



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346451 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200680049386. 9

(22) 申请日 2006. 12. 18

(30) 优先权数据

05113030. 0 2005. 12. 28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/069803 2006. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02007/074093 EN 2007. 07. 05

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 R·普雷托特 R·科利 T·沙弗

P·A·范德沙夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘元金 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07D 251/72(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0019782 A1, 2001. 09. 06,

审查员 张丹

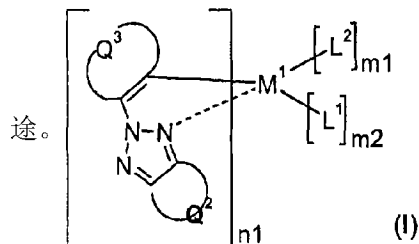
权利要求书6页 说明书52页

(54) 发明名称

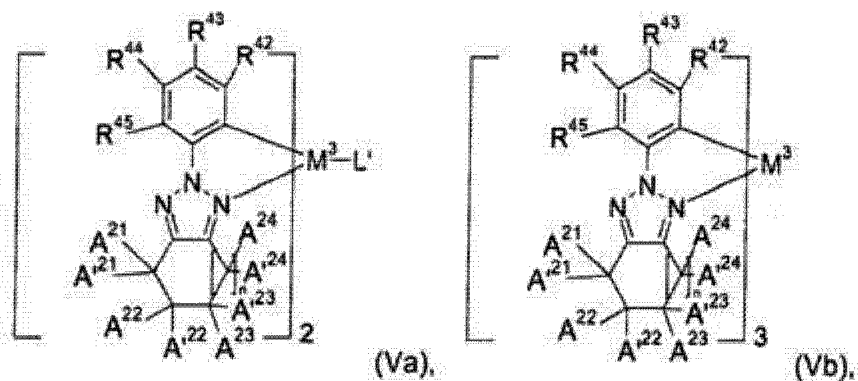
电场致发光的三唑类金属络合物

(57) 摘要

公开的是电场致发光的式(I)的三唑类金属络合物, 式中 n_1 是 1 ~ 3 的整数, m_1 和 m_2 每一个都是整数 0、1 或 2, M^1 是原子量 > 40 的金属, L^1 是单齿配体或二齿配体, L^2 是单齿配体, Q^2 代表一种有机桥联基团, 该基团连同该三唑环的键合碳原子一起完成一种稠合的、碳环的或杂环的、任选地可以有取代的非芳香族环, Q^3 代表一种任选地可以有取代的、能形成芳香族环或杂芳香族环的基团, 以及用于这些络合物制备的新型中间体、包含该金属络合物的电子器件、及其在电子器件、尤其有机发光二极管(OLEDs)中、作为氧敏指示器、作为生物试验中的磷光指示器、和作为催化剂的用途。



1. 具有结构(Va)或(Vb)的化合物：



其中

M^3 是 Ir,

n 是 1;

A^{21} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯基、苯胺基且 A'^{21} 是氢或 C_1-C_4 烷基, 或 A^{21} 和 A'^{21} 一起是氧代、羟亚氨基或 C_1-C_4 烷氧亚氨基,

A^{22} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯胺基或 C_6-C_{10} 芳基,

A'^{22} 是氢,

A^{23} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯胺基或 C_6-C_{10} 芳基,

A'^{23} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

A^{24} 和 A'^{24} 每一个都是氢,

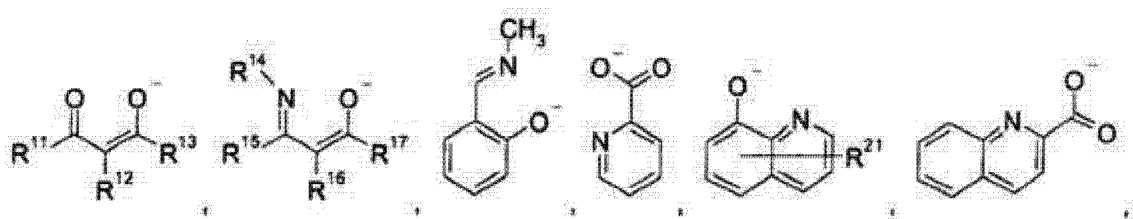
R^{42} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基,

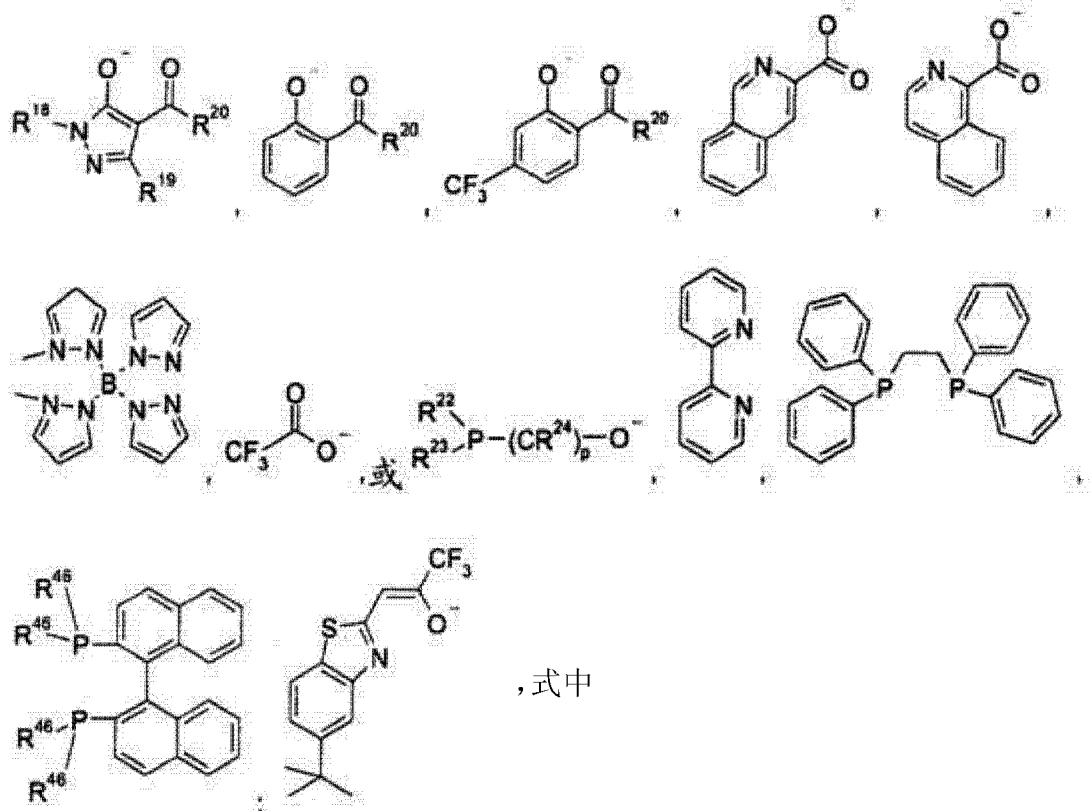
R^{43} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_6-C_{10} 芳基,

R^{44} 是 H、F、 C_1-C_{12} 烷基、 C_7-C_{15} 苯烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基, 和

R^{45} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基;

L' 是选自下式的二齿配体





R^{11} 和 R^{15} 彼此独立地是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基、或 C_1-C_8 全氟烷基，

R^{12} 和 R^{16} 彼此独立地是氢、或 C_1-C_8 烷基，和

R^{13} 和 R^{17} 彼此独立地是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基、 C_1-C_8 全氟烷基、或 C_1-C_8 烷氧基，和

R^{14} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、或 C_7-C_{11} 芳烷基，

R^{18} 是 C_6-C_{10} 芳基，

R^{19} 是 C_1-C_8 烷基，

R^{20} 是 C_1-C_8 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基，

R^{21} 是氢、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基，这些可以是部分氟化或全氟化的，

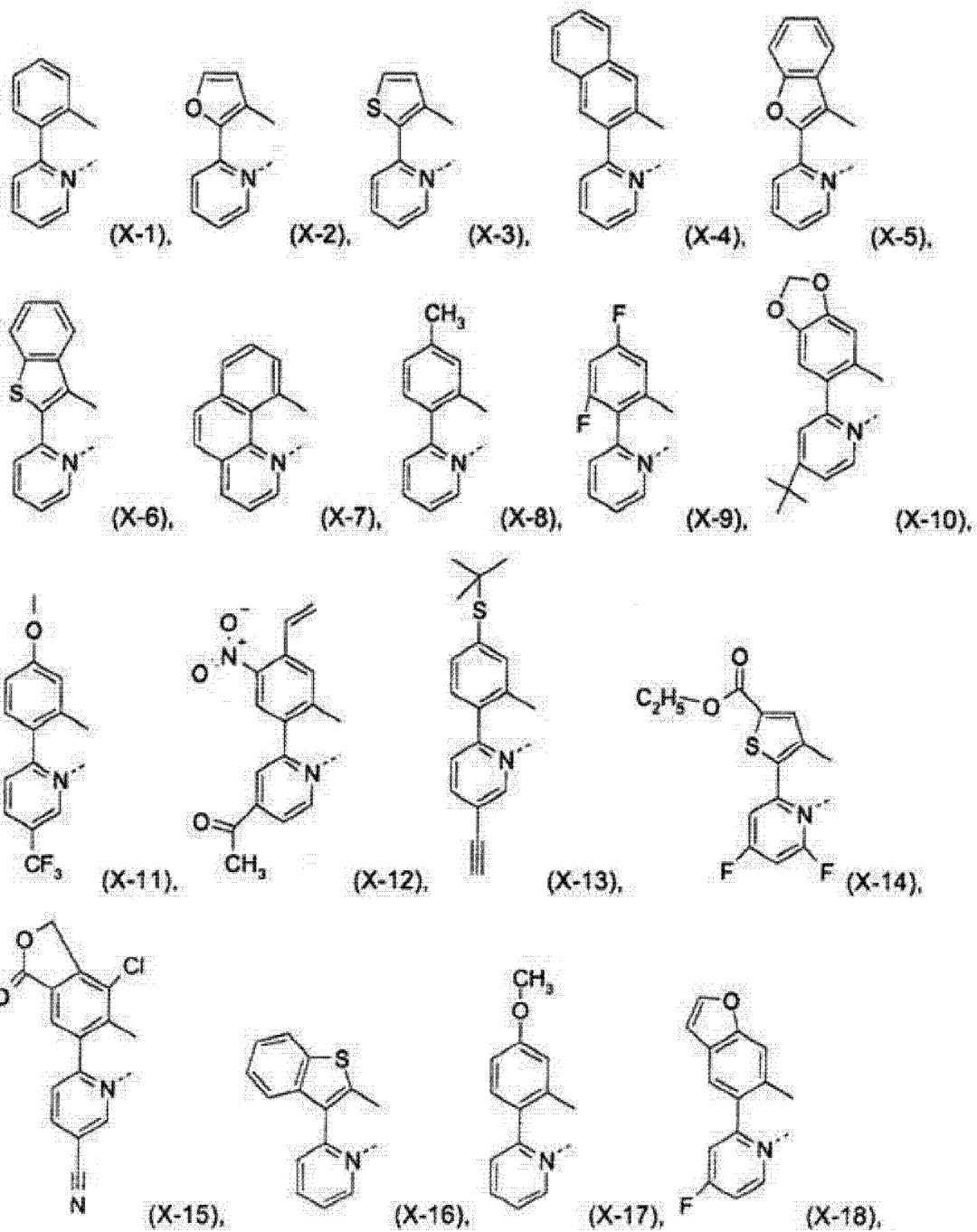
R^{22} 和 R^{23} 彼此独立地是 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、或 $C_6(H+F)_5$ ， R^{24} 每次出现时可以是相同或不同的，而且选自 H、或 $C_n(H+F)_{2n+1}$ ，

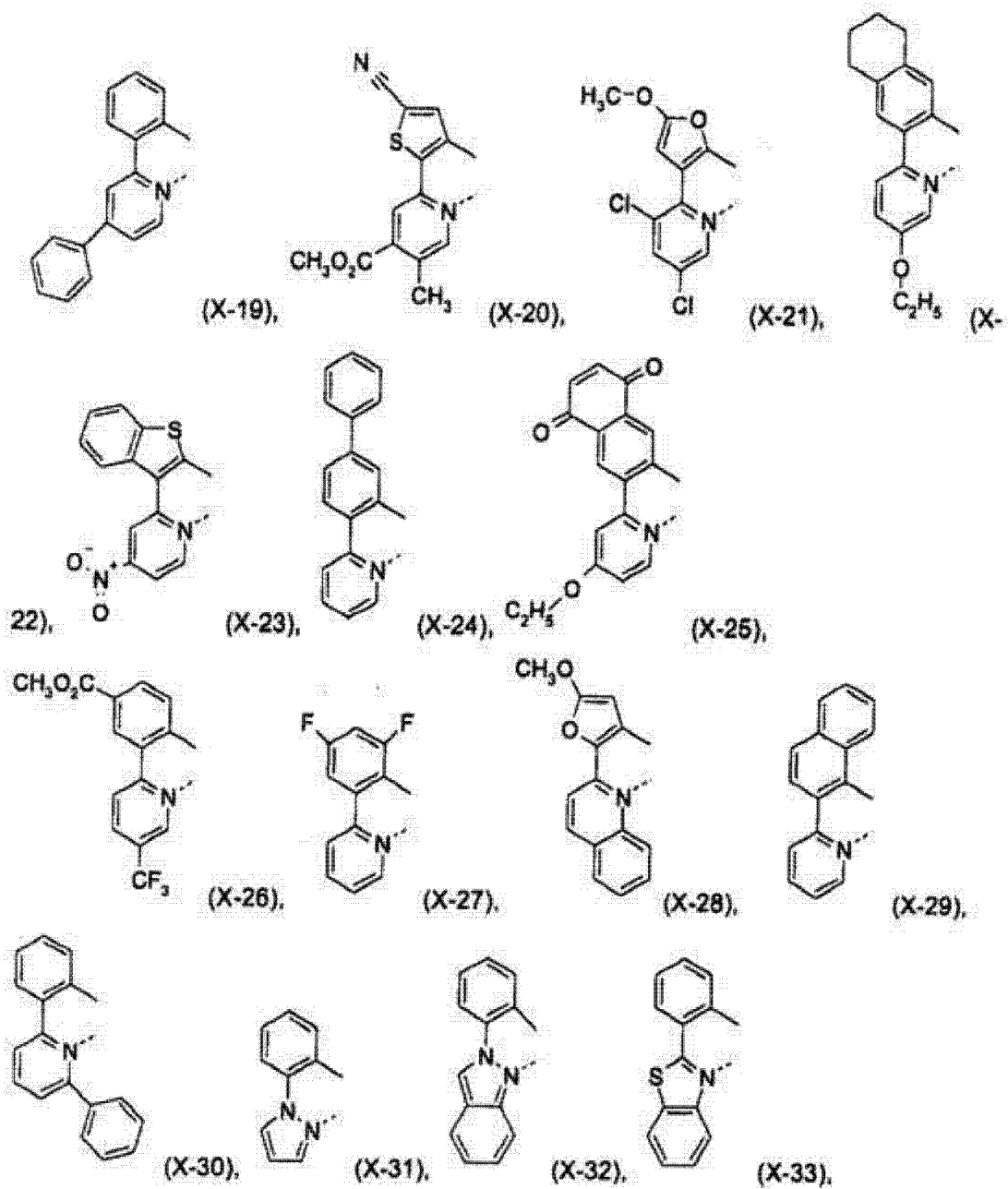
p 是 2、或 3，

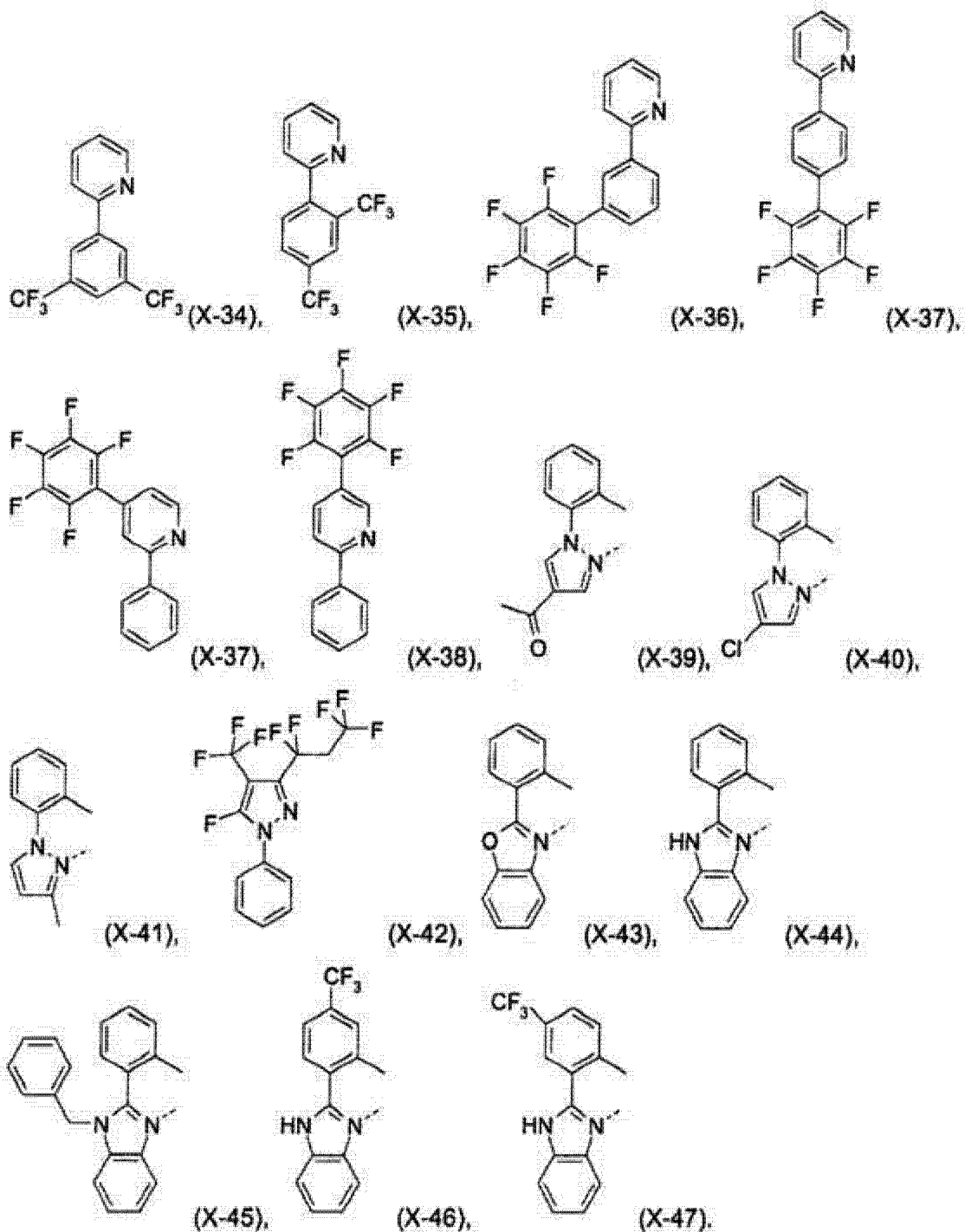
和

R^{46} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_8 烷氧基、或由 C_1-C_8 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基，或

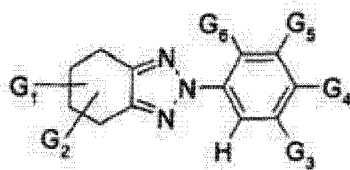
L' 是选自下列的二齿配体：







2. 下式的化合物



式中

G_1 和 G_2 独立地是氢、或 C_1-C_{12} 烷基；

G_3 、 G_4 、 G_5 和 G_6 独立地选自氢、 C_4 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_8 全氟烷基、氟；

且 G_3 、 G_4 、 G_5 和 G_6 中至少一个不同于氢。

3. 一种有机电子器件, 包含一个发射层, 其中该发射层包含按照权利要求 1 的化合物。

4. 权利要求 3 的器件, 进一步包含一个选自下列的空穴传输层: 聚乙烯基咔唑、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺、1,1-二[(2-4-甲基氨基)苯基]环己烷; N,N'-二(4-甲基苯基)-N,N'-二(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺; 四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺; α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯; 对(二乙胺基)苯甲醛二苯腙; 三苯胺、二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷、1-苯基-3-[对(二乙胺基)苯乙烯基]-5-[对(二乙胺基)苯基]吡啶啉; 1,2-反-二(9H-咔唑-9-基)环丁烷; N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺; 和卟啉化合物, 及其组合。

5. 按照权利要求 1 的化合物在电子器件中的用途。

电场致发光的三唑类金属络合物

[0001] 本发明涉及电场致发光的三唑类金属络合物、用于其制备的新型中间体、包含该金属络合物的电子器件及其在电子器件尤其有机发光二极管 (OLEDs) 中、作为氧敏指示器、作为生物试验中的磷光指示器, 和作为催化剂的用途。

[0002] 能发光的有机电子器件例如构成显示器的发光二极管存在于很多不同种类的设备中。在所有这样的器件中, 一个有机活性层夹持于 2 个电接触层中。该电接触层中至少一个是光透射的, 因此, 光可以透过该电接触层。该有机活性层在对该电接触层通电时经由该光透射电接触层发光。

[0003] 使用有机电场致发光化合物作为发光二极管中的活性组分是众所周知的。简单的有机分子例如蒽、三唑衍生物、和香豆素衍生物是已知能显示电场致发光的。半导体性共轭聚合物也已被用来作为电场致发光组分, 如同例如 US-B-5, 247, 190、US-B-5, 408, 109 和 EP-A-443, 861 中已经公开的。8- 羟基醌醇化物与三价金属离子尤其铝的络合物已经广泛用来作为电场致发光组分, 如同例如 US-A-5, 552, 678 中所公开的。

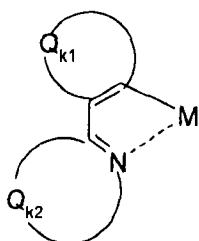
[0004] Burrows 和 Thompson 已经报告, fac- 三 (2- 苯基吡啶) 铱可以用来作为有机发光二极管中的活性组分 (Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4)。当该铱化合物存在于一种主体导电材料中时其性能是最大化的。Thompson 进一步报告了一些器件, 其中该活性层是掺杂了 fac- 三 [2-(4', 5'- 二氟苯基) 吡啶 -C'. sup. 2, N] 铱 (III) 的聚 (N- 乙烯咪唑 (Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。

[0005] J. A. C. Allison et al., J. Heterocyclic Chem. 12(1975)1275-1277 公开了钯的 2- 苯基 -1, 2, 3- 三唑氯络合物及其在氯代苯基三嗪的合成中作为催化剂的用途。

[0006] M. Nonoyama 和 C. Hayata, Transition Met. Chem. 3(1978)366-369 描述了 2- 芳基 -4, 5- 二甲基 -1, 2, 3- 三唑 [H-(C-N)] 与钯 (II)、铂 (II)、铑 (III) 和铱 (III) 氯化物的环金属化, 后者导致 $[MCl(C-N)]_2$, 式中 $M = Pd$ 或 Pt ; 和 $[MCl(C-N)_2]_2$, 式中 $M = Rh$ 或 Ir 。这些络合物与单齿配体 L 例如吡啶和三正丁基膦反应, 给出 $MCl(C-N)L$ 和 $MCl(C-N)_2L$ 络合物。

[0007] US 20020055014 涉及一种包含磷光化合物的发光器件。较好的磷光化合物包括有以下所示化学式代表的部分结构的化合物

[0008]

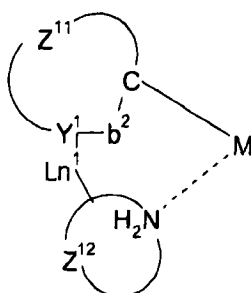


[0009] 式中 M 代表一种过渡金属; Q_{k1} 代表一种形成 5 员或 6 员芳香族环所必需的原子团; 且 Q_{k2} 代表一种形成 5 员或 6 员芳香族吡咯环所必需的原子团。由 Q_{k2} 完成的 5 员或 6 员芳香族吡咯环可以包括三唑, 但不包括 1, 2, 3- 三唑。

[0010] US 20010019782 公开了一种发光材料, 该材料包括一种有下式代表的部分结构的

化合物

[0011]

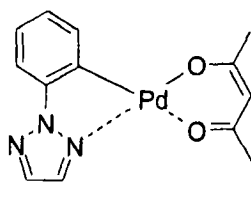


[0012] 式中 Z^{11} 和 Z^{12} 每一个都代表一种与碳原子和氮原子中至少一个一起形成 5 员或 6 员环所需要的非金属原子团,所述环任选地有一个取代基或与其它环形成一种稠合环; Ln^1 代表一种二价基团; Y^1 代表一个氮原子或碳原子; b^2 代表一个单键或双键。在 Z^{11} 和 Z^{12} 所形成的 5 员或 6 员环的较好实例当中,有 1,2,3-三唑环和 1,2,4-三唑环。二价基团 Ln^1 不包含单键。

[0013] W.-S. Huang et al., Chem. Mater. 16 (2004) 2480-2488 描述了含有苯并咪唑系配体的磷光双环金属化铱络合物。

[0014] 以下环钯化金属络合物的 1H 和 ^{13}C NMR 描述于 P.J. Steel, G. B. Caygill, Journal of Organometallic Chemistry 327 (1987) 101-114:

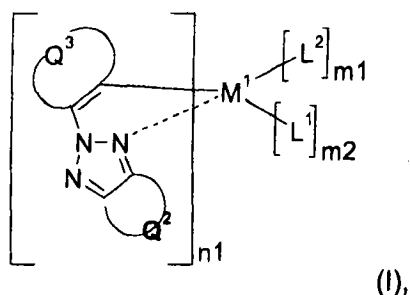
[0015]



[0016] 然而,目前继续需要有更高效率的电场致发光化合物。

[0017] 因此,本发明涉及下式的化合物(即金属络合物)

[0018]



(I),

[0019] 式中

[0020] $n1$ 是 1 ~ 3 的整数,

[0021] $m1$ 和 $m2$ 是 0、1 或 2 的整数,

[0022] M^1 是原子量 > 40 的金属,

[0023] L^1 是单齿配体或二齿配体,

[0024] L^2 是单齿配体,

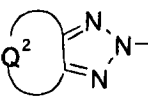
[0025] Q^2 代表一种有机桥联基团,该基团连同该三唑环的键合碳原子一起完成一种稠合

的、碳环的或杂环的、任选地可以有取代的非芳香族环，

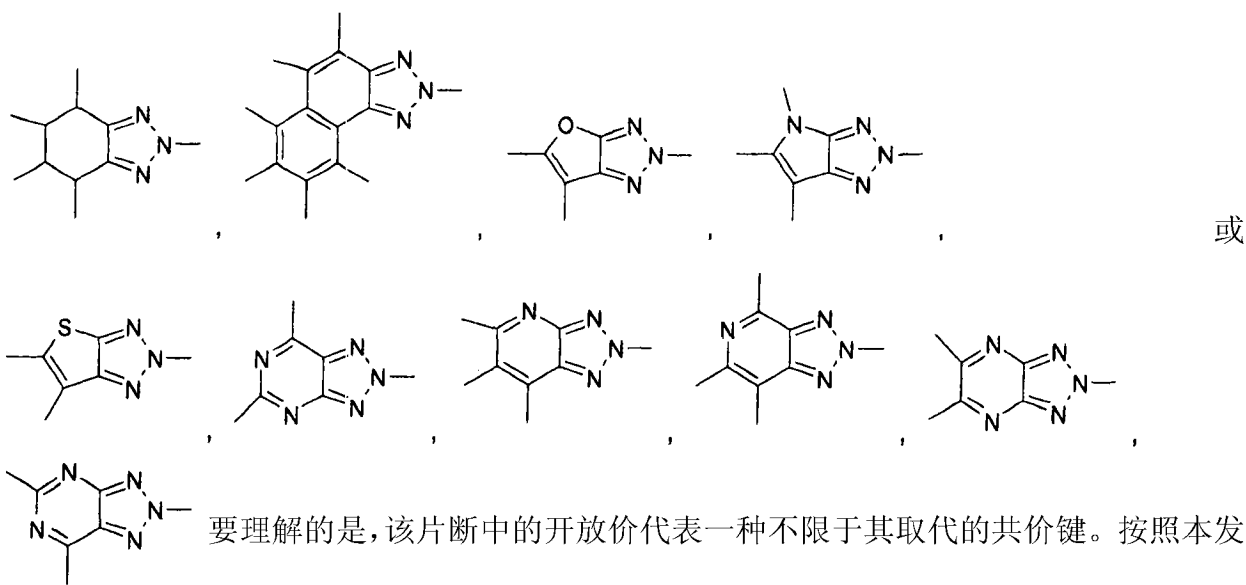
[0026] Q^3 代表一种任选地可以有取代的、能形成稠合芳香族环或杂芳香族环的基团，

[0027] 和进一步涉及其制备方法、包含该金属络合物的电子器件及其在电子器件尤其有机发光二极管 (OLEDs) 中、作为氧敏指示器、作为生物试验中的磷光指示器、和作为催化剂的用途。

[0028] 本发明涉及包含至少一种从三唑衍生的配体的金属络合物，该三唑经由其碳原子稠合到一种非芳香族碳环型环或杂环型环上，尤其是一种 2,4,5,6,7- 五氢苯并三唑。本发明范围内的五氢苯并三唑化合物系指一种 (碳环型) 苯并三唑或一种杂苯并三唑。

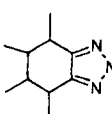
[0029] 如以上式 I 中所含有的、该三唑配体的式 Q^2  的片断的实例包括下列片断：

[0030]



要理解的是，该片断中的开放价代表一种不限于其取代的共价键。按照本发

明，该金属络合物包含以上三唑配体中至少一种，即它可以包含其中 2 种或 3 种或更多种。因此，以上各式中每条开放线都指出一个与同一配体的另一部分 (包括取代基) 连接的键

或进一步氢原子的位置。例如， 除其它外还包括

[0031] 4- 苯胺基 -6,6- 二甲基 -4,5,6,7- 四氢苯并三唑 -2- 基，

[0032] 4- 氧代 -6,6- 二甲基 -4,5,6,7- 四氢苯并三唑 -2- 基，

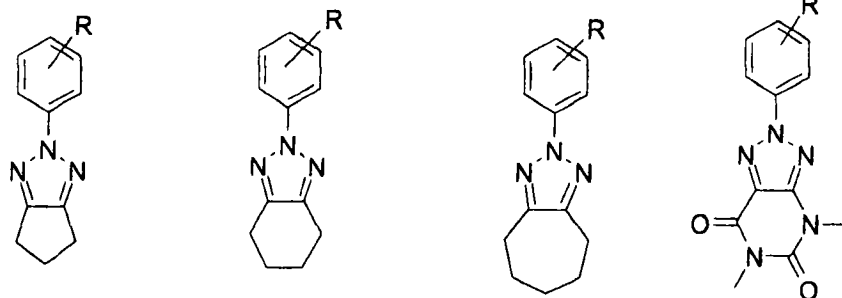
[0033] 4- 羟亚氨基 -4,5,6,7- 四氢苯并三唑 -2- 基，

[0034] 5- 氟 -4,5,6,7- 四氢苯并三唑 -2- 基，

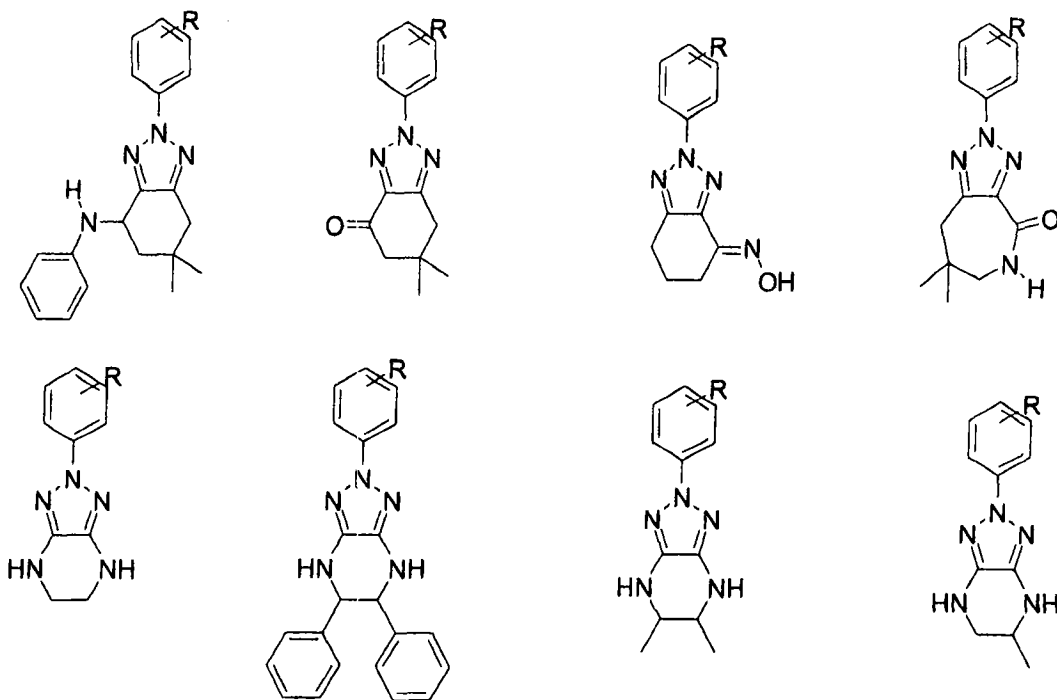
[0035] 5- 三氟甲基 -4,5,6,7- 四氢苯并三唑 -2- 基。

[0036] 适用三唑配体的一些实例包括下列各式的配体：

[0037]



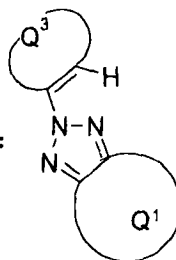
[0038]



[0039] 式中 R 选自氢、 C_1-C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤素、卤 C_1-C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基。

[0040] 适用的三唑配体可以诸如通过其不饱和前体（见以下含有不饱和环 Q^1 的化学式）按照业内已知的方法的氢化制备。杂环型衍生物例如三唑并哌嗪的制备描述于或可以遵照诸如 Sato et al., J. Organic Chemistry 1978, 43, 341 所述的程序。

[0041] 含有环 Q^1 的本三唑配体的类似物（式：



), 式中 Q^1 对应于本配体中

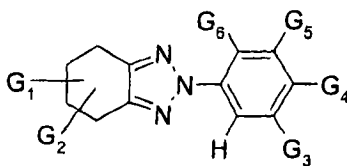
的 Q^2 , 所不同的是它是不饱和的（即在该环系中含有最大可能数目的烯类双键, 例如在苯并三唑的情况下）, 通常是已知的, 或可以按照已知的程序产生（见例如 WO 03/105538、WO 05/054212 以及其中引用的参考文献）。

[0042] 经由其碳原子稠合到一种非芳香族环上而且可用来作为本发明内三唑配体的三唑的制备的一些进一步程序描述于 WO 05/093007 中和 Abdel Hamid et al., Egypt. Organic Preparations and Procedures International (1993), 25(5), 569-75 (CAN 120 :

217442) 中。

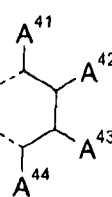
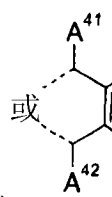
[0043] 可在本发明内使用的三唑配体中一些是新颖化合物。因此,本发明也涉及下式的化合物

[0044]



[0045] 式中

[0046] G_1 和 G_2 独立地是氢、CN、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷硫基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_2 - C_{10} 杂芳基、 C_7 - C_{15} 芳烷基、 C_6 - C_{12} 芳氧基、 C_6 - C_{12} 芳胺基；

[0047] 或者与邻位原子结合的 G_1 和 G_2 一起是式  或  的基团,式中

A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 和 A^{47} 彼此独立地是 H、卤素、CN、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 卤烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_6 - C_{12} 芳基；尤其  或 ；

[0048] 或者与同一碳原子结合的 G_1 和 G_2 一起是 $=O$ 或 $=NR^{25}$ 或 $=N-OR^{25}$ 或 $=N-OH$ ；式中 R^{25} 是 C_1 - C_{12} 烷基或环己基；

[0049] G_3 、 G_4 、 G_5 和 G_6 独立地选自氢、 C_4 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_8 全氟烷基、氟；

[0050] 且 G_3 、 G_4 、 G_5 和 G_6 中至少一个不同于氢；尤其 G_3 、 G_4 、 G_5 和 G_6 之一是 CF_3 或 F,其余是氢或 F。

[0051] 以下在 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 的定义中给出  的具体实例。

[0052] “配体”这一术语意图指附着到金属离子配位层上的分子、离子、或原子。“络合物”这一术语当用来作为名词时意图指一种有至少一个金属离子和至少一个配体的化合物。“基团”这一术语意图指一种化合物的一部分,例如一种有机化合物中的取代基或一种络合物中的配体。“面”这一术语意图指一种有八面体几何形状的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体,其中三个“a”基团全都是相邻的,即在该八面体的一个三角形面的角上。“子午线”这一术语意图指一种有八面体几何形状的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体,其中三个“a”基团占据三个位置,使得两个互为反式,即这三个“a”基团座落于三个共平面位置,形成一条跨越该配位层、可以视为子午线的弧。“相邻”这一短语当用来指器件中的层时不一定指一层紧挨着另一层。“光活性”这一术语指任何一种显示出电场致发光和 / 或光敏性的材料。

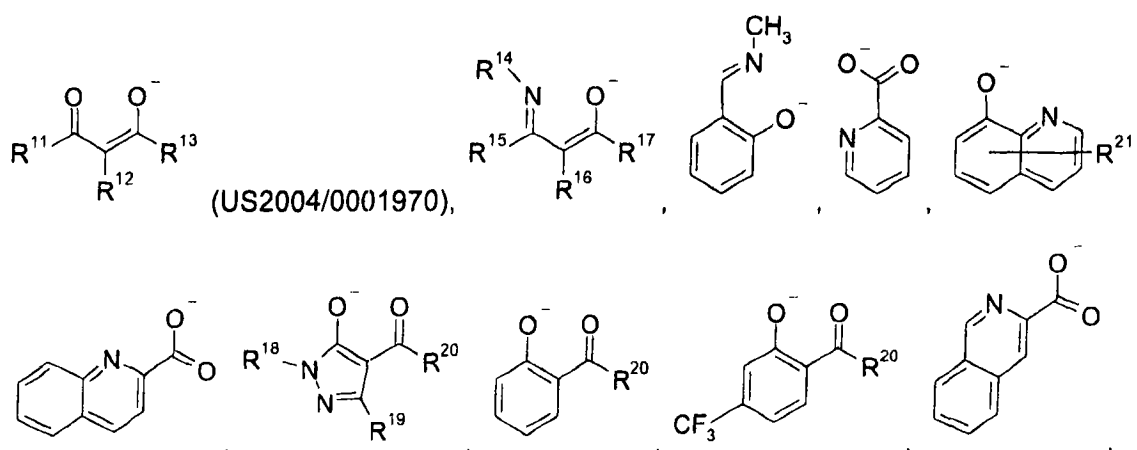
[0053] 该金属一般是一种原子量 > 40 的金属 M^1 。较好,金属 M^1 选自 Fe, Ru, Ni, Co, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Ag 和 Au 组成的一组。

[0054] 更好,该金属选自 Ir、Rh 和 Re 以及 Pt 和 Pd,其中 Ir 是最好的。

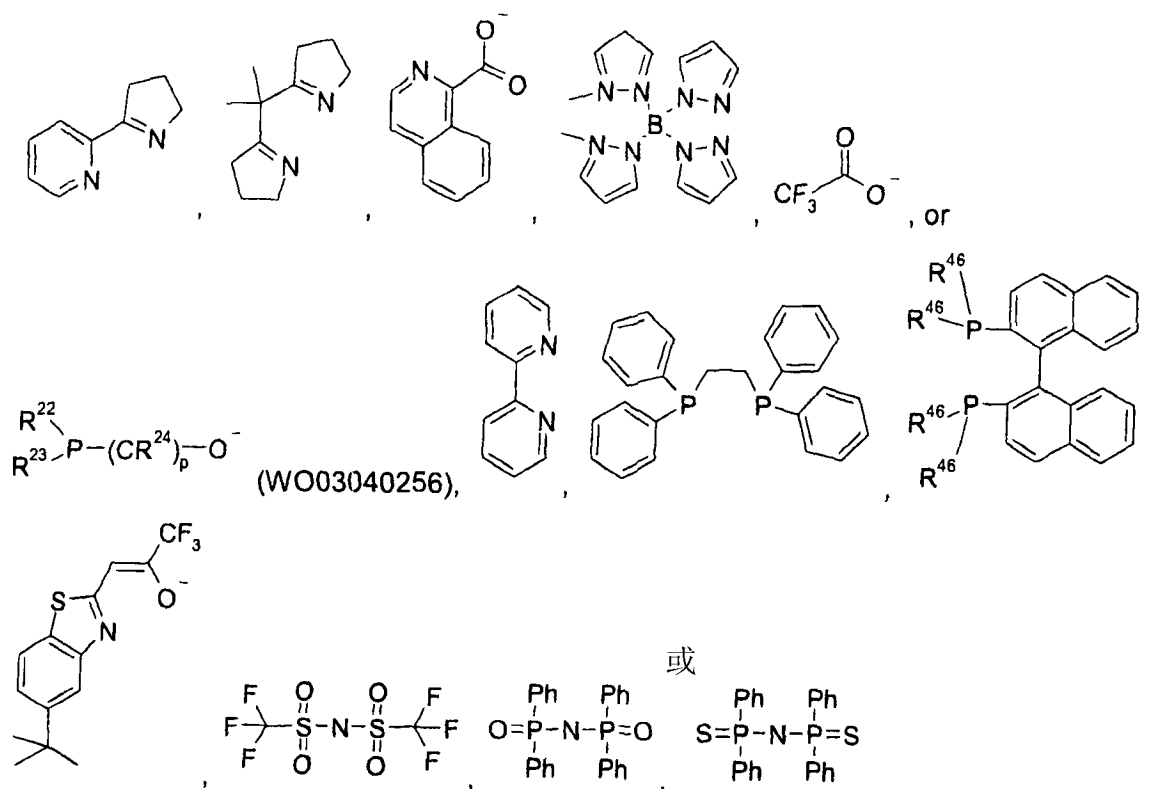
[0055] 该配体较好是一种单阴离子型二齿配体。一般来说,这些配体有 N、O、P、或 S 作为配位原子,而且当与该铀配位时形成 5 员环或 6 员环。适用的配位基团包括氨基、亚氨基、酰胺基、醇根、羧酸根、膦基、硫醇根等。这些配体的适用母体化合物的实例包括 β -二羰基(β -烯醇根配体)及其 N 和 S 类似物;氨基羧酸(氨基羧酸根配体);吡啶羧酸(亚氨基羧酸根配体);水杨酸衍生物(水杨酸根配体);羟基喹啉(羟基喹啉根配体)及其 S 类似物;和二芳基膦基烷醇(二芳基膦基醇根配体)。

[0056] 二齿配体 L^1 或 L' 的实例是

[0057]



[0058]



[0059] 式中

[0060] R^{11} 和 R^{15} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_2 - C_{10} 杂芳基、或 C_1 - C_8 全氟烷基,

[0061] R^{12} 和 R^{16} 彼此独立地是氢、或 C_1 - C_8 烷基,和

[0062] R^{13} 和 R^{17} 彼此独立地是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基、 C_1-C_8 全氟烷基、或 C_1-C_8 烷氧基, 和

[0063] R^{14} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、或 C_7-C_{11} 芳烷基,

[0064] R^{18} 是 C_6-C_{10} 芳基,

[0065] R^{19} 是 C_1-C_8 烷基,

[0066] R^{20} 是 C_1-C_8 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基,

[0067] R^{21} 是氢、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基, 这些可以是部分氟化或全氟化的,

[0068] R^{22} 和 R^{23} 彼此独立地是 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 或 $C_6(H+F)_5$ 。 R^{24} 每次出现时可以相同或不同, 而且选自 H、或 $C_n(H+F)_{2n+1}$,

[0069] p 是 2、或 3, 且

[0070] R^{46} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_8 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

[0071] 适用的膦基醇根配体 $\begin{matrix} R^{22} \\ \diagup \\ R^{23}-P-(CR^{24})_p-O \end{matrix}$ (W003040256) 的实例在以下列出:

[0072] 3-(二苯膦基)-1-氧丙烷 [dpp0]

[0073] 1,1-二(三氟甲基)-2-(二苯膦基)乙醇根 [tfmdpe0]。

[0074] 用来衍生配体 L 的特别适用化合物 HL, $R^{11}-C(=O)-CH(R^{12})-C(=O)-R^{13}$ 包括 (2,4-戊

二酮根 [acac]), (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根 [TMH]),

(1,3-二苯基-1,3-丙二酮根 [DI]), (4,4,4-三

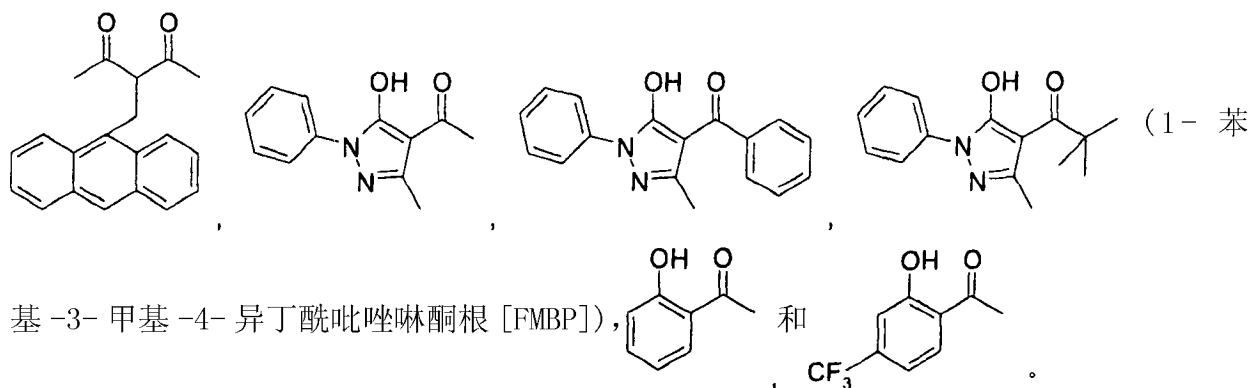
氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮根 [TTFA]), (7,7-二甲基-1,1,1,2,2,3,3-七

氟-4,6-辛二酮根 [FOD]), (1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊

二酮根 [F7acac]), (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根 [F6acac]),

(1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮根 [F7acac]), (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根 [F6acac]),

(1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮根 [F7acac]), (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根 [F6acac]),



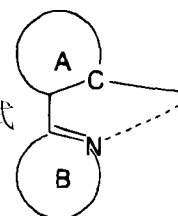
[0075] 羟基喹啉母体化合物 HL 可以有基团例如可以是部分氟化或全氟化的烷基或烷氧基取代。一般来说, 这些化合物是商业上可得的。适用羟基喹啉根配体 L 的实例包括:

[0076] 8-羟基喹啉根 [8hq]

[0077] 2-甲基-8-羟基喹啉根 [Me-8hq]

[0078] 10-羟基苯并喹啉根 [10-hbq]

[0079] 在本发明的一种进一步的实施方案中, 二齿配体 L¹ 或 L' 是式



式中

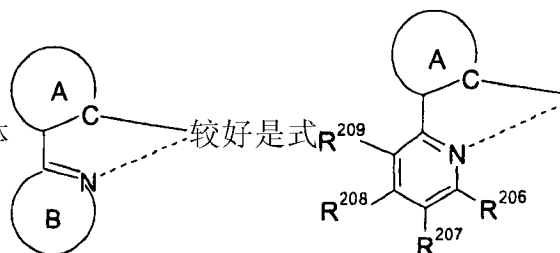
[0080] 环 A 代表一种可以任选地含有杂原子的任选地取代的芳基,

[0081] 环 B 代表一种可以任选地含有进一步杂原子的、有任选地取代的含氮芳基,

或环 A 可以与结合到环 A 上的环 B 一起形成一个环。

[0082] 较好的环 A 包括苯基、有取代苯基、萘基、有取代萘基、呋喃基、有取代呋喃基、苯并呋喃基、有取代苯并呋喃基、噻吩基、有取代噻吩基、苯并噻吩基、有取代苯并噻吩基等。有取代苯基、有取代萘基、有取代呋喃基、有取代苯并呋喃基、有取代噻吩基、和有取代苯并噻吩基的取代基包括 C₁-C₂₄ 烷基、C₂-C₂₄ 烯基、C₂-C₂₄ 炔基、芳基、杂芳基、C₁-C₂₄ 烷氧基、C₁-C₂₄ 烷硫基、氰基、C₂-C₂₄ 酰基、C₁-C₂₄ 烷氧羰基、硝基、卤素、亚烷二氧基等, 例如 C₁-C₂₄ 卤烷基。

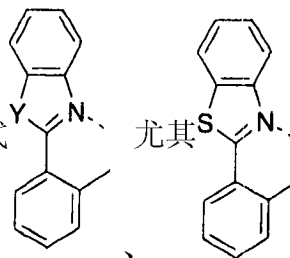
[0083] 在所述实施方案中, 二齿配体



中 R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、和 R²⁰⁹ 彼此独立地是氢、C₁-C₂₄ 烷基、C₂-C₂₄ 烯基、C₂-C₂₄ 炔基、芳基、杂芳基、C₁-C₂₄ 烷氧基、C₁-C₂₄ 烷硫基、氰基、酰基、烷氧羰基、硝基、或卤素原子; 环 A 代表一种有任选

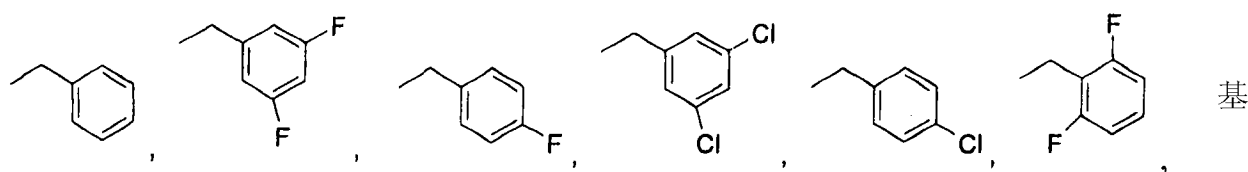
地取代的芳基或杂芳基；或环 A 可以与结合到环 A 上吡啶基一起形成一个环； R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、和 R^{209} 所代表的烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷硫基、酰基、和烷氧羰基可以是有取代的。

[0084] 较好的一类二齿配体 L^1 、 L' 或 L'' 的实例是式

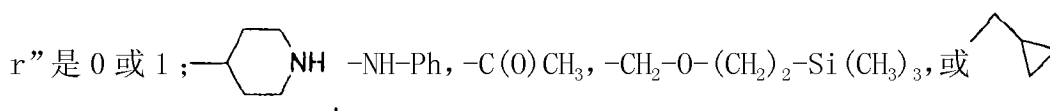


Y 是 S、O、 NR^{200} ，式中 R^{200} 是氢、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烯基、任选地有取代 C_6 - C_{10} 芳基、尤其苯基， $-(CH_2)_r-Ar$ ，式中 Ar 是一种任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基、尤其

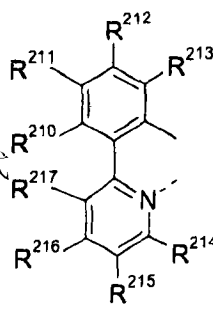
[0085]



基团 $-(CH_2)_{r'}X^{20}$ ，式中 r' 是 1 ~ 5 的整数， X^{20} 是卤素、尤其 F 或 Cl；羟基、氰基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基、二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基、氨基、或氰基，基团 $-(CH_2)_rOC(O)(CH_2)_{r''}CH_3$ ，式中 r 是 1、或 2，且



[0086] 另一类较好的二齿配体 L^1 、 L' 或 L'' 是式



F 或 Cl；硝基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、或任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基、尤其苯基， R^{215} 是氢、卤素尤其 F 或 Cl、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基尤其苯基，或任选地有取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基、尤其 C_6F_5 ，

[0087] R^{216} 是氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基尤其苯基、或任选地有取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基尤其 C_6F_5 ，

[0088] R^{217} 是氢、卤素尤其 F 或 Cl；硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、或任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基尤其苯基，

[0089] R^{210} 是氢，

[0090] R^{211} 是氢，卤素尤其 F 或 Cl；硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、三 (C_1 - C_4 烷基) 甲硅烷基尤其三 (甲基) 甲硅烷基、任选地有取代的 C_6 - C_{10} 芳基尤其苯基、或任选地有取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基尤其 C_6F_5 ，

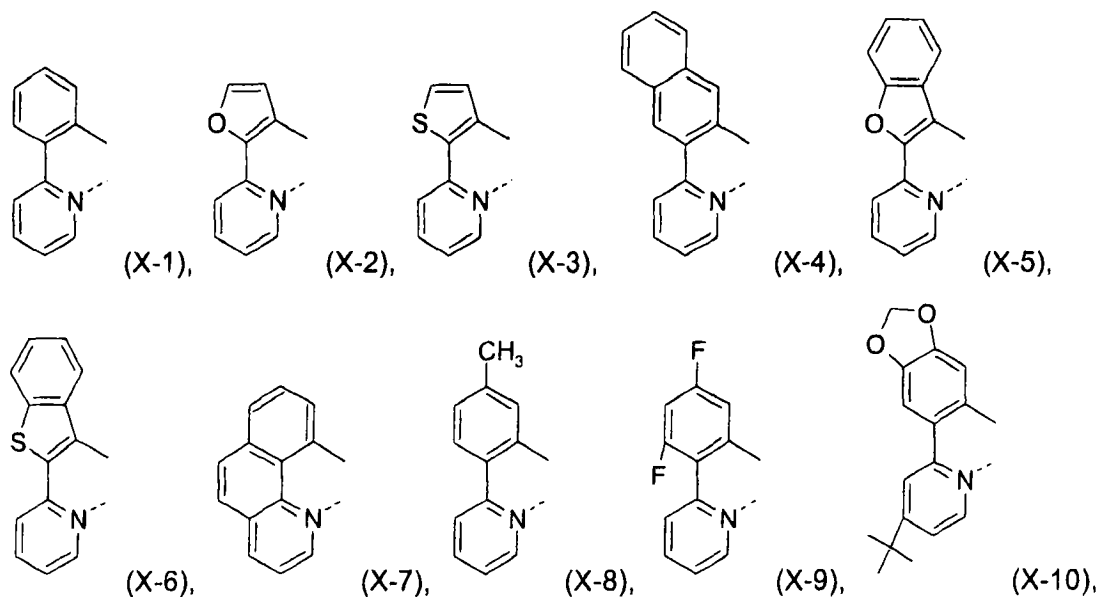
[0091] R^{212} 是氢、卤素尤其 F 或 Cl、硝基、羟基、巯基、氨基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 烯基、 C_1 - C_4 全氟烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、 $-S-C_1-C_4$ 烷基、基团 $-(CH_2)_rX^{20}$ ，式中 r 是 1 或

2, X^{20} 是卤素尤其 F 或 Cl、羟基、氰基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、 $-CO_2X^{21}$, 式中 X^{21} 是 H、或 C_1-C_4 烷基; $-CH=CHCO_2X^{22}$, 式中 X^{22} 是 C_1-C_4 烷基; $-CH(O)$, $-SO_2X^{23}$, $-SOX^{23}$, $-NC(O)X^{23}$, $-NSO_2X^{23}$, $-NHX^{23}$, $-N(X^{23})_2$, 式中 X^{23} 是 C_1-C_4 烷基; 三 (C_1-C_4) 烷基甲硅氧烷基, 任选地有取代的 $-O-C_6-C_{10}$ 芳基、尤其苯氧基, 环己基, 任选地有取代的 C_6-C_{10} 芳基、尤其苯基, 或任选地有取代的 C_6-C_{10} 全氟芳基尤其 C_6F_5 , 和

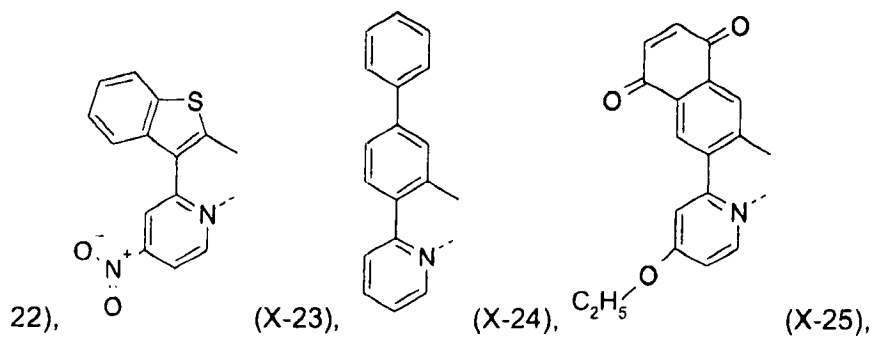
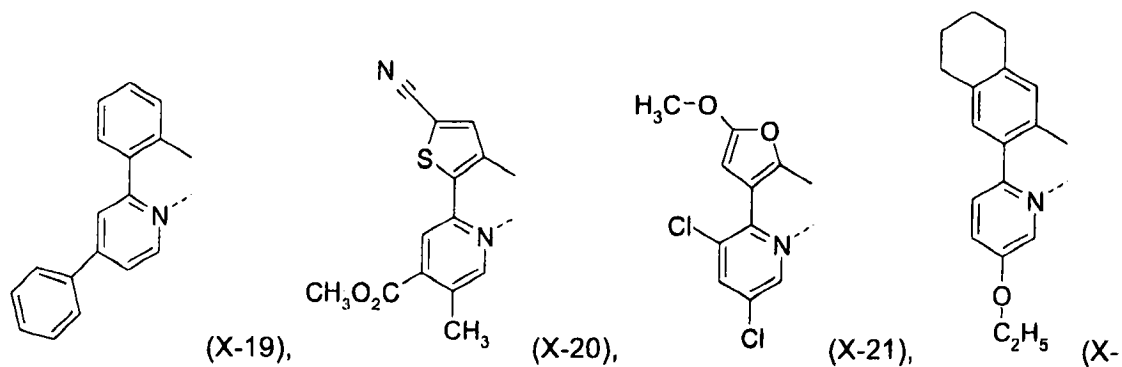
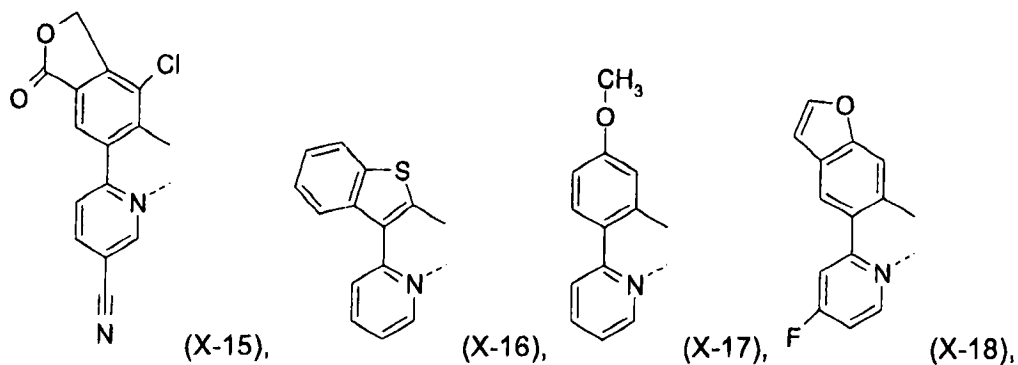
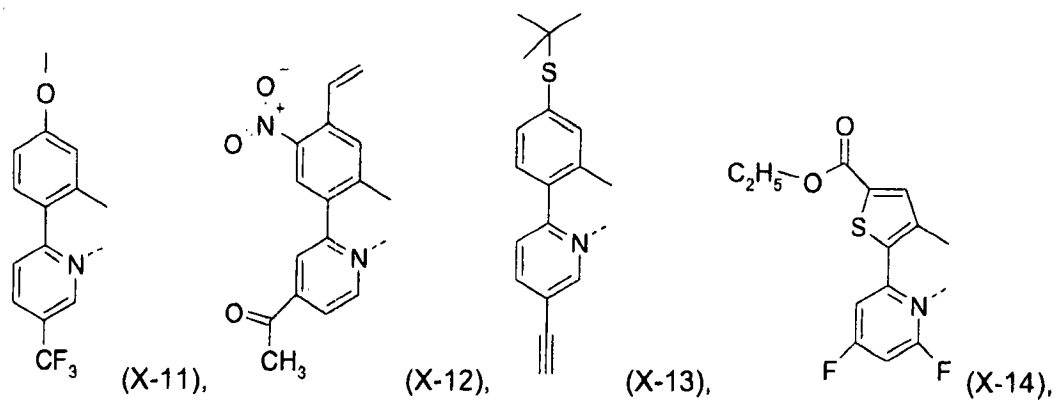
[0092] R^{213} 是氢、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_4 烯基、 C_1-C_4 全氟烷基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、三 (C_1-C_4) 烷基甲硅烷基、或任选地有取代的 C_6-C_{10} 芳基、尤其苯基。

[0093] 二齿配体 L^1 、 L' 或 L'' 的具体实例是下列化合物 (X-1) ~ (X-47) :

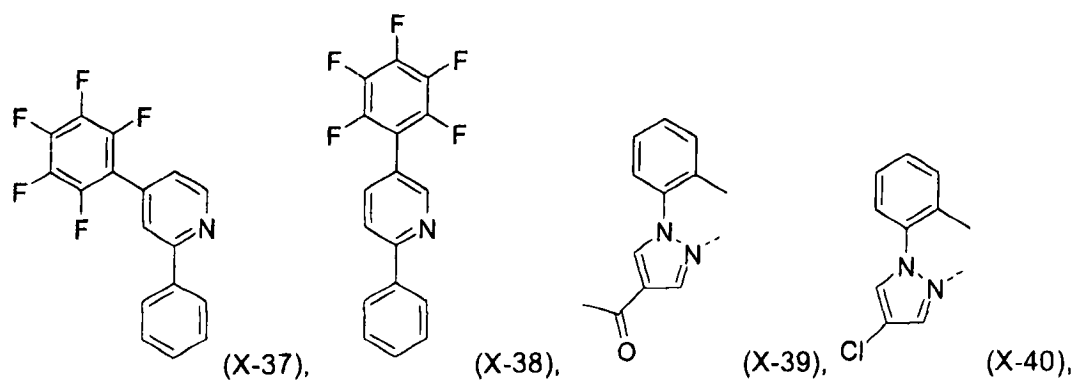
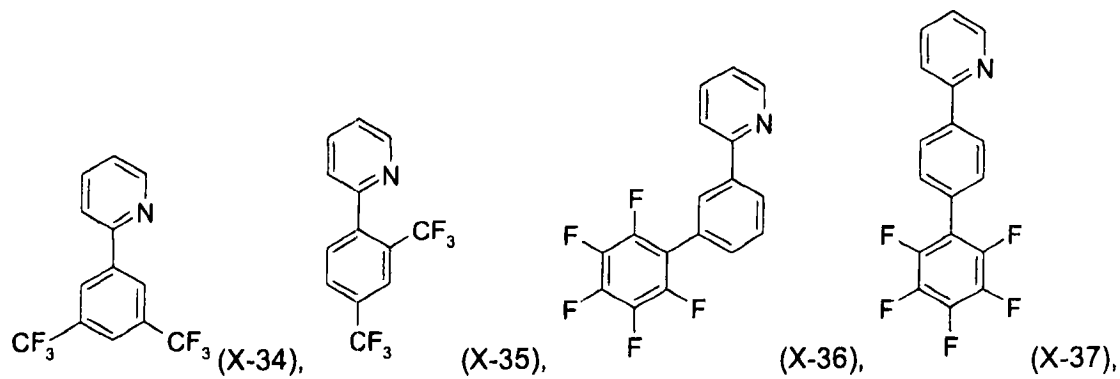
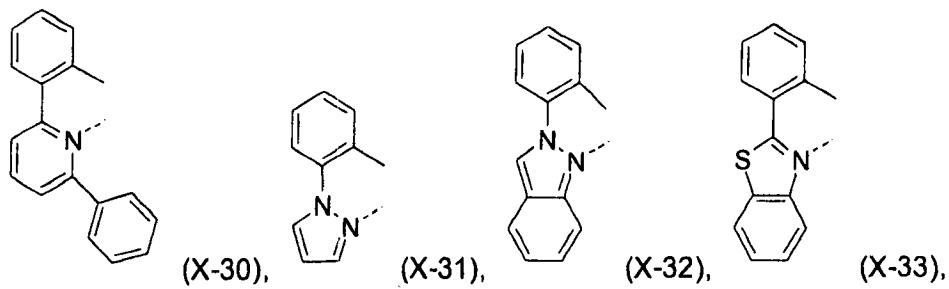
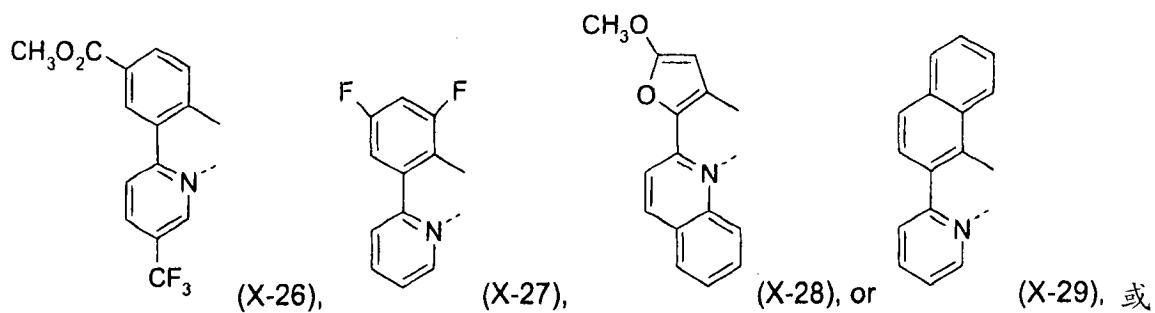
[0094]



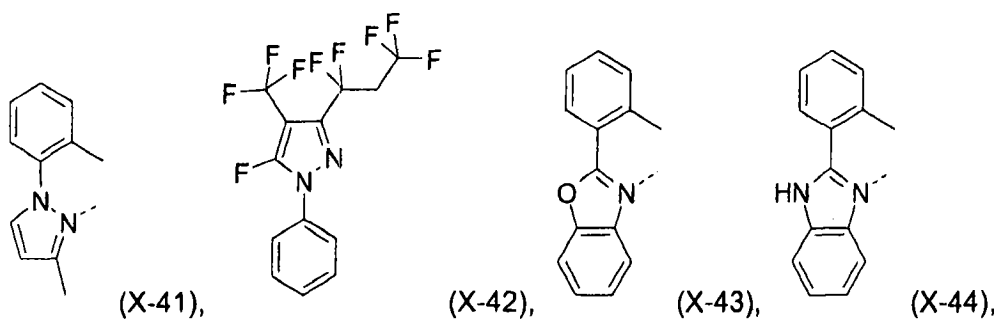
[0095]

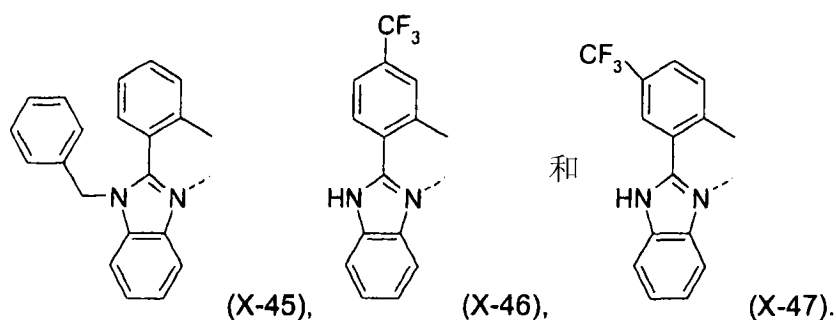


[0096]



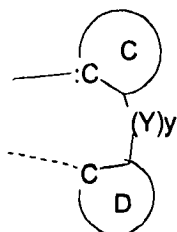
[0097]





[0098] 另一类较好的二齿配体 L^1 、 L' 有下式

[0099]



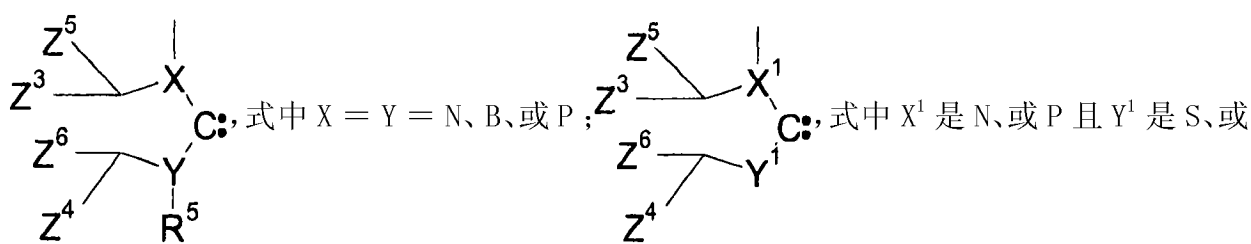
[0100] 式中基团 $C:\overset{\text{C}}{\text{C}}$ 代表一种非环状卡宾或环状卡宾 (环 C), 后者可以任选地含有杂原子,

[0101] 环 $D\overset{\text{C}}{\text{D}}$ 代表一种可以任选地含有杂原子的任选地有取代的芳基,

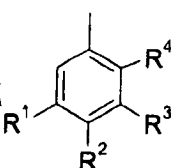
[0102] Y 是 $-C(=O)-$ 或 $-C(X^1)_2-$, 式中 X^1 是氢、或 C_1-C_4 烷基、尤其氢, 且

[0103] y 是 0 或 1、尤其 0。

[0104] 如果基团 $\overset{\text{C}}{\text{C}}:$ 代表一种非环状亲核卡宾, 则它较好是下式的基团



O ; $>SiX^2X^3$ 、或 $>CZ^5Z^3$, 式中 X^2 和 X^3 彼此独立地是 C_1-C_4 烷基, 且 R^5 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 同以下定义。

[0105] y 是 0 或 1、尤其 0。环 $D\overset{\text{C}}{\text{D}}$ 较好是式  的基团, 式中 $R^1 \sim R^4$ 是取代

基而且可以合在一起形成一个环。

[0106] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地是氢、卤素尤其 F 或 Cl ; 硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、或 C_1-C_4 烷氧基、 $-S-C_1-C_4$ 烷基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、 $-SO_2X^{22}$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2X^{22}$, 式

中 X^{22} 是 C_1-C_4 烷基; $C_6H_4CF_3$ 、环己基、任选地有取代的 C_6-C_{10} 芳基尤其苯基, 任选地有取代的 $-O-CH_2-C_6-C_{10}$ 芳基、尤其苄氧基, 或任选地有取代的 $-O-C_6-C_{10}$ 芳基、尤其苯氧基;

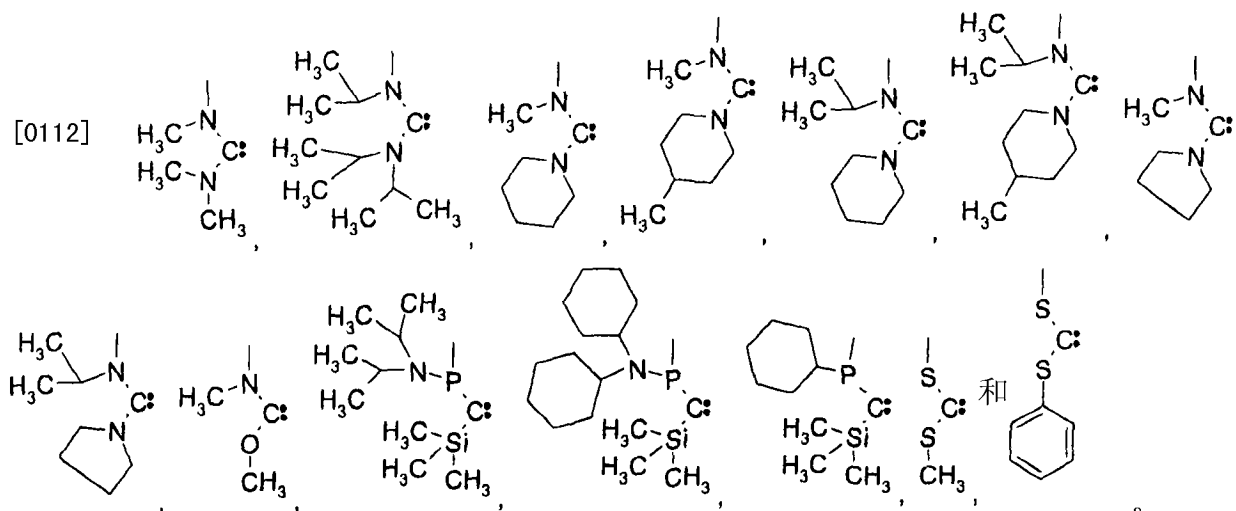
[0107] R^1 较好是氢、卤素尤其 F 或 Cl; 硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、或 C_1-C_4 烷氧基,

[0108] R^2 较好是氢、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 $-S-C_1-C_4$ 烷基、 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基、 $-SO_2X^{22}$ 、 $-CO_2X^{22}$, 式中 X^{22} 是 C_1-C_4 烷基、 $C_6H_4CF_3$ 、或任选地有取代的 $-O-C_6-C_{10}$ 芳基、尤其苯氧基,

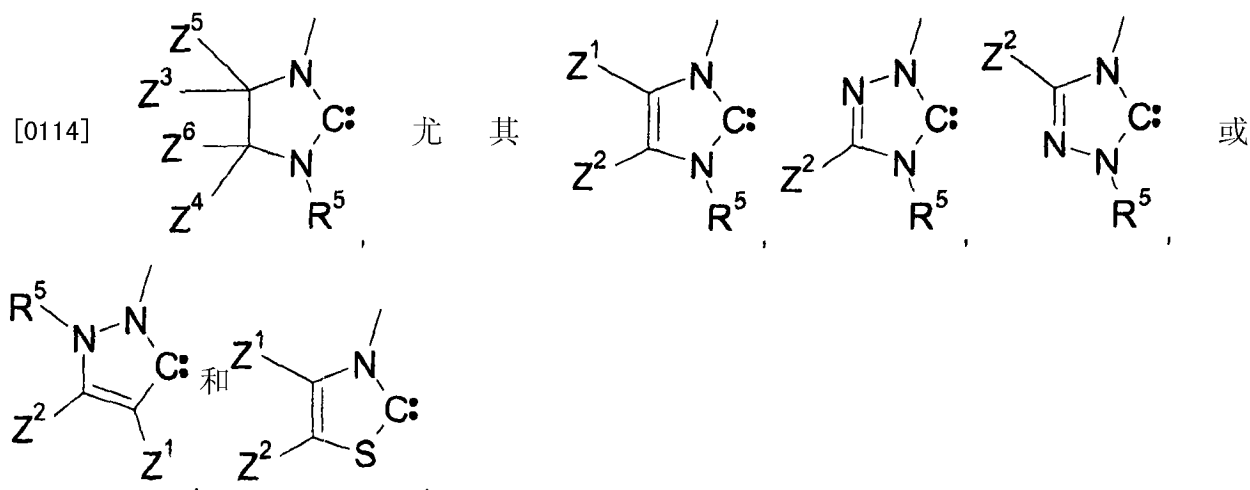
[0109] R^3 较好是氢、硝基、氰基、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 $-S-C_1-C_4$ 烷基、或 $-O-C_1-C_4$ 全氟烷基。

[0110] R^4 较好是氢。

[0111] 能说明以上所指定基团的可能性的实例如下:



[0113] 环状卡宾 $\text{C}:\text{C}:$ (环 C) 优于非环状卡宾。环 C 的实例如下:



[0115] 式中

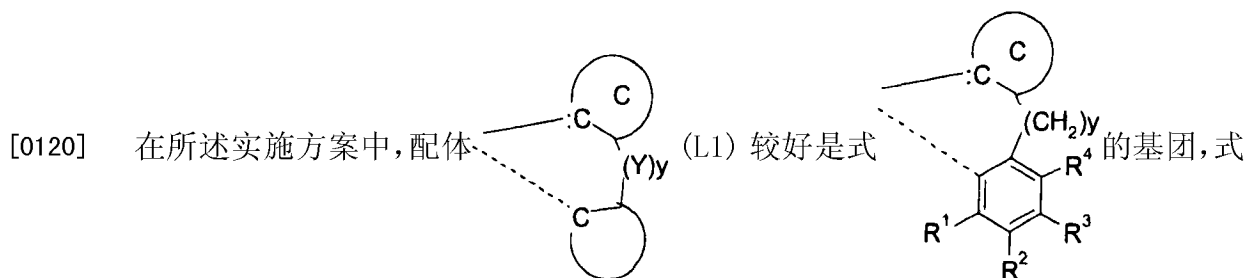
[0116] R^5 是一种取代基, 尤其氢、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、 C_2-C_{24} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{24} 羧酸根、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_2-C_{24} 烯氧基、 C_2-C_{24} 炔氧基、或芳氧基, 这些取代基可以任选地有 C_1-C_8 烷基、卤素、 C_1-C_8 烷氧基取代或者有苯基取代, 后者可以有卤素、 C_1-C_8 烷基、或

C_1-C_8 烷氧基取代 ; 和

[0117] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、和 Z^6 彼此独立地选自下列组成的一组 : 氢、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、 C_2-C_{24} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{24} 羧酸根、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_2-C_{24} 烯氧基、 C_2-C_{24} 炔氧基、或芳氧基、其中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 中每一个都任选地有 C_1-C_8 烷基、卤素、 C_1-C_8 烷氧基取代或者有苯基取代, 后者又可以任选地有卤素、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基取代, 或

[0118] Z^1 和 Z^2 当可能时形成一个芳香族环或杂芳香族环, 和 / 或

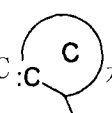
[0119] Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 当可能时形成一个烷基或杂烷基环。

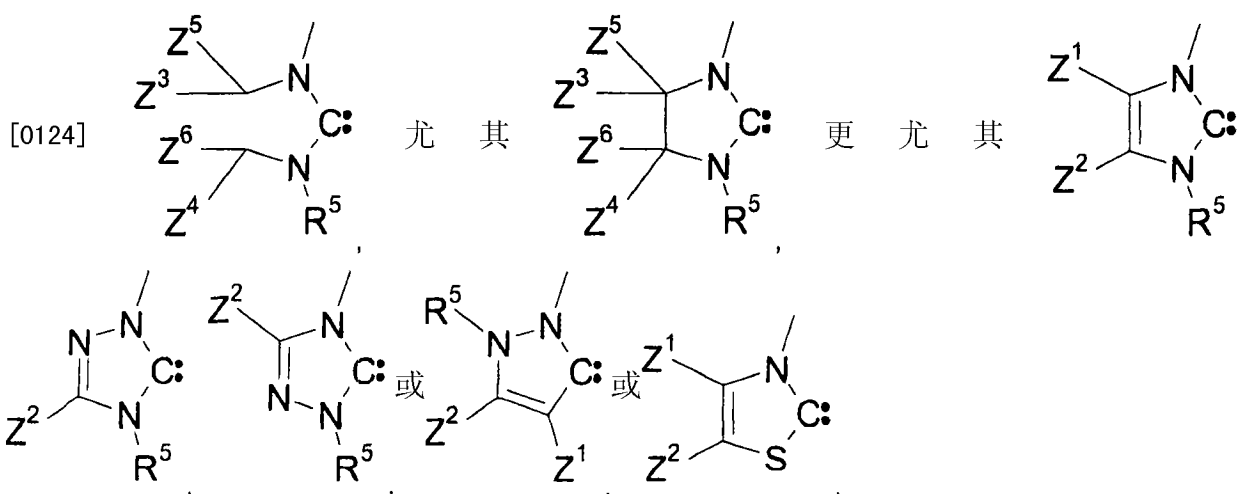


中

[0121] $R^1 \sim R^4$ 是取代基而且可以合在一起形成一个环,

[0122] y 是 0 或 1、尤其 0,

[0123] 基团  是以下各式的一种基团 (亲核卡宾)



[0125] 式中

[0126] R^5 是一种取代基, 尤其氢、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、 C_2-C_{24} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{24} 羧酸根、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_2-C_{24} 烯氧基、 C_2-C_{24} 炔氧基、或芳氧基, 这些可以任选地有 C_1-C_8 烷基、卤素、 C_1-C_8 烷氧基取代或者有苯基取代, 后者又可以有卤素、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基取代 ; 和

[0127] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 彼此独立地选自下列组成的一组 : 氢、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、 C_2-C_{24} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{24} 羧酸根、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_2-C_{24} 烯氧基、 C_2-C_{24} 炔氧基、或芳氧基, 其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 中每一个都任选地有 C_1-C_8 烷基、卤素、 C_1-C_8 烷氧基取代或者有苯基取代, 后者又可以任选地有卤素、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基取代, 或

[0128] Z^1 和 Z^2 当可能时形成一个芳香族或杂芳香族环, 和 / 或

[0129] Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 当可能时形成一个烷基或杂烷基环。

[0130] 在本发明的一种较好实施方案中,该化合物有式

[0131] $M^2 L^a (L^b)_w (L^c)_x (L')_y (L'')_z$ (II), 式中

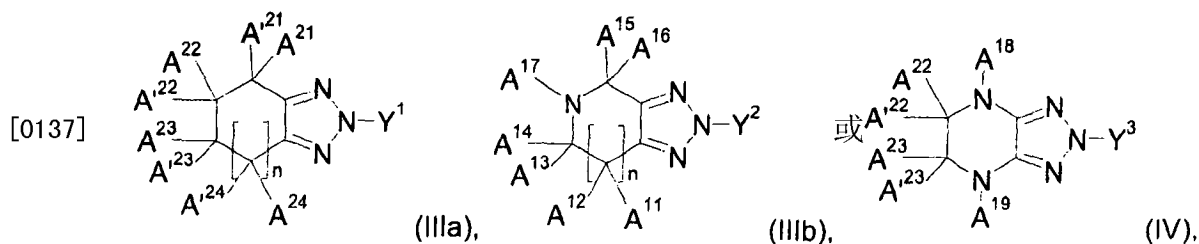
[0132] $w = 0$ 或 1 , $x = 0$ 或 1 , $y = 0, 1$ 或 2 , 且 $z = 0$ 或 1 ,

[0133] M^2 是 Pt、Pd、Rh、Re、或 Ir,

[0134] L' 是一种二齿配体或一种单齿配体,先决条件是:当 L' 是一种单齿配体时 $y+z = 2$, 且当 L' 是一种二齿配体时 $z = 0$;

[0135] L'' 是一种单齿配体;和

[0136] L^a 、 L^b 和 L^c 相同或彼此不同,且 L^a 、 L^b 和 L^c 中每一个都有以下结构 (IIIa)、(IIIb)、或 (IV):

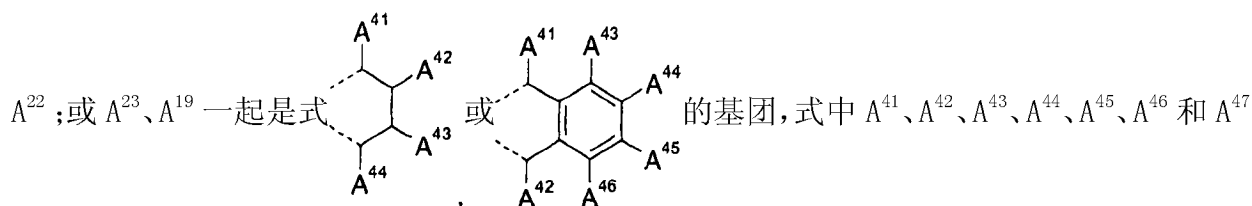


[0138] 式中

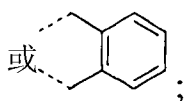
[0139] n 是 $0, 1$ 或 2 , 尤其 1 ;

[0140] A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 和 A^{24} 彼此独立地是氢、CN、卤素、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_6 - C_{18} 芳基,后者任选地有 G 取代; $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 、或 C_2 - C_{10} 杂芳基,后者任选地有 G 取代;或 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_5 - C_{12}

环烷硫基,其中每一个都任选地有 G 取代;尤其式 或 的基团;或 2 个与相邻原子结合的相邻基团 A^{12} 、 A^{14} ;或 A^{14} 、 A^{17} ;或 A^{17} 、 A^{16} ;或 A^{21} 、 A^{22} ;或 A^{22} 、 A^{23} ;或 A^{23} 、 A^{24} ; A^{18} 、



彼此独立地是 H、卤素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_6 - C_{18} 芳基,后者可以任选地有 G、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 取代,或 C_2 - C_{10} 杂芳基;尤其 ,



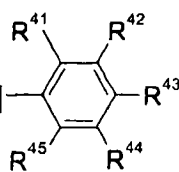
[0141] 而 A^{11} 、 A^{13} 、 A^{15} 、 A'^{21} 、 A'^{22} 、 A'^{23} 和 A'^{24} 中每一个都独立地是氢或 C_1 - C_{24} 烷基;

[0142] 或 2 个与同一碳原子结合的相邻基团 A^{11} 、 A^{12} ; A^{13} 、 A^{14} ; A^{15} 、 A^{16} ; A'^{21} 、 A'^{21} ; A'^{22} 、 A'^{22} ; A'^{23} 、 A'^{23} ; A'^{24} 、 A'^{24} 一起是 $=O$ 或 $=NR^{25}$ 或 $=NOR^{25}$ 或 $=N-OH$;

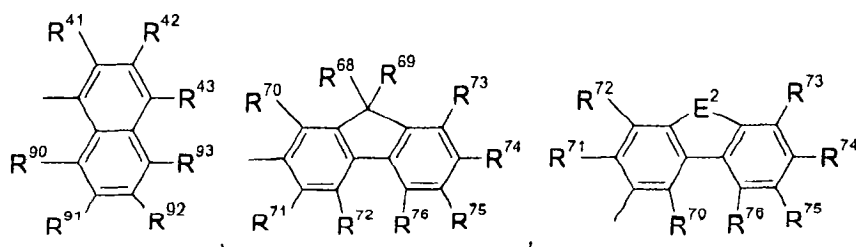
[0143] E^1 是 O、S、或 NR^{25} ,

[0144] R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 芳烷基、或 C_1 - C_{24} 烷基或 C_5 - C_{12} 环烷基, R^{27} 是 C_1 - C_{24} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、或 C_7 - C_{18} 芳烷基;和

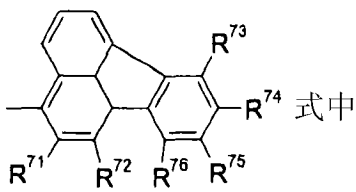
[0145] Y^1 、 Y^2 和 Y^3 彼此独立地是下式的基团



[0146]



或

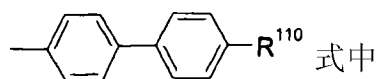
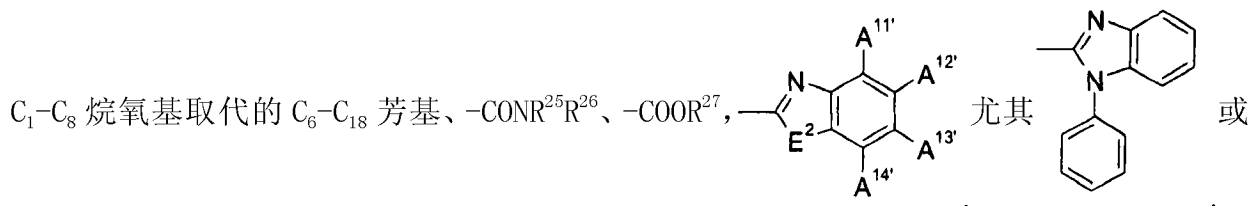


[0147] R^{41} 是连接 M^2 的键,

[0148] R^{71} 是连接 M^2 的键,

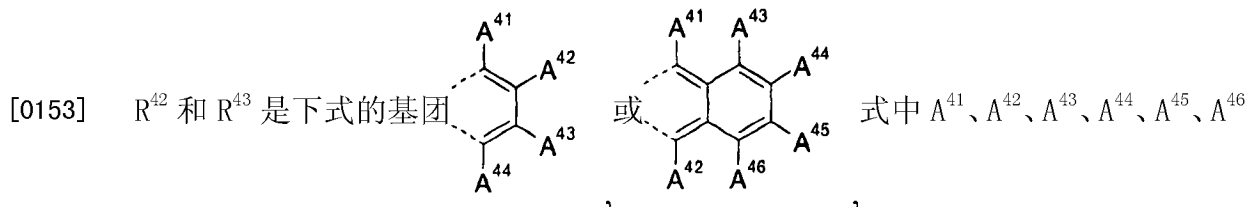
[0149] R^{42} 是氢、或 C_1 - C_{24} 烷基、CN、有 F 取代的 C_1 - C_{24} 烷基、卤素尤其 F、 C_6 - C_{18} 芳基、有 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基,

[0150] R^{43} 是氢、CN、卤素尤其 F、有 F 取代的 C_1 - C_{24} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、有 C_1 - C_{12} 烷基或

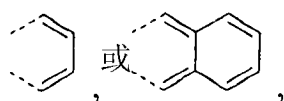


[0151] E^2 是 $-S-$ 、 $-O-$ 、或 $-NR^{25}$ ，式中 R^{25} 是 C_1 - C_{24} 烷基、或 C_6 - C_{10} 芳基,

[0152] R^{110} 是 H、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ ，或



和 A^{47} 彼此独立地是 H、卤素、CN、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、可以任选地有 G、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 取代的 C_6 - C_{18} 芳基、或 C_2 - C_{10} 杂芳基；尤其



[0154] R^{44} 是氢、CN 或 C_1 - C_{24} 烷基、有 F 取代的 C_1 - C_{24} 烷基、卤素尤其 F、 C_6 - C_{18} 芳基、有 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基,

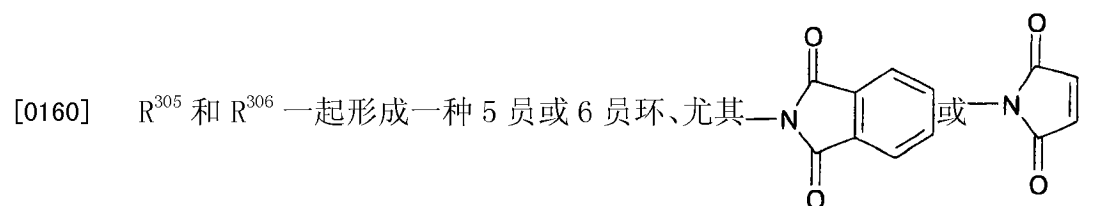
[0155] R^{45} 是氢、CN 或 C_1-C_{24} 烷基、有 F 取代的 C_1-C_{24} 烷基、卤素尤其 F、 C_6-C_{18} 芳基、有 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基，

[0156] $A^{11'}$ 、 $A^{12'}$ 、 $A^{13'}$ 、和 $A^{14'}$ 彼此独立地是 H、卤素、CN、 C_1-C_{24} 烷基、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_1-C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ ，

[0157] R^{68} 和 R^{69} 彼此独立地是 C_1-C_{24} 烷基、尤其 C_4-C_{12} 烷基、尤其己基、庚基、2-乙基己基、和辛基，这些基团可以有一个或两个氧原子插入，

[0158] R^{70} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 彼此独立地是 H、卤素尤其 F、CN、 C_1-C_{24} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_1-C_{24} 烷硫基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ ，式中 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 同以上定义，和

[0159] G 是 C_1-C_{18} 烷基、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{305}R^{306}$ 、或 $-CN$ ，式中 R^{305} 和 R^{306} 彼此独立地是 C_6-C_{18} 芳基；有 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基、或有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基；或



[0161] 较好的是这样的化合物，其中中心金属原子（例如 M^1 、或 M^2 、或 M^3 ；尤其 Ir）有该络合物中存在的配体六次配位，即：

[0162] 该络合物含有 1 个二齿配体和 4 个单齿配体，或

[0163] 该络合物含有 2 个二齿配体和 2 个单齿配体，或较好

[0164] 该络合物含有 3 个二齿配体且无单齿配体。

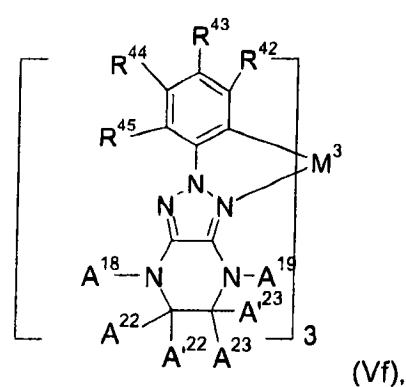
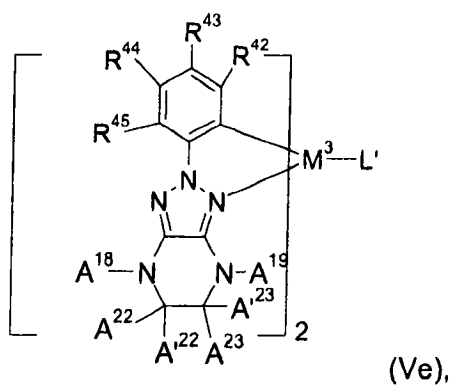
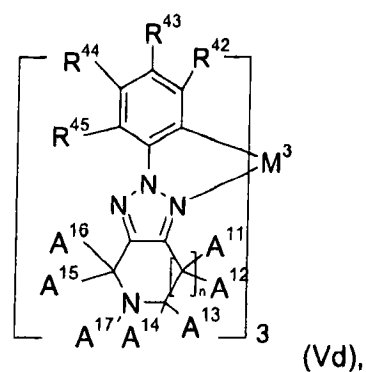
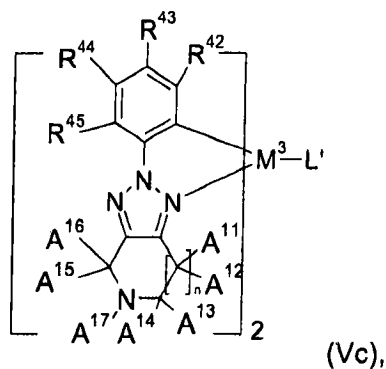
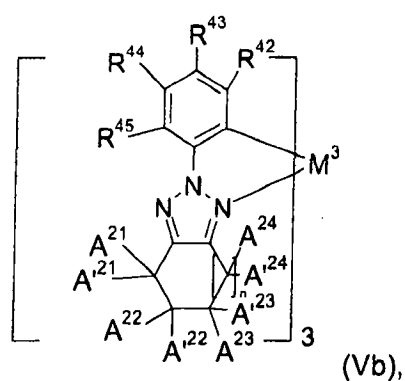
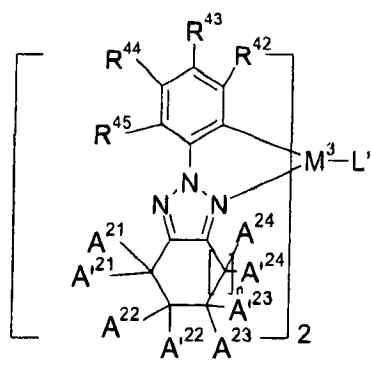
[0165] 也较好的是这样的化合物，其中中心金属原子（例如 M^1 、或 M^2 、或 M^3 ；尤其 Pd、Pt）有该络合物中存在的配体 4 次配位，即

[0166] 该络合物含有 1 个二齿配体和 2 个单齿配体，或

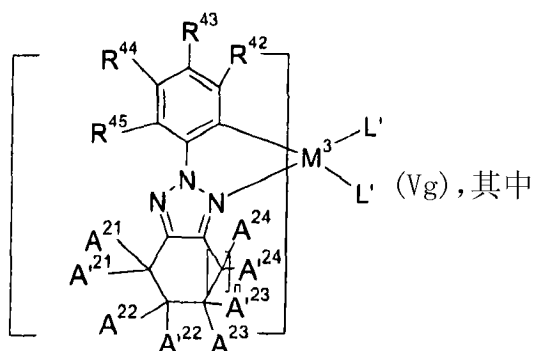
[0167] 该络合物含有 2 个二齿配体且无单齿配体。

[0168] 在所述实施方案中，更好的是这样的化合物，其中 $w = 1$ 、 $x = 1$ 、 $y = 0$ 、且 $z = 0$ ，和其中 $w = 1$ 、 $x = 0$ 、 $y = 1$ 且 $z = 0$ ，或有结构 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、(Vf) 或 (Vg) 的化合物：

[0169]



[0170]

[0171] M^3 是 Rh、或 Re、尤其 Ir,[0172] n 是 0、1 或 2、尤其 1;

[0173] A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 和 A^{24} 彼此独立地是氢、CN、卤素、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、 C_1 - C_{24} 全氟烷基、任选地有 G 取代的 C_6 - C_{18} 芳基; $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 、或任选地有 G 的取代的 C_2 - C_{10} 杂芳基; 或 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_5 - C_{12}

环烷硫基,这些中每一种都任选地有 G 取代;尤其式  或 2 个与邻位原子结合的相邻基团 A¹²、A¹⁴;或 A¹⁴、A¹⁷;或 A¹⁷、A¹⁶;或 A²¹、A²²;或 A²²、A²³;或 A²³、A²⁴;或 A¹⁸、

A^{22} ; 或 A^{23} 、 A^{19} 一起是下式的基团:


或

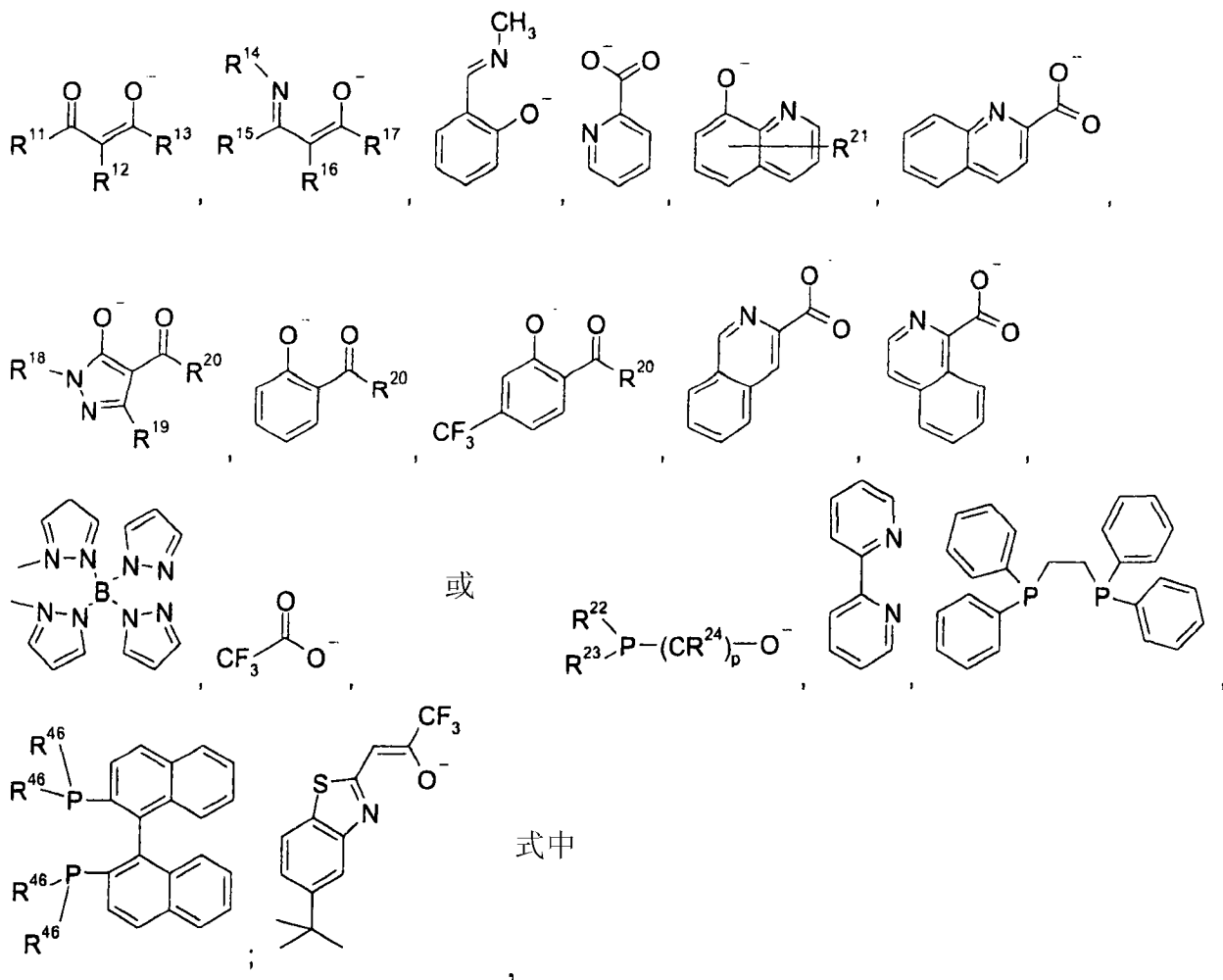

式中 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46}

和 A^{47} 彼此独立地是 H、卤素、CN、 C_1-C_{24} 烷基、 C_1-C_{24} 全氟烷基、 C_1-C_{24} 烷氧基、 C_1-C_{24} 烷硫基、
可以任选地有 G 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、或 $-COOR^{27}$ 取代的 C_6-C_{18} 芳基、或 C_2-C_{10} 杂芳基；尤其
，或 ，而 A^{11} 、 A^{13} 、 A^{15} 、 A'^{21} 、 A'^{22} 、 A'^{23} 和 A'^{24} 中每一个都独立地是 H 或 C_1-C_{24}
烷基；

[0174] 或 2 个与同一碳原子结合的相邻基团 A^{11} 、 A^{12} ; A^{13} 、 A^{14} ; A^{15} 、 A^{16} ; A'^{21} 、 A^{21} ; A'^{22} 、 A^{22} ; A'^{23} 、 A^{23} ; A'^{24} 、 A^{24} 一起是 $= 0$ 或 $= NR^{25}$;

[0175] L' 是一种选自下列的二齿配体

[0176]



[0177] R^{11} 和 R^{15} 彼此独立地氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_2 - C_{10} 杂芳基、或 C_1 - C_8 全氟烷基,

[0178] R^{12} 和 R^{16} 彼此独立地氢、或 C_1-C_8 烷基, 和

[0179] R^{13} 和 R^{17} 彼此独立地是氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基、 C_1-C_8 全氟烷基、或 C_1-C_8 烷氧基, 和

[0180] R^{14} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、或 C_7-C_{11} 芳烷基,

[0181] R^{18} 是 C_6-C_{10} 芳基,

[0182] R^{19} 是 C_1-C_8 烷基,

[0183] R^{20} 是 C_1-C_8 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基,

[0184] R^{21} 是氢、 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基, 这些可以是部分氟化或全氟化的,

[0185] R^{22} 和 R^{23} 彼此独立地是 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、或 $C_6(H+F)_5$ 。 R^{24} 每次出现时可以是相同或不同的, 而且选自 H、或 $C_n(H+F)_{2n+1}$,

[0186] p 是 2、或 3,

[0187] R^{42} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基,

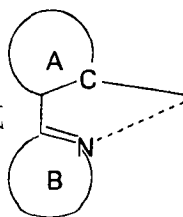
[0188] R^{43} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_6-C_{10} 芳基,

[0189] R^{44} 是 H、F、 C_1-C_{12} 烷基、 C_7-C_{15} 苯烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基,

[0190] R^{45} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基, 和

[0191] R^{46} 是 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_8 烷氧基、或有 C_1-C_8 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基,

[0192] 或者二齿配体 L' 是式



(L'') 的配体, 更尤其如以上所述的化合物

(X-1) ~ (X-47)。

[0193] 在一些特别有益的化合物中,

[0194] A^{11} 和 A^{12} 独立地是氢或 C_1-C_4 烷基、尤其氢,

[0195] A^{13} 是氢,

[0196] A^{14} 是氢,

[0197] A^{15} 是氢且 A^{16} 是氢, 或 A^{15} 和 A^{16} 一起是氧代,

[0198] A^{17} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

[0199] A^{18} 和 A^{19} 独立地是氢或 C_1-C_4 烷基,

[0200] A^{21} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯基、苯胺基且 A'^{21} 是氢或 C_1-C_4 烷基, 或 A^{21} 和 A'^{21} 一起是氧代、羟亚氨基或 C_1-C_4 烷氧亚氨基,

[0201] A^{22} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯胺基或 C_6-C_{10} 芳基,

[0202] A'^{22} 是氢,

[0203] A^{23} 是氢、 C_1-C_4 烷基、苯胺基或 C_6-C_{10} 芳基,

[0204] A'^{23} 是氢或 C_1-C_4 烷基,

[0205] A^{24} 和 A'^{24} 每一个都是氢,

[0206] A^{42} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基,

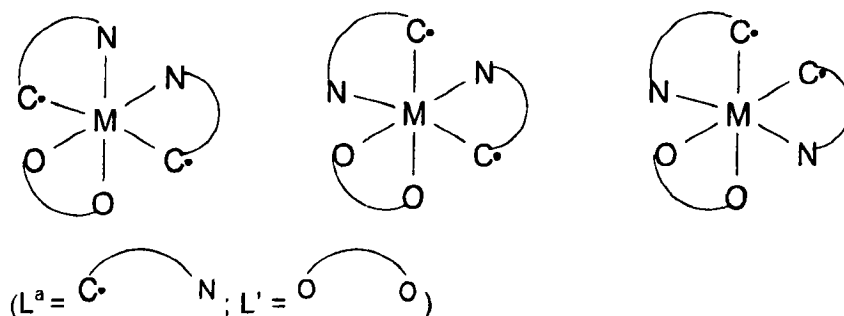
[0207] R^{43} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 全氟烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_6-C_{10} 芳基,

[0208] R^{44} 是 H、F、 C_1-C_{12} 烷基、 C_7-C_{15} 苯烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基,

[0209] R^{45} 是 H、F、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、或 C_1-C_4 全氟烷基。

[0210] 在金属络合物 $(L^a)_2ML'$ 的情况下, 可以存在 3 种异构体 (M 是中心原子, 例如 Ir) :

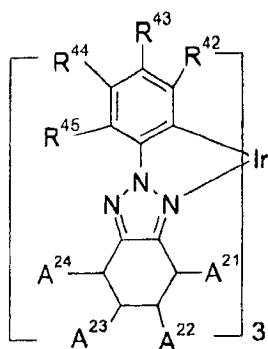
[0211]



[0212] 在一些情况下得到异构体的混合物。通常可以使用该混合物而无需分离个体异构体。

[0213] 以下显示目前最好的一些化合物, 其符号同以上定义或尤其如所列出的。

[0214]

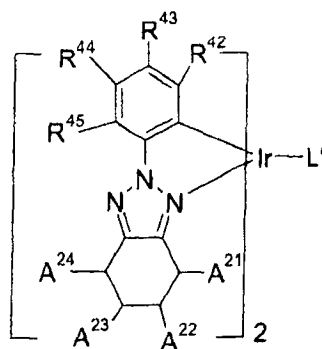


化合物	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
A-1	H	H	H	H	H	H	H	H
A-2	F	H	H	H	H	H	H	H
A-3	H	H	F	H	H	H	H	H
A-4	F	H	F	H	H	H	H	H
A-5	F	H	H	F	H	H	H	H
A-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
A-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
A-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
A-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
A-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
A-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
A-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
A-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
A-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
A-17	H	²⁾	H	H	H	H	H	H

[0215] ¹⁾ 异构体混合物。

[0216] ²⁾ 2,4,4-三甲基戊-2-基。

[0217]



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
B-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
B-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
B-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H

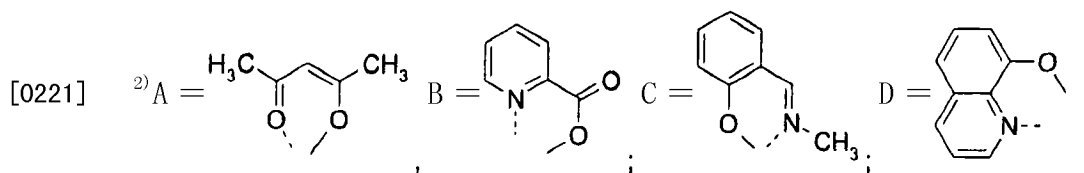
[0218]

B-21	<u>B⁽²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
B-22	B ⁽²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
B-23	B ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
B-24	B ⁽²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
B-25	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
B-26	B ⁽²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
B-27	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
B-28	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
B-29	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
B-30	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-31	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾
B-32	B ⁽²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
B-33	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-34	C ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-35	C ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-36	C ⁽²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-37	<u>C⁽²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-38	C ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-39	C ⁽²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-40	C ⁽²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-41	<u>C⁽²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-42	C ⁽²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-43	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-44	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-45	C ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-46	C ⁽²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-47	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾	H
B-48	C ⁽²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H

[0219]

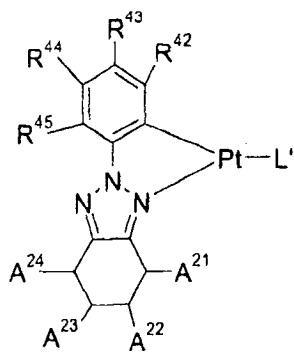
B-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

[0220] ¹⁾ 异构体混合物。



[0222] ³⁾ 2,4,4-三甲基戊-2-基。

[0223]



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
H-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
H-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H

[0224]

H-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
H-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
H-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
H-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
H-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
H-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
H-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
H-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
H-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
H-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
H-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
H-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H

[0225]

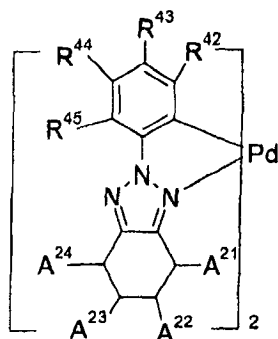
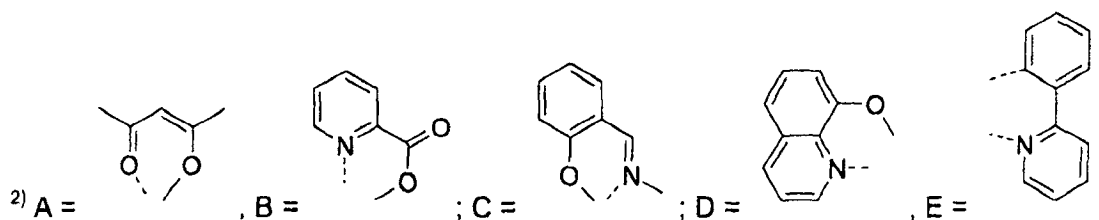
H-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-69	<u>E²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-73	<u>E²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H

[0226]

H-77	$E^{2)}$	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-78	$E^{2)}$	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-79	$E^{2)}$	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-80	$E^{2)}$	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-81	$E^{2)}$	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-82	$E^{2)}$	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-83	$E^{2)}$	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-84	$E^{2)}$	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-85	$E^{2)}$	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

[0227] ¹⁾ 异构体混合物。

[0228]



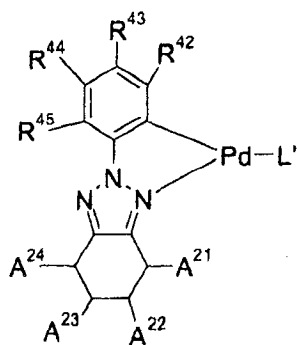
化合物	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
M-1	H	H	H	H	H	H	H	H
M-2	F	H	H	H	H	H	H	H
M-3	H	H	F	H	H	H	H	H
M-4	F	H	F	H	H	H	H	H
M-5	F	H	H	F	H	H	H	H

[0229]

M-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
M-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
M-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
M-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
M-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
M-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
M-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
M-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
M-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H

[0230] ¹⁾ 异构体混合物。

[0231]



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H

[0232]

N-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
N-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
N-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
N-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
N-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
N-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
N-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
N-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
N-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
N-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
N-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
N-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
N-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
N-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
N-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H

[0233]

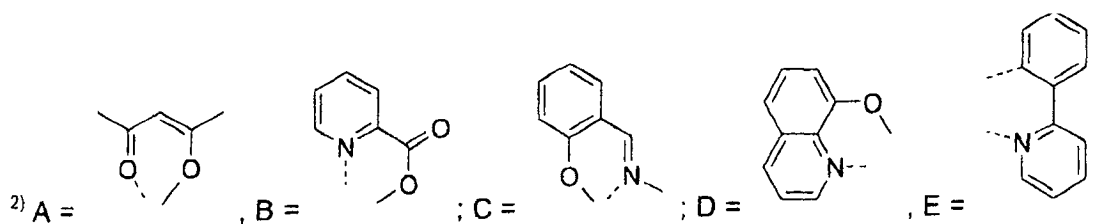
N-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

[0234]

N-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-69	<u>E²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-73	<u>E²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-77	<u>E²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-78	E ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-79	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-80	<u>E²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-81	E ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-82	E ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-83	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-84	E ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-85	E ²⁾	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

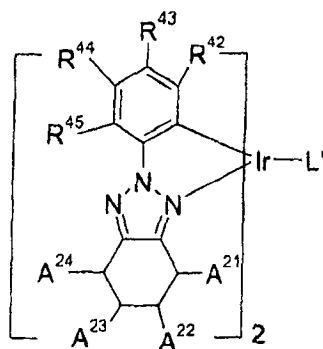
[0235] ¹⁾ 异构体混合物。

[0236]



[0237] ³⁾ 2,4,4-三甲基戊-2-基。

[0238]



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
S-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
S-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H

[0239]

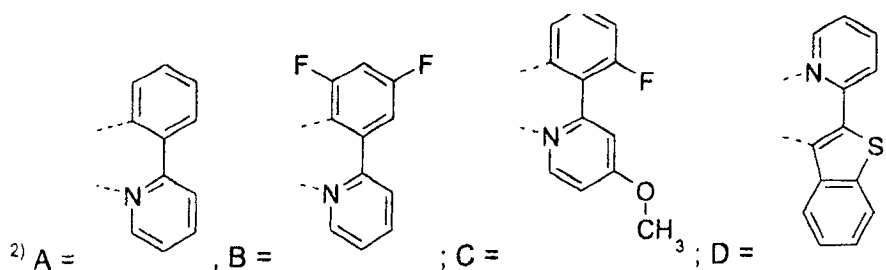
S-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
S-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
S-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
S-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
S-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
S-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
S-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
S-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
S-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
S-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
S-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
S-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H

[0240]

S-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

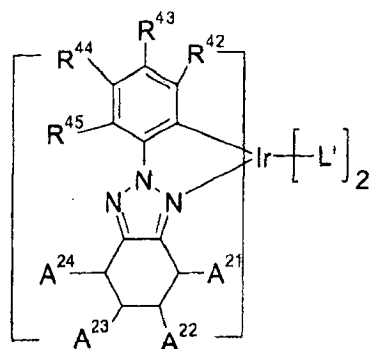
[0241] ¹⁾ 异构体混合物。

[0242]



[0243] ³⁾ 2,4,4-三甲基戊-2-基。

[0244]



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
T-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
T-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
T-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H

[0245]

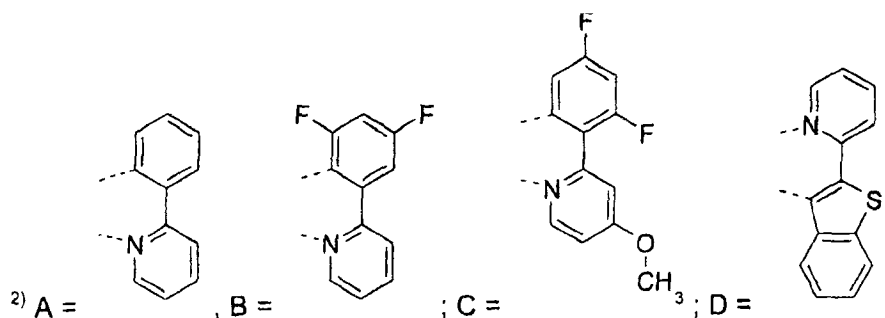
T-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
T-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
T-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
T-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
T-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
T-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
T-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
T-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
T-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
T-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
T-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
T-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H

[0246]

T-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

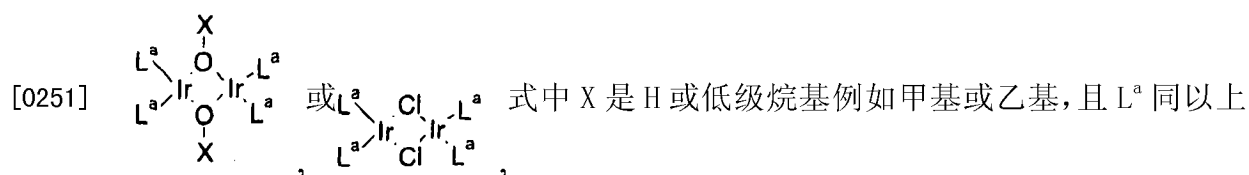
[0247] ¹⁾ 异构体混合物。

[0248]



[0249] 本发明的金属络合物可以按照先有技术上已知的通常方法制备。式 $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ 的铱金属络合物的一种方便的一步制备方法包含使商业上可得的三氯化铱水合物与过量 L^aH 在 3 当量三氟乙酸银的存在下和任选地在一种溶剂（例如卤素系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂、腈系溶剂、和水）的存在下反应。用惯常方法分离和精制三环金属化铱络合物。在一些情况下得到异构体混合物。通常可以使用该混合物而不分离个体异构体。

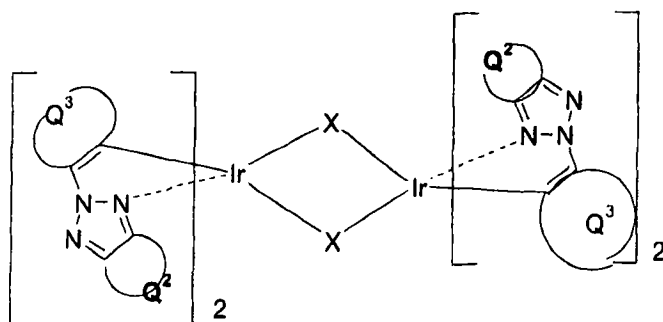
[0250] 式 $\text{Ir}(\text{L}^a)_2\text{L}'$ 的铱金属络合物可以例如制备如下:先制备一种下式的中间体铱二聚体



定义,然后添加 HL' 。该铱二聚体一般地可以制备如下:先让三氯化铱水合物与 HL^a 反应和添加 NaX ,以及让三氯化铱水合物与 HL^a 在一种适当溶剂例如 2-乙氧基乙醇中反应。

[0252] 因此,技术上特别重要的是一种含有 2 个与同一 Ir 中心原子结合的本发明三唑配体(例如以上式 I 的络合物,式中 n_1 是 2;三唑配体是例如以上式 IIIa-IIIc 之一)和作为一个进一步二齿配体的 2 个与一个进一步中心原子配位的卤素原子或醇盐残基的络合物,从而生成一种诸如下式的二聚体络合物

[0253]



[0254] 式中 X 代表卤素例如 Cl 或 OR# 例如 OH、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 等,且所有其它符号都同以上定义。

[0255] 卤素(或卤)是氟、氯、溴和碘。

[0256] $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基是一种支化或无支化基团,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、或二十二烷基。

[0257] $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 全氟烷基是一种支化或无支化基团,例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 和 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 。

[0258] $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷氧基是直链或支化烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。

[0259] $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烯基是直链或支化烯基,例如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

[0260] $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 炔基是直链或支化的,较好是可以无取代或有取代的 C_{2-8} 炔基,例如乙炔基、

1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基、或1-二十四碳炔-24-基。

[0261] C_4 - C_{18} 环烷基、尤其 C_5 - C_{12} 环烷基,较好是 C_5 - C_{12} 环烷基或有 1~3 个 C_1 - C_4 烷基取代的所述环烷基,例如环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、三甲基环己基、叔丁基环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十二烷基、1-金刚烷基、或 2-金刚烷基。环己基、1-金刚烷基和环戊基是最好的。

[0262] 有 S、O、或 NR^{25} 插入的 C_4 - C_{18} 环烷基的实例是哌啶基、哌嗪基和吗啉基。

[0263] C_2 - C_{24} 烯基是,例如,乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、或辛烯基。

[0264] 芳基通常是 C_6 - C_{30} 芳基、较好任选地可以有取代的 C_6 - C_{24} 芳基,例如苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基、联苯基、2-萘基、菲基、蒽基、并四苯基、并五苯基、并六苯基、三联苯基或四联苯基;或者有 1~3 个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基,例如邻、间或对甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-叔丁基苯基、2-乙基苯基、或 2,6-二乙基苯基。

[0265] C_7 - C_{24} 芳烷基较好是可以有取代的 C_7 - C_{15} 芳烷基,例如,苕基、2-苕基-2-丙基、 β -苕基、 α -甲基苕基、 α , α -二甲基苕基、 ω -苕基丁基、 ω -苕基辛基、 ω -苕基十二烷基;或苯环上有 1~3 个 C_1 - C_4 烷基取代的苕基- C_1 - C_4 烷基,例如,2-甲基苕基、3-甲基苕基、4-甲基苕基、2,4-二甲基苕基、2,6-二甲基苕基或 4-叔丁基苕基或 3-甲基-5-(1', 1', 3', 3'-四甲基丁基)苕基。

[0266] 杂芳基典型地是 C_2 - C_{26} 杂芳基,即有 5~7 个环原子的环或一种稠合环系,其中氮、氧或硫是可能的杂原子,而且典型地是一种有至少 6 个共轭 π 电子的 5~30 原子不饱和杂环基,例如噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、二苯并 [b, d] 噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯基呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茛基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、呋唑基、呋唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基,这些可以是无取代的或有取代的。

[0267] C_6 - C_{18} 环烷氧基是,例如,环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、或环辛氧基,或者有 1~3 个 C_1 - C_4 烷基取代的所述环烷氧基,例如甲基环戊氧基、二甲基环戊氧基、甲基环己氧基、二甲基环己氧基、三甲基环己氧基、或叔丁基环己氧基。

[0268] C_6 - C_{24} 芳氧基典型地是苯氧基或有 1~3 个 C_1 - C_4 烷基取代的苯氧基,例如,邻、间或对甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,6-二甲基苯氧基、2-甲基-6-乙基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、2-乙基苯氧基、或 2,6-二乙基苯氧基。

[0269] C_6 - C_{24} 芳烷氧基典型地是苕基- C_1 - C_9 烷氧基,例如苕氧基、 α -甲基苕氧基、 α , α -二甲基苕氧基、或 2-苕基乙氧基。

[0270] C_1 - C_{24} 烷硫基是直链或支化烷硫基,例如,甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁

硫基、异丁硫基、戊硫基、异戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基、十四烷硫基、十六烷硫基、或十八烷硫基。

[0271] C_1 - C_{24} 烷硒基和 C_1 - C_{24} 烷碲基分别是 C_1 - C_{24} 烷基 Se- 和 C_1 - C_{24} 烷基 Te-。

[0272] 以上提到的基团的可能取代基包括 C_1 - C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 烷硫基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_5 - C_{12} 环烷氧基、 C_5 - C_{12} 环烷硫基、卤素、卤 C_1 - C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、或甲硅烷基。

[0273] “卤烷基”这一术语系指由卤素部分地或全部地取代以上提到的烷基而给出的基团，例如三氟甲基等。“醛基、酮基、酯基、氨基甲酰基、和氨基”包括有下列取代的那些： C_1 - C_{24} 烷基、 C_4 - C_{18} 环烷基、 C_6 - C_{30} 芳基、 C_7 - C_{24} 芳烷基、或杂环基，其中该烷基、该环烷基、该芳基、该芳烷基和该杂环基可以是无取代的或有取代的。“甲硅烷基”系指式 $-SiR^{105}R^{106}R^{107}$ 的基团，式中 R^{105} 、 R^{106} 和 R^{107} 彼此独立地是 C_1 - C_8 烷基、尤其 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_7 - C_{12} 芳烷基，例如三甲基甲硅烷基。

[0274] 若一种取代基在一个基团中出现不止一次，则它在每次出现时可以是不同的。

[0275] 本发明也涉及一种包含该金属络合物的电子器件及其制造方法。该电子器件可以包含至少一种配置于 2 个电接触层之间的有机活性材料，其中该器件的各层中至少一层包括该金属络合物化合物。该电子器件可以包含一个阳极层 (a)、一个阴极层 (e)、和一个活性层 (c)。与阳极层 (a) 相邻的是一个任选的空穴注入 / 传输层 (b)，而与阴极层 (e) 相邻的是一个任选的电子注入 / 传输层 (d)。层 (b) 和 (d) 是电荷传输层的实例。

[0276] 活性层 (c) 可以包含至少约 1wt% 以上所述金属络合物。

[0277] 在一些实施方案中，活性层 (c) 可以是实质上 100% 该金属络合物，因为不需要一种主电荷传输材料例如 Alq_3 。所谓“实质上 100%”系指该金属络合物是该层中唯一材料，而可能的例外是来自该层形成过程的杂质或偶尔发生的副产物。又，在一些实施方案中，该金属络合物可以是主材料内的一种掺杂剂，典型地用来帮助该活性层 (c) 内的电荷传输。包括该金属络合物中任何一种的活性层 (c) 可以是一种小分子活性材料。

[0278] 该器件可以包括一种与阳极层 (a) 或阴极层 (e) 相邻的载体或基材。最经常地，该载体是与阳极层 (a) 相邻的。该载体可以是可挠曲的或刚性的、有机的或无机的。一般地，使用玻璃或可挠曲有机薄膜作为载体。阳极层 (a) 是一种与阴极层 (e) 相比空穴注入效率更高的电极。该阳极可以包括含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料。阳极层 (a) 内适用的金属元素可以包括 4、5、6 族、和 8 ~ 11 族过渡金属。若阳极层 (a) 是要透光的，则可以使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物，例如铟 - 锡氧化物。阳极层 (a) 的材料的一些非限定性具体实例包括铟 - 锡氧化物 (“ITO”)、铝 - 锡氧化物、金、银、铜、镍、和硒。

[0279] 阳极层 (a) 可以用化学的或物理的蒸气沉积法或旋转浇铸法形成。化学蒸气沉积可以像等离子体增强的化学蒸气沉积 (“PECVD”) 或金属有机化学蒸气沉积 (“MOCVD”) 那样进行。

[0280] 物理蒸气沉积可以包括溅射 (例如离子束溅射)、电子束蒸发、和电阻蒸发的所有形式。

[0281] 物理蒸气沉积的具体形式包括 rf 磁控管溅射或电感耦合等离子体物理蒸气沉积 (“ICP-PVD”)。这些沉积技术是半导体制造业内众所周知的。

[0282] 空穴传输层 (b) 可以与阳极相邻。空穴传输性小分子化合物和聚合物都可以使用。

[0283] 常用的空穴传输性分子,除 N, N'-二苯基-N, N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD) 和二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷 (MPMP) 外,还包括:聚乙烯基吡唑、1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷 (TAPC); N, N'-二(4-甲基苯基)-N, N'-二(4-乙基苯基)[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺 (ETPD);四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺 (PDA); α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS);对(二乙胺基)苯甲醛二苯胺 (DEH);三苯胺 (TPA);1-苯基-3-[对(二乙胺基)苯乙基]-5-[对(二乙胺基)苯基]吡啶啉 (PPR 或 DEASP);1,2-反-2-(9H-吡唑-9-基)环丁烷 (DCZB);N, N, N', N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TTB);和卟啉化合物,例如铜酞菁。

[0284] 常用的空穴传输性聚合物是聚乙烯基吡唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(3,4-乙二氧基噻吩) (PEDOT)、和聚苯胺。空穴传输性聚合物可以通过将空穴传输性分子例如以上提到的那些掺杂到聚合物例如聚苯乙烯和聚碳酸酯中得到的。

[0285] 空穴注入/传输层 (b) 可以使用任何惯常手段包括旋涂、浇铸、和印刷例如凹版印刷形成。该层也可以通过喷墨印刷、热图案化、或者化学的或物理的蒸气沉积施用。

[0286] 通常,阳极层 (a) 和空穴注入/传输层 (b) 是在同一石印作业期间图案化的。该图案可以像所希望的那样变化。这些层可以通过诸如在施用第一电接触层材料之前在第一可挠曲复合阻透结构上定位一种有图案掩膜或防蚀剂而以一种图案形成。替而代之,这些层可以作为一种总体层(也称为橡皮布沉积层)施用、随后使用诸如一种图案化的防蚀层和湿化学或干刻蚀技术进行图案化。业内众所周知的其它图案化方法也可以使用。当该电子器件位于一种阵列之内时,阳极层 (a) 和空穴注入/传输层 (b) 成形为具有在实质上相同方向上延伸的长度的实质上平行条。

[0287] 活性层 (c) 可以包含本文中所述的金属络合物。所选择的具体材料可以取决于具体应用,运行期间所使用的电位、或其它因子。活性层 (c) 可以包含一种能传输电子和/或空穴、掺杂了可以捕获电子、空穴、和/或激子的发射性材料的主材料,使得激子能经由光发射机理而从该发射材料中弛豫出来。活性层 (c) 可以包含一种兼备传输性能和发射性能的单一材料。无论该发射性材料是一种掺杂剂还是一种主成分,该活性层都可以包含其它材料,例如能使该发射性材料的发射调谐的掺杂剂。活性层 (c) 可以包括多种组合得能射所希望的光谱的发射性材料。磷光发射性材料的实例包括本发明的金属络合物。荧光发射性材料的实例包括 DCM 和 DMQA。主材料的实例包括 Alq₃、CBP 和 mCP。发射性材料和主材料的实例公开于 US-B-6,303,238,该专利全文列为参考文献。

[0288] 活性层 (c) 可以从溶液、用任何惯常技术包括旋涂、浇铸、和印刷施用。该活性有机材料,因该材料的性质而异,可以直接用蒸气沉积法施用。

[0289] 任选层 (d) 既可以起到便利电子注入/输送的作用,也可以用来作为缓冲层或限制层,以防止层界面上的猝灭反应。更具体地说,层 (d) 可以提高电子淌度和当层 (c) 和 (e) 会以其它方式处于直接接触时可以降低猝灭反应的可能性。任选层 (d) 的材料的实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉类化合物(例如 Alq₃ 等);菲咯啉系化合物(例如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(“DDPA”)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(“DPA”)等);吡

咯化合物（例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑（“PBD”）等,3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑（“TAZ”）等；其它类似化合物；或其任何一种或多种组合。替而代之，任选层（d）可以是无机的而且包含 BaO、LiF、Li₂O 等。

[0290] 电子注入/输送层(d)可以使用任何惯常手段包括旋涂、浇铸、和印刷形成。该层也可以用喷墨印刷、热图案化、或者化学的或物理的蒸气沉积来施用。

[0291] 阴极(e)是一种电子或负电荷载体的注入特别有效的电极。电极层(e)可以是功函数比第一电接触层(在这种情况下为阳极层(a))低的任何一种金属或非金属。第二电接触层的材料可以选自第1族金属(例如Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族(碱土)金属、第12族金属、稀土元素、镧系元素(例如Ce、Sm、Eu等)、和铜系元素。也可以使用铝、镉、钙、钡、铋和镁、及其组合这样的材料。含Li有机金属化合物、LiF、和Li₂O也可以沉积在该有机层与该阴极层之间,以降低工作电压。阴极层(e)的材料的具体非限定性实例包括钡、铝、铈、铯、钕、铷、铋、镁、或钐。

[0292] 阴极层 (e) 通常是用化学的或物理的蒸气沉积法形成的。一般来说, 阴极层将像以上参照阳极层 (a) 和任选空穴注入层 (b) 所讨论的那样图案化。若该器件处于一个阵列内部, 则阴极层 (e) 可以图案化成实质上平行条, 其中该阴极层条的长度在实质上相同方向上延伸, 而且实质上垂直于该阳极层条的长度。

[0293] 所谓象素的电子元件是在这些交叉点上形成(其中,当从俯视或顶视角度看该阵列时,阳极层条与阴极层条相交)。

[0294] 在其它实施方案中,有机电子器件内可以存在另外的层。例如,空穴注入层(b)与活性层(c)之间的一层(未显示)可能有利于正电荷传输、各层的带隙匹配、起保护层作用等。类似地,电子注入层(d)与阴极层(e)之间的附加层(未显示)可能有利于负电荷传输、各层的带隙匹配、起保护层作用等。可以使用业内已知的层。这些层中的一部或全部可以是表面处理的,以提高电荷体传输效率。各组分层中每一个的材料的选择可以通过平衡提供有高器件效率的器件的目标与制造成本、制造复杂性、或潜在其它因素来确定。

[0295] 电荷传输层 (b) 和 (d) 一般有与活性层 (c) 相同的类型。更具体地说,若活性层 (c) 有小分子化合物,则电荷传输层 (b) 和 (d) 当两者中任意一个或两个都存在时可以有不同的小分子化合物。若活性层 (c) 有一种聚合物,则电荷传输层 (b) 和 (d) 当两者中任意一个或两个都存在时也可以有一种不同的聚合物。又,活性层 (c) 可以是一种小分子化合物,而其相邻电荷传输层中任何一个可以是聚合物。

[0296] 每一种功能层可以由不止一层构成。例如,该阴极层可以包含一层第 1 族金属和一层铝。第 1 族金属可以配置得更接近活性层(c),而铝可能有助于保护第 1 族金属免受环境污染物例如水影响。

[0297] 尽管不意味着限制,但这些不同层可以有下列范围的厚度:无机阳极层(a)通常不大于约500nm、例如约50~200nm;任选空穴注入层(b)通常不大于约100nm、例如约50~200nm;活性层(c)通常不大于约100nm,例如约10~80nm;任选电子注入层(d)通常不大于约100nm、例如约10~80nm;和阴极层(e)通常不大于约1000nm、例如约30~500nm。若阳极层(a)或阴极层(e)需要透射至少部分光,则这样的层的厚度可以不超过100nm。

[0298] 该器件中电子-空穴复合区的位置、因而该器件的发射光谱,会受到每一层的相

对厚度影响。例如,当在电子传输层(d)中使用一种潜在发光化合物例如 Alq_3 ,则电子-空穴复合区会位于 Alq_3 层内。

[0299] 然后,该发射会是 Alq_3 的发射,而不是所希望的锐发射。因此,该电子传输层的厚度应当选择得使电子-空穴复合区位于该发光层(即活性层(c))内。所希望的层厚比会取决于所使用的材料的确切性质。

[0300] 用金属络合物制造的器件的效率可以通过优化该器件中其它层而进一步改善。例如,可以使用更高效的阴极,例如Ca、Ba、Mg/Ag、或LiF/Al。能导致工作电压降低或能提高量子效率的成形基材和空穴传输材料也是可应用的。也可以增加附加层,以调整各层的能量水平和便利电场致发光。

[0301] 因该电子器件的应用而异,活性层(c)可以是一种由某一信号激活的发光层(例如在发光二极管中)或一种能对辐射能作出反应且有或无外加电位就能发生信号的材料层(例如检测器或伏打电池)。可以对辐射能作出反应的电子器件的实例选自光电导管、光致电阻器、光致开关、光致晶体管、和光电管,以及光致伏打电池。阅读了本说明书之后,业内技术人员就能选择供其特定应用的材料。

[0302] 在OLEDs中,分别从阴极(e)层和阳极(a)层注入光活性层(c)中的电子和空穴在活性层(c)中形成带负电荷和带正电荷的极化子。这些极化子在外加电场的影响下迁移、与一种带相反电荷的化学种形极化子激子且随后发生辐射性复合。可以给该器件施加阳极与阴极之间的足够电位差,通常低于约20伏,而在一些情况下不大于约5伏。实际电位差可能取决于该器件在更大型电子部件中的用途。在很多实施方案中,在该电子器件工作期间,给阳极层(a)加一个正电压,而阴极层(e)处于实质上接地电位或零伏。可以将一个电池阻或其它电源电连接到该电子器件上作为电路的一部分。

[0303] 在其它实施方案中,可以使用含磷金属络合物化合物作为层(b)或(d)中的电荷传输材料。

[0304] 该化合物当用于层(b)、(c)或(d)中以期变得有效时无需处于一种固体基体稀释剂(例如主电荷传输材料)中。可以使用一个以该层的总重量为基准大于约1wt%该金属络合物化合物且可多达实质上100%该络合物化合物的层作为活性层(c)。在该有络合物化合物的活性层(c)中可以存在另外的材料。例如,可以存在一种荧光染料以改变发射的颜色。

[0305] 也可以添加一种稀释剂。该稀释剂可以是一种聚合物材料,例如聚(N-乙烯基吡唑)和聚硅烷。它也可以是一种小分子,例如4,4'-N,N'-二吡唑联苯或芳香族叔胺。当使用一种稀释剂时,该络合物化合物一般以少量存在,以该层的总重量为基准通常<20wt%、较好<10wt%。

[0306] 该金属络合物可以用于除电子器件外的应用。例如,该络合物可以用来作为催化剂或指示剂(例如氧敏指示剂、生物试验中的荧光指示剂等)。

[0307] 以下实施例说明本发明的某些特色和优点。它们意图成为本发明的说明而不是限制。除非另有指出,否则所有百分率都以重量计、“过夜”代表一段14~16小时的时间,室温表示20~25℃范围内的温度。

[0308] 实施例

[0309] 实施例1 中间体

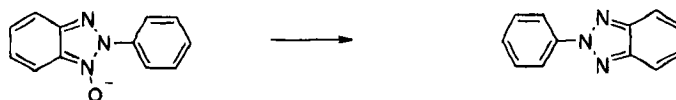
[0310]



[0311] 程序:在一股氮气流下,将 35g (0.426mol) 乙酸钠在室温添加到 30.7g (0.284mol) 苯肼的 200ml 乙醇溶液中。在室温添加 15ml (0.142mol) 1-氟-2-硝基苯。将反应混合物加热回流并在此温度保持 2 小时、用另外 60ml 乙醇稀释、回流搅拌过夜、蒸发。向残渣中添加 200ml TBME 和 150ml 水,分离有机相、用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤和蒸发。产率: 37.0g 橙色油。

[0312] 实施例 2 还原得到苯并三唑中间体

[0313]



[0314] 程序:将 80g (2mol) 氢氧化钠分 5 批添加到 37g (0.142mol) 实施例 1 产物的 800ml 乙醇溶液中。提高温度回流。将混合物冷却到 60℃、添加 29g (0.312mol) 硫代硫酸钠、将反应混合物加热回流、在此温度保持过夜、蒸发。向残渣中添加 300ml TBME 和 300ml 水、将水相分离、用 150ml TBME 萃取。合并的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤、蒸发。固体残渣用硅胶柱 (己烷 / 4% TBME) 精制。产率: 10.2g (37%) 棕色固体。

[0315] 实施例 3 配体 1

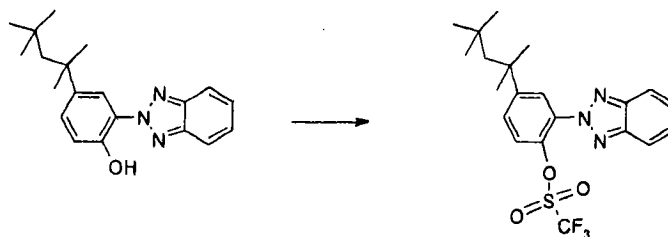
[0316]



[0317] 程序:将 1.0g (5mmol) 2-苯基-2H-苯并三唑和 53mg (0.025mmol) 5% Pd/BaSO₄ 添加到 15ml 乙酸中、在 30℃ / 3bar 加氢 5 小时。反应混合物用 Celite 过滤。将滤液蒸发、残渣与 10ml 甲苯一起搅拌、蒸发。产率: 1.0g (100%) 灰白色固体。

[0318] 实施例 4 中间体

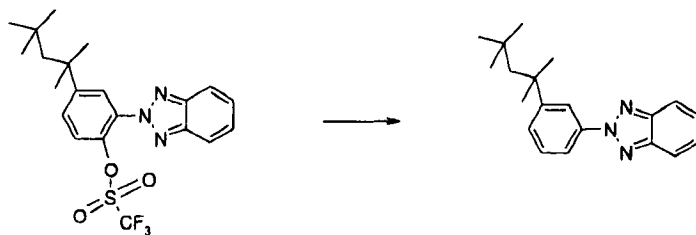
[0319]



[0320] 程序:在一股氮气流下,在室温,将 16.6g (0.0513mol) 2-苯基-2H-苯并三唑-2-基-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚和 10ml (0.29mol) 吡啶添加到 500ml 二氯甲烷中。在 10min 期间,在最高 30℃,滴加 10ml (0.062mol) 三氟甲磺酐。黄色溶液在室温搅拌过夜,用水洗涤 2 次,用硫酸钠干燥、过滤和蒸发。油状残留物用硅胶柱 (己烷 / 5% 乙酸乙酯) 精制。产率: 23.4g (~100%) 无色油状物。

[0321] 实施例 5 中间体

[0322]



[0323] 程序: 在一股氮气流下, 在室温, 将 18g (0.04mol) 三氟甲磺酸 2- 苯并三唑-2-基-4-(1,1,3,3-四甲基丁基) 苯酯、16.5ml (0.12mol) 三乙胺、3.0mol (0.08mol 甲酸)、0.18g (0.0008mol) 乙酸钡 (II) 和 0.42g (0.0016mol) 三苯膦添加到 80ml 二氯甲烷中。该反应混合物在 80℃ 搅拌 2.5 小时、冷却到室温。添加 200ml TBME 和 200ml 水、将水相分离、用 150ml TBME 萃取。合并的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、蒸发。油状残渣用硅胶柱 (己烷 / 10% 乙酸乙酯) 精制。产率: 11g (91%) 白色固体状产物。

[0324] 实施例 6 配体 2

[0325]



[0326] 程序: 将 1.23g (0.004mol) 2-[3-(1,1,3,3-四甲基丁基) 苯基]-2H- 苯并三唑和 42mg (0.02mmol) 5% Pd/BaSO₄ 添加到 30ml 乙酸中、在 30℃ / 3bar 加氢 5 小时。反应混合物用 Celite 过滤、将滤液蒸发。残渣与 10ml 甲苯一起搅拌、蒸发。产率: 1.27g (100%) 灰白色固体。

[0327] 实施例 7 中间体

[0328]



[0329] 程序: 在一股氮气流下, 在室温, 将 3.5g (0.043mol) 乙酸钠添加到 5g (0.028mol) 4-(三氟甲基) 苯基肼的 26ml 乙醇溶液中。在室温添加 1.5ml (0.014mol) 1- 氟-2- 硝基苯。将反应混合物加热回流、在此温度保持 5 天、蒸发。向残渣中添加 100ml 乙酸乙酯和 50ml 水。将水相分离, 用 50ml 乙酸乙酯萃取。合并的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤、蒸发。固体残渣用硅胶柱 (己烷 / 25% TBME) 精制。产率: 1.7g (40%) 橙色固体。

[0330] 实施例 8 中间体

[0331]

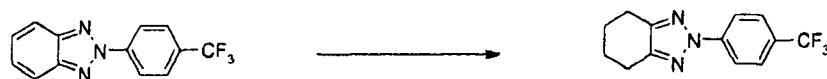


[0332] 程序: 将 2.8g (0.07mol) 氢氧化钠添加到 1.7g (0.005mol) 实施例 7 产物的 30ml 乙醇溶液中。添加 1.95g (0.011mol) 硫代硫酸钠。将反应混合物加热回流、在此温度保持 4 小时、蒸发。向该残渣中添加 50ml TBME 和 30ml 水、将水相分离、用 15ml TBME 萃取。合并

的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤、蒸发。固体残渣用硅胶柱（己烷 /5% 乙酸乙酯）精制。产率：1.2g (81%) 黄色固体。

[0333] 实施例 9 配体 3

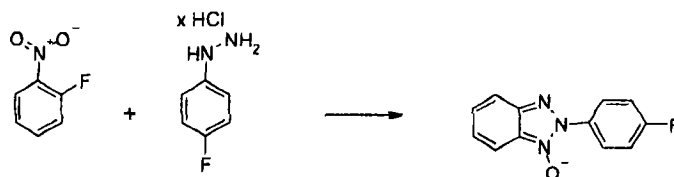
[0334]



[0335] 程序：将 0.525g (2.0mmol) 2-(4-三氟甲基苯基)-2H-苯并三唑和 21mg (0.01mmol) 5% Pd/Ba₂SO₄ 添加到 10ml 乙酸中，在 30℃ /3bar 加氢 9 小时。反应混合物用 Celite 过滤、滤液蒸发。残渣与 10ml 甲苯一起搅拌、蒸发。产率：0.48g (90%) 灰白色固体。

[0336] 实施例 10 中间体

[0337]



[0338] 程序：在一股氮气流下，在室温，将 1.06g (0.01mol) 碳酸钠添加到 3.3g (0.02mol) 4-氟苯基肼盐酸盐的 20ml 乙醇悬浮液中。将混合物加热到 50℃，添加 3.2g (0.03mol) 乙酸钠和 1.04mol (0.01mol) 1-氟-2-硝基苯。将混合物加热回流、在此温度搅拌 18 小时、蒸发。向残渣中添加 140ml 乙酸乙酯和 100ml 水。将水相分离、用 140ml 乙酸乙酯萃取。合并的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤和蒸发。固体残渣用硅胶柱（己烷 /25% 乙酸乙酯）精制。产率：1.3g (53%) 灰白色固体。

[0339] 实施例 11 中间体

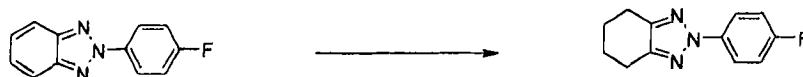
[0340]



[0341] 程序：将 2.97g (74mmol) 氢氧化钠添加到 1.3g (5.3mmol) 实施例 10 产物的 32ml 乙醇溶液中。添加 2.0g (11.7mmol) 硫代硫酸钠。反应混合物加热回流、在此温度保持 4 小时、蒸发。向残渣中添加 50ml TBME 和 30ml 水、将水相分离、用 15ml TBME 萃取。合并的有机相用水洗涤 2 次、用硫酸钠干燥、过滤、蒸发。固体残渣用硅胶柱（己烷 /5% 乙酸乙酯）精制。产率：0.87g (77%) 黄色固体。

[0342] 实施例 12 配体 4

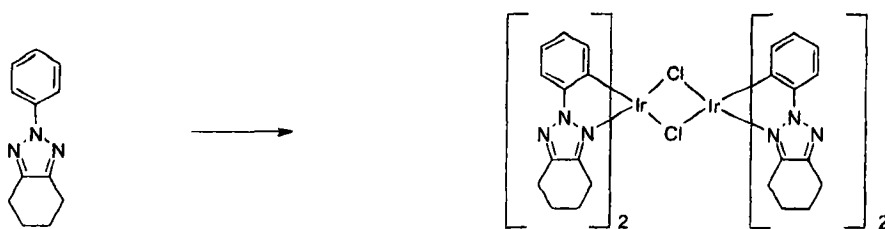
[0343]



[0344] 程序：将 0.425g (2mmol) 2-(4-氟苯基)-2H-苯并三唑和 20mg (0.01mmol) 5% Pd/Ba₂SO₄ 添加到 10ml 乙酸中、在 30℃ /3bar 加氢 5 小时。反应混合物用 Celite 过滤、滤液蒸发。残渣与 10ml 甲苯一起搅拌、蒸发。产率：0.43g (99%) 灰白色固体。

[0345] 实施例 13 络合物 1

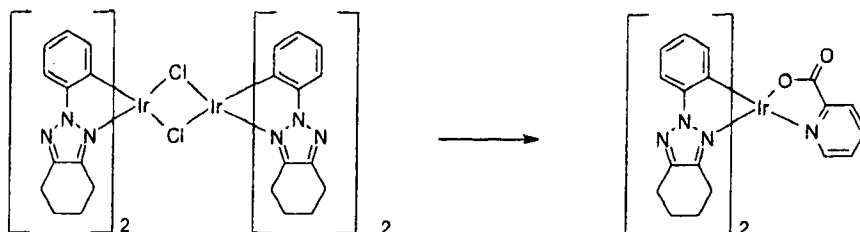
[0346]



[0347] 程序: 将 1g (5mmol) 2- 苯基 -4,5,6,7- 四氢 -2H- 苯并三唑和 0.75g (2.5mmol) 三氯化铱水合物添加到 12ml 2- 乙氧基乙醇和 4ml 水中。混合物加热回流 16 小时。冷却到室温后, 将 12ml 水添加到该绿色悬浮液中。将沉淀物过滤、用乙醇和己烷洗涤、在常温减压下干燥。产率: 1.16g (74%) 绿色固体 (mp: 439°C)。

[0348] 实施例 14 络合物 2

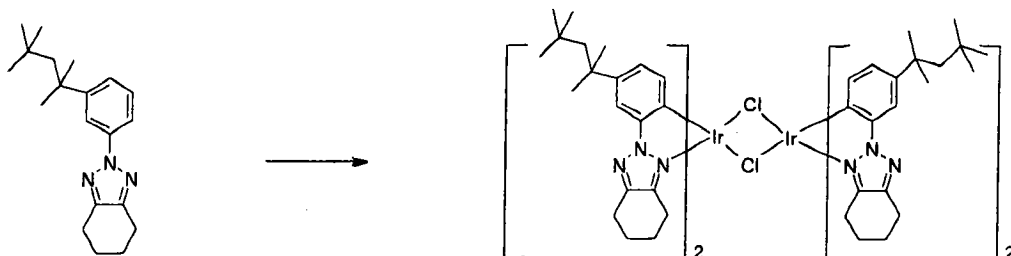
[0349]



[0350] 程序: 将 0.125g (0.1mmol) 按照实施例 13 得到的二聚体和 0.025g (0.2mmol) 2-吡啶甲酸添加到 8ml 1,2- 二氯乙烷中。该混合物加热回流 4 小时、然后蒸发。固体残渣用硅胶柱色谱法 (乙酸乙酯 / 5% 甲醇) 精制。产率: 0.12g (68%) 黄色固体。

[0351] 实施例 15 络合物 3

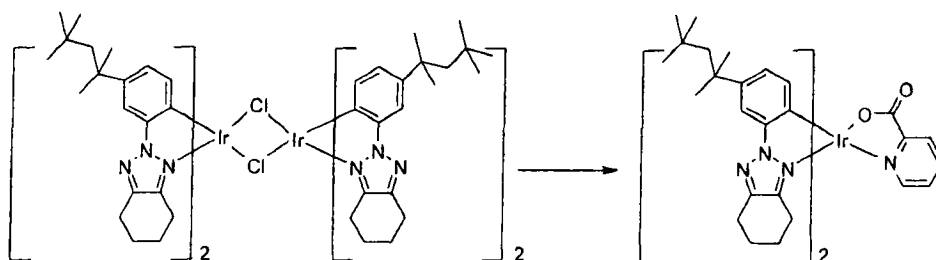
[0352]



[0353] 程序: 将 0.31g (0.43mmol) 2-[3-(1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯基]-4,5,6,7- 四氢 -2H- 苯并三唑和 0.15g (0.5mmol) 三氯化铱水合物添加到 12ml 2- 乙氧基乙醇和 4ml 水的混合物中。将混合物加热回流 16 小时。冷却到室温后, 将 1ml 水添加到黄色悬浮液中。将沉淀物过滤、用乙醇和己烷洗涤、在室温减压下干燥。产率: 0.30g (71%) 黄色固体 (mp: 384°C)。

[0354] 实施例 16 络合物 4

[0355]

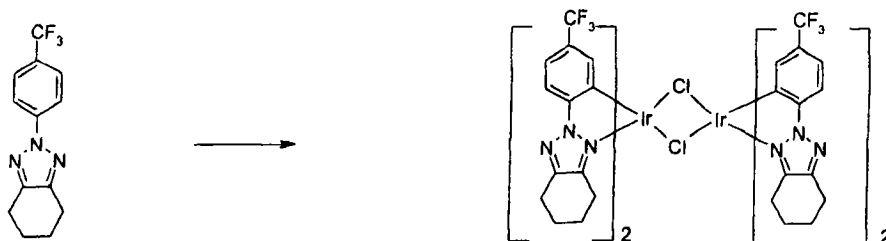


[0356] 程序：将 0.085g(0.05mmol) 按照实施例 15 得到的二聚体和 0.013g(0.1mmol) 2-吡啶甲酸添加到 48ml 1,2-二氯乙烷中。将混合物加热回流 3 小时、蒸发。残渣用硅胶柱（乙酸乙酯/5% 甲醇）精制。产率：0.08g(85%) 绿黄色固体 (mp : 276°C)。

[0357] 遵照以上所示程序, 制备下列络合物：

[0358] 实施例 17 络合物 5

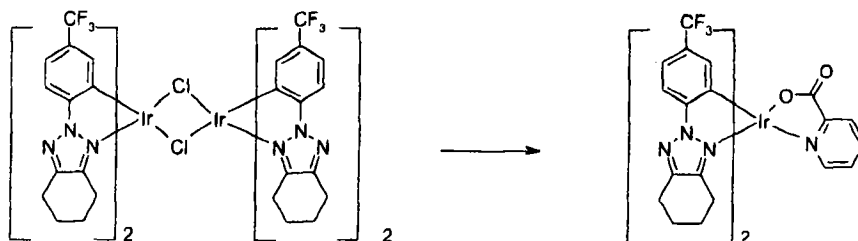
[0359]



[0360] 程序：将 0.47g(1.76mmol) 2-(4-三氟甲基苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-苯并三唑和 0.263g(0.88mmol) 三氯化铱水合物添加到 4.2ml 2-乙氧基乙醇和 1.4ml 水的混合物中。将该混合物加热回流 16 小时。冷却到室温后, 将 3ml 水添加到绿色悬浮液中。将沉淀物滤出、用乙醇和己烷洗涤、在室温减压下干燥。产率：0.37g(55%) 绿色固体。

[0361] 实施例 18 络合物 6

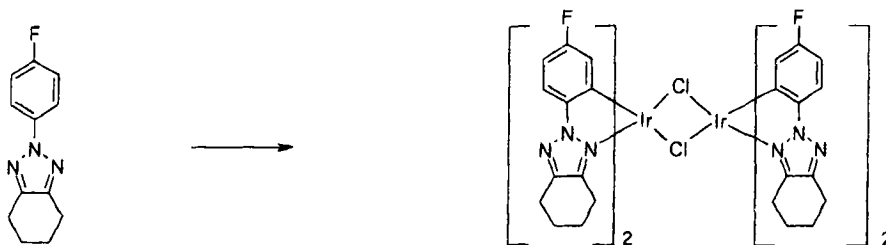
[0362]



[0363] 程序：将 0.152g(0.1mmol) 按照实施例 17 得到的二聚体和 0.025g(0.2mmol) 2-吡啶甲酸添加到 8ml 1,2-二氯乙烷中。将该混合物加热回流 16 小时、蒸发。固体残渣用硅胶柱（乙酸乙酯/5% 甲醇）精制。产率：0.12g(70%) 黄色固体 (mp : 334°C)。

[0364] 实施例 19 络合物 7

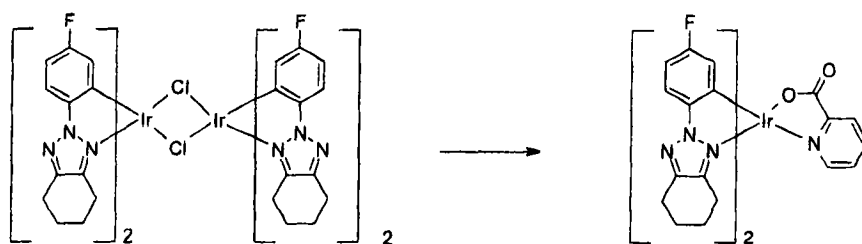
[0365]



[0366] 程序：将 0.42g(1.93mmol) 2-(4-氟苯基)-4,5,6,7-四氢-2H-苯并三唑和 0.29g(0.97mmol) 三氯化铱水合物添加到 4.6ml 2-乙氧基乙醇与 1.2ml 水的混合物中。该混合物加热回流 16 小时。冷却到室温后, 将 4ml 水添加到黄色悬浮液中。将沉淀物滤出、用乙醇和己烷洗涤、在室温减压下干燥。产率：0.512g(80%) 黄色固体 (mp : 433°C)。

[0367] 实施例 20 络合物 8

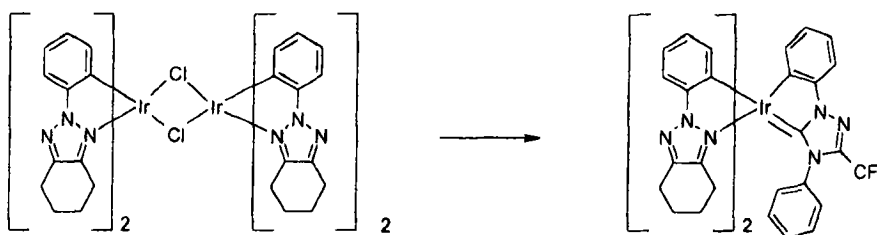
[0368]



[0369] 程序:将 0.132g (0.1mmol) 按照实施例 19 得到的二聚体和 0.025g (0.2mmol) 2-吡啶甲酸添加到 8ml 1,2-二氯乙烷中。该混合物加热回流 2 小时、蒸发。残渣用硅胶柱 (乙酸乙酯/5% 甲醇) 精制。产率:0.11g (74%) 黄色固体 (mp :315℃)。

[0370] 实施例 21 络合物 9

[0371]



[0372] 程序:将 0.093g (0.4mmol) 过氯酸 1,4-二苯基-3-(三氟甲基)-4H-1,2,4-三唑-1-鎓连同 0.045g (0.4mmol) 叔丁醇钾的 5ml 邻二甲苯溶液一起置于一支 Schlenk 管中,在氮气下于 130℃ 搅拌 3h。最后,添加 0.062g (0.05mmol) 按照实施例 13 得到的二聚体、在相同温度搅拌过夜。冷却后蒸发脱除溶剂。粗产物通过使用己烷/二氯甲烷/甲醇作为洗脱剂混合物的柱色谱法精制,给出 0.05g (46%) 产物。

[0373] 应用例 1

[0374] 一种有一个单一有机层的有机发光器件以如下方式制备:在一枚玻璃基材上,通过溅射形成一种 100nm 厚 ITO 薄膜、随后图案化。在氧等离子体处理的 ITO 薄膜上,通过使用 PEDOT:PSS (Baytron P) 旋涂、随后在 200℃ 加热 (5min),形成一个 80nm 厚的空穴注入层。通过旋涂 (2000rpm;10 秒钟) 施用 5mg 络合物 2 (实施例 14) 和 95mg 聚芴 (平均分子量 140000) 的 10g 甲苯溶液,得到 80nm 的厚度。这样处理的基材置于一个真空沉积室中,通过沉积一层 50nm 钡、随后沉积一层 100nm 铝,形成一个有 2 层电极结构的阴极。当以 1mA/cm² 的电流密度 (在 18V) 驱动该器件时,观察到一种清亮的白色发射 (CIE 0.30,0.33)。