



(10) 授权公告号 CN 107922451 B

(45) 授权公告日 2023.01.31

(21) 申请号 201680048857.8

(22) 申请日 2016.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107922451 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据  
15182264.0 2015.08.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/001299 2016.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/032439 DE 2017.03.02

(73) 专利权人 默克专利有限公司  
地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菲利普·施特塞尔 尼尔斯·克嫩  
克里斯蒂安·埃伦赖希

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.  
*G07F 15/00* (2006.01)  
*G09K 11/06* (2006.01)  
*G07D 401/14* (2006.01)  
*G07D 213/75* (2006.01)  
*G07D 213/82* (2006.01)  
*G07D 215/12* (2006.01)  
*G07D 213/30* (2006.01)  
*G07D 213/40* (2006.01)  
*G07D 213/68* (2006.01)  
*H05B 33/14* (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 104053746 A, 2014.09.17  
WO 2005076380 A2, 2005.08.18  
CN 102947304 A, 2013.02.27  
CN 102076640 A, 2011.05.25

审查员 解肖鹏

权利要求书9页 说明书174页

(54) 发明名称

金属络合物

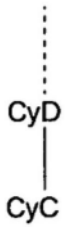
(57) 摘要

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

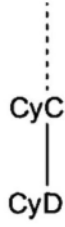
1. 一种含有六齿三足配体的单金属化合物,其中三个双齿子配体可以相同或不同并与金属配位,

其中所述金属是铈,并且

其中所述双齿子配体在每种情况下相同或不同,并且选自式(L-1)和(L-2)的结构:



式(L-1)



式(L-2)

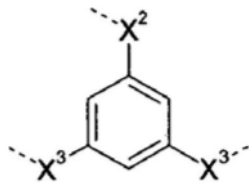
其中虚线键表示所述子配体与式(2')的桥连基连接的键,并且所用的其它符号如下:

CyC在每种情况下相同或不同,并且为任选取代的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有6至13个芳族环原子并且通过碳原子与所述金属配位,并且通过共价键与CyD键合;

CyD在每种情况下相同或不同,并且为任选取代的杂芳基基团,所述杂芳基基团具有5至10个芳族环原子并且通过氮原子或通过碳烯碳原子与所述金属配位,并且通过共价键与CyC键合;

同时,两个或更多个的任选的取代基可以一起形成环系;

并且所述三个双齿子配体通过式(2')的桥连基彼此连接:



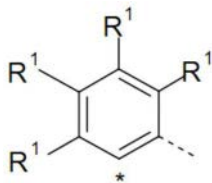
式(2')

其中虚线键表示所述双齿子配体与这个结构连接的键,并且所用符号如下:

$X^2$ 在每种情况下相同或不同,并且为 $-CR'=CR'-$ 、 $-CR'=N-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-C(=O)-NR''-$ ;

$X^3$ 在每种情况下相同或不同,并且为 $X^2$ 或 $-CR=CR-$ 基团;

R在每种情况下相同或不同,并且为H;D;具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2个碳原子的烯基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团;同时,在 $X^3=-CR=CR-$ 时,两个R基团也可以一起形成脂族的环系或者可一起形成式(6)的基团:



式(6)

其中 $R^1$ 是H;

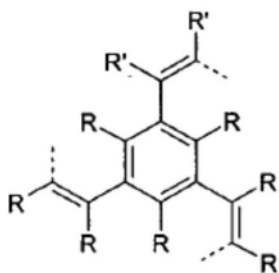
$R'$ 在每种情况下相同或不同,并且为H;D;具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有3

至20个碳原子的支链或环状的烷基基团；同时，在 $X^2 = -CR' = CR'$ -时，两个 $R'$ 基团也可以一起形成脂族环系；

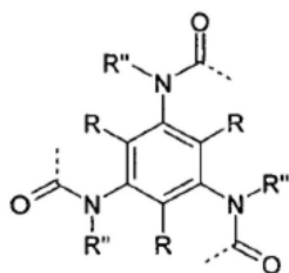
$R''$ 在每种情况下相同或不同，并且为H；D；具有1至5个碳原子的直链烷基基团或具有3至6个碳原子的支链或环状的烷基基团；或者芳族环系，所述芳族环系具有6至12个芳族环原子；

同时，除了通过所述式(2')的桥连基之外，三个双齿子配体还可以通过其它桥连基进行闭环以形成穴状化合物，其中所述其它桥连基是苯环。

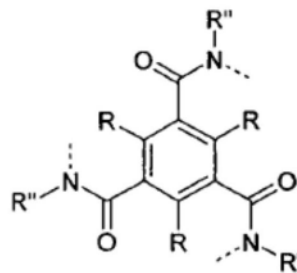
2. 根据权利要求1所述的化合物，其特征在于所述式(2')的基团选自式(2a)至(2m)的结构：



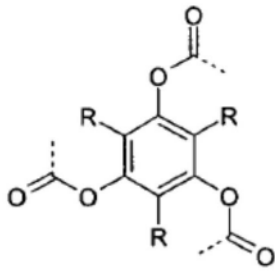
式(2a)



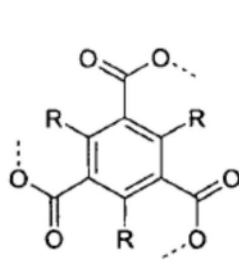
式(2b)



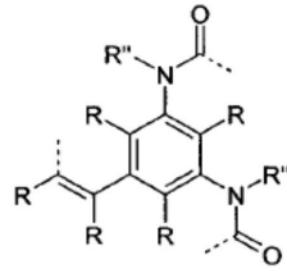
式(2c)



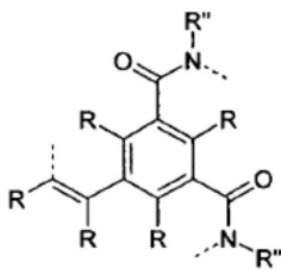
式(2d)



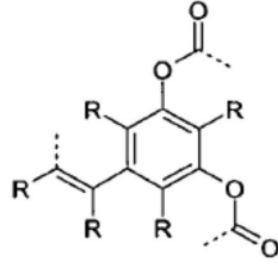
式(2e)



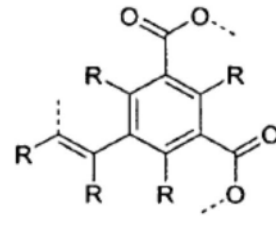
式(2f)



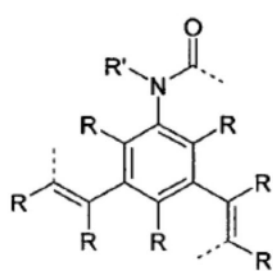
式(2g)



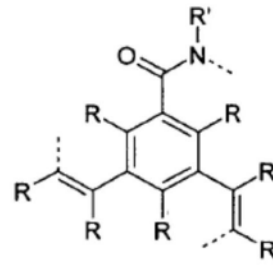
式(2h)



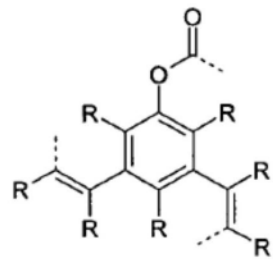
式(2i)



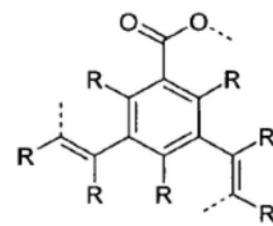
式(2j)



式(2k)



式(2l)

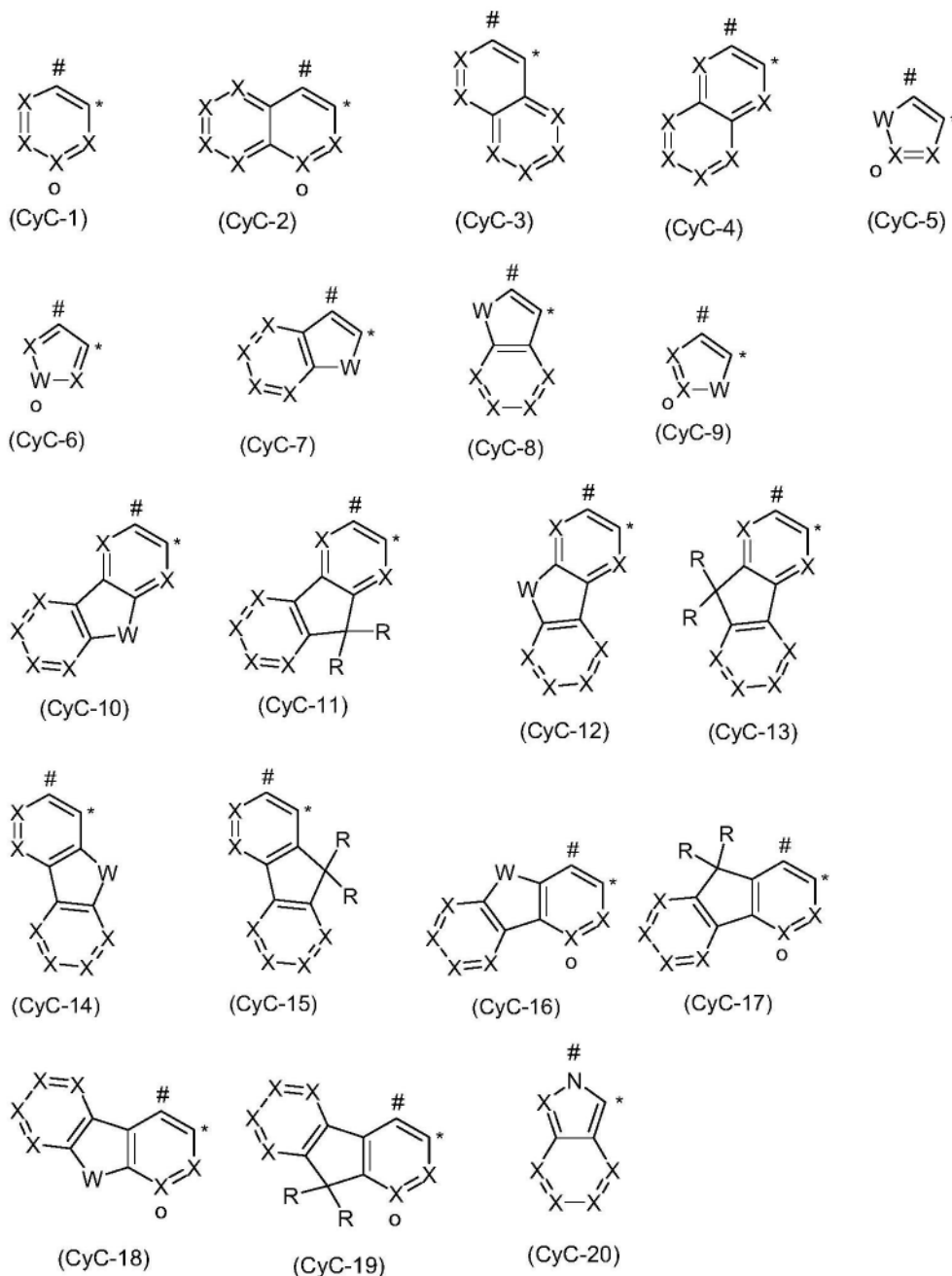


式(2m)

其中式(2a)至(2m)中与中间的苯基团连接的取代基R是H,所用的其它符号具有权利要求1中所列的定义。

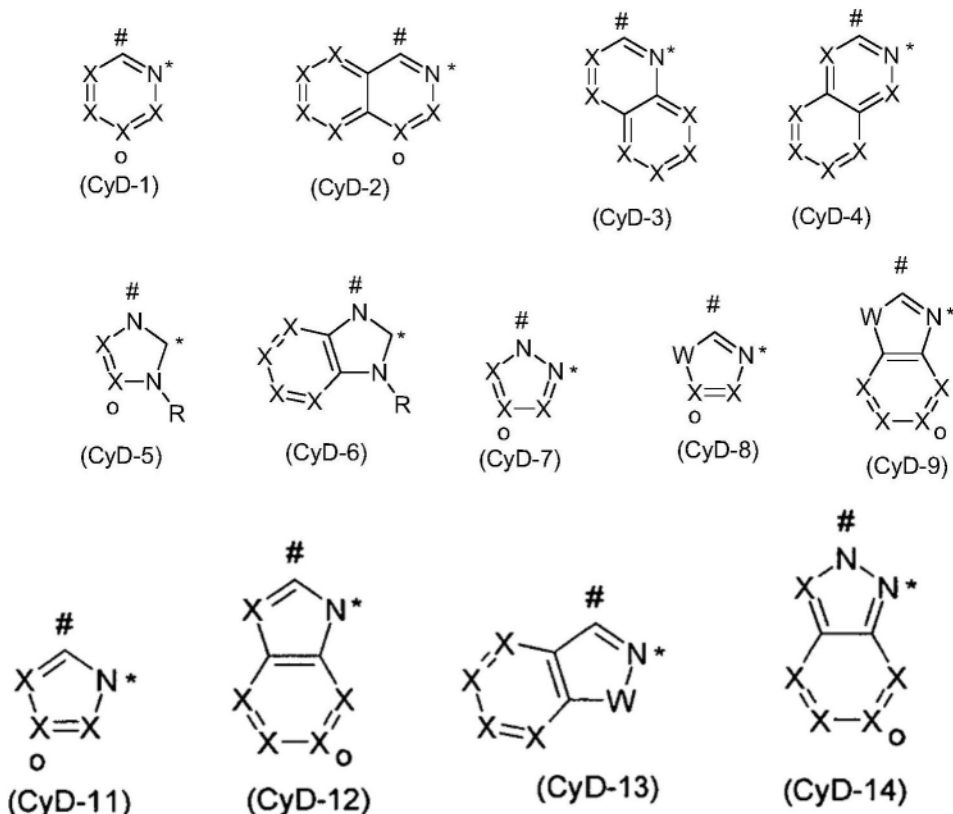
3. 根据权利要求1至2中一项或多项所述的化合物,其特征在于所述双齿子配体各自为单阴离子的;并且其特征在于所选的所述三个双齿子配体是相同的或所选的所述双齿子配体中的两个是相同的并且所选的第三个双齿子配体不同于前两个双齿子配体。

4. 根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物,其特征在于CyC在每种情况下相同或不同,并且选自式(CyC-1)至(CyC-20)的结构



其中所述基团在每种情况下与式(L-1)或(L-2)中的CyD中由#指示的位置结合,并且在由\*指示的位置处与所述金属配位;

并且其特征在于CyD在每种情况下相同或不同,并且选自式(CyD-1)至(CyD-9)和(CyD-11)至(CyD-14)的结构



其中所述基团在每种情况下与式 (L-1) 或 (L-2) 中的 CyC 中由 # 指示的位置结合, 并且在由 \* 指示的位置处与所述金属配位;

此外, CyC 和 CyD 中所用的符号如下:

X 在每种情况下相同或不同, 并且为 CR 或 N, 其条件为每个环不超过两个符号 X 为 N;

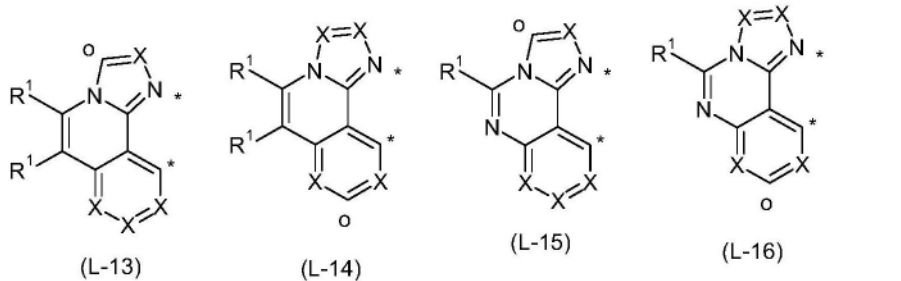
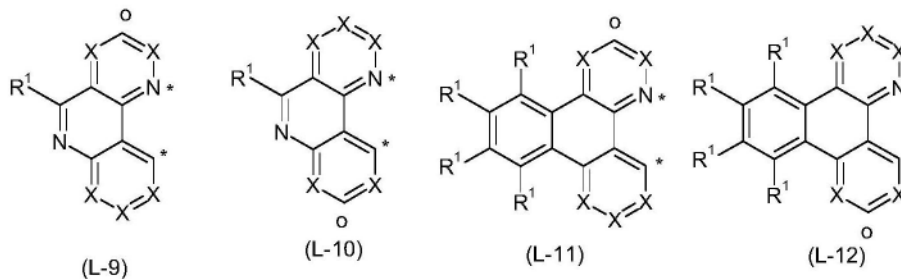
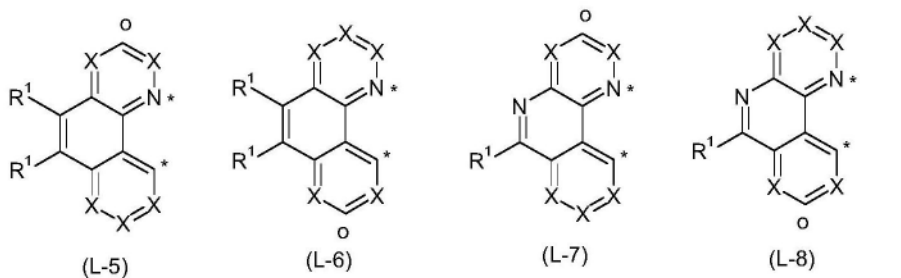
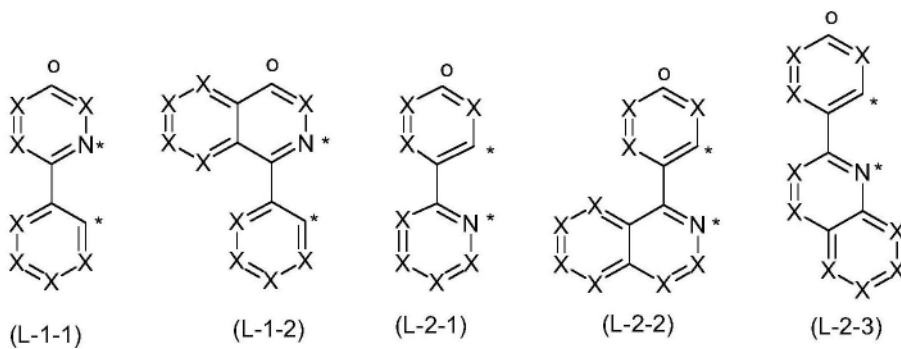
W 在每种情况下相同或不同, 并且为 NR、O 或 S;

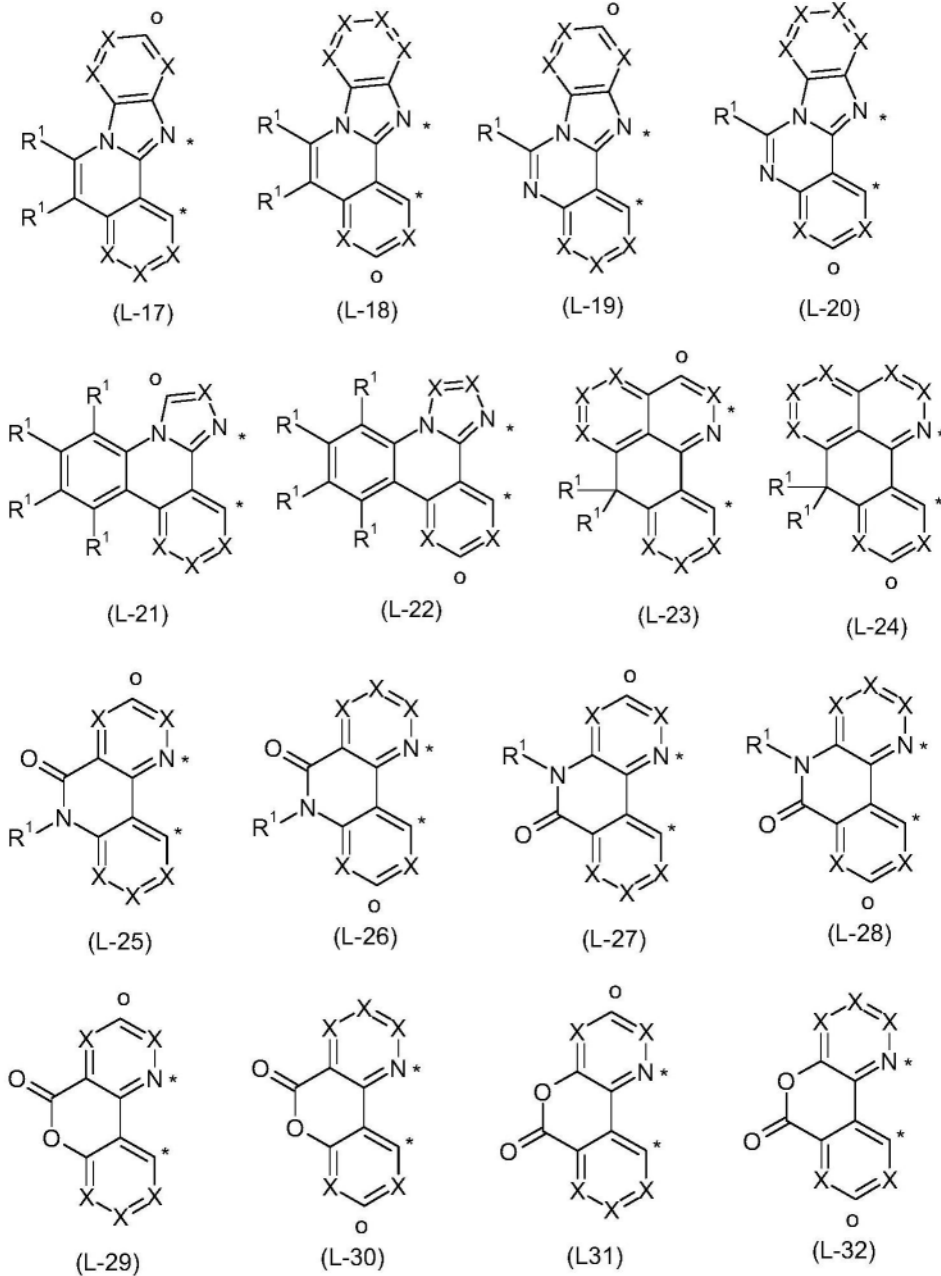
R 在每种情况下相同或不同, 并且为 H; D; F; CN; 具有 1 至 6 个碳原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个碳原子的支链或环状的烷基基团; 或者芳族或杂芳族环系, 所述芳族或杂芳族环系具有 5 至 24 个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R<sup>1</sup> 基团取代; 两个相邻的 R 基团一起也可形成脂族环系;

R<sup>1</sup> 在每种情况下相同或不同, 并且为 H; D; F; CN; 具有 1 至 5 个碳原子的直链烷基基团或具有 3 至 5 个碳原子的支链或环状的烷基基团;

同时, 这些基团与所述式 (2') 的桥连基通过式中由 "o" 标记的位置键合并且相应符号 X 为 C。

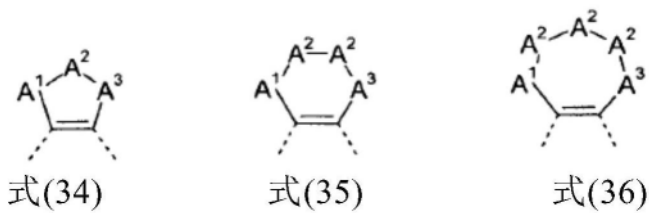
5. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述双齿子配体在每种情况下相同或不同, 并且选自以下结构 (L-1-1) 至 (L-32):

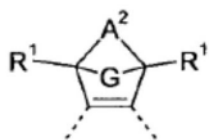




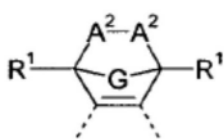
其中所用符号具有权利要求4中给出的定义,\*指示与所述金属配位的位置并且“o”表示与所述式(2')的桥连基键合的位置。

6. 根据权利要求1至5中一项或多项所述的化合物,其特征在于所述化合物具有两个R或R'取代基,所述两个R或R'取代基与相邻碳原子键合并且一起形成式(34)至(40)中的一个的环

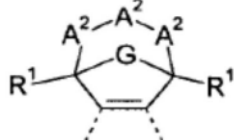




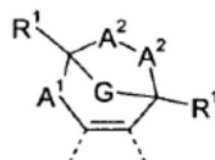
式(37)



式(38)



式(39)



式(40)

其中虚线键表示所述配体中两个碳原子的连接,并且此外:

A<sup>1</sup>、A<sup>3</sup>在每种情况下相同或不同,并且为C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>;

A<sup>2</sup>为C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;

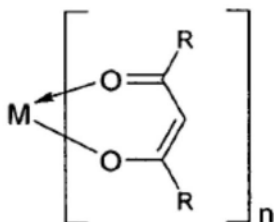
G为具有1、2或3个碳原子的亚烷基基团;

R<sup>1</sup>在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;Cl;Br;I;N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;CN;NO<sub>2</sub>;OR<sup>2</sup>;SR<sup>2</sup>;Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>;B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;C(=O)R<sup>2</sup>;P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;S(=O)R<sup>2</sup>;S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>;OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>;具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代,其中一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团可被R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>2</sup>、O、S或CONR<sup>2</sup>代替;或者芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代;同时,两个或更多个的R<sup>1</sup>取代基也可一起形成脂族、杂脂族、芳族或杂芳族的环系;

R<sup>2</sup>在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;或具有1至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族的有机基团,其中一个或多个氢原子也可被F代替;

R<sup>3</sup>在每种情况下相同或不同,并且为H;D;具有1至10个碳原子的直链的烷基基团、具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团。

7. 一种用于制备根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物的方法,所述方法通过使自由配体与式(42)的金属醇盐、与式(43)的金属酮酮化物、与式(44)的金属卤化物或与式(45)的金属羧酸盐或与带有醇盐和/或卤化物和/或羟基基团以及酮酮基团两者的金属化合物反应来进行



式(42)

式(43)



式(44)



式(45)

其中M为合成的本发明金属络合物中的金属,n为所述金属M的化合价,R具有权利要求1中给出的定义,Hal=F、Cl、Br或I,并且金属反应物也能够以水合物的形式存在。

8. 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一种或多种根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物,其中代替一个或多个氢原子和/或取代基,存在一个或多个从所述化合物至所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的结合。

9. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求8所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子和至少一种溶剂。

10. 根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物或根据权利要求8所述的低聚物、聚

合物或树枝状大分子在电子器件中的用途。

11. 一种电子器件,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求8所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子。

12. 根据权利要求11所述的电子器件,其特征在于所述电子器件为有机电致发光器件,并且根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物用作一个或多个发光层中的发光化合物。

## 金属络合物

[0001] 本发明涉及用作有机电致发光器件中的发光体的金属络合物。

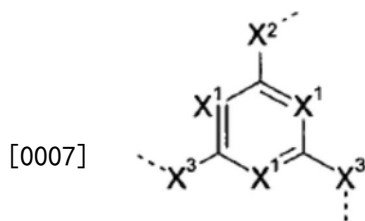
[0002] 根据现有技术,磷光有机电致发光器件(OLED)中使用的三重态发光体具体来说是铱络合物,特别是具有芳族配体的双-和三-邻位金属化的络合物,其中配体通过带负电的碳原子和不带电的氮原子或通过带负电的碳原子和不带电的碳烯碳原子与金属结合。这些络合物的实例为三(苯基吡啶基)铱(III)和其衍生物。还已知大量相关配体和铱配合物,例如具有1-或3-苯基异喹啉配体、具有2-苯基喹啉或具有苯基碳烯的络合物。

[0003] 如在例如WO 2004/081017、WO 2006/008069或US 7,332,232中所述,通过使用多足配体实现络合物稳定性的改善。尽管这些具有多足配体的络合物显示出优于除了其中个别配体不具有多足桥连以外原本具有相同配体结构的络合物的优势,但仍然需要改善。这种需要特别存在于更复杂的化合物合成中,例如络合反应需要非常长的反应时间和高的反应温度。此外,在具有多足配体的络合物的情况下,在有机电致发光器件中使用时的特性方面,特别是在效率、电压和/或使用寿命方面,仍然需要改善。

[0004] 因此,本发明解决的问题是提供适合作为发光体用于OLED的新型金属络合物。一个特定目的在于提供在效率、工作电压和/或使用寿命方面表现出改善的特性的发光体。本发明的另一个目的在于提供在每种情况下与具有结构相当的配体的络合物相比,能够在更温和的合成条件(特别是在反应时间和反应温度方面)下合成的金属络合物。本发明的另一个目的在于提供不表现出任何面式-经式异构化的金属络合物,在根据现有技术的络合物情况下这可能是一个问题。

[0005] 已经令人惊讶地发现,通过具有六齿三足配体的金属络合物来实现这个目的,其中配体的连接单独子配体的桥连基具有下面所描述的结构,所述金属络合物非常适用于有机电致发光器件。因此,本发明提供这些金属络合物和包含这些络合物的有机电致发光器件。

[0006] 因此,本发明提供一种含有六齿三足配体的单金属金属络合物,其中三个双齿子配体可以相同或不同并与金属配位,并且所述三个双齿子配体通过下式(1)的桥连基彼此连接:



式(1)

[0008] 其中虚线键表示双齿子配体与这个结构连接的键,并且所用符号如下:

[0009]  $X^1$ 在每种情况下相同或不同,并且为CR或N;

[0010]  $X^2$ 在每种情况下相同或不同,并且为 $-CR' = CR' -$ 、 $-CR' = N -$ 、 $-C(=O) - O -$ 、 $-C(=O) - NR'' -$ 、 $-C(=O) - S -$ 、 $-C(=S) - O -$ 、 $-C(=S) - NR'' -$ 或 $-C(=S) - S -$ ;

[0011]  $X^3$ 在每种情况下相同或不同,并且为 $X^2$ 或 $-CR = CR -$ 基团;

[0012] R、R'在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;Cl;Br;I;N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;CN;NO<sub>2</sub>;OR<sup>1</sup>;SR<sup>1</sup>;COOH;C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>;B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;C(=O)R<sup>1</sup>;P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;S(=O)R<sup>1</sup>;S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>;OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>;具有1至20个碳原子的直链烷基或具有2至20个碳原子的烯基或炔基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基,其中烷基、烯基或炔基在每种情况下可以被一个或多个R<sup>1</sup>基团取代,其中一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团可以被R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>、C≡C、Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>1</sup>、O、S或CONR<sup>1</sup>代替;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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<sup>1</sup>基团取代;同时,在X<sup>2</sup>=-CR'=CR'-时,两个R'基团也可以一起形成脂族或杂脂族环系;此外,在X<sup>3</sup>=-CR=CR-时,两个R基团也可以一起形成脂族、杂脂族、芳族或杂芳族的环系;

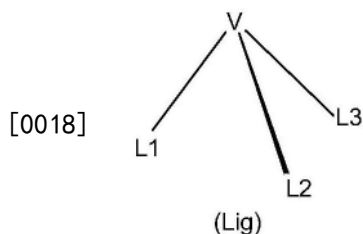
[0013] R''在每种情况下相同或不同,并且为H;D;具有1至20个碳原子的直链烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基,其中烷基在每种情况下可以被一个或多个R<sup>1</sup>基团取代并且其中一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团可以被Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>代替;或者芳族或杂芳族环系,其具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R<sup>1</sup>基团取代;

[0014] R<sup>1</sup>在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;Cl;Br;I;N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;CN;NO<sub>2</sub>;OR<sup>2</sup>;SR<sup>2</sup>;Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>;B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;C(=O)R<sup>2</sup>;P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;S(=O)R<sup>2</sup>;S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>;OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>;具有1至20个碳原子的直链烷基或具有2至20个碳原子的烯基或炔基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基,其中烷基、烯基或炔基在每种情况下可以被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代,其中一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团可以被R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>2</sup>、O、S或CONR<sup>2</sup>代替;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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<sup>2</sup>基团取代;同时,两个或更多个的R<sup>1</sup>取代基也可以一起形成脂族、杂脂族、芳族或杂芳族的环系;

[0015] R<sup>2</sup>在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;或具有1至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团,特别是烃基团,其中一个或多个氢原子也可以被F代替;

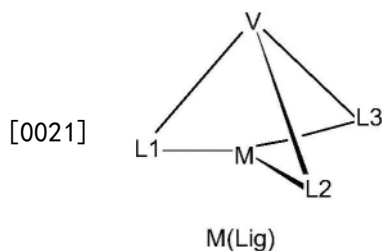
[0016] 同时,除了通过式(1)的桥连基之外,三个双齿配体还可以通过其它桥连基进行闭环以形成穴状化合物。

[0017] 因此,根据本发明,配体是具有三个双齿子配体的六齿三足配体。六齿三足配体的结构用下式(Lig)以示意形式显示:



[0019] 其中V表示式(1)的桥连基,L1、L2和L3在每种情况下相同或不同并且各自为双齿子配体。“双齿”意指络合物中的特定子配体通过两个配位位点与金属配位或结合。“三足”意指该配体具有三个键合到桥连基V或式(1)的桥连基的子配体。因为配体具有三个双齿子配体,所以总体结果是六齿配体,即通过六个配位位点与金属配位或结合的配体。在本申请上下文中,表述“双齿子配体”意指如果式(1)的桥连基不存在,则该单元将是双齿配体。然而,由于在这种双齿配体中氢原子在形式上的消除以及与式(1)的桥连基连接,其不再是单独的配体,而是由此产生的六齿配体的一部分,因此为其使用术语“子配体”。

[0020] 因此,用这种式(Lig)的配体形成的金属络合物M(Lig)可以由下式示意性地表示:



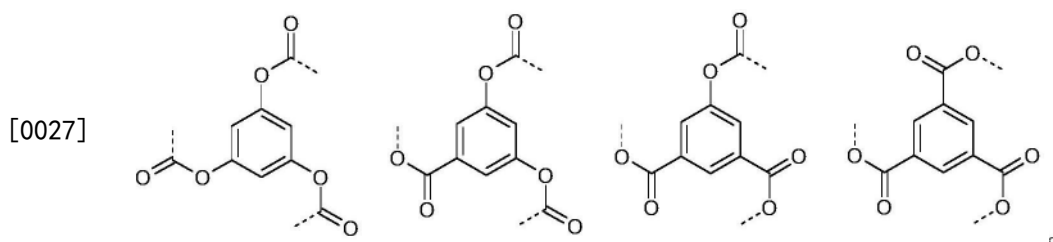
[0022] 其中V表示式(1)的桥连基,L1、L2和L3在每种情况下相同或不同并且各自为双齿子配体,并且M为金属。如从示意图中可以推断,在本发明的化合物中,在每种情况下,所有三个双齿子配体都通过两个配位位点与金属配位。

[0023] 在本发明的上下文中,“单金属”意指金属络合物仅含有单个金属原子,正如也由M(Lig)示意性表示的。因此,本发明不涵盖如下金属络合物,其中例如三个双齿子配体各自与不同的金属原子配位。

[0024] 配体与金属连接的键可以是配位键或共价键,或者键的共价比例(Anteil)可以根据配体和金属而变化。当在本申请中说配体或子配体与金属配位或结合时,在本申请的上下文中这是指配体或子配体与金属连接的任何种类的键,而不管键的共价比例如何。

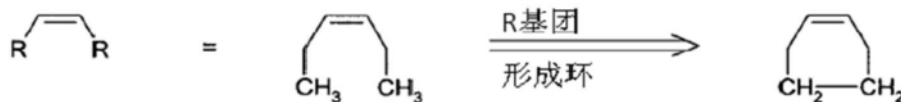
[0025] 优选地,本发明化合物的特征在于其不带电,即是电中性的。这通过以简单的方式选择三个双齿子配体的电荷以使其抵消络合的金属原子的电荷来实现。因此,例如,如果使用+3氧化态的金属原子,则可以凭借三个双齿子配体中的每一个都是单阴离子来实现电中性。

[0026] 下文详细描述式(1)的基团的优选实施方式。 $X^2$ 基团可以为烯基、亚胺基、酰胺基、酯基或酰胺基和酯基的相应硫类似物。当 $X^3$ 为 $-CR=CR-$ 并且R基团一起形成芳族或杂芳族环时, $X^3$ 基团也可以为邻位键合的芳基或杂芳基。在不对称的 $X^2$ 或 $X^3$ 基团的情况下,基团可以具有任何取向。这在下文中用 $X^2=X^3=-C(=O)-O-$ 的实例显示。这产生了 $X^2$ 和 $X^3$ 的以下可能取向,所有这些取向都涵盖在本发明中:

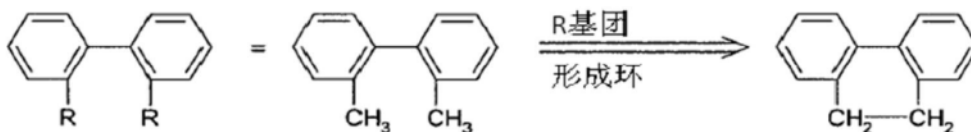


[0028] 当 $X^2$ 或 $X^3$ 为烯基或亚胺基时,其为顺式键合的烯基或亚胺基。

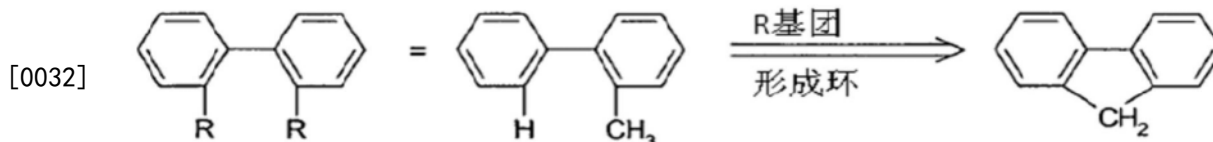
[0029] 在本说明书的上下文中,两个或更多个的基团一起可以形成环的措辞尤其应该理解为意指这两个基团通过化学键以及两个氢原子在形式上的消除而彼此连接。这通过以下方案来说明:



[0030]



[0031] 此外,上述措辞也应理解为意指,如果两个基团中的一个为氢,则第二个基团结合到与氢原子键合的位置,形成环。这通过以下方案来说明:



[0033] 本发明上下文中的芳基含有6至40个碳原子;本发明上下文中的杂芳基含有2至40个碳原子和至少一个杂原子,其条件为碳原子和杂原子的总和为至少5。杂原子优选选自N、O和/或S。在本文中,芳基或杂芳基应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,或稠合的芳基或杂芳基,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

[0034] 本发明上下文中的芳族环系在环系中含有6至40个碳原子。本发明上下文中的杂芳族环系在环系中含有1至40个碳原子和至少一个杂原子,其条件为碳原子和杂原子的总和为至少5。杂原子优选选自N、O和/或S。本发明上下文中的芳族或杂芳族环系应理解为意指如下体系,其不一定仅含有芳基或杂芳基,而是其中两个或更多个的芳基或杂芳基基团也可以被非芳族单元(优选少于H以外的原子的10%)例如碳、氮或氧原子或羰基间断。在本发明的上下文中,例如,诸如9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也应该被认为是芳族环系,并且其中两个或更多个的芳基被例如直链或环状烷基或甲硅烷基间断的体系也同样被认为是芳族环系。此外,其中两个或更多个的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)同样应被认为是芳族或杂芳族环系。

[0035] 本发明上下文中的环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基应理解为意指单环、双环或多环基团。

[0036] 在本发明的上下文中,其中单独氢原子或 $\text{CH}_2$ 基团也可以被上述基团代替的 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 烷基应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、1-二环[2.2.2]辛基、2-二环[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



式中,所有 $X^1$ 基团都为氮原子,因此式(1)的中心三价环为三嗪。因此,式(1)的优选实施方式为式(2)和式(3)的结构。

[0042]  $X^1$ 上并且特别是式(2)的三价中心苯环上的优选R基团如下:

[0043] R在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;CN; $OR^1$ ;具有1至10个碳原子的直链烷基或具有2至10个碳原子的烯基或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基,其各自可以被一个或多个 $R^1$ 基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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;

[0044]  $R^1$ 在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;CN; $OR^2$ ;具有1至10个碳原子的直链烷基或具有2至10个碳原子的烯基或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基,其各自可以被一个或多个 $R^2$ 基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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;

[0045]  $R^2$ 在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;或具有1至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族的有机基团,其中一个或多个氢原子也可以被F代替。

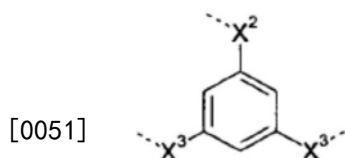
[0046]  $X^1$ 上并且特别是式(2)的三价中心苯环上的特别优选R基团如下:

[0047] R在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;CN;具有1至4个碳原子的直链烷基或具有3至6个碳原子的支链或环状烷基,其各自可以被一个或多个 $R^1$ 基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有6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;

[0048]  $R^1$ 在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;CN;具有1至4个碳原子的直链烷基或具有3至6个碳原子的支链或环状烷基,其各自可以被一个或多个 $R^2$ 基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有6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;

[0049]  $R^2$ 在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;或具有1至12个碳原子的脂族或芳族的烃基团。

[0050] 更优选地,式(2)的结构特别是下式(2')的结构:



式(2')

[0052] 其中所用符号具有上文所给出的定义。

[0053] 接着描述式(1)至(5)的结构中出现的优选的二价 $X^2$ 或 $X^3$ 基团。

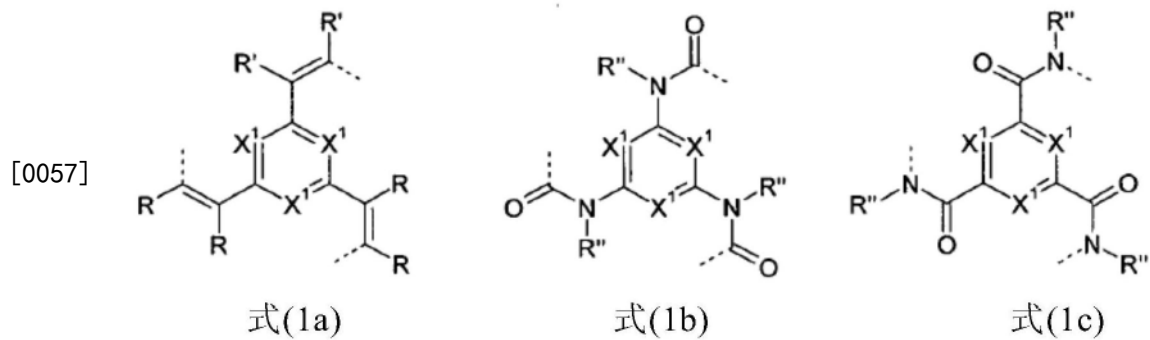
[0054] 在本发明的一个优选实施方式中, $X^2$ 符号在每种情况下相同或不同,并且为 $-CR' = CR' -$ 、 $-C(=O) - O -$ 或 $-C(=O) - NR'' -$ 。在本发明的另外优选的实施方式中, $X^3$ 符号在每种情况下相同或不同,并且为 $-CR' = CR' -$ 、 $-C(=O) - O -$ 或 $-C(=O) - NR'' -$ 。 $X^2$ 与 $X^3$ 的优选组合为:

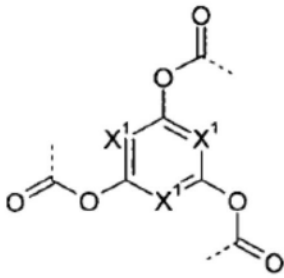
[0055]

$X^2$	$X^3$	$X^3$
$-CR' = CR' -$	$-CR = CR -$	$-CR = CR -$
$-C(=O) - O -$	$-C(=O) - O -$	$-C(=O) - O -$
$-C(=O) - O -$	$-C(=O) - O -$	$-CR = CR -$
$-C(=O) - O -$	$-CR = CR -$	$-CR = CR -$

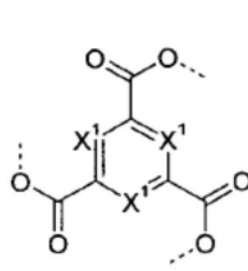
-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-
-C(=O)-NR''-	-C(=O)-NR''-	-CR=CR-
-C(=O)-NR''-	-CR=CR-	-CR=CR-

[0056] 式(1)基团优选可以由下式(1a)至(1m)表示:

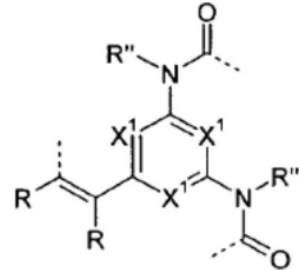




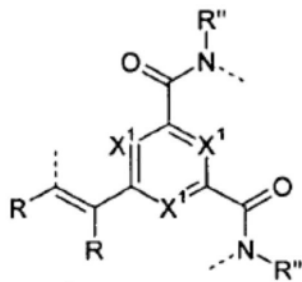
式(1d)



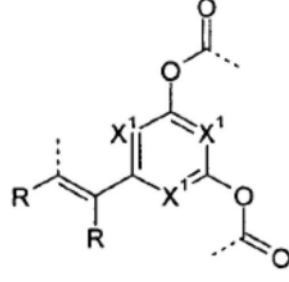
式(1e)



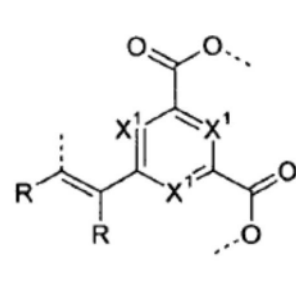
式(1f)



式(1g)

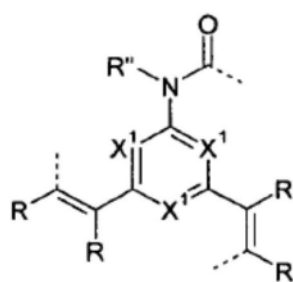


式(1h)

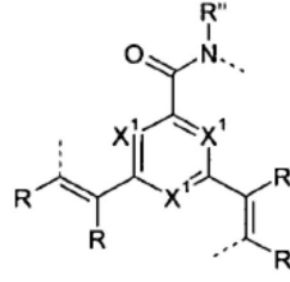


式(1i)

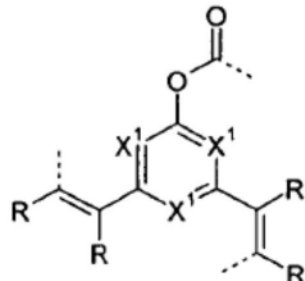
[0058]



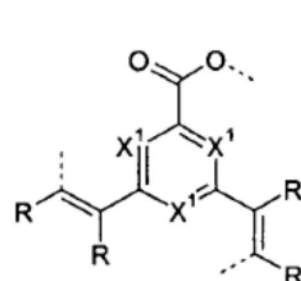
式(1j)



式(1k)



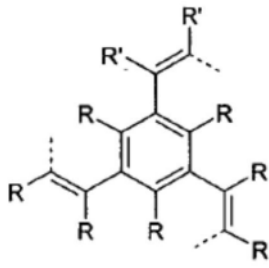
式(1l)



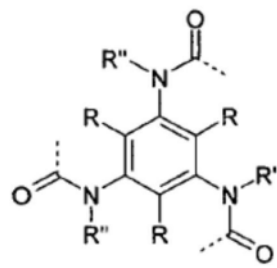
式(1m)

[0059] 其中符号具有上文所给出的定义。同时,式(1f)至(1m)中的R基团优选彼此形成芳族或杂芳族环系。

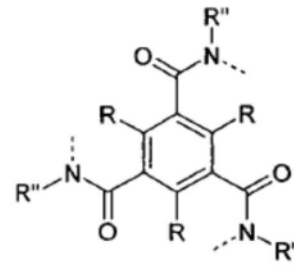
[0060] 式(2)至(5)的基团相应地优选选自下式(2a)至(5e)的基团:



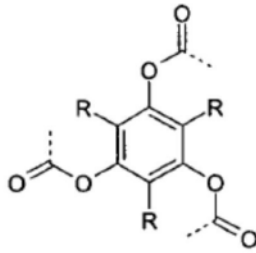
式(2a)



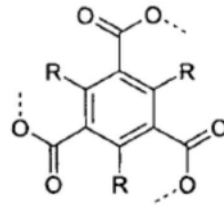
式(2b)



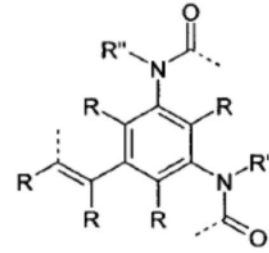
式(2c)



式(2d)

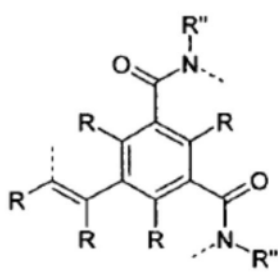


式(2e)

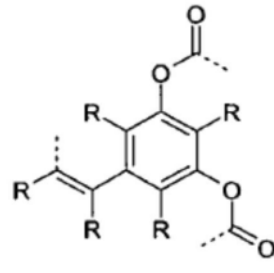


式(2f)

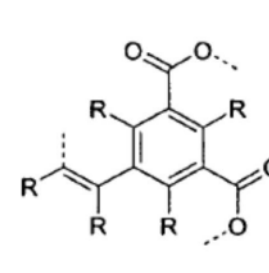
[0061]



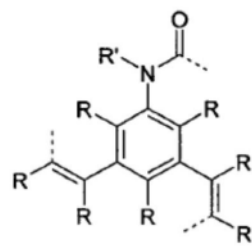
式(2g)



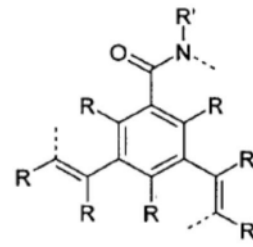
式(2h)



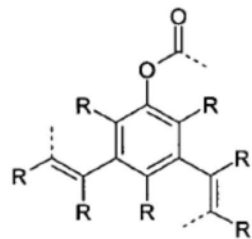
式(2i)



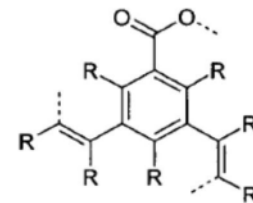
式(2j)



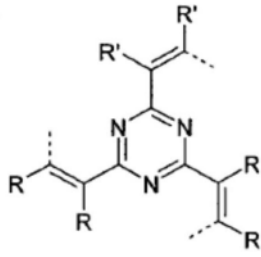
式(2k)



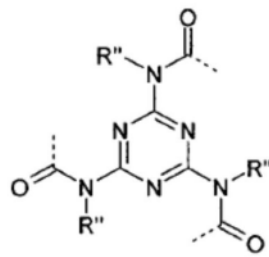
式(2l)



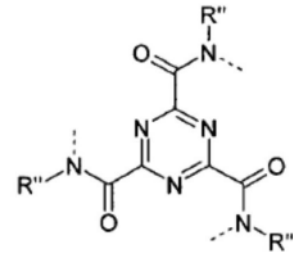
式(2m)



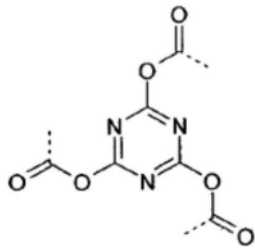
式(3a)



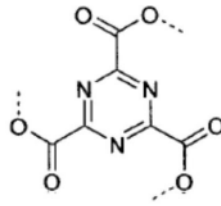
式(3b)



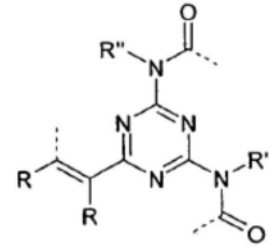
式(3c)



式(3d)

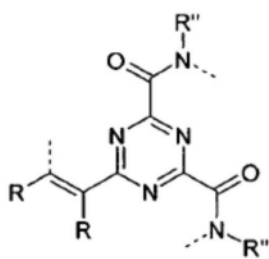


式(3e)

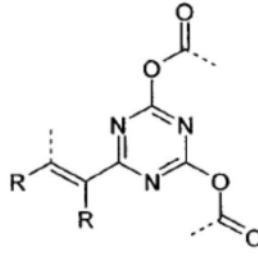


式(3f)

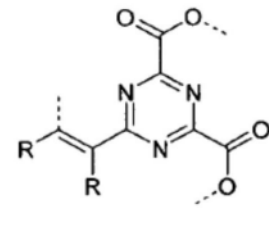
[0062]



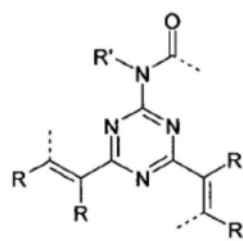
式(3g)



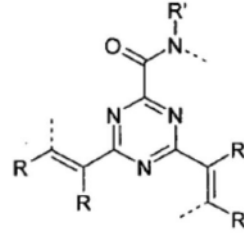
式(3h)



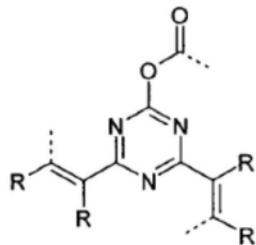
式(3i)



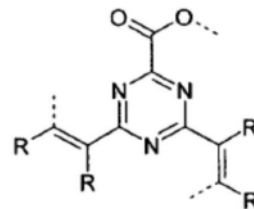
式(3j)



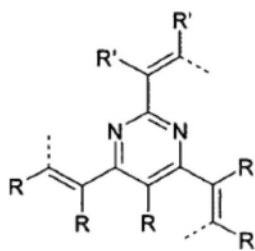
式(3k)



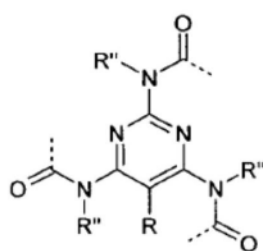
式(3l)



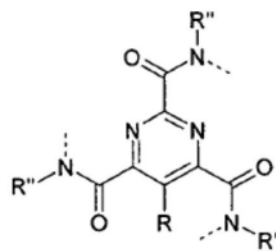
式(3m)



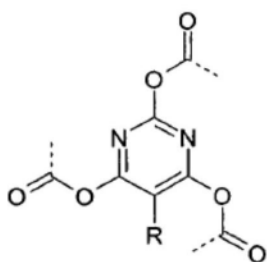
式(4a)



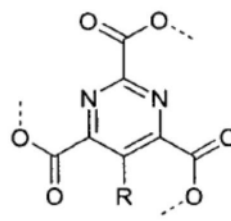
式(4b)



式(4c)

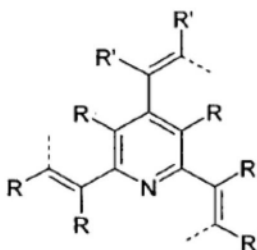


式(4d)

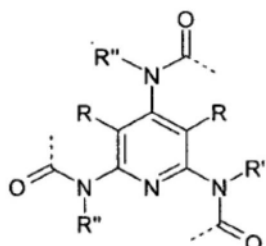


式(4e)

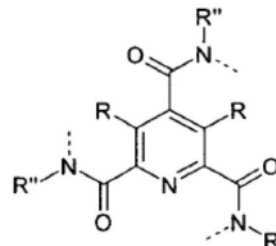
[0063]



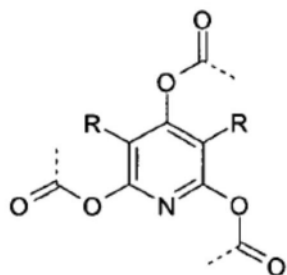
式(5a)



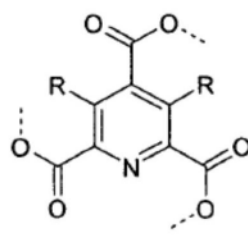
式(5b)



式(5c)



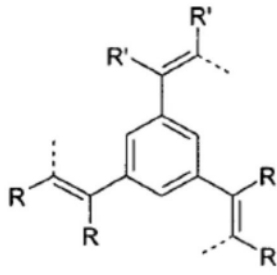
式(5d)



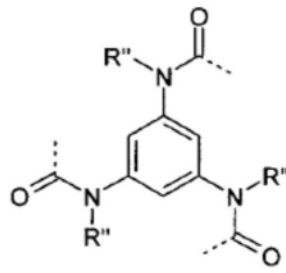
式(5e)

[0064] 其中符号具有上文所给出的定义。同时,式(2f)至(2m)和(3f)至(3m)中的R基团优选彼此形成芳族或杂芳族环系。

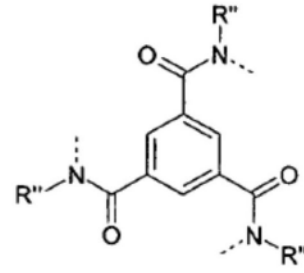
[0065] 特别优选的是下式(2a')至(2m')的基团:



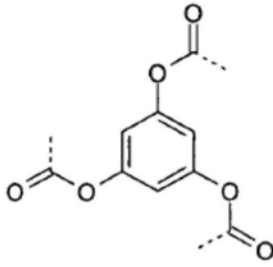
式(2a')



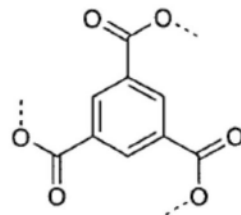
式(2b')



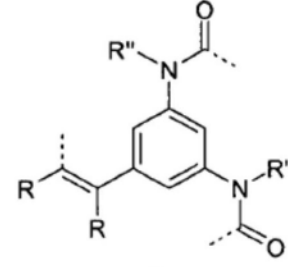
式(2c')



式(2d')

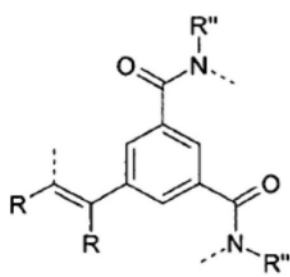


式(2e')

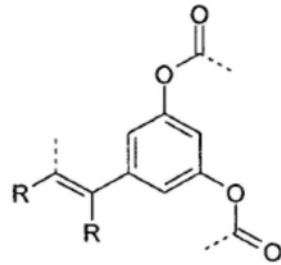


式(2f')

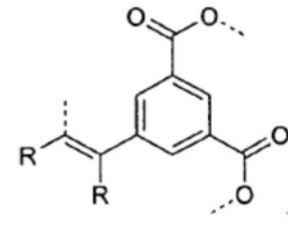
[0066]



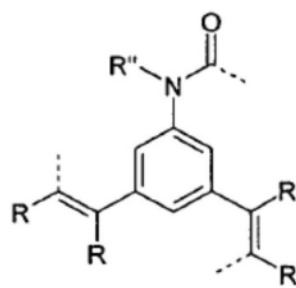
式(2g')



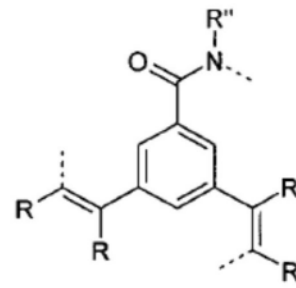
式(2h')



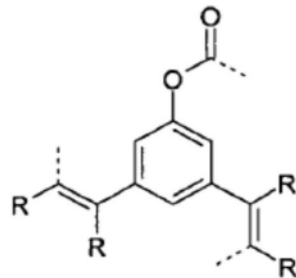
式(2i')



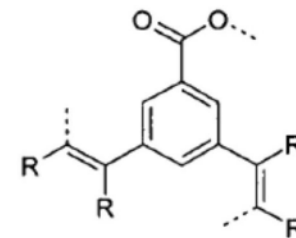
式(2j')



式(2k')



式(2l')



式(2m')

[0067] 其中符号具有上文所给出的定义。同时,式(2f')至(2m')中的R基团优选彼此形成芳族或杂芳族环系。

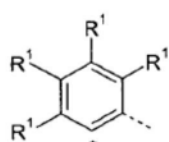
[0068] 当 $X^2$ 或 $X^3$ 为 $-C(=O)-NR''$ -时, $R''$ 在每种情况下优选相同或不同,并且为具有1至10个碳原子的直链烷基或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基或具有6至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其各自被一个或多个 $R^1$ 基团取代。更优选地, $R''$ 在每种情况下相同或不同,并且为具有1至5个碳原子的直链烷基或具有3至6个碳原子的支链或环状烷基或具有6至12个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其各自被一个或多个 $R^1$ 基团取代,但优选未取代。

[0069] 当 $X^2$ 基团为顺式键合的烯基 $-CR'=CR'$ -时,可优选 $R'$ 基团彼此形成脂族或杂脂族环系。下面进一步详细描述取代基形成这种环的方式。

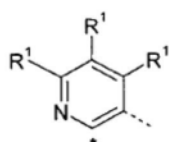
[0070] 当 $X^3$ 基团为烯基 $-CR=CR-$ 并且 $R$ 基团彼此不形成芳族或杂芳族环系时,所述基团的优选实施方式与上文和下文中对于 $X^2$ 所详述的相同。

[0071] 当 $X^3$ 为 $-CR=CR-$ 并且 $R$ 取代基彼此形成芳族或杂芳族环系时,所述基团优选为具有5至13个芳族环原子并且优选含有不超过两个杂原子、更优选不超过一个杂原子的芳基或杂芳基,其中杂原子选自N、O和S,优选N和O,更优选N。这并不意味着与这个基团键合的任何取代基也不能含有杂原子。

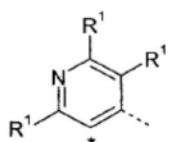
[0072] 其中取代基形成芳族或杂芳族环系的 $X^3=-CR=CR-$ 的优选实施方式为下式(6)至(22)的结构:



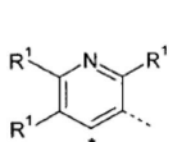
式(6)



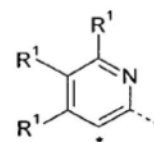
式(7)



式(8)

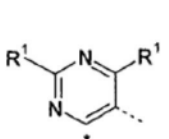


式(9)

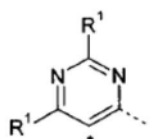


式(10)

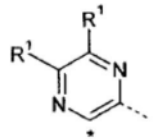
[0073]



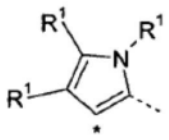
式(11)



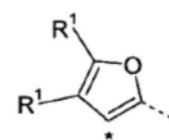
式(12)



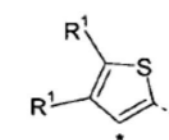
式(13)



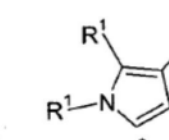
式(14)



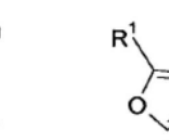
式(15)



式(16)

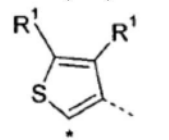


式(17)

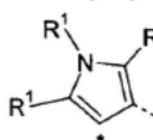


式(18)

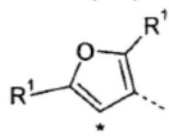
[0074]



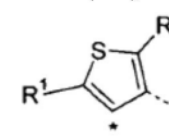
式(19)



式(20)



式(21)



式(22)

[0075] 其中虚线键在每种情况下表示双齿子配体与这个结构键合的位置,\*表示式(6)至(22)的单元与中心三价芳基或杂芳基连接的位置并且所用的其它符号具有上文所给出的定义。

[0076] 特别优选的是上述式(6)至(10)的任选取代的六元芳族环和六元杂芳族环。非常特别优选的是邻亚苯基,即上述式(6)的基团。

[0077] 同时,也如上所述,相邻的取代基也可一起形成环系,使得可以形成稠合结构,包



施方式组合时,是特别优选的。因此,特别优选的是如下金属络合物,其中金属为Ir (III) 并且所述金属络合物具有式(2)至(5)或(2a)至(5e)的桥连基和式(2)至(5)中的 $X^2$ 或 $X^3$ 基团,或优选实施方式具有上文详述的优选实施方式。

[0083] 接着描述连接到式(1)的桥连基或上述优选实施方式的双齿子配体。双齿子配体的优选实施方式尤其取决于所使用的特定金属。三个双齿子配体可以相同或不同。当所选择的所有三个双齿子配体相同时,在式(1)的单元也具有 $C_3$ 对称性时产生 $C_3$ 对称金属络合物,这在配体合成方面是有利的。然而,选择三个不同的双齿子配体或选择两个相同的子配体和不同的第三个子配体也可以是有利的,以便产生 $C_1$ 对称金属络合物,因为这允许产生配体的更大可能变化,使得可以更容易地改变络合物的所需特性(例如HOMO和LUMO位置或发光颜色)。还因此不需要使用长的脂族或芳族溶解性赋予基团就可以改善络合物的溶解性。此外,不对称络合物的升华温度通常比类似的对称络合物低。

[0084] 在本发明的一个优选实施方式中,选择三个相同的双齿子配体,或者选择两个相同的双齿子配体并且第三个双齿子配体与前两个双齿子配体不同。在本文中,“相同的子配体”首先意指所选配体结构本身是相同的,其次这些结构也具有相同的取代。

[0085] 在本发明的一个优选实施方式中,每个双齿子配体是相同或不同的,并且是单阴离子或不带电的。更优选地,每个双齿子配体是单阴离子的。

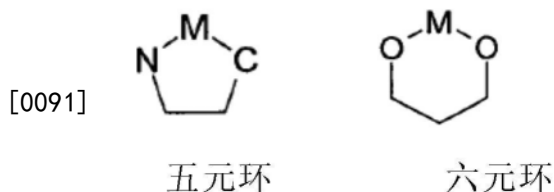
[0086] 在本发明的另外优选的实施方式中,双齿子配体的配位原子在每种情况下相同或不同,并且选自C、N、P、O、S和/或B,更优选C、N和/或O。

[0087] 当金属选自主族金属时,双齿子配体的配位原子优选在每种情况下相同或不同,并且选自N、O和/或S。更优选地,双齿子配体的每个子配体具有两个氮原子或两个氧原子或一个氮原子和一个氧原子作为配位原子。在这种情况下,三个子配体中的每个子配体的配位原子可以相同,或者它们可以不同。

[0088] 当金属选自过渡金属时,双齿子配体的配位原子优选在每种情况下相同或不同,并且选自C、N、O和/或S,更优选C、N和/或O,最优选C和/或N。双齿子配体的每个子配体优选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,三个子配体中的每个子配体的配位原子可以相同,或者它们可以不同。更优选地,至少一个双齿子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。最优选地,至少两个双齿子配体、特别是所有三个双齿子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。当金属为Ir (III) 时尤其如此。当金属为Ru、Co、Fe、Os、Cu或Ag时,双齿子配体中特别优选的配位原子也是两个氮原子。

[0089] 在本发明的一个特别优选实施方式中,金属为Ir (III),并且两个双齿子配体各自通过一个碳原子和一个氮原子与铱配位,并且第三个双齿子配体通过一个碳原子和一个氮原子或通过两个氮原子或通过一个氮原子和一个氧原子或通过两个氧原子、特别是通过一个碳原子和一个氮原子与铱配位。因此,特别优选的是如下铱络合物,其中所有三个双齿子配体都被邻位金属化,即与铱形成金属环,其中存在金属-碳键。

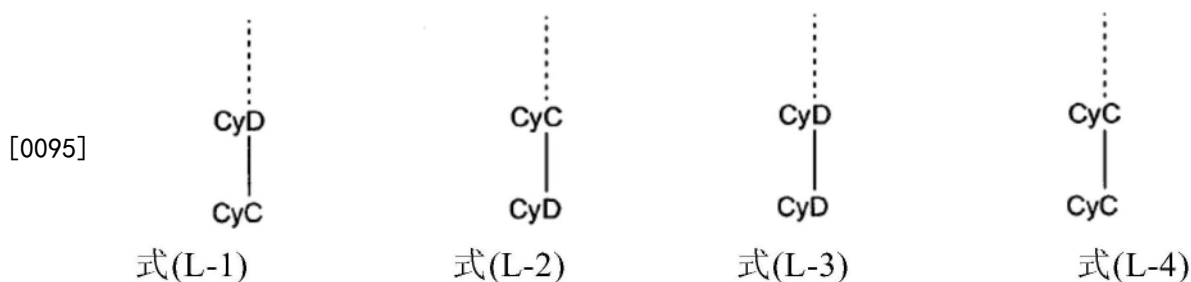
[0090] 另外优选由金属和双齿子配体形成的金属环为五元环,特别优选配位原子为C和N、N和N或N和O。当配位原子为O时,六元金属环也可以是优选的。这在下文中示意性地显示:



[0092] 其中M为金属,N为配位氮原子,C为配位碳原子并且O表示配位氧原子,并且所示碳原子为双齿配体的原子。

[0093] 接着描述双齿子配体的结构,当金属为过渡金属时所述结构是优选的。

[0094] 在本发明的一个优选实施方式中,至少一个双齿子配体、更优选至少两个双齿子配体、最优选所有三个双齿子配体在每种情况下相同或不同,并且为下式(L-1)、(L-2)、(L-3)和(L-4)的结构:



[0096] 其中虚线键表示子配体与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式连接的键,并且所用的其它符号如下:

[0097] CyC在每种情况下相同或不同,并且为任选取代的芳基或杂芳基,其具有5至14个芳族环原子并且在每种情况下通过碳原子与金属配位,并且在每种情况下通过共价键与CyD键合;

[0098] CyD在每种情况下相同或不同,并且为任选取代的杂芳基,其具有5至14个芳族环原子并且通过氮原子或通过碳烯碳原子与金属配位,并且通过共价键与CyC键合;

[0099] 同时,两个或更多个的任选的取代基可以一起形成环系;此外,任选的基团优选选自上述R基团。

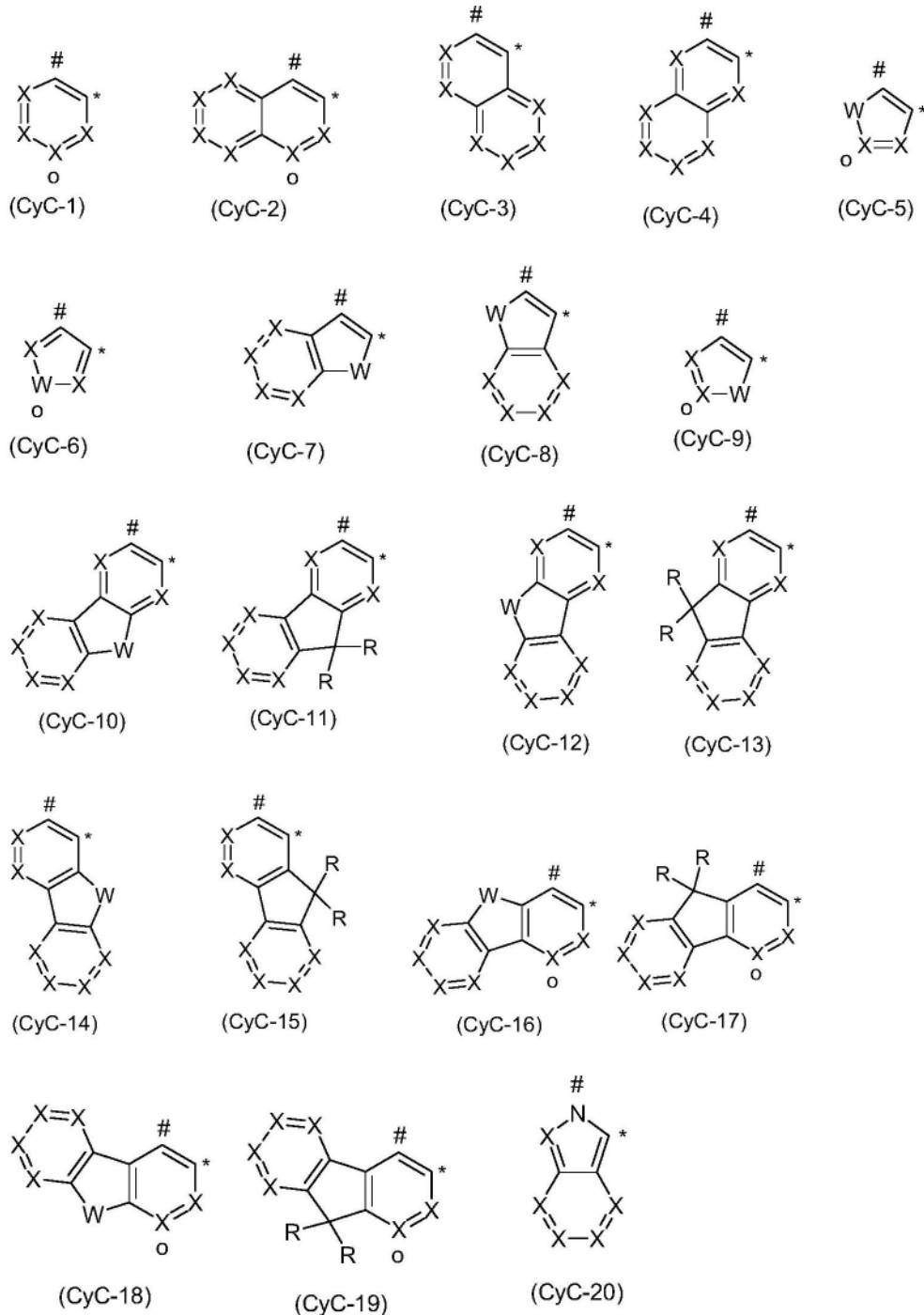
[0100] 同时,式(L-1)和(L-2)的子配体中的CyD优选通过不带电的氮原子或通过碳烯碳原子配位。另外优选地,式(L-3)的配体中的两个CyD基团中的一个通过不带电的氮原子配位,并且两个CyD基团中的另一个通过阴离子型氮原子配位。另外优选地,式(L-1)、(L-2)和(L-4)的子配体中的CyC通过阴离子型碳原子配位。

[0101] 特别优选的是式(L-1)和(L-2)的双齿子配体。

[0102] 当两个或更多个的取代基、特别是两个或更多个的R基团一起形成环系时,环系可由与直接相邻的碳原子键合的取代基形成。此外,式(L-1)和(L-2)中的CyC和CyD上的取代基或式(L-3)中的两个CyD基团上的取代基或式(L-4)中的两个CyC基团上的取代基也可以一起形成环,因此CyC和CyD或两个CyD基团或两个CyC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。

[0103] 在本发明的一个优选实施方式中,CyC为具有6至13个芳族环原子、更优选具有6至10个芳族环原子、最优选具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,其通过碳原子与金属配位,可以被一个或多个R基团取代,并且通过共价键与CyD键合。

[0104] CyC基团的优选实施方式为下式 (CyC-1) 至 (CyC-20) 的结构:



[0106] 其中所述基团在每种情况下与 (L-1) 或 (L-2) 中的 CyD 中或 (L-4) 中的 CyC 中由 # 指示的位置结合, 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, 并且使用的其它符号如下:

[0107] X 在每种情况下相同或不同, 并且为 CR 或 N, 其条件为每个环不超过两个符号 X 为 N;

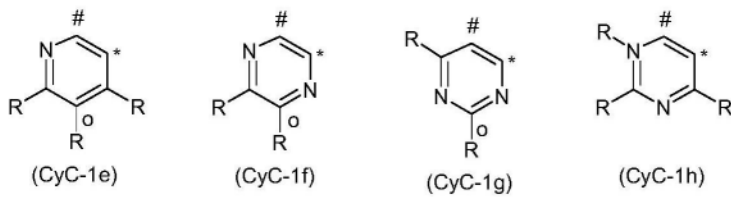
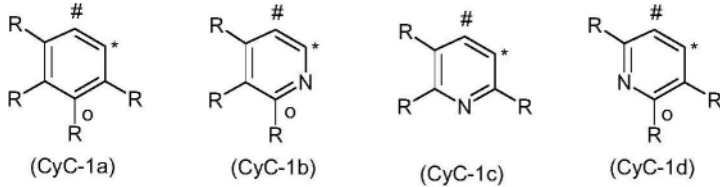
[0108] W 在每种情况下相同或不同, 并且为 NR、O 或 S;

[0109] 其条件为, 当式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式与 CyC 键合时, 一个符号 X 为 C, 并且式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式与这个碳原子键合。当 CyC 基团与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式键合时, 该键合优选通过上述式中由 “o” 标记的位置进行, 因此在这

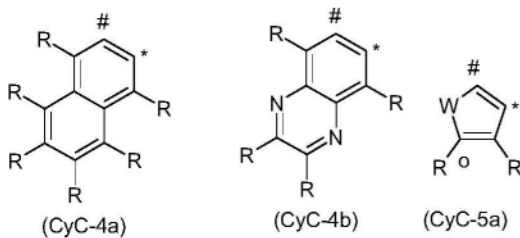
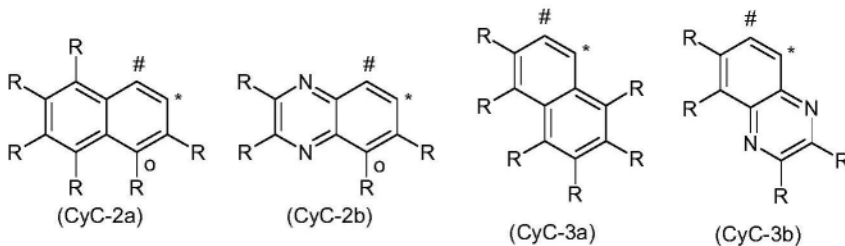
种情况下由“o”标记的符号X优选为C。不含任何由“o”标记的符号X的上述结构优选不与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式直接键合,因为这种与桥连基连接的键出于空间原因是不利的。这些CyC基团优选仅并入式(L-1)中,或作为式(L-4)中的下部基团。

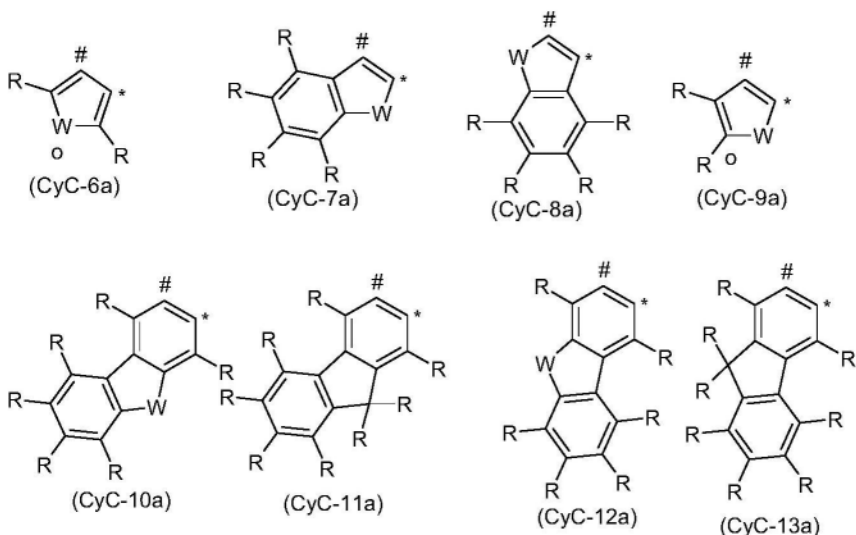
[0110] 优选地,CyC中总共不超过两个符号X为N,更优选CyC中不超过一个符号X为N,最优选所有符号X都为CR,其条件为当式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与CyC键合时,一个符号X为C,并且式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与这个碳原子键合。

[0111] 特别优选的CyC基团为下式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基团:

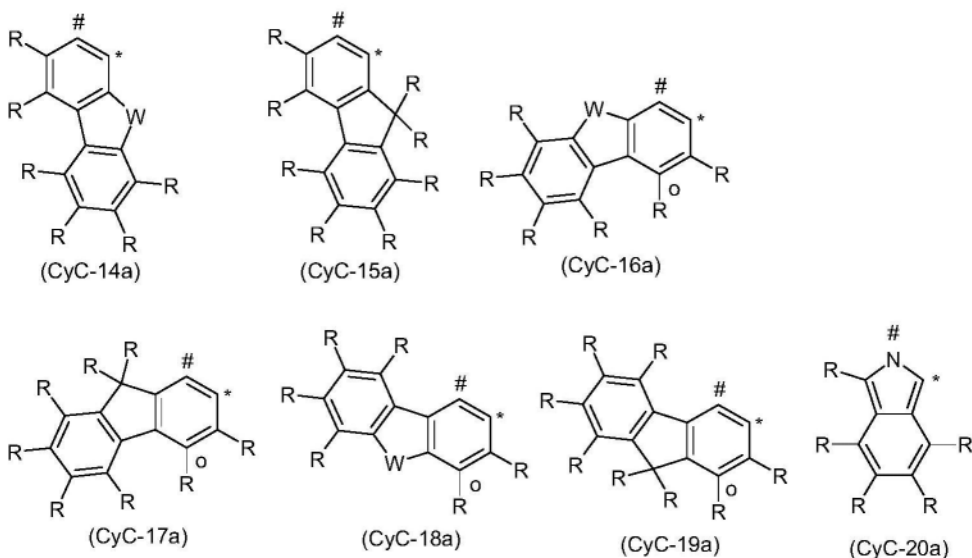


[0112]





[0113]

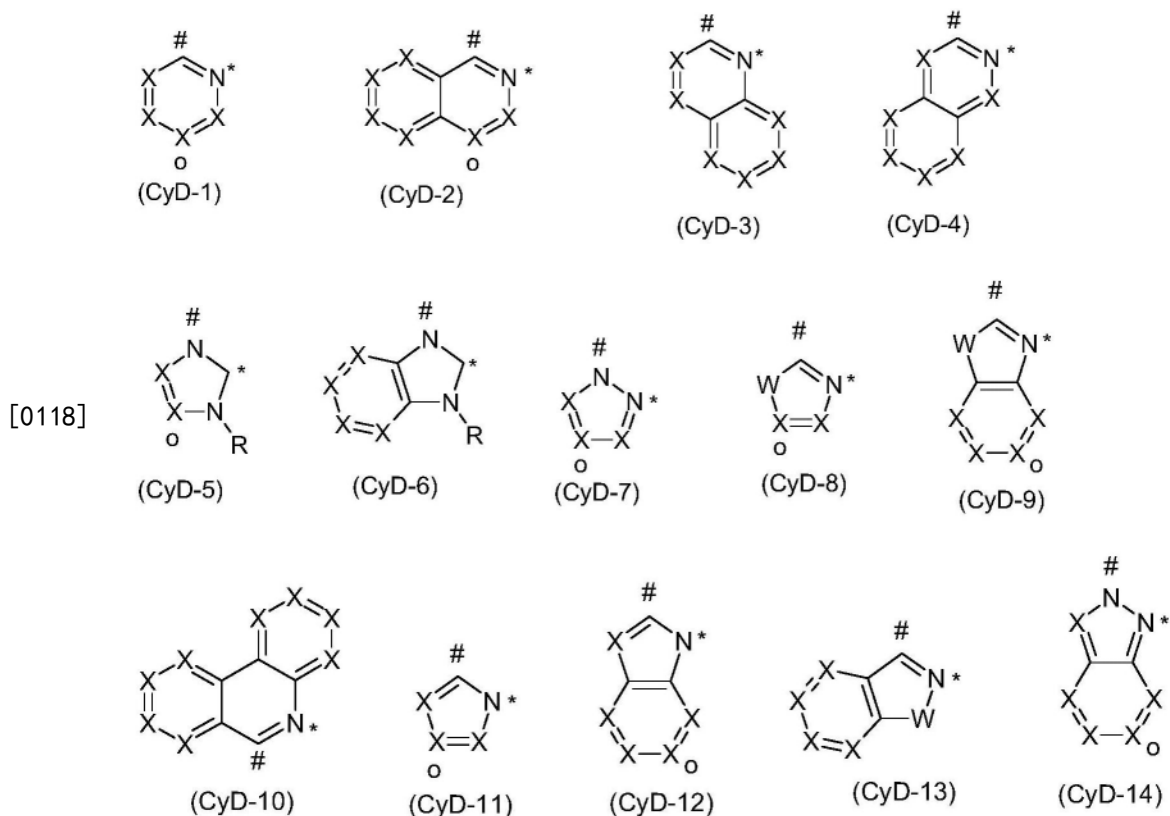


[0114] 其中所用符号具有上文所给出的定义,并且当式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与CyC键合时,一个R基团不存在,并且式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与相应碳原子键合。当CyC基团与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式键合时,该键合优选通过上述式中由“o”标记的位置进行,因此在这种情况下这个位置的R基团优选不存在。不含任何由“o”标记的碳原子的上述结构优选不与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式直接键合。

[0115] (CyC-1)至(CyC-19)基团中的优选基团为(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)和(CyC-16)基团,特别优选的是(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)和(CyC-16a)基团。

[0116] 在本发明的另外优选的实施方式中,CyD为具有5至13个芳族环原子、更优选具有6至10个芳族环原子的杂芳基,其通过不带电的氮原子或通过碳烯碳原子与金属配位,可以被一个或多个R基团取代,并且通过共价键与CyC键合。

[0117] CyD基团的优选实施方式为下式(CyD-1)至(CyD-14)的结构:

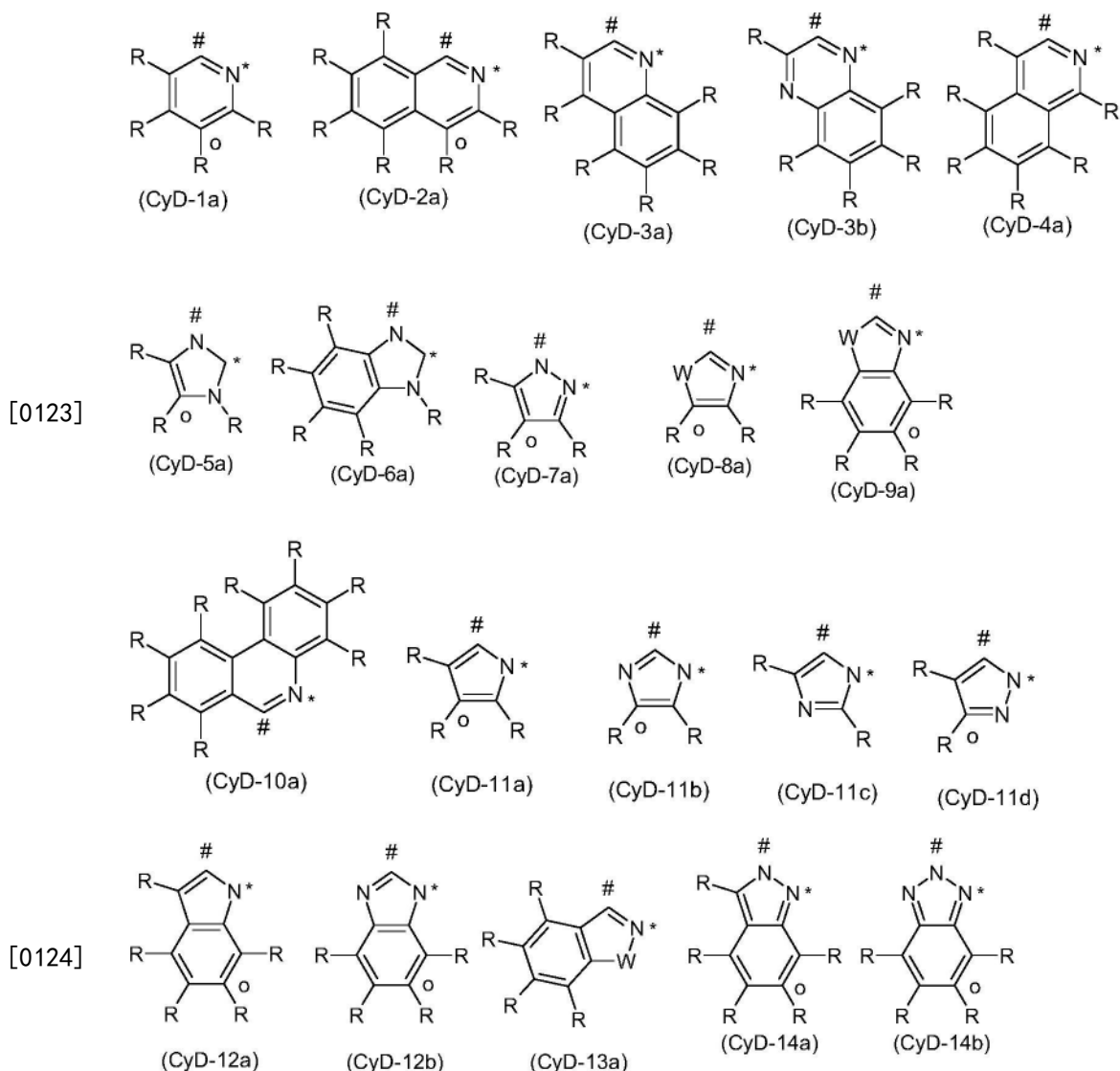


[0119] 其中所述基团在每种情况下与(L-1)或(L-2)中的CyC中或(L-3)中的CyD中由#指示的位置结合,并且在由\*指示的位置处与金属配位,其中X、W和R具有上文所给出的定义,其条件为当式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与CyD键合时,一个符号X为C并且式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与这个碳原子键合。当CyD基团与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式键合时,该键合优选通过上述式中由“o”标记的位置进行,因此在这种情况下由“o”标记的符号X优选为C。不含任何由“o”标记的符号X的上述结构优选不与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式直接键合,因为这种与桥连基连接的键出于空间原因是不利的。这些CyD基团优选仅并入式(L-2)中,或作为式(L-3)中的下部基团。

[0120] 在这种情况下,(CyD-1)至(CyD-4)、(CyD-7)至(CyD-10)、(CyD-13)和(CyD-14)基团通过不带电的氮原子与金属配位,(CyD-5)和(CyD-6)基团通过碳烯碳原子并且(CyD-11)和(CyD-12)基团通过阴离子型氮原子与金属配位。

[0121] 优选地,CyD中总共不超过两个符号X为N,更优选CyD中不超过一个符号X为N,特别优选所有符号X都为CR,其条件为,当式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与CyD键合时,一个符号X为C并且式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与这个碳原子键合。

[0122] 特别优选的CyD基团为下式(CyD-1a)至(CyD-14b)的基团:



[0125] 其中所用符号具有上文所给出的定义,并且当式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与CyD键合时,一个R基团不存在并且式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式与相应碳原子键合。当CyD基团与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式键合时,该键合优选通过上述式中由“o”标记的位置进行,因此在这种情况下这个位置的R基团优选不存在。不含任何由“o”标记的碳原子的上述结构优选不与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式直接键合。

[0126] (CyD-1)至(CyD-10)基团中的优选基团为(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)和(CyD-6)基团,特别是(CyD-1)、(CyD-2)和(CyD-3),特别优选的是(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)和(CyD-6a)基团,特别是(CyD-1a)、(CyD-2a)和(CyD-3a)。

[0127] 在本发明的一个优选实施方式中,CyC为具有6至13个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且同时CyD为具有5至13个芳族环原子的杂芳基。更优选地,CyC为具有6至10个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且同时CyD为具有5至10个芳族环原子的杂芳基。最优选地,CyC为具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且CyD为具有6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。

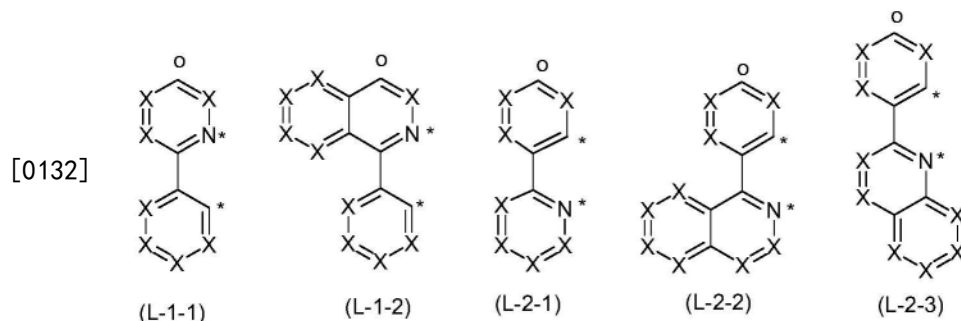
[0128] 上述优选的(CyC-1)至(CyC-20)和(CyD-1)至(CyD-14)基团可以根据需要在式(L-

1) 和 (L-2) 的子配体中彼此组合, 其条件为 CyC 或 CyD 基团中的至少一个具有与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式的适合连接位点, 适合连接位点在上文所给出的式中由 “o” 表示。

[0129] 当将上文指定为特别优选的 CyC 和 CyD 基团 (即式 (CyC-1a) 至 (CyC-20a) 的基团和式 (CyD1-a) 至 (CyD-14b) 的基团) 彼此组合时是特别优选的, 其条件为这些基团中的至少一个具有与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式的适合连接位点, 适合连接位点在上文所给出的式中由 “o” 表示。因此, 其中 CyC 和 CyD 都不具有与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式的适合连接位点的组合不是优选的。

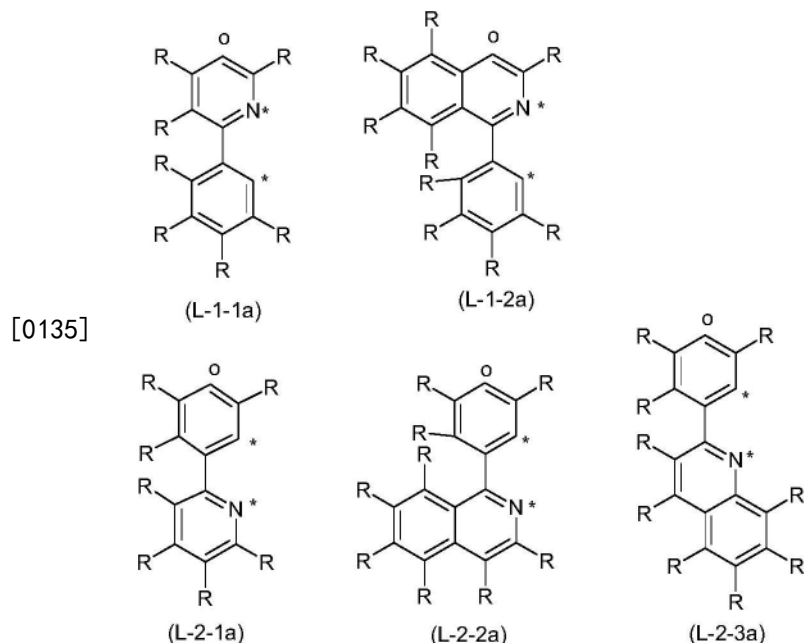
[0130] 当将 (CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) 和 (CyC-16) 基团并且特别是 (CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) 和 (CyC-16a) 基团中的一个与 (CyD-1)、(CyD-2) 和 (CyD-3) 基团中的一个并且特别是与 (CyD-1a)、(CyD-2a) 和 (CyD-3a) 基团中的一个组合时是非常特别优选的。

[0131] 优选的子配体 (L-1) 为下式 (L-1-1) 和 (L-1-2) 的结构, 优选的子配体 (L-2) 为下式 (L-2-1) 至 (L-2-3) 的结构:



[0133] 其中所用符号具有上文所给出的定义并且 “o” 表示与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选实施方式键合的位置。

[0134] 特别优选的子配体 (L-1) 为下式 (L-1-1a) 和 (L-1-2b) 的结构, 特别优选的子配体 (L-2) 为下式 (L-2-1a) 至 (L-2-3a) 的结构:



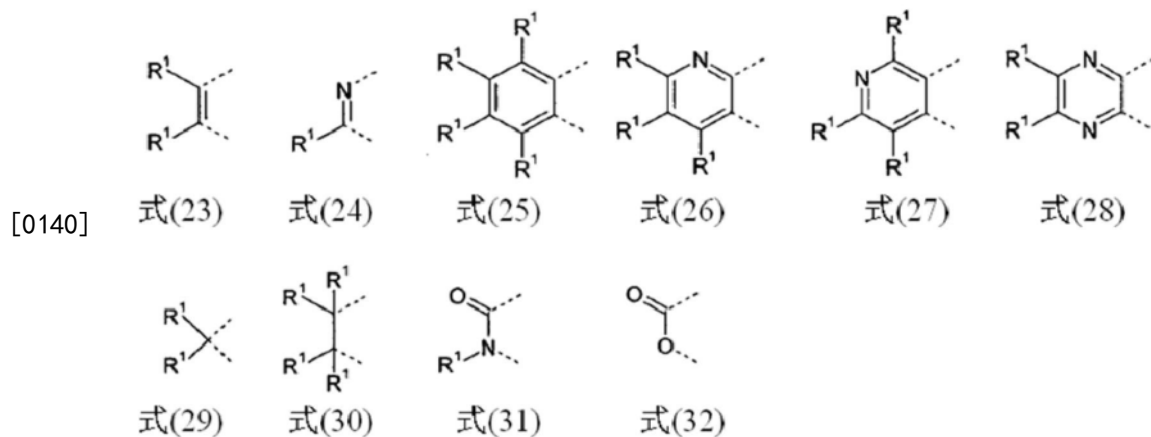
[0136] 其中所用符号具有上文所给出的定义并且 “o” 表示与式 (1) 至 (5) 的桥连基或优选

实施方式键合的位置。

[0137] 式(L-3)子配体中的上述优选CyD基团也可以根据需要彼此组合,优选将不带电的CyD基团(即(CyD-1)至(CyD-10)、(CyD-13)或(CyD-14)基团)与阴离子型CyD基团(即(CyD-11)或(CyD-12)基团)组合,其条件为优选CyD基团中的至少一个具有与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式的适合连接位点,适合连接位点在上文所给出的式中由“o”表示。

[0138] 上述优选CyC基团也可以根据需要彼此组合在式(L-4)子配体中,其条件为优选CyC基团中的至少一个具有与式(1)至(5)的桥连基或优选实施方式的适合连接位点,适合连接位点在上文所给出的式中由“o”表示。

[0139] 当两个R基团(在式(L-1)和(L-2)中其中一个与CyC键合并且另一个与CyD键合,或在式(L-3)中其中一个与一个CyD基团键合并且另一个与另一个CyD基团键合,或在式(L-4)中其中一个与一个CyC基团键合并且另一个与另一个CyC基团键合)彼此形成环系时,这可产生桥连的子配体以及例如以下子配体,所述子配体在总体上表示单个较大的杂芳基,例如苯并[h]喹啉等。式(L-1)和(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或式(L-4)中的两个(CyC)基团上的取代基之间的环形成优选通过根据下式(23)至(32)中的一个所述的基团进行:

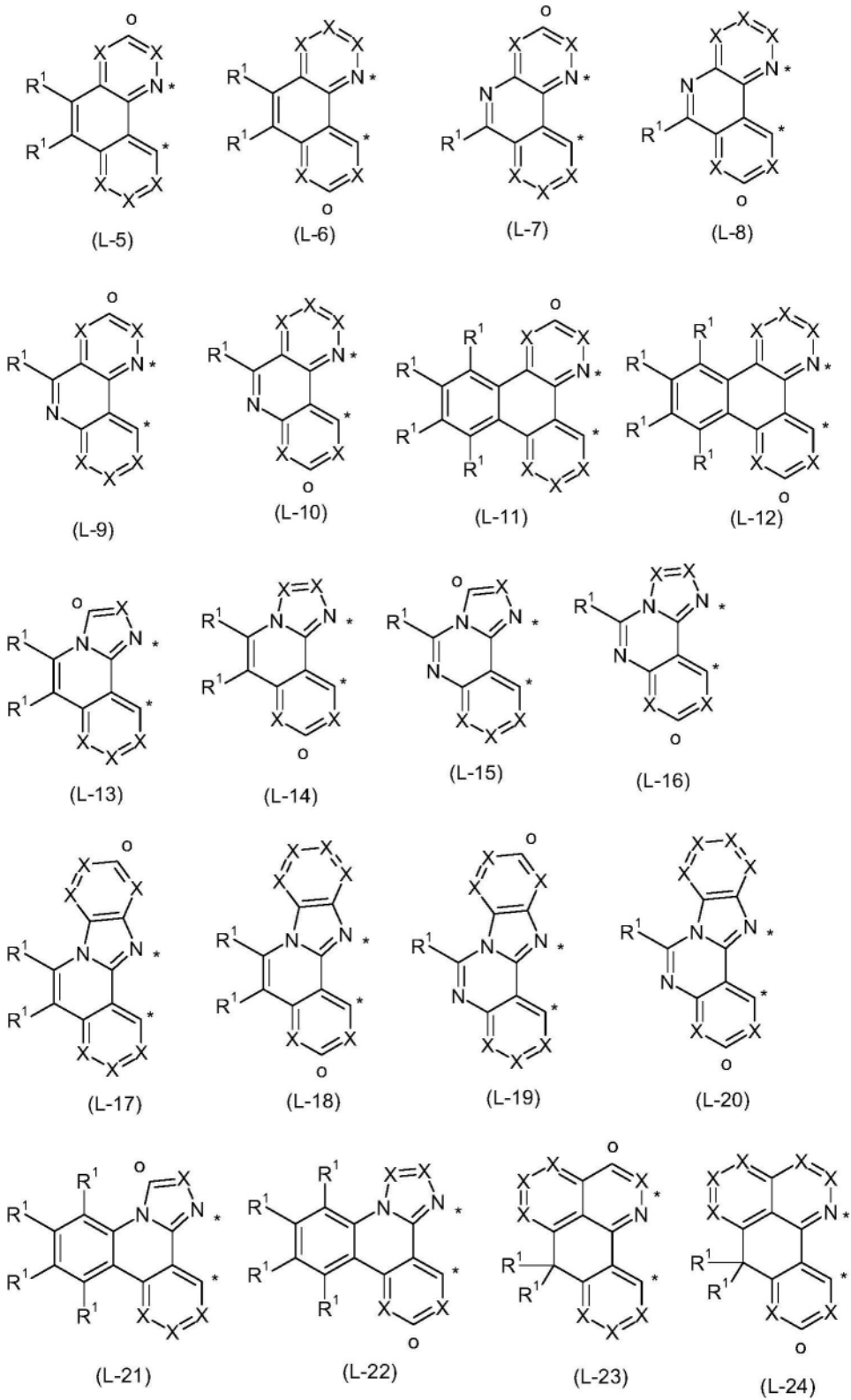


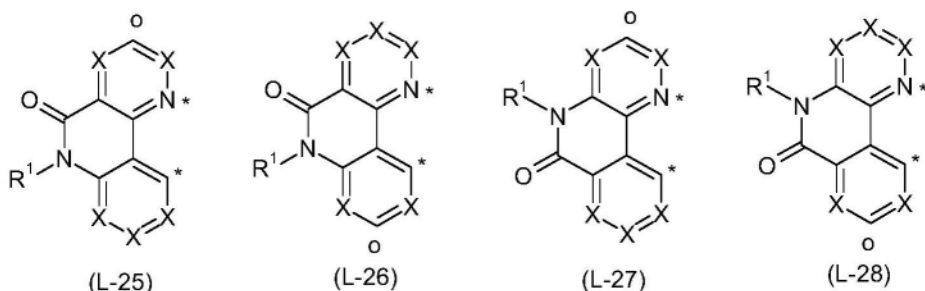
[0141] 其中R<sup>1</sup>具有上文所给出的定义并且虚线键表示与CyC或CyD连接的键。同时,上文提及的那些基团中的不对称基团可以并入两种可能的选项的每一种中;例如在式(32)的基团中,氧原子可以与CyC基团结合,并且羰基可以与CyD基团结合,或者氧原子可以与CyD基团结合,并且羰基可以与CyC基团结合。

[0142] 同时,如下式(L-23)和(L-24)所示,式(29)的基团特别在其形成环以产生六元环时是优选的。

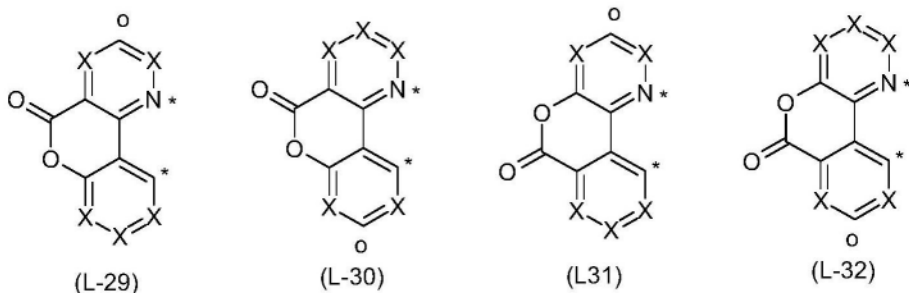
[0143] 通过不同的环中两个R基团之间的环形成而产生的优选配体为如下所示的式(L-5)至(L-32)的结构:

[0144]





[0145]



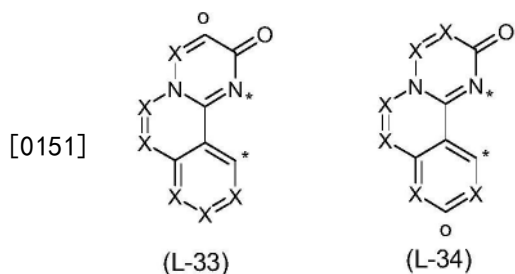
[0146] 其中所用符号具有上文所给出的定义并且“o”指示这个子配体与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置。

[0147] 在式(L-5)至(L-32)的子配体的一个优选实施方式中,总共一个符号X为N并且其它符号X为CR,或所有符号X都为CR。更优选地,所有符号X都为CR。

[0148] 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)中或在子配体(L-5)至(L-32)中,一个原子X为N,同时作为与这个氮原子相邻的取代基键合的R基团不是氢或氘,则为优选的。这类似地适用于优选结构(CyC-1a)至(CyC-20a)或(CyD-1a)至(CyD-14b),其中与非配位氮原子相邻键合的取代基优选为不是氢或氘的R基团。

[0149] 这个取代基R优选为选自以下的基团:CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、具有1至10个碳原子的烷基或烷氧基,特别是具有3至10个碳原子的支链或环状烷基或烷氧基、具有2至10个碳原子的二烷基氨基、芳族或杂芳族环系或芳烷基或杂芳烷基。这些基团是空间要求高的基团。另外优选地,这个R基团也可以与相邻的R基团形成环。

[0150] 用于其中金属为过渡金属的金属络合物的另一种适合的双齿子配体为下式(L-33)或(L-34)的子配体:

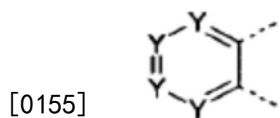


[0152] 其中R具有上文所给出的定义,\*表示与金属配位的位置,“o”表示子配体与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置并且所用的其它符号如下:

[0153] X在每种情况下相同或不同,并且为CR或N,其条件为每个环不超过一个符号X为N,并且附加条件为一个符号X为C并且式(1)至(5)的基团或优选实施方式与这个碳原子键合。

[0154] 当与子配体(L-33)和(L-34)中的相邻碳原子键合的两个R基团彼此形成芳族环

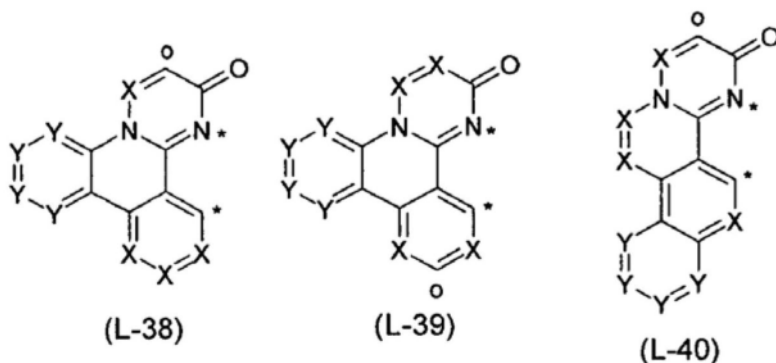
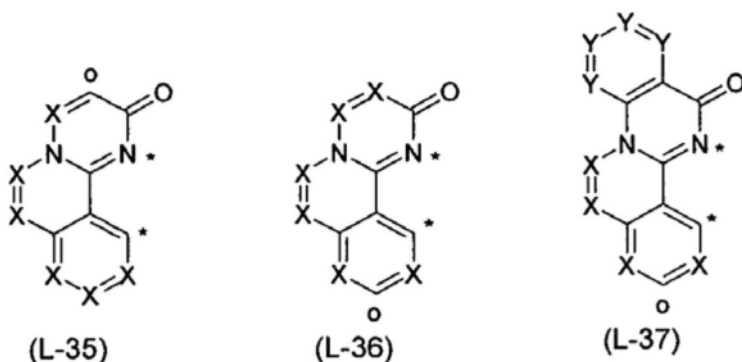
时,这个环与两个相邻的碳原子一起优选为下式(33)的结构:



式(33)

[0156] 其中虚线键表示子配体内这个基团的连接,并且Y在每种情况下相同或不同,并且为CR<sup>1</sup>或N,优选不超过一个符号Y为N。

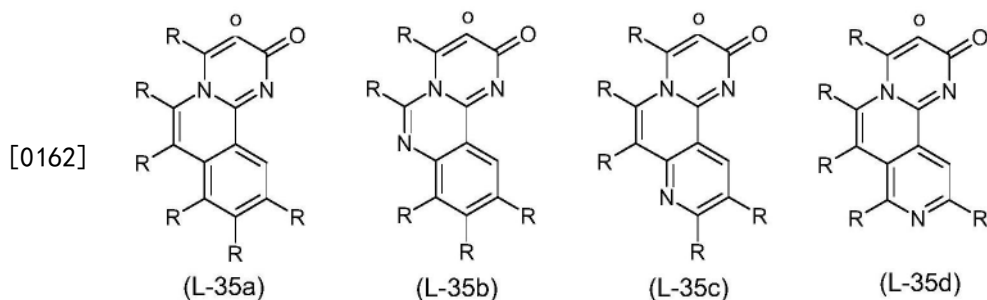
[0157] 在子配体(L-33)或(L-34)的一个优选实施方式中,存在不超过一个式(33)的基团。因此,子配体优选为下式(L-35)至(L-40)的子配体:

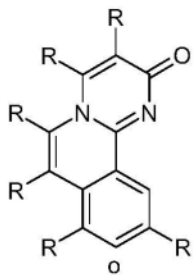


[0159] 其中X在每种情况下相同或不同,并且为CR或N,但是R基团不一起形成芳族或杂芳族环系并且其它符号具有上文所给出的定义。

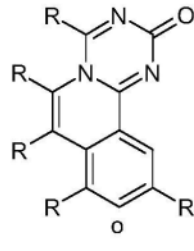
[0160] 在本发明的一个优选实施方式中,在式(L-33)至(L-40)的子配体中,符号X和Y(如果存在Y的话)中总共0、1或2个符号为N。更优选地,符号X和Y(如果存在Y的话)中总共0或1个符号为N。

[0161] 式(L-35)至(L-40)的优选实施方式为下式(L-35a)至(L-40f)的结构:

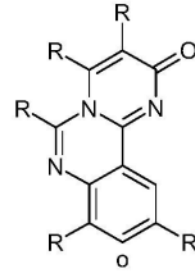




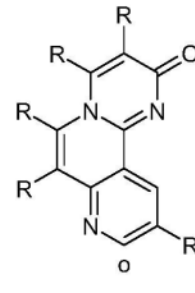
(L-36a)



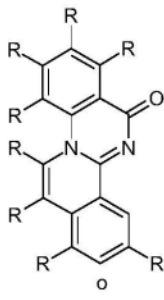
(L-36b)



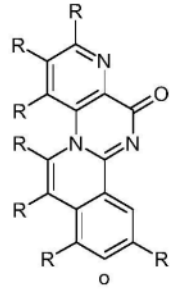
(L-36c)



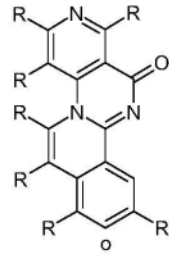
(L-36d)



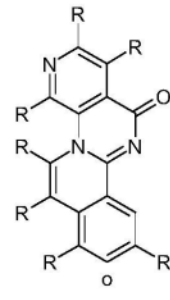
(L-37a)



(L-37b)

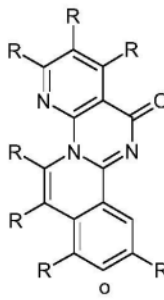


(L-37c)

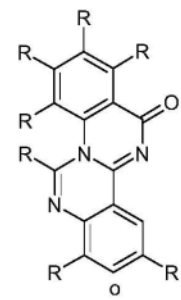


(L-37d)

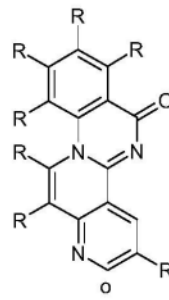
[0163]



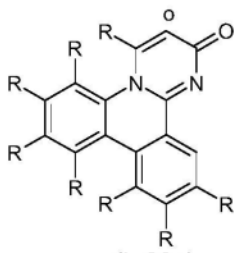
(L-37e)



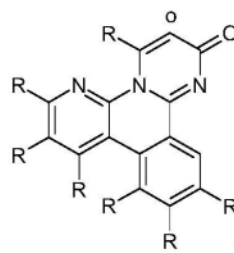
(L-37f)



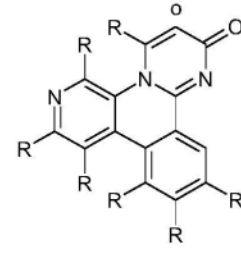
(L-37g)



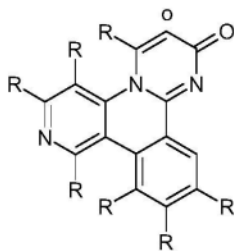
(L-38a)



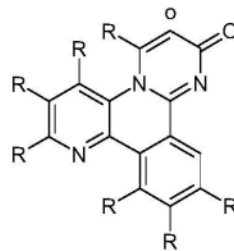
(L-38b)



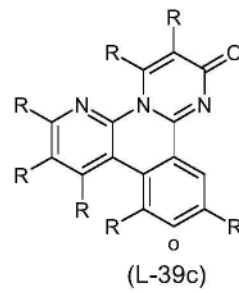
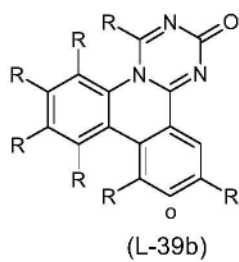
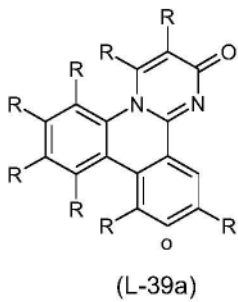
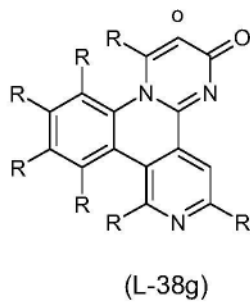
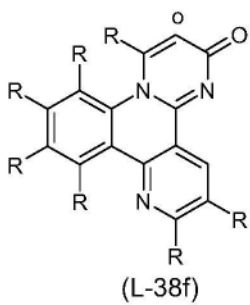
(L-38c)



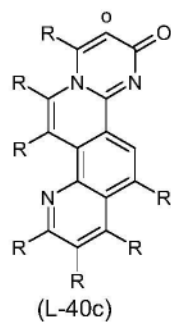
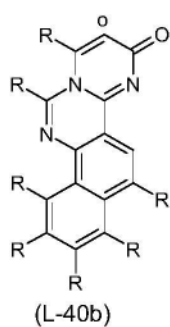
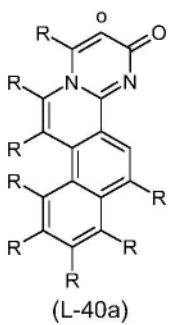
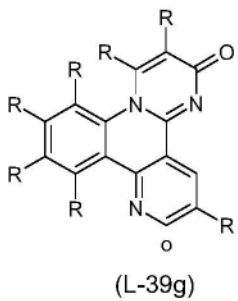
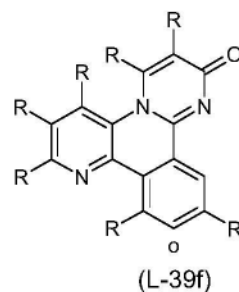
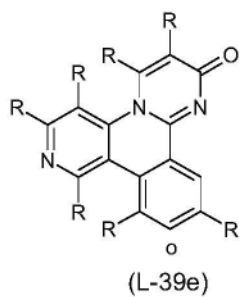
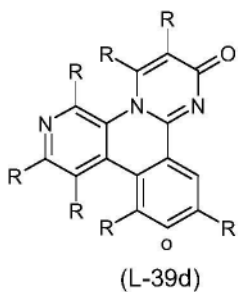
(L-38d)

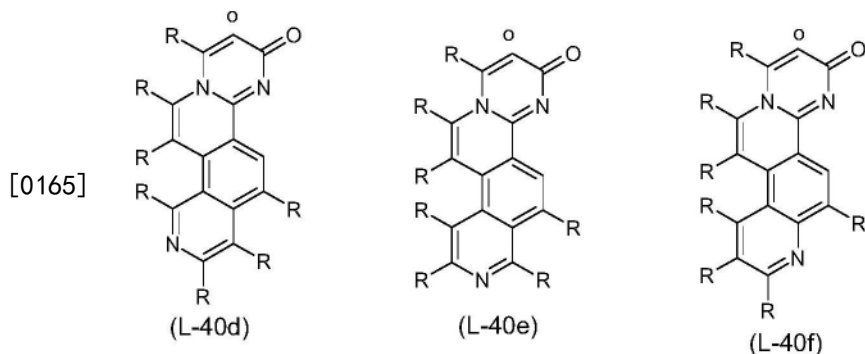


(L-38e)



[0164]





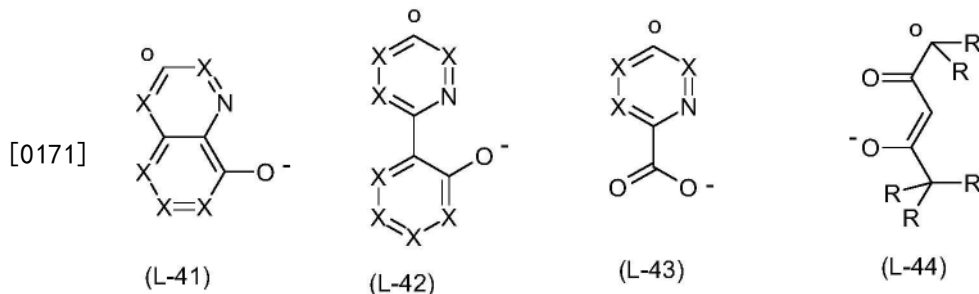
[0166] 其中所用符号具有上文所给出的定义并且“o”指示与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置。

[0167] 在本发明的一个优选实施方式中,与金属配位的邻位的X基团为CR。在这个基团中,在与金属配位的邻位键合的R优选选自H、D、F和甲基。

[0168] 在本发明的另一个实施方式中,如果原子X或Y(如果存在Y的话)中的一个为N,同时与这个氮原子相邻键合的取代基为不是氢或氘的R基团,则为优选的。

[0169] 这个取代基R优选为选自以下的基团:CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、具有1至10个碳原子的烷基或烷氧基,特别是具有3至10个碳原子的支链或环状烷基或烷氧基、具有2至10个碳原子的二烷基氨基、芳族或杂芳族环系或芳烷基或杂芳烷基。这些基团是空间要求高的基团。进一步优选地,这个R基团也可以与相邻的R基团形成环。

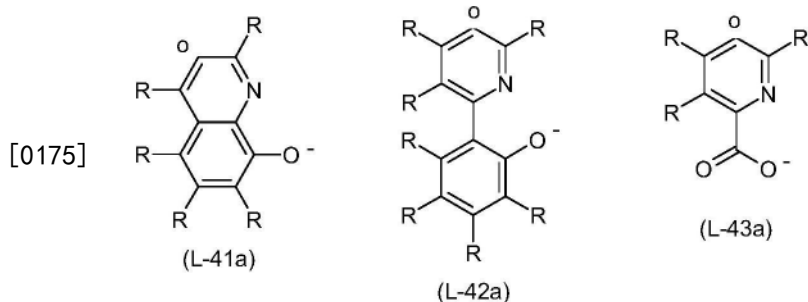
[0170] 当本发明络合物中的金属为主族金属、特别是Al或Ga时,优选至少一个双齿子配体、优选至少两个双齿子配体、更优选所有三个双齿子配体在每种情况下相同或不同,并且选自下式(L-41)至(L-44)的子配体:



[0172] 其中子配体(L-41)至(L-43)各自通过明确示出的氮原子和带负电的氧原子与金属配位,并且子配体(L-44)通过两个氧原子配位,X具有上文所给出的定义并且“o”指示子配体与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置。

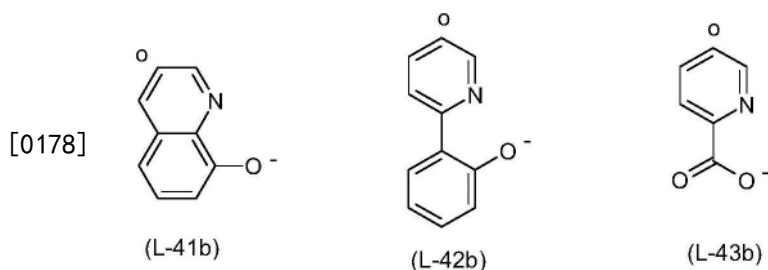
[0173] 对于与两个子配体组合的过渡金属而言,通过一个碳原子和一个氮原子或通过两个碳原子与金属配位的这些子配体也可以为优选的,特别是子配体(L-1)至(L-40)。

[0174] 在式(L-41)至(L-43)的子配体中,优选不超过两个符号X为N,更优选不超过一个符号X。最优选地,所有符号X都为CR。因此,式(L-41)至(L-43)的优选子配体为下式(L-41a)至(L-43a)的子配体:



[0176] 其中所用符号具有上文所给出的定义并且“o”指示子配体与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置。

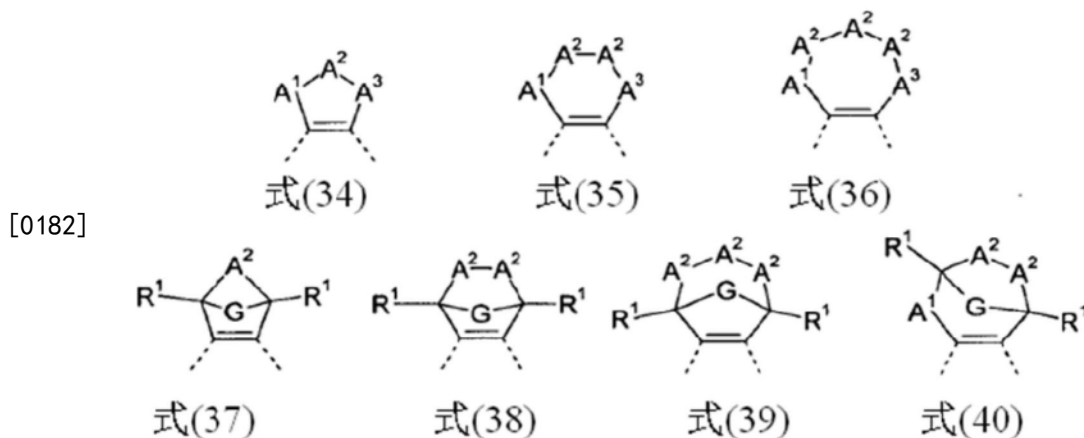
[0177] 更优选地,在这些式中,R为氢,其中“o”指示子配体与式(1)至(5)的基团或优选实施方式连接的位置,因此所述结构为下式(L-41b)至(L-43b)的结构:



[0179] 其中所用符号具有上文所给出的定义。

[0180] 接着描述可存在于上述子配体中的优选取代基。这些取代基另外也可以作为 $X^2$ 或 $X^3$ 基团上的取代基存在。更具体地,当 $X^2$ 和/或 $X^3$ 基团上存在下述脂族或杂脂族环结构时也是优选的。

[0181] 在本发明的一个优选实施方式中,本发明的金属络合物含有两个R或R'取代基,所述两个R或R'取代基与相邻的碳原子键合并一起形成根据下文所述式中的一个式所述的脂族或杂脂族环。同时,形成这个脂族环的两个R取代基可以存在于一个或多个双齿子配体上。两个R或R'取代基同样可以存在于 $X^2$ 和/或 $X^3$ 基团中的一个或多个上。通过两个R取代基一起或两个R'取代基一起形成环来形成的脂族或杂脂族环优选由下式(34)至(40)中的一个描述:



[0183] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 具有上文所给出的定义,虚线键表示配体中两个碳原子的连接,并且此外:

[0184]  $A^1$ 、 $A^3$ 在每种情况下相同或不同,并且为 $C(R^3)_2$ 、O、S、 $NR^3$ 或 $C(=O)$ ;

[0185]  $A^2$ 为 $C(R^1)_2$ 、O、S、 $NR^3$ 或 $C(=O)$ ；

[0186] G为具有1、2或3个碳原子并且可以被一个或多个 $R^2$ 基团取代的亚烷基、 $-CR^2=CR^2-$ 或具有5至14个芳族环原子并且可以被一个或多个 $R^2$ 基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基；

[0187]  $R^3$ 在每种情况下相同或不同，并且为H；D；F；具有1至10个碳原子的直链烷基或烷氧基、具有3至10个碳原子的支链或环状烷基或烷氧基，其中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 $CONR^2$ 代替；或者芳族或杂芳族环系，其具有5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，其具有5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或芳族环系并且因此形成螺环体系；此外， $R^3$ 可以与相邻的R或 $R^1$ 基团一起形成脂族环系；

[0188] 其条件为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。

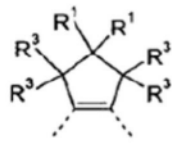
[0189] 在本发明的一个优选实施方式中， $R^3$ 不是H或D。

[0190] 在式(34)至(40)的上述结构和指定为优选的这些结构的其它实施方式中，在两个碳原子之间形式上形成双键。这是当这两个碳原子并入到芳族或杂芳族体系中并因此这两个碳原子之间的键形式上在单键和双键的键合水平之间时的化学结构的简化。因此，形式双键的绘制不应被解释为限制所述结构；而是，对于本领域技术人员显而易见的是，这是芳族键。

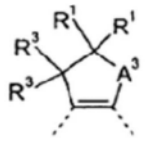
[0191] 当本发明结构中的相邻基团形成脂族环系时，当后者不具有任何酸性苯型质子时是优选的。苯型质子应理解为意指与直接键合到配体的碳原子结合的质子。这可以通过脂族环系中直接与芳基或杂芳基结合的被完全取代并且不含有任何键合的氢原子的碳原子来实现。因此，式(34)至(36)中不存在酸性苯型质子通过 $A^1$ 和 $A^3$ 实现，此时 $A^1$ 和 $A^3$ 为 $C(R^3)_2$ ，其被定义成使得 $R^3$ 不为氢。此外，这还可以另外通过脂族环系中与芳基或杂芳基直接结合的碳原子是双环或多环结构中的桥连基头来实现。由于双环或多环的空间结构，与桥头碳原子键合的质子的酸性显著小于未在双环或多环结构内键合的碳原子上的苯型质子，并且在本发明的上下文中被认为是非酸性质子。因此，式(37)至(40)中不存在酸性苯型质子通过其为双环结构来实现，从而当 $R^1$ 为H时，其酸性比苯型质子小得多，因为双环结构的相应阴离子并非中介稳定的。因此，在本申请的上下文中，即使在式(37)至(40)中的 $R^1$ 为H时，这仍然为非酸性质子。

[0192] 在式(34)至(40)的结构的一个优选实施方式中， $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 基团中不超过一个基团为杂原子，特别是O或 $NR^3$ ，并且其它基团为 $C(R^3)_2$ 或 $C(R^1)_2$ ；或者 $A^1$ 和 $A^3$ 在每种情况下相同或不同，并且为O或 $NR^3$ ，并且 $A^2$ 为 $C(R^1)_2$ 。在本发明的一个特别优选实施方式中， $A^1$ 和 $A^3$ 在每种情况下相同或不同，并且为 $C(R^3)_2$ ， $A^2$ 为 $C(R^1)_2$ 、更优选地为 $C(R^3)_2$ 或 $CH_2$ 。

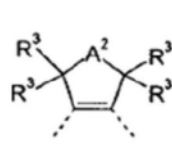
[0193] 因此式(34)的优选实施方式为式(34-A)、(34-B)、(34-C)和(34-D)的结构，并且式(34-A)的特别优选实施方式为式(34-E)和(34-F)的结构：



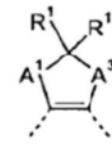
式(34-A)



式(34-B)

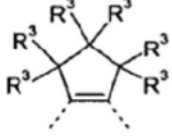


式(34-C)

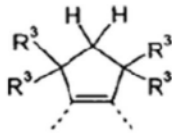


式(34-D)

[0194]



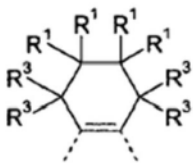
式(34-E)



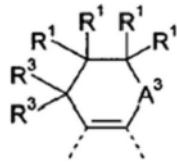
式(34-F)

[0195] 其中 $R^1$ 和 $R^3$ 具有上文所给出的定义,并且 $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 在每种情况下相同或不同并且为0或 $NR^3$ 。

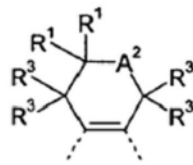
[0196] 式(35)的优选实施方式为下式(35-A)至(35-F)的结构:



式(35-A)

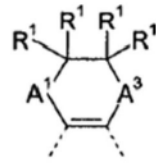


式(35-B)



式(35-C)

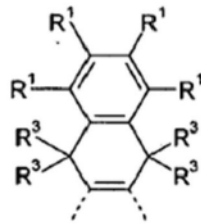
[0197]



式(35-D)



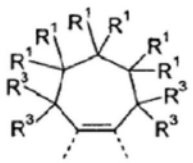
式(35-E)



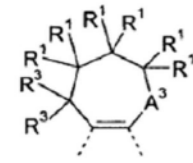
式(35-F)

[0198] 其中 $R^1$ 和 $R^3$ 具有上文所给出的定义,并且 $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 在每种情况下相同或不同并且为0或 $NR^3$ 。

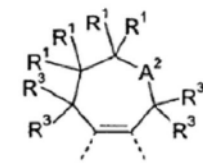
[0199] 式(36)的优选实施方式为下式(36-A)至(36-E)的结构:



式(36-A)

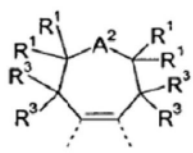


式(36-B)

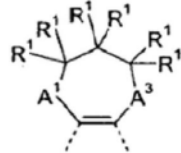


式(36-C)

[0200]



式(36-D)

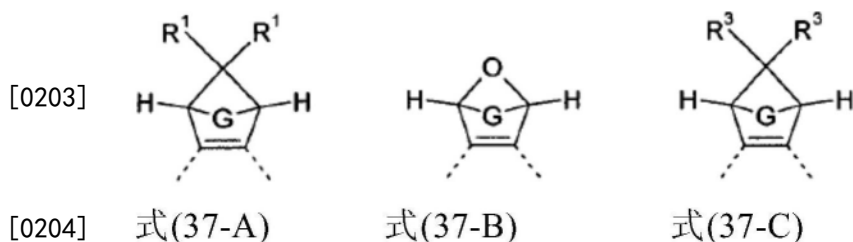


式(36-E)

[0201] 其中 $R^1$ 和 $R^3$ 具有上文所给出的定义,并且 $A^1$ 、 $A^2$ 和 $A^3$ 在每种情况下相同或不同并且为0或 $NR^3$ 。

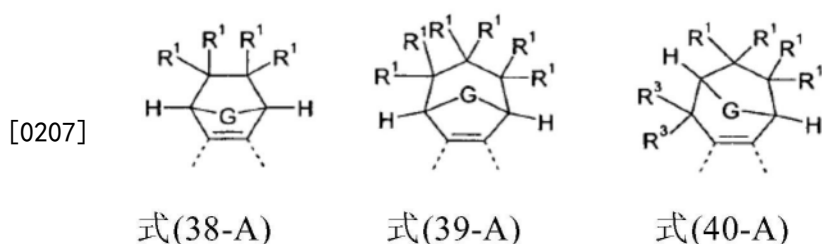
[0202] 在式(37)的结构的一个优选实施方式中,键合到桥头的 $R^1$ 基团为H、D、F或 $CH_3$ 。另外

优选地,  $A^2$  为  $C(R^1)_2$  或  $O$ , 更优选  $C(R^3)_2$ 。因此, 式 (37) 的优选实施方式为式 (37-A) 和 (37-B) 的结构, 并且式 (37-A) 的特别优选实施方式为式 (37-C) 的结构:



[0205] 其中所用符号具有上文所给出的定义。

[0206] 在式 (38)、(39) 和 (40) 的结构的一个优选实施方式中, 键合到桥头的  $R^1$  基团为  $H$ 、 $D$ 、 $F$  或  $CH_3$ 。另外优选地,  $A^2$  为  $C(R^1)_2$ 。因此, 式 (38)、(39) 和 (40) 的优选实施方式为式 (38-A)、(39-A) 和 (40-A) 的结构:



[0208] 其中所用符号具有上文所给出的定义。

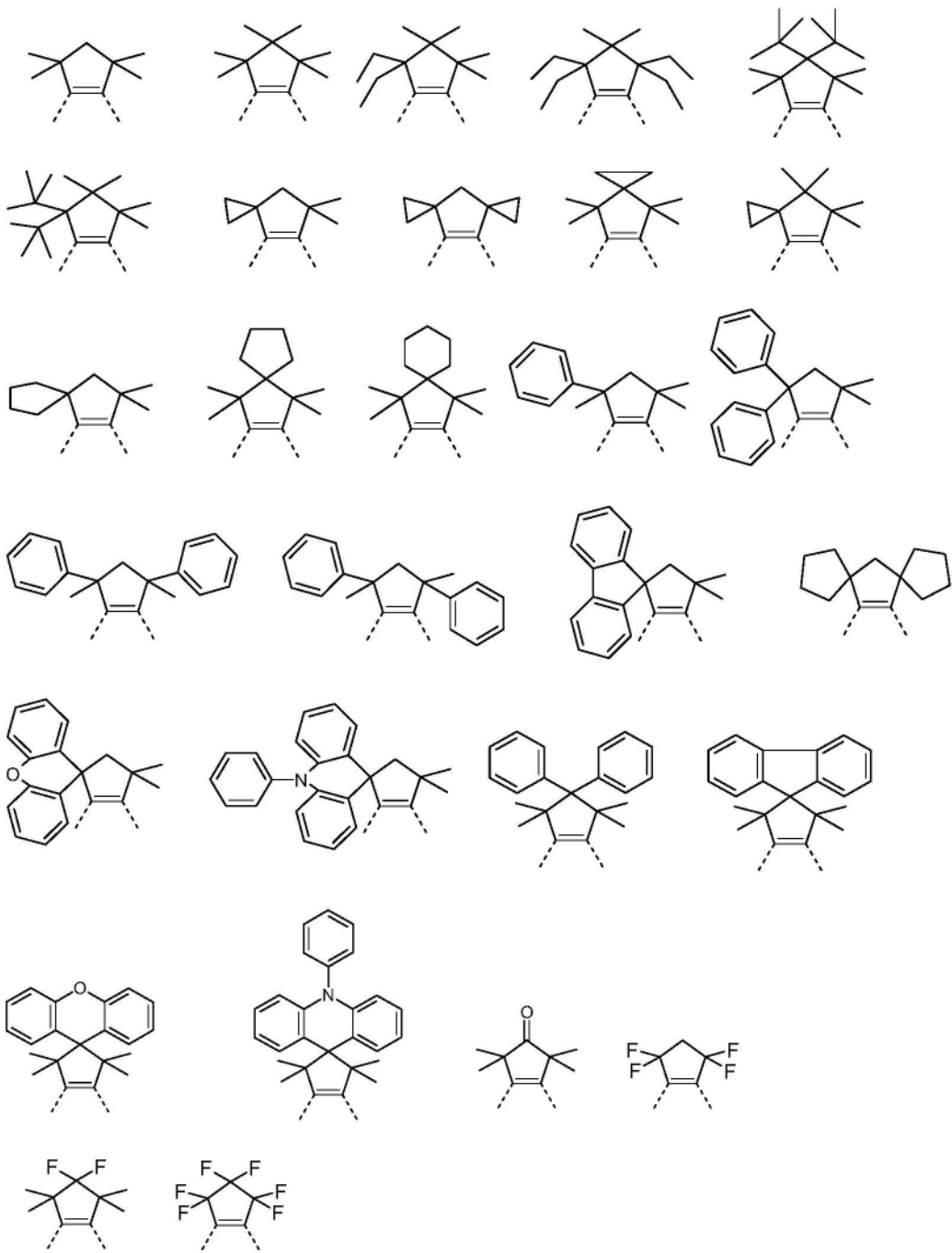
[0209] 另外优选地, 式 (37)、(37-A)、(37-B)、(37-C)、(38)、(38-A)、(39)、(39-A)、(40) 和 (40-A) 中的  $G$  基团为可以被一个或多个  $R^2$  基团取代的 1,2-亚乙基, 其中  $R^2$  在每种情况下优选相同或不同, 并且为  $H$  或具有 1 至 4 个碳原子的烷基; 或具有 6 至 10 个碳原子并且可以被一个或多个  $R^2$  基团取代但优选未取代的邻亚芳基, 特别是可以被一个或多个  $R^2$  基团取代但优选未取代的邻亚苯基。

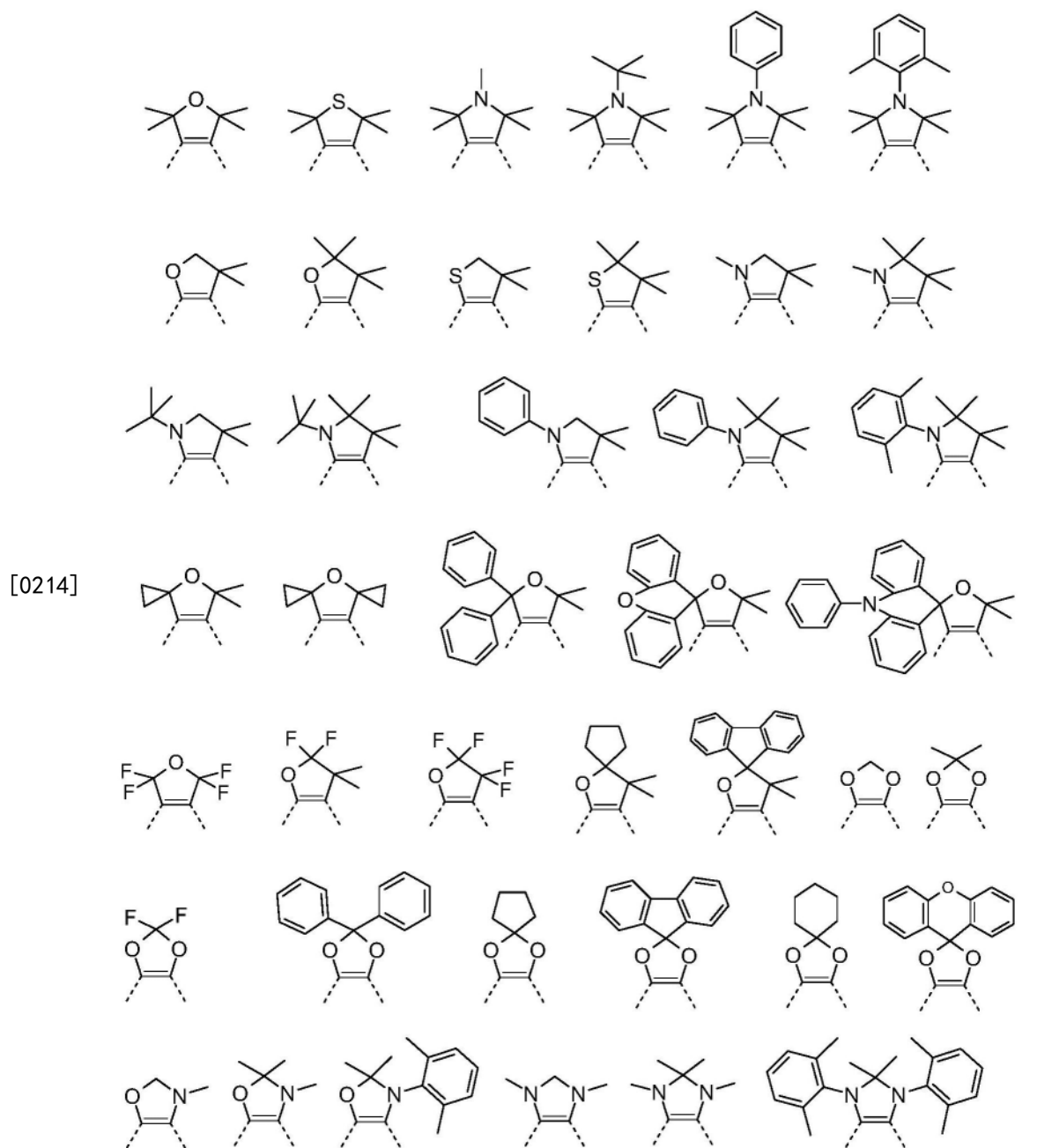
[0210] 在本发明的进一步优选的实施方式中, 式 (34) 至 (40) 的基团和优选实施方式中的  $R^3$  在每种情况下相同或不同, 并且为  $F$ ; 具有 1 至 10 个碳原子的直链烷基或具有 3 至 20 个碳原子的支链或环状烷基, 其中一个或多个不相邻的  $CH_2$  基团在每种情况下可以被  $R^2C=CR^2$  代替并且一个或多个氢原子可以被  $D$  或  $F$  代替; 或者芳族或杂芳族环系, 其具有 5 至 14 个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个  $R^2$  基团取代; 同时, 与同一个碳原子键合的两个  $R^3$  基团可以一起形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环体系; 此外,  $R^3$  可以与相邻的  $R$  或  $R^1$  基团形成脂族环系。

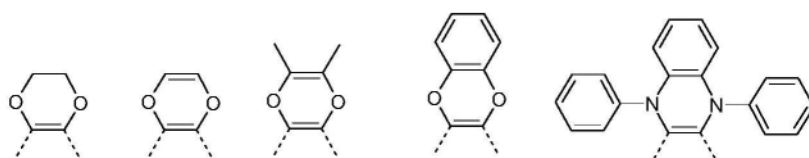
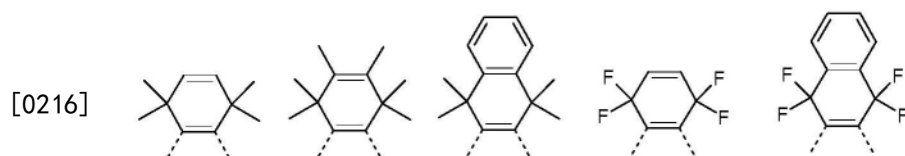
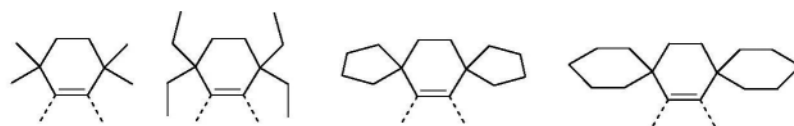
[0211] 在本发明的一个特别优选实施方式中, 式 (34) 至 (40) 的基团和优选实施方式中的  $R^3$  在每种情况下相同或不同, 并且为  $F$ ; 具有 1 至 3 个碳原子的直链烷基, 特别是甲基; 或者芳族或杂芳族环系, 其具有 5 至 12 个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个  $R^2$  基团取代, 但优选未取代; 同时, 与同一个碳原子键合的两个  $R^3$  基团可以一起形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环体系; 此外,  $R^3$  可以与相邻的  $R$  或  $R^1$  基团形成脂族环系。

[0212] 特别适合的式 (34) 基团的实例为下列结构:

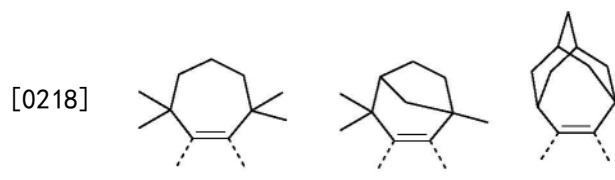
[0213]



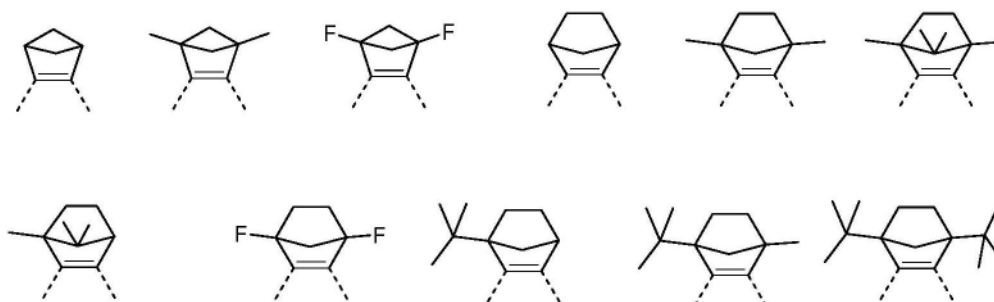




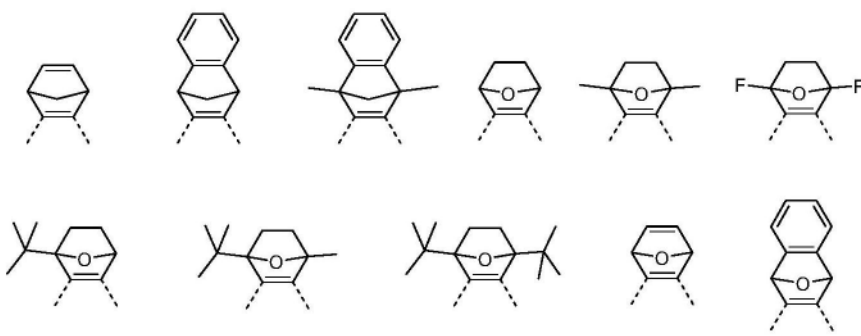
[0217] 特别适合的式 (36)、(39) 和 (40) 的基团的实例为下列结构：



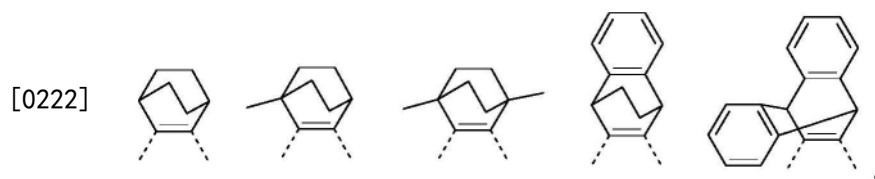
[0219] 特别适合的式 (37) 基团的实例为下列结构：



[0220]



[0221] 特别适合的式 (38) 基团的实例为下列结构：



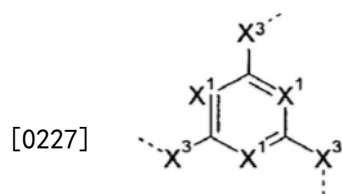
[0223] 当将R基团并入双齿子配体内时,这些R基团在每种情况下相同或不同并且优选选

自H;D;F;Br;I;N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;CN;Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>;B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;C(=O)R<sup>1</sup>;具有1至10个碳原子的直链烷基或具有2至10个碳原子的烯基或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基,其中烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个R<sup>1</sup>基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有5至30个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R<sup>1</sup>基团取代;同时,两个相邻的R基团一起或R与R<sup>1</sup>一起也可以形成单环或多环脂族或芳族环系。更优选地,这些R基团在每种情况下相同或不同并且选自H;D;F;N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;具有1至6个碳原子的直链烷基或具有3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代替;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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<sup>1</sup>基团取代;同时,两个相邻的R基团一起或R与R<sup>1</sup>一起也可以形成单环或多环脂族或芳族环系。

[0224] 与R键合的优选R<sup>1</sup>基团在每种情况下相同或不同,并且为H;D;F;N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;CN;具有1至10个碳原子的直链烷基或具有2至10个碳原子的烯基或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基,其中烷基在每种情况下可以被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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<sup>2</sup>基团取代;同时,两个或更多个的相邻的R<sup>1</sup>基团一起可以形成单环或多环脂族环系。与R键合的特别优选R<sup>1</sup>基团在每种情况下相同或不同,并且为H;F;CN;具有1至5个碳原子的直链烷基或具有3至5个碳原子的支链或环状烷基,其各自可以被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代;或者芳族或杂芳族环系,其具有5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<sup>2</sup>基团取代;同时,两个或更多个的相邻的R<sup>1</sup>基团一起可以形成单环或多环脂族环系。

[0225] 优选的R<sup>2</sup>基团在每种情况下相同或不同,并且为H、F或具有1至5个碳原子的脂族烃基团或具有6至12个碳原子的芳族烃基团;同时,两个或更多个的R<sup>2</sup>取代基也可以一起形成单环或多环脂族环系。

[0226] 本发明的化合物也可以用第二桥连单元封闭来形成穴状化合物。在这种情况下,第二桥连单元与三个双齿子配体中的每个双齿子配体结合。在本发明的一个优选实施方式中,封闭化合物来形成穴状化合物的第二桥连单元为下式(41)的基团:



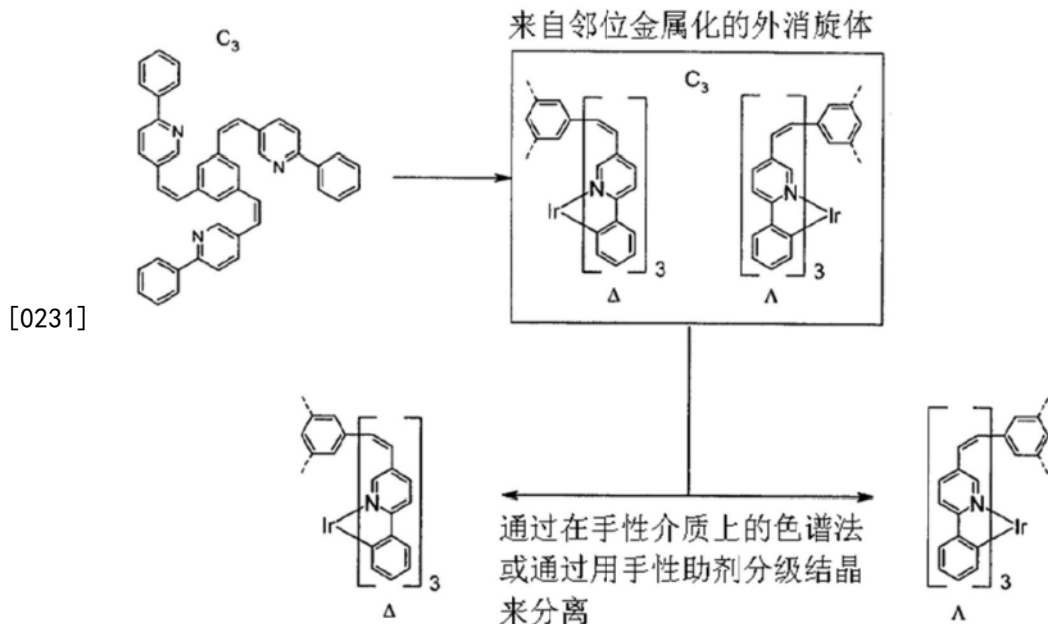
式(41)

[0228] 其中所用符号具有上文所给出的定义。优选地,式(41)中的X<sup>1</sup>为CR,更优选为CH。此外,优选地,式(41)中的X<sup>3</sup>在每种情况下相同或不同,并且为-CR=CR-,其中R基团一起形成芳族或杂芳族环系、-C(=O)-O-或-C(=O)-NR''-。

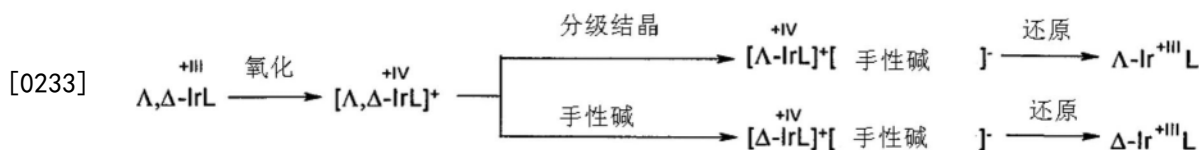
[0229] 本发明的金属络合物为手性结构。如果络合物的三足配体也是手性的,则可形成非对映异构体和多个对映异构体对。在这种情况下,本发明的络合物包括不同非对映异构体的混合物或相应的外消旋体以及单独的分离的非对映异构体或对映异构体。

[0230] 如果在邻位金属化中使用C<sub>3</sub>-或C<sub>3v</sub>-对称配体,则通常获得C<sub>3</sub>-对称络合物的外消旋混合物,即Δ和对映异构体的外消旋混合物。这些混合物可以通过标准方法(在手性材料/柱色谱法或通过结晶进行光学拆分)分离。这在以下方案中使用带有三个苯基吡啶子配

体的C<sub>3</sub>-对称配体的实例显示,并且也类似地适用于所有其它C<sub>3</sub>-或C<sub>3v</sub>-对称配体。



[0232] 通过非对映异构盐对的分级结晶进行的光学拆分可以通过常规方法进行。出于这个目的的一种选择是将不带电的Ir(III)络合物(例如用过氧化物或H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或通过电化学方法)氧化,将对映异构纯的单阴离子碱(手性碱)的盐添加到由此产生的阳离子Ir(IV)络合物,通过分级结晶分离由此产生的非对映异构盐,接着借助于还原剂(例如锌、水合肼、抗坏血酸等)将其还原,得到对映异构纯的不带电的络合物,如下面示意性显示的:

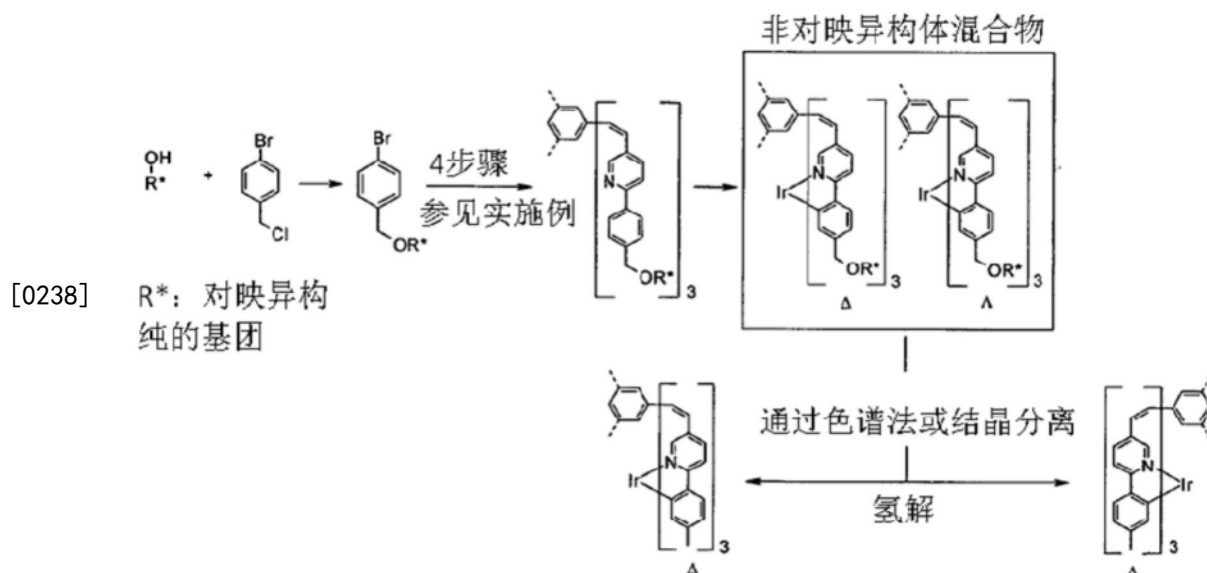


[0234] 此外,可以通过在手性介质(例如R-或S-1,1-联萘酚)中络合进行对映异构纯或对映异构富集合成。

[0235] 类似的方法也可以用C<sub>s</sub>-对称配体的络合物来进行。

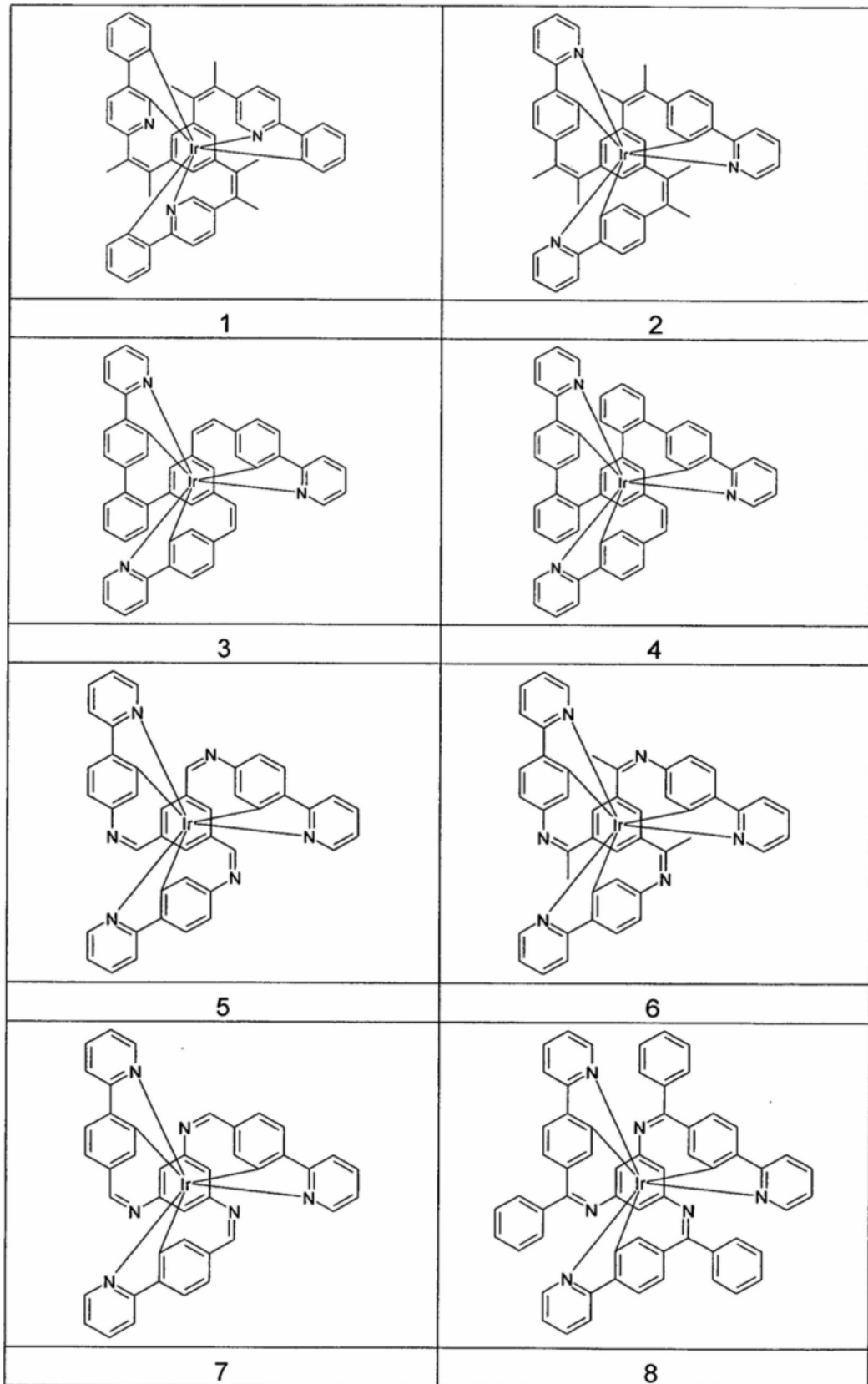
[0236] 如果在络合时使用C<sub>1</sub>-对称配体,则通常获得络合物的非对映异构体混合物,其可以通过标准方法(色谱法、结晶)分离。

[0237] 对映异构纯的C<sub>3</sub>-对称络合物也可以如以下方案中所示来选择性地合成。出于这个目的,制备对映异构纯的C<sub>3</sub>-对称配体并将其络合,分离所获得的非对映异构体混合物,接着将手性基团去除。

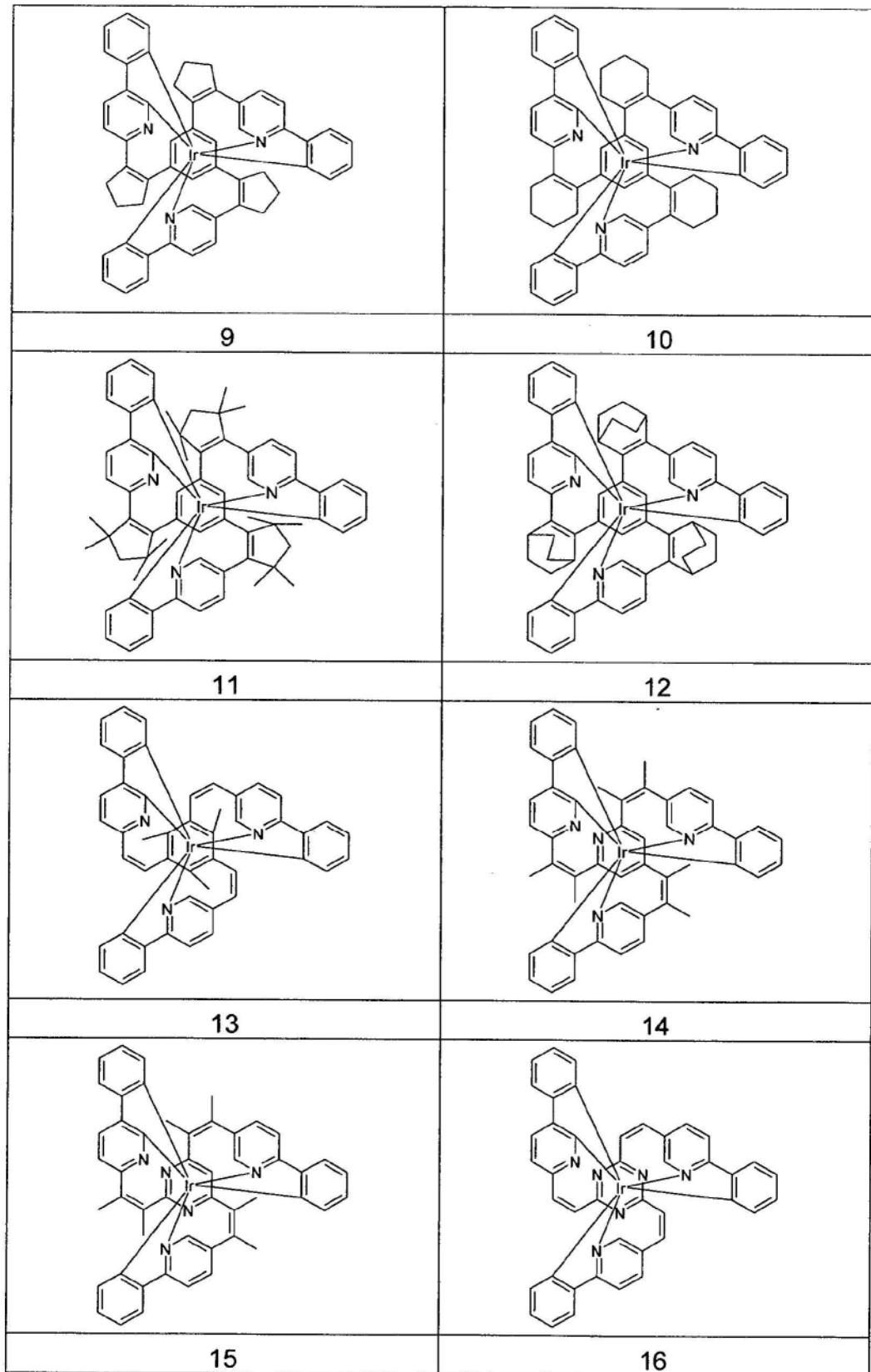


[0239] 上述优选实施方式可以根据需要彼此组合。在本发明的一个特别优选实施方式中,上述优选实施方式同时适用。

[0240] 下文例证了本发明的适合金属络合物的实例。

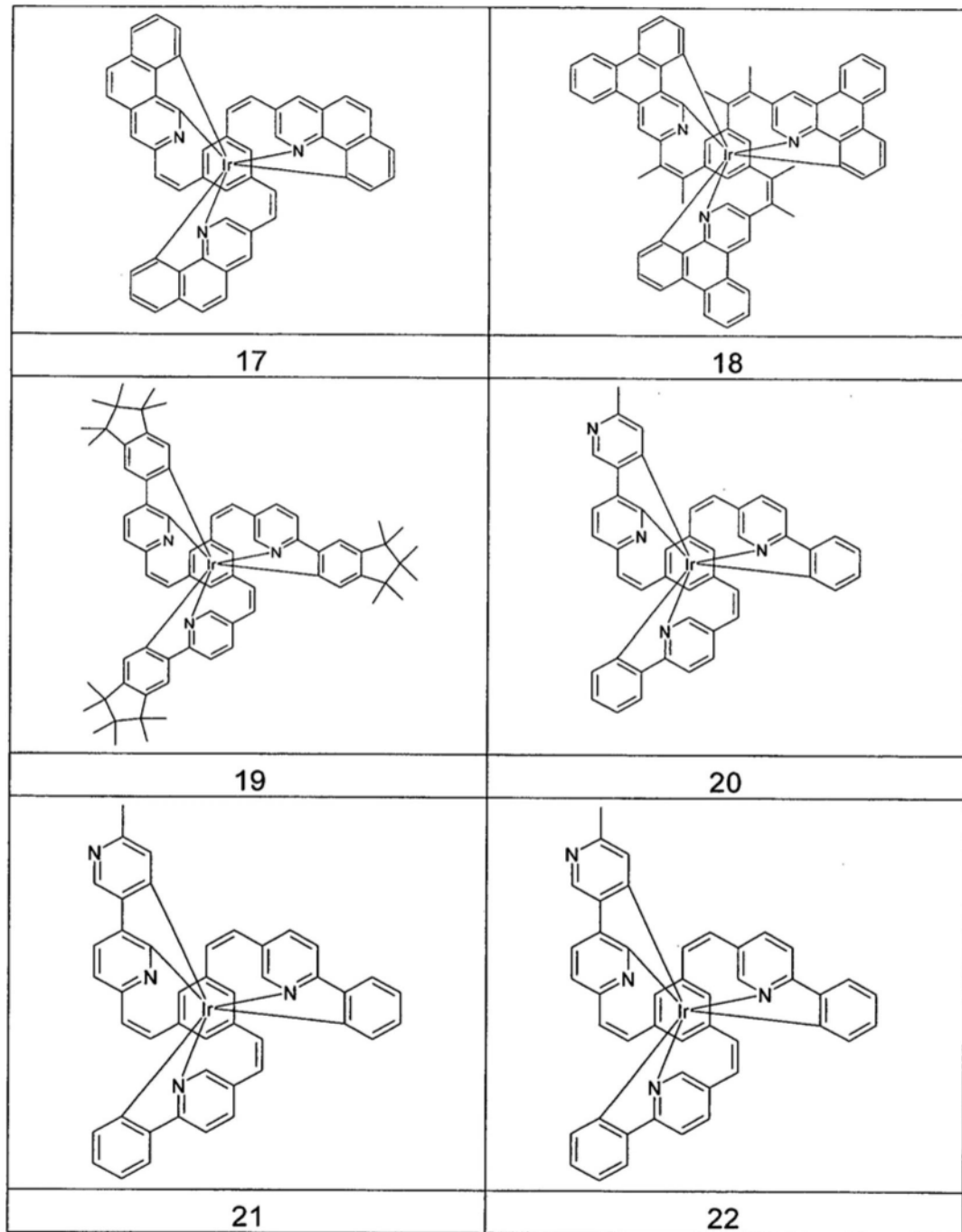


[0241]

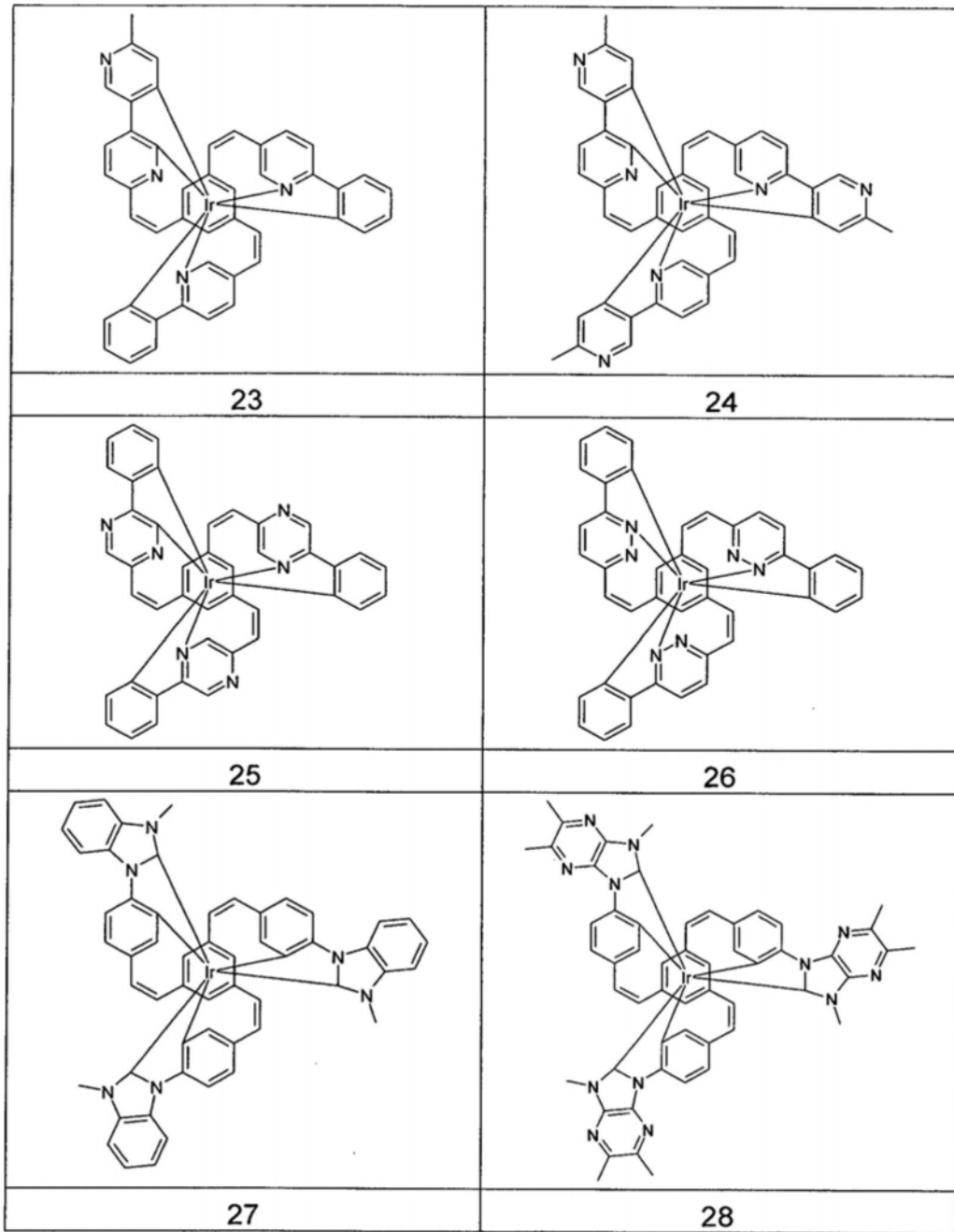


[0242]

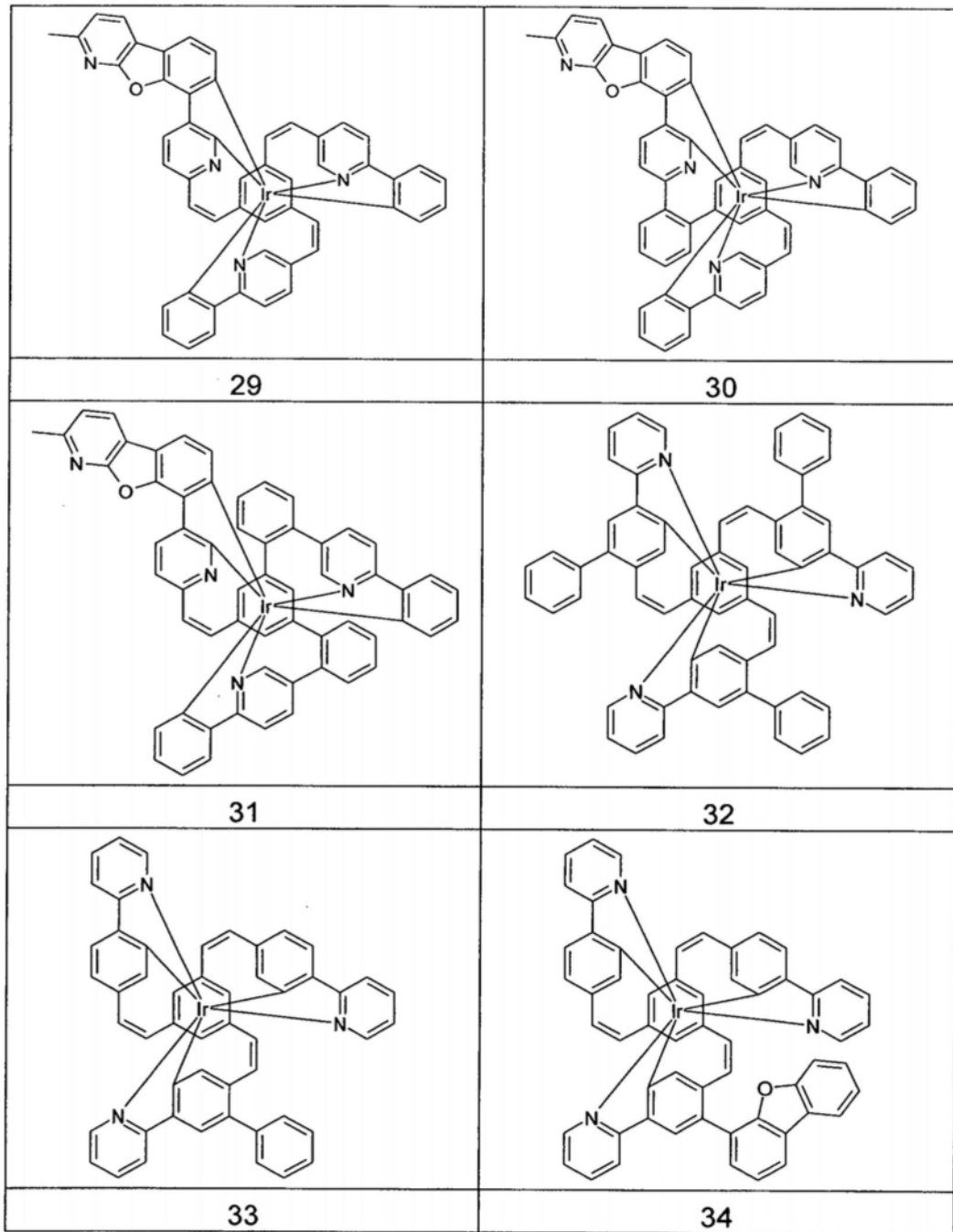
[0243]



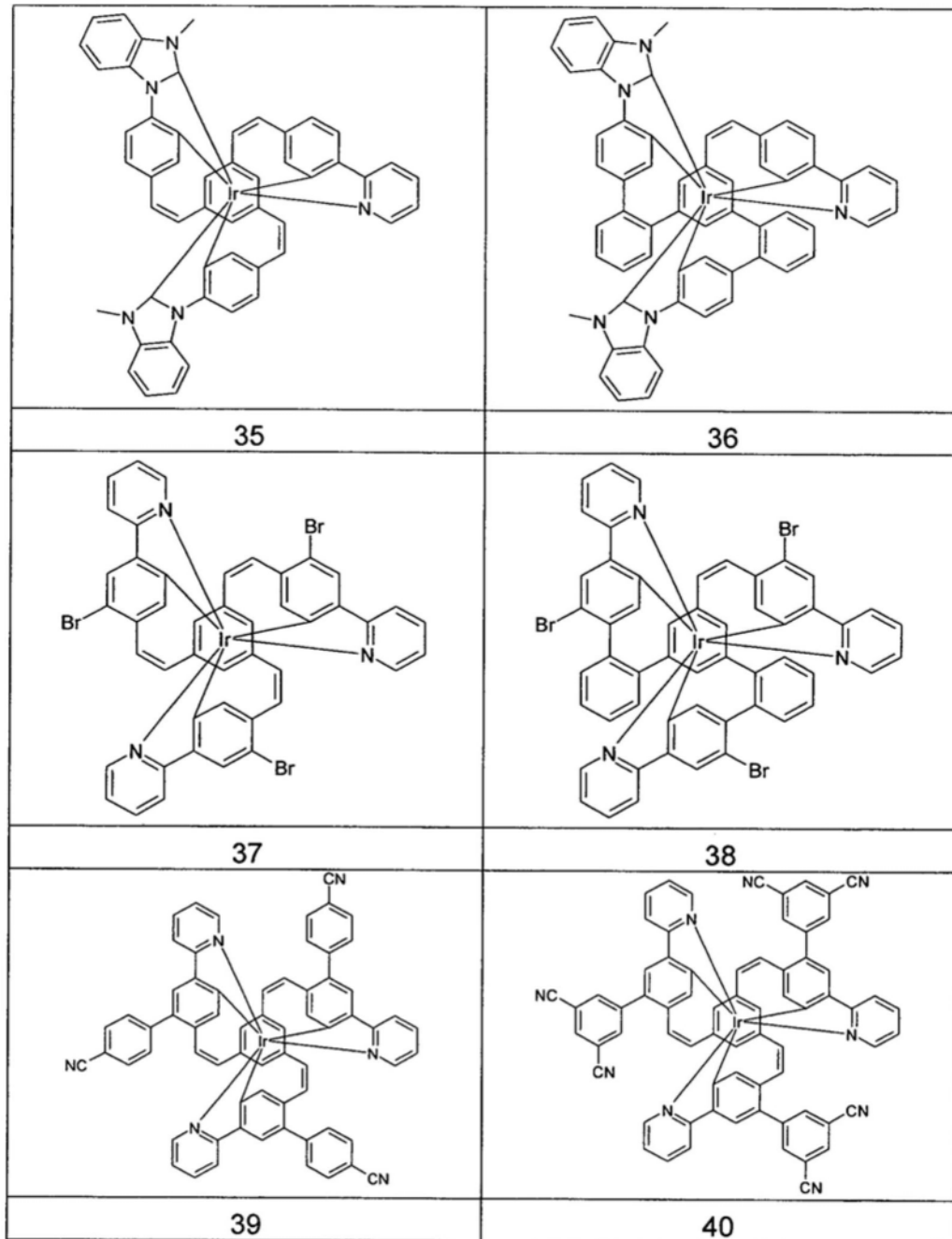
[0244]



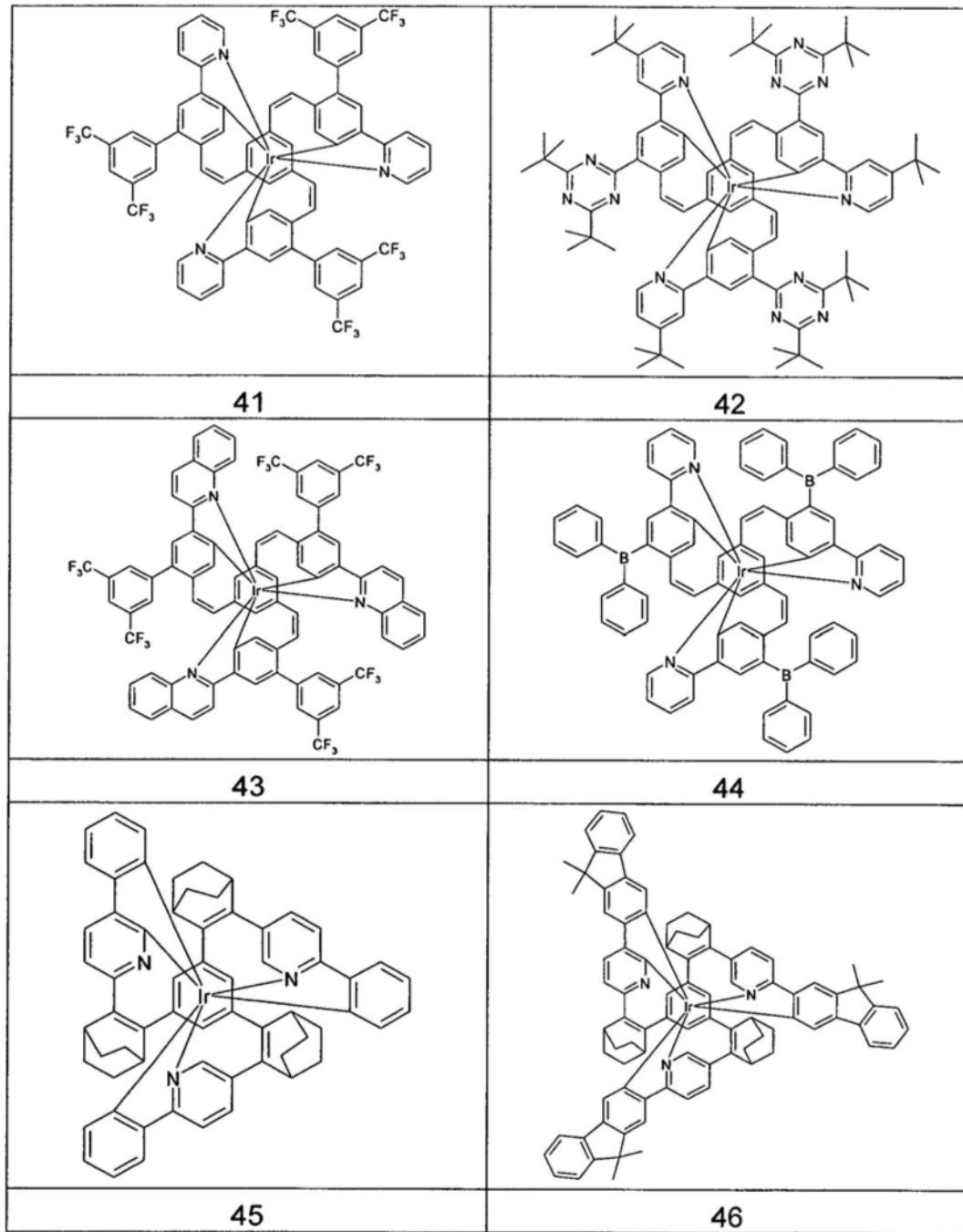
[0245]



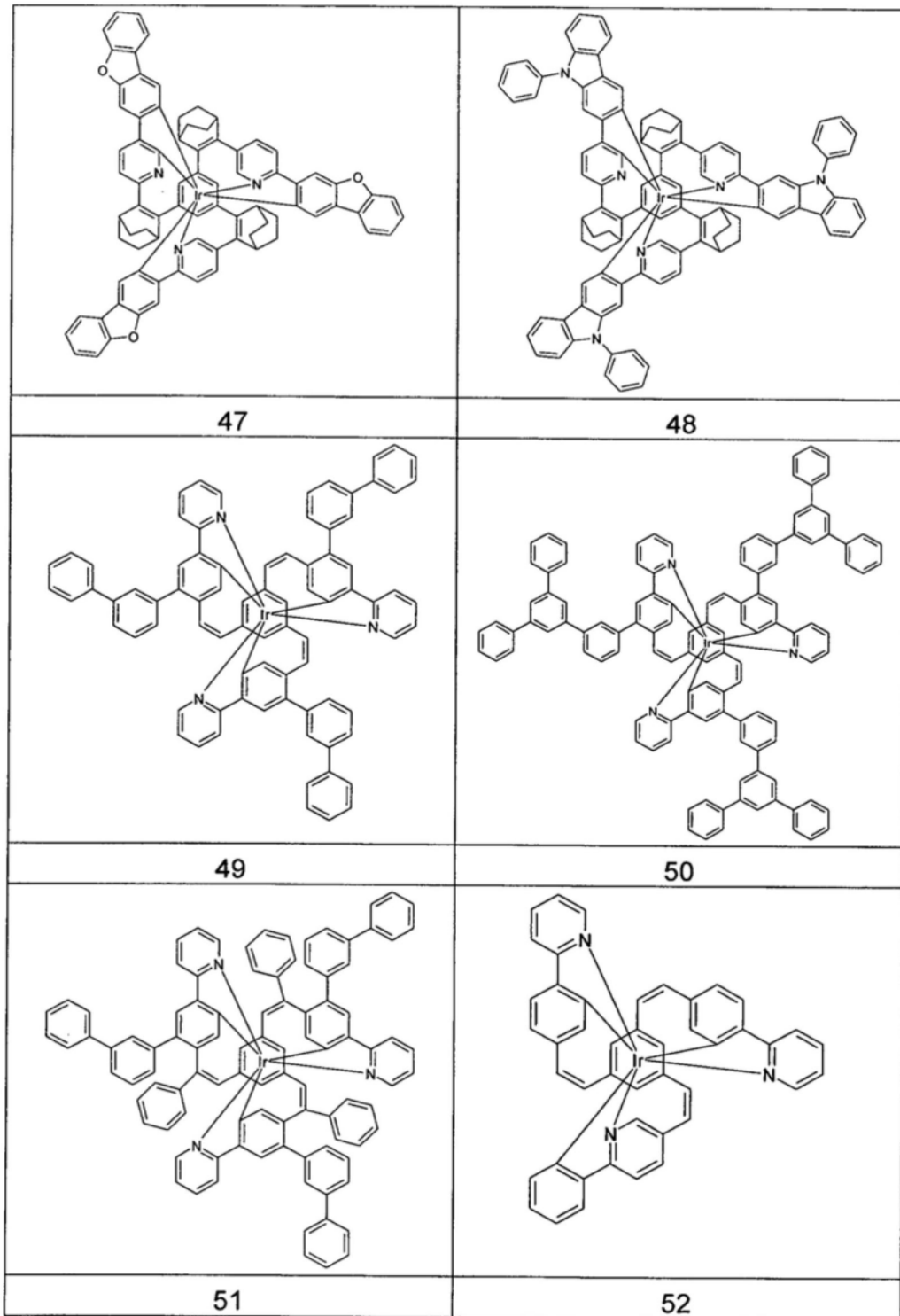
[0246]



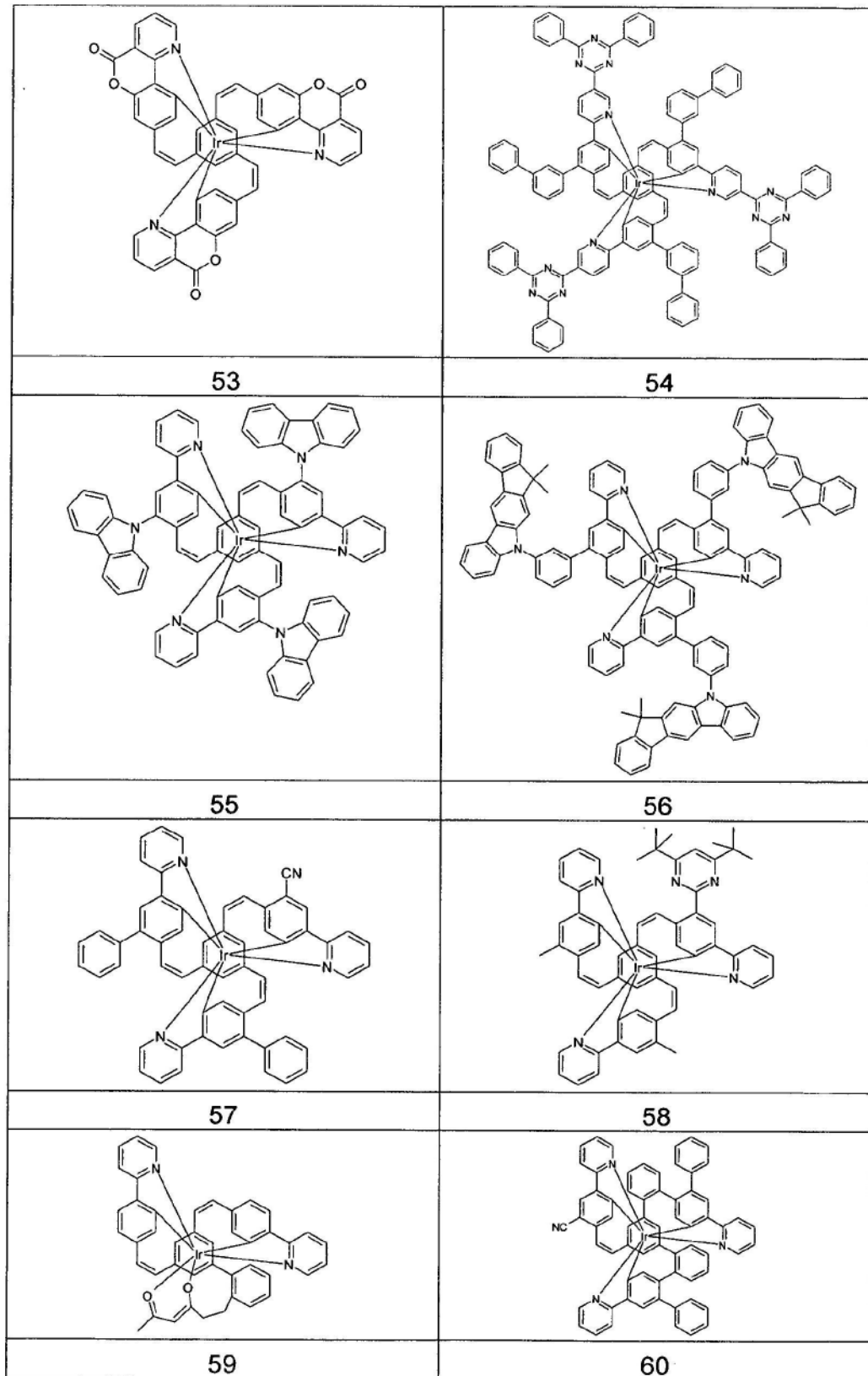
[0247]



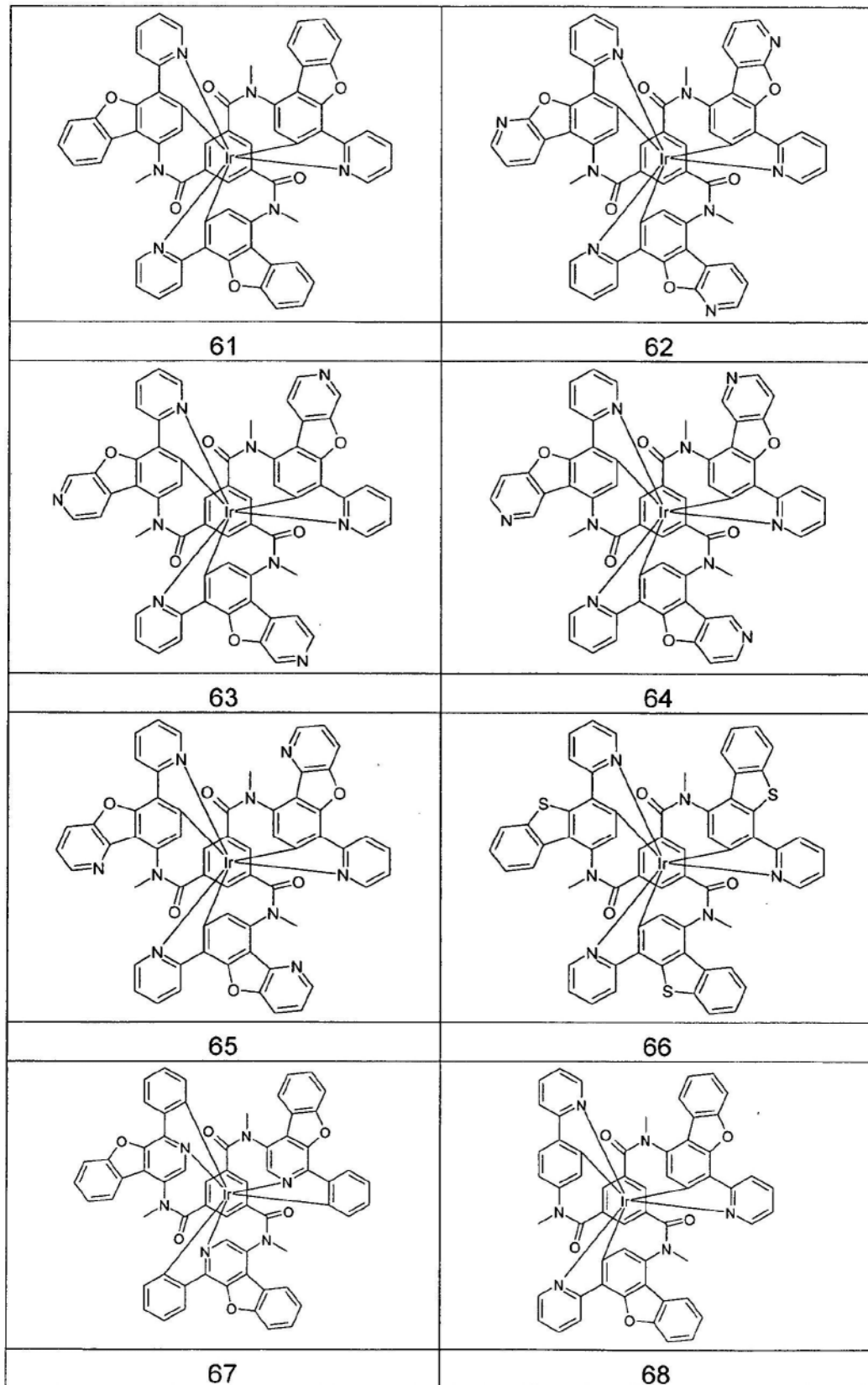
[0248]

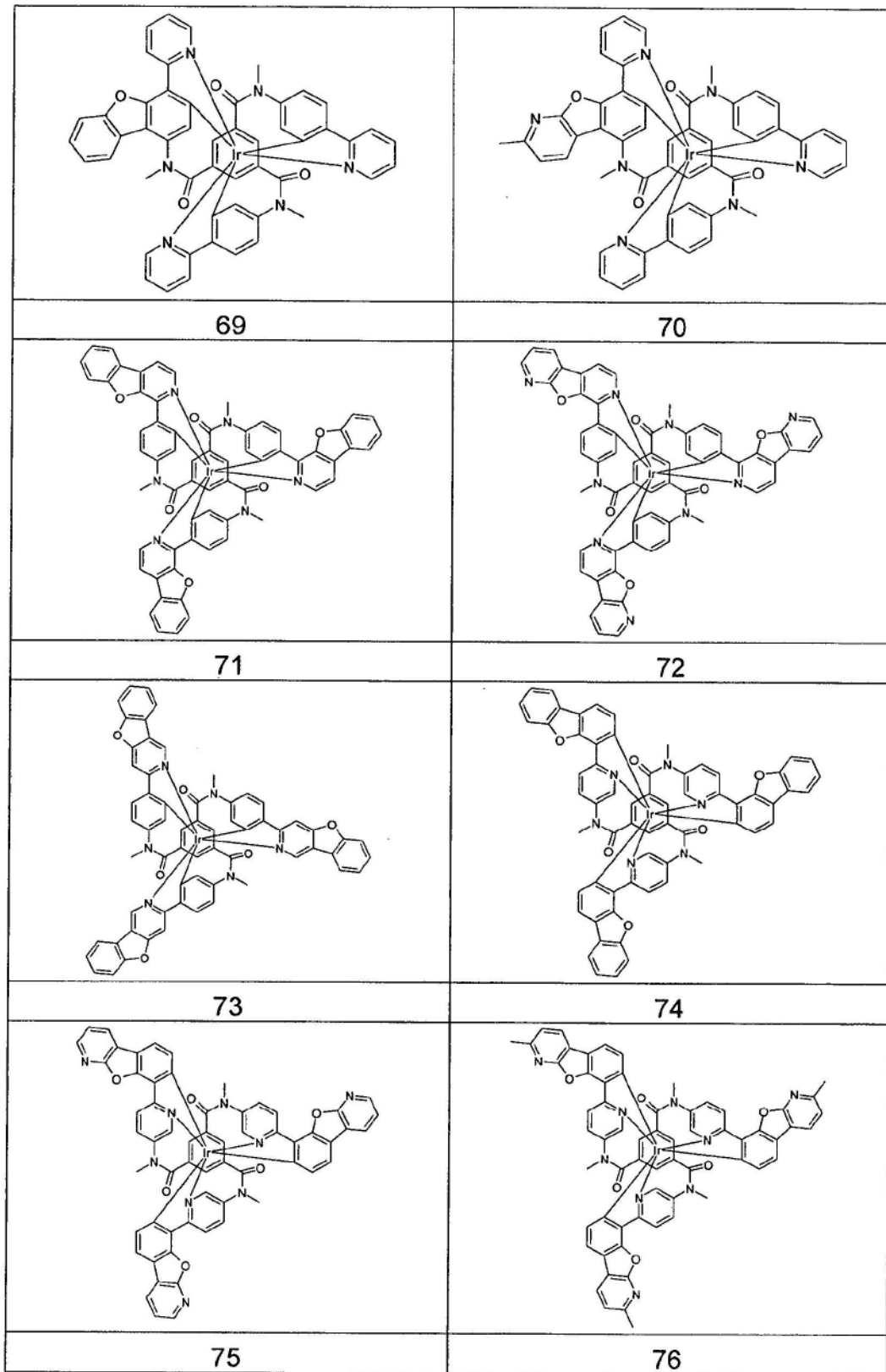


[0249]



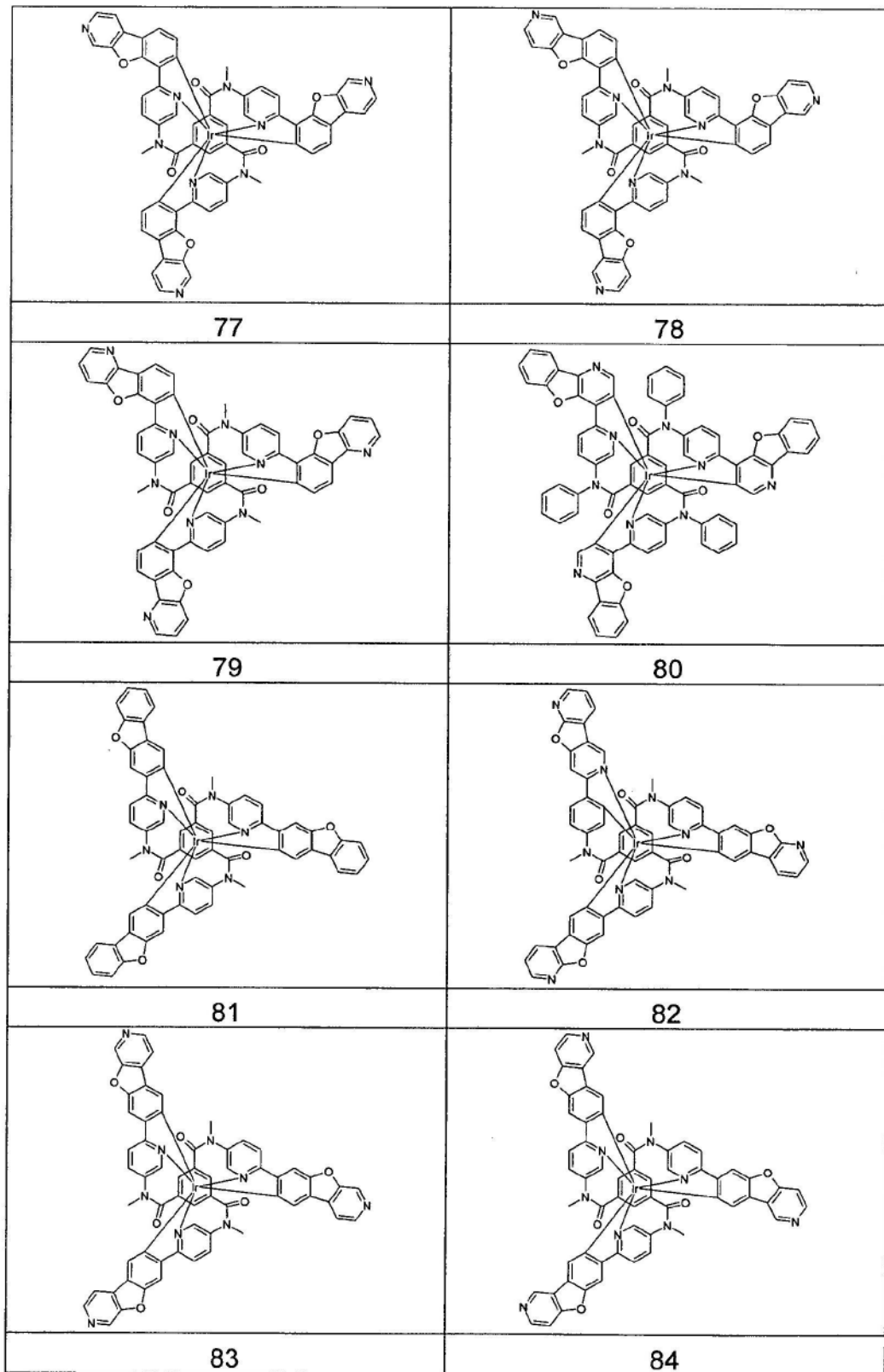
[0250]

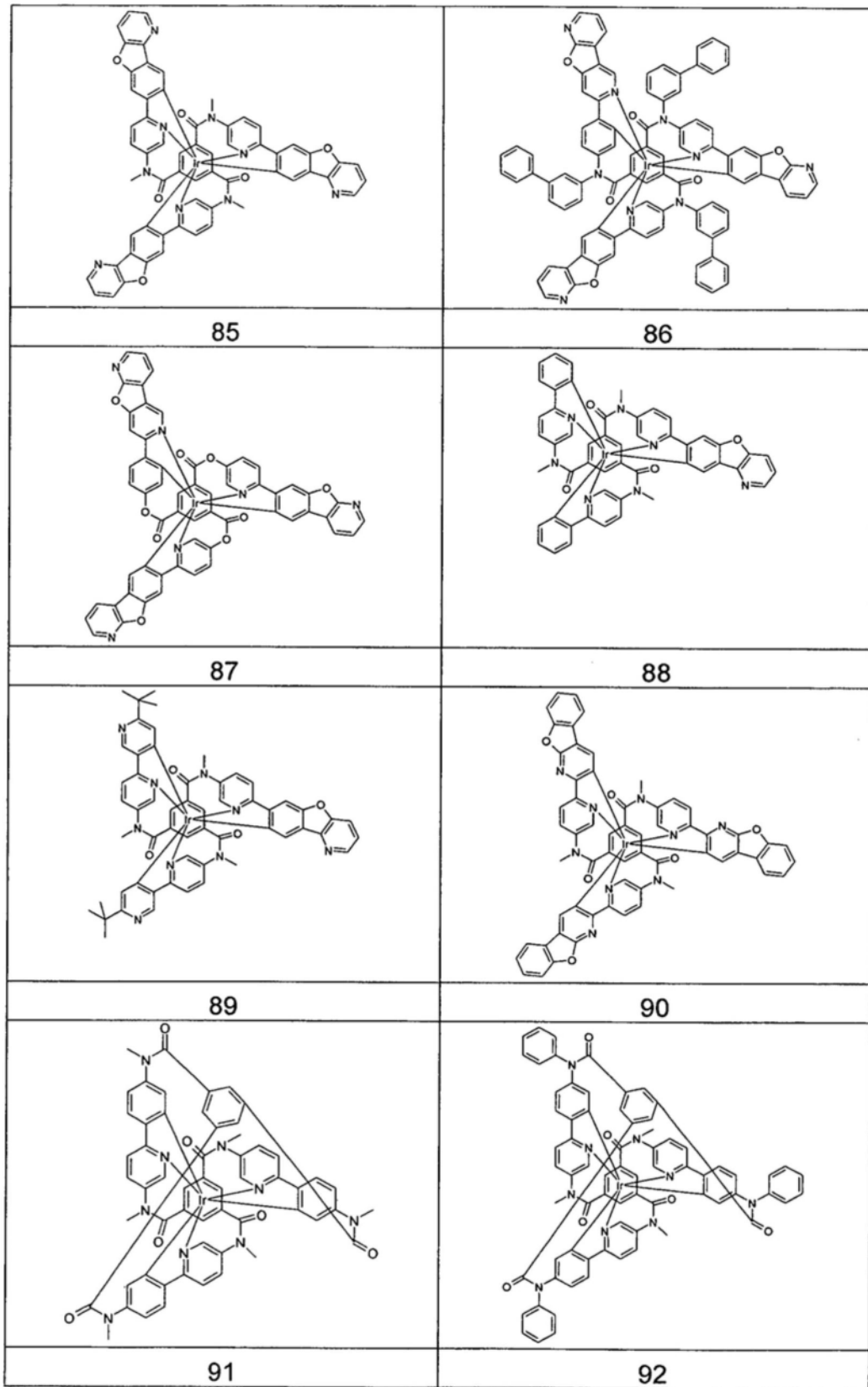




[0251]

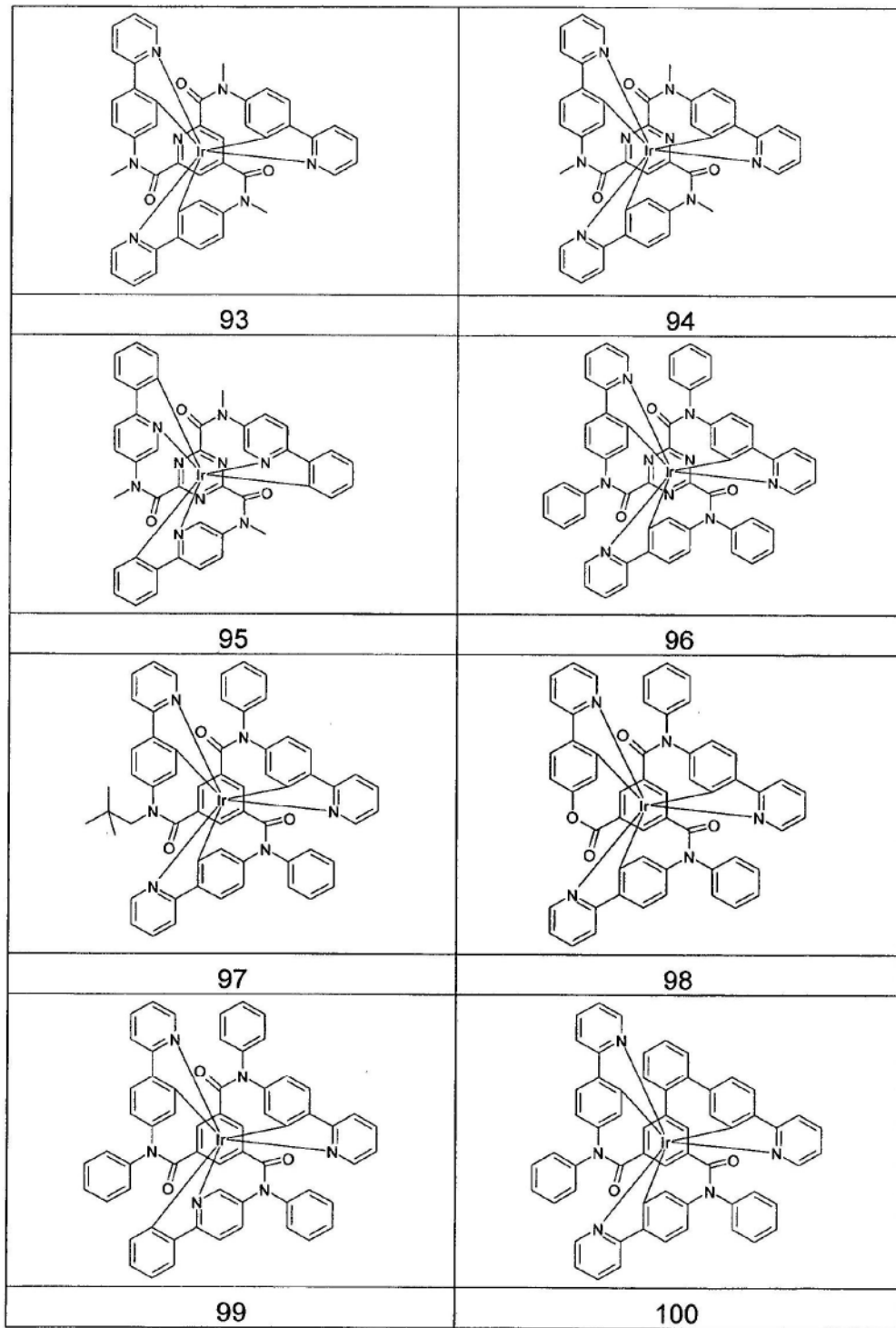
[0252]

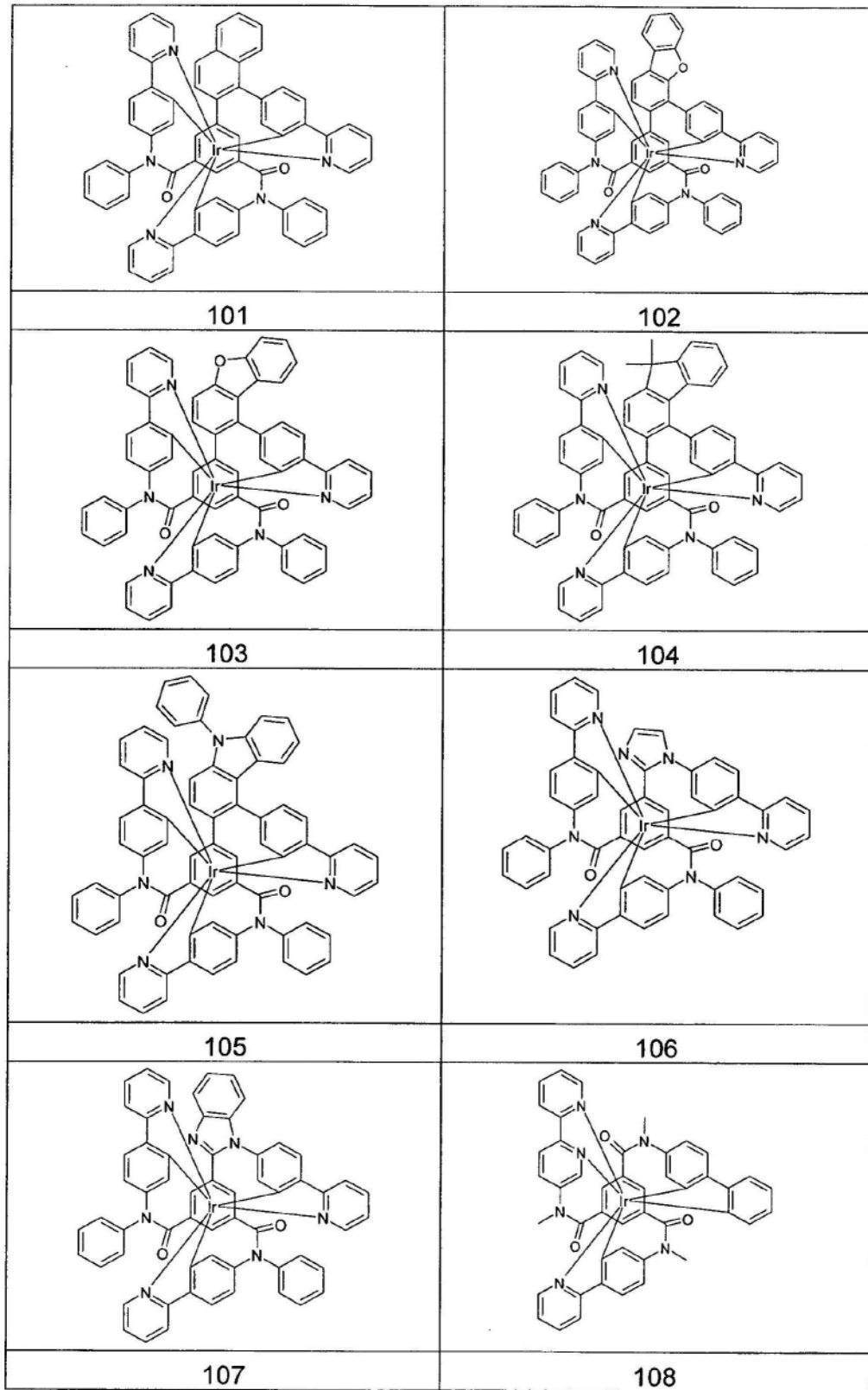




[0253]

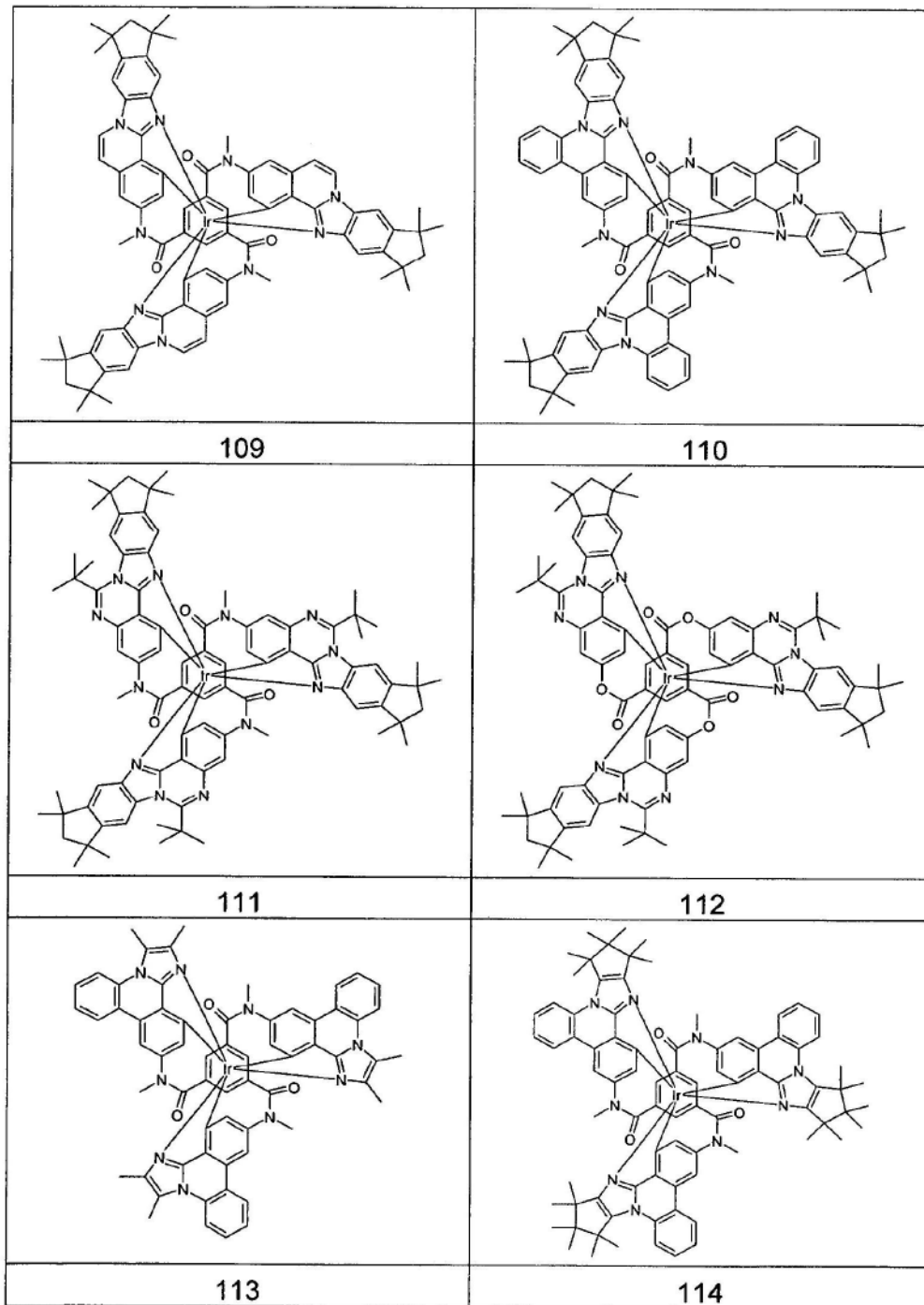
[0254]



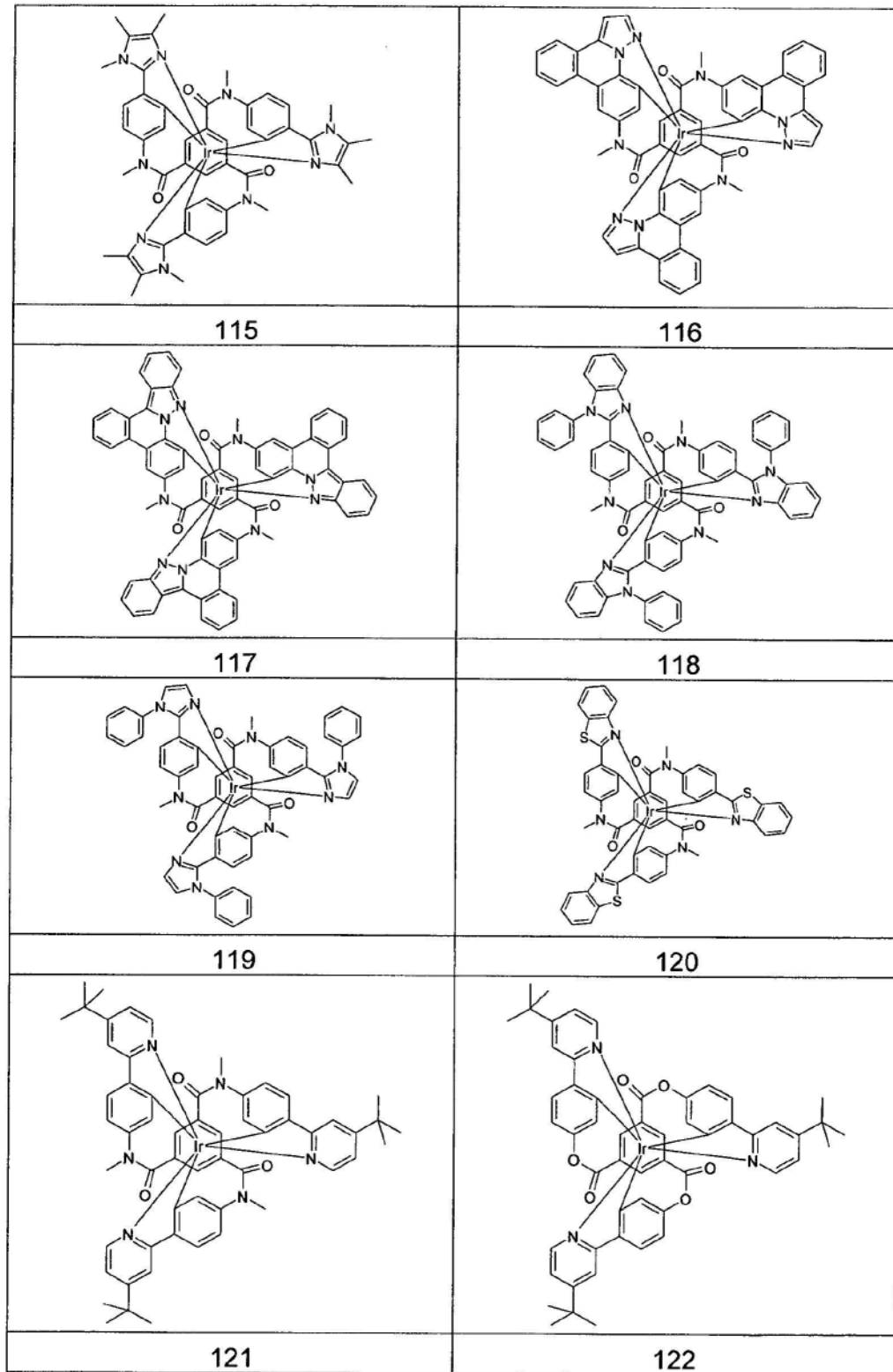


[0255]

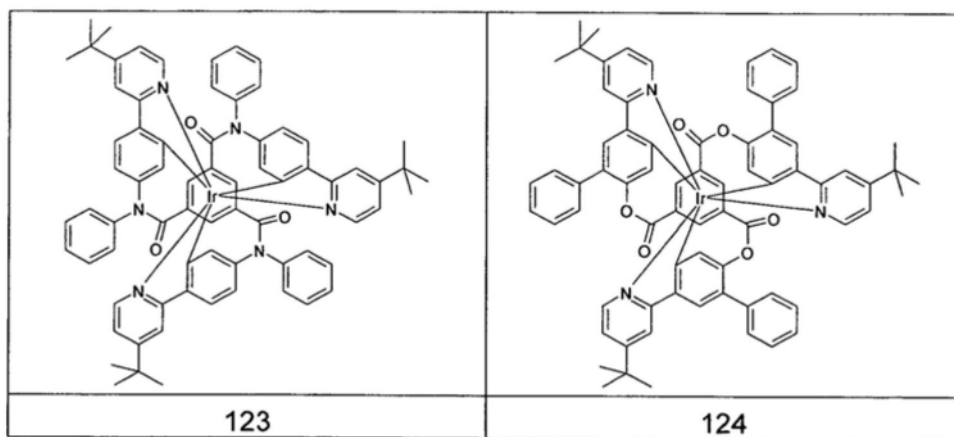
[0256]



[0257]



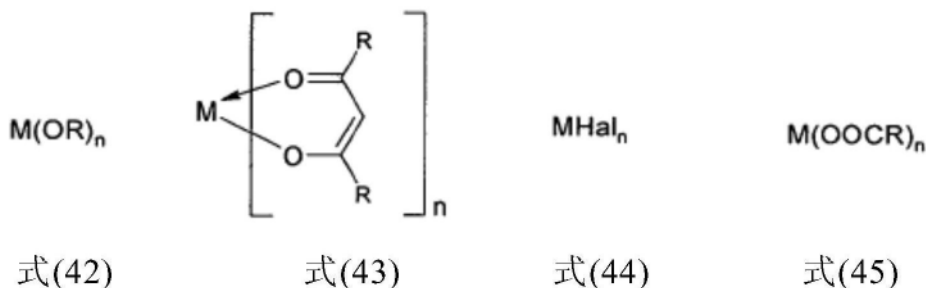
[0258]



[0259] 本发明的金属络合物原则上可以通过各种方法制备。一般来说,出于这个目的,使金属盐或金属化合物与相应的自由配体反应。

[0260] 因此,本发明还提供一种用于制备本发明的金属络合物的方法,其通过使相应的自由配体与式(42)的金属醇盐、与式(43)的金属酮酮化物、与式(44)的金属卤化物或与式(45)的金属羧酸盐反应来进行。

[0261]



[0262] 其中M为合成的本发明金属络合物中的金属,n为金属M的化合价,R具有上文所给出的定义,Hal=F、Cl、Br或I,并且金属反应物也能够以相应水合物的形式存在。本文中的R优选为具有1至4个碳原子的烷基。

[0263] 还可以使用带有醇盐和/或卤化物和/或羟基基团以及酮酮基团两者的金属化合物,特别是铱化合物。这些化合物也可带电。在WO 2004/085449中公开了特别适合作为反应物的相应铱化合物。特别适合的是 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ ,例如 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ ,乙酰基丙酮酸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)铱和 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,其中x通常为2至4的数字。

[0264] 络合物的合成优选如WO 2002/060910和WO 2004/085449中所述进行。在这种情况下,合成也可以例如通过热或光化学方法和/或通过微波辐射来活化。此外,合成也可以在高压和/或高温下在高压釜中进行。

[0265] 可以在不添加溶剂或熔融助剂的情况下在待被邻位金属化的相应配体的熔体中进行反应。任选地可以添加溶剂或熔融助剂。适合的溶剂为质子或非质子溶剂,诸如脂族和/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、丙-1,2-二醇、甘油等),醇醚(乙氧基乙醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等),醚(二和三乙二醇二甲醚、二苯醚等),芳族、杂芳族和/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)。适合的熔融助剂是在室温下为固体形式但在加热反应混合物时熔融并溶解反应

物以便形成均匀的熔体的化合物。特别适合的是联苯,间三联苯,三苯基,R-或S-联萘酚或相应的外消旋体,1,2-、1,3-或1,4-双苯氧基苯,氧化三苯基磷,18-冠-6-醚,苯酚、1-萘酚,氢醌等。本文特别优选使用氢醌。

[0266] 通过这些方法,必要时接着进行纯化,例如重结晶或升华,可以获得高纯度、优选大于99% (借助于<sup>1</sup>H NMR和/或HPLC测定)的本发明式(1)化合物。

[0267] 本发明的金属络合物也可以通过适合的取代而变得可溶,例如用比较长的烷基(约4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)取代。使金属络合物的溶解性明显改善的另一种特定方法是使用稠合脂族基团,如在例如上文公开的式(34)至(40)所示的。于是这些化合物在室温下在标准有机溶剂(例如甲苯或二甲苯)中以足够的浓度溶解,以便能够从溶液进行络合物处理。这些可溶性化合物特别适用于从溶液进行处理,例如通过印刷方法进行处理。

[0268] 也可以将本发明的金属络合物与聚合物混合。还可以将这些金属络合物共价并入聚合物中。这可以特别地用如下化合物实现,所述化合物被反应性离去基团(诸如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)或反应性可聚合基团(诸如烯炔或氧杂环丁烷)取代。它们可以作为单体用于产生相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物。低聚或聚合优选通过卤素官能团或硼酸官能团或通过可聚合基团来实现。还可以通过这种基团将聚合物交联。本发明的化合物和聚合物能够以交联或未交联层的形式使用。

[0269] 因此,本发明还提供含有一种或多种本发明的上述金属络合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中代替一个或多个氢原子和/或取代基,存在一个或多个从本发明金属络合物至所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的结合。因此,根据本发明的金属络合物的连接,其形成低聚物或聚合物的侧链或被并入到主链中。聚合物、低聚物或树枝状大分子可以为共轭的、部分共轭或非共轭的。低聚物或聚合物可以为线性、分支或树枝状的。对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中本发明的金属络合物的重复单元,上述的优选项同样适用。

[0270] 为了制备低聚物或聚合物,将本发明的单体均聚或与其它单体共聚。优选的是如下共聚物,其中本发明的金属络合物以0.01至99.9mol%、优选5至90mol%、更优选5至50mol%的范围存在。形成聚合物基础骨架的适合和优选的共聚单体选自茱(例如根据EP 842208或WO 2000/022026)、螺二茱(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181)、对亚苯基(例如根据WO 92/18552)、咪唑(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468)、噻吩(例如根据EP 1028136)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689)、顺式和反式茱并茱(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412)、酮(例如根据WO 2005/040302)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066)或多种这些单元。聚合物、低聚物和树枝状大分子还可以含有其它单元,例如空穴传输单元,特别是基于三芳基胺的空穴传输单元,和/或电子传输单元。

[0271] 为了从液相例如通过旋涂或印刷方法进行本发明金属络合物的处理,需要本发明金属络合物的制剂。这些制剂可以例如为溶液、分散液或乳液。出于这个目的,可以优选使用两种以上溶剂的混合物。适合和优选的溶剂为例如甲苯,苯甲醚,邻、间或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,四氢萘,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,(-)-茱酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并咪唑,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, $\alpha$ -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,枯烯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,苯甲酸甲酯,NMP,对伞花炔,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁基甲醚,三乙二醇丁基甲醚,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,六甲基茛满或这些溶剂的混合物。

[0272] 因此,本发明还提供一种制剂,其包含至少一种本发明的金属络合物或至少一种本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子和至少一种其它化合物。所述其它化合物例如可以为溶剂,特别是上述溶剂中的一种或这些溶剂的混合物。或者,所述其它化合物可以为同样用于电子器件中的其它有机或无机化合物,例如基质材料。这种其它化合物也可以为聚合物。

[0273] 上述本发明金属络合物或上文详述的优选实施方式可以用作电子器件中的活性组分,或可以用作光催化剂或氧敏化剂。因此,本发明还提供了本发明的化合物在电子器件中的用途或作为光催化剂或作为氧敏化剂的用途。本发明还提供一种电子器件,其包含至少一种本发明化合物。

[0274] 电子器件应理解为意指包含阳极、阴极和至少一个层的任何器件,所述层包含至少一种有机或有机金属化合物。因此,本发明的电子器件包含阳极、阴极和至少一个含有至少一种本发明金属络合物的层。优选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),后者应理解为意指纯有机太阳能电池和染料敏化的太阳能电池两者;有机光学检测器;有机感光器;有机场淬灭器件(O-FQD);发光电化学电池(LEC);氧传感器;和有机激光二极管(O-激光),其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。当金属为铱或铝时尤其如此。活性组分通常为在阳极与阴极之间引入的有机或无机材料,例如电荷注入、电荷传输或电荷阻挡材料,但特别是发光材料和基质材料。本发明的化合物作为有机电致发光器件中的发光材料表现出特别好的特性。因此,本发明的一个优选实施方式为有机电致发光器件。另外,本发明的化合物可以用于产生单重态氧或用于光催化。特别是当金属为钌时,优选在染料敏化的太阳能电池(“Grätzel 电池”)中用作光敏剂。

[0275] 所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,其还可以包含其它层,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,一个或多个空穴传输层可以是p型掺杂的,例如用金属氧化物(诸如 $\text{MoO}_3$ 或 $\text{WO}_3$ )或用(全)氟化的缺电子芳族体系p型掺杂的,和/或一个或多个电子传输层可以是n型掺杂的。也可将中间层引入两个发光层之间,所述中间层具有例如激子阻挡功能和/或能控制电致发光器件中的电荷平衡。但是,应该指出的是,这些层中并不是每一个都需要存在。

[0276] 在这种情况下,有机电致发光器件可含有发光层,或其可含有多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选整体在380nm至750nm之间具有数个发光最大值,使得整体结果为发白光;换句话说,将可以发荧光或发磷光的多种发光化合物用于发光层中。特别优选的是三层体系,其中三个层表现出发蓝光、绿光和橙光或红光(对于基本构造,参见例如W0 2005/011013),或具有超过三个发光层的体系。该体系也可以为其中一个或多个层

发荧光并且一个或多个其它层发磷光的混合体系。发白光的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。

[0277] 在本发明的一个优选实施方式中,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。

[0278] 当本发明的金属络合物用作发光层中的发光化合物时,其优选与一种或多种基质材料组合使用。以发光体与基质材料的整体混合物计,本发明的金属络合物与基质材料的混合物含有0.1体积%至99体积%、优选1体积%至90体积%、更优选3体积%至40体积%、特别是5体积%至15体积%的本发明的金属络合物。相应地,以发光体与基质材料的整体混合物计,混合物含有99.9体积%至1体积%、优选99体积%至10体积%、更优选97体积%至60体积%、特别是95体积%至85体积%的基质材料。

[0279] 所使用的基质材料通常可以为根据现有技术已知用于该目的的任何材料。基质材料的三重态能级优选高于发光体的三重态能级。

[0280] 适用于本发明化合物的基质材料为酮、氧化磷、亚砷和砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的;三芳基胺;咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)、m-CBP或WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784中公开的咪唑衍生物;吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的;茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455的;氮杂咪唑,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的;双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的;硅烷,例如根据WO 2005/111172的;氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的;二氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054729的;二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730的;三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的;锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的;二苯并咪唑衍生物,例如根据WO 2009/148015或WO 2015/169412的;或桥连的咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877的。

[0281] 优选还可以使用混合物形式的多种不同基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料与至少一种空穴传导基质材料的混合物。优选的组合为例如使用芳族酮、三嗪衍生物或氧化磷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。同样优选使用电荷传输基质材料与不明显参与(如果有的话)电荷传输的电中性基质材料的混合物,如在例如WO 2010/108579中所述的。同样优选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。

[0282] 另外优选使用两种以上的三重态发光体与基质的混合物。在这种情况下,具有较短波发光光谱的三重态发光体用作具有较长波发光光谱的三重态发光体的共基质。例如,可以使用本发明的金属络合物作为发射较长波的三重态发光体(例如发绿光或红光的三重态发光体)的共基质。在这种情况下,当发射较短波和较长波的金屬络合物都是本发明化合物时,也可以是优选的。

[0283] 根据金属的选择和配体的确切结构,本发明的金属络合物还可以用于电子器件中的其它功能,例如作为空穴注入或传输层中的空穴传输材料,作为电荷产生材料,作为电子阻挡材料,作为空穴阻挡材料或例如在电子传输层中作为电子传输材料。当本发明的金属

络合物为铝络合物时,其优选用于电子传输层中。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。

[0284] 优选的阴极为具有低逸出功的金属、由多种金属(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))构成的金属合金或多层结构。另外合适的为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,除了所提及的金属之外,还可以使用具有相对高的逸出功的其它金属(例如Ag),在这种情况下,通常使用例如金属的组合(诸如Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag)。优选还可以在金属阴极与有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适用于这个目的的材料实例为碱金属或碱土金属氟化物以及相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。有机碱金属络合物,例如Liq(喹啉酸锂)同样适用于这个目的。这个层的层厚度优选为0.5至5nm。

[0285] 优选的阳极为具有高逸出功的材料。优选地,相对于真空,阳极具有大于4.5eV的逸出功。首先,具有高氧化还原电位的金属适用于这个目的,例如Ag、Pt或Au。其次,金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)也可以是优选的。对于一些应用,至少一个电极必须是透明或部分透明的,以便能够照射有机材料(O-SC)或发光(OLED/PLED、O-激光)。在这里,优选的阳极材料为导电的混合型金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。另外优选的是导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物,例如PEDOT、PANI或这些聚合物的衍生物。另外优选将p型掺杂的空穴传输材料施加于阳极作为空穴注入层,在这种情况下,适合的p型掺杂剂为金属氧化物,例如MoO<sub>3</sub>或WO<sub>3</sub>,或(全)氟化缺电子芳族体系。其它适合的p型掺杂剂为HAT-CN(六氰基六氮杂三亚苯基)或化合物NPD9(来自Novaled)。这个层简化了向具有低HOMO(即,就大小而言为大的HOMO)的材料注入空穴。

[0286] 在其它层中,通常可以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何一种与本发明材料组合在电子器件中。

[0287] 将器件相应地结构化(根据应用),接触连接并且最后密封,因为在存在水和/或空气的情况下,这些器件的使用寿命大大缩短。

[0288] 另外优选的是如下有机电致发光器件,其特征在于通过升华工艺来涂布一个或多个层。在这种情况下,通过在真空升华系统中在通常小于10<sup>-5</sup>毫巴、优选小于10<sup>-6</sup>毫巴的初始压力下气相沉积来施加材料。初始压力也可以甚至更低或甚至更高,例如小于10<sup>-7</sup>毫巴。

[0289] 同样优选的是如下有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助载气升华来涂布一个或多个层。在这种情况下,在10<sup>-5</sup>毫巴至1巴的压力下施加材料。这种方法的一个特例为OVJP(有机蒸气喷射印刷)方法,其中直接用喷嘴来施加材料,从而进行结构化(例如M.S.Arnold等人,Appl.Phys.Lett.2008,92,053301)。

[0290] 此外,优选的是如下有机电致发光器件,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、柔版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷)、但更优选LITI(光诱导的热成像、热转移印刷)或喷墨印刷来产生一个或多个层。出于这个目的,需要可溶性化合物,其例如通过适合的取代来获得。

[0291] 有机电致发光器件还可以通过从溶液施加一个或多个层并且通过气相沉积施加一个或多个其它层来制造成混合式体系。例如,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,并且通过在减压下气相沉积而在其上施加空穴阻挡层和/或电子传输层。

[0292] 这些方法对于本领域技术人员而言通常是已知的,并且可以由本领域技术人员毫无困难地应用于包含式(1)化合物或上文详述的优选实施方式的有机电致发光器件。

[0293] 相较于现有技术,本发明的电子器件,特别是有机电致发光器件,具有以下令人惊讶的优势中的一个或多个:

[0294] 1. 本发明的金属络合物可以在极短的反应时间和相对较低的反应温度下以非常高的产率和非常高的纯度合成。

[0295] 2. 本发明的金属络合物,特别是其中X<sup>2</sup>为酰胺基或酯基的金属络合物,在极性溶剂(诸如酯,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯或乙酸己酯或苯甲酸酯;酰胺,例如DMF或DMAC;内酯或内酰胺,例如NMP)中具有非常好的溶解性。

[0296] 3. 本发明的金属络合物具有优良的热稳定性,这也表现在络合物的升华中。

[0297] 4. 本发明的金属络合物既不表现出热也不表现出光化学fac/mer或mer/fac异构化,这使得在使用这些络合物时具有优势。

[0298] 5. 本发明的一些金属络合物具有非常窄的发光光谱,导致在发光时产生高的色纯度,这对于显示器应用来说是特别需要的。

[0299] 6. 包含本发明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使用寿命。

[0300] 7. 包含本发明金属络合物作为发光材料的有机电致发光器件具有优良的效率。

[0301] 这些上述优势并不伴随着其它电子特性的劣化。

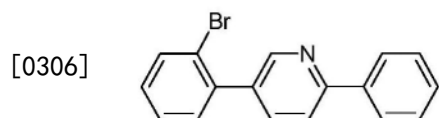
[0302] 本发明通过以下实施例详细说明,所述实施例不欲对本发明进行任何限制。本领域技术人员能够在不付出创造性劳动的情况下使用所给细节来制造本发明的其它电子器件,并因此在要求保护的整个范围内实施本发明。

#### 实施例:

[0303] 除非另外说明,否则以下合成在保护气体氛围下在干燥的溶剂中进行。此外,在无光或在黄光下处理金属络合物。溶剂和试剂可以购自例如Sigma-ALDRICH或ABCR。方括号中的相应数字或个别化合物的引用数字为文献中已知的化合物的CAS编号。关于配体在烯炔或亚胺键中的构型,在下文中当配体存在于金属络合物中时以图式形式显示所述配体,而不管它们是以E型、Z型或以混合物形式从合成获得。

[0304] 合成子S的合成:

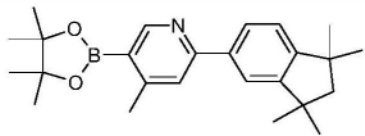
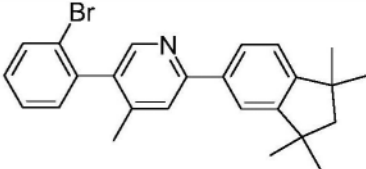
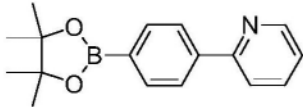
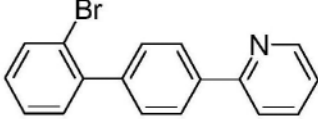
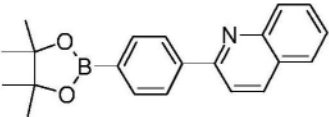
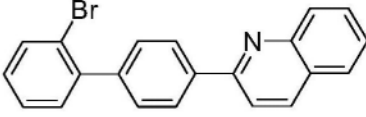
[0305] 实施例S1:



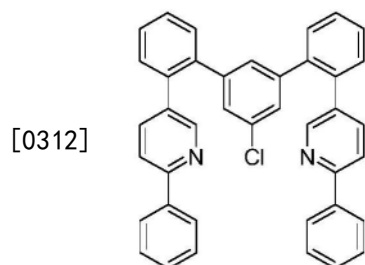
[0307] 在回流下加热28.1g (100mmol) 2-苯基-5-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基]吡啶[879291-27-7]、28.2g (100mmol) 1-溴-2-碘苯[583-55-1]、31.8g (300mmol) 碳酸钠、787mg (3mmol) 三苯基膦、225mg (1mmol) 乙酸钪(II)、300ml 甲苯、150ml 乙醇和300ml 水的混合物24h。冷却后,向混合物加入500ml 甲苯,将有机相移除,用500ml 水洗

涤一次并且用500ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,用硫酸镁干燥。去除溶剂后,将残余物用乙酸乙酯/正庚烷重结晶或在硅胶上进行色谱法(甲苯/乙酸乙酯,9:1v/v)。产率:22.7g (73mmol),73%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

[0308] 以类似方式,可以合成以下化合物:

[0309]	实施例	硼酸酯	产物	产率
	S2	 1870010-74-4		51%
[0310]	S3	 908350-80-1		72%
	S4	 1383803-71-1		68%

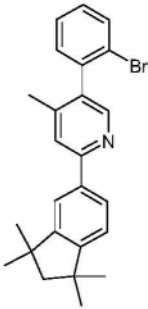
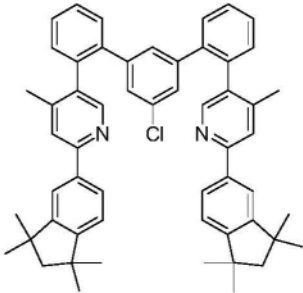
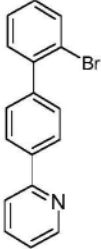
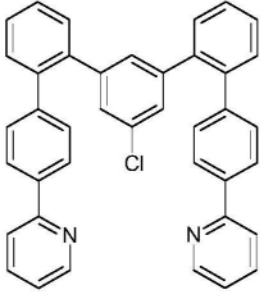
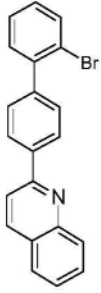
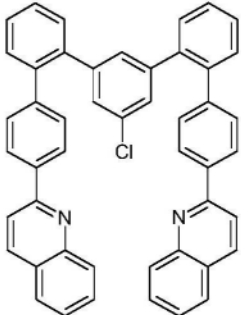
[0311] 实施例S5:



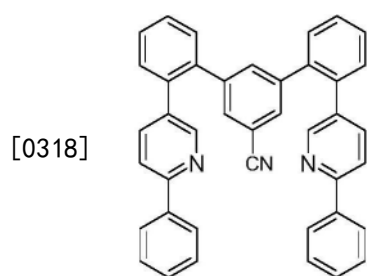
[0313] 在回流下加热36.4g (100mmol) 2,2'-(5-氯-1,3-亚苯基)双[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷[1417036-49-7]、65.2g (210mmol) S1、42.4g (400mmol) 碳酸钠、1.57g (6mmol) 三苯基膦、500mg (2mmol) 乙酸钪(II)、500ml甲苯、200ml乙醇和500ml水的混合物48h。冷却后,向混合物加入500ml甲苯,将有机相移除,用500ml水洗涤一次并且用500ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,用硫酸镁干燥。去除溶剂后,将残余物在硅胶上进行色谱法(正庚烷/乙酸乙酯,2:1v/v)。产率:41.4g (68mmol),68%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约95%。

[0314] 以类似方式,可以合成以下化合物:

[0315]	实施例	溴化物	产物	产率
--------	-----	-----	----	----

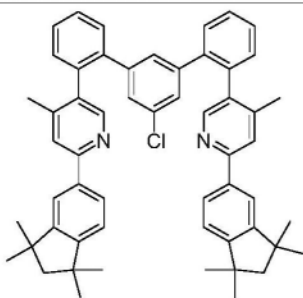
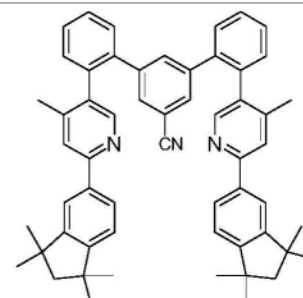
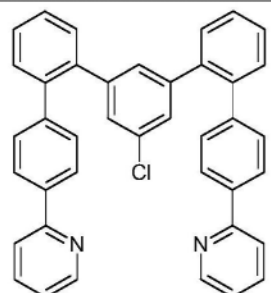
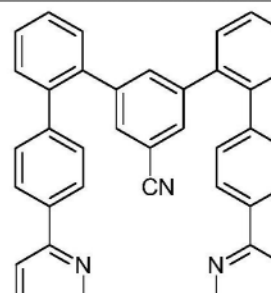
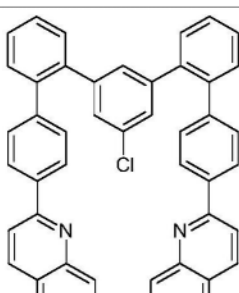
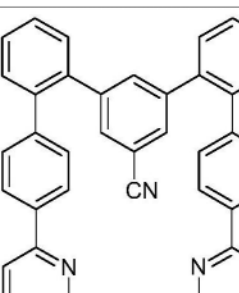
S6	 <p style="text-align: center;">S2</p>		70%
[0316] S7	 <p style="text-align: center;">S3</p>		67%
S8	 <p style="text-align: center;">S4</p>		74%

[0317] 实施例S20:



[0319] 将28.6g (50mmol) S5、7.2g (80mmol) 氰化铜(I) [544-92-3]、30g玻璃珠(直径3mm)和150ml NMP的混合物在充分搅拌下加热至190℃,保持24h。冷却后,添加300ml二氯甲烷,并以二氯甲烷浆液形式通过抽吸通过硅藻土床来滤出盐。用每次200ml的5%铵溶液洗涤滤液五次并用200ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,在减压下去除二氯甲烷并且通过与50ml乙酸乙酯和100ml甲醇的热混合物一起搅拌来萃取残余物。产率:19.9g (36mmol), 71%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约95%。

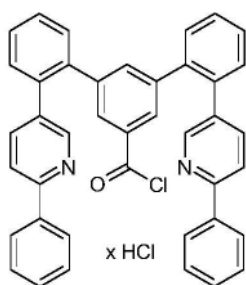
[0320] 以类似方式,可以合成以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
S21	 S6		73%
S22	 S7		69%
S23	 S8		64%

[0321]

[0322] 实施例S40:

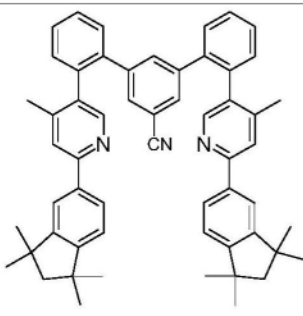
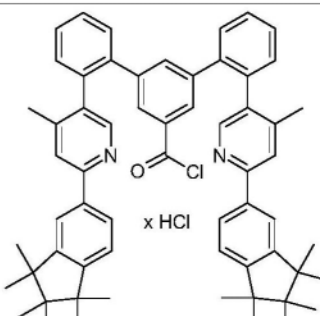
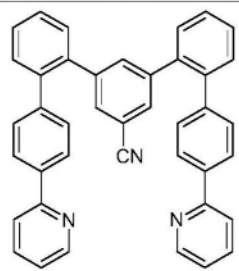
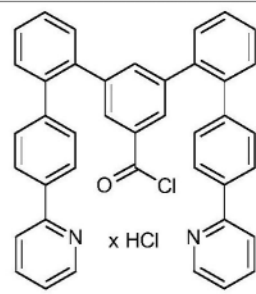
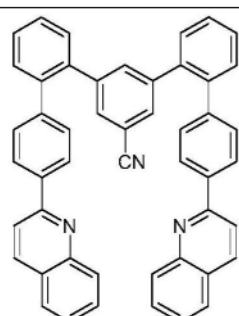
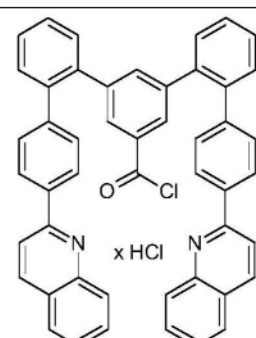
[0323]



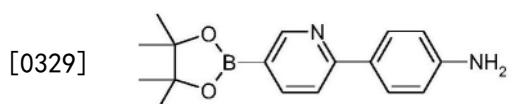
[0324] 在回流下加热28.1g (50mmol) S20、8.0g (200mmol) NaOH、20ml水和100ml乙醇的混合物16h。冷却后,通过添加10%盐酸将混合物调节至pH 7,在减压下去除乙醇,将沉淀的羧酸通过抽吸滤出并且用少许冷水洗涤一次。通过抽吸干燥后,将羧酸悬浮在300ml甲苯中并且在减压下抽出甲苯。将这个共沸干燥操作再重复两次。将干燥的羧酸悬浮在300ml二氯甲烷中,接着逐滴添加5.2ml (60mmol) 草酰氯。气体释放结束后,将混合物在回流下再加热30

分钟。去除二氯甲烷后获得的残余物不经进一步纯化就进行转化。产率:20.7g (33mmol), 65%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR, 约95%。

[0325] 以类似方式, 可以合成以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
[0326] S41	 S21	 x HCl	68%
S42	 S22	 x HCl	59%
[0327] S43	 S23	 x HCl	61%

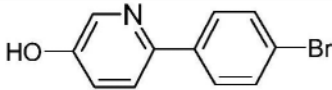
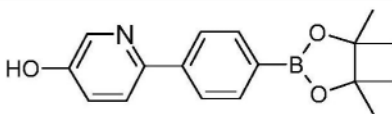
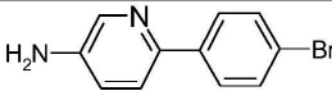
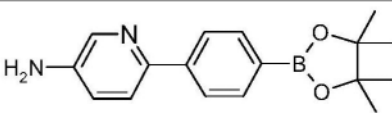
[0328] 实施例S60:



[0330] 在90°C下加热24.9g (100mmol) 2-(4-氨基苯基)-5-溴吡啶[1264652-77-8]、26.7g (105mmol) 双(频哪醇基)二硼烷[73183-34-3]、29.5g (300mmol) 无水乙酸钾、561mg (2mmol) 三环己基膦、224mg (1mmol) 乙酸钪(II)和500ml二噁烷的混合物16h。在减压下去除溶剂后, 将残余物溶解在500ml乙酸乙酯中并通过硅藻土床过滤, 在减压下浓缩滤液直到开始结晶, 最后逐滴添加约100ml甲醇以便完成结晶。产率:20.1g (68mmol), 68%; 纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,

约95%。

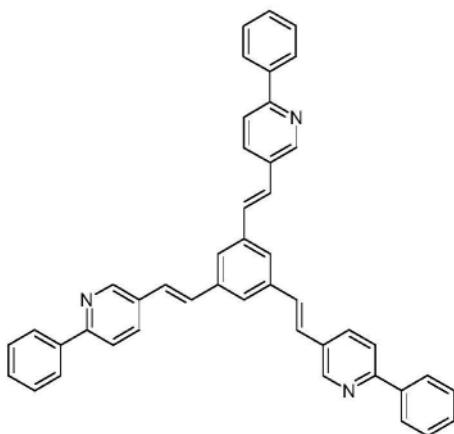
[0331] 以类似方式,可以合成以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
S61	 150595-78-1		63%
S62	 1367930-24-2		58%

[0333] A: 配体L的合成:

[0334] 实施例L1:

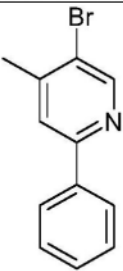
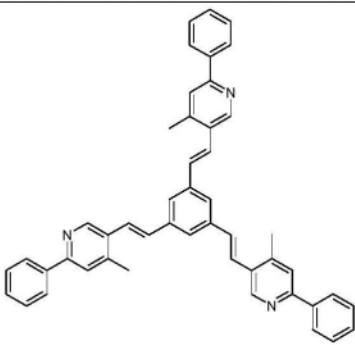
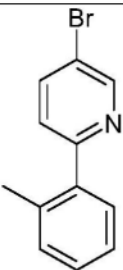
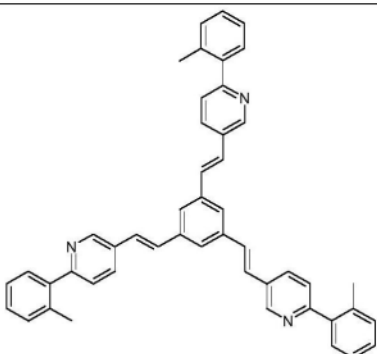
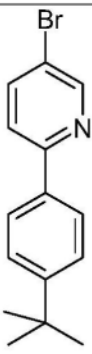
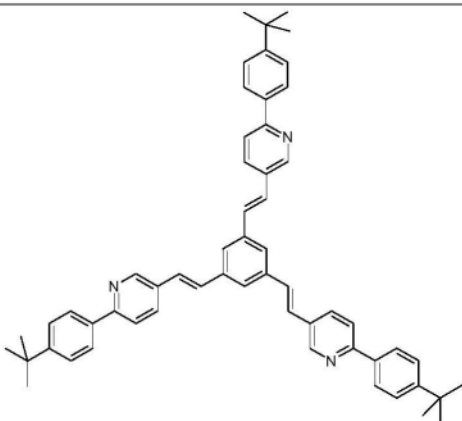
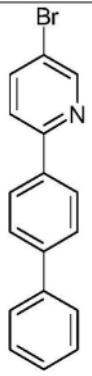
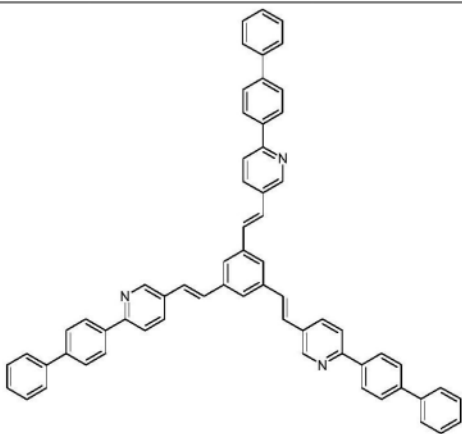
[0335]

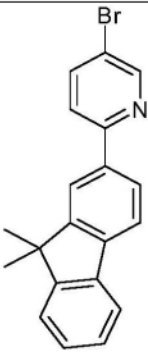
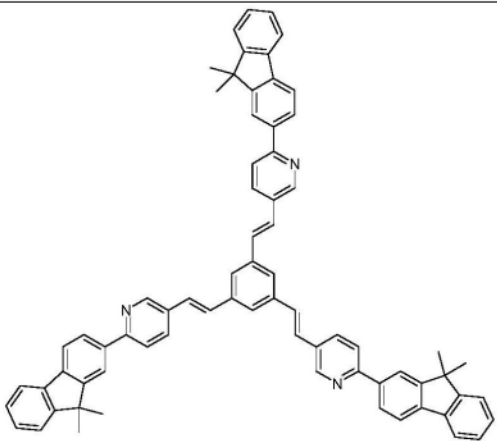
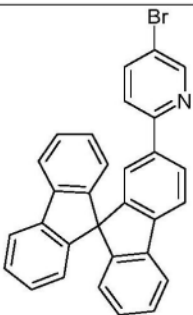
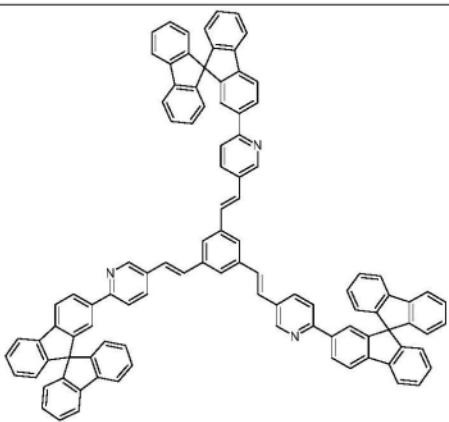
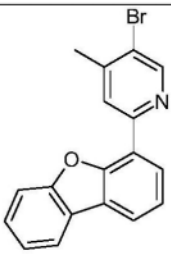
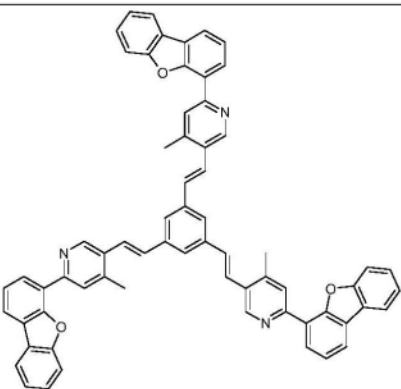
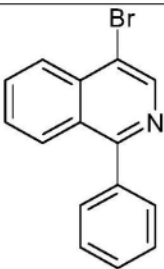
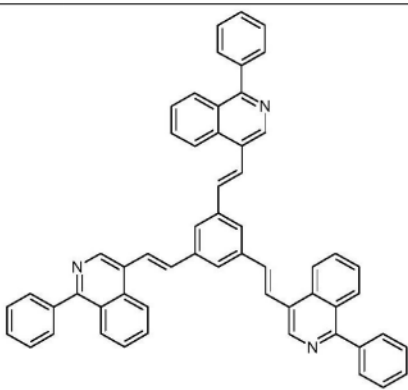


[0336] 向4.7g (30mmol) 1,3,5-三乙烯基苯[3048-52-0]和23.4g (100mmol) 5-溴-2-苯基吡啶[27012-25-5]在300ml THF中的溶液中依次添加3.1g (3mmol)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ [52552-40-4]、2.6g (9mmol)  $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ [131274-22-1]和78.1g (400mmol) 二环己基甲基胺[7560-83-0],接着在回流下加热混合物24h。冷却后,在减压下去除所有挥发性组分,将残余物溶解在500ml二氯甲烷中,用每次300ml水洗涤三次并且用300ml氯化钠溶液洗涤一次,用硫酸镁干燥有机相并且通过硅胶床过滤,用二氯甲烷洗脱产物,接着在减压下浓缩至干燥。用二氯甲烷/甲醇将由此获得的粗产物重结晶两次。产率:11.3g (6.1mmol), 61%;纯度:通过 $^1\text{H}$  NMR,约98%。

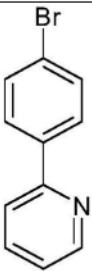
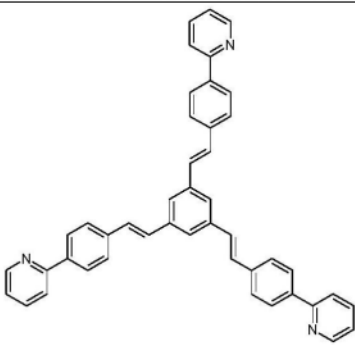
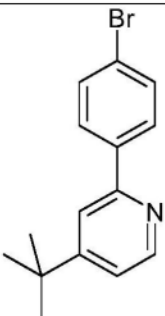
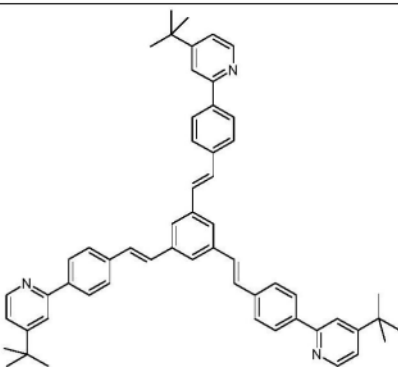
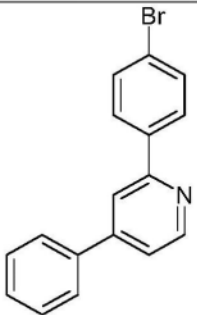
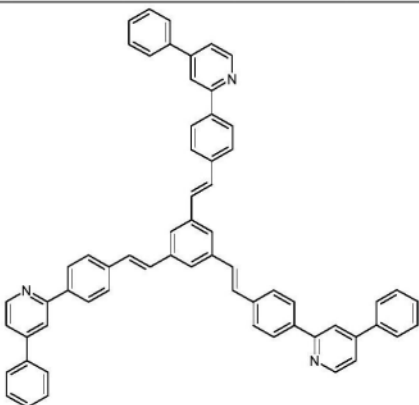
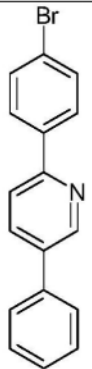
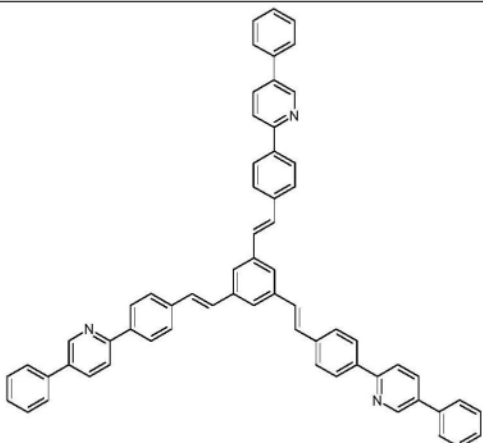
[0337] 以下化合物可以以类似方式制备,可以通过库格尔若(Kugelrohr)蒸馏、重结晶或色谱法纯化粗产物。如果使用溴化物的混合物以及对称配体,则也可以通过色谱分离(CombiFlash Torrent,来自Axel Semrau GmbH&Co KG)获得具有不同双齿子配体的配体(参见实施例L18至L27和L28)。

实施例	溴化物反应物	产物	产率
[0338]	烯烃*		

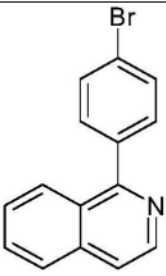
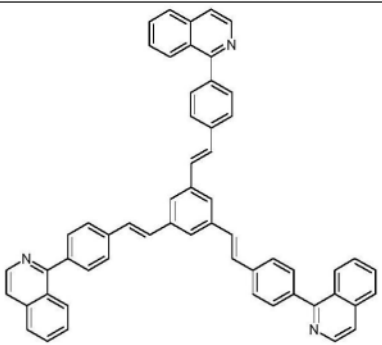
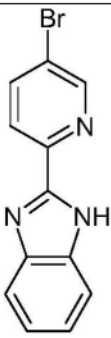
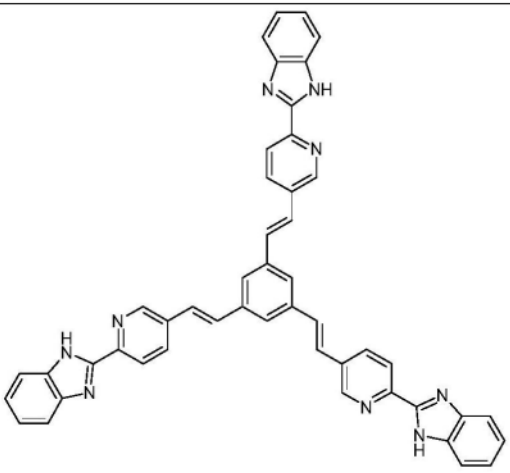
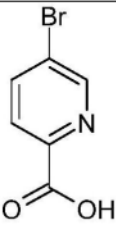
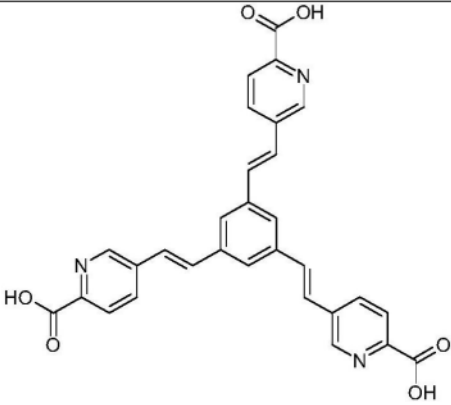
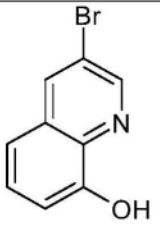
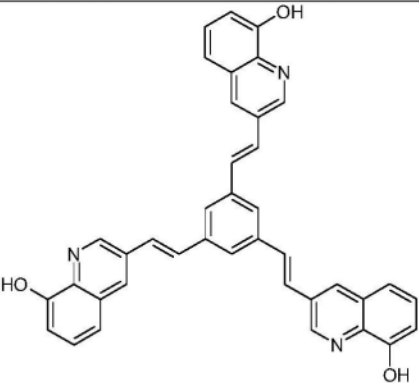
L2	 <p>31686-64-3</p>		64%
L3	 <p>88345-94-2</p>		56%
L4	[0339]  <p>1215073-34-9</p>		71%
L5	 <p>1035556-84.3</p>		74%

L6	 <p>1486482-87-4</p>		68%
L7	 <p>148682-88-5</p>		70%
L8	 <p>1414352-87-6</p>		59%
L9	 <p>22960-25-4</p>		65%

[0340]

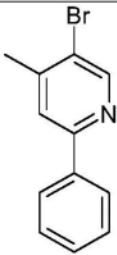
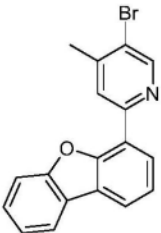
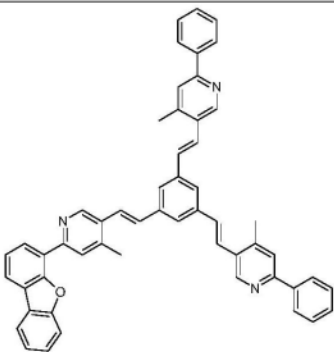
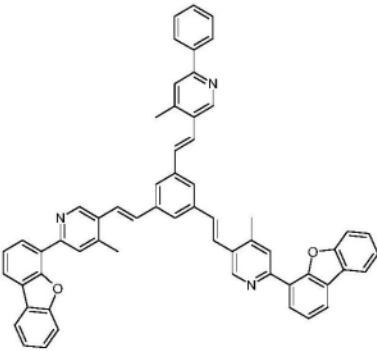
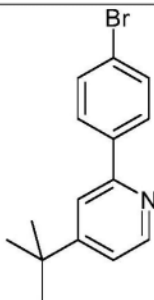
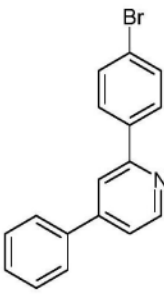
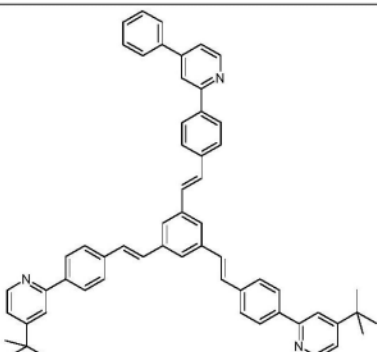
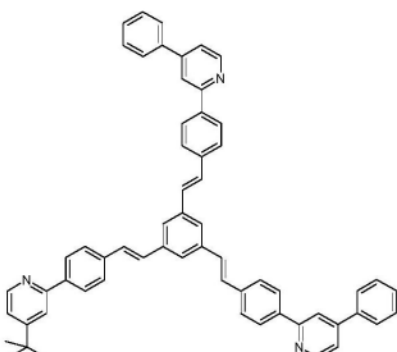
L10	 <p>63996-36-1</p>		71%
L11	 <p>1246851-70-6</p>		64%
L12	 <p>504413-43-8</p>		57%
L13	 <p>927898-46-2</p>		69%

[0341]

L14	 <p>936498-10-1</p>		64%
L15	 <p>1339934-28-9</p>		71%
L16	 <p>30766-11-1</p>		38%
L17	 <p>139399-62-5</p>		44%

[0342]

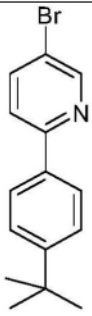
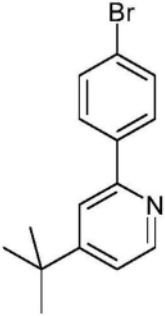
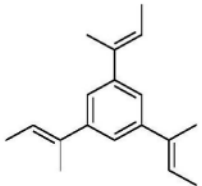
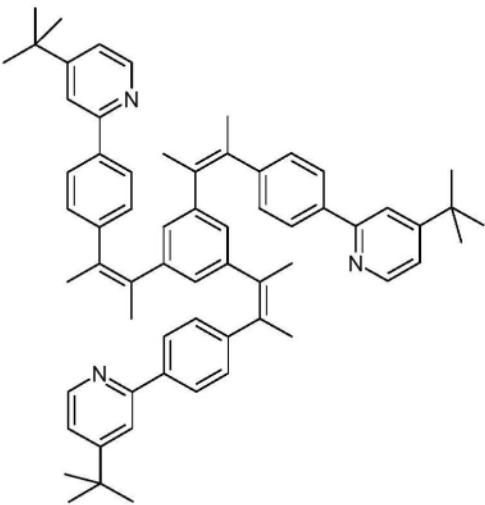
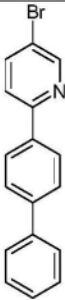
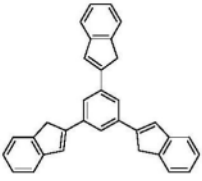
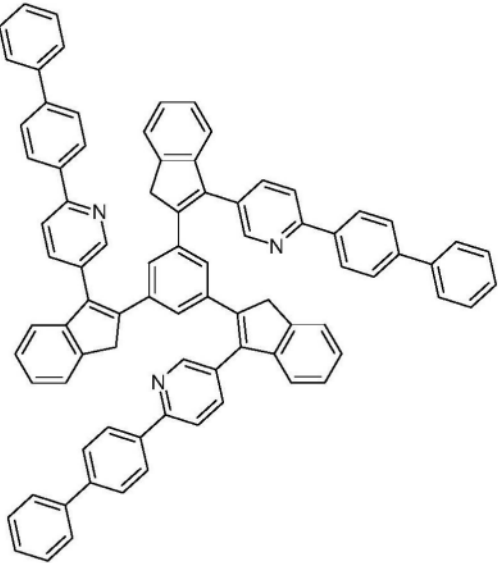
[0343]

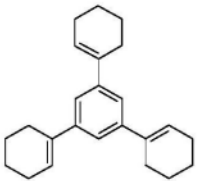
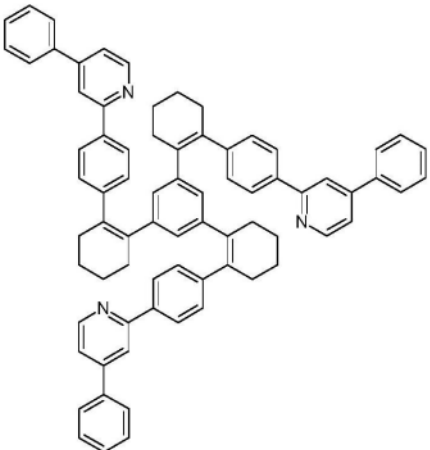
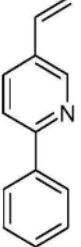
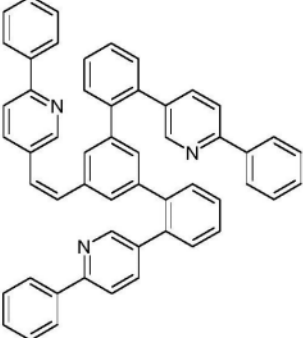
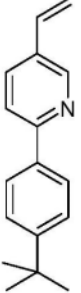
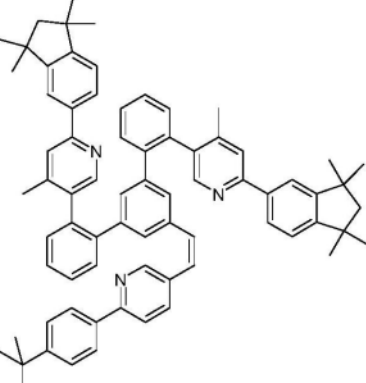
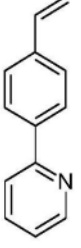
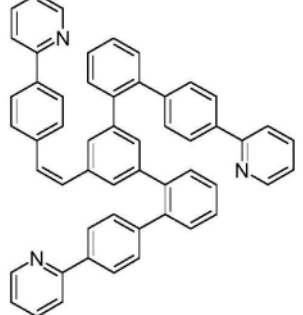
L18 和 L19	 <p>31686-64-3</p>  <p>1414352-87-6</p>	 <p>L18</p>  <p>L19</p>	14%  16%
L20 和 L21	 <p>1246851-70-6</p>  <p>504413-43-8</p>	 <p>L20</p>  <p>L21</p>	14%  12%



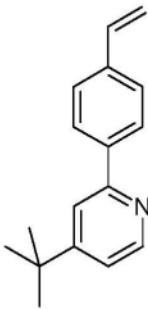
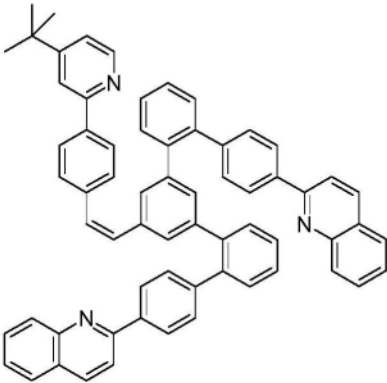


[0346]

	 <p>1215073-34-9</p>		
L29	 <p>1246851-70-6</p>  <p>52385-35-0</p>		19%
L30	 <p>1035556-84.3</p>  <p>1421374-63-1</p>		21%

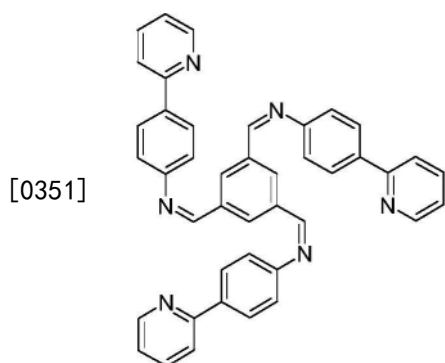
L31	<p>504413-43-8</p>  <p>52467-23-9</p>		24%
L50	<p>S5</p>  <p>1132943-42-0</p>		44%
L51	<p>S6</p>  <p>1094356-87-2</p>		46%
L52	<p>S7</p>  <p>69135-05-3</p>		39%

[0347]

[0348]	<p>L53</p> <p>S8</p>  <p>1011301-24-8</p>	 <p>37</p>
--------	--	--

[0349] \*如果不同于1,3,5-三乙烯基苯

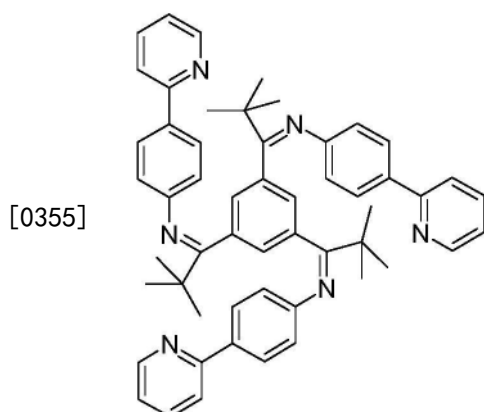
[0350] 实施例L100:



[0352] 变体A,对于醛:

[0353] 程序类似于J.G.Muntaner等人,Org.&Biomol.Chem.,2014,12,286。向24.3g (100mmol) 4-(2-吡啶基)苯胺二盐酸盐[856849-12-2]在200ml乙醇中的溶液中添加97ml 2N乙醇钠的乙醇溶液。接着添加4.9g (30mmol) 1,3,5-苯三甲醛[3163-76-6]并且在回流下加热混合物6h。接着,将乙醇蒸馏至几乎干燥,将油状残余物溶解在300ml DCM中,使用硅藻土床以DCM浆液形式滤出不溶性级分,在减压下去除DCM,并将粗产物用乙腈/环己烷重结晶。产率:15.5g (25mmol),83%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

[0354] 实施例L101:

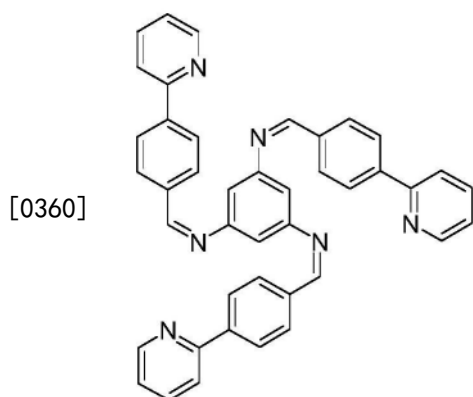


[0356] 变体B,对于酮:

[0357] 程序类似于P.Sulmon等人,Synthesis 1985,192。

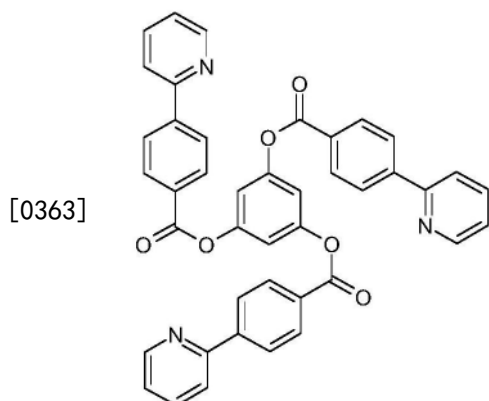
[0358] 向24.3g (100mmol) 4-(2-吡啶基)苯胺二盐酸盐在200ml乙醚中的悬浮液中添加三滴甲醇,接着分批添加8.0g (200mmol) 氢化钠(60重量%,在矿物油中的分散液)(警告:释放氢气!)。在室温下3h后,氢气的释放结束。添加10.1g (30mmol) 1,3,5-三新戊酰基苯[23471-32-1],并且在冰/盐浴中将反应混合物冷却至0℃。接着逐滴添加95ml 1N四氯化钛的DCM溶液,并且将混合物再搅拌2h,使其升温至室温,接着在回流下加热18h。冷却后,将沉淀的固体通过抽吸滤出并且用100ml DCM洗涤三次,将滤液浓缩至干燥,将油状残余物溶解在300ml DCM中,用每次100ml 2N KOH水溶液洗涤三次,接着用硫酸镁干燥。在减压下去除DCM并且将残余物在硅胶(用三乙胺去活化)上用环己烷:乙酸乙酯:三乙胺(90:9:1,v/v)进行色谱法。产率:4.9g (6mmol),21%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

[0359] 实施例L102:



[0361] 在回流下加热3.7g (30mmol) 1,3,5-三氨基苯[108-72-5]、18.3g (100mmol) 4-(2-吡啶基)苯甲醛[127406-56-8]、951mg (5mmol) 4-甲苯磺酸单水合物[6192-52-5]和300ml均三甲苯的混合物直到水分离结束。冷却后,在减压下去除均三甲苯并且将残余物在硅胶(用三乙胺去活化)上用环己烷:乙酸乙酯:三乙胺(90:9:1,v/v)进行色谱法。产率:14.3g (23mmol),77%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

[0362] 实施例L200:

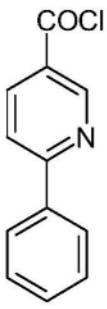
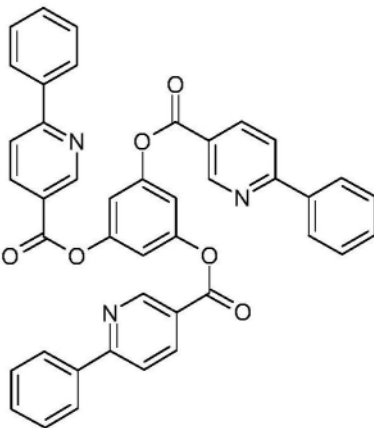
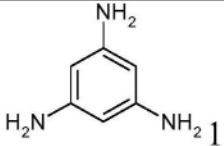
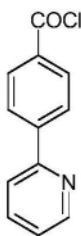
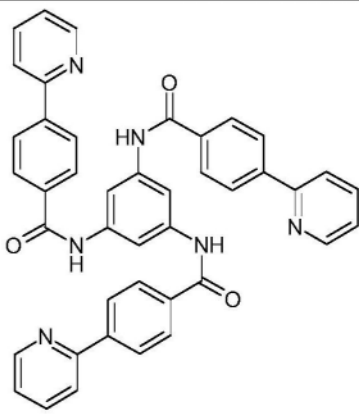


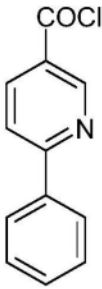
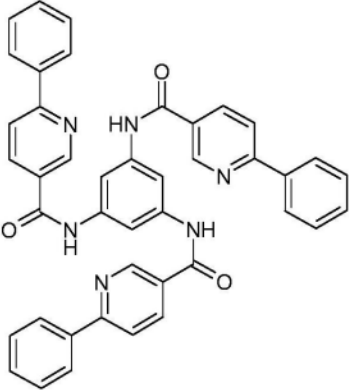
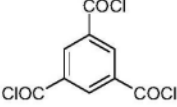
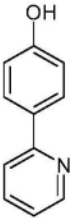
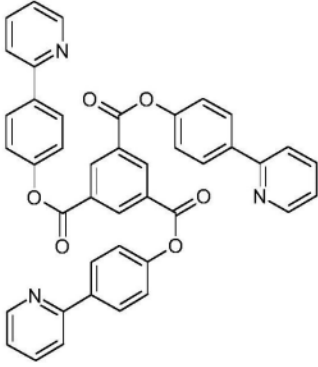
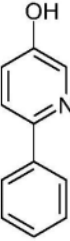
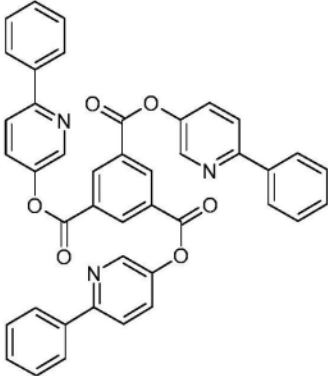
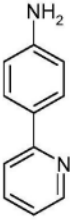
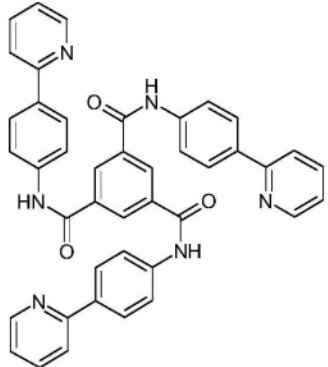
[0364] 向充分搅拌的3.8g (30mmol) 苯-1,3,5-三醇[108-73-6]在100ml二氯甲烷中的溶液中添加28ml三乙胺,接着以逐滴方式添加21.8g (100mmol) 4-(2-吡啶基)苯甲酰氯[190850-37-4]在100ml二氯甲烷中的溶液,接着在回流下搅拌混合物12h。冷却后,在减压下去除挥发性组分并且通过与300ml热甲醇一起搅拌来萃取残余物,通过抽吸滤出产物,用每次50ml甲醇洗涤三次,最后用乙酸乙酯/甲醇重结晶。产率:14.7g (22mmol),73%。纯度:

通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

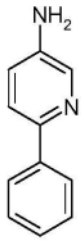
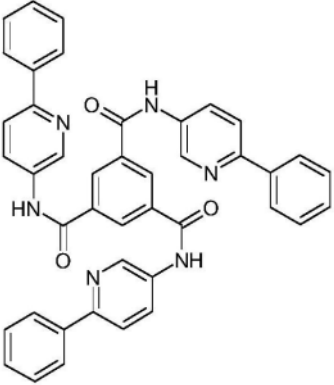
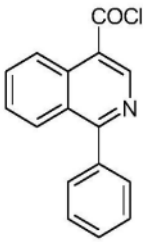
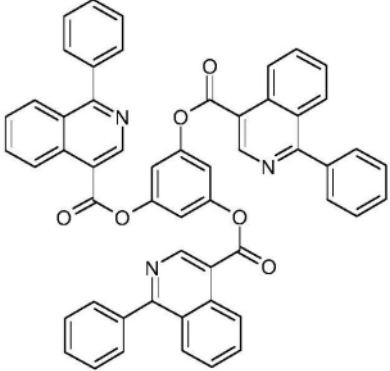
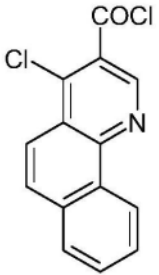
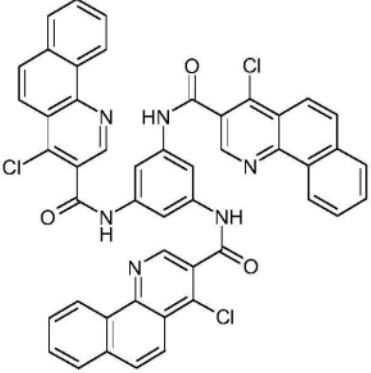
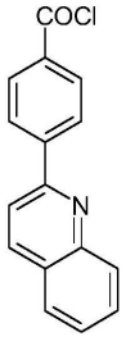
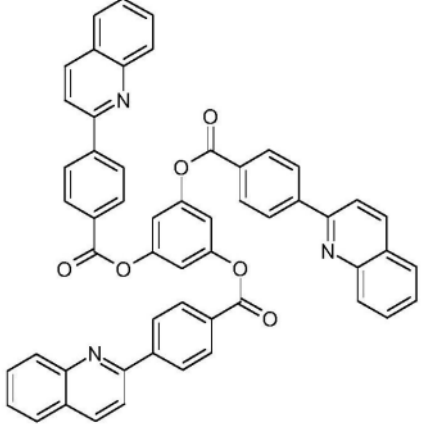
[0365] 以下化合物可以以类似方式制备,可以通过库格尔若蒸馏、重结晶或色谱法纯化粗产物。如果使用醇、胺或酰氯的混合物以及对称配体,则也可以通过色谱分离(CombiFlash Torrent,来自Axel Semrau GmbH&Co KG)获得具有不同双齿子配体的配体。

[0366]

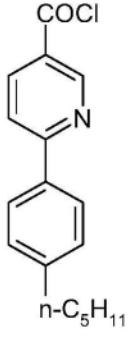
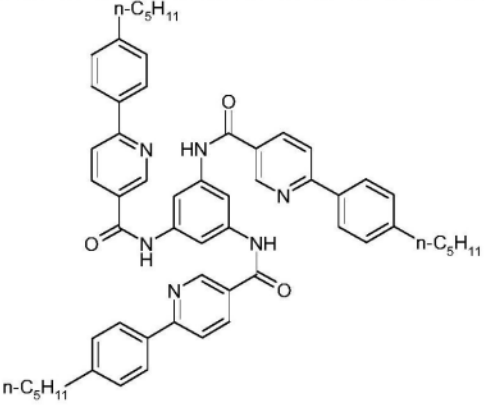
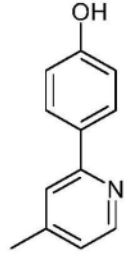
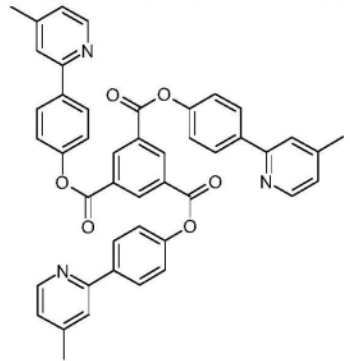
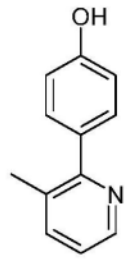
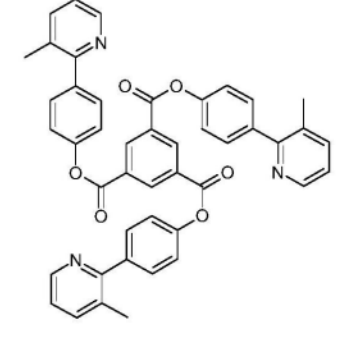
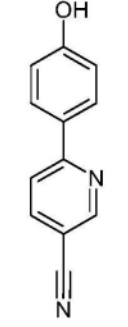
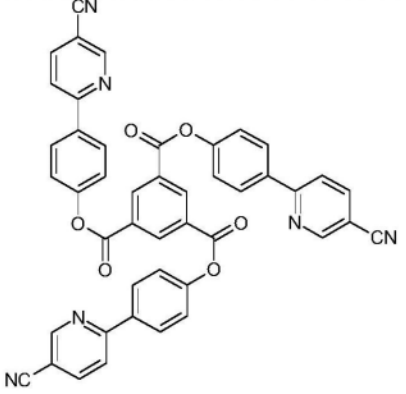
实施例	反应物	产物	产率
L201	108-73-6  257876-10-3		68%
L202	 08-72-5  190850-37-4		75%

L203	<p>108-72-5</p>  <p>257876-10-3</p>		71%
L204	<p>442-95-1</p>  <p>51035-40-6</p> 		64%
L205	<p>442-95-1</p>  <p>66131-77-9</p>		68%
L206	<p>442-95-1</p>  <p>18471-73-3</p>		71%

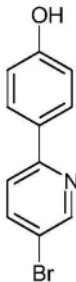
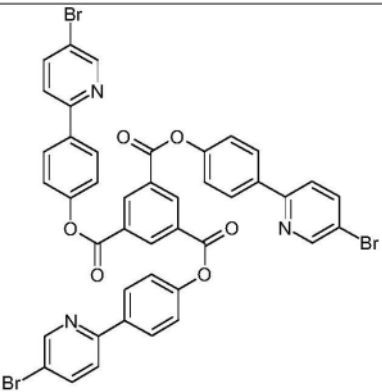
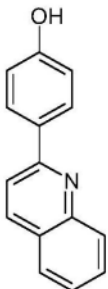
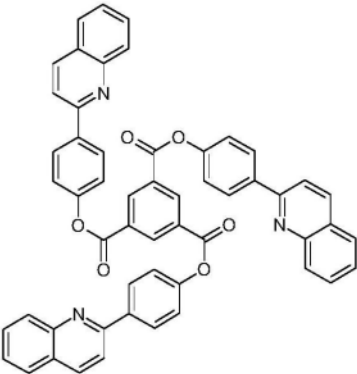
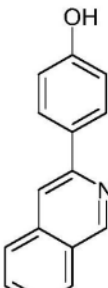
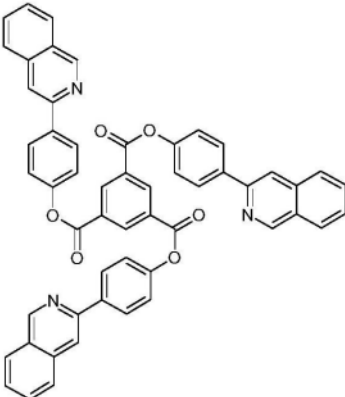
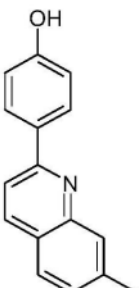
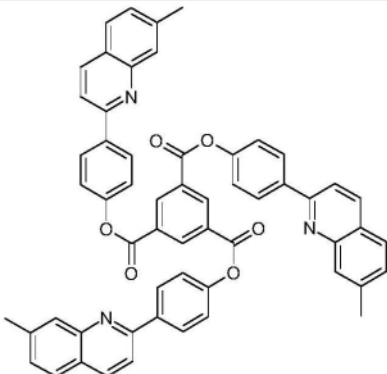
[0367]

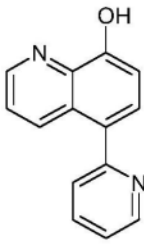
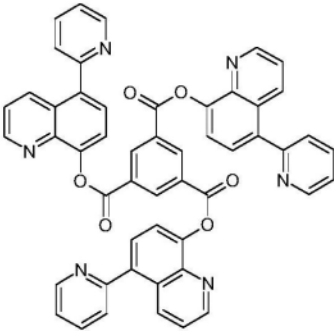
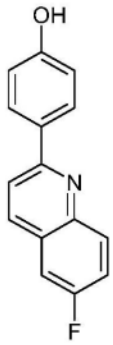
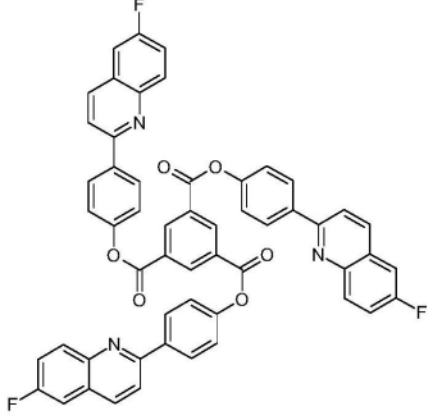
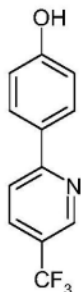
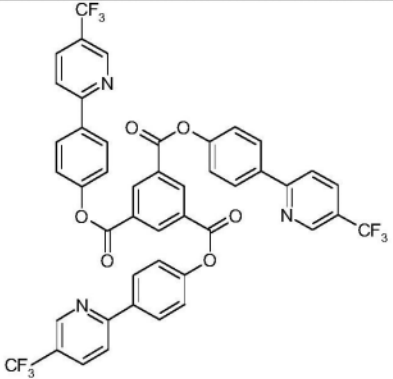
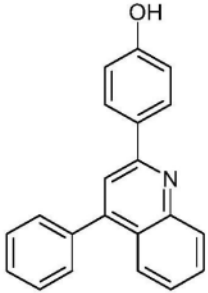
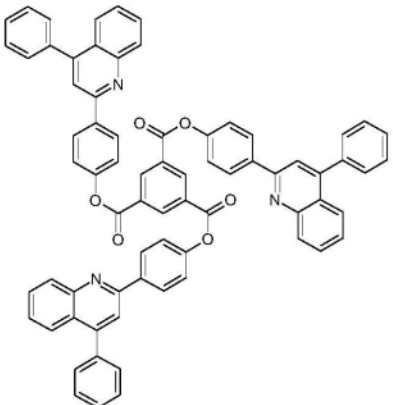
L207	442-95-1  126370-67-0		75%
L208	108-73-6  90828-20-2		66%
L209	108-72-5  37041-29-5		69%
L210	108-73-6  854167-98-9		71%

[0368]

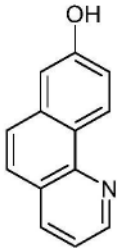
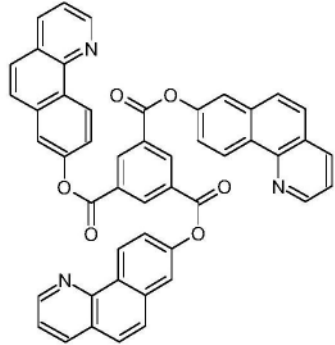
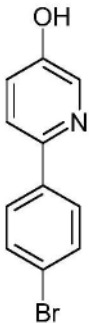
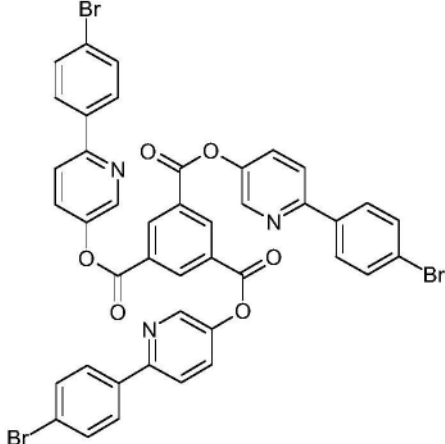
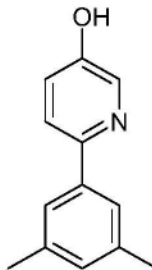
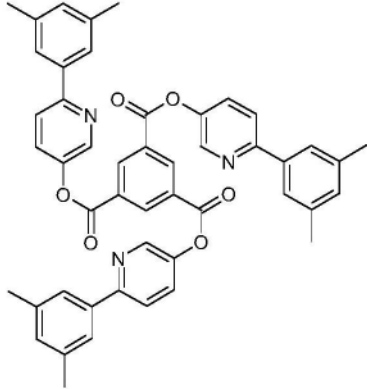
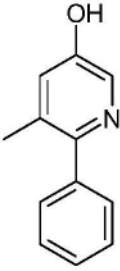
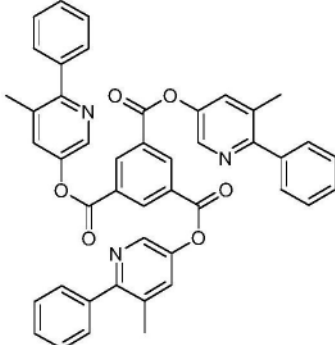
L211	108-72-5  111647-50-8	 n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	58%
L212	442-95-1  53164-95-7	 n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	61%
L213	442-95-1  371201-06-8	 n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60%
L214	442-95-1  149353-76-4	 n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66%

[0369]

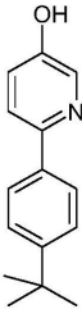
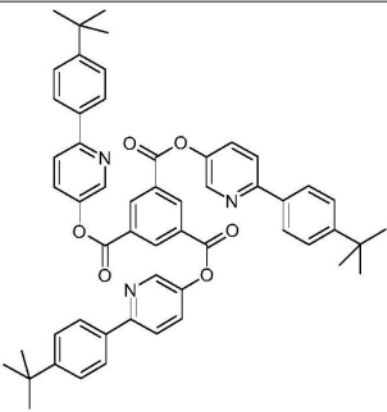
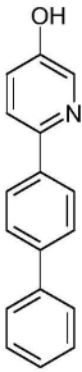
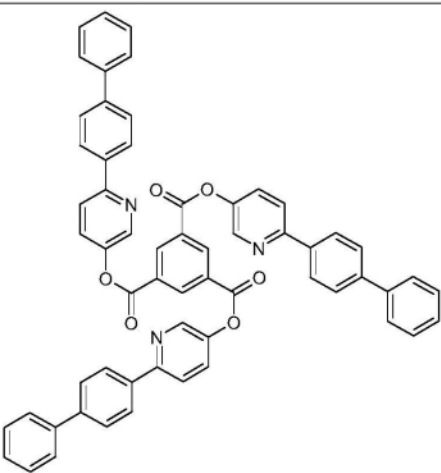
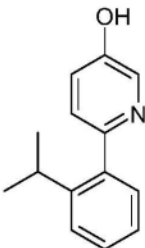
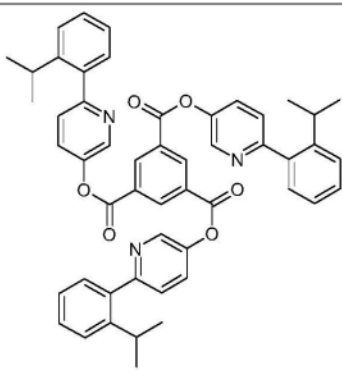
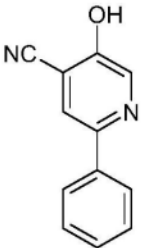
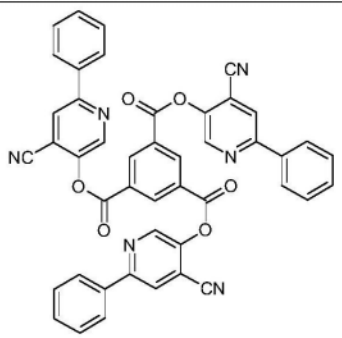
L215	442-95-1  1032825-10-7	 68%	
L216	442-95-1  30696-03-8	 67%	
[0370]	L217	442-95-1  884500-88-3	 73%
L218	442-95-1  855839-55-3	 69%	

L219	442-95-1  775344-00-8		70%
L220	442-95-1  54231-47-9		67%
L221	442-95-1  139218-75-0		55%
L222	442-95-1  1087269-19-9		58%

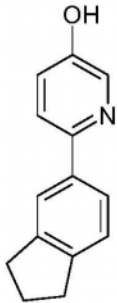
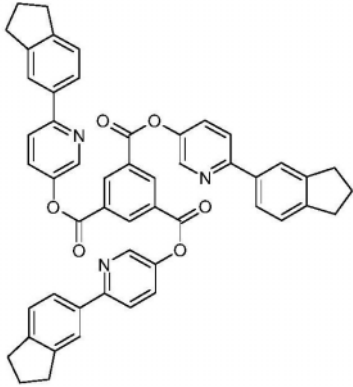
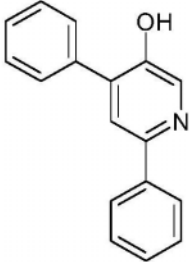
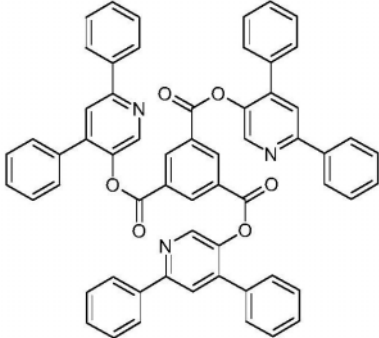
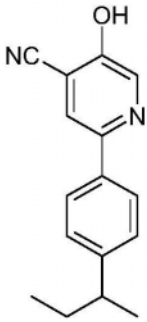
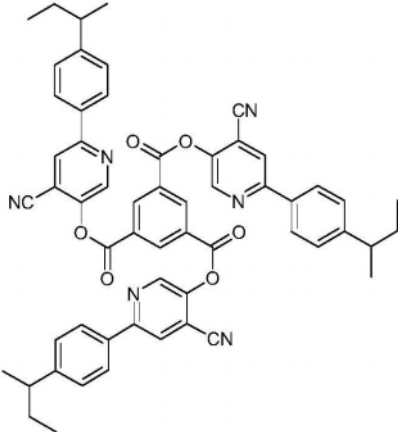
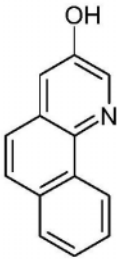
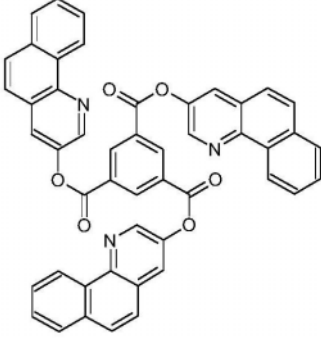
[0371]

L223	442-95-1  57442-05-4		72%
L224	442-95-1  150595-78-1		69%
L225	442-95-1  1261970-83-5		64%
L226	442-95-1  942134-44-3		61%

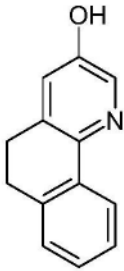
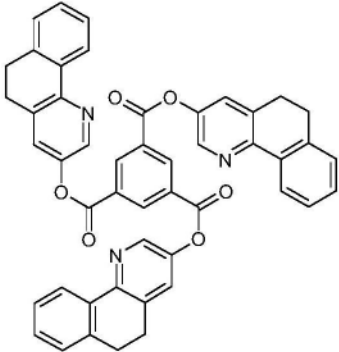
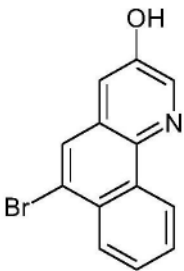
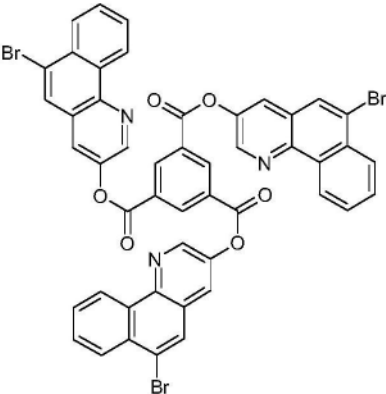
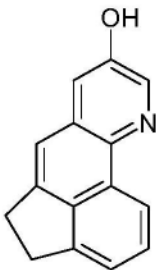
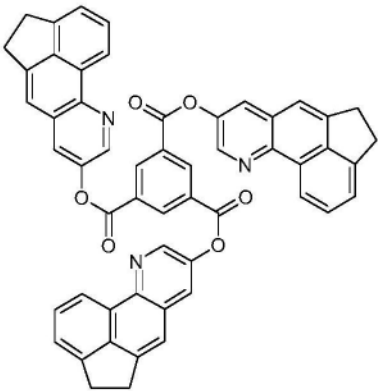
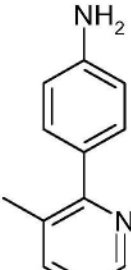
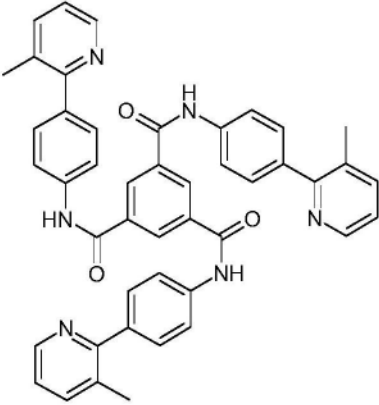
[0372]

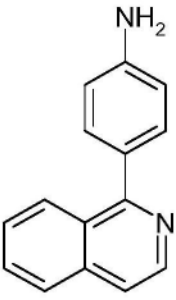
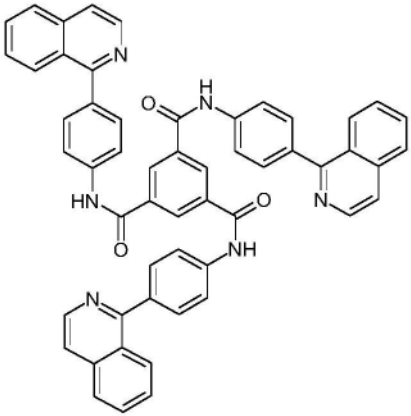
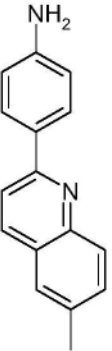
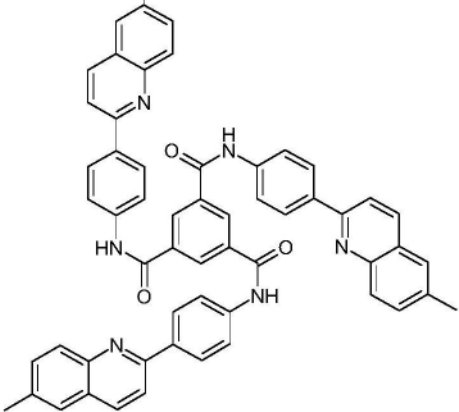
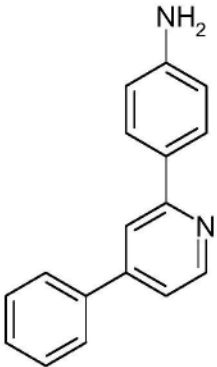
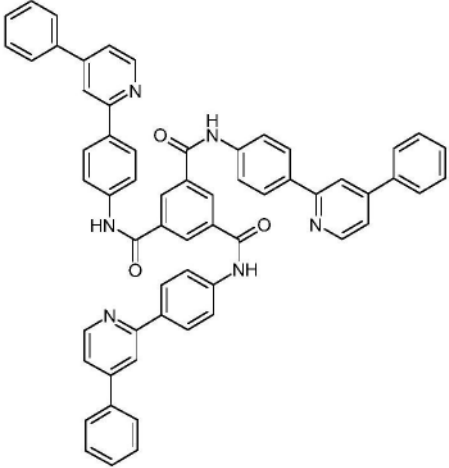
L227	442-95-1  906101-30-2		70%
L228	442-95-1  1551357-67-5		75%
L229	442-95-1  1876770-00-1		57%
L230	442-95-1  1903525-21-2		70%

[0373]

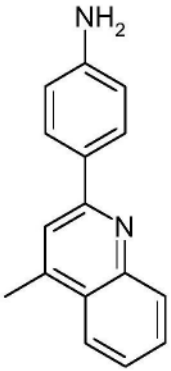
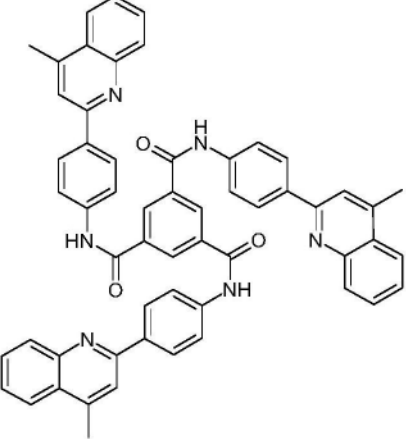
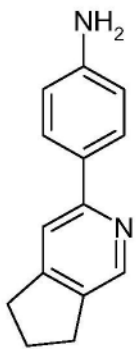
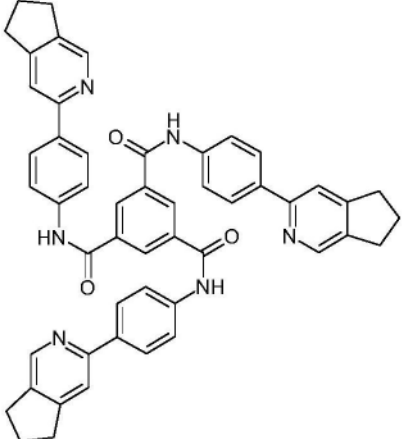
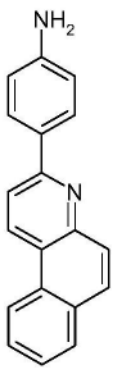
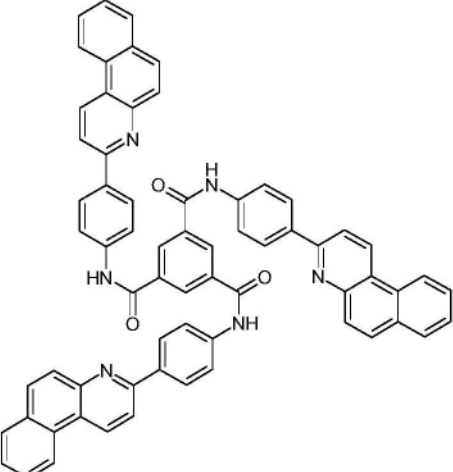
L231	442-95-1  1698352-04-3	 66%
L232	442-95-1  76570-31-5	 71%
L233	442-95-1  1894503-17-3	 64%
L234	442-95-1  91804-13-6	 68%

[0374]

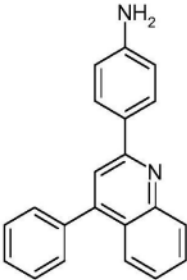
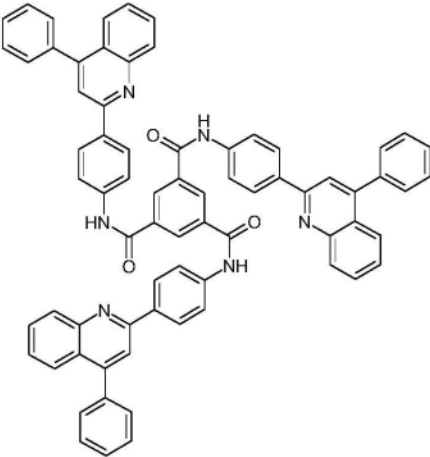
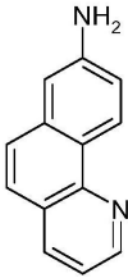
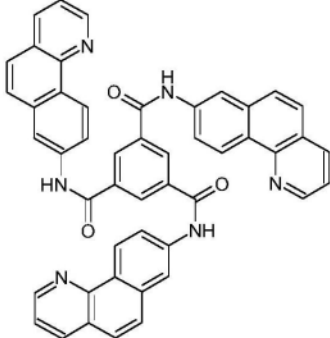
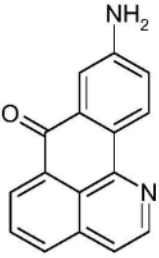
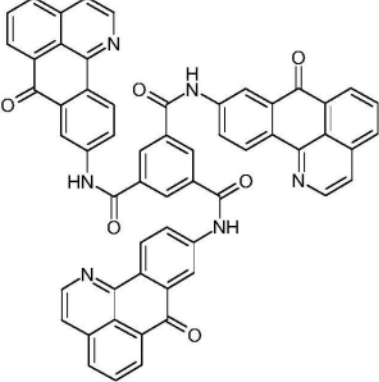
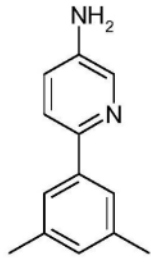
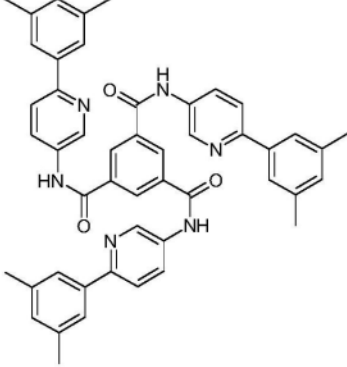
L235	442-95-1  84731-41-9		63%	
L236	442-95-1  1702400-65-4		72%	
[0375]	L237	442-95-1  66404-96-4		69%
L238	442-95-1  885955-74-8		70%	

L239	442-95-1  58992-84-0		76%
L240	442-95-1  1224953-47-2		75%
L241	442-95-1  1351665-31-0		69%

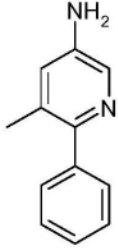
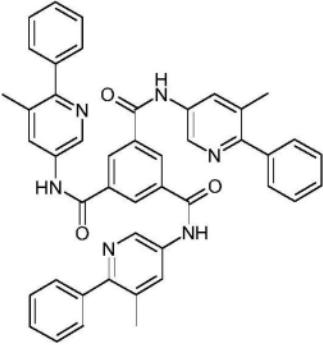
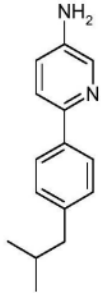
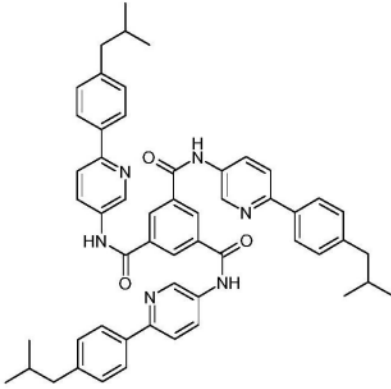
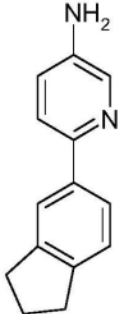
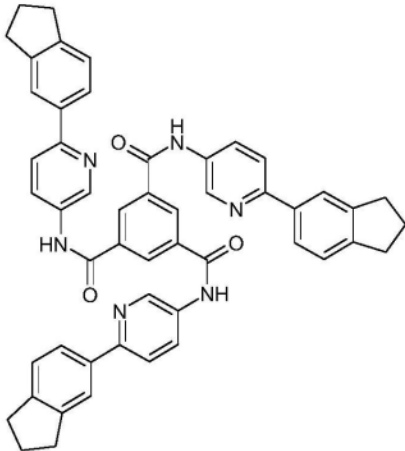
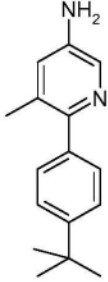
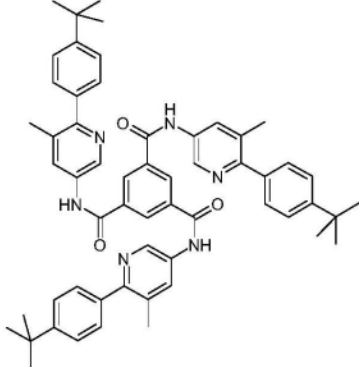
[0376]

L242	442-95-1  580-38-1		71%
L243	442-95-1  1798331-49-3		64%
L244	442-95-1  94211-88-8		76%

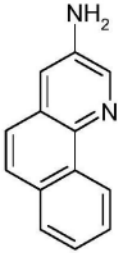
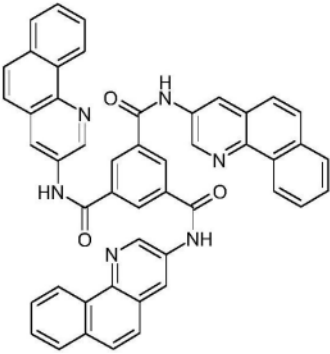
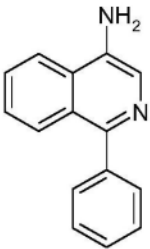
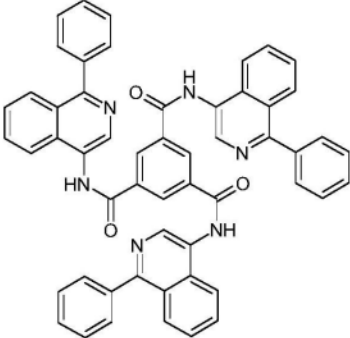
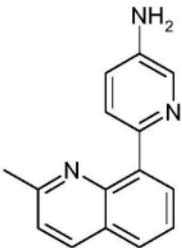
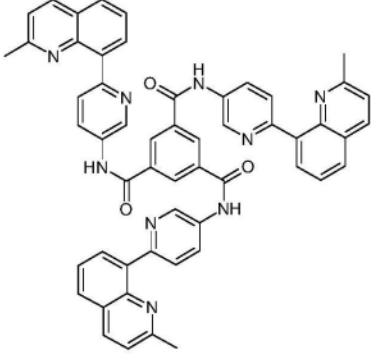
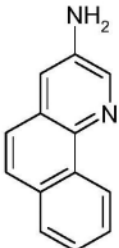
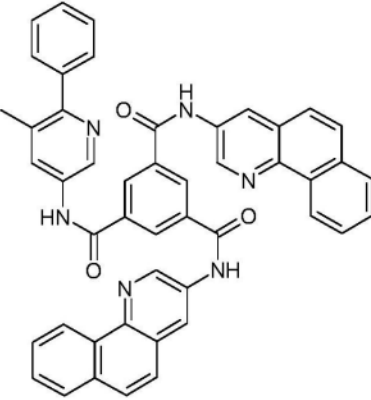
[0377]

L245	<p>442-95-1</p>  <p>530086-92-1</p>		72%
L246	<p>442-95-1</p>  <p>344285-96-7</p>		75%
L247	<p>442-95-1</p>  <p>13102354-6</p>		67%
L248	<p>442-95-1</p>  <p>1159407-94-9</p>		69%

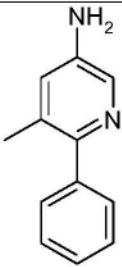
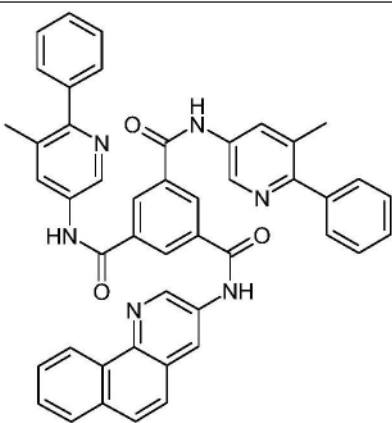
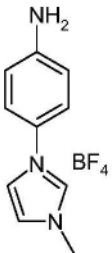
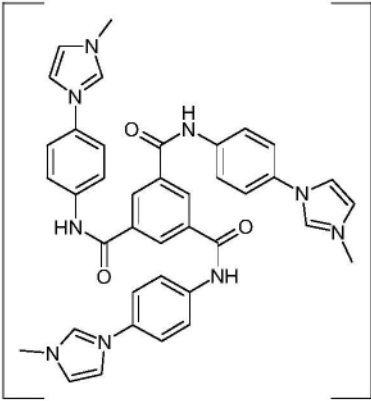
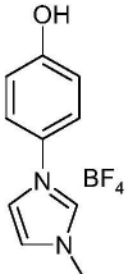
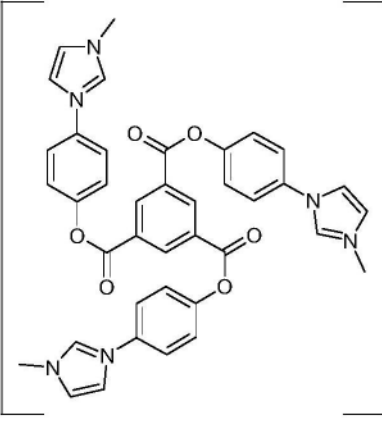
[0378]

L249	442-95-1  126370-67-0		67%
L250	442-95-1  1554504-03-8		63%
L251	442-95-1  1551869-82-9		68%
L252	442-95-1  1192165-48-2		69%

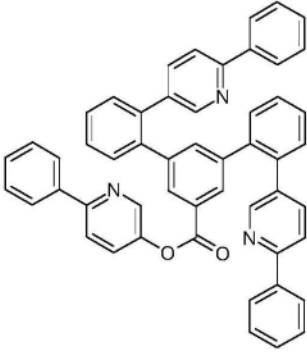
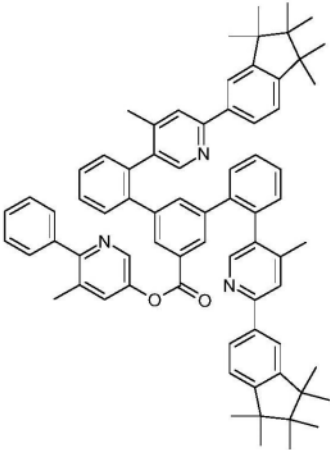
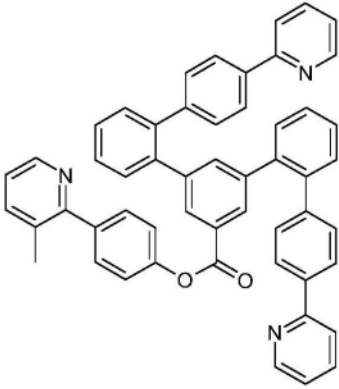
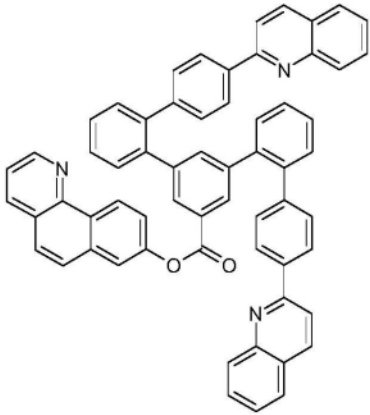
[0379]

L253	442-95-1  151585-47-6		74%
L254	442-95-1  66728-99-2		77%
L255	442-95-1  1357166-67-6		73%
L256	442-95-1  151585-47-6		17%

[0380]

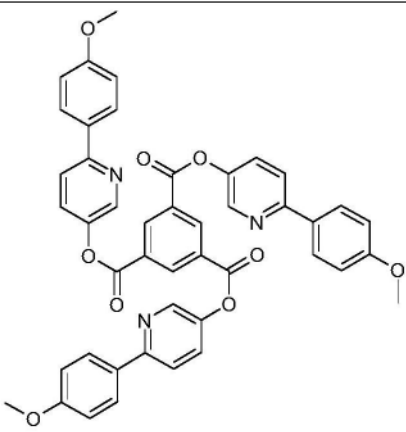
L257	 <p>126370-67-0</p>		15%
L258	<p>442-95-1</p>  <p>1870003-70-5 以 DMF 溶液形式添加</p>		30%
L259	<p>442-95-1</p>  <p>1870003-72-7 以 DMF 溶液形式添加</p>		38%

[0381]

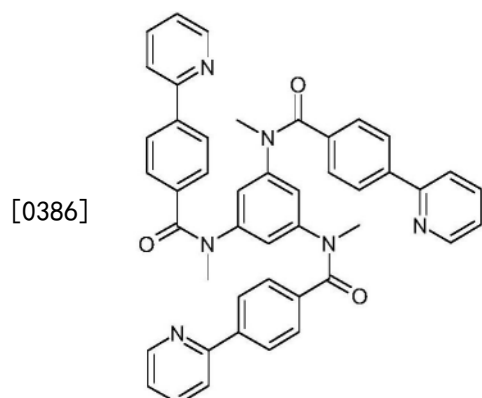
L260	S40 126370-67-0		70%
L261	S41 942134-44-3		67%
L262	S42 371201-06-8		72%
L263	S43 57442-05-4		76%

[0382]



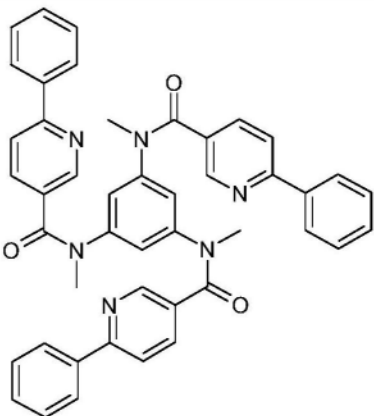
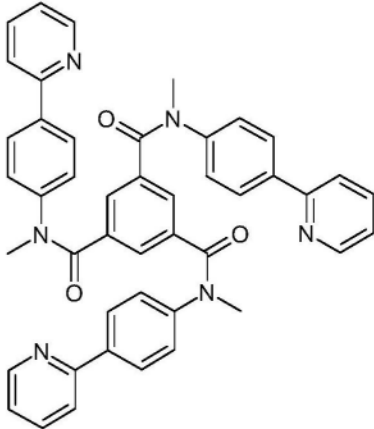
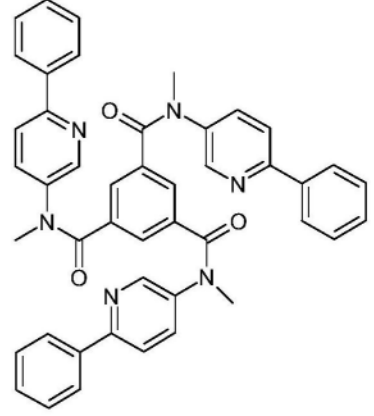
[0384]	L268 442-95-1 1255636-82-8		68%
--------	----------------------------------	--	-----

[0385] 实施例L300:

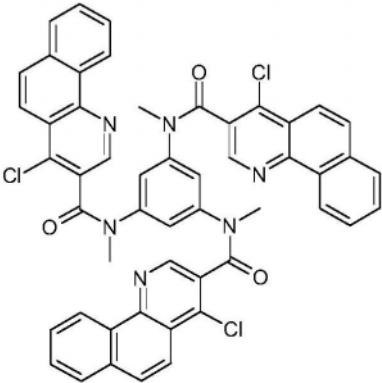
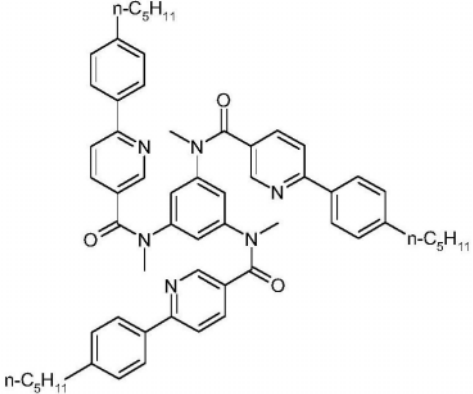
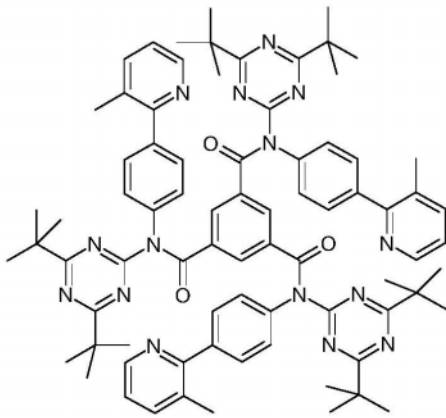
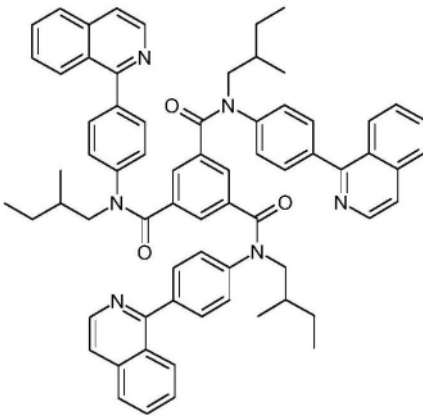


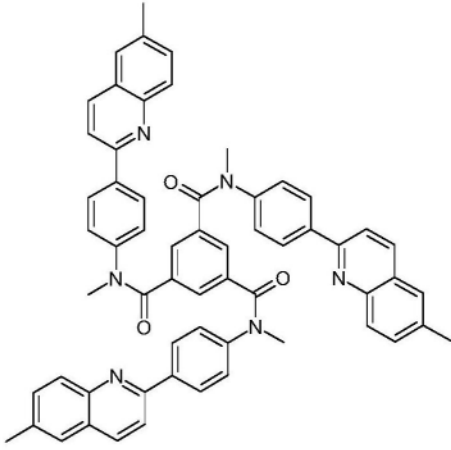
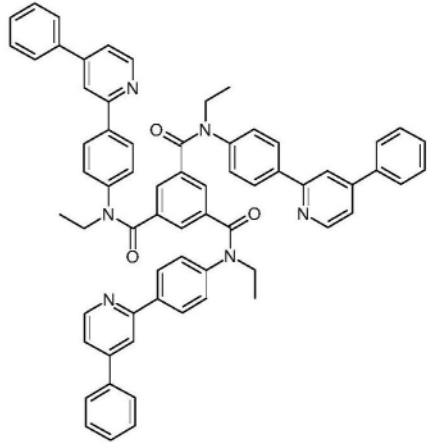
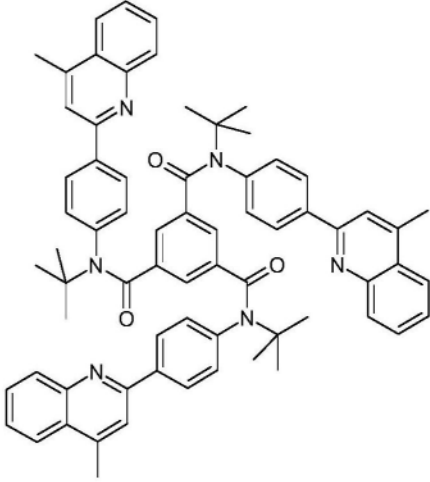
[0387] 向6.7g (10mmol) L202在150ml二甲基乙酰胺中的悬浮液中分批添加1.2g (50mmol) 氢化钠,并且在室温下搅拌混合物30分钟。接着添加2.1ml (33mmol) 甲基碘[74-88-4]并且将混合物加热至60℃,维持16h。逐滴添加20ml浓氨溶液,将混合物再搅拌30分钟,在减压下基本上去除溶剂并且将残余物溶解在300ml二氯甲烷中,用200ml 5重量%氨水洗涤一次,用每次100ml水洗涤两次并且用100ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,接着用硫酸镁干燥。在减压下去除二氯甲烷并且将粗产物用乙酸乙酯/甲醇重结晶。产率:4.2g (7.3mmol), 73%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

[0388] 使用指定的亲电子试剂代替甲基碘,可以以类似方式制备以下化合物。在使用仲烷基卤化物的情况下,使用60mmol NaH和60mmol仲烷基化试剂。可以通过库格尔若蒸馏、重结晶或色谱法纯化粗产物。

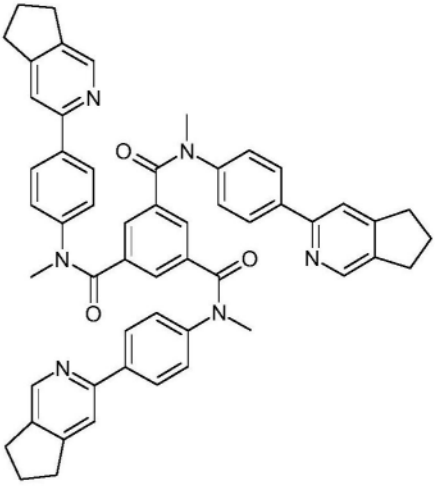
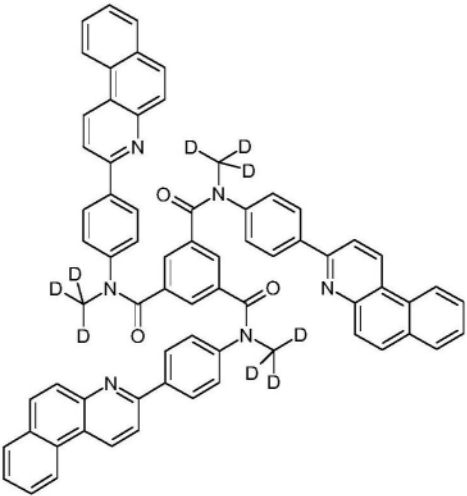
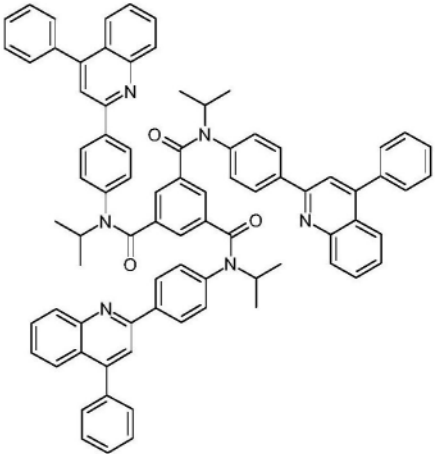
实施例	反应物	产物	产率
L301	L203 74-88-4		78%
L302	L206 74-88-4		70%
L303	L207 74-88-4		68%

[0389]

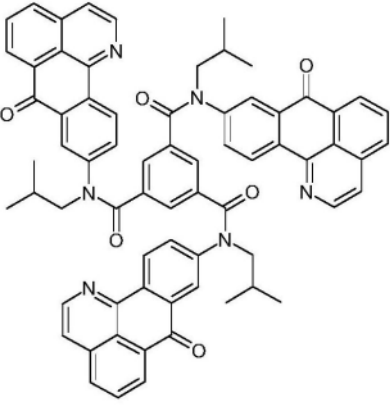
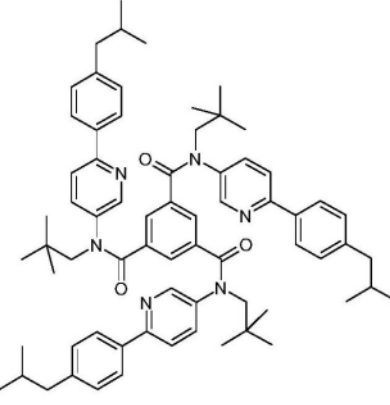
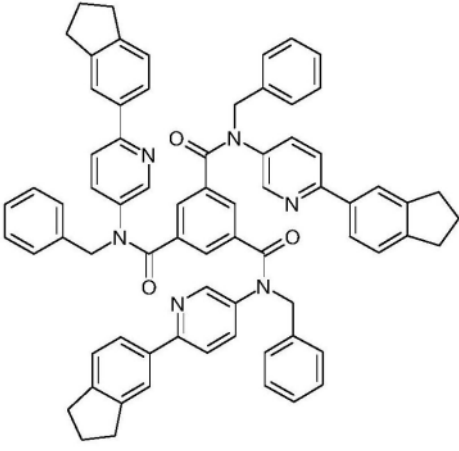
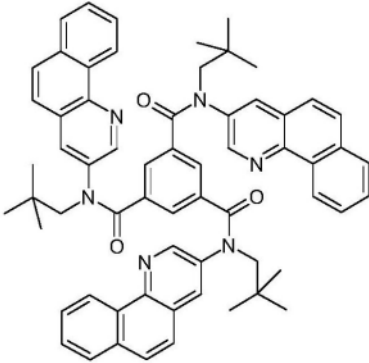
L304	L209 74-88-4		70%
L305	L211 74-88-4		68%
[0390] L306	L238 73084-03-4		46%
L307	L239 29394-58-9		64%

L308	L240 74-88-4		73%
L309	L241 75-03-6		69%
L310	L242 24424-99-5		23%

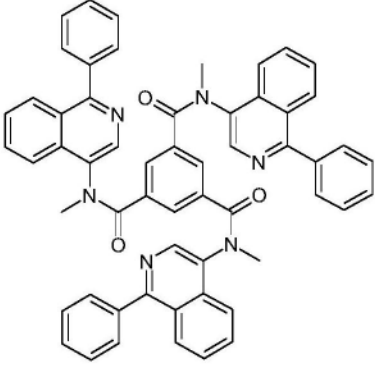
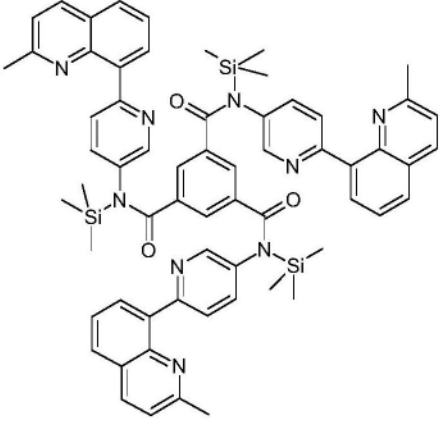
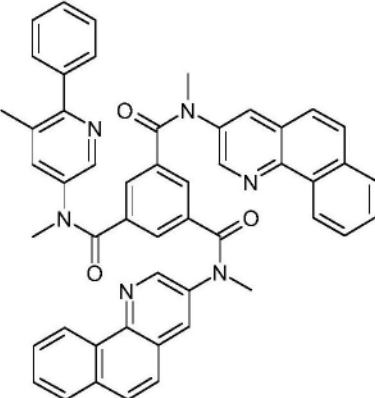
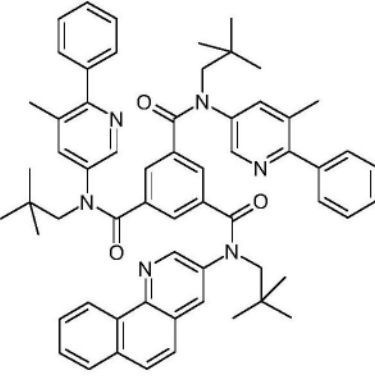
[0391]

L311	L243 74-88-4		76%
L312	L244 865-50-9		74%
L313	L245 75-26-3		38%

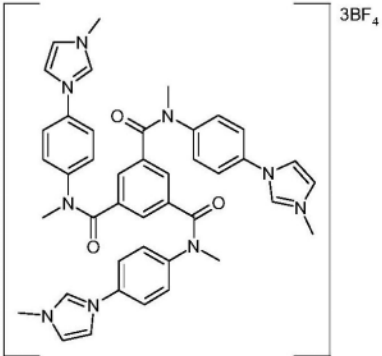
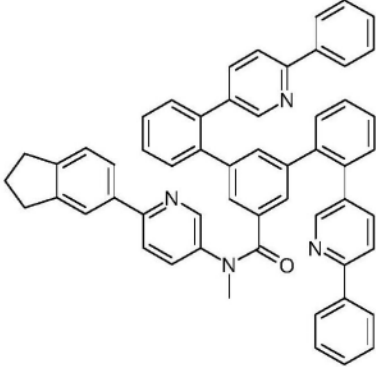
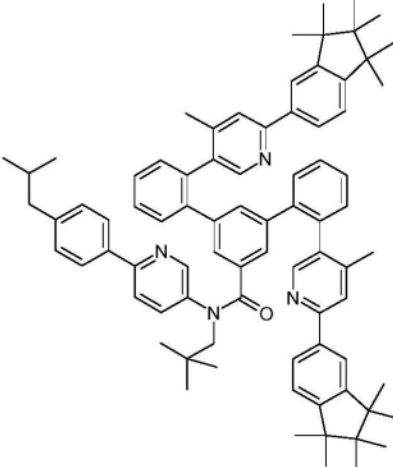
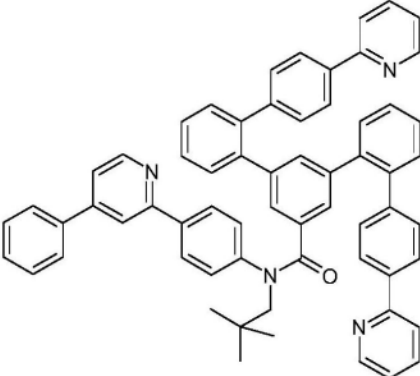
[0392]

L314	L247 513-38-2		63%
L315	L250 15501-33-4		66%
L316	L251 620-05-3		72%
L317	L253 15501-33-4		64%

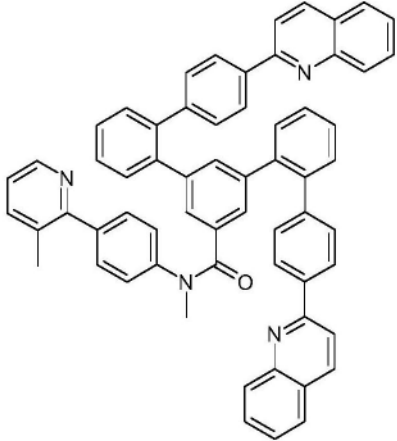
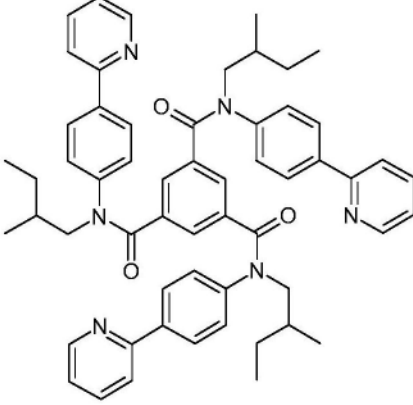
[0393]

L318	L254 74-88-4		70%
L319	L255 75-77-4		58%
L320	L256 74-88-4		73%
L321	L257 15501-33-4		65%

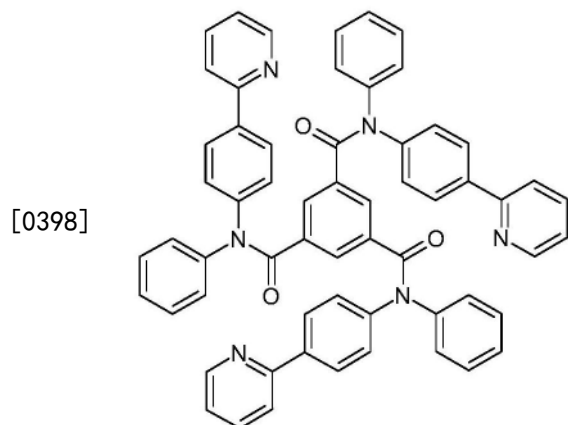
[0394]

L322	L258 74-88-4 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 碱 丙酮溶剂		43%
L323	L264 12 mmol 74-88-4 15 mmol NaH		71%
L324	L265 10 mmol 15501-33-4 15 mmol NaH		68%
L325	L266 12 mmol 15501-33-4 15 mmol NaH		66%

[0395]

[0396]	L326 L267 12 mmol 74-88-4 15 mmol NaH		79%
	L327 L206 534-00-9		70%

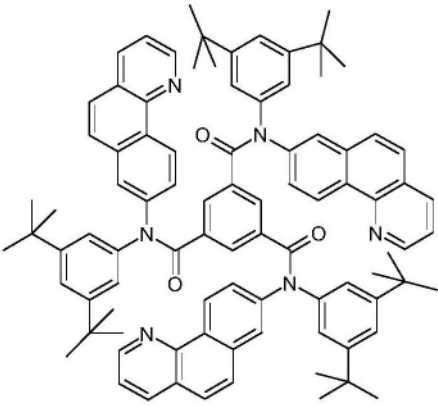
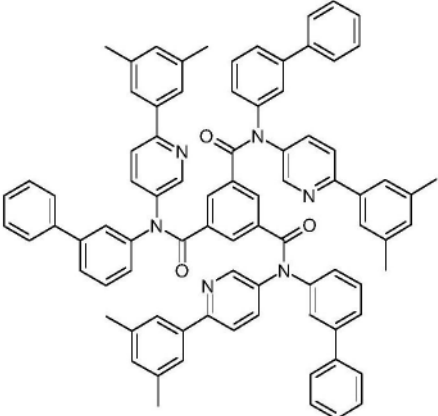
[0397] 实施例L400:

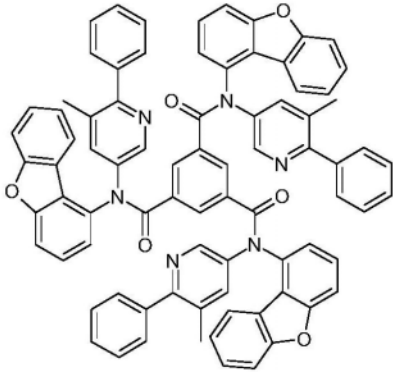
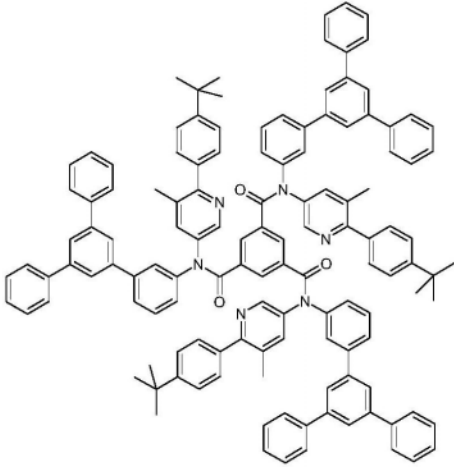
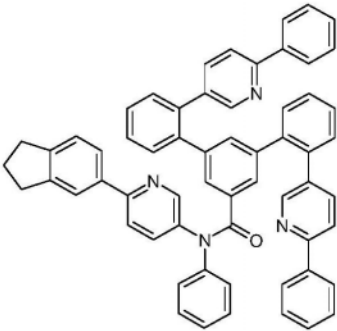
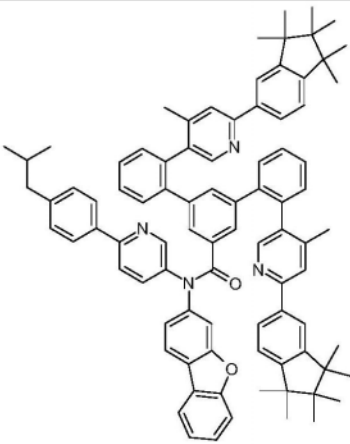


[0399] 将6.7g (10mmol) L206、4.5ml (40mmol) 碘苯 [591-50-4]、12.7g (60mmol) 磷酸三钾、292mg (1.5mmol) 碘化铜(I)、553mg (3mmol) 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮 [1118-71-4]、50g玻璃珠(直径3mm)和150ml邻二甲苯的混合物加热至130℃,维持24h。冷却后,在减压下去除溶剂,将残余物溶解在500ml二氯甲烷中,使用硅藻土床以浆液形式滤出盐,并且用100ml 5重量%氨溶液洗涤滤液三次并且用100ml水洗涤一次,接着用硫酸镁干燥。将去除溶剂后获得的粗产物用乙酸乙酯/甲醇重结晶。产率:6.1g (6.8mmol), 68%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约97%。

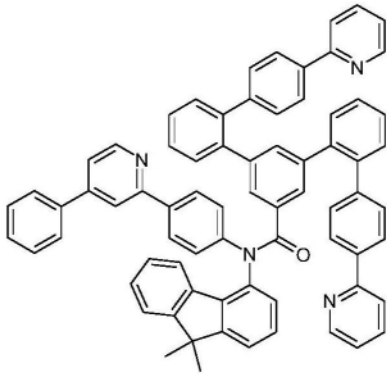
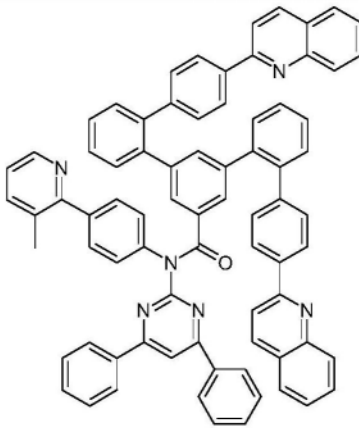
[0400] 以下化合物可以以类似方式制备,其中根据NH官能团的数量调节反应物的化学计量。可以通过库格尔若蒸馏、重结晶或色谱法纯化粗产物。

[0401]

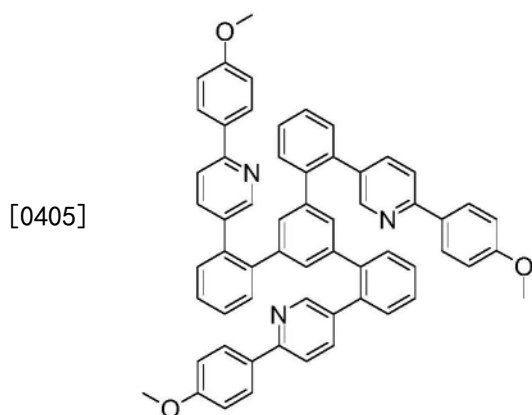
实施例	反应物	产物	产率
L401	L246 37055-53-1		55%
L402	L248 20442-79-9		58%

L403	L249 857784-97-5		31%
L404	L252 1643766-87-3		60%
L405	L264 591-50-4		73%
L406	L265 5896-29-7		64%

[0402]

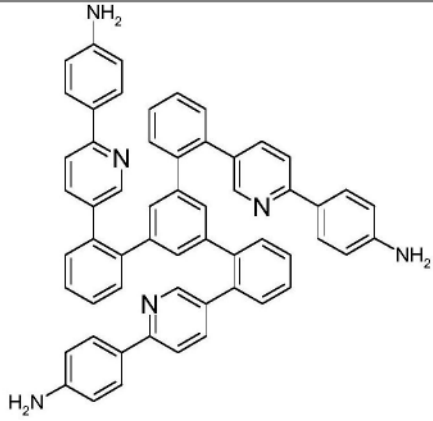
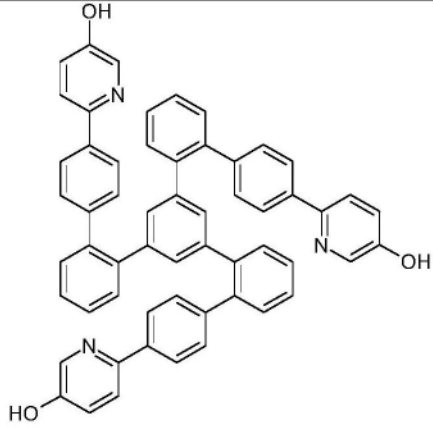
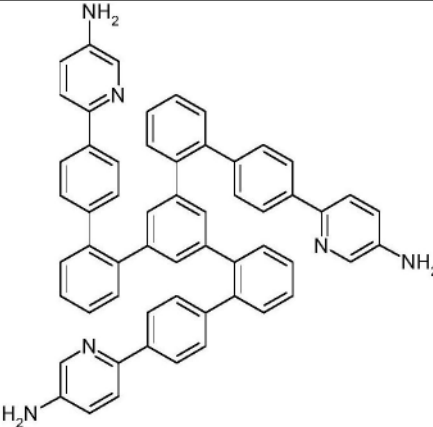
L407	L266 1778649-24-3		37%
[0403] L408	L267 374077-23-3		56%

[0404] 实施例L500:



[0406] 将充分搅拌的16.3g (30mmol) 1,3,5-三(2-溴苯基)苯[380626-56-2]、31.1g (100mmol) 2-(4-甲氧基苯基)-5-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂硼杂环戊烷-2-基)吡啶[1374263-53-2]、42.5g (200mmol) 磷酸三钾、534mg (1.3mmol) S-Phos[657408-07-6]、224mg (1.0mmol) 乙酸铯(II)、300ml 甲苯、100ml 二噁烷和300ml 水的混合物在回流下加热16h。冷却后,去除水相并且将有机相浓缩至干燥。将褐色泡沫溶解在300ml 乙酸乙酯中并且通过硅胶床(直径15cm,长度20cm)以乙酸乙酯浆液形式过滤以便去除褐色组分。浓缩至100ml后,在非常充分的搅拌下将300ml 甲醇逐滴添加到温热的溶液中,期间米色固体结晶出来。通过抽吸滤出固体,用每次100ml 甲醇洗涤两次并且在减压下干燥。产率:20.5g (24mmol), 80%。纯度:通过<sup>1</sup>H NMR,约95%。

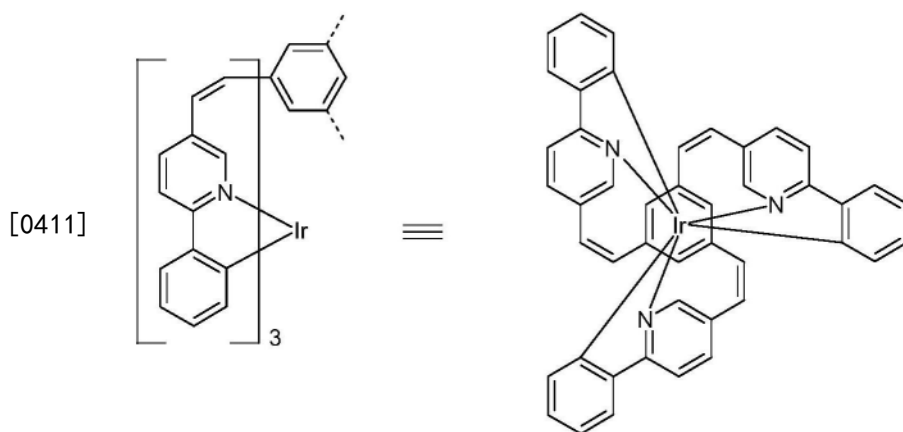
[0407] 以类似方式,可以制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
L501	L60		54%
L502	L61		57%
L503	L62		49%

[0408]

[0409] B: 金属络合物的合成:

[0410] 实施例Ir (L1):



[0412] 变体A:

[0413] 首先将6.16g (10mmol) 配体L1、4.90g (10mmol) 三乙酰基丙酮铱(III) [15635-87-7]和150g氢醌[123-31-9]的混合物装入具有带玻璃护套磁芯的500ml双颈圆底烧瓶中。所述烧瓶配备有水分分离器(用于密度比水低的介质)和空气冷凝器并充氩气,将烧瓶放置在金属加热浴中。通过充氩气系统用氩气从顶部吹扫该装置15分钟,使氩气从双颈烧瓶的侧颈流出。通过双颈烧瓶的侧颈,将带玻璃护套的Pt-100热电偶引入到烧瓶中,并将末端定位在磁性搅拌器芯的正上方。接着,用数个家用铝箔的松散绕组使该装置绝热,绝热延伸到水分分离器的立管的中部。接着,用加热的实验室搅拌器系统将装置快速加热至250℃,用浸入到熔融搅拌的反应混合物中的Pt-100热传感器测量。在接下来的1.5h内,将反应混合物保持在250℃下,在此期间将少量冷凝物蒸馏出来并收集在水分离器中。冷却后,将熔融饼机械粉碎并通过与500ml甲醇一起煮沸来萃取。将由此获得的米色悬浮液通过双端玻璃料过滤,并且用50ml甲醇洗涤米色固体一次,接着在减压下干燥。在排除空气的情况下在黑暗中,将由此获得的米色固体溶解在200ml二氯甲烷中,并通过约1kg硅胶以二氯甲烷浆液形式过滤(柱直径约18cm),起初留下深色组分。将核心级分切出并在旋转蒸发器上浓缩,同时连续逐滴添加MeOH直到结晶。通过抽吸取出、用少许MeOH洗涤并在减压下干燥后,将橙色产物在小心地排除空气和光的情况下通过用甲苯/乙腈3:1(v/v)连续热萃取5次并且用乙酸乙酯热萃取两次来进一步纯化(在每种情况下最初装入量为约150ml,萃取套管:由Whatman的纤维素制成的标准索氏套管)。最后,在280℃下在高真空下对产物进行热处理,或者在约340℃下进行分级升华。产率:2.66g (3.3mmol),33%。纯度:通过HPLC,>99.9%。

[0414] 下面示出的金属络合物原则上可以通过色谱法、重结晶、热萃取来纯化。残余溶剂的去除和进一步纯化可以通过在减压/高真空在通常250-330℃下处理或通过升华/分级升华来进行。

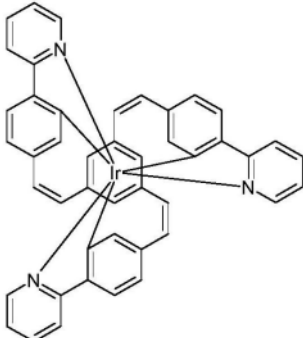
[0415] 金属络合物通常以和 $\Delta$ 异构体/对映异构体的1:1混合物的形式获得。下文中例证的络合物的图像通常仅显示一种异构体。如果使用具有三个不同子配体的配体,或使用外消旋体形式的手性配体,则衍生的金属络合物以非对映异构体混合物的形式获得。它们可以通过分级结晶或通过色谱方法分离。如果手性配体以对映异构体的形式使用,则衍生的金属络合物以非对映异构体混合物的形式获得,通过分级结晶或色谱法分离产生纯对映异构体。

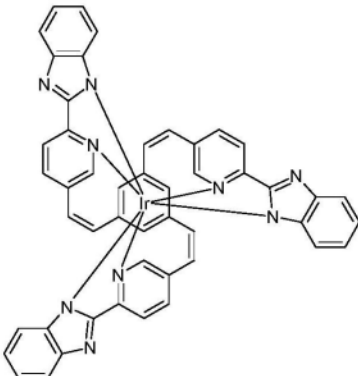
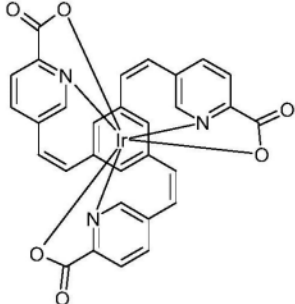
[0416] 以类似方式,可以制备以下化合物:

[0417]

实施例	配体	产物 变体 反应时间* 反应温度* 萃取剂*	产率
<b>Ir(L2)</b>	L2	<b>Ir(L2)</b> 如 A	35%
<b>Ir(L3)</b>	L3	<b>Ir(L3)</b> 如 A	27%
<b>Ir(L4)</b>	L4	<b>Ir(L4)</b>	39%

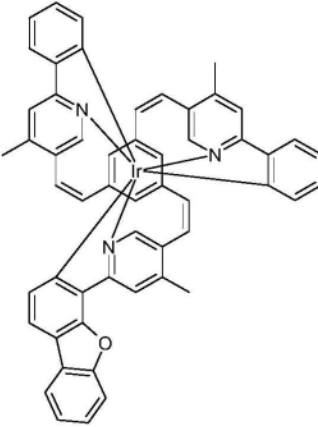
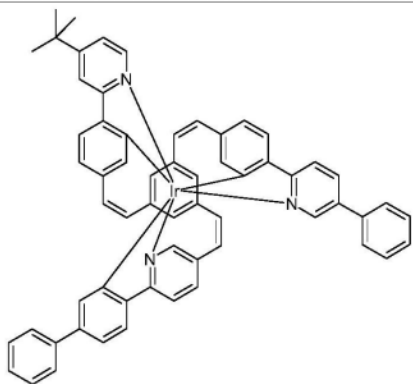
[0418]

		250°C 2 h 乙酸丁酯	
<b>Ir(L5)</b>	L5	<b>Ir(L5)</b> 如 A	33%
<b>Ir(L6)</b>	L6	<b>Ir(L6)</b> 如 A	29%
<b>Ir(L7)</b>	L7	<b>Ir(L7)</b> 260°C 2 h 甲苯	31%
<b>Ir(L8)</b>	L8	<b>Ir(L8)</b> 250°C 2 h 邻二甲苯	25%
<b>Ir(L9)</b>	L9	<b>Ir(L9)</b> 240°C 2 h DCM	37%
<b>Ir(L10)</b>	L10	 <p><b>Ir(L10)</b> 如 A</p>	35%
<b>Ir(L11)</b>	L11	<b>Ir(L11)</b> 如 A	35%

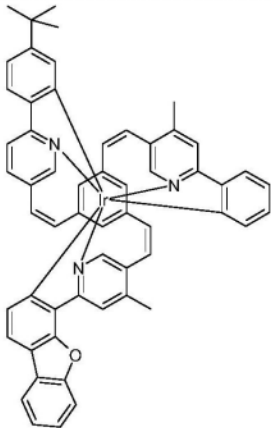
<b>Ir(L12)</b>	L12	<b>Ir(L12)</b> 如 A	38%
<b>Ir(L13)</b>	L13	<b>Ir(L13)</b> 如 A	31%
<b>Ir(L14)</b>	L14	<b>Ir(L14)</b> 250°C 1.5 h DCM	28%
<b>Ir(L15)</b>	L15	 <p><b>Ir(L15)</b> 240°C 2 h 邻二甲苯</p>	21%
<b>Ir(L16)</b>	L16	 <p><b>Ir(L16)</b> 240°C 2 h 乙酸丁酯</p>	41%
<b>Ir(L17)</b>	L17	<b>Ir(L17)</b>	43%

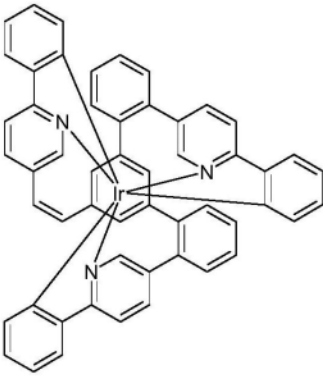
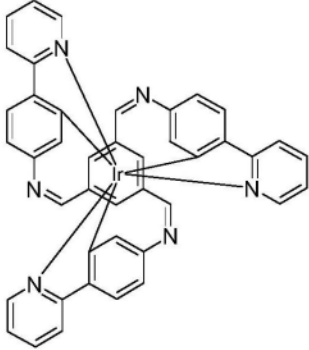
[0419]

[0420]

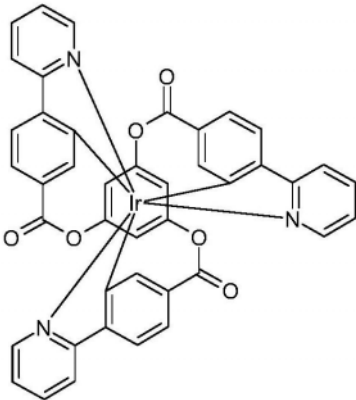
		240 °C 2 h DCM	
<b>Ir(L18)</b>	L18	 <p><b>Ir(L18)</b> 250 °C 1.5 h 乙酸乙酯</p>	36%
<b>Ir(L19)</b>	L19	<b>Ir(L19)</b> 如 Ir(L18)	39%
<b>Ir(L20)</b>	L20	<b>Ir(L20)</b> 如 Ir(L18)	36%
<b>Ir(L21)</b>	L21	<b>Ir(L21)</b> 如 Ir(L18)	35%
<b>Ir(L22)</b>	L22	 <p><b>Ir(L22)</b> 如 Ir(L18)</p>	30%

[0421]

<b>Ir(L23)</b>	L23	<b>Ir(L23)</b> 如 Ir(L18)	33%
<b>Ir(L24)</b>	L24	<b>Ir(L24)</b> 250°C 1.5 h DCM	27%
<b>Ir(L25)</b>	L25	<b>Ir(L25)</b> 250°C 1.5 h 苯甲醚	29%
<b>Ir(L26)</b>	L26	<b>Ir(L26)</b> 250°C 1.5 h DCM	30%
<b>Ir(L27)</b>	L27	<b>Ir(L27)</b> 如 Ir(L26)	28%
<b>Ir(L28)</b>	L28	 <p><b>Ir(L28)</b> 250°C 1.5 h 色谱分离非对映异构体 甲苯:DCM 90:10 硅胶</p>	22% 17%

<b>Ir(L29)</b>	L29	<b>Ir(L29)</b> 如 Ir(L18)	12%
<b>Ir(L30)</b>	L30	<b>Ir(L30)</b> 如 Ir(L18)	46%
<b>Ir(L31)</b>	L31	<b>Ir(L31)</b> 如 Ir(L18)	31%
<b>Ir(L50)</b>	L50	 <p><b>Ir(L50)</b> 250°C 1.5 h DCM</p>	45%
<b>Ir(L51)</b>	L51	<b>Ir(L51)</b> 如 Ir(L50)	40%
<b>Ir(L52)</b>	L52	<b>Ir(L52)</b> 如 Ir(L50)	43%
<b>Ir(L53)</b>	L53	<b>Ir(L53)</b> 如 Ir(L50)	36%
<b>Ir(L100)</b>	L100		18%

[0422]

		<p>Ir(L100) 270 °C 3 h DCM</p>	
<b>Ir(L101)</b>	L101	<p><b>Ir(L101)</b> 如 Ir(L100)</p>	23%
<b>Ir(L102)</b>	L102	<p><b>Ir(L102)</b> 如 Ir(L100)</p>	15%
<b>Ir(L200)</b>	L200	<div style="text-align: center;">  <p>Ir(L200) 250 °C 2 h DCM</p> </div>	32%
<b>Ir(L201)</b>	L201	<p><b>Ir(L201)</b> 如 Ir(L200)</p>	38%
<b>Ir(L204)</b>	L204	<p><b>Ir(L204)</b> 如 Ir(L200)</p>	43%
<b>Ir(L205)</b>	L205	<p><b>Ir(L205)</b> 如 Ir(L200)</p>	35%
<b>Ir(L208)</b>	L208	<p><b>Ir(L208)</b> 如 Ir(L200)</p>	43%
<b>Ir(L209)</b>	L209	<p><b>Ir(L209)</b> 260 °C</p>	23%

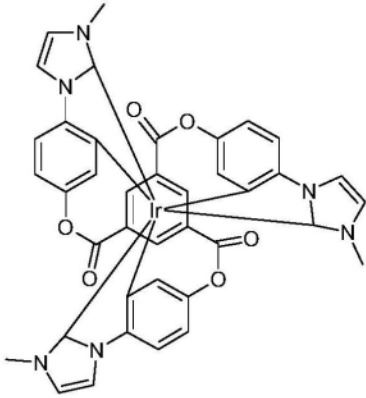
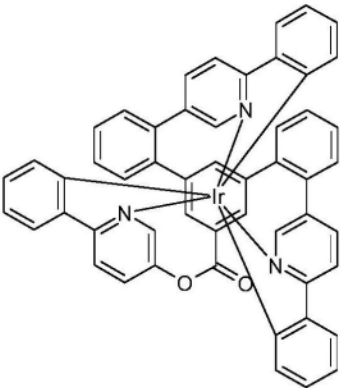
[0423]

[0424]

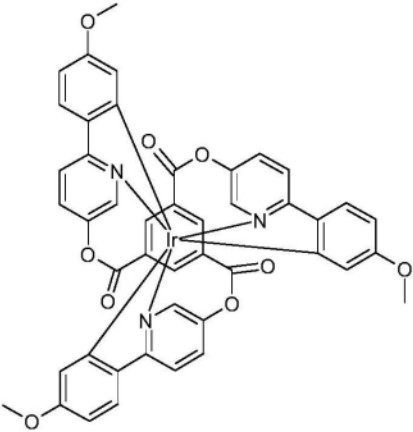
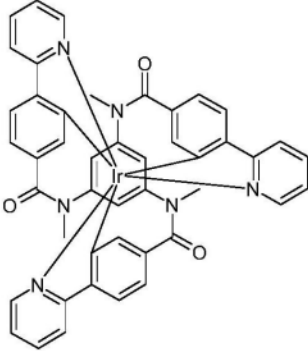
		2 h 邻二甲苯	
<b>Ir(L210)</b>	L210	<b>Ir(L210)</b> 260°C 2 h 甲苯	27%
<b>Ir(L211)</b>	L211	<b>Ir(L211)</b> 如 Ir(L200)	46%
<b>Ir(L212)</b>	L212	<b>Ir(L212)</b> 如 Ir(L200)	38%
<b>Ir(L213)</b>	L213	<b>Ir(L213)</b> 如 Ir(L200)	35%
<b>Ir(L214)</b>	L214	<b>Ir(L214)</b> 如 Ir(L200)	24%
<b>Ir(L215)</b>	L215	<b>Ir(L215)</b> 如 Ir(L200)	41%
<b>Ir(L216)</b>	L216	<b>Ir(L216)</b> 如 Ir(L210)	27%
<b>Ir(L217)</b>	L217	<b>Ir(L217)</b> 如 Ir(L200)	39%
<b>Ir(L218)</b>	L218	<b>Ir(L218)</b> 如 Ir(L210)	28%
<b>Ir(L219)</b>	L219	<b>Ir(L219)</b> 如 Ir(L200)	39%
<b>Ir(L220)</b>	L220	<b>Ir(L220)</b> 如 Ir(L210)	28%
<b>Ir(L221)</b>	L221	<b>Ir(L221)</b> 如 Ir(L200)	41%
<b>Ir(L222)</b>	L222	<b>Ir(L222)</b>	27%

[0425]

		如 Ir(L210)	
<b>Ir(L223)</b>	L223	<b>Ir(L223)</b> 如 Ir(L209)	27%
<b>Ir(L224)</b>	L224	<b>Ir(L224)</b> 如 Ir(L200)	44%
<b>Ir(L225)</b>	L225	<b>Ir(L225)</b> 如 Ir(L210)	28%
<b>Ir(L226)</b>	L226	<b>Ir(L226)</b> 如 Ir(L200)	36%
<b>Ir(L227)</b>	L227	<b>Ir(L227)</b> 如 Ir(L200)	36%
<b>Ir(L228)</b>	L228	<b>Ir(L228)</b> 如 Ir(L200)	43%
<b>Ir(L229)</b>	L229	<b>Ir(L229)</b> 如 Ir(L210)	25%
<b>Ir(L230)</b>	L230	<b>Ir(L230)</b> 如 Ir(L210)	27%
<b>Ir(L231)</b>	L231	<b>Ir(L231)</b> 如 Ir(L200)	39%
<b>Ir(L332)</b>	L232	<b>Ir(L332)</b> 如 Ir(L200)	40%
<b>Ir(L233)</b>	L233	<b>Ir(L233)</b> 如 Ir(L210) 乙酸乙酯	26%
<b>Ir(L234)</b>	L234	<b>Ir(L234)</b> 如 Ir(L209)	26%
<b>Ir(L235)</b>	L235	<b>Ir(L235)</b> 如 Ir(L209)	23%
<b>Ir(L236)</b>	L236	<b>Ir(L236)</b>	25%

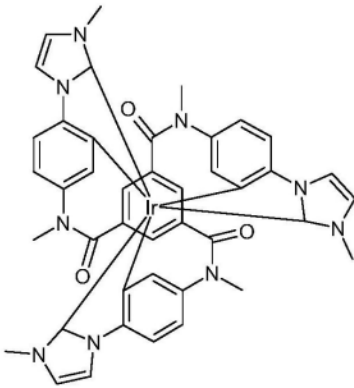
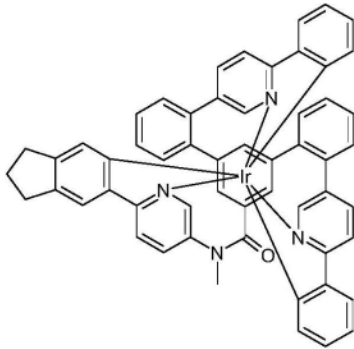
		如 Ir(L209)	
<b>Ir(L237)</b>	L237	<b>Ir(L237)</b> 如 Ir(L209)	25%
<b>Ir(L259)</b>	L259	 <p><b>Ir(L259)</b> 添加 33 mmol NaO-t-Bu 250°C 2 h 甲苯</p>	16%
<b>Ir(L260)</b>	L260	 <p><b>Ir(L260)</b> 如 Ir(L200)</p>	64%

[0426]

<b>Ir(L268)</b>	L268	 <p style="text-align: center;"><b>Ir(L268)</b> 如 Ir(L200)</p>	48%
[0427]	L300	 <p style="text-align: center;"><b>Ir(L300)</b> 250 °C 2 h DCM</p>	49%
<b>Ir(L301)</b>	L301	<b>Ir(L301)</b> 如 Ir(L300)	57%
<b>Ir(L302)</b>	L302	<b>Ir(L302)</b> 如 Ir(L300)	38%
<b>Ir(L303)</b>	L303	<b>Ir(L303)</b> 如 Ir(L300)	52%
<b>Ir(L304)</b>	L304	<b>Ir(L304)</b> 260 °C 2 h	34%

[0428]

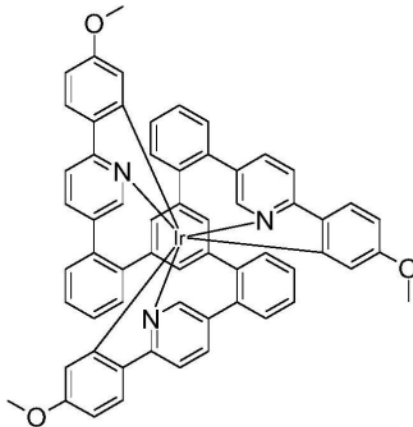
		邻二甲苯	
<b>Ir(L305)</b>	L305	<b>Ir(L305)</b> 如 Ir(L300)	46%
<b>Ir(L306)</b>	L306	<b>Ir(L306)</b> 如 Ir(L300)	47%
<b>Ir(L307)</b>	L307	<b>Ir(L307)</b> 如 Ir(L300)	44%
<b>Ir(L308)</b>	L308	<b>Ir(L308)</b> 260°C 2 h 甲苯	32%
<b>Ir(L309)</b>	L309	<b>Ir(L309)</b> 如 Ir(L300)	40%
<b>Ir(L310)</b>	L310	<b>Ir(L310)</b> 如 Ir(L308)	33%
<b>Ir(L311)</b>	L311	<b>Ir(L311)</b> 如 Ir(L300)	43%
<b>Ir(L312)</b>	L312	<b>Ir(L312)</b> 如 Ir(L308)	30%
<b>Ir(L313)</b>	L313	<b>Ir(L313)</b> 如 Ir(L308)	35%
<b>Ir(L314)</b>	L314	<b>Ir(L314)</b> 如 Ir(L308)	36%
<b>Ir(L315)</b>	L315	<b>Ir(L315)</b> 如 Ir(L300)	45%
<b>Ir(L316)</b>	L316	<b>Ir(L316)</b> 如 Ir(L300)	47%
<b>Ir(L317)</b>	L317	<b>Ir(L317)</b> 如 Ir(L304)	31%

<b>Ir(L318)</b>	L318	<b>Ir(L318)</b> 如 Ir(L300)	41%
<b>Ir(L319)</b>	L319	<b>Ir(L319)</b> 如 Ir(L300)	43%
<b>Ir(L320)</b>	L320	<b>Ir(L320)</b> 如 Ir(L304)	30%
<b>Ir(L321)</b>	L321	<b>Ir(L321)</b> 如 Ir(L304)	33%
<b>Ir(L322)</b>	L322	 <p><b>Ir(L322)</b> 添加 33 mmol NaO-t-Bu 250 °C 2 h 甲苯</p>	21%
<b>Ir(L323)</b>	L323	 <p><b>Ir(L322)</b> 如 Ir(L300)</p>	56%
<b>Ir(L324)</b>	L324	<b>Ir(L324)</b>	60%

[0429]

[0430]

		如 Ir(L300)	
<b>Ir(L325)</b>	L325	<b>Ir(L325)</b> 如 Ir(L300)	55%
<b>Ir(L326)</b>	L326	<b>Ir(L326)</b> 如 Ir(L300)	57%
<b>Ir(L327)</b>	L327	<b>Ir(L327)</b> 如 Ir(L300) 非对映异构体混合物	55%
<b>Ir(L400)</b>	L400	<b>Ir(L400)</b> 如 Ir(L300)	56%
<b>Ir(L401)</b>	L401	<b>Ir(L401)</b> 如 Ir(L300)	55%
<b>Ir(L402)</b>	L402	<b>Ir(L402)</b> 如 Ir(L300)	50%
<b>Ir(L403)</b>	L403	<b>Ir(L403)</b> 如 Ir(L300)	37%
<b>Ir(L404)</b>	L404	<b>Ir(L404)</b> 如 Ir(L300)	52%
<b>Ir(L405)</b>	L405	<b>Ir(L405)</b> 如 Ir(L300)	49%
<b>Ir(L406)</b>	L406	<b>Ir(L406)</b> 如 Ir(L300)	51%
<b>Ir(L407)</b>	L407	<b>Ir(L407)</b> 如 Ir(L300)	47%
<b>Ir(L408)</b>	L408	<b>Ir(L408)</b> 如 Ir(L300)	34%

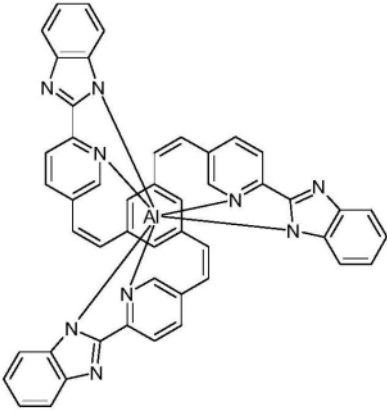
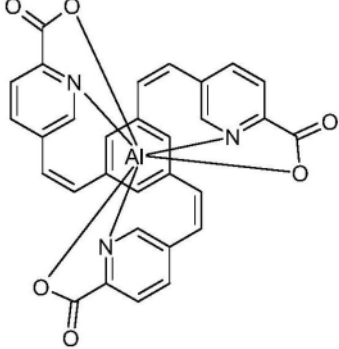
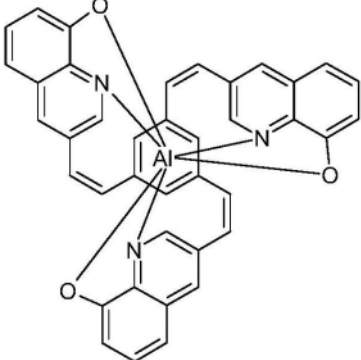
[0431]	<b>Ir(L500)</b> L(500)	 <p style="text-align: center;"><b>Ir(L500)</b> 250°C 1.5 h 用 DCM 热萃取粗产物 1 次</p>	85%
	<b>Ir(L501)</b> L(501)	<b>Ir(L501)</b> 如 Ir(L500)	56%
	<b>Ir(L502)</b> L(502)	<b>Ir(L502)</b> 如 Ir(L500)	49%
	<b>Ir(L503)</b> L(503)	<b>Ir(L503)</b> 如 Ir(L500)	46%

[0432] \*: 如果不同

[0433] 配体L15、L16、L17的金属络合物:

[0434] 程序类似于实施例Ir(L1), 使用表中指定的金属化合物。用乙酸乙酯或二氯甲烷热萃取。

[0435]	实施例	配体 金属盐	产物	产率

<b>Al(L15)</b>	L15 $\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ [555-31-7]	 <p>The structure shows an aluminum atom (Al) coordinated to three nitrogen atoms of a tridentate ligand. The ligand consists of a central benzene ring with two pyridine rings and one benzimidazole ring attached to it. The aluminum atom is also coordinated to three isopropoxy groups.</p> <p style="text-align: center;">Al(L15)</p>	23%
<b>Al(L16)</b>	L16 $\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	 <p>The structure shows an aluminum atom (Al) coordinated to three nitrogen atoms of a tridentate ligand. The ligand consists of a central benzene ring with two pyridine rings and one pyridine-2-carboxylic acid ring attached to it. The aluminum atom is also coordinated to three isopropoxy groups.</p> <p style="text-align: center;">Al(L16)</p>	27%
<b>Al(L17)</b>	L17 $\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$	 <p>The structure shows an aluminum atom (Al) coordinated to three nitrogen atoms of a tridentate ligand. The ligand consists of a central benzene ring with two pyridine rings and one pyridine-2-thione ring attached to it. The aluminum atom is also coordinated to three isopropoxy groups.</p> <p style="text-align: center;">Al(L17)</p>	22%
<b>Ga(L17)</b>	L17 $\text{Ga}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ [4452-61-3]	Ga(L17)	37%
<b>La(L16)</b>	L16 $\text{LaCl}_3$	La(L16)	41%
<b>Fe(L15)</b>	L15	Fe(L15)	46%

[0436]

	FeCl <sub>3</sub>		
[0437]	Fe(L16) FeCl <sub>3</sub>	Fe(L16)	44%
	Ru(L15) RuCl <sub>3</sub>	Ru(L15)	38%

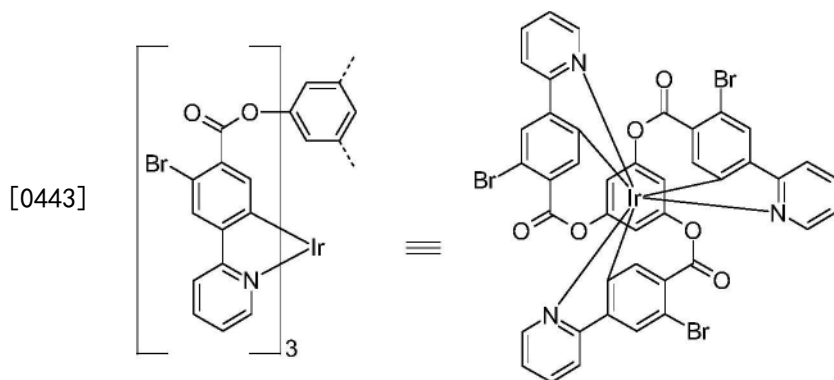
[0438] D: 金属络合物的官能化:

[0439] 1) 铱络合物的卤化:

[0440] 在黑暗中并在排除空气的情况下,在-30至+30℃下,向10mmol在铱的对位带有A×C-H基团(其中A=1、2、3)的络合物在500ml至2000ml二氯甲烷(根据金属络合物的溶解性)中的溶液或悬浮液中添加A×10.5mmol N-卤代琥珀酰亚胺(卤素:Cl、Br、I),并且搅拌混合物20h。也可以在其它溶剂(TCE、THF、DMF、氯苯等)中和在高温下转化不溶于DCM的络合物。接着,在减压下基本上去除溶剂。通过与100ml甲醇一起煮沸来萃取残余物,通过抽吸滤出固体,用30ml甲醇洗涤三次,接着在减压下干燥。这得到在铱的对位溴化的铱络合物。HOMO(CV)为约-5.1至-5.0eV并且大小较小的络合物具有氧化趋势(Ir(III)>Ir(IV)),氧化剂是从NBS释放的溴。这种氧化反应通过发光体的原本黄色至红色的溶液/悬浮液呈不同的绿色色调而显而易见。在这些情况下,再添加等量的NBS。为了进行处理,添加300-500ml甲醇和2ml水合肼作为还原剂,从而使绿色溶液/悬浮液变成黄色(Ir(IV)还原为Ir(III))。接着在减压下基本上抽出溶剂,添加300ml甲醇,并且通过抽吸滤出固体,用每次100ml甲醇洗涤三次并且在减压下干燥。

[0441] 在铱的对位具有3个C-H基团的络合物的亚化学计量的溴化(例如单溴化和二溴化)通常以小于化学计量的溴化的选择性进行。可以通过色谱法(CombiFlash Torrent,来自A.Semrau)分离这些溴化的粗产物。

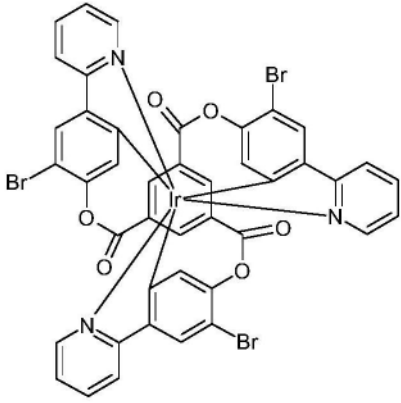
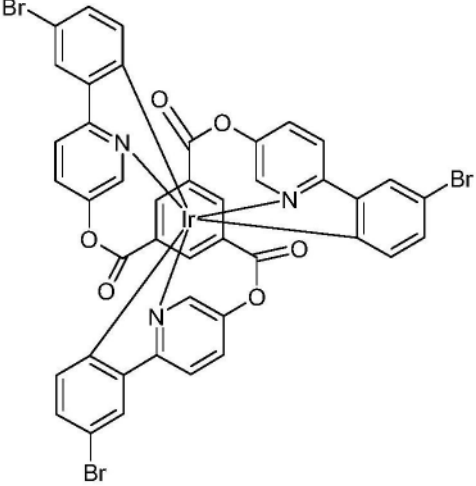
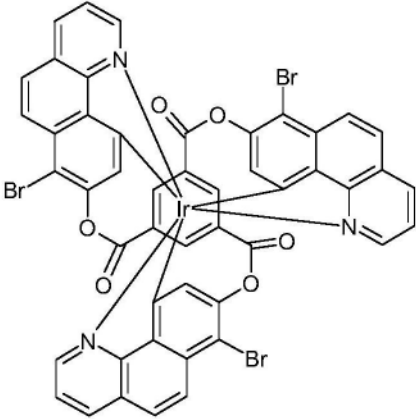
[0442] Ir(L200-3Br)的合成:



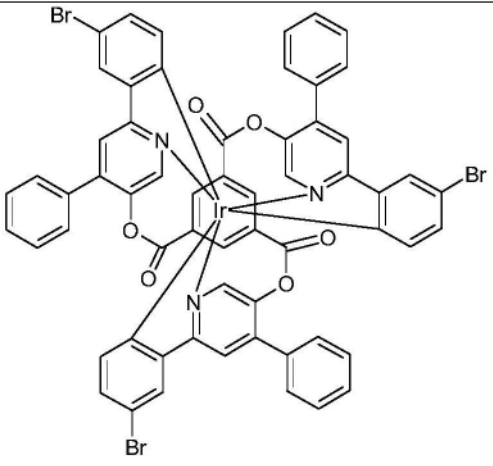
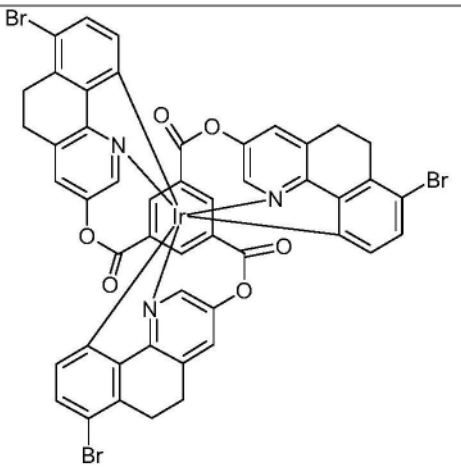
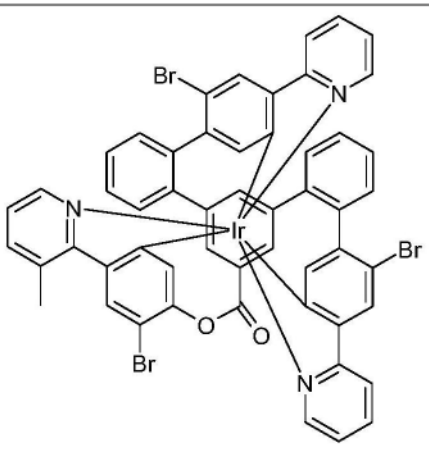
[0444] 向在室温下搅拌的8.6g(10mmol) Ir(L200)在500ml DCM中的悬浮液中一次性添加5.6g(31.5mmol)N-溴琥珀酰亚胺,接着将混合物再搅拌20h。在减压下去除约400ml DCM后,向黄色悬浮液中添加200ml甲醇,并且通过抽吸滤出固体,用每次约50ml甲醇洗涤三次,接着在减压下干燥。产率:10.6g(9.3mmol),93%;纯度:通过NMR,>99.0%。

[0445] 以类似方式,可以制备以下化合物:

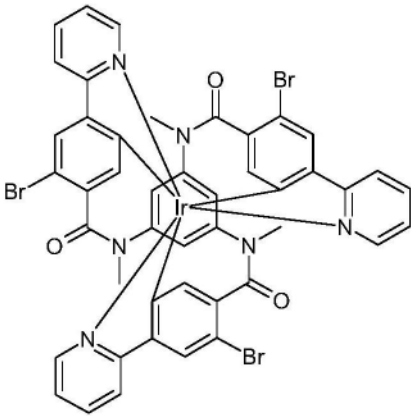
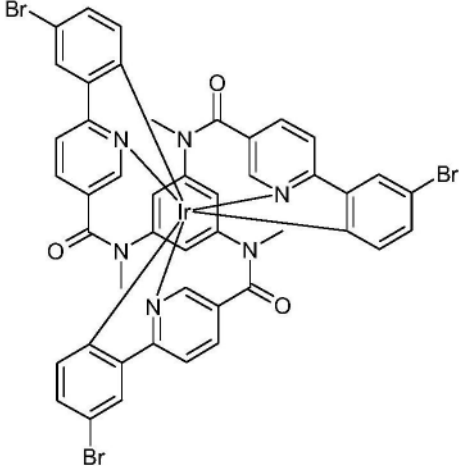
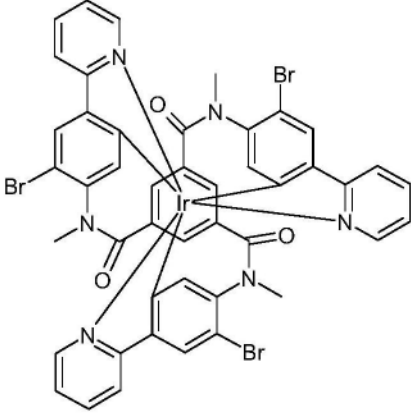


Ir(L204-3Br)	 <p>Ir(L204) &gt; Ir(L204-3Br)</p>	90%
Ir(L205-3Br)	 <p>Ir(L205) &gt; Ir(L205-3Br)</p>	95%
Ir(L223-3Br)	 <p>Ir(L223) &gt; Ir(L223-3Br)</p>	92%

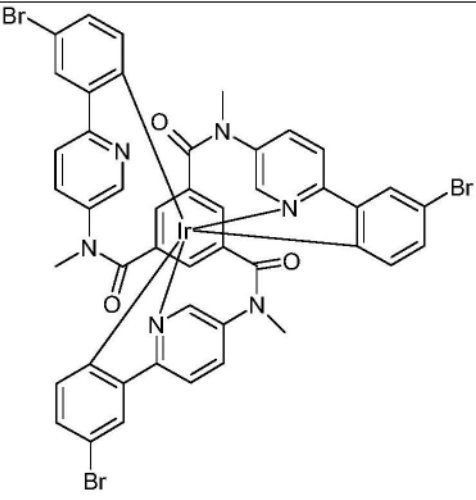
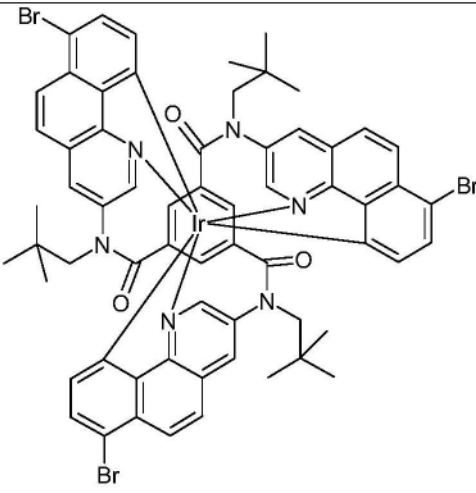
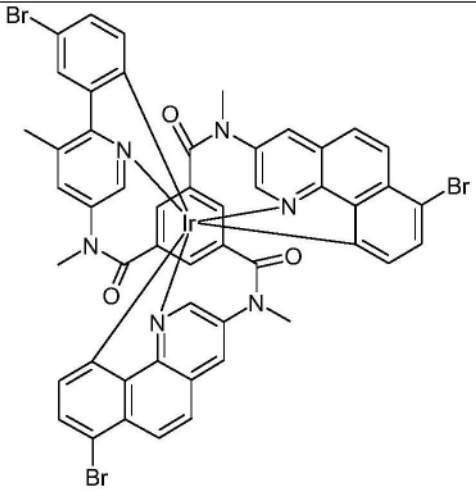
[0447]

Ir(L232-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a pyridone ring. The pyridone rings are substituted with a phenyl group and a bromine atom. The pyridine rings are substituted with a phenyl group. The bromine atoms are located at the 3-position of the pyridone rings.</p> <p>Ir(L232) &gt; Ir(L232-3Br)</p>	91%
Ir(L235-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a pyridone ring. The pyridone rings are substituted with a phenyl group and a bromine atom. The pyridine rings are substituted with a phenyl group. The bromine atoms are located at the 3-position of the pyridone rings.</p> <p>Ir(L235) &gt; Ir(L235-3Br)</p>	88%
Ir(L262-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a pyridone ring. The pyridone rings are substituted with a phenyl group and a bromine atom. The pyridine rings are substituted with a phenyl group. The bromine atoms are located at the 3-position of the pyridone rings.</p> <p>Ir(L262) &gt; Ir(L262-3Br)</p>	91%

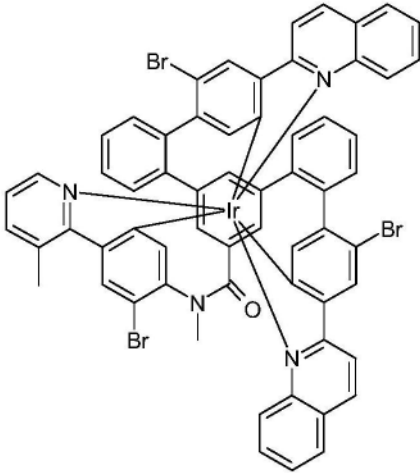
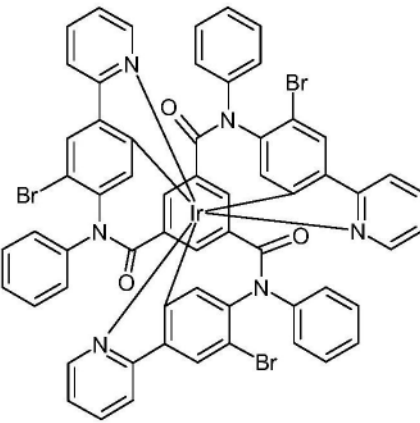
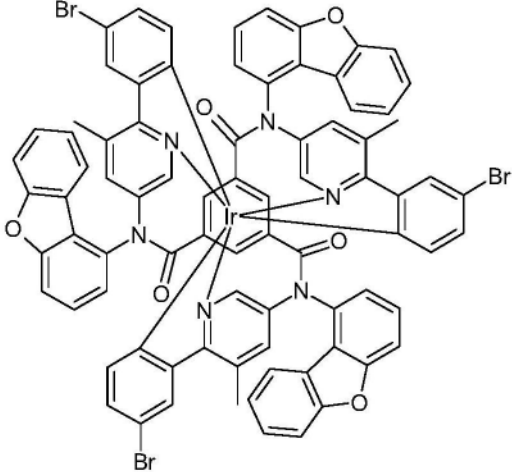
[0448]

Ir(L300-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a 2-(4-bromophenyl)acetamide group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The pyridine rings are coordinated to the Ir center through their nitrogen atoms.</p> <p>Ir(L300) &gt; Ir(L300-3Br)</p>	90%
Ir(L301-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a 2-(4-bromophenyl)acetamide group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The pyridine rings are coordinated to the Ir center through their nitrogen atoms.</p> <p>Ir(L301) &gt; Ir(L301-3Br)</p>	93%
Ir(L302-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a pyridine ring and a 2-(4-bromophenyl)acetamide group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The pyridine rings are coordinated to the Ir center through their nitrogen atoms.</p> <p>Ir(L302) &gt; Ir(L302-3Br)</p>	87%

[0449]

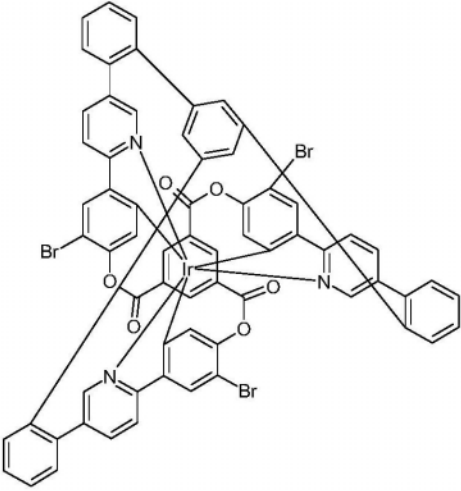
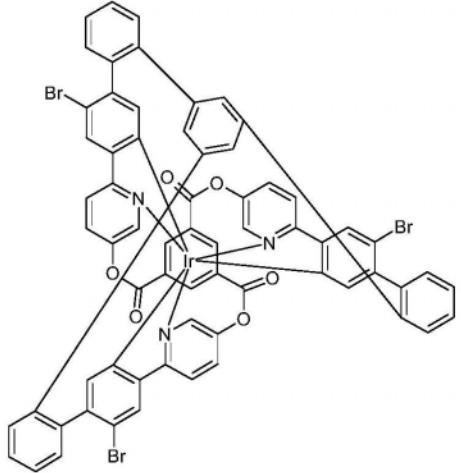
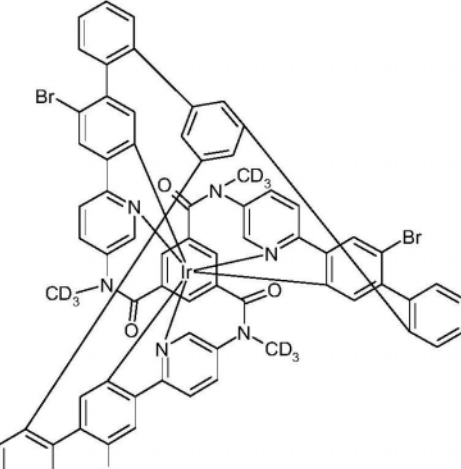
Ir(L303-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a quinoline ring system with a methylamino group (-NMe) and a carbonyl group (-C=O). The quinoline rings are substituted with bromine atoms (Br) at the 2 and 8 positions. The carbonyl groups are coordinated to the iridium center through their oxygen atoms.</p> <p>Ir(L303) &gt; Ir(L303-3Br)</p>	92%
Ir(L317-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a quinoline ring system with a tert-butylamino group (-NtBu) and a carbonyl group (-C=O). The quinoline rings are substituted with bromine atoms (Br) at the 2 and 8 positions. The carbonyl groups are coordinated to the iridium center through their oxygen atoms.</p> <p>Ir(L317) &gt; Ir(L317-3Br)</p>	93%
Ir(L320-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a quinoline ring system with a methylamino group (-NMe) and a carbonyl group (-C=O). The quinoline rings are substituted with bromine atoms (Br) at the 2 and 8 positions. The carbonyl groups are coordinated to the iridium center through their oxygen atoms.</p> <p>Ir(L320) &gt; Ir(L320-3Br)</p>	87%

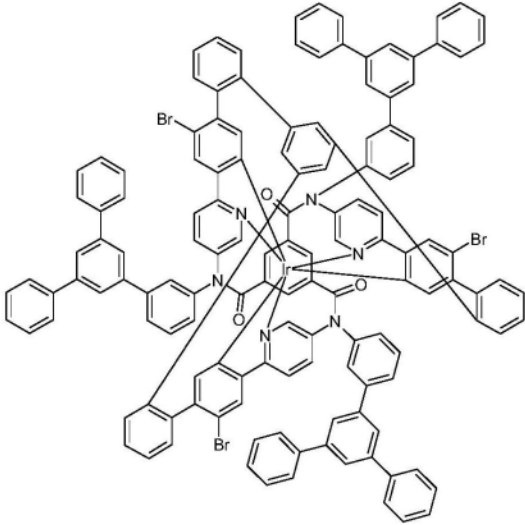
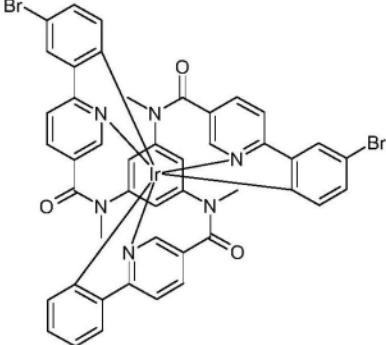
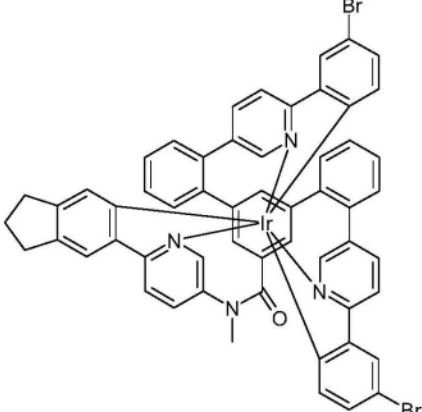
[0450]

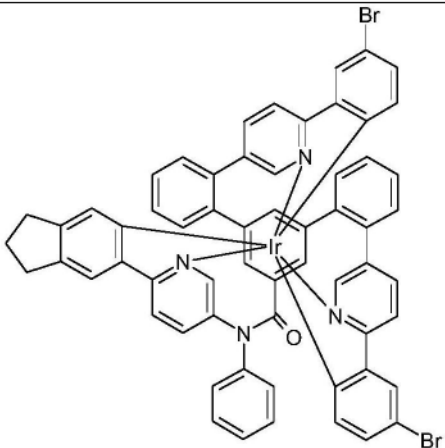
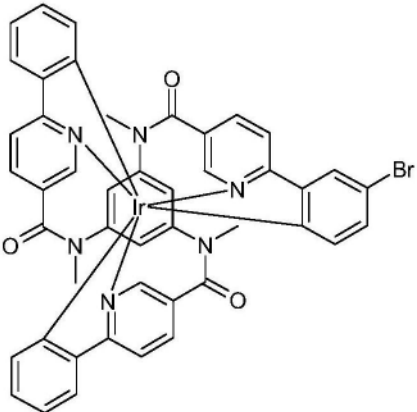
Ir(L326-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide group and a 4-bromophenyl group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The quinoline rings are oriented in different directions around the iridium center.</p> <p>Ir(L326) &gt; Ir(L326-3Br)</p>	88%
Ir(L400-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide group and a 4-bromophenyl group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The quinoline rings are oriented in different directions around the iridium center.</p> <p>Ir(L400) &gt; Ir(L400-3Br)</p>	76%
Ir(L403-3Br)	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands. Each ligand consists of a 2-quinolinecarboxamide group and a 4-bromophenyl group. The bromine atoms are located at the 4-position of the phenyl rings. The quinoline rings are oriented in different directions around the iridium center.</p> <p>Ir(L403) &gt; Ir(L403-3Br)</p>	86%

[0451]

[0452]

IrK1-3Br	 <p data-bbox="758 694 997 728">IrK1 &gt; IrK1-3Br</p>	79%
IrK4-3Br	 <p data-bbox="758 1254 997 1288">IrK4 &gt; IrK4-3Br</p>	90%
IrK12-3Br	 <p data-bbox="758 1836 997 1870">IrK12 &gt; IrK12-3Br</p>	92%

IrK21-3Br	 <p style="text-align: center;">IrK21 &gt; IrK21-3Br</p>	88%
二溴化物		
[0453] Ir(L301-2Br)	 <p style="text-align: center;">Ir(L301) &gt; Ir(L301-2Br)</p> <p style="text-align: center;">2 当量 NBS, DCM, 0°C</p> <p style="text-align: center;">在硅胶上用 DCM 进行色谱法</p>	26%
Ir(L323-2Br)	 <p style="text-align: center;">Ir(L323) &gt; Ir(L323-2Br)</p>	90%

Ir(L405-2Br)	 <p style="text-align: center;">Ir(L405) &gt; Ir(405-2Br)</p>	92%
单溴化物		
[0454] Ir(L301-2Br)	 <p style="text-align: center;">Ir(L301) &gt; Ir(L301-1Br)</p> <p style="text-align: center;">1 当量 NBS, DCM, 0°C</p> <p style="text-align: center;">在硅胶上用 DCM 进行色谱法</p>	22%

[0455] 2) 与溴化的铱络合物的铃木偶联:

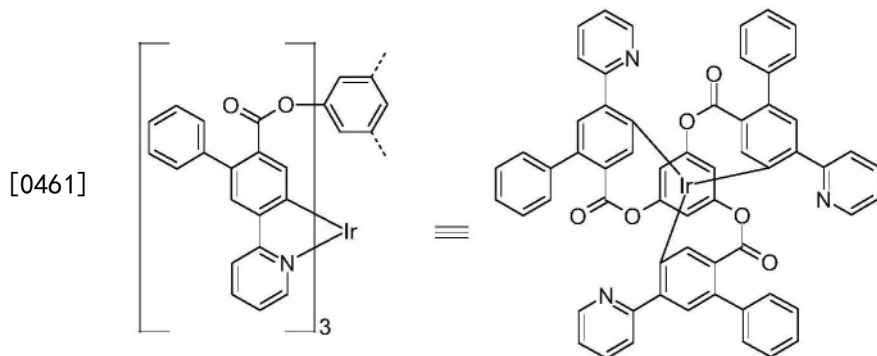
[0456] 变体A, 双相反应混合物:

[0457] 向10mmol溴化的络合物、每个Br官能团12-20mmol硼酸或硼酸酯和40-80mmol磷酸三钾在300ml甲苯、100ml二噁烷和300ml水的混合物中的悬浮液中添加0.6mmol三邻甲苯基膦, 然后添加0.1mmol乙酸铱(II), 并且在回流下加热混合物16h。冷却后, 添加500ml水和200ml甲苯, 去除水相, 用200ml水洗涤有机相三次, 用200ml饱和氯化钠溶液洗涤一次并且用硫酸镁干燥。通过硅藻土床过滤混合物并且用甲苯洗涤, 在减压下几乎完全去除甲苯, 添加300ml甲醇, 将沉淀的粗产物通过抽吸滤出, 用每次50ml甲醇洗涤三次并且在减压下干燥。将粗产物进行硅胶柱处理。最后将金属络合物热处理或升华。在高真空(p为约 $10^{-6}$ 毫巴)下在约200-300°C的温度范围内进行热处理。在高真空(p为约 $10^{-6}$ 毫巴)下在约300-400°C的温度范围内进行升华, 升华优选以分级升华的形式进行。

[0458] 变体B, 单相反应混合物:

[0459] 向10mmol溴化的络合物、每个Br官能团12-20mmol硼酸或硼酸酯、60-100mmol碱(氟化钾、磷酸三钾(无水或单水合物或三水合物)、碳酸钾、碳酸铯等)和100g玻璃珠(直径3mm)在100ml-500ml非质子溶剂(THF、二噁烷、二甲苯、均三甲苯、二甲基乙酰胺、NMP、DMSO等)中的悬浮液中添加0.6mmol三邻甲苯基膦,然后添加0.1mmol乙酸铱(II),并且在高温(90-130℃)下或在回流下加热混合物1-24h。或者,可以使用其它膦,诸如三苯基膦、三叔丁基膦、Sphos、Xphos、RuPhos、XanthPhos等,在这些膦的情况下优选的膦:铱比率为3:1至1.2:1。在减压下去除溶剂,将产物溶解在适合的溶剂(甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等)中并且如变体A中所述进行纯化。

[0460] Ir100的合成:



[0462] 变体A:

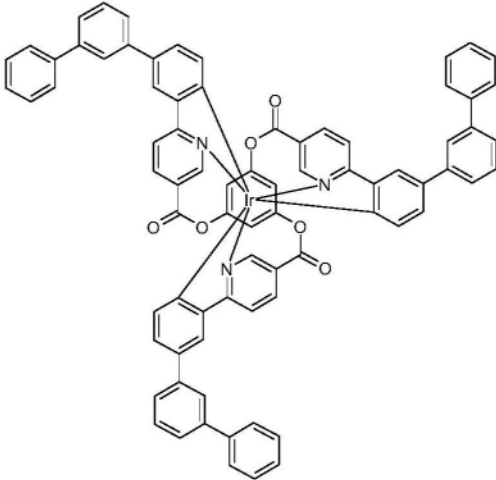
[0463] 使用11.0g (10.0mmol) Ir (L200-3Br) 和7.3g (60.0mmol) 苯基硼酸[98-80-6]、12.7g (60mmol) 磷酸三钾(无水)、183mg (0.6mmol) 三邻甲苯基膦[6163-58-2]、23mg (0.1mmol) 乙酸铱(II)、300ml 甲苯、100ml 二噁烷和300ml 水,回流,16h。在硅胶上用甲苯/乙酸乙酯(7:3,v/v)进行色谱分离,接着用乙酸乙酯热萃取五次。产率:5.7g (5.2mmol),52%;纯度:通过HPLC,约99.9%。

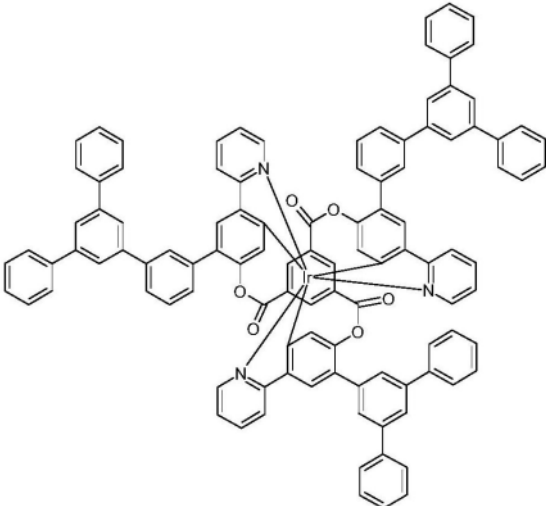
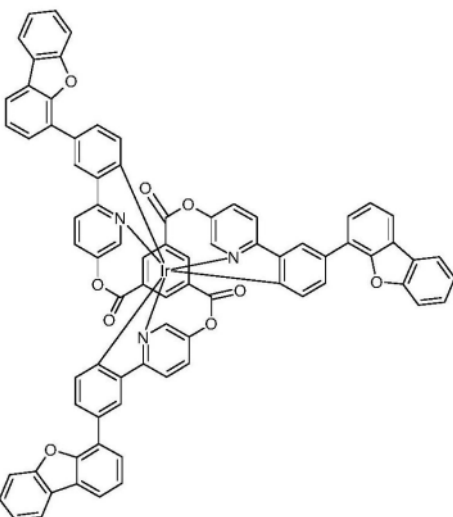
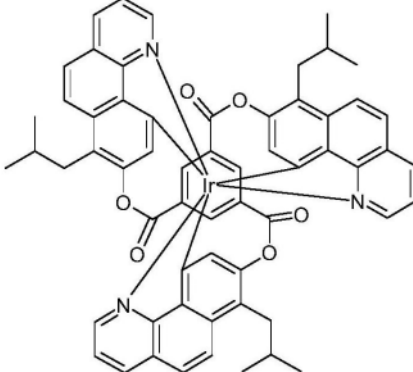
[0464] 变体B:

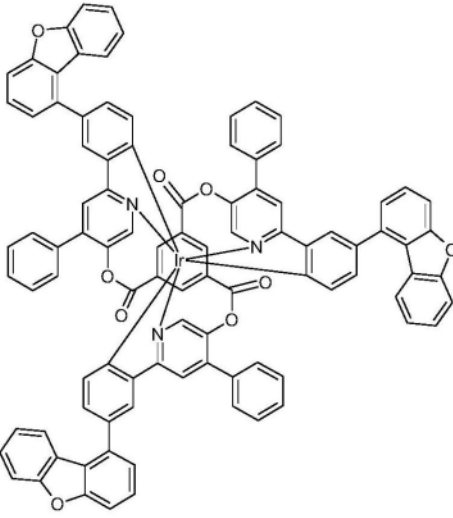
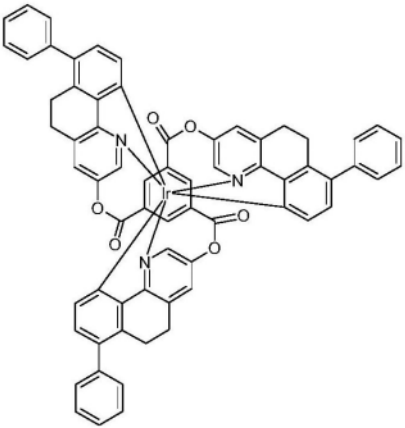
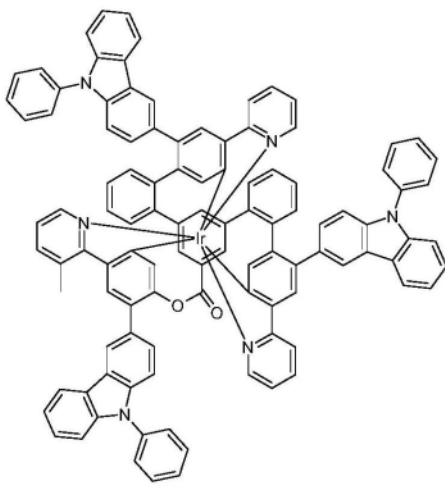
[0465] 如同A,但使用13.8g (60mmol) 磷酸三钾单水合物、693g (0.6mmol) 四(三苯基膦)铱(0)、150ml DMSO,90℃,24h。冷却后,倒入500ml 甲醇中,通过抽吸滤出固体,每次用50ml 甲醇洗涤三次并且在减压下干燥固体。如上所述通过色谱法并且通过热萃取来进行进一步纯化。产率:6.2g (5.7mmol),62%;纯度:通过HPLC,约99.9%。

[0466] 以类似方式,可以制备以下化合物:

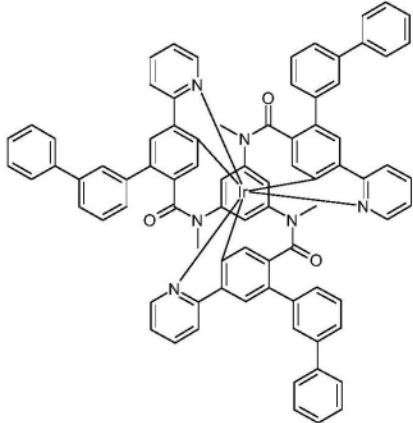
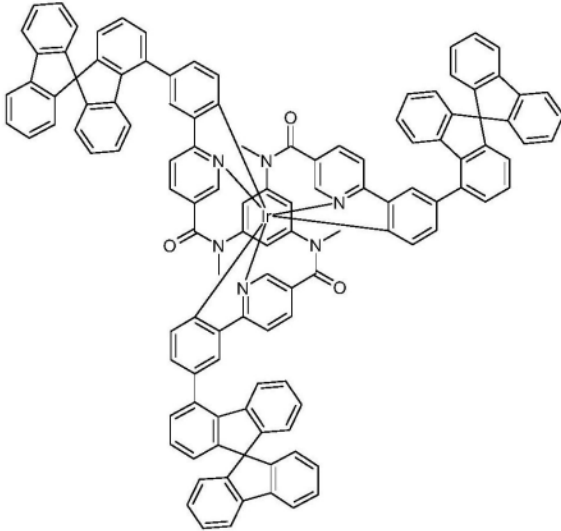
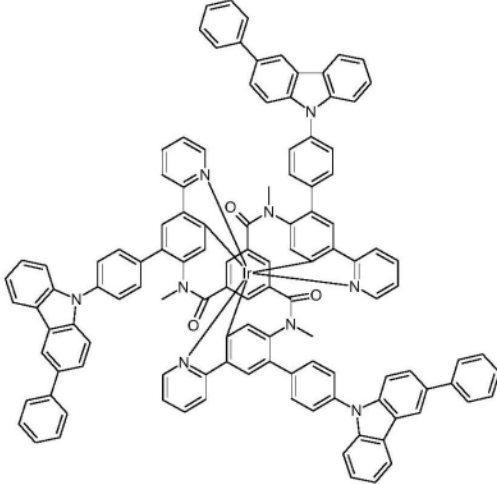
[0467]

实施例	溴化物/硼酸/变体 产物	产率
Ir101	<p data-bbox="715 315 1002 344">Ir(201-3Br)/5122-95-2/A</p>  <p>The chemical structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine-like ligands. Each ligand consists of two pyridine rings connected at the 2 and 6 positions. The ligands are substituted with various phenyl and biphenyl groups. Specifically, one ligand has a biphenyl group at the 4-position of the bottom ring, another has a biphenyl group at the 4-position of the top ring, and the third has a biphenyl group at the 4-position of the bottom ring. The iridium center is also coordinated to three bromide (Br) ions, indicated by the '3Br' in the name.</p>	60%
Ir102	<p data-bbox="683 869 1034 898">Ir(L204-3Br)/1233200-59-3/A</p>	62%

		
[0468]	<p><b>Ir103</b></p> <p><b>Ir(L205-3Br)/100124-06-9/A</b></p> 	<b>58%</b>
	<p><b>Ir104</b></p> <p><b>Ir(L223-3Br)/84110-40-7/B</b></p> <p>SPhos: Pd(ac)<sub>2</sub>: 2:1 / K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> * 3H<sub>2</sub>O</p> <p>甲苯/用甲苯进行色谱分离</p> 	<b>46%</b>
	<p><b>Ir105</b></p> <p><b>Ir(L232-3Br)/162607-19-4/A</b></p>	<b>68%</b>

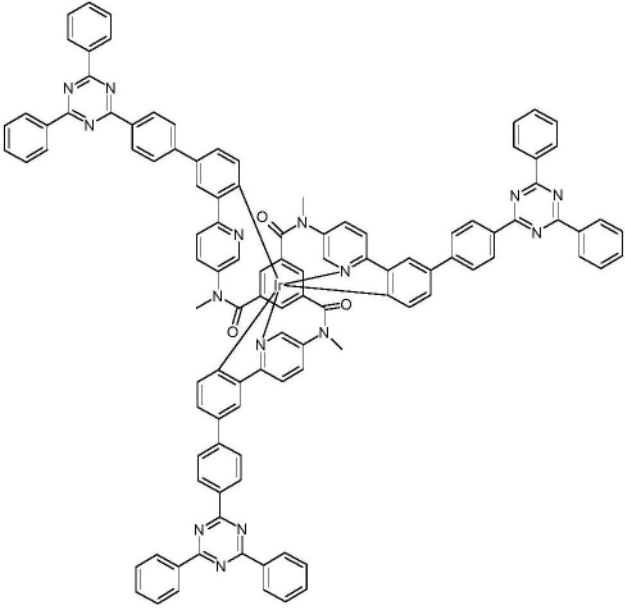
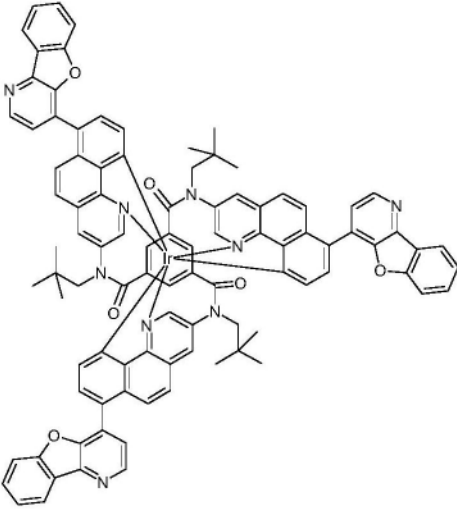
		
Ir106	<p>Ir(L235-3Br)/98-80-6/A</p> 	55%
Ir107	<p>Ir(L262-3Br)/854952-58-2/A</p> 	57%
Ir108	<p>Ir(L300-3Br)/5122-95-2/B</p> <p>9 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> × 1 H<sub>2</sub>O/DMSO/80°C/60 h</p> <p>用 DCM 进行色谱纯化</p>	47%

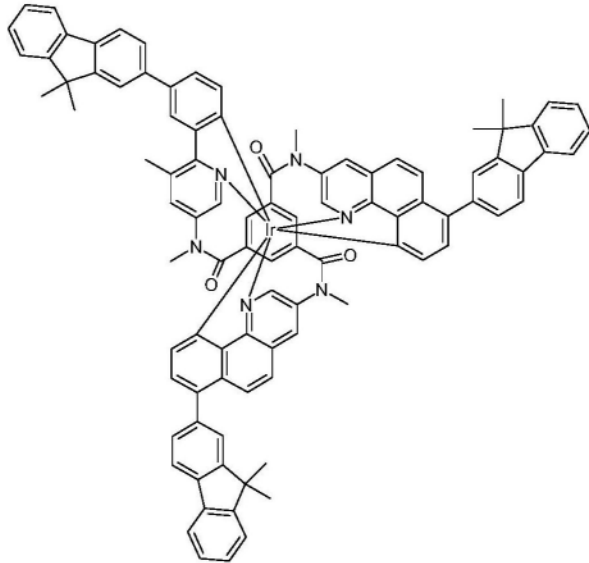
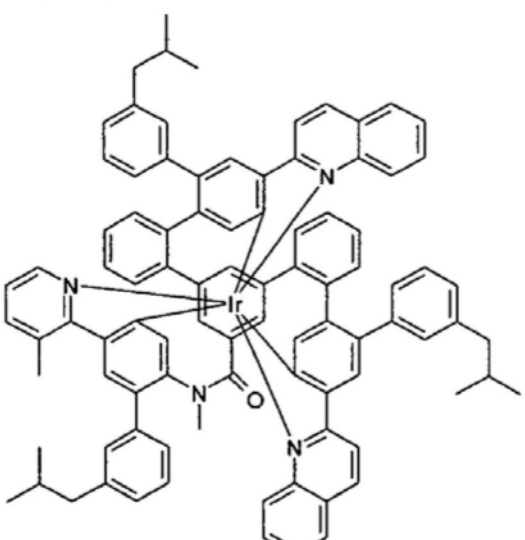
[0469]

	并且用乙酸乙酯进行 5 次热萃取 	
Ir109	Ir(L301-3Br)/1421789-05-0/条件如 Ir108 	66%
Ir110	Ir(L302-3Br)/1703019-86-6/条件如 Ir110 用甲苯进行热萃取 	45%

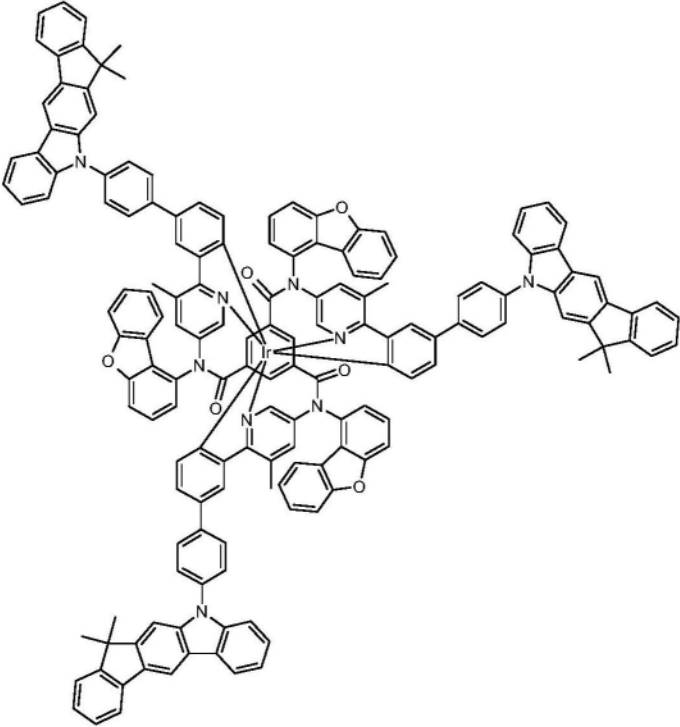
[0470]

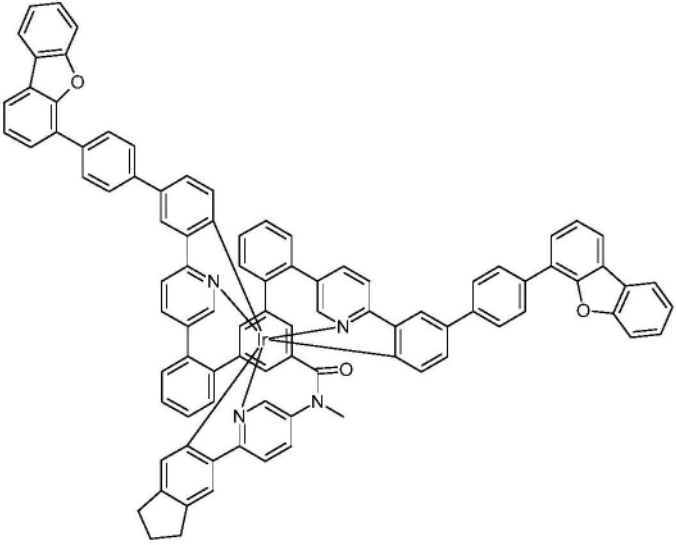
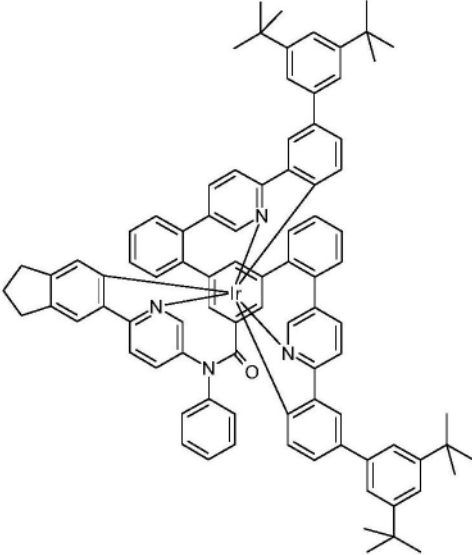
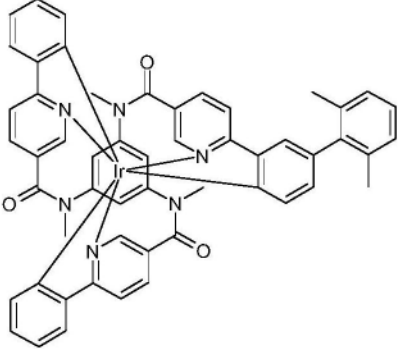
[0471]

Ir111	Ir(L303-3Br)/1313018-07-3/A  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bromine atoms and three ligands. Each ligand consists of a central benzimidazole ring system. One benzimidazole ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a 4-phenylphenyl group at the 5-position. The other two benzimidazole rings are substituted with phenyl groups at the 2-positions. The ligands are coordinated to the iridium center through their nitrogen atoms.</p>	69%
Ir112	Ir(L317-3Br)/1680179-22-9/条件如 Ir108  <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bromine atoms and three ligands. Each ligand consists of a central benzimidazole ring system. One benzimidazole ring is substituted with a phenyl group at the 2-position and a 4-(benzimidazol-2-yl)phenyl group at the 5-position. The other two benzimidazole rings are substituted with phenyl groups at the 2-positions. The ligands are coordinated to the iridium center through their nitrogen atoms.</p>	65%
Ir113	Ir(L320-3Br)/333432-28-3/条件如 Ir108	68%

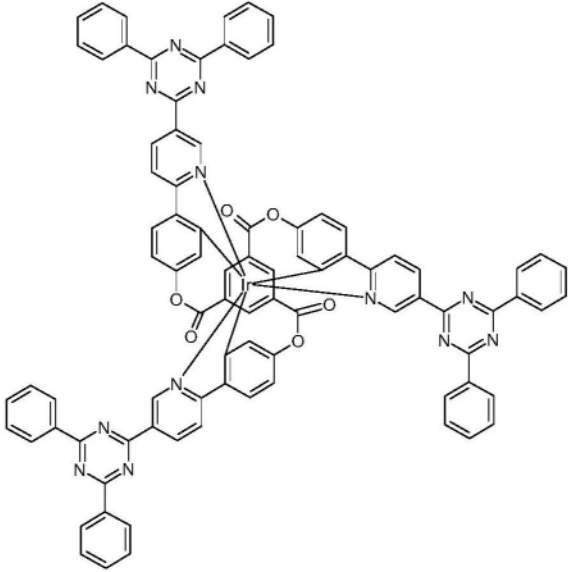
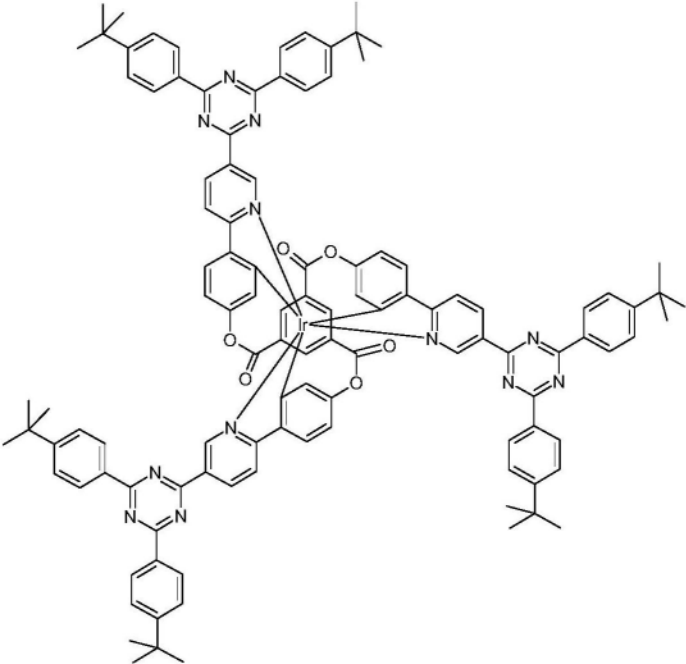
		
Ir114	Ir(L326)-3Br/153624-42-1/条件如 Ir108	47%
[0472]		
Ir115	Ir(L400-3Br)/98-80-6/A	38%
Ir116	Ir(L403-3Br)/1357066-50-2/	59%

[0473]

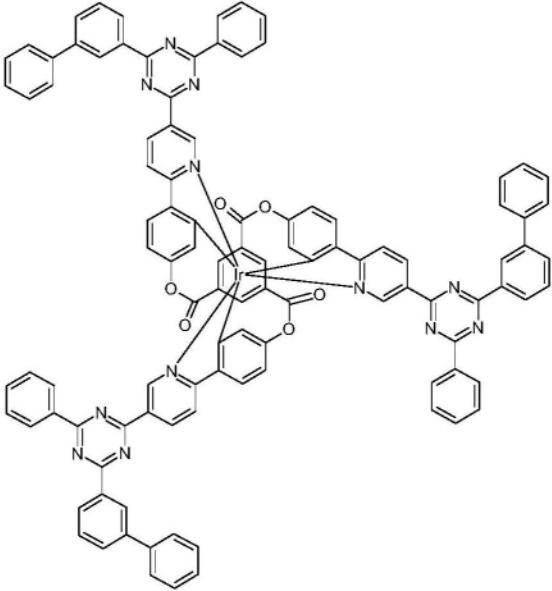
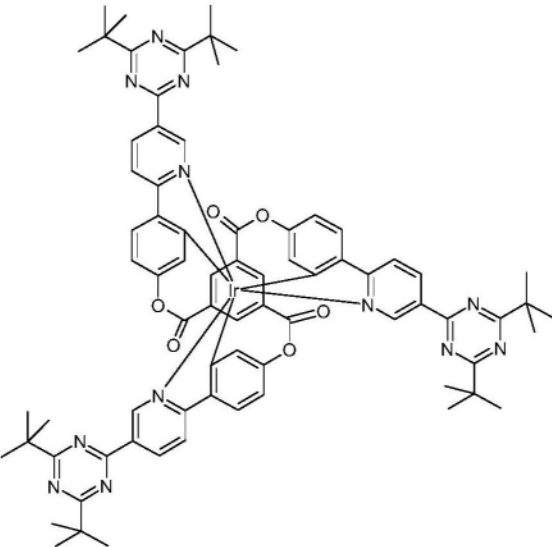
		
<b>Ir117</b>	<b>Ir(L301-2Br)/854952-58-2/条件如 Ir108</b>	<b>62%</b>
<b>Ir118</b>	<b>Ir(L323-3Br)/796071-96-0/条件如 Ir108</b>	<b>63%</b>

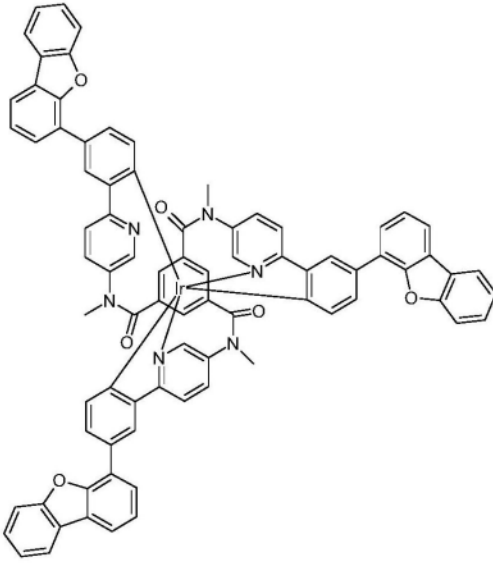
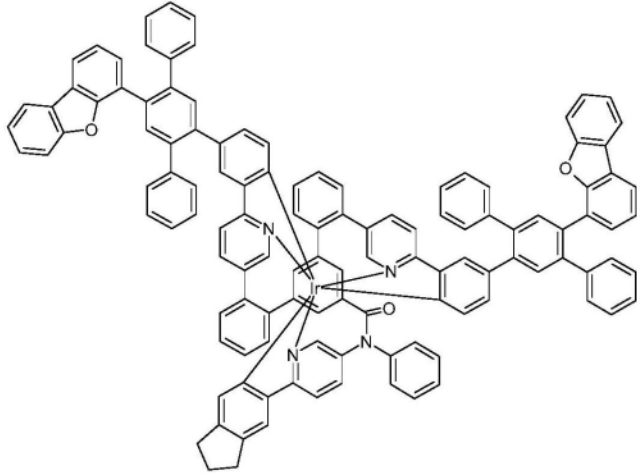
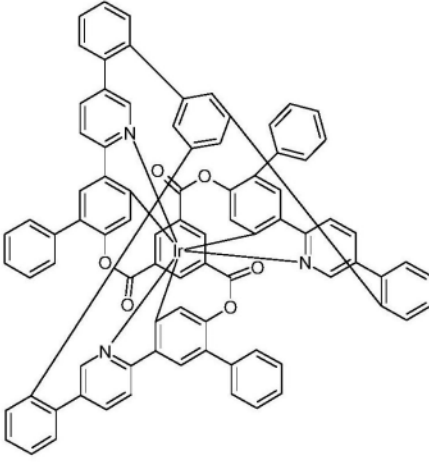
		
Ir119	Ir(L405-3Br)/197223-39-5/条件如 Ir108 	57%
Ir120	Ir(L301)/796071-96-0/条件如 Ir108 	49%
Ir121	Ir(L215-3B)/3842-55-5/条件如 Ir108	59%

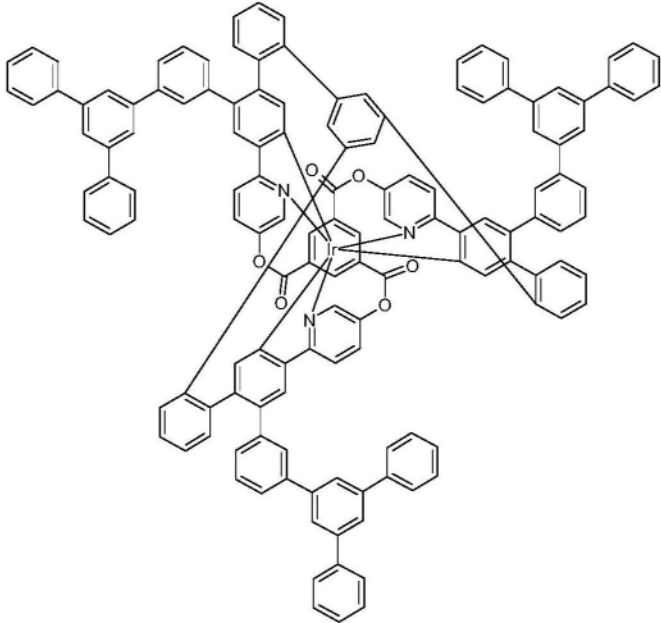
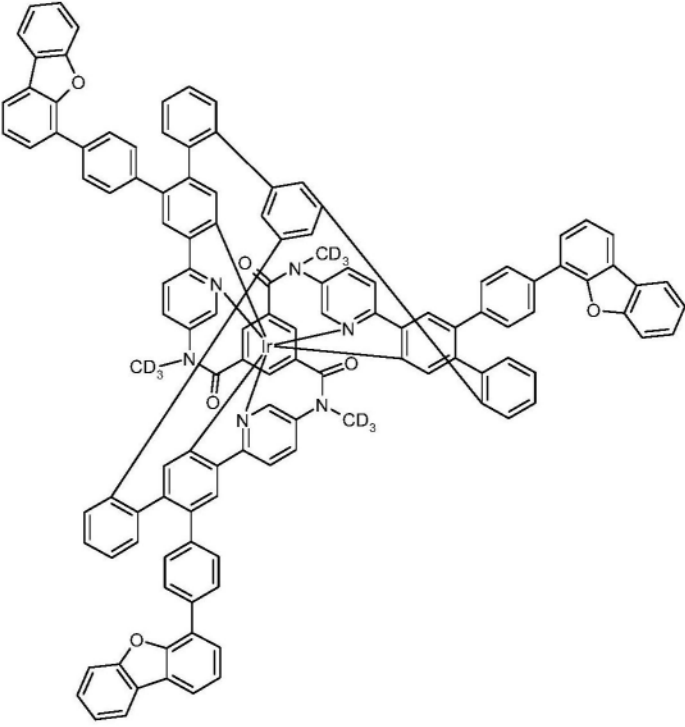
[0474]

		
[0475]	<p><b>Ir122</b>      Ir(L215-3B)/253158-13-3/条件如 Ir108</p> 	<b>63%</b>
	<p><b>Ir123</b>      Ir(L215-3B)/1689576-03-1/条件如 Ir108</p>	<b>60%</b>

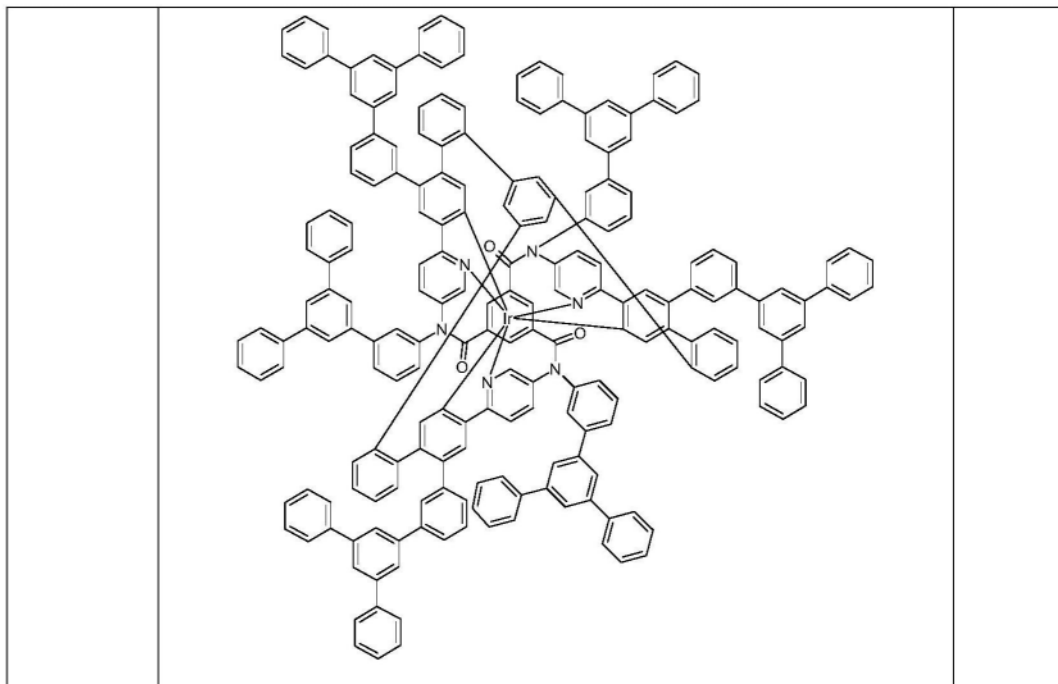
[0476]

		
<b>Ir124</b>	<b>Ir(L215-3B)/73084-03-4/条件如 Ir108</b>	<b>65%</b>
		
<b>Ir125</b>	<b>Ir(L303-3B)/89827-45-2/条件如 Ir108</b>	<b>67%</b>

		
[0477]	<p data-bbox="335 761 414 795"><b>Ir126</b></p> <p data-bbox="598 761 1045 795">Ir(L405-2B)/1802584-76-4/条件如 Ir108</p> 	47%
	<p data-bbox="335 1310 414 1344"><b>Ir127</b></p> <p data-bbox="630 1310 1013 1344">Ir(K1-3Br)//98-80-6/条件如 Ir108</p> 	39%
	<p data-bbox="335 1848 414 1881"><b>Ir128</b></p> <p data-bbox="598 1848 1045 1881">Ir(K4-3Br)//1233200-59-3/条件如 Ir108</p>	45%

	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bipyridine-like ligands. Each ligand has a phenyl group at the 2-position and a 1,1'-biphenyl-2-yl group at the 4-position. The iridium is also coordinated to a carbonyl group (C=O) and a bromine atom (Br).</p>	
[0478]	<p><b>Ir129</b>      Ir(K12-3Br)/796071-96-0/条件如 Ir108</p>  <p>The structure is similar to Ir129 but includes three methyl groups (CD<sub>3</sub>) attached to the nitrogen atoms of the bipyridine ligands. Additionally, two of the phenyl groups are replaced by 1,1'-biphenyl-2-yl groups.</p>	43%
	<p><b>Ir130</b>      Ir(K21-3Br)/1233200-59-3/条件如 Ir108</p>	37%

[0479]

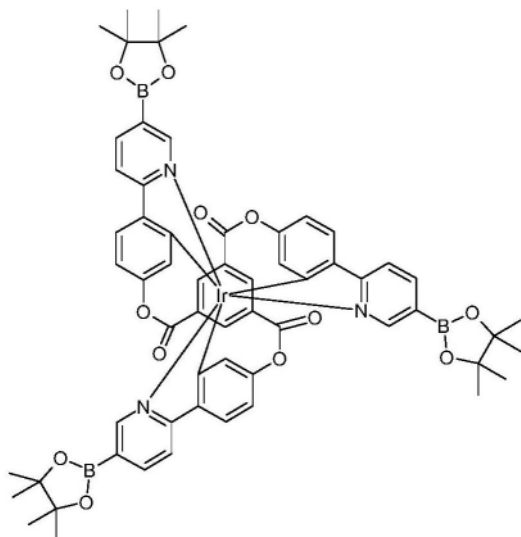


[0480] 3) 铱络合物的硼化:

[0481] 将10mmol溴化的络合物、每个溴官能团12mmol双(频哪醇基)二硼烷[73183-34-3]、每个溴官能团30mmol无水乙酸钾、0.2mmol三环己基膦、0.1mmol乙酸铱(II)和300ml溶剂(二噁烷、DMSO、NMP、甲苯等)的混合物在80-160°C下搅拌4-16h。在减压下去除溶剂后,将残余物溶解在300ml二氯甲烷、THF或乙酸乙酯中并通过硅藻土床过滤,在减压下浓缩滤液直到开始结晶,最后逐滴添加约100ml甲醇以便完成结晶。可以在添加甲醇的情况下将化合物用二氯甲烷、乙酸乙酯或THF重结晶。

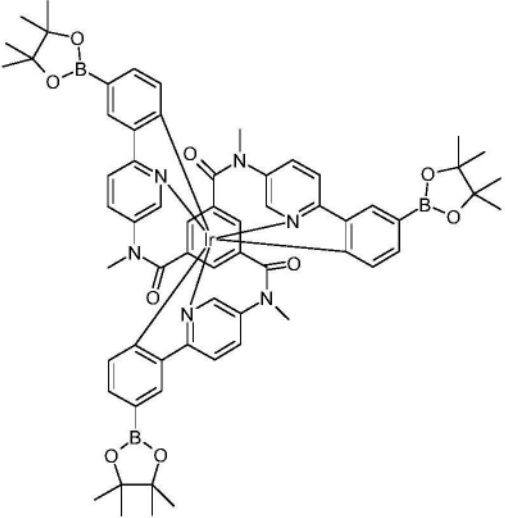
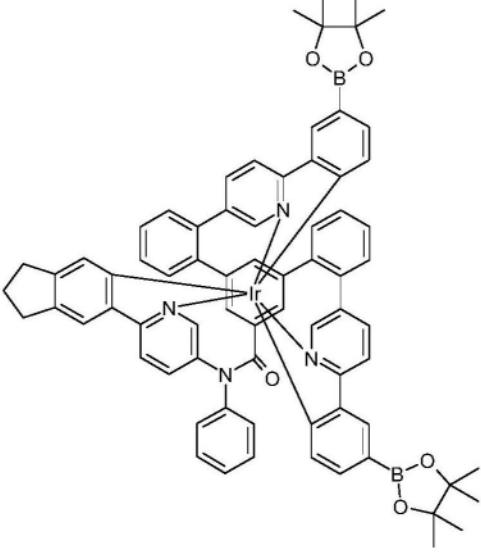
[0482] Ir(L215-3B)的合成:

[0483]



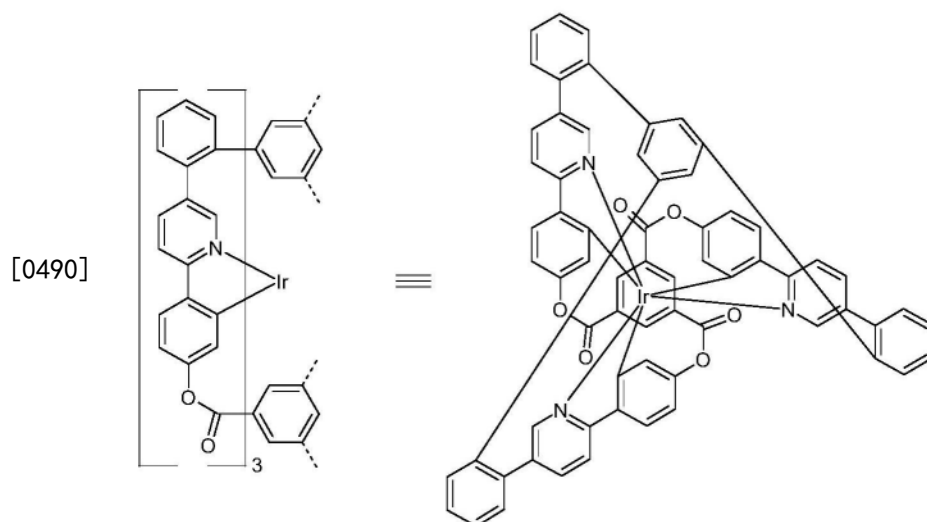
[0484] 使用11.0g (10mmol) Ir(L215)和9.1g (36mmol)双(频哪醇基)二硼烷[73183-34-3]、二噁烷/甲苯1:1v/v, 120°C, 16h, 溶解并且在THF中硅藻土过滤, 用乙酸乙酯:甲醇重结晶。产率:7.3g (6.0mmol), 60%; 纯度:通过HPLC, 约99.8%。

[0485] 以类似方式, 可以制备以下化合物:

实施例	产物 反应物	产率
[0486]	 <p style="text-align: center;">Ir(L303-3Br)</p>	49%
[0487]	 <p style="text-align: center;">Ir(L405-2Br)</p>	57%

[0488] 4) 穴状化合物的合成:

[0489] IrK1



[0491] 步骤A:

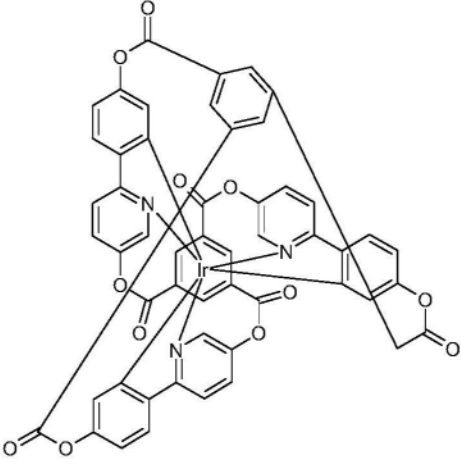
[0492] 将5.2g (5mmol) Ir (L500) 和100g吡啶盐酸盐的混合物在充分搅拌下加热至190℃, 维持5h。冷却至80℃后, 逐滴添加300ml水和20ml乙酸的混合物, 在搅拌下使混合物冷却, 并且将沉淀的固体通过抽吸滤出, 用水洗涤三次并且在减压下干燥。为进行共沸干燥, 将固体悬浮在200ml乙醇中并且在旋转蒸发器上抽出乙醇。每次用200ml甲苯将共沸干燥再重复两次, 接着用300ml热正庚烷对固体进行萃取搅拌, 通过抽吸滤出, 用少许正庚烷洗涤, 接着在150℃下在减压下干燥。

[0493] 步骤B:

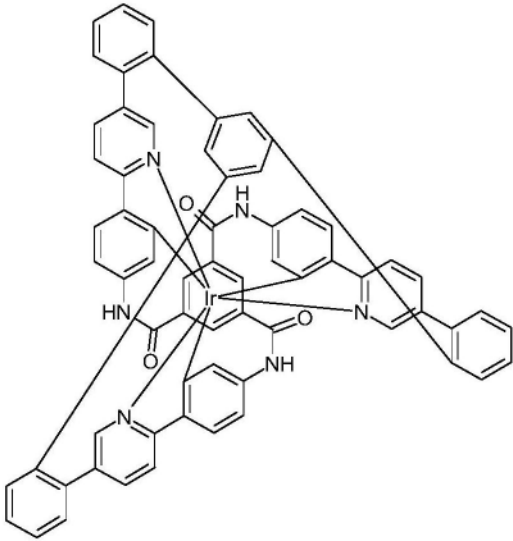
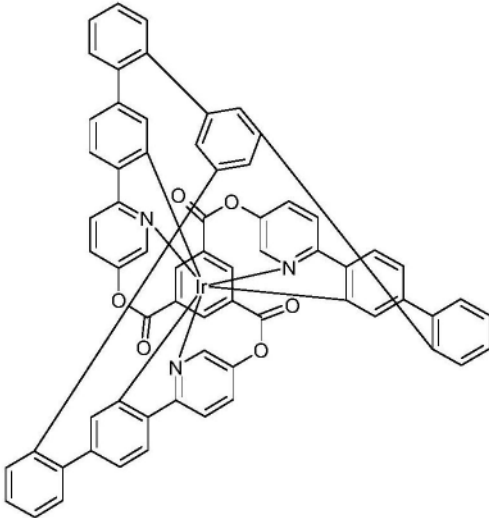
[0494] 将由此获得的三酚(4.7g, 4.7mmol, 93%)溶解在300ml THF和10ml吡啶的混合物中并且冷却至0℃, 接着逐滴添加1.3g (4.8mmol) 苯-1,3,5-三羰基三氯化物[4422-95-1]在100ml THF中的溶液。使混合物升温至室温, 再搅拌2h, 接着加热至40℃并且再搅拌16h。接着在减压下去除溶剂, 通过与200ml甲醇一起搅拌来萃取残余物, 并且通过抽吸滤出固体, 用每次50ml甲醇洗涤三次并且在减压下干燥。通过在小心地排除空气和光的情况下用乙酸乙酯连续热萃取五次来进一步纯化产物(在每种情况下最初装入量为约150ml, 萃取套管: 由Whatman的纤维素制成的标准索氏套管)。最后, 将产物在约360℃下分级升华。产率: 2.8g (2.4mmol), 48%。纯度: 通过HPLC, >99.9%。

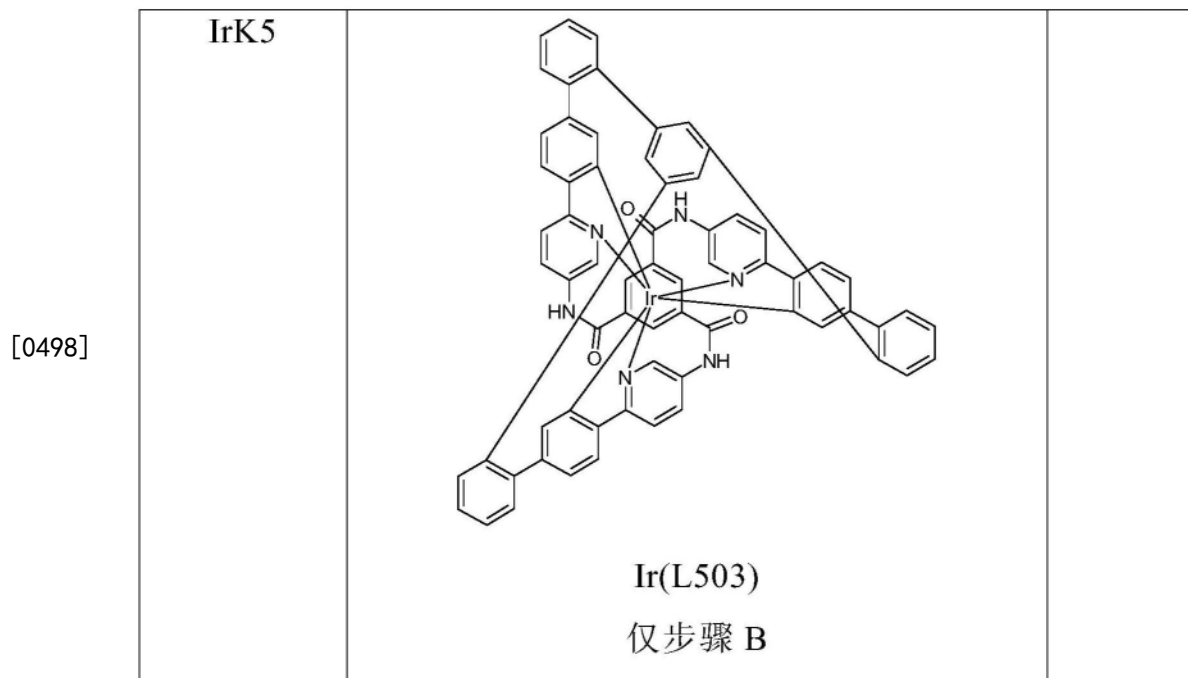
[0495] 以类似方式, 可以制备以下化合物:

[0496]

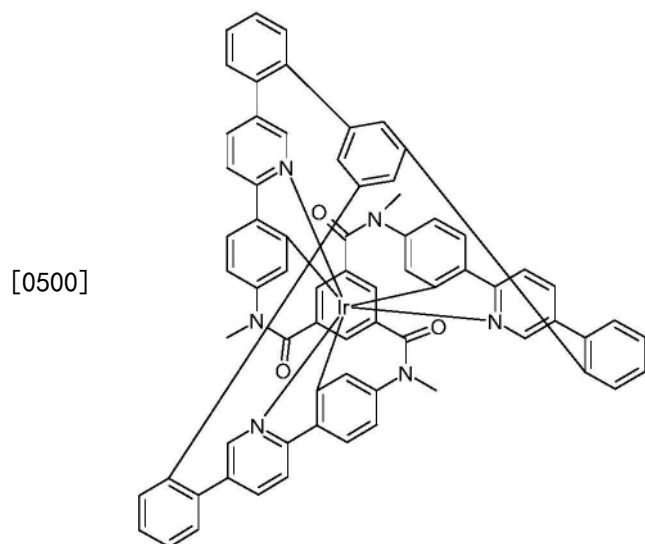
实施例	产物 反应物	产率
IrK2	 <p data-bbox="799 797 932 837">Ir(L268)</p>	36%

[0497]

<p><b>IrK3</b></p>	 <p><b>Ir(L501)</b> 仅步骤 B</p>	
<p><b>IrK4</b></p>	 <p><b>Ir(L502)</b> 仅步骤 B</p>	

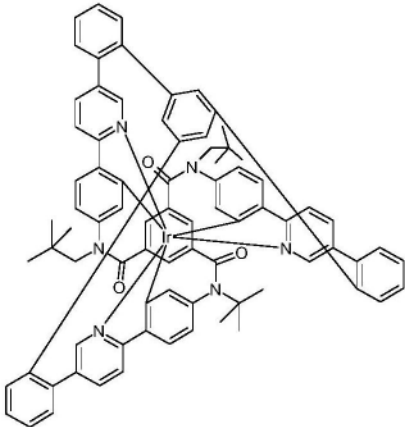
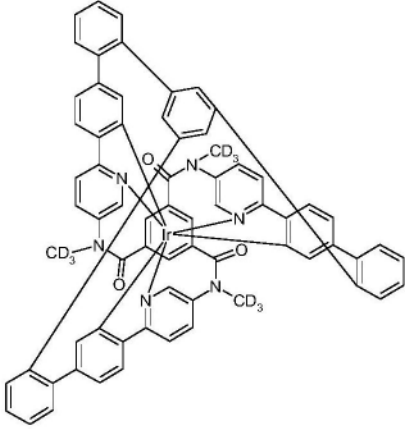


[0499] IrK10:IrK3的烷基化

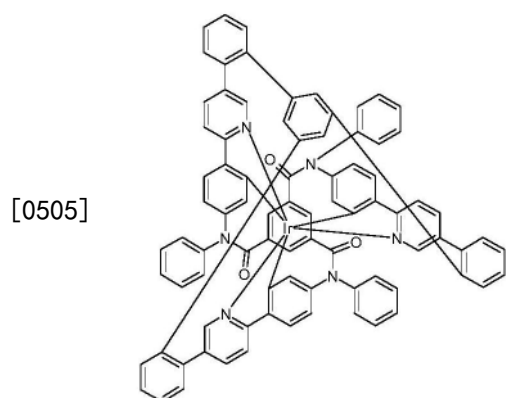


[0501] 类似于L300的合成来进行烷基化。产率71%。以类似方式，可以制备以下化合物：

实施例	产物	产率
[0502]	反应物	

[0503]	<p><b>IrK11</b></p>  <p><b>IrK3</b> 15501-33-4</p>	62%
	<p><b>IrK12</b></p>  <p><b>IrK5</b> 865-50-9</p>	69%

[0504] IrK20:IrK3的芳基化



[0506] 类似于L300的合成来进行芳基化。产率51%。

[0507] 以类似方式,可以制备以下化合物:



[0515]

络合物	热稳定性 光稳定性	PL-max.	PLQE Lömi	HOMO LUMO
<b>比较实施例，结构参见表13</b>				
<b>IrPPy</b>	分解	509	0.97	---
	分解		甲苯	---
<b>Ir1</b>	---	513	0.97	-5.09
	---		甲苯	-1.99
<b>Ir2</b>	分解	516	0.97	-5.05
	分解		甲苯	-1.71
<b>Ir3*</b>	分解	510	0.76	---
	分解		BuCN	---
<b>Ir4**</b>	分解	580	0.54	---
	分解		DMF	---
<b>Ir5**</b>	分解	532	0.81	---
	分解		DMF	---
<b>本发明实施例</b>				
<b>Ir(L204)</b>	未分解	495	0.94	-5,54
	未分解		甲苯	-2.40
<b>Ir(L302)</b>	未分解	513	0.96	-5.26
	未分解		甲苯	-2.10

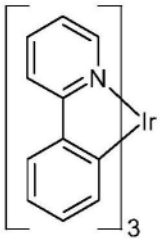
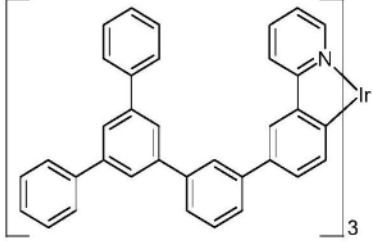
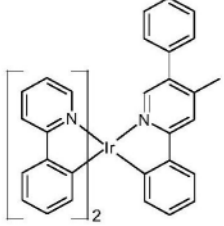
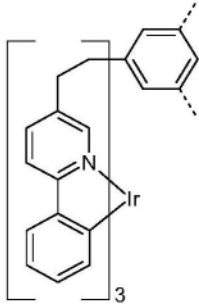
[0516]

<b>Ir(L200)</b>	未分解	552	0.94	-5.66
	未分解		甲苯	-2.64
<b>Ir(L300)</b>	未分解	539	0.95	-5.34
	未分解		甲苯	-2.29
<b>Ir(L205)</b>	未分解	577	0.93	-5.43
	未分解		甲苯	-2.55
<b>Ir(L303)</b>	未分解	535	0.97	-5.27
	未分解		甲苯	-2.43
<b>Ir(L201)</b>	未分解	583	0.89	-5.61
	未分解		甲苯	-2.42
<b>Ir(L301)</b>	未分解	557	0.91	-5.32
	未分解		甲苯	-2.53

[0517] \*:G.St-Pierre等人,Dalton Trans,2011,40,11726.\*\*:A.Ruggi等人,Eur.J.Inorg.Chem 2012,1025。

[0518] 表2:

[0519]

 <p><b>IrPPy</b> 693794-98-8</p>	 <p><b>Ir1</b> 1269508-30-6</p>
 <p><b>Ir2</b> 1215692-34-4</p>	



的铱化合物作为根据现有技术的比较物。将OLED的结果整理在表2中。

[0529] 表1:OLED的结构

[0530]

实施例	HTL2 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
参比-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
参比-D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir2 (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
参比-D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir3 (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L1) (90%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L4) (90%:10%) 35 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir(L10) (90%:10%) 35 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 60 nm	---	M2:Ir(L14) (85%:15%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M2:M3:Ir(L1) (60%:30%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D6	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L204) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D7	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L302) (30%:60%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D8	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L200) (30%:60%:10%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D9	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L300) (25%:60%:15%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D10	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L205) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D11	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L303) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D12	HTM 45 nm	---	M1:M3:Ir(L201) (30%:60%:10%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0531]

[0532]

D13	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L301) (25%:60%:15%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D14	HTM 45 nm	---	M6:M3:Ir(L208) (35%:60%:5%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D15	HTM 45 nm	---	M6:M3:Ir(L210) (40%:55%:5%) 40 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D16	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L212) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D17	HTM 30 nm	---	M1:M3:Ir(L213) (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D18	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L216) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D19	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L218) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D20	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L220) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D21	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L223) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D22	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L225) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D23	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L235) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D24	HTM 40 nm	M7 5 nm	M7:Ir(L259) (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0533]	D25	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir(L260) (25%:60%:15%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D26	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L308) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D27	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L310) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D28	HTM 45 nm	---	M6:Ir(L260) (95%:5%) 35 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D29	HTM 45 nm	---	M6:IrK4 (93%:7%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D30	HTM 45 nm	---	M1:M3:IrK11 (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
	D31	HTM 45 nm	---	M1:M3:IrK20 (30%:60%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0534] 表2:真空处理的OLED的结果

实施例	EQE (%) 1000 cd/m <sup>2</sup>	电压(V) 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD50 (h) 1000 cd/m <sup>2</sup>
参比-D1	16.0	2.7	0.33/0.62	60000
参比-D2	17.5	2.6	0.35/0.61	170000
参比-D3	17.9	3.0	0.34/0.62	190000
D1	18.1	2.7	0.60/0.38	240000
D2	18.9	2.9	0.59/0.40	280000
D3	19.2	2.9	0.57/0.41	270000
D4	17.4	2.9	0.67/0.33	330000
D5	18.6	2.8	0.61/0.38	290000
D6	18.9	3.4	0.18/0.44	60000
D7	19.5	3.3	0.30/0.62	330000
D8	19.7	3.1	0.37/0.57	370000
D9	20.1	3.0	0.35/0.60	350000

D10	19.2	3.1	0.55/0.44	330000
D11	19.5	3.1	0.39/0.58	350000
D12	19.9	3.0	0.60/0.40	380000
D13	20.2	3.1	0.48/0.52	290000
D14	18.7	3.0	0.70/0.30	430000
D15	20.1	2.9	0.69/0.31	480000
D16	19.0	3.4	0.19/0.45	70000
D17	19.4	3.5	0.18/0.43	80000
D18	21.4	2.9	0.63/0.36	450000
D19	21.5	2.9	0.64/0.36	430000
D20	21.4	3.1	0.64/0.36	---
D21	18.8	3.0	0.45/0.54	390000
D22	19.5	3.0	0.54/0.45	300000
D23	20.0	3.1	0.56/0.44	410000
D24	13.7	5,1	0.16/0.21	---
D25	21.3	3.1	0.33/0.62	380000
D26	21.0	3.1	0.65/0.35	390000
D27	21.2	3.2	0.66/0.34	420000
D28	19.5	3.1	0.64/0.36	380000
D29	20.6	3.2	0.66/0.34	480000
D30	21.0	3.1	0.35/0.61	430000
D31	21.4	3.2	0.35/0.61	460000

[0537] 溶液处理的器件：

[0538] A: 从可溶性功能材料

[0539] 本发明的铱络合物也可以从溶液处理并引入到OLED中,在工艺技术方面比真空处理的OLED简单得多,但是具有良好的特性。这些组件的制造是基于聚合物发光二极管(PLED)的制造,后者已经在文献中多次描述(例如在W0 2004/037887中)。该结构由衬底/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。出于这个目的,使用来自Technoprint(钠钙玻璃)的衬底,将ITO结构(氧化铟锡,透明导电阳极)施加到该衬底上。用DI水和清洁剂(Deconex 15PF)在洁净室中清洁衬底,接着通过UV/臭氧等离子体处理进行活化。之后,同样在洁净室中,通过旋涂施加60nm空穴注入层。所需的旋涂速度取决于稀释度和特定的旋涂机几何结构。为了去除层中的残余水,将衬底在电炉上在200°C下烘烤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Merck的HL-X092。中间层也可以被一个或多个层代替,后者仅需要满足如下条件:不会因从溶液进行EML沉积的后续处理步骤而再次洗脱。为了制造发光层,将本发明的三重态发光体与基质材料一起溶解在甲苯或氯苯中。当如本文所示,借助于旋涂实现器件典型的60nm层厚度时,这些溶液的典型固体含量为16至25g/l。类型1的溶液处理的器件含有由M4:M5:IrL(30%:55%:15%)构成的发光层,并且类型2的溶液处理的器件包含由M4:

M5:IrLa:IrLb (30%:34%:30%:6%) 构成的发光层;换句话说,它们含有两种不同的Ir络合物。发光层在惰性气体氛围(在本发明的情况下为氩气)中旋涂,并在160°C下烘烤10分钟。将空穴阻挡层(10nm ETM1)和电子传输层(40nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%))气相沉积在后者上(气相沉积系统来自Lesker等,典型的气相沉积压力 $5 \times 10^{-6}$ 毫巴)。最后,通过气相沉积来施加铝阴极(100nm)(来自Aldrich的高纯度金属)。为了保护器件免受空气和空气湿度的影响,最后将器件包封,接着表征。所引用的OLED实例还有待优化;表3总结了所获得的数据。

[0540] 表3:从溶液处理的材料的结果

实施例	发光体 器件	EQE (%) 1000 cd/m <sup>2</sup>	电压(V) 1000 cd/m <sup>2</sup>	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m <sup>2</sup>
<b>橙色和红色 OLED</b>					
溶液-D1	Ir(L9) 类型 1	15.5	6.3	0.67/0.33	50000
溶液-D2	Ir1 Ir(L9) 类型 2	15.9	6.1	0.67/0.33	160000
溶液-D3	Ir1 Ir(L215) 类型 2	14.9	5.8	0.70/0.30	---

[0541]

[0542]

溶液-D4	Ir1 Ir(L217) 类型 2	16.9	5.9	0.61/0.38	180000
溶液-D5	Ir1 Ir(L220) 类型 2	18.9	5.6	0.67/0.33	200000
溶液-D6	Ir1 Ir(L232) 类型 2	19.8	5.7	0.65/0.35	190000
溶液-D7	Ir1 Ir(L233) 类型 2	18.4	5.5	0.70/0.30	140000
溶液-D8	Ir1 Ir(L267) 类型 2	19.0	5.7	0.64/0.35	170000
溶液-D9	Ir1 Ir(L307) 类型 2	18.5	5.9	0.67/0.32	150000
溶液-D10	Ir1 Ir(L313) 类型 2	19.4	5.6	0.66/0.34	190000
溶液-D11	Ir1 Ir(L320) 类型 2	19.0	5.7	0.65/0.35	180000
溶液-D12	Ir1 Ir(L401) 类型 2	19.0	5.7	0.48/0.50	210000
溶液-D13	Ir1 Ir(L408)	19.4	5.5	0.63/0.36	190000

[0543]

	类型 2				
溶液-D14	Ir1 Ir(L227) 类型 2	19.9	5.6	0.57/0.43	180000
溶液-D15	Ir1 Ir(L228) 类型 2	19.9	5.6	0.59/0.40	200000
溶液-D16	Ir1 Ir(L229) 类型 2	20.7	5.7	0.58/0.42	170000
溶液-D17	Ir1 Ir(L231) 类型 2	20.6	5.7	0.61/0.38	---
溶液-D18	Ir1 Ir(L261) 类型 2	19.5	5.5	0.57/0.43	190000
溶液-D19	Ir1 Ir103 类型 2	19.6	5.6	0.58/0.41	220000
溶液-D20	Ir1 Ir104 类型 2	19.1	5.6	0.45/0.53	220000
溶液-D21	Ir1 Ir106 类型 2	20.7	5.8	0.60/0.39	260000
溶液-D22	Ir(L315) Ir112 类型 2	20.0	5.3	0.57/0.41	330000
溶液-D23	Ir110	19.6	5.3	0.63/0.37	330000

[0544]

	Ir114 类型 2				
溶液-D24	Ir110 Ir121 类型 2	18.4	5.3	0.65/0.35	320000
溶液-D25	Ir110 Ir122 类型 2	18.2	5.4	0.64/0.36	310000
溶液-D26	Ir110 Ir123 类型 2	18.4	5.3	0.65/0.35	300000
溶液-D27	Ir110 Ir124 类型 2	18.5	5.3	0.62/0.37	310000
溶液-D28	Ir111 Ir128 类型 2	18.5	5.3	0.55/0.44	300000
<b>绿色和黄色 OLED</b>					

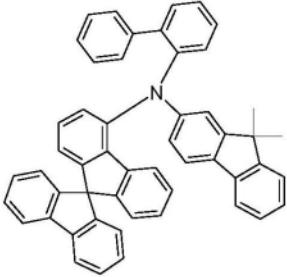
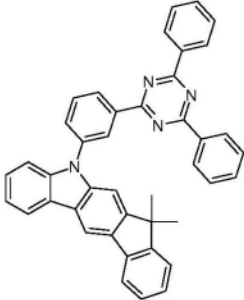
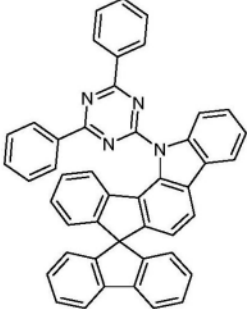
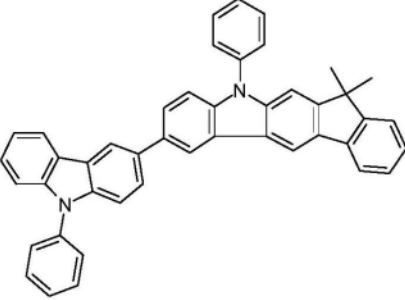
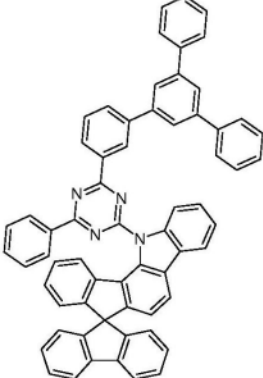
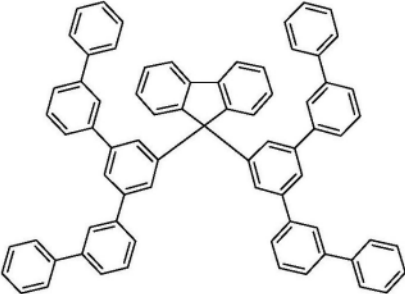
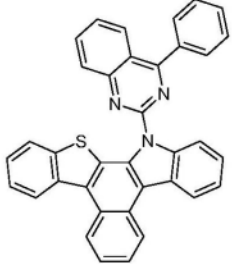
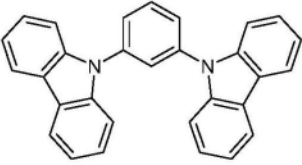
[0545]

溶液-参比 -D1	Ir1 类型 1	19.4	5.2	0.37/0.61	190000
溶液-参比 -D2	Ir4 类型 1	5.6	6.8	0.43/0.55	< 1000
溶液-参比 -D3	Ir5 类型 1	7.2	6.6	0.40/0.58	< 1000
溶液 -D100	Ir(L4) 类型 1	19.7	5.1	0.39/0.60	240000
溶液 -D101	Ir(L18) 类型 1	20.7	5.3	0.43/0.56	270000
溶液 -D102	Ir(L102) 类型 1	19.6	5.1	0.34/0.62	200000
溶液 -D103	Ir(L227) 类型 1	19.5	5.1	0.36/0.60	220000
溶液 -D104	Ir(L211) 类型 1	19.8	5.1	0.40/0.59	260000
溶液 -D105	Ir(L311) 类型 1	19.8	5.3	0.36/0.62	270000
溶液 -D106	Ir(L315) 类型 1	20.3	5.4	0.35/0.63	310000
溶液 -D107	Ir(L323) 类型 1	20.0	5.3	0.38/0.60	280000
溶液 -D108	Ir(L324) 类型 1	20.5	5.3	0.40/0.59	260000
溶液 -D109	Ir(L325) 类型 1	20.0	5.2	0.46/0.53	290000
溶液 -D110	Ir(L402) 类型 1	20.8	5.1	0.36/0.62	240000

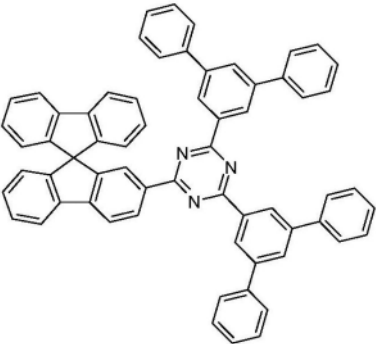
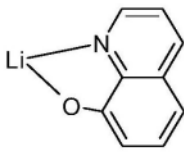
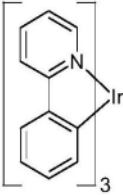
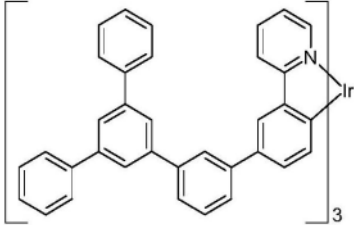
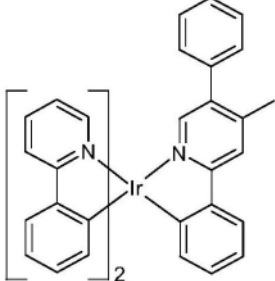
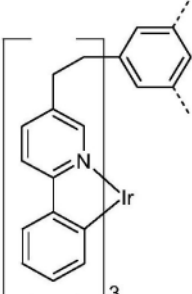
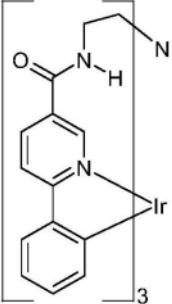
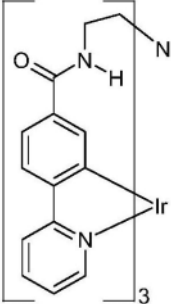
[0546]

溶液 -D111	Ir(L403) 类型 1	20.2	5.4	0.37/0.61	220000
溶液 -D112	Ir(L406) 类型 1	21.3	5.2	0.39/0.69	300000
溶液 -D113	Ir(L407) 类型 1	21.1	5.1	0.45/0.55	310000
溶液 -D114	Ir100 类型 1	21.1	5.1	0.44/0.55	300000
溶液 -D115	Ir103 类型 1	21.1	5.1	0.35/0.62	340000
溶液 -D116	Ir108 类型 1	20.9	5.3	0.41/0.58	290000
溶液 -D117	Ir110 类型 1	21.5	5.1	0.34/0.61	320000
溶液 -D118	Ir111 类型 1	19.5	5.0	0.33/0.61	270000
溶液 -D119	Ir118 类型 1	21.5	5.2	0.42/0.57	290000
溶液 -D118	Ir127 类型 1	20.5	5.4	0.32/0.62	380000
溶液 -D119	Ir130 类型 1	20.0	5.3	0.39/0.60	350000

[0547] 表4:所用材料的结构式

 <p>HTM 1450933-44-4</p>	 <p>M1 1257248-13-7</p>
 <p>M2 1615703-29-1</p>	 <p>M3 1357150-54-9</p>
 <p>M4 1616231-60-7</p>	 <p>M5 1246496-85-4</p>
 <p>M6</p>	 <p>M7</p>

[0548]

<p style="text-align: center;">M6</p>  <p style="text-align: center;">1233200-52-6 ETM1 = HBM1</p>	 <p style="text-align: center;">25387-93-3 ETM2</p>
 <p style="text-align: center;">693794-98-8 IrPPy</p>	 <p style="text-align: center;">1269508-30-6 Ir1</p>
 <p style="text-align: center;">1215692-34-4 Ir2</p>	 <p style="text-align: center;">861806-70-4 Ir3</p>
	

[0549]

[0550]

1370364-40-1 Ir4	1370364-42-3 Ir5
---------------------	---------------------