



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105073763 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201480019239.1

(22)申请日 2014.04.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105073763 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据  
13165738.9 2013.04.29 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/058611 2014.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/177518 EN 2014.11.06

(73)专利权人 UDC 爱尔兰有限责任公司  
地址 爱尔兰都柏林

(72)发明人 S·麦茨 T·格斯纳 K·多尔曼  
G·巴塔格利亚林 P·穆尔

U·海因梅耶 C·伦纳茨

G·瓦根布拉斯特

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司  
11287

代理人 宋献涛

(51)Int.Cl.  
C07F 15/00(2006.01)  
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101652375 A, 2010.02.17, 全文.  
CN 102099365 A, 2011.06.15, 全文.  
Kate F. Donnelly et  
al., Regioselective Electrophilic C-H Bond  
Activation in Triazolylidene Metal  
Complexes Containing a N-Bound Phenyl  
Substituent.《Organometallics》.2012, 第  
8414-8419页.

审查员 沈芳

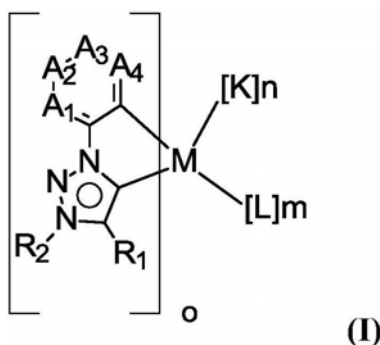
权利要求书13页 说明书39页

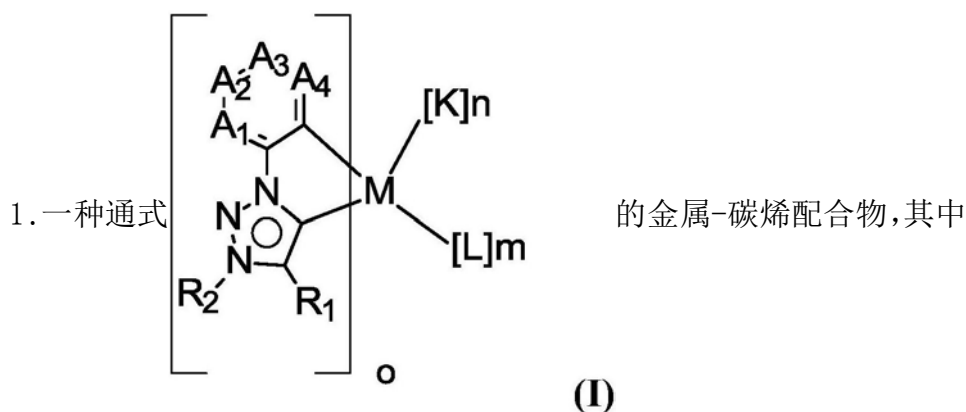
## (54)发明名称

具有碳烯配体的过渡金属配合物及其在  
OLED中的用途

## (57)摘要

本发明涉及具有通式(I)的铱和铂碳烯配合物,包含该类配合物的OLED(有机发光二极管),包含该OLED的选自照明元件、固定视觉显示单元和移动视觉显示单元的器件,该金属-碳烯配合物在OLED中的用途,例如作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻挡剂。





M为Ir或Pt,

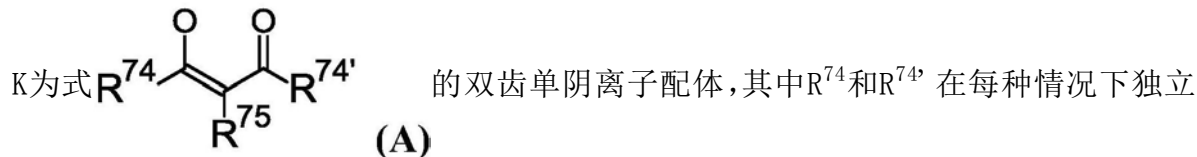
R<sub>1</sub>为具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基, 其中所述芳基是未取代的或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、CN、CF<sub>3</sub>、F或NH<sub>2</sub>取代;

R<sub>2</sub>为任选被至少一个杂原子间隔且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基, 其中所述烷基是未取代的或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-卤代烷基和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基取代;

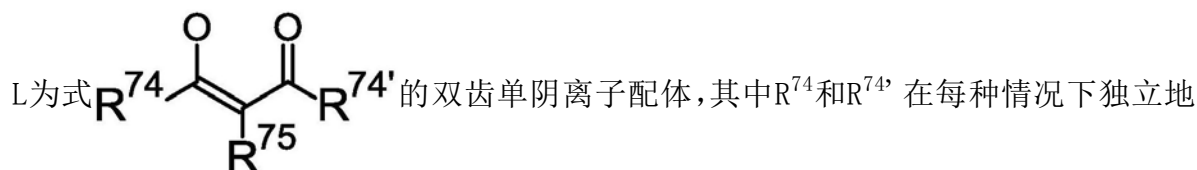
A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>和A<sub>4</sub>相互独立地为CR<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub>各自相互独立地为H, 卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、NH<sub>2</sub>或任选被至少一个杂原子间隔、且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基, 其中所述烷基是未取代的或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-卤代烷基和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基取代;

K和L相互独立地为双齿单阴离子配体;



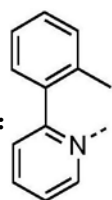
地为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基; 具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基; 总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基, 其中所述烷基是未取代的或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-卤代烷基和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基取代;



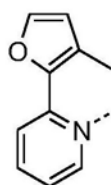
为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基; 具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基; 总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基, 其中所述烷基是未取代的或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-卤代烷基和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基取代; 和

R<sup>75</sup>为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基; 或

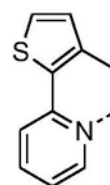
L为下式的双齿单阴离子配体:



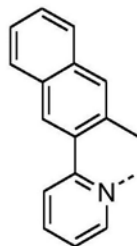
(X-1),



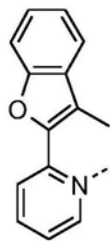
(X-2),



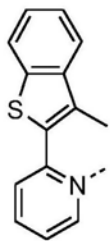
(X-3),



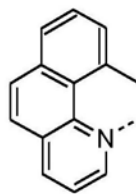
(X-4),



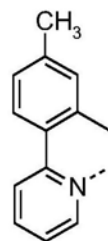
(X-5),



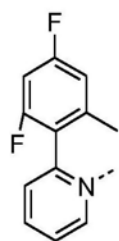
(X-6),



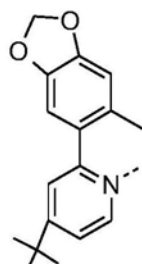
(X-7),



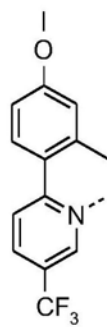
(X-8),



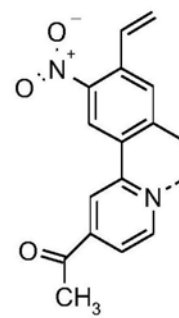
(X-9),



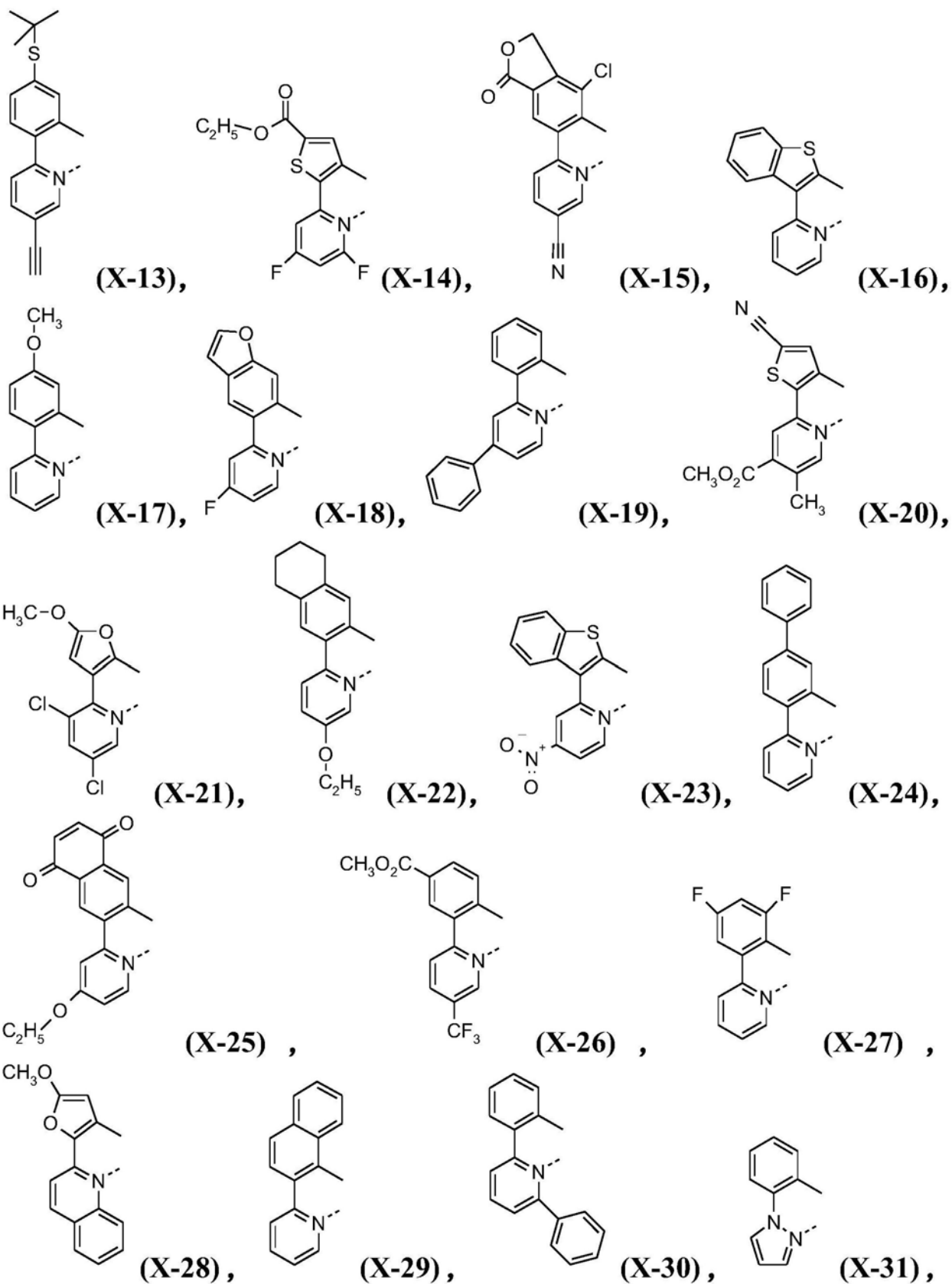
(X-10),

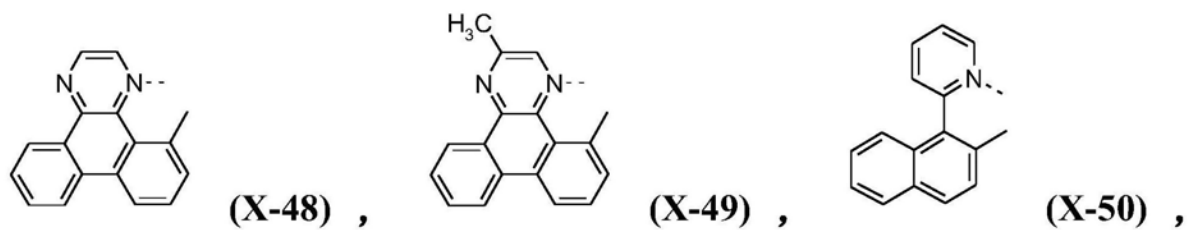
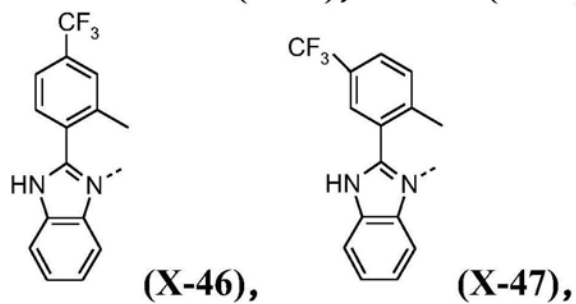
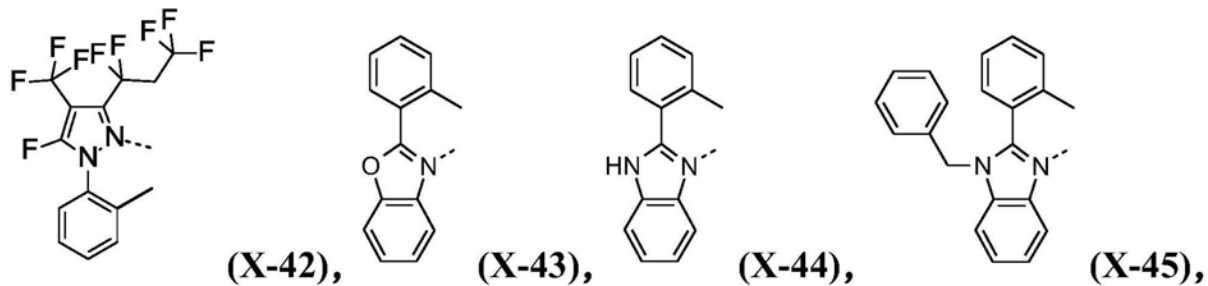
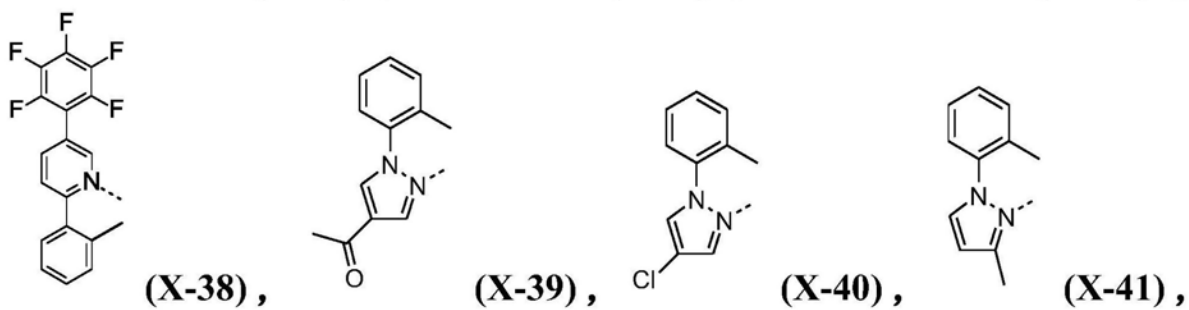
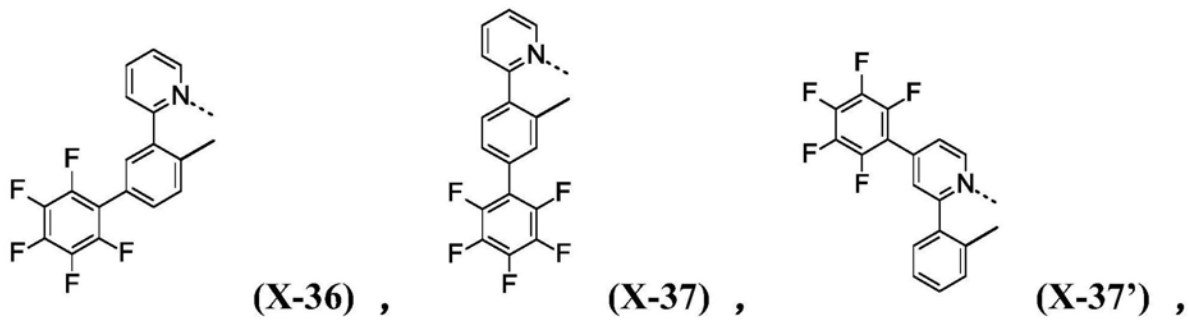
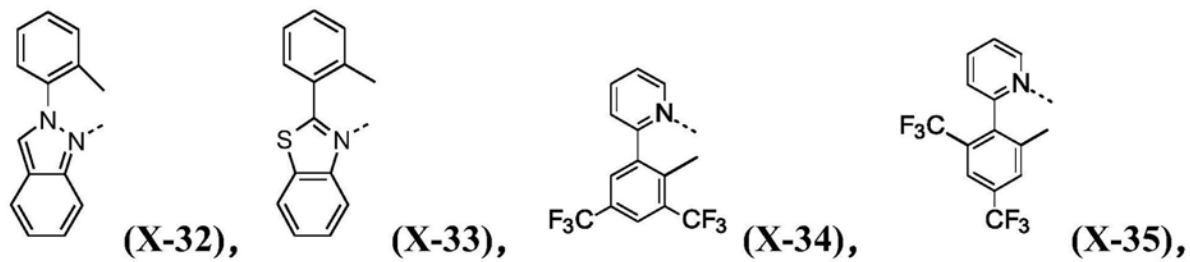


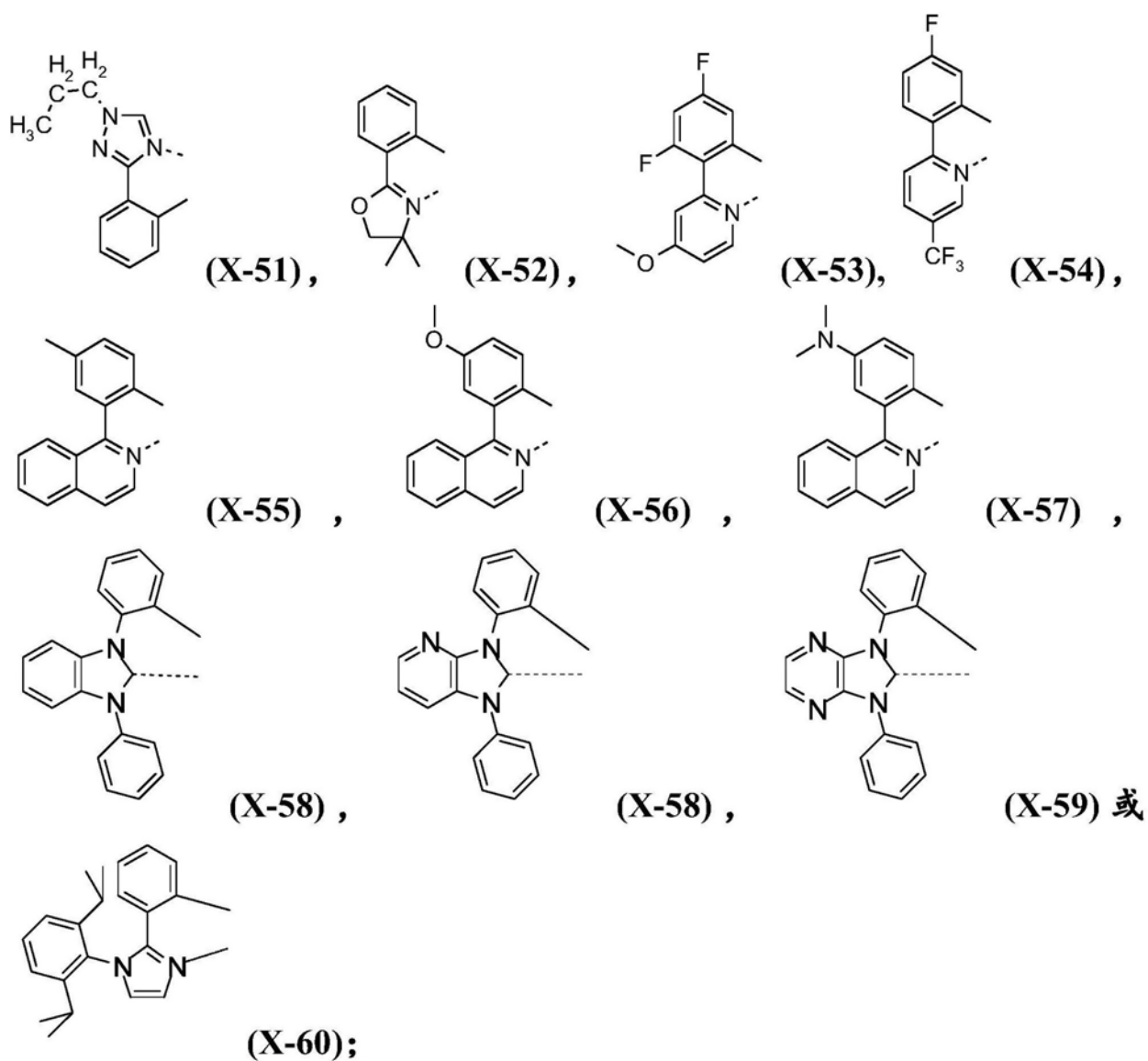
(X-11),



(X-12),





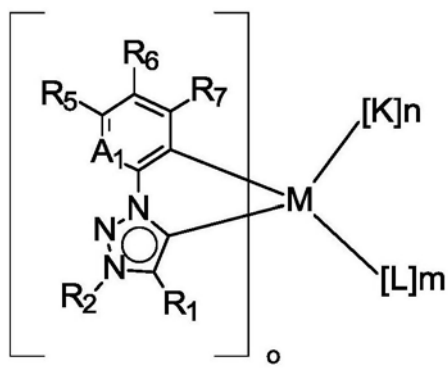


对于M为Ir, o为1、2或3, m为0、1或2, n为0、1或2且 $m+n+o=3$ ,

和

对于M为Pt, o为1或2, m为0或1, n为0或1且 $m+n+o=2$ 。

2. 根据权利要求1的金属-碳烯配合物, 其为通式



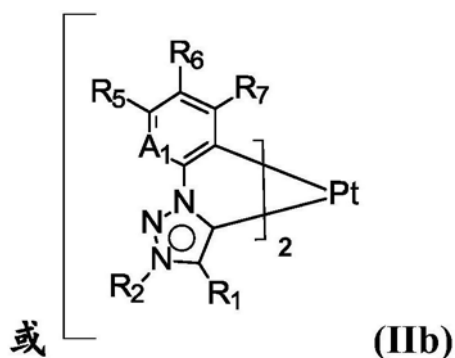
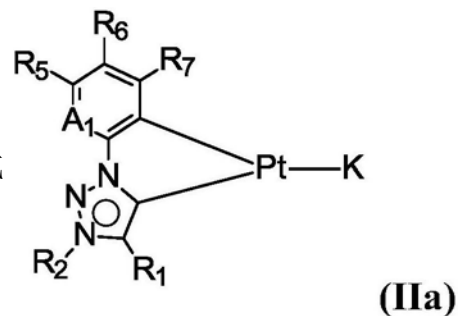
的金属-碳烯配合物, 其中

$A_1$ 为 $CR_4$ ,

$R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相互独立地为H、卤素基团、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷氧基、 $NH_2$ 或任选被至少一个杂原子间

隔、且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,其中所述烷基是未取代的或被C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、卤素基团、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-卤代烷基和C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基取代;和  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、M、K、L、n、m和o如权利要求1所定义。

3. 根据权利要求2的金属配合物,其为通式

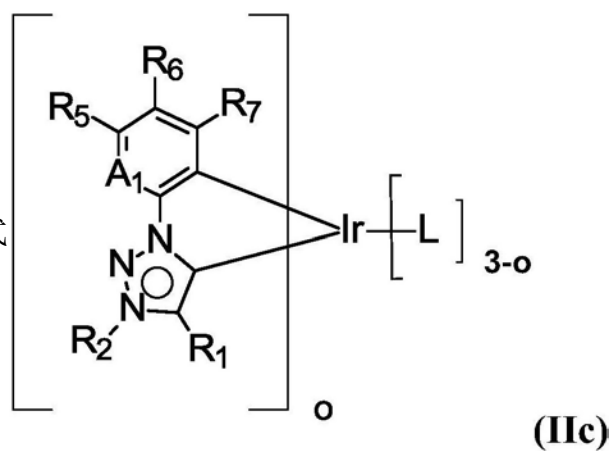


的金属-碳烯配合物,其中

A<sub>1</sub>为CR<sub>4</sub>,和

K, R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>如权利要求2所定义。

4. 根据权利要求2的金属配合物,其为通式



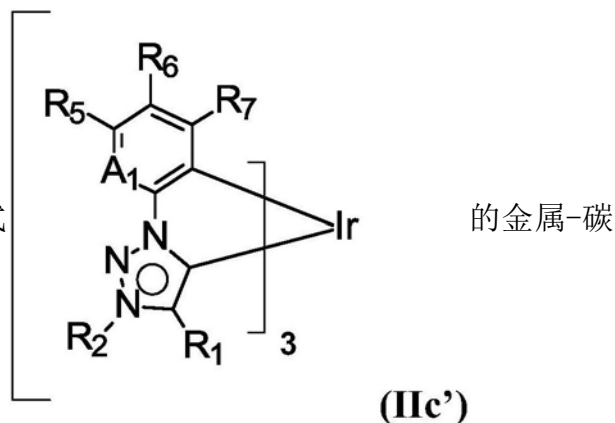
的金属-碳烯配合物,其中

o为1、2或3,

A<sub>1</sub>为CR<sub>4</sub>,

L, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>如权利要求2所定义。

5. 根据权利要求4的金属配合物, 其为通式



烯配合物, 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和A<sub>1</sub>如权利要求4所定义。

6. 根据权利要求2-5中任一项的金属配合物, 其中R<sub>7</sub>为氢。

7. 根据权利要求2-5中任一项的金属配合物, 其中R<sub>4</sub>为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、CF<sub>3</sub>或卤素基团。

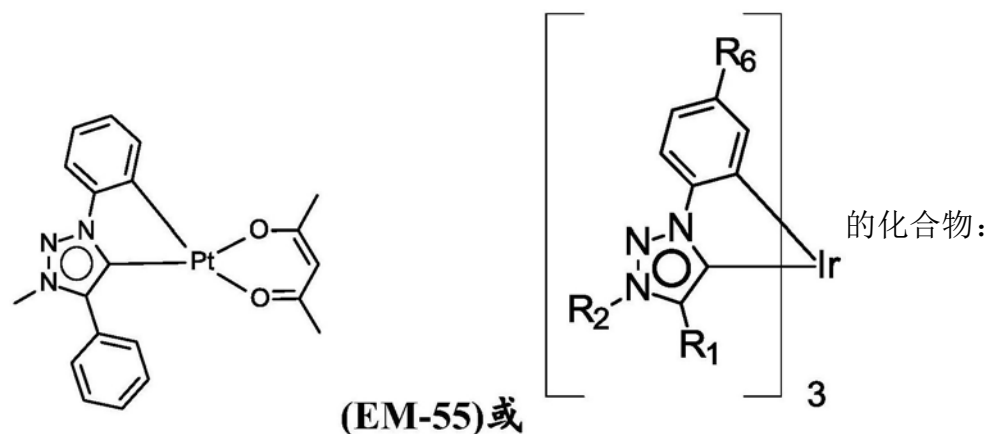
8. 根据权利要求2-5中任一项的金属配合物, 其中R<sub>5</sub>为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、CF<sub>3</sub>或卤素基团。

9. 根据权利要求2-5中任一项的金属配合物, 其中R<sub>6</sub>为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、CF<sub>3</sub>或卤素基团。

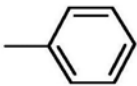

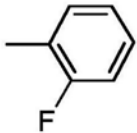
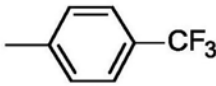
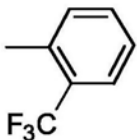
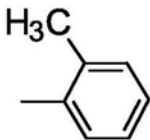
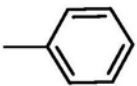

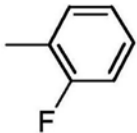
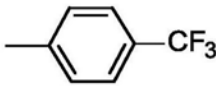
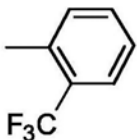
10. 根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物, 其中R<sub>1</sub>为具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基。

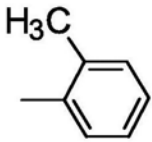
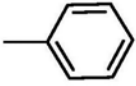
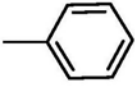

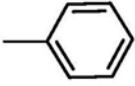
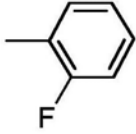
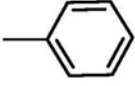
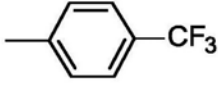
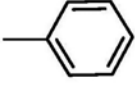
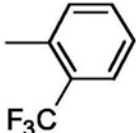
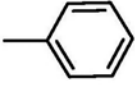
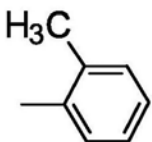
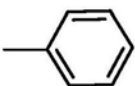
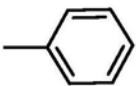

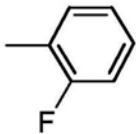
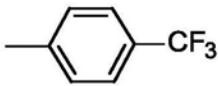
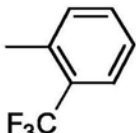
11. 根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物, 其中R<sub>2</sub>为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基。

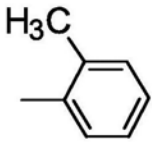
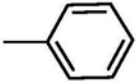

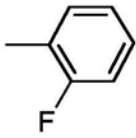
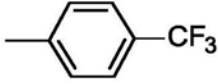
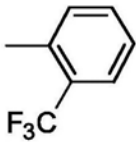
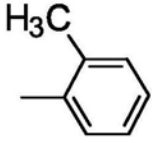
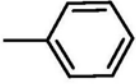
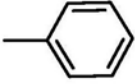

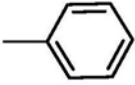
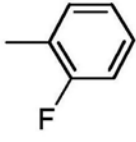
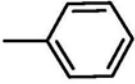
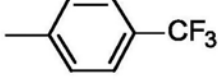
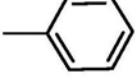
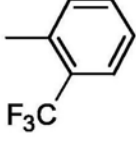
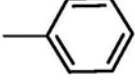
12. 根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物, 其为式

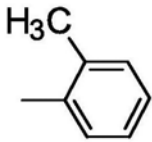
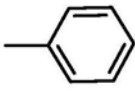
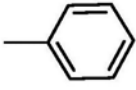
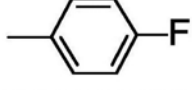
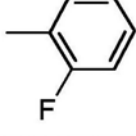

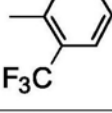
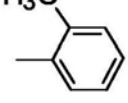
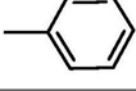
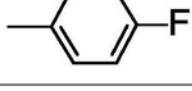
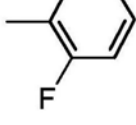
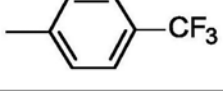
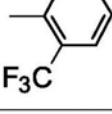
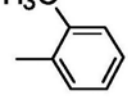


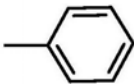
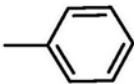

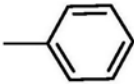
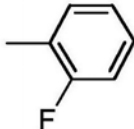
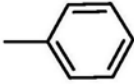
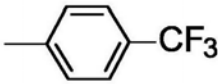
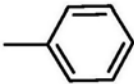
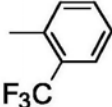
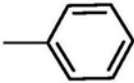
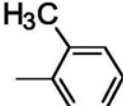
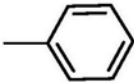


化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>6</sub>
EM-1		CH <sub>3</sub>	H
EM-2		CH <sub>3</sub>	H
EM-3		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-4		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-5		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-6		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-7		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-8		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
EM-9		CH <sub>3</sub>	H
EM-10		CH <sub>3</sub>	H
EM-11		CH <sub>3</sub>	H

EM-12		CH <sub>3</sub>	H
EM-13			H
EM-14			H
EM-15			H
EM-16			H
EM-17			H
EM-18			H
EM-19		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F
EM-20		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F
EM-21		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F
EM-22		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F
EM-23		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F

EM-24		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	F
EM-25		$\text{CH}_3$	F
EM-26		$\text{CH}_3$	F
EM-27		$\text{CH}_3$	F
EM-28		$\text{CH}_3$	F
EM-29		$\text{CH}_3$	F
EM-30		$\text{CH}_3$	F
EM-31			F
EM-32			F
EM-33			F
EM-34			F
EM-35			F

EM-36			F
EM-37		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-38		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-39		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-40		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-41		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-42		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-43		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-44		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-45		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-46		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-47		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
EM-48		CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

<b>EM-49</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>EM-50</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>EM-51</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>EM-52</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>EM-53</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>EM-54</b>			<b>CF<sub>3</sub></b>

13. 根据权利要求3或4所述的金属配合物,其中R<sup>74</sup>和R<sup>74'</sup> 在每种情况下独立地为未取代苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基。

14. 根据权利要求7所述的金属配合物,其中R<sub>4</sub>为F。

15. 根据权利要求8所述的金属配合物,其中R<sub>5</sub>为F。

16. 根据权利要求9所述的金属配合物,其中R<sub>6</sub>为F。

17. 一种有机电子器件,包含至少一种根据权利要求1-16中任一项的金属-碳烯配合物。

18. 根据权利要求17的有机电子器件,其中有机电子器件选自有机发光二极管 (OLED)、有机光伏电池 (OPV)、有机场效应晶体管 (OFET) 和发光电化学电池 (LEEC)。

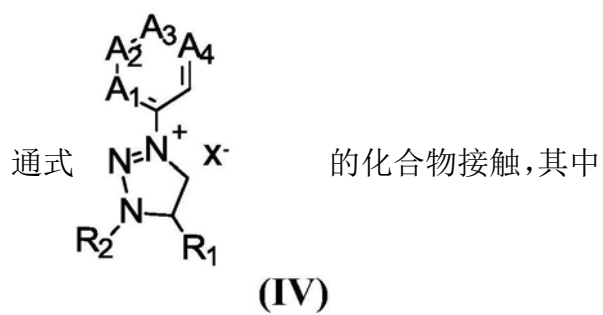
19. 一个发光层,包含至少一种根据权利要求1-16中任一项的金属-碳烯配合物。

20. 根据权利要求19的发光层,包含至少一种根据权利要求1-16中任一项的金属-碳烯配合物和主体材料。

21. 一种装置,选自固定视觉显示单元、照明装置、信息板和移动视觉显示单元、照明单元;键盘;衣物;家具和壁纸,包含根据权利要求17或18的有机电子器件或根据权利要求19或20的发光层。

22. 根据权利要求1-16中任一项的金属-碳烯配合物在电摄影感光体、光电转换器、有机太阳能电池 (有机光伏器件)、开关元件、有机发光场效应晶体管 (OLEFET)、图像传感器、染料激光器和电致发光器件中的用途。

23. 一种制备根据权利要求1的金属-碳烯配合物的方法,包括使包含M的合适化合物与



A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和M如权利要求1中所定义,和  
X为F、Cl、Br、I、PF<sub>6</sub>或BF<sub>4</sub>。

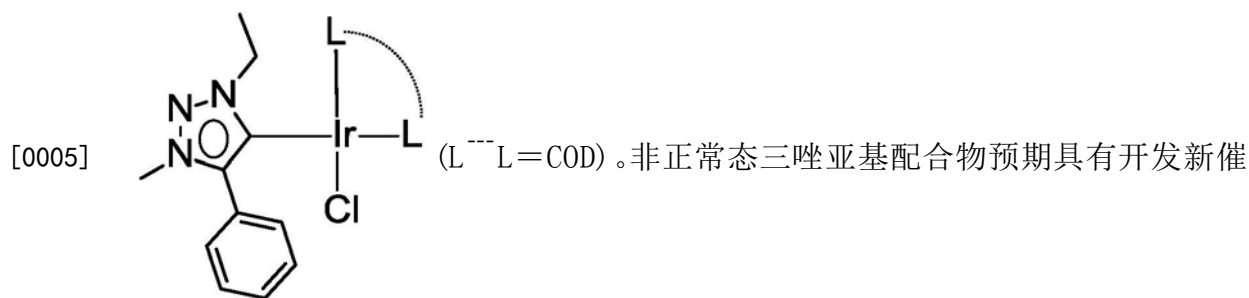
## 具有碳烯配体的过渡金属配合物及其在OLED中的用途

[0001] 本发明涉及具有单阴离子双齿碳烯配体的铱和铂配合物,包含该类配合物的OLED(有机发光二极管),包含该OLED的选自照明元件、固定视觉显示单元和移动视觉显示单元的器件,该金属-碳烯配合物在OLED中的用途,例如作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻挡剂。

[0002] 有机发光二极管(OLED)利用材料在电流激发时发光的倾向性。OLED作为用于生产平板视觉显示单元的阴极射线管和液晶显示器的替代物特别令人感兴趣。由于非常紧凑的设计和固有低功率消耗,包含OLED的器件尤其适合移动应用,例如用于蜂窝电话、智能手机、数码相机、mp3播放器、便携式电脑等中的应用。此外,白光OLED相比于迄今已知的照明技术给出很大的优点,尤其是特别高的效率。

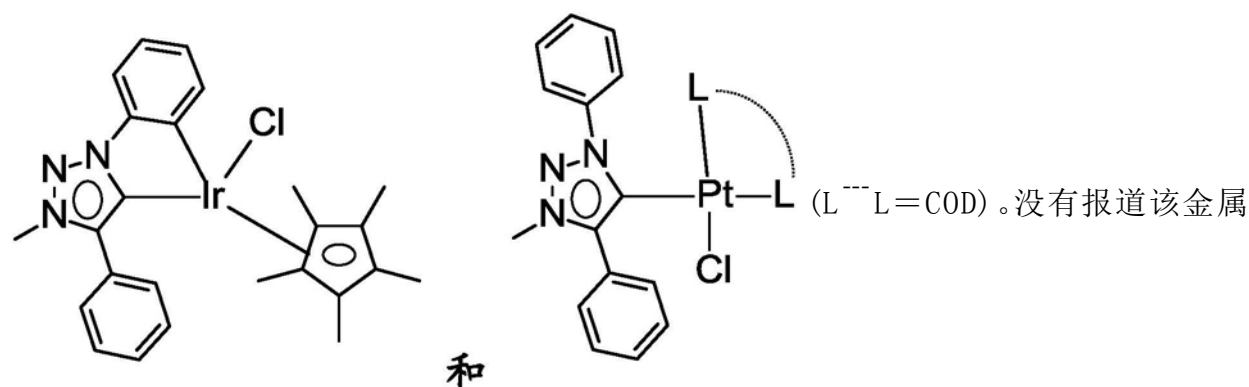
[0003] 现有技术提出了许多在电流激发时发光的材料。

[0004] P.Mathew等(J.Am.Chem.Soc.,2008,130,13534)报道了还称为非正常态碳烯(abnormal carben)或介离子卡宾(mesoionic carbene)的1,2,3-三唑亚基的合成及其作为后过渡金属的多用途碳烯配体的用途。尤其描述了如下铱碳烯配合物的合成:



[0006] W02011/139704A2公开了包含1,2,3-三唑亚基碳烯的过渡金属配合物的用途,主要集中在用于催化应用的单齿配体。

[0007] K.F.Donnelly等(Organometallics,2012,31,8414)报道了带有一个与铂和铱金属中心配位的1,2,3-三唑亚基碳烯结构部分的双齿配体的用途:

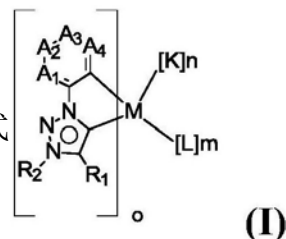


[0008] D.G.Brown等(J.Am.Chem.Soc.2013,135,1692)报道了合成用于在染料敏化太阳能电池中应用的获取光的配合物的钌配合物的基于1,2,3-三唑亚基碳烯的钌配体的合成。

[0009] 尽管存在适合用于OLED中,尤其作为发光物质的已知Ir和Pt碳烯配合物,但希望提供可以在工业上使用的更稳定和/或更有效的化合物。

[0010] 因此,本发明的目的是要提供适合用于有机电子器件中的铱和铂配合物。更具体而言,该铱和铂配合物应适合在OLED中用作发射体、基体材料、电荷传输材料或电荷阻挡剂。该配合物应特别适合电致发光的调色,这使得例如能够生产全色显示器和白光OLED。本发明的另一目的是要提供相应的配合物,其可以作为与主体化合物(基体材料)的混合物或者作为单纯层用作OLED中的发光层。更具体而言,希望提供相对于已知Ir或Pt配合物呈现改善的性能谱,例如改善的效率、改善的CIE色度坐标、能够制造具有高CRI和/或改善的寿命/稳定性的白光OLED的合适发射形状(emission shape)的Ir和Pt过渡金属配合物。

[0011] 令人惊奇地,发现这些目的根据本发明通过通式



配合物实现,

[0012] 其中M为Ir或Pt,

[0013]  $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立地为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基,任选带有至少一个官能基团且具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,

[0014]  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 和 $A_4$ 相互独立地为 $CR_3$ 或N;

[0015]  $R_3$ 各自相互独立地为H,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,或具有给体或受体作用的基团;

[0016] K和L相互独立地为双齿单阴离子配体;

[0017] 对于M为Ir, $o$ 为1、2或3, $m$ 为0、1或2, $n$ 为0、1或2且 $m+n+o=3$ ,和

[0018] 对于M为Pt, $o$ 为1或2, $m$ 为0或1, $n$ 为0或1且 $m+n+o=2$ 。

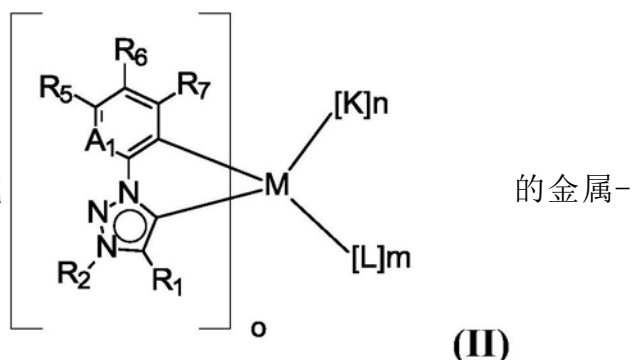
[0019] 本发明金属-碳烯配合物可用于电子器件,尤其是OLED(有机发光二极管),例如作为发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻挡剂。

[0020] 本发明金属-碳烯配合物通常特征在于在宽范围的具有宽发射形状的电磁光谱内的光发射。这对于3色白实施(implementation in 3-color white)以获得高显色指数可能是有益的。

[0021] 因此,本发明金属-碳烯配合物特别优选适合作为OLED中的发射体材料。



[0022] 金属-碳烯配合物优选为具有通式



碳烯配合物,其中

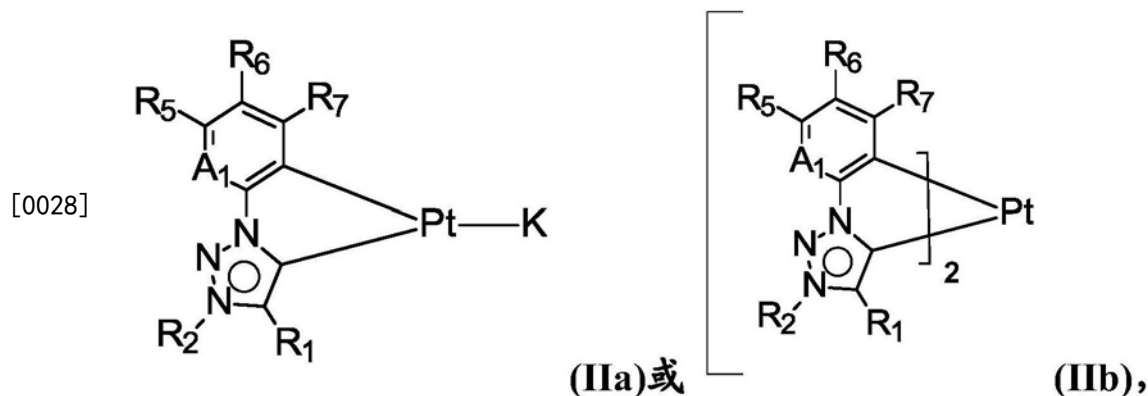
[0023]  $A_1$ 为N或 $CR_4$ ,

[0024]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相互独立地为H,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,或具有给体或受体作用的基团;和

[0025]  $R_1$ 、 $R_2$ 、M、K、L、n、m和o如上所定义。

[0026] K和L为双齿单阴离子配体。这些配体通常具有N、O、P或S作为配位原子且在与铱配位时形成5或6元环。合适的配位基团包括氨基、亚氨基、酰胺基、烷氧根(alkoxide)、羧酸根(carboxylate)、膦基、烃硫根(thiolate)等。这些配体的合适母体化合物的实例包括 $\beta$ -二羰基及( $\beta$ -烯醇根(enolate)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(salicylate)配体);羟基喹啉(羟基喹啉根(hydroxyquinolate)配体)及其S类似物;和二芳基膦基链烷醇(二芳基膦基烷氧根配体)。在下文中给出特别优选的配体K和L的实例。

[0027] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及具有如下通式的金属-碳烯配合物:



[0029] 其中K为式  $R^{74}-C(=O)-C(R^{75})=C(=O)-R^{74'}$  的双齿单阴离子配体,其中 $R^{74}$ 和 $R^{74'}$ 在每种

(A)

情况下独立地为任选带有至少一个官能基团的具有1-6个碳原子的线性或支化烷基;具有

3-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,和

[0030]  $R^{75}$ 为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,

[0031]  $A_1$ 为N或 $CR_4$ ,

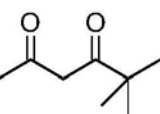
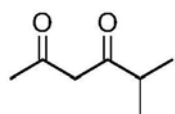
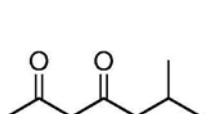
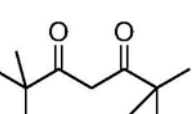
[0032]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相互独立地为H,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-12个碳原子的取代或未取代环烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-15个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基;或具有给体或受体作用的基团,选自卤素基团、 $SiMe_3$ 、 $SiPh_3$ 、OMe、 $NO_2$ 、CN、NCO、NCS、 $CF_3$ ,以及

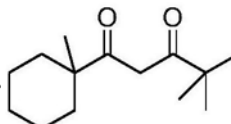
[0033]  $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立地为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-12个碳原子的取代或未取代环烷基,任选带有至少一个官能基团且具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基,任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-15个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基。

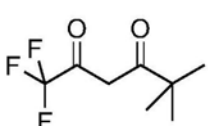
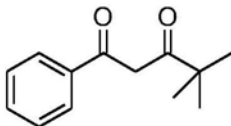
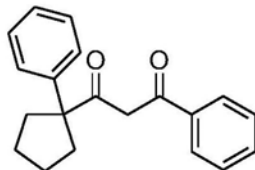
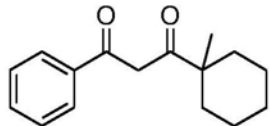
[0034] 与通式(IIb)的金属-碳烯配合物相比,更优选通式(IIa)的金属-碳烯配合物。

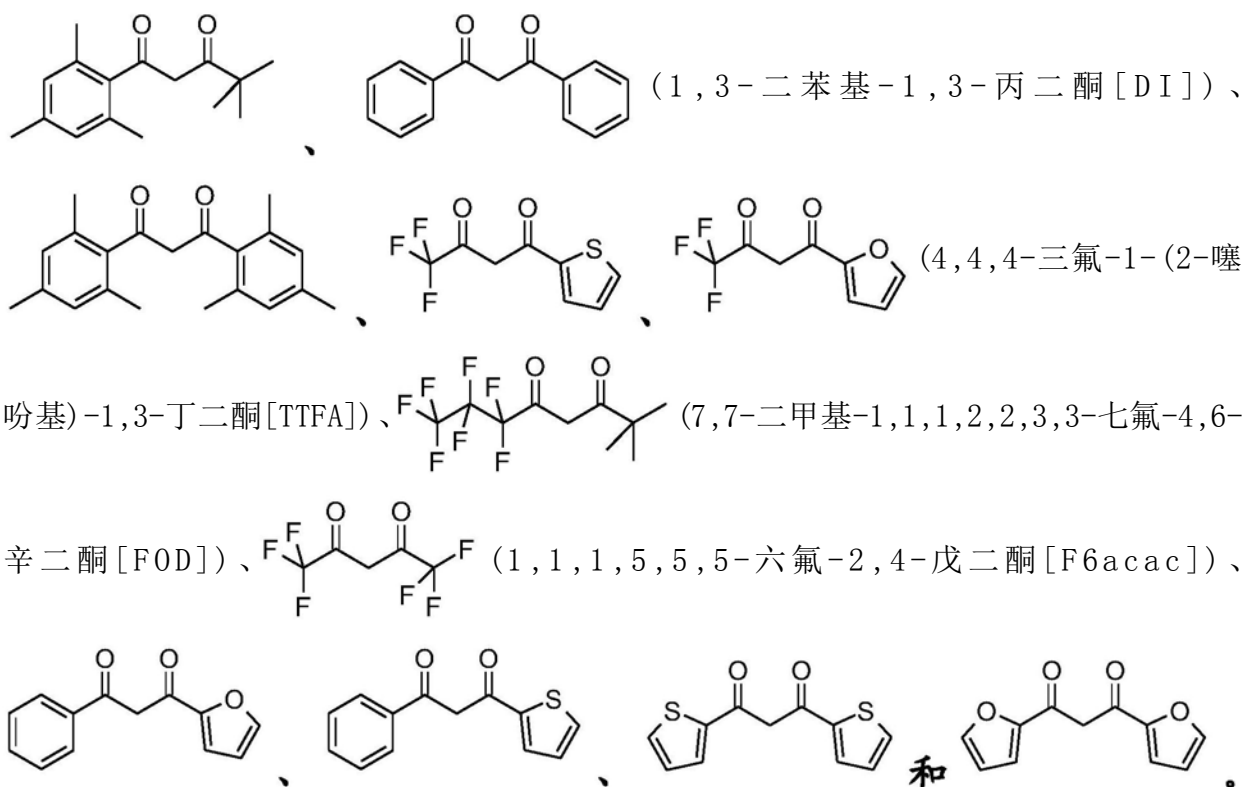
[0035] 具有1-6个碳原子的烷基 $R^{74}$ 和 $R^{74'}$ 优选选自甲基、三氟甲基、乙基、异丙基、叔丁基。具有6-20个碳原子的芳基优选选自未取代的苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基。总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的杂芳基优选选自苯硫基和呋喃基。具有3-20个碳原子的环烷基优选选自环戊基或环己基,其可任选被具有1-6个碳原子的线性或支化烷基或苯基取代。

[0036] 配体K由其衍生的特别合适的化合物HK $R^{74}$  $R^{74'}$ 的实例包括

(2,4-戊二酮[acac])、、、、

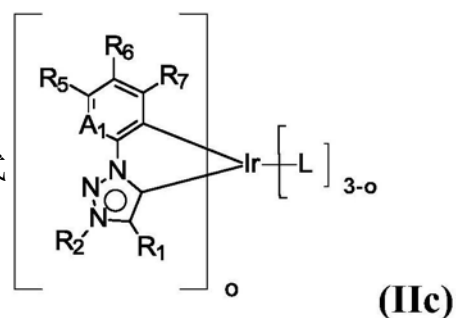
(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮[TMH])、

、、、



[0037] 在一个特别优选的本发明实施方案中,K选自式  $R^{74}-C(=O)-C(R^{75})=C(R^{74'})-C(=O)-R^{74'}$  的配体,其中 $R^{74}$ 和 $R^{74'}$ 为甲基、乙基、异丙基、叔丁基;苯基,2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;和 $R^{75}$ 为氢。

[0038] 在另一特别优选的实施方案中,本发明涉及通式



的金属-碳烯配合物,

[0039] 其中o为1、2或3,

[0040] L为式  $R^{74}-C(=O)-C(R^{75})=C(R^{74'})-C(=O)-R^{74'}$  的双齿单阴离子配体,其中 $R^{74}$ 和 $R^{74'}$ 在每种情况下独

立地为任选带有至少一个官能基团的具有1-6个碳原子的线性或支化烷基;具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,和

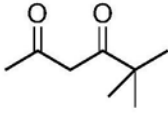
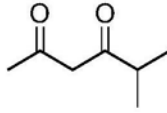
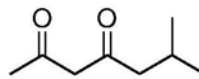
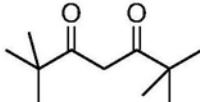
[0041]  $R^{75}$ 为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基；或配体(X-37')或如权利要求4所定义的(X-1)至(X-60)；

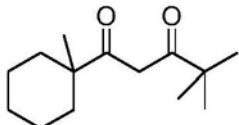
[0042]  $A_1$ 为N或 $CR_4$ ，

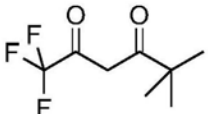
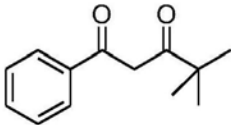
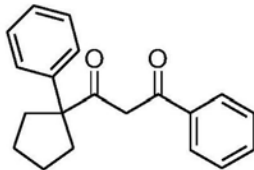
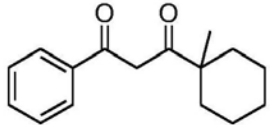
[0043]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 相互独立地为H，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-6个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-12个碳原子的取代或未取代环烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-15个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基；或具有给体或受体作用的基团，选自卤素基团、 $SiMe_3$ 、 $SiPh_3$ 、OMe、 $NO_2$ 、CN、NCO、NCS、 $CF_3$ ，和

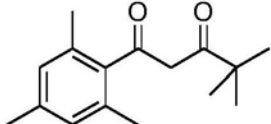
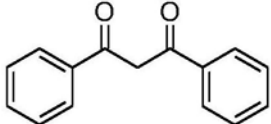
[0044]  $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立地为任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有1-6个碳原子的线性或支化烷基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且具有3-12个碳原子的取代或未取代环烷基，任选带有至少一个官能基团且具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基，任选被至少一个杂原子间隔、任选带有至少一个官能基团且总共具有5-15个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基。

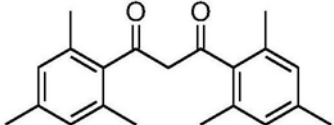
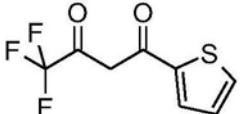
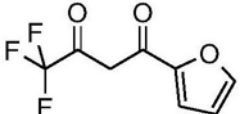
[0045] 配体L由其衍生的特别合适的化合物 $HL^{R^{74}}C(=O)C(R^{75})C(=O)R^{74'}$ 的实例包括 

(2,4-戊二酮[acac])、、、、

(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮[TMH])、

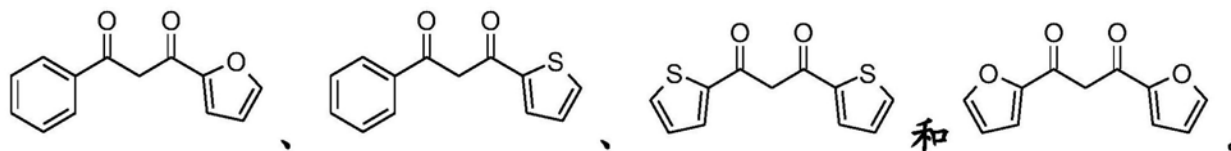
、、、

、 (1,3-二苯基-1,3-丙二酮[DI])、

、、 (4,4,4-三氟-1-(2-噻

吩基)-1,3-丁二酮[TTFA])、 (7,7-二甲基-1,1,1,2,2,3,3-七氟-4,6-

辛二酮[FOD])、 (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮[F6acac])、

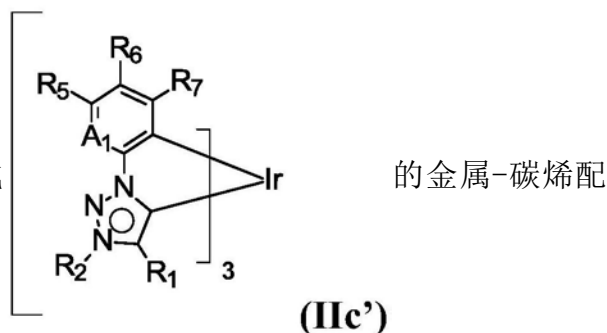


[0046] 在另一特别优选的实施方案中,本发明涉及通式(IIc)的金属-碳烯配合物,其中L为式(X-37')的双齿单阴离子配体,或如权利要求4所定义的(X-1)至(X-60)。

[0047] 在甚至更优选的本发明实施方案中,L选自式的配体,其中

$R^{74}$ 和 $R^{74'}$ 为甲基、乙基、异丙基、叔丁基;苯基,2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;和 $R^{75}$ 为氢。

[0048] 在所述实施方案中,甚至更优选通式



合物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $A_1$ 如上所定义。

[0049] 在上述式I、IIa、IIb、IIc和IIc'中,取代基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $A_1$ 具有如下优选情形:

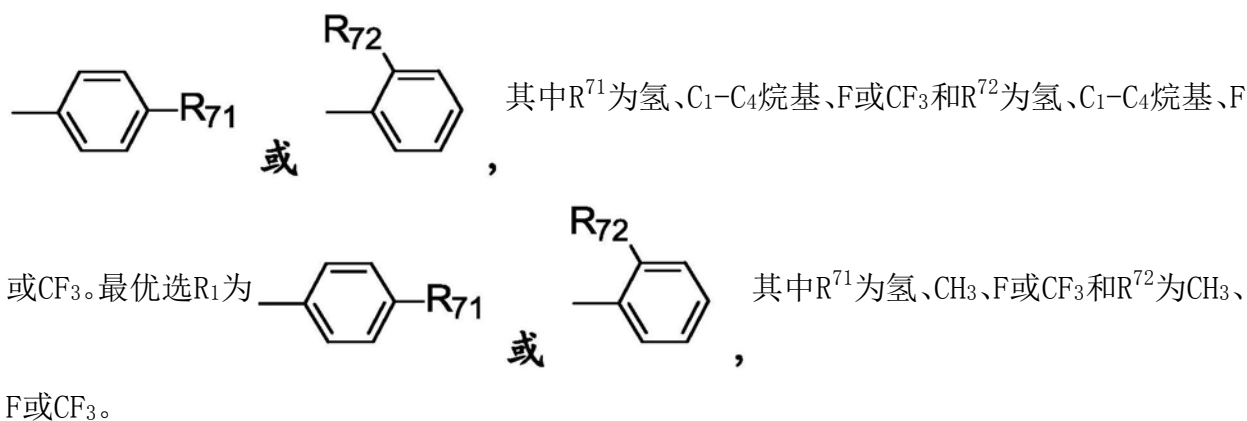
[0050]  $R_7$ 优选为氢。



[0051]  $A_1$ 优选为 $CR_4$ ,其中 $R_4$ 为氢;具有1-6个碳原子的线性或支化烷基;具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基;或具有给体或受体作用的基团,选自CN、 $CF_3$ 、 $SiMe_3$ 、卤素基团(优选F)。最优选 $A_1$ 为CH。

[0052]  $R_5$ 优选为氢;具有1-6个碳原子的线性或支化烷基;具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基;或具有给体或受体作用的基团,选自CN、 $CF_3$ 、 $SiMe_3$ 、卤素基团(优选F)。最优选 $R_5$ 为氢。

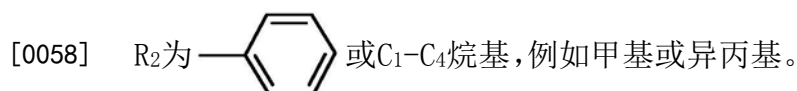
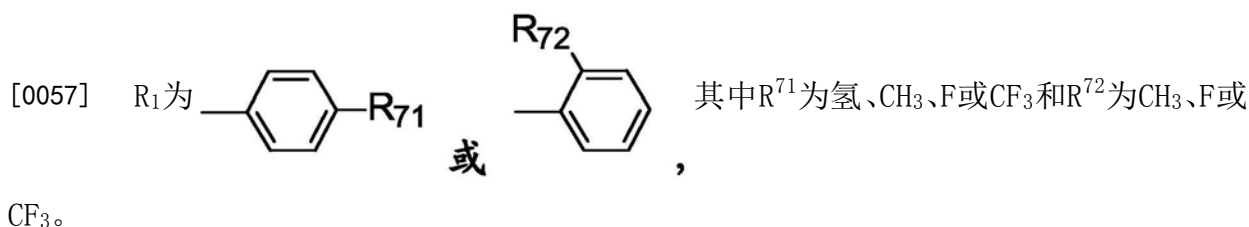
[0053]  $R_6$ 优选为氢;具有1-6个碳原子的线性或支化烷基;具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基;或具有给体或受体作用的基团,选自CN、 $CF_3$ 、 $SiMe_3$ 、卤素基团(优选F)。最优选 $R_6$ 为氢、F或 $CF_3$ 。

[0054]  $R_1$ 优选为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基、具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基、总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基。最优选 $R_1$ 为



[0055]  $R_2$ 优选为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基或具有6-15个碳原子的未取代芳基。最优选 $R_2$ 为或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基。最优选 $R_2$ 为或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,例如甲基或异丙基。

[0056] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及式I、IIa、IIb、IIc和IIc'的金属-碳烯配合物,其中



[0059]  $A_1$ 为CH,

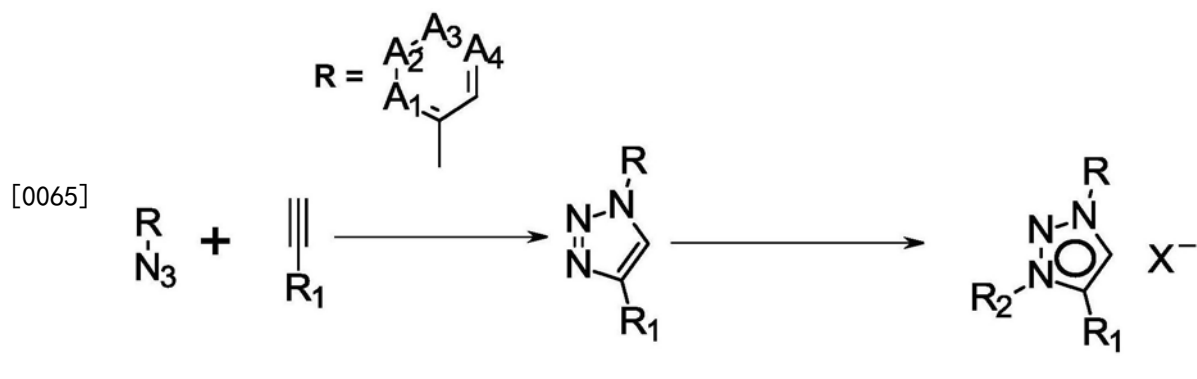
[0060]  $R_5$ 为氢,

[0061]  $R_6$ 为氢、F或CF<sub>3</sub>。

[0062]  $R_7$ 为氢。

[0063] 合适化合物的实例为如权利要求12所示的金属-碳烯配合物EM-1至EM-55。

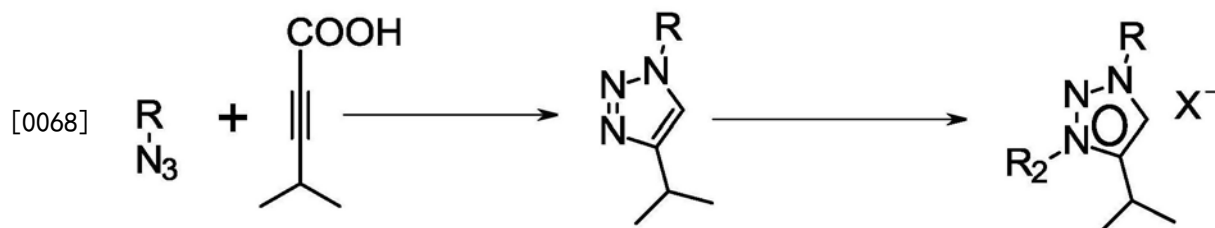
[0064] 适用于本发明配合物的合成的配体可根据如下文献已知程序合成:



[0066] 原料易得且R和 $R_1$ 可选自宽范围结构部分,例如芳基、烷基和杂环,并且可利用几种不同的环化条件。参考例如J.D.Crowley等,Polyhedron,2010,70-83;G.Guisado-

Barrios等, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4759-4762; S. Diez-González等, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8881-8884。R<sub>2</sub>的烷基化可通过与烷基卤反应而实现。参考例如B. Schulze, *Org. Lett.* 2010, 12, 2710-2713。

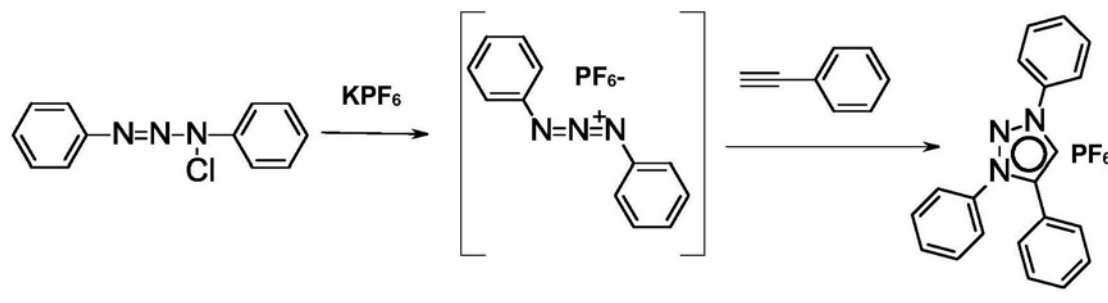
[0067] 尤其令人感兴趣地, 对于具有低分子量的R<sub>1</sub>结构部分 (例如R<sub>1</sub>=iPr), 可能有利的是由相应羧酸开始的合成。



[0069] 该程序的条件例如描述于A. Kolarovic等, *J. Org. Chem.* 2011, 76, 2613-2618。

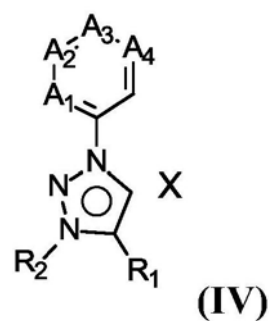
[0070] 为获得其中R<sub>2</sub>=芳基的配体, 可使用替换合成:

[0071]



[0072] 本文中宽范围的配体还可通过选择相应原料得到。参考例如W. Wirschun等, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 1755-1761; W. Wirschun等, *Synthesis* 1997, 233-241。

[0073] 制备本发明金属-碳烯配合物的方法包括使包含M的合适化合物与通式

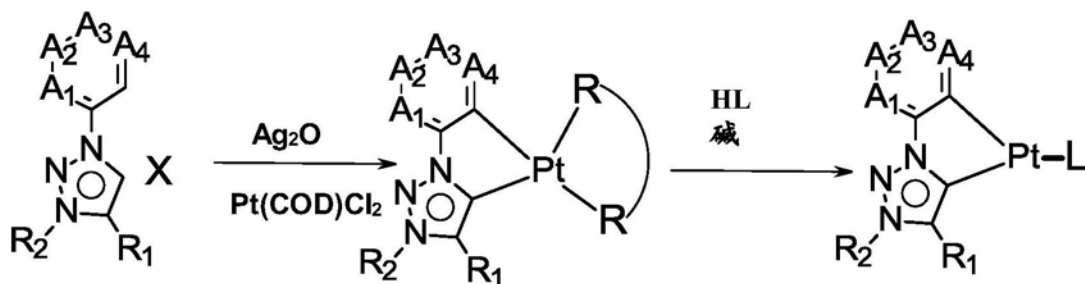
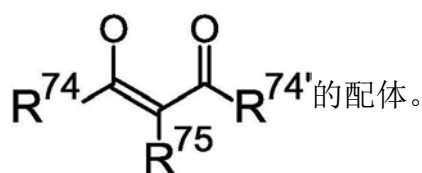


的化合物接触, 其中A<sub>1</sub>至A<sub>4</sub>, R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自如上所定义, 和X为F、Cl、Br、I、

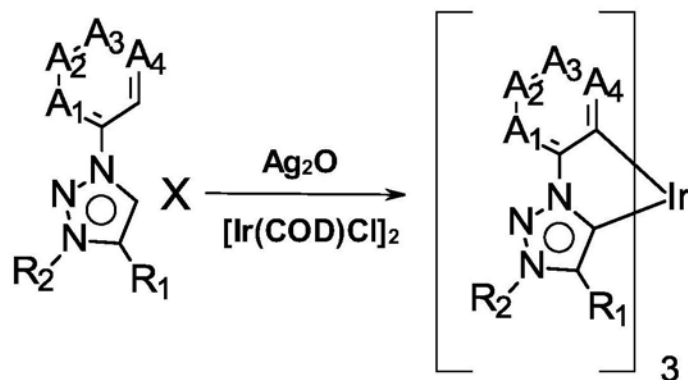
PF<sub>6</sub>或BF<sub>4</sub>。

[0074] 常规方法包括例如式(IV)的三唑配体前体的脱质子化和随后与合适含Pt/Ir的金属化合物和任选的配体K和/或L的前体的反应, 通常原位反应。

[0075] 制备本发明金属-碳烯配合物的方法基于式I的本发明铂-碳烯配合物以及均配型(homoleptic)铱配合物更详细地显示在下文中, 但不限于此, 其中M为Pt且L为式



[0076]



[0077] 该方法包括如下步骤(R—R=COD)：

[0078] (i) 式(IV)的三唑配体前体的脱质子化；

[0079] (ii) 随后与合适含Pt的金属化合物的反应；和

[0080] (iii) 步骤ii)中获得的中间体与HL在碱存在下的反应。

[0081] 步骤i)的脱质子化可以通过本领域熟练技术人员已知的碱性化合物，例如碱性金属化物(metallate)、碱性金属乙酸盐、乙酰丙酮化物或醇盐，或碱如 $KO^tBu$ 、 $NaO^tBu$ 、 $LiO^tBu$ 、NaH、甲硅烷基酰胺和膦腈碱进行。优选用 $Ag_2O$ 脱质子。

[0082] 该脱质子化优选在溶剂中进行。合适的溶剂对本领域熟练技术人员而言本身是已知的且优选选自芳族和脂族溶剂，醚，醇，酯，酰胺，酮，腈，卤代化合物及其混合物。特别优选的溶剂是二氯甲烷。

[0083] 反应通常在0-50℃的温度下进行。反应时间取决于所需碳烯配合物且通常为1-80小时，优选2-70小时，更优选10-60小时。

[0084] 然而使式(IV)的脱质子化三唑碳烯配体前体与合适的含Ir/Pt的金属化合物反应。

[0085] 由1或2个三唑并(triazolo)碳烯配体构成的杂配型(heteroleptic)本发明Ir配合物可通过公布的程序，例如W011051404A1和W011073149A1得到。

[0086] 除非另有说明，在本发明上下文中，术语芳基或芳基单元，杂芳基或杂芳基单元，烷基或烷基单元，环烷基或环烷基单元，以及具有给体或受体作用的基团各自定义如下：

[0087] 芳基或具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基( $C_6$ - $C_{30}$ 芳基)在本发明中是指衍生于不包含任何环杂原子的单环、双环或三环芳族化合物的基团。当体系不为单环体系时，对



于第二个环的术语“芳基”还包括饱和形式(全氢形式)或部分不饱和形式(例如二氢形式或四氢形式),条件是这些特定形式是已知且稳定的。这意味着术语“芳基”在本发明中还包括例如其中两个基团均为芳族的或所有三个基团均为芳族的双环或三环基团以及其中仅一个环为芳族的双环或三环基团,以及其中两个环为芳族的三环基团。芳基的实例是苯基、萘基、2,3-二氢化茚基、1,2-二氢萘基、1,4-二氢萘基、茚基、蒽基、菲基或1,2,3,4-四氢萘基。特别优选C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,例如苯基或萘基,非常特别优选C<sub>6</sub>芳基,例如苯基。

[0088] 芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基可以未被取代或被一个或多个其他基团取代。合适的其他基团选自C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基和具有给体或受体作用的取代基,其中合适的具有给体或受体作用的取代基描述在下文中。C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基优选未被取代或被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基、CN、CF<sub>3</sub>、F或氨基(NR<sup>62</sup>R<sup>63</sup>,其中合适的R<sup>62</sup>和R<sup>63</sup>基团优选各自独立地为取代或未取代的烷基或取代或未取代的苯基,合适的取代基如上所述)取代。

[0089] 杂芳基或总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基应理解为指单环、双环或三环杂芳族基团,它们中的一些可以衍生于上述芳基,其中该芳基基础结构中的至少一个碳原子已经被杂原子替代。优选的杂原子是N、O和S。杂芳基更优选具有5-13个环原子。杂芳基的基础结构尤其优选选自体系如吡啶和5员杂芳族体系如噻吩、吡咯、咪唑、噻唑、**噁**唑或呋喃。这些基础结构任选可以与一个或两个6员芳族基团稠合。合适的稠合杂芳族基团为呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并**噁**唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0090] 该基础结构可以在一个、不止一个或所有可取代位置被取代,其中合适的取代基与已经在C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基的定义下所述那些相同。然而,杂芳基优选未被取代。合适的杂芳基例如是吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、噻吩-3-基、吡咯-2-基、吡咯-3-基、呋喃-2-基、呋喃-3-基、噻唑-2-基、**噁**唑-2-基和咪唑-2-基、以及相应的苯并稠合基团,尤其是呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并**噁**唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0091] 烷基在本申请上下文中是任选带有至少一个官能基团、任选被至少一个杂原子间隔且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基。优选C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,特别优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。此外,烷基可以被一个或多个官能基团,优选选自如下的官能基团取代:C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基,卤素,优选F,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>卤代烷基,例如CF<sub>3</sub>,以及C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基(其又可以被取代或未被取代)。合适的芳基取代基以及合适的烷氧基和卤素取代基如上文和下文所述。合适烷基的实例是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基,以及还有所述烷基的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基-、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>卤代烷基-、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基-、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基-和/或卤素取代的,尤其是F-取代的衍生物,例如CF<sub>3</sub>。这包括所述基团的正异构体和支化异构体二者,如异丙基、异丁基、异戊基、仲丁基、叔丁基、新戊基、3,3-二甲基丁基、3-乙基己基等。优选的烷基是甲基、乙基、异丙基、叔丁基和CF<sub>3</sub>。

[0092] 环烷基或具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基在本申请上下文中应理解为指取代或未取代的C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>环烷基。优选在所理解的基础结构(环)中具有5-20个,更优选5-10个,最优选5-8个碳原子的环烷基。合适的取代基是对烷基提及的取代基。可以未被取代或被上面对烷基所述基团取代的合适环烷基的实例是环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。它们还可以是多环体系如十氢化萘基、降冰片烷基、蒎烷基或金刚烷基。

[0093] 合适的烷氧基相应地衍生于上述烷基。实例在这里包括 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{OC}_4\text{H}_9$ 和 $\text{OC}_8\text{H}_{17}$ , 还有 $\text{SCH}_3$ 、 $\text{SC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{SC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{SC}_4\text{H}_9$ 和 $\text{SC}_8\text{H}_{17}$ 。就此而言,  $\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9$ 和 $\text{C}_8\text{H}_{17}$ 包括正异构体和支化异构体二者, 如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基和2-乙基己基。特别优选的烷氧基或烷硫基是甲氧基、乙氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基和 $\text{SCH}_3$ 。

[0094] 在本申请上下文中合适的卤素基团或卤素取代基是氟、氯、溴和碘, 优选氟、氯和溴, 更优选氟和氯, 最优选氟。

[0095] 在本申请上下文中, 具有给体或受体作用的基团应理解为指下列基团:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 芳氧基,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷硫基,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 芳硫基,  $\text{SiR}^{64}\text{R}^{65}\text{R}^{66}$ , 卤素基团, 卤代 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基, 羰基( $-\text{C}=\text{O}(\text{R}^{64})$ ), 羰硫基( $-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{64})$ ), 羰氧基( $-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{64})$ ), 氧羰基( $-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{64})$ ), 硫羰基( $-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{64})$ ), 氨基( $-\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$ ),  $\text{OH}$ , 拟卤素基团, 酰胺基( $-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{64}\text{R}^{65})$ ),  $-\text{NR}^{64}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{65})$ , 膦酸酯( $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{64})_2$ ), 磷酸酯( $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{64})_2$ ), 膦( $-\text{PR}^{64}\text{R}^{65}$ ), 氧化膦( $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{64})_2$ ), 硫酸酯( $-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{64}$ ), 亚砷( $-\text{S}(\text{O})(\text{R}^{64})$ ), 磺酸酯( $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{64}$ ), 磺酰基( $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ ), 氨磺酰胺( $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$ ),  $\text{NO}_2$ , 硼酸酯( $-\text{OB}(\text{OR}^{64})_2$ ), 亚氨基( $-\text{C}=\text{NR}^{64}\text{R}^{65}$ ), 硼烷基团, 锡酸酯基团, 胂基团, 脒基团, 肟基团, 亚硝基, 重氮基, 乙烯基, 亚砷亚胺(sulfoximine), 铝烷(alane), 锗烷(germane), 环硼氧烷(boroxine)和环硼氮烷(borazine)。

[0096] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基, 优选 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷氧基, 更优选乙氧基或甲氧基;  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 芳氧基, 优选 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ 芳氧基, 更优选苯氧基;  $\text{SiR}^{64}\text{R}^{65}\text{R}^{66}$ , 其中 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{65}$ 和 $\text{R}^{66}$ 优选各自独立地为取代或未取代烷基或取代或未取代苯基, 其中合适的取代基如上所述; 卤素基团, 优选F、Cl、Br, 更优选F或Cl, 最优选F, 卤代 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基, 优选卤代 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基, 最优选氟代 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基, 例如 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2$ 或 $\text{C}_2\text{F}_5$ ; 氨基, 优选二甲氨基、二乙基氨基或二苯基氨基;  $\text{OH}$ , 拟卤素基团, 优选CN、SCN或OCN, 更优选CN,  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_4$ 烷基, 优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ,  $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ , 优选 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ , 以及 $\text{SO}_2\text{R}_2$ , 优选 $\text{SO}_2\text{Ph}$ 。

[0097] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自甲氧基, 苯氧基, 卤代 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基, 优选 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ , 卤素, 优选F, CN,  $\text{SiR}^{64}\text{R}^{65}\text{R}^{66}$ , 其中合适的 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{65}$ 和 $\text{R}^{66}$ 基团如上所述, 二苯基氨基,  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1\text{-C}_4$ 烷基, 优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ ,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 和 $\text{SO}_2\text{Ph}$ 。

[0098] 上述具有给体或受体作用的基团并不意欲排除在上面所述那些中其他基团也可能具有给体或受体作用的可能性。例如, 上述杂芳基同样为具有给体或受体作用的基团, 以及 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基为具有给体作用的基团。

[0099] 本发明金属-碳烯配合物可以用于电子器件, 例如选自开关元件如有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机场效应晶体管(OFET)和发光电化学电池(LEEC)的有机电子器件, 优选在OLED中使用式(I)的金属-碳烯配合物。

[0100] 在一个优选实施方案中, 有机电子器件为包含发光层的OLED, 其中发光层包含至少一种本发明金属-碳烯配合物。

[0101] 上述本发明金属-碳烯配合物及其混合物非常适合作为有机发光二极管(OLED)中的发射体分子。配体的变化使得可以提供在宽范围电磁光谱中呈现电致发光的相应配合物。本发明金属-碳烯配合物因此非常适合作为发射体物质, 并且因此借助作为发射体物质的本发明配合物可以提供工业上可用的OLED。

[0102] 此外, 本发明金属-碳烯配合物可以用作基体材料, 电荷传输材料, 尤其是空穴传输材料, 和/或电荷阻挡剂。

[0103] 本发明金属-碳烯配合物优选用作发射体和/或电荷传输材料和/或基体材料,更优选用作发射体。

[0104] 本发明金属-碳烯配合物的特殊性能是当用于OLED中时特别好的效率,良好的CIE色度轨迹(color loci)和长寿命。

[0105] 因此,本申请还提供了一种包含至少一种本发明金属-碳烯配合物的OLED。本发明金属-碳烯配合物优选作为发射体,基体材料,电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和/或电荷阻挡剂,更优选作为发射体和/或空穴传输材料,最优选作为发射体用于OLED中。

[0106] 本申请还提供了本发明金属-碳烯配合物在OLED中的用途,优选作为发射体,基体材料,电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和/或电荷阻挡剂,更优选作为发射体和/或空穴传输材料,最优选作为发射体。

[0107] 有机发光二极管原则上由多个层形成,例如:

[0108] (a) 阳极,

[0109] (b) 任选地,空穴注入层,

[0110] (c) 任选地,空穴传输层,

[0111] (d) 任选地,激子阻挡层,

[0112] (e) 发光层,包含

[0113] (f) 任选地,空穴/激子阻挡层,

[0114] (g) 任选地,电子传输层,

[0115] (h) 任选地,电子注入层,和

[0116] (i) 阴极。

[0117] 然而,还可能的是该OLED不具有所有上述层;例如,包含层(a)(阳极)、(e)(发光层)和(i)(阴极)的OLED同样合适,此时层(c)(空穴传输层)和(g)(电子传输层)的功能由相邻层承担。具有层(a)、(c)、(e)、(g)和(i)或层(a)、(c)、(e)和(i)或层(a)、(e)、(g)和(i)的OLED同样是合适的。

[0118] 本发明金属-碳烯配合物优选在发光层(e)中用作发射体分子和/或基体材料。本发明金属-碳烯配合物除了在发光层(e)中用作发射体分子和/或基体材料之外或者代替用于发光层中还可以在空穴传输层(c)或电子传输层(g)中用作电荷传输材料和/或用作电荷阻挡剂,优选在空穴传输层(c)中用作电荷传输材料(空穴传输材料)。

[0119] 因此,本申请还提供了包含至少一种本发明金属-碳烯配合物,优选作为发射体材料和/或基体材料,更优选作为发射体材料的发光层。优选本发明金属-碳烯配合物已经在本文中描述。

[0120] 在另一实施方案中,本发明涉及由至少一种本发明金属-碳烯配合物构成的发光层。

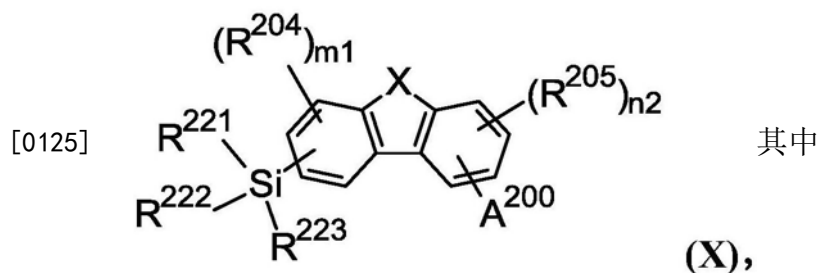
[0121] 根据本发明使用的本发明金属-碳烯配合物可以以本体存在于发光层中,即没有其他添加。然而,还可能的是除了根据本发明使用的双核金属-碳烯配合物外在发光层中存在其他化合物。此外,可以使用稀释剂材料(基体材料)。该稀释剂材料可以是聚合物,例如聚(N-乙基基喹唑)或聚硅烷。然而,该稀释剂材料同样可以是小分子,例如4,4'-N,N'-二喹唑联苯(CDP)或叔芳族胺。当使用稀释剂材料时,本发明金属-碳烯配合物在发光层中的比例通常小于40重量%,优选3-30重量%。本发明金属-碳烯配合物优选用于基体中。因此,发

光层优选包含至少一种本发明金属-碳烯配合物和至少一种基体材料。

[0122] 合适的基体材料原则上为下文作为空穴和电子传输材料提及的材料,以及碳烯配合物,例如本发明金属-碳烯配合物或在W0 2005/019373中提及的碳烯配合物。特别合适的是咪唑衍生物,例如4,4'-二(咪唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯(CDBP)、4,4'-二(咪唑-9-基)联苯(CBP)、1,3-二(N-咪唑基)苯(mCP),以及在下列申请中描述的基体材料:W02008/034758,W02009/003919。

[0123] 可以为小分子或所述小分子的(共)聚合物的其他合适基体材料如下列出版物所述:W0 2007108459(H-1至H-37),优选H-20至H-22和H-32至H-37,最优选H-20、H-32、H-36、H-37,W0 2008035571 A1(主体1至主体6),JP 2010135467(化合物1-46和主体-1至主体-39以及主体-43),W0 2009008100化合物号1-67,优选化合物号3、4、7-12、55、59、63-67,更优选化合物号4、8-12、55、59、64、65和67,W0 2009008099化合物号1-110,W0 2008140114化合物1-1至1-50,W0 2008090912化合物0C-7至0C-36和Mo-42至Mo-51的聚合物,JP 2008084913 H-1至H-70,W0 2007077810化合物1-44,优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44,W0 201001830单体1-1至1-9的聚合物,优选1-3、1-7和1-9的聚合物,W0 2008029729化合物1-1至1-36(的聚合物),W0 20100443342 HS-1至HS-101和BH-1至BH-17,优选BH-1至BH-17,JP 2009182298基于单体1-75的(共)聚合物,JP 2009170764,JP 2009135183基于单体1-14的(共)聚合物,W0 2009063757优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,W0 2008146838化合物a-1至a-43和1-1至1-46,JP 2008207520基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,JP 2008066569基于单体1-1至1-16的(共)聚合物,W0 2008029652基于单体1-1至1-52的(共)聚合物,W0 2007114244基于单体1-1至1-18的(共)聚合物,JP 2010040830化合物HA-1至HA-20,HB-1至HB-16,HC-1至HC-23和基于单体HD-1至HD-12的(共)聚合物,JP 2009021336,W0 2010090077化合物1-55,W0 2010079678化合物H1-H42,W0 2010067746,W0 2010044342化合物HS-1至HS-101和Poly-1至Poly-4,JP 2010114180化合物PH-1至PH-36,US 2009284138化合物1-111和H1-H71,W0 2008072596化合物1-45,JP 2010021336化合物H-1至H-38,优选H-1,W0 2010004877化合物H-1至H-60,JP 2009267255化合物1-1至1-105,W02009104488化合物1-1至1-38,W0 2009086028,US 2009153034,US 2009134784,W0 2009084413化合物2-1至2-56,JP 2009114369化合物2-1至2-40,JP 2009114370化合物1-67,W0 2009060742化合物2-1至2-56,W0 2009060757化合物1-1至1-76,W0 2009060780化合物1-1至1-70,W0 2009060779化合物1-1至1-42,W0 2008156105化合物1-54,JP 2009059767化合物1-20,JP 2008074939化合物1-256,JP 2008021687化合物1-50,W0 2007119816化合物1-37,W0 2010087222化合物H-1至H-31,W0 2010095564化合物HOST-1至HOST-61,W0 2007108362,W0 2009003898,W0 2009003919,W0 2010040777,US 2007224446,W0 06128800,W02012014621、W02012105310、W02012/130709、W02014/009317(EP12175635.7)、PCT/EP2013/069403(EP12185230.5)和PCT/EP2013/073120(EP12191408.9;尤其是EP12191408.9的第25-29页)。

[0124] 在特别优选的实施方案中,将一种或多种下文所述通式(X)的化合物用作基体材料。



[0126] X为NR<sup>\*</sup>、S、O或PR<sup>\*</sup>;

[0127] R<sup>\*</sup>为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0128] A<sup>200</sup>为-NR<sup>206</sup>R<sup>207</sup>、-P(O)R<sup>208</sup>R<sup>209</sup>、-PR<sup>210</sup>R<sup>211</sup>、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>212</sup>、-S(O)R<sup>213</sup>、-SR<sup>214</sup>或-OR<sup>215</sup>;

[0129] R<sup>221</sup>、R<sup>222</sup>和R<sup>223</sup>相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其中基团R<sup>221</sup>、R<sup>222</sup>或R<sup>223</sup>中的至少一个为芳基或杂芳基;

[0130] R<sup>204</sup>和R<sup>205</sup>相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团A<sup>1</sup>或具有给体或受体特性的基团;

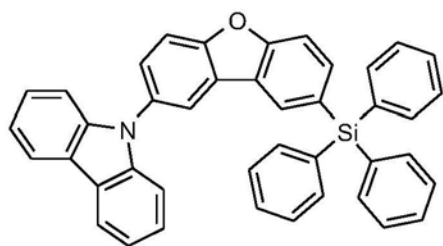
[0131] n<sub>2</sub>和m<sub>1</sub>相互独立地为0、1、2或3;

[0132] R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可未被取代或其可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或其可与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团稠合,其中稠合的基团可未被取代或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和

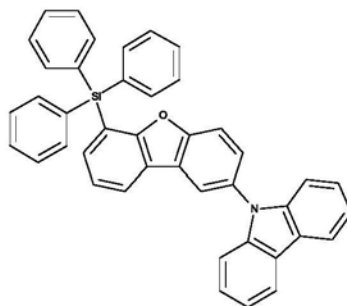
[0133] R<sup>208</sup>、R<sup>209</sup>、R<sup>210</sup>、R<sup>211</sup>、R<sup>212</sup>、R<sup>213</sup>、R<sup>214</sup>和R<sup>215</sup>相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

[0134] 式(X)化合物及其制备方法例如

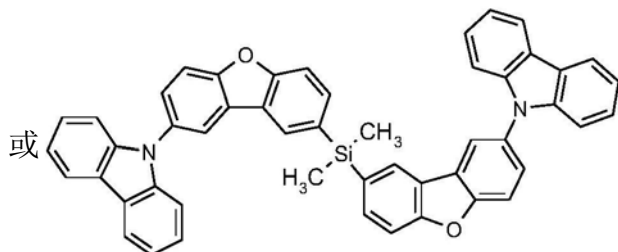
[0135]



(SH-4) 、



(SH-5)



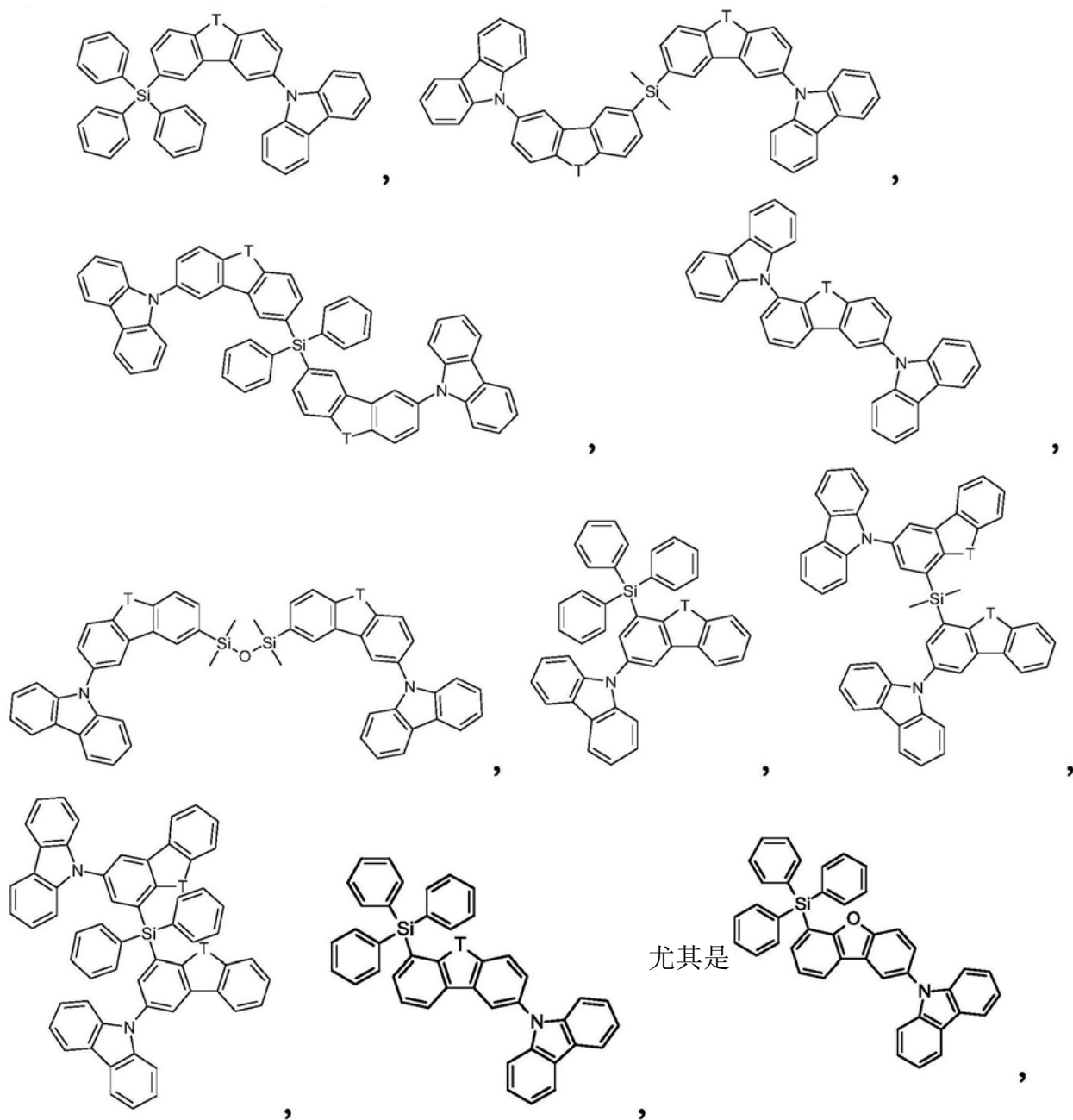
(SH-6)

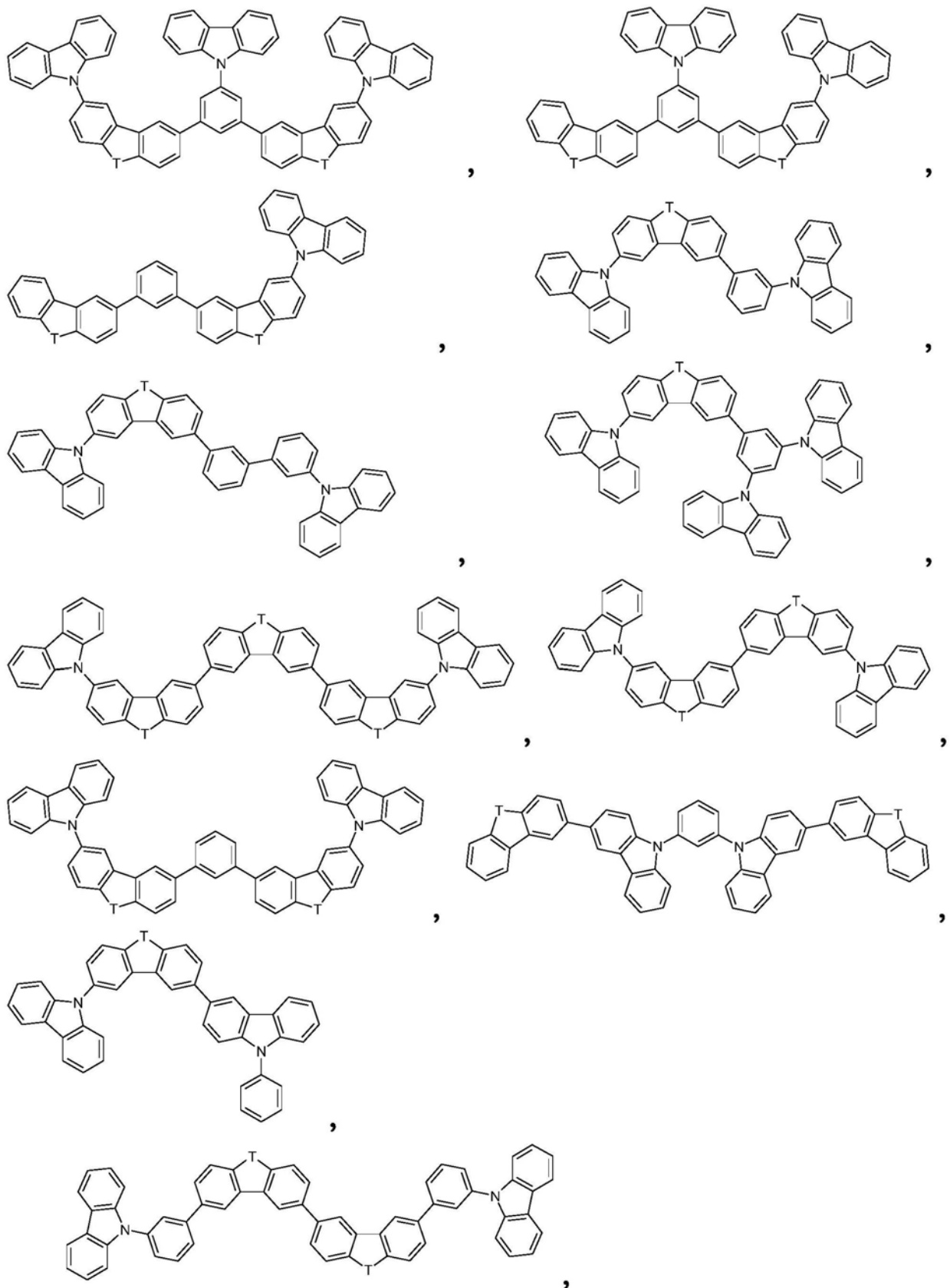
描述于W0 2010/079051 A1(尤其是

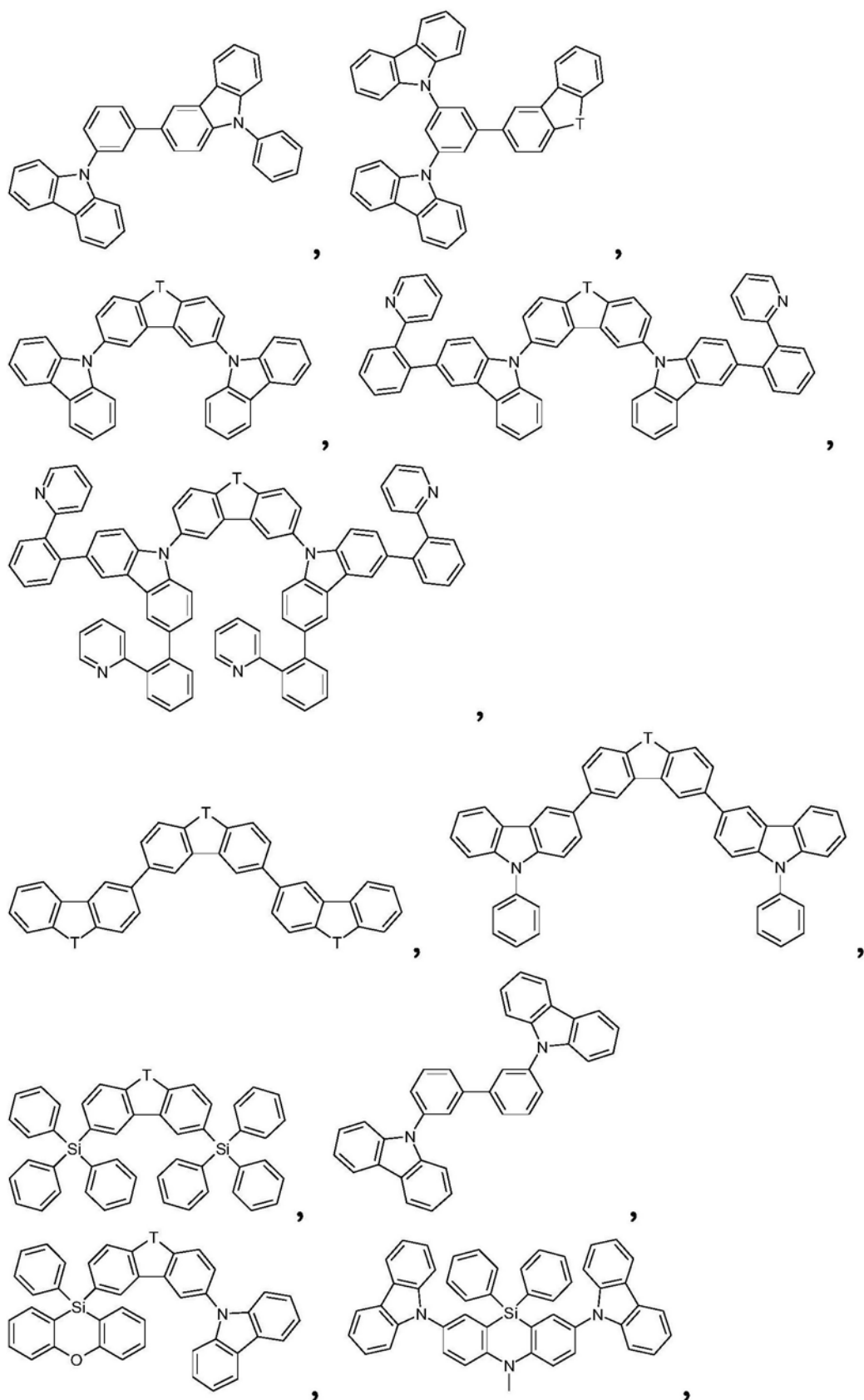
第19-26页及第27-34页、第35-37页和第42-43页中的表格)。

[0136] 基于二苯并咪唑的额外主体材料例如描述于US 2009066226、EP1 885 818 B1、EP

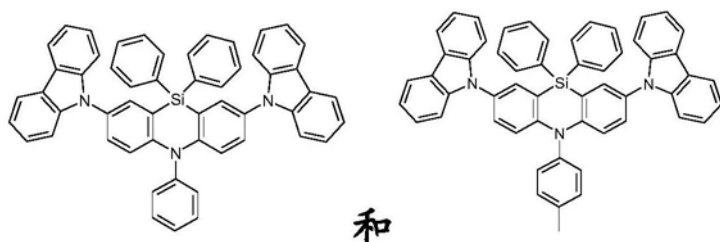
1 970 976、EP 1 998 388和EP 2 034 538。特别优选的主体材料的实例显示在下文中：  
[0137]







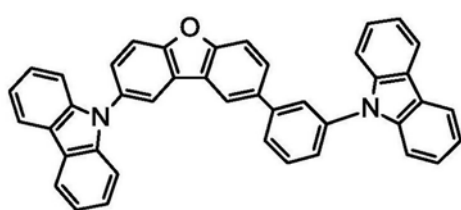




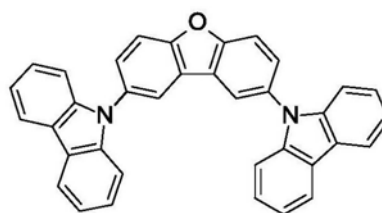
[0138] 在上述化合物中,T为O或S,优选O。若T在分子中出现超过一次,则所有基团T具有相同含义。

[0139] 最优选的主体化合物显示在下文中:

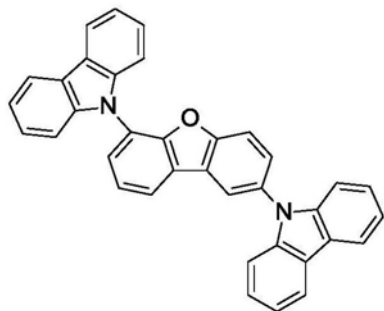
[0140]



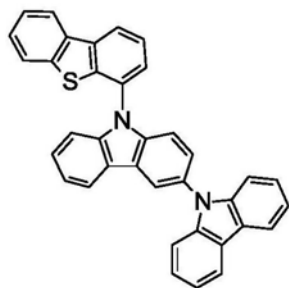
(SH-1),



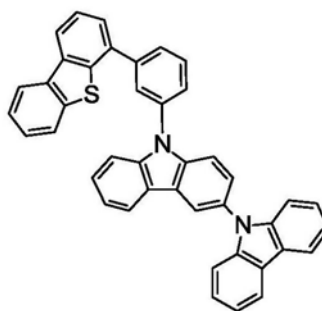
(SH-2),



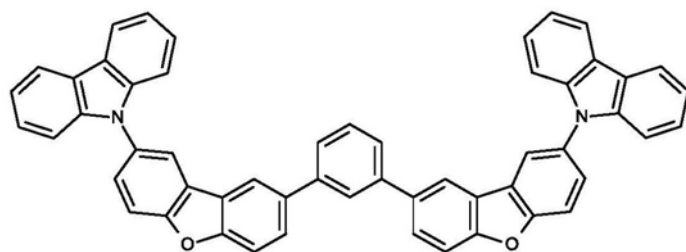
(SH-3) , (SH-4) , (SH-5) , (SH-6) ,



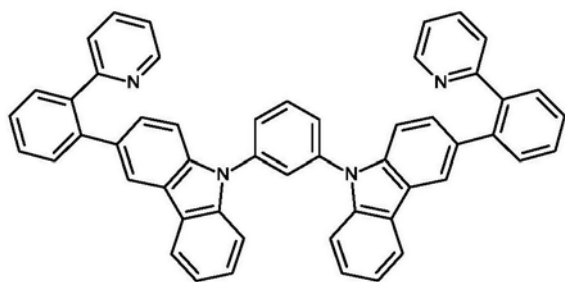
(SH-7) ,



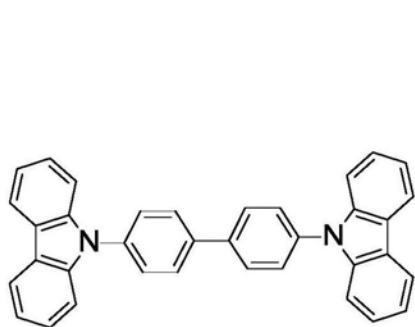
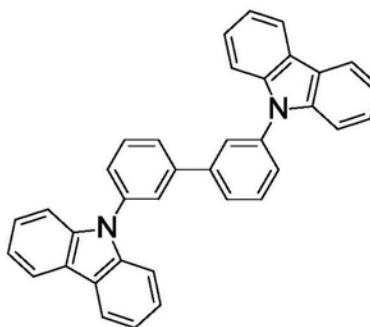
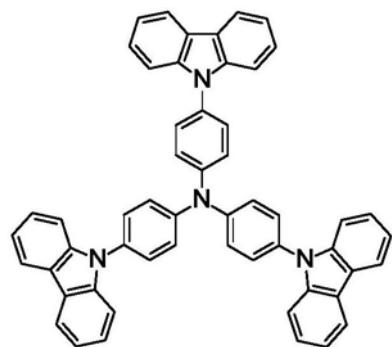
(SH-8) ,



(SH-9)或

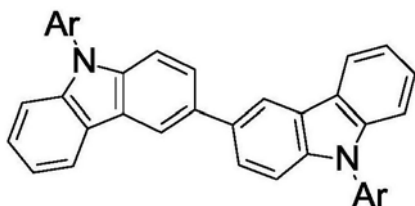
**(SH-10).**

[0141] 特别适合于制造发射绿光至黄光的二极管的其他主体材料为

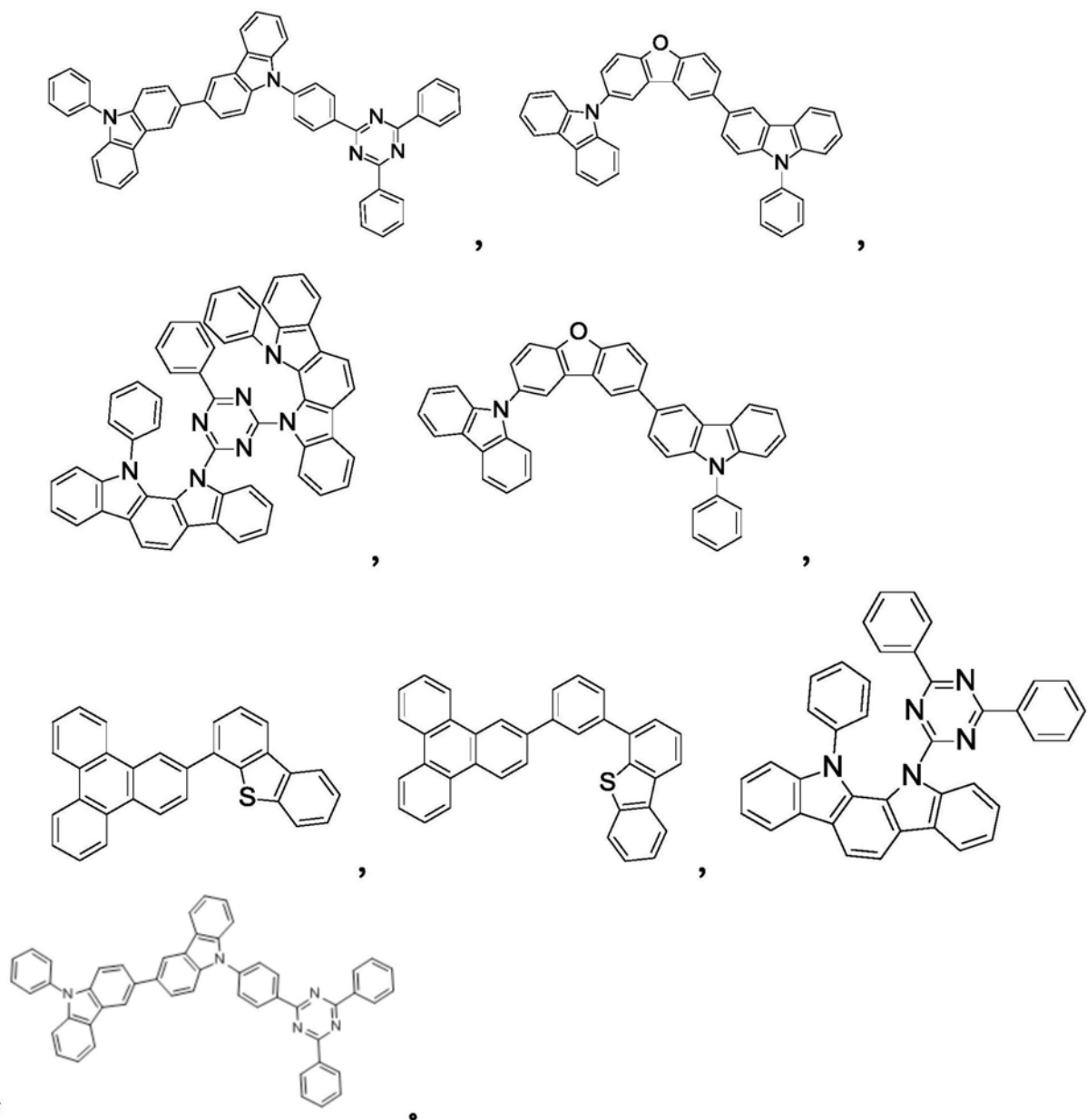
**(CBP) ,****(mCBP) ,****(TCTA)**

且额外的主体材料例如描述于W02008132965;

W02008140069、W02012108881、W02009008099、W02009008100、US2009017331、US7968213B2、W02011080972、W02011122132、W02011125680、US2011278552、W02011132683、W02011132684、W02011136755、W02012014841、W02011137072A1、W02012023947、W02012102967和W02011093220。该类额外主体的实例显示在下文中:

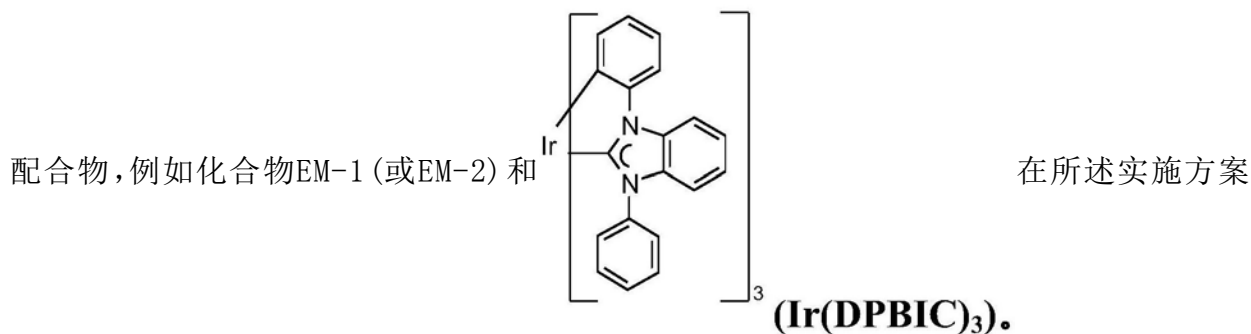


(Ar = 芳基或杂芳基, 例如嘧啶基、吡啶基或三嗪基),



[0142] 在一个优选实施方案中,发光层由2-40重量%,优选5-35重量%的至少一种本发明金属碳烯配合物和60-98重量%,优选65-95重量%至少一种上述基体材料形成,其中发射体材料和基体材料的总和加起来为100重量%。

[0143] 在特别优选的实施方案中,发光层包含基体材料,例如化合物(SH-1)和两种碳烯



中,发光层由2-40重量%,优选5-35重量%EM-1和60-98重量%,优选65-95重量%SH-1和Ir

(DPBIC)<sub>3</sub>形成,其中碳烯配合物和SH-1的总和加起来为100重量%。

[0144] 适合在OLED中用作基体材料和/或空穴/激子阻挡剂材料和/或电子/激子阻挡剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴传输材料和/或电子传输材料,优选作为基体材料和/或空穴/激子阻挡剂材料的金属配合物因此例如还有如WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727以及WO2012121936中所述的碳烯配合物。在此明确参考所引用的WO申请的公开内容,且这些公开内容应认为是并入本申请的内容中。

[0145] 优选地,发光层(e)包含至少一种发射体材料和至少一种主体材料。合适且优选的发射体材料以及合适且优选的主体材料在上文提及。

[0146] 在OLED的上述层中,单独层又可以由两个或更多个层形成。例如,空穴传输层可以由将空穴从电极注入其中的一个层和将空穴从空穴注入层传输到发光层的层形成。电子传输层同样可以由多个层组成,例如由通过电极将电子注入其中的层和从电子注入层接收电子并将它们传输到发光层中的层组成。所提及的这些层各自根据诸如能级、耐热性和电荷载流子迁移率以及还有就有机层或金属电极而言提及的各层的能量差的因素选择。本领域熟练技术人员能够选择OLED的结构,以使其与根据本发明用作发射体物质的本发明金属-碳烯配合物最佳匹配。

[0147] 为了得到特别有效的OLED,应使空穴传输层的HOMO(最高被占分子轨道)与阳极的功函匹配并应使电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)与阴极的功函匹配。

[0148] 此外,本申请提供了一种包含至少一种本发明发光层的OLED。该OLED中的其他层可以由任何常用于该类层中且为本领域熟练技术人员已知的材料形成。

[0149] 适合上述层的材料(阳极、阴极、空穴和电子注入材料、空穴和电子传输材料以及空穴和电子阻挡剂材料、基体材料、荧光和磷光发射体)对本领域熟练技术人员是已知的并且例如描述于H.Meng,N.Herron,在有机发光材料和器件中用于有机发光器件的有机小分子材料,编辑:Z.Li,H.Meng,Taylor&Francis,2007,第3章,第295-411页。

[0150] 阳极(a)

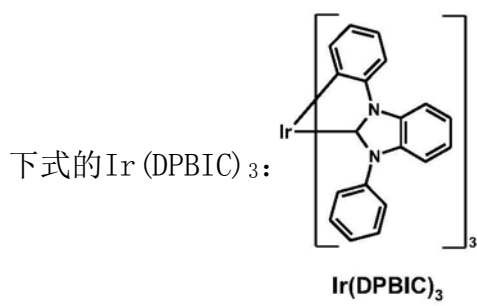
[0151] 阳极是提供正电荷载流子的电极。它例如可以由包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料构成。或者,阳极可以是导电聚合物。合适的金属包括元素周期表第11、4、5和6族金属以及第8-10族过渡金属。当阳极为透明时,通常使用元素周期表第12、13和14族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)同样可以包含有机材料,如聚苯胺,例如如Nature,第357卷,第477-479页(1992年6月11日)所述。优选的阳极材料包括导电金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)、氧化铝锌(AlZnO)以及金属。阳极(和基材)可足够透明以形成底发射器件(bottom-emitting device)。优选的透明基材和阳极组合为沉积在玻璃或塑料(基材)上的市售ITO(阳极)。对于一些顶发射器件(top-emitting device),可优选反射性阳极以提高由器件顶部发射出的光的量。阳极或阴极至少应至少部分透明以使得能够发射形成的光。可使用其他阳极材料和结构。

[0152] 上述阳极材料可市购和/或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。空穴传输层(c)

[0153] 用于本发明OLED的层(c)的合适空穴传输材料例如公开于Kirk-Othmer

Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, 第18卷, 第837-860页, 1996中。空穴传输分子或聚合物可以用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、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)、 $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯基胺(TPA)、二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反式-二(9H-咔唑-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), 氟化合物如2,2',7,7'-四(N,N-二-甲基)氨基-9,9-螺二芴(螺-TTB)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-9,9-螺二芴(螺-NPB)和9,9-二(4-(N,N-二-联苯-4-基氨基)苯基-9H-芴, 联苯胺化合物如N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺和卟啉化合物如铜酞菁。此外, 可以使用聚合物空穴注入材料如聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、自掺杂聚合物, 例如磺化聚(噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基)(**Plexcore**<sup>®</sup>OC Conducting Inks, 可由Plextronics市购)和共聚物如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐), 还称为PEDOT/PSS。

[0154] 此外, 在一个实施方案中可以使用本发明金属碳烯配合物作为空穴导体材料, 此时该至少一种空穴导体材料的带隙通常大于所用发射体材料的带隙。在本申请上下文中, 带隙应理解为指三线态能量。合适的碳烯配合物例如为本发明通式(I)的卡宾配合物, 如WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 和WO 2008/000727以及WO2012121936中所述的碳烯配合物。合适碳烯配合物的一个实例是



[0155] 还可以将空穴传输层进行电子掺杂以改善所用材料的传输性能, 首先使层厚更大(避免针孔/短路), 其次使器件的操作电压最小。电子掺杂对本领域熟练技术人员是已知的且例如公开于W.Gao, A.Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, 第1期, 2003年7月1日(p-掺杂的有机层); A.G.Werner, F.Li, K.Harada, M.Pfeiffer, T.Fritz, K.Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷, 第25期, 2003年6月23日和Pfeiffer等, Organic Electronics 2003, 4, 89-103以及K.Walzer, B.Maennig, M.Pfeiffer, K.Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233。例如可以在空穴传输层中使用混合物, 尤其是导致该空穴传输层的电p-掺杂的混合物。p-掺杂通过加入氧化材料实现。这些混合物例如可以是下列混合物: 上述空穴传输材料与至少一种金属氧化物, 例如MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>x</sub>、ReO<sub>3</sub>和/或V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 优选MoO<sub>3</sub>和/或ReO<sub>3</sub>, 更优选ReO<sub>3</sub>的混合物, 或包含上述空穴传输材料和一种或多种选自如下的化合物的混合物: 7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(F<sub>4</sub>-TCNQ)、2,5-二(2-羟基乙氧基)-

7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷、双(四正丁基铵)四氰基二苯酚醌二甲烷(bis(tetra-n-butylammonium) tetracyanodiphenodimethane), 2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷, 四氰基乙烯, 11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷, 2-氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷, 2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷, 二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基) 丙二腈( $F_6$ -TNAP),  $Mo(tfd)_3$  (来自Kahn等, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531), EP 1988587和EP 2180029中所述的化合物以及EP2401254中所提及的醌化合物。

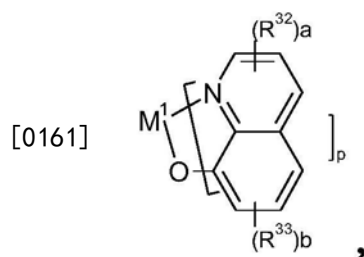
[0156] 电子传输层(g)

[0157] 电子传输层可包括能够传输电子的材料。电子传输层可为固有的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可用于提高导电性。用于本发明OLED的层(g)的合适电子传输材料包括与oxinoid化合物螯合的金属如三(8-羟基喹啉根合)铝( $Alq_3$ ), 基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA=BCP)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)或公开于EP1786050、EP 1970371或EP 1097981中的菲咯啉衍生物以及唑类化合物如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。层(g)可以同时用于促进电子传输和用作缓冲层或阻挡层以防止激子在OLED各层的界面处的猝灭。层(g)优选改善电子的迁移性并降低激子的猝灭。上述电子传输材料可市购和/或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。

[0158] 同样可以在电子传输层中使用至少两种材料的混合物, 此时至少一种材料是电子传导的。优选在该混合电子传输层中使用至少一种菲咯啉化合物, 优选BCP(与 $Cs_2CO_3$ 组合), 或至少一种根据下式(VIII)的吡啶化合物, 优选下式(VIIIaa)化合物。更优选在混合电子传输层中除了至少一种菲咯啉化合物使用碱土金属或碱金属羟基喹啉盐配合物, 例如Liq。合适的碱土金属或碱金属羟基喹啉盐配合物描述在下文中(式VII)。参考W02011/157779。

[0159] 还可以将电子传输层进行电子掺杂以改善所用材料的传输性能, 首先使层厚更大(避免针孔/短路), 其次使器件的操作电压最小。电子掺杂对本领域熟练技术人员是已知的且例如公开于W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, 第1期, 2003年7月1日(p-掺杂有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷, 第25期, 2003年6月23日和Pfeiffer等, Organic Electronics 2003, 4, 89-103以及K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233。例如, 可以使用导致电子传输层的电n-掺杂的混合物。n-掺杂通过加入还原材料实现。这些混合物例如可以为上述电子传输材料与碱金属/碱土金属或碱金属/碱土金属盐, 例如Li、Cs、Ca、Sr、 $Cs_2CO_3$ , 碱金属配合物, 以及Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、 $Li_3N$ 、 $Rb_2CO_3$ 、邻苯二甲酸二钾、来自EP 1786050的W(hpp) $_4$ 或EP 1837926 B1、EP1837927、EP2246862和W02010132236中所述化合物的混合物。

[0160] 在一个优选实施方案中, 电子传输层包含至少一种通式(VII)的化合物:



[0162] 其中

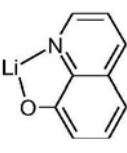
[0163]  $R^{32}$ 和 $R^{33}$ 各自独立地为F,  $C_1$ - $C_8$ 烷基或任选被一个或多个 $C_1$ - $C_8$ 烷基取代的 $C_6$ - $C_{14}$ 芳基, 或者

[0164] 两个 $R^{32}$ 和/或 $R^{33}$ 取代基一起形成任选被一个或多个 $C_1$ - $C_8$ 烷基取代的稠合苯环;

[0165] a和b各自独立地为0, 或1、2或3,

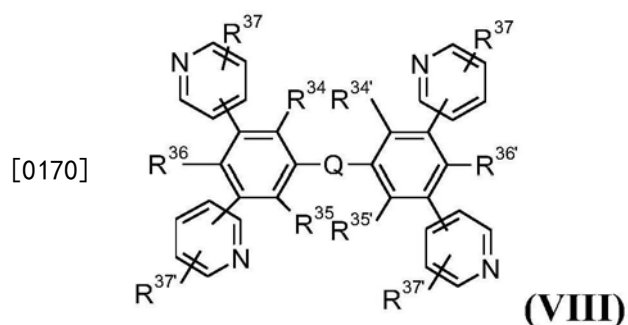
[0166]  $M^1$ 为碱金属原子或碱土金属原子,

[0167] 当 $M^1$ 为碱金属原子时p为1, 当 $M^1$ 为碱土金属原子时p为2。

[0168] 非常特别优选的式(VII)化合物为  其可以作为单一物质存在, 或

者以其他形式如其中g为整数的 $Li_gQ_g$ , 例如 $Li_6Q_6$ 存在。 $Q$ 为8-羟基喹啉盐配体或8-羟基喹啉盐衍生物。

[0169] 在另一优选的实施方案中, 电子传输层包含至少一种式(VIII)化合物:



[0171] 其中

[0172]  $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 和 $R^{37'}$ 各自独立地为H,  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基, 被E取代和/或被D间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,  $C_6$ - $C_{24}$ 芳基, 被G取代的 $C_6$ - $C_{24}$ 芳基,  $C_2$ - $C_{20}$ 杂芳基或被G取代的 $C_2$ - $C_{20}$ 杂芳基,

[0173]  $Q$ 为亚芳基或亚杂芳基, 它们各自任选被G取代;

[0174] D为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-SiR^{45}R^{46}-$ 、 $-POR^{47}-$ 、 $-CR^{38}=CR^{39}-$ 或 $-C\equiv C-$ ;

[0175] E为 $-OR^{44}$ 、 $-SR^{44}$ 、 $-NR^{40}R^{41}$ 、 $-COR^{43}$ 、 $-COOR^{42}$ 、 $-CONR^{40}R^{41}$ 、 $-CN$ 或F;

[0176] G为E,  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基, 被D间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,  $C_1$ - $C_{18}$ 全氟烷基,  $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基或被E取代和/或被D间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基,

[0177] 其中

[0178]  $R^{38}$ 和 $R^{39}$ 各自独立地为H,  $C_6$ - $C_{18}$ 芳基, 被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基,  $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或被O-间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基;

[0179]  $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 各自独立地为 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基,被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基, $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或被-O-间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基;或

[0180]  $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 一起形成6员环;

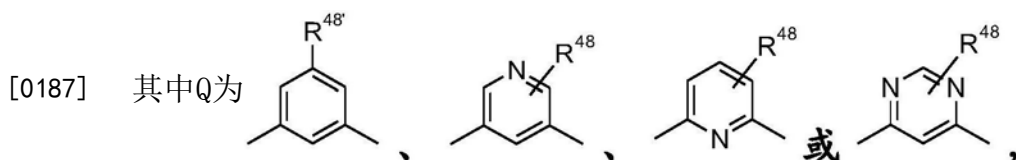
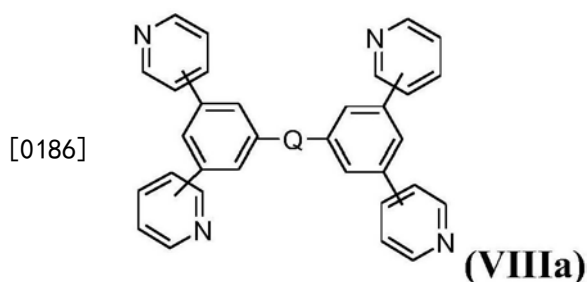
[0181]  $R^{42}$ 和 $R^{43}$ 各自独立地为 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基,被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基, $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或被-O-间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,

[0182]  $R^{44}$ 为 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基,被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基, $C_1$ - $C_{18}$ 烷基或被-O-间隔的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,

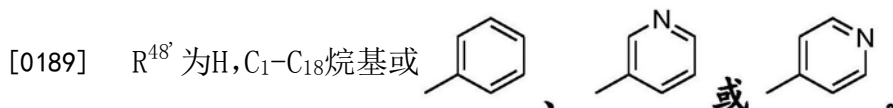
[0183]  $R^{45}$ 和 $R^{46}$ 各自独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基, $C_6$ - $C_{18}$ 芳基或被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基,

[0184]  $R^{47}$ 为 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基, $C_6$ - $C_{18}$ 芳基或被 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基取代的 $C_6$ - $C_{18}$ 芳基。

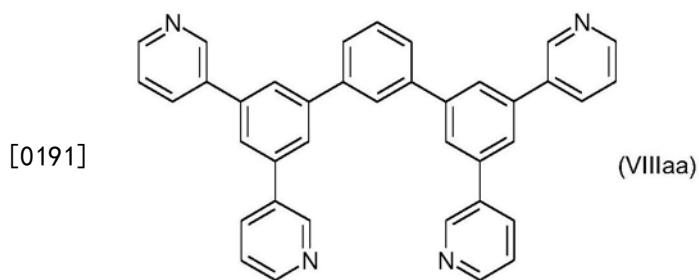
[0185] 优选的式(VIII)化合物是式(VIIIa)化合物:

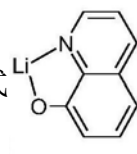


[0188]  $R^{48}$ 为H或 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基,以及

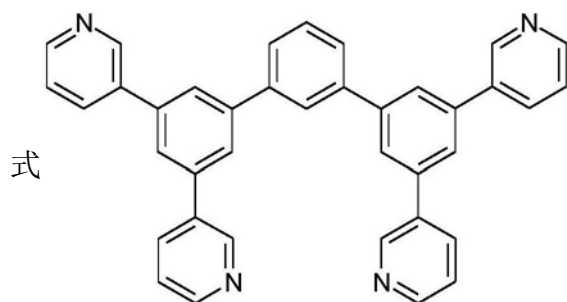


[0190] 特别优选式(VIIIaa)化合物:



[0192] 在另一非常特别优选的实施方案中,电子传输层包含式  化合物和 (Liq)





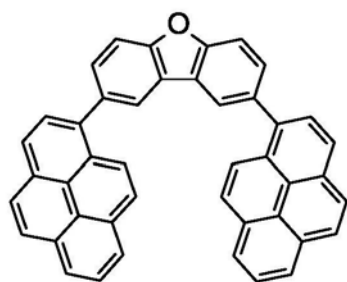
的化合物。

**VIIIa**

[0193] 在一个优选实施方案中,电子传输层以99-1重量%,优选75-25重量%,更优选约50重量%的量包含式(VII)化合物,其中式(VII)化合物的量和式(VIII)化合物的量加起来总共为100重量%。

[0194] 式(VIII)化合物的制备描述于J.Kido等,Chem.Commun. (2008) 5821-5823,J.Kido等,Chem.Mater.20 (2008) 5951-5953和JP 2008-127326中,或者这些化合物可以类似于上述文献中所公开的方法制备。

[0195] 在电子传输层中同样可以使用碱金属羟基喹啉盐配合物,优选Liq,和二苯并呋喃化合物的混合物。参考W02011/157790。优选描述于W02011/157790中的二苯并呋喃化合物A-1至A-36和B-1至B-22,其中最优选二苯并呋喃化合物



**(A-10).**

[0196] 在一个优选实施方案中,电子传输层含量为99-1重量%,优选75-25重量%,更优选约50重量%的Liq,其中Liq量和二苯并呋喃化合物,尤其是化合物A-10的量加起来总共为100重量%。

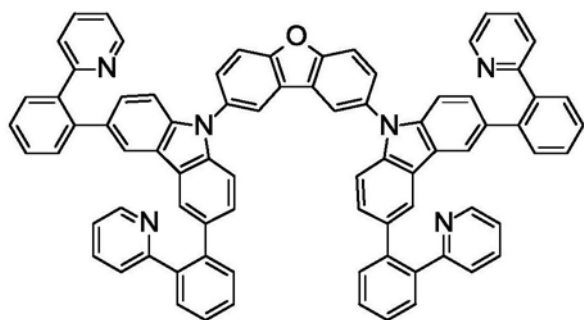
[0197] 在一个优选实施方案中,本发明涉及本发明的OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和/或吡啶衍生物。

[0198] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明的OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和/或吡啶衍生物和至少一种碱金属羟基喹啉盐配合物。

[0199] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明的OLED,其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和/或吡啶衍生物和8-羟基喹啉根合锂。

[0200] 在另一优选实施方案中,电子传输层包含至少一种描述于W02011/157790的二苯并呋喃化合物A-1至A-36和B-1至B-22,尤其是A-10。

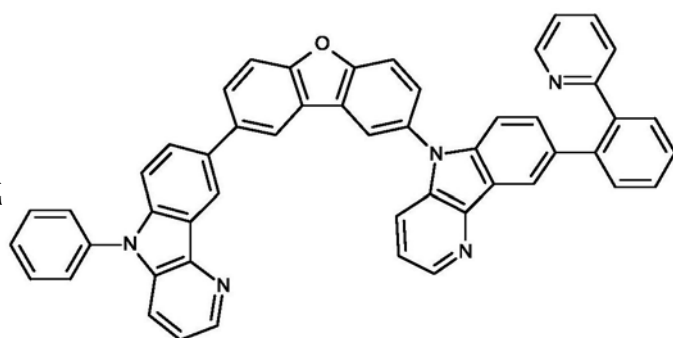
[0201] 在另一优选实施方案中,电子传输层包含描述于W0 2012/111462、W0 2012/147397和US 2012/0261654(例如式



的化合物)、WO 2012/115034 (例

(ETM-4)

如式



化合物) 中的化合物。

(ETM-5)

[0202] 一些上面作为空穴传输材料和电子传输材料提及的材料可以满足几种功能。例如,一些电子传输材料在具有低位HOMO时同时为空穴阻挡材料。

[0203] 阴极 (i)

[0204] 阴极 (i) 是用于引入电子或负电荷载流子的电极。阴极可以是具有比阳极低的功函的任何金属或非金属。合适的阴极材料选自元素周期表第1族碱金属,如Li、Cs,第2族碱土金属,第12族金属,其包括稀土金属以及镧系和锕系元素。此外,还可以使用金属如铝、铟、钙、钡、钕和镁及其组合。上述阴极材料可市购和/或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。

[0205] 空穴注入层 (b)

[0206] 通常注入层包含可改善电荷载流子由一个层如电极或电荷产生层注入相邻有机层的材料。注入层还可具有电荷传输功能。空穴注入层 (b) 可为改善空穴由阳极注入相邻有机层的任意层。空穴注入层可包含溶液沉积材料如旋涂聚合物,或者其可为蒸发沉积的小分子材料如CuPc或MTDATA。可使用聚合的空穴注入材料如聚 (N-乙基基吡唑) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、自掺杂聚合物如磺化聚 (噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基) 乙氧基]-2,5-二基) (**Plexcore**<sup>®</sup> OC Conducting Inks,可由Plextronics市购),和共聚物如聚 (3,4-亚乙基二氧噻吩) /聚 (4-苯乙烯磺酸酯),还称为PEDOT/PSS。

[0207] 上述空穴注入材料可市购和/或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。

[0208] 电子注入层 (h)

[0209] 电子注入层 (h) 可为改善电子注入相邻有机层的任意层。还可以在电子传输层 (g) 和阴极 (i) 之间施加含锂的有机金属化合物如8-羟基喹啉根合锂 (LiQ)、CsF、NaF、KF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或LiF作为电子注入层以降低操作电压。

[0210] 上述电子注入材料可市购和/或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。

[0211] 本领域熟练技术人员知道如何选择合适的材料 (例如基于电化学研究)。适合各层

的材料对本领域熟练技术人员是已知的且例如公开于WO 00/70655中。

[0212] 此外,层(b)至(h)中的一些或所有可以进行表面处理以增加电荷载流子传输的效率。所述各层的材料选择优选通过得到具有高效率的OLED确定。

[0213] 本发明的OLED可以通过本领域熟练技术人员已知的方法生产。通常通过在合适的基材上依次气相沉积各层而生产OLED。合适的基材例如为玻璃,无机材料如ITO或IZO或聚合物膜。对于气相沉积,可以使用常规技术如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等。

[0214] 在替换方法中,可以由在合适溶剂中的溶液或分散体而涂敷有机层,此时使用本领域熟练技术人员已知的涂敷技术。合适的涂敷技术例如是旋涂、浇铸方法、Langmuir-Blodgett (“LB”)方法、喷墨印刷方法、浸涂、凸版印刷、丝网印刷、刮刀印刷、狭缝涂敷、辊筒印刷、逆向辊筒印刷、平版印刷、柔性版印刷、卷筒印刷、喷涂、刷涂或移印,等等。在所述方法中,除了上述气相沉积外,优选旋涂、喷墨印刷方法和浇铸方法,因为它们的实施特别简单和廉价。在该OLED的各层由旋涂方法、浇铸方法或喷墨印刷方法得到的情况下,涂层可以使用通过将该组合物以0.0001-90重量%的浓度溶于合适有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、茴香醚、二氯甲烷、二甲亚砷、水及其混合物中而制备的溶液得到。

[0215] 可能的是该OLED的各层全部由相同涂敷方法生产。此外,同样可能的是进行两种或更多种不同涂敷方法来生产该OLED的各层。

[0216] 通常,如果存在,则本发明OLED中的不同层具有如下厚度:

[0217] 阳极(a):50-500nm,优选100-200nm;

[0218] 空穴注入层(b):5-100nm,优选20-80nm,

[0219] 空穴传输层(c):5-100nm,优选10-80nm;

[0220] 电子/激子阻挡层(d):1-50nm,优选5-10nm,

[0221] 发光层(e):1-100nm,优选5-60nm;

[0222] 空穴/激子阻挡层(f):1-50nm,优选5-10nm,

[0223] 电子传输层(g):5-100nm,优选20-80nm;

[0224] 电子注入层(h):1-50nm,优选2-10nm;

[0225] 阴极(i):20-1000nm,优选30-500nm。

[0226] 根据本发明,除了式(X)化合物外,还可以与至少一种本发明金属-碳烯配合物一起以交联或聚合形式使用包含基于通式(X)的重复单元的交联或聚合材料。像通式(X)的化合物一样,后者优选用作基体材料。

[0227] 交联或聚合材料具有在有机溶剂中的优良溶解性、优异的成膜性能和较高的玻璃化转变温度。此外,当将本发明的交联或聚合材料用于有机发光二极管(OLED)中时可以观察到相应组件的高电荷载流子迁移率、高颜色发射稳定性和长操作时间。

[0228] 交联或聚合材料特别适合作为涂层或用于薄膜中,因为它们热和机械稳定且相对没有缺陷。

[0229] 包含基于通式(X)的重复单元的交联或聚合材料可以通过包括步骤(a)和(b)的方法制备:

[0230] (a)制备通式(X)的可交联或可聚合化合物,其中m1个R<sup>204</sup>基团中至少一个或n2个

R<sup>205</sup>基团中至少一个为经由间隔基连接的可交联或可聚合基团,以及

[0231] (b) 交联或聚合由步骤 (a) 得到的通式 (X) 的化合物。

[0232] 交联或聚合材料可以是均聚物,这意味着仅以交联或聚合形式存在通式 (X) 的单元。它们还可以为呈交联或聚合形式的共聚物,这意味着除了通式 (X) 的单元外存在其他单体,例如具有空穴传导和/或电子传导性能的单体。

[0233] 在本发明OLED的另一优选实施方案中,它包含发射层,该层包含至少一种本发明金属-碳烯配合物、至少一种式 (X) 的基体材料和任选至少一种其他空穴传输基体材料。

[0234] 本发明OLED可以用于所有其中电致发光有用的器件中。合适的器件优选选自固定和移动视觉显示单元以及照明装置。因此,本发明还涉及一种选自固定视觉显示单元和移动视觉显示单元以及照明装置的器件,其包含本发明的OLED。

[0235] 固定视觉显示单元例如为计算机、电视的视觉显示单元,打印机、厨房用具和广告板、照明和信息板中的视觉显示单元。移动视觉显示单元例如为蜂窝电话、便携式电脑、平板PC、数码相机、mp-3播放器、智能手机、交通工具中的视觉显示单元以及公共汽车和火车上的目的地显示。

[0236] 本发明金属-碳烯配合物额外可以用于具有反式结构的OLED中。在这些反式OLED中,本发明配合物又优选用于发光层中。反式OLED的结构和常用于其中的材料对本领域熟练技术人员是已知的。

[0237] 本发明进一步提供了一种包含至少一种本发明金属-碳烯配合物的白光OLED。在一个优选实施方案中,本发明金属-碳烯配合物在该白光OLED中用作发射体材料。本发明金属-碳烯配合物的优选实施方案已经在上文中描述。除了该至少一种本发明金属-碳烯配合物外,该白光OLED可以包含:

[0238] (i) 至少一种式 (X) 化合物。式 (X) 化合物优选用作基体材料。优选的式 (X) 化合物已经在上文中描述;和/或

[0239] (ii) 至少一种式 (VII) 和/或 (IX) 化合物。式 (VII) 和/或 (IX) 化合物优选用作电子传输材料。优选的式 (VII) 和 (IX) 化合物已经在上文中描述。

[0240] 为了得到白光,该OLED必须产生使光谱的整个可见范围着色的光。然而,有机发射体通常仅在有限部分的可见光谱内发射一即着色。白光可以通过不同发射体的组合产生。通常组合红光、绿光和蓝光发射体。然而,现有技术也公开了形成白光OLED的其他方法,例如三线态捕获方法。白光OLED的合适结构或形成白光OLED的方法对本领域熟练技术人员是已知的。

[0241] 在白光OLED的一个实施方案中,将几种染料在OLED的发光层中相互层叠并由此组合(层状器件)。这可以通过混合所有染料或通过直接串联连接不同着色层而实现。表述“层状OLED”和合适的实施方案对本领域熟练技术人员是已知的。

[0242] 在白光OLED的另一实施方案中,将几个不同着色的OLED相互堆叠(堆叠器件)。为了堆叠两个OLED,使用所谓的电荷产生层(CG层)。该CG层例如可以由一个电n-掺杂的传输层和一个电p-掺杂的传输层形成。表述“堆叠OLED”和合适的实施方案对本领域熟练技术人员是已知的。

[0243] 在该“堆叠器件设计”的其他实施方案中,还可以仅堆叠两个OLED或者堆叠不止3个OLED。

[0244] 在白光OLED的另一实施方案中,也可以组合对白光产生所提及的两种设计。例如,可以将单色OLED(例如蓝色)与多色层状OLED(例如红色-绿色)堆叠。这两种设计的其他组合对本领域熟练技术人员是可设想且已知的。

[0245] 本发明金属-碳烯配合物可以在白光OLED中用于上述任何层中。在一个优选实施方案中,将它用于OLED的一个或多个或所有发光层中,此时本发明金属-碳烯配合物的结构随该配合物的用途而变化。对该光OLED的其他层合适且优选的组分或适合在发光层中作为基体材料的材料和优选的基体材料同样在上文中描述。

[0246] 本发明还涉及一种有机电子器件,优选有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机场效应晶体管(OFET)或发光电化学电池(LEEC),其包含至少一种本发明金属-碳烯配合物。

### 实施例

[0247] 下列实施例,更具体为实施例中详述的方法、材料、条件、工艺参数、设备等用来支持本发明,但不限制本发明范围。所有试验在保护性气体气氛中进行。下文在实施例中提及的百分数和比例为重量%和重量比,除非另有说明。

[0248] 合适碳烯配体前体的合成广泛记载于文献中。程序可参见例如Enders等, Helvetica Chimica Acta 1996,79,61-83,Bielawski等, Inorg.Chem.2009,48,6924-6933,US2012/319050和W02005/019373。

[0249] 化合物L-1至L-6的合成:

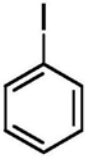
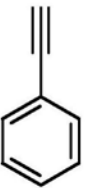
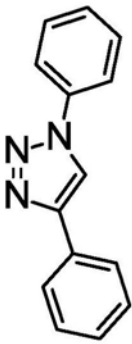

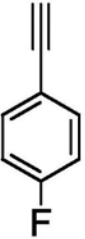
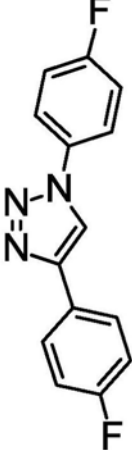
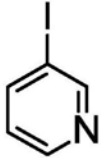
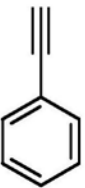
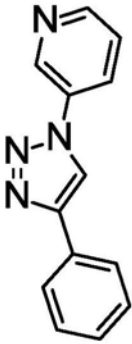
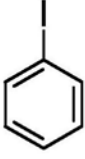
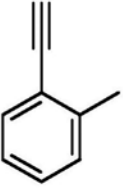
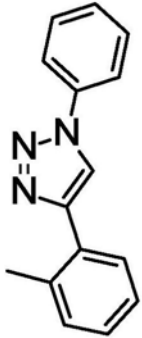
[0250] 将芳族卤化物和试剂A与炔B(见表1)、NaN<sub>3</sub>(1.5eq.)在圆底烧瓶中(配体L-3除外)在DMSO:H<sub>2</sub>O(9:1)溶液中混合。接下来,将Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.2eq.)、抗坏血酸钠(0.2eq.)、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(0.1eq.)和L-脯氨酸(0.2eq.)加入反应混合物中。对配体L-1至L-5,将该混合物在65℃下搅拌,而对于配体L-6,将该混合物在50℃下搅拌。使反应进行1-3天。完成后,将冰冷水加入混合物中而在褐色溶液上得到黄色沉淀。使用重力过滤分离产物。将所有产物用稀NH<sub>4</sub>OH洗涤以移除残留氮化物。将黄色产物在60℃下过夜真空热(vacuum therm)干燥(产率为60-90%)。

[0251] 表1

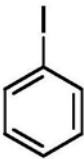
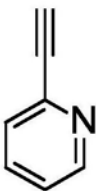
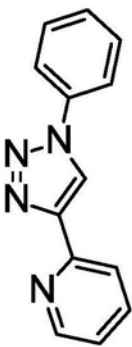
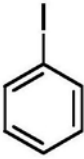
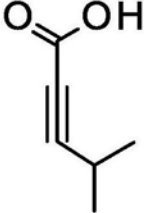
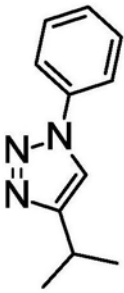
[0252]

化合物	试剂 A	试剂 B	式	产率
-----	------	------	---	----

[0253]

<b>L-1</b>				<b>90%</b>
<b>L-2</b>				<b>60%</b>
<b>L-3</b>				<b>70%</b>
<b>L-4</b>				<b>55%</b>

[0254]

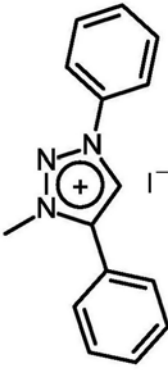
<b>L-5</b>				<b>63%</b>
<b>L-6</b>				<b>10%</b>

[0255] 碳烯前体CP-1至CP-7的合成:

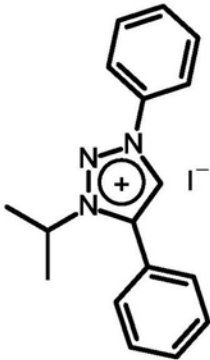
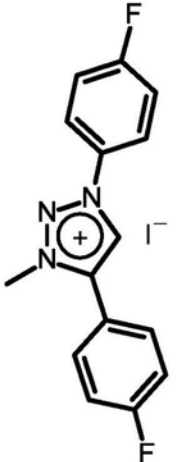
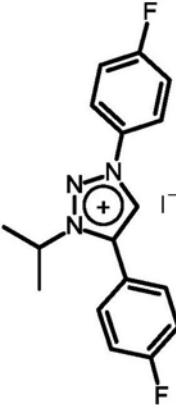
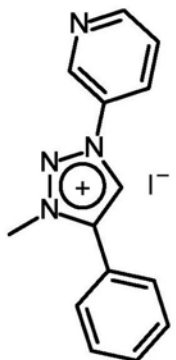
[0256] 在100-110℃下将三唑配体(1eq.)与R-碘化物(15eq.)和乙腈一起置于微波瓶(microwave vial)中12小时(见表2)。大多数碳烯产物在用于下一步之前必须纯化。乙酸乙酯或甲基叔丁基醚通常为最有效的溶剂,溶解杂质并留下配体作为沉淀。将碳烯前体真空热干燥过夜。纯化之后的最终产物为浅黄色。

[0257] 表2

[0258]

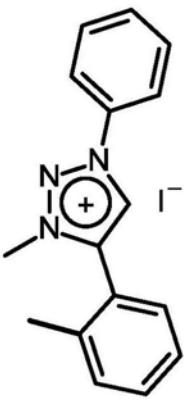
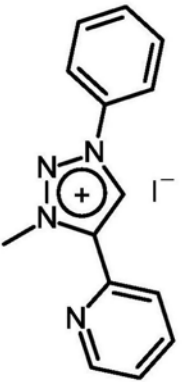
碳烯前体	化合物	R-I	式	产率
<b>CP-1</b>	<b>L-1</b>	<b>MeI</b>		<b>82%</b>

[0259]

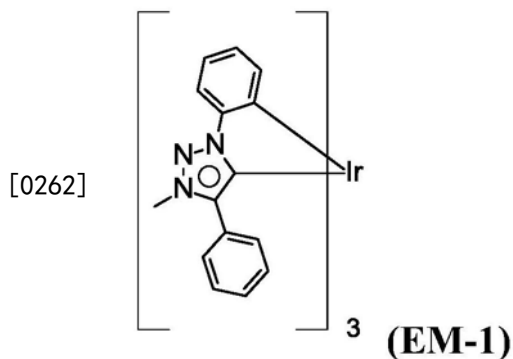
<b>CP-2</b>	<b>L-1</b>	<b>iPrI</b>		<b>43%</b>
<b>CP-3</b>	<b>L-2</b>	<b>MeI</b>		<b>75%</b>
<b>CP-4</b>	<b>L-2</b>	<b>iPrI</b>		<b>33%</b>
<b>CP-5</b>	<b>L-3</b>	<b>MeI</b>		<b>97%</b>



[0260]

<b>CP-6</b>	<b>L-4</b>	<b>MeI</b>		<b>67%</b>
<b>CP-7</b>	<b>L-5</b>	<b>MeI</b>		<b>60%</b>

[0261] 实施例1



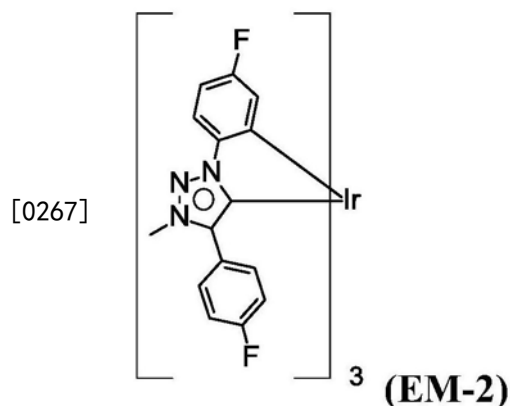
[0263] 将无水二氯甲烷 (100mL) 加入圆底烧瓶中并用氮气吹扫。加入1.23g三唑盐L-1和0.391g氧化银,并使其在室温下搅拌过夜。反应经由<sup>1</sup>H-NMR监测。一旦配位反应完成,就将228mg [Ir (cod) Cl]<sub>2</sub> (1eq.) 和二甲苯 (10mL) 加入反应混合物。在二氯甲烷蒸馏之后,将反应在氩气气氛下加热至110℃并由TLC监测 (2:1环己烷:乙酸乙酯)。在完成时,将体系冷却至室温,将混合物滤过无水硫酸钠且将溶剂经由旋转蒸发移除。然后将固体在室温下在环己烷中搅拌过夜、过滤、用叔丁基甲基醚洗涤并溶于二氯甲烷。在将溶液过夜冷却至0℃之后,所需产物以黄色沉淀获得 (0.42g) (产率70%)。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=7.67 (d, J=7.7Hz, 3H), 7.32 (t, J=7.5Hz, 3H), 7.16 (t, J=6.6Hz, 6H), 7.03-6.89 (m, 6H), 6.84 (t, J=7.2, 3H), 5.98 (d, J=7.7Hz, 6H), 3.50 (s, 9H) ppm.

[0264] <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=157.95, 155.41, 146.34, 145.30, 138.90, 130.24, 129.89,

127.88, 127.73, 127.63, 119.65, 113.61, 36.09.

[0265] 光致发光 (2%, 在PMMA基体中):  $\lambda_{\max}$ : 554nm; CIE<sub>x,y</sub>: 0.44; 0.53; QY: 55%;  $\tau$  (发光寿命): 2.7 $\mu$ s.

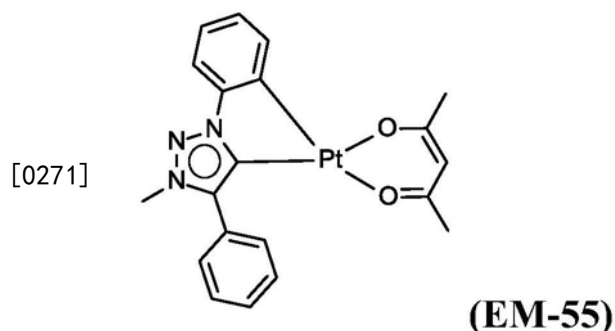
[0266] 实施例2



[0268] 将无水二氯甲烷 (120mL) 加入圆底烧瓶中并用氮气吹扫。加入3.21g三唑盐L-2和2.31g氧化银, 并使其在室温下搅拌过夜。反应经由<sup>1</sup>H-NMR监测。一旦配位反应完成, 就将672mg [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (1eq.) 和二甲苯 (120mL) 加入反应混合物。在二氯甲烷蒸馏之后, 将反应在氩气气氛下加热至110℃并由TLC监测 (2:1环己烷:乙酸乙酯)。在完成时, 将体系冷却至室温, 将混合物滤过无水硫酸钠和二氧化硅, 使用二氯甲烷作为洗脱剂。在将溶剂经由旋转蒸发移除之后, 将所得固体在室温下在乙酸乙酯中搅拌过夜, 然后过滤, 得到700mg作为黄色沉淀的所需产物 (产率50%)。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.71–7.55 (m, 3H), 7.13 (t, J = 8.8Hz 6H), 6.81–6.59 (m, 3H), 6.48–6.28 (m, 3H), 6.20–6.02 (m, 6H), 3.63 (s, 9H) ppm.

[0269] 光致发光 (2%, 在PMMA基体中):  $\lambda_{\max}$ : 551nm; CIE<sub>x,y</sub>: 0.38; 0.53; QY: 81%;  $\tau$ : 4.4 $\mu$ s.

[0270] 实施例3



[0272] 将无水二氯甲烷 (35mL) 加入圆底烧瓶中并用氮气吹扫。加入0.50g (1.0eq.) 三唑盐L-1和0.40g (1.25eq.) 氧化银, 并使其在室温下搅拌过夜。反应经由<sup>1</sup>H-NMR监测。一旦配位反应完成, 使溶剂蒸发且加入2-丁酮 (17.5mL) 和0.52g (1eq.) Pt(cod)Cl<sub>2</sub>, 并将反应回流过夜。在冷却至室温后, 使溶剂蒸发, 并将34.5mL无水DMF与0.55g (4eq.) 2,4-戊二酮和0.62g (4eq.) 叔丁醇钾一起加入。将反应在室温下搅拌21小时, 然后加热至100℃并保持6小时。在冷却至室温后, 将反应过滤, 移除溶剂并将如此得到的固体首先用水洗涤, 然后用石油醚洗涤。在使用二氯甲烷和乙酸乙酯在二氧化硅上的柱层析纯化之后, 得到所需产物 (0.15g, 产率20%)。

[0273] <sup>1</sup>H-NMR (丙酮-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.82–7.72 (m, 3H), 7.59–7.52 (m, 3H), 7.46–7.36 (m, 1H),

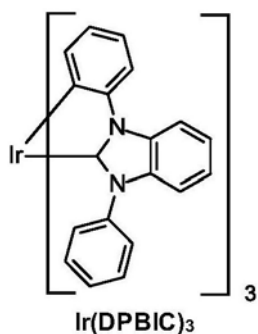
7.13–7.03 (m, 2H), 5.47–5.30 (s, 1H), 4.30–4.13 (s, 3H), 1.97–1.85 (s, 3H), 1.58–1.47 (s, 3H) ppm.

[0274] 光致发光 (2%, 在 PMMA 基体中):  $\lambda_{\max}$ : 495 nm; CIE<sub>x,y</sub>: 0.23; 0.44; QY: 78%;  $\tau$ : 8.7  $\mu$ s.

[0275] 应用实施例

[0276] 用作阳极的 ITO 基材首先用 LCD 生产用市售清净剂 (**Deconex**<sup>®</sup> 20 NS 和 **25ORGAN-ACID**<sup>®</sup> 中和剂) 清洗, 然后在丙酮/异丙醇混合物中在超声浴中清洗。为了除去可能的有机残基, 再将该基材在臭氧箱中暴露于连续臭氧流 25 分钟。该处理还改善了 ITO 的空穴注入性能。接下来, 由溶液旋涂空穴注入层来自 Plexcore 的 AJ20-1000。

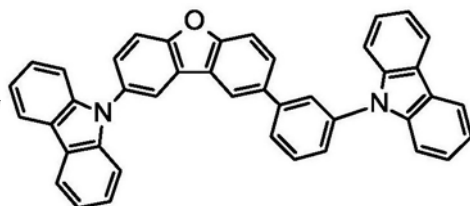
[0277] 此后, 将下述有机材料在约  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  毫巴下以约 0.5–5 nm/min 的速率通过气相沉积施加至经清洗的基材。以 20 nm 的厚度施加至该基材的空穴导体和激子阻挡剂为



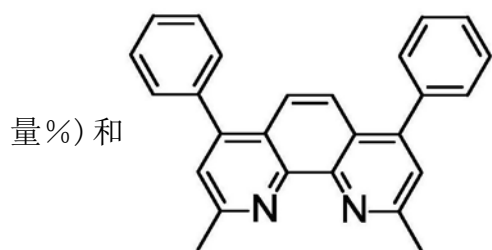
(对于 Ir (DPBIC)<sub>3</sub> 的制备, 参见申请 W02005/19373 中的 Ir 配合物 (7)), 其

中首先的 10 nm 掺杂有 MoO<sub>3</sub> 以改善导电性。随后, 通过气相沉积以 40 nm 的厚度施加发射体 Em1

(10 重量%)、Ir (DPBIC)<sub>3</sub> (10 重量%) 和化合物



重量%) 的混合物, 其中后面的化合物起基体材料作用。随后, 通过气相沉积以 5 nm 的厚度施加作为空穴阻挡剂的材料 SH-1。接下来, 作为电子传输层, 通过气相沉积施加 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7 重



(BCP; 93 重量%) 的混合物和最后 100 nm 厚的 Al 电极。将

所有组分在惰性氮气气氛下粘合性结合在玻璃盖上。

[0278] 所得器件 (器件 1) 具有如下结构:

[0279] ITO-Plexcore AJ20-1000-10 nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) -10 nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>-40 nm EM-1/SH-1/Ir (DPBIC)<sub>3</sub> (10:80:10) -5 nm SH-1-20 nm BCP:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (93:7) -100 nm Al

[0280] 应用实施例 2-5

[0281] 类似于应用实施例 1 获得器件 2-5。器件 2-5 的器件结构显示在下文中: 器件 2:

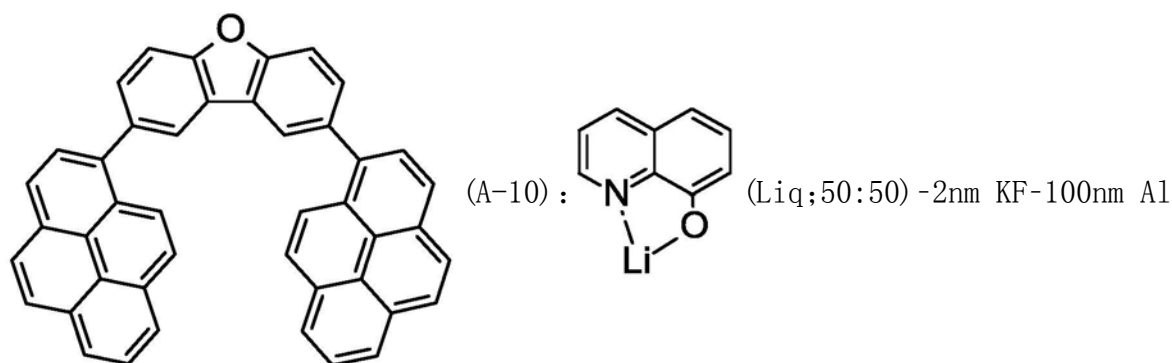
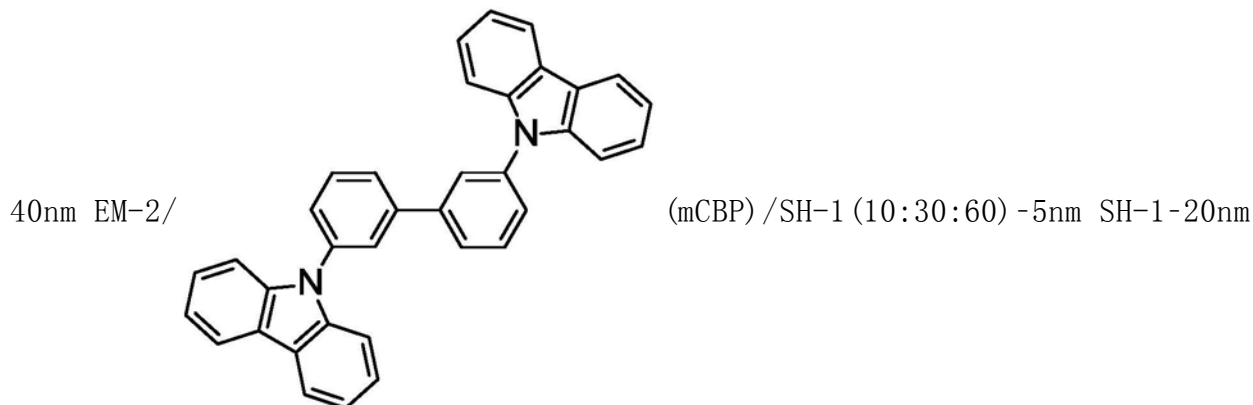
[0282] ITO-Plexcore AJ20-1000-10 nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) -10 nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>-40 nm EM-1/mCBP (10:90) -5 nm mCBP-20 nm BCP:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (93:7) -100 nm Al

[0283] 器件3:

[0284] ITO-Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) -10nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>-40nm EM-2/SH-1/Ir (DPBIC)<sub>3</sub> (10:75:15) -5nm SH-1-30nm BCP:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (95:5) -100nm Al

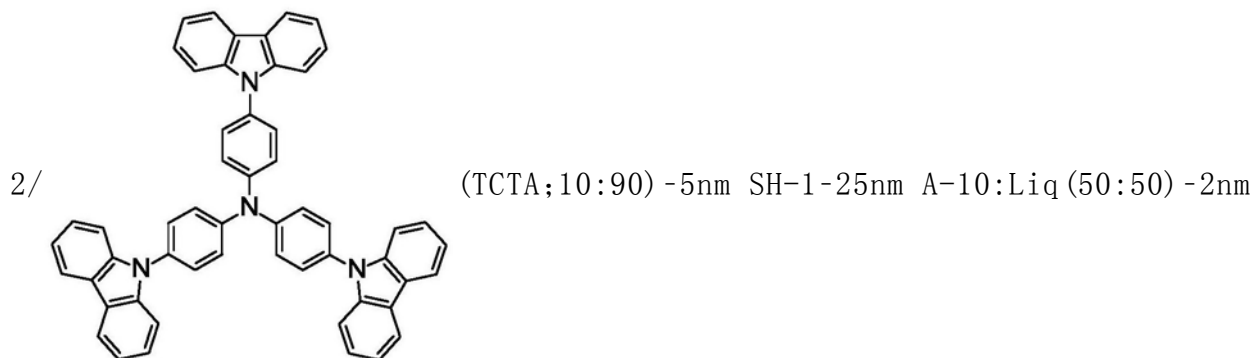
[0285] 器件4:

[0286] ITO-Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) -10nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>-



[0287] 器件5:

[0288] ITO-Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)<sub>3</sub>:MoO<sub>3</sub> (90:10) -10nm TCTA-40nm EM-



KF-100nm Al

[0289] 为了表征OLED,在不同电流和电压下记录电致发光光谱。此外,与发射的光输出组合测量电流-电压特性。光输出可通过用光度计校准而转化为光度计参数。

[0290] 在1000nits下对应用实施例和对比应用实施例的器件测得的电压(V)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(EQE)(%)、 $\lambda_{\max}$ (nm)和CIE<sub>x,y</sub>显示在下表3中:

[0291] 表3

[0292]

实施例	电压[V]	电流效率[cd/A]	EQE <sup>1)</sup> [%]	$\lambda_{\max}$ [nm]	CIE <sub>x,y</sub>
器件1	3.9	29.9	10.8	589	0.45;0.53
器件2	4.8	27.0	9.7	588	0.45;0.53
器件3	3.4	29.1	10.4	578	0.42;0.52
器件4	3.3	33.4	11.6	572	0.40;0.53
器件5	4.4	30.5	11.0	578	0.42;0.52

[0293] <sup>1)</sup> 外部量子效率 (EQE) 为#由物质或器件逃逸的产生的光子/#流经其的电子。

[0294] 类似结果可以使用本发明铂金属碳烯配合物实现。