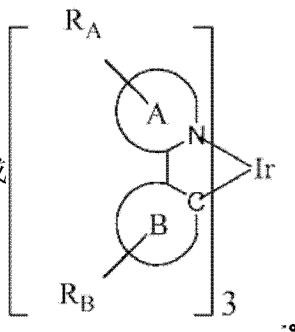
[0269] 提供了用于制备均配位 Ir(III) 配合物的第一种方法。该第一种方法包括:

[0270]



在低沸点醇的存在下反应

[0271] 以形成



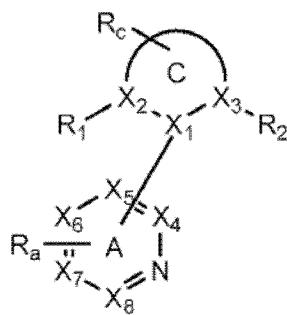
2

[0272] R_A 和 R_B 的至少之一为烷基，并且该烷基不与吡啶环上的氮相邻。S 为中性配体。X 为抗衡离子。优选地，X 为三氟甲磺酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对。 R_A 和 R_B 各自可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0273] 低沸点醇可以包括具有等于或小于108°C的沸点的任何醇。一方面，该低沸点醇选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、1：1比例的乙醇和甲醇、2-甲氧基乙醇和2-乙氧基乙醇。优选地，该低沸点醇选自在108°C沸腾的异丙醇、在78°C沸腾的乙醇以及在64°C和78°C之间沸腾的1：1比例的乙醇和甲醇。更优选地，该低沸点醇为乙醇或者1：1比例的乙醇和甲醇。最优选地，该低沸点醇为1：1比例的乙醇和甲醇。

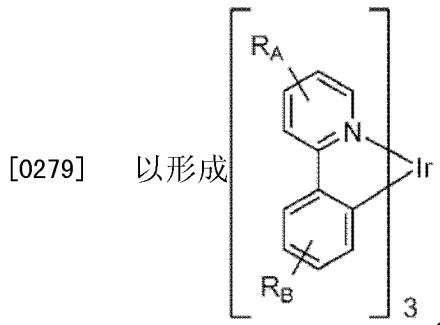
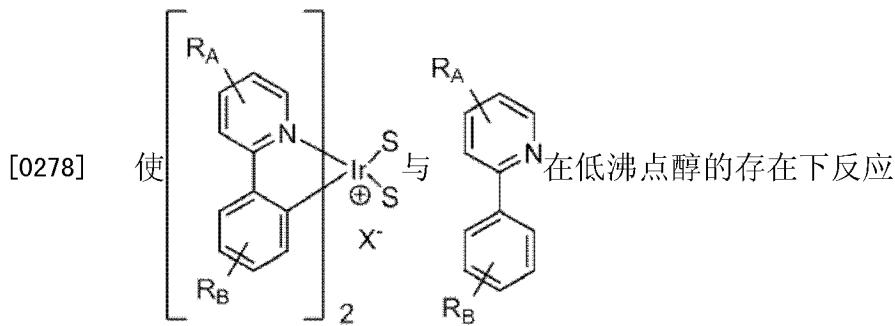
[0274] 优选地, A 为:

[0275]



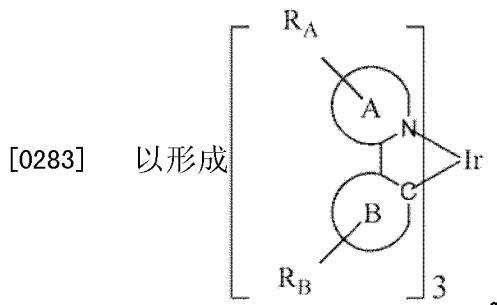
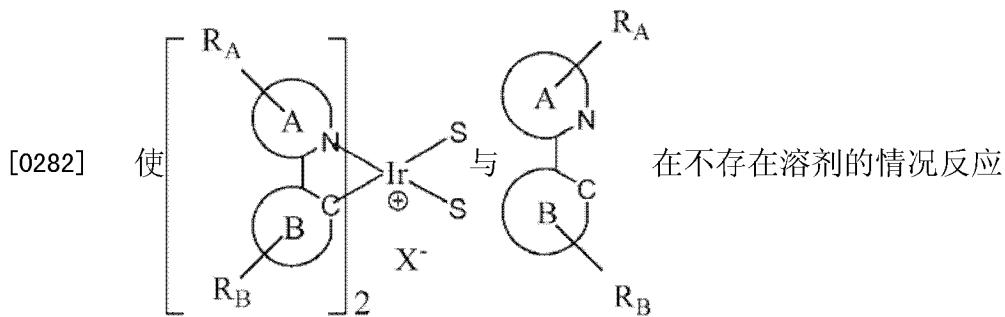
[0276] C 为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-C 表示碳环或杂环的键合对。R_A 和 R_C 可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。R_A 和 R_C 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈ 和 X₉ 独立地选自碳和氮。R₁ 和 R₂ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

[0277] 一方面,该第一种方法包括:



[0280] 包括化合物 21、22 和 24 在内的具体化合物可以使用该方法形成。

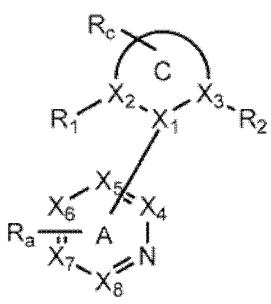
[0281] 还提供了用于制备均配位 Ir(III) 化合物的第二种方法。该第二种方法包括：



[0284] R_A 和 R_B 的至少之一为烷基，并且该烷基与吡啶环上的氮相邻。S 为中性配体。X 为抗衡离子。优选地，X 为三氟甲磺酸根。A 和 B 各自独立地为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-B 表示通过环 A 上的氮原子和环 B 上的 sp^2 杂化碳原子配位到铱上的碳环或杂环的键合对。 R_A 和 R_B 各自可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。 R_A 和 R_B 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

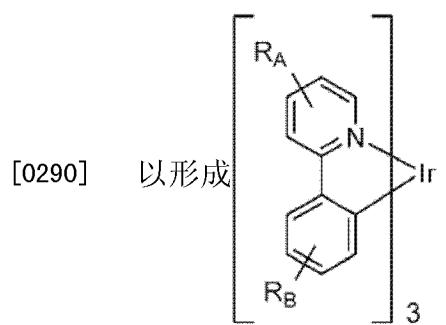
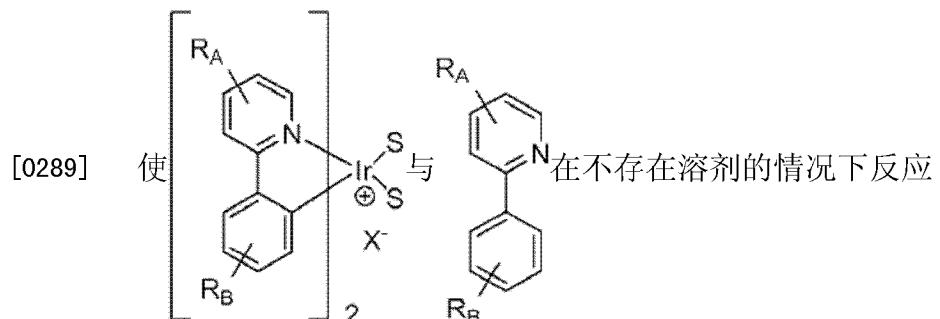
[0285] 优选地，A 为：

[0286]



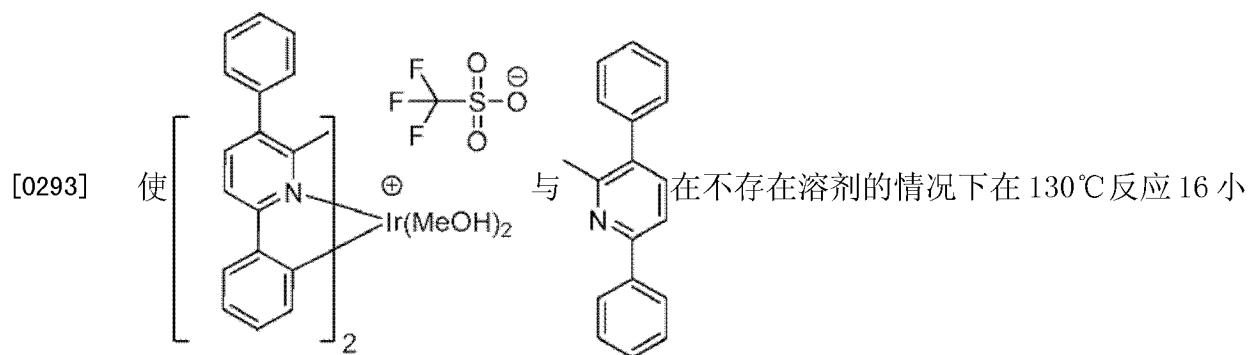
[0287] C 为 5 元或 6 元碳环或杂环。A-C 表示碳环或杂环的键合对。R_A 和 R_C 可以表示单取代、二取代、三取代或四取代。R_A 和 R_C 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈ 和 X₉ 独立地选自碳和氮。R₁ 和 R₂ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。R₁、R₂ 和与 C 相邻的 R_a 取代基中的至少之一不为氢。

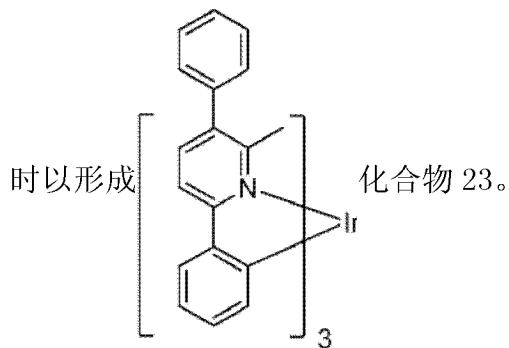
[0288] 一方面, 该第二种方法包括:



[0291] 包括化合物 23 在内的具体化合物可以使用该方法形成。

[0292] 特别是, 化合物 23 可以使用如下合成方法制备:



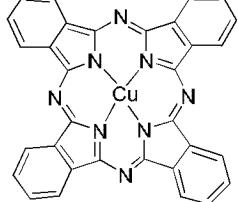
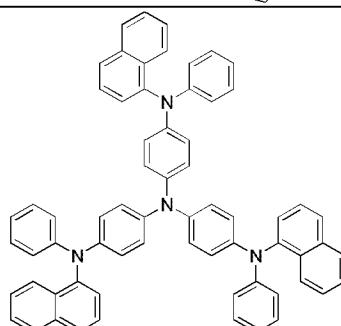


[0294] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如，本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例，本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

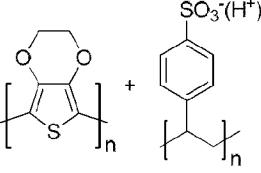
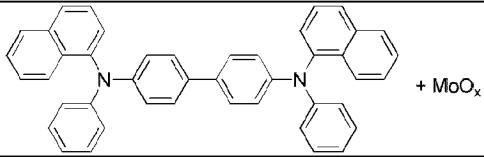
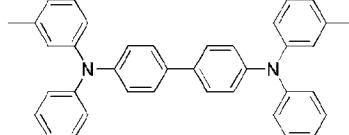
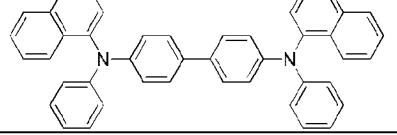
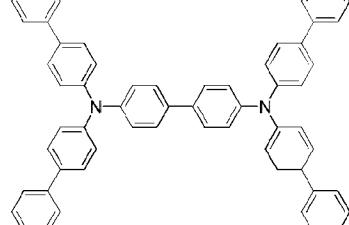
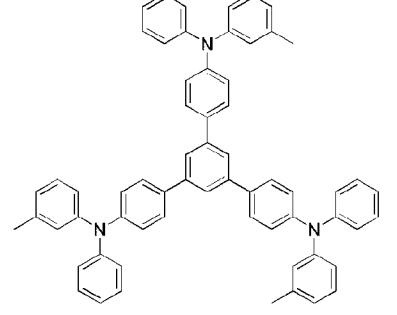
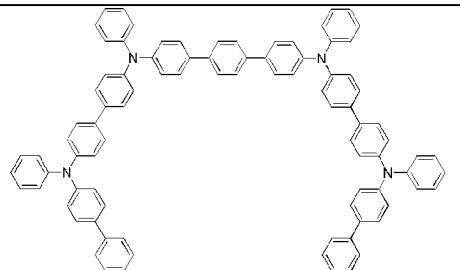
[0295] 除了本文中公开的材料，和 / 或与本文中公开的材料相组合，可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0296] 表 1

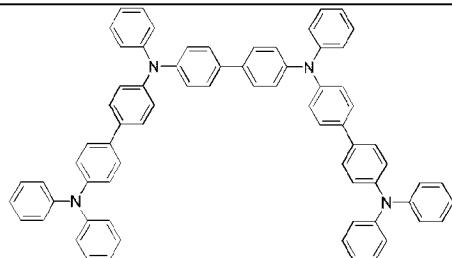
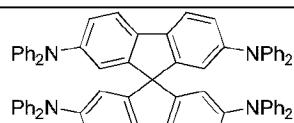
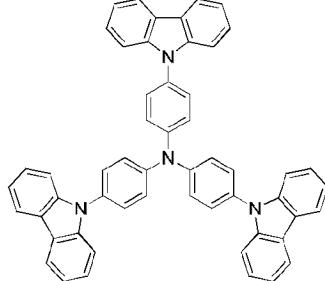
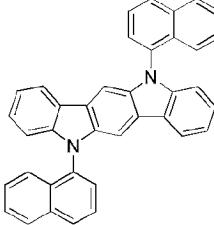
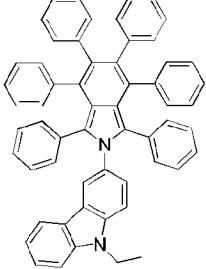
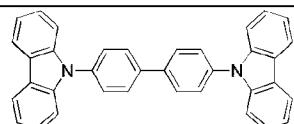
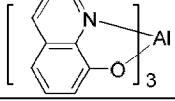
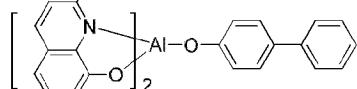
[0297]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)

[0298]

材料	材料的实例	文献
CF _x 含氟烃聚合物	$\left[-\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997)
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺	 + MoO _x	SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、 α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

[0299]

材料	材料的实例	文献
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994)
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194

[0300]

材料	材料的实例	文献
		WO2005014551
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
绿光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噻唑金属化合物		WO05089025

[0301]

材料	材料的实例	文献
		WO06132173
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吲哚并咔唑		WO07063796
		WO07063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO04107822
苯氧基吡啶金属化合物		WO05030900
蓝光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)

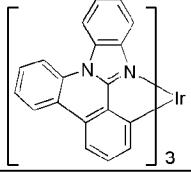
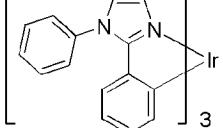
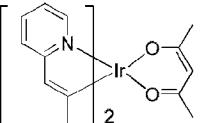
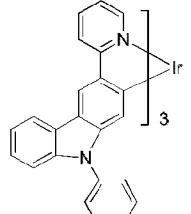
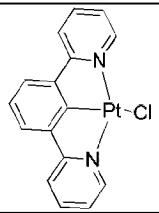
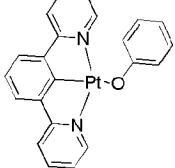
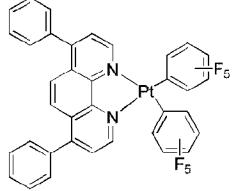
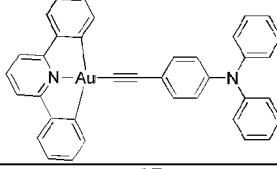
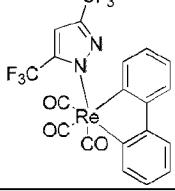
[0302]

材料	材料的实例	文献
		US20070190359
二苯并噻吩-咔唑化合物		WO2006114966
磷光掺杂剂 红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US06835469
		US06835469
		US20060202194
		US20060202194
		US07087321

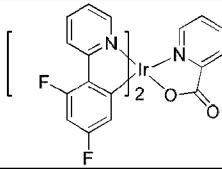
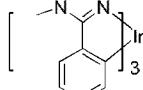
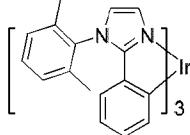
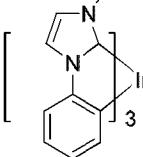
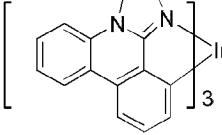
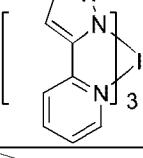
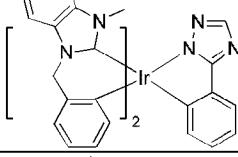
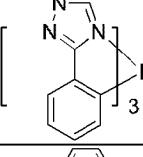
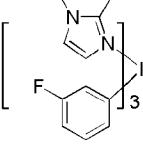
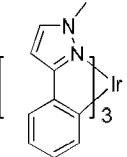
[0303]

材料	材料的实例	文献
		US07087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
锇(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)

[0304]

材料	材料的实例	文献
		US2007190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
Pt(II)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
蓝光掺杂剂		

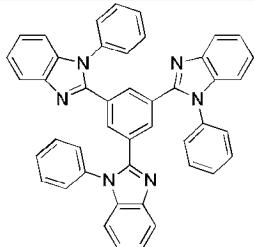
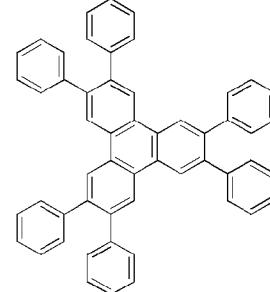
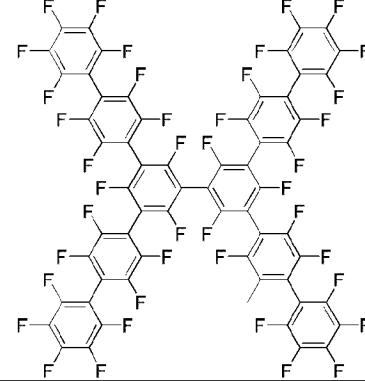
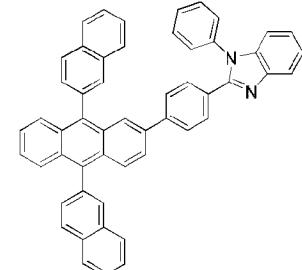
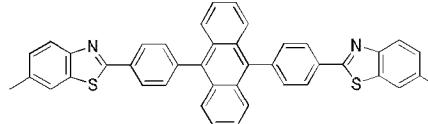
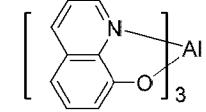
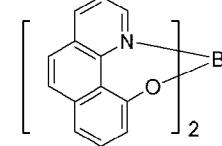
[0305]

材料	材料的实例	文献
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		WO2006056418, US2005260441
		US2007190359
		US2002134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO05123873

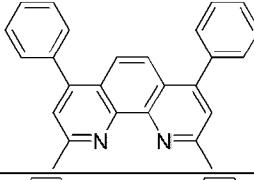
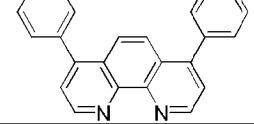
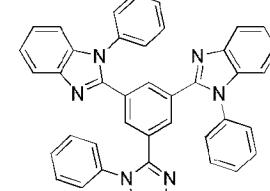
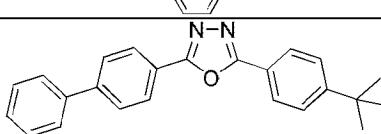
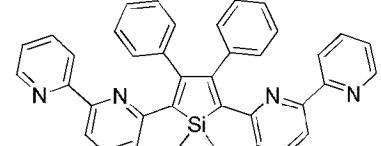
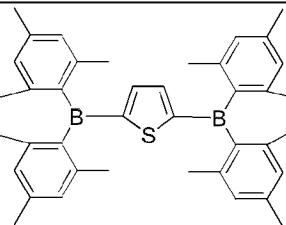
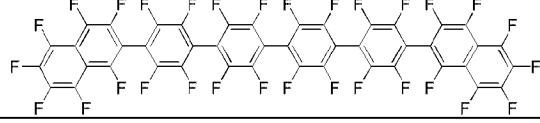
[0306]

材料	材料的实例	文献
		WO05123873
		WO07004380
		WO06082742
锇(II)配合物		US2005260449
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO06098120, WO06103874
激子/空穴阻挡层材料		
Bathocuprine 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 BALq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

[0307]

材料	材料的实例	文献
5元环缺电子杂环，例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三亚苯化合物		US20050025993
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO03060956
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)

[0308]

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

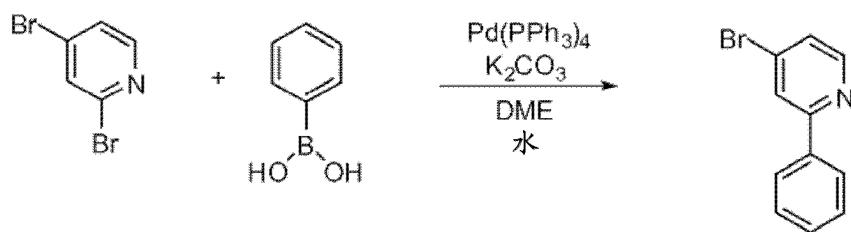
[0309] 实验

[0310] 化合物实施例

[0311] 按如下所述合成了一些杂配位铱 (III) 配合物：

[0312] 实施例 1. 化合物 1 的合成

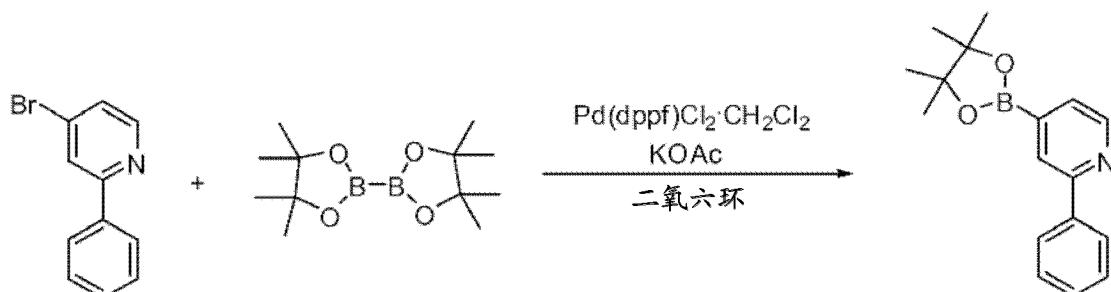
[0313]



[0314] 2-苯基-4-溴吡啶的合成

[0315] 制备 2,4-二溴吡啶 (10g, 42.21mmol)、苯基硼酸 (5.1g, 42.21mmol) 和碳酸钾 (11.7g, 84.42mmol) 在 100mL 二甲氧基乙烷和 40mL 水中的混合物。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟。然后, 加入四(三苯基膦)钯 (0) (244mg, 2.11mmol), 并将该混合物在氮气下加热回流过夜。将该混合物冷却并用乙酸乙酯和水稀释。将各层分离并将水层用乙酸乙酯萃取。将有机层用盐水洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 并蒸发得到残余物。使用 0.2 和 5% 的乙酸乙酯 / 己烷洗脱, 将该残余物通过柱色谱纯化。获得 4.28g 黄色液体 (43%)。

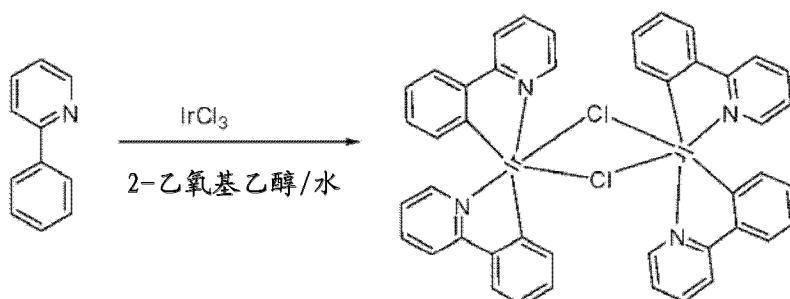
[0316]



[0317] 2-苯基-4(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)吡啶的合成

[0318] 制备 2-苯基-4-溴吡啶 (4.28g, 18.28mmol)、双(频那醇)二硼 (9.29g, 36.57mmol) 和乙酸钾 (5.38g, 54.84mmol) 在 100mL 二氧六环中混合物。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟。加入二氯 [1,1'-二茂铁基双(二苯基膦)] 钯 (II) 二氯甲烷 (448mg, 0.55mmol), 并将氮气再鼓泡 15 分钟。将反应混合物在内部加热至 90°C。在 1 小时后反应结束, 并将加热关闭。将溶剂蒸发得到油。将该油用球管 (Kugelrohr) 在 200°C 进行纯化以除去过量的双(频那醇)二硼。将留在沸腾罐中的残余物溶解于乙酸乙酯中并通过硫酸镁过滤, 用乙酸乙酯润洗, 并将滤液蒸发。在下一步骤中按照所述使用。产率为约 4g 产物。

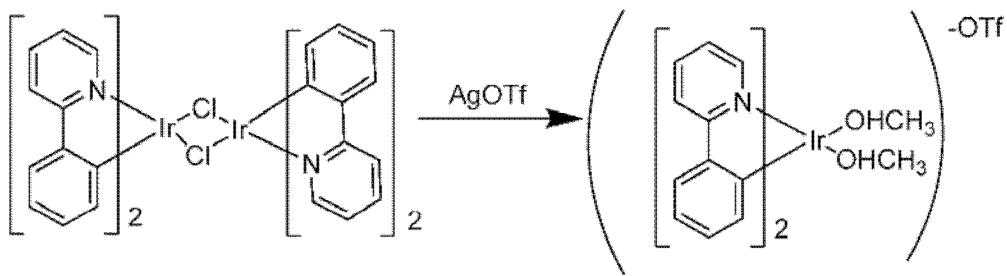
[0319]



[0320] PPY 二聚体的合成

[0321] 将 14.7g (0.04mol) 氯化铱和 26.0g (0.17mol) 2-苯基吡啶置于 1L 圆底烧瓶中。加入 300mL 2-乙氧基乙醇和 100mL 水。将混合物在氮气气氛下回流过夜。在已冷却至室温后, 将沉淀过滤并用甲醇洗涤。在干燥后, 获得 22g 二聚体。 (99% 的产率)。

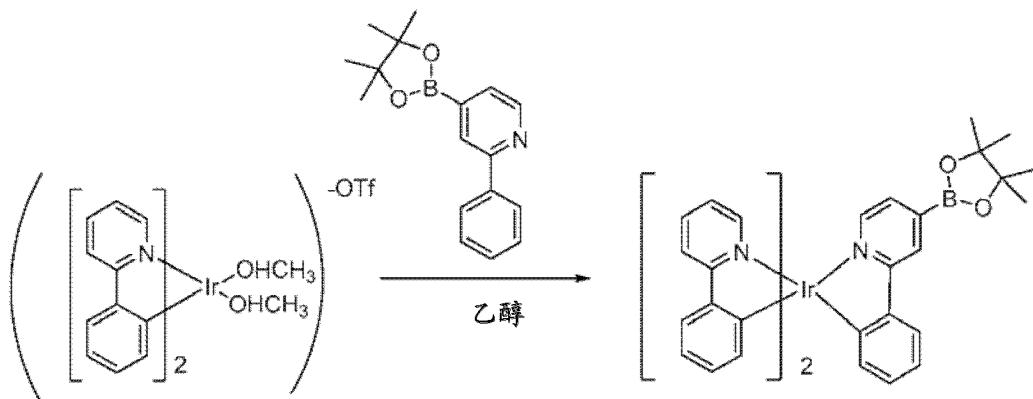
[0322]



[0323] 三氟甲磺酸盐的合成

[0324] 将 22g 二聚体溶解于 1L 二氯甲烷中。将 10.5g (0.04mol) 三氟甲磺酸银加入该溶液中。然后加入 25ml 甲醇。将该溶液搅拌 5 小时。将氯化银过滤出。将溶剂蒸发。获得 26g 产物。将固体在不进行进一步纯化的情况下用于下一步骤。

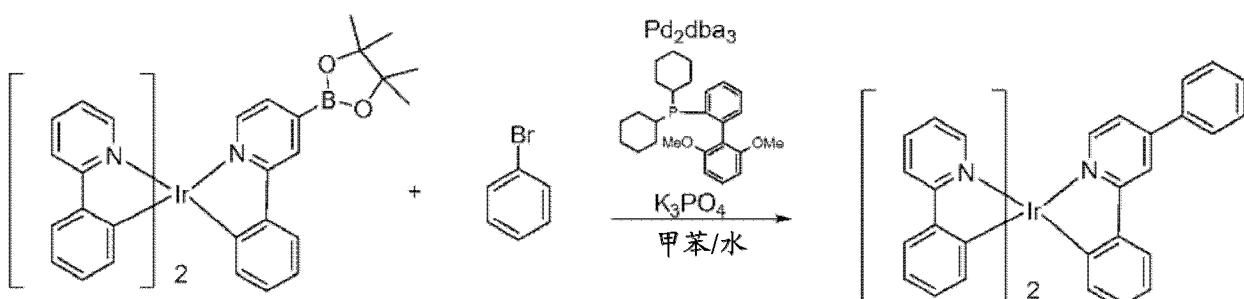
[0325]



[0326] 硼酸酯前体的合成

[0327] 制备该三氟甲磺酸盐 (4.6g, 7.11mmol) 和 2-苯基-4(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基) 吡啶 (\sim 4g, \sim 14.23mmol) 在 100mL 乙醇中的混合物。将该混合物在氮气下加热回流 6 小时。将溶剂蒸发并加入己烷。将固体过滤出，并将其用己烷洗涤。使用二氯甲烷洗脱，将该固体通过柱色谱纯化，然后加入一些甲醇。获得 0.92g 橙色固体 (约 17%)。

[0328]



[0329] 化合物 1

[0330] 化合物 1 的合成

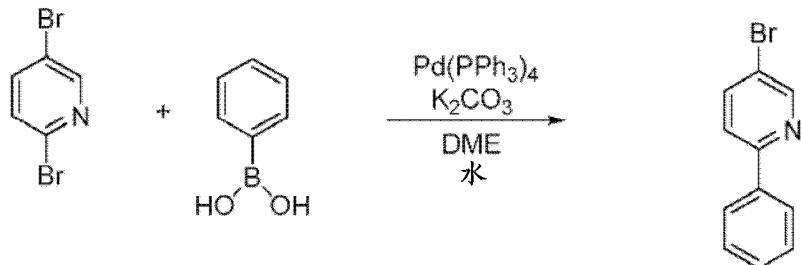
[0331] 将该硼酸酯前体 (0.92g, 1.18mmol)、溴苯 (0.6g, 3.54mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (19mg, 0.047mmol) 和磷酸三钾 (0.82g, 3.54mmol) 混合于 50mL 甲苯和 5mL 水中。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟，然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (11mg, 0.0118mmol)。将氮气再鼓泡 5 分钟，然后将反应混合物在氮气下加热回流 1 小时。

时。将该混合物冷却，并沉淀出橙色固体。将该固体过滤出，并用己烷然后用甲醇洗涤。在滤液中看到一些固体，因此将滤液蒸发并加入甲醇。过滤出更多橙色固体。使用 50% 的二氯甲烷 / 己烷洗脱，将全部固体通过柱色谱纯化。将固体在 280°C 升华。获得 0.53g (62%)。

[0332] 实施例 2. 化合物 2 的合成

[0333] 下列合成方法可以用于制备化合物 2。

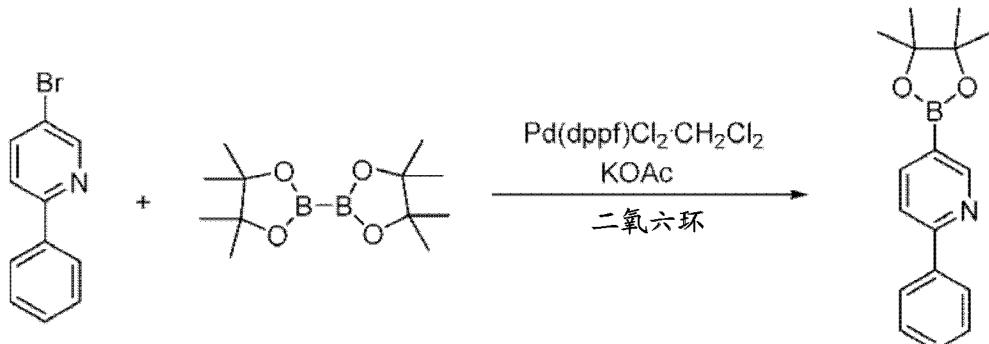
[0334]



[0335] 2-苯基-5-溴吡啶的合成

[0336] 制备 2,5-二溴吡啶 (10g, 42.21mmol)、苯基硼酸 (5.1g, 42.21mmol) 和碳酸钾 (11.7g, 84.42mmol) 在 100mL 二甲氧基乙烷和 40mL 水中的混合物。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟。然后，加入四 (三苯基膦) 钯 (0) (244mg, 2.11mmol)，并将该混合物在氮气下加热回流过夜。将该混合物冷却并用乙酸乙酯和水稀释。将各层分离并将水层用乙酸乙酯萃取。将有机层用盐水洗涤，用硫酸镁干燥，过滤，并蒸发得到残余物。使用 0、2 和 5% 的乙酸乙酯 / 己烷洗脱，将该残余物通过柱色谱纯化。

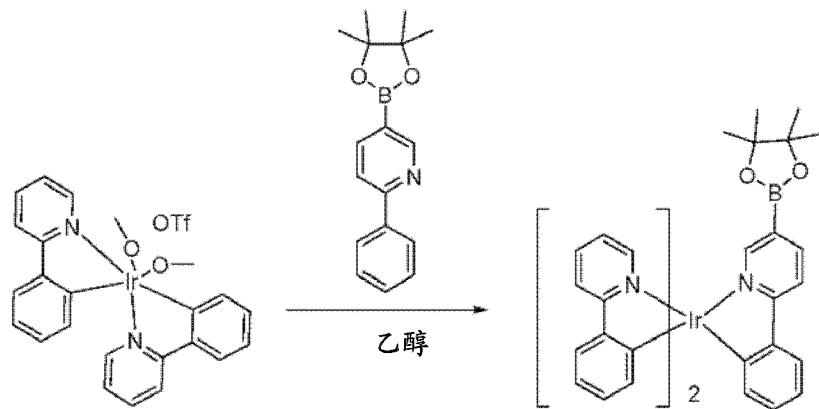
[0337]



[0338] 2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)吡啶的合成

[0339] 制备 2-苯基-4-溴吡啶 (4.28g, 18.28mmol)、双 (频那醇) 二硼 (9.29g, 36.57mmol) 和乙酸钾 (5.38g, 54.84mmol) 在 100mL 二氧六环中混合物。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟。加入二氯 [1,1'-二茂铁基双 (二苯基膦)] 钯 (II) 二氯甲烷 (448mg, 0.55mmol)。将反应混合物在内部加热至 90°C，持续 3 小时。将溶剂蒸发得到油。将该油用球管纯化以除去过量的双 (频那醇) 二硼。将留在沸腾罐中的残余物溶解于乙酸乙酯中并通过硫酸镁过滤，用乙酸乙酯润洗，并将滤液蒸发。该产物可以在不进行纯化的情况下用于下一步骤。

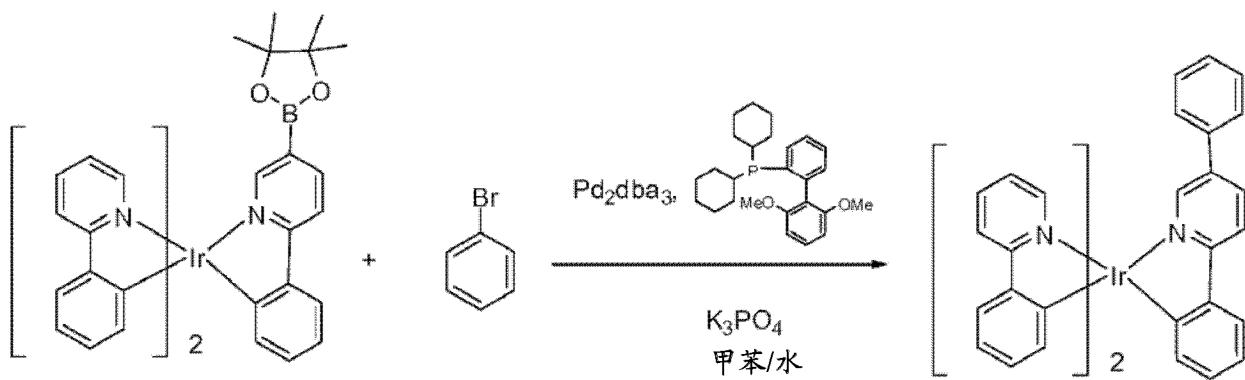
[0340]



[0341] 硼酸酯前体的合成

[0342] 制备该三氟甲磺酸盐 (4.6g, 7.11mmol) 和 2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基) 吡啶 (\sim 4g, \sim 14.23mmol) 在 100mL 乙醇中的混合物。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。将溶剂蒸发并加入己烷。将固体过滤出，并将其用己烷洗涤。使用二氯甲烷洗脱，将该固体通过柱色谱纯化，然后加入一些甲醇。

[0343]



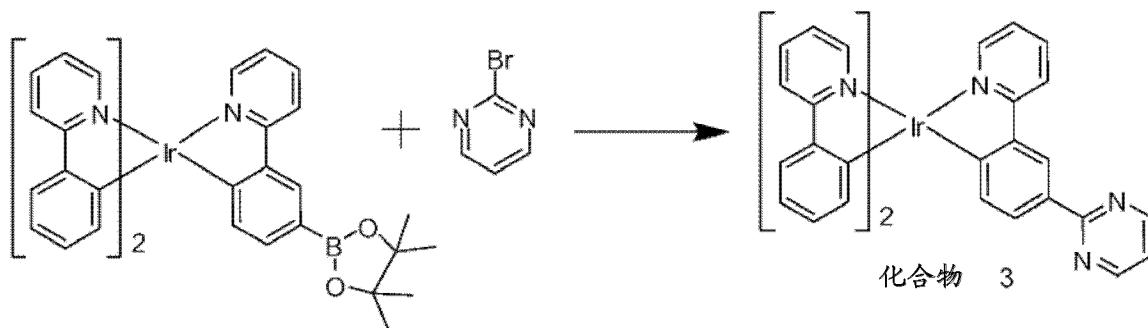
[0344] 化合物 2

[0345] 化合物 2 的合成

[0346] 将该硼酸酯前体 (0.92g, 1.18mmol)、溴苯 (0.6g, 3.54mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (19mg, 0.047mmol) 和磷酸三钾 (0.82g, 3.54mmol) 混合于 50mL 甲苯和 5mL 水中。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟，然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (11mg, 0.0118mmol)。将氮气再鼓泡 5 分钟，然后将反应混合物在氮气下加热回流 1 小时。将该混合物冷却，并形成橙色固体。将该固体过滤出，并用己烷然后用甲醇洗涤。使用 50% 的二氯甲烷 / 己烷洗脱，将该固体通过柱色谱纯化。

[0347] 实施例 3. 化合物 3 的合成

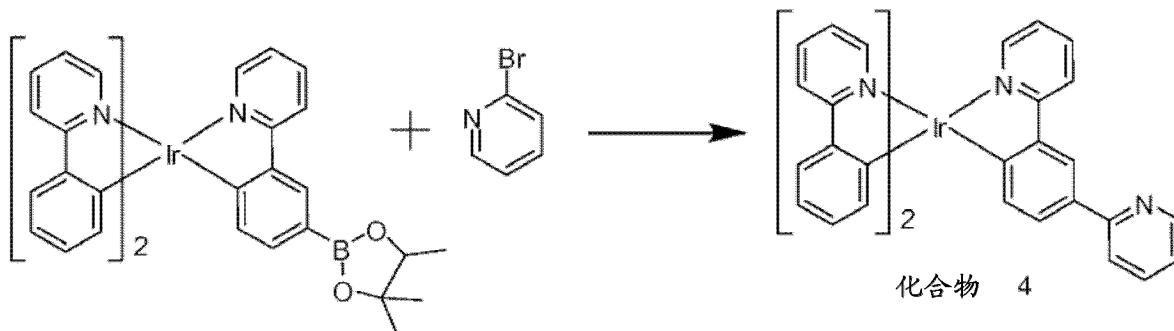
[0348]



[0349] 将 Irppy 中间体 (0.70g, 0.90mmol)、2-溴嘧啶 (0.71g, 4.5mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (0.01g, 1mol%)、三环己基膦 (0.05g, 0.18mmol) 和磷酸三钾 (K_3PO_4) (0.7g, 3.3mmol) 称量到 100mL 三颈圆底烧瓶中。向反应容器中加入 40mL 甲苯和 10mL 水。通过将氮气直接鼓泡到混合物中 1 小时, 将该反应混合物脱气。将该溶液加热回流 2 小时。在冷却后, 将产物过滤, 溶解于二氯甲烷中, 并用二氯甲烷: 己烷 (50 : 50) 作为流动相使用硅胶进行色谱纯化。使用旋转蒸发仪将溶剂除去, 并将产物在真空下干燥以获得 0.6g 产物 (90% 的产率)。

[0350] 实施例 4. 化合物 4 的合成

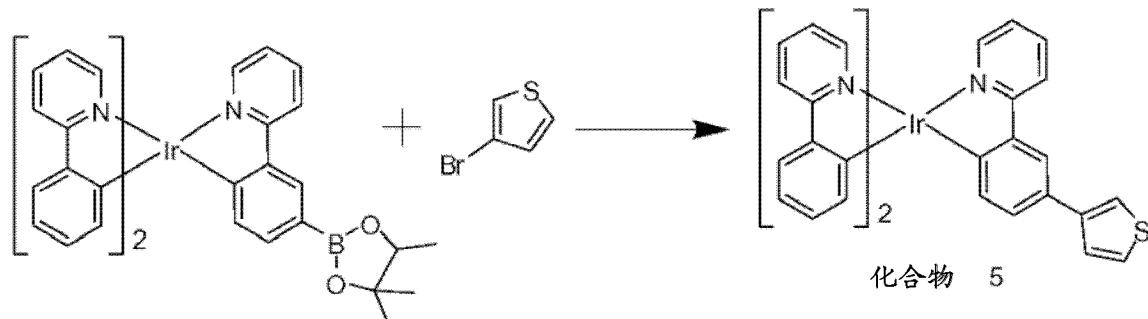
[0351]



[0352] 将 Irppy 中间体 (1.0g, 1.3mmol)、2-溴吡啶 (1.01g, 6.4mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (0.05g, 1mol%)、三环己基膦 (0.08g, 5mol%) 和磷酸三钾 (K_3PO_4) (4.0g, 19.0mmol) 称量到 100mL 三颈圆底烧瓶中。向反应容器中加入 50mL 二氧六环和 10mL 水。通过将氮气直接鼓泡到混合物中 1 小时, 将该反应混合物脱气。将该溶液加热回流 2 小时。在冷却后, 将产物过滤, 溶解于二氯甲烷中, 并用二氯甲烷: 己烷 (50 : 50) 作为流动相使用硅胶进行色谱纯化。使用旋转蒸发仪将溶剂除去, 并将产物在真空下干燥以获得 0.8g 产物 (86% 的产率)。

[0353] 实施例 5. 化合物 5 的合成

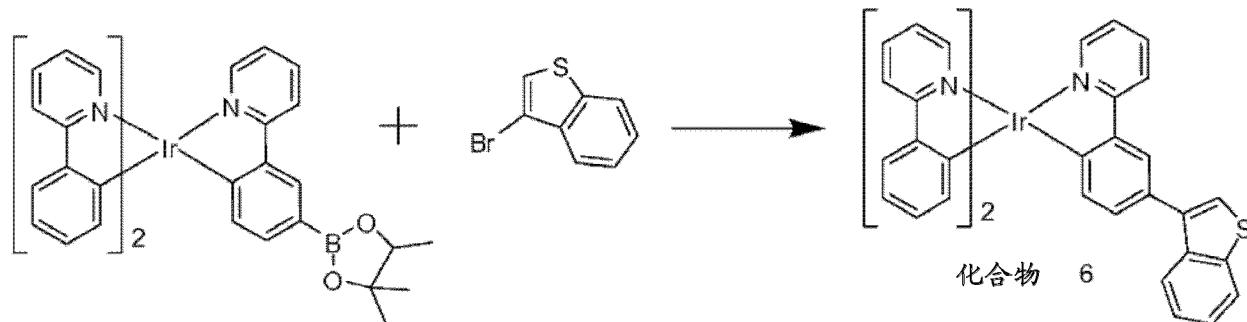
[0354]



[0355] 将 Irppy 中间体 (1.50g, 1.90mmol)、2-溴噻吩 (1.61g, 9.6mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) $[Pd_2(dba)_3]$ (0.02g, 1mol%)、三环己基膦 (0.04g, 4mol%) 和磷酸三钾 (K_3PO_4) (1.2g, 5.6mmol) 称量到 250mL 三颈圆底烧瓶中。向反应容器中加入 100mL 甲苯和 10mL 水。通过将氮气直接鼓泡到混合物中 1 小时, 将该反应混合物脱气。将该溶液加热回流 2 小时。在冷却后, 将产物过滤, 溶解于二氯甲烷中, 并用二氯甲烷: 己烷 (50 : 50) 作为流动相使用硅胶进行色谱纯化。使用旋转蒸发仪将溶剂除去, 并将产物在真空下干燥以获得 1.0g 产物 (74% 的产率)。

[0356] 实施例 6. 化合物 6 的合成

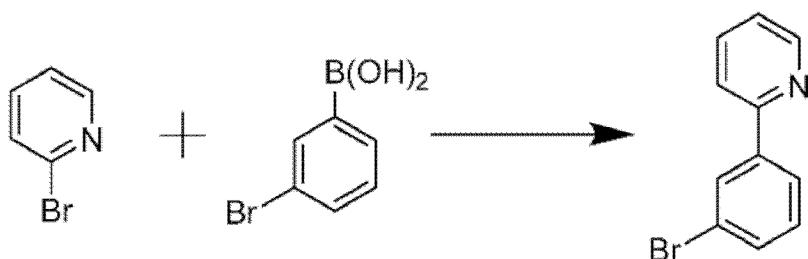
[0357]



[0358] 将 Irppy 中间体 (1.50g, 1.90mmol)、3-溴硫茚 (2.0g, 9.6mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) $[Pd_2(dba)_3]$ (0.08g, 1mol%)、三环己基膦 (0.2g, 0.5mmol) 和磷酸三钾 (K_3PO_4) (1.2g, 5.6mmol) 称量到 250mL 三颈圆底烧瓶中。向反应容器中加入 100mL 甲苯和 10mL 水。通过将氮气直接鼓泡到混合物中 1 小时, 将该反应混合物脱气。将该溶液加热回流 2 小时。在冷却后, 将产物过滤, 溶解于二氯甲烷中, 并用二氯甲烷: 己烷 (50 : 50) 作为流动相使用硅胶进行色谱纯化。使用旋转蒸发仪将溶剂除去, 并将产物在真空下干燥以获得 1.2g 产物 (80% 的产率)。

[0359] 实施例 7. 化合物 7 的合成

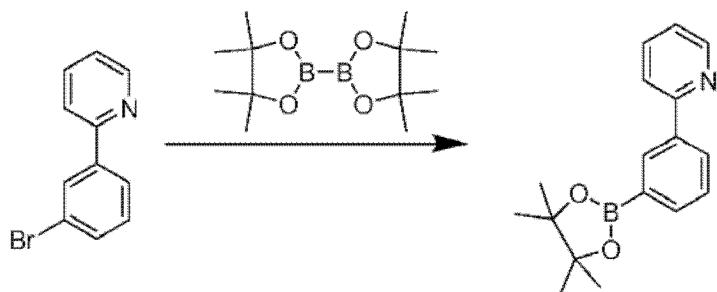
[0360]



[0361] 2-(3-溴苯基)吡啶的合成

[0362] 将 2-溴吡啶 (75.0g, 475mmol)、3-溴苯基硼酸 (104.8g, 520mmol)、乙酸钯 (2.6g, 2.5mol%)、三苯基膦 (5.37g, 5mol%) 和碳酸钾 (196.0g, 1425mmol) 加入 2L 三颈圆底烧瓶中。向该烧瓶中加入 500mL 二甲氧基乙烷和 500mL H_2O 。将氮气鼓泡通过该溶液 30 分钟, 然后将该溶液在氮气气氛下回流 8 小时。然后使反应冷却至室温, 并将有机相与水相分离。将水相用乙酸乙酯洗涤, 并将有机级份合并并用硫酸镁干燥, 并在真空下除去溶剂。使用乙酸乙酯和己烷作为洗脱剂将产物用硅胶进行色谱纯化。除去溶剂, 得到 84.0g 澄清油状物 (76% 的产率)。

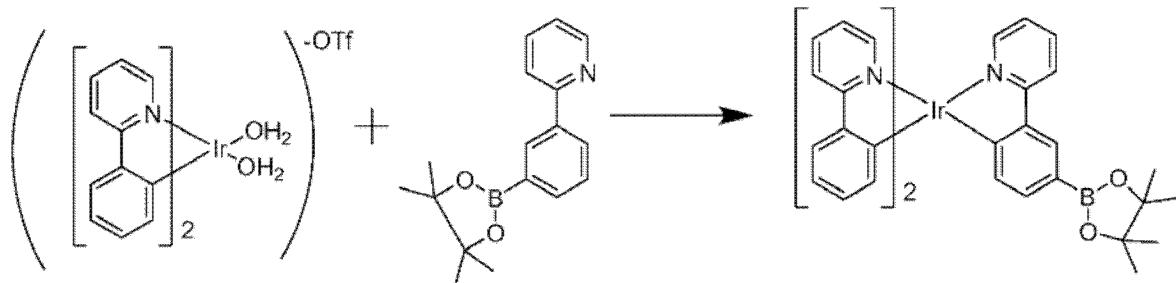
[0363]



[0364] 2-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)吡啶的合成

[0365] 将 2-(3-溴苯基)吡啶 (25.0g, 107mmol)、双(频那醇)二硼 (54.2g, 214mmol)、Pd(dppf)₂Cl₂ (1.0g, 10mol%) 和乙酸钾 (31.5g, 321mmol) 加入 1L 圆底烧瓶中。然后向烧瓶中加入 600mL 二氧六环。将氮气鼓泡到反应混合物中 1 小时，然后将烧瓶在氮气气氛下在 90℃ 加热 12 小时。在减压下通过旋转蒸发仪将二氧六环除去。将深色固体溶解于 400mL 二氯甲烷中并通过 2 英寸厚的硅胶短柱。在减压下通过旋转蒸发仪将二氯甲烷除去以留下黄色油状物。然后将产物使用球管装置蒸馏，得到 23g 白色固体 (77% 的产率)。

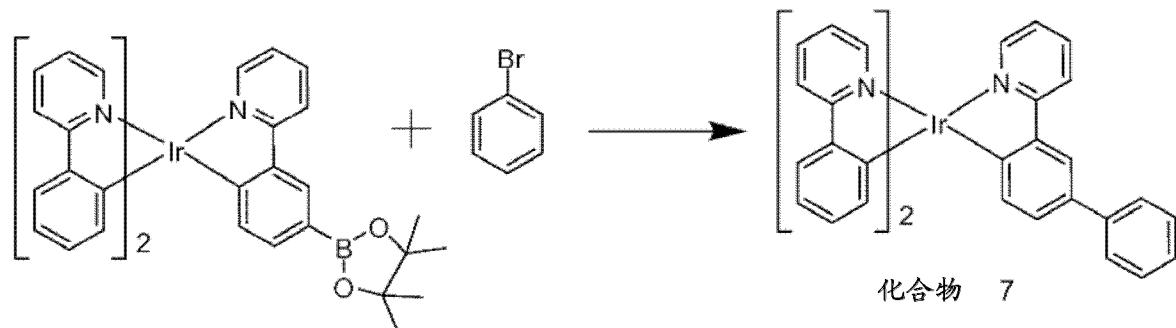
[0366]



[0367] Irppy 中间体的合成

[0368] 将 Irppy 三氟甲磺酸盐 (17.5g, 25mmol) 和 3 摩尔当量的 2-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基) 吡啶 (21.50g, 117mmol) 加入 2L 三颈圆底烧瓶中。将 600mL 酒加入反应混合物中。通过将氮气直接鼓泡到反应混合物中 1 小时，将反应混合物脱气。然后将反应混合物回流 (反应混合物的内部温度为 78 度) 过夜。在约 18 小时后，产物已从热的反应混合物中沉淀。在冷却至室温后，加入 200mL 异丙醇，以从反应混合物沉淀出任何更多的产物。然后将反应混合物过滤，并将产物 / 残余物用异丙醇洗涤 (以除去过多的配体)，然后进行空气干燥以获得 12g 产物 (60% 的产率)。

[0369]



[0370] 化合物 7 的合成

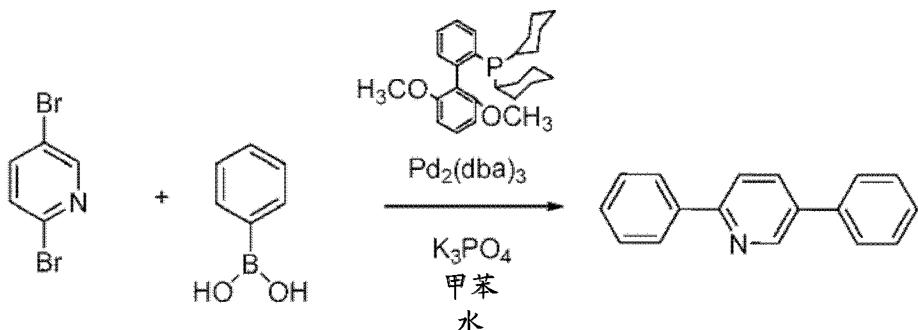
[0371] 将 Irppy 中间体 (0.50g, 0.64mmol)、溴苯 (0.5g, 3.2mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) [Pd₂(dba)₃] (0.006g, 0.0064mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (0.10g,

0.025mmol) 和磷酸三钾 (K_3PO_4) (0.4g, 1.92mmol) 称量到 100mL 三颈圆底烧瓶中。向反应容器中加入 40mL 甲苯和 10mL 水。通过将氮气直接鼓泡到混合物中 1 小时, 将该反应混合物脱气。将该溶液加热回流 2 小时。在冷却后, 将产物过滤, 溶解于二氯甲烷中, 并用二氯甲烷: 己烷 (50 : 50) 作为流动相使用硅胶进行色谱纯化。使用旋转蒸发仪将溶剂除去, 并将产物在真空下干燥以得到 0.5g 产物 (95% 的产率)。

[0372] 实施例 8. 化合物 2 的合成

[0373] 下列替代性合成方法用于制备化合物 2。

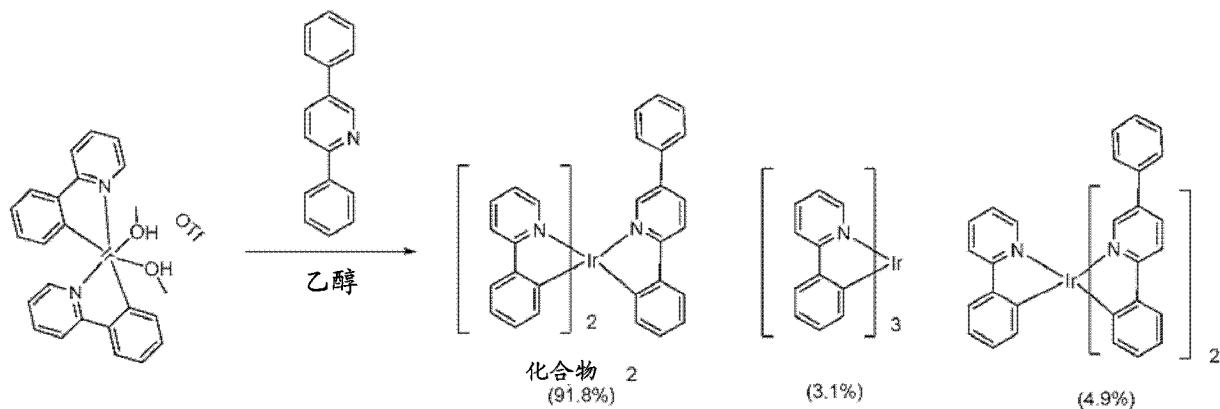
[0374]



[0375] 2,5-二苯基吡啶的合成

[0376] 将 2,5-二溴吡啶 (10g, 42mmol)、苯基硼酸 (13.4g, 110mmol)、二环己基 (2', 6' - 二甲氧基联苯 -2- 基) 脍 (S-Phos) (0.7g, 1.6mmol) 和磷酸钾 (22g, 105mmol) 混合于 200mL 甲苯和 20mL 水中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟。然后, 加入 $Pd_2(dba)_3$ (0.38g, 0.4mmol), 并将混合物在氮气下加热回流 2 小时。将混合物冷却并将有机层分离。将有机层用盐水洗涤, 用硫酸镁干燥, 过滤, 并蒸发得到残余物。使用 10% 乙酸乙酯 / 己烷洗脱, 将残余物通过柱色谱纯化。在纯化后获得 7g 目标产物。 (91.8% 的产率)。

[0377]



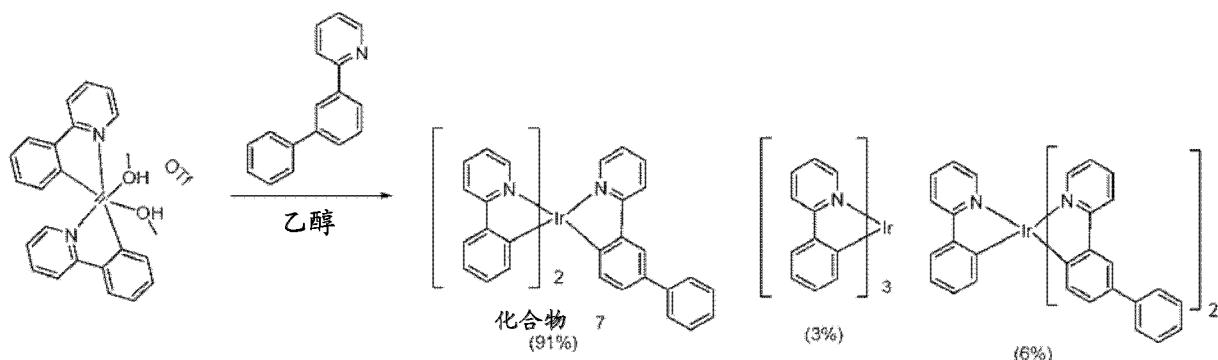
[0378] 化合物 2 的合成

[0379] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 3.5mmol) 和 2,5-二苯基吡啶 (2.4g, 11mmol) 混合于 200mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐 (celite) 床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中, 并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.2g 的纯产物。 (HPLC 纯度 : 99.8%)

[0380] 实施例 9. 化合物 7 的替代性合成

[0381] 下列替代性合成方法用于制备化合物 2。

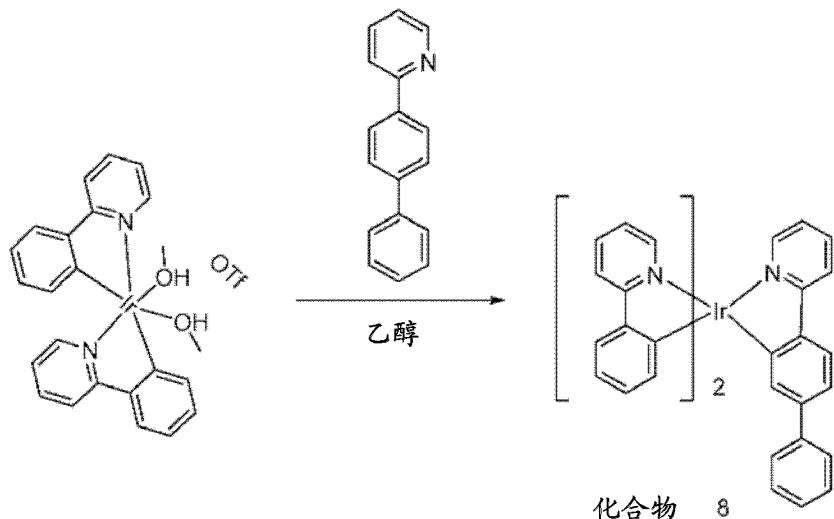
[0382]



[0383] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 3.5mmol) 和 2-(联苯-3-基) 吡啶 (2.4g, 11mmol) 混合于 200mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.5g 的纯产物。(HPLC 纯度：99.6%)

[0384] 实施例 10. 化合物 8 的合成

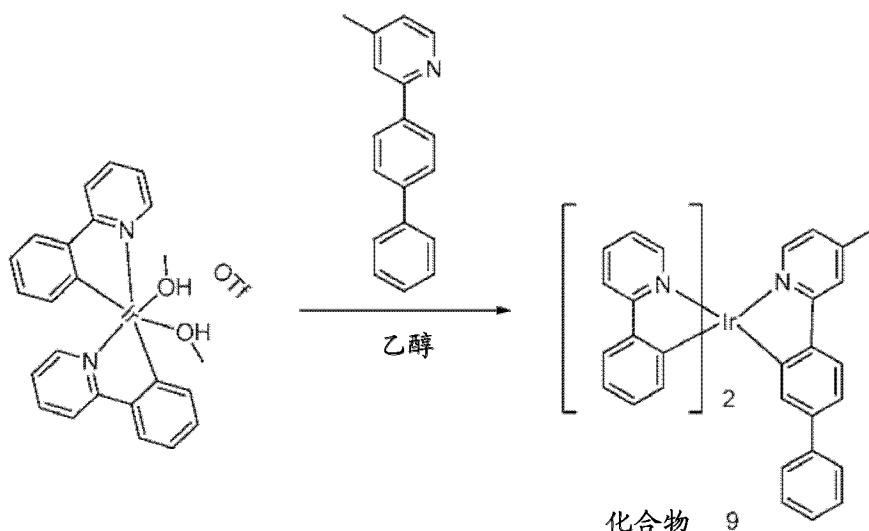
[0385]



[0386] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 3.5mmol) 和 2-(联苯-4-基) 吡啶 (2.4g, 11mmol) 混合于 100mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.2g 的纯产物。(HPLC 纯度：99.8%)

[0387] 实施例 11. 化合物 9 的合成

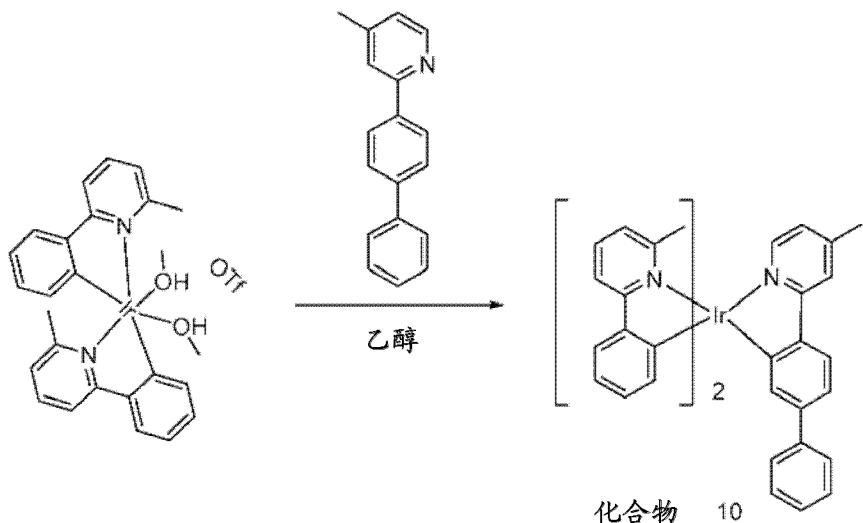
[0388]



[0389] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 3.5mmol) 和 2-(联苯-4-基)-4-甲基吡啶 (2.6g, 11mmol) 混合于 100mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.3g 的纯产物。 (HPLC 纯度 :99.9%)

[0390] 实施例 12. 化合物 10 的合成

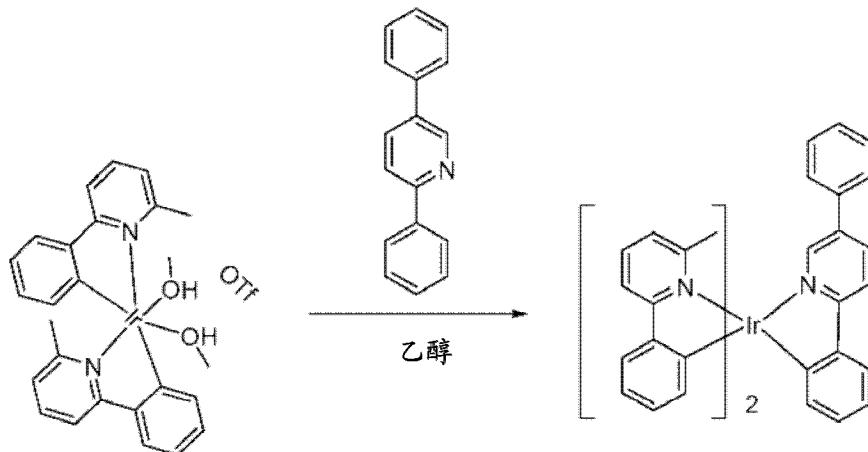
[0391]



[0392] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.0g, 2.7mmol) 和 2-(联苯-4-基)-4-甲基吡啶 (2.0g, 8.2mmol) 混合于 60mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.6g 的纯产物。 (HPLC 纯度 :99.4%)

[0393] 实施例 13. 化合物 11 的合成

[0394]



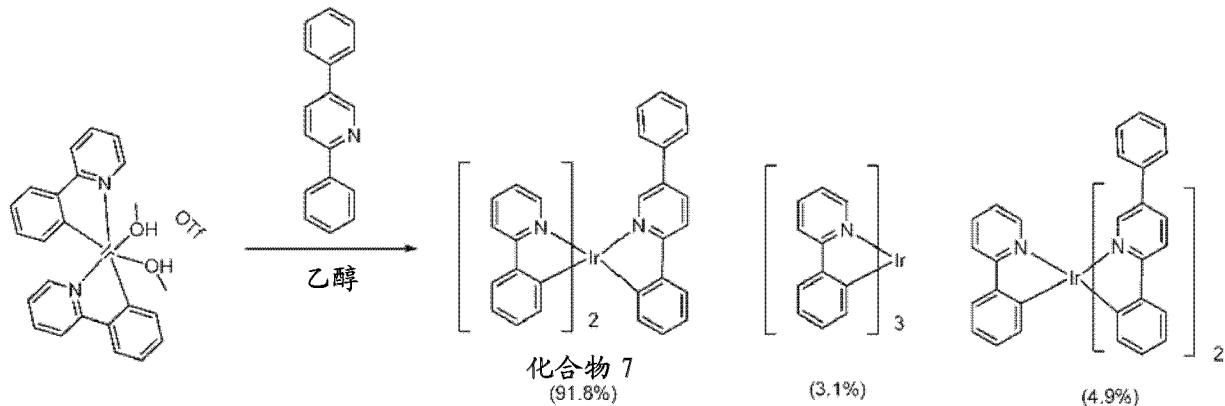
[0395] 化合物 11

[0396] 将三氟甲磺酸铱前体 (1.2g, 1.6mmol) 和 2,5-二苯基吡啶 (1.2g, 4.8mmol) 混合于 50mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.0g 的纯产物。 (HPLC 纯度 :99.3%)

[0397] 如对于化合物 11 所示，三氟甲磺酸铱中间体与第二配体在有机溶剂中的反应经常产生混合物，这是因为反应过程中的配体混杂。有利地，在化合物 11 的合成过程中，没有发生显著的混杂。

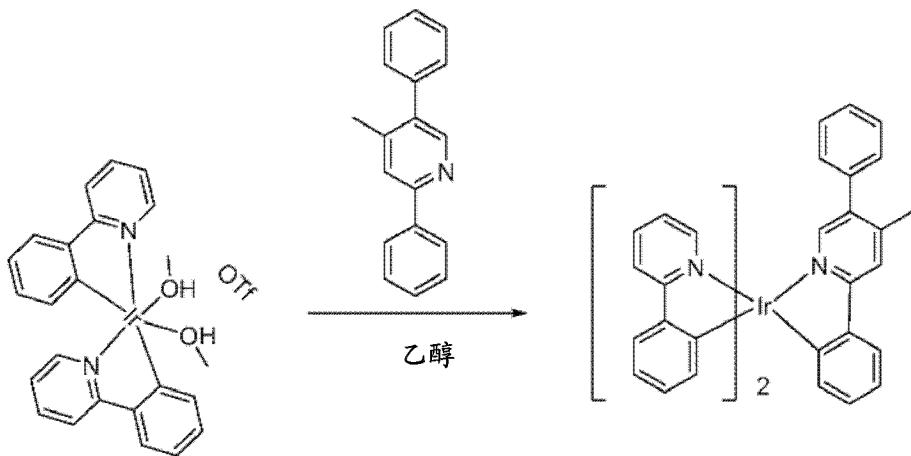
[0398] 然而，尽管化合物 11 和 7 之间存在结构类似性（即除了苯基吡啶配体上的甲基以外，化合物 7 与化合物 7 相同），使用该方法合成化合物 7 导致显著的混杂。特别是，在乙醇中，在回流条件下，三氟甲磺酸铱中间体与 2,5-二苯基吡啶反应。如以下所示，产物是化合物 7 与其它两种混杂产物的混合物。由于这些化合物的极性的类似性，使用正相硅胶色谱非常难以将这些杂质与化合物 7 分离。

[0399]



[0400] 实施例 14. 化合物 12 的合成

[0401]

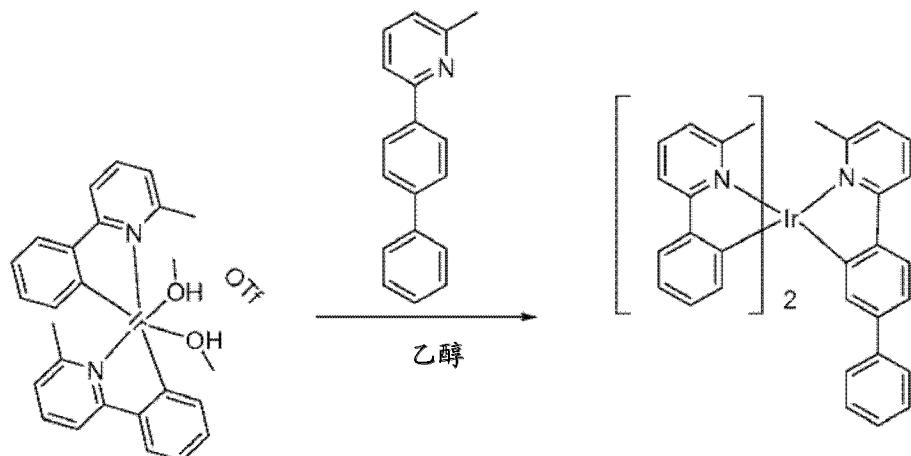


[0402] 化合物 12

[0403] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 3.5mmol) 和 4- 甲基 -2,5- 二苯基吡啶 (2.6g, 10.5mmol) 混合于 100mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 1.2g 的纯产物。 (HPLC 纯度 :99.9%)

[0404] 实施例 15. 化合物 13 的合成

[0405]

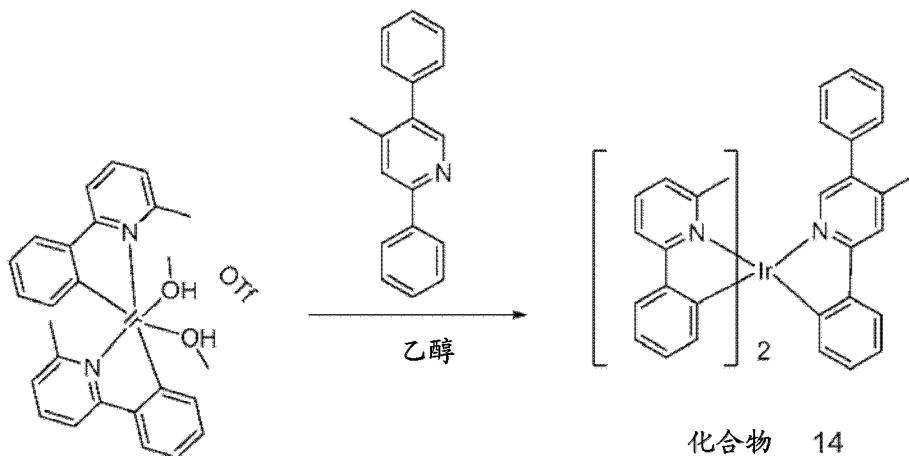


[0406] 化合物 13

[0407] 将三氟甲磺酸铱前体 (2.5g, 2.7mmol) 和 2-(联苯 -4- 基)-6- 甲基吡啶 (2.0g, 8.1mmol) 加入 20mL 的反应管中。将该反应管排空并用氮气再充满。将该过程重复三次。将混合物在氮气下在 130 °C 加热 24 小时。将反应混合物溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 0.98g 的纯产物。 (HPLC 纯度 :99.8%)

[0408] 实施例 16. 化合物 14 的合成

[0409]



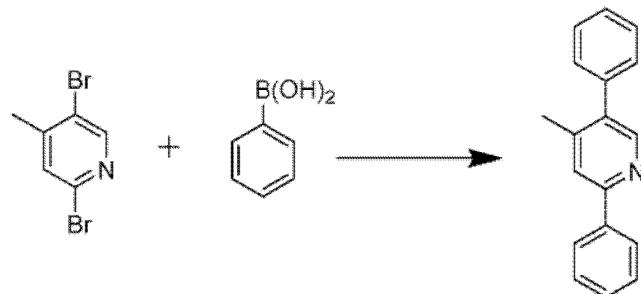
[0410] 将三氟甲磺酸铱前体 (0.86g, 1.15mmol) 和 4- 甲基 -2,5- 二苯基吡啶 (0.85g, 3.46mmol) 混合于 30mL 乙醇中。将该混合物在氮气下加热回流 24 小时。在回流过程中形成沉淀。将反应混合物通过 C 盐床过滤。将产物用甲醇和己烷洗涤。将固体溶解于二氯甲烷中，并使用 1 : 1 的二氯甲烷和己烷用柱纯化。在用柱纯化后获得 0.7g 的纯产物。(HPLC 纯度 :99.5%)

[0411] 如对于化合物 11 所示，三氟甲磺酸铱中间体与第二配体在有机溶剂中的反应经常产生产物的混合物，这是因为反应过程中的配体混杂。有利地，在化合物 10、11 和 14 的合成过程中，没有发生显著的混杂。在所有情况下，目标产物在沉淀中的含量高于 99%。

[0412] 特别是，尽管化合物 11 和 7 之间存在结构类似性（即除了苯基吡啶配体上的甲基以外，化合物 7 与化合物 7 相同），使用该方法合成化合物 7 导致显著的混杂。特别是，在乙醇中，在回流条件下，三氟甲磺酸铱中间体与 2,5- 二苯基吡啶反应。如以下所示，产物是化合物 7 与其它两种混杂产物的混合物。由于这些化合物的极性的类似性，使用正相硅胶色谱非常难以将这些杂质与化合物 7 分离。

[0413] 实施例 17. 化合物 21 的合成

[0414]

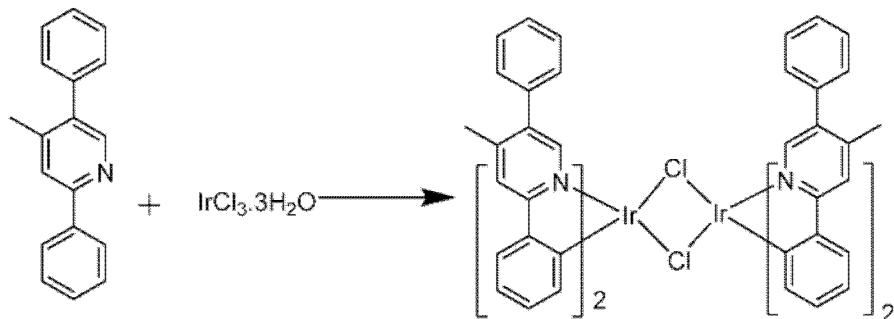


[0415] 2,5- 二苯基 -4- 甲基吡啶的合成

[0416] 将苯基硼酸 (72.9g, 598mmol)、2,5- 二溴 -4- 甲基吡啶 (50g, 199mmol)、2- 二环己基膦基 -2',6' - 二甲氧基联苯 (3.3g, 8mmol)、一水合磷酸三钾 (137g, 595mmol)、650mL 甲苯和 150mL 水加入 2L 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到反应混合物中 30 分钟，然后加入三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (1.79g, 1.96mmol)。将氮气鼓泡到反应混合物中另外 15 分钟，然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。在反应结束后，将混合物冷却，并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤，然后用硫酸镁干燥。将溶液过滤，并在真空下将溶剂除去以得到黄色固体作为粗产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 10% 的乙酸乙

酯作为流动相通过柱色谱将粗产物纯化。通过用己烷重结晶而将产物进一步纯化。在纯化后获得 42.6g 目标产物 (87.2% 的产率)。

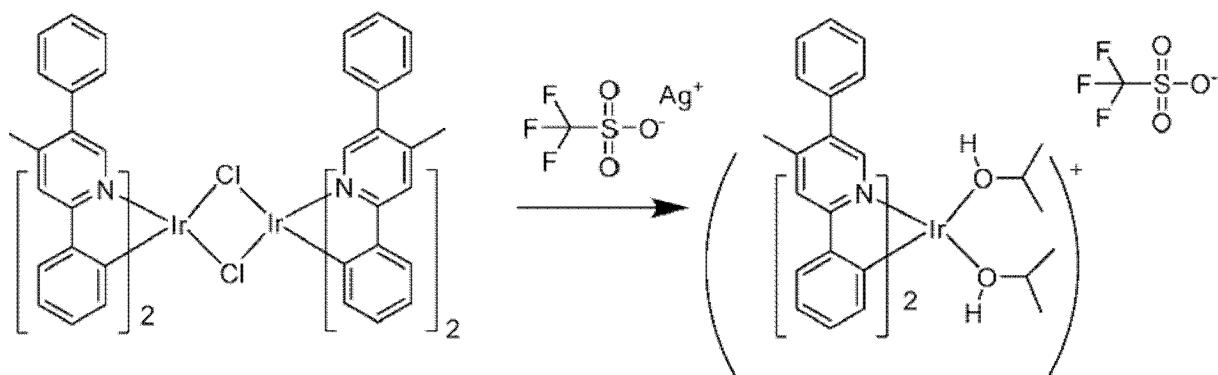
[0417]



[0418] Ir 二聚体的合成

[0419] 将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7.54g, 20.4mol) 和 2,5-二苯基-4-甲基吡啶 (15.0g, 61mol) 加入 1L 圆底烧瓶中。然后加入 100mL 2-乙氧基乙醇和 35mL 水。将混合物在氮气气氛下回流 16 小时。将反应混合物冷却至室温，将沉淀过滤并用甲醇然后用己烷洗涤。获得 13.6g 铑二聚体 (99% 的产率)。

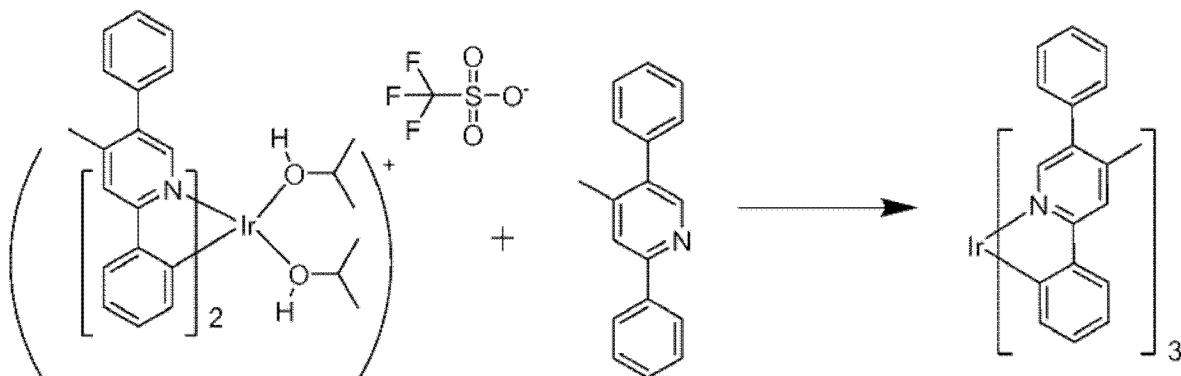
[0420]



[0421] Ir 三氟甲磺酸盐的合成

[0422] 将 13.3g 铑二聚体溶解于 1.5L 二氯甲烷中。将三氟甲磺酸银 (5.11g, 19.9mmol) 溶解于 500mL 异丙醇中，并加入铑二聚体溶液中。将得到的混合物在室温下搅拌 18 小时。然后使溶液通过 C 盐短柱以除去氯化银，并将溶剂在真空下蒸发以得到 17.0g 三氟甲磺酸铑。在不进行进一步纯化的情况下将固体用于下一步骤。

[0423]



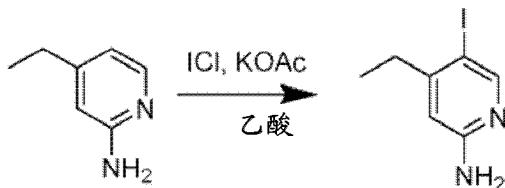
[0424] 化合物 21

[0425] 化合物 21 的合成

[0426] 将三氟甲磺酸铵 (17.0g, 17.9mmol) 和 3 摩尔当量的 2,5- 二苯基 -4- 甲基吡啶 (13.1g, 53.7mmol) 加入 1L 圆底烧瓶中。加入 150mL 乙醇并使反应混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×50mL) 然后用己烷 (2×50mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将大部分二氯甲烷在真空下除去，并将产物用 2- 丙醇沉淀并过滤，用己烷洗涤并干燥，得到 9.69g 产物 (90.6% 的产率)。

[0427] 实施例 18. 化合物 22 的合成

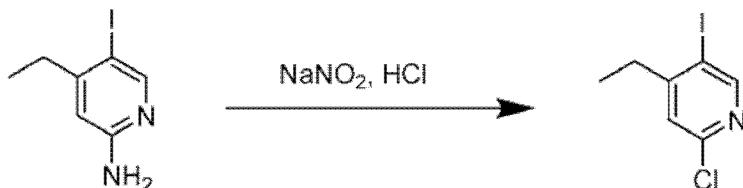
[0428]



[0429] 2- 氨基 -4- 乙基 -5- 碘吡啶的合成

[0430] 将 4- 乙基 -2- 氨基吡啶 (10.0g, 81.9mmol) 和乙酸钾 (8.00g, 81.9mmol) 溶解于 100mL 乙酸中并在连续搅拌下加热至 80 °C。在独立的烧瓶中，将一氯化碘 (13.2g, 81.9mmol) 溶解于 30mL 乙酸中，并滴加到以上反应混合物中。一旦加入结束，将反应混合物再加热 4 小时。通过气相色谱和 HPLC 监视反应进程。当反应结束时，将反应混合物冷却至室温并用亚硫酸氢钠 (10mL) 的饱和水溶液骤停。在真空下将乙酸除去，并将残余物溶解于乙酸乙酯中，并用饱和 NaHCO₃ 中和。将有机层与水层分离并将溶剂在真空下除去。使用 25% 乙酸乙酯 / 己烷洗脱，将粗产物通过硅胶柱色谱纯化。获得 15g 目标产物 (74% 的产率)。

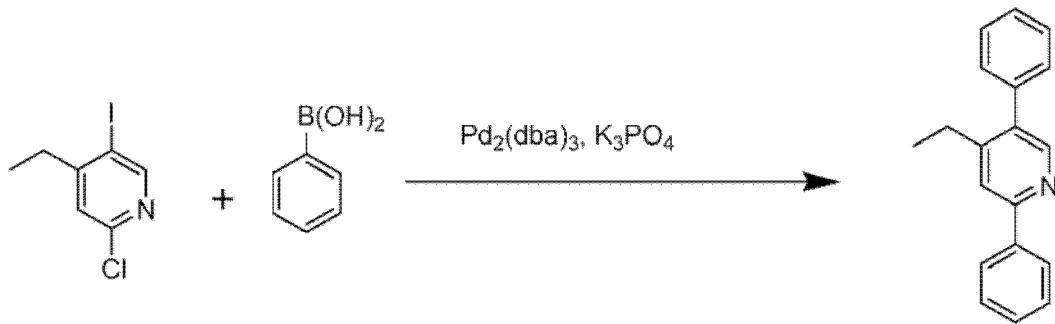
[0431]



[0432] 2- 氯 -4- 乙基 -5- 碘吡啶的合成

[0433] 将 4- 乙基 -5- 碘吡啶 -2- 胺 (15.0g, 60.48mmol) 溶解于 140mL 浓 HCl 中。将 NaNO₂ 溶解于 40mL 水中并在 0 °C 下滴加到以上溶液中。注意防止反应混合物的温度升高到 0 °C 以上。当加入全部的 NaNO₂ 溶液后，使反应混合物升温至室温并在室温下再搅拌 2 小时。通过 GC 和 HPLC 监视反应进程。然后将反应混合物再冷却至 0 °C，并通过加入饱和 NaOH 将 pH 值调节至 pH = 12。将混合物用二氯甲烷 (2×200mL) 萃取并将溶剂在真空下除去。使用 5% 乙酸乙酯 / 己烷洗脱，将粗产物通过硅胶柱色谱纯化。纯化后获得 8.0g 目标产物 (49% 的产率)。

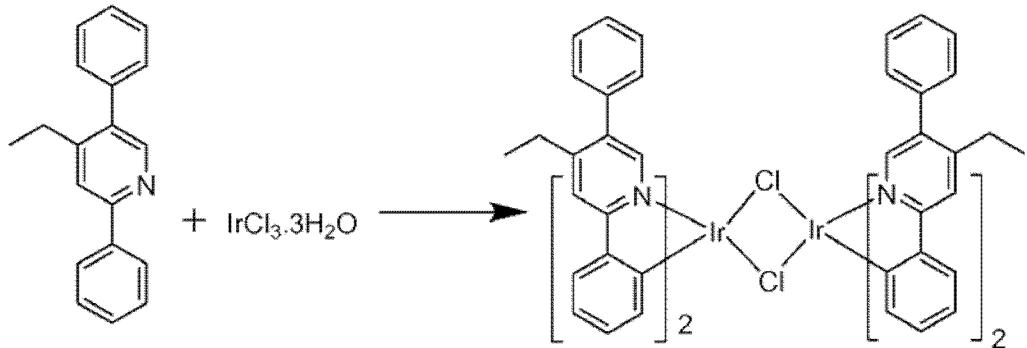
[0434]



[0435] 2,5-二苯基-4-乙基吡啶的合成

[0436] 将苯基硼酸 (11.0g, 90mmol)、2-氯-4-乙基-5-碘吡啶 (8.00g, 30mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (492mg, 1.2mmol) 和磷酸三钾 (20.7g, 90mmol)、250mL 甲苯和 25mL 水加入 1L 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟, 然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (275mg, 0.3mmol)。将氮气再鼓泡 15 分钟, 然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。在反应结束后, 将混合物冷却, 并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤, 并用硫酸镁干燥。将溶液过滤, 并在真空下将溶剂除去以得到灰白色固体。使用 10% 乙酸乙酯 / 己烷洗脱, 将该粗产物通过硅胶柱色谱纯化。在纯化后获得 7.0g 目标产物 (90.9% 的产率)。

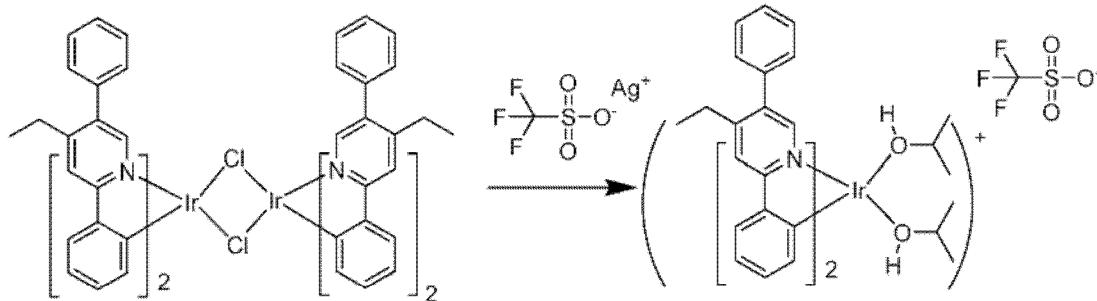
[0437]



[0438] Ir 二聚体的合成

[0439] 将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.5g, 4.41mmol) 和 2,5-二苯基-4-乙基吡啶 (4.0g, 15.44mmol) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 30mL 2-乙氧基乙醇和 10mL 水。将混合物在氮气气氛下回流 16 小时。然后将反应混合物冷却至室温, 将沉淀过滤并用甲醇然后用己烷洗涤。干燥后, 获得 2.57g 铑二聚体 (81% 的产率)。

[0440]

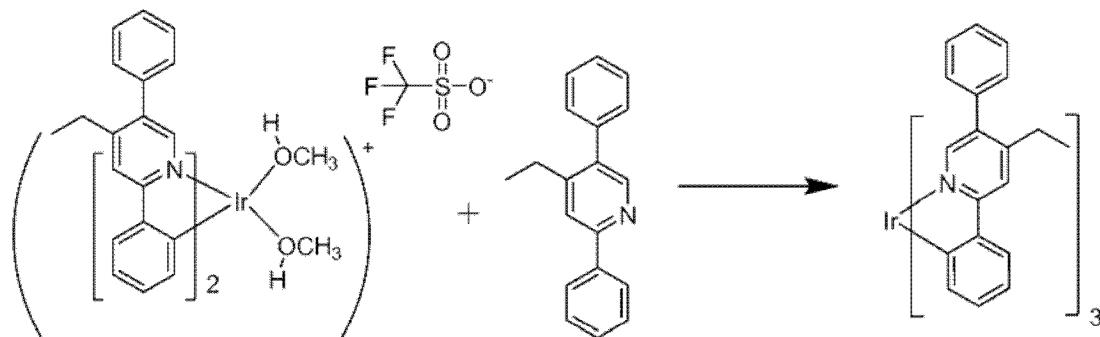


[0441] Ir 三氟甲磺酸盐的合成

[0442] 将铱二聚体 (2.57g, 1.725mmol) 溶解于 250mL 二氯甲烷中。将三氟甲磺酸银

(1.0g, 3.8mmol) 溶解于 150mL 2-丙醇中, 并加入二聚体溶液中。将得到的混合物搅拌 5 小时。然后使溶液通过 C 盐短柱以除去氯化银, 并将溶剂在真空下蒸发以得到 3.2g 三氟甲磺酸铱。在不进行进一步纯化的情况下将固体用于下一步骤。

[0443]



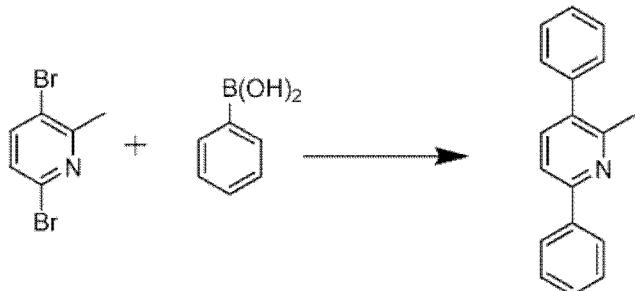
[0444] 化合物 22

[0445] 化合物 22 的合成

[0446] 将三氟甲磺酸铱 (3.2g) 和 2,5-二苯基-4-乙基吡啶 (3.2g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 50mL 乙醇并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中, 并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后, 将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将大部分二氯甲烷在真空下除去, 并将产物用 2-丙醇沉淀并过滤, 用己烷洗涤并干燥, 得到 1.67g 产物 (52.8% 的产率)。

[0447] 实施例 19. 化合物 23 的合成

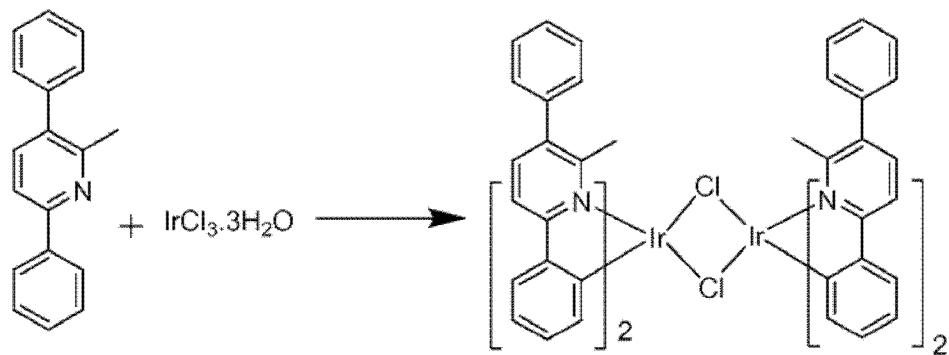
[0448]



[0449] 2,5-二苯基-6-甲基吡啶的合成

[0450] 将苯基硼酸 (24.3g, 199.25mmol)、2,5-二溴-6-甲基吡啶 (10g, 39.85mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (654mg, 1.5mmol) 和磷酸三钾 (27.5g, 119.5mmol)、300mL 甲苯和 30mL 水加入 1L 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟, 然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (364mg, 0.398mmol)。将氮气再鼓泡 15 分钟, 然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。在反应结束后, 将混合物冷却, 并将有机层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤, 并用硫酸镁干燥。将溶液过滤, 并在真空下将溶剂除去。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 10%-20% 的乙酸乙酯作为流动相通过柱色谱将粗产物纯化。在纯化后获得 9.0g 目标产物 (92.7% 的产率)。

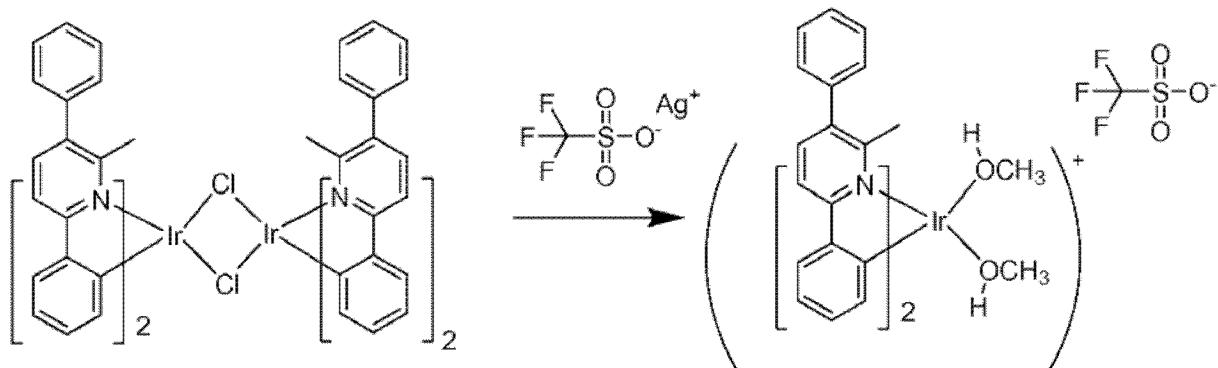
[0451]



[0452] Ir 二聚体的合成

[0453] 将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.6g, 4.66mmol) 和 2,5-二苯基-6-甲基吡啶 (4.0g, 16.31mmol) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 45mL 2-乙氧基乙醇和 15mL 水。将混合物在氮气下回流 16 小时。然后将反应混合物冷却至室温。将沉淀过滤并用甲醇然后用己烷洗涤。干燥后, 获得 2.75g 二聚体 (84.6% 的产率)。

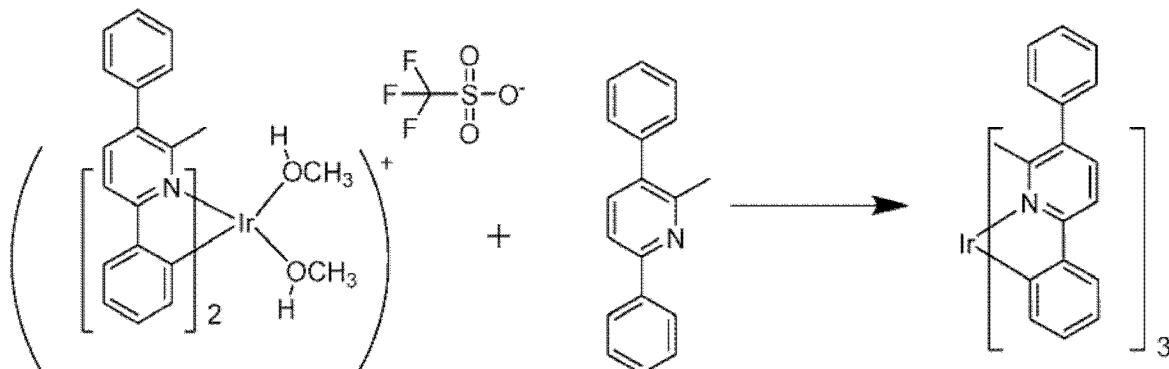
[0454]



[0455] Ir 三氟甲磺酸盐的合成

[0456] 将铱二聚体 (2.75g, 2.2mmol) 溶解于 200mL 二氯甲烷中。将三氟甲磺酸银 (1.19g, 4.6mmol) 溶解于 100mL 甲醇中, 并加入铱二聚体溶液中。将得到的混合物搅拌 5 小时。然后使溶液通过 C 盐短柱以除去氯化银。将溶剂在真空下蒸发以得到 3.5g 三氟甲磺酸铱。在不进行进一步纯化的情况下将固体用于下一步骤。

[0457]



[0458] 化合物 23

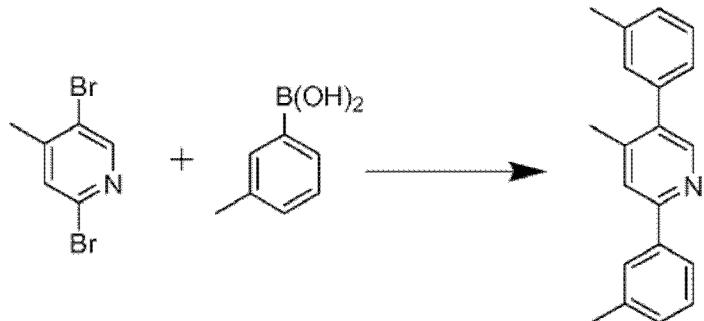
[0459] 化合物 23 的合成

[0460] 将三氟甲磺酸铱 (3.0g) 和 2,5-二苯基-6-甲基吡啶 (3.0g) 加入 100mL 圆底烧瓶中。将固体混合物在 130℃ 加热 16 小时。在冷却后将反应混合物溶解于 200mL 二氯甲烷

中。然后使溶液通过 2 英寸的硅胶短柱。将溶剂在真空下除去，并以二氯甲烷为流动相使用硅胶对残余物进行色谱分离。将大部分溶剂蒸发，用 2-丙醇使产物沉淀并过滤，用己烷洗涤然后干燥，得到 2.65g 产物 (71% 的产率)。

[0461] 实施例 20. 化合物 24 的合成

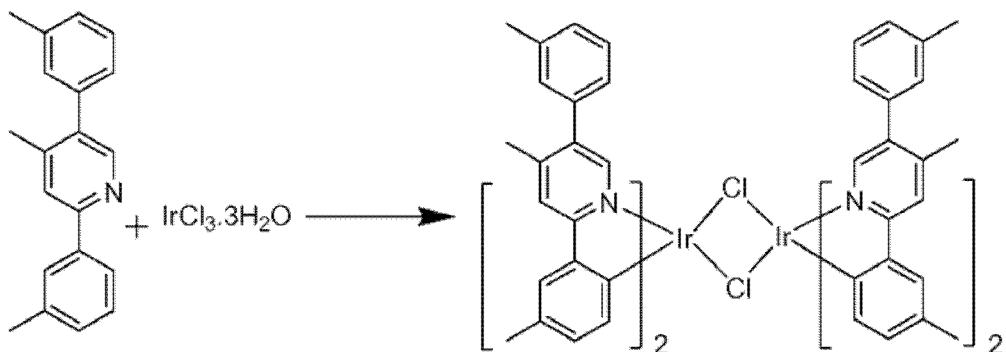
[0462]



[0463] 2,5-(间甲苯基)-4-甲基吡啶的合成

[0464] 将间甲苯基硼酸酯 (17.9g, 132mmol)、2,5-二溴-4-甲基吡啶 (11.0g, 44.0mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (726mg, 1.77mmol) 和一水合磷酸三钾 (30g, 130mmol)、143mL 甲苯和 33mL 水加入 500mL 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟，然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (394mg, 43mmol)。将氮气再鼓泡 15 分钟，然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。使混合物冷却至室温并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤，并用硫酸镁干燥。将溶液过滤，并在真空下将溶剂除去以得到灰白色产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 10% 的乙酸乙酯作为流动相将粗产物通过柱色谱纯化。在纯化后获得 11.2g 目标产物 (93.3% 的产率)。

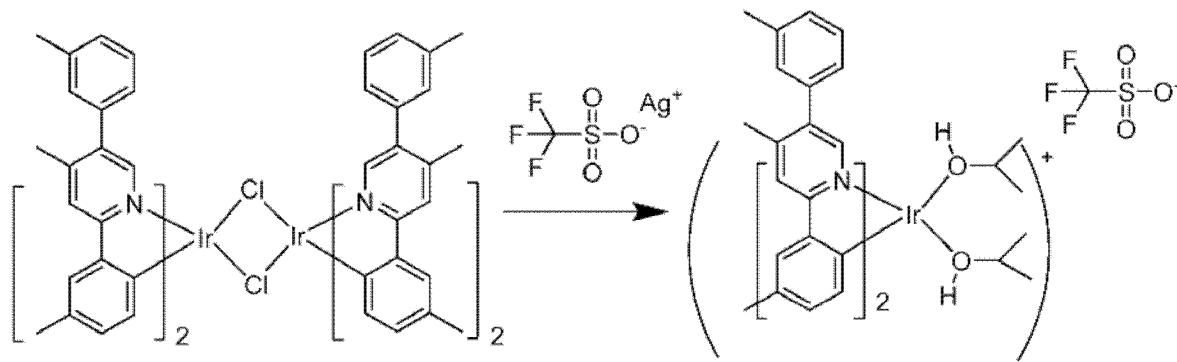
[0465]



[0466] Ir 二聚体的合成

[0467] 将 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.8g, 4.86mmol) 和 2,5-二甲苯基-4-甲基吡啶 (4.0g, 14.6mmol) 加入 100mL 圆底烧瓶中。加入 24mL 2-乙氧基乙醇和 8mL 水。将混合物在氮气气氛下回流 16 小时。然后使反应混合物冷却至室温。将沉淀过滤并用甲醇然后用己烷洗涤。干燥后，获得 3.0g 铱二聚体 (79.6% 的产率)。

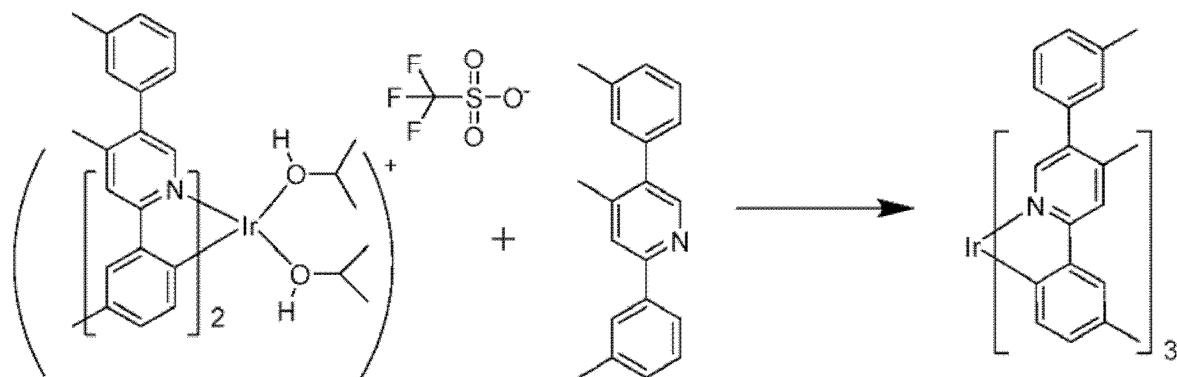
[0468]



[0469] Ir 三氟甲磺酸盐的合成

[0470] 将 3.0g 铷二聚体溶解于 380mL 二氯甲烷中。将三氟甲磺酸银 (1.0g, 4.08mmol) 溶解于 20mL 异丙醇中，并加入铱二聚体溶液中。将得到的混合物搅拌 5 小时。然后使溶液通过 C 盐短柱以除去氯化银。将溶剂在真空下蒸发以得到 2.7g 三氟甲磺酸铱。在不进行进一步纯化的情况下将固体用于下一步骤。

[0471]



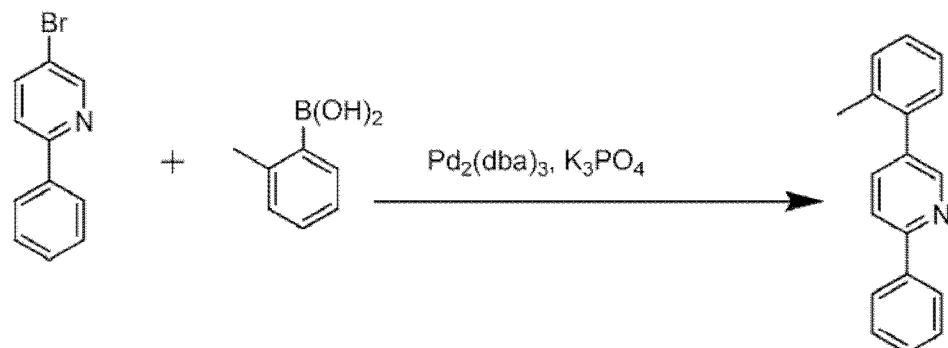
[0472] 化合物 24

[0473] 化合物 24 的合成

[0474] 将三氟甲磺酸铱 (2.7g, 2.95mmol) 和 (3.6g, 13.2mmol) 2,5-二甲苯基-4-甲基吡啶加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 100mL 乙醇并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×50mL) 然后用己烷 (2×50mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将大部分二氯甲烷在真空下除去，并将产物用 2-丙醇沉淀并过滤，用己烷洗涤并干燥，得到 2.4g 产物 (80.6% 的产率)。

[0475] 实施例 21. 化合物 25 的合成

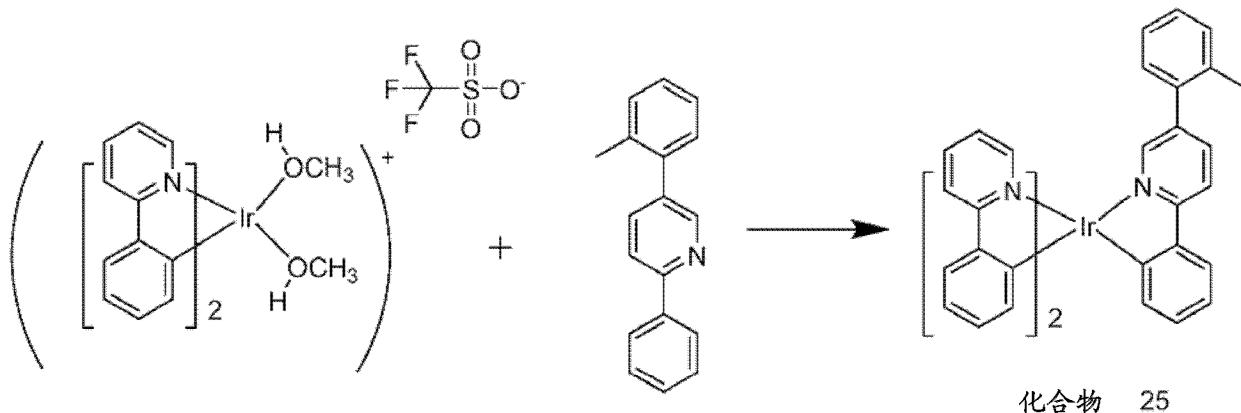
[0476]



[0477] 2- 苯基 -5- 间甲苯基吡啶的合成

[0478] 将 2- 甲基苯基硼酸 (5.1g, 37.59mmol)、2- 苯基 -5- 溴吡啶 (8.0g, 34.17mmol)、2- 二环己基膦基 -2',6' - 二甲氧基联苯 (561mg, 1.366mmol) 和磷酸三钾 (23.50g, 102.51mmol)、250mL 甲苯和 25mL 水加入 1L 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟, 然后加入三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (312mg, 0.341mmol)。将氮气再鼓泡 15 分钟, 然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。使混合物冷却并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤, 并用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下将溶剂除去以得到灰白色固体作为粗产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 2% 的乙酸乙酯作为流动相将粗产物通过柱色谱纯化。在纯化后获得 6.5g 目标产物 (78% 的产率)。

[0479]

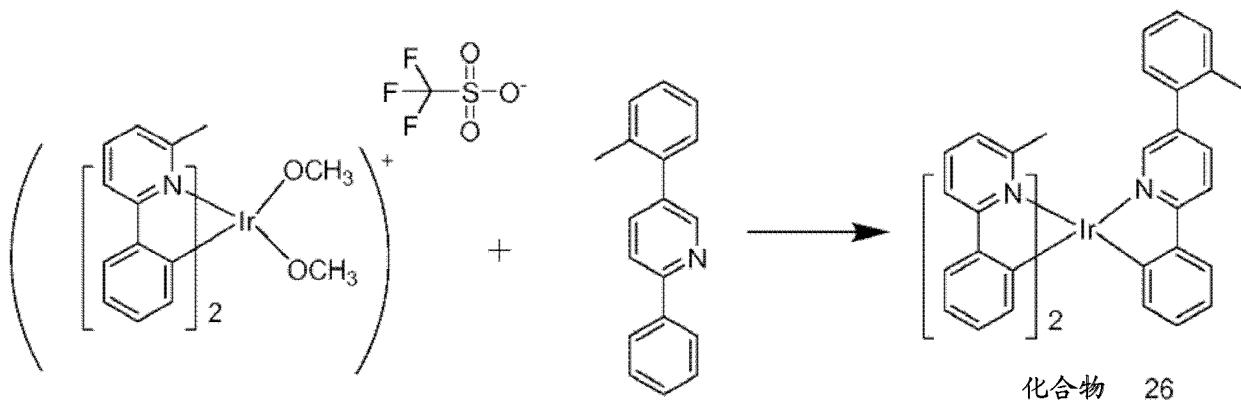


[0480] 化合物 25 的合成

[0481] 将三氟甲磺酸铱 (来自化合物 1 的合成) (3.25g) 和 2- 苯基 -5- 甲苯基吡啶 (3.2g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (100mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中, 并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后, 将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去, 得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相, 通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 0.53g 目标产物 (15.6% 的产率)。

[0482] 实施例 22. 化合物 26 的合成

[0483]



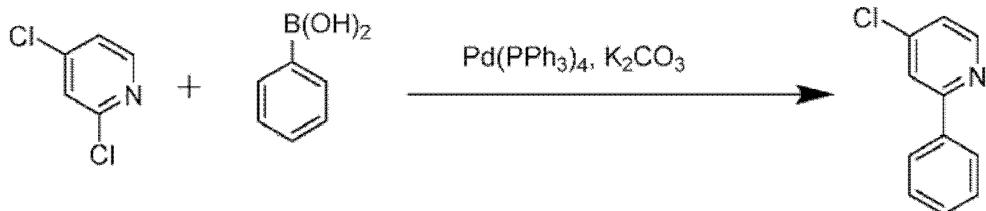
[0484] 化合物 26 的合成

[0485] 将三氟甲磺酸铱 (3.25g) 和 2- 苯基 -5- 甲苯基吡啶 (3.2g) 加入 250mL 圆底烧瓶

中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (100mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到粗产物作为目标化合物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将化合物进一步纯化。纯化后得到 3.38g 目标产物 (100% 的产率)。

[0486] 实施例 23. 化合物 27 的合成

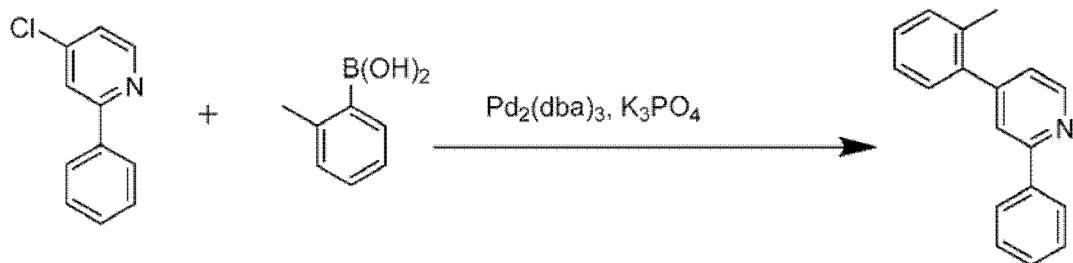
[0487]



[0488] 2-苯基-4-氯吡啶的合成

[0489] 将 2,4-二氯吡啶 (10g, 67.57mmol)、苯基硼酸 (9.0g, 74.32mmol) 和碳酸钾 (28g, 202.70mmol)、300mL 二甲氧基乙烷和 30mL 水加入 1L 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到该混合物中 30 分钟。加入四 (三苯基膦) 钯 (0) (780mg, 0.675mmol)，并再将氮气鼓泡到该反应混合物中 15 分钟。然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。然后使反应冷却至室温并用乙酸乙酯和水稀释。将有机层和水层分离，并将水层用乙酸乙酯萃取。将有机层合并并用饱和盐水溶液洗涤。然后将有机层用硫酸镁干燥，过滤，并在真空下将溶剂除去以得到灰白色固体作为粗产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 2% 的乙酸乙酯作为流动相将粗产物通过柱色谱纯化。在纯化后获得 8.0g 目标产物 (54% 的产率)。在纯化后获得 11.5g 目标产物 (89.77% 的产率)。

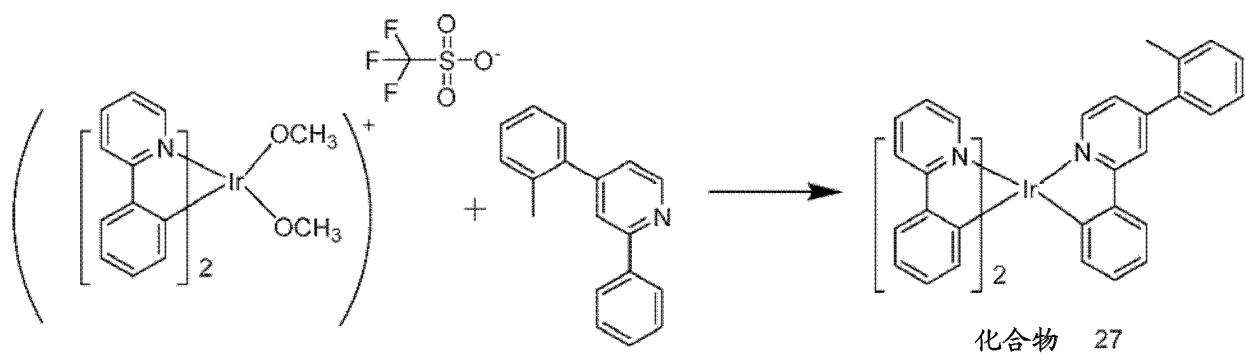
[0490]



[0491] 2-苯基-4-间甲苯基吡啶的合成

[0492] 将 2-甲基苯基硼酸 (6.3g, 46.40mmol)、2-苯基-4-氯吡啶 (8.0g, 42.18mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (692mg, 1.68mmol) 和磷酸三钾 (29.10g, 126.54mmol)、250mL 甲苯和 25mL 水加入 500mL 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟，然后加入三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (386mg, 0.421mmol)。然后将氮气再鼓泡 15 分钟，然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。使混合物冷却并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤，并用硫酸镁干燥，过滤，并在真空下将溶剂除去以得到灰白色固体作为粗产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 2% 的乙酸乙酯作为流动相将粗产物通过柱色谱纯化。在纯化后获得 8.0g 目标产物 (77.4% 的产率)。

[0493]

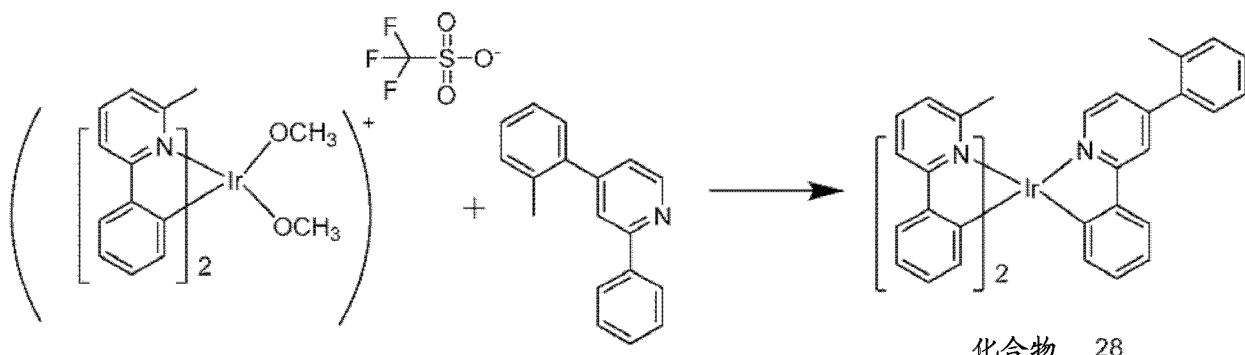


[0494] 化合物 27 的合成

[0495] 将三氟甲磺酸铵 (4.0g) 和 2-苯基-4-邻甲苯基吡啶 (4.0g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (100mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 2.0g 目标产物 (48% 的产率)。

[0496] 实施例 24. 化合物 28 的合成

[0497]

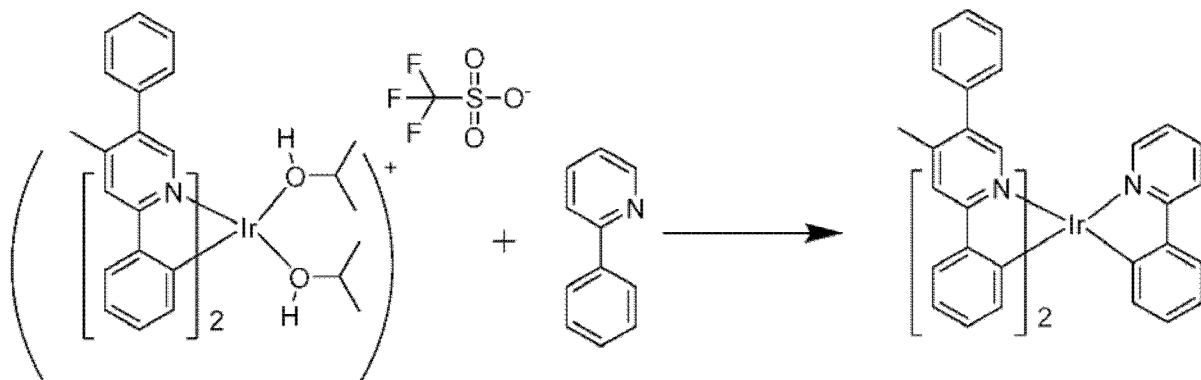


[0498] 化合物 28 的合成

[0499] 将三氟甲磺酸铵 (4.0g) 和 2- 苯基-4- 邻甲苯基吡啶 (4.0g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (100mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到粗产物作为目标化合物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将化合物进一步纯化。纯化后得到 3.6g 目标产物 (86.6% 的产率)。

[0500] 实施例 25. 化合物 29 的合成

〔0501〕



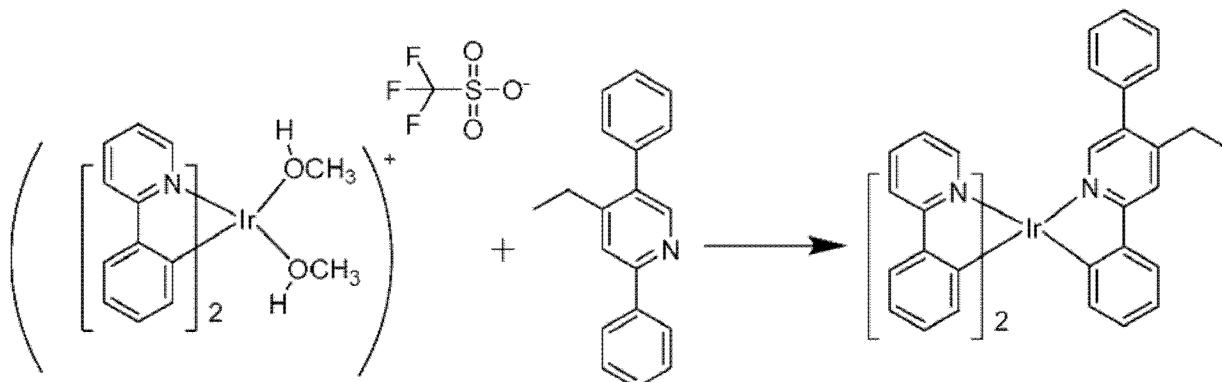
[0502] 化合物 29

[0503] 化合物 29 的合成

[0504] 将三氟甲磺酸铱 (4.0g, 4.62mmol) 和 (2.15g, 13.87mmol) 2- 苯基吡啶加入 100mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (60mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×50mL) 然后用己烷 (2×50mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 1.1g 目标产物 (31.6% 的产率)。

[0505] 实施例 26. 化合物 30 的合成

[0506]



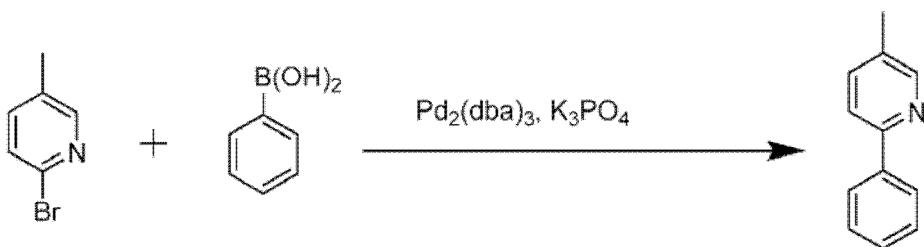
[0507] 化合物 30

[0508] 化合物 30 的合成

[0509] 将三氟甲磺酸铱 (3.2g) 和 2,5- 二苯基 -4- 乙基吡啶 (3.2g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 50mL 乙醇并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×50mL) 然后用己烷 (2×50mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 1.22g 目标产物 (31.6% 的产率)。

[0510] 实施例 27. 化合物 31 的合成

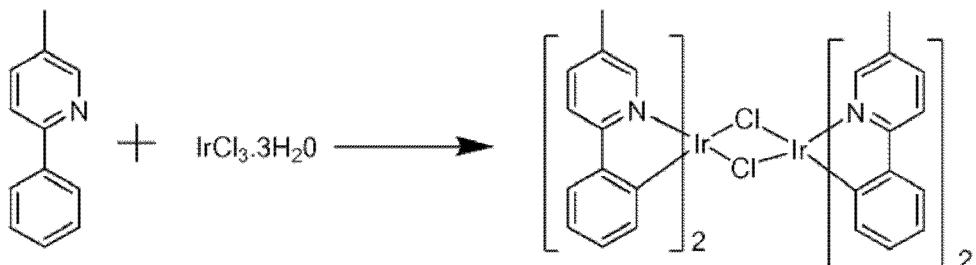
[0511]



[0512] 2-苯基-5-甲基吡啶的合成

[0513] 将 2-溴-5-甲基吡啶 (11.25g, 65.39mmol)、苯基硼酸 (9.5g, 78.47mmol)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (1.0g, 2.61mmol) 和磷酸三钾 (45g, 196.17mmol)、250mL 甲苯和 25mL 水加入 500mL 圆底烧瓶中。将氮气直接鼓泡到混合物中 30 分钟, 然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (598mg, 0.653mmol)。将氮气再鼓泡 15 分钟, 然后将反应混合物在氮气下加热回流 16 小时。将混合物冷却, 并将有机层与水层分离。将有机层用饱和盐水溶液洗涤, 并用硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下将溶剂除去, 得到灰白色固体作为粗产物。使用硅胶作为固定相并使用己烷中 5% -10% 的乙酸乙酯作为流动相通过柱色谱将粗产物纯化。在纯化后获得 10.11g 目标产物 (92% 的产率)。

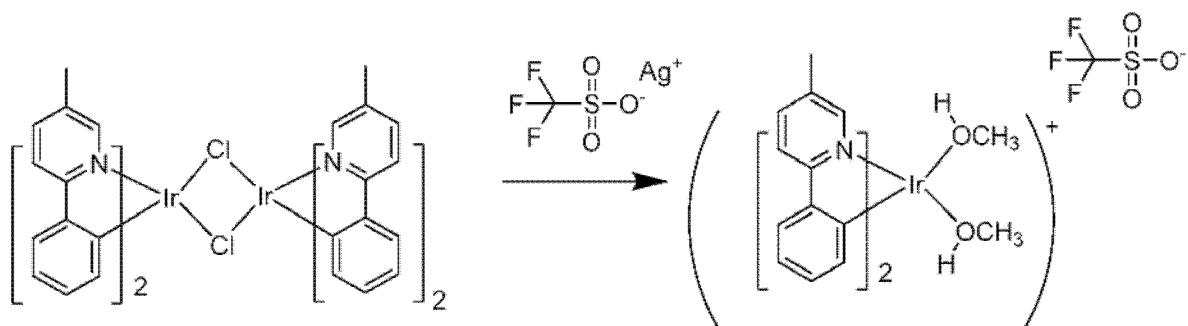
[0514]



[0515] Ir 二聚体的合成

[0516] 将 2-苯基-5-甲基吡啶 (10.11g, 59.8mol) 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6.0g, 17mmol) 在 250mL 圆底烧瓶中溶解于 90mL 2-乙氧基乙醇和 30mL 水中。将反应混合物在氮气下回流 16 小时。然后将反应混合物冷却至室温, 并将沉淀过滤并用甲醇然后用己烷洗涤。然后将铱二聚体在真空下干燥, 并在不进行进一步纯化的情况下用于下一步骤。在真空干燥后获得 8.75g 二聚体 (91.0% 的产率)。

[0517]

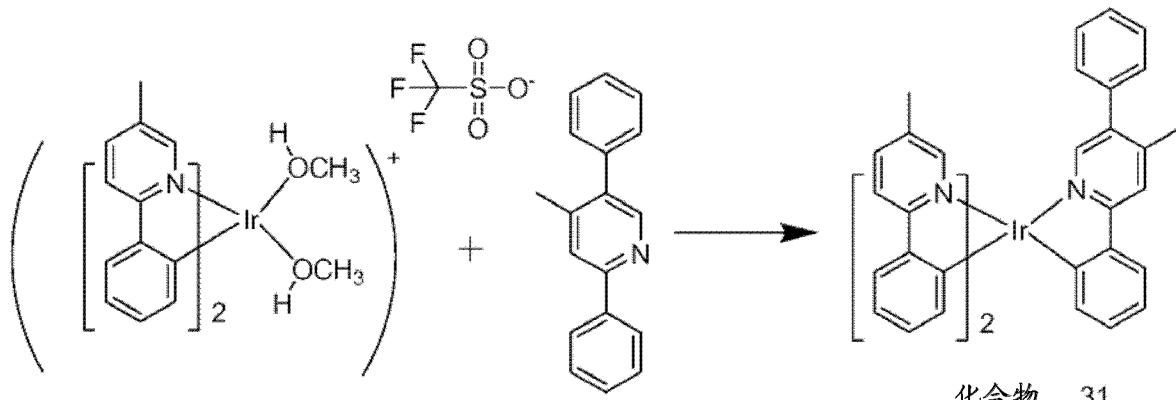


[0518] Ir 三氟甲磺酸盐的合成

[0519] 将铱二聚体 (8.74g, 7.75mmol) 溶解于 1.0L 二氯甲烷中。将三氟甲磺酸银 (4.18g, 16.27mmol) 溶解于 500mL 甲醇中, 并加入铱二聚体溶液中。将得到的混合物搅拌 18 小时。然后使溶液通过 C 盐短柱以除去氯化银, 并将溶剂蒸发以得到 4.0g 三氟甲磺酸铱。在不进

行进一步纯化的情况下将固体用于下一步骤。

[0520]

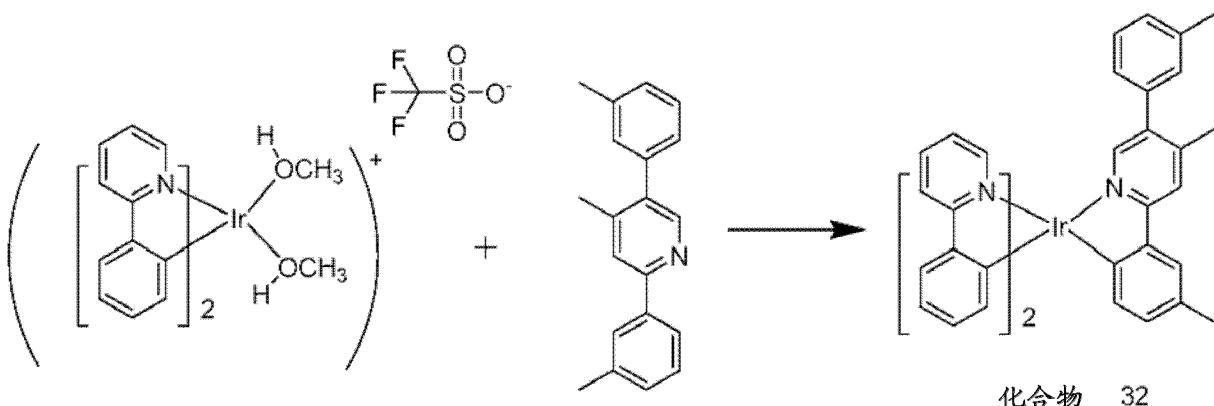


[0521] 化合物 31 的合成

[0522] 将三氟甲磺酸铱 (4.0g) 和 2,5-二苯基-4-甲基吡啶 (4.0g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (80mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 3.75g 目标产物 (90% 的产率)。

[0523] 实施例 28. 化合物 32 的合成

[0524]

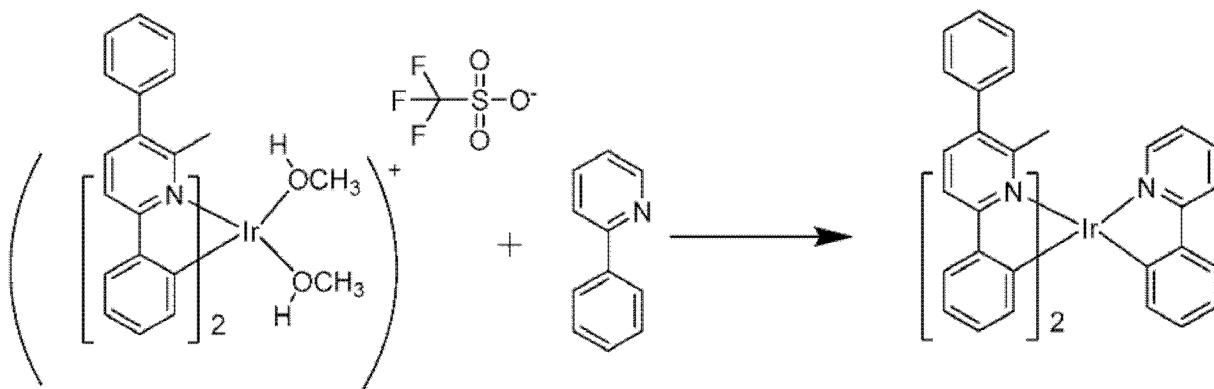


[0525] 化合物 32 的合成

[0526] 将三氟甲磺酸铱 (2.6g, 3.66mmol) 和 2,5-二甲苯基-4-甲基吡啶 (3.0g, 11mmol) 加入 100mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (50mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 0.9g 目标产物 (31.8% 的产率)。

[0527] 实施例 29. 化合物 33 的合成

[0528]



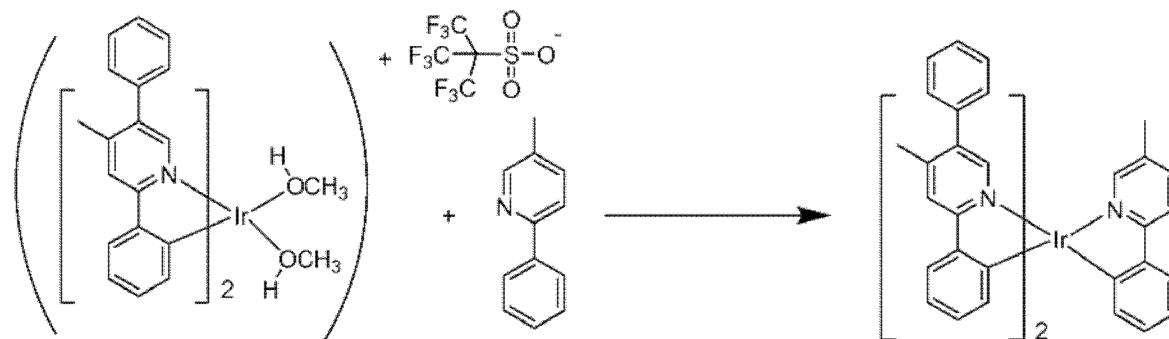
[0529] 化合物 33

[0530] 化合物 33 的合成

[0531] 将三氟甲磺酸铱 (2.8g) 和 2- 苯基吡啶 (2.8g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (80mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到粗产物作为目标化合物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将化合物进一步纯化。纯化后得到 2.3g 目标产物 (73.2% 的产率)。

[0532] 实施例 30. 化合物 34 的合成

[0533]



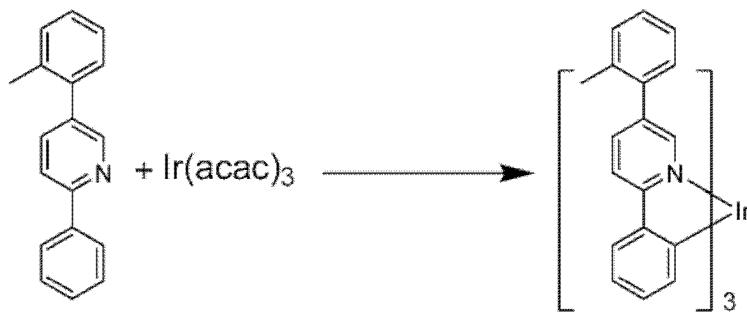
[0534] 化合物 34

[0535] 化合物 34 的合成

[0536] 将三氟甲磺酸铱 (3.5g) 和 2- 苯基 -5- 甲基吡啶 (3.5g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物 (80mL) 并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×100mL) 然后用己烷 (2×100mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到化合物混合物形式的粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将目标化合物分离。纯化后得到 1.25g 目标产物 (31.4% 的产率)。

[0537] 实施例 31. 化合物 35 的合成

[0538]



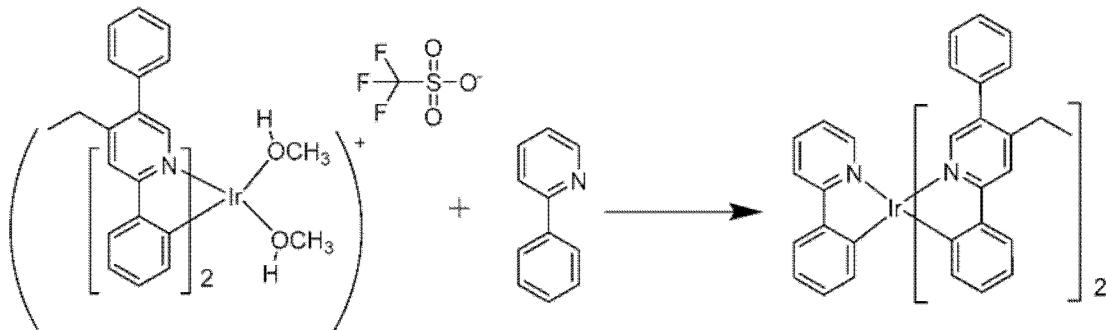
[0539] 化合物 35

[0540] 化合物 35 的合成

[0541] 将 2- 苯基 -5- 邻甲苯基吡啶 (8.8g, 35.9mmol, 6 当量) 和三乙酰丙酮铱 (2.93g, 5.98mmol, 1 当量) 加入 50mL 圆底烧瓶中。将烧瓶用氮气吹扫 0.5 小时。然后将反应混合物在沙浴中在 230°C 加热 48 小时。使反应混合物冷却至室温，并加入 100mL 二氯甲烷。将混合物通过硅胶短柱过滤。将溶剂在真空下除去以得到粗产物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将粗产物纯化。纯化后得到 0.4g 目标产物 (7.2% 的产率)。

[0542] 实施例 32. 化合物 36 的合成

[0543]



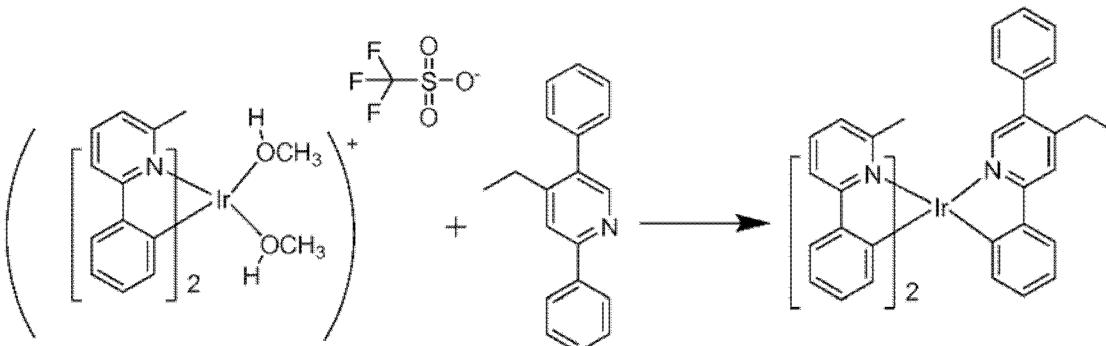
[0544] 化合物 36

[0545] 化合物 36 的合成

[0546] 可以将三氟甲磺酸铱和 3 摩尔当量的 2- 苯基吡啶溶解于甲醇和乙醇的 50 : 50 混合物中，并将混合物回流 16 小时。可以使用与实施例 30 中所述类似的方法将混合物纯化。

[0547] 实施例 33. 化合物 37 的合成

[0548]



[0549] 化合物 37

[0550] 化合物 37 的合成

[0551] 将三氟甲磺酸铱 (2.45g) 和 2,5-二苯基-4-乙基吡啶 (2.58g) 加入 250mL 圆底烧瓶中。加入 50mL 乙醇并使混合物回流 16 小时。将 C 盐加入冷却的溶液中，并将混合物倒到 2 英寸的硅胶床上。然后，将硅胶床用乙醇 (2×50mL) 然后用己烷 (2×50mL) 洗涤两次。然后将产物用二氯甲烷通过硅胶短柱洗脱。将二氯甲烷在真空下除去，得到目标化合物。使用硅胶作为固定相并使用 1 : 1 的二氯甲烷 / 己烷作为流动相，通过柱色谱将化合物进一步纯化。纯化后得到 1.25g 目标产物 (48% 的产率)。

[0552] 器件实施例

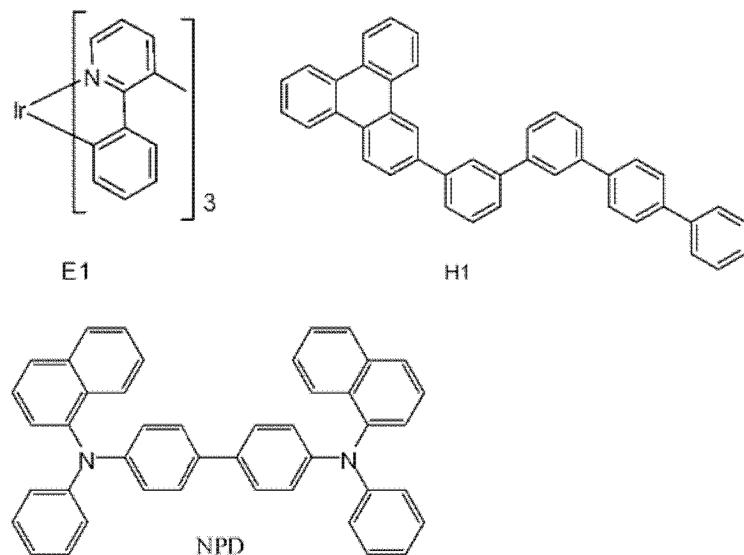
[0553] 所有器件实施例通过高真空 ($< 10^{-7}$ Torr) 热蒸发进行制作。阳极为 1200 Å 的氧化铟锡 (ITO)。阴极由 10 Å 的 LiF 及随后的 1000 Å 的 Al 组成。所有器件在制作后立即在氮气手套箱 (< 1 ppm 的 H₂O 和 O₂) 中用环氧树脂密封的玻璃盖封装，并在包装内加入吸湿剂。

[0554] 表 2 中的器件实施例 1 和 2 的有机叠层从 ITO 表面起依次由以下组成：100 Å 的 E1 作为空穴注入层 (HIL)，300 Å 的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (α-NPD) 作为空穴传输层 (HTL)，用 7% 或 10% 的化合物 1 掺杂的 300 Å 的 H1 作为发光层 (EML)，50 Å 的 H1 作为阻挡层，以及 400 Å 的 Alq₃ (三-8-羟基喹啉铝) 作为 ETL。器件实施例的器件结构也汇总于图 3 中。

[0555] 对比实施例 1 和 2 与器件实施例类似地制作，不同在于将 E1 用作发光掺杂剂。

[0556] 器件结构和数据汇总于表 2 和表 3 中。表 2 显示了器件结构，而表 3 显示了这些器件相应的测量结果。本文中使用的 E1、H1 和 NPD 具有下列结构：

[0557]



[0558] 表 2

[0559]

器件 实施例	HIL	HTL	主体	掺杂剂%	BL	ETL
1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	化合物 1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
对比 实施例 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	化合物 1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
对比 实施例 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å

[0560] 表 3

[0561]

实施例	λ_{\max} (nm)	CIE		1000 cd/m ²				J = 40mA/cm ²		
		X	Y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	Lo (cd/m ²)	RT _{80%} (hr)	RT _{50%} (hr)
1	558	0.440	0.546	6.2	64.4	19.2	32.6	18,504	265	900
对比 实施例 1	528	0.355	0.607	6	53.4	14.7	27.9	15,985	214	760
2	560	0.449	0.537	6	59.5	18.2	31.1	19,320	400	1400
对比 实施例 2	529	0.357	0.607	5.9	53.2	14.6	28.3	16,781	340	1130

[0562] 从表 3 中的器件实施例可以看出,含有本发明化合物的器件可具有特别好的性能。具体地说,具有含化合物 1 作为发光掺杂剂的发光层的器件。这些器件表明,化合物 1 可以对器件稳定性有利。特别是,对比实施例 1 和器件实施例 1 分别具有 760 和 900 小时的 RT_{80%} (定义为从其初始亮度 L₀ 降低到其初始亮度的 80% 所花费的时间)。对比实施例 2 和器件实施例 2 分别具有 1130 和 1400 小时的 RT_{80%}。这些结果表明,杂配位 Ir(III) 配合物的扩展共轭可有利于器件稳定性。

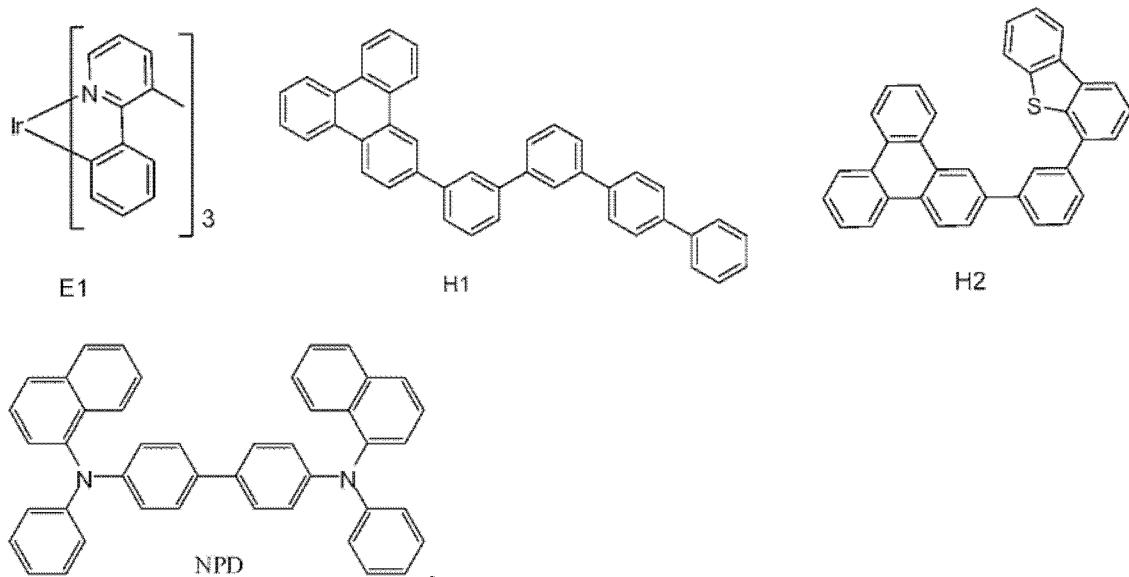
[0563] 低蒸发温度对于 OLED 的制造是可取的。在 OLED 制造过程中,材料的长时间加热是需要的,因此具有低蒸发温度的材料具有较低的热应力,通常得到更清洁的蒸发。通过向化合物 1 的杂芳环加入苯基而获得的扩展共轭导致低的升华温度。因此,使用化合物 1 的器件可以具有改善的制造。

[0564] 表 4 中的器件实施例 3-12 的有机叠层从 ITO 表面起依次由以下组成:100 Å 的 E1 作为空穴注入层 (HIL),300 Å 的 4,4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (a-NPD) 作为空穴传输层 (HTL),用 7%、10% 或 15% 的本发明化合物掺杂的 300 Å 的 H1 或 H2 作为发光层 (EML),50 Å 的 H1 或 H2 作为阻挡层,以及 400 Å 的 Alq₃ (三-8-羟基喹啉铝) 作为 ETL。器件实施例的器件结构也汇总于图 3 中。

[0565] 对比实施例 3 与器件实施例类似地制作,不同在于将 E1 用作发光掺杂剂。

[0566] 器件结构和数据汇总于表 4 和表 5 中。表 4 显示了器件结构,而表 5 显示了这些

器件相应的测量结果。本文中使用的 E1、H1、H2 和 NPD 具有下列结构：
[0567]



[0568] 表 4

[0569]

器件 实施例	HIL	HTL	主体	掺杂剂 %	BL	ETL
实施例 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	化合物 1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
实施例 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	化合物 1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
实施例 3	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 2 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 4	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 2 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 5	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 8 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 6	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 8 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 7	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 9 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 8	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 9 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 9	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 10 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 10	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 10 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 11	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 11 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 12	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 11 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 13	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 12 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 14	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 12 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 15	E1 100Å	NPD 300Å	H2	化合物 12 15%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
对比 实施例 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
对比 实施例 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
对比	E1 100Å	NPD 300Å	H2	E1 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
实施例 3						

[0570] 表 5

[0571]

实施例	CIE			1000 cd/m ²				J = 40mA/cm ²		
	λ_{max} , nm	X	Y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	Lo, (cd/m ²)	RT _{80%} , (hr)	RT _{50%} , (hr)
实施例 1	558	0.440	0.546	6.2	64.4	19.2	32.6	8,504	265	900
实施例 2	560	0.449	0.537	6	59.5	18.2	31.1	19,320	400	1400
实施例 3	543	0.417	0.569	6	70.5	19.6	36.9	19,818	390	
实施例 4	545	0.426	0.562	5.3	65.5	18.4	38.8	20,393	480	
实施例 5	536	0.383	0.594	6.4	48.8	13.3	24.1	14,056	440	
实施例 6	537	0.388	0.590	6.4	42.4	11.6	20.9	13,158	440	
实施例 7	532	0.367	0.602	6.3	51.4	14.1	25.6	14,637	305	
实施例 8	533	0.37	0.602	6	42.7	11.7	22.5	13,031	340	
实施例 9	532	0.376	0.598	5.7	59.2	16.3	32.6	16,212	225	
实施例 10	533	0.378	0.597	5.2	58.2	16	35.1	17,151	240	
实施例 11	541	0.411	0.575	5.5	73.7	20.3	42.2	21,430	335	
实施例 12	545	0.420	0.568	4.9	76	21.1	48.6	24,136	480	
实施例 13	525	0.342	0.612	5.8	56.9	15.8	30.7	15,843	208	
实施例 14	527	0.337	0.619	5	62.9	17.2	39.5	18,952	330	
实施例 15	528	0.349	0.611	5	55.7	15.3	34.8	17,941	320	
对比 实施例 1	528	0.355	0.607	6	53.4	14.7	27.9	15,985	214	760
对比 实施例 2	529	0.357	0.607	5.9	53.2	14.6	28.3	16,781	340	1130
对比 实施例 3	528	0.361	0.601	6.5	52.1	14.6	25.2	14,768	250	

[0572] 从表 4 中的器件实施例可以看出,含有本发明化合物的器件可具有特别好的性能。具体地说,具有含化合物 1、化合物 2、化合物 8-12 作为发光掺杂剂的发光层的器件表明,这些本发明化合物可以对器件稳定性有利。

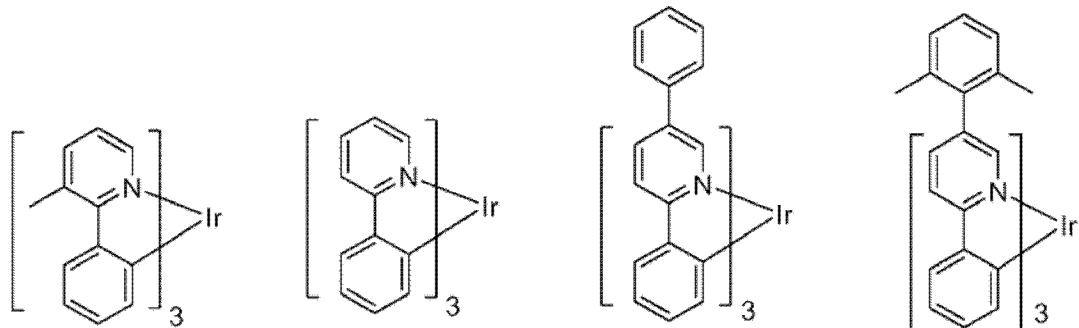
[0573] 提供了如下的具体器件:其中本发明化合物,化合物 21 至化合物 35,为发光掺杂剂,并且 H-2 为主体。器件实施例 21-35 的有机叠层从 ITO 表面起依次由以下组成:100 Å 的 E1 作为空穴注入层 (HIL),300 Å 的 4,4' - 双 [N-(1-萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (a-NPD) 作为空穴传输层 (HTL),用 7% 的化合物 21-35 和 37 掺杂的 300 Å 的 H2 作为发光层 (EML),100 Å 的 H2 作为电子传输层 (ETL2),以及 400 Å 的 Alq₃ (三 -8- 羟基喹啉铝) 作为电子传输层。

[0574] 对比实施例 4-6 与器件实施例类似地制作,不同在于在对比器件实施例 4 中将 E2 用作发光掺杂剂;在对比器件实施例 5 中将 CBP 用作主体,将 E3 用作发光掺杂剂,将 50 Å 的 HPT 用作 ETL2 并将 450 Å 的 Alq₃ 用作 ETL1;在对比器件实施例 6 中,将 E4 用作发光掺

杂剂。

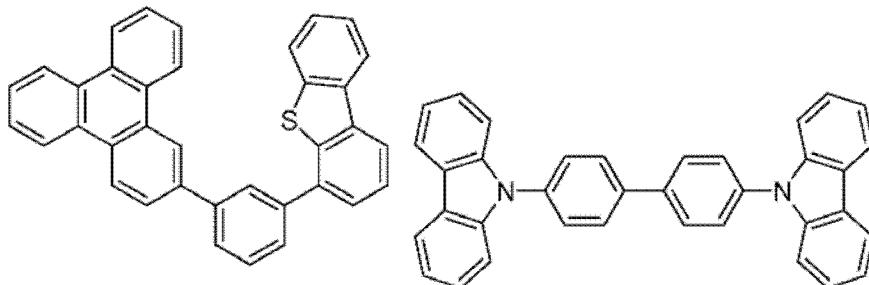
[0575] 本文中使用的下列化合物具有下列结构：

[0576]



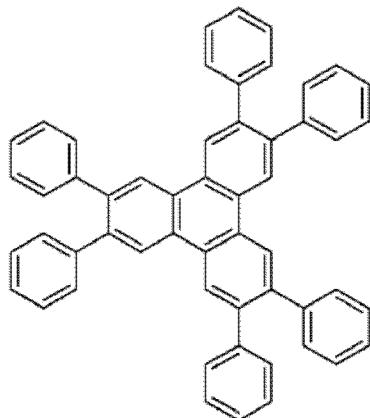
[0577] E1 E2, E3, E4,

[0578]



[0579] H2, CBP,

[0580]



[0581] HPT

[0582] 提供了用于 OLED 中的特定材料。这些材料可以在这样的器件的发光层中用作发光掺杂剂。本文中提供的材料可以用于提供具有高效率和窄的电致发光的器件。此外，这些材料可以提供改善的稳定性和改善的可处理性，例如高溶解性和低蒸发温度。

[0583] 表 6

[0584]

器件实施例	化合物	蒸发温度 (℃)
实施例 16	21	239
实施例 17	22	232
实施例 18	23	250
实施例 19	25	216
实施例 20	26	202
实施例 21	27	205
实施例 22	28	208
实施例 23	29	204
实施例 24	30	203
实施例 25	31	213
实施例 26	32	209
实施例 27	34	236
实施例 28	35	216
实施例 29	37	202
对比实施例 4	E2	230
对比实施例 5	E3	270
对比实施例 6	E4	204

[0585] 表 6 显示了用于器件实施例中的发光化合物即化合物 21-33 的蒸发温度, 与分别用于对比器件实施例 4 和 5 中的发光化合物 E2 和 E3 的蒸发温度形成对比。特别是, 化合物 21-24 具有显著低于 E3 的蒸发温度。较低的蒸发温度对于掺杂剂的热蒸发和长期热稳定性会是可取的性质。据信, 化合物 21-23 中的 C 环苯基 - 吡啶在两个环之间具有比 E3 中存在的苯基 - 吡啶扭转更大的扭转。含有扭转的 C 环特征的杂配位化合物 (化合物 25-33 和 37) 具有与根本不含 C 环的 E2 类似的或者比其更低的蒸发温度。该结果表明, 扭转的 C 环特征可以降低蒸发温度, 同时保持分子量与不具有该特征的结构类似化合物一样高或者甚至更高。

[0586] 表 7

[0587]

器件实施例	CIE			
	λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	x	y
实施例 16	526	68	0.337	0.623
实施例 17	528	64	0.342	0.622
实施例 18	520	66	0.324	0.622
实施例 19	532	68	0.368	0.607
对比实施例 4	519	74	0.321	0.621
对比实施例 5	548	70	0.43	0.56
对比实施例 6	520	74	0.320	0.632

[0588] 表 7 显示了器件实施例和对比器件实施例的其它器件数据。特别是,与对比器件实施例 4、5 和 6 相对照,表 7 提供了器件 16-18 和 27 的 λ 最大和 CIE 坐标。从这些数据可以看出,器件实施例 16-18 和 27 相对于对比器件实施例 5 发生显著蓝移。该结果表明,通过扭转的苯基 C 环的存在可以降低共轭。

[0589] 表 8

[0590]

实施例	CIE				1000 cd/m ²					$J = 40$ mA/cm ²	
	λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	x	y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	LE EQE	L_o (cd/m ²)	RT ₈₀ % (h)
16	526	68	0.337	0.623	6.9	49.3	13.3	22.4	3.7	16,895	210
17	528	64	0.342	0.622	6.0	55.1	14.8	28.7	3.7	18,175	260
18	520	66	0.324	0.622	6.9	43.7	12.0	19.9	3.6	16,240	54
19	532	72	0.372	0.599	5.4	65.6	17.8	38.0	3.7	18,482	245
20	532	70	0.36	0.608	5.6	69	18.6	39	3.7	19,934	142
21	538	82	0.371	0.594	5.8	59.8	16.6	32.2	3.6	17,658	174
22	532	74	0.346	0.613	7.1	59.7	16.2	26.5	3.7	14,187	90
23	528	70	0.345	0.616	5.4	62.5	17	36.5	3.7	19,280	237
24	522	70	0.327	0.623	5.4	63.3	17.3	36.7	3.7	18,212	223
25	528	70	0.342	0.618	5.2	66.6	18.1	40.5	3.7	19,280	254

[0591]

26	532	74	0.369	0.600	5.9	59.7	16.3	31.6	3.7	16,240	42
27	532	72	0.361	0.608	4.9	59.6	16.0	43.2	3.7	20,057	290
28	532	68	0.368	0.607	5.2	67.6	18	40.6	3.8	20,324	200
29	522	72	0.333	0.619	5.6	62.7	17.2	35.0	3.6	17,205	121
对比 4	519	74	0.321	0.621	6	45.1	12.6	23.6	3.6	13,835	196
对比 6	520	74	0.320	0.632	5.5	54.9	14.9	31.2	3.7	17,153	42

[0592] 表 8 提供了器件实施例 16-29 与对比实施例 4 和 6 之间的器件性能比较。从这些数据可以看出, 器件实施例 16(化合物 21)、17(化合物 22)、19(化合物 25)、20(化合物 26)、21(化合物 27)、23(化合物 29)、24(化合物 30)、25(化合物 31)、27(化合物 34)、28(化合物 25)、29(化合物 37) 提供了高效率和长的器件寿命。特别是, 分别使用化合物 21、22、25、29、30、31 和 34 作为发光掺杂剂的器件实施例 16、17、19、23、24、25 和 27 具有非常好的器件性能。这些具体器件表现出 210、260、245、237、223、254 和 290 小时的 $RT_{80\%}$ (定义为在室温下在恒定 DC 驱动下初始亮度 L_0 从 100% 降低到 80% 所需的时间), 与对比器件实施例 4 的 196 小时形成对比。此外, 器件实施例 16、17、19、23、24、25 和 27 均在比对比器件实施例 4 更高的 L_0 下操作。该结果表明, 通过向发光掺杂剂加入某些共轭, 苯基 C 环可以改善器件稳定性。然而, 如上所述, 共轭受到存在的扭转特征的限制, 这与 E-3 中的常规共轭中的苯环相比不导致发光的显著红移。此外, 器件 16-20、23-25 和 27-29 的 EL 光谱均比对比实施例 4 的窄。对于在 OLED 技术中获得饱和的色坐标、高的 LE : EQE 转化、微腔调节和滤色器匹配, 窄的发光可以是可取的因素。

[0593] 应当理解, 本文中所述的多种实施方案仅仅作为示例, 不用于限制本发明的范围。例如, 在不偏离本发明的精神的情况下, 本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此, 要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解, 关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

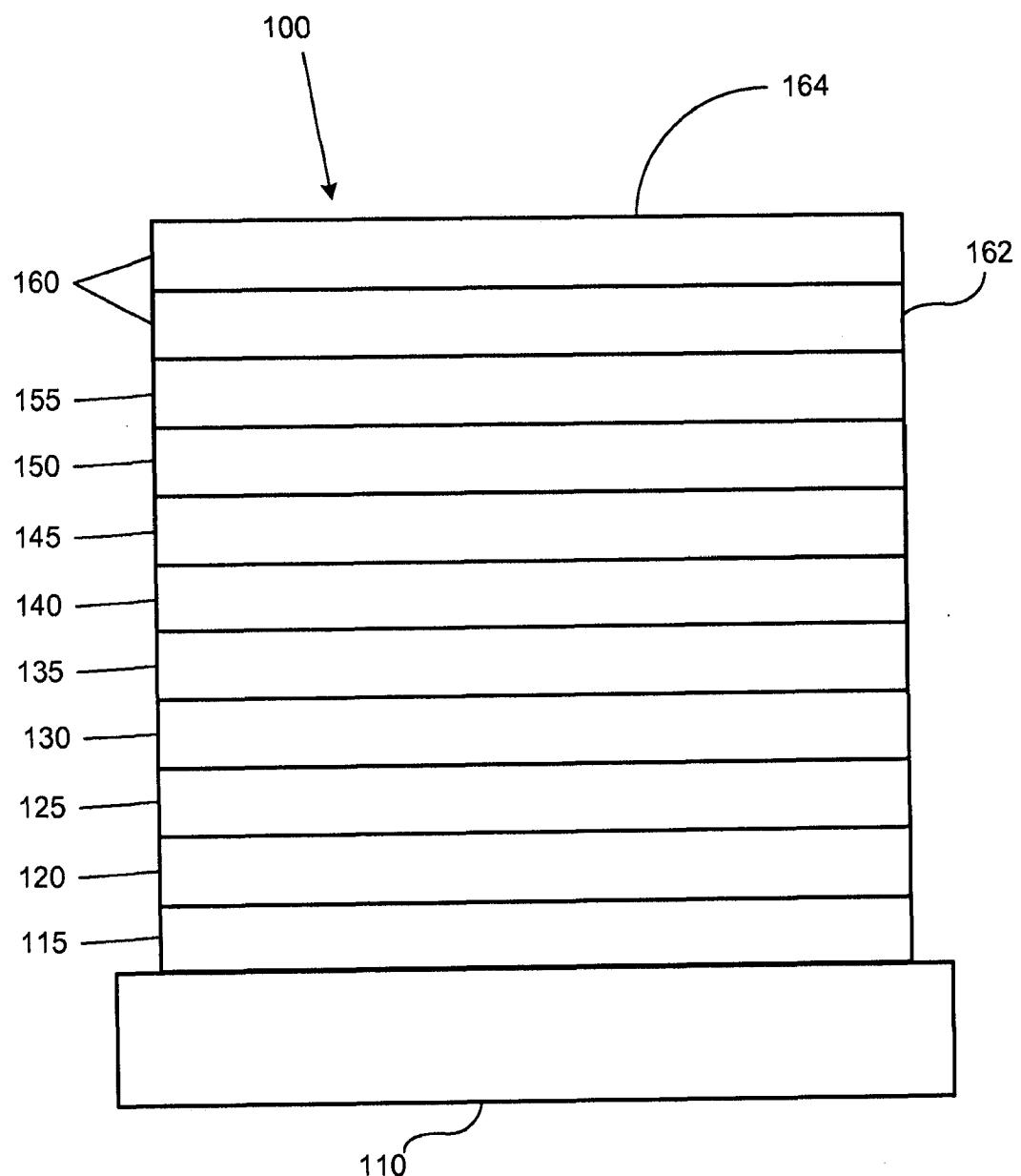


图 1

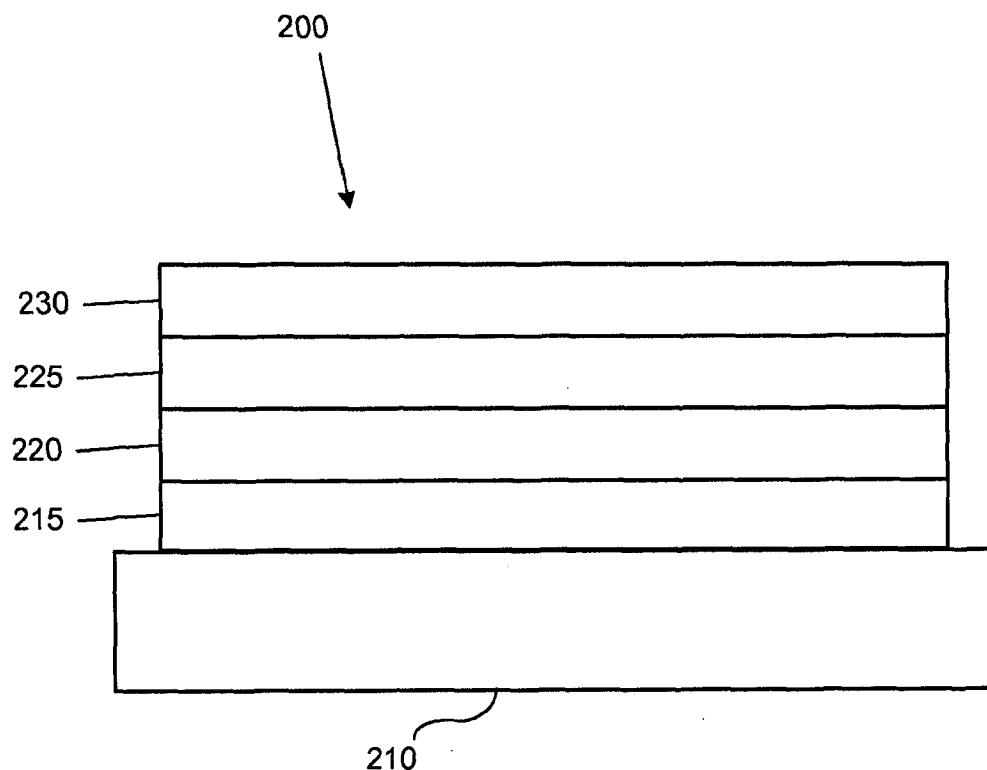


图 2

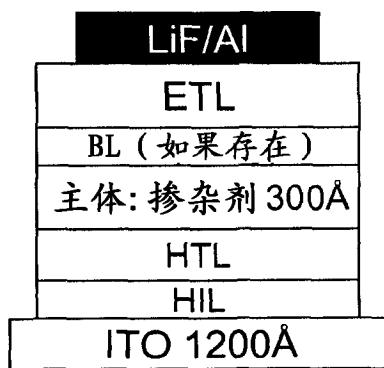


图 3

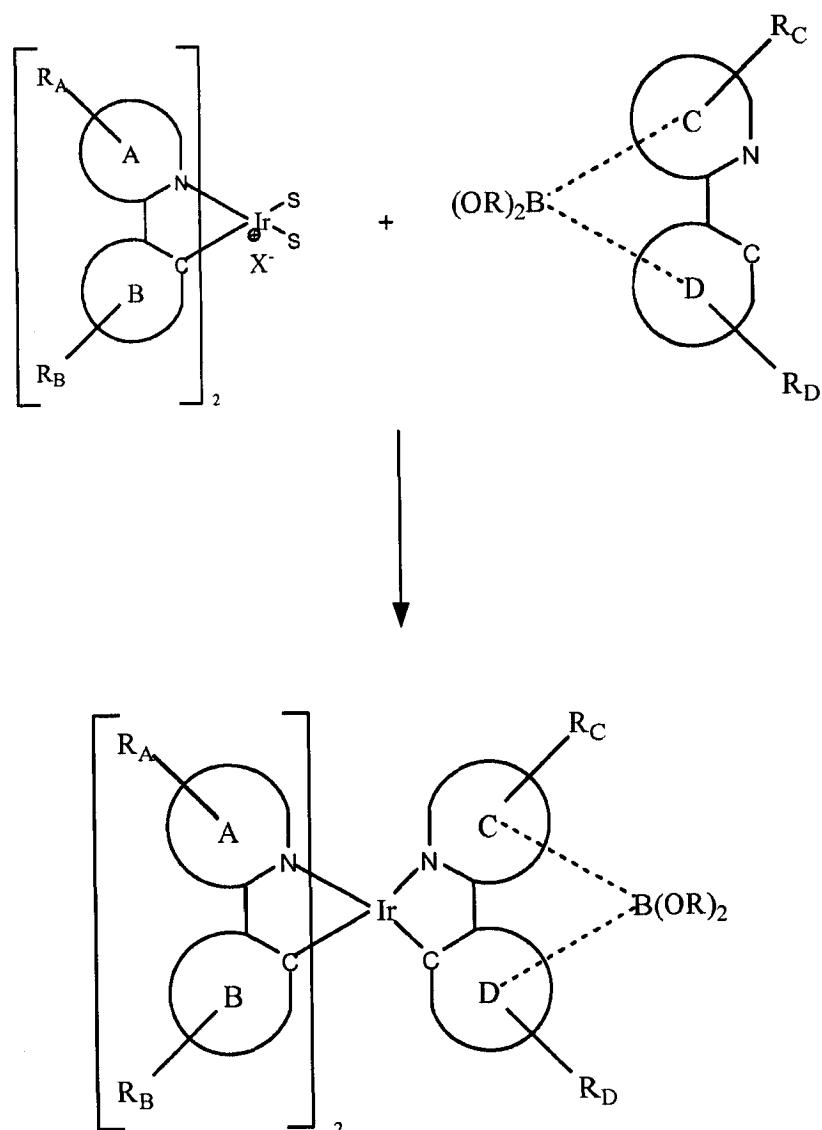
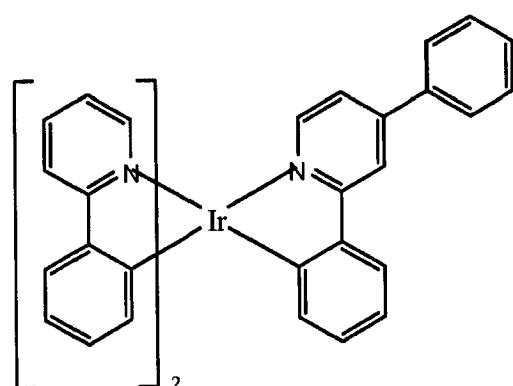
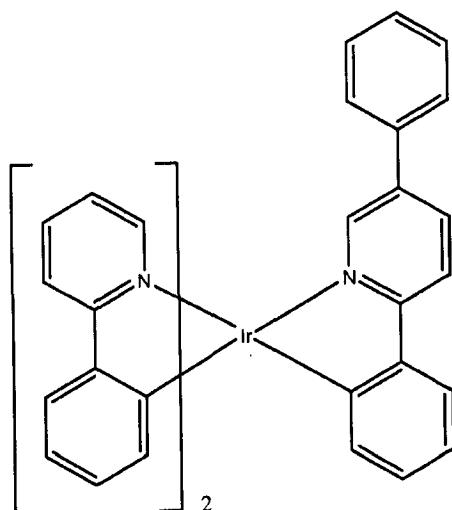


图 4



化合物1



化合物2

图 5

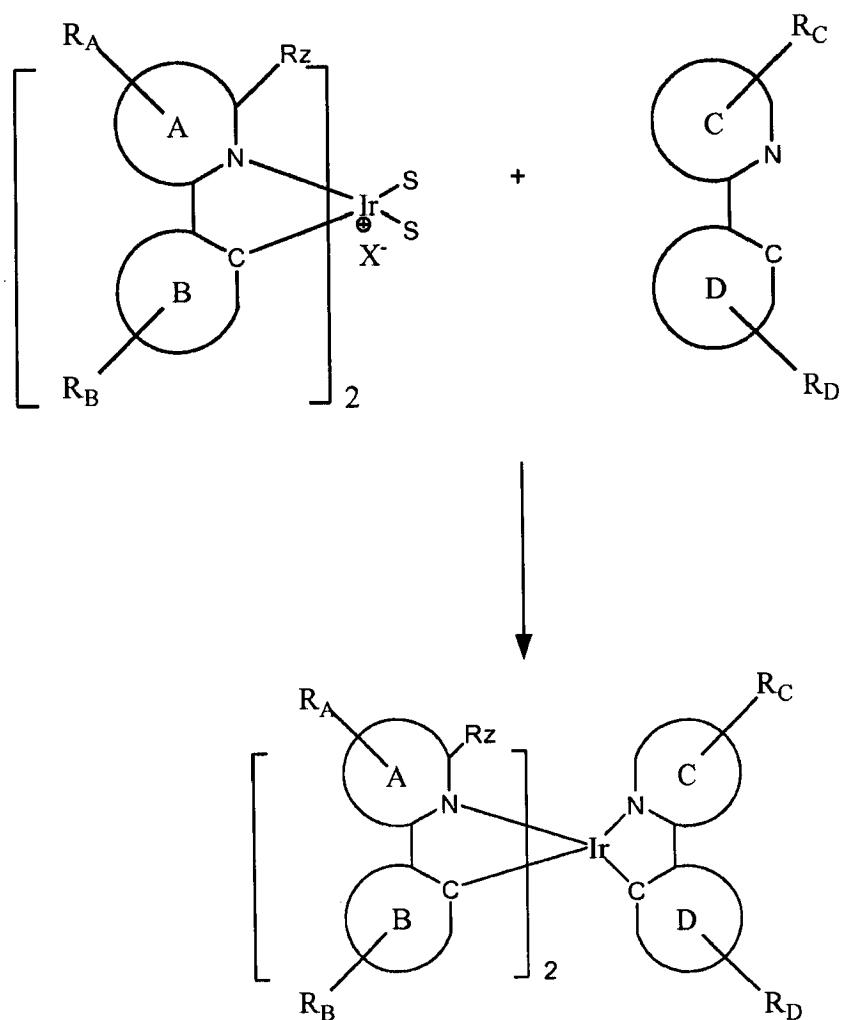


图 6

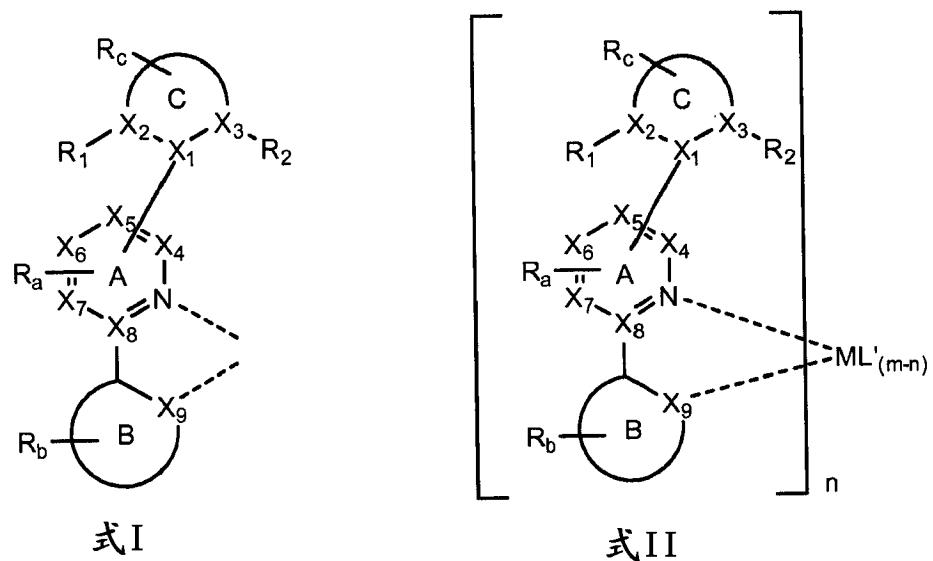


图 7

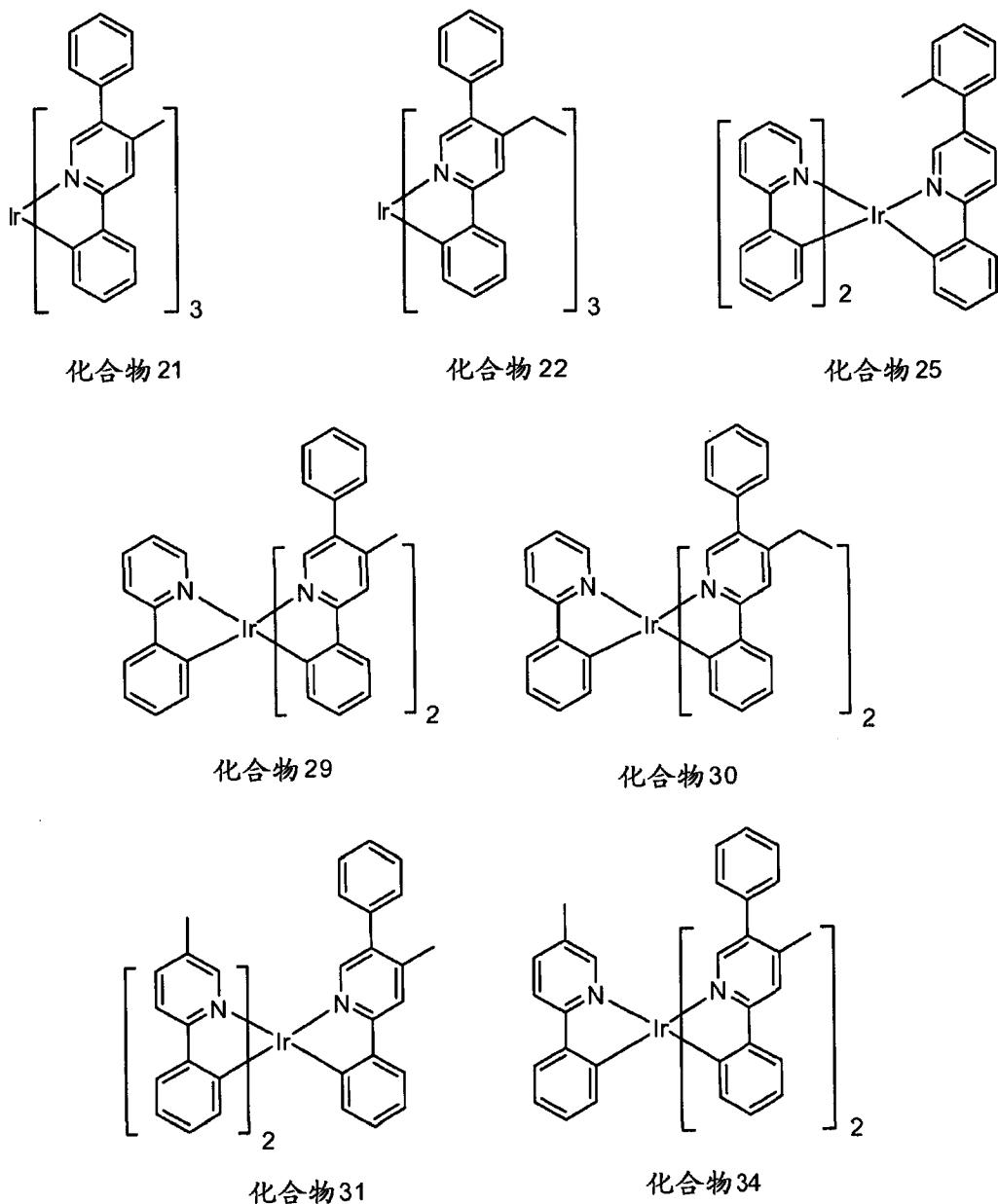


图 8

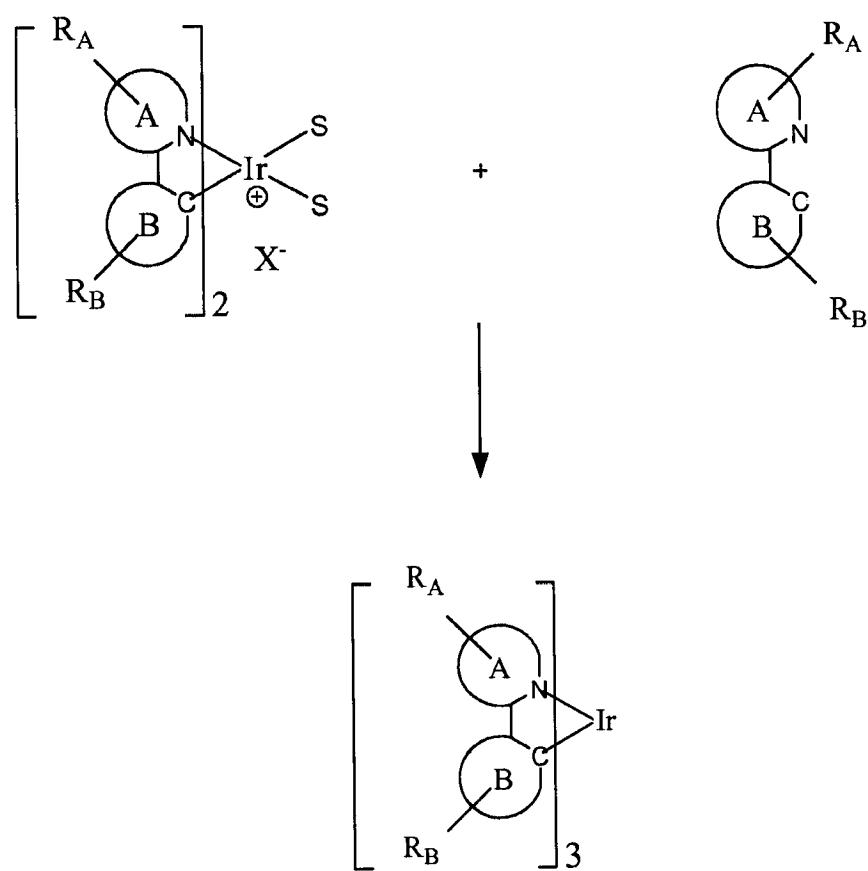


图 9

专利名称(译)	磷光材料		
公开(公告)号	CN102232105B	公开(公告)日	2014-10-01
申请号	CN200980142139.7	申请日	2009-09-03
[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	夏传军 B·阿雷纳 R·孔 J·费尔德里索 J·布鲁克斯 V·阿德莫维奇 MS·韦弗 N·安萨利 A·蒂恩格利斯 D·拉亚巴拉普		
发明人	夏传军 B·阿雷纳 R·孔 J·费尔德里索 J·布鲁克斯 V·阿德莫维奇 M·S·韦弗 N·安萨利 A·蒂恩格利斯 D·拉亚巴拉普		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1092 H01L51/0074 H01L51/006 H01L51/0054 C09K2211/185 C07F15/0033 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0085 H01L51/0081 H01L51/5016 H01L51/5024 C09K2211/1059 C09K2211/1066 C09K2211/1074		
代理人(译)	杨勇		
优先权	61/093967 2008-09-03 US 61/140459 2008-12-23 US 61/229088 2009-07-28 US PCT/US2009/052045 2009-07-29 WO		
其他公开文献	CN102232105A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

提供了含有扭转芳基的新的有机化合物。特别是，提供了含有2-苯基吡啶配体的化合物，该2-苯基吡啶配体在配体的吡啶部分上具有扭转芳基。该化合物可以用于有机发光器件中，特别是用作发光掺杂剂。包含含有扭转芳基的化合物的器件可以表现出改善的颜色、效率、稳定性和制造。此外，提供了可以含有扭转芳基的均配位Ir(III)化合物的制备方法。

