



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102510890 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201080042234.2

H01L 51/50(2006.01)

(22) 申请日 2010.08.25

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102009042693.0 2009.09.23 DE

JP 2006148012 A, 2006.06.08, 说明书  
22-28 页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.22

CN 101307065 A, 2008.11.19, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/005221 2010.08.25

Urs Baltensperger 等. Multistep  
Cyclometalation of Solid trans-Dichloro  
[3,3'-oxybis(((diphenyl -phosphino)  
methyl)-) benzene]]platinum(II).

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/035836 DE 2011.03.31

《Organometallics》.1983, 第2卷(第5  
期), 571-578.

(73) 专利权人 默克专利有限公司

审查员 周劫聪

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菲利普·施特塞尔 霍尔格·海尔

多米尼克·约斯滕

克里斯托夫·普夫卢姆

安雅·格哈德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书3页 说明书40页

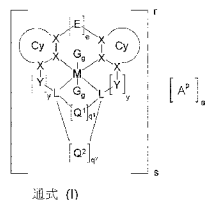
(54) 发明名称

用于电子器件的材料

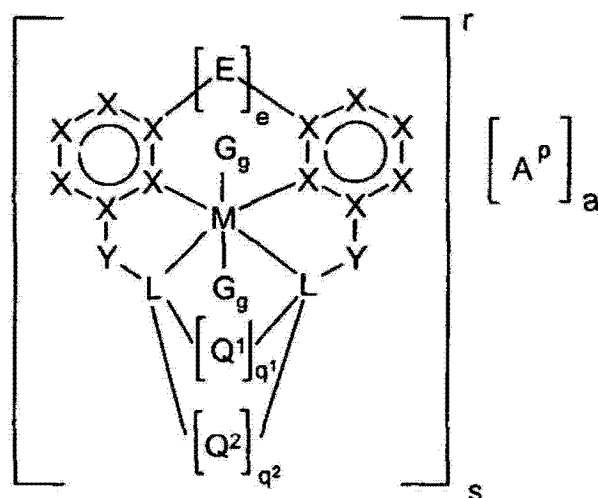
(57) 摘要

本发明涉及通式 (I) 的化合物及其在电子器件中,特别是在有机电致发光器件中的用途。此外,本发明涉及包含至少一种本发明化合物优选作为发光体材料或作为电荷传输材料的电子器

件。



1. 通式 (II) 的化合物,



通式 (II)

其中如下适用于存在的符号和标记：

M 是 Pt,

E 在每次出现时是  $C(R^B)_2$ ,

G 在每次出现时相同或者不同地是中性、阳离子或阴离子配体,它们也可以与基团



E、Y、L、 $Q^1$ 或 $Q^2$ 中的一个或多个键合,

$Q^1$ 、 $Q^2$ 在每次出现时相同或者不同地选自  $C(R^B)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=C(R^B)_2$ ,  $C=NR^B$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $-CR^B=CR^B-$ ,  $PR^B$ 和  $P(R^B)=O$ , 或各自任选被一个或多个基团  $R^B$ 取代的亚苯基、亚萘基或亚菲基, 其中一个或多个取代基  $Q^1$ 可以与一个或多个取代基  $Q^2$ 连接,

X 在每次出现时是 C, 其中在基团 X 上的自由键合位点被取代基  $R^C$ 饱和,

Y 是  $C(R^B)_2$ ,

L 在每次出现时相同或者不同地是 N 或 P,

A 在每次出现时相同或者不同地是任何希望的反荷离子,

e 是 0、1 或 2, 其中, 对于  $e=0$ , 则在 X 上的各个自由键合位点被取代基  $R^C$ 饱和, 和其中标记 e、 $q^1$ 和  $q^2$ 的值的总和大于或等于 1,

g 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1,

$q^1$ 、 $q^2$ 在每次出现时相同或者不同地是 0、1、2、3 或 4, 其中仅在 L 上有自由键合位点的程度时, 取代基  $Q^1$ 和  $Q^2$ 才存在, 并且在  $q^1=0$  或  $q^2=0$  的情况下, 在 L 上存在的自由键合位点可以被取代基  $R^B$ 饱和, 和其中标记 e、 $q^1$ 和  $q^2$ 的值的总和大于或等于 1,

a 是 0、1、2、3 或 4;

p 是 -4、-3、-2、-1、0、1、2、3 或 4, 并且代表基团 A 的电荷数,

r 是 -4、-3、-2、-1、0、1、2、3 或 4, 并且代表通式 (II) 中方括号内络合物的电荷数,

s 是 1、2、3 或 4,

$R^B$ 、 $R^C$ 在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^1)_2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $P(=O)(R^1)_2$ ,  $S(=O)R^1$ ,  $S(=O)_2R^1$ ,  $CR^1=C(R^1)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^1)_3$ ,  $B(OR^1)_2$ ,  $OSO_2R^1$ , OH, 具有 1

至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中上述提及的基团各自可以被一个或多个基团  $R^1$  取代,和其中此外一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^1$  代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,它们在每种情况下可以被一个或多个非芳族基团  $R^1$  取代,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,它们可以被一个或多个非芳族基团  $R^1$  取代,或这些体系的组合;另外,两个或更多个相同或不同的基团  $R^b$  和  $R^c$  可以彼此连接并形成单或多环的脂族或芳族环系,和此外一个或多个基团  $R^b$  也可以任选另外键合到基团



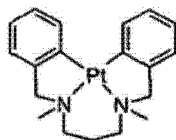
到基团 E 或 Y 上,

$R^1$  在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $CR^2=C(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $OSO_2R^2$ , OH, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^2$  代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,它们在每种情况下可以被一个或多个非芳族基团  $R^2$  取代,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,它们可以被一个或多个非芳族基团  $R^2$  取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团  $R^1$  可以彼此连接并可以形成单或多环的脂族或芳族环系,

$R^2$  在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族有机基团,其中另外,一个或多个 H 原子可被 F 代替;此处两个或更多个相同或不同的取代基  $R^2$  也可以彼此连接形成单或多环的脂族或芳族环系,和

取决于通式 (II) 中方括号内络合物中或反荷离子 A 中存在的电荷数 r 和 p,以这样一种方式选择化学计量的标记 s 和 a 以致总体上导致电荷中性的化合物,和对于  $r=0$ ,则  $a=0$ ,即,没有反荷离子存在,

和其中本权利要求不保护如下的化合物:



CAS 50543-61-8。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于  $q^1$  和  $q^2$  取相同或不同的值 1、2、3 或 4,且取代基  $Q^1$  的一个或多个与取代基  $Q^2$  的一个或多个连接。

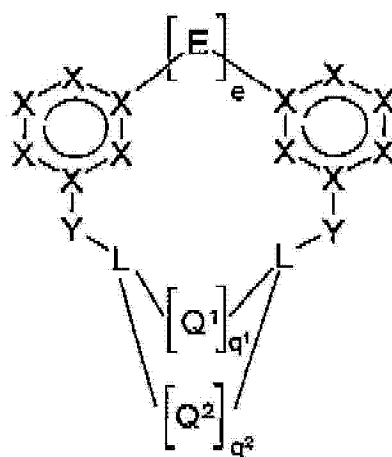
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在于配体 G 在每次出现时相同或不同地选自一氧化碳,烷基氰,芳基氰,烷基异氰,芳基异腈,胺,膦,亚磷酸酯或盐,肼,腈,含氮杂

环化合物,碳烯,氢阴离子,氘阴离子,卤阴离子  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和  $I^-$ ,烷基炔阴离子,芳基炔阴离子,氰阴离子,氰酸阴离子,异氰酸阴离子,硫氰酸阴离子,异硫氰酸阴离子,脂族或芳族醇阴离子,脂族或芳族硫醇阴离子,氨基阴离子,羧酸阴离子,芳基基团,阴离子型含氮杂环化合物,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,碳阴离子,氮烯,  $N^{3-}$ ,二胺,亚胺,含有两个氮原子的杂环化合物,二磷,衍生于1,3-二酮的1,3-二酮阴离子,衍生于3-酮酸酯的3-酮酸酯阴离子,衍生于氨基酸的羧酸阴离子,衍生于水杨基亚胺的水杨基亚胺阴离子,衍生于二醇的二醇阴离子,衍生于二硫醇的二硫醇阴离子,含氮杂环化合物的硼酸酯,  $\eta^5$ -环戊二烯基,  $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基,  $\eta^6$ -苯或  $\eta^7$ -环庚三烯基,它们每个可被一个或多个基团  $R^B$ 取代,其中配体G也可以键合

到基团  E、Y、L、 $Q^1$ 或 $Q^2$ 上。

4. 制剂,其包含至少一种根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物和至少一种溶剂。

5. 通式 (Ia) 的化合物,



通式 (Ia)

其中标记 e 的值至少等于 1,且标记  $q^1$ 和  $q^2$ 的值的总和至少等于 1,和其中使用的其它符号和标记具有如在权利要求1中定义的相同的含义。

6. 制备根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物的方法,其特征在于使根据权利要求5所述的通式 (Ia) 的自由配体与金属化合物反应。

7. 根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物在电子器件中的用途。

8. 电子器件,其包含一种或多种根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物。

9. 根据权利要求8所述的电子器件,其是有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至3中的任一项所述的化合物在发光层中用作发光化合物,或在电荷传输层或电荷注入层中用作电荷传输化合物。

## 用于电子器件的材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通式 (I) 的过渡金属络合物, 其在电子器件中优选作为发光体材料的用途, 涉及通式 (Ia) 的配体, 该配体用于制备金属络合物的用途, 本发明还涉及包含至少一种通式 (I) 化合物的电子器件和制备本发明化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 螯合物和有机金属化合物用作最广义上能够归于电子工业的许多不同应用中的功能材料。在基于有机组分的有机电致发光器件 (OLED, 该结构的一般描述参考 US 4, 539, 507 和 US 5, 151, 629) 的情况下, 尽管已经获得了成功, 但仍需要进一步改进。

[0003] 最近几年中, 显示磷光而不是荧光的有机金属络合物的重要性增加了 (参考 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6)。出于理论自旋统计的原因, 使用有机金属化合物作为磷光发光体实现高达四倍的能量和功率效率增加是可能的。可以提及的对于实际应用的重要条件是长的使用寿命, 高的热稳定性, 为促进便携式应用的低的使用和工作电压, 和高的色彩纯度。

[0004] 其中经由两个芳族 N 原子和两个 C 原子 (WO 2004/108857、WO2005/042550、WO 2005/042444、US 2006/0134461A1) 或两个类亚胺 N 原子以及两个酚 O 原子的组合 (WO 2004/108857), 或经由两个芳族 N 原子和两个碱性的 N 原子 (WO 2004/108857) 键合中心金属的第 10 族 (Ni、Pd、Pt) 过渡金属的金属络合物是 OLED 技术中已知的。所述已知的化合物尤其是在电磁波谱的蓝色、红色和绿色区域具有电致发光。

[0005] 此外, 文献 (U. Fekl 等人, Organometallics 2008, 27, 1765-1779) 描述了含有二齿二苯基亚甲基配体和另外的经由氮原子键合到金属原子的二齿配体的发光配位化合物。然而, 该文献既未公开芳族环与基于杂原子的配体的连接, 也未公开有关在电子器件中使用该化合物的数据。

[0006] 然而, 在有机电致发光器件的领域中, 通过使用三重态发光提供的优势被许多的问题和困难抵销了。以下提及对于需要改进的一些特别相关的方面:

[0007] 1) 许多已知的金属络合物具有低的热稳定性。在真空沉积期间这导致有机热解产物的释放, 这在一些情况下, 即使是少量的, 也会降低 OLED 的使用寿命。

[0008] 2) 同样, 在固体中络合物单元的强相互作用, 特别是在  $d^8$  金属例如铂 (II) 的平面络合物情况下, 如果掺杂度超过约 0.1%, 则引起发光体层中络合物单元的聚集, 这是当前技术发展水平的情况。经激发时 (光的或电的) 这种聚集导致形成所谓的激基缔合物或激基复合物。这些聚集体通常具有非结构化的宽的发射谱带, 这使得产生纯原色 (RGB) 显著地更加困难。通常, 这种跃迁的效率同样下降。因此, 发光颜色取决于掺杂度, 仅能够在付出相当大的技术努力, 特别是在大的生产设备的情况下, 才能准确地控制该参数。

[0009] 3) 迄今为止, 满足对高质量显示器或照明器件技术要求的发蓝色光的三重态发光体还是未知的。

[0010] 总体说来, 需要新的用于有机电致发光器件但没有上述提到的一种或多种缺点或

在这些方面伴随有改进的官能化合物,其优选在电磁波谱的蓝色、红色和绿色区域中显示电致发光。

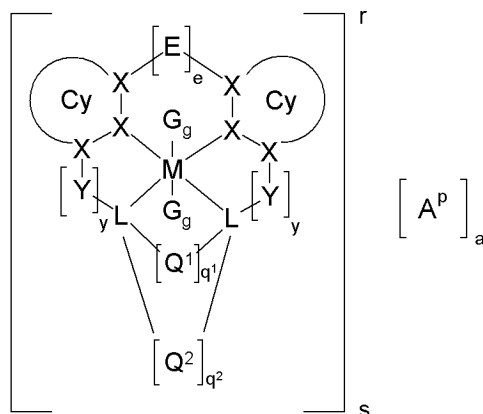
### 发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是提供新的适合作为用于 OLED 中发光体的金属络合物。

[0012] 现在已经发现通式 (I) 的化合物适合用作有机电致发光器件中的功能材料,优选作为用于蓝色磷光 OLED 的发光体材料,而且可以作为用于其它发光颜色的发光体材料。

[0013] 因此,本发明涉及通式 (I) 的化合物,

[0014]



[0015] 通式 (I)

[0016] 其中如下适用于使用的符号和标记:

[0017] M 是金属,

[0018] Cy 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 60 个环原子的芳基或杂芳基基团,它们在每种情况下可以被一个或多个基团  $R^C$  取代,条件是由 X 表示的基团是基团 Cy 的构成部分,

[0019] E 在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ ,  $-CR^B=CR^B-$ , 任选被一个或多个基团  $R^B$  取代的 1,2-、1,3- 或 1,4- 亚苯基,或  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=C(R^B)_2$ ,  $C=NR^B$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $PR^B$  或  $P(R^B)=O$ ,

[0020] G 在每次出现时相同或者不同地是中性、阳离子或阴离子配体,它们也可以与一个或多个基团 Cy、E、Y、L 或  $Q^1$  或  $Q^2$  键合,

[0021]  $Q^1$ 、 $Q^2$  在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ ,  $-(R^B)C=C(R^B)-$ , 亚苯基基团或具有 5 至 60 个环原子的亚芳基或亚杂芳基基团,它们每个可被一个或多个基团  $R^B$  取代,或  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=C(R^B)_2$ ,  $C=NR^B$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $PR^B$  或  $P(R^B)=O$ , 条件是一个或多个取代基  $Q^1$  可以与一个或多个取代基  $Q^2$  连接,

[0022] X 在每次出现时相同或者不同地是 C, N, P, O 或 S, 其中与 Y 或 E 键合的基团 X 在每次出现时相同或者不同地选自 C 和 N, 和其中键合到 M 的两个基团 X 中的至少一个代表碳原子,

[0023] Y 在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=C(R^B)_2$ ,  $C=NR^B$ ,  $NR^B$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $PR^B$  或  $P(R^B)=O$ , 其中在 Y 上的一个或多个取代基  $R^B$  可以与相邻的环 Cy 形成脂族、芳族或杂芳族稠环,

[0024] L 在每次出现时相同或者不同地是 C、N、P、O、S 或 Se,

[0025] A 在每次出现时相同或者不同地是任何希望的反荷离子,

[0026] e 是 0、1、2、3 或 4, 其中, 对于  $e = 0$ , 则在 X 上的各个自由键合位点被取代基  $R^C$  饱和, 和其中标记 e、 $q^1$  和  $q^2$  的值的总和大于或等于 1,

[0027] g 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1,

[0028]  $q^1$ 、 $q^2$  在每次出现时相同或者不同地是 0、1、2、3 或 4, 其中仅在 L 上有自由键合位点的程度时, 取代基  $Q^1$  和  $Q^2$  才存在, 并且在  $q^1 = 0$  或  $q^2 = 0$  的情况下, 在 L 上存在的自由键合位点可以被取代基  $R^B$  饱和, 和其中标记 e、 $q^1$  和  $q^2$  的值的总和大于或等于 1,

[0029] y 在每次出现时相同或者不同地是 1 或 2,

[0030] a 是 0、1、2、3 或 4,

[0031] p 是 -4、-3、-2、-1、0、1、2、3 或 4, 并且代表基团 A 的电荷数,

[0032] r 是 -4、-3、-2、-1、0、1、2、3 或 4, 并且代表通式 (I) 中方括号内络合物的电荷数,

[0033] s 是 1、2、3 或 4,

[0034]  $R^B$ 、 $R^C$  在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^1)_2$ ,  $C(=O)R^1$ ,  $P(=O)(R^1)_2$ ,  $S(=O)R^1$ ,  $S(=O)_2R^1$ ,  $CR^1=C(R^1)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^1)_3$ ,  $B(OR^1)_2$ ,  $OSO_2R^1$ , OH, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中上述提及的基团各自可以被一个或多个基团  $R^1$  取代, 和其中此外一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^1$ 、O、S 或  $CONR^1$  代替, 和其中此外一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可以被一个或多个非芳族基团  $R^1$  取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可以被一个或多个非芳族基团  $R^1$  取代, 或这些体系的组合; 另外, 两个或更多个相同或不同的基团  $R^B$  和  $R^C$  可以彼此连接并形成单或多环的脂族或芳族环系, 和此外一个或多个基团  $R^B$  也可以任选另外键合至基团 Cy, 和此外一个或多个基团  $R^C$  也可以任选另外键合至基团 E 或 Y,

[0035]  $R^1$  在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(R^2)_2$ ,  $C(=O)R^2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ ,  $CR^2=C(R^2)_2$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $OSO_2R^2$ , OH, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、O、S 或  $CONR^2$  代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可以被一个或多个非芳族基团  $R^2$  取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可以被一个或多个非芳族基团  $R^2$  取代, 或这些体系的组合, 其中两个或更多个基团  $R^1$  可以彼此连接并可以形成单或多环的脂族或芳族环系,

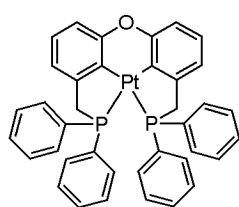
[0036]  $R^2$  在每次出现时相同或者不同地是 H, D, F 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族有机基团, 其中另外, 一个或多个 H 原子可被 F 代替; 此处两个或更多个相同

或不同的取代基  $R^2$  也可以彼此连接形成单或多环的脂族或芳族环系；和

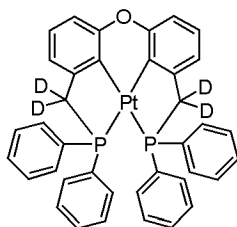
[0037] 取决于通式 (I) 中方括号内络合物中或反荷离子 A 中存在的电荷数  $r$  和  $p$ ，以这样一种方式选择化学计量的标记  $s$  和  $a$  以致总体上导致电荷中性的化合物，和对于  $r = 0$ ，则  $a = 0$ ，即，没有反荷离子存在，

[0038] 和其中本申请权利要求不保护如下的化合物：

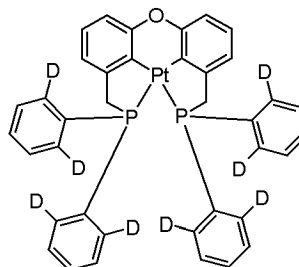
[0039]



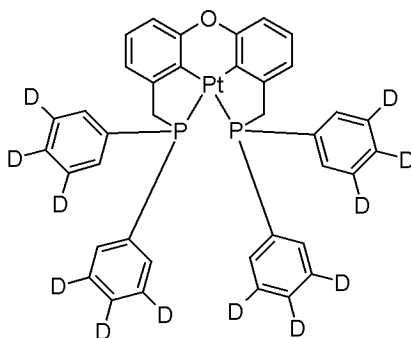
CAS 84393-87-3



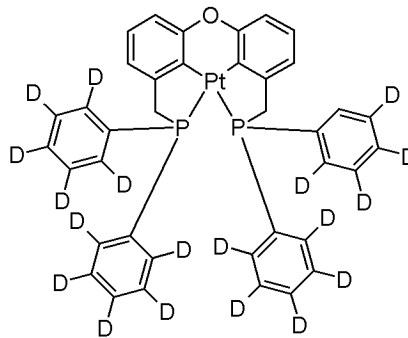
CAS 84393-88-4



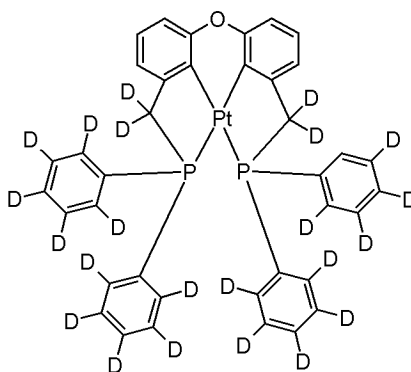
CAS 84393-89-5



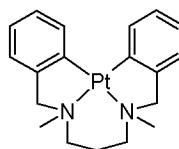
CAS 84393-90-8



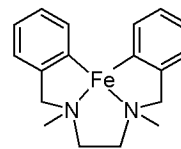
CAS 84393-91-9



CAS 84393-92-0



CAS 50543-61-8



CAS 20573-74-4

[0040] 对于通式 (I) 和对于以下指出的所有的其它通式的化合物，规定在基团  $(E)_e$ 、 $(Y)_y$ 、 $(Q^1)_{q1}$  和  $(Q^2)_{q2}$  中的单独的部分  $E$ 、 $Y$ 、 $Q^1$  和  $Q^2$  不必为相同的类型，而是根据它们以上指出的定义也可以代表不同的化学基团。

[0041] 例如，为了本申请目的，基团  $(E)_e$  被认为是指其中  $e$  个通式  $E$  的基团一个接着一个布置的基团。此处基团  $E$  可以相同或不同。对于特定的其中  $E$  代表通式  $C(R^B)_2$  基团和  $e$  等于 2 的情形， $(E)_e$  因此代表通式  $-C(R^B)_2-C(R^B)_2-$  的基团。

[0042] 如下通用的定义用于本发明的描述中：

[0043] 在本发明意义上的芳基基团包含 6 至 60 个 C 原子，优选 6 至 30 个 C 原子和特别

优选 6-20 个 C 原子；在本发明意义上的杂芳基基团包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子，优选 3 至 30 个 C 原子和至少 1 个杂原子，和特别优选 3 至 20 个 C 原子和至少 1 个杂原子，条件是 C 原子和杂原子的总和至少是 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环，即苯，或简单的杂芳族环，例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或稠合的芳基或杂芳基基团，例如萘、蒽、苝、喹啉、异喹啉等。

[0044] 在本发明意义上的芳族环系包含 6 至 60 个碳原子，优选 6 至 30 个碳原子，特别优选 6 至 20 个碳原子。在本发明意义上的芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族基团的体系，而是其中另外，多个芳族基团可以通过短的非芳族单元（优选小于非 H 原子的 10%），例如  $sp^3$ -杂化的 C、O、N 等连接。这些芳族环系可以是单环的或多环的，即，它们可以包含一个环（例如苯基）或两个或更多个环，这些环也可以是稠合的（例如萘基）或共价键合的（例如联苯基），或包含稠合的和连接的环的组合。

[0045] 优选的芳族环系例如是苯、联苯、三联苯、萘、蒽、联萘基、菲、苯并蒽、二氢菲、苝、二氢苝、蒾、花、并四苯、并五苯、苯并苝、芴和茚。

[0046] 在本发明意义上的杂芳族环系包含 5 至 60 个芳族环原子，优选 5 至 30 个芳族环原子，特别优选 5 至 20 个芳族环原子。所述杂芳族环系此外包含至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子。另外，杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族或杂芳族基团的体系，而是其中另外，多个芳族或杂芳族基团可以通过短的非芳族单元（优选小于非 H 原子的 10%），例如  $sp^3$ -杂化的 C、O、N 等连接。这些杂芳族环系可以是单环的或多环的，即，它们可以包含一个环（例如吡啶基）或两个或更多个环，这些环也可以是稠合的或共价键合的，或包含稠合的和连接的环的组合。

[0047] 优选的杂芳族环系例如是 5-元环，例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、6-元环，例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪，或稠合的基团，例如吲哚、异吲哚、吲嗪、吲唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、1,5-二氮杂萘、氮杂吡唑、苯并吡啶、菲啶、菲咯啉、噻吩并 [2,3b] 噻吩、噻吩并 [3,2b] 噻吩、二噻吩并噻吩、异苯并噻吩、硫茚、苯并噻二唑并噻吩，或这些基团的组合。

[0048] 为了本发明目的，在基团  $R^B$ 、 $R^C$  和  $R^1$  定义下的其中另外单个 H 原子或者  $CH_2$  基团可被上述提到的基团取代的具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团优选被认为是指如下的基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、

乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0049] 根据本发明，A 代表任何希望的反荷离子，其可以是带正电荷的或负电荷的。A 优选具有与本发明的螯合物相反的电荷，即，如果该络合物具有负电荷，则 A 是带正电荷的，和如果该络合物具有正电荷，则 A 是带负电荷的。

[0050] A 能够代表简单离子，例如， $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Cl}^-$ ，或多原子离子，例如， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ ，或有机化合物的离子，例如，乙酸根阴离子、草酸根阴离子或三乙基铵，或络离子，例如， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 或 $\text{Cu}(\text{Cl}_4)^{2-}$ 。在本发明的一个可能的实施方式中，A 代表金属 M 的螯合物。

[0051] 在本发明的优选实施方式中，本发明的络合物代表电中性的化合物，即，电荷 r 等于零，并且不存在反荷离子 A。

[0052] 在另外优选实施方式中，配体 G 在每次出现时相同或不同地选自一氧化碳、烷基氰、芳基氰、烷基异氰、芳基异腈、胺、膦、亚磷酸酯或盐、肼、腈、含氮杂环化合物、碳烯、氢阴离子、氘阴离子、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、烷基炔阴离子、芳基炔阴离子、氰阴离子、氰酸阴离子、异氰酸阴离子、硫氰酸阴离子、异硫氰酸阴离子、脂族或芳族醇阴离子、脂族或芳族硫醇阴离子、氮阴离子、羧酸阴离子、芳基基团、含氮杂环化合物、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、碳阴离子、氮烯、 $\text{N}^{3-}$ 、二胺、亚胺、二亚胺、包括两个氮原子的杂环化合物、二膦、衍生于 1,3-二酮的 1,3-二酮阴离子、衍生于 3-酮酸酯的 3-酮酸酯阴离子、衍生于氨基羧酸的羧酸阴离子、衍生于水杨基亚胺的水杨基亚胺阴离子、衍生于二醇的二醇阴离子、衍生于二硫醇的二硫醇阴离子、含氮杂环化合物的硼酸酯、 $\eta^5$ -环戊二烯基、 $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基、 $\eta^6$ -苯或  $\eta^7$ -环庚三烯基，它们每个可被一个或多个基团  $\text{R}^b$  取代，其中，配体 G 也可以键合至基团 Cy、E、Y、L、 $\text{Q}^1$ 或 $\text{Q}^2$ 。

[0053] 此外优选如下通式 (I) 的化合物，其特征在于在四配位的络合物中金属原子的价电子总和是 16，和在五配位络合物中是 16 或 18，和在六配位络合物中是 18。这种优选方案是由于这些金属络合物具有特别的稳定性（例如见，Elschenbroich, Salzer, Organometallchemie[有机金属化学]，Teubner Studienbücher, Stuttgart 1993）。

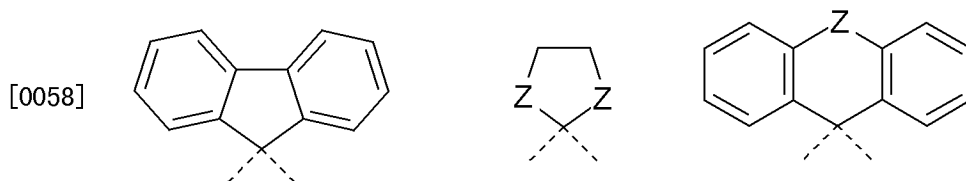
[0054] 在本发明的优选实施方式中，金属 M 代表来自周期表第 3-13 族之一的过渡金属。M 特别优选等于 Cr、Mo、W、Mn、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag 或 Au；金属 M 非常特别优选等于 Ir、Pt、Cu 或 Au。

[0055] 键合到金属 M 上的两个基团 X 中的至少一个代表碳原子。在本发明的优选实施方式中，键合到金属 M 上的两个基团 X 都代表碳原子。

[0056] 在本发明的优选实施方式中，通式 (I) 化合物中两个基团 Y 中的一个或两个与各自相邻的基团 Cy 形成稠环。根据该优选实施方式的化合物例如代表在如下部分中指出的通式 (VIII) 至 (XVII) 的化合物。

[0057] 在另外优选的实施方式中，在一个或多个代表 E、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 或 Y 的基团  $\text{C}(\text{R}^b)_2$  中两个

取代基  $R^B$  被连接。此处二价基团  $-C(R^B)_2-$  非常特别优选具有以下提及的通式 (A1) 至 (A3) 之一的化学结构, 其中该结构在任何希望的位置相同或不同地可以被一个或多个基团  $R^1$  取代,  $R^1$  定义如上所述, 和  $Z$  相同或不同地选自  $O$ 、 $S$ 、 $C(R^1)_2$  和  $NR_1$ :



[0059] 通式 (A1)

通式 (A2)

通式 (A3).

[0060] 在本发明的化合物中, 标记  $e$ 、 $q^1$  和  $q^2$  值的总和至少等于 1。在所有的本发明化合物中, 因此, 存在与金属  $M$  配位的整合四齿配体, 并且它们可以是开链的或形成闭合环。

[0061] 在优选的实施方式中, 标记  $e$  的值至少等于 1。

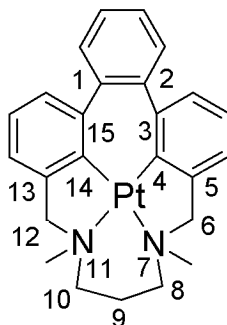
[0062] 在另外优选的实施方式中, 标记  $q^1$  和  $q^2$  的值总和至少等于 1。

[0063] 在另外优选的实施方式中, 标记  $e$  的值至少等于 1, 且标记  $q^1$  和  $q^2$  的值的总和至少等于 1, 因此, 本发明的通式 (I) 化合物包含大环整合配体。

[0064] 如果存在大环配体, 则其优选具有 12 至 20 元环, 特别优选 14 至 16 元环, 非常特别优选 15 元环。

[0065] 15 元大环配体例如包括如下的化合物; 对形成该整合环的原子进行编号以说明该编号体系。

[0066]

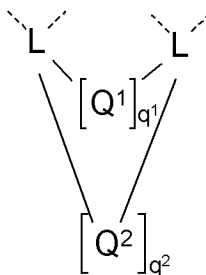


[0067] 在本发明的优选实施方式中, 标记  $e$  进一步具有 1、2 或 3 的值, 特别优选 1 或 2 的值。

[0068] 标记  $q^1$  和  $q^2$  特别优选各自相同或不同地取 1、2、3 或 4 的值。

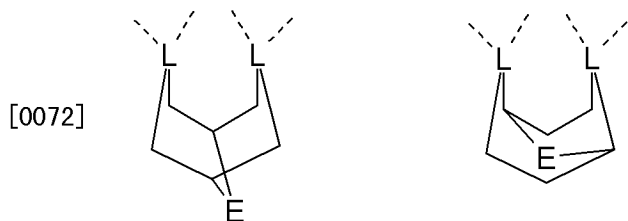
[0069] 另外, 一个或多个取代基  $Q^1$  还特别优选与一个或多个取代基  $Q^2$  连接。在这些情况中, 显示如下的基团

[0070]



[0071] 优选代表作为通式 (I) 部分, 选自如下通式 (B) 和 (C) 的化学结构, 其中  $E$  定义如

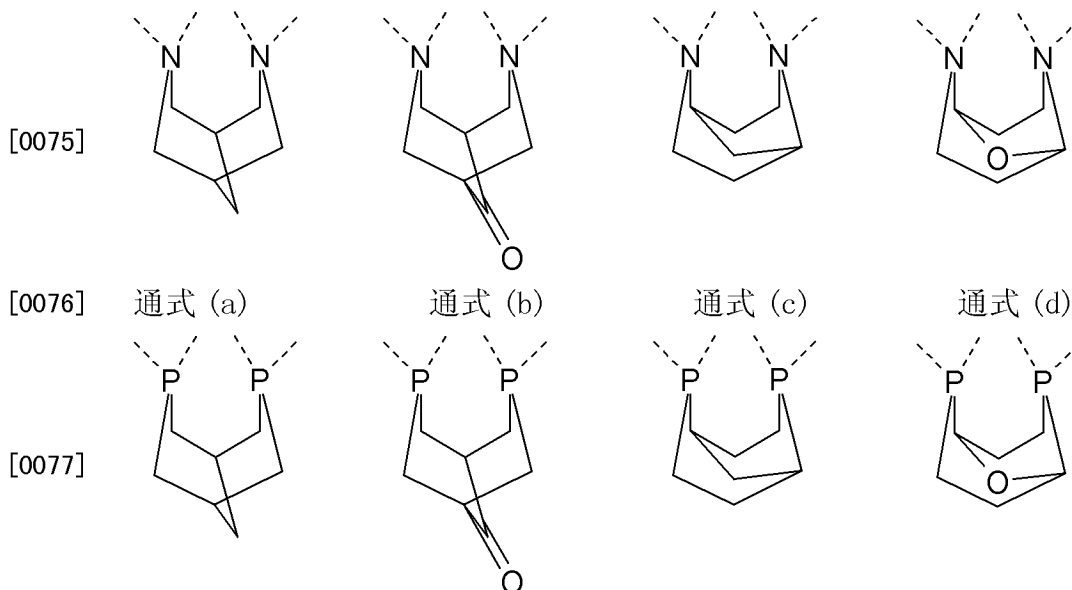
上,通式 (B) 和 (C) 的结构可被一个或多个基团  $R^B$  取代:



[0073] 通式 (B)

通式 (C)

[0074] 此处特别优选通式 (B) 和 (C) 为以下指出的通式 (a) 至 (h) 的实施方式,其中这些结构可被一个或多个基团  $R^B$  取代:



[0078] 通式 (e)

通式 (f)

通式 (g)

通式 (h)

[0079] 对于通式 (I) 化合物的优选实施方式,此外以下彼此独立地适用:

[0080] E 在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ 、 $-CR^B=CR^B-$ 、任选被一个或多个基团  $R^B$  取代的 1,2-亚苯基、CO、 $NR^B$ 、O 或 S;

[0081] L 在每次出现时相同或者不同地是 N 或 P;

[0082]  $Q^1$ 、 $Q^2$  在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=C(R^B)_2$ 、 $C=NR^B$ 、O、S、Se、 $-CR^B=CR^B-$ 、 $PR^B$  或  $P(R^B)=O$ 、或各自任选被一个或多个基团  $R^B$  取代的亚苯基、亚萘基或亚菲基,其中一个或多个取代基  $Q^1$  可以与一个或多个取代基  $Q^2$  连接;

[0083] X 在每次出现时相同或者不同地是 C、N 或 S,其中与 Y 或 E 键合的基团 X 在每次出现时相同或者不同地选自 C 和 N,和其中键合到金属 M 上的两个基团 X 中的至少一个代表碳原子;

[0084] Y 在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ ;

[0085] e 等于 0、1、2 或 3;

[0086]  $q^1$ 、 $q^2$  在每次出现时相同或者不同地是 0、1、2、3 或 4;

[0087] y 等于 1;和

[0088] 标记 e、 $q^1$  和  $q^2$  值的总和大于或等于 1。

[0089] E 在每次出现时相同或不同地非常特别优选为  $C(R^B)_2$ 。

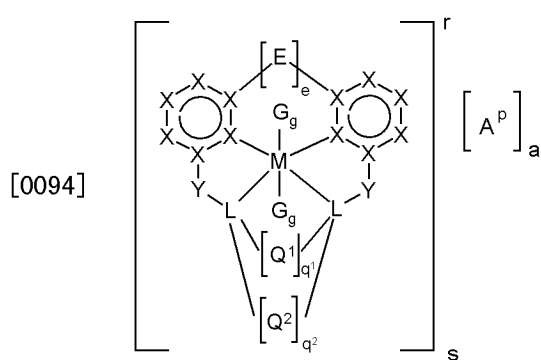
[0090]  $Q^1$  和  $Q^2$  在每次出现时相同或不同地非常特别优选为  $C(R^B)_2$ 、 $-CR^B=CR^B-$ 、或各自任

选被一个或多个基团  $R^B$  取代的 1,2- 亚苯基、1,2- 亚萘基、2,3- 亚萘基、1,8- 亚萘基或 9,10- 亚菲基,它们每个。

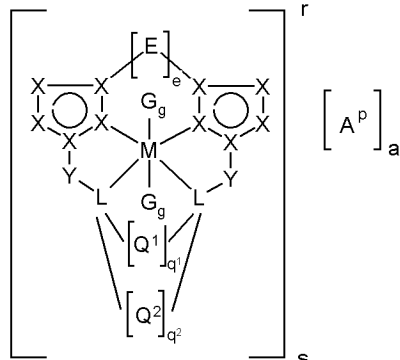
[0091] X 在每次出现时相同或不同地非常特别优选 C 或 N。

[0092] 此外,上述提到的优选实施方式非常特别优选以彼此组合的方式存在。

[0093] 本发明化合物的另外的优选实施方式是通式 (II) 至 (VII) 的化合物,

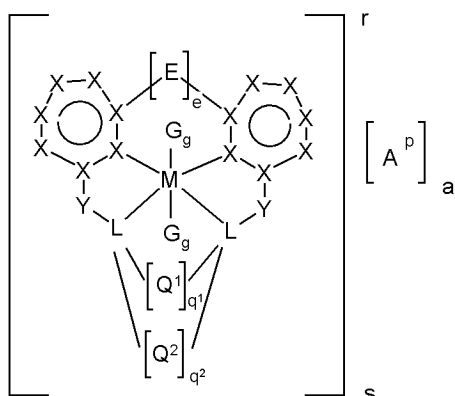


[0095] 通式 (II)

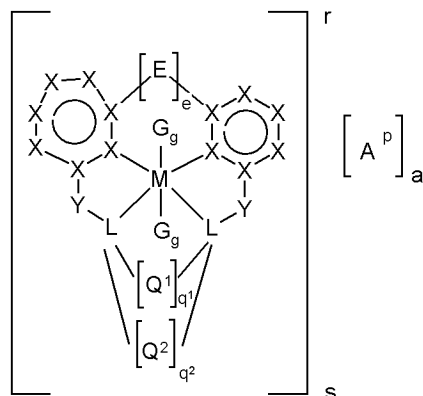


通式 (III)

[0096]

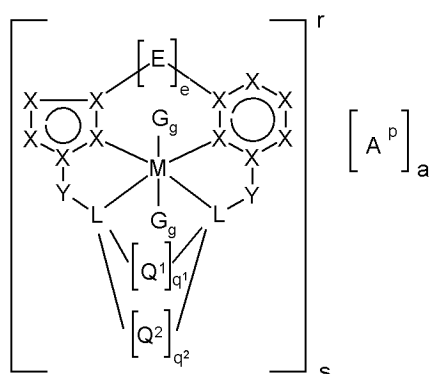


[0097] 通式 (IV)

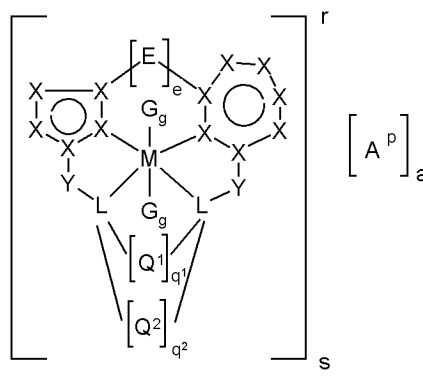


通式 (V)

[0098]



[0099] 通式 (VI)



通式 (VII)

[0100] 其中符号和标记具有如上提及的含义,描绘的环具有芳族或杂芳族特性,和在基团 X 上的自由键合位点被取代基  $R^C$  饱和。

[0101] 此处特别优选通式 (II)、(III) 和 (VI) 的化合物。

[0102] 对于通式 (II) 至 (VII) 的化合物, E、L、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、e、 $q^1$  和  $q^2$  特别优选定义如下,和使用的其它的符号和标记特别优选具有如针对通式 (I) 描述的相同的含义:

[0103] E 在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ 、O 或 S,

[0104] L 在每次出现时相同或者不同地是 N 或 P,

[0105]  $Q^1$ 、 $Q^2$  在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=C(R^B)_2$ 、 $C=NR^B$ 、O、S、Se、 $CR^B=CR^B$ 、 $PR^B$ 、 $P(R^B)=O$ 、或各自任选被一个或多个基团  $R^B$  取代亚苯基、亚萘基或亚菲基, 其中一个或多个取代基  $Q^1$  可以与一个或多个取代基  $Q^2$  连接;

[0106] e 等于 0、1、2 或 3;

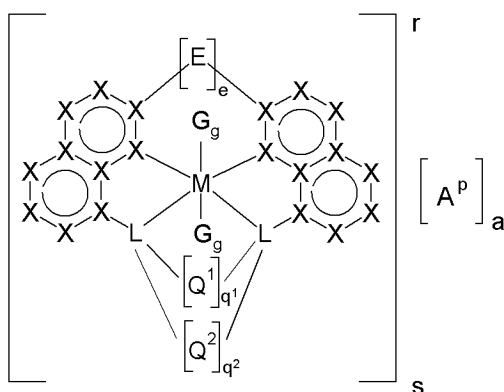
[0107]  $q^1$ 、 $q^2$  在每次出现时相同或者不同地是 0、1、2、3 或 4,

[0108] 和标记 e、 $q^1$  和  $q^2$  值的总和大于或等于 1。

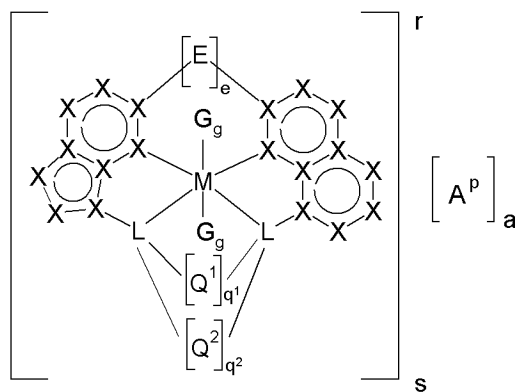
[0109] 此外, 如对于通式 (I) 的符号和标记的相同的优选实施方式也适用。

[0110] 通式 (VIII) 至 (XVII) 的化合物代表本发明化合物另外的优选实施方式。

[0111]

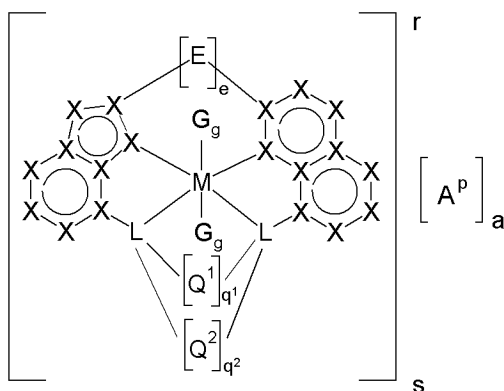


[0112] 通式 (VIII)

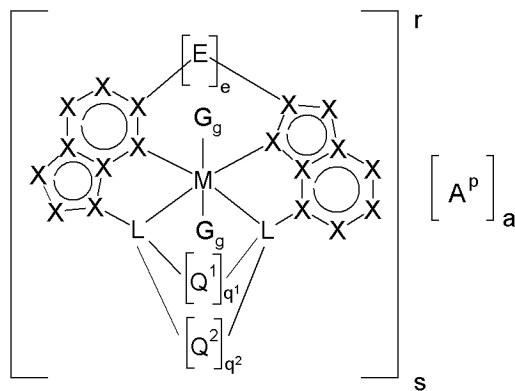


通式 (IX)

[0113]

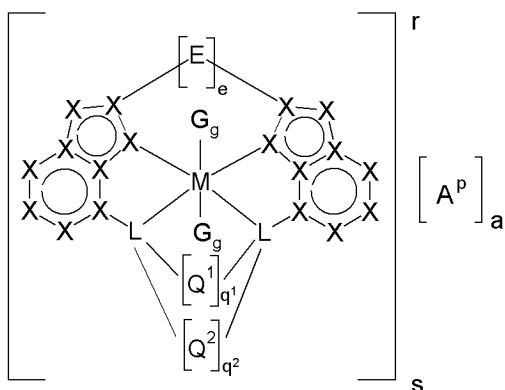


[0114] 通式 (X)

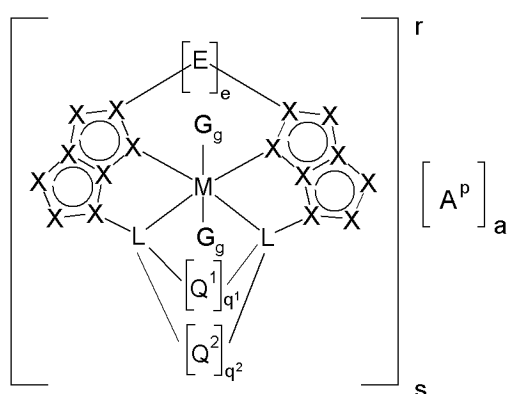


通式 (XI)

[0115]

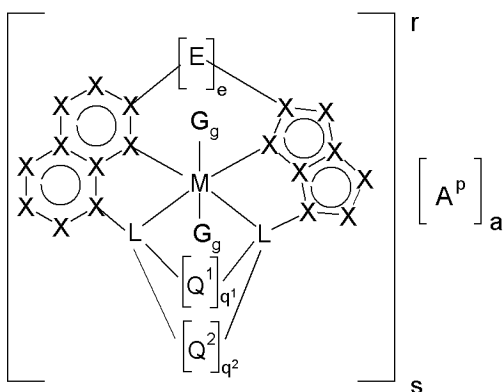


[0116] 通式 (XII)

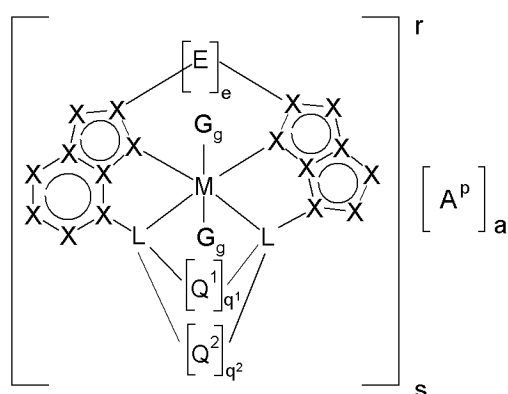


通式 (XIII)

[0117]

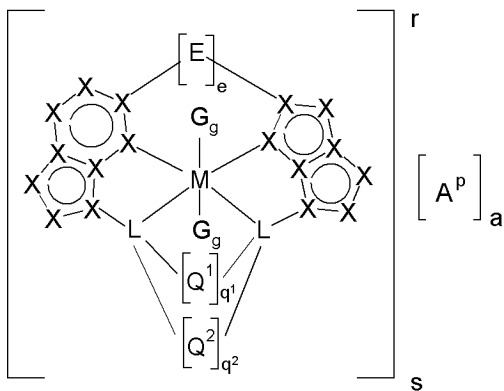


[0118] 通式 (XIV)

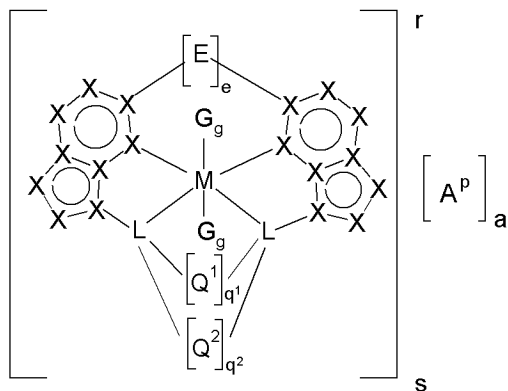


通式 (XV)

[0119]



[0120] 通式 (XVI)



通式 (XVII)

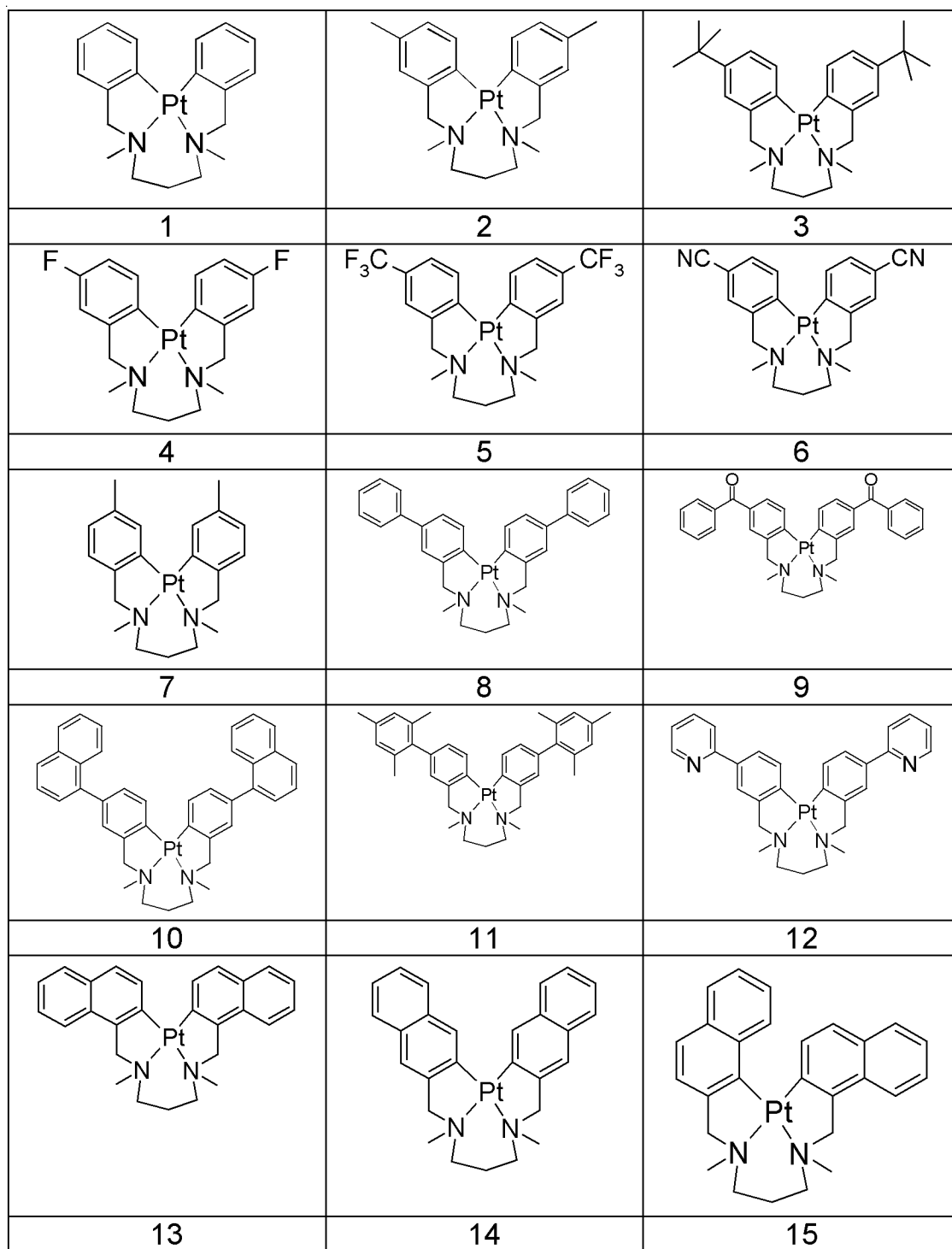
[0121] 其中存在的符号具有如对于通式 (I) 描述的相同的含义, 和此外描绘的环具有芳族或杂芳族特性, 和在基团 X 上的自由键合位点被取代基  $R^C$  饱和。

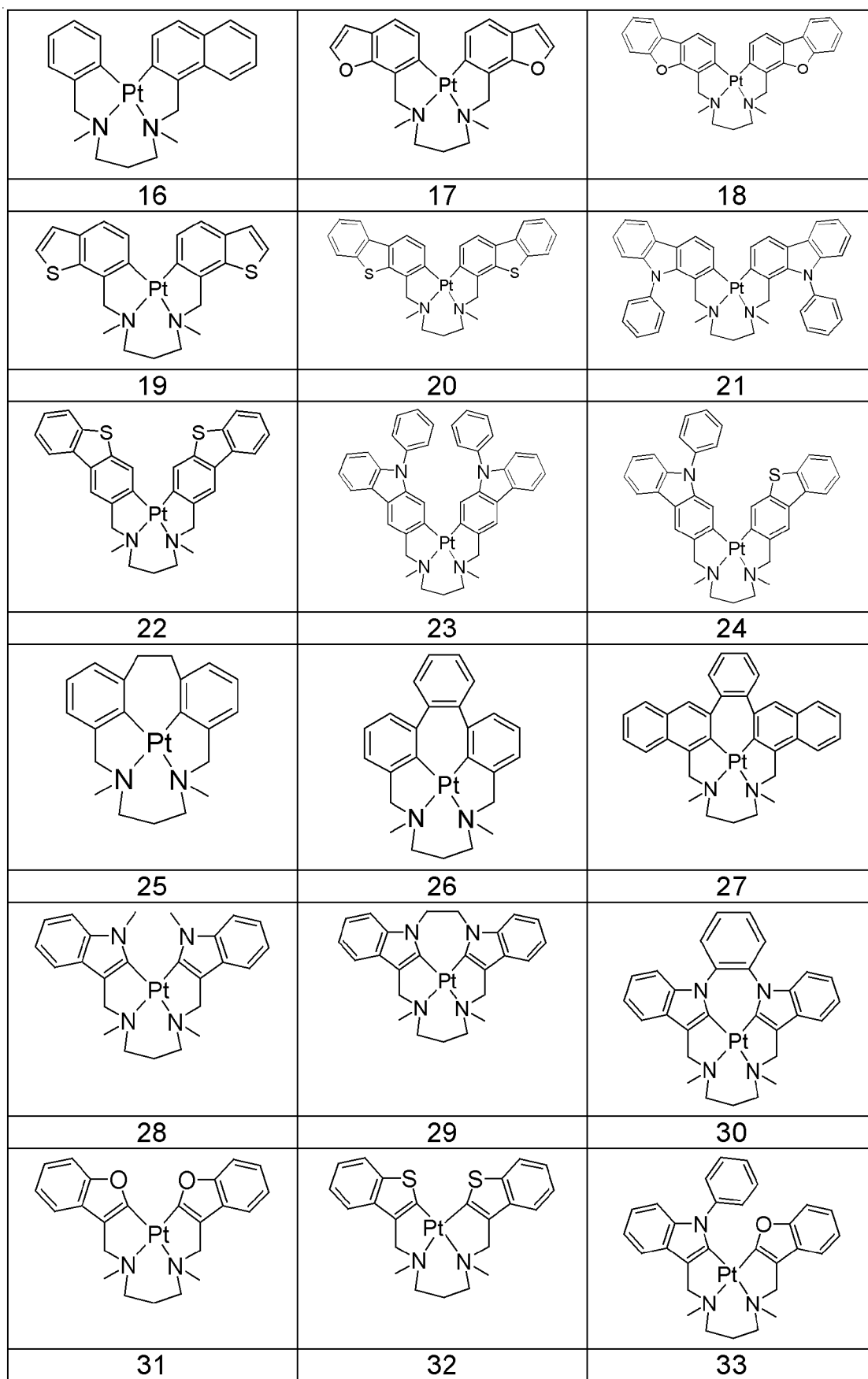
[0122] 在通式 (VIII) 至 (XVII) 化合物的特别优选的实施方式中,

[0123]  $Q^1, Q^2$  在每次出现时相同或者不同地是  $C(R^B)_2, C=O, C=S, C=C(R^B)_2, C=NR^B, O, S, Se, -CR^B=CR^B-, PR^B, P(R^B)=O$ , 或各自任选被一个或多个基团  $R^B$  取代的亚苯基、亚萘基或亚菲基, 其中一个或多个取代基  $Q^1$  可以与一个或多个取代基  $Q^2$  连接。

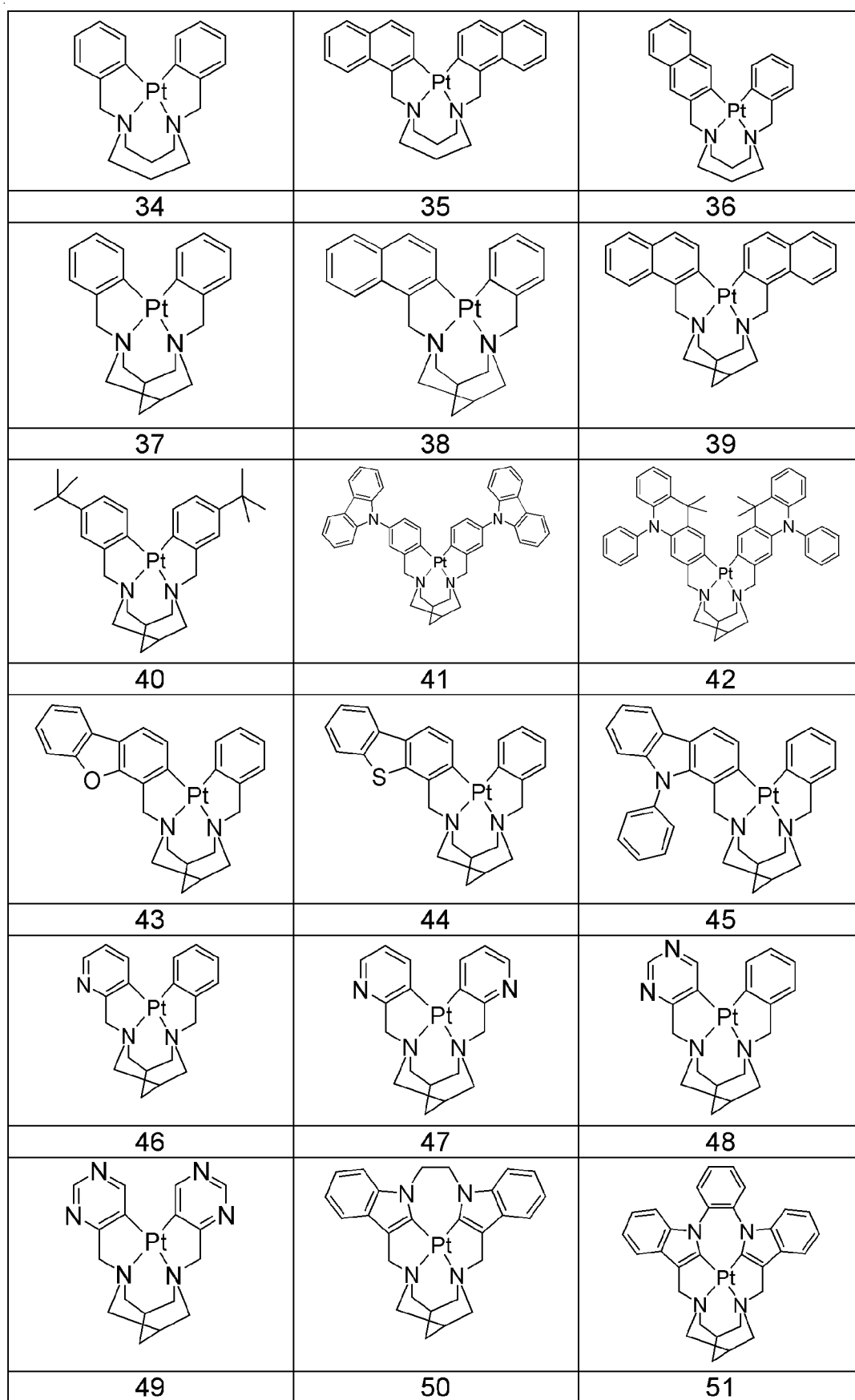
[0124] 本发明通式 (I) 化合物的实例是如下的具有结构式 1 至 120 的化合物:

[0125]



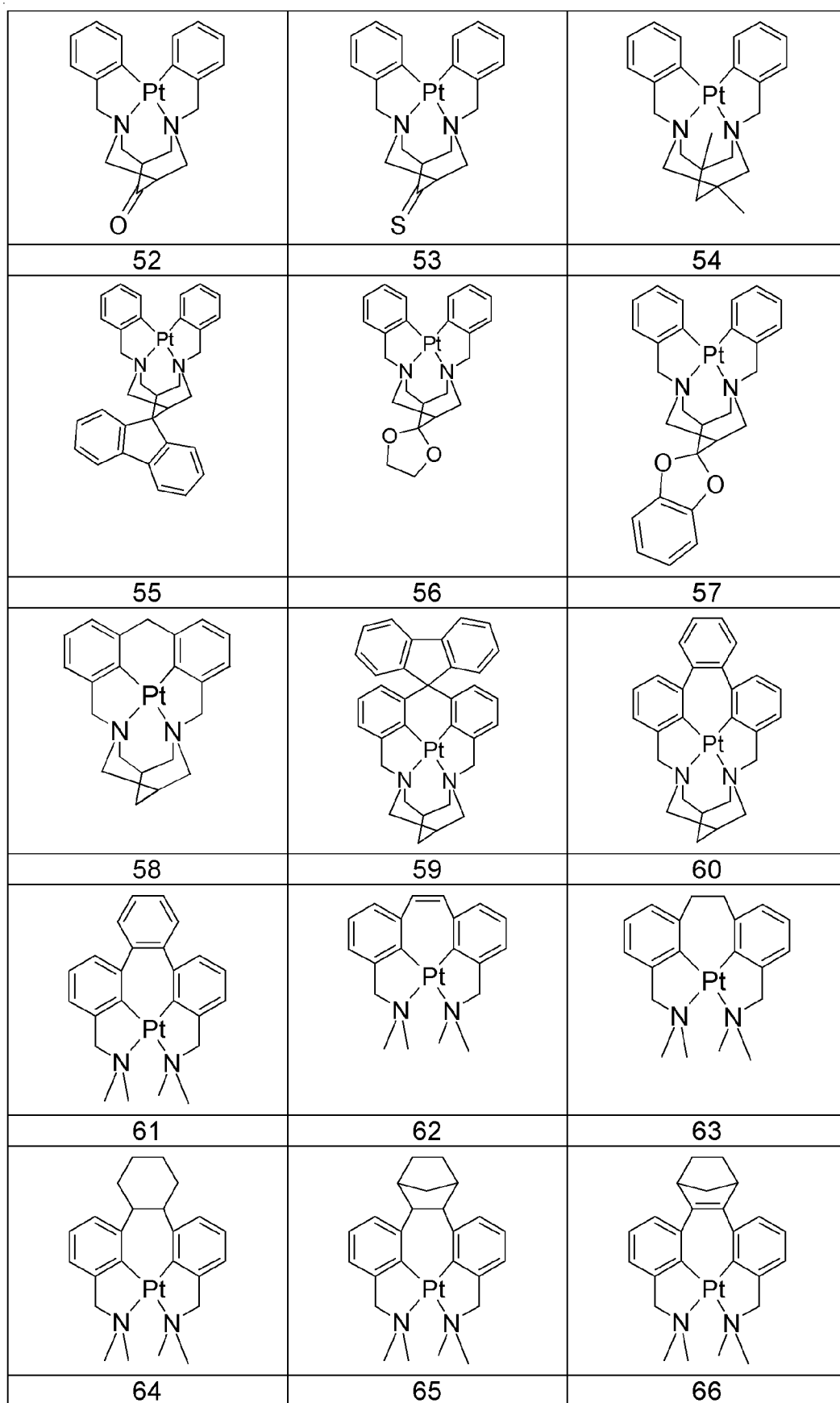


[0126]

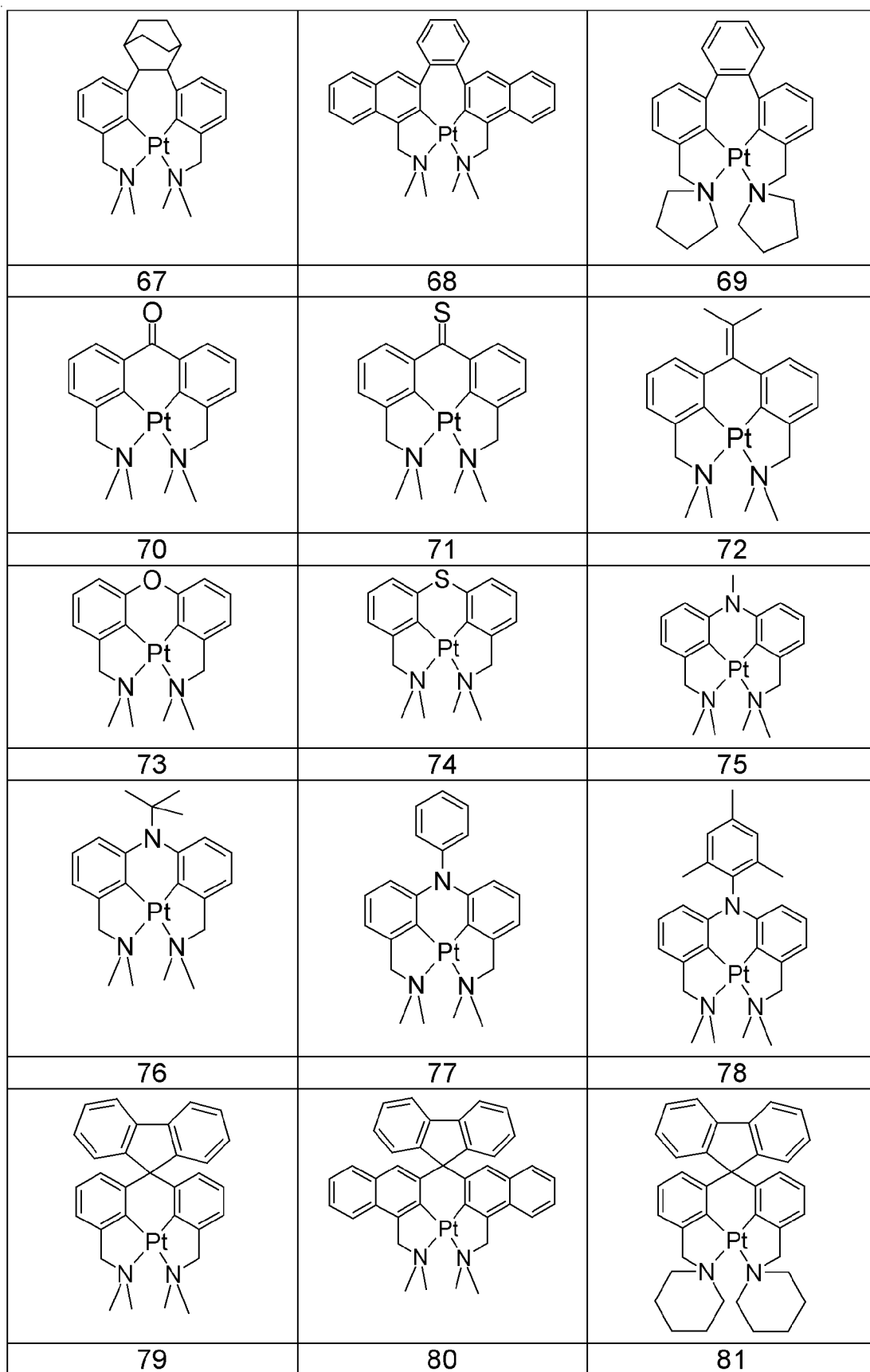


[0127]

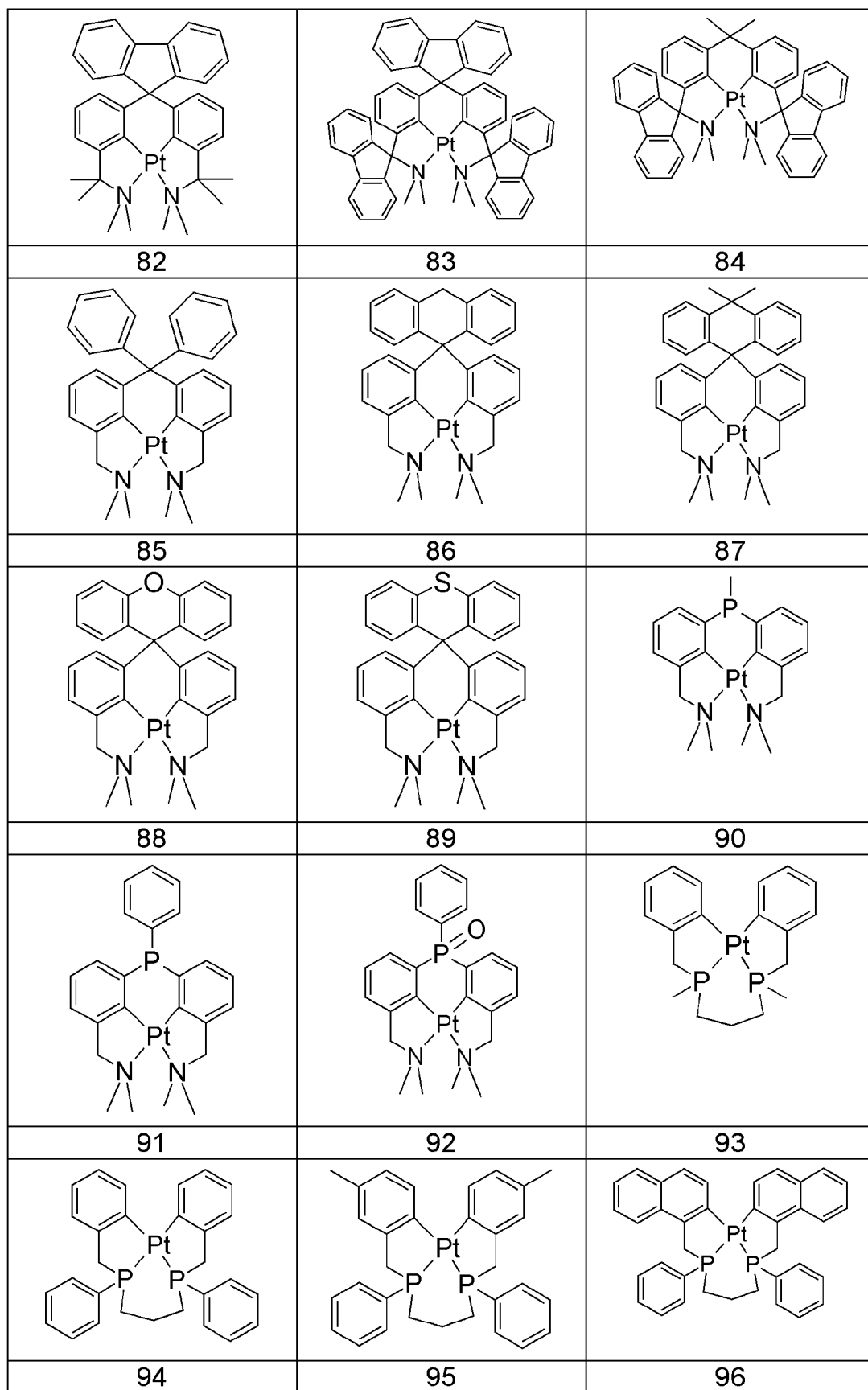
[0128]



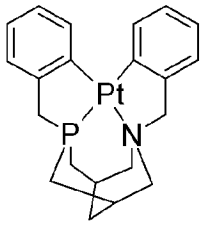
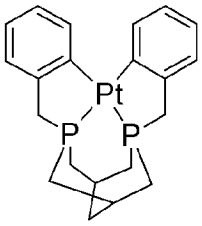
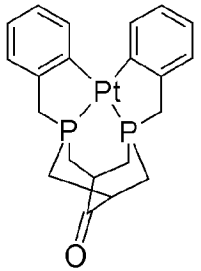
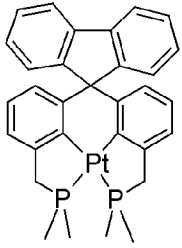
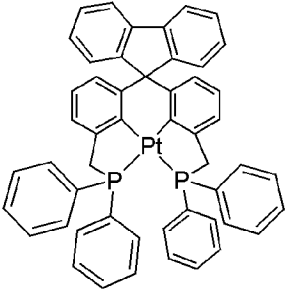
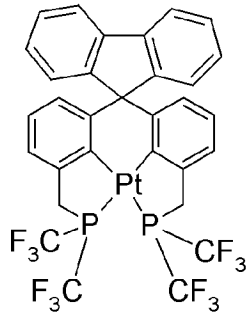
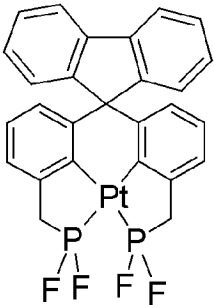
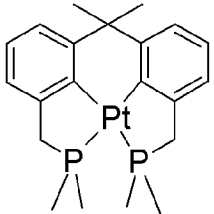
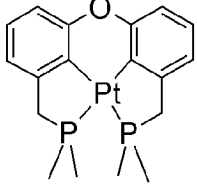
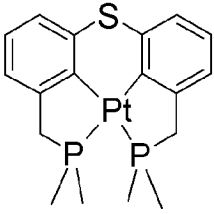
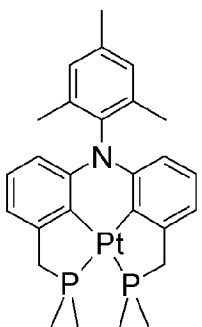
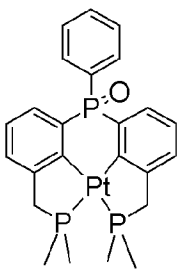
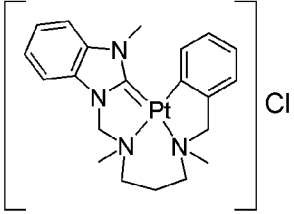
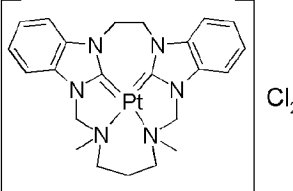
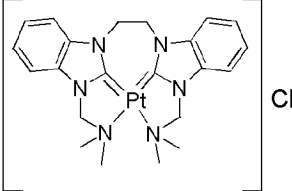
[0129]



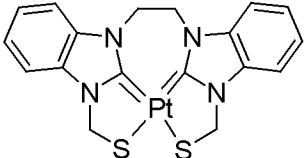
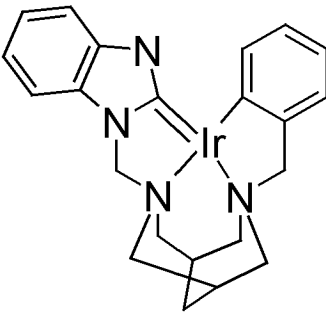
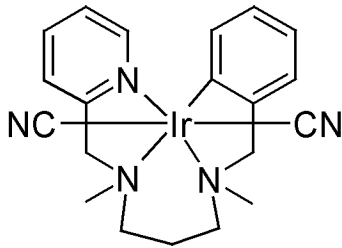
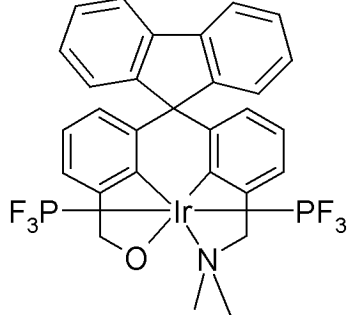
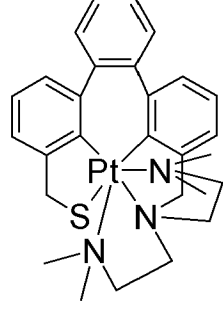
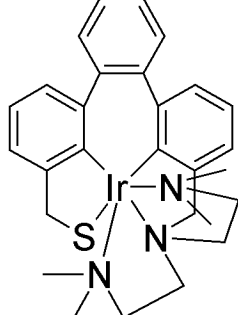
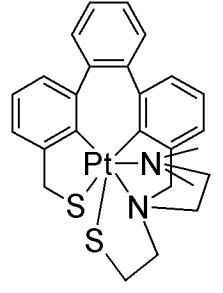
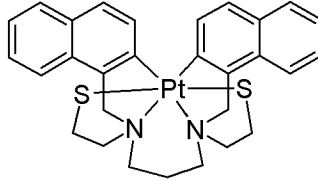
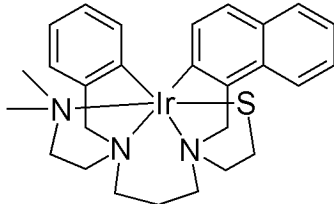
[0130]



[0131]

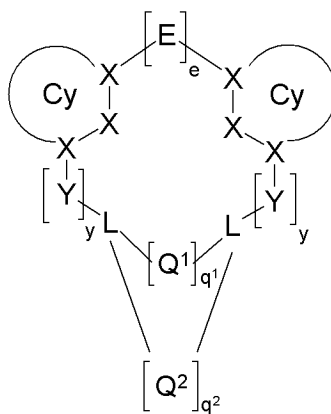
|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |
| 97                                                                                  | 98                                                                                  | 99                                                                                    |
|    |    |    |
| 100                                                                                 | 101                                                                                 | 102                                                                                   |
|   |   |   |
| 103                                                                                 | 104                                                                                 | 105                                                                                   |
|  |  |  |
| 106                                                                                 | 107                                                                                 | 108                                                                                   |
|  |  |  |
| 109                                                                                 | 110                                                                                 | 111                                                                                   |

[0132]

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |    |
| 112                                                                                 | 113                                                                                 | 114                                                                                  |
|    |    |   |
| 115                                                                                 | 116                                                                                 | 117                                                                                  |
|  |  |  |
| 118                                                                                 | 119                                                                                 | 120                                                                                  |

[0133] 本发明还涉及通式 (Ia) 的化合物，

[0134]



[0135] 通式 (Ia)

[0136] 它们代表了通式 (I) 的配位化合物的自由配体，并且因此是制备本发明金属络合

物的重要的中间体。

[0137] 此处使用的标记和符号如对于通式 (I) 的描述而定义, 以上针对通式 (I) 化合物已经指出的相同的优选实施方式也适用。

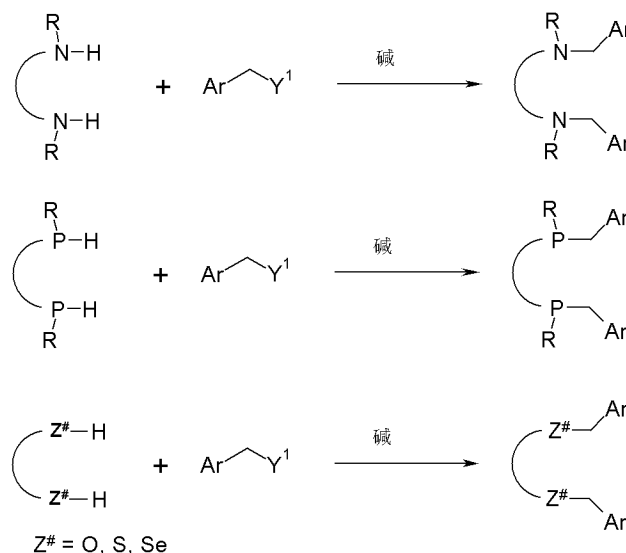
[0138] 通式 (Ia) 的化合物可以带正电荷、带负电荷或不带电荷, 优选不带电荷。

[0139] 原则上可以通过多种不同的方法制备本发明的通式 (I) 的化合物。然而, 如下所述的方法已经证明是特别有利的。

[0140] 该配体合成例如可以通过使仲胺、仲膦、醇、硫醇或硒醇与芳基甲基  $-Y^1$  化合物反应而进行, 其中  $Y^1$  代表适当的离去基团 (方案 1)。离去基团  $Y^1$  的例子尤其是  $-\text{OTs}$ 、 $-\text{OMs}$ 、 $-\text{OTf}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$  和  $-\text{I}$ 。为此目的, 可以加入缩合试剂例如缚酸助剂, 或可以加入催化剂。当使用不同的配体前体时产生的异构体可以通过标准方法分离, 例如分级的重结晶或色谱法。

[0141] 方案 1:

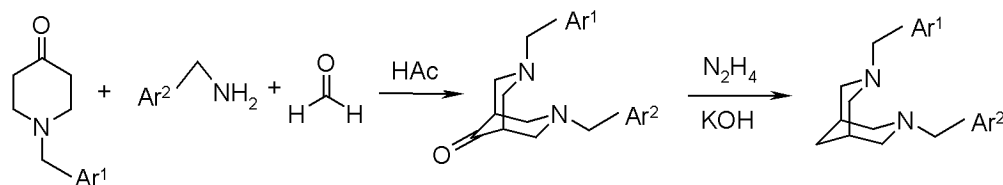
[0142]



[0143] 在衍生于双哌啶的双环配体情况下, 除通过双曼尼希 (Mannich) 反应得到对称的配体之外, 也可以专门地合成非对称的配体 (方案 2)。

[0144] 方案 2:

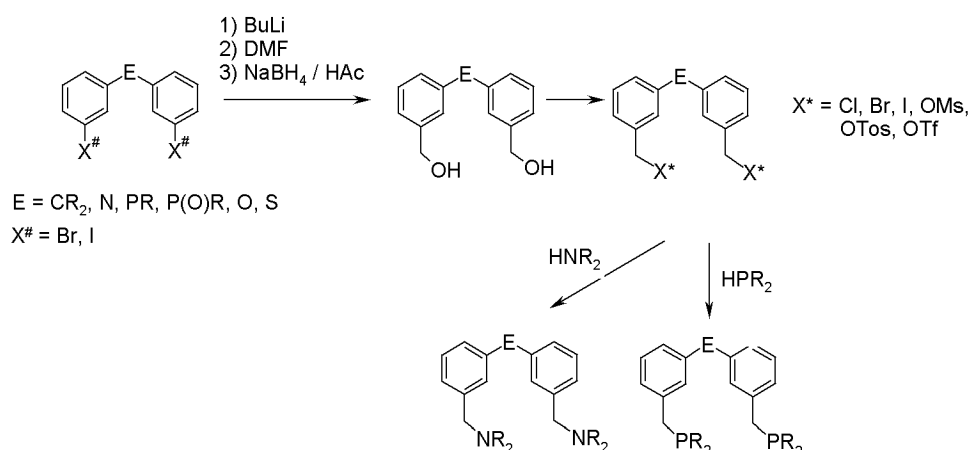
[0145]



[0146] 显示于方案 3 中的配体化合物可以从 3,3'-卤素-取代的二芳基甲烷、-胺、-醚、-硫醚等开始, 经如下顺序反应获得: 锂化, 甲酰化, 还原为醇, 随后使羟基转化为离去基团, 例如  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{OMs}$ 、 $\text{OTs}$ 、 $\text{OTf}$ , 并通过  $\text{N}$  或  $\text{P}$  亲核试剂取代该离去基团。如果用于最后步骤中的亲核试剂是仲二胺, 仲氨基膦或仲二膦, 而不是仲单胺或仲单膦, 则获得环状的四齿配体。类似的反应不仅对于胺和膦是可能的, 而且对于醇、硫醇或硒醇也是可能的, 其中利用单官能的亲核试剂同样获得了开链的四齿配体, 和利用双官能的亲核试剂获得了环状的四齿配体。

[0147] 方案 3:

[0148]



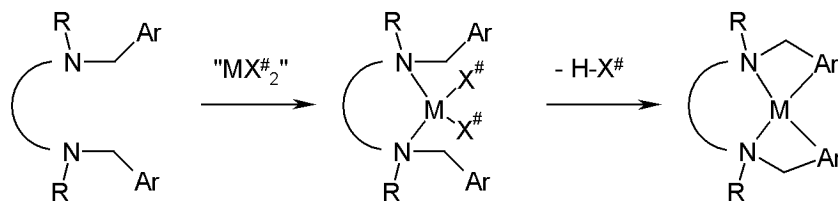
[0149] 用于制备所述金属络合物的通用的合成步骤显示于方案 4 和 5 中。

[0150] 所述配体与相应的通常作为适当的金属盐溶液或以有机金属前体形式使用的金属化合物反应导致本发明的通式 (I) 的化合物, 所述金属盐例如为  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{Pt}(\text{NMe})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ 、 $\text{AuCl}_3$ , 所述有机金属前体例如为  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ 、 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  或  $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ 。该反应可以在酸 (例如氢卤酸、磷酸或有机羧酸) 或碱 (例如有机羧酸盐、碳酸盐、磷酸盐、醇化物、醇盐) 存在下进行。如果需要, 加入路易斯酸 (例如卤化铝或银盐) 以活化该环金属化。如果需要, 该中间体化合物本身也可以被分离, 和然后将其进一步转化为本发明的化合物。利用缩甲缩醛消去  $\text{HX}$  的反应也可以在溶液中以纯粹的热引发方式进行, 在熔体中进行, 或作为固态反应进行。

[0151] 对于未显示在方案 4 和 5 中的含 O、S 或 Se 的配体也能够类似地使用该方法。

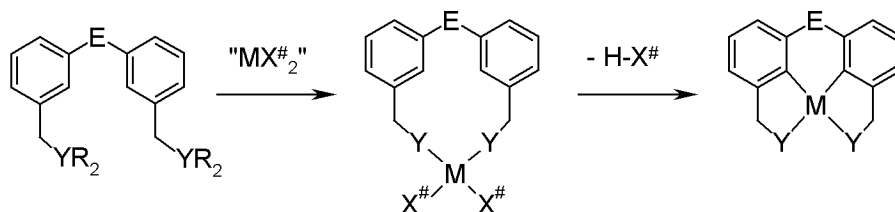
[0152] 方案 4:

[0153]

[0154]  $X^\# = \text{F, Cl, Br, I, OR, OOCR, 烷基, 芳基, NR}_3, \text{PR}_n, \text{烯基, H}$ 

[0155] 方案 5:

[0156]

[0157]  $Y = \text{N, P}$ [0158]  $X^\# = \text{F, Cl, Br, I, OR, OOCR, 烷基, 芳基, NR}_3, \text{PR}_x, \text{烯基, H}$ 

[0159] 因此, 本发明涉及制备本发明通式 (Ia) 配体化合物的方法, 优选按照以上描述的

方案 1 至 3 中的反应途径之一进行。

[0160] 本发明同样涉及制备本发明化合物的方法, 优选根据显示于方案 4 和 5 中的两个反应途径之一进行, 特征在于使通式 (Ia) 的自由配体与金属化合物优选上述提及的化合物反应。

[0161] 此外, 可以使用金属化合物, 特别是铱化合物, 所述的化合物除醇化物之外, 也可以带有卤化物和 / 或羟基和 / 或酮酮化物基团。这些化合物也可以是带电荷的。特别适合作为原料的铱化合物公开在 W004/085449 中。例如  $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$  是特别适当的。

[0162] 这些方法能够高纯度地, 优选大于 99% 地 (借助于  $^1\text{H-NMR}$  和 / 或 HPLC 确定) 获得本发明的通式 (I) 的化合物。

[0163] 上面描述的本发明的化合物, 特别是被活性基团取代或官能化的化合物, 可作为制备相应的低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。

[0164] 在本发明意义上的低聚物表示具有三至九个重复单元的化合物。在本发明意义上的聚合物被认为是指具有十个或更多个重复单元的化合物。

[0165] 因此, 本发明还涉及包含一种或多种通式 (I) 的化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物, 其中本发明的化合物具有一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键。在所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物中与相邻的单体单元结合的这些键能够存在于任何希望的与  $\text{R}^{\text{B}}$ 、 $\text{R}^{\text{C}}$  或  $\text{R}^1$  结合的键的位置处。取决于通式 (I) 化合物的连接, 该化合物因此是低聚物或聚合物侧链的组成部分或主链的组成部分。所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。所述低聚物或聚合物可以是线性、支化或树枝状的。

[0166] 为制备所述低聚物或聚合物, 可使通式 (I) 的官能化的化合物均聚或与其它单体共聚。优选如下的共聚物, 其中通式 (I) 的化合物优选存在的比例为 0.01 至 50 摩尔%, 特别优选比例为 0.1 至 20 摩尔%。形成聚合物骨架的适当和优选的共聚单体选自芴 (例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺二芴 (例如根据 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181)、对苯撑 (例如根据 WO 92/18552)、咔唑 (例如根据 WO 04/070772 或 WO 04/113468)、噻吩 (例如根据 EP 1028136)、二氢菲 (例如根据 WO 05/014689)、顺式的和反式的茛并芴 (例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412)、酮 (例如根据 WO 05/040302)、菲 (例如根据 WO 05/104264 或 W007/017066), 或也可以是多个这些单元。这些单元的比例总计优选在至少 50 摩尔%的范围。所述聚合物、低聚物和树枝状聚合物也可以包含其它单元, 例如空穴传输单元, 特别是基于三芳基胺的那些, 和 / 或电子传输单元。

[0167] 包含通式 (I) 化合物的该类型聚合物、低聚物或树枝状聚合物可用于电子器件中, 特别是用于 OLED 中, 特别是发光体层中。例如可以通过从溶液中涂覆 (旋涂或印刷方法) 制备聚合物发光体层。

[0168] 本发明还涉及通式 (I) 的化合物或上面描述的低聚物、聚合物或树枝状聚合物在电子器件中优选作为发光化合物的用途。电子器件的优选实施方式是有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光学探测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser), 特别优选有机电致发光器件 (OLED)。

[0169] 本发明还涉及本发明的化合物优选在电子器件相应的层中作为电荷传输材料和/或电荷注入材料的用途。该层例如可以是空穴传输层、空穴注入层、电子传输层或电子注入层。本发明的化合物也可以用作电荷阻挡材料或基质材料。

[0170] 本发明还涉及电子器件, 优选有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光学探测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser), 特别优选有机电致发光器件, 其包含一种或多种通式 (I) 的化合物。此处的电子器件包括阳极、阴极和至少一个包含至少一种有机或有机金属化合物的层。然而, 所述器件可以另外还包含无机材料。

[0171] 本发明的化合物优选存在于电子器件中的一个或多个层之内。

[0172] 因此, 本发明还涉及包含至少一种通式 (I) 的化合物的层。

[0173] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层, 它也可以包括其它的层, 例如在每种情况下, 一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机 p/n 结。同样可以将具有例如激子阻挡功能的夹层引入两个发光层之间。然而, 应当指出这些层的每一个不必都存在。这些层也可以包含尤其是通式 (I) 的化合物。

[0174] 在本发明的优选实施方式中, 本发明的化合物用作发光层中的发光体, 或用作电荷传输层中的电荷传输化合物。所述有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层, 其中至少一个层, 可以是发光层或另外的层, 包含至少一种通式 (I) 的化合物。如果存在多个发光层, 则优选这些总共具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值, 导致总体上白色发光, 其中白色发光的特征为 CIE 色坐标在 0.28/0.29-0.45/0.41 范围内, 即, 能够发荧光或发磷光的各种发光化合物用于该发光层中。特别优选三层体系, 其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光 (对于基本结构, 例如见 WO 05/011013)。

[0175] 如果通式 (I) 的化合物用作发光层中的发光化合物, 则它优选与一种或多种基质材料结合使用。然而, 该化合物也可以在发光层中作为纯物质使用。

[0176] 基于发光体和基质材料的全部混合物, 所述发光体材料和所述基质材料的混合物包含 1 至 99 体积%, 优选 2 至 90 体积%, 特别优选 3 至 40 体积%, 尤其是 5 至 15 体积% 的发光体化合物。相应地, 基于发光体和基质材料的全部混合物, 所述混合物包含 99 至 1 体积%, 优选 98 至 10 体积%, 特别优选 97 至 60 体积%, 尤其是优选 95 至 85 体积% 的基质材料。

[0177] 有机电致发光器件的发光层也可以包括含多种基质材料 (混合的基质体系) 和/或多种掺杂剂的体系。同样, 在这种情况下, 所述掺杂剂通常是在所述体系中比例较小的材料, 和所述基质材料是在所述体系中比例较大的材料。然而, 在个别情况下, 在所述体系中的单个基质材料的比例可以小于单个掺杂剂的比例。

[0178] 在本发明的优选实施方式中, 所述电子器件的发光层包含两种或更多种不同的, 特别优选两种不同的基质化合物 (混合的基质体系)。如果所述发光层包含两种不同的基质材料, 则这些优选存在的比例为 1 : 10 至 1 : 1, 特别优选比例为 1 : 4 至 1 : 1。所述混合的基质体系可以包含一种或多种不同的掺杂物。优选的掺杂物是本发明的通式 (I) 的化合物。根据本发明, 在作为整体的混合物中一种掺杂剂化合物或多种掺杂剂化合物一起

的比例为 0.1 至 50.0 体积%，优选的比例为 0.5 至 20.0 体积%。相应地，在作为整体的混合物中，基质组分一起的比例为 50.0 至 99.9 体积%，优选的比例为 80.0 至 99.5 体积%。

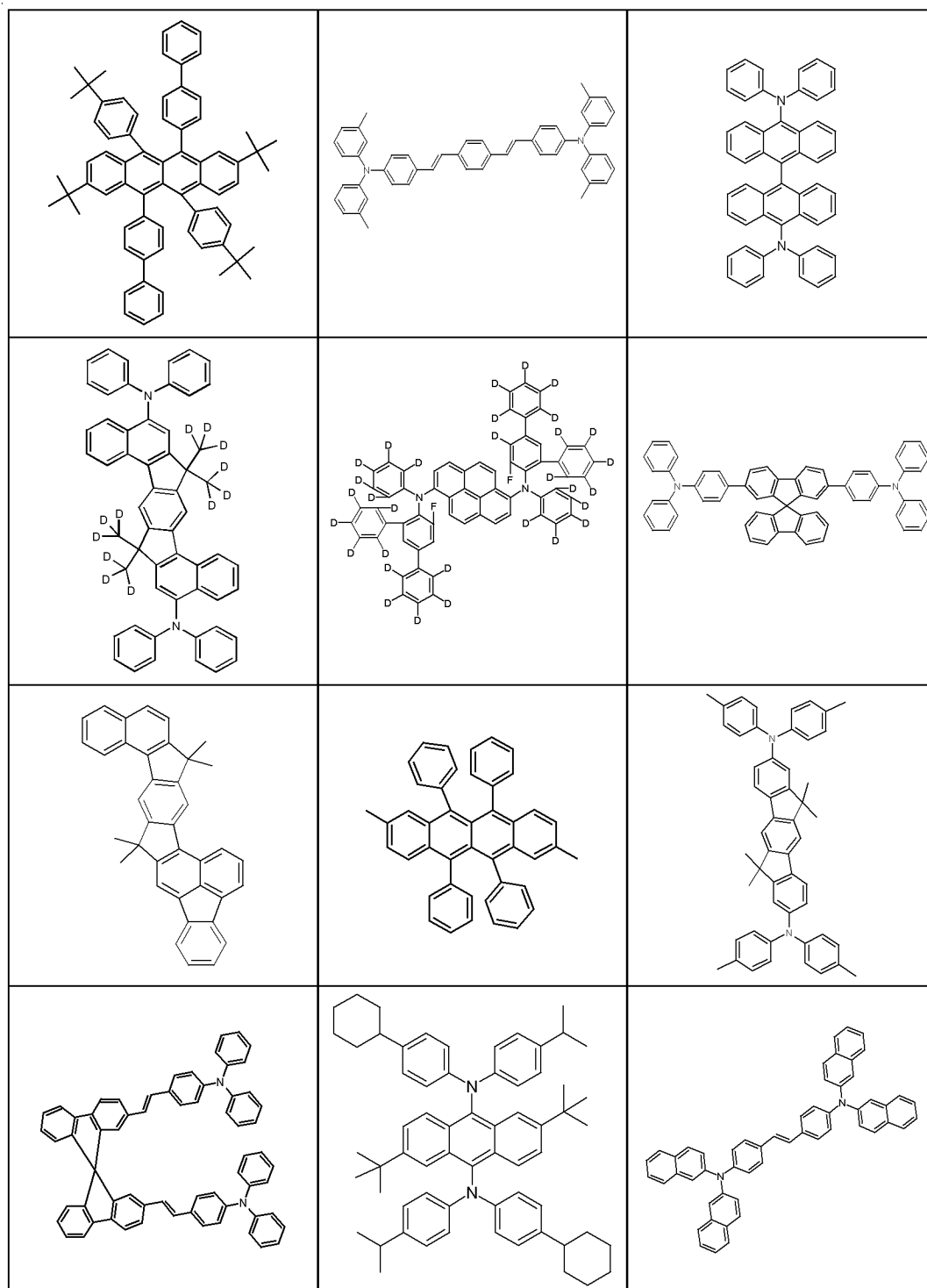
[0179] 优选的基质材料是唑啉衍生物（例如 CBP (N, N-二唑啉基联苯) 或根据 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP1205527 或 WO 08/086851 的化合物），三芳基胺，氮杂唑啉（例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160），吡啶并唑啉衍生物，例如根据 WO 07/063754 或 WO 08/056746，酮（例如根据 WO 04/093207 或根据 DE 102008033943），氧化膦，亚砷和砷（例如根据 WO 05/003253），低聚亚苯基，芳族胺（例如根据 US 2005/0069729），双极性基质材料（例如根据 WO 07/137725），硅烷（例如根据 WO 05/111172），氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯，例如根据 WO 06/117052，三嗪衍生物，例如根据 DE 102008036982，WO07/063754 或 WO 08/056746，锌络合物（例如根据 DE102007053771），铝络合物（例如 BA1q），二氮杂硅杂环戊二烯和四氮杂硅杂环戊二烯衍生物，例如根据 DE 102008056688，茚并唑啉衍生物，例如根据未公布的申请 DE 102009023155.2 和 DE102009031021.5，或二氮杂磷杂环戊二烯，例如根据未公布的申请 DE102009022858.6。

[0180] 在本发明的电子器件中优选用于各自功能的材料或用于各自功能层的材料显示如下。

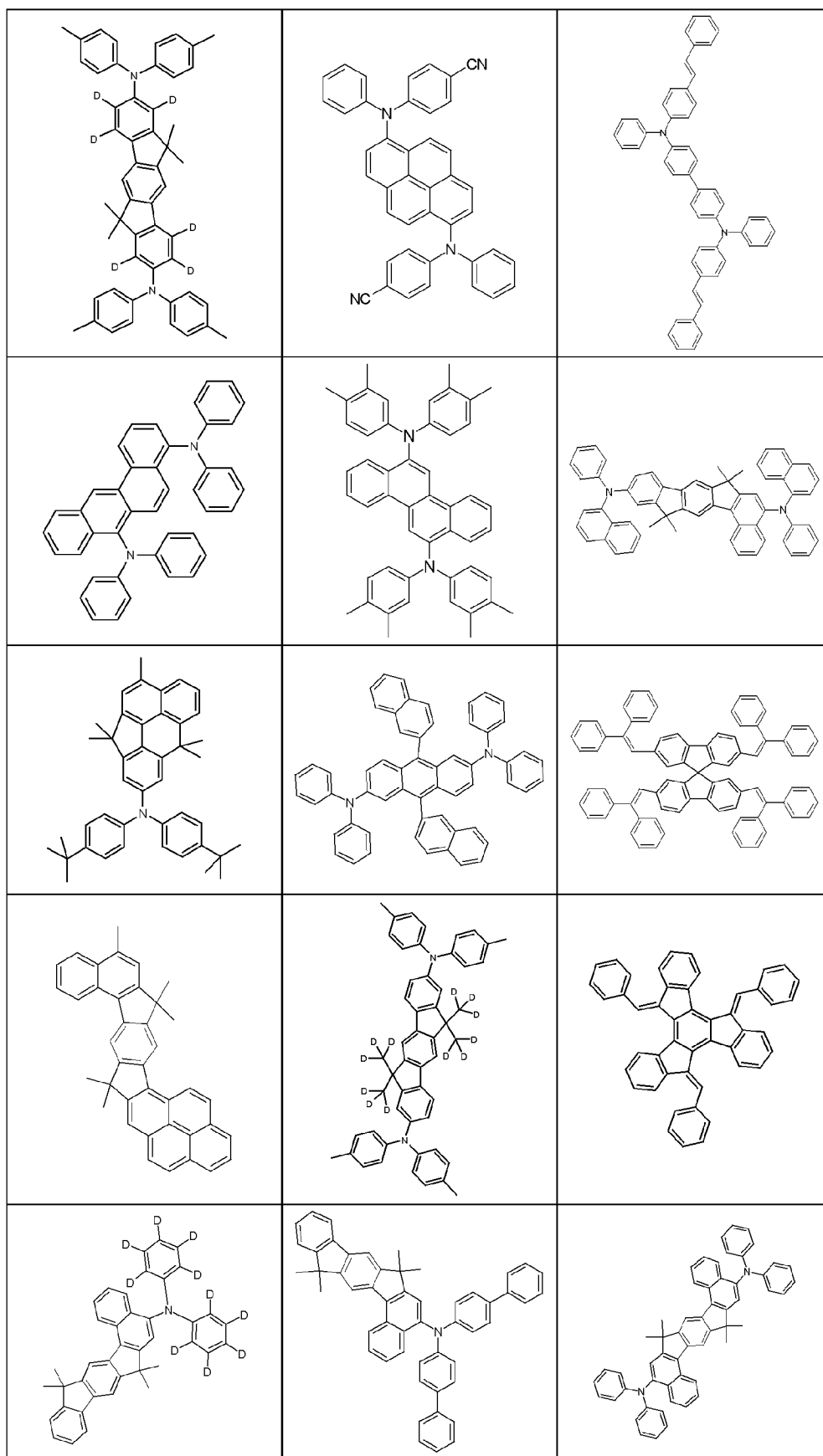
[0181] 优选的荧光发光体材料选自如下的类别：单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苊，其也可以被进一步取代。类似于胺定义相应的膦和醚。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接地键合到氮上的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳香或杂芳族环系中的至少一个优选是稠环系，其特别优选具有至少 14 个芳族环原子。其优选的例子是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳香芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9- 位键合的化合物。芳族蒽胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9,10- 位键合的化合物。与其类似地定义芳族芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺，其中所述二芳基氨基优选与芘在 1- 位或在 1,6- 位键合。进一步优选的发光体材料选自茚并芴胺或茚并芴二胺，例如根据 WO 06/122630，苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，例如根据 WO 08/006449，和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，例如根据 WO 07/140847。选自苯乙烯基胺类的发光体材料的例子是取代或未取代的三苊胺或描述于 WO06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO07/115610 中的发光体材料。此外优选公开在申请 DE 102008035413 中的耦合的烃。

[0182] 此外适当的发光体材料是以下表中描绘的结构，和公开在 JP06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US2005/0260442 和 WO 04/092111 中的这些结构的衍生物。

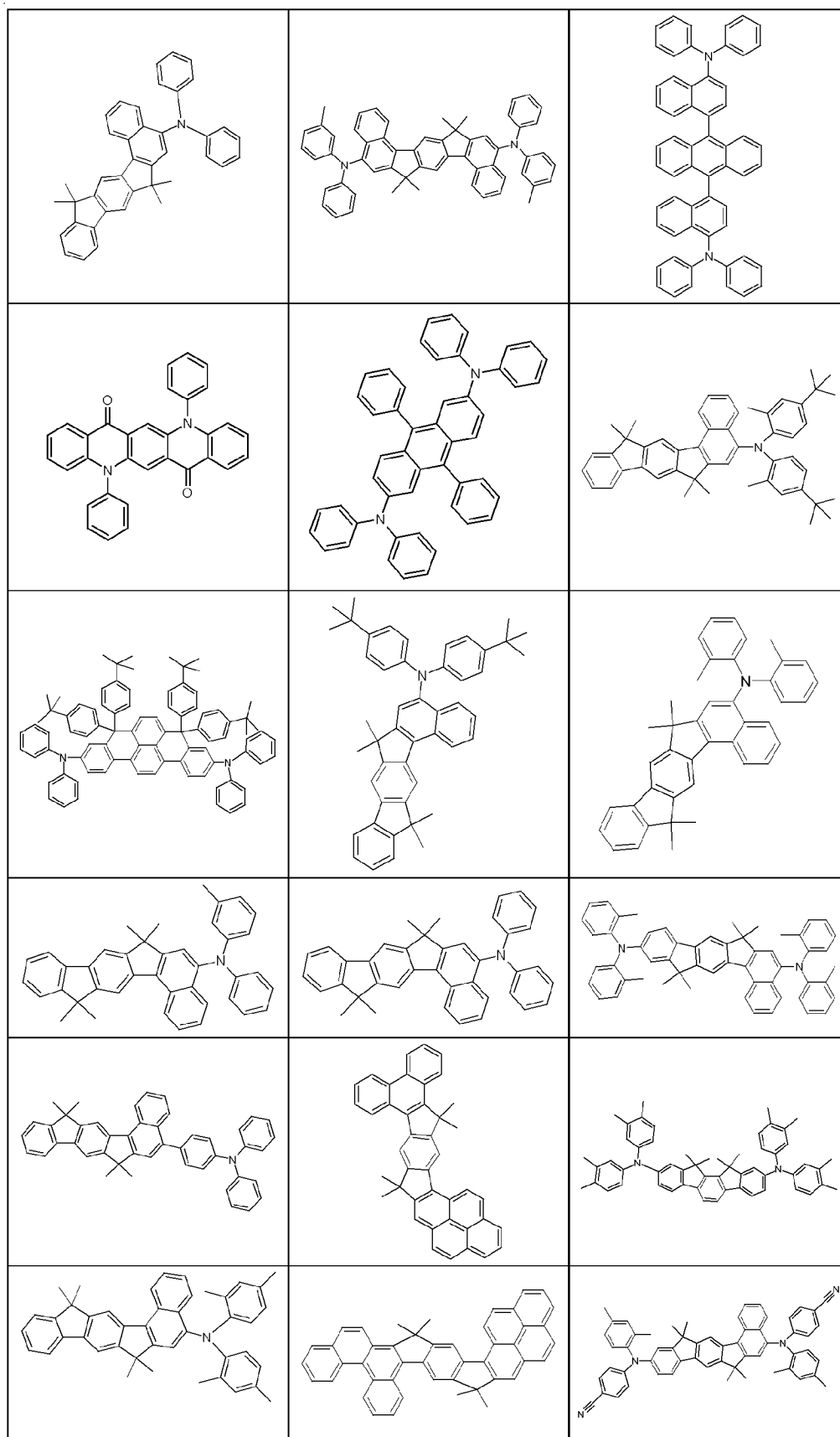
[0183]



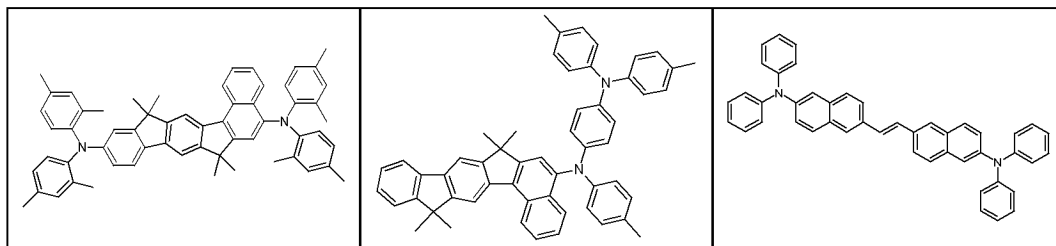
[0184]



[0185]



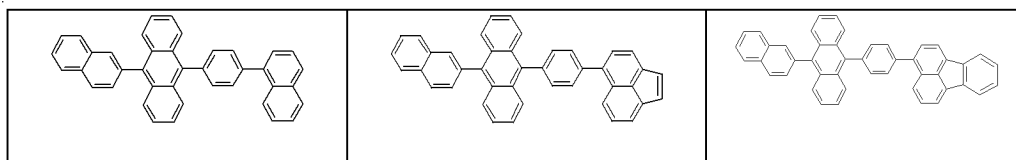
[0186]



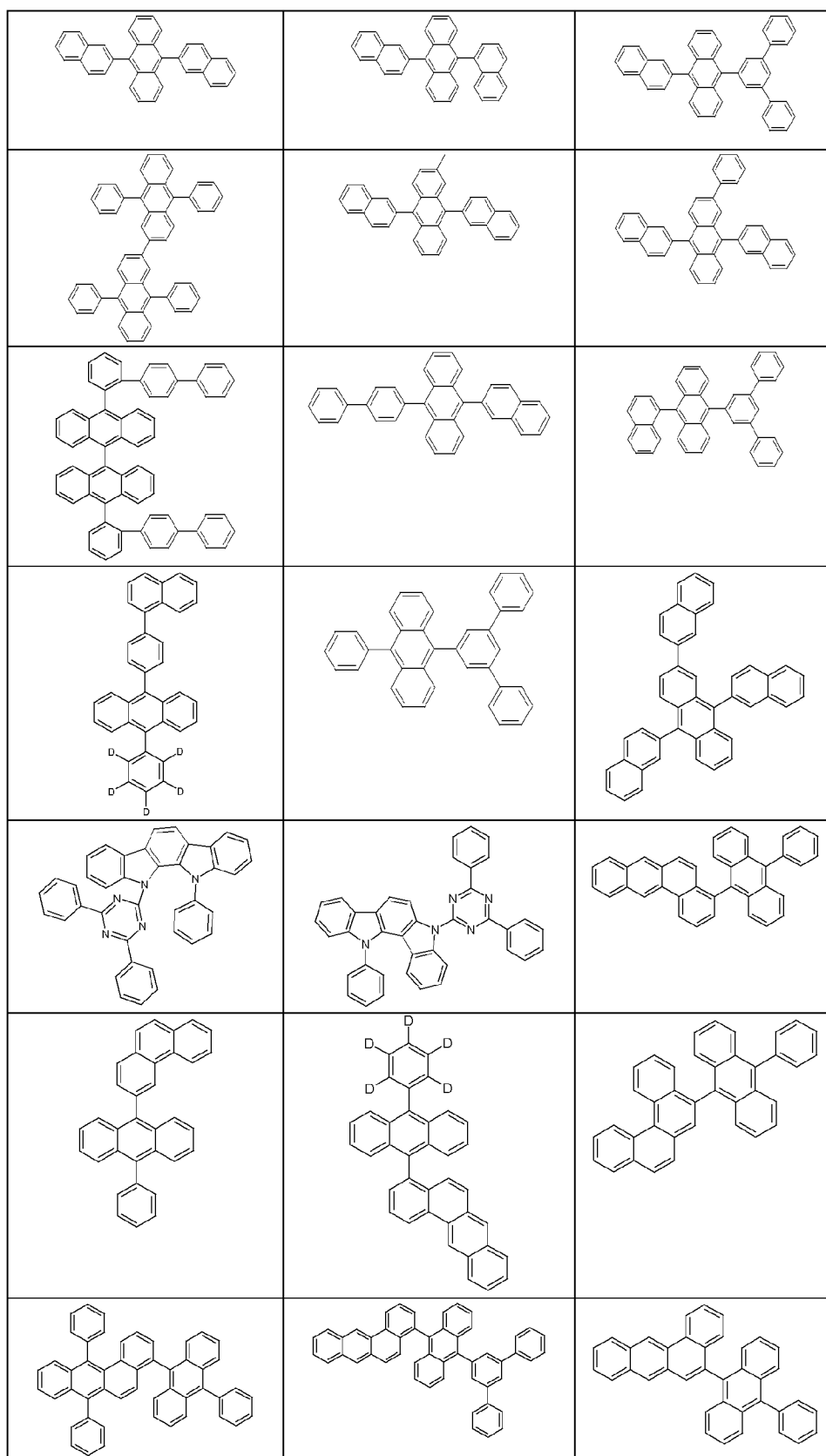
[0187] 对于荧光掺杂剂, 优选可用的基质材料是多种类别的物质的材料。优选的基质材料选自如下类别: 低聚亚芳基 (例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7' - 四苯基螺二芴, 或二萘基蒽), 特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基, 低聚亚芳基亚乙烯基 (例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺 -DPVBi), 多足金属络合物 (例如根据 WO 04/081017), 空穴传输化合物 (例如根据 WO 04/058911), 电子传输化合物, 特别是酮、氧化膦、亚砷等 (例如根据 WO 05/084081 和 WO 05/084082), 阻转异构体 (例如根据 WO 06/048268), 硼酸衍生物 (例如根据 WO06/117052), 或苯并蒽 (例如根据 WO 08/145239)。此外, 适当的基质材料优选是本发明的化合物。除本发明的化合物之外, 特别优选的基质材料选自如下的类别: 低聚亚芳基, 其包含萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘或者这些化合物的阻转异构体, 低聚亚芳基亚乙烯基, 酮, 氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如包含蒽、苯并蒽、苯并菲和 / 或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基类。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0188] 优选对于荧光掺杂剂适当的基质材料例如是以下表中描绘的材料, 和公开在 WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 和 US 2005/0211958 中的这些材料的衍生物。

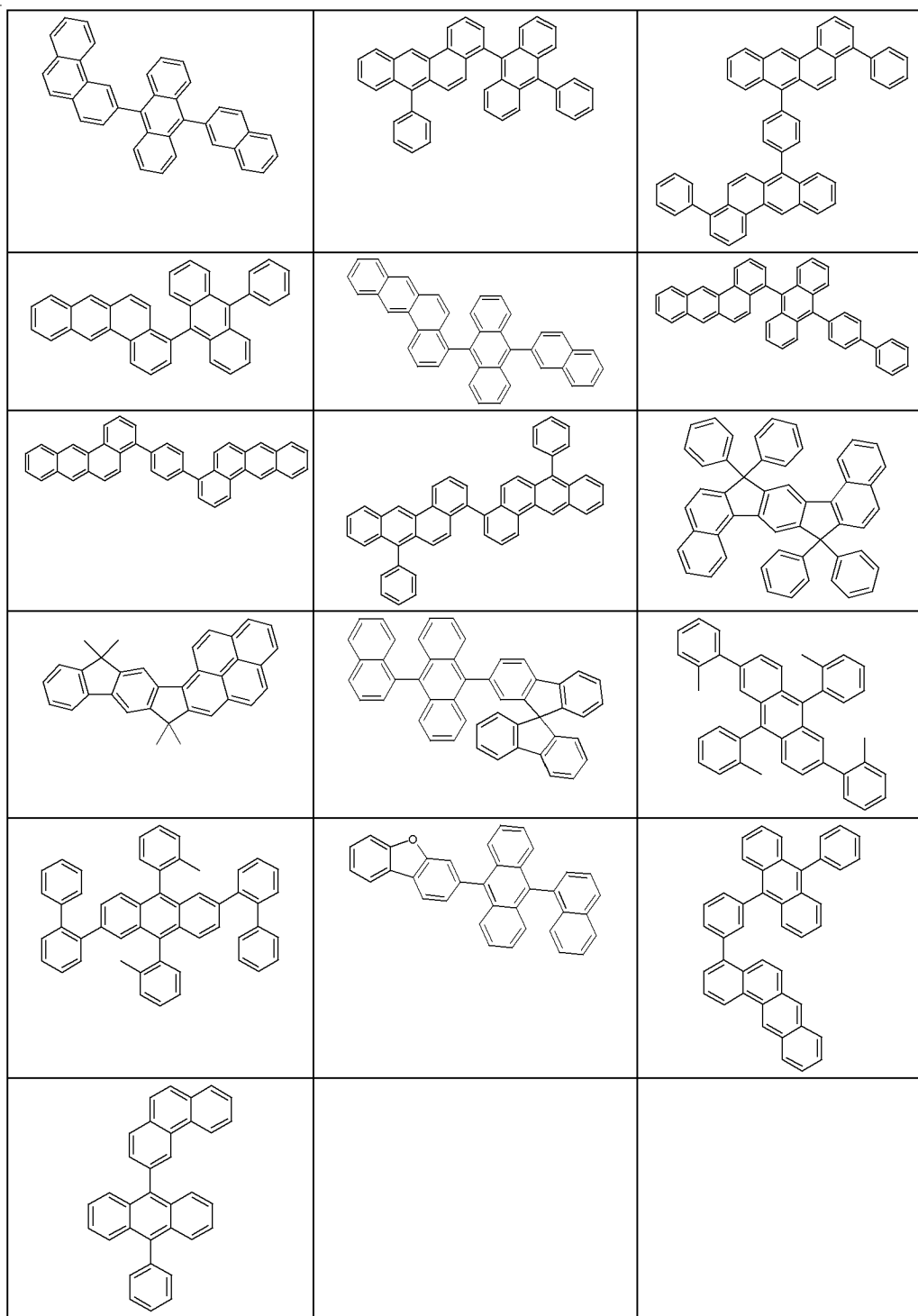
[0189]



[0190]



[0191]



[0192] 可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层中或电子传输层中的适当的电荷传输材料,除本发明的化合物之外,例如是在 Y. Shirota 等人在 Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010 中公开的化合物,或现有技术用于这些层中的其它材料。

[0193] 可用于本发明电致发光器件中空穴传输或空穴注入层中的优选的空穴传输材料的实例是茚并芴胺和衍生物(例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896),公开在 EP 1661888 中的胺衍生物,六氮杂苯并菲衍生物(例如根据 WO 01/049806),含稠合芳族化合物的胺衍生物(例如根据 US 5,061,569),公开在 WO 95/09147 中的胺衍生物,单苯并茚并芴胺(例如根据 WO 08/006449)或二苯并茚并芴胺(例如根据 WO 07/140847)。其它

适当的空穴传输和空穴注入材料是以上描绘的化合物的衍生物,如在 JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP1661888、JP 2006/253445、EP 650955、WO 06/073054 和 US5061569 中公开的。

[0194] 此外适当的空穴传输或空穴注入材料例如是显示于以下表中的材料。

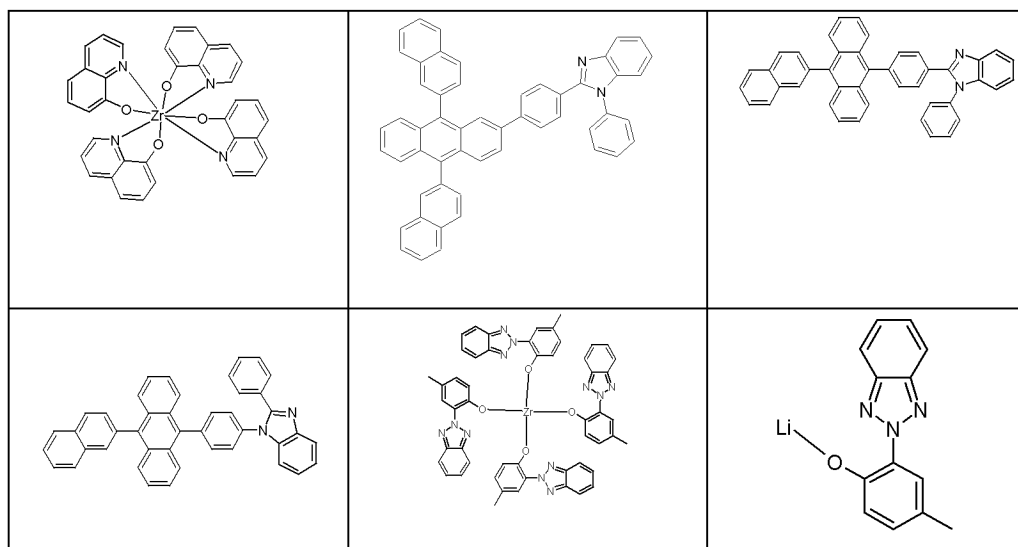
[0195]

|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

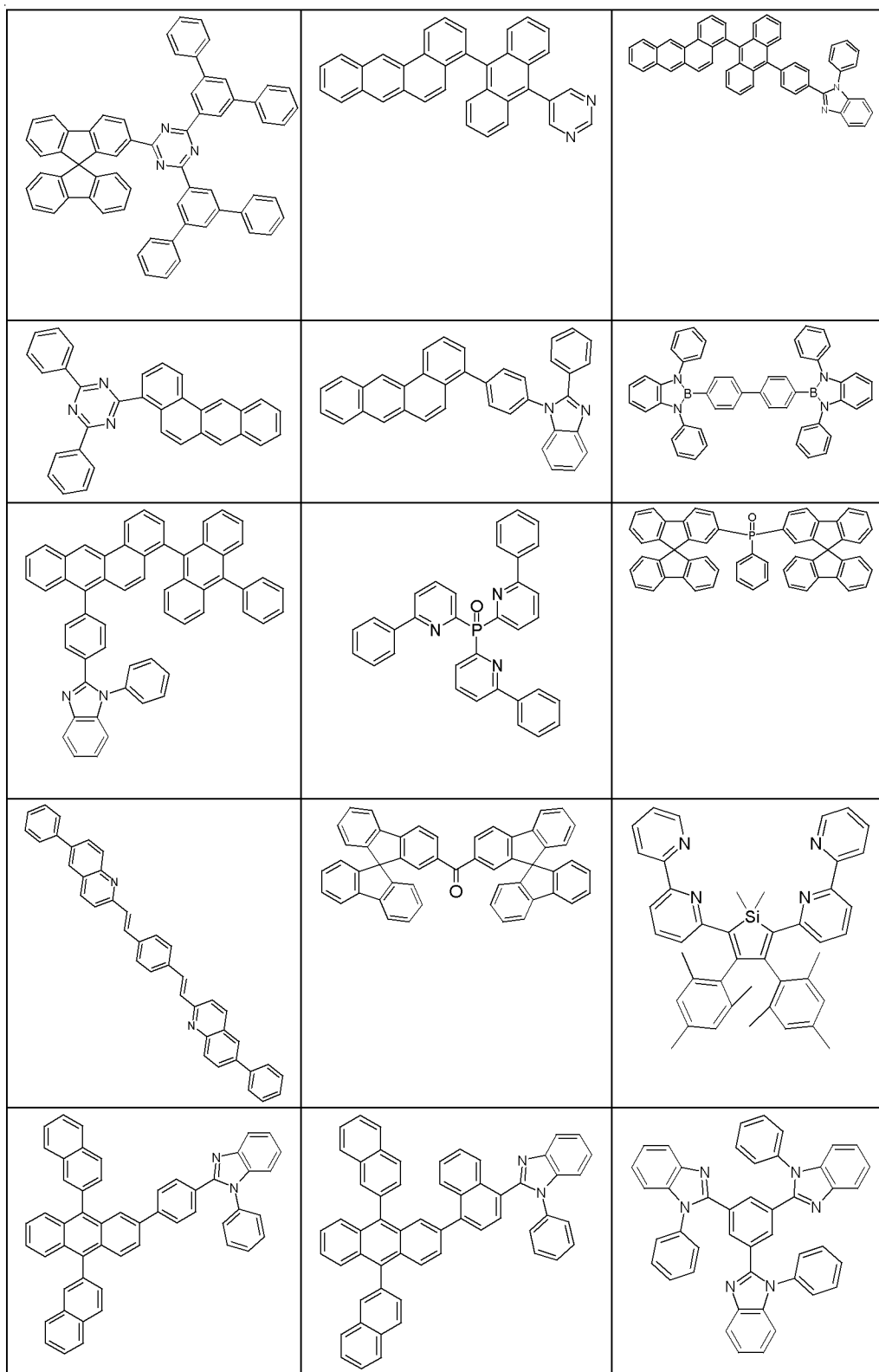
[0196] 可用于本发明电致发光器件中的适当的电子传输或电子注入材料,除本发明的化合

物之外,例如是显示于以下表中的材料。其它适当的电子传输和电子注入材料例如是 AlQ<sub>3</sub>、BAIQ、LiQ 和 LiF。

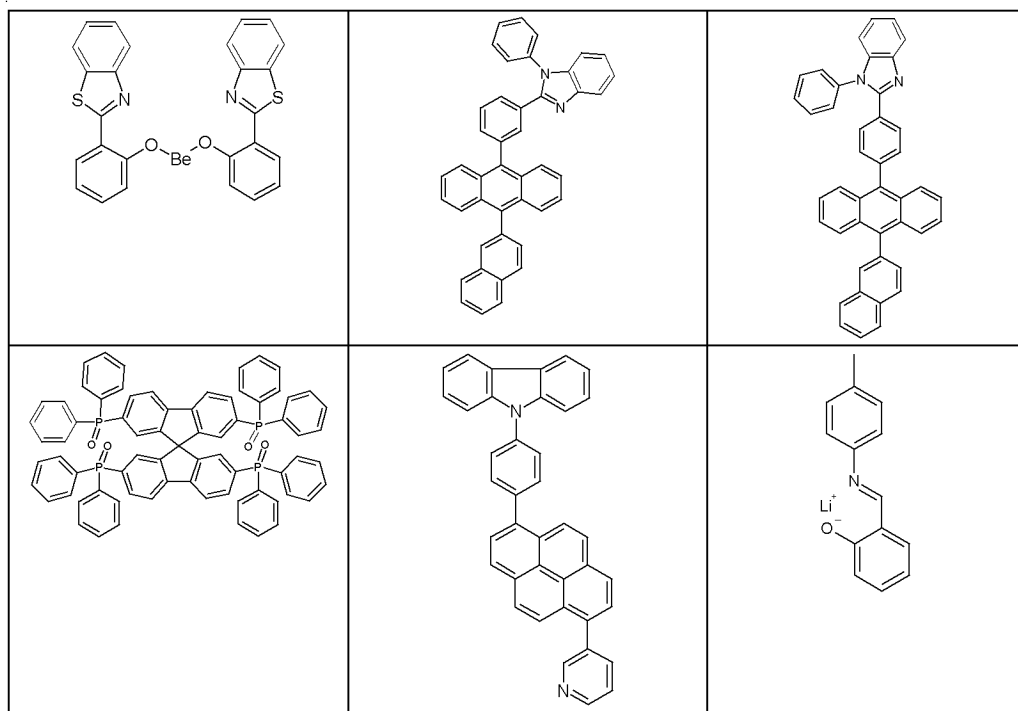
[0197]



[0198]



[0199]



[0200] 所述有机电致发光器件的阴极优选包括具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。同样适当的是包含碱金属或碱土金属和银的合金,例如包含镁和银的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag或Al,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ba/Ag。也可以优选在金属阴极和所述有机半导体之间引入具有高介电常数材料的薄的夹层。适合于该目的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。此外,8-羟基喹啉锂(LiQ)可用于该目的。该层的层厚度优选为0.5至5nm。

[0201] 所述阳极优选包括具有高逸出功的材料。优选所述阳极具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以便于有机材料辐射(有机太阳能电池),或光的耦合输出(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化锡铟(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物。

[0202] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化,提供以电接触和最后密封,因为在水和/或空气存在下本发明器件的寿命会缩短。

[0203] 此外优选如下有机电致发光器件,其中通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在低于10<sup>-5</sup>毫巴,优选低于10<sup>-6</sup>毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,初压也可以甚至更低,例如低于10<sup>-7</sup>毫巴。

[0204] 还优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或者借助于载气升华施加一个或多个层,其中,在10<sup>-5</sup>毫巴至1巴的压力下施加所述材料。该方

法中的特别的例子是 OVJP (有机蒸气喷印) 方法, 其中所述材料通过喷嘴直接施加, 并且因此是结构化的 (例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0205] 此外优选如下有机电致发光器件, 其特征在于从溶液中例如通过旋涂, 或通过任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷, 但是特别优选 LITI (光引发热成像, 热转印) 或者喷墨印刷产生一个或多个层。为了该目的需要例如通过适当的取代获得可溶化合物。

[0206] 本领域普通技术人员通常知道这些方法, 并且能够在不需要付出实质性的试验努力的情况下, 将其应用于包含至少一种通式 (I) 化合物的有机电致发光器件中。

[0207] 最后, 应当指出本发明上述提到的化合物的所有优选的特征和没有明确地作为优选提及的所有的特征, 它们在电子器件中的用途和电子器件本身能够依照要求彼此结合。所有得到的组合同样是本发明的一部分。

[0208] 本发明的化合物由于以下的一个或多个优点而显著优于现有技术:

[0209] • 与现有技术中许多当升华时经受部分或完全的热分解的金属络合物相反, 本发明的化合物具有高的热稳定性。

[0210] • 包含本发明化合物作为发光材料的有机电致发光器件具有长的寿命。

[0211] • 当在有机电致发光器件中使用时, 可获得具有深蓝色、高效红色或同样绿色发光颜色和长寿命的蓝色、红色和绿色磷光络合物。特别是在蓝色磷光器件的情况下, 仍有相对于现有技术改进的需要, 尤其是色坐标和寿命方面的改进。

[0212] 以下实施例旨在更详细地说明本发明而不限本发明。本领域普通技术人员能够在不需要创造性劳动的情况下合成本发明另外的化合物并将它们用于电子器件中。

[0213] 特别是, 相关实施例所基于的化合物的特征、性能和优点也能适用于其它没有详细指出但落入权利要求保护范围的化合物, 除非在别处另外提及。

## 具体实施方式

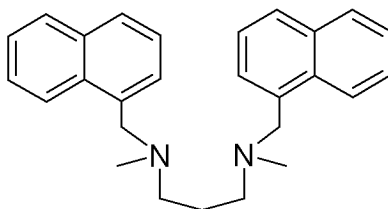
[0214] 实施例

[0215] 除非另外注明, 以下合成在保护气体气氛下在干燥溶剂中进行。溶剂和试剂可购自 ALDRICH 或 ABCR。

[0216] 实施例 1 :Pt 络合物 1

[0217] A) N, N' - 二甲基 -N, N' - 双萘 -1- 基甲基丙烷 -1, 3- 二胺:

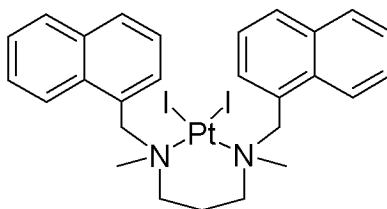
[0218]



[0219] 将 3.5g (147 毫摩) 氢化钠悬浮在 100ml DMF 中。将 5.0g (49 毫摩) N, N' - 二甲基 -1, 3- 丙二胺和 50ml DMF 的混合物逐滴加入该悬浮液中。当加入完成后, 逐滴缓慢加入 18.7g (106 毫摩) 1- 氯甲基萘, 将该混合物逐步地加热到 100℃, 在 100℃ 下搅拌另外的 4h, 然后使其冷却, 将该批料倒入 1L 的 2N NaOH 水溶液中, 使用 300ml DCM 萃取该水相三次, 使用 500ml 水洗涤合并的有机相两次, 使用硫酸镁干燥该有机相, 然后在真空下蒸发。产率:

17.3g(45 毫摩), 92.3%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 95%。

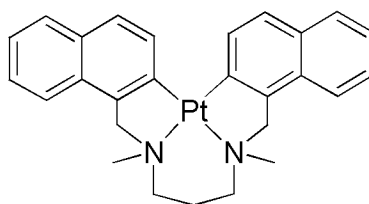
[0220] B) N, N' - 二甲基 -N, N' - 双萘 -1- 基甲基丙烷 -1,3- 二氨基 - 二碘化铂 (II) :  
[0221]



[0222] 将 3.2g(7.7 毫摩) 四氯铂酸钾溶解在 120ml 水中, 在搅拌下加入 6.9g 57 重量% 的碘化氢水溶液。在该混合物已经搅拌 2h 之后, 加入 120ml 甲醇, 然后将 950mg(14.4 毫摩) 氢氧化钾丸粒 (85%) 在 30ml 水中的溶液加入到该溶液中, 将该混合物搅拌另外的 5 分钟, 然后在 30 分钟时间内逐滴加入 3.0g(7.7 毫摩) N, N- 二甲基 -N, N' - 双萘 -1- 基甲基丙烷 -1,3- 二胺在 100ml 甲醇中的溶液, 然后将该混合物加热回流 4h。冷却之后, 利用抽吸过滤掉橄榄色的固体, 将该固体每一次使用 100ml 甲醇 / 水 (1 : 1, v/v) 洗涤三次, 和每一次使用 100ml 甲醇洗涤三次, 然后在真空下干燥。产率 : 5.6g(6.8 毫摩), 88.3%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99%。

[0223] C) Pt 络合物 1 :

[0224]

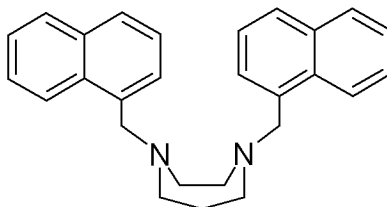


[0225] 将 1.67g(2.0 毫摩) N, N- 二甲基 -N, N' - 双萘 -1- 基甲基丙烷 -1,3- 二氨基二碘化铂 (II) 和 254mg(2.1 毫摩) 氟化银 (I) 在 10ml 环丁酮中的悬浮液在 50℃ 下搅拌 24h。然后将该混合物利用 THF 使用硅胶色谱分离, 使获得的固体在 330℃ 在真空下 ( $10^{-5}$  毫巴) 下升华。产率 : 208mg(0.36 毫摩), 18.1%, 构型异构体的混合物, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99.5%。

[0226] 实施例 2 : Pt 络合物 2

[0227] A) 1,4- 双萘 -1- 基甲基二氮杂环庚烷 :

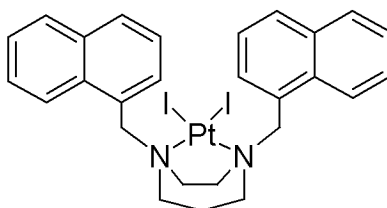
[0228]



[0229] 将 25.0g(250 毫摩) 高哌嗪、63.6g(600 毫摩) 碳酸钠、91.9g(520 毫摩) 1- 氯甲基萘和 1000 乙醇的混合物加热回流 16h。冷却之后, 在真空下将反应混合物中的溶剂除去, 将 500ml DCM 和 300ml 10.5N 的氢氧化钠溶液加入到残余物中, 分离有机相, 使用 300ml 水洗涤一次, 使用硫酸镁干燥, 然后在真空下蒸发。产率 : 86.4g(227 毫摩), 90.8%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 95%。

[0230] B) 1,4-双萘-1-基甲基二氮杂环庚烷二碘化铂(II) :

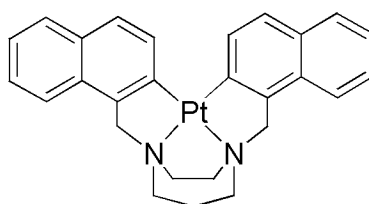
[0231]



[0232] 类似于实施例 1B) 的步骤,使用 2.9g(7.7 毫摩)1,4-双萘-1-基甲基二氮杂环庚烷代替 3.0g(7.7 毫摩)N,N-二甲基-N,N'-双萘-1-基甲基丙烷-1,3-二胺。产率:5.3g(6.4 毫摩),83.1%,根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99%。

[0233] C)Pt 络合物 2 :

[0234]

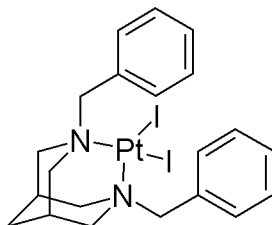


[0235] 类似于实施例 1C) 的步骤,使用 1.66g(2.0 毫摩)1,4-双萘-1-基甲基二氮杂环庚烷二碘化铂(II)代替 1.67g(2.0 毫摩)N,N-二甲基-N,N'-双萘-1-基甲基丙烷-1,3-二氨基二碘化铂(II)。升华:  $p = 10^{-5}$  毫巴,  $T = 325^\circ\text{C}$ 。产率:251mg(0.44 毫摩),21.8%,根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99.5%。

[0236] 实施例 3 :Pt 络合物 3

[0237] A) 1,4-双苯-1-基甲基双哌啶二碘化铂(II) :

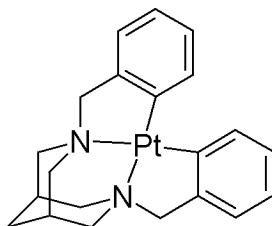
[0238]



[0239] 类似于实施例 1B) 的步骤,使用 2.4g(7.7 毫摩)N,N'-二苄基-双哌啶[59009-71-9]代替 3.0g(7.7 毫摩)N,N-二甲基-N,N'-双萘-1-基甲基丙烷-1,3-二胺。产率:5.5g(7.3 毫摩),94.8%,根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99.5%。

[0240] B)Pt 络合物 3 :

[0241]



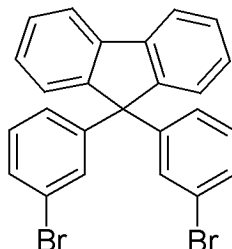
[0242] 类似于实施例 1C) 的步骤,使用 1.51g(2.0 毫摩)1,4-双亚苯-1-基甲基双哌啶二碘化铂(II)代替 1.67g(2.0 毫摩)N,N-二甲基-N,N'-双萘-1-基甲基丙烷-1,3-二

氨基二碘化铂 (II)。升华 :  $p = 10^{-5}$  毫巴,  $T = 335^{\circ}\text{C}$ 。产率 : 370mg (0.74 毫摩), 37.0%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99.5%。

[0243] 实施例 4 : Pt 络合物 4

[0244] A) 9,9- 双 (3- 溴苯基) -9H- 芴 :

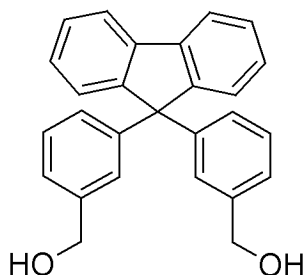
[0245]



[0246] 使与 400ml THF、550ml 甲苯、45ml 乙二醇二甲醚和 2.6ml 1,2- 二溴乙烷混合的 62.9g (270 毫摩) 2- 溴联苯, 与 6.6g (250 毫摩) 镁反应得到相应的格利雅化合物。将 60.0g (176 毫摩) 双 (3- 溴苯基) 酮在 600ml THF 中的溶液逐滴加入到冷却的格利雅溶液中。当加入完成时, 将该反应混合物加热回流 4h, 然后在真空下除去溶剂, 将残余物溶解在 700ml 冰醋酸中, 加入在 30% 冰醋酸中的 10ml 溴化氢, 将该混合物加热回流 6h。搅拌下冷却之后, 利用抽吸过滤掉沉淀的固体, 将该固体每一次使用 200ml 冰醋酸洗涤两次, 和每一次使用 300ml 乙醇洗涤三次, 然后在真空下干燥。产率 : 69.0g (145 毫摩), 82.1%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为 99%。

[0247] B) 9,9- 双 (3- 羟甲基苯基) -9H- 芴 :

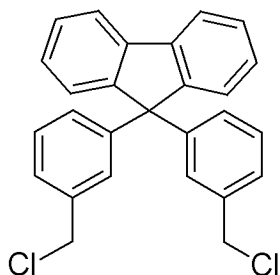
[0248]



[0249] 将 48.0ml (120 毫摩) 在己烷中 2.5M 的正丁基锂逐滴加入到冷却到  $-78^{\circ}\text{C}$  的 26.0g (54.6 毫摩) 9,9- 双 (3- 溴苯基) -9H- 芴溶液中。将该混合物在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌 1h 之后, 迅速加入 13.2ml DMF 和 20ml THF 的混合物, 将该混合物搅拌另外的 15 分钟, 然后加入 100ml 甲醇、6.5ml 乙酸和 4.5g 硼氢化钠, 然后使该混合物缓慢温热到室温。该混合物在室温下已经搅拌 16h 之后, 加入 500ml 饱和氯化铵水溶液, 分离有机相, 使用 300ml 乙酸乙酯萃取水相一次。使用 500ml 饱和氯化钠溶液洗涤合并的有机相一次, 然后用硫酸镁干燥。最后, 在真空下除去溶剂。在不进行纯化的情况下使以这种方法获得的粘性油进一步进行反应。产率 : 20.0g (52.9 毫摩), 97.1%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为约 90%。

[0250] C) 9,9- 双 (3- 氯甲基苯基) -9H- 芴 :

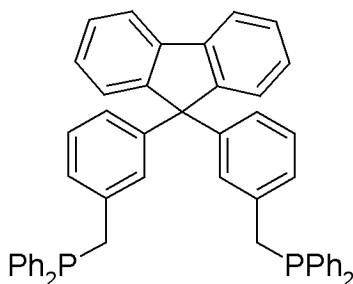
[0251]



[0252] 将 20.0g (52.9 毫摩) 9,9-双-(3-羟甲基苯基)-9H-芴溶解在 300ml DCM 中。将 16.0ml 亚硫酸氯在 100ml 二氯甲烷中的混合物逐滴加入到该溶液中,然后将该混合物在室温下搅拌直到气体完全放出。将该溶液每一次使用 200ml 饱和碳酸氢钠溶液洗涤三次,和每一次使用 200ml 水洗涤两次,然后使用硫酸镁干燥。从加入少许丙酮的乙醇中将在真空下除去溶剂之后获得的油状残余物重结晶两次。产率:16.0g (38.5 毫摩), 72.8%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为约 97%。

[0253] D) 9,9-双(3-二苯基膦苯基)-9H-芴:

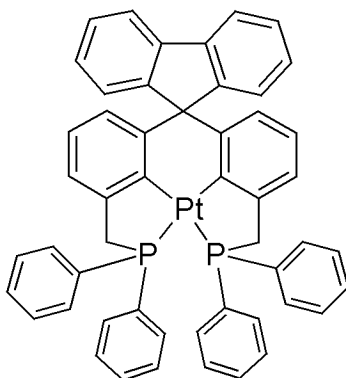
[0254]



[0255] 将 19.2ml (50 毫摩) 在己烷中 2.5M 的正丁基锂在搅拌下逐滴加入到冷却到  $-40^\circ\text{C}$  的 9.3g (50 毫摩) 二苯基膦和 300ml THF 的混合物中。当加入完成时,将该混合物搅拌 15 分钟,然后逐滴加入 10.4g (25 毫摩) 9,9-双-(3-氯甲基苯基)-9H-芴在 THF 中的溶液。在温热到室温之后,在真空下除去 THF,并将残余物从甲醇/甲苯中重结晶三次。产率:12.2g (17 毫摩), 68.2%, 根据  $^1\text{H-NMR}$  的纯度为约 97%。

[0256] E) Pt 络合物 4:

[0257]



[0258] 将 2.9g (4.0 毫摩) 9,9-双(3-二苯基膦苯基)-9H-芴加入到 1.39g (4.0 毫摩) 双(乙腈)氯化铂(II)在 5ml 乙腈和 100ml 甲苯混合物中的溶液中,然后将该混合物加热回流 6h。冷却之后,在真空下除去溶剂,利用 DCM 使用硅胶色谱分离残余物,然后从 DCM/MeOH 中重结晶。在真空中在  $280^\circ\text{C}$  下加热该微晶粉末 4h,然后在将温度增加到  $390^\circ\text{C}$  的同时进行

升华。产率:2.6g(2.9毫摩),65.8%,根据<sup>1</sup>H-NMR的纯度为99.5%。

[0259] 实施例5至7:制造和表征包含本发明化合物的有机电致发光器件

[0260] 可以如在WO 05/003253中描述的那样制备本发明的电致发光器件。此处比较了各种OLED的结果。为实现更好的可比性,其基本结构、使用的材料、掺杂度和层厚度是相同的。

[0261] 使用如下的器件结构:

[0262] 空穴注入层(HIL) 20nm的2,2',7,7'-四(二-对甲苯基氨基)螺-9,9'-二芴

[0263] 空穴传输层(HTL) 5nm的NPB(N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯)

[0264] 电子阻挡层(EBL) 15nm的9,9-双-(3,5-二苯基氨基苯基)芴(EBL)

[0265] 发光层(EML) 40nm的基质材料:3,6-双-N-咔唑基氧芴(M)

[0266] 掺杂剂/发光体:8体积%掺杂;实施例化合物1、2

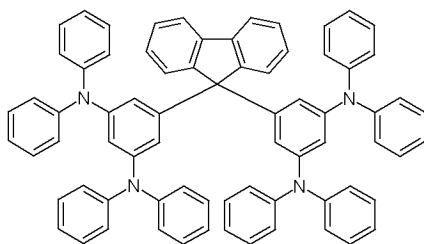
[0267] 和4

[0268] 电子导体(ETL) 20nm的BAIq

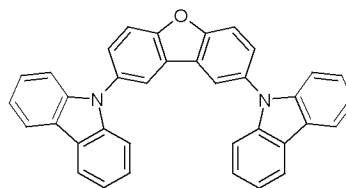
[0269] 阴极 在顶部有100nm Al的1nm LiF。

[0270] 为清楚起见以下描绘了化合物EBL和M的结构。

[0271]



EBL



M

[0272] 通过标准方法表征上面描述的仍未优化的OLED;为该目的,从电流/电压/亮度特性线(IUL特性线)计算,确定电致发光谱和作为亮度函数的外量子效率(以%计量)。

[0273] 表1:器件结果

[0274]

| 实<br>施<br>例 | 掺杂剂     | 在100cd/m <sup>2</sup> 下<br>的EQE<br>[%] | 在100cd/m <sup>2</sup> 下<br>的电压<br>[V] | CIE<br>x / y |
|-------------|---------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| 5           | Pt络合物 1 | 5.2                                    | 5.5                                   | 0.36 / 0.59  |
| 6           | Pt络合物 2 | 9.4                                    | 5.7                                   | 0.36 / 0.59  |
| 7           | Pt络合物 4 | 4.8                                    | 6.7                                   | 0.14 / 0.09  |

|               |                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 用于电子器件的材料                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">CN102510890B</a>                                                                                                                                                                                            | 公开(公告)日 | 2015-06-17 |
| 申请号           | CN201080042234.2                                                                                                                                                                                                        | 申请日     | 2010-08-25 |
| 申请(专利权)人(译)   | 默克专利有限公司                                                                                                                                                                                                                |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译) | 默克专利有限公司                                                                                                                                                                                                                |         |            |
| [标]发明人        | 菲利普施特塞尔<br>霍尔格海尔<br>多米尼克约斯滕<br>克里斯托夫普夫卢姆<br>安雅格哈德                                                                                                                                                                       |         |            |
| 发明人           | 菲利普·施特塞尔<br>霍尔格·海尔<br>多米尼克·约斯滕<br>克里斯托夫·普夫卢姆<br>安雅·格哈德                                                                                                                                                                  |         |            |
| IPC分类号        | C09K11/06 H01L51/50                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| CPC分类号        | C07F15/0086 C07F15/02 C09B57/00 C09B57/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011<br>C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185<br>H01L51/0087 H01L51/5016 H01L51/5048 Y02E10/549 |         |            |
| 代理人(译)        | 张爽                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
| 优先权           | 102009042693 2009-09-23 DE                                                                                                                                                                                              |         |            |
| 其他公开文献        | CN102510890A                                                                                                                                                                                                            |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                                                                                                          |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及通式(I)的化合物及其在电子器件中，特别是在有机电致发光器件中的用途。此外，本发明涉及包含至少一种本发明化合物优选作为发光体材料或作为电荷传输材料的电子器件。

