

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

H01L 51/20

C07F 15/00

C07F 9/50

H01L 51/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03803576.6

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1656854A

[22] 申请日 2003.2.11 [21] 申请号 03803576.6

[30] 优先权

[32] 2002.2.14 [33] US [31] 60/356,886

[86] 国际申请 PCT/US2003/004149 2003.2.11

[87] 国际公布 WO2003/069961 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.9

[71] 申请人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 V·格鲁辛 V·A·佩特罗夫

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

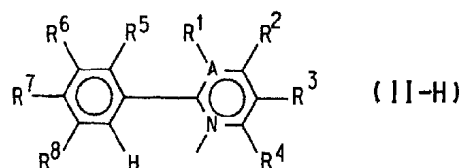
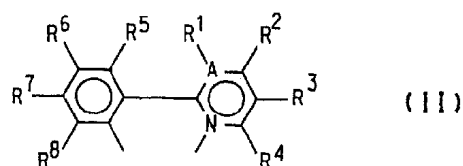
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 3 页

[54] 发明名称 具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱化合物和由其制造的器件

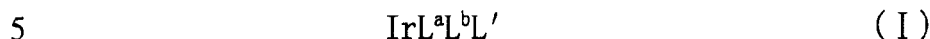
[57] 摘要

本发明总的来说涉及具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱(III)化合物,以及用这种铱(III)化合物制造的器件。



ISSN 1000-8427 4

1. 一种包含一个活性层的有机电子器件, 其特征在于该活性层至少 20 重量 % 包含至少一种具有以下通式 I 的化合物:



其中

L^a 和 L^b 是相同或不同的, 每个 L^a 和 L^b 都具有如图 1 所示的结构式 II, 其中:

R^1 到 R^8 分别选自: 氢, 氘, 烷基, 烷氧基, 卤素, 硝基, 氰基, 氟, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, 和 OCF_2X , 其中 n 是从 1 到 12 的一个整数, 而且 X 是 H , Cl , 或 Br ,

10 A 是 C 或 N , 如果 A 是 N , 则没有 R^1 ;

L' 是一种具有如图 2 所示结构式 III 的二配位膦基醇盐配体, 其中:

R^9 每出现时可以是相同或不同的, 选自 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$, $\text{C}_6(\text{H}+\text{F})_p\text{Y}_{5-p}$,

R^{10} 每出现时可以是相同或不同的, 选自 H , F , 和 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$;

Y 是 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$;

15 n 是从 1 到 12 的一个整数;

m 是 2 或 3;

p 是 0 或从 1 到 5 的一个整数。

2. 如权利要求 1 所述器件, 其特征在于, R^9 选自 C_6F_5 和 $\text{C}_6\text{H}_p\text{Y}_{5-p}$, 其中 Y 是 CF_3 , p 是 3 或 4。

20 3. 如权利要求 1 所述器件, 其特征在于至少一个 R^{10} 是 CF_3 , m 是 2。

4. 如权利要求 2 所述器件, 其特征在于该膦基醇盐配体选自 1-二苯基膦基-2-丙醇盐; 1,1-双(三氟甲基)-2-(二苯基膦基)-乙醇盐; 1,1-双(三氟甲基)-2-(双(3',5'-二(三氟甲基)苯基)膦基)乙醇盐; 1,1-双(三氟甲基)-2-(双(4'-三氟甲基苯基)膦基)乙醇盐; 和 1,1-双(三氟甲基)-2-(双(五氟苯基)膦基)乙醇盐。

25 5. 如权利要求 1 所述有机电子器件, 其特征在于, 该化合物选自表 2 中所示的化合物 2-a 到 2-v。

6. 一种化合物, 它选自表 2 中所示的化合物 2-a 到 2-v。

7. 一种制备膦基链烷醇的方法, 包括将一种经干燥的溴醇与正丁基锂混合的步骤, 其特征在于正丁基锂对溴醇的摩尔比大约是 2。

30 8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 该环氧化物是 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷。

9. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 该氯磷是氯二苯基磷。

10. 一种制备磷基链烷醇的方法, 包括:

(1) 将一种环氧化物与 HBr 水溶液混合, 形成一种溴醇;

(2) 分离出步骤(1)中所得的溴醇, 并除去水;

5 (3) 将步骤(2)中的经干燥的溴醇与正丁基锂混合, 正丁基锂对溴醇的摩尔比大约是 2;

(4) 向步骤(3)的产物中添加一种氯磷;

(5) 向步骤(4)的产物中添加酸。

11. 一种通过包括将经干燥的溴醇与正丁基锂混合步骤的方法制备的磷基链
10 烷醇化合物, 其特征在于正丁基锂对溴醇的摩尔比大约是 2。

12. 一种磷基链烷醇化合物, 其制备过程包括:

(1) 将一种环氧化物与 HBr 水溶液混合, 形成一种溴醇;

(2) 分离出步骤(1)中所得的溴醇, 并除去水;

(3) 将步骤(2)中的经干燥的溴醇与正丁基锂混合, 正丁基锂对溴醇的摩尔比
15 大约是 2;

(4) 向步骤(3)的产物中添加一种氯磷;

(5) 向步骤(4)的产物中添加酸。

13. 如权利要求 13 所述具有如图 2 中所示结构式 III-H 的磷基链烷醇化合物,
其特征在于:

20 R^9 每出现时可以是相同或不同的, 选自 $C_m(H+F)_{2n+1}$, $C_6(H+F)_pY_{5-p}$,

R^{10} 每出现时可以是相同或不同的, 选自 H, F, 和 $C_n(H+F)_{2n+1}$;

Y 是 $C_m(H+F)_{2m+1}$;

n 是从 1 到 12 的一个整数;

m 是 2 或 3;

25 p 是 0 或是从 1 到 5 的一个整数。

14. 如权利要求 11 所述磷基链烷醇化合物, 其特征在于所述化合物选自
1-二苯基磷基-2-丙醇; 1,1-双(三氟甲基)-2-(二苯基磷基)-乙醇; 1,1-双(三氟甲
基)-2-(双(3',5'-二氟甲基苯基)磷基)乙醇; 1,1-双(三氟甲基)-2-(双(4'-三氟甲
基苯基)磷基)乙醇; 和 1,1-双(三氟甲基)-2-(双(五氟苯基)磷基)乙醇。

具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱化合物
和由其制造的器件

5

发明领域

本发明涉及铱(III)和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光配合物, 还另外具有一个膦基醇盐配体。本发明还涉及一些电子器件, 其中的活性层中包括一种电致发光铱(III)配合物。

10

发明背景

能发光的有机电子器件, 例如构成显示器的发光二极管, 已经出现在许多不同种类的电子设备中。在所有这些器件中, 有一个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, 光能通过该电接触层。在对该两个电接触层通电时, 该有机活性层就发出光透过透光电接触层。

用有机电致发光化合物作为发光二极管中的活性组分是众所周知的。已知简单的有机分子, 例如蒽, 噻二唑衍生物和香豆素衍生物, 都能产生电致发光。半导体共轭聚合物也被用做电致发光组分, 如 Friend 等人在美国专利 5247190, Heeger 等人在美国专利 5408109, 和 Nakano 等人在发表的欧洲专利 443861 中所公开的。8-羟基酞醇盐和三价金属离子的配合物, 特别是与铝的配合物, 已经被广泛用做电致发光组分, 如 Tang 等人在美国专利 5552678 中所公开的。

Burrows 和 Thompson 报道了 fac-三(2-苯基吡啶)铱可以被用做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一种基质导电材料中, 其性能最好。Thompson 还进一步报道了其中的活性层是掺杂有 fac-三[2-(4', 5'-二氟苯基)吡啶-C'², N]铱(III)的聚(N-乙基基唑)的器件(Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。Burrows 和 Thompson 在公开的 PCT 申请 WO 00/70655 和 WO 01/41512 中描述了具有掺杂了铱的有机金属配合物的聚合物活性层的其他电致发光器件。大部分这些配合物在绿光或蓝绿光谱区具有发射峰。

但是, 仍然有必要提出效率更高和/或在光谱的蓝光区具有发射峰值的电致发光化合物。

发明概述

本发明涉及一种具有以下通式 I 的铱化合物：



其中

- 5 L^a 和 L^b 是相同或不同的，而且每个 L^a 和 L^b 都具有结构式 II，如图 1 中所示，其中：

R^1 到 R^8 分别选自氢，氘，烷基，烷氧基，卤素，硝基，氰基，氟， $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ ， $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ ，和 OCF_2X ，其中 n 是从 1 到 12 的一个整数， X 是 H，Cl，或 Br， A 是 C 或 N，只要 A 是 N，则没有 R^1 ；

- 10 L' 是一个具有结构式 III 的二配位膦基醇盐配体，如图 2 中所示，其中：

R^9 每出现时可以是相同或不同的，选自 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$ ， $\text{C}_6(\text{H}+\text{F})_p\text{Y}_{5-p}$ ，

R^{10} 每出现时可以是相同或不同的，选自 H，F，和 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ ；

Y 是 $\text{C}_m(\text{H}+\text{F})_{2m+1}$ ；

n 是从 1 到 12 的一个整数；

- 15 m 是 2 或 3；

p 是 0 或从 1 到 5 的一个整数。

在另一个实施方式中，本发明涉及制备膦基醇盐配体的膦基链烷醇前体化合物。该膦基链烷醇化合物具有结构式 III-H，如图 2 中所示，其中 R^9 ， R^{10} ， Y ， n ， m ，和 p 如结构式 III 所定义的。

- 20 在另一个实施方式中，本发明涉及一种制造膦基链烷醇化合物的方法。

在另一个实施方式中，本发明涉及具有至少一个发光层的一种有机电子器件，该发光层中包含上述的铱(III)化合物，或上述铱(III)化合物的组合。

- 这里所用的术语“化合物”是指一种由分子组成的不带电荷的物质，分子中进一步包含原子，其中的原子不能被物理方法分割。术语“配体”是指一种与金属离子的配位区域结合的分子，离子，或原子。术语“配合物”，作为名词时，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，例如有机化合物中的取代基或配合物中的配体。词组“与之相邻”，用来表示器件中的层时，不一定是指一个层紧邻另一个层。另一方面，词组“相邻的 R 基团”，用来表示在化学结构式中彼此相邻的 R 基团(即，被化学键结合在原子上的 R 基团)。术语“光活性”是指任何能表现出电致发光和/或光敏性的物质。符号“(H+F)”是指氢和氟的所有组合，包括完全氢化的，部分氟化的或全氟化取代基。“发射峰值”是指获得
- 25
- 30

最大强度电致发光的以纳米为单位的波长。电致发光通常在一个二极管结构中进行测量，将待测物质夹在两个电接触层之间并施加电压。可以测量光强度和波长，例如，分别使用光电二极管和光谱仪进行测量。另外，说明书全文使用 IUPAC 编号系统，将周期表中的基团从左到右以 1 到 18 编号 (CRC 化学物理手册，第 81 版，2000)。

附图简要说明

图 1 表示可用于本发明金属配合物的苯基吡啶和苯基嘧啶配体的结构式 II，和配体前体化合物的结构式 II-H。

10 图 2 表示可用于本发明金属配合物的膦基醇盐配体的结构式 III，和配体前体化合物的结构式 III-H。

图 3 表示形成配体前体化合物 II-H 的反应式 1。

图 4 表示形成配体前体化合物 III-H 的反应式 2。

图 5 表示桥接的铱二聚物的结构式 IV 和 V。

15 图 6 是发光器件 (LED) 的示意图。

图 7 是 LED 测试设备的示意图。

较佳实施方式详述

本发明的铱 (III) 化合物具有上述的通式 I。这种化合物通常被称为是双-环金属化配合物。本发明的环金属化配合物是中性的和非离子性的，可以升华而不分解。通过真空沉积获得的这些物质的薄膜具有从很好到极佳的电致发光特性。

25 本发明铱 (III) 化合物中配体的两个是具有结构式 II 的苯基吡啶或苯基嘧啶配体，如图 1 中所示。结构式 II 的 R¹ 到 R⁸ 基团可以选自有机化合物的传统取代基，例如烷基，烷氧基，卤素，硝基和氰基，以及氟，氟化烷基和氟化烷氧基。这些基团可以被部分或全部氟化 (全氟化)。

用取代的 2-氯吡啶或 2-氯嘧啶与芳基硼酸进行 Suzuki 偶联反应，制备如图 1 中结构式 II-H 所示的前体 2-苯基吡啶和 2-苯基嘧啶，具有从很好到极佳的产量，如 O.Lohse, P.Thevenin, E.Waldvogel 在 Synlett, 1999, 45-48 中所述。在图 3 的反应式 (1) 中，就吡啶衍生物说明了这个反应，其中 X 和 Y 表示取代基。

具有结构式 II-H 的 2-苯基吡啶和 2-苯基嘧啶化合物的例子，如下表 1 中

所示:

表 1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
1-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
1-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
1-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
1-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
1-h	N	--	H	H	H	H	H	F	H	H
1-I	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
1-j	N	--	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
1-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
1-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
1-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
1-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
1-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
1-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
1-q	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
1-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
1-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
1-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
1-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
1-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
1-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
1-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H
1-ab	C	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H	H
1-ac	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ad	C	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H	H
1-ae	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H	H
1-af	C	H	H	CH ₃	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ag	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H
1-ah	C	H	H	H	H	F	H	F	H	H
1-ai	C	H	t-Bu	H	H	F	H	F	H	H
1-aj	C	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
1-ak	C	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	H
1-al	C	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	H

其中“t-Bu”表示叔丁基。

本发明铈(III)化合物中的第三个配体是一种膦基醇盐。具有图2中所示结构式III-H的前体膦基链烷醇化合物可以采用已知步骤制备,例如, Inorg. Chem. 1985, v. 24, p. 3680 中就 1,1-双(三氟甲基)-2-(二苯基膦基)乙醇所报道的步骤制备。该方法涉及二苯基膦基甲基锂与六氟乙酰丙酮的反应, 随后水解。

或者, 可以用 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷与相应的仲膦(R^9_2PH)或其去质子化形式盐($[R^9_2P]M$)反应, 其中 M 是 Li, Na 或 K, 来制备膦基链烷醇化合物。该去质子化形式可以通过用强碱, 例如 BuLi 或 t-BuOK, 处理仲膦而形成。

10 或者, 可以使用卤代醇的二锂取代衍生物制备膦基链烷醇化合物, 该衍生物如 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, p. 3019 中所述制备。这种二锂取代衍生物与氯膦反应生成所需的膦基链烷醇配体。卤代醇是由多种文献所述方法制备的, 例如环氧化物(也称为“氧杂环丙烷”)与 HHal (Hal=Cl, Br, I; 参见: J. Am. Chem. Soc. 1960, vol. 82, p. 2288)的开环。这种反应特别适用于 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷, 该物质的制备如 Petrov, V. A. 等人在 WO 00/66575, PCT/US00/11746, Chem. Abstr. 2000, 350691 中所述。在本发明的方法中, 经干燥的溴醇与正丁基锂结合, 其中正丁基锂和溴醇的摩尔比大约为 2。制备膦基链烷醇的优选方法包括以下步骤:

- (1) 将一种环氧化物与 HBr 水溶液混合, 形成溴醇;
- 20 (2) 分离步骤(1)中的溴醇并除去水;
- (3) 将步骤(2)中的经干燥溴醇与正丁基锂混合, 其中正丁基锂与溴醇的摩尔比大约为 2;
- (4) 将氯膦加入步骤(3)中的产物;
- (5) 将酸加入步骤(4)中的产物。

25 环氧化物可以被如烷基, 部分氟化的烷基和全氟化烷基所取代; 优选是三氟甲基所取代。氯膦是氯代二烷基膦或氯代二芳基膦; 优选是氯代二苯基膦。酸可以是任何能在最后反应步骤中提供质子的布伦斯特酸, 优选是三氟乙酸。使用反应式(2)中的双(三氟甲基)环氧乙烷说明反应过程, 如图4所示。从双(三氟甲基)环氧乙烷获得的溴醇的二锂化可以在-78℃时在 0.5 小时内通过 30 与 2 当量 BuLi 反应而完成。这与文献(J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, p. 3019)的, 该文献过程中使用 1 当量的 BuLi 反应 3 小时, 然后在-78℃时与

1 当量蔡基锂反应 5 小时。蔡基锂并非市售产品，制造成本更贵。总的来说，本发明的方法更快，并且通常使用更易获得的丁基锂。

在结构式III-H 的优选膦基链烷醇中， R^9 是 C_6F_5 或 $C_6H_pY_{5-p}$ ，其中 Y 是 CF_3 是 3 或 4。优选至少一个 R^{10} 是 CF_3 且 m 是 2。

5 适用的膦基链烷醇化合物的例子如下(括号中是缩写)：

1-二苯基膦基-2-丙醇[dppOH]

1-双(三氟甲基)-2-(二苯基膦基)乙醇[PO-1H]

1, 1-双(三氟甲基)-2-(双(3', 5'-二三氟甲基苯基)膦基)乙醇[PO-2H]

1, 1-双(三氟甲基)-2-(双(4'-三氟甲基苯基)膦基)乙醇[PO-3H]

10 1, 1-双(三氟甲基)-2-(双(五氟苯基)膦基)乙醇[PO-4H]

来自上述化合物的膦基醇盐配体分别是(括号中是缩写)：

1-二苯基膦基-2-丙醇盐[dppO]

1-双(三氟甲基)-2-(二苯基膦基)乙醇盐[PO-1]

1, 1-双(三氟甲基)-2-(双(3', 5'-二三氟甲基苯基)膦基)乙醇盐[PO-2]

15 1, 1-双(三氟甲基)-2-(双(4'-三氟甲基苯基)膦基)乙醇盐[PO-3]

1, 1-双 9 三氟甲基)-2-(双(五氟苯基)膦基)乙醇盐[PO-4]

制备本发明的铈配合物时，首先制备一种具有苯基吡啶或苯基嘧啶配体的铈二聚中间体。该二聚体可以是如图 5 中所示具有结构式IV的二氯桥接二聚体，或如图 5 中所示具有结构式V的二羟基桥接二聚体，

20 在结构式IV和V中：

每个 L^a ， L^b ，和 L^d 可以是相同或不同的，而且每个 L^a ， L^b ， L^c 和 L^d 具有结构式II，如上文所述的；

在结构式V中：

$B=H$ ， CH_3 或 C_2H_5 。

25 具有结构式IV的二氯桥接二聚体通常是由三氯化铈水合物与 2-苯基吡啶或 2-苯基嘧啶在合适溶剂中反应制备的，合适溶剂例如是 2-乙氧基乙醇。具有结构式V的铈桥接二聚体通常是由三氯化铈水合物与 2-苯基吡啶或 2-苯基嘧啶反应，然后添加 NaOB 而制备的。这些二环金属化配合物可以被分离，还可以在 30 在与膦基链烷醇反应之前加以提纯，或者不经过分离就使用，这将在以下实施例中说明。氯代二环金属化配合物在两相或均相条件下，能与膦基链烷醇在 NaOH 等碱存在下反应，或者与膦基链烷醇的盐反应。当使用膦基链烷

醇的盐与二氯桥接二聚体反应时，以及当使用具有结构式 V 的中间体时，合成时不需要另外添加碱。

具有结构式 I 的化合物的例子(其中 L^a 与 L^b 相同)给出在下表 2 中，其中 R¹ 到 R⁸ 如结构式 I 中所示，且 A 是 C。

5

表 2									
化合物	L'	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
2-a	PO-1	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-b	PO-2	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-c	PO-1	H	H	H	H	F	H	F	H
2-d	PO-2	H	H	H	H	F	H	F	H
2-e	PO-1	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-f	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-g	PO-2	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-h	PO-1	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-I	PO-2	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-j	PO-1	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
2-k	PO-1	H	t-Bu	H	H	F	H	F	H
2-l	PO-1	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-m	PO-3	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
2-n	PO-3	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
2-o	PO-1	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
2-p	PO-2	H	H	H	H	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H
2-q	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
2-r	PO-2	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
2-s	PO-1	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H
2-t	PO-4	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃
2-u	PO-4	H	CH ₃	H	H	H	H	F	H
2-v	PO-2	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H

其中“t-Bu”表示叔丁基。

电子器件

10 本发明还涉及一种电子器件，它包含至少一个光活性层，位于两个电接触层之间，该器件的至少一个层中包含本发明的铈配合物。器件通常还具有附加的空穴传输层和电子传输层。一种典型结构如图 6 中所示。器件 100 具有一个阳极层 110 和一个阴极层 150。与阳极相邻的是为空穴传输物质的层 120。与阴极相邻的是为一种电子传输物质的层 140。在空穴传输层和电子传

输层之间的是光活性层 130。层 120, 130, 和 140 分别并统称为活性层。

根据器件 100 的用途, 光活性层 130 可以是一种发光层, 能被施加的电压(例如在发光二极管或发光电化学电池中)激发, 该层中的物质能响应辐射能量并在施加偏压或不施加偏压时产生信号(例如在光检测器中)。光检测器的例子包括光电电池, 光敏电阻, 光电开关, 光敏晶体管, 光电管和光生伏打电池, 这些术语如 Markus, John 在 Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 和 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中所述。

本发明的铱化合物特别适合于作为层 130 中的光活性物质, 或作为层 140 中的电子传输物质。本发明的铱配合物优选用作二极管中的发光物质。据发现, 在这些应用中, 本发明的化合物不必需要存在于固体基质稀释剂中, 这是由于效率的缘故。可以用其中的铱化合物重量大于该层总重量 20%, 或高达 100% 的层作为发光层。发光层中除了铱化合物之外, 还可以存在其他物质。例如, 可以包含一种荧光染料来改变发光颜色。还可以添加一种稀释剂。稀释剂可以是一种聚物质, 例如聚(N-乙烯基吡唑)和聚硅烷。也可以是一种小分子, 例如 4, 4'-N, N'-二吡唑联苯基或叔芳基胺。使用稀释剂时, 铱化合物的含量通常较少, 一般小于该层总重量的 20%, 优选小于 10%。

在有些情况下, 铱配合物可以以多种的异构体形式, 或者以具有不同配合物的混合物形式存在。通过上述对 OLED 的讨论, 能够理解术语“铱化合物”包括化合物和/或异构体的混合物。

为了获得高效率的 LED, 空穴传输物质的 HOMO(最高已占分子轨道)应该与阳极的功函数匹配, 电子传输物质的 LUMO(最低未占分子轨道)应该与阴极的功函数匹配。这些物质的化学兼容性和升华温度也是选择电子传输物质和空穴传输物质时要考虑的重要因素。

OLED 中的其他层可以由适用于这些层的其他已知物质制备。阳极 110 是一种能特别有效地注入正载荷子的电极。它是由包含例如一种金属, 混合金属, 合金, 金属氧化物或混合金属氧化物的物质制备的, 或者它也可以是一种导电聚合物。适用金属包括第 11 族金属, 第 4, 5, 和 6 族中的金属, 和第 8-10 族的过渡金属。如果要求阳极是能发光的, 则通常适用第 12, 13 和 14 族金属的混合金属氧化物, 例如铟-锡-氧化物。阳极 110 还可以是一种有机物质, 例如聚苯胺, 如 Nature vol. 357, pp477-479 (11 June 1992) 的《由可溶性导电聚合物制成的柔性发光二极管》(“Flexible light-emitting diodes

made from soluble conducting polymer”)中所述。阳极和阴极中至少一个应该是至少部分透明的,能观察到发出的光。

用于层 120 的空穴传输物质的例子被 Y.Wang 总结在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemi 大约 1 Technology, Fourth Edition, Vol.18, p.837-860, 1996 中。空穴传输的分子和聚合物都可以使用。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)-苯甲醛二苯基胺(“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]吡啶(“PPR”或“DEASP”), 1,2-顺-双(9H-咔唑基-9)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,例如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯基吡啶,(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。通过将上述空穴传输分子掺杂进入聚苯乙烯和聚碳酸酯等聚合物中,也能获得空穴传输聚合物。

用于层 140 的电子传输物质例子包括金属螯合的 oxinoid 化合物,例如三(8-羟基酞醇盐)铝(“Alq₃”);菲咯啉基化合物,例如 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”),和唑化合物,例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑(“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 能起到方便电子传输的作用,还能作为缓冲层或限制层,防止在层的界面上发生激子猝灭。优选该层能促进电子迁移并减轻激子的猝灭。

25 阴极 150 是一种能特别有效地注入电子或负的载荷子的电极。阴极可以是功函数低于阳极的任何金属或非金属。阴极材料选自第 1 族的碱金属(例如, Li, Cs), 第 2 族(碱土)金属, 第 12 族金属, 包括稀土元素和镧系, 和铜系。可以使用例如铝, 铟, 钙, 钡, 钐和镁及其组合等材料。也可以在有机层和阴极层之间沉积一种含锂的有机金属化合物, 以降低工作电压。

30 已知有机电子器件中还具有其他层。例如, 在导电聚合物层 120 和活性层 130 之间具有一个层(图中未示)以方便正电荷传输和/或层之间的带隙匹

配，或起到保护层的作用。类似的，在活性层 130 和阴极层 150 之间也可有附加层(图中未示)以方便负电荷传输和/或层之间的带隙匹配，或起到保护层的作用。可以使用本领域已知的层。另外，任何上述层都可以由两个或更多层构成。或者，一些或全部无机阳极层 110，导电聚合物层 120，活性层 130 和阴极层 150，可以经过表面处理以提高载荷子传输效率。对每个组成层的选择，较好由提供高效率的目标平衡决定。

要理解每个功能层都可以由多层构成。

器件可以通过在适用基片上依序蒸气沉积各个层而制成。可以使用玻璃和聚合膜等基片。可以使用常规的蒸气沉积技术，例如热蒸发，化学蒸气沉积和类似技术。或者，可以采用任何常规涂覆技术，从合适溶剂中的溶液或分散液中涂覆有机层。总的来说，不同层可以具有以下范围的厚度：阳极 110，500-5000 埃，优选 1000-2000 埃；空穴传输层 120，50-1000 埃，优选 200-800 埃；发光层 130，10-1000 埃，优选 100-800 埃；电子传输层 140，50-1000 埃，优选 200-800 埃；阴极 150，200-10000 埃，优选 300-5000 埃。器件中电子-空穴复合区域的位置，以及因此器件的发射光谱，会受到每个层相对厚度的影响。因此，应该选择电子传输层的厚度，使电子-空穴复合区域位于发光层中。各层厚度的所需比例取决于所用物质的实际特性。

要理解，通过优化器件中的其他层，能进一步提高由本发明铱化合物制成的器件的效率。例如，可以使用更有效的阴极，例如大约，Ba 或 LiF。也可以使用一定形状的基片和新颖的空穴传输物质，以降低工作电压或提高量子效率。还可以使用一些附加层，改变各种层的能级，从而有助于电致发光。

本发明的铱配合物是发磷光的和光致发光的，还可能适用于除 OLED 之外的其他用途。例如，已经用铱的有机金属配合物作为氧敏感指示器，作为生物测定中的磷光指示器，还可作为催化剂。

实施例

以下实施例说明本发明的某些特征和优点。它们是对本发明的说明而非对本发明的限制。除了另有指明外，所有百分数都是重量百分数。

实施例 1

本实施例说明了用于形成铱化合物的 2-苯基吡啶和 2-苯基嘧啶的制备。

所用一般步骤如 O.Lohse, P.Thevenin, E.Waldvogel 在 Synlett, 1999, 45-48 中所述。在一个典型实验中, 200 毫升脱气水, 20 克碳酸钾, 150 毫升 1, 2-二甲氧基乙烷, 0.5 克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0.05 摩尔取代的 2-氯吡啶(喹啉或嘧啶)和 0.05 摩尔取代的苯基硼酸的混合物回流(80-90℃)16-30 小时。用 300 5 毫升水稀释制得的反应混合物, 然后用 CH_2Cl_2 (2×100 毫升)萃取。用 MgSO_4 干燥混合的有机层, 然后真空除去溶剂。用真空分馏提纯液体产物。在己烷中重结晶固体物质。分离物质的典型纯度是 >98%。

用 2-氯吡啶和 2, 4-二甲氧基苯基溴化镁在 $[(\text{dppb})\text{PdCl}_2]$ 催化剂存在条件下, 通过 Kumada 偶联制备 2-(2', 4'-二甲氧基苯基)吡啶, 上面的 dppb 10 表示 1, 4-双(二苯基膦基)丁烷)。

在表 3 中给出初始物质, 产率, 新物质的熔点和沸点。表 4 中给出 NMR 数据和分析数据。

表 3

制备 2-苯基吡啶, 苯基嘧啶和苯基喹啉

化合物	产率%	沸点/毫米汞柱(熔点)℃
1-s	70	---
1-a	72	---
1-b	48	---
1-u	75	(76-78)
1-c	41	(95-96)
1-d	38	(39-40)
1-e	55	74.5/0.1
1-g	86	71-73/0.07
1-t	65	77-78/0.046
1-k	50	(38-40)
1-m	80	72-73/0.01
1-f	22	52-53/0.12
1-v	63	95-96/13
1-w	72	
1-x	35	61-62/0.095
1-y	62	(68-70)
1-z	42	66-67/0.06 (58-60)
1-aa	60	
1-ab	61.5	70-72/0.03
1-ac	39	66-68/0.01
1-ad	76	75-76/0.01 (54-56)
1-ae	76	69-70/0.06 (44-46)
1-af	84	(83-85)
1-ag	72	64-65/0.026
1-ah	36	62/0.01
1-ai	49	99-101/0.26
1-aj	58	108-109/0.1
1-ak	46	76-77/01 (52-54)

表 4

2-苯基吡啶, 苯基嘧啶和苯基喹啉的性质

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%, 测定值(计算值)或 MS(M ⁺)
1-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C, 64.50(64.57) H, 3.49(3.59) N, 6.07(6.28)
1-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07(1H), 9.00(1H)	-60.82(3F, s), -116.96(1F, m)	C, 59.56(59.75) H, 3.19(2.90) N, 5.52(5.81)
1-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35(1H) 8.99(1H)	-62.75(3F, s), -63.10(3F, s)	C, 53.68(53.60) H, 2.61(2.40) N, 4.53(4.81)
1-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50(1H)	-62.89(s)	C, 69.17(70.33) H, 3.79(3.66) N, 4.88(5.12)
1-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14(s)	C, 53.83(53.73) H, 2.89(2.61) N, 9.99(10.44)
1-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H),	-62.78(3F, s), -112.61(1F, m)	C, 59.73(59.75) H, 2.86(2.90) N, 5.70(5.81)
1-e	3.80(3H), 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63(s)	C, 61.66(61.90) H, 3.95(4.04) N, 5.53(5.38)
1-g	2.70(3H), 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03(m)	C, 76.56(77.00) H, 5.12(5.30) N, 5.43(7.50)
1-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73(3F, s) -113.67(1F, m)	C, 50.51(52.17) H, 1.97(2.17) N, 5.09(5.07)
1-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75(3F, s) -111.49(m)	C, 60.39(59.75), H, 3.38(2.90), N, 5.53(5.51)
1-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63(3F, s) -111.24(m)	C, 52.13(52.17) H, 2.16(2.17) N, 4.85(5.07)

1-f	7.55 (3H), 7.77 (2H), 8.06 (1H), 8.87 (1H)	-62.57 (s)	257 (M ⁺ , C ₁₂ H ₇ F ₃ CIN ⁺), 222 (M-Cl)
1-v	3.8 (3H), 6.95 (1H), 7.30 (1H), 7.50 (1H), 7.58 (1H), 7.75 (1H), 7.90 (1H), 8.87 (1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N, 5.53 (5.48)
1-w	8.54 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.08 (3F, s)	
1-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H, m), 7.68 (2H, m), 7.95 (1H, m), 8.65 (1H, m)	-109.70 (1F, m), -113.35 (1F, m)	
1-y	6.94 (1H), 7.62 (2H), 7.82 (1H), 8.03 (1H), 8.96 (1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
1-z	6.85 (1H), 6.93 (1H), 7.80, 7.90, 8.05 (3H), 8.89 (1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45 (1F, m)	
1-aa	7.70 (3H, m), 7.85 (3H, m), 7.80, 7.90, 8.85 (1H, m)		
1-ab	2.39 (3H), 6.99 (2H), 7.02 (1H), 7.57 (1H), 7.99 (1H), 8.56 (1H)	-102.96 (1F, m), -113.18 (1F, m)	
1-ac	2.47 (3H), 7.17 (1H), 7.63 (1H), 7.91 (1H), 8.48 (2H), 8.60 (1H), 9.00 (1H)	-63.23 (s)	
1-ad	2.25 (3H), 6.90 (2H), 7.55 (2H), 8.50 (1H), 8.85 (1H)	-110.37 (1F, m) -113.50 (1F, m)	
1-ae	2.35 (3H), 7.05 (1H), 7.55 (2H), 8.01 (1H), 8.18 (1H), 8.50 (1H)	-63.03 (s)	

1-af	2.43(3H), 7.66(1H), 7.87(1H), 8.47(2H), 8.59(1H)	-63.18(s)	
1-ag	7.20(1H), 7.65(3H), 8.10(1H), 8.17(1H), 8.65(1H), 9.43(1H)	-63.05(s)	
1-ah	6.90(1H), 7.18(2H), 7.68(2H), 7.95(1H), 8.65(1H)	-109.70(1F, m) -113.35(1F, m)	
1-aj	1.35(9H), 7.34(1H), 7.72(1H), 7.88(1H), 8.44(2H), 8.61(1H)	-63.19	
1-ak	2.46(3H), 7.15(1H), 7.60(1H), 7.73(2H), 8.11(2H), 8.59(1H)	-62.86	

化合物 1-al 已经在文献中有所报道。

实施例 2-4

5 这些实施例说明了磷基链烷醇前体化合物的制备。

实施例 2

本实施例说明前体化合物 1,1-双(三氟甲基)-2-双(三苯基磷基)-乙醇(P0-1H)的制备。该化合物是通过两种不同的方法制备的。

10 方法 a:

按照 Inorg. Chem. (1985), 24(22), pp. 3680-7 中所述的过程制备磷基链烷醇。在氮气中, 将 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷(12 克, 0.066 摩尔)逐滴加入预冷却(10-15°C)的二苯基磷(10 克, 0.053 摩尔)在干燥的 THF(50 毫升)的溶液中。反应混合物在 25°C 下搅拌 2 天, 随后的 NMR 分析表明 >90% 的转化率。

15 在真空下除去溶剂, 在真空下蒸馏残余的粘性油, 获得 8 克静置时结晶出来的馏分(0.05 毫米汞柱的沸点是 110-114°C)。该物质(>95%纯度)的 NMR 数据和熔点(59-62°C)与 Boere, R.T. 等人在 Inorg. Chem. (1985), 24, 3680 中所报道的一致。¹H NMR(CDCl₃, 20°C), δ: 7.3-7.8(m, 10H, arom. H); 2.8(br. s.; 1H, OH); 2.2(s, 2H, CH₂)。 ¹⁹F NMR(CDCl₃, 20°C), δ: -77.3(d, J_{F-P}=15.5Hz)。

20 ³¹P NMR(CDCl₃, 20°C), δ: -24.4(septet, J_{P-F}=15.5Hz)。

方法 b:

(i) 制备 1, 1-双(三氟甲基)-2-溴乙醇 $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 。将 1, 1-双(三氟甲基)环氧乙烷(100 克; 0.55 摩尔; 按照 DuPont 的 WO 00/66575, 2000 中所述制备)缓慢加入装备有干冰冷凝器, 温度计, 和机械搅拌桨的圆底玻璃烧瓶中温度为 30-40°C 的 100 毫升 47% HBr 水溶液中。将反应混合物搅拌回流 3 小时。这时温度升高至 90°C。冷却至室温后, 分离下层, 用 MgSO_4 干燥, 并蒸馏制得 104 克(72%)的 $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$, 沸点 101-103°C。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3.50(br s, 1H, -OH), 3.70(s, 2H, CH_2)。 $^{19}\text{F NMR}(\text{CDCl}_3)$: -75.9(s)。在下一步骤之前, 将该物质用新煅烧的分子筛(4 埃)干燥。

10 (ii) 在氮气中, 向搅拌中且被冷却至 -78°C 的 1, 1-双(三氟甲基)-2-溴乙醇(5.64 克; 如上所述制备)在干燥乙醚(110 毫升)中的溶液中, 逐滴添加 1.6 摩尔/升 n-BuLi 的乙烷溶液(Aldrich; 27 毫升)。在 -78°C 下冷却 1 小时后, 在剧烈搅拌条件, 向制得的二锂取代衍生物溶液中逐滴添加氯二苯基膦(Strem; 4.53 克)。将混合物在 -78°C 搅拌 3 小时 20 分钟之后, 使其缓慢升温至室温, 然后在室温下搅拌过夜。在真空下除去溶剂。向残余物中加入二氯甲烷(10 毫升)和三氟乙酸(1.66 毫升), 将混合物在硅胶柱(5×25 厘米)上用二氯甲烷进行色谱分析。分离出油状产物, 它在真空下干燥时结晶出来。该白色晶体产物的产量是 5.3 克(71%)。发现该化合物与按照方法 a 合成的物质相同。

20 1, 1-双(三氟甲基)-2-双(三苯基膦基)-乙醇盐[P0-1]

制备乙醇盐配体 P0-1 的钠盐时, 向 THF 中的乙醇添加氢化钠。在真空中除去挥发性组分, 分离出该盐。

实施例 3

25 本实施例说明膦基链烷醇前体化合物 $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ 的制备, 其中 $\text{Ar}=3, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{P0-2H}]$ 。

方法 a:

在氮气中, 将搅拌中的(3, 5-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$) $_2\text{PH}$ (1.50 克; 3.27 毫摩尔; 按照大约 sey, C. P. 等人在 J. Am. Chem. Soc. (1997), 119, 11817 中所述过程制备)在 THF(30 毫升)中的溶液冷却至 -78°C, 然后用 1.6 摩尔/升的 n-BuLi 的乙烷(2.06 毫升; 3.30 毫摩尔)溶液处理, 制成一种深紫色的反应混合物。随后边

搅拌边加入 1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷(0.59 克; 0.453 毫升; 3.27 毫摩尔), 将混合物升温至室温。在室温下搅拌过夜后, 用 0.3 毫升的三氟乙酸处理该溶液, 并蒸发至干。对残余物进行快速色谱分析(硅胶, 体积比 50: 50 的二氯甲烷-己烷), 然后真空升华, 制得 $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ (1.52 克; 73%; 被相应的氧化膦略微沾污)。 $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{F}_{18}\text{OP}$ 的分析计算值%: C, 37.6; H, 1.4。测定值%: C, 37.5; H, 4.1。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : 8.0(m, 6H, arom. H); 3.9(br. s.; 1H, OH); 2.9(s, 2H, CH_2)。 $^{19}\text{F NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -63.9(s, 12F, $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$); -77.8(d, $J_{\text{F-P}}=19.4\text{Hz}$, 6F, $(\text{CF}_3)_2\text{COH}$)。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -22.1(septet, $J_{\text{P-F}}=19.4\text{Hz}$)。

10 方法 b:

在氮气中, 向被冷却至 -78°C 的搅拌中的 1,1-双(三氟甲基)-2-溴乙醇(0.91 克)的干燥乙醚(20 毫升)溶液中, 逐滴添加 1.6 摩尔/升的 $n\text{-BuLi}$ 的己烷溶液(Aldrich; 4.35 毫升)。在 -78°C 下保持 1 小时后, 在剧烈搅拌下条件, 向制得的二锂取代衍生物的溶液中逐滴添加 $(3, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{PCl}$ (1.63 克; 按照大约 salnuovo 等人在美国专利 5175335 中所述制备)。在 -78°C 下搅拌 2 小时后, 将混合物缓慢升温至室温, 然后在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂。向残余物中添加二氯甲烷(5 毫升)和三氟乙酸(0.26 毫升)。对混合物快速色谱分析(硅胶, 二氯甲烷), 发现制得的固体 $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ (1.32 克; 62%)与按照方法 b 合成的物质相同。

20

实施例 4

本实施例说明膦基链烷醇前体化合物, $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ 的制备, 其中 $\text{Ar}=4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO-3H})$ 。

在氮气中, 向搅拌中的且被冷却至 -78°C 的 1,1-双(三氟甲基)-2-溴乙醇(2.28 克)的干燥乙醚(46 毫升)溶液中, 逐滴加入 1.6 摩尔/升的 $n\text{-BuLi}$ 的己烷溶液(Aldrich; 10.93 毫升)。在 -78°C 保持 1 小时后, 在剧烈搅拌条件下, 向制得的二锂取代衍生物溶液中逐滴加入 $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PCl}$ (3.28 克; 按照大约 salnuovo 等人在 J. Am. Chem. Soc., 1004, 166, 9869 中所述制备)。在 -78°C 搅拌 2 小时之后, 将混合物缓慢升温至室温, 然后在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂。向残余物中添加二氯甲烷(7 毫升)和三氟乙酸(0.64 毫升)。对混合物进行快速色谱分析(硅胶, 二氯甲烷), 然后蒸发溶剂并真空干燥,

制成的 $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ (3.36 克; 81%) 是一种略带黄色的油。 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{OP}$ 的分析计算值%: C, 43.0; H, 2.2。测定值%: C, 42.8; H, 2.2。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : 7.7(m, 8H, arom. H); 3.6(br. s.; 1H, OH); 2.9(s, 2H, CH_2)。 $^{19}\text{F NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -63.5(s, 6F, $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$); -77.6(d, $J_{\text{F-P}}=18.6\text{Hz}$, 6F, $(\text{CF}_3)_2\text{COH}$)。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -27.1(septet, $J_{\text{P-F}}=18.6\text{Hz}$)。

实施例 5

本实施例说明膦基链烷醇前体化合物, $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ 的制备, 其中 $\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5$ (PO-4H)。

10 在氮气中, 向搅拌中的且被冷却至 -78°C 的 1, 1-双(三氟甲基)-2-溴乙醇 (3.43 克) 的干燥乙醚 (70 毫升) 溶液中, 逐滴加入 1.6 摩尔/升 $n\text{-BuLi}$ 的己烷溶液 (Aldrich; 16.43 毫升)。在 -78°C 保持 30 分钟之后, 在剧烈搅拌条件下, 向制得的二锂取代衍生物溶液中逐滴加入 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCl}$ (5.0 克; 按照 RajanBabu 等人在 J. Org. Chem., 1999, 64, 3429 中所述制备)。在 -78°C 下搅拌 5.5 小
15 时之后, 将混合物缓慢升温至室温, 然后在室温下搅拌过夜。在真空下除去溶剂。向残余物中添加二氯甲烷 (10 毫升) 和三氟乙酸 (0.96 毫升)。对混合物进行快速色谱分析 (硅胶, 二氯甲烷), 然后蒸发溶剂并真空干燥, 制得的 $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ (1.58 克; 23%) 是一种白色固体。 $\text{C}_{16}\text{H}_3\text{F}_{16}\text{OP}$ 的分析计算值%: C, 35.2; H, 0.55。测定值%: C, 35.1; H, 0.05。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ :
20 3.3(s, 2H, CH_2); 3.6(br. s.; 1H, OH)。 $^{19}\text{F NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -77.8(d, $J_{\text{F-P}}=20.5\text{Hz}$, 6F, CF_3); -130.6(m, 4F, $o\text{-C}_6\text{F}_5$); -150.0(t, $J_{\text{F-F}}=20\text{Hz}$; 2F, $p\text{-C}_6\text{F}_5$); -161.0(m, 4F, $m\text{-C}_6\text{F}_5$)。 $^{31}\text{P NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C})$, δ : -57.6(m)。

实施例 6

25 本实施例说明二氯-桥接二环双-环金属化的 Ir 配合物的形成。

Ir 配合物是通过 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和相应的 2-芳基吡啶的 2-乙氧基乙醇水溶液之间的反应而制备的。该方法与 2-苯基吡啶的文献方法 (Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. 在 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-53; Garcés, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J. 在 Inorg. Chem., 1988, 27, 3464-71)
30 相似。将 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2-芳基吡啶 (2.2-2.8 当量/Ir), 2 乙氧基乙醇 (大约 30 毫升/1 克 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 和水 (大约 5 毫升/30 毫升 2-乙氧基乙醇) 的混合物在

回流(N_2)条件中剧烈搅拌 4-10 小时。冷却至室温后, 加入浓 HCl(3 毫升/1 克 $IrCl_3 \cdot nH_2O$), 将混合物搅拌 30 分钟。用水稀释该混合物, 搅拌 1-2 小时, 再过滤。用水, 甲醇清洗固体产物, 并在真空中干燥。产率是 65 到 99%范围内。

5

实施例 7

本实施例说明具有通式 I 的本发明 Ir 配合物的形成。

含有膦基链烷醇配体的二环金属化芳基吡啶铱(III)单环配合物。

总的步骤是, 将实施例 6 的二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物,

- 10 膦基链烷醇化合物(1.1-1.5 当量/Ir), 1, 2-二氯乙烷(DCE; 3-12 毫升), 和 10%的 NaOH 水溶液(过量 2-10 倍)混合, 并在回流(N_2)条件下搅拌, 直至所有固体都溶解, 然后再搅拌 0.5-1.5 小时。分离出产物并在空气中提纯。分离有机层, 用较短的硅胶管塞过滤, 使体积减少至 0.5-2 毫升。用己烷处理残余物, 所要求的产物结晶(1-3 小时)就结晶出来, 将其分离, 用己烷清洗, 并
15 在真空中干燥。对三种配合物(2-b, 2-g, 2-j, 和 2-u)进行 X 射线分析, 发现了氮原子的重排。 ^{31}P NMR= ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR。

化合物 2-a(表 2)

- 将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物
20 物 1-ab(150 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(100 毫克), DCE(3 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 1 小时。分离出黄色的有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至 1-2 毫升, 并用己烷(10 毫升; 分批)处理。分离出柠檬黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清
25 洗, 并在真空中干燥。产量: 0.22 克(97%)。 $C_{40}H_{28}F_{10}N_2IrOP \cdot C_2H_4Cl_2$ 的分析计算值%: C, 47.4; H, 3.0; N, 2.6。测定值%: C, 47.5; H, 3.1; N, 2.5。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.5(s, 3H, CH_3); 2.51(s, 3H, CH_3); 3.0(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=9.1$ Hz, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=12.1$ Hz, 1H, CH_2); 3.8(s, 溶剂 $C_2H_4Cl_2$), 5.5(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.5(m,
30 2H, arom H); 6.65(m, 1H, arom H); 6.7(m, 3H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.1(m, 1H, arom H); 7.4(m, 3H, arom H); 7.6(m, 3H, arom H); 8.0(s,

1H, arom H); 8.2(s, 1H, arom H); 8.3(d, 1H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: -75.1(m, 3F, CF₃); -78.8(m, 3F, CF₃); -109.2(m, 1F, arom F); -109.9(m, 1F, arom F); -110.4(m, 1F, arom F); -111.0(m, 1F, arom F)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 10.2(s)。

5

化合物 2-b(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ab(200 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H(270 毫克), DCE(6 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 25 分钟。分离黄色的有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至 1-2 毫升, 并用己烷(10 毫升; 分批)处理。分离出柠檬黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.38 克(97%)。C₄₄H₂₄F₂₂N₂IrOP 的分析计算值%: C, 42.7; H, 1.9; N, 2.3。测定值%: C, 42.5; H, 1.9; N, 2.3。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 2.5(s, 3H, CH₃); 2.51(s, 3H, CH₃); 3.1(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.3Hz, 1H, CH₂); 3.8(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=12.1Hz, 1H, CH₂); 5.4(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.6(m, 2H, arom H); 6.7(m, 1H, arom H); 6.9(m, 1H, arom H); 7.25(m, 2H, arom H); 7.7(s, 1H, arom H); 8.1(m, 5H, arom H); 8.25(m, 1H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: -63.8(s, 6F, arom CF₃); -64.1(s, 6F, arom CF₃); -75.0(m, 3F, HOCCF₃); -79.1(m, 3F, HOCCF₃); -107.6(m, 1F, arom F); -108.1(m, 1F, arom F); -109.7(m, 2F, arom F)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 14.6(s)。用 X 射线分析验证结构。

25 化合物 2-c(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ab(200 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(150 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 0.5 小时。分离黄色的有机层(蓝色光致发光), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至 1-2 毫升, 并用己烷(10 毫升; 分批)处理。分离柠檬黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗,

并在真空中干燥。产量：0.29 克(94%)。 $C_{38}H_{24}F_{10}N_2IrOP$ 的分析计算值%：C, 48.7; H, 2.6; N, 3.0。测定值%：C, 49.1; H, 2.7; N, 2.8。 1H NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 3.05(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=9.1Hz$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=12.1Hz$, 1H, CH_2); 5.4(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.5(m, 2H, arom H); 7.0(m, 8H, arom H); 7.5(m, 6H, arom H); 7.7(t, 1H, arom H); 7.7.8(t, 1H, arom H); 8.15(d, 1H, arom H); 8.3(dd, 1H, arom H); 8.5(d, 1H, arom H); 8.9(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : -75.0(m, 3F, CF_3); -78.9(m, 3F, CF_3); -108.6(m, 1F, arom F); -109.2(m, 1F, arom F); -110.3(m, 1F, arom F); -110.9(m, 1F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 10.4(s)。

化合物 2-d(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ab(150 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H(190 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 20 分钟。分离黄色的有机层(蓝色光致发光), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至 1-2 毫升, 并用己烷(5 毫升)处理。分离出柠檬黄色针状晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量：0.255 克(85%)。 $C_{42}H_{20}F_{22}N_2IrOP$ 的分析计算值%：C, 41.7; H, 1.7; N, 2.3。测定值%：C, 41.7; H, 1.2; N, 2.4。 1H NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 3.1(dd, $J_{H-H}=16.6Hz$, $J_{H-P}=8.3Hz$, 1H, CH_2); 3.8(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=12.4Hz$, 1H, CH_2); 5.45(m, 1H, arom H); 6.15(m, 1H, arom H); 6.6(m, 2H, arom H); 6.9(t, 1H, arom H); 7.0(t, 1H, arom H); 7.25(d, 2H, arom H); 7.7(m, 2H, arom H); 7.9(t, 1H, arom H); 8.1(m, 2H, arom H); 8.2(d, 1H, arom H); 8.25(d, 1H, arom H); 8.4(dd, 2H, arom H); 8.9(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : -63.7(s, 6F, arom CF_3); -64.0(s, 6F, arom CF_3); -75.0(m, 3F, $HOCCF_3$); -79.1(m, 3F, $HOCCF_3$); -106.9(m, 1F, arom F); -107.4(m, 1F, arom F); -109.5(m, 2F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 14.6(s)。

化合物 2-e(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ag(110 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(85 毫克), DCE(3 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 0.5 小时。分离出黄色的有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至大约 0.5 毫升, 并用己烷(5 毫升; 分批)处理。分离出柠檬黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.17 克(99%)。C₄₀H₂₆F₁₂N₂IrOP · 1/2C₂H₄Cl₂ 的分析计算值%: C, 46.8; H, 2.7; N, 2.7。测定值%: C, 46.4; H, 2.7; N, 2.4。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 3.05(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.7Hz, 1H, CH₂); 3.65(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=11.7Hz, 1H, CH₂); 3.8(s, 溶剂 C₂H₄Cl₂); 6.1(m, 1H, arom H); 7.0(m, 10H, arom H); 7.4(m, 3H, arom H); 7.5(m, 2H, arom H); 7.7(m, 1H, arom H); 7.9(m, 5H, arom H); 8.5(d, 1H, arom H); 9.0(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: -62.4(s, 3F, arom CF₃); -62.7(s, 3F, arom CF₃); -75.1(m, 3F, CF₃); -79.0(m, 3F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 10.6(s)。

化合物 2-f(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ac(350 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(205 毫克), DCE(4 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 30 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用较短的硅胶管塞过滤混合的有机萃取物, 然后使体积减少至大约 1 毫升, 并用己烷(10 毫升)处理。1 小时后, 分离出带灰绿色的黄色晶体(蓝色光致发光的), 用己烷清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.44 克(90%)。C₄₄H₂₈F₁₈N₂IrOP 的分析计算值%: C, 45.3; H, 2.4; N, 2.4。测定值%: C, 45.0; H, 2.2; N, 2.3。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 2.35(s, 3H, CH₃); 2.5(s, 3H, CH₃); 2.9(dd, J_{H-H}=16.5Hz, J_{H-P}=10.2Hz, 1H, CH₂); 3.3(dd, J_{H-H}=16.5Hz, J_{H-P}=12.1Hz, 1H, CH₂); 6.5(d, 1H, arom H); 6.7(m, 2H, arom H); 6.8(d, 1H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.2(m, 4H, arom H); 7.4(m, 2H, arom H); 7.5(m, 1H, arom H); 7.6(s, 1H, arom H); 7.75(s, 1H, arom H); 7.9(d, 2H, arom H); 8.2(m, 2H, arom H); 8.65(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂,

20℃), δ : -58.2(s, 3F, arom CF₃); -59.8(s, 3F, arom CF₃); -62.7(s, 3F, arom CF₃); -63.0(s, 3F, arom CF₃); -73.5(m, 3F, HOCCF₃); -79.2(m, 3F, HOCCF₃)。 ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ : 11.4(s)。

5 化合物 2-g(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ac(200 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 P0-2H(190 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(0.7 毫升)制得的混合物在回流(N₂)下剧烈搅拌 15 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用较短的硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 然后使
10 体积减少至大约.2-3 毫升, 并用己烷(10 毫升)处理。分离出灰黄色晶体(蓝色光致发光的), 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.30 克(87%)。C₄₈H₂₄F₃₀N₂IrOP 的分析计算值%: C, 40.1; H, 1.7; N, 2.0。测定值%: C, 40.1; H, 1.2; N, 2.1。 ¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ : 2.35(s, 3H, CH₃); 2.55(s, 3H, CH₃); 2.95(dd, J_{H-H}=16.6Hz, J_{H-P}=9.5Hz, 1H, CH₂); 3.6(dd, J_{H-H}=16.6Hz, J_{H-P}=12.5Hz, 1H, CH₂); 6.6(d, 1H, arom H); 6.8(d, 1H, arom H); 7.2(d, 2H, arom H); 7.3(s, 1H, arom H); 7.6(m, 3H, arom H); 7.8(s, 1H, arom H); 7.9(m, 3H, arom H); 8.1(s, 2H, arom H); 8.2(s, 1H, arom H); 8.6(d, 1H, arom H)。 ¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ : -58.3(s, 3F, arom CF₃); -60.1(s, 3F, arom CF₃); -63.1(s, 3F, arom CF₃); -63.6(s, 3F, arom CF₃); -63.9(s, 6F, arom CF₃); -64.2(s, 6F, arom CF₃); -73.0(m, 3F, HOCCF₃); -79.7(m, 3F, HOCCF₃)。 ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ : 13.7(s)。用 X 射线分析验证结构。

化合物 2-h(表 2)

25 将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ad(430 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 P0-1H(310 毫克), DCE(10 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 1 小时。分离黄色有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶剂体积减少至 1-2 毫升, 并用己烷(10 毫升; 分批)处理。分离也柠檬黄色晶体, 再从沸腾的甲苯重结晶
30 出来, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.45 克(65%)。

$C_{47}H_{36}F_{10}N_2IrOP$ (1: 1 甲苯溶剂化物)的分析计算值%: C, 53.4; H, 3.4; N, 2.7。测定值%: C, 53.2; H, 3.1; N, 2.7。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 1.9(s, 3H, CH_3); 2.2(s, 3H, CH_3); 2.4(s, 溶剂甲苯); 3.0(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=9.0$ Hz, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=11.7$ Hz, 1H, CH_2); 5.5(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.5(m, 2H, arom H); 6.7(m, 2H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.2(m, 4H, arom H); 7.5(m, 8H, arom H); 8.05(d, 1H, arom H); 8.2(dd, 1H, arom H); 8.3(s, 1H, arom H); 8.85(s, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -75.0(m, 3F, CF_3); -79.0(m, 3F, CF_3); -109.5(m, 1F, arom F); -110.2(m, 1F, arom F); -111.4(m, 1F, arom F); -111.8(m, 1F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 11.2(s)。

化合物 2-i(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ad(200 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H(240 毫克), DCE(6 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 1 小时 10 分钟。分离黄色有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶剂体积减少至 2 毫升, 并用己烷(10 毫升)处理。1 小时后, 分离出灰黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.31 克(80%)。 $C_{44}H_{24}F_{22}N_2IrOP$ 的分析计算值%: C, 42.7; H, 1.9; N, 2.3。测定值%: C, 42.5; H, 1.4; N, 2.4。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 1.9(s, 3H, CH_3); 2.2(s, 3H, CH_3); 3.1(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=8.7$ Hz, 1H, CH_2); 3.75(dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=12.5$ Hz, 1H, CH_2); 5.4(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.6(m, 2H, arom H); 7.2(d, 2H, arom H); 7.5(d, 1H, arom H); 7.7(m, 2H, arom H); 8.1(m, 5H, arom H); 8.3(dd, 1H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -63.8(s, 6F, arom CF_3); -63.9(s, 6F, arom CF_3); -75.0(m, 3F, $HOCCF_3$); -79.1(m, 3F, $HOCCF_3$); -107.9(m, 1F, arom F); -108.3(m, 1F, arom F); -110.3(m, 1F, arom F); -110.6(m, 1F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 14.6(s)。

化合物 2-j(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合

物 1-k(340 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(220 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 20 分钟。分离黄色有机层(绿色光致发光), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至大约.1 毫升, 并用己烷(10 毫升)处理。研制出来后黄色油状物会固化。在二氯甲烷-己烷中将固体进行重结晶, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.45 克(90%)。用 X 射线分析验证结构(1:1 的水合物, H_2O 氢键合于配合物中的 O 原子)。 1H NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 3.0(dd, $J_{H-H}=16.6Hz$, $J_{H-P}=9.1Hz$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=12.1Hz$, 1H, CH_2); 3.8(s, 溶剂 $C_2H_4Cl_2$); 5.5(m, 1H, arom H); 5.6(m, 1H, arom H); 6.4(m, 1H, arom H); 6.7(m, 4H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.1(m, 1H, arom H); 7.4(m, 3H, arom H); 7.5(m, 2H, arom H); 7.7(m, 4H, arom H); 8.0(m, 2H, arom H); 8.8(s, 1H, arom H); 9.2(s, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : -63.3(br m, 3F, arom CF_3); -63.5(s, 3F, arom CF_3); -75.5(m, 3F, CF_3); -78.9(m, 3F, CF_3); -108.0(m, 1F, arom F); -108.5(m, 1F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 12.2(s)。

化合物 2-k(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ai(300 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(215 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(2 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 2 小时。分离黄色有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。蒸发混合的有机溶液至干, 并用己烷(10 毫升)处理。在室温下几小时后形成黄色固体。加热混合物, 使黄色的油物(蓝色光致发光的)溶解, 用己烷(3×5 毫升)清洗产物, 并在真空中干燥。产量: 0.22 克(50%)。 $C_{46}H_{40}F_{10}N_2IrOP$ 的分析计算值%: C, 52.6; H, 3.8; N, 2.7。测定值%: C, 53.5; H, 3.8; N, 2.8。 1H NMR(CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 2.5(s, 3H, CH_3); 2.51(s, 3H, CH_3); 3.0(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=9.1Hz$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=12.1Hz$, 1H, CH_2); 3.8(s, 溶剂 $C_2H_4Cl_2$); 5.5(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.5(m, 2H, arom H); 6.65(m, 1H, arom H); 6.7(m, 3H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.1(m, 1H, arom H); 7.4(m, 3H, arom

H); 7.6(m, 3H, arom H); 8.0(s, 1H, arom H); 8.2(s, 1H, arom H); 8.3(d, 1H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: -75.0(m, 3F, CF₃); -79.0(m, 3F, CF₃); -109.3(m, 1F, arom F); -110.0(m, 1F, arom F); -110.7(m, 1F, arom F); -111.3(m, 1F, arom F)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20
5 ℃), δ: 10.2(s)。

化合物 2-1(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-aj(217 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(100 毫克), DCE(4 毫升),
10 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下中剧烈搅拌 10 分钟。分离黄色有机层(蓝-绿色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。蒸发混合的有机溶液至大约.1 毫升, 用己烷(5 毫升)处理, 在室温下放置过夜。用己烷(3×2 毫升)清洗黄色晶体(蓝-绿色光致发光的), 并在真空中干燥。产量: 0.195 克(66%)。C₅₀H₄₀F₁₈N₂IrOP
15 的分析计算值%: C, 48.0; H, 3.2; N, 2.2。测定值%: C, 47.6; H, 3.0; N, 2.1。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 1.3(s, 9H, t-Bu); 1.4(s, 9H, CH₃); 2.9(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=10.2Hz, 1H, CH₂); 3.3(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=12.1Hz, 1H, CH₂); 6.6(dd, 1H, arom H); 6.8(m, 2H, arom H); 7.0(m, 3H, arom H); 7.2(m, 3H, arom H); 7.4(m, 4H, arom H); 7.6(s, 1H, arom H); 7.8(s, 1H, arom
20 H); 8.0(m, 2H, arom H); 8.2(s, 1H, arom H); 8.3(m, 1H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: -58.4(s, 3F, arom CF₃); -59.8(s, 3F, arom CF₃); -62.4(s, 3F, arom CF₃); -62.6(s, 3F, arom CF₃); -73.2(m, 3F, aliph CF₃); -79.2(m, 3F, aliph CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 9.8(s)。

25 化合物 2-m(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ad(150 毫克), 实施例 4 的膦基链烷醇 PO-3H(140 毫克), DCE(5 毫升),
和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下中剧烈搅拌 1 小时 30
30 分钟, 制得的混合物。分离黄色有机层(蓝色光致发光的), 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至 2 毫升, 并用己烷(10 毫升)处理。从二氯甲烷-己烷中重结晶出

灰黄色晶体, 用己烷(3×5 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.23 克(88%)。
 $C_{42}H_{26}F_{16}N_2IrOP$ 的分析计算值%: C, 45.8; H, 2.4; N, 2.5。测定值%: C, 45.2;
 H, 2.2; N, 2.4。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 1.9(s, 3H, CH_3); 2.2(s, 3H,
 CH_3); 3.1(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$, $J_{H-P}=9.1Hz$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.2Hz$,
 5 $J_{H-P}=12.1Hz$, 1H, CH_2); 5.5(m, 1H, arom H); 6.1(m, 1H, arom H); 6.5(m,
 2H, arom H); 6.9(m, 2H, arom H); 7.3(d, 2H, arom H); 7.7(m, 6H, arom
 H); 8.0(m, 1H, arom H); 8.2(m, 1H, arom H); 8.8(s, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 ,
 20°C), δ : -63.9(s, 3F, arom CF_3); -64.0(s, 3F, arom CF_3); -75.0(m,
 3F, $HOCCF_3$); -79.0(m, 3F, $HOCCF_3$); -108.9(m, 1F, arom F); -109.2(m,
 10 1F, arom F); -111.0(m, 1F, arom F); -111.0(m, 1F, arom F)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 ,
 20°C), δ : 13.1(s)。

化合物 2-n(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合
 15 物 1-ab(60 毫克), 实施例 4 的膦基链烷醇 P0-3H(60 毫克), DCE(3 毫升), 和
 10%的 NaOH(0.5 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 30 分钟。用二
 氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 然后使体积减
 少至大约 0.5 毫升, 并用己烷(4 毫升)处理。分离出灰黄色晶体(蓝色光致发
 光的), 用己烷(3×1 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.085 克(82%)。
 20 $C_{42}H_{26}F_{16}N_2IrOP$ 的分析计算值%: C, 45.8; H, 2.4; N, 2.5。测定值%: C, 46.4;
 H, 2.2; N, 2.3。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.35(s, 3H, CH_3); 2.55(s, 3H,
 CH_3); 2.95(dd, $J_{H-H}=16.6Hz$, $J_{H-P}=9.5Hz$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{H-H}=16.6Hz$,
 $J_{H-P}=12.5Hz$, 1H, CH_2); 6.6(d, 1H, arom H); 6.8(d, 1H, arom H); 7.2(d,
 2H, arom H); 7.3(s, 1H, arom H); 7.6(m, 3H, arom H); 7.8(s, 1H, arom
 25 H); 7.9(m, 3H, arom H); 8.1(s, 2H, arom H); 8.2(s, 1H, arom H); 8.6(d,
 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -63.9(s, 3F, arom CF_3); -64.0(s,
 3F, arom CF_3); -75.1(m, 3F, $HOCCF_3$); -78.8(m, 3F, $HOCCF_3$); ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 ,
 20°C), δ : 12.7(s)。

30 化合物 2-o(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合

物 1-a1 (170 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H (140 毫克), DCE (3 毫升), 和 10% 的 NaOH (1 毫升) 制得的混合物在回流 (N_2) 条件下剧烈搅拌 20 分钟。分离黄色有机层 (绿色光致发光的) 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至大约 0.5 毫升, 并用己烷 (10 毫升, 分批) 处理。分离出黄色晶体, 用己烷 (3×5 毫升) 清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.25 克 (92%)。 $C_{44}H_{36}F_6N_2IrO_5P \cdot 1/2C_2H_4Cl$ 的分析计算值%: C, 51.0; H, 3.6; N, 2.6。测定值%: C, 50.7; H, 3.7; N, 2.7。 1H NMR (CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 3.0 (dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=8.7$ Hz, 1H, CH_2); 3.4 (s, , 3H, CH_3O); 3.55 (s, 3H, CH_3O); 3.6 (dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=11.3$ Hz, 1H, CH_2); 3.95 (s, 3H, CH_3O); 4.0 (s, 3H, CH_3O); 5.05 (m, 1H, arom H); 5.7 (m, 1H, arom H); 6.2 (m, 2H, arom H); 6.6 (m, 1H, arom H); 6.8 (m, 3H, arom H); 6.95 (m, 2H, arom H); 7.05 (m, 1H, arom H); 7.4 (m, 3H, arom H); 7.6 (m, 4H, arom H); 8.4 (d, 1H, arom H); 8.6 (d, 1H, arom H); 8.7 (d, 1H, arom H); 8.9 (d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : -75.1 (m, 3F, $HOCCF_3$); -79.0 (m, 3F, $HOCCF_3$)。 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 8.5 (s)。

化合物 2-p (表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物的与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-a1 (110 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H (125 毫克), DCE (3 毫升), 和 10% 的 NaOH (1 毫升) 制得的混合物在回流 (N_2) 条件下剧烈搅拌 20 分钟。分离黄色有机层 (蓝绿色光致发光的) 并用较短的氧化硅管塞过滤。用二氯甲烷萃取水相层, 并通过相同的管塞。使混合的有机溶液体积减少至大约 0.5 毫升, 并用己烷 (4 毫升) 处理。分离出黄色晶体, 用己烷 (3×5 毫升) 清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.18 克 (85%)。 $C_{46}H_{32}F_{18}N_2IrO_5P$ 的分析计算值%: C, 43.9; H, 2.6; N, 2.2。测定值%: C, 43.8; H, 2.1; N, 2.4。 1H NMR (CD_2Cl_2 , $20^\circ C$), δ : 3.1 (dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=9.1$ Hz, 1H, CH_2); 3.4 (s, 3H, CH_3O); 3.55 (s, 3H, CH_3O); 3.7 (dd, $J_{H-H}=16.2$ Hz, $J_{H-P}=12.1$ Hz, 1H, CH_2); 3.95 (s, 3H, CH_3O); 4.0 (s, 3H, CH_3O); 5.15 (m, 1H, arom H); 5.75 (m, 1H, arom H); 6.2 (m, 2H, arom H); 6.7 (m, 1H, arom H); 6.8 (m, 1H, arom H); 7.25 (d, 2H, arom H); 7.5 (t, 1H, arom H); 7.65 (s, 1H, arom H); 7.7 (t, 1H, arom H); 8.0 (s, 1H, arom H); 8.1 (d, 2H, arom H); 8.25 (d, 1H, arom H); 8.45 (d, 1H, arom

H); 8.75(d, 1H, arom H); 8.85(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: -63.7(s, 6F, arom CF₃); -64.0(s, 6F, arom CF₃); -75.1(m, 3F, HOCCF₃); -78.9(m, 3F, HOCCF₃)。 ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 14.6(s)。

5 化合物 2-q(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ae(520 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(340 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 30 分钟。用甲苯和然后用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用较短的硅胶管塞过滤混合的有机萃取物, 使体积减少至大约.3 毫升, 并用己烷(20 毫升)处理。1 小时后, 分离出黄色晶体(蓝-绿色光致发光的), 用己烷清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.755 克(92%)。C_{45.5}H₃₄F₁₂N₂IrOP(与 1/2 甲苯分子结晶)的分析计算值%: C, 50.8; H, 3.2; N, 2.6。测定值%: C, 50.8; H, 3.1; N, 2.6。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 2.55(s, 3H, CH₃); 2.6(s, 3H, CH₃); 3.0(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.7Hz, 1H, CH₂); 3.6(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=11.7Hz, 1H, CH₂); 6.1(m, 1H, arom H); 6.7(m, 4H, arom H); 6.9(m, 1H, arom H); 7.0(m, 2H, arom H); 7.1(m, 3H, arom H); 7.2(m, 1H, arom H); 7.5(m, 3H, arom H); 7.6(m, 2H, arom H); 7.7(s, 1H, arom H); 7.8(s, 1H, arom H); 7.9(s, 1H, arom H); 7.95(s, 1H, arom H); 8.3(d, 1H, arom H); 8.75(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: -62.2(s, 3F, arom CF₃); -62.8(s, 3F, arom CF₃); -75.2(m, 3F, HOCCF₃); -78.9(m, 3F, HOCCF₃)。 ³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 10.3(s)。

化合物 2-r(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ae(200 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H(230 毫克), DCE(5 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 10 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 使体积减少至大约.1-2 毫升, 并用己烷(7 毫升)处理。3 小时后, 分离出灰黄色晶体(蓝色光致发光的), 用己烷(3×3 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.34 克(90%)。C₄₆H₂₆F₂₄N₂IrOP 的分析计算值%: C, 42.4; H, 2.0; N, 2.2。测定值%:

C, 42.2; H, 1.4; N, 2.3。 ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.3(s, 3H, CH_3); 2.6(s, 3H, CH_3); 3.1(dd, $J_{\text{H-H}}=16.2\text{Hz}$, $J_{\text{H-P}}=8.3\text{Hz}$, 1H, CH_2); 3.8(dd, $J_{\text{H-H}}=16.2\text{Hz}$, $J_{\text{H-P}}=12.1\text{Hz}$, 1H, CH_2); 6.1(m, 1H, arom H); 6.7(m, 2H, arom H); 7.0(d, 1H, arom H); 7.1(d, 1H, arom H); 7.2(m, 3H, arom H); 7.7(m, 2H, arom H); 7.9(m, 3H, arom H); 8.1(m, 4H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -62.9(s, 3F, arom CF_3); -63.0(s, 3F, arom CF_3); -63.6(s, 3F, arom CF_3); -63.9(s, 3F, arom CF_3); -75.1(m, 3F, HOCCF_3); -79.1(m, 3F, HOCCF_3)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 14.6(s)。

10 化合物 2-s(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ak(220 毫克), 实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(140 毫克), DCE(4 毫升), 和 10%的 NaOH(0.5 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 25 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 使体积减少至大约 1 毫升, 并用己烷(8 毫升)处理。室温下 1 小时然后在 $+5^\circ\text{C}$ 30 分钟后, 分离出灰黄色晶体(绿色光致发光的), 用己烷(3×1 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.30 克(94%)。 $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{IrOP}$ 的分析计算值%: C, 49.0; H, 2.9; N, 2.7。测定值%: C, 49.0; H, 2.8; N, 2.5。 ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.55(s, 3H, CH_3); 2.6(s, 3H, CH_3); 3.0(dd, $J_{\text{H-H}}=16.2\text{Hz}$, $J_{\text{H-P}}=8.7\text{Hz}$, 1H, CH_2); 3.6(dd, $J_{\text{H-H}}=16.2\text{Hz}$, $J_{\text{H-P}}=12.1\text{Hz}$, 1H, CH_2); 6.2(m, 1H, arom H); 6.7(m, 3H, arom H); 7.0(m, 4H, arom H); 7.1(n, 1H, arom H); 7.4(m, 7H, arom H); 7.7(m, 4H, arom H); 8.3(d, 1H, arom H); 8.8(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -63.3(s, 6F, arom CF_3); -75.1(m, 3F, HOCCF_3); -79.0(m, 3F, HOCCF_3)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 9.0(s)。

25

化合物 2-t(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合物 1-ac(160 毫克), 实施例 5 的膦基链烷醇 PO-4H(120 毫克), DCE(4 毫升), 和 10%的 NaOH(0.2 毫升)制得的混合物在回流(N_2)条件下剧烈搅拌 10 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 使体积减少至大约.1 毫升, 并用己烷(8 毫升)处理。用二氯甲烷(温热)-己烷重结晶黄

30

色沉淀, 用己烷(3×1 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.222 克(86%)。
 $C_{44}H_{18}F_{28}N_2IrOP$ 的分析计算值%: C, 39.3; H, 1.3; N, 2.1。测定值%: C, 39.1;
 H, 1.2; N, 2.0。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.5(s, 3H, CH_3); 2.6(s, 3H,
 CH_3); 2.7(dd, $J_{H-H}=17.0Hz$, $J_{H-P}=8.7Hz$, 1H, CH_2); 4.3(dd, $J_{H-H}=17.0Hz$, $J_{H-P}=$
 5 大约.17.0Hz, 1H, CH_2); 6.8(m, 2H, arom H); 7.6(s, 1H, arom H); 7.65(s,
 1H, arom H); 7.7(s, 1H, arom H); 7.9(s, 1H, arom H); 8.0(s, 1H, arom
 H); 8.2(m, 2H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ :
 -57.9(s, 3F, arom CF_3); -59.5(br s, 3F, arom CF_3); -62.8(s, 3F, arom CF_3);
 -63.0(s, 3F, arom CF_3); -74.6(m, 3F, $HOCCF_3$); -78.7(m, 3F, $HOCCF_3$); -
 10 124.2(br s, 2F, C_6F_5); 大约.-128(very br s, 2F, C_6F_5); -144.5(m, 1F,
 C_6F_5); -147.7(m, 1F, C_6F_5); -157.7(br s, 2F, C_6F_5); -159.8(br s, 2F, C_6F_5)。
 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -13.4(s)。

化合物 2-u(表 2)

15 将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与实施例 1 的苯基吡啶化合
 物 1-ab(100 毫克), 实施例 5 的膦基链烷醇 PO-4H(98 毫克), DCE(4 毫升),
 和 10%的 NaOH(0.2 毫升)制得的混合物在回流(N_2)中剧烈搅拌 15 分钟。用二
 氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 然后蒸发至干。
 用二氯甲烷-己烷重结晶出黄色残余物, 用己烷(3×1 毫升)清洗, 并在真空中
 20 干燥。产量(1: 1 二氯甲烷溶剂化物): 0.135 克(70%)。 $C_{41}H_{20}F_{20}N_2IrOPCl_2$ 的
 分析计算值%: C, 40.0; H, 1.6; N, 2.3。测定值%: C, 40.1; H, 1.5; N,
 2.2。 1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : 2.5(s, 3H, CH_3); 2.6(s, 3H, CH_3); 2.7(dd,
 $J_{H-H}=17.0Hz$, $J_{H-P}=8.7Hz$, 1H, CH_2); 4.3(dd, $J_{H-H}=17.0Hz$, $J_{H-P}=$ 大约.17.0Hz,
 1H, CH_2); 6.8(m, 2H, arom H); 7.6(s, 1H, arom H); 7.65(s, 1H, arom H);
 25 7.7(s, 1H, arom H); 7.9(s, 1H, arom H); 8.0(s, 1H, arom H); 8.2(m,
 2H, arom H); 8.7(d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C), δ : -76.9(m,
 3F, CF_3); -78.4(m, 3F, CF_3); -108.0(m, 1F, arom F); -109.7(m, 1F, arom
 F); -109.8(m, 1F, arom F); -111.8(m, 1F, arom F); -124.6(br s, 2F,
 C_6F_5); 大约.-129(very br s, 2F, C_6F_5); -145.5(m, 1F, C_6F_5); -148.8(m,
 30 1F, C_6F_5); -158.3(m, 2F, C_6F_5); -160.5(br s, 2F, C_6F_5)。 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2 ,
 20°C), δ : -5.3(br s)。X 射线分析证实了这个结构/组成。

化合物 2-v(表 2)

将二氯桥接的二环双-环金属取代 Ir 配合物与 Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. 在 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-53; Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J. 在 Inorg. Chem., 1998, 27, 3464-71 中所述制备的 2-苯基吡啶化合物(120 毫克), 实施例 3 的膦基链烷醇 PO-2H(170 毫克), DCE(4 毫升), 和 10%的 NaOH(1 毫升)制得的混合物在回流(N₂)条件下剧烈搅拌 20 分钟。用二氯甲烷萃取反应混合物, 并用硅胶柱过滤混合的有机萃取物, 然后蒸发至 1-2 毫升, 并用己烷(8 毫升, 分批)处理。4 小时后, 分离出黄色沉淀, 用二氯甲烷-己烷重结晶, 用己烷(3×1 毫升)清洗, 并在真空中干燥。产量: 0.22 克(86%)。C₄₂H₂₄F₁₈N₂IrOP 的分析计算值%: C, 44.3; H, 2.1; N, 2.5。测定值%: C, 43.9; H, 1.6; N, 2.6。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 3.1(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=8.3Hz, 1H, CH₂); 3.8(dd, J_{H-H}=16.2Hz, J_{H-P}=大约.12.1Hz, 1H, CH₂); 6.0(m, 2H, arom H); 6.7(m, 1H, arom H); 6.9(m, 2H, arom H); 7.0(m, 4H, arom H); 7.2(m, 2H, arom H); 7.7(m, 6H, arom H); 7.9(m, 2H, arom H); 8.1(m, 2H, arom H); 8.3(d, 1H, arom H); 8.9(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: -63.5(s, 6F, arom CF₃); -63.8(s, 6F, arom CF₃); -75.2(m, 3F, CF₃COH); -79.1(m, 3F, CF₃COH)。³¹P NMR(CD₂Cl₂, 20°C), δ: 14.0(s)。

20 实施例 8

本实施例说明从 IrCl₃(水合物)用两步单釜方法直接形成具有通式 I 的本发明 Ir 配合物。

化合物 2-f(表 2)

将 IrCl₃(水合物; 大约.54% Ir), 芳基吡啶 1-ac(12.00 克; 86%纯度, 含有 14%的 2-氯-4-夹击吡啶初始物质), 2-乙氧基乙醇(100 毫升), 和水(20 毫升)的混合物在回流条件下搅拌 2 小时。不含固体的黄-褐色溶液被冷却至约 100°C, 在搅拌条件下用 NaOH(3.0 克)水(20 毫升)溶液处理(混合物变暗), 然后立刻与实施例 2 的膦基链烷醇 PO-1H(6.0 克)反应。混合物变黄, 形成了黄色沉淀。加入水(100 毫升), 将混合物在 110°C(油浴)搅拌 5 分钟。使混合物冷却至室温并保持大约.10°C过夜。过滤分离固体, 用水清洗, 在过滤器上干燥, 并溶解于大约.400 毫升的温热二氯甲烷中。用硅胶柱过滤溶液, 然后

用二氯甲烷清洗。将混合的有机溶液体积减少至大约 20-30 毫升，并用己烷 (150 毫升) 处理。2 小时后，分离出灰黄色晶状沉淀，用己烷 (4×20 毫升) 清洗，并在真空中干燥。2-f 产量：12.3 克 (以 Ir 计算)。发现产物是 TLC-，光谱纯 (^1H , ^{19}F , 和 ^{31}P NMR; 参见实施例 7)。

5

实施例 9

本实施例说明使用本发明铱配合物形成 OLED。

用热蒸发技术制造薄膜 OLED 器件，其中包括一个空穴传输层 (HT 层)，电致发光层 (EL 层) 和至少一个的电子传输层 (ET 层)。使用带油扩散泵的 Edward
10 Auto 306 蒸发器。所有薄膜沉积的基础真空都在 10^{-6} 托范围内。沉积室能沉积五个不同的膜，而无须切断真空。

使用一个铟锡氧化物 (ITO) 涂覆的玻璃基片，ITO 层是约 1000-2000 埃。先用 1N HCl 溶液蚀刻掉不需要的 ITO 区域，在基片上蚀刻出图案，形成第一电极图案。使用聚酰亚胺带作为掩模。然后在洗涤剂水溶液中超声清洗蚀刻
15 此有图案的 ITO 基片。然后用蒸馏水，再用异丙醇冲洗基片，再在甲苯蒸气中脱脂。

然后将经清洁的刻有图案的 ITO 基片装入真空室中，将其抽真空至 10^{-6} 托。用氧气等离子体进一步清洁基片约 5-10 分钟。然后，在基片上通过热蒸发顺序沉积许多层薄膜。最后，透过掩模沉积上一个刻有图案的 Al 金属电极。
20 沉积时用石英晶体监控器 (Sycon STC-200) 测量膜的厚度。实施例中所有测得的膜厚度都是标称的，计算时假设沉积材料的比重是 1。然后从真空室中取出完成的 OLED 器件，不经包封就直接进行表征。

表 5 中给出器件各层和厚度的简要说明。所有情况中，阳极都是上述的 ITO，阴极是厚度范围在 700-760 埃的 Al。

25

表 5			
MPMP=双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)-甲烷 DPA=4,7-二苯基-1,10-菲咯啉			
样品	HT 层(厚度, 埃)	EL 层(厚度, 埃)	ET 层(厚度, 埃)
9-1	MPMP(538)	化合物 2-a(404)	DPA(408)
9-2	MPMP(511)	化合物 2-a(411)	DPA(410)
9-3	MPMP(575)	化合物 2-c(412)	DPA(402)
9-4	MPMP(511)	化合物 2-d(411)	DPA(411)
9-5	MPMP(535)	化合物 2-e(423)	DPA(412)
9-6	MPMP(536)	化合物 2-f(436)	DPA(404)
9-7	MPMP(505)	化合物 2-g(433)	DPA(408)
9-8	MPMP(544)	化合物 2-h(424)	DPA(412)
9-9	MPMP(548)	化合物 2-I(438)	DPA(725)
9-10	MPMP(510)	化合物 2-k(404)	DPA(414)
9-11	MPMP(504)	化合物 2-o(422)	DPA(387)
9-12	MPMP(512)	化合物 2-p(408)	DPA(402)
9-13	MPMP(546)	化合物 2-q(428)	DPA(411)
9-14	MPMP(516)	化合物 2-r(462)	DPA(408)
9-15	MPMP(508)	化合物 2-s(461)	DPA(412)
9-16	MPMP(514)	化合物 2-v(406)	DPA(407)

OLED 样品的表征是进行以下的测量：(1)测量电流-电压(I-V)曲线，(2)测量电致发光辐射与电压的关系，(3)测量的电致发光光谱与电压的关系。所用设备 200 如图 7 中所示。用数字标为 280 的 237 型 Keithley Source-Measurement Unit 测量 OLED 样品 220 的 I-V 曲线。用数字标为 210 的 Minolta LS-110 光度计测量电致发光辐射(单位是坎德拉/平方米)与电压的关系，用 Keithley SMU 扫描电压。用一对透镜 230，通过电子光闸 240 采集光，用光谱仪 250 分散，然后用二极管阵列式检测器 260 测量，获得电致发光光谱。同时进行这三种测量，用计算机 270 进行控制。用使器件工作所需的电流密度除以 LED 的电致发光辐射，得出器件在一定电压下的效率。单位是坎德拉/安培。下表 6 给出结果：

表 6
铈化合物的电致发光特性

样品	辐射峰， 坎德拉/平方米	效率峰值， 坎德拉/安培	大致峰值波长， 纳米
9-1	23 伏时为 450	4.5	460 和 500
9-2	20 伏时为 15	0.6	460 和 490
9-3	20 伏时为 450	2.8	465 和 495
9-4	20 伏时为 35	0.4	460 和 480
9-5	22 伏时为 900	5.0	470 和 510
9-6	21 伏时为 450	12.0	470 和 505
9-7	23 伏时为 25	1.0	470 和 500
9-8	22 伏时为 400	5.5	470 和 500
9-9	22 伏时为 190	1.2	465 和 495
9-10	22 伏时为 880	6.0	463 和 490
9-11	21 伏时为 700	4.0	480 和 510
9-12	20 伏时为 120	0.8	478 和 505
9-13	22 伏时为 1500	12.0	470 和 500
9-14	25 伏时为 250	1.8	468 和 497
9-15	22 伏时为 2400	17.0	500
9-16	22 伏时为 250	1.5	483 和 506

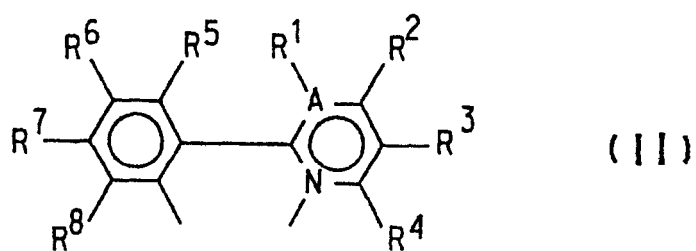


图 1A

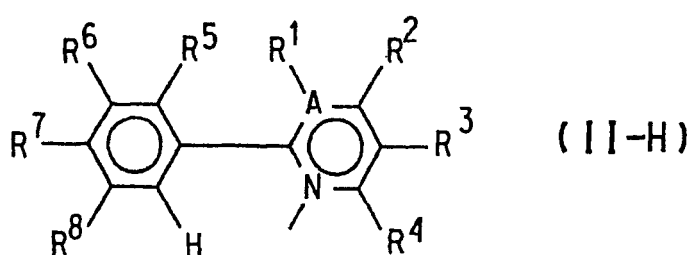


图 1B

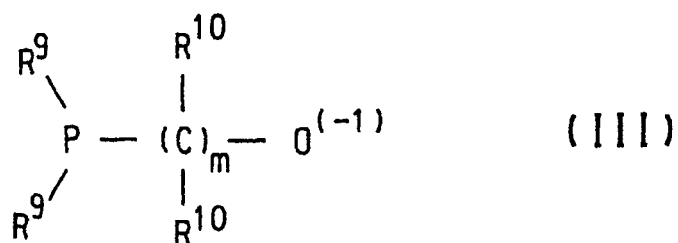


图 2A

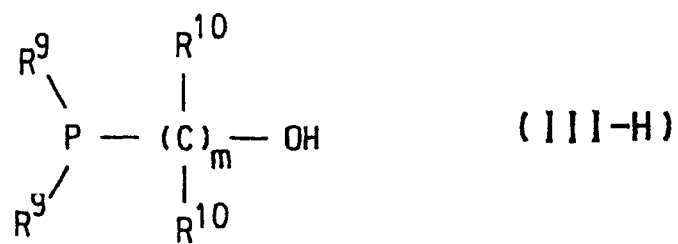


图 2B

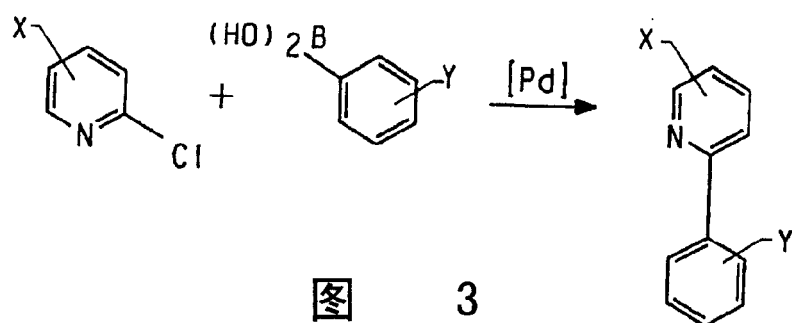


图 3

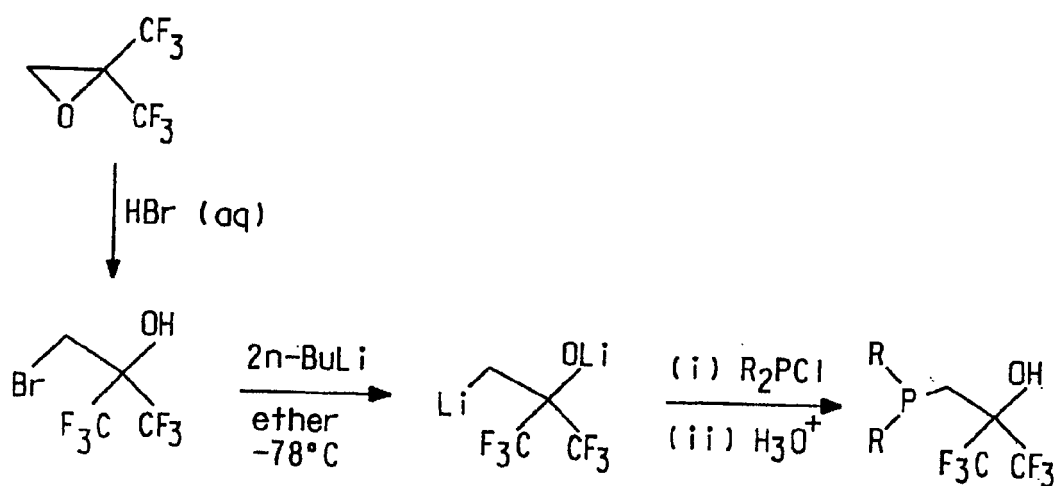
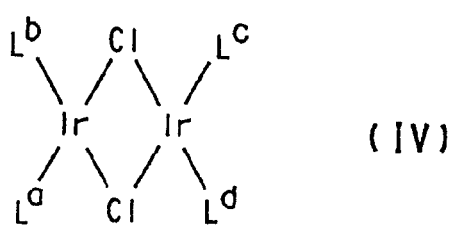
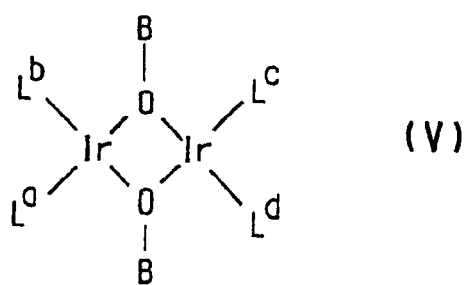


图 4



(IV)

图 5A



(V)

图 5B

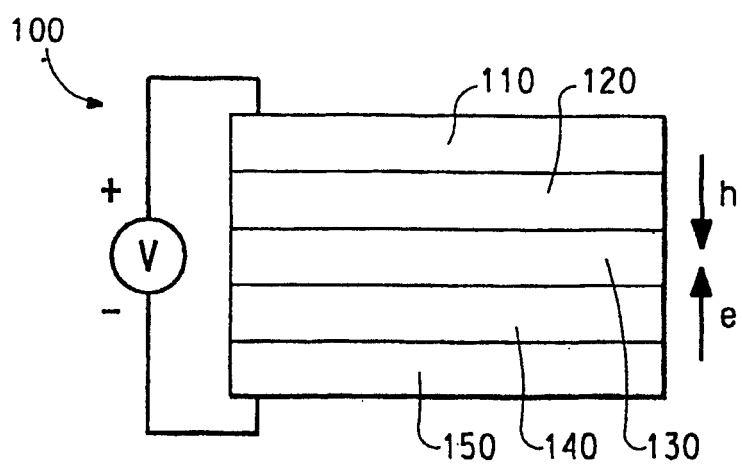


图 6

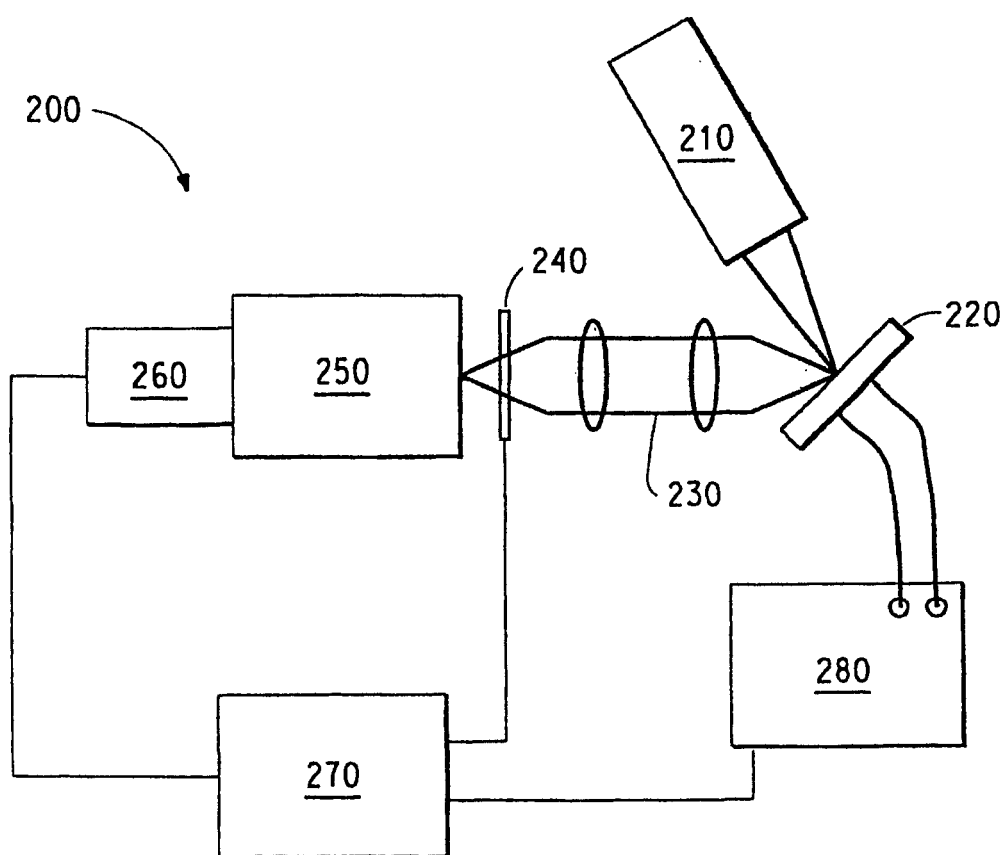


图 7

专利名称(译)	具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱化合物和由其制造的器件		
公开(公告)号	CN1656854A	公开(公告)日	2005-08-17
申请号	CN03803576.6	申请日	2003-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E·I·内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E·I·内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	V格鲁辛 VA佩特罗夫		
发明人	V· 格鲁辛 V· A· 佩特罗夫		
IPC分类号	H01L51/50 C07B61/00 C07F9/50 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 H01L51/20		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F9/5068 H01L51/5012 C09K2211/1007 C09K2211/1029 Y10S428/917 C07F9/5004 C07F15/004 C09K2211/1014 C09K11/06 C09K2211/185		
代理人(译)	周承泽		
优先权	60/356886 2002-02-14 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明总的来说涉及具有膦基醇盐和苯基吡啶或苯基嘧啶的电致发光铱(III)化合物，以及用这种铱(III)化合物制造的器件。

