



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560023 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310522793. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 29

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 冯小明

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

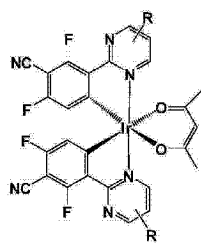
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件

(57) 摘要

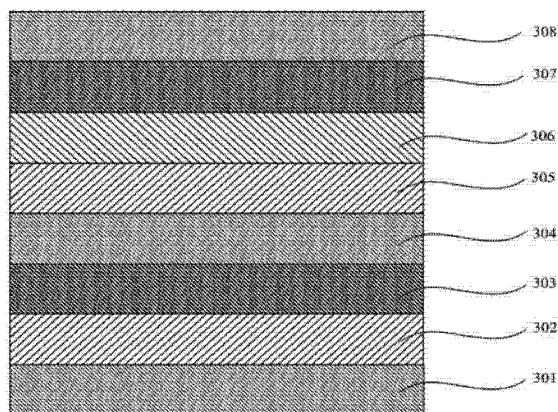
本发明提供一种有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件。本发明提出具有下述通式(P)的有机电致发光材料：



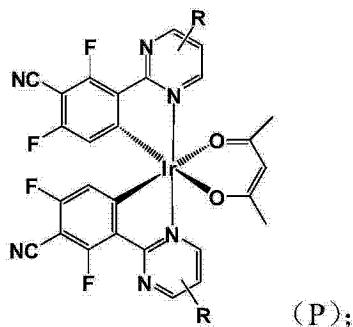
其中, R 为氢原子、C₁~20直

(P);

链烷基、C₁~20支链烷基、C₁~20直链烷氧基或 C₁~20支链烷氧基。本发明所述的有机电致发光材料以 2-(2', 4' - 二氟 - 3' - 氰基苯基) 嘧啶为环金属配体, 以乙酰丙酮为辅助配体, 合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属配合物, 并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节, 从而获得发光波长更蓝的高发光效率磷光发射。



1. 具有下述通式(P)的有机电致发光材料：

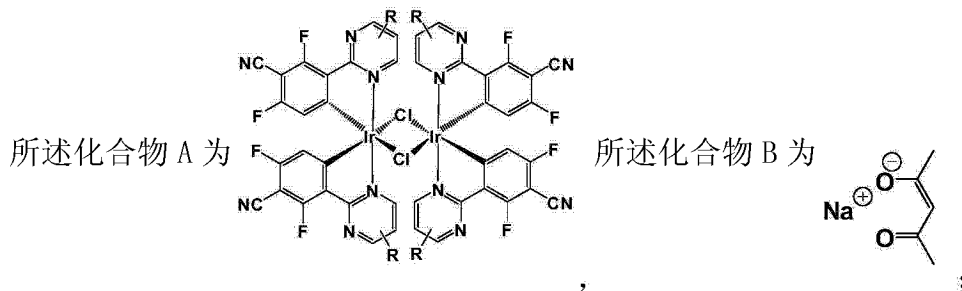


其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

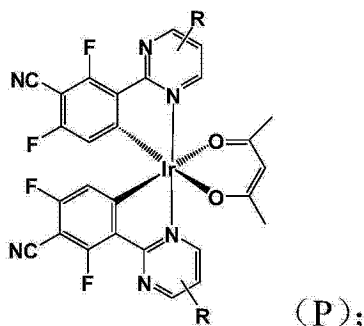
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 R 定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

3. 一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤：

(e) 提供如下化合物 A 和化合物 B：



(f) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2.5 ~ 1:4 的摩尔比溶于反应溶剂中,于回流温度下进行配体交换反应,分离提纯反应液,得到下述通式 (P) 的有机电致发光材料：



其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,在步骤(f) 中,所述反应溶剂为 1,2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,在步骤(f) 中,所述化合物 A 在所述混合溶剂中的浓度范围为 0.01 ~ 0.0167mol/L。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述化合物 A 采用如下步骤制得：

(c) 提供如下化合物 C 和化合物 D：

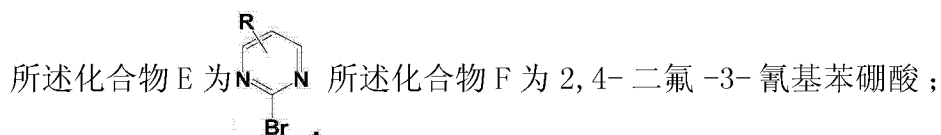


其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基；

(d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 2:1 ~ 4:1 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 其中, 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1, 所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.167 ~ 0.05mol/L, 加热至回流状态下搅拌反应 24h, 得所述化合物 A。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 C 采用如下步骤制得：

(a) 提供如下化合物 E 和化合物 F：



其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基；

(b) 在惰性气体氛围下, 将钯催化剂、摩尔比为 1:1 ~ 1:1.5 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于有机溶剂中, 然后滴加碱溶液再加热至 85 ~ 100℃ 温度下 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 C。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述钯催化剂为双氯二(三苯基磷)合钯或四(三苯基磷)合钯, 所述碱溶液为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液, 所述有机溶剂为甲苯溶液或 N, N- 二甲基甲酰胺溶液。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述钯催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 0.02 ~ 0.05:1; 所述碱溶液中的碱溶质与所述化合物 E 的摩尔比为 1 ~ 3:1。

10. 一种有机电致发光器件, 包括阳极、功能层、发光层和阴极, 其特征在于, 所述发光层的材质为权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光材料。

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及磷光材料领域,尤其涉及一种有机电致发光材料。本发明还涉及该有机电致发光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

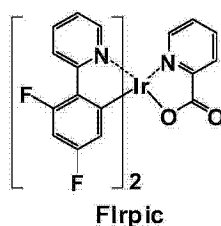
背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钇、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比,蓝光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。

[0004] Holmes R J, Forrest S R 等人在 App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424 文章中公开了双 [2-(4', 6' - 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic), 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致发光材料,结构式如下所示:

[0005]

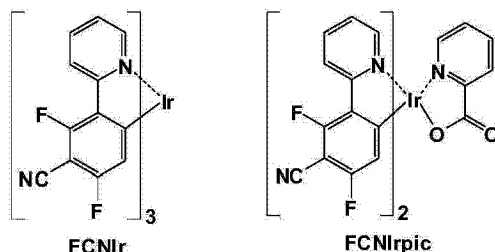


[0006] 虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

[0007] 2008 年韩国檀国大学的 Jun Yeob Lee 教授课题组报道了一种将强吸电子基团氰基引入环金属主配体中的新型蓝光磷光材料——三 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 合铱 (FCNIr), 其制作的蓝光磷光器件 PHOLEDs 的最大发光波长蓝移至

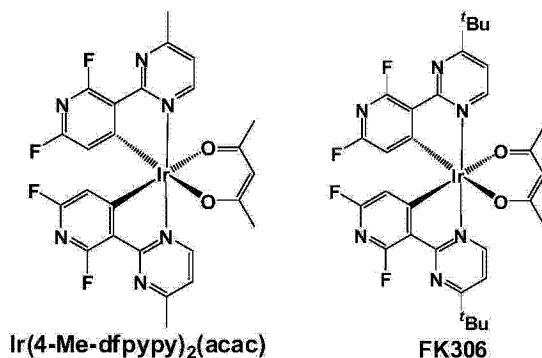
453nm, 色纯度 $CIE_{x,y}$ 也提高至 (0.15, 0.19)。2011 年 Jun Yeob Lee 教授课题组接连报道了另一环金属主配体中含氰基的蓝光磷光材料——双(2-(4', 6' - 二氟-5' - 氰基苯基)吡啶-N, C^{2'}) (2-吡啶甲酰) 合铱 (FCNIrpic) 在蓝光与白光器件中的优异性能, 通过优化器件结构, FCNIrpic 蓝光器件的最大发光波长蓝移至 457 ~ 462nm, 色纯度 $CIE_{x,y}$ 也提高至 (0.14 ~ 0.18, 0.17 ~ 0.25)。实践证明, 在磷光材料铱配合物的主配体中引入强吸电子取代基—氰基成为获得新型高色纯度蓝光磷光材料的有效方法之一。

[0008]



[0009] 对于异配型蓝色磷光铱金属配合物发光材料, 常采用场强较强的辅助配体, 如 2-吡啶甲酰、四(1-吡唑)化硼、5-(2' - 吡啶基)-1, 2, 3, 4-四唑等。而对于场强较弱的乙酰丙酮辅助配体之前更常应用于绿光或红光铱金属配合物中, 直到 2012 年韩国弘益大学的 Yunkyoung Ha 课题组在文献 Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012, 12, 668-673 中报道了蓝色磷光材料双(2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-4-甲基吡啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱 [Ir(4-Me-dfpypy)₂(acac)], 但其制作的蓝光 OLED 器件发光性能不佳。2013 年瑞士的洛桑联邦理工学院与日本山形大学联合发表文章 J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 1070 - 1075, 文中提到的以乙酰丙酮为辅助配体的蓝色磷光铱配合物发光材料双(2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-4-叔丁基吡啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱 [FK306] 拥有较突出的蓝光色纯度和发光效率, 其制作的蓝光 OLED 器件发光性能良好, 最大功率效率超过 30lm/W, 最大电流效率和最高外量子效率分别为 29cd/A 和 17%, $CIE_{x,y}$ 色坐标为 (0.16, 0.25)。因此, 弱场强辅助配体乙酰丙酮能与强场强主配体一起与金属铱配位形成发光性能较好的蓝色磷光发光材料。

[0010]

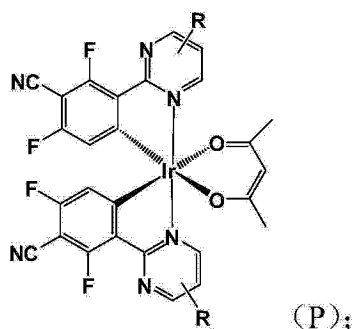


[0011] 人们对有机电致发光材料铱金属配合物的研究一直在深入, 但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此, 研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件。本发明提供一种具有下述通式(P)的有机电致发光材料:

[0013]

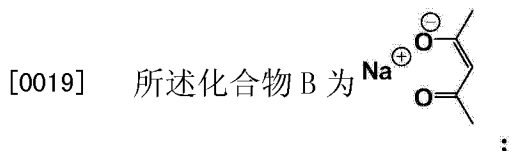
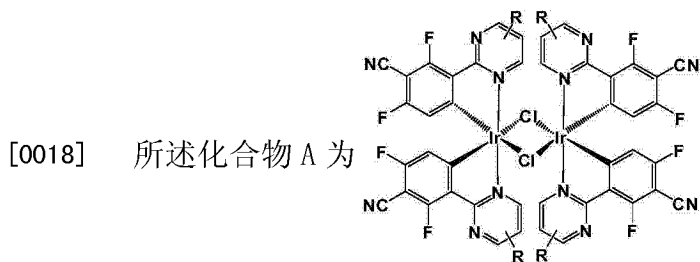


[0014] 其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

[0015] 进一步地,所述 R 定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

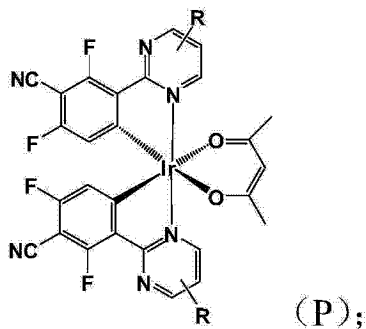
[0016] 本发明还提供上述有机电致发光材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0017] (e) 提供如下化合物 A 和化合物 B:



[0020] (f) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2.5 ~ 1:4 的摩尔比溶于反应溶剂中,于回流温度下进行配体交换反应,分离提纯反应液,得到下述通式 (P) 的有机电致发光材料:

[0021]



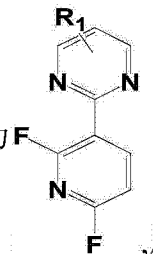
[0022] 其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支

链烷氧基。

[0023] 在步骤(b)中,所述反应溶剂为1,2-二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。所述化合物A在所述混合溶剂中的浓度范围为0.01~0.0167mol/L。

[0024] 进一步地,所述化合物A采用如下步骤制得:

[0025] (c)提供如下化合物C和化合物D:



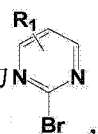
[0026] 所述化合物C为  所述化合物D为三水合三氯化铟;

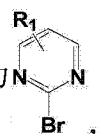
[0027] 其中,R为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基;

[0028] (d)在惰性气体氛围下,将所述化合物C与所述化合物D按照2:1~4:1的摩尔比加入2-乙氧基乙醇水溶液中,其中,2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1,所述化合物D在所述2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为0.167~0.05mol/L,加热至回流状态下搅拌反应24h,得所述化合物A。

[0029] 进一步地,所述化合物C采用如下步骤制得:

[0030] (a)提供如下化合物E和化合物F:



[0031] 所述化合物E为  所述化合物F为2,4-二氟-3-氰基苯硼酸;

[0032] 其中,R为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基;

[0033] (b)在惰性气体氛围下,将钯催化剂、摩尔比为1:1~1:1.5的所述化合物E与所述化合物溶于有机溶剂中,然后滴加碱溶液再加热至85~100℃温度下Suzuki偶联反应6~12h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物C。

[0034] 进一步地,所述钯催化剂为双氯二(三苯基磷)合钯或四(三苯基磷)合钯,所述碱溶液为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液,所述有机溶剂为甲苯溶液或N,N-二甲基甲酰胺溶液。

[0035] 进一步地,所述钯催化剂与所述化合物E的摩尔比为0.02~0.05:1;所述碱溶液中的碱溶质与所述化合物E的摩尔比为1~3:1。

[0036] 本发明还提出一种有机电致发光器件,包括阳极、功能层、发光层和阴极,其特征在于,所述发光层的材质为上述的有机电致发光材料。

[0037] 与现有技术相比,本发明的有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件,存在以下的优点:

[0038] 该有机电致发光材料是以2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构,以乙酰丙酮为辅助配体。主配体上的嘧啶基有利于提高材料的LUMO能级,苯环上强吸电子基两个F基和氰基有利于降低材料的HOMO能级,使材料发光波长有效蓝移;嘧啶环上烷基或烷氧基的引入,一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光

波长,另外一方面不同长度的烷基或烷氧基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性,并产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;苯环上强吸电子基团氟基、氰基和辅助配体乙酰丙酮的引入还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。

附图说明

[0039] 图1为本发明的有机电致发光材料的合成路线。

[0040] 图2为实施例1有机电致发光材料的合成路线。

[0041] 图3为实施例1中有机电致发光材料的发射光谱图。

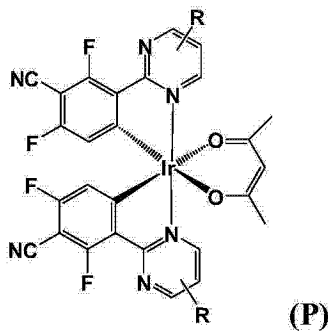
[0042] 图4为实施例8中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0043] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

[0044] 本发明的有机电致发光材料具有以下通式:

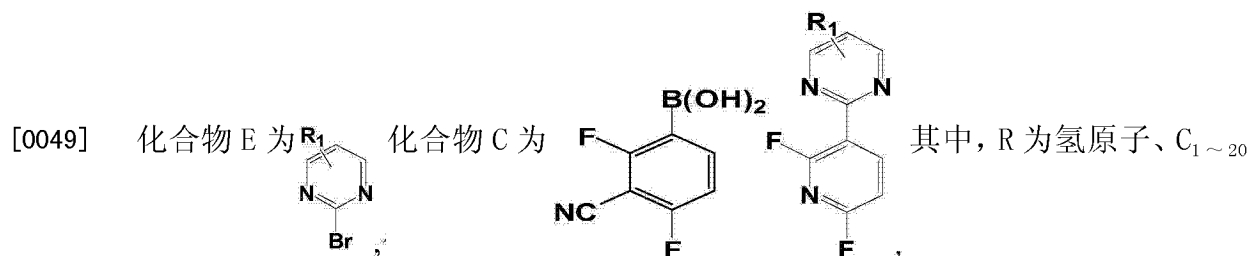
[0045]



[0046] 其中, R 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基;所述 R 定位于其所在吡啶的 4-,5- 位。

[0047] 本发明的有机电致发光材料 (P) 的制备过程大致分为以下步骤:

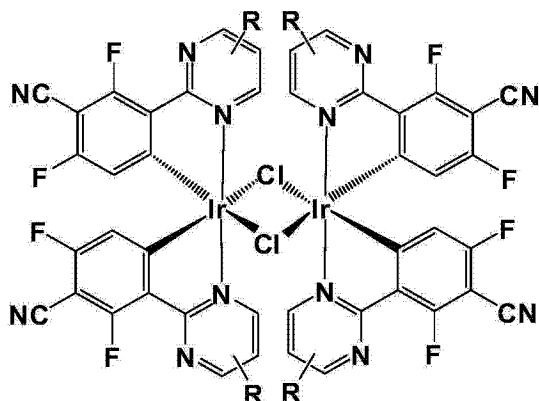
[0048] (1)使化合物 E 和化合物 F 通过 Suzuki 偶联反应合成化合物 C;其中,化合物 F 为 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸,化合物 E 和化合物 C 的结构式如下:



直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

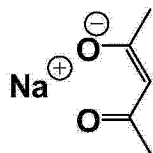
[0050] (2)将步骤(1)制得的化合物 C 与化合物 D 反应生成氯桥二聚物,即化合物 A。其中,化合物 D 为三水合三氯化铱 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 。化合物 A 的结构式如下:

[0051]



[0052] (3)将步骤(2)制得的化合物 A 用作环金属配体,将化合物 B 用作辅助配体源,使化合物 A 和化合物 B 反应得铱金属配合物,也即有机电致发光材料(P)。化合物 B 的结构式如下:

[0053]



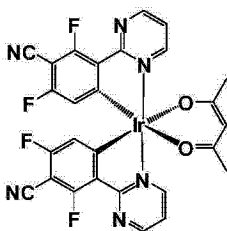
[0054] 综上所述,本发明提供有机电致发光材料(P)的合成路线如图1所示:即2-,4-位和3-位分别带有吸电子两个氟基和一个氰基的苯环与嘧啶或其带有烷基取代的衍生物通过 Suzuki 偶联反应合成环金属配体,然后与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成氯桥二聚物,最后与辅助配体源乙酰丙酮化钠反应制得目标铱金属配合物。

[0055] 以下以实施例对本发明的有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件进行具体说明:

[0056] 实施例 1

[0057] 本实施例中公开的有机电致发光材料(P)为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)嘧啶-N,C^{2'})(乙酰丙酮)合铱,其结构式如下:

[0058]

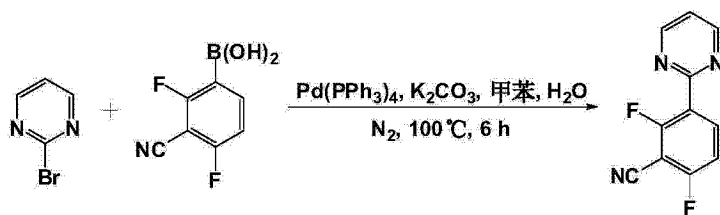


[0059] 其采用如下步骤制得:

[0060] (1)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶的合成

[0061] 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶的合成反应式如下:

[0062]



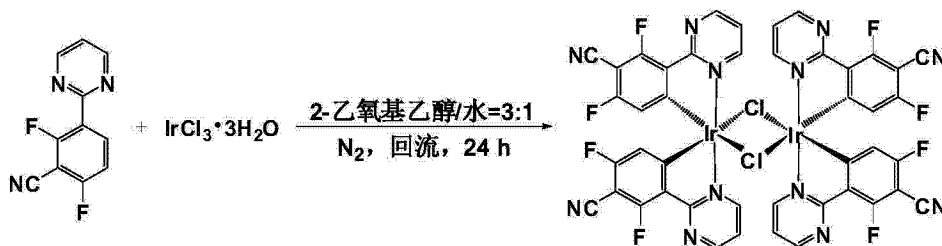
[0063] 具体步骤为：氮气氛围下，1.59g(10mmol) 2-溴嘧啶、2.20g(12mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和 0.58g(0.5mmol) 四(三苯基磷)合钯溶于 40ml 甲苯中，随后往反应体系中滴加 20ml 含 2.76g(20mmol) 碳酸钾溶液。加热，在 100℃ 温度状态下搅拌反应 6h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/6 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体 1.04g，收率为 47.9%。

[0064] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱 (MS m/z): 217.0 (M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 $C_{11}H_5F_2N_3$ ；其中，理论值为：C:60.83, H:2.32, F:17.50, N:19.35；实测值为：C:60.88, H:2.24, F:17.56, N:19.32。以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶。

[0065] (2) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0066] 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0067]

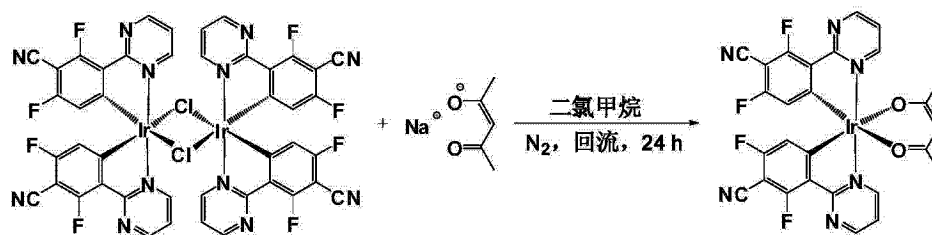


[0068] 具体步骤为：氮气氛围下，0.36g(1mmol) 三水合三氯化铱，0.54g(2.5mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体 0.36g，收率为 54.5%。

[0069] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)嘧啶-N, C^{2'})(乙酰丙酮)合铱的合成

[0070] 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)嘧啶-N, C^{2'})(乙酰丙酮)合铱的合成反应式如下：

[0071]



[0072] 具体步骤为：氮气氛围下，0.66g (0.5mmol) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基) 嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.15g (1.25mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 30ml 二氯甲烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物 0.48g，收率为 66.2%。

[0073] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：724.1 (M^+)；其元素分析为： $C_{27}H_{15}F_4IrN_6O_2$ ，其中，其理论值为：C:44.81, H:2.09, F:10.50, Ir:26.56, N:11.61, O:4.42；其实测值为：C:44.78, H:2.15, F:10.46, Ir:26.59, N:11.53, O:4.49。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基) 嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱，即是有机电致发光材料 (P)。

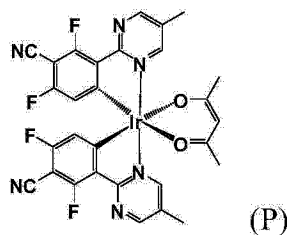
[0074] 综上所述，本实施例有机电致发光材料的合成路线如图 2 所示。

[0075] 参阅图 3，横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm)，纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity)，本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-6}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 466nm 处，同时在 491nm 处有一肩峰，可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。此外，本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下，以浓度为 $\sim 10^{-6}M$ 的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.40$ ，可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的发光量子效率。

[0076] 实施例 2

[0077] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基) -5- 甲基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱，其结构式如下：

[0078]

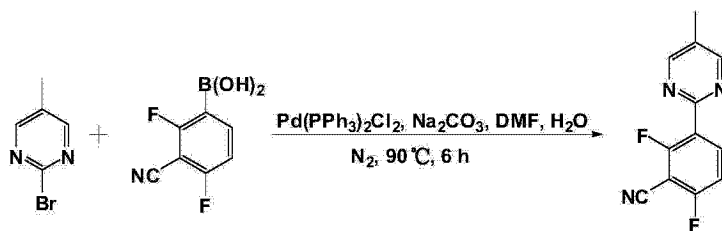


[0079] 其采用如下步骤制得：

[0080] (1) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基) -5- 甲基嘧啶的合成

[0081] 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基) -5- 甲基嘧啶合成的反应式如下：

[0082]



[0083] 具体步骤为：在氮气氛围下，1.73g(10mmol)2-溴-5-甲基嘧啶、1.83g(10mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.28g(0.4mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于50ml DMF中，随后往反应体系中滴加25ml含3.18g(30mmol)碳酸钠溶液。加热至90℃温度状态下搅拌反应8h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/8的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体0.92g，收率为39.8%。

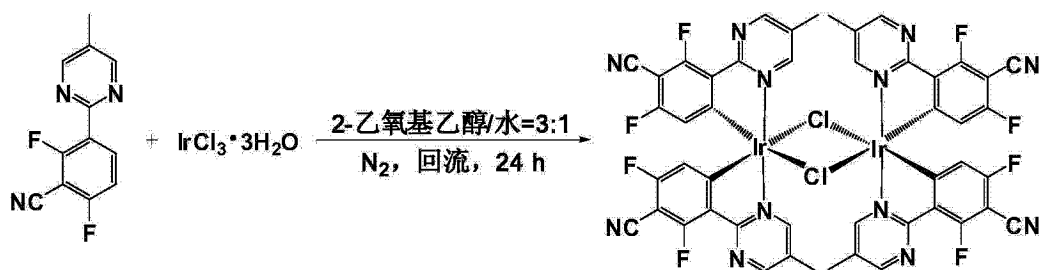
[0084] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z):231.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 $C_{12}H_7F_2N_3$ ；其中，理论值为：C:62.34, H:3.05, F:16.43, N:18.17；实测值为：C:62.37, H:3.02, F:16.47, N:18.14。

[0085] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0086] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0087] 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0088]

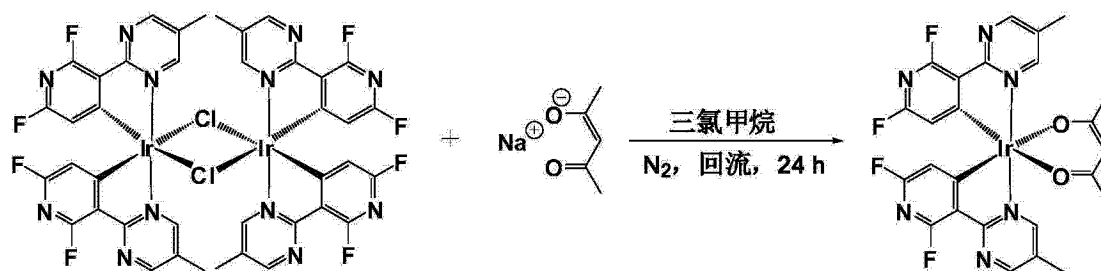


[0089] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.36g(1mmol)三水合三氯化铱，0.46g(2mmol)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶溶于30ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体0.31g，收率为45.0%。

[0090] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N, $C^{2'}$)(乙酰丙酮)合铱的合成

[0091] 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N, $C^{2'}$)(乙酰丙酮)合铱的合成的反应式如下：

[0092]



[0093] 具体步骤为：氮气氛围下，0.69g (0.5mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.18g (1.5mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 40ml 三氯甲烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物 0.45g，收率为 59.9%。

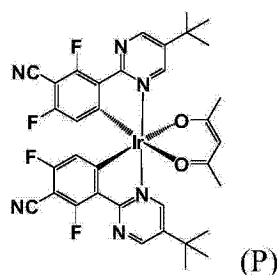
[0094] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：752.1 (M^+)；其元素分析为： $C_{29}H_{19}F_4IrN_6O_2$ ，其中，各元素百分含量的理论值为：C:46.34, H:2.55, F:10.11, Ir:25.57, N:11.18, O:4.26；其实测值为：C:46.27, H:2.63, F:10.06, Ir:25.64, N:11.12, O:4.28。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱。

[0095] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-6}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 465nm 处，同时在 490nm 处有一肩峰，以相同浓度的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.20$ 。

[0096] 实施例 3

[0097] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱，其结构式如下：

[0098]

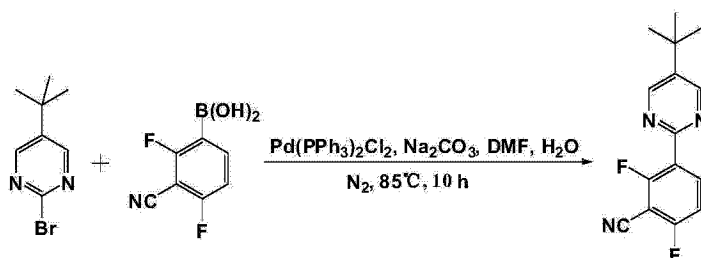


[0099] 其采用如下步骤制得：

[0100] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0101] 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶合成的反应式如下：

[0102]



[0103] 具体步骤为：在氮气氛围下，2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、2.56g(14mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)双氯二(三苯基磷)合铱溶于35ml DMF中，随后往反应体系中滴加15ml含1.06g(10mmol)碳酸钠溶液。加热至85℃状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/8的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体0.90g，收率为32.9%。

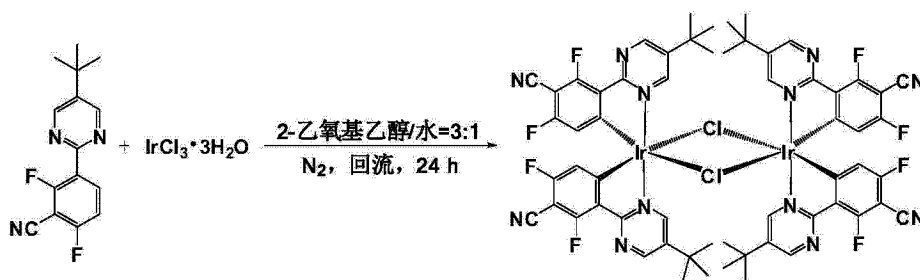
[0104] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z):273.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 $C_{15}H_{13}F_2N_3$ ；其中，理论值为：C:65.93, H:4.79, F:13.90, N:15.38；实测值为：C:65.96, H:4.72, F:13.96, N:15.36。

[0105] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0106] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0107] 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0108]

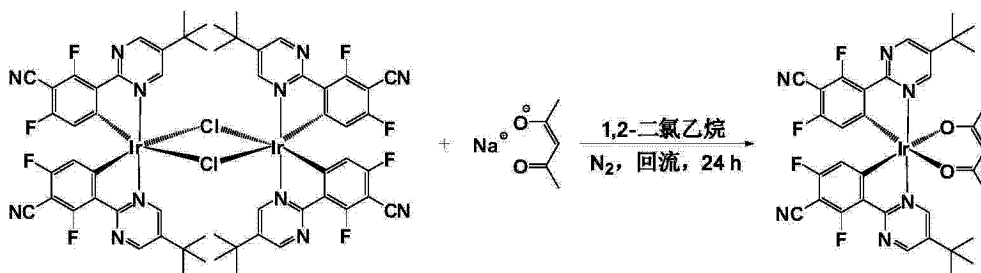


[0109] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.36g(1mmol)三水合三氯化铱，0.82g(3mmol)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶和溶于25ml2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得固体物0.17g，收率为23.5%。

[0110] (3) 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, $C^{2'}$)(乙酰丙酮)合铱的合成

[0111] 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, $C^{2'}$)(乙酰丙酮)合铱的合成反应式如下：

[0112]



[0113] 具体步骤为：氮气氛围下，0.77g(0.5mmol)配体为2-(3'-氰基-4'-氟苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体与0.25g(2mmol)乙酰丙酮化钠溶于35ml1,2-二氯

乙烷中,加热升温至回流状态搅拌反应24h。冷至室温后,减压蒸除溶剂,用少量二氯甲烷重新溶解残留物,蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物0.44g,收率为52.6%。

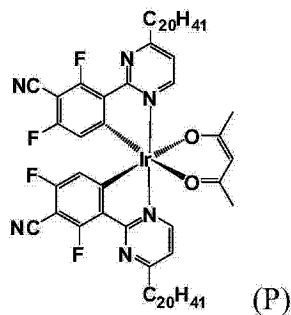
[0114] 对所得纯产物进行结构鉴定:其质谱(MS m/z)为:836.2(M^+);其元素分析为: $C_{35}H_{31}F_4IrN_6O_2$,其中,各元素百分含量的理论值为:C:50.29, H:3.74, F:9.09, Ir:23.00, N:10.05, O:3.83。其实测值为:C:50.29, H:3.74, F:9.09, Ir:23.00, N:10.05, O:3.83。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{2'}) (2-吡啶甲酰)合铱。

[0115] 有机电致发光材料在298K温度下 CH_2Cl_2 溶液($\sim 10^{-6}M$)中的发射光谱的最大发射峰在471nm处,同时在496nm处有一肩峰,以相同浓度的Flrpic的 CH_2Cl_2 溶液为标准($\Phi_{PL}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.41$ 。

[0116] 实施例4

[0117] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮)合铱,其结构式如下:

[0118]

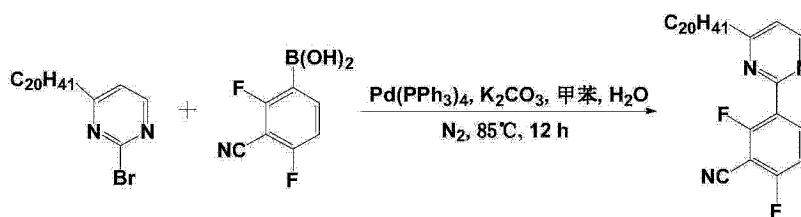


[0119] 其采用如下步骤制得:

[0120] (1) 2-(2', 4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶的合成

[0121] 2-(2', 4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶合成的反应式如下:

[0122]



[0123] 具体步骤为:在氮气氛围下,2.20g(5mmol)2-溴-4-二十烷基嘧啶、1.37g(7.5mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.12g(0.1mmol)四(三苯基磷)合铱溶于35ml甲苯中,随后往反应体系中滴加15ml含1.73g(12.5mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃温度状态下搅拌反应12h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/5的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体0.50g,收率为20.1%。

[0124] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):497.4(M^+)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为 $C_{31}H_{45}F_2N_3$;其中,理论值为:C:74.81, H:9.11, F:7.63, N:8.44;实测值

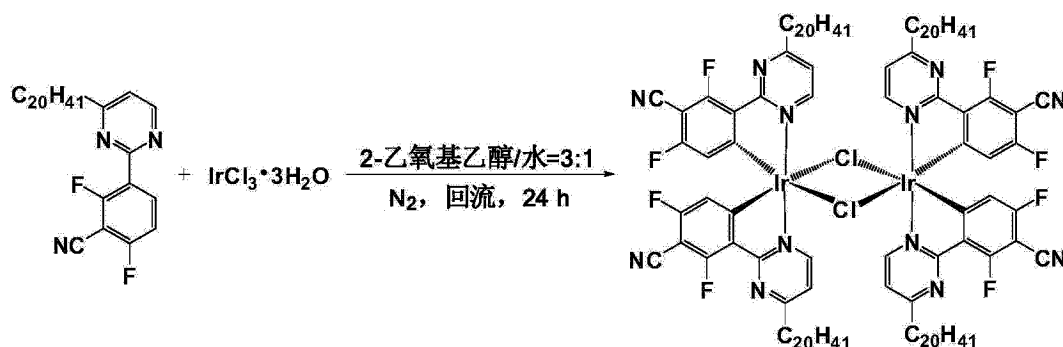
为 :C :74.86, H :9.04, F :7.67, N :8.43。

[0125] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶。

[0126] (2) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0127] 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0128]

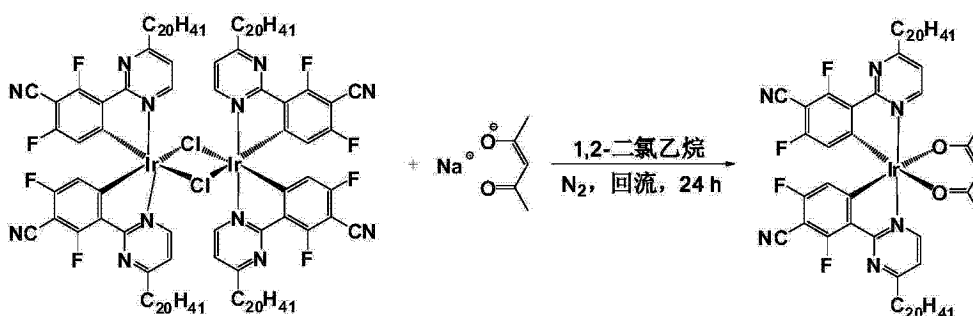


[0129] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.18g (0.5mmol) 三水合三氯化铱，0.99g (2mmol) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶溶于 20ml 2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.10g，收率为 16.4%。

[0130] (3) 双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0131] 双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成反应式如下：

[0132]



[0133] 具体步骤为：氮气氛围下，0.73g (0.3mmol) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-4- 二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.12g (1mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 30ml 1, 2- 二氯乙烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物 0.15g，收率为 19.4%。

[0134] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：1284.7 (M⁺)；其元素分析为：C₆₇H₉₅F₄IrN₆O₂，其中，各元素百分含量的理论值为：C :62.64, H :7.45, F :5.92, Ir :14.96, N :

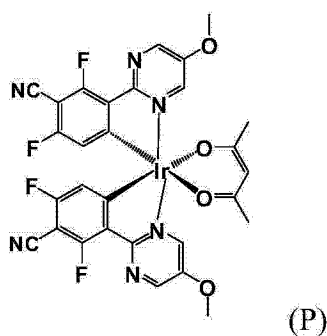
6.54, 0:2.49, 其实测值为 :C :62.58, H :7.54, F :5.88, Ir :14.99, N :6.47, O :2.54。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4', 6' -二氟-5' -氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱。

[0135] 本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~ 10⁻⁶M) 中的发射光谱的最大发射峰在 488nm 处, 同时在 513nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.26), 测得终产物的 Φ_{PL}=0.13。

[0136] 实施例 5

[0137] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(4', 6' -二氟-5' -氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱, 其结构式如下:

[0138]

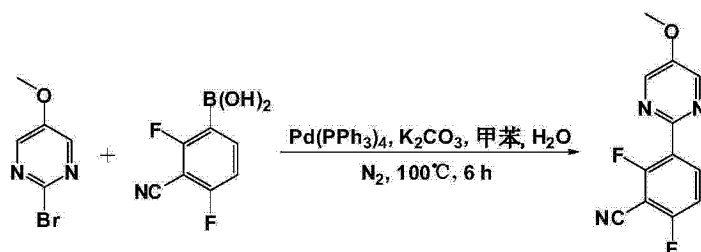


[0139] 其采用如下步骤制得:

[0140] (1) 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶的合成

[0141] 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶合成的反应式如下:

[0142]



[0143] 具体步骤为: 在氮气氛围下, 1.89g (10mmol) 2-溴-5-甲氧基嘧啶、2.20g (12mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和 0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)合铱溶于 35ml DMF 中, 随后往反应体系中滴加 15ml 含 2.76g (20mmol) 碳酸钾溶液。加热至 100℃ 温度状态下搅拌反应 6h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/7 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 0.99g, 收率为 40.0%。

[0144] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z): 247.1 (M⁺)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为 C₁₂H₇F₂N₃O; 其中, 理论值为 :C :58.30, H :2.85, F :15.37, N :17.00, O :6.47; 实测值为 :C :58.34, H :2.78, F :15.43, N :17.03, O :6.42。

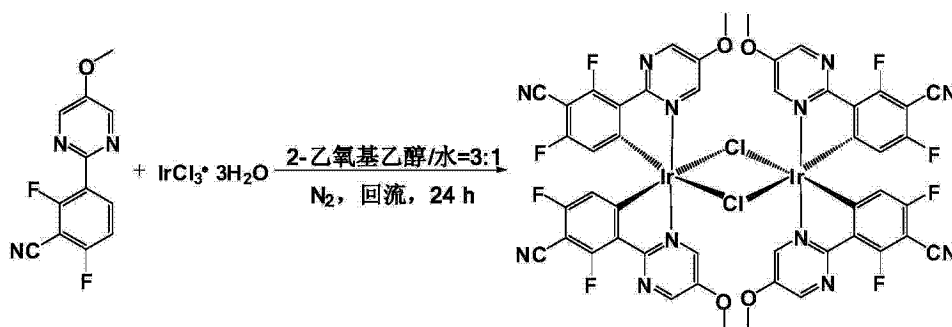
[0145] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶。

[0146] (2) 配体为 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚

体的合成

[0147] 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0148]

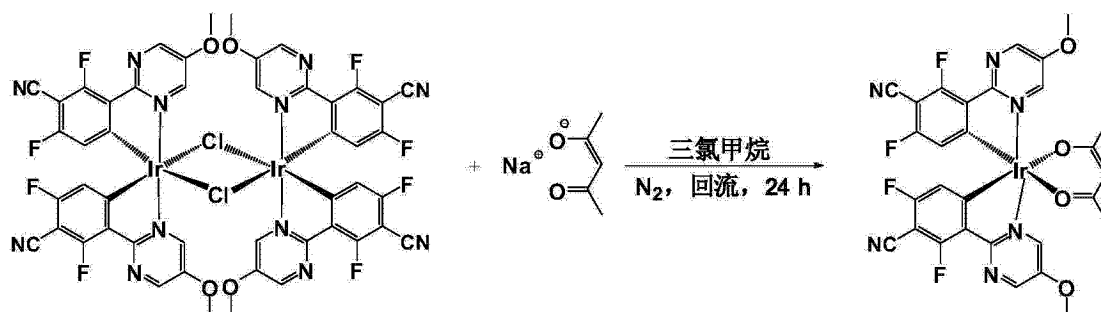


[0149] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.36g(1mmol) 三水合三氯化铱，0.49g(2mmol) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.29g，收率为 40.3%。

[0150] (3) 双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0151] 双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成反应式如下：

[0152]



[0153] 具体步骤为：氮气氛围下，0.72g(0.5mmol) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.18g(1.5mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 30ml 三氯甲烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物 0.43g，收率为 54.8%。

[0154] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：784.1(M⁺)；其元素分析为：C₂₉H₁₉F₄IrN₆O₄，其中，各元素百分含量的理论值为：C:44.44, H:2.44, F:9.70, Ir:24.53, N:10.72, O:8.17；其实测值为：C:44.38, H:2.53, F:9.65, Ir:24.57, N:10.64, O:8.23。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 氰基苯基)-5- 甲氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱。

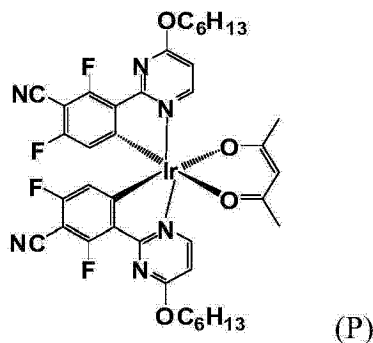
[0155] 本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~ 10⁻⁶M) 中的发射光谱

的最大发射峰在 467nm 处,同时在 492nm 处有一肩峰,以相同浓度的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.18$ 。

[0156] 实施例 6

[0157] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮)合铱,其结构式如下:

[0158]

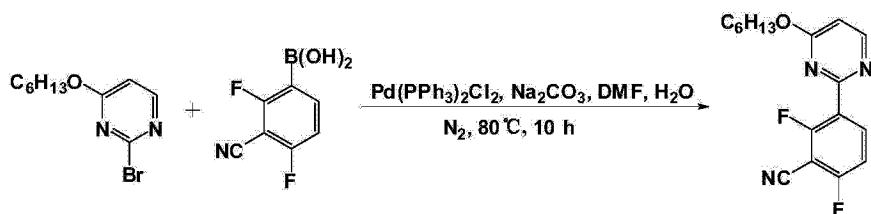


[0159] 其采用如下步骤制得:

[0160] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的合成

[0161] 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶合成的反应式如下:

[0162]



[0163] 具体步骤为:在氮气氛围下,2.59g(10mmol)2-溴-4-己氧基嘧啶、1.83g(10mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)双氯二(三苯基磷)合铱溶于40mlDMF中,随后往反应体系中滴加20ml含1.06g(10mmol)碳酸钠的水溶液。加热至80℃状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/10的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体0.88g,收率为27.7%。

[0164] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):317.1(M⁺)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为C₁₇H₁₇F₂N₃O;其中,理论值为:C:64.34, H:5.40, F:11.97, N:13.24, O:5.04;实测值为:C:64.37, H:5.33, F:11.95, N:13.33, O:5.02。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶。

[0166] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0167] 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0168]

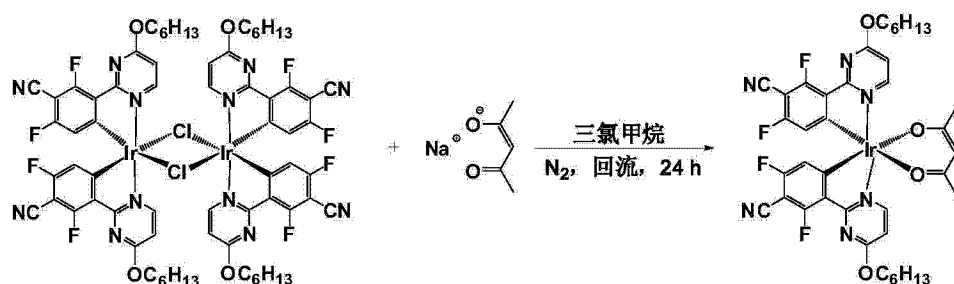


[0169] 具体步骤为：氮气氛围下，0.36g(1mmol) 三水合三氯化铱和 0.95g(3mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶溶于 25ml 2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.24g，收率为 27.9%。

[0170] (3) 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0171] 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成反应式如下：

[0172]



[0173] 具体步骤为：氮气氛围下，0.69g(0.4mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.15g(1.2mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 40ml 三氯甲烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得产物 0.32g，收率为 43.3%。

[0174] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：924.3 (M^+)；其元素分析为： $C_{39}H_{39}F_4IrN_6O_4$ ，其中，各元素百分含量的理论值为：C:50.70, H:4.25, F:8.22, Ir:20.80, N:9.10, O:6.93；其实测值为：C:50.66, H:4.31, F:8.17, Ir:20.85, N:9.13, O:6.88。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱。

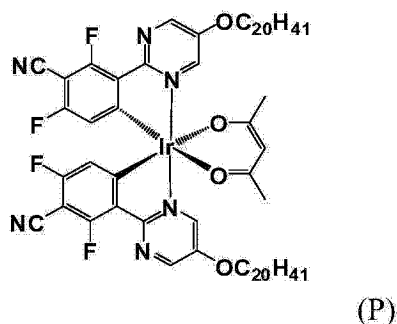
[0175] 本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-6}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 480nm 处，同时在 505nm 处有一肩峰，以相同浓度的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.15$ 。

[0176] 实施例 7

[0177] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基

苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱, 其结构式如下:

[0178]

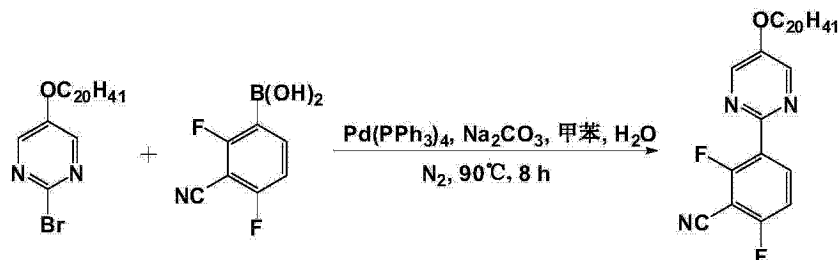


[0179] 其采用如下步骤制得:

[0180] (1) 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的合成

[0181] 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶合成的反应式如下:

[0182]



[0183] 具体步骤为: 在氮气氛围下, 2.28g (5mmol) 2-溴-5-二十烷基嘧啶、1.37g (7.5mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和 0.23g (0.2mmol) 四(三苯基磷)合铱溶于 35ml 甲苯中, 随后往反应体系中滴加 15ml 含 1.59g (15mmol) 碳酸钠溶液。加热至 90℃ 温度状态下搅拌反应 8h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/5 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 0.50g, 收率为 19.5%。

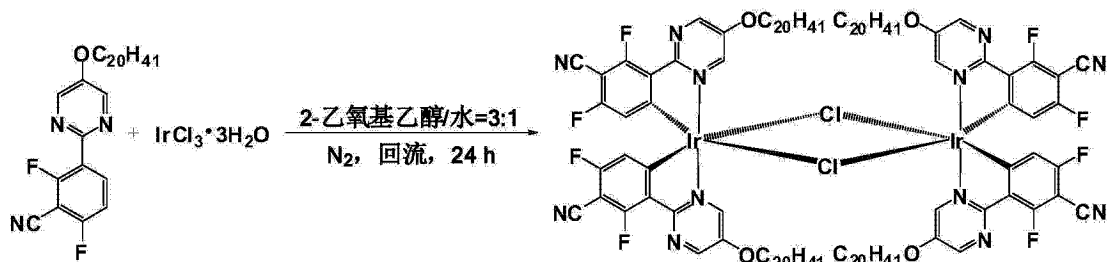
[0184] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z): 513.3 (M⁺)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为 C₃₁H₄₅F₂N₃O; 其中, 理论值为: C: 72.48, H: 8.83, F: 7.40, N: 8.18, O: 3.11; 实测值为: C: 72.44, H: 8.87, F: 7.43, N: 8.14, O: 3.12。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶。

[0186] (2) 配体为 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0187] 配体为 2-(2', 4' -二氟-3' -氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0188]

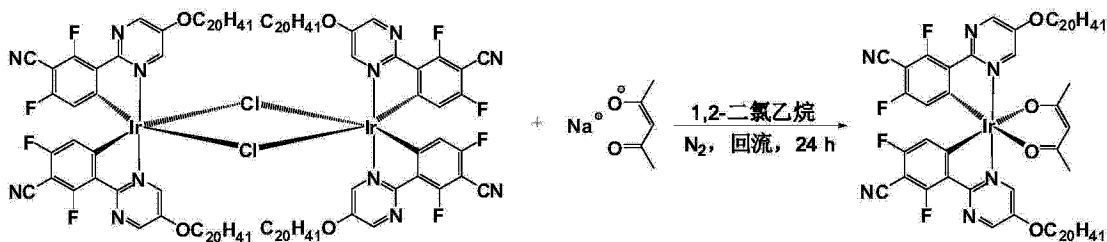


[0189] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.18g(0.5mmol) 三水合三氯化铱，1.03g(2mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶溶于 30ml 2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.09g，收率为 14.4%。

[0190] (3) 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0191] 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的合成反应式如下：

[0192]



[0193] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.75g(0.3mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体与 0.15g(1.2mmol) 乙酰丙酮化钠溶于 30ml 1,2-二氯乙烷中，加热升温至回流状态搅拌反应 24h。冷至室温后，减压蒸除溶剂，用少量二氯甲烷重新溶解残留物，蒸馏水萃取混合液以除去未反应的乙酰丙酮化钠。有机相用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液减压蒸除溶剂真空干燥后得纯产物 0.14g，收率为 17.7%。

[0194] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：1316.7(M⁺)；其元素分析为：C₆₇H₉₅F₄IrN₆O₄，其中，各元素百分含量的理论值为：C:61.12, H:7.27, F:5.77, Ir:14.60, N:6.38, O:4.86；其实测值为：C:61.06, H:7.35, F:5.74, Ir:14.65, N:6.33, O:4.87。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱。

[0195] 本实施例有机电致发光材料在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁶M) 中的发射光谱的最大发射峰在 492nm 处，同时在 518nm 处有一肩峰，以相同浓度的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.26)，测得产物的 Φ_{PL}=0.09。

[0196] 实施例 8

[0197] 以实施例 1 制得的有机电致发光材料双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基)嘧啶-N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件，结构如图 4 所示：

[0198] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、缓冲层 307 以及阴极层 308。其中：

[0199] 基底采用玻璃(Glass),阳极层 301 的材质为 ITO, ITO 制备在玻璃表面,与玻璃一起简称 ITO 玻璃。当然,阳极层 301 的材质也可以是 FTO、AZO、IZO。优选为方块电阻为 10-20 Ω 的 ITO (氧化铟锡),厚度为 150nm;

[0200] 空穴注入层 302 的材质为 DNTPD (N,N' - 二苯基 -N,N' - 双 [4-(N'' - 苯基 -N'' - 间甲苯基氨基) 苯基] - 联苯 -4,4' - 二胺),厚度 60nm;

[0201] 空穴传输层 303 的材质为 NPB (N,N' - 双(1- 萘基) -N,N' - 二苯基对二氨基联苯),厚度 30nm;

[0202] 发光层 304 的材质为掺杂有 7wt 实施例 1 制备的有机电致发光材料双(2-(4',6' - 二氟 -5' - 氰基) 嘧啶 -N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的 mCP(1,3- 双(9- 呋唑基) 苯),厚度 30nm;

[0203] 空穴阻挡层 305 的材质为 BCP (2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 - 邻二氮杂菲),厚度 5nm;

[0204] 电子传输层 306 的材质为 Alq₃ (三(8- 羟基喹啉) 铝),厚度为 20nm;

[0205] 缓冲层 307 的材质为 LiF,厚度 1nm,;

[0206] 阴极层 308 的材质为 Al 层,厚度 200nm。

[0207] 该有机电致发光器件的结构为:ITO(150nm)/DNTPD(60nm)/NPB(30nm)/SiCa:7wt%Ir 配合物(30nm)/BCP(5nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al(200nm);其中,斜杆“/”表示层状结构,冒号“:”表示掺杂。

[0208] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0209] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 150nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω 的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 60nm 的 DNTPD (N,N' - 二苯基 -N,N' - 双 [4-(N'' - 苯基 -N'' - 间甲苯基氨基) 苯基] - 联苯 -4,4' - 二胺)空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 30nm 的 NPB(N,N' - 双(1- 萘基) -N,N' - 二苯基对二氨基联苯)空穴传输材料作为空穴传输层 303 和一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt% 实施例 1 制备的双(2-(4',6' - 二氟 -5' - 氰基) 嘧啶 -N,C^{2'}) (乙酰丙酮) 合铱的 mCP(1,3- 双(9- 呋唑基) 苯)作为发光层 304,再在此发光层 304 上依次真空蒸镀一层厚度为 5nm 的 BCP(2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 - 邻二氮杂菲)材料作为空穴阻挡层 305、厚度为 20nm 的 Alq₃ (三(8- 羟基喹啉) 铝)作为电子传输层 306、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 307,最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 200nm 的金属 Al,作为器件的阴极 308。

[0210] 由 Keithley 源测量系统(Keithley 2400 Sourcemeter)测试上述有机电致发光器件的电流 - 亮度 - 电压特性,用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱,所有测量均在室温大气中完成,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 468nm 处,在 494nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 8.3%,最大流明效率为 7.3lm/W。

[0211] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

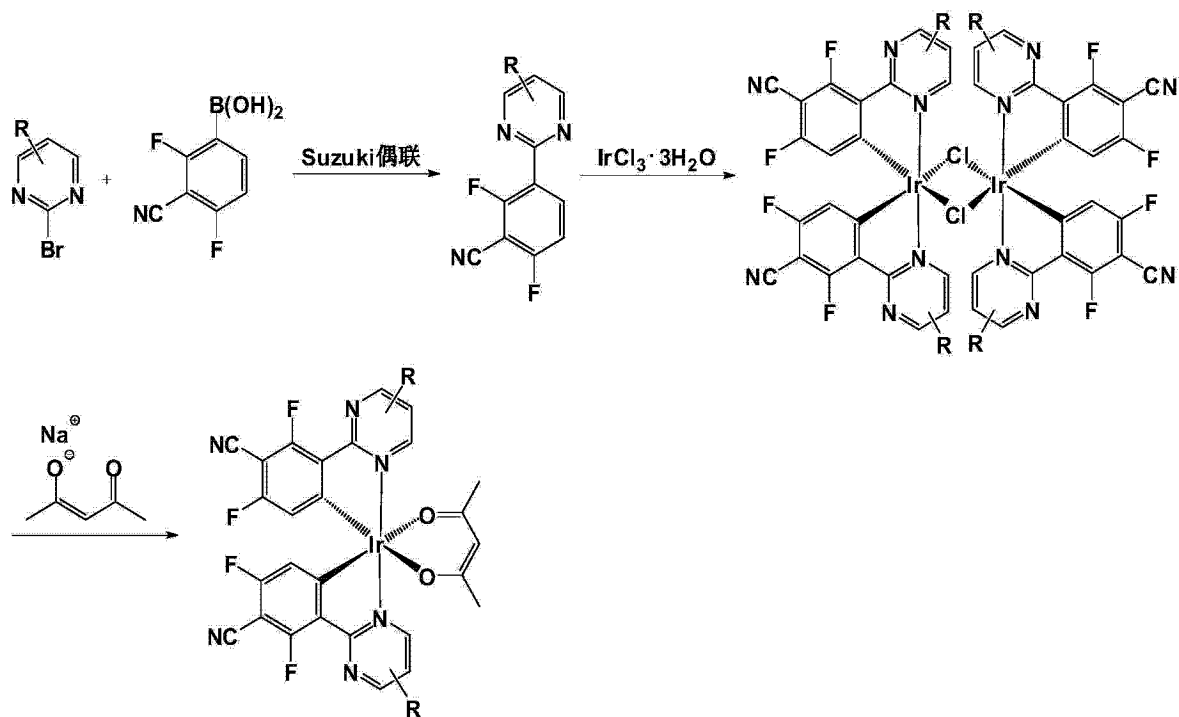


图 1

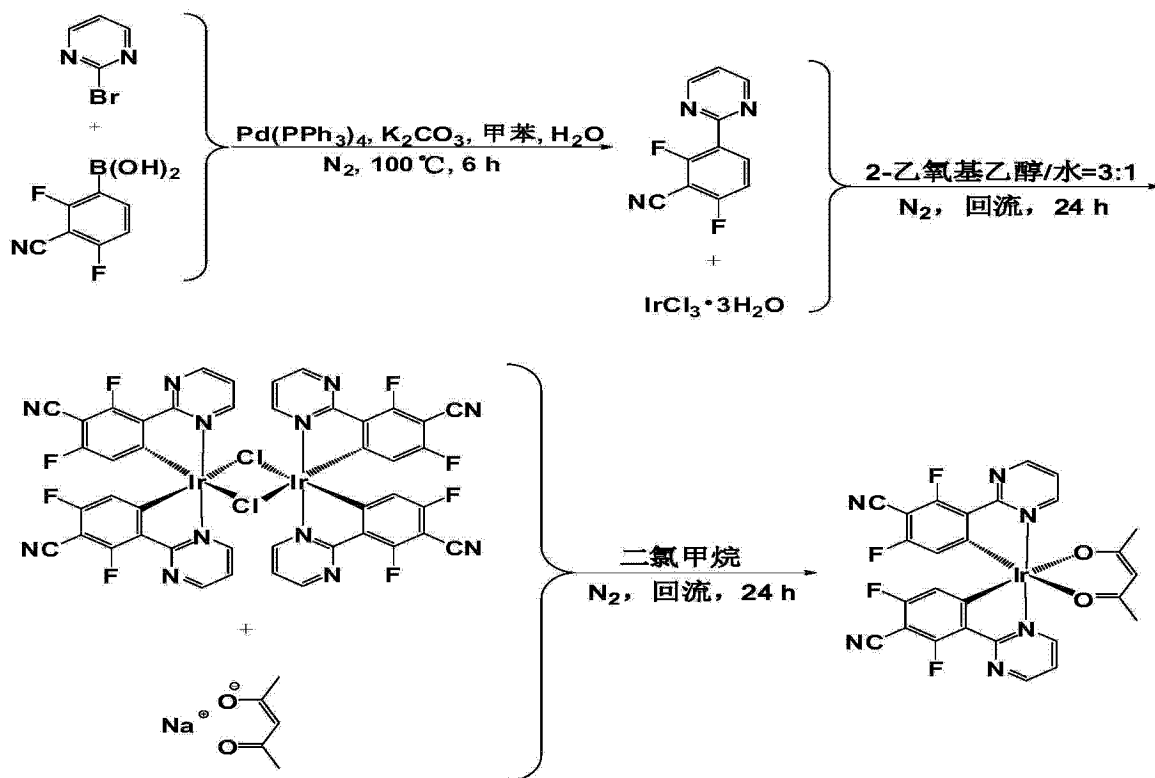


图 2

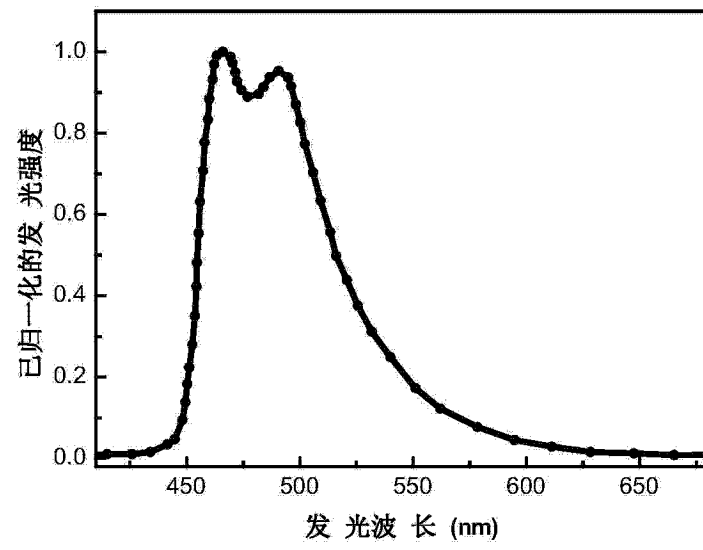


图 3

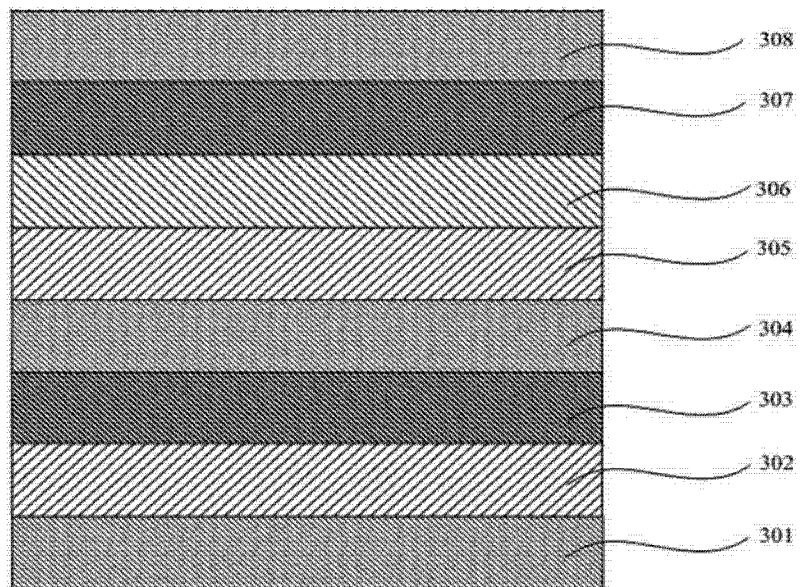


图 4

专利名称(译)	有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104560023A	公开(公告)日	2015-04-29
申请号	CN201310522793.9	申请日	2013-10-29
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件。本发明提出具有下述通式 (P) 的有机电致发光材料：其中，R为氢原子、C1~20直链烷基、C1~20支链烷基、C1~20直链烷氧基或C1~20支链烷氧基。本发明所述的有机电致发光材料以2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体，以乙酰丙酮为辅助配体，合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属配合物，并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得发光波长更蓝的高发光效率磷光发射。

