



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102089896 A

(43) 申请公布日 2011.06.08

(21) 申请号 200980126908.4

(22) 申请日 2009.06.09

(30) 优先权数据

08157913.8 2008.06.10 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.01.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/057089 2009.06.09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/150151 DE 2009.12.17

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 O·莫尔特 C·伦纳茨 E·弗茨

K·多曼 N·兰格尔

C·席尔德克内希特 J·鲁道夫

G·瓦根布拉斯特 渡边宗一

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 唐秀玲

(51) Int. Cl.

H01L 51/00(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 20 页

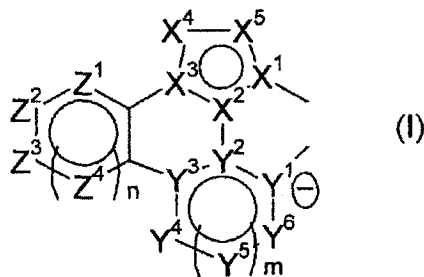
(54) 发明名称

氙过渡金属配合物及其在有机发光二极管中的用途 -V

(57) 摘要

包含至少一种多环芳族配体的金属配合物,其中所述金属配合物包含至少一个氙原子,包含至少一种本发明金属配合物的有机发光二极管,包含至少一种本发明金属配合物的发光层,包含至少一层本发明发光层的有机发光二极管,至少一种本发明金属配合物在有机发光二极管中的用途,和选自如下的包含至少一种本发明有机发光二极管的器件:固定屏幕如计算机或电视机屏幕、印刷机、烹饪器件和广告牌中的屏幕,照明装置,信息板和移动屏幕如无线电话、膝上型电脑、数码相机、车辆中的屏幕及公共汽车、电车和火车上的目的地显示器。

1. 一种包含至少一种通式 (I) 的配体的金属配合物：



其中符号各自定义如下：

Y^5 、 Z^4 各自独立地为 CD、 CR^1 、CH、N；

X^1 、 X^2 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 各自独立地为 N 或 C；

X^4 、 X^5 各自独立地为 CD、 CR^1 、CH、N；其中当其他基团 X^5 或 X^4 每种情况下为 N、CH、CD 或 CR^1 时， X^4 或 X^5 可另外为 NR^1 、S 或 O；

Y^4 、 Y^6 各自独立地为 CD、 CR^1 、CH、N；其中在 $m = 0$ 的情况下， Y^4 或 Y^6 可另外为 S、O 或 NR^1 ；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 各自相互独立地为 CD、 CR^1 、CH、N；其中在 $n = 0$ 的情况下， Z^1 、 Z^2 或 Z^3 可另外为 S、O 或 NR^1 ；

R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的环烷基、未被取代或取代的杂环烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基、未被取代或取代的链烯基、未被取代或取代的环烯基、未被取代或取代的炔基、 SiR^2_3 、卤素、具有供体或受体作用的取代基，其中在 R^1 结合在氮原子上的情况下， R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基或者未被取代或取代的杂芳基，其中任何两个基团 R^1 可一起另外形成亚烷基或亚芳基桥；

R^2 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基或者未被取代或取代的杂芳基；

m 、 n 各自独立地为 0 或 1，其中当 n 和 m 分别 = 0 时，不存在基团 Z^4 和 Y^5 ；

其中所述金属配合物包含至少一个氧原子。

2. 根据权利要求 1 的金属配合物，其中基团 X^4 、 X^5 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 中至少一个为 CD。

3. 根据权利要求 1 或 2 的金属配合物，其中基团 X^1 和 Y^1 中至少一个为 N，优选基团 X^1 和 Y^1 中恰好一个为 N，特别优选 X^1 为 N。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的金属配合物，其中 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自独立地定义如下：

X^2 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 各自为 C；

X^1 为 N；

X^3 为 C 或 N，优选 N；

X^5 为 N、CD 或 CR^1 ；优选 CD；

X^4 为 CR^1 、CD、N、 NR^1 、O 或 S，优选 CR^1 或 CD；

Y^4 、 Y^5 、 Y^6 各自独立地为 CH、CD 或 CR^1 ，优选 CD；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自独立地为 CH、CD、 CR^1 或 N, 其中在 $n = 0$ 的情况下, Z^1 、 Z^2 或 Z^3 可另外为 S、O 或 NR^1 ; 优选 Z^1 、 Z^2 和 Z^4 各自为 CD 且 Z^3 为 CR^1 。

5. 根据权利要求 3 或 4 的金属配合物, 其中:

X^1 为 N,

X^4 为 CD 或 CR^1 , 且

X^5 为 CD。

6. 根据权利要求 5 的金属配合物, 其中:

X^3 为 N,

Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 和 Z^4 各自为 CD,

X^4 、 Z^3 各自为 CR^1 。

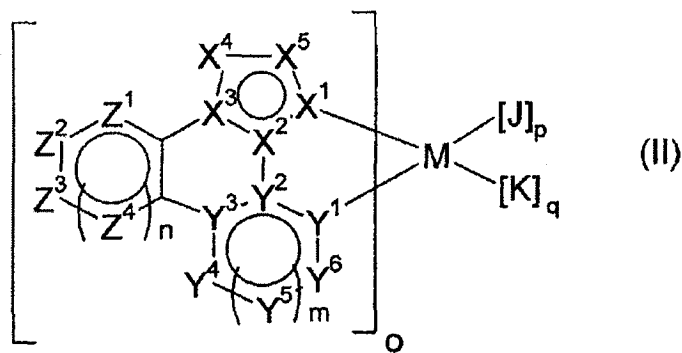
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的金属配合物, 其中:

R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基、 SiR^2_3 、F、 OR^2 、 SR^2 、 NR^2_2 、 CF_3 或 CN, 其中在 R^1 结合在氮原子上的情况下, R^1 各自独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基; 且

R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的金属配合物, 其中 m 为 1。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的金属配合物, 其中金属配合物具有通式 (II):



其中:

M 为选自元素周期表 (CAS 版) IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、

VIII 族过渡金属的金属原子, 对于具体金属原子可为任何氧化态; 优选 Ir(III)、Pt(II) 或 Os(II), 更优选 Ir(III);

J 为可为单齿或二齿的单-或二阴离子配体, 优选二齿单阴离子配体;

K 为通常非光活性的不带电单齿或二齿配体; 优选的配体 K 为膦, 尤其是三烷基膦, 例如 PEt_3 、 $PnBu_3$, 三芳基膦, 例如 PPh_3 ; 膦酸盐及其衍生物、砷酸盐及其衍生物、亚膦酸盐、CO、腈、胺、可与 M 形成 π -配合物的二烯, 例如 2,4-己二烯、 η^4 -环辛二烯和 η^2 -环辛二烯 (每种情况下 1,3 和 1,5)、烯丙基、甲代烯丙基、环辛烯、降冰片二烯和不带电双卡宾;

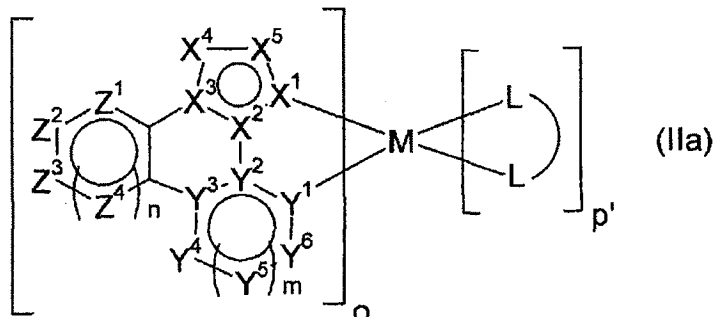
o 为 1、2、3 或 4; 其中当 $M = Ir(III)$ 时, o 为 1、2 或 3, 优选 2 或 3; 当 $M = Pt(II)$ 或 $Os(II)$ 时为 1 或 2;

p 为 0、1、2、3 或 4; 其中当 $M = Ir(III)$ 时, p 为 0、1、2、3 或 4, 优选 0 或 2; 当 $M = Pt(II)$ 和 $Os(II)$ 时为 0、1 或 2, 优选 0 或 2, 其中 p 为在金属 M 上的结合位点数, 即当 $p = 2$ 时, 配体可为两个单齿配体或一个二齿配体;

q 为 0、1、2、3 或 4；其中当 M = Ir(III) 时，q 为 0、1 或 2，优选 0；当 M = Pt(II) 时为 0 或 1，优选 0；和对于 Os(II)，为 2 或 3，优选 2，其中 q 为在金属 M 上的结合位点数，即当 q = 2 时，配体可为两个单齿配体或一个二齿配体；

其中 o、p 和 q 取决于所用金属原子的配位数和氧化态及配体的电荷。

10. 根据权利要求 9 的金属配合物，其中金属配合物具有通式 (IIa)：



其中：

M 为选自元素周期表 (CAS 版) IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属的金属原子，对于具体金属原子可为任何氧化态；优选 Ir(III)、Pt(II)，更优选 Ir(III)；

为可具有一个或多个氮原子的二齿单阴离子配体；

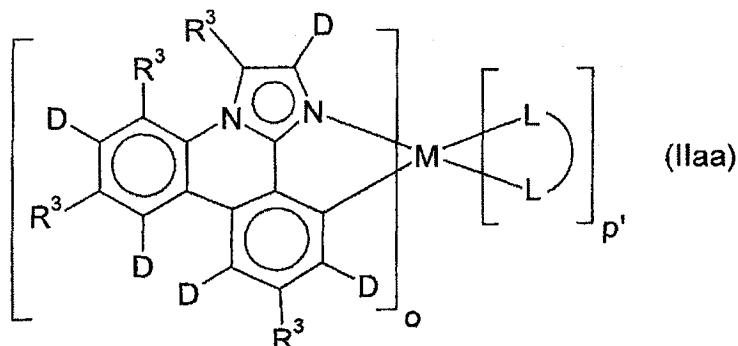
o 为 1、2、3 或 4；其中当 M = Ir(III) 时，o 为 1、2 或 3，优选 2 或 3；当 M = Pt(II) 时，为 1 或 2；

p' 为 0、1 或 2；其中当 M = Ir(III) 时，p' 为 0、1 或 2，优选 0 或 1；当 M = Pt(II) 时，为 0 或 1；其中 p' 为配体 的个数；

其中 o 和 p' 取决于所用金属原子的配位数和氧化态。

11. 根据权利要求 10 的金属配合物，其中二齿单阴离子配体中的 L 每种情况下独立地选自 O、N 和 C；优选其中基团 L 均为 O、C 或 N，或一个基团 L 为 O 且另一个基团 L 为 N 或 C，或一个基团 L 为 C 且另一个基团 L 为 N 的单阴离子二齿配体；二齿单阴离子配体更优选选自乙酰丙酮酸盐、吡啶甲酸盐、卡宾、芳基吡啶和芳基咪唑，及上述化合物的衍生物。

12. 根据权利要求 10 或 11 的金属配合物，其中金属配合物具有通式 (IIaa)：



其中：

D 为氮，且

R^3 独立地为氦或 R^1 。

13. 根据权利要求 10-12 中任一项的金属配合物, 其中:

M 为 Ir(III)、Pt(II), 优选 Ir(III);

o 当 $M = Ir(III)$ 时, 为 1、2 或 3, 优选 2 或 3; 当 $M = Pt(II)$ 时, 为 1 或 2;

p' 当 $M = Ir(III)$ 时, 为 0、1 或 2, 优选 0 或 1; 当 $M = Pt(II)$ 时, 为 0 或 1;

其中当 $M = Ir(III)$ 时, $o+p'$ 之和为 3, 当 $M = Pt(II)$ 时, 为 2, 且 o 为至少 1。

14. 一种包含至少一种根据权利要求 1-13 中任一项的金属配合物的有机发光二极管。

15. 一种包含至少一种根据权利要求 1-13 中任一项的金属配合物的发光层。

16. 一种包含至少一层根据权利要求 15 的发光层的有机发光二极管。

17. 至少一种根据权利要求 1-13 中任一项的金属配合物在有机发光二极管中的用途。

18. 选自如下的包含至少一种根据权利要求 14 或 16 的有机发光二极管的器件: 固定视频显示装置如计算机、电视机的视频显示装置, 印刷机、厨房电器和广告牌中的视频显示装置, 照明装置, 信息板和移动视频显示装置如无线电话、膝上型电脑、数码相机、车辆中的视频显示装置, 及公共汽车和火车上的目的地显示器。

氘化过渡金属配合物及其在有机发光二极管中的用途 -V

[0001] 本发明涉及包含至少一种多环芳族配体的金属配合物,所述金属配合物带有至少一个氘原子,包含至少一种本发明金属配合物的有机发光二极管、包含至少一种本发明金属配合物的发光层,包含至少一层本发明发光层的有机发光二极管,至少一种本发明金属配合物在有机发光二极管中的用途,和选自如下的包含至少一种本发明有机发光二极管的器件:固定视频显示装置如计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房电器和广告牌中的视频显示装置,照明装置,信息板和移动视频显示装置如无线电话、膝上型电脑、数码相机、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目的地显示器。

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 利用材料受电流激发时发光的倾向。OLED 作为阴极射线管和液晶显示器的替代品生产平面视频显示装置特别有意义。由于非常密实的设计和固有的低功耗,包含 OLED 的器件尤其适于移动应用,例如用于无线电话、膝上型电脑等中。

[0003] OLED 起作用的方式的基本原理和合适的 OLED 结构(层)例如描述于 WO 2005/113704 和其中引用的文献中。

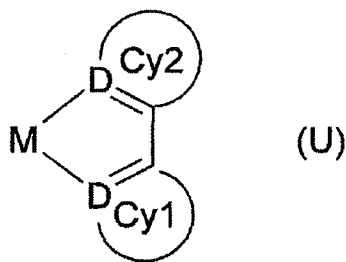
[0004] 除了荧光材料(荧光发射体),所用发光材料(发射体)可为磷光材料(磷光发射体)。磷光发射体通常为有机金属配合物,与显示出单态发射的荧光发射体相反,其显示出三重态发射(M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。由于量子力学原因,当使用磷光发射体时,至多 4 倍量子效率、能量效率和功率效率为可能的。为实现有机金属磷光发射体在实践中的使用优点,需要提供具有高操作寿命、良好效率、对热应力的高稳定性及低使用和操作电压的磷光发射体。

[0005] 为满足上述要求,现有技术提出了大量磷光发射体。

[0006] 例如, WO 2007/095118 涉及环金属化咪唑 [1,2-f] 菲啶和二咪唑 [1,2-A:1',2'-C] 喹啉配体的金属配合物,及其等电子和苯并稠合衍生物。金属配合物为磷光的并用于 OLED 中。根据 WO 2007/095118, OLED 显示出长寿命并有效发射蓝、绿和红光。WO 2007/095118 中未提及氘化体系。

[0007] WO 2007/093282 提及了一种具体电子元件及其生产方法及其用途。该电子元件可例如为 OLED。根据 WO 2007/093282 中的描述,电子元件包含化学反应性材料,其为电致发光材料或激光材料。该反应性材料包括能发磷光的有机金属配合物 (J)。这些有机金属配合物包括式 (T) $[M(L)_n(L')_m(L'')_o]$ 的有机金属配合物,其可具有式 (U) 的结构 $M(L)_n$:

[0008]

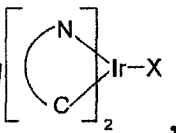


[0009] Cy1 和 Cy2 环可被基团 R 取代,其中 R 在其他基团中可为氘。在 WO 2007/093282 中未提及包含式 (U) 结构单元的式 (T) 化合物的实例。此外,WO 2007/093282 未证明包含

式 (U) 结构单元 (其中 Cy1 和 Cy2 环之一被氘取代) 的式 (T) 金属配合物对于在 OLED 中的使用是否有利。

[0010] EP-A 1 372 360 涉及具有改进稳定性的有机电致发光聚合物。所用聚合物为聚(亚苯基亚乙烯基)。根据 EP-A 1 372 360, 为进一步改进聚(亚苯基亚乙烯基)中沿着共轭聚合物链的乙烯基键的稳定性, 使用在亚乙烯基结构部分上具有氘取代的聚(亚苯基亚乙烯基)。根据 EP-A 1 372 360, 使用氘化聚合物的原因因此为使聚(亚苯基亚乙烯基)的反应性亚乙烯基双键稳定。

[0011] WO 02/47440 A1 公开了其中一个或多个氢原子被氘置换的有机半导体材料。有机半导体具有高发光和良好热稳定性。它主张包含有机半导体的光电子元件具有改进的性能和寿命。有机半导体优选为发光有机聚合物或有机金属化合物。说明书提到大量不同的有机半导体材料。WO 02/47440 A1 中的实例提到包含完全氘化的 Ir(ppy)₃-d8 作为发射体材料的有机发光二极管比包含未氘化 Ir(ppy)₃ 作为发射体材料的有机发光二极管具有更高的量子效率和发光。WO 02/47440 A1 公开的结果对应于 WO 2006/095951 A1 公开的结果。

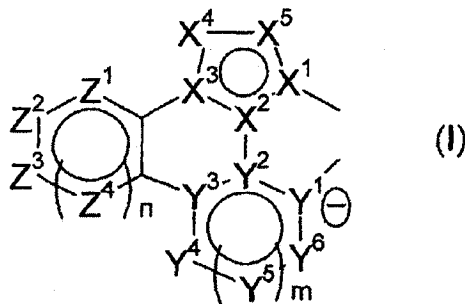
WO 2006/095951 A1 公开了氘化的磷光 Ir 配合物  其中 X 为二齿配体, 及其在

OLED 中作为发射体材料的用途。根据 WO 2006/095951 A1, 包含这些氘化配合物作为发射体材料的 OLED 比包含相应未氘化 Ir 配合物作为发射体材料的 OLED 具有更高的量子效率和发光。

[0012] 关于上述现有技术, 本发明的目的是提供适于用在 OLED 中的磷光的其他金属配合物, 其显示出平衡的性能谱, 例如在器件中较高的稳定性、良好的效率和改进的寿命, 以及良好的电荷传输性能和热稳定性。同时, 尤其提供能改进 OLED 寿命的磷光发射体。

[0013] 该目的通过包含至少一种通式 (I) 配体的金属配合物实现:

[0014]



[0015] 其中符号各自定义如下:

[0016] Y⁵、Z⁴ 各自独立地为 CD、CR¹、CH、N;

[0017] X¹、X²、X³、Y¹、Y²、Y³ 各自独立地为 N 或 C;

[0018] X⁴、X⁵ 各自独立地为 CD、CR¹、CH、N、S 或 O; 其中当其他基团 X⁵ 或 X⁴ 每种情况下为 N、CH、CD 或 CR¹ 时, X⁴ 或 X⁵ 可另外为 NR¹;

[0019] Y⁴、Y⁶ 各自独立地为 CD、CR¹、CH、N; 其中在 m = 0 的情况下, Y⁴ 或 Y⁶ 可另外为 S、O 或 NR¹;

[0020] Z¹、Z²、Z³ 各自相互独立地为 CD、CR¹、CH、N; 其中在 n = 0 的情况下,

[0021] Z¹、Z² 或 Z³ 可另外为 S、O 或 NR¹;

[0022] R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的环烷基、未被取代或取代的杂环烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基、未被取代或取代的链烯基、未被取代或取代的环烯基、未被取代或取代的炔基、 SiR^2_3 、卤素、具有供体或受体作用的取代基,其中在 R^1 结合在氮原子上的情况下, R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基或者未被取代或取代的杂芳基,其中任何两个基团 R^1 可一起另外形成亚烷基或亚芳基桥;

[0023] R^2 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基或者未被取代或取代的杂芳基;

[0024] m 、 n 各自独立地为 0 或 1,其中当 n 和 m 分别 = 0 时,不存在基团 Z^4 和 Y^5 ;

[0025] 其中金属配合物包含至少一个氧原子。

[0026] 根据本发明,可存在于本发明金属配合物中的式 (I) 配体和 / 或一种或多种其他配体可具有至少一个氧原子。在优选实施方案中,式 (I) 配体包含至少一个氧原子。该至少一个氧原子可存在于一个或多个基团 R^1 和 / 或 R^2 中,和 / 或基团 X^4 、 X^5 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 中至少一个为 CD。更优选基团 X^4 、 X^5 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 中至少一个为 CD。

[0027] 已发现可提供适用于 OLED 中的金属配合物,与现有技术已知的 OLED 相比,所述 OLED 以平衡的性能谱如在器件中非常好的稳定性、良好的效率和卓越的寿命,以及良好的电荷传输性能和热稳定性而著名。更特别地,当使用本发明金属配合物时,可提供发射电磁谱的蓝光区中的光的 OLED。

[0028] 本发明金属配合物可用于 OLED 的任何层中,其中可以改变配体骨架或中心金属以适应所需金属配合物性能。例如,取决于本发明金属配合物的取代方式和存在于 OLED 中的其他层的电子性能,可在 OLED 的发光层、电子阻挡层、激子阻挡层、空穴阻挡层、空穴传输层和 / 或电子传输层中使用本发明金属配合物。优选在发光层中使用本发明金属配合物。在该层中,本发明金属配合物可用作发射体材料和 / 或基体材料。优选在 OLED 中使用本发明金属配合物作为发射体材料。

[0029] 在本发明上下文中,术语未被取代或取代的芳基或基团、未被取代或取代的杂芳基或基团、未被取代或取代的链烷基或基团、未被取代或取代的环烷基或基团、未被取代或取代的杂环烷基或基团、未被取代或取代的链烯基或基团、未被取代或取代的炔基或基团、芳基或基团、具有供体和 / 或受体作用的基团各自定义如下:

[0030] 芳基 (或基团) 应理解为意指具有 6-30 个碳原子,优选 6-18 个碳原子的基础骨架,且由芳环或多个稠合芳环形成的基团。合适的基础骨架例如苯基、萘基、蒽基或菲基。该基础骨架可为未被取代 (即所有可取代的碳原子带有氢原子) 或在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基例如为氧,链烷基,优选具有 1-8 个碳原子的链烷基,更优选甲基、乙基或异丙基,芳基,优选 C_6 芳基,所述芳基又可为取代或未被取代的,杂芳基,优选包含至少一个氮原子的杂芳基,更优选吡啶基,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,或具有供体或受体作用的基团。上述链烷基、芳基、杂芳基、链烯基和具有供体或受体作用的基团可在一个或多个位置上氧化。合适的具有供体或受体作用的基团描述于下面。最优选取代芳基带有选自氧、甲基、异丙基、F、CN、芳氧基和烷氧基、硫芳基、硫烷基、杂芳基的取代基。芳基或芳基基团优选为 C_6 - C_{18} 芳基,更优选 C_6 芳基,其任选被至少一个或多于一个上述取代基取代。更优选

C₆-C₁₈ 芳基, 优选 C₆ 芳基具有 0、1、2、3 或 4 个上述取代基。

[0031] 杂芳基或杂芳基基团应理解为意指不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架上至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为 N、O 和 S。最优选, 芳基的基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子取代。尤其优选, 基础骨架选自体系如吡啶和 5 元杂芳族化合物如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。基础骨架可在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基与关于芳基所描述的相同。

[0032] 链烷基或链烷基基团应当理解为意指具有 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。该链烷基可为支化或非支化的且可任选间隔有一个或多个杂原子, 优选 Si、N、O 或 S, 更优选 N、O 或 S。另外, 该链烷基可被一个或多个关于芳基所述的取代基取代。同样链烷基可带有一个或多个(杂)芳基。在本申请上下文中, 例如苄基为因此取代的链烷基。所有上列(杂)芳基为合适的。链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、异丙基, 和相应的部分或完全氘化的衍生物, 例如 CD₃、-C(CD₃)₂D 或 -C(CD₃)₃。

[0033] 环烷基或环烷基基团应当理解为意指具有 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。该基础骨架可为未被取代(即所有可取代的碳原子带有氢原子)或可在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基为以上关于芳基所描述的基团。合适环烷基的实例为环丙基、环戊基和环己基。

[0034] 杂环烷基或杂环烷基基团应当理解为意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的基础骨架上至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为 N、O 和 S。最优选环烷基基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子取代。合适杂环烷基的实例为衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的基团。

[0035] 链烯基或链烯基基团应理解为意指对应于上述具有至少两个碳原子的链烷基的基团, 不同之处在于链烷基的至少一个 C-C 单键被 C-C 双键取代。链烯基优选具有一个或两个双键。

[0036] 炔基或炔基基团应理解为意指对应于上述具有至少两个碳原子的链烷基的基团, 不同之处在于链烷基的至少一个 C-C 单键被 C-C 三键取代。炔基优选具有一个或两个三键。

[0037] 在本申请上下文中, 术语亚烷基和亚芳基各自如链烷基和芳基所定义, 不同之处在于亚烷基和亚芳基具有两个结合位点。

[0038] 优选的亚烷基为 (CRⁱ)_n, 其中 Rⁱ 为氘、H 或链烷基, 优选氘、H、甲基或乙基, 更优选 H 或 D, n 为 1-3, 优选 1 或 2, 更优选 1。亚烷基最优选为 CH₂ 或 CD₂。

[0039] 优选的亚芳基为未被取代或可带有关于芳基所述的取代基的 1,2-、1,3- 或 1,4- 亚苯基。

[0040] 在本申请上下文中, 具有供体或受体作用的基团或取代基应理解为以下基团:

[0041] 具有供体作用的基团应理解为意指具有 +I 和 / 或 +M 效果的基团, 具有受体作用的基团应理解为意指具有 -I 和 / 或 -M 效果的基团。合适的具有供体或受体作用的基团为卤素基团, 优选 F、Cl、Br, 更优选 F, 烷氧基或芳氧基、OR²、羰基、酯基团、氧基羰基和羰氧基、氨基、NR₂²、酰胺基团、CH₂F 基团、CHF₂ 基团、CF₃ 基团、CN 基团、硫基团、磺酸基团、磺酸酯基团、硼酸基团、硼酸酯基团、膦酸基团、膦酸酯基团、膦基、亚砷基、磺酰基、硫化物基团、SR²、硝基、OCN、硼烷基、甲硅烷基、SiR₃²、锡酸酯基、亚氨基、胍基、脒基、脞基、亚硝基、重氮基团、

氧化膦基团、羟基或 SCN 基团。非常特别优选 F、Cl、CN、芳氧基、烷氧基、氨基、CF₃ 基团、磺酰基、甲硅烷基、硫化物和杂芳基。非常尤其优选杂芳基、甲硅烷基 (SiR₃²)、F、烷氧基或芳氧基 (OR²)、硫化物基团 (SR²)、氨基 (NR₂²) 和 CN。基团 R² 定义如下。

[0042] 上述具有供体或受体作用的基团不排除本申请所述但未列在上列具有受体或供体作用的基团中的其他基团和取代基的可能性。

[0043] 芳基或基团、杂芳基或基团、链烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团、炔基或基团, 和具有供体和 / 或受体作用的基团, 以及亚烷基和亚芳基或基团可如上所述为取代或未被取代的。在本申请上下文中, 未被取代的基团应理解为意指其中基团的取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中, 取代的基团应理解为意指其中一个或多个可取代原子至少在一个位置上带有取代基而不是氢原子的基团。合适的取代基为以上关于芳基或基团所述的取代基。

[0044] 当具有同样编号的基团在本申请化合物中出现大于一次时, 这些基团可各自独立地如所述定义。

[0045] 在优选的实施方案中, 在式 (I) 配体中基团 X¹ 和 Y¹ 中至少一个为 N, 优选基团 X¹ 或 Y¹ 中恰好一个为 N, 特别优选 X¹ 为 N。

[0046] 符号 X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³、Z⁴ 各自独立地定义如下:

[0047] Y⁵、Z⁴ 各自独立地为 CD、CR¹、CH 或 N;

[0048] X¹、X²、X³、Y¹、Y²、Y³ 各自独立地为 N 或 C;

[0049] X⁴、X⁵ 各自独立地为 CD、CR¹、CH、N、S 或 0; 其中当另一个基团 X⁵ 或 X⁴ 每种情况下为 N、CH、CD 或 CR¹ 时, X⁴ 或 X⁵ 可另外为 NR¹;

[0050] Y⁴、Y⁶ 各自独立地为 CD、CR¹、CH、N; 其中在 m = 0 的情况下, Y⁴ 或 Y⁶ 可另外为 S、0 或 NR¹;

[0051] Z¹、Z²、Z³ 各自相互独立地为 CD、CR¹、CH、N; 其中在 n = 0 的情况下,

[0052] Z¹、Z² 或 Z³ 可另外为 S、0 或 NR¹。

[0053] 在优选实施方案中, 基团 X⁴、X⁵、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³、Z⁴ 中至少一个包含至少一个氩原子。更优选, 基团 X⁴、X⁵、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³、Z⁴ 中至少一个为 CD。

[0054] 优选, 上述基团 X⁴、X⁵、Y⁴、Y⁶、Z¹、Z² 和 Z³, 更优选 X⁴、Y⁴、Y⁶、Z¹、Z² 和 Z³ 中的 0、1、2 个各自为 S 或 0, 其中例如通式 (I) 配体中的 Y⁴ 和 / 或 Z¹ 为 S 或 0, 且其余基团各自如上文所定义, 但不为 S 或 0。

[0055] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及其中基团 X¹ 为 N 且其余上述基团各自如上文所定义金属配合物。

[0056] 最优选, 符号 X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³、Z⁴ 各自独立地定义如下:

[0057] X²、Y¹、Y²、Y³ 各自为 C;

[0058] X¹ 为 N;

[0059] X³ 为 C 或 N, 优选 N;

[0060] X⁵ 为 N、CD 或 CR¹; 优选 CD;

[0061] X⁴ 为 CR¹、CD、NR¹、0 或 S, 优选 CR¹ 或 CD;

[0062] Y⁴、Y⁵、Y⁶ 各自独立地为 CH、CD 或 CR¹, 优选 CD;

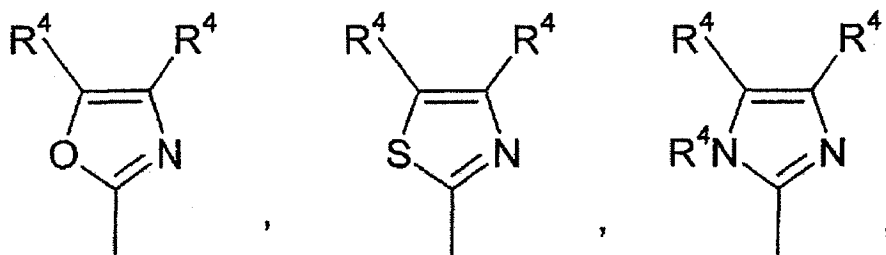
[0063] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自独立地为 CH、CD、 CR^1 或 N, 其中在 $n = 0$ 的情况下,

[0064] Z^1 、 Z^2 或 Z^3 可另外为 S、O 或 NR^1 ; 优选 Z^1 、 Z^2 和 Z^4 各自为 CD 且 Z^3 为 CR^1 。

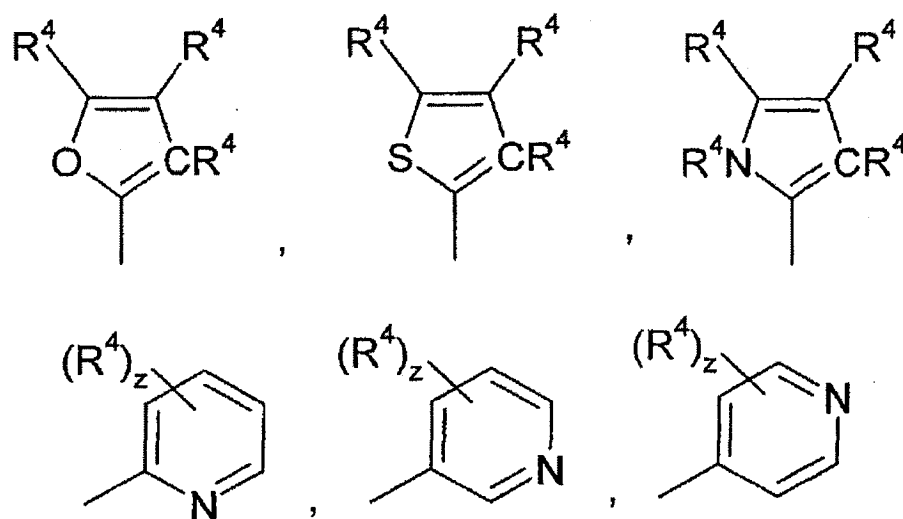
[0065] 还优选 X^1 为 N 且 X^4 和 / 或 X^5 为 CD, 其中其余上述基团各自如上文所定义。最优选 X^1 和 X^3 各自为 N, 其中 X^5 还优选为 CD 或 CR^1 且 X^4 为 CR^1 。其余上述基团各自如上文所定义。非常尤其优选, X^1 和 X^3 各自为 N, X^4 和 Z^3 各自为 CR^1 , 且 X^5 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Z^1 、 Z^2 和 Z^4 各自为 CD, 其中其余上述基团各自如上文所定义。最优选, 在后一种情况下, 其余上述基团各自定义为氘或 R^1 , 其中 R^1 可如下定义。

[0066] 在通式 (I) 配体中, R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的环烷基、未被取代或取代的杂环烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基、未被取代或取代的链烯基、未被取代或取代的环烯基、未被取代或取代的炔基、 SiR^2_3 、卤素、具有供体或受体作用的取代基, 其中在 R^1 结合在氮原子上的情况下, R^1 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基或者未被取代或取代的杂芳基, 或任何两个基团 R^1 可一起形成亚烷基或亚芳基桥。两个基团 R^1 可属于通式 (I) 配体的单环或通式 (I) 配体的两个不同环。例如, 在 X^4 和 X^5 各自为 CR^1 的情况下, 两个基团 R^1 可一起形成亚烷基或亚芳基桥。同样, 在 Z^1 和 X^4 , 或 Z^4 (当 $n = 1$ 时) 或 Z^3 (当 $n = 0$ 时) 和 Y^4 为 CR^1 的情况下, 两个基团 R^1 可一起形成亚烷基或亚芳基桥。合适和优选的链烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、链烯基、环烯基、炔基和具有供体或受体作用的取代基和亚烷基和亚芳基为上述基团。 R^1 优选独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基、 SiR^2_3 、卤素, 优选 F, OR^2 、 SR^2 、 NR^2_2 、 CF_3 或 CN, 其中在 R^1 结合在氮原子上的情况下, R^1 优选独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基。最优选, R^1 为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基或 SiR^2_3 。还最优选 R^1 为甲基、异丙基, 或其相应的部分或完全氘化的衍生物, 例如 CD_3 、 $-C(CD_3)_2D$ 或 $-C(CD_3)_3$; 未被取代或取代的 C_6 芳基, 其中合适的取代基尤其为氘、甲基、异丙基、 CD_3 、 $-C(CD_3)_2D$ 或 $-C(CD_3)_3$, 特别优选邻位二取代的 C_6 芳基; 或者 C_5 或 C_6 杂芳基, 例如:

[0067]



[0068]



[0069] 其中：

[0070] R⁴ 独立地为未被取代或取代的链烷基、未被取代或取代的芳基、未被取代或取代的杂芳基或 SiR²₃, 优选氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基或者其部分或完全氘化的衍生物, 例如 CD₃、-C(CD₃)₂D 或 -C(CD₃)₃; 未被取代或取代的 C₆ 芳基或者 C₅ 或 C₆ 杂芳基, 更优选氢或氘; 且

[0071] z 为 0、1、2、3 或 4, 优选 0、1 或 2;

[0072] 其中：

[0073] 在 R¹ 结合在氮原子上的情况下, R¹ 更优选独立地为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基或者可未被取代或取代的 C₆ 芳基, 优选苯基或甲苯基。

[0074] R² 独立地为未被取代或取代的链烷基或者未被取代或取代的芳基, 其中合适和优选的链烷基和芳基和合适的取代基为以上定义的。R² 优选为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基或者可未被取代或取代的 C₆ 芳基, 优选苯基或甲苯基。

[0075] 通式 (I) 配体中的 m 和 n 可各自独立地为 0 或 1, 其中当 n 和 m 分别 = 0 时, 不存在基团 Z⁴ 和 Y⁵。在 m = 0 的情况下, 由元素 X¹、X²、X³、X⁴ 和 X⁵ 形成的芳族 5 元环因此连接在由元素 Y¹、Y²、Y³、Y⁴ 和 Y⁶ 形成的 5 元环上。当 m = 1 时, 由 X¹、X²、X³、X⁴ 和 X⁵ 形成的芳族 5 元环连接在由元素 Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵ 和 Y⁶ 形成的芳族 6 元环上。当 n = 0 时, 由 X¹、X²、X³、X⁴、X⁵ 形成的芳族 5 元环连接在由 Z¹、Z²、Z³ 和两个碳原子形成的芳族 5 元环上, 当 n = 1 时, 由 X¹、X²、X³、X⁴ 和 X⁵ 形成的芳族 5 元环连接在由 Z¹、Z²、Z³、Z⁴ 和两个碳原子形成的芳族 6 元环上。优选 m = 1。在进一步优选的实施方案中, n = 1。更优选 n 和 m 都 = 1。

[0076] 本发明金属配合物优选包含选自元素周期表 (CAS 版) IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属的金属原子, 对于具体金属原子可为任何氧化态。本发明金属配合物优选包含选自 Ir、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Ag、Au 和 Cu 的金属原子 M, 更优选 Ir、Os、Ru、Rh、Pd、Co、Ni 和 Pt, 最优选 Ir、Pt、Rh、Ru 和 Os, 对于具体金属原子可为任何氧化态。尤其优选使用 Pt(II)、Pt(IV)、Ir(I)、Ir(III)、Os(II) 和 Ru(II), 甚至更尤其优选 Pt(II)、Ir(III) 和 Os(II), 最优选 Ir(III)。

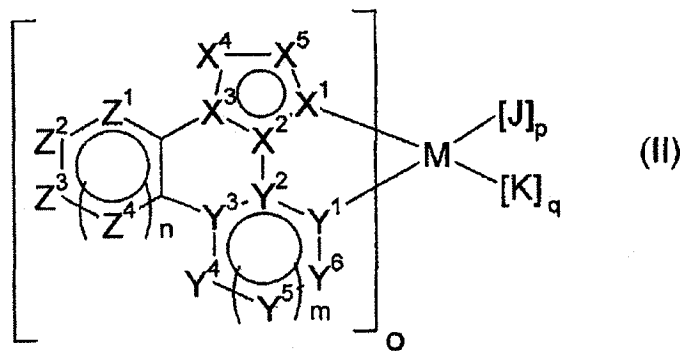
[0077] 除至少一种通式 (I) 配体外, 本发明金属配合物还可包含不同于通式 (I) 配体的其他配体。例如, 除至少一种通式 (I) 配体外, 还可存在一种或多种不带电单齿或二齿配体

K 和如果合适的话一种或多种单齿或二齿的单 - 或二阴离子配体 J。另外,不同的式 (I) 配体可存在于本发明金属配合物中。二齿配体应理解为意指在两个位点上与金属原子 M 配位的配体。

[0078] 单齿配体应理解为意指在配体的一个位置上与金属原子 M 配位的配体。

[0079] 在优选实施方案中,本发明因此涉及通式 (II) 的金属配合物:

[0080]



[0081] 其中:

[0082] M 为选自元素周期表 (CAS 版) IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属的金属原子,对于具体金属原子可为任何氧化态;优选 Ir(III)、Pt(II) 或 Os(II),更优选 Ir(III);

[0083] J 为可为单齿或二齿的单 - 或二阴离子配体,优选二齿单阴离子配体;

[0084] K 为通常非光活性的不带电单齿或二齿配体:优选的配体 K 为膦,尤其是三烷基膦,例如 PEt_3 、 PnBu_3 , 三芳基膦,例如 PPh_3 ; 膦酸盐及其衍生物、砷酸盐及其衍生物、亚膦酸盐、CO、腈、胺、可与 M 形成 π -配合物的二烯,例如 2,4-己二烯、 η^{4-x} 环辛二烯和 η^2 -环辛二烯(每种情况下 1,3 和 1,5)、烯丙基、甲代烯丙基、环辛烯、降冰片二烯和不带电双卡宾(biscarbene),例如 WO 2008/000726 中公开的双卡宾;

[0085] o 为 1、2、3 或 4;其中当 $M = \text{Ir(III)}$ 时,o 为 1、2 或 3,优选为 2 或 3;当 $M = \text{Pt(II)}$ 或 Os(II) 时为 1 或 2;

[0086] p 为 0、1、2、3 或 4;其中当 $M = \text{Ir(III)}$ 时,p 为 0、1、2、3 或 4,优选为 0 或 2;当 $M = \text{Pt(II)}$ 和 Os(II) 时为 0、1 或 2,优选为 0 或 2,其中 p 为在金属 M 上的结合位点数,即当 $p = 2$ 时,配体可为两个单齿配体或一个二齿配体;

[0087] q 为 0、1、2、3 或 4;其中当 $M = \text{Ir(III)}$ 时,q 为 0、1 或 2,优选为 0;当 $M = \text{Pt(II)}$ 时为 0 或 1,优选为 0;和对于 Os(II) ,为 2 或 3,优选为 2,其中 q 为在金属 M 上的结合位点数,即当 $q = 2$ 时,配体可为两个单齿配体或一个二齿配体;

[0088] 其中 o、p 和 q 取决于所用金属原子的配位数和氧化态及配体的电荷。

[0089] 配体 J 和配体 K 都可具有一个或多个氘原子。

[0090] 在数 o、p 或 $q > 1$ 的情况下,所用 K 或 J、式 (I) 配体可各自相同或不同。

[0091] 当 $M = \text{Ir(III)}$ 时,本发明式 (II) 金属配合物中 o、 $p+q$ 之和通常为 3、4 或 5,即在存在 3 个式 I 配体的情况下,o 为 3,当存在 2 个式 I 配体和例如 1 个二齿单阴离子配体 J 时,o 为 2 且 p 为 2。当 $M = \text{Pt(II)}$ 时, $o+p$ 之和通常为 2 或 3,即在存在 2 个式 I 配体的情况下,o 为 2,当存在 1 个式 I 配体和例如 1 个二齿单阴离子配体 J 时,o 为 1 且 p 为 2,

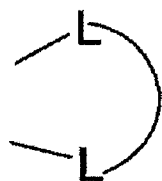
其中每种情况下 o 为至少 1。对于 $O_s(II)$ ，本发明式 (II) 金属配合物中 $o, p+q$ 之和通常为 4 或 5，即当存在 2 个式 I 配体和例如 1 个二齿不带电配体 K 时， o 为 2 且 q 为 2，在例如存在 1 个式 I 配体、1 个二齿单阴离子配体 J 和 1 个不带电二齿配体 K 的情况下， o 为 1， p 为 2 且 q 为 2。

[0092] 式 (II) 金属配合物中的符号 $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, m$ 和 n 各自如所述定义。

[0093] 如果可存在本发明金属配合物的不同异构体，则本发明包含每种情况下金属配合物的各个异构体和不同异构体以任何所需混合比的混合物。一般而言，可将金属配合物的不同异构体通过本领域技术人员已知的方法分离，例如通过色谱法、升华或结晶分离。

[0094] 通常，所用二齿单阴离子配体 J 为非光活性或光活性（例如与卡宾、苯基吡啶或苯基咪唑的杂相配合物）配体。合适的配体 J 例如为以下通式的二齿单阴离子配体：

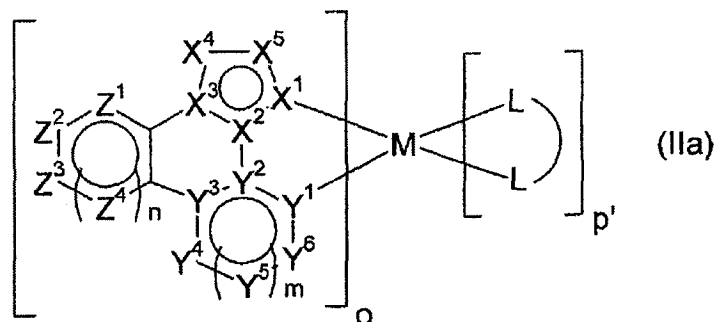
[0095]



[0096] 其中 L 每种情况下独立地选自 O、N 和 C。优选其中两个基团 L 都为 O、C 或 N，或一个基团 L 为 O 且另一个基团 L 为 N 或 C，或一个基团 L 为 C 且另一个基团 L 为 N 的二齿单阴离子配体 J。特别优选的二齿单阴离子配体为乙酰丙酮酸盐及其衍生物、吡啶甲酸盐及其衍生物、二齿单阴离子卡宾配体及其衍生物，例如 WO 2005/019373、WO 2005/0113704、WO 2006/018292、WO 2006/056418、WO 2007/115981、WO 2007/115970、WO 2008/000727、WO 2006/067074、WO 2006/106842、WO 2007/018067、WO 2007/058255、WO 2007/069542、US 2007/108891、WO 2007/058080、WO 2007/058104 中所述卡宾配体，以及 WO 02/15645、WO 2005/123873、US 2007/196690、WO 2006/121811 中所述二齿单阴离子配体。二齿单阴离子配体更优选选自乙酰丙酮酸盐，吡啶甲酸盐，卡宾如 N-甲基-N-芳基咪唑卡宾，芳基吡啶如 2-芳基吡啶，尤其是苯基吡啶如 2-苯基吡啶，芳基咪唑如 2-芳基咪唑，尤其是苯基咪唑如 2-苯基咪唑，和上述化合物的衍生物。在上述二齿单阴离子配体中，配体的一个或多个氢原子可被氘取代。

[0097] 在特别优选的实施方案中，本发明金属配合物具有通式 (IIa)：

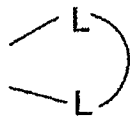
[0098]



[0099] 其中：

[0100] M 为选自元素周期表 (CAS 版) IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属的金属原子,对于具体金属原子可为任何氧化态;优选 Ir(III)、Pt(II),更优选 Ir(III);

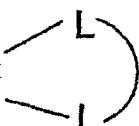
[0101]



[0102] 为可具有一个或多个氧原子的二齿单阴离子配体;二齿单阴离子配体中的 L 每种情况下优选独立地选自 O、N 和 C;特别优选其中两个基团 L 都为 O、C 或 N,或一个基团 L 为 O 且另一个基团 L 为 N 或 C,或一个基团 L 为 C 且另一个基团 L 为 N 的二齿单阴离子配体;二齿单阴离子配体甚至更优选选自乙酰丙酮酸盐,吡啶甲酸盐,卡宾如 N-甲基-N-芳基咪唑卡宾,芳基吡啶如 2-芳基吡啶,尤其是苯基吡啶如 2-苯基吡啶,和芳基咪唑如 2-芳基咪唑,尤其是苯基咪唑如 2-苯基咪唑,和上述化合物的衍生物;

[0103] o 为 1、2、3 或 4;其中当 M = Ir(III) 时,o 为 1、2 或 3,优选为 2 或 3;当 M = Pt(II) 时,为 1 或 2;

[0104] p' 为 0、1 或 2;其中当 M = Ir(III) 时,p' 为 0、1 或 2,优选为 0 或 1;当 M = Pt(II)

时,为 0 或 1;其中 p' 为配体  的个数;

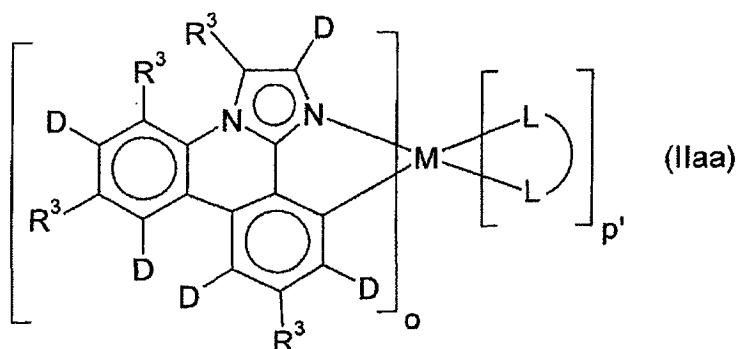
[0105] 其中 o 和 p' 取决于所用金属原子的配位数和氧化态。

[0106] 当 M = Ir(III) 时,本发明式 (IIa) 金属配合物中 o+p' 之和通常为 3,当 M = Pt(II) 时,o+p' 之和通常为 2,其中 o 每种情况下为至少 1。

[0107] 式 (IIa) 金属配合物中的符号 X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³、Z⁴、m 和 n 各自如所述定义。另外,二齿单阴离子配体的 M 及 o 和 p' 的其他实施方案为以上关于 M、二齿单阴离子配体、o 和 p' (或 p,其中 p' = 1 相当于 p = 2) 所述的实施方案。

[0108] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及式 (IIaa) 金属配合物:

[0109]



[0110] 其中 M、o 和 p' 各自独立地如上文所定义;

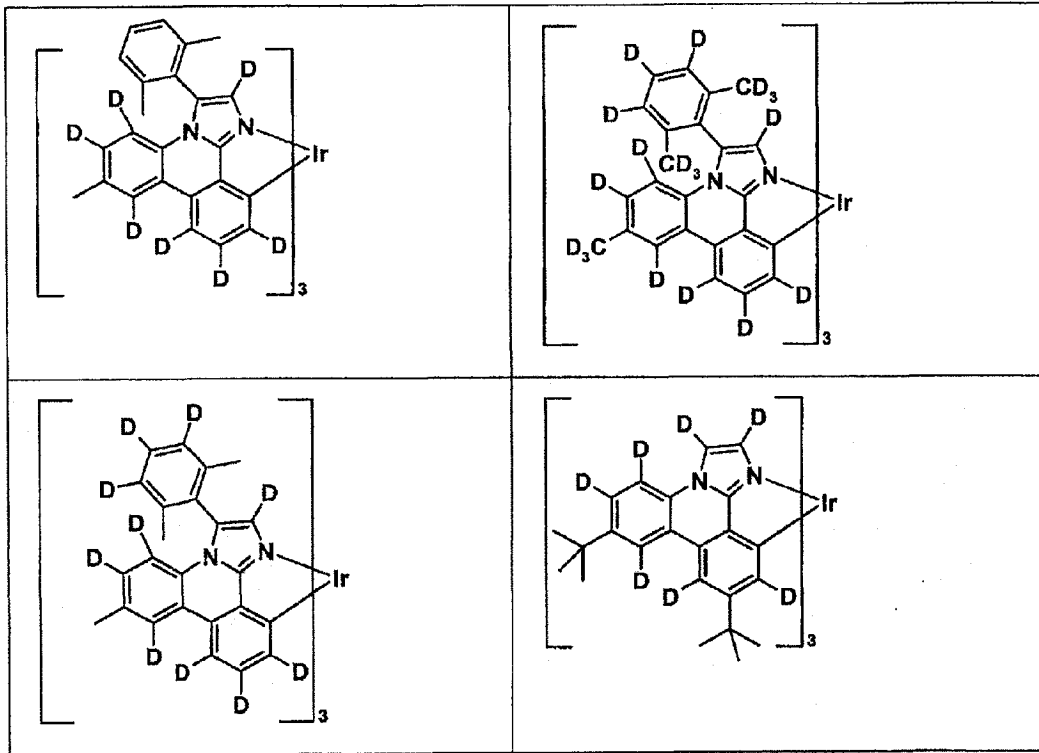
[0111] D 为氧,且

[0112] R³ 独立地为氧或 R¹。

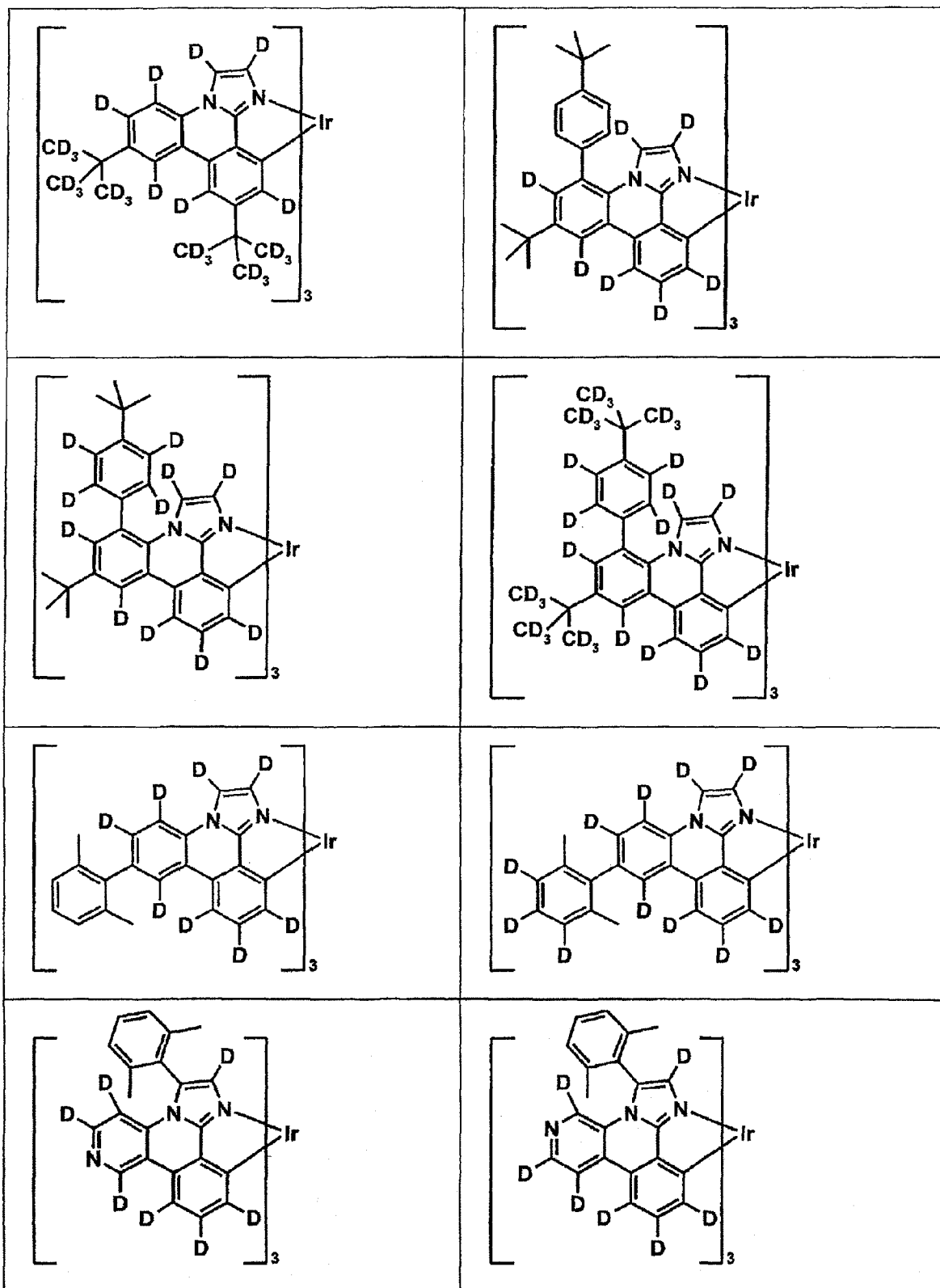
[0113] 对于 R¹ 合适的实施方案如上文所定义。

[0114] 优选的本发明式 (IIaa) 金属配合物通过举例列于下面。

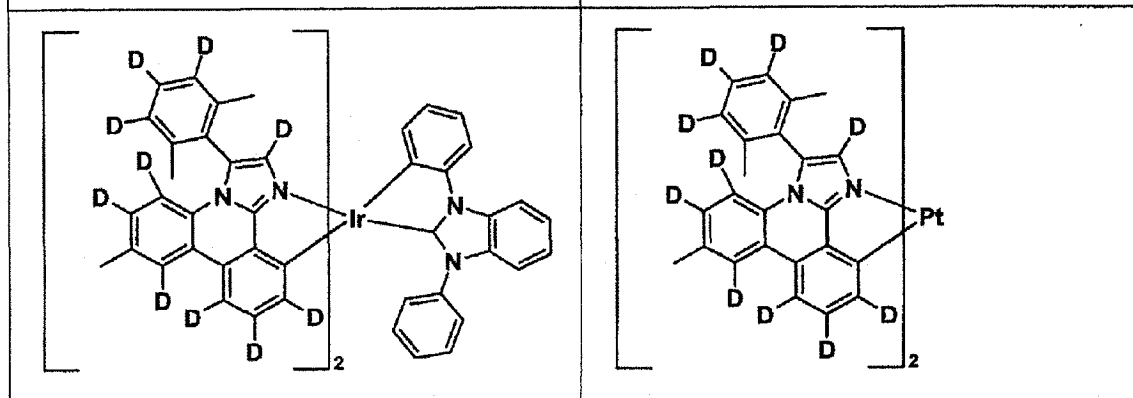
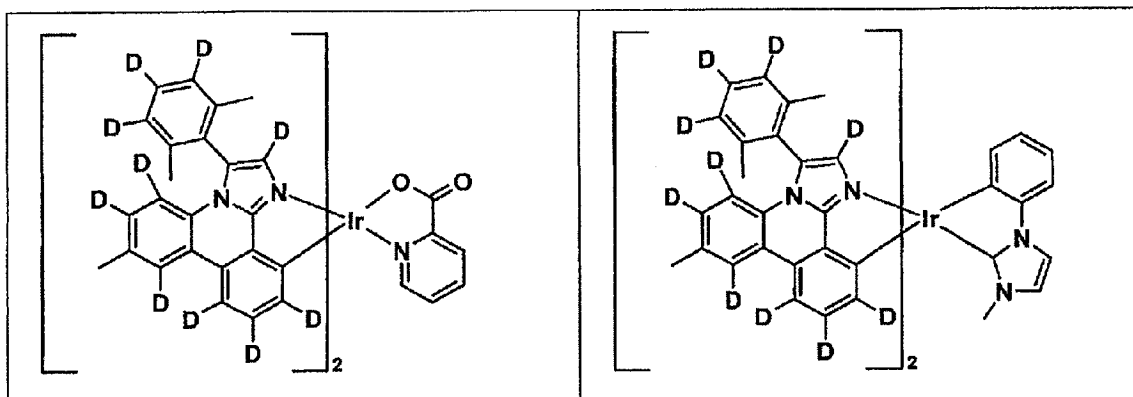
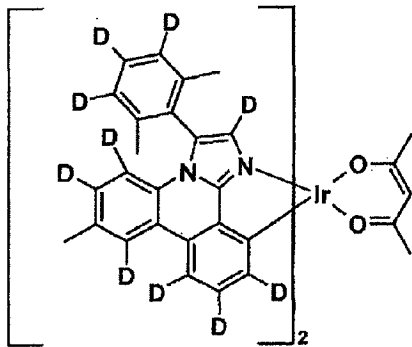
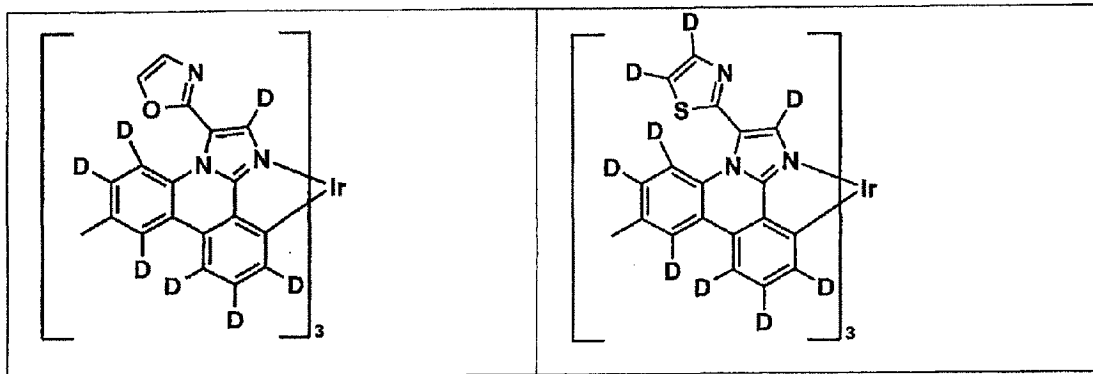
[0115]



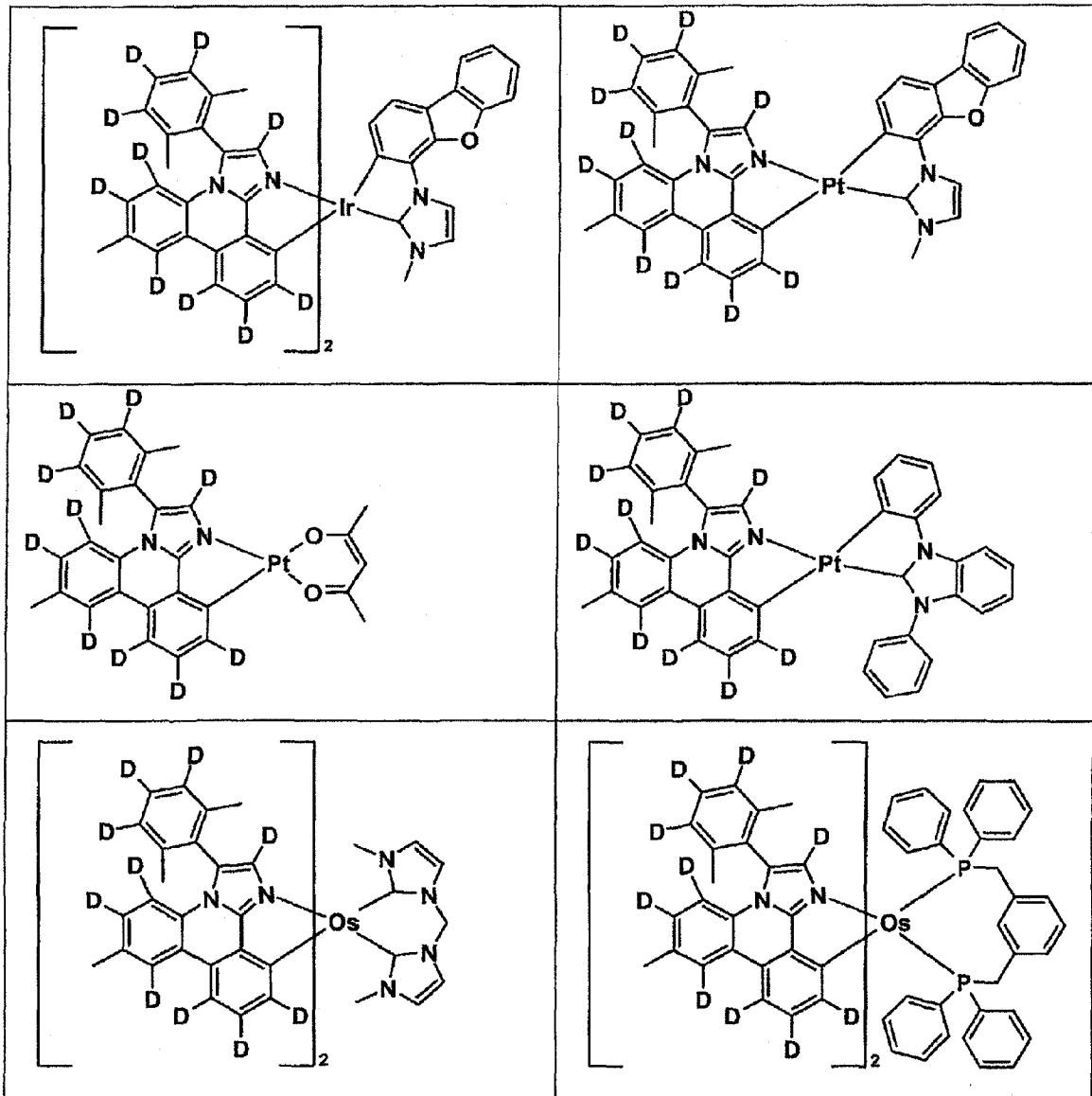
[0116]



[0117]

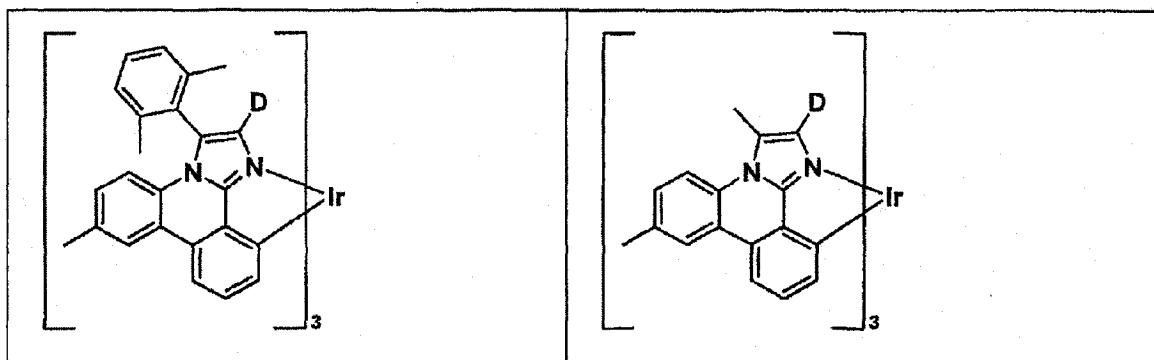


[0118]

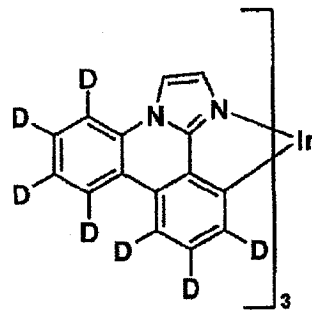
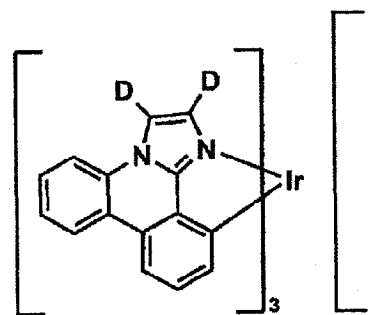
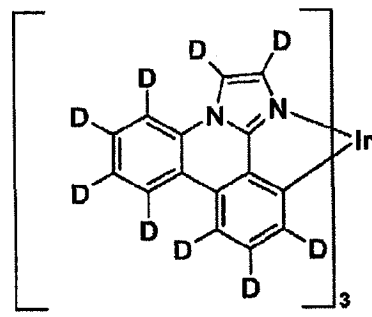
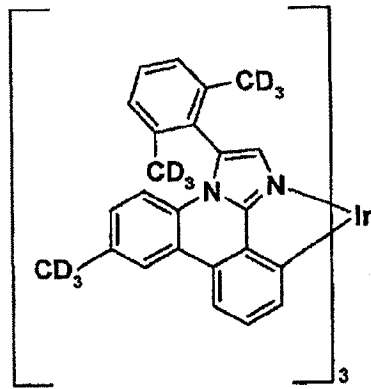
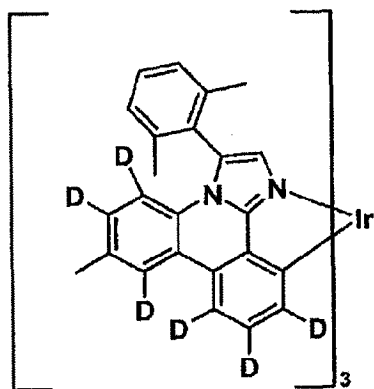
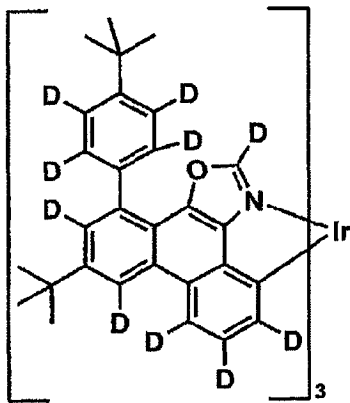
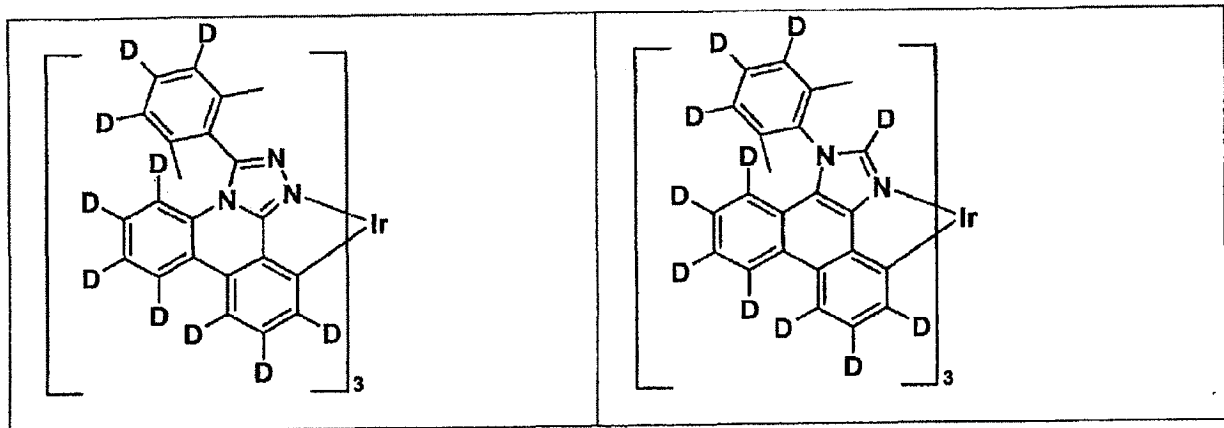


[0119] 本发明金属配合物的其他优选实例描述于下面：

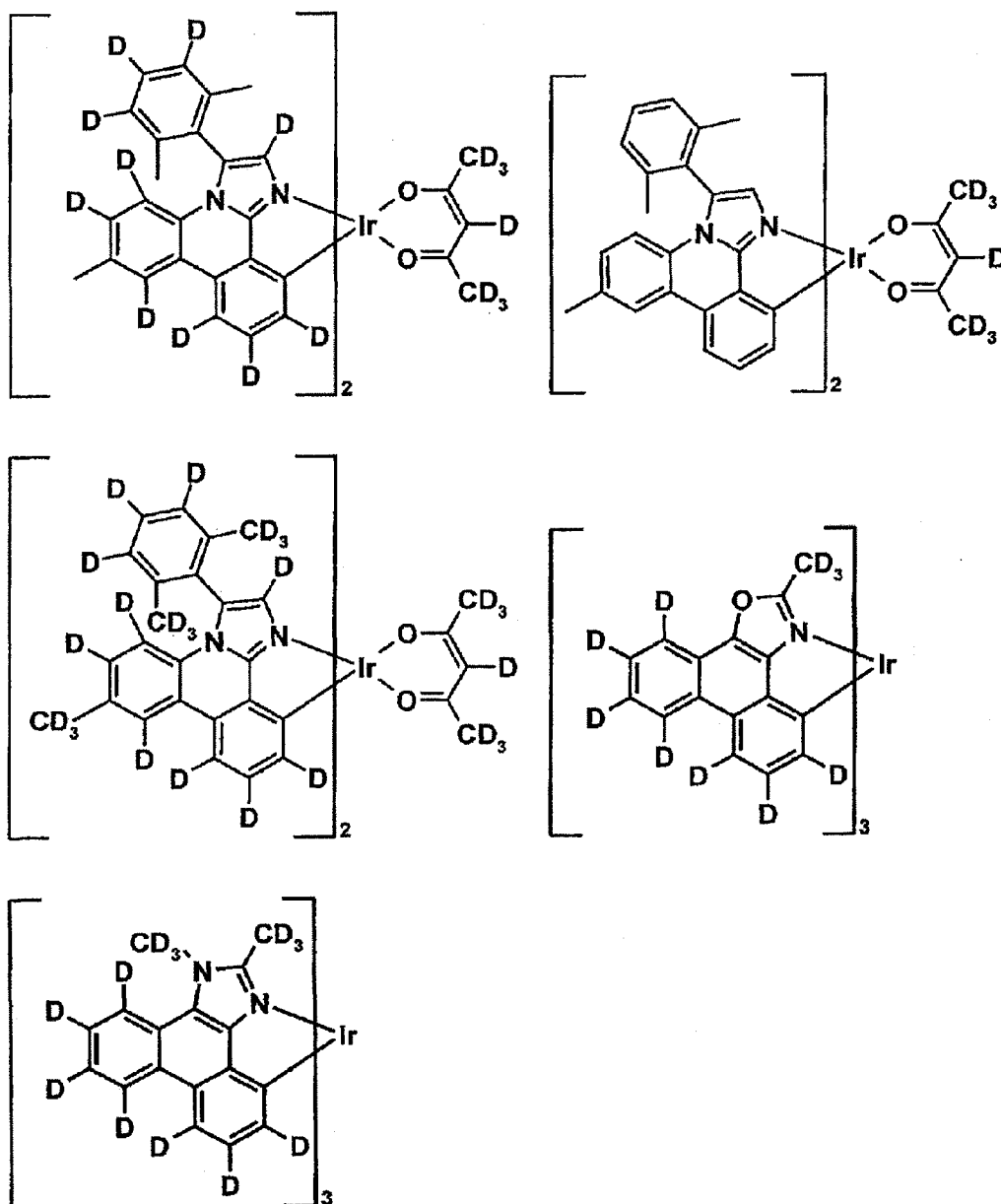
[0120]



[0121]



[0122]



[0123] 本发明金属配合物可通过本领域技术人员已知的方法或类似于本领域技术人员已知的方法制备。合适的制备方法例如类似于 WO 2007/095118 的实施例中所描述的方法，其中本发明金属配合物的制备还包括将至少一个氘原子引入金属配合物中的步骤。将氘原子通过本领域技术人员已知的方法引入本发明金属配合物的式 (I) 配体中。氘原子交换氢原子的合适方法例如描述于论文 J. Atzrodt, V. Derdau, T. Fey, J. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7744-7765 中。

[0124] 通常，本发明金属配合物使用对应于通式 (I) 配体的配体前体制备。本发明金属配合物通过使至少一种基于通式 (I) 配体的配体前体与包含至少一种金属 M 的金属配合物反应而制备，其中 M 如上文所定义。

[0125] 基于式 (I) 配体的配体前体与包含至少一种金属 M 的金属配合物之间的摩尔比取决于所需本发明金属配合物的结构和式 (I) 配体数。在本发明金属配合物中的 σ 为 > 1 的

情况下,这些金属配合物可通过使包含至少一种金属 M 的金属配合物与相同配体前体反应或通过使它与不同的配体前体反应而得到。制备不同本发明金属配合物的合适方法和反应顺序为本领域技术人员已知的。

[0126] 包含至少一种金属 M 并要与配体前体反应的金属配合物为包含至少一种选自元素周期表 (CAS 版) IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属和 Cu 的金属原子的金属配合物,优选选自 Ir、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re 和 Cu,更优选 Ir、Os、Ru、Rh、Pd、Co 和 Pt,最优选 Ir、Pt、Rh、Pd、Ru 和 Os,对于具体金属可为任何合适的氧化态。

[0127] 适于与配体前体反应的金属配合物为本领域技术人员已知的。合适的金属配合物的实例为 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 PtCl_2 、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}(\text{PPh}_3)$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $\text{OsH}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cp}_2\text{Os}$ 、 Cp^*_2Os 、 $\text{H}_2\text{OsCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{Ru}(2\text{-甲代烯丙基})_2(\text{cod})$ 、 $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-cod})]_2$ 、 $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})]_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{tht})_3\text{IrCl}_3$ 、 $\text{Ir}(\eta^3\text{-烯丙基})_3$ 、 $\text{Ir}(\eta^3\text{-甲代烯丙基})_3$,其中 cod 为环辛二烯,coe 为环辛烯,acac 为乙酰丙酮酸盐,tht 为四氢噻吩。金属配合物可通过本领域技术人员已知的方法制备或为市售的。

[0128] 在要与配体前体反应的金属配合物与一种或多种配体前体进行上述反应以后,通常将所得本发明金属配合物后处理,和如果合适的话通过本领域技术人员已知的方法提纯。通常,后处理和提纯通过本领域技术人员已知的方法通过萃取、柱色谱法和/或再结晶进行。

[0129] 本发明金属配合物用于有机发光二极管 (OLED) 中。由于它们具有电磁谱可见区内的发光 (电致发光),它们适合用作发射体物质。借助本发明金属配合物作为发射体物质,可提供尤其是在电磁谱的蓝光区内以良好效率显示电致发光的化合物。同时,量子收率高,尤其是本发明金属配合物在器件中的寿命和稳定性高。

[0130] 另外,取决于所用配体和所用中心金属,本发明金属配合物适合用作 OLED 中的电子、激子或空穴阻挡剂,或空穴导体、电子导体、空穴注入层或基体材料。

[0131] 有机发光二极管 (OLED) 原则上由几个层组成:

[0132] 1. 阳极 (1)

[0133] 2. 空穴传输层 (2)

[0134] 3. 发光层 (3)

[0135] 4. 电子传输层 (4)

[0136] 5. 阴极 (5)

[0137] 然而,OLED 也可不具有所有所述层;例如具有层 (1) (阳极)、(3) (发光层) 和 (5) (阴极) 的 OLED 同样合适,在这种情况下,层 (2) (空穴传输层) 和 (4) (电子传输层) 由相邻层承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5),或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样合适。

[0138] 本发明金属配合物可用于 OLED 的各个层中。本发明因此进一步提供包含至少一种本发明金属配合物的 OLED 和至少一种本发明金属配合物在 OLED 中的用途。本发明金属配合物优选用于发光层中,更优选用作发射体分子。本发明因此进一步提供包含至少一种本发明金属配合物作为基体材料或发射体分子,优选作为发射体分子的发光层。优选的本

发明金属配合物已描述于上面。

[0139] 本发明金属配合物可以以本体一无其他添加剂一存在于 OLED 的发光层或其他层中,优选存在于发光层中。然而,同样可以和优选除本发明金属配合物外,其他化合物存在于层中,优选发光层中。例如,荧光染料可存在于发光层中以改变用作发射体分子的本发明金属配合物的发射颜色。另外,在优选实施方案中,可使用至少一种基体材料。合适的基体材料为本领域技术人员已知的。一般而言,选择基体材料使得基体材料的带隙大于用作发射体的本发明金属配合物的带隙。在本申请上下文中,带隙应理解为意指三重态能量。尤其是在使用本发明金属配合物作为发射电磁谱蓝光区中的光的发射体材料的情况下,优选使用的合适基体材料例如为卡宾配合物,尤其是在 WO 2005/019373、WO 2005/0113704、WO 2006/018292、WO 2006/056418、WO 2007/115981、WO 2008/000726 和 WO 2008/000727 中所述的卡宾配合物;二甲硅烷基咪唑,例如 9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基咪唑)、9-(苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)咪唑和又在本申请优先权日出版的 PCT 申请 PCT/EP 2007/059648 中所述的二甲硅烷基咪唑,及在 WO 2004/095889、EP 1617710、EP 1617711、WO 2006/112265、WO 2006/130598 中详述的化合物。

[0140] OLED 的各个上述层又可由 2 或更多层组成。例如,空穴传输层可由将空穴由电极注入其中的一层和将空穴由空穴注入层传输至发光层的一层组成。电子传输层同样可由多层组成,例如通过电极将电子注入其中的一层和接收来自电子注入层的电子并将它们传输至发光层的一层。这些所述层各自根据因素如能级、热阻和电荷载体迁移率,以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域技术人员能够以如下方式选择 OLED 的结构:它最适应优选用作发射体物质的本发明金属配合物。

[0141] 为得到特别有效的 OLED,空穴传输层的 HOMO(最高占据分子轨道)应对准阳极的功函,且电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道)应对准阴极的功函。

[0142] 本申请进一步提供包含至少一层本发明发光层的 OLED。OLED 中的其他层可由通常用于这种层中且本领域技术人员已知的任何材料组成。

[0143] 适于上述层的材料(阳极、阴极、空穴和电子注入材料、空穴和电子传输材料及空穴和电子阻挡材料、基体材料、荧光和磷光发射体)为本领域技术人员已知的,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*, 编者:Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, 第 3 章,第 295-411 页中。

[0144] 阳极(1)为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、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组成。作为选择,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括元素周期表 11、4、5 和 6 族的金属,以及 8-10 族的过渡金属。当阳极将为透明的时,通常使用元素周期表 12、13 和 14 族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)同样可包含有机材料,例如聚苯胺,例如如 Nature, 第 357 卷,第 477-479 页(1992 年 6 月 11 日)中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。

[0145] 适于本发明 OLED 层(2)的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用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺

(TPD)、1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-亚苯基二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[p-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-双(9H-咪唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(TDTA)和卟啉化合物,以及酞菁如酞菁铜。通常使用的空穴传输聚合物选自聚乙炔咪唑、(苯基甲基)聚硅烷、PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)),优选掺杂有PSS(聚苯乙烯磺酸盐)的PEDOT,和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂在聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸盐中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上面已提到的分子。

[0146] 适于本发明 OLED 层 (4) 的电子传输材料包括螯合有类卟啉(oxinoid)化合物的金属如三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3),基于菲咯啉的化合物如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA = BCP)或 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和吡咯化合物如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(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)可用于使电子传输容易和用作缓冲层或用作阻挡层以防止激子在 OLED 的层界面上猝灭。层(4)优选改进电子的迁移率并降低激子猝灭。

[0147] 在上述作为空穴传输材料和电子传输材料中,一些可执行多个功能。例如当它们具有低 HOMO 时,一些导电材料同时为空穴阻挡材料。

[0148] 电荷传输层也可为电子掺杂的以改进所用材料的传输性能,首先使层厚度更均匀(避免小孔/短路),其次使器件的操作电压最小。例如,空穴传输材料可掺杂有电子受体;例如酞菁或芳基胺如 TPD 或 TDTA 可掺杂有四氟四氰基喹啉并二甲烷(F4-TCNQ)。电子传输材料可例如掺杂有碱金属,例如具有锂的 Alq_3 。电子掺杂为本领域技术人员已知的,例如公开于 W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第 94 卷, 编号 1, 2003 年 7 月 1 日(p 掺杂的有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pferffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第 82 卷, 编号 25, 2003 年 6 月 23 日和 Pferffer 等人, Organic Electronics 2003, 4, 89-103 中。

[0149] 阴极(5)为用于引入电子或负电荷载体的电极。阴极可为具有比阳极更低功函的任何金属或非金属。适于阴极的材料选自元素周期表 1 族的碱金属如 Li、Cs, 2 族的碱土金属, 12 族金属, 包括稀土金属及镧系元素和镧系元素。另外,可使用金属如铝、铟、钙、钡、钪和镁及其组合。另外,含锂的有机金属化合物或 LiF 可应用在有机层与阴极之间以降低操作电压。

[0150] 本发明 OLED 还可包含本领域技术人员已知的其他层。例如使正电荷传输容易和/或使层的带隙相互匹配的层可应用在层(2)与发光层(3)之间。作为选择,该其他层可用作保护层。其他层可以以类似方式存在于发光层(3)与层(4)之间,以使负电荷传输容易和/或使层之间的带隙相互匹配。作为选择,该层可用作保护层。

[0151] 在优选实施方案中,除层(1)-(5)外,本发明 OLED 还包含以下所提及的至少一层其他层:

[0152] - 阳极(1)与空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0153] - 空穴传输层(2)与发光层(3)之间的电子和/或激子的阻挡层;

[0154] - 发光层 (3) 与电子传输层 (4) 之间的空穴和 / 或激子的阻挡层 ;

[0155] - 电子传输层 (4) 与阴极 (5) 之间的电子注入层。

[0156] 然而,如上文所述, OLED 也可不具有所有所述层 (1)-(5);例如具有层 (1)(阴极)、(3)(发光层)和 (5)(阴极)的 OLED 同样合适,在这种情况下,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 同样合适。

[0157] 本领域技术人员已知如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。适于各个层的材料和合适的 OLED 结构为本领域技术人员已知的,例如公开于 W02005/113704 中。

[0158] 此外,本发明 OLED 的所述各层可由两个或多个层组成。另外,可将层 (1)、(2)、(3)、(4)和 (5)中一些或所有层进行表面处理,以提高电荷载体传输效率。所述各层的材料的选择优选由得到具有高效率的 OLED 决定。

[0159] 本发明 OLED 可通过本领域技术人员已知的方法生产。一般而言, OLED 通过在合适的基质上依次气相沉积各层而生产。合适的基质例如为玻璃或聚合物膜。对于气相沉积,可使用常规技术,例如热蒸发、化学气相沉积和其他技术。在一可选方法中,有机层可由在合适溶剂中的溶液或分散体涂覆,在这种情况下使用本领域技术人员已知的涂覆技术。通常,在 OLED 的一个层中,优选在发光层中通过溶解重结晶方法 (solution-mediated process) 施涂至少一种本发明金属配合物外,还具有聚合材料的组合物作为层。

[0160] 一般而言,不同的层具有以下厚度:阳极 (1) **500-5000Å**, 优选 **1000-2000Å**; 空穴传输层 (2) **50-1000Å**, 优选 **200-800Å**; 发光层 (3) **10-1000Å**, 优选 **100-800Å**; 电子传输层 (4) **50-1000Å**, 优选 **200-800Å**; 阳极 (5) **200-10 000Å**, 优选 **300-5000Å**。本发明 OLED 中空穴和电子的重组区的位置和因此 OLED 的发射光谱受各层的相对厚度影响。这意味着应优选选择电子传输层的厚度使得电子 / 空穴重组区在发光层内。OLED 中各层的层厚度之比取决于所用的材料。所用任何其他层的层厚度为本领域技术人员已知的。

[0161] 本发明金属配合物在本发明 OLED 的至少一层中,优选在本发明 OLED 的发光层中用作发射体分子使得得到具有高效率的 OLED。本发明 OLED 的效率还可通过使其他层最佳化而改进。例如可使用高效的阴极如 Ca、Ba 或 LiF。导致操作电压降低或量子效率提高的成型基质和新空穴传输材料同样可用于本发明 OLED 中。此外,其他层可存在于 OLED 中以调整不同层的能级并促进电致发光。

[0162] 本发明 OLED 可用于电致发光有用的所有器件中。合适的器件优选选自固定和移动视频显示装置。固定视频显示装置例如为计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置和信息板。移动视频显示装置例如为无线电话、膝上型电脑、照相机,尤其是数码相机、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目的地显示器。

[0163] 另外,本发明金属配合物可用于具有反向结构 (inverse structure) 的 OLED 中。本发明金属配合物优选用于这些反向 OLED (inverse OLED) 中的发光层中。反向 OLED 的结构和其中通常使用的材料为本领域技术人员已知的。