



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809118 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200880109386. 2

(22) 申请日 2008. 09. 26

(30) 优先权数据

102007046445. 4 2007. 09. 28 DE

102008004471. 7 2008. 01. 15 DE

102008006113. 1 2008. 01. 25 DE

102008015940. 9 2008. 03. 27 DE

PCT/DE2008/000868 2008. 05. 20 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/DE2008/001588 2008. 09. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/039845 DE 2009. 04. 02

(73) 专利权人 奥斯拉姆奥普托半导体有限责任公司

地址 德国雷根斯堡

(72) 发明人 G·施米德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 石克虎 李连涛

(51) Int. Cl.

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20070048546 A1, 2007. 03. 01, 说明书第 [0022]—[0156] 段.

US 20060240282 A1, 2006. 10. 26, 说明书第 [0022]—[0053] 段.

John F. Berry et al.. “A hardwon dirhodium paddlewheel with guanidinate type(hpp) bridging ligands”. 《Dalton Transactions》. 2005, 第 23 卷第 3713—3715 页.

审查员 孙婧

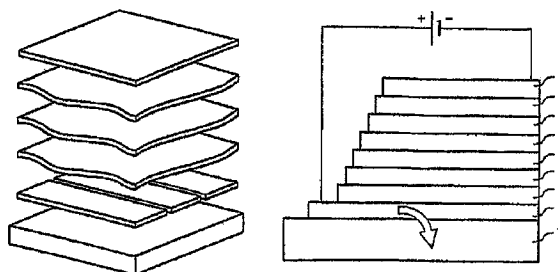
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

有机辐射发射构件

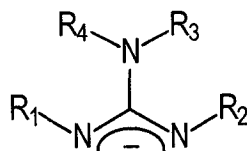
(57) 摘要

本发明涉及一种有机辐射发射构件如有机发光二极管 (OLED), 其包括至少两个电极层和位于它们之间的至少一个含磷光三重态发射体以及磷光金属配合物的有机自发射层。该辐射发射层含嵌于基质中的金属配合物, 优选为过渡金属配合物, 并含至少一个经取代的或未经取代的胍基配体。



1. 有机的辐射发射构件,其包括衬底(1)、至少一个下电极层(2)、至少一个有机的辐射发射层(5)和设置于其上的上电极层(9),其中,该辐射发射层(5)具有基质,在该基质中含至少一种辐射发射性金属配合物,该金属配合物具有至少一个经取代或未经取代的带胍-阴离子基团的胍基-配体,其中该胍-阴离子基团两次配位到在该金属配合物中所含的中心原子上,该中心原子选自 Ir、Pt、Au、Re、Rh、Ru、Os、Pd、Ag 和镧系元素,或者在至少双核的金属配合物中桥接至少两个金属原子,

其中所述胍-阴离子基团具有下面通式结构:



R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 能各自独立地为H,非支链的、支链的、稠合的和环状的烷基、芳族化合物、和杂环以及任选地完全或部分经取代的烷基、芳族化合物、和杂环,基团 R_1 和 R_4 和/或基团 R_2 和 R_3 和/或 R_3 和 R_4 能相互结合并表示亚烷基桥接,以致形成环,其中该烷基和亚烷基能含醚基、酯基、酰胺基、碳酸酯基。

2. 权利要求1的构件,其中,该构件在每一情况下在电极层之间除具有辐射发射层(5)外还具有一个或多个辅助层。

3. 权利要求1或2的构件,其中,该衬底(1)和该下电极层(2)是透明的。

4. 权利要求1的构件,其中,含于辐射发射层(5)中的金属配合物含至少一个 hpp- 配体作为胍基-配体。

5. 权利要求1的构件,其中,该胍基-配体的至少两个氮原子通过烃桥桥接,该烃桥是经取代或未经取代的和/或芳族的、稠合芳族的或非芳族的和/或杂环的。

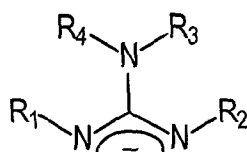
6. 权利要求1的构件,其中,该胍基-配体是双环的,且该双环体系含该胍-阴离子基团的N-原子。

7. 权利要求1的构件,其中,含于发射层中的金属配合物是同型的。

8. 权利要求1的构件,其发射深蓝色光、浅蓝色光和/或蓝绿色光。

9. 磷光金属配合物,其包含至少一个金属中心原子M和至少一个通过该金属中心原子M配位的经取代或未经取代的带胍-阴离子基团的胍基-配体以及至少一个其它配体作为共配体,该金属中心原子M选自 Ir、Pt、Au、Re、Ru、Os、Pd、Ag 和镧系元素,其中,该至少一个共配体经至少一个C原子、N原子、P原子、As原子、Sb原子、O原子、S原子和/或Se原子配位到该中心原子M上,其中该胍-阴离子基团两次配位到在金属配合物中存在的中心原子上或者在至少双核的金属配合物中桥接至少两个金属原子,

其中所述胍-阴离子基团具有下面通式结构:



R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 能各自独立地为H,非支链的、支链的、稠合的和环状的烷基、芳族化合物、和杂环以及任选地完全或部分经取代的烷基、芳族化合物和杂环,基团 R_1 和 R_4 和/或基团 R_2 和 R_3 和/或 R_3 和 R_4 能相互结合并表示亚烷基桥接,以致形成环,

其中该烷基和亚烷基能含醚基、酯基、酰胺基、碳酸酯基。

10. 权利要求 9 的化合物, 其中, 该胍基-配体是双环的, 且该双环体系含该胍-阴离子基团的 N- 原子。

11. 权利要求 9 的化合物, 其中, 至少一个共配体是双齿的或多齿的。

有机辐射发射构件

[0001] 本发明涉及一种有机辐射发射 (strahlungsemitterend) 构件如有机发光二极管 (OLED), 其包括至少两个电极层和它们之间的至少一个含三重态发射体的有机辐射发射层以及适于此的磷光金属配合物。

[0002] 该专利申请要求德国专利申请 10 2007 046 445.4、10 2008 0159 40.9、10 2008 006 113.1 和 10 2008 004 471.7 的优先权, 其公开内容通过参考形式引入本文中。该专利申请还要求国际专利申请 PCT/DE2008/000868 的优先权, 其中涉及含胍阴离子的配合物或具有含阴离子的胍基的配体的配合物的公开内容通过参考形式引入本文中。

[0003] 现有技术提供了大量发红光和 / 或绿光的 OLED。辐射和可接受深蓝、浅蓝和 / 或蓝绿光的 OLED 由于经济上有利的寿命而是难得的。

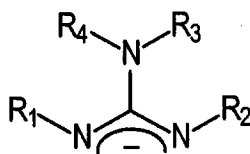
[0004] Cotton 等指出, hpp- 配体 (1,3,4,6,7,8- 六氢 -2H- 嘧啶并 [1,2-a] 嘧啶的阴离子 = Hhpp) 具有通过其极高的碱性来稳定处于高氧化态的配合物的特别能力 (F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. C. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9249-9256, 以及 Tab. 3, 来自 F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. van Dom, C. C. Wilkinson; , , Closed-Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium “, Science 卷 298 (2002) 1971.)。

[0005] 本发明的目的在于提供一种改进型的 OLED。

[0006] 本发明的主题在于一种辐射发射的有机构件, 其具有衬底、至一层下电极层、至少一个有机的辐射发射层和其上的至少一个上电极层, 其中在发射层中, 在基质中含至少一种辐射发射性金属配合物, 该金属配合物具有至少一个经胍 - 阴离子 - 基团配位于中心原子的配体。下面这种为胍 - 阴离子或含阴离子的胍基的配体也被称为胍基 (Guanidinat) 配体。

[0007] 有利的是该嵌入发射层基质中的金属配合物含至少一个其含由胍衍生的阴离子结构单元, 即下列胍 - 阴离子基团, 的阴离子配体:

[0008]



[0009] 该胍基配体可以是经取代的或未经取代的。

[0010] 由上述的 Cotton 等人的科学论文还已知其它具有低的电离焓的金属配合物。这类金属配合物至今用于有机半导体材料的 n- 掺杂。在取自 Cotton 等人的所述文章的下表中示出其上键合有所谓“hpp”配体、“桨轮”配体的这类金属配合物的选择实例。

[0011] 表 3: 低于 5eV 的原子和化学制备和分离的分子的第一电离。文中讨论了以分子束技术检测的瞬态和低温态物种。所有的双核分子具有闭壳层单重态 (singlet) $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ 构型。

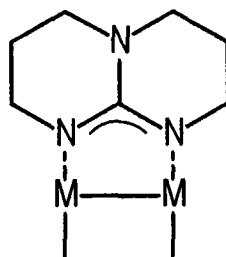
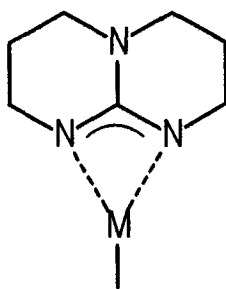
分子或原子	自旋态	IE (eV)	类型	参考文献
$W_2(hpp)_4$		3.514	起始	本工作
$W_2(hpp)_4$		3.76	垂直	本工作
Cs	二重态	3.89	原子	(3, 22, 23)
$(\eta^5-C_6Et_5)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	二重态	3.95	起始	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.01	起始	本工作
Fr	二重态	4.07	原子	(22, 23)
Rb	二重态	4.18	原子	(3, 22, 23)
$(\eta^5-C_6Et_5)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	二重态	4.21	垂直	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.33	垂直	本工作
K	二重态	4.34	原子	(3, 22, 23)
$Cp(\eta^6-C_6Et_5)Fe$	二重态	4.54	垂直	(24)
$Cp(\eta^6-C_5Me_5)Fe$	二重态	4.68	垂直	(24)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Co$	二重态	4.71	垂直	(25)
$Cp(\eta^6-C_6H_3(CMe_3)_3)Fe$	二重态	4.74	垂直	(24)
$Cr_2(hpp)_4$		4.76	起始	本工作
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Co$	二重态	4.89	垂直	(26)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr$	三重态	4.93	垂直	(25)
$Cr_2(hpp)_4$		5.00	垂直	本工作

[0013] 令人意外地表明,具有那里所公开的“hpp”-配体的金属配合物和通常具有胍基-配体的金属配合物在有机发光二极管的发射体系或发射层中导致有效的短波发射,并也表现出足够的稳定性。该发射体例如适于红光辐射、橙光辐射、黄光辐射、绿光辐射、蓝光辐射和紫光辐射的发射。特别也要提及发射深蓝光(小于约450nm)、浅蓝光(约450nm-500nm)和/或蓝绿光(大于约500nm)的发射体。在这些金属配合物中,除含上述的胍基-配体外还可含一个或多个(相同的或不同的)其它配体(下面称为共配体)。

[0014] 有利的是,该金属配合物含过渡金属原子或镧系元素作为中心原子,特别是元素周期表中的第7、8、9、10或11族的过渡金属,优选Ir、Pt、Au、Re、Rh、Ru、Os、Pd、Ag、Zn;特别优选是铱、铂和金。其中也可键合多于一个经取代或未经取代的胍基-配体。

[0015] 下面以hpp-配体示例性示出根据本发明可能的该胍基-配体在金属中心上的键合可能性。该配体可仅配位到金属中心上或起桥接作用。在本发明意义上,也可是混合的变型方案,其中hpp-配体呈双齿键合在第一金属原子上,而另一桥接在第一金属原子和第二金属原子上。

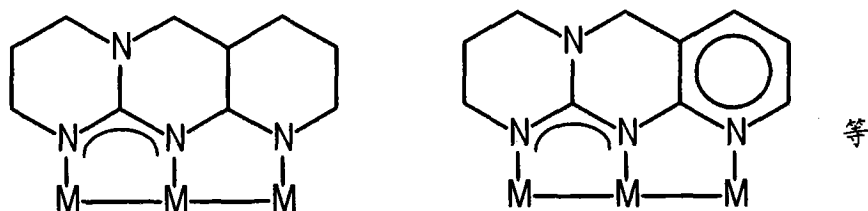
[0016]



[0017] 其它的配体

其它的配体

[0018]



[0019] 该金属原子的配位层可能通过另外的任意共配体,特别是也由胍结构衍生的配体补足。

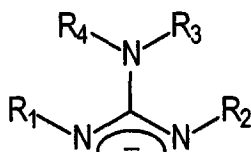
[0020] 按本发明,不仅含 hpp- 配体的配合物本身在辐射发射体构件的发射层中经证实是有利的,而且具有以各种方式改性的胍基基础结构的配体也是特别有利的。

[0021] 至今,所述胍基-配体未用于发射体体系,因为存在一种科学上的见解,即非完全共轭 (nicht voll durchkonjugiert) 的配体如含胍基的配体不适合于发射体体系。完全共轭的 (voll durchkonjugiert) 配体在此意指含至少一种芳族化合物和 / 或多个共轭双键的配体。

[0022] 与此不同,按本发明证实,胍基-配体可在有机金属磷光发射体中起稳定作用,虽然在其中不存在共轭体系 (durchkonjugiertes System)。因此,本发明的胍基-配合物的发射波长也可由共配体确定。此外还证实,胍基-配体使得发射性配合物相对于电子稳定。该胍基-配体还可含继续配位到另外的金属原子上的其它取代基。然后形成多核配合物。

[0023] 所以在嵌入发射层的基质中的金属配合物含至少一个具有下列通式结构的阴离子配体:

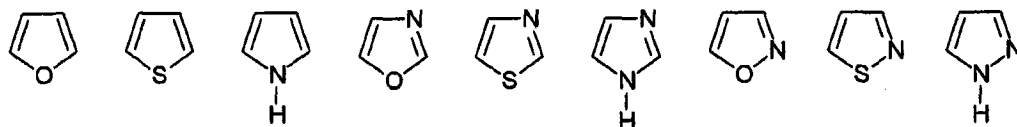
[0024]



[0025] 通过改变残基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可产生适于本发明构件中的发射体体系各类配体。 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可各自独立地为 H, 非支链的 (如甲基、乙基)、支链的、稠合的 (如十氢萘基) 和环状的 (如环己基) 烷基、芳基、芳族化合物、稠合的芳族化合物、杂环和稠合的杂环以及任选地完全或部分经取代的烷基、芳族化合物、稠合的芳族化合物、杂环和稠合的杂环。

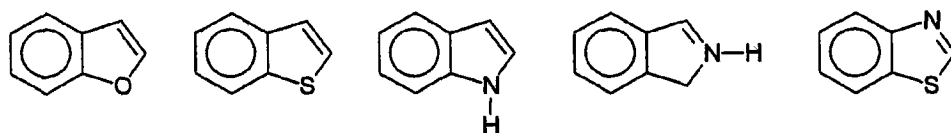
[0026] 此外,基团 R_1 和 R_4 和 / 或基团 R_2 和 R_3 (和任选地还有 R_3 和 R_4) 可相互结合,特别是表示亚烷基桥接,以致形成环,特别可以是 5- 元环或 6- 元环。该烷基和亚烷基可含醚基 (乙氧基、甲氧基、丙氧基等)、酯基、酰胺基、碳酸酯基等。如上所述的, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 不限于饱和体系,而可含有或表示下列残基:经取代或未经取代的芳族化合物或杂环。作为芳族化合物特别要提及:苯基、联苯基、萘基、菲基等或苝基等。可用的杂环的汇总如下:

[0027]

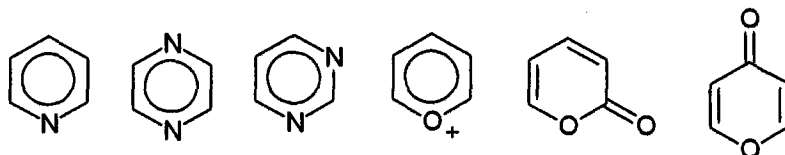


[0028] 呋喃 噻吩 吡咯 噁唑 噻唑 咪唑 异噁唑 异噻唑 吡唑

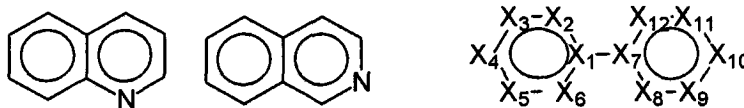
[0029]



[0030] 苯并 [b] 呋喃 苯并 [b] 噻吩 吲哚 2H- 异吲哚 苯并噁唑
[0031]



[0032] 吡啶 吡嗪 嘧啶 吡啶鎓 α - 吡喃酮 γ - 吡喃酮
[0033]



[0034] 喹啉 异喹啉 联吡啶和衍生物 (0-2) (/ 环 = N)

[0035] 这仅是可用作残基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 或用作该残基的成份的经取代或未经取代的杂环的选择列表。为简单起见仅示出基本单元。键合至配体可在该基体的各可键合的位置或在连接基上实现。此外,所述残基本身还可例如通过吸电子的或斥电子的基团取代。

[0036] 作为共配体可用至今在有机自发射构件如 OLED (有机发光二极管) 中用作发射体的或被描述为适用于发射体的配合物中的所有的配体和配体体系。原则上,基本单齿型的、双齿型的或多齿型的经 C 原子、N 原子、P 原子、As 原子、Sb 原子、O 原子、S 原子和 / 或 Se 原子配位到中心原子的共配体均适用。共配体的一些已知的实例参见例如 W02005097942A1、W02006013738A1、W02006098120A1、W02006008976A1、W02005097943A1 或 US 6, 902, 830、US 7, 001, 536、US 6, 830, 828。因此,根据本发明大量的至少双齿的配体特别适合作共配体用于有机发光二极管的发射体中,该共配体经 C- 原子和 N- 原子或经两个 N- 原子配位至金属原子 (例如: 2- 苯基吡啶或 2- 苯基咪唑)。

[0037] 经在双 (2,4- 二氟苯基-2- 吡啶基)- 铱 (III)- 吡啶甲酸盐 (picolinate) (FIrPic) 或双 (2,4- 二氟苯基吡啶 (pyridinato))- 四 (1- 吡唑基) 硼酸铱 (III) (FIr6) 中的苯基吡啶- 配体的氟化得到的配体也适合作共配体。该氟化使发射朝较短波长方向移动。此外,卡宾配体也适用 (W0200519373 或 EP1692244B1); 通过增加电子密度产生发射深蓝光的电子结构。

[0038] 前面关于共配体所提及的文献的内容,特别是涉及该共配体的结构和合成的内容,在此通过参考成为本说明书的公开内容的组成部分。在所提及的专利中的所有化合物均包括在本发明申请中,只要其通过所要求保护的变型方案满足所述条件即可。

[0039] 与仅含共配体的金属配合物不同,本发明的含有经其中所含的胍- 阴离子基团配位于中心原子上的配体的配合物具有改进的稳定性和更易达到的性质。

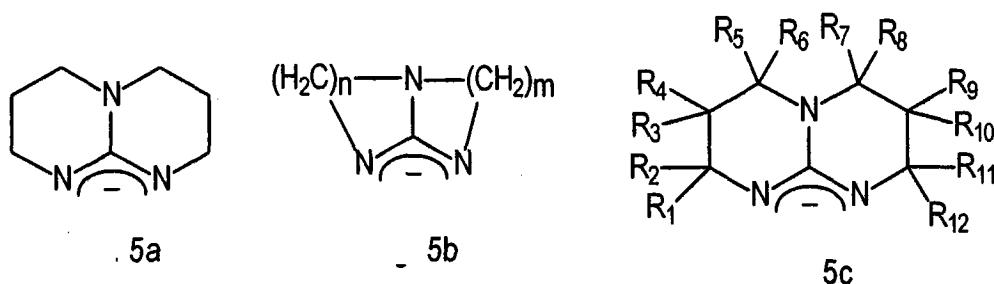
[0040] 优选的是,在同型 (homoleptisch) 或混合型 (heteroleptisch) 有机金属配合物中通过经其中所含的胍- 阴离子基团配位于中心原子上的配体稳定了至少一个中心原子特别是呈氧化态的中心原子即 Ir(III)、Pt(II) 和 / 或 Au(I), 该配合物只要其含前面给出的共配体,则其发射光谱向更短的发射波长方向迁移和 / 或在制成的 OLED- 构件中增加了

对电子的稳定性。

[0041] 下面为说明起见提出一些示例性的适用的胍基 - 配体：

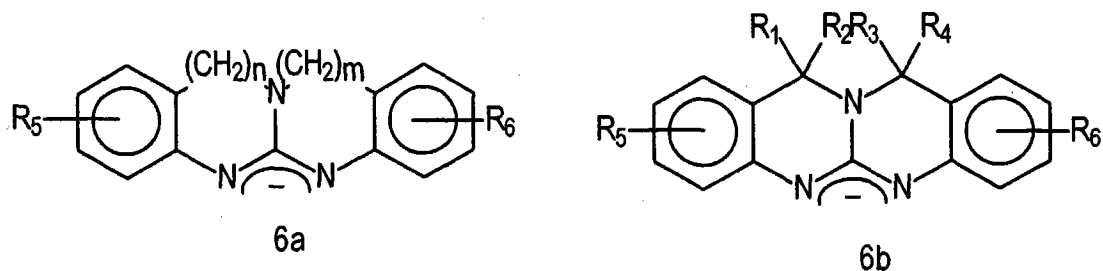
[0042] 该 hpp⁻ 阴离子本身（下面用 5a 表示）是特别优选的。彼此连接氮原子的两个桥接的长度可彼此独立地改变（下面用 5b 表示）。其中 n 或 m 是整数，其可独立地在 1-10 中选择，其中 n 和 / 或 m 优选为 2, 3 或 4。下面以 5c 表示的结构示例性地示出 n 和 m = 3 的桥接的胍基本结构。取代基 R₁-R₁₂ 可以是相同的或不同的，并具有与取代基 R₁-R₄ 的在前面对胍基 - 配体的通式结构所定义的意义。与其不同的是，在结构 5c 中，每两个取代基一并连接相邻的碳原子并特别表示亚烷基桥，以致形成单环、双环或多环，其特别可以彼此独立地为 5- 元环或 6- 元环。

[0043]



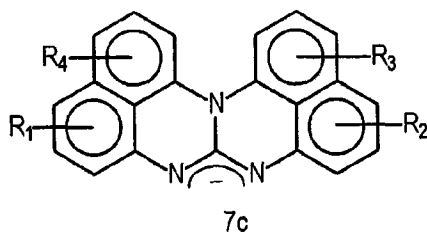
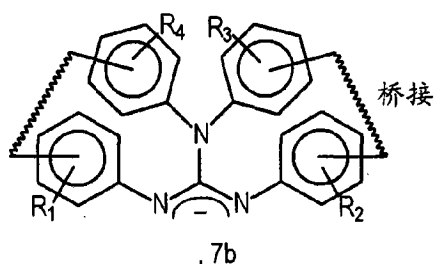
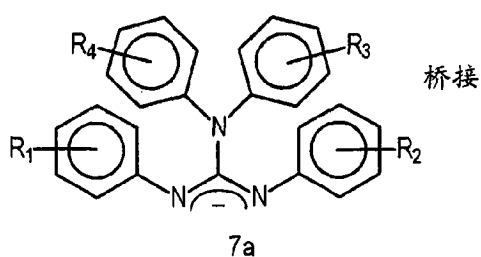
[0044] 此外，下面的结构 6a 和 6b 的化合物也是适用的；其示出含配位的芳族环状系统的衍生物。特别优选是 n = 0, 1, 2 和 m = 0, 1, 2。在结构 6b 中的取代基 R₁-R₄ 可以是相同的或不同的，且其具有与取代基 R₁-R₄ 在前面对胍基 - 配体的通式结构所定义的同意义。此外如那儿所定义的，在结构 6b 中，该取代基 R₁ 或 R₂ 与取代基 R₃ 或 R₄ 相连，特别是表示亚烷基桥接，以致形成环，其特别可能是 5- 元环或 6- 元环。在结构 6a 和 6b 中的取代基 R₅ 和 R₆ 代表完全的取代模式，其也可由多个各具有残基 R₁-R₄ 的前述意义的单独取代基所构成。

[0045]



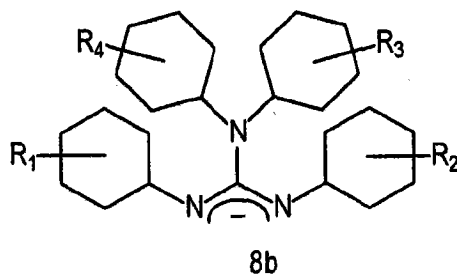
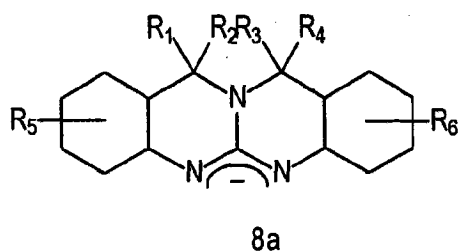
[0046] 此外，下面的结构 7a-c 的化合物也是适用的。其示出含芳族取代基的具有中心胍核的不同配体。其可能呈单个 (7a) 排列，桥接排列，其中不仅可在各种芳族取代基之间存在桥接 (7b)，而且可在两个键合至芳族取代基上的取代基 R_x 之间存在桥接，或可能呈配位 (7c) 排列。R_x (x = 1-4) 可以是相同的或不同的，并总是代表一个或多个键合至环上的取代基，该取代基如在前面对胍基 - 配体的通式结构所定义的。

[0047]

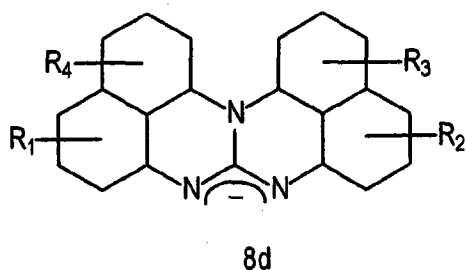
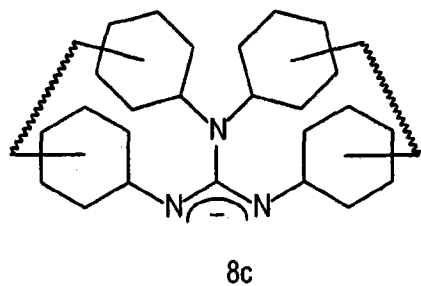


[0048] 此外,下列结构 8a-8d 和 9a-9h 的化合物也是适用的。结构 8a-8d 示出含饱和的环状系统或取代基的胍衍生物。其中 R_x ($x = 1-4$) 可以是相同的或不同的,并总是代表一个或多个键合至环上的取代基,该取代基如在前面对胍基-配体的通式结构所定义的。

[0049]

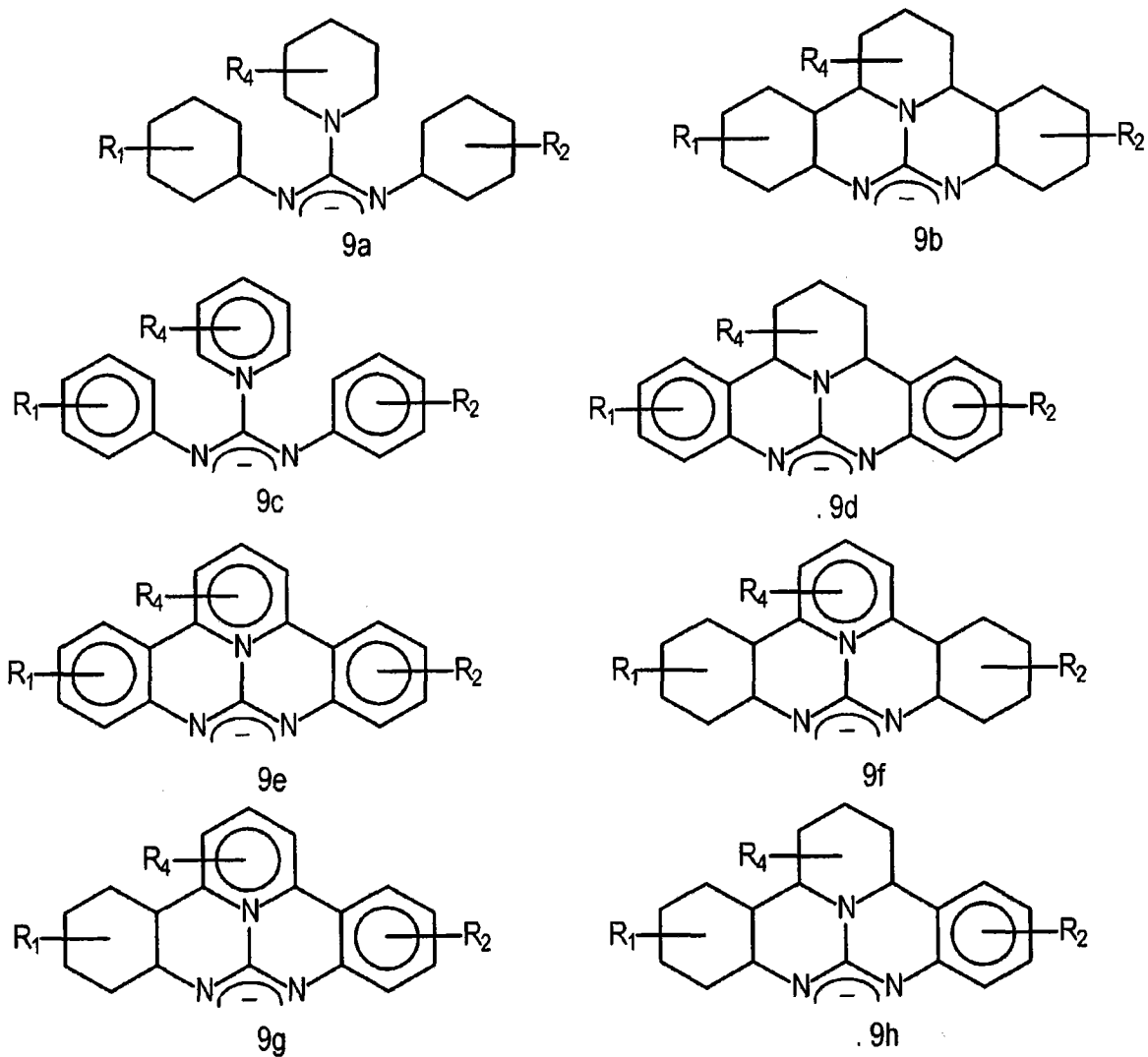


[0050]



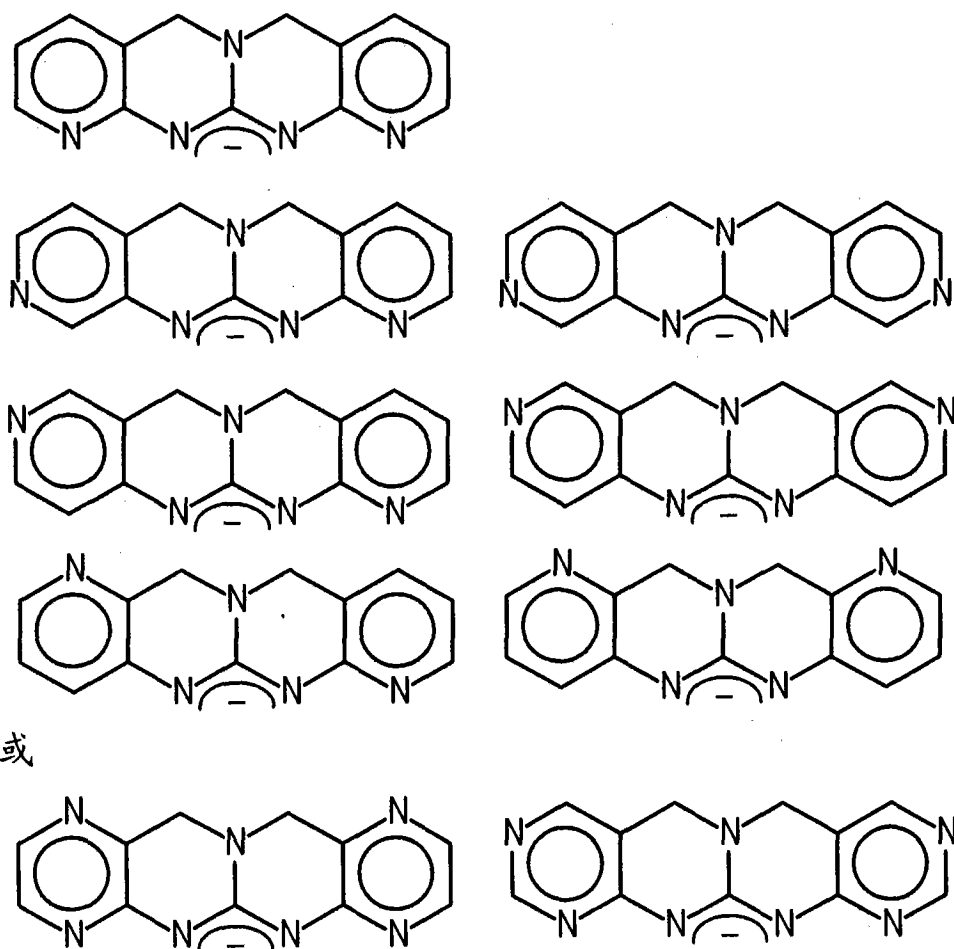
[0051] 结构 9a-9h 示出结构 7a-d 和 8a-d 的混合或高度稠合的变型方案。

[0052]



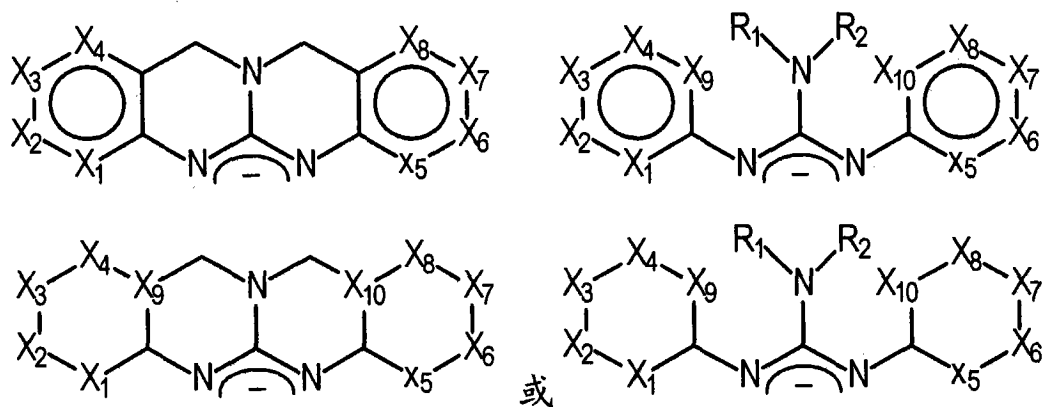
[0053] 在本发明范围内,含有其它杂环取代基(芳族或脂族)的胍衍生物也是适用的。下面衍生出一些结构式,其示出含稠合的六元环的胍衍生物。在芳族环情况下, X_1-X_{10} 可彼此独立地为C-H或C-R或N。在脂族环情况下, X_1-X_{10} 可彼此独立地为 CH_2 、 $-C-HR$ 或 $C-R_1R_2$ 或N或NH或NR。残基R或 R_1 或 R_2 可以是各自相同的或不同的,并表示如在前面对胍基-配体的通式结构所定义的取代基。

[0054]



[0055] 通常为

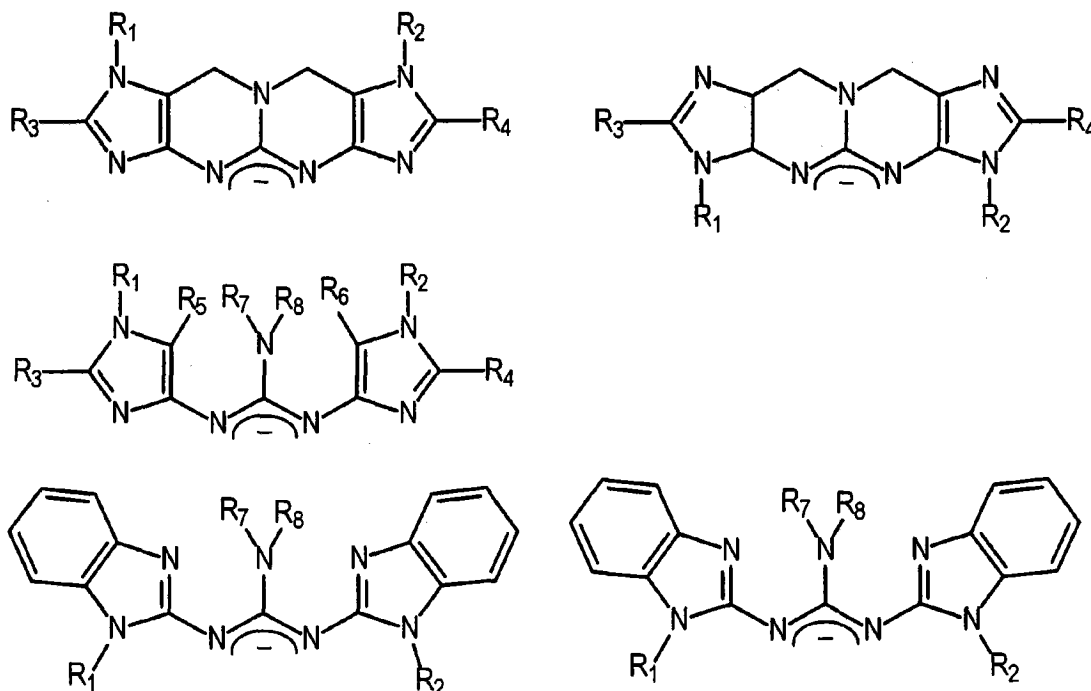
[0056]



[0057] 以类似的方式,该前述的含稠合的喹啉基和异喹啉基的胍衍生物的代表物也是适用的。此外,其中该前述的芳族环也被氢化和/或由一个或多个取代基R取代的胍衍生物也是适用的(残基R可以是相同的或不同的,并表示如在前面对胍基-配体的通式结构所定义的取代基)。

[0058] 最后,下列结构(具有咪唑或苯并咪唑取代基)的胍衍生物也是适用的。取代基 R_1 - R_8 可以是相同的或不同的,并表示如在前面对胍-阴离子基团所定义的取代基。但如果至少 R_1 或 $R_2 = H$,则存在通过进一步脱质子化产生带两个负电荷的配体系统的可能性。以类似方式,含吡唑基的胍衍生物也是适用的。

[0059]



[0060] 此外,在本发明范围内,下列含胍基础结构的配体也是适用的,该配体还含 P、S、O、As、Sb、F 或有机金属取代基如二茂铁基、酞菁基(其中该中心原子可以是 Zn、Fe、Ni 等)。

[0061] 本发明首次成功鉴定了可用于增加有机金属磷光发射体中特别是三重态发射体中的稳定性的结构单元。本发明的配体含可以以不同的方式配位到金属原子上的胍衍生物的阴离子。该阴离子配体通过相应的含胍单元的中性配体的脱质子化制备。该配体系统可含另外的继续配位到其它金属原子上的取代基。

[0062] 下面以附图和工作实施例详述本发明：

[0063] 图 1 示出辐射发射构件的示意性侧视图。

[0064] 图 2a 至 c 示出各种金属配合物的光致发光光谱。

[0065] 图 1 示出有机自发射构件的示意性层结构。由下向上实现下面的层结构：

[0066] 位于最下面的是衬底 1,例如其可以是透明的并可由玻璃制成。位于其上的是下电极层 2,该电极层例如可以是透明的导电氧化物如氧化锌、氧化锡、氧化镉、氧化钛、氧化铟或氧化锡铟(ITO)。在该电极层 2 上面是空穴注入层 3,其上再配置空穴传输层 4,和在其上面是有机活性层即发射层 5。在发射层 5 上面是空穴阻挡层 6,其上为电子传输层 7,最后是含毗邻的上电极 9 的电子注入层 8,该上电极 9 例如是金属电极或其它透明电极,如由前述的透明导电氧化物制成。

[0067] 在上电极和下电极之间施加电压时,电流流过该构件,并在有机活性层 5 中释出光子,该光子以光的形式经下电极 2 和衬底 1 离开该构件。

[0068] 在发射层 5 中,按本发明在基质中配备有其电离电位小于 / 等于 5eV 的金属配合物。特别是配备有本发明的具有至少一个如下配体的金属配合物,该配体经胍-阴离子基团共配位于中心原子上。

[0069] 这类辐射发射构件的制备可如下进行：

[0070] 借助于 HF- 溅射首先在玻璃板上淀积 ITO- 层作为阳极。为淀积其它的功能层,将该衬底送入接受器中;该接受器包含一个或多个源,在源中可使有机材料(用于制备辐射

发射设备的各功能层,如发射体材料或 p- 掺杂剂或 n- 掺杂剂) 蒸发。此外,配备有一个或多个用于加入一种或多种不同的基质材料的源。为形成空穴注入层,由含基质材料的源和含 p- 掺杂剂的源在玻璃板上用阳极共同淀积。相应地共同淀积针对空穴传输层的掺杂剂和基质材料。接着共同淀积基质材料和本发明的金属配合物和任选的其它发磷光的化合物,由此制得该发射层。其它所含的层如阻挡层、电子传输层和电子注入层以类似方式淀积。最后形成 150nm 厚的铝层作为反射电极。

[0071] 下面给出制备过渡配合物的工作实施例。

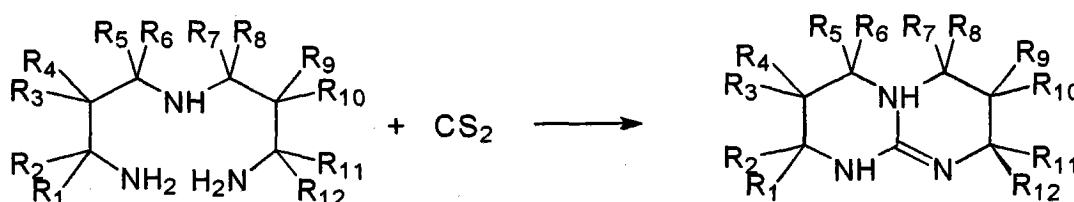
[0072] 胍衍生物例如可按 Dalton Trans., 2006, 46234631, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 5493-5500 以及 Inorg. Chem 1997, 36, 867 和按 WO 2005/086251A2、US 4, 797, 487 和 EP 0 198 680 A1 合成。这类合成所需的三胺 (Triamine) 例如可按 FI 82445 制得。该制备方法全部以参考形式引入本文。

[0073] 1. 制备双环的胍衍生物的一般规程:

[0074] 将 100mmol 二硫化碳加到于 150ml 对二甲苯中的 100mmol 三胺溶液中。接着将所得混合物在回流下加热这样长的时间:直到不再形成硫化氢(约 10 天)。该双环胍可借助于二甲苯溶液的冷却而结晶和通常也可经升华而净化。

[0075] 下面按经取代的或未经取代的 N-3- 氨丙基 -1,3- 丙二胺示出该合成:

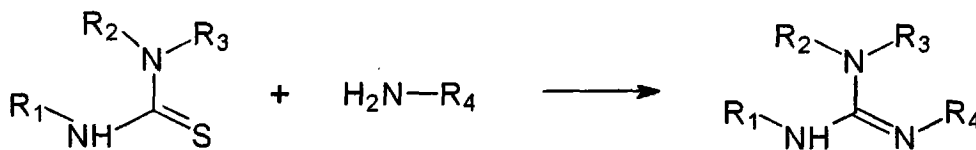
[0076]



[0077] 2. 制备单环或无环的胍衍生物的一般规程:

[0078] 将 100mmol 硫脲衍生物加到于 150ml 对二甲苯中的 100mmol 伯胺溶液中。接着将所得混合物在回流下加热这样长的时间:直到不再形成硫化氢(约 10 天)。该所得的胍衍生物可借助于二甲苯 - 溶液的冷却而结晶和通常也可经升华而净化:

[0079]



[0080] 3. 制备含胍基 - 配体的配合物的一般规程:

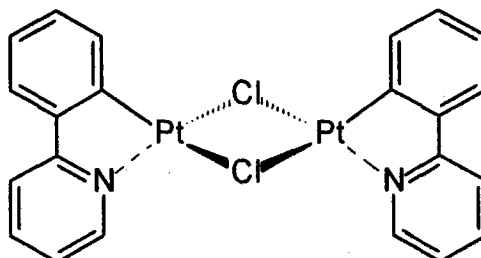
[0081] 将 1mmol 式为 $L^1_k L^2_m MX_n$ 或式为 $[L^1_k L^2_{m-1} MX_n]_2$ 的金属盐悬浮于 20ml 二氯甲烷或 20ml 四氢呋喃中,并冷却到 -70°C 。此外,各 $n \times 1\text{mmol}$ 甲醇钠(或是丁基锂)和 $n \times 1\text{mmol}$ 胍衍生物悬浮于 40ml 二氯甲烷中(这里 n 相应于待配位的胍基 - 配体的数),并同样冷却到 -70°C 。将该悬浮液慢慢滴加到该金属盐的悬浮液中。该反应混合物在室温下搅拌 48 小时。接着经玻璃料过滤并用二氯甲烷洗涤。滤液经浓缩并在真空中干燥。任选地,所得的胍基 - 配合物可经戊烷洗涤而净化。

[0082] 在所述的金属配合物式中, L^1 表示任意的配体; k 相应于配位至每个金属的 L^1 - 配

体数,并且也可以是0; L^2 表示任意的在与胍基-配体反应经脱去的中性配体(如 C_2H_4 -配体); m 表示配位至每个金属的 L^2 -配体数且 >0 ,对于单齿中性配体(如 C_2H_4)而言,满足 $m-1=n$;X是卤素-配体或另外的简单的负电荷配体(如羧酸根配体如乙酸根); n 表示待配位的胍基-配体数或配体X数。

[0083] 4. 二(μ -氯)-双[(苯基-吡啶并)铂(II)] = 化合物1的合成:

[0084]



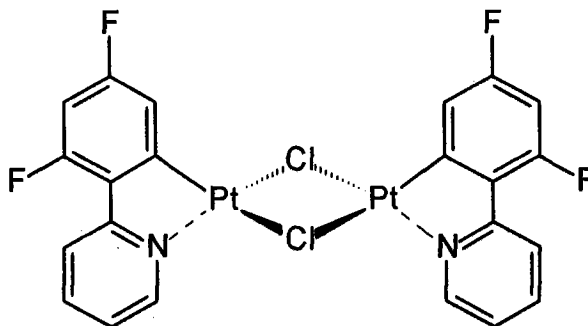
[0085] 化合物1

[0086] 将12mmol(4.98g)四氯铂酸钾溶于24ml经脱气的热水中,并在强烈搅拌下再冷却。这时四氯铂酸钾作为细悬浮物析出。向该悬浮液中滴加在72ml乙氧基乙醇中的12mmol(1.86g)苯基吡啶溶液。该悬浮液在70℃加热,越来越多地形成暗绿色沉淀。该悬浮液用30ml水作下层以沉淀粗产物,并在约2小时后进行搅拌。该粗产物经抽吸过滤并用水/乙醇混合物(10:1)多次洗涤。此状态下该产物是空气稳定的。接着在真空中干燥约20小时,对不同批料,在固体中依杂质含量显示出黄色至绿色。但该粗产物可在不经进一步净化而用于下列试验。

[0087] 产率:3.56g(77.2%)

[0088] 5. 二(μ -氯)-双[(2,4-二氟-苯基-吡啶并)铂(II)] = 化合物2的合成:

[0089]



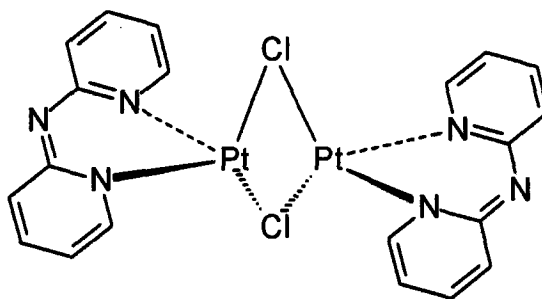
[0090] 化合物2

[0091] 将7.23mmol(3g)四氯铂酸钾溶于14ml经脱气的热水中,并在强烈搅拌下再冷却到30℃。这时四氯铂酸钾作为细悬浮物析出。向该悬浮液中滴加在42ml乙氧基乙醇中的7.23mmol(1.387g)2,4-二氟-苯基吡啶的溶液。该悬浮液在70℃加热约20小时,期间越来越多地形成暗绿色沉淀。该悬浮液在冷却到室温后用30ml水作下层以沉淀粗产物,并在约2小时后进行搅拌。该黄绿色粗产物经抽吸过滤并用水/乙醇混合物(10:1)多次洗涤。在干燥器中于真空下干燥约20小时。

[0092] 产率:2.36g(78%)

[0093] 6. 二(μ -氯)-双[(二-吡啶氨基)铂(II)] = 化合物3的合成:

[0094]



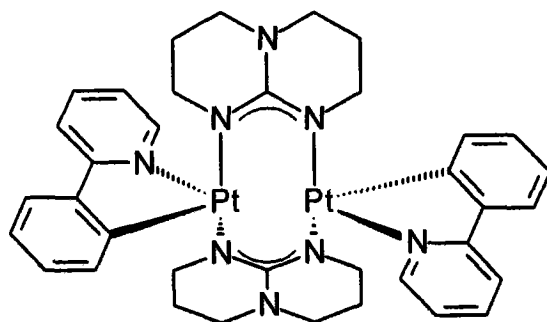
[0095] 化合物 3

[0096] 将 3mmol (1.245g) 四氯铂酸钾溶于 6ml 经脱气的热水中,并在强烈搅拌下再冷却到 30℃。这时四氯铂酸钾作为细悬浮物析出。向该悬浮液中缓慢滴加在 45ml 乙氧基乙醇中的 3mmol (0.514g) 二吡啶胺溶液。该悬浮液在 70℃加热约 20 小时,越来越多地形成淡黄色的沉淀。该悬浮液在冷却到室温后用 40ml 水作下层以沉淀粗产物,并在约 2 小时后进行搅拌。该粗产物经抽吸过滤并用水 / 乙醇混合物 (10 : 1) 多次洗涤。在干燥器中于真空下干燥约 20 小时。

[0097] 产率 :1g (83%)

[0098] 7. 二 (μ-hpp)-双 [(苯基-吡啶并) 铂 (II)] = 化合物 4 的合成 :

[0099]



[0100] 化合物 4

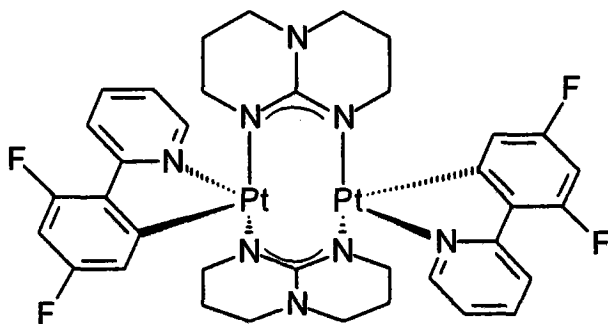
[0101] 将 0.39mmol (0.3g) 二 (μ-氯)-双 [(苯基-吡啶并) 铂 (II)] 悬浮于 25ml 二氯甲烷中。同时将 0.78mmol (108.6mg) Hhpp 和 0.78mmol (42.13mg) 甲醇钠悬浮于 20ml 二氯甲烷中。该两悬浮液在搅拌下冷却到 -70℃,然后将 Hhpp- 悬浮液加到二 (μ-氯)-双 [(苯基-吡啶并) 铂 (II)] 悬浮液中。该混合物在室温下搅拌约 48 小时。经 48 小时后,该混合物经 P4- 玻璃料过滤,并用二氯甲烷多次洗涤。该溶液在真空中经浓缩。接着用戊烷洗涤该物质。在光致发光谱中,该戊烷萃取物显示出与经洗涤过的产物相同的结果。

[0102] 产率 :实际上是定量的

[0103] 在图 2a 中示出该化合物 8 的光致发光谱,其在 498nm 和 531nm 处有最大发射。

[0104] 8. 二 (μ-hpp)-双 [(2,4-二氟-苯基-吡啶并) 铂 (II)] = 化合物 5 的合成 :

[0105]



[0106] 化合物 5

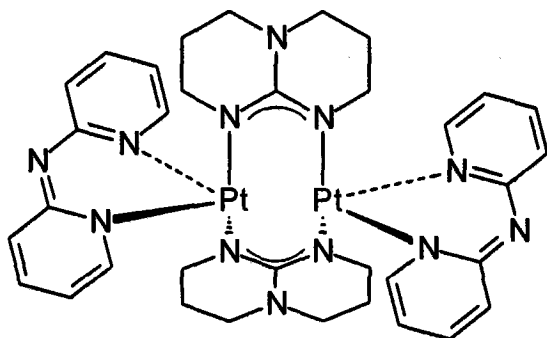
[0107] 将 1.19mmol (1g) 二(μ-氯)-双[(2,4-二氟-苯基-吡啶并)铂(II)](化合物 2) 悬浮于 20ml 二氯甲烷中,并冷却到 -70℃。向其中慢慢滴加由 2.377mmol (128.4mg) 甲醇钠和 2.377mmol (330.9mg) Hhpp 组成、并悬浮于 40ml 二氯甲烷中且也冷却到 -70℃ 的混合物。该淡绿色的反应混合物在室温下搅拌约 48 小时,这时该混合物变成淡褐色。接着经玻璃料过滤,并用二氯甲烷洗涤。该滤液经浓缩,得到淡褐色-米色产物。用乙醚溶出的级分产生与粗产物相同的光致发光谱。

[0108] 产率:实际上是定量的

[0109] 在图 2b 中示出该化合物 9 的光致发光谱,其在 473nm 和 501nm 处有最大发射。

[0110] 9. 二(μ-hpp)-双[(二吡啶氨基)铂(II)] = 化合物 6 的合成:

[0111]



[0112] 化合物 6

[0113] 将 1.25mmol (1g) 二(μ-氯)-双[(二-吡啶氨基)铂(II)](化合物 3) 悬浮于 10ml 二氯甲烷中,并冷却到 -70℃。向其中慢慢滴加由 2.496mmol (134.8mg) 甲醇钠和 2.496mmol (347.4mg) Hhpp 组成的、并悬浮于 35ml 二氯甲烷中且也冷却到 -70℃ 的混合物。这时该混合物变成黄色。在室温下搅拌 48 小时使其反应。然后经 P4 玻璃料过滤该物质,并用二氯甲烷多次洗涤。该滤液经浓缩,并在真空中干燥。

[0114] 产率:1.04g (83%)

[0115] 在图 2c 中示出该化合物 10 的光致发光谱,其在 463nm 处有最大发射。

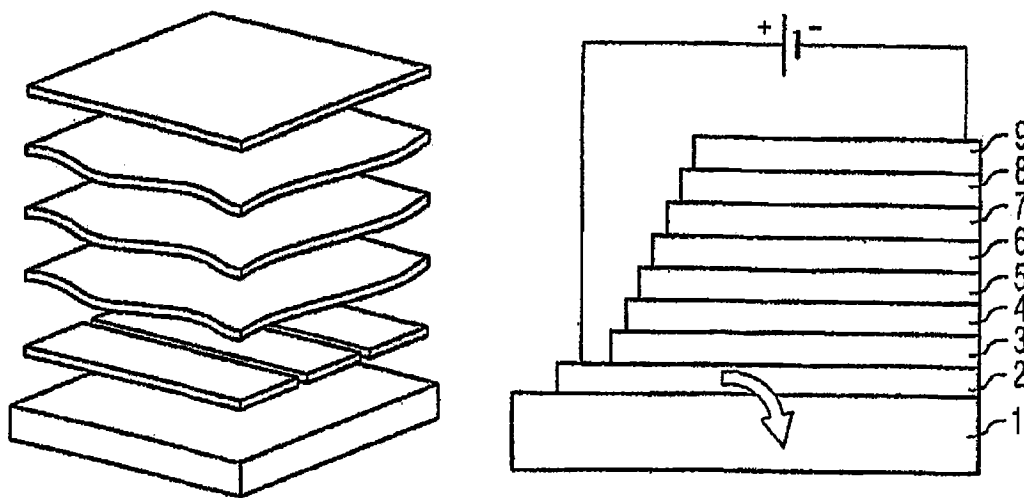


图 1

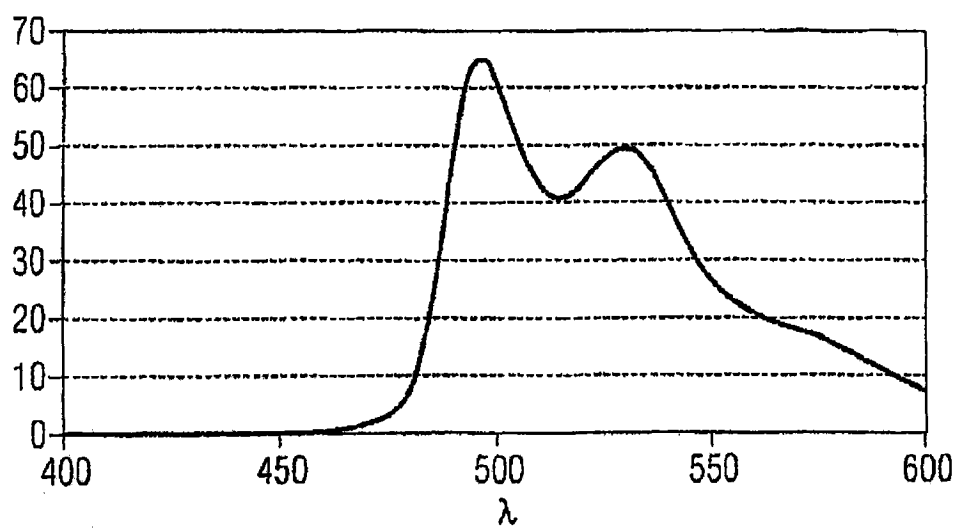


图 2a

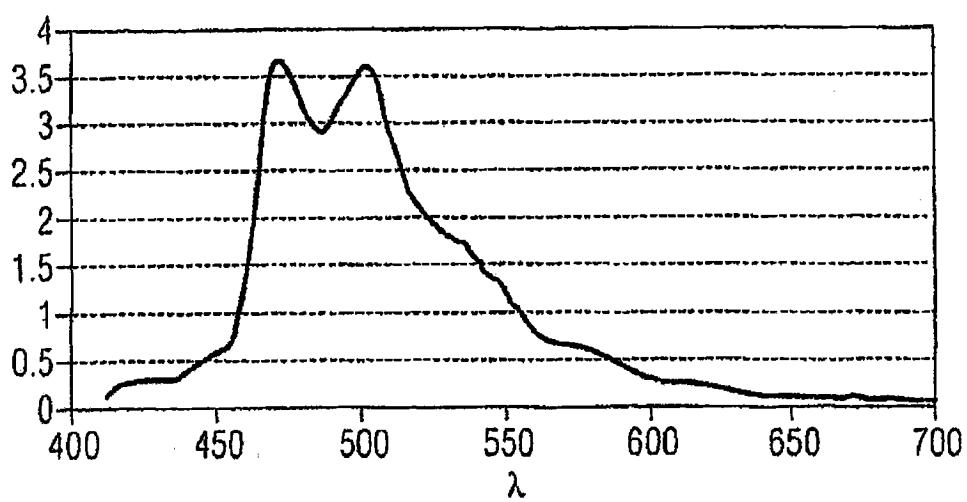


图 2b

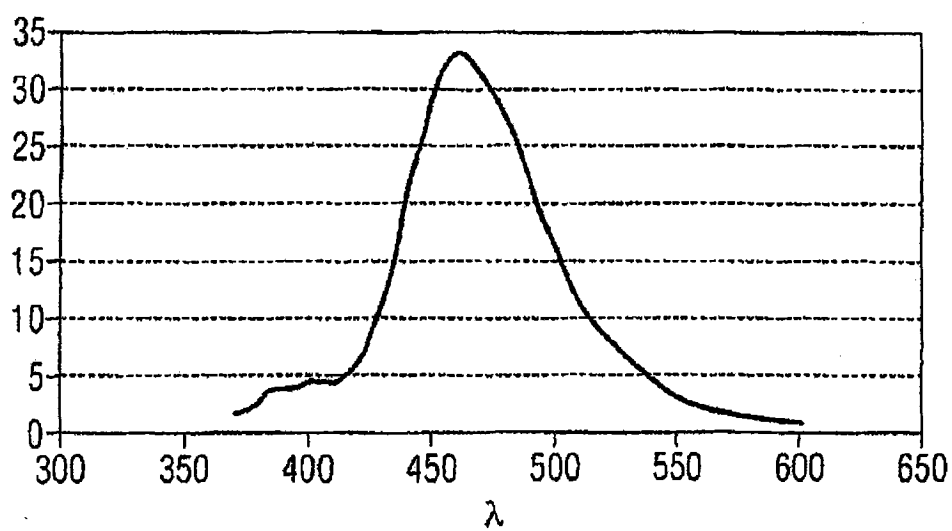


图 2c