



(21) 申请号 202010160840.X

(22) 申请日 2020.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113372392 A

(43) 申请公布日 2021.09.10

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院
地址 518057 广东省深圳市南山区高新园
南区粤兴一道18号香港理工大学产学研
研大楼205室

(72) 发明人 黄维扬 于长江

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237
专利代理师 曹小翠

(51) Int. Cl.
C07F 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109232660 A, 2019.01.18

Jose A. Camerano et al.. Bis
(pyridylimino) isoindolato-Iridium
Complexes as Epoxidation Catalysts for
Alkenes. 《Organometallics》. 2011,

王杰. 具有近红外吸收的金属铱配合物的合成与性质研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》. 2018,

审查员 张洁

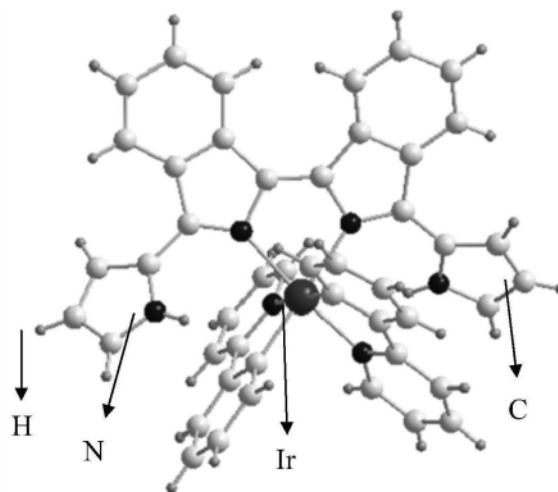
权利要求书4页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

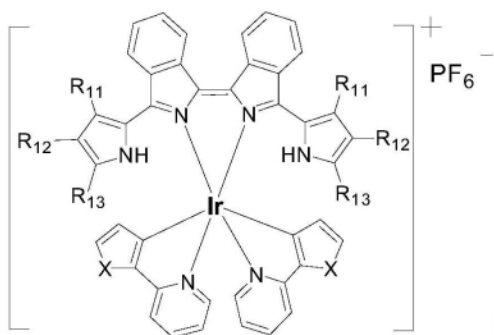
双异吡啶铱(III)配合物及其制备方法

(57) 摘要

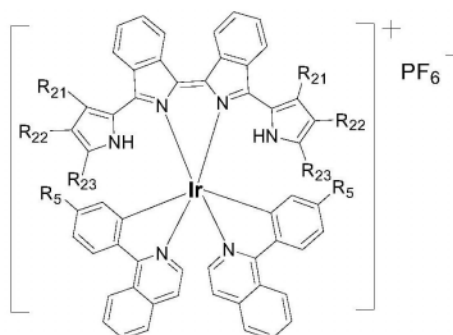
本发明属于有机合成技术领域, 尤其涉及一种双异吡啶铱(III)配合物, 其特征在于, 所述双异吡啶铱(III)配合物的结构通式如式I所示, 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立地选自: H、碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为3~12的环烷基中的一种; Ar_1 和 Ar_2 所述分别独立地选自含有芳环的基团。本发明双异吡啶铱(III)配合物, 具有结构多样性, 摩尔吸光系数高, 最大吸收波长可达到近红外区, 作为光敏剂、成像试剂以及强近红外吸收器等在生物医学和材料科学等领域具有良好的应用前景。



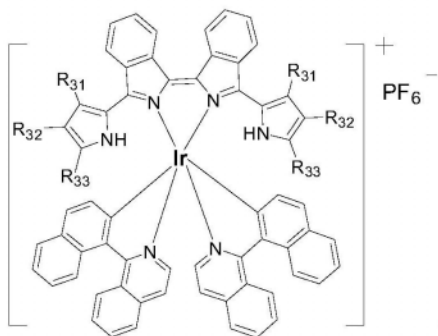
1. 一种双异吡啶铱 (III) 配合物, 其特征在于, 所述双异吡啶铱 (III) 配合物的结构通式如下式 II~式 V 任一所示:



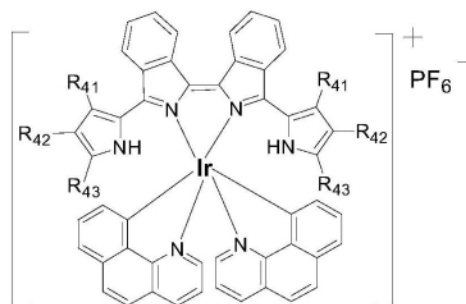
式 II,



式 III,



式 IV,



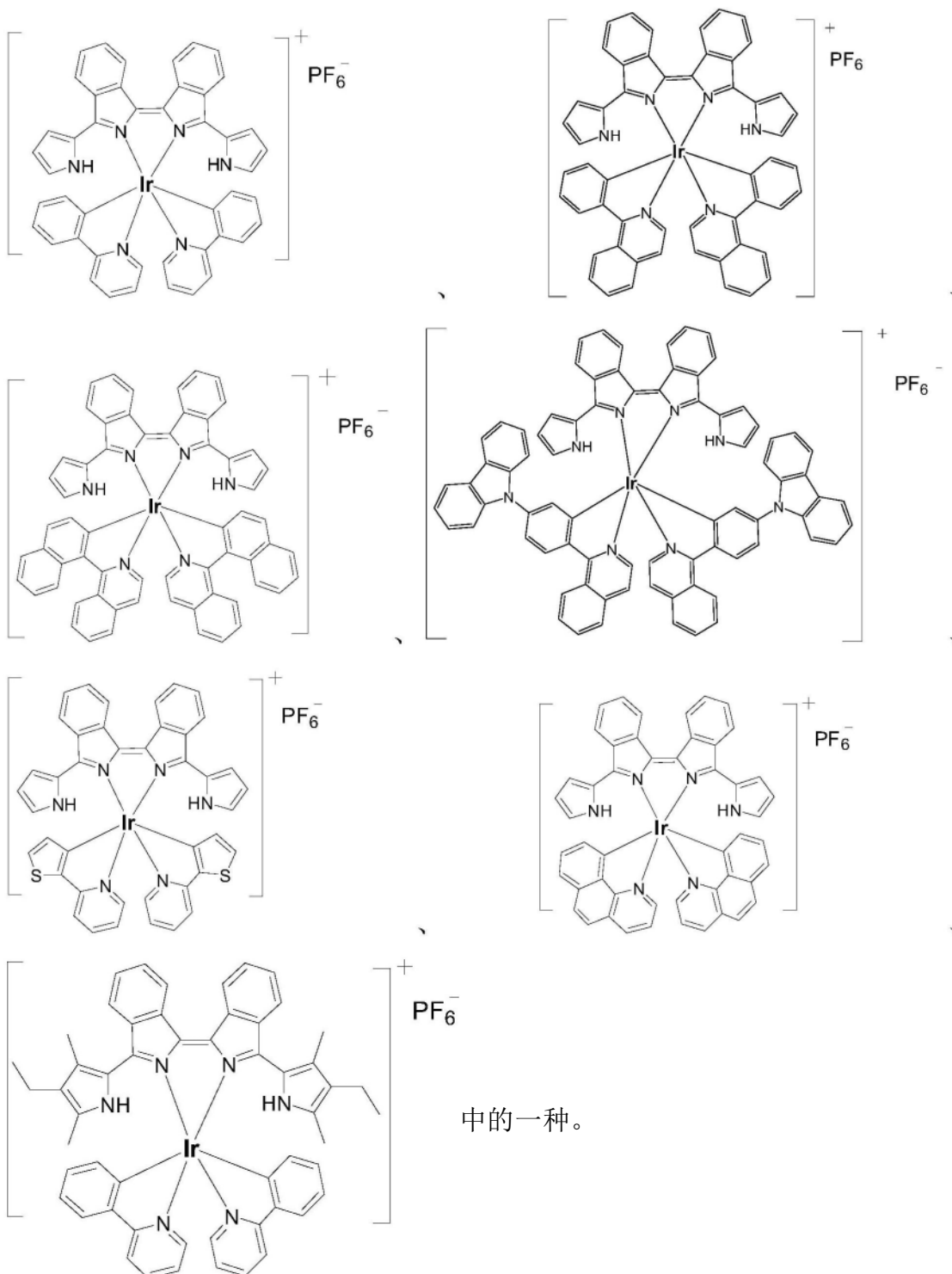
式 V;

其中, R_{11} 、 R_{13} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{31} 、 R_{33} 、 R_{41} 、 R_{43} 分别独立地选自: H 或碳原子数为 1~5 的烷基; R_{12} 、 R_{22} 、 R_{32} 、 R_{42} 分别独立地选自: H 或碳原子数为 2~5 的烷基; R_5 选自: H 或呋唑基团; X 选自: NCH_3 、O、S、 $CH=CH$ 中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述的双异吡啶铱 (III) 配合物, 其特征在于, 所述 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{31} 、 R_{33} 、 R_{41} 、 R_{43} 分别独立地选自: H 或甲基;

所述 R_{12} 、 R_{22} 、 R_{32} 、 R_{42} 分别独立地选自: H 或乙基。

3. 如权利要求 1~2 任一所述的双异吡啶铱 (III) 配合物, 其特征在于, 所述双异吡啶铱 (III) 配合物选自:



中的一种。

4. 一种如权利要求1~3任一项所述的双异吡咯铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在第一保护气体氛围下,获取异吡咯啉酮、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液,进行第一接触反应,得到第一产物;

对所述第一产物进行碱处理,分离得到双异吡咯配体化合物;

在第二保护气体氛围下,将所述双异吡咯配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后,进行第二接触反应,分离得到双异吡咯铱(III)配合物。

5. 如权利要求4所述的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,所述第一接触反应的条件包括:在温度为70~150℃的第一保护气体氛围下,反应2~100小时;和/或,

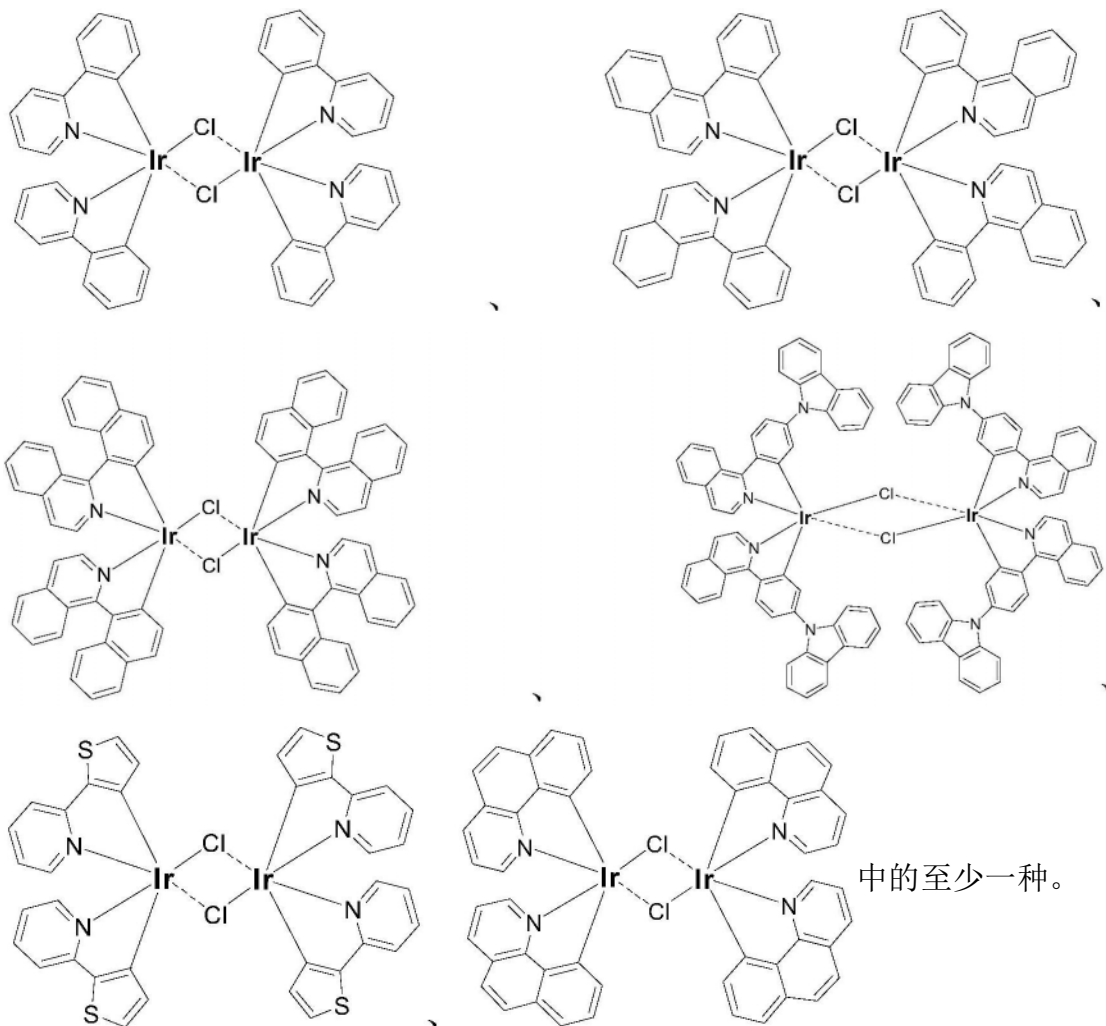
对所述第一产物进行碱处理的步骤包括:用碱性物质将所述第一产物的pH调为7.5~14,在温度为0~120℃的条件下,反应1~100小时;和/或,

所述第二接触反应的条件包括:在温度为25~90℃的第二保护气体氛围下,反应0.5~100小时。

6. 如权利要求5所述的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,所述异吡啶啉酮、所述吡咯类化合物和所述三氯氧磷的摩尔比为1:(0.2~20):(1~2);和/或,

所述双异吡啶配体化合物、所述铱(III)二聚体和所述六氟磷酸银的摩尔比为1:(0.45~0.5):(0.9~1)。

7. 如权利要求5或6所述的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,所述碱性物质选自:碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种;和/或,所述铱(III)二聚体选自:



8. 如权利要求7所述的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,所述混合溶液中溶剂选自:氯苯、甲苯、1,2-二氯甲烷中的至少一种;和/或,

所述有机溶剂为:甲醇和二氯乙烷和/或三氯甲烷组成的混合有机溶剂。

9. 如权利要求8所述的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,其特征在于,所述有机溶

剂中,所述二氯乙烷、所述三氯甲烷和所述二氯乙烷的总体积与所述甲醇的体积之比为(1~10):(1~10);和/或,

所示第一保护气体和所述第二保护气体分别独立地选自:氮气、氩气中的至少一种。

双异吡啶铱(III)配合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,尤其涉及一种双异吡啶铱(III)配合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属铱(III)配合物因具有高稳定性、相对高的磷光量子产率、相对较长的发射寿命,以及光谱可调等优点,在有机电致发光、生物医学成像、传感、催化等领域具有潜在的应用前景。不同的主配体和辅助配体在铱(III)配合物中都起着重要的作用,铱(III)和配合物共同作用表现出不同的电子跃迁性质。

[0003] 然而,目前现有技术中,铱(III)配合物的主配体多为联吡啶体系及其衍生物,其制备一般都涉及金属催化制备,且存在原料贵,反应条件苛刻,合成相对困难等缺点。并且,缺电子的联吡啶体系吸收波长相对较短,在其基础上发展的铱配合物种类有限,同时吸收波长相对较短,一般都小于550nm,限制了铱配合物的应用和进一步发展。

[0004] 在此基础上,本发明利用异吡啶酮与吡咯或其衍生物在三氯氧磷下缩合后二聚形成强富电子的双异吡啶配体代替缺电子的联吡啶体系,进而将其与铱(III)配位制备一类新型双异吡啶铱(III)配合物。该制备方法所用原料已经被商品化,原料易得,且步骤简单,反应高效。该类近红外双异吡啶铱(III)配合物具有结构多样性,可通过取代基变化实现,同时其光谱可调、具有相对大的摩尔吸光系数(高达 25500cm^{-1}),最大吸收波长可达到近红外区710nm,尾吸收可达到900nm。该类配合物吸收波长达到近红外区,解决了现有技术中近红外铱(III)配合物合成困难以及吸收波长相对较短等问题,是目前联吡啶类辅助配体无法比拟的。

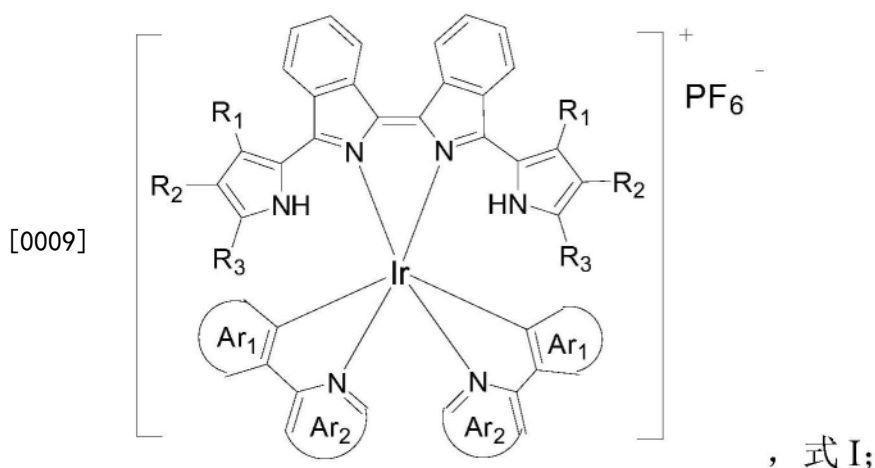
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种双异吡啶铱(III)配合物,旨在解决现有铱(III)配合物吸收波长短,无法达到近红外,应用范围局限等技术问题。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,旨在解决现有铱(III)配合物的制备方法存在原料贵,反应条件苛刻,合成相对困难,且合成的配合物吸收波长短,无法达到近红外等技术问题。

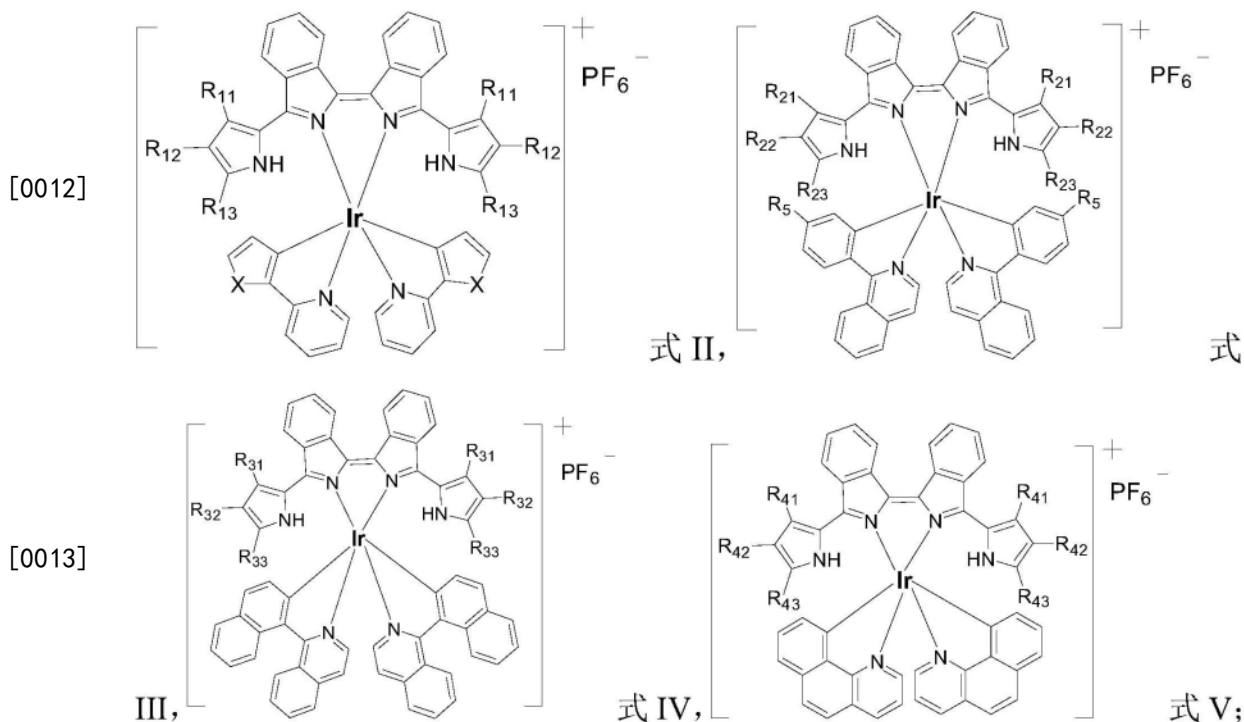
[0007] 为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种双异吡啶铱(III)配合物,所述双异吡啶铱(III)配合物的结构通式如下式I所示:



[0010] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立地选自: H、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 3~12 的环烷基中的一种; Ar_1 和 Ar_2 所述分别独立地选自含有芳环的基团。

[0011] 优选地, 所述双异吡啶铱(III)配合物的结构通式如下式 II~式 V 任一所示:



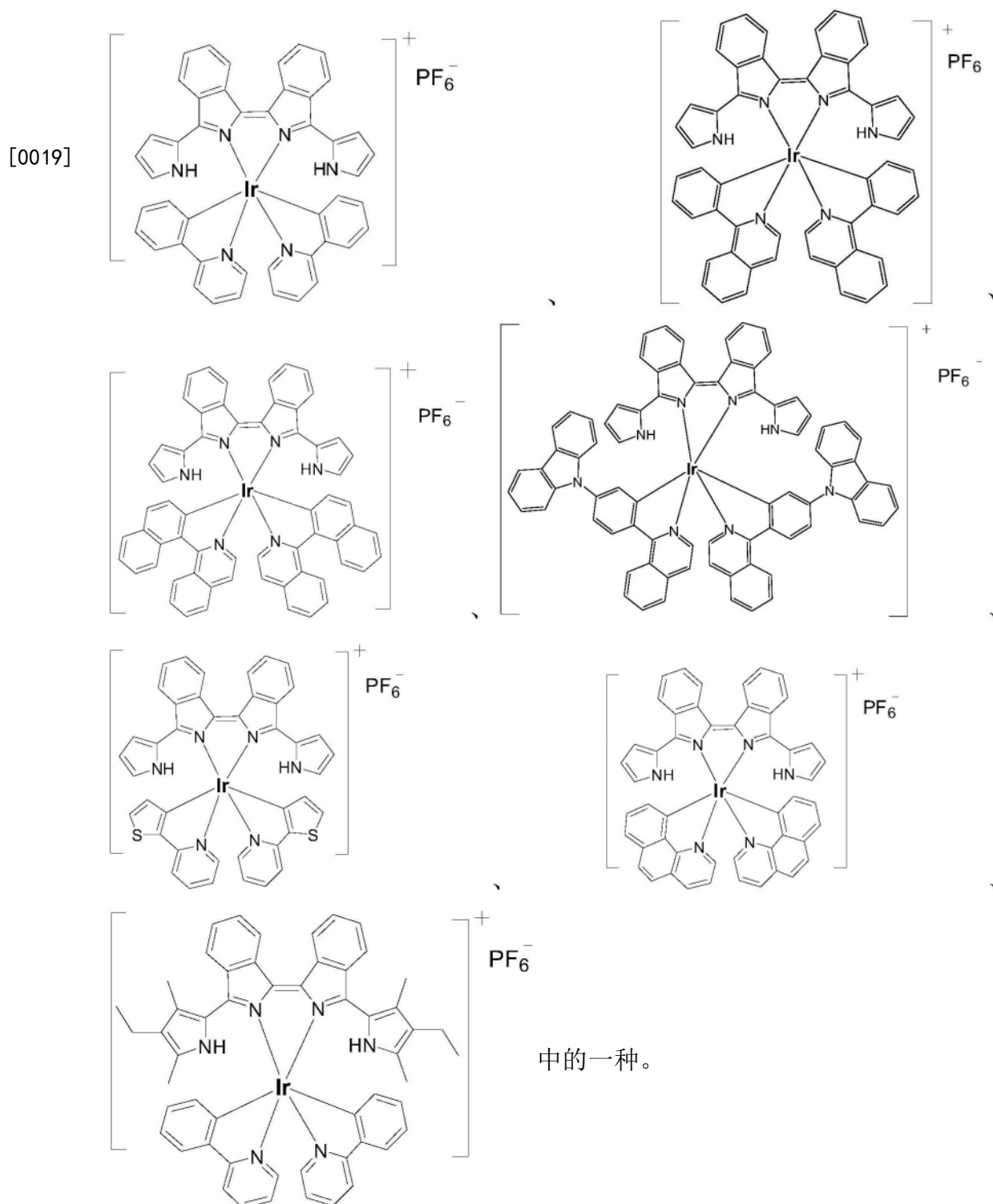
[0014] 其中, $R_{11} \sim R_{13}$ 、 $R_{21} \sim R_{23}$ 、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、 $R_{41} \sim R_{43}$ 分别独立地选自: H、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 3~12 的环烷基中的一种; R_5 选自: H、芳基、碳原子数为 1~12 的烷基、碳原子数为 3~12 的环烷基中的一种; X 选自: NCH_3 、O、S、 $CH=CH$ 中的至少一种。

[0015] 优选地, 所述 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{31} 、 R_{33} 、 R_{41} 、 R_{43} 分别独立地选自: H 或碳原子数为 1~5 的烷基。

[0016] 优选地, 所述 R_{12} 、 R_{22} 、 R_{32} 、 R_{42} 分别独立地选自: H 或碳原子数为 2~5 的烷基。

[0017] 优选地, 所述 R_5 选自: H 或呋唑基团。

[0018] 优选地, 所述双异吡啶铱(III)配合物选自:



[0020] 相应地,一种双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 在第一保护气体氛围下,获取异吡啶啉酮类化合物、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液,进行第一接触反应,得到第一产物;

[0022] 对所述第一产物进行碱处理,分离得到双异吡啶配体化合物;

[0023] 在第二保护气体氛围下,将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后,进行第二接触反应,分离得到双异吡啶铱(III)配合物。

[0024] 优选地,所述第一接触反应的条件包括:在温度为70~150℃的第一保护气体氛围

下,反应2~100小时。

[0025] 优选地,对所述第一产物进行碱处理的步骤包括:用碱性物质将所述第一产物的pH调为7.5-14,在温度为0~120℃的条件下,反应1~100小时。

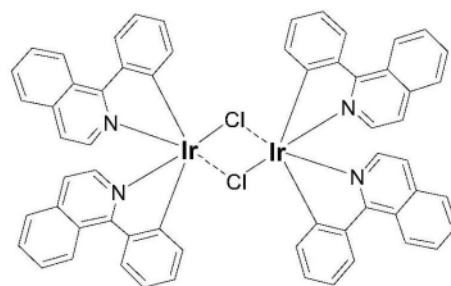
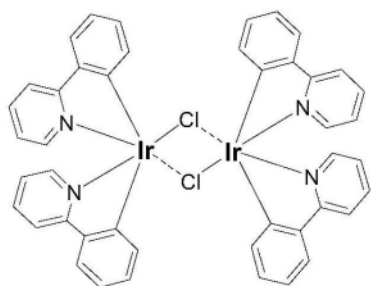
[0026] 优选地,所述第二接触反应的条件包括:在温度为25~90℃的第二保护气体氛围下,反应0.5~100小时。

[0027] 优选地,所述异吡啶啉酮类化合物、所述吡咯类化合物和所述三氯氧磷的摩尔比为1:(0.2~20):(1~2)。

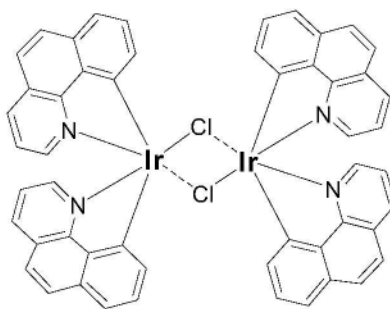
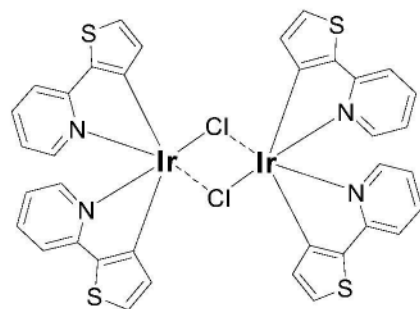
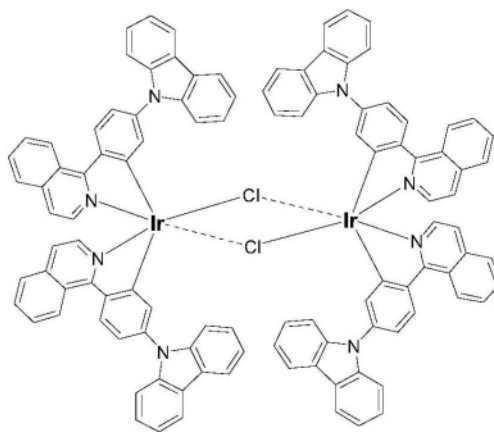
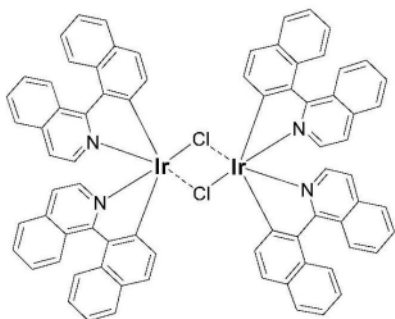
[0028] 优选地,所述双异吡啶配体化合物、所述铱(III)二聚体和所述六氟磷酸银的摩尔比为1:(0.45~0.5):(0.9~1)。

[0029] 优选地,所述碱性物质选自:碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。

[0030] 优选地,所述铱(III)二聚体选自:



[0031]



中的至少一种。

[0032] 优选地,所述混合溶液中溶剂选自:氯苯、甲苯、1,2-二氯甲烷中的至少一种。

[0033] 优选地,所述有机溶剂包括:甲醇和二氯乙烷、三氯甲烷、二氯乙烷的至少一种。

[0034] 优选地,所述有机溶剂中,所述二氯乙烷、所述三氯甲烷和所述二氯乙烷的总体积与所述甲醇的体积之比为(1~10):(1~10)。

[0035] 优选地,所示第一保护气体和所述第二保护气体分别独立地选自:氮气、氩气中的至少一种。

[0036] 本发明提供的双异吡啶铱(III)配合物,一方面,具有结构多样性,通过对取代基支链长度、类型的选择,可调节双异吡啶铱(III)配合物的空间结构扭转,不但可以提高配合物的溶解性,而且可以改善配合物的光学性能;另一方面,具有大共轭的双异吡啶配体,这类大共轭的双异吡啶配体能进一步改善配合物的光学性能,使本发明提供的双异吡啶铱(III)配合物具有大的摩尔吸光系数,其摩尔吸光系数高达 32200cm^{-1} ,吸收波长范围变宽,最大吸收波长可达到近红外区726nm,尾吸收可达到900nm近红外区,作为光敏剂、成像试剂以及强近红外吸收器等在生物医学和材料科学等领域具有良好的应用前景。

[0037] 本发明提供的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,在保护气体氛围下,将异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物在三氯氧磷存在下进行第一接触反应,然后通过碱处理制得双异吡啶配体化合物;再将所得到的双异吡啶配体化合物与铱(III)二聚体和六氟磷酸银在有机溶剂中进行第二接触反应,分离提纯即可得到双异吡啶铱(III)配合物。本发明提供的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,所用原料已经被商品化,原料易得,步骤简单,反应高效,合成产率高。并且,通过选自不同取代基的异吡啶酮类化合物和吡咯类化合物,不但可灵活调控所合成双异吡啶铱(III)配合物的结构,具有结构多样性,而且通过取代基的变化可调节光学性能,增大其摩尔吸光系数,拓宽光吸收范围。

附图说明

[0038] 图1是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的单晶结构。

[0039] 图2是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的核磁共振氢谱。

[0040] 图3是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的核磁共振碳谱。

[0041] 图4是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的核磁共振氟谱。

[0042] 图5是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的核磁共振磷谱。

[0043] 图6是本发明实施例1提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的质谱。

[0044] 图7是本发明实施例1和实施例7提供的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1和Ir-7($10\mu\text{mol/L}$) 在二氯甲烷中的吸收光谱。

具体实施方式

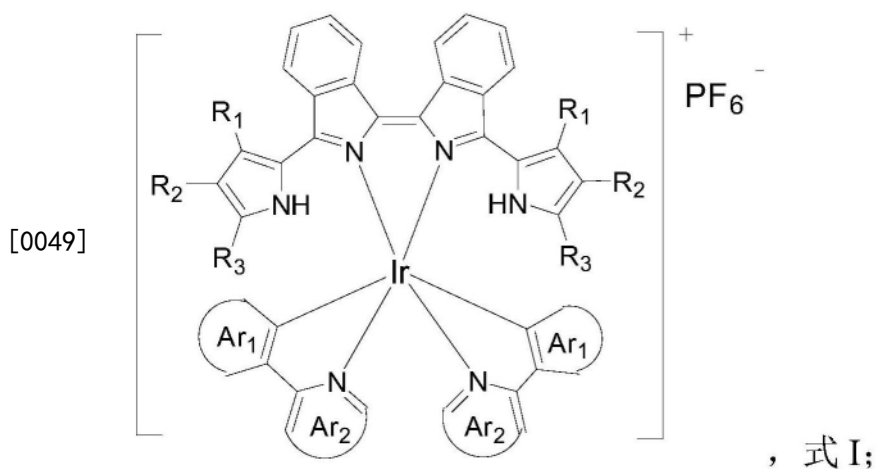
[0045] 为使本发明实施例的目的、技术方案和技术效果更加清楚,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。结合本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0047] 本发明实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本发明实施例说明书相关组

分的含量按比例放大或缩小均在本发明实施例说明书公开的范围之内。具体地,本发明实施例说明书中所述的重量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

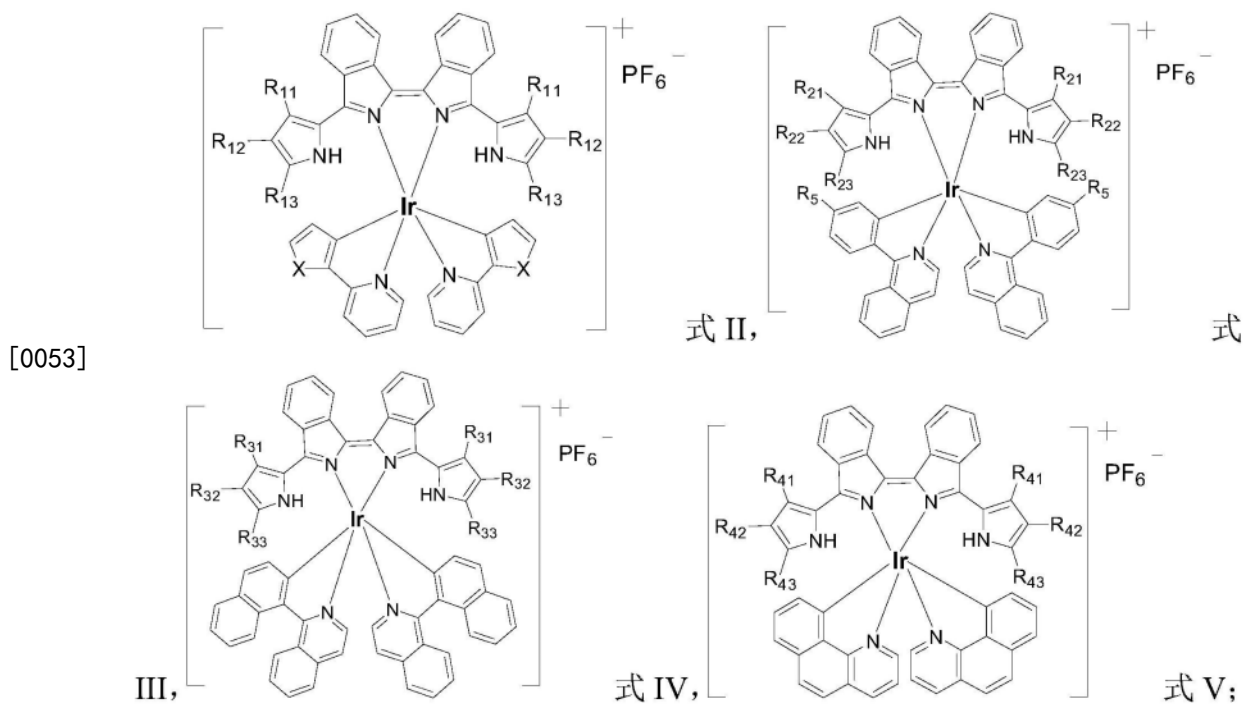
[0048] 本发明实施例提供了一种双异吡啶铱(III)配合物,所述双异吡啶铱(III)配合物的结构通式如下式I所示:



[0050] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立地选自:H、碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为3~12的环烷基中的一种; Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自含有芳环的基团。

[0051] 本发明实施例提供的双异吡啶铱(III)配合物,一方面,具有结构多样性,通过对取代基支链长度、类型的选择,可调节双异吡啶铱(III)配合物的空间结构扭转,不但可以提高配合物的溶解性,而且可以改善配合物的光学性能;另一方面,具有大共轭的双异吡啶配体,这类大共轭的双异吡啶配体能进一步改善配合物的光学性能,使本发明实施例提供的双异吡啶铱(III)配合物具有大的摩尔吸光系数,其摩尔吸光系数高达 32200cm^{-1} ,吸收波长范围变宽,最大吸收波长可达到近红外区726nm,尾吸收可达到900nm近红外区,作为光敏剂、成像试剂以及强近红外吸收器等在生物医学和材料科学等领域具有良好的应用前景。

[0052] 在进一步实施例中,所述双异吡啶铱(III)配合物的结构通式如下式II~式V任一所示:

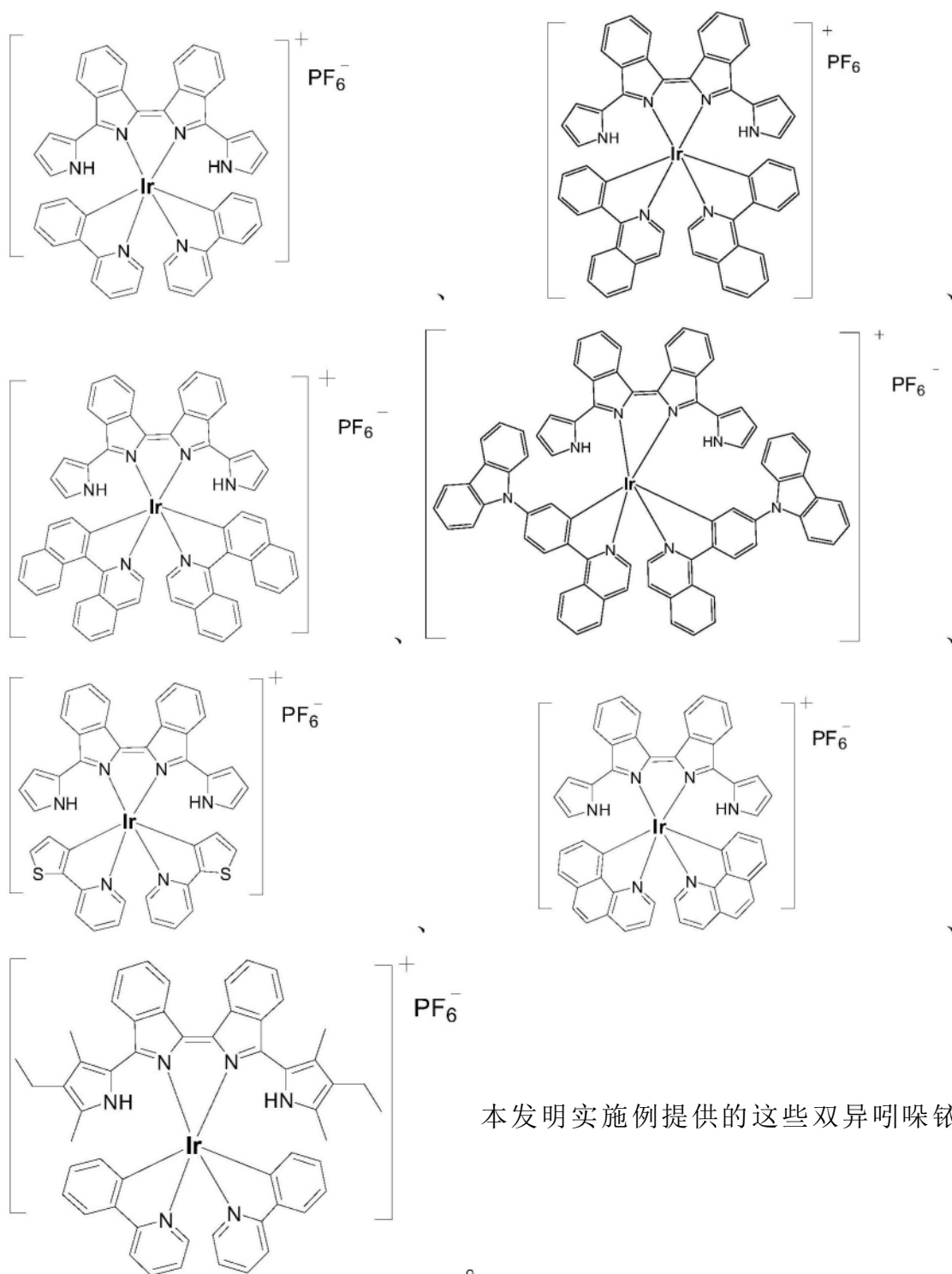


[0054] 其中, $R_{11} \sim R_{13}$ 、 $R_{21} \sim R_{23}$ 、 $R_{31} \sim R_{33}$ 、 $R_{41} \sim R_{43}$ 分别独立地选自: H、碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为3~12的环烷基中的一种; R_5 选自: H、芳基、碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为3~12的环烷基中的一种; X选自: NCH_3 、O、S、 $CH=CH$ 中的至少一种。本发明实施例双异吡啶铱(III)配合物为对称结构,有利于配合物的合成,副产物少,合成效率高。

[0055] 在一些实施例中,所述双异吡啶铱(III)配合物式II~式V的结构通式中,所述 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{31} 、 R_{33} 、 R_{41} 、 R_{43} 分别独立地选自: H或碳原子数为1~5的烷基。在另一些实施例中,所述双异吡啶铱(III)配合物式II~式V的结构通式中,所述 R_{12} 、 R_{22} 、 R_{32} 、 R_{42} 分别独立地选自: H或碳原子数为2~5的烷基。在另一些实施例中,所述 R_5 选自: H或呋唑基团。本发明实施例通过对双异吡啶铱(III)配合物结构中取代基长度的进一步限定,不但有效确保了双异吡啶铱(III)配合物具有较好的溶解性及光学性能,应用灵活方便,光吸收范围宽,可达到近红外,摩尔吸光系数大;而且能够避免取代基支链过长对双异吡啶铱(III)配合物分子的 π 共轭体系的破坏,双异吡啶铱(III)配合物适当的 π 共轭体系有利于降低分子轨道跃迁能量,从而使配合物吸收峰向长波长移动(红移),扩展双异吡啶铱(III)配合物在生物医学和材料科学等领域的应用。

[0056] 在一些具体实施例中,双异吡啶铱(III)配合物包括但不限于:

[0057]



本发明实施例提供的这些双异吡啶铱

(III) 配合物均有较好的光学性能,其中,第一个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-1), 的最大吸收波长可达到593nm,摩尔吸光系数可达32200cm⁻¹;第二个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-2), 的最大吸收波长可达到617nm,摩尔吸光系数可达17700cm⁻¹;第三个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-3), 的最大吸收波长可达到614nm,摩尔吸光系数可达12600cm⁻¹;第四个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-4), 的最大吸收波长可达到601nm,摩尔吸光系数可达18800cm⁻¹;第五个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-5), 的最大吸收波长可达到583nm,摩尔吸光系数可达20300cm⁻¹;第六个双异吡啶铱 (III) 配合物 (Ir-6), 的最大吸收波长可达到584nm,摩尔吸光系数可达

12000 cm^{-1} ;第七个双异吡啶铱(III)配合物(Ir-7),的最大吸收波长可达到726nm,摩尔吸光系数可达25500 cm^{-1} 。

[0058] 本发明实施例提供的双异吡啶铱(III)配合物可以通过下述方法制备获得。

[0059] 相应地,本发明实施例还提供了一种双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,包括以下步骤:

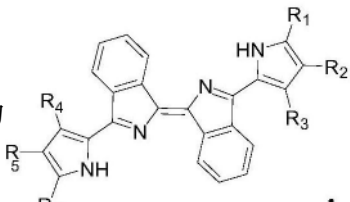
[0060] S10.在第一保护气体氛围下,获取异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液,进行第一接触反应,得到第一产物;

[0061] S20.对所述第一产物进行碱处理,分离得到双异吡啶配体化合物;

[0062] S30.在第二保护气体氛围下,将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后,进行第二接触反应,分离得到双异吡啶铱(III)配合物。

[0063] 本发明实施例提供的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,在保护气体氛围下,将异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物在三氯氧磷存在下进行第一接触反应,然后通过碱处理制得双异吡啶配体化合物;再将所得到的双异吡啶配体化合物与铱(III)二聚体和六氟磷酸银在有机溶剂中进行第二接触反应,分离提纯即可得到双异吡啶铱(III)配合物。本发明实施例提供的双异吡啶铱(III)配合物的制备方法,所用原料已经被商品化,原料易得,步骤简单,反应高效,合成产率高。并且,通过选自不同取代基的异吡啶酮类化合物和吡咯类化合物,不但可灵活调控所合成双异吡啶铱(III)配合物的结构,具有结构多样性,而且通过取代基的变化可调节光学性能,增大其摩尔吸光系数,拓宽光吸收范围。

[0064] 具体地,上述实施例S10中,在第一保护气体氛围下,获取异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液,进行第一接触反应,得到第一产物。本发明实施例在氮气、氩气、氦气等第一保护气体氛围下,将异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物在三氯氧磷存在的条件下进行第一接触反应,通过三氯氧磷活化异吡啶酮类化合物中的羰基,吡咯或其衍生物可以与其发生缩合反应构建异吡啶吡咯中的C-C键,进而形成异吡啶吡咯类化

合物,结构为  其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 分别独立地选自: H、碳原子

数为1~12的烷基、碳原子数为3~12的环烷基中的一种。其中保护气体氛围能够防止原料组分被氧化,使各组分保持反应活性。

[0065] 在一些实施例中,所述第一接触反应的条件包括:在温度为70~150 $^{\circ}\text{C}$ 的第一保护气体氛围下,反应2~100小时。本发明实施例将异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液,在温度为70~150 $^{\circ}\text{C}$ 的第一保护气体氛围下,反应2~100小时,使异吡啶酮类化合物和吡咯类化合物充分发生缩合反应。若温度太高或太低,会增加副产物的生成,不利于目标产物的合成。

[0066] 在一些实施例中,所述异吡啶酮类化合物、所述吡咯类化合物和所述三氯氧磷的摩尔比为1:(0.2~20):(1~2)。本发明实施例各原料组分的比例有效确保了目标产物的生成,某一组分过多或过少都将增加反应过程中的副产物。

[0067] 在一些具体实施例中,氮气、氩气、氦气中的至少一种第一保护气体下,按所述异

吡啶酮类化合物、所述吡咯类化合物和所述三氯氧磷的摩尔比为1: (0.2~20) : (1~2), 将异吡啶酮类化合物、吡咯类化合物和三氯氧磷的混合溶液, 在温度为70~150℃的第一保护气体氛围下, 反应2~100小时, 得到第一产物。

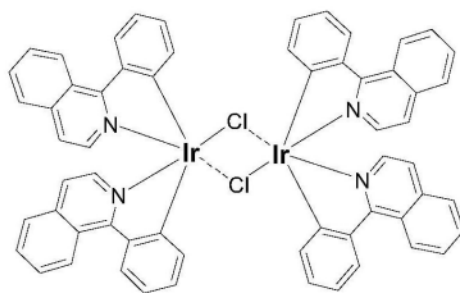
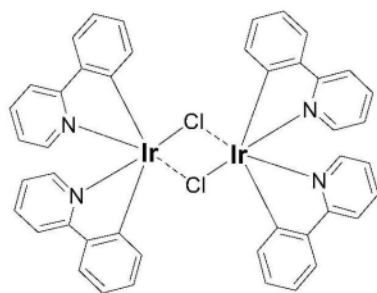
[0068] 具体地, 上述步骤S20中, 对所述第一产物进行碱处理, 分离得到双异吡啶配体化合物。本发明实施例通过对第一产物进行碱处理, 使第一产物中不稳定的异吡啶吡咯结构在碱性条件下发生二聚, 形成双异吡啶配体化合物。

[0069] 在一些实施例中, 对所述第一产物进行碱处理的步骤包括: 用碱性物质将所述第一产物的pH调为7.5-14, 在温度为0~120℃的条件下, 反应1~100小时。在一些具体实施例中, 所述碱性物质选自: 碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种。本发明实施例可通过碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾等碱性物质, 将第一产物的pH调为7.5-14的碱性, 然后在温度为0~120℃的条件下, 反应1~100小时, 使第一产物中不稳定的异吡啶吡咯结构在碱性条件下充分发生二聚, 形成双异吡啶配体化合物。在一些具体实施例中, 对所述第一产物进行碱处理的步骤中也可以通过添加少量铁氰化钾来缩短反应时间, 并在碱处理之后采用二氯甲烷、三氯甲烷、水等进行萃取分离提纯得到双异吡啶配体化合物。

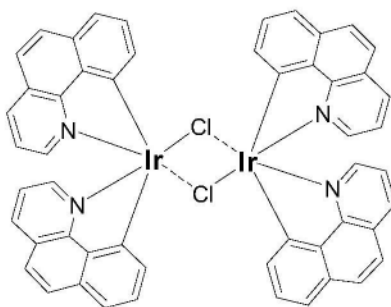
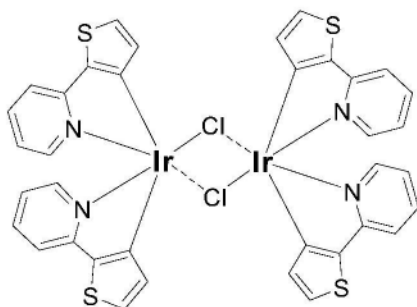
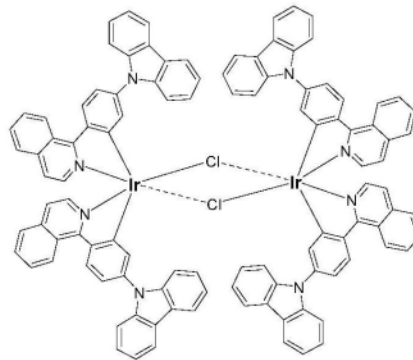
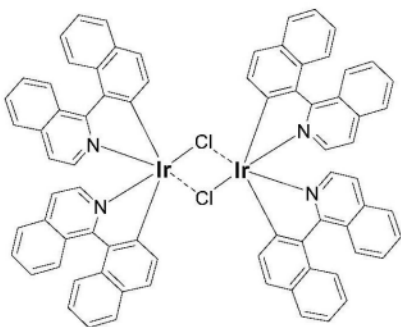
[0070] 具体地, 上述步骤S30中, 在第二保护气体氛围下, 将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后, 进行第二接触反应, 分离得到双异吡啶铱(III)配合物。本发明实施例在氮气、氩气、氦气等第二保护气体氛围下, 将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后进行第二接触反应, 其中, 六氟磷酸银与铱(III)二聚体中的Cl形成AgCl沉淀, 将铱(III)二聚体进行解聚, 并与双异吡啶配体混合物反应形成Ir(III)阳离子; 另外, 同时提供PF₆⁻阴离子与双异吡啶铱(III)生成的新型Ir(III)配合物。其中保护气体氛围能够防止原料组分被氧化, 使各组分保持反应活性。

[0071] 在一些实施例中, 所述第二接触反应的条件包括: 在温度为25~90℃的第二保护气体氛围下, 反应0.5~100小时。本发明实施例将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与有机溶剂混合后在温度为25~90℃的第二保护气体氛围下, 反应0.5~100小时。在一些实施例中, 所述双异吡啶配体化合物、所述铱(III)二聚体和所述六氟磷酸银的摩尔比为1: (0.45~0.5) : (0.9~1)。本发明上述实施例通过合理调控双异吡啶配体化合物、所述铱(III)二聚体和所述六氟磷酸银的配比, 以及反应温度和反应时间, 减少副产物生成, 提高合成效率, 降低分离提纯难度。

[0072] 在一些实施例中, 所述铱(III)二聚体选自:



[0073]



中的至少一种。本

发明实施例采用的这些铱(III)二聚体均能够与双异吡啶配体化合物和六氟磷酸银在有机溶剂中,聚合形成双异吡啶铱(III)配合物。

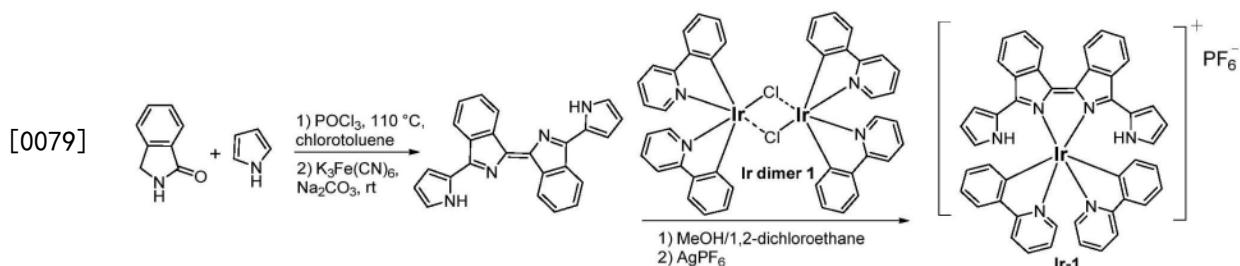
[0074] 在一些实施例中,所述有机溶剂包括:甲醇和二氯乙烷、三氯甲烷、二氯乙烷的至少一种。在一些具体实施例中,所述二氯乙烷、所述三氯甲烷和所述二氯乙烷的总体积与所述甲醇的体积之比为(1~10):(1~10)。本发明实施例采用甲醇和二氯乙烷、三氯甲烷、二氯乙烷的至少一种组成的有机溶剂,不但确保了所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银在溶剂中的溶解性,而且能够调节溶液沸点,有利于物质组分之间反应充分,提高双异吡啶铱(III)配合物的合成效率。

[0075] 在一些具体实施例中,在氮气、氩气、氦气等第二保护气体氛围下,按所述双异吡啶配体化合物、所述铱(III)二聚体和所述六氟磷酸银的摩尔比为1:(0.45~0.5):(0.9~1),将所述双异吡啶配体化合物、铱(III)二聚体和六氟磷酸银与由甲醇和二氯乙烷、三氯甲烷、二氯乙烷的至少一种组成的有机溶剂混合后,在温度为25~90℃的第二保护气体氛围下,反应0.5~100小时,分离得到双异吡啶铱(III)配合物。

[0076] 为使本发明上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本发明实施例双异吡啶铱(III)配合物及其制备方法的进步性能显著的体现,以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0077] 实施例1

[0078] 一种双异吡啶铱(III)配合物Ir-1的合成:



[0080] 在氮气保护下,取异吡啶啉酮(100mg,0.75mmol)和吡咯(62 μ L,0.90mmol)溶于无水氯苯(20mL)中,加入三氯氧磷(68 μ L,0.75mmol),反应混合液加热至110 $^{\circ}$ C下搅拌6h。TLC跟踪点板,在异吡啶啉酮消耗完全后,加入含有铁氰化钾的碳酸钠饱和溶液到反应体系中,室温继续搅拌2h,然后将反应混合物转移到分液漏斗中,加入二氯甲烷和水,萃取,静置,分离有机相,相应的水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机层。有机相水洗一次,无水硫酸钠干燥,过滤,真空下浓缩溶剂,用硅胶柱层析法纯化得54mg。将所得到的双异吡啶配体粉末54mg(0.15mmol)、铱(III)二聚体Ir dimer 1(0.075mmol,81mg)和六氟磷酸银(0.15mmol,38mg)在甲醇和1,2-二氯乙烷为1:1的体系(总体积为20mL)中,80 $^{\circ}$ C搅拌2h即可得到目标产物,用硅胶柱层析法纯化,然后用二氯甲烷和正己烷重结晶得双异吡啶铱(III)配合物粉末Ir-1,产率为58%(87mg)。其X-射线单晶衍射图谱如附图1所示。

[0081] 双异吡啶铱(III)配合物粉末Ir-1的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0082] ^1H NMR(400MHz, CD_3CN) δ 9.21(s,2H),8.68(d, $J=7.9\text{Hz}$,2H),8.44(d, $J=6.4\text{Hz}$,2H),8.04(d, $J=7.8\text{Hz}$,2H),7.93(d, $J=8.2\text{Hz}$,2H),7.85-7.73(m,4H),7.62(t, $J=7.6\text{Hz}$,2H),7.56(d, $J=7.8\text{Hz}$,2H),7.02(t, $J=6.6\text{Hz}$,2H),6.96(s,2H),6.88(t, $J=7.6\text{Hz}$,2H),6.75(t, $J=7.4\text{Hz}$,2H),6.54-6.45(m,2H),6.19(d, $J=6.9\text{Hz}$,2H),6.09(dt, $J=4.0,2.4\text{Hz}$,2H)。如附图2所示。

[0083] ^{13}C NMR(101MHz, CD_3CN) δ 167.9,161.0,151.8,151.7,148.0,145.4,141.5,139.5,135.9,132.9,131.9,131.7,131.1,128.1,126.1,126.0,126.0,124.2,123.6,122.9,120.6,120.5,112.7。如附图3所示。

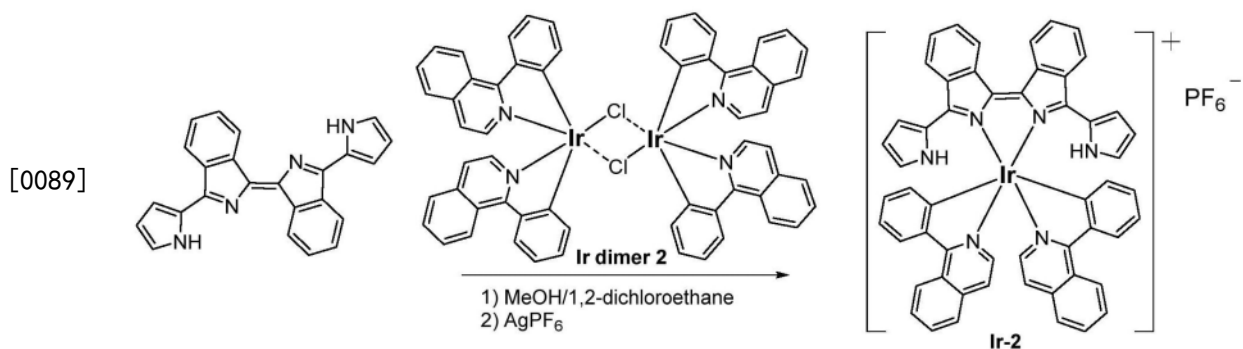
[0084] ^{19}F NMR(376MHz, CD_3CN) δ -70.38(d, $J=7.5\text{Hz}$,6F)。如附图4所示。

[0085] ^{31}P NMR(162MHz, CD_3CN) δ (-130.05) - (-156.22)(m,P)。如附图5所示。

[0086] HRMS(ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{IrN}_6[\text{M}-\text{PF}_6]^+$:861.2312,found 861.2334。如附图6所示。

[0087] 实施例2

[0088] 一种双异吡啶铱(III)配合物Ir-2的合成:



[0090] 取实施例1所得到的双异吡啶配体粉末54mg (0.15mmol)、铱(III)二聚体Ir dimer 2 (0.075mmol, 96mg) 和六氟磷酸银 (0.15mmol, 38mg) 在甲醇和1,2-二氯乙烷为1:1的体系 (总体积为20mL) 中, 80℃搅拌2h即可得到目标产物, 用硅胶柱层析法纯化, 然后用二氯甲烷和正己烷重结晶得双异吡啶铱(III)配合物粉末Ir-2, 产率为47% (78mg)。

[0091] 双异吡啶铱(III)配合物Ir-2的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0092] ¹H NMR (400MHz, CD₃CN) δ 9.27 (s, 2H), 8.67 (dd, J=6.5, 3.5Hz, 2H), 8.55 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.21 (d, J=6.4Hz, 2H), 8.10 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.95 (d, J=7.9Hz, 2H), 7.86 (dd, J=6.5, 3.2Hz, 2H), 7.76-7.66 (m, 7H), 7.52 (t, J=7.7Hz, 2H), 7.35 (d, J=6.4Hz, 2H), 7.01 (t, J=7.6Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 6.78 (t, J=7.4Hz, 2H), 6.48 (s, 2H), 6.41 (d, J=7.5Hz, 2H), 6.18-6.07 (m, 2H)。

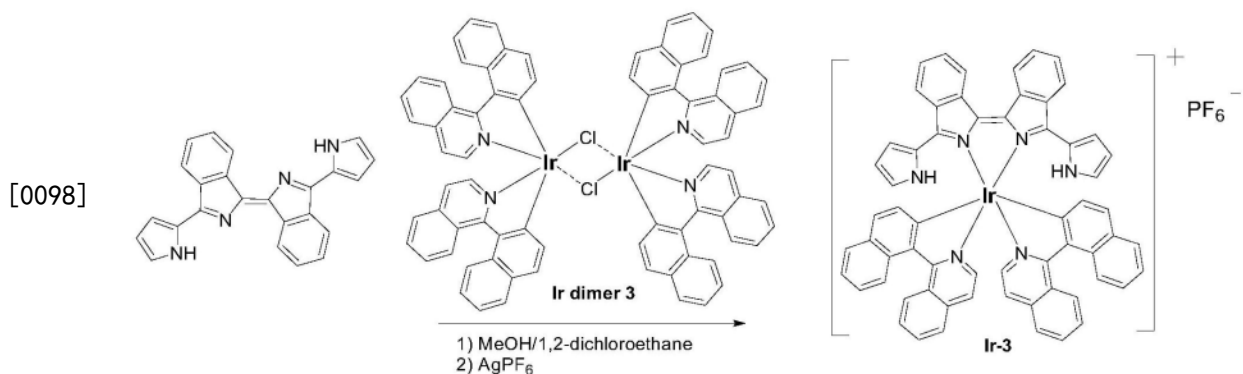
[0093] ¹³C NMR (101MHz, CD₃CN) δ 168.3, 159.4, 150.5, 149.8, 145.7, 141.7, 140.4, 137.1, 134.9, 132.5, 131.9, 131.2, 131.1, 130.8, 130.5, 128.9, 127.8, 127.4, 126.6, 126.2, 125.3, 124.9, 122.9, 121.8, 121.8, 120.0, 112.4。

[0094] ³¹P NMR (162MHz, CD₃CN) δ (-129.60) - (-156.01) (m, P)。¹⁹F NMR (376MHz, CD₃CN) δ -70.42 (d, J=7.6Hz, 6F)。

[0095] HRMS (ESI) calcd for C₅₄H₃₆IrN₆[M-PF₆]⁺: 961.2625, found 961.2625。

[0096] 实施例3

[0097] 一种双异吡啶铱(III)配合物Ir-3的合成:



[0099] 按照实施案例2的方法进行, 不同的是, 将等当量的铱(III)二聚体换成Ir dimer 3, 制备Ir-3的产率为31% (56mg)。

[0100] 双异吡啶铱(III)配合物Ir-3的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0101] ¹H NMR (400MHz, CD₃CN) δ 9.43 (s, 2H), 8.54 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.47 (d, J=6.3Hz, 2H), 7.85 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.75-7.68 (m, 8H), 7.57 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.51-7.45 (m, 4H),

7.38 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 2H), 7.25-7.19 (m, 4H), 7.11 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.01 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.54 (s, 2H), 6.45 (s, 2H), 5.84 (d, $J=4.1\text{Hz}$, 2H).

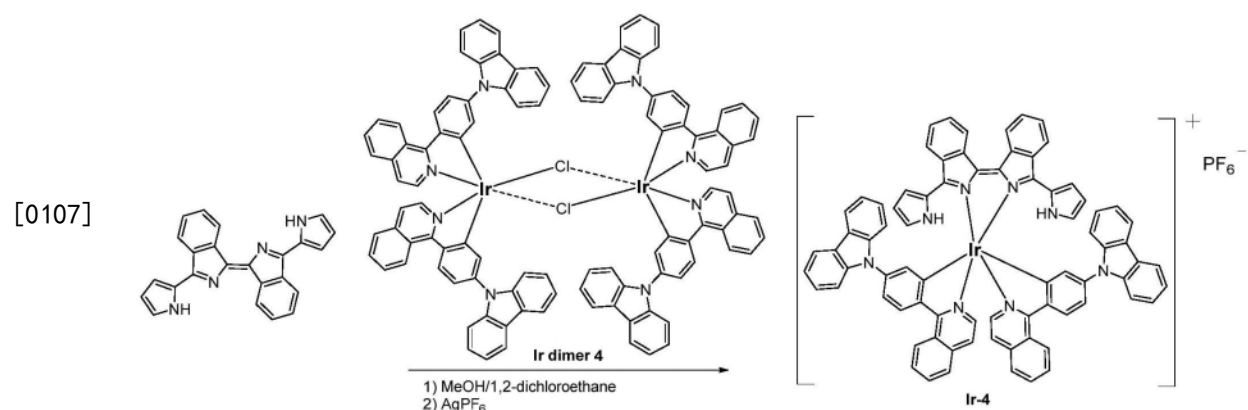
[0102] ^{13}C NMR (101MHz, CD_3CN) δ 160.8, 144.2, 141.0, 139.1, 137.8, 135.2, 133.5, 133.4, 132.8, 132.0, 131.7, 131.6, 130.8, 130.4, 129.6, 127.2, 127.1, 126.7, 126.5, 126.0, 126.0, 125.5, 125.2, 124.2, 122.2, 121.0, 120.1, 118.3, 112.4.

[0103] ^{31}P NMR (162MHz, CD_3CN) δ (-130.06) - (-156.23) (m, P). ^{19}F NMR (376MHz, CD_3CN) δ -70.39 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 6F).

[0104] HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{40}\text{IrN}_6[\text{M-PF}_6]^+$: 1061.2938, found 1061.2941.

[0105] 实施例4

[0106] 一种双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-4 的合成:



[0108] 按照实施例2的方法进行,不同的是,将等当量的铱 (III) 二聚体换成 Ir dimer 4,制备 Ir-4 的产率为 45% (96mg)。

[0109] 双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-4 的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0110] ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2) δ 9.24 (s, 2H), 8.75 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 8.56 (dd, $J=8.2$, 3.3Hz, 4H), 8.23 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 7.98 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 6H), 7.75 (dq, $J=11.8$, 6.5Hz, 10H), 7.60-7.55 (m, 4H), 7.29-7.22 (m, 6H), 7.20-7.13 (m, 6H), 7.05 (s, 2H), 6.88 (d, $J=2.2\text{Hz}$, 2H), 6.77 (s, 2H), 6.40 (dd, $J=4.1$, 2.2Hz, 2H).

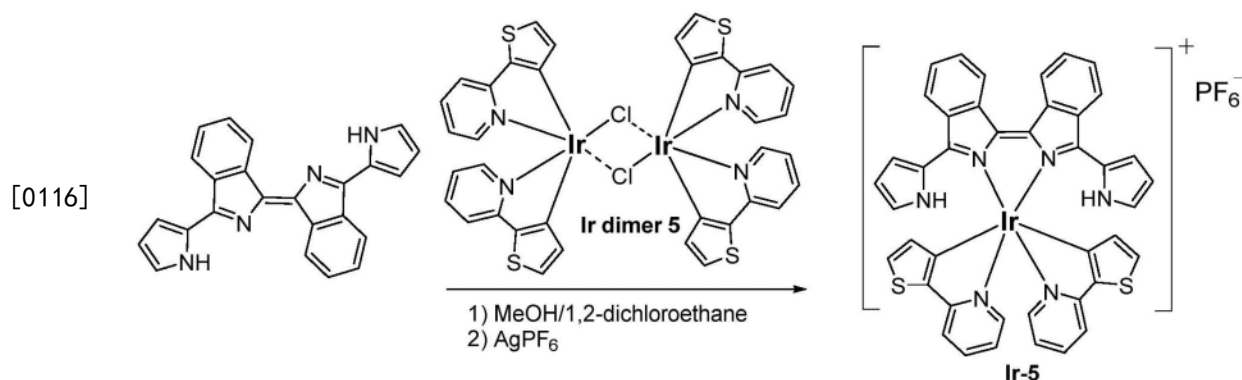
[0111] ^{13}C NMR (101MHz, CD_2Cl_2) δ 167.9, 160.3, 152.5, 151.1, 144.9, 141.8, 141.7, 140.5, 139.5, 137.6, 135.0, 132.7, 131.8, 131.5, 130.8, 129.7, 128.1, 127.4, 126.9, 126.5, 126.5, 125.7, 125.5, 124.3, 124.0, 122.3, 122.2, 121.0, 120.8, 120.6, 113.6, 110.5.

[0112] ^{31}P NMR (162MHz, CD_2Cl_2) δ (-130.05) - (-156.22) (m, P). ^{19}F NMR (376MHz, CD_2Cl_2) δ -70.80 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 6F).

[0113] HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{50}\text{IrN}_6[\text{M-PF}_6]^+$: 1291.3782, found 1291.3793.

[0114] 实施例5

[0115] 一种双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-5 的合成:



[0117] 按照实施案例2的方法进行,不同的是,将等当量的铱(III)二聚体换成Ir dimer 5,制备Ir-5的产率为29%(44mg)。

[0118] 双异吡啶铱(III)配合物Ir-5的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0119] ¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ 9.09 (s, 2H), 8.70 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.12 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.08 (d, J=5.8Hz, 2H), 7.79 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.67 (dt, J=15.0, 7.8Hz, 5H), 7.58 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.34 (d, J=4.8Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 6.83 (ddd, J=7.4, 6.0, 1.4Hz, 2H), 6.69 (s, 2H), 6.30 (dt, J=4.5, 2.4Hz, 2H), 6.04 (d, J=4.8Hz, 2H)。

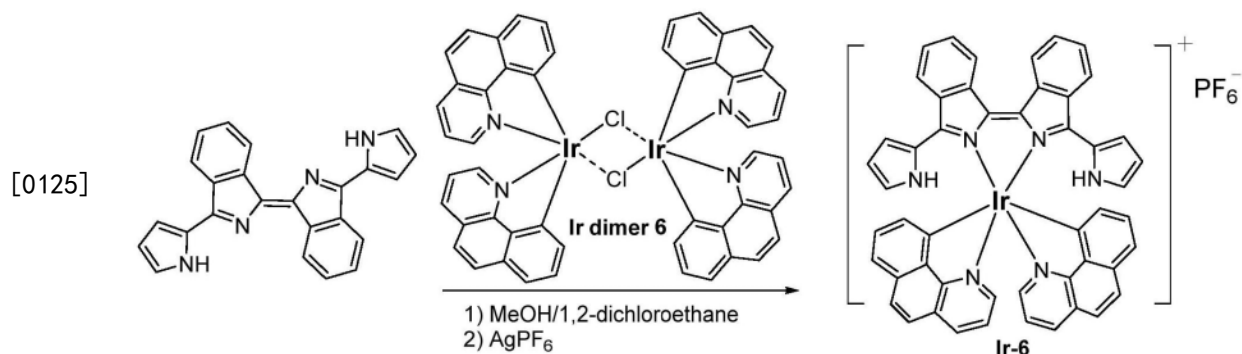
[0120] ¹³C NMR (101MHz, CD₂Cl₂) δ 163.9, 160.4, 151.0, 150.9, 146.9, 140.9, 139.6, 137.4, 135.6, 131.7, 131.4, 131.2, 131.1, 128.3, 126.0, 125.5, 123.0, 121.3, 121.2, 119.2, 113.3. ³¹P NMR (162MHz, CD₂Cl₂) δ (-129.87) - (-156.19) (m, P)。

[0121] ¹⁹F NMR (376MHz, CD₂Cl₂) δ -74.46 (d, J=7.5Hz, 6F)。

[0122] HRMS (ESI) calcd for C₄₂H₂₈IrN₆S₂[M-PF₆]⁺: 873.1441, found 873.1440。

[0123] 实施例6

[0124] 一种双异吡啶铱(III)配合物Ir-6的合成:



[0126] 按照实施案例2的方法进行,不同的是,将等当量的铱(III)二聚体换成Ir dimer 6,制备Ir-6的产率为66%(104mg)。

[0127] 双异吡啶铱(III)配合物Ir-6的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0128] ¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ 9.39 (d, J=5.2Hz, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.72 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.57 (d, J=5.3Hz, 2H), 8.35 (dd, J=12.6, 7.8Hz, 4H), 8.01 (d, J=7.9Hz, 2H), 7.83-7.72 (m, 10H), 7.63-7.57 (m, 4H), 7.44 (dd, J=10.6, 2.8Hz, 5H), 7.28-7.21 (m, 4H), 7.00 (t, J=7.6Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.84 (t, J=7.6Hz, 3H), 6.17 (s, 3H), 6.03 (d, J=3.8Hz, 2H), 5.97 (d, J=7.2Hz, 2H), 5.91 (d, J=7.4Hz, 2H)。

[0129] ¹³C NMR (101MHz, CD₂Cl₂) δ 160.6, 158.5, 157.4, 151.4, 151.3, 149.9, 143.2,

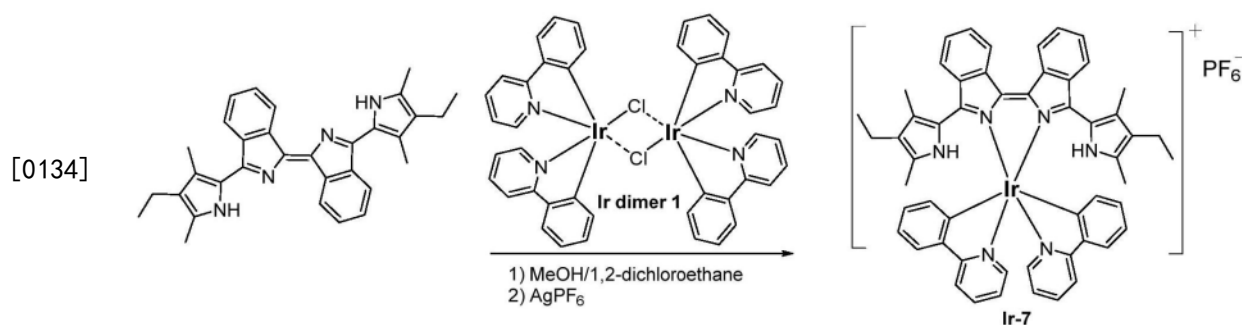
141.5, 141.4, 141.0, 138.1, 136.4, 135.8, 135.2, 134.2, 131.5, 131.3, 130.4, 130.1, 129.8, 129.4, 129.1, 128.1, 128.0, 127.3, 127.2, 125.8, 125.4, 124.9, 124.2, 122.8, 122.4, 122.4, 121.9, 120.6, 119.9, 112.9. ^{31}P NMR (162MHz, CD_2Cl_2) δ (-129.82) - (-156.15) (m, P).

[0130] ^{19}F NMR (376MHz, CD_2Cl_2) δ -74.15 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 6F).

[0131] HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{IrN}_6[\text{M-PF}_6]^+$: 909.2312, found 909.2327.

[0132] 实施例7

[0133] 一种双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-7 的合成:



[0135] 按照实施案例2的方法进行,不同的是,将吡咯换成等当量的2,4-二甲基-3-乙基吡咯,乙基将等当量的铱 (III) 二聚体换成 Ir dimer 1,制备 Ir-7 的产率为 51% (85mg)。

[0136] 双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-7 的核磁数据和高分辨质谱数据如下:

[0137] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.55 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 8.33-8.22 (m, 2H), 7.83-7.73 (m, 4H), 7.69 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 7.60 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.48 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 7.39 (s, 2H), 7.34 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.16-7.05 (m, 2H), 6.66 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 6.52 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 5.93 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 2.14 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 1.81 (s, 6H), 1.77 (s, 6H), 0.95 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 6H).

[0138] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 168.3, 161.9, 150.4, 149.7, 149.0, 143.1, 141.1, 138.1, 134.8, 133.3, 131.2, 130.7, 130.2, 129.3, 126.3, 126.3, 126.1, 124.7, 123.8, 122.9, 121.6, 119.1, 118.8, 17.6, 14.7, 12.0, 11.9.

[0139] ^{31}P NMR (162MHz, CDCl_3) δ (-129.77) - (-156.18) (m, P). ^{19}F NMR (376MHz, CDCl_3) δ -74.15 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 6F).

[0140] HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{IrN}_6[\text{M-PF}_6]^+$: 973.3564, found 973.3566.

[0141] 进一步的,为了验证本发明实施例制备的双异吡啶铱 (III) 配合物的进步性,本发明实施例进行了性能测试。

[0142] 测试例1

[0143] 本发明测试例对实施例1~7制得的双异吡啶铱 (III) 配合物 Ir-1~Ir-7 分别在二氯甲烷和乙腈中,测试了最大吸收波长、摩尔吸光系数及其 log 值 (A),测试结果如下表1所示:

[0144] 表1

[0145]

序号	有机溶剂	最大吸收波长 (abs, nm)	摩尔吸光系数 ϵ_{abs}	$\text{Log}\epsilon_{\text{abs}}$
Ir-1	toluene (甲苯)	593	12300	4.09
	dichloromethane (二氯甲烷)	589	32200	4.51
	acetonitrile (乙腈)	584	24900	4.40
Ir-2	toluene (甲苯)	617	8200	3.91
	dichloromethane (二氯甲烷)	598	17700	4.25
	acetonitrile (乙腈)	597	14800	4.17
Ir-3	toluene (甲苯)	614	8600	3.93
	dichloromethane (二氯甲烷)	600	12600	4.10
	acetonitrile (乙腈)	608	10500	4.02
Ir-4	toluene (甲苯)	601	1200	3.08
	dichloromethane (二氯甲烷)	585	18800	4.27
	acetonitrile (乙腈)	598	13700	4.14
Ir-5	toluene (甲苯)	555	9700	3.99
	dichloromethane (二氯甲烷)	583	20300	4.31
	acetonitrile (乙腈)	574	15000	4.18
Ir-6	toluene (甲苯)	552	6100	3.79
	dichloromethane (二氯甲烷)	584	12000	4.08
	acetonitrile (乙腈)	570	10000	4.00
Ir-7	toluene (甲苯)	726	13700	4.14
	dichloromethane (二氯甲烷)	701	25500	4.41
	acetonitrile (乙腈)	701	23200	4.37

[0146] 另外,实施例1和7制得的双异吡啶铱(III)配合物Ir-1和Ir-7(10 μ mol/L)在二氯甲烷中的吸收光谱如附图7所示,双异吡啶铱(III)配合物Ir-7中2,4-二甲基-3-乙基吡咯比未取代的吡咯供电子能力大大增强,形成更强的推拉电子效应,故能有效使其光谱红移。

[0147] 由上述测试结果可知,本发明上述实施例1-7制备的双异吡啶铱(III)配合物具有结构多样性,可通过取代基变化实现,同时其光谱可调,吸收波长达到近红外区,摩尔吸光系数大(高达25500cm⁻¹),最大吸收波长可达到近红外区710nm,尾吸收可达到900nm,在生物医学和材料科学等领域具有良好的应用前景。并且,本发明实施例制备方法所用原料容易获取,工艺简单,反应高效,产率高。

[0148] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

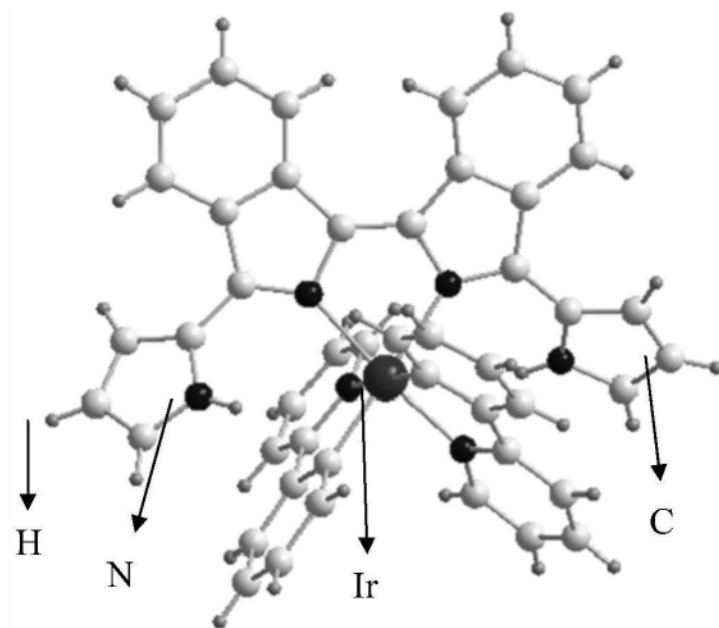


图1

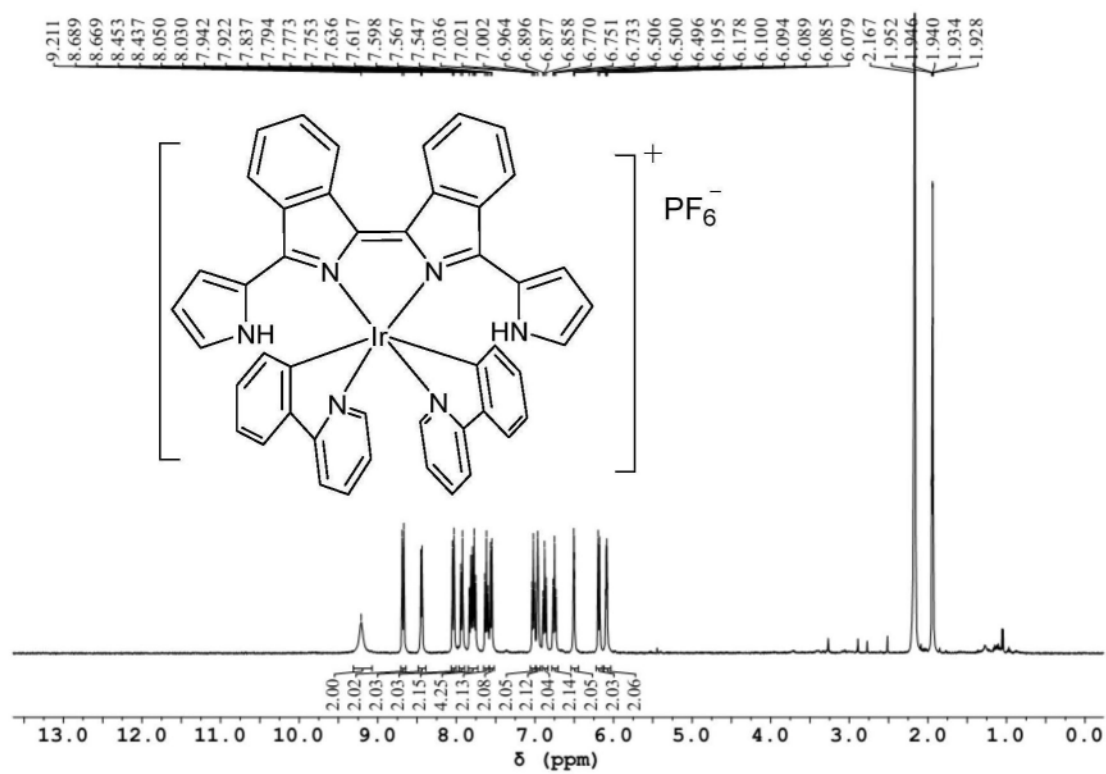


图2

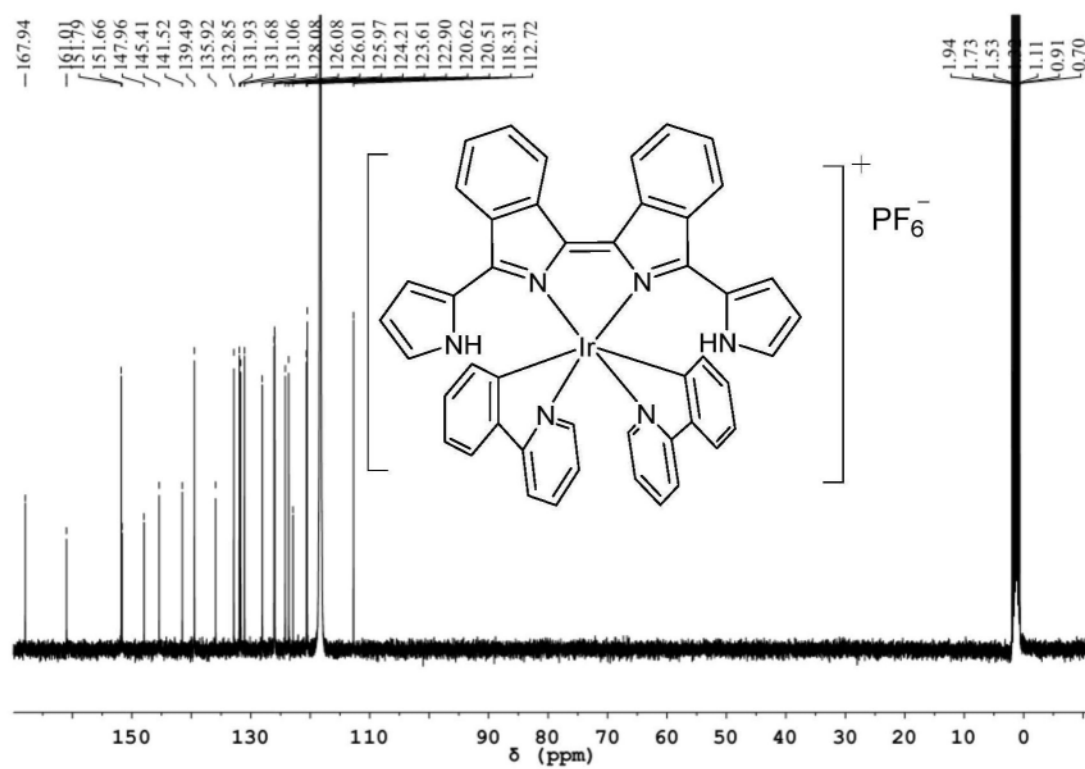


图3

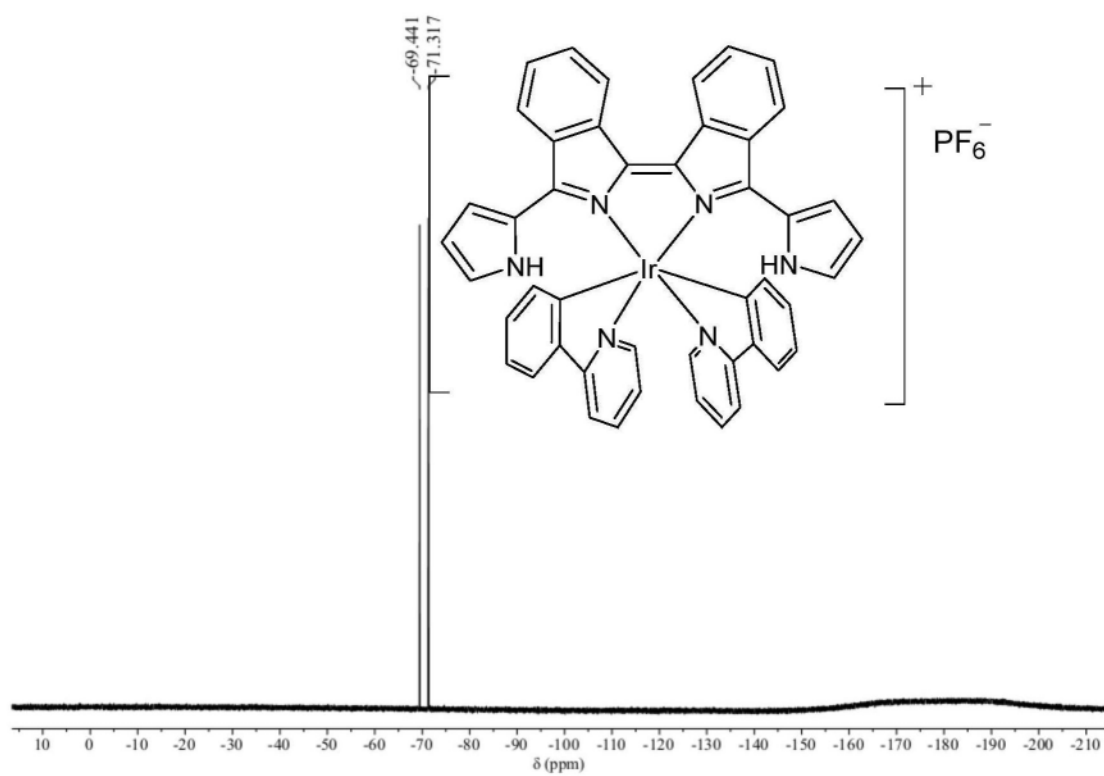


图4

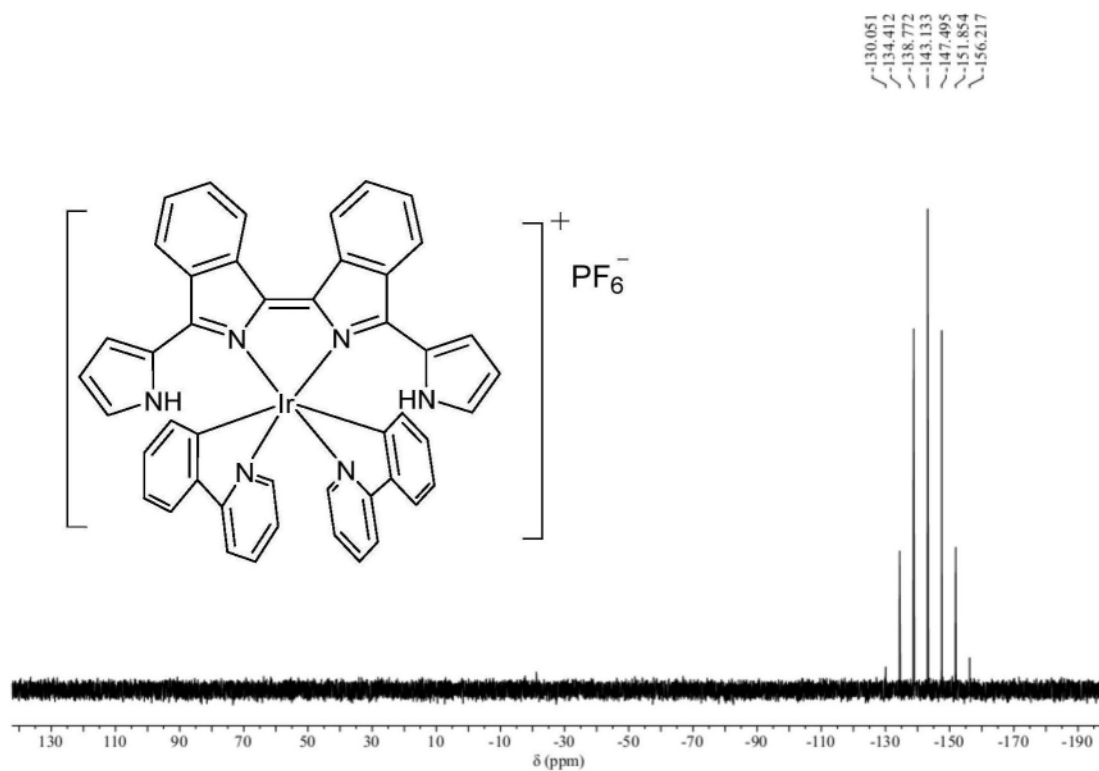


图5

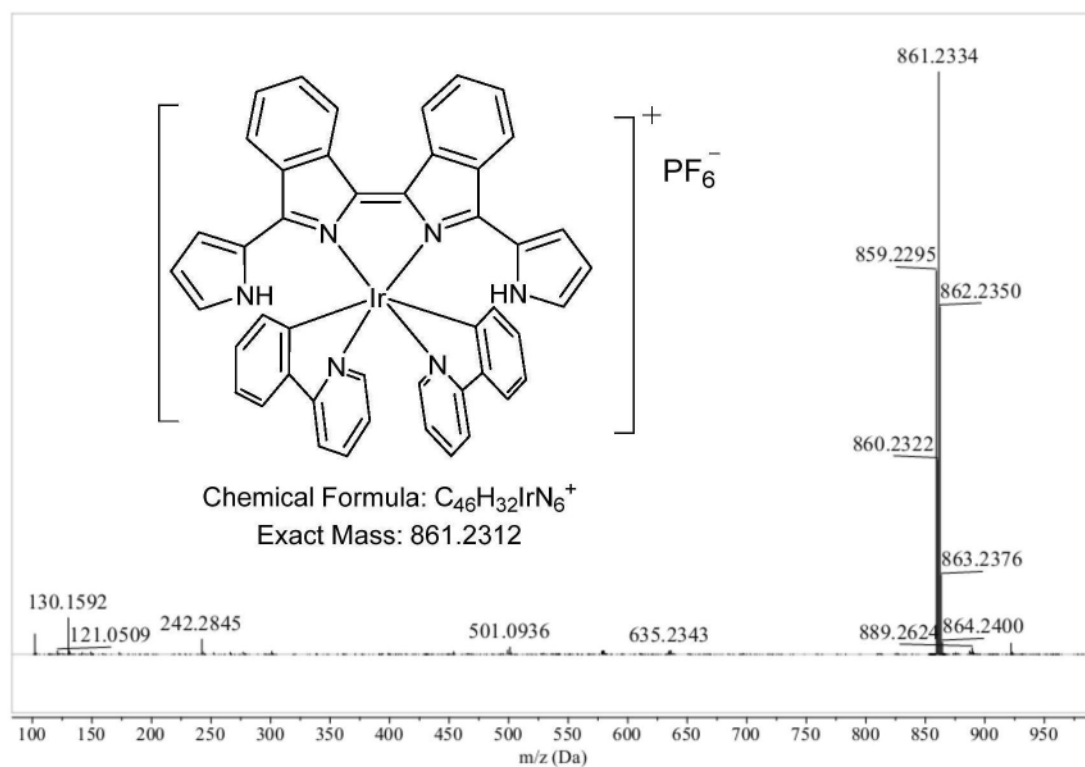


图6

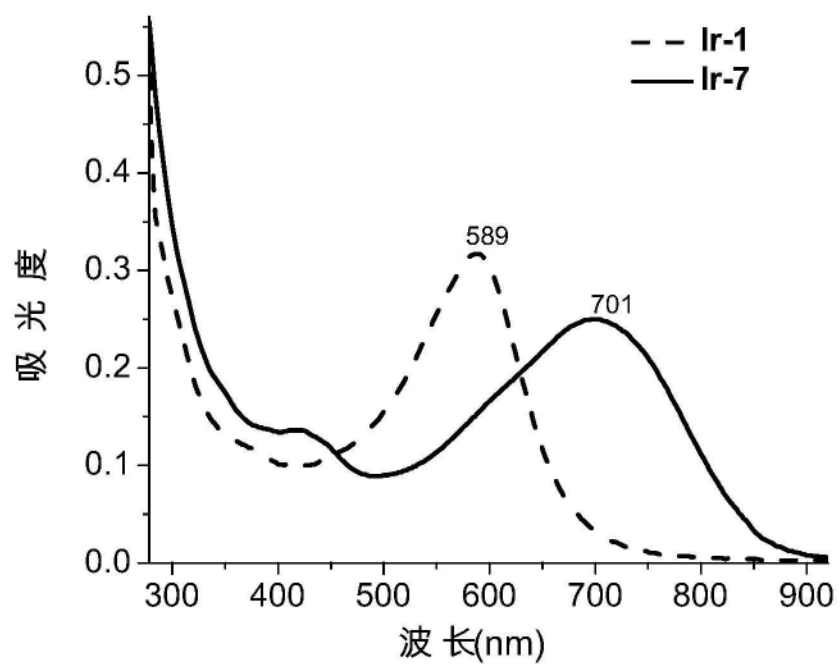


图7