



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113383002 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 20

(21) 申请号 202080012537.3

埃斯特·布罗伊宁

(22) 申请日 2020.02.10

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113383002 A

专利代理师 王海宁

(43) 申请公布日 2021.09.10

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07F 15/00 (2006.01)

19156381.6 2019.02.11 EP

C09K 11/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.04

H05B 33/14 (2006.01)

H10K 50/11 (2023.01)

H10K 85/30 (2023.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2020/053243 2020.02.10

WO 2018178001 A1, 2018.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 3261147 A1, 2017.12.27

W02020/165064 DE 2020.08.20

WO 2015117718 A1, 2015.08.13

(73) 专利权人 UDC爱尔兰有限公司

WO 2015104045 A1, 2015.07.16

地址 爱尔兰都柏林

US 2014306205 A1, 2014.10.16

US 2014252333 A1, 2014.09.11

(72) 发明人 法尔克·梅 菲利普·施特塞尔
阿明·奥赫 夏洛特·沃尔特
约亨·普菲斯特

CN 111699192 A, 2020.09.22

审查员 刘维舟

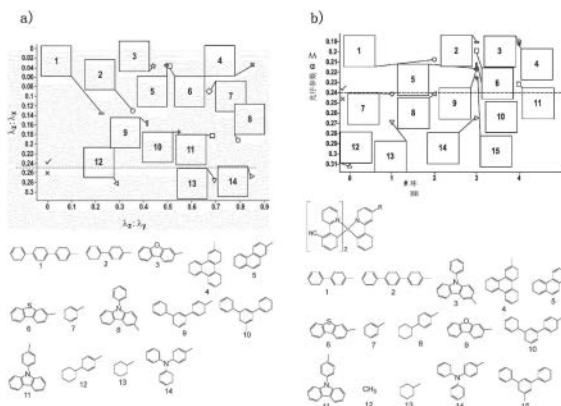
权利要求书6页 说明书81页 附图12页

(54) 发明名称

含有三个邻位金属化双齿配体和光学定向各向异性的单核铈络合物

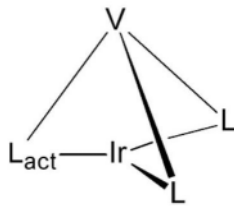
(57) 摘要

本发明涉及适用于有机电致发光器件,尤其是作为发光体的铈络合物。



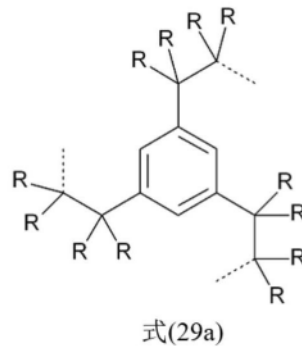
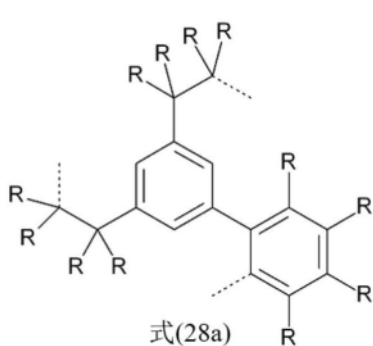
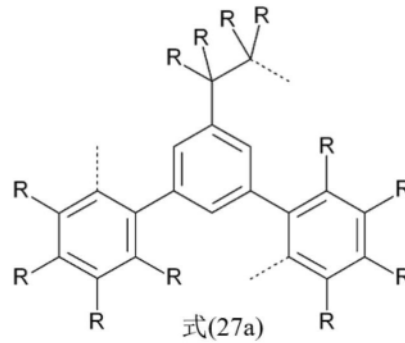
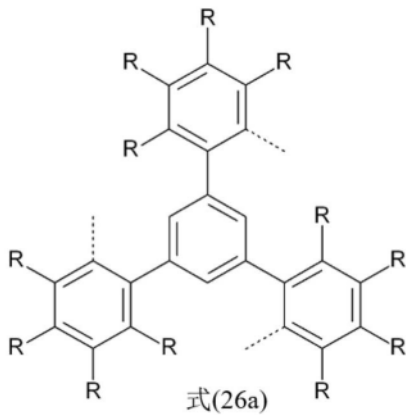
1. 一种单核铱络合物,所述单核铱络合物展现光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 的定向发光,所述单核铱络合物含有三个邻位金属化双齿配体或三个邻位金属化双齿亚配体,其特征在于跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$;

其中所述单核铱络合物具有式(2)的结构:

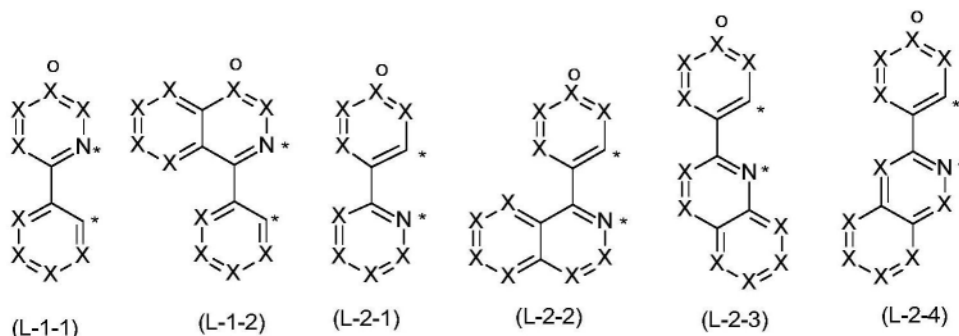


式(2)

其中 L_{act} 是光学活性的邻位金属化双齿亚配体, L 与 L_{act} 不同并且在每种情况下相同或不同并且是邻位金属化双齿亚配体,并且 V 是将所述亚配体 L_{act} 和 L 共价接合以形成三足六齿配体的桥接单元,并且其中所述桥接单元 V 具有选自下式(26a)至(29a)的结构:

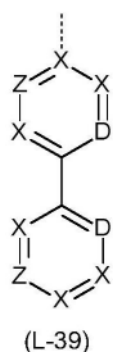


其中两个共配体 L 被电子活性基团修饰;并且其中 L 各自是式(L-1-1)、(L-1-2)、(L-2-1)、(L-2-2)、(L-2-3)或(L-2-4)之一的结构:



其中“o”表示与V键合的位置,在这种情况下,相应的X是C;

其中 L_{act} 是式(L-39)的配体或亚配体,所述配体或亚配体经由两个D基团与V配位,并且当所述络合物是式(2)之一时,所述配体或亚配体经由虚线键与V键合,在这种情况下,相应的X是C,



X在每种情况下相同或不同并且是CR或N,条件是每个环中至多两个符号X是N;

R在每种情况下相同或不同并且是H,D,F,Cl,Br,I, $N(R^1)_2$, OR^1 , SR^1 ,CN, NO_2 , $COOR^1$, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 ,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以被一个或多个 R^1 基团取代并且其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 代替,或具有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非芳族 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,两个R基团一起也可以形成环系;

R^1 在每种情况下相同或不同并且是H,D,F,Cl,Br,I, $N(R^2)_2$, OR^2 , SR^2 ,CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2 ,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以被一个或多个 R^2 基团取代并且其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S或 $CONR^2$ 代替,或具有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^2 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,两个或更多个 R^1 基团一起可以形成环系;

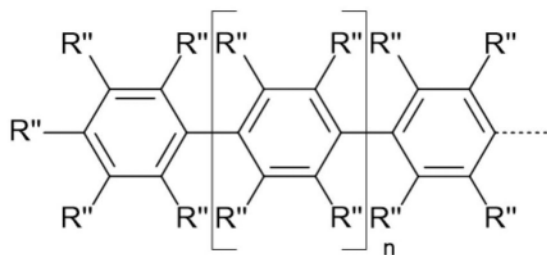
R^2 在每种情况下相同或不同并且是H,D,F或具有1至20个碳原子的脂族有机基团,其中一个或多个氢原子还可以被F代替;

D是C或N,条件是一个D是C并且另一个D是N;

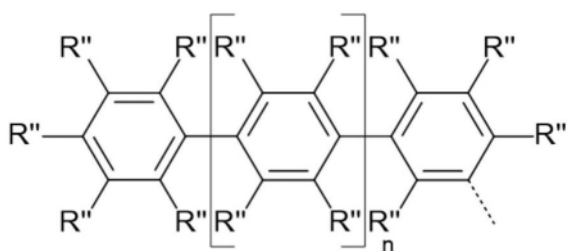
Z是 CR' 、CR或N,条件是恰好一个Z是 CR' 并且另一个Z是CR或N;

其中每个环中最多一个符号X或Z是N;

R' 是下式 (14) 或 (15) 的基团:



式(14)



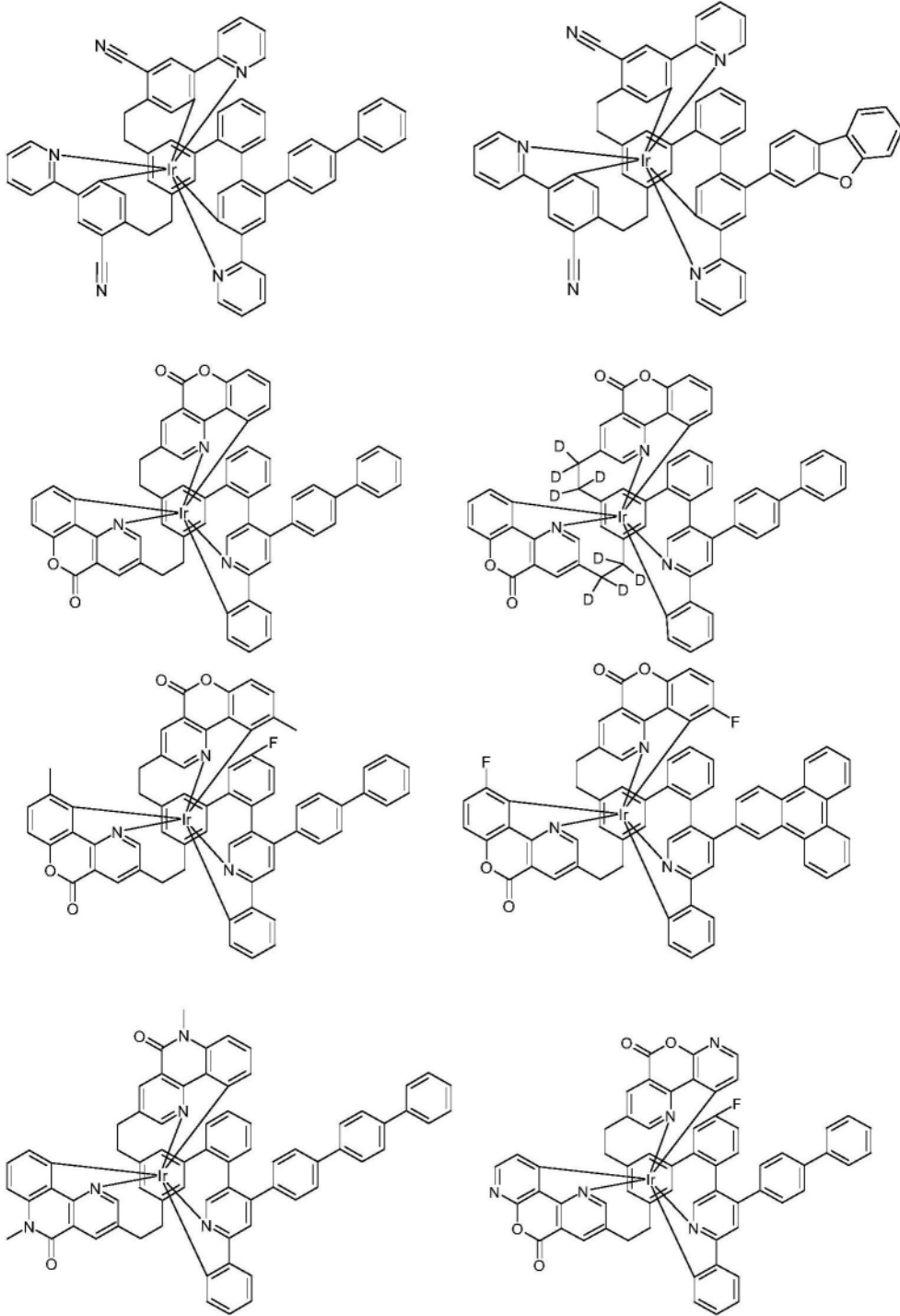
式(15)

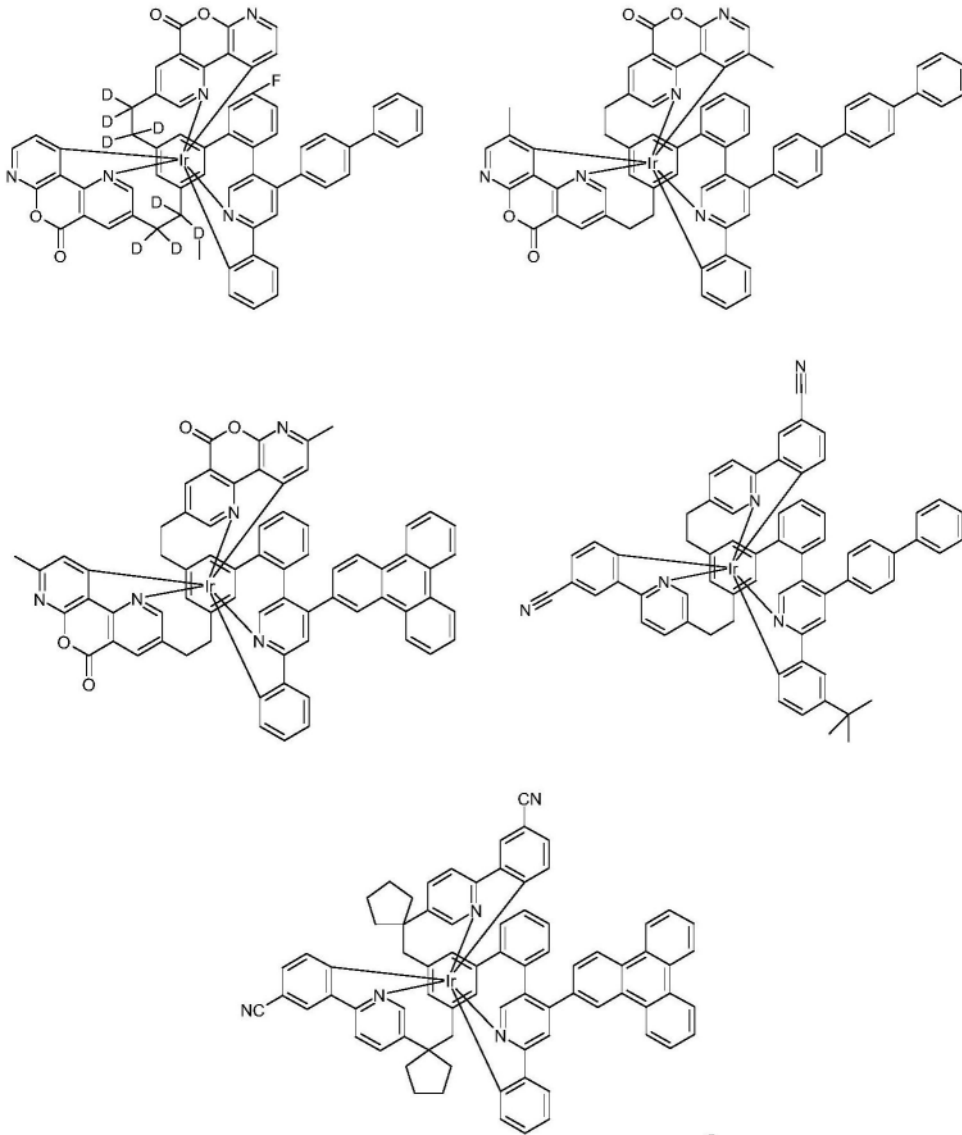
其中虚线键表示所述基团的连接;

R'' 在每种情况下相同或不同并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替,或具有2至10个碳原子的烯基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替;同时,两个相邻的R''基团或在相邻苯基基团上的两个R''基团一起也可以形成环系;或在相邻苯基基团上的两个R''一起是选自C(R¹)₂、NR¹、O和S的基团,使得两个苯基环与桥接基团一起是咪唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩,并且其它R''如上文所定义;

n是0、1、2、3、4或5;

其中所述单核铈络合物不包括以下化合物:





2. 根据权利要求1所述的单核铱络合物,其特征在于所述单核铱络合物是含有至少两个不同配体或亚配体的杂配络合物。

3. 根据权利要求1或2所述的单核铱络合物,其特征在于所述络合物具有两个相同的双齿配体或亚配体和另一个不同于两个其它双齿配体或亚配体的双齿配体或亚配体。

4. 根据权利要求1或2所述的单核铱络合物,其特征在于所述络合物具有恰好一个光学活性配体或亚配体 L_{act} ,其特征在于三重态能量经受以下条件: $Ir(L_{act}) < Ir(L)$,其中L是光学非活性配体。

5. 根据权利要求4所述的单核铱络合物,其特征在于所述配体 $Ir(L)$ 的三重态能量比所述配体 $Ir(L_{act})$ 的三重态能量大至少0.05eV。

6. 根据权利要求1或2所述的单核铱络合物,其特征在于所述光学活性配体或亚配体用芳族或杂芳族环系在所述跃迁偶极矩的方向上延伸。

7. 根据权利要求1或2所述的单核铱络合物,其特征在于所述光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.22$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的单核铱络合物,其特征在于所述跃迁偶极矩 μ_{act} 与所述电

偶极矩 d 之间的角 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d) \leq 35^\circ$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的单核铪络合物, 其特征在于所述络合物具有大于0.85的光致发光量子效率。

10. 根据权利要求1所述的单核铪络合物, 其中所述电子活性基团选自CN、F、N、或O。

11. 根据权利要求1所述的单核铪络合物, 其特征在于 L_{act} 和L各自经由一个碳原子和一个氮原子或经由两个碳原子与铪配位。

12. 一种根据权利要求1至11中的任一项所述的单核铪络合物在电子器件中的用途。

13. 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11中的任一项所述的单核铪络合物。

14. 根据权利要求13所述的电子器件, 其特征在于所述电子器件是有机电致发光器件, 并且所述单核铪络合物用作发光层中的发光化合物。

含有三个邻位金属化双齿配体和光学定向各向异性的单核铱络合物

[0001] 本发明涉及适合作为用于有机电致发光器件中的发光体的铱络合物。

[0002] 根据现有技术,用于磷光有机电致发光器件(OLED)中的三重态发光体特别是具有芳族配体的双或三邻位金属化铱络合物,其中所述配体经由带负电荷的碳原子和不带电荷的氮原子或经由带负电的碳原子和不带电荷的卡宾碳原子与金属结合。此类络合物的实例是三(苯基吡啶基)铱(III)及其衍生物,以及许多相关络合物。所述络合物可以是均配的或杂配的。这种络合物还已知具有多足配体,如例如在W02016/124304中所述。即使具有多足配体的络合物显示出优于别的具有相同配体结构但其中个别配体不具有多足桥接的络合物的优点,但仍然需要改进。这更特别地在于化合物的高效率和同时良好寿命的组合。此外,在电压偏移方面仍然需要改进。电压偏移在此是指当发光层中的发光体浓度增加时向较高的使用电压以及因此向较高的工作电压的偏移。然而,由于OLED的良好寿命需要特定浓度的发光体,例如,对于绿色磷光发光体而言在7%至12%的数量级的浓度,由于在给定电流密度下较高电压偏移也造成较高的绝对工作电压,因此当材料导致相比于较低发光体浓度的电压偏移时为缺点。由于工作电压对OLED的功率消耗有直接影响,因此相较于参考材料的稍高材料工作电压也可以作为该材料的排除标准。因此,实际上,选择的材料通常是具有小的电压偏移的材料。较小的电压偏移也通常导致较高的OLED寿命。

[0003] OLED的外量子效率由四个不同系数构成,即电子和空穴的电荷载流子平衡、自旋多重性、发光体的光致发光量子效率(PLQE)以及描述可以从OLED耦合输出的内部生成光子的比例的耦合输出系数。前三个系数也称为内量子效率。耦合输出系数基本上由络合物的定向决定。偶极的辐射在与偶极对准成直角处最强,因此需要水平偶极对准,即轴在基底的平面内(参见例如T.D.Schmidt等人,Phys.Rev.Applied 8,037001(2017))。如果可以完全水平地定向发光体,则与各向同性发光体排列相比,效率可以提高至少50%。因此,提高OLED效率的一种方式是将层中的发光体定向以使得光由光学活性(即发光)配体发射,优选与OLED层方向成直角发光。

[0004] 在磷光铱络合物中,铱的跃迁偶极矩指向络合物的发光配体。为了实现定向发光,发光配体的跃迁偶极矩因此必须在层平面上对准。这可以通过用芳族基团以线性方式在跃迁偶极矩方向上延伸发光配体来实现,并且因此使层中的这些芳族基团与基质分子的范德华相互作用最大化,如例如US 2017/0294597或W0 2018/178001中所述。然而,利用此类金属络合物,在发光层中的发光体浓度提高的一些情况下观察到朝向较高使用电压的电压偏移,这反过来又导致较高的工作电压和较差的寿命。

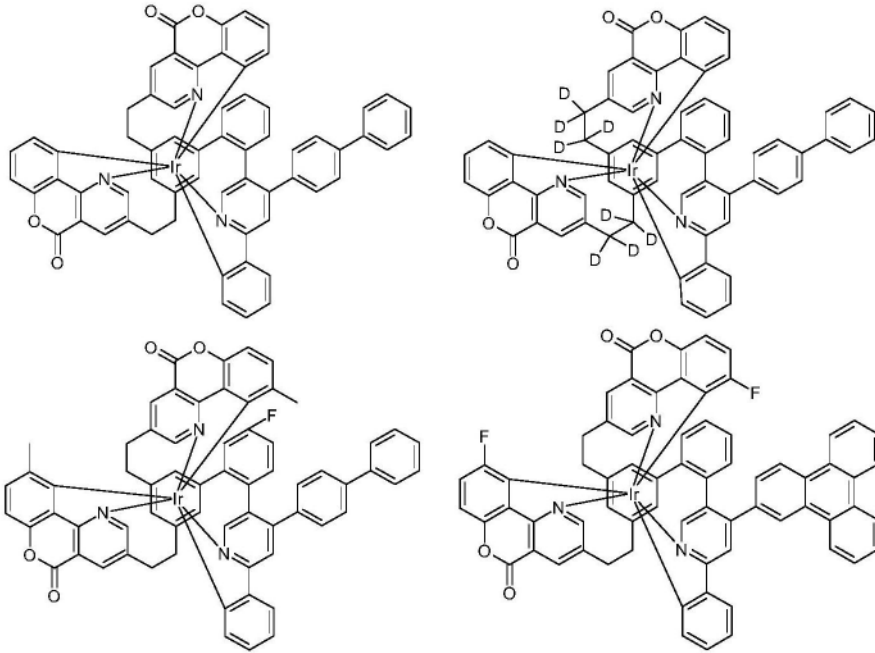
[0005] 本发明解决的问题是提供适合作为用于OLED中的发光体的改进的金属络合物。更具体地,本发明解决的问题是提供金属络合物,当其用作OLED中的发光体时导致良好的或改善的EQE。本发明解决的另一个问题是提供金属络合物,当其用作OLED中的发光体时导致电压偏移减小并因此导致工作电压和/或寿命改进。如上文所阐明,电压偏移在此是指当发光层中的发光体浓度增加时向较高的使用电压以及因此较高的工作电压的偏移。

[0006] 已经令人惊讶地发现,当络合物的电偶极矩与络合物的跃迁偶极矩之间的角不大

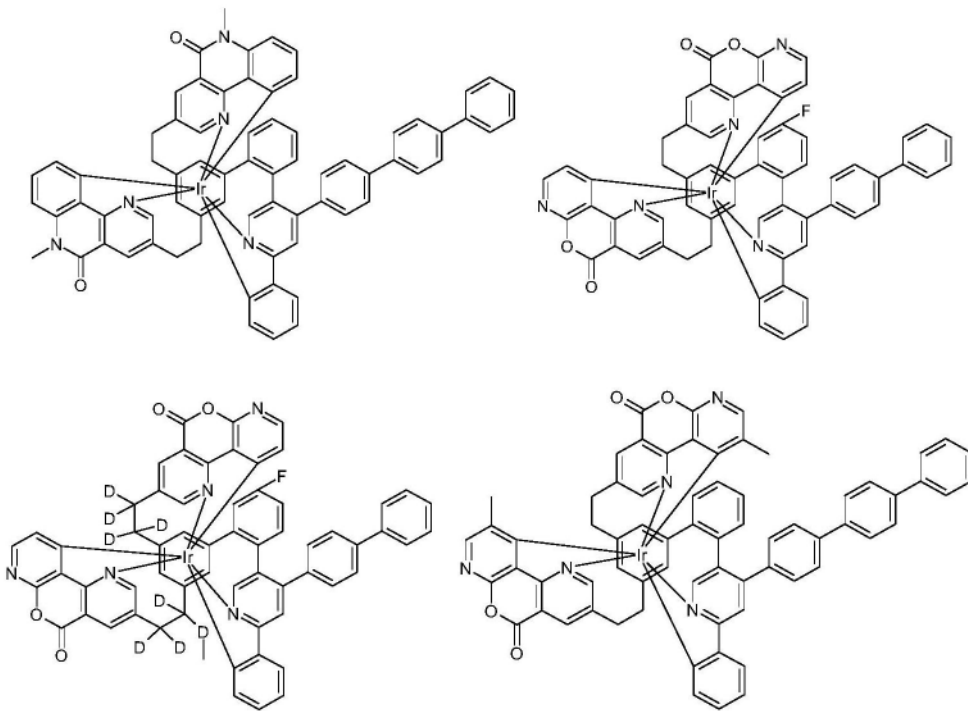
于 40° 时,具有三个邻位金属化双齿配体或亚配体的单核铱络合物,其显示定向发光的同时具有良好的效率和特别小的电压偏移(如果有的话),因此具有特别好的工作电压和寿命。因此,本发明提供这些络合物和包含这些络合物的有机电致发光器件。

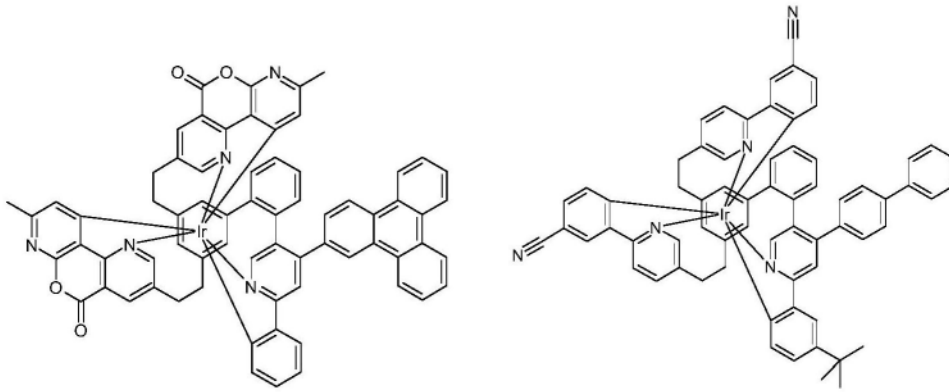
[0007] 因此,本发明提供了一种单核铱络合物,其展现具有光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 的定向发光,其含有三个邻位金属化双齿配体或三个邻位金属化双齿亚配体,其特征在于跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$;

[0008] 其中本发明不包括以下化合物:

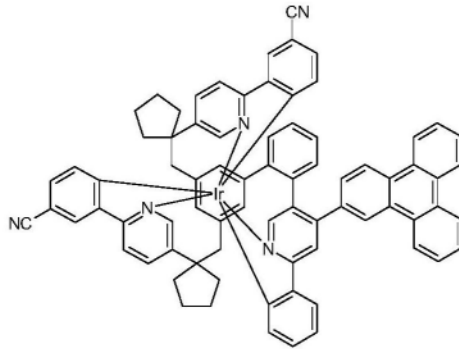


[0009]





[0010]



[0011] 以粗斜体符号标识 μ_{act} 和 d 表明这些是向量。一般来说,在本申请中将粗斜体符号用于向量。

[0012] 本发明上下文中的邻位金属化双齿配体是经由两个配位点与铱结合的配体,其中存在至少一个铱-碳键。本发明上下文中的邻位金属化双齿亚配体同样经由两个配位点与铱结合,其中存在至少一个铱-碳键,其中该亚配体与络合物的其它两个双齿亚配体经由桥接基团共价连接,形成整体为六齿的多齿配体。当本申请提及配体或亚配体与铱配位或结合时,这在本申请的上下文中是指配体或亚配体与铱的任何种类的键,而与键的共价成分无关。

[0013] 络合物的定向可以特别是杂配络合物,因为如此可以存在八面体络合物的优选对准。因此,本发明的络合物优选为杂配络合物,即含有至少两个不同配体或亚配体的络合物。此处优选的是络合物具有两个相同的双齿配体或亚配体和另外的不同于两个其它配体或亚配体的双齿配体或亚配体。

[0014] 为了获得定向发光,络合物的跃迁偶极矩 μ_{act} (其中“act”代表“活性”,即光学活性跃迁偶极矩)必须水平排列,即基本上非常平行于OLED的层平面。为此目的,优选三个双齿配体或亚配体中的恰好一个是发光或光学活性配体或亚配体,其中术语“发光配体”和“(光学)活性配体”以及术语“发光亚配体”和“(光学)活性亚配体”在下文中同义使用。在本发明上下文中的光学活性配体或亚配体应理解是指负责络合物发光的配体或亚配体。这种配体或亚配体在下文中称为 L_{act} ,而两个其它光学非活性配体或亚配体仅称为 L 。此处的配体 $Ir(L)$ 的三重态能量 $E_{T1,L}$ 高于配体 $Ir(L_{act})$ 的三重态能量 $E_{T1,act}$ 。三重态能量的条件 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act} > 0$ 实现了络合物的发光主要来自配体 $Ir(L_{act})$ 的效果。此处,络合物的发光不仅涉及金属,而且涉及特别是在跃迁中的活性配体,这可以从(电子和自旋)密度推断出来。因此,在下文中参考活性配体 L_{act} 的发光或三重态能量或者参考配体 L 的三重态能量。

[0015] 配体Ir(L_{act})和Ir(L)的三重态能量或更一般地对于三个配体i=1、2、3的E_{T₁,i}是通过量子-化学计算确定,如实施例的第1.1部分中一般性描述的。此处优选的是配体Ir(L)的三重态能量比配体Ir(L_{act})的三重态能量大至少0.05eV,更优选大至少0.10eV并且最优选大至少0.20eV。

[0016] 本领域技术人员原则上知道可以选择不同配体的哪些组合以获得具有恰好一种光学活性配体或亚配体的络合物,因为他知道许多具有不同配体的络合物及其发光能量。因此,本领域技术人员可以从具有已知发光能量的已知均配络合物中进行选择,或者计算相应均配络合物的发光能量。然后可以组装合适的杂配络合物,其上述能量差在Ir(L_{act})和Ir(L)之间。然后,对于如此组装的络合物,可以如实施例的第1.1部分中所解释再次计算光学活性和非活性配体或亚配体的确切能量,并因此检查络合物的发光颜色是否符合预期以及是否满足上述能量条件。

[0017] 为了在层中定向络合物以获得与层平面成直角的定向发光,光学活性配体或亚配体L_{act}必须基本上非常平行于层平面排列。这可以通过以下方式实现:即光学活性配体或亚配体用芳族或杂芳族环系在跃迁偶极矩的方向上延伸,从而使光学活性配体或亚配体与层的基质材料的范德华相互作用最大化。发光体内跃迁偶极矩的方向由如实施例的第1.3部分中一般性描述的量子化学计算确定。

[0018] 光学定向各向异性由以下公式定义(参见T.D.Schmidt等人,Phys.Rev.Applied 8,037001(2017),第III.B章中的方程(4)):

$$[0019] \quad \Theta = \frac{\sum_{n=1}^N (\mu_{act,z}^n)^2}{\sum_{n=1}^N (\mu_{act,x}^n)^2 + (\mu_{act,y}^n)^2 + (\mu_{act,z}^n)^2}$$

[0020] 其中,对于所有发光体n=1...N进行求和,并且 $(\mu_{act,z}^n)^2$ 是与基底表面成直角的发光体n的活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 的分量的平方(z=基底法线),以使分数的分子描述与基底平行发光的功率,这是不合需要的,因为它不利于光的耦合输出,而分数的分母是所有发光体的活性配体的跃迁偶极矩的绝对值的平方和,并因此描述了在所有方向发光的总功率。对于在基底平面内具有完美定向(即具有完美光学定向各向异性)的跃迁偶极矩的发光体, $\Theta=0$,对于各向同性定向而言, $\Theta=1/3=0.333$,以及对于完全垂直定向而言, $\Theta=1$ 。当 Θ 为最小值时,耦合输出系数以及因此外量子效率最高。

[0021] 络合物的结构及其在气相沉积工艺期间与基底的相互作用导致光学定向各向异性。这可以通过量子-化学和分子动力学计算的组合来确定,如实施例的第2部分中一般性描述的。或者,可以通过实验确定光学定向各向异性,如T.D.Schmidt等人,Phys.Rev.Applied 8,037001(2017)在第III.B章和图(4)以及实施例的第4部分中所述。在本发明的一个优选实施方式中,光学定向各向异性通过计算确定。

[0022] 在本发明的一个优选实施方式中,光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.22$,更优选 ≤ 0.20 ,甚至更优选 ≤ 0.18 并且尤其优选 ≤ 0.16 。

[0023] 络合物的电偶极矩d由络合物的结构决定。可以通过添加个别双齿配体的偶极矩或者在多足络合物的情况下添加双齿亚配体的偶极矩,来预先估计络合物的电偶极矩,其中Ir必须由H代替并且必须考虑八面体结合情况下三个配体的相对定向。电偶极矩d可以通过如实施例的第1.1部分中一般性描述的量子-化学计算来确定。

[0024] 跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角由络合物的结构固定。在显示定向发光的大量已知三邻位金属化铱络合物中,电偶极矩在此对准,使得总体结果是层偶极矩抵消了来自相邻空穴传输层的空穴注入。在这种情况下,跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角明显大于 40° ,例如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为 80° 。然而,如果由于有利的定向各向异性而必须位于层平面内的跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $<40^\circ$,则从角 α 的正弦发现的与层平面成直角的电偶极矩分量显著减小,因此电偶极矩 d 几乎不抵消电荷注入。这导致较小的电压偏移。

[0025] 在本发明的一个优选实施方式中,跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $\alpha \leq 35^\circ$,更优选 $\leq 30^\circ$,甚至更优选 $\leq 25^\circ$ 并且尤其优选 $\leq 20^\circ$ 。角 α 的下限是 0° 。在这种情况下,跃迁偶极矩和电偶极矩彼此平行对准,并且当 μ_{act} 位于基底平面内时,电偶极矩不再抵消电荷注入。

[0026] 下面描述了一种可以构建合适的铱络合物的方法,以使它们具有以下条件:光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 以及络合物的活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的所需角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 。活性配体的跃迁偶极矩基本上对应于络合物的跃迁偶极矩。发现具有光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 且角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 的合适络合物的方法由图1中描绘的流程图以示意形式显示。流程图中显示的步骤1至7在下文详述。合适的络合物是通过芳族延伸均配起始络合物的三个配体之一并且然后对其它两个进行电子修饰而发现的。

[0027] **步骤1:**选择形成邻位金属化络合物的双齿配体 L ,并使其形成均配 Ir 络合物 $\text{Ir}(L)_3$ 。如实施例的第1部分中一般性描述计算单重态基态的3D几何形状以及均配络合物 $\text{Ir}(L)_3$ 的三个(相同)三重态之一的3D几何形状。基于三重态几何形状计算跃迁偶极矩 μ_L 的方向和三重态能量 $E_{T1,L}$ 。基于跃迁的金属-配体电荷转移(MLCT)特性, μ_L 通常从铱指入配体平面。这在图2中以 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为例显示,其中 μ_L 指出 $\text{Ir} \rightarrow \text{C5}$ 方向。图2显示了三个 ppy 配体之一的跃迁偶极矩 μ_L ,以及 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的单重态基态的电偶极矩 d 。在均配络合物中,由于对称原因,电偶极矩 d 指向 C3 对称轴。

[0028] **步骤2:**为了在气相沉积工艺中尽可能将跃迁偶极矩定位在基底平面内并因此将来自OLED的光的耦合输出最大化,三个配体之一用芳族体系进行延伸以使该配体与主要由三重态基质材料形成的基底的范德华相互作用相较于两个其它配体有所增加。对于延伸,选择具有超过6个碳原子的三重态能量 $>E_{T1,L}$,即大于均配络合物的三重态能量的芳族体系(参见实施例的第1.1部分),这使延伸后的整体络合物的分子质量优选不超过 1500g/mol ,更优选不超过 1200g/mol ,甚至更优选不超过 1000g/mol 并且尤其优选不超过 800g/mol ,以确保络合物的蒸发性。有用的芳族体系包括基本上非常平坦的单元,该单元具有或不具有杂原子,其具有强范德华相互作用,例如联三苯叉、联苯、三联苯、二苯并呋喃和二苯并噻吩。实例示于图3中。

[0029] 这些在下文中称为“延伸单元”的体系是否合适由计算的回转张量的特征值来定义,回转张量在下文中称为 $\lambda_m^2, m = x, y, z$ (参见实施例的第1.5部分)。回转张量描述了发光体的几何形状。特征值的根具有长度尺寸并按大小排序,使得 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$,其中此处 z 方向不再与基底法线相关。如果它们的比率为 $1:1:1$,则延伸单元的几何形状可视为球体,在 $1:0:0$ 的情况下可视为棒状,以及在 $1:1:0$ 的情况下可视为圆盘。对于任何 λ_y/λ_z ,我们将自己限制为 $\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ (图3),即更像棒形,例如具有 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0.15$ 且 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.2$ 的对三联苯,或圆盘形,例如具有 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0$ 且 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.85$ 的联三苯叉。图3a)显示了基于回转张量的特征值 λ_z

$\geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 的根之间的比率来选择延伸单元。此处的延伸单元已经显示出朝 Ir 络合物的配体的可能单键 (计算为额外的 CH_3 基团, 其不会显著影响结果)。具有 $\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ 的所有芳族和杂芳族延伸单元都是合适的, 但苯基除外, 因为它含有 6 个碳原子。具有 $\lambda_x/\lambda_z > 0.25$ 的相对球形延伸单元 (例如三苯胺) 或非芳族延伸单元 (例如环己烷或苯基环己烷) 不适合, 因为与基底的范德华相互作用较弱, 如图 3b) 所示。图 3b) 使用 $\text{Ir}(\text{ppy}-\text{CN})_2(\text{ppy}-\text{R})$ 为例显示了延伸单元 R 对光学定向各向异性 Θ 的影响。随着 π 体系尺寸的增加和杂原子数量的增加, R 与三重态基质材料 (联苯 \rightarrow 二苯并呋喃 \rightarrow 二苯并噻吩) 的范德华相互作用增加, 并且光学定向各向异性变得更好。连接点在此也起作用。合适的 R 值是那些导致 $\Theta \leq 0.24$ 的 R 值。

[0030] 借助于合适的延伸单元, 例如对于 $\text{Ir}(\text{ppy}-\text{CN})_2(\text{ppy})$, 可以通过用联三苯叉或对三联苯延伸活性配体来降低光学定向各向异性, 从几乎各向同性值 $\Theta = 0.31$ (无延伸) 降至 $\Theta = 0.19$ (图 3b))。这对应于绝对 EQE 从无延伸的络合物的约 20% 可能增加到具有联三苯叉或对三联苯的约 30%, 即 EQE 相对增加 1.5 倍。一个完美定向的发光体将具有 $\Theta = 0$, 完全无定向者 $\Theta = 1$, 以及完全各向同性者 $\Theta = 1/3$ 。

[0031] 最大特征值的特征向量 λ_2^2 限定了延伸单元 p_z 的长轴。如果两个特征值具有相等大小, 则可以选择两个方向之一作为延伸轴。延伸单元通过单键键合至来自步骤 1 的络合物 $\text{Ir}(L)_3$ 的配体的连接点, 其对应于从质心朝向该原子的键合向量 c 与长轴 p_z 形成尽可能接近 0° 或 180° 的角的原子, 如图 4a) 中的联苯所示 (还参见图 3, 其中至该连接的单键显示为 CH_3)。

[0032] 步骤 3: 配体侧上的延伸单元的单键的连接点经选择, 使得 μ_L 或来自步骤 1 的铱原子中跃迁偶极矩 μ_L 的点反射与来自步骤 2 的 p_z 之间形成的角 β_{Cn} 最小 (图 4)。图 4a) 显示了长轴 p_z 的定义和延伸单元的连接点。图 4b) 显示了如何经由配体的跃迁偶极矩 μ_L 与 p_z 之间的角 β_{Cn} 发现至配体的连接点。为了可视化, 来自步骤 1 的 μ_L 在此处被转换为配体的每个可能的连接点 (图 4b) 中的 C1-C11)。在以联苯作为延伸单元的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的情况下, 碳原子 C3 最适合作为连接点, 因为 β_{C3} 与 β_{C10} 一起最小。另一个标准是使活性配体中尽可能多的原子在 μ_L 或 $-\mu_L$ 方向以线性方式对准, 使得具有 7 个原子的 C3 ($\text{Ir}, \text{N}, \text{C}, \text{C}, \text{C}, \text{C}, \text{C}$) 优于连接点 C10, 因为后者的 $\text{Ir} \rightarrow \text{C11}$ 键不沿 μ_L 延伸。此处应避免具有强烈空间需求的连接位置, 例如 C4 和 C7。新形成的延伸配体, 由于稍微扩大的 π 电子体系, 具有比两个其它配体 L 更小的三重态能量, 因此变得更具光学活性, 因此我们将其称为 L_{act} 并且将两个其它配体称为共配体 L。

[0033] 步骤 4: 然后, 在由两个现有配体 L 和新的延伸配体 L_{act} 构成的新形成的杂配络合物 $\text{Ir}(L)_2L_{\text{act}}$ 中, 计算活性配体的 3D 几何形状、单重态基态的电偶极矩 d 、跃迁偶极矩 μ_{act} 和三重态能量 $E_{\text{T1,act}}$, 以及 μ_{act} 与 d 之间的角, 其被称为 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$ 。

[0034] 如果 μ_{act} 显著偏离延伸单元的延伸轴 p_z , 则应选择步骤 3 中的次佳连接点, 因为否则无法保证 μ_{act} 在气相沉积中在基底平面内。本发明上下文中的显著偏差是大于 20° 的偏差。在步骤 3 中选择 C10 而不是 C3 的情况下会发生这种情况, 因为对于 C10, 随后 μ_{act} 更拉向 $\text{Ir} \rightarrow \text{C11}$ 的方向。在这方面, C3 比 C10 更适合连接。如果 μ_{act} 位于 p_z 方向更远, 则还计算了两个共配体的杂配络合物中的三重态能量 $E_{\text{T1,L}}$ 及其跃迁偶极矩 μ_L , 因为稍后计算光学定向各向异性需要这些。

[0035] 图 5 以 $\text{Ir}(L)_2L_{\text{act}} = \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppy}-\text{C3}-\text{联苯})$ 为例显示, 其中延伸配体的 μ_{act} 相较于来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的“旧” μ_L 移动得更接近从均配 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 络合物预期的延伸轴 p_z (“旧” μ_L 为虚线), 使得 β'_{C3} 变得比步骤 3 中的 β_{C3} 可视化所预期的更小, 这对于光学定向较佳。在这方面,

可以保留C3处的连接点,而C10处的延伸可能会更差。在芳族延伸的ppy配体中, μ_{act} 以Ir→N方向不断移动接近,因此在Ir→N对位(图5中的C3)中的延伸通常是最佳选择。

[0036] 如图5所示,由于配体之间失去对称性,整体分子的电偶极矩d不再正好位于拟C3对称轴之上,而是在活性配体的方向上偏移更多,这缩减了角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。活性配体的 μ_{act} 与整体分子的电偶极矩之间的角为 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$,即仍为 $\alpha(\mu_{act}, d) > 40^\circ$ 。因此, Ir(ppy)₂(ppy-C3-联苯)不符合本发明。

[0037] 步骤5:如果不满足 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$,则在两个共配体中引入电子活性基团如CN、F、N、O等可以显著改变两个共配体(Ir名义上被H代替)的电偶极矩,就其贡献或在共配体平面中的方向而言。因此,由于这些电子活性基团,由配体(在每种情况下,Ir名义上被H代替)的三个电偶极矩的向量相加大致产生的整体分子的电偶极矩可以移动远离拟C3对称轴,因此更接近 μ_{act} ,使得 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 明显缩减。此处共配体的修饰通常不会导致活性配体的跃迁偶极矩的显著变化。

[0038] 在具有固定活性配体(ppy-C3-联苯)的Ir(ppy)₂(ppy-C3-联苯)的情况下,活性配体(Ir名义上被H代替)的电偶极矩接近活性配体的跃迁偶极矩,即沿着Ir→N。由于ppy共配体(Ir名义上被H代替)的电偶极矩首先也指向配体平面内的相似方向(沿着Ir→N),并且在量值方面仅略小于活性配体的电偶极矩的量值,由于在面络合物的八面体结合情况下配体的三个电偶极矩的向量相加,整体Ir(ppy)₂(ppy-C3-联苯)络合物的电偶极矩在活性配体方向上略微偏离拟C3对称轴,并因此与活性配体的跃迁偶极矩形成过大的角 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$ 。因此,如图6所示,与均配Ir(ppy)₃相比,角已缩减,因为延伸后的 μ_{act} 不再沿着Ir→C5指向,而是指向Ir→N方向,并且d以 μ_{act} 方向略微偏离C3对称轴。

[0039] 为了使整体分子的电偶极矩更进一步从拟C3对称轴移开,现在适合的是沿着C7、C8和/或C9位置电子改变的基于ppy的共配体,而不是L=ppy。它们可以经由两种效应导致更小的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$,这可以通过三个配体的电偶极矩的三维向量模型来说明。

[0040] 首先,苯基吡啶的Ir键合的N和C之间的电不对称性可以得到补偿,这使共配体的电偶极矩的量值最小化,因此不可避免地导致较小的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$,因为活性配体的电偶极矩指向与活性配体的跃迁偶极矩相同的方向。其次,共配体的电偶极矩方向可以显著改变,以至于在配体的三个电偶极矩的向量相加时,络合物的所得总电偶极矩远离C3对称轴并且更接近活性配体的跃迁偶极矩。在Ir(ppy)₂(ppy-C3-联苯)中就是这种情况,在C8位或更好地仍在C7位处将一个氰基基团引入两个共配体中的每一个(图6),使得电共配体偶极的方向相较于ppy显著变化,因此其遵循C8的 $\alpha(\mu_{act}, d) = 45^\circ$,或者更佳为C7的 $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$ 。例如,对于Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-联苯),由于 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$,因此满足本发明的两个标准中的第一个。

[0041] 图6显示,在均配络合物Ir(ppy)₃中,电偶极矩d在C3对称轴上并且 $\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$ 。三个配体的电偶极矩都指向配体平面内的相同方向(Ir→N)。活性配体的延伸破坏了对称性,并且由于延伸配体的电偶极矩的量值增加,d稍微更多地沿活性配体指向。同时, μ_{act} 的方向相较于Ir(ppy)₃也有改变,使得 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$ 。通过在C8或C7位置的两个共配体中的电子活性氰基基团,可以使d更进一步从C3对称轴移开,因为共配体的电偶极矩在共配体平面中的方向相较于ppy显著改变,因此最终, $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$,即对于Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-联苯), $\alpha \leq 40^\circ$ 。

[0042] 以与Ir (ppy-C7-CN)₂ (ppy-C3-联苯) 类似的方式用活性ppy-C3-联苯配体以导致小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的电子修饰ppy共配体的其它实例示于图7中。图7a) 中在此显示, 由于电偶极矩改变(参见箭头), 电子修饰的ppy配体用活性ppy-C3-三联苯配体导致整体络合物Ir(L)₂L_{act}的跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩d之间的小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。它们导致共配体的电偶极的量值小(所描绘的向量的长度对应于量值), 如共配体55的情况, 或者导致共配体的电偶极矩相较于ppy明显改变方向, 如共配体14的情况, 这是Ir (ppy-C7-CN)₂ (ppy-C3-联苯) 的共配体。

[0043] 图7b) 显示了图7a) 中的共配体L与活性(ppy-C3-三联苯) 组合的光学定向各向异性 Θ 和角 $\alpha(\mu_{act}, d)$, 一次没有多足桥接并且一次有多足桥接(在命名法中通过添加“poly”来标识多足)。均配参考络合物Ir (ppy)₃具有几乎各向同性的光学定向 $\Theta = 0.31$ 和非常大的角 $\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$ (还参见图6), 即在光学和电学上都不合适。用对三联苯基团延伸导致更好的光学和电学特性。由于上方的共轭(conjugation overhead)具有使电偶极矩保持在某种程度上更接近拟对称轴的效果, 引入多足封端导致光学定向的改善, 但代价是角略高。用电子活性基团修饰共配体导致更小的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$, 使得 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 和 $\Theta \leq 0.24$ 都是可以的, 并且左上象限中的所有化合物都是合适的。引入用于桥接三个配体的多足封端几乎不会改变 μ_{act} 的方向, 但会影响光序参数 Θ 。在图7b) 的底部, 所有共配体的 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 和 Θ 总是与相同的活性配体(ppy-C3-联苯) 组合, 一次有多足封端并且一次没有多足封端。

[0044] 步骤6: 如果Ir(L)₂L_{act}的 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$, 则有必要验证, 作为第二个标准, 满足光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 以实现良好的耦合输出特性以及因此高效率。遵循如步骤1至步骤5中描述的构造规则, 通常是这种情况(关于例外, 参见下面的步骤7)。

[0045] 在此可以通过角度依赖性光致发光测量作为参考材料的三重态基质材料中合成络合物的比例为10体积%的混合膜的光学定向各向异性 Θ (参见实施例的第3部分“气相沉积薄膜中的发光体定向的测量”)。然而, 优选通过气相沉积工艺的分子动力学模拟, 基于由步骤4中的量子-化学方法确定的Ir(L)₂L_{act}中的三个三重态的几何形状、能量和跃迁偶极矩来计算 Θ (参见实施例的第2部分)。此外, 所述计算具有确定杂配络合物中三个配体的三个单独的光学定向各向异性 $\Theta_{1=act}$ 、 $\Theta_{2=L}$ 、 $\Theta_{3=L}$ 的优点, 这些杂配络合物通过能量学(玻尔兹曼分布)和速率求平均值来生成整体值 Θ 。所计算的 Θ 提供与管理(management)的良好相关性(30个受测发光体的相关系数 $R^2 = 0.70$)。

[0046] 步骤7: 如果在计算中, 当 $\Theta_{1=act} \leq 0.24$ 时, 光学活性配体在基底平面内, 但两个共配体中的至少一个具有较差的光学定向($\Theta_{2=L}$ 、 $\Theta_{3=L} > 0.24$), 对三个贡献求平均值的可能结果是, 总体上, $\Theta > 0.24$ 。

[0047] 在这种情况下, 增加活性配体和两个共配体之间的三重态能量差 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act}$ 可以实现两个共配体的发光 $\Theta \leq 0.24$ 被抑制的效果。为了实现这一点, 可以通过引入例如F、CN、N或O的杂原子来使共配体蓝移, 或者可以通过扩大 π 体系使活性配体红移。然而, 由于此类修饰还必然造成角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的改变, 因此必须在步骤4重新开始。

[0048] 在图6中的Ir (ppy-C7-CN)₂ (ppy-C3-联苯) 的情况下, 这是不必要的, 因为能量差 $\Delta E \approx 0.1 \text{ eV}$, 这相当于室温下约 $4k_B T$ (其中玻尔兹曼常数为 k_B 并且温度为T), 使得共配体的发光比活性配体的发光至少弱 $\exp(4) = 50$ 的一倍, 因此只有活性配体具有相关发光。

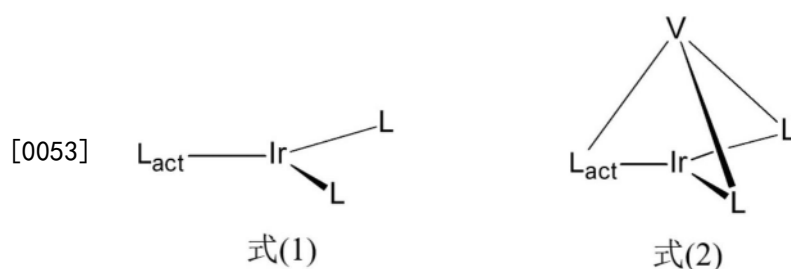
[0049] 在极少数情况下, 发现即使 $\Theta_{1=act} > 0.24$, 如步骤1至5中的构造方法中所解释, μ_{act} 仍沿着 p_z 指向。这意味着活性配体的延伸不够强, 例如, 这可能是由于共配体与基底的

过强范德华相互作用。在那种情况下,例如可以不使用联苯而是使用三联苯或联三苯叉来延伸活性配体(参见图3b))。空间要求高的烷基系取代基也可能导致 $\Theta_{l=act} > 0.24$ 。在这些情况下,即使活性配体上更大的延伸单元也无用;必须在步骤5、步骤2或甚至步骤1重新开始迭代过程。

[0050] 当满足 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 和 $\Theta \leq 0.24$ 时,已发现合适的络合物 $Ir(L)_2L_{act}$ 。由于 $\Theta \leq 0.24$,该络合物能够实现良好的光耦合输出以及因此高效率,但同时不会显示任何电压偏移,因为络合物的电偶极矩 d 更有可能与 μ_{act} 一起位于基底平面内,因此它们不能在传输方向上产生强电场。

[0051] 在本发明的一个优选实施方式中,本发明的络合物的光致发光量子效率大于0.85,优选大于0.9并且更优选大于0.95。光致发光量子效率的测量如后面实施例中一般性描述。

[0052] 在结构上,本发明的铱络合物可以用式(1)和(2)表示



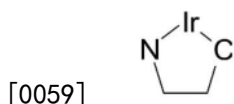
[0054] L_{act} 在式(1)中表示光学活性的邻位金属化双齿配体,或在式(2)中表示光学活性的邻位金属化双齿亚配体。 L 在式(1)中在每种情况下相同或不同并且表示光学非活性的邻位金属化双齿配体或在式(2)中表示光学非活性的邻位金属化双齿亚配体。式(2)中的 V 是将亚配体 L_{act} 和 L 彼此共价连接以形成三足六齿配体的桥接单元。优选式(2)的三足络合物。

[0055] 式(2)中的配体是具有一个双齿亚配体 L_{act} 和两个双齿亚配体 L 的六齿三足配体。“双齿”是指络合物中的特定亚配体经由两个配位点与铱配位或结合。“三足”是指配体具有三个与桥 V 键合的亚配体。由于配体具有三个双齿亚配体,因此总体结果是六齿配体,即经由六个配位点与铱配位或结合的配体。本申请上下文中的表述“双齿亚配体”是指如果不存在桥 V ,则 L_{act} 和 L 将各自是双齿配体。然而,由于从该双齿配体中在形式上提取了一个氢原子以及与桥的连接,它不再是一个单独的配体,而是由此产生的六齿配体的一部分,因此术语“亚配体”用于此。

[0056] 双齿邻位金属化配体或亚配体 L_{act} 和 L 在下文中描述。配体或亚配体 L_{act} 和 L 经由一个碳原子和一个氮原子或经由两个碳原子与铱配位。当 L_{act} 或 L 经由两个碳原子与铱配位时,两个碳原子之一是卡宾碳原子。此外, L 与 L_{act} 不同,因为 L_{act} 是光学活性配体或亚配体,而 L 是光学非活性的。在本发明的一个优选实施方式中,两个配体或亚配体 L 是相同的。

[0057] 更优选地,每个配体或亚配体 L_{act} 和 L 具有一个碳原子和一个氮原子作为配位原子。

[0058] 进一步优选的是由铱和配体或亚配体 L_{act} 和 L 形成的金属环是五元环。这在下文中示意性地示出:

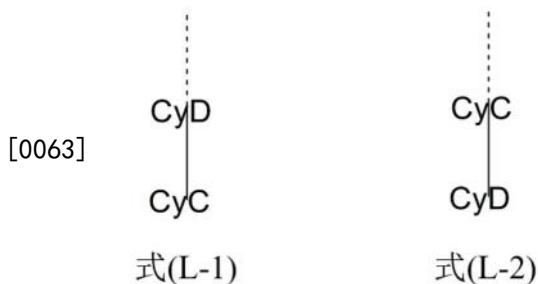


五元环

[0060] 其中N表示配位氮原子并且C表示配位碳原子,并且所示的碳原子表示配体或亚配体 L_{act} 或L的原子。

[0061] 如上所述,结构片段Ir(L)的三重态能量高于具有光学活性配体或亚配体的结构片段Ir(L_{act})。这实现了络合物的发光主要来自结构片段Ir(L_{act})的效果。

[0062] 在本发明的一个优选实施方式中,配体或亚配体 L_{act} 和L是下式(L-1)或(L-2)的结构,其中 L_{act} 和L彼此不同并且两个配体或亚配体L可以相同或不同,但优选相同,



[0064] 其中虚线键表示式(2)中亚配体与桥V连接的键,而在式(1)中不存在,并且其中使用的其它符号如下:

[0065] CyC在每种情况下相同或不同并且是被取代或未被取代的芳基或杂芳基基团,所述基团具有5至14个芳族环原子并且在每种情况下经由碳原子与金属配位,并且经由共价键与CyD键合;

[0066] CyD在每种情况下相同或不同并且是被取代或未被取代的杂芳基基团,所述基团具有5至14个芳族环原子并且经由氮原子或经由卡宾碳原子与金属配位,并且其经由共价键与CyC键合;

[0067] 同时,两个或更多个任选的取代基一起可以形成环系;任选的基团优选选自以下定义的R基团。

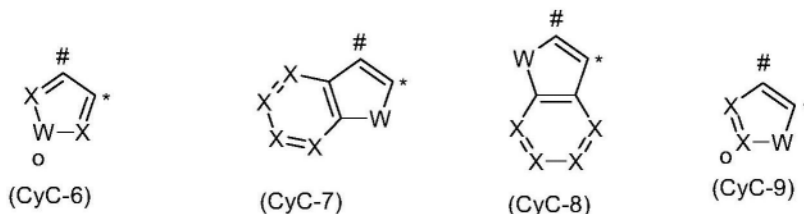
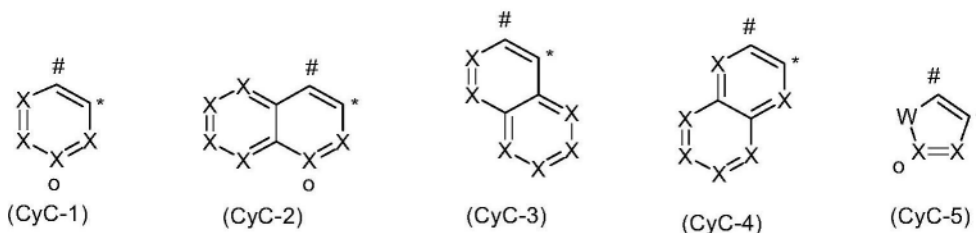
[0068] CyD经由不带电荷的氮原子或经由卡宾碳原子配位,并且CyC经由阴离子碳原子配位。

[0069] 当两个或更多个取代基,尤其是两个或更多个R基团,一起形成环系时,环系可以由与直接相邻的碳原子键合的取代基形成。此外,CyC和CyD上的取代基或两个CyD基团上的取代基也可以一起形成环,因此CyC和CyD也可以一起形成单个稠合芳基或杂芳基基团作为双齿配体。

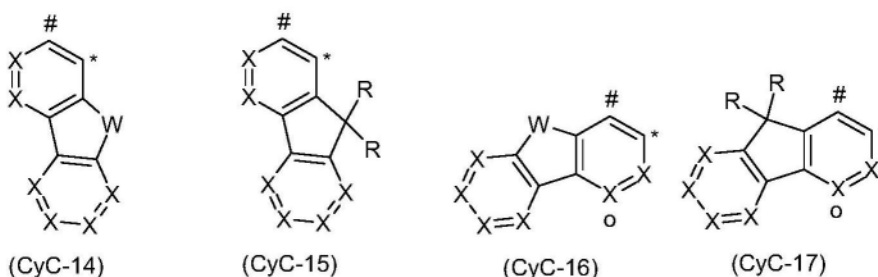
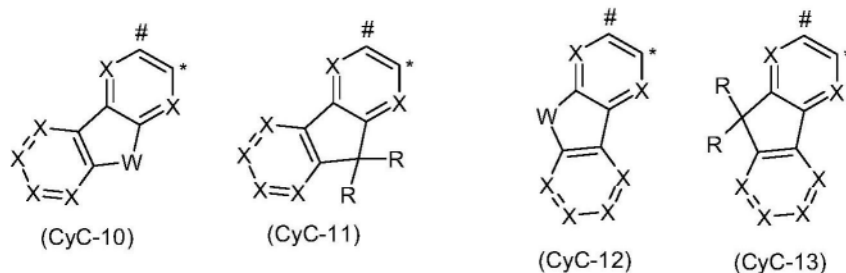
[0070] 优选地,所有配体或亚配体 L_{act} 和L具有式(L-1)的结构,或者所有配体或亚配体 L_{act} 和L具有式(L-2)的结构。 L_{act} 与L不同,并且两个亚配体L优选相同。

[0071] 在本发明的一个优选实施方式中,CyC是具有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基团,所述基团经由碳原子与金属配位,其可以被一个或多个R基团取代并且其经由共价键与CyD键合。

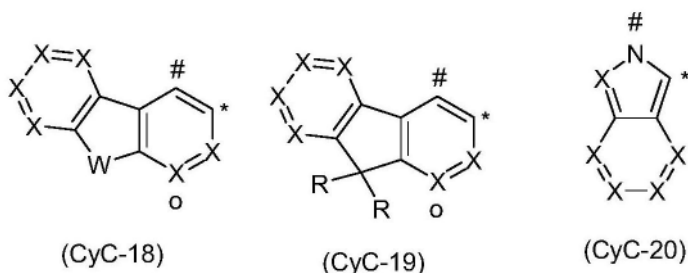
[0072] CyC基团的优选实施方式是下式(CyC-1)至(CyC-19)的结构,其中CyC基团在每种情况下在由#表示的位置与CyD结合,并在由*表示的位置与铱配位,



[0073]



[0074]



[0075] 其中使用的符号如下：

[0076] X在每种情况下相同或不同并且是CR或N,条件是每个环至多两个符号X是N;

[0077] W在每种情况下相同或不同并且是NR、O或S;

[0078] R在每种情况下相同或不同并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R¹)₂,OR¹,SR¹,CN,NO₂,COOR¹,C(=O)N(R¹)₂,Si(R¹)₃,B(OR¹)₂,C(=O)R¹,P(=O)(R¹)₂,S(=O)R¹,S(=O)₂R¹,OSO₂R¹,具有1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以被一个或多个R¹基团取代并且其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹代替,或具有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非芳族R¹基团

取代的芳族或杂芳族环系；同时，两个R基团一起也可以形成环系；

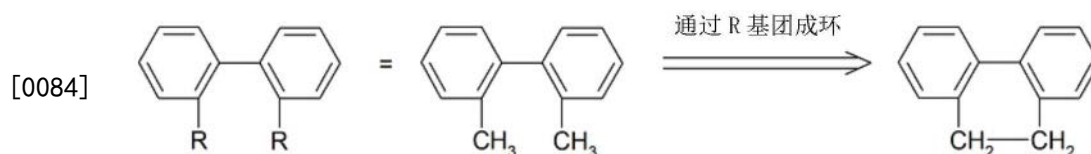
[0079] R^1 在每种情况下相同或不同并且是H, D, F, Cl, Br, I, N(R^2)₂, OR², SR², CN, NO₂, Si(R^2)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 具有1至20个碳原子的直链烷基基团, 或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团, 或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团, 其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代并且其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被Si(R^2)₂, C=O, NR², O, S或CONR²代替, 或具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系；同时, 两个或更多个R¹基团一起可以形成环系；

[0080] R^2 在每种情况下相同或不同并且是H, D, F或具有1至20个碳原子的脂族有机基团, 尤其是烃基基团, 其中一个或多个氢原子也可以被F代替；

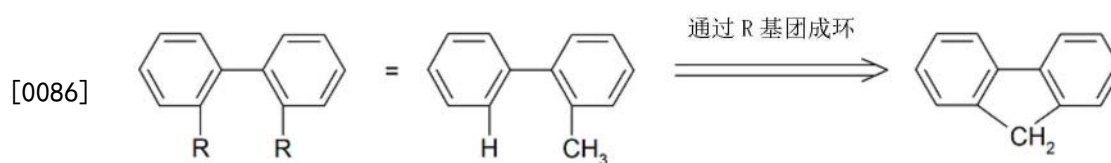
[0081] 条件是, 当式(2)中的桥V与CyC键合时, 一个符号X是C并且桥V与该碳原子键合。当CyC基团与桥V键合时, 该键优选经由上述式中标记为“o”的位置连接, 因此在这种情况下标记为“o”的符号X优选为C。不含任何标记为“o”的符号X的上述结构优选不直接与桥V键合, 因为这种与桥键合的键出于空间原因是不利的。

[0082] 当两个R或R¹基团一起形成环系时, 它可以是单环或多环的脂族、杂脂族、芳族或杂芳族环系。在这种情况下, 一起形成环系的这些基团可以是相邻的, 意味着这些基团键合到同一碳原子或键合到彼此直接键合的碳原子上, 或者它们可以进一步彼此远离。优选在与彼此直接键合的碳原子键合的基团中形成这种环。

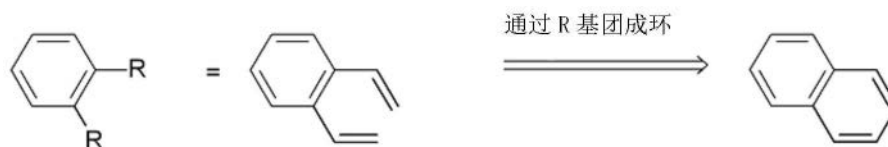
[0083] 在本说明书的上下文中, 两个或更多个基团一起可以形成环的措辞应当被理解为尤其是指, 两个基团通过化学键相互连接, 形式上消除两个氢原子。这由以下方案说明：



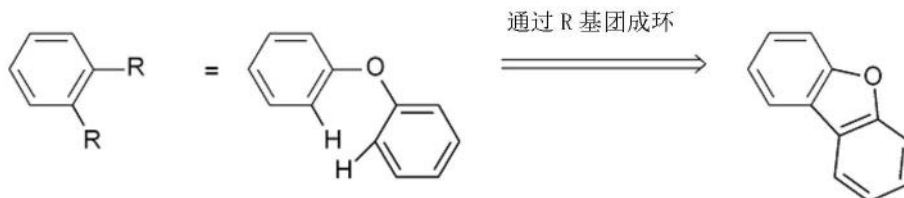
[0085] 此外, 上述措辞也应理解为是指, 如果两个基团之一是氢, 则第二个基团与氢原子键合的位置结合, 从而形成环。这将通过以下方案来说明：



[0087] 此外, 上述措辞也应理解为是指, 如果两个基团是烯基基团, 则所述基团一起形成环, 从而形成稠合的芳基基团。类似地, 在芳氧基取代基的情况下可以形成稠合的苯并呋喃基团, 并且在芳氨基取代基的情况下可以形成稠合的吲哚基团。这将通过以下方案来说明：



[0088]



[0089] 在本发明上下文中的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团应理解为是指单环、双环或多环基团。

[0090] 在本发明的上下文中,其中个别氢原子或 CH_2 基团还可以被上述基团代替的 C_1 至 C_{20} 烷基基团应理解为是指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金刚烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二烷-1-基、1,1-二甲基-正十四烷-1-基、1,1-二甲基-正十六烷-1-基、1,1-二甲基-正十八烷-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四烷-1-基、1,1-二乙基-正十六烷-1-基、1,1-二乙基-正十八烷-1-基、1-(正丙基)环己-1-基、1-(正丁基)环己-1-基、1-(正己基)环己-1-基、1-(正辛基)环己-1-基和1-(正癸基)环己-1-基基团。烯基基团应理解为是指例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基或环辛二烯基。炔基基团应理解为是指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。 OR^1 基团应理解为是指例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。

[0091] 在本发明上下文中的芳基基团含有6至30个碳原子;在本发明上下文中的杂芳基基团含有2至30个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和为至少5个。所述杂原子优选选自N、O和/或S。此处,芳基基团或杂芳基基团应理解为是指简单的芳环,即苯,或简单的杂芳环,例如吡啶、嘧啶、噁吩等,或缩合的(稠合的)芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。相比之下,通过单键相互连接的芳族体系例如联苯不被称为芳基或杂芳基基团,而是被称为芳族环系。

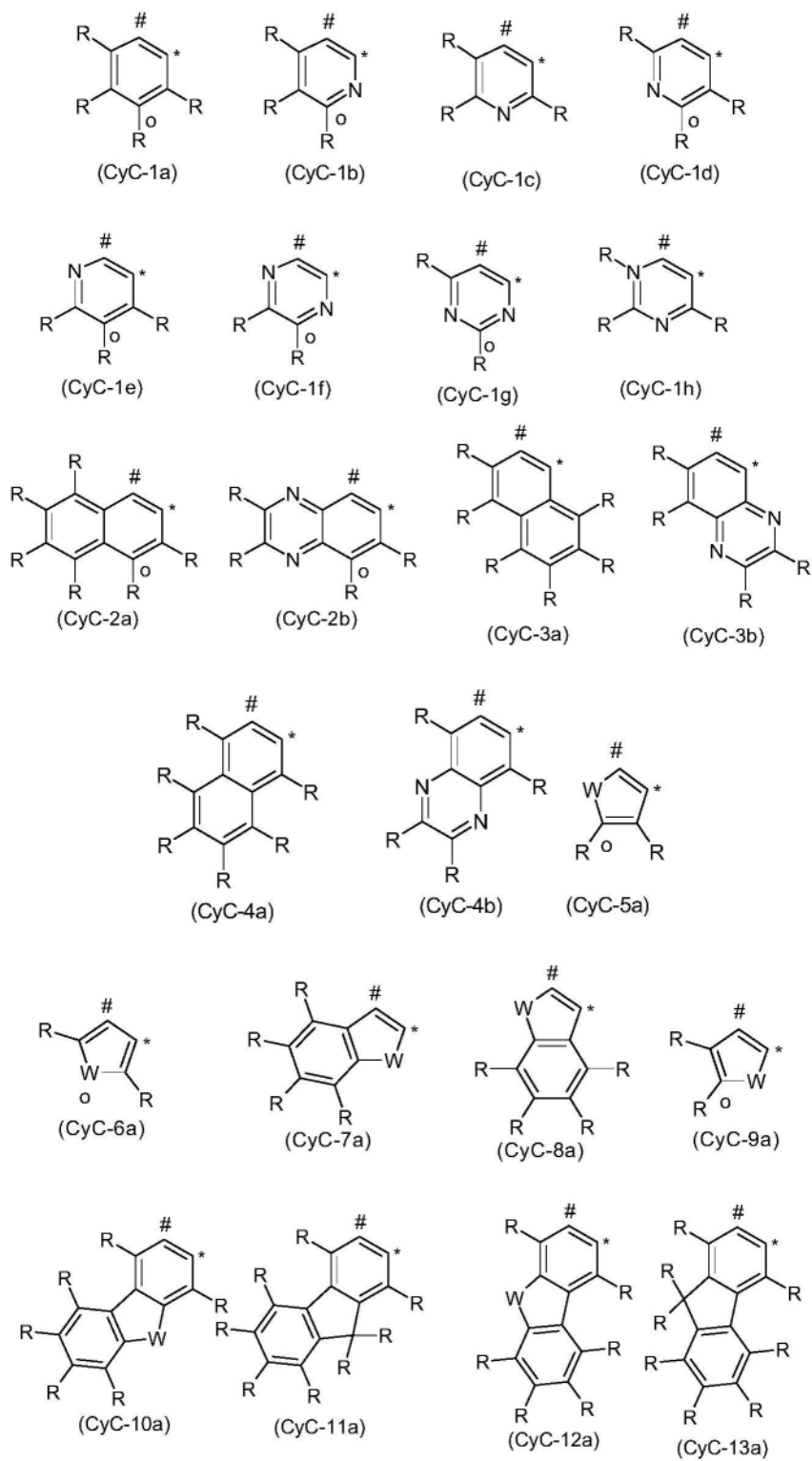
[0092] 在本发明上下文中的芳族环系在环系中含有6至40个碳原子,优选6至30个碳原子。在本发明上下文中的杂芳族环系含有2至40个碳原子,优选2至30个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和为至少5个。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明上下文中的芳族或杂芳族环系应被理解为是指以下体系:不必仅含有芳基或杂芳基基团,而是其中两个或更多个芳基或杂芳基基团还可通过非芳族单元例如碳、氮或氧原子连

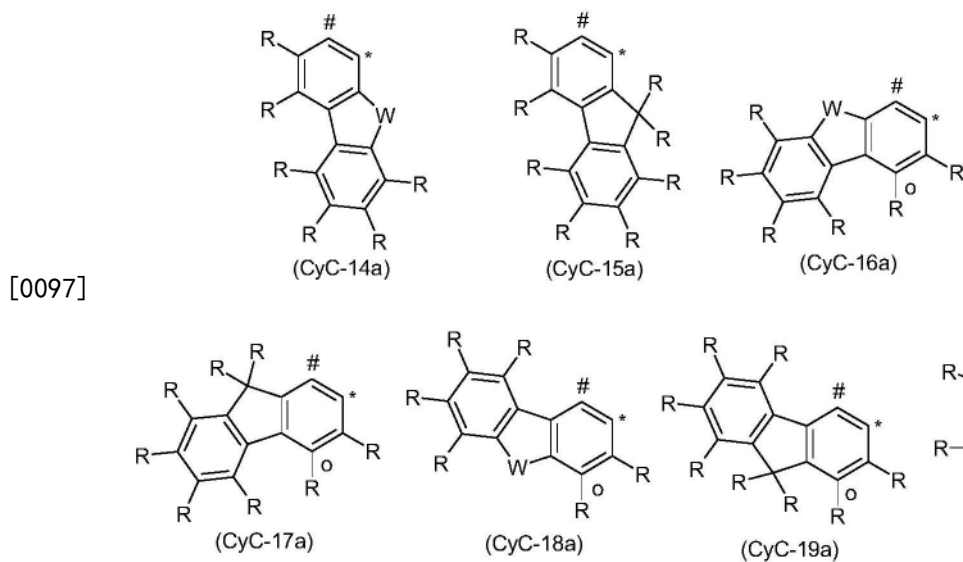
接。这些同样应理解为是指其中两个或更多个芳基或杂芳基基团直接相互连接的体系,例如联苯、三联苯、联吡啶或苯基吡啶。例如,诸如茛、9,9'-螺二茛、9,9'-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系还应被视为在本发明上下文中的芳族环系,以及其中两个或更多个芳基基团例如通过短的烷基基团连接的体系同样如此。优选的芳族或杂芳族环系是简单的芳基或杂芳基基团以及其中两个或更多个芳基或杂芳基基团直接相互连接的基团,例如联苯或联吡啶,以及茛或螺二茛。

[0093] 具有5-40个芳族环原子并且在每种情况下还可以被上述R²基团或烃基基团取代并且可经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族体系连接的芳族或杂芳族环系应理解为尤其是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、苝、花、茈、茈、茈、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式茛并吡啶、顺式或反式吡啶并吡啶、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、六氮杂苯并菲、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茈红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑,或衍生自这些体系的组合的基团。

[0094] 优选地,CyC中总共不超过两个符号X是N,更优选CyC中不超过一个符号X是N,并且最优选所有符号X都是CR,条件是,当式(2)中的桥V与CyC键合时,一个符号X是C并且桥V与该碳原子键合。

[0095] 特别优选的CyC基团是下式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基团:



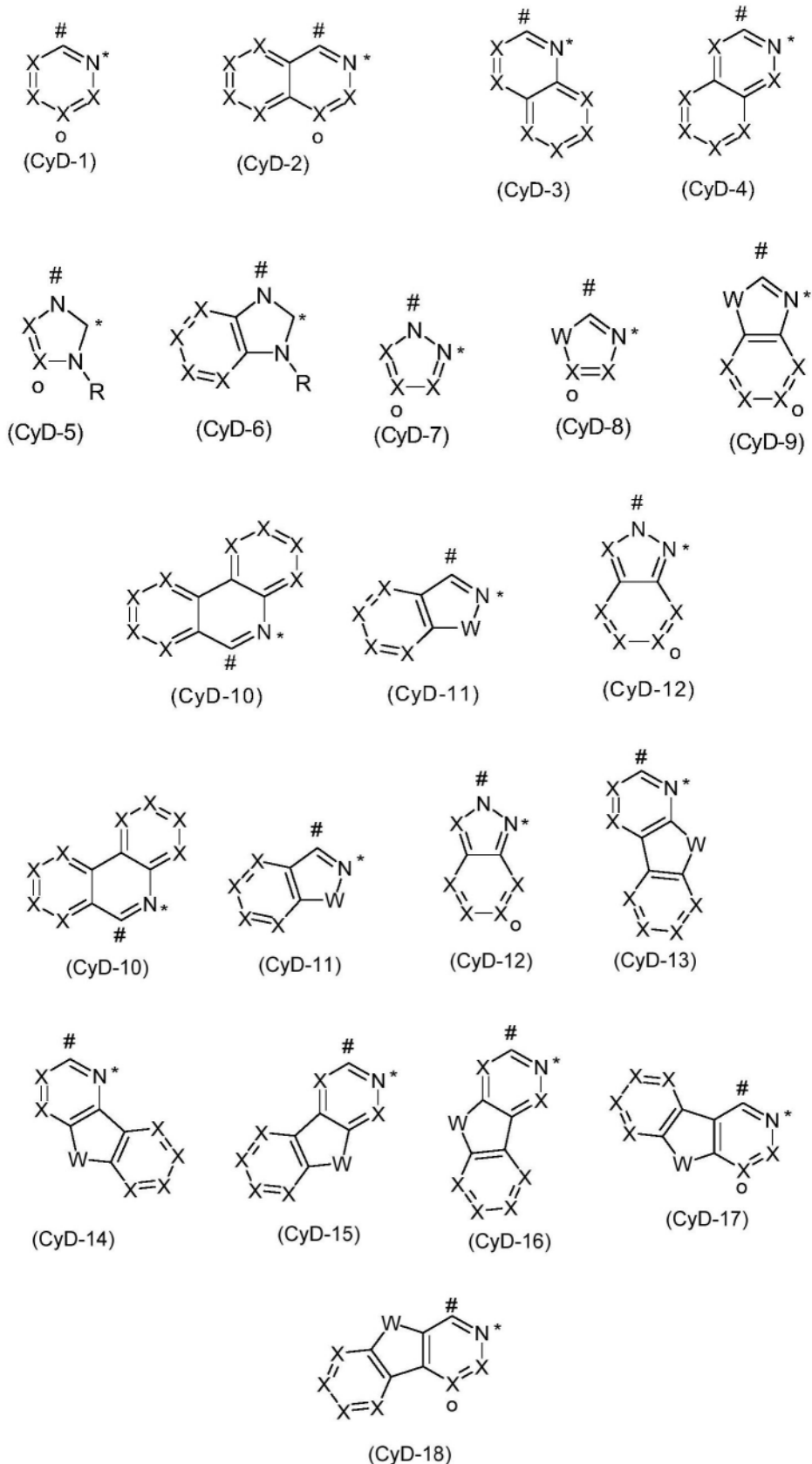


[0098] 其中使用的符号具有上文给出的定义,并且当在式(2)中桥V与CyC键合时,一个R基团是不存在的并且桥V与相应的碳原子键合。当CyC基团与桥V键合时,所述键优选经由上述式中标记为“o”的位置连接,因此在这种情况下该位置中的R基团优选不存在。不含任何标记为“o”的碳原子的上述结构优选不直接与桥V键合。

[0099] (CyC-1)至(CyC-19)基团中优选的基团是(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)和(CyC-16)基团,并且特别优选(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)和(CyC-16a)基团。

[0100] 在本发明的另一个优选实施方式中,CyD是具有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基团,所述基团经由不带电荷的氮原子或经由卡宾碳原子与金属配位并且其可以被一个或多个R基团取代并且其经由共价键与CyC键合。

[0101] CyD基团的优选实施方式是下式(CyD-1)至(CyD-18)的结构,其中CyD基团在每种情况下在由#表示的位置与CyC结合,并且在由*表示的位置与铈配位,



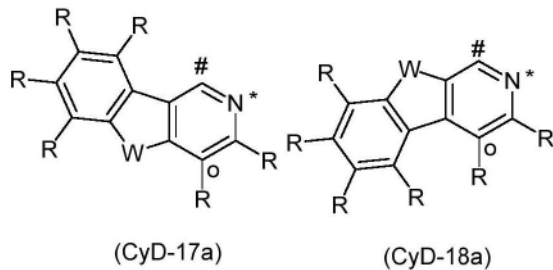
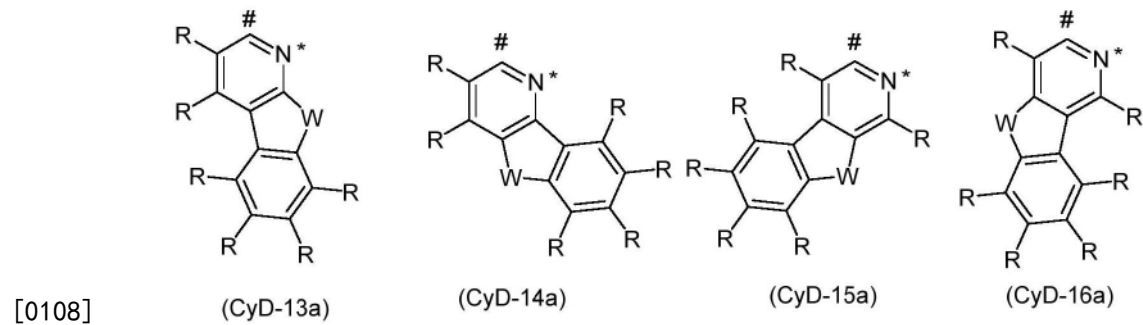
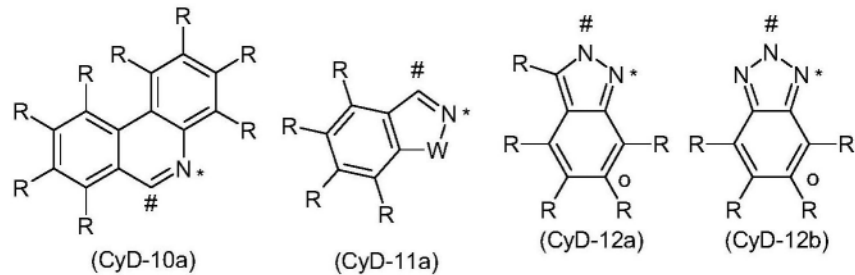
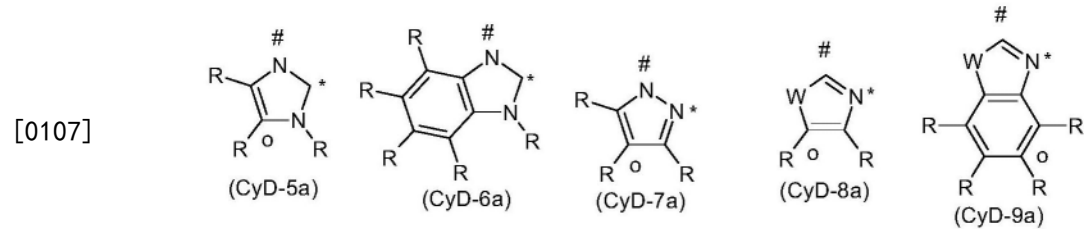
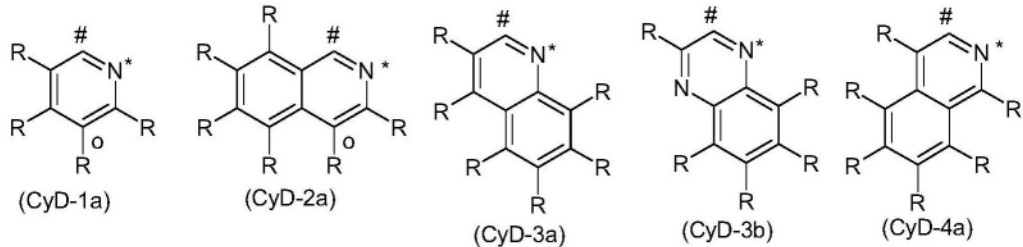
[0103] 其中X、W和R具有上文给出的定义,条件是,当式(2)中的桥V与CyD键合时,一个符号X是C,并且桥V与该碳原子键合。当CyD基团与桥V键合时,所述键优选经由上式中标记为“o”的位置连接,因此在这种情况下标记为“o”的符号X优选为C。不含任何标记为“o”的符号

X的上述结构优选不直接与桥V键合,因为这种与桥键合的键出于空间原因是不利的。

[0104] 在这种情况下,(CyD-1)至(CyD-4)和(CyD-7)至(CyD-18)基团经由不带电荷的氮原子与铈配位,并且(CyD-5)和(CyD-6)基团经由卡宾碳原子与铈配位。

[0105] 优选地,CyD中总共不超过两个符号X是N,更优选地CyD中不超过一个符号X是N,并且尤其优选所有符号X都是CR,条件是,当式(2)中的桥V与CyD键合时,一个符号X是C并且桥V与该碳原子键合。

[0106] 特别优选的CyD基团是下式(CyD-1a)至(CyD-18a)的基团:



[0109] 其中使用的符号具有上文给出的定义,并且当在式(2)中桥V与CyD键合时,一个R

基团是不存在的并且桥V与相应的碳原子键合。当CyD基团与桥V键合时,键合优选经由上述式中标记为“o”的位置连接,因此在这种情况下该位置中的R基团优选不存在。不含任何标记为“o”的碳原子的上述结构优选不直接与桥V键合。

[0110] (CyD-1)至(CyD-12)基团中优选的基团是(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)和(CyD-6)基团,尤其是(CyD-1)、(CyD-2)和(CyD-3),并且特别优选(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)和(CyD-6a)基团,尤其是(CyD-1a)、(CyD-2a)和(CyD-3a)。

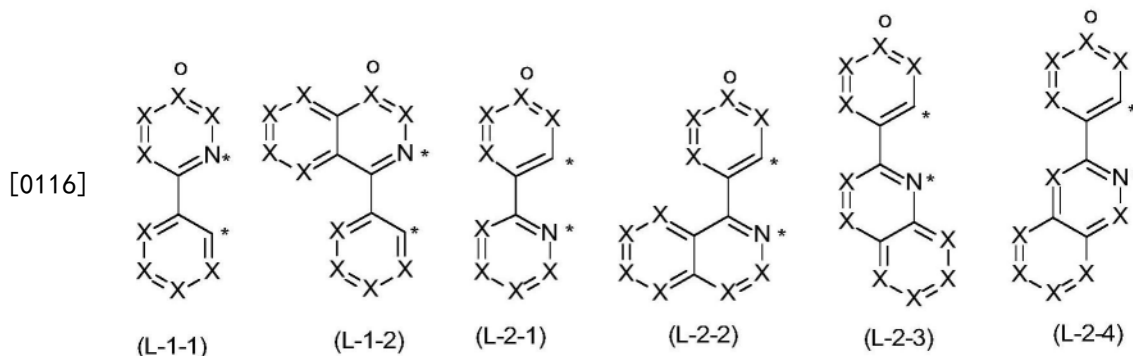
[0111] 在本发明的一个优选实施方式中,CyC是具有6至13个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,并且同时CyD是具有5至13个芳族环原子的杂芳基基团。更优选地,CyC是具有6至10个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,并且同时CyD是具有5至10个芳族环原子的杂芳基基团。最优选地,CyC是具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,并且CyD是具有6至10个芳族环原子的杂芳基基团。同时,CyC和CyD可以被一个或多个R基团取代。

[0112] 上述优选的基团(CyC-1)至(CyC-20)和(CyD-1)至(CyD-18)可以根据需要彼此组合。对于式(2)化合物,在此必要的是,CyC或CyD基团中的至少一个具有与桥V的合适的键联位点,其中上述式中的合适的键联位点由“o”标识。

[0113] 尤其优选的是,上文提及为特别优选的CyC和CyD基团,即式(CyC-1a)至(CyC-20a)的基团和式(CyD1-a)至(CyD-18a)的基团相互组合。

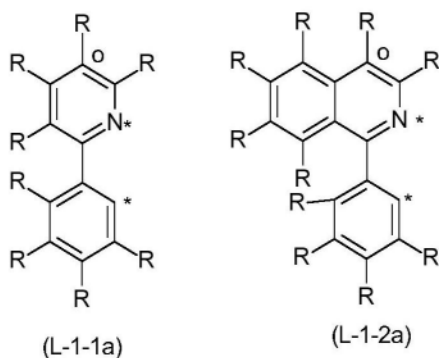
[0114] 非常特别优选的是,(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)和(CyC-16)基团,尤其是(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)和(CyC-16a)基团,与(CyD-1)、(CyD-2)和(CyD-3)基团之一组合,尤其是与(CyD-1a)、(CyD-2a)和(CyD-3a)基团之一组合。

[0115] 优选的亚配体(L-1)是式(L-1-1)和(L-1-2)的结构,并且优选的亚配体(L-2)是式(L-2-1)至(L-2-4)的结构:

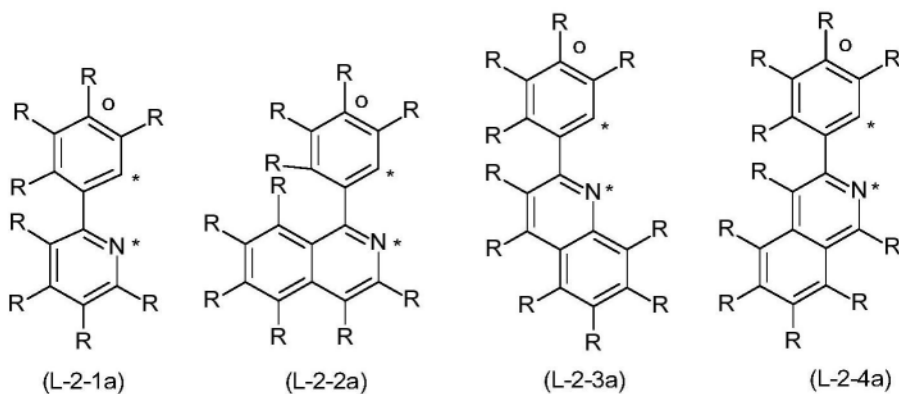


[0117] 其中使用的符号具有上文给出的定义,并且式(2)化合物中的“o”表示与桥V键合的位置,在这种情况下,相应的X是C。

[0118] 特别优选的亚配体(L-1)是式(L-1-1a)和(L-1-2b)的结构,并且特别优选的亚配体(L-2)是式(L-2-1a)至(L-2-4a)的结构

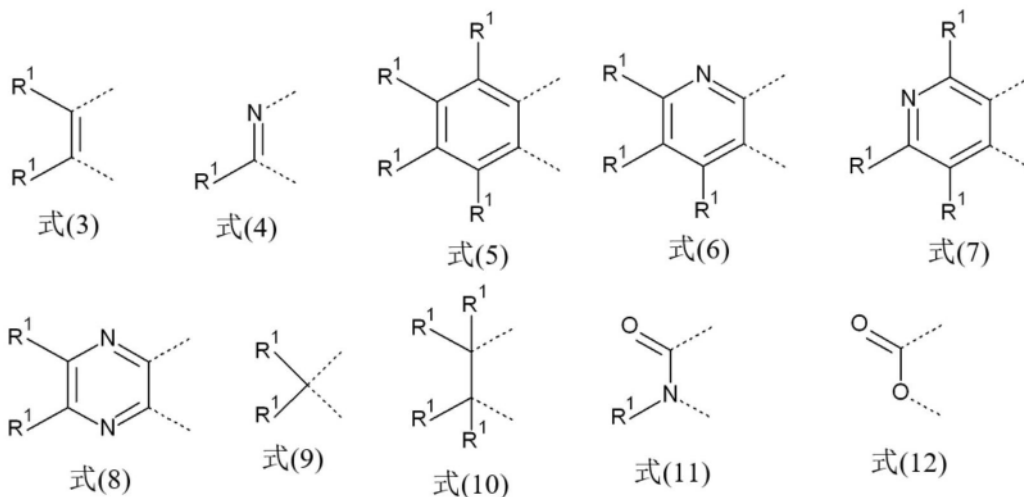


[0119]



[0120] 其中使用的符号具有上文给出的定义,并且式(2)中的“o”表示与桥V键合的位置,在这种情况下不存在相应的R基团。

[0121] 当两个R基团(其中一个与CyC键合并且另一个与CyD键合)一起形成芳族环系时,这会导致桥接配体或亚配体 L^1 或 L^2 ,在这种情况下,这些桥接亚配体中的一些整体形成单个较大的杂芳基基团,例如苯并[h]喹啉等。CyC和CyD上的取代基之间的环优选由下式(3)至(12)之一的基团形成:

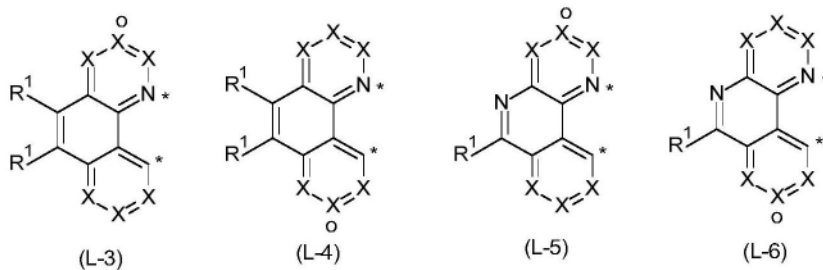


[0123] 其中 R^1 具有上文给出的定义,并且虚线键表示与CyC或CyD的键。上面提到的那些不对称基团在此可以以两种方式中的任何一种结合。例如,在式(12)的基团的情况下,氧原子可以与CyC基团结合并且羰基基团与CyD基团结合,或者氧原子可以与CyD基团结合并且羰基基团与CyC基团结合。

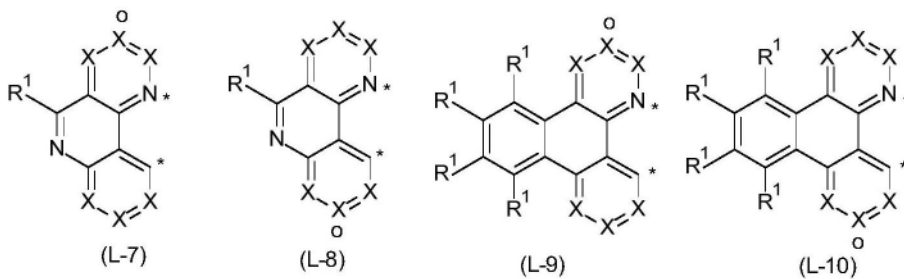
[0124] 同时,特别优选式(9)的基团,当这导致环形成得到六元环时,如下文例如式(L-

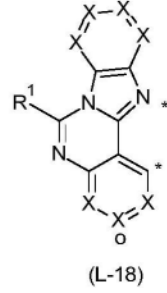
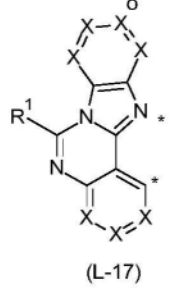
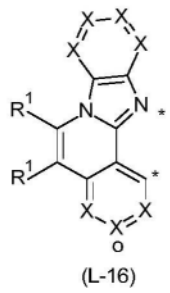
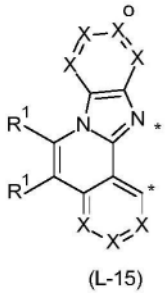
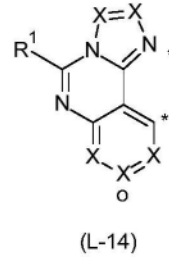
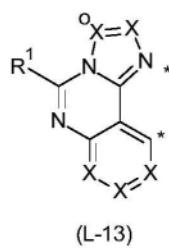
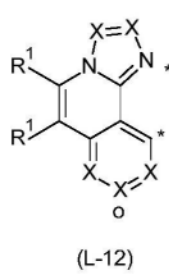
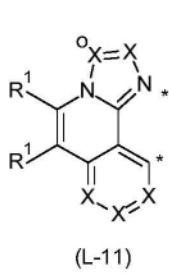
21) 和 (L-22) 所示。

[0125] 通过在不同环上的两个R基团之间形成环而产生的优选配体是如下所示的式(L-3)至(L-30)的结构:

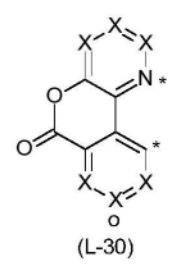
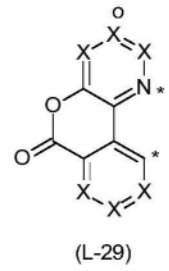
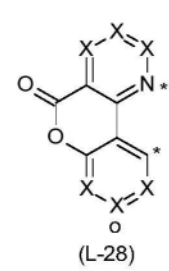
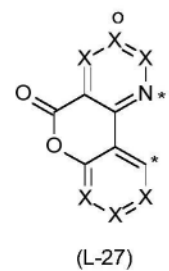
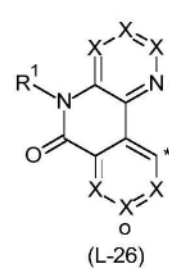
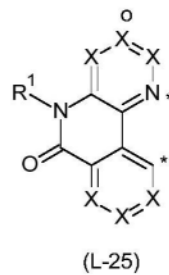
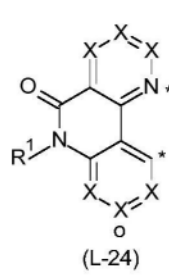
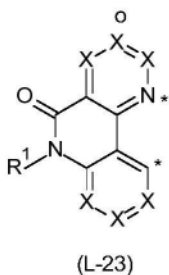
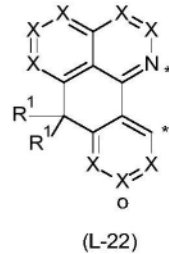
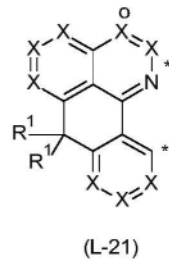
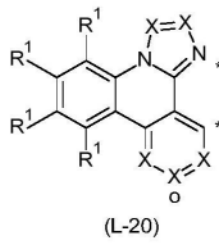
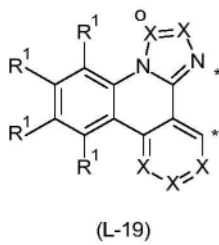


[0126]





[0127]



[0128] 其中使用的符号具有上文给出的定义并且式(2)中的“o”表示亚配体与V基团连接的位置。

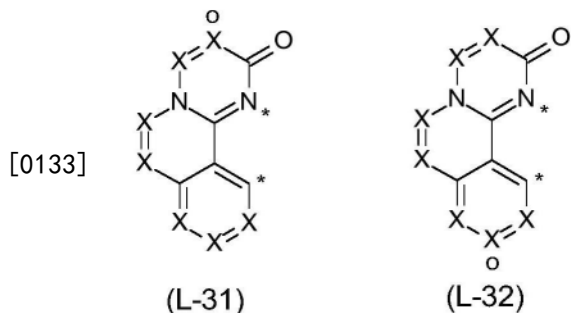
[0129] 在式(L-3)至(L-30)的配体或亚配体的一个优选实施方式中,总共一个符号X是N并且其它符号X是CR,或者所有符号X是CR。

[0130] 在本发明的另一个实施方式中,优选的是,在基团(CyC-1)至(CyC-20)或(CyD-1)至(CyD-18)中或者在配体或亚配体(L-3)至(L-30)中,当作为与该氮原子相邻的取代基键合的R基团不是氢或氘时,原子X之一是N。这类似地适用于优选的结构(CyC-1a)至(CyC-

20a) 或 (CyD-1a) 至 (CyD-18a), 其中与非配位氮原子相邻键合的取代基优选为并非氢或氘的R基团。

[0131] 在这种情况下, 该取代基R优选是选自以下的基团: CF_3 , OCF_3 , 具有1至10个碳原子的烷基基团, 尤其是具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团, OR^1 , 其中 R^1 是具有1至10个碳原子的烷基基团, 尤其是具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团, 具有2至10个碳原子的二烷基氨基基团或具有5至10个芳族环原子的芳基或杂芳基基团。这些基团是空间要求高的基团。进一步优选地, 该R基团还可以与相邻的R基团形成环。

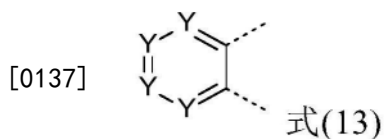
[0132] 其它合适的双齿配体或亚配体是下式 (L-31) 或 (L-32) 的配体或亚配体:



[0134] 其中R具有上文给出的定义, *代表与铈的配位位置, 式 (2) 中的“o”代表亚配体与V的键联位置, 并且其它符号如下:

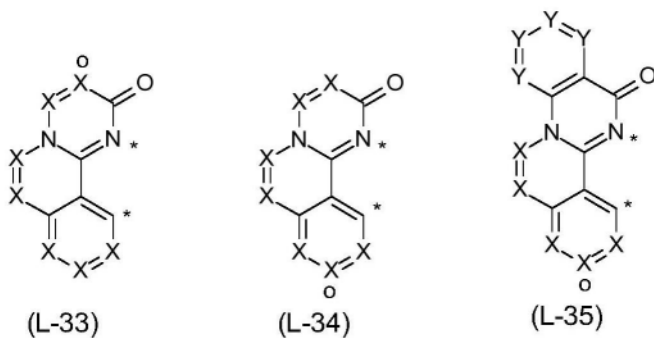
[0135] X在每种情况下相同或不同并且是CR或N, 条件是每个环不超过一个X符号是N。

[0136] 当与配体或亚配体 (L-31) 和 (L-32) 中相邻碳原子键合的两个R基团彼此形成芳族环时, 该环与两个相邻碳原子一起优选为下式 (13) 的结构:

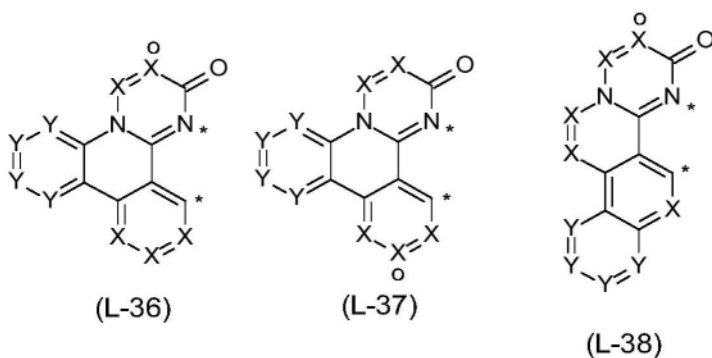


[0138] 其中虚线键表示该基团在配体或亚配体内的键联, 并且Y在每种情况下相同或不同并且是 CR^1 或N, 并且优选不超过一个符号Y是N。

[0139] 在配体或亚配体 (L-31) 或 (L-32) 的一个优选实施方式中, 存在不超过一个这样的稠合基团。配体或亚配体因此优选具有下式 (L-33) 至 (L-38):



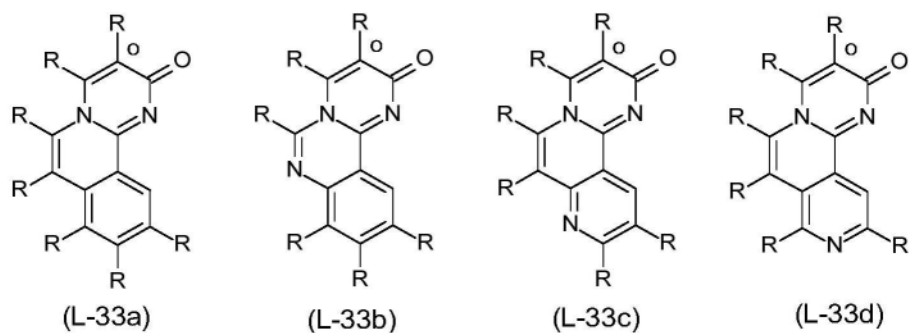
[0140]



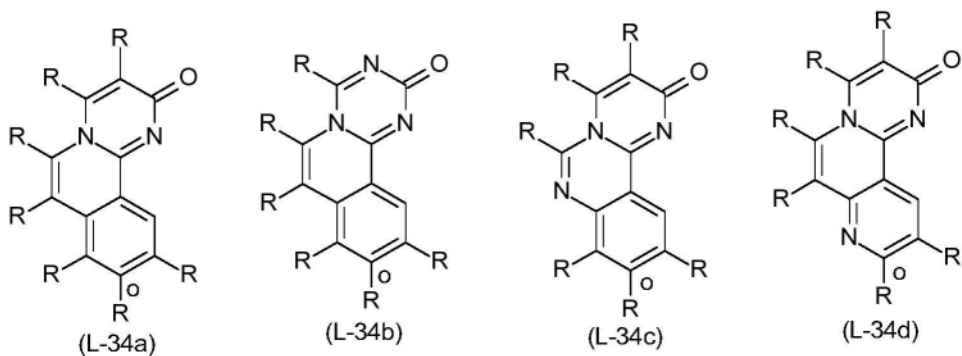
[0141] 其中X在每种情况下相同或不同并且是CR或N,但是R基团一起不形成芳族或杂芳族环系,并且其它符号具有上文给出的定义。

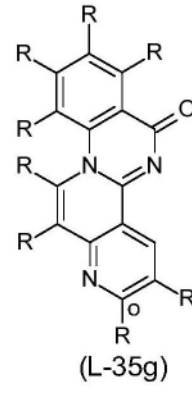
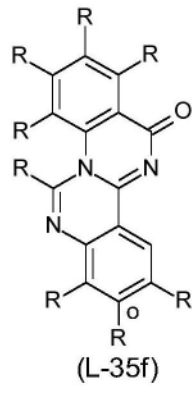
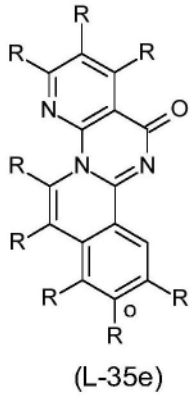
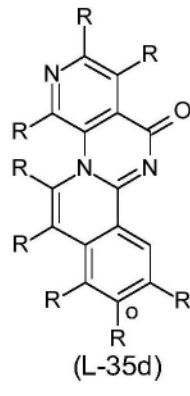
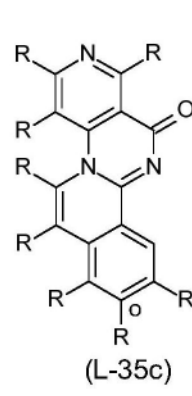
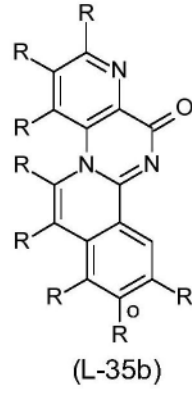
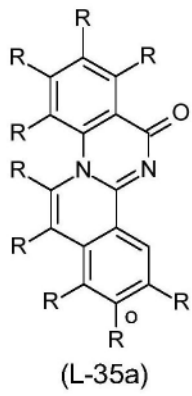
[0142] 在本发明的一个优选实施方式中,在式(L-31)至(L-38)的配体或亚配体中,总共0、1或2个符号X和可能存在的Y是N.更优选地,总共0或1个符号X和可能存在的Y是N。

[0143] 式(L-33)至(L-38)的优选实施方式是下式(L-33a)至(L-38f)的结构:

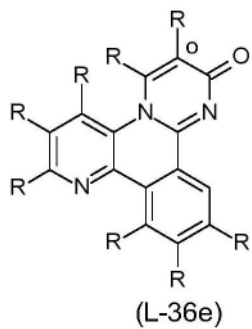
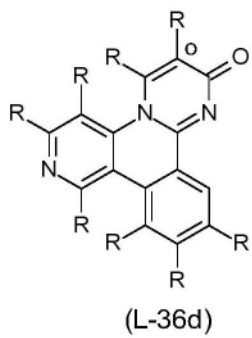
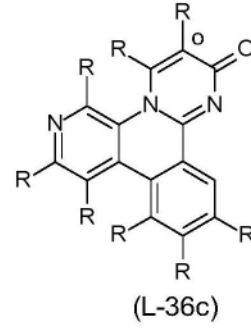
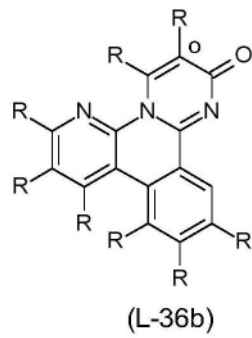
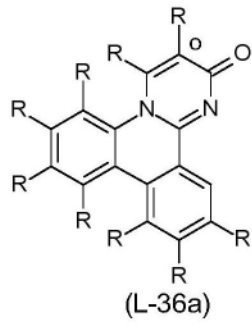


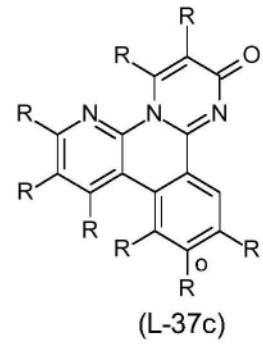
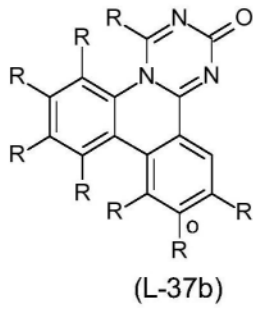
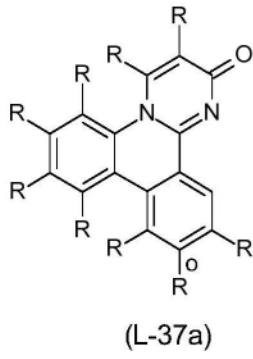
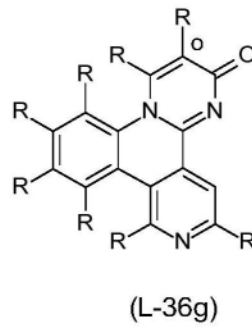
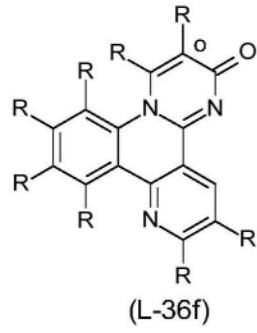
[0144]



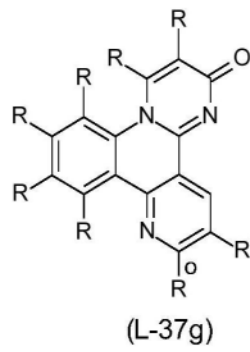
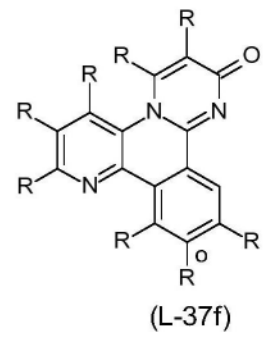
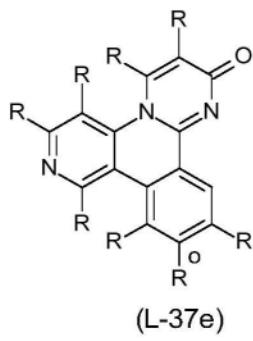
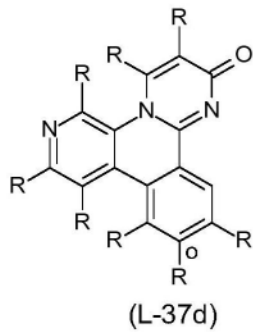


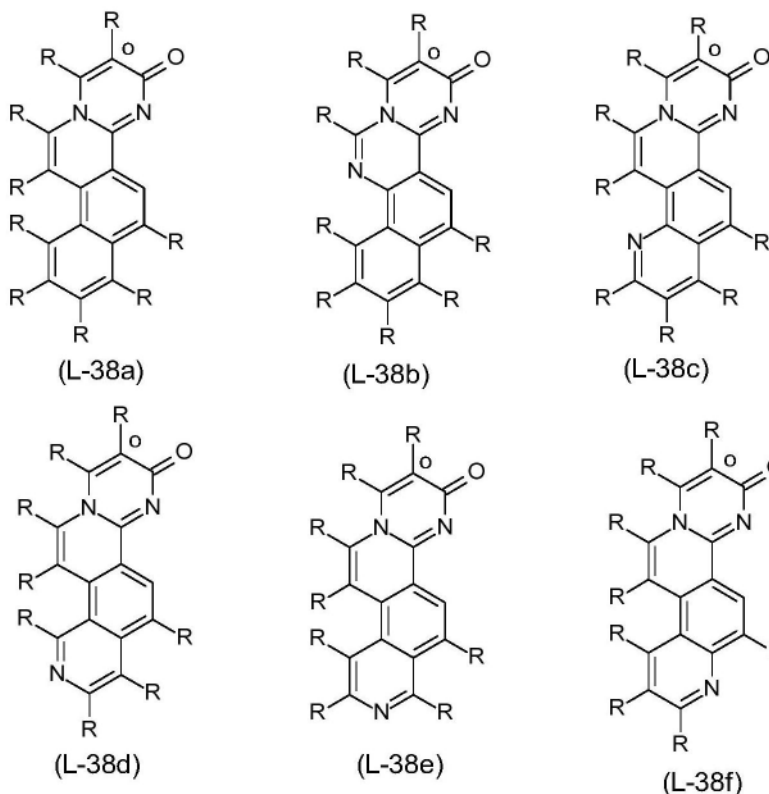
[0145]





[0146]



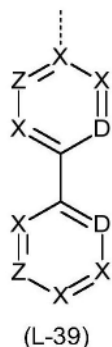


[0148] 其中使用的符号具有上文给出的定义,并且“o”表示与桥V的键联位置,在这种情况下,不存在相应的R基团。

[0149] 在本发明的一个优选实施方式中,与金属配位的邻位的X基团是CR。在该基团中,在与金属配位的邻位键合的R优选选自H、D、F和甲基。

[0150] 在本发明的另一个实施方式中,当与该氮原子相邻键合的取代基是并非H或D的R基团时,优选原子X之一是N。在这种情况下,该取代基R优选是选自以下的基团:CF₃,OCF₃,具有1至10个碳原子的烷基基团,尤其是具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,OR¹,其中R¹是具有1至10个碳原子的烷基基团,尤其是具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,具有2至10个碳原子的二烷基氨基基团或具有5至10个芳族环原子的芳基或杂芳基基团。这些基团是空间要求高的基团。进一步优选地,该R基团还可以与相邻的R基团形成环。

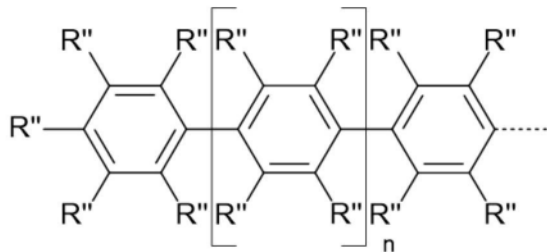
[0151] 在本发明的一个优选实施方式中,L_{act}是下式(L-39)的配体或亚配体,其经由两个D基团与铈配位,并且当络合物是式(2)之一时,其经由虚线键与V键合,在这种情况下,相应的X是C:



[0152]

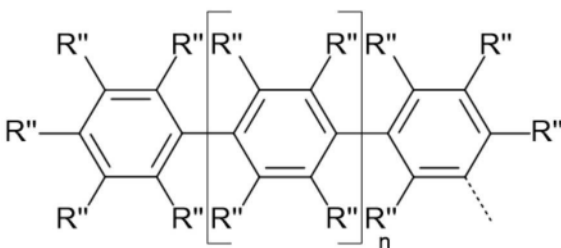
[0153] 其中:

- [0154] D是C或N,条件是一个D是C并且另一个D是N;
 [0155] X在每种情况下相同或不同并且是CR或N;
 [0156] Z是CR'、CR或N,条件是恰好一个Z是CR'并且另一个Z是CR或N;
 [0157] 其中每个环最多一个符号X或Z是N;
 [0158] R'是下式(14)或(15)的基团:



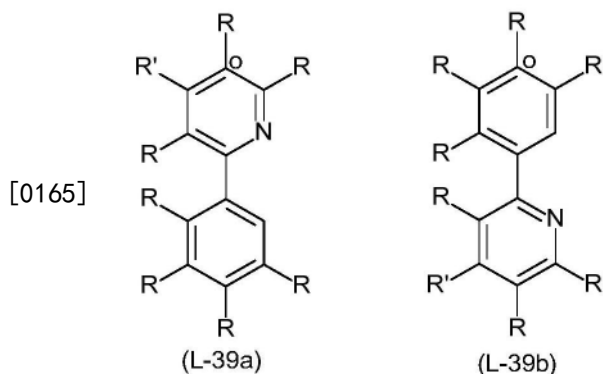
式(14)

[0159]



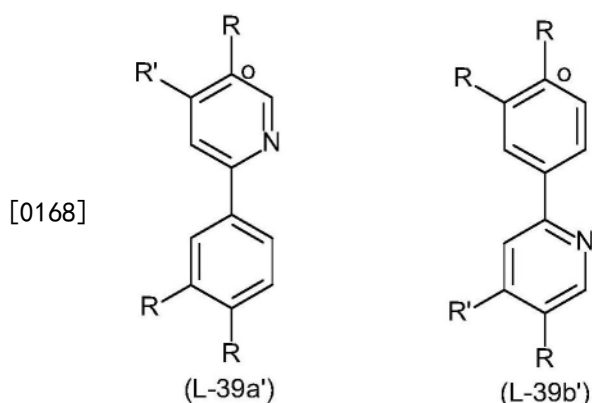
式(15)

- [0160] 其中虚线键表示所述基团的连接;
 [0161] R''在每种情况下相同或不同并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替,或具有2至10个碳原子的烯基基团,其中一个或多个氢原子也可以被D或F代替;同时,两个相邻的R''基团或相邻苯基基团上的两个R''基团一起也可以形成环系;或相邻苯基基团上的两个R''一起是选自C(R¹)₂、NR¹、O和S的基团,使得两个苯基环与桥接基团一起是咪唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩,并且其它R''如上文所定义;
 [0162] n是0、1、2、3、4或5。
 [0163] 在相邻苯基基团上的两个取代基R''形成环的情况下,结果也可能是茈或菲或联三苯叉。同样可能的是,如上所述,相邻苯基基团上的两个R''一起是选自NR¹、O和S的基团,使得两个苯环与桥接基团一起是咪唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩。
 [0164] 在本发明的一个优选实施方式中,X在每种情况下相同或不同并且是CR。进一步优选地,一个Z基团是CR并且另一个Z基团是CR'。更优选地,在式(L-39)的配体或亚配体中,X基团在每种情况下相同或不同并且是CR,并且同时一个Z基团是CR和另一个Z基团是CR'。配体或亚配体L¹优选具有下式(L-39a)或(L-39b)之一的结构,其中式(L-39)的多足结构与桥V的键联是经由“o”标识的位置连接并且没有R基团键合在该位置,



[0166] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0167] 更优选地,式(L-39)的亚配体L具有下式(L-39a')或(L-39b')之一的结构,其中式(L-39)的多足结构与桥V的键联是经由“o”标识的位置连接并且没有R基团键合在该位置,



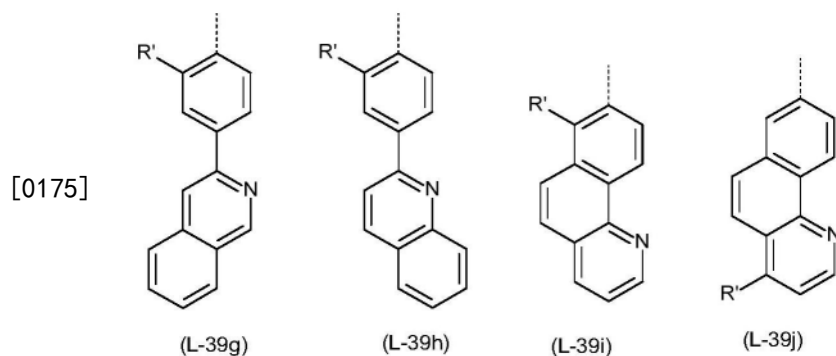
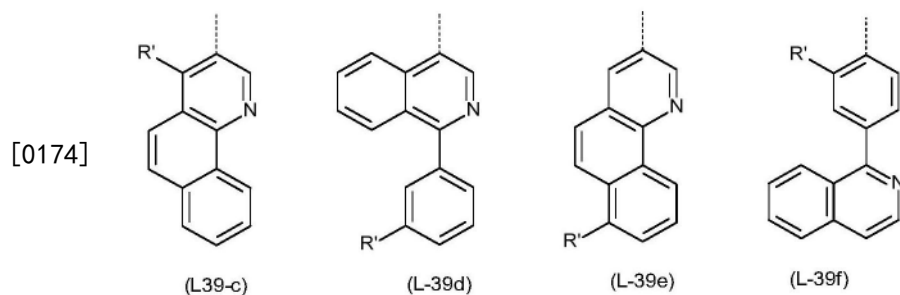
[0169] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0170] 式(L-39)或式(L-39a)、(L-39b)、(L-39a')和(L-39d')的亚配体 L_{act} 中的R基团优选选自以下:H,D,CN, OR^1 ,具有1至6个碳原子,优选具有1至3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,或具有2至6个碳原子,优选2至4个碳原子的烯基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^1 基团取代,或可以被一个或多个非芳族 R^1 基团取代的苯基基团。两个或更多个相邻的R基团在此也可以一起形成环系。

[0171] 在这种情况下,与邻位的配位原子键合的取代基R优选选自以下:H、D、F和甲基,更优选H、D和甲基,并且尤其是H和D。

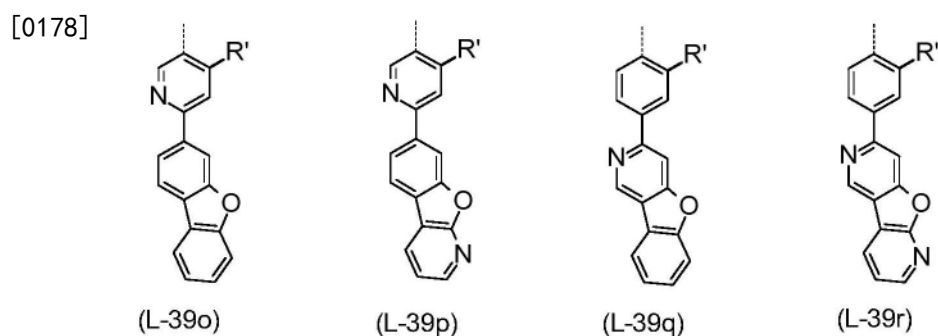
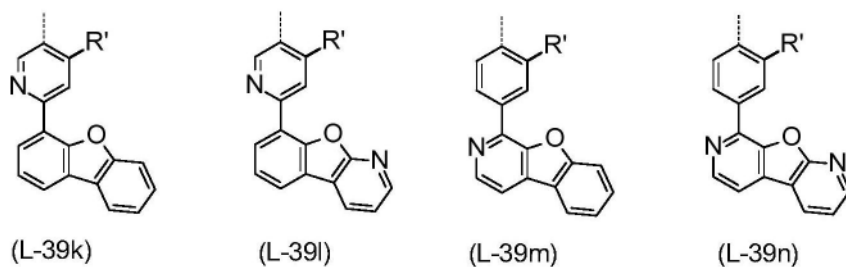
[0172] 此外,优选的是所有在 R' 邻位的取代基R都是H或D。

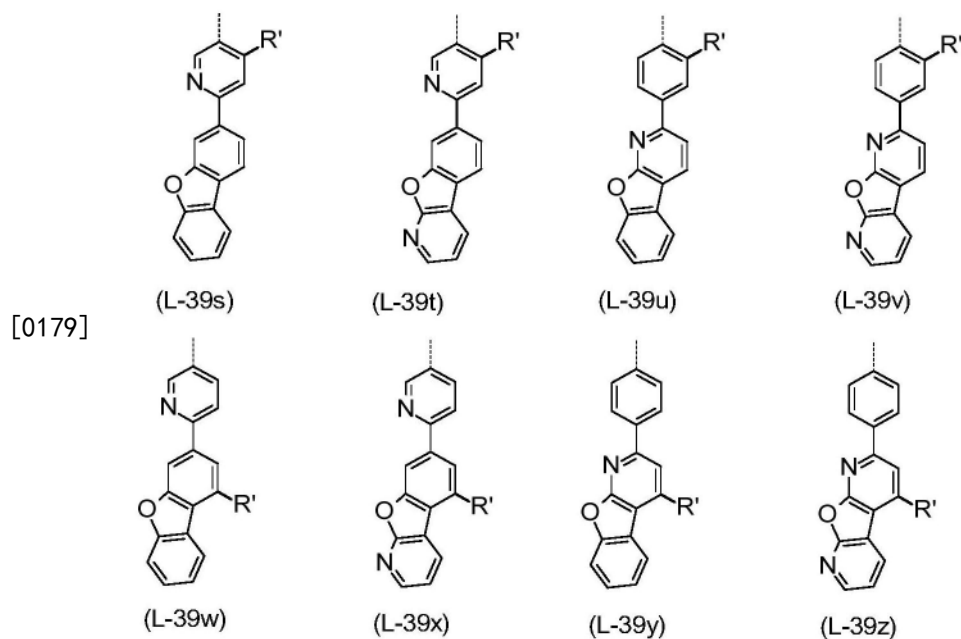
[0173] 当式(L-39)的亚配体 L_{act} 中的R基团一起形成环系时,优选为脂族、杂脂族或杂芳族环系。此外,优选在亚配体 L_{act} 的两个环上的两个R基团之间成环,优选形成菲啶,或还可以含有其它氮原子的菲啶。当R基团一起形成杂芳族环系时,优选形成选自以下的结构:喹啉、异喹啉、二苯并呋喃、二苯并噻吩和咪唑,其中的每个可以被一个或多个 R^1 基团取代,并且其中二苯并呋喃、二苯并噻吩和咪唑中的单个碳原子也可以被N代替。特别优选的是喹啉、异喹啉、二苯并呋喃和氮杂二苯并呋喃。在此稠合结构可以在任何可能的位置键合。优选的具有稠合苯并基团的亚配体 L_1 是下面列出的式(L-39c)至(L-39j)的结构,其中式(L-39)的多足结构与桥V的键联是经由虚线键标识的位置连接:



[0176] 其中所述配体各自还可以被一个或多个另外的R基团取代并且稠合结构可以被一个或多个R¹基团取代。优选地,不存在另外的R或R¹基团。

[0177] 优选的具有稠合苯并呋喃或氮杂苯并呋喃基团的式(L-39)的亚配体L_{act}是下面列出的式(L-39k)至(L-39z)的结构,其中式(L-39)的多足结构与桥V的键联是经由虚线键标识的位置连接并且没有R基团键合到该位置:





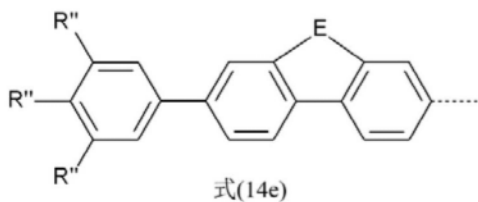
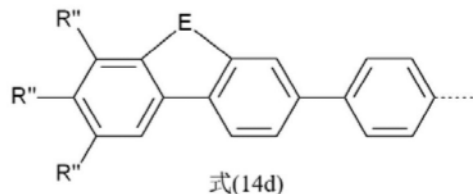
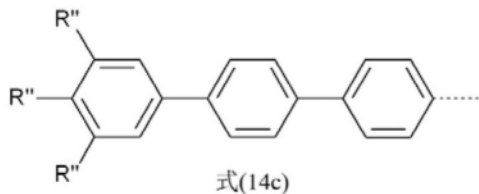
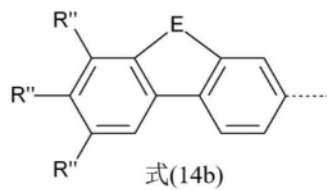
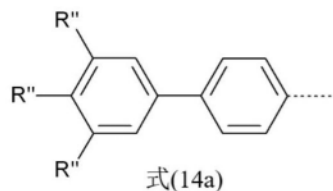
[0180] 其中所述配体各自还可以被一个或多个另外的R基团取代并且稠合结构可以被一个或多个R¹基团取代。优选地,不存在另外的R或R¹基团。这些结构中的O也可以被S或NR¹代替。

[0181] 如上所述,R'是式(14)或(15)的基团。此处两个基团的区别仅在于式(14)的基团与配体或亚配体L¹在对位键合,而式(15)的基团在间位键合。

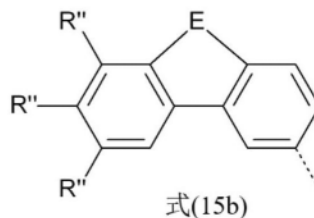
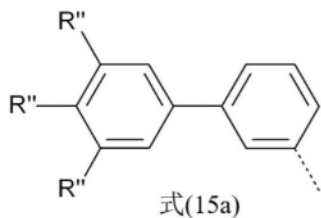
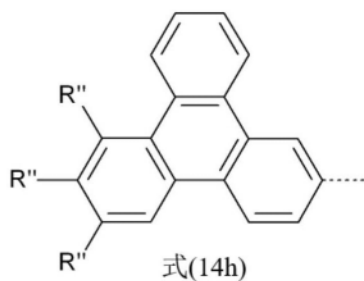
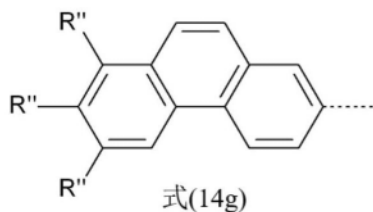
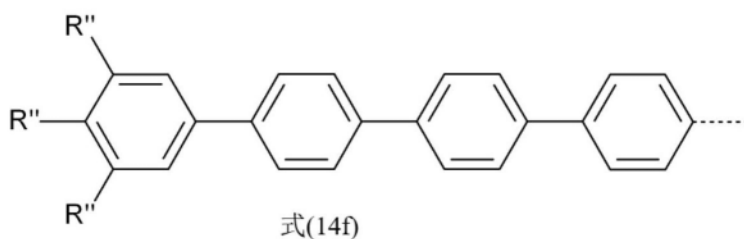
[0182] 在本发明的一个优选实施方式中,n=0、1或2,优选为0或1并且最优选为0。

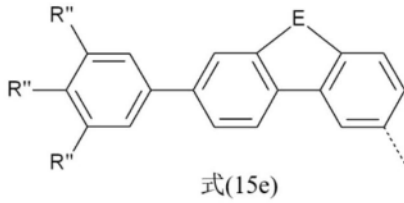
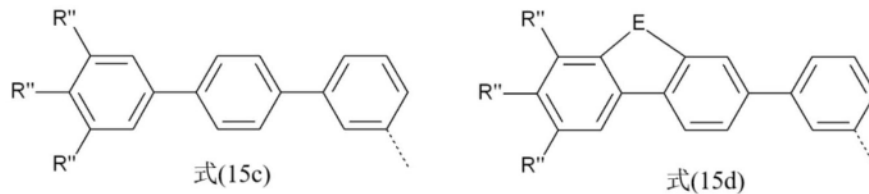
[0183] 在本发明的另一个优选实施方式中,在邻位与碳原子(式(14)或(15)的基团由此与苯基吡啶配体键合)键合的两个取代基R''相同或不同并且是H或D。

[0184] 式(14)的结构的优选实施方式是式(14a)至(14h)的结构,并且式(15)的结构的优选实施方式是式(15a)至(15h)的结构:

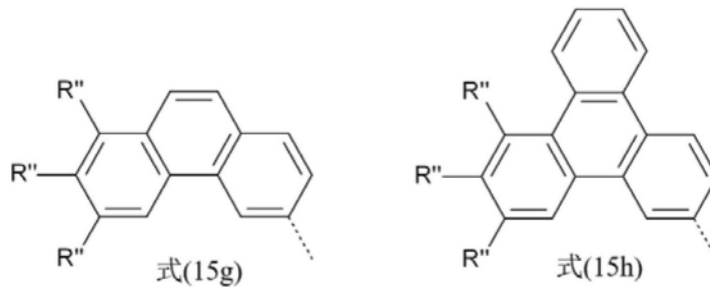
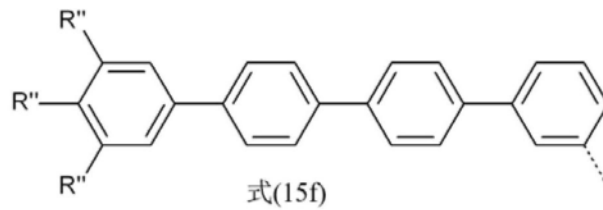


[0185]





[0186]

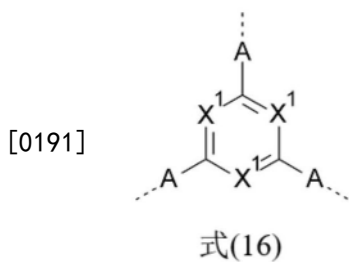


[0187] 其中E是 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O或S,并且使用的其它符号具有上文给出的定义。在此,当E= $C(R^1)_2$ 时, R^1 在每种情况下优选相同或不同并且是具有1至6个碳原子,优选具有1至4个碳原子的烷基基团,更优选是甲基。此外,当E= NR^1 时, R^1 优选为具有5至30个芳族环原子,优选具有6至24个芳族环原子,更优选具有6至12个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,尤其是苯基。

[0188] 式(14)或(15)或优选实施方式的基团上的优选取代基 R'' 选自以下:H、D、CN和具有1至4个碳原子的烷基基团,更优选H、D或甲基。

[0189] 式(2)的络合物是具有三足六齿配体的络合物,其中三个亚配体 L_{act} 和L通过桥接单元V彼此共价键合。这些与式(1)的络合物相比具有以下优点:它们通过亚配体 L_{act} 和L的共价键联具有更高的稳定性。

[0190] 在本发明的一个优选实施方式中,桥接单元V是下式(16)的基团,其中虚线键表示亚配体 L_{act} 和L的键联位置:



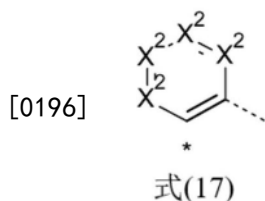
[0191]

[0192] 其中:

[0193] X^1 在每种情况下相同或不同并且是CR或N;

[0194] X^2 在每种情况下相同或不同并且是CR或N;

[0195] A在每种情况下相同或不同并且是 CR_2-CR_2 、 CR_2-O 、 CR_2-NR 、 $C(=O)-O$ 、 $C(=O)-NR$ 或下式(17)的基团:



[0197] 其中在每种情况下的虚线键表示双齿亚配体 L_{act} 或L与该结构的键合位置,*表示式(17)的单元与中心三价芳基或杂芳基基团的键联位置。

[0198] 当 $X^2=CR$ 时,式(17)的基团中的优选取代基选自上述取代基R。

[0199] 在本发明的一个优选实施方式中,A在每种情况下相同或不同并且是 CR_2-CR_2 或式(17)的基团。在此优选以下实施方式:

[0200] -所有三个A基团都是相同的式(17)的基团;

[0201] -两个A基团是相同的式(17)的基团,并且第三个A基团是 CR_2-CR_2 ;

[0202] -一个A基团是式(17)的基团,而两个其它A基团是相同的 CR_2-CR_2 基团;或者

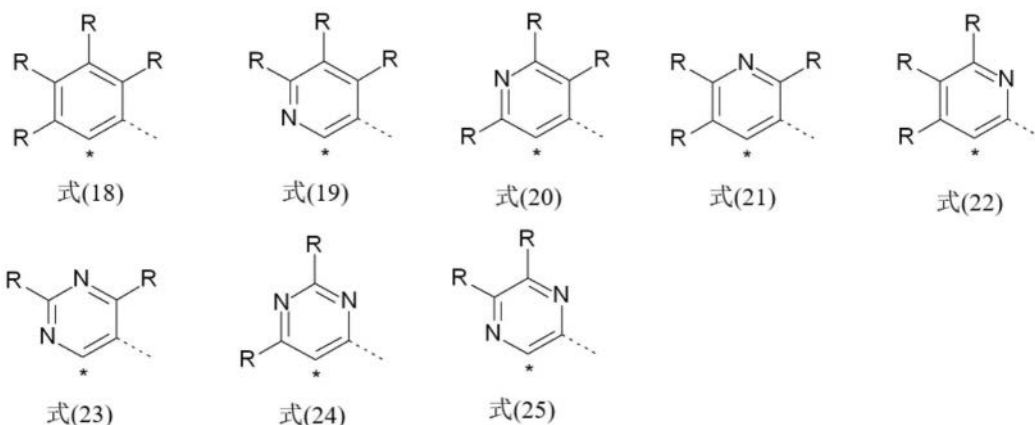
[0203] -所有三个A基团都是相同的 CR_2-CR_2 基团。

[0204] 此处“相同的式(17)的基团”是指这些基团都具有相同的基础骨架和相同的取代。此外,“相同的 CR_2-CR_2 基团”是指这些基团都具有相同的取代。

[0205] 当A是 CR_2-CR_2 时,R优选在每种情况下相同或不同并且是H或D,更优选H。

[0206] 式(17)的基团是芳族或杂芳族六元环。在本发明的一个优选实施方式中,式(17)的基团在芳基或杂芳基基团中含有不超过一个杂原子。这并不意味着与该基团键合的任何取代基也不能含有杂原子。此外,该定义并不意味着取代基形成的环不会产生稠合的芳族或杂芳族结构,例如萘、苯并咪唑等。式(17)的基团优选选自苯、吡啶、嘧啶、吡嗪和哒嗪。

[0207] 式(17)基团的优选实施方式是下式(18)至(25)的结构:

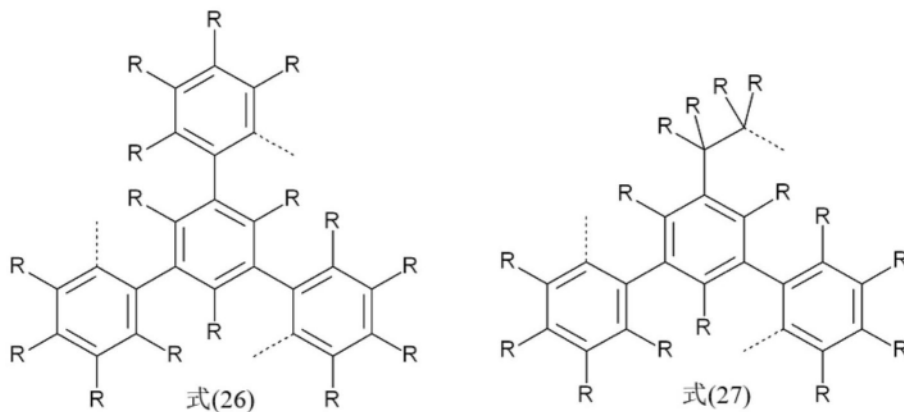


[0209] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

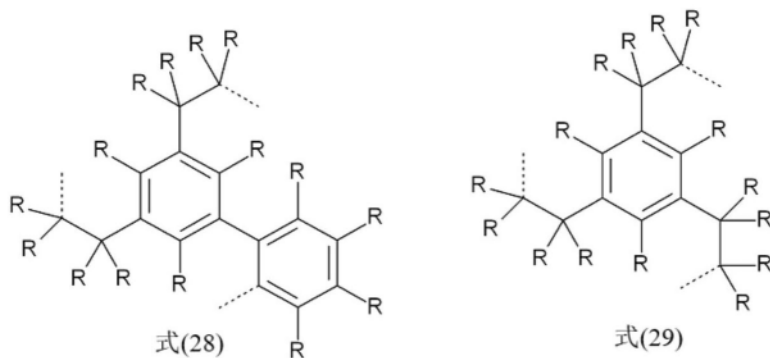
[0210] 特别优选式(18)至(22)的任选取代的六元芳族环和六元杂芳族环。非常特别优选邻苯亚基,即式(18)的基团。

[0211] 同时,也如上文对取代基的描述中所详述的,相邻的取代基也可以一起形成环系,使得可以形成稠合结构,包括稠合的芳基和杂芳基基团,例如萘、喹啉、苯并咪唑、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

[0212] 下文描述的是桥头V的优选实施方式,即式(16)的结构。式(16)的基团的优选实施方式是下式(26)至(29)的结构:

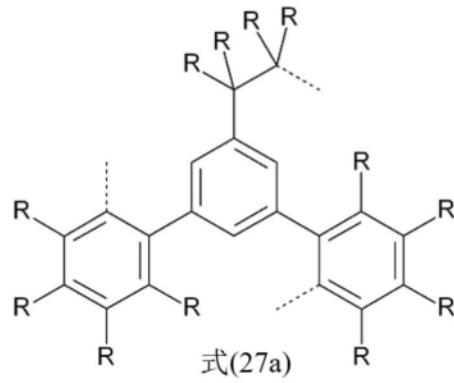
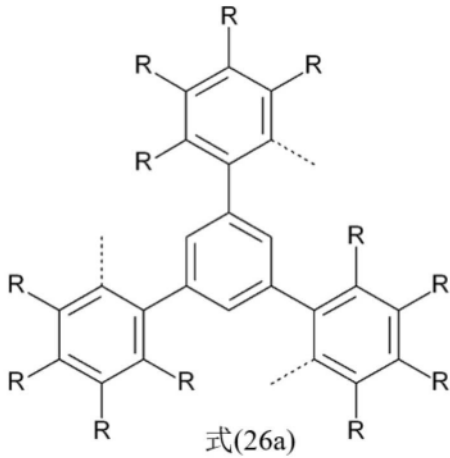


[0213]

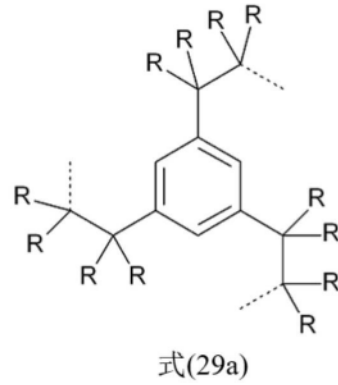
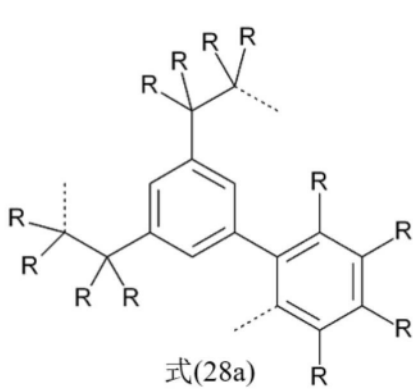


[0214] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0215] 更优选地,式(26)至(29)的中心环中的所有取代基R均为H,因此结构优选选自式(26a)至(29a)

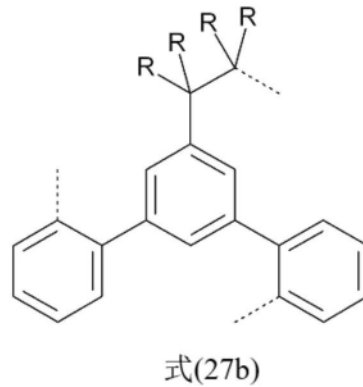
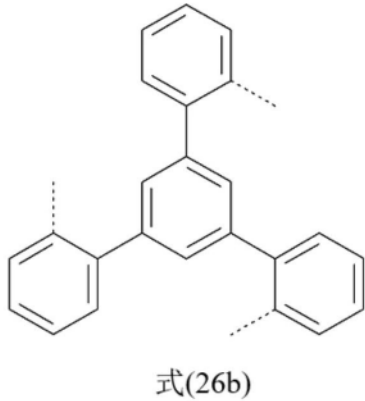


[0216]

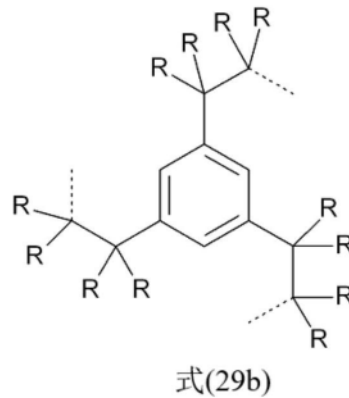
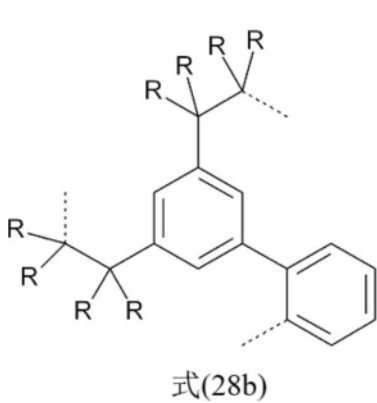


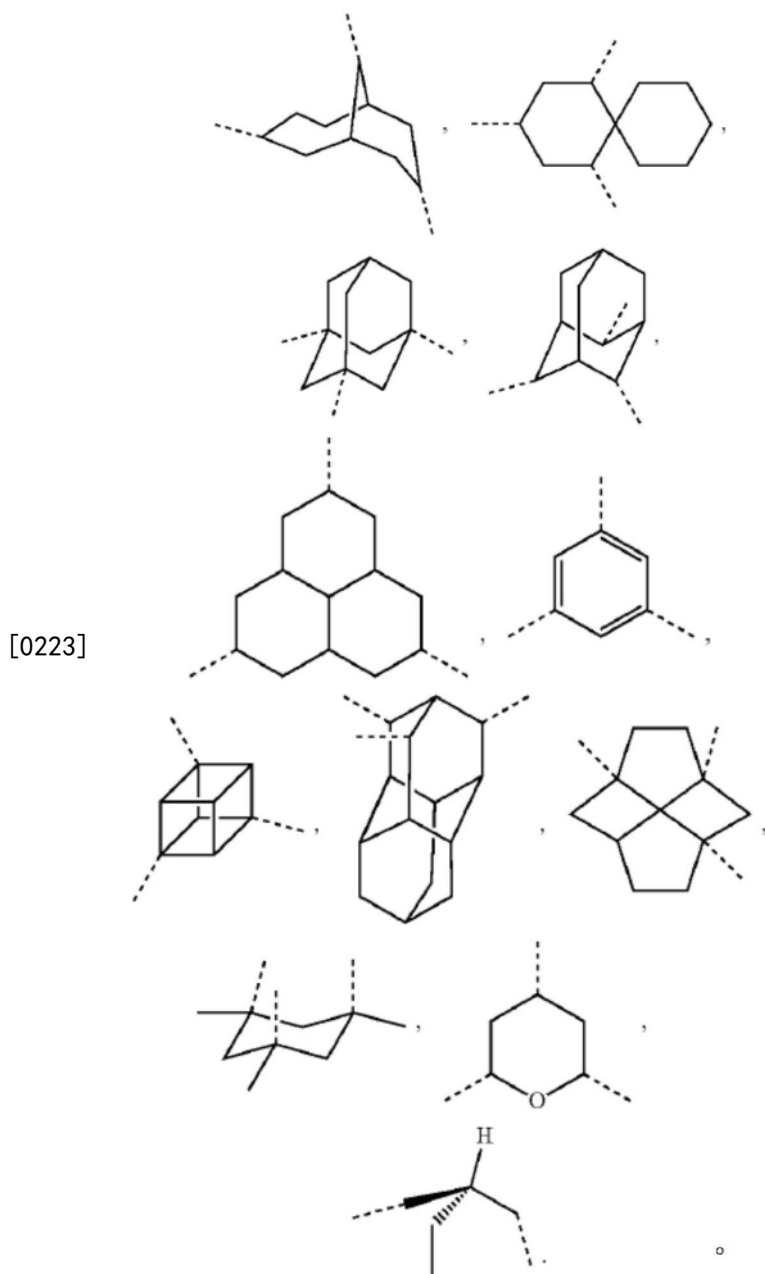
[0217] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0218] 更优选地,式(26)至(29)的基团选自下式(26b)至(29b)的结构:



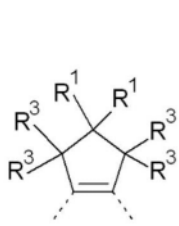
[0219]



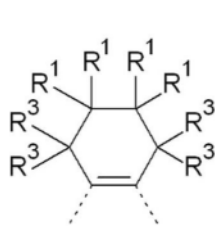


[0224] 下面描述了可存在于上述亚配体 L_{act} 和/或L上的优选取代基,但也可存在于式(16)结构中的二价芳亚基或杂芳亚基基团上,即在式(17)的结构中。

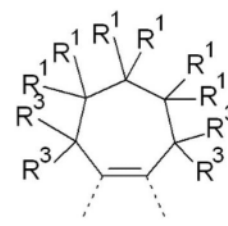
[0225] 在本发明的另一个实施方式中,本发明的金属络合物含有两个R取代基或两个 R^1 取代基,它们与相邻的碳原子键合并一起形成根据下文描述的式之一的脂族环。在这种情况下,形成该脂族环的两个R取代基可以存在于式(16)的桥上和/或一个或多个双齿亚配体上。由两个R取代基一起或由两个 R^1 取代基一起成环而形成的脂族环优选由下式(30)至(36)之一描述:



式(30)

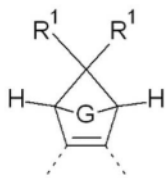


式(31)

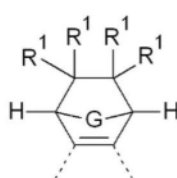


式(32)

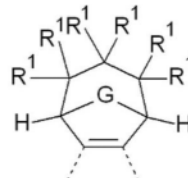
[0226]



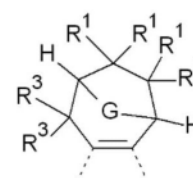
式(33)



式(34)



式(35)



式(36)

[0227] 其中 R^1 和 R^2 具有上文给出的定义,虚线键表示配体中两个碳原子的连接,并且此外:

[0228] G是具有1、2或3个碳原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代的烷亚基基团, $-CR^2=CR^2-$ 或具有5或6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芳亚基或杂芳亚基基团;

[0229] R^3 在每种情况下相同或不同并且是H, F, 或 OR^2 , 具有1至10个碳原子的直链烷基基团, 具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团, 其中所述烷基基团在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代, 其中一个或多个非相邻的 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, 或具有5或6个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代的芳基或杂芳基基团; 同时, 与相同碳原子键合的两个 R^3 基团可以一起形成脂族环系, 从而形成螺环系; 此外, R^3 与相邻的R或 R^1 基团可以形成脂族环系。

[0230] 在上述式(30)至(36)的结构和这些结构指定为优选的进一步实施方式中, 在两个碳原子之间在形式意义上描述了双键。当这两个碳原子结合到芳族或杂芳族体系中并且因此这两个碳原子之间的键在形式上介于单键键合水平与双键键合水平之间时, 这是化学结构的简化。

[0231] 式(30)至(36)的基团的优选实施方式可见于专利申请WO 2014/023377、WO 2015/104045和WO 2015/117718中。

[0232] 当R基团键合在双齿配体或亚配体 L_{act} 或L内或键合在式(16)或优选实施方式内键合的式(17)的二价芳亚基或杂芳亚基基团内时, 这些R基团在每种情况下相同或不同并且优选选自以下: H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, 具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2至10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, 其中所述烷基或烯基基团在每种情况下可以被一个或多个 R^1 基团取代, 或可以被一个或多个非芳族 R^1 基团取代的苯基基团, 或具有5或6个芳族环原子并且可以被一个或多个非芳族 R^1 基团取代的杂芳基基团; 同时, 两个相邻的R基团一起或R与 R^1 一起也可以形成单环或多环的脂族或芳族环系。更优选地, 这些R基团在每种情况下相同或不同并且选自以下: H, D, F, $N(R^1)_2$, 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, 其中一个或多个氢原子可以被D或F代替, 或可以被一个或多个非芳族 R^1 基团

取代的苯基基团,或具有6个芳族环原子并且可以被一个或多个非芳族 R^1 基团取代的杂芳基基团;同时,两个相邻的 R 基团一起或 R 与 R^1 一起也可以形成单环或多环的脂族或芳族环系。

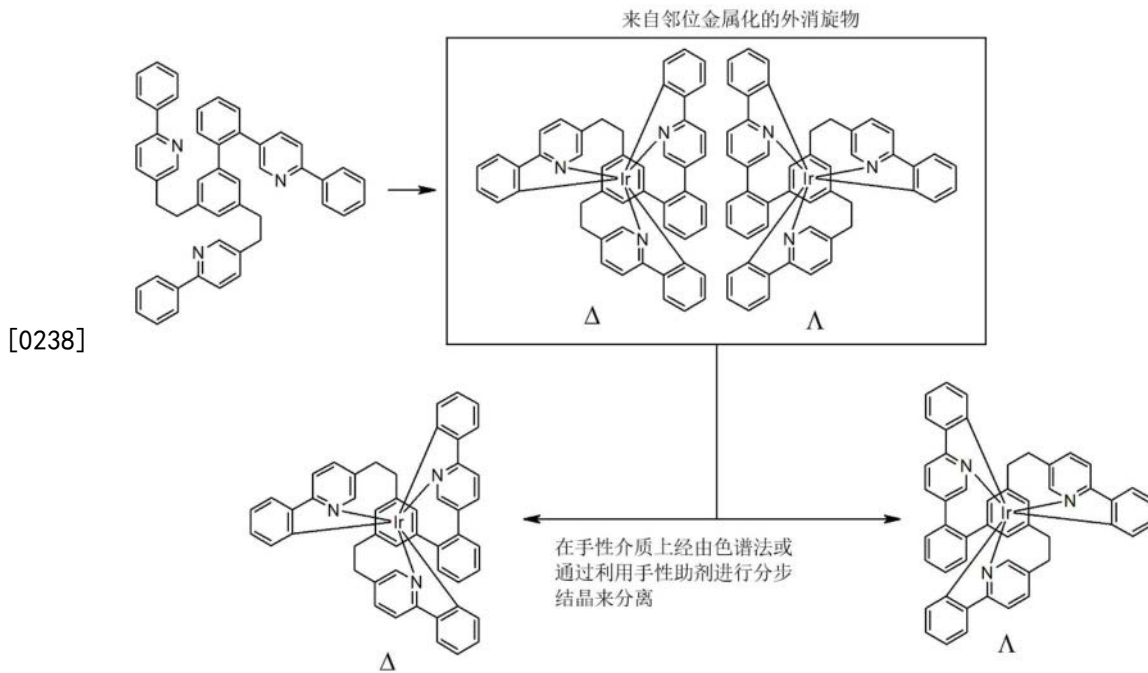
[0233] 优选的与 R 键合的 R^1 基团在每种情况下相同或不同并且是 $H, D, F, N(R^2)_2, CN$,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中所述烷基基团在每种情况下可以被一个或多个 R^2 基团取代,或可以被一个或多个 R^2 基团取代的苯基基团,或具有5或6个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代的杂芳基基团;同时,两个或更多个相邻的 R^1 基团一起可以形成单环或多环的脂族环系。特别优选的与 R 键合的 R^1 基团在每种情况下相同或不同并且是 H, F, CN ,具有1至5个碳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,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^2 基团取代,或可以被一个或多个 R^2 基团取代的苯基基团,或具有5或6个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^2 基团取代的杂芳基基团;同时,两个或更多个相邻的 R^1 基团一起可以形成单环或多环的脂族环系。

[0234] 优选的 R^2 基团在每种情况下相同或不同并且是 H, F 或具有1至5个碳原子的脂族烷基基团或具有6至12个碳原子的芳族烷基基团;同时,两个或更多个 R^2 取代基一起也可以形成单环或多环的脂族环系。

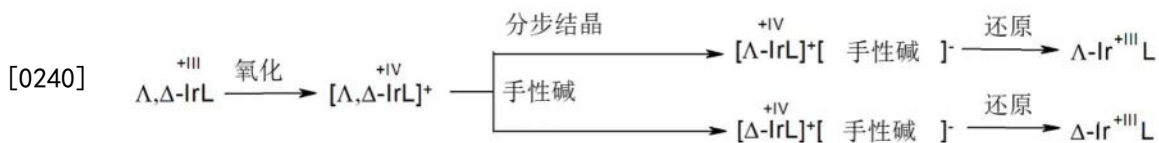
[0235] 在权利要求1的限制范围内,上述优选实施方式可根据需要相互组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选实施方式同时适用。

[0236] 本发明的铱络合物是手性结构。 IrL_2L' 或 $IrLL'L''$ 型双齿亚配体的三足络合物和杂配络合物均具有 C_1 对称性。如果络合物的三足配体另外也是手性的或带有三个不同的亚配体(类似于具有三个不同亚配体的杂配络合物,即 $IrLL'L''$ 型的情况),非对映异构体和多对映异构体的形成是可以的。在那种情况下,本发明的络合物包括不同非对映异构体的混合物或相应外消旋物和单独的分离的非对映异构体或对映异构体。

[0237] 立体化学关系在下文中以三足络合物为例阐述,但也以完全类似的方式适用于 IrL_2L' 或 $IrLL'L''$ 型双齿亚配体的杂配络合物。为清楚起见,所述络合物不是本发明的络合物;相反,使用简单的未被取代的多足络合物阐明了这种情况,但同样适用于本发明的络合物。如果在邻位金属化中使用具有两个相同亚配体的三足配体,则通常获得的是 C_1 对称络合物的外消旋混合物,即 Δ 和 Λ 对映异构体的外消旋混合物。这些可以通过标准方法(手性材料/柱的色谱法或通过结晶的光学离析)进行分离。



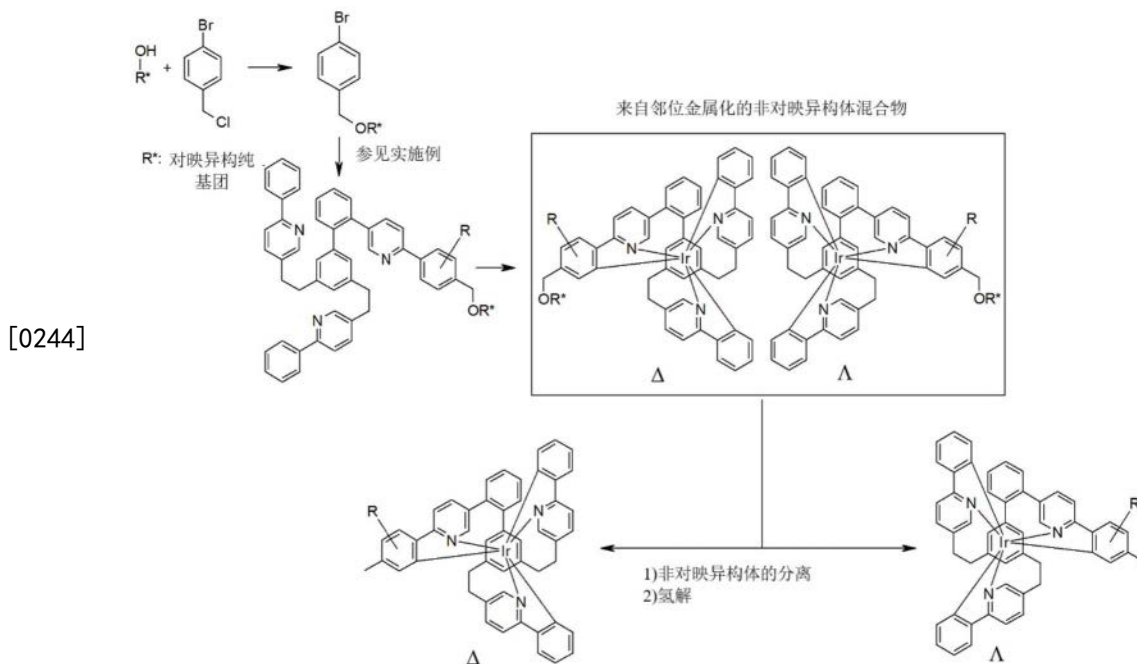
[0239] 经由非对映异构体盐对的分步结晶的光学离析可以通过常规方法实现。为此目的的一种选择是氧化不带电荷的Ir(III)络合物(例如用过氧化物或H₂O₂或通过电化学方法),将对映异构纯的单阴离子碱(手性碱)的盐添加到由此产生的阳离子Ir(IV)络合物,通过分步结晶分离由此产生的非对映异构盐,然后借助于还原剂(例如锌、水合肼、抗坏血酸等)将它们还原,得到对映异构纯的不带电络合物,如下面示意性所示:



[0241] 此外,通过在手性介质(例如R-或S-1,1-联萘酚)中络合,可以进行对映异构纯或对映异构富集的合成。

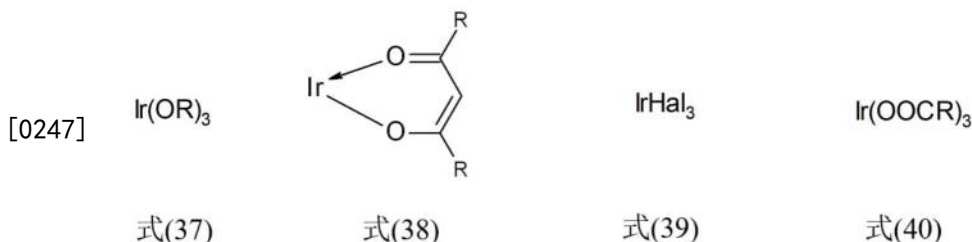
[0242] 如果在络合中使用具有三个不同亚配体的配体,则通常获得的是可以通过标准方法(色谱法、结晶等)分离的络合物的非对映异构体混合物。

[0243] 也可以选择性地合成对映异构纯的C₁对称络合物,如以下流程所示。为此目的,制备和络合对映异构纯的C₁对称配体,分离所得非对映异构体混合物,然后分离手性基团。



[0245] 本发明的三足络合物原则上可通过各种方法制备。通常,为此目的,铱盐与相应的游离配体反应。

[0246] 因此,本发明进一步提供了制备本发明化合物的方法,其通过使适当的游离配体与式(37)的铱醇盐、式(38)的酮酮酸铱、式(39)的卤化铱或式(40)的羧酸铱反应来进行



[0248] 其中R具有上文给出的定义, Hal = F、Cl、Br或I,并且铱反应物也可以是相应的水合物形式。此处R优选是具有1至4个碳原子的烷基基团。

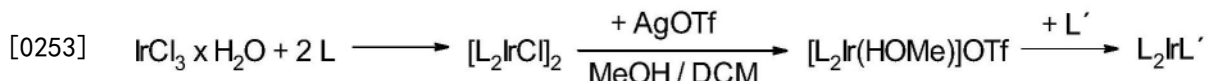
[0249] 同样可以使用带有醇盐和/或卤化物和/或羟基以及酮酮阴离子基团的铱化合物。这些化合物也可以是带电荷的。特别适合作为反应物的相应铱化合物公开在W0 2004/085449中。特别合适的是[$\text{IrCl}_2(\text{acac})_2$]⁻,例如Na[$\text{IrCl}_2(\text{acac})_2$],具有乙酰丙酮化物衍生物作为配体的金属络合物,例如Ir(acac)₃或三(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮酸)铱,和IrCl₃ · xH₂O,其中x通常是2至4的数字。

[0250] 络合物的合成优选如W0 2002/060910和W0 2004/085449中所述进行。在这种情况下,还可以例如通过加热或光化学方式和/或通过微波辐射激活合成。此外,还可以在高压釜中在高压和/或高温下进行合成。

[0251] 可以在有待邻位金属化的相应配体的熔体中不添加溶剂或熔融助剂的情况下进行反应。还可以任选添加溶剂或熔融助剂。合适的溶剂是质子性或非质子性溶剂,例如脂族和/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(二乙二醇二甲醚和三乙二醇二甲醚、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 (二甲基砜、环丁砜等)。合适的熔融助剂是在室温下呈固体形式但在反应混合物被加热时熔融并溶解反应物以便形成均质熔体的化合物。特别合适的是联苯, 间三联苯, 对三联苯, R-联萘酚或S-联萘酚或者相应的外消旋物, 1,2-双苯氧基苯、1,3-双苯氧基苯或1,4-双苯氧基苯, 三苯基氧化膦, 18-冠-6, 苯酚, 1-萘酚, 氢醌等。这里特别优选使用氢醌。

[0252] IrL₂L'型双齿配体的杂配络合物可以根据以下方案制备:



[0254] 从氯化铱(III)水合物开始, 通过在回流下与2当量配体L在质子溶剂或溶剂混合物(通常为2-乙氧基乙醇/水的3:1混合物)中反应, 制备氯二聚体[L₂IrCl]₂。对于进一步的邻位金属化, 首先通过与三氟甲磺酸银和甲醇(通常在二氯甲烷/甲醇中)反应将其转化为甲醇三氟甲磺酸盐[L₂Ir(HOMe)]OTf, 然后与配体L'进一步反应得到产物。在许多用于制备IrL₂L'型双齿配体的杂配络合物的情况中使用的该方法描述于例如WO 2010/027583或US 2014/0131676中。

[0255] 可以通过这些方法, 在必要时接着纯化, 例如色谱法、重结晶、热萃取和/或升华, 可以获得高纯度, 优选超过99% (通过¹H NMR和/或HPLC确定)的本发明化合物。

[0256] 本发明的化合物可以在电子器件中用作活性组分, 优选用作发光层中的发光体。本发明因此进一步提供本发明化合物在电子器件中的用途, 尤其是作为OLED发光层中的发光体。

[0257] 本发明还进一步提供了包含至少一种本发明化合物的电子器件。

[0258] 电子器件应理解是指包括阳极、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括阳极、阴极和至少一个含有至少一种本发明的铱络合物的层。优选的电子器件选自以下: 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) (后者应理解是指纯有机太阳能电池和染料敏化太阳能电池)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、氧传感器和有机激光二极管 (O-激光器), 其在至少一个层中包含至少一种本发明化合物。发射红外线的化合物适用于有机红外电致发光器件和红外传感器。特别优选有机电致发光器件。本发明化合物展现作为有机电致发光器件中的发光材料的特别良好的特性。因此本发明的一个优选实施方式是有机电致发光器件。

[0259] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外, 它还可以包括另外的层, 例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机p/n结。在这种情况下, 一个或多个空穴传输层可例如用金属氧化物如MoO₃或WO₃或用(全)氟化缺电子芳族化合物或用缺电子氰基取代的杂芳族化合物(例如根据JP 4747558、JP 2006-135145、US 2006/0289882、WO 2012/095143), 或用醌型体系(例如根据EP1336208)或用路易斯酸, 或用硼烷(例如根据US 2003/0006411、WO 2002/051850、WO 2015/049030)或用主族3、4或5的元素的羧酸盐(WO 2015/018539)进行p型掺杂, 和/或一个或多个电子传输层可以被n型掺杂。

[0260] 同样可以在两个发光层之间引入中间层,其具有例如激子阻挡功能和/或控制电致发光器件中的电荷平衡和/或产生电荷(电荷产生层,例如在具有两个或更多个发光层的层体系中,例如在发白光的OLED组件中)。然而,应该指出的是,这些层中的每一层不必都存在。

[0261] 在这种情况下,有机电致发光器件可以含有发光层,或者可以含有多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选地总体上具有在380nm和750nm之间的多个发光最大值,使得总体结果是白光发射;换句话说,在发光层中使用可以发荧光或发磷光的各种发光化合物。尤其优选的是三层体系,其中三个层展现蓝光、绿光和橙光或红光发射(关于基本结构,参见例如WO 2005/011013),或具有多于三个发光层的体系。所述体系也可以是混合体系,其中一个或多个层发荧光并且一个或多个其它层发磷光。优选实施方式是串联OLED。发白光的有机电致发光器件可用于照明应用,或者与滤色器一起用于全彩显示器。

[0262] 在本发明的一个优选实施方式中,有机电致发光器件在一个或多个发光层中包含本发明的铍络合物作为发光化合物。

[0263] 当本发明的铍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。基于发光体和基质材料的总混合物,本发明的铍络合物和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%并且尤其是5体积%至15体积%的本发明铍络合物。相应地,基于发光体和基质材料的总混合物,所述混合物含有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%并且尤其是95体积%至85体积%的基质材料。

[0264] 所用的基质材料通常可以是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。适用于本发明化合物的基质材料是酮,氧化膦,亚砷和砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)、m-CBP或在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,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746公开的双咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455公开的茛并咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160公开的氮杂咪唑,例如根据WO 2007/137725公开的双极性基质材料,例如根据WO 2005/111172公开的硅烷,例如根据WO 2006/117052公开的硼氮杂环戊烷或硼酸酯,例如根据WO 2010/054729公开的硅二氮杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/054730公开的磷二氮杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746公开的三嗪衍生物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578公开的铍络合物,例如根据WO 2009/148015、WO 2015/169412、WO 2017/148564或WO 2017/148565公开的二苯并咪唑衍生物,或例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877公开的桥接咪唑衍生物。

[0265] 此外可优选以混合物形式使用多种不同的基质材料,尤其是至少一种电子传导基质材料和至少一种空穴传导基质材料。优选的组合例如是使用芳族酮、三嗪衍生物或氧化膦衍生物与三芳基胺衍生物或咪唑衍生物作为本发明金属络合物的混合基质。同样优选使用电荷传输基质材料与没有显著参与(即使参与的话)电荷传输的电中性基质材料(称为“宽带隙主体”)的混合物,如例如在WO 2010/108579或WO 2016/184540中所述。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,如例如在WO 2014/094964中所述。

[0266] 进一步优选使用两种或更多种三重态发光体,尤其是两种或三种三重态发光体与一种或多种基质材料的混合物。在这种情况下,具有较短波发射光谱的三重态发光体用作具有较长波发射光谱的三重态发光体的共基质。例如,本发明的金属络合物可以与发射较短波长的金属络合物(例如发射蓝光、绿光或黄光的金属络合物)组合,作为共基质。例如,还可以使用本发明的金属络合物作为发射更长波长的三重态发光体(例如用于发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长的金属络合物都是本发明的化合物时也可以是优选的。在使用三种三重态发光体的混合物的情况下的优选实施方式是两种用作共主体并且一种用作发光材料。这些三重态发光体优选具有绿色、黄色和红色或蓝色、绿色和橙色的发光颜色。

[0267] 发光层中的优选混合物包含电子传输主体材料,即所谓的“宽带隙”主体材料,由于其电子特性,其在很大程度上不参与(即使参与的话)层中的电荷传输;共掺杂剂,它是一种在比本发明化合物更短的波长下发光的三重态发光体;以及本发明化合物。

[0268] 发光层中进一步优选的混合物包含电子传输主体材料,即所谓的“宽带隙”主体材料,由于其电子特性,其在显著程度上不参与(即使参与的话)层中的电荷传输;空穴传输主体材料;共掺杂剂,它是一种在比本发明化合物更短的波长下发光的三重态发光体;以及本发明化合物。

[0269] 本发明化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作为电子传输材料,例如在电子传输层中。同样可以使用本发明的化合物作为发光层中其它磷光金属络合物的基质材料。

[0270] 优选的阴极是具有低逸出功的金属,由多种金属组成的金属合金或多层结构,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。另外合适的是由碱金属或碱土金属和银组成的合金,例如由镁和银组成的合金。在多层结构的情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。还可优选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。可用于该目的的材料实例是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、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。同样可用于该目的的是有机碱金属络合物,例如Liq(羟基喹啉锂)。该层的层厚度优选为0.5至5nm。

[0271] 优选的阳极是具有高逸出功的材料。优选地,所述阳极具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。首先,适于该目的是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。其次,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以实现有机材料辐射(O-SC)或发光(OLED/PLED、O-激光器)。这里优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选氧化锡铟(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电性掺杂有机材料,尤其是导电性掺杂聚合物,例如PEDOT、PANI或这些聚合物的衍生物。此外优选将p型掺杂空穴传输材料施加至阳极作为空穴注入层,在这种情况下合适的p型掺杂剂是金属氧化物,例如MoO₃或WO₃,或(全)氟化缺电子芳族体系。其它合适的p型掺杂剂是HAT-CN(六氰基六氮杂联三苯叉)或来自Novaled的化合物NPD9。这种层简化了空

穴向具有低HOMO即按数值计大的HOMO的材料中的注入。

[0272] 在另外的层中,通常可使用如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在电子器件中将这此材料中的任一种与本发明的材料组合。

[0273] 可用于本发明的有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层或电子传输层中的合适的电荷传输材料是例如Y. Shirota等人, Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010中公开的化合物,或根据现有技术在这些层中使用的其它材料。可用于本发明的电致发光器件中的空穴传输、空穴注入或电子阻挡层中的优选空穴传输材料是茚并芴胺衍生物(例如根据WO 06/122630或WO 06/100896), EP 1661888中公开的胺衍生物,六氮杂联三苯叉衍生物(例如根据WO 01/049806),具有稠合芳族体系的胺衍生物(例如根据US 5,061,569), WO 95/09147中公开的胺衍生物,单苯并茚并芴胺(例如根据WO 08/006449),二苯并茚并芴胺(例如根据WO 07/140847),螺二芴胺(例如根据WO 2012/034627、WO 2014/056565),芴胺(例如根据EP 2875092、EP 2875699和EP 2875004),螺二苯并吡喃胺(例如EP 2780325)和二氢吡啶衍生物(例如根据WO 2012/150001)。

[0274] 所述器件被相应地(根据应用)结构化,设置接触连接并最后气密密封,因为此类器件的寿命在水和/或空气存在下严重缩短。

[0275] 另外优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于通过升华工艺涂覆一个或多个层。在这种情况下,在真空升华系统中在通常小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下通过气相沉积施加所述材料。所述初始压力也可以更低或更高,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0276] 同样优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层。在这种情况下,在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加所述材料。这种方法的一个特别例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的。

[0277] 此外优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或通过任何印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、胶印或喷嘴印刷,但是更优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。对于这种目的,需要可溶性的化合物,其例如通过合适的取代获得。

[0278] 有机电致发光器件也可以通过从溶液施加一个或多个层并通过气相沉积施加一个或多个其它层而作为混合体系生产。例如,可以从溶液施加包含本发明的金属络合物和基质材料的发光层,并且可以通过减压气相沉积向其施加空穴阻挡层和/或电子传输层。

[0279] 这些方法对于本领域技术人员来说是通常已知的,并且可以由本领域技术人员毫无问题地应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件。在本发明的一个优选实施方式中,发光层通过升华方法施加。

[0280] 本发明的电子器件,尤其是有机电致发光器件,与现有技术相比具有以下优点中的一个或多个:

[0281] 1. 本发明的铱络合物在用作OLED中的发光体时是高效的。更特别地,外量子效率(EQE)比具有光学定向各向异性 $\Theta > 0.24^\circ$ 的络合物的情况好得多。

[0282] 2. 本发明的铱络合物,当用作OLED中的发光体时,仅显示非常小的电压偏移(如果有的话)。电压偏移在此是指当发光层中的发光体浓度增加时向更高使用电压的偏移。与具

有电压偏移的材料相比,这导致较低的工作电压。更特别地,电压偏移远低于具有光学定向但其中跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $\alpha > 40^\circ$ 的络合物的情况。除了工作电压的降低之外,电压偏移的降低还导致寿命的提高。

[0283] 3.本发明的铱络合物,当用作OLED中的发光体时,显示出非常好的寿命。更特别地,寿命比具有良好定向但跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的角 $\alpha > 40^\circ$ 的铱络合物的情况更好。

[0284] 通过以下实施例更详细地说明本发明,但无意限制本发明。本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用所给出的细节来生产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。

附图说明

[0285] 图1:通过延伸一个配体和修饰两个其它配体而具有光学定向各向异性 $\Theta \leq 0.24$ 并且活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 与络合物的电偶极矩 d 之间的角 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 的合适络合物的发现流程图。(QC=量子-化学计算)

[0286] 图2:三个ppy配体之一的跃迁偶极矩 μ_L ,以及Ir(ppy)₃的单重态基态的电偶极矩 d 。

[0287] 图3:

[0288] a) 基于回转张量的特征值 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 的平方根之间的比率选择延伸单元。

[0289] b) 以Ir(ppy-CN)₂(ppy-R)为例,延伸单元R对光学定向各向异性 Θ 的影响。

[0290] 图4:

[0291] a) 延伸单元的长轴 p_z 和连接点的定义。

[0292] b) 经由配体的跃迁偶极矩 μ_L 与 p_z 之间的角 β_{Cn} 发现与配体的连接点的图。

[0293] 图5:杂配络合物Ir(ppy)₂(ppy-C3-联苯)中的活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} ;这比均配络合物Ir(ppy)₃所预期的(均配络合物的 μ_L 为虚线)更接近延伸轴 p_z 。

[0294] 图6:

[0295] a) 均配络合物Ir(ppy)₃($\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$)中C3对称轴上的电偶极矩 d 。

[0296] b) 通过活性配体的延伸而失去对称性,使得 d 稍微更沿该活性配体指向,同时, μ_{act} 的方向相较于Ir(ppy)₃也有改变($\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$)。

[0297] c) 和d) 通过C8或C7位置的两个共配体中的电子活性氰基基团, d 离C3对称轴更远距离(对于Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-联苯), $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$)。

[0298] 图7:

[0299] a) 电子修饰的ppy共配体L,由于电偶极矩的改变(箭头),导致具有活性ppy-C3-三联苯配体的整体络合物Ir(L)₂L_{act}的跃迁偶极矩 μ_{act} 与电偶极矩 d 之间的小角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 。箭头的长度对应于配体的电偶极矩的量值。

[0300] b) 如结构右侧所示,与活性(ppy-C3-三联苯)组合的来自a)的共配体L的光学定向各向异性 Θ 和角 $\alpha(\mu_{act}, d)$,一次没有多足桥接并且一次有多足桥接(在命名法中通过添加“poly”来标识多足)。

[0301] 图8:所描绘结构的263个基质分子的模拟框,其表示用于发光体(例如Ir(ppy)₃)的气相沉积工艺的各向同性基底(实施例的第2部分中的说明)。

[0302] 图9:使用角 $\alpha(\mu_{act}, d) > 40^\circ$ 的参考发光体,发光体浓度从5体积%至15体积%的跃

迁电压偏移。

实施例

[0303] 第1部分:通过量子-化学计算确定活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 与整体络合物的电偶极矩 d 之间的角 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$ 的方法

[0304] 1.1共配体Ir(L)和活性配体Ir(L_{act})的发光体三重态能量 $E_{T1,L}$ 和 $E_{T1,act}$ 的量子-化学计算以及整体络合物的电偶极矩 d

[0305] 为了确定每个以配体之一为中心的发光体的三个最低三重态的能量(不考虑相对论效应),使用6-31G(d)作为所有非金属原子的基础,同时将LanL2DZ用于铱原子,使用UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)能级优化几何形状。假设获得的三个三重态能量为 $\tilde{E}_{T1,i}$,其中 $i=1,2,3$ 与三个配体有关。借助于自旋密度以及中心铱原子和与其配位的原子之间的键长,将获得的三重态指派给识别为活性或非活性的配体。计算全部三个三重态的零点能量(假设该能量为 $\tilde{E}O_{T1,i}$),因此也验证了获得的几何形状构成最小值。同样,络合物的单重态基态在B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)能级优化(假设其能量为 \tilde{E}_{S0}),并且同样确定零点能量(假设该能量为 $\tilde{E}O_{S0}$)。

[0306] 在该单重态基态计算的基础上确定了整体络合物的电偶极矩 d ,并将几何形状用于第2部分中分子动力学模拟的力场。

[0307] 个别配体 $i=1,2,3$ 的三重态能量确定为:

$$[0308] \quad E_{T1,i} = \tilde{E}_{T1,i} + \tilde{E}O_{T1,i} - \tilde{E}_{S0} - \tilde{E}O_{S0}$$

[0309] 具有最小三重态能量的配体在下文中称为活性配体并且其三重态能量为 $E_{T1,act}$;两个其它配体被称为共配体并且其三重态能量为 $E_{T1,L}$ (注意:两个共配体的三重态能量不是严格简并的,而只是大致相同)。

[0310] 有机延伸单元的三重态通过类似计算确定。为此目的,延伸单元的中性基态使用B3LYP/6-31G(d)进行优化,然后计算确定零点能量的频率。同样,使用UB3LYP/6-31G(d)优化三重态并计算其零点能量。类似于金属络合物的配体的三重态能量,零点能量校正的绝热三重态跃迁被计算为芳族延伸单元的三重态能量。

[0311] 1.2个别配体的电偶极矩的量子-化学计算

[0312] 在B3LYP/6-31G(d)优化的基态几何形状的基础上,用B3LYP/6-31G(d)计算个别配体的电偶极矩(Ir被H代替),并利用在八面体结合情况下的向量相加用于预测整体络合物的电偶极矩。

[0313] 对于所有量子化学计算,使用利用标准收敛设置的Gaussian09软件包。

[0314] 1.3共配体和活性配体的跃迁偶极矩 μ_L 和 μ_{act} 的量子化学计算

[0315] 使用TD-B3LYP和相对论ZORA哈密顿量(零阶正则近似法)计算发光体的三个配体的跃迁偶极矩 μ_i (其中 $i=1,2,3$)。这是使用6-31G(d)作为全部非金属原子的基础同时将LanL2DZ用于铱原子而使用在UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)能级优化的三个配体的三重态能量(参见上文1.1)进行的。仅使用最低能量三重态(即预期从其发射的那些状态)的几何形状,假定激发三重态的总体近似于玻尔兹曼分布(参见2.2)。在采用B3LYP的TD-DFT计算中,

其明确考虑利用相对论ZORA哈密顿量的自旋轨道耦合,ADF的全电子DZP基组用于全部非金属原子,而全电子TZP基础用于铀。获得所有自旋子状态的跃迁偶极矩。针对配体所使用的实际跃迁偶极矩是配体的最亮自旋子状态的向量。这通常对应于配体的第三低状态。最亮状态是指具有最大跃迁偶极矩或最高振子强度的状态,伴随着最高辐射率 R_i 。配体 i 的络合物跃迁偶极矩被投射到络合物平面的实轴上并由 μ_i 标识。具有最小三重态能量的配体也称为活性配体(参见1.1),并且其跃迁偶极矩称为 μ_{act} ,而其它两个被确定为具有跃迁偶极矩 μ_l 的共配体。为进行此计算,使用ADF程序(考虑到标准收敛准则和函数的完整内核)。

[0316] 1.4 活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 与整体络合物的电偶极矩之间的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的计算

[0317] 络合物的电偶极矩 d 与活性配体的跃迁偶极矩 μ_{act} 之间的角 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 是通过 $\alpha(\mu_{act}, d) = \arccos[\mu_{act} * d / (|\mu_{act}| |d|)] \times 180^\circ / \pi$, 经由这两个向量的标量积(*)及其量值(| |)的反余弦计算。由于这首先允许 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的值 $= 0^\circ$ 至 $+180^\circ$, 但是 μ_{act} 描述了来回振荡的偶极(即 μ_{act} 描述了与 $-\mu_{act}$ 完全相同的物理性质), 因此对于值 $\alpha > 90^\circ$, 必须使用 $\alpha' = 180^\circ - \alpha$ 代替, 因而, 例如, 并非使用 $\alpha = 120^\circ$, 而是使用 $\alpha' = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$ 。因此, $\alpha(\mu_{act}, d)$ 的可能值被限制在 0° 至 90° 之间, 优选较小的角。

[0318] 1.5 芳族延伸单元的回转张量的特征值的计算

[0319] 对于延伸单元, 回转张量 S_{mn} 经由位置 $r_m^{(i)}$ 定义, 其中 $m = i = 1 \dots N$ 原子中的 x, y, z , 如从B3LYP/6-31G(d)能级的中性基态几何形状的量子-化学优化中所发现(如第1.1部分末尾所述)。这是通过将几何中心插入坐标系的零点来进行的, 因此以下定义和对角线形式适用于 S_{mn} :

$$[0320] \quad S_{mn} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_m^{(i)} r_n^{(i)} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \lambda_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z^2 \end{bmatrix}$$

$$[0321] \quad \sum_{i=1}^N \mathbf{r}^{(i)} = 0 \quad \lambda_x^2 \leq \lambda_y^2 \leq \lambda_z^2$$

[0322] 为了计算回转张量的三个特征向量(用于定义延伸轴 p_z)以及用于确定延伸单元的“平坦度”的特征值 $\lambda_{x,y,z}$ 的根, 可以例如将原子坐标 $r^{(i)}$ 转移到免费软件包GROMACS(J.Chem.Theory Comput.4(3):435-447,2008)的polystat模块, 它给出了特征值和特征向量的根, 其中 p_z 是最大特征值 λ_z 的特征向量。

[0323] 第2部分: 通过气相沉积工艺的分子动力学模拟计算光学定向各向异性 Θ

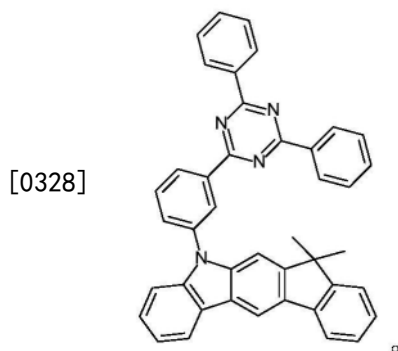
[0324] 2.1 络合物定向的模拟

[0325] 为了计算光学定向各向异性 Θ , 发光体的气相沉积工艺是通过分子动力学模拟的。为此目的, 首先, 为了适当统计, 模拟了576个各由下文显示的基质材料TMM的各向同性膜组成的独立基底, 随后在每个基底上气相沉积发光体。为此目的, 对于每个基底, 将263个具有随机定向的基质分子排列成边缘长度 $L = 9\text{nm}$ 的立方模拟框, 然后利用NPT总体(恒定粒子数 N , 恒定压力 $P = 1$ 巴和恒定温度 $= 700\text{K}$)中的分子动力学和周期性边界条件平衡 x, y, z ,

然后以10K/ns的冷却速率冷却至300K,以得到边缘长度为约 $L=6\text{nm}$ 的立方框。所有分子动力学情况均使用免费软件GROMACS进行(J.Chem.Theory Comput. 4(3):435-447,2008),其中时间增量为0.002ps并且具有固定键长。借助于Berendsen恒温器(J.Chem.Phys.,81(8):3684,1984)和 4.5×10^{-5} 巴的可压缩性使压力保持恒定;在时间常数2ps下通过速度重新缩放(J.Chem.Phys.,126(1):014101,2007)处理温度并且通过粒子网格Ewald方法处理静电相互作用(J.Chem.Phys.,103:8577-8592,1995)。

[0326] 对于基质和发光体分子的力场,使用的基础是OPLSaa(“针对液体模拟所有原子进行优化”)力场(J.Am.Chem.Soc.,110(6):1657-1666,1988),具有Lennard Jones参数的几何平均值。然而,用于力场的几何形状是量子化学优化的单重态基态几何形状,对于TMM为B3LYP/6-31G(d)能级以及对Ir络合物为B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d)(如第1.1部分中所述)。同样使用来自这种单重态基态几何形状的键长、角度和扭转势能的平衡位置,并且原子电荷是利用Merz-Kolmann方法通过拟合来自这些量子-化学计算的电子密度的静电势(ESP)产生的。在分子动力学模拟过程中固定键长,并且通过量子-化学能量扫描计算角和扭转势能的未知力常数(Rühle等人,J.Chem.Theory Comput.,2011,7(10),第3335-3345页)。

[0327] 根据本发明,以下描述的材料用作TMM。



[0329] 对于所有基底,z方向则定义为表面法线,并且模拟框沿着z延伸到12nm,但保持x和y中的周期性边界条件。此后,将具有随机定向和质心的发光体以随机x、y坐标和 $z=3\text{nm}$ 定位在基底膜上方(定义为所有基质原子的最高z坐标;参见图8)并以0.1nm/ps的速度在基底方向上起始。然后,在NVT(恒定粒子数N,恒定体积和恒定温度=300K)总体中,模拟该发光体在基底上的气相沉积工艺持续6ns,并且每20ps读出发光体的坐标。表示用于发光体(例如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)的气相沉积工艺的各向同性基底的所描述结构的263个基质分子的模拟框显示于图8中。

[0330] 2.2. 光学定向各向异性 Θ 的计算

[0331] 为了计算光学定向各向异性 Θ ,计算所有基底和读出的发光体的平均值,因此总共有 $N=576 \times 6000\text{ps}/20\text{ps}=172\ 800$ 个定向可用。

[0332] 为此目的,将来自量子-化学计算的三个配体的三个跃迁偶极矩 μ_i (其中 $i=1,2,3$) (参见实施例的第1.3部分) 旋转到从分子动力学中读出的每个发光体上,选择来自单重态基态计算的原子坐标的适当旋转和平移(参见实施例的第1.1部分),使得来自量子-化学计算的铱原子和与其键合的6个原子与来自分子动力学的那些原子具有最小的空间差异。

[0333] 对于跃迁偶极矩 $i=1,2,3$ 的平均光学定向各向异性 Θ_i ,仅考虑旋转到模拟框内 $n=1 \dots N$ 个跃迁偶极矩 $\mu_{z,i}^n$ 的z分量(即在基底法线的方向上),因此

$$[0334] \quad \Theta_i = \sum_{n=1}^N (\mu_{z,i}^n)^2 / \sum_{n=1}^N ((\mu_{x,i}^n)^2 + (\mu_{y,i}^n)^2 + (\mu_{z,i}^n)^2)。$$

[0335] 然后使用三个配体的三个跃迁偶极矩的三个平均光学定向各向异性,经由玻尔兹曼加权和定量加权产生整体络合物的最终平均值,从而最终

$$[0336] \quad \Theta = \sum_{i=1}^3 \Theta_i p_i q_i / \sum_{i=1}^3 p_i q_i,$$

[0337] 其中玻尔兹曼加权 $p_i = \exp \left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T} \right] / \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T} \right]$ 表示与热能 ($T=300\text{K}$, k_B =玻尔兹曼常数) 相关联的来自量子化学计算 (第1.1部分) 的配体 i 的三重态能量 $E_{T1,i}$ 并且定量加权 $q_i = R_i / \sum_{i=1}^3 R_i$ 是根据来自量子-化学计算 (第1.3部分) 的配体 i 的辐射率 R_i 计算得出的。

[0338] 如此确定的光学定向各向异性 Θ 提供与上述三重态基质材料TMM中10%发光体的角度依赖性光致发光测量 (所分析的30个发光体的相关系数 $R^2=0.70$) 充分良好的一致性。

[0339] 第3部分:气相沉积膜中发光体定向的测量

[0340] 为了通过实验确定发光层中络合物的定向,使用Sunic Clustertool将主体材料 (基质材料) 中络合物的个别层气相沉积到石英玻璃基底上。此处该层中存在10体积%的络合物和90%的基质。将样品封装。使用光学物理定律,可将纯基质材料的所测量光学特性用于计算分子的潜在100%水平和100%垂直定向的结果。根据本发明,所使用的TMM是实施例第2部分中描绘的材料。

[0341] 在测量设置中,用激光照射含有络合物的气相沉积样品,激发分子,然后以角度依赖性方式测量所发射的光致发光光谱。随后,将测量结果拟合到所计算的极端定向 (参见上文段落),因此确定定向因子 (光学定向各向异性)。分子的完全水平定向以 $\Theta=0$ 描述,各向同性情况以 $\Theta=0.33$ 描述,并且完全垂直对准的情况以 $\Theta=1$ 描述。该值反映了层中所有分子的平均定向,这些分子已通过光致发光过程激发,意味着所有络合物分子都位于激光照射的测量点内。通过这种方法无法确定单个分子的定向。

[0342] 第4部分:光致发光量子效率 (PLQE) 的测量

[0343] 在手套箱中,在氧气最大为5ppm的保护气体气氛下,称出1mg络合物并以1mg/100ml的浓度溶解在甲苯干燥溶剂中。溶解的络合物被引入分析比色皿中。吸收光谱和光致发光光谱是用Perkin-Elmer Lambda 9光谱仪和Hitachi F4500测量的。确定吸收带的末端。随后,在Hamamatsu (C9920-01, -02) 的商业设置中测量PLQE。首先,将样品安装到Ulbricht球体中。在确定的络合物吸收边缘以下约10nm处开始测量,然后以10nm的步长继续测量。在设置新的激发波长和下一次测量开始之前,测量总是在参考和样品之间交替进行。波长增加并不断进行测量,直到量子效率明显上升。随后,进行测量的平均化以量化所分析材料的PLQE值。

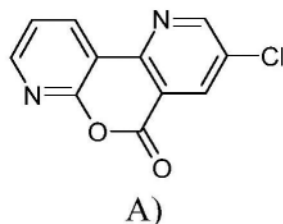
[0344] 第5部分:络合物的合成

[0345] 除非另有说明,否则随后的合成在保护气体气氛下在干燥溶剂中进行。金属络合物另外在避光或在黄光下处理。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引用的数字与从文献已知的化合物的CAS编号相关。在化合物可以具有多种异构、互变异构、非对映异构或对映异构形式的情况下,以代表性方式显示一种

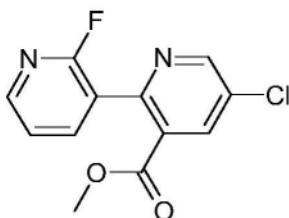
形式。

[0346] A: 合成子S和双齿配体L的合成

[0347] 实施例S1:

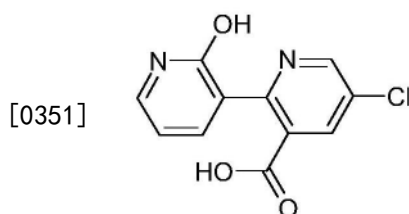


[0348]



[0349] 将20.6g (100mmol) 的2,5-二氯吡啶-3-羧酸甲酯[67754-03-4]、15.5g (110mmol) 的(2-氟吡啶-3-基)硼酸[174669-73-9]、41.4g (300mmol) 的碳酸钾、702mg (1mmol) 的双(三苯基膦)氯化钯(II) [13965-03-2]、300ml 甲醇和300ml 乙腈的混合物在回流下加热16小时。冷却后,将反应混合物搅拌入31水中并再搅拌30分钟,并且抽滤出沉淀产物,用每次50ml 的甲醇洗涤三次,减压干燥,溶于500ml DCM中并以DCM浆液的形式通过硅胶床过滤,用500ml DCM洗涤所述硅胶床,减压除去大部分DCM,并将残余物从乙腈中重结晶。产率:20.9g (78mmol),78%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

[0350] B)

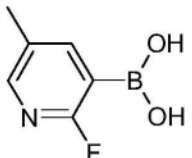
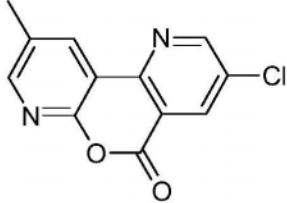
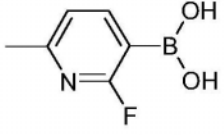
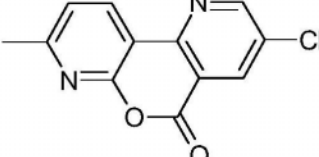
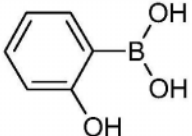
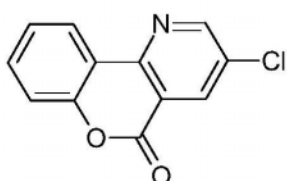


[0352] 将26.7g (100mmol) 的A)、16.8g (300mmol) 的氢氧化钾、250ml 乙醇和75ml 水的混合物在70℃下搅拌16小时。冷却后,通过加入1N盐酸将混合物酸化至pH~5并再搅拌1小时。抽滤出沉淀产物,用50ml 水洗涤一次并用50ml 甲醇洗涤一次,然后减压干燥。产率:23.8g (95mmol),95%;纯度:根据¹H NMR为约97%。

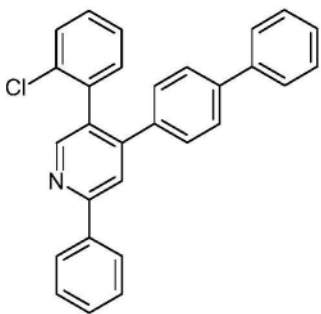
[0353] C) S1

[0354] 将25.1g (100mmol) B) 和951mg (5mmol) 对甲苯磺酸一水合物在500ml 甲苯中的混合物在水分离器上回流加热16小时。冷却后,将反应混合物在冰/水浴中再搅拌1小时。抽滤出固体,用50ml 甲苯洗涤并减压干燥。然后通过用300ml 水搅拌来萃取固体,抽滤并用100ml 水洗涤以除去对甲苯磺酸。抽滤并减压干燥后,通过与甲苯共沸干燥两次来进行最终干燥。产率:20.5g (88mmol),88%;纯度:根据¹H NMR为约97%。

[0355] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

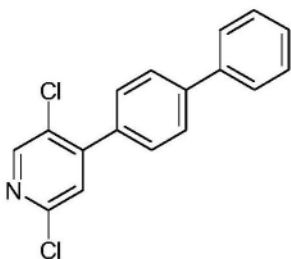
实施例	反应物	产物	产率
S2	 1072952-45-4		65%
[0356] S3	 906744-85-2		61%
S4	 89466-08-0 A)在抽吸除去之前用乙酸将水相调节至 pH = 7		44%

[0357] 实施例S10:



[0358]

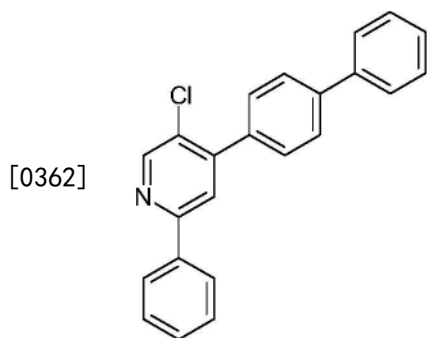
A)



[0359]

[0360] 将27.4g (100mmol)的2,5-二氯-4-碘吡啶[796851-03-1]、19.8g (100mmol)的4-联苯硼酸[5122-94-1]、41.4g (300mmol)的碳酸钾、702mg (1mmol)的双(三苯基膦)氯化钯(II)[13965-03-2]、300ml甲醇和300ml乙腈的混合物在回流下加热16小时。冷却后,将反应混合物搅拌入31温水中并再搅拌30分钟,并且抽滤出沉淀产物,用每次50ml甲醇洗涤三次,减压干燥,溶于500ml DCM中,以DCM浆液形式通过硅胶床过滤,然后从乙腈中重结晶。产率:28.5g (95mmol), 95%;纯度:根据¹H NMR为约97%。

[0361] B)



[0363] 变体1:

[0364] 如A)中所描述的程序,不同之处在于,使用12.2g (100mmol)的苯基硼酸[98-80-6]而不是4-联苯硼酸。反应时间24-30小时。产率:26.0g (76mmol), 76%;纯度:根据¹H NMR为约97%。

[0365] 变体2:

[0366] 或者,Suzuki偶联也可以在双相甲苯/二噁烷/水体系(2:1:2vv)中使用3当量的磷酸三钾和1mol%的双(三苯基膦)氯化钯(II)进行。

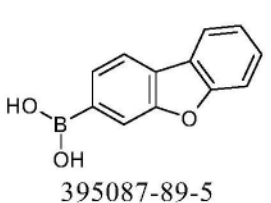
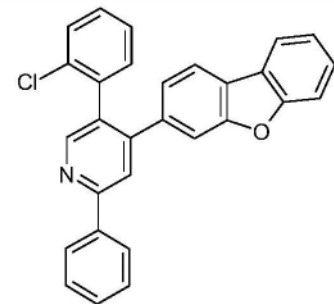
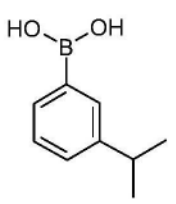
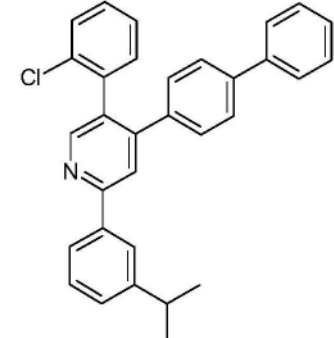
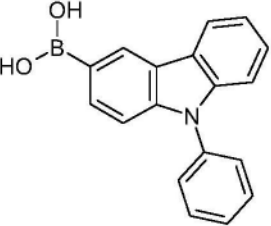
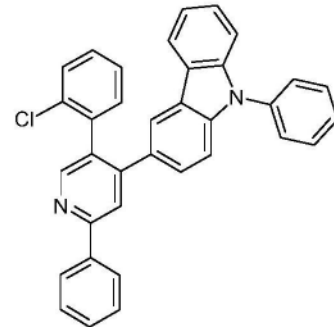
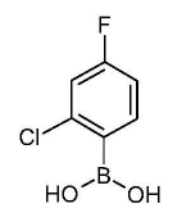
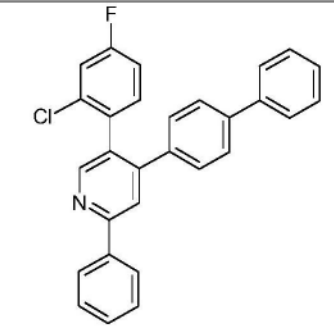
[0367] C) S10

[0368] 将34.2g (100mmol)的S10阶段B)、17.2g (110mmol)的2-氯苯基硼酸[3900-89-8]、63.7g (300mmol)的磷酸三钾、1.64g (4mmol)的SPhos、449mg (2mmol)的乙酸钯(II)、600ml THF和200ml水的混合物加热回流24小时。冷却后,除去水相,将有机相浓缩至干,将玻璃状残余物溶于200ml乙酸乙酯/DCM(4:1vv)中并通过硅胶床(约500g硅胶)以乙酸乙酯/DCM(4:1vv)浆液的形式过滤,并分离出核心级分。将核心级分浓缩至约100ml,并抽滤出结晶产物,用每次50ml甲醇洗涤两次并减压干燥。通过减压($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} 毫巴)分步Kugelrohr蒸馏来实现进一步纯化,去除初始级分中的少量S10阶段B),留下更高的低聚物。产率:29.7g (71mmol), 71%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

[0369] 类似地,通过在A)、B)和C)中使用相应的硼酸/酯,可以制备以下化合物。

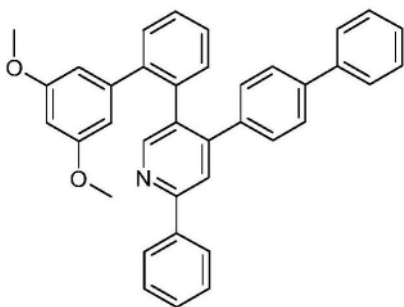
[0370]

实施例	反应物 变体 1	产物	产率
S11	 1080632-76-3		53%
S12	<p>变体 1 变体 2</p> 654664-63-8		30% 58%

S13	 395087-89-5		47%
S14	 216019-28-2		48%
S15	 854952-58-2		55%
S16			53%

[0371]

[0372] 实施例S50:

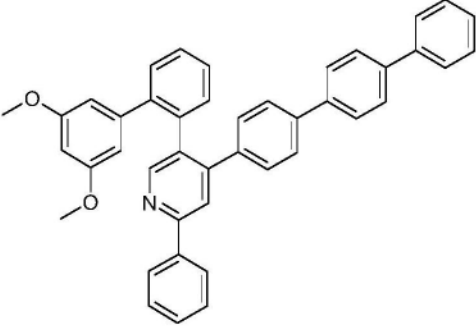
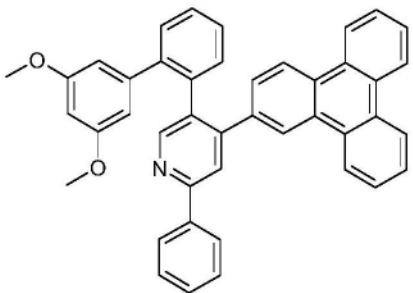
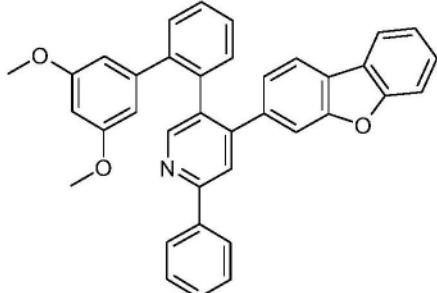


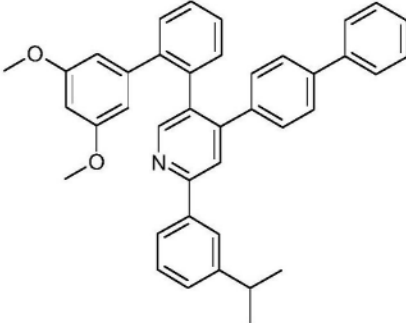
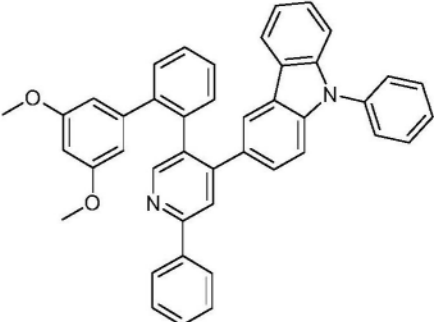
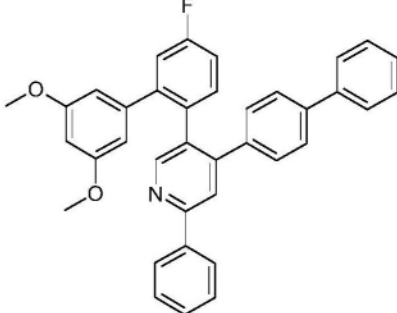
[0373]

[0374] 在良好搅拌下,向41.8g (100mmol)的S10、20.0g (110mmol)的(3,5-二甲氧基苯基)硼酸[192182-54-0]、63.7g (300mmol)的磷酸三钾、300ml甲苯、150ml二噁烷和300ml水的混

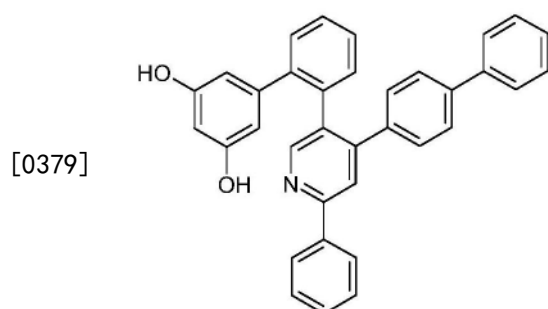
合物中加入1.64g (4mmol) 的SPhos, 然后加入449mg (2mmol) 的醋酸钯 (II), 并且将混合物加热回流24小时。冷却后, 分离有机相, 并且用每次300ml水洗涤两次以及用300ml饱和氯化钠溶液洗涤一次, 并经硫酸镁干燥。过滤出干燥剂, 将滤液减压浓缩至干, 并且将玻璃状粗产物从沸腾的乙腈中重结晶。产率: 40.0g (77mmol), 77%; 纯度: 根据¹H NMR为约95%。

[0375] 以类似的方式, 可以制备以下化合物。

实施例	反应物	产物	产率
S51	S11		74%
[0376] S52	S12		70%
S53	S13		67%

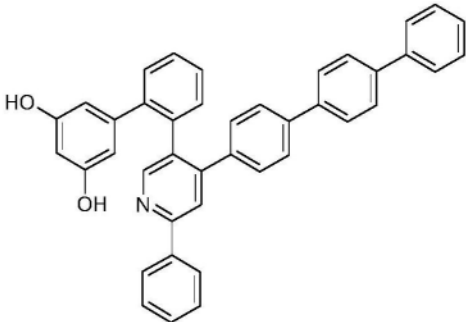
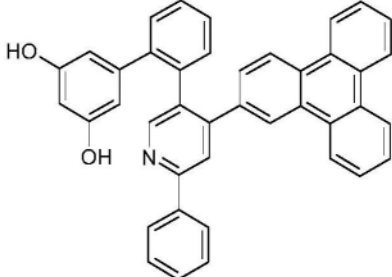
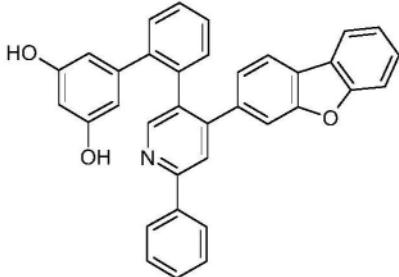
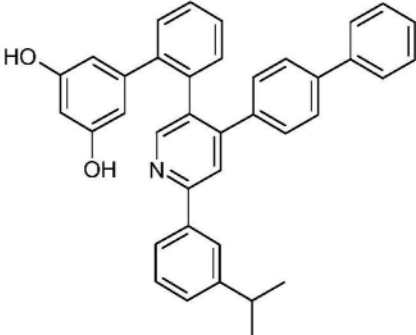
S54	S14		71%
[0377] S55	S15		70%
S56	S16		75%

[0378] 实施例S100:

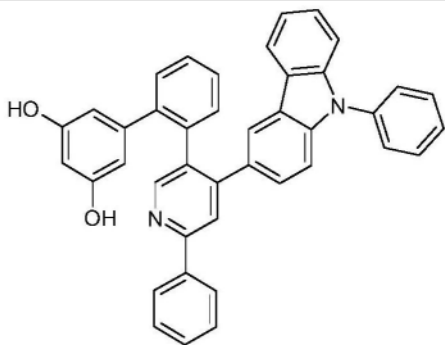
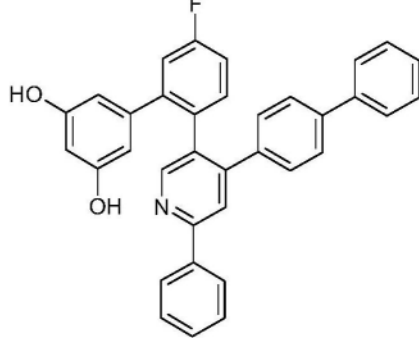


[0380] 将52.0g (100mmol)的S50和231.2g (2mo1)的吡啶镧盐酸盐的混合物在水分离器上加热至220℃(加热套)持续4小时,不时排出馏出液。使反应混合物冷却,从~150℃的温度开始滴加1000ml水(注意:延迟沸腾),将混合物搅拌2小时,然后通过搅拌加入10%氨水将混合物中和并再搅拌5小时,并且任选地再次加入10%氨水直至反应呈中性。抽滤出固体,用每次70ml的MeOH洗涤三次并减压干燥。通过与乙醇共沸干燥除去仍然存在的残留水。产率:42.3g(86mmol),86%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

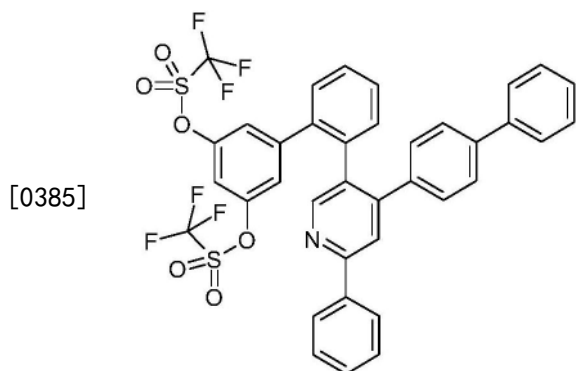
[0381] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

实施例	反应物	产物	产率
S101	S51		88%
S102	S52		84%
S103	S53		85%
S104	S54		89%

[0382]

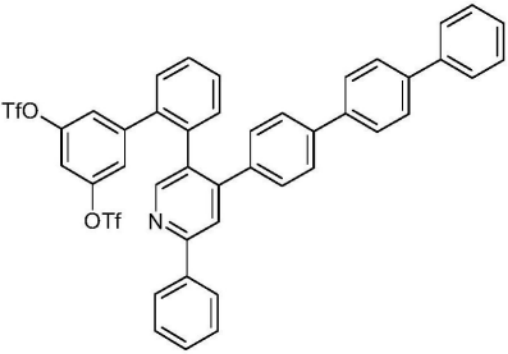
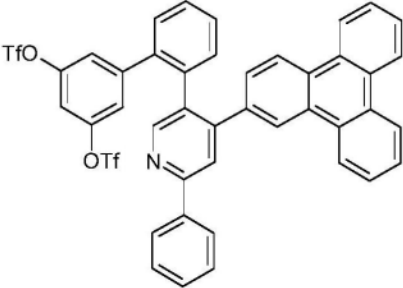
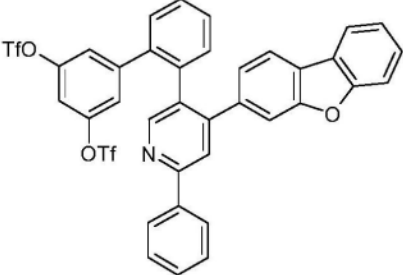
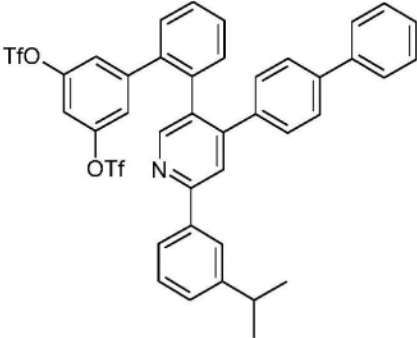
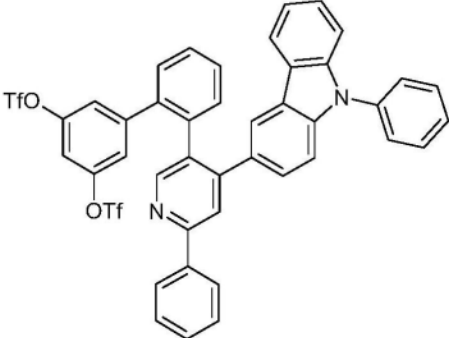
[0383]	S105	S55		83%
	S106	S56		87%

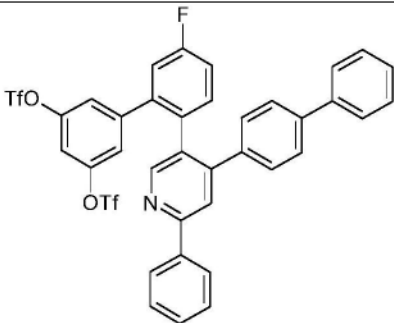
[0384] 实施例S150:



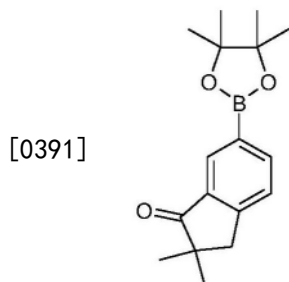
[0386] 在用0℃的冰冷却以及良好搅拌的同时,向49.2g (100mmol)的S100于500ml DCM中的悬浮液中加入31.6ml (400mmol)的吡啶,然后滴加50.4ml (300mmol)的三氟甲磺酸酐。将混合物在0℃下搅拌1小时,然后在室温下搅拌4小时。将反应溶液倒在31冰水上并且再搅拌15分钟,分离有机相,用300ml冰水洗涤一次,用300ml饱和碳酸氢钠溶液洗涤一次以及用300ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并经硫酸镁干燥,过滤出干燥剂,将滤液浓缩至干并且使泡沫从沸腾的乙酸乙酯中重结晶。产率:49.1g (65mmol), 65%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

[0387] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

实施例	反应物	产物	产率
S151	S101		72%
S152	S102		71%
[0388] S153	S103		68%
S154	S104		70%
S155	S105		60%

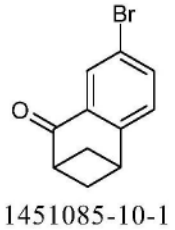
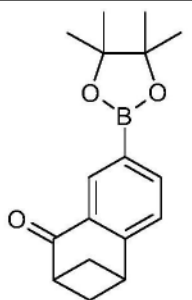
[0389]	S156	S106		69%
--------	------	------	--	-----

[0390] 实施例S200:



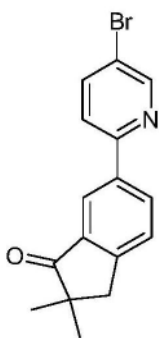
[0392] 在良好搅拌下,向23.9g (100mmol)的6-溴-2,3-二氢-2,2-二甲基-1H-茚-1-酮 [165730-10-9]、26.7g (105mmol)的双(频哪醇合)二硼烷、29.4g (300mmol)的乙酸钾(无水)、50g玻璃珠(直径3mm)和300ml THF的混合物中加入821mg (2mmol)的SPhos,然后加入225mg (1mmol)的乙酸钯(II),并且将混合物回流加热8小时。冷却后,通过硅藻土床以THF浆液形式抽滤除去盐和玻璃珠,将其用少量THF洗涤,并将滤液浓缩至干。将残余物溶于300ml乙酸乙酯中,用每次200ml水洗涤两次以及用200ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并经硫酸镁干燥。使用硅胶床以乙酸乙酯浆液形式过滤出干燥剂,将滤液浓缩至干,将残余物溶于100ml DCM和100ml正庚烷中,并且在减压下逐渐除去DCM,使产物结晶。抽滤出结晶产物,用每次30ml的正庚烷洗涤两次并减压干燥。产率:23.8g (83mmol), 83%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

[0393] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

[0394]	实施例	反应物	产物	产率
[0395]	S201	 1451085-10-1		76%

[0396] 实施例S250:

[0397]



[0398] 将23.7g (100mmol) 的2,5-二溴吡啶[624-28-2]、28.6g (100mmol) 的S200、27.6g (200mmol) 的碳酸钾、50g玻璃珠(直径3mm)、702mg (1mmol) 的双(三苯基膦)氯化钯(II) [13965-03-2]、200ml乙腈和200ml甲醇的混合物回流加热16小时。冷却后,减压除去大部分溶剂,并且将残余物溶于500ml乙酸乙酯中,用每次200ml水洗涤三次以及用300ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并且经硫酸镁干燥。过滤出干燥剂,将滤液浓缩至干并且使固体从乙腈中重结晶。产率:22.1g (70mmol), 70%;纯度:根据¹H NMR为约95%。

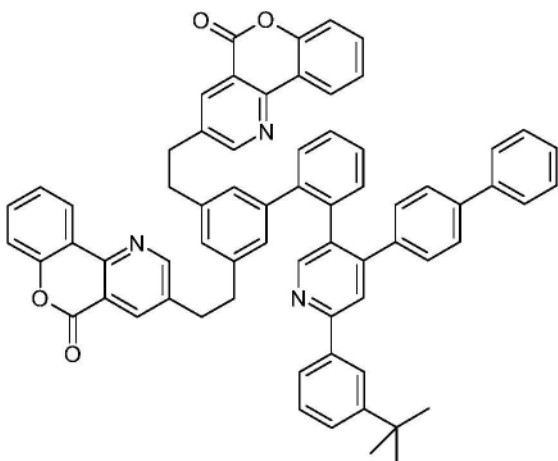
[0399] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

实施例	反应物	产物	产率
[0400] S251	S201		74%
[0401] L100	S200 109-04-6		70%
[0401] L101	S201 109-04-6		67%

[0402] B: 三足配体的合成

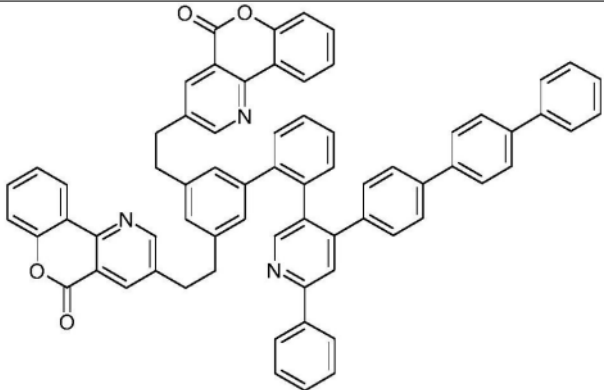
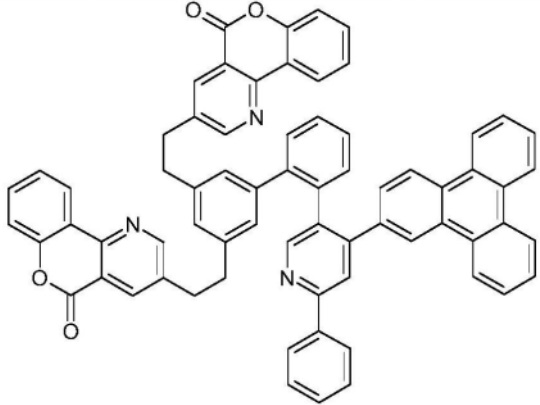
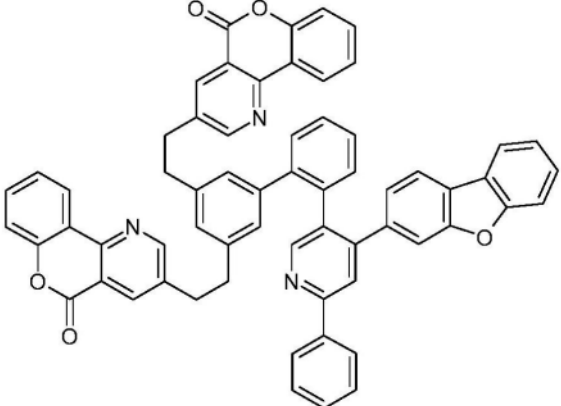
[0403] 配体L1:

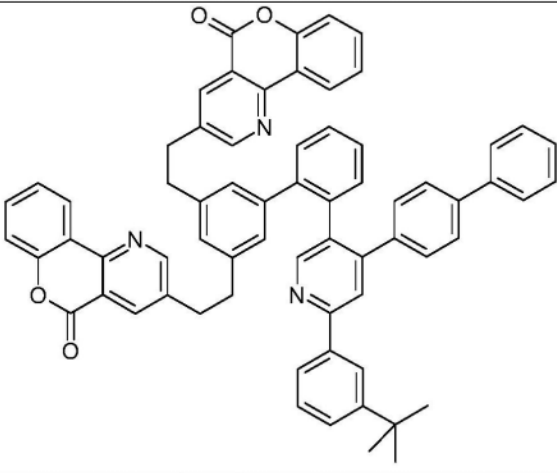
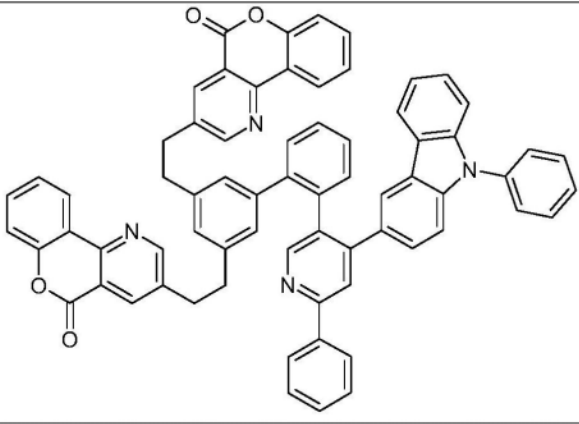
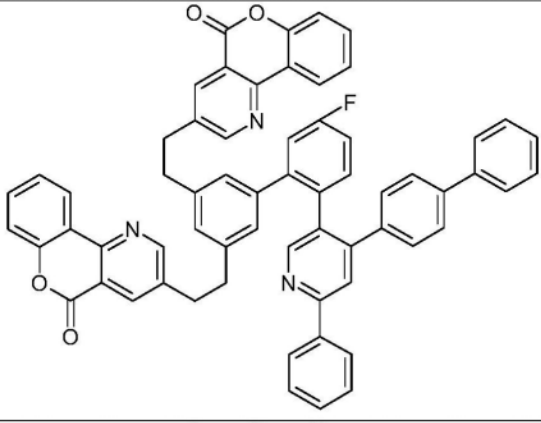
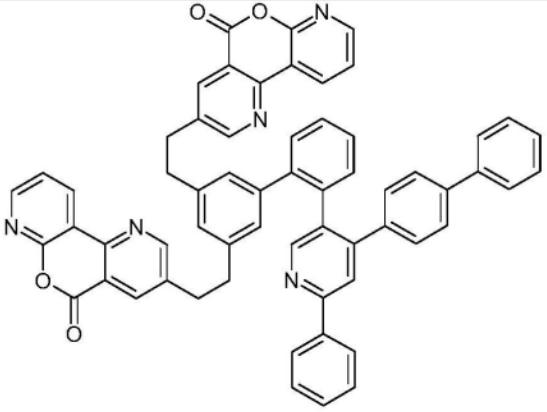
[0404]



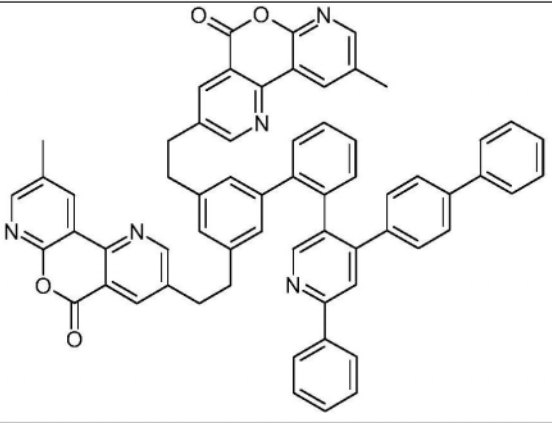
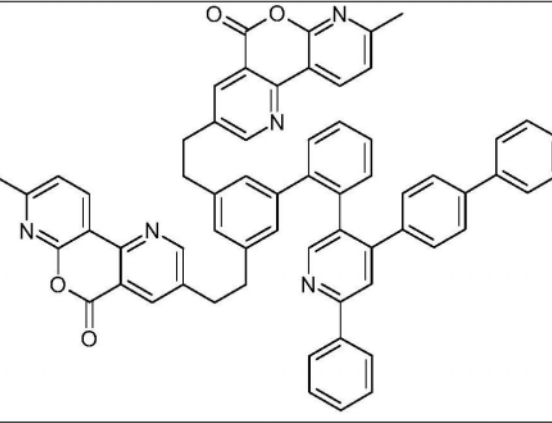
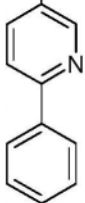
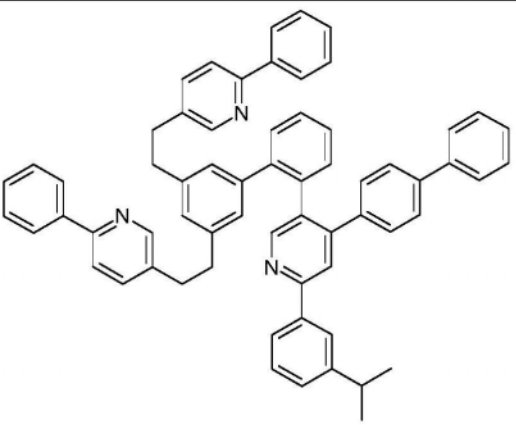
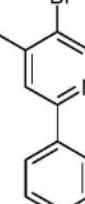
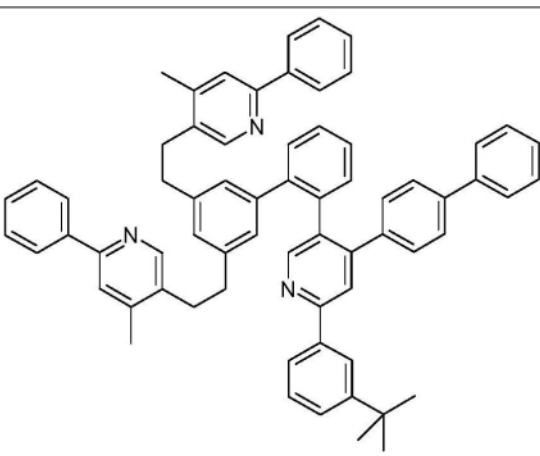
[0405] 根据G.A.Molander等人,Organic Letters(2009),11(11),2369-2372进行制备。向冷却至0℃的充分搅拌的13.4g(100mmol)的乙烯基三氟硼酸钾[13682-77-4]于500ml THF中的悬浮液中滴加200ml(100mmol)的9-BBN溶液(0.5M于THF中),然后将混合物在室温下搅拌2小时。向该溶液中加入27.5g(50mmol)的S154、17.4g(300mmol)的无水KF、1.18g(3mmol)DavePhos和449mg(2mmol)的乙酸钯(II),并且将反应混合物在50℃下搅拌60小时。然后减压除去THF,将残余物溶于500ml甲苯和100ml水中,添加23.2g(1mmol)的S4、41.5g(300mmol)的碳酸钾和1.87g(3mmol)的RuPhos,并将混合物在温和回流下加热30小时。冷却后,除去水相,并且甲苯相用200ml水洗涤一次以及用200ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,然后经硫酸镁干燥。过滤出干燥剂,减压除去甲苯,并且将残余物在硅胶上用正庚烷/乙酸乙酯3:1>1:1(vv)进行色谱分离。产率:16.3g(18mmol),36%;纯度:根据¹H NMR为约97%。

[0406] 以类似的方式,可以制备以下化合物。

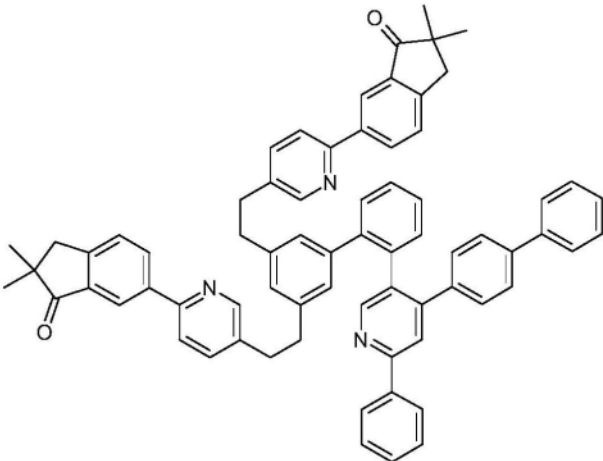
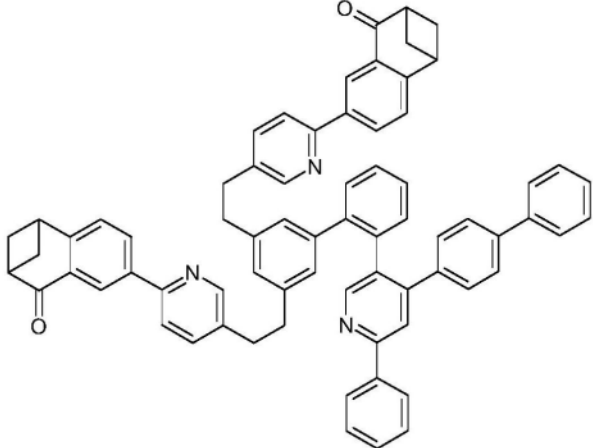
实施例	反应物	产物	产率
L2	S151 S4		33%
[0407] L3	S152 S4		37%
L4	S153 S4		29%

L5	S154 S4	 <p>The chemical structure of L5 is a complex polycyclic molecule. It features a central benzimidazole core. One of the benzimidazole nitrogens is substituted with a phenyl ring. The other nitrogen is part of a fused ring system that includes a pyridine ring. This pyridine ring is further substituted with a phenyl ring and a 4-phenylphenyl group. The benzimidazole core is also substituted with a 4-tert-butylphenyl group and a 4-phenylphenyl group.</p>	30%
L6	S155 S4	 <p>The chemical structure of L6 is similar to L5, but the 4-tert-butylphenyl group is replaced by a 1-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazole group.</p>	33%
L7	S156 S4	 <p>The chemical structure of L7 is similar to L5, but the 4-tert-butylphenyl group is replaced by a 4-fluorophenyl group.</p>	28%
L8	S150 S1	 <p>The chemical structure of L8 is similar to L5, but the 4-tert-butylphenyl group is replaced by a 4-phenylphenyl group.</p>	26%

[0408]

L9	S150 S2		29%
L10	S150 S3		30%
L11	S154  27021-25 -5		40%
L12	S154  31686-64 -3		33%

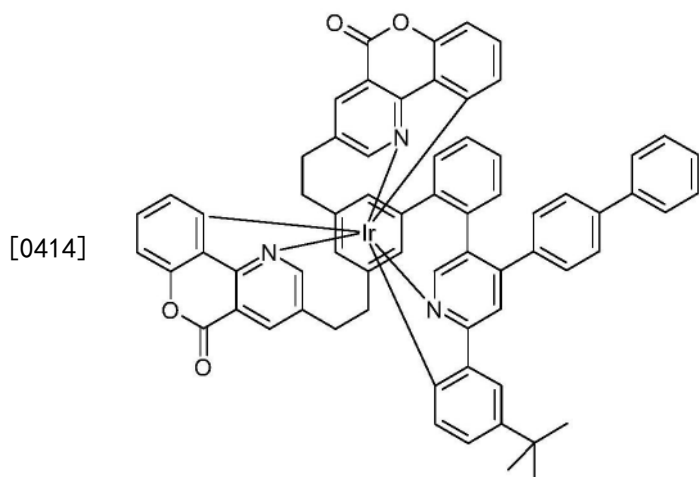
[0409]

[0410]	L13 S150 S250		35%
	L14 S150 S251		37%

[0411] C:

[0412] 1) 三足金属络合物的合成

[0413] 实施例Ir(L1):

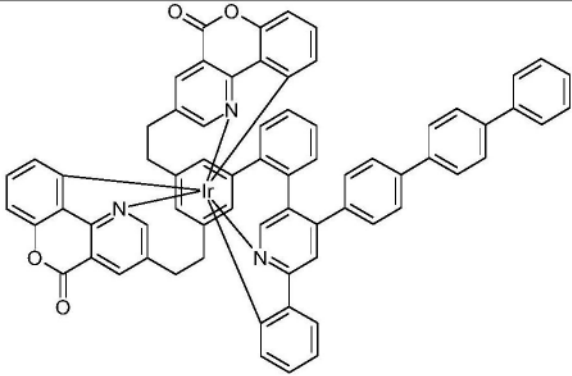
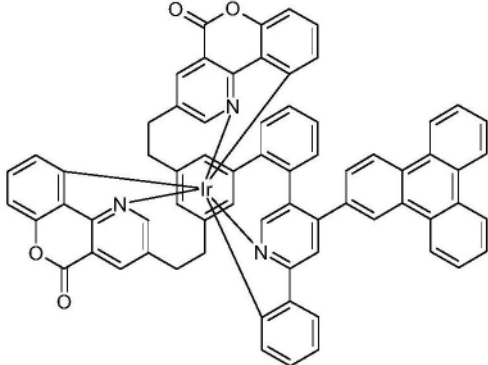
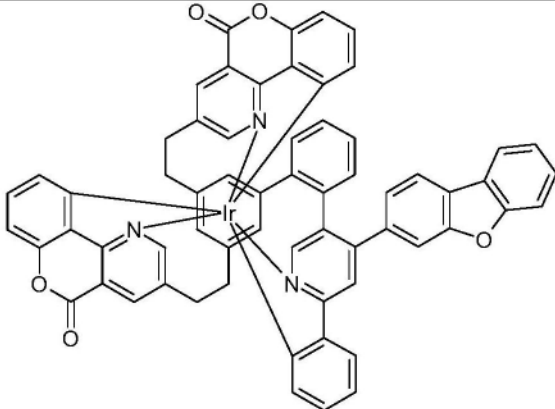


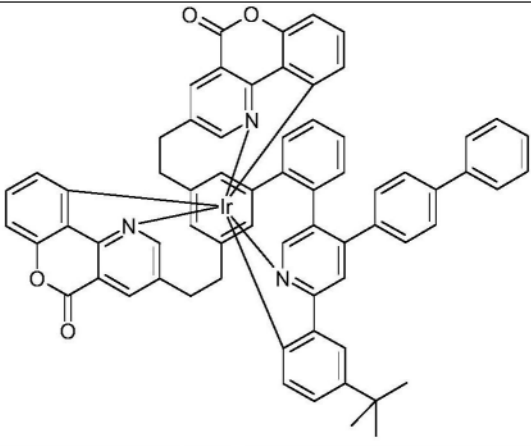
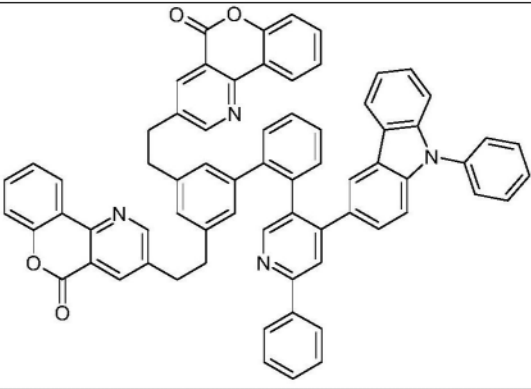
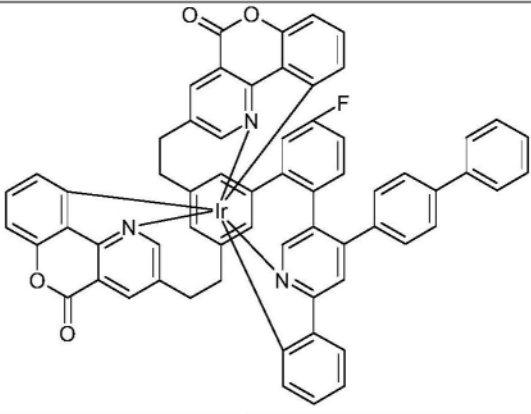
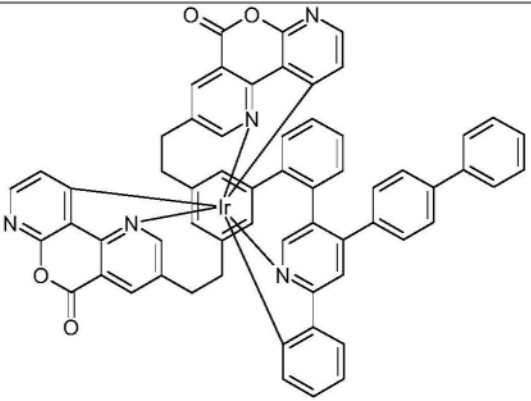
[0415] 最初将9.06g (10mmol)的配体L1、4.90g (10mmol)的三乙酰丙酮合铱(III) [15635-87-7]和120g氢醌 [123-31-9]的混合物装入1000ml带玻璃护套磁力棒的两颈圆底烧瓶。所述烧瓶配有水分离器(用于密度低于水的介质)和带有氩气覆盖的空气冷凝器。将烧瓶置于金属加热浴中。经由氩气覆盖系统从顶部用氩气吹扫设备15分钟,使氩气从双颈烧瓶的侧颈流出。通过两颈烧瓶的侧颈,将玻璃护套Pt-100热电偶引入烧瓶中并且末端位于磁力搅

拌棒的正上方。然后用几圈松散的国产铝箔绕组对设备进行隔热,隔热一直延伸到水分离器的上升管中间。然后用加热的实验室搅拌器系统将设备快速加热至250-255℃,用浸入熔融搅拌反应混合物中的Pt-100温度传感器测量。在接下来的2小时内,反应混合物保持在250-255℃,在此过程中少量冷凝物被蒸馏掉并收集在水分离器中。2小时后,使混合物冷却至190℃,移去加热套,然后滴加100ml乙二醇。冷却至100℃后,缓慢滴加400ml甲醇。由此获得的黄色悬浮液通过双头玻璃料过滤,并且黄色固体用50ml甲醇洗涤三次并且然后减压干燥。粗产率是定量的。将由此获得的固体溶解在1500ml二氯甲烷中并在黑暗中排除空气下通过约1kg硅胶以二氯甲烷浆液形式过滤(柱直径约18cm),在开始时留下深色组分。切出核心级分并在旋转蒸发器上浓缩,同时连续滴加MeOH直至结晶。抽滤,用少量MeOH洗涤并减压干燥后,通过用二氯甲烷/异丙醇1:1(vv)连续热萃取三次,然后用二氯甲烷/乙腈1:1(vv)热萃取三次来进一步纯化橙色产物(每种情况下的初始装料量为约200ml,拔出套管:来自Whatman的由纤维素制成的标准索氏套管),小心排除空气和光线。母液中的损失可以经由二氯甲烷(低沸物 and 良好溶解剂):异丙醇或乙腈(高沸物 and 不良溶解剂)的比率来调节。它通常应为所用量的3-6重量%。也可以使用例如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等的其它溶剂实现热萃取。最后,产物在高真空下在p为约 10^{-6} 毫巴和T为约400-430℃下进行分步升华。产率:6.46g(5.8mmol),58%;纯度:根据HPLC为>99.8%。

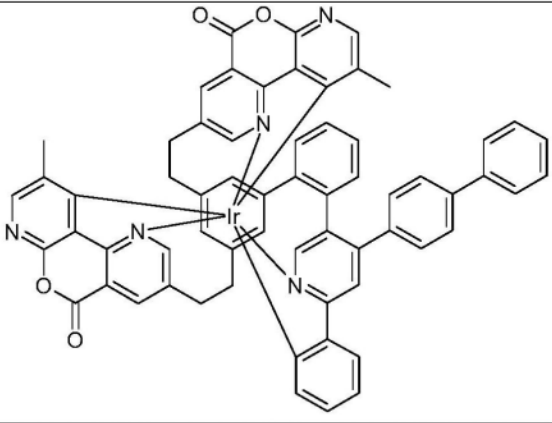
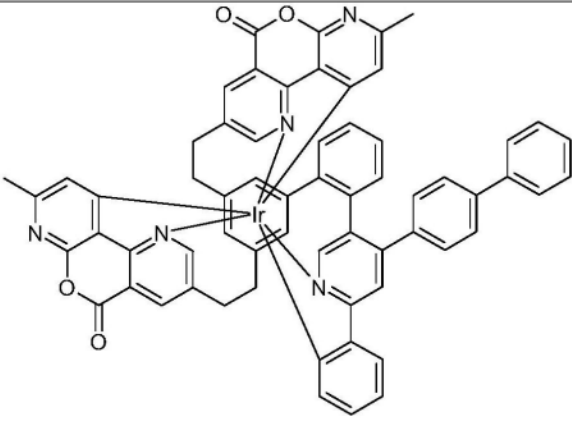
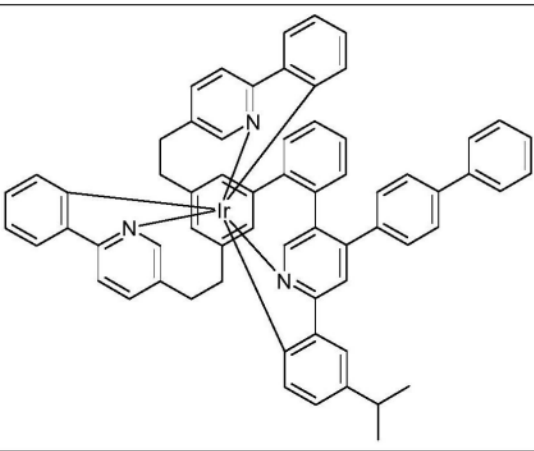
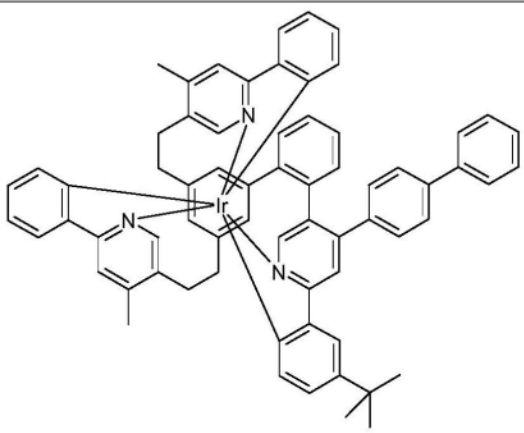
[0416] 金属络合物通常以 Λ 和 Δ 异构体/对映异构体的1:1混合物形式获得。下文引用的络合物的图像通常仅显示一种异构体。如果使用具有三个不同亚配体的配体,或者使用手性配体作为外消旋物,则衍生的金属络合物作为非对映异构体混合物获得。这些可以通过分步结晶或通过色谱法分离,例如使用自动柱系统(来自A.Semrau的CombiFlash)。如果手性配体以对映异构纯的形式使用,则衍生的金属络合物作为非对映异构体混合物获得,通过分步结晶或色谱法将其分离得到纯对映异构体。分离的非对映异构体或对映异构体可以如上所述进一步纯化,例如通过热萃取。

[0417] 以类似的方式,可以制备以下化合物:

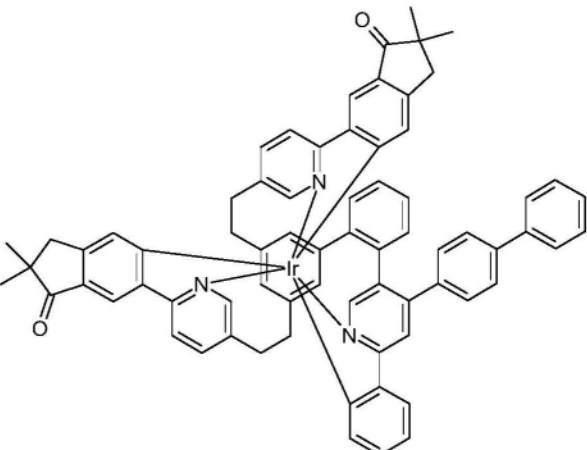
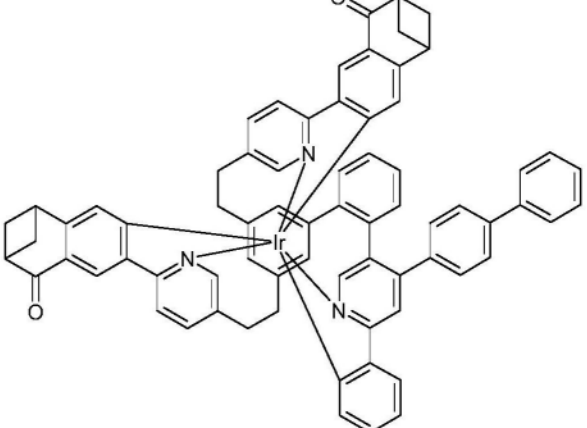
实施例	配体	产物	产率
Ir(L2)	L2		55%
[0418] Ir(L3)	L3		57%
Ir(L4)	L4		59%

Ir(L5)	L5	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2'-bipyridine derivative with a 2-quinolinecarboxylate group at the 4-position of one ring and a 2-phenylquinoline group at the 4'-position of the other ring. The other bidentate ligand consists of a 2-quinolinecarboxylate group and a 2-(4-tert-butylphenyl)pyridine group.</p>	56%
Ir(L6)	L6	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2'-bipyridine derivative with a 2-quinolinecarboxylate group at the 4-position of one ring and a 2-phenylquinoline group at the 4'-position of the other ring. The other bidentate ligand consists of a 2-quinolinecarboxylate group and a 2-(1-phenyl-1H-indol-3-yl)pyridine group.</p>	54%
Ir(L7)	L7	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2'-bipyridine derivative with a 2-quinolinecarboxylate group at the 4-position of one ring and a 2-(4-fluorophenyl)quinoline group at the 4'-position of the other ring. The other bidentate ligand consists of a 2-quinolinecarboxylate group and a 2-(4-phenylphenyl)pyridine group.</p>	58%
Ir(L8)	L8	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2'-bipyridine derivative with a 2-quinolinecarboxylate group at the 4-position of one ring and a 2-phenylquinoline group at the 4'-position of the other ring. The other bidentate ligand consists of a 2-quinolinecarboxylate group and a 2-(4-phenylphenyl)pyridine group.</p>	49%

[0419]

Ir(L9)	L9	 <p>The structure of Ir(L9) features an iridium center coordinated to a bidentate ligand with two pyridine rings and two amide groups, a monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group, and another monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group.</p>	37%
Ir(L10)	L10	 <p>The structure of Ir(L10) features an iridium center coordinated to a bidentate ligand with two pyridine rings and two amide groups, a monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group, and another monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group.</p>	46%
Ir(L11)	L11	 <p>The structure of Ir(L11) features an iridium center coordinated to a bidentate ligand with two pyridine rings and two amide groups, a monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group, and another monodentate ligand with a pyridine ring and an isopropyl group.</p>	70%
Ir(L12)	L12	 <p>The structure of Ir(L12) features an iridium center coordinated to a bidentate ligand with two pyridine rings and two amide groups, a monodentate ligand with a pyridine ring and a phenyl group, and another monodentate ligand with a pyridine ring and a tert-butyl group.</p>	67%

[0420]

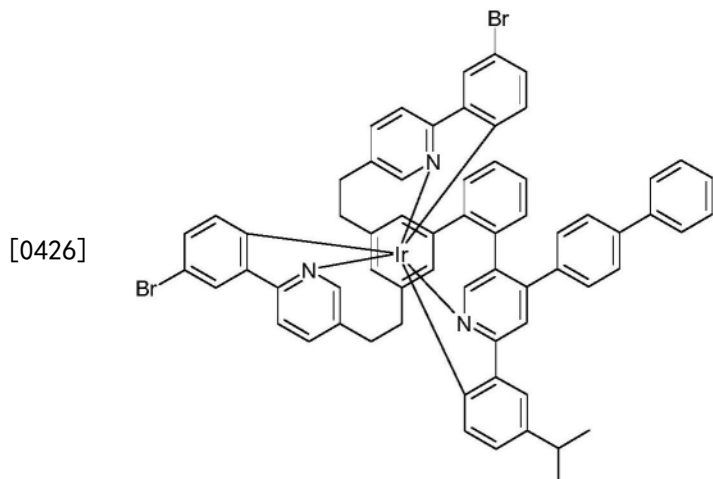
[0421]	Ir(L13) L13		65%
	Ir(L14) L14		62%

[0422] 2) 金属络合物的溴化

[0423] 根据金属络合物的溶解度,在黑暗中和排除空气下,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)的络合物于500ml至2000ml二氯甲烷中的溶液或悬浮液中添加A×10.5mmol的N-卤代琥珀酰亚胺(卤素:Cl、Br、I),并将混合物搅拌20小时。在DCM中难溶的络合物也可以在其它溶剂(TCE、THF、DMF、氯苯等)中以及在升高的温度下转化。随后,在减压下基本上除去溶剂。残余物用100ml甲醇煮沸萃取,并且抽滤出固体,用30ml甲醇洗涤三次,然后减压干燥。这得到在铱的对位溴化的铱络合物。具有约-5.1至-5.0eV的HOMO(CV)和较小量值的络合物具有氧化趋势(Ir(III)→Ir(IV)),氧化剂是从NBS释放的溴。这种氧化反应在发光体的黄色至红色溶液或悬浮液中呈现明显的绿色色调。在这些情况下,添加另一当量的NBS。对于后处理,加入300-500ml甲醇和2ml水合肼作为还原剂,这会导致绿色溶液或悬浮液变黄(还原Ir(IV)→Ir(III))。然后在减压下基本上除去溶剂,加入300ml甲醇,并且抽滤出固体,用每次100ml甲醇洗涤三次并减压干燥。

[0424] 在铱的对位具有3个C-H基团的络合物的亚化学计量溴化(例如单溴化和二溴化)通常以比化学计量溴化低的选择性进行。这些溴化反应的粗产物可以通过色谱法(来自A.Semrau的CombiFlash Torrent)分离。

[0425] Ir(L11-2Br)的合成:



[0427] 向在0℃搅拌的10.7g (10mmol) 的Ir(L11)于500ml DCM中的悬浮液中一次性加入3.7g (21.0mmol) 的N-溴代琥珀酰亚胺,并将混合物进一步搅拌20小时。减压除去约450ml DCM后,向黄色悬浮液中加入100ml甲醇,并且抽滤出固体,用约50ml甲醇洗涤三次并减压干燥。产率:11.7g (9.5mmol), 95%;纯度:根据NMR为>99.5%。

[0428] 以类似的方式,可以制备以下化合物:

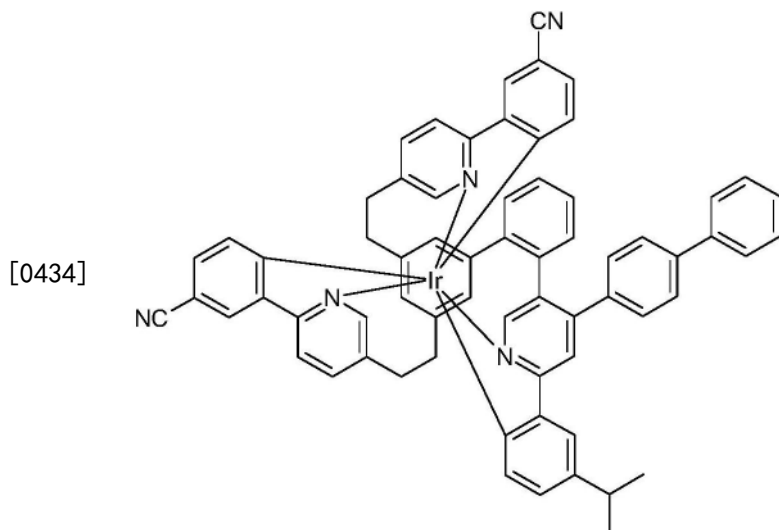
实施例	反应物 溴化产物	产率
[0429] Ir(L12-2Br)	Ir(L12)	94%

[0430]		
--------	--	--

[0431] 3) 金属络合物的氰化

[0432] 将10mmol溴化络合物、每个溴官能团20mmol氰化铜(I)和300ml NMP的混合物在180℃下搅拌40小时。冷却后,减压除去溶剂,将残余物溶于500ml二氯甲烷中,使用硅藻土过滤出铜盐,将二氯甲烷减压浓缩至几乎干燥,加入100ml乙醇,并抽滤出沉淀的固体,用每次50ml的乙醇洗涤两次并减压干燥。粗产物通过色谱法和/或热萃取纯化。在约200-300℃的温度范围内在高真空(p为约 10^{-6} 毫巴)下进行热处理。在约350-450℃的温度范围内在高真空(p为约 10^{-6} 毫巴)下进行升华,升华优选以分步升华的形式进行。

[0433] Ir(L11-2CN)的合成:



[0435] 使用12.3g (10mmol) 的Ir (L11-2Br) 和3.6g (40mmol) 的氰化铜(I)。用二氯甲烷在硅胶上进行色谱法,用二氯甲烷/乙腈(2:1vv)热萃取六次,升华。产率:6.1g (5.5mmol), 55%;纯度:根据HPLC为约99.9%。

[0436] 以类似的方式,可以制备以下化合物:

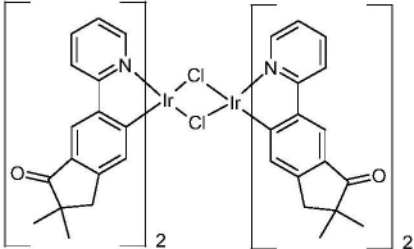
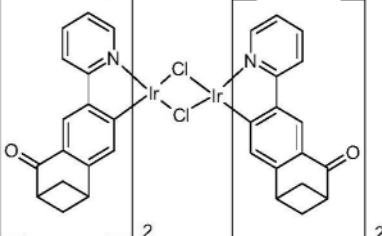
实施例	反应物 氧化产物	产率
[0437] Ir(L12-2CN)	Ir(L12-2Br) 	57%

[0438] D: 双齿配体的杂配络合物

[0439] 1) $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 型铱络合物

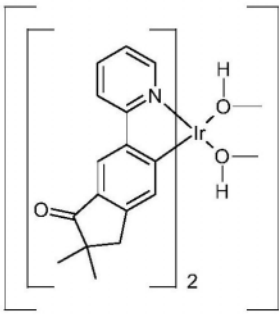
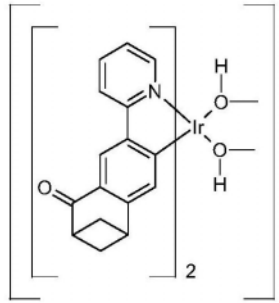
[0440] 变体A:

[0441] 将22mmol配体、10mmol氯化铱(III)水合物、75ml 2-乙氧基乙醇和25ml水的混合物在良好搅拌下回流加热16-24小时。如果配体在溶剂混合物中不完全溶解(如果有的话),在回流下,加入1,4-二噁烷直到形成溶液。冷却后,抽滤出沉淀的固体,用乙醇/水(1:1,vv)洗涤两次,然后减压干燥。如此获得的式 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 的氯二聚体无需纯化即可进一步转化。

实施例	配体 L	Ir 络合物	产率
[0442]	L100		66%
[0443]	L101		59%

[0444] 2) $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 型铱络合物

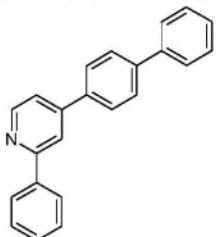
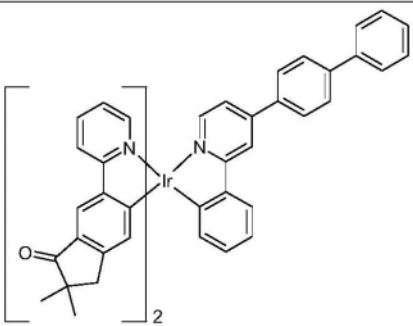
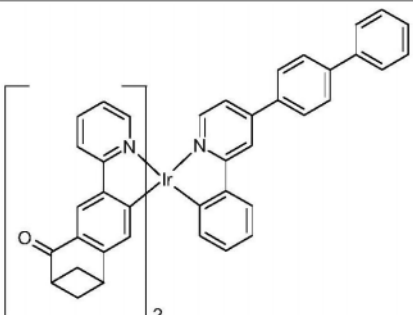
[0445] 向5mmol的氯二聚体 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 于150ml二氯甲烷中的悬浮液中加入5ml甲醇,然后加入10mmol的三氟甲磺酸银(I) [2923-28-6],并且将混合物在室温下搅拌18小时。通过硅藻土床抽滤出沉淀的氯化银(I),将滤液浓缩至干,将黄色残余物溶于30ml甲苯或环己烷中,并且过滤出固体,用正庚烷洗涤并减压干燥。如此获得的式 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 的产物无需纯化即可进一步转化。

实施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	产率
[0446]	$\text{Ir}[(\text{L}100)\text{Cl}]_2$		80%
	$\text{Ir}[(\text{L}101)\text{Cl}]_2$		77%

[0447] 3) 苯基吡啶型杂配铱络合物:

[0448] 将10mmol配体 L_{act} 、10mmol $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 型铱络合物、11mmol的2,6-二甲基吡啶和150ml乙醇的混合物回流加热40小时。冷却后,抽滤出沉淀的固体,用每次30ml乙醇

洗涤三次并减压干燥。如此获得的粗产物在硅胶上进行色谱分离(溶剂或其混合物,例如DCM、THF、甲苯、正庚烷、环己烷),并如C:1)三足金属络合物的合成中所述分步升华。

实施例	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 配体 L_{act}	Ir 络合物	产率
Ir100	$[\text{Ir}(\text{L100})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$  1810861-59-6		45%
Ir101	$[\text{Ir}(\text{L101})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1810861-59-6		43%

[0449]

[0450] 光学定向各向异性 Θ 和角 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$

[0451] 上面描述了合成的络合物的光学定向各向异性 Θ 和角 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$ 汇总在表1中。这些参数已经通过实施例的第1部分和第2部分中描述的方法计算得到。

[0452] 表1: 光学定向各向异性 Θ 和角 α

[0453]

络合物	Θ	$\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$
Ir(L1)	0.18	24°
Ir(L2)	0.16	24°
Ir(L3)	0.16	25°
Ir(L4)	0.20	24°
Ir(L5)	0.21	24°
Ir(L6)	0.17	24°
Ir(L7)	0.18	24°
Ir(L8)	0.17	24°
Ir(L9)	0.17	23°

[0454]

Ir(L10)	0.17	24°
Ir(L13)	0.16	29°
Ir(L14)	0.14	30°
Ir(L11-2CN)	0.19	38°
Ir(L12-2CN)	0.19	38°
Ir100	0.16	32°
Ir101	0.17	27°

[0455] 实施例: OLED的制造

[0456] 1) 真空处理器件:

[0457] 本发明的OLED和根据现有技术的OLED是通过根据WO 2004/058911的通用方法制造,所述方法适用于这里描述的情况(层厚度的变化、使用的材料)。在以下实施例中,提供了各种OLED的结果。涂有厚度为50nm的结构化ITO(氧化锡铟)的清洁玻璃板(在Miele实验室玻璃清洗机中清洁,Merck Extran洗涤剂)用UV臭氧预处理25分钟(来自UVP的PR-100 UV臭氧发生器),并且在30分钟内,为了改进加工,涂有20nm的PEDOT:PSS(聚(3,4-乙亚基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐),作为CLEVIOSTTMP VP AI 4083从Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland购买,从水溶液中旋涂),然后在180°C烘烤10分钟。这些涂布玻璃板形成了施加OLED的基底。

[0458] OLED基本上具有以下层结构:基底/空穴注入层1(HIL1),由掺杂有5%NDP-9(可从Novalled购得)的HTM1组成,20nm/空穴传输层1(HTL1),由HTM1组成,220nm/空穴传输层2,由HTM2组成,10nm/发光层(EML)(参见表2)/空穴阻挡层,由HBL1组成,10nm/电子传输层,由ETM1:ETM2(50%:50%)组成,30nm/阴极,由铝组成,100nm。为此目的,所有材料都在真空室中通过热气相沉积施加。在这种情况下,发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和通过共蒸发以特定体积比例添加到基质材料中的发光掺杂剂(发光体)组成。以M1:M2:Ir(L1)(55%:35%:10%)的形式给出的细节在此意味着,材料M1以55%的体积比例存在于层中,M2以35%的体积比例存在于层中并且Ir(L1)以10%的体积比例存在于层中。类似地,电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。OLED发光层的确切结构可见于表2。用于制造OLED的材料示于表4中。

[0459] OLED以标准方式表征。为此目的,测定电致发光谱,从呈现朗伯发光特性的电流-电压-发光密度特性线(IUL特性线)计算作为发光密度函数的电流效率(以cd/A计量)、功率效率(以lm/W计量)和外量子效率(EQE,以百分比计量),以及确定寿命。测定在1000cd/m²的发光密度下的电致发光谱,并从其计算CIE 1931x和y颜色坐标。寿命LD90定义为在起始亮度为10 000cd/m²下,工作发光密度下降到起始发光密度的90%后的时间。

[0460] OLED最初也可以在不同的起始发光密度下工作。然后可以借助于本领域技术人员已知的转换公式将寿命值转换为其它起始发光密度的数字。

[0461] 本发明化合物在磷光OLED中作为发光体材料的用途

[0462] 本发明化合物的一种用途是在OLED的发光层中作为磷光发光体材料。OLED的结果整理在表3中。实施例Ref.-D2A和Ref.-D2B在此说明,对于角 α (μ_{act} ,d)为51°的非本发明材料,发光体从5体积%至15体积%的跃迁电压偏移。这也在图9中以曲线的形式显示。

[0463] 表2:OLED的结构

[0464]

实施例	EML组成/厚度
Ref.-D1	M1:M2:Ir-Ref.2/(42.5%:42.5%:15%)/30nm
Ref.-D2A	M1:M2:Ir-Ref.1/(47.5%:47.5%:5%)/30nm
Ref.-D2B	M1:M2:Ir-Ref.1/(42.5%:42.5%:15%)/30nm
D1A	M1:M2:Ir(L11-2CN)/(47.5%:47.5%:5%)/30nm
D1B	M1:M2:Ir(L11-2CN)/(42.5%:42.5%:15%)/30nm
D2A	M1:M2:Ir(L12-2CN)/(47.5%:47.5%:5%)/30nm
D2B	M1:M2:Ir(L12-2CN)/(42.5%:42.5%:15%)/30nm

D3A	M1:M2:Ir(L14)/(47.5%:47.5%:5%)/30nm
D3B	M1:M2:Ir(L14)/(42.5%:42.5%:15%)/30nm

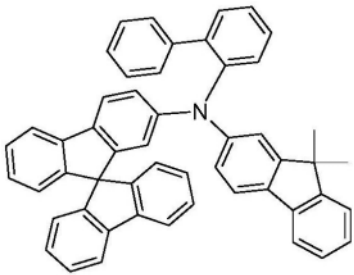
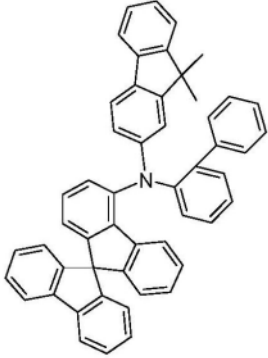
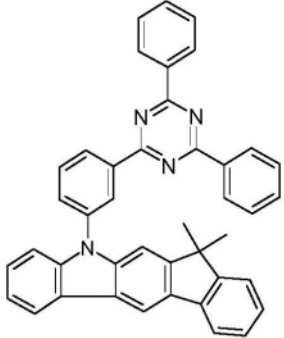
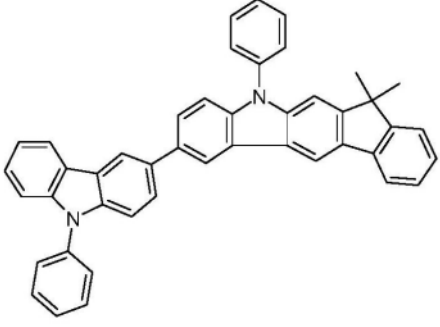
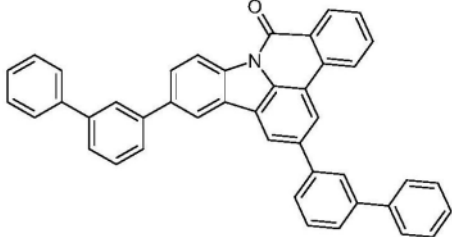
[0465] 表3:OLED的结果

实施例		EQE	电压(V)	CIE x/y	LD90 (h)	ΔU (V)
	PLQE*	(%) 1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	1000 cd/m ²	10000 cd/m ²	10 ⁻³ mA/cm ²
	0.96	17.4	3.4	0.35/0.62	650	---
	0.98	26.2	3.3	0.34/0.63	---	0.3
		25.9	3.6	0.34/0.63	240	
	0.99	29.6	2.9	0.34/0.63	---	0.0
		29.1	2.9	0.34/0.63	800	
	0.99	29.5	2.9	0.34/0.63	---	0.0
		29.0	2.9	0.34/0.63	750	
	0.32	12.5	3.0	0.42/0.56	---	0.0
		12.3	3.1	0.42/0.56	未测定	

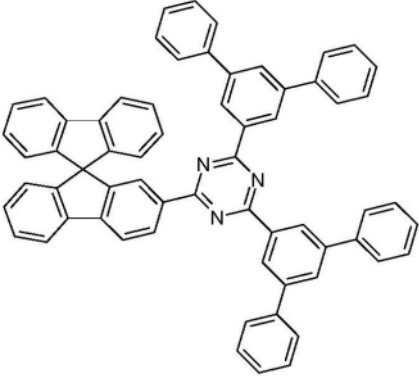
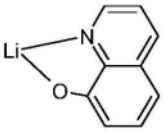
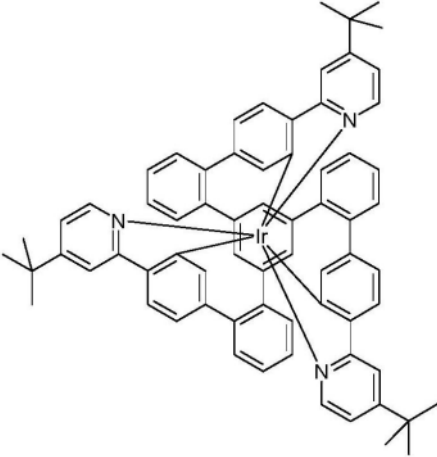
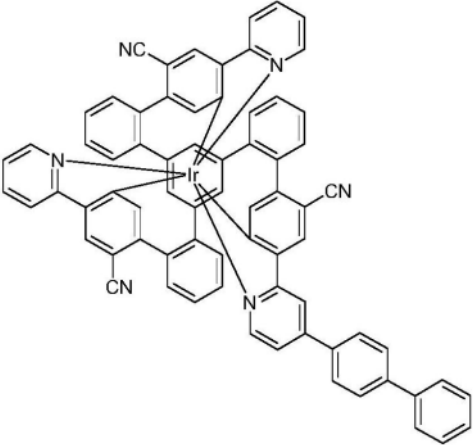
[0468] *PLQE:脱气甲苯溶液中的绝对光致发光量子产率

[0469] 表4:使用的材料

[0470]

 <p>HTM1 [136463-07-5]</p>	 <p>HTM2 [1450933-44-4]</p>
 <p>M1 [1257248-13-7]</p>	 <p>M2 [1357150-54-9]</p>
	

[0471]

<p style="text-align: center;">M3 [1615703-24-6]</p>  <p style="text-align: center;">ETM1 = HBL1 [1233200-52-6]</p>	 <p style="text-align: center;">ETM2 [25387-93-3]</p>
 <p style="text-align: center;">Ir-Ref.1 [1989606-01-0] $\Theta = 0.35$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 87^\circ$</p>	 <p style="text-align: center;">Ir-Ref.2 [2245946-17-0] $\Theta = 0.17$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 51^\circ$</p>

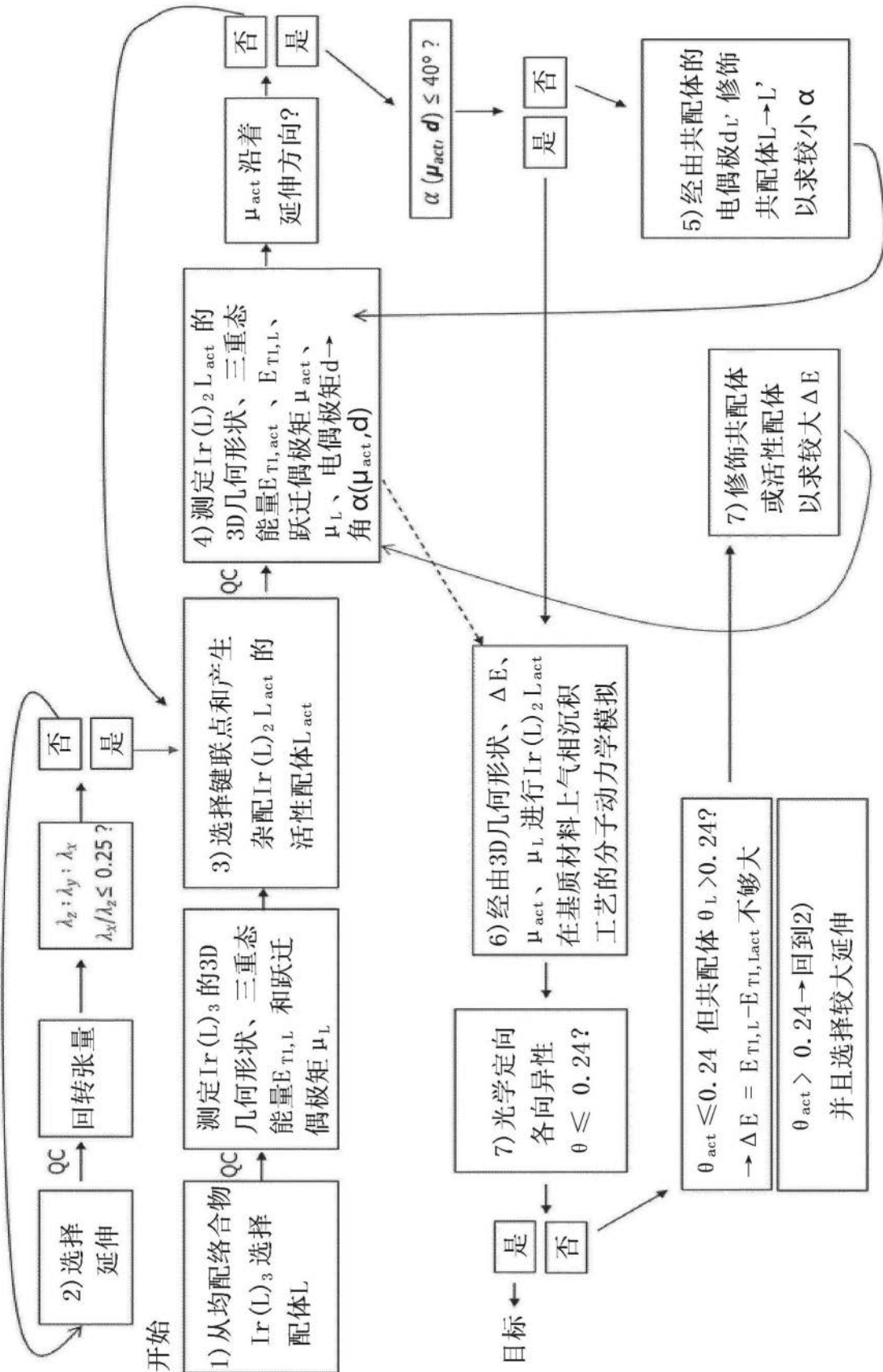


图1

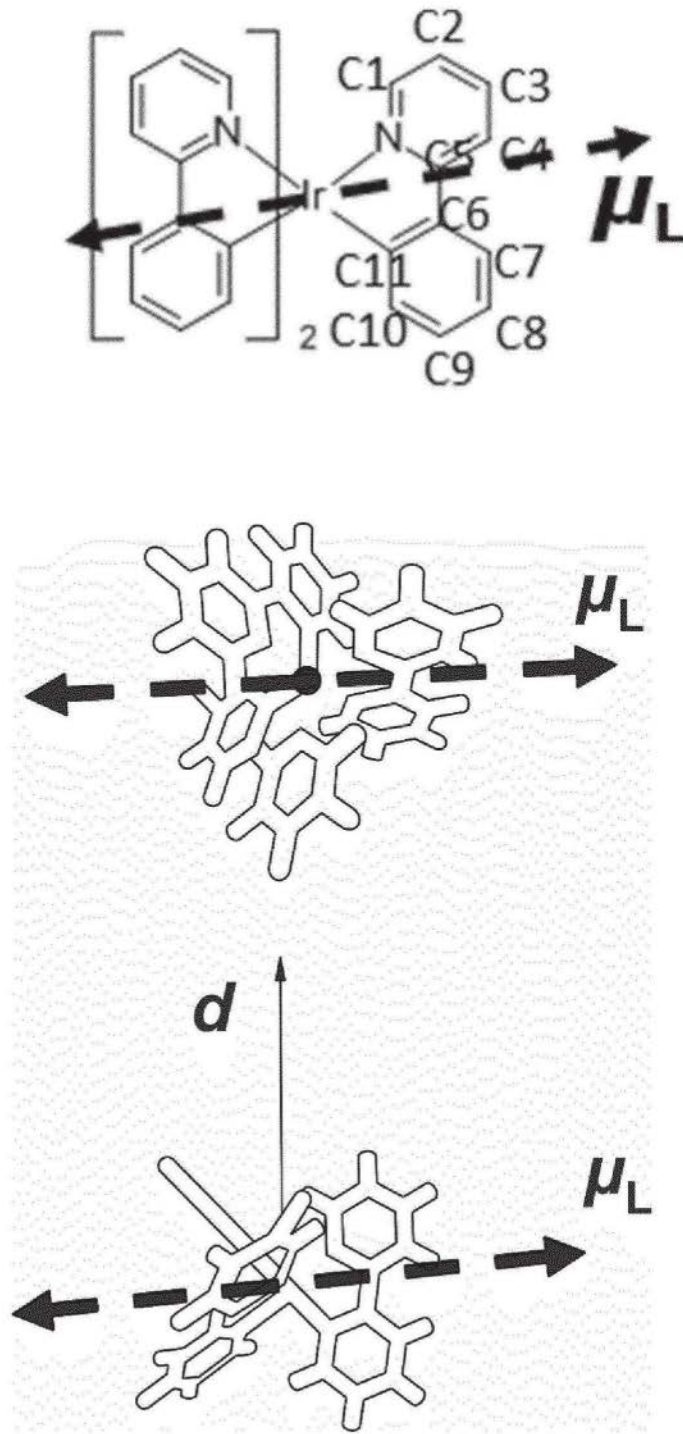


图2

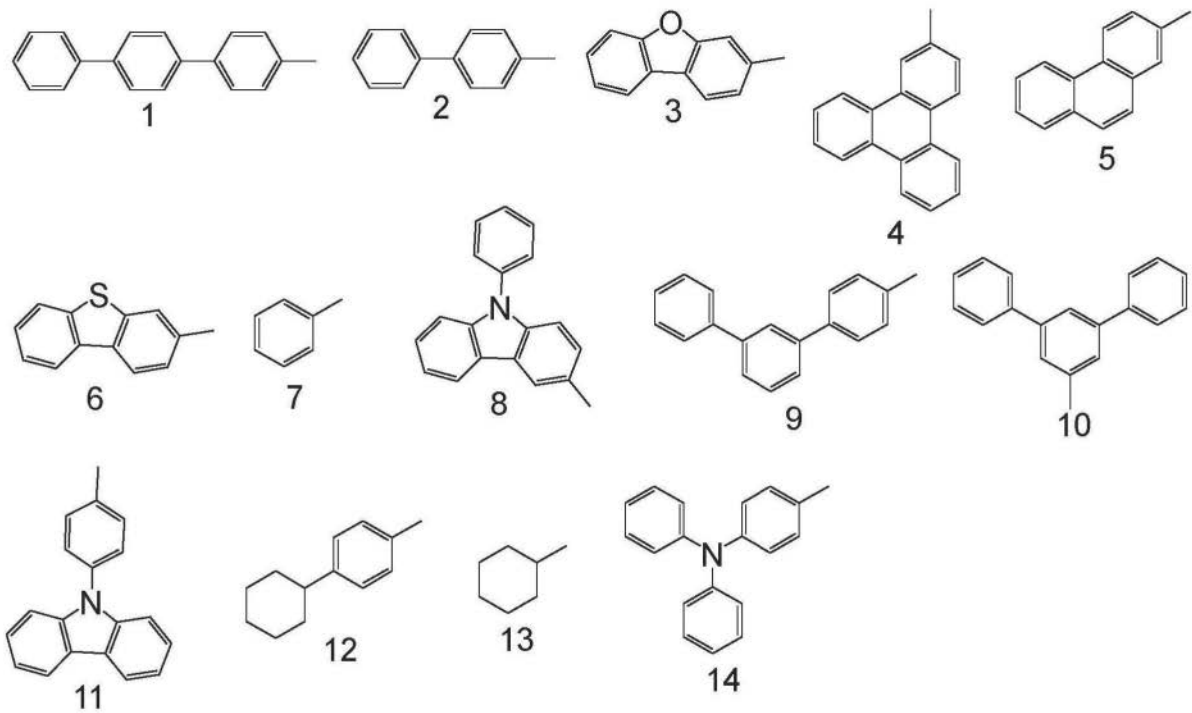
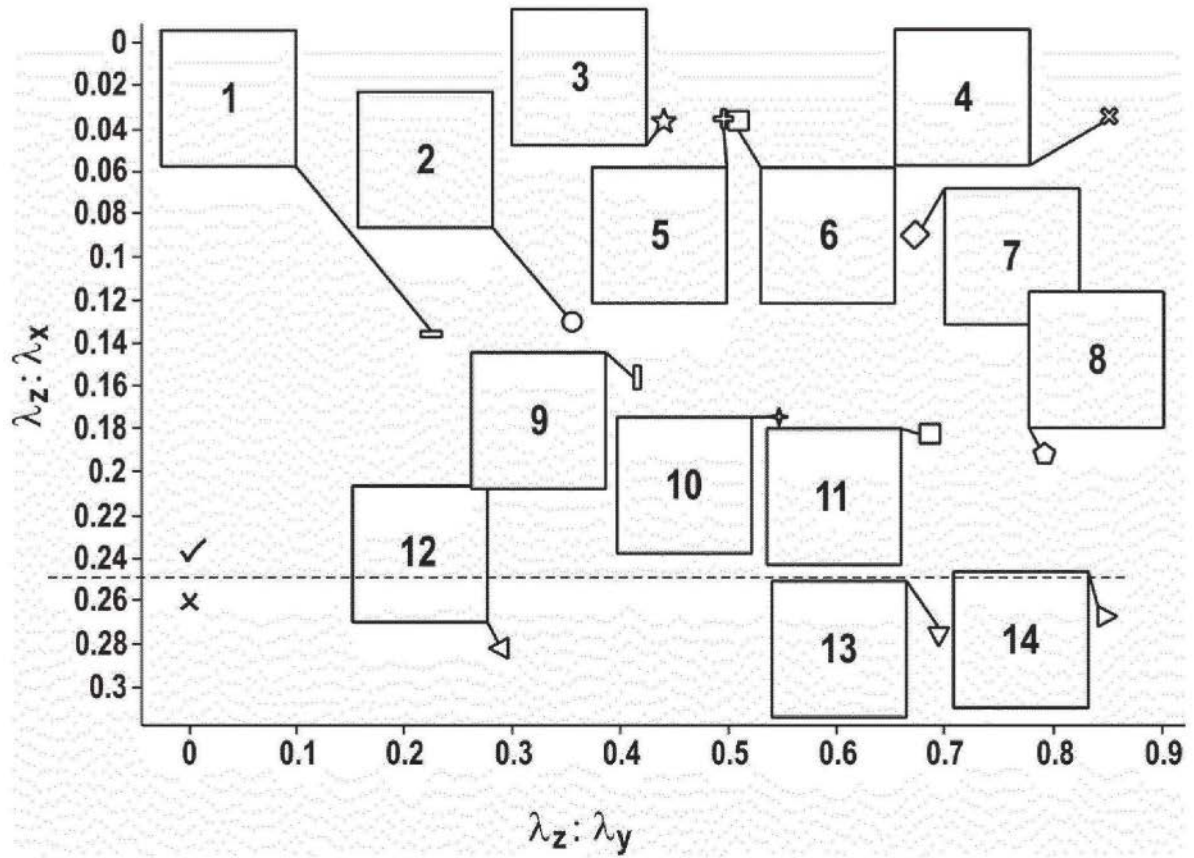


图3a)

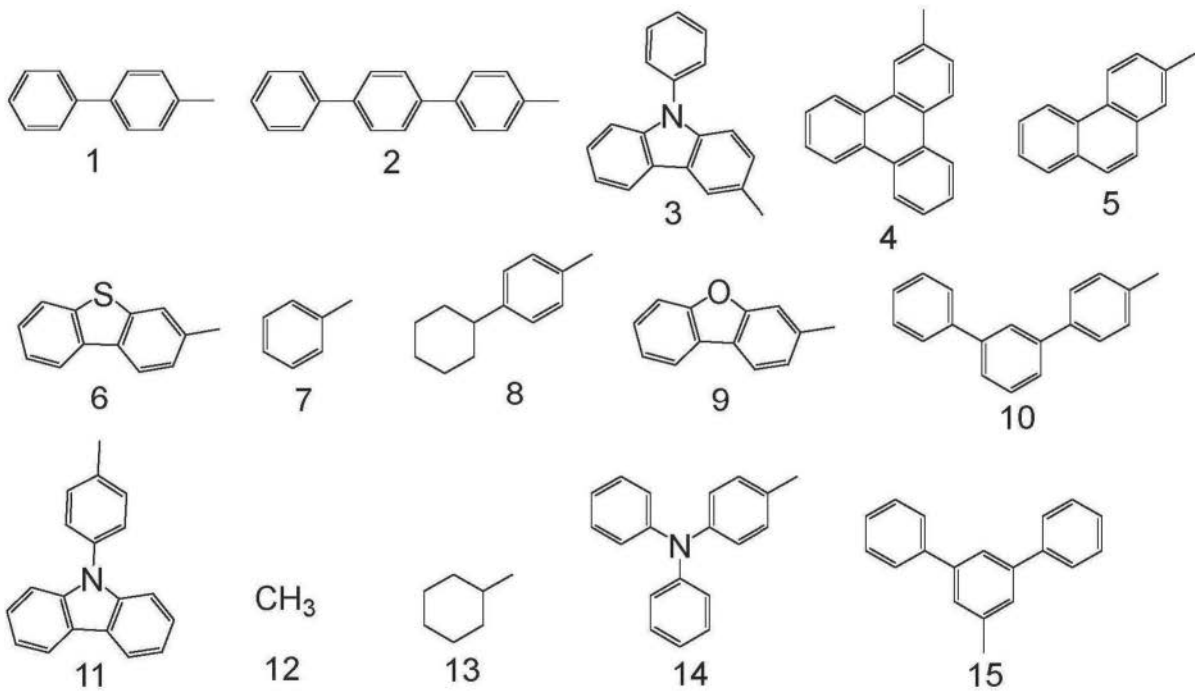
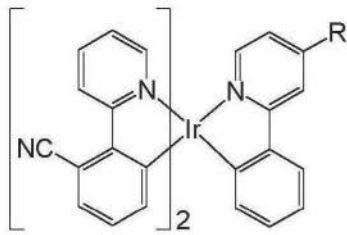
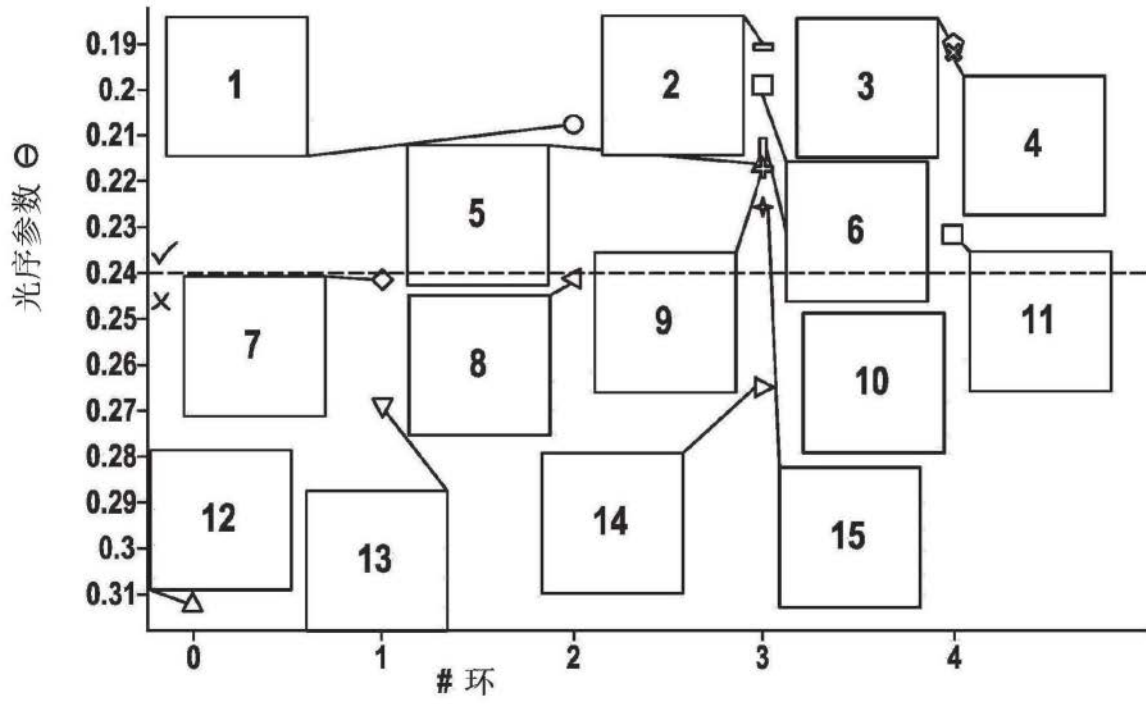
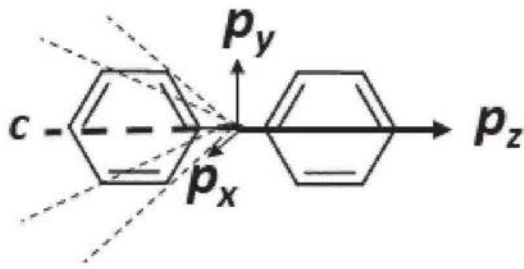


图3b)

a)



b)

$$\beta_{C3} = \beta_{C10} < \beta_{C8} = \beta_{C1} < \beta_{C2} = \beta_{C9}$$

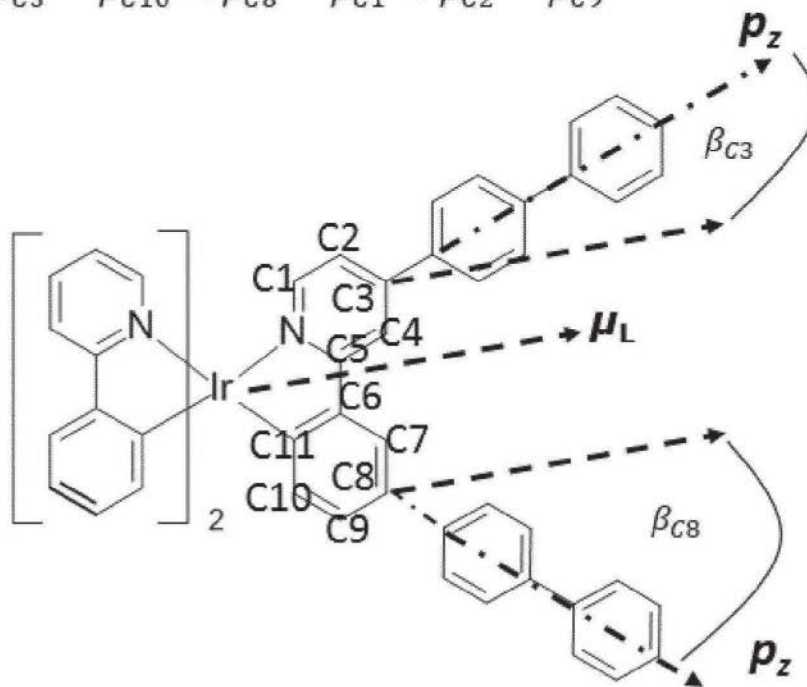


图4

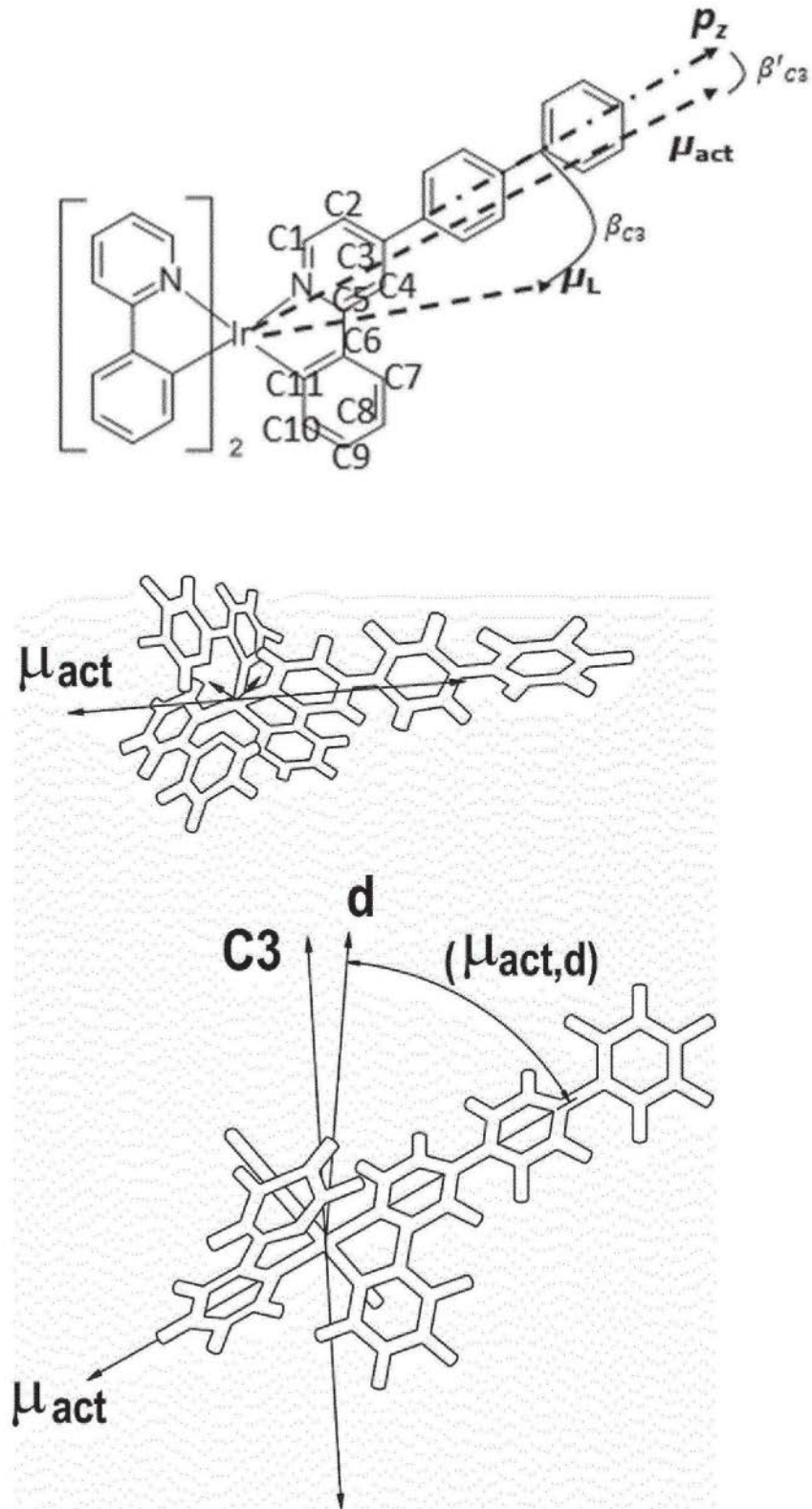


图5

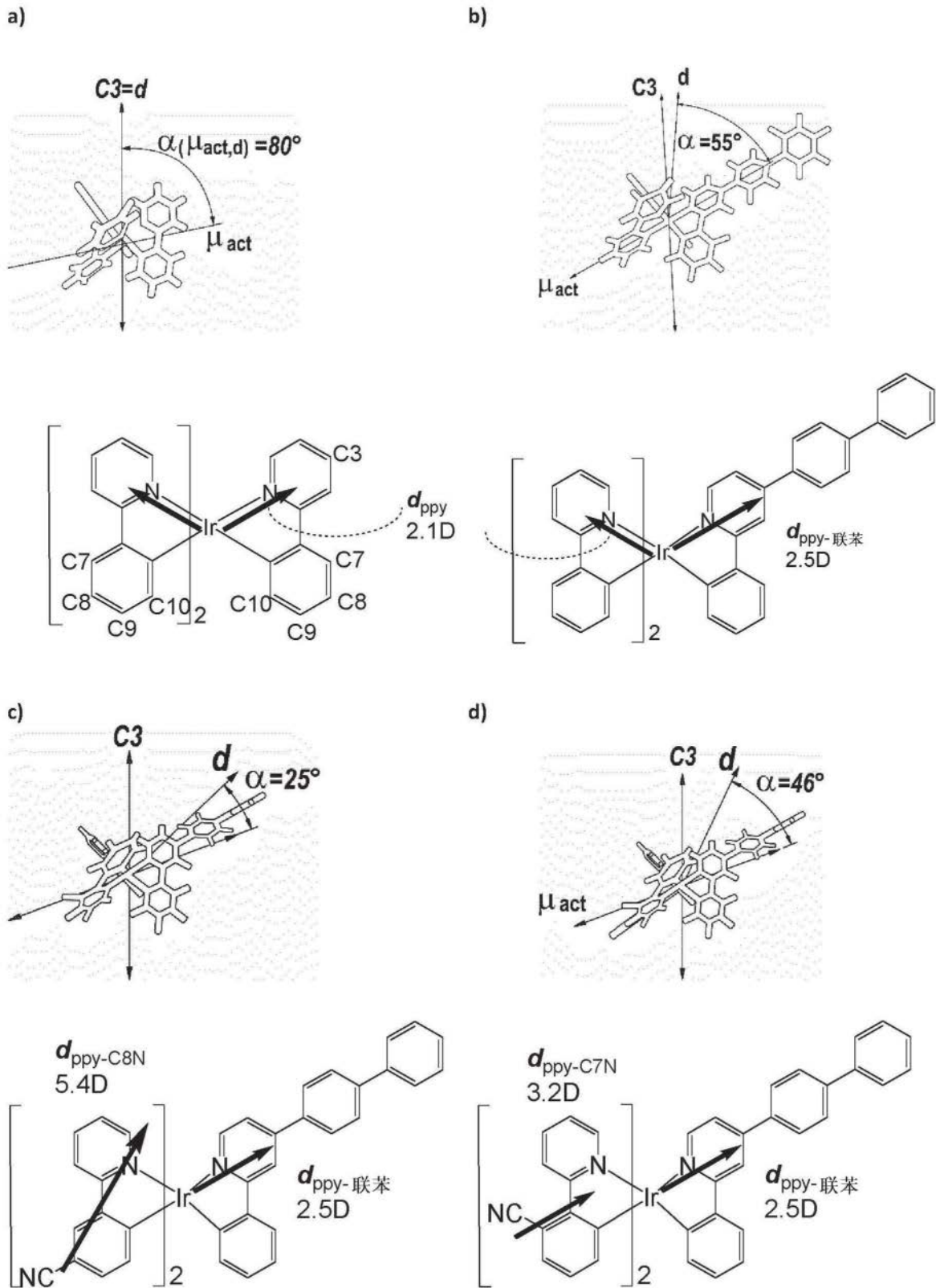


图6

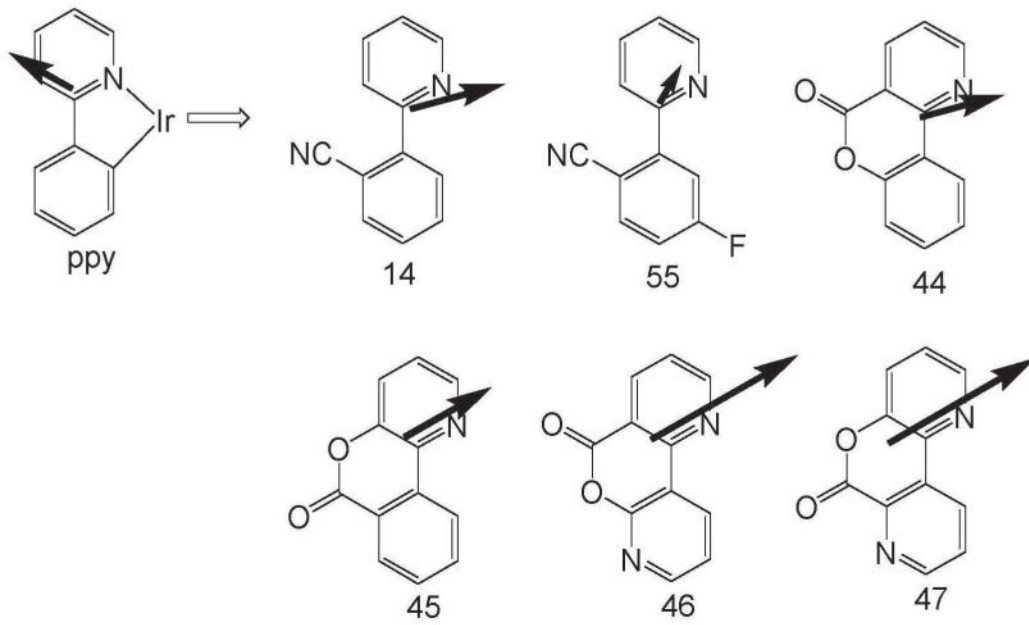


图7a)

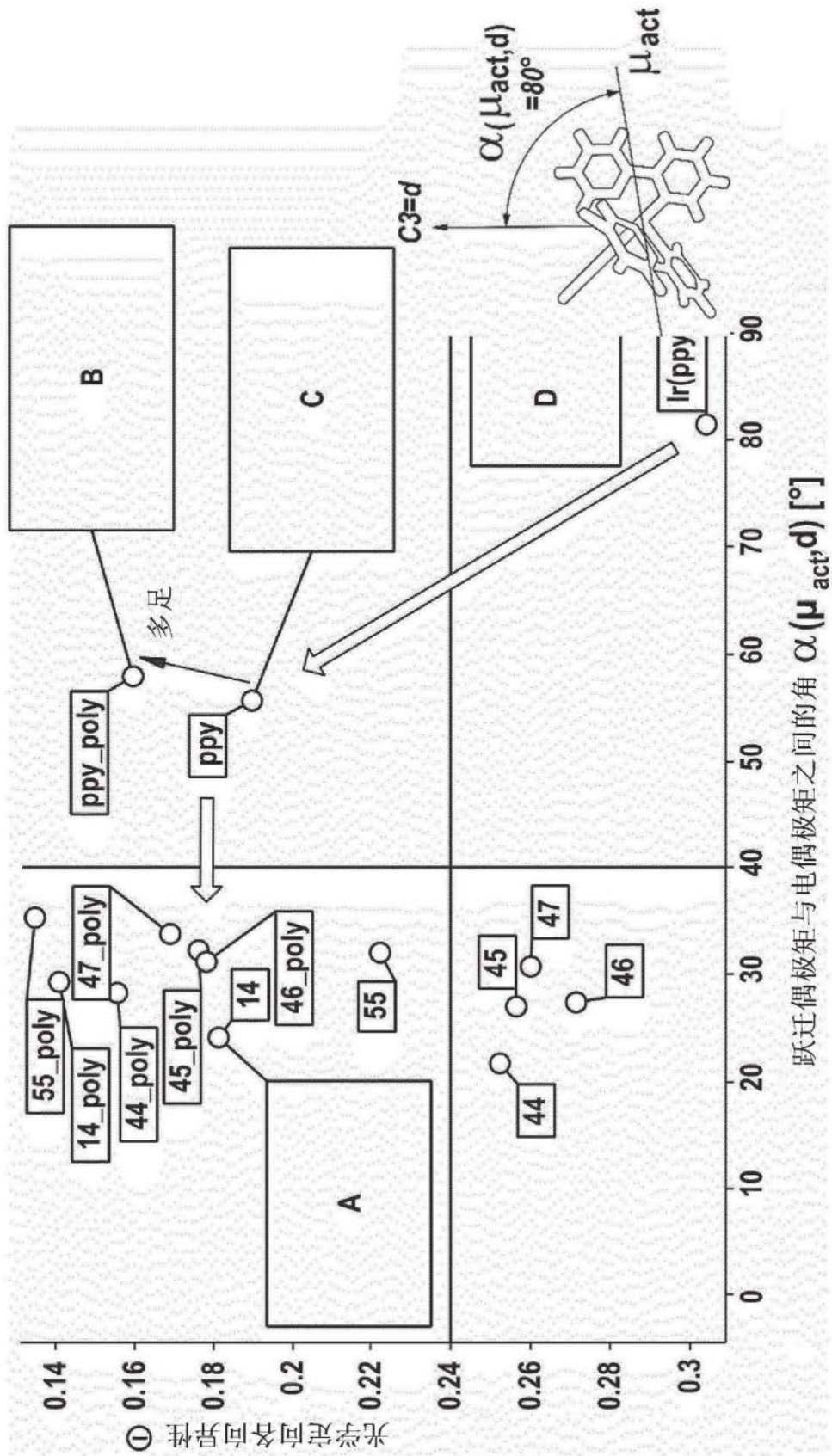


图7b)

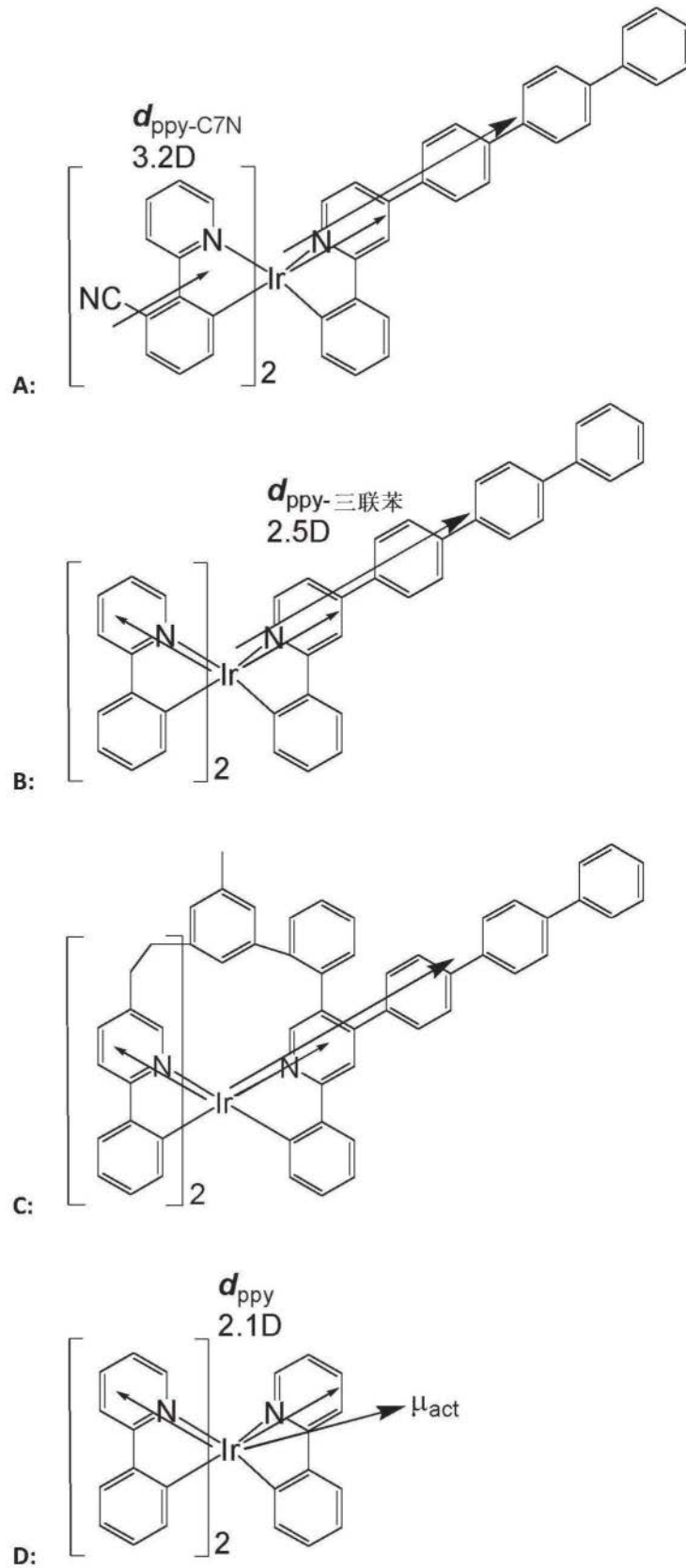


图7b) :

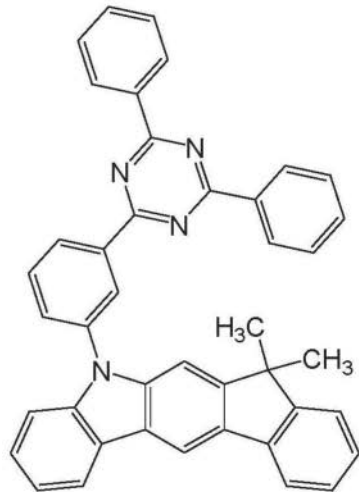
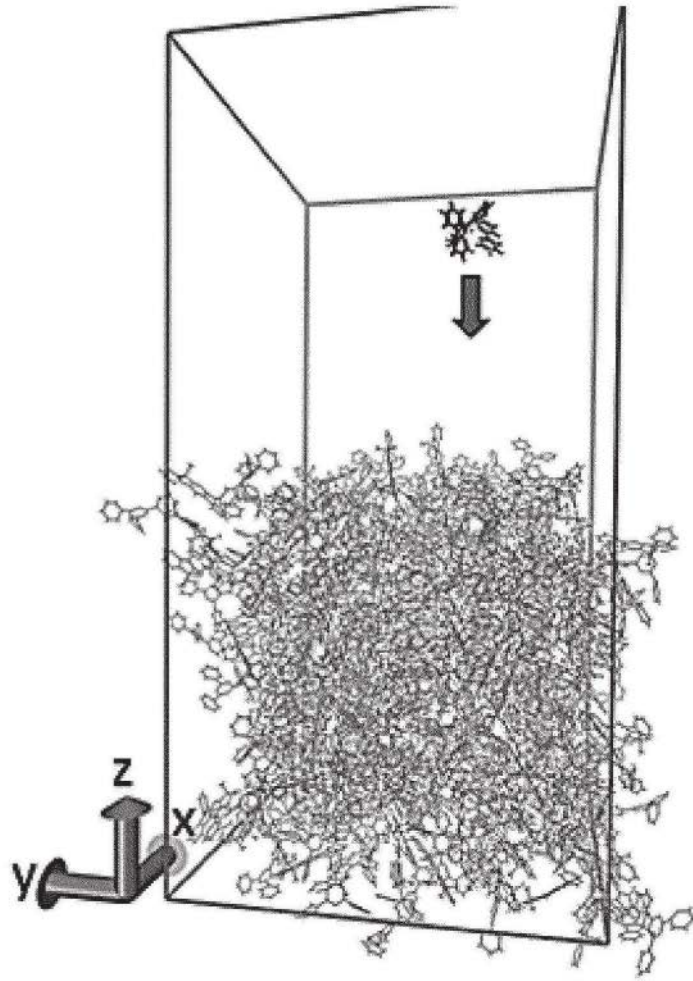


图8

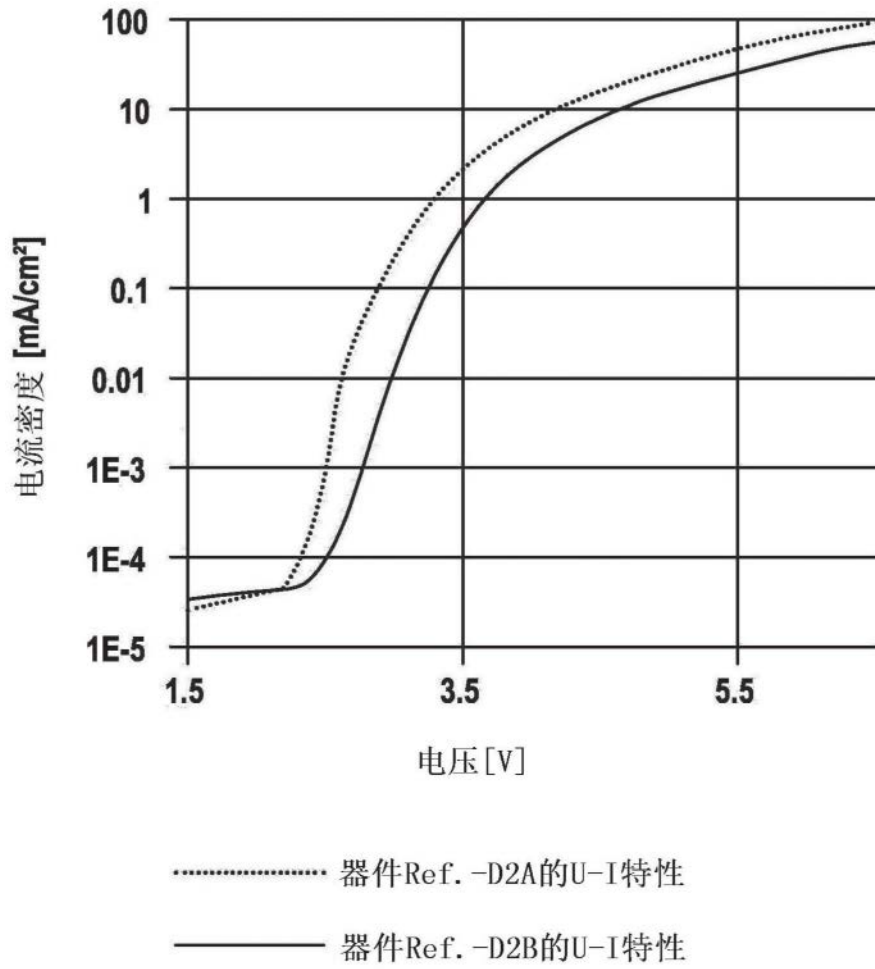


图9