

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780016657.5

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 5 月 20 日

[11] 公开号 CN 101437921A

[22] 申请日 2007.5.8
[21] 申请号 200780016657.5
[30] 优先权
[32] 2006.5.8 [33] US [31] 11/430,473
[86] 国际申请 PCT/US2007/011068 2007.5.8
[87] 国际公布 WO2007/133523 英 2007.11.22
[85] 进入国家阶段日期 2008.11.7
[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 A·S·伊翁金 W·J·马沙尔
Y·王 V·A·佩特洛夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 4 页 说明书 20 页

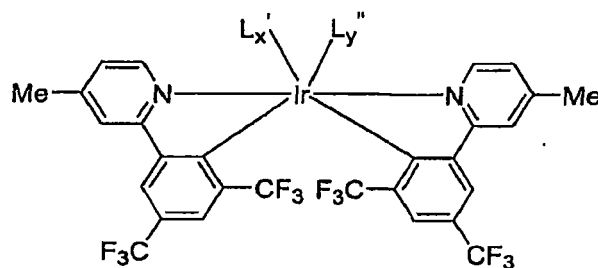
[54] 发明名称

电致发光双环金属化铱化合物和用这类化合物制成的器件

[57] 摘要

本发明的一个实施方案是铱(III)的双环金属化电致发光络合物。本发明的另一实施方案是电子器件,其中活性层包括双环金属化电致发光 Ir(III)络合物。

1. 包含下式的铱络合物的组合物:



式 I

其中:

L' = 选自 β -烯醇配体、未氟化的 β -膦基醇盐配体、

1,3-二膦配体的二齿配体;

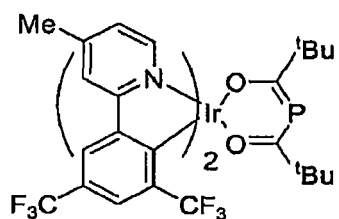
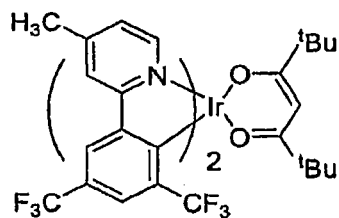
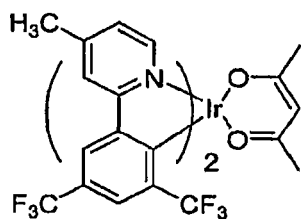
L'' = 选自卤素、一氧化碳、氢根、羟基配体的单齿配体;

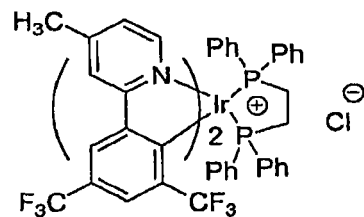
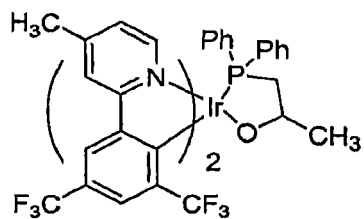
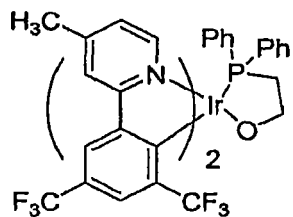
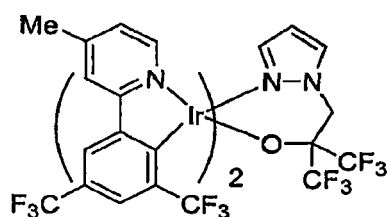
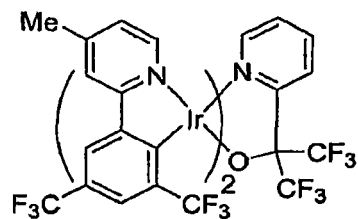
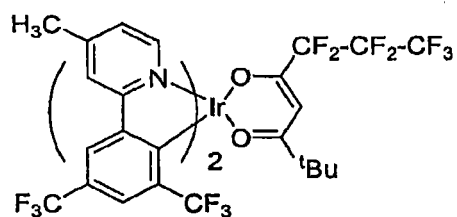
如果 L 是二齿配体, 则 $X=1$, $y=0$;

如果 L 是单齿配体, 则 $X=0$, $y=2$;

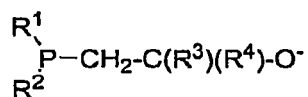
条件是该铱是六配位的。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述铱络合物具有选自下列的结构式:





3. 权利要求 1 的组合物，其中 L'是下式的 β -膦基醇盐配体：



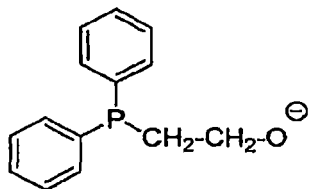
其中

R^1 和 R^2 每次出现时可以相同或不同，并各自独立地选自 $C_6H_5-n(R_5)_n$ ；

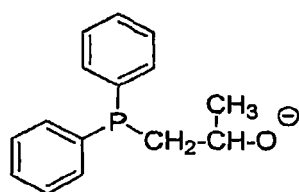
R^3 和 R^4 每次出现时可以相同或不同，并各自独立地选自 H、烷

基和芳基。

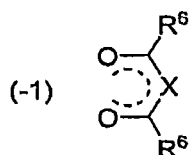
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述二齿配体具有下式：



或



5. 权利要求 1 的组合物，其中 L' 是下式的 β -烯醇配体：

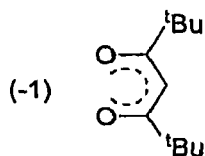


其中

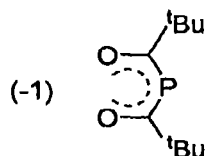
R^6 每次出现时可以相同或不同，并选自取代或未取代的烷基、芳基、烷芳基和杂环基；

X 是碳原子、磷或氮原子。

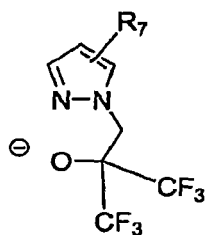
6. 权利要求 1 的组合物，其中所述二齿配体具有下式：



或



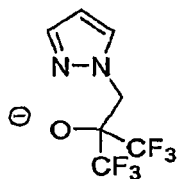
7. 权利要求 1 的组合物，其中 L' 是下式的含氮配体：



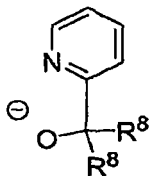
其中

R^7 是烷基 (C_1 至 C_{12}) 或芳基。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述二齿配体具有下式:



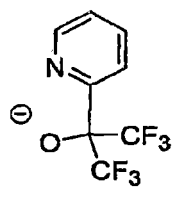
9. 权利要求 1 的组合物, 其中 L' 是下式的含氮配体:



其中

R^8 每次出现时可以相同或不同, 并选自 CF_3 、 C_2F_5 、正 C_3F_7 。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所述二齿配体具有下式:



11. 包含至少一个含权利要求 1、2 或 3 的络合物的层的有机电子器件。

12. 权利要求 11 的器件, 在 22 伏特下具有 1800cd/m^2 的峰值辐射, 并具有 470 纳米的峰值波长。

电致发光双环金属化铱化合物和用这类化合物制成的器件

技术领域

本发明的一种实施方案是铱(III)的双环金属化(bis-cyclometalled)电致发光络合物。本发明的另一实施方案是电子器件,其中活性层包括双环金属化电致发光Ir(III)络合物。

背景技术

发光的有机电子器件,例如构成显示器的发光二极管,存在于许多不同种类的电子设备中。在所有这类器件中,有机活性层夹在两个电接触层之间。至少一个电接触层是透光的,以使光可以穿过该电接触层。在电接触层两侧施加电能时,该有机活性层透过透光的电接触层发出光。

使用有机电致发光化合物作为发光二极管中的活性组分是公知的。简单的有机分子,如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物,已知显示出电致发光。如US 5,247,190、US 5,408,109和EP 443 861中已公开的那样,半导体共轭聚合物也已经被用作电致发光组分。如US 5,552,678中已公开的那样,8-羟基喹啉根(hydroxyquinolate)与三价金属离子,特别是铝的络合物已经广泛用作电致发光组分。

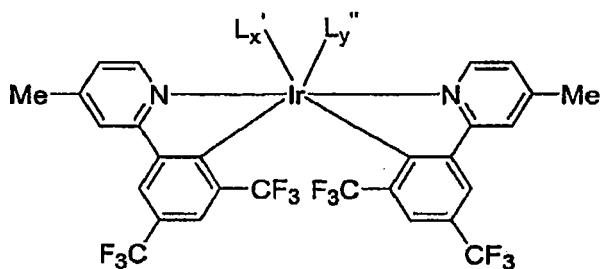
US 2002/0190250 公开了含氟化苯基吡啶的电致发光铱化合物,和用这类化合物制成的器件。

Burrows 和 Thompson 报道了面式(fac)-三(2-苯基吡啶)铱可用作有机发光器件中的活性组分(Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4)。当该铱化合物存在于基质导电材料中,其性能最大化。Thompson 进一步报道了其中的活性层是被面式-三[2-(4',5'-二氟苯基)吡啶-C²,N]铱(III)掺杂的聚(N-乙烯基吡啶)的器件(Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。在WO02/02714中已经公开了具有氟化的苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉配体的电致发光铱络合物。

但是,仍然需要电致发光化合物。

发明内容

本发明的一个方面是式 I 所示的组合物:



式 I

其中:

L' = 选自 β -烯醇配体、未氟化的 β -膦基醇盐配体、
1,3-二膦配体的二齿配体;

L'' = 选自卤素、一氧化碳、氢根 (hydrido)、
羟基配体的单齿配体;

如果 L 是二齿配体, $X=1$, $y=0$;

如果 L 是单齿配体, $X=0$, $y=2$;

条件是该铱是六配位的。

附图说明

图 1 是发光器件 (LED) 的示意图。

具体实施方式

术语定义。本文所用的术语“化合物”是指由分子构成的不带电物质, 这些分子进一步由原子构成, 其中, 这些原子不能通过物理方法分离。术语“配体”是指连接到金属离子的配位层(coordination sphere)上的分子、离子或原子。术语“络合物”在用作名词时是指具有至少一个金属离子和至少一个配体的化合物。术语“基团”是指化合物的一部分, 如有机化合物中的取代基或络合物中的配体。术语“面式 (facial)”是指具有八面体几何形状的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体, 其中“a”和“b”代表不同的配位原子, 其中三个“a”原子都是相邻的, 即在八面体一个面的角上。术语“经式 (meridional)”是指具有八面体几何的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体, 其中三个“a”原子占据三个位置以使其中两个

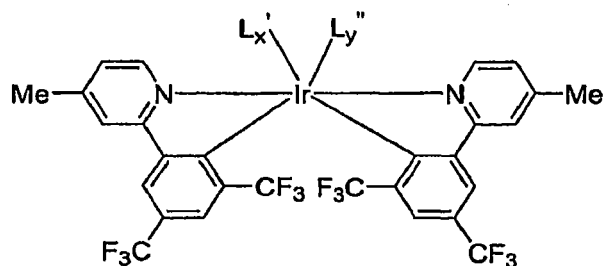
互为反式。术语“六配位的”是指六个基团或连接点配位到中心金属上。短语“相邻”在用于描述器件中的层时不一定是指一层紧邻另一层。另一方面,短语“相邻的 R 基团”用于表示化学式中彼此邻接的 R 基团(即在通过一个键连接的原子上的 R 基团)。术语“光活性的”是指表现出电致发光和/或光敏性的任何材料。在化学式和方程式中,字母 L、R、Y 和 Z 用于表示本文中定义的原子或基团。所有其它字母用于表示传统的原子符号。术语“(H+F)”是指氢与氟的所有组合,包括完全氢化、部分氟化或全氟化的取代基。术语“烷芳基”表示烷基取代的芳基。

本文所用的术语“包含”、“包括”、“含有”、“具有”、“拥有”或其任何其它变型意在覆盖非排他性的包含范围。例如,包含所列要素的过程、方法、制品或装置不一定仅限于这些要素,而是还可以包括没有明确列出的或为这类过程、方法、制品或装置所固有的其它要素。此外,除非明确地作出相反的指示,“或”是指可兼具的“或”而非排他性的“或”。例如,下列任何一种情况满足条件 A 或 B: A 是真(或存在)且 B 是假(或不存在),A 是假(或不存在)且 B 是真(或存在),和 A 和 B 都是真(或存在)。

此外,使用“a”或“an”描述本发明的要素和组分。这仅为方便起见,并给出本发明的一般意义。这种描述应理解为包括一种或至少一种,且单数也包括复数,除非其明显意味着不同情况。

除非另行指明,本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。尽管可以在本发明的实践或测试中使用与本文所述的类似或相当的方法和材料,但下面将描述合适的方法和材料。本文提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献均全文经此引用并入本文。在冲突的情况下,以本说明书,包括定义为准。此外,材料、方法和实例仅是示例性而非限制性的。

Ir (III) 化合物 本发明涉及式 I 所示的铱化合物(通常称为“Ir (III) 化合物”):



其中:

L' = 选自 β -烯醇配体、未氟化的 β -膦基醇盐配体、
1,3-二膦配体的二齿配体;

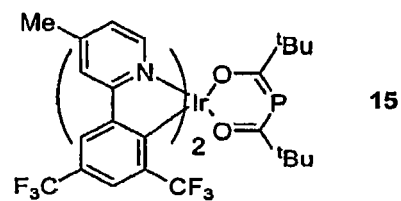
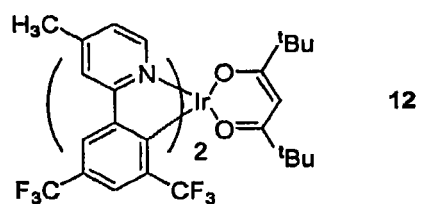
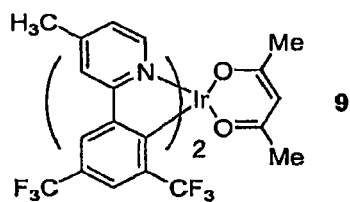
L'' = 选自卤素、一氧化碳、氢根 (hydrido)、
羟基配体的单齿配体;

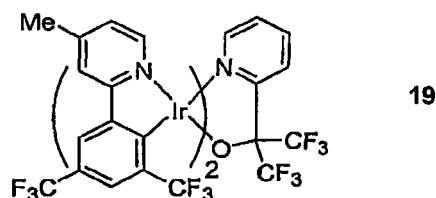
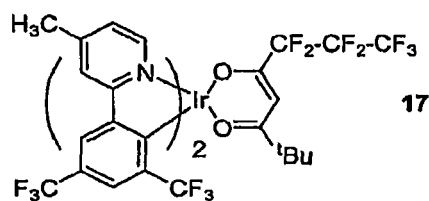
如果 L 是二齿配体, $X=1$, $y=0$;

如果 L 是单齿配体, $X=0$, $y=2$;

条件是该铱是六配位的。

该铱化合物的具体实例包括:



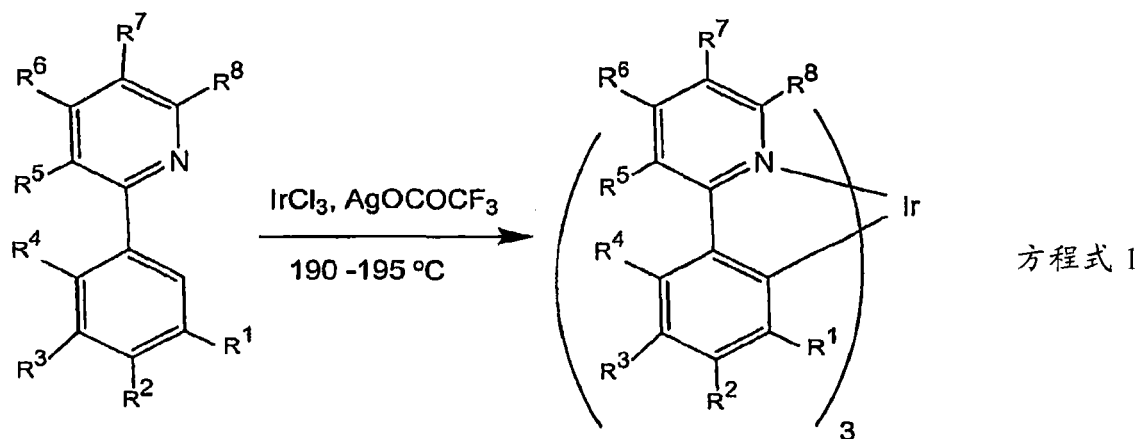


单齿配体“L”可以是阴离子型或非离子型的。阴离子配体包括但不限于 H^- (“氢离子”) 和具有 C、O 或 S 作为配位原子的配体。配位基团包括但不限于烷氧基 (alkoxides)、羧酸根、硫代羧酸根、二硫代羧酸根、磺酸根、烷硫基 (thiolates)、氨基甲酸根、二硫代氨基甲酸根、硫卡巴腓阴离子或磺酰胺阴离子。在一些情况下, 上面列举的作为 L’ 的配体, 如 β -烯醇配体和未氟化的 β -膦基醇盐配体可以作为单齿配体。该单齿配体也可以是配位阴离子, 如卤素离子、硝酸根、硫酸根或六卤代锑酸根。

要理解的是, 在两个芳环体系之间的键合附近存在自由旋转。但是对于本文中的讨论, 以一种取向描述该化合物。

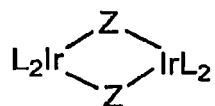
络合物和前体的制备. 如 O. Lohse, P.Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48 中所述, 利用取代的 2-氯吡啶 (或氯代喹啉或氯代异喹啉) 与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应, 以良好至优异的收率制备如上式 II 中所示的取代的 2-苯基吡啶和相关化合物。

该 2-苯基吡啶和相关化合物可用于合成环金属化的铱络合物。一种方法使用市售的水合三氯化铱和三氟乙酸银。该反应通常在没有溶剂的情况下, 在 3 当量 AgOCOCF_3 存在下用过量的适当 2-苯基吡啶 (或嘧啶或喹啉) 进行。该反应显示在下列方程式 (I) 中:



可以将 $m=3$ 的式 I 的三环金属化铱络合物分离、提纯，并通过元素分析、 ^1H 和 $^{19}\text{F}^{31}\text{P}$ NMR 谱数据且对于所选化合物，通过单晶 X-射线衍射法完全表征。在一些情况下，获得异构体的混合物。通常可以在不分离单个异构体的情况下使用该混合物。

在一些情况下，可以采用与制备上述三环金属化络合物相同的合成程序，从反应混合物中分离出具有式 I 的双环金属化铱络合物。该络合物也可以通过首先制备中间体铱二聚体来制备



其中 L 相同或不同，并且为苯基吡啶、苯基喹啉或苯基异喹啉配体，且 Z 是 Cl 或 OR^{16} ，其中 R^{16} 是 H、 CH_3 、或 C_2H_5 。通常通过首先使水合三氯化铱与 2-苯基吡啶反应并任选加入 NaOR^{16} 来制备该铱二聚体。

在改进的制备双环金属化铱络合物的方法中，通过使三水合氯化铱 (III) 与合适的配体前体在三甲基磷酸酯中反应来制备该氯桥连的铱二聚体。

在一些情况下，可以从通过上述方法形成的反应混合物中分离出本发明的单环金属化铱络合物。可以使用例如式 VI 中所示的含磷配体和使用化学计量过量的此类配体（每 Ir 大于 2 当量）来促成此类单环金属化物类。可以通过标准技术（如在二氧化硅上以二氯甲烷作为洗脱剂的色谱法）从反应混合物中分离这些材料。

电子器件

本发明的一个实施方案是包含位于两个电接触层之间的至少一个光活性层的电子器件，其中该器件的至少一层包括本发明的铈络合物。器件通常还具有附加的空穴传输层和电子传输层。典型的结构显示在图 1 中。器件 100 具有阳极层 110 和阴极层 150。与阳极相邻的是包含空穴传输材料的层 120。与阴极相邻的是包含电子传输材料的层 140。在空穴传输层和电子传输层之间的是光活性层 130。

根据器件 100 的用途，光活性层 130 可以是被外加电压激活的发光层（如在发光二极管或发光电化学电池中），在施加或不施加偏压的情况下响应辐射能并产生信号的材料的层（如在光检测器中）。光检测器的实例包括光电导管（photoconductive cell）、光敏电阻、光控继电器、光电晶体管、光电管和光电池，这些术语如 John Markus 在 Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 和 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中所述。

本发明的铈化合物特别可用作层 130 中的光活性材料，或用作层 140 中的电子传输材料。本发明的铈络合物可用作二极管中的发光材料。在含有铈化合物的发光层中可以存在附加材料。也可以加入稀释剂或基质材料(host material)。合适的稀释剂包括电荷传输材料、加工助剂和惰性基体材料（matrix materials）。该稀释剂可以是聚合材料、小分子或其混合物。该稀释剂可以改进含该铈化合物的薄膜的物理性能或电性能，可以降低本文所述的铈化合物中的自淬灭，和/或可以降低本文所述的铈化合物的聚集。合适的聚合材料的非限制性实例包括聚(N-乙基基吡唑)和聚硅烷。合适的小分子的非限制性实例包括 4,4'-N,N'-二吡唑联苯和叔芳胺。当使用稀释剂时，铈化合物通常少量存在。在一个实施方案中，铈化合物少于该层总重量的 20 重量%；在另一实施方案中，铈化合物少于 10 重量%。

在一些实施方案中，铈络合物可以以一种以上异构形式存在，或可以存在不同络合物的混合物。要理解的是，在 OLED 的上述讨论中，术语“铈化合物”旨在包括化合物和/或异构体的混合物。

OLED 中的其它层可以由已知可用在这些层中的任何材料制成。阳极 110 是对注入正电荷载流子特别有效的电极。例如，其可以由含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成，或其可以是导电聚合物。合适的金属包括第 11 族金属，第 4、5 和 6

族中的金属, 和第 8-10 族过渡金属。如果阳极要透光, 通常使用第 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物, 如氧化铟-锡。通篇使用 IUPAC 编号系统, 其中周期表中的族从左至右编号为 1-18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 81 版, 2000)。该阳极 110 也可以如“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer (由可导电聚合物制成的挠性发光二极管)”, Nature, 第 357 卷, 第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中所述包含有机材料, 如聚苯胺。阳极和阴极中至少一个应该至少部分透明以便观察发出的光。

在 Y. Wang 所著的 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, 第 18 卷, 第 837-860 页, 1996 中已经概括了用于层 120 的空穴传输材料的实例。空穴传输分子和聚合物都可使用。常用的空穴传输分子是: N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷 (TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺 (ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺 (PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对-(二乙基氨基)-苯甲醛二苯基腙 (DEH)、三苯基胺 (TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷 (MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡唑啉 (PPR 或 DEASP)、1,2-顺-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷 (DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TTB) 和卟啉化合物, 如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。也可以通过将例如以上所述的空穴传输分子掺杂到例如聚苯乙烯和聚碳酸酯之类的聚合物中来获得空穴传输聚合物。

层 140 的电子传输材料的实例包括金属螯合的类噻星 (oxinoid) 化合物, 如三(8-羟基喹啉)铝 (Alq_3); 基于菲咯啉的化合物, 如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (DDPA) 或 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (DPA); 和唑 (azole) 化合物, 如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) 和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)。层 140 既可用于促进电子传输, 又充当缓冲层或封闭层以防止层界面处的激子猝灭。该层优选促进电子迁移率并降低激子猝灭。

阴极 150 是对注入电子或负电荷载流子特别有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。阴极材料可以选自第 1 族的碱金属（例如，Li、Cs）、第 2 族金属（碱土金属）、第 12 族金属，包括稀土元素和镧系元素，和铜系元素。可以使用例如铝、铟、钙、钡、钕和镁及其组合的材料。也可以在有机层和阴极层之间沉积含锂的有机金属化合物以降低工作电压。

已知在有机电子器件中具有其它层。例如，在导电聚合物层 120 和活性层 130 之间可以存在一个层（未显示）以促进正电荷传输和/或层的带隙匹配，或用作保护层。类似地，在活性层 130 和阴极层 150 之间可以存在附加层（未显示）以促进负电荷传输和/或层之间的带隙匹配，或用作保护层。可以使用本领域中已知的层。此外，任何上述层可以由两层或更多层构成。或者，无机阳极层 110、导电聚合物层 120、活性层 130 和阴极层 150 中的部分或全部可以被表面处理以提高电荷载流子传输效率。优选通过权衡提供具有高器件效率的器件的目标来决定各组成层的材料选择。

要理解的是，各功能层可以由多余一层构成。

可以通过在合适的衬底上相继气相沉积各层来制备该器件。可以使用如玻璃和聚合膜的衬底。可以使用传统的气相沉积技术，如热蒸发和化学气相沉积。或者，可以使用任何传统涂布技术，由在适当溶剂中的溶液或分散体涂布有机层。通常，不同的层具有下列厚度范围：阳极 110，500-5000Å，优选 1000-2000 Å；空穴传输层 120，50-1000Å，优选 200-800Å；发光层 130，10-1000Å，优选 100-800Å；电子传输层 140，50-1000Å，优选 200-800Å；阴极 150，200-10000Å，优选 300-5000Å。各层的相对厚度可以影响器件中电子-空穴重组区域的位置，并因此影响该器件的发射光谱。因此，应选择电子传输层的厚度以使电子-空穴重组区域在发光层内。层厚度的所需比率取决于所用材料的确切性质。

要理解的是，通过优化该器件中的其它层，可以进一步改进用本发明的铯化合物制成的器件的效率。例如，可以使用更有效的阴极，如 Ca、Ba 或 LiF。导致工作电压降低或量子效率提高的成型衬底和新型空穴传输材料也适用。也可以加入附加层以调节各种层的能级并促进电致发光。

本发明的铱络合物是光致发光的，并可用在除 OLED 外的其它用途中。例如，已经使用铱的有机金属络合物作为对氧灵敏的指示剂，作为生物测定中的磷光指示剂，和作为催化剂。该双环金属化络合物可用于合成其中第三配体相同或不同的三环金属化络合物。

实施例

下列实施例例示本发明的某些特征和优点。它们旨在例证本发明，而非限制性的。除非另行说明，所有百分比按重量计。

下列实施例中所用的下列化学品购自 Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, MO)：3,5-双-三氟甲基苯基硼酸、2-氯-4-甲基吡啶、氟化铯、1,4-二氧杂环己烷、2,4-戊二酸锂、2,2,6,6-四甲基-庚-3,5-二酸锂、三甲基磷酸酯、水中的氢氧化铷、苯甲酰甲酸、二叔丁基氯膦、(三甲基甲硅烷基甲基)锂、三(三甲基甲硅烷基)膦、氯化新戊酰、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮三(二亚苄基丙酮)二钯(0)；三甲基磷酸酯；“AIQ”；和“DPA”。下列实施例中所用的三水合氯化铱(III)购自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)。MPMP 的制备方法公开在 US 3,739,000 中。

一般程序。所有涉及催化剂的操作均使用标准 Schlenk 技术在氩气氛下进行。在反应中使用无水溶剂。溶剂在氩气或氮气气氛下从干燥剂中蒸馏或通过氧化铝柱。2,2-双(三氟甲基)环氧乙烷是 DuPont 产品。如 Grushin, V.V.; Marshall, WJ.; Halliday, G.A.; Davidson, F.; Petrov, V.A. J. Fluorine Chem., 2002, 117, 121 中所述，通过已知的将二苯基膦加合到 2,2-双(三氟甲基)环氧乙烷来合成 2-[(二苯基膦烷基(phosphanyl))-甲基]-1,1,1,3,3,3-六氟-丙-2-醇。如 Issleib, K.; Reischel, R. Chem. Ber. 1965, 98, 2086 中所述，通过二苯基膦与适当环氧化合物的反应合成 2-二苯基膦烷基-乙醇和 1-二苯基膦烷基-丙-2-醇。如 Hellmann, H.; Bader, J.; Birkner, H.; Schumacher, O; Ann. 1962, 659, 49 中所述，通过二苯基膦与甲醛的反应制备二苯基膦烷基-甲醇。

二叔丁基-三甲基硅烷基甲基-膦烷(phosphane) (5)。将 50.00 克(0.277 摩尔)二叔丁基氯膦、304 毫升 1.0M(三甲基甲硅烷基甲基)锂的戊烷溶液和 150 毫升 THF 在氩气下回流 3 天。使反应混合物冷却至室温，缓慢加入氯化铵水溶液。分离有机相，并用硫酸镁干燥。移

除溶剂后,通过真空蒸馏提纯产物。二叔丁基-三甲基硅烷基甲基-膦烷的产量为 55.32 克 (86%), b.p. 50-52°C/0.5 毫米。

^{31}P NMR (C_6D_6) + 20.05 ppm. ^1H NMR (C_6D_6) 0.01 (s, 9H, SiMe_3), 0.23 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}}=5.34\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-SiMe}_3$), 0.91 (s, 9H, Me_3C), 0.93 (s, 9H, Me_3C). $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{PSi}$ 的分析计算值: C, 62.01; H, 12.58; P, 13.33. 实测值: C, 61.89; H, 12.53; P, 13.25.

2-(3,5-双-三氟甲基-苯基)-4-甲基-吡啶 (1). 将 15.0 克 (0.05815 摩尔) 3,5-双-三氟甲基苯基硼酸 3、7.42 克 (0.05816 摩尔) 2-氯-4-甲基吡啶 2、17.43 克 (0.1148 摩尔) 氟化铯 7、0.53 克 (0.000579 摩尔) 三(二亚苄基丙酮)二钯(0)6、0.33 克 (0.00142 摩尔) 二-叔丁基-三甲基甲硅烷基甲基-膦烷 5 和 100 毫升二氧杂环己烷在室温下搅拌 12 小时。过滤反应混合物,在真空下除去溶剂。在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯所得混合物。无色液体状的 2-(3,5-双-三氟甲基-苯基)-4-甲基吡啶 1 的产量为 16.18 克 (91%)。

^1H NMR (CDCl_3) 2.56 (s, 3H, Me), 7.11 (s, 1H, arom-H), 7.51 (s, 1H, arom-H), 7.90 (s, 1H, arom-H), 8.45-8.55 (m, 3H, arom-H). ^{19}F NMR (CDCl_3) - 63.35 (s, 3F, CF_3), - 63.36 (s, 3F, CF_3). $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}$ 的分析计算值: C, 55.09; H, 2.97; N, 4.59. 实测值: C, 55.01; H, 3.12; N, 4.44.

二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铈 (8). 将 12.38 克 (0.0406 摩尔) 2-(3,5-双-三氟甲基-苯基)-4-甲基-吡啶、5.47 克 (0.0155 摩尔) 三水合氯化铈 (III) 和 40 毫升三甲基磷酸酯在氮气流下在 90°C 下搅拌 6 小时。将生成的沉淀物过滤并在 1.0-mm 真空下干燥。黄色粉末状的二聚体的产量为 16.96 克 (84%)。上述粗制氯代二聚体“原样”用在下一步骤中。

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC](2,4-戊二酮合 (pentanedionato) - κO , $\kappa\text{O}'$)-铈 (9). 将 2.5 克 (0.00150 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铈、7.32 克 (0.0687) 2,4-戊二酸锂和 30 毫升 THF 在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中,并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂,残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC](2,4-戊二酮合- κO , $\kappa\text{O}'$)-铈的产量为 2.17 克 (81%), m.p. 351.48°C。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 1.60 (s, 6H, Me), 2.55 (s, 3H, Me), 5.30 (s, 1H, H-C=), 6.90-8.10 (m, 10H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) – 60.23 (s, 6F, CF_3), – 63.00 (s, 6F, CF_3), $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{F}_{12}\text{IrN}_2\text{O}_2$ (确切质量: 900.12)的分析计算值: C, 44.05; H, 2.58; N, 3.11. 实测值: C, 44.01; H, 2.51; N, 2.88.

黄色固体状的[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)-6-甲基-3-吡啶基- κC](2,4-戊二酮合- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱(10)的产量为0.34克(15%),直到200°C仍无m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 1.55 (br., 6H, Me), 2.45 (br., 3H, Me), 5.20 (s, 1H, H-C=), 6.90-8.10 (m, 9H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) – 60.54 (s, 6F, CF_3), – 63.07 (s, 6F, CF_3), $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{IrN}_3\text{O}_2$ (确切质量: 779.16)的分析计算值: C, 47.81; H, 3.37; N, 5.40. 实测值: C, 47.83; H, 3.07; N, 5.36.

作为少量橙色晶体,二氯,[4,4'-二甲基-[2,2']二吡啶基- $\kappa\text{N}1,\kappa\text{N}1$](2,4-戊二酮合- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱(11)的产量为0.08克(5%),直到200°C仍无m.p.。

^1H NMR

(CD_2Cl_2) 1.55 (br., 6H, Me), 2.45 (br., 6H, Me), 5.21 (s, 1H, H-C=), 6.85-8.12 (m, 6H, arom-H). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{IrN}_2\text{O}_2$ (确切质量: 546.05)的分析计算值: C, 37.36; H, 3.50; N, 5.13. Found: C, 37.40; H, 3.73; N, 5.42.

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱(12). 将2.5克(0.00150摩尔)二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、5.91克(0.0311)2,2,6,6-四甲基-庚-3,5-二酸锂13和30毫升THF在氩气氛下回流2小时。将反应混合物倒入200毫升水中,并用200毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂,残余物在硅胶上用洗脱剂10/0.5的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱的产量为1.97克(67%),m.p.为306.53°C。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 0.80 (s, 18H t-Bu), 2.50 (s, 6H, Me), 5.40 (s, 1H, H-C=), 6.40-8.10 (m, 10H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) – 60.26 (s, 6F, CF_3), – 62.83 (s, 6F, CF_3), $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{F}_{12}\text{IrN}_2\text{O}_2$ (分子量: 983.91) 的分析计算值: C, 47.61; H, 3.59; N, 2.85. 实测值: C, 47.55; H, 3.60; N, 2.78.

通过 X-射线分析证实该结构。

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],((2,2-二甲基-1-氧代丙基)膦合(phosphinato)-O,O')-铱(15). 将 1.0 克(0.0006 摩尔)二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.95 克(0.00345 摩尔)二叔戊酰基三甲基甲硅烷基膦 14 和 30 毫升 THF 在氩气氛下回流 2 小时。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],((2,2-二甲基-1-氧代丙基)膦合-O,O')-铱的产量为 0.35 克(30%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 0.75 (s, 18H, Me), 1.65 (s, 6H, Me), 6.00-8.10 (m, 10H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) – 59.51 (s, 6F, CF_3), – 62.11 (s, 6F, CF_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) 50.97. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) (所选信号) + 240.23 (d., $^1J_{\text{CP}}=108.8$ Hz, C=P). $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{P}$ (分子量: 1001.86) 的分析计算值: C, 45.56; H, 3.42; N, 2.80. 实测值: C, 45.50; H, 3.79; N, 3.09.

通过 X-射线分析证实该结构。

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],(6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮合(octanedionato)- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱(17). 将 1.0 克(0.0006 摩尔)二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.51 克(0.00172 摩尔)2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮 16、在 5 毫升水中的 0.64 克(0.0062 摩尔)氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷(dichloroethane)在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],(6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮合- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)-铱的产量为 0.37 克(30%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 0.80 (s, 9H, Me), 2.60 (s, 6H, Me), 5.70 (s, 1H, H-C=), 6.50-8.10 (m, 10H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 60.08.51 (s, 6F, CF_3), - 63.03 (s, 6F, CF_3), - 81.15 (s, 3F, CF_3), - 119.02 (m, 2F, CF_2), - 127.07 (m, 2F, CF_2). $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_{19}\text{IrN}_2\text{O}_2$ (分子量: 1095.81) 的分析计算值: C, 41.65; H, 2.39; F, N, 2.56. 实测值: C, 41.66; H, 2.39; N, 2.72.

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[α,α -双(三氟甲基)-2-吡啶甲醇合(methanolato)- $\kappa\text{N}1,\kappa\text{O}2$]铱(19). 将 0.9 克 (0.00054 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.50 克 (0.00203 摩尔) 1,1,1,3,3,3-六氟-2-吡啶-2-基-丙-2-醇 18、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[α,α -双(三氟甲基)-2-吡啶甲醇合- $\kappa\text{N}1,\kappa\text{O}2$]铱的产量为 0.73 克 (65%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H

NMR (CD_2Cl_2) 2.40 (s, 6H, Me), 6.50-8.70 (m, 14H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 59.32 (s, 3F, CF_3), - 59.63 (s, 3F, CF_3), - 62.98 (s, 3F, CF_3), - 63.01 (s, 3F, CF_3), - 72.43 (s, 3F, CF_3), - 76.59 (s, 3F, CF_3). $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{F}_{18}\text{IrN}_3\text{O}$ (分子量: 1044.75) 的分析计算值: C, 41.39; H, 1.93; N, 4.02. 实测值: C, 41.49; H, 2.11; N, 4.73.

1,1,1,3,3,3-六氟-2-吡啶-1-基甲基-丙-2-醇(20). 向 13 克 KOH(九粒)、100 毫升 THF 的混合物中一次性加入 0.2 克 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ 吡啶 (13.6 克, 0.2 摩尔)。将反应混合物在环境温度下搅拌 1 小时, 冷却到 +5°C, 并在 5-15°C 下缓慢加入 38 克 (0.21 摩尔) 2,2-双(三氟甲基)环氧乙烷 (~1 小时)。将清澈溶液在 15°C 下再搅拌一小时, 并经 30 分钟将 ~100 毫升 10% 盐酸添加到反应混合物中以使 pH 值为 3.5。反应混合物用 300 毫升水稀释, 用二氯甲烷萃取 (100 毫升 \times 2), 萃取物在 MgSO_4 上干燥, 减压除去溶剂, 留下 47 克 (95%) 白色结晶的 1,1,1,3,3,3-六氟-2-吡啶-1-基甲基-丙-2-醇, m.p. 80°C (从己烷中, DSC), 纯度 > 99%。

^1H NMR (CDCl_3): 4.62 (2H, s), 6.31(1H, t, 2Hz), 7.24(1H, br. s), 7.47(1H, d, 2Hz), 7.64(1H, d, 2 Hz) ppm. ^{19}F NMR (CDCl_3): -77.11(s) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3): 49.08 (hept, 2.2 Hz), 76.83(hept., 29Hz), 107 (s), 14.56(q, 289 Hz), 132.10, 141.78 ppm. MS (m/z) 248 (M^+ , $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}^+$). $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ 的分析计算值: C, 33.88, H2.44, N, 11.11. 实测值: C, 33.90, H2.42, N, 11.29.

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[α,α -双(三氟甲基)-2-吡唑-1-基甲基-丙-2-醇合 (olato) - $\kappa\text{N1},\kappa\text{O2}$]铱 (21). 将 1.0 克 (0.0006 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.43 克 (0.00173 摩尔) 1,1,1,3,3,3-六氟-2-吡唑-1-基甲基-丙-2-醇 20、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[α,α -双(三氟甲基)-2-吡唑-1-基甲基-丙-2-醇合 - $\kappa\text{N1},\kappa\text{O2}$]铱的产量为 0.74 克 (59%), 直到 200°C 仍无 m.p..

^1H NMR (CD_2Cl_2) 2.50 (s, 6H, Me), 3.80 (s, 1H, CH_2), 4.30 (s, 1H, CH_2), 6.10-8.60 (m, 13H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 59.13 (s, 3F, CF_3), - 59.35 (s, 3F, CF_3), - 62.96 (s, 3F, CF_3), - 63.03 (s, 3F, CF_3), - 75.17 (s, 3F, CF_3), - 78.60 (s, 3F, CF_3).

$\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{F}_{18}\text{IrN}_4\text{O}$ (分子量: 1047.76) 的分析计算值: C, 40.12; H, 2.02; N, 5.35. 实测值: C, 39.89; H, 2.27; N, 5.01.

通过 X-射线分析证实该结构。

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[3-(二-苯基膦基)-1-丙醇合-O,P]铱 (23). 将 1.0 克 (0.0006 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.34 克 (0.00148 摩尔) 2-二苯基膦烷基-乙醇 22、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[3-(二-苯基膦基)-1-丙

醇合-O,P]铱的产量为 0.44 克 (34%), 直到 200℃ 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 2.30 (s, 6H, Me), 2.35 (br, 1H, CH₂-P), 2.35 (br, 1H, CH₂-P), 3.80-4.10, (m, 2H, CH₂-O), 6.10-8.60 (m, 15H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 58.76 (s, 3F, CF₃), - 60.89 (s, 3F, CF₃), - 62.57 (s, 3F, CF₃), - 63.06 (s, 3F, CF₃). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) 11.93. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{IrN}_2\text{OP}$ (分子量: 1029.87) 的分析计算值 : C, 48.98; H, 2.94; N, 2.72. 实测值: C, 49.10; H, 2.47; N, 3.01.

通过 X-射线分析证实该结构。

双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[1-(二-苯基膦基)-2-丙醇合-O,P]铱 (25). 将 1.0 克 (0.0006 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.37 克 (0.00151 摩尔) 1-二苯基膦烷基-丙-2-醇 24、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[1-(二-苯基膦基)-2-丙醇合-O,P]铱的产量为 0.87 克 (70%), 直到 200℃ 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 1.20 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 6H, Me), 2.35 (br, 1H, CH₂-P), 2.35 (br, 1H, CH₂-P), 2.80 (m, 1H, CH₂-O), 6.10-8.60 (m, 15H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 59.93 (s, 3F, CF₃), - 60.86 (s, 3F, CF₃), - 62.63 (s, 3F, CF₃), - 63.07 (s, 3F, CF₃). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) 9.33. $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{IrN}_2\text{OP}$ (分子量: 1043.90) 的分析计算值 : C, 49.47; H, 3.09; N, 2.68. 实测值: C, 49.53; H, 3.25; N, 2.88.

通过 X-射线分析证实该结构。

氯代双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC],[二苯基膦]铱 (27). 将 1.0 克 (0.0006 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κN)苯基- κC]二-铱、0.32 克 (0.0048 摩尔) 二苯基膦烷基-甲醇 26、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 30 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。将反应混合物倒入 200 毫升水中, 并用 200 毫升二乙醚萃取两次。将萃取物在硫酸镁上干燥过夜。在旋转蒸发器中除去溶剂, 残余物在硅胶上用洗脱剂 10/0.5 的石油醚/乙醚通过色谱法提纯。黄色固体状的氯代双[4,6-双(三氟甲

基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C],[二苯基膦]铱(27)的产量为 0.33 克 (27%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 2.40 (br, 6H, Me), 6.10-8.50 (m, 15H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 60.80 (br, 6F, CF_3), -63.09 (br, 6F, CF_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) - 12.11. $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{ClF}_{12}\text{IrN}_2\text{P}$ (分子量: 1022.28) 的分析计算值: C, 47.00; H, 2.66; N, 2.74. 实测值: C, 47.28; H, 2.70; N, 2.89.

通过 X-射线分析证实该结构。黄色固体状的双[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C],[1,2-乙二基双[二苯基膦]- κ P, κ P'],氯化铱 (28) 的产量为 0.58 克 (41%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 2.40 (br, 6H, Me), 3.10 (br, 4H, $\text{CH}_2\text{-P}$), 5.90-8.40 (m, 30H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 61.37 (br, 6F, CF_3), -65.73 (br, 6F, CF_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) 23.44. $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{ClF}_{12}\text{IrN}_2\text{P}_2$ (分子量: 1234.51) 的分析计算值: C, 52.54; H, 3.27; N, 2.27. 实测值: C, 52.73; H, 3.49; N, 2.41.

通过 X-射线分析证实该结构。

二- μ -羟基四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]二-铱 (29). 将 1.0 克 (0.0006 摩尔) 二- μ -氯四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]二-铱、0.35 克 (0.0023 摩尔) 苯甲酰基甲酸、在 5 毫升水中的 0.60 克 (0.0059 摩尔) 氢氧化铷和 40 毫升 1,2-二氯乙烷在氩气氛下回流 2 小时。滤出沉淀物, 用 20 毫升水洗涤, 并从 DMSO 中重结晶。黄色固体状的二- μ -羟基四[4,6-双(三氟甲基)-2-(4-甲基-2-吡啶基- κ N)苯基- κ C]二-铱的产量为 0.67 克 (69%), 直到 200°C 仍无 m.p.。

^1H NMR (CD_2Cl_2) 2.60 (br, 6H, Me), 6.10-8.50 (m, 15H, arom-H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 58.97 (br, 6F, CF_3), -63.11 (br, 6F, CF_3). $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{F}_{24}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (分子量: 1635.30) 的分析计算值: C, 41.13; H, 2.10; N, 3.43. 实测值: C, 41.20; H, 2.10; N, 3.49.

通过 X-射线分析证实该结构。

实施例 8

通过热蒸发技术制造 OLED 器件。所有薄膜沉积的基础真空都在 10^{-6} 托范围内。沉积室能够在不需要中断真空的情况下沉积八种不同

的薄膜。

使用来自 Thin Film Devices, Inc. 的图案化的氧化铟锡 (ITO) 涂布的玻璃衬底。这些 ITO 基于涂有 1400 Å 的 ITO 涂层的 Corning 1737 玻璃, 其薄层电阻为 30 欧姆/平方 (ohms/square), 透光率为 80%。图案化的 ITO 衬底随后在清洁剂水溶液中超声清洁。衬底随后用蒸馏水再用异丙醇冲洗, 随后在甲苯蒸气中脱脂 ~ 3 小时。

随后将清洁的、图案化的 ITO 衬底装入真空室中, 并将该室抽空至 10^{-6} 托。随后将衬底用氧等离子体进一步清洁大约 5 分钟。清洁后, 随后通过热蒸发法将多层薄膜相继沉积到衬底上。透过掩模沉积图案化的金属电极 (Al 或 LiF/Al) 或双极电极。在沉积过程中用石英晶体监控器 (Sycon STC-200) 测量薄膜厚度。实施例报道的所有薄膜厚度都是标称的, 假定沉积材料的密度为 1 来计算。将制成的 OLED 器件从真空室中取出, 且不经封装就立即表征。

通过测量它们的 (1) 电流-电压 (I-V) 曲线、(2) 电致发光辐射率对电压、和 (3) 电致发光光谱对电压, 表征该 OLED 样品。用 Source-Measurement Unit (Keithley Model 237, USA) 测量 I-V 曲线。在使用 Keithley SMU 扫描电压的同时, 用发光计 (Minolta LS-110, Japan) 测量电致发光辐射率 (单位为 cd/m^2) 对电压。

用光学纤维经电子快门收集光, 经光谱仪分散, 然后用二极管阵列检测器测量, 由此获得电致发光光谱。所有三种测量同时进行, 并通过计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射率除以该器件运行所需的电流密度, 测定器件在特定电压下的效率。单位为 cd/A 。

表 1 概括了使用本发明中公开的材料制成的 OLED 器件的器件构造和效率。MPMP 是空穴传输材料, DPA 是发射体 2-4 的电子传输材料, 且 DPA/AIQ 是发射体 1 的电子传输材料。AIQ 是电子注入材料。下文显示了 MPMP、DPA 和 ALQ 的分子结构。(x,y) 色坐标基于 1931 协定。

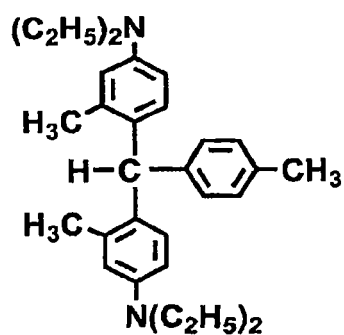
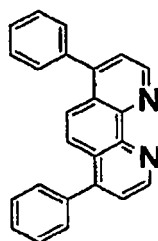
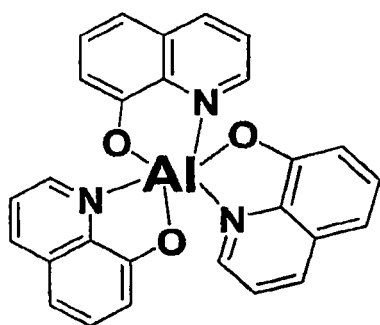
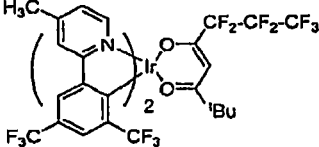
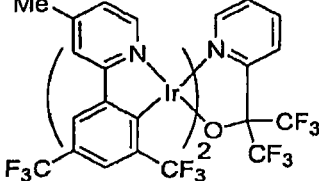
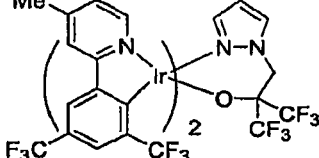
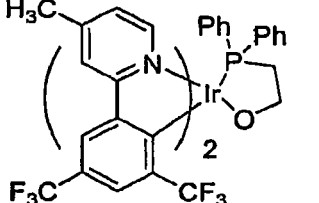
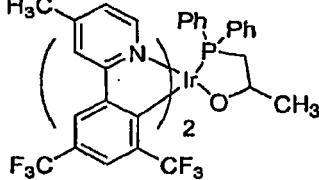
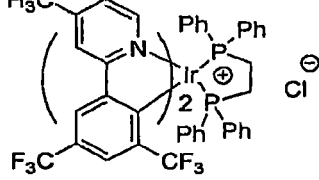
**MPMP****DPA****AIQ**

表 1. OLED 器件的器件构造和效率

发射体	器件构造	效率 cd/A	峰值辐射, cd/m ²	峰值波长, nm
9 	MPMP(514Å)/发射体 9 (422Å)/DPA(407Å)/ LiF(10Å)/Al(738Å);	在 21V 下 3.5	在 22V 下 350	470
12 	MPMP(512Å)/发射体 12(411Å)/DPA(412Å)/ LiF(10Å)/Al(728Å);	在 19V 下 2.5	在 20V 下 420	470

17 	MPMP(507Å)/发射体 17(406Å)/DPA(407Å)/ LiF(10Å)/Al(725Å);	在 19V 下 0.03	在 19V 下 3.5	470
19 	MPMP(526Å)/发射体 9 (425Å)/DPA(406Å)/ LiF(10Å)/Al(708Å);	在 15V 下 2	在 22V 下 800	470
21 	MPMP(521Å)/发射体 21 (413Å)/DPA(404Å)/ LiF(10Å)/Al(732Å);	在 18V 下 8.5	在 22V 下 1800	470
23 	MPMP(508Å)/发射体 23 (409Å)/DPA(403Å)/ LiF(10Å)/Al(741Å);	在 21V 下 0.6	在 25V 下 60	470
25 	MPMP(510Å)/发射体 25(405Å)/DPA(406Å)/Li F(10Å)/Al(726Å);	在 17V 下 2.5	在 22V 下 400	470
28 	MPMP(509Å)/发射体 28(409Å)/DPA(409Å)/ LiF(10Å)/Al(735Å);	在 19V 下 1	在 24V 下 30	信号太弱

专利名称(译)	电致发光双环金属化铱化合物和用这类化合物制成的器件		
公开(公告)号	CN101437921A	公开(公告)日	2009-05-20
申请号	CN200780016657.5	申请日	2007-05-08
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
[标]发明人	AS伊翁金 WJ马沙尔 Y王 VA佩特洛夫		
发明人	A·S·伊翁金 W·J·马沙尔 Y·王 V·A·佩特洛夫		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K2211/1029 H01L51/0059 H05B33/14 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/5016 C09K2211/185 Y10S428/917		
代理人(译)	段晓玲		
优先权	11/430473 2006-05-08 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的一个实施方案是铱(III)的双环金属化电致发光络合物。本发明的另一实施方案是电子器件，其中活性层包括双环金属化电致发光Ir(III)络合物。

