



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103732603 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201280039588.0

(22)申请日 2012.06.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103732603 A

(43)申请公布日 2014.04.16

(30)优先权数据

11169895.7 2011.06.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/052963 2012.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/172482 EN 2012.12.20

(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 E·弗茨 K·多尔曼

O·莫尔特 C·伦纳茨

G·瓦根布拉斯特 T·格斯纳

C·席尔德克内希特 渡部惣一

(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)

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/00(2006.01)

(56)对比文件

W0 2006056418 A2, 2006.06.01,

W0 2006056418 A2, 2006.06.01,

W0 2009003898 A1, 2009.01.08,

US 20050260447 A1, 2005.11.24,

审查员 张洁

权利要求书7页 说明书80页

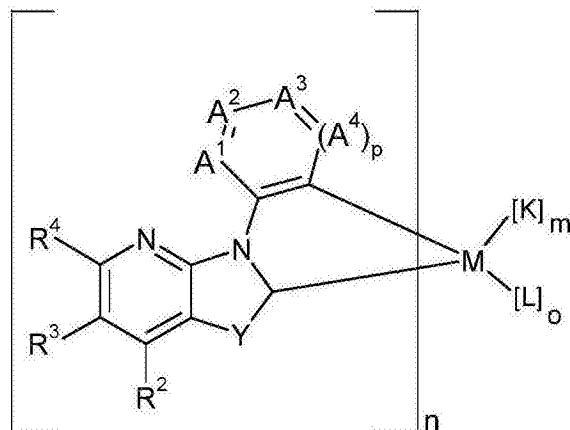
(54)发明名称

包含氮杂苯并咪唑碳烯配体的金属配合物
及其在OLED中的用途

(57)摘要

本发明涉及包含选自铱和铂的中心原子和特殊氮杂苯并咪唑并碳烯配体的金属-碳烯配合物,涉及包含该类配合物的OLED(有机发光二极管,OLED),涉及选自包含该OLED的照明元件、固定视觉显示单元和移动视觉显示单元的器件,涉及该金属-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。

1. 通式 (I) 的金属-碳烯配合物:

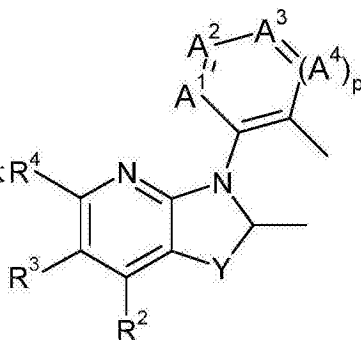


(I)

其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、m和o各自如下所定义:

M为Ir,

n为选自1、2和3的整数,其中配体R⁴各自为二齿配体;Y为NR¹,



R¹为乙基、异丙基、叔丁基、新戊基和CF₃,具有5-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,

R²、R³、R⁴各自独立地为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,选自卤素基团;CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团;

或者

R²和R³或R³和R⁴与它们所键合的碳原子一起形成不饱和环或饱和环,

其总共具有5-18个碳原子和杂原子并且可以任选与至少一个总共具有5-18个碳原子和杂原子的任选取代的其他饱和环或不饱和环稠合,

A¹为CR⁶;

A²为CR⁷;

A³为CR⁸;

A⁴为CR⁹;

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹各自独立地为氢,具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,选自卤素基团;CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团;

或者

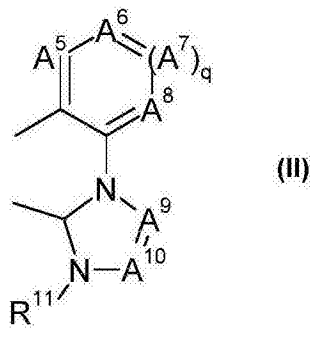
R^6 和 R^7 , R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 与它们所键合的苯基环一起形成下列杂环:

二苯并呋喃、二苯并噻吩、茚、9,10-二氢吡啶、咕吨、噻吨、吩嗪或吩噻嗪,

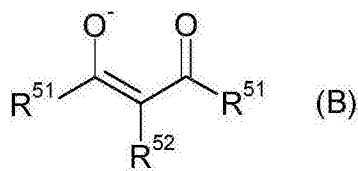
p为1,

K为未带电的单齿或二齿配体,

L为通式 (II) 的碳烯配体:

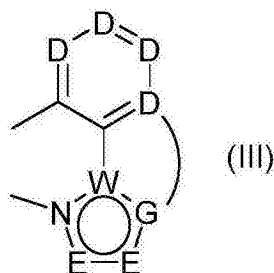


式 (B) 的配体:



吡啶甲酸酯基, 水杨酸酯基, 8-喹啉氧基,

或者以及通式 (III) 的杂环非碳烯配体:



A^9 为 CR^{12} 或N;

A^{10} 为 CR^{13} 或N;

R^{11} 为任选带有至少一个选自 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, 卤素, C_1 - C_{20} 卤代烷基-, C_6 - C_{30} 芳基的官能基团, 且具有1-20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3-20个碳原子和杂原子的取代或未取代杂环烷基, 具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基, 总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,

R^{12} 、 R^{13} 各自独立地为氢, 任选带有至少一个选自 C_1 - C_{20} 烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基, 卤素, C_1 - C_{20} 卤代烷基-, C_6 - C_{30} 芳基的官能基团, 且具有1-20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3-20个碳原子和杂原子的取代或未取代杂环烷基, 具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基, 总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基, 选自卤素, CF_3 , CN和 $SiMe_3$ 的具有给体或受体作用的基团,

A^5 为 CR^{14} 或N;

A^6 为 CR^{15} 或N;

A⁷为CR¹⁶或N;

A⁸为CR¹⁷或N;

R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷各自独立地为氢,任选带有至少一个选自C₁-C₂₀烷基,C₁-C₂₀烷氧基,卤素,C₁-C₂₀卤代烷基-、C₆-C₃₀芳基的官能基团,且具有1-20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3-20个碳原子和杂原子的取代或未取代杂环烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团,

或者

R¹⁴和R¹⁵,R¹⁵和R¹⁶或R¹⁶和R¹⁷与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和杂原子的任选取代的不饱和环,

和/或

R¹²和R¹³与它们所键合的A⁹和A¹⁰一起形成任选被正好一个杂原子或两个相邻杂原子间隔且总共具有5-18个环原子的任选取代的不饱和环,

和/或

若A⁹为CR¹²,则R¹²和R¹⁷一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能基团且总共具有1-30个碳原子和杂原子的饱和或不饱和、线性或支化桥,其任选与包含碳原子和/或杂原子的取代或未取代5-8员环稠合;

q为0或1;

R⁵¹在每种情况下独立地为具有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个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,

R⁵²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;

D各自独立地为CR¹⁸或N;

W为C、N;

E各自独立地为CR¹⁹、N、NR²⁰;

G为CR²¹、N、NR²²、S、O,

R¹⁸、R¹⁹、R²¹各自独立地为氢,任选带有至少一个选自C₁-C₂₀烷基,C₁-C₂₀烷氧基,卤素,C₁-C₂₀卤代烷基-、C₆-C₃₀芳基的官能基团,且具有1-20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3-20个碳原子和杂原子的取代或未取代杂环烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团,或者在每种情况下2个R¹⁸、R¹⁹和R²¹基团与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和杂原子的任选取代的饱和、不饱和环,

R²⁰、R²²各自独立地为任选带有至少一个选自C₁-C₂₀烷基,C₁-C₂₀烷氧基,卤素,C₁-C₂₀卤代烷基-、C₆-C₃₀芳基的官能基团,且具有1-20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3-20个碳原子和杂原子的取代或未取代杂环烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,总共具有5-18个碳原子和杂原子的取代或未取代杂芳基,选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团;

其中实心曲线为基团D之一和基团G之间的任选桥;其中该桥可以如下所定义:

亚烷基,亚芳基,亚杂芳基,亚炔基,亚链烯基, NR^{23} , O , S , $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$, $\text{CR}^{50}=\text{N}$ 和 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_{\text{d}}$, 其中一个或多个非相邻 $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})$ 基团可以被 NR^{23} 、 O 、 S 、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 替代,其中

d为2-10; 以及

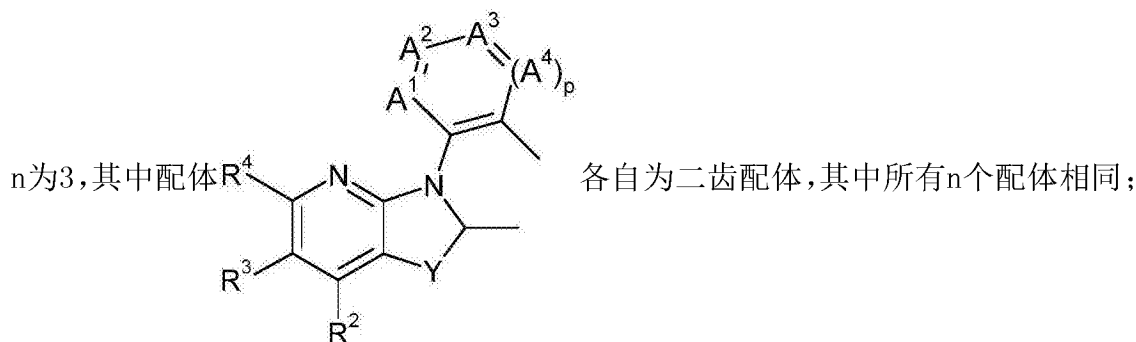
R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{50} 各自为H、C₁-C₂₀烷基、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₂-C₂₀链烯基、C₂-C₂₀炔基，

m 为0、1或2,其中当 m 为2时, K 配体可以相同或不同,

o为0、1或2,其中当o为2时,L配体可以相同或不同,

其中芳基和杂芳基的取代基选自C₁-C₂₀烷基, C₁-C₂₀烷氧基, CN, CF₃, 和氨基; 且烷基, 环烷基和杂环烷基的取代基选自C₁-C₂₀烷基, C₁-C₂₀烷氧基, 卤素, C₁-C₂₀卤代烷基和被取代或未被取代的C₆-C₃₀芳基。

2. 根据权利要求1的金属-碳烯配合物, 其中n、m和o各自如下所定义:

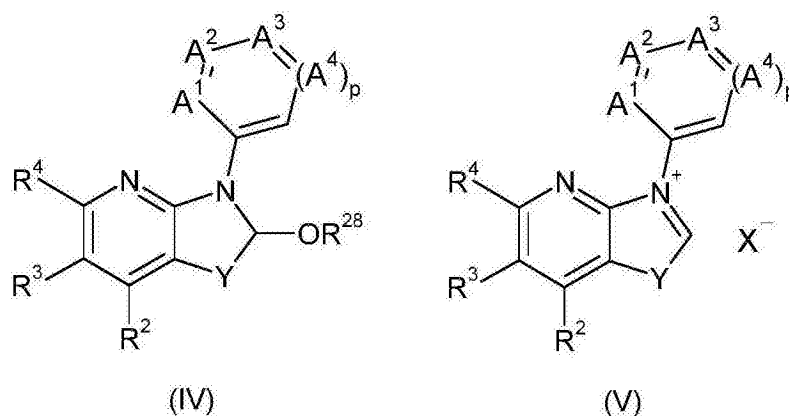


m, o 各自为0。

3. 根据权利要求1的金属-碳烯配合物, 其中

m为0。

4.一种通过使包含M的合适化合物与通式(IV)或(V)的化合物接触而制备根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物的方法:



其中Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴和p各自如根据权利要求1对通式(I)的化合物所定义,以及R²⁸和X各自如下所定义:

R²⁸独立地为SiR²⁹R³⁰R³¹、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基，

X为F、Cl、Br、I、PF₆、BF₄，

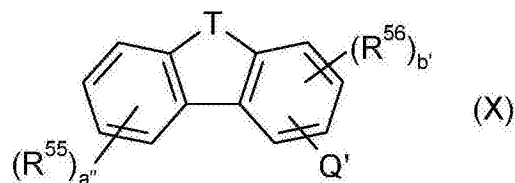
R²⁹、R³⁰、R³¹各自独立地为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基。

5. 一种有机电子组件, 包含至少一种根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物。

6. 根据权利要求5的有机电子组件, 其中所述有机电子组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)。

7. 根据权利要求6的有机电子组件, 其中所述有机电子组件为包含发光层的OLED, 所述发光层包含至少一种根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物。

8. 根据权利要求6的有机电子组件, 其中所述有机电子组件为包含至少一种根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物和至少一种式(X)化合物的OLED:



其中

T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷;

R⁵⁷为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基;

Q' 为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷;

其中

R⁵⁵、R⁵⁶各自独立地为C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、Q' 基团或选自卤素, CF₃, CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团;

a'' 为0、1、2、3或4;

b' 为0、1、2或3;

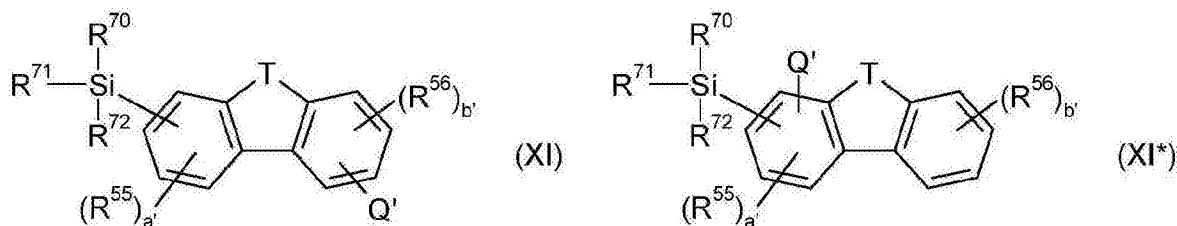
R⁵⁸、R⁵⁹与氮原子一起形成环状基团, 该环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基和选自卤素, CF₃, CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团的取代基取代和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团稠合, 其中稠合的基团可以未被取代或被一个或多个选自C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基和选自卤素, CF₃, CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团的取代基取代;

R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷各自独立地为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子杂环烷基,

或者

两个通式(X)的单元经由任选被至少一个杂原子的线性或支化的饱和或不饱和桥、经由键或经由O相互桥接。

9. 根据权利要求8的有机电子组件, 包含至少一种式(XI)或(XI*)化合物:



其中

T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷;

R⁵⁷为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基;

Q为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷;

R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自独立地为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基或OR⁷³,

R⁵⁵、R⁵⁶各自独立地为C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基、C₆-C₃₀芳基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂芳基、Q基团或选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团;

a'、b' 对式 (XI) 化合物而言各自独立地为0、1、2、3;对式 (XI*) 而言,a' 为0、1、2且b' 为0、1、2、3、4;

R⁵⁸、R⁵⁹与氮原子一起形成环状基团,该环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基和选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团的取代基取代和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团耦合,其中耦合的基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和选自卤素,CF₃,CN和SiMe₃的具有给体或受体作用的基团的取代基取代;

R⁷³各自独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基,任选被OR⁷⁷基团取代;

R⁷⁷各自独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基,

R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶各自独立地为C₆-C₃₀芳基、总共具有5-18个碳原子和杂原子的杂芳基、C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基或具有3-20个碳原子和杂原子的杂环烷基,

或者

两个通式 (XI) 和/或 (XI*) 的单元经由任选被至少一个杂原子的线性或支化的饱和或不饱和桥或经由O相互桥接,其中通式 (XI) 和/或 (XI*) 中的该桥在每种情况下与硅原子而不是R⁷¹连接。

10. 根据权利要求8的有机电子组件,其中所述有机电子组件为包含发射层的OLED,所述发射层包含至少一种根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物和至少一种如权利要求8所定义的式 (X) 和/或如权利要求9所定义 (XI) 或 (XI*) 的基体材料。

11. 根据权利要求7的有机电子组件,其中所述有机电子组件为包含由一种或多种根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物构成的发射层的OLED。

12.一种选自固定视觉显示单元、移动视觉显示单元和照明装置的器件,包含至少一种根据权利要求6中的OLED。

13.根据权利要求1或2的金属-碳烯配合物在OLED中的用途。

14.根据权利要求13的用途,其中将所述金属-碳烯配合物用作发射体、基体材料、电荷传输材料和/或电荷阻挡剂。

包含氮杂苯并咪唑碳烯配体的金属配合物及其在OLED中的用途

[0001] 本发明涉及包含选自铱和铂的中心原子和特殊氮杂苯并咪唑碳烯配体的金属-碳烯配合物,涉及包含该类配合物的OLED(有机发光二极管),涉及选自包含该OLED的照明元件、固定视觉显示单元和移动视觉显示单元的器件,涉及该金属-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)利用材料在受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,白色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受电流激发时发光材料。

[0004] WO 2005/019373公开了包含至少一种碳烯配体的过渡金属配合物在OLED中的应用。根据WO 2005/019373,已经发现一类新的化合物,它们适合在电磁光谱的蓝色、红色和绿色区域中的电致发光,这使得可以生产全色显示器。

[0005] WO 2006/056418 A2公开了具有至少一个不对称取代碳烯配体的过渡金属-碳烯配合物在有机发光二极管中的应用。这些过渡金属-碳烯配合物适合在电磁光谱的蓝色、红色和绿色区域中的电致发光。在所公开的具有许多不同碳烯配体的碳烯配合物中,提到了具有特殊氮杂苯并咪唑碳烯配体的均配型(homoleptic)碳烯配合物,但没有描述它比所公开的其他碳烯配合物有利。然而,该碳烯配合物不同于本申请的碳烯配合物。

[0006] WO 2005/113704 A2涉及具有碳烯配体的发光化合物。WO 2005/113704 A2公开了许多不同类型的碳烯配体。在所公开的具有许多不同碳烯配体的碳烯配合物中,提到了具有特殊氮杂苯并咪唑碳烯配体的均配型碳烯配合物,但并未描述这比所公开的其他碳烯配合物有利。然而,该碳烯配合物与本申请的碳烯配合物不同。

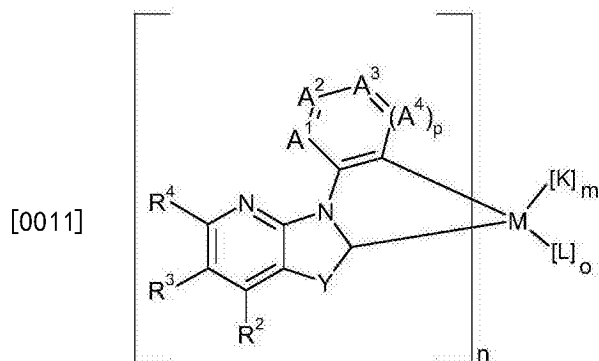
[0007] WO 2009/046266 A1公开了具有三齿配体的配合物。所述三齿配体包括三齿碳烯配体,并且这些三齿碳烯配体可以带有例如两个氮杂苯并咪唑取代基。本申请的碳烯配合物与WO 2009/046266 A1中所公开的碳烯配合物的不同尤其在于它们不包含任何三齿碳烯配体。

[0008] 尽管存在适合用于OLED中,尤其作为发光物质的基于氮杂苯并咪唑碳烯配体的已知碳烯配合物,但希望提供可以在工业上使用的更稳定的和/或更有效的化合物。此外,需要在电磁光谱的蓝色区域(400-500nm),尤其是电磁光谱的深蓝色区域(400-470nm)发光的发光物质。在本发明上下文中,电致发光应理解为指电致发荧光(electrofluorescence)和电致发磷光(electrophosphorescence)二者。

[0009] 因此,本发明的目的是要提供适合用于有机电子组件中的铱和铂配合物。更具体而言,该铱和铂配合物应适合用于OLED中作为发射体、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在电磁光谱的蓝色区域,更特别是在深蓝色区域中的电致发光,这使得例如能够生产全色显示器和白色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,希望提供与已知过渡金属配合物相比呈现改进的性能光谱,例如改进的效率、改进的CIE色度坐标和/或改进的寿命/稳定性的过渡金属配合物。

[0010] 这些目的按照本发明通过生产通式(I)的金属-碳烯配合物而实现:

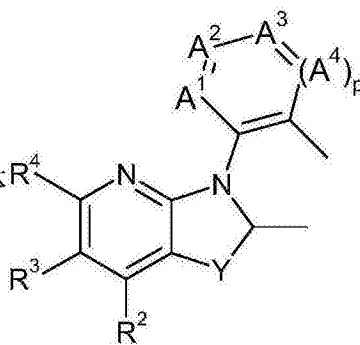


(I)

[0012] 其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、m和o各自如下所定义:

[0013] M为Ir或Pt,

[0014] n为选自1、2和3的整数,其中配体R⁴各自为二齿配体;Y为



NR¹、O、S或C(R¹⁰)₂,

[0015] R¹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,

[0016] R²、R³、R⁴各自独立地为氢,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,具有给体或受体作用的基团,

[0017] 或者

[0018] R²和R³或R³和R⁴与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的饱和或不饱和或芳族环,该环任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的

任选取代的其他饱和或不饱和或芳族环稠合,

[0019] A^1 为 CR^6 或N;

[0020] A^2 为 CR^7 或N;

[0021] A^3 为 CR^8 或N;

[0022] A^4 为 CR^9 或N;

[0023] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢,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3-20个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,具有给体或受体作用的基团,

[0024] 或者

[0025] R^6 和 R^7 , R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的饱和、不饱和或芳族环,该环任选被至少一个杂原子间隔,总共具有5-18个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的其他饱和或不饱和或芳族环稠合,

[0026] p 为0或1;

[0027] R^{10} 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,

[0028] 或者

[0029] 两个 R^{10} 基团与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和或不饱和环;

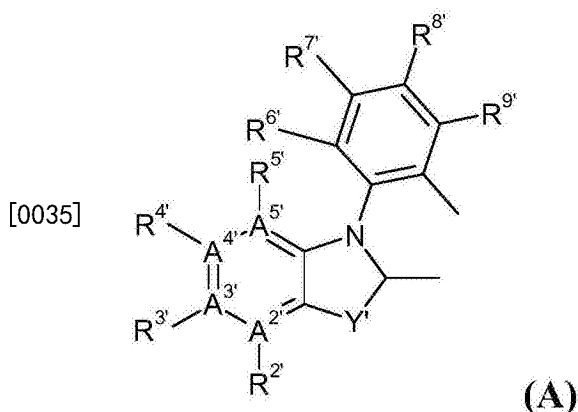
[0030] K 为未带电的单齿或二齿配体,

[0031] L 为单-或双阴离子配体,优选单阴离子配体,其可以是单齿或二齿的,

[0032] m 为0、1或2,其中当 m 为2时, K 配体可以相同或不同,

[0033] o 为0、1或2,其中当 o 为2时, L 配体可以相同或不同,

[0034] 如下通式(A)的配体 L 除外:



[0036] 其中 Y^1 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 各自如下所定义：

[0037] Y^1 为 $NR^{1'}$ 、O、S或 $C(R^{10'})_2$ ，

[0038] $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 各自独立地为N或C，其中2个 A^i =氮原子且至少一个碳原子存在于该环中的两个氮原子之间，

[0039] $R^{1'}$ 为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，

[0040] $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 在 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 和/或 $A^{5'}$ 为N时各自为自由电子对或者在 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 和/或 $A^{5'}$ 为C时各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0041] 或者

[0042] $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 与 $A^{3'}$ 和 $A^{4'}$ 一起形成任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和环，

[0043] $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有3-20个碳原子的环杂烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0044] 或者

[0045] $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ ， $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 或 $R^{8'}$ 和 $R^{9'}$ 与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和或芳族环，

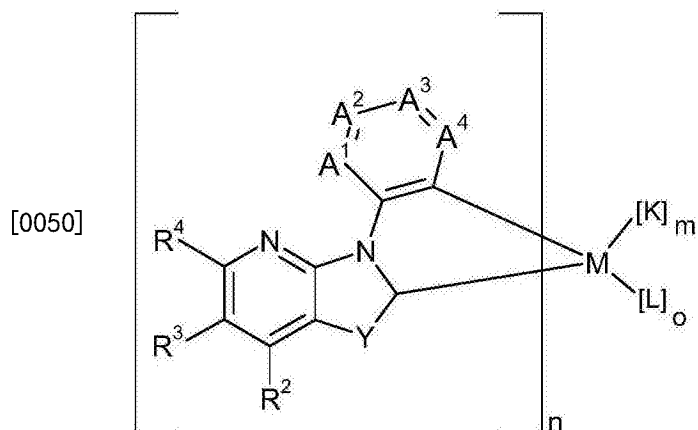
[0046] 和/或

[0047] 若 $A^{5'}$ 为C，则 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能基团且总共具有1-30个碳原子和/或杂原子的饱和或不饱和、线性或支化桥，其上任选稠合包含碳原子和/或杂原子的取代或未取代5-8员环，

[0048] $R^{10'}$ 独立地为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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。

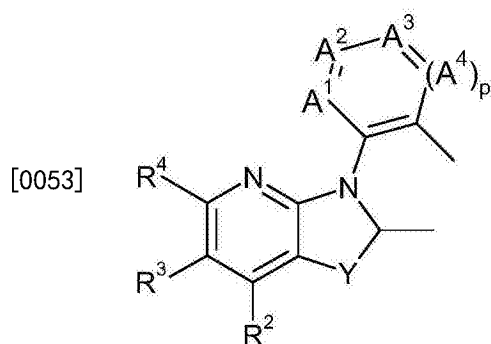
[0049] 优选在通式(I)的金属-碳烯配合物中，p为1，这意味着优选式(I)的金属-碳烯配

合物具有下式：



[0051] 其中所述基团和指数各自如上面和下面对式 (I) 所定义。

[0052] 在特别优选的实施方案中,式 (I) 中的m和o各自为0且在通式 (I) 的金属-碳烯配合物中n个下式的碳烯配体相同：



[0054] 这意味着这些配合物为通式 (I) 的均配型金属-碳烯配合物。这意味着在M为Ir的情况下n为1,而在M为Pt的情况下n为2。

[0055] 原则上讲,在优选实施方案中,在通式 (I) 的金属-碳烯配合物中n个碳烯配体也可以不相同。此时该配合物在m和n各自为0时为式 (I) 的异配型 (heteroleptic) 纯碳烯配合物。

[0056] 在进一步优选的实施方案中,o为1或2且L为碳烯配体,其中合适的碳烯配体已经如上所述。此时该配合物同样为式 (I) 的异配型纯碳烯配合物。

[0057] 除非另有描述,在本发明上下文中,术语芳基、单元或基团,杂芳基、单元或基团,烷基、单元或基团,环烷基、单元或基团,环杂烷基、单元或基团以及具有给体或受体作用的基团各自如下所定义：

[0058] 芳基或具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基 (C₆-C₃₀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,用于第二环的术语“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或所有三个基团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,还有其中两个环为芳族的三环基团。芳基的实例是苯基、萘基、2,3-二氢萘基、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C₆-C₁₀芳基,例如苯基或萘基,非常特别优选C₆芳基,例如苯基。

[0059] 芳基或C₆-C₃₀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C₁-C₂₀烷基、C₆-C₃₀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如上所述。C₆-C₃₀芳基优选未被取代或被一个或多个C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、CN、CF₃、F或氨基(NR³²R³³,其中合适的R³²和R³³基团如下所述)取代。

[0060] 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诸如吡啶的体系和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、苯酚噻唑、苯并**噁**唑、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0061] 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C₆-C₃₀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、苯并**噁**唑、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0062] 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C₁-C₁₀烷基,特别优选C₁-C₆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:C₁-C₂₀烷基,C₁-C₂₀烷氧基,卤素,优选F,C₁-C₂₀卤代烷基,例如CF₃,以及又可以被取代或未被取代的C₆-C₃₀芳基。合适的芳基取代基以及合适的烷氧基和卤素取代基如下所述。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C₁-C₂₀烷基-、C₁-C₂₀卤代烷基-、C₆-C₃₀芳基-、C₁-C₂₀烷氧基-和/或卤素取代的,尤其是F-取代的衍生物,例如CF₃。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CF₃。

[0063] 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C₃-C₂₀环烷基。优选在基础结构(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到的取代基。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、降冰片基、蒾烷基或金刚烷基。

[0064] 杂环烷基或具有3-20个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基应理解为指具有3-20个,优选5-10个,更优选5-8个环原子的杂环烷基,其中在该杂环烷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。合适的取代基是对烷基提到的取代基。未被取代或被上面对烷基提到的基团取代的合适杂环烷基的实例是衍生于下列杂环的基团:吡咯烷、四氢噻吩(thiolane)、四氢呋喃、1,2-氧硫杂环戊烷(oxathiolane)、**噁**唑烷、哌啶、硫杂环己烷(thiane)、氧杂环己烷(oxane)、二**噁**烷、1,3-二噻烷、吗啉、哌嗪。它们也可以是多环体系。

[0065] 合适的烷氧基和烷硫基相应地衍生于上述烷基。实例在这里包括OCH₃、OC₂H₅、

OC₃H₇、OC₄H₉和OC₈H₁₇,还有SCH₃、SC₂H₅、SC₃H₇、SC₄H₉和SC₈H₁₇。就此而言,C₃H₇、C₄H₉和C₈H₁₇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SCH₃。

[0066] 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。

[0067] 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:C₁-C₂₀烷氧基,C₆-C₃₀芳氧基,C₁-C₂₀芳硫基,C₆-C₃₀芳硫基,SiR³²R³³R³⁴,卤素基团,卤代C₁-C₂₀烷基,羰基(-C(=O)R³²),羰硫基(-C(=O)SR³²),羰氧基(-C(=O)OR³²),氧羰基(-OC(=O)R³²),硫羰基(-SC(=O)R³²),氨基(-NR³²R³³),OH,拟卤素基团,酰胺基(-C(=O)NR³²R³³),-NR³²C(=O)R³³,膦酸酯(-P(O)(OR³²)₂),磷酸酯(-OP(O)(OR³²)₂),膦(-PR³²R³³),氧化膦(-P(O)R³²₂),硫酸酯(-OS(O)₂OR³²),亚砷(-S(O)R³²),磺酸酯(-S(O)₂OR³²),磺酰基(-S(O)₂R³²),氨磺酰(-S(O)₂NR³²R³³),NO₂,硼酸酯(-OB(OR³²)₂),亚氨基(-C=NR³²R³³),甲硼烷基团,锡酸酯基团,胂基团,胲基团,胟基团,亚硝基,重氮基,乙烯基,亚砷亚胺(sulfoximine),铝烷,锗烷(germane),环硼氧烷和环硼氮烷。

[0068] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自:C₁-C₂₀烷氧基,优选C₁-C₆烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基;C₆-C₃₀芳氧基,优选C₆-C₁₀芳氧基,更优选苯氧基;SiR³²R³³R³⁴,其中R³²、R³³和R³⁴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C₁-C₂₀烷基,优选卤代C₁-C₆烷基,最优选氟代C₁-C₆烷基,例如CF₃、CH₂F、CHF₂或C₂F₅;氨基,优选二甲氨基、二乙氨基或二苯基氨基;OH,拟卤素基团,优选CN、SCN或OCN,更优选CN,-C(O)OC₁-C₄烷基,优选-C(O)OMe,P(O)R₂,优选P(O)Ph₂,以及SO₂R₂,优选SO₂Ph。

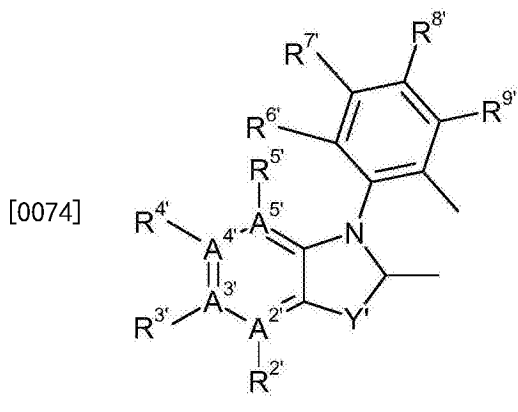
[0069] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自甲氧基,苯氧基,卤代C₁-C₄烷基,优选CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅,卤素,优选F,CN,SiR³²R³³R³⁴,其中合适的R³²、R³³和R³⁴基团如上所述,二苯基氨基,-C(O)OC₁-C₄烷基,优选-C(O)OMe,P(O)Ph₂和SO₂Ph。

[0070] 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C₁-C₂₀烷基为具有给体作用的基团。

[0071] 在上述具有给体或受体作用的基团中提到的R³²、R³³和R³⁴基团具有已经在上面提到的定义,这意味着R³²、R³³和R³⁴各自独立地为:氢,取代或未取代C₁-C₂₀烷基或取代或未取代C₆-C₃₀芳基或具有5-30个环原子的取代或未取代杂芳基,其中合适且优选的烷基和芳基如上所述。更优选R³²、R³³和R³⁴基团为C₁-C₆烷基,例如甲基、乙基、异丙基或叔丁基,或苯基或吡啶基。

[0072] 通式(I)中的K为未带电单齿或二齿配体且通式(I)中的L为可以为单齿或二齿的单-或双阴离子配体,优选单阴离子配体。

[0073] 根据本申请排除具有如下通式(A)的配体L:



[0075] 其中Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}和R^{10'}各自如下所定义：

[0076] Y'为NR^{1'}、O、S或C(R^{10'})₂，

[0077] A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}各自独立地为N或C，其中2个A' =氮原子且至少一个碳原子存在于该环中的两个氮原子之间，

[0078] R^{1'}为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，

[0079] R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}在A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}和/或A^{5'}为N时各自为自由电子对或者在A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}和/或A^{5'}为C时各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0080] 或者

[0081] R^{3'}和R^{4'}与A^{3'}和A^{4'}一起形成任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和环，

[0082] R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有3-20个碳原子的环杂烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0083] 或者

[0084] R^{6'}和R^{7'}，R^{7'}和R^{8'}或R^{8'}和R^{9'}与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环，

[0085] 和/或

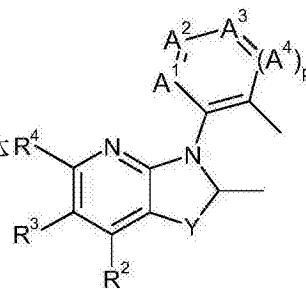
[0086] 若A^{5'}为C，则R^{5'}和R^{6'}一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能基团且总共具有1-30个碳原子和/或杂原子的饱和或不饱和、线性或支化桥，其上任选稠合包含碳原子和/或杂原子的取代或未取代5-8员环，

[0087] R^{10'}独立地为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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。

[0088] 二齿配体应理解为指在两个位置与过渡金属原子M配位的配体。单齿配体应理解

为指在该配体上的一个位置与过渡金属原子M配位的配体。

[0089] 根据本发明,式(I)的金属-碳烯配合物中n个碳烯配体 R^4 为二



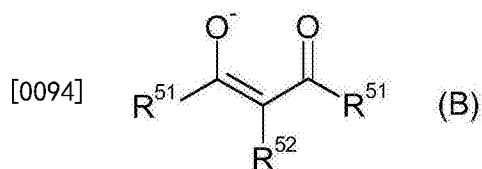
齿配体。

[0090] 合适的未带电单齿或二齿配体K优选选自膦,包括单-和双膦二者;膦酸酯,包括单-和双膦酸酯二者,及其衍生物,砷酸酯,包括单-和双砷酸酯二者,及其衍生物;亚膦酸酯,包括单-和双亚膦酸酯二者;CO;吡啶类,包括单-和双吡啶类;与 M^1 形成 π 配合物的腈类、二腈、烯丙基、二亚胺、非共轭二烯和共轭二烯。特别优选的未带电单齿或二齿配体K选自膦类,包括单-和双膦二者,优选三烷基-、三芳基-或烷基芳基膦,更优选 PAr_3 ,其中Ar为取代或未取代芳基且 PAr_3 中的3个芳基可以相同或不同,更优选 PPh_3 、 PEt_3 、 $PnBu_3$ 、 PEt_2Ph 、 PMe_2Ph 、 $PnBu_2Ph$;膦酸酯及其衍生物,砷酸酯及其衍生物,亚膦酸酯,CO;吡啶类,包括单-和双吡啶类,其中吡啶可以被烷基或芳基取代;与 M^1 形成 π 配合物的腈类和二烯烃配合物,优选 η^4 -二苯基-1,3-丁二烯, η^4 -1,3-戊二烯, η^4 -1-苯基-1,3-戊二烯, η^4 -1,4-二苄基-1,3-丁二烯, η^4 -2,4-己二烯, η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯, η^4 -1,4-二-甲基苯基-1,3-丁二烯, η^4 -1,4-二(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯和 η^2 -或 η^4 -环辛二烯(各自1,3和各自1,5),更优选1,4-二苯基-1,3-丁二烯,1-苯基-1,3-戊二烯,2,4-己二烯,丁二烯, η^2 -环辛烯, η^4 -1,3-环辛二烯和 η^4 -1,5-环辛二烯。非常特别优选的未带电单齿配体选自 PPh_3 、 $P(OPh)_3$ 、 $AsPh_3$ 、CO、吡啶、腈类及其衍生物。合适的未带电单齿或二齿配体优选为1,4-二苯基-1,3-丁二烯,1-苯基-1,3-戊二烯,2,4-己二烯, η^4 -环辛二烯和 η^2 -环辛二烯(各自1,3和各自1,5)。

[0091] 可以为单齿或二齿的合适单-或双阴离子配体L,优选单阴离子配体L是常用作单齿或二齿单-或双阴离子配体的配体,上述通式(A)的配体除外。

[0092] 合适的单阴离子单齿配体例如为卤离子,尤其是 Cl^- 和 Br^- ,拟卤离子,尤其是 CN^- ,环戊二烯基(Cp^-),氢离子,经由 σ 键与过渡金属M结合的烷基,例如 CH_3 ,经由 σ 键与过渡金属M结合的烷基芳基,例如苄基。

[0093] 合适的单阴离子二齿配体例如为式(B)的配体:



[0095] 其中

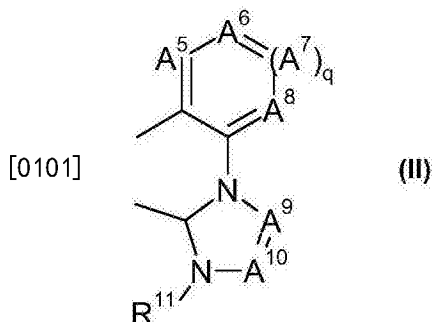
[0096] R^{51} 在每种情况下独立地为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、 CF_3 ;具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代的苯基或2,6-二烷基苯基;总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基,

[0097] R^{52} 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,优选氢;

[0098] 其中式(B)的配体例如为乙酰丙酮根合或六氟乙酰丙酮根合;吡啶甲酸根合,水杨酸根合,衍生于席夫碱的8-羟基喹啉根合配体,衍生于氨基酸的配体,如下所述的通式(III)的杂环非碳烯配体,例如芳基吡啶类,例如苯基吡啶,以及WO 02/15645中所述的其他二齿单阴离子配体,如下所述的通式(II)的碳烯配体,还有如WO 2006056418和EP 1658343所述的碳烯配体,以及芳基唑类,例如2-芳基咪唑。

[0099] 合适的双阴离子二齿配体例如为二烷醇盐,二碳酸盐,二羧酸盐,二酰胺,二酰亚胺,二硫醇盐、双环戊二烯基化物、二膦酸盐、二磺酸盐和3-苯基吡唑。

[0100] 在优选实施方案中,本发明涉及一种本发明金属-碳烯配合物,其中通式(I)中的L为通式(II)的碳烯配体:



[0102] 其中

[0103] A^9 为 CR^{12} 或N;

[0104] A^{10} 为 CR^{13} 或N;

[0105] R^{11} 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个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,

[0106] R^{12} 、 R^{13} 各自独立地为氢,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3-20个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,具有给体或受体作用的基团,

[0107] A^5 为 CR^{14} 或N;

[0108] A^6 为 CR^{15} 或N;

[0109] A^7 为 CR^{16} 或N;

[0110] A^8 为 CR^{17} 或N;

[0111] R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自独立地为氢,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3-20个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,具有给体或受体作用的基团,

[0112] 或者

[0113] R^{14} 和 R^{15} , R^{15} 和 R^{16} 或 R^{16} 和 R^{17} 与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和或芳族环,

[0114] 和/或

[0115] R^{12} 和 R^{13} 与它们所键合的 A^9 和 A^{10} 一起形成任选被正好一个杂原子或两个相邻杂原子间隔且总共具有5-18个环原子的任选取代的不饱和或芳族环,

[0116] 和/或

[0117] 若 A^9 为 CR^{12} ,则 R^{12} 和 R^{17} 一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能基团且总共具有1-30个碳原子和/或杂原子的饱和或不饱和、线性或支化桥,其任选与包含碳原子和/或杂原子的取代或未取代5-8员环稠合;

[0118] q 为0或1;

[0119] 其中当式(I)中的 o 为2时式(II)的碳烯配体 L 可以相同或不同。

[0120] 当本发明式(I)的金属-碳烯配合物具有两个配体 L 时,配体 L 各自可以为相同的式(II)的配体或不同的式(II)的配体。还可能的是配体 L 之一为式(II)的配体且第二配体为任何配体 L 。在优选实施方案中,当本发明式(I)的金属-碳烯配合物具有两个配体 L 时,配体 L 各自为相同的式(II)的配体。

[0121] 在优选实施方案中,本发明涉及一种仅具有碳烯配体的通式(I)的金属-碳烯配合物。

[0122] 在一个实施方案中,在通式(I)的金属-碳烯配合物中的 m 和 o 各自为0。此时 n 优选为3(当 M 为Ir(III)时)或2(当 M 为Pt(II)时)。 n 个氮杂苯并咪唑碳烯配体各自可以在通式(I)的金属-碳烯配合物中相同或不同。它们优选相同,这意味着在优选实施方案中本申请涉及通式(I)的均配型金属-碳烯配合物。

[0123] 在另一实施方案中, m 为0, n 为1或2且 o 为1或2,其中 o 个配体 L 为通式(II)的配体。若 n 或 o 为2,则特定的 n 个氮杂苯并咪唑碳烯配体或 o 个配体 L 可以相同或不同。此时该配合物为仅具有碳烯配体的异配型金属-碳烯配合物。

[0124] 已经发现仅具有碳烯配体的通式(I)的金属-碳烯配合物通常以在电磁光谱的深蓝色区域中的发光著称。

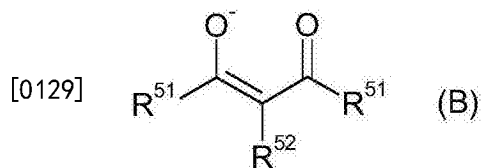
[0125] 因此,本发明通式(I)的金属-碳烯配合物在优选实施方案中以下列CIE值著称:CIE: y 通常 <0.40 ,优选 $0.08-0.30$,最优选 $0.15-0.25$; x 通常 <0.25 ,优选 $0.10-0.20$,更优选 $0.14-0.20$ 。

[0126] 因此,仅具有碳烯配体的通式(I)的金属-碳烯配合物特别优选适合作为OLED中的发射体材料。

[0127] 更优选仅具有碳烯配体的式(I)的金属-碳烯配合物中的 M 为Ir。

[0128] 在进一步优选的实施方案中,本发明涉及一种本发明金属-碳烯配合物,其中在通

式(I)中L选自式(B)的配体:



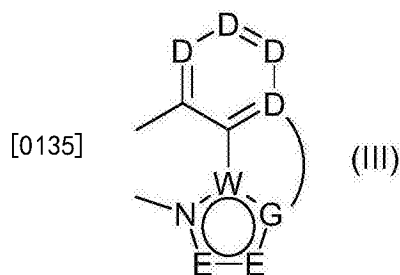
[0130] 其中

[0131] R^{51} 在每种情况下独立地为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、 CF_3 ;具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代的苯基或2,6-二烷基苯基;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,

[0132] R^{52} 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,优选氢;

[0133] 其中式(B)的配体例如为乙酰丙酮根合或六氟乙酰丙酮根合;

[0134] 吡啶甲酸根合,水杨酸根合,8-羟基喹啉根合以及通式(III)的杂环非碳烯配体:



[0136] 其中在通式(III)的配体中各符号各自如下所定义:

[0137] D各自独立地为 CR^{18} 或N,优选 CR^{18} ;

[0138] W为C、N,优选C;

[0139] E各自独立地为 CR^{19} 、N、 NR^{20} ,优选 CR^{19} 或N;

[0140] G为 CR^{21} 、N、 NR^{22} 、S、O,优选 NR^{21} ,

[0141] R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 各自独立地为氢,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3-20个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,具有给体或受体作用的基团,

[0142] 或者在每种情况下2个 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{21} 基团与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环,

[0143] R^{20} 、 R^{22} 各自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个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂环烷基,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,具有给体或受体作用的基团;优选 o,o' -二烷基化芳基,

[0144] 其中实心曲线为基团D之一和基团G之间的任选桥;其中该桥可以如下所定义:

[0145] 亚烷基,亚芳基,亚杂芳基,亚炔基,亚链烯基, NR^{23} ,O,S, $SiR^{24}R^{25}$, $CR^{50}=N$ 和 $(CR^{26}R^{27})_d$,其中一个或多个非相邻 $(CR^{26}R^{27})$ 基团可以被 NR^{23} 、O、S、 $SiR^{24}R^{25}$ 替代,其中

[0146] d为2-10;以及

[0147] R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{50} 各自为H、烷基、芳基、杂芳基、链烯基、炔基;

[0148] 其中当式(I)中的 o 为2时,配体L可以相同或不同。

[0149] 对于其中在每种情况下2个 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{21} 基团与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环的本发明实施方案,例如两个 R^{18} 基团、两个 R^{19} 基团或一个 R^{19} 基团和一个 R^{21} 基团形成相应环。

[0150] 当本发明式(I)的金属-碳烯配合物具有两个配体L(当 $M=Ir$ 时)时,配体L可以各自为式(III)的相同配体或式(III)的不同配体。还可能的是配体L之一为式(III)的配体且第二配体为任何配体L。在进一步优选的实施方案中,当本发明式(I)的金属-碳烯配合物具有两个配体L时,配体L各自为式(III)的相同配体。

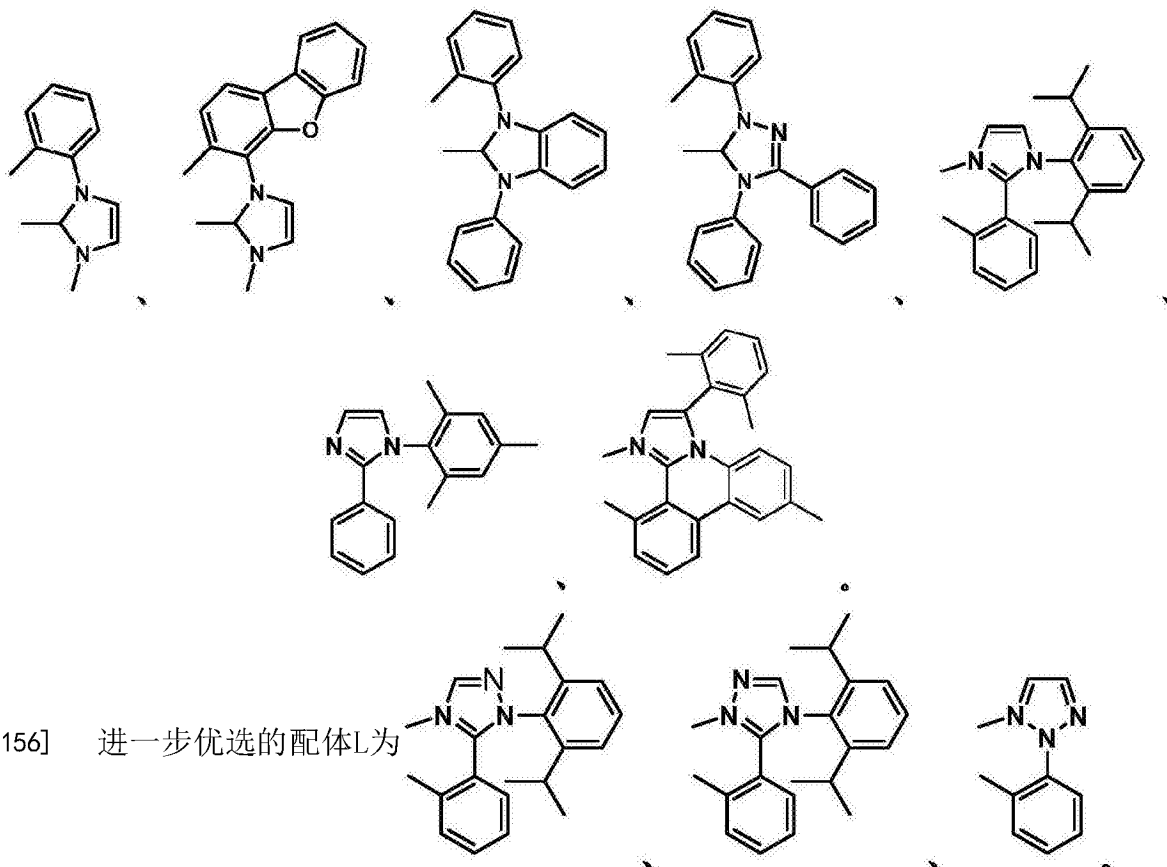
[0151] 在另一实施方案中, m 为0, n 为1或2且 o 为1或2,其中 o 个配体L为通式(III)的配体。若 n 或 o 为2,则特定的 n 个氮杂苯并咪唑碳烯配体或 o 个配体L可以相同或不同。此时该配合物为除了 n 个氮杂苯并咪唑碳烯配体外具有 o 个通式(III)的配体的异配型金属-碳烯配合物。已经发现上述通式(I)的金属-碳烯配合物尤其适合作为OLED的发光层中的发射体材料。

[0152] 更优选式(I)的异配型金属-碳烯配合物中的 M 为Pt,其中当 $M=Pt$ 时优选 m 为0, n 为1且 o 为1。

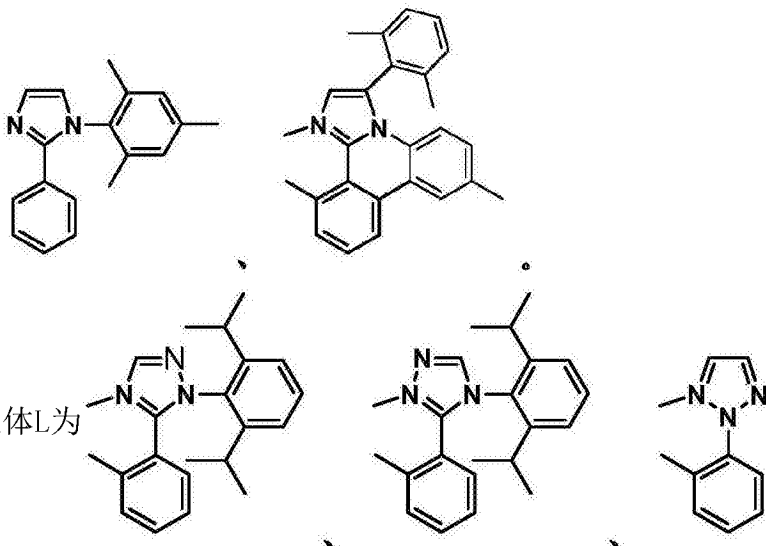
[0153] 因此,L优选选自通式(II)的碳烯配体,式(B)的配体,更优选乙酰丙酮根合或六氟乙酰丙酮根合;吡啶甲酸根合,水杨酸根合,8-羟基喹啉根合和通式(III)的杂环非碳烯配体。

[0154] 按照本发明非常特别优选的配体L如下所示:

[0155]



[0156] 进一步优选的配体L为



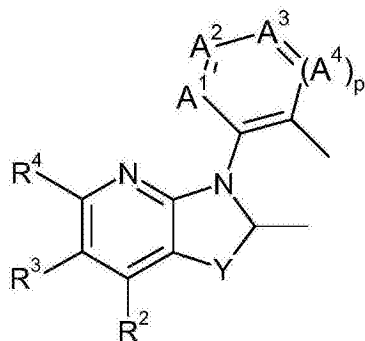
[0157] 在上述情况下单阴离子配体L的数目o为0、1、2。当o>1时,L配体可以相同或不同,优选相同。

[0158] 未带电配体K的数目m取决于是否已经借助碳烯配体和配体L达到Ir(III)的配位数6或Pt(II)的配位数4。当在使用Ir(III)的情况下n为3且使用3个单阴离子双齿碳烯配体时,在上述情况下m为0。当在使用Pt(II)的情况下n为2且使用2个单阴离子双齿碳烯配体时,在该情况下m同样为0。

[0159] 在优选实施方案中,通式(I)中的M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、n和o各自如下所定义:

[0160] 根据本发明,M为Ir或Pt,优选Ir。Ir优选以+3氧化态(Ir(III))存在于本发明配合物中。Pt以+2氧化态(Pt(II))存在于本发明配合物。

[0161] n通常为1、2或3。若M为Ir(III),则n优选为3,其中所有n个碳烯配体



更优选相同(均配型碳烯配合物)。m和o此时优选各自为0。

[0162] 若M为Pt(II),则n优选为1。此时式(I)中的o优选同样为1且m=0。合适的配体L如上

所述,其中L此时更优选为式(B)的配体。

[0163] 根据本发明,Y为 NR^1 、O、S或 $\text{C}(\text{R}^{10})_2$,优选 NR^1 。

[0164] 在Y为 NR^1 的优选情况下, R^1 在优选实施方案中为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,具有5-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-30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。

[0165] R^1 更优选为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,取代或未取代苯基,总共具有5或6个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基。

[0166] R^1 最优选选自苯基、甲苯基、~~苄基~~基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、异丙基和新戊基。

[0167] 因此,本发明尤其涉及本发明式(I)的金属-碳烯配合物,其中Y为 NR^1 ,其中 R^1 选自苯基、甲苯基、~~苄基~~基、噻吩基、呋喃基、吡啶基、甲基、异丙基和新戊基。

[0168] 在优选实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地为氢,具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有5-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-30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或具有给体或受体作用的基团。

[0169] 在优选实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30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或具有给体或受体作用的基团,后者选自卤素基团,优选F、Cl,更优选F、 CF_3 ,CN和 SiMe_3 ;

[0170] 或者

[0171] R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起可以形成任选取代的不饱和环,其任选被至少一个其他杂原子间隔、总共具有5-18个碳原子和/或杂原子且可以任选与至少一个被至少一个其他杂原子间隔和总共具有5-18个碳原子和或杂原子的任选取代的其他不饱和环稠合。

[0172] 根据本发明,不饱和环是单-、二-或多不饱和环,优选单不饱和环。

[0173] R^2 更优选为氢。

[0174] R^3 更优选为氢或具有1-20个碳原子的线性或支化烷基或总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环,更优选支化烷基或o,o'-二烷基化苯基环。

[0175] R^4 更优选为氢或具有1-20个碳原子的线性或支化烷基或总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环,更优选支化烷基或o,o'-二烷基化苯基环。

[0176] 在另一实施方案中, R^3 和 R^4 与它们所键合的碳原子一起形成总共具有5-18个碳原子的任选取代的不饱和环。

[0177] p在优选实施方案中为1。

[0178] 在一个实施方案中, A^1 基团为 CR^6 或N,优选 CR^6 , A^2 基团为 CR^7 或N,优选 CR^7 , A^3 基团为 CR^8 或N,优选 CR^8 ,并且 A^4 基团为 CR^9 或N,优选 CR^9 。在另一实施方案中, A^1 、 A^2 、 A^3 或 A^4 基团中的0、1或2个为N,更优选0或1个基团为N,最优选0个基团为N。

[0179] 在进一步优选的实施方案中, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢或具有1-20个碳原子的

线性或支化烷基, C₆-C芳基, 优选苯基或o, o'-二烷基化苯基或具有给体或受体作用的基团, 优选具有给体或受体作用的基团选自卤素基团, 优选F、Cl, 更优选F, CF₃, CN和SiMe₃; 更优选氢。

[0180] 在进一步优选的实施方案中, R⁶和R⁷或R⁷和R⁸或R⁸和R⁹与苯基环一起形成, 即R⁶和R⁷或R⁷和R⁸或R⁸和R⁹与这些基团所连接的碳原子形成任选取代的不饱和或芳族环, 其任选被至少一个杂原子间隔, 总共具有5、6或7个碳原子和/或杂原子且可以任选与至少一个被至少一个其他杂原子间隔和总共具有5-18个碳原子和或杂原子的任选取代的其他不饱和环稠合。这两个特定基团更优选与苯基环一起形成下列杂环: 二苯并呋喃、二苯并噻吩、茚、9, 10-二氢吡啶、咕吨、噻吨、吩嗪或吩恶嗪。

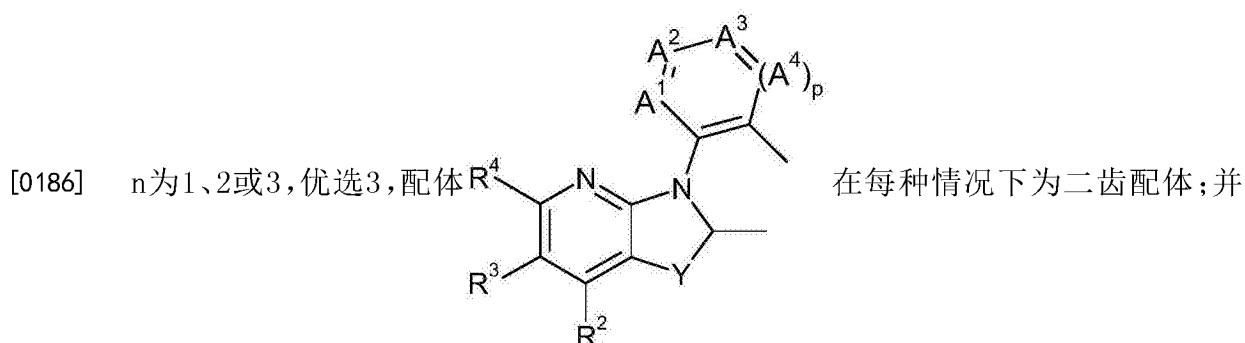
[0181] R¹⁰若存在的话则优选按照本发明独立地为具有1-20个碳原子的线性或支化烷基, 具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基, 总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基, 更优选线性烷基或取代或未取代苯基;

[0182] 或者

[0183] 两个R¹⁰基团与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和或不饱和环。

[0184] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及一种本发明的金属-碳烯配合物, 其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、L、m和o各自如下所定义:

[0185] M为Ir,



且所有n个配体更优选相同;

[0187] Y为NR¹,

[0188] R¹为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基, 具有5-20个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有6-30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,

[0189] R²、R³、R⁴独立地为氢, 具有1-6个碳原子的线性或支化烷基, 具有6-30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, 具有给体或受体作用的基团, 后者选自卤素基团, 优选F、Cl, 更优选F; CF₃, CN和SiMe₃;

[0190] 或者

[0191] R²和R³或R³和R⁴与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的不饱和、饱和或芳族环, 其任选被至少一个其他杂原子间隔, 总共具有5-18个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的其他饱和或不饱和或芳族环稠合,

[0192] p为1;

[0193] A^1 为 CR^6 ;

[0194] A^2 为 CR^7 ;

[0195] A^3 为 CR^8 ;

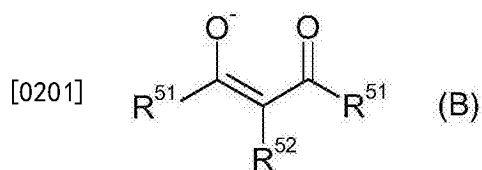
[0196] A^4 为 CR^9 ;

[0197] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢,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,具有给体或受体作用的基团,后者选自卤素基团,优选F、Cl,更优选F;CF₃,CN和SiMe₃;

[0198] 或者

[0199] R^6 和 R^7 , R^7 和 R^8 或 R^8 和 R^9 与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的饱和、不饱和或芳族环,其任选被至少一个杂原子间隔,总共具有5-18个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的其他饱和或不饱和或芳族环稠合,

[0200] L为单阴离子二齿配体,优选选自根据权利要求2的通式(II)的碳烯配体,式(B)的配体:



[0202] 其中

[0203] R^{51} 在每种情况下独立地为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、CF₃;具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代的苯基或2,6-二烷基苯基;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,

[0204] R^{52} 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,优选氢;

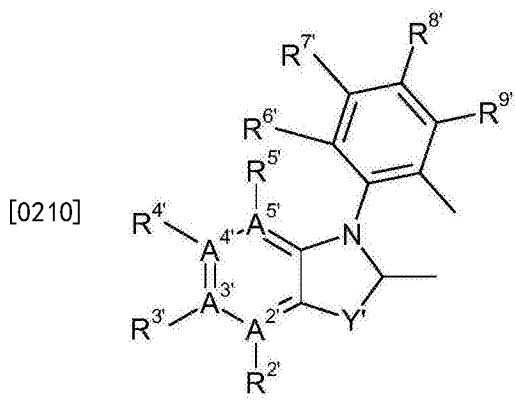
[0205] 其中式(B)的配体例如为乙酰丙酮根合或六氟乙酰丙酮根合;

[0206] 吡啶甲酸根合,水杨酸根合,8-羟基喹啉根合和通式(III)的杂环非碳烯配体;

[0207] m为0,

[0208] o为0、1或2,优选0;

[0209] 如下通式(A)的配体L除外:



[0211] 其中Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}和R^{10'}各自如下所定义：

[0212] Y'为NR^{1'}、O、S或C(R^{10'})₂，

[0213] A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}各自独立地为N或C，其中2个A' = 氮原子且至少一个碳原子存在于该环中的两个氮原子之间，

[0214] R^{1'}为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，

[0215] R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}在A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}和/或A^{5'}为N时各自为自由电子对或者在A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}和/或A^{5'}为C时各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0216] 或者

[0217] R^{3'}和R^{4'}与A^{3'}和A^{4'}一起形成任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和环，

[0218] R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}各自独立地为氢，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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有3-20个碳原子的环杂烷基，具有6-30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，具有给体或受体作用的基团，

[0219] 或者

[0220] R^{6'}和R^{7'}，R^{7'}和R^{8'}或R^{8'}和R^{9'}与它们所键合的碳原子一起形成任选被至少一个杂原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和、不饱和或芳族环，

[0221] 和/或

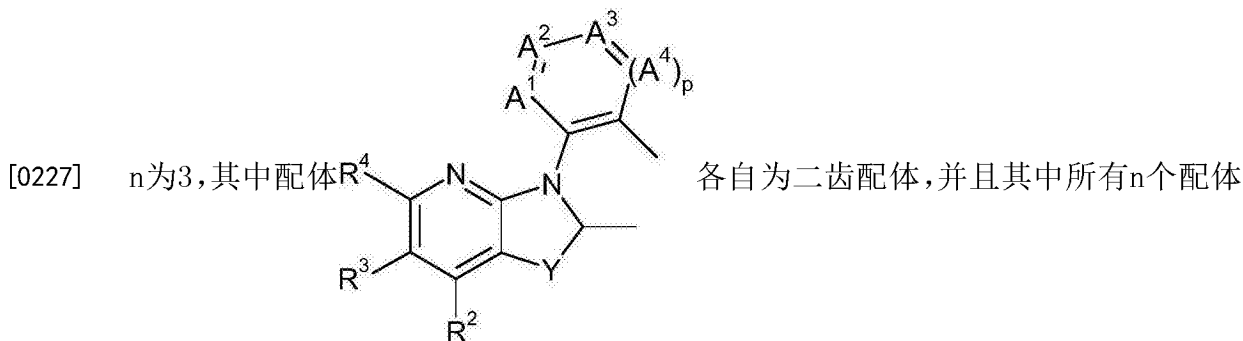
[0222] 若A^{5'}为C，则R^{5'}和R^{6'}一起形成任选包含杂原子、芳族单元、杂芳族单元和/或官能基团且总共具有1-30个碳原子和/或杂原子的饱和或不饱和、线性或支化桥，其上任选稠合包含碳原子和/或杂原子的取代或未取代5-8员环，

[0223] R^{10'}独立地为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，具有3-20个碳原子的环烷基，具有6-30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。

[0224] 通式(II)的碳烯配体和通式(III)的杂环非碳烯配体已经如上所定义。

[0225] 本发明更优选涉及本发明的金属-碳烯配合物,其中M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³⁷、A⁴⁸、p、L、m和o各自如下所定义:

[0226] M为Ir,



更优选相同；

[0228] Y为NR¹,

[0229] R¹为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,具有5-20个碳原子的取代或未取代环烷基,具有6-30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,

[0230] R^2 、 R^3 、 R^4 独立地为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基,尤其是o,o'-二烷基化或未取代苯基,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,具有给体或受体作用的基团,后者选自卤素基团,优选F、Cl,更优选F、 CF_3 、CN和SiMe₃;

[0231] 或者

[0232] R²和R³或R³和R⁴与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的不饱和、饱和或芳族环,其任选被至少一个其他杂原子间隔,总共具有5-7个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被至少一个其他杂原子间隔且总共具有5-7个碳原子和/或杂原子的任选取代的其他饱和或不饱和或芳族环稠合,

[0233] p为1;

[0234] A^1 为 CR^6 ;

[0235] A^2 为 CR^7 ;

[0236] A^3 为 CR^8 ;

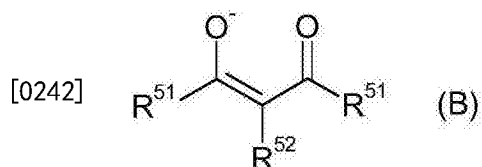
[0237] A^4 为 CR^9 ;

[0238] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地为氢,具有1-20个碳原子的线性或支化烷基,具有6-30个碳原子的芳基,具有给体或受体作用的基团,后者选自卤素基团,优选F、Cl,更优选F;CF₃, CN和SiMe₃;

[0239] 或者

[0240] R⁶和R⁷, R⁷和R⁸或R⁸和R⁹与它们所键合的碳原子一起形成任选取代的芳族环, 其任选被一个氮或氧原子间隔, 总共具有5-18个碳原子和/或杂原子并且可以任选与至少一个任选被一个氮或氧原子间隔且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的其他芳族环稠合,

[0241] L为单阴离子二齿配体,其选自通式(II)的碳烯配体,式(B)的配体:



[0243] 其中

[0244] R^{51} 在每种情况下独立地为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、 CF_3 ;具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基,优选未取代的苯基或2,6-二烷基苯基;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,

[0245] R^{52} 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,优选氢;

[0246] 其中式(B)的配体例如为乙酰丙酮根合或六氟乙酰丙酮根合;

[0247] 吡啶甲酸根合,水杨酸根合,8-羟基喹啉根合和通式(III)的杂环非碳烯配体;

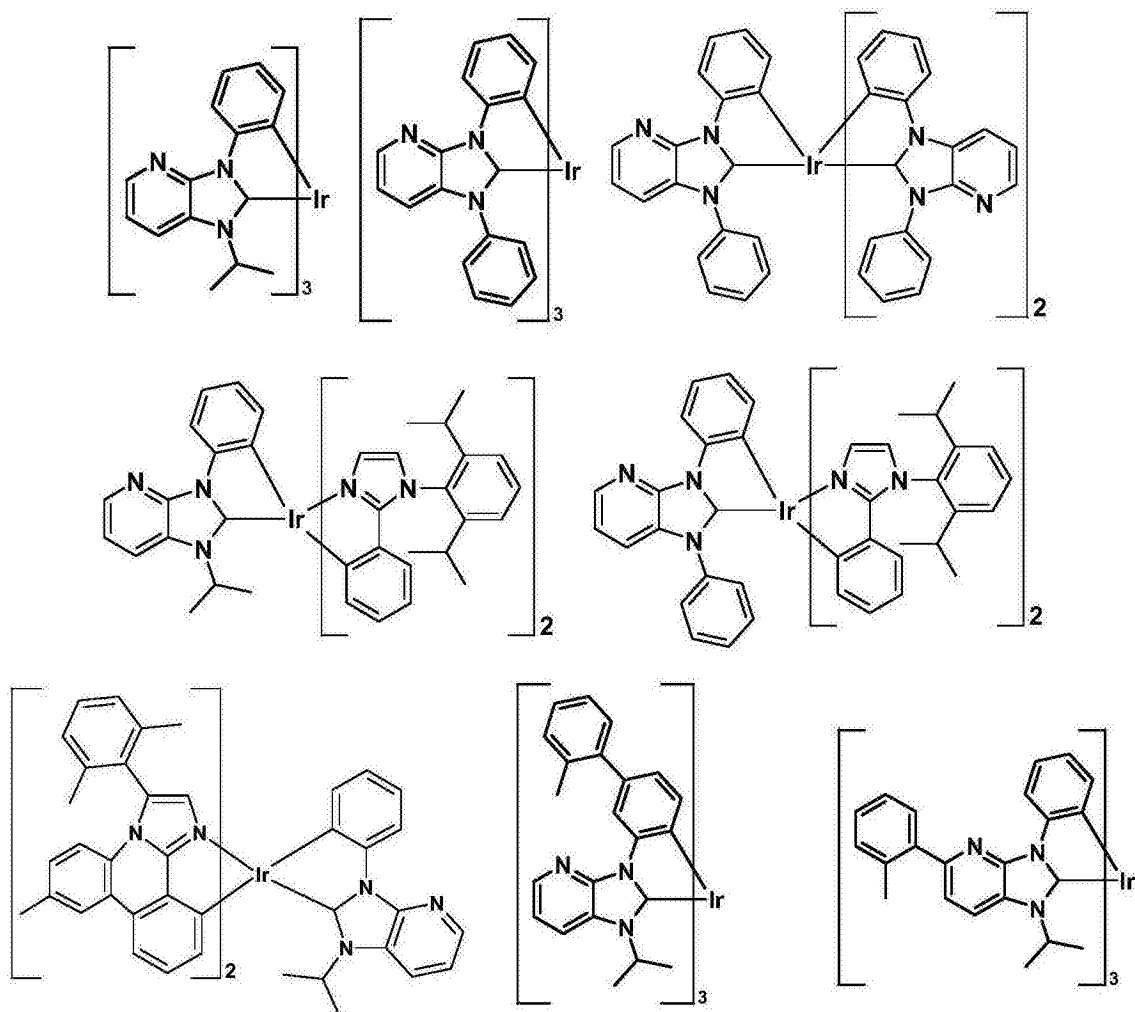
[0248] m为0,

[0249] o为0、1或2。

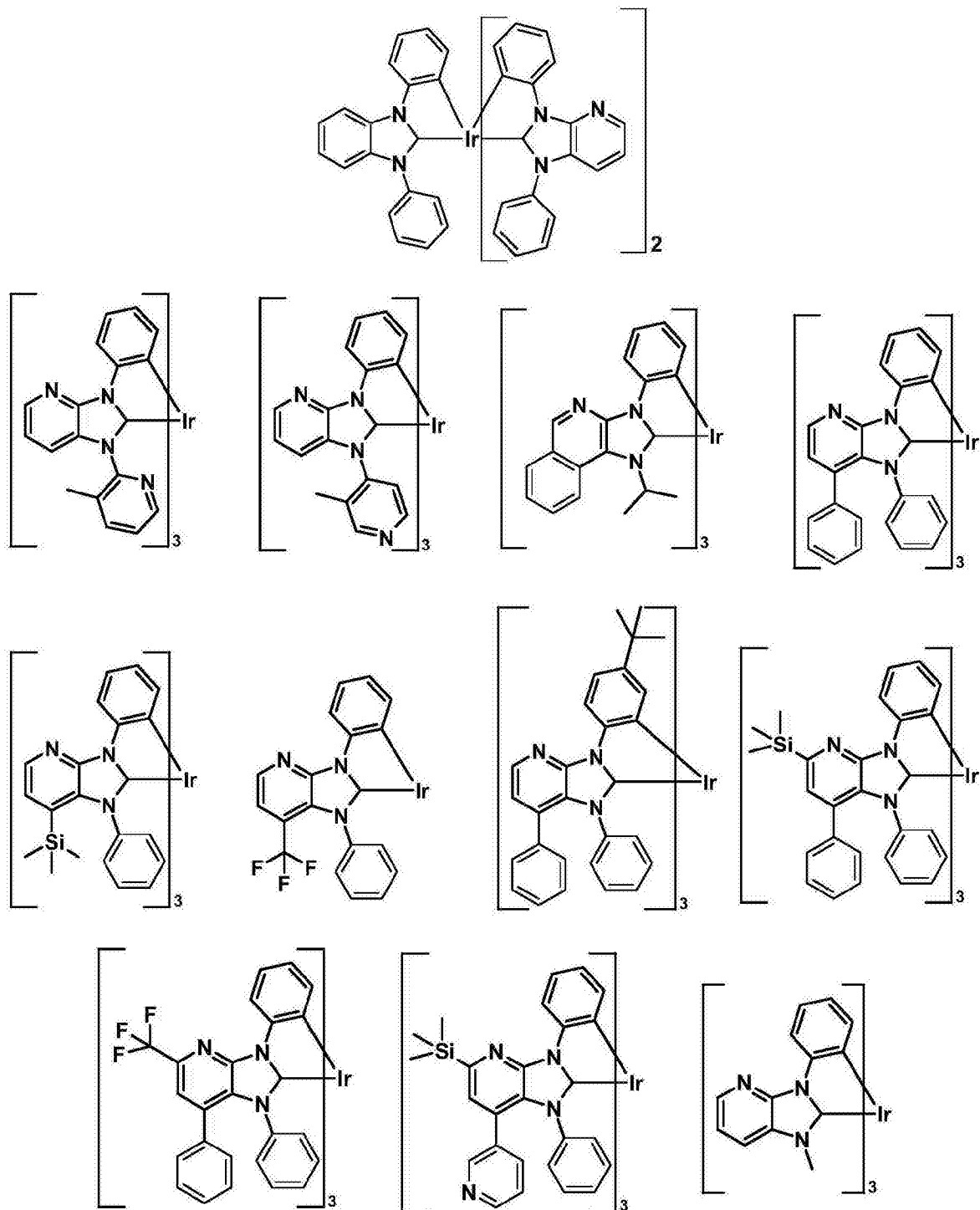
[0250] 其他上述优选和特别优选的实施方案相应地适用。

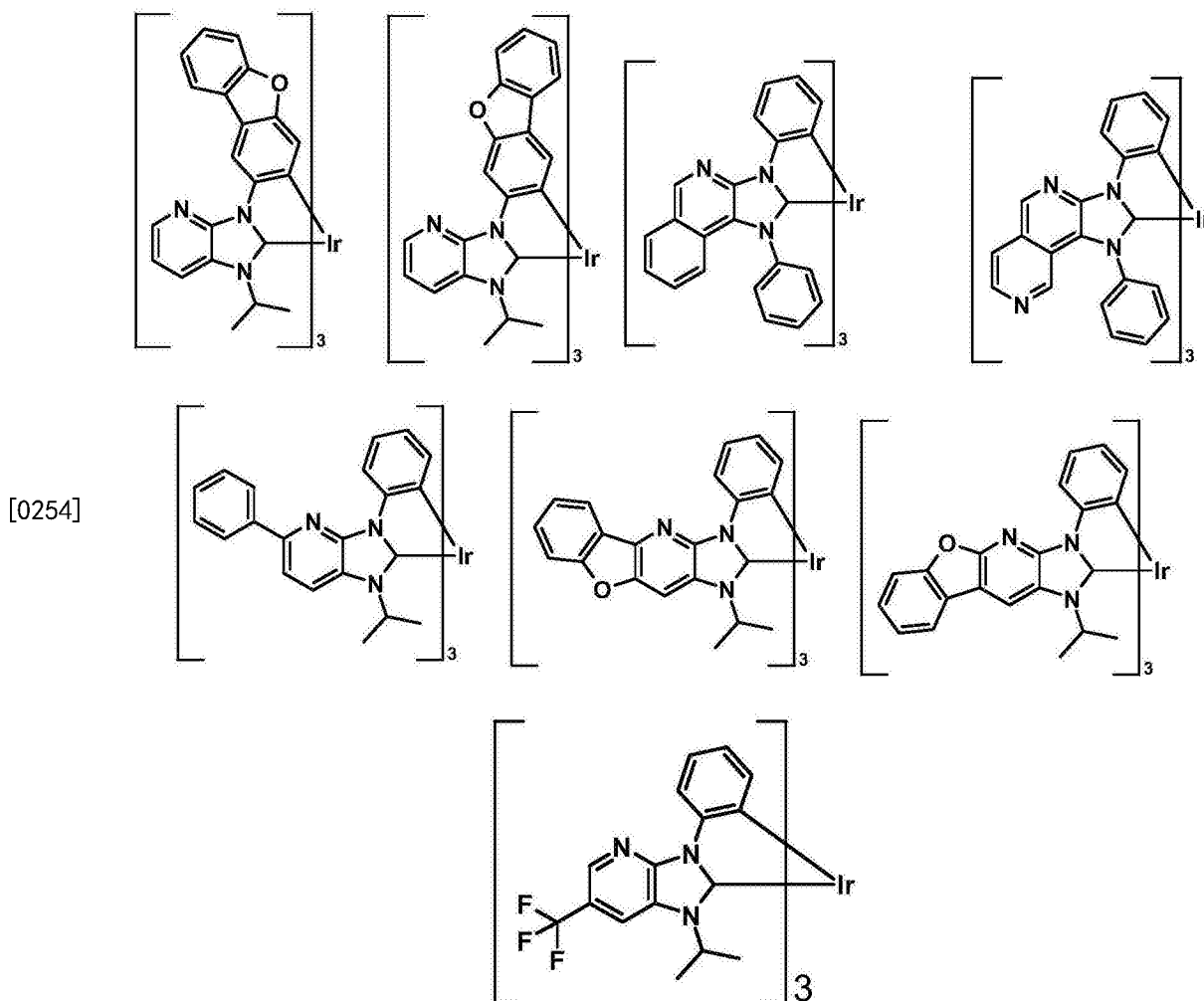
[0251] 非常特别优选的本发明通式(I)的金属-碳烯配合物如下所示。

[0252]



[0253]





[0255] 本发明均配型金属-碳烯配合物可以以面式或经式异构体形式存在。

[0256] 尤其在优选的通式(I)的均配型金属-碳烯配合物($n=3$, 其中所有 n 个碳烯配体相同)情况下, 面式异构体可以优选在OLED的发光层中用作基体材料或用作电荷阻挡剂, 而经式异构体可以优选在OLED中用作发射体材料。

[0257] 因此, 本申请的特别优选实施方案涉及一种包含至少一种通式(I)的均配型金属-碳烯配合物作为发射体材料的OLED, 其中优选以其经式异构体形式使用式(I)的均配型金属-碳烯配合物。然而, 原则上式(I)的面式和经式异构体的混合物或式(I)的面式异构体适合作为OLED中的发射体材料。

[0258] 在异配型金属-碳烯配合物的情况下, 可能存在4种不同异构体。该异配型配合物优选用作发射体材料和/或电荷传输材料。

[0259] 本发明额外还涉及一种通过使包含M的合适化合物与合适配体或配体前体接触而制备本发明金属-碳烯配合物的方法。

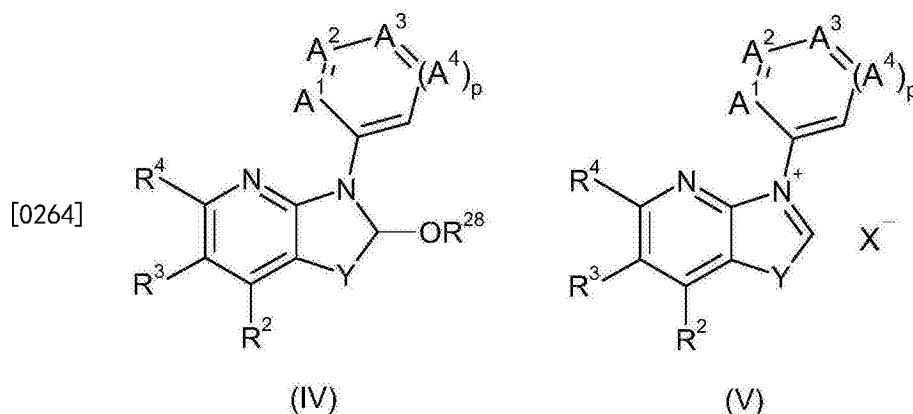
[0260] 在本发明方法的优选实施方案中, 使包含合适金属M, 即铱或铂, 优选铱的合适化合物与合适的碳烯配体—优选呈作为游离碳烯的脱质子形式或呈被保护碳烯形式, 例如作为银-碳烯配合物—接触。合适的前体化合物包含应存在于通式(I)的配合物中的合适取代基 R^1 – R^4 、 R^6 – R^9 和 R^{10} 。

[0261] 因此, 本发明更具体涉及其中所用配体前体为对应的Ag-碳烯配合物的本发明方

法。

[0262] 在本发明方法的进一步优选实施方案中,所用配体前体为与合适的含M化合物反应的有机化合物。碳烯可以通过例如在升高的温度下和/或在减压下和/或使用结合所消去的醇分子的分子筛除去挥发性物质,例如低级醇如甲醇、乙醇而从碳烯配体的前体释放。

[0263] 本发明还涉及一种通过使合适的含M化合物与通式(IV)或(V)的化合物接触而制备通式(I)的金属-碳烯配合物的本发明方法:



[0265] 其中Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴和p各自如已经对通式(I)的化合物所定义,以及R²⁸或X如下所定义:

[0266] R²⁸独立地为SiR²⁹R³⁰R³¹、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,

[0267] X为F、Cl、Br、I、PF₆、BF₄,

[0268] R²⁹、R³⁰、R³¹各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

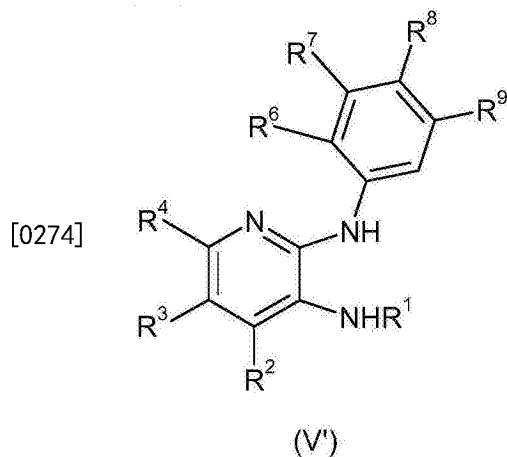
[0269] 芳基、杂芳基、烷基、环烷基和杂环烷基的定义已经如上所述。

[0270] 在特别优选的实施方案中,R²⁸为烷基,尤其是C₁-C₂₀烷基,优选C₁-C₁₀烷基,更优选C₁-C₈烷基,例如甲基,乙基,丙基如正丙基、异丙基,丁基如正丁基、异丁基、叔丁基,戊基,己基,庚基或辛基。

[0271] 在通式(IV)的化合物中的R²⁸最优选为甲基或乙基。

[0272] 通式(IV)和(V)的化合物通常可以通过本领域熟练技术人员已知的方法得到。

[0273] 在按照本发明特别优选的Y为NR¹,A¹为R⁶,A²为R⁷,A³为R⁸,A⁴为R⁹且p为1的情况下,例如可以通过使通式(V')的化合物与通式(VI)的化合物反应而得到通式(IV)的相应化合物:



[0275] $\text{HC}(\text{OR}^{28})_3$ (VI),

[0276] 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{28} 各自如上面已经对通式(I)或(IV)的化合物所定义。

[0277] 通式(IV)的化合物的该制备可以在溶剂存在或不存在下进行。合适的溶剂如下所述。在优选实施方案中,在本体中制备通式(IV)的化合物,或者将通式(VI)的化合物过量加入,从而使其起溶剂的作用。

[0278] 通式(V')和(VI)的化合物可市购和/或可以通过本领域熟练技术人员已知的方法得到;例如,通式(V')的化合物可以通过使合适的氯化物与合适的胺反应而得到。

[0279] 通式(IV)的化合物通常在10–150°C,优选40–120°C,更优选60–110°C的温度下制备。

[0280] 反应时间通常为2–48小时,优选6–24小时,更优选8–16小时。

[0281] 在反应结束之后,所需产物可以通过本领域熟练技术人员已知的常规方法如过滤、重结晶、柱层析等分离和提纯。

[0282] 包含合适金属M,优选铱的合适化合物,尤其是配合物对本领域熟练技术人员而言是已知的。特别合适的包含铂或铱的化合物例如包含配体如卤化物,优选氯化物,1,5-环辛二烯(COD),环辛烯(COE),膦,氰化物,烷醇盐,拟卤化物和/或烷基。

[0283] 特别优选的包含合适金属,尤其是铱的配合物选自 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BARF}$ (BARF=硼酸四[3,5-二(三氟甲基)苯基]酯), $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}_2]_2$, K_2PtCl_6 及其混合物。

[0284] 碳烯配体前体优选在反应之前例如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(metalate)、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、 Ag_2O 和磷腈碱脱质子。特别优选用 Ag_2O 脱质子而得到相应的Ag-碳烯,后者与包含M的化合物反应而得到本发明配合物。

[0285] 使用通式(IV)或(V)的化合物制备通式(I)的配合物的本发明方法具有的优点是通式(IV)和(V)的化合物是稳定的中间体,其可以容易地处理并且可以在标准实验室条件下分离。此外,通式(IV)和(V)的化合物可溶于常规有机溶剂中,从而可以在均相溶液中制备本发明通式(I)的化合物,因此可能更易后处理所需产物,即通式(I)的配合物,例如分离和/或提纯。

[0286] 该接触优选在溶剂中进行。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或脂族溶剂,例如苯、甲苯、二甲苯或苯,环状或无环醚,例如二噁烷或THF,醇,酯,酰胺,酮,腈,卤代化合物及其混合物。特别优选的溶剂是甲苯、二甲苯类、苯和二噁烷。

[0287] 所用金属-非碳烯配合物与所用碳烯配体前体的摩尔比通常为1:10–10:1,优选1:1–1:6,更优选1:2–1:5。

[0288] 接触通常在20–200°C,优选50–150°C,更优选60–130°C的温度下进行。

[0289] 反应时间取决于所需碳烯配合物且通常为0.02–50小时,优选0.1–24小时,更优选1–12小时。

[0290] 在该反应之后得到的通式(I)的配合物可以任选通过本领域熟练技术人员已知的

方法,例如洗涤、结晶或层析提纯,并且可以任选在同样为本领域熟练技术人员已知的条件下异构化,例如使用酸调节、以热方式或以光化学方式。

[0291] 本发明式(I)的金属-碳烯配合物可以用于电子组件,例如选自诸如有机发光二极管(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)的开关元件的有机电子组件,优选在OLED中使用式(I)的金属-碳烯配合物。

[0292] 在优选实施方案中,该有机电子组件为包含发光层的OLED,其中发光层包含至少一种本发明式(I)的金属-碳烯配合物。

[0293] 上述式(I)的金属-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电磁光谱的红色、绿色以及尤其是蓝色区域中呈现电致发光的相应配合物。本发明通式(I)的金属-碳烯配合物因此非常适合作为发射体物质,因为它们在电磁光谱的可见区域中,例如在400-800nm,优选400-600nm处具有发射(电致发光)。本发明配合物使得可以提供在电磁光谱的红色、绿色和蓝色区域中具有电致发光的化合物。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。

[0294] 此外,本发明通式(I)的金属-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。

[0295] 本发明通式(I)的金属-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。

[0296] 本发明通式(I)的金属-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。

[0297] 因此,本申请进一步提供了一种包含至少一种本发明通式(I)的金属-碳烯配合物的OLED。本发明通式(I)的金属-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。

[0298] 本申请还提供了通式(I)的金属-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。

[0299] 有机光二极管原则上由许多层形成,例如:

[0300] -阳极(1)

[0301] -空穴传输层(2)

[0302] -发光层(3)

[0303] -电子传输层(4)

[0304] -阴极(5)

[0305] 然而,还可能的是该OLED不具有所有上述层;例如,包含层(1)(阳极)、(3)(发光层)和(5)(阴极)的OLED同样合适,此时层(2)(空穴传输层)和(4)(电子传输层)的功能由相邻层承担。具有层(1)、(2)、(3)和(5)或层(1)、(3)、(4)和(5)的OLED同样是合适的。

[0306] 通式(I)的金属-碳烯配合物优选在发光层(3)中用作发射体分子和/或基体材料。本发明通式(I)的金属-碳烯配合物除了在发光层(3)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(2)或电子传输层(4)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(2)(空穴传输材料)中用作电荷传输材料。

[0307] 因此,本申请进一步提供了包含至少一种本发明通式(I)的金属-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。优选通式(I)的金属-碳烯配合物已经如上所述。

[0308] 在另一实施方案中,本发明涉及由至少一种本发明通式(I)的金属-碳烯配合物构成的发光层。

[0309] 按照本发明使用的通式(I)的金属-碳烯配合物可以存在于发光层中,即没有其他添加剂。然而,还可能的是除了按照本发明使用的通式(I)的金属-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'-二基唑联苯(CDP)或叔芳族胺。当使用稀释剂材料时,本发明通式(I)的金属-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%。本发明通式(I)的金属-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通式(I)的金属-碳烯配合物和至少一种基体材料。

[0310] 合适的基体材料除了上述稀释剂材料外原则上为下文作为空穴和电子传输材料提及的材料,以及碳配合物,例如式(I)的碳烯配合物或在WO 2005/019373中提到的碳烯配合物。特别合适的是基唑衍生物,例如4,4'-二(基唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯(CDBP)、4,4'-二(基唑-9-基)联苯(CBP)、1,3-二(N-基唑基)苯(mCP),以及在下列申请中提到的基体材料:WO2008/034758,WO2009/003919。

[0311] 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:WO 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,WO 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),WO 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,WO 2009008099化合物号1-110,WO 2008140114化合物1-1至1-50,WO 2008090912化合物OC-7至OC-36和Mo-42至Mo-51的聚合物,JP 2008084913H-1至H-70,WO 2007077810化合物1-44,优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44,WO 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,WO 2008029729化合物1-1至1-36(的聚合物),WO 20100443342HS-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,WO 2009063757优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,WO 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,WO 2008029652基于单体1-1至1-52的(共)聚合物,WO 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,WO 2010090077化合物1-55,WO 2010079678化合物H1-H42,WO 2010067746,WO 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,WO 2008072596化合物1-45,JP 2010021336化合物H-1至H-38,优选H-1,WO 2010004877化合物H-1至H-60,JP 2009267255化合物1-1至1-105,WO2009104488化合物1-1至1-38,WO 2009086028,US 2009153034,US 2009134784,WO 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,WO 2009060742化合物2-1至2-56,WO 2009060757化合物1-1至1-76,WO 2009060780化合物1-1至1-70,WO 2009060779化合物1-1至1-42,WO 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,WO 2007119816化合物1-37,WO 2010087222化合物H-1至H-31,WO 2010095564化合物HOST-1至HOST-61,WO 2007108362,WO 2009003898,WO 2009003919,WO 2010040777,US 2007224446和WO 06128800。

[0312] 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。通式(X)的化合物的优选实施方案同样如下所述。

[0313] OLED的上述层中各层又可以由两层或更多层形成。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。所提到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所述具有有机层或金属电极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异配型配合物最佳匹配。

[0314] 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使电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)与阴极的功函匹配。

[0315] 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组成。

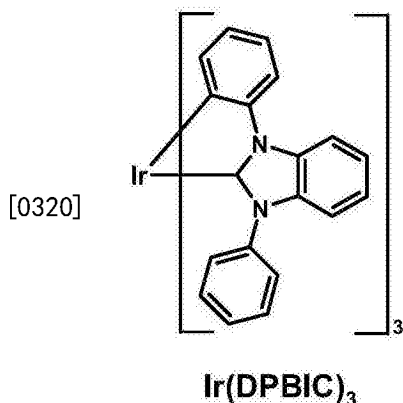
[0316] 适合上述层(阳极、阴极、空穴和电子注入材料、空穴和电子传输材料以及空穴和电子阻挡剂材料、基体材料、荧光和磷光发光体)的材料对本领域熟练技术人员是已知的并且例如描述于H.Meng,N.Herron,Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices(在有机发光材料和器件中用于有机发光器件的有机小分子材料),编辑:Z.Li,H.Meng,Taylor&Francis,2007,第3章,第295-411页。

[0317] 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。当阳极要透明时,则通常使用元素周期表第12、13和14族的混合金属氧化物,例如铟-锡氧化物(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。阳极或阴极中的至少一种应至少部分透明以使能够发射形成的光。

[0318] 用于本发明OLED的层(2)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(α -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)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙氨基)苯甲醛二苯基胺(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-(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙氨基)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-甲苯基)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。常用的空穴传输聚合物选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。同样可以通过将空穴传输分子掺杂到聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子是上述分子。

[0319] 此外,在一个实施方案中可以使用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)的碳烯配合物,如WO 2005/019373 A2,WO 2006/056418 A2,WO 2005/113704,WO 2007/115970,WO 2007/115981和WO 2008/000727中所述的碳烯配合物。合适碳烯配合物的一个实例是下式的Ir(DPBIC)₃:



[0321] 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降至最小。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 Electronics2003,4,89-103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-掺杂通过加入氧化性材料实现。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MoO₂、MoO₃、WO_x、ReO₃和/或V₂O₅,优选MoO₃和/或ReO₃,更优选ReO₃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:7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(F₄-TCNQ)、2,5-二(2-羟基乙氧基)-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷、双(四正丁基胺)四氰基联苯醌二甲烷,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(F₆-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EP 09153776.1中所提到的醌化合物。

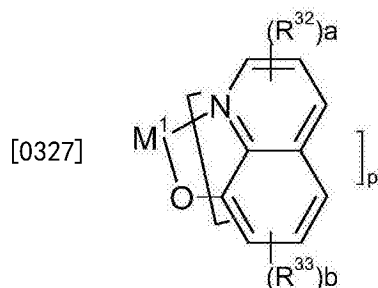
[0322] 用于本发明OLED的层(4)的合适电子传输材料包括与oxinoid化合物螯合的金属如三(8-羟基喹啉根合)铝(Alq_3), 基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉($\text{DDPA}=\text{BCP}$)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)或公开于EP1786050、EP1970371或EP1097981中的菲咯啉衍生物以及唑类化合物如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。层(4)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(4)优选改进电子的迁移性并降低激子的猝灭。

[0323] 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,或至少一种根据下式(VIII)的吡啶化合物,优选下式(VIIIa)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如下所述(式VII)。

[0324] 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降至最小。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-掺杂通过加入还原性材料实现。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,例如8-羟基喹啉锂(Liq), 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或如EP 1837926 B1中所述化合物的混合物。

[0325] 因此,本发明还涉及一种本发明的OLED,其包含含有至少两种不同材料的电子传输层,这两种材料中的至少一种材料是电子传导的。

[0326] 在优选实施方案中,电子传输层包含至少一种通式(VII)的化合物:



[0328] 其中

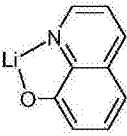
[0329] R^{32} 和 R^{33} 各自独立地为F, C_1 - C_8 烷基或任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代的 C_6 - C_{14} 芳基,或者

[0330] 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;

[0331] a和b各自独立地为0,或1、2或3,

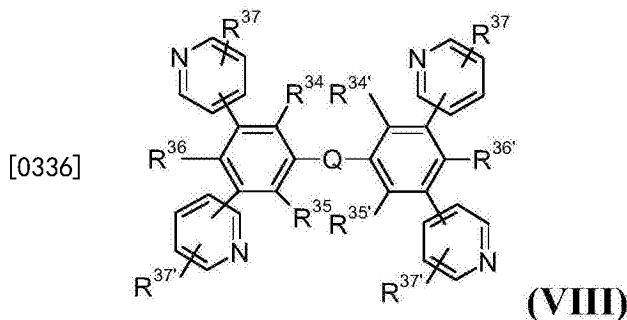
[0332] M^1 为碱金属原子或碱土金属原子,

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 在进一步优选的实施方案中,该电子传输层包含至少一种式(VIII)化合物:



[0337] 其中

[0338] 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,

[0339] Q 为亚芳基或亚杂芳基,它们各自任选被G取代;

[0340] D为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{40}-$ 、 $-SiR^{45}R^{46}-$ 、 $-POR^{47}-$ 、 $-CR^{38}=CR^{39}-$ 或 $-C\equiv C-$;和

[0341] E为 $-OR^{44}$ 、 $-SR^{44}$ 、 $-NR^{40}R^{41}$ 、 $-COR^{43}$ 、 $-COOR^{42}$ 、 $-CONR^{40}R^{41}$ 、 $-CN$ 或F;

[0342] 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,

[0343] 其中

[0344] 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;

[0345] 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

[0346] R^{40} 和 R^{41} 一起形成6员环;

[0347] 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,

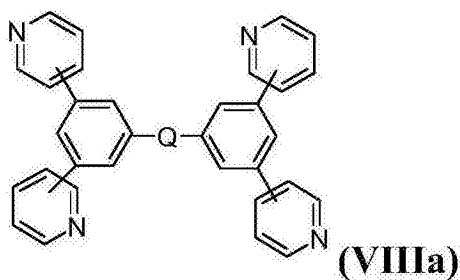
[0348] R^{44} 为 C_6 - C_{18} 芳基,被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基或被O间隔的 C_1 - C_{18} 烷基,

[0349] 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,

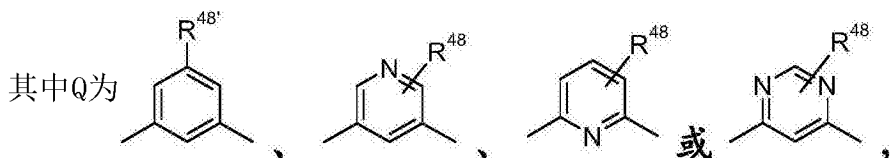
[0350] R^{47} 为 C_1 - C_{18} 烷基, C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基。

[0351] 优选的式(VIII)化合物是式(VIIIa)化合物:

[0352]



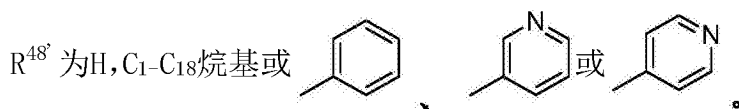
[0353]



[0354]

R⁴⁸为H或C₁-C₁₈烷基,以及

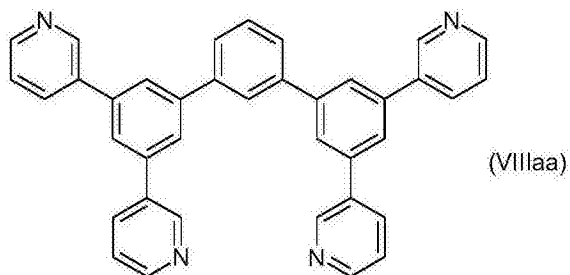
[0355]



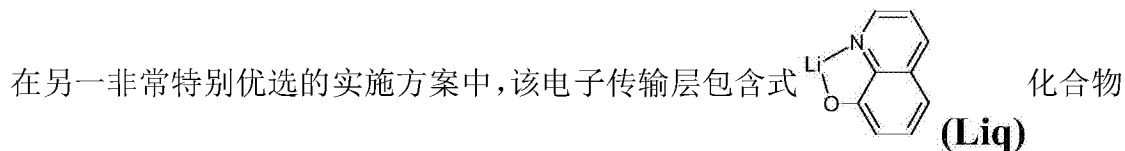
[0356]

特别优选式 (VIIIaa) 化合物:

[0357]

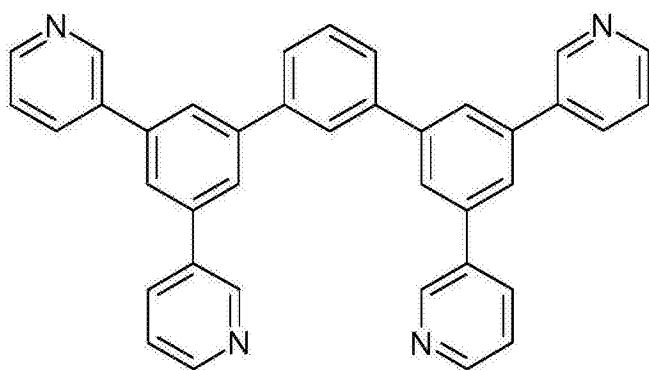


[0358]



和下式化合物:

[0359]

**VIIIaa.**

[0360] 在优选实施方案中,该电子传输层以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) 的量加起来总共为100重量%。

[0361] 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。

[0362] 式(VII)化合物的制备例如描述于Christoph Schmitz等,Chem.Mater.12(2000)3012-3019和W000/32717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。

[0363] 在优选实施方案中,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。

[0364] 在进一步优选的实施方案中,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。

[0365] 在进一步优选的实施方案中,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-羟基喹啉锂。

[0366] 上面作为空穴传输材料和电子传输材料提到的材料中有一些可以满足几种功能。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。

[0367] 阴极(5)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,还可以使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁的金属及其组合。此外,还可以在有机层和阴极之间施加含锂的有机金属化合物如8-羟基喹啉锂(Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃或LiF作为电子注入层以降低操作电压。

[0368] 本发明的OLED可以额外包含本领域熟练技术人员已知的其他层。例如,可以在层(2)和发光层(3)之间施加促进传输正电荷和/或使各层的带隙相互匹配的层。或者,该其他层可以用作保护层。以类似方式可以在发光层(3)和层(4)之间存在额外层,以促进传输负电荷和/或使各层的带隙相互匹配。或者,该层可以用作保护层。

[0369] 在优选实施方案中,本发明的OLED除了层(1)-(5)外还包含至少一个下述其他层:

[0370] -在阳极(1)和空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0371] -在空穴传输层(2)和发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0372] -在发光层(3)和电子传输层(4)之间的空穴阻挡层;

[0373] -在电子传输层(4)和阴极(5)之间的电子注入层。

[0374] 然而,如上所述还可能的是OLED不具有所有的所述层(1)-(5);例如,包含层(1)(阳极)、(3)(发光层)和(5)(阴极)的OLED同样是合适的,此时层(2)(空穴传输层)和(4)(电子传输层)的功能由相邻层承担。具有层(1)、(2)、(3)和(5)或层(1)、(3)、(4)和(5)的OLED同样是合适的。

[0375] 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W000/70655中。

[0376] 此外,层(1)、(2)、(3)、(4)和(5)中的一些或所有可以进行表面处理以增加电荷载流子的传输效率。所述各层的材料选择优选通过得到具有高效率的OLED确定。

[0377] 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)和其他技术。

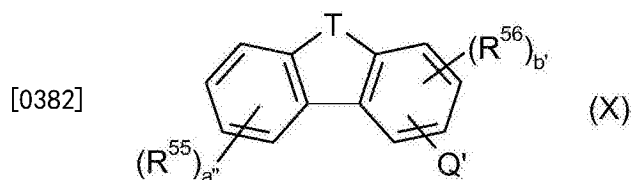
[0378] 在替换方法中,可以由在合适溶剂中的溶液或分散体而施涂有机层,此时使用本领域熟练技术人员已知的涂敷技术。合适的涂敷技术例如是旋涂、浇铸方法、Langmuir-

Blodgett (“LB”) 方法、喷墨印刷方法、浸涂、凸版印刷、丝网印刷、刮刀涂敷、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,因为它们实施起来特别简单和廉价。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,涂敷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。

[0379] 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。

[0380] 不同层通常具有如下厚度:阳极(2) **500-5000Å**,优选**1000-2000Å(埃)**;空穴传输层(3) **50-1000Å**,优选**200-800Å**;发光层(4) **10-1000Å**,优选**100-800Å**;电子传输层(5) **50-1000Å**,优选**200-800Å**;阴极(6) **200-10 000Å**,优选**300-5000Å**。此外,同样可以通过混合而组合几层。例如,可以将空穴传输材料与发光层的材料混合,然后一起施加。空穴和电子的复合区在本发明OLED中的位置以及因此该OLED的发射光谱可能受各层的相对厚度和浓度比的影响。该OLED中各层的层厚之比取决于所用材料。这意味着电子传输层厚度的选择优选应使电子/空穴复合区位于发光层中。OLED中各层的层厚之比取决于所用材料。任何所用额外层的层厚对本领域熟练技术人员是已知的。

[0381] 在优选实施方案中,本发明涉及一种包含至少一种本发明金属-碳烯配合物和至少一种通式(X)的化合物的OLED:

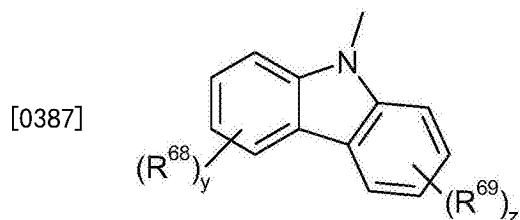


[0383] 其中

[0384] T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷,优选S或O,更优选O;

[0385] R⁵⁷为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0386] Q' 为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷,优选-NR⁵⁸R⁵⁹;更优选



[0388] 其中

[0389] R⁶⁸、R⁶⁹各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;优选甲基、咪唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基;

[0390] y、z各自独立地为0、1、2、3或4,优选0或1;

[0391] R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $SiR^{70}R^{71}R^{72}$ 、 Q' 基团或具有给体或受体作用的基团；

[0392] a'' 为0、1、2、3或4；

[0393] b' 为0、1、2或3；

[0394] R^{58} 、 R^{59} 与氮原子一起形成环状基团，该环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或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作用的基团的取代基取代和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团稠合，其中稠合的基团可以未被取代或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作用的基团的取代基取代；

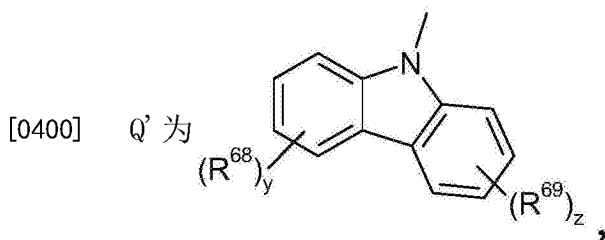
[0395] R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0396] 或者

[0397] 两个通式(X)的单元经由任选被至少一个杂原子的线性或支化的饱和或不饱和桥、经由键或经由O相互桥接。

[0398] 优选式(X)化合物，其中：

[0399] T为S或O，优选O，以及

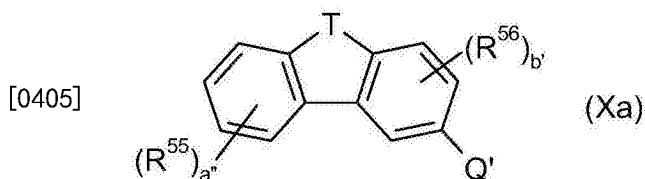


[0401] 其中

[0402] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基；优选甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基；

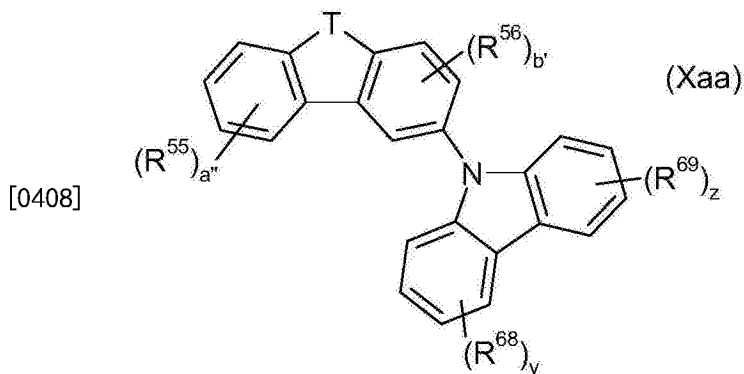
[0403] y 、 z 各自独立地为0、1、2、3或4，优选0或1。

[0404] 特别优选的式(X)化合物具有下式(Xa)：



[0406] 其中各符号和指数 Q' 、T、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

[0407] 非常特别优选的式(X)化合物具有下式(Xaa)：



[0409] 其中各符号和指数 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、 T 、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

[0410] 在非常特别优选的实施方案中,在式(Xaa)中:

[0411] T 为0或S,优选0;

[0412] a'' 为1;

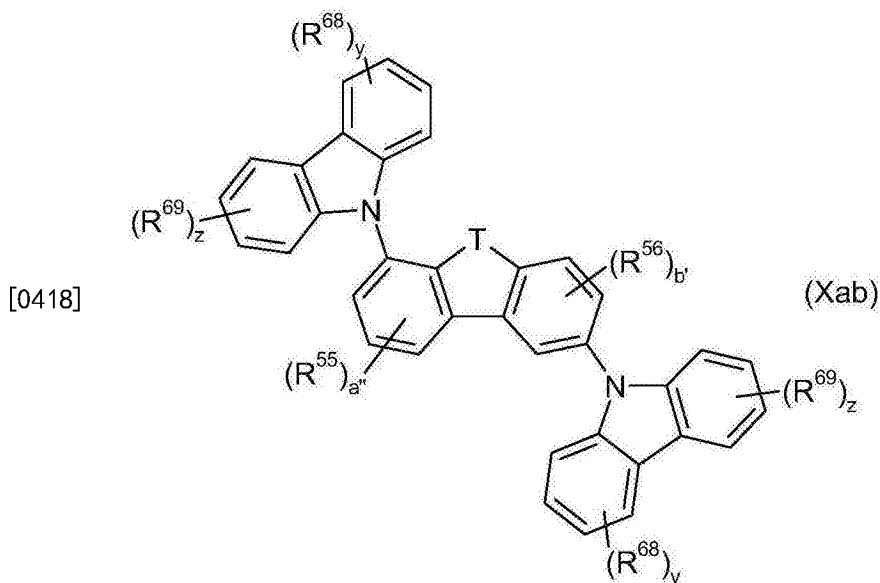
[0413] b' 为0;

[0414] y 、 z 各自独立地为0或1;以及

[0415] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基;

[0416] R^{55} 为取代的苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0417] 进一步优选的式(X)化合物具有下式(Xab):



[0419] 其中符号和指数 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、 T 、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自独立地如上所定义。

[0420] 在非常特别优选的实施方案中,在式(Xab)中:

[0421] T 为0或S,优选0;

[0422] a'' 为0;

[0423] b' 为0;

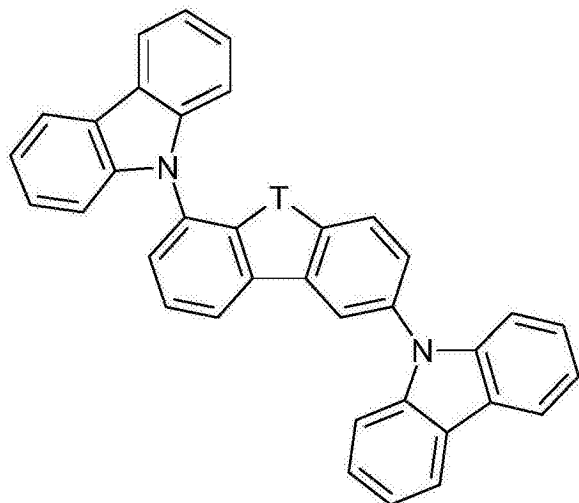
[0424] y 、 z 各自独立地为0或1;以及

[0425] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基;

[0426] R^{55} 为取代的苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0427] 非常特别优选的式(Xab)化合物为:

[0428]

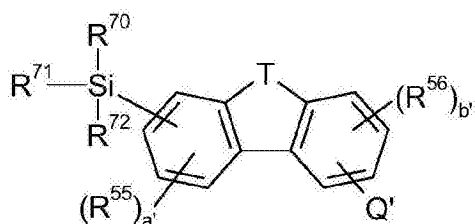


[0429] 其中T为O或S,优选O。

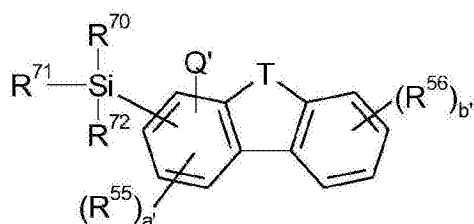
[0430] 式(X)化合物例如可以通过WO 2010079051、WO 2007/077810、JP 2009267255或US 20090017331 A1和WO 2009/003898中所述方法或类似于上述文献中所述方法制备。

[0431] 在进一步优选的实施方案中,式(X)化合物具有式(XI)或(XI*):

[0432]



(XI)



(XI*)

[0433] 其中

[0434] T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷;[0435] R⁵⁷为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;[0436] Q' 为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷;[0437] R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基或OR⁷³,[0438] R⁵⁵、R⁵⁶各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、Q基团或具有给体或受体作用的基团;

[0439] a'、b' 对式(XI)化合物而言各自独立地为0、1、2、3;对式(XI*)而言,a' 为0、1、2且b' 为0、1、2、3、4;

[0440] R⁵⁸、R⁵⁹与氮原子一起形成环状基团,该环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或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作用的基团的取代基取代和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团稠合,其中稠合的基团可以未被取代或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作用的基团的取代基取代;[0441] R⁷³各自独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,任选被OR⁷⁷基团取代;[0442] R⁷⁷各自独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、

R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0443] 或者

[0444] 两个通式(XI)和/或(XI*)的单元经由任选被至少一个杂原子的线性或支化的饱和或不饱和桥或经由O相互桥接，其中通式(XI)和/或(XI*)中的该桥在每种情况下与硅原子而不是 R^{71} 连接。

[0445] 通式(X)的化合物可以与所要求保护的配合物组合用作基体(稀释剂材料)、空穴/激子阻挡剂、电子/激子阻挡剂、电子传输材料或空穴传输材料，所要求保护的配合物此时优选用作发射体。包括至少一种式(X)化合物和式(I)化合物二者的本发明OLED呈现特别好的效率和寿命。取决于其中使用式(X)化合物的功能，它以纯净形式或以不同混合比存在。在特别优选的实施方案中，将一种或多种式(X)化合物在发光层中用作基体材料。

[0446] 对于通式(X)的化合物，尤其对于 R^{55} - R^{77} 基团：

[0447] 术语芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、链烯基、炔基和具有给体和/或受体作用的基团各自如下所定义：

[0448] 芳基应理解为指具有6-30个碳原子，优选6-18个碳原子的基础骨架的基团，该基础骨架由芳族环或多个稠合芳族环形成。合适的基础骨架例如为苯基、萘基、蒽基或菲基、茚基或芴基。该基础骨架可以未被取代(这意味着所有可取代的碳原子带有氢原子)或者可以在该基础骨架的一个、不止一个或所有可取代位置被取代。

[0449] 合适的取代基例如为氘，烷氧基，芳氧基，烷基氨基，芳基氨基，呋唑基，甲硅烷基 $SiR^{78}R^{79}R^{80}$ ，合适的甲硅烷基 $SiR^{78}R^{79}R^{80}$ 如下所述，烷基，优选具有1-8个碳原子的烷基，更优选甲基、乙基或异丙基，芳基，优选 C_6 芳基，其又可以被取代或未被取代，杂芳基，优选包含至少一个氮原子的杂芳基，更优选吡啶基和呋唑基，链烯基，优选带有一个双键的链烯基，更优选具有一个双键和1-8个碳原子的链烯基，炔基，优选具有一个叁键的炔基，更优选具有一个叁键和1-8个碳原子的炔基，或具有给体或受体作用的基团。合适的具有给体或受体作用的基团如下所述。取代的芳基最优选带有选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、卤素、拟卤素和氨基的取代基，优选芳基氨基。芳基优选为 C_6 - C_{18} 芳基，更优选 C_6 芳基，其任选被至少一个或不止一个上述取代基取代。 C_6 - C_{18} 芳基，优选 C_6 芳基，更优选具有0、1、2、3或4个，最优选0、1或2个上述取代基。

[0450] 杂芳基应理解为指与上述芳基的不同在于芳基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子替代且杂芳基的基础骨架具有5-18个环原子的基团。优选的杂原子是N、O和S。特别优选合适的杂芳基是含氮杂芳基。最优选该基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子，优选氮替代。该基础骨架优选选自诸如吡啶、嘧啶的体系以及5员杂芳烃如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。此外，杂芳基可以是稠合环体系，例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲咯啉基、呋唑基、氮杂呋唑基或二氮杂呋唑基。该基础骨架可以在该基础骨架的一个、不止一个或所有可取代位置被取代。合适的取代基与已经对芳基所述那些相同。

[0451] 烷基应理解为指具有1-20个碳原子，优选1-10个碳原子，更优选1-8个，最优选1-4个碳原子的基团。该烷基可以为支化或未支化的且任选可以被一个或多个杂原子，优选Si、N、O或S，更优选N、O或S间隔。此外，该烷基可以被一个或多个对芳基所述取代基取代。此外，按照本发明存在的烷基可以具有至少一个卤原子，例如F、Cl、Br或I，尤其是F。在另一实施

方案中,按照本发明存在的烷基可以完全被氟代。同样可能的是烷基带有一个或多个(杂)芳基。在本申请上下文中,例如苄基因此为取代的烷基。就此而言,上面所列所有(杂)芳基是合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基,非常特别优选甲基和乙基。

[0452] 环烷基应理解为指具有3-20个碳原子,优选3-10个碳原子,更优选3-8个碳原子的基团。该基础骨架可以未被取代(这意味着所有可取代的碳原子带有氢原子)或者可以在该基础骨架的一个、不止一个或所有可取代位置被取代。合适的取代基为上面对芳基所述的基团。同样可能的是环烷基带有一个或多个(杂)芳基。合适环烷基的实例是环丙基、环戊基和环己基。

[0453] 杂环烷基应理解为指与上述环烷基的不同在于环烷基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子替代的基团。优选的杂原子是N、O和S。最优选环烷基的基础骨架中一个或两个碳原子被杂原子替代。合适杂环烷基的实例是衍生于吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的基团。

[0454] 链烯基应理解为指对应于具有至少两个碳原子的上述烷基的基团,不同在于烷基的至少一个C-C单键被C-C双键替代。链烯基优选具有一个或两个双键。

[0455] 炔基应理解为指对应于具有至少两个碳原子的上述烷基的基团,不同在于烷基的至少一个C-C单键被C-C叁键替代。炔基优选具有一个或两个叁键。

[0456] $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ 基团应理解为指甲硅烷基,其中 R^{78} 、 R^{79} 和 R^{80} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{73} 。

[0457] $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$ 基团应理解为指甲硅烷基,其中 R^{74} 、 R^{75} 和 R^{76} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{73} 。

[0458] 在本申请上下文中,具有给体或受体作用的基团或取代基应理解为指下列基团:

[0459] 具有给体作用的基团应理解为指具有+I和/或+M效应的基团,而具有受体作用的基团应理解为指具有-I和/或-M效应的基团。优选的合适基团选自 C_1 - C_{20} 烷氧基, C_6 - C_{30} 芳氧基, C_1 - C_{20} 烷硫基, C_6 - C_{30} 芳硫基, $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$, OR^{73} ,卤素基团,卤代 C_1 - C_{20} 烷基,羰基($-\text{C}=\text{O}(\text{R}^{81})$),羰硫基($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{81})$),羰氧基($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{81})$),氧羰基($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{81})$),硫羰基($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{81})$),氨基($-\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$),拟卤素基团,酰胺基($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{81})$), $-\text{NR}^{81}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{83})$,膦酸酯($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$),磷酸酯($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{81})_2$),膦($-\text{PR}^{81}\text{R}^{82}$),氧化膦($-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{81})_2$),硫酸酯($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$),亚砷($-\text{S}(\text{O})(\text{R}^{81})$),磺酸酯($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{81}$),磺酰基($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{81}$),氨磺酰($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$), NO_2 ,硼酸酯($-\text{OB}(\text{OR}^{81})_2$),亚氨基($-\text{C}=\text{NR}^{81}\text{R}^{82}$),甲硼烷基团,锡酸酯基团,胂基团,胲基团,亚硝基,重氮基,乙烯基,亚砷亚胺,铝烷,锆烷,环硼氧烷和环硼氮烷。

[0460] 在上述具有给体或受体作用的基团中提到的 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 基团各自独立地为:取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,或 OR^{76} ,合适且优选的烷基和芳基已经如上所述。 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 基团更优选为 C_1 - C_6 烷基,例如甲基、乙基或异丙基或苯基。在优选实施方案中一在 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 的情况下— R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 优选各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代芳基,优选苯基。

[0461] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自 C_1 - C_{20} 烷氧基,优选 C_1 - C_6 烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基; C_6 - C_{30} 芳氧基,优选 C_6 - C_{10} 芳氧基,更优选苯氧基; $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$,其中 R^{81} 、 R^{82} 和 R^{83} 优选各自独立地为取代或未取代烷基或取代或未取代芳基,优选苯基,例如 SiPh_3 或

SiMe₃; 卤素基团, 优选F、Cl, 更优选F, 卤代C₁-C₂₀烷基, 优选卤代C₁-C₆烷基, 最优选氟代C₁-C₆烷基, 例如CF₃、CH₂F、CHF₂或C₂F₅; 氨基, 优选二甲氨基、二乙氨基或二芳基氨基, 更优选二芳基氨基; 拟卤素基团, 优选CN, -C(O)OC₁-C₄烷基, 优选-C(O)OMe, P(O)R₂, 优选P(O)Ph₂。

[0462] 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C₁-C₄烷基, 优选CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅, 卤素, 优选F, CN, SiR⁸¹R⁸²R⁸³, 合适的R⁸¹、R⁸²和R⁸³基团已经有说明, 例如SiMe₃, 二芳基氨基(NR⁸⁴R⁸⁵, 其中R⁸⁴、R⁸⁵各自为C₆-C₃₀芳基), -C(O)OC₁-C₄烷基, 优选-C(O)OMe, P(O)Ph₂。

[0463] 卤素基团优选应理解为指F、Cl和Br, 更优选F和Cl, 最优选F。

[0464] 拟卤素基团优选应理解为指CN、SCN和OCN, 更优选CN。

[0465] 上述具有给体或受体作用的基团不排除在本申请中提到, 但不包括在具有给体或受体作用的基团的上述列举中的其他基团和取代基具有给体或受体作用的可能性。

[0466] 芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、链烯基和具有给体和/或受体作用的基团如上所述可以被取代或未被取代。在本申请上下文中, 未取代基团应理解为指其中该基团的取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中, 被取代基团应理解为指其中一个或多个取代原子带有取代基代替在至少一个位置的氢原子的基团。合适的取代基是上面对芳基所述的取代基。

[0467] 当具有相同编号的基团在本申请化合物中出现不止一次时, 这些基团可以各自独立地具有所述定义。

[0468] 式(X)化合物中的基团T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷, 优选NR⁵⁷、S或O, 更优选O或S, 最优选O。

[0469] R⁵⁷基团为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 优选芳基、杂芳基或烷基, 更优选芳基, 其中上述基团可以未被取代或被取代。合适的取代基如上所述。R⁶⁵更优选为可以被上述取代基取代或未被取代的苯基。R⁵⁷最优选为未取代的苯基。

[0470] 式(X)化合物中的Q'基团为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷; 优选NR⁵⁸R⁵⁹、-P(O)R⁶⁰R⁶¹或-OR⁶⁷, 更优选-NR⁵⁸R⁵⁹。

[0471] R⁵⁸-R⁶⁷、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²和R⁷⁴-R⁷⁶基团各自如下所定义:

[0472] R⁵⁸、R⁵⁹与氮原子一起形成环状基团, 该环状基团具有3-10个环原子且可以未取代或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作用的基团的取代基取代和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状基团稠合, 其中稠合的基团可以未被取代或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作用的基团的取代基取代;

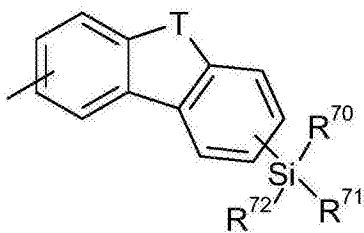
[0473] R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基或OR⁷³,

[0474] R⁷³独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 任选被一个OR⁷⁷基团取代,

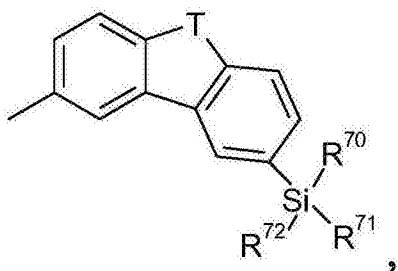
[0475] R⁷⁷独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,

[0476] R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 优选芳基或杂芳基, 其中这些基团可以未被取代或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作用的基团的基团取代, 更优选未取代或取代的苯基, 合适的取代基已经如上所述, 例如甲基或下式的基团:

[0477]

[0478] 其中基团T如对式 (XI) 或 (XI*) 化合物所定义且基团 R^{70} 、 R^{71} 和 R^{72} 如上所定义。[0479] R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 和 R^{67} 最优选各自独立地为苯基、甲苯基或下式的基团：

[0480]

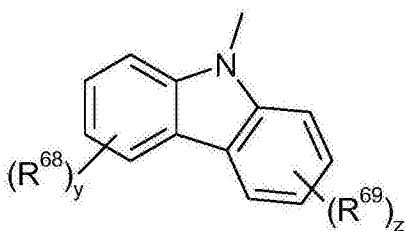


[0481] 其中T为NPh、S或O。

[0482] 优选合适的 $-NR^{58}R^{59}$ 基团的实例选自吡咯基、2,5-二氢-1-吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、二氢吡啶基、异二氢氮茛基、呋唑基、氮杂呋唑基、二氮杂呋唑基、咪唑基、咪唑啉基、苯并咪唑基、吡唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、苯并三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、1,3-噁唑基、1,3-噻唑基、哌啶基、吗啉基、9,10-二氢吡啶基和1,4-噁嗪基,其中上述基团未被取代或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作用的基团的取代基取代; $-NR^{58}R^{59}$ 基团优选选自呋唑基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、氮杂呋唑基和二氮杂呋唑基,其中上述基团未被取代或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作用的基团的取代基取代; $-NR^{58}R^{59}$ 基团更优选为可以未被取代或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作用的基团的取代基取代的呋唑基。

[0483] 特别优选的 $-NR^{58}R^{59}$ 基团为：

[0484]



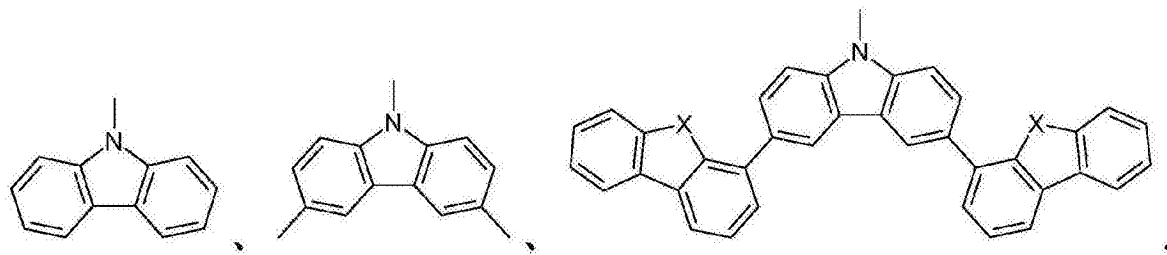
[0485] 其中

[0486] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;优选甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基;

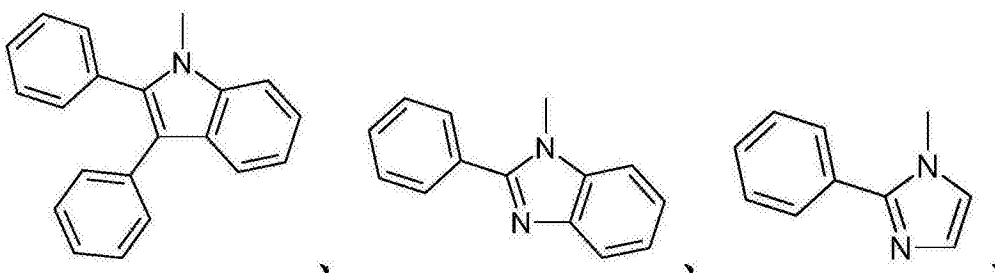
[0487] y 、 z 各自独立地为0、1、2、3或4,优选0或1;

[0488] 例如:

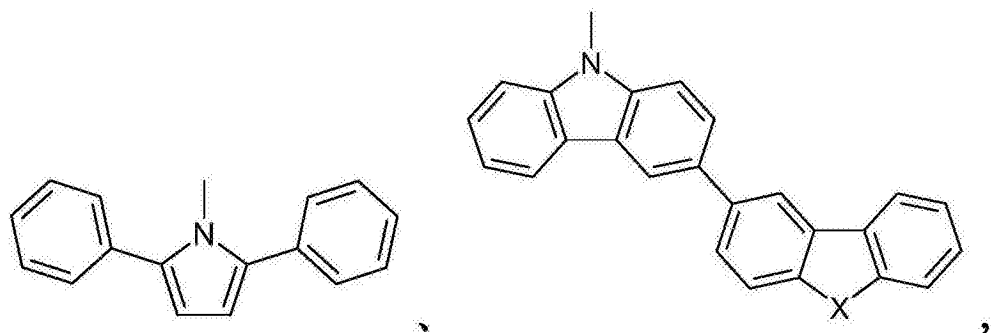
[0489]



[0490] 其中X为NPh、S或O；

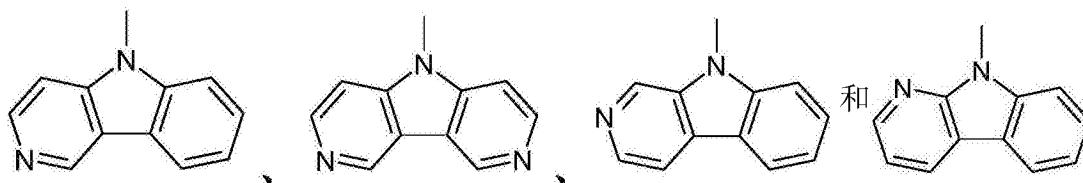


[0491]

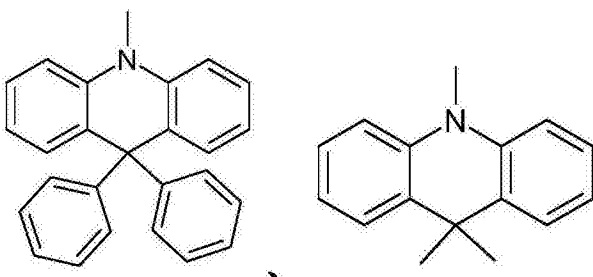


[0492] 其中X为NPh、S或O，

[0493]

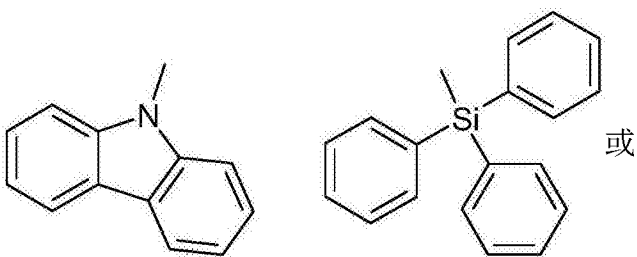


[0494]

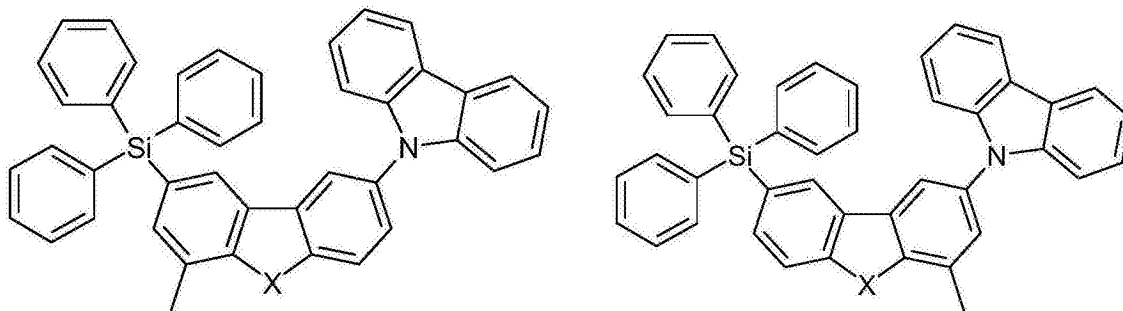


[0495] 式(X)化合物中的 R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、另一A基团或具有给体或受体作用的基团；优选各自独立地为烷基、芳基、杂芳基或具有给体或受体作用的基团。例如， R^{55} 或 R^{56} 可以各自独立地为：

[0496]



[0497]



[0498] 其中X为NPh、S或O。

[0499] 在式 (X) 化合物中, 可以存在a”个R⁵⁵基团和/或b’个R⁵⁶基团, 其中a”和b’为:

[0500] a”为0、1、2、3或4; 优选独立地为0、1或2;

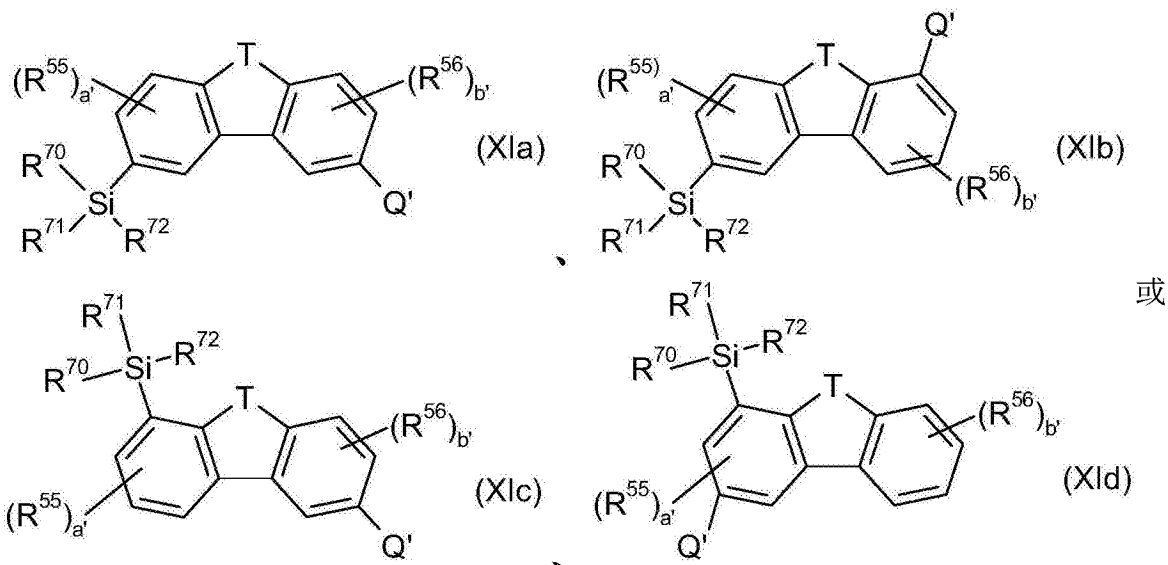
[0501] b’为0、1、2或3; 优选独立地为0、1或2。

[0502] 最优选至少a”或b’为0, 非常尤其优选a”和b’各自为0或a”为1且b’为0。

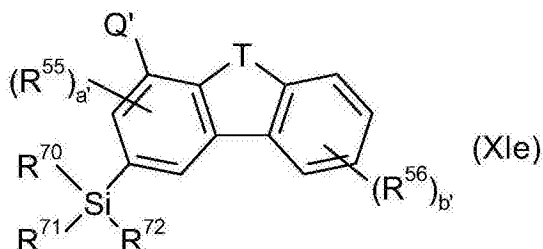
[0503] 通式 (XI) 的化合物中R⁷³通常独立地为SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 任选被OR⁷⁷基团取代。[0504] 通式 (XI) 的化合物中R⁷⁷通常独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。[0505] 任选存在的OR⁷⁷取代基通常可以存在于所述基团中的所有对本领域熟练技术人员看似合适的位置。[0506] 在另一实施方案中, 两个通式 (XI) 和/或 (XI*) 的单元经由任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化的饱和或不饱和桥或经由O相互桥接, 其中通式 (XI) 和/或 (XI*) 中的该桥在每种情况下与硅原子而不是R⁷¹连接。[0507] 该桥优选选自-CH₂-、-C₂H₄-、-C₃H₆-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-、-C₈H₁₆-、-C₉H₁₈-、-CH(C₈H₁₇)CH₂-、-C₂H₄(CF₂)₈C₂H₄-、-C≡C-、-1,4-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-、1,3-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-、-1,4-苯基-、-1,3-苯基-、-O-、-O-Si(CH₃)₂-O-、-O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-、-O-。

[0508] 在本申请的优选实施方案中, 通式 (X) 的化合物具有通式 (XIa)、(XIb)、(XIc)、(XIId) 或 (XId), 即它们为通式 (XI) 或 (XI*) 的化合物的优选实施方案:

[0509]



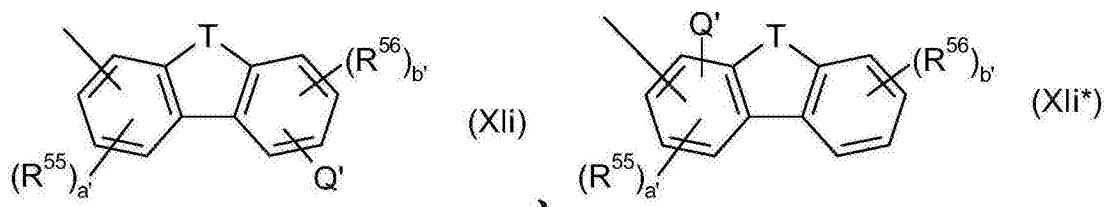
[0510]



[0511] 其中基团 Q' 、 T 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{55} 、 R^{56} 以及 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0512] 在按照本发明优选的另一实施方案中,通式(XI)或(XI*)的化合物中 R^{70} 、 R^{71} 或 R^{72} 为通式(XIi)和/或(XIi*)的芳族单元:

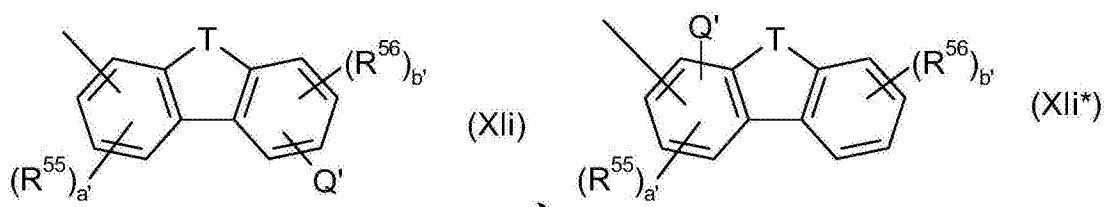
[0513]



[0514] 其中 R^{55} 、 R^{56} 、 Q' 、 T 、 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0515] 因此,本发明在一个实施方案中涉及本发明的OLED,其中通式(XI)或(XI*)的化合物中 R^{70} 、 R^{71} 或 R^{72} 为通式(XIi)和/或(XIi*)的芳族单元:

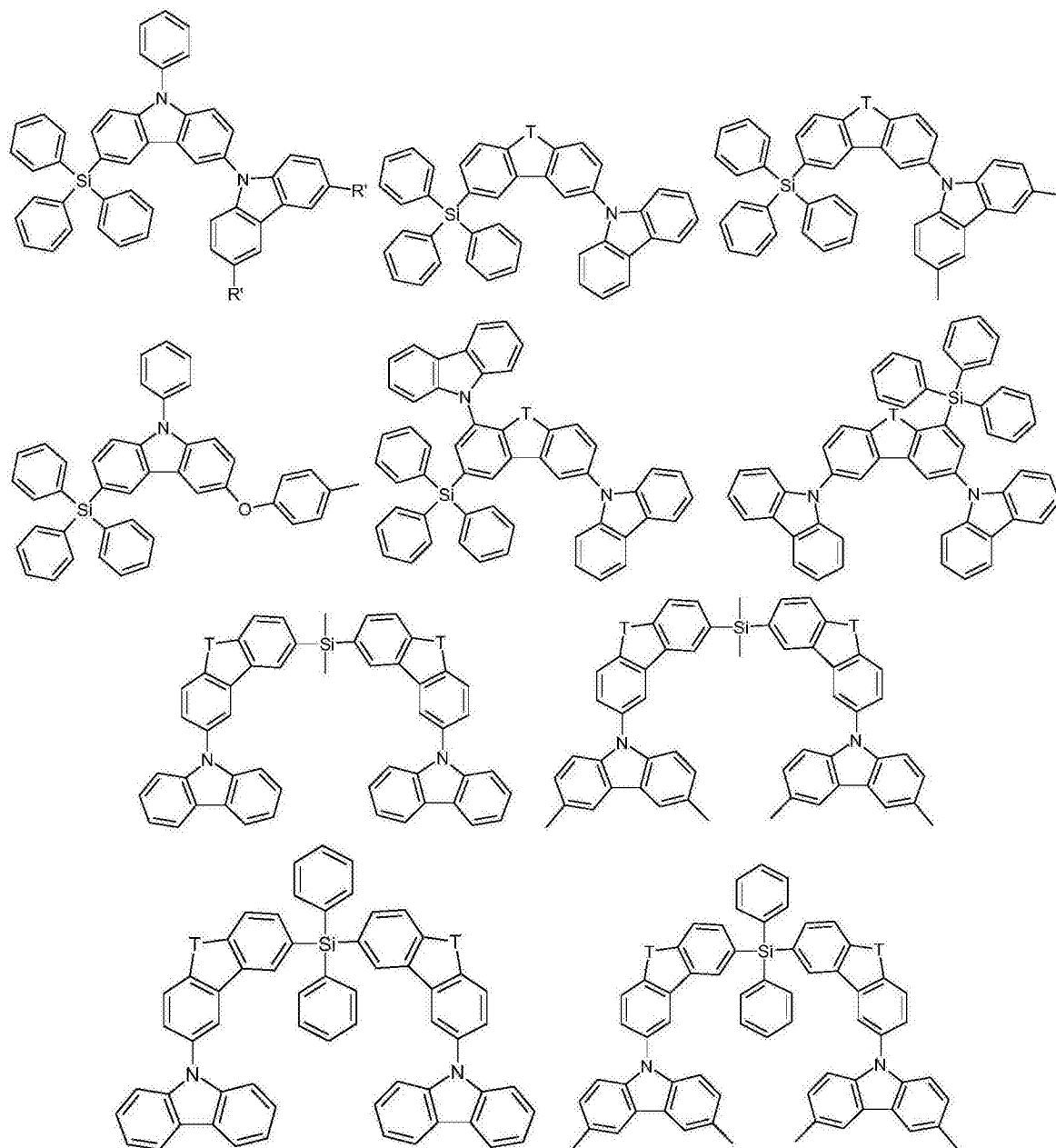
[0516]



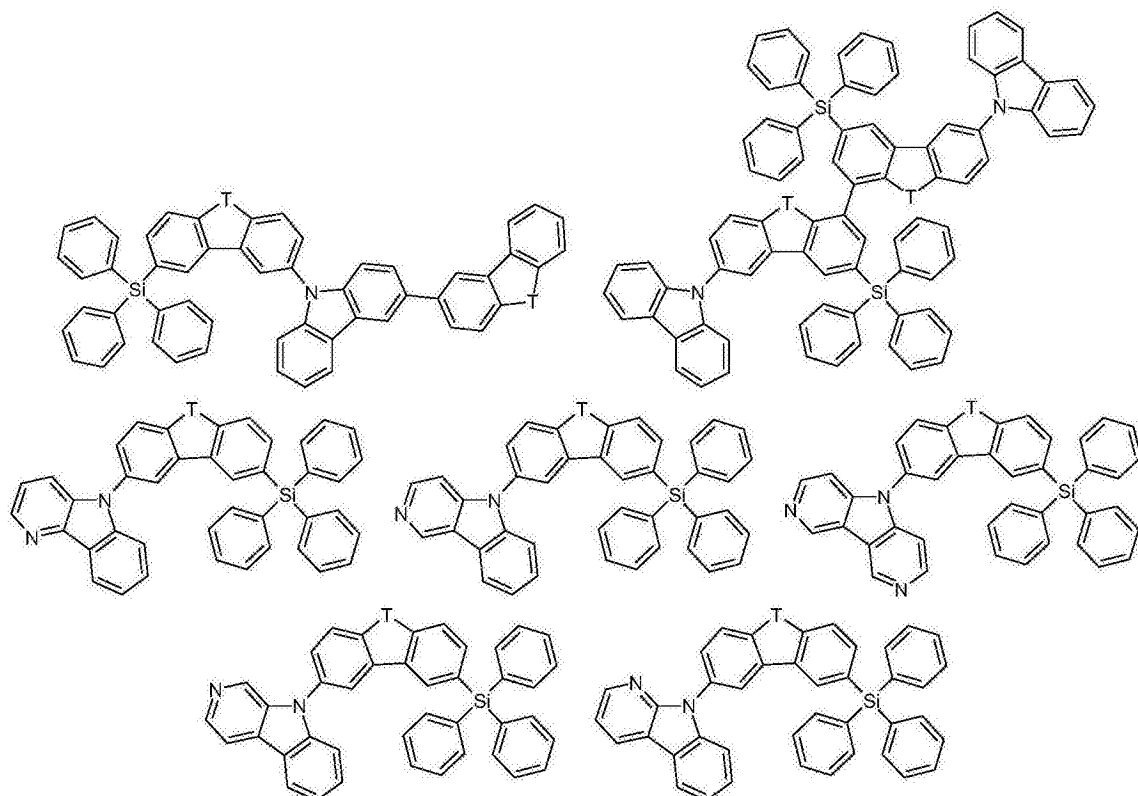
[0517] 其中 R^{55} 、 R^{56} 、 Q' 、 T 、 a' 和 b' 各自如上所定义。

[0518] 在优选实施方案中,本发明涉及一种OLED,其中通式(XI)或(XI*)的化合物选自下组:

[0519]



[0521]



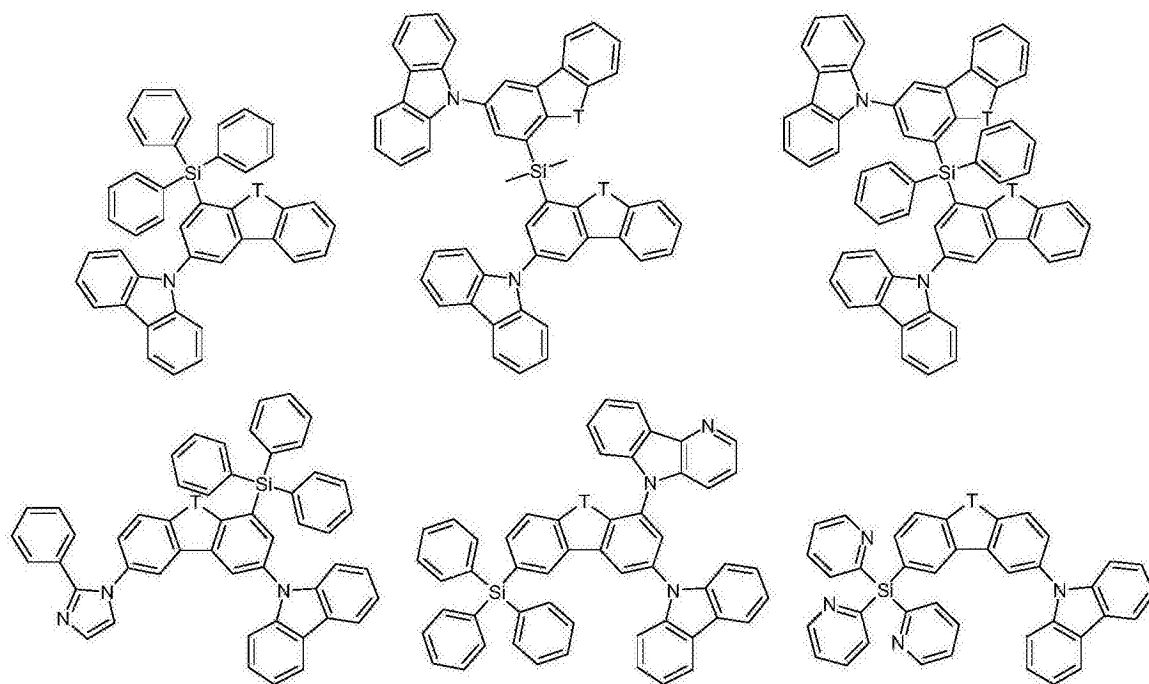
[0522] 在这些特别优选的通式 (XI) 或 (XI*) 的化合物中:

[0523] T为S或O,以及

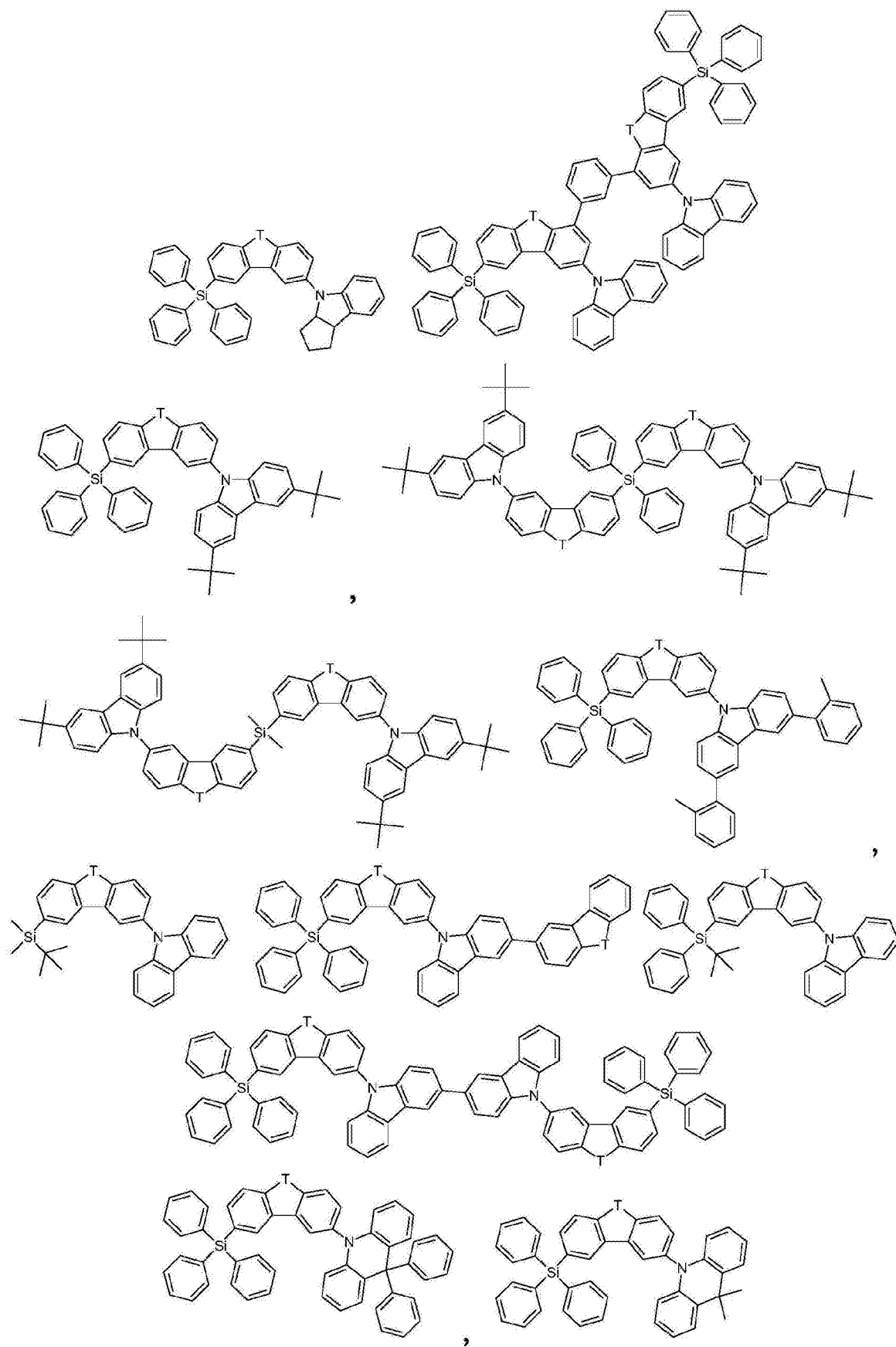
[0524] R' 为H或CH₃; 和[0525] R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²各自为苯基、呋唑基、二苯并呋喃或二苯并噻吩。

[0526] 其他特别合适的通式 (XI) 或 (XI*) 的化合物为:

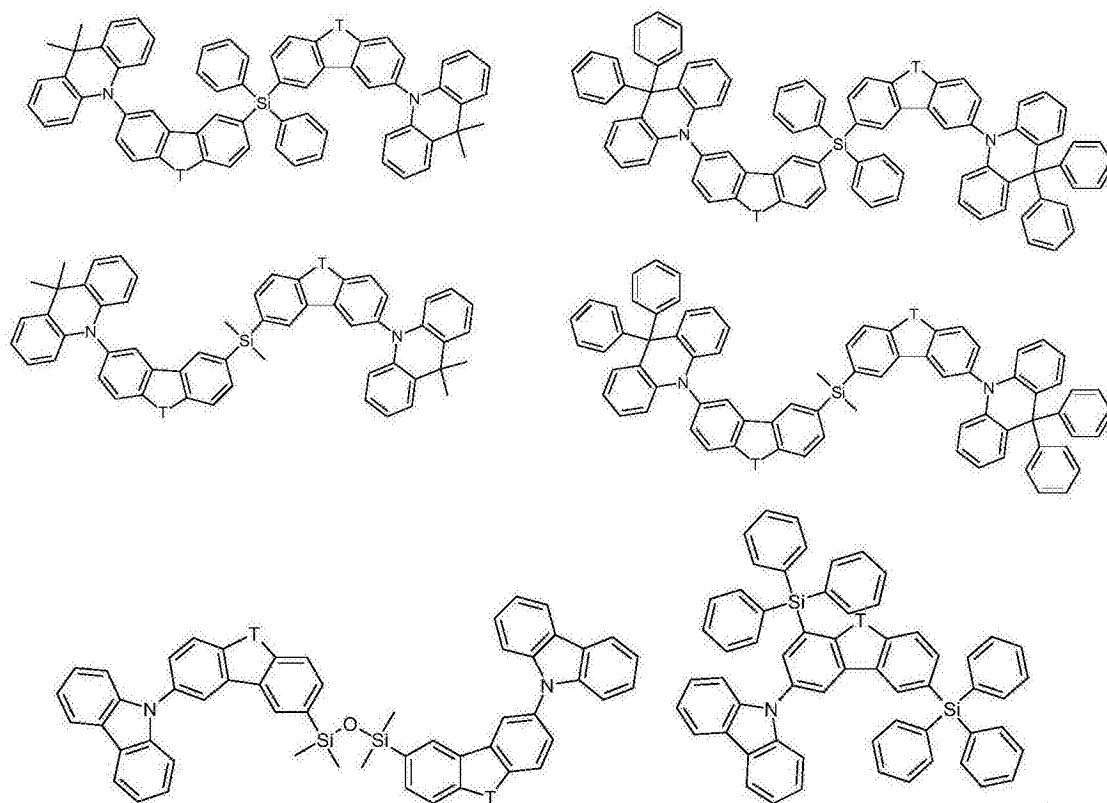
[0527]



[0528]

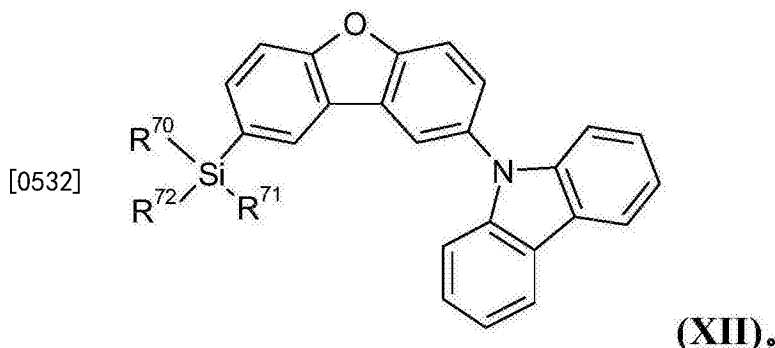


[0529]



[0530] 在这些特别优选的通式 (XI) 或 (XI*) 的化合物中, T 也为 O 或 S, 优选 O。

[0531] 其他合适的通式 (XI) 或 (XI*) 的化合物对应于下式 (XII) :



[0533] 在通式 (XII) 中, R⁷⁰、R⁷¹、R⁷² 如下所定义:

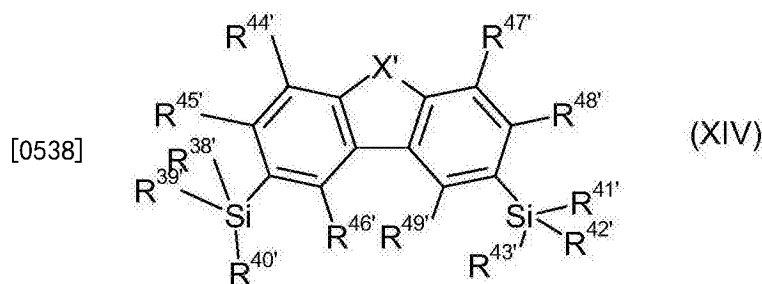
[0534] 各自独立地为任选带有至少一个官能基团、任选被至少一个杂原子间隔且具有 1-30 个碳原子的线性或支化烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, 具有 3-20 个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有 6-30 个碳原子的取代或未取代芳基; 优选的式 (XII) 化合物和优选的 R⁷⁰、R⁷¹、R⁷² 基团如欧洲申请 EP 10 187 176.2、美国申请 61/391,712 和 PCT 申请 PCT/EP 2010/069541 所述, 所有这些申请在本申请的优先权日尚未公布。

[0535] 此外, 欧洲申请 EP 10 187 176.2、美国申请 61/391,712 和 PCT 申请 PCT/EP 2010/069541—所有这些申请在本申请的优先权日尚未公布—引述了其他合适的式 (X) 化合物。

[0536] 在进一步优选的实施方案中, 本发明涉及一种 OLED, 其包含至少一种本发明式 (I) 的金属-碳烯配合物和至少一种通式 (X) 的化合物, 其中通式 (X) 的化合物具有通式 (XIV) :

[0537] 本发明的另一实施方案涉及一种本发明的有机发光二极管, 其中通式 VI 的化合物

为通式VIa的3,6-二甲硅烷基取代化合物:



[0539] 其中

[0540] X' 为S、O;

[0541] $R^{37'}$ 为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基,取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基或具有5-30个环原子的取代或未取代杂芳基;优选取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基或未取代 C_1 - C_{20} 烷基,更优选取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基,最优选取代或未取代苯基,合适的取代基已经如上所述;

[0542] $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基或通式(c)的结构;

[0543] 优选 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 或 $R^{40'}$ 基团中至少一个和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 或 $R^{43'}$ 基团中至少一个为取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,更优选取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基,最优选取代或未取代苯基,合适的取代基已经如上所述,和/或 $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 或 $R^{40'}$ 基团之一和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 或 $R^{43'}$ 基团之一为结构(c)的基团;

[0544] $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 各自独立地为氢或如对 R^a 和 R^b 所定义,即各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基,取代或未取代 C_6 - C_{20} 芳基,具有5-30个环原子的取代或未取代杂芳基或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已经如上所述;优选氢,取代或未取代 C_1 - C_6 烷基,取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$;更优选氢、甲基、乙基、苯基、 CF_3 或 $SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}$,其中 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 优选各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代苯基;更优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 或 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代或未取代苯基;最优选 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 和 $R^{36'}$ 基团中至少一个为取代苯基,合适的取代基已经如上所述;

[0545] 以及其他基团和指数 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 各自如上所定义。

[0546] 在特别优选的实施方案中,用于本发明有机发光二极管中的式(XIV)化合物具有对 $R^{37'}$ - $R^{43'}$ 、 R^a 和 R^b 基团以及 X' 基团的下列定义:

[0547] X' 为 $NR^{37'}$;

[0548] $R^{37'}$ 为取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,优选取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基,更优选取代或未取代苯基,合适的取代基已经如上所述;

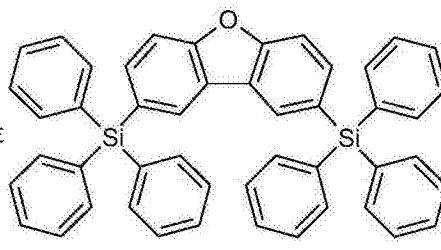
[0549] $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 、 $R^{40'}$ 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,或通式(c)的结构,优选各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基,更优选取代或未取代 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代苯基;其中在一个实施方案中, $R^{38'}$ 、 $R^{39'}$ 或 $R^{40'}$ 基团中至少一个和/或 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 或 $R^{43'}$ 基团中至少一个为取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,优选取代或未取代 C_6 - C_{10} 芳基,更优选取代或未取代苯基,优选的取代基已经如上所述;

[0550] $R^{44'}$ 、 $R^{45'}$ 、 $R^{46'}$ 、 $R^{47'}$ 、 $R^{48'}$ 、 $R^{49'}$ 各自独立地为氢或如对 R^a 和 R^b 所定义,即各自独立地为取代或未取代 C_1 - C_{20} 烷基,取代或未取代 C_6 - C_{30} 芳基,具有5-30个环原子的取代或未取代

杂芳基或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已经如上所述;优选氢,取代或未取代C₁-C₆烷基,取代或未取代C₆-C₁₀芳基或SiR^{34'}R^{35'}R^{36'};更优选氢、甲基、乙基、苯基、CF₃或SiR^{34'}R^{35'}R^{36'};

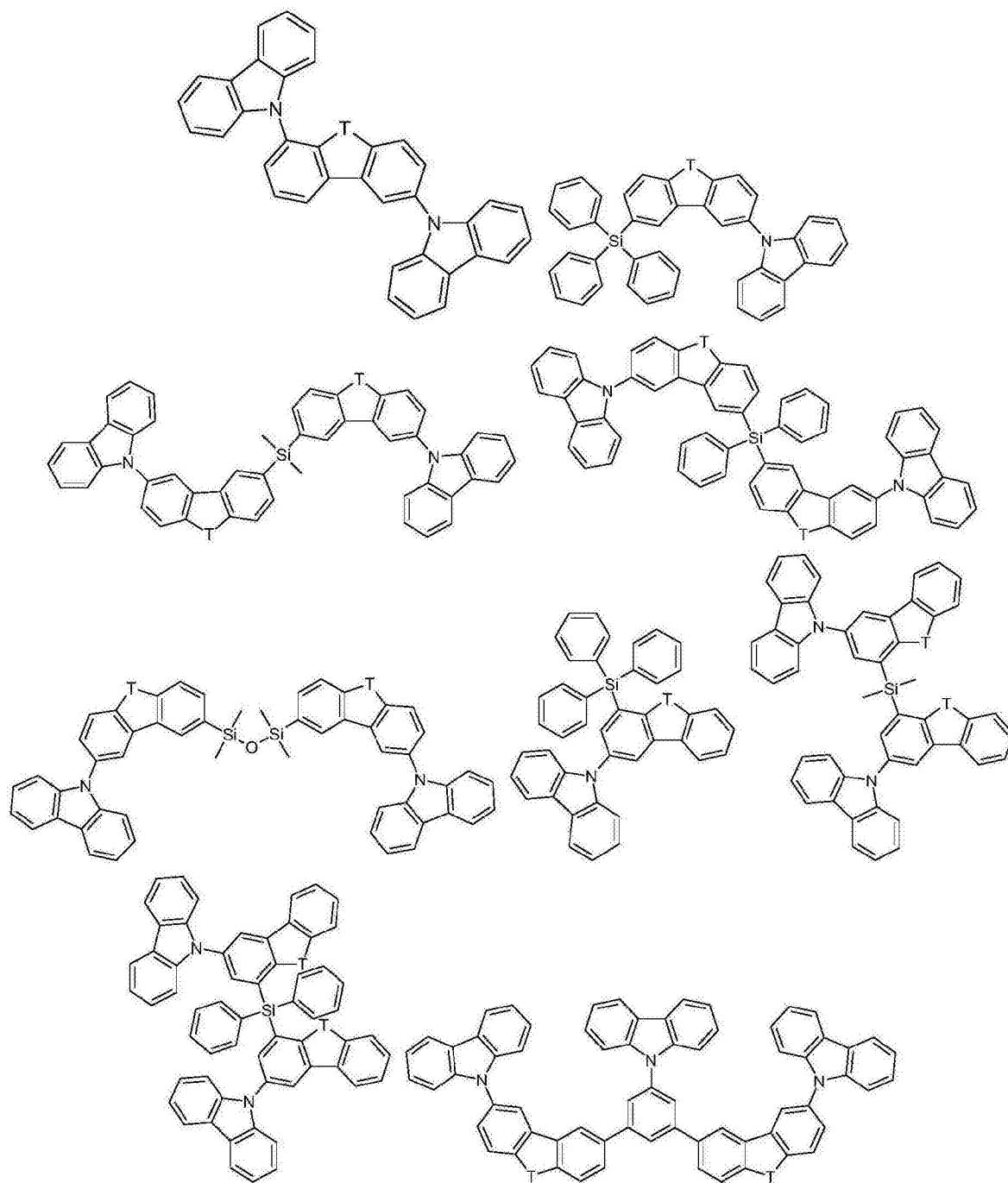
[0551] R^{34'}、R^{35'}、R^{36'}各自独立地为取代或未取代C₁-C₂₀烷基或取代或未取代C₆-C₃₀芳基,优选取代或未取代C₁-C₆烷基或取代或未取代C₆-C₁₀芳基,其中R^{34'}、R^{35'}和R^{36'}更优选各自独立地为取代或未取代C₁-C₂₀烷基或取代或未取代苯基;更优选R^{34'}、R^{35'}或R^{36'}基团中至少一个为取代或未取代苯基;最优选R^{34'}、R^{35'}和R^{36'}基团中至少一个为取代苯基,合适的取代基已经如上所述。

[0552] 特别合适的式 (XIV) 化合物的实例是

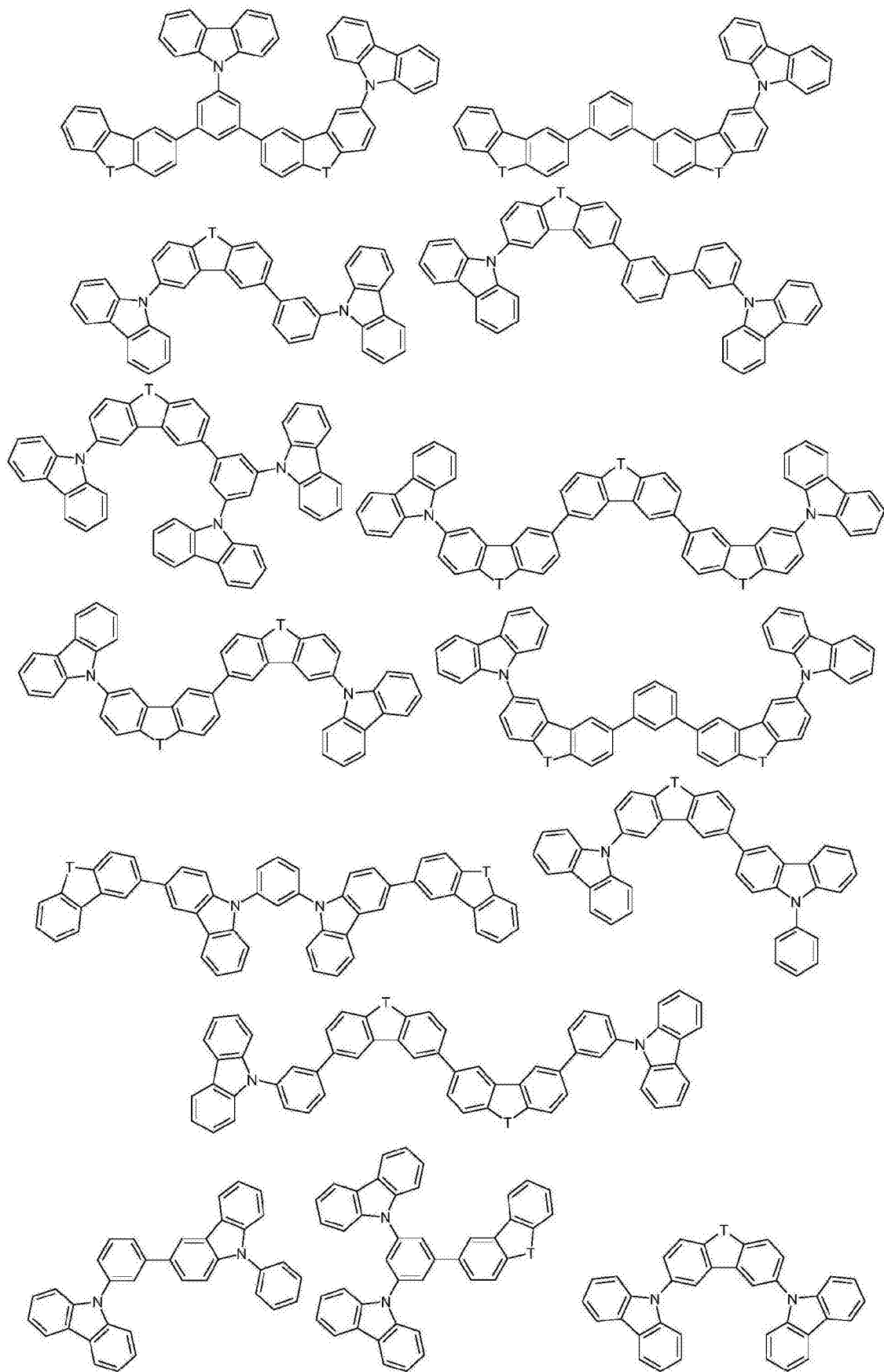


[0553] 在非常特别优选的实施方案中,本发明涉及一种OLED,其除了至少一种通式(I)的金属-碳烯配合物外包含至少一种通式(X)的化合物,此时式(X)化合物最优选为至少一种如下所述化合物:

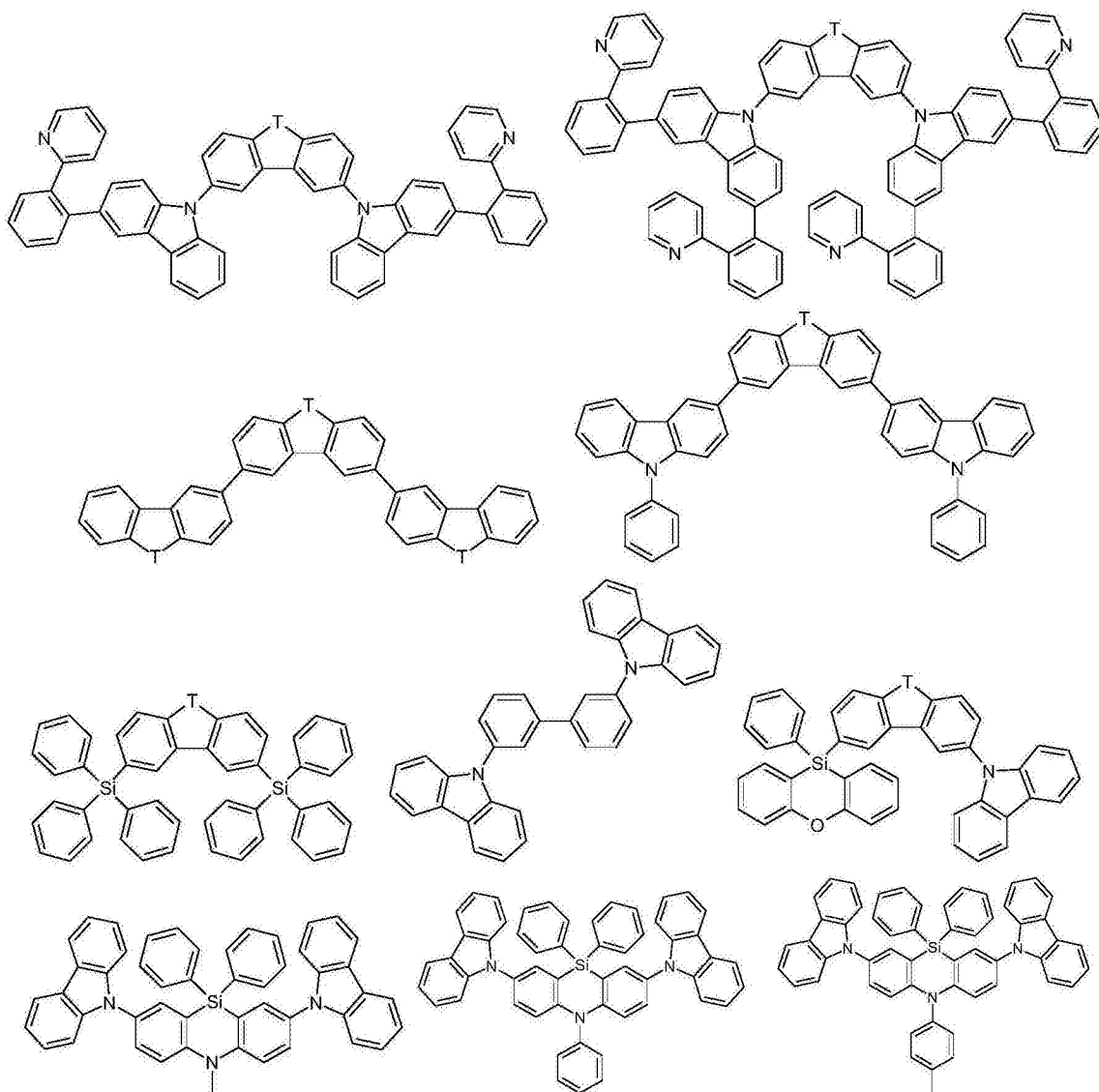
[0554]



[0555]



[0556]



[0557] 在上述化合物中,T为O或S,优选O.当在该分子中出现不止一个T时,所有T基团具有相同定义。

[0558] 根据本发明,除了式(X)化合物外,还可以与至少一种通式(I)的金属-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。

[0559] 交联或聚合材料具有在有机溶剂中的显著溶解性、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)中时观察到相应组件的高电荷载流子迁移率、高发色稳定性和长操作时间。

[0560] 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。

[0561] 包含基于通式(X)的重复单元的交联或聚合材料可以通过一种包括步骤(a)和(b)的方法制备:

[0562] (a) 制备通式(X)的可交联或可聚合化合物,其中 a'' 个 R^{55} 基团中至少一个或 b' 个 R^{56} 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

[0563] (b) 交联或聚合由步骤(a)得到的通式(X)的化合物。

[0564] 交联或聚合材料可以似乎均聚物,这意味着仅以交联或聚合形式存在通式(X)的单元。它们还可以为共聚物,这意味着除了通式(X)的单元外以交联或聚合形式存在其他单体,例如具有空穴传导和/或电子传导性能的单体。

[0565] 在本发明OLED的进一步优选实施方案中,它包含发射层,该层包含至少一种本发明通式(I)的金属-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。

[0566] 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。

[0567] 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、厨房设备和广告板、照明装置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。

[0568] 本发明通式(I)的金属-碳烯配合物额外可以用于具有反转结构的OLED中。在这些反转OLED中,本发明配合物又优选用于发光层中。反转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。

[0569] 本发明进一步提供了一种包含至少一种本发明通式(I)的金属-碳烯配合物的白色OLED。在优选实施方案中,通式(I)的金属-碳烯配合物在该白色OLED中用作发射体材料。通式(I)的金属-碳烯配合物的优选实施方案已经如上所述。除了该至少一种通式(I)的金属-碳烯配合物外,该白色OLED可以包含:

[0570] (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)化合物已经如上所述;和/或

[0571] (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)化合物已经如上所述。

[0572] 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光—即着色。白光可以通过不同发射体的组合产生。通常组合红色、绿色和蓝色发射体。然而,现有技术也公开了形成白色OLED的其他方法,例如三线态捕获方法。白色OLED的合适结构或形成白色OLED的方法对本领域熟练技术人员是已知的。

[0573] 在白色OLED的一个实施方案中,将几层在OLED的发光层中相互层叠并因此组合(层合器件)。这可以通过混合所有染料或通过直接顺次连接不同着色层而实现。表述“层合OLED”和合适的实施方案对本领域熟练技术人员是已知的。

[0574] 通常而言,不同的层此时具有下列厚度:阳极(2) **500-5000Å(埃)**, 优选**1000-2000Å**;空穴传输层(3) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 包含不同发射体(4)的混合物的发光层:**10-1000Å**, 优选**100-800Å**, 或依次的几个发光层,各单独层包含不同发射体(4a,b,c,...):各自**10-1000Å**, 优选各自**50-600Å**, 电子传输层(5) **50-1000Å**, 优选

200-800Å, 阴极 (6) 200-10 000Å, 优选 300-5000Å。

[0575] 在白色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。

[0576] 通常而言, 不同的层此时具有下列厚度: 阳极(2) **500-5000Å(埃)**, 优选**1000-2000Å**; 第一空穴传输层(3) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 第一发光层(4) **10-1000Å**, 优选**50-600Å**, 第一电子传输层(5) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 电n-掺杂层**50-1000Å**, 优选**100-800Å**, 电p-掺杂层**50-1000Å**, 优选**100-800Å**, 第二空穴传输层(3) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 第二发光层(4) **10-1000Å**, 优选**50-600Å**, 第二电子传输层(5) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 电n-掺杂层**50-1000Å**, 优选**100-800Å**, 电p-掺杂层**50-1000Å**, 优选**100-800Å**, 第三空穴传输层(3) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 第三发光层(4) **10-1000Å**, 优选**50-600Å**, 第三电子传输层(5) **50-1000Å**, 优选**200-800Å**, 阴极(6) **200-10 000Å**, 优选**300-5000Å**。

[0577] 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。

[0578] 在白色OLED的另一实施方案中, 也可以组合对白光产生所提到的两个设计。例如, 可以将单色OLED(例如蓝色)与多色层合OLED(例如红色-绿色)堆叠。这两个设计的进一步组合对本领域熟练技术人员是可设想且已知的。

[0579] 本发明式(I)的金属-碳烯配合物可以在白色OLED中用于上面所提到的任何层中。在优选实施方案中, 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如上所述。

[0580] 本发明还涉及一种有机电子组件, 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通式(I)的金属-碳烯配合物。

实施例

[0581] 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。

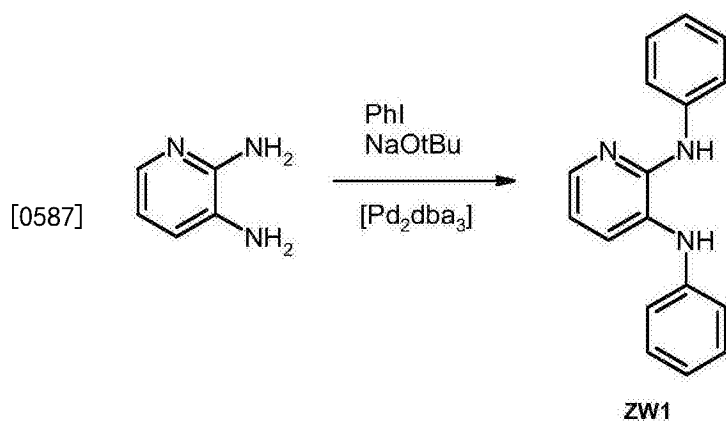
[0582] 所有试验在保护性气体气氛中进行。

[0583] 在实施例中提到的百分数和比例为重量%和重量比, 除非另有说明。

[0584] I合成实施例

[0585] 实施例1:

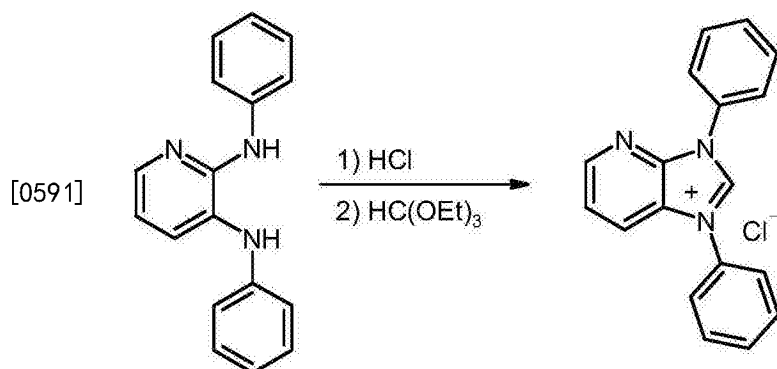
[0586] 2,3-二(苯基氨基)吡啶(ZW1)



[0588] 将2,3-二氨基吡啶(8.9g,9mmol)和碘代苯(17.8ml,18mmol)在二噁烷(270ml)中的悬浮液与三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$,3838mg,0.1mmol)、9,9-二甲基-4,5-二(二苯基膦)咕吨(1.4g,0.3mmol)、叔丁醇钠(15.4g,18mmol)和水(2.3g)混合。将该混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后,吸滤沉淀并用二氯甲烷洗涤。合并的滤液浓缩至干,将残余物溶于二氯甲烷(125ml)和环己烷(150ml)并柱过滤。将产物级分浓缩并滤出沉淀的产物。产量:14.2g(67%)。

[0589] ^1H NMR(CD_2Cl_2 ,500MHz): δ =5.19(br s,1H),6.71-6.76(m,3H),6.84(dd,1H),6.89-6.96(m,2H),7.19(dd,2H),7.23(dd,2H),7.39(d,1H),7.51(d,2H),8.02(d,1H)。

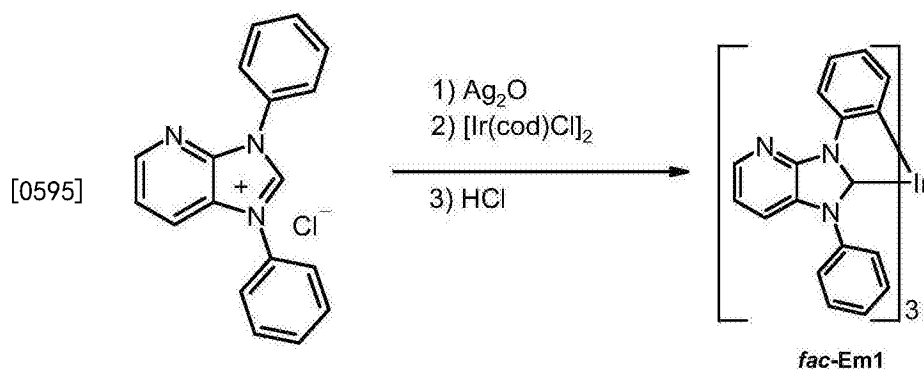
[0590] 1,3-二苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓氯化物:



[0592] 将2,3-二(N-苯基氨基)吡啶(14.2g,54mmol)在盐酸(200ml)中的悬浮液在室温下搅拌过夜。将该混合物浓缩至干,得到14.0g固体。向其中加入原甲酸三乙酯(160ml)并将该混合物在105℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤该固体并用原甲酸三乙酯洗涤。产量:10.3g(62%)。

[0593] ^1H NMR(CD_2Cl_2 ,500MHz): δ =7.55-7.73(m,7H),8.08(dd,2H),8.19(dd,1H),8.33(dd,2H),8.80(dd,1H),12.24(s,1H)。

[0594] 配合物fac-Em1:



[0596] 将1,3-二苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓氯化物(4.9g,16mmol)和3Å分子筛(25g)在二噁烷(250ml)中的悬浮液与氧化银(I)(3.0g,13mmol)混合并在室温下搅拌过夜。将该混合物与氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体(1.1g,1.6mmol)混合并在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干并将残余物通过柱过滤(硅胶,二氯甲烷)提纯。将所得固体溶于丁酮(110ml)中并与盐酸(1N,11.8ml)混合。将该混合物在回流下搅拌24小时。在冷却至室温之后吸滤沉淀,用环己烷洗涤并通过柱层析(硅胶,2:3二氯甲烷/环己烷)提纯。产量:1.02g(31%)。

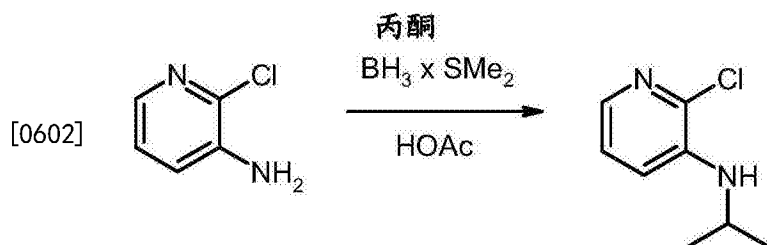
[0597] ^1H NMR (CD_2Cl_2 ,500MHz): δ =6.24(d,6H),6.50(d,3H),6.58(dd,3H),6.68-6.79(m,9H),6.96(dd,3H),7.06(mc,3H),7.27(dd,3H),8.32(dd,3H),8.89(dd,3H)。

[0598] 光致发光(2%,在PMMA薄膜中):

[0599] λ_{max} =415nm,CIE:(0.16;0.07);QY=41%

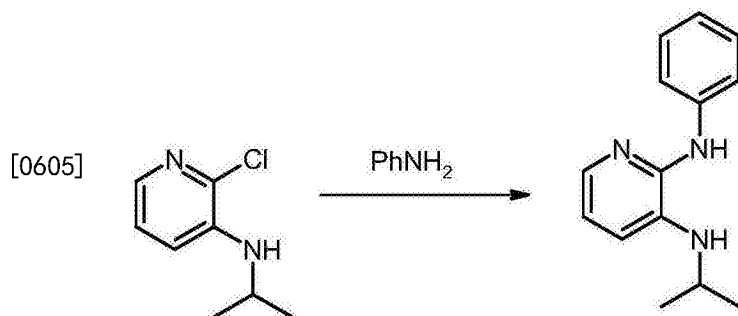
[0600] 实施例2:

[0601] 2-氯-3-N-异丙基氨基吡啶:



[0603] 将3-氨基-2-氯吡啶(16.0g,124mmol)在二氯甲烷(300ml)和冰醋酸(150ml)中的溶液与丙酮(25.0ml,335mmol)混合并在0℃下与甲硼烷-二甲硫醚配合物(13.0ml,136mmol)混合,将该混合物在室温下搅拌过夜。将该溶液用氨(25%,在水中)调节至pH8并用水(100ml)稀释。除去有机相并将水相用二氯甲烷萃取(3×100ml)。合并的有机相在硫酸钠上干燥并浓缩至干。粗产物在没有进一步提纯下使用。产量:21.4g(>100%)。

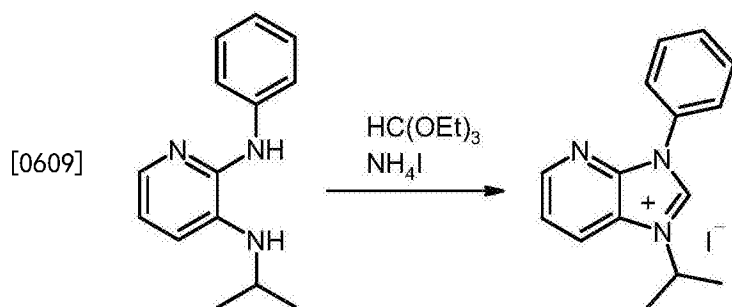
[0604] ^1H NMR (d_6 -DMSO,500MHz): δ =1.19(d,6H),3.66(mc,1H),4.98(d,1H),7.09(dd,1H),7.19(dd,1H),7.59(dd,1H)。2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基吡啶:



[0606] 将2-氯-3-N-异丙基氨基吡啶 (21.4g, 125mmol) 在苯胺 (11.4ml, 125mmol) 中的混合物在170℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将该固体溶于水 (100ml) 中并将该溶液用氢氧化钠溶液 (1N) 调节至pH11。水相用二氯甲烷萃取 (1×100ml, 2×50ml)。将合并的有机相浓缩至干并将粗产物通过柱层析 (硅胶, 乙酸乙酯/正己烷梯度) 提纯。产量: 15.8g (56%)。

[0607] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz): δ =1.19 (d, 6H), 3.59 (mc, 1H), 4.91 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H), 6.76–6.88 (m, 2H), 7.22 (mc, 2H), 7.46 (dd, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.76 (br s, 1H)。

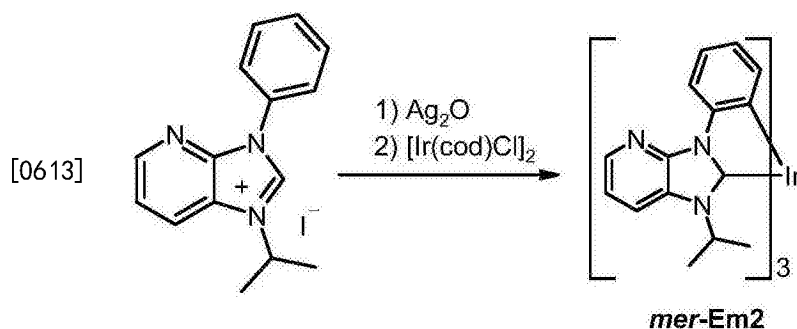
[0608] 1-异丙基-3-苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0610] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基吡啶 (5.0g, 21mmol) 和原甲酸三乙酯 (20ml) 的混合物与碘化铵 (3.2g, 22mmol) 混合并在70℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将该固体吸滤并用石油醚和少量二氯甲烷洗涤。产量: 6.6g (89%)。

[0611] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.90 (d, 6H), 5.43 (sept, 1H), 7.56–7.72 (m, 4H), 8.15 (mc, 2H), 8.28 (dd, 1H), 8.77 (dd, 1H), 11.19 (s, 1H)。

[0612] 配合物mer-Em2:



[0614] 将1-异丙基-3-苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物 (4.5g, 16mmol) 和3Å分子筛 (55g) 在二噁烷 (380ml) 中的悬浮液与氧化银 (I) (3.1g, 13mmol) 混合并在室温下搅拌过夜。将该混合物与氯-(1,5-环辛二烯)铱 (I) 二聚体 (1.1g, 1.6mmol) 在邻二甲苯 (500ml) 中的溶液混合并在110℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用乙酸乙酯 (400ml) 和二

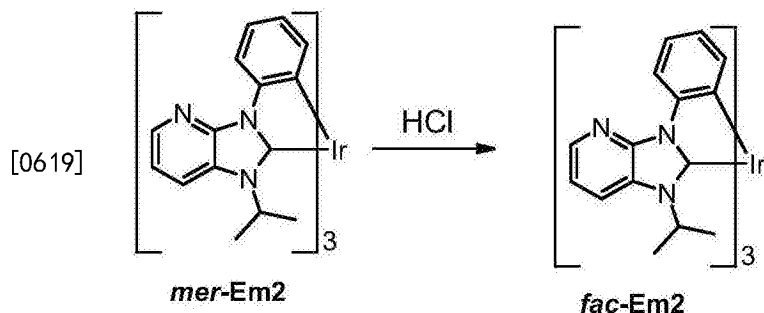
氯甲烷(400ml)搅拌。将合并的滤液浓缩至干并将残余物柱过滤(硅胶,二氯甲烷)。将产物级分浓缩至干并用甲基叔丁基醚搅拌。产量:2.1g (72%)。

[0615] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.59 (d, 3H), 0.66 (d, 3H), 0.80 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.61 (mc, 2H), 4.80 (sept, 1H), 6.56 (dd, 1H), 6.61-6.70 (m, 4H), 6.91-7.03 (m, 4H), 7.10-7.18 (m, 3H), 7.67-7.74 (m, 3H), 8.33-8.40 (m, 3H), 8.78 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.85 (dd, 1H)。

[0616] 光致发光(2%,在PMMA薄膜中):

[0617] λ_{max} =441nm, CIE: (0.16; 0.11); QY=82%

[0618] 配合物fac-Em2:



[0620] 将mer-Em2 (500mg, 0.6mmol) 在甲醇(50ml)中的溶液与盐酸(1N, 5ml)混合并在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀,用石油醚洗涤并用甲基叔丁基醚搅拌过夜。产量:338mg (68%)。

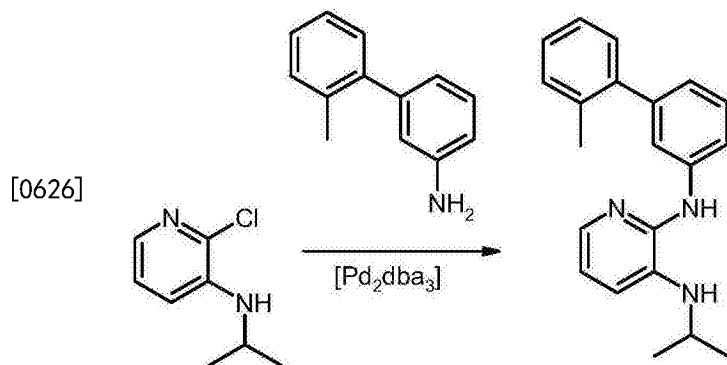
[0621] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.77 (d, 9H), 1.51 (d, 9H), 4.66 (sept, 3H), 6.37 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.97 (dd, 3H), 7.10 (dd, 3H), 7.66 (d, 3H), 8.34 (d, 3H), 8.78 (d, 3H)。

[0622] 光致发光(2%,在PMMA薄膜中):

[0623] λ_{max} =418nm, CIE: (0.16; 0.05); QY=77%

[0624] 实施例3:

[0625] 2-N-(2'-甲基联苯-3'-基)氨基-3-N-异丙基氨基吡啶:

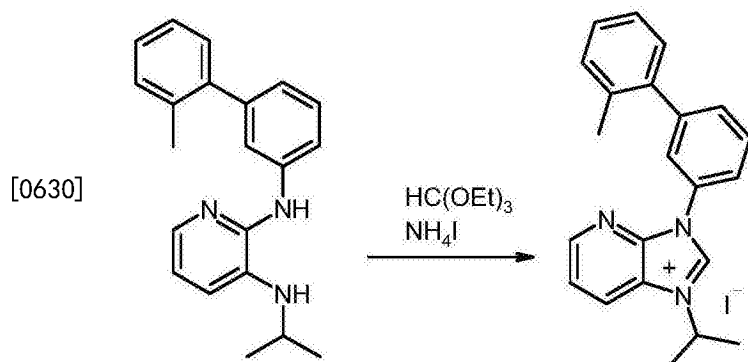


[0627] 将2-氯-3-N-异丙基氨基吡啶(3.5g, 20mmol)和2'-甲基联苯-3-基胺盐酸盐(4.9g, 23mmol)在甲苯(65ml)中的溶液与三(二亚苄基丙酮)二钯(281mg, 0.3mmol)、rac-BINAP(585mg, 0.9mmol)和叔丁醇钠(5.1g, 51mmol)混合。将该混合物在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并将滤液浓缩至干。残余物通过柱层析(硅胶, 10:1甲苯/乙酸乙酯)提纯。产量:6.1g (93%), 被约30%2'-甲基联苯-3-基胺污染。

[0628] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.21 (d, 6H), 3.26 (br s, 1H), 3.56 (mc, 1H), 6.31 (br

s, 1H), 6.82 (dd, 1H), 6.89 (mc, 1H), 6.97 (dd, 1H), 7.20–7.34 (m, 7H), 7.70 (dd, 1H)。

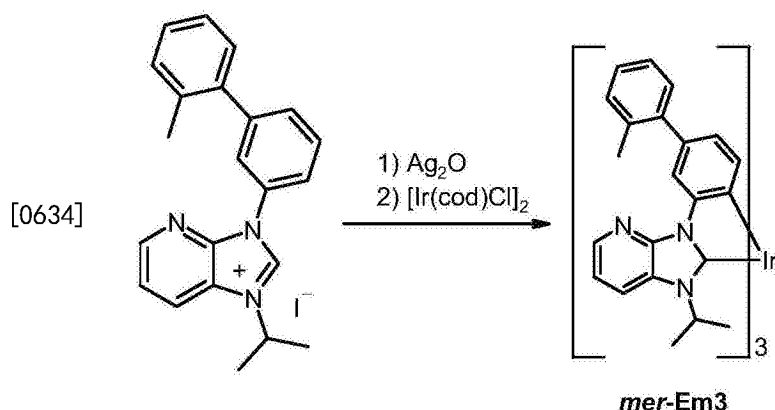
[0629] 1-异丙基-3-(2''-甲基联苯-3'-基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0631] 将2-N-(2''-甲基联苯-3'-基)氨基-3-N-异丙基氨基吡啶(2.0g, 6.3mmol)在原甲酸三乙酯(8ml)中的混合物与碘化铵(281mg, 6.6mmol)混合并在80℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将该混合物用原甲酸三乙酯(5ml)和异丙醇(3.5ml)稀释并在室温下搅拌过夜。吸滤沉淀并用正己烷洗涤。产量: 2.0g (70%)。

[0632] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz): δ =1.94 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.24–7.34 (m, 3H), 7.39 (dd, 1H), 7.60 (mc, 1H), 7.70–7.78 (m, 2H), 8.09 (dd, 1H), 8.21 (mc, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.81 (dd, 1H), 11.21 (s, 1H)。

[0633] 配合物mer-Em3:



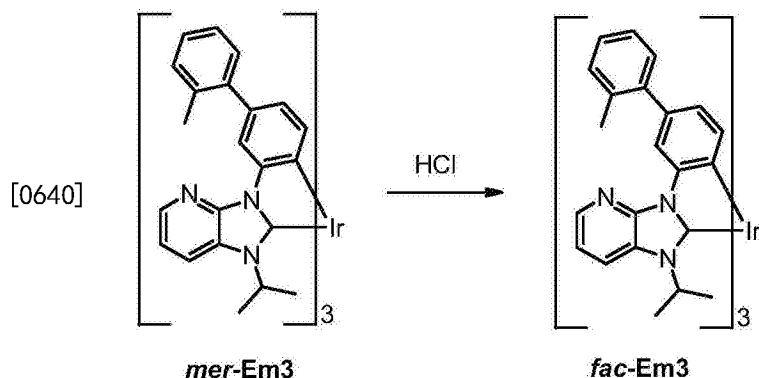
[0635] 将1-异丙基-3-(2''-甲基联苯-3'-基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物(400mg, 0.9mmol)和3Å分子筛(2g)在二噁烷(15ml)中的悬浮液与氧化银(I)(163mg, 0.7mmol)混合并在室温下搅拌过夜。将该混合物与氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体(57mg, 0.08mmol)混合并在回流下搅拌3天。在冷却至室温之后将该混合物用二氯甲烷(15ml)稀释, 吸滤沉淀并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干并将残余物通过柱层析(硅胶, 9:1→4:1甲苯/乙酸乙酯)提纯。产量: 176mg (89%)。

[0636] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.70 (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.39 (dd, 6H), 1.70 (d, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.77 (mc, 2H), 4.91 (sept, 1H), 6.70–6.80 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.11–7.31 (m, 14H), 7.33–7.39 (m, 2H), 7.77 (mc, 3H), 8.34–8.40 (m, 3H), 8.93 (dd, 2H), 8.99 (d, 1H)。

[0637] 光致发光(2%, 在PMMA薄膜中):

[0638] $\lambda_{\max}=450\text{nm}$, CIE: (0.16;0.14); QY=66%

[0639] 配合物 fac-Em3:



[0641] 将mer-Em3 (127mg, 0.1mmol) 在丁酮 (15ml) 中的溶液与盐酸 (1N, 1.5ml) 混合并在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后将该混合物用二氯甲烷稀释。将有机相用水洗涤并浓缩至干。将残余物通过柱层析 (硅胶, 8:1 甲苯/乙酸乙酯) 提纯。产量: 50mg (39%)。

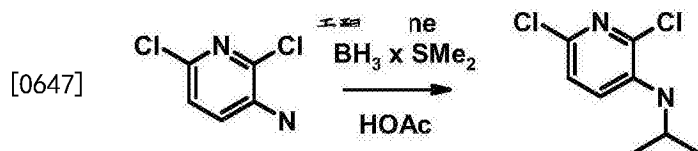
[0642] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=0.87$ (d, 9H), 1.55 (d, 9H), 2.27 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.59 (d, 3H), 6.65 (dd, 3H), 7.08–7.28 (m, 15H), 7.69 (dd, 3H), 8.29 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H)。

[0643] 光致发光 (2%, 在 PMMA 薄膜中):

[0644] $\lambda_{\max}=437\text{nm}$, CIE: (0.16;0.12); QY=65%

[0645] 实施例4:

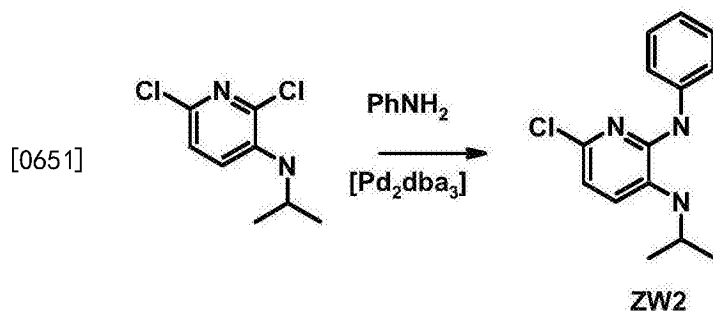
[0646] 2,6-二氯-3-N-异丙基氨基吡啶:



[0648] 将2,6-二氯-3-氨基吡啶 (10.0g, 61mmol) 在二氯甲烷 (200ml) 和冰醋酸 (100ml) 中的溶液与丙酮 (12.0ml, 166mmol) 混合并在 0℃ 下与甲硼烷-二甲硫醚配合物 (6.4ml, 68mmol) 混合物, 将该混合物在室温下搅拌3小时。将该溶液用氨 (25%, 在水中, 150ml) 调节至 pH9。除去有机相并将水相用二氯甲烷萃取 (2×100ml)。将合并的有机相浓缩至干并将残余物柱过滤 (硅胶, 1:1 二氯甲烷/环己烷)。产量: 11.7g (93%)。

[0649] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=1.24$ (d, 6H), 3.60 (mc, 1H), 4.20 (br s, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)。

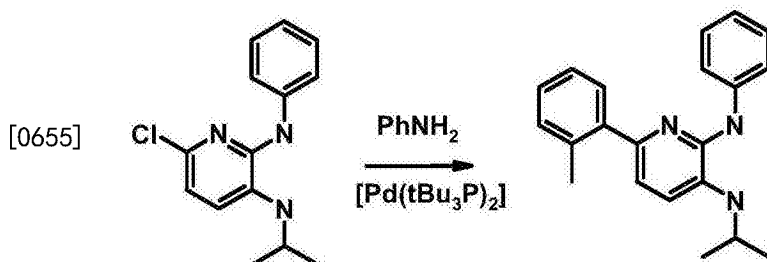
[0650] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-氯吡啶 (ZW2):



[0652] 将2,6-二氯-3-N-异丙基氨基吡啶 (23.2g, 113mmol) 和苯胺 (11.0ml, 121mmol) 在甲苯 (500ml) 中的溶液与三(二亚苄基丙酮)二钯 (1.6g, 1.7mmol)、rac-BINAP (3.2g, 5.1mmol) 和叔丁醇钠 (15.2g, 158mmol) 混合。将该混合物在回流下搅拌24小时并在冷却至室温之后浓缩至干。将残余物通过柱层析(硅胶, 3:7二氯甲烷/环己烷→二氯甲烷)提纯。产量: 19.2g (65%)。

[0653] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.16 (d, 6H), 3.00 (br s, 1H), 3.46 (mc, 1H), 6.44 (br s, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.22–7.35 (m, 4H)。

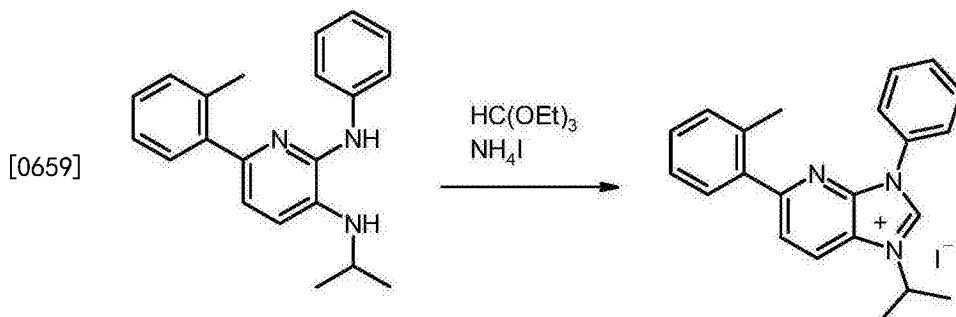
[0654] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2'-甲基苯基)吡啶:



[0656] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-氯吡啶 (5.0g, 19mmol) 和2-甲基苯基硼酸 (3.1g, 23mmol) 在二噁烷 (40ml) 中的溶液与二(三叔丁基膦基)钯 (324mg, 0.7mmol) 和氢氧化钠溶液 (5N, 11.5mmol) 混合并将该混合物在85℃下搅拌过夜。将该混合物用二氯甲烷稀释并用水洗涤。取出有机相并浓缩至干。将残余物通过柱层析(硅胶, 二氯甲烷)提纯。产量: 5.6g (92%)。

[0657] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.23 (d, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (sept, 1H), 6.39 (br s, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 7.16–7.27 (m, 5H), 7.31–7.39 (m, 3H)。

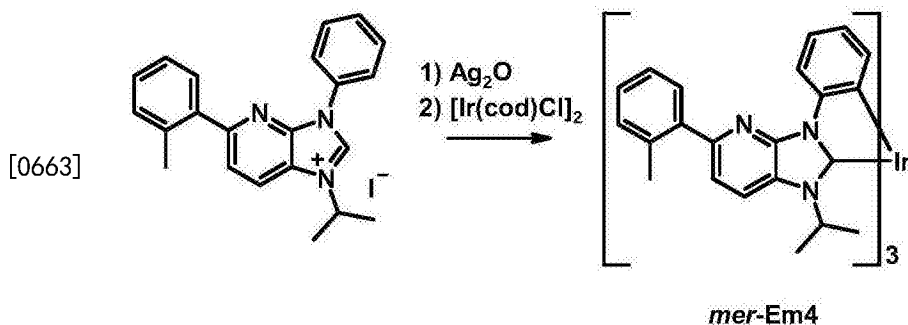
[0658] 1-异丙基-3-苯基-5-(2'-甲基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0660] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2'-甲基苯基)吡啶 (6.5g, 21mmol) 在原甲酸三乙酯 (10ml) 中的混合物与碘化铵 (5.9mg, 41mmol) 混合并在80℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将该混合物浓缩至干并将残余物溶于二氯甲烷 (50ml) 中。滤出沉淀并用二氯甲烷洗涤。将滤液加入甲基叔丁基醚中。吸滤沉淀, 用甲基叔丁基醚洗涤并在真空干燥箱中于70℃下干燥。产量: 8.6g (92%)。

[0661] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500MHz): δ =1.72 (d, 6H), 2.35 (s, 3H), 5.20 (sept, 1H), 7.29–7.41 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.64 (mc, 1H), 7.71 (mc, 2H), 7.95 (mc, 2H), 8.00 (d, 1H), 8.84 (d, 1H), 10.42 (s, 1H)。

[0662] 配合物mer-Em4:



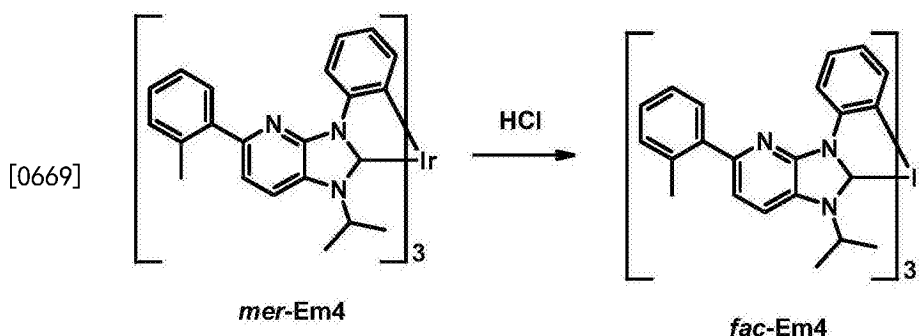
[0664] 将1-异丙基-3-苯基-5-(2'-甲基苯基)-4-氮杂苯并咪唑锂碘化物(330mg, 0.7mmol)和3Å分子筛(2g)在二噁烷(10ml)中的悬浮液与氧化银(I)(167mg, 0.7mmol)混合并在室温下搅拌过夜。将该混合物与氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体(49mg, 0.07mmol)混合并在回流下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干并将残余物通过柱层析(硅胶, 环己烷→乙酸乙酯)提纯。产量: 80mg (47%)。

[0665] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.69 (d, 3H), 0.76 (d, 3H), 0.91 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.52 (s, 6H), 4.68 (sept, 1H), 4.74 (sept, 1H), 4.86 (sept, 1H), 6.64–6.77 (m, 5H), 6.91–7.03 (m, 3H), 7.08 (dd, 1H), 7.26–7.38 (m, 12H), 7.49–7.56 (m, 3H), 7.76–7.82 (m, 3H), 8.83 (d, 1H), 8.87 (d, 1H), 8.91 (d, 1H)。

[0666] 光致发光(2%, 在PMMA薄膜中):

[0667] λ_{max} =457nm, CIE: (0.16; 0.16); QY=81%

[0668] 配合物fac-Em4:



[0670] 将mer-Em4(100mg, 0.09mmol)在甲醇(10ml)中的溶液与盐酸(1N, 1ml)混合并在回流下过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用甲醇洗涤。将该固体用环己烷搅拌, 吸滤并在真空干燥箱中于70℃下干燥。产量: 80mg (80%)。

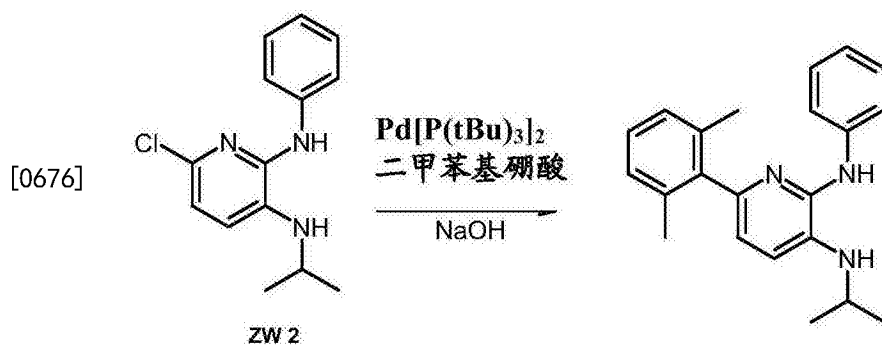
[0671] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.87 (d, 9H), 1.59 (d, 9H), 2.50 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.43 (dd, 3H), 6.61 (mc, 3H), 6.95 (mc, 3H), 7.24–7.35 (m, 12H), 7.51 (dd, 3H), 7.73 (d, 3H), 8.82 (dd, 3H)。

[0672] 光致发光(2%, 在PMMA薄膜中):

[0673] λ_{max} =459nm, CIE: (0.17; 0.19); QY=76%

[0674] 实施例5:

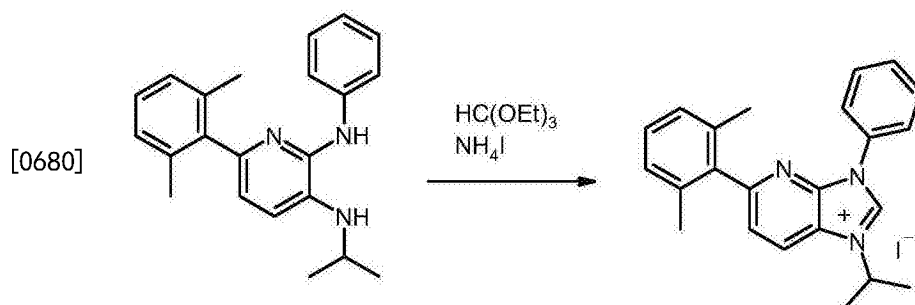
[0675] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2', 6'-二甲基苯基)吡啶



[0677] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-氯吡啶ZW2 (1.46g, 5.58mmol, 制备见ZW2, 实施例4) 在二噁烷 (90ml) 中的溶液与氢氧化钠溶液 (50%, 在H₂O中, 0.90ml, 1.34g, 16.8mmol, 3.0当量) 混合并脱气, 与二(三叔丁基膦基) 钯 (100mg, 0.19mmol, 3.5mol%) 和2,6-二甲基苯基硼酸 (1.01g, 6.70mmol, 1.2当量) 混合并回流18小时。除去溶剂, 将该混合物用二氯甲烷溶解并用水洗涤。取出有机相并浓缩至干。残余物通过柱层析 (硅胶, CH:EA=4:1) 提纯。产量: 1.15g (62%)。

[0678] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500MHz): δ=1.26 (d, J=6Hz, 6H), 2.09 (s, 6H), 3.24 (br. s., 1H), 3.61 (sept., J=6Hz, 1H), 6.37 (br. s, 1H), 6.73 (d, J=8Hz, 1H), 6.89 (t, J=7Hz, 1H), 7.07 (m, 3H), 7.12 (dd, J=7Hz, J=9Hz, 1H), 7.23 (m, 2H), 7.27-7.29 (m, 2H)。

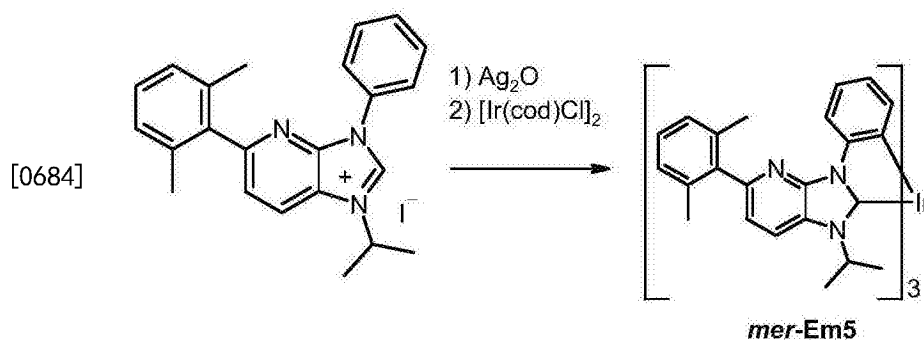
[0679] 1-异丙基-3-苯基-5-(2',6'-二甲基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0681] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2',6'-二甲基苯基)吡啶 (0.95g, 2.87mmol) 在原甲酸三乙酯 (25ml) 中的混合物与碘化铵 (1.86g, 12.9mmol, 4.5当量) 混合并回流18小时。在冷却之后滤出形成的沉淀并用石油醚洗涤, 然后干燥。产量: 1.12g (83%)。

[0682] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500MHz): δ=2.00 (d, J=7Hz, 6H), 2.05 (s, 6H), 5.55 (sept., J=7Hz, 1H), 7.16 (br. d, J=7Hz, 1H), 7.26-7.29 (m, 1H), 7.58-7.62 (m, 1H), 7.64-7.68 (m, 3H), 8.19 (u, J=9Hz, 2H), 8.38 (d, J=9Hz, 1H), 11.30 (s, 1H)。

[0683] 配合物mer-Em5:



[0685] 首先将1-异丙基-3-苯基-5-(2',6'-二甲基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物(1.12g, 2.38mmol)加入乙腈(120ml)中并与氧化银(I)(276mg, 1.19mmol)混合,在50℃下搅拌18小时。除去溶剂并加入邻二甲苯(120ml)。将该混合物与氯代(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体(160mg, 0.238mmol)混合并在135℃下搅拌65小时。在冷却之后除去溶剂,将残余物用乙酸乙酯溶解并用水洗涤。将有机相干燥并浓缩,残余物通过柱层析(硅胶,环己烷:乙酸乙酯=4:1)提纯。产量:570mg(定量)。

[0686] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.66 (d, 3H), 0.72 (d, 3H), 0.93 (d, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.72 (d, 3H), 2.05 (br. s, 6H), 2.15 (s, 9H), 2.22 (br. s, 3H), 4.67 (sept, 1H), 4.81 (sept, 1H), 4.83 (sept, 1H), 6.66–6.82 (m, 5H), 6.90–9.97 (m, 3H), 7.06–7.18 (m, 10H), 7.22–7.27 (m, 3H), 7.79 (d, 3H), 8.75 (d, 1H), 8.80 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)。

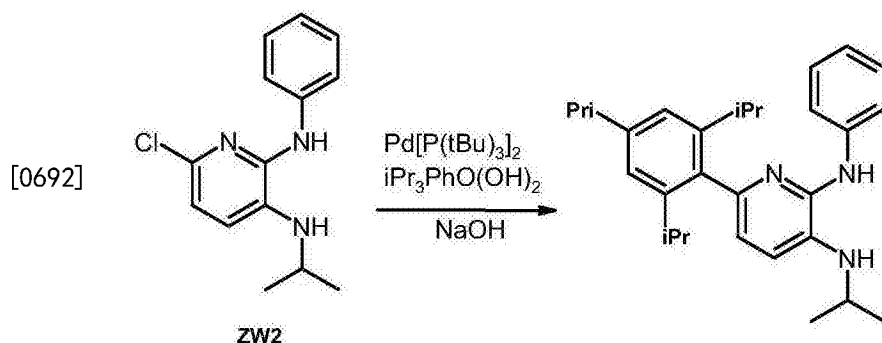
[0687] MS (Maldi): $m/e=1211 (\text{M})^+$

[0688] 光致发光(2%,在PMMA薄膜中):

[0689] $\lambda_{\text{max}}=444\text{nm}$, CIE: (0.16; 0.11); QY=86%

[0690] 实施例6:

[0691] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2',4'-6'-三异丙基苯基)吡啶:



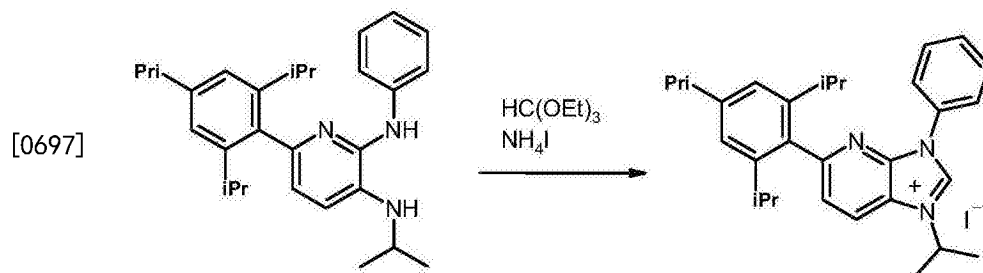
[0693] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-氯吡啶ZW2(2.00g, 7.64mmol, 制备见ZW2, 实施例4)在二噁烷(100ml)中的溶液与氢氧化钠溶液(50%,在 H_2O 中, 1.23ml, 1.83g, 22.9, 3.0当量)混合并脱气,与二(三叔丁基膦基)钯(140mg, 0.27mmol, 3.5mol%)和2,4,6-三异丙基硼酸(1.73g, 6.98mmol, 0.9当量)混合并回流4小时。加入另外40ml二噁烷并将该混合物回流92小时。除去溶剂,将该混合物用二氯甲烷溶解并用水洗涤。取出有机相并浓缩至干。残余物通过柱层析(硅胶,CH:EA=3:2,然后9:1)提纯。产量:

[0694] 420mg(14%)。

[0695] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.08, 1.09 (2×d, 12H), 1.26, 1.28 (2×d, 12H), 2.70 (2

×sept., 2H), 2.91 (sept., 1H), 3.22 (br.s., 1H), 3.62 (sept., 1H), 6.35 (br.s., 1H), 6.75 (d, 1H), 6.88 (t, 1H), 7.03 (mc, 3H), 7.22 (mc, 2H), 7.27-7.29 (m, 2H)。

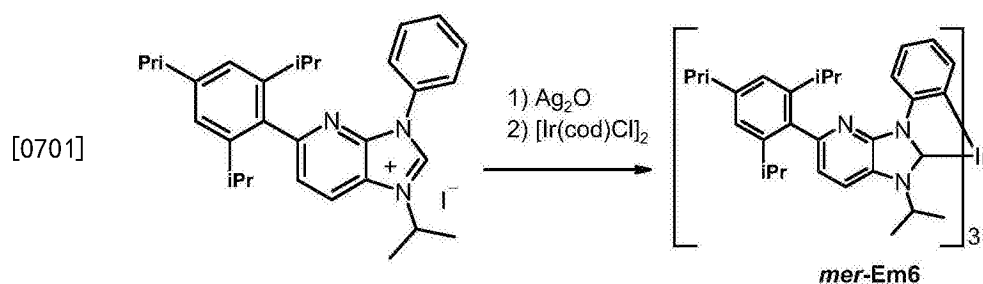
[0696] 1-异丙基-3-苯基-5-(2',4',6'-三异丙基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0698] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-(2',4',6'-三异丙基苯基)吡啶 (0.35g, 0.83mmol) 在原甲酸三乙酯 (15ml) 中的混合物与碘化铵 (0.36g, 2.5mmol, 3.0当量) 混合物并回流16小时。在冷却之后滤出沉淀,用石油醚洗涤,然后干燥。产量:0.34g (73%)。

[0699] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.06 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.29 (d, 6H), 2.00 (d, 6H), 2.36 (sept., 2H), 2.96 (sept. 1H), 5.56 (sept., 1H), 7.12 (s, 2H), 7.59-7.68 (m, 4H), 8.18 (d, 2H), 8.33 (d, 1H), 11.32 (s, 1H)。

[0700] 配合物mer-Em6:



[0702] 首先将1-异丙基-3-苯基-5-(2',4',6'-三异丙基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物 (328mg, 0.579mmol) 加入乙腈 (60ml) 中并与氧化银 (I) (67mg, 0.29mmol) 混合, 将该混合物在50℃下搅拌18小时。除去溶剂并加入邻二甲苯 (60ml)。将该混合物与氯 (1,5-环辛二烯) 铱 (I) 二聚体 (39mg, 0.058mmol) 混合并在135℃下搅拌66小时。在冷却之后除去溶剂, 用二氯甲烷溶剂并用水洗涤。将有机相干燥并浓缩, 并将残余物通过柱层析 (硅胶, 环己烷:乙酸乙酯=3:2) 提纯。产量: 151mg (86%)。

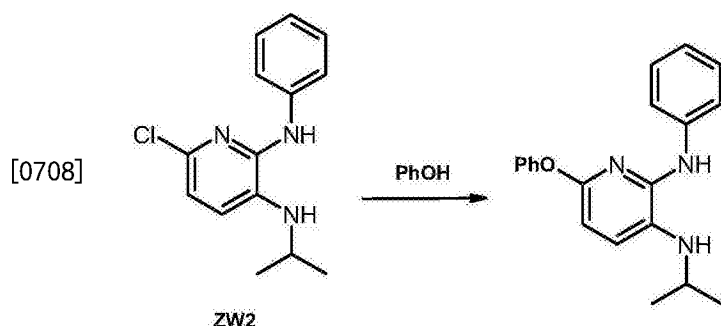
[0703] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.62 (d, 3H), 0.69 (d, 3H), 0.89 (d, 3H), 1.03-1.14 (m, 36H), 1.30 (d, 21H), 1.35 (d, 3H), 1.70 (d, 3H), 2.34 (sept, 1H), 2.45 (sept. 1H), 2.50-2.64 (m, 3H), 2.75 (sept, 1H), 2.95 (m, 3H), 4.66 (sept, 1H), 4.79 (sept, 2H), 6.64-6.66 (m, 3H), 6.74 (d, 1H), 6.64-6.95 (m, 4H), 7.04-7.14 (m, 10H), 7.73 (d, 3H), 8.73 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)。

[0704] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0705] λ_{max} =440nm, CIE: (0.16; 0.10); QY=72%

[0706] 实施例7:

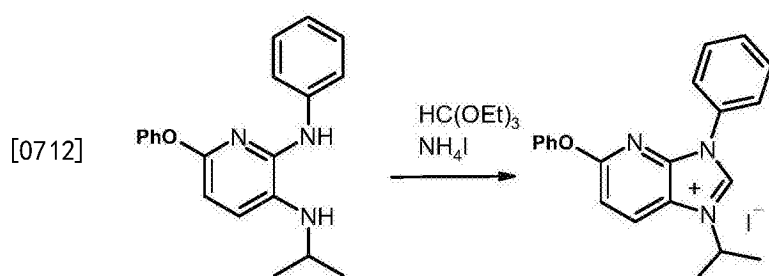
[0707] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-苯氧基吡啶:



[0709] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-氯吡啶ZW2 (2.08g, 8.00mmol, 制备见ZW2, 实施例4)、苯酚 (3.76g+4.0g, 40mmol+42.5mmol, 10.3当量)、Cs₂CO₃ (7.82g, 24mmol, 3.0当量) 和铜粉 (100mg, 1.6mmol, 0.2当量) 的混合物小心混合并在100℃下保持60小时。在冷却之后加入二氯甲烷和水, 分离各相并将水相用二氯甲烷萃取。将合并的有机相干燥并浓缩。通过层析 (硅胶, CH:CH₂Cl₂=2:3) 进行提纯。产量: 720mg (28%)

[0710] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500MHz): δ=1.17 (d, 6H), 2.56 (br. s, 1H), 3.36 (m/br. s, 1H), 6.31 (m/br. s, 1H), 6.84 (m/t, 1H), 7.07-7.27 (m, 7H), 7.29 (d, 2H), 7.39 (t, 2H)。

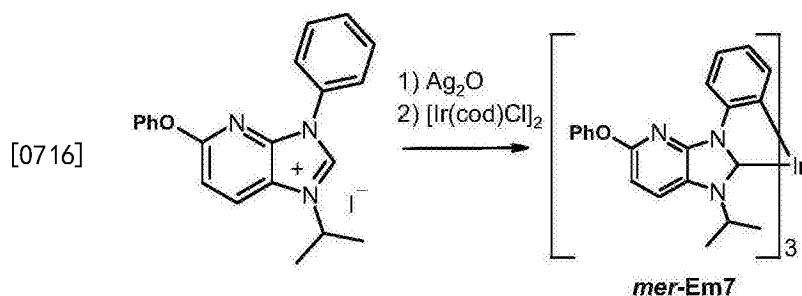
[0711] 1-异丙基-3-苯基-5-苯氧基-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0713] 将2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-6-苯氧基吡啶 (0.68g, 2.1mmol) 在原甲酸三乙酯 (25ml) 中的混合物与碘化铵 (0.93g, 6.39mmol, 3.0当量) 混合并在80℃下保持过夜。在冷却至0℃之后将形成的沉淀滤出并用冷石油醚洗涤, 然后干燥。产量: 760mg (78%)。

[0714] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500MHz): δ=1.91 (d, 6H), 5.55 (sept., 1H), 7.21 (br. d, 2H), 7.27-7.34 (m, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.51 (m, 3H), 8.04 (m, 2H), 8.45 (d, 1H), 11.00 (s, 1H)。

[0715] 配合物mer-Em7:



[0717] 首先将1-异丙基-3-苯基-5-苯氧基-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物 (0.7g, 1.53mmol) 加入乙腈 (80ml) 中并与氧化银 (I) (180mg, 0.77mmol) 混合, 将该混合物在50℃下搅拌18小时。除去溶剂并加入邻二甲苯 (80ml)。将该混合物与氯-1,5-(环辛二烯) 铱 (I) 二聚体 (103mg, 0.153mmol) 混合并在室温下搅拌1小时, 然后在135℃下搅拌18小时。在冷却之后除

去溶剂并将残余物通过柱层析(硅胶,环己烷:乙酸乙酯=4:1)提纯。产量:60mg (5%)。

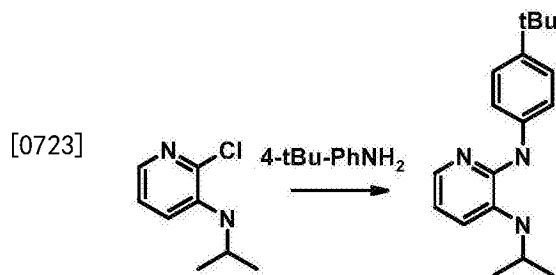
[0718] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.63 (d, 3H), 0.67 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.57 (sept, 1H), 4.70 (sept, 1H), 6.53–6.63 (m, 5H), 6.78 (mc, 6H), 6.93 (d, 1H), 7.26 (m, 9H), 7.45 (m, 6H), 7.72 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.81 (d, 2H)。

[0719] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0720] λ_{max} =444nm, CIE: (0.16; 0.12); QY=75%

[0721] 实施例8:

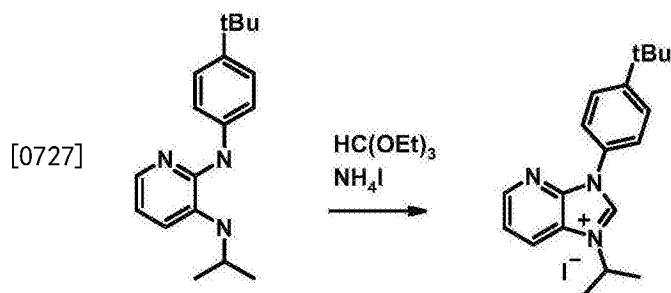
[0722] 2-N-(4-叔丁基苯基)氨基-3-N-异丙基氨基吡啶:



[0724] 将2-氯-3-N-异丙基氨基吡啶 (17.9g, 102mmol) 在4-叔丁基苯胺 (17.0ml, 107mmol) 中的混合物在180℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将固体溶于二氯甲烷 (100ml) 中并与水 (100ml) 混合。将氢氧化钠溶液 (25%) 加入所得混合物中,直到pH达到11。分离各相并将水相用二氯甲烷萃取 (2×50ml)。将合并的有机相浓缩至干并将粗产物通过柱层析(硅胶,乙酸乙酯/正己烷梯度)提纯。产量:19.9g (69%)。

[0725] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz): δ =1.22 (d, 6H), 1.31 (s, 9H), 3.19 (br. s, 1H), 3.57 (mc, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.79 (dd, 1H), 6.95 (dd, 1H), 7.20–7.24 (m, 2H), 7.28–7.32 (m, 2H), 7.68 (dd, 1H)。

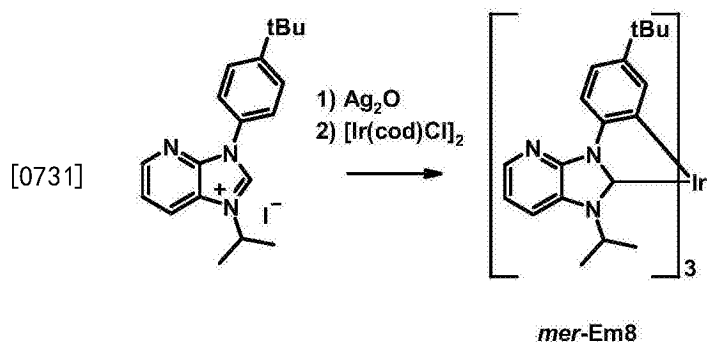
[0726] 1-异丙基-3-(4-叔丁基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0728] 将2-N-(4-叔丁基苯基)氨基-3-N-异丙基氨基吡啶 (12.1g, 42.7mmol) 和原甲酸三乙酯 (90ml) 的混合物与碘化铵 (6.50g, 44.8mmol) 混合并在80℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤固体并用石油醚和少量乙酸乙酯洗涤。产量:16.1g (90%)。

[0729] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400MHz): δ =1.37 (s, 9H), 1.71 (d, 6H), 5.17 (sept, 1H), 7.73–7.77 (m, 2H), 7.83–7.88 (m, 3H), 8.78–8.82 (m, 2H), 10.37 (s, 1H)。

[0730] 配合物mer-Em8:



[0732] 将1-异丙基-3-(4-叔丁基苯基)-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物(8.05g, 19.2mmol)和3Å分子筛(60g)在二噁烷(400ml)中的悬浮液与氧化银(I)(3.35g, 14.5mmol)混合并在室温下搅拌过夜。将该混合物与氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体(1.28g, 1.91mmol)在邻二甲苯(600ml)中的溶液混合并在110℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用二氯甲烷洗涤。将合并的滤液浓缩至干。将残余物与甲基叔丁基醚(50ml)混合,在超声浴中均化并吸滤。将该固体柱过滤(硅胶,二氯甲烷)。将产物级分浓缩至干。产量:2.53g(61%)。

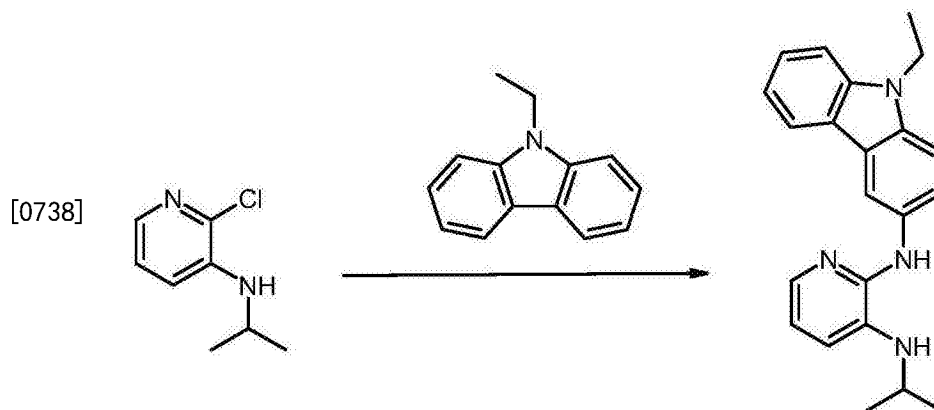
[0733] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 400MHz): δ =0.58(d, 3H), 0.65(d, 3H), 0.83(d, 3H), 1.00(s, 9H), 1.04(s, 9H), 1.14(s, 9H), 1.26(d, 3H), 1.34(d, 3H), 1.73(d, 3H), 4.48(sept, 1H), 4.79(sept, 1H), 4.89(sept, 1H), 6.56(d, 1H), 6.71(d, 1H), 6.93(dd, 1H), 7.04-7.18(m, 6H), 7.69-7.76(m, 3H), 8.33-8.42(m, 3H), 8.64(t, 2H), 8.76(d, 1H)。

[0734] 光致发光(2%,在PMMA薄膜中):

[0735] λ_{max} =449nm, CIE: (0.16; 0.13); QY=93%

[0736] 实施例9:

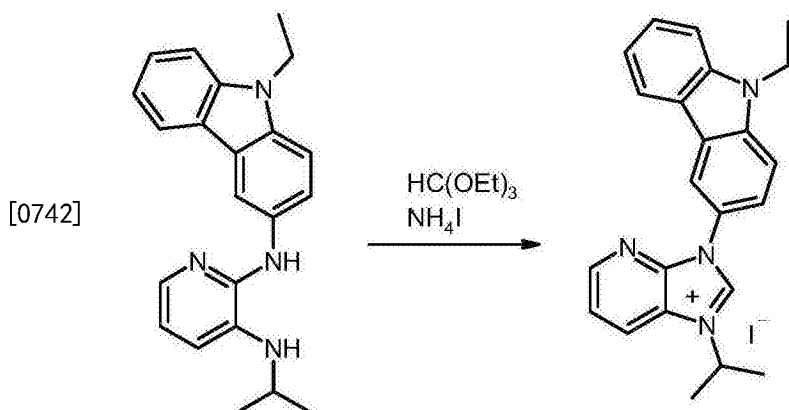
[0737] 2-N-(4'-(N'-乙基咪唑基))-3-N-异丙基氨基吡啶:



[0739] 将2-氯-3-N-异丙基氨基吡啶(2.00g, 11.7mmol)在N-乙基-4-氨基咪唑(5.2g, 23.5mmol)中的混合物在150℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后将固体溶于二氯甲烷中。滤出不溶性残余物并丢弃。将滤液与水混合。将氢氧化钠溶液(25%)加入所得混合物中,直到pH达到11。分离各相并将水相用二氯甲烷(2×50ml)萃取。将合并的有机相浓缩至干并将粗产物通过柱层析(氧化铝,二氯甲烷)提纯。产量:3.65g(90%)。

[0740] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 400MHz): δ =1.23(d, 6H), 1.42(t, 3H), 3.61(sept, 1H), 4.36(q, 2H), 6.33(s, 1H), 6.76-6.80(m, 1H), 6.96(d, 1H), 7.17(t, 1H), 7.35-7.46(m, 4H), 7.69(d, 1H), 8.00(s, 1H), 8.02(d, 1H)。

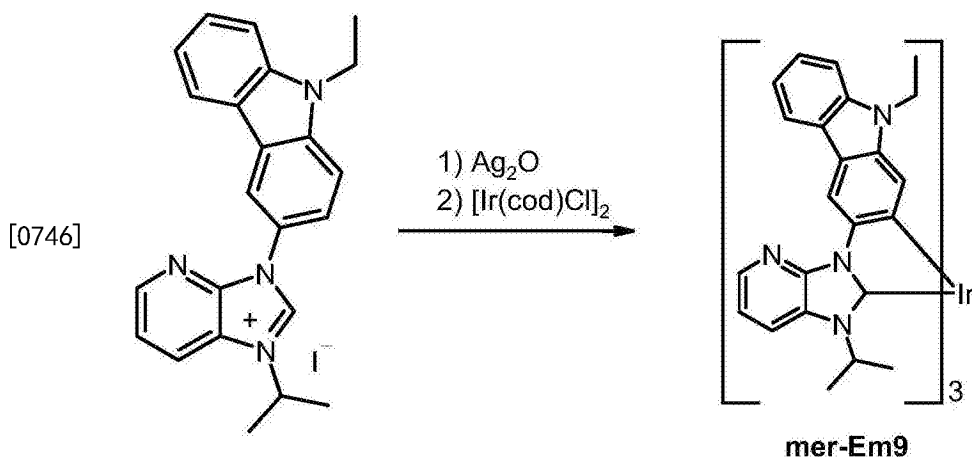
[0741] 1-异丙基-3-(4'-(N'-乙基咪唑基))-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物:



[0743] 将2-N-(4'-(N'-乙基咪唑基))-3-N-异丙基氨基吡啶 (4.04g, 11.7mmol) 和原甲酸三乙酯 (50ml) 的混合物与碘化铵 (1.70g, 11.7mmol) 混合并在80℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤固体并用环己烷洗涤。将所得固体溶于二氯甲烷中并通过加入环己烷沉淀。吸滤固体并在减压下干燥。产量: 3.01g (53%)。

[0744] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 400MHz): δ =1.38 (t, 3H), 1.75 (d, 6H), 4.58 (q, 2H), 5.22 (sept, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.86-7.89 (m, 1H), 7.95-7.99 (m, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.81-8.85 (m, 2H), 10.47 (s, 1H)。

[0745] 配合物mer-Em9:



[0747] 将1-异丙基-3-(4'-(N'-乙基咪唑基))-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物 (3.99g, 8.27mmol) 和 **3A** 分子筛 (50g) 在二噁烷 (700ml) 中的悬浮液与氧化银(I) (1.97g, 8.50mmol) 混合并在室温下搅拌48小时。将该混合物与氯(1,5-环辛二烯)铱(I)二聚体 (555mg, 0.83mmol) 在邻二甲苯 (500ml) 中的溶液混合并在110℃下搅拌过夜。在冷却至室温之后吸滤沉淀并用乙酸乙酯洗涤。将合并的滤液浓缩至干。将残余物通过柱层析(硅胶, 4:1 正己烷/乙酸乙酯)提纯。将所得固体由热甲基叔丁基醚 (50ml) 重结晶, 吸滤并干燥。产量: 910mg (44%)。

[0748] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400MHz): δ =0.67 (d, 3H), 0.73 (d, 3H), 0.85-0.89 (m, 6H), 0.91 (d, 3H), 1.03 (t, 3H), 1.14 (t, 3H), 1.22-1.29 (m, 3H), 1.77 (d, 3H), 3.73 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.02 (q, 2H), 4.78 (sept., 1H), 4.90 (sept., 1H), 4.99 (sept., 1H), 6.64 (s, 1H), 6.73 (s,

1H), 7.05–7.31 (m, 11H), 7.77 (t, 2H), 7.82 (d, 1H), 8.08–8.16 (m, 3H), 8.48 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.63 (s, 1H), 9.64 (s, 1H), 9.72 (s, 1H)。

[0749] 光致发光 (2%, 在 PMMA 薄膜中) :

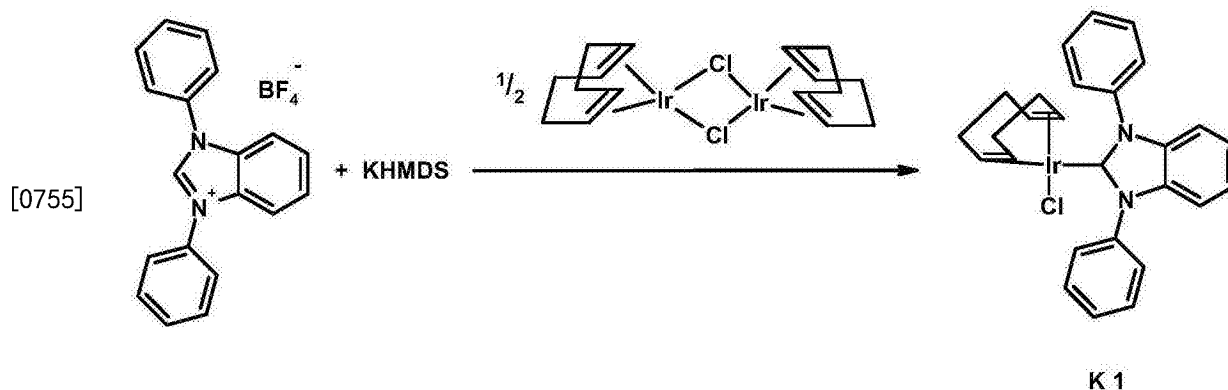
[0750] $\lambda_{\max}$ =458nm, CIE: (0.15; 0.15); QY=70%;

[0751] 实施例10:

[0752] 1,3-二苯基-3H-苯并咪唑铱四氟硼酸盐:

[0753] 该化合物的合成描述于 WO 2005/019373 (化合物3) 中。

[0754] 配合物 K1:

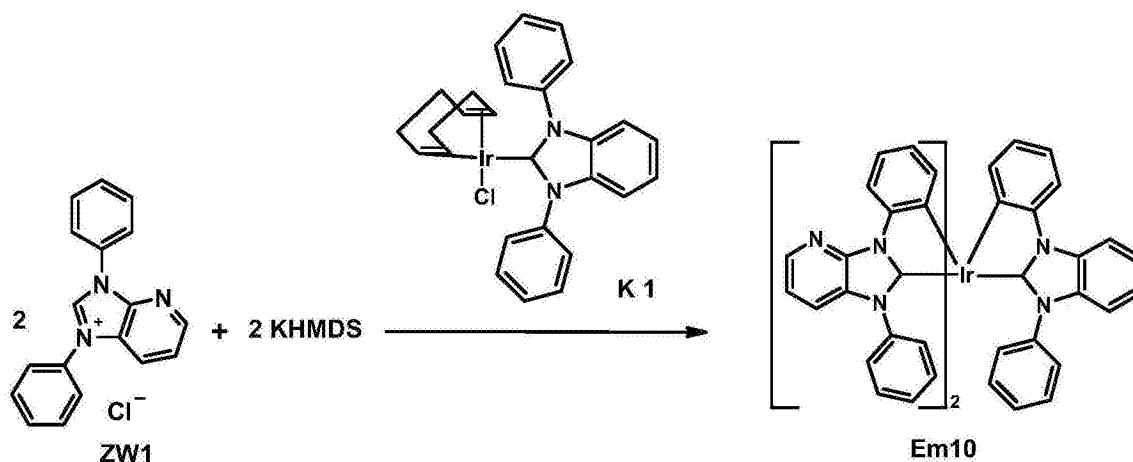


[0756] 将 5.00g (14.0mmol) 1,3-二苯基-3H-苯并咪唑铱四氟硼酸盐悬浮于 80ml 无水甲苯中并冷却至 -8°C 。然后在 10 分钟内加入 28ml 二(三甲基甲硅烷基)氨基钾 (KHMDS, 0.5M, 在甲苯中, 14.0mmol)。将该混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后在 -78°C 下在 15 分钟内滴加到 4.70g (7.0mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ 在 120ml 甲苯中的溶液中。将反应混合物在室温下搅拌 1.5 小时, 然后在回流下加热 19 小时。在冷却之后滤出沉淀并用甲苯洗涤。将合并的甲苯相浓缩至干并通过柱层析 (硅胶, 洗脱剂二氯甲烷) 提纯。这得到 5.8g (68%) K1 黄色粉末。

[0757] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.17 (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 1.61 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 4.31 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.51 (m, 6H), 7.96 (m, 4H)。

[0758] 配合物 Em10:

[0759]



[0760] 将0.98g (3.2mmol) of 1,3-二苯基-4-氮杂苯并咪唑铟氯化物ZW1在75ml无水甲苯中的悬浮液在0℃下逐渐与6.4ml二(三甲基甲硅烷基)氨基钾(KHMDS, 0.5M, 在甲苯中, 3.2mmol)混合物。将反应混合物温热并在室温下搅拌1小时。然后滴加0.92g (1.5mmol) K1在125ml无水甲苯中的溶液。这之后在室温下搅拌半小时并在回流下搅拌18小时。在减压除去溶剂之后将残余物通过柱层析(硅胶, 洗脱剂: 环己烷/丙酮, 质量比为4/1)提纯。这以黄色粉末得到0.17g Em10 ($R_F=0.30$)。

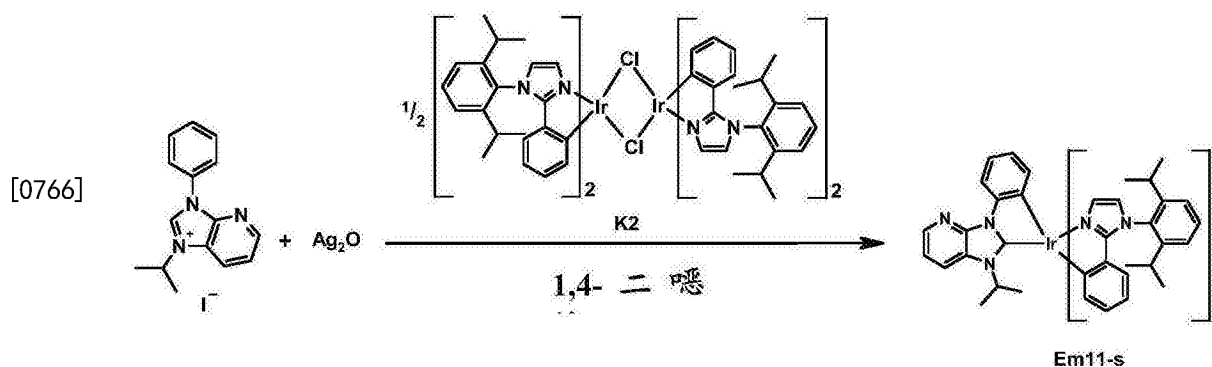
[0761] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=6.23-6.31$ (m, 6H), $6.38-6.42$ (m, 2H), $6.58-6.68$ (m, 5H), $6.72-6.80$ (m, 7H), $6.97-7.05$ (m, 3H), $7.08-7.14$ (m, 3H), $7.26-7.35$ (m, 5H), 7.97 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), $8.34-8.37$ (m, 2H), 8.92 (d, 1H), 8.94 (d, 1H)。

[0762] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0763] $\lambda_{\text{max}}=416\text{nm}$, CIE: (0.16; 0.06); QY=45%;

[0764] 实施例11:

[0765] 配合物Em11-s:



[0767] 将1-异丙基-3-苯基-4-氮杂苯并咪唑铟碘化物(实施例2步骤3中所述合成; 0.46g, 1.3mmol)在无水二噁烷(100ml)中的悬浮液与分子筛(10g)和氧化银(I) (0.19g, 0.81mmol)混合并将该混合物在室温下搅拌过夜。然后将氯代二聚体K2的溶液(类似于W0 2006/121811中的实施例14合成N-(2,6-二异丙基苯基)-2-苯基咪唑配体; 该氯代二聚体K2的制备作为化合物D1描述于W0 2011/051404中; 0.52g, 0.31mmol)溶于二噁烷(50ml)中并滴加到反应混合物中。这之后用另外的二噁烷(25ml)稀释。然后将该混合物在回流下搅拌1小时。将反应混合物冷却并过滤。在减压下从滤液除去溶剂, 用甲醇洗涤。这以黄色粉末得到0.40g Em11-s (62%)。

[0768] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=0.89$ (d, 3H), 0.93 (2d, 6H), $0.96-1.02$ (4d, 12H), 1.18 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.53 (d, 3H), 2.16 (sept, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.70 (sept, 1H), 2.82 (sept, 1H), 5.51 (sept, 1H), 6.15 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.45 (t, 1H), 6.48 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.58 (d, 1H), 6.65 (2d, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.76 (t, 1H), 6.83 (d, 1H), 7.00 (t, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), $7.29-7.35$ (m, 4H), 7.51 (2t, 2H), 7.81 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.84 (d, 1H)。

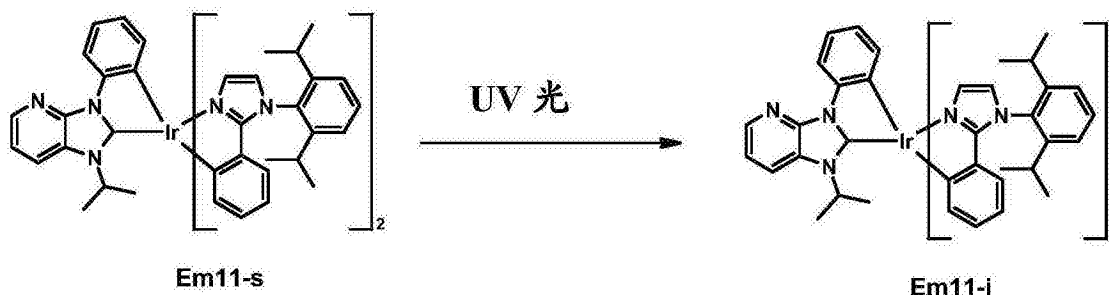
[0769] MS (Maldi): $m/e=1034$ ($M+H$) $^+$

[0770] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0771] $\lambda_{\max}=488\text{nm}$, CIE: (0.18;0.32) ;

[0772] 配合物Em11-i:

[0773]



[0774] 通过用黑光蓝灯(Osram,L18W/73, $\lambda_{\max}=370-380\text{nm}$)辐照Em11-s在3-甲氧基丙腈中的溶液并随后柱层析提纯(环己烷:丙酮=10:1)而得到配合物Em11-i (Em11-s的异构体)。

[0775] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=0.62$ (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.05 (d, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.71 (d, 3H), 1.77 (sept, 1H), 2.50 (sept, 1H), 2.60 (sept, 1H), 2.78 (sept, 1H), 5.26 (sept, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.20 (d, 2H), 6.39-6.48 (m, 3H), 6.54 (m, 2H), 6.62-6.73 (m, 4H), 6.79 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.97 (t, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.33-7.37 (m, 3H), 7.49 (t, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.74 (d, 1H)。

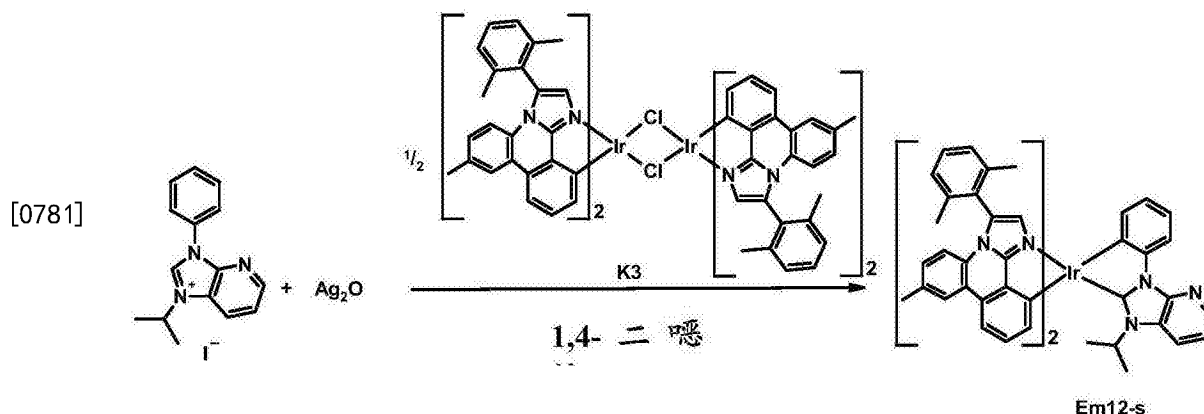
[0776] MS (Maldi): $m/e=1034$ (M+H) $^+$

[0777] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0778] $\lambda_{\max}=484\text{nm}$, CIE: (0.18;0.32) ;

[0779] 实施例12:

[0780] 配合物Em12-s



[0782] 将1-异丙基-3-苯基-4-氮杂苯并咪唑鎓碘化物(实施例2步骤3中所述合成; 0.46g, 1.3mmol)在无水二噁烷(100ml)中的悬浮液与分子筛(10g)和氧化银(I) (0.19g, 0.81mmol)混合并在室温下搅拌过夜。然后将氯代二聚体K3的溶液(该氯代二聚体的制备作为化合物D2描述于W02011/051404中; 0.57g, 0.31mmol)溶于二噁烷(100ml)中并滴加到反应混合物中。然后将该混合物在回流下搅拌3小时。将反应混合物冷却并过滤。在减压下从滤液除去溶剂,用甲醇洗涤。这在柱层析提纯(环己烷:丙酮=25:1)之后以柠檬黄色粉末得到0.35g Em12-s (49%)。

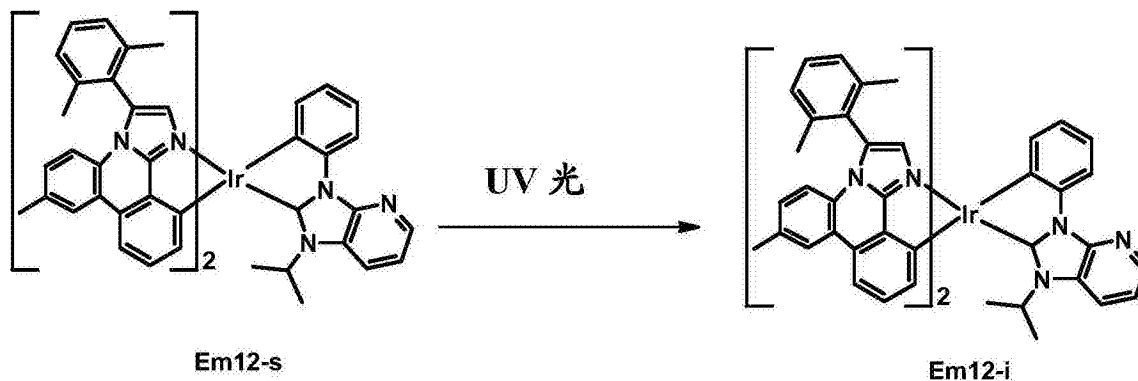
[0783] MS (Maldi) :m/e=1098 (M+H)⁺

[0784] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中) :

[0785] $\lambda_{\max}$ =481nm, CIE: (0.20; 0.29)。

[0786] 配合物Em12-i

[0787]



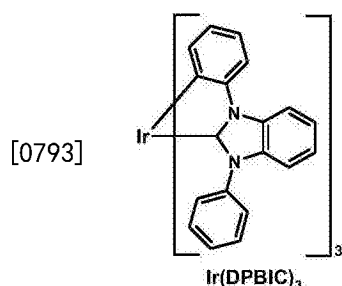
[0788] 通过用黑光蓝灯 (Osram, L18W/73, $\lambda_{\max}$ =370-380nm) 辐照Em12-s在3-甲氧基丙腈中的溶液并随后柱层析提纯 (环己烷: 丙酮=10:1) 而得到配合物Em12-i (Em12-s的异构体)。

[0789] MS (Maldi) :m/e=1098 (M+H)⁺

[0790] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中) :

[0791] $\lambda_{\max}$ =480nm, CIE: (0.17; 0.24)。

[0792] 实施例13 (对比例, 非本发明) :



[0794] Ir (DPBIC)₃的制备和光物理数据描述于W0 2005/019373 (见面式Ir配合物 (7))。

[0795] 光致发光 (在PMMA薄膜中, 将W0 2005/019373中的表3, 样品3) :CIE: (0.16; 0.05), 量子产率: 17%。

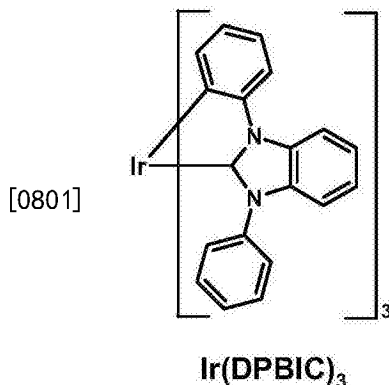
[0796] II器件实施例

[0797] 实施例14:

[0798] 生产OLED (使用Em11-i的实施例) 用作发射体

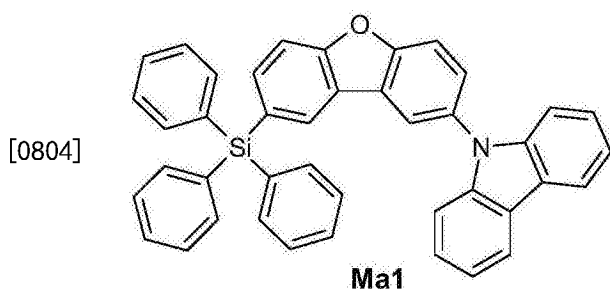
[0799] 首先用LCD生产用市售洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 以及 **25ORGAN-ACID**[®] 中和剂) 清洁用作阳极的ITO基材, 然后在超声浴中在丙酮/异丙醇混合物中清洁。为了除去可能的有机残余物, 再在臭氧箱中将基材暴露于连续的臭氧流25分钟。该处理也改善了该ITO的空穴注入性能。然后由溶液旋涂来自Plexcore的空穴注入层AJ20-1000。

[0800] 然后在约10⁻⁷-10⁻⁹毫巴下以约0.5-5.0nm/min的速率通过气相沉积将下述有机材料施用于已清洁的基材上。施加于基材上的空穴导体和激子阻挡剂是厚度为45nm的Ir (DPBIC)₃, 其最初35nm用MoO_x掺杂以改善导电性。



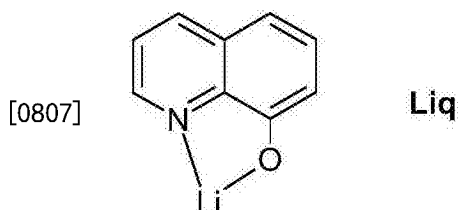
[0802] (对于Ir(DPBIC)₃的制备参见申请PCT/EP/04/09269中的Ir配合物(7))。

[0803] 然后通过气相沉积以20nm的厚度施加发射体—此时为Em11-i(15%)和化合物Ma1的混合物,后一化合物起基体材料的作用。



[0805] 化合物Ma1作为第14号化合物描述于W0 2010/079051中。

[0806] 然后通过气相沉积施加厚度为5nm的材料Ir(DPBIC)₃作为激子和空穴阻挡剂。接下来通过气相沉积以40nm的厚度施加Liq和BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)的混合物作为电子传输剂,然后是1.0nm厚的liq层,最后是100nm厚的Al电极。所有组件在惰性氮气气氛下粘接于玻璃盖。



[0808] 为了表征该OLED,在不同电流和电压下记录电致发光光谱。此外,结合发出的光输出测量电流-电压特性。光输出可通过光度计的校准而转化为光度参数。该二极管的寿命 $t_{1/2}$ 定义为亮度降低至其起始值的50%时所需的时间。寿命测量在恒定电流下进行。

[0809] 得到具有下列CIE值的发光二极管:0.18;0.26(电压(V)@300尼特(nits):4.5)。

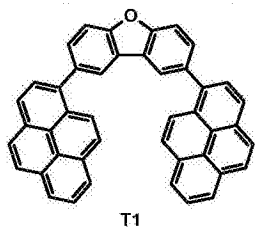
[0810] 实施例15:

[0811] 使用mer-EM8实施例或/和使用本发明化合物作为基体材料时基体材料MM的影响

[0812] 二极管结构:

[0813] HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir(DPBIC)₃:ReO₃(95:5)-10nm Ir(DPBIC)₃-20nm MM:mer-Em8(80:20)-5nm Ma1-35nm T1:Liq(50:50)-4nm KF-100nm Al;该二极管类似于实施例14生产。

[0814]



[0815] T1的合成作为A1描述于欧洲申请EP 10166507.3和美国申请US 61/356057中。

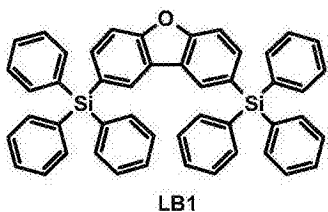
[0816] 对于在上述OLED结构中在各种基体材料(没有基体材料)中的发射体mer-Em8,得到下列电光学数据:

[0817]

基体“MM”	CIE	在2000尼特下的电压	在300尼特下的EQE
Ma1 ¹	0.16/0.20	100%	100%
LB1 ²	0.16/0.17	114%	144%
mer-Em8 ³	0.18/0.26	94%	178%

[0818] ¹在该结构中,空穴导体层为15nm,但空穴阻挡剂层为5nm且电子导体层为40nm。[0819] ²此时30%mer-Em8用作发射体;空穴传输剂由10nm Ir (DPBIC)₃构成,空穴阻挡剂由10nm LB1构成;

[0820]



[0821] 化合物LB1作为化合物“4g”描述于WO 2009/003898中。

[0822] ³该发射体此时作为基体本身其作用;空穴阻挡剂层此时为10nm。

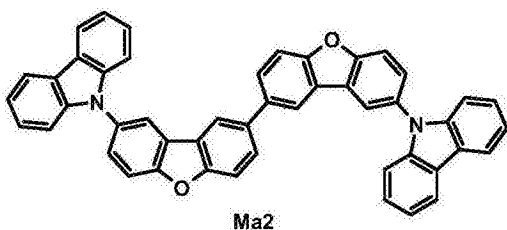
[0823] 实施例16:

[0824] 使用本发明化合物作为空穴导体和使用fac-EM2实施例的电子阻挡剂LL以及对比例

[0825] 二极管结构:[0826] Plexcore AJ20-1000-35nm LL:MoO_x (90:10) -10nm LL-20nm Ma2:AEEm (70:30) -10nm Ma2-20nm T2-4nm CsF-100nm Al;该二极管类似于实施例14生产。

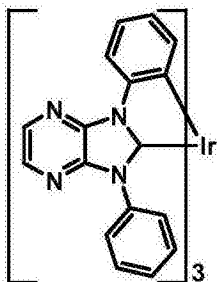
[0827] 具有:

[0828]



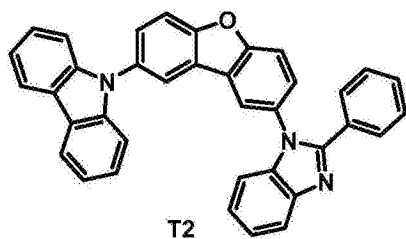
[0829] Ma2,作为化合物(1)描述于WO 07077810 A1中

[0830]

**AEm**

[0831] AEm, 作为化合物 fac-Em1 描述于欧洲申请 EP10 187 176.2 和美国申请 61/391,712 以及还有 PCT 申请 PCT/EP2010/069541 中, 以及

[0832]

**T2**

[0833] T2, 合成作为化合物 7 描述于欧洲申请 EP 10168921.4 和美国申请 US61/362314 中。

[0834] 在上述 OLED 结构中作为空穴导体产生下列电光学数据:

[0835]

空穴导体/电子阻挡剂 “LL”	CIE	在 300 尼特下的电压	
fac-EM2	0.17/0.29	97%	
Ir(DPBIC) ₃ -- 对比例, 非本发明	0.17/0.29	100%	

[0836] 实施例 17:

[0837] 在使用 fac-EM2 实施例的混合基体中使用本发明化合物作为发射体。

[0838] 二极管结构:

[0839] Plexcore AJ20-1000-35nm fac-Em2:MoO_x (90:10)-10nm fac-Em2-20nm Ma2:AEm:fac-Em2-10nm Ma2-20nm T2-4nm CsF-100nm Al; 该二极管类似于实施例 14 生产。

[0840] 发射体浓度的变化导致上述 OLED 结构的下列电光学数据:

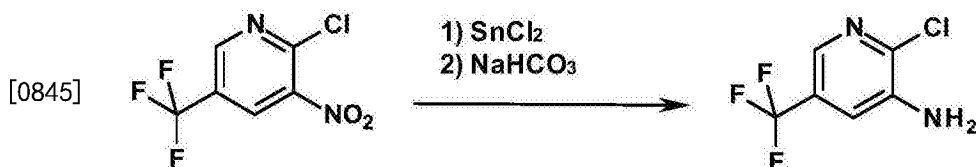
[0841]

Ma2:AEm:fac-Em2	CIE	在 300 尼特下的电压	在 300 尼特下的 EQE, %	LT ₅₀ [%]
55:30:15	0.17/0.30	93%	132%	450%
40:30:30	0.18/0.32	83%	126%	250%
70:30: 00 ¹	0.17/0.29	100%	100%	100%

[0842] ¹然而, 此时 fac-Em2 也仍用作空穴导体和电子阻挡剂。

[0843] 实施例 18

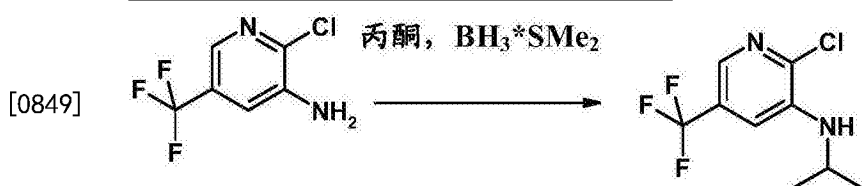
[0844] 2-氯-3-氨基-5-三氟甲基吡啶:



[0846] 将二水合氯化锌(II) (4.39g, 19.5mmol) 加入2-氯-3-硝基-5-三氟甲基吡啶 (1.00g, 4.41mmol) 在乙酸乙酯 (25ml) 中的溶液中并将所得悬浮液在80℃下搅拌2小时。在冷却至室温之后将反应混合物缓慢滴加到冰冷冷却的饱和碳酸氢钠溶液 (100ml) 中。在温热至室温之后, 经由硅藻土层过滤所得悬浮液并将残余物用乙酸乙酯洗涤4次 (每次50ml)。将滤液和洗涤溶液合并, 然后用饱和碳酸氢钠溶液、水和饱和氯化钠水溶液洗涤。将有机相在硫酸镁上干燥、过滤并浓缩至干。产量: 0.78g (90%)。

[0847] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz): $\delta=4.4$ (br s, 2H), 7.24 (d, 1H), 8.02 (d, 1H)。

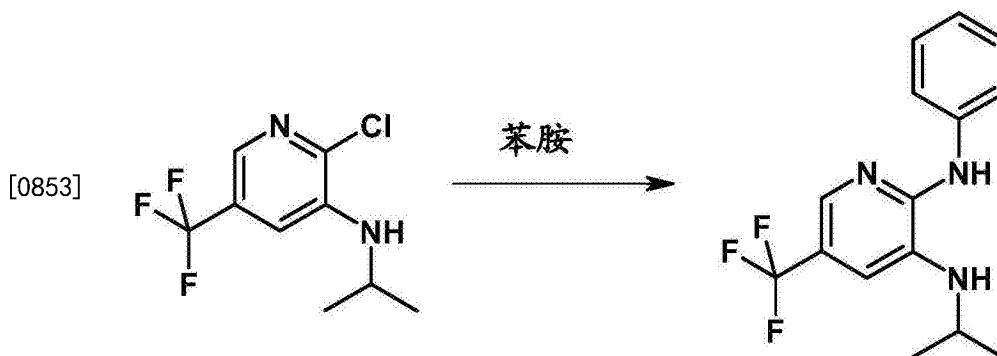
[0848] 2-氯-3-N-异丙基氨基-5-三氟甲基吡啶



[0850] 然后在0℃下向2-氯-3-氨基-5-三氟甲基吡啶 (0.78g, 3.97mmol) 在二氯甲烷 (10ml) 中的溶液中加入冰醋酸 (5ml)、丙酮 (0.62g, 10.7mmol) 和甲硼烷-二甲硫醚 (0.33g, 4.37mmol)。在温热至室温之后将所得溶液搅拌16小时。将反应混合物冷却至0℃, 然后加入25%氨水溶液直到达到pH8。在加入水 (5ml) 之后取出水相并用二氯甲烷 (40ml) 萃取3次。将合并的有机相在硫酸镁上干燥、过滤并浓缩至干。产量: 0.60g (63%)。

[0851] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz): $\delta=1.28$ (d, 6H), 3.60–3.72 (m, 1H), 4.5 (br s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.89 (s, 1H)。

[0852] 2-N-苯基氨基-3-N-异丙基胺-5-三氟甲基吡啶:



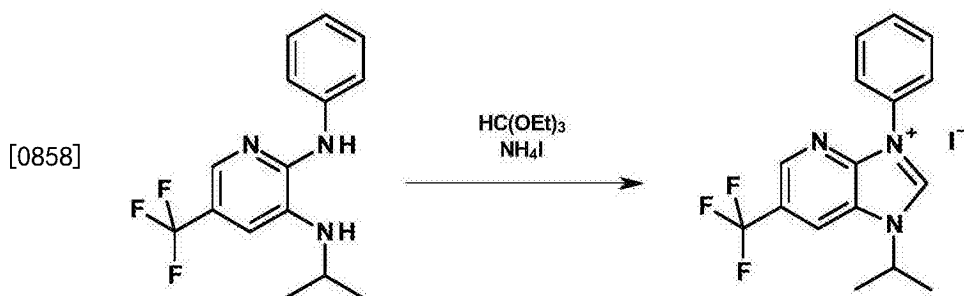
[0854] 将2-氯-3-N-异丙基氨基-5-三氟甲基吡啶 (0.40g, 1.68mmol) 和苯胺 (0.25g, 2.72mmol) 的混合物在180℃下搅拌16小时。然后在冷却至室温之后加入水 (10ml) 和二氯甲烷, 然后用50%氢氧化钠水溶液将pH值调至12。分离各相并将水相用二氯甲烷 (30ml) 萃取3次。将合并的有机相在硫酸镁上干燥、过滤并浓缩至干。将冷却的产物通过使用硅胶的柱层析 (洗脱剂:

[0855] 环己烷/乙酸乙酯4:1) 提纯。产量: 0.24g (49%)。

[0856] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz): $\delta=1.26$ (d, 6H), 3.2 (br s, 1H), 3.57–3.65 (m, 1H), 6.55

(s, 1H), 7.04 (t, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.32 (t, 2H), 7.41–7.46 (m, 2H), 7.98 (s, 1H)。

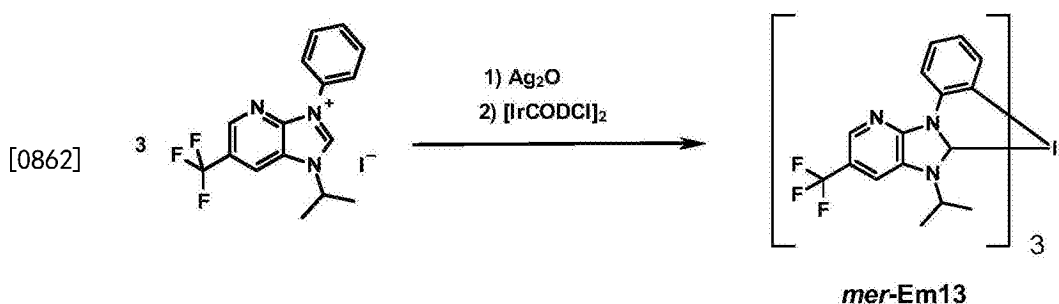
[0857] 1-异丙基-3-苯基-6-三氟甲基-4-氮杂苯并咪唑碘化物:



[0859] 将碘化铵 (0.12g, 0.85mmol) 加入2-N-苯基氨基-3-N-异丙基氨基-5-三氟甲基吡啶 (0.22g, 0.74mmol) 在原甲酸三乙酯 (7.5ml) 中的溶液中并将所得反应混合物在85℃下搅拌18小时。在冷却至室温之后, 过滤形成的沉淀, 用石油醚洗涤并真空干燥。产量: 0.31g (97%)。

[0860] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =1.99 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.66–7.74 (m, 3H), 8.19–8.22 (m, 2H), 8.57 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 11.46 (s, 1H)。

[0861] 配合物mer-EM13:



[0863] 将氧化银 (I) (0.50g, 2.15mmol) 加入1-异丙基-3-苯基-6-三氟甲基-4-氮杂苯并咪唑碘化物 (1.25g, 2.88mmol)、分子筛 (10g) 和1,4-二噁烷 (150ml) 的混合物中并将反应混合物在室温下搅拌16小时。减压除去溶剂并将残余物溶于邻二甲苯 (200ml) 中。在20分钟内滴加 $\text{Ir}[(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (575mg, 0.86mmol) 在邻二甲苯 (75ml) 中的溶液并将反应混合物在回流下搅拌48小时。在冷却至室温之后, 将不溶性残余物过滤并将滤液浓缩至干。冷却的产物通过在硅胶上的柱层析 (洗脱剂: 环己烷/丙酮10:1) 提纯。产量: 0.30g (16%)。

[0864] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz): δ =0.68 (d, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 4.61–4.72 (m, 2H), 4.89 (sept, 1H), 6.55 (dd, 1H), 6.70–6.80 (m, 4H), 7.01–7.12 (m, 4H), 7.93–7.99 (m, 3H), 8.70–8.78 (m, 3H), 8.82–8.88 (m, 2H), 8.91 (dd, 1H)。

[0865] 光致发光 (2%, 在PMMA薄膜中):

[0866] λ_{max} =478nm, CIE: (0.18; 0.28); QY=73%

[0867] 实施例19

[0868] 使用mer-EM13作为发射体

[0869] 二极管结构1:

[0870] HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)₃:ReO₃ (95:5)-10nm Ir (DPBIC)₃-40nm

Ma1:mer-EM13 (80:20) -5nm Ma1-25nm T1:LiQ (50:50) -4nm KF-100nm Al;该二极管类似于实施例14生产。

[0871] CIE (x;y) = (0.22;0.39) ;电压_{300尼特}=4.1V;EQE_{300尼特}=14.0%。

[0872] 二极管结构2:

[0873] HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)₃:ReO₃ (95:5) -10nm Ir (DPBIC)₃-40nm Ma3:mer-Em13:Ir (DPBIC)₃ (75:10:15) -5nm Ma3-20nm T1:LiQ (50:50) -4nm KF-100nm Al;该二极管类似于实施例14生产。

[0874] CIE (x;y) = (0.16;0.27) ;电压_{300尼特}=4.1V;EQE_{300尼特}=12.1%。

[0875]

