



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649133 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280033791. 7

C08J 3/24(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 09

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/66(2006. 01)

11173374. 7 2011. 07. 08 EP

H05B 33/14(2006. 01)

11175125. 1 2011. 07. 22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/063447 2012. 07. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/007710 DE 2013. 01. 17

(73) 专利权人 辛诺拉有限公司

地址 德国卡尔斯鲁厄

(72) 发明人 D·沃尔兹 T·治拉伯 T·鲍曼

M·巴克尔

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 李婉婉 张苗

(51) Int. Cl.

C08F 12/08(2006. 01)

C08G 79/00(2006. 01)

C07F 1/08(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2010/149748 A1, 2010. 12. 29,

US 2006/0269779 A1, 2006. 11. 30,

US 2004/0247934 A1, 2004. 12. 09,

W0 2010/082924 A1, 2010. 07. 22,

CN 1894269 A, 2007. 01. 10,

W0 2011/067401 A1, 2011. 06. 09,

CN 1694891 A, 2005. 11. 09,

审查员 苏洋

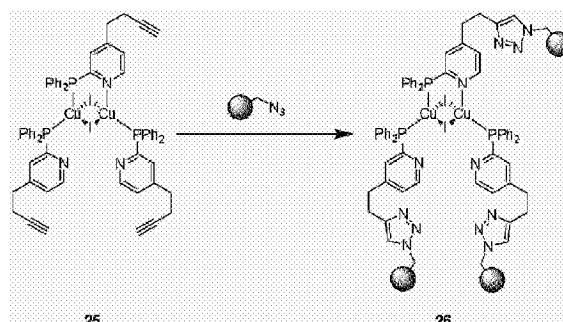
权利要求书3页 说明书27页 附图2页

(54) 发明名称

一种将金属有机络合物与聚合物共价结合的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种将金属有机络合物与聚合物基体共价结合的方法。该方法包括：进行第一反应，所述第一反应具有金属有机络合物形式的第一反应物和聚合物形式的第二反应物，其中，在反应过程中金属络合物与聚合物共价结合。根据本发明，反应通过金属络合物催化。



1. 一种将具有至少一个金属中心和至少一个有机配体的金属有机络合物与聚合物共价结合的方法,该方法包括:

进行第一反应,第一反应包括

-金属有机络合物形式的第一反应物和

-聚合物形式的第二反应物,

其中,在第一反应过程中金属络合物与聚合物共价结合,

其特征在于,

第一反应通过金属络合物的金属中心催化;

其中,

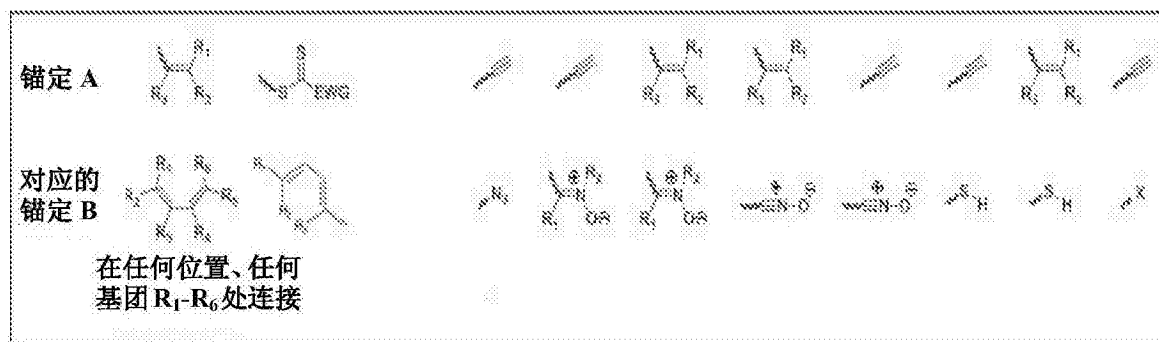
-所述金属络合物包括用于将所述金属络合物与所述聚合物共价结合的第一锚定基团种类的锚定基团,并且

-所述第二反应物包括用于与所述金属络合物共价结合的第二锚定基团种类的锚定基团,并且其中

所述金属络合物与所述聚合物的所述共价结合通过所述金属络合物的所述锚定基团与所述第二反应物的所述锚定基团的反应来实现;

并且其中,

所述第一锚定基团种类和所述第二锚定基团种类选自下示的对应成对的第一锚定基团种类和第二锚定基团种类,



其中,EWG表示任意吸电子基团;

$R_1-R_6$ 可各自独立地为氢、卤素或 $-OR^*$ 、 $-NR^*_2$ 或 $-SiR^*_3$ 以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基, $R_1-R_6$ 任选地形成有环的环体系;

$R^*$ =有机基团,选自由以下组成的组:氢、卤素或重氢以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基;以及

$X$ =卤素、 $OSO_2Me$ 、 $OSO_2Tolyl$ 、 $OSO_2CF_3$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属络合物的所述金属中心选自由Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sn和Pb组成的组。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基被卤素、重氢或烷基所取代。

4. 用于产生与聚合物共价结合的金属有机络合物的层的方法,该方法包括以下步骤:

-将含有第一反应物和第二反应物的反应混合物施加在固体载体上,

-所述第一反应物为具有至少一个金属中心的金属有机络合物的形式,并且

-所述第二反应物为聚合物的形式,

以及

-在所述第一反应物和所述第二反应物之间进行反应;

其特征在于,

所述第一反应物和所述第二反应物之间的所述反应通过所述金属络合物的所述金属中心催化;

其中,

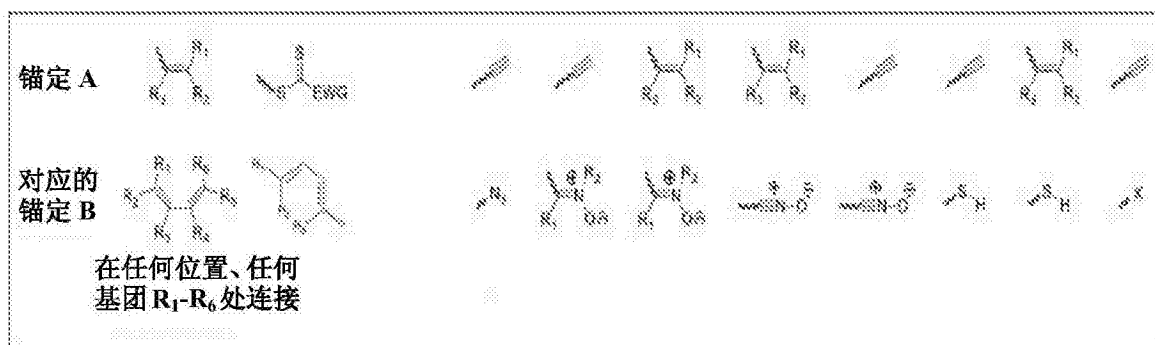
-所述金属络合物包括用于将所述金属络合物与所述聚合物共价结合的第一锚定基团种类的锚定基团,并且

-所述第二反应物包括用于与所述金属络合物共价结合的第二锚定基团种类的锚定基团,并且其中

所述金属络合物与所述聚合物的所述共价结合通过所述金属络合物的所述锚定基团与所述第二反应物的所述锚定基团的反应来实现;

并且其中,

所述第一锚定基团种类和所述第二锚定基团种类选自下示的对应成对的第一锚定基团种类和第二锚定基团种类,



其中,EWG表示任意吸电子基团;

$R_1-R_6$ 可各自独立地为氢、卤素或 $-OR^*$ 、 $-NR^*_2$ 或 $-SiR^*_3$ 以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基, $R_1-R_6$ 任选地形成有环的环体系;

$R^*=$ 有机基团,选自由以下组成的组:氢、卤素或重氢以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基;以及

$X=$ 卤素、 $OSO_2Me$ 、 $OSO_2Tolyl$ 、 $OSO_2CF_3$ 。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基被卤素、重氢或烷基所取代。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述第二反应物为用于形成多维网状物。

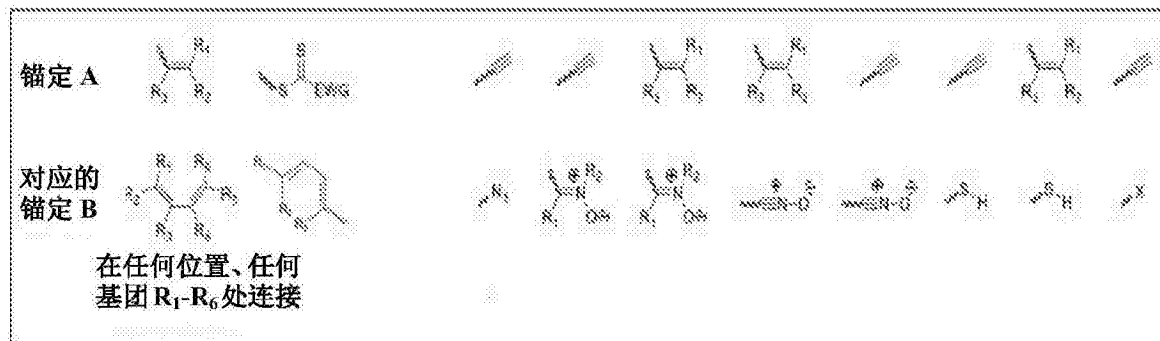
7. 具有至少一个金属中心和至少一个有机配体的金属有机络合物在将该金属络合物与用于形成多维网状物的第二反应物结合或交联中的应用;

其中,金属络合物包括第一锚定基团种类的锚定基团,用于与用于交联的第二锚定基团种类的锚定基团反应;

其中,在每种情况下,所述金属络合物的两种锚定基团中的一种能够在交联反应过程中与用于形成多维网状物的第二反应物的锚定基团形成共价键;

其中,

所述第一锚定基团种类和所述第二锚定基团种类选自下示的对应成对的第一锚定基团种类和第二锚定基团种类,



其中,EWG表示任意吸电子基团;

$R_1-R_6$ 可各自独立地为氢、卤素或 $-OR^*$ 、 $-NR^*_2$ 或 $-SiR^*_3$ 以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基, $R_1-R_6$ 任选地形成有环的环体系;

$R^*$ =有机基团,选自由以下组成的组:氢、卤素或重氢以及烷基、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基;以及

$X$ =卤素、 $OSO_2Me$ 、 $OSO_2Tolyl$ 、 $OSO_2CF_3$ 。

8.根据权利要求7所述的应用,其中,所述取代的烷基、取代的芳基、取代的杂芳基和取代的烯基被卤素、重氢或烷基所取代。

## 一种将金属有机络合物与聚合物共价结合的方法

### 技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种将金属有机络合物与聚合物(聚合物基体)共价结合的方法。该金属有机络合物包括至少一个金属中心和至少一个有机配体。该方法包括进行第一反应,第一反应包括金属有机络合物形式的第一反应物和聚合物形式的第二反应物,其中,在反应过程中金属络合物与聚合物共价结合。

### 背景技术

[0002] 磷光性过渡金属络合物由于其性质,在光电子组件诸如有机发光二极管(OLED)中作为非常有效的发射体变得越来越重要。过渡金属原子(重金属原子)引起的自旋轨道偶联导致了从受激单重态到三重态的增高的系统间交叉速率,且因此导致了使用单重激发子和三重激发子发射,且从而允许理论上可获得内部量子100%产率。

[0003] 通常将这些磷光性染料导入到适当的能量调节的基体材料中。由于通过从溶液进行液体加工的加工的简易,聚合结构尤其适宜于该目的。理想地,这些应该满足另外的功能,比如染料分子的空间分离,以防止不需要的浓度猝灭过程和发射减少下的三重态-三重态消灭、增高的电荷载体注入和运输以及直接对于发射体分子的增高的重组可能性。

[0004] 因而,具有适当的统计学上混合的发射体化合物和另外插入的电荷运输分子的适宜的聚合基体结构的组合代表广泛用于聚合物发光二极管(PLED)的制备的方法。虽然该方式产生的OLED组件大多具有高效率,这些混合的系统可能经受不需要的相分离、聚集或结晶过程,其对组件的容量和寿命具有负作用。因此,适应的(共聚物)聚合物的产生,实现了另外的功能诸如电荷运输和发射,且同时利用了液体加工的优点,一直以来是越来越感兴趣的。

[0005] 关于具有直接附着的过渡金属络合物的磷光性聚合物的合成,金属络合物与具有官能团的先前合成的聚合物的随后连接(“与聚合物的络合”)是本领域中已知的。优化这样的连接反应是所需要的。

### 发明内容

[0006] 本发明在第一个目的中涉及一种通过形成共价键将金属有机络合物与聚合物连接的方法。在本文中,共价的指的是非金属元素(C、H、N、S、P、O、Si)之间的键。金属有机络合物包括至少一个金属中心和至少一个有机配体,其中,金属络合物与基体的结合通过至少一个配体来实现。

[0007] 该方法包括进行第一反应,第一反应包括金属有机络合物形式的第一反应物和聚合物形式的第二反应物。在第一反应过程中,金属络合物通过至少一个配体与聚合物共价结合。根据本发明,第一反应由结合于聚合物的金属络合物催化。金属络合物是离析物/反应物且同时是催化剂。

[0008] 因此金属络合物的金属中心是反应的催化剂。因此,金属中心可以是Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sn和/或Pb,即原子形式的或离子形式的,即,

作为金属络合物的阳离子中心离子。优选地,金属中心是Cu。若第一反应作为交叉偶联反应来进行,比如,例如,Suzuki、Stille、Negishi、Kumada、Hiyama和Sonogashira反应,金属中心优选地为Pd、Pt或Ni。

[0009] 在该第一反应过程中,金属络合物经由至少一个配体与聚合物共价结合,其中该键可以是单侧的或至少双侧的,即,可发生金属络合物经由仅一个配体与仅一个聚合物分子的共价连接或可同时发生金属络合物经由至少两个配体与至少两个不同的聚合物分子的共价连接,导致聚合物中的金属络合物的交联,生成多维网状物。

[0010] 在该方法的一个实施方式的情况下,形成(交联)了多维网状物,这可以为其最简单的形状,梯样(二维)结构,其中两个聚合物分子通过至少一个金属络合物连接,其经由至少两个配体形成,且一个聚合物分子对应至少一个共价键。并且,作为第一反应的产物,复杂的三维网状物是可能的,其包括与可变的数目的聚合分子交联的金属络合物。交联的金属络合物因此被固定在多维网状物中。

[0011] 关于金属有机络合物与第二反应物的共价连接,不同的种类是可以的。因此,通常使用成对的对应的化学基团,其可相互形成共价化学键。这些化学基团在本文中也可称作锚定基团,属于第一锚定基团种类或属于第二锚定基团种类,其中第一锚定基团种类的锚定基团可与第二锚定基团种类的锚定基团形成共价键。然而,第一锚定基团种类的锚定基团不能在其自身之间形成共价键且第二锚定基团种类的锚定基团不能在其自身之间形成共价键。

[0012] 在下文中,将首先阐释单侧的连接(A)且然后阐释双侧的连接(交联)。

[0013] A. 根据金属有机络合物与第二反应物的单侧共价连接的第一个策略,金属络合物的配体包括第一锚定基团种类的锚定基团,其用于金属络合物经由配体与聚合物的共价结合。第二反应物包括第二锚定基团种类的至少一个锚定基团,其适宜于第二反应物与金属络合物的配体的锚定基团的结合。金属络合物与聚合物的结合由金属络合物的配体的锚定基团与第二反应物的第二锚定基团的复合反应引起。

[0014] 根据金属有机络合物与第二反应物的单侧共价连接的第二个策略,第三反应物参与第一反应,第三反应物还可称作“间隔”分子。

[0015] 因此,金属络合物的配体包括第一锚定基团种类的锚定基团,其适宜于金属络合物经由配体通过第二锚定基团共价整合到基体中。第二反应物包括第一锚定基团种类的锚定基团,其用于第二反应物与第二锚定基团的结合,因此金属络合物不能直接与第二反应物结合。关于金属络合物的配体和第二反应物之间的共价键的形成,添加了第三反应物,第三反应物包括第二锚定基团种类的两个锚定基团,其中第三反应物的这些锚定基团的每一个可与第一(即金属络合物的和第二反应物的)锚定基团的一个形成共价键。因此,金属络合物与聚合物的结合经由配体通过金属络合物的配体的锚定基团和通过第二反应物的锚定基团与相同的第三反应物的反应发生,从而导致金属络合物与聚合物的结合。

[0016] B. 根据金属有机络合物与第二反应物的双侧共价连接的第一个策略,金属络合物包括第一锚定基团种类的至少两个锚定基团,其用于金属络合物经由配体与聚合物的共价结合。第二反应物包括第二锚定基团种类的至少一个锚定基团,其适宜于第二反应物与金属络合物的配体的第一锚定基团的结合。金属络合物与聚合物的结合由金属络合物的至少两个锚定基团与第二反应物的第二锚定基团的中一个反应所引起。

[0017] 根据金属有机络合物与第二反应物的共价连接的第二个策略,第三反应物作为“间隔”分子参与第一反应。

[0018] 因而,金属络合物的配体包括第一锚定基团种类的至少两个锚定基团,其适宜于金属络合物经由配体经由第二锚定基团共价整合到基体中。第二反应物包括第一锚定基团种类的锚定基团,其用于第二反应物与第二锚定基团的结合,从而金属络合物不能与第二反应物直接结合。对于金属络合物的配体和第二反应物之间的共价键的形成,添加了第三反应物,第三反应物包括第二锚定基团种类的两个锚定基团,其中,第三反应物的这些锚定基团的每个可与第一锚定基团(即金属络合物的和第二反应物的)中的每个中的一个形成共价键。因此,金属络合物结合到多维网状物中经由配体、通过金属络合物的配体的锚定基团和第二反应物的锚定基团与相同的第三反应物反应而发生,从而金属络合物的交联产生。

[0019] 第三反应物(“间隔”分子)可以是,例如,需要的链长度的烷基链,其包括相互远离隔开的两个分子部分,例如,每个锚定基团相互末端相对,其介导结合于金属络合物或结合于第二反应物。除烷基链之外,还可能的是芳基、杂芳基、烯基、炔基、三硅烷基和三硅芳基和取代的烷基、芳基、杂芳基和炔基,任选地具有取代基诸如卤素、低级烷基和/或供电子基团和吸电子基团,以及常见的电荷运输单元诸如,例如,芳基胺、吡啶、苯并咪唑、恶二唑等。取代基还可产生环状的环境。

[0020] 优选地,金属络合物和第二反应物在常规的有机溶剂(尤其是用于生产OLED组件的有机溶剂)中是可溶的。除醇外,常见的有机溶剂包括醚、烷烃类以及卤代的脂肪族烃和芳香族烃和烷基化的芳香族烃,尤其是甲苯、氯苯、二氯苯、均三甲基苯、二甲苯和四氢呋喃。在本发明的一个优选的实施方式中,与交联的金属有机络合物形成的多维网状物是不溶解的,其尤其以简单的方式使得这样的多维网状物的一些重叠的层的结构的形成成为可能。

[0021] 第一锚定基团和第二锚定基团可能具体地选自图2中所示的化学基团组成的组。若金属络合物是发射体,锚定基团优选地不与发射体系统共轭以不影响络合物的发射。

[0022] 原则上,任何有机过渡金属络合物,其携带其有机配体中的至少一个为第一锚定基团,可用于本方法中。特别是,除第一锚定基团外,金属络合物包括至少一个金属中心和至少一个配体。金属络合物可以是单核的(mononuclear)或多核的(二核的、三核的、四核的等)且可携带一个或几个配体。配体可以是单配位基的或多配位基(polydentate)的。若单核络合物携带仅一个配体,该配体是多配位基的。若络合物是非中性的,必须提供对应的抗衡离子,其优选地不参与如本文所描述的第一反应。

[0023] 在发生反应过程中,金属中心的配体不会被其他配体所交换或替代。发生的反应仅在配体或配体范围中发生,金属络合物的基本结构保持不变。

[0024] 发生的反应构成共价连接,其中所得的新型共价键优选地在非金属元素之间形成。

[0025] 优选的金属有机络合物是,例如,光发射体,其可应用于光电子组件,比如OLED。优选的金属络合物的另一基团是半导体。这样的发射和半导体金属络合物是现有技术状态中已知的。

[0026] 金属络合物上的锚定基团的数目取决于金属络合物是否将以单侧的或以至少双

侧的方式与聚合物结合。

[0027] 对于金属络合物与聚合物的单侧结合,金属络合物包括一个锚定基团。

[0028] 金属络合物的至少一个配体包括第一锚定基团。总之,对于至少双侧结合,金属络合物包括至少两个锚定基团,优选地属于一个锚定基团种类,两个锚定基团可排列在一个配体上或优选地分布于金属络合物的两个配体。因此可能的是金属络合物的一些配体包括一个或几个锚定基团,其中金属络合物和第二配体处的锚定基团的数目决定了交联的程度。

[0029] 在本方法的优选的实施方式中通过金属络合物与一个以上的聚合物的结合(至少双侧结合)形成的多维网状物是二维的或三维的网状物。三维的网状物是优选的。

[0030] 用于本方法中的第二反应物可选自由单体、寡聚体和聚合物组成的组。低级分子(Low-molecular)、活性分子在本文中指单体,其可与分子链或网状物反应,与未支链的或支链的聚合物反应。实例为常见的单体诸如苯乙烯、乙烯、丙烯、氯乙烯、四氟乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(methacrylic acid methylester)、双酚A/光气、乙二醇、对苯二甲酸和有机氯硅烷。由2-30个结构上相同或相似的单元组成的分子在本文中称作寡聚体。寡聚体的实例是寡乙烯(oligoethylene)、寡丙烯(oligopropylene)、寡氯乙烯、寡四氟乙烯、寡丙烯酸甲酯、寡甲基丙烯酸甲酯、寡碳酸酯、寡乙二醇、寡对苯二甲酸亚乙酯、寡(有机)硅氧烷(oligo(organo)siloxanes)。聚合物是由至少10个、优选地至少15个、更优选地至少20个和最优选地至少30个结构上相同或相似的单元组成的分子。聚合物的实例是聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚乙二醇、聚对苯二甲酸乙二酯和聚(有机)硅氧烷。

[0031] 目前为止,仅已知聚合物之间的交联,所述聚合物结合于金属络合物,其中聚合物通常在交联反应中与自身反应,因此仅为同型交联(homo-cross-linked)的。相比之下,根据本发明,交联由金属络合物的配体处的键的形成起始,因此对应的聚合物是与金属络合物异型交联(hetero-cross-linked)的。

[0032] 换言之,本发明在一个实施方式中涉及材料,尤其是液体可加工的光电子材料,由于其特殊的结构保证了金属络合物,例如高度有效的发射体金属络合物,与聚合物形式的功能化的第二反应物的共价结合,且任选地其交联导致不溶性。

[0033] 在本发明的优选的实施方式中,在本方法的第一反应中除金属络合物、第二反应物和任选地第三反应物之外使用第四反应物,其中第四反应物有关孔或电子传导化学基团和/或电荷阻断(charge blocking)化学基团,其还可作为电荷运输单元或电荷阻断单元被交联。孔或电子传导化学基团的实例是芳基胺诸如N,N'-双(萘-1基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺(N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine)、N,N'-双(萘-1基)-N,N'-双(苯基)-2,2'-二甲基联苯胺,咪唑诸如4,4-双(咪唑-9-基)联苯(4,4-bis(carbazole-9-yl)biphenyl)、1,3-双(咪唑-9-基)苯、苯并咪唑诸如1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯(1,3,5-tris(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole-2-yl)benzene)、恶二唑诸如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑、三唑诸如3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑、4-(萘-1-基)-3,5-联苯基-4H-1,2,4-三唑。

[0034] 第四反应物还包括用于与聚合物和/或金属络合物连接的第一锚定基团种类和/或第二锚定基团种类的至少一个锚定基团,取决于第四反应物是否将与金属络合物或与第

二反应物结合。

[0035] 能量有利的反应,在本领域中称作“点击化学(click chemistry)”,其进行特殊加工且产生单一产物(H.C.Kolb,M.G.Finn,K.B.Sharpleess,Angew.Chem.Int.Ed.2001,40,2004-2021),可特别用于第一反应。因此,“点击化学”包括反应,其可以高产率来进行,适用于宽泛的应用,特殊(立体)加工(proceed(stereo)specifically),包括简单的反应条件(优选地对水和氧不敏感),包括可简易去除的,尽可能非有害的副产物和试剂(若存在的话),在环境友好型和/或可简易去除的溶剂诸如水或不在溶剂中进行,和/或需要简单的纯化(提取、相分离、蒸馏或结晶-优选地无层析)或完全不需要纯化。

[0036] “点击”反应在大多数情况下是高度热力学有利的,通常具有高于 $20\text{kcal mol}^{-1}$ ,在快速转化和高度选择性下产生单一产物。在大多数情况下,碳杂原子键伴随点击反应形成。

[0037] 根据本发明,特别是亲核取代,尤其是紧密亲电杂环的开环,诸如环氧化物和氮丙啶,“非醛醇(non-aldol)”类型的羰基化学诸如芳香族杂环或脲的形成,以及碳-碳双键诸如环氧化物和氮丙啶(aziridines)的氧化形成、二羟基化和对于不饱和C-C键的Michael添加以及环加成,尤其是1,3-两极环加成和Diels-Alder反应是可应用的。这样的反应的另外的实例是关于C-C键形成的交叉偶联反应诸如Ullmann反应、Sonogashira反应和Glaser偶联。这些反应对于本领域中的技术人员是已知的。

[0038] 在本发明的情况下,不需要添加额外的反应物(即,除第一反应物、第二反应物和第三反应物(若应用)和第四反应物(若应用)反应物之外的反应物)的这样的反应是特别优选的,即,不会干扰任何应用的需要最多催化剂的反应。这样的反应的实例,除以上提到的1,3-双极环加成和Diels-Alder反应之外为,硝酮-炔烃反应、氧化腈(nitril oxide)-炔烃反应、硫醇-烯反应、硫醇-炔(thiol-yne)反应、硫醇-异腈(thiol-isocyanite)反应、四唑-烯烃反应和化学文献中作为点击反应的其他方法。

[0039] 如以上所描述的,在用于催化反应的催化剂的存在下发生第一反应。催化剂是离析物/反应物且同时是催化剂。因而,金属络合物包括催化剂,即,包含在金属有机络合物中的金属中心还用作催化剂,从而发生金属络合物与聚合物的自催化结合。作为实例,图3中显示了作为金属络合物的第一锚定基团种类的第一锚定基团的末端的或活化的炔烃和作为聚合物的第二锚定基团种类的锚定基团的叠氮化物之间的铜催化的点击反应。

[0040] 例如,经典的1,3-双极环加成(Huisgen环化作用),其另外需要极高温度,非区域特异性地进行且因此通常不适于作为“点击”反应(V.V.Rostovtsev,等,Angew.Chem.Int.Ed.2002,41,2596-2599;C.W.Tornøe,et al.,J.Org.Chem.2002,67,3057),同样在水中,在室温下,与经典的环加成相比较利用Cu(I)催化剂快高达 $10^7$ 倍,具有区域选择性(仅形成1,4-区域异构体),且因此对于大多数其他官能团,诸如,例如,醇、酸和酸衍生物、羰基化合物、卤素等是非敏感性的。

[0041] 在一个优选的实施方式中,金属络合物是Cu(I)或Cu(II)络合物,从而反应是自催化的。作为金属络合物的的部分的其他可能的催化剂是Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sn和/或Pb。

[0042] 金属络合物和第二反应物之间的反应优选地在高于室温的温度下进行。至少 $50^\circ\text{C}$ 是优选的,尤其优选的是从 $80^\circ\text{C}$ 到 $120^\circ\text{C}$ 的温度。特定反应温度下需要的反应时间可由本领域中的技术人员简单地确定。通常,1分钟到60分钟的反应时间,优选为10分钟到30分钟是

期望的,从而金属络合物是固定的且因此是稳定的和不溶解的。因此还可通过暴露于微波进行热活化,从而可显著缩短反应时间至低于1分钟。

[0043] 若锚定基团,例如炔烃连接物,存在于与金属络合物的有机配体的轭合(conjugation)中且芳香族叠氮化物用作补充的锚定基团,这样的发射络合物的发射颜色,其基于金属离子和配体之间的电荷转移过渡,可能受影响。在这种情况下,具有三个或更多个(例如,四个、五个或六个)配体的金属络合物是优选的,因为从而存在三个或更多个(例如,四个、五个或六个)连接位置。因此,络合物可从而与聚合物连接以及连接到孔或电子导体(第四反应物)。获得的物质的光学的、机械的和电子的性质可因此受叠氮化物混合物的特定组成的影响。

[0044] 根据本发明的优选的实施方式,若本文所描述的方法产生不溶解的产物,可能简单地排列固定的金属络合物的几个堆积的层,而不需要使用,例如,正交溶剂(orthogonal solvents)。

[0045] 对于多层排列的产生,在本文所描述的第一反应之后第二反应是优选的。该第二反应包括金属有机络合物形式的第五反应物和用于优选地不溶解的多维网状物的形成的第六反应物,其中在多维网状物的形成过程中金属络合物通过共价键交联。关于第二反应的特定的实施方式,关于第一反应所描述的目的相似地应用于这里。

[0046] 因此,第二反应的第五反应物可与第一反应的第一反应物相同或不同。相似的,第二反应的第六反应物可与第一反应的第二反应物相同或不同。

[0047] 根据本发明的方法的优选的实施方式发生的交联允许快速和简单的布置任何数目的光敏层,不必如先前系统中一样相互调节溶解度。这使得加工显著简化,由于单独的活化层的选择不必关于溶解度相互垂直(orthogonal),而可几乎相互独立地选择。这允许任何数目的不同的层的连续布置,且从而导致效率和持久度的显著增高。

[0048] 在本方法的一个优选的实施方式中,第一锚定基团种类和第二锚定基团种类的锚定基团以等摩尔量存在,从而所有锚定基团可与对应的锚定基团形成共价键。

[0049] 根据第二方面,本发明涉及利用如本文所描述的方法获得的聚合物的用途,尤其作为光电子组件中的发射体或吸收体的用途。

[0050] 尤其在金属络合物是发射体金属络合物的情况下,其可能并将应用于光电子组件,本发明的优点是通过经由交联的固定对发射体金属络合物的几何学的稳定。

[0051] 已知的是通过从基态到第一激发态的激发发射体络合物的几何学改变导致能量电位的较大的迁移并导致非辐射弛豫过程的较大可能性。因此,激发态的几何学不应与基态的不同。因此通过使用本发明获得的发射体的空间/立体稳定导致了作为金属络合物的发射体的效率的增高。

[0052] 由于在金属络合物(例如发射体络合物)的配体的外周存在用于连接点击反应的锚定基团,金属络合物的配体对于相互的可能的运动是受限的。因此,络合物是被固定的和稳定的。非放射性过程的过渡可能性通过旋转和扭转与“游离”络合物相比而减少:发射体的发射量产率增高了。同时,固定导致基态和第一激发态之间的能量间隙的最大利用。因此,与“游离”(即,非交联的络合物)相比较,由于转动和振动态的群体少有可能,且基态和第一激发态之间的能量差异(电势曲线的直接竖向定线,参照Franck-Condon原则)最大化,可发生发射光谱的蓝移。可能通过固定的方式将给定的游离的,即,非交联的发射金属

络合物沿蓝色光谱范围的方向迁移或迁移到蓝色光谱范围中。

[0053] 除了层稳定和确定的孔和电子导体的可能的整合外,本发明还提高了光电子组件的效率:由于金属络合物的立体阻遏,状态之间的重叠的整体不用于发射降低,转动态和振动态的群体变得较不可能。由于通过金属发射体系统的配体的自由移动性防止了键断裂和非辐射弛豫,络合物的稳定性增高了。通过固定化,可能将给定的游离的,即,非交联的发射金属络合物沿蓝色光谱范围的方向迁移或迁移到蓝色光谱范围中。

[0054] 根据第三个方面,本发明涉及根据本文所描述的方法产生的聚合物的用途,其具有作为光电子组件中的发射体或吸收体的共价结合的金属络合物,条件是金属络合物是光发射体或光吸收体。

[0055] 因此,在第四个方面中,本发明涉及光电子组件,光电子组件包括与如本文所描述的聚合物共价结合的金属有机络合物。

[0056] 光电子组件可以是有机发光二极管(OLED)、发光电化学电池(LEEC或LEC)、有机发光二极管(OLED)传感器、光学温度传感器、有机太阳能电池(OSC)、有机场效应晶体管、有机二极管、有机光二极管和“下变频(down conversion)”系统。这样的组件对于本领域中的技术人员是已知的。

[0057] 根据第五个方面,本发明涉及用于产生与聚合物结合的金属有机络合物的层的方法,尤其是具有75nm至300nm的厚度,尤其是100nm至250nm的厚度的薄层,尤其涉及用于光电子组件的产生的方法。

[0058] 本方法取决于金属络合物与聚合物是单侧结合的或至少双侧结合的。在第一种情况下,利用反应产物进行液体加工,因为通过与聚合物结合金属络合物的溶解度增高了。在第二种情况下,通过现有技术中已知的所有方法,具体地通过喷墨打印、浸染、旋涂、踪迹染色涂布和刮涂法可将两种反应物的混合物施加到固体载体上。反应产物是不溶解的。

[0059] 在第一种情况下,通过现有技术中已知的涂布和打印方法,尤其通过喷墨打印、浸染、旋涂、踪迹染色涂布或刮涂法(刮涂法)可对从而获得的复合材料进行进一步的液体加工。

[0060] 在第二种情况下,本方法包括至少以下步骤:首先,制备金属有机络合物形式的第一反应物和聚合物形式的第二反应物的混合物溶液。所用的常见有机溶剂包括醇以及醚、烷烃以及卤代的脂肪族烃和芳香族烃和烷基化的芳香族烃,尤其是甲苯、氯苯、二氯苯、均三甲基苯、二甲苯、四氢呋喃、苯乙醚和/或苯丙酮。

[0061] 在第一反应过程中,金属络合物单侧结合于聚合物,并且,在如以上所描述的优选的实施方式中,以多侧方式(交联)结合,其中第一反应物和第二反应物之间的反应由金属络合物催化。

[0062] 如本文所描述的,单侧的或至少多侧的连接的形成在较高温度下进行,优选地在80°C至120°C之间进行。

[0063] 根据第六个方面,本发明涉及与作为用于光电子组件,尤其作为光电子墨水的发射体材料的聚合物结合的金属络合物的用途。

[0064] 在第七个方面中,本发明涉及具有至少一个金属中心和至少一个有机配体的金属有机络合物。根据本发明,金属络合物包括第一锚定基团种类的一个,优选地两个、三个、四个或多个锚定基团以用于与第二锚定基团种类的锚定基团反应以用于单侧的或多侧的连

接,其中在第一反应过程中金属络合物的锚定基团可与第二反应物的锚定基团形成共价键。

[0065] 根据第八个方面,本发明涉及这样的金属络合物用于连接和任选地交联且因此将金属络合物固定于第二反应物(尤其是聚合物形式的包括第二锚定基团种类的锚定基团的第二反应物)的用途。同时,本发明涉及聚合物用于通过本文所描述的单侧连接增高金属络合物的溶解度的用途。

[0066] 在第九个方面中,本发明涉及具有一个、两个或多个锚定基团的金属有机络合物的官能化的方法,通过所述锚定基团金属络合物被结合到携带第二锚定基团的第二反应物,且可任选地(在至少双侧结合的情况下)被固定,由于金属络合物(每个)的第一锚定基团种类的锚定基团与第二反应物的第二锚定基团种类的锚定基团反应而形成共价键。

## 附图说明

[0067] 图1:金属有机络合物(第一反应物)与聚合物(第二反应物)的连接的总体方案,每种反应物携带对应的锚定基团,使得能够进行金属络合物的结合和任选的交联。

[0068] 图2:第一锚定基团种类和第二锚定基团种类的锚定基团的选择的实例(每种成行排列)。表现出相互相对的锚定基团可以一方面结合于金属络合物且另一方面结合于第二反应物,在反应物之间形成共价键,且因此连接并(若应用)固定金属络合物。第一锚定基团种类和第二锚定基团种类在本文中命名为锚定A和锚定B。根据用途的不同,本文显示的锚定A可分别代表第一锚定基团种类或第二锚定基团种类和锚定B可分别代表第二锚定基团种类或第一锚定基团种类。

[0069] 所用的符号的意义如下:

[0070] R1-R6可各自独立地为氢、卤素或取代基,其经由以下来结合:氧(-OR\*)、氮(-NR\*<sub>2</sub>)或硅原子(-SiR\*<sub>3</sub>)以及烷基(也为支链的或环状的)、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基(也为支链的或环状的)、具有取代基诸如卤素或重氢(氘,deuterium)的芳基、杂芳基和烯基、烷基(也为支链的或环状的)以及常见的供体和受体基团诸如,例如,胺、羰基、羧化物和其酯,和CF<sub>3</sub>基团。R1-R6还可任选地导致环系统;

[0071] R\*=有机基团,选自由以下组成的组:氢、卤素或重氢以及烷基(也为支链的或环状的)、芳基、杂芳基、烯基、炔基或取代的烷基(也为支链的或环状的)、具有取代基诸如卤素或重氢的芳基、杂芳基和烯基、烷基(也为支链的或环状的)以及常见的供体和受体基团诸如,例如,胺、羰基、羧化物和其酯,和CF<sub>3</sub>基团;

[0072] X=卤素、OSO<sub>2</sub>Me、OSO<sub>2</sub>Tolyl、OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>。

[0073] 图3:炔取代的铜络合物与作为第二反应物的聚合的叠氮化物的交联的反应,其中反应是自催化进行的。显示的球代表作为第二反应物的实例的聚苯乙烯。

[0074] 图4:用二甲苯漂洗之前和之后的AFM-图的直方图(参见实施例3)。高度相对于1标准化,X-轴上的直方图的位置是任意的,但尺寸是准确的。为了更好地概览,未将直方图排列在相互的顶部,而是并排的。在40°C下进行的加工,下面的图像的扫描尺寸为1μm<sup>2</sup>。

[0075] 图5:化合物9.2A-C的光致发光谱(粉粒测量,室温,标准大气压下)。

## 具体实施方式

[0076] 本发明涉及一种金属络合物与聚合物的稳定、连接和任选地交联的方法,其由一种或多种金属组成,且每一个具有至少一个二配位基,或几个单配位基或多配位基配体。根据本发明,金属有机络合物和第二反应物携带(第一或第二)锚定基团种类的对应的化学锚定物,其在快速和完全进行的反应中相互共价结合。因此,例如,可将发光或半导体金属络合物固定,例如,以用于有机电子设备中的应用,以提高组件的寿命和长期稳定性。

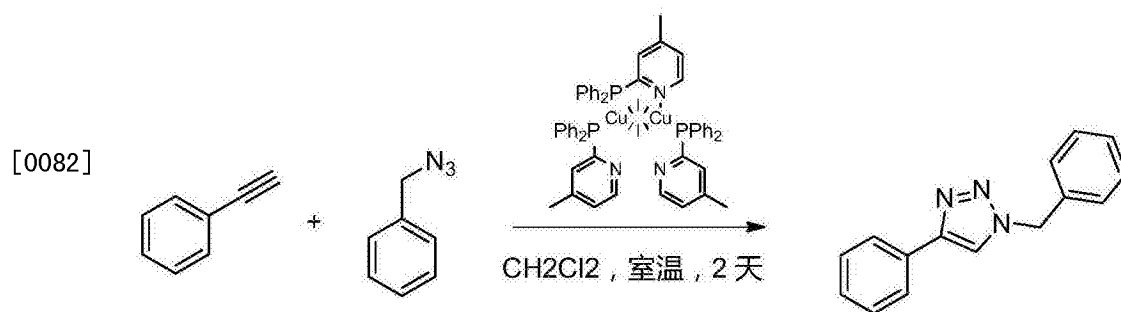
[0077] 实施例1

[0078] 在本发明的文中,这样的反应是特别优选的:其不需要添加另外的反应物(即,除第一反应物、第二反应物和第三反应物(若应用)和第四反应物(若应用)之外的反应物),即最多需要不会干扰任何另外的应用的催化剂的反应。这样的反应的实例,除以上提到的1,3-双极环加成和Diels-Alder反应之外为,硝酮-炔烃反应、氧化腈-炔烃反应、硫醇-烯反应、硫醇-炔反应、硫醇-异腈反应、四唑-烯反应和化学文献中作为点击反应的其他方法。

[0079] 这些反应是,其通过包含于金属络合物中的金属自身来催化,换言之是自催化的连接或交联。一个实例是末端或活化的炔和叠氮化物之间的铜催化的点击反应。该反应是区域选择性地且以高产率来进行,并转化1,4-三唑(参见图2)。

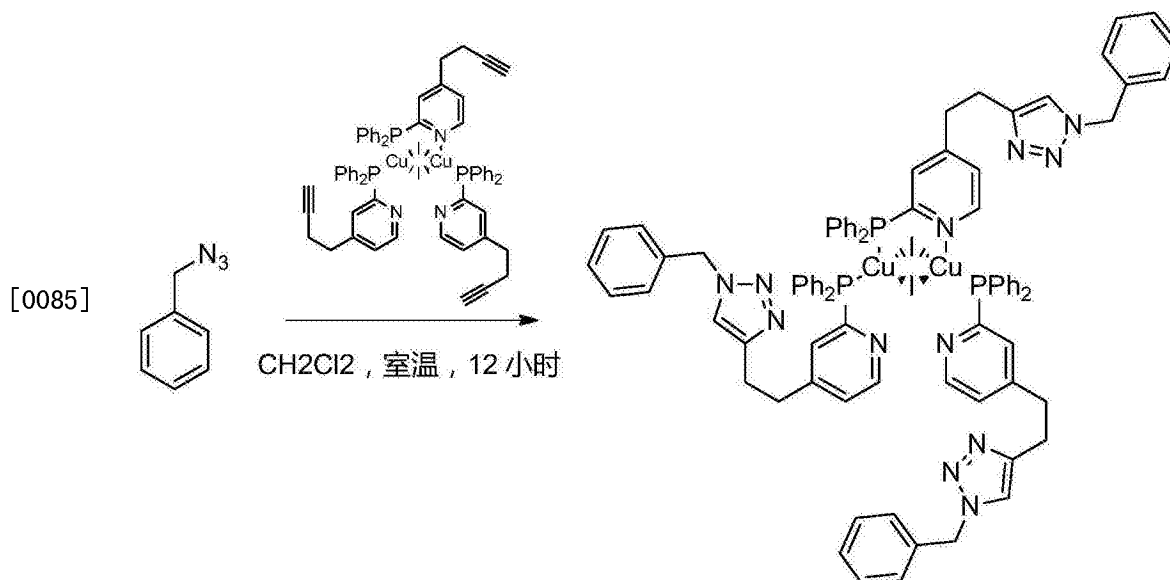
[0080] 实施例1.1:末端炔烃和叠氮化物之间的Cu络合物催化的点击反应:

[0081] 将苯乙炔(103mg,1.0mmol,1.0当量(eq.))和苄基叠氮(133mg,1.0mmol,1.0当量)在密闭的具有塞子的可塞住的小瓶中溶于10mL无水二氯甲烷中。添加Cu络合物(催化剂量或化学计量),密封小瓶并在室温下搅拌反应,持续2天。为去除催化剂络合物,将反应混合物置于50mL甲醇中并搅拌20分钟。通过过滤去除络合物并浓缩滤液。在高真空中去除溶剂并干燥产物,得到淡黄色固体的化合物1-苄基-4-苯基-1H-1,2,3-三唑(1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole),95%产率(245mg,0.95mmol)。通过NMR-光谱法、红外光谱法和高分辨率质谱法证实产物的身份。



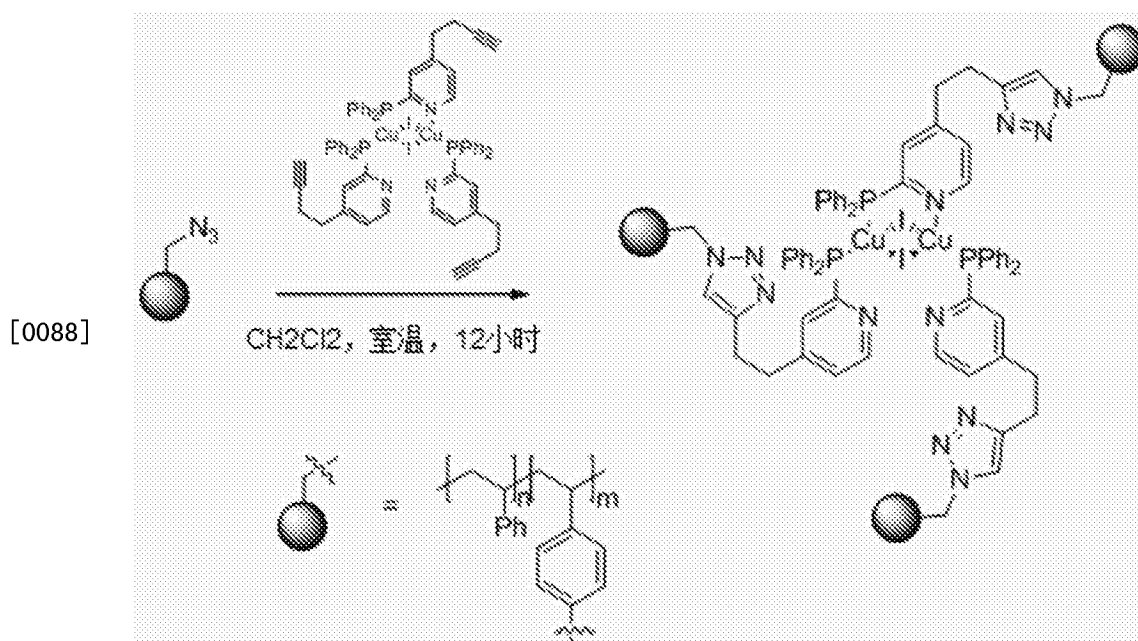
[0083] 实施例1.2.:Cu炔烃络合物和叠氮化物之间的Cu-络合物催化的点击反应:

[0084] 将Cu络合物(1.341g(1,341g),1.0mmol,1.0当量)在密闭的具有塞子的可塞住的小瓶中溶于10mL无水二氯甲烷中,并添加苄基叠氮(466mg,3.5mmol,3.5当量)。在室温下搅拌反应,持续12小时,通过注射器式滤器过滤并通过滴加到二乙醚中沉淀。利用二乙醚漂洗沉淀的固体并在高真空中干燥产物,得到61%产率(1.052g,0.61mmol)的淡绿色固体的化合物三-(4-(2-(1-苄基-1H-1,2,3-三唑-4-基)乙基)-2-(联苯基膦基)吡啶)-二-二碘化铜(tris-(4-(2-(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)ethyl)-2-(diphenylphosphino)pyridin)-di-copper-diiodide)。通过NMR-光谱法、红外光谱法和元素分析证实产物的身份。



[0086] 实施例1.3.用于交联的Cu炔烃络合物和多叠氮化合物之间Cu络合物催化的点击反应:

[0087] 将Cu络合物(440mg, 0.33mmol, 1.0当量)作为第一反应物在密闭的具有塞子的可塞住的小瓶中溶于10mL无水二氯甲烷中并利用聚-(乙烯苄基叠氮-*alt*-苯乙烯)(370mg, 1.0mmol, 3.0当量)转化,在室温下搅拌反应,持续12小时,随即产物作为呈绿色的固体从反应溶液中沉淀。通过抽吸提取沉淀物,用20mL二氯甲烷、20mL二乙醚和20mL甲烷进行洗涤并在高真空中干燥。产物聚-(4-(2-(1-(4-乙烯苄基-1H-1,2,3-三唑-4-基)乙基)-2-(联苯基膦基)吡啶)-*alt*-苯乙烯@CuI是淡绿色的固体,66%产率(540mg, 0.21mmol)并代表交联的金属络合物。通过红外光谱法和元素分析明确地证实了产物的身份。



[0089] 显示了这样的反应提供了不溶解的、交联的金属络合物(复合材料)。起始络合物25以及产物26(参见图2)显示了黄色的发光,其光谱未受反应的额外影响或干扰,由于锚定基团未耦合于发射体系统。

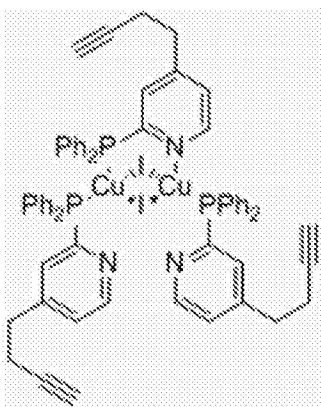
[0090] 利用刮涂装置以薄层应用在玻璃载片上(所有其他已知的印刷或涂覆方法诸如,

例如,旋涂、踪迹涂覆或喷墨法也是可能的)并通过加热到100°C持续30分钟进行固化之后,该层变得稳定和不溶解。利用该方法,可容易地实现多层排列,其不需要正交溶剂或光化学固定步骤来实现。此外,该交联提供了金属络合物的几何结构的稳定和固定,防止了配体的运动并从而防止了激发的分子的结构的改变,且由于非辐射弛豫途径有效抑制了效率的降低。

#### [0091] 实施例2

[0092] 在一个优选的实施方式中,本发明涉及用于作为光电子组件的有机发光二极管的发射体材料的新型的光电子墨水的产生。在一个实施方式中,墨水基于电子发光铜(I)络合物,其中联苯基膦基吡啶、联苯基膦基喹啉和相关的杂环用作配体。这些二配位基配体与碘化铜(I)形成多核络合物,配体与碘化金属的比率为3:2。

[0093]



[0094] 三-(4-丁炔基-2-联苯基膦基吡啶)-双-(碘化铜)的结构

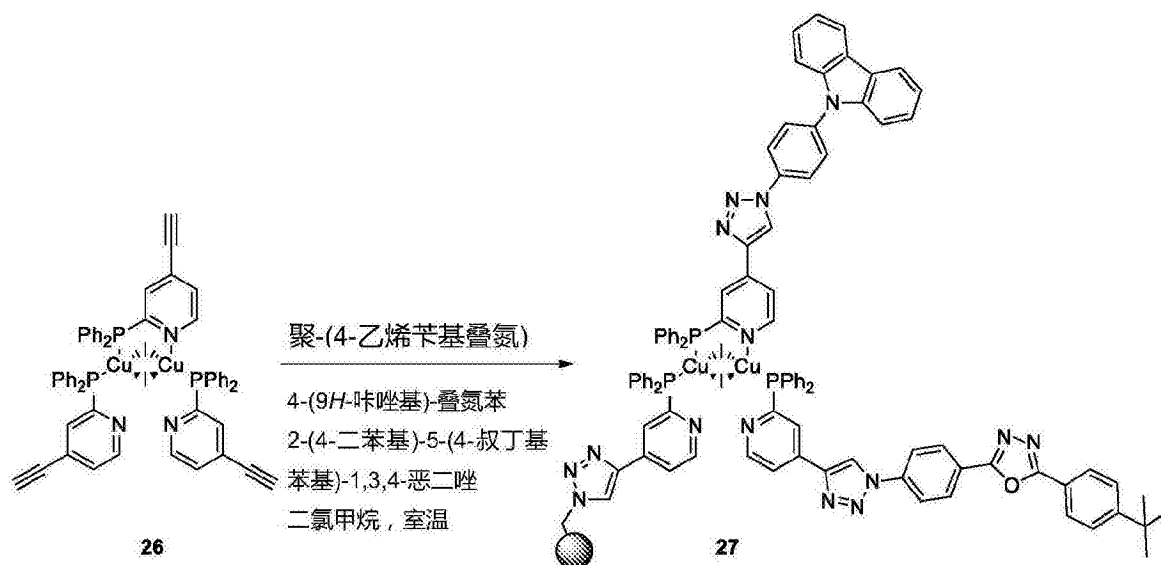
[0095] 如实验中所示,这些配体系统可利用炔烃链来取代,诸如4-丁炔并在与叠氮化物的点击反应中作为铜络合物(具有第一锚定基团的第一反应物)被偶联。利用该反应,低级分子以及聚合的叠氮化物可作为第二反应物被转化,从而,例如,可合成交联的、含铜的聚合物,其将金属络合物的电发光性质与聚合物的简单的液体加工的优点相组合,并在一个烘烤步骤之后产生了稳固的、不溶解的层。在单侧连接的情况下,可使用所得的可溶的金属络合物聚合物复合材料(简称复合材料)的液体加工的优点;在多层连接的情况下,产生了用于实现多层排列的交联的不溶解的层。

[0096] 并且,该反应可利用其它配体种类来进行。同时,可将除连接或交联外的另外的材料功能植入到墨水中。因此,可使用点击反应以连接功能性的半导体(作为第三反应物),其对络合物具有孔运输性质或电子运输性质。若锚定基团,例如,炔烃连接物,在于有机配体的螯合中被连接,且使用芳香族叠氮化物,则络合物的发射颜色可受影响,其基于金属离子和配体之间的电荷转移过渡。由于二聚络合物每个含有三个配体,且因此含有用于连接的三个位置,络合物可以这种方式结合于聚合物以及结合于孔和电子导体。该方式获得的物质的光学的、机械的和电子的性质因为该原因可经由叠氮化物混合物的各自的组成受到影响。墨水的这些参数可通过自动化支持的高通量筛选方法来优化。利用炔烃取代的不同的金属络合物,可实现不同颜色的有机发光二极管,且通过对应的金属络合物的颜色的适宜混合物可实现白光有机发光二极管OLEDs。

[0097] 利用孔导体、电子导体和聚合物的理想的混合物可将发射体(尤其是经由用于电荷的运输或阻断的第四反应物合成的发射体,第四反应物包括第一锚定基团种类或第

二锚定基团种类的锚定基团)连接到光电子墨水上。

[0098]



[0099] 27中显示的球代表聚苯乙烯,但还可代表作为第二反应物的任何其他聚合物。

[0100] 在加工中,PyrPHOS络合物(吡啶基联苯基膦=PyrPHOS)自身用作点击反应的催化剂。通过利用具有聚苯乙烯或聚乙二醇骨架的聚合的叠氮化物,通过经由金属络合物的仅一个锚定基团通过反应形成单侧的连接。

[0101] 如通过光致发光光谱学所显示的,铜-PyrPHOS络合物的黄色的发射颜色不受电荷运输或阻断单元的变化或与聚合物的连接的影响。PyrPHOS-系统的发射最大量位于550nm。通过将复合材料与孔导体CBP在单一层组件中混合,显示了通过光致发光观察的发射颜色还可在OLED中再产生。

[0102] 实施例3

[0103] 刮涂法应用:

[0104] 利用刮涂法,通过楔形涂布刀可产生薄层。为了该目的,将溶液中的物质涂在基底上并通过玻片均匀地分布,其可利用确定的间隙宽度和拉延速度来控制。通过加热和氮气流干燥从而产生的薄膜,从而可产生极度平滑的、轮廓分明的层。

[0105] 为产生薄层,在小瓶中将分散于二甲苯中的聚合物与溶于二氯甲烷中的金属络合物混合,并在混合不久之后作为轻微混浊溶液涂在利用氧化铟锡(ITO)和PEDOT:PSS涂覆的基底上。选择等摩尔化学计量法。

[0106] 反应、涂覆和干燥在不同的温度下进行。因为整个过程在非常短的时间后完成,随后在100℃下在加热板上对样品进行回火,持续1小时以实现Huisgen反应的高产率。在UV灯下以及通过原子力显微术检测样品。并且,浸入到二甲苯中漂洗薄膜通过在干燥之前和之后观测反应。虽然交联的产物是不溶解的,反应物溶于该溶剂,从而通过层的抗性,可得出关于成功的交联的结论。

[0107] 随着渐增的加工温度,对于漂洗的抗性增高。在回火步骤之后,所有被检验的层对二甲苯具有抗性。通过AFM(原子力显微术)测量不同的样品以在纳米尺寸水平上检测层的形态学。

[0108] 通过原子力显微术确定了通过光学比较获得的印象:交联的样品的性质可能不会

由于漂洗而改变。此外,确定了粗糙度 $R_q$ (高度分布曲线的标准偏差)(根据E.P.Degarmo, J.T.Black, R.A.Kohser, Materials and Processes in Manufacturing, 2003, 9.编辑, Wiley, 223)。为此,选择了整个扫描面积或其截面(在有杂质的情况下)。结果列于以下的表1中。

[0109] 对于所测量的样品,粗糙度是非常低的,值在0.53nm和1.64nm之间,表明了测量的样品的卓越的形态学。

[0110] 表1:AFM样品的粗糙度。在前4个样品中出现了针孔,因此未在整体测量范围上进行确定而是在无孔区域上进行测定以获得代表性结果。

[0111]

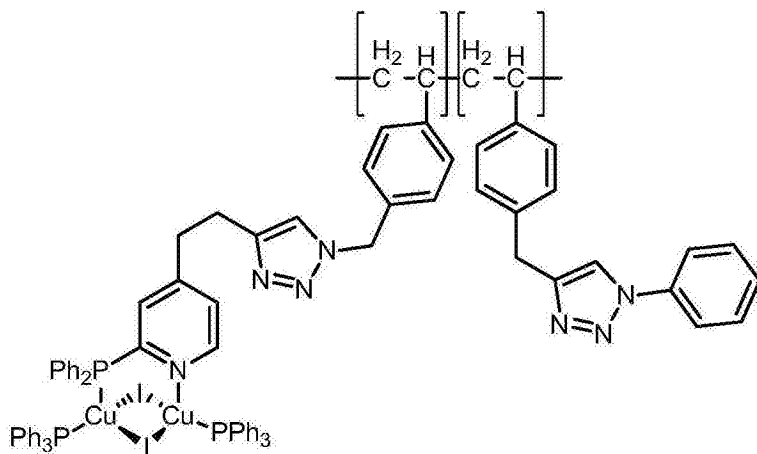
| 样品 |      |    | 粗糙度 $R_q$ | 相关面积                  |
|----|------|----|-----------|-----------------------|
| 80 | 11°C |    | 0.66nm    | 0.478 $\mu\text{m}^2$ |
| 80 | 11°C | 漂洗 | 0.99nm    | 0.397 $\mu\text{m}^2$ |
| 81 | 25°C |    | 0.53nm    | 0.485 $\mu\text{m}^2$ |
| 81 | 25°C | 漂洗 | 0.70nm    | 0.495 $\mu\text{m}^2$ |
| 82 | 40°C |    | 1.64nm    | 1.000 $\mu\text{m}^2$ |
| 82 | 40°C | 漂洗 | 0.91nm    | 1.000 $\mu\text{m}^2$ |

[0112] 图4中显示了直方图以用于比较。因此,产生了非常陡的、几乎Gaussian高度分布。这些分布曲线的标准偏差在表中作为 $R_q$ 列出。

[0113] 实施例4

[0114] 金属络合物的同时单侧连接

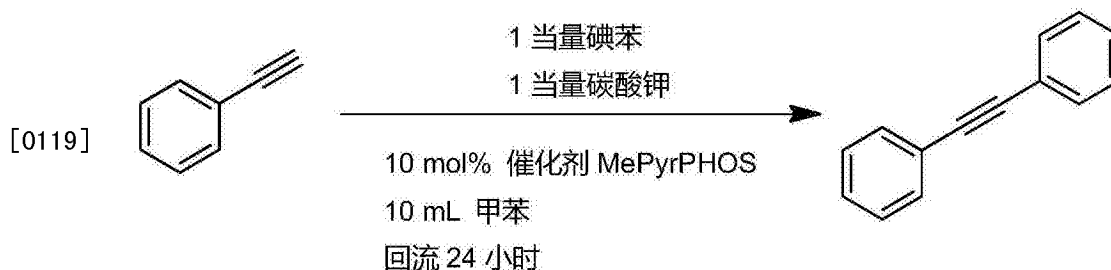
[0115]



[0116] 为以简单的模块方式将作为发射体的铜络合物(第一反应物)以及电荷运输单元(第三反应物)带入到聚合物(第二反应物)中,将金属络合物、过量的叠氮化物和苯乙炔(phenylacetylene)反应。将两种炔烃均与聚合物连接。并且,产物如期望地发光,因此络合物保持完整。

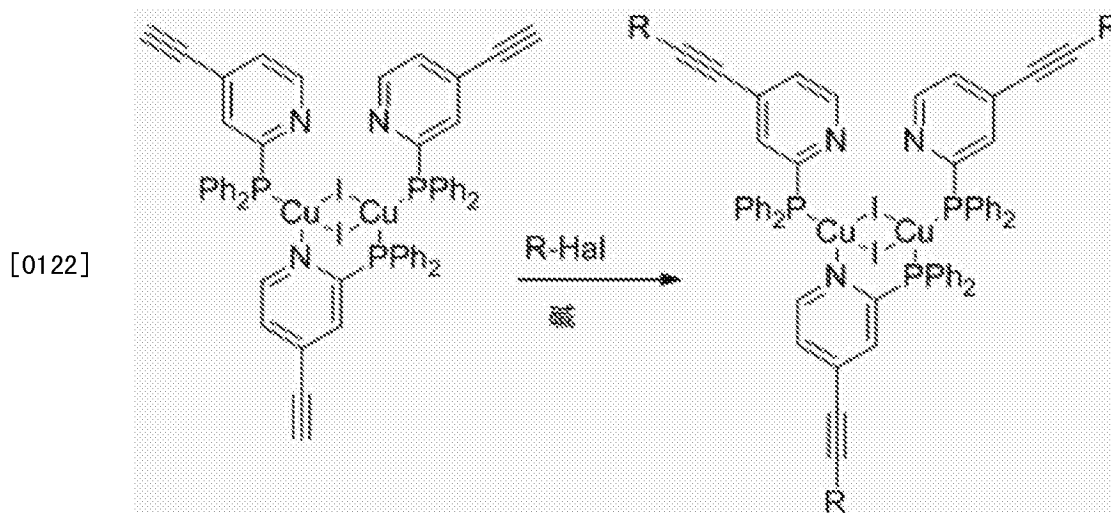
[0117] 实施例5

[0118] Cu(I)-利用PyrPHOS络合物进行的催化



[0120] 一方面,在Cu(I)-Huisgen反应之外评估PyrPHOS系统的催化潜能。不溶解的、交联的PyrPHOS聚合物可能代表具有固定的Cu(I)的固相催化剂。

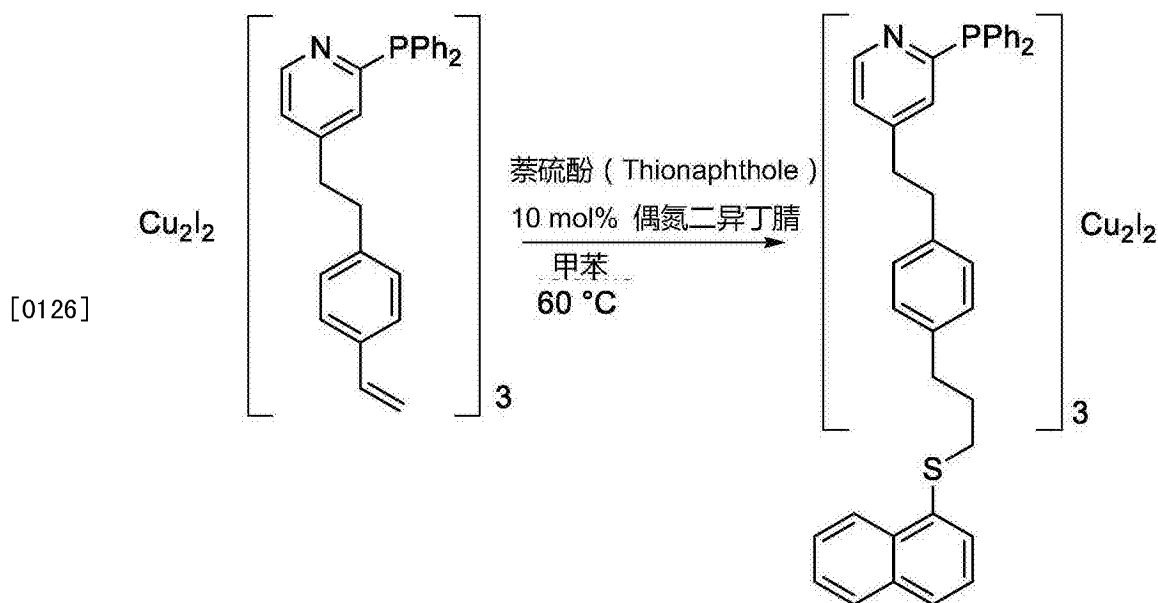
[0121] 另一方面,利用例如以下这样的反应可改变金属络合物的性质:



[0123] 以上显示的反应在完全转化下进行(利用IGC-MS确定)。并且,在甲苯中不溶解的催化剂可与碳酸钾一起滤出并保持完整(黄色的光致发光的保存)。

[0124] 实施例6

[0125] 硫醇-烯反应(Thiol-Ene-Reaction)



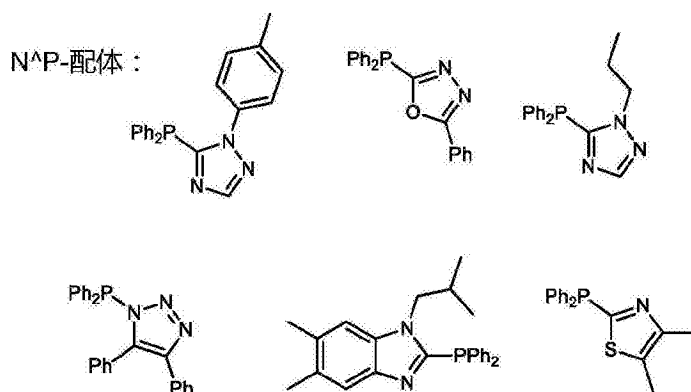
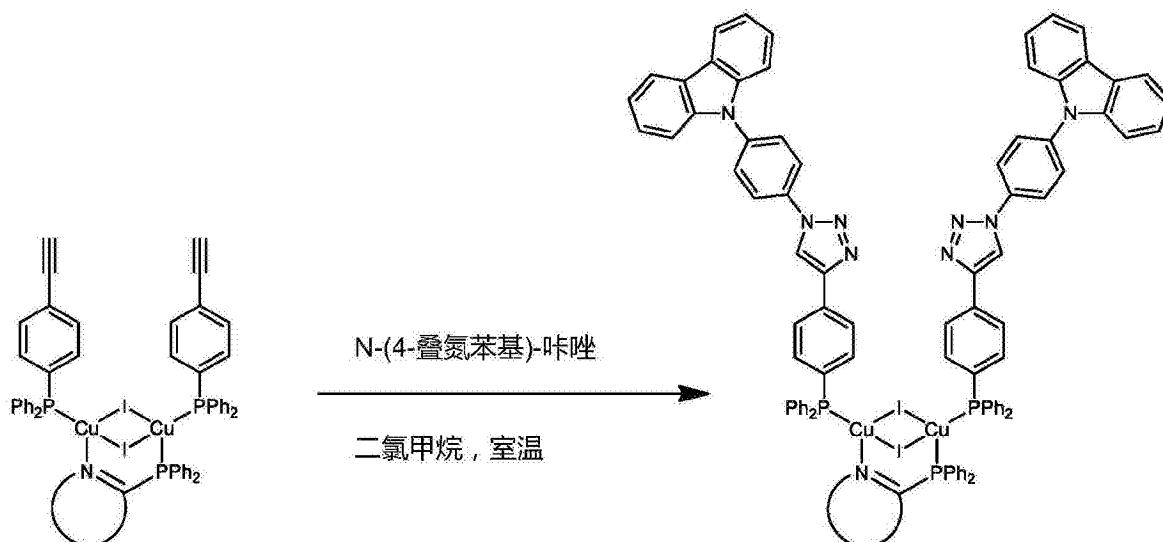
[0127] 右侧显示的产物如左侧显示的反应物一样发光。反应之后无游离的硫醇的典型气味。

[0128] 实施例7:杂配络合物(Heteroleptic Complexes)与电荷运输基团的反应

[0129] 如本文所描述的,如所用的,例如用于有机发光二极管的电荷运输单元可通过连接反应来掺入。

[0130] 双核 $N^{\wedge}P$ -CuI络合物,其与N-(4-叠氮对苯基)-咔唑(N-(4-azidophenyl)-carbazole)反应:

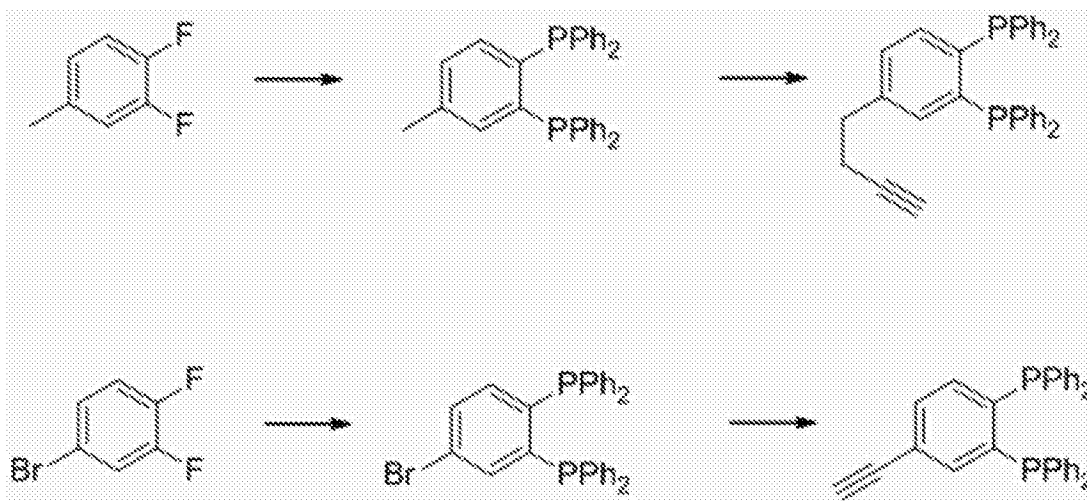
[0131]



[0132] 实施例8:用于通过Huisgen点击反应能够连接的铜络合物的合成的配体

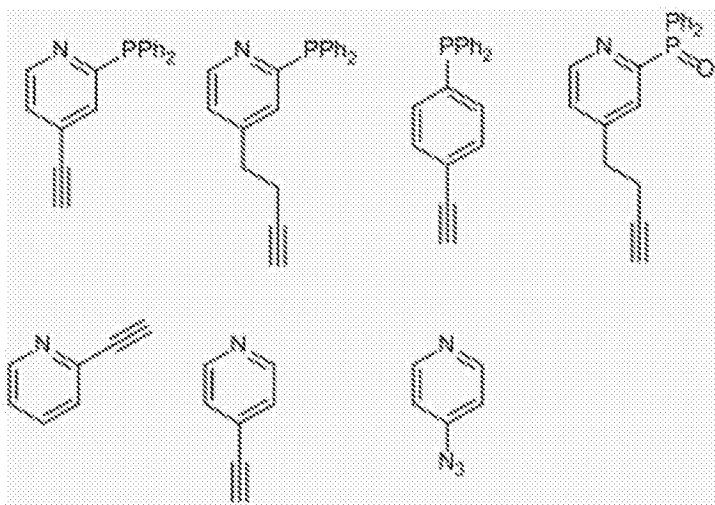
[0133] 实施例8.1:炔烃修饰的双联苯基膦基苯衍生物的合成路径

[0134]



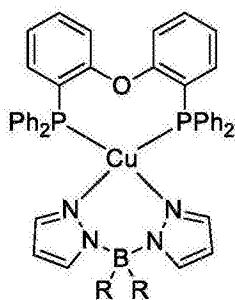
[0135] 实施例8.2:适宜于炔烃取代的铜络合物的制备的不同的炔烃取代的配体。

[0136]



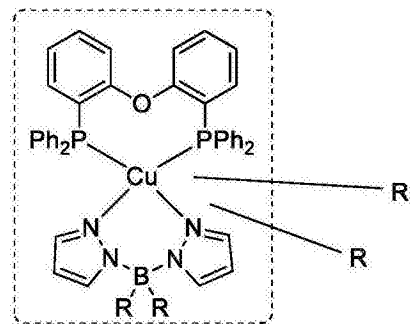
[0137] 实施例9:用于获得连接的已知络合物的修饰

[0138] 通过本发明,可对已经知道的发射体络合物进行修饰以实现将其连接的可能。为了该目的,将两个或多个适宜的锚定基团引入到络合物中。为此,图2中所显示的所有成对的锚定基团是适宜的。

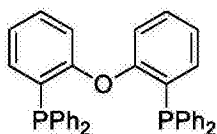


[0139]

不含锚定基团的未修饰的结构

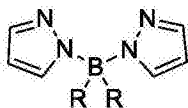


具有至少一个锚定基团的修饰的结构



配体 A

锚定基团 R



配体 B

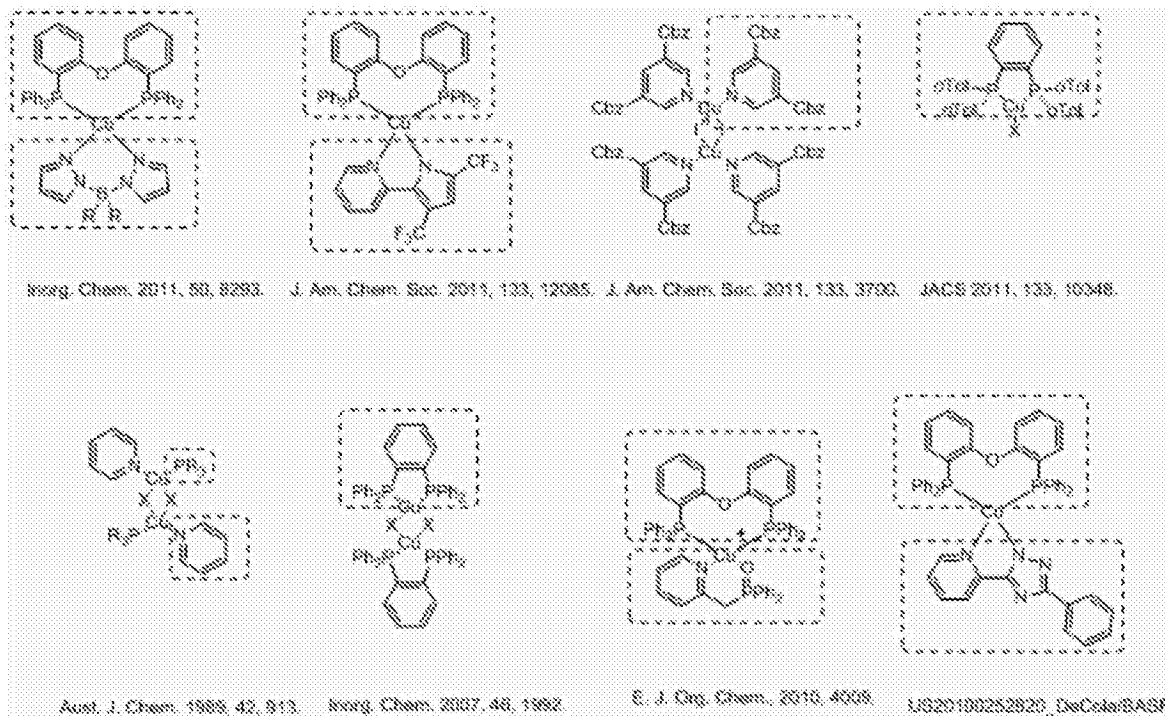
[0140] 该图中的基本结构是已经知道的(Inorg.Chem.2011,50,8293)。通过利用一个或多个锚定基团进行取代,形成了新型结构,其是可交联的或可连接的。可将所有的锚定基团R与配体A或配体B连接或还可将锚定基团分布到两个配体。交联可受每个络合物的锚定基团的数目的影响。

[0141] 实施例9.1已知结构的修饰

[0142] 已知的络合物可通过引入锚定基团以可能交联的方式来修饰。可使用杂配的和同配的络合物。

[0143] 可修饰的、已知的结构列于图中。适宜于根据本发明的修饰的配体在框内强调显示。一些配体诸如卤化物和假卤化物由于化学原因不适宜于这样的修饰。在带电荷的络合物中,比如图中的来自E.J.Org.Chem的实例,发光离子,在该情况下为阳离子,将被连接。

[0144]

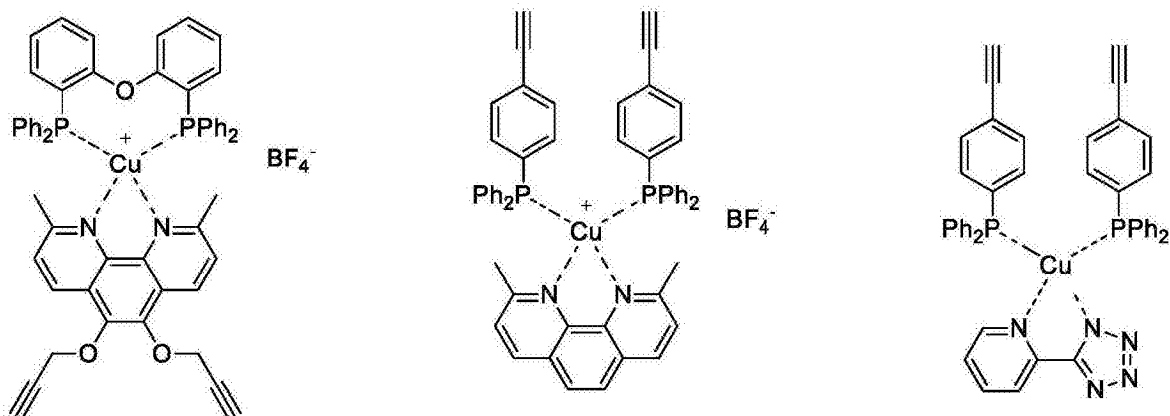


[0145] 实施例9.2:一些可交联的Cu络合物的合成和光谱学性质

[0146] 在以下的图中,显示三个实施例适宜于与聚合物连接。

[0147] 络合物9.2A和9.2B的合成:在氮气下在具有搅拌棒和塞子的小玻璃杯中提供四乙腈四氟硼酸铜(Copper tetrakisacetonitrile tetrafluoroborate)(1mmol,1当量)和对应的新亚铜试剂衍生物(1mmol,1当量)和膦(对于9.2A为1mmol,1当量和对于9.2B为2mmol,2当量)并溶于10mL无水二氯甲烷中。将反应混合物搅拌过夜,在真空中体积减少至一半,通过滴加到正己烷中沉淀目标化合物。通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>31</sup>P-NMR、元素分析和质谱法证实了化合物的身份。

[0148]



络合物 9.2 A

络合物 9.2 B

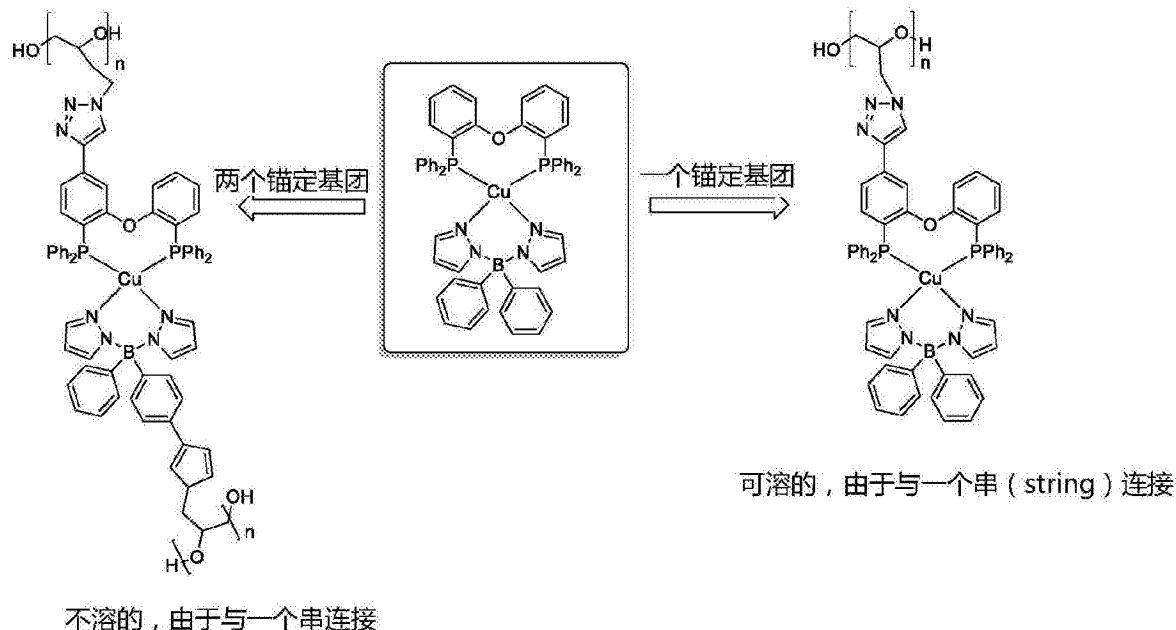
络合物 9.2 C

[0149] 记录了化合物的光致发光光谱(粉粒测量,室温,标准气压下):参见图5。

[0150] 实施例10:锚定基团的组装

[0151] 若使用一个锚定基团,将产生可溶的复合材料。若使用两个锚定基团,其间隔足够远,获得交联的、不溶解的聚合物复合物。

[0152]



[0153] 在该情况下对于连接和交联之间的转换重要的还是锚定基团的位置:若两个锚定基团连接在分子的同侧相互非常靠近,络合物将不如交联物有效,因为由于几何原因优选地发生与一个聚合物串的连接。

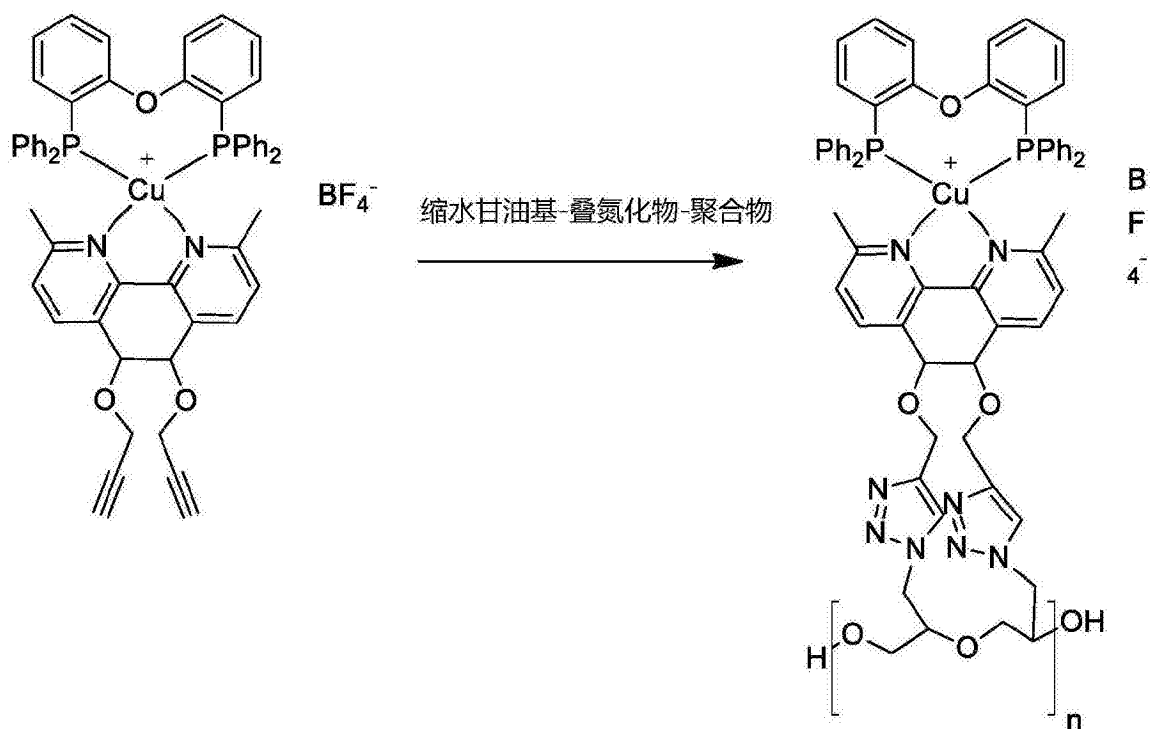
[0154] 这可参见络合物10A:

[0155] 实例10A的点击连接

[0156] 在10mL小瓶中将络合物10A(1当量,0.1mmol)在氮气下溶于二氯甲烷中。将缩水甘油基-叠氮化物-聚合物(Glycidyl-azide-polymer)“GAP”(2单体当量,0.2mmol)溶于0.5mL二氯甲烷中并添加到络合物溶液中。将反应混合物搅拌过夜,减少到先前体积的1/3并通过滴加到己烷中来沉淀。

[0157] 通过<sup>1</sup>H-NMR、红外光谱法和元素分析证实实例点击络合物10A-GAP的身份。

[0158]

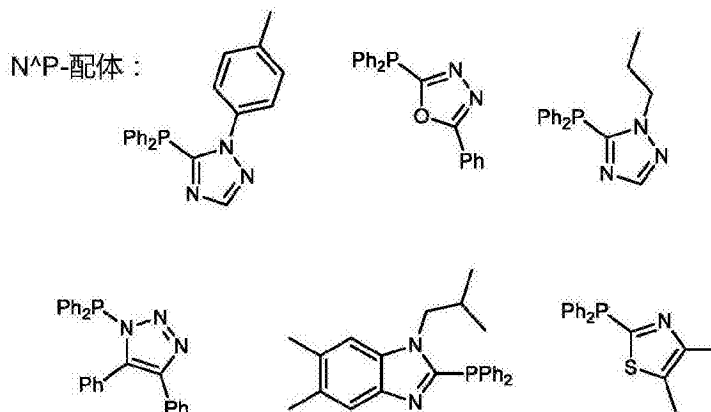
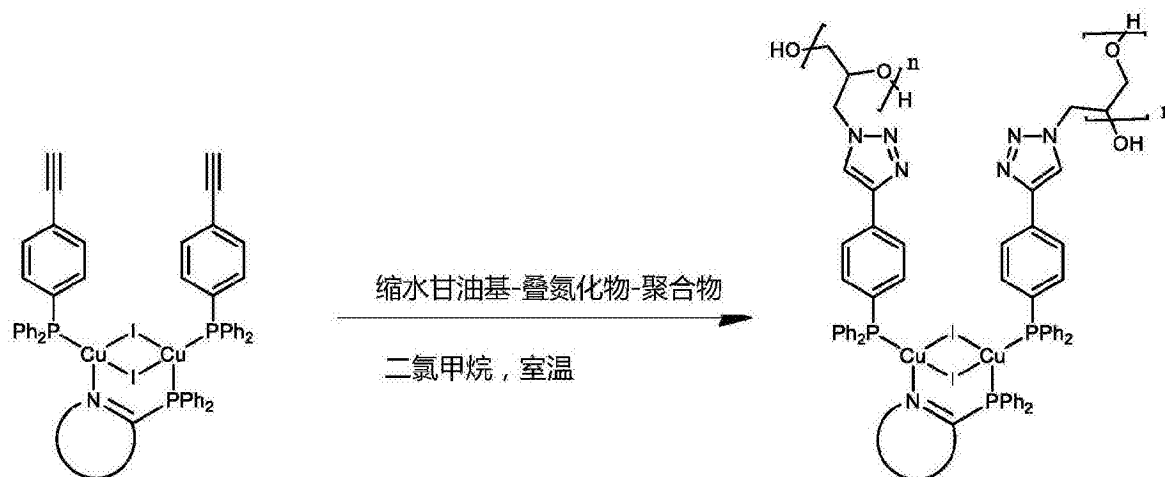


实例 络合物 10 A

实例 点击络合物  
10 A-GAP

[0159] 以下图中所列的所有金属络合物产生了可溶的复合材料,当与利用锚定基团功能化的缩水甘油基叠氮化物聚合物反应时,其仅经由金属络合物的一侧连接。

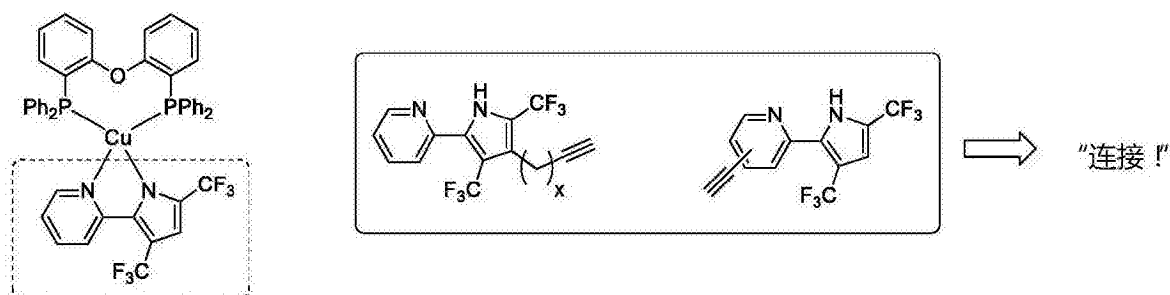
[0160]



[0161] 实施例11:仅具有一个锚定基团的络合物的连接。

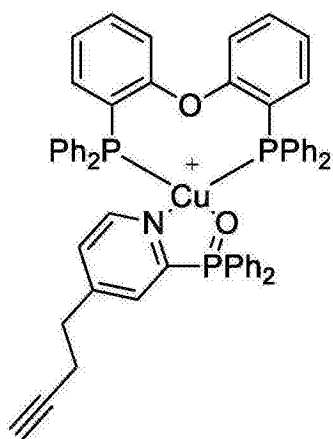
[0162] 若应用仅具有一个单一的锚定基团的特定的络合物,将获得含聚合物的可能可溶的络合物。这些不是交联的,但由于聚合的骨架,具有显著降低的扩散趋势,并协助金属络合物的固定的方式,例如用于OLED中的催化或光电子应用。

[0163]



[0164] 络合物11A和11B的合成:在氮气下在具有搅拌棒和塞子的小玻璃杯中提供四乙腈四氟硼酸铜(实例络合物11A1mmol,1当量)和相应的四乙腈己氟磷酸铜(实例络合物11B,1mmol,1当量)和双膦配体POP(1当量,1mmol)和利用锚定基团(1当量,1mmol)功能化的配体4-丁-4'-in-2-联苯基环氧磷-吡啶(4-but-4'-in-2-diphenylphosphinoxido-pyridine)。添加10mL无水二氯甲烷并在室温下搅拌反应混合物2小时。在真空中体积减少至一半,且通过滴加到正己烷中沉淀目标(target)化合物。通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>31</sup>P-NMR、元素分析和红外光谱法证实了化合物的身份。

[0165]

实例络合物 11 A  $\text{BF}_4^-$ 实例络合物 11 B  $\text{PF}_6^-$ 

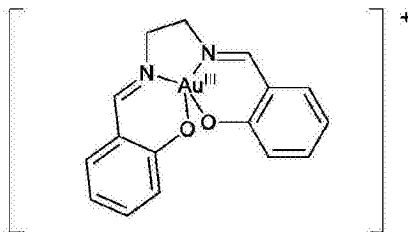
[0166] 实施例12:将概念应用于其他金属络合物

[0167] 还可将该概念应用于除铜外的金属。因此,必须改变锚定基团中的一些(若需要)以适应待连接的金属络合物的化学性质。对于一些选定的金属,以下的实施例显示了这样的可能性。

[0168] 实施例12.1:金络合物

[0169]

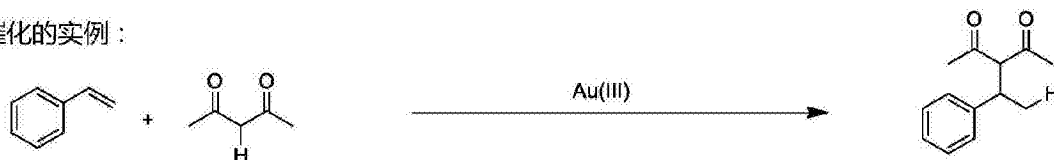
金发射体的实例：



未修饰的，发光的金络合物

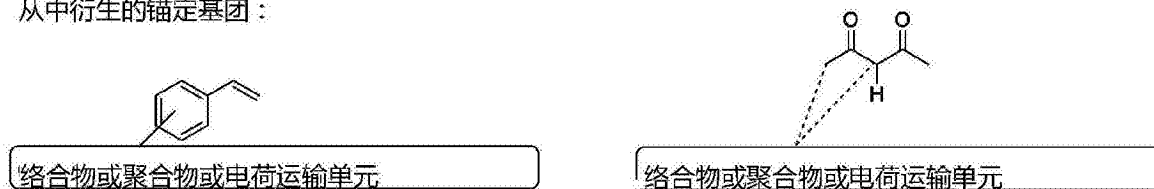
橙色光( 570 nm ), 参见 Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2093-2126

金催化的实例：

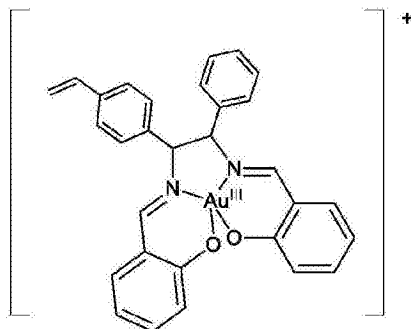


催化实例反应，例如，Angew. Chem., 2005, 117, 7150：

从中衍生的锚定基团：



从中衍生的修饰的络合物：

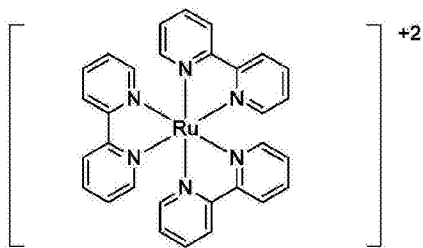


[0170] 实施例12.2: 钌络合物

[0171] 钌络合物还在炔烃和叠氮化物之间催化环加成，但产生与铜催化的点击反应产生的1,4-三唑不同的1,5-三唑。

[0172]

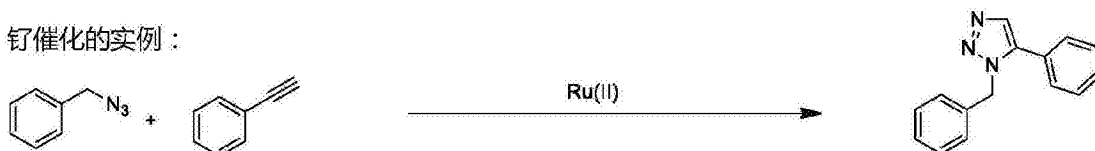
钌发射体的实例：



未修饰的，发光的钌络合物

红色光 ( Red luminesescent ) ( 614 nm ) , 参见 Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2093-2126

钌催化的实例：

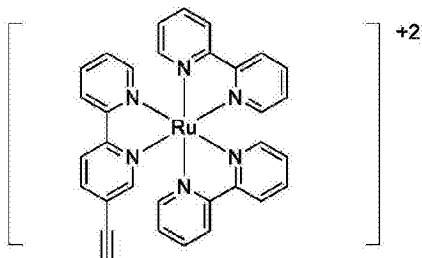


催化实例反应，例如，J. Am. Soc., 2008, 130, 28, 8923-8930.

从中衍生的锚定基团：



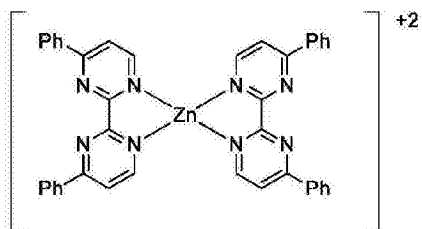
从中衍生的修饰的络合物：



[0173] 实施例12.3: 钯络合物

[0174]

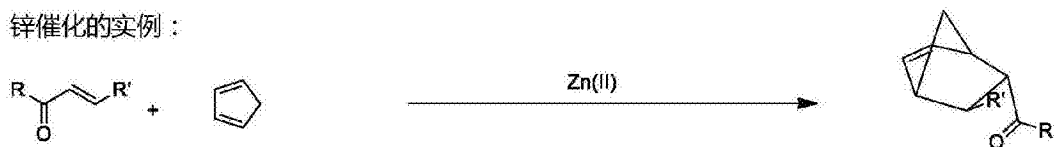
锌发射体的实例：



未修饰的，发光的锌络合物

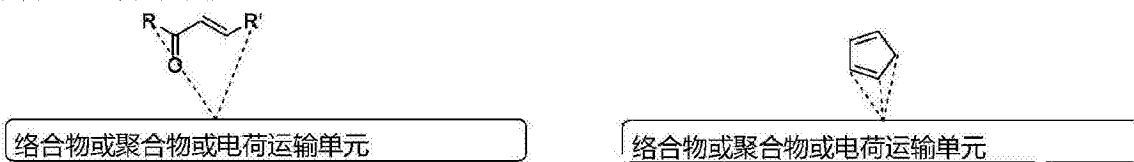
蓝光 ( 415 nm ), 参见 Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 2093-2126

锌催化的实例：

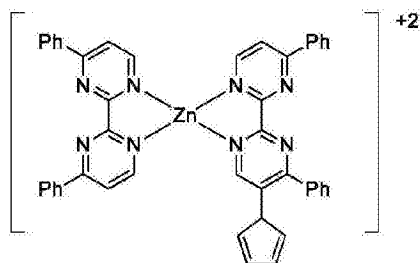


催化实例反应，例如，Coord. Chem. Rev., 2000, 200-202, 717-772.

从中衍生的锚定基团：



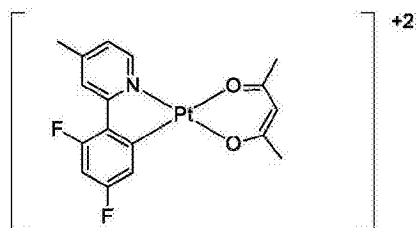
从中衍生的修饰的络合物：



[0175] 实施例12.4: 铂络合物

[0176]

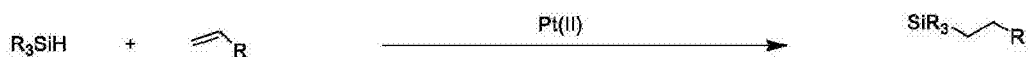
铂发射体的实例：



未修饰的，发光的铂络合物

参见 J. Am. Soc. 2004, 126, 47, 15388-15389

铂催化的实例：



催化实例反应，例如，J. Am. Soc. 196, 108, 23, 7228-7231. (硅烷)  
L. Pavasi, R. Turan, "Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications", J. Wiley, 2010, 165 页。(硅纳米颗粒)

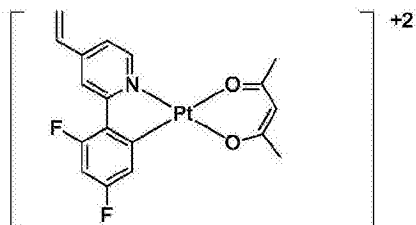
从中衍生的锚定基团：

硅烷或硅纳米颗粒

络合物或聚合物或电荷运输单元

络合物或聚合物或电荷运输单元

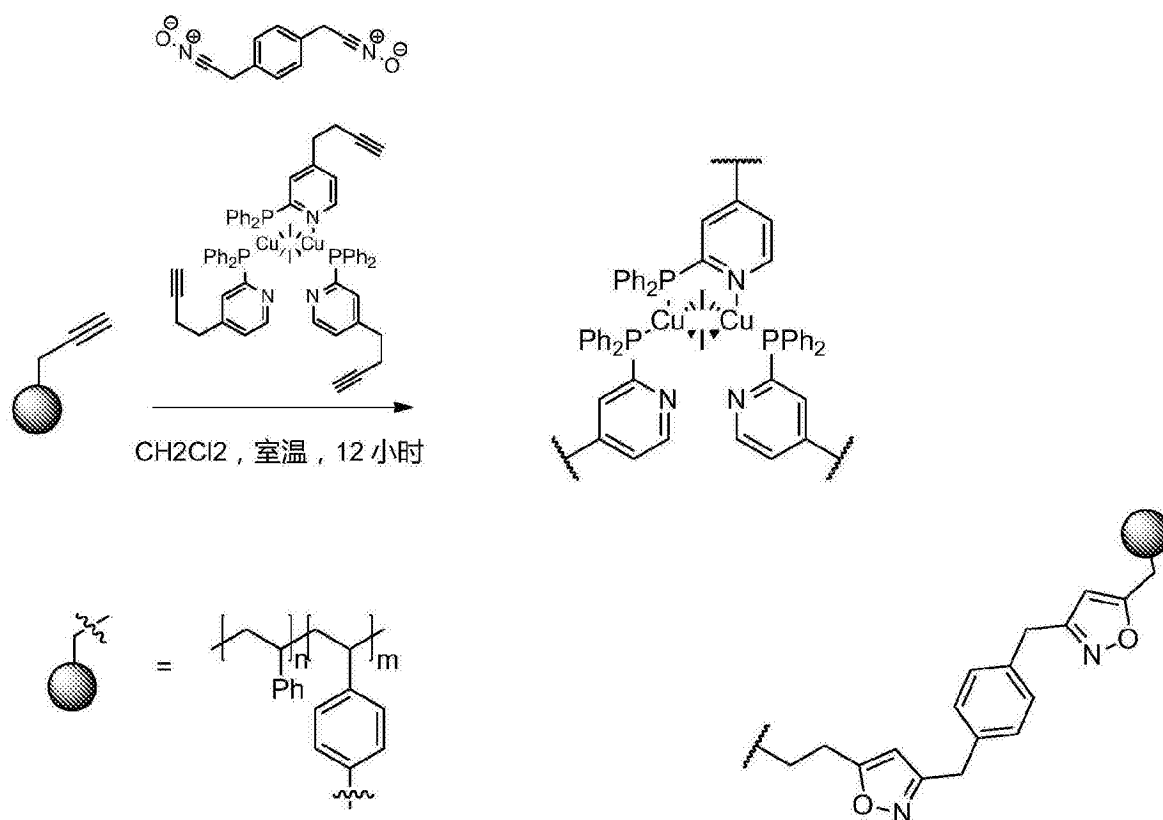
从中衍生的修饰的络合物：



[0177] 实施例11

[0178] Cu(I)络合物经由间隔分子(第三反应物)与聚合物的交联

[0179]



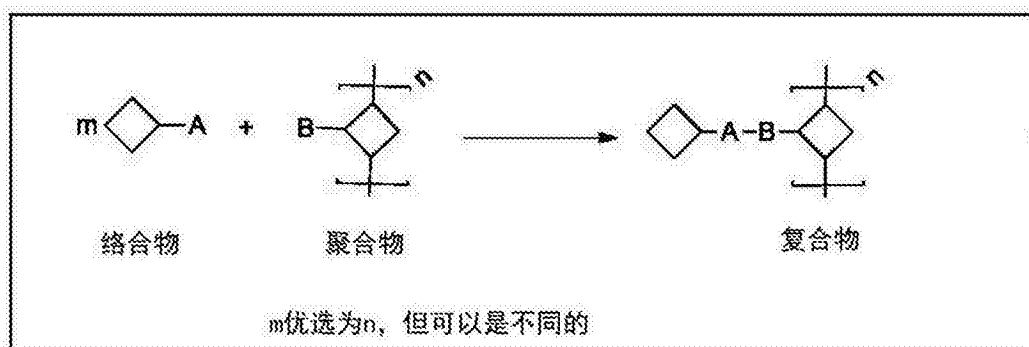


图1

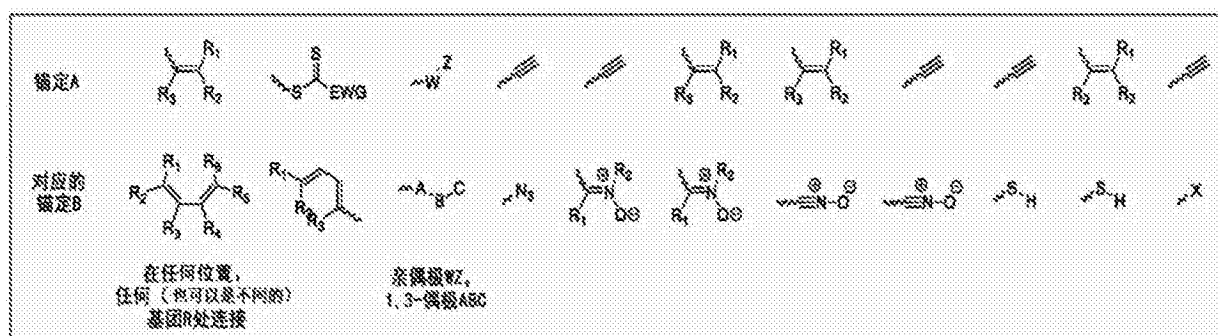


图2

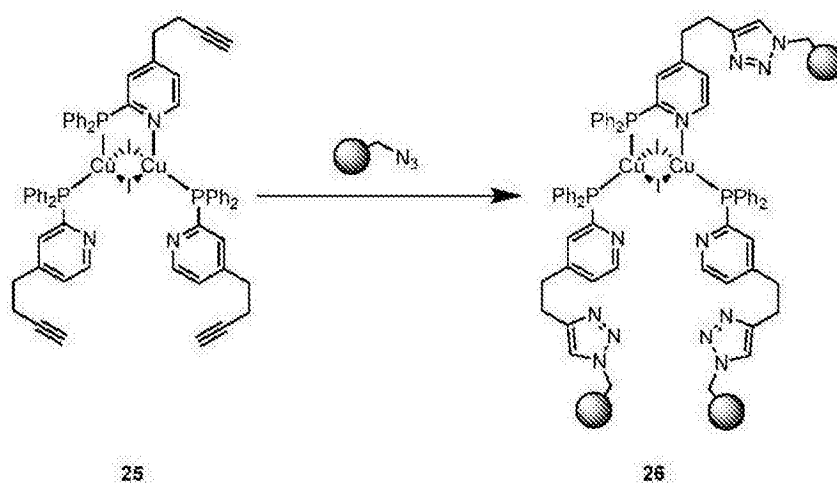


图3

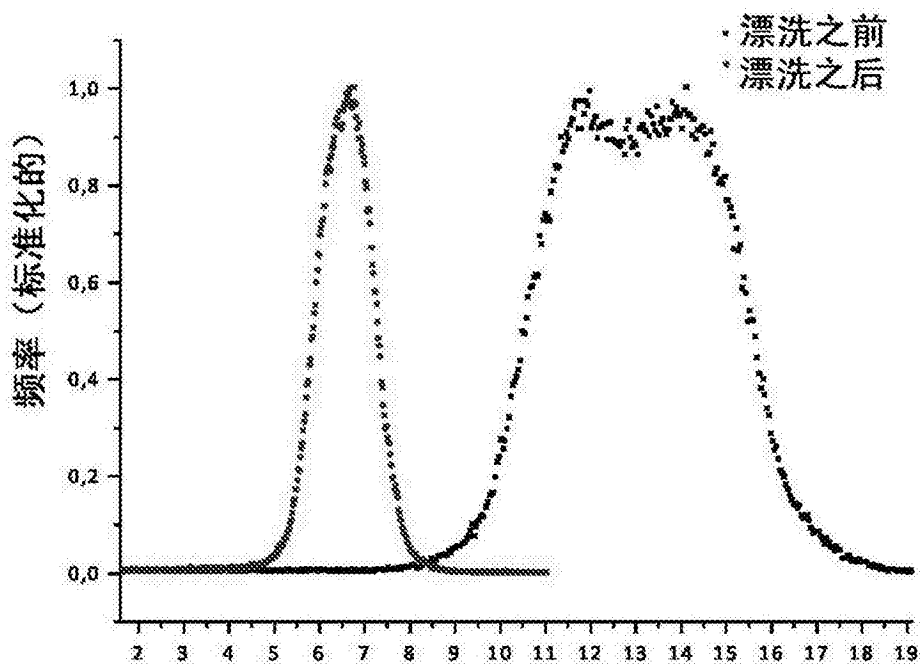


图4

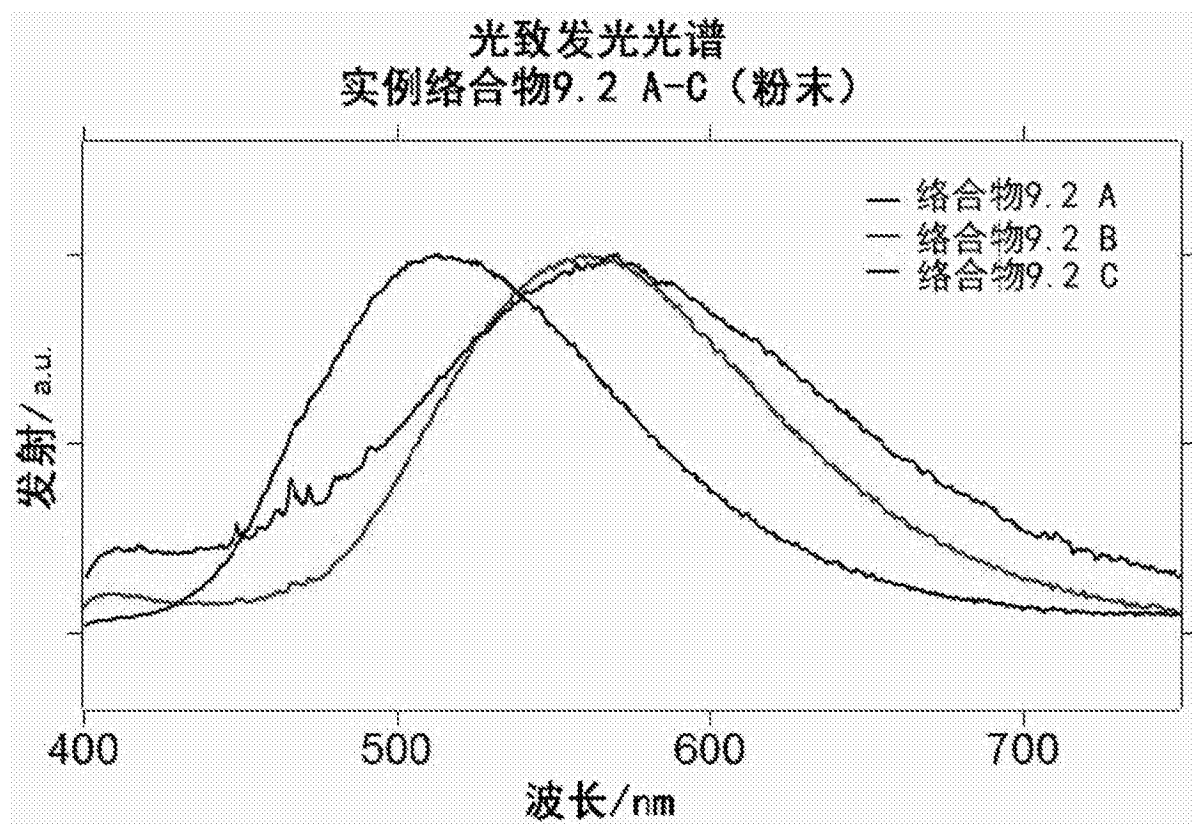


图5