



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108003196 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201711163404.2

(22) 申请日 2013.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108003196 A

(43) 申请公布日 2018.05.08

(30) 优先权数据
12177101.8 2012.07.19 EP
61/673,265 2012.07.19 US

(62) 分案原申请数据
201380037906.4 2013.07.17

(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 T·斯特拉斯纳 A·特洛尼尔
U·海因梅耶

(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 李琳

(51) Int.Cl.
C07F 15/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件
Laszlo Meracs et al..Probing
Intermetallic Coupling in Dinuclear N-
Heterocyclic Carbene Ruthenium(II)
Complexes.《Inorganic Chemistry》.2011,

审查员 张洁

权利要求书3页 说明书45页

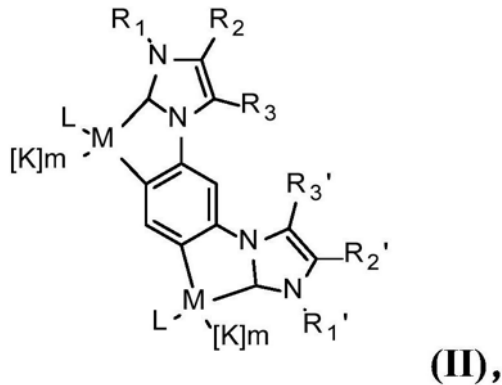
(54) 发明名称

含有碳烯配体的双核金属配合物及其在
OLED中的用途

(57) 摘要

本发明涉及含有碳烯配体的双核金属配合物及其在OLED中的用途。具体讲,本发明涉及含有选自铂和钯的中心原子的双核金属-碳烯配合物,其中两个金属原子均与相同芳族基团环金属化连接,含有此类配合物的OLED(有机发光二极管),含有该OLED的选自照明元件、固定可视显示单元和移动可视显示单元的器件,该金属-碳烯配合物在OLED中的用途,例如作为发射体、基质材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻断剂。

1. 以下通式的金属-碳烯配合物:



其中:

M为Pd或Pt,

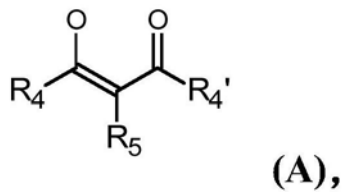
m为0,

R_1 和 R_1' 各自独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-20个碳原子的环烷基基团,或具有6-30个碳原子的芳基基团;

R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 各自独立为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-20个碳原子的环烷基基团,或有6-30个碳原子的芳基基团,或

R_1 和 R_2 和/或 R_1' 和 R_2' 与它们结合的原子一起形成总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的芳族环;

L选自式(A)的配体:



其中:

R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-20个碳原子的环烷基基团,或具有6-20个碳原子的芳基基团;和

R_5 为氢或具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,

其中:

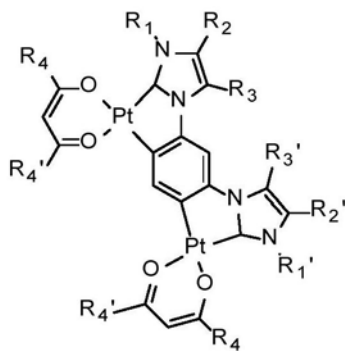
所述环烷基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代,

所述芳基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。

2. 根据权利要求1的金属-碳烯配合物,其中:

R_4 和 R_4' 是叔丁基。

3. 如下通式的金属-碳烯配合物:



(IV),

其中:

R_1 和 R_1' 各自独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-20个碳原子的环烷基基团,或具有6-30个碳原子的芳基基团,

R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 各自独立为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-20个碳原子的环烷基基团,或具有6-30个碳原子的芳基基团;或

R_1 和 R_2 和/或 R_1' 和 R_2' 与它们结合的原子一起形成总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的芳族环,

R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,或具有6-20个碳原子的芳基基团,

其中:

所述环烷基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代,

所述芳基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。

4. 根据权利要求3的金属-碳烯配合物,其中:

R_1 为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有3-12个碳原子的环烷基基团,或具有6-15个碳原子的芳基基团,

R_2 和 R_3 各自独立为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,或具有6-18个碳原子的芳基基团;或

R_1 和 R_2 与它们结合的原子一起形成总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的芳族环,和

R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团;或具有6-15个碳原子的芳基基团;

其中:

所述环烷基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代,

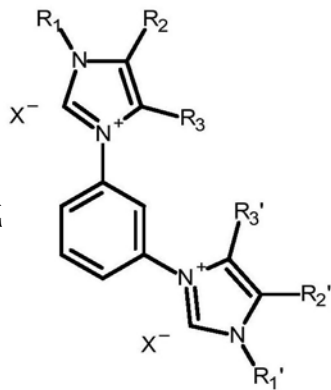
所述芳基基团是未取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷基取代。

5. 根据权利要求3的金属-碳烯配合物,其中:

R_4 和 R_4' 是叔丁基。

6. 一种制备根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物的方法,通过使含有M的合

适化合物与通式



的化合物接触而进行，

(VI)

其中：

R₁、R₁'、R₂、R₂'、R₃' 和 R₃各自如根据权利要求1中通式(II)的化合物所定义，和 X为F、Cl、Br、I、PF₆或BF₄。

7. 一种有机电子器件，其含有至少一种根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物。

8. 根据权利要求7的有机电子器件，其中有机电子组件选自有机发光二极管、有机光伏电池、有机场效应晶体管和发光电化学电池。

9. 根据权利要求8的有机电子器件，其中有机电子组件为含有包含至少一种根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物的发光层的OLED。

10. 发光层，其包含至少一种根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物。

11. 根据权利要求10的发光层，其包含至少一种根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物和主体材料。

12. 一种装置，其选自固定可视显示单元移动可视显示单元；照明单元；键盘；衣服物件；家具；和墙纸，含有根据权利要求7-9中任一项的有机电子器件，或根据权利要求10或11的发光层。

13. 根据权利要求12的装置，其中所述固定可视显示单元是计算机或电视机的可视显示单元，打印机、厨房电器和广告牌中的可视显示单元，灯饰或信息牌。

14. 根据权利要求12的装置，其中所述移动可视显示单元选自手机、膝上电脑、数字照相机、MP3播放器和车辆上的可视显示单元。

15. 根据权利要求12的装置，其中所述移动可视显示单元选自公共汽车和火车上目的地显示器。

16. 根据权利要求1-5中任一项的金属-碳烯配合物在电子照相光感受器、光电转换器、有机太阳能电池、开关元件、有机发光场效应晶体管、图像传感器、染料激光器和有机发光器件中的用途。

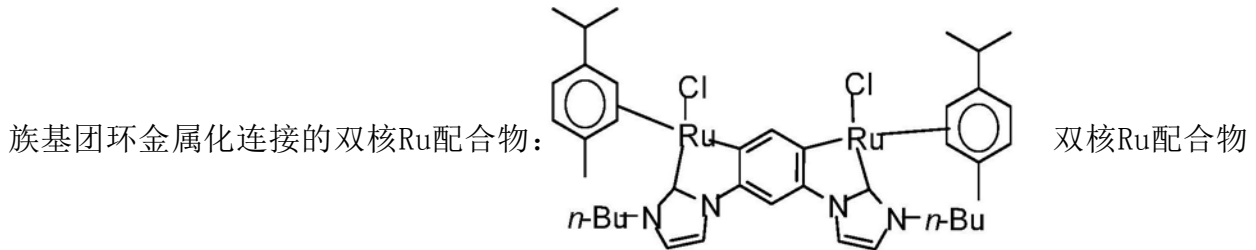
17. 根据权利要求16的用途，其中在有机发光器件中将金属-碳烯配合物用作电荷传输材料，电荷阻断剂材料或基质材料。

18. 根据权利要求16的用途，其中在有机发光器件中将所述金属-碳烯配合物用作发射体。

[0011] 桥接单元不形成碳烯配体的一部分。

[0012] W02011/073149公开了具有碳烯配体和衍生自乙酰丙酮的配体的Pt配合物。然而，其中不包括双核配合物。

[0013] Albrecht等在Inorg.Chem.2011,50,8188中报道了其中两个金属原子均与相同芳



在 CDCl_3 中的溶液不稳定。注意到逐步转化为结构上非常相关的配合物 ($t_{1/2} = 20\text{h}$)，并最终分解 (在约40h内)，如从游离甲基异丙基苯的积聚中所推测。根据作者，亚苯基桥接的双核Ru配合物的有限稳定性使其不适用于电子应用。

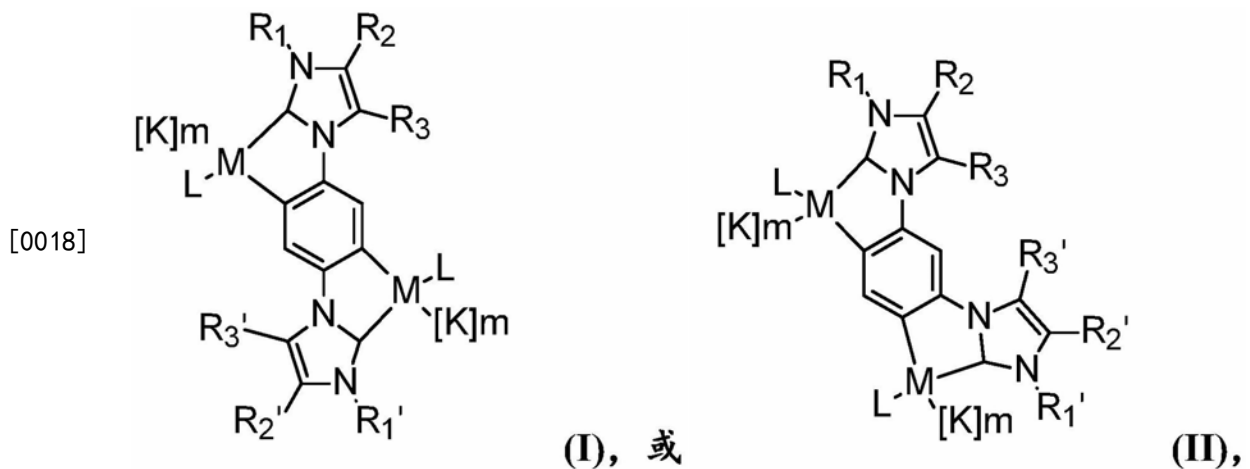
[0014] Jan Kalinowski等,Coord.Chem.Rev.2011,255,2401描述了发光Pt配合物的一个主要挑战，即颜色对材料浓度的强烈依赖性。特别地这在再现性方面可能是个问题。

[0015] 即便存在适用于OLED的已经已知的Pd和Pt碳烯配合物，尤其是作为发光物质，仍需要提供可在工业中使用的更稳定和/或更有效的化合物。

发明内容

[0016] 因此本发明目的在于提供适用于有机电子组件的钯和铂配合物。更具体地，钯和铂配合物应作为发射体、基质材料、电荷传输材料或电荷阻断剂适用于OLED。配合物应特别适于电致发光的颜色调节，这使得例如彩色显示器和白色OLED的制备成为可能。本发明其它目的在于提供相应配合物，其可以与主体化合物 (基质材料) 的混合物或作为OLED中发光层的整层使用。更具体地，需要提供表现出与已知Pd或Pt配合物相比改善的光谱性能的Pd和Pt过渡金属配合物，例如改善的效率、改善的CIE颜色坐标、降低的对发射体掺杂浓度的颜色依赖性和/或改善的使用寿命/稳定性。

[0017] 出人意料地，发现根据本发明通过如下通式的金属-碳烯配合物实现了这些目的：



[0019] 其中

[0020] M为Pd或Pt，

[0021] m 为选自0或1的整数,

[0022] R_1 和 R_1' 各自独立为任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基基团,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基团,任选带有至少一个官能团且具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基基团,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团;

[0023] R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 各自独立为氢,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基基团,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基团,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基基团,任选间隔有至少一个杂原子、任选带有至少一个官能团且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团,或具有给体或受体作用的基团,或

[0024] R_1 和 R_2 和/或 R_1' 和 R_2' 与它们结合的原子一起形成任选间隔有至少一个其它杂原子且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和或不饱和或芳族环,且可任选稠合到至少一个其它任选间隔有至少一个其它杂原子且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和或不饱和或芳族环;

[0025] K 为中性单齿配体,和

[0026] L 是可为单-或二齿的单阴离子配体。

[0027] 本发明含有选自铂和钯的中心金属原子的双核金属-碳烯配合物的特征在于两个金属原子均与相同芳族基团环金属化连接。

[0028] 本发明双核金属-碳烯配合物可用于电子器件,尤其是OLED,例如作为发射体、基质材料、电荷传输材料和/或电荷或激子阻断剂。

[0029] 本发明双核金属-碳烯配合物一般因为在宽电磁光谱范围内发光而引人注目。

[0030] 本发明双核金属-碳烯配合物因此特别优选适用作OLED中的发射体材料。

[0031] M 为Pd或Pt,优选Pt。

[0032] 在本发明的一个优选实施方案中, R_2 和 R_2' 为H。在本发明的一个优选实施方案中, R_3 和 R_3' 为H。在更优选的实施方案中, R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 为H。

[0033] 将二齿配体理解为指在两个位置与过渡金属原子 M 配位的配体。将单齿配体理解为指在配体上的一个位置与过渡金属原子 M 配位的配体。

[0034] 合适的不带电荷的单-或二齿配体 K 优选选自膦,单-和二膦;磷酸酯,单-和二磷酸酯,及其衍生物,砷酸酯,单-和二砷酸酯,及其衍生物;亚磷酸酯,单-和二亚磷酸酯;CO;吡啶,单-和二吡啶;脒,二脒,烯丙基,二亚胺,非共轭二烯和与 M 形成 π 配合物的共轭二烯。特别优选不带电荷的单-或二齿配体 K 选自膦,单-和二膦,优选三烷基-、三芳基-或烷基芳基膦,更优选 PAR_3 ,其中 Ar 为取代或未取代的芳基基团, PAR_3 中的三个芳基基团可相同或不同,更优选 PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$;磷酸酯及其衍生物,砷酸酯及其衍生物,亚磷酸酯,CO;吡啶,单-和二吡啶,其中吡啶可被烷基或芳基基团取代;脒和与 M^1 形成 π 配合物的二烯,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

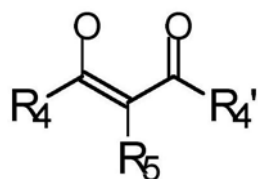
选1,4-二苯基-1,3-丁二烯,1-苯基-1,3-戊二烯,2,4-己二烯,丁二烯, η^2 -环辛烯, η^4 -1,3-环辛二烯和 η^4 -1,5-环辛二烯。非常特别优选不带电荷的单齿配体选自 PPh_3 、 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 、 AsPh_3 、 CO 、吡啶、腈及其衍生物。合适的不带电荷的单-或二齿配体优选1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、 η^4 -环辛二烯和 η^2 -环辛二烯(各自1,3和各自1,5)。

[0035] 可为单-或二齿的合适单-或二阴离子配体L,优选单阴离子配体L为通常用作单-或二齿单-或二阴离子配体的配体。

[0036] 合适的单阴离子单齿配体为例如卤离子,尤其是 Cl^- 和 Br^- ,拟卤离子,尤其是 CN^- ,环戊二烯基(Cp^-),氢负离子,通过 σ 键与过渡金属M连接的烷基基团,例如 CH_3 ,通过 σ 键与过渡金属M连接的烷基芳基基团,例如苄基。

[0037] 优选m为0,L为单阴离子二齿配体。

[0038] 在本发明的优选实施方案中,L选自吡啶甲酸根(picolinato),水杨酸根(salicylato),8-羟基喹啉根(8-hydroxyquinolato),或式(A)的配体

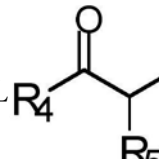
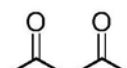


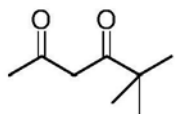
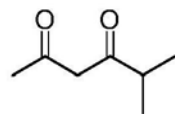
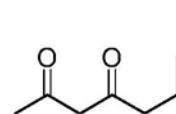
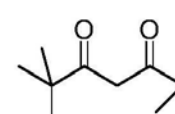
其中 R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的任选带有

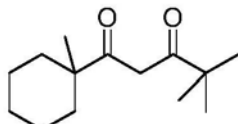
(A),

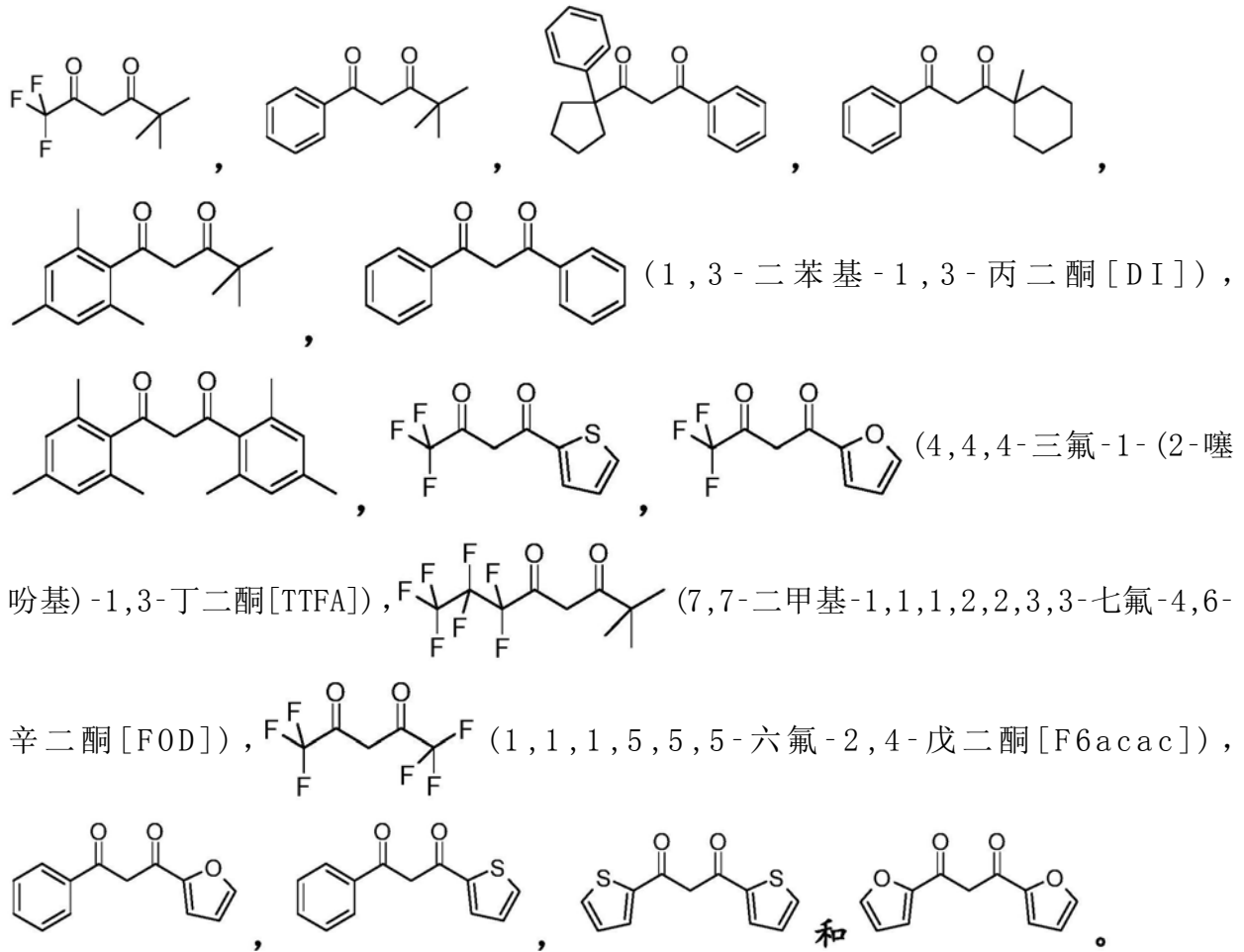
至少一个官能团的线性或支化烷基基团;具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基团,具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基基团,优选未取代的苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团,和 R_5 为氢,具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团,具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基基团。

[0039] 具有1-6个碳原子的烷基基团 R_4 和 R_4' 优选选自甲基、三氟甲基、乙基、异丙基、叔丁基。具有6-20个碳原子的芳基基团优选选自未取代的苯基、2,6-二烷基苯基和2,4,6-三烷基苯基。具有3-20个碳原子的环烷基基团 R_4 和 R_4' 优选选自环戊基和环己基。总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的杂芳基基团 R_4 和 R_4' 优选选自噻吩基或咪唑基。

[0040] 衍生配体L的特别合适的化合物HL R_4 -- R_4' 的实例包括  (2,4-

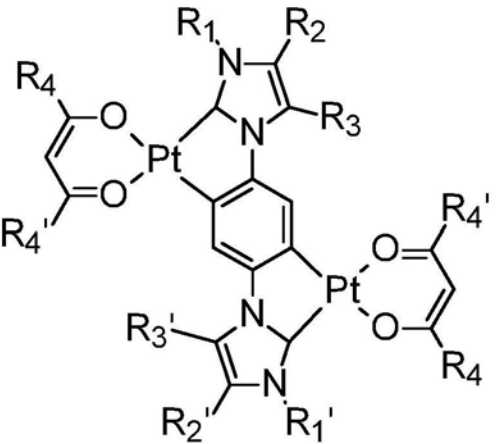
戊二酮[acac]), , , ,  (2,2,

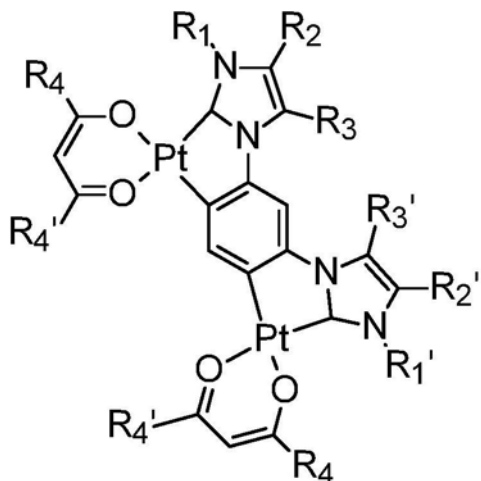
6,6-四甲基-3,5-庚二酮[TMH]), ,



[0041] 在本发明特别优选的实施方案中,L选自式(A)的配体,其中R₄和R₄为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基;和R₅为氢。

[0042] 在优选实施方案中,本发明涉及通式





的金属-碳烯配合物，

(III)或

(IV)

[0043] 其中

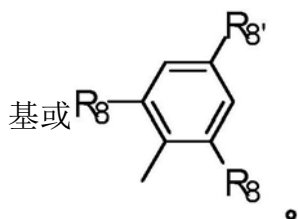
[0044] R_1 和 R_1' 各自独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团，具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基团，具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基基团，总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团，

[0045] R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 各自独立为氢，具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团，具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基团，具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基基团，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基团，或具有给体或受体作用的选自卤素基团，优选F、Cl，更优选F、 CF_3 、CN和 $SiMe_3$ 的基团；或

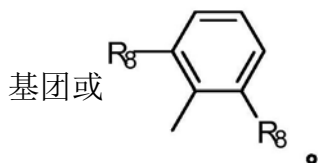
[0046] R_1 和 R_2 和/或 R_1' 和 R_2' 与它们结合的原子一起形成任选间隔有至少一个其它杂原子、总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和、饱和或芳族环，且可任选稠合到至少一个其它任选间隔有至少一个其它杂原子且总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的饱和或不饱和或芳族环，

[0047] R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团，优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基；具有6-20个碳原子的取代或未取代芳基基团，优选未取代的苯基、2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基；总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团。

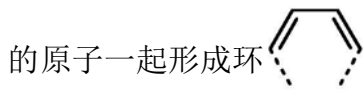
[0048] R_1 优选为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团，具有3-12个碳原子的取代或未取代环烷基基团，具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基基团。更优选 R_1 为 C_1 - C_6 烷基、苯



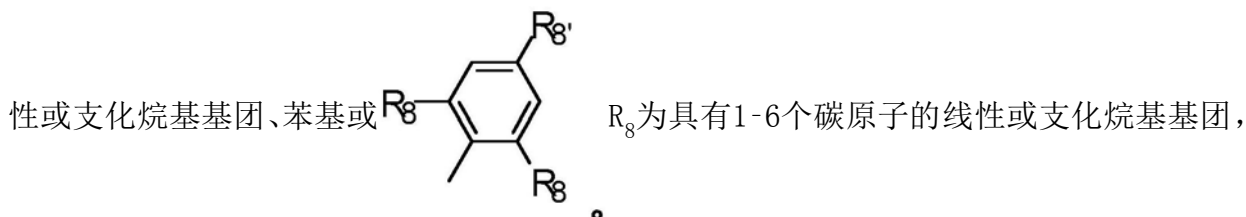
[0049] R_2 和 R_3 优选各自独立为氢，具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团，具有6-18个碳原子的取代或未取代芳基基团，具有给体或受体作用的选自卤素基团，优选F、Cl，更优选F、 CF_3 、CN和 $SiMe_3$ 的基团。更优选 R_2 和 R_3 各自独立为氢、具有1-6个碳原子的线性或支化烷基



[0050] 或者, R_1 和 R_2 与它们结合的原子一起形成任选间隔有至少一个其它杂原子、总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的任选取代的不饱和、饱和或芳族环。优选 R_1 和 R_2 与它们结合的

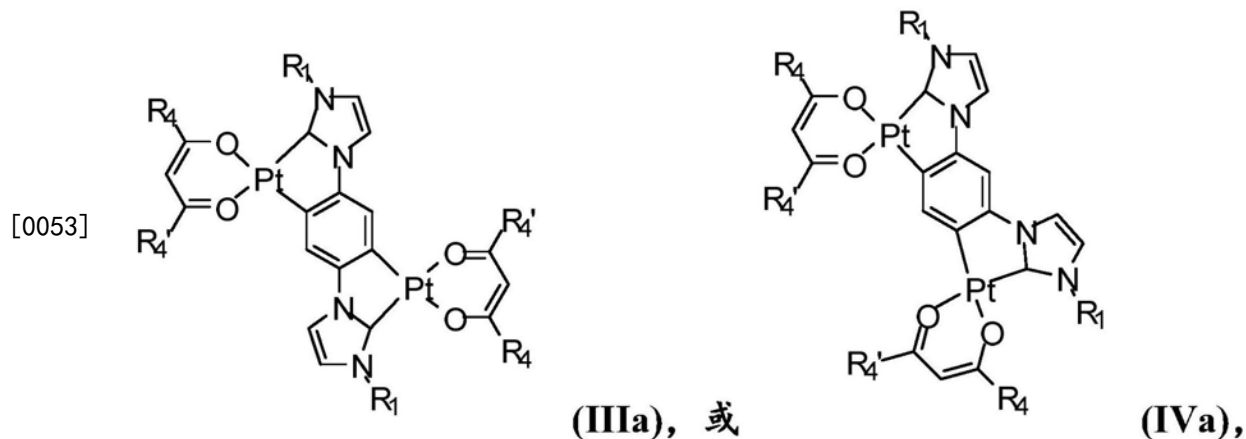


[0051] R_4 和 R_4' 优选在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团, 优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基; 具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基基团, 优选未取代的苯基, 2,6-二烷基苯基或2,4,6-三烷基苯基。更优选 R_4 和 R_4' 各自独立为具有1-6个碳原子的线



R_8 为H或具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团。

[0052] 在所述实施方案中, 更优选如下通式的金属-碳烯配合物:



[0054] 其中

[0055] R_1 为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团, 优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基; 和

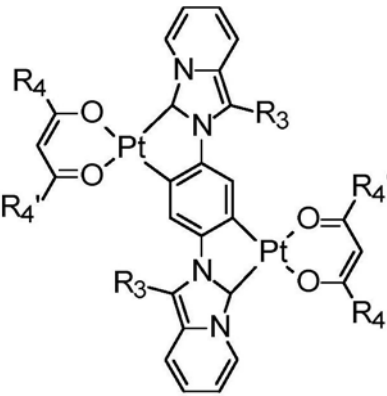
[0056] R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团, 优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基; 具有6-15个碳原子的取代或未取代芳基基团, 优选未取代的苯基、2,



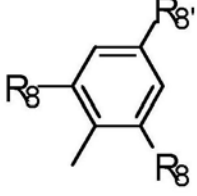
线性或支化烷基基团, R_8 为H或具有1-6个碳原子的线性或支化烷基基团。具有1-6个碳原子

的线性或支化烷基基团为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基或己基；优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基。

[0057] 在另一优选实施方案中，本发明涉及通式 R_4 和 R_4' (IIIb) 的



金属-碳烯配合物， R_3 为 H， R_4 和 R_4' 在各种情况下独立为具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基基团，优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基；具有 6-15 个碳原子的取代或未取代芳基基团，优选

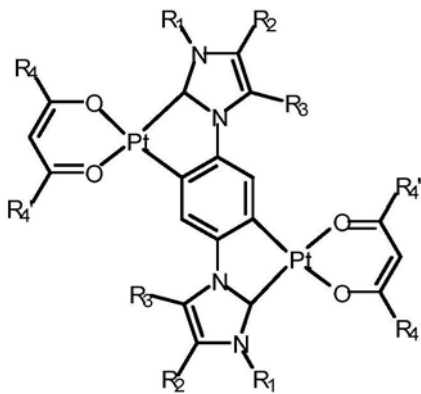
未取代的苯基、2,6-二烷基苯基或 2,4,6-三烷基苯基，例如苯基或  R_8 为具

有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基基团， R_8 为 H 或具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基基团。

[0058] 具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基基团为例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基或己基；优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基。

[0059] 合适化合物的实例示于下表中：

[0060]



[0061]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ 、R ₄ '
D-1	CH ₃	H	H	Me
D-2	CH ₃	H	H	t-Bu
D-3	CH ₃	H	H	Ph
D-4	CH ₃	H	H	TMP
D-5	CH ₃	H	H	TIPP
D-6	CH ₃	H	H	DMP
D-7	CH ₃	H	H	DIPP
D-8	iPr	H	H	Me
D-9	iPr	H	H	t-Bu
D-10	iPr	H	H	Ph
D-11	iPr	H	H	TMP
D-12	iPr	H	H	TIPP
D-13	iPr	H	H	DMP
D-14	iPr	H	H	DIPP
D-15	TMP	H	H	Me
D-16	TMP	H	H	t-Bu
D-17	TMP	H	H	Ph
D-18	TMP	H	H	TMP
D-19	TMP	H	H	TIPP
D-20	TMP	H	H	DMP
D-21	TMP	H	H	DIPP
D-22	Ph	H	H	Me
D-23	Ph	H	H	t-Bu
D-24	Ph	H	H	Ph
D-25	Ph	H	H	TMP
D-26	Ph	H	H	TIPP
D-27	Ph	H	H	DMP
D-28	Ph	H	H	DIPP
D-29	CH ₃	tBu	H	Me

[0062]

D-30	CH₃	tBu	H	t-Bu
D-31	CH₃	tBu	H	Ph
D-32	CH₃	tBu	H	TMP
D-33	CH₃	tBu	H	TIPP
D-34	CH₃	tBu	H	DMP
D-35	CH₃	tBu	H	DIPP
D-36	iPr	tBu	H	Me
D-37	iPr	tBu	H	t-Bu
D-38	iPr	tBu	H	Ph
D-39	iPr	tBu	H	TMP
D-40	iPr	tBu	H	TIPP
D-41	iPr	tBu	H	DMP
D-42	iPr	tBu	H	DIPP
D-43	TMP	tBu	H	Me
D-44	TMP	tBu	H	t-Bu
D-45	TMP	tBu	H	Ph
D-46	TMP	tBu	H	TMP
D-47	TMP	tBu	H	TIPP
D-48	TMP	tBu	H	DMP
D-49	TMP	tBu	H	DIPP
D-50	Ph	tBu	H	Me
D-51	Ph	tBu	H	t-Bu
D-52	Ph	tBu	H	Ph
D-53	Ph	tBu	H	TMP
D-55	Ph	tBu	H	TIPP
D-56	Ph	tBu	H	DMP
D-57	Ph	tBu	H	DIPP
D-58	CH₃	iBu	H	Me
D-59	CH₃	iBu	H	t-Bu
D-60	CH₃	iBu	H	Ph
D-61	CH₃	iBu	H	TMP
D-62	CH₃	iBu	H	TIPP
D-63	CH₃	iBu	H	DMP
D-64	CH₃	iBu	H	DIPP
D-65	iPr	iBu	H	Me
D-66	iPr	iBu	H	t-Bu
D-67	iPr	iBu	H	Ph
D-68	iPr	iBu	H	TMP
D-69	iPr	iBu	H	TIPP

[0063]

D-70	iPr	iBu	H	DMP
D-71	iPr	iBu	H	DIPP
D-72	TMP	iBu	H	Me
D-73	TMP	iBu	H	t-Bu
D-74	TMP	iBu	H	Ph
D-75	TMP	iBu	H	TMP
D-76	TMP	iBu	H	TIPP
D-77	TMP	iBu	H	DMP
D-78	TMP	iBu	H	DIPP
D-79	Ph	iBu	H	Me
D-80	Ph	iBu	H	t-Bu
D-81	Ph	iBu	H	Ph
D-82	Ph	iBu	H	TMP
D-83	Ph	iBu	H	TIPP
D-84	Ph	iBu	H	DMP
D-85	Ph	iBu	H	DIPP
D-86	CH₃	H	iBu	Me
D-87	CH₃	H	iBu	t-Bu
D-88	CH₃	H	iBu	Ph
D-89	CH₃	H	iBu	TMP
D-90	CH₃	H	iBu	TIPP
D-91	CH₃	H	iBu	DMP
D-92	CH₃	H	iBu	DIPP
D-93	iPr	H	iBu	Me
D-94	iPr	H	iBu	t-Bu
D-95	iPr	H	iBu	Ph
D-96	iPr	H	iBu	TMP
D-97	iPr	H	iBu	TIPP
D-98	iPr	H	iBu	DMP
D-99	iPr	H	iBu	DIPP
D-100	TMP	H	iBu	Me
D-101	TMP	H	iBu	t-Bu
D-102	TMP	H	iBu	Ph
D-103	TMP	H	iBu	TMP
D-104	TMP	H	iBu	TIPP
D-105	TMP	H	iBu	DMP
D-106	TMP	H	iBu	DIPP
D-107	Ph	H	iBu	Me
D-108	Ph	H	iBu	t-Bu

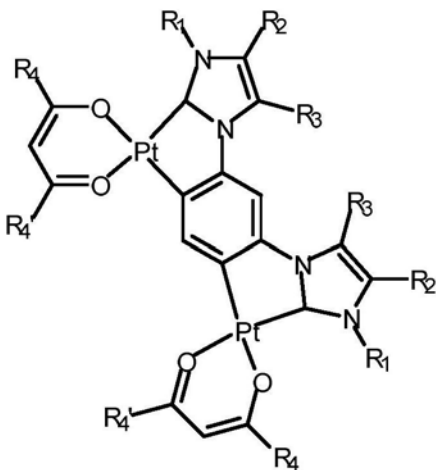
[0064]

D-109	Ph	H	iBu	Ph
D-110	Ph	H	iBu	TMP
D-111	Ph	H	iBu	TIPP
D-112	Ph	H	iBu	DMP
D-113	Ph	H	iBu	DIPP
D-114	CH₃	DIPP	H	Me
D-115	CH₃	DIPP	H	t-Bu
D-116	CH₃	DIPP	H	Ph
D-117	CH₃	DIPP	H	TMP
D-118	CH₃	DIPP	H	TIPP
D-119	CH₃	DIPP	H	DMP
D-120	CH₃	DIPP	H	DIPP
D-121	iPr	DIPP	H	Me
D-122	iPr	DIPP	H	t-Bu
D-123	iPr	DIPP	H	Ph
D-124	iPr	DIPP	H	TMP
D-125	iPr	DIPP	H	TIPP
D-126	iPr	DIPP	H	DMP
D-127	iPr	DIPP	H	DIPP
D-128	TMP	DIPP	H	Me
D-129	TMP	DIPP	H	t-Bu
D-130	TMP	DIPP	H	Ph
D-131	TMP	DIPP	H	TMP
D-132	TMP	DIPP	H	TIPP
D-133	TMP	DIPP	H	DMP
D-134	TMP	DIPP	H	DIPP
D-135	Ph	DIPP	H	Me
D-136	Ph	DIPP	H	t-Bu
D-137	Ph	DIPP	H	Ph
D-138	Ph	DIPP	H	TMP
D-139	Ph	DIPP	H	TIPP
D-140	Ph	DIPP	H	DMP
D-141	Ph	DIPP	H	DIPP
D-142	CH₃	H	DMP	Me
D-143	CH₃	H	DMP	t-Bu
D-144	CH₃	H	DMP	Ph
D-145	CH₃	H	DMP	TMP
D-146	CH₃	H	DMP	TIPP
D-147	CH₃	H	DMP	DMP

[0065]

D-148	CH₃	H	DMP	DIPP
D-149	iPr	H	DMP	Me
D-150	iPr	H	DMP	t-Bu
D-151	iPr	H	DMP	Ph
D-152	iPr	H	DMP	TMP
D-153	iPr	H	DMP	TIPP
D-154	iPr	H	DMP	DMP
D-155	iPr	H	DMP	DIPP
D-156	TMP	H	DMP	Me
D-157	TMP	H	DMP	t-Bu
D-158	TMP	H	DMP	Ph
D-159	TMP	H	DMP	TMP
D-160	TMP	H	DMP	TIPP
D-161	TMP	H	DMP	DMP
D-162	TMP	H	DMP	DIPP
D-163	Ph	H	DMP	Me
D-164	Ph	H	DMP	t-Bu
D-165	Ph	H	DMP	Ph
D-166	Ph	H	DMP	TMP
D-167	Ph	H	DMP	TIPP
D-168	Ph	H	DMP	DMP
D-169	Ph	H	DMP	DIPP

[0066]



[0067]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ 、R ₄ '
E-1	CH₃	H	H	Me
E-2	CH₃	H	H	t-Bu
E-3	CH₃	H	H	Ph
E-4	CH₃	H	H	TMP
E-5	CH₃	H	H	TIPP
E-6	CH₃	H	H	DMP

[0068]

E-7	CH₃	H	H	DIPP
E-8	iPr	H	H	Me
E-9	iPr	H	H	t-Bu
E-10	iPr	H	H	Ph
E-11	iPr	H	H	TMP
E-12	iPr	H	H	TIPP
E-13	iPr	H	H	DMP
E-14	iPr	H	H	DIPP
E-15	TMP	H	H	Me
E-16	TMP	H	H	t-Bu
E-17	TMP	H	H	Ph
E-18	TMP	H	H	TMP
E-19	TMP	H	H	TIPP
E-20	TMP	H	H	DMP
E-21	TMP	H	H	DIPP
E-22	Ph	H	H	Me
E-23	Ph	H	H	t-Bu
E-24	Ph	H	H	Ph
E-25	Ph	H	H	TMP
E-26	Ph	H	H	TIPP
E-27	Ph	H	H	DMP
E-28	Ph	H	H	DIPP
E-29	CH₃	tBu	H	Me
E-30	CH₃	tBu	H	t-Bu
E-31	CH₃	tBu	H	Ph
E-32	CH₃	tBu	H	TMP
E-33	CH₃	tBu	H	TIPP
E-34	CH₃	tBu	H	DMP
E-35	CH₃	tBu	H	DIPP
E-36	iPr	tBu	H	Me
E-37	iPr	tBu	H	t-Bu
E-38	iPr	tBu	H	Ph
E-39	iPr	tBu	H	TMP
E-40	iPr	tBu	H	TIPP
E-41	iPr	tBu	H	DMP
E-42	iPr	tBu	H	DIPP
E-43	TMP	tBu	H	Me
E-44	TMP	tBu	H	t-Bu
E-45	TMP	tBu	H	Ph

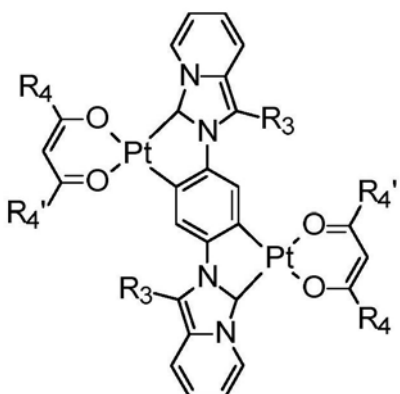
[0069]

E-46	TMP	tBu	H	TMP
E-47	TMP	tBu	H	TIPP
E-48	TMP	tBu	H	DMP
E-49	TMP	tBu	H	DIPP
E-50	Ph	tBu	H	Me
E-51	Ph	tBu	H	t-Bu
E-52	Ph	tBu	H	Ph
E-53	Ph	tBu	H	TMP
E-55	Ph	tBu	H	TIPP
E-56	Ph	tBu	H	DMP
E-57	Ph	tBu	H	DIPP
E-58	CH₃	iBu	H	Me
E-59	CH₃	iBu	H	t-Bu
E-60	CH₃	iBu	H	Ph
E-61	CH₃	iBu	H	TMP
E-62	CH₃	iBu	H	TIPP
E-63	CH₃	iBu	H	DMP
E-64	CH₃	iBu	H	DIPP
E-65	iPr	iBu	H	Me
E-66	iPr	iBu	H	t-Bu
E-67	iPr	iBu	H	Ph
E-68	iPr	iBu	H	TMP
E-69	iPr	iBu	H	TIPP
E-70	iPr	iBu	H	DMP
E-71	iPr	iBu	H	DIPP
E-72	TMP	iBu	H	Me
E-73	TMP	iBu	H	t-Bu
E-74	TMP	iBu	H	Ph
E-75	TMP	iBu	H	TMP
E-76	TMP	iBu	H	TIPP
E-77	TMP	iBu	H	DMP
E-78	TMP	iBu	H	DIPP
E-79	Ph	iBu	H	Me
E-80	Ph	iBu	H	t-Bu
E-81	Ph	iBu	H	Ph
E-82	Ph	iBu	H	TMP
E-83	Ph	iBu	H	TIPP
E-84	Ph	iBu	H	DMP
E-85	Ph	iBu	H	DIPP

[0070]

E-86	CH₃	DIPP	H	Me
E-87	CH₃	DIPP	H	t-Bu
E-88	CH₃	DIPP	H	Ph
E-89	CH₃	DIPP	H	TMP
E-90	CH₃	DIPP	H	TIPP
E-91	CH₃	DIPP	H	DMP
E-92	CH₃	DIPP	H	DIPP
E-93	iPr	DIPP	H	Me
E-94	iPr	DIPP	H	t-Bu
E-95	iPr	DIPP	H	Ph
E-96	iPr	DIPP	H	TMP
E-97	iPr	DIPP	H	TIPP
E-98	iPr	DIPP	H	DMP
E-99	iPr	DIPP	H	DIPP
E-100	TMP	DIPP	H	Me
E-101	TMP	DIPP	H	t-Bu
E-102	TMP	DIPP	H	Ph
E-103	TMP	DIPP	H	TMP
E-104	TMP	DIPP	H	TIPP
E-105	TMP	DIPP	H	DMP
E-106	TMP	DIPP	H	DIPP
E-107	Ph	DIPP	H	Me
E-108	Ph	DIPP	H	t-Bu
E-109	Ph	DIPP	H	Ph
E-110	Ph	DIPP	H	TMP
E-111	Ph	DIPP	H	TIPP
E-112	Ph	DIPP	H	DMP
E-113	Ph	DIPP	H	DIPP

[0071]



[0072]

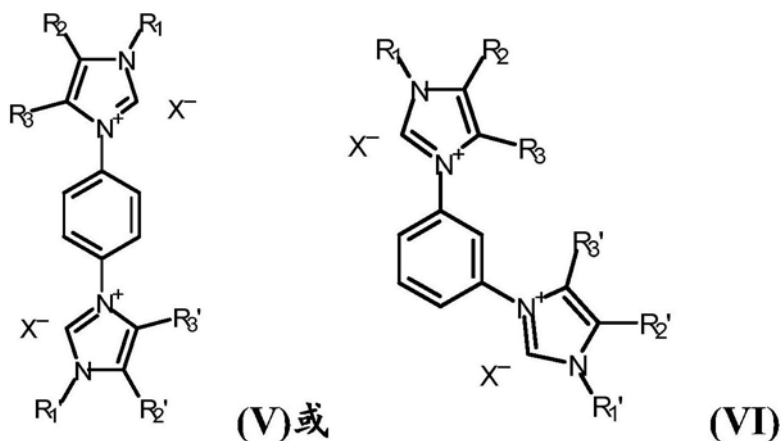
化合物	R ₃	R ₄ 、R ₄ '
F-1	H	Me

[0073]

F-2	H	t-Bu
F-3	H	Ph
F-4	H	TMP
F-5	H	TIPP
F-6	H	DMP
F-7	H	DIPP
F-8	iPr	Me
F-9	iPr	t-Bu
F-10	iPr	Ph
F-11	iPr	TMP
F-12	iPr	TIPP
F-13	iPr	DMP
F-14	iPr	DIPP
F-15	DIPP	Me
F-16	DIPP	t-Bu
F-17	DIPP	Ph
F-18	DIPP	TMP
F-19	DIPP	TIPP
F-20	DIPP	DMP
F-21	DIPP	DIPP
F-22	Me	t-Bu
F-23	Et	t-Bu
F-24	i-Bu	t-Bu
F-25	t-Bu	t-Bu
F-26	DMP	t-Bu
F-27	TIPP	t-Bu
F-28	TMP	t-Bu

[0074] DIPP=2,6-二异丙基苯基,TIPP=2,4,6-三异丙基苯基,DMP=2,6-二甲基苯基,TMP=2,4,6-三甲基苯基]

[0075] 制备本发明双核金属-碳烯配合物的方法包括含有M的合适化合物与通式



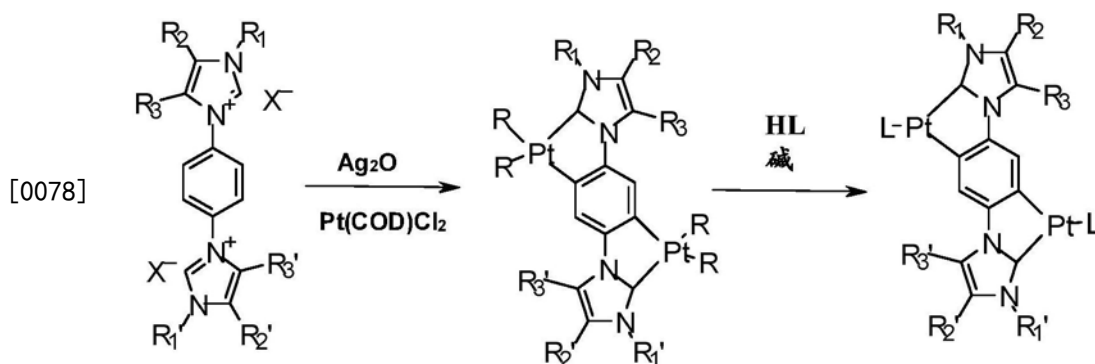
的化合物接触,其中 R_1 、 R_1' 、 R_2 、

R_2' 、 R_3 和 R_3' 各自如上所定义, X 为F、Cl、Br、I、 PF_6 或 BF_4 。

[0076] 常规方法涉及例如将式(V)或(VI)的咪唑配体前体去质子化,和随后一般原位与合适的包含Pt/Pd的金属化合物和任选的配体L的前体反应。

[0077] 下文基于本发明式I或II的双核铂-碳烯配合物更详细描述制备本发明双核金属-

碳烯配合物的方法,其中L为式 但不限于此的配体。



[0079] 所述方法包括以下步骤:

[0080] (i) 将式(V)或(VI)的咪唑配体前体去质子化;

[0081] (ii) 随后与合适的包含Pt的金属化合物反应;和

[0082] (iii) 在碱存在下使在步骤ii)中获得的中间体与HL反应。

[0083] 步骤i)中的去质子化可通过本领域技术人员已知的碱性化合物实现,例如碱性金属化合物,碱性金属乙酸盐,乙酰丙酮化物或烷氧化物,或碱如 KO^tBu 、 NaO^tBu 、 LiO^tBu 、NaH,甲基硅烷基酰胺和磷腈碱。优选利用 Ag_2O 去质子化生成银碳烯物质。

[0084] 去质子化优选在溶剂中进行。合适溶剂本身为本领域技术人员所知,并优选选自芳族和脂族溶剂、醚、醇、酯、酰胺、酮、腈、卤代化合物及其混合物。特别优选的溶剂为二噁烷。

[0085] 反应一般在0-50°C的温度下进行。反应时间取决于所需Pt-碳烯配合物,且一般为1-80小时,优选2-70小时,更优选10-60小时。

[0086] 然后使去质子化的式(V)或(VI)的咪唑配体前体与合适的包含Pt的金属化合物反

应。

[0087] 一般而言,合适Pt盐为本领域技术人员已知且在本发明反应条件下表现出足够高反应性的所有那些。优选选自Pt (COD)Cl₂ (COD=环辛二烯)、Pt (PPh₃)₂Cl₂、Pt (吡啶)₂Cl₂、Pt (菲咯啉)Cl₂、Pt (NH₃)₂Cl₂、PtCl₂、K₂PtCl₄及其混合物的相应Pt盐或配合物,特别优选使用Pt (COD)Cl₂。

[0088] 反应优选在溶剂中进行。合适溶剂本身为本领域技术人员所知,并优选选自芳族和脂族溶剂、醚、醇、酯、酰胺、酮、腈、卤代化合物及其混合物。特别优选的溶剂为二噁烷和2-丁酮的混合物。

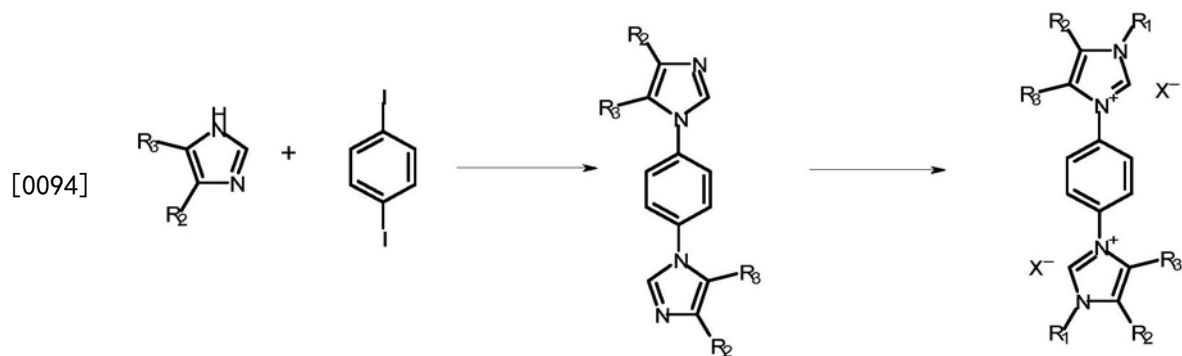
[0089] 反应一般在0-150℃的温度下进行。反应时间取决于所需Pt-碳烯配合物,且一般为1-80小时,优选2-70小时,更优选10-60小时。

[0090] 然后除去所有挥发物,并在碱如叔丁醇钾存在下使在步骤ii)中获得的中间体与HL反应。反应优选在溶剂如二甲基甲酰胺中进行。

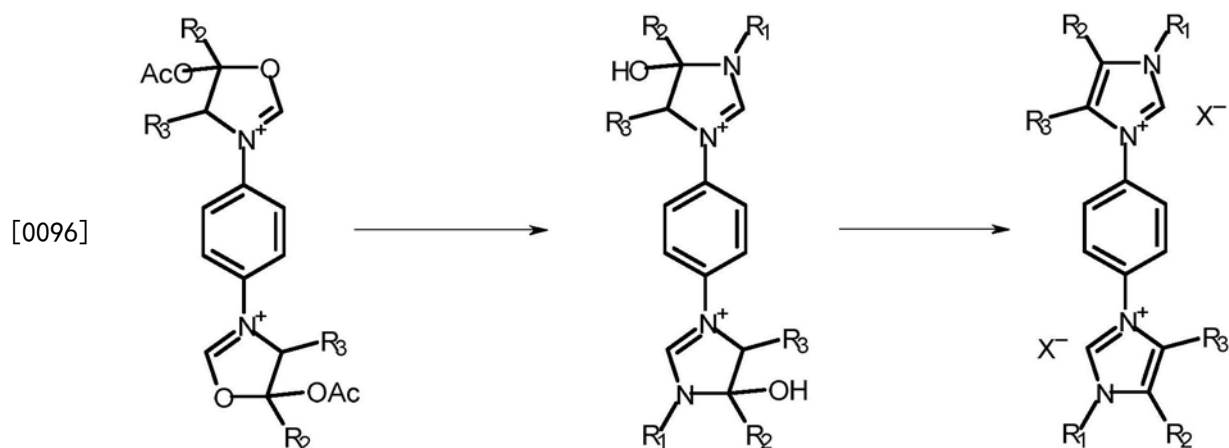
[0091] 反应一般在0-150℃的温度下进行。反应时间取决于所需Pt-碳烯配合物,且一般为1-80小时。

[0092] 通过本领域技术人员已知的方法后处理所得本发明双核金属-碳烯配合物。例如,将在反应过程中沉淀出来的产物过滤,洗涤和然后干燥。快速层析和/或重结晶得到高纯度的本发明双核金属-碳烯配合物。

[0093] 获得咪唑配体的一种方式为使咪唑衍生物与1,3-或1,4-二溴苯或1,3-或1,4-二碘苯反应,接着如下就一个实例所示与R₁-X反应(例如Hor等,Chem.Eur.J.(2009)10585)。



[0095] 另一种特别适于R₁=Ar的方法根据Fürstner等,Chem.Comm.(2006)2176所述方法。



[0097] 除非指明,否则在本发明上下文中,术语芳基残基、单元或基团,杂芳基残基、单元或基团,烷基残基、单元或基团,环烷基残基、单元或基团和具有给体或受体作用的基团各自如下所定义:

[0098] 芳基基团或具有6-30个碳原子的取代或未取代芳基基团(C_6-C_{30} 芳基基团)在本发明中指衍生自不含任何环杂原子的单环、二环或三环芳族化合物的基团。当体系不是单环体系时,第二环的术语“芳基”也包括饱和形式(全氢形式)或部分不饱和形式(例如二氢形式或四氢形式),条件是所述具体形式是已知和稳定的。这意味着术语“芳基”在本发明中也包括例如其中两个或所有三个基团均是芳族的二环或三环基团,和其中只有一个环是芳族的二环或三环基团,以及其中两个环是芳族的三环基团。芳基的实例为:苯基、萘基、2,3-二氢茛基、1,2-二氢萘次甲基、1,4-二氢萘次甲基、茛基、蒽基、菲基或1,2,3,4-四氢萘基。特别优选 C_6-C_{10} 芳基基团,例如苯基或萘基,非常特别优选 C_6 芳基基团,例如苯基。

[0099] 芳基基团或 C_6-C_{30} 芳基基团可未取代或被一个或多个其它基团取代。合适的其它基团选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基和具有给体或受体作用的取代基,具有给体或受体作用的合适取代基如下文所述。 C_6-C_{30} 芳基基团优选未取代或被一个或多个 C_1-C_{20} 烷基基团、 C_1-C_{20} 烷氧基基团、CN、 CF_3 、F或氨基($NR^{62}R^{63}$,其中合适的 R^{62} 和 R^{63} 基团如下文所述)取代。

[0100] 将杂芳基团或总共具有5-18个碳原子和/或杂原子的取代或未取代杂芳基基团理解为指单环、二环或三环杂芳族化合物,一些可衍生自上述芳基,其中芳基基础结构中的至少一个碳原子被杂原子替换。优选的杂原子为N、O和S。杂芳基基团更优选具有5-13个环原子。杂芳基基团的基础结构尤其优选选自体系如吡啶和五元杂芳族化合物如噻吩、吡咯、咪唑、噻唑、**噁唑**或呋喃。这些基础结构可任选稠合到一个或两个六元芳族基团。合适的稠合杂芳族化合物为呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并**噁唑**基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0101] 基础结构可在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,其中合适的取代基与已在 C_6-C_{30} 芳基定义下所述的那些相同。然而,杂芳基基团优选为未取代的。合适的杂芳基基团为例如吡啶-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,和相应的苯并稠合基团,尤其是呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并**噁唑**基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。

[0102] 烷基基团在本申请上下文中为任选带有至少一个官能团、任选间隔有至少一个杂原子且具有1-20个碳原子的线性或支化烷基基团。优选 C_1-C_{10} 烷基基团,特别优选 C_1-C_6 烷基基团。此外,烷基基团可被一个或多个官能团取代,优选选自 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 烷氧基,卤素,优选F, C_1-C_{20} 卤代烷基,例如 CF_3 ,和也可为取代或未取代的 C_6-C_{30} 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文所述。合适烷基基团的实例为甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基和辛基,以及 C_1-C_{20} 烷基-, C_1-C_{20} 卤代烷基-, C_6-C_{30} 芳基-, C_1-C_{20} 烷氧基-和/或卤素取代,尤其是F-取代的所述烷基基团的衍生物,例如 CF_3 。这包括所述基团的正异构体和支化异构体,例如异丙基,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。优选的烷基基团为甲基、乙基、异丙基、叔丁基和 CF_3 。

[0103] 在本申请上下文中将环烷基基团或具有3-20个碳原子的取代或未取代环烷基基

团理解为指取代或未取代的 C_3-C_{20} 环烷基基团。优选在待理解的基础结构(环)中具有5-20个,更优选5-10个,最优选5-8个碳原子的环烷基基团。合适的取代基为就烷基基团所述的取代基。可未取代或被上文就烷基基团所述的基团取代的合适环烷基基团的实例为环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。它们也可为多环体系,例如十氢萘基、降冰片烷基、茚烷基或金刚烷基。

[0104] 合适的烷氧基基团相应地衍生自上述烷基基团。实例在此包括 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 和 OC_8H_{17} ,以及 SCH_3 、 SC_2H_5 、 SC_3H_7 、 SC_4H_9 和 SC_8H_{17} 。在上下文中, C_3H_7 、 C_4H_9 和 C_8H_{17} 包括正异构体和支化异构体,例如异丙基、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基团为甲氧基、乙氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基和 SCH_3 。

[0105] 在本申请上下文中合适的卤素基团或卤素取代基为氟、氯、溴和碘,优选氟、氯和溴,更优选氟和氯,最优选氟。

[0106] 在本申请上下文中,将具有给体或受体作用的基团理解为指以下基团:

[0107] 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, $SiR^{64}R^{65}R^{66}$,卤素基团,卤代 C_1-C_{20} 烷基,羰基($-CO(R^{64})$),羰硫($-C=O(SR^{64})$),羰氧基($-C=O(OR^{64})$),氧羰基($-OC=O(R^{64})$),硫羰基($-SC=O(R^{64})$),氨基($-NR^{64}R^{65}$),OH,拟卤素基团,酰胺基($-C=O(NR^{64}R^{65})$), $-NR^{64}C=O(R^{65})$,膦酸酯($-P(O)(OR^{64})_2$),磷酸酯($-OP(O)(OR^{64})_2$),膦($-PR^{64}R^{65}$),氧化膦($-P(O)R^{64}$),硫酸酯($-OS(O)_2OR^{64}$),亚砷($-S(O)R^{64}$),磺酸酯($-S(O)_2OR^{64}$),磺酰基($-S(O)_2R^{64}$),磺酰胺($-S(O)_2NR^{64}R^{65}$), NO_2 ,硼酸酯($-OB(OR^{64})_2$),亚氨基($-C=NR^{64}R^{65}$),硼烷基团,锡酸根基团,胼基团,脞基团,脞基团,亚硝基,重氮基团,乙烯基,磺酰肼,铝烷,锆烷,环硼氧烷和环硼氮烷。

[0108] 具有给体或受体作用的优选取代基选自: 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; $SiR^{64}R^{65}R^{66}$,其中 R^{64} 、 R^{65} 和 R^{66} 优选各自独立为取代或未取代的烷基或取代或未取代的苯基,合适的取代基如上文所述;卤素基团,优选F、Cl、Br,更优选F或Cl,最优选F,卤代 C_1-C_{20} 烷基,优选卤代 C_1-C_6 烷基,最优选氟代 C_1-C_6 烷基,例如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ;氨基,优选二甲基氨基、二乙基氨基或二苯基氨基;OH,拟卤素基团,优选CN、SCN或OCN,更优选CN, $-C(O)OC_1-C_4$ 烷基,优选 $-C(O)OMe$, $P(O)R_2$,优选 $P(O)Ph_2$,和 SO_2R_2 ,优选 SO_2Ph 。

[0109] 具有给体或受体作用的非常特别优选的取代基选自甲氧基,苯氧基,卤代 C_1-C_4 烷基,优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 ,卤素,优选F,CN, $SiR^{64}R^{65}R^{66}$,其中合适的 R^{64} 、 R^{65} 和 R^{66} 基团如上文所述,二苯基氨基, $-C(O)OC_1-C_4$ 烷基,优选 $-C(O)OMe$, $P(O)Ph_2$ 和 SO_2Ph 。

[0110] 具有给体或受体作用的上述基团不意欲排除上文所述那些中的其它残基和基团也可具有给体或受体作用的可能性。例如,上述杂芳基基团同样具有给体或受体作用的基团, C_1-C_{20} 烷基基团是具有给体作用的基团。

[0111] 本发明双核金属-碳烯配合物可用于电子组件,例如选自开关元件的有机电子组件,例如有机发光二极管(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),其中优选在OLED中使用式(I)的金属-碳烯配合物。

[0112] 在优选实施方案中,有机电子组件为含有包含至少一种本发明双核金属-碳烯配合物的发光层的OLED。

[0113] 上述本发明双核金属-碳烯配合物及其混合物非常适合在有机发光二极管(OLED)

中用作发射体分子。配体的变动使得提供在宽电磁光谱范围内表现出电致发光的相应配合物成为可能。本发明双核金属-碳烯配合物因此非常适用作发射体物质,并因此可借助于本发明配合物作为发射体物质而提供可在工业上使用的OLED。

[0114] 此外,本发明双核金属-碳烯配合物可用作基质材料,电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和/或电荷阻断剂。

[0115] 本发明双核金属-碳烯配合物优选用作发射体和/或电荷传输材料和/或基质材料,更优选发射体。

[0116] 本发明双核金属-碳烯配合物的特别性能为当用于OLED时的特别好的效率、良好的CIE颜色轨迹(color loci)和长使用寿命。

[0117] 本申请因此还提供了含有至少一种本发明双核金属-碳烯配合物的OLED。优选作为发射体,基质材料,电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和/或电荷阻断剂,更优选发射体和/或空穴传输材料,最优选发射体将本发明双核金属-碳烯配合物用于OLED。

[0118] 本申请也提供了本发明双核金属-碳烯配合物在OLED中,优选作为发射体,基质材料,电荷传输材料,尤其是空穴传输材料,和/或电荷阻断剂,更优选发射体和/或空穴传输材料,最优选发射体的用途。

[0119] 有机发光二极管原则上由许多层形成,例如:

[0120] -阳极(1)

[0121] -空穴传输层(2)

[0122] -发光层(3)

[0123] -电子传输层(4)

[0124] -阴极(5)

[0125] 然而,OLED也可不具有所有所述层;例如,含有层(1)(阳极), (3)(发光层)和(5)(阴极)的OLED也是合适的,在该情况下层(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也是合适的。

[0126] 本发明双核金属-碳烯配合物优选在发光层(3)中用作发射体分子和/或基质材料。除在发光层(3)中用作发射体分子和/或基质材料外或代替在发光层中使用,本发明双核金属-碳烯配合物也可在空穴传输层(2)或电子传输层(4)中用作电荷传输材料和/或电荷阻断剂,其中优选在空穴传输层(2)(空穴传输材料)中用作电荷传输材料。

[0127] 本申请因此还提供了含有至少一种本发明双核金属-碳烯配合物优选作为发射体材料和/或基质材料,更优选作为发射体材料的发光层。优选的本发明双核金属-碳烯配合物已如上文所述。

[0128] 在其它实施方案中,本发明涉及由至少一种本发明双核金属-碳烯配合物组成的发光层。

[0129] 根据本发明使用的本发明双核金属-碳烯配合物可基本存在于发光层中,即没有其它添加。然而,除根据本发明使用的双核金属-碳烯配合物外,其它化合物也存在于发光层中。此外,可使用稀释剂材料(基质材料)。该稀释剂材料可为聚合物,例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而,稀释剂材料也可为小分子,例如4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CDP)或叔芳族胺。当使用稀释剂材料时,本发明双核金属-碳烯配合物在发光层中的比例一般小于40重量%,优选3-30重量%。本发明双核金属-碳烯配合物优选用于基质。发光层因此优选含有

至少一种本发明双核金属-碳烯配合物和至少一种基质材料。

[0130] 除上述稀释材料外,合适的基质材料原则上为下文以空穴和电子传输材料所述的材料,以及碳烯配合物,例如本发明双核金属-碳烯配合物,或W0 2005/019373所述碳烯配合物。特别合适的为咪唑衍生物,例如4,4'-二(咪唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯(CDBP),4,4'-二(咪唑-9-基)联苯(CBP),1,3-二(N-咪唑基)苯(mCP),和在以下申请中所述的基质材料:W02008/034758,W02009/003919。

[0131] 可为小分子或所述小分子的(共)聚合物的其它合适基质材料如在以下公开中所述:

[0132] W02007108459(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,W02008035571A1(主体1至主体6),JP2010135467(化合物1至46和主体-1至主体-39和主体-43),W02009008100化合物No.1至No.67,优选No.3、No.4、No.7至No.12、No.55、No.59、No.63至No.67,更优选No.4、No.8至No.12、No.55、No.59、No.64、No.65和No.67,W02009008099化合物No.1至No.110,W02008140114化合物1-1至1-50,W02008090912化合物OC-7至OC-36和Mo-42至Mo-51的聚合物,JP2008084913H-1至H-70,W02007077810化合物1至44,优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44,W0201001830单体1-1至1-9,优选1-3、1-7和1-9的聚合物,W02008029729化合物1-1至1-36(的聚合物),W020100443342HS-1至HS-101和BH-1至BH-17,优选BH-1至BH-17,JP2009182298基于单体1至75的(共)聚合物,JP2009170764,JP2009135183基于单体1-14的(共)聚合物,W02009063757优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,W02008146838化合物a-1至a-43和1-1至1-46,JP2008207520基于单体1-1至1-26的(共)聚合物,JP2008066569基于单体1-1至1-16的(共)聚合物,W02008029652基于单体1-1至1-52的(共)聚合物,W02007114244基于单体1-1至1-18的(共)聚合物,JP2010040830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,JP2009021336,W02010090077化合物1至55,W02010079678化合物H1至H42,W02010067746,W02010044342化合物HS-1至HS-101和Poly-1至Poly-4,JP2010114180化合物PH-1至PH-36,US2009284138化合物1至111和H1至H71,W02008072596化合物1至45,JP2010021336化合物H-1至H-38,优选H-1,W02010004877化合物H-1至H-60,JP2009267255化合物1-1至1-105,W02009104488化合物1-1至1-38,W02009086028,US2009153034,US2009134784,W02009084413化合物2-1至2-56,JP2009114369化合物2-1至2-40,JP2009114370化合物1至67,W02009060742化合物2-1至2-56,W02009060757化合物1-1至1-76,W02009060780化合物1-1至1-70,W02009060779化合物1-1至1-42,W02008156105化合物1至54,JP2009059767化合物1至20,JP2008074939化合物1至256,JP2008021687化合物1至50,W02007119816化合物1至37,W02010087222化合物H-1至H-31,W02010095564化合物主体-1至主体-61,W02007108362,W02009003898,W02009003919,W02010040777,US2007224446和W006128800。

[0133] 在特别优选的实施方案中,将一种或多种下文所述通式(X)化合物用作基质材料。通式(X)化合物的优选实施方案同样如下文所述。

[0134] OLED的上述层中的各层又可由两个或更多个层形成。例如,空穴传输层可由空穴由电极注入其中的一个层和将空穴从空穴注入层传输到发光层中的层形成。电子传输层同样可由许多层,例如电子通过电极注入其中的层和从电子注入层接受电子并将它们传输到

发光层中的层组成。所述这些层各自根据因素,例如能级、热阻和电荷载流子迁移率,以及所述层与有机层或金属电极间的能量差选择。本领域技术人员能选择OLED的构造从而使其与根据本发明用作发射体物质的本发明双核金属-碳烯配合物得到最优匹配。

[0135] 为了获得特别有效的OLED,空穴传输层的HOMO(最高占用分子轨道)应与阳极的功函保持一致,电子传输层的LUMO(最低未占用分子轨道)应与阴极的功函保持一致。

[0136] 本申请还提供了含有至少一个本发明发光层的OLED。OLED中的其它层可由常用于此类层并为本领域技术人员所知的任何材料形成。

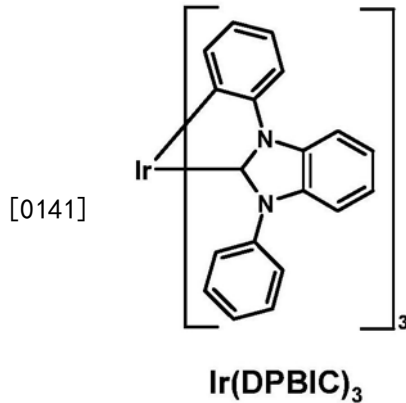
[0137] 用于上述层(阳极,阴极,空穴和电子注入材料,空穴和电子传输材料以及空穴和电子阻断剂材料,基质材料,荧光和磷光发射体)的合适材料为本领域技术人员所知,并如例如H.Meng,N.Herron,用于有机发光器件的有机小分子材料,有机发光材料和器件,版本:Z.Li,H.Meng,Taylor&Francis,2007,第3章,第295至411页所述。

[0138] 阳极为提供正电荷载流子的电极。其可例如由包含金属、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构成。或者,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括元素周期表第11、4、5和6族的金属,以及第8-10族的过渡金属。当阳极透明时,一般使用元素周期表第12、13和14族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)也可含有有机材料,例如聚苯胺,如例如Nature,第357卷,第477-479页(1992年6月11日)所述。至少阳极或阴极应是至少部分透明的,以能够发出形成的光。

[0139] 用于本发明OLED的层(2)的合适空穴传输材料公开于例如化学技术Kirk-Othmer百科全书,第4版,第18卷,第837-860页,1996中。可将空穴传输分子或聚合物用作空穴传输材料。常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'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD),1,1'-二[(二-4-甲基氨基)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(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH),三苯基胺(TPA),二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP),1-苯基-3-[对(二乙基氨基)苯乙炔基]-5-[对(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP),1,2-反-二(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),氟化合物,例如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,例如N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)联苯胺和卟啉化合物,例如铜酞菁。此外,可使用聚合物空穴注入材料,例如聚(N-乙烯咪唑)(PVK),聚噻吩,聚吡咯,聚苯胺,自掺杂聚合物,例如磺化的聚(噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基])**Plexcore**[®] OC导电墨水,商购自Plextronics),和共聚物,例如也称作PEDOT/PSS的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)。

[0140] 此外,在一个实施方案中,可将本发明双核金属碳烯配合物用作空穴导体材料,在该情况下至少一种空穴导体材料的能带隙一般大于所用发射体材料的能带隙。在本申请上下文中,将能带隙理解为指三重态能量。合适的碳烯配合物为例如通式(I)的本发明碳烯配合物,描述于W02005/019373、W02006/056418、W02005/113704、W02007/115970、W02007/115981和W02008/000727中的碳烯配合物。合适碳烯配合物的一个实例为具有下式的Ir

(DPBIC)₃:



[0142] 为了提高所用材料的传输性能,空穴传输层也可电掺杂,首先以使层厚度更充裕(避免小孔/短路),其次以将器件的操作电压最小化。电掺杂为本领域技术人员所知,并公开于例如W.Gao,A.Kahn,J.Appl.Phys.,第94卷,No.1,2003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,No.25,2003年6月23日和Pfeiffer等,Organic Electronics 2003,4,89-103和K.Walzer,B.Maennig,M.Pfeiffer,K.Leo,Chem.Soc.Rev.2007,107,1233中。例如可在空穴传输层中使用混合物,特别是导致空穴传输层电p-掺杂的混合物。p-掺杂通过加入氧化材料实现。这些混合物可例如为以下混合物:上述空穴传输材料与至少一种金属氧化物的混合物,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,或包含上述空穴传输材料和一种或多种选自7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ),2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F₄-TCNQ),2,5-二(2-羟基乙氧基)-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷,二(四正丁基铵)四氰基联苯醌二甲烷,2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷,四氰乙烯,11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷,2-氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷,2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷,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)的化合物,EP1988587和EP2180029所述化合物以及EP2401254所述醌化合物的混合物。

[0143] 本发明OLED的层(4)的合适电子传输材料包括与如下化合物螯合的金属:喔星(oxinoid)化合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃),基于菲咯啉的化合物,例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA=BCP),4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen),2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉,4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)或EP1786050、EP1970371或EP1097981公开的菲咯啉衍生物,和唑类化合物,例如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)可用来减缓电子传输和作为缓冲层或阻断层,以防止激子在OLED层的界面猝灭。层(4)优选改善电子的迁移率和减少激子的猝灭。

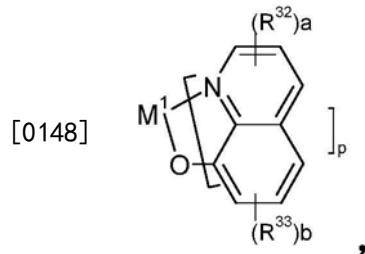
[0144] 也可在电子传输层中使用至少两种材料的混合物,在该情况下至少一种材料传导电子。优选,在此类混合的电子传输层中,使用至少一种菲咯啉化合物,优选BCP,或至少一种根据下式(VIII)的吡啶化合物,优选下式(VIIIaa)的化合物。更优选在混合的电子传输层中,除至少一种菲咯啉化合物外,使用碱土金属或碱金属羟基喹啉配合物,例如Liq。合适

的碱土金属或碱金属羟基喹啉配合物如下文所述(式VII)。参考W02011/157779。

[0145] 为了改进所用材料的传输性能,空穴传输层也可电掺杂,首先以使层厚度更充裕(避免小孔/短路),其次以将器件的操作电压最小化。电掺杂为本领域技术人员所知,并公开于例如W.Gao,A.Kahn,J.Appl.Phys.,第94卷,No.1,2003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,No.25,2003年6月23日和Pfeiffer等,Organic Electronics 2003,4,89-103和K.Walzer,B.Maennig,M.Pfeiffer,K.Leo,Chem.Soc.Rev.2007,107,1233中。例如,可使用导致电子传输层电n-掺杂的混合物。n-掺杂通过加入还原材料实现。这些混合物可例如为上述电子传输材料与碱/碱土金属或碱/碱土金属盐,例如Li、Cs、Ca、Sr、Cs₂CO₃,与碱金属配合物,例如8-羟基喹啉锂(Liq),和与Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、Li₃N、Rb₂CO₃、邻苯二甲酸二钾、来自EP1786050的W(hpp)₄,或与EP1837926B1所述化合物的混合物。

[0146] 本发明因此也涉及含有包含至少两种不同材料的电子传输层的本发明OLED,其中至少一种材料传导电子。

[0147] 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:



[0149] 其中

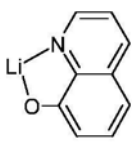
[0150] R³²和R³³各自独立为F、C₁-C₈烷基或C₆-C₁₄芳基,其任选被一个或多个C₁-C₈烷基基团取代,或

[0151] 两个R³²和/或R³³取代基一起形成任选被一个或多个C₁-C₈烷基基团取代的稠合苯环;

[0152] a和b各自独立为0、1、2或3,

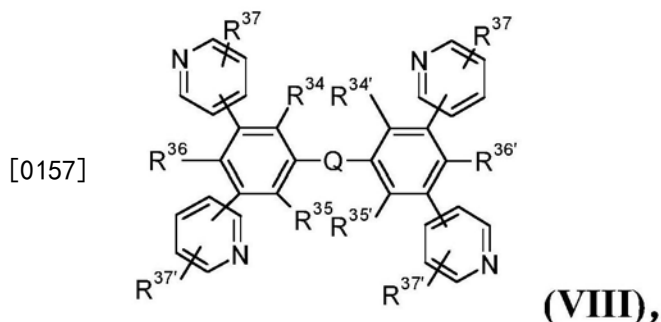
[0153] M¹为碱金属原子或碱土金属原子,

[0154] 当M¹为碱金属原子时,p为1,当M¹为碱土金属原子时,p为2。

[0155] 非常特别优选的式(VII)化合物为  其可以单一物质,或其它形式(Liq),

式如Li_gQ_g,其中g为整数,例如Li₆Q₆存在。Q为8-羟基喹啉配体或8-羟基喹啉衍生物。

[0156] 在其它优选实施方案中,电子传输层包含至少一种式(VIII)化合物,



[0158] 其中

[0159] R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 和 $R^{37'}$ 各自独立为H、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代和/或间隔有D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，

[0160] Q为亚芳基或亚杂芳基，其各自任选被G取代；

[0161] D为-CO-；-COO-；-S-；-SO-；-SO₂-；-O-；-NR⁴⁰-；-SiR⁴⁵R⁴⁶-；-POR⁴⁷-；-CR³⁸=CR³⁹-或-C≡C-；

[0162] E为-OR⁴⁴；-SR⁴⁴；-NR⁴⁰R⁴¹；-COR⁴³；-COOR⁴²；-CONR⁴⁰R⁴¹；-CN或F；

[0163] G为E、 C_1 - C_{18} 烷基、间隔有D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/或间隔有D的 C_1 - C_{18} 烷氧基，

[0164] 其中

[0165] R^{38} 和 R^{39} 各自独立为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；或间隔有-O-的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0166] R^{40} 和 R^{41} 各自独立为 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；或间隔有-O-的 C_1 - C_{18} 烷基；或

[0167] R^{40} 和 R^{41} 一起形成6元环；

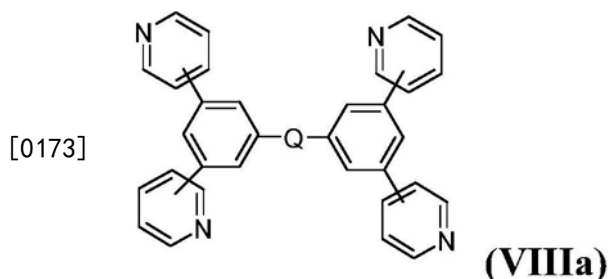
[0168] R^{42} 和 R^{43} 各自独立为 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或间隔有-O-的 C_1 - C_{18} 烷基，

[0169] 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；或间隔有-O-的 C_1 - C_{18} 烷基，

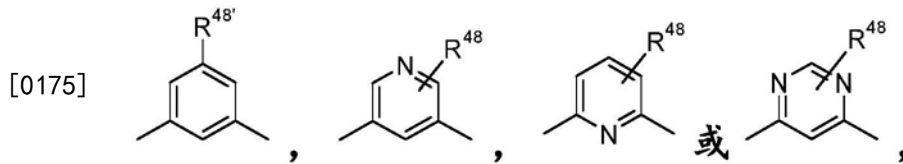
[0170] R^{45} 和 R^{46} 各自独立为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基，

[0171] 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。

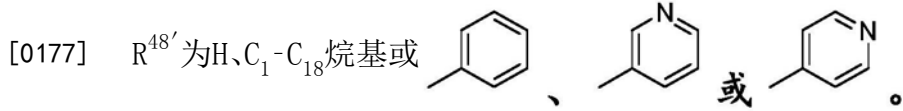
[0172] 优选的式(VIII)化合物为式(VIIIa)化合物：



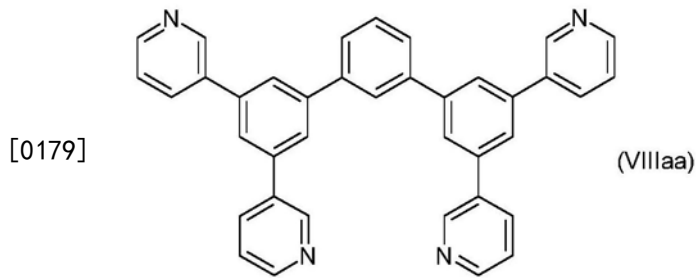
[0174] 其中，Q为：

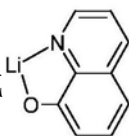


[0176] R^{48} 为 H 或 C_1-C_{18} 烷基, 和

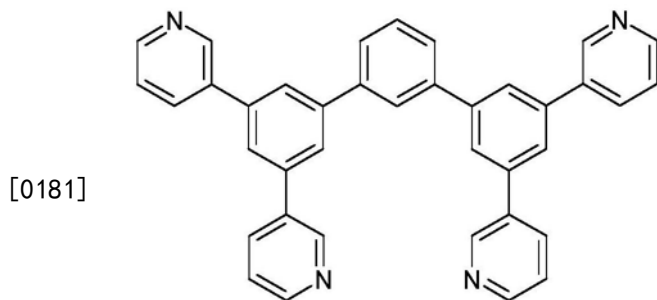


[0178] 特别优选式 (VIIIaa) 化合物:



[0180] 在其它非常特别优选的实施方案中, 电子传输层包含式  化合物 (Liq)

和下式化合物:



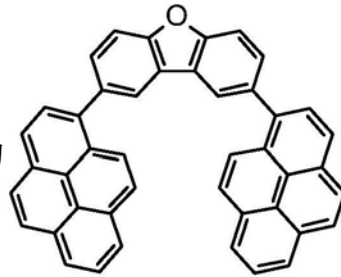
VIIIaa。

[0182] 在优选实施方案中, 电子传输层以 99-1 重量%, 优选 75-25 重量%, 更优选约 50 重量% 的量包含式 (VII) 化合物, 其中式 (VII) 化合物的量和式 (VIII) 化合物的量加起来总共为 100 重量%。

[0183] 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 JP2008-127326 中, 或所述化合物可类似于上述文献公开的方法制备。

[0184] 也可在电子传输层中使用碱金属羟基喹啉配合物, 优选 Liq 和二苯并咪唑化合物的混合物。参考 W02011/157790。优选描述于 W02011/157790 中的二苯并咪唑化合物 A-1 至 A-

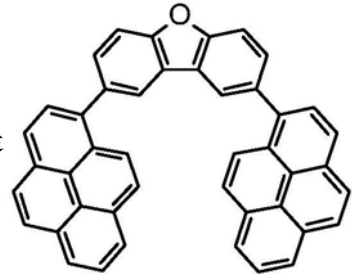
36和B-1至B-22,其中最优选二苯并呋喃化合物



(A-10)。

[0185] 在优选实施方案中,电子传输层以99-1重量%,优选75-25重量%,更优选约50重

量%的量包含Liq,其中Liq的量和二苯并呋喃化合物,尤其是



的

量加起来总共为100重量%。

[0186] 式(VII)化合物的制备描述于例如Christoph Schmitz等Chem.Mater.12(2000)3012-3019和W000/32717中,或所述化合物可类似于上述文献公开的方法制备。

[0187] 在优选实施方案中,本发明涉及其中电子传输层包含至少一种菲咯啉衍生物和/或吡啶衍生物的本发明OLED。

[0188] 在其它优选实施方案中,本发明涉及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配合物的本发明OLED。

[0189] 在其它优选实施方案中,本发明涉及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-羟基喹啉锂的本发明OLED。

[0190] 上文以空穴传输材料和电子传输材料提及的一些材料可实现几种功能。例如,一些电子传输材料同时为空穴阻断材料,如果它们具有低能HOMO。

[0191] 阴极(5)为用来引入电子或负电荷载流子的电极。阴极可为功函比阳极低的任何金属或非金属。阴极的合适材料选自元素周期表第1族碱金属,例如Li和Cs,第2族碱土金属,第12族金属,包括稀土金属和镧系和钪系。此外,可使用金属如铝、铟、钙、钡、钇和镁及其组合。此外,可将包含锂的金属有机化合物如8-羟基喹啉锂(Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃或LiF应用于有机层和阴极之间作为电子注入层以降低操作电压。

[0192] 本发明OLED还可含有本领域技术人员已知的其它层。例如,可将减缓正电荷传输和/或匹配层相互的能带隙的层应用于层(2)和发光层(3)之间。或者,该其它层可用作保护层。以类似方式,其它层可存在于发光层(3)和层(4)之间以减缓负电荷传输和/或匹配层相互的能带隙。或者,该层可用作保护层。

[0193] 在优选实施方案中,除层(1)-(5)外,本发明OLED含有至少一个下文所述其它层:

[0194] -在阳极(1)和空穴传输层(2)之间的空穴注入层(厚度:**50-1000Å**,优选**200-800Å**);

[0195] -在空穴传输层(2)和发光层(3)之间的电子阻断层(厚度:**10-500Å**,优选

50-100Å;

[0196] - 在发光层(3)和电子传输层(4)之间的空穴阻断层(厚度:**10-500Å**, 优选

50-100Å);

[0197] - 在电子传输层(4)和阴极(5)之间的电子注入层(厚度:**10-500Å**, 优选

20-100Å)。

[0198] 然而,已如上所述,OLED也可不具有所有所述层(1)-(5);例如含有层(1)(阳极)、(3)(发光层)和(5)(阴极)的OLED也是合适的,在该情况下层(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也是合适的。

[0199] 本领域技术人员知道如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。各层的合适材料为本领域技术人员所知,并公开于例如W000/70655中。

[0200] 此外,可对一些或所有层(1)、(2)、(3)、(4)和(5)进行表面处理,以提高电荷载流子传输的效率。所述各层的材料的选择优选通过获得具有高效率的OLED确定。

[0201] 本发明OLED可通过本领域技术人员已知的方法制备。一般而言,OLED通过将各层连续气相沉积到合适基底上制备。合适的基底例如玻璃、无机材料如ITO或IZO或聚合物膜。为了气相沉积,可使用常规方法,例如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和其它。

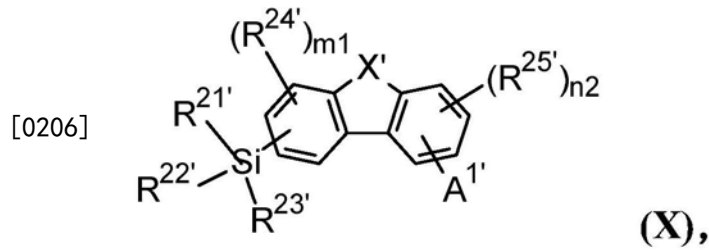
[0202] 在可供选择的方法中,有机层可由在合适溶剂中的溶液或分散体涂布,在该情况下使用本领域技术人员已知的涂布方法。合适的涂布方法例如旋涂、流延法、Langmuir-Blodgett("LB")法、喷墨印刷法、浸涂、凸版印刷、丝网印刷、刮刀印刷、狭缝涂布、滚筒印刷、反向滚筒印刷、胶版印刷、苯胺印刷、卷筒印刷、喷涂以及通过刷子或垫子印刷涂布等。在所述方法中,除上述气相沉积外,优选旋涂、喷墨印刷法和流延法,因为实施它们特别简单和廉价。在OLED的层通过旋涂法、流延法或喷墨印刷法获得的情况下,可利用通过将组合物以0.0001-90重量%的浓度溶解在合适有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲亚砷、水及其混合物中制备的溶液获得涂层。

[0203] OLED的层均可通过相同的涂布方法制备。此外,也可实施两种或更多种不同的涂布方法以制备OLED的层。

[0204] 一般而言,不同的层具有如下厚度: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) **200-10000Å**, 优选 **300-5000Å**。此外,也可通过混合而结合几个层。例如,可将空穴传输材料与发光层的材料混合,然后一起应用。各层的相对厚度和浓度比率可影响本发明OLED中空穴和电子再结合区的位置和因此OLED的发射光谱。这意味着应优选选择电子传输层的厚度,从而使电子/空穴再结合区在发光层中。OLED中各层的层厚度比率取决于所用材

料。任何所用其它层的厚度为本领域技术人员所知。

[0205] 在优选实施方案中,本发明涉及含有至少一种本发明金属-碳烯配合物和至少一种如下通式化合物的OLED:



[0207] 其中

[0208] X' 为NR、S、O或 PR^{26} ;

[0209] R^{26} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0210] A^1 为 $-NR^6R^7$ 、 $-P(O)R^8R^9$ 、 $-PR^{10}R^{11}$ 、 $-S(O)_2R^{12}$ 、 $-S(O)R^{13}$ 、 $-SR^{14}$ 或 $-OR^{15}$;

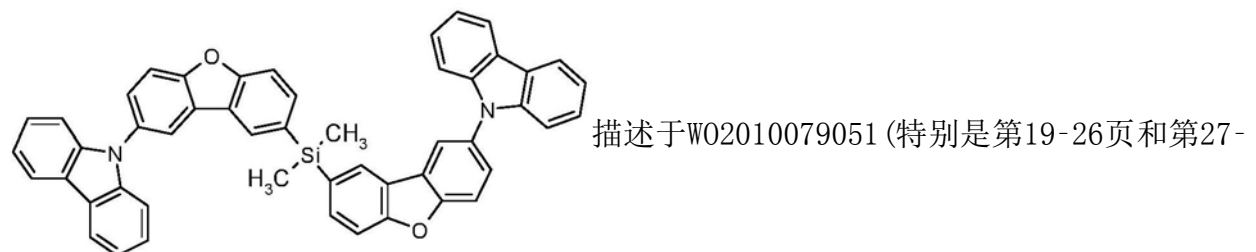
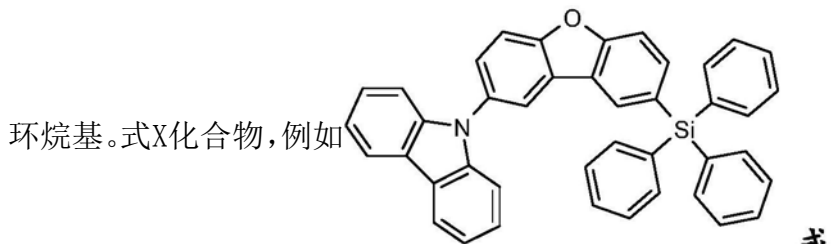
[0211] R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 彼此独立为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其中至少一个基团 R^{21} 、 R^{22} 或 R^{23} 为芳基或杂芳基;

[0212] R^{24} 和 R^{25} 彼此独立为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团 A^1 或者具有给体或受体特性的基团;

[0213] n_2 和 m_1 彼此独立为0、1、2或3;

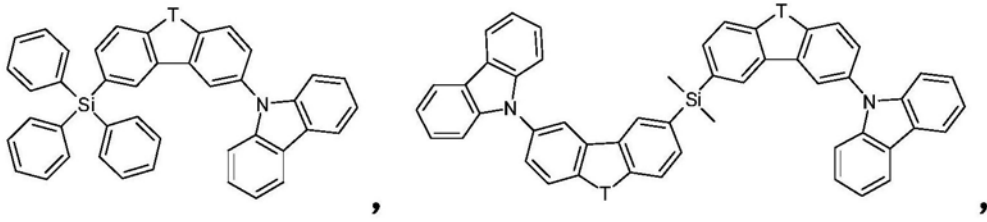
[0214] R^6 和 R^7 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环残基,其可以是未取代的,或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或可与一个或多个具有3-10个环原子的其它环残基成环,其中所述成环的残基可以是未取代的,或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和

[0215] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 彼此独立为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂

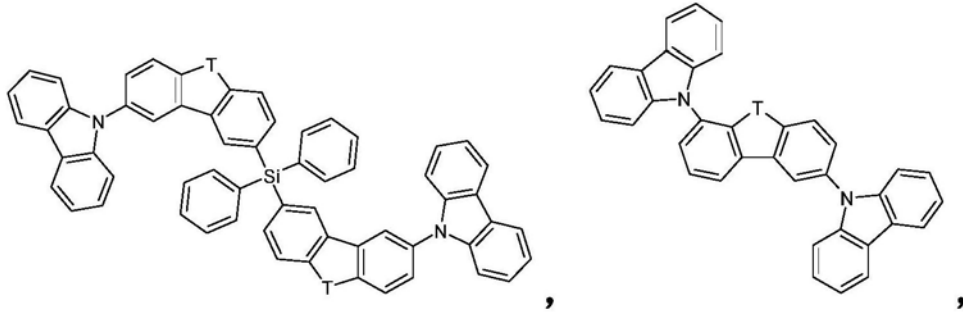


34页,第35-37页和第42-43页的表)中。

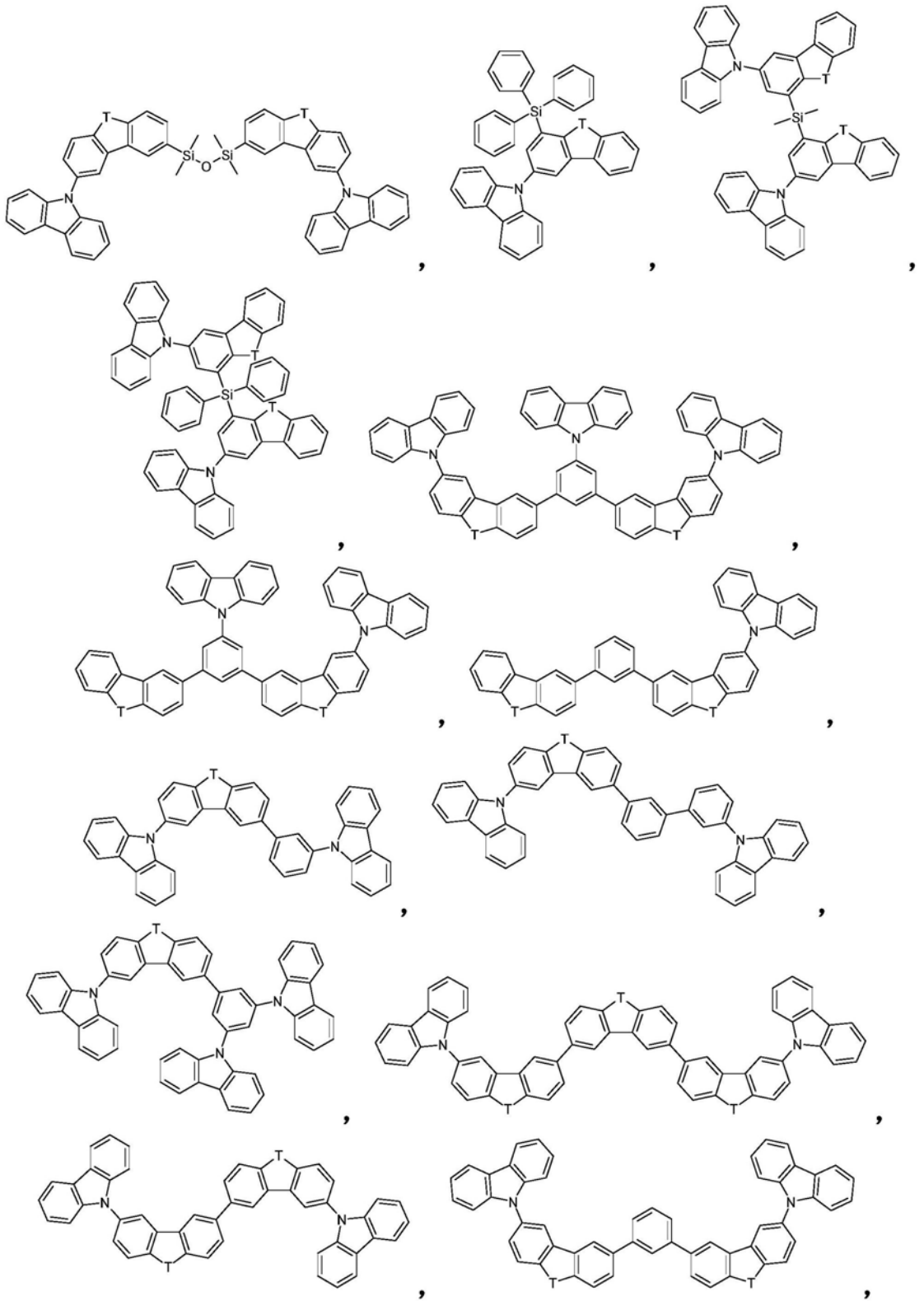
[0216] 基于二苯并咪唑的其它基质材料例如描述于US2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388和EP2034538中。特别优选的基质材料的实例如下所示:

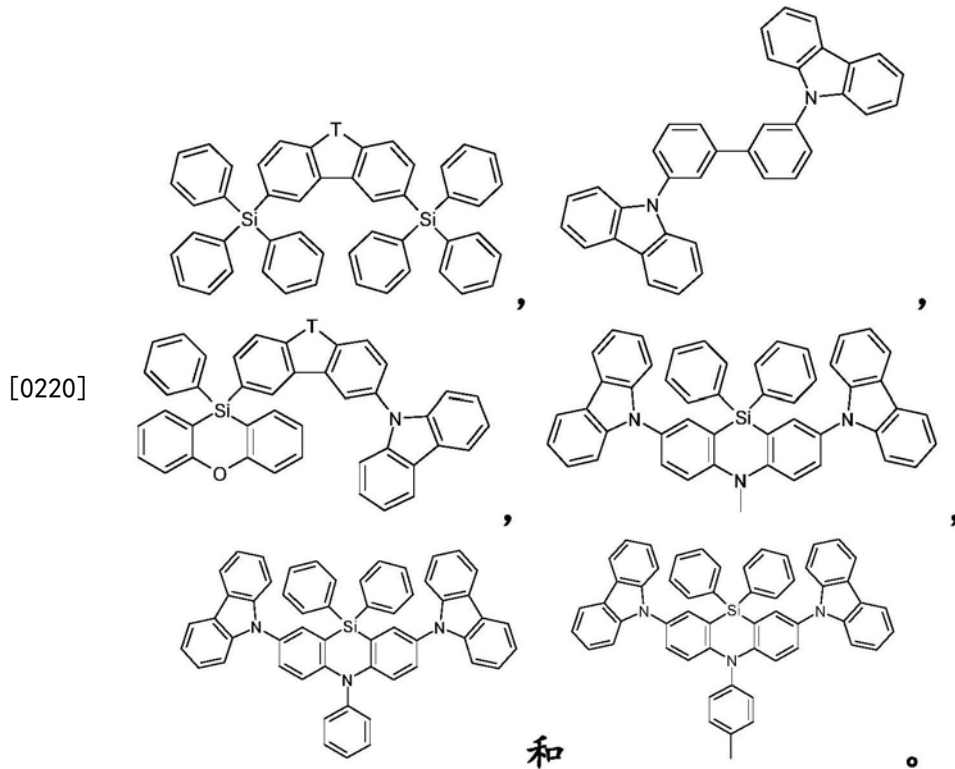


[0217]



[0218]

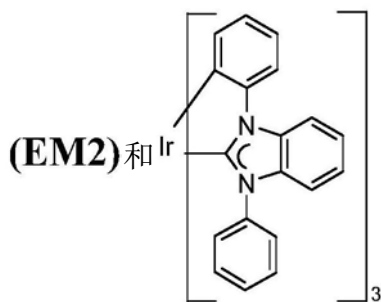
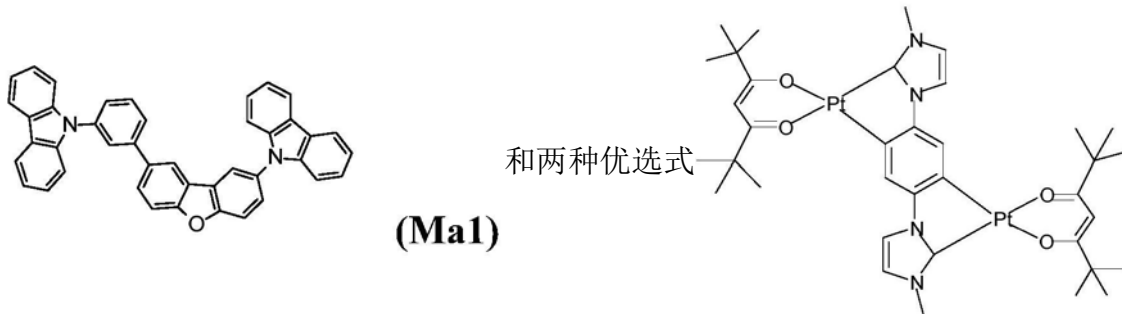




[0221] 在上述化合物中，T为O或S，优选O。如果T在分子中出现多于一次，则所有基团T具有相同含义。

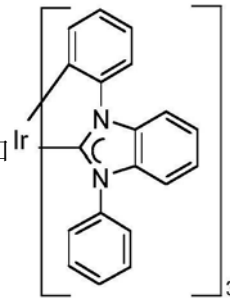
[0222] 在优选实施方案中，发光层由2-40重量%，优选5-35重量%至少一种本发明双核金属碳烯配合物和60-98重量%，优选65-95重量%至少一种上述基质材料形成，其中发射体材料和基质材料的总和加起来为100重量%。

[0223] 在特别优选的实施方案中，发光层包含基质材料如



的碳烯配合物。在所述实施方案中，发光层由2-40重量%，优选

5-35重量%EM1和60-98重量%，优选65-95重量%Ma1和Ir形成，其中碳烯配



合物和Ma1的总和加起来为100重量%。

[0224] 在OLED中用作基质材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴传输材料和/或电子传输材料，优选基质材料和/或空穴/激子阻断剂材料的合适金属配合物因此也例如为W02005/019373、W02006/056418、W0 2005/113704、W0 2007/115970、W0 2007/115981和W0 2008/000727所述的碳烯配合物。在此明确参考所引用的W0申请的公开内容，且应认为这些公开内容结合到本申请内容中。

[0225] 除式(X)化合物外，根据本发明，也可与至少一种本发明双核金属-碳烯配合物一起使用含有交联或聚合形式的基于通式(X)的重复单元的交联或聚合材料。与通式(X)化合物类似，优选将本发明双核金属-碳烯配合物用作基质材料。

[0226] 交联或聚合材料具有显著的在有机溶剂中的溶解性、优异的成膜性能和相对高的玻璃化转变温度。此外，当在有机发光二极管(OLED)中使用根据本发明的交联或聚合材料时，可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。

[0227] 交联或聚合材料特别合适作为涂层或薄膜，因为它们热和机械稳定且相对没有缺陷。

[0228] 含有基于通式(X)的重复单元的交联或聚合材料可通过包括步骤(a)和(b)的方法制备：

[0229] (a) 制备通式(X)的可交联或可聚合化合物，其中至少一个 $m1$ R^{24} 基团或至少一个 $n2$ R^{25} 基团是通过间隔基团连接的可交联或可聚合基团，和

[0230] (b) 将在步骤(a)中获得的通式(X)化合物交联或聚合。

[0231] 交联或聚合材料可为均聚物，这意味着只有通式(X)的单元以交联或聚合形式存在。它们也可为共聚物，这意味着除通式(X)单元外，以交联或聚合形式存在其它单体，例如具有传导空穴和/或传导电子性能的单体。

[0232] 在本发明OLED的其它优选实施方案中，其含有包含至少一种本发明双核金属-碳烯配合物、至少一种式(X)的基质材料和任选的至少一种其它空穴传输基质材料的发射层。

[0233] 本发明OLED可用于其中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可视显示单元和照明装置。本发明因此也涉及选自固定可视显示单元和移动可视显示单元和照明装置的含有本发明OLED的器件。

[0234] 固定可视显示单元为例如计算机、电视机的可视显示单元，打印机、厨房电器和广告牌中的可视显示单元，灯饰和信息牌。移动可视显示单元为例如手机、膝上电脑、桌面PC、数字照相机、mp-3播放器、小灵通的可视显示单元，公共汽车和火车上的车辆和目的地显示器。

[0235] 本发明双核金属-碳烯配合物还可以反向结构用于OLED。在这些反向OLED中,本发明配合物又优选用于发光层。反向OLED的结构和常用于其中的材料为本领域技术人员所知。

[0236] 本发明还提供了含有至少一种本发明双核金属-碳烯配合物的白色OLED。在优选实施方案中,本发明双核金属-碳烯配合物在白色OLED中用作发射体材料。本发明双核金属-碳烯配合物的优选实施方案如上所述。除至少一种本发明双核金属-碳烯配合物外,白色OLED可含有:

[0237] (i) 至少一种式(X)化合物。式(X)化合物优选用作基质材料。优选的式(X)化合物如上所述;和/或

[0238] (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/或(IX)化合物如上所述。

[0239] 为了获得白色光,OLED必须产生给予光谱整个可见光范围颜色的光。然而,有机发射体通常仅在可见光光谱的有限部分发光,即给予颜色。可通过组合不同发射体产生白色光。通常,将红色、绿色和蓝色发射体结合。然而,现有技术也公开了形成白色OLED的其它方法,例如三重态采集方法。白色OLED的合适结构或形成白色OLED的方法为本领域技术人员所知。

[0240] 在白色OLED的一个实施方案中,在OLED的发光层中几种染料一层压一层地呈层状并由此结合(层状器件)。这可通过混合所有染料或直接依次连接不同颜色层实现。表述“层状OLED”和合适的实施方案为本领域技术人员所知。

[0241] 一般而言,不同的层则具有如下厚度:阳极(2) **500-5000Å(埃)**, 优选 **1000-2000Å**; 空穴传输层(3) **50-1000Å**, 优选 **200-800Å**, 包含不同发射体的混合物的发光层(4): **10-1000Å**, 优选 **100-800Å**, 或几个连续的发光层, 各单独的层包含不同发射体(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) **200-10000Å**, 优选 **300-5000Å**。

[0242] 在白色OLED的其它实施方案中,几个不同颜色的OLED一个叠一个地呈堆叠状(堆叠器件)。为了堆叠两个OLED,使用称为电荷产生层(CG层)的层。该CG层可例如由一个电n-掺杂和一个电p-掺杂的传输层形成。表述“堆叠OLED”和合适的实施方案为本领域技术人员所知。

[0243] 一般而言,不同的层则具有如下厚度: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) **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) **200-10000Å**, 优选 **300-5000Å**。

[0244] 在该“堆叠器件概念”的其它实施方案中, 也可仅堆叠两个OLED或堆叠三个以上OLED。

[0245] 在白色OLED的其它实施方案中, 也可结合就产生白色光所述的两个概念。例如, 单色OLED (例如蓝色) 可与多色层状OLED (例如红色-绿色) 堆叠。两个概念的其它组合为本领域技术人员想到和所知。

[0246] 本发明双核金属-碳烯配合物可用于白色OLED中的上述任何层。在优选实施方案中, 其用于OLED的一个或多个或所有发光层, 其中本发明金属-碳烯配合物的结构根据配合物的用途变化。发光OLED其它层的合适和优选组分或在发光层中适用作基质材料的材料和优选的基质材料同样如上所述。

[0247] 本发明也涉及含有至少一种本发明双核金属-碳烯配合物的有机电子组件, 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)。

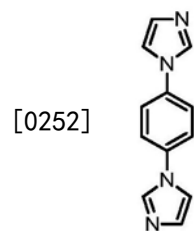
具体实施方式

[0248] 实施例

[0249] 以下实施例, 更具体为在实施例中具体描述的方法、材料、条件、工艺参数和装置等意欲支持本发明, 而不是限制本发明范围。所有实验在保护气体气氛中进行。除非指明, 否则在以下实施例中所述百分数和比率为重量%和重量比率。

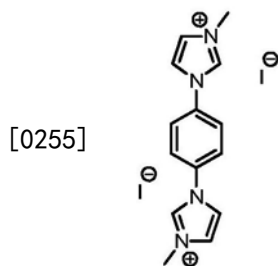
[0250] 实施例1

[0251] 1,4-二(咪唑)苯



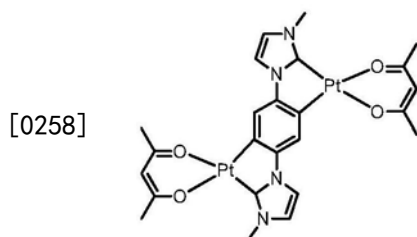
[0253] 在氩气气氛下向干燥的schlenk管加入1,4-二碘苯(4.95g, 15mmol)、咪唑(3.57g, 52.5mmol)、氢氧化钾(2.95g, 52.5mmol)和铜(I)氧化物(0.43g, 3mmol), 在另外的固体脱气阶段后通过隔膜加入无水DMSO。在130°C下将悬浮液搅拌48小时。冷却至室温后, 将反应混合物倒入水/乙酸乙酯溶液(1:3)中。过滤出固体和相分离。水相利用乙酸乙酯(6×60mL)提取, 合并有机相, 利用盐水(50mL)洗涤, 硫酸钠干燥。在减压下浓缩后固体产物沉淀, 利用乙醚洗涤。收集固体和在真空下干燥获得灰白色产物(1.55g, 49.3%)。¹H-NMR (CDCl₃, 300.13MHz): δ=7.87 (s, 2H, NCHN), 7.51 (s, 4H, CH_{芳族}), 7.30 (t, J=1.3Hz, 2H, CH), 7.23 (s, 2H, CH) ppm。¹³C-NMR (CDCl₃, 75.475MHz): δ=136.4 (NCHN), 135.5 (C_i), 130.9 (CH), 122.8 (CH_{芳族}), 118.1 (CH) ppm。M.p. 208-210°C。就C₁₂H₁₀N₄ (210.24g mol⁻¹) 分析: 计算值: C, 68.56; H, 4.79; N, 26.65。实测值: C, 68.27; H, 4.98; N, 26.67%。

[0254] 碘化1,4-二(3-甲基咪唑^鎓)苯



[0256] 向密封管加入1,4-二(咪唑)苯(1.05g,5mmol)和碘甲烷(1.9mL,30mmol)。在加入8mL THF后,将管密封,在100℃下搅拌反应混合物72h。过滤出产生的固体,利用少量四氢呋喃和乙醚洗涤。在真空下干燥后获得灰白色固体(2.42g,98%)。¹H-NMR(*d*₆-DMSO,300.13MHz): δ =9.90(s,2H,NCHN),8.39(s,2H,CH),8.10(s,4H,CH_{芳族}),8.00(s,2H,CH),3.98(s,6H,CH₃)ppm。¹³C-NMR(*d*₆-DMSO,75.475MHz): δ =136.3(NCHN),135.2(C_i),124.6(CH),123.3(CH_{芳族}),120.9(CH),36.3(CH₃)ppm。分解>约300℃。就C₁₄H₁₆I₂N₄(494.12g mol⁻¹)分析:计算值:C,34.03;H,3.26;N,11.34。实测值:C,33.94;H,3.16;N,11.33%。

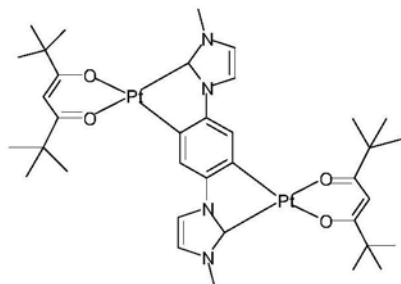
[0257] EM1(D-1):



[0259] 向干燥和氩气冲洗的schlenk管加入碘化1,4-二(3-甲基咪唑^鎓)苯(0.40g,0.8mmol)和银(I)氧化物(0.20g,0.88mmol)。加入20mL干燥1,4-二噁烷后,在氩气下黑暗中室温下搅拌反应混合物48h。加入二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)(0.75g,2mmol)和10mL 2-丁酮,将混合物加热至115℃,另外搅拌54h。然后,在减压下除去所有挥发物,在氩气下加入叔丁醇钾(0.72g,6.4mmol)、乙酰丙酮(0.66mL,6.4mmol)和25mL干燥DMF。在室温下搅拌28h和在100℃下搅拌14h后,再次在减压下除去所有挥发物,留下粗产物,利用水洗涤,利用二氯甲烷/丙酮5/1通过快速层析法纯化。最后将包含产物的部分从二氯甲烷/四氢呋喃1/1溶液中重结晶,在真空下干燥获得浅黄色固体(0.03g,5%)。¹H-NMR(*d*₆-DMSO,300.13MHz): δ =7.77(d,J=2.0Hz,2H,NCH),7.32(d,J=2.0Hz,2H,NCH),7.21(s,2H,CH_{芳族}),5.57(s,2H,OCCH),3.98(s,6H,NCH₃),2.05(s,6H,CCH₃),1.92(s,6H,CCH₃)ppm。¹³C-NMR(*d*₆-DMSO,150.927MHz): δ =184.1(CO),146.6(NCN),141.8(PtC),121.6(NCH),118.8(NC),114.9(NCH),113.4(CH_{芳族}),101.7(CH),34.2(NCH₃),27.7(CCH₃)ppm。分解>310℃。就C₂₄H₂₆N₄O₄Pt₂(824.66g mol⁻¹)分析:计算值:C,34.95;H,3.18;N,6.78。实测值:C,34.69;H,3.15;N,6.57%。

[0260] 实施例2-EM2(D-2)

[0261]



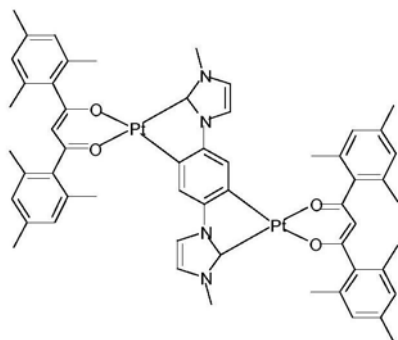
[0262] 向干燥和氩气冲洗的schlenk管加入碘化1,4-二(3-甲基咪唑~~鎗~~)苯(0.99g, 2mmol)和银(I)氧化物(0.70g, 3mmol)。加入30mL无水1,4-二~~噁~~烷后,在氩气下黑暗中室温下搅拌反应混合物72h。加入二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)(1.87g, 5mmol)和15mL 2-丁酮,将混合物加热至115℃,另外搅拌96h。然后在减压下除去所有挥发物,在氩气下加入叔丁醇钾(1.79g, 16mmol)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(2.95g, 16mmol)和30mL干燥DMF。在室温下搅拌3天和在100℃下搅拌24h后,再次在减压下除去所有挥发物,留下粗产物,利用水洗涤,利用二氯甲烷通过快速层析法纯化。最后利用乙醚洗涤包含产物的部分以除去痕量二酮,在真空下干燥获得浅黄色固体(0.33g, 16%)。¹H-NMR(CDCl₃, 600.16MHz): δ=7.44(伪t, J_{H,Pt}=27.5Hz, 2H, CH_{芳族}), 7.20(d, J=2.0Hz, 2H, NCH), 6.77(d, J=2.0Hz, 2H, NCH), 5.81(s, 2H, OCCH), 4.09(s, 6H, NCH₃), 1.33(s, 18H, CCH₃), 1.21(s, 18H, CCH₃) ppm。¹³C-NMR(CDCl₃, 150.91MHz): δ=194.4(CO), 193.8(CO), 149.3(NCN), 142.5(PtC), 119.8(NCH), 119.1(NC), 114.3(NCH), 113.5(CH_{芳族}), 92.8(OCCH), 42.0(CCH₃), 41.4(CCH₃), 35.1(NCH₃), 28.8(CH₃), 28.7(CH₃), ppm。¹⁹⁵Pt-NMR(CDCl₃, 64.52MHz): δ=-3402.7(d, J=52.0Hz) ppm。分解>275℃。就C₃₆H₅₀N₄O₄Pt₂(992.98g mol⁻¹)分析:计算值:C, 43.55;H, 5.08;N, 5.64。实测值:C, 43.58;H, 5.31;N, 5.49%。

[0263] 光致发光(2%, 在PMMA基质中):

[0264] λ_{最大}=488nm, CIE: (0.23; 0.54); QY=82%。

[0265] 实施例3-EM3(D-3)

[0266]



[0267] 向干燥和氩气冲洗的schlenk管加入碘化1,4-二(3-甲基咪唑~~鎗~~)苯(0.40g, 0.8mmol)和银(I)氧化物(0.19g, 0.8mmol)。加入20mL干燥1,4-二~~噁~~烷后,在氩气下黑暗中室温下搅拌反应混合物48h。加入二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)(0.75g, 2mmol)和10mL 2-丁酮,将混合物加热至115℃,另外搅拌48h。然后在减压下除去所有挥发物,在氩气下加入叔丁醇钾(0.72g, 6.4mmol)、二~~茺~~酰基甲烷(1.97g, 6.4mmol)和20mL干燥DMF。在室温下搅拌

64h和在100℃下搅拌7h后,再次在减压下除去所有挥发物,留下粗产物,利用水洗涤,利用二氯甲烷/丙酮通过快速层析法纯化。在真空下干燥获得浅黄色固体(0.21g,21%)。¹H-NMR (CDCl₃,600.16MHz): δ =7.24 (s,2H,CH_{芳族}),7.14 (d,J=2.0Hz,2H,NCH),6.86 (s,4H,CH_{芳族}),6.82 (s,4H,CH_{芳族}),6.66 (d,J=2.0Hz,2H,NCH),5.64 (s,2H,OCCH),3.87 (s,6H,NCH₃),2.37 (s,12H,CCH₃),2.31 (s,12H,CCH₃),2.30 (s,6H,CCH₃),2.28 (s,6H,CCH₃) ppm。¹³C-NMR (CDCl₃,150.91MHz): δ =184.6 (CO),183.9 (CO),147.7 (NCN),142.7 (PtC),139.9 (C_i),139.4 (C_i),137.4 (C_i),137.2 (C_i),134.3 (C_i),133.7 (C_i),128.2 (CH_{芳族}),128.0 (CH_{芳族}),120.0 (NCH),118.5 (NC),114.8 (NCH),113.7 (CH_{芳族}),107.2 (OCCH),34.8 (NCH₃),21.12 (CH₃),21.08 (CH₃),20.1 (CH₃),19.5 (CH₃) ppm。¹⁹⁵Pt-NMR (CDCl₃,64.52MHz): δ =-3354.8 (s) ppm。M.p.240-242℃。就C₅₆H₅₈N₄O₄Pt₂(1241.26g mol⁻¹)分析:计算值:C,54.19;H,4.71;N,4.51。实测值:C,54.13;H,4.87;N,4.35%。

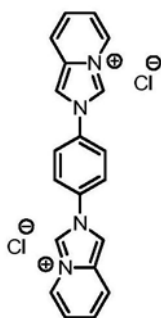
[0268] 光致发光(2%,在PMMA基质中):

[0269] $\lambda_{\text{最大}}$ =489nm,CIE:(0.26;0.54);QY=76%

[0270] 实施例4

[0271] 氯化2,2'-(1,4-亚苯基)二咪唑并[1,5-]吡啶^鎓

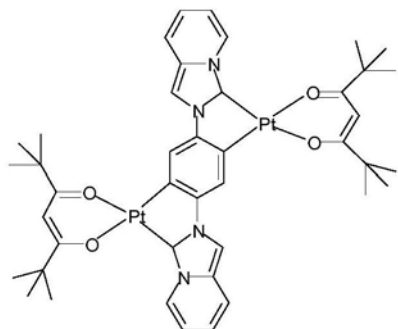
[0272]



[0273] 将吡啶-2-醛(4.28g,40mmol)、4-苯二胺二盐酸盐(3.66g,20mmol)和37重量%甲醛溶液(4.5mL,60mmol)溶解在50mL乙醇中,在室温下搅拌过夜。过滤出沉淀的固体,利用少量乙醇和乙醚洗涤。在真空下干燥获得灰白色产物(5.81g,76%)。¹H-NMR (d₆-DMSO,300.13MHz): δ =10.81 (d,J=5.7Hz,2H,NCHN),8.95 (s,2H,CHN),8.71 (d,J=6.9Hz,2H,CH),8.35 (s,4H,CH_{芳族}),7.98 (d,J=9.2Hz,2H,CH),7.35 (m,4H,CH) ppm。¹³C-NMR (d₆-DMSO,75.475MHz): δ =136.2 (C_i),129.8 (C_i),126.4 (CH),125.5 (CH),124.7 (CH_{芳族}),124.2 (CH),118.5 (CH),118.4 (CH),112.3 (CH) ppm。M.p.>325℃。

[0274] EM4 (F-1):

[0275]



[0276] 向干燥和氩气冲洗的schlenk管加入氯化2,2'-(1,4-亚苯基)二咪唑并[1,5-]吡

啉(0.31g, 0.8mmol)和银(I)氧化物(0.28g, 1.5mmol)。加入20mL干燥1,4-二噁烷后,在氩气下黑暗中室温下搅拌反应混合物72h。加入二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)(0.75g, 2mmol)和10mL 2-丁酮,将混合物加热至115℃,另外搅拌48h。然后在减压下除去所有挥发物,在氩气下加入叔丁醇钾(0.72g, 6.4mmol)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(1.34mL, 6.4mmol)和20mL干燥DMF。在室温下搅拌64h和在100℃下搅拌7h后,再次在减压下除去所有挥发物,留下粗产物,利用水洗涤,利用二氯甲烷通过快速层析法纯化。在真空下干燥获得浅黄色固体(0.04g, 5%)。¹H-NMR(CDCl₃, 600.16MHz): δ=9.20(d, J=6.7Hz, 2H, CH_{芳族}), 7.51(s, 2H, CH_{芳族}), 7.43(s, 2H, CH_{芳族}), 7.28(s, 2H, CH_{芳族}), 6.76(dd, J₁=6.1Hz, J₂=9.4Hz, 2H, CH_{芳族}), 6.51(t, J=6.4Hz, 2H, CH_{芳族}), 5.88(s, 2H, CH), 1.39(s, 18H, CH₃), 1.30(s, 18H, CH₃) ppm。¹³C-NMR(CDCl₃, 150.91MHz): δ=194.5(CO), 194.0(CO), 143.5(PtC), 140.8(C_i), 129.3(C_i), 126.2(CH_{芳族}), 121.2(CH_{芳族}), 117.8(CH_{芳族}), 115.2(CH_{芳族}), 112.8(CH_{芳族}), 103.9(NCH), 93.0(OCCH), 42.0(CCH₃), 41.5(CCH₃), 28.7(CH₃) ppm。分解>290℃。就C₄₂H₅₀N₄O₄Pt₂(1065.04g mol⁻¹)分析:计算值:C, 47.37;H, 4.73;N, 5.26。实测值:C, 47.23;H, 4.76;N, 4.91%。

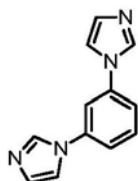
[0277] 光致发光(2%, 在PMMA基质中):

[0278] λ_{最大}=585nm, CIE(0.59;0.41)

[0279] 实施例5

[0280] 1,3-二(咪唑)苯

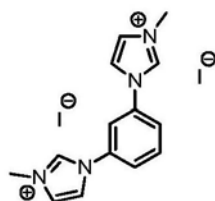
[0281]



[0282] 在氩气气氛下向干燥的schlenk管加入1,3-二碘苯(3.30g, 10mmol)、咪唑(2.04g, 30mmol)、氢氧化钾(2.24g, 40mmol)和铜(I)氧化物(0.29g, 2mmol),在另外的固体脱气阶段后通过隔膜加入干燥DMSO。在120℃下将悬浮液搅拌48小时。冷却至室温后,将反应混合物倒入水/乙酸乙酯溶液(1:3)中。过滤出固体和相分离。水相利用乙酸乙酯(3×50mL)提取,合并有机相,利用盐水(50mL)洗涤,硫酸镁干燥。粗产物利用乙酸乙酯通过快速层析法纯化获得浅色晶状固体(1.29g, 61.3%)。¹H-NMR(CDCl₃, 300.13MHz): δ=7.93(s, 2H, NCHN), 7.62(t, J=7.9Hz, 1H, CH_{芳族}), 7.43(s, 2H), 7.41(s, 1H, CH_{芳族}), 7.33(s, 2H), 7.24(s, 2H) ppm。¹³C-NMR(CDCl₃, 75.475MHz): δ=138.7(C_i), 135.5(NCHN), 131.5(CH_{芳族}), 131.0(CH_{芳族}), 120.2(CH_{芳族}), 118.1(CH_{芳族}), 114.6(CH_{芳族}) ppm。M.p.129-131℃。就C₁₂H₁₀N₄(210.24g mol⁻¹)分析:计算值:C, 68.56;H, 4.79;N, 26.65。实测值:C, 68.35;H, 4.74;N, 26.75%。

[0283] 碘化1,3-二(3-甲基咪唑)苯

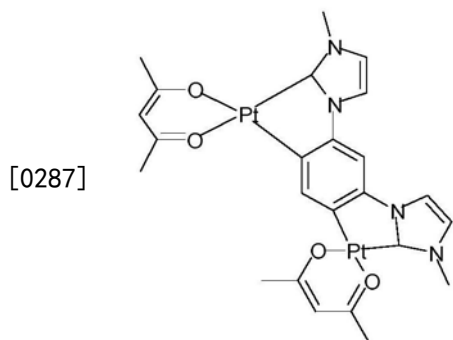
[0284]



[0285] 在密封管加入1,3-二(咪唑)苯(0.42g, 2mmol)和碘甲烷(1.2mL, 8mmol)。加入5mL

THF后,将管密封,在100℃下搅拌反应混合物48h。过滤出产生的固体,利用少量四氢呋喃和乙醚洗涤。在真空下干燥后获得灰白色固体(0.97g,98%)。¹H-NMR(d_6 -DMSO,600.16MHz): δ =9.90(s,2H,NCHN),8.38(s,2H,CH),8.31(s,1H,CH_{芳族}),8.03(s,2H,CH),8.00(m,3H),3.99(s,6H,CH₃)ppm。¹³C-NMR(d_6 -DMSO,150.91MHz): δ =136.4(NCHN),135.8(C_i),132.1(CH_{芳族}),124.8(CH),122.6(CH_{芳族}),121.0(CH),115.7(CH_{芳族}),36.3(CH₃)ppm。M.p.266-269℃。就C₁₄H₁₆I₂N₄(494.12g mol⁻¹)分析:计算值:C,34.03;H,3.26;N,11.34。实测值:C,33.88;H,3.19;N,11.32%。

[0286] EM5(E-1):



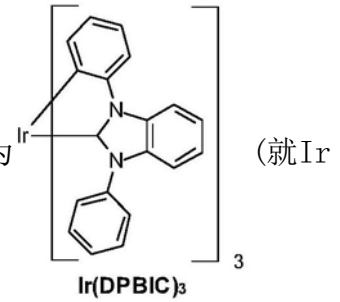
[0288] 向干燥和氩气冲洗的schlenk管加入碘化1,3-二(3-甲基咪唑~~鎓~~)苯(0.40g,0.8mmol)和银(I)氧化物(0.19g,0.8mmol)。加入20mL干燥1,4-二噁烷后,在氩气下黑暗中室温下搅拌反应混合物48h。加入二氯(1,5-环辛二烯)铂(II)(0.75g,2mmol)和10mL 2-丁酮,将混合物加热至115℃,另外搅拌48h。然后,在减压下除去所有挥发物,在氩气下加入叔丁醇钾(0.72g,6.4mmol)、乙酰丙酮(0.66mL,6.4mmol)和25mL干燥DMF。在室温下搅拌60h和在100℃下搅拌16h后,再次在减压下除去所有挥发物,留下粗产物,利用水洗涤,利用二氯甲烷/丙酮通过快速层析法纯化。在真空下干燥获得灰白色固体(0.06g,7%)。¹H-NMR(d_6 -DMSO,600.16MHz): δ =7.82(s,1H,CH_{芳族}),7.66(d,J=2.0Hz,2H,NCH),7.32(d,J=2.0Hz,2H,NCH),7.25(s,1H,CH_{芳族}),5.56(s,2H,OCCH),3.98(s,6H,NCH₃),1.99(s,6H,CCH₃),1.92(s,6H,CCH₃)ppm。¹³C-NMR(d_6 -DMSO,150.91MHz): δ =184.6(CO),183.8(CO),147.4(NCN),142.3(PtC),134.7(CH_{芳族}),121.9(NCH),118.9(C_i),114.4(NCH),101.6(OCCH),96.2(CH_{芳族}),34.1(NCH₃),27.8(CH₃),27.4(CH₃)ppm。¹⁹⁵Pt-NMR(d_6 -DMSO,64.52MHz): δ =-3416.3ppm。M.p.>320℃。就C₂₄H₂₆N₄O₄Pt₂(824.66g mol⁻¹)分析:计算值:C,34.96;H,3.18;N,6.79。实测值:C,34.58;H,3.02;N,6.42%。

[0289] 应用实施例1

[0290] 将用作阳极的ITO基底首先利用用于LCD制备的市售洗涤剂(**Deconex**[®] 20NS和**25ORGAN-ACID**[®]中和剂)和然后在丙酮/异丙醇混合物中超声波浴中清洁。为了消除可能的有机残余物,在臭氧炉中将基底暴露于连续臭氧流中另外25分钟。该处理也改善了ITO的空穴注入性能。接着,从溶液中旋涂来自Plexcore的空穴注入层AJ20-1000。

[0291] 然后,在约10⁻⁷-10⁻⁹毫巴下以约0.5-5nm/分钟的速率通过气相沉积将下文所述有

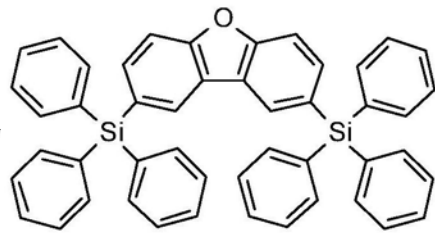
机材料应用于清洁的基底。应用于基底的空穴导体和激子阻断剂为



(DPBIC)₃的制备,见申请W02005/19373中的Ir配合物(7),厚度为20nm,其中第一个10nm掺杂有MoO_x以改善导电率。

[0292] 接着,通过气相沉积以40nm的厚度应用发射体Em2 (30重量%)、Ir (DPBIC)₃ (20重

量%) 和化合物



(50重量%; W02009/003898中的化合物

Ma2

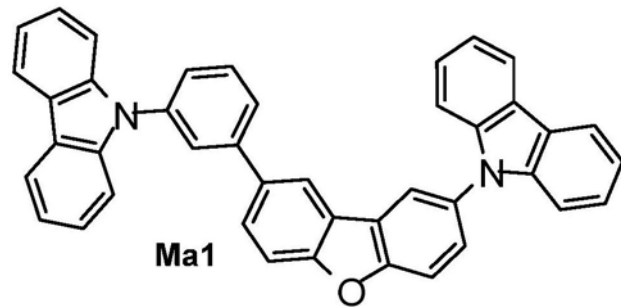
“4g”)的混合物,其中后一种化合物作为基质材料。

[0293] 接着,通过气相沉积以5nm的厚度应用材料Ma2作为空穴阻断剂。接着,通过气相沉积应用电子传输层,Cs₂CO₃ (5重量%) 和BCp⁻ (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;95重量%)的混合物,最后是100nm厚的Al电极。在惰性氮气气氛中将所有组件与玻璃盖粘结。

[0294] 应用实施例2

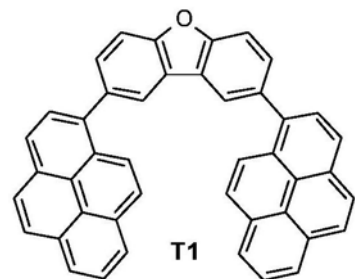
[0295] 重复应用实施例1,不同之处在于在发射和空穴阻断层中使用

化合物

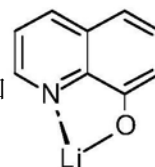


(W02009/008100),而不是化合物Ma2,

Ma1



(50重量%; W02011/157779) 和



(50重量%)的混合

Liq

物构成20nm厚的电子传输层,2nm KF用作空穴注入层。

[0296] 为了表征OLED,在不同电流和电压下记录电致发光光谱。此外,与发出的光辐射一起测量电流电压特性。通过利用光度计校正可将光辐射转换为光度参数。

[0297] 应用实施例1

[0298] $\lambda_{\text{最大}}=534\text{nm}$, CIE (0.27;0.57); $U=5.2\text{V}$; EQE (外部量子效率为从物质或器件逃逸的产生的光子#/流过其的电子#) = 6.6%

[0299] 应用实施例2

[0300] $\lambda_{\text{最大}}=533\text{nm}$, CIE (0.27;0.57); $U=3.1\text{V}$; EQE = 13.4%

[0301] CIE颜色坐标对掺杂浓度的依赖性

[0302] 利用发射层中变化的发射体浓度制备根据应用实施例1的器件:

[0303] HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir (DPBIC)₃:MoO_x (90:10) -10nm Ir (DPBIC)₃-40nm Em2 Ma2 (X: (100-X)) -5nm Ma2-25nm BCP:Cs₂CO₃ (95:5) -100nm Al;

[0304] 通过在5-30%改变Em2的掺杂浓度测定对发出的光的颜色坐标的影响。

[0305]	X在EML中的量[%]	5	10	20	30
	CIE (x; y)	0.27;0.54	0.27;0.55	0.27;0.56	0.27;0.56

[0306] 这些结果清楚地表明当在5-30%范围内显著改变掺杂浓度时,仅存在颜色坐标的较小迁移。该低浓度依赖性对大量制备中的再现性尤其重要。