

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/12

C07D213/02 C07D215/00

C07D217/00 C07D239/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01823216.7

[43] 公开日 2004 年 8 月 11 日

[11] 公开号 CN 1520702A

[22] 申请日 2001.12.26 [21] 申请号 01823216.7

[86] 国际申请 PCT/US2001/049522 2001.12.26

[87] 国际公布 WO2003/063555 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.6

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 V·A·佩特罗 Y·王

V·格鲁钦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 48 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有氟化苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉的电致发光铱化合物及用该化合物制备的器件

[57] 摘要

本发明一般涉及电致发光的 Ir(III) 化合物, 用来制造 Ir(III) 化合物的取代的 2-苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉, 以及用该 Ir(III) 化合物制备的器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

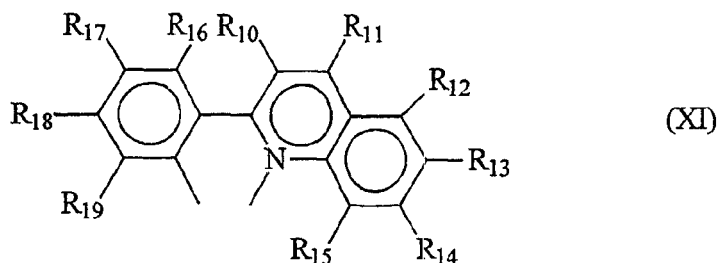
1. 一种选自化合物 8-a 至 8-s 的化合物，如表 8 所示。
2. 一种有机电子器件，其在两个电接触层之间包含至少一个活性层，其中该至少一个活性层包含选自如表 8 所示的化合物 8-a 至 8-s 的至少一种化合物。
3. 权利要求 2 的器件，其中活性层是发光层。
4. 权利要求 2 的器件，其中活性层是电荷传输层。
5. 一种包含发射层的有机电子器件，该发射层的发射峰在 570-700 纳米范围内，其中，该发射层的至少 20 重量%包含至少一种具有第二分子式的化合物：



这里：

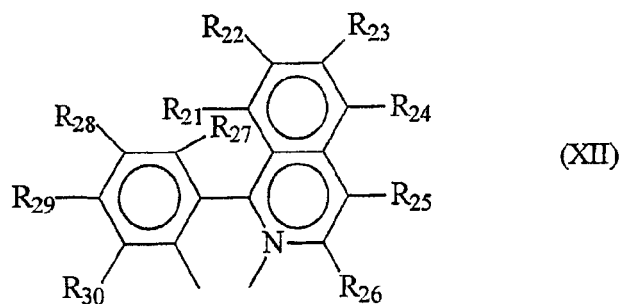
- y 是 1，
- z 是 0
- 15 L'=二齿配体或单齿配体，并且不是苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉；

L^a、L^b彼此相同或不同并且 L^a、L^b的每一个具有选自以下结构 (XI) 和结构 (XII) 的结构：



- 20 其中：

R₁₀-R₁₉的至少一个选自 F、C_nF_{2n+1}、OC_nF_{2n+1}和 OCF₂X，这里，n 是 1-6 的整数且 X=H、Cl 或 Br；



其中,

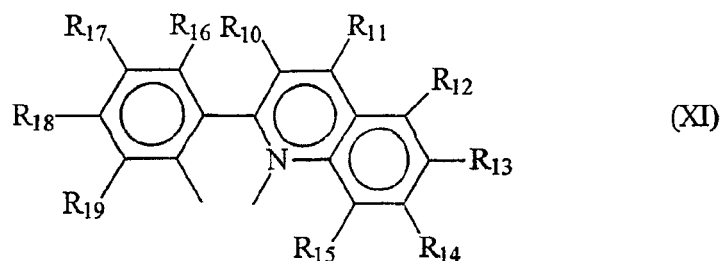
$R_{21}-R_{30}$ 的至少一个选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 这里, n 是 1-6 的整数且 $X=H$ 、 Cl 或 Br 。

- 5 6. 一种包含发射层的有机电子器件, 该发射层的发射峰在 570-700 纳米范围内, 其中, 该发射层的至少 20 重量%包含至少一种具有第三分子式的化合物:



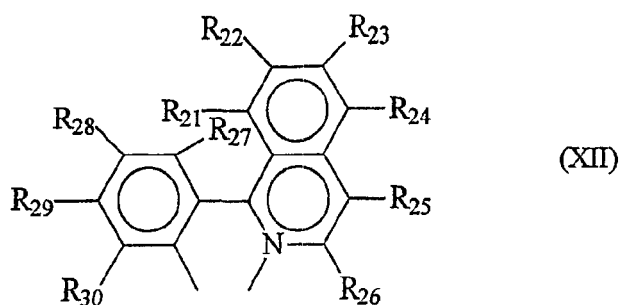
其中:

- 10 L^a 、 L^b 和 L^c 彼此相同或不同并且 L^a 、 L^b 和 L^c 的每一个具有选自以下结构 (XI) 和结构 (XII) 的结构:



其中:

- 15 $R_{10}-R_{19}$ 的至少一个选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 这里, n 是 1-6 的整数且 $X=H$ 、 Cl 或 Br ;



其中,

$R_{21}-R_{30}$ 的至少一个选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 这里, n 是 1 - 6 的整数且 $X=H$ 、 Cl 或 Br 。

5 7. 一种选自化合物 9-a 至 9-l 的化合物, 如表 9 所示。

8. 一种包含发射层的有机电子器件, 该发射层的发射峰在 450-500 纳米范围内, 其中, 该发射层的至少 20 重量%包含至少一种具有第六分子式的化合物:

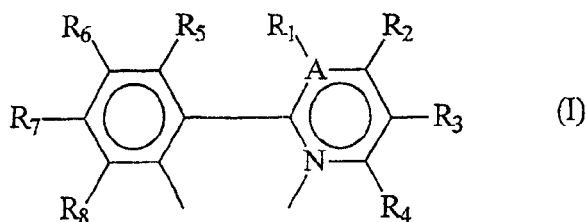


10 这里:

L' 选自膦、异腈和一氧化碳;

L'' 选自 F 、 Cl 、 Br 和 I ;

L^a 、 L^b 具有以下结构 (I):



15 其中:

R_1-R_8 独立地选自烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基、氟基、氟代烷基和氟代烷氧基, R_1-R_8 的至少一个选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 这里, n 是 1 - 6 的整数且 $X=H$ 、 Cl 或 Br ; 且 A 是 C 。

20 9. 权利要求 8 的器件, 其中 L'' 是 Cl , L' 选自三苯基膦、三[3, 5-二(三氟甲基)苯基]膦、2, 6-二甲基苯基异氰化物、3-三氟甲基苯基异氰化物和 4-甲苯磺酰基甲基异氰化物。

10. 权利要求 8 的器件，其中化合物选自如表 9 中所示的化合物 9-a 至 9-l。

11. 一种选自如表 12 所示的化合物 12-a 至 12-j 的化合物。

含有氟化苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉
的电致发光铱化合物
及用该化合物制备的器件

5

相关申请

本申请是2001年6月12日提交的、目前未决的美国专利申请序列号09/879,14的部分继续,其要求2000年6月30日提交的美国临时申请序列号60/215,362的优先权并要求2000年8月10日提交的美国临时申请序列号60/224,273的优先权。

发明背景

发明领域

本发明涉及铱(III)与氟化的苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉的电致发光配合物,其还涉及其中活性层包含电致发光的Ir(III)配合物的电子器件。

相关技术描述

在许多不同种类的电子设备中存在发光的有机电子器件,如构成显示的发光二极管。在所有这样的器件中,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,使得光可以通过该电接触层。在对电接触层施加电压时有机活性层发射光,所发射的光通过透光电接触层。

众所周知,在发光二极管中使用有机电致发光化合物作为活性成分。已知简单的有机分子如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物呈现电致发光现象。半导体共轭聚合物也已经用作电致发光成分,例如在Friend等的U.S. 5,247,190、Heeger等的U.S. 5,408,109和Nakano等的公开欧洲专利申请443 861中公开的。8-羟基喹啉酸盐(quinolate)与三价金属离子的配合物,尤其是与铝的配合物已经广泛用作电致发光成分,例如在Tang等的U.S. 5,552,678中所公开的。

Burrows和Thompson已经报道,面式-三(2-苯基吡啶)铱可以用作有机发光器件中的活性成分(Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4.)。当在主体导电材料中存在铱化合物时,性能可以最大化。Thompson进一步报道了其中活性层是用面式-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)。

但是, 对于改善效率的电致发光化合物存在越来越多的需求。

发明内容

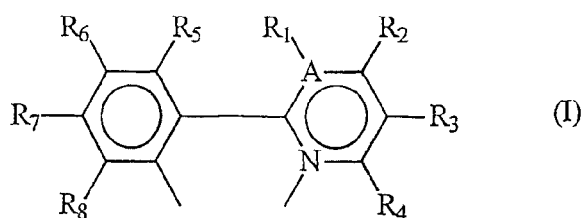
- 5 本发明涉及一种铱化合物(一般称为“Ir(III)化合物”), 其具有至少两个 2-苯基吡啶配体, 其中, 在该配体上存在至少一个氟或氟化的基团。该铱化合物具有以下的第一分子式:



这里:

- 10 $x=0$ 或 1, $y=0, 1$ 或 2, 且 $z=0$ 或 1, 条件是:
 $x=0$ 或 $y+z=0$ 且
 当 $y=2$ 时, 则 $z=0$;
 L' =二齿配体或单齿配体, 并且不是苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉; 条件是:
 15 当 L' 为单齿配体时, $y+z=2$, 且
 当 L' 为二齿配体时, $z=0$;
 L'' =单齿配体, 并且不是苯基吡啶、和苯基嘧啶或苯基喹啉; 且
 L^a 、 L^b 和 L^c 彼此相同或不同并且 L^a 、 L^b 和 L^c 的每一个具有以下结构(I):

20

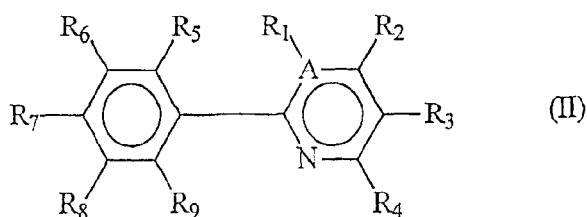


其中:

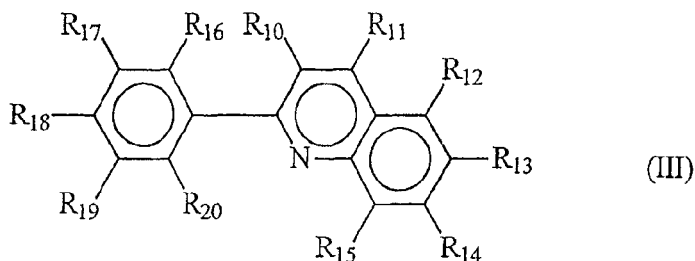
- 相邻的 $\text{R}_1 - \text{R}_4$ 和 $\text{R}_5 - \text{R}_8$ 对可以结合形成 5 元或 6 元环,
 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 的至少一个选自 F 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ 和 OCF_2X , 这里, $n=1 -$
 25 6 的整数且 $\text{X}=\text{H}$ 、 Cl 或 Br , 且
 $\text{A}=\text{C}$ 或 N , 条件是当 $\text{A}=\text{N}$ 时, 没有 R_1 。

在另一个实施方案中, 本发明涉及取代的 2-苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉前驱体化合物, 由其制备以上的 Ir(III)化合物。该前驱

体化合物具有以下结构 (II) 或 (III):



这里, A 和 $R_1 - R_8$ 是如以上结构 (I) 中所定义的,
且 R_9 为 H。



这里:

$R_{10} - R_{19}$ 的至少之一选自 F、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 这里, $n=1$
- 6 的整数且 $X=H$ 、Cl 或 Br, 且 R_{20} 为 H。

可以理解, 存在关于苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉键的自由旋转。但是, 对于本文的讨论, 该化合物按照一个取向描述。

在另一个实施方案中, 本发明涉及一种具有至少一个发光层的有机电子器件, 该发光层包含上述 Ir (III) 化合物, 或上述 Ir (III) 化合物的组合。

本文所有的术语“化合物”是指一种由分子构成的不带电物质, 这些分子进一步由原子组成, 其中, 这些原子不能通过物理方法分开。术语“配体”是指连接到金属离子的配位球的分子、离子或原子。术语“配合物”在用作名词时, 是指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, 如在有机化合物中的取代基或在配合物中的配体。术语“面式”是指配合物 Ma_3b_3 的一种异构体, 其具有八面体几何结构, 其中, 三个“a”基团都是相邻的, 即在八面体一个面的角部。术语“经式”是指具有八面体几何结构的

配合物 Ma_3b_3 的一种异构体, 其中, 三个“a”基团占据使得两个相互反位(trans)的三个位置。术语“相邻”在用于提及器件中的层时, 不一定是指一个层直接与另一个层相邻。另一方面, 短语“相邻的 R 基团”用来指在化学分子式中相互靠近的 R 基团(即在通过一个键结合的原子上的 R 基团)。术语“光敏的”是指呈现出电致发光和/或光敏性的任何材料。术语“(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的取代基。术语“发射峰”是指获得最大电致发光强度的波长, 用纳米表示。电致发光一般在二极管结构中测定, 其中待测材料夹在两个电接触层之间并施加电压。光强度和波长例如
 5 分别利用光电二极管和光谱测定。

附图说明

图 1 是发光器件(LED)的示意图。

图 2 是 LED 测试装置的示意图。

优选的实施方案详述

15 本发明的 Ir(III) 化合物具有以上的第一分子式 $\text{Ir(III)L}^a\text{L}^b\text{L}^c\text{L}^y$ 。

上述 Ir(III) 化合物通常称为环金属化的配合物: 具有以下第二分子式的 Ir(III) 化合物通常还称为双-环金属化配合物:



20 这里:

y 、 z 、 L^a 、 L^b 、 L^y 和 L^z 是在以上第一分子式中所定义的。

具有以下第三分子式的 Ir(III) 化合物通常还称为三-环金属化配合物:



25 其中:

L^a 、 L^b 和 L^c 是在以上第一分子式中定义的。

30 优选的环金属化配合物是中性和非离子的, 并且可以不受破坏地升华。通过真空沉积获得的这些材料的薄膜表现出良好到优异的电致发光性能。向铱原子上的配体引入氟取代基提高配合物的稳定性和挥发性。结果, 可以在较低温度进行真空沉积并且可以避免配合物的分解。向配体中引入氟取代基通常可以减小非辐射性衰减速度和固体状态的自猝灭现象。这些减小可能导致发光效率增大。具有供电子和吸

电子性质的取代基的变化可以进行化合物电致发光性能的微调，因此优化电致发光器件中的亮度和效率。

不希望受理论限制，可以认为来自铱化合物的发射是基于配体的，来源于金属与配体的电荷转移。所以，可以表现出电致发光现象的化合物包括以上第二分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}'\text{L}''$ 的化合物，和以上第三分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ 的化合物，其中在第三分子式中的所有 L^a 、 L^b 和 L^c 是苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉。结构(I)和(II)的 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 基团和以上结构(III)的 $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基团可以选自有机化合物的常规取代基，如烷基、烷氧基、卤素、硝基和氰基以及氟、氟代烷基和氟代烷氧基。这些基团可以部分或全部氟化(全氟化)。优选的铱化合物的全部 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 和 R_{10} 和 R_{19} 基团选自氟、全氟代烷基($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$)和全氟代烷氧基($\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$)或者分子式 OCF_2X 的基团，其中全氟代烷基和烷氧基含有 1 - 6 个碳原子， $\text{X}=\text{H}$ 、 Cl 或 Br 。

已经发现，当 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 和 $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基团的任一个或多个是硝基时，环金属化的铱配合物的电致发光性能较差。所以，优选的是 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 和 $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基团中没有一个是硝基。

已经发现使用用氟取代部分或全部的氢的苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉配体可以改善环金属化的铱配合物的发光效率。

含氟环可以是吡啶环、嘧啶或喹啉。优选的是至少一个氟化取代基在含氟环上；最优选的是 CF_3 。

对于过渡金属配位化学已知的任何常规配体适合于用作 L' 和 L'' 配体。二齿配体的实例包括有两个配位基团的化合物，如乙二胺和乙酰基丙酮酸盐，其可以被取代。阴离子二齿配体的实例包括 β -烯醇盐如乙酰基丙酮酸盐；羟基喹啉的阴离子形式，如 8-羟基喹啉，其可以被取代，其中来自羟基的 H 可以被抽出；氨基羧酸盐；亚氨基羧酸盐如吡啶羧酸盐；水杨酸盐；水杨醛亚胺如 2-[(苯基亚氨基)甲基]酚；和膦基醇盐如 3-[(二苯基膦基)-1-丙醇盐。单齿配体的实例包括氯化物和硝酸根离子；膦；异腈；一氧化碳和一元胺。优选的是铱配合物是中性且可升华的。如果使用单一的二齿配体，其应该具有 -1 的净电荷。如果使用两个单齿配体，它们应该具有 -1 的总净电荷。双-环金属化配合物可以用于制备三-环金属化配合物，其中配体不都是相同的。

在一个优选的实施方案中，铱化合物具有如上所述的第三分子式



在更优选的实施方案中， $L_a=L_b=L_c$ 。如用单晶 X-射线衍射所测定的，这些更优选的化合物通常表现出面式几何结构，其中，配位到铱的氮原子相对于配位到铱的碳原子是反位的。这些更优选的化合物具有以下第四分子式：



其中， L^a 具有以上的结构(I)。

这些化合物可以表现出经式几何结构，其中配位到铱的氮原子中的两个相互是反位的。这些化合物具有以下第五分子式：



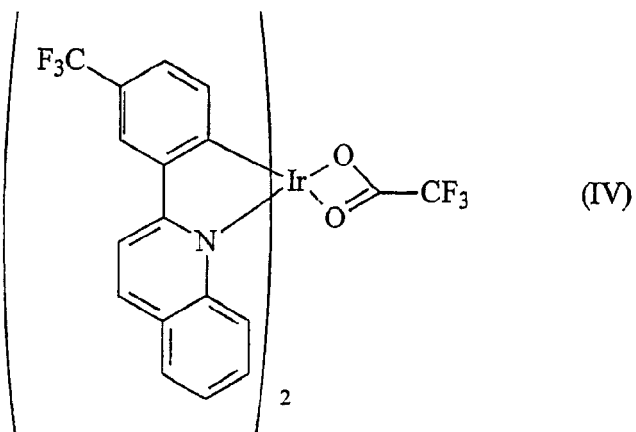
其中， L^a 具有以上的结构(I)。

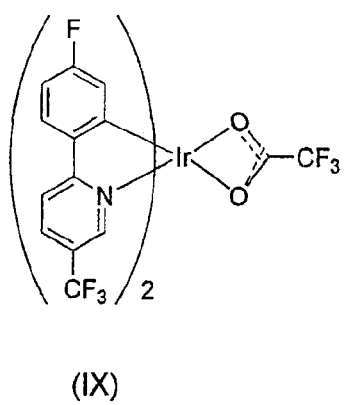
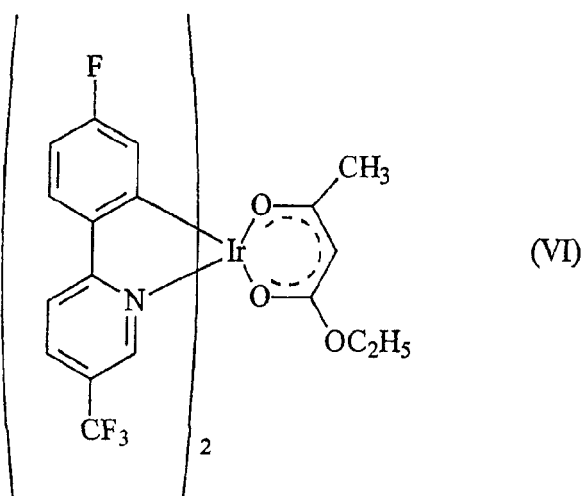
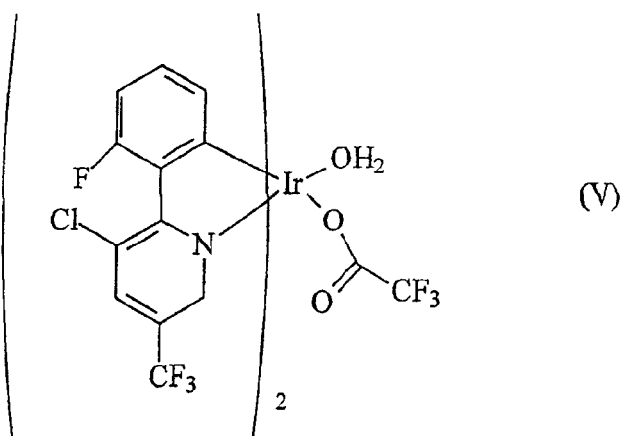
以上第四分子式和第五分子式的化合物的实例在下表 1 中给出：

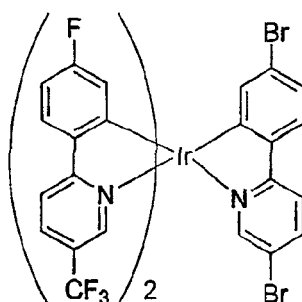
表1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	分子式
1-a	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第四
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第四
1-c	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	第四
1-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H	第四
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	第四
1-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	第四
1-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H	第四

表1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	分子式
1-h	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第四
1-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCH ₃	H	第四
1-j	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	第四
1-k	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	第四
1-l	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCF ₃	H	第四
1-m	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	第四
1-q	C	H	H	CF ₃	H	H	OCH ₃	H	H	第四
1-r	C	H	OCH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	第四
1-s	C	H	H	H	H	F	H	F	H	第四 和第五
1-t	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	第五
1-u	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	第五
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第五

以上第二分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}'_y\text{L}''_z$ 化合物的实例包括化合物 1-n、1-o、1-p、1-w 和 1-x，分别具有以下结构 (IV)、(V)、(VI)、(IX) 和 (X)：



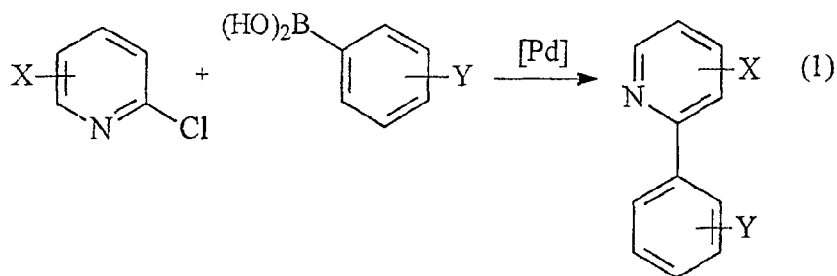




(X)

以上第三分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ 的铱配合物一般用适当取代的 2-苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉制备。使用取代的 2-氯代吡啶、2-氯代嘧啶或 2-氯代喹啉与芳基硼酸的 Suzuki 偶合，以良好到优异的产率制备了如以上结构 (II) 所示的取代 2-苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉，如

5 O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45 - 48 中所述。对于吡啶衍生物用以下方程 (1) 举例说明了该反应，其中，X 和 Y 表示取代基：



10

具有以上结构 (II) 的 2-苯基吡啶和 2-苯基嘧啶化合物的实例在下表 2 中给出：

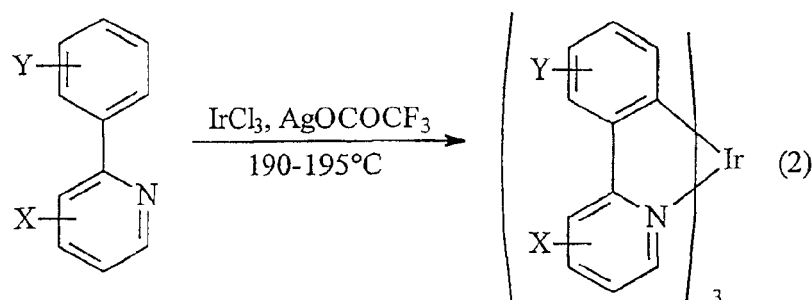
表 2

化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
2-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
2-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
2-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
2-h	N	--	H	H	H	H	H	F	H	H
2-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
2-j	N	--	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
2-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
2-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
2-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-q	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
2-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	F
2-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
2-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
2-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
2-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
2-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
2-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H

具有以上结构(III)的取代的 2-苯基喹啉化合物的一个实例是化合物 2-u, 其中, R₁₇ 是 CF₃ 且 R₁₀ - R₁₆ 和 R₁₈ - R₂₀ 是 H。

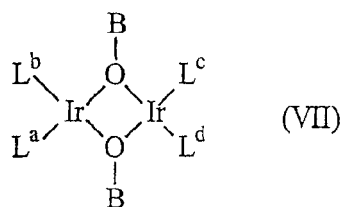
如此制备的 2-苯基吡啶、嘧啶和喹啉用于合成环金属化铱配合物。使用市售水合三氯化铱和三氟乙酸银, 已经开发了方便的一步法。这些反应通常在 3 当量 AgOCOCF₃ 的存在下没有溶剂, 用过量的 2-苯基吡啶、嘧啶或喹啉进行。对于 2-苯基吡啶, 在以下方程(2)中举例说明

了该反应:



三-环金属化铱配合物经分离、提纯并通过元素分析、 ^1H 和 ^{19}F NMR 谱数据充分表征, 并且对于化合物 1-b、1-c 和 1-e, 进行单晶 X-射线衍射。在某些情况下, 获得异构体的混合物。通常可以使用该混合物而不分离各种异构体。

具有以上第二分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c\text{L}^d$ 的铱配合物在某些情况下可以使用与制备具有以上第三分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ 化合物的相同合成过程与反应混合物分离。通过先制备具有以下结构 VII 的中间体铱二聚物, 也可以制备这些配合物:



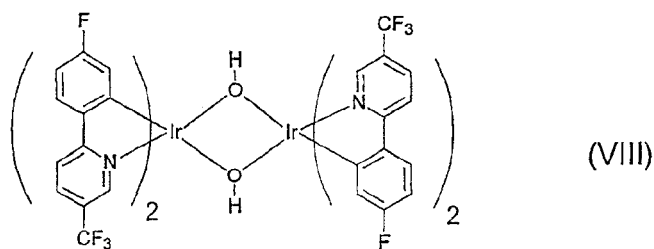
其中:

15 $\text{B}=\text{H}$ 、 CH_3 或 C_2H_5 且

其中, L^a 、 L^b 、 L^c 和 L^d 可以彼此相同或不同并且 L^a 、 L^b 、 L^c 和 L^d 的每一个具有以上的结构 (I)。

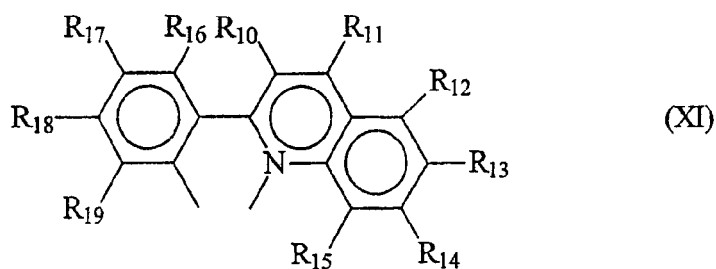
一般通过先使水合三氯化铱与 2-苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉反应, 并加入 NaOB , 可以制备铱二聚物。

20 一种特别有用的铱二聚物是羟基铱二聚物, 具有以下结构 VIII:



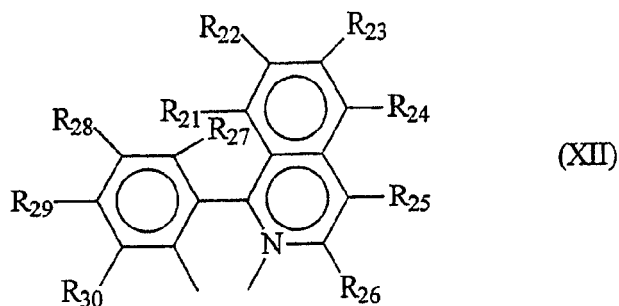
通过加入乙酰乙酸乙酯, 该中间体可以用来制备化合物 1-p。

特别感兴趣的是其中发光在可见光谱的红光区域具有峰值的配合物, 对于红-橙色光, 光谱为 570-625 纳米, 对于红光, 光谱为 625-700 纳米。已经发现, 当 L 具有得自以上结构 (III) 的苯基喹啉化合物的以下结构 (XI) 时, 或者当 L 具有得自苯基-异喹啉化合物的以下结构 (XII) 时, 第二和第三分子式的配合物的发射峰向红光漂移:



其中:

10 $R_{10}-R_{19}$ 中至少之一选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 其中, n 是 1-6 的整数, X 是 H、Cl 或 Br;



15 其中, $R_{21}-R_{30}$ 中至少之一选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 其中, n 是 1-6 的整数, X 是 H、Cl 或 Br;

还已经发现，本发明的配体可以具有全氟烷基和全氟烷氧基取代基，它们最多有 12 个碳原子。

在第二分子式中，配合物中的 L'和 L''配体可以选自以上列出的配体中的任一种，并且优选选择使得整个分子不带电。优选地，z 为 0，
5 L'是单价阴离子二齿配体，其不是苯基吡啶、苯基嘧啶或苯基喹啉。

虽然不是优选的，当 L 是具有以上结构(I)的苯基吡啶配体且 L'是二齿羟基喹啉盐配体时，第二分子式的配合物也具有向红光移动的发射峰。

下表 8 中给出了第二分子式化合物的实例，其中 L^a与 L^b相同，L'
10 是二齿配体，y 是 1，z 是 0；和第三分子式的配合物，其中 L^a、L^b和 L^c是相同的。当 L 具有以上结构(I)时，A 是 C。在该表中，“acac”代表 2,4-戊二酸盐；“8hq”代表 8-羟基喹啉盐；“Me-8hq”代表 2-甲基-8-羟基喹啉盐。

第8

化合物	配合物分子式	配体结构	R 取代基	L'
8-a	第二	I	$R_3 = CF_3$ $R_7 = F$	Me-8hq
8-b	第二	I	$R_3 = CF_3$ $R_7 = F$	8hq
8-c	第二	XI	$R_{18} = CF_3$	acac
8-d	第二	XII	$R_{29} = CF_3$	acac
8-e	第二	XII	$R_{28} = CF_3$	acac
8-f	第二	XII	$R_{29} = F$	acac
8-g	第二	XII	$R_{27} = F$ $R_{29} = F$	acac
8-h	第二	XII	$R_{27} = F$ $R_{29} = F$ $R_{30} = F$	acac
8-i	第二	XII	$R_{28} = F$ $R_{29} = F$ $R_{30} = F$	acac
8-j	第二	XII	$R_{28} = F$ $R_{30} = F$	acac
8-k	第二	XII	$R_{29} = C_8F_{17}$	acac
8-l	第三	XII	$R_{29} = CF_3$	-
8-m	第三	XII	$R_{28} = F$ $R_{29} = F$ $R_{30} = F$	-
8-n	第三	XII	$R_{27} = F$ $R_{29} = F$ $R_{30} = F$	-
8-o	第三	XII	$R_{27} = F$ $R_{29} = F$	-
8-p	第三	XII	$R_{28} = CF_3$	-
8-q	第三	XII	$R_{28} = F$ $R_{30} = F$	-
8-r	第二	XII	$R_{27} = F$ $R_{29} = F$	acac
8-s	第二	XII	$R_{29} = OCF_3$	acac

表 8 的配合物在约 590-650 纳米范围内具有发射峰。

- 还特别感兴趣的是其中在约 450-550 纳米的可见光谱蓝光区域中有峰值发射的配合物。已经发现, 当配合物具有 L^a 和 L^b 是苯基吡啶配体的第二分子式时, 并且具有选自膦、异腈和一氧化碳的附加配体时, 配合物的光致发光和电致发光向蓝光移动。合适的配合物具有以下第六分子式:



其中:

- L' 选自膦、异腈和一氧化碳;
- 10 L'' 选自 F、Cl、Br 和 I;
- L^a 和 L^b 是相同或不同的, 并且 L^a 和 L^b 的每一个具有以上结构 (I), 其中:
- R_1-R_8 独立地选自烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基、氟基、氟化的烷基和氟化的烷氧基, 并且 R_1-R_8 中的至少一个选自 F 、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 和 OCF_2X , 其中 n 是 1-6 的整数, X 是 H、Cl 或 Br, 和
- 15 A 是 C。

在第六分子式中的膦配体优选具有以下第七分子式:



- 其中, Ar 是芳族基团, 优选为苯基, 其可以有烷基或芳基取代基。最优选地, Ar 基团是具有至少一个氟或氟代烷基取代基的苯基。合适的膦配体的实例包括(带有在括号中提供的缩写)

三苯基膦 [PPh₃]

三[3,5-二(三氟甲基)苯基]膦 [Pt_mPh₃]

- 膦化合物中的一些是市售的, 或者它们可以使用大量熟知的合成过程中的任一种来制备, 如 PCl_3 或其它 P-亲电子试剂与有机锂或有机镁化合物的烷基化或芳基化反应。

在第六分子式中的异腈配体, 优选在芳族基团上有异腈取代基。合适的异腈配体的实例包括(在括号中提供缩写):

- 2,6-二甲基苯基异氰化物 [NC-1]
- 30 3-三氟甲基苯基异氰化物 [NC-2]
- 4-甲苯磺酰基甲基异氰化物 [NC-3]

异腈化合物中的一些是市售的。它们也可以使用已知的过程来制

备, 如 Hofmann 反应, 其中二氯碳烯在伯胺存在下用氯仿和碱产生。

优选的是在第六分子式中的 L'' 是氯化物。优选的是 L^a 与 L^b 相同。

下表 9 中给出了其中 L^a 与 L^b 相同且 L'' 是氯化物的第六分子式的化合物的实例, 其中 R_1-R_8 是以上结构 (I) 所示的。

5

表 9

化合物	L'	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
9-a	NC-1	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
9-b	NC-1	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
9-c	NC-1	H	H	H	H	F	H	F	H
9-d	NC-1	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
9-e	NC-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
9-f	NC-1	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-g	NC-1	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
9-h	NC-2	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
9-i	NC-3	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-j	PPh ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H

化合物	L'	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
9-k	PtmPh ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-l	CO	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H

NC-1 是 2,6-(CH₃)₂C₆H₃NC;

NC-2 是 3-CF₃C₆H₄NC;

NC-3 是 4-CH₃C₆H₄SO₂CH₂NC;

PPh₃ 是 P(C₆H₅)₃

PtmPh₃ 是 (Arf)₃P, 其中 Arf = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃;

表 9 中的配合物在约 450-550 纳米范围内具有发射峰。

电子器件

本发明还涉及包含至少一个光敏层的电子器件，该光敏层位于两个电接触层之间，其中，该器件的所述至少一层包括本发明的铱配合物。这些器件通常有附加的空穴传输和电子传输层。典型的结构表示在图 1 中。器件 100 有阳极层 110 和阴极层 150。靠近阳极是包含空穴传输材料的层 120。靠近阴极的是包含电子传输材料的层 140。在空穴传输层与电子传输层之间的是光敏层 130。层 120、130 和 140 分别或统称为活性层。

取决于器件 100 的用途，光敏层 130 可以是由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)，对辐射能量产生响应并在有或没有外加偏压下产生信号的材料层(如在光电检测器中)。光电检测器的实例包括光电导管、光敏电阻、光电开关、光电晶体管和光电管，以及光电池，这些术语描述在 Markus, John, Electronics and Nucleonics Dictionary, 470 和 476 页中 (McGraw-Hill, Inc. 1966)。

本发明的铱化合物特别用作层 130 中的光敏材料，或者用作层 140 中的电子传输材料。优选地，本发明的铱配合物用作二极管中的发光材料。已经发现，在这些用途中，本发明的氟化化合物不需要在固体基质稀释剂中来使其有效。按所述层的总重量计，大于 20 重量%铱化合物到 100 重量%铱化合物的层可以用作发光层。这与非氟化的铱化合物三(2-苯基吡啶)铱(III)形成对比，该化合物在发射层中的存在量仅为 6 - 8 重量%时获得最高效率。这对减少自猝灭效应是必要的。其它材料可以存在于具有所述铱化合物的发射层中。例如，可以存在荧光染料以改变发射的颜色。还可以加入稀释剂。稀释剂可以是聚合材料如聚(N-乙基吡唑)和聚硅烷。其也可以是小分子，如 4, 4'-N, N'-二吡唑联苯或叔芳族胺。当使用稀释剂时，铱化合物一般少量存在，通常小于 20 重量%，优选小于 10 重量%，以所述层的总重量为基准。

在某些情况下，铱配合物可以以一种以上的异构形式存在，或者可以存在不同配合物的混合物。可以理解，在 OLED 的以上讨论中，术语“铱化合物”意欲包括化合物和/或异构体的混合物。

为了获得高效率的 LED，空穴传输材料的 HOMO(最高被占据分子轨

道)应该与阳极的功函数一致 (align), 电子传输材料的 LUMO (最低未占据分子轨道) 应该与阴极的功函数一致。材料的化学相容性和升华温度在选择电子和空位传输材料中也是重要的因素。

在 OLED 中的其它层可以用该层中可用的任何已知材料制成。阳极 110 是对于注入正电荷载流子特别有效的电极。例如其可以用含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物制成, 或者其可以是导电聚合物。合适的金属包括第 11 族金属、在第 4、5 和 6 族中的金属以及第 8-10 族过渡金属。如果阳极是透光的, 一般使用第 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物如铟-锡氧化物。全文中使用 IUPAC 10 编号系统, 其中元素周期表的族从左到右编号为 1-18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 81 版, 2000)。阳极 110 还可以包含有机材料如聚苯胺, 如在“用可溶性导电聚合物制备的柔性发光二极管” Nature vol. 357, 第 477 - 479 页 (1992 年 6 月 11 日)。阳极和阴极至少之一应该至少部分透明, 以便可以观察到所产生的光。

15 例如, 层 120 的空穴传输材料的实例已经由 Y. Wang 总结在 Kirk-Othmer Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, Vol. 18, 第 837 - 860 页, 1996 中。可以使用空穴传输分子和聚合物。常用的空穴传输分子是: N, N'-二苯基-N, N'-二(3-甲基苯基)-[1, 1'-联苯基]-4, 4'-二胺 (TPD)、1, 1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]-环己烷 (TAPC)、N, N'-二(4-甲基苯基)-N, N'-二(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)、a-苯基-4-N, N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对-(二乙基氨基)-苯甲醛二苯基脒 (DEH)、三苯基胺 (TPA)、二[4-(N, N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷 (MPMP)、1-25 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-反式-二(9H-咔唑-9-基)环丁烷 (DCZB)、N, N, N', N'-四(4-甲基-1-苯基)-(1, 1'-联苯基)-4, 4'-二胺 (TTB), 和卟啉化合物如酞菁铜。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。通过向聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中掺杂诸如 30 如以上提及的空穴传输分子也可以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噻星 (oxinoid) 化合物, 如三(8-羟基喹啉合)铝 (Alq_3); 菲咯啉基化合物, 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); 和唑化合物如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PDB) 和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)。层 140 可以用来促进电子传输,还用作缓冲层或限制层,以防止在层边界处的激发子猝灭。优选地,该层促进电子迁移并减少激发子猝灭。

阴极 150 是注入电子或负电荷载流子特别有效的电极。阴极可以是具有比阳极更低的功函数的任何金属或非金属。用于阴极的材料可以选自第 1 族(例如 Li、Cs)的碱金属、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素以及铜系元素。可以使用诸如铝、铟、钙、钡、钪和镁及其组合的材料。含锂的有机金属化合物也可以沉积在有机层和阴极层之间,以降低操作电压。

已知在有机电子器件中有其它层。例如,在导电聚合物层 120 和活性层 130 之间可以有一层(未示出),以促进正电荷传输和/或层的能带间隙匹配,或者作为保护层。类似地,在活性层 130 与阴极层 150 之间可以有附加层(未示出),以促进负电荷传输和/或各层之间能带间隙匹配,或者用作保护层。可以使用本领域已知的层。此外,任何上述层可以由两层或多层构成。此外,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 可以进行表面处理,以提高电荷载流子传输效率。对于每个成分层的材料选择优选通过平衡为器件提供高器件效率的目的决定。

可以理解,每个功能层可以由一层以上的层构成。

通过在合适的基体上依次气相沉积各个层可以制备该器件。可以使用诸如玻璃和聚合物薄膜的基体。可以使用常规的气相沉积技术,如热蒸发、化学气相沉积等。另外,这些有机层可以使用任何传统涂敷技术从合适溶剂中的溶液或分散体中涂敷。一般来说,不同层具有以下厚度范围:阳极 110, 500 - 5000 埃,优选为 1000 - 2000 埃;空穴传输层 120, 50 - 1000 埃,优选为 200 - 800 埃;发光层 130, 10 - 1000 埃,优选为 100 - 800 埃;电子传输层 140, 50 - 1000 埃,优选为 200 - 800 埃;阴极 150, 200 - 10000 埃,优选为 300 - 5000 埃。器件中电子-空穴再结合区的位置,以及由此产生的器件发射光谱可能受每层的相对厚度影响。因此,应该选择电子传输层的厚度

使得电子-空穴再结合区在发光层中。希望的层厚比例取决于所用材料的具体性质。

可以理解，用本发明的铱化合物制备的器件的效率可以进一步通过优化器件中的其它层来进一步改善。例如，可以使用更有效的阴极如 Ca、Ba 或 LiF。导致操作电压降低或提高量子效率的成型基体和新的空穴传输材料也是可以应用的。还可以加入其它层以设计各层的能级并促进电致发光。

本发明的铱配合物通常是磷光的和光致发光的，可以用于除了 OLED 以外的用途中。例如，铱的有机金属配合物已经用作氧敏指示剂，在生物测定中作为荧光指示剂，以及用作催化剂。双环金属化配合物可以用来合成其中三个配位体相同或不同的三环金属化配合物。

实施例

以下实施例说明本发明的一些特征和优点。它们是本发明的说明，但不是限制性的。除了另外说明，所有的百分比按重量计。

15 实施例 1

本实施例说明用来形成铱化合物的 2-苯基吡啶和 2-苯基嘧啶的制备。

所用的一般过程描述在 O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45 - 48 页中。在典型的实验中，把 200 毫升脱气的水、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-氯代吡啶(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。所得的反应混合物用 300 毫升水稀释，并用 CH_2Cl_2 (2×100 毫升)萃取。组合的有机层用 MgSO_4 干燥，并且通过真空排出溶剂。液体产物通过部分真空蒸馏提纯。固体材料从己烷中重结晶。所分离的材料的典型纯度>98%。新材料的原料、产率、熔点和沸点在表 3 中给出。NMR 数据和分析数据在表 4 中给出。

表 3

2-苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉的制备

化合物	产率%	沸点/mm Hg (熔点) 用 °C 表示
2-s	70	---
2-a	72	---
2-b	48	---
2-u	75	(76-78)
2-c	41	(95-96)
2-d	38	(39-40)
2-e	55	74.5/0.1
2-g	86	71-73/0.07
2-t	65	77-78/0.046
2-k	50	(38-40)
2-m	80	72-73/0.01
2-f	22	52-33/0.12
2-v	63	95-96/13
2-w	72	
2-x	35	61-62/0.095
2-y	62	(68-70)
2-z	42	66-67/0.06 (58-60)
2-aa	60	

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%, 实例 (计算) 或MS (M ⁺)
2-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)
2-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)
2-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)
2-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)

表 4

(续)

化合物	^1H NMR	^{19}F NMR	分析%, 实例 (计算) 或MS (M^+)
2-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)
2-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)
2-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)
2-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)
2-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)
2-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)
2-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)

表 4
(续)

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%, 实例 (计算) 或MS (M ⁺)
2-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)
2-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)
2-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)	
2-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).	
2-y	6.94(1H), 7.62(2H), 7.82(1H), 8.03(1H), 8.96(1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
2-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).	
2-aa	7.70(3H, m), 7.85(3H, m), 7.80, 7.90, 8.85(1H, m).		

实施例 2

本实施例说明以上第四分子式的面式- $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ 的铱化合物的制备。

在典型的实验中, 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (53 - 55%Ir)、 AgOCOCF_3 (3.1 当量/Ir)、2-芳基吡啶(过量)和(任选)少量水的混合物在 180 - 195℃ (油浴)在 N_2 下剧烈搅拌 2 - 8 小时。所得的混合物用 CH_2Cl_2 充分萃取直至萃取物无色。萃取物通过二氧化硅柱过滤以产生清澈的黄色溶液。该溶液的蒸发得到残渣, 其用甲醇处理以产生有色晶体三-环金属化的 Ir 配合物。通过过滤、用甲醇洗涤、在真空下干燥、并通过结晶化(任选)提纯、真空升华、或 Soxhlet 萃取来分离配合物。产率: 10 - 82%。所有的材料用 NMR 光谱数据和元素分析表征, 结果在下表 5 中给出。对于该系列的三种配合物, 获得单晶 X-射线结构。

化合物 1-b

在温度缓慢 (30 分钟) 升高到 185℃ (油浴) 过程中, 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 508 毫克)、2-(4-氟代苯基)-5-三氟甲基吡啶, 化合物 kk (2.20 克)、 AgOCOCF_3 (1.01 克) 和水 (1 毫升) 的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌。在 185 - 190℃ 下 2 小时后, 该混合物凝固。把该混合物冷却到室温。用二氯甲烷萃取固体直至萃取物脱色。混合的二氯甲烷溶液通过短二氧化硅柱过滤并蒸发。在向残渣中加入甲醇 (50 毫升) 后, 把烧瓶在 -10℃ 保温一整夜。分离三-环金属化配合物的黄色沉淀物, 化合物 b, 用甲醇洗涤并在真空下干燥。产率: 1.07 克 (82%)。通过在 1, 2-二氯乙烷中缓慢冷却其温热溶液, 获得该配合物的 X-射线级晶体。

化合物 1-e

在温度缓慢 (15 分钟) 升高到 192℃ (油浴) 过程中, 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 504 毫克)、2-(3-氟代甲基苯基)-5-三氟甲基吡啶, 化合物 bb (1.60 克)、和 AgOCOCF_3 (1.01 克) 的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌。在 190 - 195℃ 下 6 小时后, 该混合物凝固。把该混合物冷却到室温。把固体放在二氧化硅柱上, 然后用大量二氯甲烷洗涤。滤液蒸发后的残渣用甲醇处理, 以产生黄色固体。收集该固体并用二氯甲烷在 25 毫升微-Soxhlet 萃取器中萃取提纯。分离三-环金属化配合物的黄色沉淀物, 化合物 e, 用甲醇洗涤并在真空下干燥。产率: 0.59

克(39%)。从热的 1,2-二氯乙烷中获得配合物的 X-射线级晶体。

化合物 1-d

在 190 - 195℃ (油浴) 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 508 毫克)、2-(2-氟代苯基)-5-三氟甲基吡啶, 化合物 aa (1.53 克)、和 AgOCOCF_3 (1.01 克) 的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌 6 小时 15 分。把该混合物冷却到室温, 然后用热 1,2-二氯乙烷萃取。把该萃取物通过短二氧化硅柱过滤并蒸发。用甲醇 (20 毫升) 处理残渣导致希望产物即化合物 d 的沉淀, 其通过过滤分离, 用甲醇洗涤并在真空下干燥。产率: 0.63 克 (49%)。从二氯甲烷/甲醇中获得配合物的 X-射线级晶体。

10 化合物 1-i

在 190 - 195℃ (油浴) 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 503 毫克)、2-(4-氟代甲氧基苯基)-5-三氟甲基吡啶, 化合物 ee (2.00 克)、和 AgOCOCF_3 (1.10 克) 的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌 2 小时 45 分。把该混合物冷却到室温, 然后用二氯甲烷萃取。把该萃取物通过短二氧化硅柱过滤并蒸发。用甲醇 (20 毫升) 处理残渣导致希望产物即化合物 i 的沉淀, 其通过过滤分离, 用甲醇洗涤并在真空下干燥。产率为 0.86 克。另外, 通过蒸发母液并向残渣中加入石油醚获得 0.27 克配合物。总产率: 1.13 克 (72%)。

化合物 1-q

20 在温度缓慢 (30 分钟) 升高到 185℃ (油浴) 过程中, 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 530 毫克)、2-(3-甲氧基苯基)-5-三氟甲基吡啶 (2.50 克)、 AgOCOCF_3 (1.12 克) 和水 (1 毫升) 的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌。在 185℃ 下 1 小时后, 该混合物凝固。把该混合物冷却到室温。把固体用二氯甲烷萃取直至萃取物脱色。把混合的二氯甲烷溶液通过
25 短二氧化硅柱过滤并蒸发。残渣用己烷洗涤, 然后从 1,2-二氯乙烷-己烷中重结晶 (两次)。产率: 0.30 克。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20℃), δ : -63 (s). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20℃), δ : 8.1 (1H), 7.9 (1H), 7.8 (1H), 7.4 (1H), 6.6 (2H), 4.8 (3H)。从 1,2-二氯乙烷-己烷中获得配合物 (1,2-二氯乙烷, 己烷溶剂化物) 的 X-射线级晶体。这种面式配合物是
30 橙色荧光物质。

类似地制备化合物 1-a、1-c、1-f 至 1-h、1-j 至 1-m 和 1-r。在化合物 1-j 的制备中, 获得氟在 R_5 或 R_8 位置上的异构体的混合物。

表5		
化合物	分析 (计算(实测))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-a	C: 50.3 (50.1) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9) Cl: 0.0 (0.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.9 (1H), 7.0 (1H), 7.8 (2H), 7.95 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -63.4
1-b	C: 47.4 (47.3) H: 2.0 (2.1) N: 4.6 (4.4)	¹ H: 6.4 (1H), 6.75 (1H), 7.7 (1H), 7.8 (1H), 7.95 (1H), 8.05 (1H) ¹⁹ F: -63.4 (s); -109.5 (ddd)
1-c	C: 47.4 (47.2) H: 2.0 (2.0) N: 4.6 (4.5)	¹ H: 6.6 (1H), 6.7 (1H), 6.9 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -63.5 (s); -112.8 (ddd)
1-d	C: 55.9 (56.1) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (5.8)	¹ H: 6.6 (2H), 6.8 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (1H), 8.4 (1H) ¹⁹ F: -115.0 (ddd)
1-e	C: 44.1 (43.3) H: 1.7 (2.1) N: 3.9 (3.6)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (2H), 8.2 (1H) ¹⁹ F: -63.0 (1F), -63.4 (1F)
1-f	C: 50.4 (50.5) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (2H), 7.6 (1H), 7.8 (1H), 7.9 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -62.4
1-g	C: 55.9 (56.3) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (6.0)	¹ H: 6.4 (1H), 6.7 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (2H), 7.9 (1H) ¹⁹ F: -112.6 (ddd)
表5 (续)		
化合物	分析 (计算(实测))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-h	C: 51.0 (45.2) H: 2.1 (2.3) N: 4.9 (4.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.95 (1H), 7.05 (1H), 7.7 (1H), 8.0 (1H), 8.9 (1H) ¹⁹ F: -63.3
1-i	C: 49.4 (49.3) H: 2.9 (2.8) N: 4.4 (4.4)	¹ H: 3.6 (3H), 6.3 (1H), 6.6 (1H), 7.7 (2H), 7.85 (1H), 7.95 (1H) ¹⁹ F: -63.2
1-j	C: 47.4 (47.4) H: 2.0 (2.3) N: 4.6 (4.7)	¹ H: 6.7 (m), 7.1 (m), 7.5 (m), 7.6 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.2 (m) ¹⁹ F: 8 s resonances (-63.0 - -63.6) and 8 ddd resonances (-92.2 - -125.5)
1-k	C: 43.5 (44.0) H: 1.8 (2.1) N: 8.5 (8.4)	¹ H: 6.9 (1H), 7.15 (1H), 8.1 (1H), 8.3 (1H), 8.45 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -62.9
1-l	C: 42.2 (42.1) H: 16. (1.8) N: 3.8 (3.7)	¹ H: 6.5 (1H), 6.7 (1H), 7.75 (1H), 7.85 (1H), 8.0 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -58.1 (1F), -63.4 (1F)

实施例 3

本实施例说明以上第二分子式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c, \text{L}'_y\text{L}''_z$ 的铱配合物的制备。

化合物 1-n

在 190 - 195℃ 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 510 毫克)、2-(3-氟代甲基
5 苯基)喹啉(1.80 克)、和三氟代乙酸银(1.10 克)的混合物在 N_2 流下剧烈搅拌 4 小时。所得的固体在二氧化硅上用二氯甲烷层析,以产生二
环金属化配合物与未反应配体的混合物。通过用温热己烷萃取把后者
从混合物中去除。在萃取物变成无色后,收集不溶于己烷的固体,并
在真空下干燥。产率为 0.29 克。 ^{19}F NMR: -63.5(s, 6F), -76.5(s,
10 3F)。通过单晶 X 射线衍射研究获得该配合物的结构。

化合物 1-o

在 190℃ 把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 500 毫克)、2-(2-氟代苯基)-3-
氯-5-三氟代甲基吡啶(2.22 克)、水(0.3 毫升)和三氟代乙酸银(1.00
15 克)的混合物搅拌 1.5 小时。固体产物在二氧化硅上用二氯甲烷层析,
以产生 0.33 克 2:1 的二环金属化配合物水合三氟代乙酰基配合物,化
合物 1-p 和未反应配体的共结晶加成物。 ^{19}F NMR: -63.0(9F), -
76.5(3F), -87.7(2F), -114.4(1F)。通过从二氯甲烷-己烷中重结晶
去除共结晶的苯基吡啶配体。通过单晶 X-射线衍射研究获得加成物和
配合物的结构。

20 实施例 4

本实施例说明具有以上结构(VIII)的羟基合铱二聚物的制备。

把 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54%Ir; 510 毫克)、2-(4-氟代苯基)-5-三氟代甲
基吡啶(725 毫克)、水(5 毫升)和 2-乙氧基乙醇(20 毫升)的混合物在
回流下剧烈搅拌 4.5 小时。在加入 NaOH(2.3 克)在水(5 毫升)中的溶
25 液后,加入 20 毫升水,把该混合物在回流下搅拌 2 小时。把该混合物
冷却到室温,用 50 毫升水稀释,并过滤。把固体产物用 30 毫升 1,2-
二氯乙烷和 NaOH 水溶液(2.2 克在 8 毫升水中)在回流下剧烈搅拌 6 小
时。从混合物中蒸发有机溶剂,留下有机固体在水相中的悬浮液。橙
色固体通过过滤分离,用水充分洗涤,并在真空下干燥,以产生 0.94
30 克(95%)的铱羟基二聚物(光谱纯)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): -1.0(s, 1H,
IrOH), 5.5(dd, 2H), 6.6(dt, 2H), 7.7(dd, 2H), 7.9(dd, 2H),
8.0(d, 2H), 9.1(d, 2H)。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -62.5(s, 3F), -109.0(ddd,

1F)。

实施例 5

本实施例说明从铈二聚物制备二-环金属化配合物。

化合物 1-p

5 把来自实施例 4 的铈羟基二聚物(100 毫克)、乙酰乙酸乙酯(0.075 毫升; 4 倍过量)和二氯甲烷(4 毫升)的混合物在室温搅拌一整夜。该溶液通过短二氧化硅柱过滤并蒸发, 获得橙黄色固体, 其用己烷洗涤并干燥。配合物的产率为 109 毫克(94%)。¹H NMR(CD₂Cl₂): 1.1(t, CH₃), 3.9(dm, CH₂), 4.8(s, CH₃COCH), 5.9(m), 6.7(m), 7.7(m), 10 8.0(m), 8.8(d)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂): -63.1(s, 3F), -63.2(s, 3F), -109.1(ddd, 1F), -109.5(ddd)。分析: 计算: C, 44.9; H, 2.6; N, 3.5。实测: C, 44.4; H, 2.6; N, 3.3。

化合物 1-w

15 把来自实施例 4 的铈羟基二聚物(0.20 克)在 THF(6 毫升)中的溶液用 50 毫克三氟乙酸处理, 通过短二氧化硅柱过滤, 蒸发到约 0.5 毫升, 用己烷(8 毫升)处理, 放置一整夜。分离黄色晶体固体, 用己烷洗涤, 并在真空下干燥。产率(1:1 THF 溶剂化物): 0.24 克(96%)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: -63.2(s, 3F), -76.4(s, 3F), -107.3(ddd, 1F)。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 9.2(br s, 1H), 8.2(dd, 1H), 8.1(d, 20 1H), 7.7(m, 1H), 6.7(m, 1H), 5.8(dd, 1H), 3.7(m, 2H, THF), 1.8(m, 2H, THF)。

化合物 1-x

25 把三氟乙酸酯中间体即化合物 1-w(75 毫克)和 2-(4-溴甲基)-5-溴代吡啶(130 毫克)在 150 - 155℃在 N₂下搅拌 30 分钟。把所得的固体冷却到室温并溶解在 CH₂Cl₂中。所得的溶液通过硅胶过滤并蒸发。把残渣用温热的己烷洗涤数次并在真空下干燥, 留下黄色的发黄色荧光的固体。产率: 74 毫克(86%)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: -63.1(s, 3F), -63.3(s, 3F), -108.8(ddd, 1F), -109.1(ddd, 1F)。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20℃), δ: 8.2(s), 7.9(m), 7.7(m), 7.0(d), 6.7(m), 30 6.2(dd), 6.0(dd)。该配合物是经式的, 氟化配体的氮是反式的, 如 X-射线分析所证实的。

实施例 6

本实施例说明以上第五分子式的经式-Ir (La)₃ 的铱化合物的制备。

化合物 1-s

- 5 该配合物用与化合物 1-n 类似的方法合成。根据 NMR、TLC 和 TGA 数据，结果是面式和经式异构体的 1:1 混合物。

化合物 1-t

- 在温度缓慢 (30 - 40 分钟) 升高到 165 °C (油浴) 过程中，把 IrCl₃·nH₂O (54%Ir; 0.40 克)、2-(3,5-二氟苯基)-5-三氟甲基吡啶
10 (1.40 克、AgOCOCF₃ (0.81 克) 和水 (0.5 毫升) 的混合物在 N₂ 流下剧烈搅拌。在 165 °C 下 40 分钟后，该混合物凝固。把该混合物冷却到室温。把固体用二氯甲烷萃取直至萃取物脱色。把混合的二氯甲烷溶液通过短二氧化硅柱过滤并蒸发。残渣用己烷充分洗涤，并在真空下干燥。产率：0.53 克 (49%)。 ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.55 (s, 3F),
15 -63.57 (s, 3F), -63.67 (s, 3F), -89.1 (t, 1F), -100.6 (t, 1F), -102.8 (dd, 1F), -118.6 (ddd, 1F), -119.3 (ddd, 1F), -123.3 (ddd, 1F)。 ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: 8.4 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (s), 7.5 (m), 6.6 (m), 6.4 (m)。该配合物是经式的，如还用 X-射线分析所证实的。

- 20 化合物 1-u

- 与化合物 1-q 类似地制备并分离该配合物，然后通过从 1,2-二氯乙烷-己烷中结晶进行提纯。提纯产物的产率为 53%。按照 NMR 数据，该配合物是经式的。 ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.48 (s, 3F), -63.52 (s, 6F), -105.5 (ddd, 1F), -105.9 (ddd, 1F), -106.1 (ddd,
25 1F), -107.4 (t, 1F), -107.9 (t, 1F), -109.3 (t, 1F)。 ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: 8.6 (m), 8.3 (s), 8.2 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (m), 6.6 (m), 6.4 (m), 6.0 (m), 5.8 (m)。

化合物 1-v

- 使用三氟乙酸酯二环金属化中间体化合物 1-x 和 2-(4-氟代苯基)-5-三氟甲基吡啶，用与化合物 1-w 类似的方法制备该经式配合物。 ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.30 (s, 3F), -63.34 (s, 3F),
30 -63.37 (s, 3F), -108.9 (ddd, 1F), -109.0 (ddd, 1F), -109.7 (ddd,

1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20℃), δ: 8.3 – 7.6 (m), 6.7 (m), 6.6 (dd), 6.3 (dd), 6.0 (dd)。在 1 大气压升华时, 这种发黄色荧光的经式配合物异构化成绿色荧光面式异构体化合物 1-b。

实施例 7

5 该实施例说明使用本发明的铱配合物形成 OLED。

通过热蒸发技术制备包括空穴传输层 (HT 层)、电致发光层 (EL 层) 和至少一个电子传输层 (ET 层) 的薄膜 OLED 器件。使用带有油扩散泵的 Edward Auto 306 蒸发器。所有薄膜沉积的基础真空在 10⁻⁶ 毛范围内。该沉积室能够沉积 5 种不同的薄膜而不需要中断真空。

10 使用氧化铟锡 (ITO) 涂敷的玻璃基体, ITO 涂层约 1000 – 2000 埃。该基体首先用 1N 的 HCl 溶液腐蚀掉不想要的 ITO 区域形成图案, 以形成第一种电极图案。使用聚酰亚胺带作为掩模。形成图案的 ITO 基体然后在洗涤剂水溶液中超声波清洗。然后把该基体用蒸馏水漂洗, 然后用异丙醇漂洗, 然后在甲苯蒸气中脱脂 ~ 3 小时。

15 然后把清洗且形成图案的 ITO 基体装入真空室中, 并把该真空室抽真空到 10⁻⁶ 毛。然后把该基体用氧等离子体进一步清洗约 5 – 10 分钟。在清洗后, 通过热蒸发依次向该基体上沉积多层薄膜。最后, 通过掩模沉积有图案的 Al 金属电极。在沉积过程中使用石英晶体监测器 (Sycon STC-200) 测定薄膜的厚度。在实施例中报告的所有薄膜厚度是
20 标称的, 假定沉积的材料密度相同来计算的。然后把制成的 OLED 器件取出真空室并立即表征而没有包封。

器件层和厚度总结在表 6 中。在所有情况下, 阳极是如上讨论的 ITO, 阴极是厚度为 700 – 760 埃的 Al。在一些样品中, 使用两层电子传输层。先表示的层靠近 EL 层施加。

25

表6			
Alq ₃ = 三(8-羟基喹啉合)铝			
DDPA = 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉			
Ir(ppy) ₃ = 面式-三(2-苯基吡啶)铱			
MPMP = 二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷			
样品	HT层 (厚度, Å)	EL层 (厚度, Å)	ET层 (厚度, Å)
对比	MPMP (528)	Ir(ppy) ₃ (408)	DDPA (106) + Alq ₃ (320)
1	MPMP (520)	化合物 <u>1-b</u> (499)	DDPA (125) + Alq ₃ (365)
2	MPMP (541)	化合物 <u>1-b</u> (580)	DDPA (407)
3	MPMP (540)	化合物 <u>1-e</u> (499)	DDPA(112) + Alq ₃ (340)
4	MPMP (525)	化合物 <u>1-k</u> (406)	DDPA (106) Alq ₃ (341)

表6, 续

样品	IIT层 (厚度, Å)	EL层 (厚度, Å)	ET层 (厚度, Å)
5	MPMP (570)	化合物 <u>1-i</u> (441)	DDPA (107) + Alq ₃ (339)
6	MPMP (545)	化合物 <u>1-j</u> (462)	DDPA (111) + Alq ₃ (319)
7	MPMP (643)	化合物 <u>1-g</u> (409)	DDPA (112) + Alq ₃ (361)
8	MPMP (539)	化合物 <u>1-f</u> (430)	DDPA (109) + Alq ₃ (318)
9	MPMP (547)	化合物 <u>1-a</u> (412)	DDPA (105) + Alq ₃ (300)
10	MPMP (532)	化合物 <u>1-h</u> (457)	DDPA (108) + Alq ₃ (306)
11	MPMP (603)	化合物 <u>1-d</u> (415)	DDPA (111) + Alq ₃ (303)
12	MPMP (551)	化合物 <u>1-c</u> (465)	DDPA (106) + Alq ₃ (313)
13	MPMP (520)	化合物 <u>1-l</u> (405)	DDPA (410)
14	MPMP (504)	化合物 <u>1-b</u> (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	化合物 <u>1-b</u> (153)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	化合物 <u>1-m</u> (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	化合物 <u>1-n</u> (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	化合物 <u>1-o</u> (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	化合物 <u>1-p</u> (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	化合物 <u>1-q</u> (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	化合物 <u>1-t</u> (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	化合物 <u>1-u</u> (421)	DPA (405)

通过测定其(1)电流-电压(I-V)曲线、(2)电致发光辐射率与电压的关系和(3)电致发光光谱与电压的关系来表征 OLED 样品。所用的设备 200 如图 2 所示。OLED 样品 220 的 I-V 曲线用 Keithley Source-Measurement Unit Model 237, 280 测定。用 Minolta LS-110 光度
5 仪 210 测定电致发光辐射率(用 Cd/m^2 的单位表示)与电压的关系,并使用 Keithley SMU 扫描电压。使用一对透镜 230 聚集光,通过电子快门 240,并通过光谱仪 250 分散,然后用二极管阵列检测器 260 测定,获得电致发光光谱。所有这三种测量同时进行并用计算机 270 控制。用
10 LED 的电致发光辐射率除以运行该器件所需的电流密度,确定在某一电压下的器件效率。其单位是 Cd/A 。

结果在下表 7 中给出:

表 7
铈化合物的电致发光性能

样品	峰值 辐射率, Cd/m ²	峰值辐射处 的效率, Cd/A	峰值 效率, Cd/A	近似峰值波长, nm
对比	540 在 22 V	0.39	0.48	522
1	1400 在 21 V	3.4	11	525
2	1900 在 25 V	5.9	13	525
3	830 在 18 V	1.7	13.5	525
4	7.6 在 27 V	0.005	0.13	521
5	175 在 25 V	0.27	1.8	530, 563
6	514 在 20 V	1.5	2.2	560
7	800 在 26 V	0.57	1.9	514
8	1200 在 28 V	0.61	2	517
9	400 在 18 V	1.1	4	545
10	190 在 16 V	2.3	3.3	575
11	1150 在 25 V	1.2	3.8	506, 526
12	340 在 20 V	0.49	2.1	525
13	400 在 21 V	3	5	520
14	1900	5	9	525
15	2500	6	11	525
16	100 在 27 V	0.17	0.2	560
17	3.5 在 28 V	0.005	0.014	575
18	30 在 26 V	0.08	0.16	590

表 7

(续)

样品	峰值 辐射率, Cd/m ²	峰值辐射处 的效率, Cd/A	峰值 效率, Cd/A	近似峰值波长, nm
19	2000 在 21 V	6	8	532
20	350 在 26 V	0.60	1.6	595
21	1200 在 22 V		5	545
22	80 在 19 V		1	540

峰值效率是器件中电致发光化合物价值的最好表示。它给出为了获得某一光子数的输出(辐射率)必须向器件中输入多少电子的量度。

- 5 它是一个根本的重要参数,其反映发光材料的固有效率。它对于实际应用也是重要的,因为更高的效率意味着为了获得相同的辐射率需要更少的电子,这又意味着更低的功率消耗。更高效率的器件往往还有更长的寿命,因为更高比例的注入电子被转变成光子,而不是产生热量或者导致不希望的化学副反应。大多数本发明的铱配合物具有比母
- 10 体面式-三(2-苯基吡啶)铱配合物远远更高的峰值效率。具有更低效率的那些配合物作为磷光或荧光材料或者作为催化剂也发现了实用性,如以上所讨论的。

实施例 8

- 15 本实施例举例说明具有式 XI 的配体母体化合物 1-(2,4-二氟-苯基)-异喹啉的制备。

- 20 使 2,4-二氟苯基硼酸(Aldrich Chemical Co., 13.8 g, 87.4 mmol)、1-氯异喹啉(Aldrich Chemical Co., 13 g, 79.4 mmol)、四(三苯基膦)钨(0)(Aldrich, 3.00 g, 2.59 mmol)、碳酸钾(EM Science, 24.2 g, 175 mmol)、水(300 mL)和二甲氧基乙烷(Aldrich, 300 mL)在 N₂ 下回流搅拌 20 小时,然后,把该混合物冷却到室温,分离有机层和水层。水层用 3×150 mL 二乙醚萃取,把组合的有机部分用硫酸钠干燥、过滤,并把滤液蒸干。该原料在硅胶柱上层析,即先用 4:1 己烷

/CH₂Cl₂洗出催化剂副产物,最后用CH₂Cl₂/MeOH(9.5:0.5,产物R_f=0.7)洗出产物。收集纯产物部分并在真空中干燥,获得17.7 g(92%的分离产率)淡黄色固体,NMR谱图测定为>95%纯度。¹H NMR(CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ 8.61 (1H, d, J=5.7 Hz), 7.89 (1H, d, J=8.2 Hz), 7.67-7.85 (3H, m), 7.52-7.63 (2H, m), 6.95-7.12 (2H, m) ppm.
¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ -109.01 (1F, brs), -109.87 (1F, d, J_{F-F}=8.5 Hz)。

实施例 9

本实施例举例说明桥联的二氯代二聚物[IrCl{2,4-二氟-苯基}-异喹啉]₂的制备。

使实施例 8 的 1-(2,4-二氟-苯基)-异喹啉(1.00 g, 4.15 mmol)、IrCl₃(H₂O)₃ (Strem Chemicals, 703 mg, 1.98 mmol)和 2-乙氧基乙醇(Aldrich Chemical Co., 25 mL)回流搅拌 15 小时,此后,通过过滤分离沉淀物,用甲醇洗涤,并在真空中干燥,获得 1.04 g(74%)的红-橙色固体形式的产物,用 NMR 谱图测定为>95%的纯度。¹H NMR(CD₂Cl₂, 296 K, 300 MHz): δ 8.85 (2H, d, J=6.4 Hz), 8.38 (2H, dd, J=8.8 和 9.5 Hz), 7.82-7.97 (m, 4H), 7.67-7.7.8 (2H, m), 6.81 (2H, d, J=6.4 Hz), 6.42 (2H, ddd, J=2.4、3.3 和 11.4 Hz), 5.25 (2H, dd, J=2.4 和 8.8 Hz) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ -95.7 (2F, d, J_{F-F}=12 Hz), -108.03 (2F, d, J_{F-F}=12 Hz)。

实施例 10

本实施例举例说明双环金属化铱配合物[Ir(acac){1-(2,4-二氟-苯基)-异喹啉}]₂,即表 8 中的配合物 8-r 的制备。

使实施例 9 的[IrCl{1-(2,4-二氟-苯基)-异喹啉}]₂(300 mg, 0.212 mmol)、乙酰丙酮化钠(Aldrich Chemical Co., 78 mg, 0.636 mmol)和 2-乙氧基乙醇(10 mL)在 120℃搅拌 0.5 小时。然后在真空中除去挥发性组分。把残渣吸收在二氯甲烷中,并使该溶液通过硅胶填充物,用二氯甲烷作为冲洗溶剂。把所得的红色-橙色滤液蒸干,然后悬浮在甲醇中。所沉淀的产物通过过滤分离并在真空中干燥。分离产率=230 mg(70%)。¹H NMR(CD₂Cl₂, 296 K, 300 MHz): δ 8.40 (2H, dd, J=8.8 和 9 Hz), 7.97 (2H, d, J=8.1 Hz), 7.78 (2H, ddd, J=0.7, 6.6, 和 7.8 Hz), 7.70 (2H, dd, J=1.3 和 8.4 Hz), 7.66 (2H, d, J=6.4

Hz), 6.44 (2H, ddd, $J=2.4, 5.9$, 和 10.8 ppm), 5.68 (2H, dd, $J=2.4$ 和 8.5 Hz), 5.30 (1H, s), 1.78 (6H, s)。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) δ -96.15 (2F, d, $J_{\text{F-F}}=11.3\text{ Hz}$), -109.13 (2F, d, $J_{\text{F-F}}=11.3\text{ Hz}$)。

- 5 使用类似的过程制备表 8 中的化合物 8-a 至 8-k 和化合物 8-s。
使用实施例 2 的过程制备表 8 中的化合物 8-l 至 8-q。

实施例 11

- 使用实施例 7 的过程制备薄膜 OLED 器件。器件层和厚度的总结在表 10 中给出。在全部情况下, 阳极是如上所讨论的 IT0, 阴极是厚度为 700-760 埃的 Al。

表10			
MPMP = 二 [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, Å)	EL 层 (厚度, Å)	ET 层 (厚度, Å)
11-1	MPMP (572)	化合物 <u>8-a</u> (419)	DPA (400)
11-2	MPMP (512)	化合物 <u>8-b</u> (407)	DPA (394)
11-3	MPMP (548)	化合物 <u>8-c</u> (441)	DPA (408)
11-4	MPMP (508)	化合物 8-d (410)	DPA (408)
11-5	MPMP (560)	化合物 8-e (421)	DPA (407)
11-6	MPMP (526)	化合物 8-f (409)	DPA (405)

表10

MPMP = 二 [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, Å)	EL 层 (厚度, Å)	ET 层 (厚度, Å)
11-7	MPMP (890)	化合物 8-g (408)	DPA (402)
11-8	MPMP (514)	化合物 8-h (465)	DPA (403)
11-9	MPMP (564)	化合物 8-i (418)	DPA (413)
11-10	MPMP (564)	化合物 8-j (405)	DPA (407)
11-11	MPMP (522)	化合物 8-k (400)	DPA (408)
11-12	MPMP (529)	化合物 8-l (421)	DPA (408)
11-13	MPMP (530)	化合物 8-m (411)	DPA (411)
11-14	MPMP (537)	化合物 8-o (412)	DPA (409)
11-15	MPMP (509)	化合物 8-p (405)	DPA (405)
11-16	MPMP (512)	化合物 8-q (414)	DPA (402)
11-17	MPMP (529)	化合物 8-r (442)	DPA (412)
11-18 102961-31	MPMP (524)	化合物 8-s (407)	DPA (408)

OLED 样品与实施例 7 中一样表征, 结果在下表 12 中给出。

表11 铱化合物的电致发光性质			
样品	峰值辐射率, Cd/m ²	峰值效率 Cd/A	近似峰值波长, nm
11-1	45 在 22 V	0.13	628
11-2	32 在 20 V	0.12	> 600
11-3	340 在 24	2.5	590
11-4	350 在 22 V	1.7	625
11-5	300 在 21 V	1.5	> 600
11-6	200 在 20 V	1.1	605, 650
11-7	300 在 23 V	5	605
11-8	280 在 21 V	2.9	590
11-9	1000 在 20 V	3.5	592
11-10	380 在 21 V	2.3	610, 650
11-11	8 在 23 V	0.25	624
11-12	800 在 20 V	2.3	610, 650
11-13	360 在 22 V	1.5	590
11-14	160 在 24 V	1.2	590
11-15	80 在 21 V	1.1	597
11-16	170 在 21 V	0.8	615
11-17	1300 在 22 V	4	600
11-18	540 在 20 V	1.6	622

实施例 12

本实施例举例说明附加的苯基吡啶配体的制备。

与实施例 1 中所述的一样制备下表 12 中所示的苯基吡啶化合物 12-a 至 12-j。

表 12										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
12-a	C	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H	H
12-b	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-c	C	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H	H
12-d	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H	H
12-e	C	H	H	CH ₃	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H
12-g	C	H	H	H	H	F	H	F	H	H
12-h	C	H	t-Bu	H	H	H	H	F	H	H
12-i	C	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-j	C	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	H

5

分析和 NMR 数据在下表 13 中给出的。

表 13

化合物	产率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-a	61.5	70-72/0.03	101394-104	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)

化合物	产率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-b	39	66-68/0.01	101394-115	2.47(3H), 7.17(1H), 7.63(1H), 7.91(1H), 8.48(2H), 8.60 (1H), 9.00(1H)	-63.23 (s)
12-c	76	75-76/0.01 (54-56)	101394-121	2.25(3H), 6.90(2H), 7.55(2H), 8.50(1H), 8.85(1H),	-110.37 (1F, m) -113.50 (1F,m)
12-d	76	69-70/0.06 (44-46)	101394-129	2.35(3H), 7.05(1H), 7.55(2H), 8.01(1H), 8.18(1H), 8.50(1H)	-63.03 (s)
12-e	84	(83-85)	102960-48	2.43(3H) 7.66(1H), 7.87(1H), 8.47(2H), 8.59 (1H)	-63.18 (s)
12-f	72	64-65/0.026	99344-13	7.20(1H), 7.65(3H), 8.10(1H), 8.17(1H), 8.65(1H), 9.43(1H)	-63.05 (s)

化合物	产率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-g	36	62/0.01	101394-93	6.90(1H), 7.18(2H), 7.68(2H), 7.95(1H), 8.65(1H),	-109.70 (1F, m) -113.35 (1F, m)
12-h	49	99-101/0.26	102960-117	-	-
12-i	58	108-109/0.1	103555-3	1.35(9H) 7.34(1H) 7.72(1H) 7.88(1H) 8.44(2H) 8.61(1H)	-63.19
12-j	46	76-77/01 (52-54)	102960-143	2.46(3H) 7.15(1H) 7.60(1H) 7.73(2H) 8.11(2H) 8.59(1H)	-62.86

通过 2-氯-5-三氟甲基吡啶与 2,4-二甲氧基苯基溴化镁在 [(dppb)PdCl₂] 催化剂 (dppb=1,4-二(二苯基膦基)丁烷) 存在下的 Kumada 偶合, 制备 2-(2',4'-二甲氧基苯基)-5-三氟甲基吡啶。

5 实施例 13

本实施例举例说明二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物。

通过 IrCl₃·nH₂O 和相应的 2-芳基吡啶在含水 2-乙氧基乙醇中反应制备 Ir 配合物。该方法类似于 2-苯基吡啶的文献方法 (Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-53; Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J., Inorg. Chem., 1988, 27, 3464-71)。使 IrCl₃·nH₂O、2-芳基吡啶(每个 Ir 为 2.2-2.8 当量)、2-乙氧基乙醇(每 1 g 的 IrCl₃·nH₂O 约 30 mL)和水

(每 30 mL 的 2-乙氧基乙醇约 5 mL) 的混合物剧烈搅拌回流 4-10 小时。在冷却到室温后, 加入浓盐酸(每 1 g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入 3 mL), 把混合物搅拌 30 分钟。把该混合物用水稀释, 搅拌 1-2 小时, 并过滤。固体产物用水、甲醇洗涤, 并在真空下干燥。产率为 65-99%。

5 实施例 14

本实施例举例说明具有第六分子式的本发明 Ir 配合物的形成, 其中: L”是 C1。

含有单齿叔膦(tertiary phosphine)、CO 或异腈配体的双环金属化芳基吡啶铱(III)单核配合物。

- 10 把如实施例 13 中制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物、单齿配体 L’和 1, 2-二氯乙烷(DCE)或甲苯的混合物搅拌回流(当 L’是 CO 时, 在 N_2 或 CO 下), 直至全部固体溶解, 然后再搅拌 3 分钟-1 小时。把产物分离并通过蒸发提纯, 并在空气中结晶。选定的配合物的详细过程给出如下。全部配合物用 NMR 谱数据表征(^{31}P NMR= ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR)。
- 15 由于这些配合物的热稳定性不足, 没有获得令人满意的燃烧分析。化合物 9-k 的两种异构体, 即氮在反位的主异构体和氮在顺位的次异构体, 用单晶 X-射线衍射表征。

配合物 9-d(表 9)

- 20 把用实施例 12 的苯基吡啶化合物 12-f 制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物(100 mg)、配体 NC-1 (26 mg)和 DCE(1.5 mL)的混合物搅拌回流 5 分钟, 配体 NC-1 是作为配体 L’的 2, 6-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$ (购自 Fluka 化学品运输公司, 来自 Sigma-Aldrich)。在冷却到室温时, 用己烷(15 mL, 分数份)处理强蓝绿色光致发光溶液。分离黄色晶体, 并用己烷(3×3 mL)洗涤, 在真空下干燥。产率: 0.115 g(96%)。 ^1H
- 25 NMR (CD_2Cl_2 , 20°C): δ 2.2 (s, 6H, CH_3); 6.35 (d, 1H, arom H); 6.65 (d, 1H, arom H); 7.1 (m, 4H, arom H), 7.3 (m, 1H, arom H), 7.5 (m, 1H, arom H), 7.9 (d, 2H, arom H), 8.1 (m, 5H, arom H); 9.4 (d, 1H, arom H); 10.0 (d, 1H, arom H)。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20°C) δ -62.7 (s, 3F, CF_3); -62.8 (s, 3F, CF_3)。

30 配合物 9-g(表 9)

把用实施例 1 的苯基吡啶化合物 2-y 制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物(120 mg)、配体 NC-1(26 mg)和 DCE(2 mL)的混合物搅

拌回流 10 分钟, 配体 NC-1 是作为配体 L' 的 2, 6-(CH₃)₂C₆H₃NC (购自 Fluka 化学品运输公司, 来自 Sigma-Aldrich)。在冷却到室温时, 用己烷 (4 mL, 分数份) 处理强蓝绿色光致发光溶液。分离黄色晶体, 并用己烷 (3×3 mL) 洗涤, 在真空下干燥。产率: 0.13 g (93%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20℃): δ 2.2 (s, 6H, CH₃); 6.35 (d, 1H, arom H); 6.65 (d, 1H, arom H); 7.1 (m, 5H, arom H), 8.0 (d, 2H, arom H), 8.25 (m, 4H, arom H); 9.6 (s, 1H, arom H); 10.4 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20℃) δ -62.8 (s, 6F, CF₃); -62.9 (s, 3F, CF₃); -63.0 (s, 3F, CF₃)。

10 配合物 9-j (表 9)

把用实施例 1 的苯基吡啶化合物 2-k 制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物 (300 mg)、作为配体 L' 的三苯基膦 (120 mg)、和甲苯 (6 mL) 的混合物搅拌回流 10 分钟。在冷却到室温时, 红色晶体从绿色光致发光溶液中沉淀出来。在室温 2 天后, 加入己烷 (8 mL)。1 天后, 分离黄色晶体, 用己烷 (3×3 mL) 洗涤, 在真空下干燥。产率: 0.41 g (97%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20℃): δ 5.5 (m, 2H, arom H); 6.7 (m, 2H, arom H); 7.2-7.9 (m, 21H, arom H), 8.05 (s, 2H, arom H), 9.15 (s, 1H, arom H); 9.65 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20℃) δ -62.9 (s, 3F, CF₃); -63.0 (s, 3F, CF₃); -107.9 (m, 1F, arom F); -108.3 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20℃), δ: -3.2 (d, J_{P-F}=5.9 Hz)。产物含有具有以下 NMR 参数的次异构体 (约 10%): ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20℃), -63.5 (s, 3F, CF₃); -63.9 (s, 3F, CF₃); -107.4 (m, 1F, arom F); -108.9 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20℃), δ: -10.8 (d, J_{P-F}=6.3 Hz)。

25 配合物 9-k (表 9)

把用实施例 1 的苯基吡啶化合物 2-k 制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物 (102 mg)、作为配体 L' 的三芳基膦化合物 (Ar₃P (102 mg), 其中 Ar=3, 5-(CF₃)₂C₆H₃、和甲苯 (8 mL) 的混合物搅拌回流 10 分钟, 直至全部固体溶解。在冷却到室温后, 用己烷 (10 mL) 处理该混合物, 并在约 +10℃ 保持约 3 小时。把红色晶态固体分离, 用己烷洗涤, 在真空下干燥。该化合物具有天蓝色光致发光。该产物的 ¹⁹F NMR 分析表明有约 10% 的未反应二氯桥联配合物。在 L₅ (30 mg) 存在下, 在沸

腾的甲苯中加热该固体,然后在约 10℃冷却 12 小时后,分离配合物 9-k,使其不含任何二氯桥联配合物。配合物 9-k 用己烷洗涤并在真空下干燥。产率: 0.17 g (86%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20℃): δ 5.4 (m, 1H, aromH); 5.9 (m, 1H, arom H); 6.75 (m, 2H, arom H); 7.2 (m, 2H, arom H); 7.75 (m, 2H, arom H); 7.9 (m, 7H; arom H); 8.05 (s, 2H, arom H); 8.15 (s, 2H, arom H); 8.85 (s, 1H, arom H); 9.4 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20℃) δ -63.2 (s, 3F, CF₃); -63.9 (s, 3F, CF₃); -64.0 (s, 18F, L₅ CF₃); -105.4 (m, 1F, arom F); -106.1 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20℃), δ: -2.2 (d, J_{P-F}=5.9 Hz)。该配合物具有相互反位的氮原子(X-射线)。在用于 X-射线分析的一批单晶中,还发现少量不同形状的晶体。这些少量不同形状的晶体之一也用 X-射线衍射进行分析,对于次异构体,其建立了在 Ir 周围的 N 原子的顺位排列。

配合物 9-1 (表 9)

15 使作为 L'的一氧化碳鼓泡通过用实施例 1 的苯基吡啶化合物 2-k 制备的二氯-桥联双核双环金属化 Ir 配合物(180 mg)在 DCE(8 mL)中的沸腾溶液。关闭加热器并使溶液缓慢冷却到室温,同时 CO 鼓泡通过该混合物。当浅黄色晶体开始沉淀时,按每份 2 mL 缓慢加入己烷(10 mL)。在室温 30 分钟后,分离晶体(微白的蓝色光致发光体),用己烷 20 洗涤,并在真空下干燥 15 分钟。产率: 0.145 g (78%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20℃): δ 5.6 (m, 1H, arom H); 6.15 (m, 1H, arom H); 6.8 (m, 2H, arom H); 7.8 (m, 2H, arom H); 8.1 (m, 2H, arom H); 8.25 (m, 2H, arom H); 9.2 (s, 1H, arom H); 10.15 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20℃) δ -62.8 (s, 3F, CF₃); -62.9 (s, 3F, CF₃); 25 -106.5 (m, 3F, arom F); -106.7 (m, 1F, arom F)。

使用与配合物 9-d 相同的过程,分别用苯基吡啶化合物 12-a、12-c、12-g、12-d、12-k、12-f 和 2-k 制备配合物 9-a、9-b、9-c、9-e、9-f、9-h 和 9-i。

实施例 15

30 使用实施例 7 的过程制备薄膜 OLED 器件。器件层和厚度的总结在表 14 中给出。在所有情况下,阳极是如上讨论的 ITO,阴极是厚度为 700-760 埃的 Al。

表14

MPMP = 二 [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, Å)	EL层 (厚度, Å)	ET层 (厚度, Å)
15-1	MPMP (516)	化合物 9-a (408)	DPA (413)
15-2	MPMP (518)	化合物 9-c (404)	DPA (402)
15-3	MPMP (508)	化合物 9-d (354)	DPA (421)
15-4	MPMP (504)	化合物 9-e (403)	DPA (410)
15-5 102924-5	MPMP (501)	化合物 9-f (407)	DPA (415)
15-6 102924-40	MPMP (518)	化合物 9-g (404)	DPA (405)

OLED 样品与实施例 7 中一样进行表征, 结果在下表 15 中给出。

表15

铱化合物的电致发光性质

样品	峰值辐射率 Cd/m ²	峰值效率 Cd/A	近似峰值波长 nm
15-1	6 在 16 V	0.7	450 + 500
15-2	1 在 21 V	0.25	510
15-3	60 在 22 V	0.8	464 + 493

表15 铈化合物的电致发光性质			
样品	峰值辐射率 Cd/m ²	峰值效率 Cd/A	近似峰值波长 nm
15-4	25 在 23 V	1.2	460 + 512
15-5	320 在 22 V	2.4	538
15-6	350 在 23 V	1.5	484 + 509

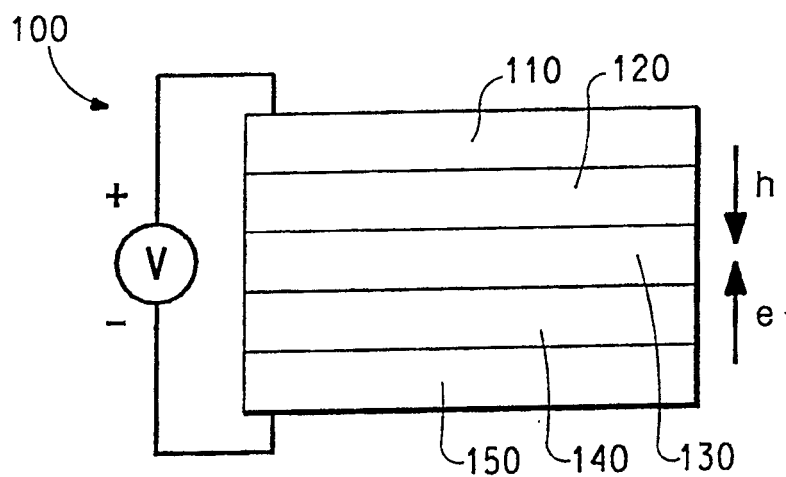


图 1

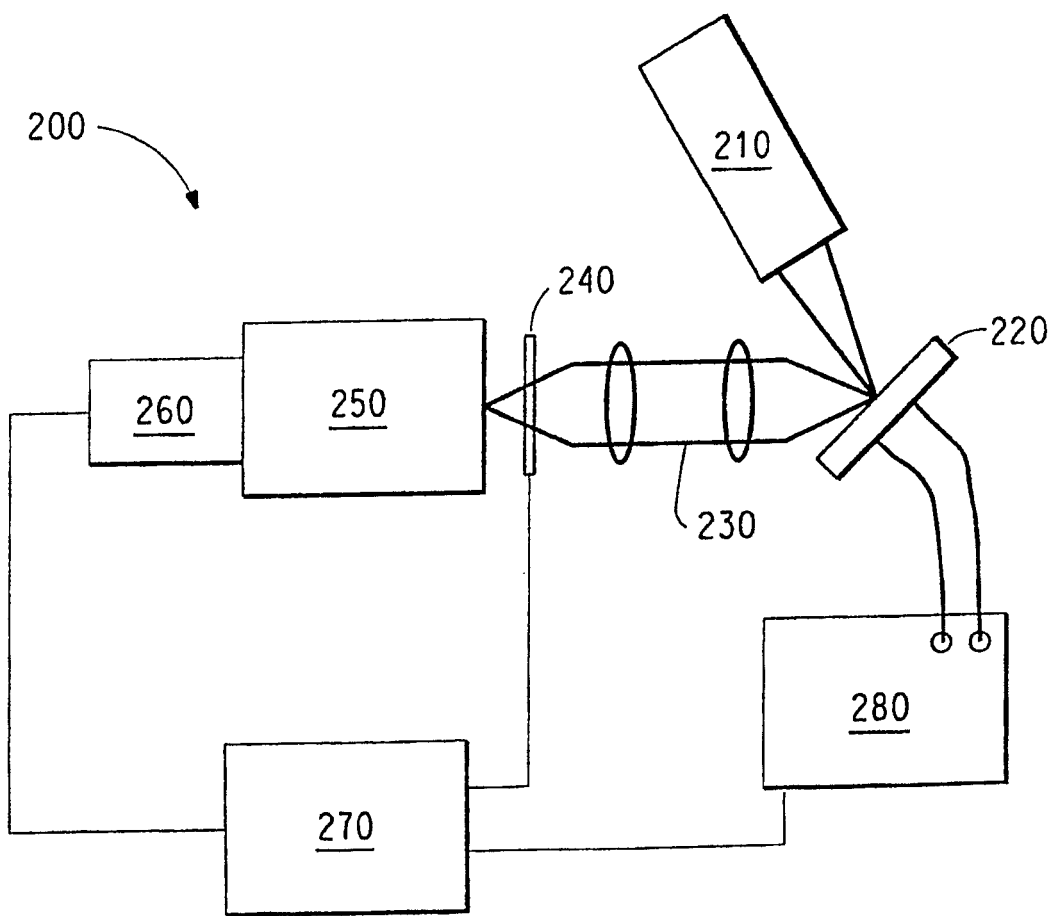


图 2

专利名称(译)	含有氟化苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉的电致发光铱化合物及用该化合物制备的器件		
公开(公告)号	CN1520702A	公开(公告)日	2004-08-11
申请号	CN01823216.7	申请日	2001-12-26
[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	VA佩特罗 Y王 V格鲁钦		
发明人	V·A·佩特罗 Y·王 V·格鲁钦		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/02 C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/00 C07D215/04 C07D215/12 C07D217/00 C07D239/02 C07D239/26 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K2211/1029 H01L51/0059 C07D215/04 C07D213/26 C07D213/61 C07D213/68 C09K2211/185 H01L51/0085 C07F15/0033 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 C07D239/26 H01L51/0081 C07D213/30 H01L51/5016		
代理人(译)	周慧敏		
其他公开文献	CN1520702B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明一般涉及电致发光的Ir(III)化合物，用来制造Ir(III)化合物的取代的2-苯基吡啶、苯基嘧啶和苯基喹啉，以及用该Ir(III)化合物制备的器件。

