



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102812573 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201180015129. 4
 (22) 申请日 2011. 02. 17
 (30) 优先权数据
 61/316, 619 2010. 03. 23 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012. 09. 21
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2011/000766 2011. 02. 17
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/116857 EN 2011. 09. 29
 (73) 专利权人 默克专利有限公司
 地址 德国达姆施塔特
 (72) 发明人 菲利普·施特塞尔 赫尔曼·马耶尔
 威廉·C·卡斯卡
 (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 郭国清
 (51) Int. Cl.
 H01L 51/50(2006. 01)
 H01L 51/00(2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1692680 A, 2005. 11. 02, 全文.
 US 2009009060 A1, 2009. 01. 08, 全文.
 CN 101073163 A, 2007. 11. 14, 全文.
 DELIS JOHANNES G P et al. Coordination
 modes of the novel bifunctional nitrogen

ligands 8-(2-pyridyl)quinoline and
 8-(6-methyl-2-pyridyl)quinoline towards
 palladium and platinum. X-ray crystal
 structures of (8-(2-pyridyl)quinoline)
 Pd(Me)Cl, (8-(2-pyridyl)quinoline)-Pd.
 《Inorganica Chimica Acta》. 1996, 第 250 卷
 87-103.
 DELIS JOHANNES G P et al. Coordination
 modes of the novel bifunctional nitrogen
 ligands 8-(2-pyridyl)quinoline and
 8-(6-methyl-2-pyridyl)quinoline towards
 palladium and platinum. X-ray crystal
 structures of (8-(2-pyridyl)quinoline)
 Pd(Me)Cl, (8-(2-pyridyl)quinoline)-Pd.
 《Inorganica Chimica Acta》. 1996, 第 250 卷第
 87-103 页.
 YI-ZHEN HU et al. A luminescent Pt(II)
 complex with a terpyridine-like ligand
 involving a six-membered chelate ring.
 《JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY》. 2004, 第
 2005 卷 354-358.

审查员 邓辉

权利要求书9页 说明书35页

(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及用于有机电致发光器件的金属配合物和含有这些配合物的器件。

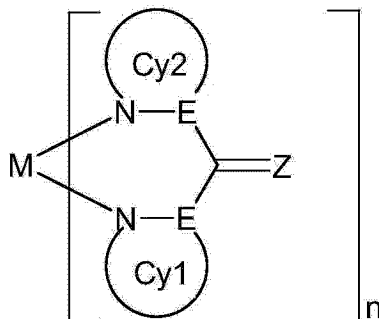
CN 102812573 B

1. 通式 (1) 的化合物

$M(L)_n(L')_m(L'')$ 。

通式 (1)

所述通式 (1) 的化合物含有通式 (2) 的子结构 $M(L)_n$,



通式 (2)

其中使用的符号和标记具有以下的含义：

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属；

E 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是 sp^2 - 杂化的碳或氮原子；

Z 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是 $C(R)_2$ 或 NR；

Cy1, Cy2 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是取代或未取代的杂环，所述杂环通过 N 原子与 M 配位，并可具有与基团 Z 结合的键；

R 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团，其中在每一情况下，一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-(C = O)-$ 、 $-(C = NR^2)-$ 、 $-P = O(R^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-CONR^2-$ 代替，且一个或多个 H 原子可被 F 代替，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代，或这些体系中两个、三个或四个的组合；其中 R 可与环 Cy1 和 / 或 Cy2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系；

R^2 在每次出现时是相同或者不同的，选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃，具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

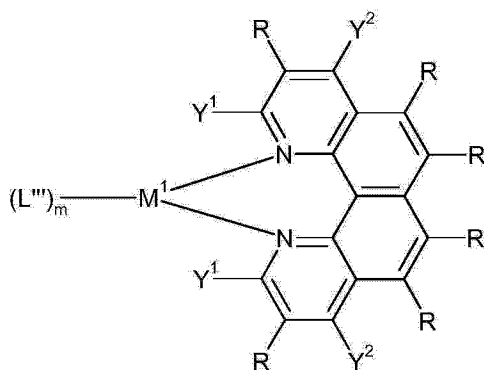
n 是 1、2 或者 3；

其中通式 (1) 中的配体 L' 和 L'' 是相同或不同的，并且选自单齿的、二齿的或三齿的螯合配体，所述配体也可与配体 L 结合；

m, o 在每次出现时是相同或不同的，并且在每一情况下是 0、1 或 2；且 $n+m+o = 2$ 或 3；

条件是当 $n = 1$ 和 L 是四齿的配体时，则通式 (2) 没有或仅有一个 M-C 键，或通式 (2) 具有四齿的环状的配体；

且另外的条件是本发明不包括以下通式的化合物：



其中 R 和 m 具有和如上指出的相同的含义, 和另外:

M^1 是过渡金属;

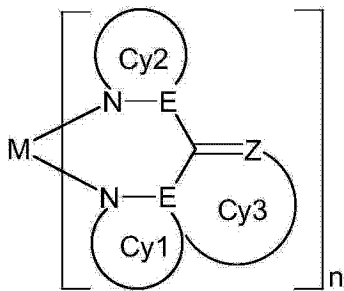
Y^1 在每次出现时相同或者不同的是 H、卤素、羧基、羧酸酯、烷基或官能化的烷基基团、OH 或氨基基团;

Y^2 在每次出现时相同或不同的是 H、卤素、烷氧基、OH、硝基或氨基基团;

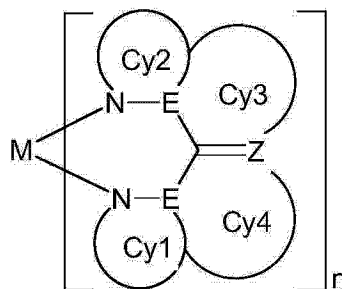
L''' 是配体。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 Cy1 和 Cy2 是杂芳族基团, 该杂芳族基团也可被取代。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物, 其中通式 (2) 的部分结构由通式 (3) 或 (4) 表示,



通式 (3)



通式 (4)

其中

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属;

E 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 sp^2 - 杂化的碳或氮原子;

Z 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 $C(R)_2$ 或 NR ;

Cy1, Cy2 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是取代或未取代的杂环, 所述杂环通过 N 原子与 M 配位, 并可具有与基团 Z 结合的键;

R 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-(C = O)-$ 、 $-(C = NR^2)-$ 、 $-P = O(R^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-CONR^2-$ 代替, 且一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代, 或这些体系中两个、三个或四个的组

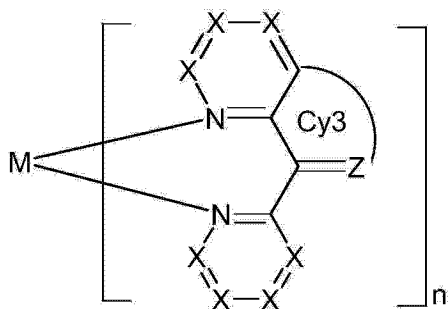
合；其中 R 可与环 Cy1 和 / 或 Cy2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系；

R^2 在每次出现时是相同或者不同的，选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃，具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

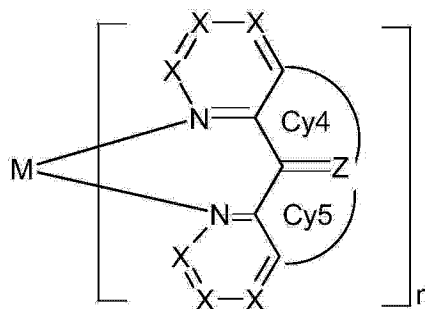
n 是 1、2 或者 3；和

通式 (3) 中的取代基 Z 是环 Cy3 的一部分，并与 Cy1 或 Cy2 一起形成脂族、芳族或杂芳族环系，和其中在通式 (4) 中的取代基 Z 是两个环 Cy3 和 Cy4 的一部分，并与 Cy1 和 Cy2 一起形成脂族、芳族或杂芳族环系。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物，其中通式 (2) 的部分结构由通式 (5) 或 (6) 表示，



通式 (5)



通式 (6)

其中

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属；

Z 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是 $\text{C}(\text{R})_2$ 或 NR ；

R 在每次出现时是相同或者不同的，并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团，其中在每一情况下，一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C} = \text{CR}^2-$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-(\text{C} = \text{O})-$ 、 $-(\text{C} = \text{NR}^2)-$ 、 $-\text{P} = \text{O}(\text{R}^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-\text{CONR}^2-$ 代替，且一个或多个 H 原子可被 F 代替，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代，或这些体系中两个、三个或四个的组合；其中 R 可与环 Cy1 和 / 或 Cy2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系；

n 是 1、2 或者 3；

X 在每次出现时是相同或者不同的，是 $\text{C}(\text{R}^1)$ 或 N，条件是最多 2 个相邻的 X 由 N 表示；

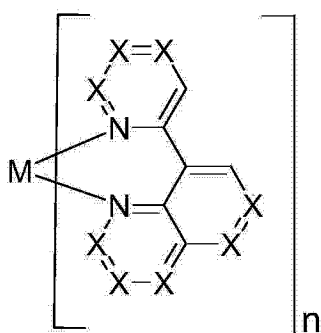
R^1 在每次出现时是相同或者不同的，选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , CNO , NCS , SCN , CF_3 , 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R^2 代替，其中在每一情况下，一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C} = \text{CR}^2-$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C} = \text{O}$ 、 $\text{C} = \text{S}$ 、 $\text{C} = \text{Se}$ 、 $\text{C} = \text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替，且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一

个或多个基团 R^2 取代, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代, 或所述体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代;

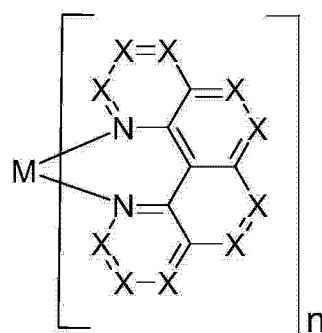
R^2 在每次出现时是相同或者不同的, 选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃, 具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

Cy3, Cy4, Cy5 在每次出现时是相同或不同的, 其被选择以使它们形成脂族、芳族或杂芳族环系。

5. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物, 其中通式 (2) 的部分结构由通式 (7) 或 (8) 表示,



通式 (7)



通式 (8)

其中

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属;

n 是 1、2 或者 3;

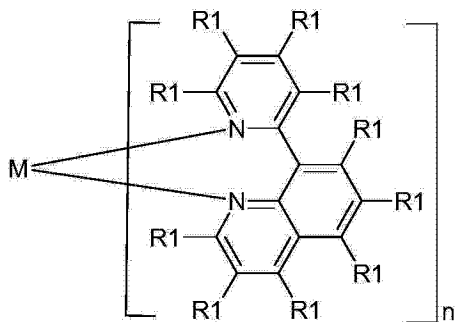
X 在每次出现时是相同或者不同的, 是 $\text{C}(R^1)$ 或 N, 条件是最多 2 个相邻的 X 由 N 表示;

R^1 在每次出现时是相同或者不同的, 选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , CNO, NCS, SCN, CF_3 , 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团, 所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R^2 代替, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、S 或 CONR^2 代替, 且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代, 或所述体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代;

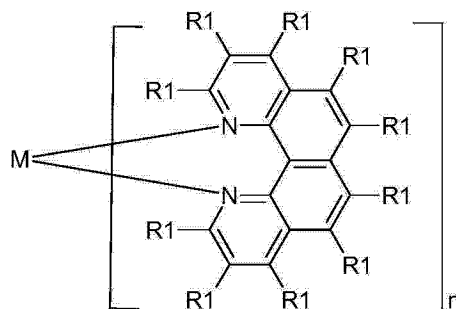
R^2 在每次出现时是相同或者不同的, 选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃, 具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、

芳族或杂芳族环系。

6. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物,其中通式 (2) 的部分结构由通式 (9) 或 (10) 表示,



通式 (9)



通式 (10)

其中

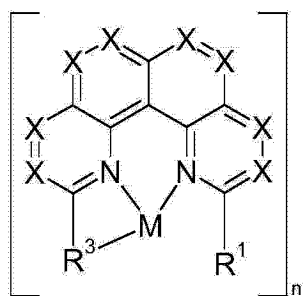
M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属；

R^1 在每次出现时是相同或者不同的,选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , CNO, NCS, SCN, CF_3 , 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R^2 代替,其中在每一情况下,一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、S 或 CONR^2 代替,且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代,或所述体系的组合,其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代;

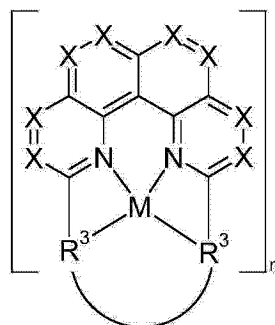
R^2 在每次出现时是相同或者不同的,选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃,具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

n 是 1、2 或者 3；。

7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物,其中通式 (2) 的部分结构是三齿的或四齿的配体,所述三齿的或四齿的配体展示在通式 (11) 或 (12) 中,



通式 (11)



通式 (12)

其中

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属；

X 在每次出现时是相同或者不同的，是 C(R¹) 或 N，条件是最多 2 个相邻的 X 由 N 表示；

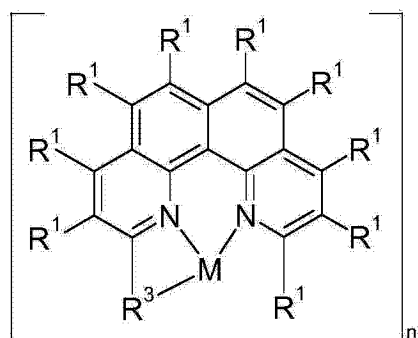
R¹ 在每次出现时是相同或者不同的，选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, CNO, NCS, SCN, CF₃, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R² 代替，其中在每一情况下，一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 -R²C = CR²-, -C ≡ C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C = O, C = S, C = Se, C = NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S 或 CONR² 代替，且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R² 取代，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团 R² 取代，或所述体系的组合，其中两个或更多个相邻的取代基 R¹ 可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R² 取代；

R² 在每次出现时是相同或者不同的，选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃，具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R² 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

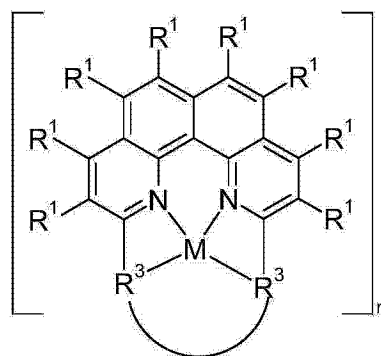
n 是 1、2 或者 3；

R³ 是与 M 配位的基团，并且选择 R³ 以使得形成 5 元、6 元或 7 元环螯合物，其中 R³ 包括选自 C、N、P、O 或 S 或其组合的供电子团；通式 (12) 中的半环代表形成脂族、芳族或杂芳族环系所必须的基团，但不是必须存在。

8. 根据权利要求 7 所述的化合物，所述化合物选自通式 (13) 或 (14) 的化合物，



通式 (13)



通式 (14)

其中

M 是选自 Ir、Pt 和 Cu 的过渡金属；

R^1 在每次出现时是相同或者不同的，选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , CNO , NCS , SCN , CF_3 , 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R^2 代替，其中在每一情况下，一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替，且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代，或所述体系的组合，其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R^2 取代；

R^2 在每次出现时是相同或者不同的，选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃，具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

n 是 1、2 或者 3，和

R^3 是与 M 配位的基团，并且选择 R^3 以使得形成 5 元、6 元或 7 元环螯合物，其中 R^3 包括选自 C、N、P、O 或 S 或其组合的供电子团；通式 (12) 中的半环代表形成脂族、芳族或杂芳族环系所必须的基团，但不是必须存在，并且 R^3 优选通过供电子团 C、N、P、O 或 S 或其组合与金属 M 键合。

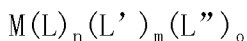
9. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的化合物，其中所述配体 L' 和 L'' 选自一氧化碳，NO，异腈，胺，膦，亚磷酸盐或酯，肼，腈，含氮杂环化合物，氢阴离子，氘阴离子，卤阴离子 F、Cl、Br 和 I，烷基炔阴离子，芳基乙炔阴离子，氰阴离子，氰酸根，异氰酸根，硫氰酸根，异硫氰酸根，脂族或芳族醇阴离子，脂族或芳族硫醇阴离子，氨基阴离子，羧酸阴离子， O^{2-} ， S^{2-} ，导致以 $\text{R}-\text{N}=\text{M}$ 形式配位的氮宾，其中 R 通常代表取代基， N^3- ，二胺，亚胺，二亚胺，含有两个氮原子的杂环化合物，二膦，衍生于 1,3-二酮的 1,3-二酮阴离子，衍生于 3-酮酯的 3-酮酯阴离子，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化物阴离子，与金属

形成含有至少一个金属-碳键的环金属化的五元环的二齿单阴离子配体, η^5 -环戊二烯基, η^5 -五甲基环戊二烯基, η^6 -苯或 η^7 -环庚三烯基, 所述配体中的每一个可被一个或多个基团 R 取代。

10. 聚合物, 其包含一种或多种根据权利要求 1 至权利要求 9 中的任一项所述的化合物, 其中基团 R 和 R¹ 中的至少一个代表与所述聚合物结合的键。

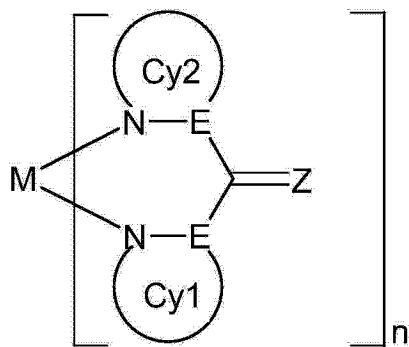
11. 根据权利要求 1 至权利要求 9 中的任一项所述的化合物或根据权利要求 10 所述的聚合物在电子元件中的用途。

12. 电子元件, 所述电子元件包括通式 (1') 的化合物,



通式 (1')

所述通式 (1') 的化合物含有通式 (2) 的子结构 $M(L)_n$,



通式 (2)

其中使用的符号和标记具有以下的含义:

M 是过渡金属;

E 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 sp^2 -杂化的碳或氮原子;

Z 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 $C(R)_2$ 或 NR ;

Cy1, Cy2 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是取代或未取代的杂环, 所述杂环通过 N 原子与 M 配位, 并可具有与基团 R 结合的键;

R 在每次出现时是相同或者不同的, 并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=NR^2)-$ 、 $-P=O(R^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-CONR^2-$ 代替, 且一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代, 或这些体系中两个、三个或四个的组合; 其中 R 可与环 Cy1 和 / 或 Cy2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系;

R^2 在每次出现时是相同或者不同的, 选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃, 具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

n 是 1、2 或者 3;

其中通式 (1) 中的配体 L' 和 L'' 是相同或不同的, 并且选自单齿的、二齿的或三齿的螯合配体, 该配体也可与配体 L 结合;

m, o 在每次出现时是相同或不同的, 并且在每一情况下是 0、1 或 2; 且 $n+m+o = 2$ 或 3;

条件是当 $n = 1$ 和 L 是四齿配体时, 则通式 (2) 没有或仅有一个 M-C 键, 或通式 (2) 具有四齿的环状配体。

13. 根据权利要求 12 所述的电子元件, 所述电子元件选自: 有机发光器件 / 二极管 (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)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 和有机激光二极管 (O-laser)。

14. 根据权利要求 12 或权利要求 13 所述的电子元件, 其是有机电致发光器件, 其中通式 (1') 的化合物用作发光层中的发光材料, 优选与选自酮、氧化磷、亚砷、砷、三芳胺、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、氮杂咪唑、双极性基质材料、硅烷、氮杂硼杂环戊二烯、硼酸酯、三嗪衍生物或锌配合物的基质材料组合, 和 / 或用作发光层中的发光化合物的基质材料, 和 / 或用作空穴阻挡层中的空穴阻挡材料, 和 / 或用作电子传输层中的电子传输材料, 和 / 或用作空穴传输或空穴注入层中的空穴传输材料, 和 / 或用作激子阻挡层中的电子阻挡或激子阻挡材料。

15. 制剂, 所述制剂包含一种或多种根据权利要求 1 至权利要求 9 中的任一项所述的化合物或根据权利要求 10 所述的聚合物, 和至少一种溶剂。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机电致发光器件的金属配合物,和包含金属配合物的有机电致发光器件。

背景技术

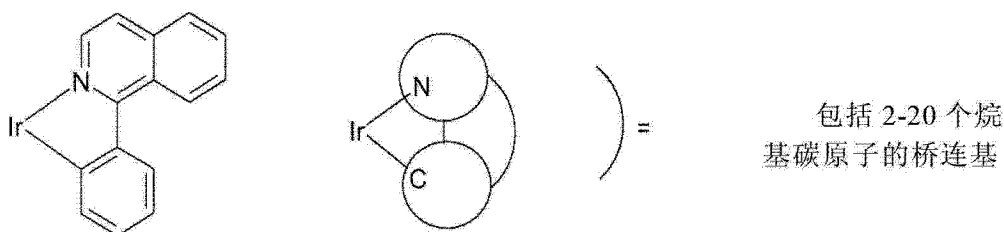
[0002] 例如在 US4539507、US5151629、EP0676461 和 W098/27136 中描述了其中将有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。在此处使用的发光材料越来越多地是显示磷光而不是荧光的有机金属配合物(M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。出于量子力学的原因,使用有机金属化合物作为磷光发光体,可能实现高达四倍的能量和功率效率的增加。然而,一般言之,仍然需要对呈现三重态发光的 OLED 进行改进,特别是在效率、工作电压、寿命和金属配合物的稳定性方面进行改进。因此,希望在此处进一步改进。关于用于有机电致发光器件中的其它化合物,例如基质和电荷传输材料,也仍然需要改进。

[0003] 根据现有技术,磷光 OLED 中使用的三重态发光体通常是铱配合物。通过使用具有多足配体或者穴状化合物的金属配合物,由于该配合物具有较高的热稳定性,这导致较长的 OLED 寿命,从而实现了对这些 OLED 的改进(W004/081017、W005/113563、W006/008069)。然而,仍然希望进一步改进所述配合物以能够在高质量和长寿命的电致发光器件中,例如用于电视机或电脑监视器的器件中使用这些配合物。

[0004] 金属配合物也用于有机电致发光器件中其它的功能中,例如 Alq₃ (三(羟基喹啉)铝)用作电子传输材料或 BA1q (例如, T. Tsuji 等人, Journal of the Society of Information Display 2005, 13(2), 117-122)用作三重态基质材料或用作空穴阻挡材料。关于为了应用于高质量电致发光器件中的这些材料,也仍然需要进一步改进。

[0005] 然而,显示三重态发光的 OLED 仍具有需要改进的问题。这特别适合于三重态发光体本身。文献(例如 US2003/0068526、W02003/000661)中已公开了基于金属配合物的红色发光体,所述金属配合物包括如通式 A 和通式 B 的子结构的与铱配位的 1-苯基异喹啉配体。此处显示的子结构在苯环和异喹啉环之间存在没有(通式 A)或有(通式 B)桥连基的区别。该桥连基包括 2-20 个可被杂原子代替的烷基碳原子。

[0006]



[0007] 通式 A

通式 B

[0008] 该类型的化合物适合作为红色发光体,但在实践中存在某些关键的缺点,这些缺点使得这些化合物似乎不可能具有工业用途:

[0009] 1. 关键的不足是上述化合物的热稳定性低。因此例如,均配型的配合物面式-三(1-苯基异喹啉-C²,N)铱(III)(通常称之为 Ir(piq)₃)不能在不分解的情况下升华。甚至在典型的高真空条件(p<10⁻⁷毫巴)下,就观察到该化合物的显著分解,其中不仅观察到占所用 Ir(piq)₃的量的约 30wt% 的含铱灰分,而且观察到释放的 1-苯基异喹啉和它的低分子量化合物。该热分解导致器件特性的再现性差,其中操作寿命受到特别不利的影响。在通过升华纯化所述金属配合物的过程中,也希望获得更热稳定的配合物,因为所述分解会导致大量的配合物损失。

[0010] 2. 操作寿命通常仍低,这妨碍将磷光 OLED 引入高质量和长寿命器件中。

[0011] 3. 所述配合物通常在有机溶剂中仅具有低的溶解度,这使得通过重结晶或色谱分离法的高效纯化变得更加困难或不可能。这特别适用于显示器制造中需要的相对大量的纯化。

[0012] 4. 所述配合物是氧化敏感的,特别是在溶液中。这些化合物的纯化、储藏、运输和处理加工必须在惰性气体下进行,这是工业上非常昂贵的,因此代表一种显著的缺点。

[0013] 特别是,对所述配合物的寿命和热稳定性的同时改进是有利的。因此,需要不存在上述缺点的化合物,但就效率和发光颜色而言至少与已知的金属配合物相当。

[0014] W004/081017 中描述了具有改进热稳定性的配合物。然而,这些配合物的配体合成复杂,因此具有更易得的配体以及良好电子性能和高的热稳定性的配合物是有利的。

发明内容

[0015] 因此,本发明的目的是提供用于有机电致发光器件的新型金属配合物。特别是取决于使用的金属,该金属配合物在此处可用作发光体、基质材料、空穴阻挡材料、电子传输材料或也可用在 OLED 的其它功能中。关于红色、绿色和蓝色磷光金属配合物,仍然特别需要改进。

[0016] 现在已令人惊讶地发现,使用六元螯合环代替通常使用的以及用在以下描绘的化合物中的五元螯合环的特定的新化合物,作为 OLED 中的三重态发光体具有优异的性能。

[0017] 文献中已经描述了用于 OLED 中的具有六元和七元螯合环的一些金属配合物。

[0018] EP1211257 描述了在苯环和吡啶环之间具有非共轭单元 X,例如 O、S、CR₂等的金属配合物,这导致形成具有六元环和不连续共轭配体体系的螯合物。如上述专利申请的实施例所示,这些配合物显示蓝色到橙色-红色的发光,但显然不适合产生深红色的发光,这可能由于缺乏配体的共轭。然而,目前仍严重缺乏具有深红色发光和良好电子性能和高热稳定性的化合物。另外,对于包括如引用的专利申请中描述的化合物的发光二极管,需要非常高的工作电压。因此例如,报道了对于蓝色发光的电压为 8 至 12V。这不适合所述应用,同样可能是由于缺乏配体的共轭。因此,不可能发现使用这种六元螯合结构是如何有利的。

[0019] JP2003/342284 描述了类似的具有六元螯合环的配合物,其中单元 X 是较大环系的一部分。特别是, X 是咪唑体系的氮或在芴的 9 位的碳。这同样导致形成其配体是非共轭的体系。为此,可预料该发明具有和上所述缺点相同的缺点。

[0020] JP2004/111193 描述了具有七元螯合环的共轭和非共轭配合物。

[0021] W02004/108857A1 公开了含金属配合物的有机电致发光器件,其中所述金属配合物具有三齿或更高级多齿链结构的配体。

[0022] WO2006/061182A1 公开了具有六元螯合环的金属配合物,其中所述配体的配位原子是碳和氮。

[0023] 另外,令人惊讶地发现,以下详细描述的一定金属螯合物导致有机电致发光器件的显著改进,特别是在寿命、效率和热稳定性方面的显著改进。这特别是适用于绿色和蓝色磷光的电致发光器件。因此,本发明涉及可用于有机电致发光器件的特别适合的金属配合物。此外,本发明涉及包括这些配合物的有机电致发光器件。

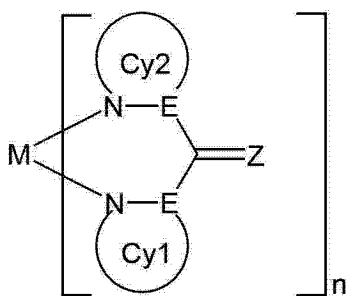
[0024] 本发明提供通式(1)的化合物

[0025] $M(L)_n(L')_m(L'')$ 。

[0026] 通式(1)

[0027] 所述通式(1)的化合物含有通式(2)的子结构 $M(L)_n$,

[0028]



[0029] 通式(2)

[0030] 其中使用的符号和标记具有以下的含义:

[0031] M 是过渡金属;

[0032] E 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 sp^2 -杂化的碳或氮原子;

[0033] Z 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 $C(R)_2$ 或 NR ;

[0034] Cy_1 , Cy_2 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是取代或未取代的杂环,所述杂环通过 N 原子与 M 配位,并可具有与基团 Z 结合的键;

[0035] R 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基,其中在每一情况下,一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=NR^2)-$ 、 $-P=O(R^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-CONR^2-$ 代替,且一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代,或这些体系中两个、三个或四个的组合;其中 R 可与环 Cy_1 和 / 或 Cy_2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0036] R^2 在每次出现时是相同或者不同的,选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃,具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0037] n 是 1、2 或者 3;

[0038] 其中通式(1)中的配体 L' 和 L'' 是相同或不同的,并且选自单齿的、二齿的或三齿

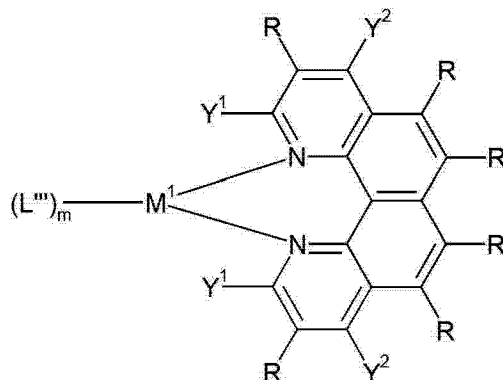
的螯合配体,所述配体也可与配体 L 结合;

[0039] m, o 在每次出现时是相同或不同的,并且在每一情况下是 0、1 或 2;且 $n+m+o=2$ 或 3;

[0040] 条件是当 $n=1$ 且 L 是四齿的配体时,则通式(2)没有或仅有一个 M-C 键,或通式(2)具有四齿的环状的配体;

[0041] 且另外的条件是本发明不包括以下通式的化合物:

[0042]



[0043] 其中 R 和 m 具有和如上指出的相同的含义,和另外:

[0044] M¹是过渡金属;

[0045] Y¹在每次出现时相同或者不同的是 H、卤素、羧基、羧酸酯、烷基或官能化的烷基基团、OH 或氨基基团;

[0046] Y²在每次出现时相同或不同的是 H、卤素、烷氧基、OH、硝基或氨基基团;

[0047] Lᵐ 是配体。

[0048] 选择标记 n、m 和 o,使得在金属 M 处的配位数总的说来对应于该金属的通常的配位数,其中通常的配位数取决于所述金属。对于过渡金属,取决于所述金属,配位数通常是 4、5 或 6,即,对于过渡金属,如果这些配位位点没有被另外与配体 L 键合的供电子团饱和,则标记 n、m 和 o 通常是 1、2 或 3。通常已知的是,金属配位化合物具有不同的配位数,即,取决于金属和该金属的氧化态,结合不同数目的配体。因为在有机金属化学或配位化学领域中的普通技术人员通用的专业知识包括在不同氧化态下的金属和金属离子的优选配位数,因此,取决于金属和其氧化态并取决于通式(2)配体的确切结构,本领域普通技术人员会容易地使用适当数目的其它配体,并因此以适当的方式选择标记 n、m 和 o。另外,取决于使用的金属的氧化态,本发明的金属配合物和 / 或子结构 M-L_n,可以带电荷的或不带电荷。如果所述配合物是带电荷的,该配合物另外包含相应的平衡离子。

[0049] 为了本发明的目的,芳基基团包含 6 至 60 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基基团包含 1 至 59 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基基团或者杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者稠合的芳基或者杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。为了本发明的目的,环状卡宾是通过中性的 C 原子与金属键合的环状基团。此处的环状基团可以是饱和的或者不饱和的。此处优选 Arduengo 卡宾,即其中两个氮原子与卡宾 C 原子结合的卡宾。为了本发明的目的,五元 Arduengo 卡宾环或另外的不饱和五元卡宾环同样被认为是芳基基团。

[0050] 为了本发明的目的,芳族环系在所述环系中包含 6 至 60 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环系在所述环系中包含 1 至 59 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环系意欲被认为是指如下体系,该体系不必仅包含芳基或杂芳基基团,而是其中,多个芳基或杂芳基基团也可以通过非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%)连接,所述非芳族单元如例 C、N 或 O 原子。因此,例如如下体系,如 9,9'-螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等,为了本发明的目的,也意欲被认为是指芳族环系,并且其中两个或更多个芳基基团例如被直链或环状烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系同样被认为是芳族环系。

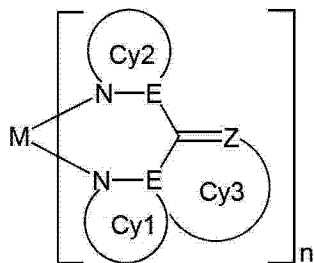
[0051] 为了本发明的目的,其中单个 H 原子或者 CH₂基团也可被上述提到的基团取代的 C₁至 C₄₀烷基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-二环 [2.2.2] 辛基、2-二环 [2.2.2] 辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、三氟甲基、五氟乙基或 2,2,2-三氟乙基。烯基基团被认为是指例如乙烯基、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、辛烯基或环辛烯基。炔基基团被认为是指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁至 C₄₀烷氧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、叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。在每一情况下可被上述提到的基团 R 取代的且可通过任何希望的位置与所述芳族或杂芳族基团连接的具有 5-60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系特别被认为是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、芘、蒎、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯、三联苯、三亚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、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、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0052] 为了本发明的目的,其中单个 H 原子或者 CH₂基团也可被上述提到基团取代的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团优选被认为是指如下的基团:环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、四氢呋喃、环氧戊烷、环氧己烷、环硫丁烷、环硫戊烷等。多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团指两个或更多个上述环状基团通过一个或多个键连接,或上述基团中的两个或更多个一起形成稠合环系。也包括双环的、三环的或多环的基团、例如二环 [2.1.1] 己烷、二环 [2.2.1] 庚烷、二环 [2.2.2] 辛烷、金刚烷(三环 [3.3.1.1] 癸烷)等。

[0053] Cy1 和 Cy2 优选是杂芳族基团。另外,其它环状的脂族、芳族、或杂芳族环也可以稠合在 Cy1 和 Cy2 上,和 / 或 Cy1 和 / 或 Cy2 当然也可被取代。在此,优选取代基是以下描述的基团 R¹。

[0054] 在另一个实施方式中,优选通式(2)的部分结构由通式(3)表示,

[0055]

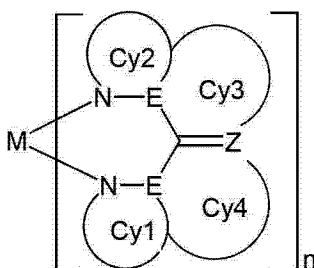


[0056] 通式(3)

[0057] 其中所述符号和标记具有和上文限定的相同的含义。通式(3)或(4)中的取代基 Z 是环 Cy3 的一部分,并与 Cy1 或 Cy2 一起形成脂族、芳族或杂芳族环系。

[0058] 根据本发明,也优选通式(2)的部分结构由通式(4)表示,

[0059]



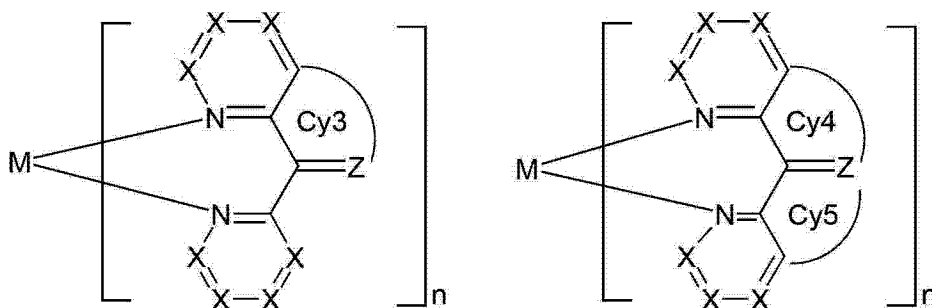
[0060] 通式(4)

[0061] 其中所述符号和标记具有与上文限定的相同的含义。在该实施方式中, Z 是两个环 Cy3 和 Cy4 的一部分,并与 Cy1 和 Cy2 一起形成脂族、芳族或杂芳族环系。

[0062] 基团 C=Z 的键级优选是从 >1 到 2,更优选为 1.5 至 2。键级为 2 意思是真正的双键,而键级为 1.5 表示共轭的芳族或杂芳族体系。

[0063] 在本发明另外的实施方式中,优选通式(2)的部分结构由通式(5)或(6)表示,

[0064]



[0065]

通式(5)

通式(6)

[0066] 其中所述符号和标记具有和上文限定的相同的含义,和:

[0067] X 在每次出现时相同或者不同的是 C(R¹) 或 N,条件是最多 2 个相邻的 X 由 N 表示;

[0068] R¹在每次出现时是相同或不同的,选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, CNO, NCS, SCN,

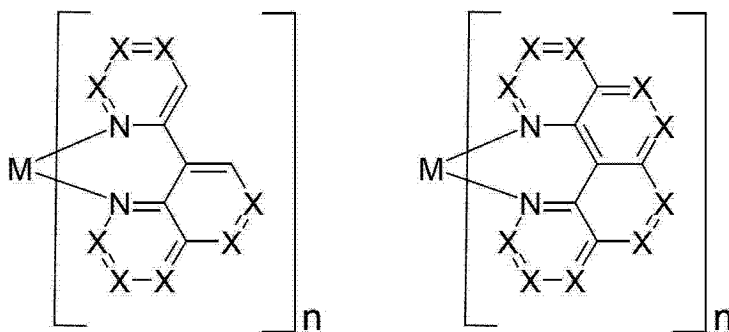
CF₃, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链、环状或多环的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团, 所述基团中的每一个可以被一个或多个基团 R²代替, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的 CH₂基团可被 -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S 或 CONR²代替, 且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R²取代, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R²取代, 或所述体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R¹可以和与它们键合的原子一起形成单环的或杂环的脂族、芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R²取代;

[0069] R²在每次出现时是相同或者不同的, 选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃, 具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R²和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0070] Cy₃, Cy₄, Cy₅ 在每次出现时是相同或不同的, 其被选择以使它们形成脂族、芳族或杂芳族环系。

[0071] 在另一个实施方式中, 通式 (2) 的部分结构优选由通式 (7) 或 (8) 表示,

[0072]



[0073]

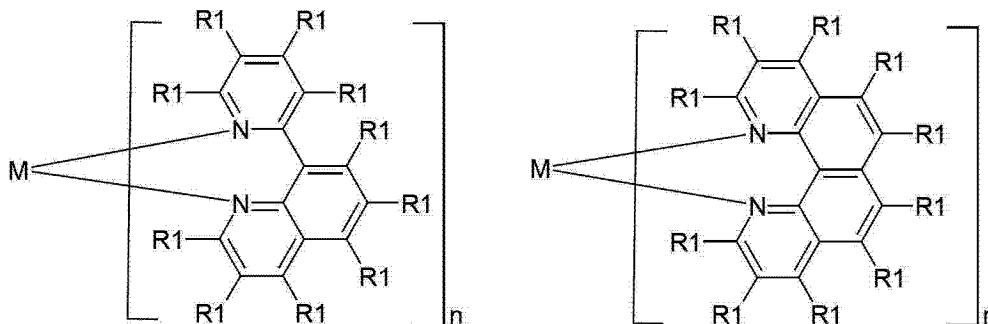
通式 (7)

通式 (8)

[0074] 其中所述符号和标记具有与上文限定的相同的含义。

[0075] 本发明其它的部分结构 M(L)_n是通式 (9) 或 (10) 的部分结构,

[0076]



[0077]

通式 (9)

通式 (10)

[0078] 其中所述符号和标记具有和上文限定的相同的含义。

[0079] 金属 M 优选选自 Zr、Hf、Mo、W、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag 和 Au, 特别是优选

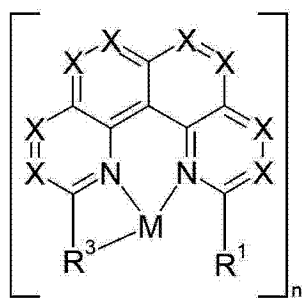
Ir、Pt 和 Cu。

[0080] 根据本发明,更优选 R^1 在每次出现时是相同或不同的,选自 H, D, F, Br, I, CN, 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 6 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O 或 S 代替,且其中一个或多个 H 原子可被 F、Br、I 或 CN 代替,具有 5 至 20 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系可被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 至 20 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可被一个或多个基团 R^2 取代,和这些体系的组合,其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 形成单环的或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,该环系可被一个或多个基团 R^2 取代,且其中在与配位 N 原子邻位的 C 原子上的基团 R^1 可以与 M 形成环。

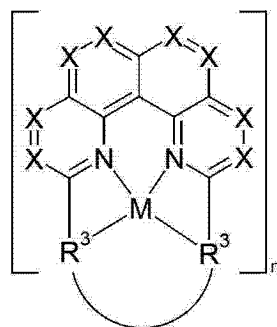
[0081] 最优的 R^1 选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、邻/间/对联苯基、邻/间/对或支链三联苯基、1-/2- 萘基、2-/3-/4- 吡啶基和二氮杂苯(diacene), 其中所述二氮杂苯优选选自吡嗪、哒嗪或嘧啶或它们的衍生物。

[0082] 在特别优选的实施方式中,在所述部分结构 $M(L)_n$ 中的配体 L_n 是三齿的或四齿的配体,这在通式(11)或(12)中展示,

[0083]



通式 (11)



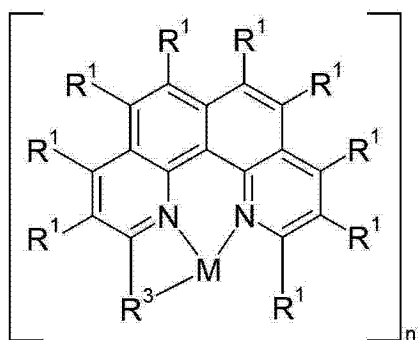
通式 (12)

[0084]

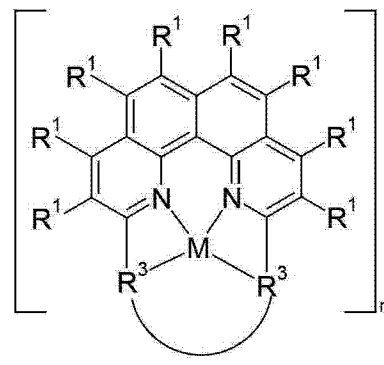
[0085] 其中所述符号和标记具有和上文限定的相同含义, R^3 是与 M 配位的基团, 并且选择 R^3 以使得形成 5 元、6 元或 7 元环螯合物, 其中 R^3 包括选自 C、N、P、O 或 S 或其组合的供电子团; 通式(12)中的半环代表形成脂族、芳族或杂芳族环系所必须的基团, 但不必须存在。

[0086] 根据通式(11)或(12)另外的部分结构由通式(13)或(14)表示,

[0087]



通式 (13)



通式 (14)

[0088]

[0089] 其中所述符号和标记具有与上文限定的相同的含义。 R^3 优选通过供电子团 C、N、P、O 或 S 或其组合与金属 M 键合。

[0090] 优选的含碳供电子团 R^3 是乙炔阴离子和脂肪族或芳族异腈。

[0091] 优选的含氮供电子团 R^3 是芳族含氮杂环, 脂肪族胺, 其优选含 C_1-C_{20} 烷基基团, 特别优选含 C_1-C_{10} 烷基基团, 非常特别优选含 C_1-C_4 烷基基团, 脂环胺、例如吡咯烷、哌啶或吗啉, 腈, 氮阴离子, 亚胺阴离子和亚胺, 它们每一个可以被基团 R 取代或未取代。

[0092] 优选的含磷供电子团 R^3 是 PF_2 , $P(NR^4)_2$, 其中 R^4 在每次出现时相同或不同地代表在上文给出限定意义上的 C_1-C_{20} 烷基基团或芳基或杂芳基基团, 烷基、芳基或混合烷基芳基膦, 烷基卤、芳基卤或混合烷基芳基卤膦, 其中所述卤素在每一情况下可以是 F、Cl、Br 或 I, 烷基、芳基或混合烷基芳基亚磷酸酯或盐或磷杂芳族化合物, 例如磷杂苯, 它们每一个可被基团 R 取代或未取代。此处烷基基团优选是 C_1-C_{20} 烷基基团, 特别优选 C_1-C_{10} 烷基基团, 非常特别优选 C_1-C_4 烷基基团。芳基基团也被认为是杂芳基基团。这些基团限定如上。

[0093] 优选的含氧供电子团 R^3 是酚, 醇, 醇阴离子, 开链或环状的脂肪族或芳族醚, 含氧杂环, 例如呋喃, 醛, 酮, 氧化膦基团, 磷酸根, 膦酸根, 硼酸根, 硅酸根, 亚砷基团, 羧酸阴离子, 酚, 酚阴离子, 脲, 异羟肟酸根, β -酮酮阴离子, β -酮酯和 β -二酯, 它们每一个可以被基团 R 取代或未取代, 其中最后提到的基团代表双齿的螯合配体。在这些基团中烷基基团优选是 C_1-C_{20} 烷基基团, 特别优选 C_1-C_{10} 烷基基团, 非常特别优选 C_1-C_4 烷基基团。芳基基团也被认为是杂芳基基团。这些基团限定如上。

[0094] 优选的含硫供电子团 R^3 是含硫杂芳族基团, 脂肪族或者芳族硫醇和硫醇阴离子, 开链或者环状硫醚, 硫代羰基基团, 硫化膦和硫代羧酸阴离子, 它们每个可被基团 R 取代或者未取代。在这些基团中烷基基团优选是 C_1-C_{20} 烷基基团, 特别优选 C_1-C_{10} 烷基基团, 非常特别优选 C_1-C_4 烷基基团。芳基基团也被认为是杂芳基基团。这些基团限定如上。

[0095] 通过组合这些供电子团中的两个, 也可从这些供电子团形成二齿的螯合基团 R^3 , 所述的两个基团可以相同或不同, 并且可以具有相同或不同的配位原子。这些基团也可被一个或多个基团 R 取代。该类型二齿螯合基团的例子是取代或未取代的 β -酮酮阴离子, β -酮酯, β -二酯, 衍生于氨基酸的羧酸阴离子, 所述氨基酸例如吡啶-2-羧酸、喹啉-2-羧酸、氨基乙酸、二甲基氨基乙酸、丙氨酸或二甲基氨基丙氨酸, 亚氨基乙酰丙酮酸根, 异羟肟酸根, 吡啶基膦, α -膦基羧酸阴离子, 二醇醚, 醚醇阴离子, 衍生于二醇的二醇阴离子, 所述二醇例如乙二醇或 1,3-丙二醇, 衍生于二硫醇的二硫醇阴离子, 所述二硫醇例如 1,2-乙二硫醇或 1,3-丙二硫醇, 二胺, 例如乙二胺、丙二胺或顺式或反式二氨基环己烷, 亚胺, 例如 2-[1-(苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(甲基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(乙基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(异丙基亚氨基)乙基]吡啶或 2-[1-(叔丁基亚氨基)乙基]吡啶, 二亚胺, 例如 1,2-双(甲基亚氨基)乙烷、1,2-双(乙基亚氨基)乙烷、1,2-双(异丙基亚氨基)乙烷、1,2-双(叔丁基亚氨基)乙烷、2,3-双(甲基亚氨基)丁烷、2,3-双(乙基亚氨基)丁烷、2,3-双(异丙基亚氨基)丁烷、2,3-双(叔丁基亚氨基)丁烷、1,2-双(苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2-甲基苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2,6-二叔丁基苯基亚氨基)乙烷、2,3-双(苯基亚氨基)丁烷、2,3-双(2-甲基苯基亚氨基)丁烷、2,3-双(2,6-二异丙基苯基亚氨基)丁烷或 2,3-双(2,6-二叔丁基苯基亚氨基)丁烷, 二膦, 例如双(二苯基膦)甲烷、双(二苯基膦)乙烷、双(二苯基膦)丙烷、双(二甲基膦)甲烷、双(二甲基膦)乙烷、双(二甲基膦)丙烷、双(二乙基

膦)甲烷、双(二乙基膦)乙烷、双(二乙基膦)丙烷、双(二叔丁基膦)甲烷、双(二叔丁基膦)乙烷、双(叔丁基膦)丙烷,衍生于水杨基亚胺的水杨基亚胺阴离子,所述水杨基亚胺例如甲基水杨基亚胺、乙基水杨基亚胺或苯基水杨基亚胺等。

[0096] 所述配体 L 可以是中性的、带正电的或带负电的。优选是中性配合物。

[0097] 在通式(1)化合物中的配体 L' 和 L'' 优选是中性、单阴离子、双阴离子或三阴离子的配体,特别优选中性或单阴离子的配体。它们优选是单齿的、双齿的或三齿的,即具有一个、两个或三个配位位点。

[0098] 优选的中性单齿配体选自一氧化碳, NO, 异腈, 例如叔丁基异腈、环己基异腈、金刚烷基异腈、苯基异腈、萘基异腈、2,6-二甲基苯基异腈、2,6-二异丙基苯基异腈、2,6-二叔丁基苯基异腈, 胺, 例如三甲胺、三乙胺、吗啉, 膦, 例如三氟膦、三甲基膦、三环己基膦、三叔丁基膦、三苯基膦、三(五氟苯基)膦, 亚磷酸盐或酯, 例如亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯, 胂, 例如三氟胂、三甲基胂、三环己基胂、三叔丁基胂、三苯基胂、三(五氟苯基)胂, 腓, 例如三氟腓、三甲基腓、三环己基腓、三叔丁基腓、三苯基腓、三(五氟苯基)腓, 和含氮杂环化合物, 例如吡啶、哒嗪、吡嗪、嘧啶、三嗪。

[0099] 优选的单阴离子单齿配体选自氢阴离子, 氘阴离子, 卤阴离子 F、Cl、Br 和 I, 烷基乙炔阴离子, 如甲基 $-C \equiv C^-$ 、叔丁基 $-C \equiv C^-$ 、芳基乙炔阴离子、例如苯基 $-C \equiv C^-$, 氰阴离子, 氰酸根, 异氰酸根, 硫氰酸根, 异硫氰酸根, 脂族或芳族醇阴离子, 例如甲醇阴离子、乙醇阴离子、丙醇阴离子、异丙醇阴离子、叔丁醇阴离子、酚阴离子, 脂族或芳族硫代醇阴离子、例如甲烷硫醇阴离子、乙烷硫醇阴离子、丙烷硫醇阴离子、异丙烷硫醇阴离子、叔硫丁醇阴离子、硫代酚阴离子, 氮阴离子, 例如二甲基氮阴离子、二乙基氮阴离子、二异丙基氮阴离子、吗啉阴离子, 羧酸阴离子、例如乙酸阴离子、三氟乙酸阴离子、丙酸阴离子、苯甲酸阴离子, 和阴离子型含氮杂环化合物, 例如吡咯烷阴离子、咪唑烷阴离子、吡唑烷阴离子。在这些基团中烷基基团优选是 C_1-C_{20} 烷基基团, 特别优选 C_1-C_{10} 烷基基团, 非常特别优选 C_1-C_4 烷基基团。芳基也被认为是杂芳基基团。这些基团限定如上。

[0100] 优选的二或三阴离子配体是 O^{2-} , S^{2-} , 氮宾, 所述氮宾导致 $R-N=M$ 形式的配位, 其中 R 通常代表取代基, 或 N^{3-} 。

[0101] 优选的中性或单或双阴离子的双齿或多齿配体选自二胺, 例如乙二胺、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、丙二胺、N, N, N', N' - 四甲基丙二胺、顺式或反式的二氨基环己烷、顺式或反式 -N, N, N', N' - 四甲基二氨基环己烷, 亚胺, 例如 2-[1-(苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(2-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(甲基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(乙基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(异丙基亚氨基)乙基]吡啶、2-[1-(叔丁基亚氨基)乙基]吡啶, 二亚胺, 例如 1,2-双(甲基亚氨基)乙烷、1,2-双(乙基亚氨基)乙烷、1,2-双(异丙基亚氨基)乙烷、1,2-双(叔丁基亚氨基)乙烷、2,3-双(甲基亚氨基)丁烷、2,3-双(乙基亚氨基)丁烷、2,3-双(异丙基亚氨基)丁烷、2,3-双(叔丁基亚氨基)丁烷、1,2-双(苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2-甲基苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙烷、1,2-双(2,6-二叔丁基苯基亚氨基)乙烷、2,3-双(苯基亚氨基)丁烷、2,3-双(2-甲基苯基亚氨基)丁烷、2,3-双(2,6-二异丙基苯基亚氨基)丁烷、2,3-双(2,6-二叔丁基苯基亚氨基)丁烷, 含有两个氮原子的杂环化合物, 例如 2,2'-联吡啶、邻菲咯啉, 二膦、例如双(二苯基膦)

甲烷、双(二苯基膦)乙烷、双(二苯基膦)丙烷、双(二甲基膦)甲烷、双(二甲基膦)乙烷、双(二甲基膦)丙烷、双(二乙基膦)甲烷、双(二乙基膦)乙烷、双(二乙基膦)丙烷、双(二叔丁基膦)甲烷、双(二叔丁基膦)乙烷、双(叔丁基膦)丙烷,衍生于 1,3-二酮的 1,3-二酮阴离子,所述 1,3-二酮例如乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、1,5-二苯基乙酰丙酮、二苯甲酰甲烷、双(1,1,1-三氟乙酰基)甲烷,衍生于 3-酮酯的 3-酮酯阴离子,所述 3-酮酯例如乙酰乙酸乙酯,衍生于氨基酸的羧酸阴离子,所述氨基酸例如吡啶-2-羧酸、喹啉-2-羧酸、氨基乙酸、N,N-二甲基氨基乙酸、丙氨酸、N,N-二甲基氨基丙氨酸,衍生于水杨基亚胺的水杨基亚胺阴离子,所述水杨基亚胺例如甲基水杨基亚胺、乙基水杨基亚胺、苯基水杨基亚胺,衍生于二醇的二醇阴离子,所述二醇例如乙二醇、1,3-丙二醇,和衍生于二硫醇的二硫醇阴离子,所述二硫醇例如 1,2-亚乙基二硫醇、1,3-亚丙基二硫醇。

[0102] 优选的三齿配体是含氮杂环化合物的硼酸化物阴离子,例如四(1-咪唑基)硼酸化物阴离子和四(1-吡啶基)硼酸化物阴离子。

[0103] 进一步优选双齿单阴离子配体,该配体与金属形成含有至少一个金属-碳键的环金属化的五元环。这些尤其是通常在用于有机电致发光器件的磷光金属配合物领域中使用的配体,即如下类型的配体:苯基吡啶、萘基吡啶、苯基喹啉、苯基异喹啉等,所述配体中的每一个可以被一个或多个基团 R 取代。磷光电致发光器件领域的普通技术人员已熟知大量的这样的配体,并且他们在不付出创造性劳动的情况下,就能选择该类型的其它配体作为通式(1)化合物的配体 L' 和 L"。

[0104] 同样地,优选配体 L' 和 L" 是 η^5 -环戊二烯基、 η^5 -五甲基环戊二烯基、 η^6 -苯或 η^7 -环庚三烯基,这些基团中的每一个可被一个或多个基团 R 取代。

[0105] 所述配体是共轭的或者是交叉共轭的体系。当所述取代基 R 的至少一个和环 Cy1 和 / 或 Cy2 一起形成芳族或杂芳族环系时,产生共轭体系。另一方面,当没有取代基 R 和 Cy1 或 Cy2 一起形成芳族或杂芳族环系时,即,当 R 形成脂族环系或者根本不与 Cy1 或 Cy2 一起形成环系时,产生交叉共轭体系。

[0106] 在本发明特别的优选实施方式中,所述配体体系是刚性体系,即,其中所述两个取代基 R 和所述环 Cy1 和环 Cy2 一起形成六元环的体系。

[0107] 在本发明另外优选的实施方式中,两个或三个配体 L 和 / 或 L' 和 / 或 L" 可通过所述基团 R¹ 相连以形成多足体系或穴状配体。在这种情况下,所述连接可以是与 Cy1 的连接或者与 Cy2 的连接。

[0108] 可通过有机合成领域普通技术人员熟知的常规的有机化学方法制备产生通式(2)的子结构的相应配体以及配体 L' 和 L"。

[0109] 原则上,可通过本领域普通技术人员熟知的多种方法制备本发明的金属配合物。

[0110] 通过这些方法,能够以高纯度,优选大于 99% (借助于 ¹H-NMR 和 / 或 HPLC 确定)的纯度获得本发明的通式(1)的化合物。

[0111] 如上所述本发明的化合物也可以作为共聚单体用于制备相应的共轭的、部分共轭的或非共轭的低聚物、聚合物或树枝状大分子。所述聚合优选通过溴官能度实现。因此,它们能够尤其共聚成聚芴(如 EP842208 或 W000/22026 中描述的),聚螺二芴(如 EP707020 或 EP894107 中描述的),聚对苯撑(如 W092/18552 中描述的),聚二氢菲(如 W005/014689 中描述的),聚菲(如未公布的专利申请 DE102004020298.2 中描述的),聚茚并芴(如 W004/041901

和 W004/113412 中描述的), 聚吡啶(如 W004/070772 或 W004/113468 中描述的), 聚酮(如 W005/040302 中描述的), 聚硅烷(如 W005/111113 中描述的) 或聚噻吩(如 EP1028136 中描述的) 或共聚成包括这些类型的多种单元的共聚物。这些单元可构造入聚合物的侧链中或构造入主链中, 或也可代表聚合物链的支化点(如在 W006/003000 中描述的) 或聚合物链的端基。

[0112] 因此, 本发明也提供通式(1)化合物用于合成共轭的、部分共轭或非共轭的聚合物、低聚物或树枝状大分子的用途, 在所述通式(1)的化合物中, 至少一个取代基 R^1 是通过钯或镍催化而进行 C-C 偶联反应的基团。能够进行 C-C 偶联反应的取代基优选选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯、O- 三氟甲烷磺酸酯、O-SO₂R²、B(OR²)₂ 和 Sn(R²)₃, 特别优选 Br、O- 三氟甲烷磺酸酯和 B(OR²)₂, 其中 R² 如以上限定的, 且两个或更多个基团 R² 也可一起形成环系。还优选该基团与环 Cy1 键合, 特别优选在与金属 M 结合的键的对位。可作为单体用于所述聚合的这些金属配合物也是本发明的优选实施方式。

[0113] 取决于可进行 C-C 偶联反应的基团在所述配合物中是否出现一次、两次或三次或更多出现, 在所述聚合物中该配合物代表端基, 或该配合物被以线性方式引入所述聚合物链中, 或该配合物代表所述聚合物链的支化点。另外, 如果被适当地取代, 所述配合物也可以是侧链或线型的或支化的聚合物链。

[0114] 因此, 本发明也提供共轭的、部分共轭的或非共轭的低聚物、聚合物或树枝状大分子, 该低聚物、聚合物或树枝状大分子包括一种或多种如下通式(1)的化合物, 其中上述定义基团 R 和 R¹ 的至少一个, 优选 R¹, 代表与所述低聚物、聚合物或树枝状大分子结合的键。与上文所述的相同的优选特征适用于聚合物和树枝状大分子中通式(1)的单元。

[0115] 上述的低聚物、聚合物、共聚物和树枝状大分子在有机溶剂中显示良好的溶解度, 并有机电致发光器件中显示高效率 and 稳定性。另外, 这些低聚物、聚合物和树枝状大分子是非常热稳定的。因此, 本发明进一步涉及包括一种或多种通式(1)的化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子, 其中从通式(1)的配合物到所述聚合物、低聚物或树枝状大分子存在一个或多个键。取决于通式(1)化合物的连接, 所述配合物因此形成所述低聚物或聚合物的侧链或连接在所述主链中。所述聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭或非共轭的。所述低聚物或聚合物可以是线型的、支化的或树枝状的。

[0116] 如上所述的相同的优选特征完全类似地适用于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的通式(1)的重复单元。

[0117] 为制备所述低聚物或聚合物, 将本发明的单体均聚或与另外的单体共聚。优选如下的共聚物, 其中通式(1)的单元的优选的含量为 0.01 至 50mol%, 特别优选为 0.1 至 20mol%。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 EP842208 或 W000/22026)、螺二芴(例如根据 EP707020、EP894107 或 W006/061181)、对苯撑(例如根据 W092/18552)、吡啶(例如根据 W004/070772 或 W004/113468)、噻吩(例如根据 EP1028136)、二氢菲(例如根据 W005/014689)、顺式的和反式的茚并芴(例如根据 W004/041901 或 W004/113412)、酮(例如根据 W005/040302)、菲(例如根据 W005/104264 或 W007/017066), 或也选自多个这些单元。这些单元的总比例优选在至少 50mol% 的范围。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子也可以包括其它单元, 例如空穴传输单元, 特别是基于三芳胺的那些, 和/或电子传输单元。

[0118] 进一步地,本发明的金属配合物也可以被进一步官能化,并因此转变为扩展的金属配合物。此处可以提到的例子是通过 SUZUKI 法用芳基硼酸进行的官能化,或通过 HARTWIG-BUCHWALD 法用伯或仲胺进行的官能化。

[0119] 本发明的通式(1)的化合物、低聚物、聚合物、树枝状大分子或扩展化合物电子元件中用作活性组分,所述电子元件例如有机发光器件/二极管(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)、有机太阳能电池(O-SC)、有机发光晶体管(O-LET)、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),特别是用作 OLED 中的发光化合物,最优选用作 OLED 中的三重态发光体。

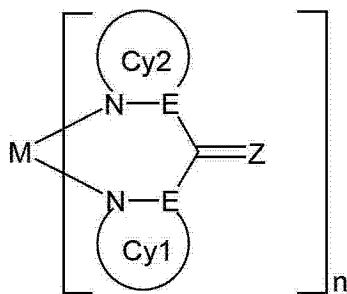
[0120] 因此,在另一方面,本发明提供包括通式(1')的化合物的电子元件

[0121] $M(L)_n(L')_m(L'')$ 。

[0122] 通式(1')

[0123] 所述通式(1')的化合物含有通式(2)的子结构 $M(L)_n$,

[0124]



[0125] 通式(2)

[0126] 其中使用的符号和标记具有以下的含义:

[0127] M 是过渡金属;

[0128] E 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 sp^2 -杂化的碳或氮原子;

[0129] Z 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 $C(R)_2$ 或 NR ;

[0130] Cy_1 , Cy_2 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是取代或未取代的杂环,所述杂环通过 N 原子与 M 配位,并可具有与基团 Z 结合的键;

[0131] R 在每次出现时是相同或者不同的,并且在每一情况下是 H, D, F, CN, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有 2 至 40 个碳原子的烯基或炔基基团,其中在每一情况下,一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(C=NR^2)-$ 、 $-P=O(R^2)-$ 、 SO 、 SO_2 或 $-CONR^2-$ 代替,且一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,它们在每一情况下可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代,或这些体系中两个、三个或四个的组合;其中 R 可与环 Cy_1 和 / 或 Cy_2 的一个或两个一起形成另外的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0132] R^2 在每次出现时是相同或者不同的,选自具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪族烃,具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 和与它们键合的原子一起形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0133] n 是 1, 2 或者 3;

[0134] 其中通式(1)中的配体 L' 和 L'' 是相同或不同的, 并且选自单齿的、二齿的或三齿的螯合配体, 该配体也可与配体 L 结合;

[0135] m, o 在每次出现时是相同或不同的, 并且在每一情况下是 0、1 或 2; 且 $n+m+o=2$ 或 3;

[0136] 条件是当 $n=1$ 和 L 是四齿配体时, 则通式(2) 没有或仅有一个 M-C 键, 或通式(2) 是四齿的环状配体。

[0137] 所述电子元件优选选自有机发光器件 / 极管(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)、有机太阳能电池(O-SC)、有机发光晶体管(O-LET)、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), 特别是有机发光器件。

[0138] 所述有机电致发光器件(OLED) 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, 例如在每一情况下, 包括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。具有例如激子阻挡功能的中间层同样可以引入两个发光层之间。然而, 应该指出, 这些层中的每一个不必须都存在。所述有机电致发光器件可以包括一个发光层或者它可以包括多个发光层, 其中至少一个发光层包括至少一种通式(1)的化合物。如果存在多个发光层, 则优选这些发光层共具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值, 总体上得到白色发光, 即能够发荧光或发磷光的多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、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构, 例如见 W005/011013)。

[0139] 在本发明的优选实施方式中, 所述有机电致发光器件包括通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式作为发光层中的发光化合物。尤其是, 如果金属 M 是铱或铂时, 就是这种情况。

[0140] 如果通式(1)的化合物用作发光层中的发光化合物, 则优选该化合物与一种或多种基质材料组合使用。通式(1)的化合物和所述基质材料的混合物, 基于包括发光体和基质材料的作为整体的该混合物, 包括 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%的通式(1)的化合物。相应地, 基于包括发光体和基质材料的作为整体的该混合物, 该混合物包括 99 至 1 体积%, 优选 98 至 10 体积%, 特别优选 97 至 60 体积%, 特别是 95 至 85 体积%的基质材料。

[0141] 适当的基质材料是酮, 氧化磷, 亚砷和砷, 例如根据 W004/013080、W004/093207、W006/005627 或 W02010/006680 的, 三芳胺, 咪唑衍生物、例如 CBP (N, N-二咪唑基联苯)或公开在 W005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527 或 W008/086851 中的咪唑衍生物, 吡啶并咪唑衍生物, 例如根据 W007/063754 或 W008/056746 的, 茚并咪唑衍生物, 例如根据 W010/136109 或未公布的申请 DE102009031021.5 中的, 氮杂咪唑, 例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160 的, 双极性基质, 例如根据 W007/137725 的, 硅烷, 例如根据 W005/111172 的, 氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯, 例如根据 W006/117052 的, 三嗪衍生物, 例如根据 W02010/015306、W007/063754 或 W008/056746 的, 或锌配合物, 例如根据 EP652273 或根据 W009/062578 的。

[0142] 在本发明另外优选的实施方式中, 通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式

被用作发光层中发光化合物的基质材料。

[0143] 如果通式(1)的化合物或如上指出的优选实施方式被用作发光层中的发光化合物的基质材料,则其优选与一种或多种发磷光物质(三重态发光体)组合使用。为了本发明的目的,磷光被认为是指从相对高的自旋多重性,即自旋态 >1 的激发态的发光,尤其是从激发三重态或从 MLCT 混合态的发光。为了本发明的目的,所有发光的过渡金属配合物,尤其是所有发光的铱、铂和铜配合物,意欲被认为是三重态发光体。因而,通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式和发光化合物的混合物,基于包括发光体和基质材料的作为整体的该混合物,包括 99 至 1 体积%,优选 98 至 10 体积%,特别优选 97 至 60 体积%,尤其是 95 至 85 体积%的通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式。相应地,基于包括发光体和基质材料的作为整体的该混合物,该混合物包括 1 至 99 体积%,2 至 90 体积%,特别优选 3 至 40 体积%,特别是 5 至 15 体积%的发光体。

[0144] 适当的磷光化合物特别是一经适当的激发就发光,优选在可见区发光的化合物,且该化合物另外包含至少一个原子序数大于 20,优选大于 38 但小于 84,特别优选大于 56 但小于 80 的原子。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铈、钕、钐、铕、铽、镱、铟、金或者铊的化合物,特别是包含铱或铂的化合物。

[0145] 以下的申请公开了上面描述的发光体例子:W000/70655、W001/41512、W002/02714、W002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W005/033244 和 或 W009/118087。此外,上述指出的通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式适合作为发光体。一般说来,在有机电致发光领域中的普通技术人员熟知的磷光配合物和现有技术中用于磷光 OLED 的所有的磷光配合物都是适当的,并且本领域普通技术人员在不付出创造性劳动的情况下能够使用其它的磷光化合物。

[0146] 在本发明另外优选的实施方式中,通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式被用作空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和 / 或电子传输层中的电子传输材料。此处的发光层可以是发荧光或发磷光的。

[0147] 在本发明另外优选的实施方式中,通式(1)的化合物或以上指出的优选实施方式被用作空穴传输或空穴注入层中的空穴传输材料,和 / 或被用作在激子阻挡层中的电子阻挡或激子阻挡材料。

[0148] 进一步优选如下有机电致发光器件,其特征在于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^{-5} 毫巴的初压下,优选在低于 10^{-6} 毫巴下的初压下,气相沉积所述的材料。对于甚至更低的初压,例如小于 10^{-7} 毫巴也是可行的。

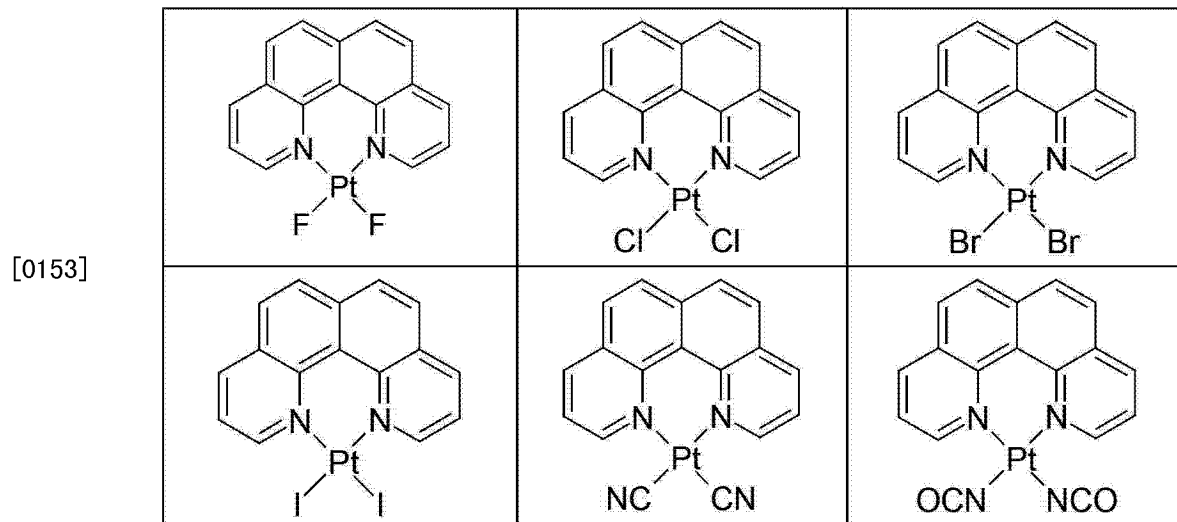
[0149] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD (有机气相沉积)方法或者通过载气升华施加一个或多个层,其中,在 10^{-5} 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法的特别情况是 OVJP (有机气相喷印)方法,其中该材料经由喷嘴直接施加,并且因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0150] 进一步优选如下有机电致发光器件,其特征在于,从溶液中产生一个或多个层,例如通过旋涂或者通过任何希望的印刷方法,比如丝网印刷、胶版印刷、平板印刷或喷嘴印刷,但是特别优选通过 LITI (光引发热成像,热转移印刷)或者喷墨印刷。为了该目的,可溶性化合物是必要的,所述可溶性化合物例如能通过适当的取代获得。

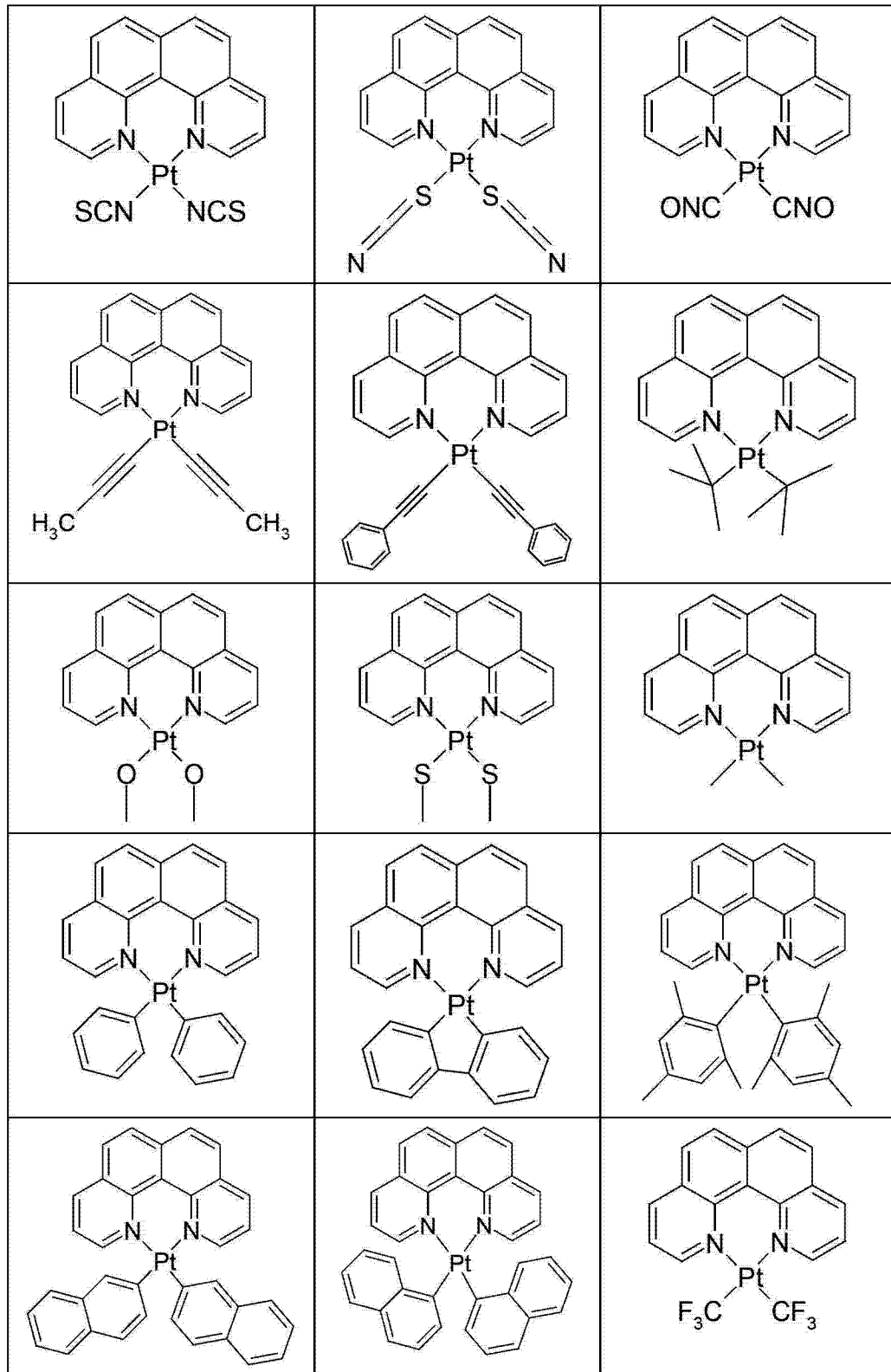
[0151] 一般地说,这些方法是本领域普通技术人员已知的,并且本领域普通技术人员能

够毫无问题地将这些方法应用到包括通式(1)的化合物或以上指出优选实施方式的有机电致发光器件中。

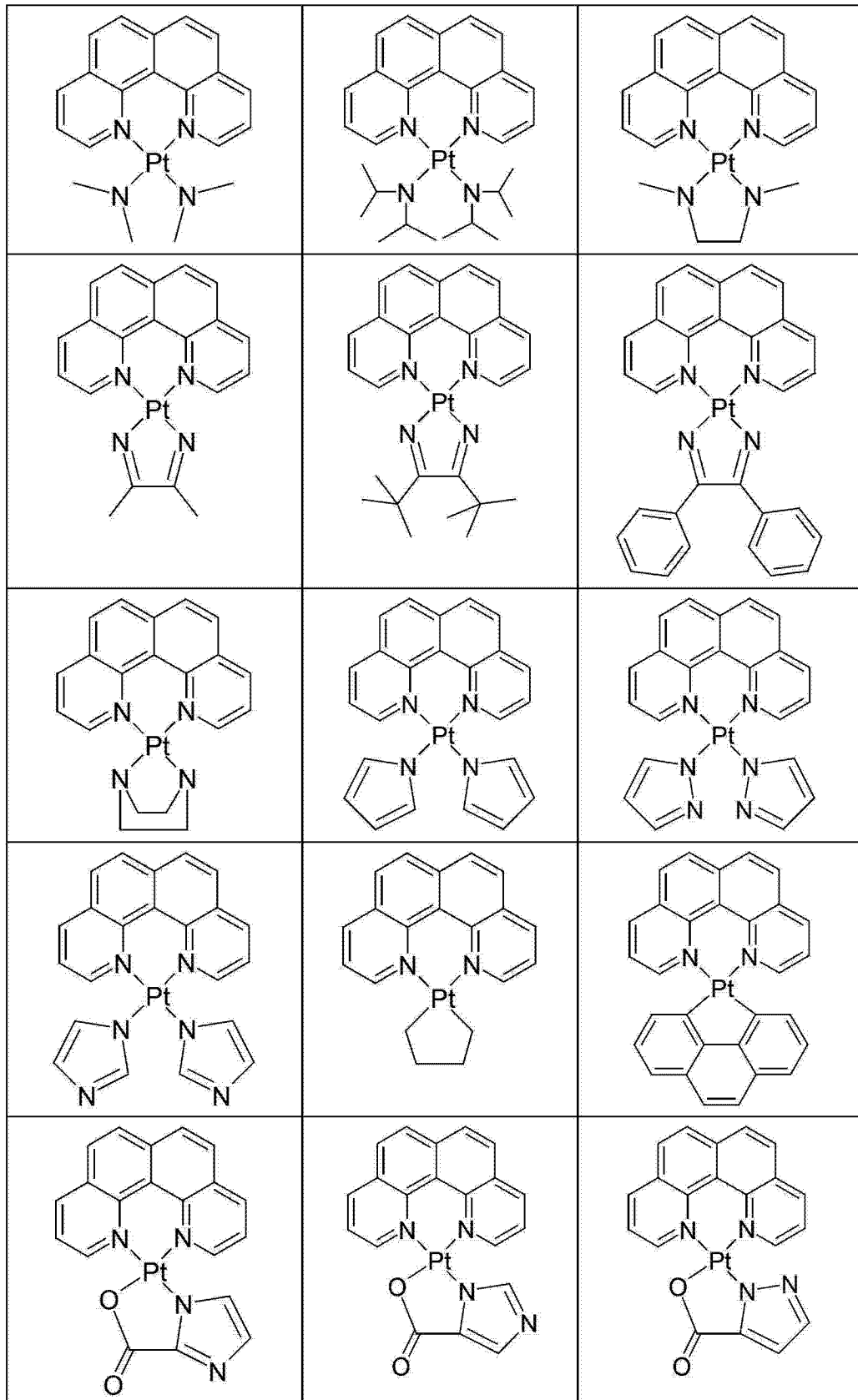
[0152] 本发明还涉及制剂,特别是溶液,其包括以上定义的一种或多种化合物或低聚物、聚合物或树枝状大分子,和至少一种溶剂。根据本发明的部分结构 $M(L)_n$ 的示例性化合物显示于以下的表中:



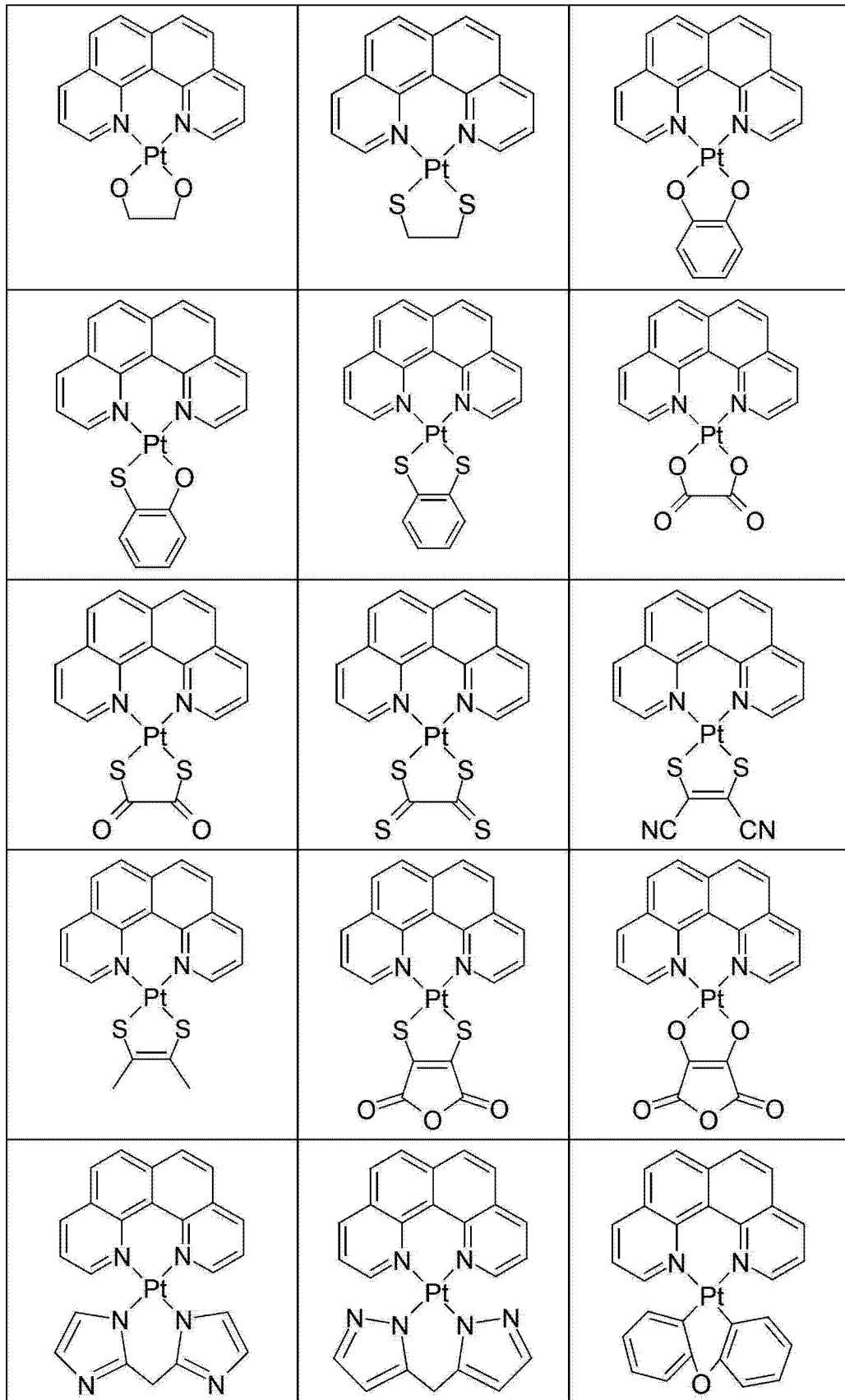
[0154]



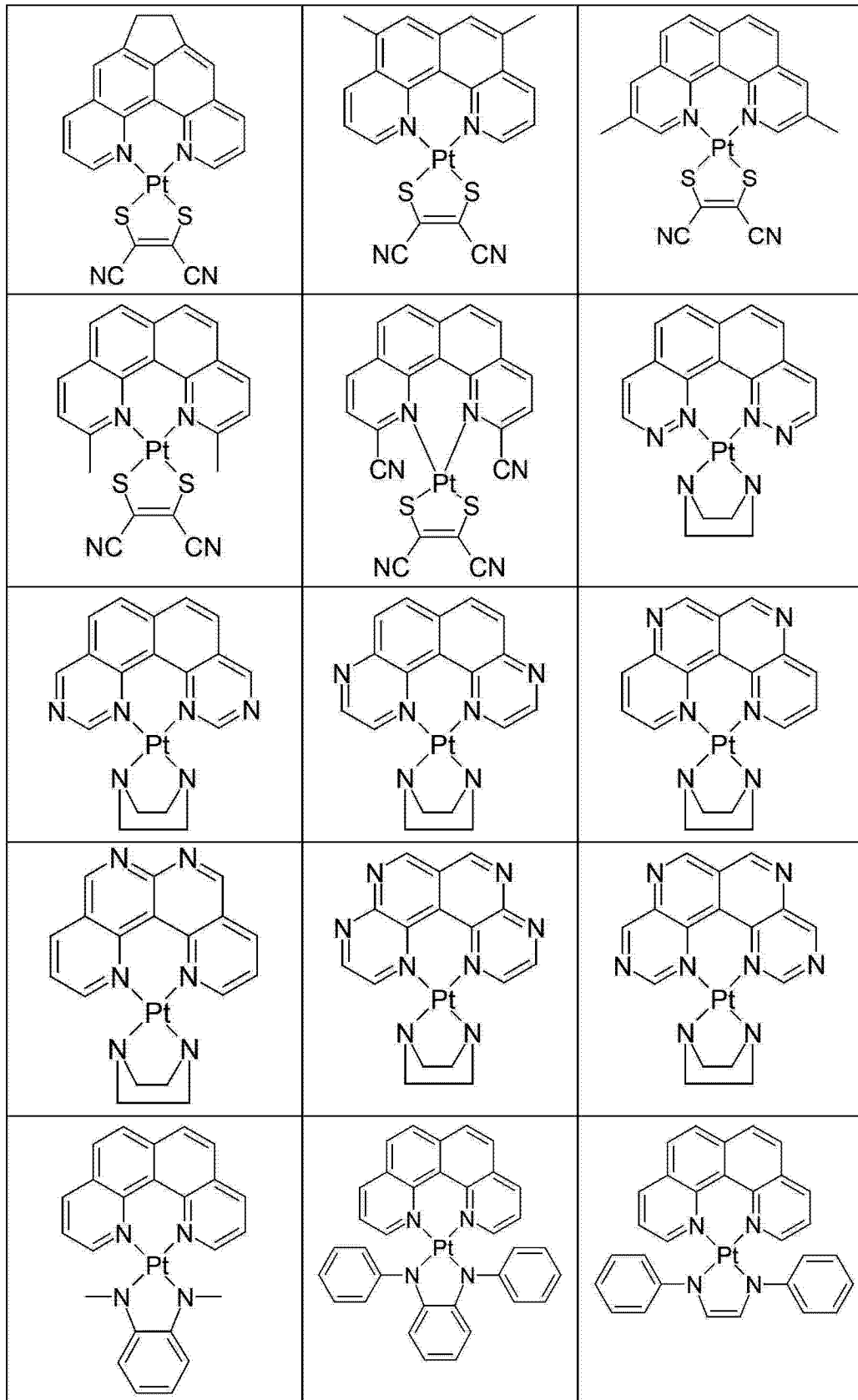
[0155]



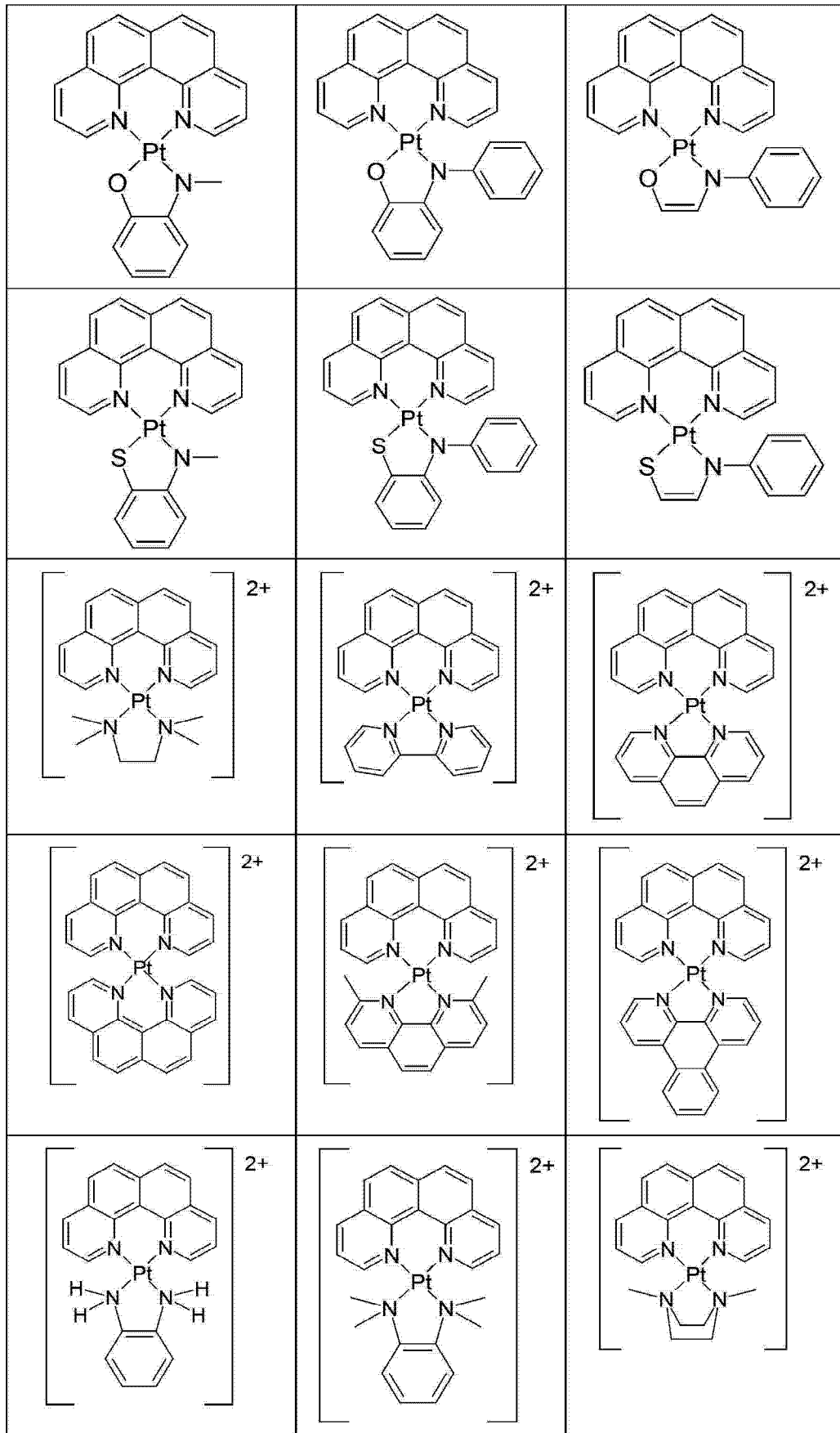
[0156]



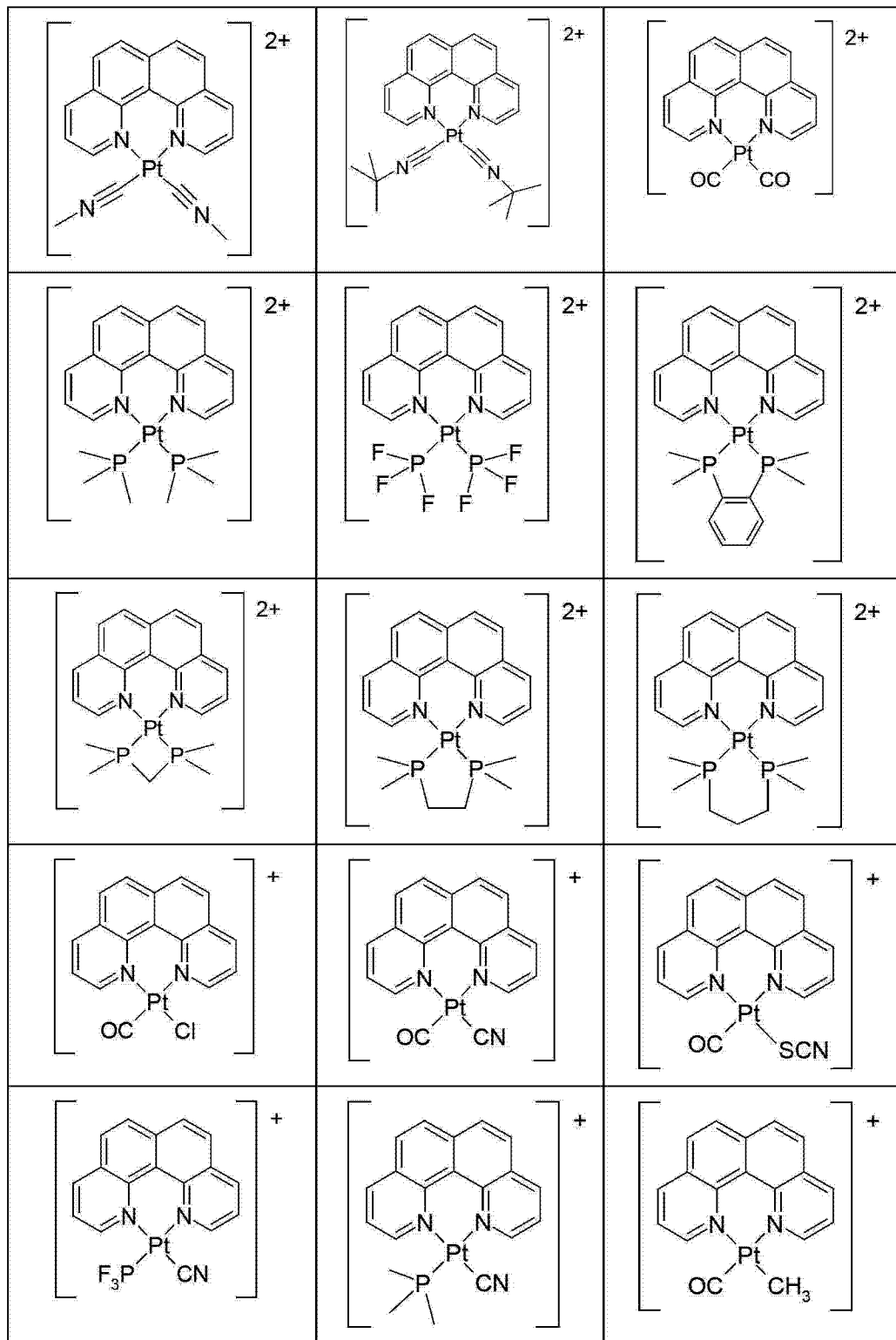
[0157]



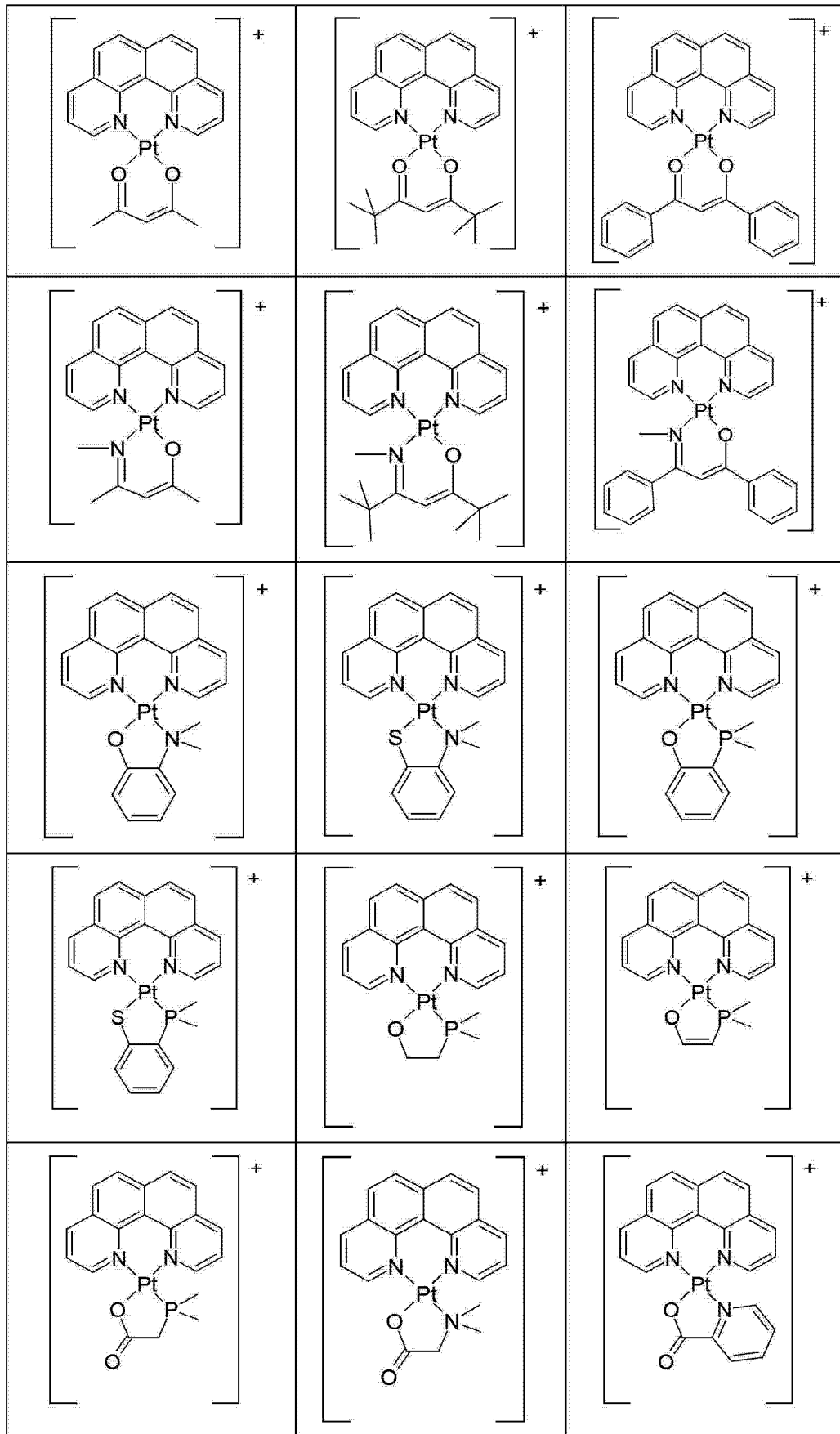
[0158]



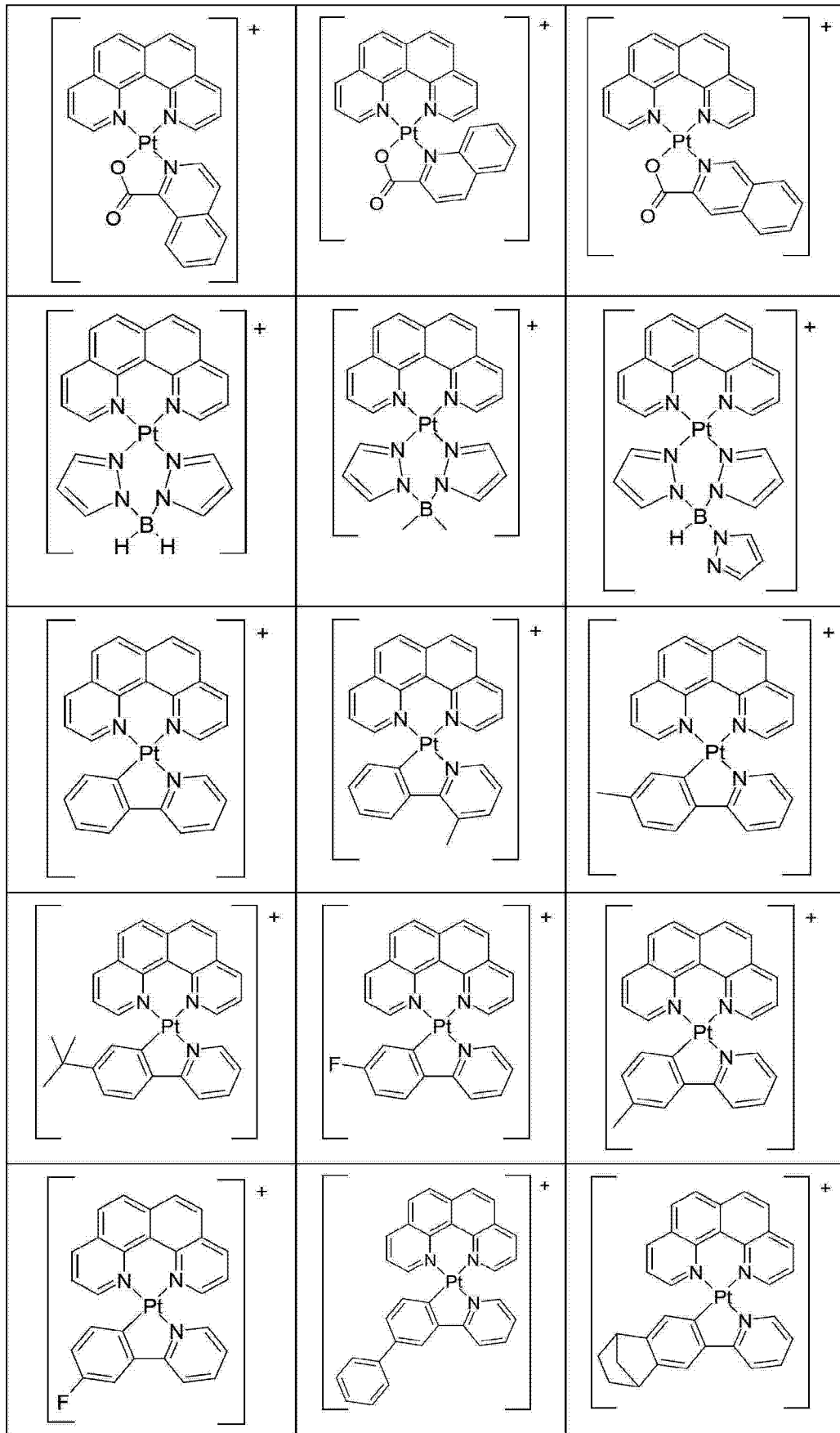
[0159]



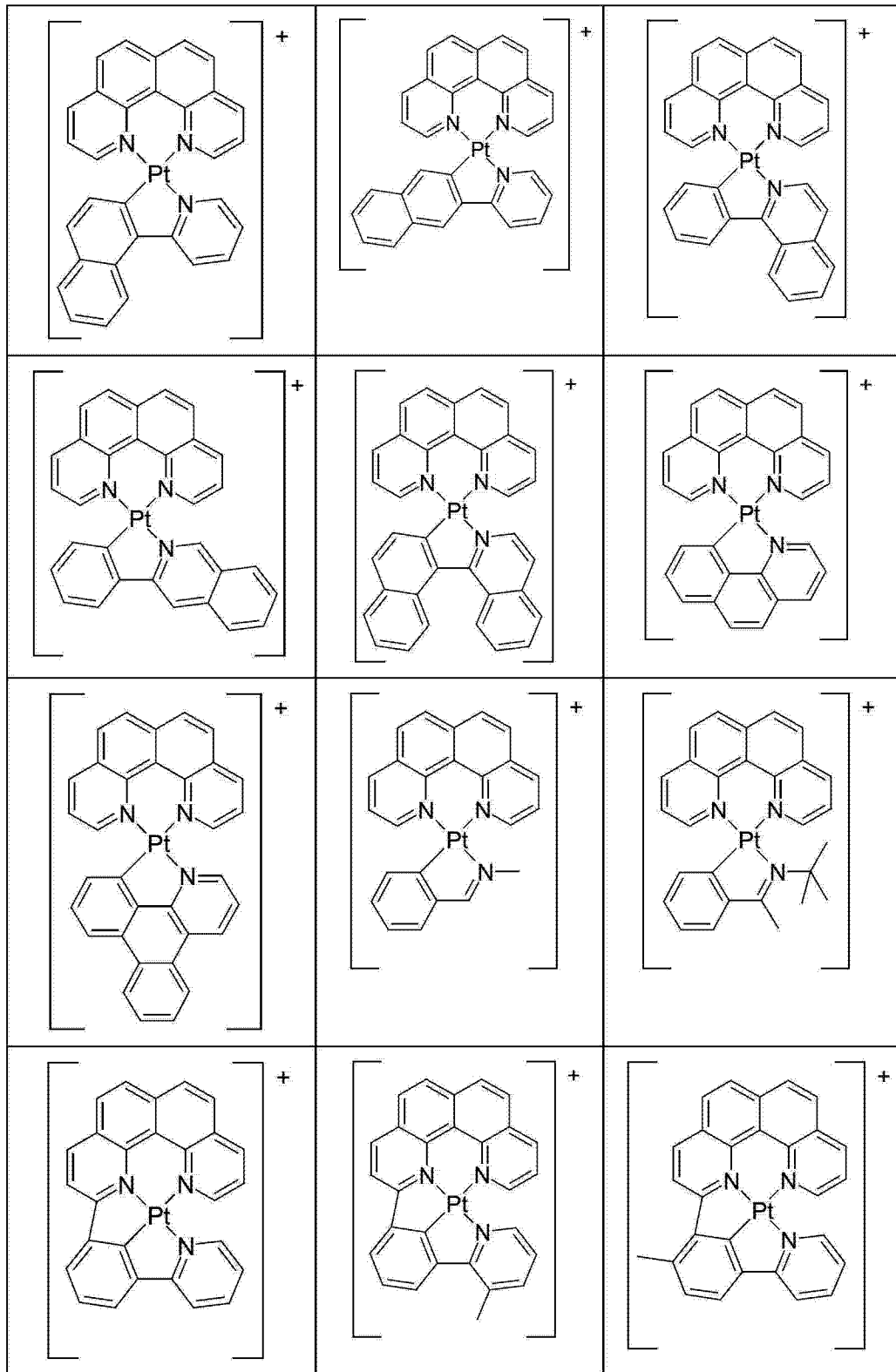
[0160]



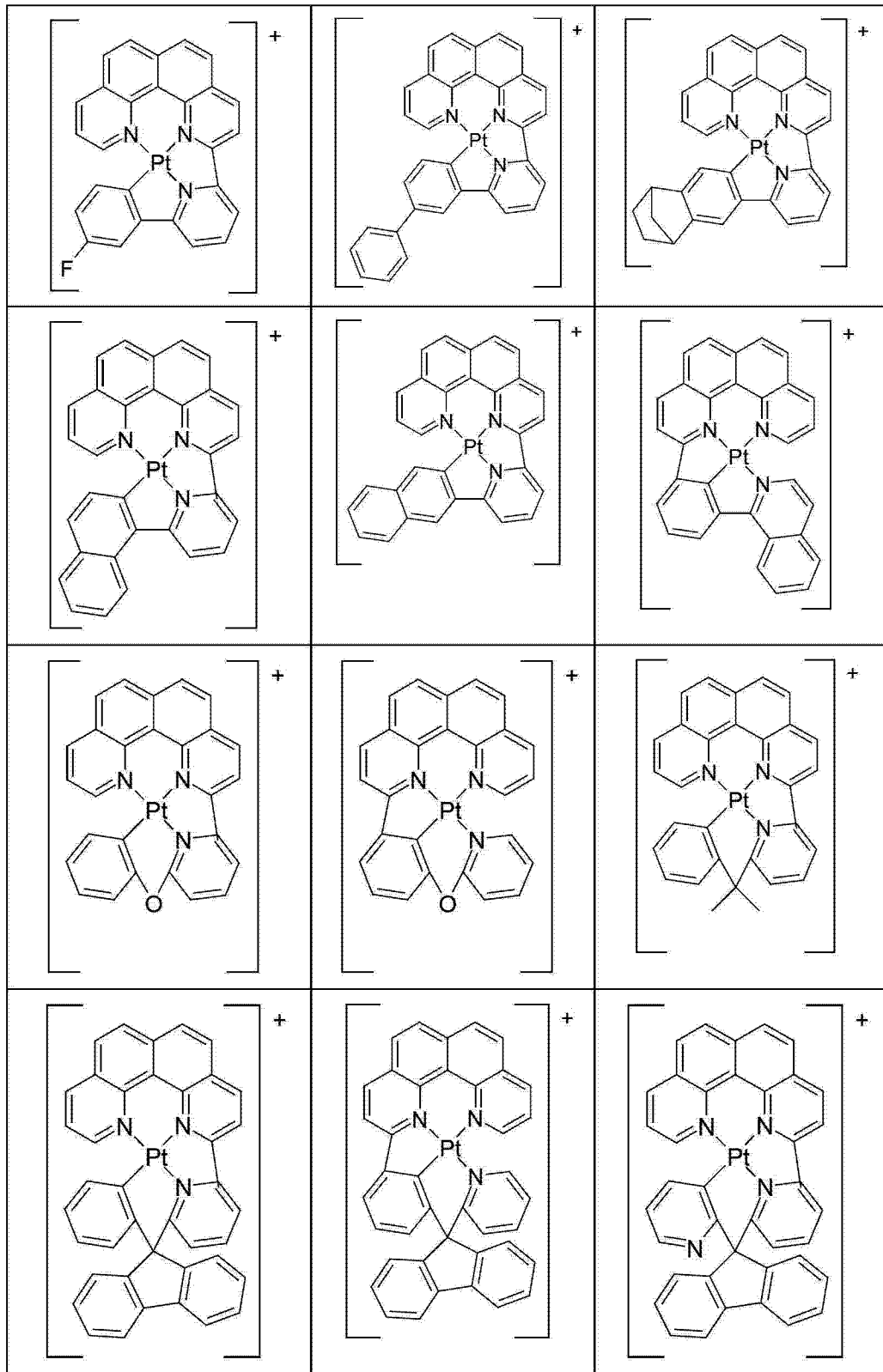
[0161]



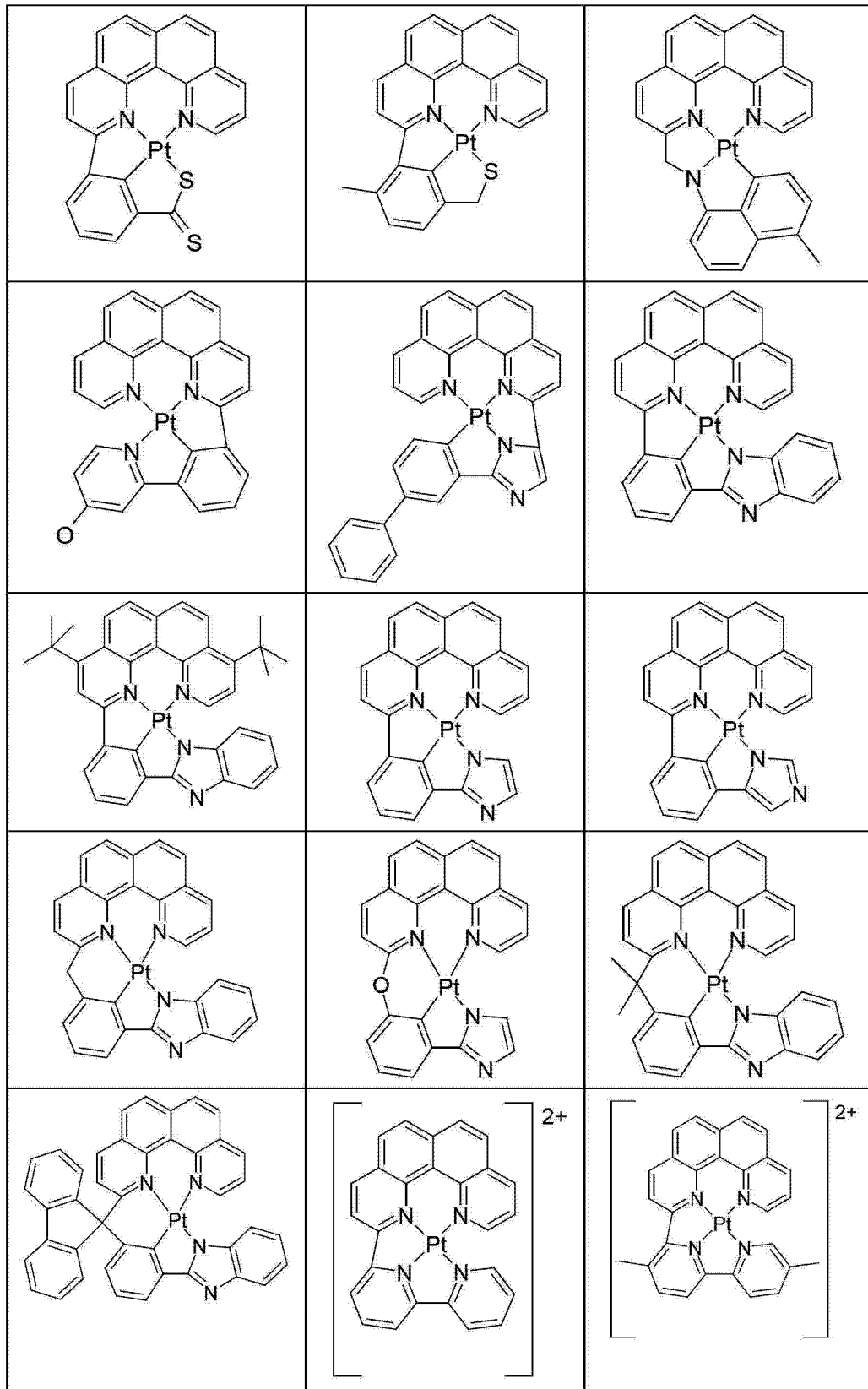
[0162]



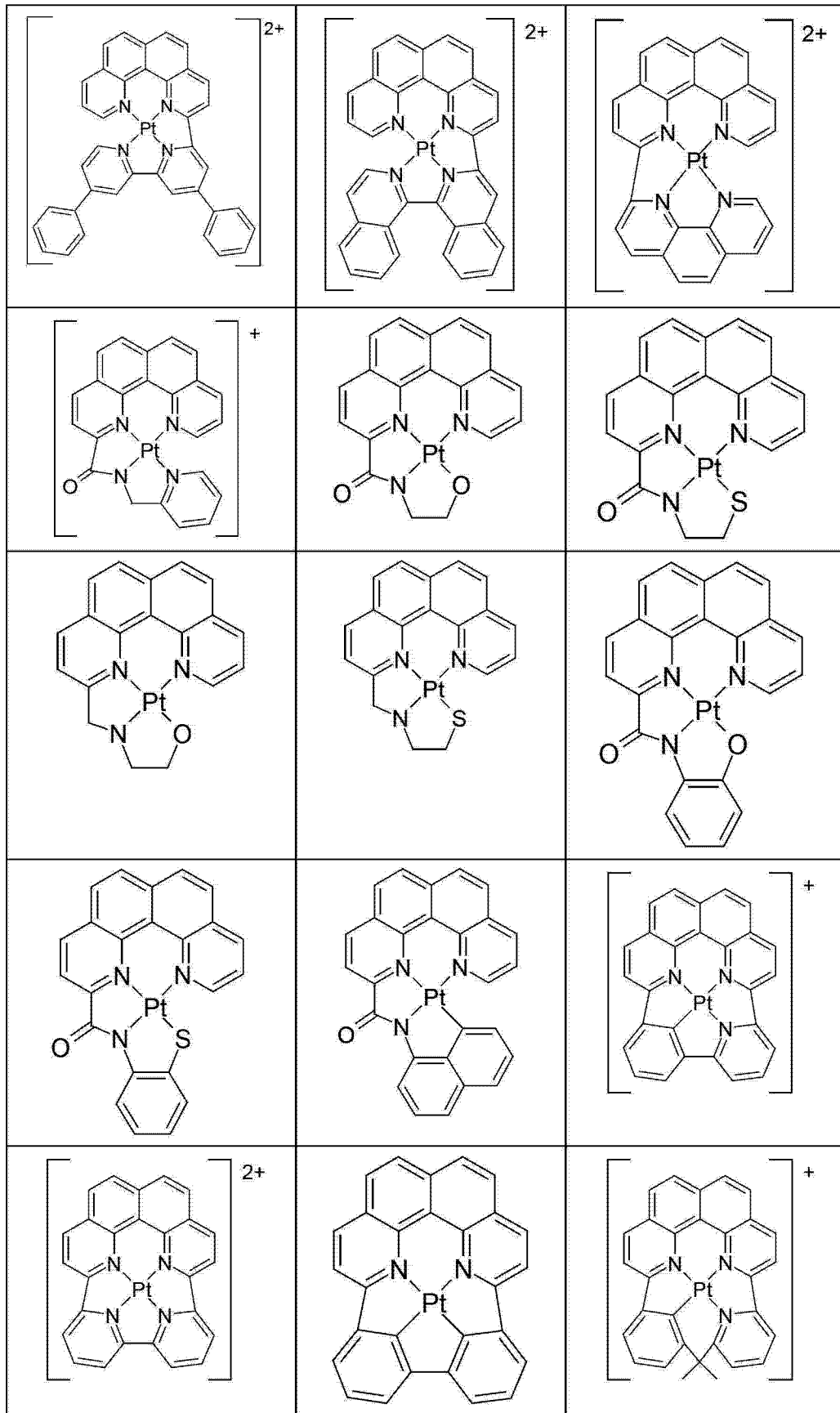
[0163]



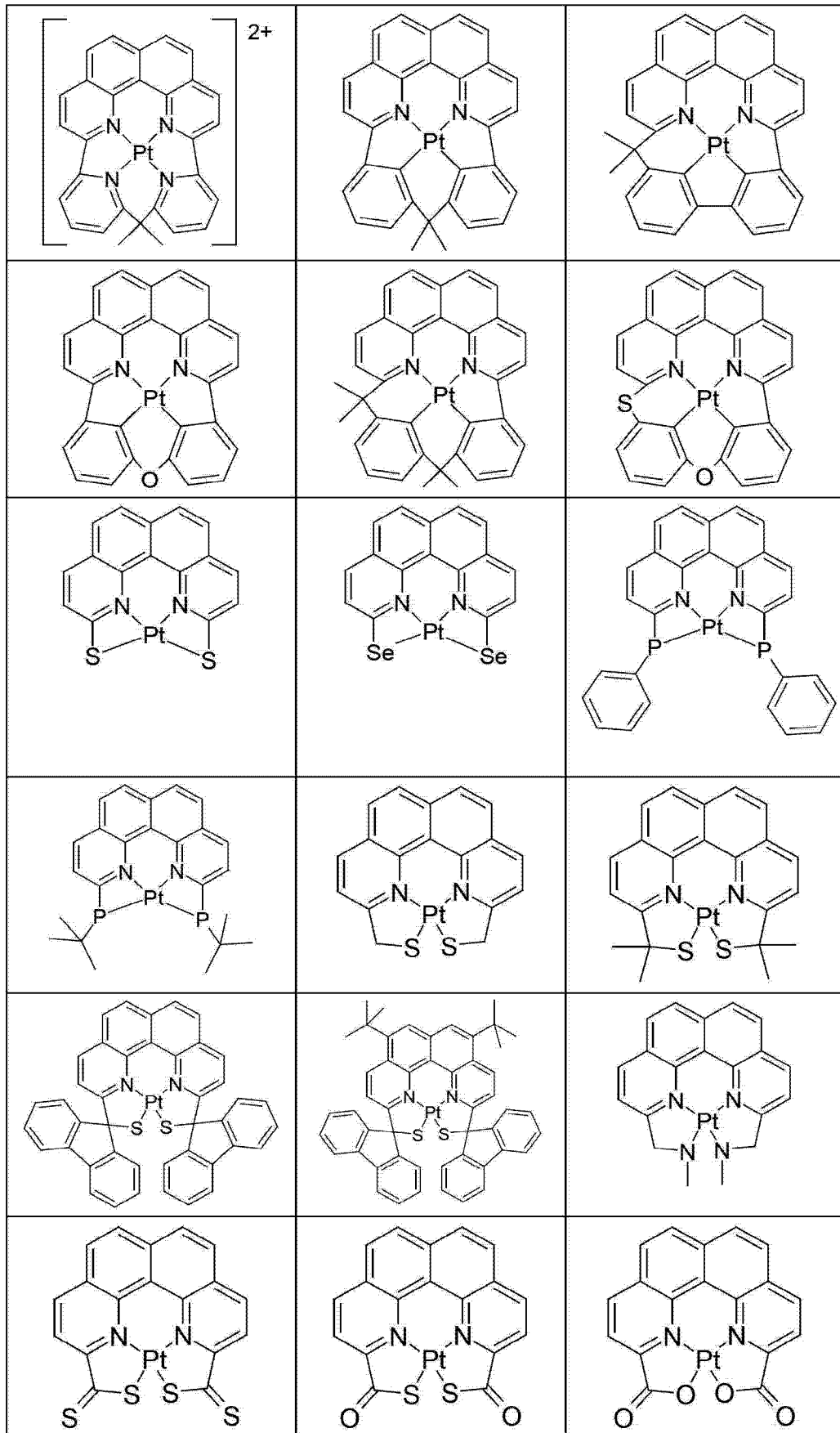
[0164]



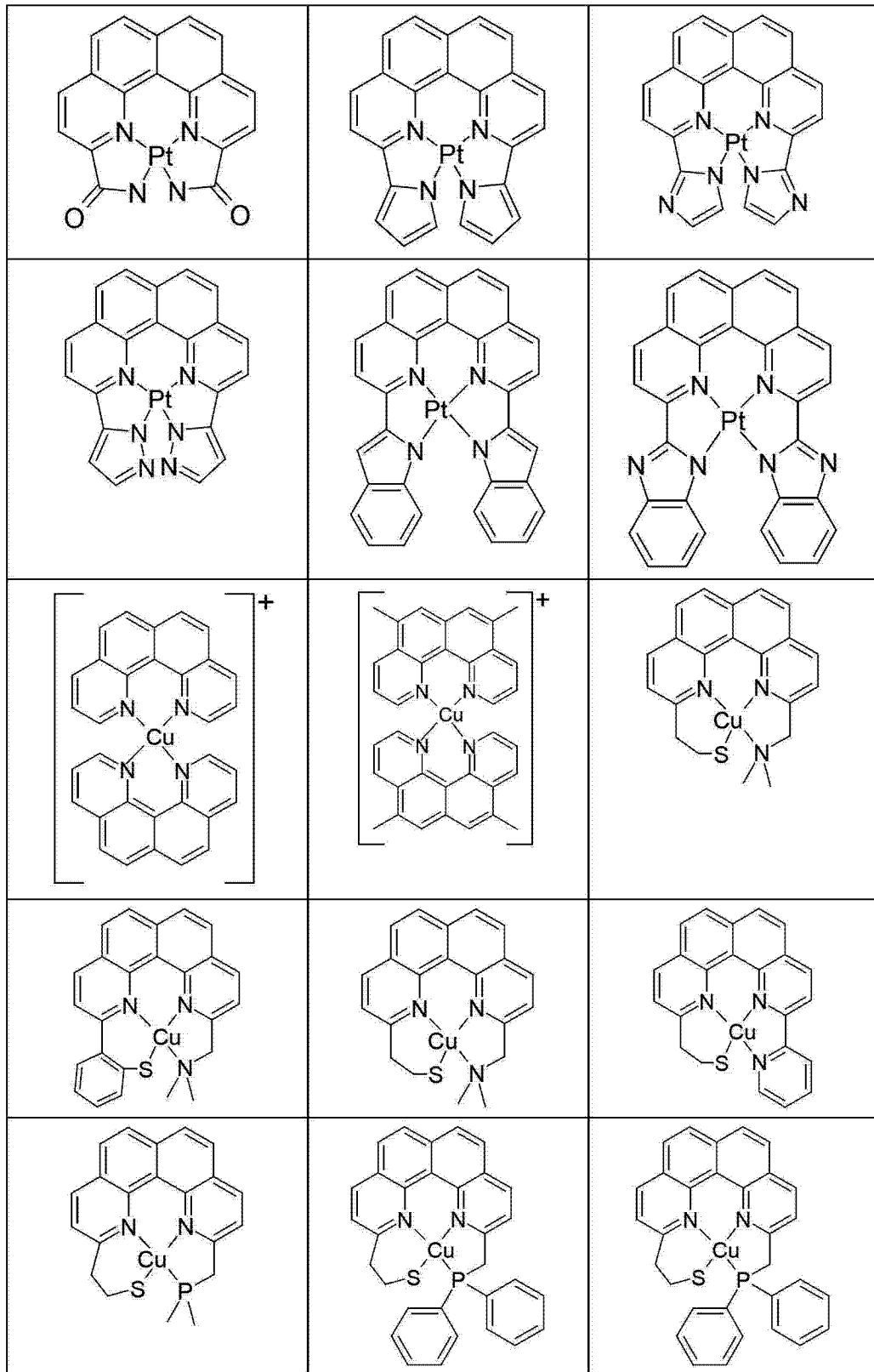
[0165]



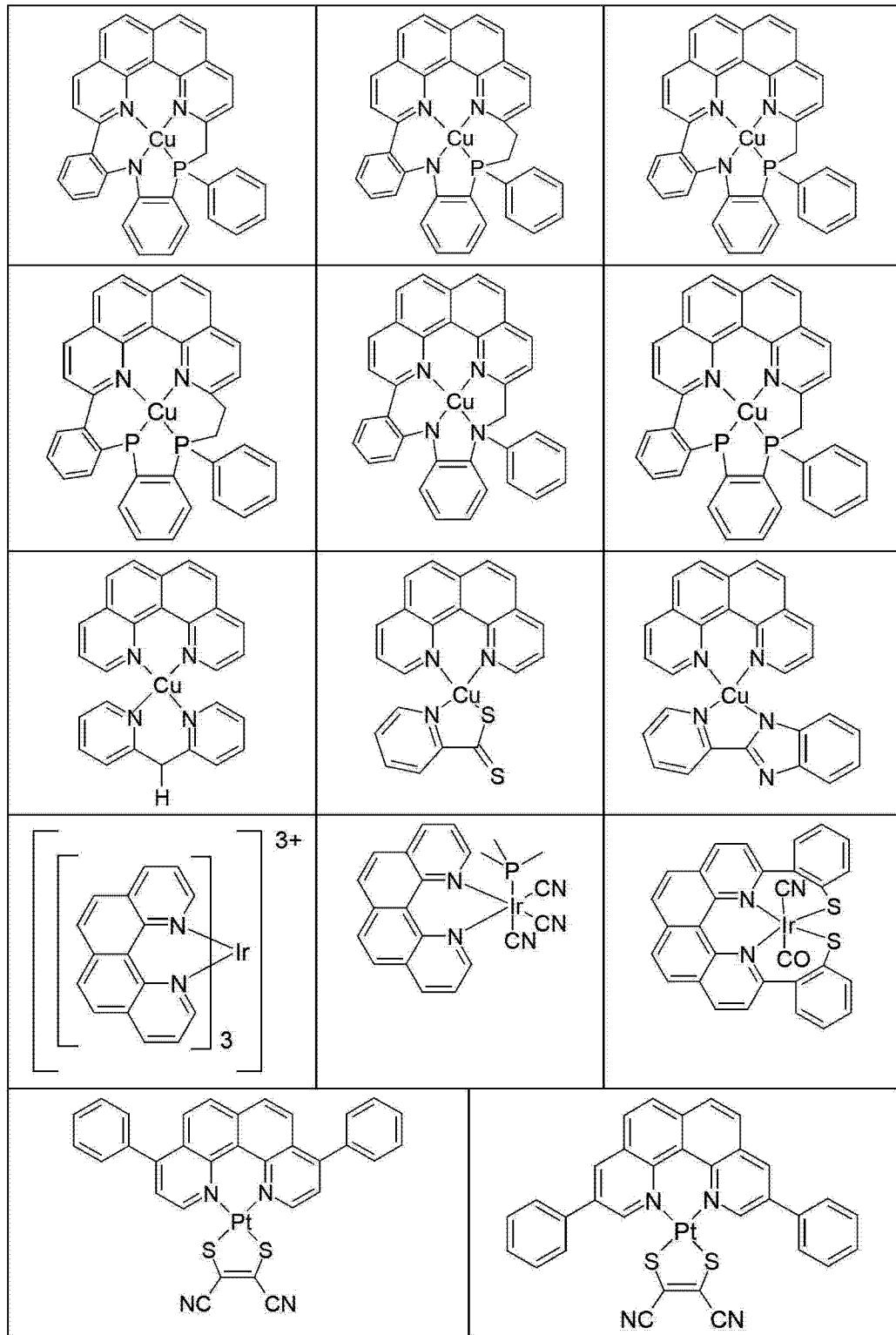
[0166]

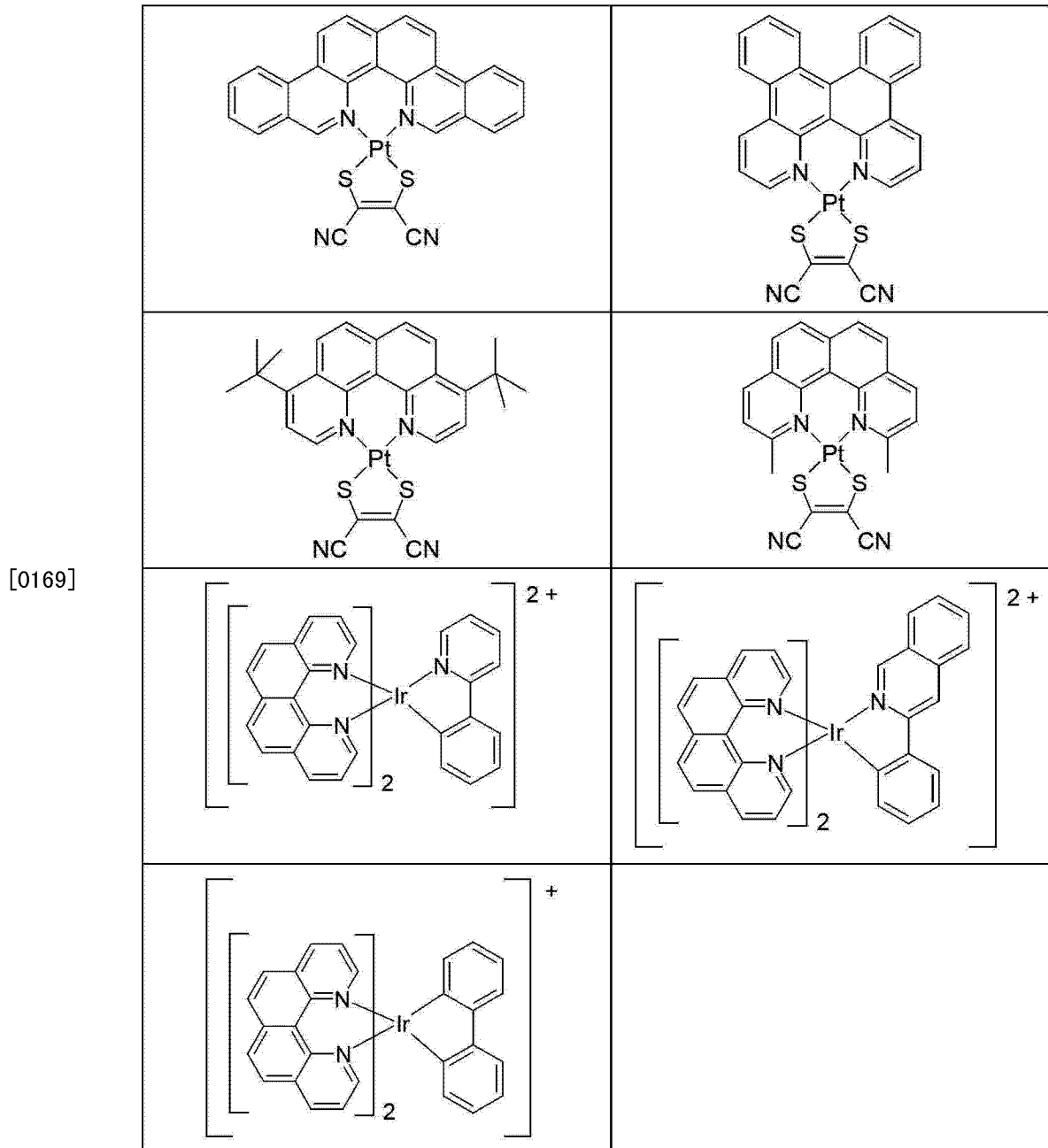


[0167]



[0168]





[0170] 相对于现有技术的化合物,本发明的化合物具有以下优点:

[0171] 1. 本发明的化合物具有高的热稳定性。因此,所述低分子量化合物能够在高真空下在不分解的情况下蒸发,并且所述低聚、树枝状和聚合物也是非常热稳定的,因此,所述器件能够进行无损的热处理。该性质是可重复制造 OLED 的基本先决条件,并且特别是对工作寿命具有正面的影响。另外,因为在纯化和器件制造中,所述配合物能够在基本上毫无损失的情况下升华,因此可实现对这些稀有金属化合物的资源保护式利用。

[0172] 2. 本发明的化合物在有机溶剂中显示良好的溶解度,这使得借助于常规方法,例如重结晶或色谱分离法纯化该化合物明显地更加容易。因此,所述化合物也可借助于涂敷或印刷术从溶液中处理。在通过蒸发的惯用处理加工中,该性质也是有利的,因为由此使得清洁使用过的设备或阴影掩模明显地更加容易。

[0173] 3. 本发明的化合物显示改进的氧化稳定性,这对纯化具有正面的影响,以及通常对处理这些化合物具有正面的影响。

[0174] 4. 本发明的化合物能够可重复地以高纯度进行制备,并显示出没有批次间的差异。因此,生产本发明电致发光器件的工业方法明显地更加高效。

[0175] 5. 配体的合成更简单,并且包括比 W004/081017 中的配体合成更少的步骤。这是显著性的工业优势。

具体实施方式

[0176] 通过以下实施例说明本发明,但本发明不限制于所述实施例。本领域普通技术人员基于给出的信息,无需进行另外的创造性劳动,就能够制备根据本发明的其它化合物或在有机电子器件中使用这些化合物。

[0177] 实施例:

[0178] 实施例 1:有机电致发光器件的制造和表征

[0179] 本发明的电致发光器件能够按照例如在 W005/003253 中的描述进行制备。

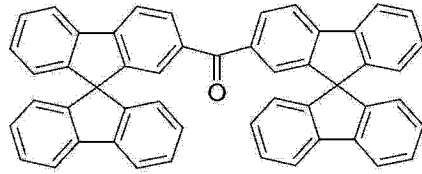
[0180] 与以上提到的一般方法类似,制造具有以下结构的 OLED:

[0181]

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
空穴传输层 (HTL)	20nm 的 NPB (N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯)
电子阻挡层 (EBL)	15nm 的 9,9'-双-(3,5-二苯基氨基苯基)芴
发光层 (EML)	40nm 的主体材料: a) 螺酮 (SK), 双(9,9'-螺二芴-2-基)酮 b) 混合基质: 30%的二氮杂硅杂环戊二烯+55%的酮 掺杂剂 1 或 2: 10 体积%和 15 体积%的掺杂; 化合物 见下文
空穴阻挡层 (HBL)	10nm 的 SK
电子导体 (ETL)	20nm 的 AlQ ₃ (三(羟基喹啉)铝(III))
阴极	1nm 的 LiF, 在顶部 100nm 的 Al。

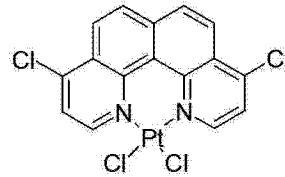
[0182] 为清楚起见,SK 和掺杂剂 1 的结构显示如下。

[0183]



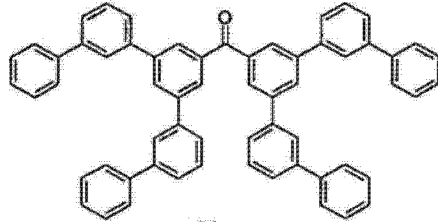
螺酮 (SK)

WO 04/093207



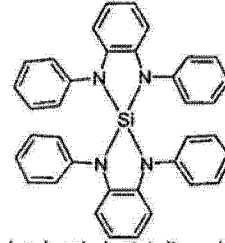
掺杂物1

CAS [374074-96-1]



酮

WO 10/006666



二氮杂硅杂环戊二烯

WO 10/054729

[0184] 通过标准方法表征该尚没有优化的 OLED;为了该目的,测定电致发光光谱,效率(按 cd/A 测量),其作为亮度的函数,工作电压,其从电流-电压-亮度特性线(IUL 特性线)计算,和寿命。

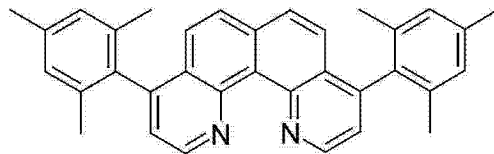
[0185] 表 1:器件的结果

实施例	EML	在 1000 cd/m ² 下的 最大效率[cd/A]	在 1000cd/m ² 下 的电压[V]	CIE (x,y)
[0186] 1a	a): 掺杂剂 1 (10%)	15.4	4.9	0.32/0.61
1b	a): 掺杂剂 1 (15%)	29.2	4.6	0.33/0.62
1c	b): 掺杂剂 2 (15%)	31.6	4.8	0.18/0.42

[0187] 实施例 2:掺杂剂 2 的合成

[0188] A) 4,9-双-(2,4,6-三甲基苯基)-1,12-二氮杂苯并[c]菲

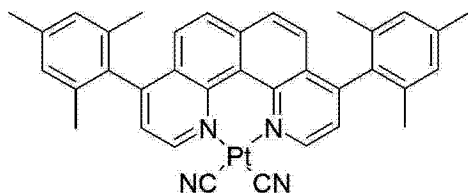
[0189]



[0190] 将 3.0g (10mmol)4,9-二氯-1,12-二氮杂苯并[c]菲、6.6g (40mmol)2,4,6-三甲基苯硼酸、3.5g (60mmol)氟化钾、142mg (0.7mmol)三叔丁基膦和 112g (0.5mmol)乙酸钯(II)在 80ml 二噁烷中的混合物在 100℃下搅拌 30h。使所述混合物冷却到 60℃,和然后逐滴地加入 200ml 的甲醇:水(1:1,v:v)混合物。在室温下另外搅拌 2h 之后,过滤掉沉淀,每一次用 50ml 的甲醇洗涤,洗涤两次,并然后在真空中干燥。所述粗产物再溶解在 300ml 的二氯甲烷中,和经过氧化硅短柱过滤,以除去残留的钯。将在除去所述二氯甲烷之后获得的产物从 DMF 中重结晶两次。产率:2.9g (6.2mmol)62%。

[0191] B) 4,9-双-(2,4,6-三甲基苯基)-1,12-二氮杂苯并[c]菲-二氧基铂(II)

[0192]



[0193] 将 2.3g (5mmol) 的 4,9-双-(2,4,6-三甲基苯基)-1,12-二氮杂苯并[c]菲和 1.2g (5mmol) 的 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 在 50ml DMF 中的混合物加热回流 18h。使所述混合物冷却到室温,过滤掉沉淀,用甲醇洗涤,和然后在真空中干燥。将所述粗产物从 DMSO 中重结晶三次,和然后通过反复的分级升华进一步提纯(压力:约 10^{-6} 毫巴,温度:340-360°C)。产率:1.4g (2mmol) 39%。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102812573B	公开(公告)日	2015-09-30
申请号	CN201180015129.4	申请日	2011-02-17
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 赫尔曼马耶尔 威廉C卡斯卡		
发明人	菲利普·施特塞尔 赫尔曼·马耶尔 威廉·C·卡斯卡		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0094 Y02E10/549 H01L51/5012 H01L51/0071 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/0087 C09B57/00 C09B57/10 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/5016 Y02P70/521		
代理人(译)	张爽 郭国清		
审查员(译)	邓辉		
优先权	61/316619 2010-03-23 US		
其他公开文献	CN102812573A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的金属配合物和含有这些配合物的器件。

