



(10) 授权公告号 CN 109476691 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 12

(21) 申请号 201780046022.3

(22) 申请日 2017.07.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109476691 A

(43) 申请公布日 2019.03.15

(30) 优先权数据
16180990.0 2016.07.25 EP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.24(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/068292 2017.07.20(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/019688 DE 2018.02.01(73) 专利权人 UDC爱尔兰有限公司
地址 爱尔兰都柏林(72) 发明人 菲利普·斯托塞尔
克里斯蒂安·埃伦赖希(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.
C07F 15/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H10K 85/30 (2023.01)
H05B 33/00 (2006.01)(56) 对比文件
US 2012235135 A1, 2012.09.20
CN 105419202 A, 2016.03.23
JP 2013117005 A, 2013.06.13
Che-Jen Lin et al..Unichromophoric
Platinum-Acetylides That Contain
Penttiptycene Scaffolds: Torsion-Induced
Dual Emission and Steric Shielding of
Dynamic Quenching.《Inorg. Chem.》.2014,第
53卷

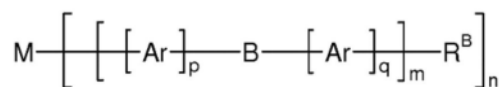
审查员 张洁

权利要求书5页 说明书91页

(54) 发明名称

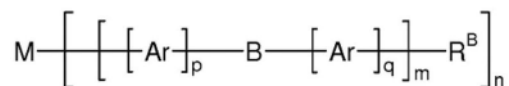
用作有机电致发光器件中的发光体的金属
络合物

(57) 摘要

本发明涉及金属络合物和电子器件,特别是
含有所述金属络合物的有机电致发光器件。

式(1)

1. 一种式(1)的化合物,

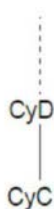


式(1)

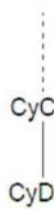
其中所使用的符号和标记如下:

M是有机金属铈络合物或有机金属铂络合物,所述有机金属铈络合物含有三个双齿单阴离子配体或一个三足六齿三阴离子配体,所述有机金属铂络合物含有一个四齿二阴离子配体;

其中所述三足六齿三阴离子配体含有三个双齿单阴离子亚配体,所述三个双齿单阴离子亚配体在每种情况下是相同的或不同的并且选自下式(L-1)以及式(L-2)的结构,并且其中所述四齿二阴离子配体含有两个双齿单阴离子亚配体,所述两个双齿单阴离子亚配体在每种情况下是相同的或不同的并且选自下式(L-1)以及式(L-2)的结构:

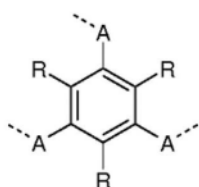


式(L-1)

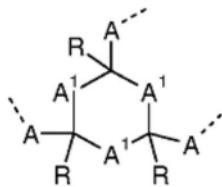


式(L-2)

其中虚线键表示所述亚配体与桥连基的键,其中所述三足六齿三阴离子配体中的桥连基是式(6)或式(10)的基团,



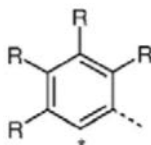
式(6)



式(10)

其中虚线键表示所述双齿亚配体与这种结构的键;

A在每种情况下是相同的或不同的,并且是 $-CR=CR-$ 或下式(15)的基团:



式(15)

其中虚线键表示所述双齿亚配体与这种结构的键的位置,并且*表示所述式(15)的单元与式(6)或式(10)中的中心环状基团连接的位置;

A^1 在每种情况下是相同的或不同的,并且是 CR_2 ;

并且其中所述四齿二阴离子配体中的桥连基选自 CR_2 、 NR 、 O 、 S 以及 BR ;

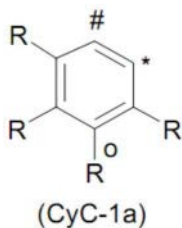
并且其中所述双齿单阴离子配体选自式(L-1')的结构:



式 (L-1')

其中所使用的符号如下：

CyC在每种情况下是相同的或不同的，并且是式 (CyC-1a) 的基团，所述式 (CyC-1a) 的基团经由碳原子与金属配位，并且经由共价键与CyD键合；

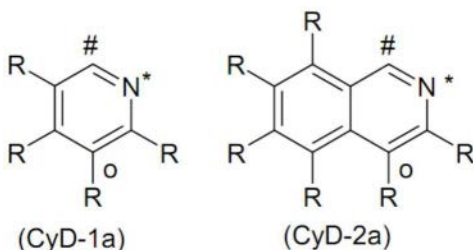


其中这种基团在由#指示的位置处与CyD键合并并且在由*指示的位置处与金属配位；

条件是当式 (6) 或 (10) 的桥连基与CyC键合时，由o标记的取代基R不存在并且式 (6) 或 (10) 的桥连基与这个碳原子键合；

另外，条件是当Ar基团与CyC键合时，一个取代基R不存在并且Ar基团与这个碳原子键合；

CyD在每种情况下是相同的或不同的，并且是式 (CyD-1a) 或 (CyD-2a) 的基团，所述式 (CyD-1a) 或 (CyD-2a) 的基团经由共价键与CyC键合；

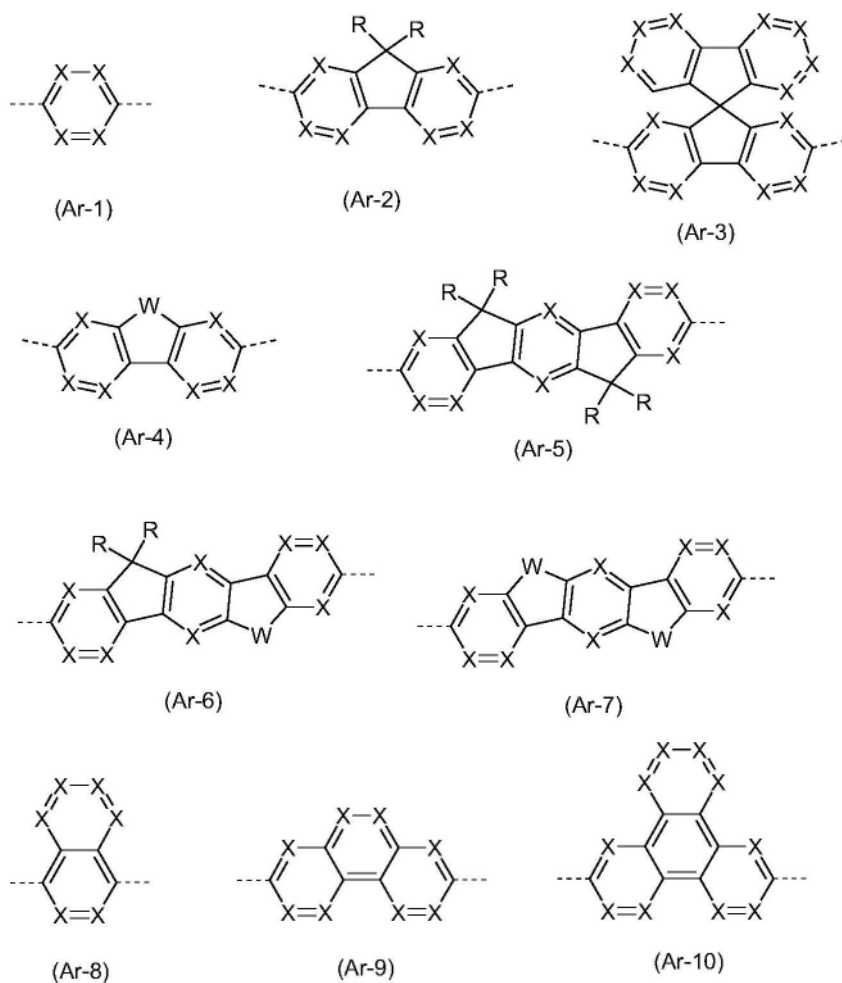


其中这种基团在由#指示的位置处与CyC键合并并且在由*指示的位置处与金属配位；

条件是当式 (6) 或 (10) 的桥连基与CyD键合时，由o标记的取代基R不存在并且式 (6) 或 (10) 的桥连基与这个碳原子键合；

另外，条件是当Ar基团与CyD键合时，一个取代基R不存在并且Ar基团与这个碳原子键合；

Ar在每种情况下是相同的或不同的，并且选自式 (Ar-1) 至式 (Ar-10) 的基团：

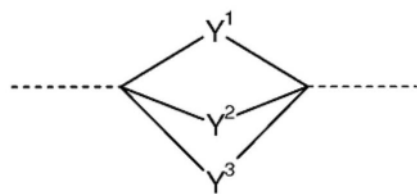


其中虚线键指示这种基团的连接；

X在每种情况下是相同的或不同的并且是CR；

W在每种情况下是相同的或不同的并且是NR、O或S；

B是下式(2)的基团：



其中虚线键指示这种基团与Ar或R^B的连接,并且此外：

Y¹、Y²、Y³在每种情况下是相同的或不同的,并且是CR₂、CR₂-CR₂、CR₂-CR₂-CR₂、CR₂-CR₂-CR₂-CR₂、CR=CR或邻位键合的苯亚基,所述苯亚基可以被一个或多个R基团取代;同时,所述Y¹、Y²和/或Y³基团可以通过单键或经由R基团彼此连接,以形成低聚环基团；

R^B在每种情况下是相同的或不同的,并且选自M或H,D,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代；

R在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,F,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代;同时,两个R基团也可以一起形成环系;

R^1 在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,具有1个至5个碳原子的直链烷基或具有3个至5个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,或者芳族环系,所述芳族环系具有6个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代;同时,两个或更多个 R^1 基团可以一起形成环系;

R^2 在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,或具有1个至5个碳原子的脂族烃基基团;

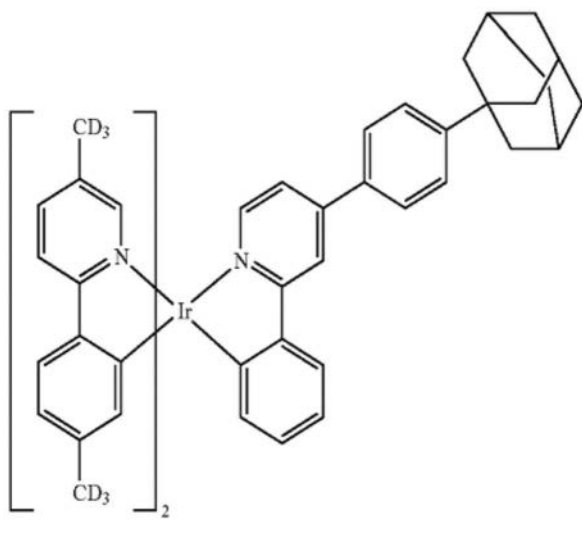
n是1、2或3;

p在每种情况下是相同的或不同的,并且是1至10;

q在每种情况下是相同的或不同的,并且是0至10;

m在每种情况下是相同的或不同的,并且是1至10,

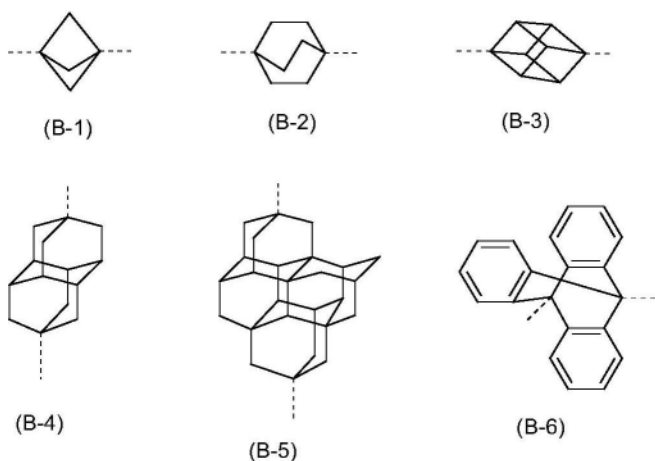
其中排除如下的化合物:



2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于片段M的三重态能量在 $q=0$ 时比片段- $[[Ar]_p-B]_m-R^B$ 的三重态能量或在 $q=1$ 至10时比片段- $[[Ar]_p-B-[Ar]_p]_m-R^B$ 的三重态能量大不超过0.1eV。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述 Y^1 、 Y^2 以及 Y^3 基团是相同的,并且是 CH_2 、 CH_2-CH_2 、 $CH_2-CH_2-CH_2$ 、 $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ 或未取代的邻苯亚基。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述式(2)的基团选自结构(B-1)至(B-6):



其中虚线键在每种情况下表示这种基团的连接。

5. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于 R^b 选自H,M,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代。

6. 一种低聚物、聚合物或树枝状大分子,所述低聚物、聚合物或树枝状大分子含有根据权利要求1至5中任一项所述的化合物中的一种或多种,其中存在所述化合物的一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的结合。

7. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至5中任一项所述的化合物或根据权利要求6所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子以及至少一种另外的化合物。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的化合物或根据权利要求6所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子用于电子器件中的用途。

9. 一种电子器件,所述电子器件选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机光学检测器、有机感光器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、氧传感器以及有机激光二极管,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至5中任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求6所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子。

10. 根据权利要求9所述的电子器件,所述电子器件是有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至5中任一项所述的化合物用作一个或多个发光层中的发光化合物。

用作有机电致发光器件中的发光体的金属络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及金属络合物,所述金属络合物被芳族和双环脂族取代基取代,并且适用作有机电致发光器件中的发光体。

背景技术

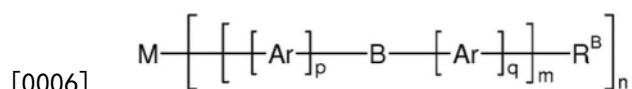
[0002] 根据现有技术,用于磷光有机电致发光器件(OLED)中的三重态发光体特别是具有芳族配体的邻位金属化的铱或铂络合物,其中所述配体经由带负电荷的碳原子和不带电荷的氮原子或经由带负电荷的碳原子和不带电荷的卡宾碳原子与金属结合。这些络合物的实例是三(苯基吡啶基)铱(III)和其衍生物,其中所使用的配体例如是1-苯基异喹啉或3-苯基异喹啉、2-苯基喹啉或苯基卡宾。

[0003] 本发明所解决的问题是提供适用作用于OLED中的发光体的新型金属络合物。特定目标是提供表现出定向发光和/或在效率、工作电压和/或寿命方面表现出改进的特性的发光体。经由定向发光,可以经由提高光从部件的耦合输出来获得更高的量子效率,以使得OLED整体具有更高的效率。因此,可以用更低的电流驱动所述部件,这会使得寿命更长而作为另一个优势。

[0004] 已经发现,令人预料不到地通过铱络合物或铂络合物解决了上述问题,所述铱络合物或铂络合物含有来自芳亚基和杂芳亚基以及脂族双环和低聚环基团中的一个或多个取代基,并且非常适用于有机电致发光器件中。本发明提供了这些络合物和包含这些络合物的有机电致发光器件。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种下式(1)的化合物:



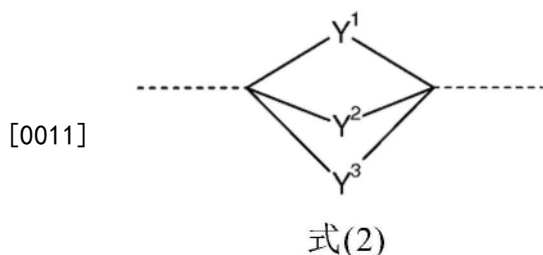
式(1)

[0007] 其中所使用的符号和标记如下:

[0008] M在每种情况下是相同的或不同的,并且是有机金属铱络合物或有机金属铂络合物;

[0009] Ar在每种情况下是相同的或不同的,并且是线性键合的芳亚基或杂芳亚基,所述芳亚基或杂芳亚基具有6个至30个芳族环原子并且可以被一个或多个R基团取代;

[0010] B是下式(2)的基团:



[0012] 其中虚线键指示该基团与Ar或与R^B的连接,并且此外:

[0013] Y¹、Y²、Y³在每种情况下是相同的或不同的,并且是CR₂、CR₂-CR₂、CR₂-CR₂-CR₂、CR₂-CR₂-CR₂-CR₂、CR=CR或邻位键合的苯亚基,所述苯亚基可以被一个或多个R基团取代;同时,Y¹、Y²和/或Y³基团可以通过单键或经由R基团彼此连接,以形成低聚环基团;

[0014] R^B在每种情况下是相同的或不同的,并且选自M或H,D,具有1个至20个碳原子的直链烷基或具有3个至20个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代;

[0015] R在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R¹)₂,CN,NO₂,OR¹,SR¹,COOH,C(=O)N(R¹)₂,Si(R¹)₃,B(OR¹)₂,C(=O)R¹,P(=O)(R¹)₂,S(=O)R¹,S(=O)₂R¹,OSO₂R¹,具有1个至20个碳原子的直链烷基或具有3个至20个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹替换,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代;同时,两个R基团也可以一起形成环系;

[0016] R¹在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R²)₂,CN,NO₂,OR²,SR²,Si(R²)₃,B(OR²)₂,C(=O)R²,P(=O)(R²)₂,S(=O)R²,S(=O)₂R²,OSO₂R²,具有1个至20个碳原子的直链烷基或具有3个至20个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²替换,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代;同时,两个或更多个R¹基团可以一起形成环系;

[0017] R²在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,F,或具有1个至20个碳原子的脂族、芳族或杂芳族的有机基团,特别是烃基,其中一个或多个氢原子也可以被F替换;

[0018] n是1、2、3、4、5或6;

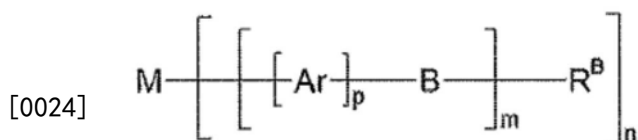
[0019] p在每种情况下是相同的或不同的,并且是1至100;

[0020] q在每种情况下是相同的或不同的,并且是0至100;

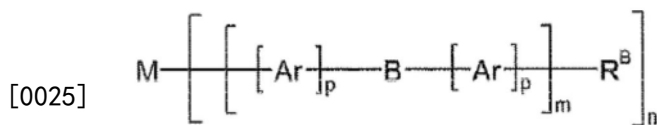
[0021] m在每种情况下是相同的或不同的,并且是1至100。

[0022] p、q以及m是整数。

[0023] 当q=0时,所述化合物是下式(1A)的化合物,并且当q=1至100时,它是下式(1B)的化合物:



式(1A)



式(1B)

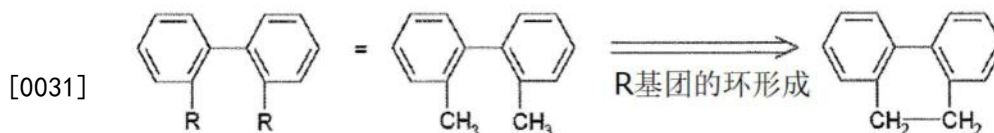
[0026] 其中所使用的符号和标记具有上文所给出的定义。

[0027] 优选的是, p 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是1至50, 更优选地是1至20, 甚至更优选地是1至10并且特别是1、2、3或4。此外, 优选的是, q 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是0至50, 更优选地是0至10, 甚至更优选地是0至10并且特别是0、1、2、3或4。优选的是, m 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是1至50, 更优选地是1至20, 甚至更优选地是1至10并且特别是1、2、3、4或5。更具体地, 在此所列的 p 和 m 的优选实施方式同时适用。

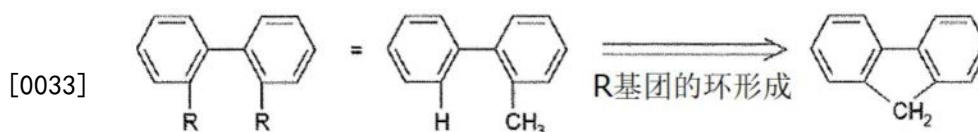
[0028] 此外, 优选的是, $n=1、2$ 或3, 更优选的是 $n=1$ 或2, 并且甚至更优选的是 $n=1$ 。

[0029] 当两个 R 或 R^1 基团一起形成环系时, 它可以是单环的或多环的, 和脂族的、杂脂族的、芳族的或杂芳族的。在这种情况下, 一起形成环系的基团可以是相邻的, 这意味着这些基团与同一个碳原子键合或与彼此直接键合的碳原子键合, 或它们可以另外从彼此除去。

[0030] 措辞两个或更多个基团可以一起形成环, 在本说明书的上下文中应当被理解为尤其意指两个基团通过化学键彼此连接而形式上消除两个氢原子。这通过以下方案说明:

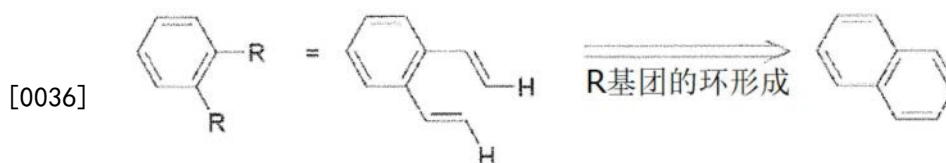


[0032] 双环、三环以及低聚环结构的环形成同样是可行的。然而, 此外, 上述措辞还应当被理解为意指如果两个基团之一是氢, 那么第二个基团结合到与所述氢原子键合的位置, 从而形成环。这应当通过以下方案来说明:



[0034] 以完全类似的方式, 这还应当被理解为意指如果这两个基团都是氢原子, 那么环形成经由单键而非两个氢原子发生。

[0035] 芳族环系的形成应当通过以下方案来说明:



[0037] 这种环形成在与彼此直接键合的碳原子键合的基团中或在与进一步去除的碳原

子键合的基团中是可行的。优选的是,这种环形成在与彼此直接键合的碳原子键合或与同一个碳原子键合的基团中发生。

[0038] 在本发明的上下文中,芳基含有6个至40个碳原子;在本发明的上下文中,杂芳基含有2个至40个碳原子和至少一个杂原子,前提条件是碳原子和杂原子的总和至少是5。杂原子优选地选自N、O和/或S。芳基或杂芳基在此被理解为意指简单的芳族环,即苯;或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等;或稠合芳基或杂芳基,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。此外,在本发明的上下文中,芳基应当被理解为意指其中彼此直接键合的两个、三个或更多个苯基通过CR₂基团彼此桥连的基团,即例如茱基、螺二茱基或茱并茱基。

[0039] 在本发明的上下文中,芳族环系在环系中含有6个至40个碳原子。在本发明的上下文中,杂芳族环系在环系中含有1个至40个碳原子和至少一个杂原子,前提条件是碳原子和杂原子的总和至少是5。杂原子优选地选自N、O和/或S。在本发明的上下文中,芳族环系或杂芳族环系应当被理解为意指如下体系,所述体系不一定仅含有芳基或杂芳基,而是其中两个或更多个芳基或杂芳基也可以被非芳族单元(优选地少于非H原子的10%),例如碳原子、氮原子或氧原子或羰基中断。举例来说,在本发明的上下文中,诸如三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系因此也应当被认为是芳族环系,以及同样地,其中两个或更多个芳基被例如直链或环状烷基或甲硅烷基中断的体系也被认为是芳族环系。此外,其中两个或更多个芳基或杂芳基彼此直接键合的体系,例如联苯、三联苯、四联苯或联吡啶应当同样被认为是芳族环系或杂芳族环系。

[0040] 在本发明的上下文中,环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基被理解为意指单环基团、双环基团或多环基团。

[0041] 在本发明的上下文中,其中个别的氢原子或CH₂基团还可以被上述基团替换的C₁至C₂₀烷基被理解为意指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金刚烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二烷-1-基、1,1-二甲基-正十四烷-1-基、1,1-二甲基-正十六烷-1-基、1,1-二甲基-正十八烷-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四烷-1-基、1,1-二乙基-正十六烷-1-基、1,1-二乙基-正十八烷-1-基、1-(正丙基)环己-1-基、1-(正丁基)环己-1-基、1-(正己基)环己-1-基、1-(正辛基)环己-1-基以及1-(正癸基)环己-1-基。烯基被理解为意指例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基或环辛二烯基。炔基被理解为意指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁至C₂₀烷氧基被理解为意指例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。

[0042] 具有5个-40个芳族环原子并且在每种情况下还可以被上述基团取代并且可以经由任何所期望的位置与芳族或杂芳族体系连接的芳族环系或杂芳族环系被理解为意指例

如衍生自以下的基团：苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽、花、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式茛并茛或反式茛并茛、顺式单苯并茛并茛或反式单苯并茛并茛、顺式二苯并茛并茛或反式二苯并茛并茛、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、茛并咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶以及苯并噻二唑。

[0043] 在本发明的一个优选的实施方式中，片段M的三重态能量比片段- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 的三重态能量大不超过0.1eV。该片段在 $q=0$ 时对应于- $[[Ar]_p-B]_m-R^B$ 或在 $q=1$ 至100时对应于- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 。更优选的是，片段M的三重态能量等于或小于片段- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 的三重态能量，更优选地低至少0.1eV。

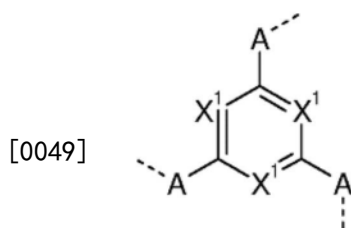
[0044] 在本发明的上下文中，片段M的三重态能量被理解为意指具有M的结构，但是在每种情况下具有氢原子而不具有- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 取代基的化合物的三重态能量。片段- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 的三重态能量被理解为意指具有结构H- $[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 的化合物的三重态能量。所述三重态能量是通过量子化学计算来确定的，如后面的实施例部分中的一般术语中所述的。

[0045] 下面描述优选的铱络合物或铂络合物M。如上文所述，这些是有机金属络合物。在本发明的上下文中，有机金属络合物是具有至少一个金属-碳键的络合物。

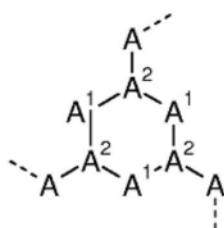
[0046] 在本发明的一个优选的实施方式中，铱络合物或铂络合物是不带电荷的，即电中性的。所述铱络合物在此优选地含有三个双齿的单阴离子配体或一个三齿的六齿的三阴离子配体，并且所述铂络合物含有两个双齿的单阴离子配体或一个四齿的二阴离子配体。

[0047] 配体与铱的键可以是配位键或共价键，或所述键的共价分数可以根据配体而变化。当在本申请中说到配体或亚配体与铱配位或结合时，这在本申请的上下文中指的是配体或亚配体与铱的任何种类的键，而不论所述键的共价分数如何。

[0048] 在本发明的一个优选的实施方式中，M是铱络合物。更优选的是，它是具有三齿六齿配体的铱络合物，如下文所述。在这种情况下，所述三齿六齿配体含有可以相同或不同并且与铱原子配位的三个双齿亚配体，其中所述三个双齿亚配体经由下式(3)或式(4)的桥连基连接



式(3)



式(4)

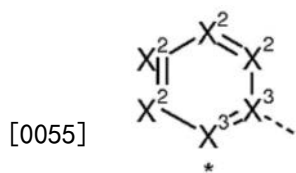
[0050] 其中虚线键表示双齿亚配体与该结构的键, R 、 R^1 以及 R^2 具有上文所给出的定义, 并且此外:

[0051] X^1 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR或N;

[0052] A^1 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是C(R)₂或O;

[0053] A^2 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR、P(=O)、B或SiR, 前提条件是, 当 $A^2 = P(=O)$ 、B或SiR时, 符号 A^1 是O并且与该 A^2 键合的符号A不是-C(=O)-NR'-或-C(=O)-O-;

[0054] A在每种情况下是相同的或不同的, 并且是-CR=CR-、-C(=O)-NR'-、-C(=O)-O-、-CR₂-CR₂-或下式(5)的基团:



式(5)

[0056] 其中虚线键表示双齿亚配体与该结构的键的位置, 并且*表示式(5)的单元与中心环状基团(即明确包括在式(3)或式(4)中的基团)的连接位置;

[0057] X^2 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR或N, 或两个相邻的 X^2 基团一起是NR、O或S, 从而形成五元环, 并且其余 X^2 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR或N; 或当环中的 X^3 基团之一是N时, 两个相邻的 X^2 基团一起是CR或N, 从而形成五元环; 前提条件是不超过两个相邻的 X^2 基团是N;

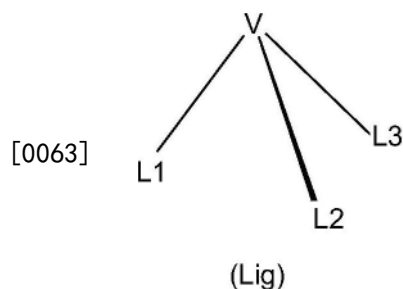
[0058] X^3 在每种情况下是C, 或一个 X^3 基团是N并且同一个环中的另一个 X^3 基团是C; 前提条件是当环中的 X^3 基团之一是N时, 两个相邻的 X^2 基团一起是CR或N;

[0059] R' 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是H, D, 具有1个至20个碳原子的直链烷基或具有3个至20个碳原子的支链或环状的烷基, 其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代, 并且其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被Si(R¹)₂替换, 或者芳族环系或杂芳族环系, 所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代;

[0060] 同时, 除了通过式(3)或式(4)的桥连基之外, 三个双齿亚配体也可以通过另一个桥连基闭环以形成穴状化合物。

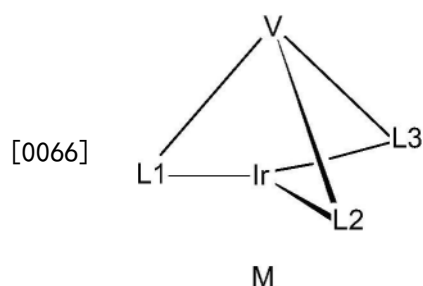
[0061] $-[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 基团可以在式(3)或式(4)的基团处或在亚配体之一处与络合物M连接。

[0062] 六齿三足配体的结构可以通过下式(Lig)以示意形式显示:



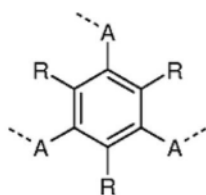
[0064] 其中V表示式(3)或式(4)的桥连基,并且L1、L2以及L3在每种情况下是相同的或不同的,并且各自是双齿亚配体,优选地是单阴离子双齿亚配体。“双齿”意指络合物M中的特定亚配体经由两个配位位点与铱配位或结合。“三足”意指配体具有与桥连基V或者式(3)或式(4)的桥连基键合的三个亚配体。由于配体具有三个双齿亚配体,因此整体结果是六齿配体,即经由六个配位位点与铱配位或结合的配体。在本申请的上下文中,表述“双齿亚配体”意指如果式(3)或式(4)的桥连基不存在,那么该单元将是双齿配体。然而,由于形式上夺取该双齿配体中的氢原子并且与式(3)或式(4)的桥连基连接,因此它不是单独的配体,而是由此产生的六齿配体的一部分,并且因此,对于其使用术语“亚配体”。

[0065] 与该式(Lig)的配体形成的铱络合物M因此可以由下式示意性地表示:

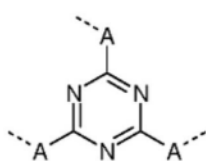


[0067] 其中V表示式(3)或式(4)的桥连基,并且L1、L2以及L3在每种情况下是相同的或不同的,并且各自是双齿亚配体。

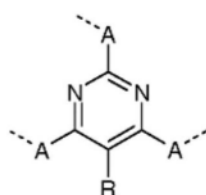
[0068] 下文记载的是连接三个双齿亚配体的式(3)或式(4)的桥连基的优选实施方式。式(3)的基团的合适的实施方式是下式(6)至式(9)的结构,并且式(4)的基团的合适的实施方式是下式(10)至式(14)的结构:



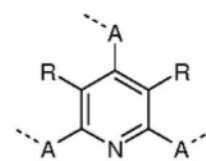
式(6)



式(7)

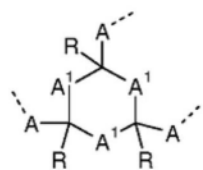


式(8)

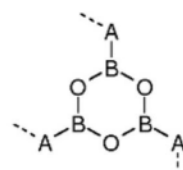


式(9)

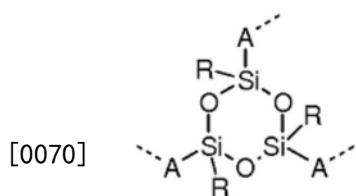
[0069]



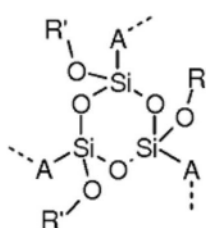
式(10)



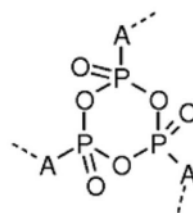
式(11)



式(12)



式(13)



式(14)

[0071] 其中符号具有上文所给出的定义。

[0072] 式(6)至式(14)中优选的R基团如下：

[0073] R在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F,CN,OR¹，具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基，它们中的每个可以被一个或多个R¹基团取代，或者芳族环系或杂芳族环系，所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代；

[0074] R¹在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F,CN,OR²，具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基，它们中的每个可以被一个或多个R²基团取代，或者芳族环系或杂芳族环系，所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代；同时，两个或更多个相邻的R¹基团可以一起形成环系；

[0075] R²在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F，或具有1个至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团，其中一个或多个氢原子也可以被F替换。

[0076] 式(6)至式(14)中特别优选的R基团如下：

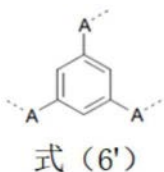
[0077] R在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F,CN，具有1个至4个碳原子的直链烷基或具有3个至6个碳原子的支链或环状的烷基，它们中的每个可以被一个或多个R¹基团取代，或者芳族环系或杂芳族环系，所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至12个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代；

[0078] R¹在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F,CN，具有1个至4个碳原子的直链烷基或具有3个至6个碳原子的支链或环状的烷基，它们中的每个可以被一个或多个R²基团取代，或者芳族环系或杂芳族环系，所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至12个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代；同时，两个或更多个相邻的R¹基团可以一起形成环系；

[0079] R²在每种情况下是相同的或不同的，并且是H,D,F，或具有1个至12个碳原子的脂族或芳族烃基。

[0080] 在本发明的一个优选的实施方式中，式(3)的基团中的所有X¹基团都是CR，并且因此，式(3)的中心三价环是苯。更优选的是，所有X¹基团都是CH。在本发明的另一个优选的实施方式中，所有X¹基团都是氮原子，并且因此，式(3)的中心三价环是三嗪。式(3)的优选的实施方式因此是上文描绘的式(6)和式(7)的结构。更优选的是，式(6)的结构是下式(6')的结构：

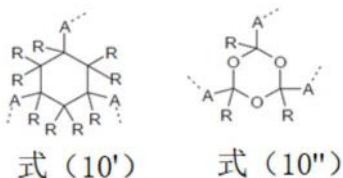
[0081]



[0082] 其中符号具有上文所给出的定义。

[0083] 在本发明的另一个优选的实施方式中,式(4)的基团中的所有 A^2 基团都是CR。更优选的是,所有 A^2 基团都是CH。式(4)的优选的实施方式因此是上文所描绘的式(10)的结构。更优选的是,式(10)的结构是下式(10')或式(10'')的结构:

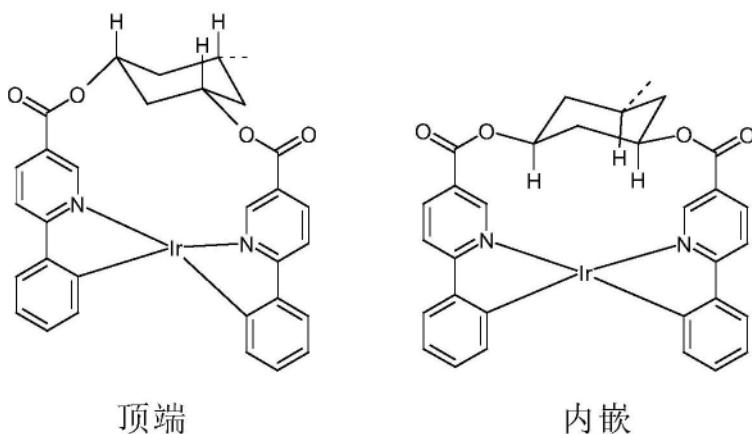
[0084]



[0085] 其中符号具有上文所给出的定义,并且R优选地是H。在此特别优选的是式(10')的基团。

[0086] 当 A^2 是CR时,特别是当所有 A^2 都是CR时,非常特别是当另外, A^1 中的0个、1个、2个或3个,特别是3个是 CR_2 时, A^2 上的R基团可以根据构型而采用不同的位置。在此优选的是小R基团,如H或D。优选的是,它们全部都指向远离金属的方向(顶端)或全部都向内指向金属(内嵌)。这在下文中通过具有酯桥连基的络合物的实例来说明。这对于邻芳亚基桥连基、邻杂芳亚基桥连基、1,2-烯炔桥连基、亚胺桥连基以及酰胺桥连基来说同样如此,不论所述桥连基是如何定向的,即酯/酰胺桥连基的羰基或亚胺桥连基的氮原子是与环己烷环结合还是与双齿亚配体的芳族体系结合。

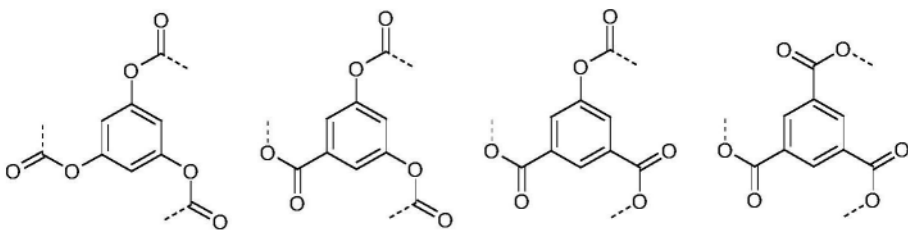
[0087]



[0088] 为了清楚起见,没有示出第三亚配体,而仅仅通过虚线键指示。因此,优选的是可以采用这两种构型中的至少一种的络合物。这些是其中所有三个A基团都以在环状结构平面上的方式排列在中心环上的络合物。

[0089] 下面描述了式(3)和式(4)以及式(6)至式(14)的结构中所存在的优选的A基团。A基团在每种情况下可以是相同的或不同的,并且可以是烯基、酰胺基、酯基或式(5)的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基。当A是烯基时,它是顺式键合的烯基。在不对称的A基团的情况下,基团的任何定向都是可能的。这在下文通过 $A = -C(=O) - O -$ 的实例来示意性地示出。这产生了A的以下可能的定向,所有这些都由本发明所涵盖:

[0090]



[0091] 在本发明的一个优选的实施方式中,A在每种情况下是相同的或不同的,更优选地是相同的,并且选自 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'-$ 以及式(5)的基团。进一步优选的是,两个A基团是相同的并且也具有相同的取代,并且第三个A基团不同于前两个A基团,或者所有三个A基团都是相同的并且也具有相同的取代。式(3)和式(4)以及优选的实施方式中三个A基团的优选组合是:

[0092]

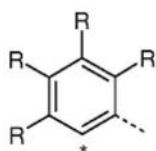
A	A	A
式(5)	式(5)	式(5)
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$
$-C(=O)-O-$	$-C(=O)-O-$	式(5)
$-C(=O)-O-$	式(5)	式(5)
$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$
$-C(=O)-NR'-$	$-C(=O)-NR'-$	式(5)
$-C(=O)-NR'-$	式(5)	式(5)

[0093] 在此特别优选的是其中所有三个A符号各自是式(5)基团的结构。

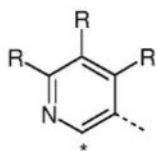
[0094] 当A是 $-C(=O)-NR'-$ 时, R' 优选地在每种情况下是相同的或不同的,并且是具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代。更优选的是, R' 在每种情况下是相同的或不同的,并且是具有1个至5个碳原子的直链烷基或具有3个至6个碳原子的支链或环状的烷基,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至12个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代,但是优选地是未取代的。

[0095] 式(5)的基团的优选的实施方式描述于下文中。式(5)的基团可以表示杂芳族五元环或者芳族或杂芳族六元环。在本发明的一个优选的实施方式中,式(5)的基团在芳族或杂芳族单元中含有不超过两个杂原子,更优选地不超过一个杂原子。这并不意味着与该基团键合的任何取代基也不能含有杂原子。此外,该定义并不意味着通过取代基形成的环不能产生稠合的芳族或杂芳族结构,例如萘、苯并咪唑等。

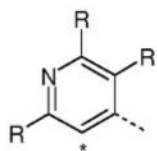
[0096] 当式(5)中的两个 X^3 基团都是碳原子时,式(5)的基团的优选的实施方式是下式(15)至式(31)的结构,并且当一个 X^3 基团是碳原子并且同一个环中的另一个 X^3 基团是氮原子时,式(4)的基团的优选的实施方式是下式(32)至式(39)的结构:



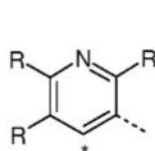
式(15)



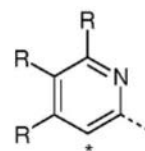
式(16)



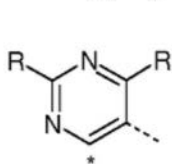
式(17)



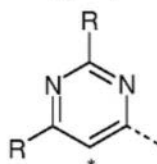
式(18)



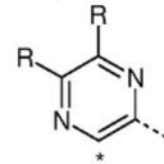
式(19)



式(20)

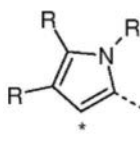


式(21)

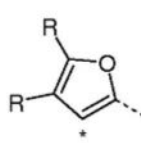


式(22)

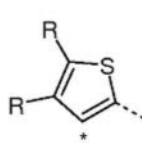
[0097]



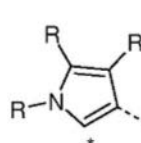
式(23)



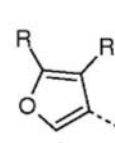
式(24)



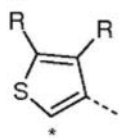
式(25)



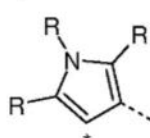
式(26)



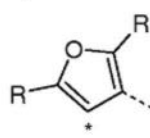
式(27)



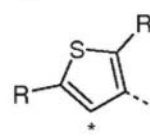
式(28)



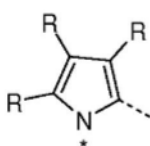
式(29)



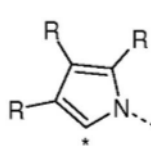
式(30)



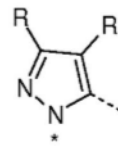
式(31)



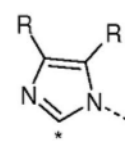
式(32)



式(33)

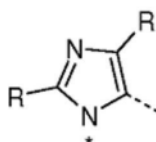


式(34)

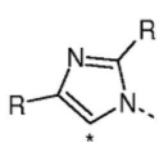


式(35)

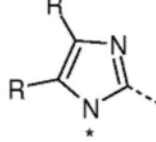
[0098]



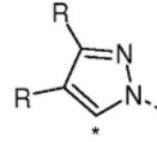
式(36)



式(37)



式(38)



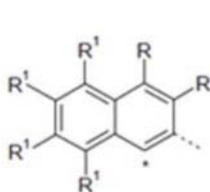
式(39)

[0099] 其中符号具有上文所给出的定义。

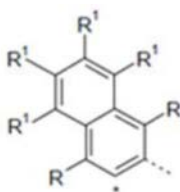
[0100] 特别优选的是上文所描绘的式(15)至式(19)的六元芳族环和杂芳族环。非常特别优选的是邻苯亚基,即上述式(15)的基团。优选的是,所有R都是H。

[0101] 同时,相邻的R取代基也可以一起形成环系,以使得可以形成稠合结构,包括稠合芳基和杂芳基,例如萘、喹啉、苯并咪唑、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩。在上述式(15)的基团中,这样的环形成示意性地示于下文中,这可以产生例如下式(15a)至式(15j)的基团:

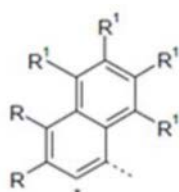
[0102]



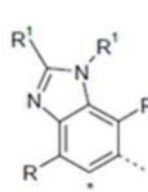
式 (15a)



式 (15b)

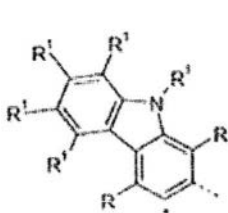


式 (15c)

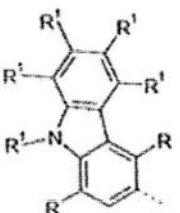


式 (15d)

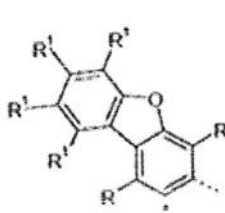
[0103]



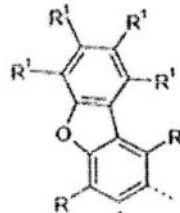
式 (15e)



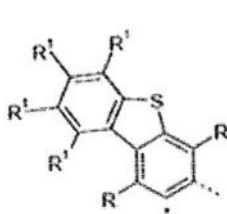
式 (15f)



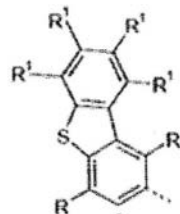
式 (15g)



式 (15h)



式 (15i)

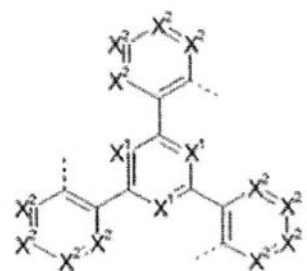


式 (15j)

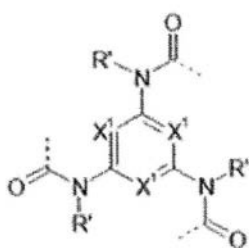
[0104] 其中符号具有上文所给出的定义。

[0105] 一般来说, 稠合的基团可以稠合到式 (5) 的单元中的任何位置上, 如由式 (15a) 至式 (15c) 中稠合的苯并基团所示的。稠合到式 (15d) 至式 (15j) 中的式 (5) 的单元上的基团因此也可以稠合到式 (5) 的单元中的其它位置上。

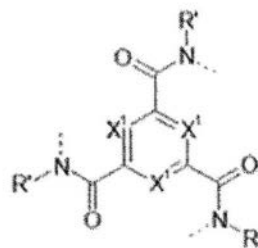
[0106] 式 (3) 的基团可以更优选地由下式 (3a) 至式 (3m) 表示, 并且式 (4) 的基团可以更优选地由下式 (4a) 至式 (4m) 表示:



式 (3a)

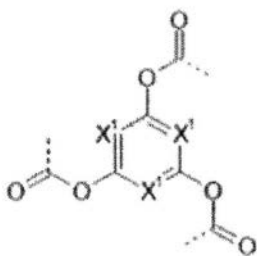


式 (3b)

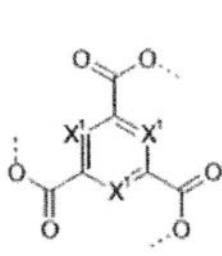


式 (3c)

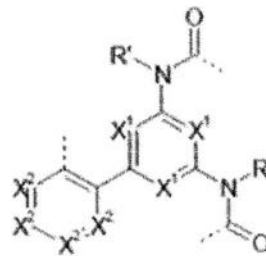
[0107]



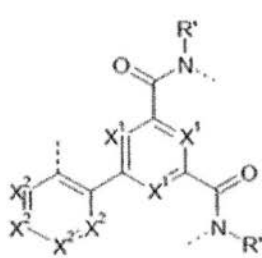
式 (3d)



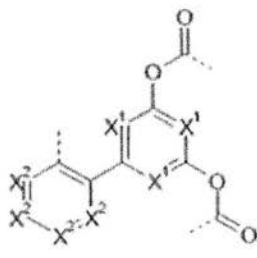
式 (3e)



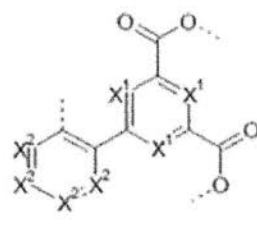
式 (3f)



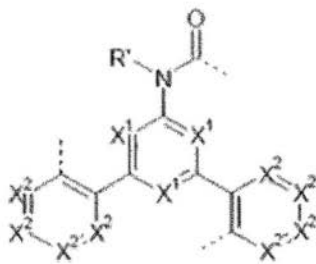
式 (3g)



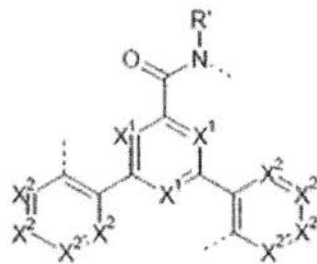
式 (3h)



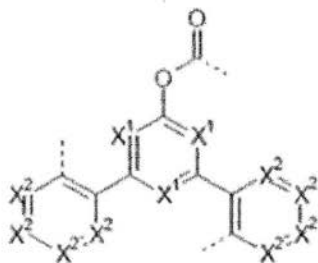
式 (3i)



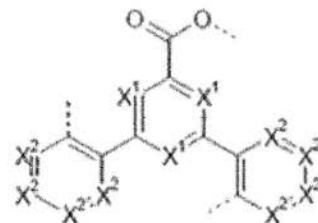
式 (3j)



式 (3k)

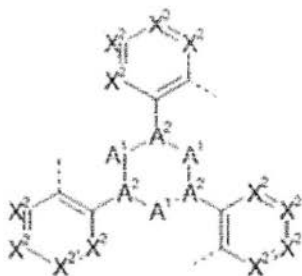


式 (3l)

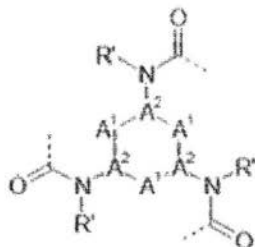


式 (3m)

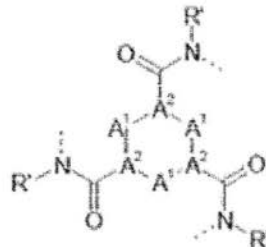
[0108]



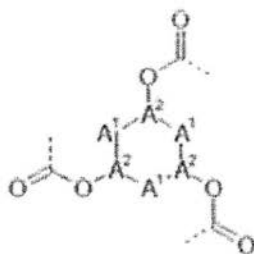
式 (4a)



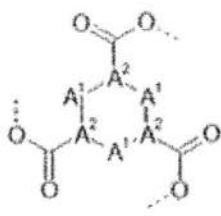
式 (4b)



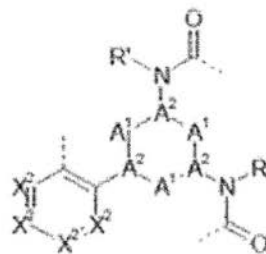
式 (4c)



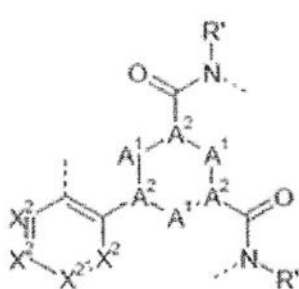
式 (4d)



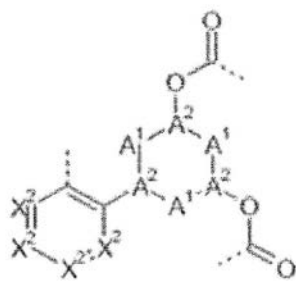
式 (4e)



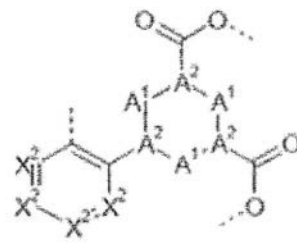
式 (4f)



式 (4g)

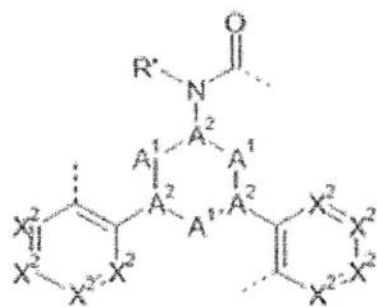


式 (4h)

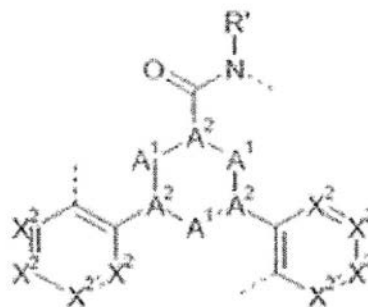


式 (4i)

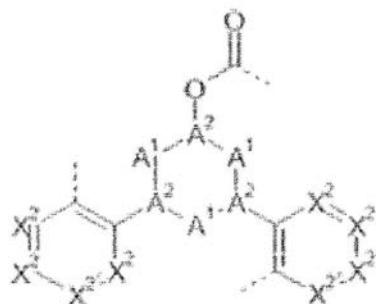
[0109]



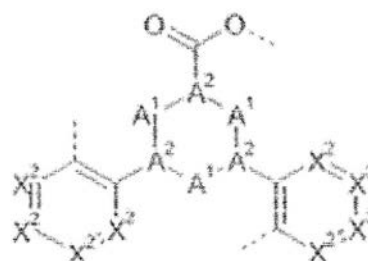
式 (4j)



式 (4k)



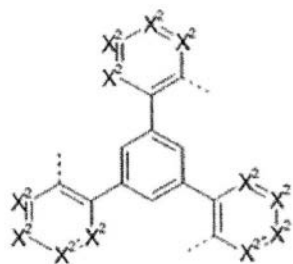
式 (4l)



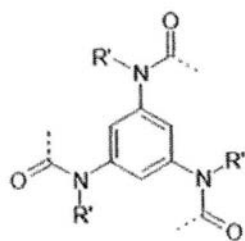
式 (4m)

[0110] 其中符号具有上文所给出的定义。优选的是, X^2 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR。

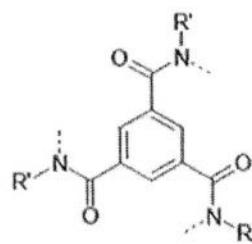
[0111] 在本发明的一个优选的实施方式中, 式 (3a) 至式 (3m) 的基团选自式 (6a') 至式 (6m') 的基团, 并且式 (4a) 至式 (4m) 的基团选自式 (10a') 至式 (10m') 的基团:



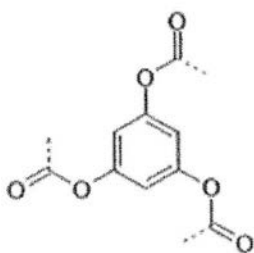
式 (6a')



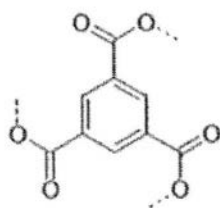
式 (6b')



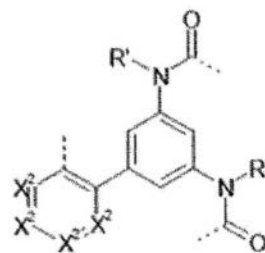
式 (6c')



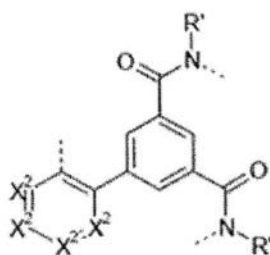
式 (6d')



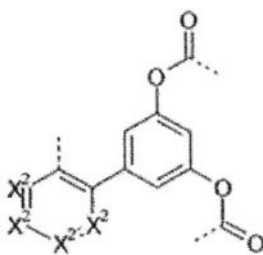
式 (6e')



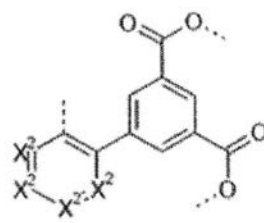
式 (6f')



式 (6g')

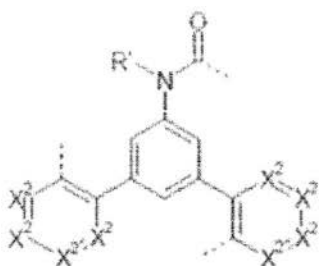


式 (6h')

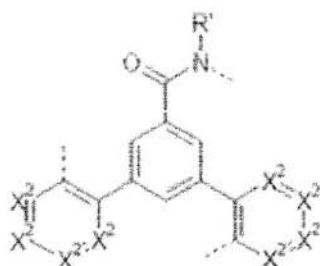


式 (6i')

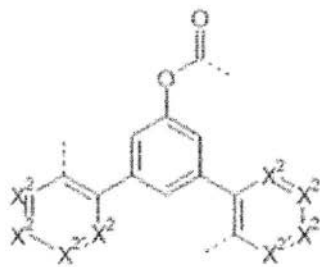
[0112]



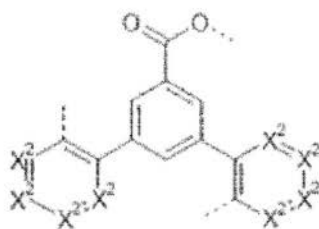
式 (6j')



式 (6k')

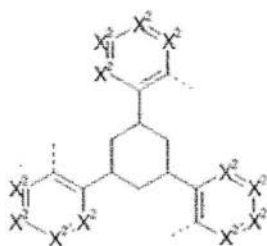


式 (6l')

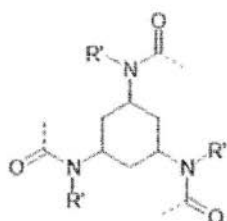


式 (6m')

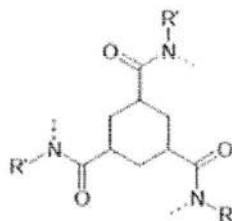
[0113]



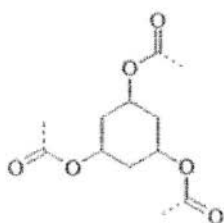
式 (10a')



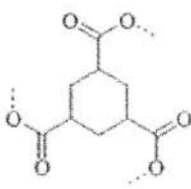
式 (10b')



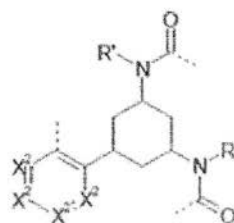
式 (10c')



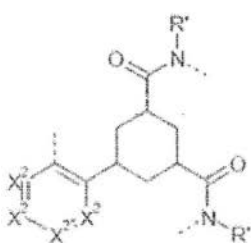
式 (10d')



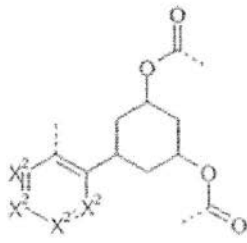
式 (10e')



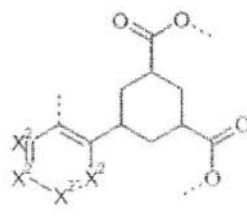
式 (10f')



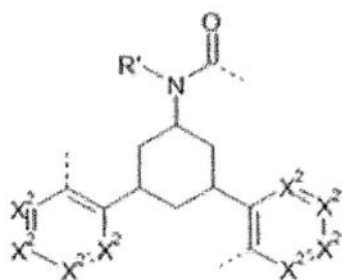
式 (10g')



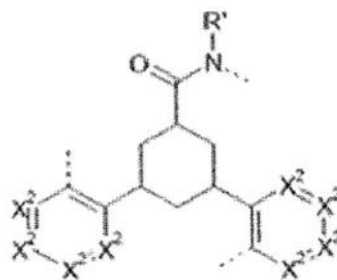
式 (10h')



式 (10i')

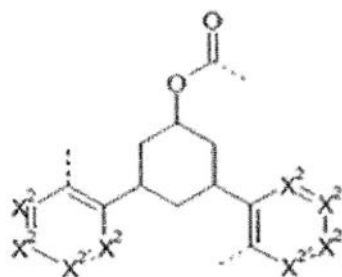


式 (10j')

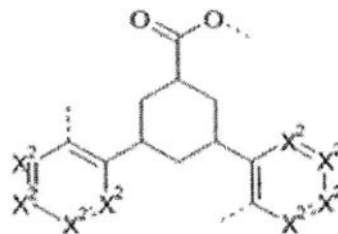


式 (10k')

[0114]



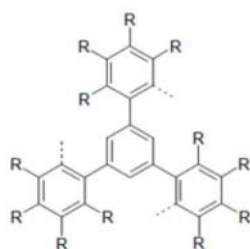
式 (10l')



式 (10m')

[0115] 其中符号具有上文所给出的定义。优选的是, X^2 在每种情况下是相同的或不同的, 并且是CR, 特别是CH。

[0116] 式(3)的基团的一个特别优选的实施方式是下式(6a'')的基团:

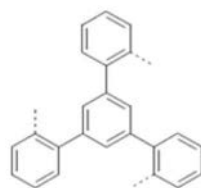


式 (6a'')

[0117]

[0118] 其中符号具有上文所给出的定义。

[0119] 更优选的是, 上述式中的R基团是相同的或不同的, 并且是H、D或具有1个至4个碳原子的烷基。最优选的是, $R=H$ 。因此, 非常特别优选的是下式(6a''')的结构:



式 (6a''')

[0120]

[0121] 其中符号具有上文所给出的定义。

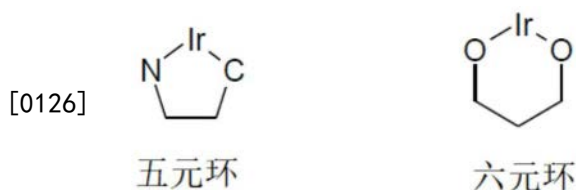
[0122] 下面描述了在M中与式(3)或式(4)或上述优选的实施方式的桥连基连接的双齿亚配体。

[0123] 三个双齿亚配体可以是相同的或不同的, 并且优选地是单阴离子的。当所述双齿亚配体相同时, 它们优选地也具有相同的取代。当所选择的所有三个双齿亚配体相同时, 这在式(3)或式(4)的单元也具有 C_3 对称性时产生 C_3 对称性铈络合物, 这在配体的合成方面是

有利的。也可有利的是,不同地选择三个双齿亚配体或选择两个相同的亚配体和不同的第三亚配体,以产生 C_1 对称性金属络合物,这是因为这容许配体的更大可能的变化,以使得络合物的所期望的特性,例如HOMO位置和LUMO位置或发光颜色可以更容易地改变。此外,因此还可以提高络合物的溶解性而不必连接长的脂族或芳族赋予溶解性的基团。在本发明的一个优选的实施方式中,相同地选择三个双齿亚配体或相同地选择所述双齿亚配体中的两个并且第三双齿亚配体不同于前两个双齿亚配体。

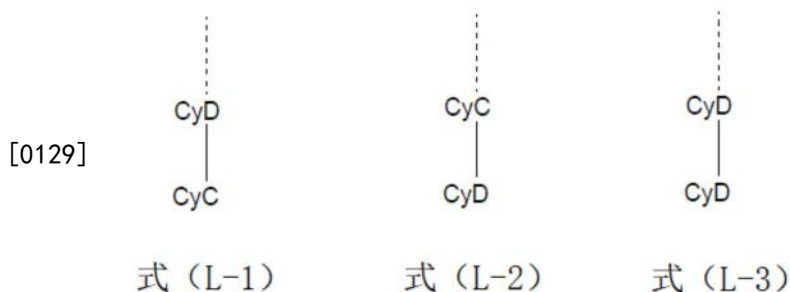
[0124] 在本发明的另一个优选的实施方式中,所述双齿亚配体的配位原子在每种情况下是相同的或不同的,并且选自C、N、P、O、S和/或B,更优选地选自C、N和/或O,最优选地选自C和/或N。所述双齿亚配体优选地具有一个碳原子和一个氮原子或两个碳原子或两个氮原子或两个氧原子或一个氧原子和一个氮原子作为配位原子。在这种情况下,所述三个亚配体中的每个的配位原子可以是相同的,或它们可以是不同的。优选的是,所述双齿亚配体中的至少一个具有一个碳原子和一个氮原子或两个碳原子作为配位原子,特别是一个碳原子和一个氮原子。更优选的是,所述双齿亚配体中的至少两个具有一个碳原子和一个氮原子或两个碳原子作为配位原子,特别是一个碳原子和一个氮原子,最优选的是,所有三个双齿亚配体具有一个碳原子和一个氮原子或两个碳原子作为配位原子,特别是一个碳原子和一个氮原子。因此,特别优选的是铱络合物,其中所有三个双齿亚配体都被邻位金属化,即与铱形成金属环化合物,其中存在至少一个铱-碳键。

[0125] 当由铱和双齿亚配体形成的金属环化合物是五元环时是进一步优选的,特别是当配位原子是C和N、N和N或N和O时,这是优选的。当配位原子是O时,六元金属环化合物也可以是优选的。这在下文示意性地示出:



[0127] 其中N是配位氮原子,C是配位碳原子并且O表示配位氧原子,并且所示的碳原子是双齿配体的原子。

[0128] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述双齿亚配体中的至少一个,更优选的是,所述双齿亚配体中的至少两个,最优选的是,所有三个双齿亚配体在每种情况下是相同的或不同的,并且选自下式(L-1)、式(L-2)以及式(L-3)的结构:



[0130] 其中虚线键表示亚配体与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的键,并且所使用的其它符号如下:

[0131] CyC在每种情况下是相同的或不同的,并且是具有5个至14个芳族环原子的取代或

未取代的芳基或杂芳基,它们中的每个经由碳原子与金属配位并且在每种情况下经由共价键与CyD键合;

[0132] CyD在每种情况下是相同的或不同的,并且是取代或未取代的杂芳基,所述杂芳基具有5个至14个芳族环原子并且经由氮原子或经由卡宾碳原子与金属配位并且经由共价键与CyC键合;

[0133] 同时,任选的取代基中的两个或更多个可以一起形成环系;此外,任选的基团优选地选自上述R基团。

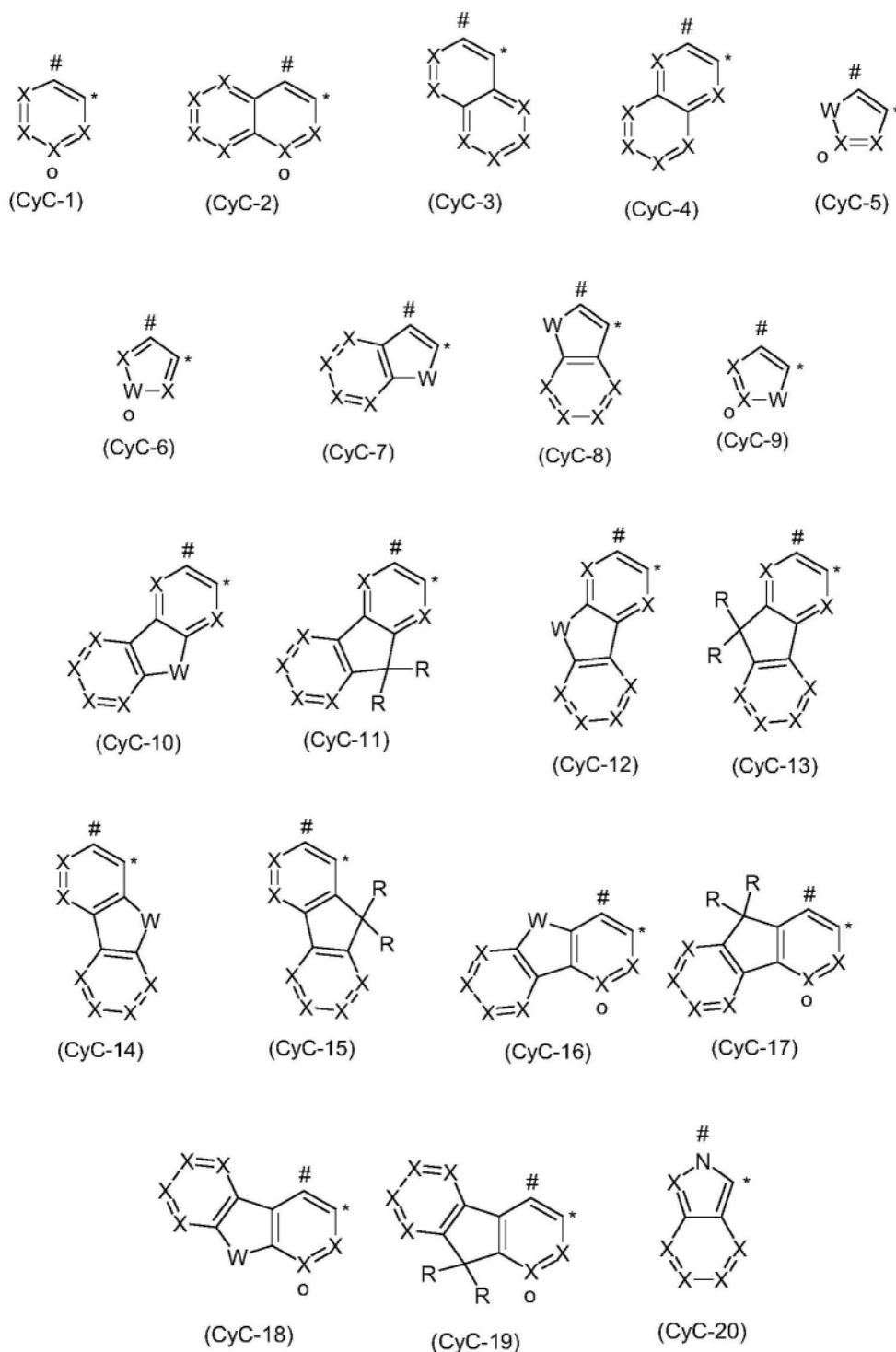
[0134] 同时,式(L-1)和式(L-2)的亚配体中的CyD优选地经由不带电荷的氮原子或经由卡宾碳原子,特别是经由不带电荷的氮原子配位。进一步优选的是,式(L-3)的配体中的两个CyD基团之一经由不带电荷的氮原子配位,并且这两个CyD基团中的另一个经由阴离子氮原子配位。进一步优选的是,式(L-1)和式(L-2)的亚配体中的CyC经由阴离子碳原子配位。

[0135] 当取代基中的两个或更多个,特别是两个或更多个R基团一起形成环系时,可以由与直接相邻的碳原子键合的取代基形成环系。此外,还可行的是,式(L-1)和式(L-2)中的CyC和CyD上的取代基或式(L-3)中的两个CyD基团上的取代基一起形成环,因此,CyC基团和CyD基团或两个CyD基团也可以一起形成单个稠合芳基或杂芳基作为双齿配体。

[0136] 在本发明的一个优选的实施方式中,CyC是具有6个至13个芳族环原子,更优选地具有6个至10个芳族环原子,最优选地具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,特别是苯基,其经由碳原子与金属配位,可以被一个或多个R基团取代并且经由共价键与CyD键合。

[0137] CyC基团的优选的实施方式是下式(CyC-1)至式(CyC-20)的结构:

[0138]



[0139] 其中CyC在每种情况下结合到CyD中的由#指示的位置,并且在由*指示的位置处与金属配位,R具有上文所给出的定义,并且所使用的另外的符号如下:

[0140] X在每种情况下是相同的或不同的,并且是CR或N,前提条件是每个环不超过两个符号X是N;

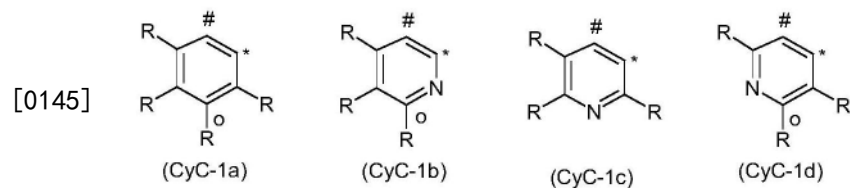
[0141] W是NR、O或S;

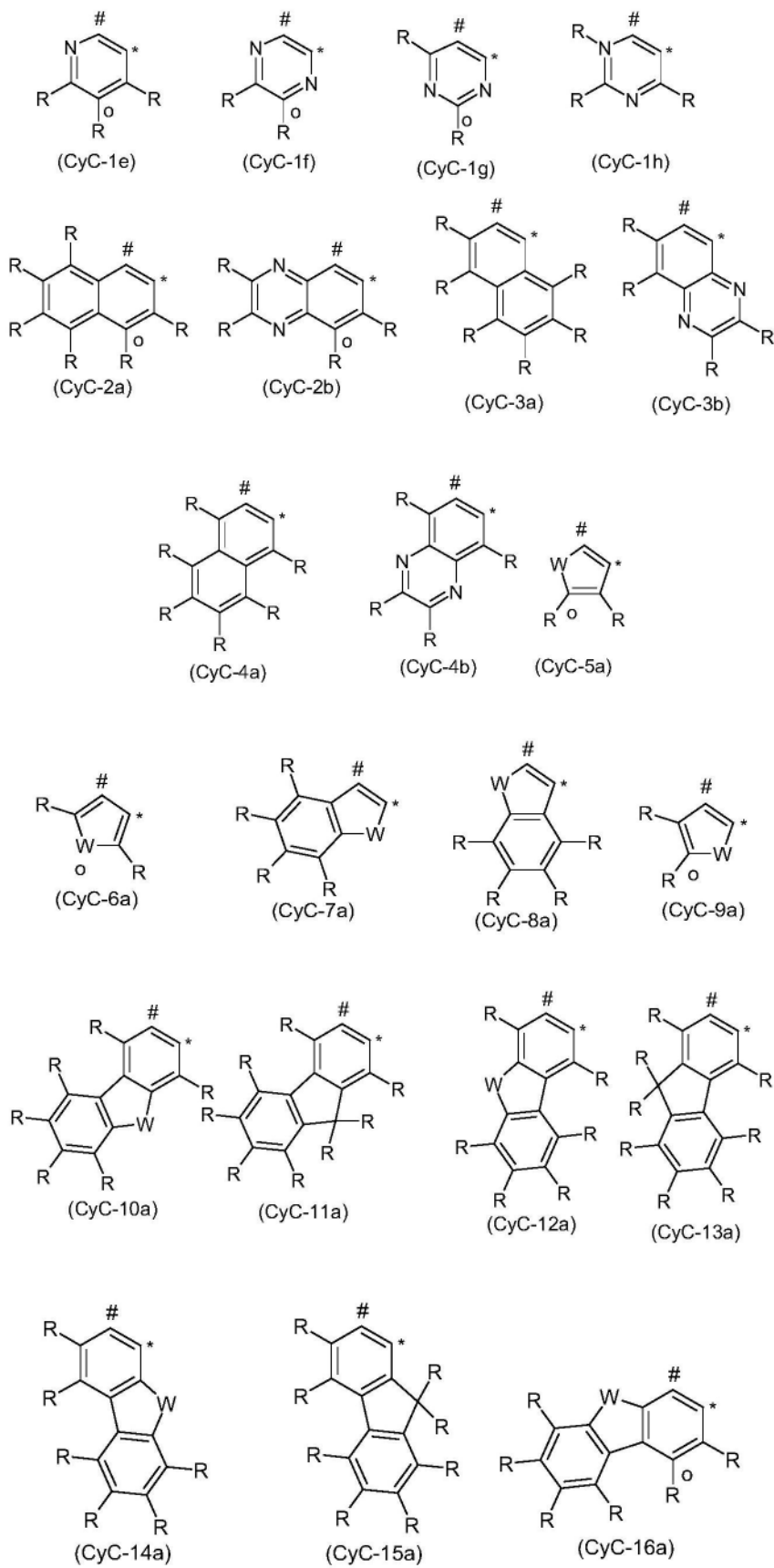
[0142] 前提条件是,当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyC键合时,一个符号X是C并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与该碳原子键合,并且此外,前提条件是当Ar基团与CyC键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。当CyC基团与式(3)或

式(4)或优选的实施方式的桥连基键合时,所述键优选地是经由上文所描绘的式中的由“o”标记的位置,并且因此,由“o”标记的符号X在这种情况下优选地是C。不含任何由“o”标记的符号X的上文所描绘的结构优选地不直接与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合,这是因为这样的与桥连基的键出于空间原因是不利的。

[0143] 优选的是,CyC中的不超过一个符号X是N,更优选的是,所有符号X都是CR,前提条件是当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyC键合时,一个符号X是C并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与该碳原子键合,并且当Ar基团与CyC键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

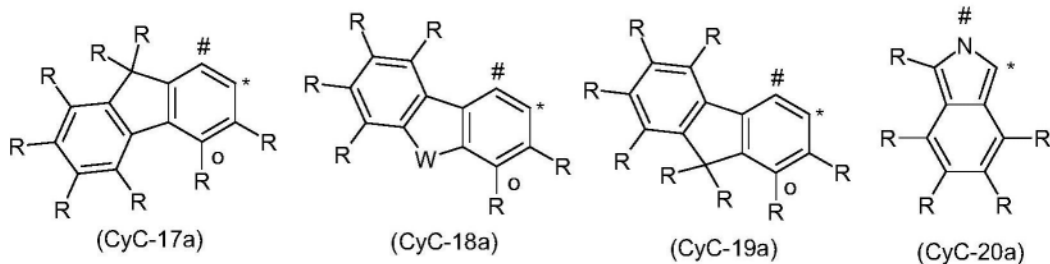
[0144] 特别优选的CyC基团是下式(CyC-1a)至式(CyC-20a)的基团:





[0146]

[0147]

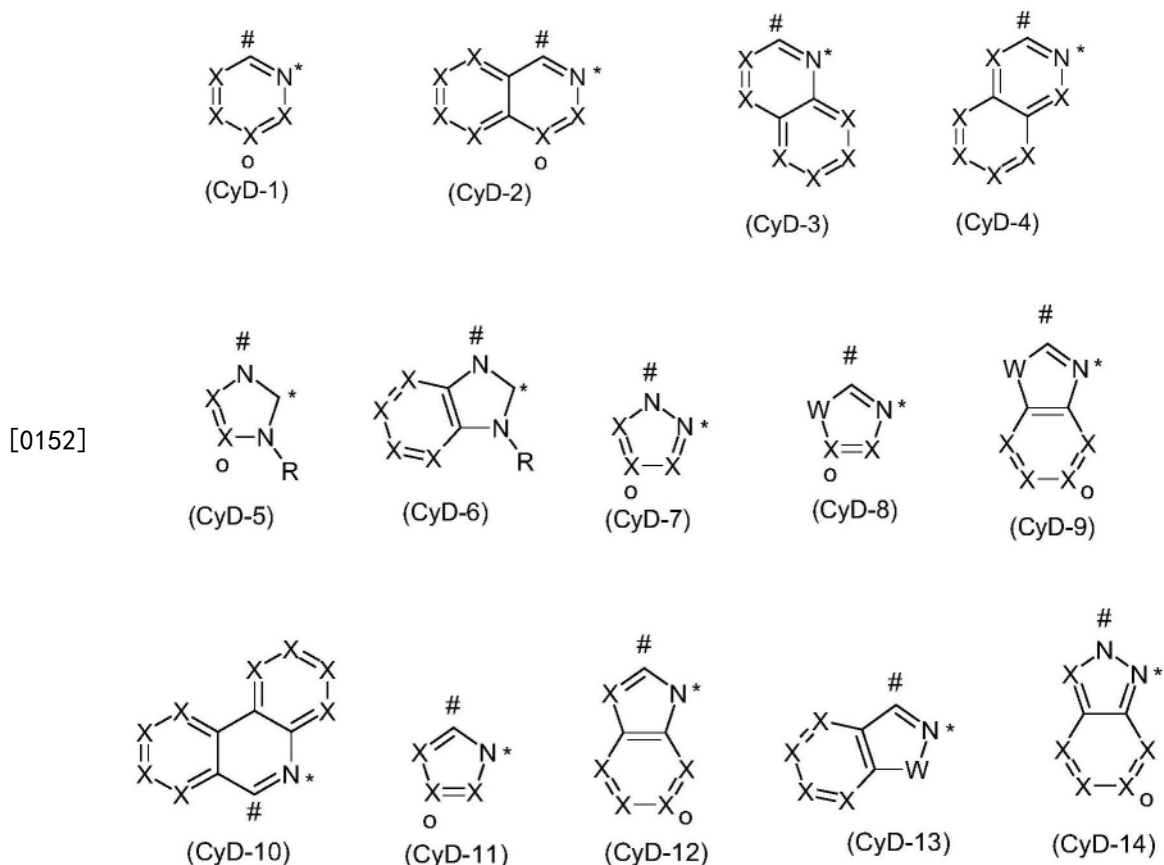


[0148] 其中符号具有上文所给出的定义,并且当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyC键合时,一个R基团不存在并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与相应的碳原子键合,并且此外,前提条件是当Ar基团与CyC键合时,一个R基团不存在并且Ar基团与相应的碳原子键合。当CyC基团与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合时,所述键优选地是经由上文描绘的式中的由“o”标记的位置,并且因此,该位置处的R基团在这种情况下优选地是不存在的。不含任何由“o”标记的碳原子的上文所描绘的结构优选地不直接与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合。

[0149] 在(CyC-1)基团至(CyC-20)基团中,优选的基团是(CyC-1)基团、(CyC-3)基团、(CyC-8)基团、(CyC-10)基团、(CyC-12)基团、(CyC-13)基团以及(CyC-16)基团,特别优选的是(CyC-1a)基团、(CyC-3a)基团、(CyC-8a)基团、(CyC-10a)基团、(CyC-12a)基团、(CyC-13a)基团以及(CyC-16a)基团。

[0150] 在本发明的另一个优选的实施方式中,CyD是具有5个至13个芳族环原子,更优选地具有6个至10个芳族环原子的杂芳基,其经由不带电荷的氮原子或经由卡宾碳原子与金属配位,并且可以被一个或多个R基团取代并且经由共价键与CyC键合。

[0151] CyD基团的优选的实施方式是下式(CyD-1)至式(CyD-14)的结构:

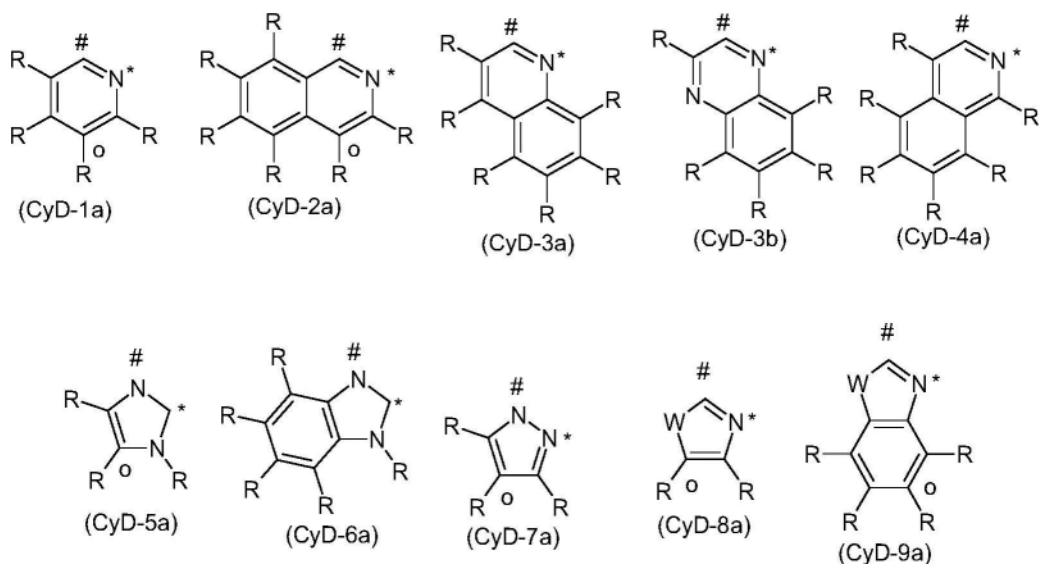


[0153] 其中CyD基团在每种情况下结合到CyC中的由#指示的位置并且在由*指示的位置处与金属配位,并且其中X、W以及R具有上文所给出的定义,前提条件是当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyD键合时,一个符号X是C并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与该碳原子键合,并且此外,前提条件是当Ar基团与CyD键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。当CyD基团与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合时,所述键优选地是经由上文所描绘的式中的由“o”标记的位置,并且因此,由“o”标记的符号X在这种情况下优选地是C。不含任何由“o”标记的符号X的上文所描绘的结构优选地不直接与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合,这是因为这样的与桥连基的键出于空间原因是不利的。

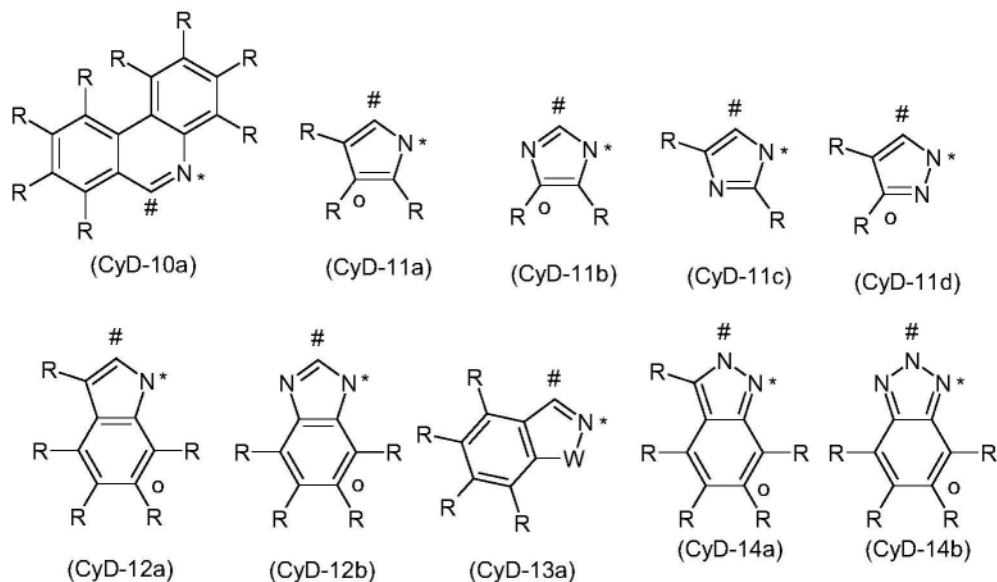
[0154] 在这种情况下,(CyD-1)基团至(CyD-4)基团、(CyD-7)基团至(CyD-10)基团、(CyD-13)基团以及(CyD-14)基团经由不带电荷的氮原子与金属配位,(CyD-5)基团和(CyD-6)基团经由卡宾碳原子与金属配位并且(CyD-11)基团和(CyD-12)基团经由阴离子氮原子与金属配位。

[0155] 优选的是,CyD中不超过一个符号X是N,更优选的是,所有符号X都是CR,前提条件是当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyD键合时,一个符号X是C并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与该碳原子键合。此外,当Ar基团与CyD键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0156] 特别优选的CyD基团是下式(CyD-1a)至式(CyD-14b)的基团:



[0157]



[0158] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义,并且当式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与CyD键合时,一个R基团不存在并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基与相应的碳原子键合,并且此外,前提条件是当Ar基团与CyD键合时,一个R基团不存在并且Ar基团与相应的碳原子键合。当CyD基团与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合时,所述键优选地是经由上文描绘的式中的由“o”标记的位置,并且因此,该位置处的R基团在这种情况下优选地是不存在的。不含任何由“o”标记的碳原子的上文所描绘的结构优选地不直接与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基键合。此外,当Ar基团与CyD键合时,一个位置不被R基团取代并且Ar基团与该碳原子键合。

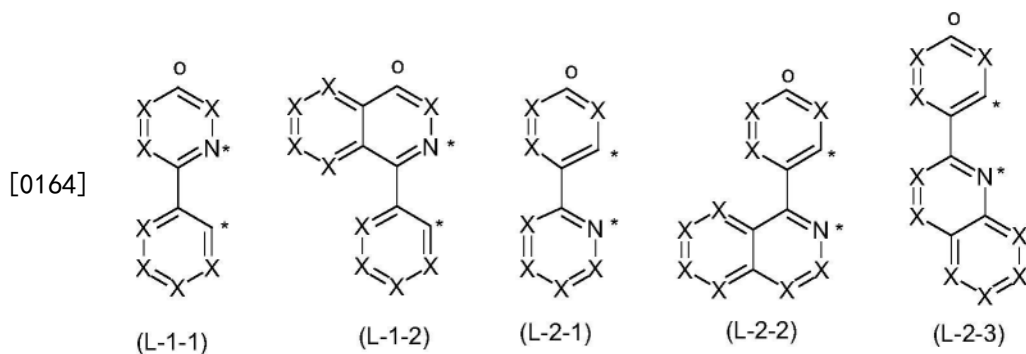
[0159] 在(CyD-1)基团至(CyD-14)基团中,优选的基团是(CyD-1)基团、(CyD-2)基团、(CyD-3)基团、(CyD-4)基团、(CyD-5)基团以及(CyD-6)基团,特别是(CyD-1)基团、(CyD-2)基团以及(CyD-3)基团,特别优选的是(CyD-1a)基团、(CyD-2a)基团、(CyD-3a)基团、(CyD-4a)基团、(CyD-5a)基团以及(CyD-6a)基团,特别是(CyD-1a)基团、(CyD-2a)基团以及(CyD-3a)基团。

[0160] 在本发明的一个优选的实施方式中,CyC是具有6个至13个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且同时,CyD是具有5个至13个芳族环原子的杂芳基。更优选的是,CyC是具有6个至10个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且同时,CyD是具有5个至10个芳族环原子的杂芳基。最优选的是,CyC是具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,特别是苯基,并且CyD是具有6个至10个芳族环原子的杂芳基。同时,CyC和CyD可以被一个或多个R基团取代。

[0161] 上述优选的(CyC-1)基团至(CyC-20)基团和(CyD-1)基团至(CyD-14)基团可以如所期望在式(L-1)和式(L-2)的亚配体中彼此组合,前提条件是,CyC基团或CyD基团中的至少一个具有与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的合适的连接位点,合适的连接位点在上文所给出的式中由“o”表示。当上文指定为特别优选的CyC基团和CyD基团(即式(CyC-1a)至式(CyC-20a)的基团和式(CyD1-a)至式(CyD-14b)的基团)彼此组合时是特别优选的,前提条件是,优选的CyC基团或CyD基团中的至少一个具有与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的合适的连接位点,合适的连接位点在上文所给出的式中由“o”表示。其中CyC和CyD都没有这样的对于式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基来说合适的连接位点的组合因此不是优选的。

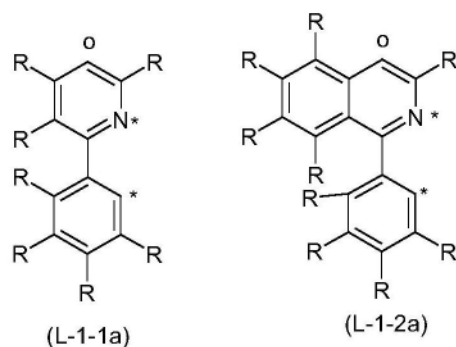
[0162] 当(CyC-1)基团、(CyC-3)基团、(CyC-8)基团、(CyC-10)基团、(CyC-12)基团、(CyC-13)基团以及(CyC-16)基团之一,特别是(CyC-1a)基团、(CyC-3a)基团、(CyC-8a)基团、(CyC-10a)基团、(CyC-12a)基团、(CyC-13a)基团以及(CyC-16a)基团之一与(CyD-1)基团、(CyD-2)基团以及(CyD-3)基团之一组合,特别是与(CyD-1a)基团、(CyD-2a)基团以及(CyD-3a)基团之一组合时是非常特别优选的。

[0163] 优选的亚配体(L-1)是下式(L-1-1)和式(L-1-2)的结构,并且优选的亚配体(L-2)是下式(L-2-1)至式(L-2-3)的结构:

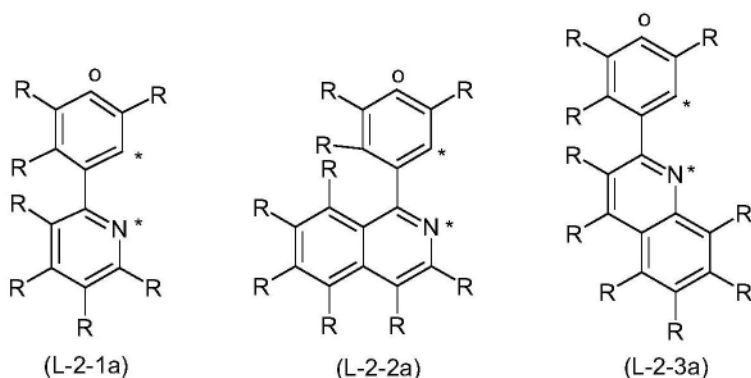


[0165] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义,*表示与铈的配位位置并且“o”表示与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的键的位置,并且前提条件是,当Ar基团与亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0166] 特别优选的亚配体(L-1)是下式(L-1-1a)和式(L-1-2b)的结构,并且特别优选的亚配体(L-2)是下式(L-2-1a)至式(L-2-3a)的结构:



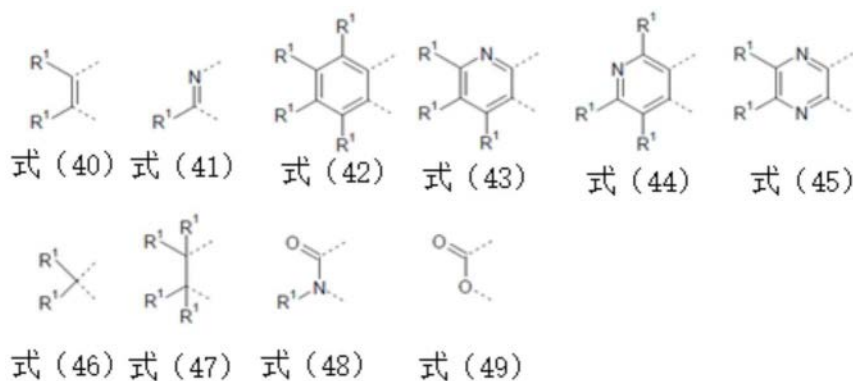
[0167]



[0168] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义,并且“o”表示与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的键的位置,并且前提条件是,当Ar基团与亚配体键合时,一个R基团不存在并且Ar基团与该碳原子键合。

[0169] 式(L-3)的亚配体中的上述优选的CyD基团同样可以如所期望彼此组合,优选的是,将不带电荷的CyD基团(即(CyD-1)基团至(CyD-10)基团、(CyD-13)基团或(CyD-14)基团)与阴离子CyD基团(即(CyD-11)基团或(CyD-12)基团)组合,前提条件是,优选的CyD基团中的至少一个具有与式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基的合适的连接位点,合适的连接位点在上文所给出的式中由“o”表示。

[0170] 当两个R基团(在式(L-1)和式(L-2)中,它们中的一个与CyC键合并且另一个与CyD键合;或者在式(L-3)中,它们中的一个与一个CyD基团键合并且另一个与另一个CyD基团键合)彼此形成芳族环系时,这可以产生桥连的亚配体并且例如也可以产生整体上代表单个更大杂芳基的亚配体,例如苯并[h]喹啉等。式(L-1)和式(L-2)中的CyC和CyD上的取代基之间或式(L-3)中的两个CyD基团上的取代基之间的环形成优选地是经由根据下式(40)至式(49)之一的基团而实现的:

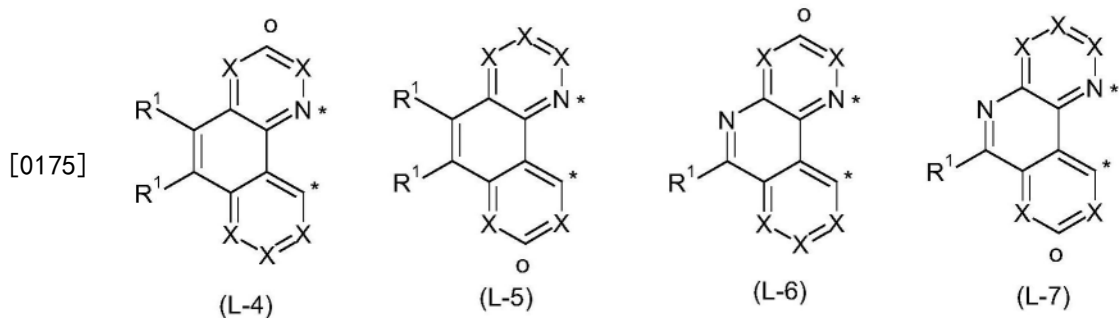


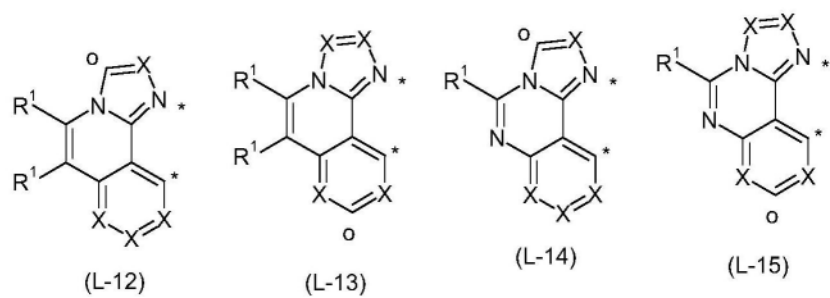
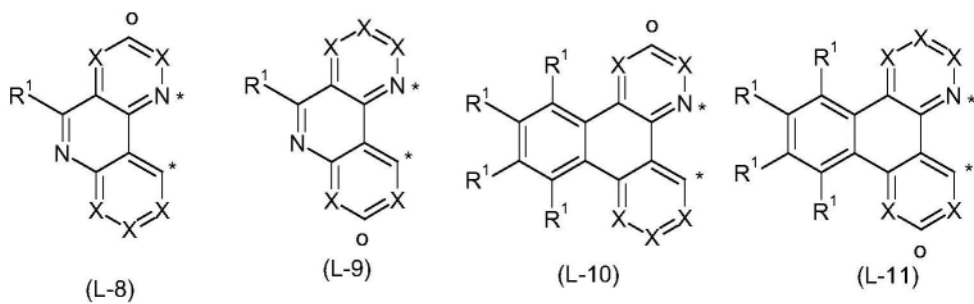
[0171]

[0172] 其中 R^1 具有上文所给出的定义,并且虚线键表示与CyC或CyD的键。同时,在上述那些基团中的不对称基团可以以两种可能定向中的每一种并入;例如,在式(49)的基团中,氧原子可以与CyC基团结合并且羰基可以与CyD基团结合,或氧原子可以与CyD基团结合并且羰基可以与CyC基团结合。同时,Ar基团也可以与这些基团之一键合。

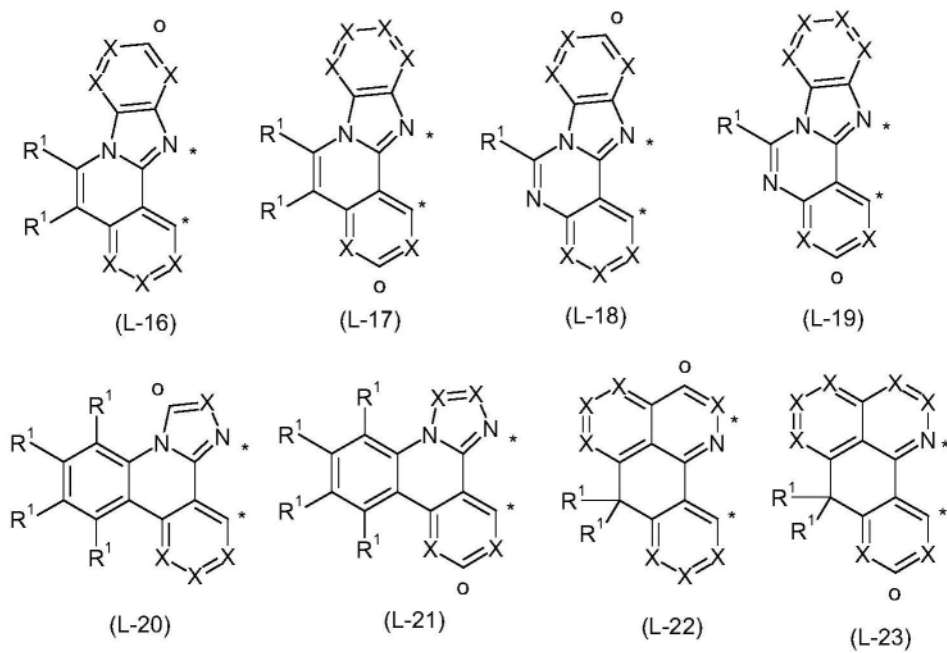
[0173] 同时,式(46)的基团是优选的,特别是当这引起环形成以得到六元环时情况如此,所述六元环如下文例如由式(L-22)和式(L-23)所示。

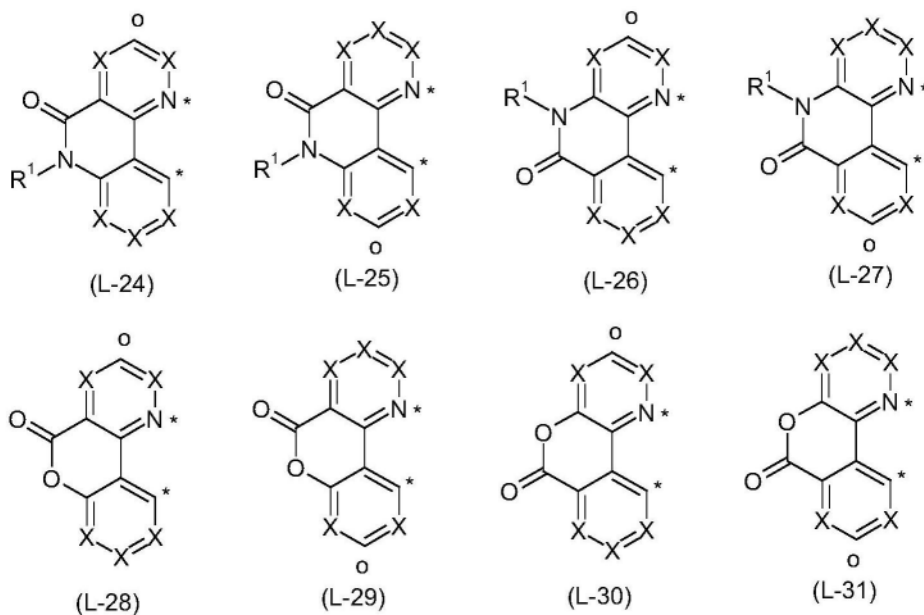
[0174] 经由不同环中的两个R基团之间的环形成所产生的优选的配体是下文所示的式(L-4)至式(L-31)的结构:





[0176]



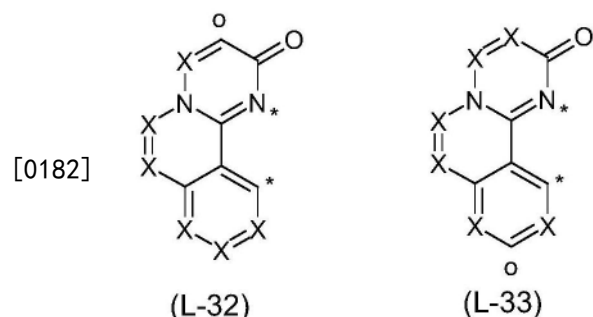


[0178] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义,并且“o”指示其中该亚配体与式(3)或式(4)或优选的实施方式的基团键合的位置,并且前提条件是,当Ar基团与该亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0179] 在式(L-4)至式(L-31)的亚配体的一个优选的实施方式中,在整体上,一个符号X是N并且其它符号X是CR,或所有符号X都是CR,前提条件是,当Ar基团与该亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0180] 在本发明的另一个实施方式中,如果在基团(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-14)中或在亚配体(L-1-1)至(L-2-3)和(L-4)至(L-31)中,原子X之一是N,同时作为与该氮原子相邻的取代基键合的R基团不是氢或氘,则是优选的。这类似地适用于优选的结构(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-14b),其中与非配位氮原子相邻的键合的取代基优选地是不为氢或氘的R基团。该取代基R优选地是选自以下的基团:CF₃,OCF₃,OR¹,具有1个至10个碳原子的烷基,特别是具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,芳族环系或杂芳族环系或芳烷基或杂芳烷基。这些基团是有空间要求的基团。另外优选的是,该R基团也可以与相邻的R基团形成环。

[0181] 另一种合适的双齿亚配体是下式(L-32)或式(L-33)的亚配体:

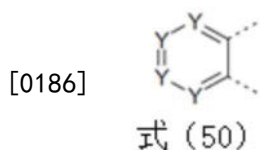


[0183] 其中R具有上文所给出的定义,*表示与金属配位的位置,“o”表示亚配体与式(3)或式(4)或优选的实施方式的基团的连接位置,并且所使用的其它符号如下:

[0184] X在每种情况下是相同的或不同的,并且是CR或N,前提条件是,每个环不超过一个符号X是N,并且另外的前提条件是,一个符号X是C并且式(3)或式(4)或优选的实施方式的

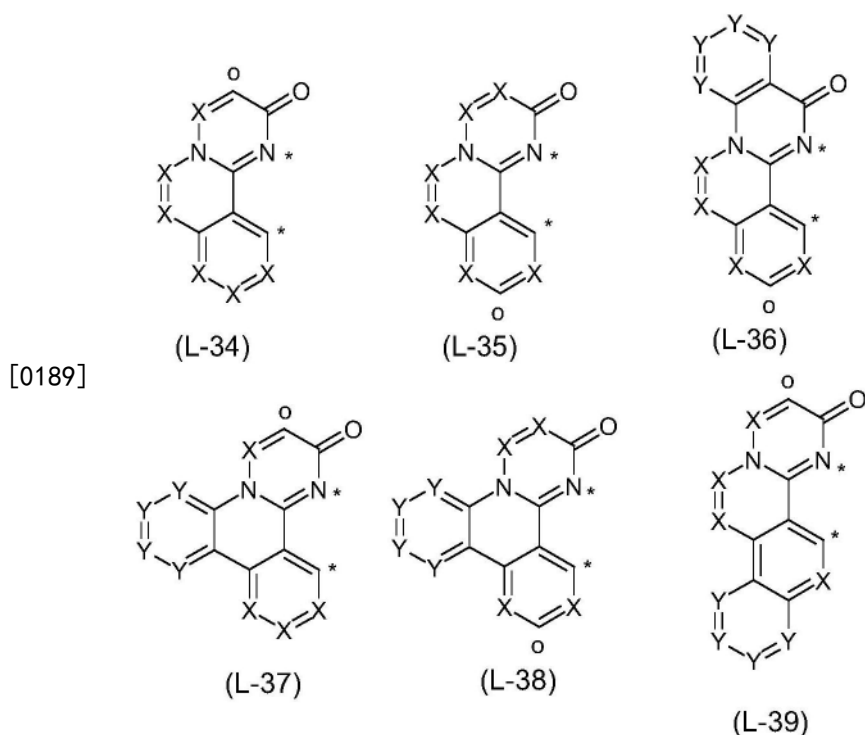
基团与该碳原子键合,并且另外的前提条件是,当Ar基团与该亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0185] 当与亚配体 (L-32) 和 (L-33) 中的相邻碳原子键合的两个R基团彼此形成芳族环时,该环连同这两个相邻碳原子一起优选地是下式 (50) 的结构:



[0187] 其中虚线键表示该基团在亚配体内的连接,并且Y在每种情况下是相同的或不同的并且是CR¹或N,并且优选地不超过一个符号Y是N。同时,Ar基团也可以与该基团键合。

[0188] 在亚配体 (L-32) 或 (L-33) 的一个优选的实施方式中,存在不超过一个式 (50) 的基团。所述亚配体因此优选地是下式 (L-34) 至式 (L-39) 的亚配体:



[0190] 其中X在每种情况下是相同的或不同的并且是CR或N,但是R基团一起不形成芳族环系或杂芳族环系,并且另外的符号具有上文所给出的定义,前提条件是当Ar基团与该亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

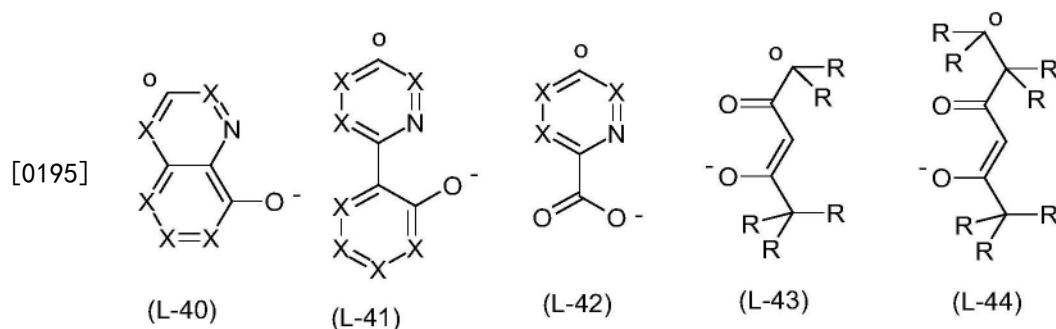
[0191] 在本发明的一个优选的实施方式中,在式 (L-32) 至式 (L-39) 的亚配体中,符号X和符号Y(如果存在的话)中的总共0个、1个或2个是N。更优选的是,符号X和符号Y(如果存在的话)中的总共0个或1个是N。

[0192] 在本发明的一个优选的实施方式中,与金属配位的邻位的X基团是CR。在该基团中,在与金属配位的邻位键合的R优选地选自H、D、F以及甲基。

[0193] 在本发明的另一个实施方式中,如果原子X或原子Y(如果存在的话)中的一个N,同时与该氮原子相邻的键合的取代基是不为氢或氘的R基团,则是优选的。该取代基R优选地是选自以下的基团:CF₃,OCF₃,OR¹,具有1个至10个碳原子的烷基,特别是具有3个至10个碳原子的支链或环状烷基,芳族环系或杂芳族环系或芳烷基或杂芳烷基。这些基团是有空

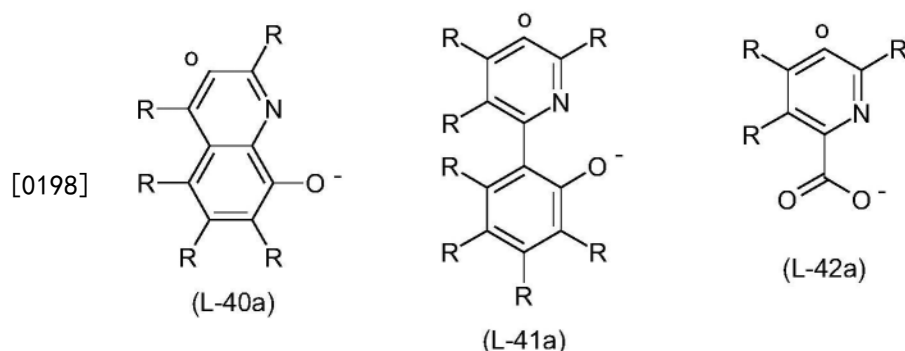
间要求的基团。另外优选的是,该R基团也可以与相邻的R基团形成环。

[0194] 另外的合适的双齿亚配体是下式 (L-40) 至式 (L-44) 的结构,其中优选的是,所述三个双齿亚配体中不超过一个是所述结构之一:



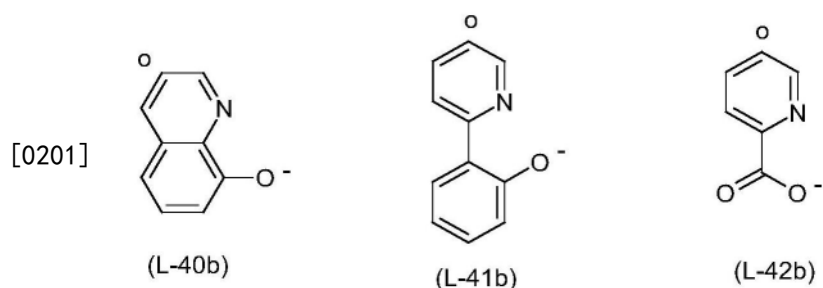
[0196] 其中亚配体 (L-40) 至 (L-42) 各自经由明确显示的氮原子和带负电荷的氧原子与金属配位,并且亚配体 (L-43) 和 (L-44) 经由两个氧原子与金属配位,X具有上文所给出的定义,并且“o”指示亚配体与式 (3) 或式 (4) 或优选的实施方式的基团连接的位置,前提条件是当Ar基团与该亚配体键合时,一个符号X是C并且Ar基团与该碳原子键合。

[0197] X的上述优选的实施方式对于式 (L-40) 至式 (L-42) 的亚配体也是优选的。优选的式 (L-40) 至式 (L-42) 的亚配体因此是下式 (L-40a) 至式 (L-42a) 的亚配体:



[0199] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义,并且“o”指示亚配体与式 (3) 或式 (4) 或优选的实施方式的基团连接的位置,前提条件是当Ar基团与该亚配体键合时,一个R基团不存在并且Ar基团与相应的碳原子键合。

[0200] 更优选的是,在这些式中,R是氢,其中“o”指示亚配体与式 (3) 或式 (4) 或优选的实施方式的基团连接的位置,并且因此,所述结构是下式 (L-40b) 至式 (L-42b) 的结构:

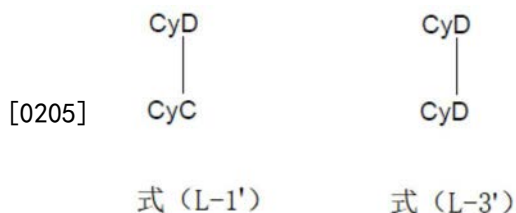


[0202] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义。

[0203] 在本发明的另一个优选的实施方式中,络合物M是铈络合物,其中可以以相同或不同的三个双齿配体与一个铈原子配位。在这种情况下, $-[[[Ar]_p-B]_m-R^B]$ 基团与这三个双齿

配体中的一个结合,或如果存在多于一个这样的基团,那么- $[[Ar]_p-B]_m-R^B$ 基团也与所述双齿配体中的两个或三个结合。

[0204] 所述双齿配体优选地选自下式(L-1')和式(L-3')的结构:

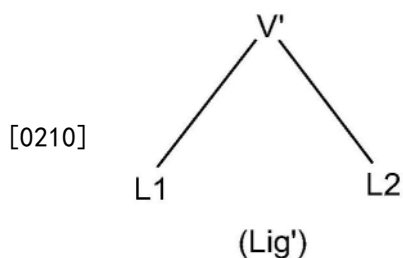


[0206] 其中符号具有上文所给出的定义。

[0207] 在这种背景下,上文对于亚配体(L-1)、(L-2)以及(L-3)所述的相同的优选方案适用于式(L-1')和式(L-3')的配体,不同之处在于式(L-1')和式(L-3')的配体不与式(3)或式(4)的桥连基键合。

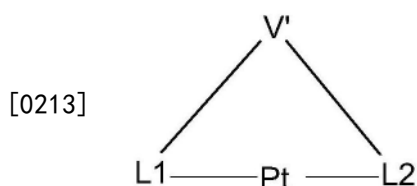
[0208] 在本发明的另一个优选的实施方式中,M是有机金属铂络合物。当M是具有两个双齿配体的有机金属铂络合物时,这些是相同的或不同的并且优选地选自上文描绘的式(L-1')和式(L-3')的配体,其中上述优选方案也适用于其。

[0209] 当M是具有四齿配体的有机金属铂络合物时,这可以由下式(Lig')示意性地表示:



[0211] 其中V'优选地选自CR₂、NR、O、S以及BR,更优选地选自CR₂和NR,其中R具有上文所给出的定义,并且L1和L2在每种情况下是相同的或不同的并且各自是双齿亚配体,优选地是单阴离子双齿亚配体。由于所述配体具有两个双齿亚配体,因此整体结果是四齿配体,即经由四个配位位点与铂配位或结合的配体。在这种情况下,L1和L2优选地是如上文由式(L-1)、式(L-2)以及式(L-3)或优选的结构所指定的那些结构。

[0212] 与该式(Lig')的配体形成的铂络合物M因此可以由下式示意性地表示:

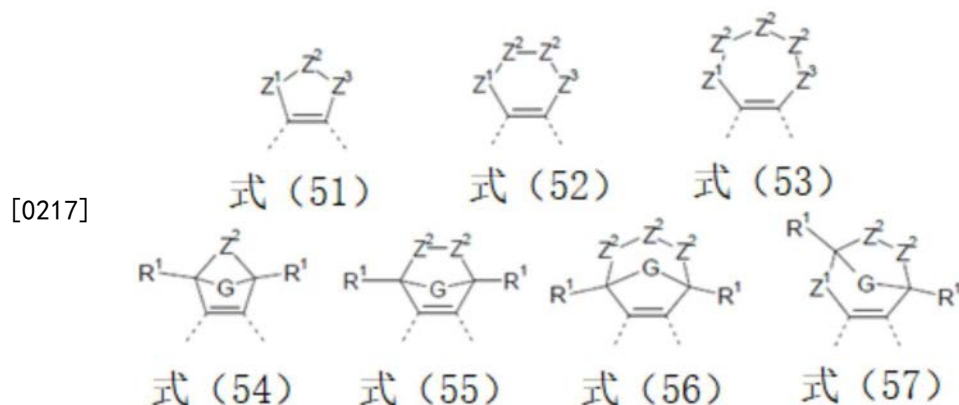


[0214] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义。

[0215] 下面描述了可以存在于上述亚配体和配体上,而且也可以存在于式(5)的结构中的二价芳亚基或杂芳亚基上的优选的取代基。

[0216] 在本发明的一个优选的实施方式中,本发明的金属络合物含有两个R取代基,这两个R取代基与相邻的碳原子键合并一起形成根据下文所述的式之一的脂族环。在这种情况下,形成该脂族环的两个R取代基可以存在于式(3)或式(4)或优选的实施方式的桥连基上和/或所述双齿亚配体中的一个或多个上。通过两个R取代基一起形成环所形成的脂族环

优选地由下式(51)至式(57)之一描述:



[0218] 其中 R^1 和 R^2 具有上文所给出的定义,虚线键表示两个碳原子在配体中的连接,并且此外:

[0219] Z^1 、 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的,并且是 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$;

[0220] Z^2 是 $C(R^1)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$;

[0221] G是烷亚基,其具有1个、2个或3个碳原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代; $-CR^2=CR^2-$;或邻位键合的芳亚基或杂芳亚基,其具有5个至14个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代;

[0222] R^3 在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,F,具有1个至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基,具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,其中所述烷基或烷氧基在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S或 $CONR^2$ 替换,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,或者芳氧基或杂芳氧基,所述芳氧基或杂芳氧基具有5个至24个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代;同时,与同一个碳原子键合的两个 R^3 基团可以一起形成脂族环系或芳族环系并且因此形成螺环系;此外, R^3 与相邻的R或 R^1 基团可以形成脂族环系;

[0223] 前提条件是,这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个 $C=O$ 基团彼此直接键合。

[0224] 在本发明的一个优选的实施方式中, R^3 不是H。

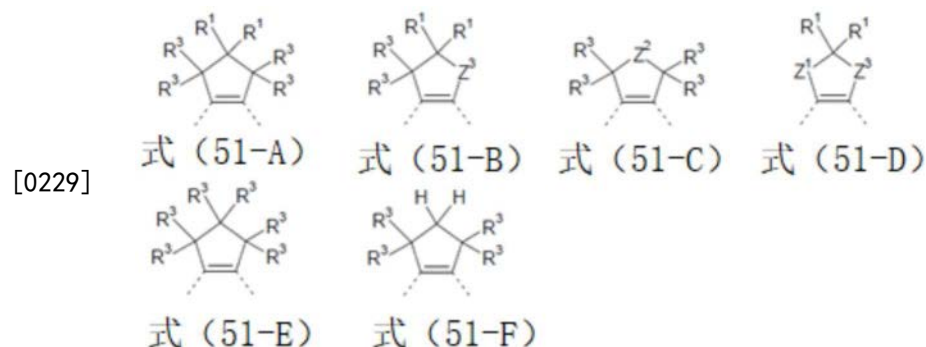
[0225] 在上文所描绘的式(51)至式(57)的结构和被指定为优选的这些结构的另外的实施方式中,双键以形式意义描绘在两个碳原子之间。当这两个碳原子被并入芳族或杂芳族体系中,并且因此这两个碳原子之间的键在形式上介于单键的键合水平与双键的键合水平之间时,这是化学结构的简化。形式双键的绘制因此不应当被解释以限制所述结构;相反,对于本领域技术人员来说显而易见的是,这是芳族键。

[0226] 当本发明的结构中相邻的基团形成脂族环系时,在后者没有任何酸性苺型质子时是优选的。苺型质子被理解为意指与直接与配体键合的碳原子结合的质子。这可以由于脂族环系中的与芳基或杂芳基直接结合的碳原子是完全取代的并且不含任何键合的氢原子而实现。因此,在式(50)至式(52)中不存在酸性苺型质子是由于 Z^1 和 Z^3 在它们是 $C(R^3)_2$ 时被定义以使得 R^3 不是氢而实现的。这另外还可以由于脂族环系中的与芳基或杂芳基直接结合的碳原子是双环或多环结构中的桥头而实现。与桥头碳原子键合的质子由于双环或多环的

空间结构而比不键合在双环或多环结构内的碳原子上的苺型质子具有显著更低的酸性,并且在本发明的上下文中被认为是非酸性质子。因此,在式(53)至式(57)中不存在酸性苺型质子是这是由于这是双环结构而实现的,因此, R^1 在它是H时由于所述双环结构的相应阴离子不是中介稳定化的而比苺型质子具有低得多的酸性。即使当式(53)至式(57)中的 R^1 是H时,这在本申请的上下文中也因此是非酸性质子。

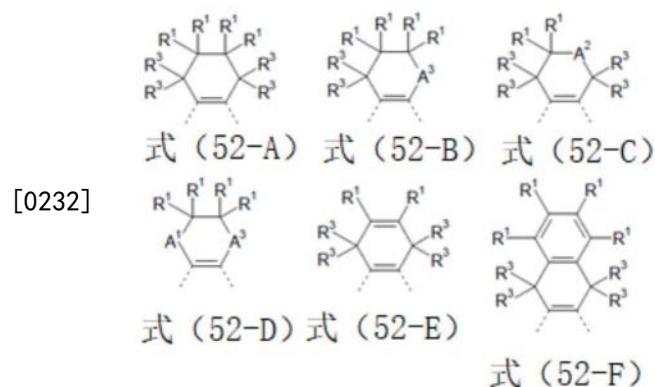
[0227] 在式(51)至式(57)的结构的一个优选的实施方式中, Z^1 基团、 Z^2 基团以及 Z^3 基团中不多于一个是杂原子,特别是O或 NR^3 ,并且其它基团是 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$,或 Z^1 和 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的并且是O或 NR^3 并且 Z^2 是 $C(R^1)_2$ 。在本发明的一个特别优选的实施方式中, Z^1 和 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的并且是 $C(R^3)_2$,并且 Z^2 是 $C(R^1)_2$ 并且更优选地是 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

[0228] 式(51)的优选的实施方式因此是式(51-A)、式(51-B)、式(51-C)以及式(51-D)的结构,并且式(51-A)的一个特别优选的实施方式是式(51-E)和式(51-F)的结构:



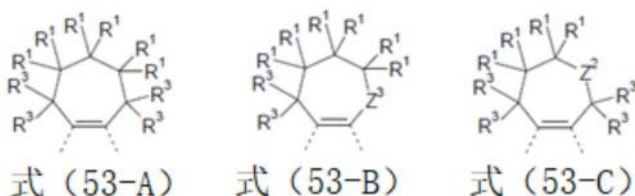
[0230] 其中 R^1 和 R^3 具有上文所给出的定义,并且 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的并且是O或 NR^3 。

[0231] 式(52)的优选的实施方式是下式(52-A)至式(52-F)的结构:

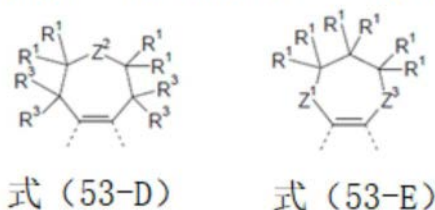


[0233] 其中 R^1 和 R^3 具有上文所给出的定义,并且 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的并且是O或 NR^3 。

[0234] 式(53)的优选的实施方式是下式(53-A)至式(53-E)的结构:

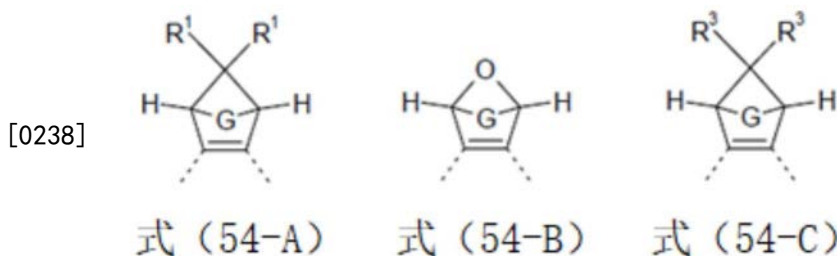


[0235]



[0236] 其中 R^1 和 R^3 具有上文所给出的定义,并且 Z^1 、 Z^2 以及 Z^3 在每种情况下是相同的或不同的并且是O或 NR^3 。

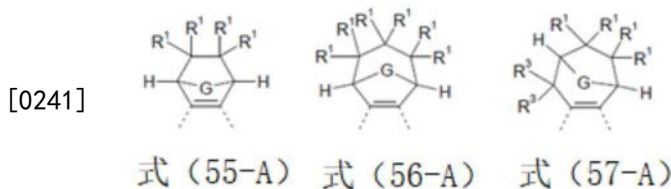
[0237] 在式(54)的结构的一个优选的实施方式中,与桥头键合的 R^1 基团是H、D、F或 CH_3 。进一步优选的是, Z^2 是 $C(R^1)_2$ 或O,并且更优选地是 $C(R^3)_2$ 。式(54)的优选的实施方式因此是式(54-A)和式(54-B)的结构,并且式(54-A)的一个特别优选的实施方式是式(54-C)的结构:



[0238]

[0239] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义。

[0240] 在式(55)、式(56)以及式(57)的结构的一个优选的实施方式中,与桥头键合的 R^1 基团是H、D、F或 CH_3 。进一步优选的是, Z^2 是 $C(R^1)_2$ 。式(55)、式(56)以及式(57)的优选的实施方式因此是式(55-A)、式(56-A)以及式(57-A)的结构:



[0241]

[0242] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义。

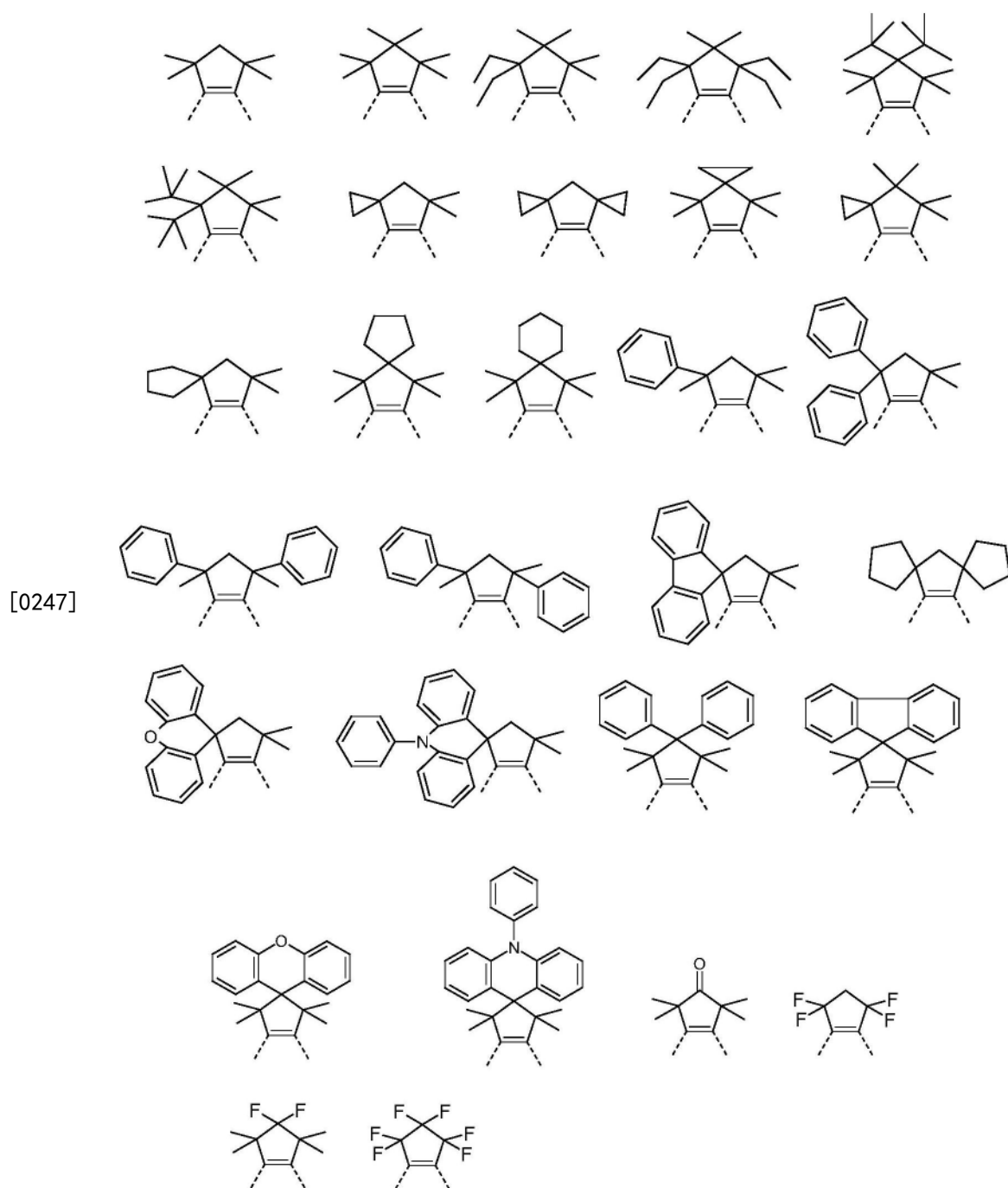
[0243] 另外优选的是,式(54)、式(54-A)、式(54-B)、式(54-C)、式(55)、式(55-A)、式(56)、式(56-A)、式(57)以及式(57-A)中的G基团是1,2-乙亚基,其可以被一个或多个 R^2 基团取代,其中 R^2 优选地在每种情况下是相同的或不同的,并且是H或具有1个至4个碳原子的烷基,或邻芳亚基,所述邻芳亚基具有6个至10个碳原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代,但是优选地是未取代的,特别是可以被一个或多个 R^2 基团取代,但是优选地未取代的邻苯亚基。

[0244] 在本发明的另一个优选的实施方式中,在式(51)至式(57)的基团中以及在优选的实施方式中的 R^3 在每种情况下是相同的或不同的,并且是F,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至20个碳原子的支链或环状烷基,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团在每种情况下可以被 $R^2C=CR^2$ 替换,并且一个或多个氢原子可以被D或F替换,或者芳族环系或杂芳

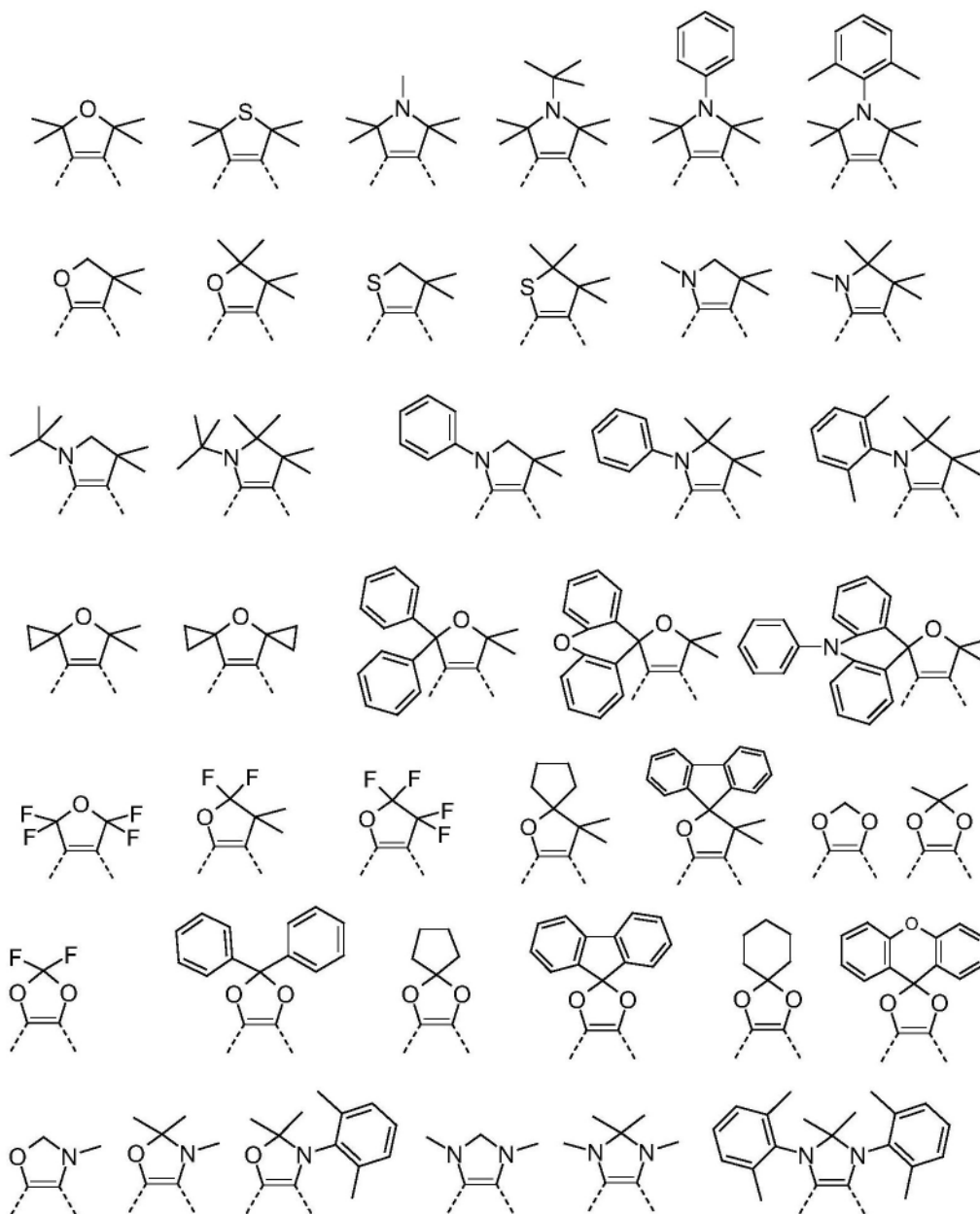
族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至14个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代;同时,与同一个碳原子键合的两个 R^3 基团可以一起形成脂族环系或芳族环系并且因此形成螺环系;此外, R^3 可以与相邻的 R 或 R^1 基团形成脂族环系。

[0245] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,在式(51)至式(57)的基团中以及在优选的实施方式中的 R^3 在每种情况下是相同的或不同的,并且是F,具有1个至3个碳原子的直链烷基,特别是甲基,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至12个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,但优选地是未取代的;同时,与同一个碳原子键合的两个 R^3 基团可以一起形成脂族环系或芳族环系并且因此形成螺环系;此外, R^3 可以与相邻的 R 或 R^1 基团形成脂族环系。

[0246] 特别合适的式(51)的基团的实例是下文所描绘的基团:

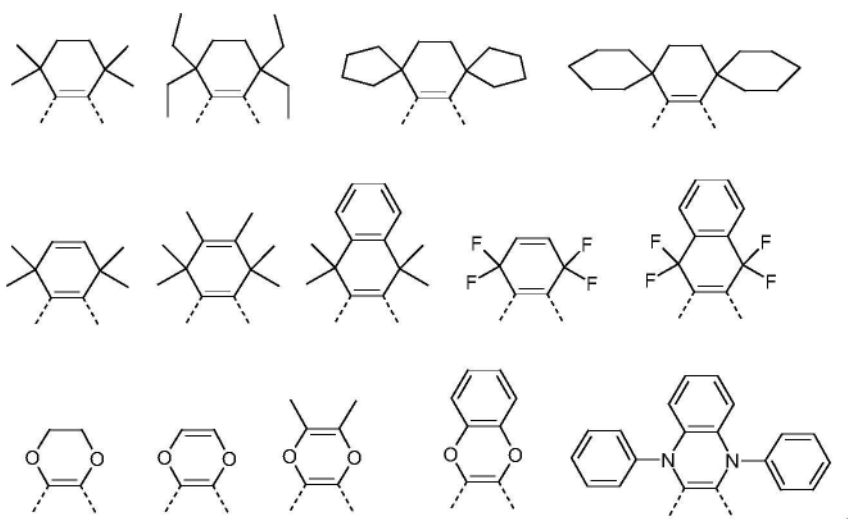


[0248]



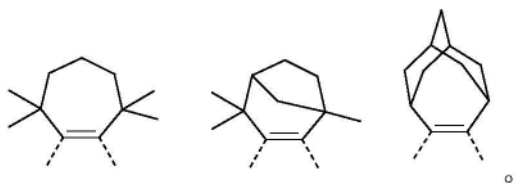
[0249] 特别合适的式(52)的基团的实例是下文所描绘的基团：

[0250]

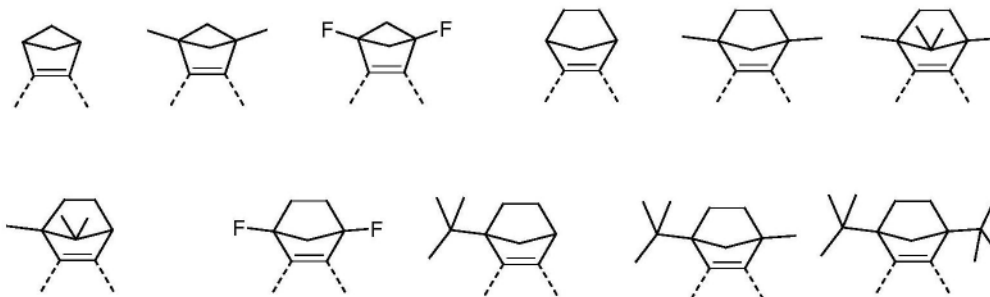


[0251] 特别合适的式(53)、式(56)以及式(57)的基团的实例是下文所描绘的基团:

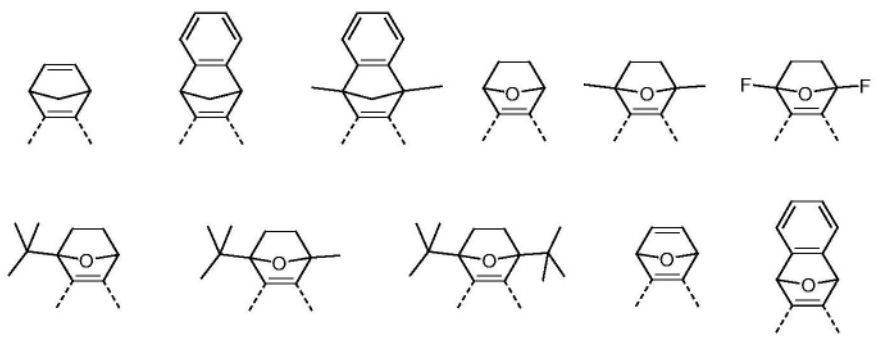
[0252]



[0253] 特别合适的式(54)的基团的实例是下文所描绘的基团:

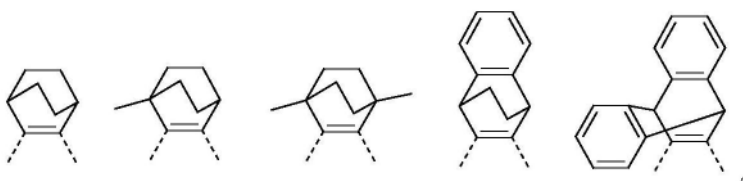


[0254]



[0255] 特别合适的式(55)的基团的实例是下文所描绘的基团:

[0256]



[0257] 当R基团键合在双齿的亚配体或配体内或者键合在式(3)或式(4)或优选的实施方式内的式(5)的二价芳亚基或杂芳亚基内时,这些R基团在每种情况下是相同的或不同的并且优选地选自H,D,F,Br,I,N(R¹)₂,CN,Si(R¹)₃,B(OR¹)₂,C(=O)R¹,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有2个至10个碳原子的烯基或具有3个至10个碳原子的支链或环状烷基,其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至30个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代;同时,两个相邻的R基团一起或R连同R¹一起也可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系。更优选的是,这些R基团在每种情况下是相同的或不同的并且选自H,D,F,N(R¹)₂,具有1个至6个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状烷基,其中一个或多个氢原子可以被D或F替换,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至24个,优选地6个至24个,更优选地6个至13个芳族环原子,并且在每种情况下可以被一个或多个R¹基团取代;同时,两个相邻的R基团一起或R连同R¹一起也可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系。

[0258] 与R键合的优选的 R^1 基团在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,D,F,N(R^2)₂,CN,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有2个至10个碳原子的烯基或具有3个至10个碳原子的支链或环状烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代;同时,两个或更多个相邻的 R^1 基团可以一起形成单环或多环的脂族环系。与R键合的特别优选的 R^1 基团在每种情况下是相同的或不同的,并且是H,F,CN,具有1个至5个碳原子的直链烷基或具有3个至5个碳原子的支链或环状烷基,它们中的每个可以被一个或多个 R^2 基团取代,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有5个至13个,优选地6个至13个芳族环原子,并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代;同时,两个或更多个相邻的 R^1 基团可以一起形成单环或多环的脂族环系。

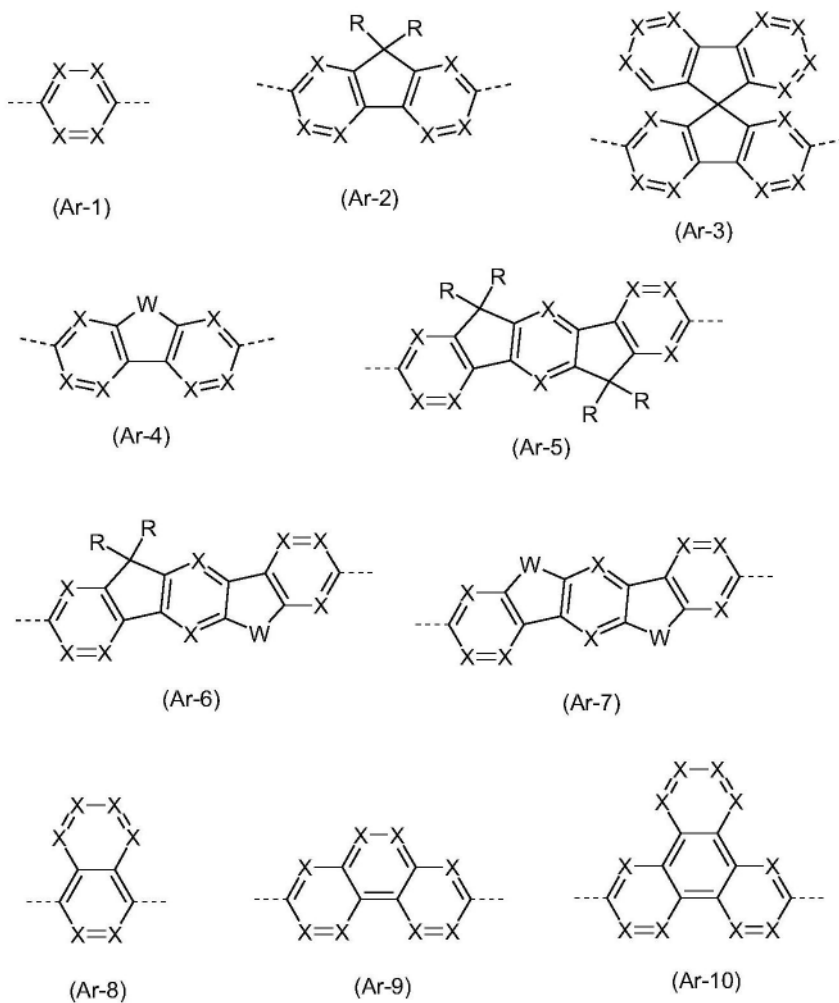
[0259] 优选的 R^2 基团在每种情况下是相同的或不同的并且是H,F或具有1个至5个碳原子的脂族烷基或具有6个至12个碳原子的芳族烷基;同时,两个或更多个 R^2 取代基也可以一起形成单环或多环的脂族环系。

[0260] 下文记载的是本发明的 $-[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 取代基的优选的实施方式,当 $q=0$ 时,其是取代基 $-[Ar]_p-B]_m-R^B$ 。

[0261] 如上文所述,Ar是线性键合的芳亚基或杂芳基,其具有6个至30个芳族环原子并且可以被一个或多个R基团取代。

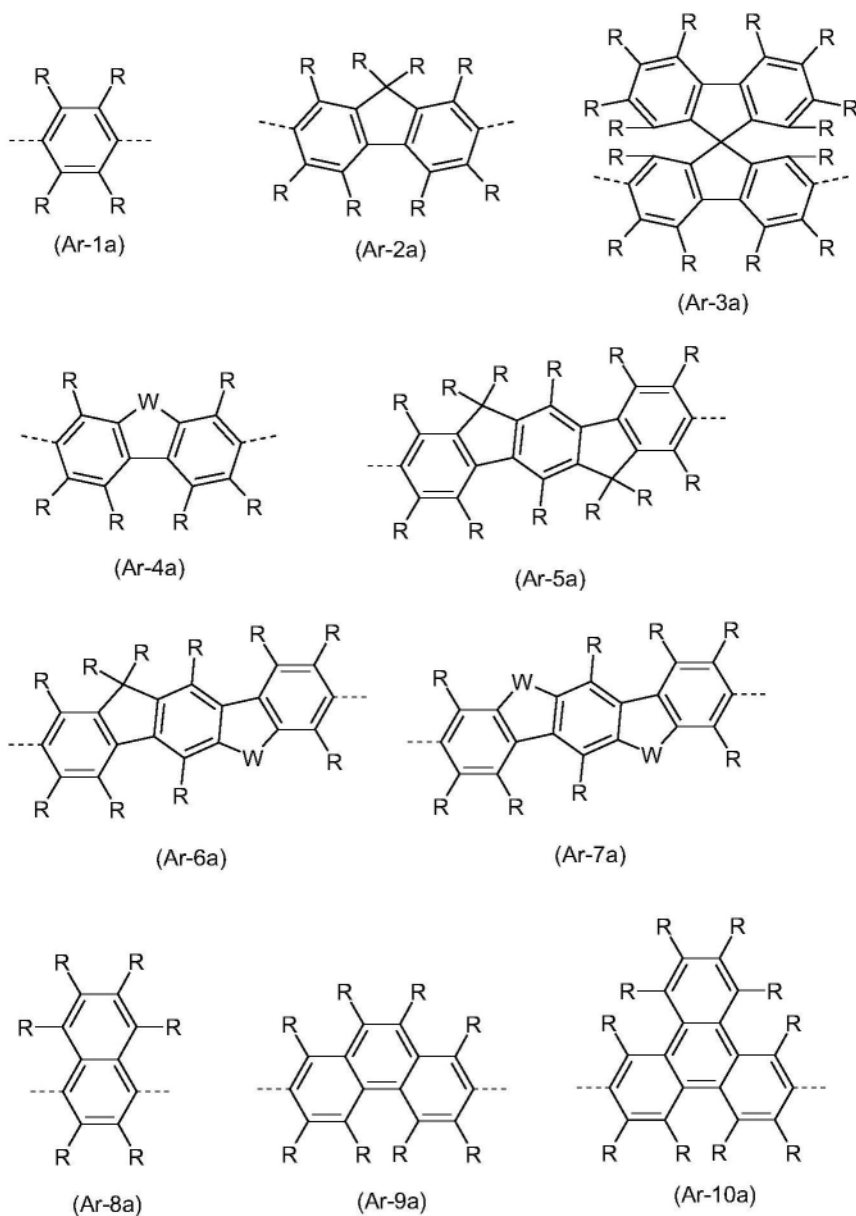
[0262] 在本发明的上下文中,线性键合的芳亚基或杂芳亚基被理解为意指对位键合的六元芳亚基或杂芳亚基。在另外的基团与该基团稠合时,如在例如1,4-键合的萘中,同样情况如此。在Ar基团在形式意义上含有多个六元芳亚基或杂芳亚基时,如在例如2,7-键合的茚、相应键合的茚并茚或2,7-键合的咪唑中,也情况如此。

[0263] 在本发明的一个优选的实施方式中,Ar在每种情况下是相同的或不同的,并且选自下式(Ar-1)至式(Ar-10)的基团:



[0264]

[0265] 其中虚线键指示该基团的连接,并且所使用的符号具有上文所给出的定义。优选的是,每个Ar基团不多于两个符号X是N,更优选的是,每个Ar基团不多于一个符号X是N,并且其它符号X是CR。最优选的是,所有符号X都是CR,并且因此,Ar基团因此更优选地选自下式(Ar-1a)至式(Ar-10a):

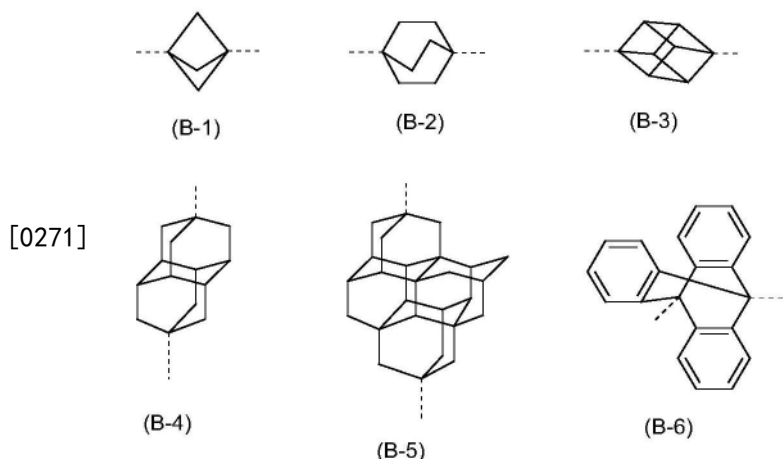


[0267] 其中所使用的符号具有上文所给出的定义。

[0268] 如上文所述,B基团是式(2)的双环或低聚环基团。在本发明的一个优选的实施方式中, Y^1 、 Y^2 以及 Y^3 在每种情况下是相同的或不同的,优选地是相同的,并且是 CR_2 、 CR_2-CR_2 、 $CR_2-CR_2-CR_2$ 、 $CR_2-CR_2-CR_2-CR_2$ 或邻位键合的苯亚基,所述苯亚基可以被一个或多个R基团取代; Y^1 基团、 Y^2 基团和/或 Y^3 基团在此可以通过单键或经由R基团彼此连接,以形成低聚环基团。

[0269] 更优选的是, Y^1 基团、 Y^2 基团以及 Y^3 基团是相同的,并且是 CH_2 、 CH_2-CH_2 、 $CH_2-CH_2-CH_2$ 、 $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ 或未取代的邻苯亚基。

[0270] 合适的且特别优选的式(2)的基团的实例是下文所描绘的结构(B-1)至(B-6):



[0272] 其中虚线键在每种情况下表示该基团的连接。

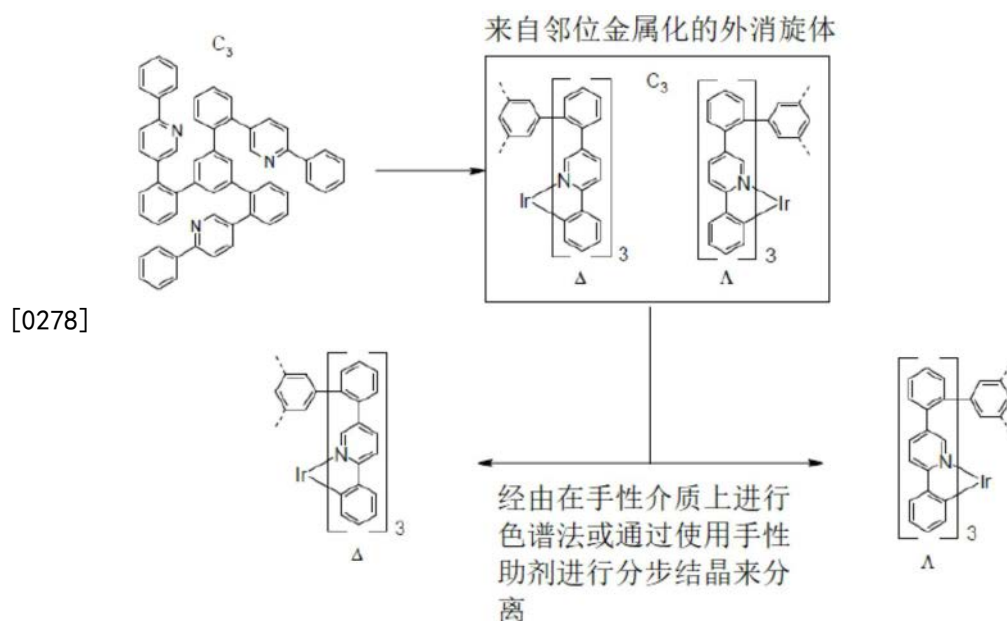
[0273] 在本发明的一个优选的实施方式中,取代基 R^B 选自H,M,具有1个至10个碳原子的直链烷基或具有3个至10个碳原子的支链或环状的烷基,其中所述烷基在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代,但是优选地是未取代的,或者芳族环系或杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系具有6个至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代。更优选的是,取代基 R^B 选自M,具有1个至6个碳原子的直链烷基或具有3个至6个碳原子的支链或环状的烷基,或芳族环系,所述芳族环系具有6个至12个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^1 基团取代,但优选地是未取代的。当 R^B 是M时,上文已经对于本发明的化合物中的另一个M基团所述的相同的优选方案是适用的。

[0274] 本发明的化合物是手性结构。根据络合物和配体的确切结构,非对映体和几对对映体的形成是可行的。本发明的络合物包括不同的非对映体或相应的外消旋体的混合物和单个分离的非对映体或对映体。

[0275] 如果使用单核络合物合成单元来形成本发明的多核络合物,那么这些通常以 Δ 异构体和 Λ 异构体的外消旋体的形式使用。这产生本发明的多核化合物的非对映体混合物,例如双核化合物的 $\Delta, \Delta/\Lambda, \Lambda$ 和(内消旋)- Δ, Λ 形式。除非另外说明,否则这些作为非对映体混合物被进一步转化或使用。此外,可以通过色谱法或通过分步结晶来将这些分离。

[0276] 如果使用单核络合物合成单元的对映体纯的 Δ 异构体或 Λ 异构体来形成本发明的多核络合物,那么可以例如选择性地制备双核络合物的 Δ, Δ 或 Λ, Λ 或(内消旋)- Δ, Λ 形式。这同样适用于本发明的三核络合物和更高级的多核络合物。

[0277] 为此目的所需的单核络合物合成单元的 Δ 异构体或 Λ 异构体可以如下获得。如果在合成单核络合物合成单元中使用 C_3 或 C_{3v} 对称配体,那么通常获得的是 C_3 对称络合物的外消旋混合物,即 Δ 对映体和 Λ 对映体的外消旋混合物。这些可以通过标准方法(在手性材料/柱上进行色谱法或通过结晶进行光学拆分)来分离。这使用带有三个苯基吡啶亚配体的 C_3 对称配体的实例示于下面的方案中,并且也类似地适用于所有其它 C_3 或 C_{3v} 对称配体。



[0279] 经由分步结晶对非对映体盐对进行光学拆分可以通过常规方法实现。用于该目的的一个选择方案是将不带电荷的Ir(III)络合物氧化(例如使用过氧化物或H₂O₂或通过电化学手段),将对映体纯的单阴离子碱(手性碱)的盐添加到由此产生的阳离子Ir(IV)络合物中,通过分步结晶分离由此产生的非对映体盐,然后借助于还原剂(例如锌、水合肼、抗坏血酸等)将它们还原以得到对映体纯的不带电荷的络合物,如下文示意性地示出的:

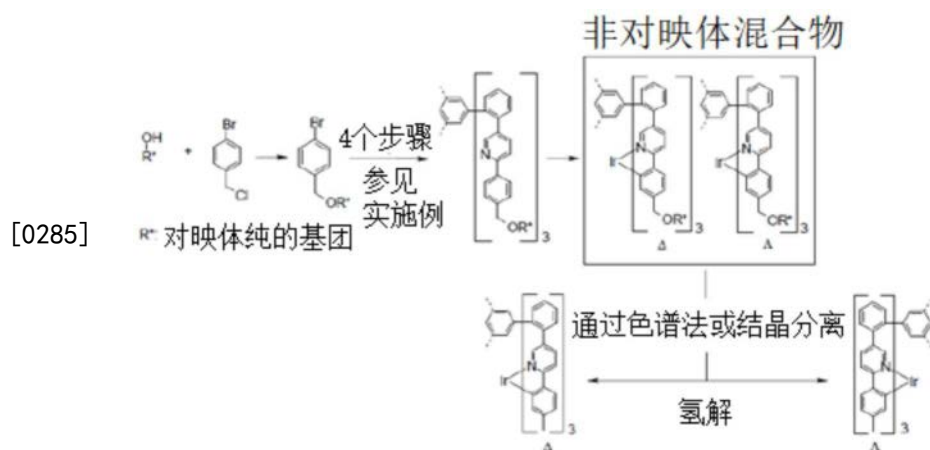


[0281] 此外,通过在手性介质(例如R-1,1-联萘酚或S-1,1-联萘酚)中络合,对映体纯或对映体富集成是可行的。

[0282] 在C₃对称配体的络合物的情况下也可以进行类似的方法。

[0283] 如果在络合中使用C₁对称配体,那么通常获得的是络合物的非对映体混合物,可以通过标准方法(色谱法、结晶)将其分离。

[0284] 对映体纯的C₃对称络合物也可以选择性地合成,如下面的方案中所示的。出于该目的,制备对映体纯的C₃对称配体并且使其络合,分离所获得的非对映体混合物,然后脱去手性基团。

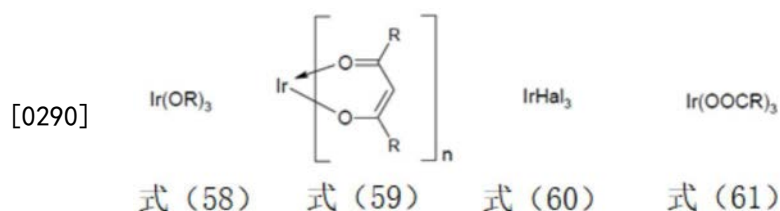


[0286] 最终可以将由此获得的单核络合物合成单元的 Δ 异构体或 Λ 异构体官能化,例如卤化或硼酸化,然后通过偶联反应,例如铃木偶联连接,以得到本发明的多核络合物。

[0287] 上述优选的实施方式可以如所期望彼此组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选的实施方式同时适用。

[0288] 本发明的络合物可以通过两种途径制备。首先,可以制备含有双环或多环单元B的配体(2齿、4齿、6齿、8齿、10齿、或12齿),然后使其与一个或多个金属或一个或多个金属片段配位。一般来说,出于该目的,使铱盐或铂盐与相应的游离配体反应。

[0289] 因此,本发明还提供了一种用于制备本发明的铱络合物的方法,所述方法是通过使相应的游离配体与式(58)的金属醇盐、式(59)的金属二酮化物、式(60)的金属卤化物或式(61)的金属羧酸盐反应而实现的。



[0291] 其中R具有上文所给出的定义, Hal = F、Cl、Br或I,并且铱反应物也可以采用相应水合物的形式。R在此优选地是具有1个至4个碳原子的烷基。

[0292] 同样可以使用带有醇盐和/或卤化物和/或羟基和二酮化物基团的铱化合物。这些化合物也可以是带电荷的。特别适用作反应物的相应铱化合物公开于W0 2004/085449中。特别合适的是 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$,例如 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$;具有乙酰丙酮盐衍生物作为配体的金属络合物,例如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 或三(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮根合)铱、以及 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,其中x通常是2至4的数字。

[0293] 络合物的合成优选地如W0 2002/060910和W0 2004/085449中所述来进行。在这种情况下,合成也可以例如通过热或光化学手段和/或通过微波辐射来活化。此外,合成也可以在高压釜中在升高的压力和/或升高的温度下进行。

[0294] 可以在不将溶剂或熔融助剂添加到待邻位金属化的相应配体的熔体中的情况下进行反应。任选地可以添加溶剂或熔融助剂。合适的溶剂是质子溶剂或非质子溶剂,如脂族醇和/或芳族醇(甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等)、低聚醇和多元醇(乙二醇、1,2-丙二醇、甘油等)、醇醚(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等)、醚(二乙二醇二甲醚和三乙二醇二甲醚、二苯醚等)、芳族烃、杂芳族烃和/或脂族烃(甲苯、二甲苯、均三甲苯、氯苯、吡啶、二甲基吡啶、喹啉、异喹啉、十三烷、十六烷等)、酰胺(DMF、DMAC等)、内酰胺(NMP)、亚砜(DMSO)或砜(二甲砜、环丁砜等)。合适的熔融助剂是在室温下呈固体形式,但是当加热反应混合物时熔融并且溶解反应物,以形成均匀熔体的化合物。特别合适的是联苯、间三联苯、三苯基、R-联萘酚或S-联萘酚或相应的外消旋体、1,2-双苯氧基苯、1,3-双苯氧基苯或1,4-双苯氧基苯、三苯基氧化膦、18-冠-6、苯酚、1-萘酚、氢醌等。在此特别优选的是使用氢醌。

[0295] 可选地,可以使用卤素或硼酸或硼酸酯基官能化的一种或多种金属络合物与一种或多种适当官能化的 $[[\text{Ar}]_p-\text{B}]-\text{R}^{\text{B}}$ 单元或与官能化的Ar单元和B单元的混合物在偶联反应(优选地是铃木偶联)中反应,以得到本发明的化合物。这方面的更多细节可以从实施例推断。

[0296] 可以通过这些方法,如果需要的话,继而进行纯化,例如重结晶或升华,以获得高纯度的式(1)的本发明化合物,纯度优选地大于99% (借助于¹H NMR和/或HPLC确定)。

[0297] 还可以通过合适的取代,例如通过相对长的烷基(约4个至20个碳原子),特别是支链烷基、或任选取代的芳基,例如二甲苯基、均三甲苯基或支链三联苯基或四联苯基,来使本发明的金属络合物变得可溶。引起金属络合物的溶解性明显提高的另一种特定方法是使用稠合的脂族基团,如例如由上文所公开的式(51)至式(57)所示。这些化合物然后在室温下以足够的浓度可溶于标准有机溶剂,例如甲苯或二甲苯中,以能够从溶液处理络合物。这些可溶性化合物特别适用于从溶液处理,例如通过印刷方法处理。

[0298] 本发明的化合物也可以与聚合物混合或共价结合到聚合物中。这在被反应性离去基团,如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯、或被反应性可聚合基团,如烯烃或氧杂环丁烷取代的化合物的情况下是特别可行的。这些可以用作用于产生相应的低聚物、聚合物或树枝状大分子的单体。低聚或聚合优选地经由卤素官能团或硼酸官能团或经由可聚合基团实现。在本发明的一个优选的实施方式中,本发明的化合物在它们用于低聚物、树枝状大分子或聚合物中时用作其中的端基。

[0299] 本发明因此还提供了含有本发明的上文详述的化合物中的一种或多种的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中存在本发明化合物的一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的结合。根据本发明的化合物的连接,它因此形成低聚物或聚合物的侧链或连接在主链内或构成端基。所述聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。所述低聚物或聚合物可以是线性、支化或树枝状的。低聚物、树枝状大分子以及聚合物中本发明化合物的重复单元具有与上文所述相同的优选方案。

[0300] 为了从液相处理本发明的金属络合物,例如通过旋涂或通过印刷方法处理,需要本发明的金属络合物的制剂。这些制剂可以例如是溶液、分散体或乳液。出于该目的,可优选的是,使用两种或更多种溶剂的混合物。合适的且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,茚满,藜芦醚,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,特别是3-苯氧基甲苯,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲苯,1,2,4,5-四甲苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙基苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茚满,NMP,对异丙基甲苯,苯乙醚,1,4-二异丙苯,二苯甲醚,二乙二醇丁基甲基醚,三乙二醇丁基甲基醚,二乙二醇二丁醚,三乙二醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三丙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,2-异丙基萘,戊基苯,己基苯,庚基苯,辛基苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,六甲基茚满,2-甲基联苯,3-甲基联苯,1-甲基萘,1-乙萘,辛酸乙酯,癸二酸二乙酯,辛酸辛酯,庚基苯,异戊酸薄荷酯,己酸环己酯,或这些溶剂的混合物。

[0301] 本发明因此还提供了一种制剂,所述制剂包含至少一种本发明的化合物和至少一种另外的化合物。所述另外的化合物可以例如是溶剂,特别是上述溶剂之一或这些溶剂的混合物。所述另外的化合物可以可选地是另外的有机化合物或无机化合物,其同样用于电子器件中,例如基质材料。该另外的化合物也可以是聚合的。

[0302] 上述本发明的金属络合物或上文详述的优选的实施方式可以用作电子器件或光催化中的有源组分或敏化剂。本发明因此还提供了本发明的化合物用于电子器件中或用

作氧敏化剂或用于光催化中的用途。本发明还另外提供了一种电子器件,所述电子器件包含至少一种本发明的化合物。

[0303] 电子器件被理解为意指包括阳极、阴极以及至少一个层的任何器件,所述层包含至少一种有机化合物或有机金属化合物。本发明的电子器件因此包括阳极、阴极以及含有至少一种本发明金属络合物的至少一个层。优选的电子器件选自有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)(后者被理解为意指纯有机太阳能电池和染料敏化太阳能电池)、有机光学检测器、有机感光器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、氧传感器以及有机激光二极管(O-激光器),所述器件在至少一个层中包含至少一种本发明的金属络合物。特别优选的是有机电致发光器件。有源组分一般是引入阳极与阴极之间的有机材料或无机材料,例如电荷注入材料、电荷传输材料或电荷阻挡材料,但是特别是发光材料和基质材料。本发明的化合物表现出特别良好的作为有机电致发光器件中的发光材料的特性。本发明的一个优选的实施方式因此是有机电致发光器件。此外,本发明的化合物可以用于产生单重态氧或用于光催化中。特别是当金属是钌时,优选的是用作染料敏化太阳能电池(“Grätzel 电池”)中的光敏剂。

[0304] 有机电致发光器件包括阴极、阳极以及至少一个发光层。除了这些层之外,它还可以包括另外的层,例如在每种情况下,一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机p/n结。同时,可行的是,一个或多个空穴传输层是p型掺杂的,例如使用金属氧化物,如 MoO_3 或 WO_3 或使用(全)氟化缺电子芳族体系进行p型掺杂,和/或一个或多个电子传输层是n型掺杂的。同样可以在两个发光层之间引入中间层,这些中间层具有例如激子阻挡功能和/或控制电致发光器件中的电荷平衡。然而,应当指出的是,这些层中的每个不必都存在。

[0305] 在这种情况下,有机电致发光器件可以含有一个发光层,或它可以含有多个发光层。如果存在多个发光层,那么这些优选地总共具有多个在380nm至750nm之间的发光峰值,以使得整体结果是白色发光;换句话说,在发光层中使用可以发荧光或发磷光的多种发光化合物。特别优选的是三层体系,其中这三层表现出蓝色、绿色和橙色或红色发光(关于基本构造,参见例如WO 2005/011013),或具有多于三个发光层的体系。所述体系也可以是混合体系,其中一个或多个层发荧光,并且一个或多个其它层发磷光。串联OLED也特别适用于白色发光OLED。白色发光有机电致发光器件可以用于照明应用或与滤色器一起用于全色显示器。

[0306] 在本发明的一个优选的实施方式中,有机电致发光器件包含本发明的金属络合物作为一个或多个发光层中的发光化合物。

[0307] 当本发明的金属络合物用作发光层中的发光化合物时,它优选地与一种或多种基质材料组合使用。基于发光体和基质材料的整体混合物,本发明的金属络合物和基质材料的混合物含有0.1重量%至99重量%,优选地1重量%至90重量%,更优选地3重量%至40重量%,特别是5重量%至25重量%的本发明金属络合物。相应地,基于发光体和基质材料的整体混合物,所述混合物含有99.9重量%至1重量%,优选地99重量%至10重量%,更优选地97重量%至60重量%,特别是95重量%至75重量%的基质材料。

[0308] 所使用的基质材料一般可以是根据现有技术已知的用于该目的的任何材料。基质

材料的三重态能级优选地高于发光体的三重态能级。

[0309] 用于本发明的化合物的合适的基质材料是酮、氧化膦、亚砷和砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680;三芳基胺、咪唑衍生物,例如CBP (N,N-双咪唑基联苯)、m-CBP或咪唑衍生物,其公开于WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784中;吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746;茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455;氮杂咪唑,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160;双极基质材料,例如根据WO 2007/137725;硅烷,例如根据WO 2005/111172;氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052;二氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054729;二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730;三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746;锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578;二苯并咪唑衍生物,例如根据WO 2009/148015或WO 2015/169412;或桥连咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877。

[0310] 还可优选的是,作为混合物使用多种不同的基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料和至少一种空穴传导基质材料。优选的组合例如是使用芳族酮、三嗪衍生物或氧化膦衍生物与三芳基胺衍生物或咪唑衍生物作为本发明金属络合物的混合基质。同样优选的是使用电荷传输基质材料和电惰性基质材料的混合物,所述电惰性基质材料不显著涉及(如果有的话)电荷传输,如在例如WO 2010/108579中所述的那样。同样优选的是,使用两种电子传输基质材料,例如三嗪衍生物和内酰胺衍生物,如在例如WO 2014/094964中所述的那样。

[0311] 另外优选的是,使用两种或更多种三重态发光体与基质的混合物。在这种情况下,具有更短波发光光谱的三重态发光体用作具有更长波发光光谱的三重态发光体的共基质。举例来说,可以使用本发明的金属络合物作为更长波发光三重态发光体的共基质,例如绿色或红色发光三重态发光体的共基质。在这种情况下,当更短波和更长波发光金属络合物都是本发明的化合物时,也可以是优选的。

[0312] 本发明的金属络合物还可以用于电子器件中的其它功能,例如用作空穴注入或传输层中的空穴传输材料、用作电荷产生材料、用作电子阻挡材料、用作空穴阻挡材料或用作电子传输材料,例如在电子传输层中使用。同样可以使用本发明的金属络合物作为发光层中的其它磷光金属络合物的基质材料。

[0313] 优选的阴极是具有低逸出功的金属、金属合金或由多种金属构成的多层结构,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。另外合适的是由碱金属或碱土金属和银构成的合金,例如由镁和银构成的合金。在多层结构的情况下,除了所提到的金属之外,还可以使用具有相对高的逸出功的另外金属,例如Ag,在这种情况下,一般使用例如金属的组合,如Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。还可优选的是,将具有高介电常数的材料的薄中间层引入金属阴极与有机半导体之间。对于该目的来说,有用的材料的实例是碱金属氟化物或碱土金属氟化物、以及相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。对于该目的来说,同样有用的是有机碱金属络合物,例如Liq(羟基喹啉锂)。该层的层厚度优选地是0.5nm至5nm。

[0314] 优选的阳极是具有高逸出功的材料。优选的是,阳极具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。首先,具有高氧化还原电位的金属适用于该目的,例如Ag、Pt或Au。其次,金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)也可以是优选的。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明的或部分透明的,以使得能够照射有机材料(O-SC)或发光(OLED/PLED、O-laser)。优选的阳极材料在此是导电混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。另外优选的是导电掺杂有机材料,特别是导电掺杂聚合物,例如PEDOT、PANI或这些聚合物的衍生物。当将p型掺杂空穴传输材料作为空穴注入层施加到阳极上时,这是进一步优选的,在这种情况下,合适的p型掺杂剂是金属氧化物,例如MoO₃或WO₃、或(全)氟化缺电子芳族体系。另外的合适的p型掺杂剂是HAT-CN(六氰基六氮杂苯并菲)或来自Novaled公司的化合物NPD9。这种层简化了向具有低HOMO即在大小方面大的HOMO的材料中的空穴注入。

[0315] 在另外的层中,一般可使用根据现有技术用于所述层的任何材料,并且本领域技术人员能够在不付出创造性劳动的情况下将这些材料中的任一种与本发明的材料在电子器件中组合。

[0316] 所述器件被相应地(根据应用)结构化,接触连接并且最终气密地密封,这是因为这些器件的寿命在水和/或空气存在下会严重缩短。

[0317] 另外优选的是有机电致发光器件,其特征在于通过升华工艺涂覆一层或多层。在这种情况下,通过在真空升华系统中在通常小于10⁻⁵毫巴,优选地小于10⁻⁶毫巴的初始压力下进行气相沉积来施加材料。也可以的是,初始压力甚至更低或甚至更高,例如小于10⁻⁷毫巴。

[0318] 同样优选的是有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一层或多层。在这种情况下,在10⁻⁵毫巴至1巴的压力下施加材料。该方法的特例是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中将材料直接通过喷嘴施加并且因此结构化。

[0319] 另外优选的是有机电致发光器件,其特征在于从溶液例如通过旋涂或通过任何印刷方法,例如丝网印刷、柔性版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷,但是更优选LITI(光诱导热成像、热转移印刷)或喷墨印刷来产生一层或多层。为此目的,需要可溶性化合物,这例如经由合适的取代来获得。在本发明的一个优选的实施方式中,从溶液施加包含本发明的化合物的层。

[0320] 所述有机电致发光器件也可以通过从溶液施加一层或多层并且通过气相沉积施加一个或多个其它层而作为混合体系产生。举例来说,可以从溶液施加包含本发明金属络合物和基质材料的发光层,并且在减压下通过气相沉积将空穴阻挡层和/或电子传输层施加到其上。

[0321] 这些方法一般而言是本领域技术人员已知的,并且可以由本领域技术人员毫无困难地应用于包含式(1)的化合物或上文详述的优选的实施方式的有机电致发光器件。

[0322] 本发明的电子器件,特别是有机电致发光器件,由于相对于现有技术的突出之处在于具有以下惊人的优势中的一个或多个:

[0323] 1. 本发明的金属络合物显示出定向发光。这经由来自部件的光的改善耦合输出来实现更高的量子效率,并且因此实现更高的OLED效率。这还使得延长寿命,这是因为OLED可以用更低的电流来操作。

[0324] 2. 本发明的金属络合物可以使用非常短的反应时间并且在相对低的反应温度下以非常高的产率和非常高的纯度来合成。

[0325] 3. 本发明的金属络合物具有优异的热稳定性。

[0326] 4. 本发明的金属络合物既不表现出热面式/经式异构化和经式/面式异构化,也不表现出光化学面式/经式异构化和经式/面式异构化,这产生在这些络合物用途方面的优势。这对于多足络合物特别如此。

[0327] 5. 本发明的金属络合物中的一些具有非常窄的发光光谱,这在发光中产生高的色纯度,特别是对于显示器应用来说是所期望的。

[0328] 6. 包含本发明的金属络合物作为发光材料的有机电致发光器件具有非常好的寿命。

[0329] 7. 包含本发明的金属络合物作为发光材料的有机电致发光器件具有优异的效率。

[0330] 上述这些优势不伴有其它电子特性的劣化。

[0331] 通过以下实施例详细说明本发明,但不希望由其限制本发明。本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用所给出的细节来产生本发明的其它电子器件,并且因此在要求保护的整个范围内实施本发明。

具体实施方式

[0332] 实施例:

[0333] 用于确定轨道能量和电子态的一般方法

[0334] 材料的HOMO和LUMO能量以及三重态能级和单重态能级是经由量子化学计算来确定的。为此目的,在本申请中,使用“Gaussian09D.01版本”软件包(高斯公司)。为了计算不含金属的有机物质(被称为“org.”方法),首先通过半经验法AM1(高斯输入行“#AM1 opt”)使用电荷0和多重度1进行几何形状优化。随后,基于优化的几何形状,对于电子基态和三重态能级实现单点能量计算。这是使用TDDFT(时间相关密度泛函理论)方法B3PW91,并使用6-31G(d)基组(高斯输入行“#B3PW91/6-31G(d) td=(50-50,nstates=4)”) (电荷0,多重度1)进行的。对于有机金属化合物(被称为“M-org.”方法),通过哈特里-福克法和LanL2MB基组优化几何形状(高斯输入行“#HF/LanL2MB opt”) (电荷0,多重度1)。如上文所述,类似于有机物质来实现能量计算,不同的是对于金属原子使用“LanL2DZ”基组并且对于配体使用“6-31G(d)”基组(高斯输入行“#B3PW91/gen pseudo=lanl2 td=(50-50,nstates=4)”)。根据能量计算,以哈特里单位获得HOMO作为由两个电子占据的最后一个轨道(α_{occ} . 本征值)并且获得LUMO作为第一个未占轨道(α_{virt} . 本征值),其中HEh和LEh分别表示HOMO能量(以哈特里为单位)和LUMO能量(以哈特里为单位)。这用于确定HOMO值和LUMO值(以电子伏特为单位),通过循环伏安法测量来校准,如下所示:

[0335] $HOMO(eV) = (HEh * 27.212) * 0.8308 - 1.118$

[0336] $LUMO(eV) = (LEh * 27.212) * 1.0658 - 0.5049$

[0337] 这些值被认为是材料的HOMO和LUMO。

[0338] 材料的三重态能级T1被定义为具有通过量子化学能量计算所发现的最低能量的三重态的相对激发能(以eV为单位)。

[0339] 材料的单重态能级S1被定义为具有通过量子化学能量计算所发现的第二低能量

的单重态的相对激发能 (以eV为单位)。

[0340] 能量最低的单重态被称为S0。

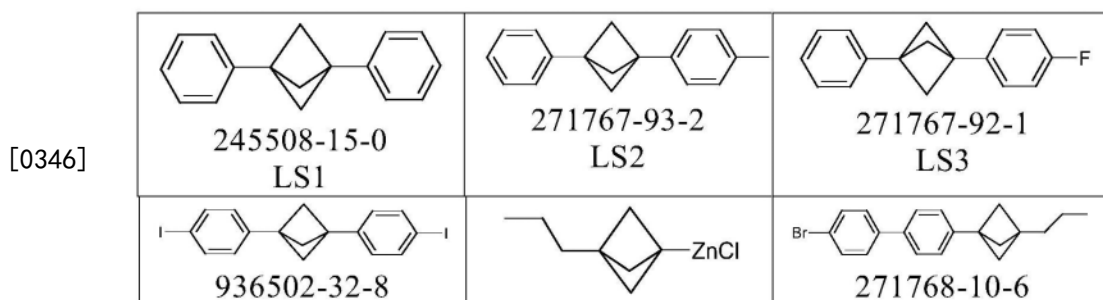
[0341] 本文所述的方法独立于所使用的软件包并且始终给出相同的结果。用于实现这一目的的经常使用的程序的实例是“Gaussian09”(高斯公司)和Q-Chem 4.1(Q-Chem公司)。在本申请中,使用软件包“Gaussian09 D.01版本”计算能量。

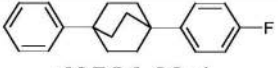
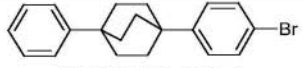
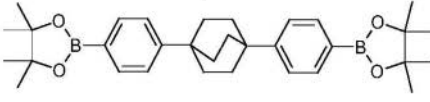
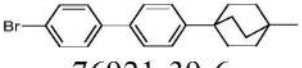
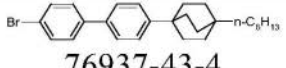
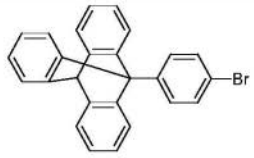
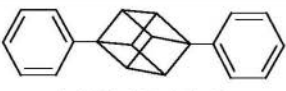
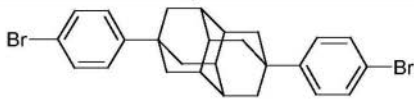
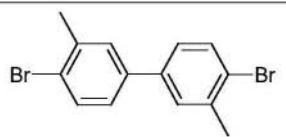
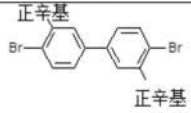
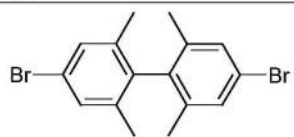
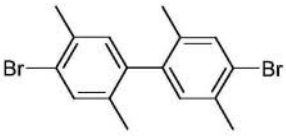
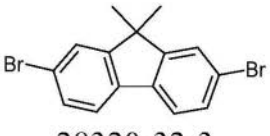
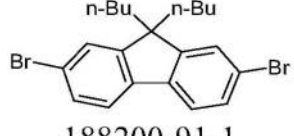
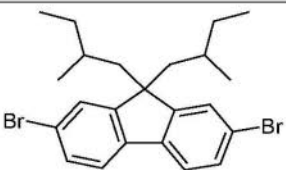
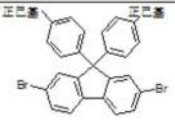
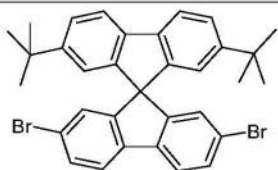
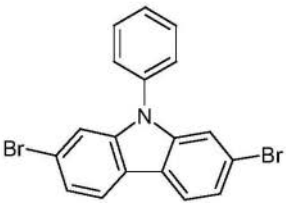
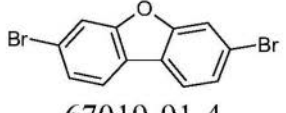
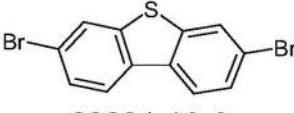
[0342] 除非另外说明,否则以下的合成是在保护气体气氛下在干燥的溶剂中进行的。另外在避光下或在黄光下处理金属络合物。溶剂和试剂可以购自例如西格玛-奥德里奇公司(Sigma-ALDRICH)或ABCR公司。方括号中的对应数字或对于单个化合物所引用的数字与从文献中获知的化合物的CAS编号有关。

[0343] A. 有机合成子

[0344] 1. 从文献中获知的合成子LS

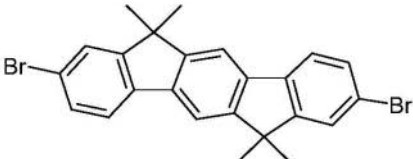
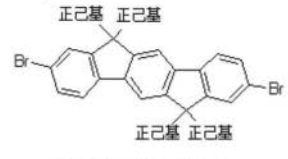
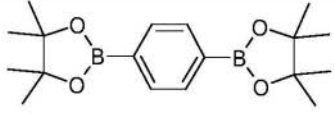
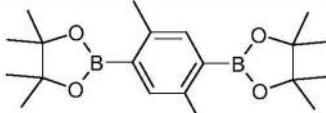
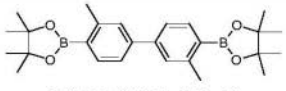
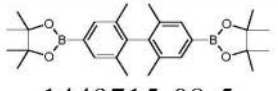
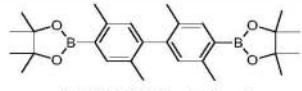
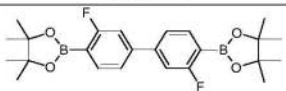
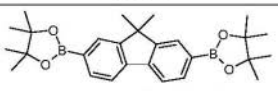
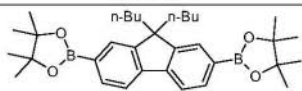
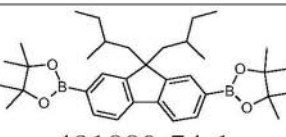
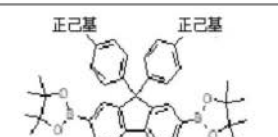
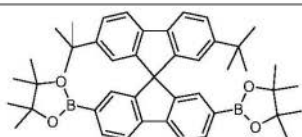
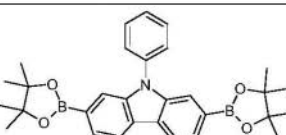
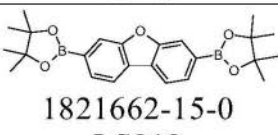
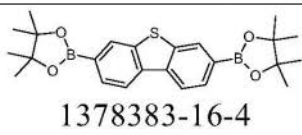
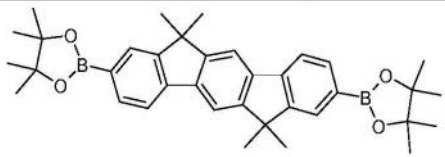
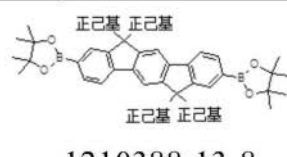
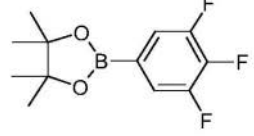
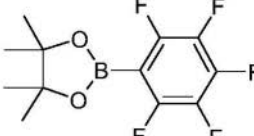
[0345] 以下合成子是从文献中获知的并且用于制备本发明的化合物:

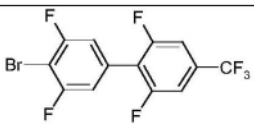
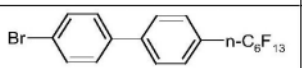


LS4  23062-63-7 LS7	1364397-29-4 LS5  68756-32-1 LS8	LS6  1253571-34-4 LS9
 33732-71-7 LS10	 178742-53-5 LS11	
 76921-39-6 LS12	 76937-43-4 LS13	 162259-31-6 LS14
 133180-91-3 LS15	 167013-15-2 LS16	
 61794-96-5 LS100	正辛基  正辛基 450398-41-1 LS101	 22409-76-3 LS102
 492434-55-6 LS103	 28320-32-3 LS104	 188200-91-1 LS105
 500343-25-9 LS106	正辛基  正辛基 1059179-65-5 LS107	 439791-57-8 LS108
	 67019-91-4 LS110	 83834-10-0 LS111

[0347]

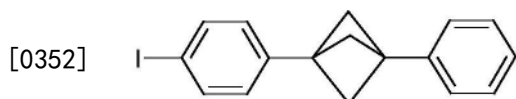
[0348]

444796-09-2 LS109		
 822705-64-1 LS112		 822705-69-6 LS113
 99770-93-1 LS200		 303006-89-5 LS201
 1422986-81-9 LS202	 1449715-08-5 LS203	 1399191-76-4 LS204
 1515948-43-2 LS205	 325129-69-9 LS206	 355135-06-7 LS207
 491880-74-1 LS208	 1206875-64-0 LS209	 774611-20-0 LS210
 1035631-57-2 LS211	 1821662-15-0 LS212	 1378383-16-4 LS213
 1563177-81-2 LS214		 1210388-13-8 LS215
 827614-70-0	 1381958-89-9 LS218	

	LS216	325142-81-2 LS217	
[0349]	 1469898-34-7 LS219	 87415-27-8 LS220	

[0350] 2.通过碘化合成碘化物

[0351] 实施例S1:



[0353] 在暗处向22.0g (100mmol) LS1于1000ml氯仿中的溶液中添加43.0g (100mmol) 的双(三氟乙酰氧基)碘苯[2712-78-9], 然后添加12.7g (50mmol) 碘[7553-56-2], 并且将混合物在室温下搅拌2小时。在搅拌下将反应混合物倾倒入500ml饱和硫代硫酸钠溶液上, 并且再搅拌10分钟。移出有机相并且用硫酸镁干燥。将干燥剂滤出并且将滤液浓缩至干燥。通过快速色谱法(CombiFlash Torrent, 来自Axel Semrau公司)纯化残余物。产率: 7.6g (22mmol), 22%; 纯度: 95% (通过¹H NMR)。

[0354] 以下化合物可以通过类似的方式制备:

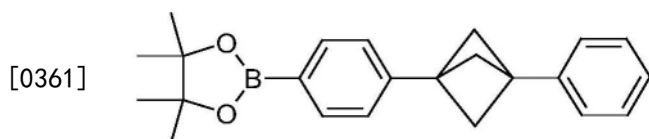
实施例	反应物 产物	产率
S2	LS2 	68%
S3	LS3 	72%
S4	LS8 	76%
S5	LS15 	54%
S6	LS15, 50 mmol	77%
[0356]		

[0357] 3.通过硼化合成硼酸酯

[0358] 一般方法:

[0359] 在搅拌同时,向100mmol的一溴化物/一碘化物或50mmol的二溴化物/二碘化物、105mmol的双(频哪醇根合)二硼烷[73183-34-3]、200mmol的无水乙酸钾[127-08-2]以及300ml的二噁烷的混合物中,添加2mmol的三环己基膦[2622-14-2]和1mmol的乙酸钯(II)[3375-31-3],然后将混合物在100℃搅拌16小时。在冷却之后,在减压下基本上去除二噁烷,并且将残余物溶解在500ml甲苯中并且用300ml的水洗涤三次,并且用300ml的饱和NaCl溶液洗涤一次,并且将有机相用硫酸镁干燥。在已经经由硅藻土床以甲苯浆液形式滤出干燥剂并且已经在减压下去除甲苯之后,将残余物从乙酸乙酯/甲醇中重结晶两次。通过重复重结晶和后续升华使得以这种方式获得的作为单体用于制备低聚物或聚合物的二硼酸酯达到>99.9%的纯度(通过HPLC)。

[0360] 实施例S20:

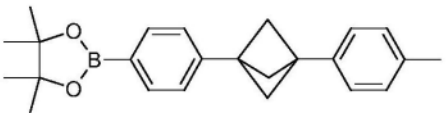
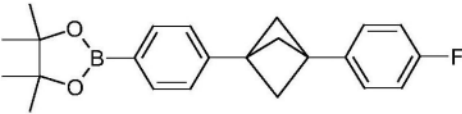
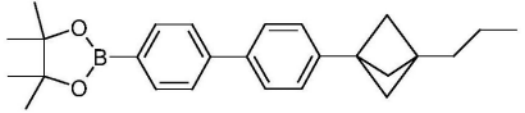
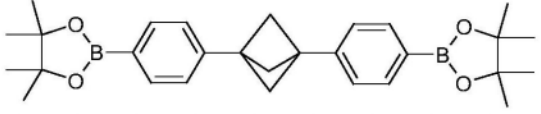
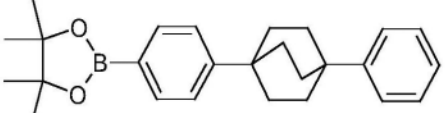
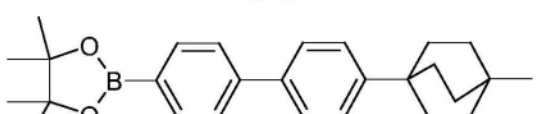
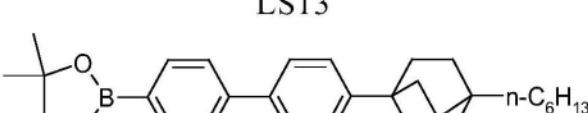
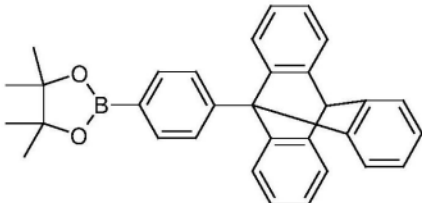
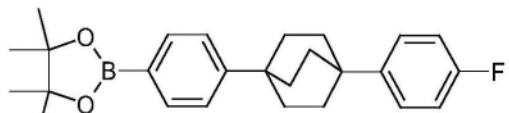


[0362] 使用34.6g (100mmol) 的S1、26.6g (105mmol) 的双(频哪醇根合)二硼烷、19.6g (200mmol) 的乙酸钾、561mg (2mmol) 的三环己基膦以及225mg (1mmol) 的乙酸钯(II)。产率: 15.2g (44mmol), 44%; 纯度:>99% (通过¹H NMR)。

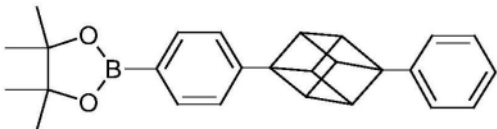
[0363] 以下化合物可以通过类似的方式制备:

实施例	反应物	产率
	产物	
[0364] S21	S2	46%

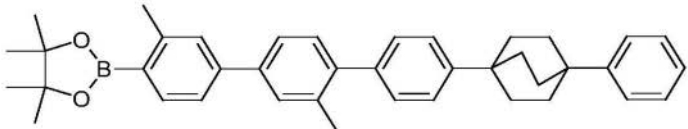
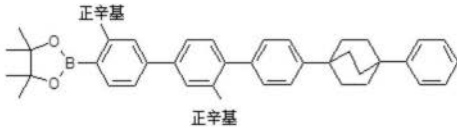
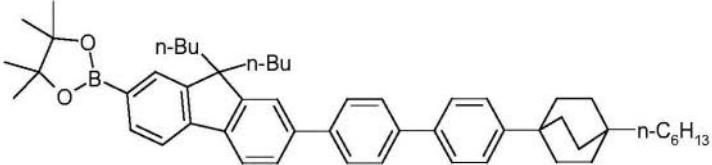
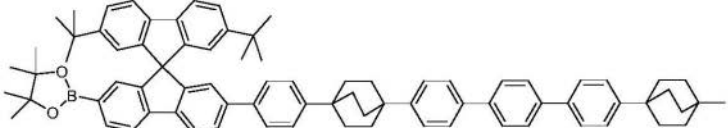
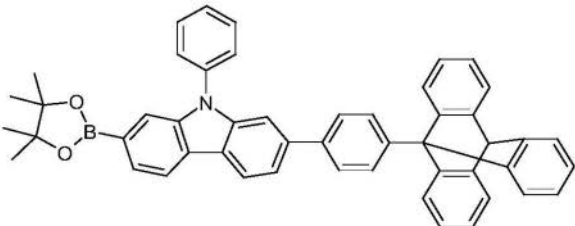
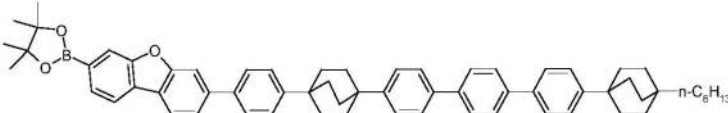
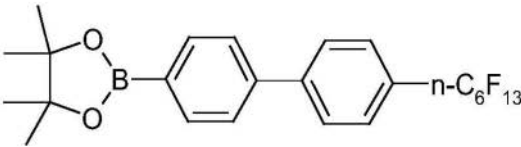
[0365]

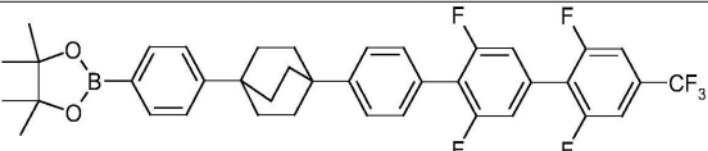
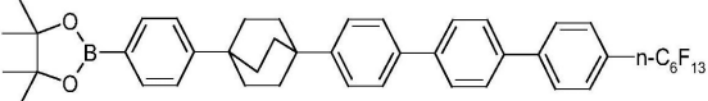
		
S22	S3	41%
		
S23	LS6	45%
		
S24	LS4	33%
		
S25	LS9	89%
		
S26	LS12	90%
		
S27	LS13	81%
		
S28	LS14	94%
		
S29	S4	85%
		
S30	S5	76%

[0366]

		
S31	S6	80%
S32	LS16	84%
S33	S100	33%
S34	S101	40%
S35	S102	93%
S36	S103	91%
S37	S104	85%
S38	S105	85%
S39	S106	76%
S40	S107	94%
S41	S108	89%

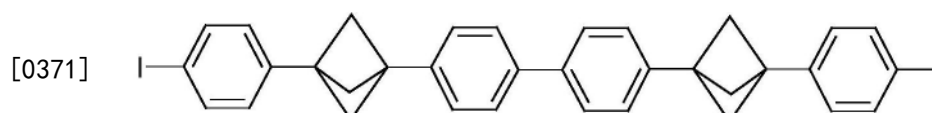
[0367]

		
S42	S109	90%
		
S43	S110	93%
		
S44	S111	90%
		
S45	S112	95%
		
S46	S113	86%
		
S90	LS219	45%
		
S91	LS220	78%
		
S92	S114	85%

[0368]		
S93	S115 	87%

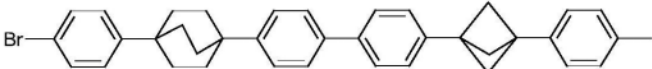
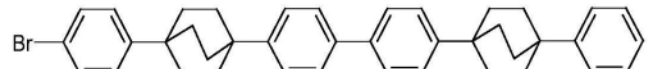
[0369] 4. 通过铃木偶联合成溴化物/碘化物

[0370] 实施例S100:

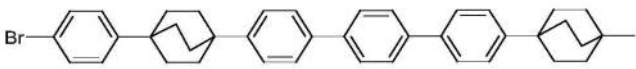
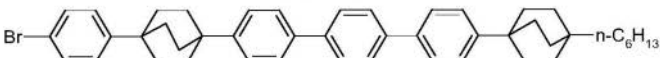
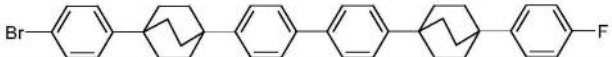
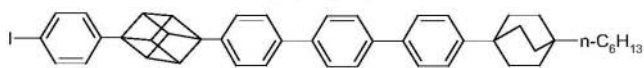
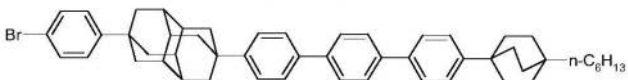
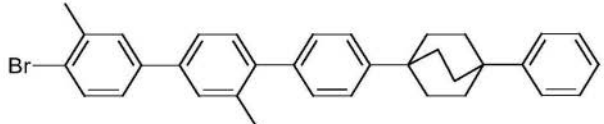
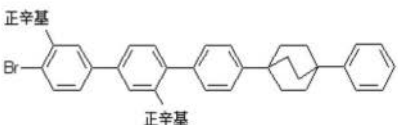
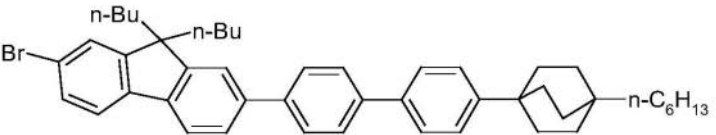
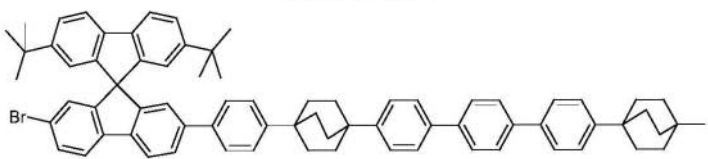
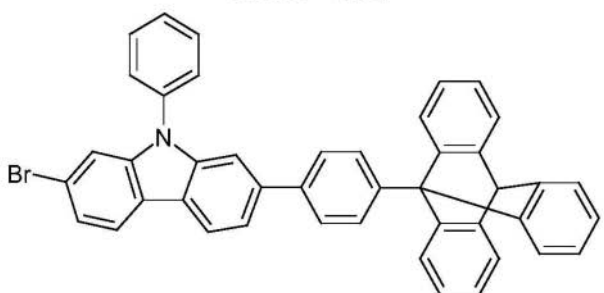


[0372] 向39.6g (100mmol) 的LS4、36.0g (100mmol) 的S21、63.7g (300mmol) 的磷酸三钾 [7778-53-2]、500ml 的甲苯、200ml 的二噁烷以及500ml 的水的混合物中,添加1.83g (6mmol) 的三邻甲基苯基膦 [6163-58-2] 和225mg (1mmol) 的乙酸钯 (II) [3975-31-3], 并且将混合物在 100℃ 充分搅拌18小时。在冷却之后,滤出沉淀的固体(双偶联产物的一部分)。将母液的有机相分离出,用每次300ml 的水洗涤两次并且用300ml 的饱和氯化钠溶液洗涤一次并且用硫酸镁干燥。将在已经经由硅藻土床以甲苯浆液形式通过抽吸滤出干燥剂并且已经去除甲苯之后获得的残余物通过快速色谱法(CombiFlash Torrent, 来自Axel Semrau公司)纯化。产率:27.8g (48mmol), 48%; 纯度:97% (通过HPLC)。

[0373] 以下化合物可以通过类似的方式制备:

实施例	反应物 产物	产率
[0374] S101	LS10+S21 	34%
S102	LS10+S25 	49%

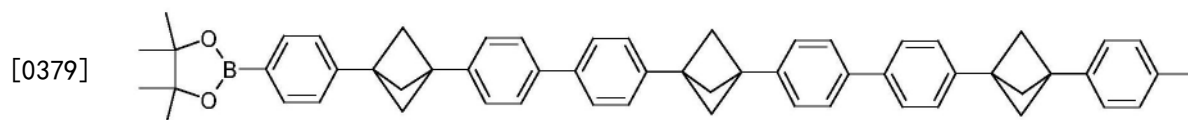
[0375]

S103	LS10+S26 	53%
S104	LS10+S27 	48%
S105	LS10+S29 	50%
S106	S6+S27 	51%
S107	LS16+S27 	49%
S108	LS100+S25 	56%
S109	LS101+S25 	51%
S110	LS105+S27 	49%
S111	LS108+S36 	37%
S112	LS109+S28 	55%
S113	LS110+S37 	43%

S114	LS10+S90 	21%
S115	LS10+S91 	40%
S116	LS101+S92 	47%

[0377] 5.通过铃木偶联合成硼酸酯:

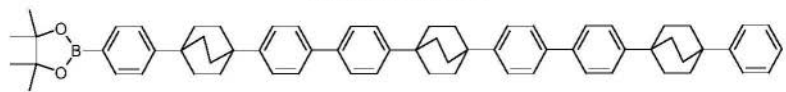
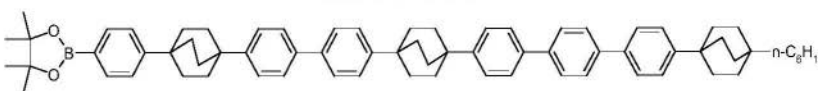
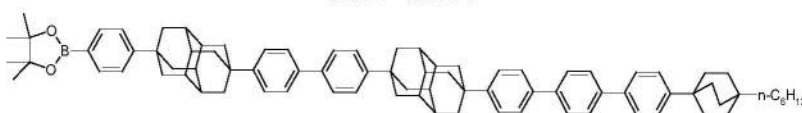
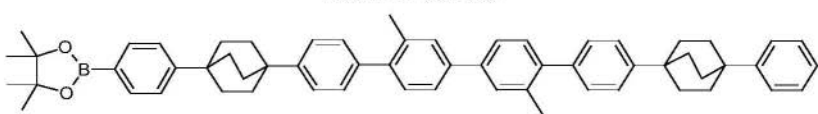
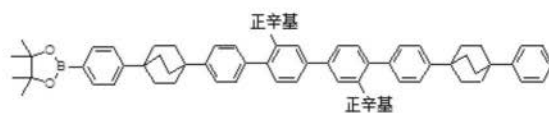
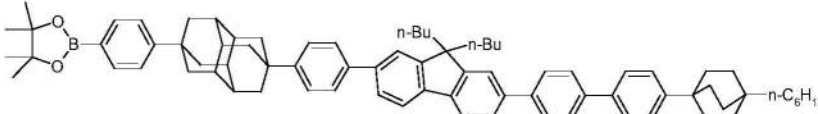
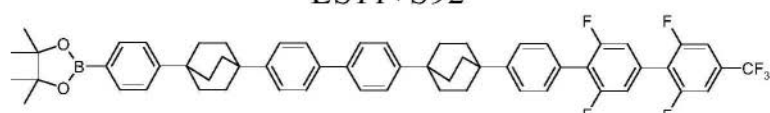
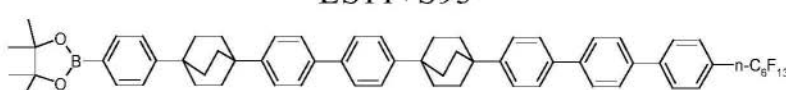
[0378] 实施例S200:



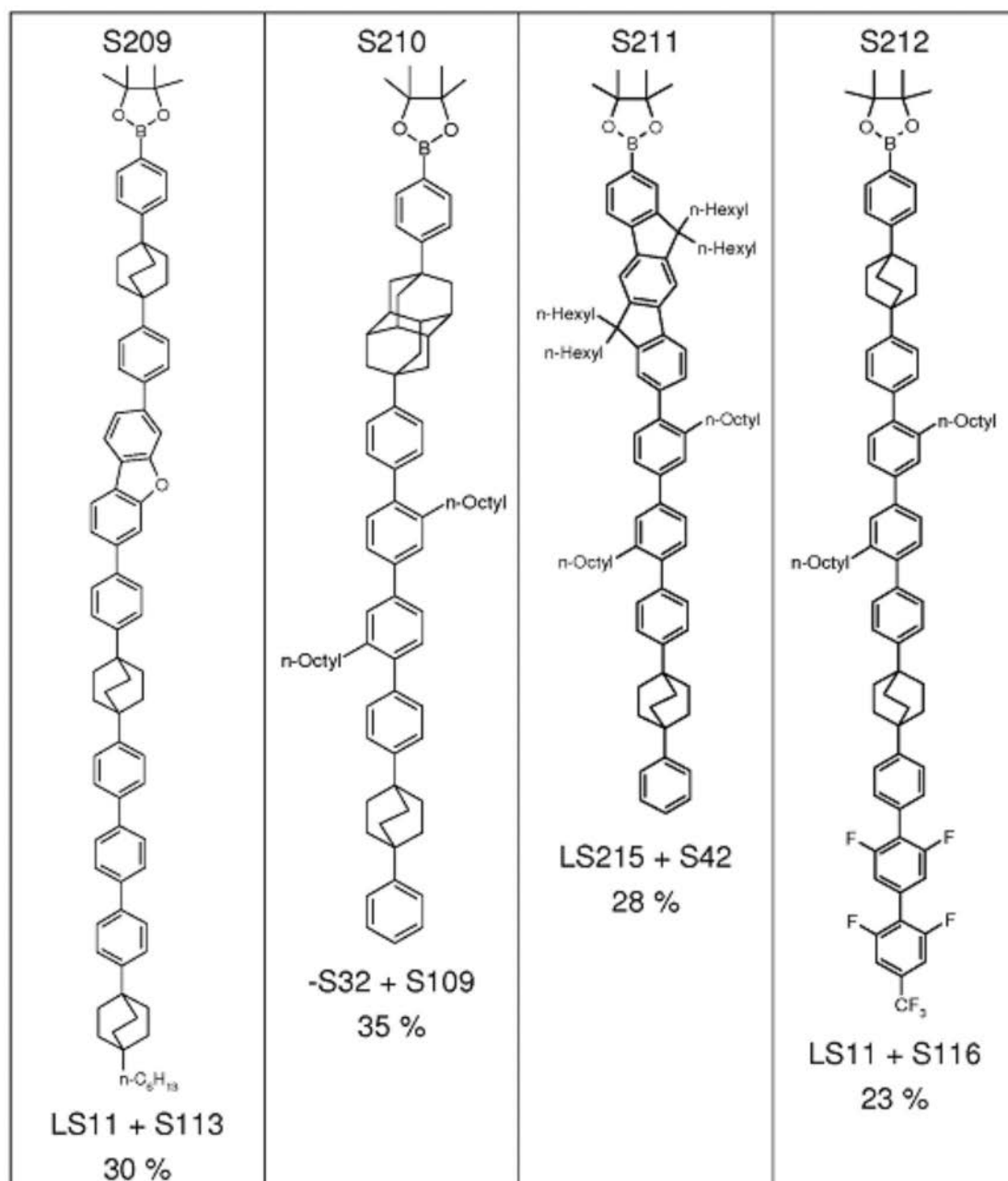
[0380] 向47.2g (100mmol) 的S24、57.9g (100mmol) 的S100、23.0g (100mmol) 的一水合磷酸三钾[27176-10-9]以及500ml的DMSO的混合物中,添加1.16g (1mmol) 的四(三苯基膦)钯(0) [14221-01-3],并且将混合物在80℃充分搅拌18小时。在冷却之后,在减压下基本上去除DMSO,并且将残余物溶解在1000ml的热甲苯中,经由硅胶床以热甲苯浆液形式过滤并且用500ml的热甲苯充分洗涤,然后在减压下将有机相浓缩至干燥。将残余物用500ml的异丙醇煮沸。在已经将粗产物通过抽吸滤出并且在减压下干燥之后,将它通过快速色谱法(CombiFlash Torrent,来自Axel Semrau公司)纯化。产率:22.3g (28mmol), 28%;纯度:约97% (通过¹H NMR)。

[0381] 以下化合物可以通过类似的方式制备:

[0382]

实施例	反应物 产物	产率
S201	LS11+S102 	33%
S202	LS11+S104 	29%
S203	S32+S107 	35%
S204	LS11+S108 	42%
S205	LS11+S109 	34%
S206	S32+S110 	36%
S207	LS11+S92 	27%
S208	LS11+S93 	24%

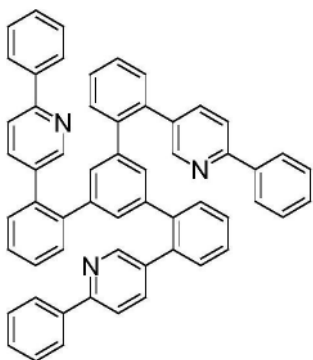
[0383]



[0384] 6.六齿配体1的合成:

[0385] 实施例L1:

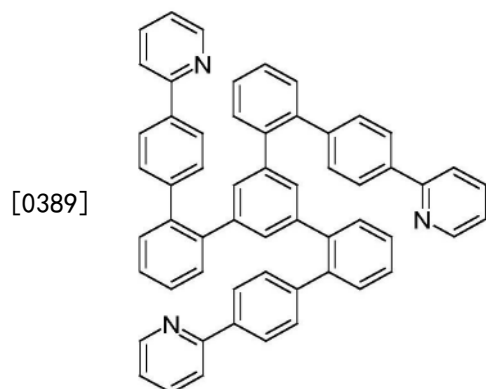
[0386]



[0387] 将54.1g (100mmol)的1,3,5-三(2-溴苯基)苯[380626-56-2]、98.4g (350mmol)的

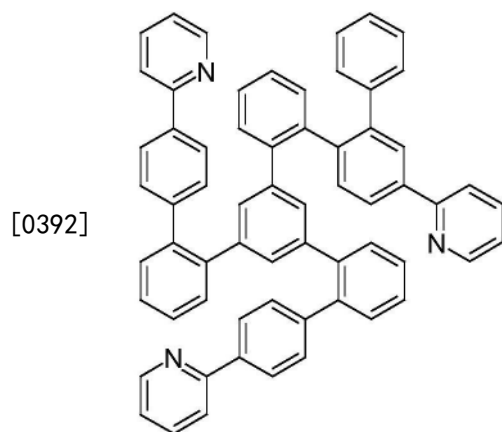
2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼杂环戊烷-2-基)吡啶[879291-27-7]、106.0g (1mol)的碳酸钠、5.8g (5mmol)的四(三苯基膦)钯(0)、750ml的甲苯、200ml的乙醇以及500ml的水的混合物,在回流下在非常好的搅拌下加热24小时。在24小时之后,添加300ml的5重量%的乙酰半胱氨酸水溶液,将混合物在回流下再搅拌16小时并且使其冷却,去除水相并且将有机相浓缩至干燥。在已经浓缩来自铃木偶联的有机相之后,将棕色泡沫状物溶解在300ml的二氯甲烷:乙酸乙酯(8:1,v/v)的混合物中,并且经由硅胶床以二氯甲烷:乙酸乙酯浆液(8:1,v/v)形式过滤(直径15cm,长度20cm),以去除棕色组分。在浓缩之后,将剩余的泡沫状物在煮沸时添加400ml甲醇的情况下从800ml的乙酸乙酯中重结晶,然后从1000ml纯乙酸乙酯中第二次重结晶,然后在高真空下进行Kugelrohr升华(压力:约 10^{-5} 毫巴,温度:280℃)。产率:50.6g (66mmol), 66%。纯度:约99.7% (通过 ^1H NMR)。

[0388] 实施例L2:



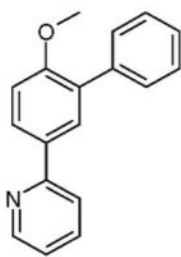
[0390] 可以通过类似的方式制备配体L2。不是使用2-苯基-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼杂环戊烷-2-基)吡啶[879291-27-7],而是使用2-[4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基]吡啶[908350-80-1]。产率:56.0g (73mmol), 73%。纯度:约99.7% (通过 ^1H NMR)。

[0391] 实施例L3:



[0393] L3中间体1:

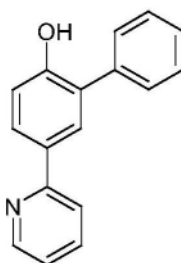
[0394]



[0395] 将22.6g (100mmol)的(6-甲氧基-[1,1'-联苯]-3-基)硼酸[459423-16-6]、16.6g (105mmol)的2-溴吡啶[109-04-6]、21.2g (200mmol)的碳酸钠、1.2g (1mmol)的四(三苯基磷)钯[14221-01-3]、300ml的甲苯、100ml的乙醇以及300ml的水的混合物,在回流下在良好搅拌下加热18小时。在冷却之后,去除有机相,用每次300ml的水洗涤两次并且用300ml的饱和氯化钠溶液洗涤一次,并且用硫酸镁干燥。将在浓缩有机相之后获得的油状物在油泵真空下在80℃干燥,并且不经进一步纯化而进行转化。产率:25.6g (98mmol), 98%;纯度:约95% (通过¹H NMR)。

[0396] L3中间体2:

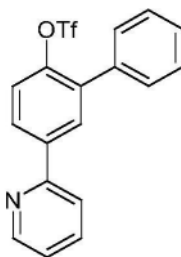
[0397]



[0398] 将26.1g (100mmol)的L3中间体1和81.9g (700mmol)的盐酸吡啶鎓的混合物加热至190℃,持续3小时。在冷却之后,将反应混合物倒入500ml的水中,并且用每次200ml的二氯甲烷萃取五次,将有机相用200ml的水洗涤两次并且用200ml的饱和NaCl溶液洗涤一次,在减压下去除溶剂,添加300ml的甲苯以用于共沸干燥,并且将后者在减压下完全蒸馏出。由此获得的粘性油状物不经进一步纯化而进行转化。产率:21.0g (85mmol), 85%;纯度:约95% (通过¹H NMR)。

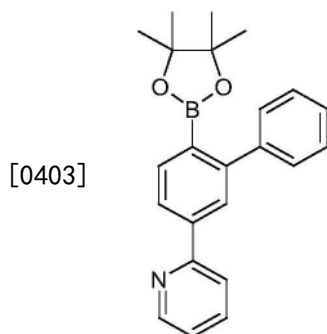
[0399] L3中间体3:

[0400]



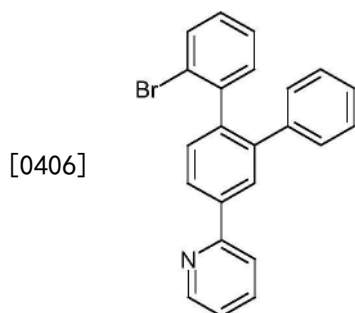
[0401] 在良好搅拌下,向冷却到0℃的24.7g (100mmol) L3中间体2于300ml二氯甲烷和80ml吡啶的混合物中的溶液中,逐滴添加34ml (200mmol)的三氟甲烷磺酸酐[358-23-6]。使反应混合物升温到室温并且再搅拌16小时,在搅拌下倒入1000ml的冰水中,然后用每次300ml的二氯甲烷萃取三次。将合并的有机相用每次300ml的冰水洗涤两次,并且用500ml的饱和NaCl溶液洗涤一次,然后用硫酸钠干燥。将在减压下去除二氯甲烷之后剩余的蜡状物从乙腈中重结晶。产率:32.6g (86mmol), 86%;纯度:约95% (通过¹H NMR)。

[0402] L3中间体4:



[0404] 在搅拌同时,向37.9g (100mmol)的L3中间体3和2.2g (3mmol)的(DPPF) PdCl₂于250ml的二噁烷中的溶液中,添加41.6ml (300mmol)的三乙胺,然后添加29.0ml (200mmol)的4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼杂环戊烷[25015-63-8],然后将混合物在回流下加热18小时。在冷却之后,在减压下基本上去除溶剂,并且将残余物溶解在300ml乙酸乙酯中,用每次100ml的水洗涤三次,并且用200ml的饱和氯化钠溶液洗涤一次,并且用硫酸镁干燥。在已经滤出干燥剂之后,在减压下去除溶剂。由此获得的油性残余物不经纯化而进行进一步转化。产率:33.9g (95mmol), 95%;纯度:约95% (通过¹H NMR)。

[0405] L3中间体5:



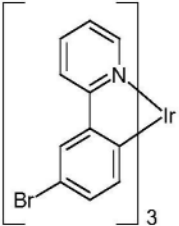
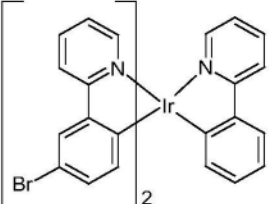
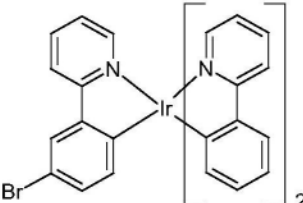
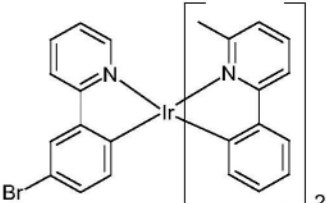
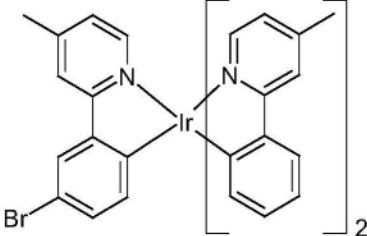
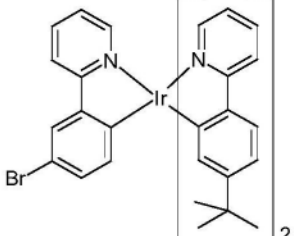
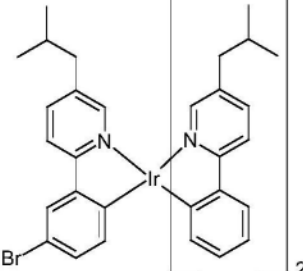
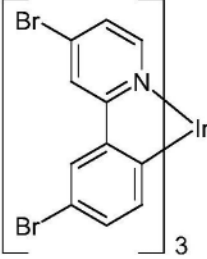
[0407] 将35.7g (100mmol)的L3中间体4、28.3g (100mmol)的1-溴-2-碘苯[583-55-1]、31.8g (300mmol)的碳酸钠、787mg (3mmol)的三苯基膦、225mg (1mmol)的乙酸钯(II)、300ml的甲苯、100ml的乙醇以及300ml的水的混合物,在回流下加热48小时。在冷却之后,去除有机相,用每次100ml的水洗涤三次并且用100ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并且用硫酸镁干燥。经由硅藻土床以甲苯浆液形式滤出干燥剂,在减压下去除甲苯并且在减压(约0.1毫巴)下在80℃去除过量的1-溴-2-碘苯。

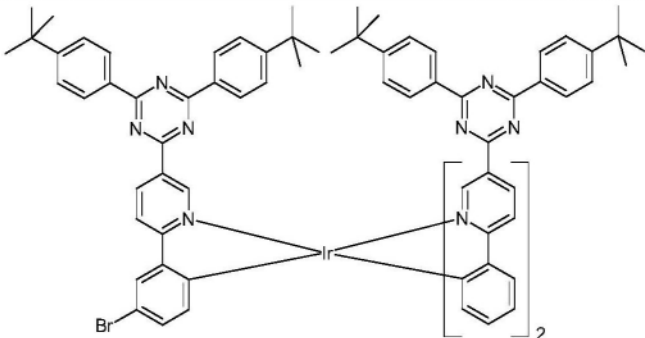
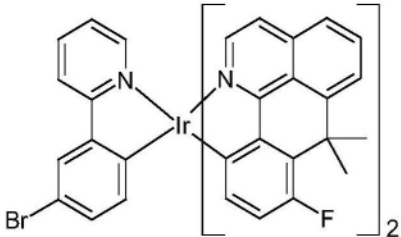
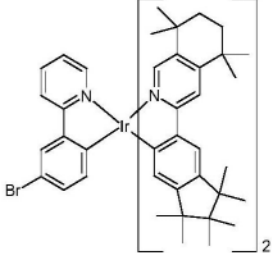
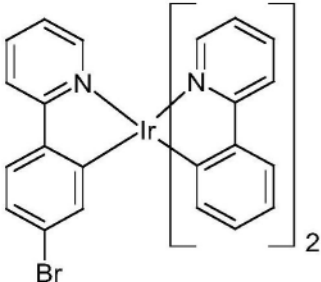
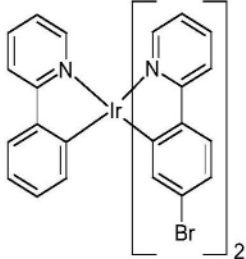
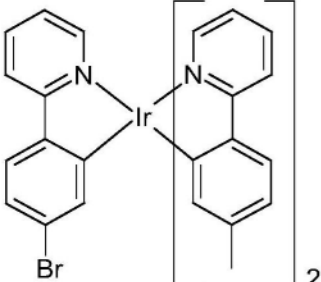
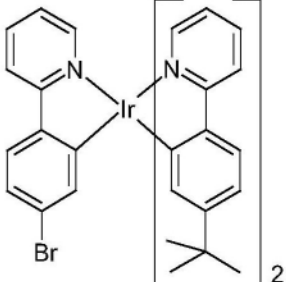
[0408] 产率:36.7g (95mmol), 95%;纯度:约95% (通过¹H NMR)。

[0409] L3:

[0410] 将66.3g (100mmol)的2-[4-[2-[3-[2-[4-(2-吡啶基)苯基]苯基]-5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基]苯基]苯基]吡啶[1989597-72-9]、38.6g (100mmol)的L3中间体5、63.7g (300mmol)的磷酸三钾、1.6g (4mmol)的SPhos、449mg (2mmol)的乙酸钯(II)、500ml的甲苯、250ml的二噁烷以及500ml的水的混合物,在回流下加热18小时。在冷却之后,分离出有机相,用每次200ml的水洗涤三次并且用200ml饱和氯化钠溶液洗涤一次并且用硫酸镁干燥,使用硅藻土床以甲苯浆液形式滤出干燥剂,在减压下去除溶剂,并且将残余物在煮沸时添加约80ml的乙酸乙酯的情况下从300ml乙腈中重结晶。产率:

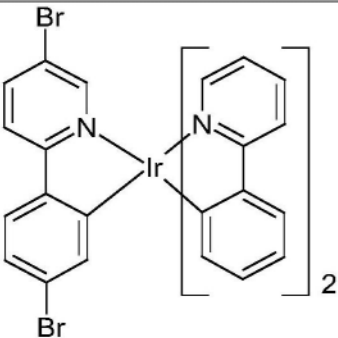
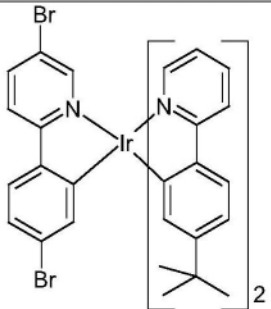
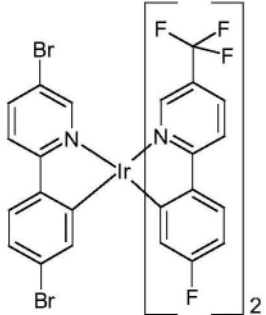
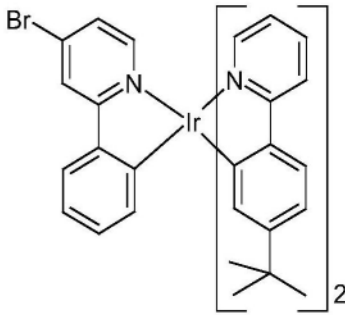
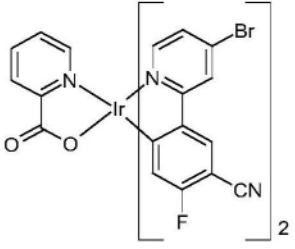
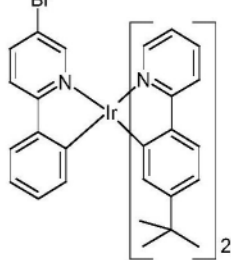
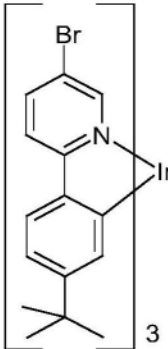
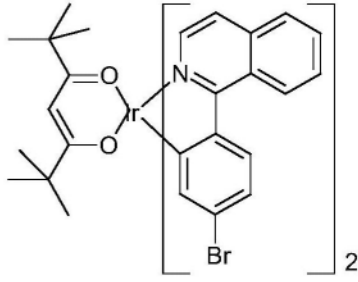
[0419]

 454454-92-3 MS1	 453538-21-1 MS2
 454454-89-8 MS3	 1149344-63-7 MS4
 1149344-49-9 MS5	 1252029-12-1 MS6
 1149344-55-7 MS7	 1309878-11-1 MS8

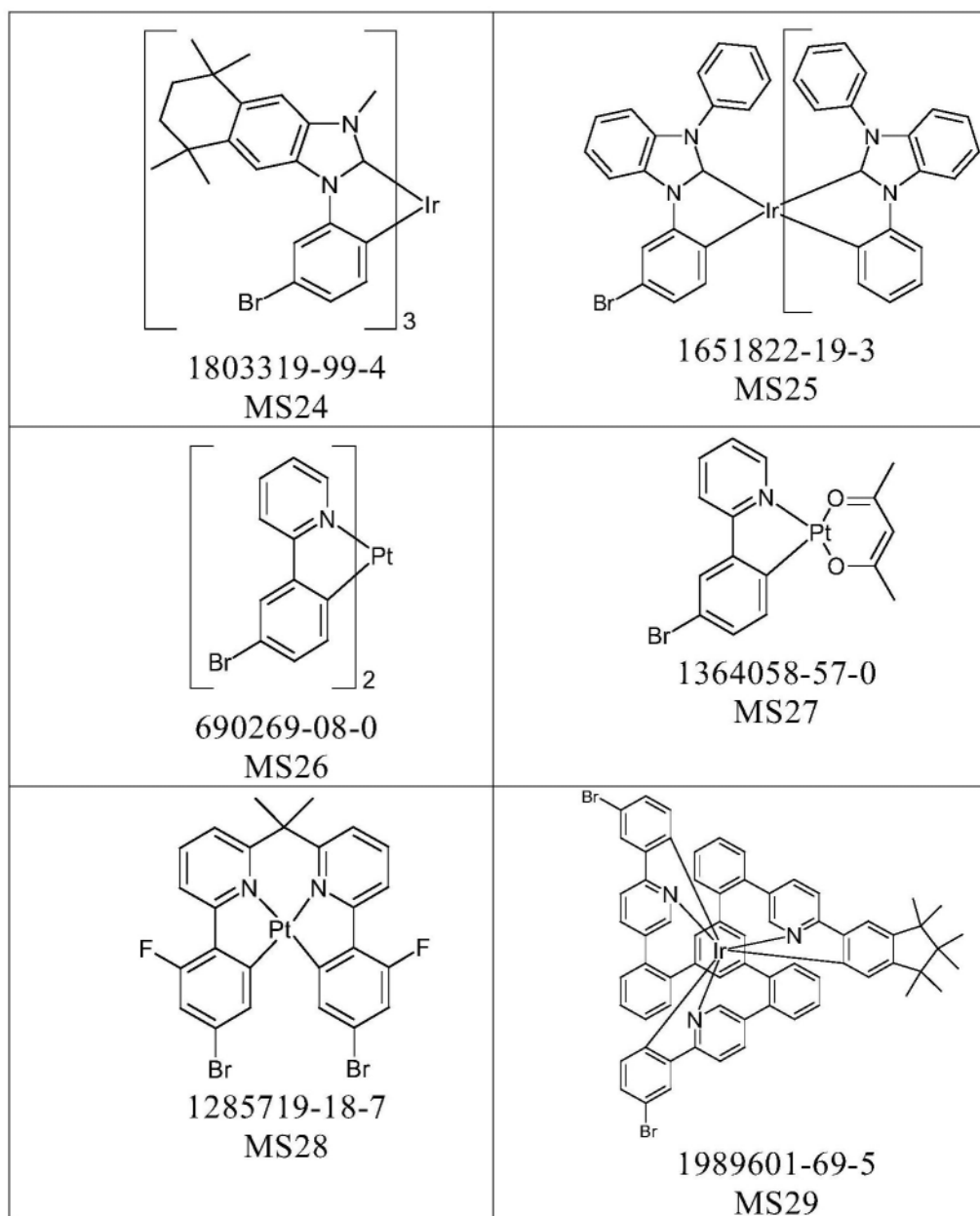
 1820909-79-2 MS9	
 1423076-38-3 MS10	 1803296-02-7 MS11
 501330-36-5 MS12	 1627953-70-1 MS13
 1455513-03-7 MS14	 1252029-10-9 MS15

[0420]

[0421]

 929088-09-5 MS16	 1252029-11-0 MS17
 387859-69-0 MS18	 1651859-59-4 MS19
 1783850-02-1 MS20	 1252029-09-6 MS21
 1651859-63-0 MS22	 881882-67-3 MS23

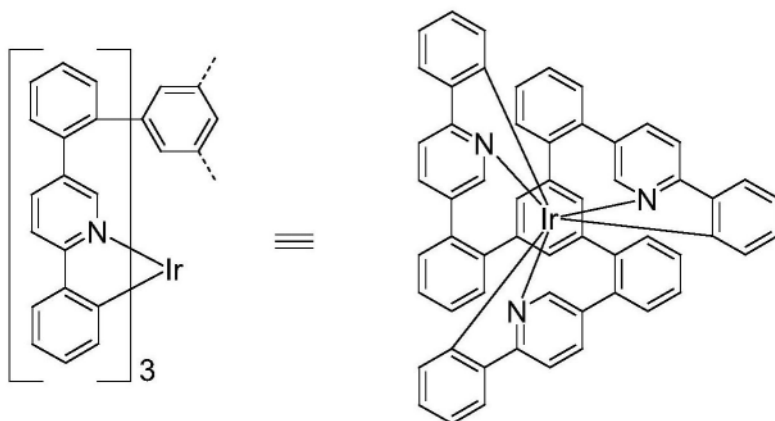
[0422]



[0423] 2.金属络合物Ir(L1)的合成:

[0424] 实施例Ir(L1):

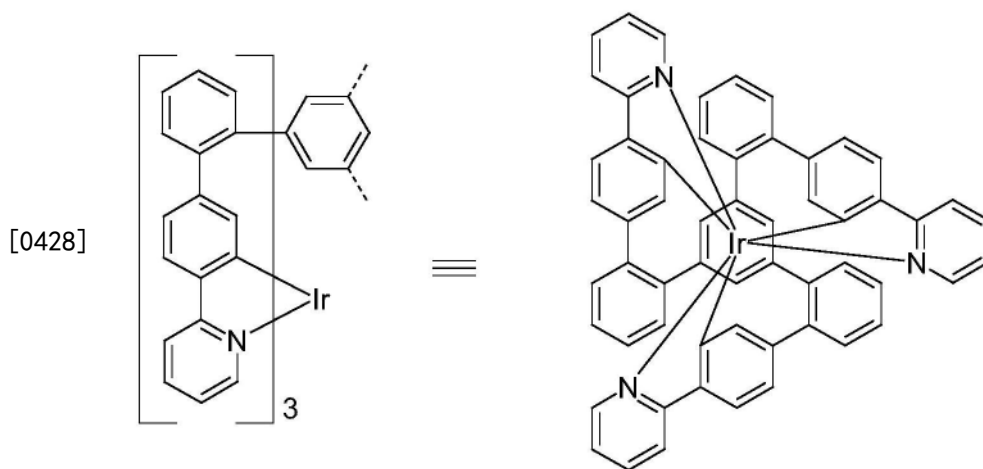
[0425]



[0426] 最初将7.66g (10mmol) 的配体L1、4.90g (10mmol) 的三乙酰丙酮铱 (III) [15635-

87-7]以及120g氢醌[123-31-9]的混合物,加入具有玻璃包覆磁芯的500ml双颈圆底烧瓶中。所述烧瓶具有水分离器(用于密度低于水的介质)和空气冷凝器以及氩气保护。将烧瓶放置在金属加热浴中。将设备从顶部经由氩气保护系统用氩气吹扫15分钟,从而使得氩气从双颈烧瓶的侧颈中流出。经由双颈烧瓶的侧颈,将玻璃包覆的Pt-100热电偶引入烧瓶中,并且将末端放置在磁力搅拌器芯的正上方。然后将设备通过家用铝箔的几圈松散的卷绕来进行绝热,所述绝热向上延伸到水分离器的提升管的中间。然后,用加热的实验室搅拌器系统将设备快速加热到250℃-260℃,用Pt-100热传感器测量,所述热传感器浸入熔融的经过搅拌的反应混合物中。在随后的1.5小时内,将反应混合物保持在250℃-260℃,在该过程中,蒸馏出少量冷凝物并且收集在水分离器中。在冷却之后,将熔体饼机械粉碎并且通过用500ml的甲醇煮沸来萃取。将由此获得的米色悬浮液经由双端玻璃砂芯滤器(frit)过滤,并且将米色固体用50ml甲醇洗涤一次,然后在减压下干燥。粗产率:定量。将由此获得的固体溶解在1500ml二氯甲烷中,并且在暗处在排除空气的情况下经由约1kg的硅胶以二氯甲烷浆液形式过滤(柱直径:约18cm),从而在开始时留下暗色组分。切出核心级分,将其在旋转蒸发器上基本上浓缩,同时连续逐滴添加MeOH直到结晶为止。在通过抽吸去除,并用少量MeOH洗涤并且在减压下干燥之后,通过在小心排除空气和光的情况下,用甲苯/乙腈(3:1, v/v)连续热萃取三次并且用甲苯热萃取五次(在每种情况下最初加入的量是约150ml,萃取套管:来自沃特曼公司(Whatman)的由纤维素制成的标准索氏(Soxhlet)套管)来进一步纯化黄色产物。产率:8.52g(8.9mmol),89%。纯度:>99.9%(通过HPLC)。

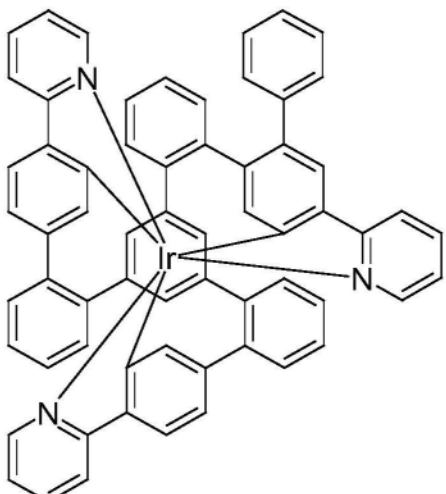
[0427] 实施例Ir(L2):



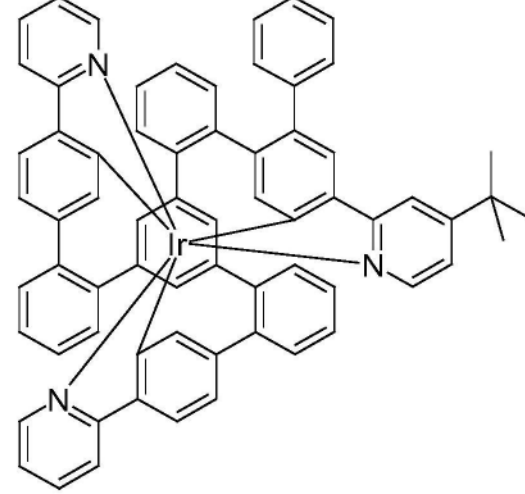
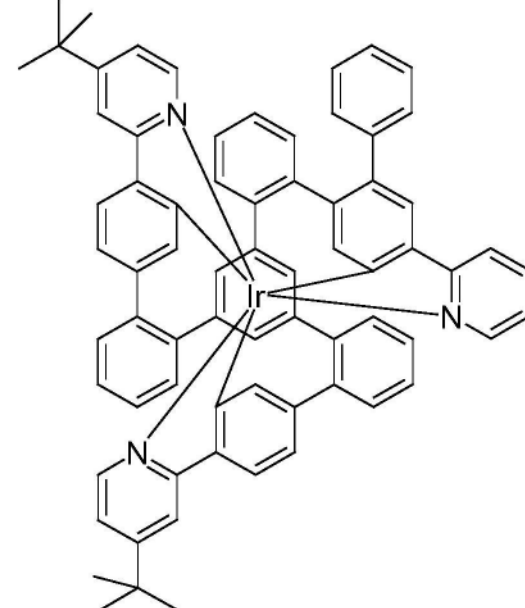
[0429] 类似地,可以使用L2而不是L1来制备Ir(L2)。通过在冷却溶液时添加甲醇的情况下,从NMP中重结晶三次来实现纯化。产率:8.04g(8.4mmol),84%。纯度:>99.7%(通过HPLC)。

[0430] 以类似的方式,可以制备以下金属络合物,如对于Ir(L1)所述进行纯化。

[0431]

实施例	配体	络合物	产率
Ir(L3)	L3		87%

[0432]

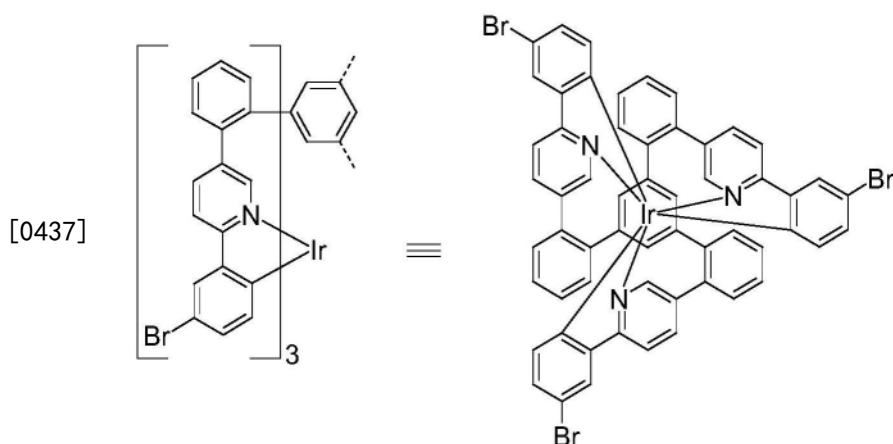
Ir(L4)	L4		89%
Ir(L5)	L5		86%

[0433] 3.金属络合物Ir(L1)的卤化:

[0434] 一般程序:

[0435] 在暗处并且在排除空气的情况下,在 -30°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$,向10mmol的在铱的对位处带有 $A\times\text{C-H}$ 基团的络合物于500ml至2000ml DCM(二氯甲烷)(根据金属络合物的溶解度)中的溶液或悬浮液中,添加 $A\times 10.5\text{mmol}$ 的N-卤代丁二酰亚胺(卤素:Cl、Br、I; $A=1$ 对应于一卤化, $A=2$ 对应于二卤化, $A=3$ 对应于三卤化),并且将混合物搅拌20小时。也可以在其它溶剂(TCE、THF、DMF、氯苯等)中并且在升高的温度下转化在DCM中微溶的络合物。随后,在减压下基本上去除溶剂。通过用100ml甲醇煮沸来萃取残余物,并且通过抽吸滤出固体,用约30ml甲醇洗涤三次,然后在减压下干燥。在铱的对位处具有3个C-H基团的络合物的亚化学计量溴化,例如一溴化和二溴化通常以低于化学计量溴化的选择性进行。可以通过色谱法(CombiFlash Torrent,来自A.Semrau公司)分离这些溴化的粗产物。

[0436] 实施例Ir(L1-3Br):

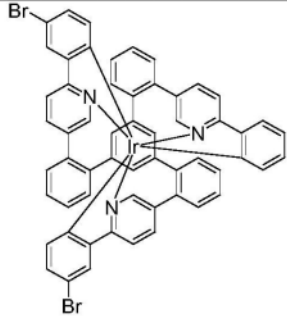
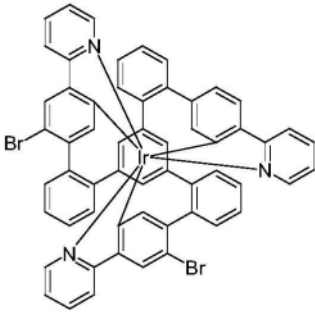
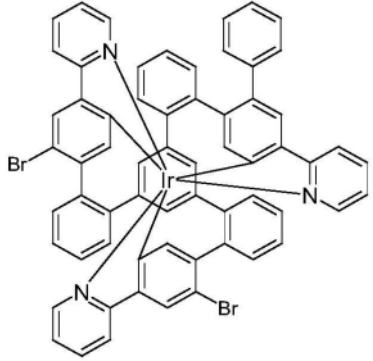
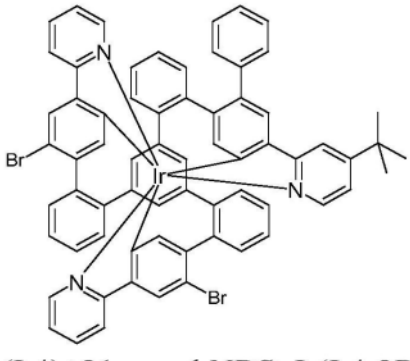


[0438] 向在 0°C 搅拌的9.6g (10mmol)的Ir(L1)于2000ml DCM中的悬浮液中一次性添加5.6g (31.5mmol)N-溴代丁二酰亚胺,然后将混合物再搅拌20小时。在减压下去除约1900ml的DCM之后,将100ml甲醇添加到黄色悬浮液中,将其在搅拌下同时煮沸,并且通过抽吸滤出固体,用约30ml甲醇洗涤三次,然后在减压下干燥。产率:11.3g (9.5mmol), 95%; 纯度: $>99.0\%$ (通过NMR)。

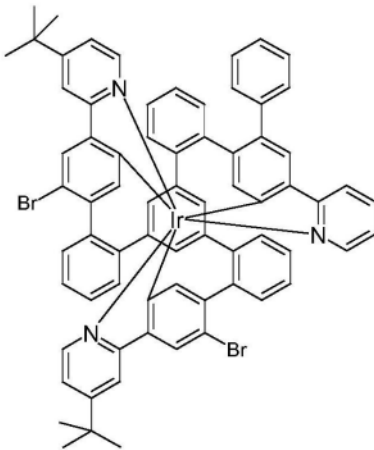
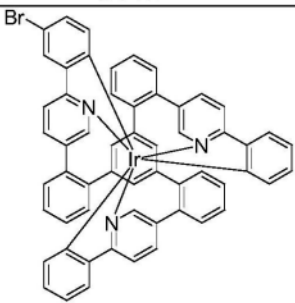
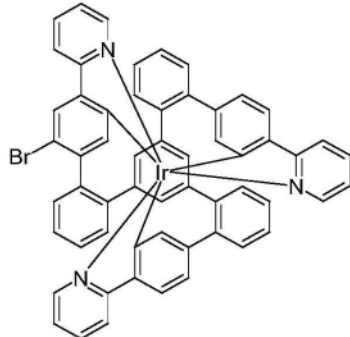
[0439] 以类似方式,可以制备以下络合物:

实施例	反应物>溴化的络合物	产率
[0440]	三溴化	
	Ir(L2)+40 mmol NBS>Ir(L2-3Br) 溶剂 DCM	94%

[0441]

二溴化		
Ir(L1-2Br)	 Ir(L1)+21 mmol NBS>Ir(L1-2Br) 溶剂 MSO	33%
Ir(L2-2Br)	 Ir(L2)+21 mmol NBS>Ir(L2-2Br) 溶剂 DMSO/60°C	26%
Ir(L3-2Br)	 Ir(L3)+21 mmol NBS>Ir(L3-2Br) 溶剂 DCM/室温	95%
Ir(L4-2Br)	 Ir(L4)+21 mmol NBS>Ir(L4-2Br) 溶剂 DCM/室温	96%

[0442]

Ir(L5-2Br)	 Ir(L5)+21 mmol NBS>Ir(L5-2Br) 溶剂 DCM/室温	95%
一溴化		
Ir(L1-1Br)	 Ir(L1)+10.5 mmol NBS>Ir(L1-1Br) 溶剂 DMSO	24%
Ir(L2-1Br)	 Ir(L2)+10.5 mmol NBS>Ir(L2-1Br) 溶剂 DMSO/60°C	19%

[0443] 4. 制备本发明的金属络合物

[0444] 变体1: 在双相水性有机介质中的铃木偶联

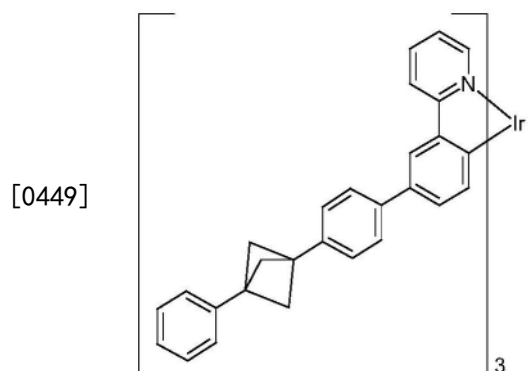
[0445] 向10mmol的溴化的金属络合物、A×11mmol的一硼酸酯(其中对于一溴化物、二溴化物或三溴化物, A=1、2或3)、A×30mmol的磷酸三钾[7778-53-2]、300ml的甲苯、100ml二噁烷以及100ml水的混合物中, 添加A×0.6mmol的三邻甲苯基膦[6163-58-2]和A×0.1mmol的乙酸铯(II) [3975-31-3], 并且将混合物在100°C充分搅拌18小时。在冷却之后, 通过抽吸滤出沉淀的固体。如果没有固体沉淀出, 那么移出有机相, 用每次300ml的水洗涤两次并且用300ml饱和氯化钠溶液洗涤一次, 然后用硫酸镁干燥, 滤出硫酸镁, 并且将滤液浓缩至干燥。将由此获得的粗产物通过色谱法或快速色谱法(CombiFlash Torrent, 来自Axel

Semrau公司)纯化。通过重复连续热萃取实现进一步纯化,其中将产物引入热萃取器中的纤维素套管(来自沃特曼公司)中,并且用合适的热萃取剂,例如甲苯、氯苯、苯甲醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙腈、二氯甲烷等(初始量是约150ml-200ml)重复热萃取(通常3次-6次)直到达到纯度>99.5%,优选地>99.9%为止。

[0446] 变体2:在单相偶极非质子介质中的铃木偶联

[0447] 向10mmol的金属络合物、 $A \times 11\text{mmol}$ 的一硼酸酯(其中对于一溴化物、二溴化物或三溴化物, $A=1,2$ 或3)、 $A \times 30\text{mmol}$ 三水合磷酸三钾[22763-03-7]以及200ml DMSO的混合物中,添加 $A \times 0.1\text{mmol}$ 四(三苯基膦)钯(0)[14221-01-3],并且将混合物在80℃充分搅拌18小时。在冷却之后,在减压下基本上去除DMSO,将残余物溶解在1000ml二氯甲烷中并且经由硅胶床以二氯甲烷浆液形式过滤,用500ml二氯甲烷充分洗涤该床,然后在减压下将有机相浓缩至干燥。如变体1下所述的对由此获得的粗产物进行进一步纯化。

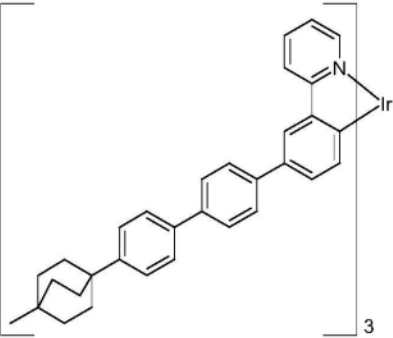
[0448] 实施例Ir1: $\text{MS1}+3 \times \text{S20} \rightarrow (\text{MS1}-3 \times \text{S20}) = \text{Ir1}$



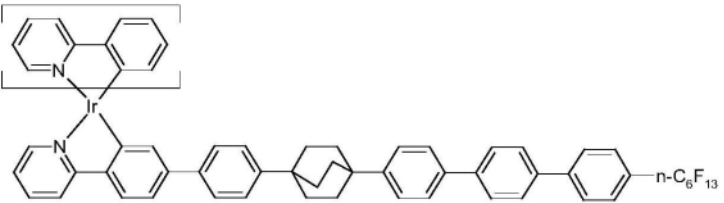
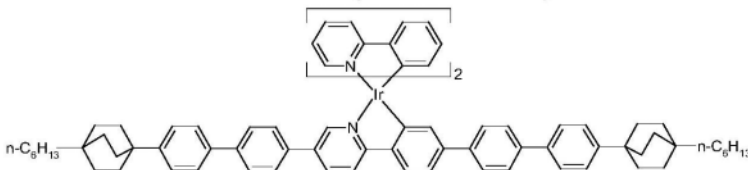
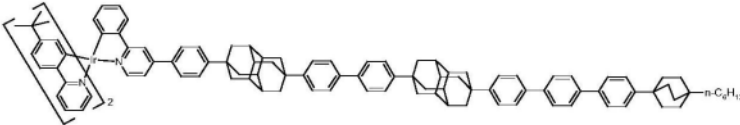
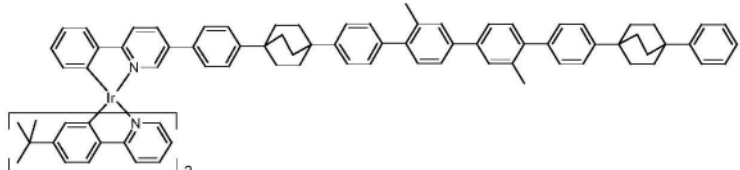
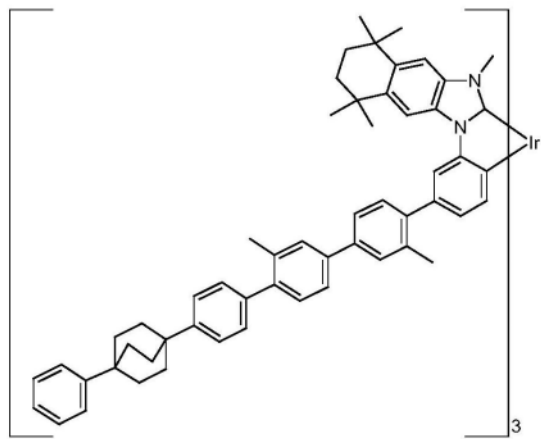
[0450] 根据变体1的程序。使用8.92g (10.0mmol)的MS1、11.43g (33.0mmol)的S20、19.12g (90.0mmol)的磷酸三钾、548mg (1.8mmol)的三邻甲苯基膦、67mg (0.3mmol)的乙酸钯(II)。热萃取:从甲苯中进行5次。产率:(4.8mmol),48%。纯度:>99.8%(通过HPLC)。

[0451] 以类似方式,可以制备以下化合物:

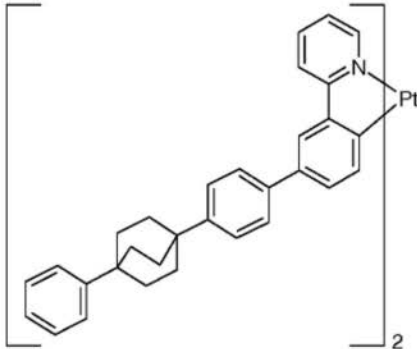
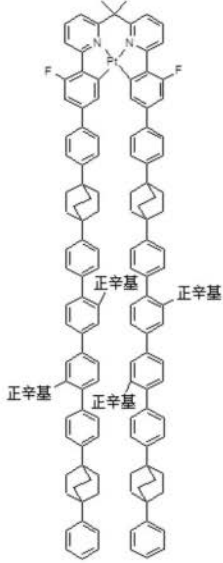
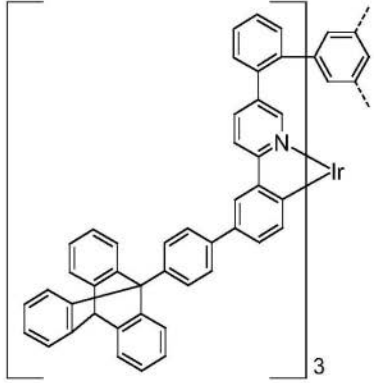
[0452]

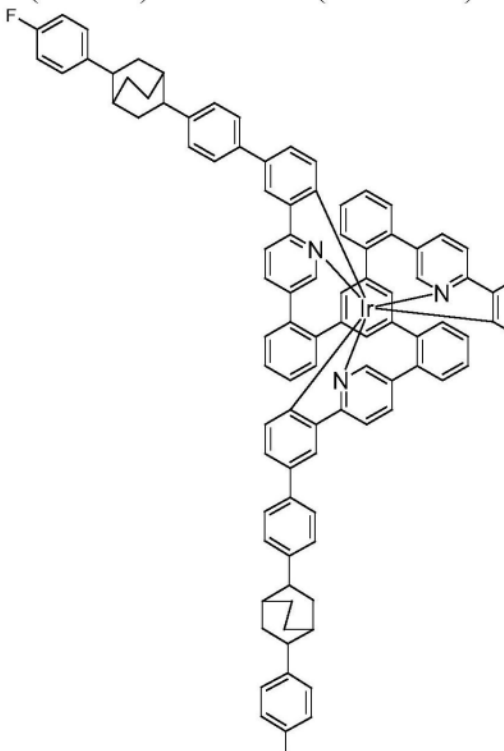
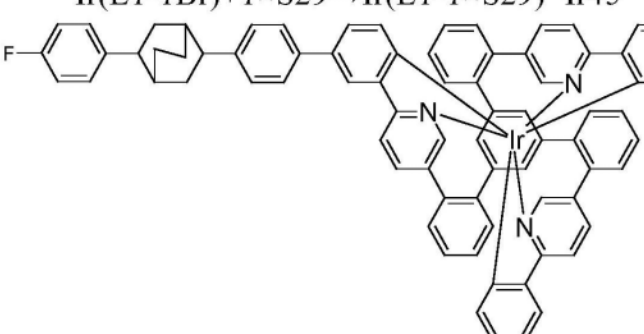
实施例	反应物→产物 热萃取剂*	产率
Ir2	$MS1+3\times S26\rightarrow(MS1-3\times S26)=Ir2$  二甲苯	44%
Ir3	$MS1+3\times S27\rightarrow(MS1-3\times S27)=Ir3$	45%
Ir4	$MS1+3\times S41\rightarrow(MS1-3\times S41)=Ir4$	41%
Ir5	$MS1+3\times S92\rightarrow(MS1-3\times S92)=Ir5$	46%
Ir6	$MS1+3\times S208\rightarrow(MS1-3\times S208)=Ir6$	39%
Ir7	$MS2+2\times S37\rightarrow(MS2-2\times S37)=Ir7$	59%
Ir8	$MS2+2\times S46\rightarrow(MS3-2\times S46)=Ir8$	61%
Ir9	$MS3+1\times S25\rightarrow(MS3-1\times S25)=Ir9$	70%
Ir10	$MS3+1\times S92\rightarrow(MS3-1\times S92)=Ir10$	68%
Ir11	$MS3+1\times S212\rightarrow(MS3-1\times S212)=Ir11$	71%
Ir12	$MS4+1\times S205\rightarrow(MS4-1\times S205)=Ir12$	75%
Ir13	$MS5+1\times S29\rightarrow(MS51\times S29)=Ir13$	67%
Ir14	$MS6+1\times S39\rightarrow(MS6-1\times S39)=Ir14$	70%
Ir15	$MS7+1\times S42\rightarrow(MS7-1\times S42)=Ir15$	72%
Ir16	$MS8+6S28\rightarrow(MS8-6\times S28)=Ir16$	24%
Ir17	$MS9+1\times S211\rightarrow(MS9-1\times S211)=Ir17$	66%
Ir18	$MS10+1\times S46\rightarrow(MS10-1\times S46)=Ir18$	67%
Ir19	$MS11+1\times S43\rightarrow(MS11-1\times S43)=Ir19$	70%
Ir20	$MS12+1\times S93\rightarrow(MS12-1\times S93)=Ir20$	67%

[0453]

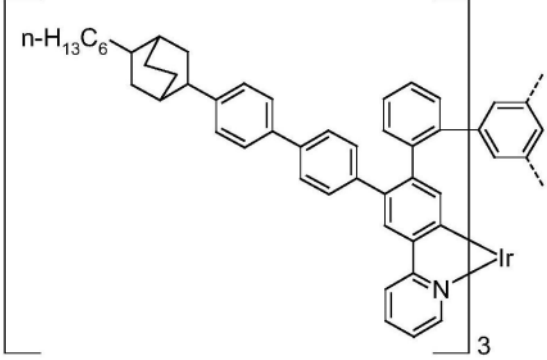
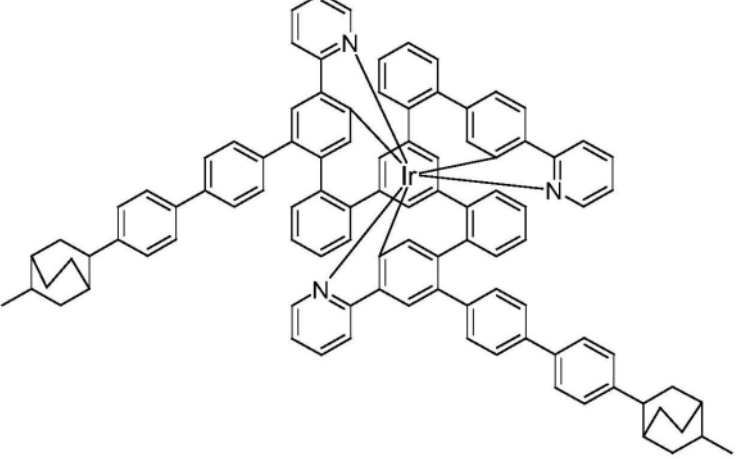
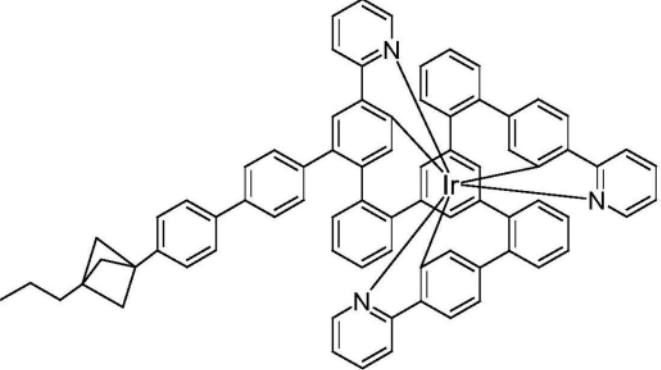
	 均三甲苯	
Ir21	$MS13+2\times S26\rightarrow (MS13-2\times S26)=Ir21$	53%
Ir22	$MS14+1\times S210\rightarrow (MS14-1\times S210)=Ir22$	62%
Ir23	$MS15+1\times S207\rightarrow (MS15-1\times S207)=Ir23$	66%
Ir24	$MS16+2\times S27\rightarrow (MS16-2\times S27)=Ir24$ 	53%
Ir25	$MS17+2\times S205\rightarrow (MS17-2\times S205)=Ir25$	51%
Ir26	$MS18+2\times S209\rightarrow (MS18-2\times S209)=Ir26$	54%
Ir27	$MS19+1\times S203\rightarrow (MS19-1\times S203)=Ir27$ 	68%
Ir28	$MS20+2\times S91\rightarrow (MS20-2\times S91)=Ir28$	50%
Ir29	$MS21+1\times S204\rightarrow (MS21-1\times S204)=Ir29$ 	62%
Ir30	$MS22+3\times S22\rightarrow (MS22-3\times S22)=Ir30$	43%
Ir31	$MS23+2\times S45\rightarrow (MS23-2\times S45)=Ir31$	49%
Ir32	$MS24+3\times S41\rightarrow (MS24-3\times S41)=Ir32$ 	54%
Ir33	$MS25 + 1xS205 \rightarrow (MS25-1xS205) = Ir33$	72%

[0454]

IPt1	$\text{MS26} + 2\text{xS25} \rightarrow (\text{MS26}-2\text{xS25}) = \text{Pt1}$ 	57%
Pt2	$\text{MS27} + 1 \times \text{S37} \rightarrow (\text{MS27}-1 \times \text{S37}) = \text{Pt2}$	56%
Pt3	$\text{MS28} + 2 \times \text{S205} \rightarrow (\text{MS28}-2 \times \text{S205}) = \text{Pt3}$  乙酸丁酯	34%
Ir37	$\text{Ir}(\text{L1}-3\text{Br}) + 3 \times \text{S28} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1}-3 \times \text{S28}) = \text{Ir37}$  变体 2: Ir38 至 Ir55 也是这样	44%
Ir38	$\text{Ir}(\text{L1}-3\text{Br}) + 3 \times \text{S26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1}-3 \times \text{S26}) = \text{Ir38}$	46%
Ir39	$\text{Ir}(\text{L1}-3\text{Br}) + 3 \times \text{S42} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1}-3 \times \text{S42}) = \text{Ir39}$	40%

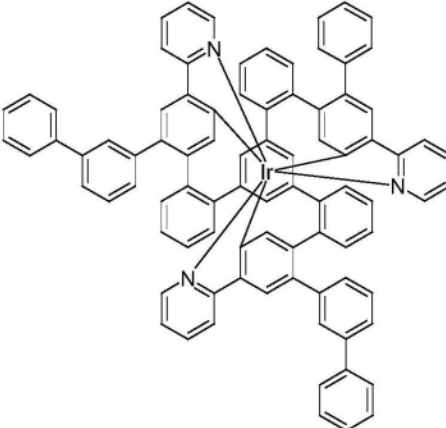
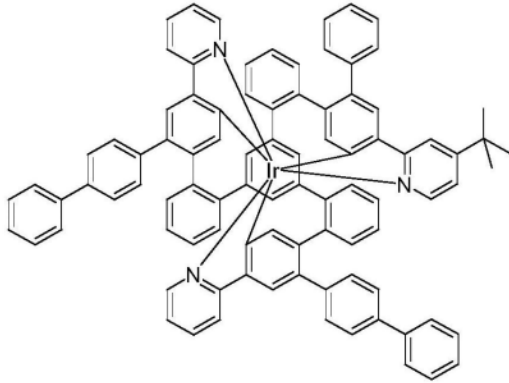
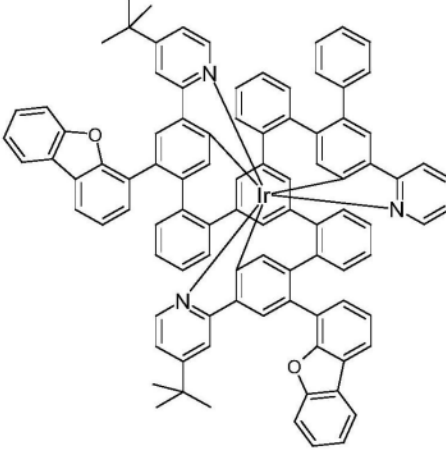
Ir40	$\text{Ir}(\text{L1-3Br}) + 3 \times \text{S205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3} \times \text{S205}) = \text{Ir40}$	41%
Ir41	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2 \times \text{S29} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2} \times \text{S29}) = \text{Ir41}$  変体 2	57%
Ir42	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2 \times \text{S40} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2} \times \text{S40}) = \text{Ir42}$	55%
Ir43	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2 \times \text{S44} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2} \times \text{S44}) = \text{Ir43}$	55%
Ir44	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2 \times \text{S205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2} \times \text{S205}) = \text{Ir44}$	58%
Ir45	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S29} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S29}) = \text{Ir45}$  変体 2	64%
Ir46	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S35} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S35}) = \text{Ir46}$	66%
Ir47	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S40} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S40}) = \text{Ir47}$	70%
Ir48	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S44} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S44}) = \text{Ir48}$	72%
Ir49	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S92} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S92}) = \text{Ir49}$	67%
Ir50	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S202} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S202}) = \text{Ir50}$	65%
Ir51	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S203} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S203}) = \text{Ir51}$	70%
Ir52	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S205}) = \text{Ir52}$	71%
Ir53	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S207} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S207}) = \text{Ir53}$	76%

[0455]

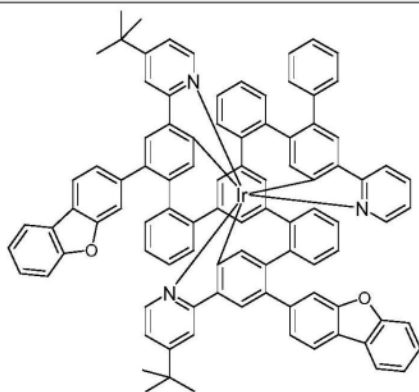
Ir54	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S210} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S210}) = \text{Ir54}$	73%
Ir55	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1 \times \text{S212} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S212}) = \text{Ir55}$	69%
Ir56	$\text{Ir}(\text{L2-3Br}) + 3 \times \text{S27} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3} \times \text{S27}) = \text{Ir56}$  变体 2: Ir57 至 Ir60 也是这样	42%
Ir57	$\text{Ir}(\text{L2-2Br}) + 2 \times \text{S26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L2-2} \times \text{S26}) = \text{Ir57}$ 	54%
Ir58	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1 \times \text{S23} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S23}) = \text{Ir58}$ 	69%
Ir59	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1 \times \text{S210} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S10}) = \text{Ir59}$	67%
Ir60	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1 \times \text{S212} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1} \times \text{S212}) = \text{Ir60}$	69%
Ir61	$\text{MS29} + 2 \times \text{S205} \rightarrow (\text{MS29-2} \times \text{S205}) = \text{Ir61}$	55%
Ir62	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2 \times \text{S26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L3-2} \times \text{S26}) = \text{Ir62}$	53%
Ir63	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2 \times \text{S42} \rightarrow \text{Ir}(\text{L3-2} \times \text{S42}) = \text{Ir63}$	49%
Ir64	$\text{Ir}(\text{L4-2Br}) + 2 \times \text{S37} \rightarrow \text{Ir}(\text{L4-2} \times \text{S37}) = \text{Ir64}$	51%

[0456]

[0457]

Ir65	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2 \times \text{S46} \rightarrow \text{Ir}(\text{L5-2} \times \text{S46}) = \text{Ir65}$	57%
IrRef4	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2 \times [5122-95-2] = \text{IrRef4}$ 	
IrRef5	$\text{Ir}(\text{L4-2Br}) + 2 \times [5122-94-1] = \text{IrRef5}$ 	
IrRef6	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2 \times [100124-06-9] = \text{IrRef6}$ 	
IrRef7	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2 \times [395087-89-5] = \text{IrRef7}$	

[0458]



[0459] *:如果不同于实施例Ir1

[0460] 5) 低聚/聚合金属络合物

[0461] 作为可聚合基团的溴化物或硼酸衍生物的一般聚合方法:铃木聚合

[0462] 变体A:双相反应混合物

[0463] 所述程序是根据W0 2002/077060和W0 2003/048225,在惰性条件下使用小心脱气的溶剂进行的。将单体(溴化物和硼酸或硼酸酯,纯度(通过HPLC)>99.8%)按下表中所指定的组成,在3体积份的甲苯:6体积份的二噁烷:2体积份的水的混合物中,以约100mmol/l的总浓度转化。总是最初完全加入单体M1和单体M2。然后,每个整体使用的Br官能团添加2摩尔当量的磷酸三钾,将混合物再搅拌5分钟,然后每个所使用的Br官能团添加0.06摩尔当量的三邻甲苯基膦,然后添加0.01摩尔当量的乙酸铯(II),并且将混合物在回流下在非常好的搅拌下加热。在1小时之后,将根据该表的单体的其余部分一次性全部添加,并且将混合物在回流下再加热4小时。如果混合物的粘度过于显著升高,那么可使用2体积份的甲苯:3体积份的二噁烷的混合物稀释。在4小时-6小时的总反应时间之后,为了封端,每个所使用的硼酸官能团添加0.05摩尔当量的一溴代芳族化合物(在此是3-溴联苯[2113-57-7]),然后在30分钟之后,每个所使用的Br官能团添加0.05摩尔当量的一硼酸或一硼酸酯(在此是3-联苯硼酸频哪醇酯[912844-88-3]),并且将混合物再煮沸1小时。在冷却之后,用500ml甲苯稀释混合物,去除水相并且用每次300ml的水将有机相洗涤两次。将有机相在80℃与300ml的5重量%N-乙酰半胱氨酸水溶液一起搅拌16小时,并且去除有机相,用硫酸镁干燥,经由硅藻土床过滤,然后浓缩至干燥。将粗聚合物溶解在THF中(浓度约10g/l-30g/l),并且在非常好的搅拌下使所述溶液逐渐进入两倍体积的甲醇中。通过抽吸滤出聚合物并且用甲醇洗涤三次并且干燥。将再沉淀操作重复五次,然后将聚合物在减压下在30℃-50℃干燥至恒重。

[0464] 变体B:单相反应混合物

[0465] 将单体(溴化物和硼酸或硼酸酯,纯度(通过HPLC)>99.8%)按下表中指定的组成,以约100mmol/l的总浓度溶解或悬浮在溶剂(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基乙酰胺、NMP、DMSO等)中。然后,每个Br官能团添加3摩尔当量的碱(氟化钾、磷酸三钾(无水、一水合物或三水合物)、碳酸钾、碳酸铯等,各自呈无水形式)和当量重量的玻璃珠粒(直径3mm),将混合物再搅拌5分钟,然后每个Br官能团添加0.03摩尔当量至0.003摩尔当量的三邻甲苯基膦,然后添加0.005摩尔当量至0.0005摩尔当量的乙酸铯(II)(膦与Pd的比优选地是6:1),并且在非常好的搅拌下将混合物加热到80℃以回流2小时-3小时。可选地,可以使用其

它膦,如三叔丁基膦、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos等,在这些膦的情况下优选的膦:铯比是2:1至1.3:1。在4小时-12小时的总反应时间之后,为了封端,添加0.05摩尔当量的一溴代芳族化合物(参见上文),然后在30分钟之后,添加0.05摩尔当量的一硼酸或一硼酸酯(参见上文),之后将混合物再煮沸1小时。在减压下基本上去除溶剂,将残余物溶解在甲苯中并且如变体A中所述纯化聚合物。

[0466] 由单体M1至M5构成的低聚物/聚合物P和其组成,数字以mmol为单位:

实施例	M1	M2	M3	M4	M5	产率
IrP1	MS5 20 mmol	LS11 100 mmol	LS101 90 mmol	---	---	89%
IrP2	Ir(L1-Br) 10 mmol	LS11 100 mmol	LS105 95 mmol	---	---	94%
IrP3	Ir(L1-Br) 2 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	90%
IrP4	Ir(L1-Br) 10 mmol	S32 100 mmol	LS106 50 mmol	LS109 45 mmol	---	95%
[0467] IrP5	Ir(L1-Br) 20 mmol	LS11 70 mmol	LS202 30 mmol	LS101 45 mmol	LS107 45 mmol	96%
IrP6	Ir(L2-Br) 1 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	88%
IrP7	Ir(L2-Br) 6 mmol	LS208 100 mmol	LS10 97 mmol	---	---	90%
IrP8	S210 10 mmol	LS11 95 mmol	LS101 95 mmol	MS9 10 mmol	---	92%
IrP9	MS9 20 mmol	LS11 100 mmol	LS113 90 mmol	---	---	92%

[0468] 立体化学:

[0469] 通常,单核络合物合成单元是以 Δ 异构体和 Λ 异构体的外消旋体的形式使用的。这产生本发明的多核化合物的非对映体混合物,例如双核化合物的 Δ , Δ/Λ , Λ 和(内消旋)- Δ , Λ 形式。除非另外说明,否则这些作为非对映体混合物被进一步转化或使用。此外,可以通过色谱法或通过分步结晶来将这些分离。

[0470] 实施例:OLED的制造

[0471] 1) 真空处理的器件:

[0472] 通过根据W0 04/058911的一般方法制造本发明的OLED和根据现有技术的OLED,所述一般方法根据在此所述的情况进行调整(变化在于层厚度、所使用的材料)。

[0473] 在下面的实施例中,呈现了多种OLED的结果。涂有50nm厚度的结构化的ITO(氧化铟锡)的玻璃板形成施加OLED的基底。所述OLED基本上具有以下层结构:基底/空穴传输层1(HTL)(其由掺杂有5%NDP-9的HTN(可商购自Novaled公司)组成,20nm)/空穴传输层2(HTL2)/任选的电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子注入层(EIL)以及最终的阴极。所述阴极由100nm厚度的铝层形成。

[0474] 首先将描述真空处理的OLED。为此目的,通过在真空室中进行热气相沉积来施加所有材料。在这种情况下,发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和通过共蒸发以特

定体积比例添加到一种或多种基质材料中的发光掺杂剂(发光体)组成。以诸如M3:M2:Ir(L2)(55%:35%:10%)的形式给出的细节在此意指材料M3以55%的体积比例存在于层中, M2以35%的体积比例存在于层中,并且Ir(L2)以10%的比例存在于层中。以类似的方式,电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。OLED的确切结构可以见于表1中。用于产生OLED的材料示于表4中。

[0475] 以标准方式对OLED进行表征。为此目的,确定电致发光光谱,以及从电流-电压-亮度特性线(IUL特性线)确定电流效率(以cd/A测量)以及电压(以1000cd/m²测量)。对于所选择的实验,确定寿命。寿命被定义为亮度从特定起始亮度下降到一定比例的时间。寿命LD50意指所述寿命是亮度下降到起始亮度的50%的时间,即从例如1000cd/m²下降到500cd/m²的时间。根据发光颜色,选择不同的起始亮度。寿命值可以借助于本领域技术人员已知的转换公式转换成针对其它起始亮度的数值。在这种背景下,针对1000cd/m²的起始亮度的寿命是常用数值。

[0476] 本发明的化合物作为磷光OLED中的发光体材料的用途

[0477] 本发明的化合物尤其可以用作OLED中的发光层中的磷光发光体材料。根据现有技术使用的比较是根据表4的铱化合物。OLED的结果汇总于表2中。

[0478] 表1:OLED的结构

[0479]

实施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
参照-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
参照-D2	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
参照-D3	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir9 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M1:M2:Ir13 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0480] 表2:真空处理的OLED的结果

实施例	EQE(%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50(h) 1000 cd/m ²
参照-D1	15.8	2.7	0.33/062	55000
参照-D2	15.6	3.3	0.33/062	70000
参照-D3	16.0	3.3	0.33/062	85000
D1	20.6	2.9	0.36/061	100000
D2	21.5	3.4	0.36/062	105000
D3	22.0	3.2	0.37/060	125000
D4	21.8	3.1	0.37/061	185000
D5	22.3	3.3	0.36/061	175000

[0482] 溶液处理的器件

[0483] A:由低分子量的可溶性功能材料制成

[0484] 本发明的铱络合物也可以从溶液中处理并且产生OLED,所述OLED在工艺方面与真空处理的OLED相比显著更简单,但是仍然具有非常好的特性。这些部件的制造是基于聚合物发光二极管(PLED)的制造,这已经在文献中多次描述(例如在WO 2004/037887中)。所述结构由基底/ITO/空穴注入层(60nm)/中间层(20nm)/发光层(60nm)/空穴阻挡层(10nm)/电子传输层(40nm)/阴极构成。为此目的,使用来自Technoprint公司的基底(钠钙玻璃),在其上施加ITO结构(氧化铟锡,透明导电阳极)。将所述基底在清洁室中用去离子水和洗涤剂(Deconex 15PF)清洁,然后通过UV/臭氧等离子体处理活化。之后,同样在清洁室中,通过旋涂来施加20nm的空穴注入层。所需的旋转速率取决于稀释度和特定的旋涂机几何形状。为了从层中去除残留水,将基底在热板上在200℃烘烤30分钟。所使用的中间层用于空穴传输;在这种情况下,使用来自默克公司(Merck)的HL-X092。所述中间层也可以可选地被一层或多层代替,其仅必须满足以下条件,即不会由于从溶液中沉积EML的后续处理步骤而再次浸出。为了产生发光层,将本发明的三重态发光体连同基质材料一起溶解在甲苯或氯苯中。如果像这里一样,器件要借助于旋涂达到60nm的典型层厚度,那么这些溶液的典型的固体含量是16g/l至25g/l。溶液处理的1a型器件含有由M4:M5:IrL(42%:45%:13%)构成的发光层,并且1b型器件含有由M4:M5:IrL(40%:32%:28%)构成的发光层,并且2型器件含有由M4:M5:IrLa:IrLb(30%:35%:30%:5%)构成的发光层,这意味着它们含有两种不同的Ir络合物。在惰性气氛(在本申请中是氩气)中旋涂发光层,并且在160℃烘烤10分钟。在后者上方气相沉积的是空穴阻挡层(10nm ETM1)和电子传输层(40nm ETM1(50%)/ETM2(50%))(来自Lesker公司的气相沉积体系等,典型的气相沉积压力: 5×10^{-6} 毫巴)。最终,通过气相沉积来施加铝阴极(100nm)(来自奥德里奇公司(Aldrich)的高纯度金属)。为了保护器件免受空气和空气湿度影响,最终将器件封装,然后表征。所引用的OLED实施例尚未优化。表3汇总了所获得的数据。

[0485] 表3:从溶液中处理材料的结果

[0486]

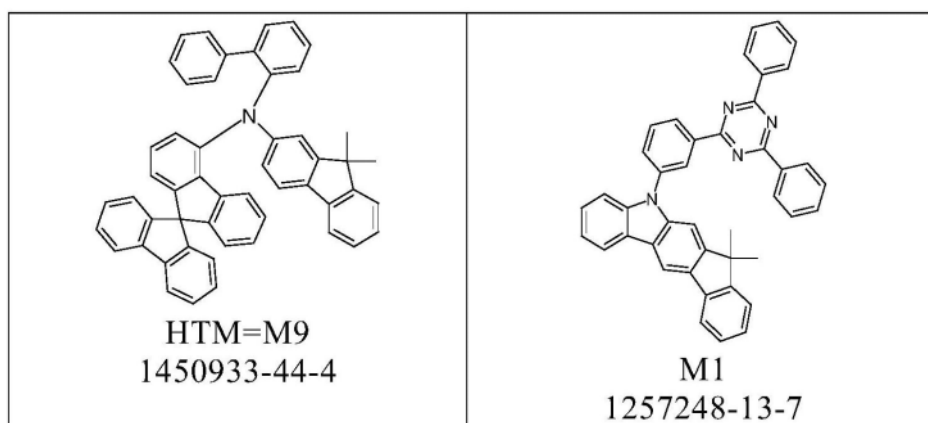
实施例	发光 体 器件	EQE(%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50(h) 1000 cd/m ²
溶液-参照-红色 1	IrRef3 1a 型	15.0	6.2	0.61/0.38	4000
溶液-参照-红色 2	IrRef1 IrRef3 2 型	17.3	6.4	0.61/0.39	240000
溶液-红色 D1	IrRef1 Ir17 2 型	19.9	6.2	0.64/0.35	310000
溶液-红色 D2	IrRef1 Ir18 2 型	20.4	6.3	0.61/0.38	160000
溶液-参照-绿色 1	IrRef1 1a 型	19.6	5.2	0.36/0.61	190000
溶液-参照-绿色 2	IrRef1 1b 型	19.8	4.9	0.36/0.61	210000
溶液-参照-绿色 3	IrRef4 1b 型	22.0	5.3	0.33/0.64	310000
溶液-参照-绿色 4	IrRef5 1b 型	21.9	5.4	0.33/0.62	340000
溶液-参照-绿色 5	IrRef6 1b 型	21.7	5.4	0.34/0.62	320000
溶液-参照-绿色 6	IrRef7 1b 型	21.9	5.5	0.34/0.62	300000
溶液-绿色 D1	Ir5 1a 型	20.4	5.7	0.38/0.58	170000
溶液-绿色 D2	Ir6 1b 型	21.4	5.1	0.37/0.60	270000
溶液-绿色 D3	Ir11 1b 型	21.4	5.1	0.37/0.60	190000
溶液-绿色 D4	Ir12 1b 型	22.1	5.1	0.37/0.60	250000
溶液-绿色 D5	Ir15 1b 型	22.0	5.1	0.37/0.60	260000
溶液-绿色 D6	Ir19 1b 型	21.5	5.0	0.40/0.58	300000
溶液-绿色 D7	Ir23 1b 型	22.1	5.3	0.39/0.58	180000
溶液-绿色 D8	Ir25 1b 型	24.6	5.2	0.43/0.55	290000

[0487]

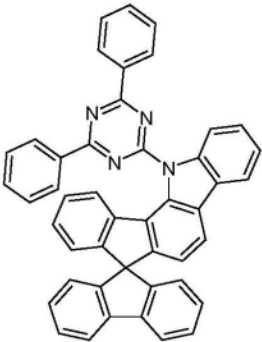
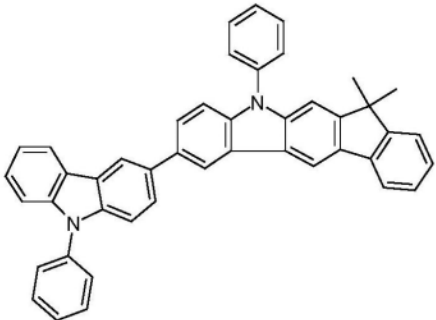
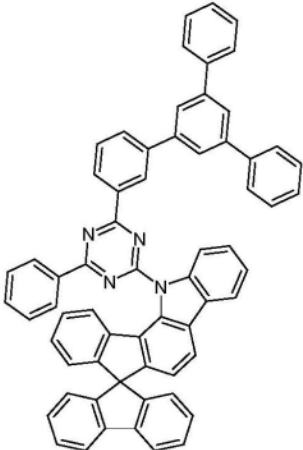
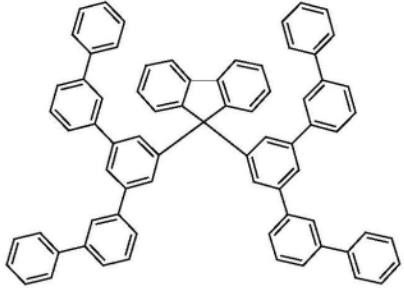
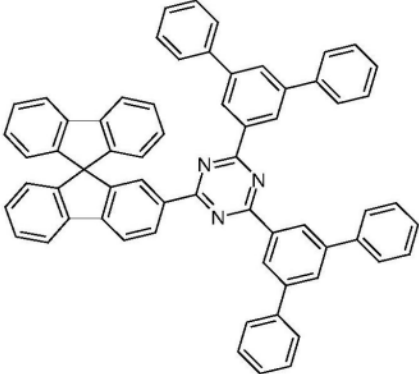
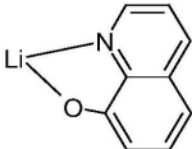
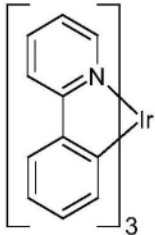
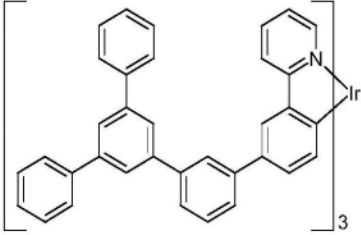
溶液-绿色 D9	Ir29 1b 型	23.1	5.2	0.40/0.58	270000
溶液-绿色 D10	Pt3 1b 型	25.0	5.0	0.29/0.64	---
溶液-绿色 D11	Ir37 1b 型	20.3	5.3	0.37/0.60	340000
溶液-绿色 D12	Ir44 1b 型	24.3	5.2	0.37/0.60	380000
溶液-绿色 D13	Ir54 1b 型	25.2	5.2	0.37/0.60	400000
溶液-绿色 D14	Ir55 1b 型	24.0	5.4	0.38/0.58	340000
溶液-绿色 D15	IrP1 1b 型	22.9	5.5	0.37/0.60	300000
溶液-绿色 D16	IrP3 1b 型	25.1	5.6	0.37/0.59	210000
溶液-绿色 D17	Ir61 1b 型	22.3	5.3	0.39/0.59	280000
溶液-绿色 D18	Ir62 1b 型	22.8	5.3	0.34/0.62	300000
溶液-绿色 D19	Ir63 1b 型	22.9	5.4	0.34/0.62	330000
溶液-绿色 D20	Ir64 1b 型	23.4	5.2	0.34/0.62	360000
溶液-绿色 D21	Ir65 1b 型	23.6	5.1	0.34/0.61	320000

[0488] 表4:所使用的材料的结构式

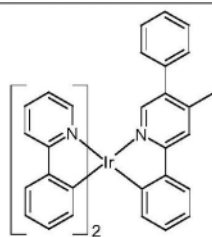
[0489]



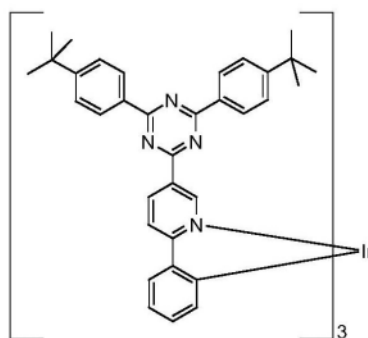
[0490]

 M2 1615703-29-1	 M3 1357150-54-9
 M4 1616231-60-7	 M5 1246496-85-4
 ETM1=HBM1=M10 1233200-52-6	 ETM2 25387-93-3
 IrPPy 693794-98-8	 IrRef1 1269508-30-6

[0491]



IrRef2
1215692-34-4



IrRef3
1202823-72-0