



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970448 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 200980105003. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 02. 02

C07F 15/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/06(2006. 01)

08151313. 7 2008. 02. 12 EP

H05B 33/14(2006. 01)

B01J 31/18(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G01N 31/22(2006. 01)

2010. 08. 12

G01N 33/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2009/051109 2009. 02. 02

CN 1882673 A, 2006. 12. 20,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1696137 A, 2005. 11. 16,

W02009/100991 EN 2009. 08. 20

审查员 马进

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 B·施密德哈特 T·舍费尔

P·穆尔 K·巴尔东 S·艾伦巴赫

A·里查迪

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭飞

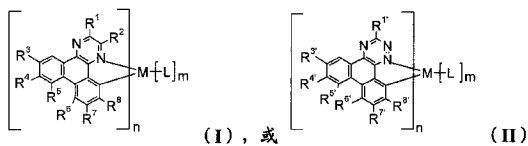
权利要求书2页 说明书73页

(54) 发明名称

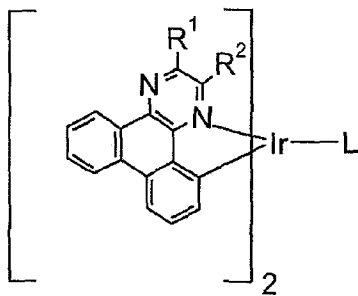
具有二苯并 [f, h] 喹啉的电致发光金属络合物

(57) 摘要

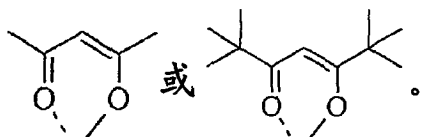
本发明涉及式 (I) 或 (II) 的电致发光金属络合物, 它们的制备方法, 包含所述金属络合物的电子装置, 和它们在电子装置、尤其是有机发光二极管 (OLEDs) 中的用途, 用作氧敏指示剂, 用作生物测定中的磷光指示剂, 以及用作催化剂。



1. 下式的化合物：



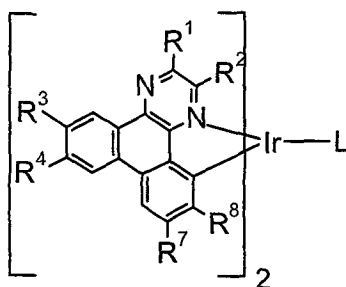
其中 R¹为 C₂-C₁₀烷基、可任选被 1-3 个 C₁-C₄烷基取代的环己基, R²为 H 或 CH₃, 且 L 为



2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中 R¹为乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基或 2-乙基己基。

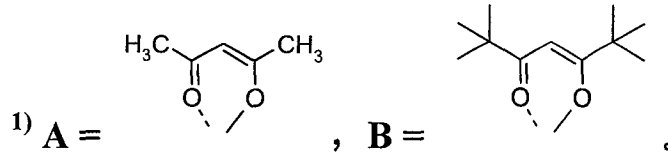
3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R²为 H。

4. 权利要求 1 的化合物：



化合物	L	R ¹	R ²	R ³ 和 R ⁸	R ⁴ 和 R ⁷
A-163	A ¹⁾	2-乙基己基	H	H	H
A-164	A ¹⁾	正丁基	H	H	H
A-165	A ¹⁾	叔丁基	H	H	H
A-167	A ¹⁾	2-乙基己基	CH ₃	H	H
A-168	A ¹⁾	正丁基	CH ₃	H	H
A-169	A ¹⁾	叔丁基	CH ₃	H	H
B-163	B ¹⁾	2-乙基己基	H	H	H
B-164	B ¹⁾	正丁基	H	H	H

B-165	B ¹⁾	叔丁基	H	H	H
B-167	B ¹⁾	2-乙基己基	CH ₃	H	H
B-168	B ¹⁾	正丁基	CH ₃	H	H
B-169	B ¹⁾	叔丁基	CH ₃	H	H

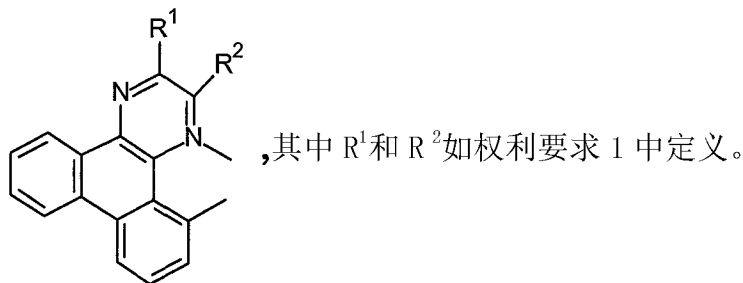
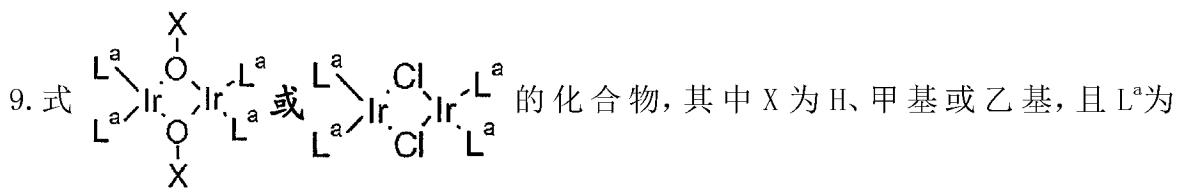


5. 一种包含发光层的有机电子装置,其中所述发光层包含根据权利要求 1-4 任一化合物的化合物。

6. 权利要求 5 的装置,其进一步包含空穴传输层,该空穴传输层选自:聚乙烯基-咪唑、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)、*a*-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基胺(DEH)、三苯胺(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]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-双(9H-咪唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-二- α -萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基二胺(α -NPD)、卟啉类化合物、及其组合。

7. 根据权利要求 1-4 任一化合物的用途,用于电子装置中。

8. 根据权利要求 7 的用途,用于有机发光二极管中。



具有二苯并 [f, h] 喹啉的电致发光金属络合物

[0001] 本发明涉及具有二苯并 [f, h] 喹啉的电致发光金属络合物, 它们的制备方法, 包含所述金属络合物的电子装置, 和它们在电子装置、尤其是有机发光二极管 (OLEDs) 中的用途, 用作氧敏指示剂, 用作生物测定中的磷光指示剂, 以及用作催化剂。

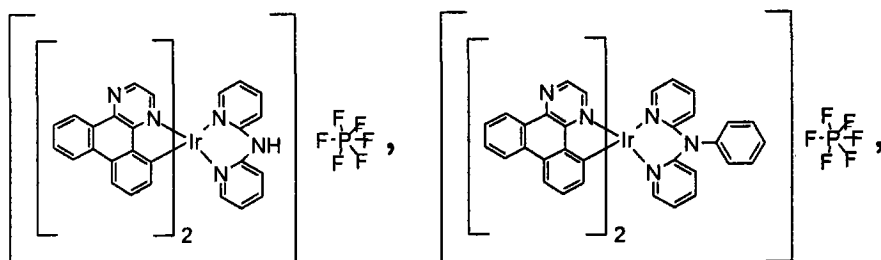
[0002] 发光的有机电子装置, 例如构成显示器的发光二极管, 存在于许多不同种类电子设备中。在所有这种装置中, 有机活性发光层夹在两个电接触层之间。至少一个电接触层为光透射的, 使得光可通过电接触层。一旦在电接触层两边施加电, 有机活性层就发射光, 穿过光透射电接触层。

[0003] 在发光二极管中使用有机电致发光化合物作为活性组分是公知的。已知简单的有机分子, 例如葱、噻二唑衍生物和香豆素衍生物, 表现出电致发光。半导体共轭聚合物也已用作电致发光组分, 例如如 US-B-5, 247, 190、US-B-5, 408, 109 和 EP-A-443 861 中所公开的。

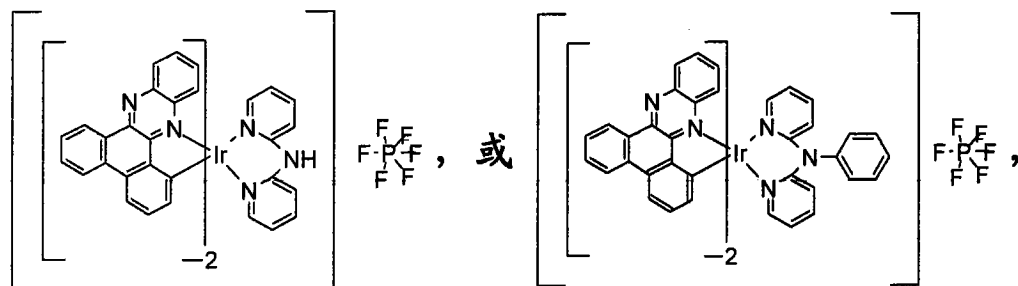
[0004] 8-羟基喹啉根与三价金属离子、特别是铝的络合物已广泛用作电致发光组分, 例如如 US-A-5, 552, 678 所公开的。

[0005] Burrows 和 Thompson 已报道了面-三(2-苯基吡啶)铱可用作有机发光装置中的活性组分 (Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4)。当铱化合物存在于宿主导电材料中时, 性能最大化。Thompson 还报道了其中活性层为掺杂有面-三[2-(4', 5'-二氟苯基)吡啶-C², N]铱 (III) 的聚(N-乙烯基咪唑)的装置 (Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。

[0006] JP2005298483 描述了铱络合物以及其制备方法和发光材料, 例如:

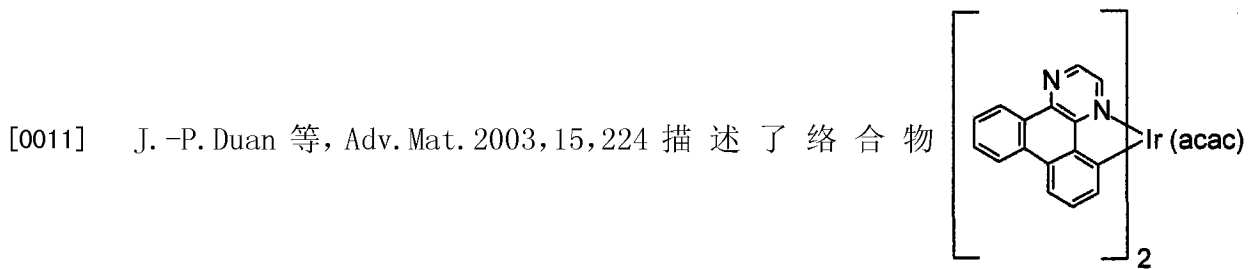
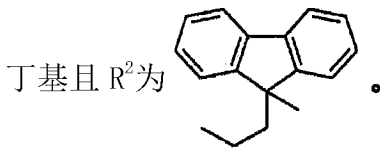
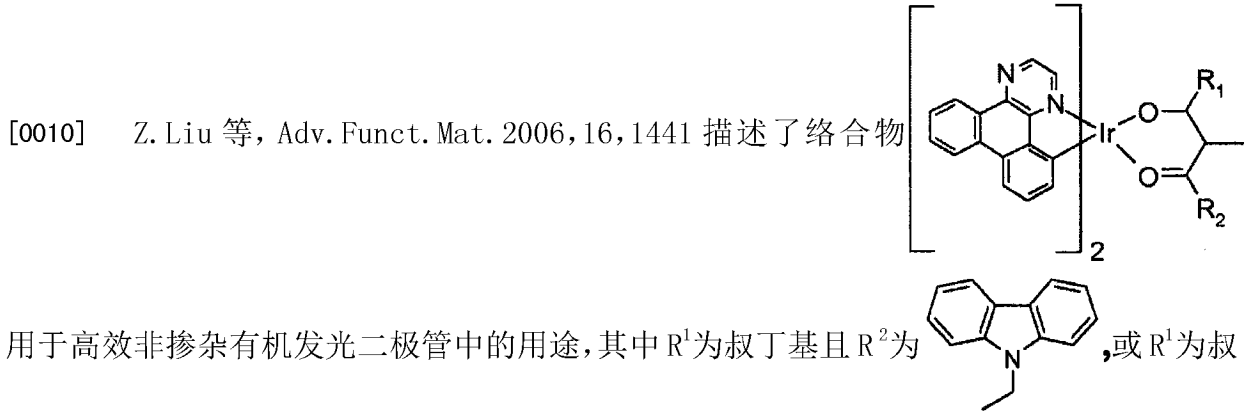
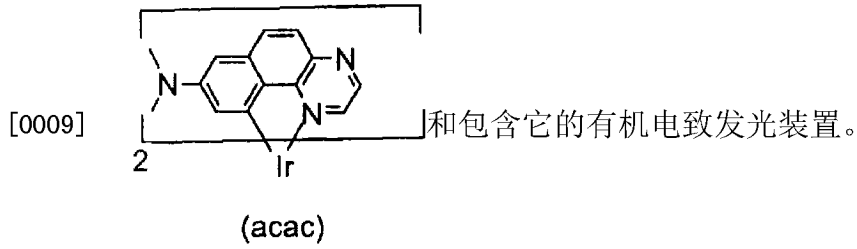


[0007]

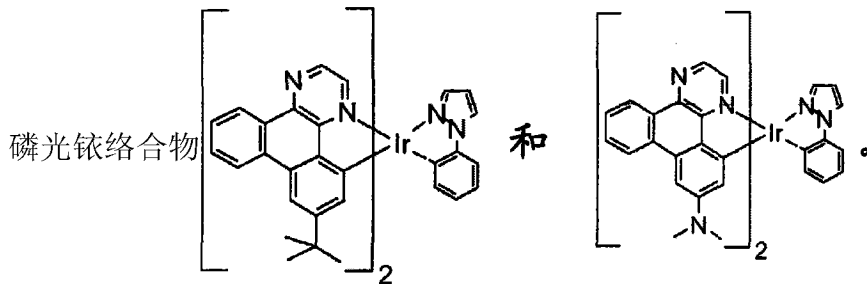


它们可用于发光元件, 也适于有机电致发光元件材料、电致化学发光 (ECL) 元件材料、发光传感器、光敏剂、显示器等。

[0008] KP20060079625 涉及发射红色磷光的铱化合物, 例如:

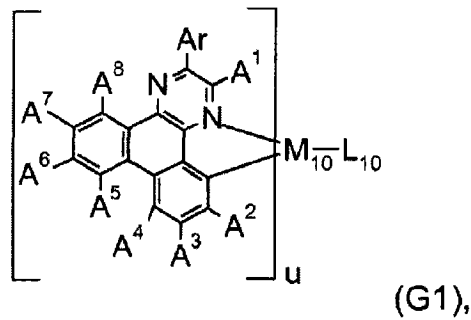


[0012] KR20060036670 涉及磷光铱络合物和包含它们的有机电致发光装置。明确公开了



[0013] 比本发明具有较早优先权、但在本发明优先日之后公开的 EP1939208A1 涉及具有下述通式表示的结构的有机金属络合物:

[0014]



[0015] 其中 Ar 表示具有 6-25 个碳原子的芳基；

[0016] A¹表示氢、具有 1-4 个碳原子的烷基、和具有 1-4 个碳原子的烷氧基中的任一种；

[0017] A²-A⁸各自表示氢、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基、和卤素基团中任一种；

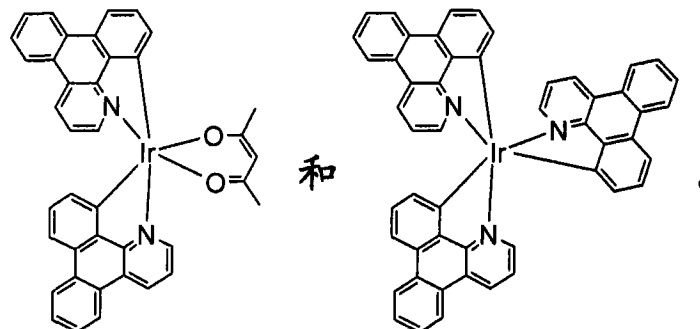
[0018] M₁₀表示第 9 族元素和第 10 族元素的金属；

[0019] L₁₀表示单阴离子配体；且

[0020] 当金属为第 9 族元素时 u 为 2, 当金属为第 10 族元素时 u 为 1。

[0021] W02005049762 涉及发光装置, 其至少包括基底、阳极、发光层和阴极, 其中发光层含铱络合物 IrL₃ 且其中至少两个配体 L 为苯并喹啉。W02005049762 特别涉及络合物 Ir(二苯并 [f, h] 喹啉)₂(戊烷 -2, 4- 二酮根) 和 Ir(二苯并 [f, h] 喹啉)₃, 其分别发射波长为 λ_{max} = 545nm 和 λ_{max} = 595nm 的光；

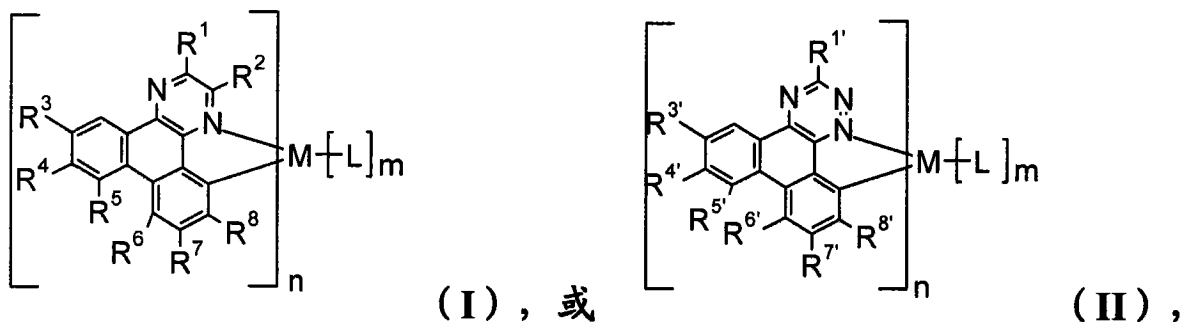
[0022]



[0023] 但是, 仍然需要具有改善的性能的电致发光化合物, 尤其是橙色或红色发光剂, 例如具有高发射效率、优异的可蒸发性、热稳定性、加工稳定性、高载荷子迁移率、低开启电压和发射色彩的高温稳定性的化合物。

[0024] 因此, 本发明涉及下式的化合物 (金属络合物)：

[0025]



[0026] 其中：

[0027] R^1 、 R^2 和 $R^{1'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 全氟链烷基、可任选地被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18}

烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、 $\text{---BU---N---R}^{25}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}^{26}$ 、

或 ---CO---R^{28} 、或

[0028] R^1 和 R^2 一起形成环，

[0029] R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ 和 $R^{8'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 全氟链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18}

烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 ---CO---R^{28} 、 $\text{---BU---N---R}^{25}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}^{26}$ 、 $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 ---SR^{29} 或 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ ，

[0030] R^4 、 R^7 、 $R^{4'}$ 和 $R^{7'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 全氟链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18}

烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 ---CO---R^{28} 、 $\text{---BU---N---R}^{25}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}^{26}$ 、 $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 ---SR^{29} 或 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ ，

[0031] R^5 、 R^6 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 全氟链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18}

烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN 或 ---CO---R^{28} 、 $\text{---BU---N---R}^{25}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}^{26}$ 、 $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 ---SR^{29} 或 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ ，

[0032] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、或

[0033] R^{25} 和 R^{26} 与它们键合的氮原子一起形成可任选被取代的杂芳族环或环体系，

[0034] BU 为桥连单元，

[0035] D 为 ---CO--- ； ---COO--- ； ---S--- ； ---SO--- ； $\text{---SO}_2\text{---}$ ； ---O--- ； $\text{---NR}^{25'}$ ； $\text{---SiR}^{30}\text{R}^{31}$ ； ---POR^{32} ； $\text{---CR}^{23}=\text{CR}^{24}$ ；或 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ ；

[0036] E 为 ---OR^{29} ； ---SR^{29} ； $\text{---NR}^{25'}\text{R}^{26'}$ ； ---COR^{28} ； ---COOR^{27} ； $\text{---CONR}^{25'}\text{R}^{26'}$ ；CN；或卤素；G 为 E、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 全氟链烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 C_2 - C_{18} 链烯基，

[0037] R^{23} 、 R^{24} 、 $R^{25'}$ 和 $R^{26'}$ 相互独立地为 H； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 ---O--- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基；

[0038] R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 H； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 ---O--- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基，

[0039] R^{29} 为 H； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 ---O--- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基，

[0040] R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、或被 C_1 - C_{18} 链烷基取代的 C_6 - C_{18}

芳基,且

[0041] R^{32} 为 C_1-C_{18} 链烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或被 C_1-C_{18} 链烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基,

[0042] M为 Pd、Rh 或 Re,尤其是 Pt 或 Ir,

[0043] L为单齿或二齿配体,

[0044] 如果 L为单齿配体,

[0045] 则若 M为 Pd 或 Pt, m为 0 或 2,且 n为 1 或 2,

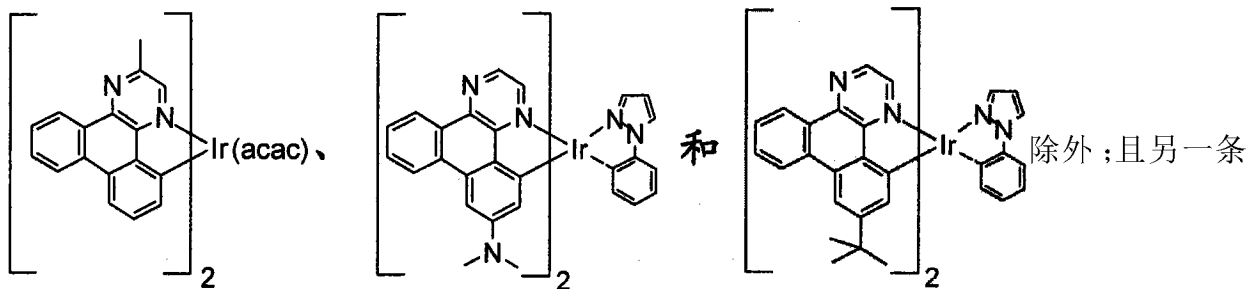
[0046] 若 M为 Rh、Ir 或 Re, m为 0、2 或 4,且 n为 1、2 或 3,

[0047] 如果 L为二齿配体,

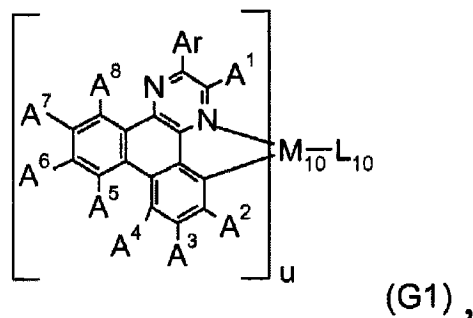
[0048] 则若 M为 Pd 或 Pt, m为 0 或 1,且 n为 1 或 2,

[0049] 若 M为 Rh、Ir 或 Re, m为 0、1 或 2,且 n为 1、2 或 3,

[0050] 条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^8 、 R^4 、 R^7 、 R^5 和 R^6 中至少一个不同于H,且另一条件是



[0051]



[0052] 其中 Ar 表示具有 6-25 个碳原子的芳基;

[0053] A^1 表示氢、具有 1-4 个碳原子的烷基和具有 1-4 个碳原子的烷氧基中的任一种;

[0054] A^2-A^8 各自表示氢、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基和卤素中的任一种;

[0055] M_{10} 表示第 9 族元素和第 10 族元素的金属;

[0056] L_{10} 表示单阴离子配体;且

[0057] 当金属为第 9 族元素时 u 为 2,当金属为第 10 族元素时 u 为 1。

[0058] 本发明化合物优选是 λ_{max} 高于约 520nm、尤其是高于约 560nm、非常尤其是高于约 600nm 的橙色或红色发光剂。二苯并 [f, h] 喹啉化合物应具有约 (0.62, 0.37) 至约 (0.68, 0.32) 的彩色坐标,尤其是约 (0.63, 0.34) 至约 (0.68, 0.32) 的彩色坐标,非常尤其是 (0.65, 0.35) 至约 (0.68, 0.32) 的 NTSC 坐标。

[0059] 根据本发明,金属络合物包含至少一种二苯并 [f, h] 喹啉配体,即,它可包含两种或三种或更多种二苯并 [f, h] 喹啉配体。

[0060] 术语“配体”是指与金属离子的配位层相连的分子、离子或原子。当用作名词时，术语“络合物”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”或“基团”指化合物的一部分，例如有机化合物中的取代基或络合物中的配体。术语“面式”指具有八面体几何形状的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体，其中所有三个“a”基团都毗邻，即，在八面体的一个三角形面的角上。术语“子午线式”指具有八面体几何形状的络合物 Ma_3b_3 的一种异构体，其中三个“a”基团占据三个位置使得两个彼此为反式，即三个“a”基团位于三个共面位置上，形成跨越配位层的、可被认为是经线的弧。当用于指结构中的层时，措辞“毗邻”不必指一个层紧挨着另一个层。术语“光活性”指任何具有电致发光和 / 或光敏性的材料。

[0061] 本发明金属络合物的特征在于至少一个配体衍生自二苯并 [f, h] 喹啉化合物。适合的二苯并 [f, h] 喹啉或其中间体是已知的，并可根根据已知程序制备。适合的二苯并 [f, h] 喹啉及其中间体的合成例如描述于 J. -P. Duan 等, Adv. Mat. 2003, 15, 224 和 W02006/097419 以及其中引用的文献中。

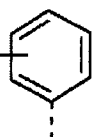
[0062] 金属 M 选自 Ir、Rh 和 Re 以及 Pt 和 Pd，其中 Pt 和 Ir 是最优选的。

[0063] 优选地， R^3 、 R^8 、 R^4 、 R^7 、 R^5 和 R^6 中的至少一个不同于 H，特别地， R^3 和 R^8 或 R^4 和 R^7 或 R^5 和 R^6 不同于 H。更优选地， R^3 和 R^8 或 R^4 和 R^7 不同于 H，最优选地， R^4 和 R^7 不同于 H。

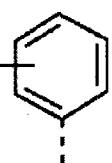
[0064] 优选地，取代基 R^3 和 R^8 或 R^4 和 R^7 或 R^5 和 R^6 中的至少一个不同于 H。更优选地，取代基 R^3 和 R^8 或 R^4 和 R^7 中的至少一个不同于 H，最优选地，取代基 R^4 和 R^7 中的至少一个不同于 H。

[0065] 在本发明一个实施方案中，取代基 R^3 、 R^8 、 R^4 和 R^7 中的至少一个为 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基。

[0066] 在本发明的一个实施方案中，取代基 R^3 、 R^8 、 R^4 和 R^7 中的至少一个为基团

$(R^{11})_{n_3}$ ，其中 n_3 为 0 或整数 1、2、3、4 或 5， R^{11} 每次出现时可相同或不同，且为 C_1 - C_{25}

链烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基或 $-NR^{25}R^{26}$ 。优选地， R^3 和 R^8 或 R^4 和 R^7 为基团 $(R^{11})_{n_3}$ 。更优

选地， R^4 和 R^7 为基团 $(R^{11})_{n_3}$ 。

[0067] 在本发明的一个实施方案中，取代基 R^3 、 R^8 、 R^4 和 R^7 中的至少一个为基团 $-NR^{25}R^{26}$ ，其中 R^{25} 和 R^{26} 相互独立地特别是可任选被取代的苯基、萘基、蒽基、联苯基、2- 茚基、菲基或二萘嵌苯基，例如：

[0068]

[0073] R⁴⁵为H、C₁-C₂₅链烷基或C₄-C₁₈环烷基，

[0074] R¹¹⁶、R¹¹⁷和R^{117'}相互独立地为H、卤素、-CN、C₁-C₁₈链烷基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被G取代的C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₁₈链烯基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基、-C(=O)-R¹²⁷、-C(=O)OR¹²⁷或-C(=O)NR¹²⁶R¹²⁷，或

[0075] 彼此毗邻的取代基R¹¹⁶、R¹¹⁷和R^{117'}可形成环，

[0076] R¹¹⁹和R¹²⁰相互独立地为C₁-C₁₈链烷基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被G取代的C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₁₈链烯基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈烷氧基，或C₇-C₂₅芳烷基，或

[0077] R¹¹⁹和R¹²⁰一起形成式=CR¹²¹R¹²²的基团，其中：

[0078] R¹²¹和R¹²²相互独立为H、C₁-C₁₈链烷基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、或C₂-C₂₀杂芳基、或被G取代的C₂-C₂₀杂芳基，或

[0079] R¹¹⁹和R¹²⁰一起形成可任选被下述基团取代的5元或6元环：C₁-C₁₈链烷基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被G取代的C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₁₈链烯基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代和/或被D插入的C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基、或-C(≡O)-R¹²⁷，且

[0080] R¹²⁶和R¹²⁷相互独立为H；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈链烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈链烷基；或被-O-插入的C₁-C₁₈链烷基，

[0081] D为-CO-；-COO-；-S-；-SO-；-SO₂-；-O-；-NR⁶⁵-；-SiR⁷⁰R⁷¹-；-POR⁷²-；-CR⁶³=CR⁶⁴-；或-C≡C-，且

[0082] E为-OR⁶⁹、-SR⁶⁹、-NR⁶⁵R⁶⁶、-COR⁶⁸；-COOR⁶⁷、-CONR⁶⁵R⁶⁶、-CN或卤素，

[0083] G为E或C₁-C₁₈链烷基，

[0084] R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵和R⁶⁶相互独立地为H；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈链烷基、C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈链烷基；或被-O-插入的C₁-C₁₈链烷基；或

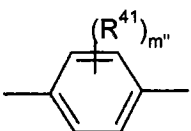
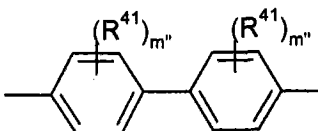
[0085] R⁶⁵和R⁶⁶一起形成5元或6元环，

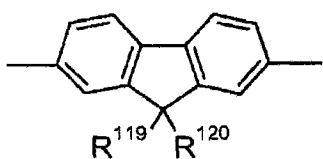
[0086] R⁶⁷和R⁶⁸相互独立地为H；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈链烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈链烷基；或被-O-插入的C₁-C₁₈链烷基，

[0087] R⁶⁹为H；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈链烷基、C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈链烷基；或被-O-插入的C₁-C₁₈链烷基，

[0088] R⁷⁰和R⁷¹相互独立地为C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₁₈芳基、或被C₁-C₁₈链烷基取代的C₆-C₁₈芳基，且

[0089] R⁷²为C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₁₈芳基、或被C₁-C₁₈链烷基取代的C₆-C₁₈芳基。

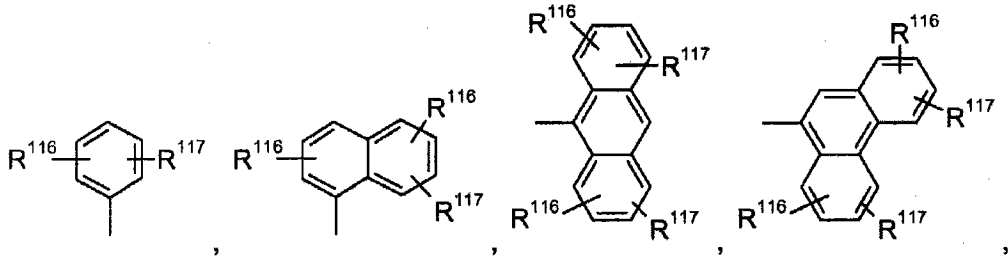
[0090] BU为桥连单元，例如 ，  或



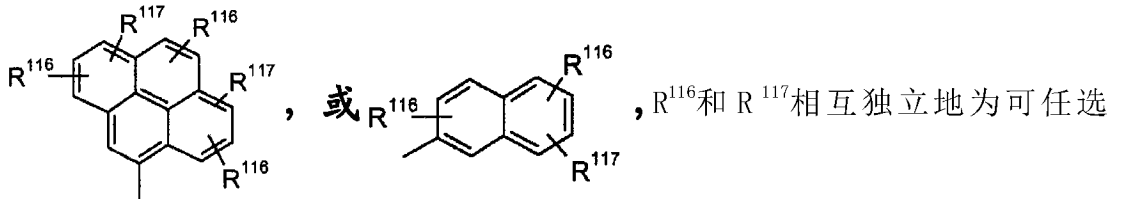
，其中R¹¹⁹、R¹²⁰、R⁴¹和m''如上定义。

[0091] 在本发明的优选实施方案中, R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为:

[0092]



[0093]



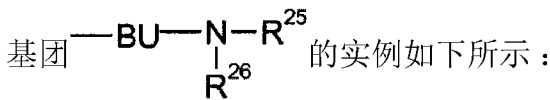
被 -O- 插入的 C_1-C_{25} 链烷基, 或 C_1-C_{25} 烷氧基。

[0094]

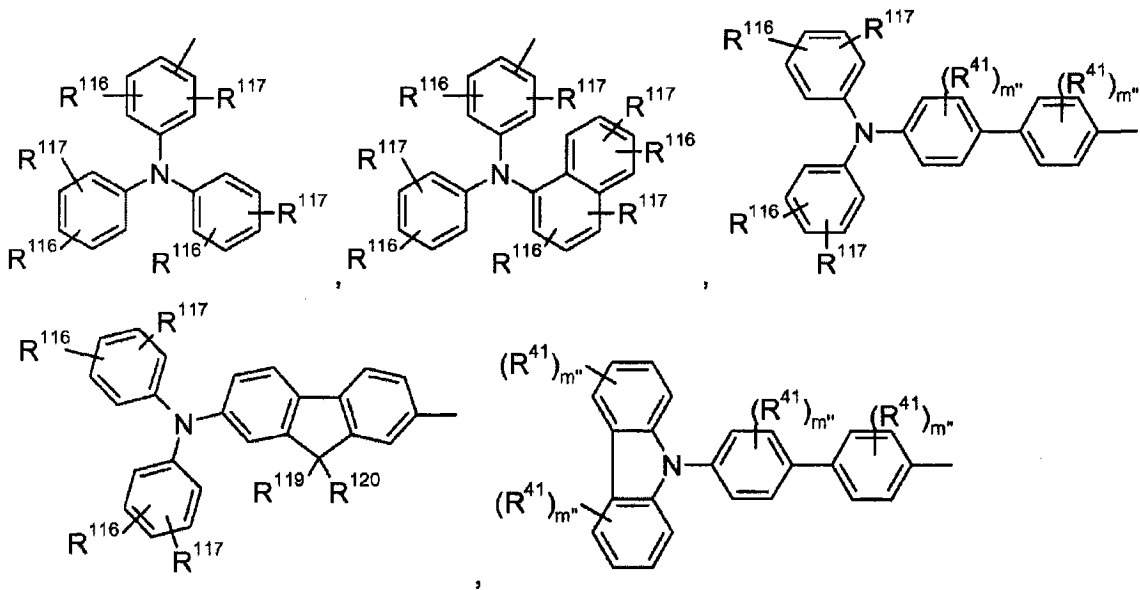


烷基), 和 ($m' = 2$)。

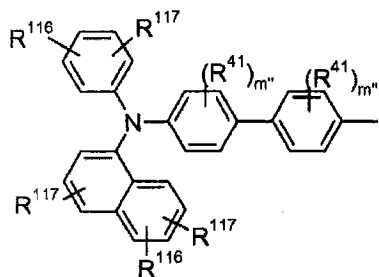
[0095]



[0096]



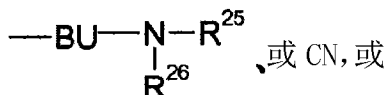
和



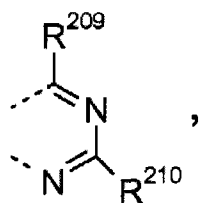
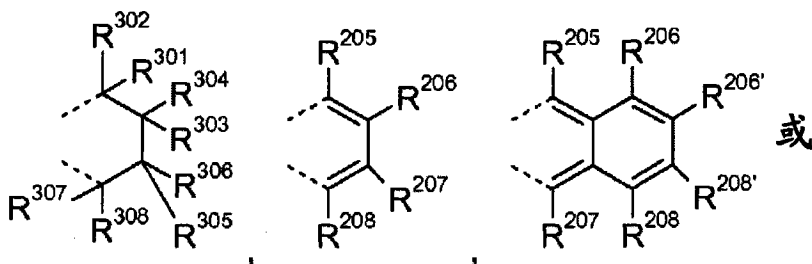
其中 R⁴¹、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁹、R¹²⁰和 m”定义如上。

[0097] 下述式 I 或 II 的化合物是优选的：其中，

[0098] R¹、R^{1'}和 R²相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、可任选地被一至三个 C₁-C₄烷基取代的 C₅-C₁₂环烷基、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被 G 取代的 C₂-C₂₀杂芳基、



[0099] R¹和 R²一起形成基团



[0100] R^{206'}、R^{208'}、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹、和 R²¹⁰相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、C₁-C₁₈烷氧基、或 C₆-C₂₄芳基、被 C₁-C₁₈链烷基或 C₁-C₁₈烷氧基取代的 C₆-C₂₄芳基；

[0101] R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁷、和 R³⁰⁸相互独立地为 H 或 C₁-C₁₈链烷基，

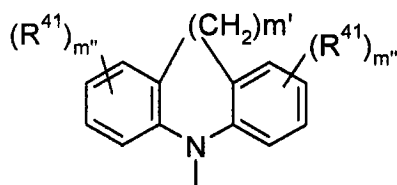
[0102] R³、R⁸、R^{3'}和 R^{8'}相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被 G 取代的 C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₁₈链烯基、C₁-C₁₈烷氧基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基、CN、或 -NR²⁵R²⁶；

[0103] R⁴、R⁷、R^{4'}和 R^{7'}相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被 G 取代的 C₂-C₂₀杂芳基、C₂-C₁₈链烯基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基、CN、或 -NR²⁵R²⁶；

[0104] R⁵、R⁶、R^{5'}和 R^{6'}为 H，

[0105] R²⁵和 R²⁶相互独立地为 C₆-C₁₈芳基；被 C₁-C₁₈链烷基或 C₁-C₁₈烷氧基取代的 C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈链烷基；或被 -O- 插入的 C₁-C₁₈链烷基；或

[0106] R²⁵和 R²⁶与它们键合的氮原子一起形成杂芳族环体系



; m'' 、 m' 和 R^{41} 如下定义：

[0107] E 为 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25'}R^{26'}$ ； $-CN$ ；或 F；G 为 E、 CF_3 、 C_1-C_{18} 链烷基或 C_2-C_{18} 链烯基，

[0108] M 为 Pd、Rh 或 Re，尤其是 Pt 或 Ir，

[0109] L 为二齿配体，

[0110] 若 M 为 Pd 或 Pt，则 m 为 0 或 1，且 n 为 1 或 2，

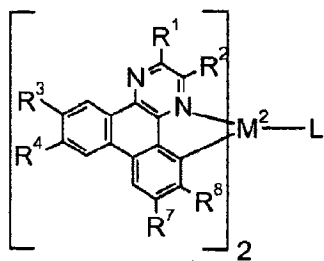
[0111] 若 M 为 Rh、Ir 或 Re，则 m 为 0、1 或 2，且 n 为 1、2 或 3，且

[0112] R^{29} ； R^{29} ； $R^{25'}$ 和 $R^{26'}$ 如权利要求 1 中定义，

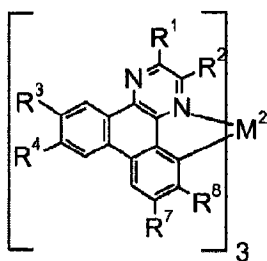
[0113] 条件是 R^3 、 R^8 、 R^4 和 R^7 中的至少一个不同于 H。更优选地， R^3 和 R^8 、或 R^4 和 R^7 不同于 H，最优选地， R^4 和 R^7 不同于 H。

[0114] 在优选实施方案中，本发明涉及具有下述结构 (Va)、(Vb)、(Vc)、(VIa)、(VIb) 或 (VIc) 的化合物：

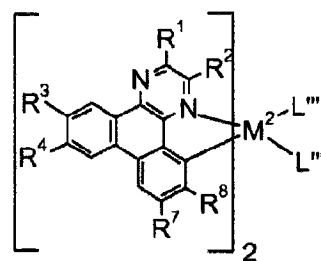
[0115]



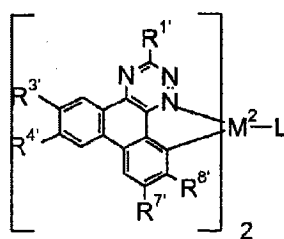
(Va),



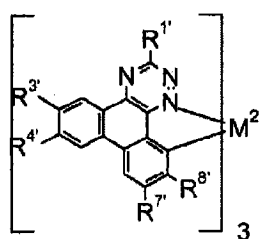
(Vb),



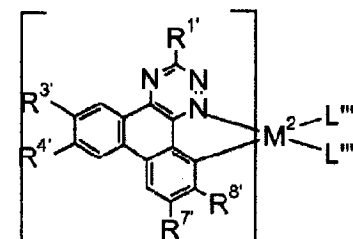
(Vc),



(VIa),



(VIb) 或



(VIc)

[0116] 其中：

[0117] R^1 、 $R^{1'}$ 和 R^2 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 链烷基、可任选地被一至三个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、或 CN，

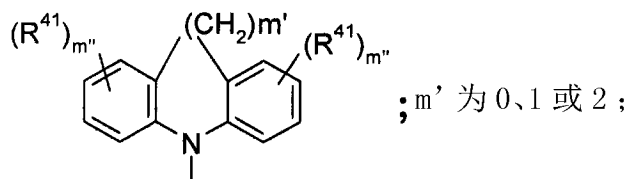
[0118] R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ 和 $R^{8'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1-C_{18} 链烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0119] R^4 、 R^7 、 $R^{4'}$ 和 $R^{7'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1-C_{18} 链烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN、 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0120] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 链烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18}

芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基；或

[0121] R^{25} 和 R^{26} 与它们键合的氮原子一起形成杂芳族环体系



[0122] m'' 每次出现时可相同或不同且为 0、1、2 或 3, 尤其是 0、1 或 2, 非常尤其是 0 或 1 ;

[0123] R^{41} 每次出现时可相同或不同, 且为 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 C_1 - C_{25} 链烷基、 C_4 - C_{18} 环烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可由 NR^{45} 、-O-、-S- 或 $-C(=O)-O-$ 替代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可由 F 替代, C_6 - C_{24} 芳基或 C_6 - C_{24} 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可由 O、S 或 N 替代, 和 / 或其可被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 或

[0124] 两个或更多个基团 R^{41} 形成环体系 ;

[0125] R^{45} 为 H、 C_1 - C_{25} 链烷基、 C_4 - C_{18} 环烷基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可由 $NR^{45'}$ 、-O-、-S-、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 替代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可由 F 替代, C_6 - C_{24} 芳基或 C_6 - C_{24} 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可由 O、S 或 N 替代, 和 / 或其可被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 且

[0126] $R^{45'}$ 为 H、 C_1 - C_{25} 链烷基或 C_4 - C_{18} 环烷基,

[0127] E 为 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25'}R^{26'}$; $-CN$; 或 F ; G 为 E、 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_2 - C_{18} 链烯基,

[0128] R^{29} ; $R^{29'}$; $R^{25'}$ 和 $R^{26'}$ 如权利要求 1 中定义,

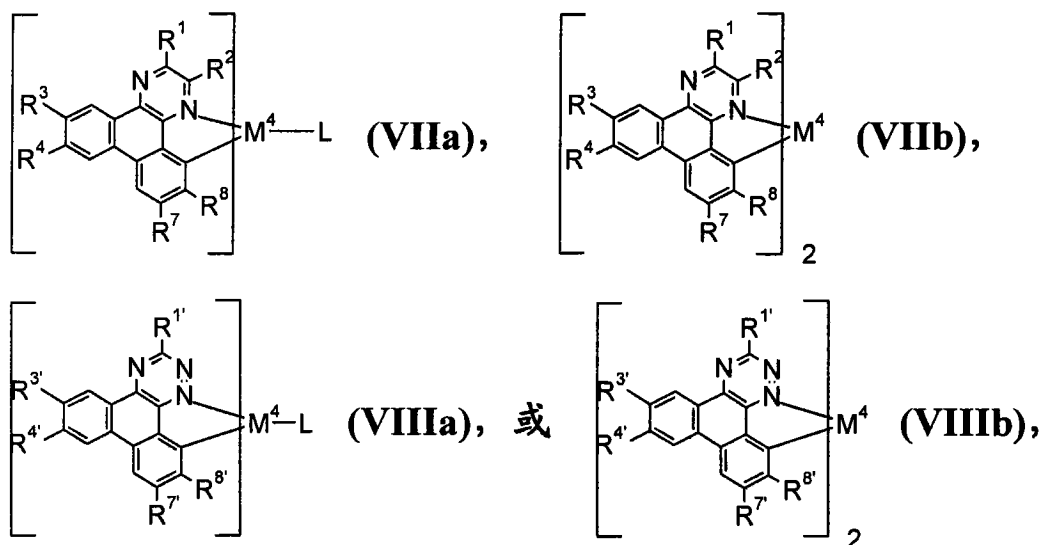
[0129] M^2 为 Pd 或 Re, 尤其是 Ir,

[0130] L 为二齿配体,

[0131] L''' 为单齿配体, 或

[0132] 权利要求 1 的化合物, 其具有下述结构 (VIIa)、(VIIb)、(VIIIa) 或 (VIIIb) :

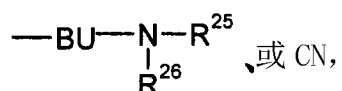
[0133]



[0134] 其中 M^4 为 Pd 或 Pt, 且 L、 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 如上定义。

[0135] R^2 为 H,

[0136] R^1 和 $R^{1'}$ 为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、可任选地被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、

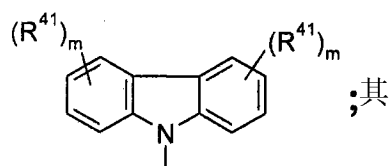


[0137] R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ 和 $R^{8'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{24} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基； C_1 - C_{18} 烷氧基；或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基；或 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ；

[0138] R^4 、 R^7 、 $R^{4'}$ 和 $R^{7'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{24} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基，被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基； C_1 - C_{18} 烷氧基；或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基；或 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ；

[0139] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基；或

[0140] R^{25} 和 R^{26} 与它们键合的氮原子一起形成杂芳族环体系



中 G、 R^{41} 和 m 如上定义；

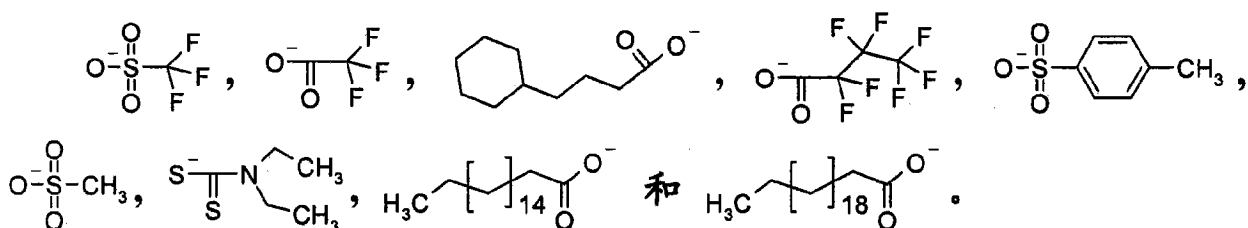
[0141] M^4 为 Pd, 尤其是 Pt,

[0142] M^2 为 Ir, 且

[0143] L 为二齿配体。

[0144] 单齿配体优选是单阴离子的。这种配体可具有 O 或 S 作为配位原子, 配位基团如醇根、羧酸根、硫代羧酸根、二硫代羧酸根、磺酸根、硫醇根、氨基甲酸根、二硫代氨基甲酸根、硫卡巴脲阴离子、磺酰胺阴离子等。在一些情况下, 例如 β -烯醇化物的配体可充当单齿配体。单齿配体也可作为配位阴离子, 例如卤离子、硝酸根、硫酸根、六卤代锑酸根等。适合的单齿配体如下所示：

[0145]

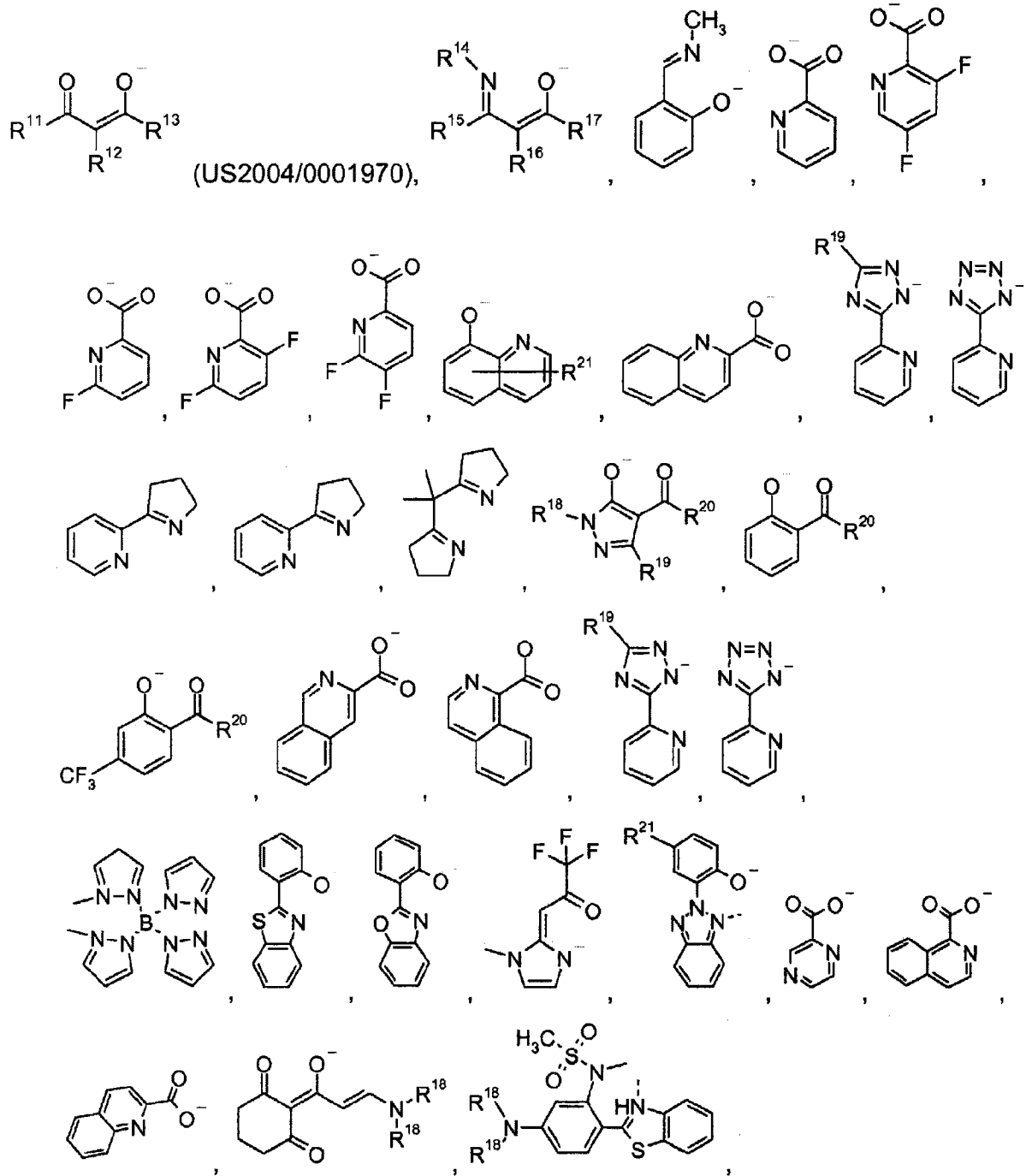


[0146] 单齿配体通常为市售的。

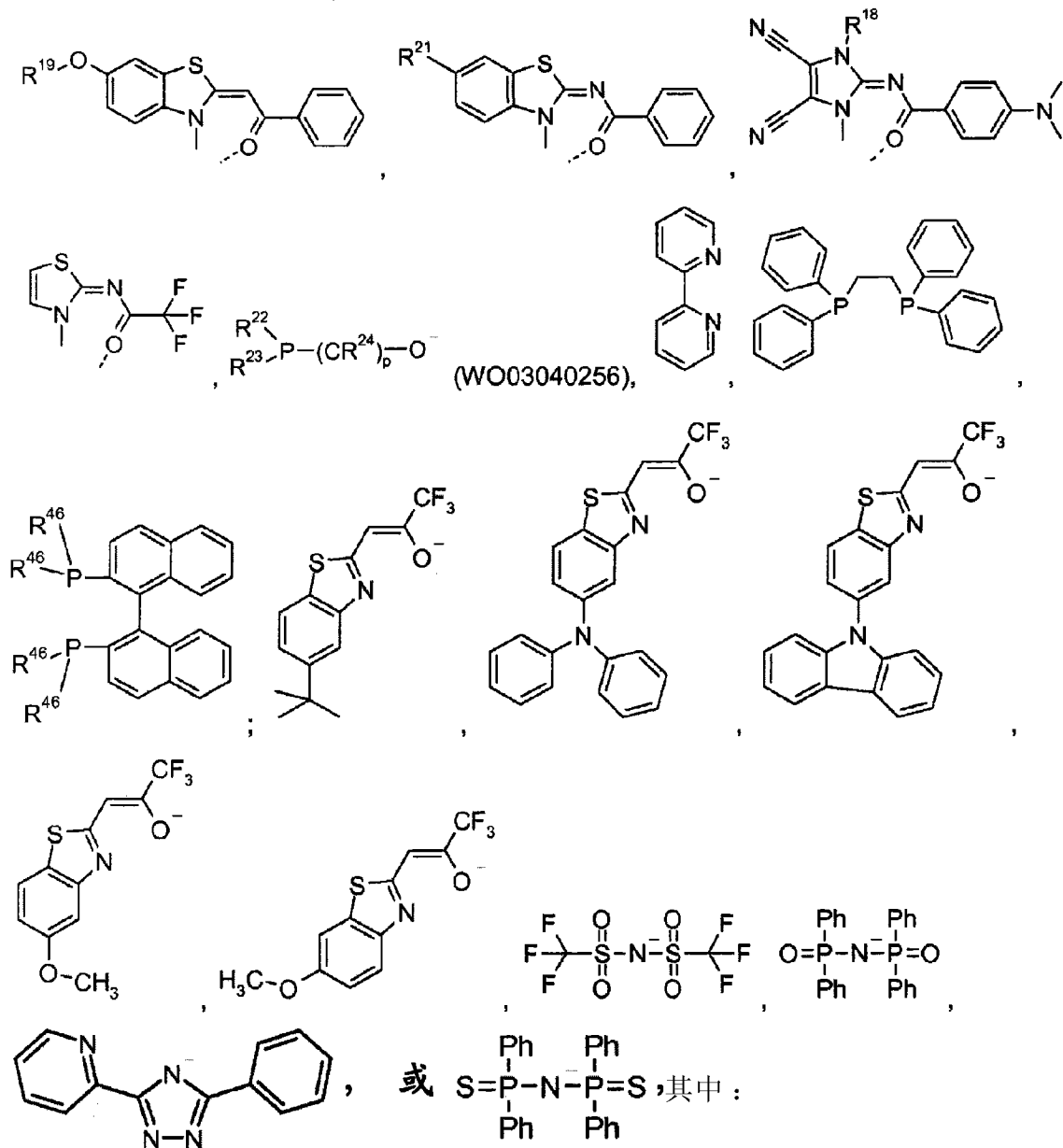
[0147] 在本发明优选的实施方案中, 配体为 (单阴离子) 二齿配体。通常, 这些配体具有 N、O、P 或 S 作为配位原子, 且当与铈配位时形成 5 元或 6 元环。适合的配位基团的包括氨基、亚氨基、酰胺基、醇根、羧酸根、膦基、硫醇根等。这些配体的合适的母体化合物包括 β -二羰基 (β -烯醇化物配体) 和它们的 N 和 S 类似物；氨基羧酸 (氨基羧酸根配体)；吡啶羧酸 (亚氨基羧酸根配体)；水杨酸衍生物 (水杨酸根配体)；羟基喹啉 (羟基喹啉根合配体) 和它们的 S 类似物；和二芳基膦基链烷醇 (二芳基膦基醇根配体)。

[0148] 这种二齿配体 L 的实例为：

[0149]



[0150]



[0151] R^{11} 和 R^{15} 相互独立地为氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基或 C_1-C_8 全氟链烷基,

[0152] R^{12} 和 R^{16} 相互独立地为氢、 C_6-C_{18} 芳基或 C_1-C_8 烷基,且

[0153] R^{13} 和 R^{17} 相互独立地为氢、 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、 C_2-C_{10} 杂芳基、 C_1-C_8 全氟链烷基或 C_1-C_8 环烷基,且

[0154] R^{14} 为 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{10} 芳基或 C_7-C_{11} 芳烷基,

[0155] R^{18} 为 C_6-C_{10} 芳基,

[0156] R^{19} 为 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 全氟链烷基,

[0157] R^{20} 为 C_1-C_8 烷基或 C_6-C_{10} 芳基,

[0158] R^{21} 为氢、 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基,其可部分或完全被氟化,

[0159] R^{22} 和 R^{23} 相互独立地为 $C_q(H+F)_{2q+1}$ 或 $C_6(H+F)_5$, R^{24} 每次出现时可相同或不同,且选自H或 $C_q(H+F)_{2q+1}$,

[0160] q 为1-24的整数, p 为2或3,且

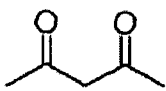
[0161] R^{46} 为 C_1-C_8 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或由 C_1-C_8 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。适合的膦基醇根

配体 $\begin{matrix} R^{22} \\ | \\ R^{23}-P-(CR^{24})_p-O^- \end{matrix}$ (W003040256) 的实例如下所示：

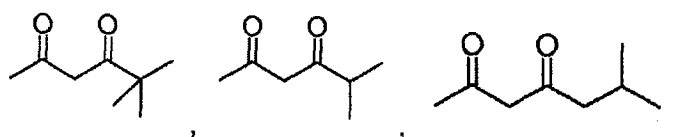
[0162] 3-(二苯基膦基)-1-氧基丙烷 [dpp0]

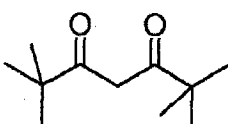
[0163] 1,1-双(三氟甲基)-2-(二苯基膦基)-乙醇盐 [tfmdpe0]。

[0164] 衍生出配体 L 的特别适合化合物 HL $R^{11}-C(=O)-C(R^{12})-C(=O)-R^{13}$ 的实例包括：

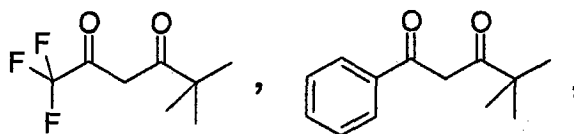
[0165]  (2,4-戊二酮合 [acac]),

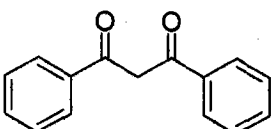
[0166]

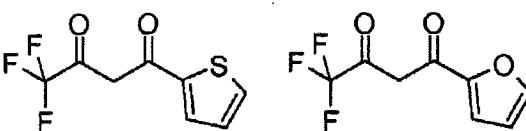


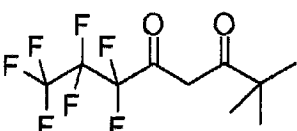
[0167]  (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合 [TMH]),

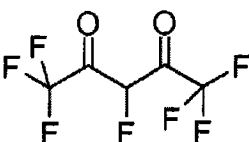
[0168]

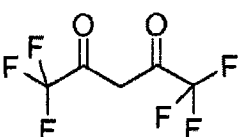


[0169]  (1,3-二苯基-1,3-丙二酮合 [DI]),

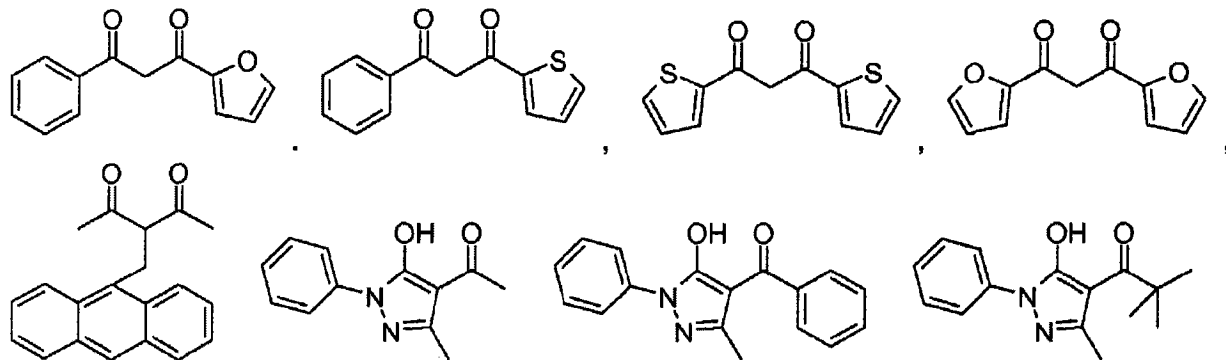
[0170]  (4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮合 [TTFA]),

[0171]  (7,7-二甲基-1,1,1,2,2,3,3-七氟-4,6-辛二酮合 [FOD]),

[0172]  (1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮合 [F7acac]),

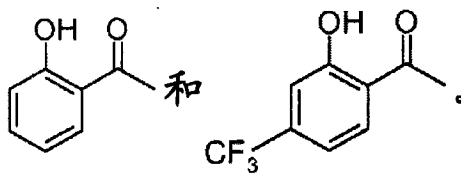
[0173]  (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮合 [F6acac]),

[0174]



[0175] (1- 苯基 -3- 甲基 -4- 异丁酰基 - 吡啶啉合 [FMBP]),

[0176]

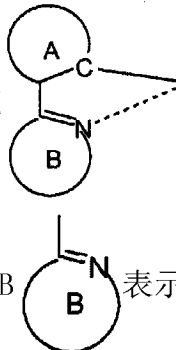


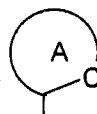
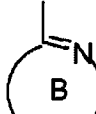
[0177] 羟基喹啉母体化合物 HL 可以被基团（例如，可部分或完全被氟化的烷基或烷氧基）取代。这些化合物通常为市售的。适合的羟基喹啉合配体 L 包括：

[0178] 8- 羟基喹啉合 [8hq]

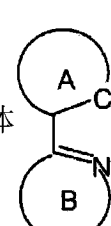
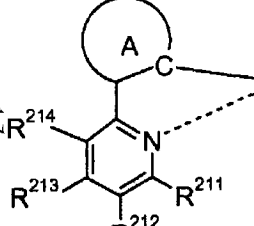
[0179] 2- 甲基 -8- 羟基喹啉合 [Me-8hq]

[0180] 10- 羟基苯并喹啉合 [10-hbp]

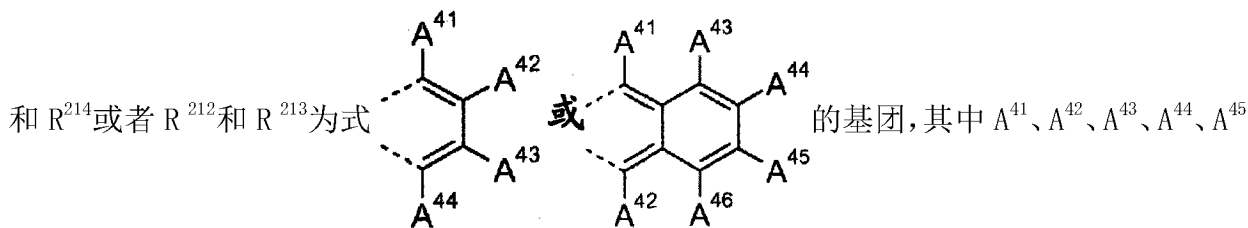
[0181] 在本发明的另一实施方案中，二齿配体 L 为式  的配体，其中环

A  表示可任选地含有杂原子的任选被取代的芳基，环 B  表示任选被取代的含氮芳基，其可任选含其它杂原子，或环 A 可与结合在环 A 上的环 B 形成环。

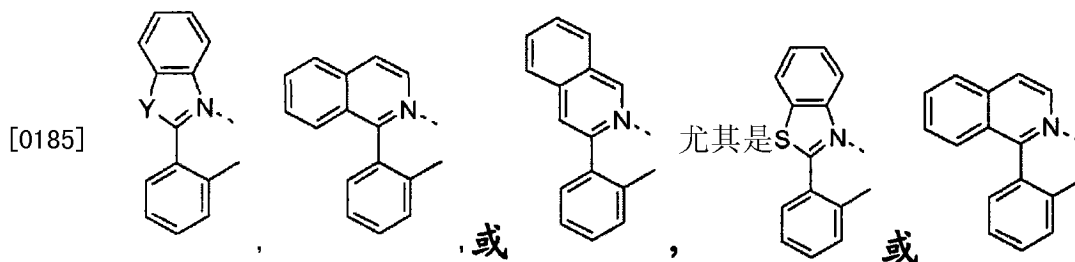
[0182] 优选的环 A 包括苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、呋喃基、取代的呋喃基、苯并呋喃基、取代的苯并呋喃基、噻吩基、取代的噻吩基、苯酚噻吩基、取代的苯并噻吩基等。所述取代的苯基、取代的萘基、取代的呋喃基、取代的苯并呋喃基、取代的噻吩基和取代的苯并噻吩基上的取代基包括 C₁-C₂₄烷基、C₂-C₂₄链烯基、C₂-C₂₄炔基、芳基、杂芳基、C₁-C₂₄烷氧基、C₁-C₂₄烷硫基、氰基、C₂-C₂₄酰基、C₁-C₂₄烷氧基羰基、硝基、卤原子、亚烷基二氧基等。

[0183] 在所述实施方案中，二齿配体  优选为式  的基团，

其中 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 和 R^{214} 相互独立地为氢、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_{24} 链烯基、 C_2 - C_{24} 炔基、芳基、杂芳基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_1 - C_{24} 烷硫基、氰基、酰基、烷氧基羰基、硝基，或卤原子；环 A 表示任选被取代的芳基或杂芳基；或环 A 可与结合在环 A 上的吡啶基形成环； R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 和 R^{214} 表示的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷硫基、酰基和烷氧基羰基可以被取代，或 R^{213}

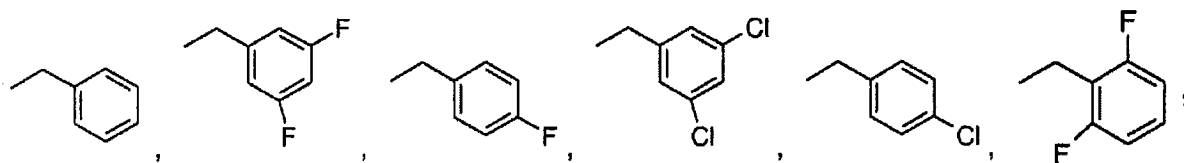


[0184] 优选类别的这种二齿配体 L 的实例为下式的化合物：

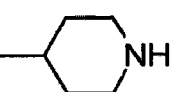



[0186] 其中 Y 为 S、O、 NR^{200} ，其中 R^{200} 为 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基，尤其是苯基， $-(CH_2)_r-Ar$ ，其中 Ar 为任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基，尤其是

[0187]

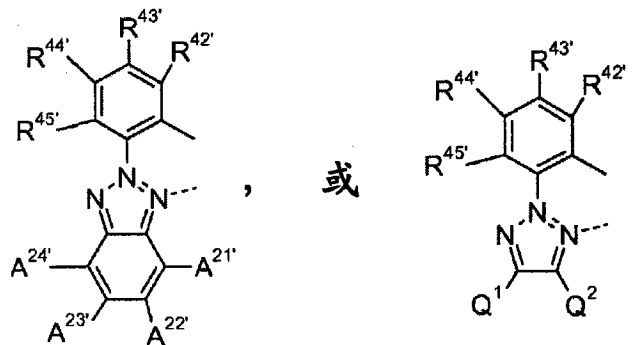


基团 $-(CH_2)_r X^{20}$ ，其中 r' 为 1-5 的整数， X^{20} 为卤素，尤其是 F 或 Cl；羟基、氰基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基、二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基、氨基或氰基；基团 $-(CH_2)_r OC(O)(CH_2)_r CH_3$ ，其中 r 为 1 或 2，且 r''

为 0 或 1；、 $-NH-Ph$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 $CH_2-O-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$ ，或 

[0188] 另一优选类别的配体 L 描述于 W006/000544 中，其中可根据本发明有利地使用下述配体：

[0189]



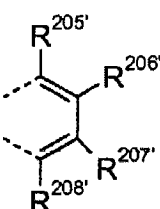
[0190] 其中：

[0191] Q^1 和 Q^2 相互独立地为氢、 C_1 - C_{24} 烷基或 C_6 - C_{18} 芳基, $A^{21'}$ 为氢,

[0192] $A^{22'}$ 为氢或 C_6 - C_{10} 芳基,

[0193] $A^{23'}$ 为氢或 C_6 - C_{10} 芳基,

[0194] $A^{24'}$ 为氢,或

[0195] $A^{23'}$ 和 $A^{24'}$ 、或 $A^{23'}$ 和 $A^{24'}$ 一起形成基团  ,其中 $A^{205'}$ 、 $A^{206'}$ 、 $A^{207'}$ 和 $A^{208'}$ 相

互独立地 H 或 C_1 - C_8 烷基,

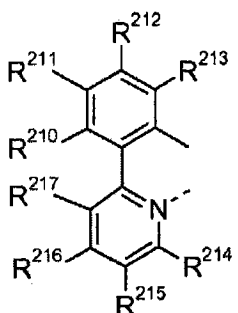
[0196] $A^{42'}$ 为 H、F、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟链烷基,

[0197] $A^{43'}$ 为 H、F、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_4 全氟链烷基或 C_6 - C_{10} 芳基,

[0198] $A^{44'}$ 为 H、F、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟链烷基,且

[0199] $A^{45'}$ 为 H、F、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_4 全氟链烷基。

[0200] 另一类优选的二齿配体 L 为下式的化合物:

[0201]  ,其中: R^{214} 为氢、卤素,尤其是 F 或 Cl ; C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟链烷

基、 C_1 - C_4 烷氧基,或任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,

[0202] R^{215} 为氢、卤素,尤其是 F 或 Cl ; C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 全氟链烷基,任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,或任选被取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基,尤其是 C_6F_5 ,

[0203] R^{216} 为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟链烷基、任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,或任选被取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基,尤其是 C_6F_5 ,

[0204] R^{217} 为氢、卤素,尤其是 F 或 Cl ;硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 全氟链烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,

[0205] R^{210} 为氢,

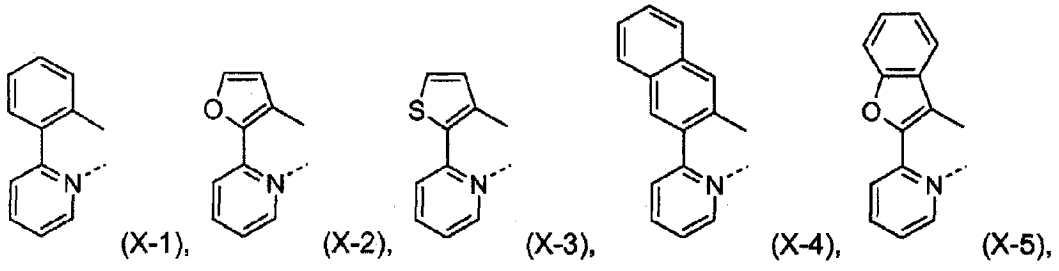
[0206] R^{211} 为氢、卤素,尤其是 F 或 Cl ;硝基,氰基, C_1 - C_4 烷基, C_1 - C_4 烷氧基, C_2 - C_4 链烯基, C_1 - C_4 全氟链烷基,-O- C_1 - C_4 全氟链烷基,三(C_1 - C_4 烷基)甲硅烷基,尤其是三(甲基)甲硅烷基,任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,或任选被取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基,尤其是 C_6F_5 ,

[0207] R^{212} 为氢、卤素,尤其是 F 或 Cl ;硝基,羟基,巯基,氨基, C_1 - C_4 烷基, C_2 - C_4 链烯基, C_1 - C_4 全氟链烷基, C_1 - C_4 烷氧基,-O- C_1 - C_4 全氟链烷基,-S- C_1 - C_4 烷基,三(C_1 - C_4 烷基)硅氧烷基,任选被取代的-O- C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯氧基、环己基,任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基,或任选被取代的 C_6 - C_{10} 全氟芳基,尤其是 C_6F_5 ,且

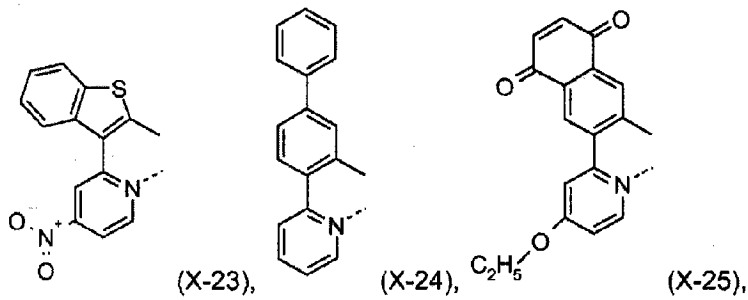
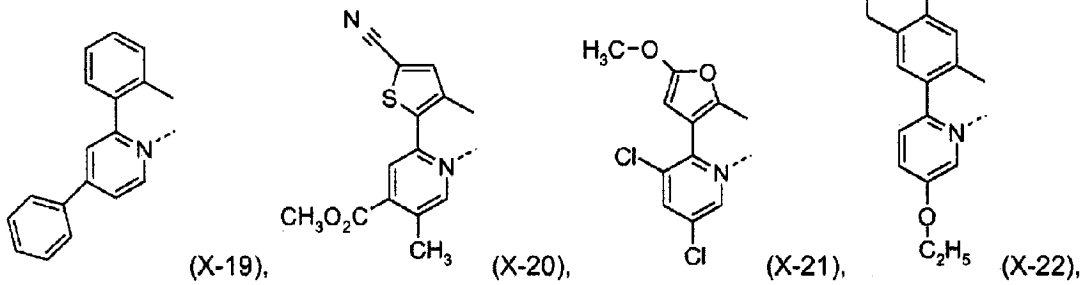
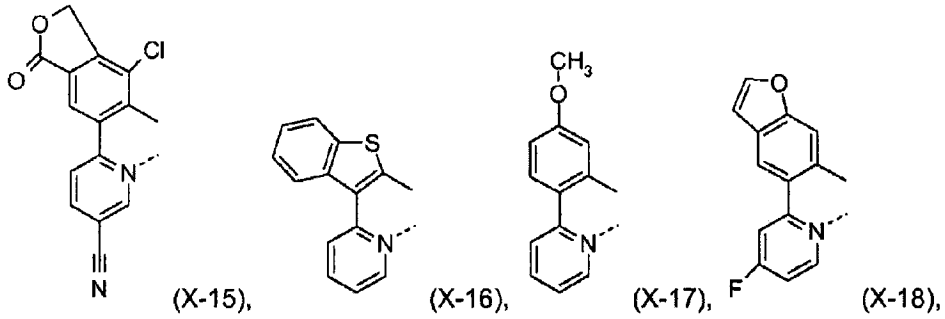
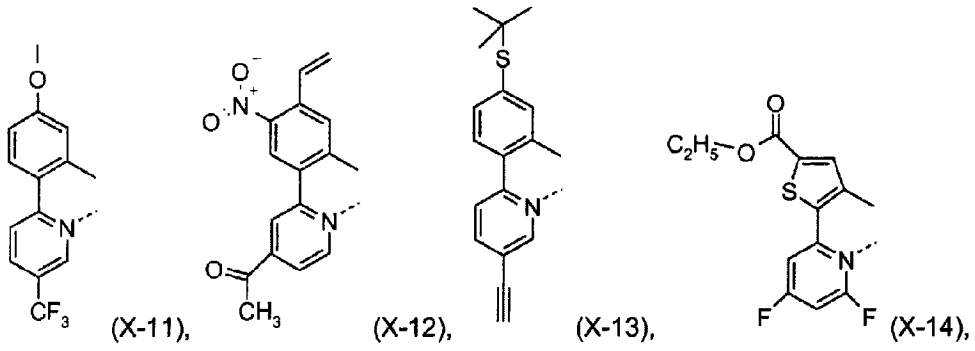
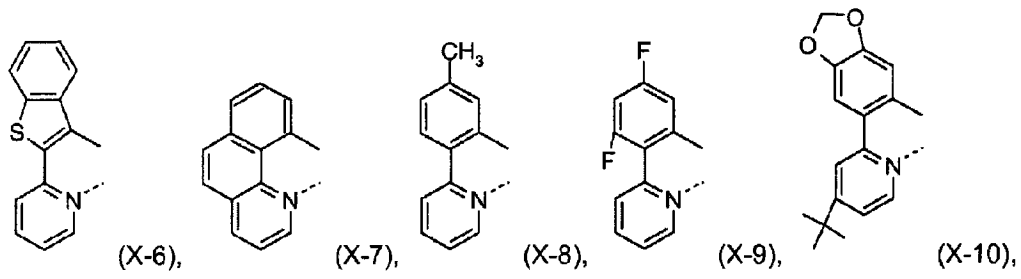
[0208] R^{213} 为氢、硝基、氰基、 C_1 - C_4 烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 C_1 - C_4 全氟链烷基、-O- C_1 - C_4 全氟链烷基、三(C_1 - C_4 烷基)甲硅烷基或任选被取代的 C_6 - C_{10} 芳基,尤其是苯基。

[0209] 二齿配体的具体实例为下述化合物(X-1)-(X-57):

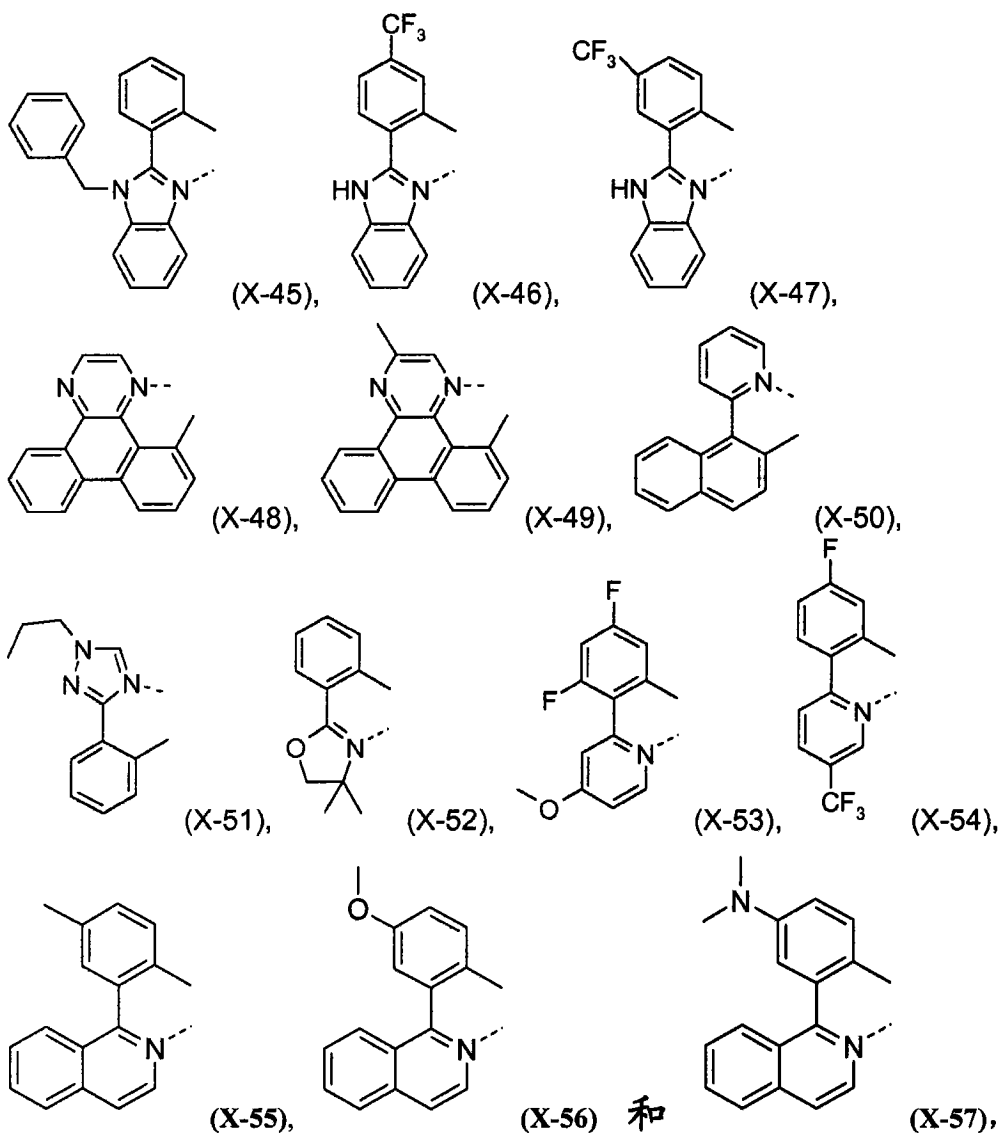
[0210]



[0211]

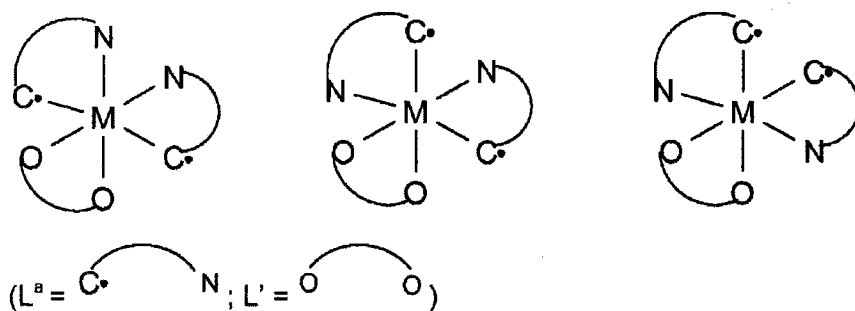


[0212]



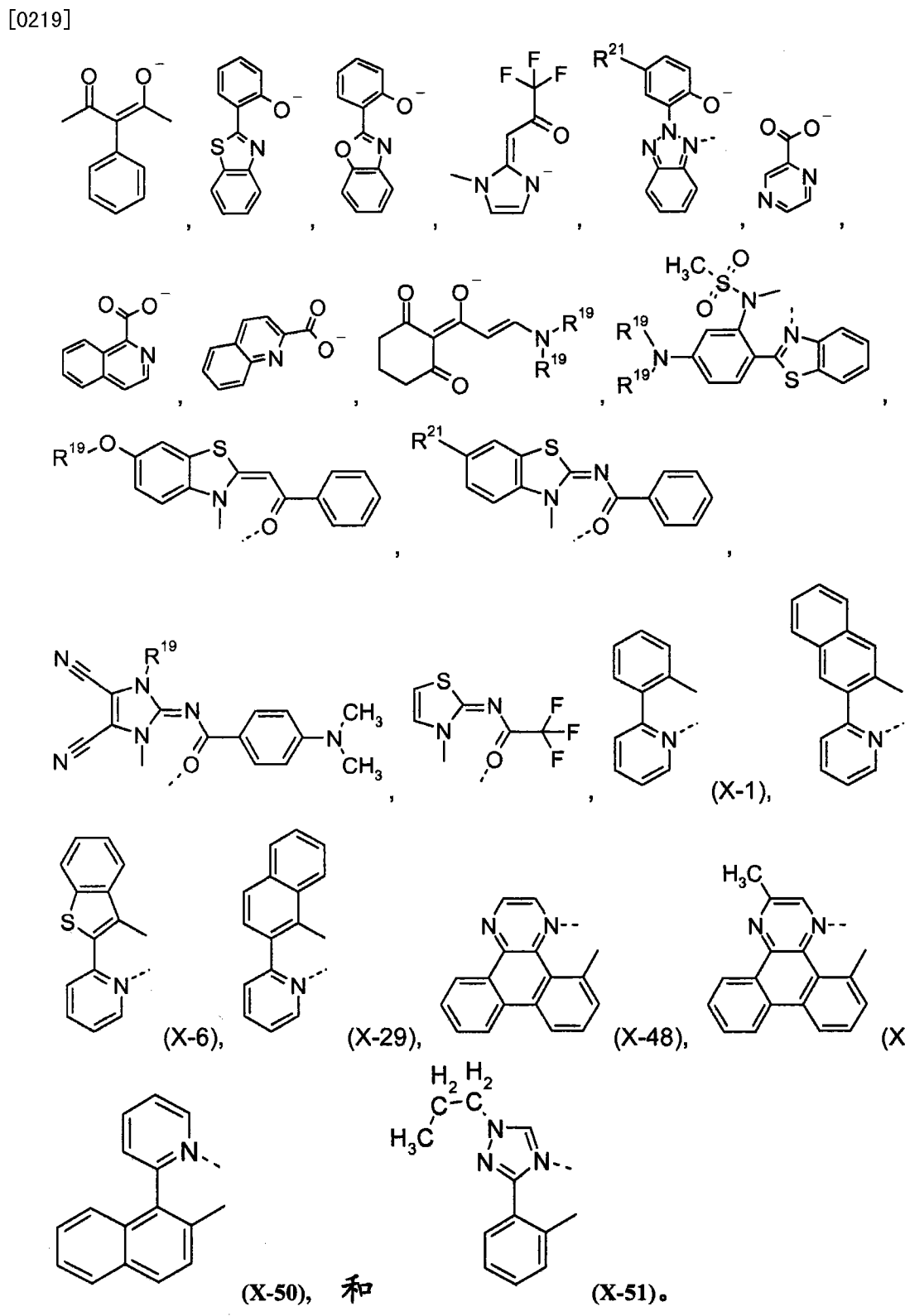
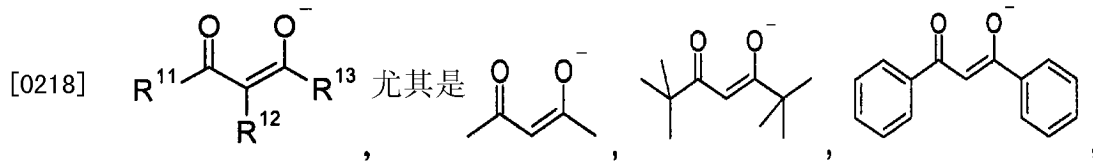
[0214] 在是金属络合物 $(L^a)_2IrL'$ 的情况下可存在三种异构体。

[0215]



[0216] 在一些情况下,得到异构体的混合物。通常可在不分离各个异构体的情况下使用混合物。可通过常规方法分离异构体,如 A. B. Tamayo 等, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7377-7387 所述。

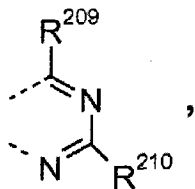
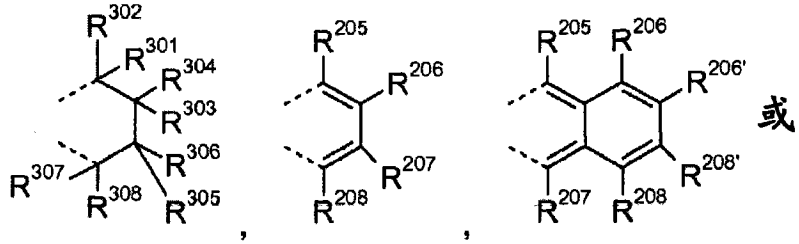
[0217] 目前,最优的配体 L 如下所述:



[0220] 在优选的实施方案中,本发明涉及式 Va 或 Vb 的化合物,其中 M^2 为 Rh 或 Re,尤其是 Ir,

[0221] R^1 和 R^2 相互独立地为H、 C_1-C_{18} 链烷基、可任选地被一至三个 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被G取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被G取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、或CN、或

[0222] R^1 和 R^2 一起形成基团



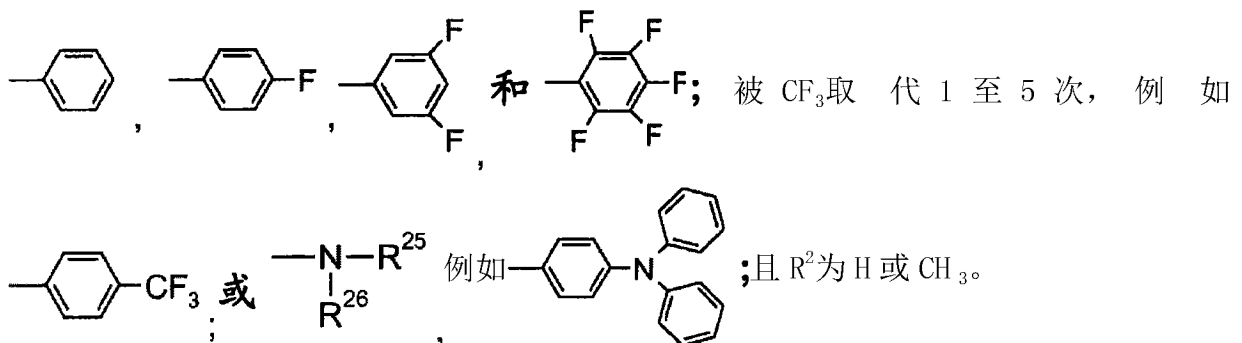
[0223] $R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 相互独立地为H、 C_1-C_{18} 链烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_6-C_{24} 芳基、被 C_1-C_{18} 链烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{24} 芳基； R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} 和 R^{308} 相互独立地为H或 C_1-C_{18} 链烷基， R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ 和 $R^{8'}$ 相互独立地为H、 C_6-C_{24} 芳基、被G取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被G取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被E取代和/或被-O-插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0224] R^4 和 R^7 相互独立地为H、 C_6-C_{24} 芳基、被G取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被G取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、被E取代和/或被-O-插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0225] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 链烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 链烷基；或被-O-插入的 C_1-C_{18} 链烷基；

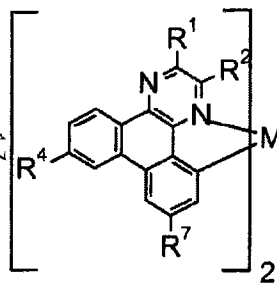
[0226] E为 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ 、F；G为E、 C_1-C_{18} 链烷基或 C_2-C_{18} 链烯基，且L为二齿配体。

[0227] 在特别优选的实施方案中， R^1 为H、 C_1-C_{10} 烷基，可任选地被一至三个 C_1-C_4 烷基取代的环己基，苯基，其中苯基可被F取代1至5次，例如



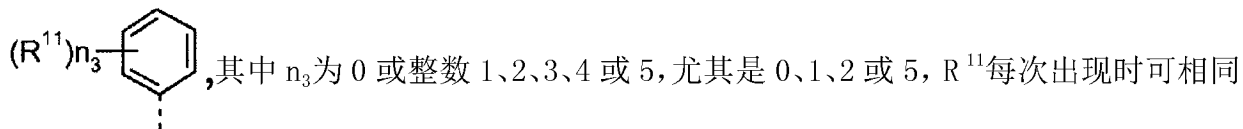
[0228] 在所述实施方案中，更优选的是，其中 R^4 和 R^7 相互独立地为H、 C_6-C_{24} 芳基、被G取代的 C_6-C_{24} 芳基、可被-O-插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 $NR^{25}R^{26}$ 。

[0229] 在所述实施方案中,式



Ir,

[0230] R¹为 H, C₁-C₁₈链烷基,可任选地被一至三个 C₁-C₄烷基取代的环己基,

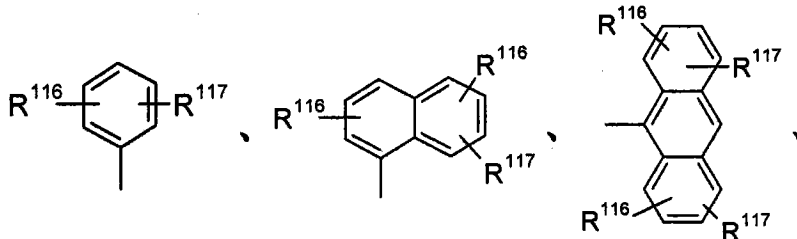


或不同,且为 C₁-C₂₅链烷基、C₁-C₂₅烷氧基、-NR²⁵R²⁶、F 或 CF₃,

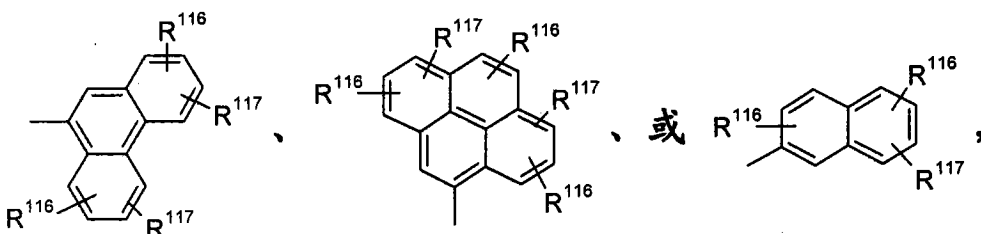
[0231] R²为 H 或 CH₃,

[0232] R⁴和 R⁷相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C₁-C₁₈链烷基、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、可被 -O- 插入的 C₁-C₁₈烷氧基、或 -NR²⁵R²⁶;

[0233] R²⁵和 R²⁶相互独立地为

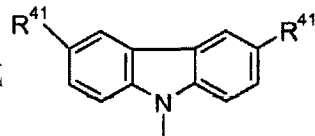


[0234]



[0235] R¹¹⁶和 R¹¹⁷相互独立地为可任选被 -O- 插入的 C₁-C₂₅链烷基,或 C₁-C₂₅烷氧基;

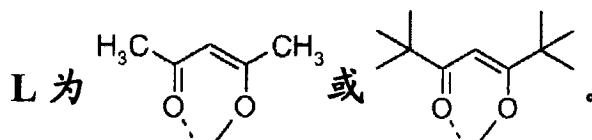
[0236] 或 R²⁵和 R²⁶与它们键合的氮原子一起形成式



的基团, R⁴¹为

H 或 C₁-C₂₅链烷基,且

[0237]

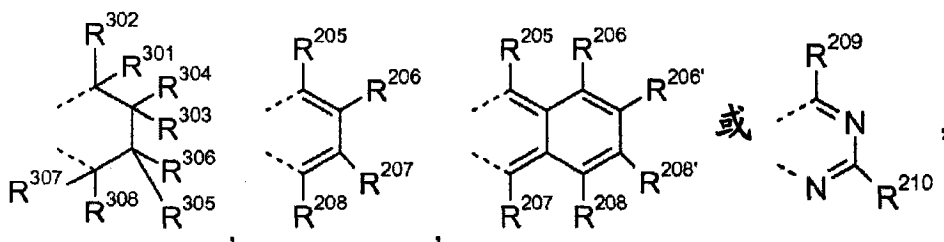


[0238] 在另一优选实施方案中,本发明涉及式 VIIa 或 VIIb 的化合物,其中 M⁴为 Pd,尤其是 Pt,

[0239] R¹和 R²相互独立地为 H、C₁-C₁₈链烷基、可任选地被一至三个 C₁-C₄烷基取代的 C₅-C₁₂环烷基、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀杂芳基、被 G 取代的 C₂-C₂₀杂芳基,

或 CN, 或 R^1 和 R^2 一起形成

[0240]



[0241] $R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 C_6 - C_{24} 芳基、被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{24} 芳基；

[0242] R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} 和 R^{308} 相互独立地为 H 或 C_1 - C_{18} 链烷基，

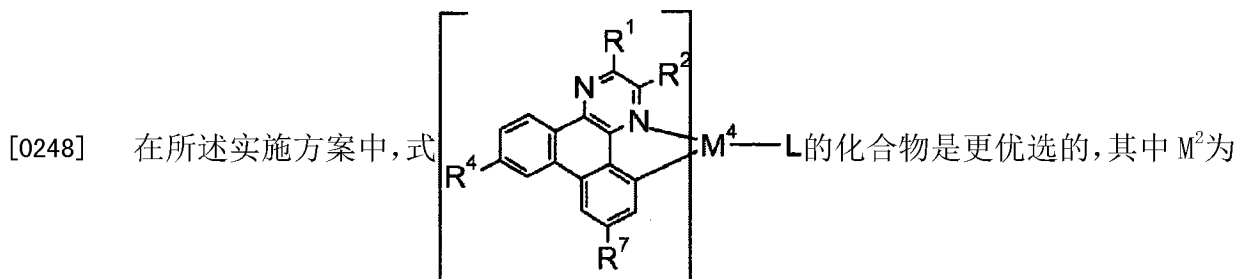
[0243] R^3 、 R^8 、 $R^{3'}$ 和 $R^{8'}$ 相互独立地为 H、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0244] R^4 和 R^7 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 链烯基、被 E 取代和 / 或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

[0245] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 链烷基；或被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基；

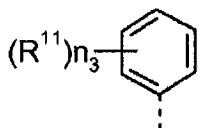
[0246] E 为 $-OR^{29}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25'}R^{26'}$ ；G 为 E、 C_1 - C_{18} 链烷基或 C_2 - C_{18} 链烯基，且 L 为二齿配体。

[0247] 在所述实施方案中，更优选地，其中 R^4 和 R^7 相互独立地为 H、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、可被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$ 。



Pt,

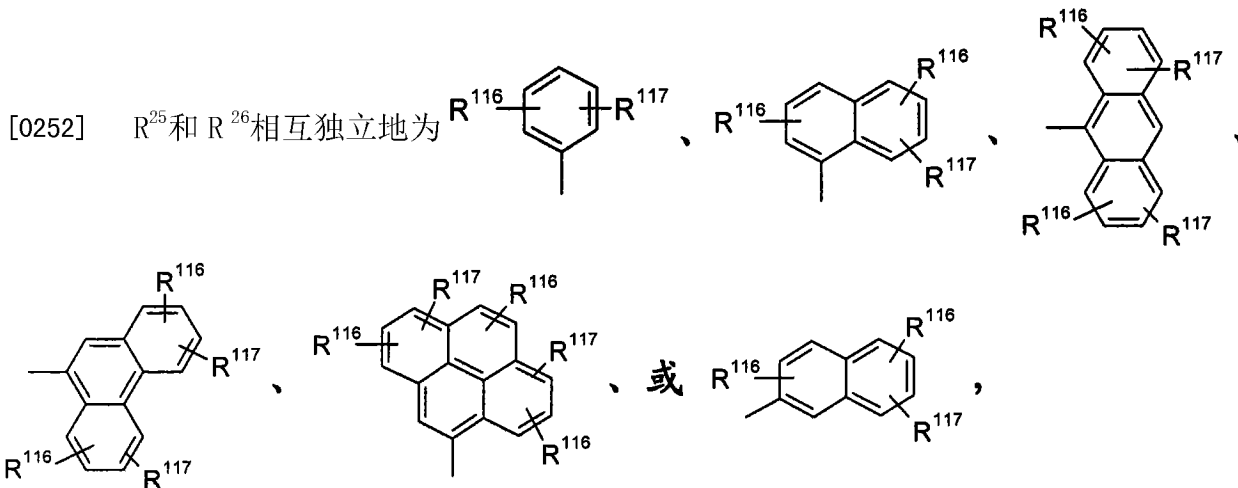
[0249] R^1 为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、可任选地被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的环己基，

，其中 n_3 为 0 或整数 1、2、3、4 或 5，尤其是 0、1、2 或 5， R^{11} 每次出现时可相同

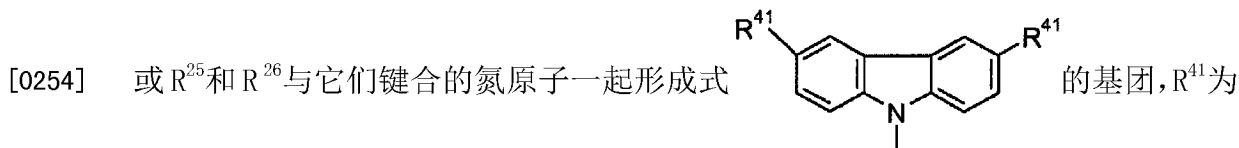
或不同，且为 C_1 - C_{25} 链烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$ 、F 或 CF_3 ，

[0250] R^2 为 H，

[0251] R^4 和 R^7 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1 - C_{18} 链烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、可被 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$ ；

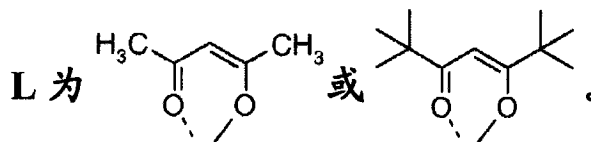


[0253] R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为可任选被 -O- 插入的 C_1-C_{25} 链烷基, 或 C_1-C_{25} 烷氧基;



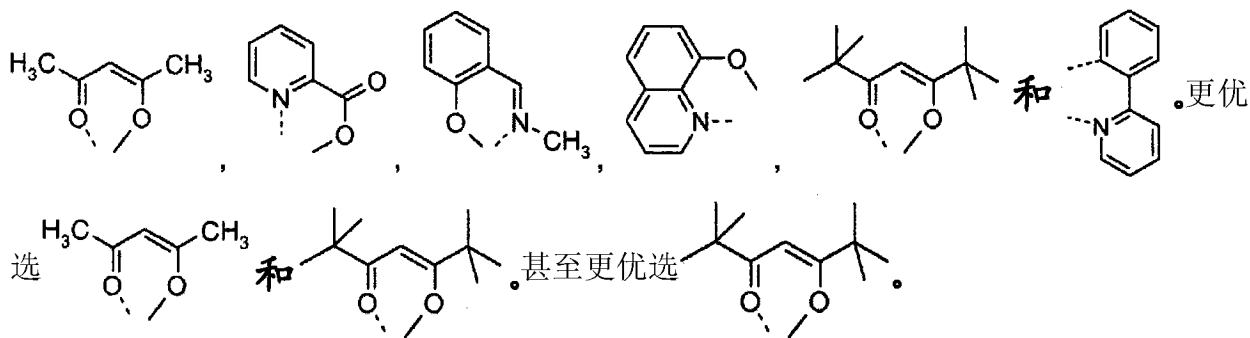
H 或 C_1-C_{25} 链烷基, 且

[0255]



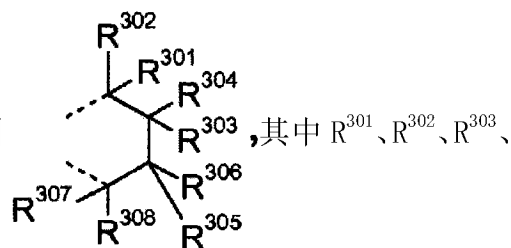
[0256] 上文给出了优选的二齿配体, 其中有利地使用下述配体 L:

[0257]



[0258] 本发明金属络合物优选为非离子的 (不带电荷)。

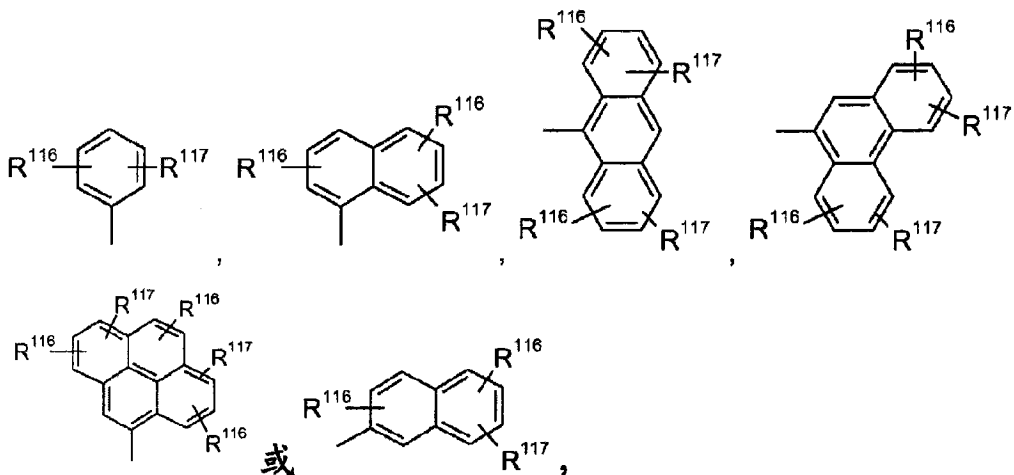
[0259] 如果 R^1 和 R^2 一起形成环, 则它们优选为基团



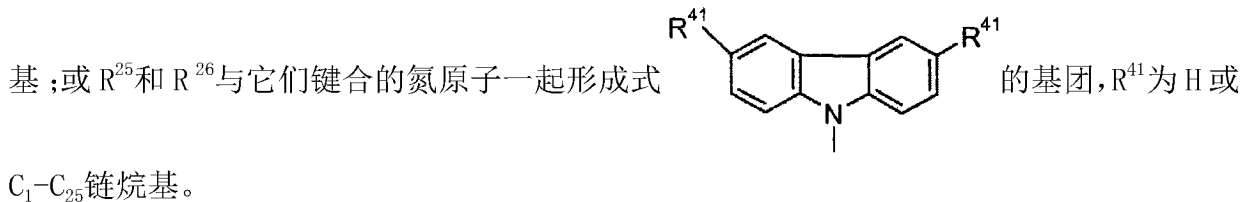
R^{304} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} 和 R^{308} 相互独立地为 H、 C_1-C_8 烷基, 尤其是 H。

[0260] 下述化合物是优选的: 其中取代基 R^1 、 R^4 和 R^7 (尤其是 R^1 、 R^4 或 R^7 ; 或者 R^4 或 R^7) 为具有电荷传输性能、特别是空穴传输性能的官能团。具有空穴传输性能的取代基的实例为 $-NR^{25}R^{26}$, 或被 $-NR^{25}R^{26}$ 取代的 C_6-C_{24} 芳基, 例如苯基、1-萘基或 2-萘基, 其中 R^{25} 和 R^{26} 如

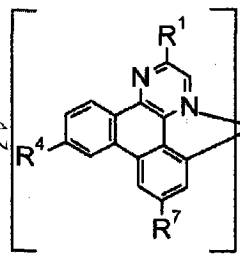
上定义,且优选相互独立地为
[0261]



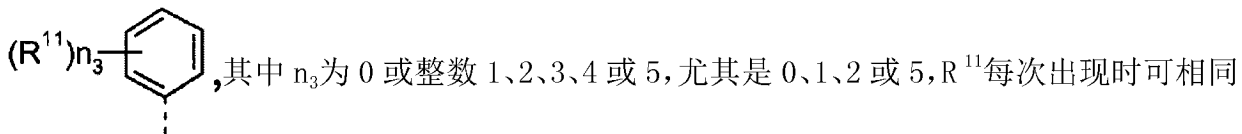
[0262] 其中 R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为可任选被 -O- 插入的 C_1-C_{25} 链烷基, 或 C_1-C_{25} 烷氧基; 或 R^{25} 和 R^{26} 与它们键合的氮原子一起形成式



[0263] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及式

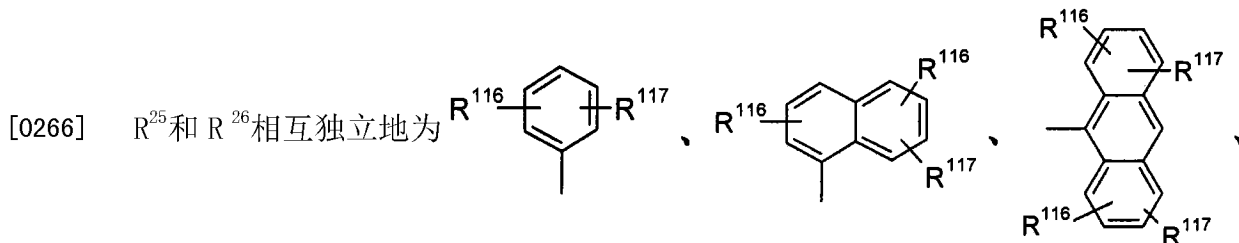


[0264] 其中 M^2 为铱, R^1 为 H, 任选被一至三个 C_1-C_4 烷基取代的环己基, C_1-C_{18} 链烷基,

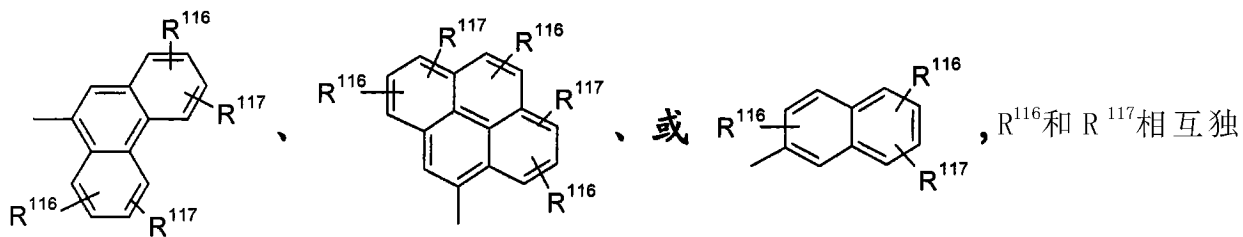


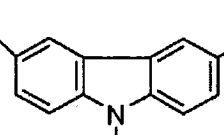
或不同, 且为 C_1-C_{25} 链烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基、 $-NR^{25}R^{26}$ 、F 或 CF_3 ,

[0265] R^4 和 R^7 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 C_1-C_{18} 链烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、可被 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基或 $-NR^{25}R^{26}$;

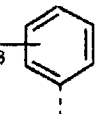


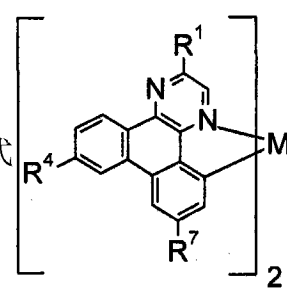
[0266] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为

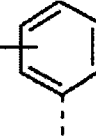



立地为可任选被 -O- 插入的 C₁-C₂₅链烷基, 或 C₁-C₂₅烷氧基; 或 R²⁵和 R²⁶与它们键合的氮原子一起形成式  的基团, R⁴¹为 H 或 C₁-C₂₅链烷基, 且 L 如上定义。

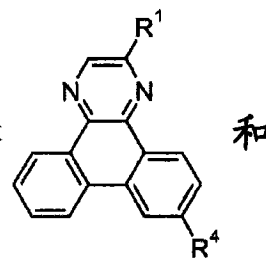
[0267] 在所述实施方案中, 下述化合物是更优选的: 其中 R¹为 H、C₁-C₁₈链烷基,

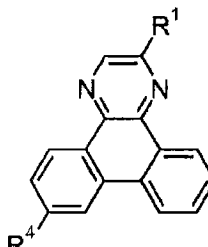
, 且 R⁴和 R⁷相互独立地为 H、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、可被 -O- 插入的 C₁-C₁₈烷氧基, 或 -NR²⁵R²⁶。

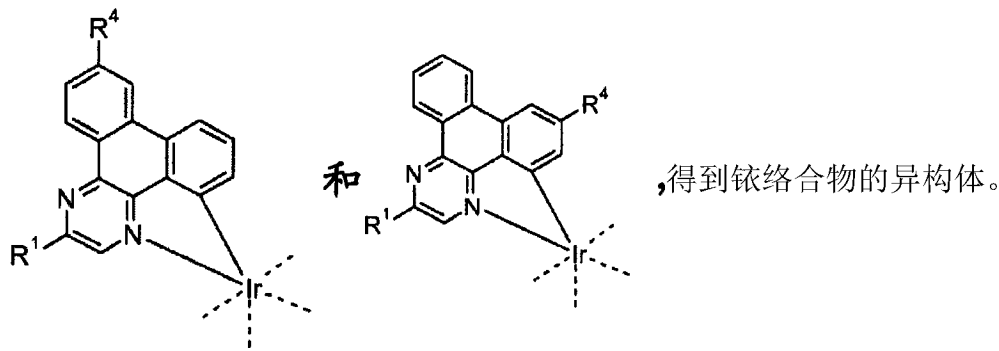
[0268] 在所述实施方案中, 更优选式  的化合物, 其中 R¹为 H、

C₁-C₁₈链烷基, , 且 R⁴和 R⁷相互独立地为被 -NR²⁵R²⁶取代的苯基、1- 萘基或 2- 萘基, 或 -NR²⁵R²⁶。

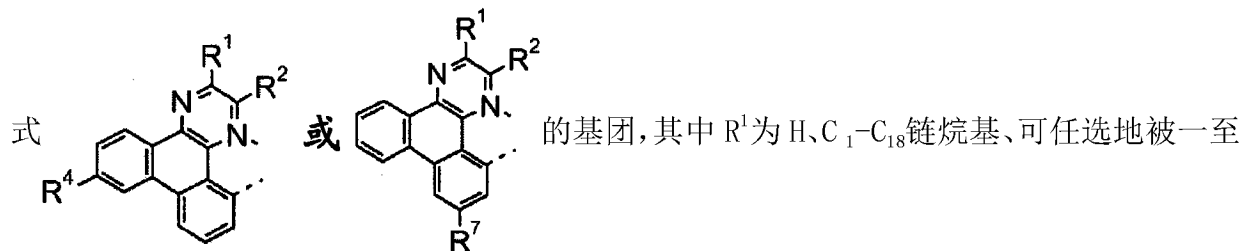
[0269] 如果使用单取代二苯并喹  啉配体的两种异构体

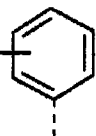


和  的混合物, 其中 R¹例如为 H、CH₃、2- 乙基己基、可任选被一至三个 C₁-C₄烷基取代的环己基, 或苯基, 且 R⁴例如为取代的苯基, 则所述异构体以两种方式与铈络合, 即



[0270] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及式 $\text{LIr}(\text{L}^a)_2$ 或 $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ 的化合物,其中 L^a 为

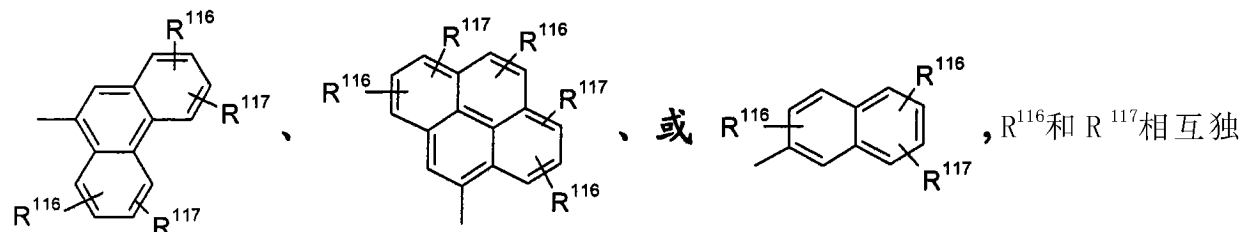
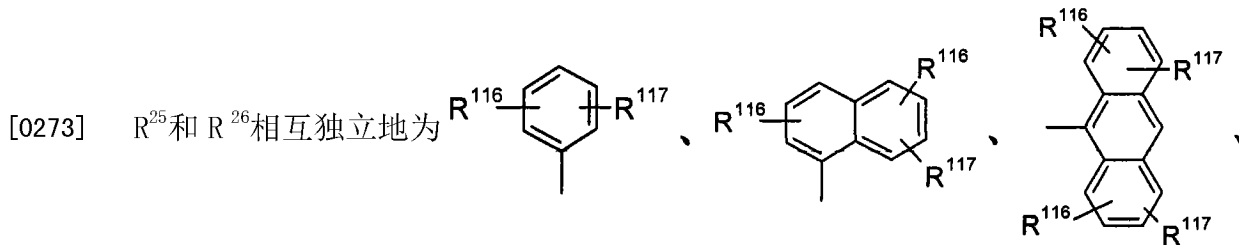


三个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的环己基、 $(\text{R}^{11})_{n_3}$ , 其中 n_3 为 0, 或整数 1、2、3、4 或 5, 尤其是 0、

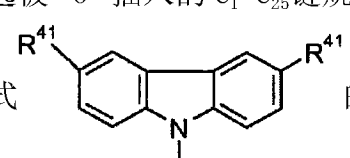
1、2 或 5, R^{11} 每次出现时可相同或不同,且为 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 链烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基、 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、F 或 CF_3 ,

[0271] R^2 为 H 或 CH_3 ,

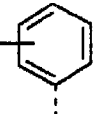
[0272] R^4 和 R^7 相互独立地为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 链烷基、被 E 取代和 / 或被 D 插入的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 链烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、由 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ 取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、可被 -O- 插入的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、或 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$;



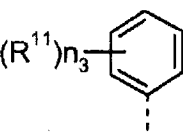
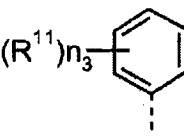
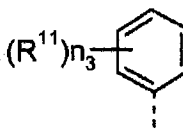
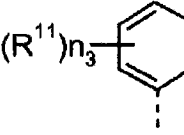
立地为可任选被 -O- 插入的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 链烷基,或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基;或 R^{25} 和 R^{26} 与它们键合的氮原子一起形成式

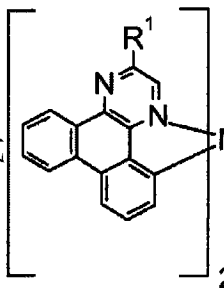


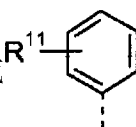
的基团, R^{41} 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 链烷基,且 L 如上定义。在

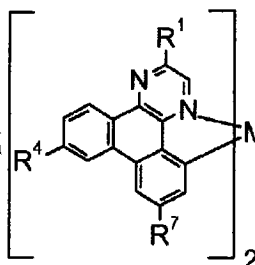
所述实施方案中,配体 L^a 是更优选的,其中 R^1 为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 链烷基、 $(\text{R}^{11})_{n_3}$ , R^2 为 H 或

CH₃, 且 R⁴和 R⁷相互独立地为 H、C₆-C₂₄芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄芳基、可被 -O- 插入的 C₁-C₁₈烷氧基、或 -NR²⁵R²⁶。在所述实施方案中, 配体 L^a是更优选的, 其中 R¹为 C₁-C₁₈链烷基, R²为

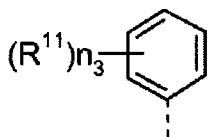
H 或 CH₃, 且 R⁴和 R⁷相互独立地为 ; 或 R¹为 , 且 R⁴和 R⁷相互独立地为 ; 或 R¹为 H、C₁-C₁₈链烷基、, 且 R⁴和 R⁷相互独立地为被 -NR²⁵R²⁶取代的苯基, 或 -NR²⁵R²⁶。在所述实施方案中, 更优选其中 R²为 H 的 L^a。

[0274] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及式  的化合物, 其中 M²

为铱, R¹为 NR²⁵R²⁶, 或 , R¹¹为 NR²⁵R²⁶, R²⁵、R²⁶和 L 如上定义。

[0275] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及式  的化合物,

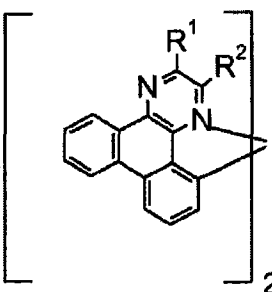
其中 M²为铱, R¹为 H、C₁-C₁₈链烷基、可任选地被一至三个 C₁-C₄烷基取代的环己基,

, 其中 n₃为 0 或整数 1、2、3、4 或 5, 尤其是 0、1、2 或 5, R¹¹每次出现时可相同

或不同, 且为 C₁-C₂₅链烷基、C₁-C₂₅烷氧基、-NR²⁵R²⁶、F 或 CF₃,

[0276] R⁴和 R⁷相互独立地为 SR²⁹, 其中 SR²⁹为 C₁-C₁₈链烷基, 且 R²⁵、R²⁶和 L 如上定义。

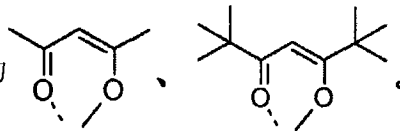
[0277] 本发明不包含其中 R¹为苯基且 R²、R³、R⁴、R⁷和 R⁸为 H 的式 Vb 化合物。

[0278] 在特别优选的实施方案中, 本发明涉及式  的化合物, 其

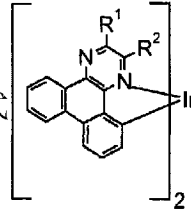
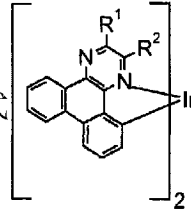
中 R¹为 C₂-C₁₀烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚

基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、可任选地被一至

三个 C₁-C₄烷基取代的环己基, R²为 H 或 CH₃, 且 L 为



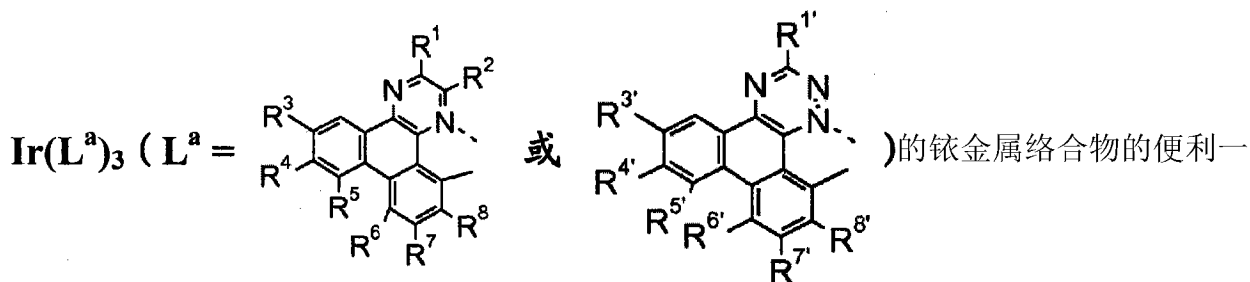
[0279] 在所述实施方案中, 式  的化合物是更优选的, 其中 L 为

 在所述实施方案中, 式  的化合物是更优选的, 其中 R²为 H。

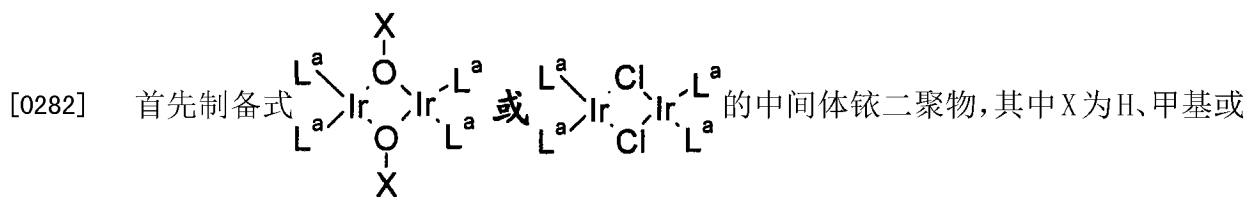
所述化合物可非常好地蒸发, 且特征在于优异的热稳定性和可蒸发性以及高效率。

[0280] 式 Va 的具体化合物的实例为化合物 A1 至 A176、化合物 B-1 至 B-176、C-1 至 C-95、化合物 D-1 至 D-95 和化合物 E-1 至 E-36 (见权利要求 6)。其中特别强调化合物 A-1 至 A-4、A-17 至 A-22、A-35 至 A-40、A-53 至 A-58、A-71 至 A-76、A-89 至 A-94、A-107 至 A-112、A-125 至 A-130、A-143 至 A-151、A-163 至 A-165、A-167 至 A-172 和 A-174 至 A-176; 和 B-1 至 B-4、B-17 至 B-22、B-35 至 B-40、B-53 至 B-58、B-71 至 B-76、B-89 至 B-94、B-107 至 B-112、B-125 至 B-130、B-143 至 B-151、B-156、B-163 至 B-165、B-167 至 B-172 和 B-174 至 B-176; 和 C-1、C-2、C-9 至 C-12、C-19 至 C-21、C-28 至 C-30、C-37 至 C-39、C-46 至 C-48、C-55 至 C-57、C-64 至 C-66、C-70 至 C-79、C-82 至 C-84、C-86 至 C-91 和 C-93 至 C-95; 和 D-1、D-2、D-9 至 D-12、D-19 至 D-21、D-28 至 D-30、D-37 至 D-39、D-46 至 D-48、D-55 至 D-57、D-64 至 D-66、D-70 至 D-84、D-86 至 D-91 和 D-93 至 D-95; 和 E-1 至 E-6、E-10 至 E-15 和 E-28 至 E-33。更优选的化合物为 A-1、A-19、A-37、A-55、A-73、A-91、A-109、A-127、A-143、A-145、A-147、A-149 和 A-151; 和 B-1、B-19、B-37、B-55、B-73、B-91、B-109、B-127、B-143、B-145、B-147、B-149、B-151、B-156、B-163 至 B-165、B-167 至 B-172 和 B-174 至 B-176; 和 C-1、C-10、C-20、C-29、C-37、C-38、C-46、C-47、C-56、C-64、C-65 和 C-73 至 C-79; 和 D-1、D-9、D-10、D-19、D-20、D-28、D-29、D-37、D-38、D-46、D-47、D-55、D-56、D-64、D-65 和 D-73 至 D-95; 和 E-1、E-5、E-6、E-10、E-14、E-15、E-19、E-23、E-24、E-28、E-32 和 E-33。最优选化合物 A-1、B-1、C-1、D-1、C-79、D-79、C-81、D-81、A-151 和 B-151。

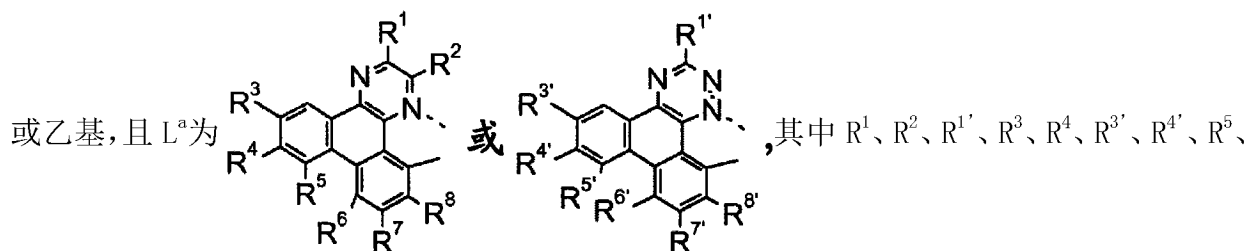
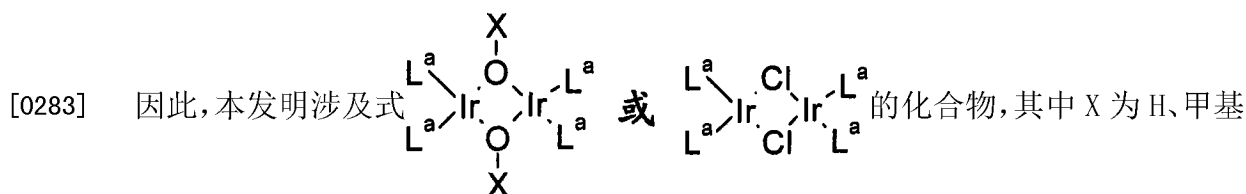
[0281] 本发明金属络合物可根据现有技术中已知的常见方法制备。制备式



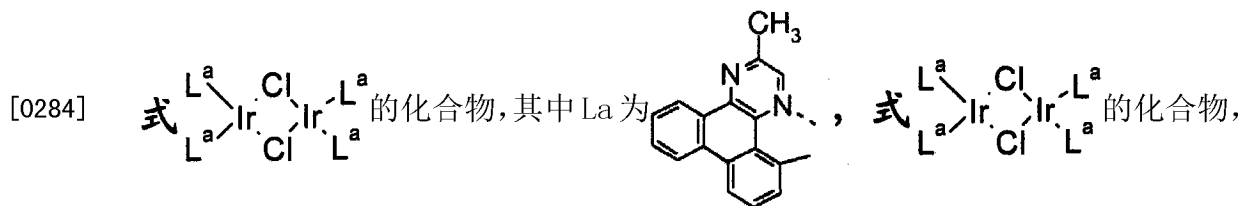
步法包括使市售的三氯化铱水合物与过量 L^aH 在 3 当量三氟乙酸银的存在下和任选在溶剂 (例如卤素基溶剂、醇基溶剂、醚基溶剂、酯基溶剂、酮基溶剂、腈基溶剂和水) 的存在下反应。将三环金属化铱络合物通过常规方法分离并提纯。在一些情况下,得到异构体的混合物。通常可在不分离各个异构体的情况下使用该混合物。式 $\text{Ir}(\text{L}^a)_2\text{L}$ 的铱金属络合物可例如如下制备:

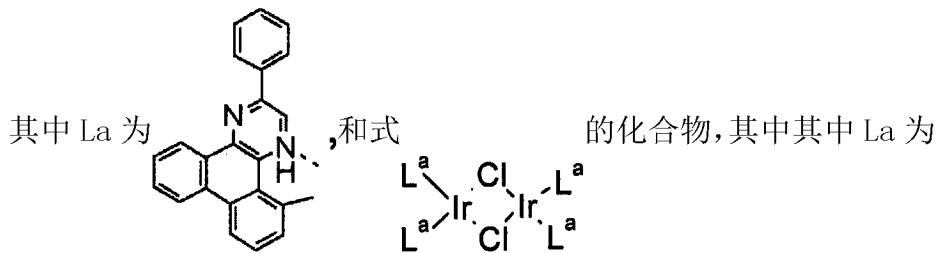


乙基,且 L^a 如上定义,然后加入 HL 。铱二聚物通常可如下制备:首先使三氯化铱水合物与 HL^a 反应并加入 NaX ,和使三氯化铱水合物在适合的溶剂 (例如 2-乙氧基乙醇) 中与 HL^a 反

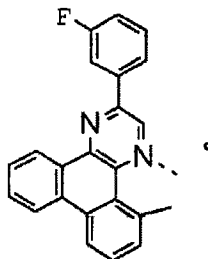


$\text{R}^6, \text{R}^5', \text{R}^6', \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^7'$ 和 R^8' 如上定义,条件是 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^8, \text{R}^4, \text{R}^7, \text{R}^5$ 和 R^6 中至少一个不同于 H,且另一条件是下述化合物除外:





[0285]



[0286] 式 VIIa 或 VIIb 的化合物可例如如 US7166368 的图 7 和 8 所述合成。

[0287] 卤素为氟、氯、溴和碘。

[0288] C₁-C₂₄烷基为支链或直链的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。

[0289] C₁-C₂₄全氟链烷基为支链或直链基团, 例如 -CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-(CF₂)₃CF₃和 -C(CF₃)₃。

[0290] C₁-C₂₄烷氧基为直链或支链的烷氧基基团, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。

[0291] C₂-C₂₄链烯基为直链或支链的烯基, 例如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异戊烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、正-戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

[0292] C₂-C₂₄炔基为直链或支链的, 优选 C₂-C₈炔基, 其可为未取代或取代的, 例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺-3-甲基-2-戊-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或 1-二十四炔-24-基。

[0293] C₄-C₁₈环烷基, 尤其是 C₅-C₁₂环烷基, 优选为 C₅-C₁₂环烷基或可任选地被一至三个 C₁-C₄烷基取代的所述环烷基, 例如环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、三甲基环己基、叔丁基环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十二烷基、1-金刚烷基或 2-金刚烷基。环己基、1-金刚烷基和环戊基是最优选的。

[0294] 被 S、O 或 NR²⁵插入的 C₄-C₁₈环烷基的实例有哌啶基、哌嗪基和吗啉基。

[0295] C_2 - C_{24} 链烯基例如为乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基或辛烯基。

[0296] 芳基通常为 C_6 - C_{30} 芳基, 优选 C_6 - C_{24} 芳基, 其可任选被取代, 例如苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基、联苯基、2-苄基、菲基、蒽基、四酰基 (tetracyl)、五酰基 (pentacyl)、六酰基 (hexacyl)、三联苯基或四联苯基; 或被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基, 例如邻-、间-或对-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-叔丁基苯基、2-乙基苯基或 2,6-二乙基苯基。

[0297] C_7 - C_{24} 芳烷基优选是可被取代的 C_7 - C_{15} 芳烷基, 例如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯乙基、 α -甲基苄基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基-丁基、 ω -苄基-辛基、 ω -苄基-十二烷基; 或在苯环上被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基- C_1 - C_4 烷基, 例如 2-甲基苄基、3-甲基苄基、4-甲基苄基、2,4-二甲基苄基、2,6-二甲基苄基或 4-叔丁基苄基, 或 3-甲基-5-(1', 1', 3', 3'-四甲基-丁基)-苄基。

[0298] 杂芳基通常为 C_2 - C_{26} 杂芳基, 即具有 5-7 个环原子的环或稠合的环体系, 其中氮、氧或硫为可能的杂原子, 通常为具有 5-30 个原子且具有至少 6 个共轭 π -电子的不饱和杂环基, 例如噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、二苯并 [b, d] 噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、吡嗪基、异吡嗪基、吡嗪基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、酞醇基 (chinolyl)、异酞醇基、酞嗪基、萘啶基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、咪唑基、咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基, 其可为未取代或取代的。

[0299] C_6 - C_{18} 环烷氧基例如为环戊氧基、环己氧基、环庚氧基或环辛氧基, 或可任选地被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的所述环烷氧基, 例如甲基环戊氧基、二甲基环戊氧基、甲基环己氧基、二甲基环己氧基、三甲基环己氧基或叔丁基环己氧基。

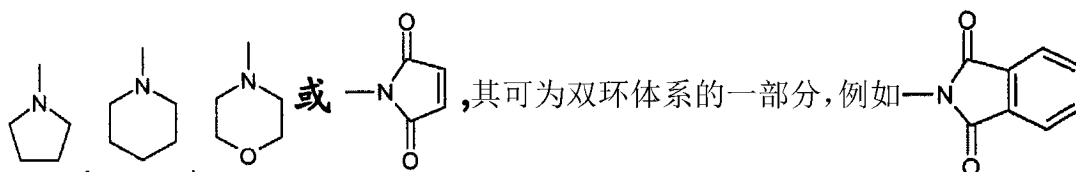
[0300] C_6 - C_{24} 芳氧基通常为苯氧基或被一至三个 C_1 - C_4 烷基取代的苯氧基, 例如邻-、间-或对-甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2-甲基-6-乙基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、2-乙基苯氧基或 2,6-二乙基苯氧基。

[0301] C_6 - C_{24} 芳烷氧基通常为苯基- C_1 - C_9 烷氧基, 例如苄氧基、 α -甲基苄氧基、 α , α -二甲基苄氧基或 2-苄基乙氧基。

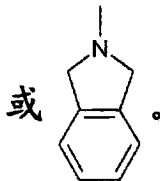
[0302] C_1 - C_{24} 烷硫基为直链或支链的烷硫基, 例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、戊硫基、异戊硫基、己硫基、庚硫基、癸硫基、十四烷硫基、十六烷硫基或十八烷硫基。

[0303] C_1 - C_{24} 烷硒基和 C_1 - C_{24} 烷碲基分别为 C_1 - C_{24} 烷基 Se- 和 C_1 - C_{24} 烷基 Te-。

[0304] 分别由 R^9 和 R^{10} 和 R^{25} 和 R^{26} 形成的 5 元或 6 元环为具有 3-5 个碳原子的杂环烷烃或杂环烯烃, 且可具有 1 个选自氮、氧和硫的额外的杂原子, 例如



[0305]



[0306] 上述基团的可能的取代基为 C_1-C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烷硫基、卤素，尤其是氟，卤代 $-C_1-C_8$ 烷基，尤其是氟 $-C_1-C_8$ 烷基，氰基、醛基团、酮基团、羧基、酯基团、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基。

[0307] 术语“卤代烷基”指通过用卤素部分或完全取代上述烷基得到的基团，例如三氟甲基等。术语“甲硅烷基”指式 $-SiR^{105'}R^{106'}R^{107'}$ 的基团，其中 $R^{105'}$ 、 $R^{106'}$ 和 $R^{107'}$ 相互独立地为 C_1-C_8 烷基，特别是 C_1-C_4 烷基， C_6-C_{24} 芳基或 C_7-C_{12} 芳烷基，例如三甲基甲硅烷基。

[0308] 如果取代基（例如 R^{41} ）多于 1 次出现在基团中，则它每次出现时可不同。

[0309] 本发明还涉及包含所述金属络合物的电子装置和它的制造方法。该电子装置可包含位于两个电接触层之间的至少一种有机活性材料，其中该装置的层中的至少一个包括所述金属络合物化合物。该电子装置可包含阳极层 (a)、阴极层 (e) 和活性层 (c)。与阳极层 (a) 毗邻的是任意的空穴注射 / 传输层 (b)，与阴极层 (e) 毗邻的是任意的电子注射 / 传输层 (d)。层 (b) 和 (d) 为电荷传输层的实例。

[0310] 活性层 (c) 可包含至少约 1 重量%的前述金属络合物。

[0311] 在一些实施方案中，由于不需要宿主电荷传输材料，例如 Alq_3 ，活性层 (c) 可以基本 100% 为所述金属络合物。“基本 100%”是指金属络合物为层中的仅有材料，可能的例外是来自形成层的过程的杂质或偶然的副产物。另外，在一些实施方案中，所述金属络合物可为宿主材料中的掺杂剂，其通常用于协助活性层 (c) 内的电荷传输。活性层 (c)，包括任何金属络合物，可以是小分子活性材料。

[0312] 所述装置可包括与阳极层 (a) 或阴极层 (e) 毗邻的载体或基底（未显示）。载体最通常毗邻阳极层 (a)。载体可为柔性或硬质的、有机或无机的。通常用玻璃或柔性有机膜作为载体。阳极层 (a) 是与阴极层 (e) 相比对于注射空穴更有效的电极。阳极可以包括含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料。阳极层 (a) 中合适的金属元素可包括 4、5、6 族和 8-11 族过渡金属。如果阳极层 (a) 为透光的，则可使用第 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物，例如氧化铟锡。阳极层 (a) 材料的一些非限定性具体实例包括氧化铟锡（“ITO”）、氧化铝锡、金、银、铜、镍和硒。

[0313] 阳极层 (a) 可通过化学或物理气相沉积法或自旋 - 铸造方法形成。化学气相沉积可以以等离子体增强的化学气相沉积（“PECVD”）或金属有机化学气相沉积（“MOCVD”）的形式进行。

[0314] 物理气相沉积可包括所有形式的溅射（例如离子束溅射）、电子束蒸发和电阻蒸发。

[0315] 物理气相沉积的具体形式包括射频磁控溅射或电感耦合等离子体物理气相沉积（“ICP-PVD”）。这些沉积技术是半导体制造领域中已知的。

[0316] 空穴传输层 (b) 可毗邻阳极。可使用空穴传输小分子化合物和聚合物。

[0317] 除 N, N' - 二苯基 -N, N' - 双 (3- 甲基苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺 (TPD)

和双 [4-(N, N-二乙基氨基)-2-甲基苯基] (4-甲基苯基) 甲烷 (MPMP) 外, 通常使用的空穴传输分子包括: 聚乙烯基-咪唑、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]-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); 1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉 (PPR 或 DEASP); 1,2-反-双(9H-咪唑-9-基)环丁烷 (DCZB); N, N, N', N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺 (TTB); N, N'-二- α -萘基-N, N'-二苯基-4,4'-二苯基二胺 (-NPD) 和卟啉类化合物, 例如铜酞菁。

[0318] 通常使用的空穴传输聚合物为聚乙烯基咪唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT) 和聚苯胺。空穴传输聚合物可通过将空穴传输分子(例如上述那些)掺入聚合物(例如聚苯乙烯和聚碳酸酯)中得到。

[0319] 空穴注入/传输层 (b) 可使用任何常规方法形成, 包括旋涂、浇铸和印刷, 例如凹版印刷。所述层也可通过喷墨印刷、热图案化或化学或物理气相沉积施用。

[0320] 通常, 在同一平版操作期间将阳极层 (a) 和空穴注入/传输层 (b) 图案化。图案可根据需要改变。这些层可以通过例如将图案化的掩模或光刻胶放在第一柔性复合材料屏蔽结构上、然后施用第一电接触层材料而形成。或者, 这些层可以以整体层(又称作总括沉积)的形式施用, 并然后例如使用图案化的光刻胶层和湿化学或干蚀刻技术图案化。也可使用本领域熟知的其它图案化法。当将电子装置置于阵列中时, 阳极层 (a) 和空穴注入/传输层 (b) 通常形成基本平行的条, 它们的长度在基本相同的方向延伸。

[0321] 活性层 (c) 可包含本发明所述的金属络合物。所选择的具体材料可取决于具体应用、运行期间使用的电位或其它因素。活性层 (c) 可包含能够传输电子和/或空穴、且掺杂可捕捉电子、空穴和/或激子的发射材料的宿主材料, 使得激子借助发光机理由发射材料释放。活性层 (c) 可包含结合传输和发射性能的唯一材料。无论发射材料是掺杂剂还是主成分, 活性层都可包含其它材料, 例如调整发射材料发射的掺杂剂。活性层 (c) 可包括能够在一起发射所需光谱的多种发射材料。磷光发射材料的实例包括本发明的金属络合物。荧光发射材料的实例包括 DCM 和 DMQA。宿主材料的实例包括 Alq₃、BA1q、BA1q₂ (Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 061111)、CBP 和 mCP。发射和宿主材料的实例公开于 US-B-6, 303, 238 中, 该文献通过引用合并到本文中。

[0322] 活性层 (c) 可通过任何常规技术施用, 包括旋涂、浇铸和印刷由溶液。活性有机材料可取决于材料的性质通过气相沉积法直接施用。

[0323] 任选的层 (d) 可既用于促进电子注入/传输, 又用作缓冲层或约束层, 以防止在层界面的猝熄反应。更具体而言, 如果层 (c) 和 (e) 直接接触, 则任选的层 (d) 可促进电子迁移率, 并降低猝熄反应的可能性。用于任选的层 (d) 的材料的实例包括金属螯合 oxinoid 化合物(例如 Alq₃等); 菲咯啉基的化合物(例如, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) (“DDPA”)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (“DPA”) 等; 唑化合物(例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑) (“PBD”) 等, 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (“TAZ”) 等; 其它类似化合物; 或它们的任何一种或多种组合。或者, 任选的层 (d) 可是无机的, 且包含 BaO、LiF、Li₂O 等。优选的电子传输材料为三(β -羟

[0333] 这样,发射将是 Alq_3 的发射,且不是所需的尖锐发射。因此,电子传输层的厚度的选择应使得电子-空穴重组区位于发光层(即活性层(c))中。所需的层厚度比率可取决于所用材料的确切性质。

[0334] 通过优化装置中的其它层,可进一步提高由金属络合物制得的装置的效率。例如,可使用更有效的阴极,例如 Ba、Mg/Ag 或 LiF/Al。也可使用导致运行电压降低或提高量子效率的成型基底和空穴传输材料。也可加入其它层,以适应各个层的能级并促进电致发光。

[0335] 取决于电子装置的应用,活性层(c) 可以通过信号活化的发光层(例如在发光二极管中),或是响应辐射能并在施加或不施加电势的情况下产生信号的材料层(例如探测器或伏打电池)。可响应辐射能的电子装置的实例选自光电导管、光敏电阻、光控开关、光电晶体管、光电管和光电池。在阅读此说明书以后,本领域技术人员将能选择用于具体应用的材料。

[0336] 在 OLED 中,电子和空穴分别由阴极(e) 和阳极(a) 层注入活性层(c) 中,形成带负电荷和带正电荷的极化子。这些极化子在施加的电场的影响下迁移,形成具有带相反电荷的极化子激子,然后经受辐射重组。可以在阳极与阴极之间向装置施加充足的电位差,通常小于约 20 伏特,在一些情况下不大于约 5 伏特。实际电位差可取决于装置在较大电子组件中的用途。在许多实施方案中,在电子装置运行期间,阳极层(a) 偏向正电压,阴极层(e) 在基本地电位或 0 伏特。可将电池或其它电源(s) 与上述电子装置电连接,作为电路的一部分。

[0337] 在其它实施方案中,所述金属络合物化合物可在层(b) 或(d) 用作电荷传输材料。

[0338] 当用于层(b)、(c) 或(d) 中时,所述化合物不需要为了有效而处在固体基质稀释剂中(例如宿主电荷传输材料)。基于层的总重量,大于约 1 重量%金属络合物化合物的层,和最多达基本 100%的络合物化合物可用作活性层(c)。其它材料可与所述络合物化合物一起存在于活性层(c) 中。例如可存在荧光染料以改变发出的色彩。

[0339] 也可加入稀释剂。稀释剂可以是聚合材料,例如聚(N-乙烯基咪唑)和聚硅氧烷。它也可以是小分子,例如 4,4'-N,N'-二咪唑联苯或叔芳族胺。当使用稀释剂时,络合物通常以少量存在,基于层的总重量,通常小于 20 重量%,优选小于 10 重量%的量。

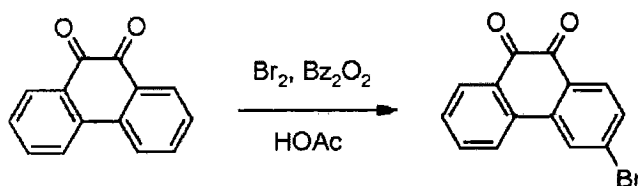
[0340] 所述金属络合物可用于不同于电子装置的应用中。例如,所述络合物可用作催化剂或指示剂(例如,氧敏指示剂、生物测定中的磷光指示剂等)。

[0341] 下述实施例阐明本发明的某些特征和优点。它们用于例证本发明,而不是为了限制本发明。除非另有说明,所有百分数以重量计。

实施例

[0342] 实施例 1

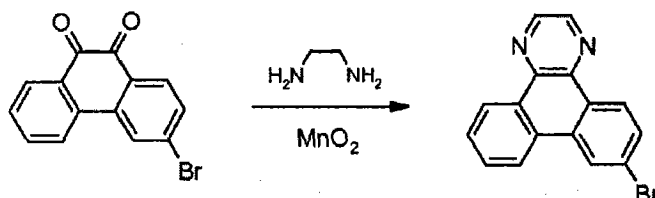
[0343]



[0344] a) 将 41.6g(0.20 摩尔)9,10-二氧代菲在氮气下悬浮于 500ml 乙酸中,并在 106°C

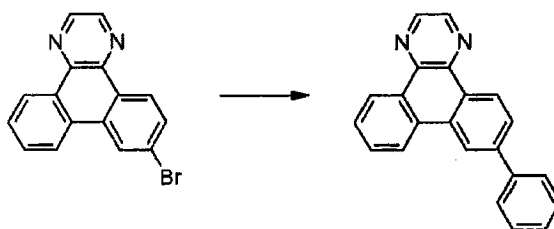
用 2.4g (0.01 摩尔) 过氧二苯甲酰处理, 其后在 75 分钟期间逐滴加入 35.2g (0.22 摩尔) 溴。在 75 分钟期间逐滴加入另外 35.2g (0.22 摩尔) 溴, 其后在 45 分钟期间逐滴加入另外 25.6g (0.16 摩尔) 溴。将反应混合物在 106°C 另外加热 3 小时, 其后在室温下搅拌 20 小时。将黄色悬浮液过滤, 用少量乙酸洗涤, 其后用 500ml 水和 500ml 乙醇洗涤。将其余黄色固体 (80g) 溶解在热 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 并将溶液冷却至室温, 直至开始沉淀。沉淀通过在室温下搅拌 1 小时完成。将沉淀的固体过滤, 用少量 DMF 和额外量的甲醇和己烷洗涤。在 50°C 在真空下干燥以后得到作为黄色粉末的标题产物 (收率: 34.8g (61%))。

[0345]



[0346] b) 在氮气下将 1.6g (26.8 毫摩尔) 1,2-二氨基乙烷加入 6.4g (22.3 毫摩尔) 实施例 1a 的产物在 100ml 甲苯中的悬浮液中。使用分水器等将黄色悬浮液回流加热 24 小时。将所得带褐色的悬浮液在 104°C 用 10.0g 氧化锰 (IV) 处理。在回流下持续加热直至 TLC 上不再看见中间产物 (在 10 分钟反应时间以后)。将热的黑色悬浮液过滤并将固体残余物用 100ml 甲苯洗涤。将滤液浓缩并在真空下进一步干燥, 得到作为黄色固体的标题产物 (收率: 6.3g (91%))。

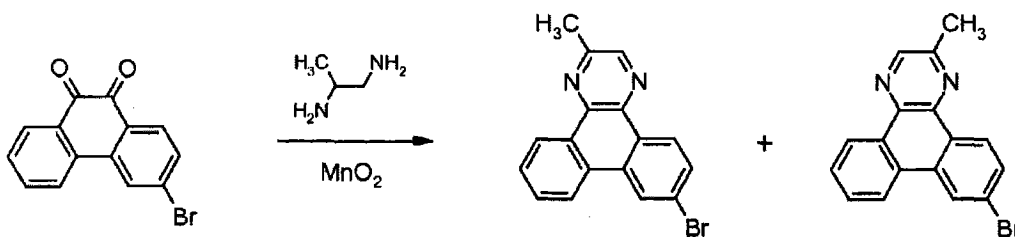
[0347]



[0348] c) 在氩气下将 3.1g (0.01 摩尔) 实施例 1b 的产物和 1.34g (0.011 摩尔) 苯基硼酸悬浮在 100ml 二噁烷和 350ml 甲苯中。加入 0.02g (0.09 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 0.25g (0.61 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯, 并将反应混合物用氩气脱气。加入 11.5g (0.05 摩尔) 磷酸钾水合物在 25ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 6 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤, 并用甲苯洗涤滤饼。将滤液进一步用水萃取 (3×50ml), 将有机相浓缩并在真空下干燥, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 3.0g (定量))。熔点: 176-178°C。

[0349] 实施例 2

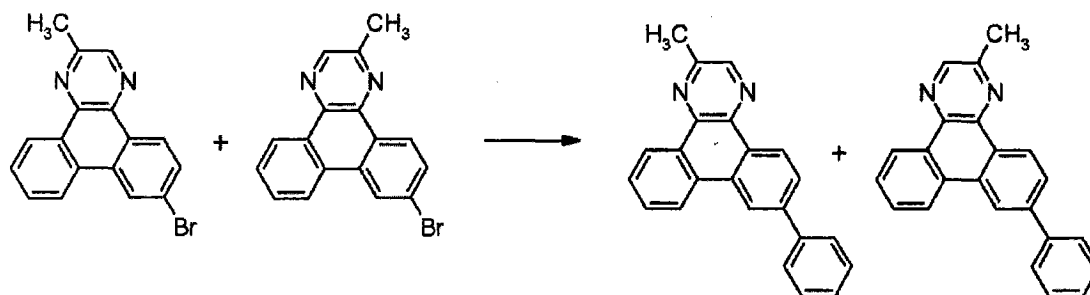
[0350]



[0351] a) 根据实施例 1b 的程序, 用 1,2-二氨基丙烷制备标题产物异构体混合物。¹H-NMR

谱显示以 1 : 1 的比率形成了两种产物异构体。

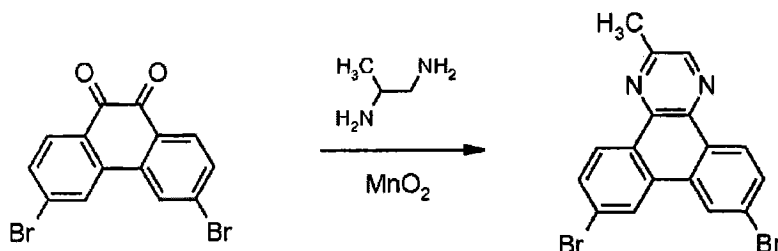
[0352]



[0353] b) 在氩气下将 16.2g(0.05 摩尔) 实施例 2a 的产物异构体混合物和 6.7g(0.055 摩尔) 苯基硼酸悬浮在 100ml 二噁烷和 300ml 甲苯中。加入 0.11g(0.49 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 1.23g(3.0 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯, 并将反应混合物用氩气脱气。加入 57.6g(0.25 摩尔) 磷酸钾水合物在 100ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 2 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤, 并用甲苯洗涤滤饼。将滤液进一步用水萃取 (3×150ml), 将有机相浓缩, 所得固体由 700ml 丙酮中重结晶。将固体过滤并在 50°C 在真空下干燥, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 8.2g(51%))。熔点: 158-162°C。

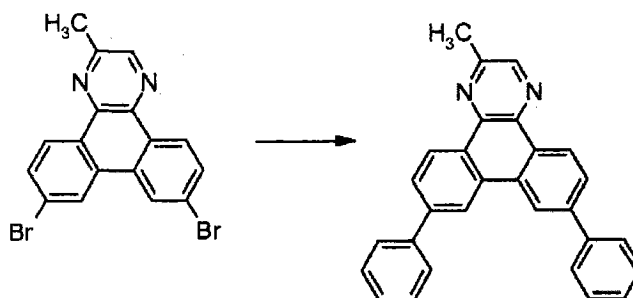
[0354] 实施例 3

[0355]



[0356] a) 将 5.4g(72 毫摩尔) 1,2-二氨基丙烷加入 22.0g(0.06 摩尔) 3,6-二溴-9,10-二氧代菲在 600ml 甲苯中的悬浮液中。使用分水器将褐色悬浮液回流加热 24 小时。将所得带褐色悬浮液在 93°C 用 30.0g 氧化锰 (IV) 处理, 其后加入 600ml 甲苯。在回流下持续加热直至 TLC 上不再看见中间产物 (在 45 分钟反应时间以后)。将热的黑色悬浮液过滤, 并将固体残余物用 400ml 热甲苯洗涤。将滤液冷却直至白色固体开始沉淀。分离该固体并在真空下进一步干燥, 得到作为浅米色固体的标题产物 (收率: 22.2g(92%))。

[0357]

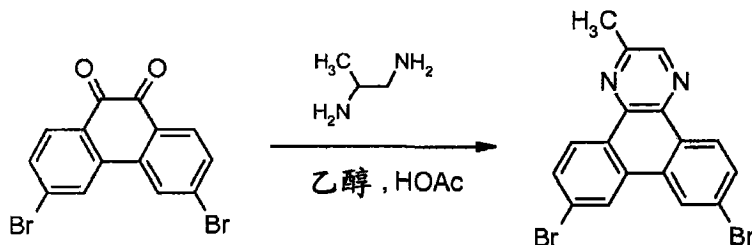


[0358] b) 在氩气下将 20.1g(0.05 摩尔) 实施例 3a 的产物和 13.4g(0.11 摩尔) 苯基硼酸悬浮在 100ml 二噁烷和 300ml 甲苯中。加入 0.11g(0.49 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和

1. 23g (3 毫摩尔) 2-二环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯, 并将反应混合物用氩气脱气。加入 57.6g (0.25 摩尔) 磷酸钾水合物在 70ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 90 分钟。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤, 并用热甲苯洗涤滤饼, 其后用乙醇洗涤。将滤液用水悬浮, 其后过滤, 用水悬浮, 过滤, 并用乙醇洗涤。将所得固体在 55°C 在真空下干燥, 得到浅粉色固体 (收率: 17.8g (90%))。熔点: 197-199°C。

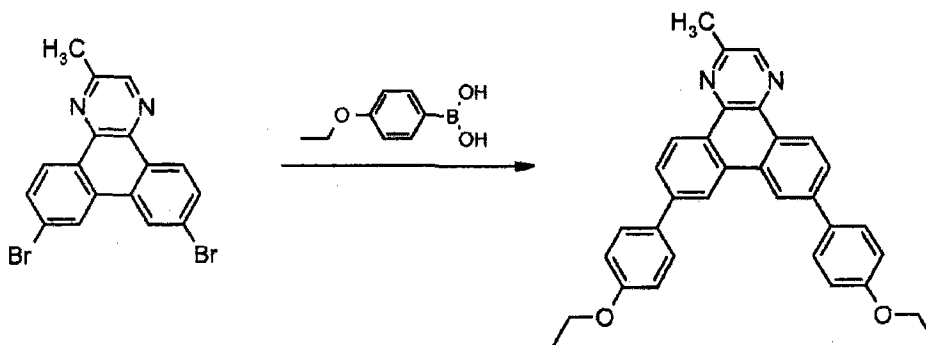
[0359] 实施例 4

[0360]



[0361] a) 将 4.86g (65.6 毫摩尔) 1,2-二氨基丙烷加入 20.0g (54.6 毫摩尔) 3,6-二溴-9,10-二氧代菲在 300ml 乙醇 (99%) 中的悬浮液中。将反应混合物回流加热 6 小时。将 400ml 乙酸加入反应混合物中, 并持续回流加热 19 小时。将所得米色悬浮液冷却至室温, 过滤并用乙醇洗涤, 其后用饱和含水碳酸氢钠、水和乙醇洗涤。在过滤和真空干燥以后得到 20.2g 米色固体。将固体用甲苯进一步索氏萃取, 得到作为浅米色固体的标题产物 (收率: 13.0g (59%))。

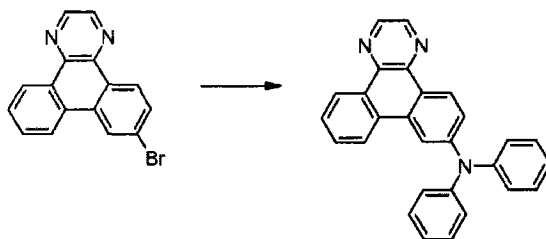
[0362]



[0363] b) 将 100g (2.49 毫摩尔) 实施例 4a 的产物和 1.03g (6.22 毫摩尔) 4-乙氧基-苯基-硼酸和 61mg (0.15 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯溶于 30ml 甲苯和 30ml 二噁烷中。将反应混合物用氩气脱气。加入 5.6mg (0.025 毫摩尔) 乙酸钡 (II), 并将反应混合物用氩气脱气。加入 2.86g (12.4 毫摩尔) 磷酸钾水合物在 5ml 水中的脱气溶液。将反应混合物回流加热 3 小时。加入 30ml 1% NaCN 水溶液, 并将反应混合物在室温下搅拌 2 小时。将溶液倒入 150ml 甲醇中并将产物滤出。将产物用水和甲醇洗涤, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 0.92g (76%))。熔点: 249.0-251.5°C。

[0364] 实施例 5

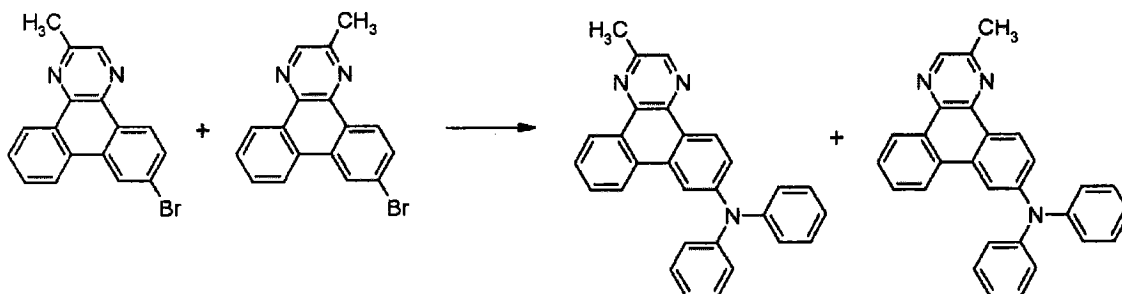
[0365]



[0366] 将 4.2g (0.044 摩尔) 叔丁醇钠加入 300ml 甲苯中的 12.4g (0.04 摩尔) 实施例 1b 产物中。将反应混合物用氩气脱气, 加入 0.45g (2 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 4.0ml (4 毫摩尔) 的 1.0M 三叔丁基膦的甲苯溶液, 其后用氩气脱气, 并加入 6.8g (0.04 摩尔) 二苯胺。将反应混合物在 110°C 搅拌 30 分钟, 冷却至室温, 并与 1g 活性木炭一起搅拌。将混合物经硅胶过滤并将硅胶用 200ml 乙酸乙酯洗涤。将收集的有机相用水萃取 (2×200ml) 并在真空下浓缩, 提供黄褐色树脂。将树脂用 50ml 热的二氯甲烷溶解并冷却至室温。形成沉淀物, 将其滤出, 用 20ml 丙酮洗涤, 并在真空下干燥, 得到作为黄色固体的标题产物 (收率: 13.0g (82%))。熔点: 179-181°C。

[0367] 实施例 6

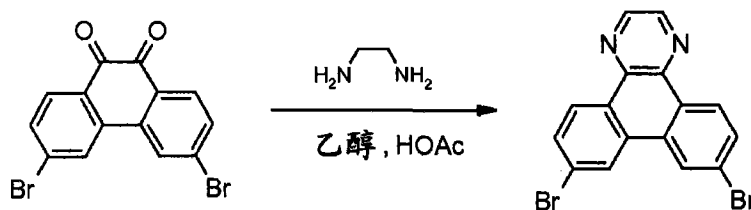
[0368]



[0369] 将 3.2g (0.033 摩尔) 叔丁醇钠加入 300ml 甲苯中的 9.7g (0.03 摩尔) 实施例 2a 产物中。将反应混合物用氩气脱气, 加入 0.34g (1.5 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 3.0ml (3 毫摩尔) 的 1.0M 三叔丁基膦的甲苯溶液, 其后用氩气脱气, 并加入 5.1g (0.03 摩尔) 二苯胺。将反应混合物在 110°C 搅拌 30 分钟, 冷却至室温并与 1g 活性木炭一起搅拌。混合物经硅胶过滤, 并将硅胶用 200ml 乙酸乙酯洗涤。将收集的有机相用水萃取 (2×200ml), 并在真空下浓缩。产物由丙酮中重结晶, 滤出固体并用冷丙酮洗涤, 得到作为黄色固体的标题产物异构体混合物 (收率: 9.6g (78%))。¹H-NMR 谱显示以 1:1 的比率形成了两种产物异构体。熔点: 165-168°C。

[0370] 实施例 7

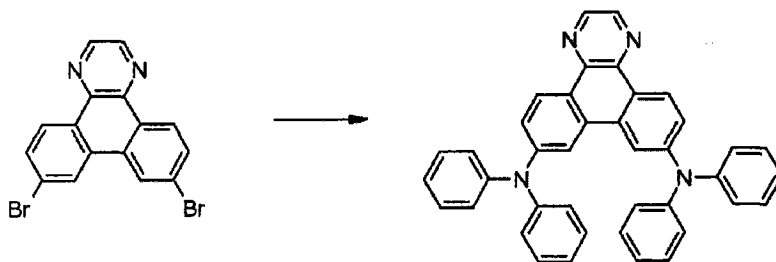
[0371]



[0372] a) 在氮气下将 3.94g (65.6 毫摩尔) 1,2-二氨基乙烷加入 350ml 无水乙醇中的 20.0g (54.6 毫摩尔) 3,5-二溴-9,10-二氧代菲中。反应混合物回流 8 小时。加入 400ml 冰乙酸并在空气下持续回流另外 9 小时。将反应混合物冷却至 25°C, 将产物过滤, 用乙醇洗

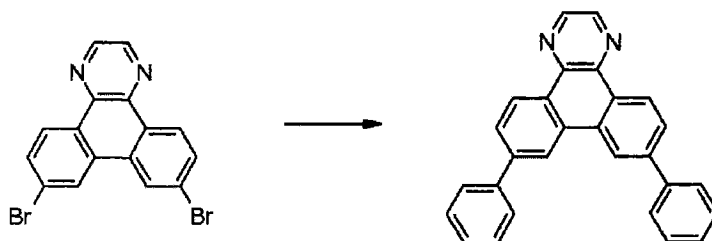
涤并在 50℃ 在真空下干燥。将粗产物用甲苯进一步索氏萃取,得到作为浅米色固体的标题化合物(收率:16.0g(76%))。熔点:278.0-282.0℃。

[0373]



[0374] b) 将 2.27g(23.6 毫摩尔)叔丁醇钠加入 44ml 甲苯中的 4.36g(11.2 毫摩尔)实施例 7a 产物中。将反应混合物用氩气脱气,加入 0.13g(0.56 毫摩尔)乙酸钡(II)和 0.23g(1.12 毫摩尔)三叔丁基磷,其后用氩气脱气。加入 3.80g(22.5 毫摩尔)二苯胺在 15ml 甲苯中的脱气溶液。将反应混合物在 110℃ 搅拌 1 小时,冷却至室温并用 CH_2Cl_2 /水萃取。混合物经硅胶过滤并将硅胶用 200ml 乙酸乙酯洗涤。浓缩有机相,并将所得粗产物溶于 CH_2Cl_2 中,经硅胶过滤并将硅胶用少量 CH_2Cl_2 洗涤。将滤液浓缩,并将所得固体在真空下干燥,得到标题化合物(收率:5.52g(87%))。熔点:204℃。

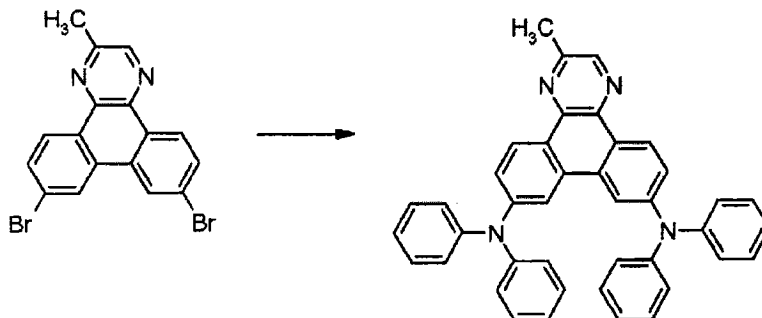
[0375]



[0376] c) 在氩气下将 12.9g(0.033 摩尔)实施例 7a 的产物和 8.94g(0.073 摩尔)苯基硼酸悬浮在 75ml 二噁烷和 250ml 甲苯中。加入 0.075g(0.33 毫摩尔)乙酸钡(II)和 0.82g(2 毫摩尔)2-二环己基-磷基-2',6'-二甲氧基联苯,并将反应混合物用氩气脱气。加入 46g(0.2 摩尔)磷酸钾水合物在 70ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 4 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤并用热甲苯洗涤滤饼,其后用乙醇洗涤。将滤液用水悬浮,其后过滤,用水悬浮,过滤并用乙醇洗涤。将所得固体在 55℃ 在真空下干燥,得到作为浅黄色固体(收率:8.6g(68%))。熔点:254-256℃。

[0377] 实施例 8

[0378]

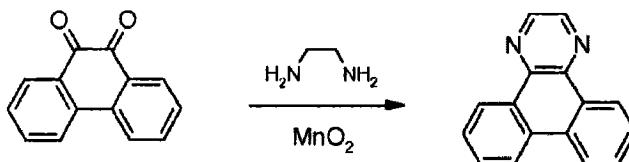


[0379] 将 6.2g(0.065 摩尔)叔丁醇钠加入 240ml 甲苯中的 12.1g(0.03 摩尔)实施例 3a 的产物中。将反应混合物用氩气脱气,加入 0.34g(1.5 毫摩尔)乙酸钡(II)和 3.0ml(3

毫摩尔)的 1.0M 三叔丁基膦的甲苯溶液,其后用氩气脱气。将反应混合物加热至 90℃,用 60ml 甲苯中的 10.7g(0.063 摩尔)二苯胺处理并在 90℃持续加热 3 小时。将反应混合物冷却至室温,两次经硅胶过滤,其后用甲苯洗涤硅胶。将收集的有机相浓缩,得到深褐色粘性油,其在室温静置时固化。将粗制固体在 150ml 异丙醇中煮两次,得到作为深黄色固体的标题产物(收率:12.3g(80%))。

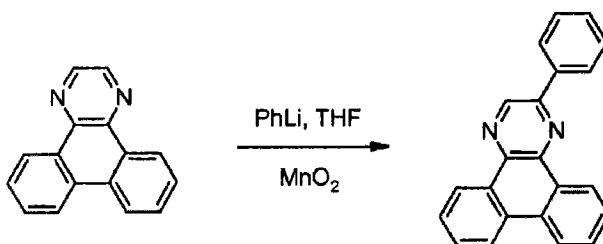
[0380] 实施例 9

[0381]



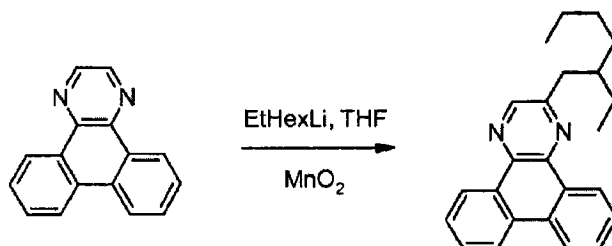
[0382] a) 在氮气下将 18.6g(0.31 毫摩尔)1,2-二氨基乙烷加入 1000ml 甲苯中的 55.0g(0.26 摩尔)9,10-二氧代菲中。使用分水器将红色悬浮液回流加热 24 小时(分离的水量:约 1ml)。将所得带褐色悬浮液用 50.0g 氧化锰(IV)处理,并持续在回流下加热直至 TLC 上不再看见中间产物。将热的黑色悬浮液过滤并将固体残余物用 200ml 甲苯洗涤。在溶液浓缩并将所得固体在真空下进一步干燥,得到作为浅黄色固体的标题化合物(收率:58.0g(97%))。

[0383]



[0384] b) 在氩气下将 46.0g(0.2 摩尔)实施例 9a 的产物悬浮在 700ml THF 中并冷却至 0-5℃。将所得浅褐色悬浮液在 0-5℃经 1 小时用 126.0g(0.2 摩尔)1.9M 苯基锂的二丁基醚溶液逐滴处理。在相同温度下持续搅拌 10 分钟,在最高达室温下搅拌另外 20 分钟。首先在室温下加入 15ml 水,得到暗黄色悬浮液,其后加入 200ml 乙酸乙酯和 70g 氧化锰(IV)。将黑色悬浮液在室温下搅拌过夜,过滤,并将固体残余物首先用乙酸乙酯洗涤,其后用二氯甲烷广泛洗涤(3×2000ml)。将结合的二氯甲烷洗提液在真空下浓缩,得到作为白色固体的标题产物(收率:46.3g(76%))。熔点:204-206℃。

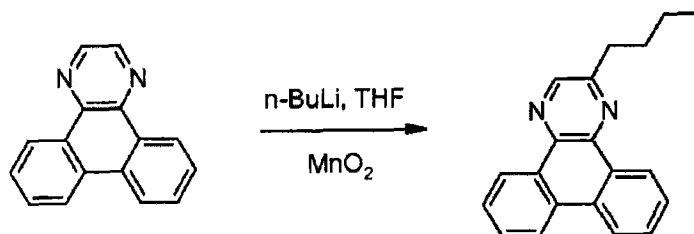
[0385]



[0386] c) 在氩气下将 10.0g(43.4 毫摩尔)实施例 9a 的产物悬浮在 100ml THF 中并冷却至 -75℃。将所得浅褐色悬浮液经 30 分钟用 25ml(48 毫摩尔)30-35%的 2-乙基己基锂的庚烷溶液逐滴处理,并在相同温度下持续搅拌 15 分钟,在最高达室温下搅拌另外 70 分钟。

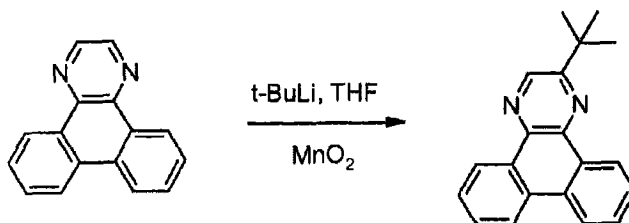
加入 100ml 乙酸乙酯和 10g 氧化锰 (IV), 并将黑色悬浮液在 65°C 搅拌 23 小时。将悬浮液过滤, 并将固体残余物用 50ml 乙酸乙酯洗涤, 其后浓缩滤液。使用甲苯作为洗提液将残余物在硅胶上洗提。将结合的馏分在真空下浓缩, 得到浅粉色固体。将固体在热甲醇中进一步搅拌, 冷却至室温, 过滤并用甲醇洗涤。将所得固体在 50°C 在真空下干燥, 得到作为白色固体的标题产物 (收率: 4.5g (31%))。熔点: 58-59°C。

[0387]



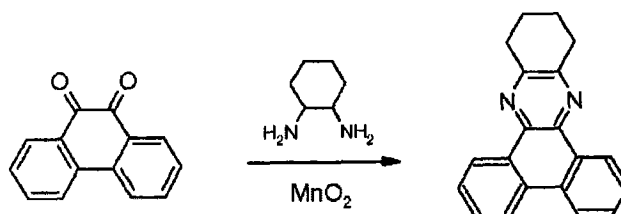
[0388] d) 根据实施例 9c 的程序, 用实施例 9a 的产物和 2.5M 正丁基锂的己烷溶液制备标题产物, 在从乙醇中重结晶以后以 49% 的收率得到作为白色固体的标题产物。熔点: 66-67°C。

[0389]



[0390] e) 根据实施例 9c 的程序, 用实施例 9a 的产物和 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液制备标题产物, 以 16% 的收率得到作为浅米色固体的标题产物。熔点: 61-62°C。

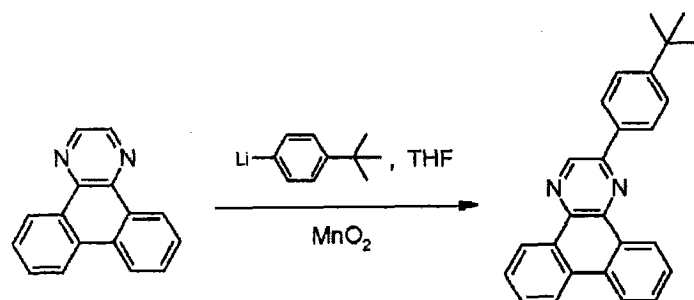
[0391]



[0392] f) 根据实施例 9a 的程序, 使用 1,2-二氨基环己烷和 2.5M 正丁基锂的己烷溶液制备标题产物, 以 49% 的收率得到作为白色固体的标题产物。熔点: 210°C。

[0393] 实施例 10

[0394]

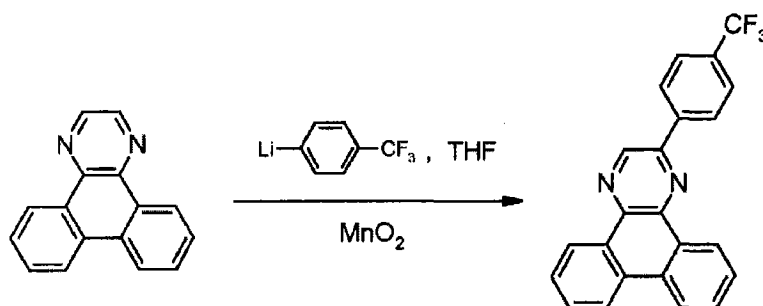


[0395] 在氩气下将 60ml 二乙醚中的 13.3g (62.5 毫摩尔) 4-溴-4-叔丁基-苯在 -75°C

用 40ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 30 分钟期间缓慢处理,其后加入 30ml THF,得到浅黄色溶液 (=溶液 A)。将 11.5g (0.05 摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 250ml THF 中,并在 -35°C 在 1 小时期间用溶液 A 缓慢处理。一达到室温,就除去冷却浴,并加入 250ml 乙酸乙酯和 40g 氧化锰 (IV)。将暗色悬浮液在室温下搅拌 24 小时,过滤,用二氯甲烷洗涤,并在真空下浓缩。将残余物悬浮在乙醇中,然后过滤,并在真空下进一步干燥,得到作为白色固体的标题产物 (收率:10.1g (56%))。熔点: $186-187^{\circ}\text{C}$ 。

[0396] 实施例 11

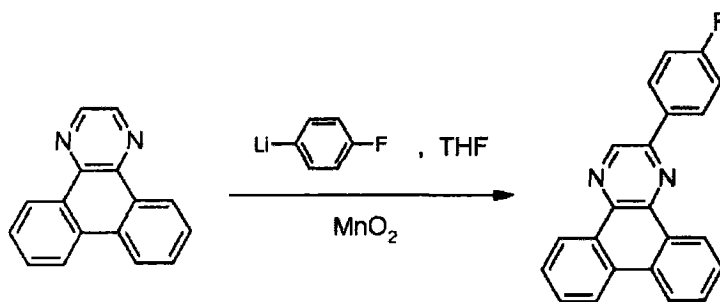
[0397]



[0398] 在氩气下将 30ml 二乙醚中的 6.3g (28 毫摩尔) 4-溴-苯并三氟化物在 -75°C 用 15ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 30 分钟内缓慢处理,得到黄色溶液 (=溶液 A)。将 4.3g (18.7 毫摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 50ml THF 中并在 -15°C 在 30 分钟内用溶液 A 缓慢处理,其后加入 100ml 乙酸乙酯,然后加热至 18°C 。加入氧化锰 (IV) (20g) 并将暗色悬浮液在室温下搅拌 24 小时。加入另外 20g 氧化锰 (IV),并持续搅拌直至通过 TLC 不再看见中间产物。将暗色悬浮液过滤,用乙酸乙酯洗涤,浓缩并用热己烷搅拌直至形成固体。将固体分离并悬浮在乙酸乙酯中,其后使用乙酸乙酯作为洗提液经硅胶过滤。将结合的洗提液浓缩并真空干燥,得到作为白色固体的标题产物 (收率:4.2g (74%))。熔点: $222-224^{\circ}\text{C}$ 。

[0399] 实施例 12

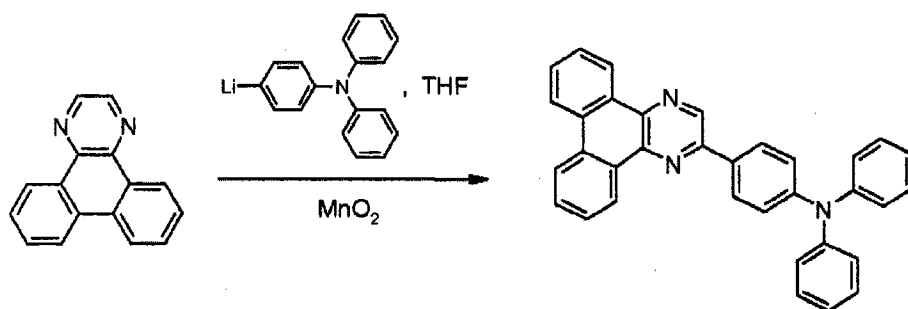
[0400]



[0401] 在氩气下将 60ml THF 中的 10.95g (62.5 毫摩尔) 1-溴-氟苯在 -75°C 用 40ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 30 分钟期间缓慢处理,其后加入 30ml THF,得到浅黄色溶液 (=溶液 A)。将 11.5g (0.05 摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 250ml THF 中并在 -35°C 在 1 小时内用溶液 A 缓慢处理。一达到室温,就除去冷却浴并加入 250ml 乙酸乙酯和 40g 氧化锰 (IV)。将暗色悬浮液在室温下搅拌 24 小时,通过助滤剂 (2cm Hyflo) 过滤。将固体首先用乙酸乙酯洗涤,其后用 200ml 二氯甲烷和 500ml 丙酮洗涤。将乙酸乙酯馏分在真空下浓缩,得到含副产物的标题产物 (12.3g 分离的固体)。将二氯甲烷和丙酮部分结合并在真空下浓缩,得到作为白色固体的高纯度标题产物 (收率:5.0g (28%))。熔点: $206-208^{\circ}\text{C}$ 。

[0402] 实施例 13

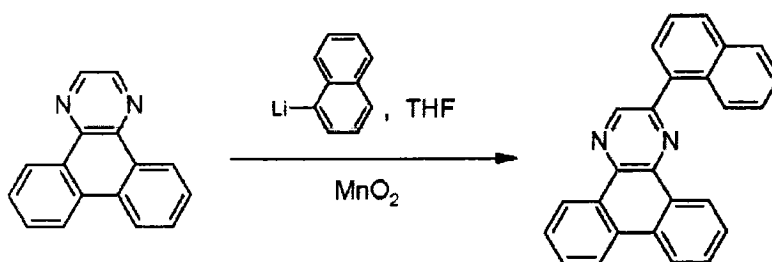
[0403]



[0404] 在氩气下将 60ml THF 中的 9.7g (0.03 摩尔) 1-溴-三苯基胺在 -75°C 用 24ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 45 分钟期间缓慢处理, 得到褐色溶液 (= 溶液 A)。将 6.9g (0.03 摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 150ml THF 中并在 -50°C 在 1 小时期间用溶液 A 缓慢处理。一达到室温, 就除去冷却浴并加入 1ml 水和 15g 氧化锰 (IV)。将暗色悬浮液在室温下搅拌 2 小时, 通过 Hyflo 过滤, 并将滤液在真空下浓缩。所得固体首先从异丙醇中重结晶, 用丙酮洗涤并从丙酮中重结晶。将固体滤出, 在真空下干燥, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 2.5g (18%))。熔点: $216-218^{\circ}\text{C}$ 。

[0405] 实施例 14

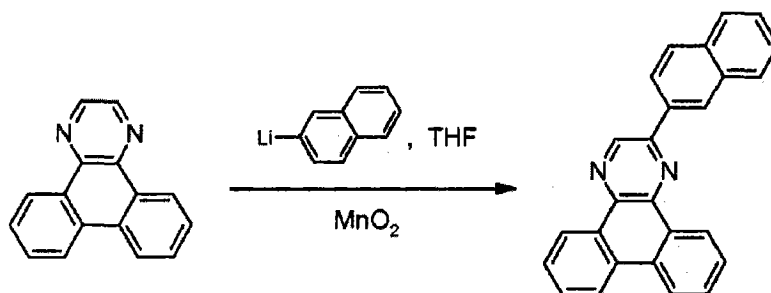
[0406]



[0407] 在氩气下将 60ml THF 中的 13.0g (62.5 毫摩尔) 1-溴萘在 -75°C 用 40ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 40 分钟期间缓慢处理, 得到黄色溶液 (= 溶液 A)。将 11.5g (50 毫摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 250ml THF 中并在 30 分钟期间用溶液 A 缓慢处理, 其后加热至室温。加入氧化锰 (IV) (20g) 并将暗色悬浮液在室温下搅拌 24 小时。加入另外 20g 氧化锰 (IV) 并持续搅拌直至通过 TLC 不再看见中间产物。将暗色悬浮液过滤, 用二氯甲烷洗涤并在真空下浓缩。将所得黄色固体悬浮在热乙酸乙酯中, 过滤, 用乙酸乙酯洗涤并在真空下干燥, 得到米色固体 (收率: 7.7g (43%))。熔点: $205-206^{\circ}\text{C}$ 。

[0408] 实施例 15

[0409]

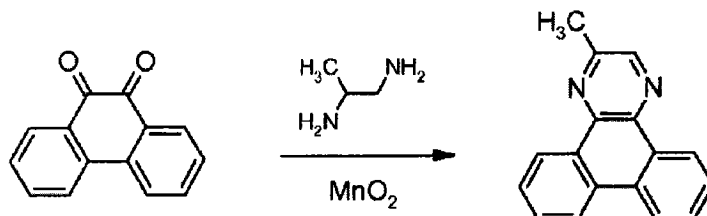


[0410] 在氩气下将 60ml THF 中的 13.0g (62.5 毫摩尔) 2-溴萘在 -75°C 用 40ml 1.5M 叔

丁基锂的戊烷溶液在 30 分钟期间缓慢处理,得到黄色溶液 (=溶液 A)。将 11.5g (50 毫摩尔) 实施例 9a 的产物溶于 250ml THF 中并在 -30°C 在 40 分钟期间用溶液 A 缓慢处理,其后加热至室温。加入氧化锰 (IV) (20g) 并将暗色悬浮液在室温下搅拌 24 小时。将暗色悬浮液过滤,用二氯甲烷洗涤并在真空下浓缩。将所得黄色固体悬浮在热乙酸乙酯中,过滤,用乙酸乙酯洗涤并在真空下干燥,得到浅米色固体 (收率: 8.3g (47%))。熔点: $216-217^{\circ}\text{C}$ 。

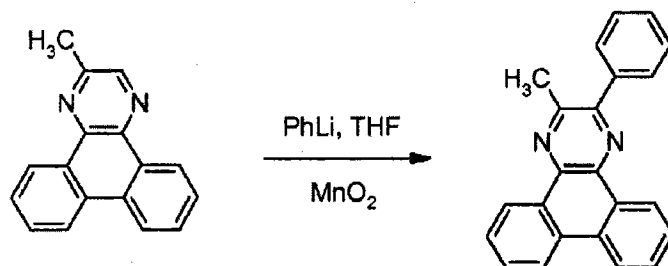
[0411] 实施例 16

[0412]



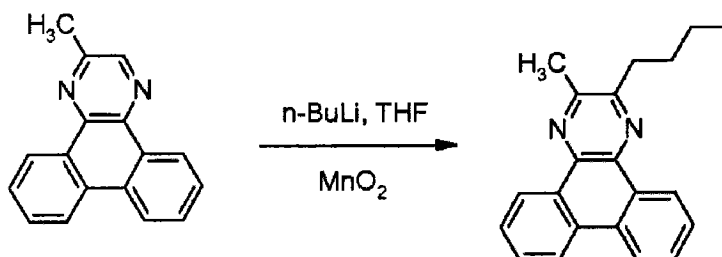
[0413] a) 在氮气下将 44.5g (0.6 摩尔) 1,2-二氨基丙烷加入 104g (0.5 摩尔) 9,10-二氧代菲在 2000ml 甲苯中的悬浮液中。使用分水器将红色悬浮液回流加热 24 小时。将所得带褐色悬浮液在 88°C 用 200g 氧化锰 (IV) 处理,并在回流下持续加热直至 TLC 上不再看见中间产物。将热的黑色悬浮液通过硅胶 (5cm 层) 过滤,并将硅胶层用 200ml 热甲苯洗涤。将收集的洗提液浓缩并在真空下干燥,得到作为无色固体的标题产物 (收率: 103g (92%))。

[0414]



[0415] b) 在 $0-5^{\circ}\text{C}$ 根据实施例 9b 的程序,用 12.2g (0.05 摩尔) 实施例 16a 的产物, 31.2ml 的 1.6M 苯基锂的二丁基醚溶液,其后在 22°C 加入 8ml 苯基锂溶液和 15g 氧化锰 (IV),由此制备标题产物。将所得黑色悬浮液过滤,并将固体残余物用二氯甲烷洗涤。将收集的洗提液浓缩,并在真空下干燥,得到作为黄色固体的标题产物 (收率: 16.0g (定量))。熔点: $164-166^{\circ}\text{C}$ 。

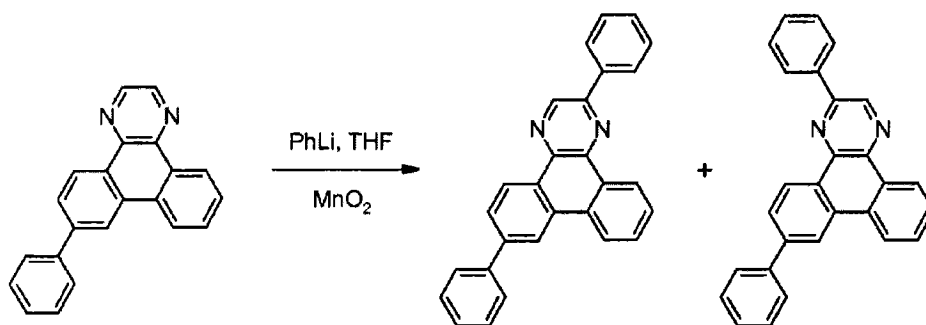
[0416]



[0417] c) 根据实施例 9c,用实施例 16a 的产物和 2.5M 正丁基锂的己烷溶液制备标题产物,以 57% 的收率得到作为白色固体的标题产物。熔点: 103°C 。

[0418] 实施例 17

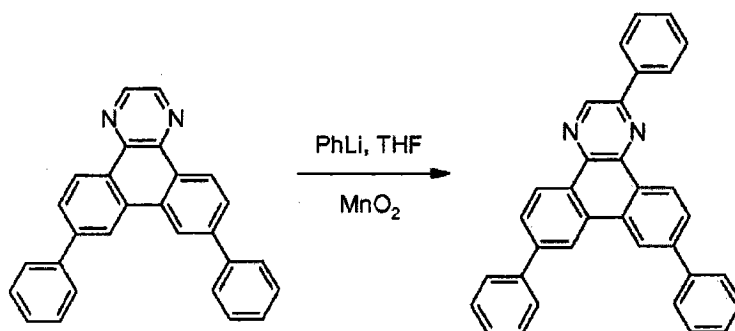
[0419]



[0420] 根据实施例 9b 的程序,用实施例 1c 的产物作为起始原料制备标题产物异构体混合物。¹H-NMR 谱显示以 1 : 1 的比率形成了两种产物异构体。熔点 :215-216°C。

[0421] 实施例 18

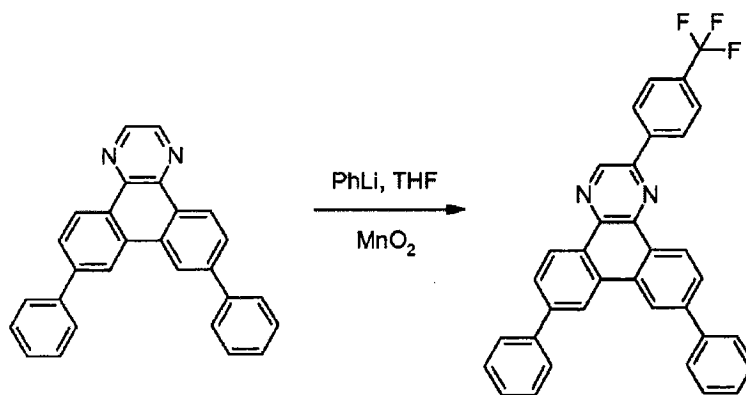
[0422]



[0423] 在氩气下将 3.8g(0.01 摩尔) 实施例 7c 的产物悬浮在 50ml 二乙醚中并冷却至 0°C。在 2°C 用 5.3ml(0.01 摩尔) 1.9M 苯基锂的二丁醚溶液经 20 分钟逐滴处理所得浅黄色悬浮液。持续搅拌 35 分钟达室温。加入另外 2ml 苯基锂溶液并持续搅拌 15 分钟。将所得暗色悬浮液用 5g 氧化锰(IV) 处理并在室温下搅拌 30 分钟。将黑色悬浮液过滤,并将残余固体用 300ml 乙酸乙酯洗涤,其后用 300ml 甲苯和 200ml 二氯甲烷洗涤,并在 300ml 甲苯中进一步煎煮。所有甲苯和二氯甲烷洗涤物结合并在真空下浓缩。将残余物首先在 200ml 甲苯中煎煮,将所得黄色悬浮液过滤并将残余固体在真空下干燥,得到作为黄色固体的产物。熔点 :275-276°C。

[0424] 实施例 19

[0425]

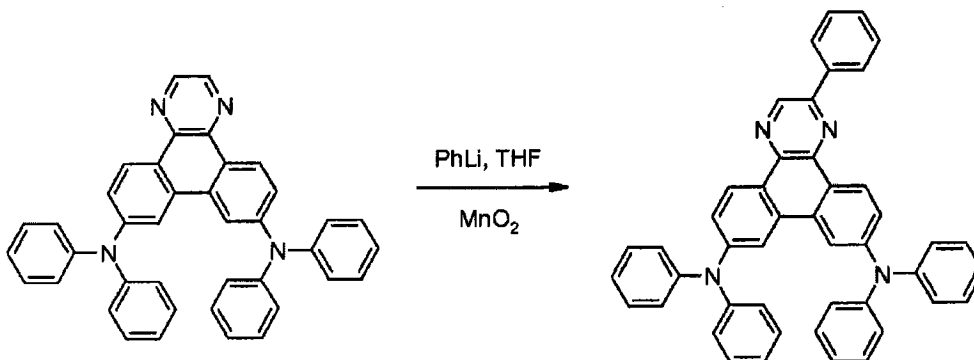


[0426] 在氩气下将 30ml 二乙醚中的 5.4g(24 毫摩尔) 4-溴苯并三氟化物在 -75°C 用 14.7ml 1.5M 叔丁基锂的戊烷溶液在 30 分钟期间缓慢处理,得到黄色溶液(=溶液 A)。将 7.65g(0.02 摩尔) 实施例 7c 的产物溶于 250ml THF 中并在 -35°C 在 30 分钟期间用溶液 A

缓慢处理,然后达到室温。加入氧化锰(IV)(20g)并将暗色悬浮液在室温下搅拌24小时。将暗色悬浮液过滤,用乙酸乙酯洗涤并浓缩。将固体悬浮在乙醇中,过滤,并在真空下干燥,得到作为浅黄色固体的标题产物(收率:5.0g(48%))。熔点:279-283℃。

[0427] 实施例 20

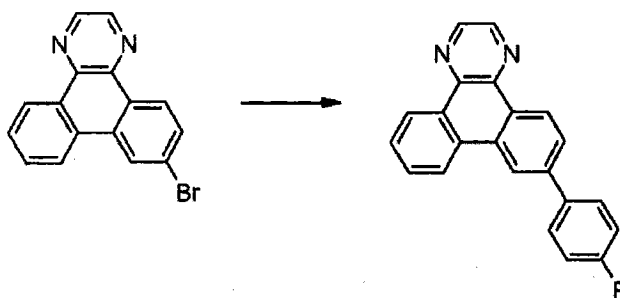
[0428]



[0429] 在氩气下将 5.6g(0.01 摩尔) 实施例 7b 的产物悬浮在 100ml 二乙醚中并冷却至 0℃。在 2℃ 用 6.3ml 1.6M 苯基锂的二丁醚溶液经 20 分钟逐滴处理所得黄色悬浮液。在 2℃ 持续搅拌 20 分钟,然后在最高达室温下搅拌 15 分钟。加入另外 3ml 苯基锂溶液并持续搅拌 25 分钟。将所得红色悬浮液用 100ml 乙酸乙酯稀释,用 15g 氧化锰(IV) 处理并在室温下搅拌 24 小时。将黑色悬浮液过滤,并将残余固体用乙酸乙酯洗涤并在真空下浓缩。将暗色树脂吸收在 50ml 乙酸乙酯中,通过在回流下加热混合物而提供沉淀物。将悬浮液过滤,在 50ml 乙酸乙酯中煮该固体,过滤并在 50℃ 在真空下干燥,得到作为黄色固体的标题产物(收率:3.9g(61%))。熔点:256-259℃。

[0430] 实施例 21

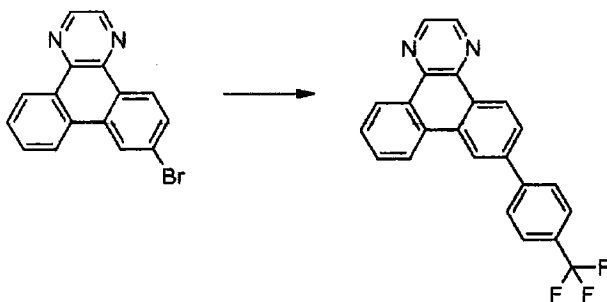
[0431]



[0432] 在氩气下将 6.2g(0.02 摩尔) 实施例 1b 的产物和 3.1g(0.022 摩尔) 4-氟苯硼酸悬浮在 50ml 二噁烷和 150ml 甲苯中。加入 0.04g(0.18 毫摩尔) 乙酸钡(II) 和 0.5g(1.2 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯,并将反应混合物用氩气脱气。加入 23.0g(0.1 摩尔) 磷酸钾水合物在 50ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 2 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤并用甲苯洗涤滤饼。将滤液进一步用水萃取(3×50ml),并将有机相浓缩。所得固体由 250ml 乙酸乙酯中重结晶,过滤,用少量冷乙酸乙酯洗涤并在真空下干燥,得到作为浅黄色固体的标题产物(收率:4.7g(63%))。熔点:200-201℃。

[0433] 实施例 22

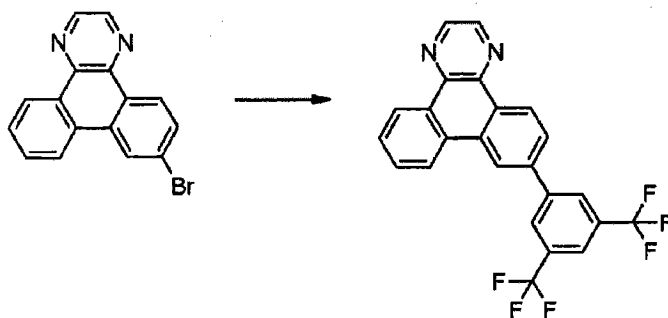
[0434]



[0435] 在氩气下将 6.2g(0.02 摩尔) 实施例 1b 的产物和 4.1g(0.022 摩尔) 4-(三氟甲基)苯硼酸悬浮在 50ml 二噁烷和 150ml 甲苯中。加入 0.04g(0.18 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 0.5g(1.2 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯, 并将反应混合物用氩气脱气。加入 23.0g(0.1 摩尔) 磷酸钾水合物在 50ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 2 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤并用甲苯洗涤滤饼。将滤液进一步用水萃取 (3×50ml), 并将有机相浓缩。所得固体由 250ml 乙酸乙酯中重结晶, 过滤, 用少量冷乙酸乙酯洗涤并在真空下干燥, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 4.7g(63%))。熔点: 207-208℃。

[0436] 实施例 23

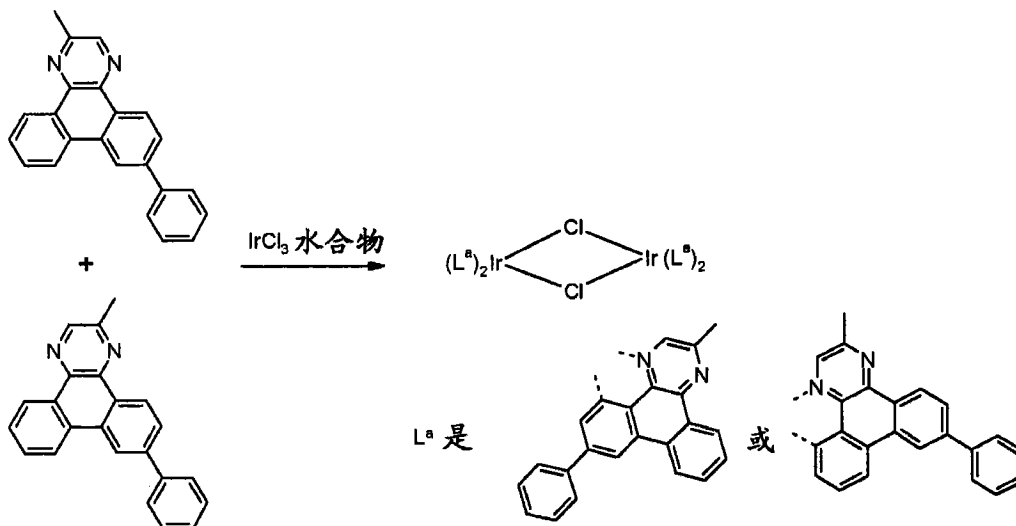
[0437]



[0438] 在氩气下将 6.2g(0.02 摩尔) 实施例 1b 的产物和 5.67g(0.022 摩尔) 3,5-双(三氟甲基)苯硼酸悬浮在 50ml 二噁烷和 150ml 甲苯中。加入 0.04g(0.18 毫摩尔) 乙酸钡 (II) 和 0.5g(1.2 毫摩尔) 2-二环己基-膦基-2',6'-二甲氧基联苯, 并将反应混合物用氩气脱气。加入 23.0g(0.1 摩尔) 磷酸钾水合物在 50ml 水中的脱气溶液。将黄色悬浮液回流加热 2 小时。通过 Hyflo 将所得灰色双相溶液过滤并用甲苯洗涤滤饼。将滤液进一步用水萃取 (3×50ml), 并将有机相浓缩。所得固体由 250ml 乙酸乙酯中重结晶, 过滤, 用少量冷乙酸乙酯洗涤, 并在真空下干燥, 得到作为浅黄色固体的标题产物 (收率: 6.8g(77%))。熔点: 231-214℃。

[0439] 实施例 24

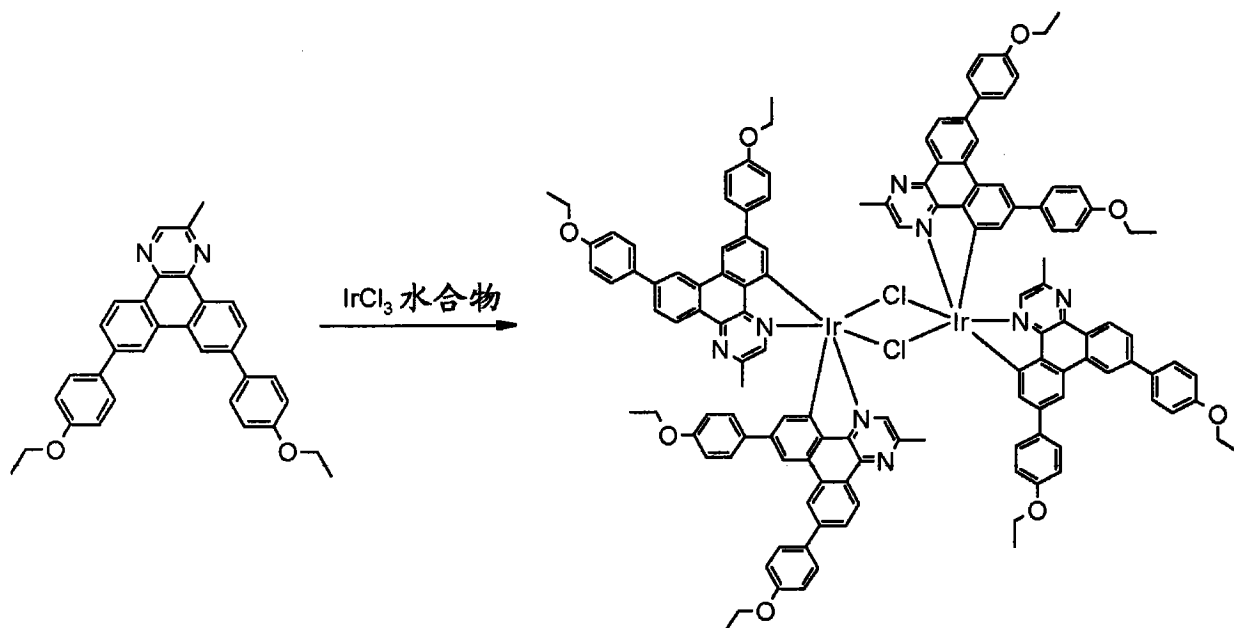
[0440]



[0441] 在室温下在氮气下将 7.2g (22.5 毫摩尔) 实施例 2b 的产物异构体混合物和 3.9g (10.7 毫摩尔) 氯化铱 (III) 水合物 (铱含量 52.84%) 悬浮在 100ml 2-乙氧基乙醇中。将灰黑色悬浮液加热至 116°C 并保持在此温度下 19 小时。将橙红色悬浮液过滤, 首先用 2-乙氧基乙醇洗涤, 其后用乙醇洗涤, 并在真空下进一步干燥, 得到作为橙色粉末的标题产物 (收率: 8.2g (88%))。

[0442] 实施例 25

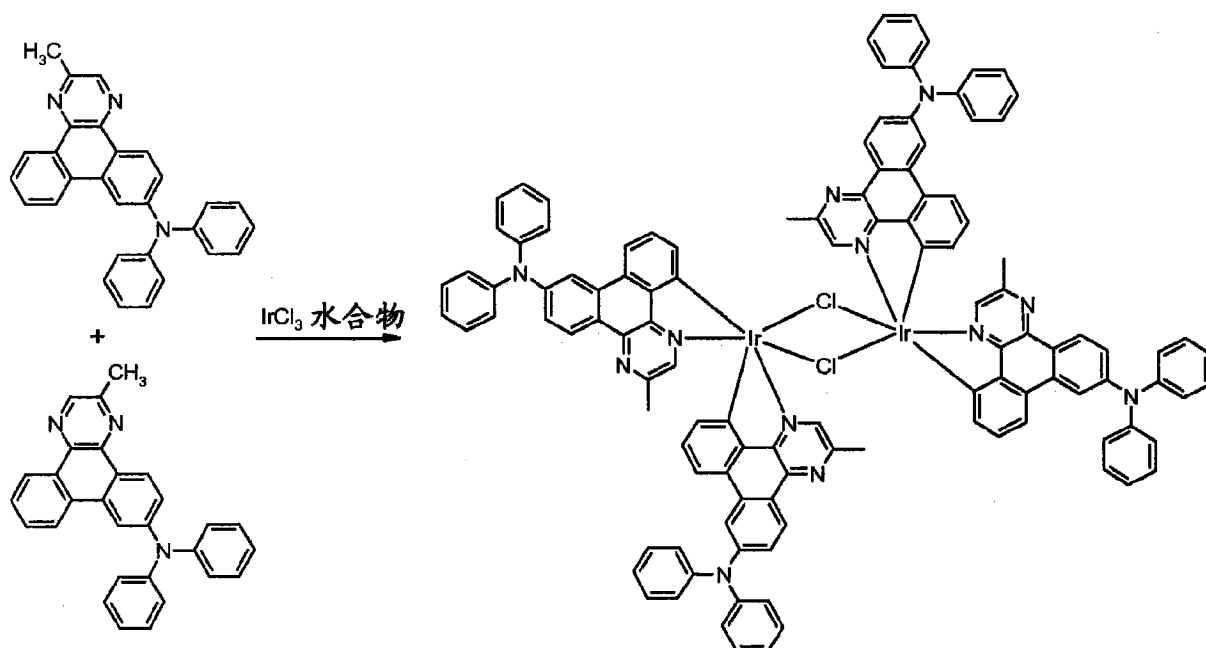
[0443]



[0444] 在氮气下将 0.96g (1.99 毫摩尔) 实施例 4b 的产物和 0.32g (0.90 毫摩尔) 氯化铱 (III) 水合物悬浮在 80ml 2-乙氧基乙醇和 6ml 水中。将反应混合物回流加热 22 小时。将反应混合物冷却至 20°C, 将产物过滤, 其后用水和乙醇洗涤几次。将分离的固体在真空下进一步干燥, 得到作为暗红色粉末的标题化合物 (收率: 0.69g (68%))。

[0445] 实施例 26

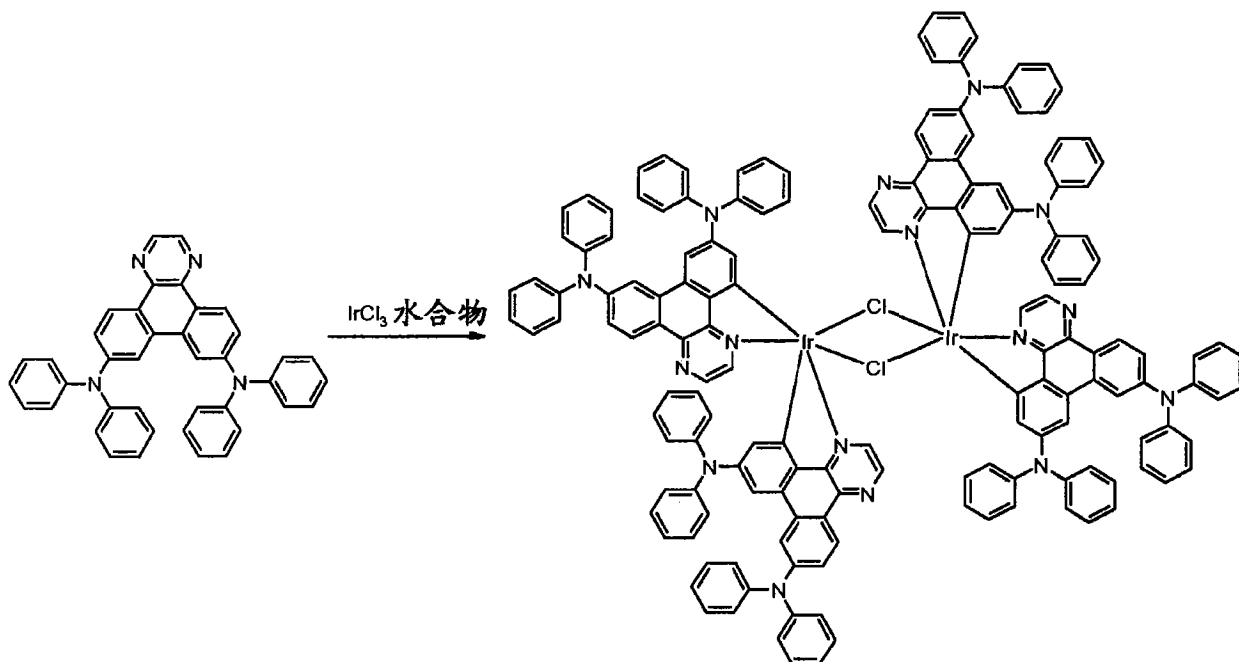
[0446]



[0447] 在室温下在氮气下将 6.6g (16 毫摩尔) 实施例 6 的产物异构体混合物和 2.77g (7.6 毫摩尔) 氯化铱 (III) 水合物 (铱含量 52.84%) 悬浮在 70ml 2-乙氧基乙醇中。将灰黑色悬浮液加热至 114℃ 并保持在此温度下 17 小时。将暗红色悬浮液冷却至室温, 用 50ml 乙醇稀释, 过滤, 用乙醇洗涤, 并在真空下进一步干燥。得到作为橙红色粉末的标题产物 (收率: 7.1g (89%))。

[0448] 实施例 27

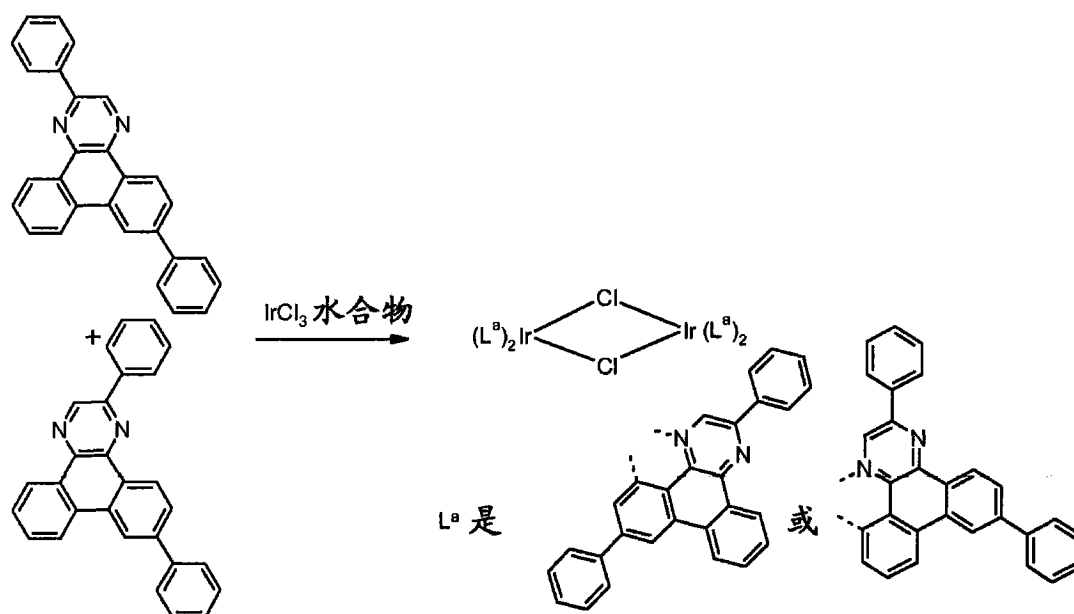
[0449]



[0450] 在氩气下将 1.0g (1.77 毫摩尔) 实施例 7b 的产物和 0.31g (0.84 毫摩尔) 氯化铱 (III) 水合物悬浮在 20ml 2-乙氧基乙醇和 7ml 水中。将反应混合物回流加热 19 小时。将黑色反应混合物过滤, 然后用热乙醇悬浮 / 过滤 3 次。将所得固体在真空下进一步干燥, 得到褐色粉末 (收率: 0.93g (82%))。

[0451] 实施例 28

[0452]

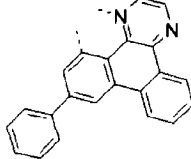
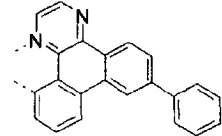
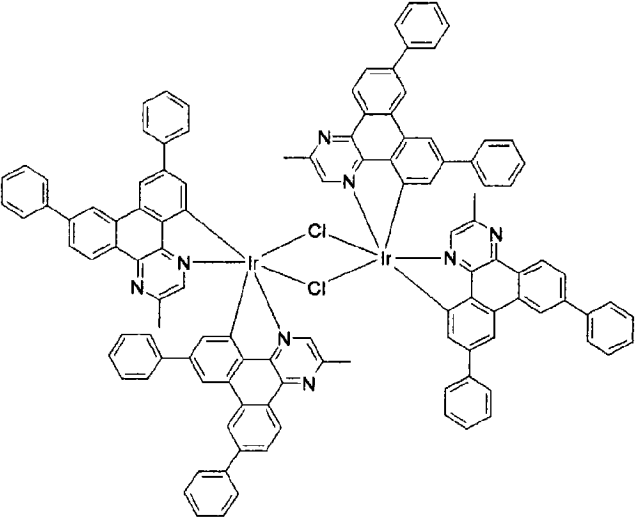
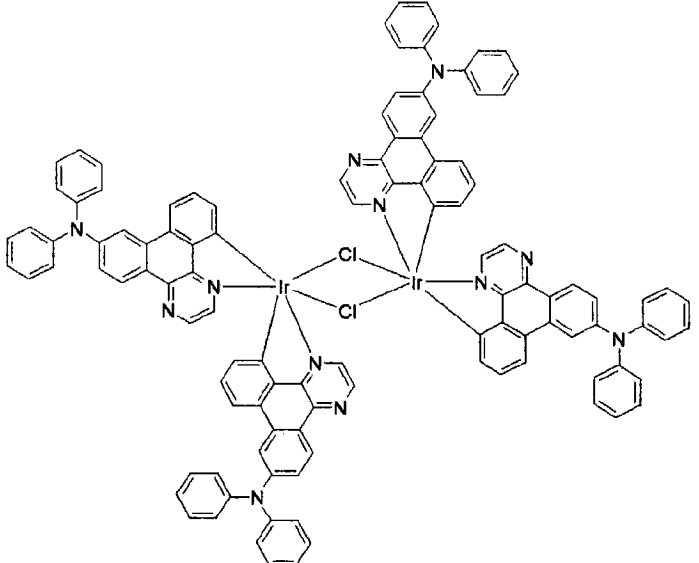


[0453] 在室温下在氮气下将 5.5g(13 毫摩尔) 实施例 17 的产物异构体混合物和 2.25g(6.2 毫摩尔) 氯化铱(III) 水合物(铱含量 52.84%) 悬浮在 70ml 2-乙氧基乙醇中。将黄色悬浮液加热至 116℃ 并保持在此温度下 18 小时。将红色悬浮液过滤, 首先用 2-乙氧基乙醇洗涤, 其后用乙醇洗涤, 并在真空下进一步干燥。得到作为橙红色粉末的标题产物(收率: 5.4g(89%))。

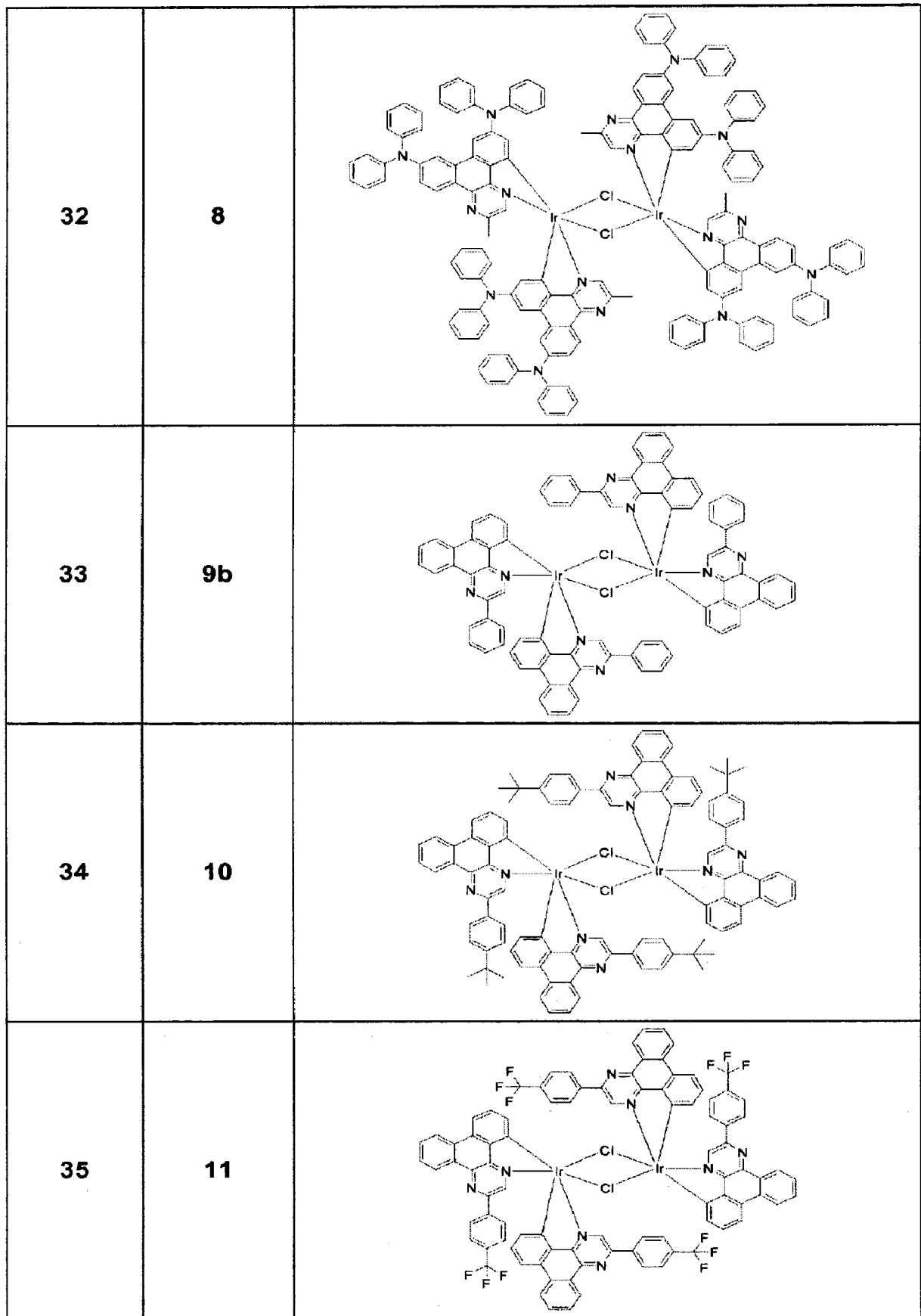
[0454] 实施例 24-45

[0455] 根据实施例 24-28 描述的制备下述二铱络合物, 得到实施例 29-45 的产物。产物结构的相应 m/z 值已通过 HPLC-MS 测量检测。

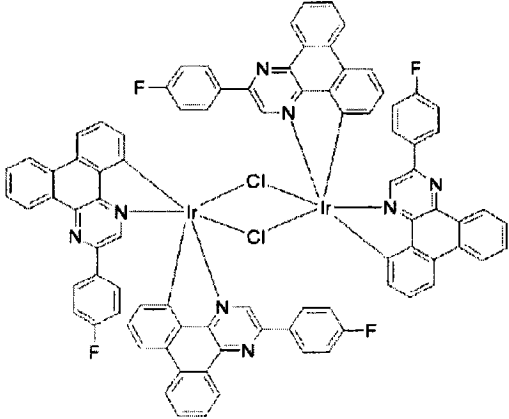
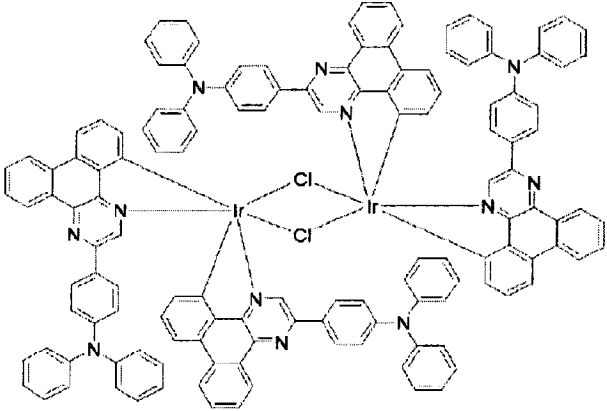
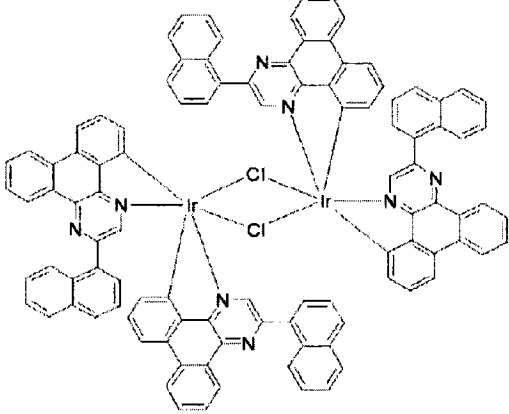
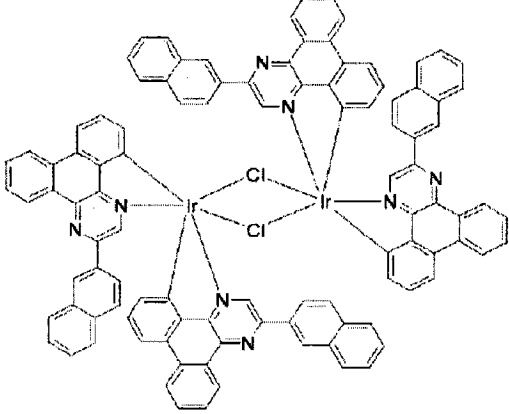
[0456]

实施例	配体	二铱络合物
29	1c	<p style="text-align: center;"> $(L^a)_2Ir \begin{array}{c} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array} Ir(L^a)_2$ </p> <p style="text-align: center;"> L^a is  or  </p>
30	3b	
31	5	

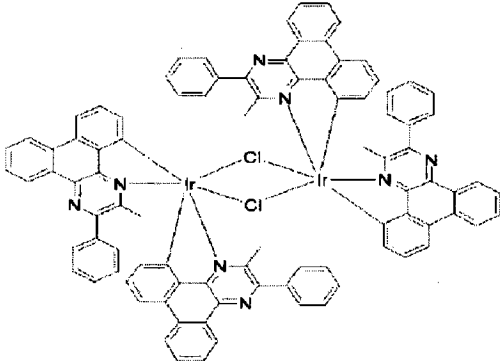
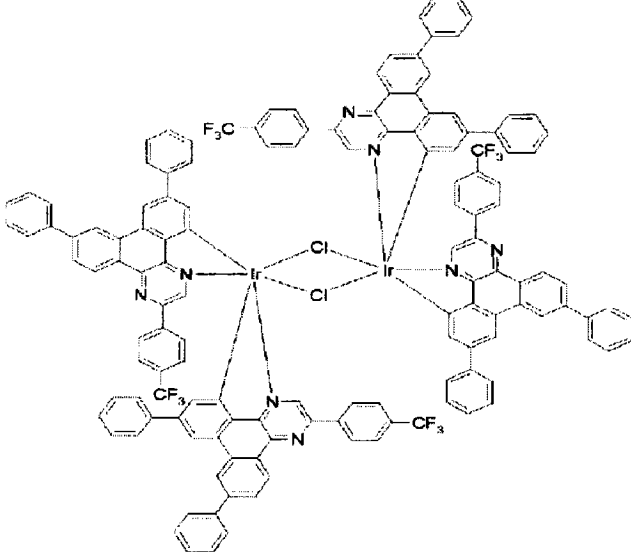
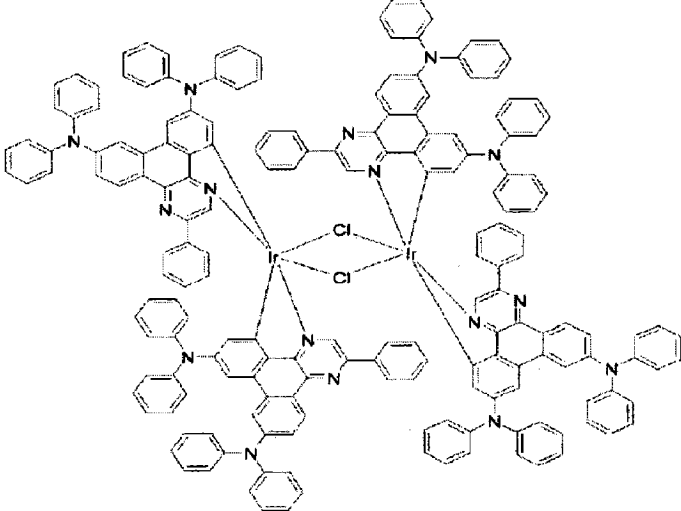
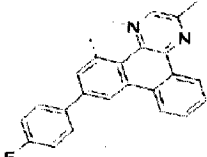
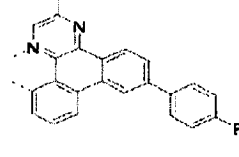
[0457]



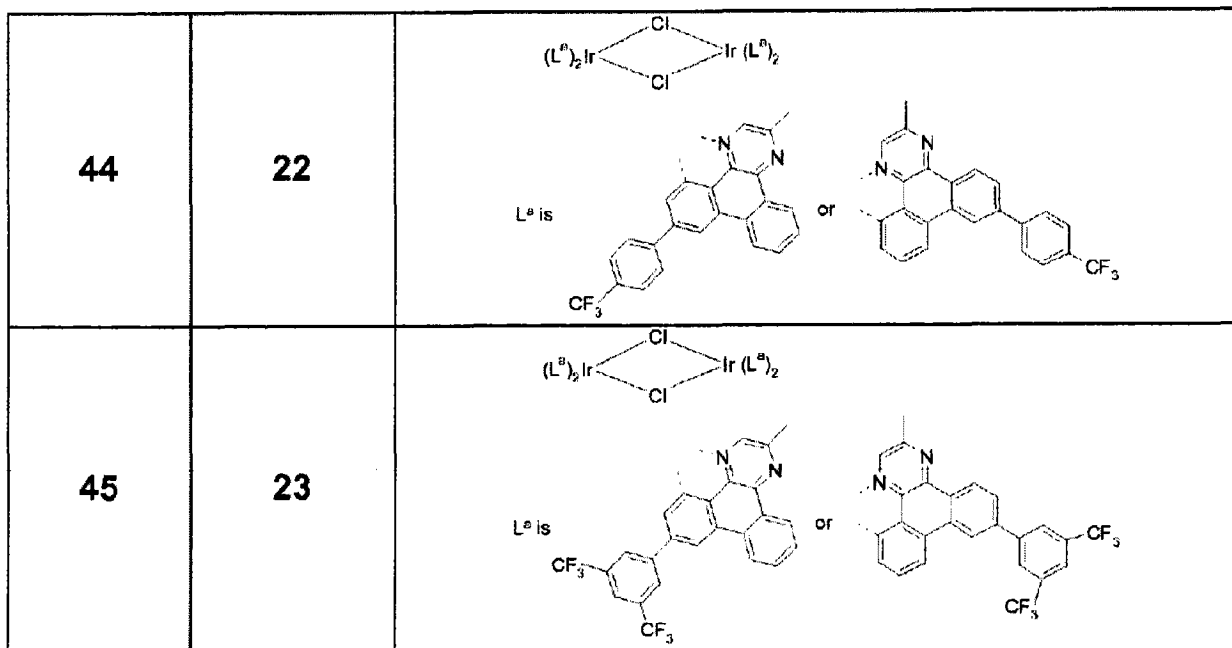
[0458]

<p>36</p>	<p>12</p>	
<p>37</p>	<p>13</p>	
<p>38</p>	<p>14</p>	
<p>39</p>	<p>15</p>	

[0459]

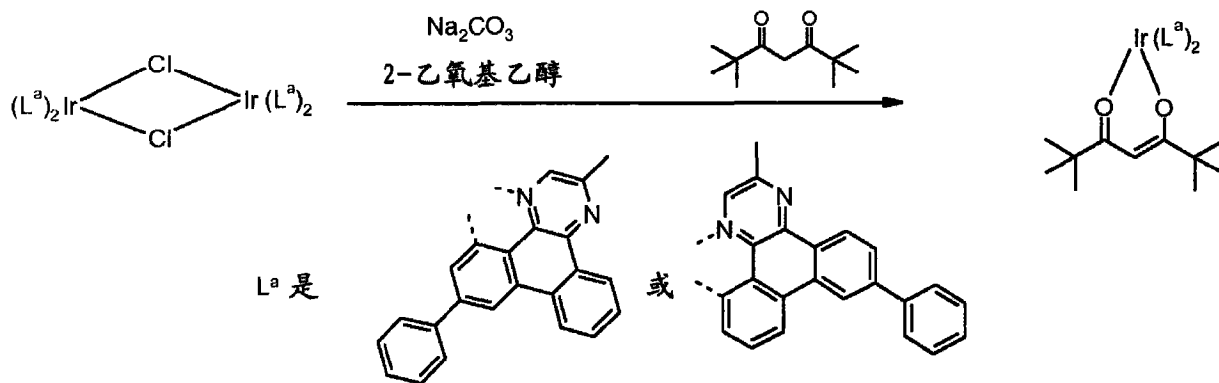
<p>40</p>	<p>16b</p>	
<p>41</p>	<p>19</p>	
<p>42</p>	<p>20</p>	
<p>43</p>	<p>21</p>	<p>$(L^a)_2 Ir \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} Ir (L^a)_2$</p> <p>$L^a$ is  or </p>

[0460]



[0461] 实施例 46

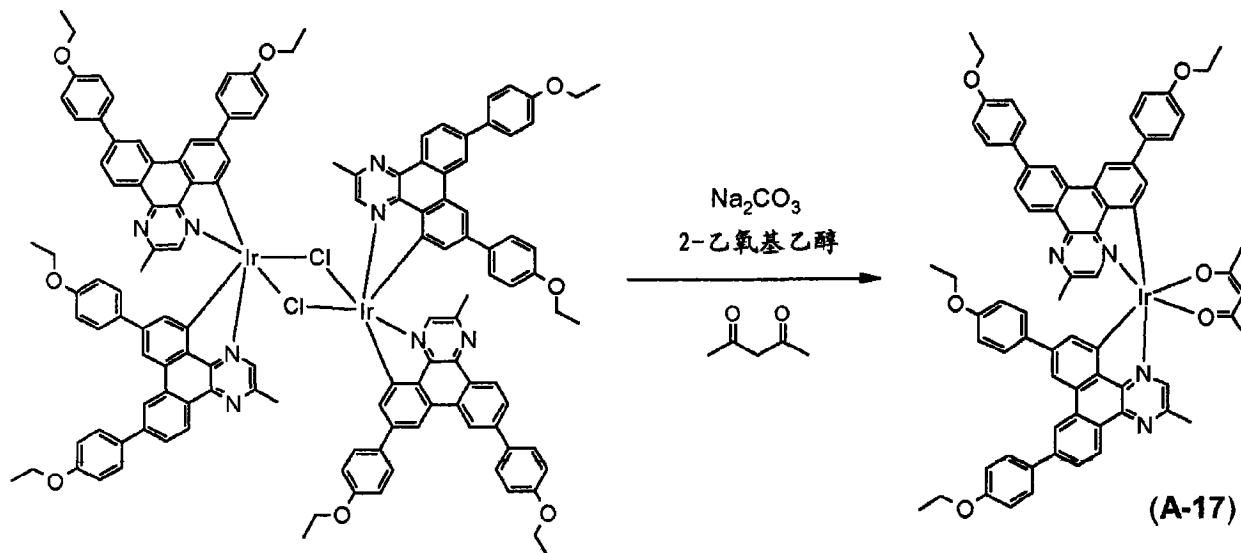
[0462]



[0463] 在氮气下将 4.3g(2.5 毫摩尔) 实施例 24 的产物和 2.65g(25 毫摩尔) 碳酸钠悬浮在 100ml 乙氧基乙醇中。将暗色悬浮液用 2.3g(12.5 毫摩尔) 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮处理并在 115℃ 搅拌直至通过 TLC 不再看见起始原料。将所得暗色悬浮液过滤,将残余固体用乙醇洗涤并悬浮在水中。将悬浮液过滤,用水和少量乙醇洗涤。在真空下干燥固体,得到作为红色粉末的标题产物(收率:4.2g(83%))。

[0464] 实施例 47

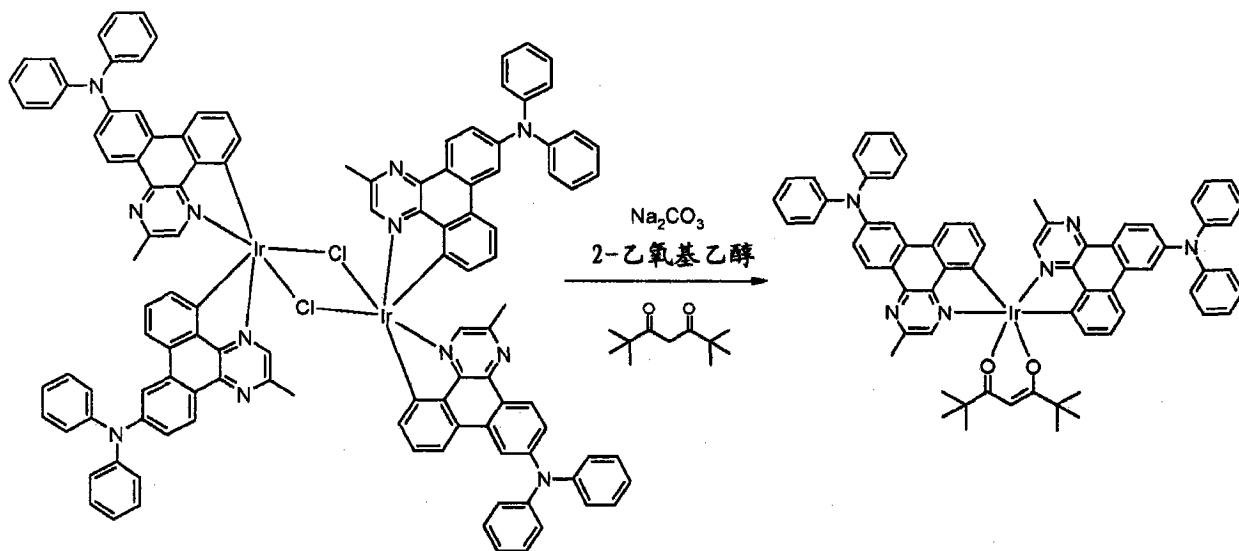
[0465]



[0466] 在氩气下将 0.60g(0.25 毫摩尔) 实施例 25 的产物和 0.18g(1.66 毫摩尔) 碳酸钠悬浮在 20ml 乙氧基乙醇中。将暗色悬浮液用 65mg(0.65 毫摩尔) 乙酰基丙酮处理并在 120℃ 搅拌 16 小时。将所得暗红色悬浮液冷却至 20℃, 并将产物过滤。在用乙醇和水重复洗涤以后, 得到暗红色粉末 (收率 :0.55g(87%))。

[0467] 实施例 48

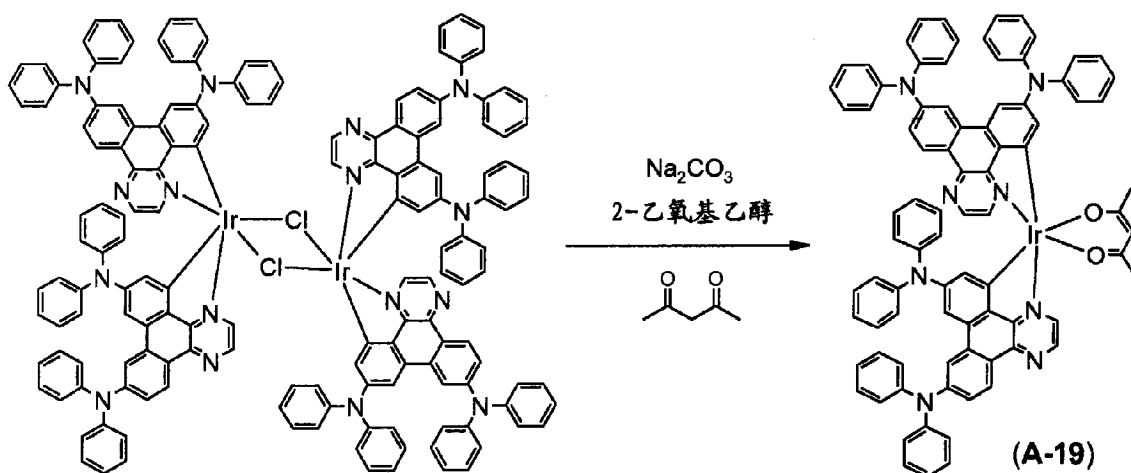
[0468]



[0469] 在氮气下将 3.15g(1.5 毫摩尔) 实施例 26 的产物和 1.6g(15 毫摩尔) 碳酸钠悬浮在 70ml 乙氧基乙醇中。将红色悬浮液用 1.4g(7.5 毫摩尔) 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮处理并在 108℃ 搅拌 75 分钟期间。将所得暗红色悬浮液过滤并用水洗涤滤液。将所得悬浮液过滤, 其后用水和乙醇洗涤。将残余固体悬浮在乙醇中, 过滤, 用乙醇洗涤并在 50℃ 真空干燥。得到作为红色粉末的标题产物 (收率 :3.2g(89%))。

[0470] 实施例 49

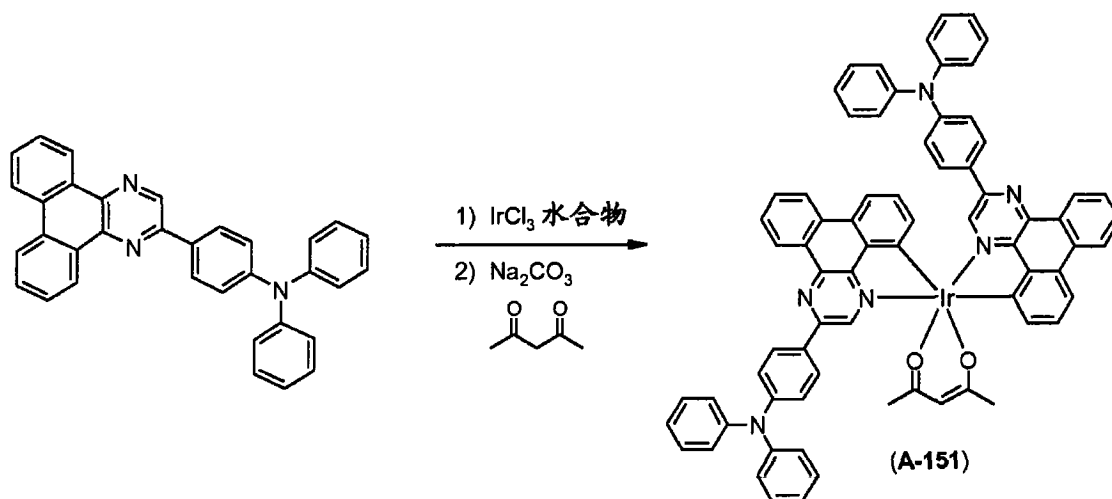
[0471]



[0472] 在氩气下将 0.9g (0.37 毫摩尔) 实施例 27 的产物和 0.26g (2.44 毫摩尔) 碳酸钠悬浮在 10ml 2-乙氧基乙醇中。将黑色悬浮液用 0.2g (1.9 毫摩尔) 乙酰基丙酮处理并在 100℃ 搅拌 21 小时。将所得橙色悬浮液冷却至室温, 用 50ml 水稀释, 过滤, 然后用 50ml 乙醇洗涤, 重复用水和乙醇洗涤, 并将所得固体在真空下干燥, 得到作为带褐色固体的标题化合物 (收率: 0.5g (50%))。

[0473] 实施例 50

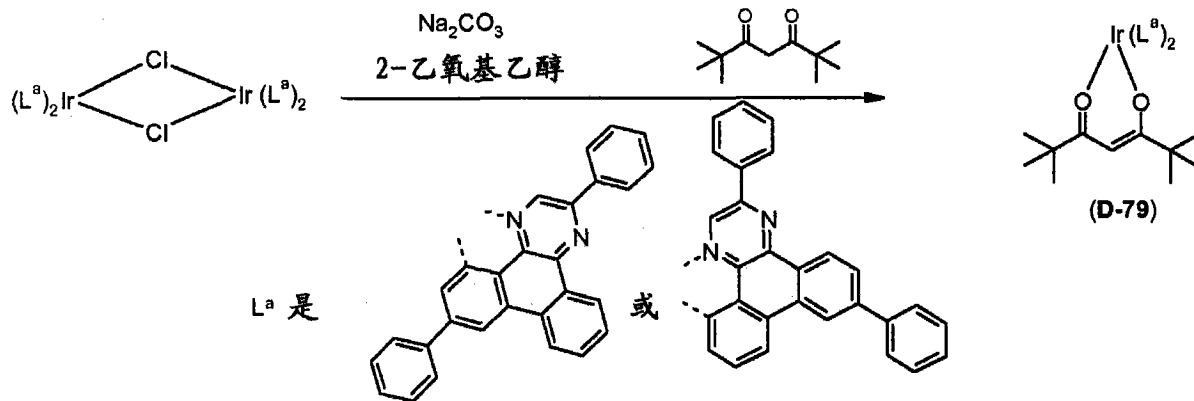
[0474]



[0475] 在室温下在氮气下将 2.3g (4.9 毫摩尔) 实施例 13 的产物和 0.85g (2.31 毫摩尔) 氯化铱 (III) 水合物 (铱含量 52.84%) 悬浮在 30ml DMF 中。将黄色悬浮液加热至 160-165℃ 油浴温度并保持在此温度下 4 小时。在室温下将暗色溶液用 1.2g (11.6 毫摩尔) 碳酸钠和 0.85g (9.3 毫摩尔) 乙酰基丙酮处理, 并在 140℃ 油浴温度下持续加热 1 小时。将所得暗色悬浮液用 200ml 乙醇稀释, 过滤, 并将残余物用 100ml 乙醇洗涤。将固体悬浮在 200ml 水中, 过滤, 用 200ml 水洗涤, 其后用 100ml 乙醇和 100ml 己烷洗涤。将残余固体在真空下干燥, 并借助快速柱色谱使用二氯甲烷作为洗提液经硅胶进一步提纯。得到作为红色固体的标题产物 (收率: 0.8g (29%))。

[0476] 实施例 51

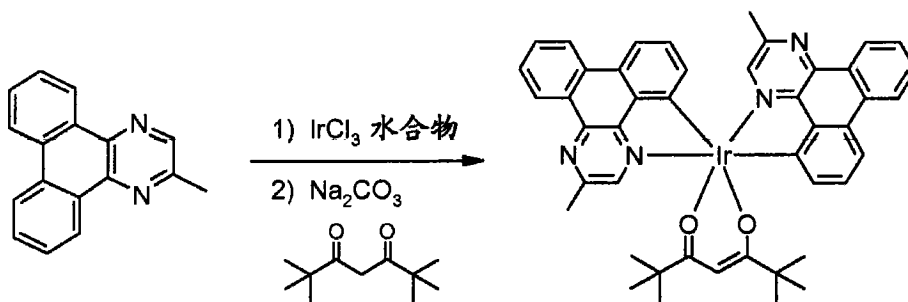
[0477]



[0478] 在氮气下将 5.0g (2.5 毫摩尔) 实施例 28 的产物和 3.0g (27.7 毫摩尔) 碳酸钠悬浮在 100ml 乙氧基乙醇中。在室温下将红色悬浮液用 2.33g (12.6 毫摩尔) 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮处理并在 105℃ 搅拌 30 分钟。将所得暗红色悬浮液用 100ml 乙醇稀释, 过滤并用乙醇洗涤。将残余固体悬浮在水中, 过滤, 并用水洗涤。将残余物进一步用乙醇洗涤, 并在 50℃ 在真空下干燥固体。得到作为红色粉末的标题产物 (收率: 4.0g (70%))。

[0479] 实施例 52

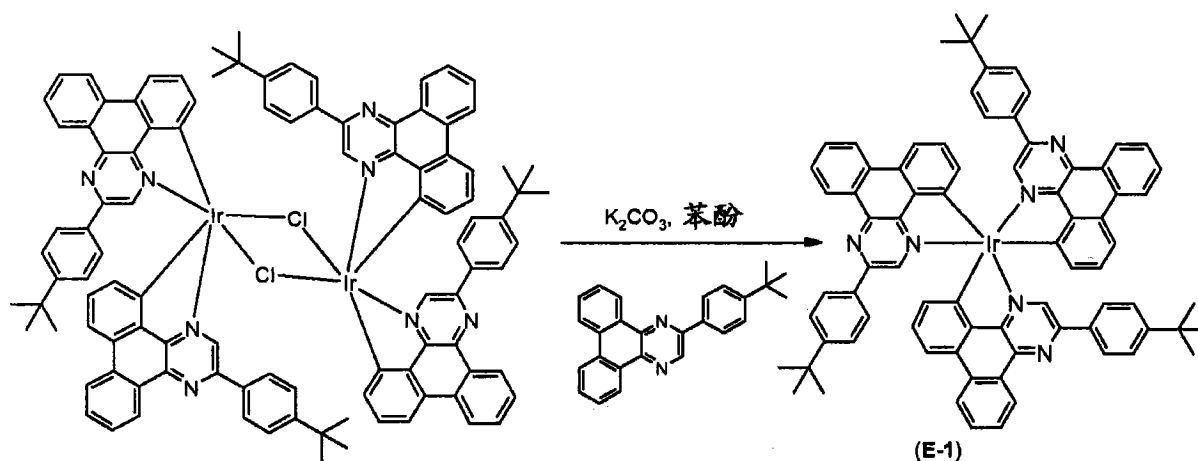
[0480]



[0481] 根据实施例 50 的程序, 用实施例 16a 的产物, 且用 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮代替乙酰基丙酮制备标题产物, 以 27% 的收率得到作为红色固体的产物。

[0482] 实施例 53

[0483]



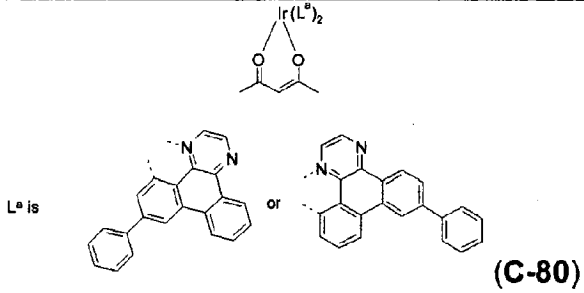
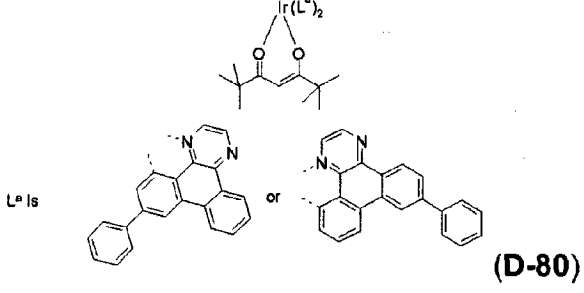
[0484] 在氮气下将 2.0g (1.1 毫摩尔) 实施例 34 的产物和 1.52g (11 毫摩尔) 碳酸钾悬浮在 15g 苯酚中。将橙红色悬浮液用 0.84g (2.3 毫摩尔) 实施例 10 的产物处理, 并在 200℃ 浴温度下搅拌 30 分钟。将红色悬浮液冷却至室温并用 100ml 甲醇处理, 过滤, 进一步用 200ml

甲醇洗涤。将残余固体悬浮在水中,过滤并用水和甲醇洗涤。将固体吸收在 200ml 乙酸乙酯中并搅拌 15 分钟,过滤并用乙酸乙酯洗涤。重复最后一个步骤,其后在真空下干燥固体。得到作为红色粉末的标题产物(收率:2.4g(85%))。

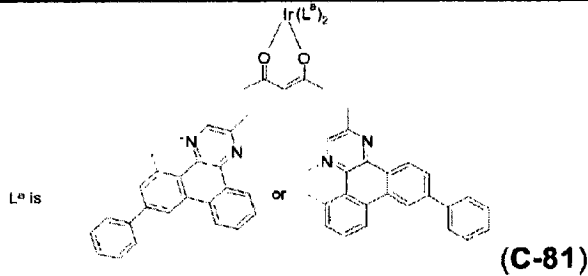
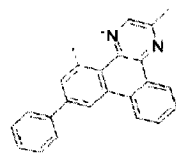
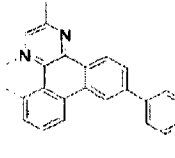
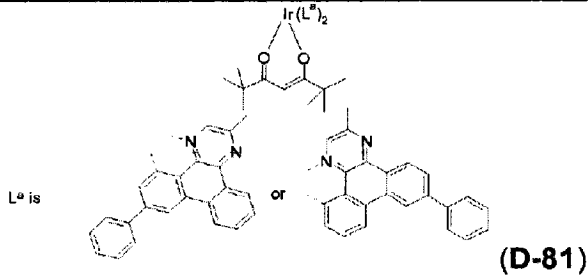
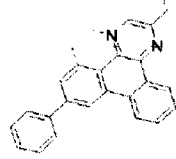
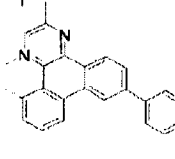
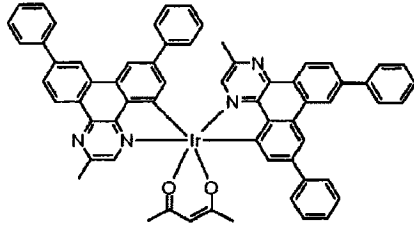
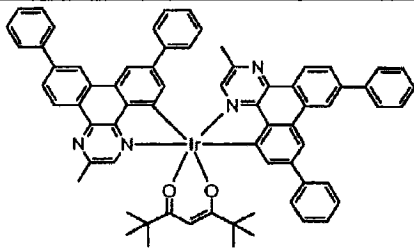
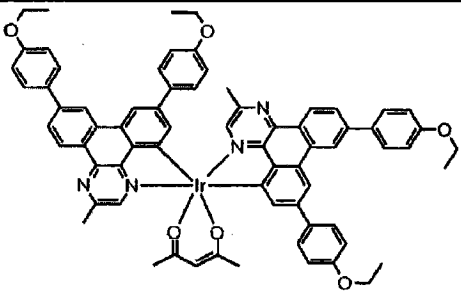
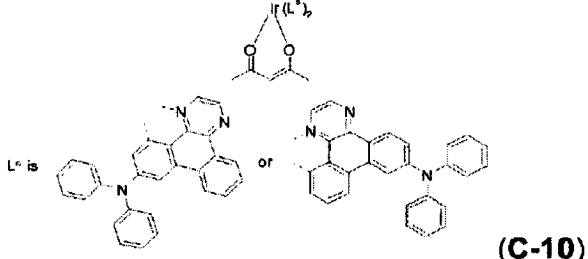
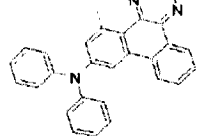
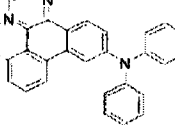
[0485] 实施例 46-78

[0486] 根据实施例 46-51,以实施例 24-45 的产物为原料制备铱络合物。根据与上述相同的程序,以实施例 9 和 16 的相应产物为原料制备实施例 75-78 的铱络合物,其中首先根据实施例 24 的程序制备二铱络合物,其后根据实施例 46 的程序制备最终铱络合物。通过 HPLC-MS 测量检测产物结构的各 m/z 值。用 Perkin Elmer Luminance Spectrometer LS 50B 测量所有光致发光(PL)光谱。将原料溶于甲苯中,并在密封比色皿中用氮气吹扫。取决于在进行 PL 测量以前使用相同比色皿和溶液测量的吸收性能,在各个波长下进行溶液的激发。分光计装配有两个不同的灯,且覆盖 250-800nm 的波长范围。由 PL 光谱确定彩色坐标 CIE x,y,并通过具有分光计的软件计算。给出了相对于 J.-P. Duan 等,Adv. Mat. 2003, 15, 224 中所述的 Ir(MDQ)₂(acac) 的 PL 量子效率,其中 Ir(MDQ)₂(acac) 的 PL 值为 100%。

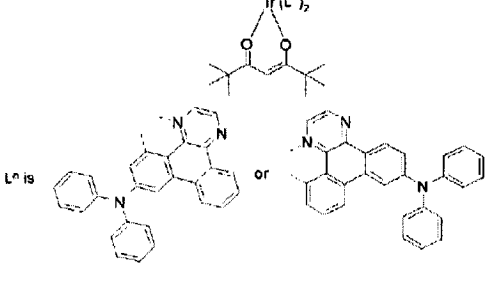
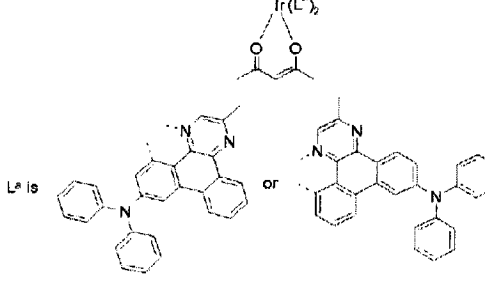
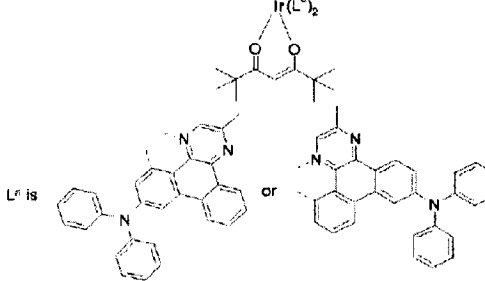
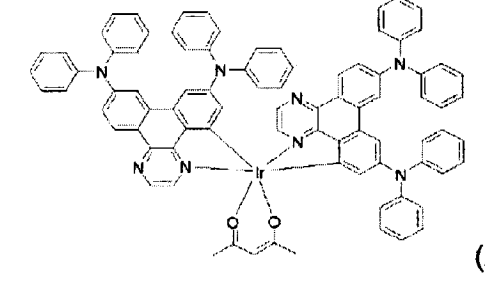
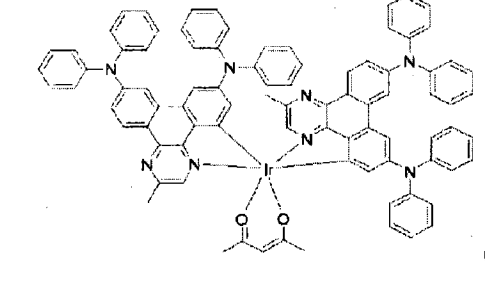
[0487]

实施例	铱络合物	Rel. PL Q.E.	CIE x,y (λ _{最大})
54	 <p>(C-80)</p>	106%	0.61, 0.39 (604 nm)
55	 <p>(D-80)</p>	n.d.	n.d.

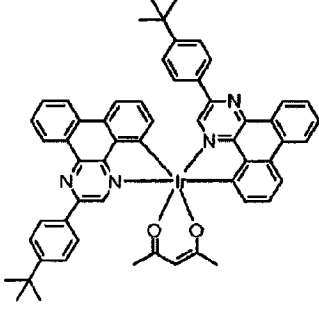
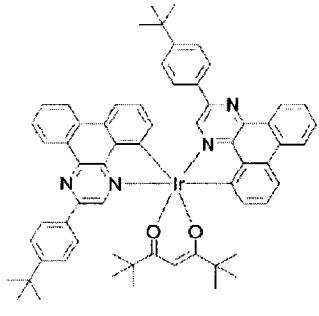
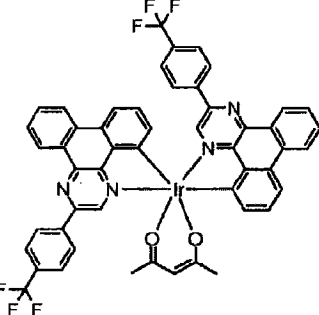
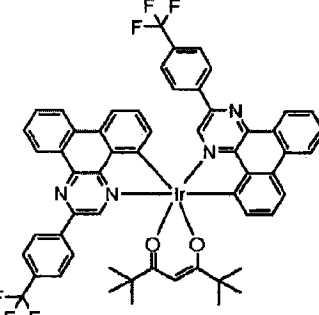
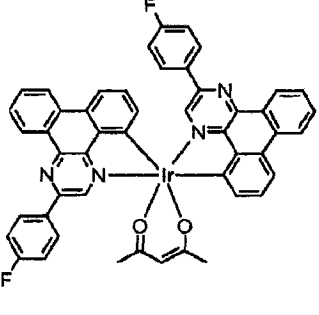
[0488]

46	 <p>$\text{Ir}(\text{L}^a)_2$</p> <p>L^a is  or </p> <p>(C-81)</p>	137%	0.60, 0.40 (599 nm)
56	 <p>$\text{Ir}(\text{L}^a)_2$</p> <p>L^a is  or </p> <p>(D-81)</p>	107%	0.61, 0.38 (606 nm)
57	 <p>(A-156)</p>	124%	0.60, 0.40 (599 nm)
58	 <p>(B-156)</p>	n.d.	0.61, 0.38 (607 nm)
47	 <p>(A-17)</p>	91%	0.60, 0.40 (604 nm)
59	 <p>$\text{Ir}(\text{L}^a)_2$</p> <p>L^a is  or </p> <p>(C-10)</p>	n.d.	n.d.

[0489]

60	 <p style="text-align: right;">(D-10)</p>	n.d.	n.d.
61	 <p style="text-align: right;">(C-1)</p>	80%	0.62, 0.38 (610 nm)
48	 <p style="text-align: right;">(D-1)</p>	90%	(611 nm)
49	 <p style="text-align: right;">(A-19)</p>	n.d.	0.64, 0.36 (614 nm)
62	 <p style="text-align: right;">(A-1)</p>	67%	0.64, 0.36 (614 nm)

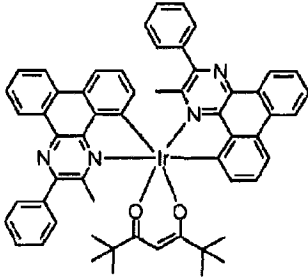
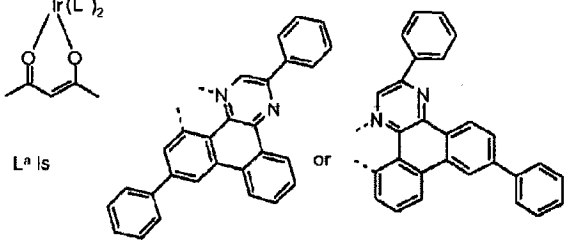
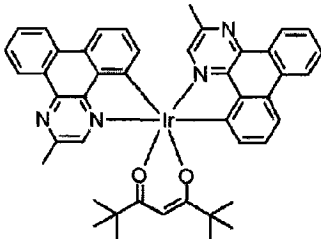
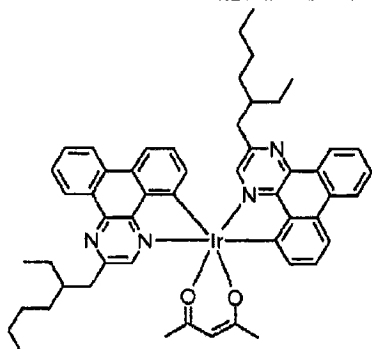
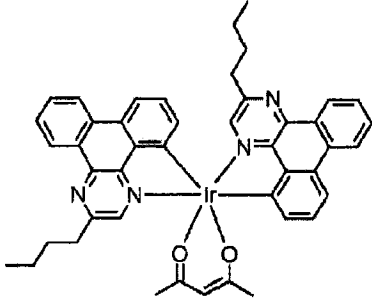
[0490]

65	 <p style="text-align: center;">(A-157)</p>	98%	0.64, 0.35 (614 nm)
66	 <p style="text-align: center;">(B-157)</p>	102%	0.63, 0.37 (608 nm)
67	 <p style="text-align: center;">(A-158)</p>	n.d.	0.65, 0.34 (621 nm)
68	 <p style="text-align: center;">(B-158)</p>	65%	0.67, 0.33 (626 nm)
69	 <p style="text-align: center;">(A-159)</p>	n.d.	n.d.

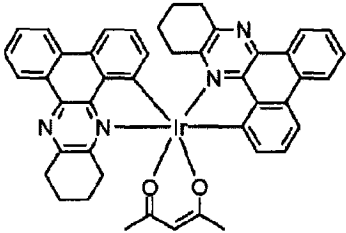
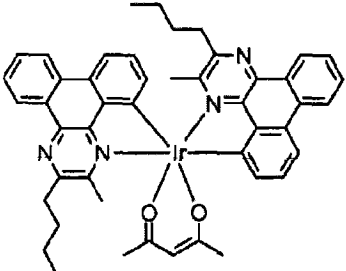
[0491]

70	<p>(B-159)</p>	74%	0.65, 0.35 (618 nm)
50	<p>(A-151)</p>	76%	0.64, 0.35 (612 nm)
71	<p>(A-160)</p>	92%	0.62, 0.37 (606 nm)
72	<p>(A-161)</p>	96%	0.63, 0.36 (611 nm)
73	<p>(B-161)</p>	n.d.	n.d.

[0492]

74	 <p style="text-align: center;">(B-162)</p>	142%	0.61, 0.39 (602 nm)
51	 <p style="text-align: center;">(D-79)</p>	83%	0.64, 0.35 (616 nm)
52		104%	0.61, 0.39 (607 nm)
75	 <p style="text-align: center;">(A-163)</p>	141%	0.58, 0.41 (600 nm)
76	 <p style="text-align: center;">(A-164)</p>	120%	0.59, 0.41 (601 nm)

[0493]

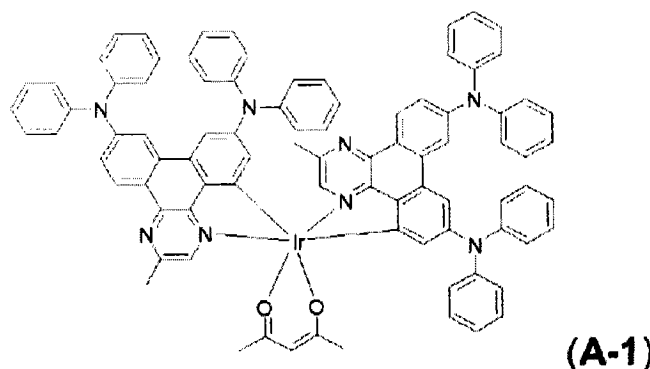
77	 <p style="text-align: center;">(A-166)</p>	n.d.	n.d.
78	 <p style="text-align: center;">(A-175)</p>	n.d.	n.d.

[0494] n. d. = 未测定

[0495] 应用实施例

[0496] a) 本发明实施例 62 的产物

[0497]

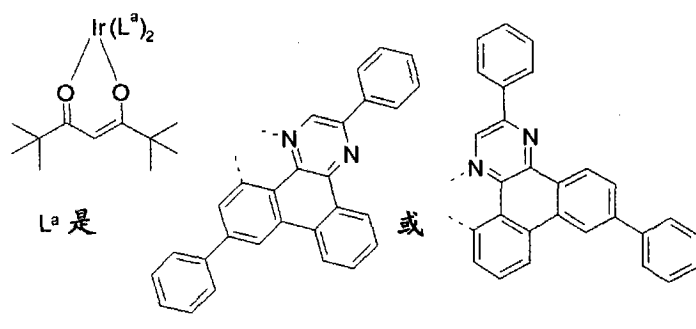


[0498] 将 7.7mg 实施例 62 的化合物 (A-1) 溶于 50ml 甲苯 (分光镜质量) 中, 并将 0.19ml 的部分进一步稀释在 5ml 甲苯中。

[0499] 将溶液装入石英比色皿中, 用含膜的塞子封住, 并在 10 分钟期间通过针式注射器用氮气吹扫。使用 460nm 的激发波长测量光致发光谱 (Perkin Elmer LS 50B)。在发射光谱中仅观察到单一波段。在 614nm 波长处观察到最大发射, 显示了红色发射。获得的 CIE 坐标为 (0.64, 0.36)。

[0500] b) 本发明实施例 51 的产物

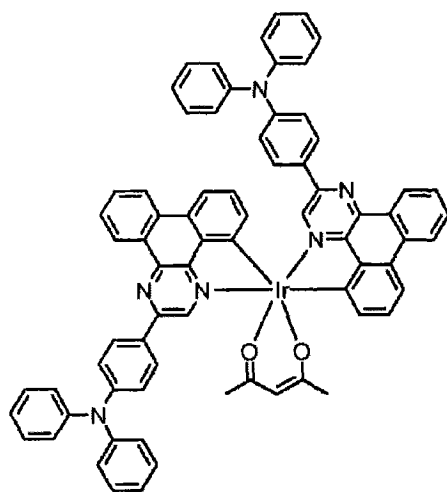
[0501]



[0502] 用相同程序测量实施例 51 的化合物的 PL 光谱, 得到单一波段发射, 最大发射 616nm, CIE 坐标 (0.64, 0.35)。

[0503] c) 本发明实施例 50 的产物

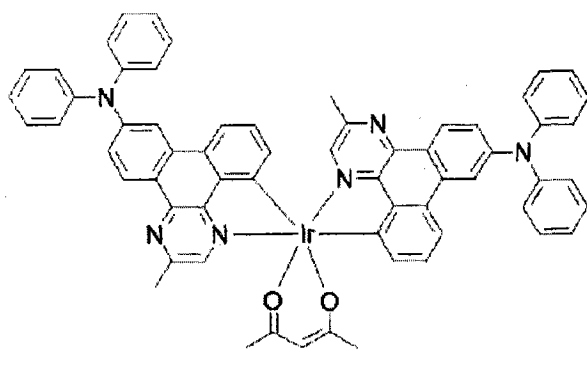
[0504]



[0505] 用相同程序测量实施例 50 的化合物的 PL 光谱, 得到单一波段发射, 最大发射 612nm, CIE 坐标 (0.64, 0.35)。

[0506] d) 本发明实施例 61 的产物

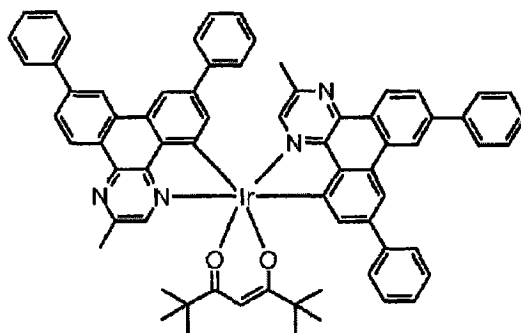
[0507]



[0508] 用相同程序测量实施例 61 的化合物的 PL 光谱, 得到单一波段发射, 最大发射 610nm, CIE 坐标 (0.62, 0.38)。

[0509] e) 本发明实施例 58 的产物

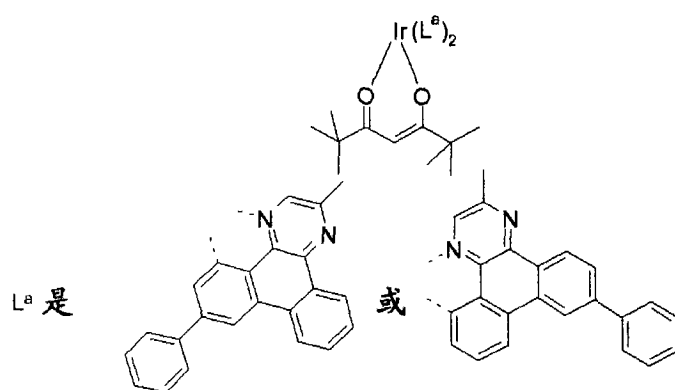
[0510]

**(B-156)**

[0511] 用相同程序测量实施例 58 的化合物的 PL 光谱,得到单一波段发射,最大发射 607nm, CIE 坐标 (0.61,0.38)。

[0512] f) 本发明实施例 56 的产物

[0513]

**(D-81)**

[0514] 用相同程序测量实施例 56 的化合物的 PL 光谱,得到单一波段发射,最大发射 606nm, CIE 坐标 (0.61,0.38)。

[0515] 对比应用实施例

[0516] 以类似方式制备并测量 J. -P, Duan 等, Adv. Mat. 2003, 15, 224 所述的、如可由 American Dye Source Inc (= ADS076RE) 获得的化合物。光致发光光谱显示在 601nm 处的强发射,显示了橙红色发射。在发射光谱中仅观察到单一波段。获得的 CIE 坐标为 (0.59, 0.41)。