



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104334681 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201380011931.5

(22)申请日 2013.03.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104334681 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据

61/605533 2012.03.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2013/072044 2013.03.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/127358 EN 2013.09.06

(73)专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

(72)发明人 任咏华 邓敏聪 陈美仪 黄文忠

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 梁谋

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

审查员 张亚平

权利要求书3页 说明书25页 附图15页

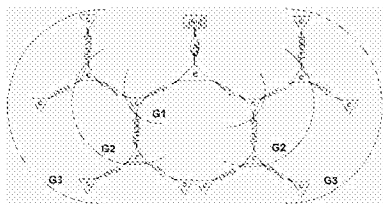
(54)发明名称

用于有机发光器件的含发光金(III)化合物的树枝状聚合物及其制备

(57)摘要

含有配位到环金属化三齿金(III)化合物上的至少一个提供强 σ 键的基团的一类新型饱和或共轭树枝状聚合物,其具有通式(I)所示的化学

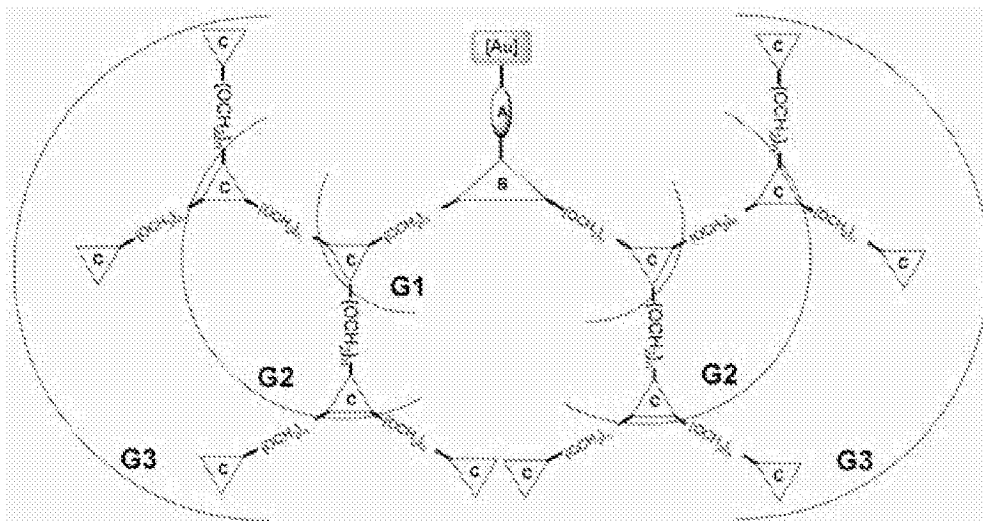
结构:



其中:(a)

[Au]是环金属化三齿金(III)基团;(b)单元A是提供 σ 键化学基团;(c)单元B是包含树枝状聚合物的分支点的树突状结构的中心部分;(d)单元C是所述树枝状聚合物的任选表面基团或树突状结构;(e)n=0或1。

1. 包含下列通式所示的化学结构的发光金(III)化合物,



其中:

- (a) [Au]是环金属化三齿金(III)基团;
- (b) 单元A是提供 σ 键的化学基团;
- (c) 单元B是包含树枝状聚合物的分支点的树突状体的中心部分;
- (d) 单元C是任选的所述树枝状聚合物的表面基团或树突状体;
- (e) $n = 0$ 或 1 ;

其中单元A是烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基或取代杂芳基炔基,和

单元B和任选的单元C是芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基或杂环基,其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或环烷基。

2. 权利要求1的发光金(III)化合物,其中单元B和C是苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物。

3. 根据前述权利要求1-2中任一项的发光金(III)化合物,其中所述化合物作为薄层沉积在基底层上,通过旋涂或喷墨印刷沉积所述薄层,和/或

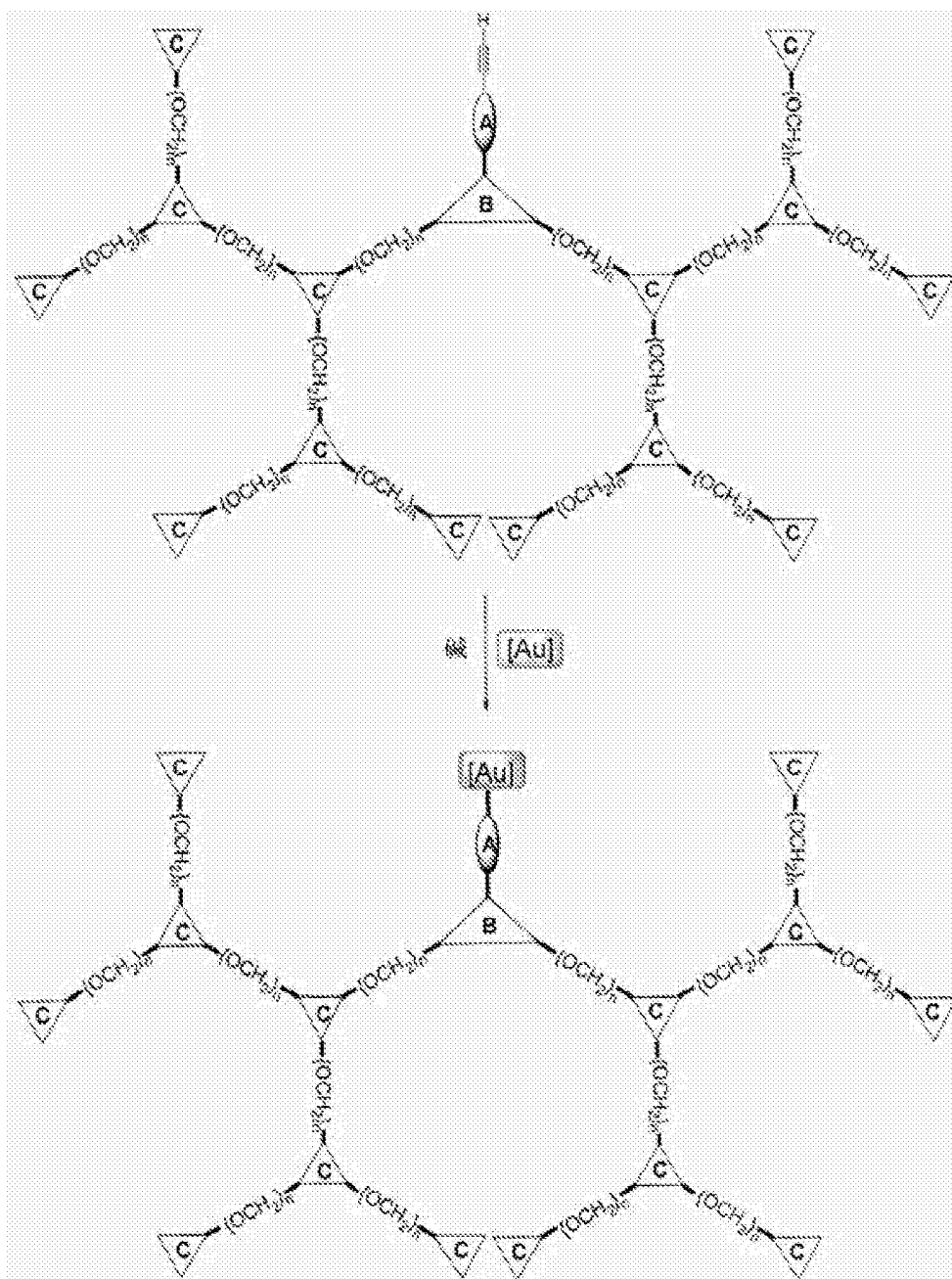
所述化合物具有在380至1050纳米范围内的光致发光性质,和/或

所述化合物响应电流的通过或响应强电场发光,和/或

使用所述化合物制造OLED,所述金(III)化合物充当OLED的发光层,所述化合物的发射能量随金(III)化合物掺杂剂的浓度而变,或所述金(III)金属化合物是包含在发光器件的发光层中的掺杂剂。

4. 根据前述权利要求1-2中任一项的金(III)化合物,其中金(III)化合物充当OLED的发光层中的掺杂剂。

5. 制备具有环金属化三齿配体和至少一个配位到金(III)金属基团上的提供强 σ 键的基团的发光化合物的方法,其包括下列反应:



其中：

(a) 单元A是烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基或取代杂芳基炔基；

(b) 单元B和任选的单元C是芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基或杂环基，其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代，其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或环烷基。

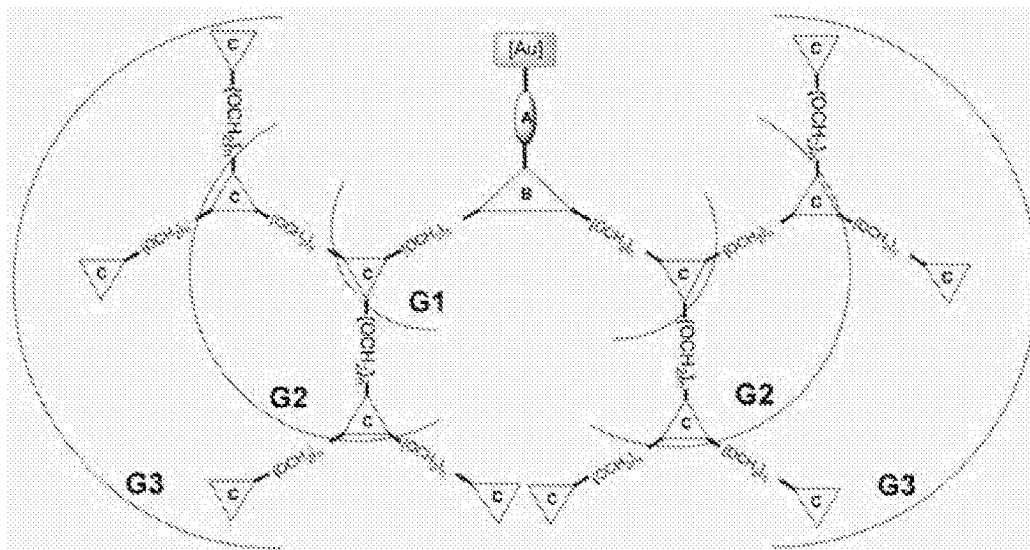
6. 根据权利要求5的方法，其中单元B和C是苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物。

7. 根据权利要求5的方法，其中制备发光化合物。

8. 根据前述权利要求5-7中任一项的方法，其中所述金(III)金属基团构成发光器件的发光层，和/或所述金(III)金属基团构成发光器件的层，和/或所述金(III)金属化合物是

包含在发光器件中的掺杂剂。

9. 具有包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的有序结构的发光器件,其中所述发光层包含具有下列通式所示的化学结构的金(III)化合物,



其中:

(a) 单元A是烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基或取代杂芳基炔基中;

(b) 单元B和任选的单元C是芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基或杂环基,其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或环烷基,或

所述发光层包含根据前述权利要求任一项的方法制备的金(III)化合物。

10. 权利要求9的发光器件,其中单元B和C是苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物。

11. 权利要求9的发光器件,其中使用至少一种溶液加工技术制备发光层。

用于有机发光器件的含发光金(III)化合物的树枝状聚合物及其制备

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及含有环金属化(cyclometalated)三齿金(III)化合物的一类新型树枝状聚合物和这些化合物的合成。这些可溶液加工的化合物可用作磷光性有机发光器件(OLED)中的发光材料。

[0002] 发明背景

[0003] 由于具有低成本、轻重量、低工作电压、高亮度、坚固性、颜色可调性、宽视角、易装配到挠性基底上以及低能量消耗的优点,OLED被视为用于平板显示器技术和固态照明的非常有吸引力的候选物。磷光重金属络合物由于它们相对较长的三重激发态发光寿命和高发光量子产率而成为OLED制造中的一类重要的材料。重金属中心的存在有效导致强自旋轨道耦合并由此促进从其单重激发态最终到最低能量的三重激发态的有效系间窜越,接着在室温下经由磷光弛豫至基态。这导致OLED的内量子效率增强四倍最高至100%。

[0004] 通常,OLED由夹在两个电极之间的数个半导体层构成。阴极由通过真空蒸发沉积的低功函金属或金属合金构成,而阳极是透明导体,如氧化铟锡(ITO)。在施加DC电压时,ITO阳极注入的空穴和金属阴极注入的电子重组形成激子。随后的激子弛豫导致产生电致发光。

[0005] 带来这一领域的指数增长及其最初的商业化产品的突破可追溯至两个开创性的示范。在1987年,Tang和VanSlyke [Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)]提出使用真空沉积的小分子膜的双层结构,其中三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)既用作发光层,又用作电子传输层。稍后,Burroughs等人在1990年开创了最初的聚合发光器件 [Burroughs, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, N.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. Nature 347, 539 (1990)],其中实现来自聚(对苯乙炔)(PPV)的黄绿色电致发光。从那时起,已经研究了具有改进的发光性质的许多新的电致发光小分子基和聚合发光材料。使用聚合物作为发光材料的关键优点在于它们高度可溶于大多数有机溶剂,且该器件容易使用低成本和有效的湿加工技术,如旋涂、丝网印刷或喷墨印刷制造 [Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Curr. Opin. Solid State Mat. Sci. 2, 236 (1997)]。

[0006] 除小分子和聚合材料的发展外,最近关于树枝状聚合物作为发光材料的设计和合成的示范提供新的令人感兴趣的观察结果。树枝状聚合物是由具有明确尺寸的重复单元(树突状体(dendrons))和许多外围基团构成的支化大分子。这些材料通常由三部分构成:核心单元、周围树突状体和外围基团。周围树突状体的分支度决定树枝状聚合物生成,其中连接到周围树突状体表面上的外围基团可以控制该树枝状聚合物的分子间相互作用、溶解度、粘度和可加工性。该树枝状聚合物的放射性发色团可以位于树枝状聚合物的核心处,周围树突状体内或树枝状聚合物的外围基团处。通常,放射性发色团连接在核心单元。树枝状聚合物一般可分成两类,共轭树突状体和饱和树突状体。共轭树突状体或树枝状聚合物的分支点必须完全共轭但基本不离域 [Burn, P. L.; Lo, S. C.; Samuel, I. D. W. Adv.

Mater. 19, 1675 (2007)]。

[0007] 树枝状聚合物的独特性质使它们成为OLED制造中的良好候选物。不同于聚合物,树枝状聚合物表现出适当定义的结构和精确的分子量,其中产物的纯度良好受控并可再现;两者都是用于商业化的关键因素。此外,它们在大多数有机溶剂中的高溶解度开启了通过溶液加工技术如旋涂和喷墨印刷制造器件的可能性。这种技术不仅是大面积显示器和固态照明面板的图案化所必需的,还避免使用制备小分子基OLED所需的昂贵的高温真空蒸发技术。更重要地,树枝状聚合物的生成可控制分子间相互作用。分子间相互作用公知对OLED的效率具有影响。许多发射体确实在溶液中表现出强发光性质。但是,固态中存在的强分子间相互作用导致形成二聚物、受激准分子或聚集体,它们降低OLED的效率。在高电流密度下,三重态-三重态湮灭倾向于进一步降低性能。考虑到这些性质,大的外围基团的引入可以使分子保持分开并由此避免这些问题。此外,可通过简单选择核心、树枝状聚合物和外围基团的不同组合来微调发光的颜色。例如,具有周围树突状体的相同分支度和连接到不同核心上的表面基团(surface groups)的化合物可产生不同颜色的发光。这些大分子的玻璃化转变温度通常高,以赋予该器具良好的运行稳定性 [Liu, D.; Li, J. Y. J. Mater. Chem. 19, 7584 (2009)]。

[0008] Wang等人示范了以树枝状聚合物为发光材料的最早的OLED [Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. Adv. Mater. 8, 237 (1996)]。这些树枝状聚合物含有高荧光核心9,10-双(苯基乙炔基)-蒽,苯基乙炔作为用于电子俘获的周围树突状体和含有叔丁基作为保持其溶解度的外围基团。这样的器件表现出在480和510纳米的两个主要的光致发光带和在600纳米的宽的无结构发光带;但是,器件性能相当低并确实没有报道效率数据。稍后,HaIm等人报道了基于PPV结构的一类共轭发光树枝状聚合物 [HaIm, M.; Pillow, N. G.; Samuel, I. D. W.; Burn, P. L. Adv. Mater. 11, 371 (1999)]。这些树枝状聚合物由用于蓝色发光的二苯乙烯基苯核心、均二苯乙烯树突状体和用于提供溶液加工性质的叔丁基外围基团构成。这三代树枝状聚合物都可以由氯仿溶液旋涂以形成无定型薄膜,其在光致发光光谱中产生蓝色发光。在第一代树枝状聚合物的电致发光光谱中观察到红移。随着使用越来越大的基团形成不同代的树枝状聚合物,基本抑制浓度猝灭效应。这表明树枝状聚合物可有效防止分子间相互作用和二聚物、受激准分子或聚集体的形成。

[0009] 尽管已经实现了可溶液加工的荧光OLED,但它们的效率通常相当低,并可能低至0.1%。为了改进器件性能,期望利用自旋-轨道耦合以混合单重和三重激发态。因此,在OLED中重金属络合物的使用比纯有机材料优选。最近,Ding等人已经报道了含有铱(III)络合物的一系列发绿光的咔唑共轭树枝状聚合物 [Ding, J. Q.; Gao, J.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L. X.; Ma, D.; Jing, X. B.; Wang, F. S. Adv. Funct. Mater. 16, 571 (2006)]。通过利用树枝状结构的优点,实现了高溶解度、非掺杂、可低成本溶液加工的OLED。通过提高树突状体的尺寸,可以显著降低分子间相互作用并可以获得咔唑的良好空穴传输性质。对于非掺杂的绿色OLED,实现了优异的器件性能,包括10.3%的峰值外量子效率(EQE)和34.7 cd A⁻¹的电流效率(CE)。在2007年也报道了含有铱(III)络合物的发红光的三苯胺树枝状聚合物 [Zhou, G. J.; Wang, W. Y.; Yao, B.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X. Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1149 (2007).]。三苯胺树突状体的延伸的 π -共轭体系提高了最高

占据分子轨道(HOMO)能级,且富电子的三苯胺部分促进来自阳极的有效空穴注入。该器件达到分别为7.4%和3.7 cd A⁻¹的高EQE和CE,甚至比具有类似的Commission Internationale de L'Eclairage (CIE)颜色的真空沉积器件更高或相当。这表明树枝状聚合物是用于可溶液加工的OLED的有前途的发光材料之一。

[0010] 尽管对电致磷光材料,特别是具有重金属中心的金属络合物的兴趣已提高,但大多数研发工作仍集中于使用铱(III)、铂(II)和钇(II),而对其它金属中心使用的探索少得多。相比于已知表现出强发光性质的等电子铂(II)化合物,已报道的发光金(III)络合物的实例极少,这可能归因于低能量d-d配位场(LF)状态的存在和金(III)金属中心的亲电性。增强金(III)络合物的发光的一种方式是通过引入提供强σ键的配体,这最初由Yam等人证实,其中合成稳定的金(III)芳基化合物并发现甚至在室温下也表现出令人感兴趣的光致发光性质 [Yam, V. W. W.;Choi, S. W. K.;Lai, T. F.;Lee, W. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1001 (1993)]。此后,Yam等人使用各种提供强σ键的炔基配体合成了一系列双-环金属化炔基金(III)化合物,且所有这些化合物都被发现在各种介质中在室温和低温下都表现出强发光性能 [Yam, V. W.-W.;Wong, K. M.-C.;Hung, L.-L.;Zhu, N. Angew. Chem. Int. Ed. 44, 3107 (2005);Wong, K. M.-C.;Hung, L.-L.;Lam, W. H.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W. J. Am. Chem. Soc. 129, 4350 (2007);Wong, K. M.-C.;Zhu, X.;Hung, L.-L.;Zhu, N.;Yam, V. W.-W.;Kwok, H. S. Chem. Commun. 2906 (2005)]。非常最近,已经报道了环金属化炔基金(III)络合物的一类新型磷光材料并通过气相沉积制造 [Au, V. K.-M.;Wong, K. M.-C.;Tsang, D. P.-K.;Chan, M. Y.;Yam, V. W.-W. J. Am. Chem. Soc. 132, 14273 (2010)]。该优化的OLED达到11.5 %的EQE和37.4 cd A⁻¹的CE。这表明该炔基金(III)络合物在效率和热稳定性方面是有前途的磷光材料。

[0011] 本发明在本文中公开了发光金(III)树枝状聚合物的设计、合成和光致发光性能以及使用溶液加工技术的器件制造以制成高效树枝状聚合物OLED。这些器件结合了含有至少一个提供强σ键的基团和环金属化三齿金(III)化合物的饱和和共轭树枝状聚合物。这些新型器件可以使用低成本、高效率的溶液加工技术制造以获得没有表现出已知OLED的限制的光致发光基OLED。

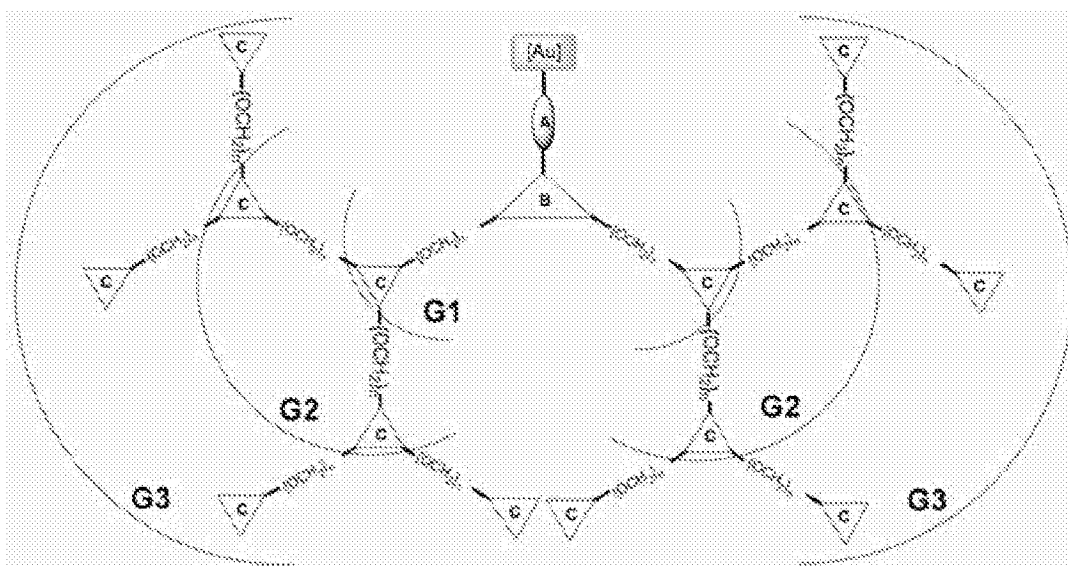
[0012] 发明概述

[0013] 本发明的实施方案涉及新型发光环金属化金(III)树枝状聚合物和它们的制备。本发明的另一些实施方案涉及由该新型发光金(III)树枝状聚合物制成的OLED。

[0014] 该新型发光金(III)树枝状聚合物是含有一个配位到金(III)金属中心上的提供强σ键的基团的饱和或共轭树枝状聚合物。

[0015] 该新型发光金(III)树枝状聚合物具有下列通式中所所示的化学结构,

[0016]



[0017] 其中：

[0018] (a) [Au]是环金属化三齿金(III)基团；

[0019] (b) 单元A是提供 σ 键的化学基团；

[0020] (c) 单元B是包含树枝状聚合物的分支点的树突状体的中心部分；

[0021] (d) 单元C是任选的所述树枝状聚合物的表面基团或树突状体；

[0022] (e) $n = 0$ 或 1 。

[0023] 根据本发明，这些新型发光金(III)树枝状聚合物在光致激发时表现出通过三重激发态的强光致发光，或在施加DC电压时表现出通过三重态激发的电致发光。根据本发明的实施方案的这些化合物高度可溶于常见的有机溶剂，如二氯甲烷和氯仿。或者，该化合物可通过旋涂或喷墨印刷或其它已知制造方法掺杂到用于薄膜沉积的主体基质中。在一些实施方案中，该化合物可作为磷光发射体或掺杂剂用于制造OLED以产生电致发光。

[0024] 如图1中所示，根据本发明的一个实施方案，该环金属化金(III)树枝状聚合物包括在OLED 100的发光层106中。OLED 100进一步包含沉积在玻璃基底112上的具有阴极层102、电子传输层104、作为发光层106的发光金(III)化合物、空穴传输层108和阳极110的层结构。

[0025] 附图简述

[0026] 图1是根据本发明的一个实施方案的有机EL器件的基本结构的示意图。

[0027] 图2显示根据本发明的一个实施方案化合物1-3在二氯甲烷中在298°K下的UV-可见光吸收光谱。

[0028] 图3显示根据本发明的一个实施方案化合物4、5、9、10和11在二氯甲烷中在298°K下的UV-可见光吸收光谱。

[0029] 图4显示根据本发明的一个实施方案化合物6-8在二氯甲烷中在298°K下的UV-可见光吸收光谱。

[0030] 图5显示根据本发明的一个实施方案化合物12和13在二氯甲烷中在298°K下的UV-可见光吸收光谱。

[0031] 图6显示根据本发明的一个实施方案化合物1-3在二氯甲烷中在298°K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0032] 图7显示根据本发明的一个实施方案以不同浓度(重量%)掺杂到PMMA中的化合物2的薄膜在298 °K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0033] 图8显示根据本发明的一个实施方案以不同浓度(重量%)掺杂到PMMA中的化合物3的薄膜在298 °K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0034] 图9显示根据本发明的一个实施方案化合物4、5和11在二氯甲烷中在298 °K下的光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0035] 图10显示根据本发明的一个实施方案化合物6-8在二氯甲烷中在298 °K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0036] 图11显示根据本发明的一个实施方案化合物12和13在二氯甲烷中在298 °K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0037] 图12显示根据本发明的一个实施方案以不同浓度(重量%)掺杂到PMMA中的化合物4的薄膜在298 °K下的归一化光致发光光谱。对发射波长不采用仪器校正。

[0038] 图13显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物2作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0039] 图14显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物3作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0040] 图15显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物4作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0041] 图16显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物5作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0042] 图17显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物6作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0043] 图18显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物7作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0044] 图19显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物8作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0045] 图20显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物9作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0046] 图21显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物10作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0047] 图22显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物11作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0048] 图23显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物12作为发光层的器件的电致发光光谱。

[0049] 图24显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物13作为发光层的器件的电致发光光谱。

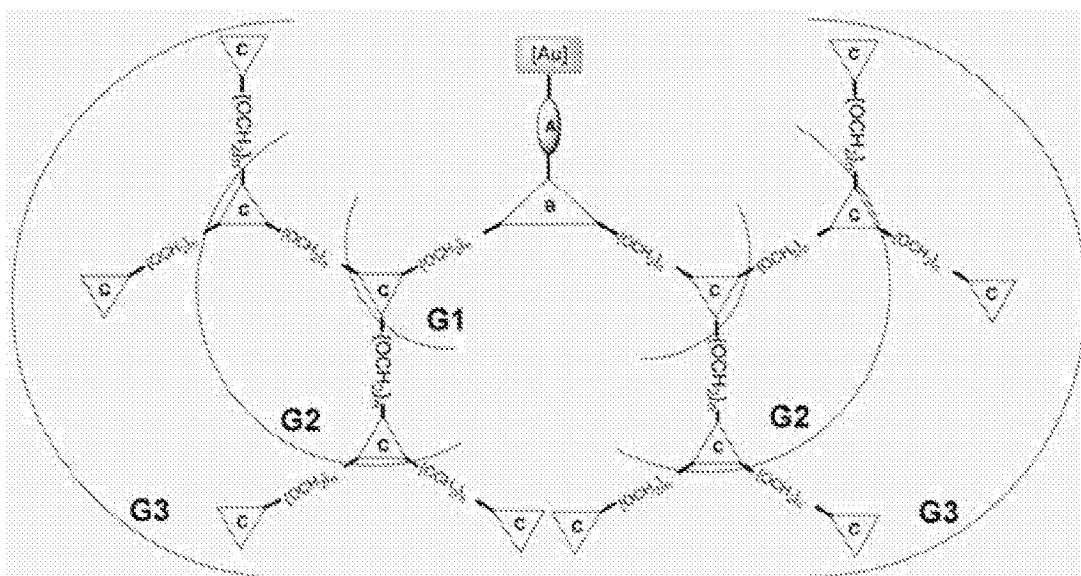
[0050] 图25显示根据本发明的一个实施方案以掺杂到MCP中的化合物4作为发光层的器件的a) 电流效率, b) 功率效率和c) 外量子效率。

[0051] 图26a和26b显示化合物1-13的化学结构。

[0052] 发明详述

[0053] 本发明涉及含有一个配位到环金属化三齿金(III)金属中心上的提供强 σ 键的基团的一类新型饱和和共轭树枝状聚合物的合成和发光研究。该化合物具有下列通式中所所示的化学结构

[0054]



[0055] 其中：

[0056] (a) [Au]代表环金属化三齿金(III)化合物；

[0057] (b) 单元A是提供强 σ 键的基团，其可以是辅助配体；

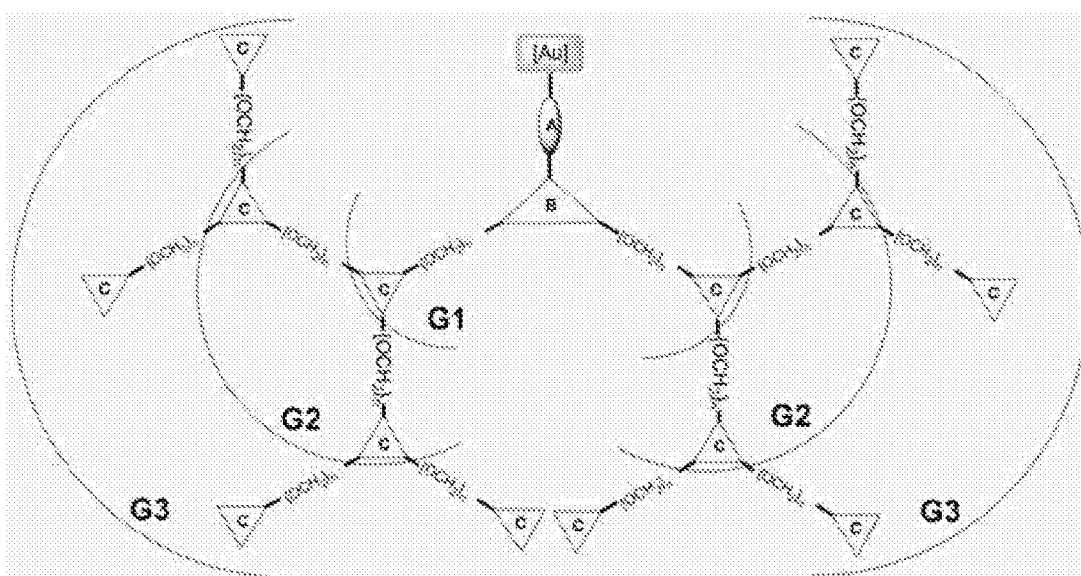
[0058] (c) 单元B是树突状体的中心部分和树枝状聚合物的分支点；

[0059] (d) 单元C是任选的所述树枝状聚合物的表面基团或树突状体；且

[0060] (e) $n = 0$ 或 1 。

[0061] 本发明涉及包含下列通式所示的化学结构的发光金(III)化合物，

[0062]



[0063] 其中：

[0064] (a) [Au]是环金属化三齿金(III)基团；

[0065] (b) 单元A是提供 σ 键的化学基团；

[0066] (c) 单元B是包含树枝状聚合物的分支点的树突状体的中心部分；

[0067] (d) 单元C是任选的所述树枝状聚合物的表面基团或树突状体；

[0068] (e) $n = 0$ 或1。

[0069] 在根据本发明的任何实施方案中，单元A包含烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基和取代杂芳基炔基中的至少一种。

[0070] 在根据本发明的任何实施方案中，单元B和任选的单元C包含芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基，其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代，B和C优选包含苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物，其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或环烷基。

[0071] 在根据本发明的任何实施方案中，该金(III)化合物作为薄层沉积在基底层上，优选为前述权利要求任一项，通过旋涂或喷墨印刷沉积该薄层。

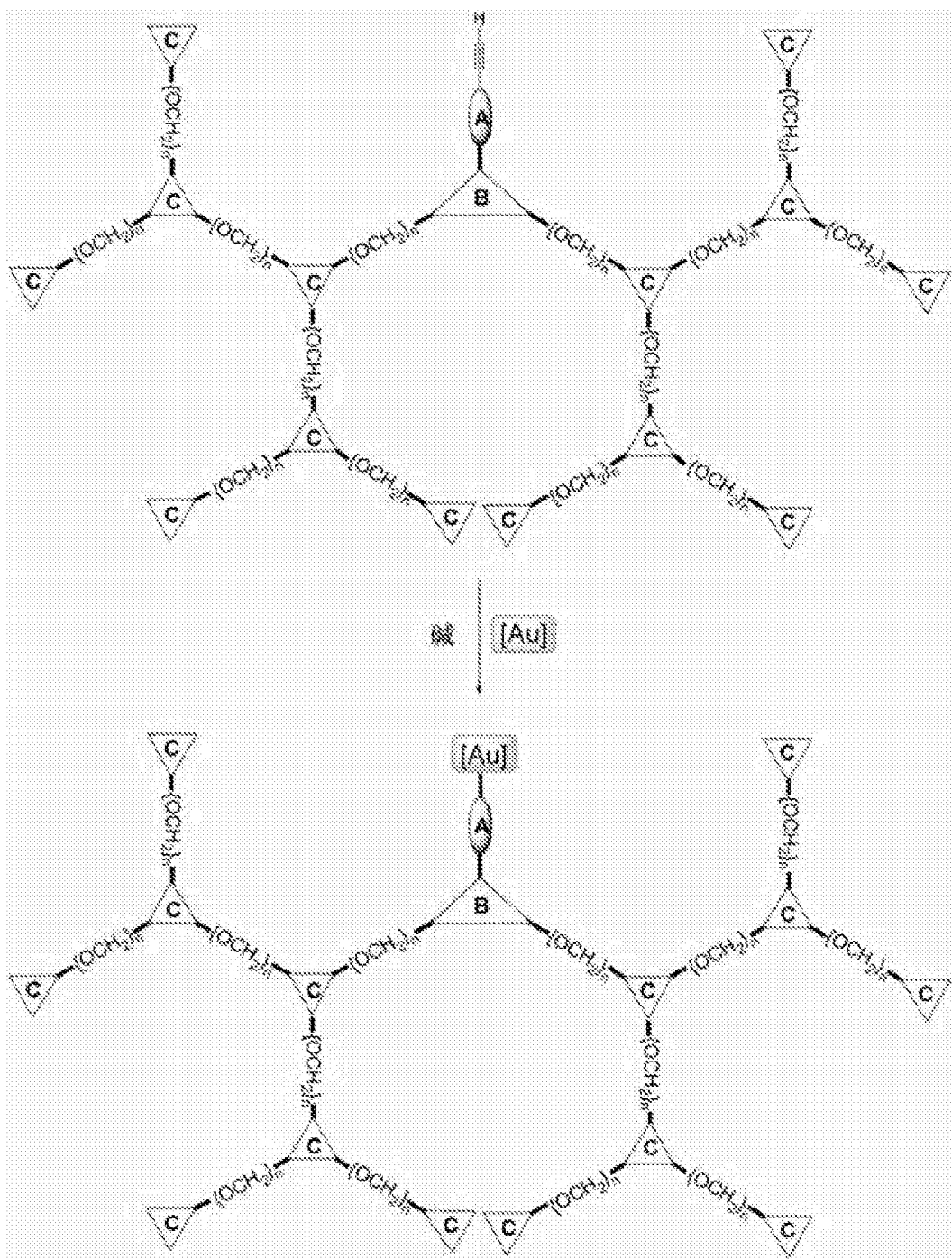
[0072] 在根据本发明的任何实施方案中，该金(III)化合物具有在大约380至1050纳米范围内的光致发光性质。

[0073] 在根据本发明的任何实施方案中，该金(III)化合物响应电流的通过或响应强电场发光。

[0074] 在根据本发明的任何实施方案中，使用该金(III)化合物制造OLED，该金(III)化合物优选充当OLED的发光层，该金(III)化合物更优选充当OLED的发光层中的掺杂剂，最优选地，该化合物的发射能量随金(III)化合物掺杂剂的浓度而变，或该金(III)金属化合物是包含在发光器件的发光层中的掺杂剂。

[0075] 本发明涉及制备具有环金属化三齿配体和至少一个配位到金(III)金属基团上的提供强 σ 键的基团的发光化合物的方法，其包含下列反应：

[0076]



[0077] 其中：

[0078] (a) 单元A包含烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基和取代杂芳基炔基中的至少一种；

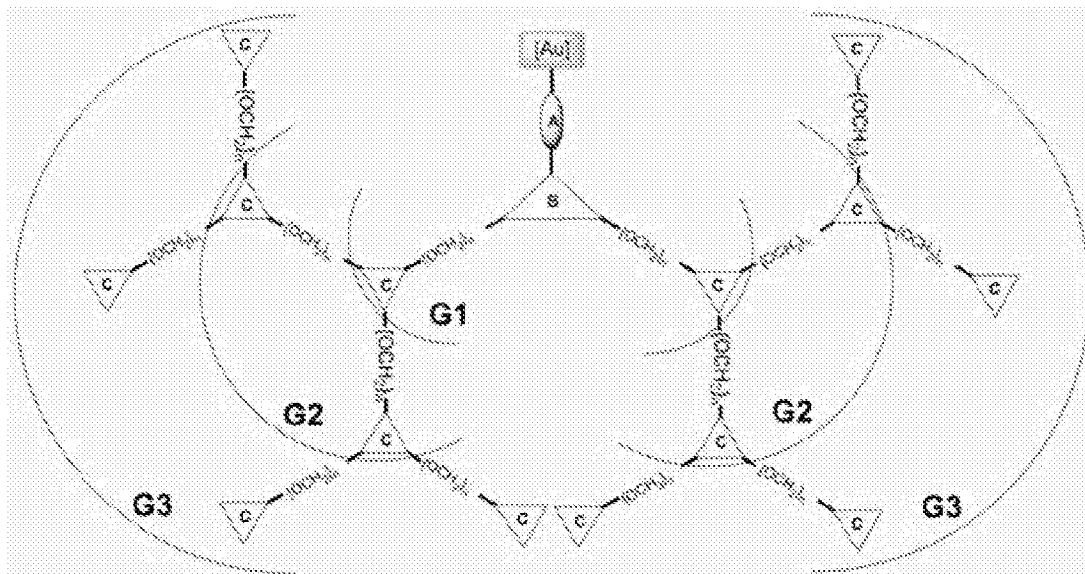
[0079] (b) 单元B和任选的单元C包含芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基，其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代，B和C优选包含苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物，其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0080] 在根据本发明的任何实施方案中，制备发光化合物。

[0081] 在根据本发明的任何实施方案中,该金(III)金属基团构成发光器件的发光层,和/或该金(III)金属基团构成发光器件的层,和/或该金(III)金属化合物是包含在发光器件中的掺杂剂。

[0082] 本发明涉及具有包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的有序结构的发光器件,其中所述发光层包含具有下列通式所示的化学结构的金(III)化合物,

[0083]



[0084] 其中:

[0085] (a) 单元A包含烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基和取代杂芳基炔基中的至少一种;

[0086] (b) 单元B和任选的单元C包含芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基,其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代,B和C优选包含苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基,或该发光层包含根据前述权利要求任一项的方法制备的金(III)化合物。

[0087] 在根据本发明的任何实施方案中,使用至少一种溶液加工技术制备发光层。

[0088] 在根据本发明的任何实施方案中,该环金属化三齿金(III)基团具有基于吡啶、苯基吡啶或二苯基吡啶,最优选2,6-二苯基-4-(2,5-二氟苯基)吡啶的环金属化配体。

[0089] 在根据本发明的任何实施方案中,单元A选自,但不限于烷基炔基、取代烷基炔基、芳基炔基、取代芳基炔基、杂芳基炔基和取代杂芳基炔基。单元A优选是芳基炔基,最优选是苯基乙炔基。

[0090] 单元B和任选的单元C包含芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基,其任选被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、环烷基、OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、杂环基取代,B和C优选包含苯、苯基衍生物、吡啶或吡啶基衍生物,其中R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。单元B优选是杂环基或二芳基胺,最优选是被苄基或NR₂取代的三唑,其中R是苯基。单元C优选是芳基或杂环基,最优选是苯基或咪唑基。

[0091] 在本公开中使用下列术语。

[0092] 术语“任选”或“任选地”是指随后描述的事项或情况可能存在或不存在,且该描述

包括存在所述事项或情况的场合和不存在所述事项或情况的场合。例如,“任选取代的烷基”包括如下定义的“烷基”和“取代烷基”。

[0093] 本文所用的术语“卤代”或“卤素”包括氟、氯、溴和碘,优选F、Cl、Br,特别优选F或Cl。

[0094] 本文所用的术语“烷基”包括直链和支链烷基以及含有具有环状结构的烷基的环烷基。优选的烷基是含有1至18个碳原子,优选1至10个碳原子,特别优选1至6个碳原子的那些,并包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基和其它类似化合物。此外,烷基可任选被选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基的一个或多个取代基取代。

[0095] 本文所用的术语“烯基”包括直链和支链烯基。优选的烯基是含有2至18个碳原子,优选2至10个碳原子,特别优选2至6个碳原子的那些。此外,该烯基可任选被选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基的一个或多个取代基取代。

[0096] 本文所用的术语“炔基”包括直链和支链炔基。优选的炔基是含有2至18个碳原子,优选2至10个碳原子,特别优选2至6个碳原子的那些。此外,该炔基可任选被选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基的一个或多个取代基取代。

[0097] 本文所用的术语“芳基炔基”包括具有芳基作为取代基的炔基。此外,该芳基炔基可任选被选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基的一个或多个取代基取代。

[0098] 本文所用的术语“烷基芳基”包括具有芳基作为取代基的烷基。此外,该烷基芳基可任选被选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、卤素和环氨基的一个或多个取代基取代。

[0099] R独立地为烷基、烯基、炔基、烷基芳基、芳基或环烷基。

[0100] 单独或组合的芳基包括碳环芳族体系。该体系可含有一个、两个或三个环,其中各环可以以侧接方式连接在一起或可以稠合。该环优选具有5至30个碳原子,优选5至18个碳原子,或是5-或6-元环。合适的芳基是例如苯基、萘基、二氢萘基(acenaphthenyl)、萘基(acenaphthyl)、蒽基、茚基、phenyl、菲基。这种芳基可以是未取代的(即能被取代的所有碳原子都带有氢原子)或在该芳基的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基是例如卤素,优选F、Br或Cl,烷基,优选具有1至8个碳原子的烷基,特别优选甲基、乙基、异丙基或叔丁基,芳基,优选C₆-芳基或茚基(其可以再次被取代或未被取代),杂芳基,优选含有至少一个氮原子的杂芳基,特别优选吡啶基,烯基,优选具有一个双键的烯基,特别优选具有双键和1至8个碳原子的烯基,或具有给体或受体作用的基团。具有给体或受体作用的合适的基团是卤素基团,优选F、Cl、Br,特别优选F,烷氧基、羰基、酯基团、胺基团、酰胺基团、CH₂F基团、CHF₂基团、CF₃基团、CN基团、NO₂基团、硫代基团(thio groups)或SCN基团。该芳基非常特别优选带有选自甲基、F、Cl和烷氧基的取代基,或该芳基是未取代的。优选的是芳基或作为C₆-芳基的芳基,其可任选被至少一种上述取代基取代。C₆-芳基特别优选不带、带有一个或两个上述取代基,其中一个取代基优选位于芳基的进一步连接点的对位中,在两个取代基的情况下,这些各自位于芳基的进一步连接点的间位中。C₆-芳基

非常特别优选是未被取代的苯基。本文所用的芳基或芳基部分优选是苄基或苯基,其可以未被取代或被上述取代基,优选卤素、烷基或如本文所用的未取代或取代的苄基取代。

[0101] 单独或组合的杂芳基包括含有至少一个杂原子的杂环芳族体系或上述碳环芳族体系。该体系可含有一个、两个或三个环,其中各环可以以侧接方式连接在一起或可以稠合。该环优选是5-或6-元环。

[0102] 环的和杂环是指含有至少一个杂原子的3至7-元环。这包括但不限于,吡啶、噻吩、呋喃、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡咯、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻唑、吡啶、喹啉、萘、三唑、四唑、吡喃、噻喃、噁二唑、三嗪、四嗪、呋唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、苄基(fluorine)和非芳族环,包括但不限于,呋喃、呋啶和吡咯烷。本发明的基团可以取代或未取代的。优选的取代基包括,但不限于,烷基、烷氧基、芳基。

[0103] 杂原子是指S、O、N、P。

[0104] 取代是指任何取代度,尽管单-、二-和三-取代是优选的。优选的取代基包括选自OR、NR₂、SR、C(O)R、C(O)OR、C(O)NR₂、CN、CF₃、NO₂、SO₂、SOR、SO₃R、环氨基、卤素、芳基、烷基和杂芳基的取代基。

[0105] 环金属化三齿金(III)化合物中的环金属化配体是本领域中公知的术语。优选配体基于吡啶、苯基吡啶或二苯基吡啶、异喹啉、苯基异喹啉或二苯基异喹啉。该配体包括但不限于,2,6-二苯基吡啶(C[^]N[^]C)、2,6-双(4-叔丁基苯基)吡啶(^tBuC[^]N[^]C^tBu)、2,6-二苯基-4-(2,5-二氟苯基)吡啶(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-对甲苯基吡啶(C[^]N[^]ToI[^]C)、2,6-二苯基-4-苯基吡啶(C[^]N[^]Ph[^]C)、2,6-双(4-氟苯基)吡啶(FC[^]N[^]CF)、2,6-二苯基-4-(4-异丙基苯基)吡啶(4-ⁱPr-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-硝基苯基)吡啶(4-NO₂-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-甲氧基苯基)吡啶(4-OMe-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-甲基苯基)吡啶(4-Me-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-乙基苯基)吡啶(4-Et-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(2,3,4-三甲氧基苯基)吡啶(2,3,4-OMe₃-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-双(4-甲氧基苯基)-4-(4-硝基苯基)吡啶(4-NO₂-Ph-MeOC[^]N[^]COMe)、2,6-双(2,4-二氯苯基)-4-(4-异丙基苯基)-吡啶(4-ⁱPr-Ph-Cl₂C[^]N[^]CCl₂)、2,6-二苯基-4-(4-甲苯磺酰基苯基)吡啶(4-OTs-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-二甲基氨基苯基)吡啶(4-NMe₂-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-二苯基氨基苯基)吡啶(4-NPh₂-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-溴苯基)吡啶(4-Br-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-氯苯基)吡啶(4-Cl-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-氟苯基)吡啶(4-F-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(4-碘苯基)吡啶(4-I-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(2,5-二甲基苯基)吡啶(2,5-Me₂-Ph-C[^]N[^]C)、2,6-二苯基-4-(2,3,4,5,6-五氟苯基)吡啶(2,3,4,5,6-F₅-Ph-C[^]N[^]C)和1,3-二苯基异喹啉(dpiq)。

[0106] 苯包括取代或未被取代的苯。

[0107] 吡啶包括取代或未被取代的吡啶。

[0108] 噻吩包括取代或未被取代的噻吩。

[0109] 呋喃包括取代或未被取代的呋喃。

[0110] 吡唑包括取代或未被取代的吡唑。

[0111] 咪唑包括取代或未被取代的咪唑。

[0112] 噁唑包括取代或未被取代的噁唑。

[0113] 异噁唑包括取代或未被取代的异噁唑。

- [0114] 噻唑包括取代或未被取代的噻唑。
- [0115] 异噻唑包括取代或未被取代的异噻唑。
- [0116] 吡咯包括取代或未被取代的吡咯。
- [0117] 吡嗪包括取代或未被取代的吡嗪。
- [0118] 哒嗪包括取代或未被取代的哒嗪。
- [0119] 嘧啶包括取代或未被取代的嘧啶。
- [0120] 苯并咪唑包括取代或未被取代的苯并咪唑。
- [0121] 苯并呋喃包括取代或未被取代的苯并呋喃。
- [0122] 苯并噻唑包括取代或未被取代的苯并噻唑。
- [0123] 吡啶包括取代或未被取代的吡啶。
- [0124] 蔡包括取代或未被取代的蔡。
- [0125] 三唑包括取代或未被取代的三唑。
- [0126] 四唑包括取代或未被取代的四唑。
- [0127] 吡喃包括取代或未被取代的吡喃。
- [0128] 噻喃包括取代或未被取代的噻喃。
- [0129] 噁二唑包括取代或未被取代的噁二唑。
- [0130] 三嗪包括取代或未被取代的三嗪。
- [0131] 四嗪包括取代或未被取代的四嗪。
- [0132] 呋唑包括取代或未被取代的呋唑。
- [0133] 二苯并噻吩包括取代或未被取代的二苯并噻吩。
- [0134] 二苯并呋喃包括取代或未被取代的二苯并呋喃。
- [0135] 哌嗪包括取代或未被取代的哌嗪。
- [0136] 哌啶包括取代或未被取代的哌啶。
- [0137] 吡咯烷包括取代或未被取代的吡咯烷。
- [0138] 在本发明的一些实施方案中,以高纯度制备结构(I)的发光金(III)树枝状聚合物。所述化合物在通篇中由它们的单体结构表示。如本领域技术人员公知的那样,该化合物还可作为二聚物、三聚物或树枝状聚合物存在。
- [0139] 该发光金(III)树枝状聚合物可用于通过旋涂、喷墨印刷或其它已知制造方法形成薄膜并施加在OLED中。参照图1,有机EL器件依序具有基底112、空穴注入阳极110、空穴传输层108、发光层106、电子传输层104和电子注入阴极102。
- [0140] 基底112是电绝缘的并可以是光学透明的,并包括玻璃、塑料箔或其它适当材料,或可以是不透明的并包含一种或多种半导体材料或陶瓷。在本发明的一个实施方案中,透过基底112或透过该器件的两面观察EL发射,且基底112包含透明玻璃基底或塑料箔。在另一些实施方案中,仅透过上电极观察EL发射,且基底112包含不透明的半导体或陶瓷片。当阳极110正偏压时,空穴注入阳极110将空穴注入有机EL层。阳极110由导电并任选透射层构成。在本发明的一个实施方案中,透过基底观察EL发射是合意的,且空穴注入阳极110是透明的。在另一些实施方案中,透过上电极观察EL发射且阳极110的透射特性不重要,因此使用具有大于4.1 eV的功函的任何适当的材料,包括金属或金属化合物。适当的金属包括金、铟、钼、钯和铂。在一些实施方案中,阳极110是透射性的,且合适的材料是金属氧化物,

包括氧化铟锡、铝-或铟-掺杂的氧化锌、氧化锡、氧化镁-铟、氧化镍-钨和氧化镉-锡。优选的金属和金属氧化物可通过蒸发、溅射、激光消融和化学气相沉积法沉积。空穴传输层108的合适的材料包括多环芳族化合物,例如4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)、4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺(MTDATA)和二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)苯基]环己烷(TAPC)。此外,可以使用聚合的空穴传输材料,包括聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和共聚物,包括聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(4-苯乙烯-磺酸盐(sulfonate))(PEDOT:PSS)。

[0141] 通过将磷光Au(111)金属络合物作为掺杂剂掺杂到主体化合物中,形成图1中的发光层106。应该选择合适的主体材料以使三重态激子可从主体材料有效转移至磷光掺杂剂材料。合适的主体材料包括某些芳胺、三唑类和咔唑化合物。合意的主体的实例是4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)、m-(N,N'-二咔唑)苯(mCP)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、p-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)和PVK。

[0142] 电子传输层104由具有高电离电势和宽光学带隙的材料或材料混合物构成。合适的电子传输材料包括1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑基)-苯(TPB1)、浴铜灵(BCP)、红菲咯啉(BPhen)和双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯酚)铝(BAlq)、三-[2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基]硼烷(3TPYMB)、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(TmPyPB)和1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯(BmPyPhB)。在本发明的一个实施方案中,通过热蒸发、旋涂、由溶液喷墨印刷或其它已知的制造方法作为有机膜制备电子传输层104。电子注入阴极102充当在阴极102负偏压时将电子注入阳极110的有机EL层的透射电子注射体。阴极102包含薄氟化物层(这可以省略)和优选具有小于4 eV的功函的金属或金属合金。合适的材料包括Mg:Ag、Ca、Li:Al、Al。

[0143] 在本发明的一些实施方案中,新型发光金(111)树枝状聚合物是器件100中的一级发光材料或二级发光材料。在一些实施方案中,使用新型金(111)树枝状聚合物作为具有最多7.6%的EQE的多层OLED中的电致磷光掺杂剂。有利地,该新型金(111)化合物可通过旋涂、丝网印刷或喷墨印刷沉积在OLED中。此外,与产生具有各种发光颜色的OLED的不同金属中心结合,如式(1)中所示的树枝状聚合物的模块式分子设计允许独立优化电子和加工性质。该发光金(111)树枝状聚合物在各种有机溶剂中的高溶解度实现大面积显示器的简单和经济的制造和图案化。

[0144] 通常,发射层106夹在空穴传输层108和电子传输层104之间。为了确保主体材料与掺杂剂材料之间的有效放热能量传递,主体材料的三重态能量必须大于掺杂剂材料。此外,主体材料的电离电势和电子亲合力都应大于掺杂剂材料的那些以实现从主体到掺杂剂的有效Föster能量传递。为了将三重态激子限定在发射层106内,空穴传输材料102和电子传输材料104的三重态能量应大于掺杂剂材料的那些。

[0145] 通过下列非限制性实施例更具体地示例本发明,要理解的是,可以在不背离如下文要求保护的本发明的范围和精神的情况下对其作出修改和变动。还要理解的是,关于本发明为何有效的各种理论无意构成限制。

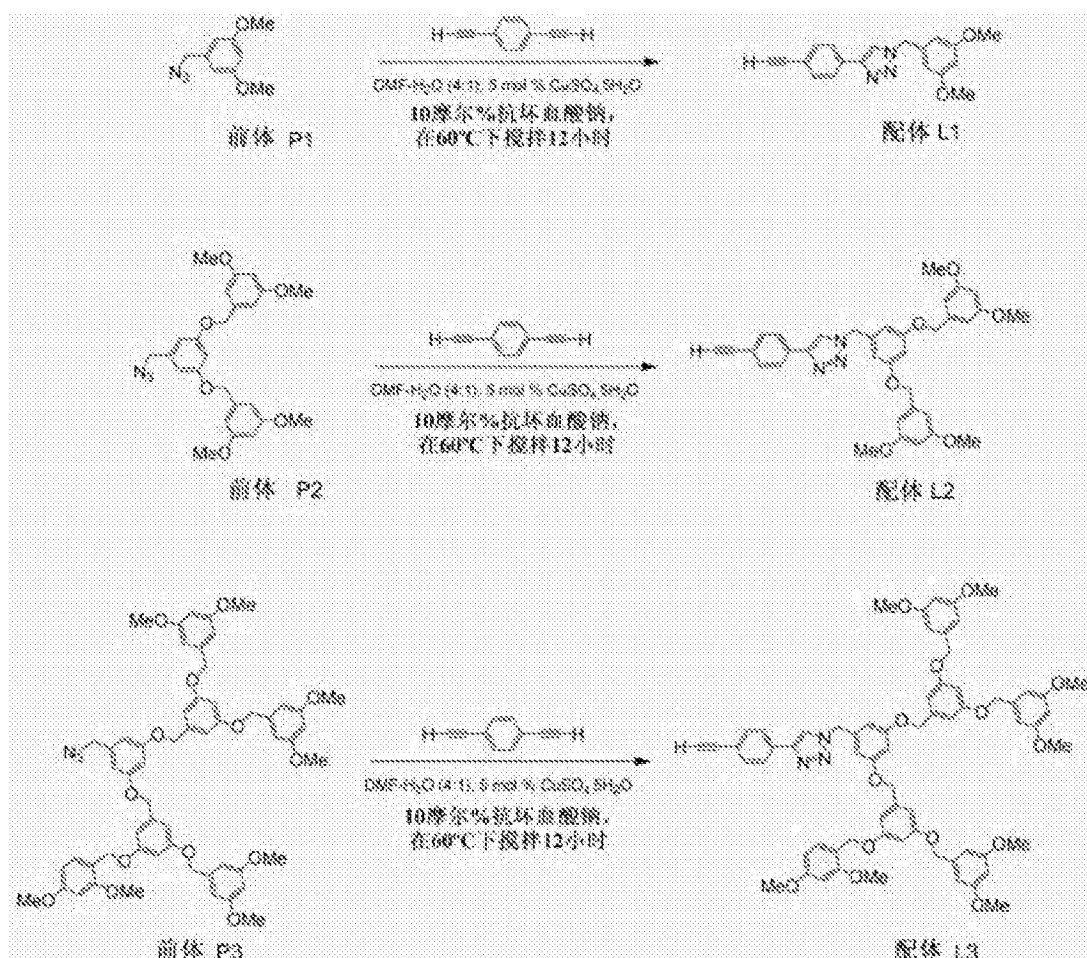
[0146] 实施例1

[0147] 配体1-10的合成和表征

[0148] 根据下列方法合成1-(3,5-二甲氧基苄基)-4-(4-乙炔基苄基)-1H-1,2,3-三唑(配体L1)、1-(3,5-双-(3,5-二甲氧基苄氧基)苄基)-4-(4-乙炔基苄基)-1H-1,2,3-三唑(配体L2),和1-(3,5-双(3,5-双(3,5-二甲氧基苄氧基)苄氧基)苄基)-4-(4-乙炔基苄基)-1H-1,2,3-三唑(配体L3)。根据公开程序合成3,5-二甲氧基苄基叠氮化物(前体P1)、3,5-双(3,5-二甲氧基苄氧基)苄基叠氮化物(前体P2)和[3,5-双(3,5-双(3,5-二甲氧基苄氧基)苄氧基)]苄基叠氮化物(前体P3) [Lee, J. W.; Kim, B. K.; Kim, J. H.; Shin, W. S.; Jin, S. H. Bull. Korean Chem. Soc, 26, 1790 (2005)]。例如,将3,5-二甲氧基苄基溴(1.50克,6.50毫摩尔)和叠氮化钠(1.27克,20.50毫摩尔)溶解在DMF(30毫升)中并在密封玻璃容器中在回流下加热12小时。通过从反应混合物中除去溶剂,获得粗产物。将粗产物溶解在二氯甲烷(15毫升)中并通过戊烷蒸气扩散到该溶液中重结晶以产生浅白色固体状的配体前体P1(1.20克)。类似地合成配体前体P2和P3。

[0149] 接着,由它们各自的前体通过不同聚芳基醚叠氮化物配体与1,4-二乙炔基苯在催化量的抗坏血酸钠和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 存在下的反应合成目标配体。例如,将1,4-二乙炔基苯(0.15克,0.75毫摩尔)和前体P1(0.13克,0.90毫摩尔)在5摩尔% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.50毫克,0.03毫摩尔)及5摩尔%抗坏血酸钠(11.88毫克,0.06毫摩尔)存在下的混合物溶解在脱气(8毫升)DMF和 H_2O (2毫升)中并在氮气气氛下在50-60 °C下搅拌12小时。将粗产物冷却至室温,然后用二乙醚(20毫升)萃取。通过使用乙酸乙酯作为洗脱剂的柱色谱法分离所需产物。合并柱级分,除去溶剂,随后通过使戊烷蒸气扩散到该产物在二氯甲烷中的溶液(10毫升)中重结晶以产生浅白色固体形式的配体L1。配体的收率为大约70%。

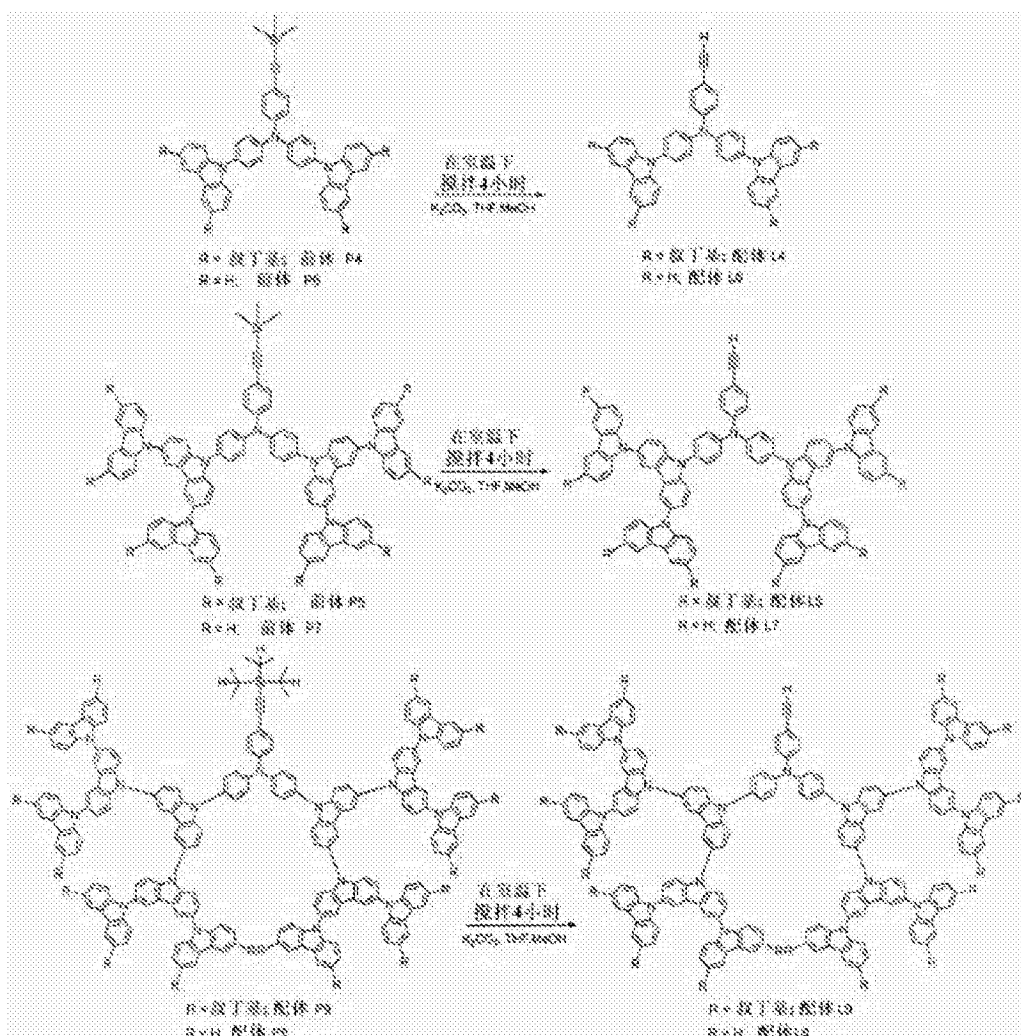
[0150]



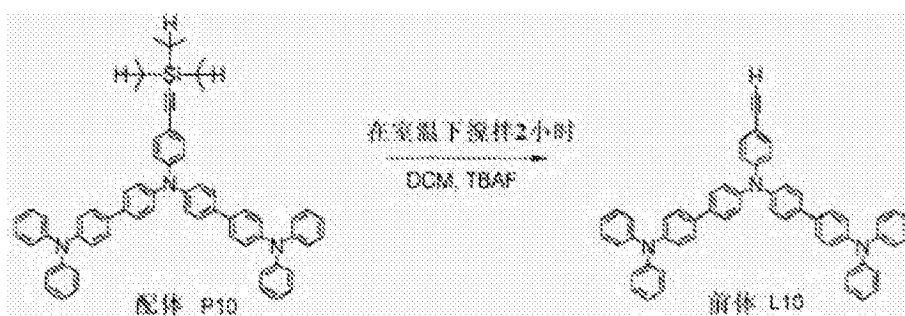
[0151] 根据下列方法合成呋唑或三苯胺基树枝状炔配体L4-L10。根据文献中报道的程序
的修订制备保护形式,前体P4-P10 [Liu, Q. D.;Lu, J. P.;Day, M.;Tao, Ye.;Barrios,
P.;Stupak, J.;Chan, K.;Li, J. J.;Chi, Y. Adv. Funct. Mater.17, 1028, (2007);
Kikuchi, A.;Nose, T. Macromolecules 30, 892 (1997);Zhu, M. R.;Zou, J. H.;Hu,
S. J.;Li, C.;Yang, C. L.;Wu, H. B.;Qin, J. Q.;Cao, Y. J. Mater. Chem. 22, 361
(2012)].通过相应的前体配体在 K_2CO_3 或四丁基氟化铵 (TBAF)和有机溶剂的混合物中的脱
保护获得各目标配体。例如,前体P4和 K_2CO_3 在THF和MeOH中的混合物在氮气气氛下在室温下
搅拌4小时。在减压下除去溶剂。粗产物用二氯甲烷稀释。有机相用NaCl水溶液洗涤3次(20
mL $\times$ 3),然后用二氯甲烷萃取三次(20 mL $\times$ 3)。有机萃取物经无水 Na_2SO_4 干燥并过滤以
除去 Na_2SO_4 。在减压下蒸发溶剂(二氯甲烷)。通过在硅胶上用己烷-二氯甲烷(6:1, v/v)作
为洗脱剂的柱色谱法实现进一步提纯。通过薄层色谱法(TLC)监测洗脱过程。汇集含有产物
的柱级分($R_f = 0.42$)并通过减压蒸发除去溶剂。随后通过使二乙醚蒸气扩散到该产物在
二氯甲烷中的溶液中重结晶以产生浅棕色固体形式的配体L4。

[0152] 由前体P5-P10使用相同程序合成配体L5-L10。

[0153]



[0154]



[0155] 实施例2

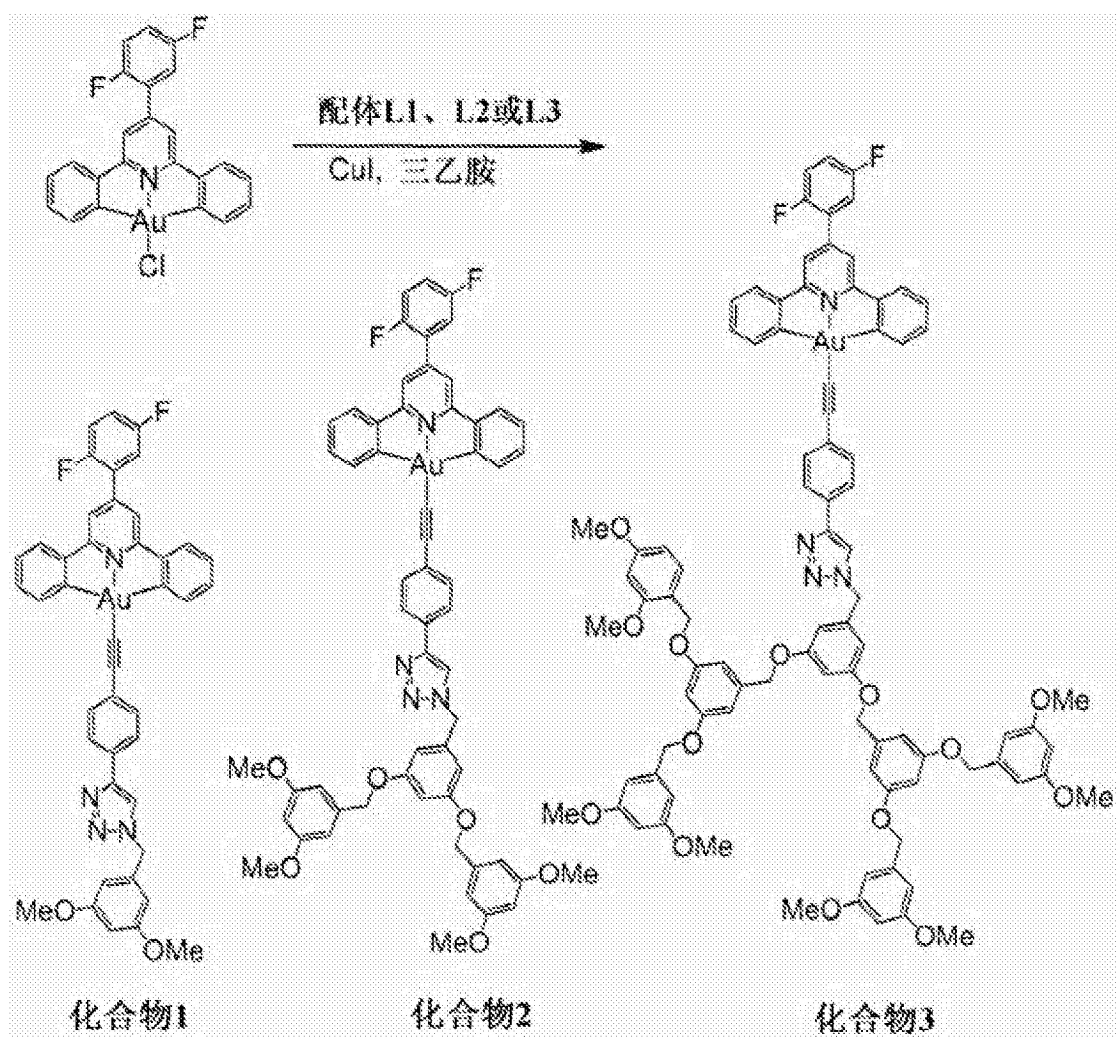
[0156] 金(III)树枝状聚合物的合成和表征

[0157] 根据下列方法合成化合物1-13。根据文献中报道的程序的修订分别制备三齿配体 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C、^tBuC[^]N[^]C^tBu、dpiq和前体化合物[Au(C[^]N[^]C)Cl]、[Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl]、[Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu)Cl]和[Au(dpiq)Cl] [Kröhnke, F. Synthesis 1 (1976); Wong, K. H.; Cheung, K. K.; Chan, M. C. W.; Che, C. M. Organometallics, 17, 5305 (1998)]。

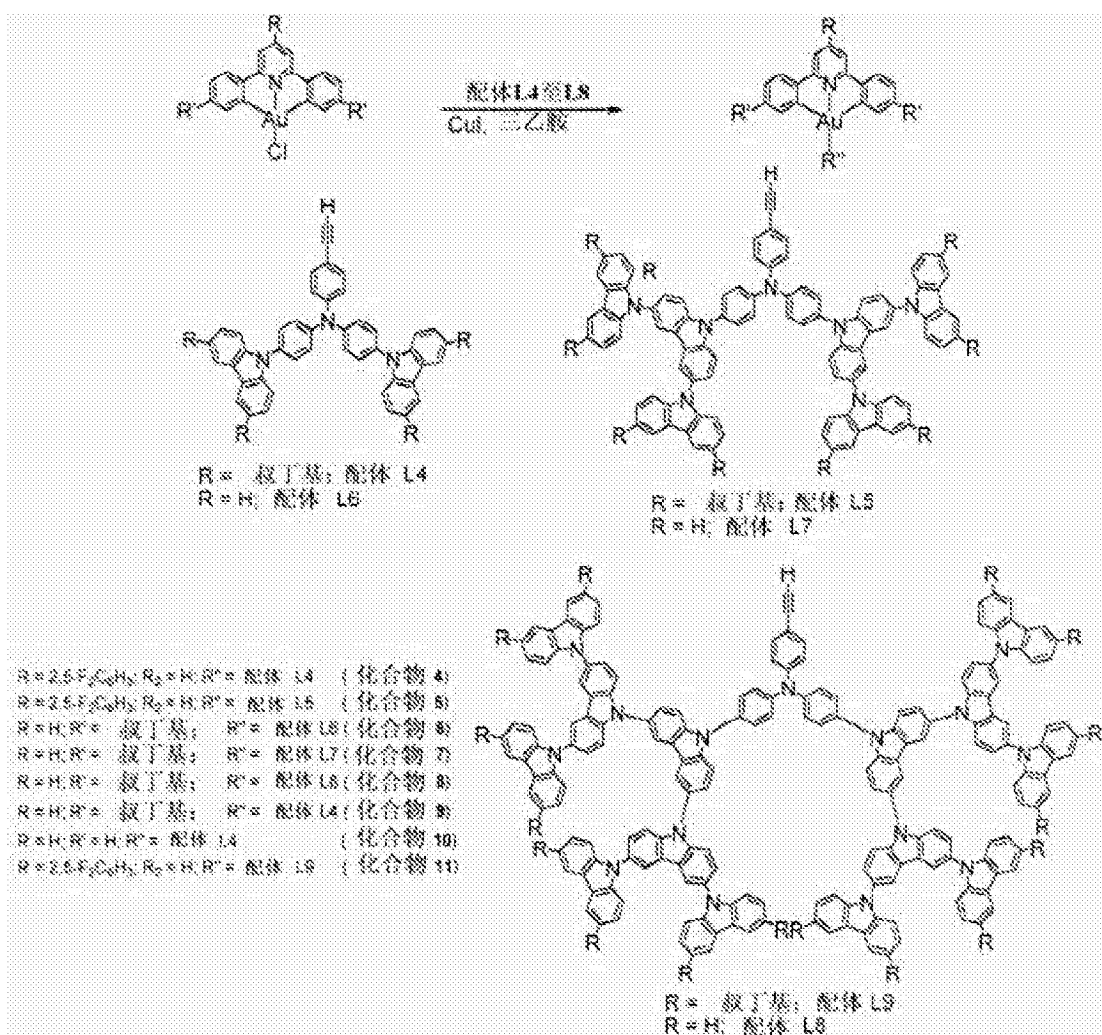
[0158] 通过各自的[Au(C[^]N[^]C)Cl]、[Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl]、[Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu)Cl]和[Au(dpiq)Cl]与不同的炔在碱和有机溶剂中在催化量的碘化铜(I)存在下的反应合成目标化合物。例如,由[Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl](1.04克,0.18毫摩尔)、碘化铜(I)(3.80毫克,0.02毫摩尔)、三乙胺(2毫升)和配体L1(0.60克,0.18毫摩尔)在脱气二氯甲烷溶液(30毫升)中的混合物在氮气气氛下在室温下合成化合物12小时。在除去溶剂后,通过在硅胶上使用乙酸乙酯作为洗脱剂的柱色谱法提纯粗产物。合并含有产物的柱级分,并在减压下蒸发至干。将残留物溶解在二氯甲烷中。随后通过使二乙醚蒸气扩散到该产物的二氯甲烷溶液(35毫升)中重结晶以产生浅黄色晶体形式的化合物1(40毫克)。

[0159] 由它们各自的前体使用类似程序合成化合物2至13。

[0160]



[0161]



[0162] 在Bruker AVANCE 400 (400 MHz) 傅里叶变换NMR能谱仪上记录 ^1H NMR谱,相对于四甲基硅烷报道化学位移。在Thermo Scientific DFS High Resolution Magnetic Sector Mass Spectrometer上记录正FAB质谱。在Bio-Rad FTS-7 FTIR光谱仪上(4000-400 cm^{-1})使用KBr片记录IR光谱。在Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences in Beijing,在Carlo Erba 1106元素分析仪上进行金属络合物的元素分析。分析结果证实所有化合物1-13的高纯度。

[0163] 配体L1-L10和化合物1-13的特有光谱性质如下:

[0164] **配体L1:** 收率: 170毫克, 70 %。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 6H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.67 (s, 1H)。 正 FAB-MS: m/z 319 $[\text{M}]^+$ 。 元素分析: 实测值(%): C, 71.34; H, 5.55; N, 13.11。对 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ 的计算值: C, 71.45; H, 5.36; N, 13.15。

[0165] **配体L2:** 收率: 230毫克, 78 %。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 12H), 5.00 (s, 4H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.56-6.62 (m, 7H), 7.54 (d, $J = 11.1$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 11.1$ Hz, 2H), 8.65 (s, 1H)。 正 FAB-MS: m/z 592 $[\text{M}]^+$ 。 元素分析: 实测值(%): C, 68.91; H, 5.97; N, 6.67。对 $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 68.95; H, 5.78; N, 6.89。

- [0166] **配体L3:** 收率: 175毫克, 78 %。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 24H), 4.96 (s, 12H), 5.53 (s, 2H), 6.41 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 6.56-6.68 (m, 19H), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.61 (s, 1H)。正 FAB-MS: *m/z* 1137 [M]⁺。
元素分析: 实测值(%): C, 70.51; H, 5.81; N, 3.44。对C₃₇H₆₀N₃O₁₄·¹/₂H₂O的计算值: C, 70.32; H, 5.72; N, 3.67。
- [0167] **配体L4:** 收率: 480毫克, 83 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.47 (s, 36H), 3.08 (s, 1H), 7.36-7.42 (m, 10H), 7.46-7.52 (m, 10H), 8.14 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 823 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 86.76; H, 4.97; N, 7.21。对C₆₀H₆₁N₃·¹/₂H₂O的计算值: C, 86.49; H, 7.50; N, 5.04。
- [0168] **配体L5:** 收率: 200毫克, 83 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.57 (s, 72H), 3.11 (s, 1H), 7.30-7.67 (m, 24H), 7.72-7.75 (m, 12H), 8.18 (d, *J* = 1.5 Hz, 8H), 8.28 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 1707 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 85.19; H, 7.36; N, 5.54。对C₁₂₄H₁₂₃N₇·2H₂O的计算值: C, 85.33; H, 7.21; N, 5.61。
- [0169] **配体L6:** 收率: 230毫克, 77 %。¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.15 (s, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.29-7.33 (m, 4H), 7.44-7.57 (m, 18H), 8.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 599 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 87.07; H, 4.98; N, 6.99。对C₈₀H₆₁N₃·¹/₂H₂O的计算值: C, 86.81; H, 4.96; N, 6.90。
- [0170] **配体L7:** 收率: 210毫克, 80 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.12 (s, 1H), 7.17 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 7.27-7.33 (m, 8H), 7.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 16H), 7.54 (d, *J* = 11.6 Hz, 4H), 7.65 (dd, *J* = 11.6 和 2.4 Hz, 4H), 7.69-7.77 (m, 10H), 8.17 (d, *J* = 11.6 Hz, 8H), 8.30 (d, *J* = 2.2 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 1260 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 87.38; H, 4.50; N, 7.54。对C₉₂H₇₉N₇的计算值: C, 87.66; H, 7.56; N, 7.77。
- [0171] **配体L8:** 收率: 60毫克, 77 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.15 (s, 1H), 7.21-7.31 (m, 16H), 7.34-7.40 (m, 34H), 7.56-7.77 (m, 22H), 7.81 (dd, *J* = 7.3 和 1.0 Hz, 4H), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 8.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 16H), 8.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 8.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 2579 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 85.86; H, 5.03; N, 7.81。对C₈₀H₆₁N₃·2¹/₂CH₃CH₂OCH₂CH₃的计算值: C, 85.93; H, 5.02; N, 7.59。
- [0172] **配体L9:** 收率: 150毫克, 90 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.40 (s, 144H), 3.15 (s, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.8 Hz, 16H), 7.43-7.45 (m, 18H), 7.59-7.63 (m, 22H), 7.64 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.87-7.89 (m, 8H), 8.14 (d, *J* = 1.8 Hz, 16H), 8.26 (d, *J* = 1.8 Hz, 8H), 8.56 (s, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 3479 [M]⁺。元素分析: 实测值(%): C, 85.45; H, 7.51; N, 5.60。对C₇₂H₁₃₁N₁₃·3CH₃CH₂OCH₂CH₃的计算值: C, 85.65; H, 7.37; N, 5.67。
- [0173] **配体L10:** 收率: 110毫克, 65 %。¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.04 (s, 1H), 7.04-7.11 (m, 18H), 7.18 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.29-7.34 (m, 8H), 7.41 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.59-7.66 (m, 8H)。正 FAB-MS: *m/z* 756 [M]⁺。

[0174] **化合物1:** [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[∧]N[∧]C- 配体 L1)]。收率: 40毫克, 27 %。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.71 (s, 6H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.51 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.34 (dt, *J* = 7.4 和 1.0 Hz, 2H), 7.44 (dt, *J* = 7.4 和 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.56 (m, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.74-7.82 (m, 1H), 7.86 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.95 (dd, *J* = 7.4 和 1.0 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.67 (s, 1H)。正 FAB-MS: *m/z* 856 [M]⁺。IR (KBr 片): 2337 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 58.33; H, 3.54; N, 6.43。对 C₂₂H₂₅F₂N₄O₂Au•¹/₂H₂O 的计算值: C, 58.27; H, 3.49; N, 6.47。

[0175] **化合物2:** [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[∧]N[∧]C- 配体 L2)]。收率: 40毫克, 35 %。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.70 (s, 12H), 5.00 (s, 4H), 5.55 (s, 2H), 6.41 (t, *J* = 4.4 Hz, 2H), 6.56-6.64 (m, 7H), 7.34 (dt, *J* = 7.6 和 1.0 Hz, 2H), 7.44 (dt, *J* = 7.6 和 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.55 (m, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.77-7.81 (m, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.94 (dd, *J* = 7.6 和 1.0 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.65 (s, 1H)。正 FAB-MS: *m/z* 1128 [M]⁺。IR (KBr 片): 2351 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 61.26; H, 4.08; N, 4.88。对 C₂₈H₄₃F₂N₄O₂Au•¹/₂H₂O 的计算值: C, 61.21; H, 4.07; N, 4.92。

[0176] **化合物3:** [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[∧]N[∧]C- 配体 L3)]。收率: 87毫克, 26 %。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 3.70 (s, 24H), 5.00 (s, 12H), 5.54 (s, 2H), 6.41 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 6.56-6.66 (m, 19H), 7.33 (dt, *J* = 8.0 和 1.0 Hz, 2H), 7.43 (dt, *J* = 8.0 和 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.55 (m, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.77-7.82 (m, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.93 (dd, *J* = 8.0 和 1.0 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.61 (s, 1H)。正 FAB-MS: *m/z* 1672 [M]⁺。IR (KBr 片): 2351 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 64.76; H, 4.75; N, 3.51。对 C₆₀H₇₇F₂N₄O₁₄Au 的计算值: C, 64.59; H, 4.63; N, 3.34。

[0177] **化合物4:** [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[∧]N[∧]C- 配体 L4)]。收率: 80毫克, 68 %。¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.47 (s, 18H), 7.25-7.37 (m, 7H), 7.43-7.47 (m, 10H), 7.50-7.53 (m, 8H), 7.61 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.62-7.70 (m, 4H), 8.11 (dd, *J* = 7.3 和 1.0 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 1360 [M]⁺。IR (KBr 片): 2361 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 73.12; H, 5.54; N, 4.02。对 C₃₅H₃₇F₂N₄Au 的计算值: C, 73.48; H, 5.76; N, 4.11。

[0178] **化合物5:** [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[∧]N[∧]C- 配体 L5)]。收率: 48毫克, 28 %。¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.46 (s, 72H), 7.20-7.25 (m, 3H), 7.27-7.39 (m, 12H), 7.44-7.47 (m, 10H), 7.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.67-7.75 (m, 18H), 8.16-8.18 (m, 10H), 8.25 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H)。正 FAB-MS: *m/z* 2242 [M]⁺。IR (KBr 片): 2364 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 78.59; H, 5.97; N, 4.99。对 C₁₅₇H₁₃₃F₂N₈Au•2H₂O 的计算值: C, 77.10; H, 6.07; N, 5.18。

[0179] **化合物6:** [Au(BuC[∧]N[∧]C[∧]Bu- 配体 L6)]。收率: 48毫克, 45 %。¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.28-7.34 (m, 8H), 7.43-7.58 (m, 18H), 7.62 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.87 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 8.21 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H)。正 FAB-MS: *m/z* 1136 [M]⁺。IR (KBr 片): 2337 cm⁻¹ ν(C≡C)。元素分析: 实测值(%): C, 72.04; H, 4.96; N, 4.94。对 C₃₆H₃₈N₄Au•H₂O 的计算值: C, 71.74; H, 4.97; N, 4.85。

[0180] **化合物7:** [Au(BuC[∧]N[∧]C[∧]Bu- 配体 L7)]。收率: 50毫克, 32 %。¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, 相对于 Me₄Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.26-7.32 (m, 8H), 7.33 (dd, *J* = 8.0 和 2.0 Hz, 2H), 7.39-7.43 (m, 18H), 7.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H),

[0181] 7.66-7.69 (m, 6H), 7.75 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.80 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.85 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 8.22 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J = 2.0$ Hz, 4H). 正 FAB-MS: m/z 1796 $[M]^+$. IR (KBr 片): 2340 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. 元素分析: 实测值(%): C, 78.11; H, 4.71; N, 6.29. 对 $\text{C}_{117}\text{H}_{89}\text{N}_9\text{Au}$ 的计算值: C, 78.15; H, 4.65; N, 6.23.

[0182] 化合物8: $[\text{Au}(\text{BuC}^*\text{N}^*\text{C}^*\text{Bu}-\text{配体 L8})]$. 收率: 30毫克, 22%. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.24-7.28 (m, 16H), 7.34 (dd, $J = 8.0$ 和 2.0 Hz, 2H), 7.37-7.48 (m, 32H), 7.48 (dd, $J = 8.5$ 和 2.4 Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.62 (dd, $J = 8.5$ 和 2.0 Hz, 8H), 7.71-7.75 (m, 14H), 7.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.87 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J = 8.6$ 和 2.0 Hz, 4H), 7.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 8.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 16H), 8.23 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 2.0$ Hz, 8H), 8.60 (d, $J = 2.0$ Hz, 4H). 正 FAB-MS: m/z 3119 $[M]^+$. IR (KBr 片): 2347 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. 元素分析: 实测值(%): C, 81.57; H, 4.77; N, 7.02. 对 $\text{C}_{213}\text{H}_{139}\text{N}_{16}\text{Au}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 81.77; H, 4.51; N, 7.16.

[0183] 化合物9: $[\text{Au}(\text{BuC}^*\text{N}^*\text{C}^*\text{Bu}-\text{配体 L4})]$. 收率: 106毫克, 70%. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 1.40 (s, 18H), 1.46 (s, 36H), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.33 (dd, $J = 8.2$ 和 1.8 Hz, 2H), 7.43-7.48 (m, 10H), 7.50-7.54 (m, 8H), 7.58 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.87 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H), 8.21 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H). 正 FAB-MS: m/z 1360 $[M]^+$. IR (KBr 片): 2350 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. 元素分析: 实测值(%): C, 74.46; H, 6.69; N, 3.87. 对 $\text{C}_{87}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Au}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 74.48; H, 6.67; N, 4.08.

[0184] 化合物10: $[\text{Au}(\text{C}^*\text{N}^*\text{C}^*-\text{配体 L4})]$. 收率: 120毫克, 83%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 1.47 (s, 18H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.41-7.45 (m, 10H), 7.50-7.53 (m, 8H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.65 (dd, $J = 8.0$ 和 1.0 Hz, 2H), 7.93 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.08 (dd, $J = 7.2$ 和 1.0 Hz, 2H), 8.16 (d, $J = 1.6$ Hz, 4H). 正 FAB-MS: m/z 1248 $[M]^+$. IR (KBr 片): 2361 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. 元素分析: 实测值(%): C, 73.48; H, 5.53; N, 4.43. 对 $\text{C}_{77}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Au}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 73.49; H, 5.76; N, 4.45.

[0185] 化合物11: $[\text{Au}(2,5\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3-\text{配体 L9})]$. 收率: 100毫克, 58%. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 1.46 (s, 144H), 7.23-7.36 (m, 21H), 7.45-7.47 (m, 20H), 7.61-7.70 (m, 24H), 7.77-7.80 (m, 6H), 7.82-7.94 (m, 8H), 8.16-8.19 (m, 18H), 8.28 (d, $J = 1.4$ Hz, 8H), 8.58 (s, 4H). 正 FAB-MS: m/z 4017 $[M]^+$. IR (KBr 片): 2364 cm^{-1} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. 元素分析: 实测值(%): C, 80.26; H, 6.52; N, 5.37. 对 $\text{C}_{225}\text{H}_{253}\text{F}_2\text{N}_{16}\text{Au}\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 的计算值: C, 80.12; H, 6.22; N, 5.40.

[0186] 化合物12: $[\text{Au}(\text{C}^*\text{N}^*\text{C}^*-\text{配体 L10})]$. 收率: 60毫克, 38%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 相对于 Me_4Si): δ 6.96-7.08 (m, 18H), 7.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.26-7.34 (m, 10H), 7.37 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.48-7.63 (m, 8H), 7.87-7.91 (m, 4H), 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.17 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H). 正 FAB-MS: m/z 1181 $[M]^+$.

[0187] 化合物13: $[\text{Au}(\text{dpiq}-\text{配体 L10})]$. 收率: 30毫克, 45%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298 K, 相对于 Me_4Si): 7.01-7.08 (m, 18H), 7.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.29-7.60 (m, 22H), 7.61 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.84-7.94 (m, 3H), 7.95 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.94 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H). 正 FAB-MS: m/z 1218 $[M]^+$.

[0189] 实施例3

[0190] UV-Vis吸收性质

[0191] 化合物1-13在二氯甲烷中在298°K下的UV-vis吸收光谱表现出在240-375纳米的

强吸收带和在大约380-450纳米的中等强度的电子振动-结构化吸收带,消光系数(ϵ)为大约 $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。化合物1-13在二氯甲烷中在298 K下的UV-可见光吸收数据概括在表1中。

[0192] 如图2中所示,化合物1-3在二氯甲烷中在298 K下表现出在250-290纳米的强吸收带和在大约370-410纳米的中等强度的电子振动-结构化带。高能量带归因于苯氧基单元的自旋允许的配体内(1L) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。在大约285纳米的摩尔消光系数从化合物1向化合物3提高,这归因于提高的苯氧基单元数。例如,化合物1、2和3在285纳米的消光系数(ϵ)分别为 5.77×10^4 、 6.48×10^4 和 $7.93 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。低能量电子振动-结构化带表现出大约 1300 cm^{-1} 的振动递进间距,这对应于2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C配体的骨架电子振动频率。低能量吸收归因于2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C配体的1L $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

[0193] 图3显示化合物4、5、9、10和11的电子吸收光谱。化合物4、5、9-11表现出在230-375纳米的强吸收和在大约380-420纳米的中等强度的电子振动-结构化带;要指出,在图3中观察到在430-500纳米的附加吸收尾。在230-375纳米的吸收带主要归因于咪唑单元的自旋允许的1L $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。类似于其它金(111)化合物,较弱的电子振动-结构化吸收带暂定归因于RC[^]N(R')[^]CR配体的金属扰动的1L $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,具有从苯基环向吡啶基单元的电荷转移特性。另一方面,当在三苯胺炔基部分的4,4'位置引入3,6-二-叔丁基咪唑取代基时,电子扰动变得如此显著以致配体L4、L5和L9变得更富电子,且the possibility of an admixture of 1L $\pi \rightarrow \pi^*$ [RC[^]N(R')[^]CR]和炔基三芳胺]或配体到配体的电荷转移(LLCT) π [炔基三芳胺] $\rightarrow \pi^*$ [RC[^]N(R')[^]CR]跃迁的混合的可能性是可能的。

[0194] 图4和5分别显示化合物6-8的电子吸收光谱和化合物12-13的电子吸收光谱。化合物6-8表现出在300-350纳米的强吸收带和在大约390-410纳米的中等强度的电子振动-结构化肩;而化合物12-13表现出在大约300-380纳米的强吸收带。此外,在化合物13中在大约430-450纳米下可以观察到较低能量带。分别在实施例3和4中的化合物1-13的UV-vis的吸收和发射光谱给出基础光物理数据,其提供用于设计化学结构的有用指导以调节发射体在溶液和固态中的发光颜色。

[0195] 实施例4

[0196] 光致发光性质

[0197] 不同于非发射性或仅在低温下表现出发光的大多数其它Au(111)化合物,化合物1-13在室温下在溶液中表现出在482-695纳米的强发光(表1)。图6显示化合物1-3的归一化发射光谱。在二氯甲烷溶液中在298 K下在 $\lambda = 380$ 纳米下激发后,对于化合物1-3,观察到具有在大约480纳米的带最大值的电子振动-结构化发射带。有趣地,将含量递增的聚芳基醚树突状体引入到炔基部分上导致发射最大值中的轻微扰动。作为2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C三齿配体的C=C和C=N伸缩频率的特征的大约 1300 cm^{-1} 的递进间距表明在激发态来源中牵涉该三齿配体。根据关于相关化合物的发光的公开文献,假设它们源自2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C三齿配体的金属扰动的1L ³[$\pi \rightarrow \pi^*$]态(可能与从苯基环向吡啶基单元的电荷转移特性混合),指定化合物1-3的发光。

[0198] 图7和8显示以不同浓度掺杂到PMMA基质中的化合物2和3的薄膜的归一化发射光谱。这两种化合物都表现出类似的电子振动-结构化发射带,发射能量类似于对在二氯甲烷溶液中的化合物2观察到的发射能量。发射来源暂定为假设其源自2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C配体

的金属扰动的 $1L^3[\pi \rightarrow \pi^*]$ 态。与在二氯甲烷溶液中的发射性质的不显著变化形成对照,饱和和聚芳基醚树突状体显著影响树枝状Au(111)化合物的固态发射。随着掺杂剂浓度从8重量%提高至50重量%,对化合物2观察到红色发射尾,这在纯薄膜中更明显。这一观察结果可归因于由在更高浓度下具有分子的更高级别和更好堆积的2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C部分造成的受激准分子发射。通过将第二代聚芳基醚树突状体引入到化合物3中的炔基部分上,极大减轻红移问题。在图8中可以看出,随着化合物3的掺杂剂浓度从8重量%提高至50重量%和甚至最高达100重量%(即纯膜),红色发射尾消失。化合物3在50重量%掺杂剂浓度下的发射带与在溶液中几乎相同,表明2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C部分在发射核心之间的 π -堆积已经降低。第一次证实了使用饱和和聚芳基醚树突状体防止2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C部分的 π -堆积和因此形成受激准分子发射以保持Au(111)发色化合物的颜色纯度和稳定性。在本发明的一些实施方案中,通过聚芳基醚树突状体防止2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C部分的 π -堆积,并有效地使分子之间的分子间相互作用最小化,这导致发射猝灭或三重态-三重态湮灭。否则,这种发射猝灭不可避免地降低OLED的性能。

[0199] 图9和10分别显示在二氯甲烷中在室温下的化合物4、5、11的归一化发射光谱和化合物6-8的归一化发射光谱。在 $\lambda > 380$ 纳米下激发后,在大约560-695纳米观察到宽的无结构发射带。由于在配体L4-L9部分上存在给电子三苯胺取代基,化合物4-8和11中的发射带的来源暂定归因于源自 $^3LLCT \pi[\text{炔基三芳胺} \rightarrow \pi^*[\text{RC}^{\wedge}\text{N}(\text{R}')^{\wedge}\text{CR}]]$ 来源的激发态。有趣地,将三苯胺部分并入化合物6-8的较高代的树枝状聚合物中导致较高能量的发射带 [6 (591纳米) < 7 (570纳米) < 8 (560纳米)]。类似地,化合物4、5和11表现出渐高的发射带 [4 (695纳米) < 5 (646纳米) < 11 (620纳米)]。

[0200] 图11显示化合物12和13在二氯甲烷中在298 °K下的归一化光致发光光谱。对化合物12观察到具有在大约600纳米的带最大值的电子振动-结构化带,并对化合物13注意到以660纳米为中心的宽的较低能量的无结构发射带。

[0201] 图12描绘以不同浓度掺杂到PMMA中的化合物4的薄膜的发射光谱。随着掺杂剂浓度从2重量%提高至50重量%,观察到在540至590纳米之间的发射带中的红移。纯膜中的发射最大值与50重量%薄膜中几乎同样在大约591纳米,表明随着掺杂剂浓度从50重量%提高至100%(即纯膜),化合物4的2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C部分的 π -堆积程度类似。对于其它结构相关的Au(111)化合物,也观察到这样的浓度依赖性发射,可能归因于该薄膜中由2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C配体的 π - π 堆积引起的二聚/低聚或受激准分子发射。可以利用OLED的发光颜色与掺杂剂浓度之间的关系实现这种浓度依赖性的颜色调节,并由此提供使用该OLED的应用的最佳发光颜色光谱。

表1
化合物1-13的光物理数据

化合物	介质 (T/K)	吸收 λ_{max} /nm (ϵ_{max} / dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	发射 λ_{max} / nm (τ_0 / ps)	$\Phi_{em}^{[a]}$	$\Phi_{ss}^{[b]}$
1	CH ₂ Cl ₂ (298)	387 (56850), 330 (15820), 368 (6875), 390 (5340), 410 (3660)	482, 512 (<0.1)	1×10^{-3}	nd
2	CH ₂ Cl ₂ (298)	385 (64800), 330 (17570), 365 (7170), 390 (5705), 410 (3700)	482, 512 (<0.1)	7×10^{-4}	0.16
3	CH ₂ Cl ₂ (298)	385 (79250), 330 (16870), 365 (8490), 390 (6315), 410 (4465)	482, 512 (<0.1)	9×10^{-3}	0.28
4	CH ₂ Cl ₂ (298)	392 (114410), 330 (84050), 330 (64500), 350 (41940), 390 (4740), 410 (5850)	695 (<0.1)	3×10^{-3}	0.57
5	CH ₂ Cl ₂ (298)	344 (233310), 290 (108980), 302 (95740), 330 (60580), 350 (51510), 386 (7830), 408 (7585)	648 (<0.1)	0.18	0.39
6	CH ₂ Cl ₂ (298)	343 (121130), 362 (85205), 295 (58750), 327 (60250), 344 (45430), 391 (15830), 411 (12320)	591 (0.13)	0.13	0.17
7	CH ₂ Cl ₂ (298)	343 (267750), 342 (168070), 295 (122660), 327 (80120), 344 (67300), 391 (15490), 411 (10355)	570 (0.14)	9×10^{-3}	0.15
8	CH ₂ Cl ₂ (298)	343 (435480), 342 (240790), 295 (203110), 327 (89210), 344 (73810), 391 (13290), 411 (11360)	560 (0.13)	3×10^{-3}	0.13
9	CH ₂ Cl ₂ (298)	340 (142790), 297 (82950), 299 (67340), 338 (60178), 394 (14570), 414 (13865)	610 (0.2)	6×10^{-4}	0.20
10	CH ₂ Cl ₂ (298)	290 (81740), 267 (53065), 299 (41355), 328 (40700), 383 (7516), 402 (7380)	632 (<0.1)	2×10^{-3}	nd
11	CH ₂ Cl ₂ (298)	344 (92380), 300 (257360), 330 (112970), 350 (71705), 386 (12210), 408 (9310)	620 (<0.1)	1×10^{-3}	0.78
12	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (67670), 328 (68830), 362 (302845), 428 (10580)	560 (<0.1)	2×10^{-3}	0.28
13	CH ₂ Cl ₂ (298)	308 (74215), 328 (77945), 346 (107635), 362 (104550), 430 (11390), 430 (10820)	600, 650 (<0.1)	2×10^{-3}	0.65

[0203] [a] 使用在水性态中的[Ru(bpy)₃]Cl₂作为参照在室温下测得的发光量子产率(激发波长 = 436纳米, $\Phi_{\text{发光}} = 0.042$)

[0204] [b] 在320纳米波长下激发的掺杂到MCP中的Au(111)化合物的 $\Phi_{\text{膜}}$

[0205] [c] 未测定。

[0206] 实施例5

[0207] 以下列方式构造根据本发明的一个实施方案的有机EL器件:

[0208] a) 在商业洗涤剂Decon 90中超声清洁具有30 Ω /square的薄层电阻的透明阳极ITO-涂布的硼硅玻璃基底(38 mm $\times$ 38 mm),在具有18.2 mega-ohm电阻率的去离子水中漂洗15分钟,然后在炉中在120°C下干燥1小时。接着在配有汞隔栅灯的Jelight 42-220 UV0-Cleaner中对该基底施以UV-臭氧处理15分钟以提高ITO涂布的玻璃基底的功函以使空穴更好地注入有机层中。

[0209] b) 使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器以7000 rpm将40纳米厚的PEDOT:PSS空穴传输层旋涂到步骤a的ITO涂布的玻璃基底上30秒并在空气中在110°C下烘烤10分钟。

[0210] c) 使用Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2单晶片旋转处理器以6000 rpm将30纳米厚的发光层旋涂到步骤b的PEDOT:PSS层上25秒并在空气中在80°C下烘烤10分钟,其中化合物2以5至50%的不同浓度掺杂到发光MCP层中;

[0211] d) 将该基底放入真空室中,并将该室从1巴泵抽至 5×10^{-6} 毫巴;

[0212] e) 在掺杂CBP发光层上通过热蒸发沉积30纳米厚的BA1q电子传输层。

[0213] f) 在BA1q层上通过热蒸发沉积0.8纳米厚的LiF层和80纳米厚的Al层以形成电子注入阴极。

[0214] 通过经钽皿施加电流而从钽皿热蒸发,以制备BAIq、LiF和Al。用石英振荡晶体和Sigma SQM-242石英晶体卡监测沉积速率并对有机和金属层而言都控制在0.1-0.2 nm/s。用可编程的Keithley型号2420动力源和Spectrascan PR655比色计在环境空气条件下测量有机EL器件的电流密度-电压-发光特性。该器件表现出电子振动-结构化蓝色发光,具有在472纳米的峰最大值和670 cd/m²的最大亮度。

[0215] 实施例6

[0216] 使用如实施例5中所述的材料和加工程序,只是将化合物3、6-10掺杂到作为发光层的MCP。

[0217] 实施例7

[0218] 使用与实施例5中所述相同的材料和加工程序,只是将化合物4、5、11-13掺杂到作为发光层的MCP。对于化合物4、5和11,使用5纳米厚的TmPyPB和30纳米厚的3TPYMB作为电子传输层;而对于化合物12和13,使用30纳米厚的BmPyPhB作为电子传输层。图13-24描绘含有掺杂到作为发光层的MCP中的化合物2-13的所得OLED的电致发光光谱。

[0219] 表2概括含有掺杂到作为发光层的MCP中的所选Au(III)化合物的OLED的性能。图25显示含有掺杂到作为发光层的MCP中的化合物4的器件的a) 电流效率、b) 功率效率和c) 外量子效率。对于含有20%掺杂到MCP层中的化合物4的最优化器件,分别获得22.7 cd/A、17.7 lm/W和7.60%的高电流、功率和外量子效率。这些高器件效率与基于铱(III)体系的可溶液加工的OLED相当并比基于其它过渡金属中心,如铂(II)、钇(II)和铈(II)体系的可溶液加工的OLED的那些高得多。此外,此类器件表现出宽的无结构的黄色发射光谱,具有(0.49, 0.49)的优异CIE坐标。在本发明的一些实施方案中,这些Au(III)树枝状聚合物具有合意的电致磷光性质并且是作为OLED的电致磷光掺杂剂的候选物。

表2
使用Au(III)化合物作为磷光掺杂剂的OLED的特征

化合物	最大亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	EQE (%)
2	670	3.3	1.3	1.2
3	800	6.7	3.5	2.5
4	10,300	22.7	17.7	7.6
5	2,200	21.9	16.4	7.0
6	2,800	10.6	6.1	3.7
7	1,700	4.7	3.3	1.6
8	1,100	1.0	0.6	0.4
9	4,300	13.7	10.8	4.3
10	3,100	16.1	12.6	5.1
11	900	11.4	9.6	3.8
12	3,800	20.0	16.4	6.3
13	650	1.2	0.8	0.9

[0221] 这些实施例不应被视为限制本发明的范围,而是提供本发明的一些实施方案的例示。

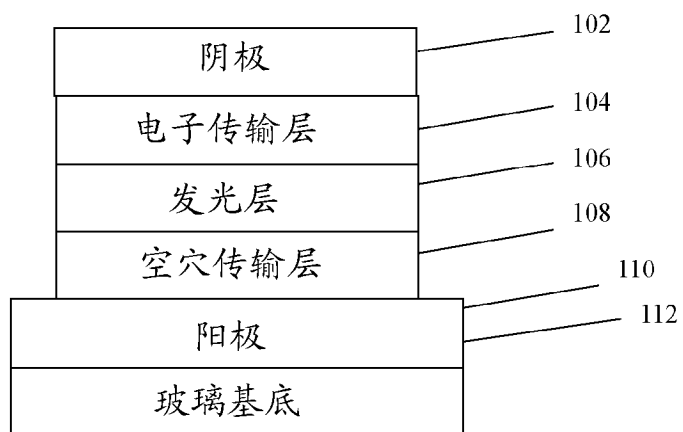


图 1

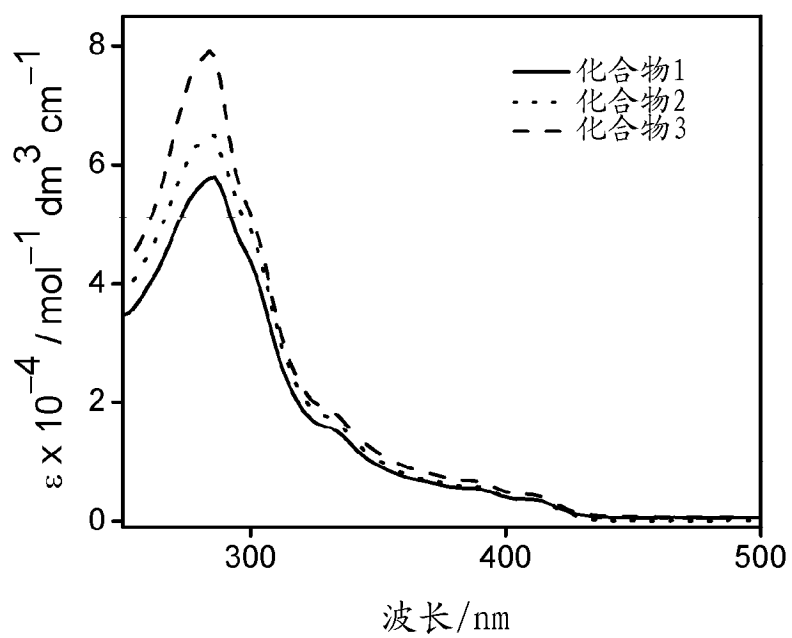


图 2

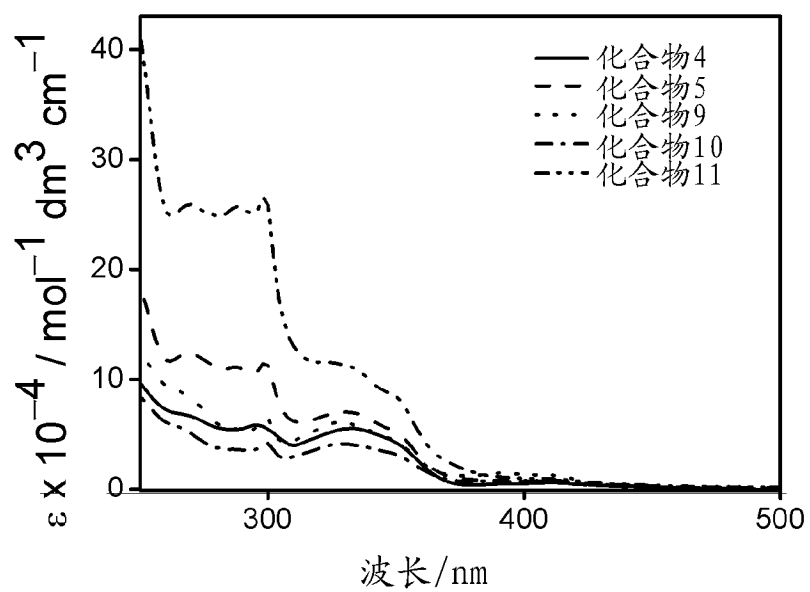


图 3

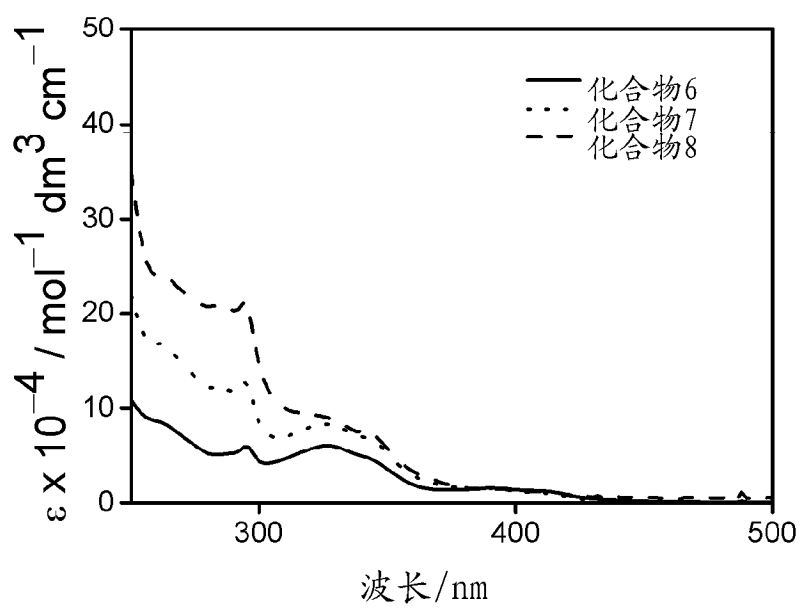


图 4

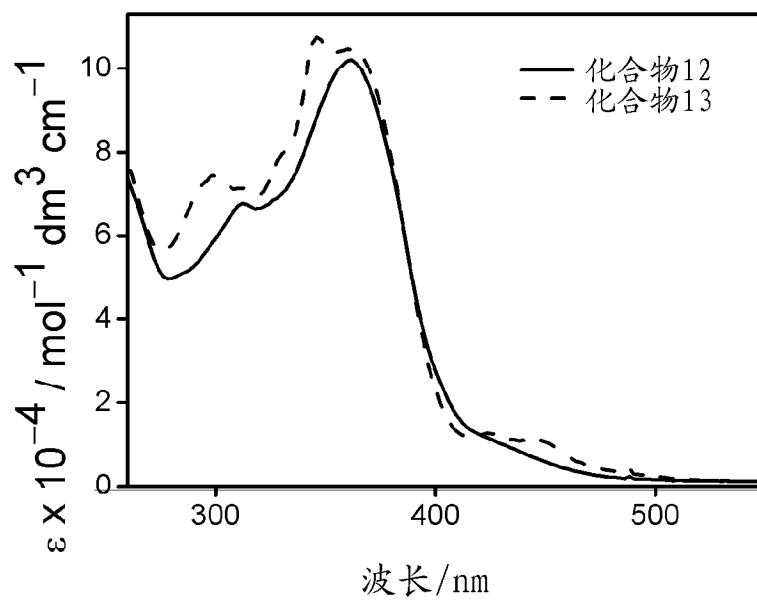


图 5

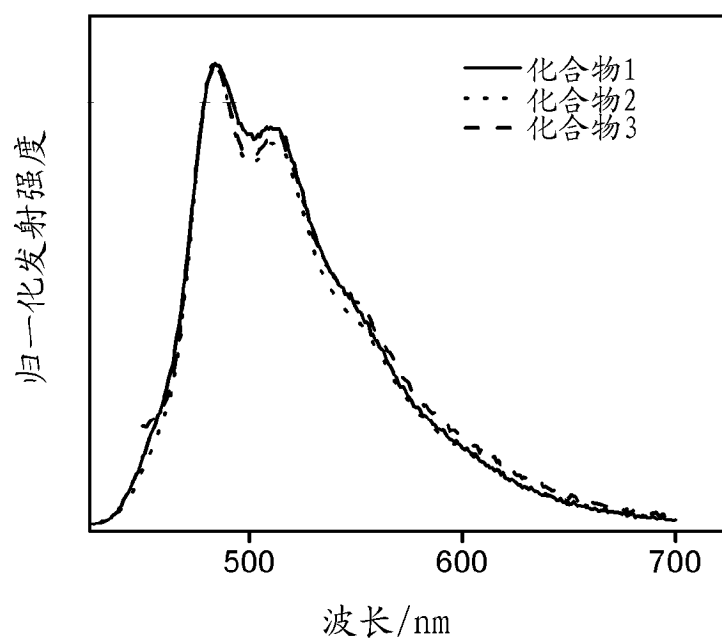


图 6

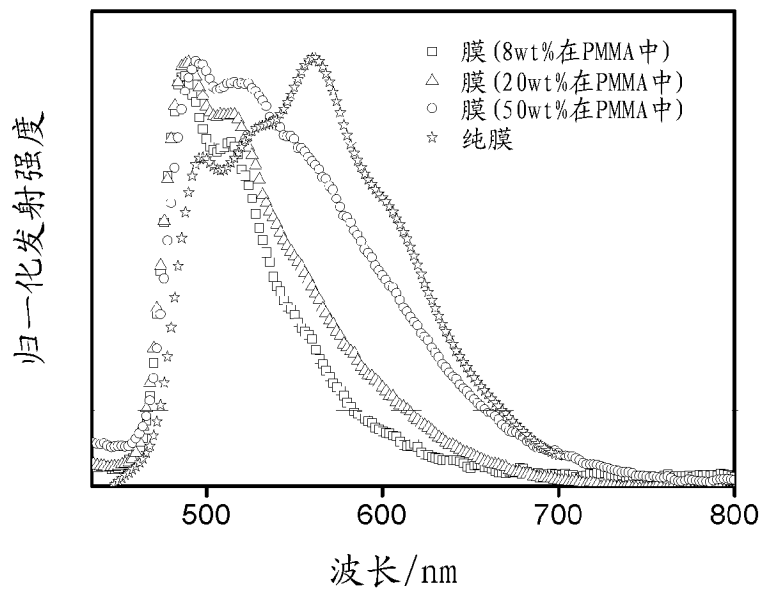


图 7

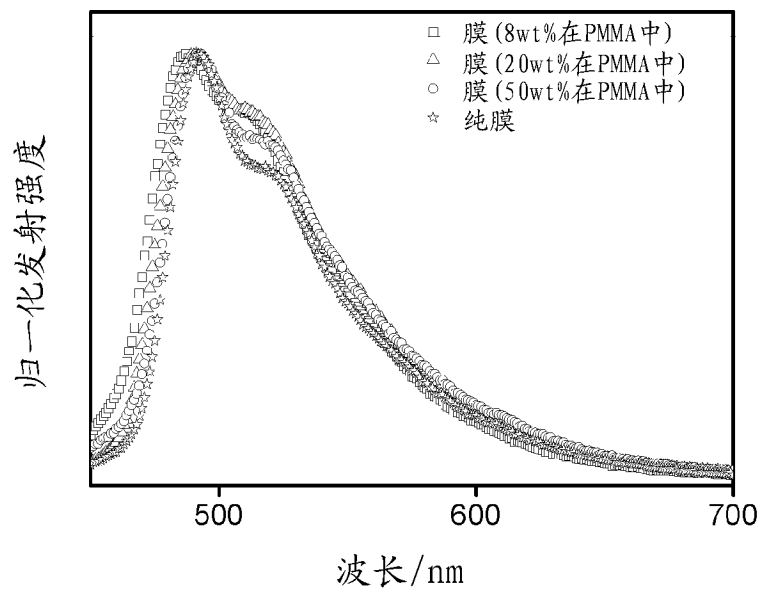


图 8

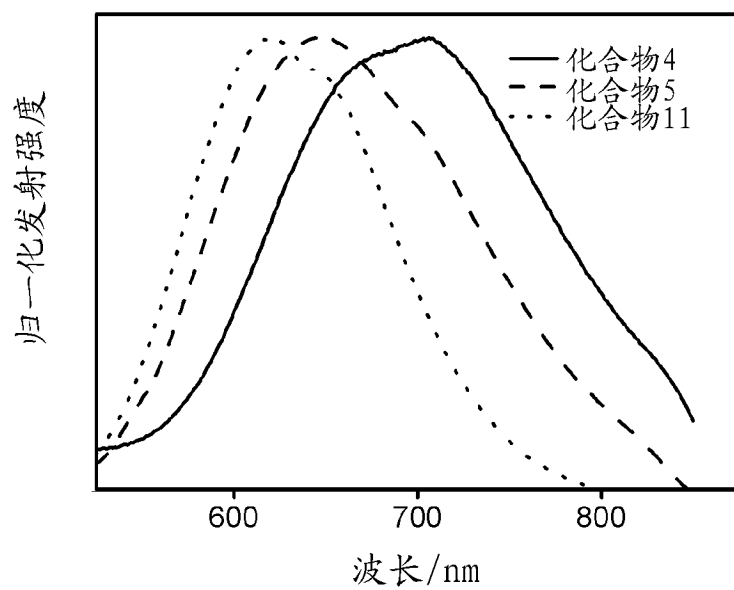


图 9

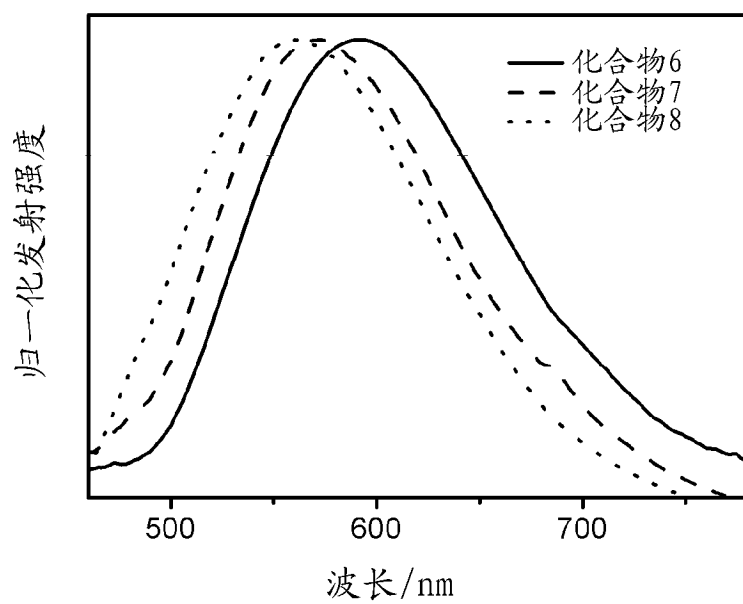


图 10

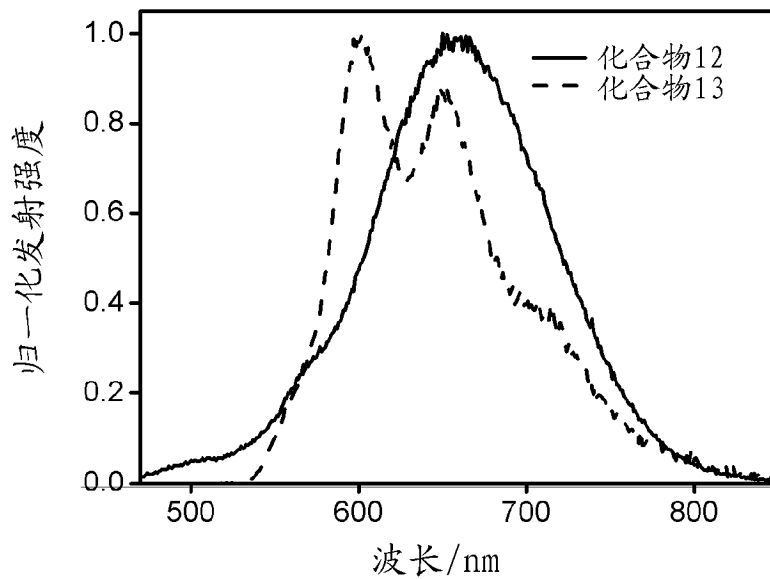


图 11

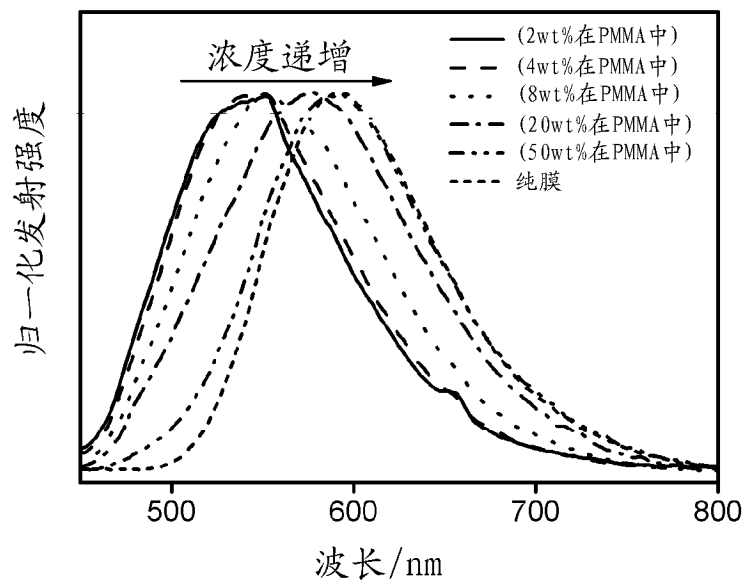


图 12

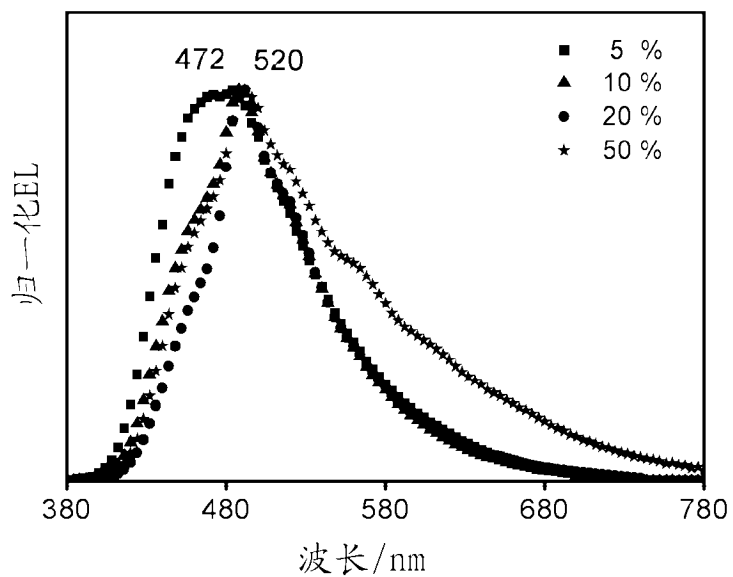


图 13

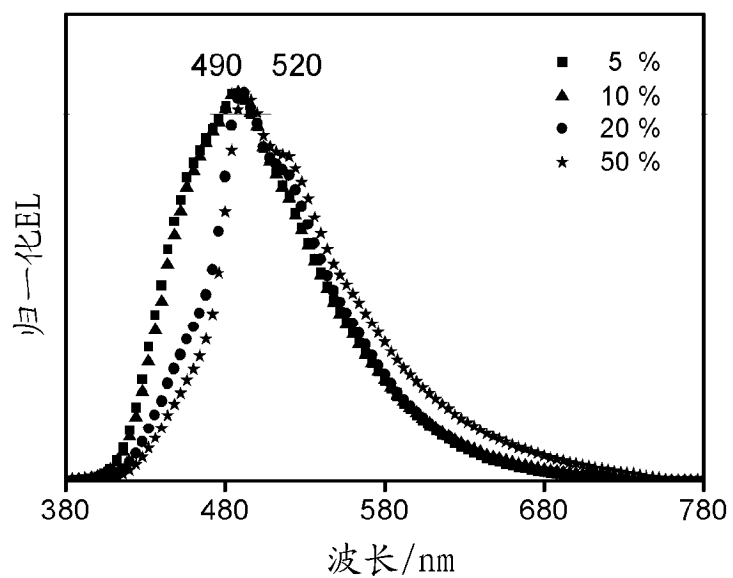


图 14

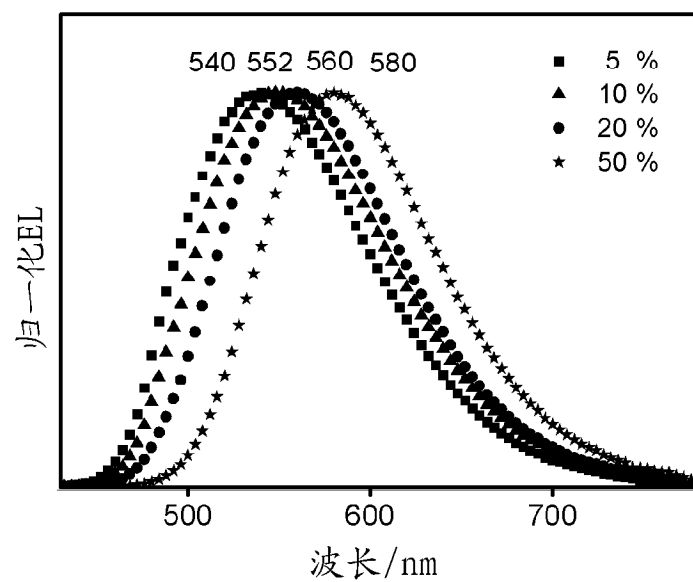


图 15

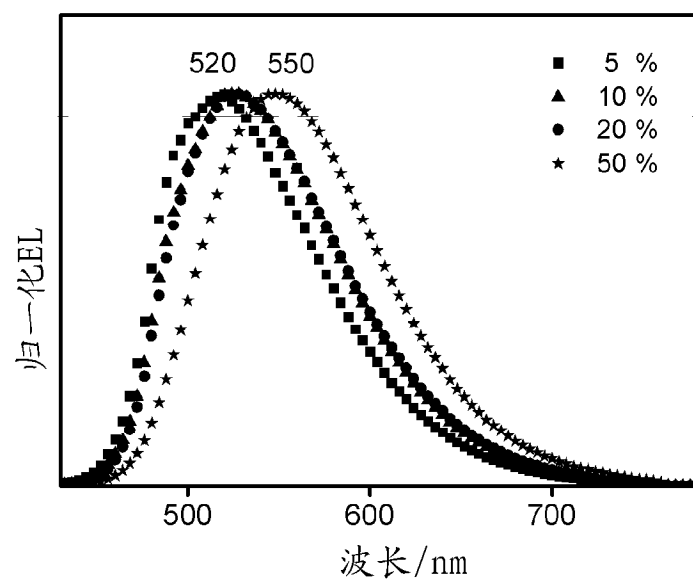


图 16

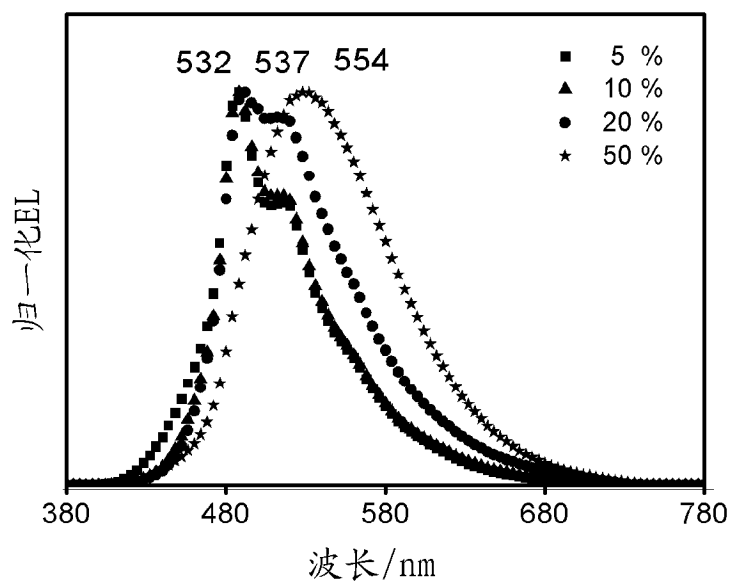


图 17

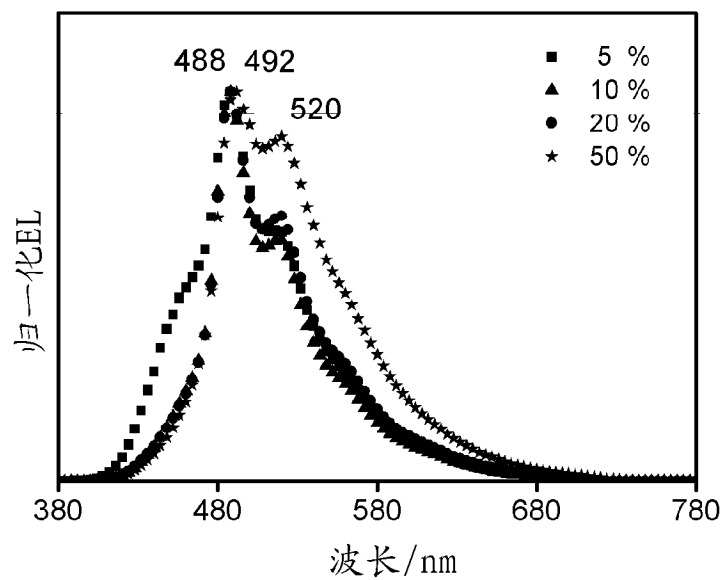


图 18

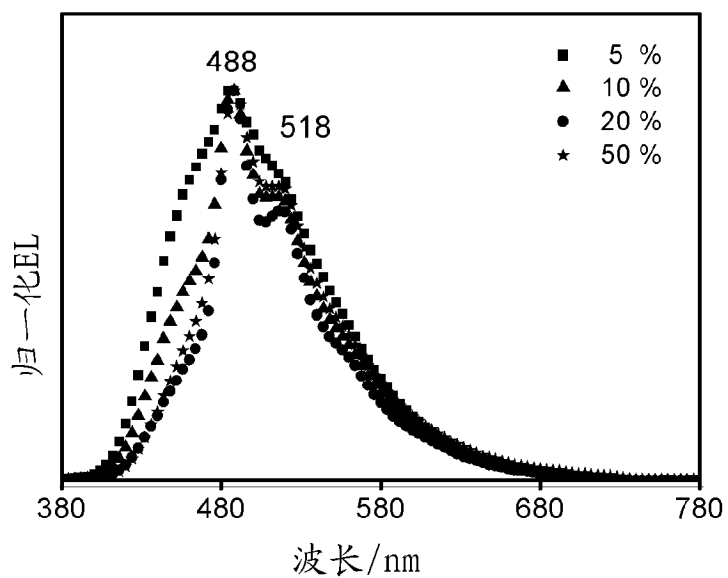


图 19

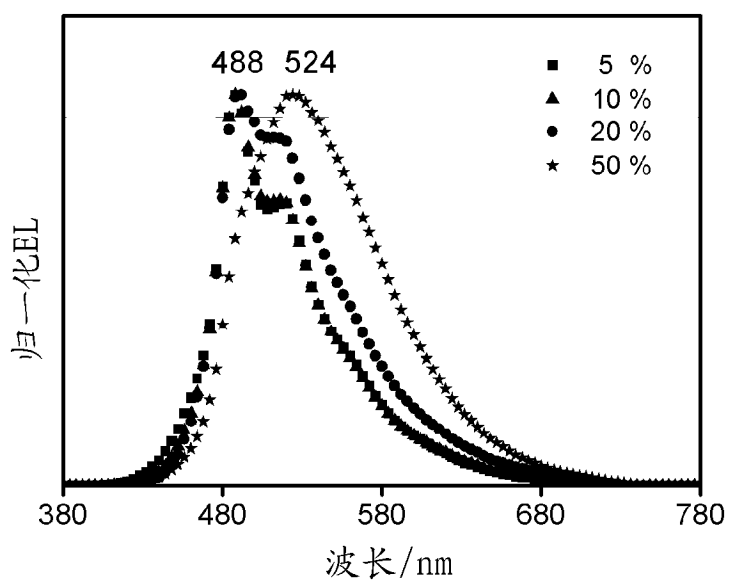


图 20

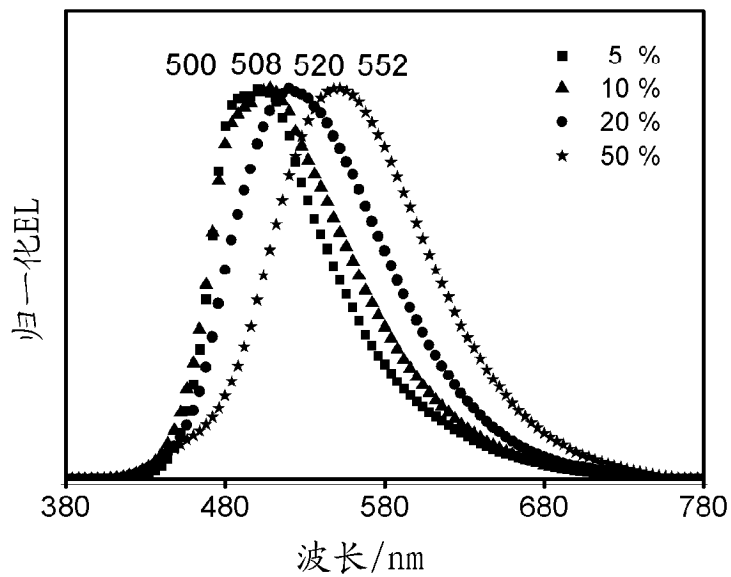


图 21

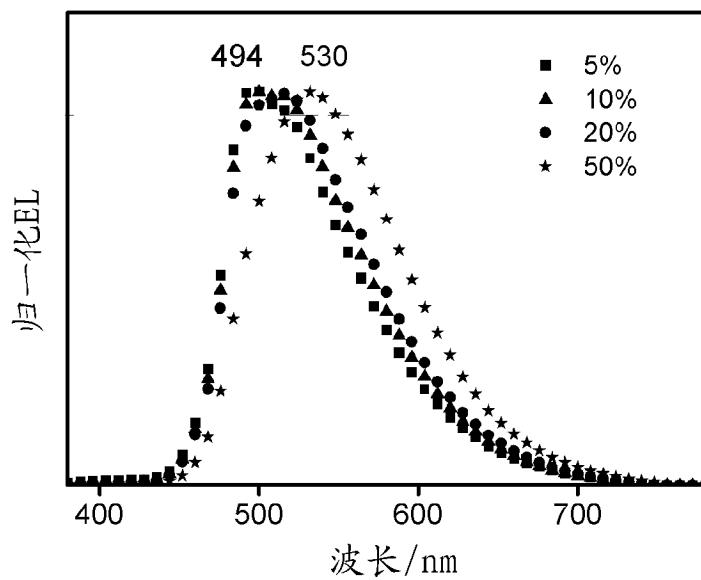


图 22

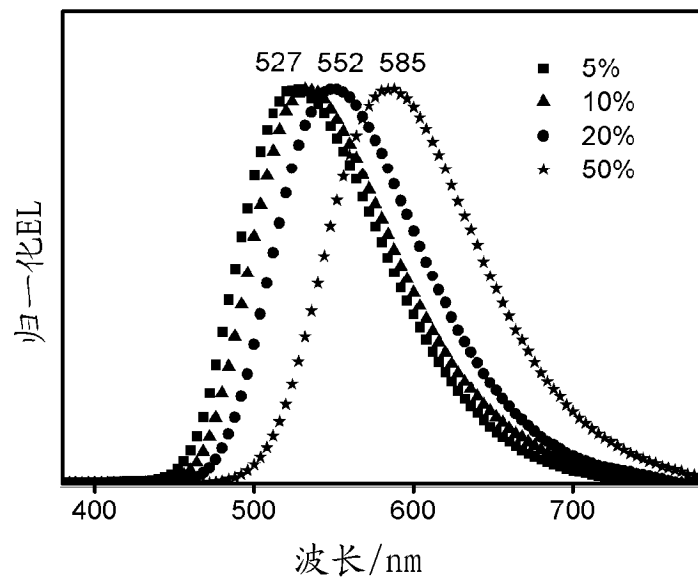


图 23

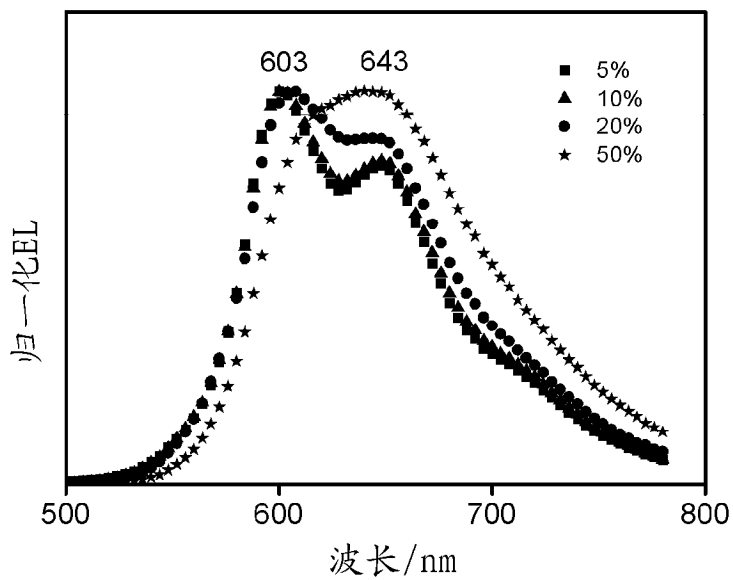


图 24

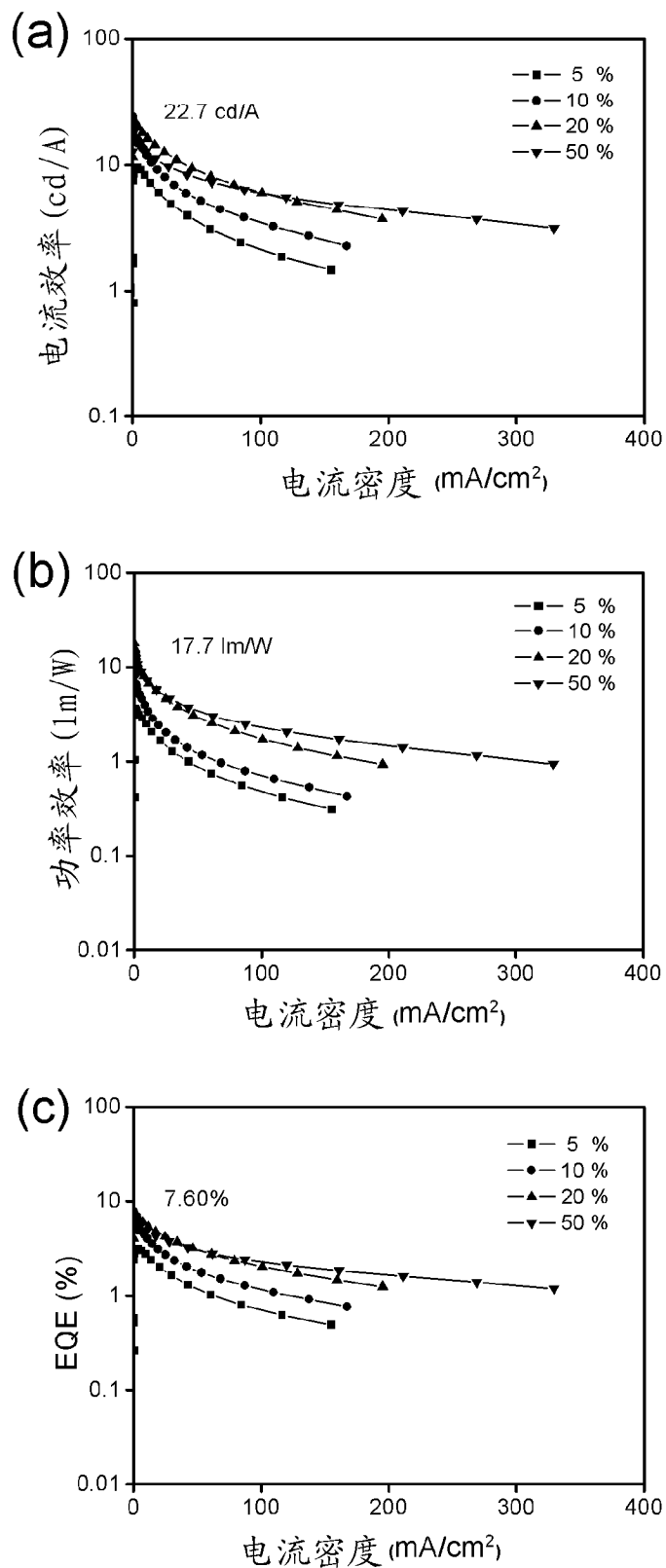


图 25

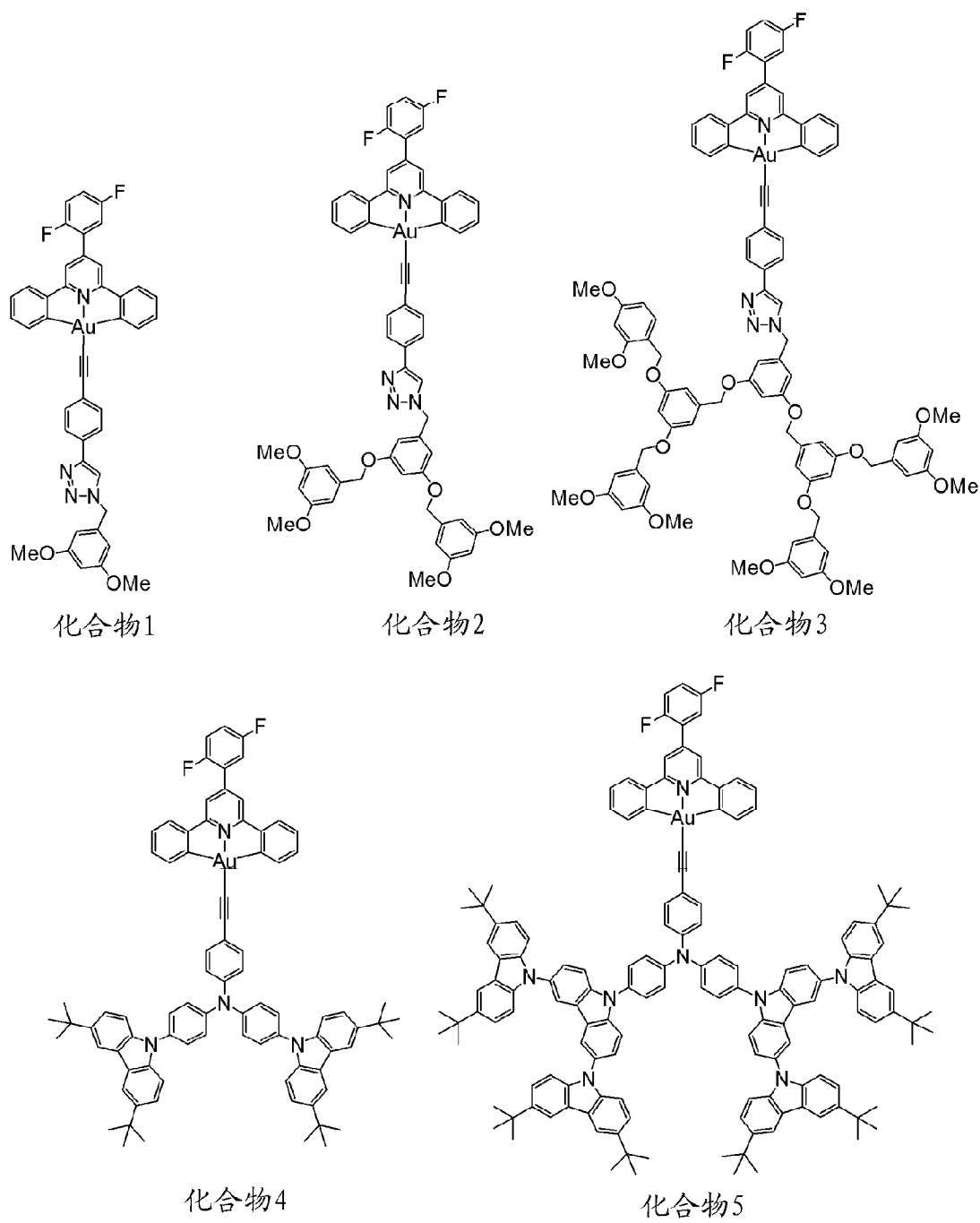


图 26a

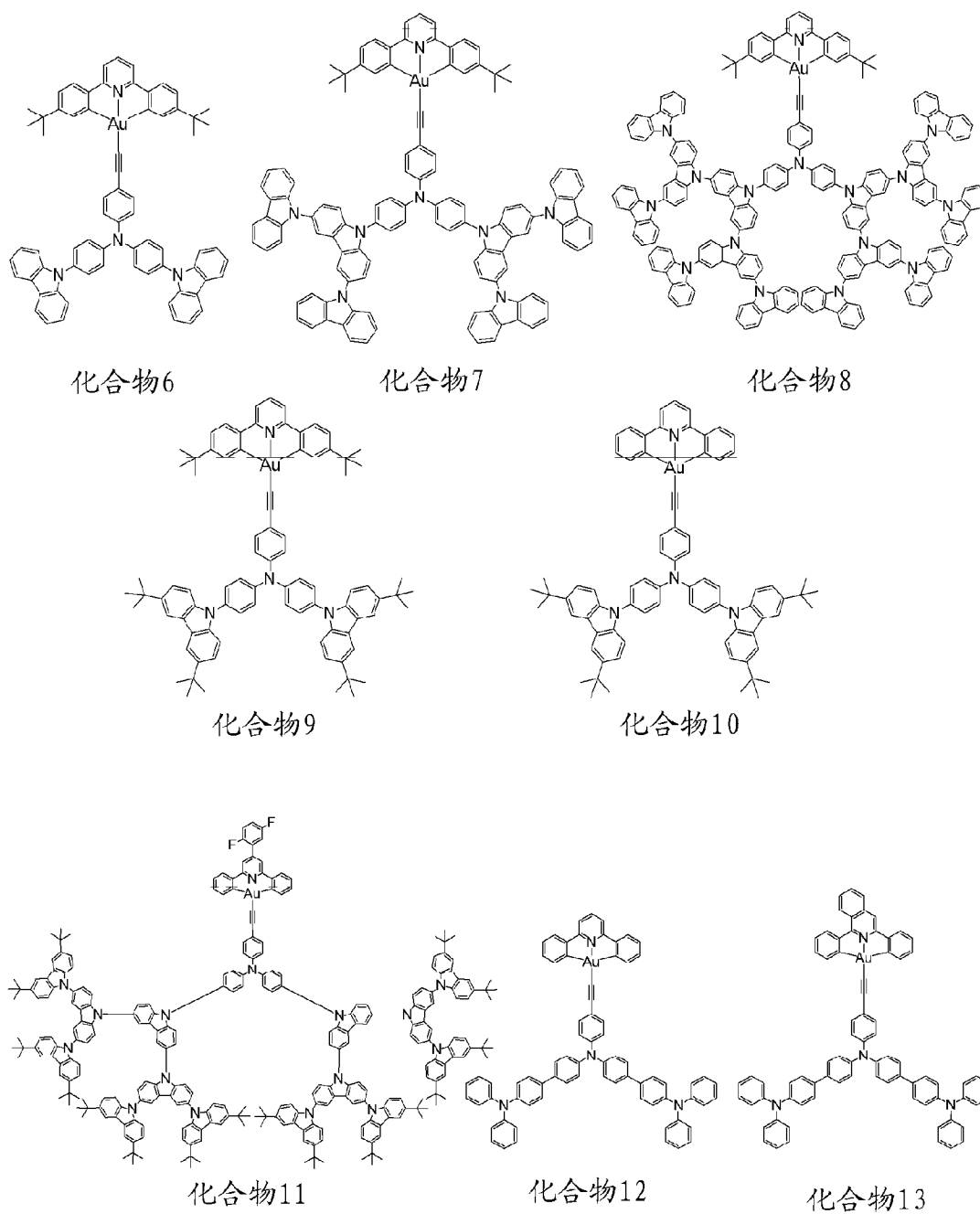


图 26b

专利名称(译)	用于有机发光器件的含发光金(III)化合物的树枝状聚合物及其制备		
公开(公告)号	CN104334681B	公开(公告)日	2016-11-09
申请号	CN201380011931.5	申请日	2013-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	香港大学		
申请(专利权)人(译)	香港大学		
当前申请(专利权)人(译)	香港大学		
[标]发明人	任咏华 邓敏聪 陈美仪 黄文忠		
发明人	任咏华 邓敏聪 陈美仪 黄文忠		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0084 C07F1/12 C07F7/0805 C07F7/0812 C09K11/06 C09K2211/188 G05D21/00 G06Q10/10 G06Q50/02 H01L51/0072 H01L51/0091 H01L51/0095 H01L51/5012		
代理人(译)	梁谋		
审查员(译)	张亚平		
优先权	61/605533 2012-03-01 US		
其他公开文献	CN104334681A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

含有配位到环金属化三齿金(III)化合物上的至少一个提供强 σ 键的基团的一类新型饱和或共轭树枝状聚合物，其具有通式(I)所示的化学结构：其中：(a)[Au]是环金属化三齿金(III)基团；(b)单元A是提供 σ 键化学基团；(c)单元B是包含树枝状聚合物的分支点的树突状结构的中心部分；(d)单元C是所述树枝状聚合物的任选表面基团或树突状结构；(e)n=0或1。

实施例3: 收率: 175毫克, 78%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , 298 K, 相对于 $-\text{Me}_4\text{Si}-$): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 24H), 4.96 (s, 12H), 5.53 (s, 2H), 6.41 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.56-6.68 (m, 19H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.61 (s, 1H). 正: FAB-MS: m/z 1137 $[\text{M}]^+$.
元素分析: 实测值(%): C, 70.51; H, 5.81; N, 3.44. 对 $\text{C}_{67}\text{H}_{66}\text{N}_3\text{O}_{11} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的计算值: C, 70.32; H, 5.72; N, 3.67.