



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560024 A

(43) 申请公布日 2015.04.29

(21) 申请号 201310526529.2

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2013.10.29

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

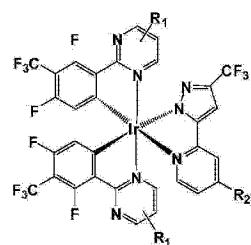
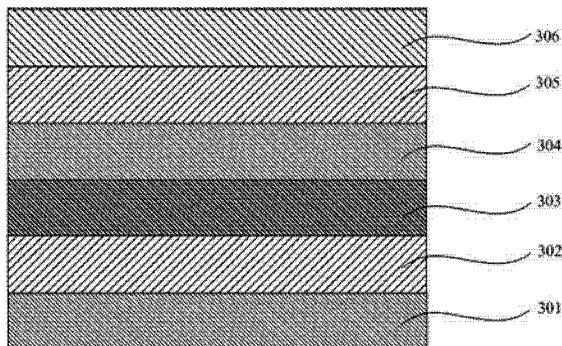
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

## (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

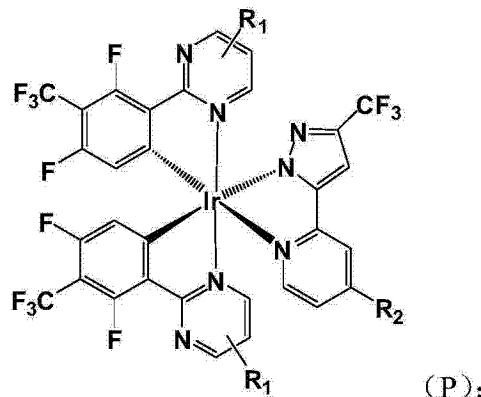
## (57) 摘要

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<sub>1</sub>为氢原子、C<sub>1~20</sub>

直链烷基、C<sub>1~20</sub>支链烷基、C<sub>1~20</sub>直链烷氧基或C<sub>1~20</sub>支链烷氧基;R<sub>2</sub>为氢原子或叔丁基。本发明所述的有机电致发光材料以2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体,以3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑为辅助配体,合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属异配型配合物,并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节,从而获得高发光效率的磷光发射。

1. 具有下述通式 (P) 的有机电致发光材料：

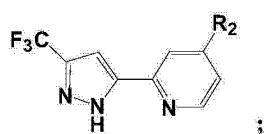
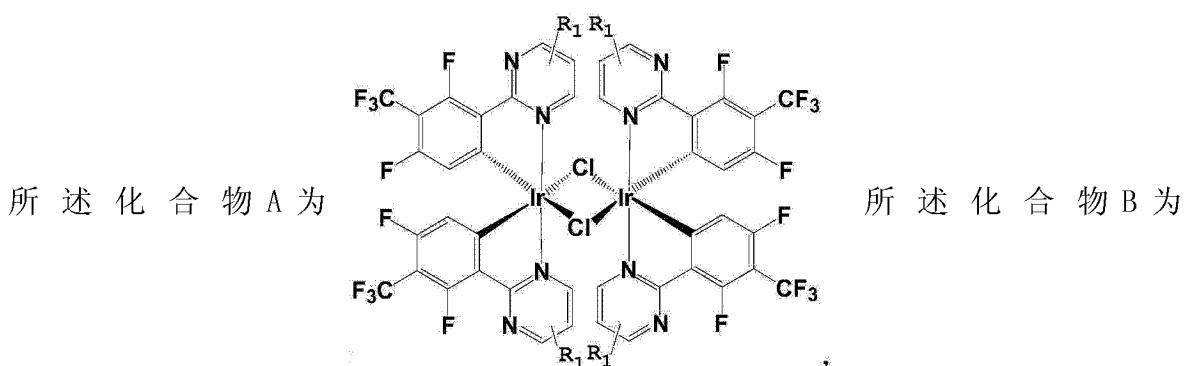


其中, R<sub>1</sub> 为氢原子、C<sub>1~20</sub> 直链烷基、C<sub>1~20</sub> 支链烷基、C<sub>1~20</sub> 直链烷氧基或 C<sub>1~20</sub> 支链烷氧基; R<sub>2</sub> 为氢原子或叔丁基。

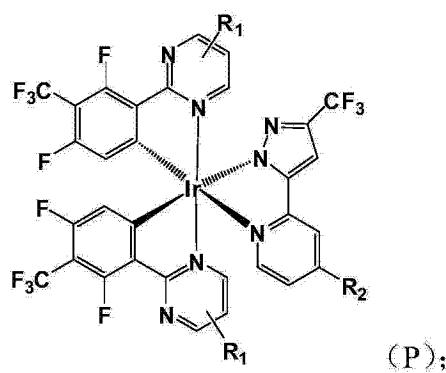
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 R<sub>1</sub> 定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

3. 一种有机电致发光材料的制备方法, 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 的摩尔比加入由体积比为 3:1 的反应溶剂和乙醇组成的混合溶剂中, 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<sub>1</sub> 为氢原子、C<sub>1~20</sub> 直链烷基、C<sub>1~20</sub> 支链烷基、C<sub>1~20</sub> 直链烷氧基或 C<sub>1~20</sub> 支链烷

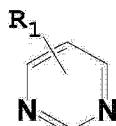
氧基;R<sub>2</sub>为氢原子或叔丁基。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,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。

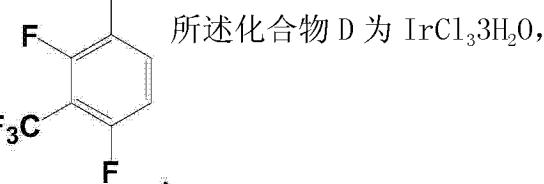
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,在步骤(b)中,所述化合物A在所述混合溶剂中的浓度范围为0.01~0.0167mol/L。

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:



所述化合物C为



其中,R<sub>1</sub>为氢原子、C<sub>1~20</sub>直链烷基、C<sub>1~20</sub>支链烷基、C<sub>1~20</sub>直链烷氧基或C<sub>1~20</sub>支链烷氧基;

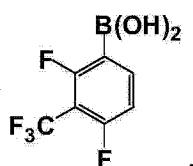
(d)在惰性气体氛围下,将所述化合物C与所述化合物D按照2.2:1~3:1的摩尔比加入2-乙氧基乙醇水溶液中,2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1,其中所述化合物D在所述2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为0.02~0.05mol/L,加热至回流状态下搅拌反应22~25h,得所述化合物A。

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;



所述化合物E为



其中,R<sub>1</sub>为氢原子、C<sub>1~20</sub>直链烷基、C<sub>1~20</sub>支链烷基、C<sub>1~20</sub>直链烷氧基或C<sub>1~20</sub>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,分离提纯反应液,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0.03~0.05:1;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。

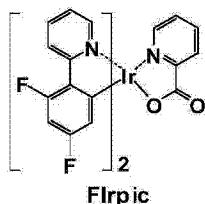
### 背景技术

[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( $\text{Alq}_3$ )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、钌、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<sub>2</sub>](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]

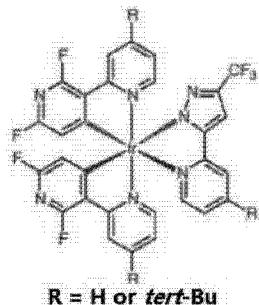


[0006] 虽然人们对FIrpic类OLED结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但FIrpic最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各OLED器件的CIE在(0.13~0.17, 0.29~0.39)间变化,这与标准蓝光CIE(0.137, 0.084)间有很大的差距。

[0007] FIrpic之后,一系列以强场强辅助配体的异配型铱配合物蓝色磷光材料被研发出来。2012年,德国明斯特大学的Cheng-Han Yang等人在Chem. Mater. 2012, 24, 3684-3695文中报道了一系列以3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基

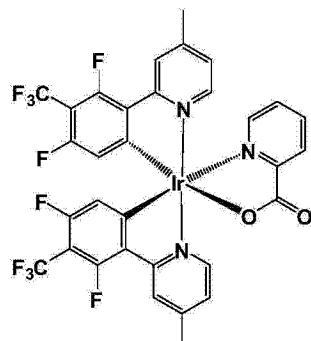
吡啶-2'-基)吡唑为辅助配体的蓝色磷光铱配合物发光材料。所有的材料在室温下不论是在溶液中还是薄膜状态下均展现出高效真正蓝色磷光,最大发射波长均约为440nm,磷光量子效率分别为0.77~0.87和0.62~0.93。因此,强场强辅助配体3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑的引入能有效地蓝移了材料的发光波长,蓝光色纯度较高,成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料的辅助配体之一。

[0008]



[0009] 2009年,韩国的Youngjin Kang等人报道了一种联吡啶为环金属配体主体结构的含铱配合物蓝色磷光材料—三(2',6'-二氟-2,3'-联吡啶-N,C<sub>4</sub>')合铱Ir(dfppy)<sub>3</sub>[Inorg. Chem. 2009, 48, 1030~1037.],因为直接采用N原子来替换苯环上的CH,N的电负性强于C,导致材料的HOMO能级进一步下降,发光波长蓝移。其CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液在室温下的最大发光波长达到438nm,磷光量子效率Φ<sub>PL</sub>达到0.71,色坐标值CIE为(0.14, 0.12),x,y值均<0.15。在主配体中采用N替换苯环上的CH成为获得新型高色纯度蓝光磷光材料的有效方法。

[0010]



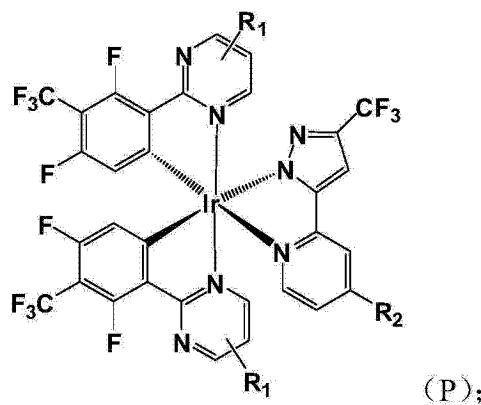
[0011] 人们对有机电致发光材料铱金属配合物的研究一直在深入,但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此,研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

## 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。

[0013] 本发明提供具有下述通式(P)的有机电致发光材料:

[0014]

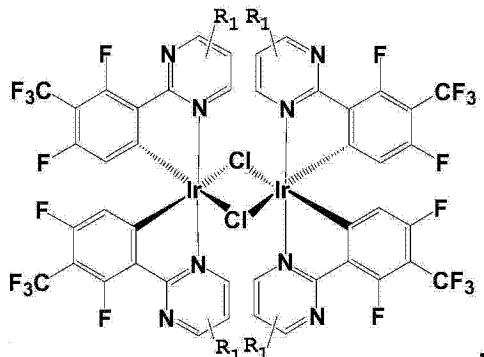


[0015] 其中,  $R_1$  为氢原子、 $C_{1\sim 20}$  直链烷基、 $C_{1\sim 20}$  支链烷基、 $C_{1\sim 20}$  直链烷氧基或  $C_{1\sim 20}$  支链烷氧基;  $R_2$  为氢原子或叔丁基。

[0016] 所述  $R_1$  定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

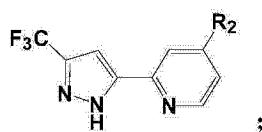
[0017] 本发明还提供上述有机电致发光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0018] (e) 提供如下化合物 A 和化合物 B:



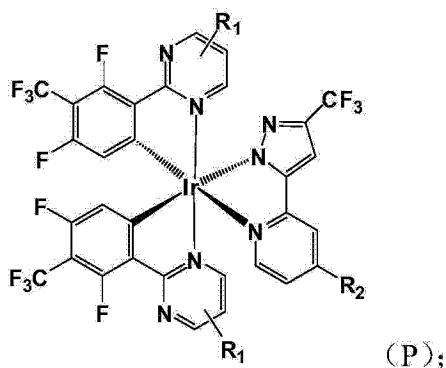
[0019] 所述化合物 A 为

所述化合物 B 为



[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  $1:2.5\sim 1:4$  的摩尔比加入由体积比为 3:1 的反应溶剂和乙醇组成的混合溶剂中, 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]

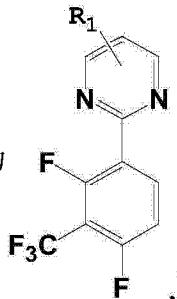


[0022] 其中,  $R_1$  为氢原子、 $C_{1\sim 20}$  直链烷基、 $C_{1\sim 20}$  支链烷基、 $C_{1\sim 20}$  直链烷氧基或  $C_{1\sim 20}$  支链烷氧基;  $R_2$  为氢原子或叔丁基。

[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。

[0024] 在步骤(b)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。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IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,即三水合三氯化铱,

[0027] 其中, R<sub>1</sub> 为氢原子、C<sub>1~20</sub> 直链烷基、C<sub>1~20</sub> 支链烷基、C<sub>1~20</sub> 直链烷氧基或 C<sub>1~20</sub> 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2.2:1~3:1的摩尔比加入2-乙氧基乙醇水溶液中,2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1,其中所述化合物D在所述2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为0.02~0.05mol/L,加热至回流状态下搅拌反应22~25h,得所述化合物A。

[0029] 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 即2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸,

[0032] 其中, R<sub>1</sub> 为氢原子、C<sub>1~20</sub> 直链烷基、C<sub>1~20</sub> 支链烷基、C<sub>1~20</sub> 直链烷氧基或 C<sub>1~20</sub> 支链烷氧基。

[0033] (b)在惰性气体氛围下,将钯催化剂以及摩尔比为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,分离提纯反应液,得到所述化合物C。

[0034] 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] 所述钯催化剂与所述化合物E的摩尔比为0.03~0.05:1;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,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-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构、以3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡

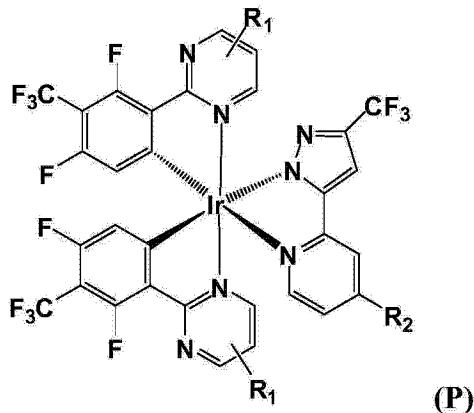
啶-2-基)吡唑为辅助配体的异配型金属铱配合物。环金属配体上的嘧啶基有利于提高材料的LUMO能级,苯环上强吸电子基两个F基和三氟甲基有利于降低材料的HOMO能级,使材料发光波长有效蓝移;嘧啶环上烷基或烷氧基的引入,一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长,另外一方面不同长度的烷基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性,并支链型烷基或烷氧基能产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自猝灭现象;此外,苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑的引入还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。

### 附图说明

- [0039] 图1为本发明有机电致发光材料的合成总路线图。
- [0040] 图2为实施例1中有机电致发光材料的合成路线图。
- [0041] 图3为实施例4中有机电致发光器件的结构示意图。
- [0042] 图4为实施例1中有机电致发光材料的发射光谱图。

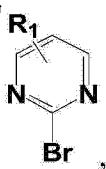
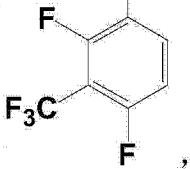
### 具体实施方式

- [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]



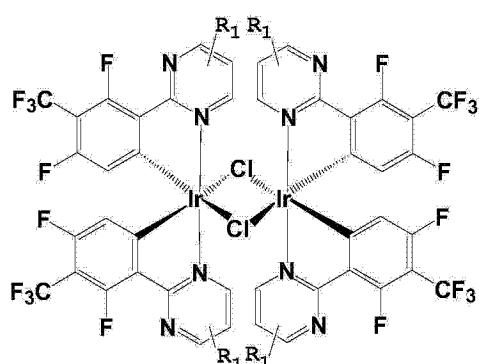
- [0046] 其中,  $R_1$  为氢原子、 $C_{1\sim 20}$  直链烷基、 $C_{1\sim 20}$  支链烷基、 $C_{1\sim 20}$  直链烷氧基或  $C_{1\sim 20}$  支链烷氧基;  $R_2$  为氢原子或叔丁基; 所述  $R_1$  定位于其所在嘧啶的 4-,5- 位。
- [0047] 本发明的有机电致发光材料 (P) 的制备过程大致分为以下步骤:
- [0048] (1) 使化合物E和化合物F通过 Suzuki偶联反应合成化合物C; 其中, 化合物F为2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸, 化合物E和化合物C的结构式如下:



[0049] 化合物 E 为  化合物 C 为  其中, R<sub>1</sub> 为氢原子、C<sub>1~20</sub> 直链烷基、C<sub>1~20</sub> 支链烷基、C<sub>1~20</sub> 直链烷氧基或 C<sub>1~20</sub> 支链烷氧基。

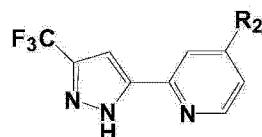
[0050] (2) 将步骤(1)制得的化合物 C 与化合物 D 反应生成氯桥二聚物, 即化合物 A。其中, 化合物 D 为三水合三氯化铱  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。化合物 A 的结构式如下:

[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:

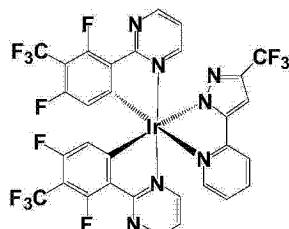
[0053]



[0054] 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:

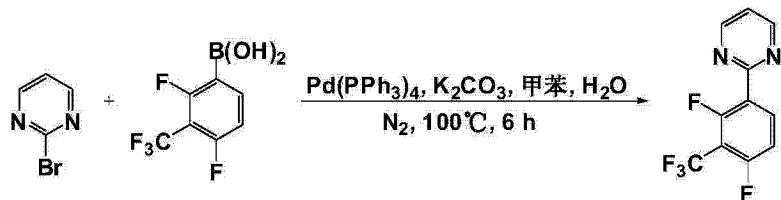
[0055] 实施例 1: 本实施例中公开的有机电致发光材料(P)为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2</sup>')(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱, 其结构式如下:

[0056]



[0057] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶的合成反应式如下:

[0058]



[0059] 具体步骤为：氮气氛围下，1.59g(10mmol)2-溴嘧啶、2.71g(12mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40ml甲苯中，搅拌10min。随后往反应体系中滴加20ml含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。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1/4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40.0%。

[0060] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：260.0(M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>。理论值：C, 50.78; H, 1.94; F, 36.51; N, 10.77；实测值：C, 50.73; H, 1.97; F, 36.56; N, 10.74。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶。

[0061] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0062] 反应式如下：

[0063]

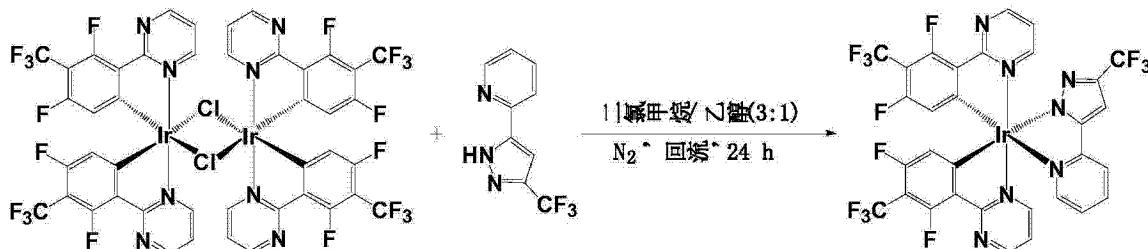


[0064] 具体步骤为：氮气氛围下，0.71g(2mmol)三水合三氯化铱和1.82g(7mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶溶于60ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物，依次乙醇、正己烷洗涤，真空干燥后得固体物0.92g，收率为61.7%。

[0065] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0066] 反应式如下：

[0067]



[0068] 具体步骤为：氮气氛围下，0.75g(0.5mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基

苯基) 嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.32g(1.5mmol) 3- 三氟甲基 -5-( 吡啶 -2- 基 ) 吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的二氯甲烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至 60℃ 状态下, 搅拌反应 24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 干燥后得最终配合物 0.60g, 收率为 65.0%。

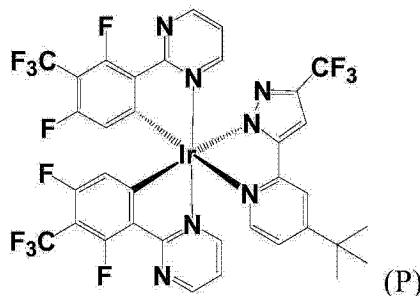
[0069] 对所得纯产物进行结构鉴定: 其质谱 (MS  $m/z$ ) : 923.1 ( $M^+$ ); 其元素分析为:  $C_{31}H_{13}F_{13}IrN_7$ , 理论值: C, 40.35; H, 1.42; F, 26.77; Ir, 20.83; N, 10.63; 实测值: C, 40.30; H, 1.48; F, 26.73; Ir, 20.88; N, 10.61。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4', 6'- 二氟 -5'- 三氟甲基苯基) 嘧啶 -N, C<sup>2'</sup>) (3- 三氟甲基 -5-( 吡啶 -2- 基 ) 吡唑) 合铱, 即是有机电致发光材料 (P)。

[0070] 如图 4 所示, 横轴为发光 (单位 nm), 纵轴为已归一化的光致发光强度, 终产物在 298K 温度下  $CH_2Cl_2$  溶液 ( $\sim 10^{-5}M$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 456nm 处, 同时在 485nm 处有一峰, 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。

[0071] 此外,  $10^{-5}M$  终产物的  $CH_2Cl_2$  溶液在 298K 温度下, 以浓度为  $\sim 10^{-5}M$  的  $Ir(ppy)_3$  的  $CH_2Cl_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.27$ , 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。

[0072] 实施例 2: 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'- 三氟甲基苯基) 嘧啶 -N, C<sup>2'</sup>) (3- 三氟甲基 -5-(4- 叔丁基吡啶 -2- 基 ) 吡唑) 合铱, 其结构式如下:

[0073]

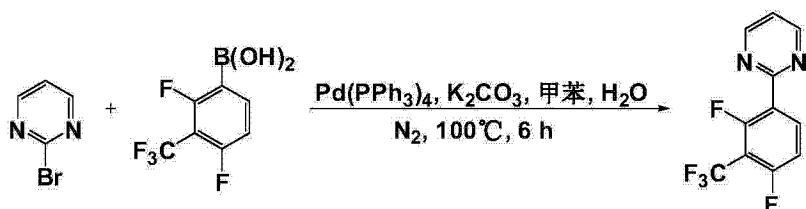


[0074] 其采用如下步骤制得:

[0075] (1) 2-(2', 4'-二氟 -3'- 三氟甲基苯基) 嘧啶的合成

[0076] 反应式如下:

[0077]



[0078] 具体步骤为: 在氮气氛围下, 1.59g(10mmol) 2- 溴嘧啶、2.71g(12mmol) 2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸和 0.58g(0.5mmol) 四 (三苯基磷) 合钯溶于 40ml 甲苯中, 搅拌 10min。随后往反应体系中滴加 20ml 含 2.76g(20mmol) 碳酸钾的水溶液。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1/4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40.0%。

[0079] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):260.0(M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>,理论值:C, 50.78;H, 1.94;F, 36.51;N, 10.77;实测值:C, 50.73;H, 1.97;F, 36.56;N, 10.74。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶。

[0080] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0081] 反应式如下:

[0082]

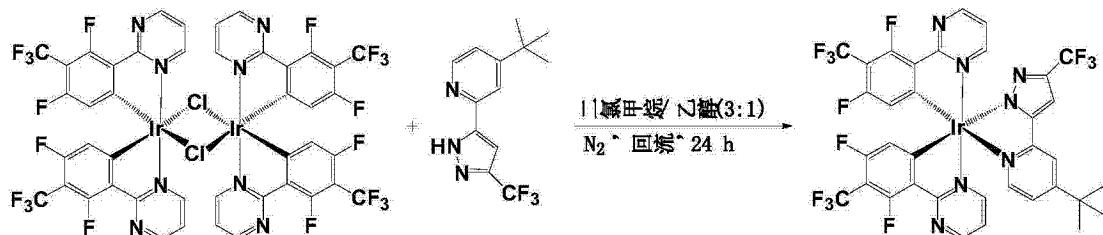


[0083] 具体步骤为:氮气氛围下,0.71g(2mmol)三水合三氯化铱和1.82g(7mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶溶于60ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中,加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物,依次乙醇、正己烷洗涤,真空干燥后得固体物0.92g,收率为61.7%。

[0084] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0085] 反应式如下:

[0086]



[0087] 具体步骤为:氮气氛围下,0.75g(0.5mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体和0.40g(1.5mmol)3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑溶于30ml体积比为3:1的二氯甲烷和乙醇的混合溶液中,加热升温至60℃状态下,搅拌反应24h。自然冷至室温,减压蒸除溶剂。以体积比为9:1的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,干燥后得最终配合物0.58g,收率为59.2%。

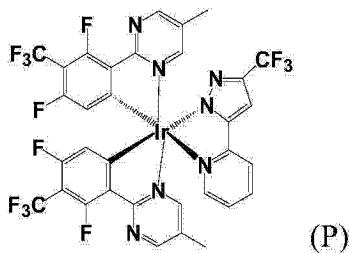
[0088] 对所得纯产物进行结构鉴定:其质谱(MS m/z):979.1(M<sup>+</sup>);其元素分析为:C<sub>35</sub>H<sub>21</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>,理论值:C, 42.95;H, 2.16;F, 25.23;Ir, 19.64;N, 10.02;实测值:C, 42.86;H, 2.23;F, 25.27;Ir, 19.58;N, 10.06。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱。

[0089] 双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁

基吡啶-2-基)吡唑)合铱在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液( $\sim 10^{-5}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在455nm处,同时在485nm处有一肩峰,以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.25$

[0090] 实施例3: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'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱,其结构式如下:

[0091]

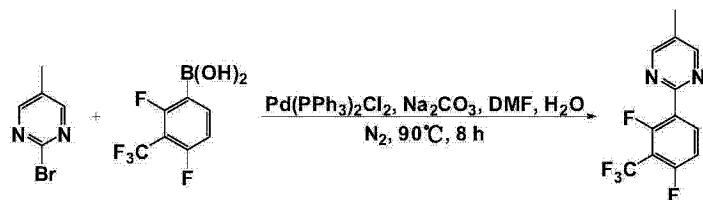


[0092] 其采用如下步骤制得:

[0093] (1)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的合成

[0094] 反应式如下:

[0095]



[0096] 具体步骤为:氮气氛围下,1.73g(10mmol)2-溴-5-甲基嘧啶、2.48g(11mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.28g(0.4mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于50ml DMF中,搅拌10min。随后往反应体系中滴加25ml含3.18g(30mmol)碳酸钠的水溶液。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1/3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37.9%。

[0097] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):274.0(M<sup>+</sup>);对所述固体进行元素分析得:其分子式为C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>,理论值:C, 52.57;H, 2.57;F, 34.64;N, 10.22;实测值:C, 52.52;H, 2.64;F, 34.57;N, 10.27。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0098] (2)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0099] 反应式如下:

[0100]

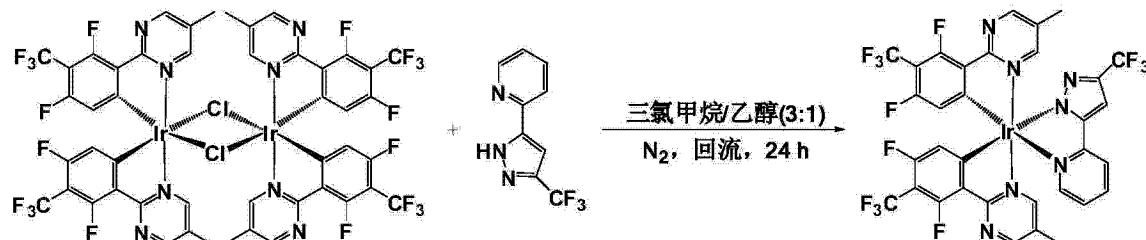


[0101] 具体步骤为：氮气氛围下，0.71g(2mmol)三水合三氯化铱，1.64g(6mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶溶于50ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中，加热至回流状态下搅拌反应22h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物，依次乙醇、正己烷洗涤，真空干燥后得固体物0.90g，收率为58.1%。二聚物无需进一步提纯，可直接投入下一步反应中。

[0102] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0103] 合成反应式如下：

[0104]

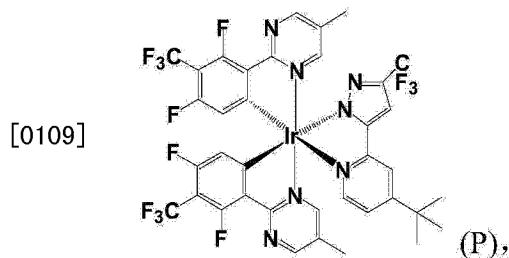


[0105] 所述有机电致发光材料的具体步骤为：氮气氛围下，0.64g(0.5mmol)配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体和0.27g(1.25mmol)三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑溶于40ml体积比为3:1的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为9:1的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得纯产物0.40g，收率为49.0%。

[0106] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MS m/z)为：951.1(M<sup>+</sup>)；其元素分析为：C<sub>33</sub>H<sub>17</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>，理论值：C, 41.69; H, 1.80; F, 25.98; Ir, 20.22; N, 10.31；实测值：C, 41.63; H, 1.87; F, 25.92; Ir, 20.28; N, 10.30。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱。

[0107] 终产物在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(～10<sup>-5</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在455nm处，同时在484nm处有一肩峰，以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准(Φ<sub>PL</sub>=0.40)，测得终产物的Φ<sub>PL</sub>=0.13

[0108] 实施例4：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'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱，其结构式如下：

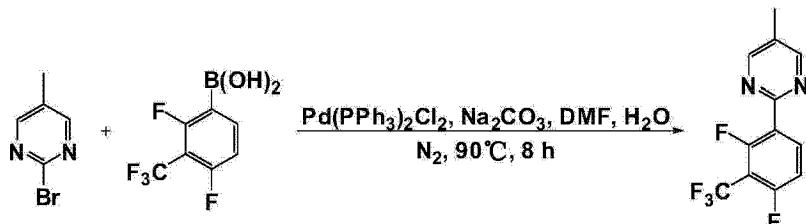


其采用如下步骤制得：

[0110] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的合成

[0111] 反应式如下：

[0112]



[0113] 具体步骤为：氮气氛围下，1.73g(10mmol)2-溴-5-甲基嘧啶、2.48g(11mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.28g(0.4mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于50ml DMF中，搅拌10min。随后往反应体系中滴加25ml含3.18g(30mmol)碳酸钠的水溶液。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1/3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37.9%。

[0114] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：274.0(M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>，理论值：C, 52.57；H, 2.57；F, 34.64；N, 10.22；实测值：C, 52.52；H, 2.64；F, 34.57；N, 10.27。

[0115] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0116] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0117] 反应式如下：

[0118]



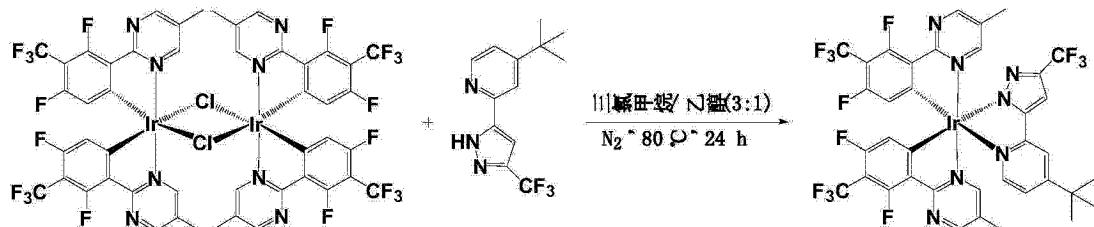
[0119] 具体步骤为：0.36g(1mmol)三水合三氯化铱，0.62g(2mmol)2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶溶于20ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇的水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二

氯二聚体 0.32g, 收率为 50.0%。

[0120] (3) 配合物双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>) (3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑) 合铱的合成

[0121] 反应式如下：

[0122]

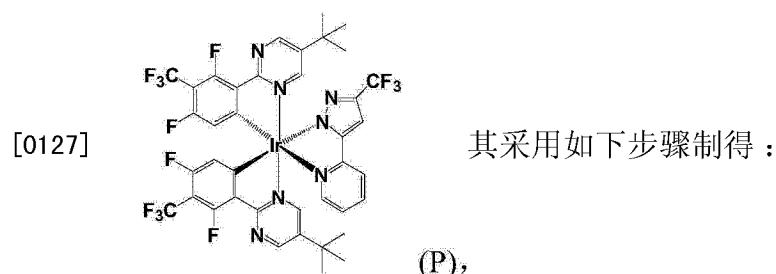


[0123] 所述有机电致发光材料的具体步骤为：氮气氛围下, 0.77g(0.5mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.34g(1.25mmol)3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑溶于 40ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至 80℃ 状态下, 搅拌反应 24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 干燥后得最终配合物 0.50g, 收率为 49.7%。

[0124] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为 :1007.2(M<sup>+</sup>)；其元素分析为 :C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>, 理论值 :C, 44.14; H, 2.50; F, 24.53; Ir, 19.09; N, 9.74；实测值 :C, 44.11; H, 2.57; F, 24.45; Ir, 19.15; N, 9.72。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>) (3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑) 合铱。

[0125] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 ( ~ 10<sup>-5</sup>M) 中的发射光谱的最大发射峰在 454nm 处, 同时在 484nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.12$ 。

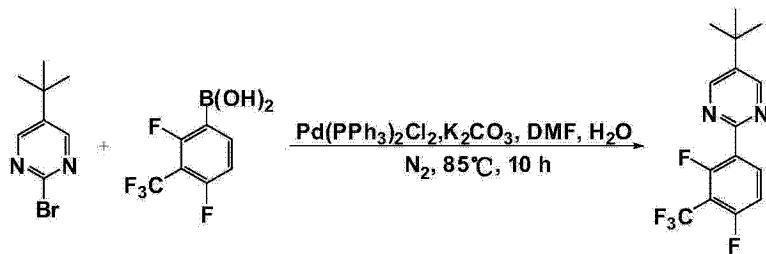
[0126] 实施例 5：本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑) 合铱, 其结构式如下：



[0128] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0129] 反应式如下：

[0130]



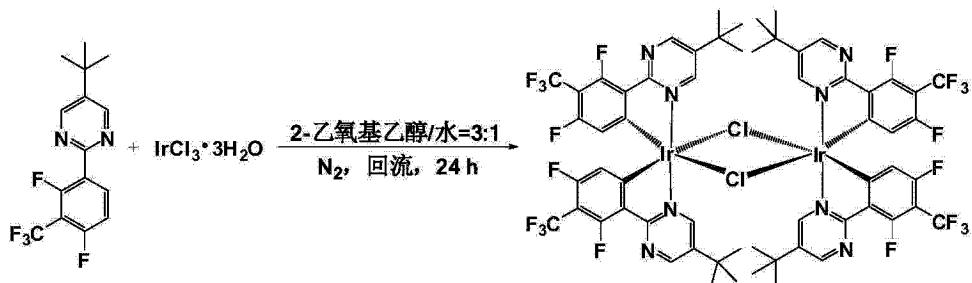
[0131] 具体步骤为：氮气氛围下，2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、3.39g(15mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于35ml DMF中，搅拌10min。随后往反应体系中滴加15ml含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/1的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体0.95g，收率为30.0%。

[0132] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：316.1(M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>，理论值：C, 56.96; H, 4.14; F, 30.04; N, 8.86；实测值：C, 56.90; H, 4.22; F, 30.01; N, 8.87。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0133] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0134] 反应式如下：

[0135]

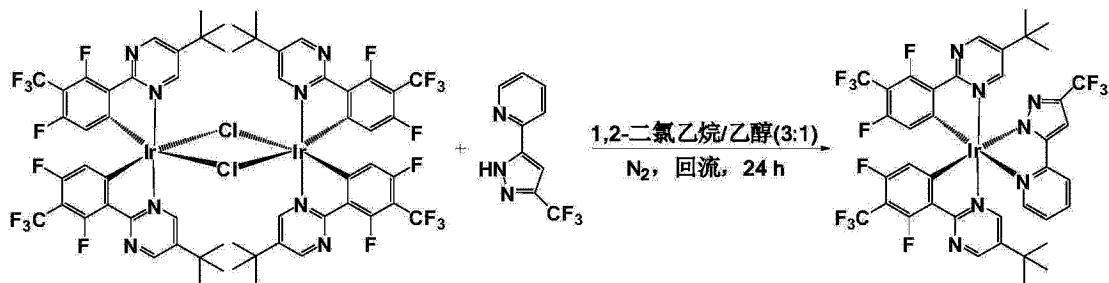


[0136] 具体步骤为：氮气氛围下，0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和0.70g(2.2mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶溶于20ml2-乙氧基乙醇/水(3/1)混合液中，在回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物，依次乙醇、正己烷洗涤，真空干燥后得固体物0.41g，收率为47.8%。二聚物无需进一步提纯，可直接投入下一步反应中。

[0137] (3)配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0138] 反应式如下：

[0139]



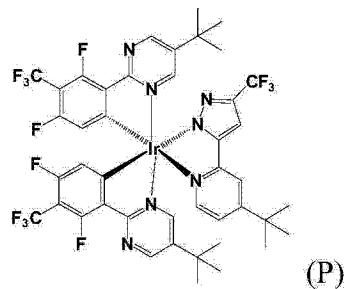
[0140] 所述有机电致发光材料的具体步骤为：氮气氛围下，0.86g(0.5mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体和0.43g(2mmol)3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑溶于50ml 体积比为3:1的1,2-二氯乙烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为9:1的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得最终配合物0.45g，收率为43.5%。

[0141] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MS m/z)为：1035.2(M<sup>+</sup>)；其元素分析为：C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>，理论值：C, 45.26; H, 2.82; F, 23.87; Ir, 18.57; N, 9.47；实测值：C, 45.22; H, 2.87; F, 23.84; Ir, 18.65; N, 9.42。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱。

[0142] 有机电致发光材料在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(～10<sup>-5</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在463nm处，同时在492nm处有一肩峰，以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准(Φ<sub>PL</sub>=0.40)，测得终产物的Φ<sub>PL</sub>=0.30。

[0143] 实施例6：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'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱，其结构式如下：

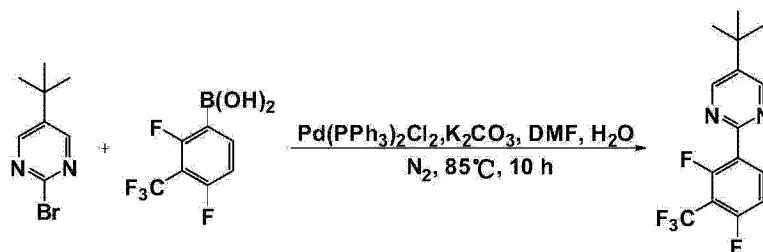
[0144]



[0145] 其采用如下步骤制得：

[0146] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0147]

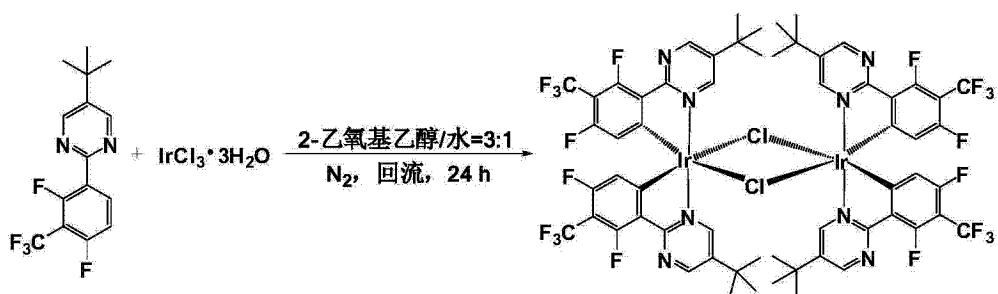


[0148] 氮气氛围下, 2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、3.39g(15mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于35ml DMF中, 搅拌10min。随后往反应体系中滴加15ml含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/1的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体0.95g, 收率为30.0%。

[0149] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱(MS m/z): 316.1(M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, 理论值: C, 56.96; H, 4.14; F, 30.04; N, 8.86; 实测值: C, 56.90; H, 4.22; F, 30.01; N, 8.87。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0150] (2) 配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

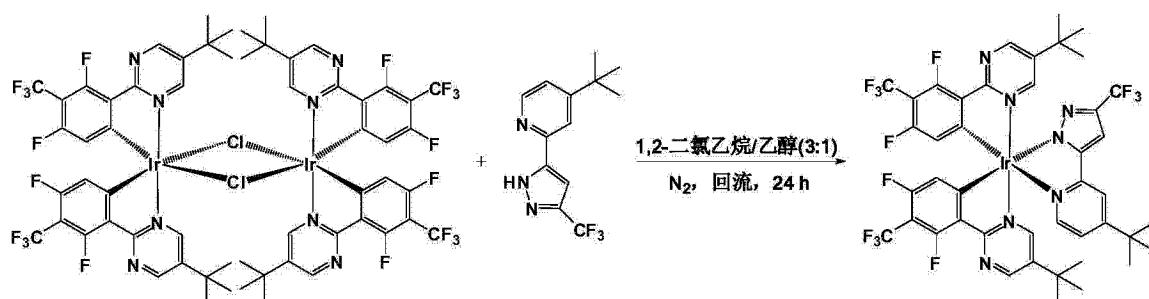
[0151]



[0152] 具体步骤为: 氮气氛围下, 0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和0.70g(2.2mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶溶于20m12-乙氧基乙醇/水(3/1)混合液中, 在回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物, 依次乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得固体物0.41g, 收率为47.8%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0153] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0154]



[0155] 所述有机电致发光材料的具体步骤为: 氮气氛围下, 0.86g(0.5mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体和0.54g(2mmol)3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑溶于50ml体积比为3:1的1,2-二氯乙烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至回流状态下, 搅拌反应24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为9:1的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶

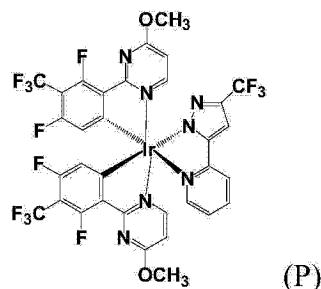
柱色谱分离提纯,干燥后得最终配合物 0.43g,收率为 39.4%。

[0156] 对所得纯产物进行结构鉴定:其质谱 (MS  $m/z$ ) 为: 1091.2 ( $M^+$ ); 其元素分析为:  $C_{43}H_{37}F_{13}IrN_7$ , 理论值: C, 47.34; H, 3.42; F, 22.64; Ir, 17.62; N, 8.99; 实测值: C, 47.27; H, 3.51; F, 22.59; Ir, 17.66; N, 8.97。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱。

[0157] 有机电致发光材料终产物在 298K 温度下  $CH_2Cl_2$  溶液 ( $\sim 10^{-5}M$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 462nm 处, 同时在 492nm 处有一肩峰, 以相同浓度的  $Ir(ppy)_3$  的  $CH_2Cl_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.28$ 。

[0158] 实施例 7: 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-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱, 其结构式如下:

[0159]

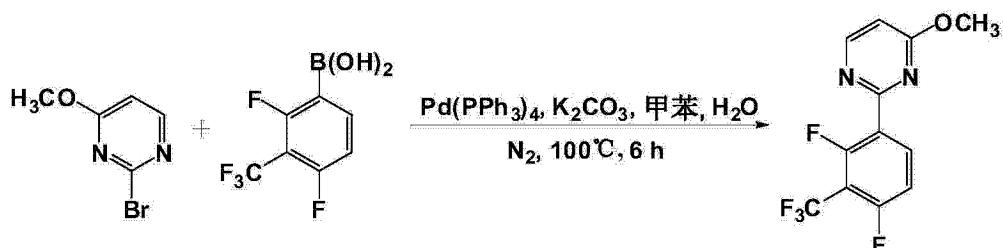


[0160] 其采用如下步骤制得:

[0161] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶的合成

[0162] 反应式如下:

[0163]



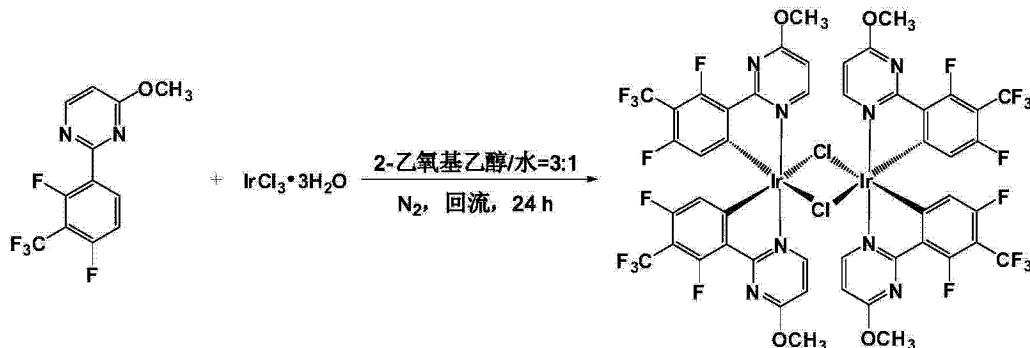
[0164] 具体步骤为: 氮气氛围下, 1.89g (10mmol) 2-溴-4-甲氧基嘧啶、2.71g (12mmol) 2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和 0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)合钯溶于 40ml 甲苯中, 继续搅拌 10min。随后往反应体系中滴加 20ml 含 2.76g (20mmol) 碳酸钾的水溶液。加热至 100°C 温度状态下搅拌反应 6h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/3 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 1.04g, 收率为 35.8%。

[0165] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱 (MS  $m/z$ ) : 290.0 ( $M^+$ )。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为  $C_{12}H_7F_5N_2O$ , 理论值: C, 49.67; H, 2.43; F, 32.73; N, 9.65; O, 5.51; 实测值: C, 49.63; H, 2.49; F, 32.66; N, 9.74; O, 5.48。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶。

[0166] (2) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟甲基苯基)-4- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0167] 反应式如下：

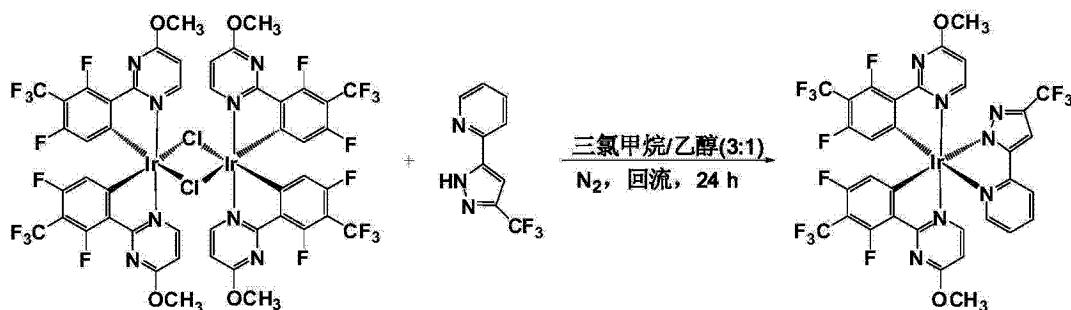
[0168]



[0169] 具体步骤为：氮气氛围下, 0.71g(2mmol) 三水合三氯化铱, 1.74g(6mmol) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟甲基苯基)-4- 甲氧基嘧啶溶于 50ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合液中, 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, 干燥后得固体物 0.89g, 收率为 55.2%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0170] (3) 配合物双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟甲基苯基)-4- 甲氧基嘧啶 -N, C<sup>2'</sup>) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基) 吡唑) 合铱的合成

[0171]



[0172] 所述有机电致发光材料的具体步骤为：氮气氛围下, 0.81g(0.5mmol) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟甲基苯基)-4- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.32g(1.5mmol) 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基) 吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至回流状态下, 搅拌反应 24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 干燥后得最终配合物 0.48g, 收率为 48.8%。

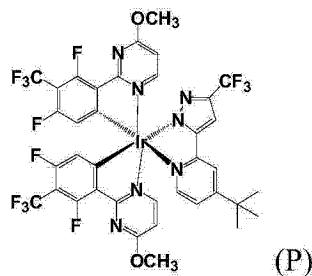
[0173] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为 :983.1(M<sup>+</sup>)；其元素分析为：C<sub>33</sub>H<sub>17</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, 理论值 :C, 40.33; H, 1.74; F, 25.13; Ir, 19.56; N, 9.98; O, 3.26; 实测值 :C, 40.26; H, 1.83; F, 25.06; Ir, 19.64; N, 9.94; O, 3.27。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟甲基苯基)-5- 甲氧基嘧啶 -N, C<sup>2'</sup>) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基) 吡唑) 合铱。

[0174] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 ( $\sim 10^{-5}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 457nm 处, 同时在 486nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液为标准

( $\Phi_{PL}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.12$ 。

[0175] 实施例 8: 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-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶-N, C<sup>2'</sup>) (3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑) 合铱, 其结构式如下:

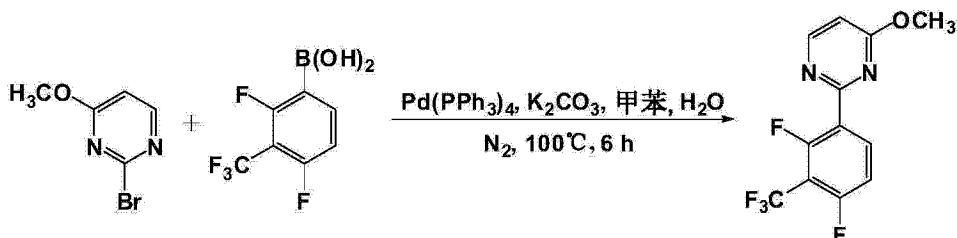
[0176]



[0177] 其采用如下步骤制得:

[0178] (1) 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶的合成

[0179]

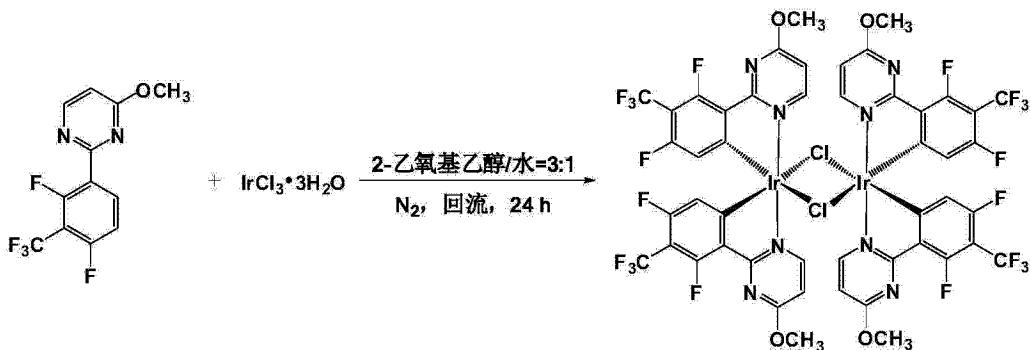


[0180] 具体步骤为: 氮气氛围下, 1.89g(10mmol)2-溴-4-甲氧基嘧啶、2.71g(12mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基膦)合钯溶于40ml甲苯中, 继续搅拌10min。随后往反应体系中滴加20ml含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。加热至100℃温度状态下搅拌反应6h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/3的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体1.04g, 收率为35.8%。

[0181] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z) : 290.0 (M<sup>+</sup>)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O, 理论值: C, 49.67; H, 2.43; F, 32.73; N, 9.65; O, 5.51; 实测值: C, 49.63; H, 2.49; F, 32.66; N, 9.74; O, 5.48。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶。

[0182] (2) 配体为2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成:

[0183]



[0184] 具体步骤为：氮气氛围下，0.71g(2mmol)三水合三氯化铱，1.74g(6mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶溶于50ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中，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，干燥后得固体物0.89g，收率为55.2%。二聚物无需进一步提纯，可直接投入下一步反应中。

[0185] (3) 配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0186] 反应式如下：

[0187]



[0188] 所述有机电致发光材料的具体步骤为：氮气氛围下，0.81g(0.5mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体和0.40g(1.5mmol)3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑溶于30ml体积比为3:1的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为9:1的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得最终配合物0.46g，收率为44.3%。

[0189] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MS m/z)为：1039.2(M<sup>+</sup>)；其元素分析为：C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>F<sub>13</sub>IrN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>，理论值：C, 42.78；H, 2.43；F, 23.77；Ir, 18.50；N, 9.44；O, 3.08；实测值：C, 42.74；H, 2.49；F, 23.73；Ir, 18.55；N, 9.40；O, 3.09。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑)合铱。

[0190] 有机电致发光材料在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(～10<sup>-5</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在456nm处，同时在486nm处有一肩峰，以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准(Φ<sub>PL</sub>=0.40)，测得终产物的Φ<sub>PL</sub>=0.11。

[0191] 实施例9：以实施例1制得的配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发

光器件,结构如图3所示:

[0192] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层301、空穴传输层302、发光层303、电子传输层304、缓冲层305以及阴极层306。其中:

[0193] 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10-20Ω的ITO(氧化铟锡),厚度为100nm;

[0194] 空穴注入层302的材质为PEDOT:PSS(聚3,4-乙撑二氧噻吩掺杂聚苯乙烯磺酸盐),厚度40nm;

[0195] 发光层303的材质为掺杂有质量分数为12%实施例1制备的双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)噻啶-N,C<sup>2</sup>')(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的PVK(聚乙烯基咔唑),厚度50nm;

[0196] 电子传输层304的材质为TmPyPB(1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基)苯)材料,厚度为20nm;

[0197] 缓冲层305的材质为LiF,厚度1nm;

[0198] 阴极层306的材质为Al层,厚度120nm。

[0199] 该有机电致发光器件的结构为:ITO(100nm)/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:15wt%Ir配合物(50nm)/TmPyPB(20nm)/LiF(1nm)/Al(120nm);其中,斜杆“/”表示层状结构,P<sub>1</sub>:FIrpic中的冒号“:”表示掺杂。

[0200] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0201] 在一个经预清洗和紫外-臭氧处理过的玻璃基板片上沉积一层厚度为100nm、方块电阻为10~20Ω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40nm的PEDOT:PSS(聚3,4-乙撑二氧噻吩掺杂聚苯乙烯磺酸盐)空穴注入材料作为空穴注入层302,在氮气氛围中120℃温度下烘烤10min;氯苯溶液旋涂一层厚度为50nm的掺杂有12wt%实施例2制备的双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)噻啶-N,C<sup>2</sup>')(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的PVK(聚乙烯基咔唑)作为发光层303;然后在此发光层303上旋涂一层厚度为20nm的TmPyPB(1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基)苯)材料作为电子传输层304,80℃退火处理60min;最后真空蒸镀一层厚度为1nm的LiF作为电子注入缓冲层305,在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为120nm的金属Al,作为器件的阴极306。

[0202] 由Keithley源测量系统(Keithley2400Sourcemeter)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 CCD<sub>3</sub>000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458nm处,在487nm处有一肩峰,器件的最大外量子效率为9.7%,最大流明效率为8.81m/W。

[0203] 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。

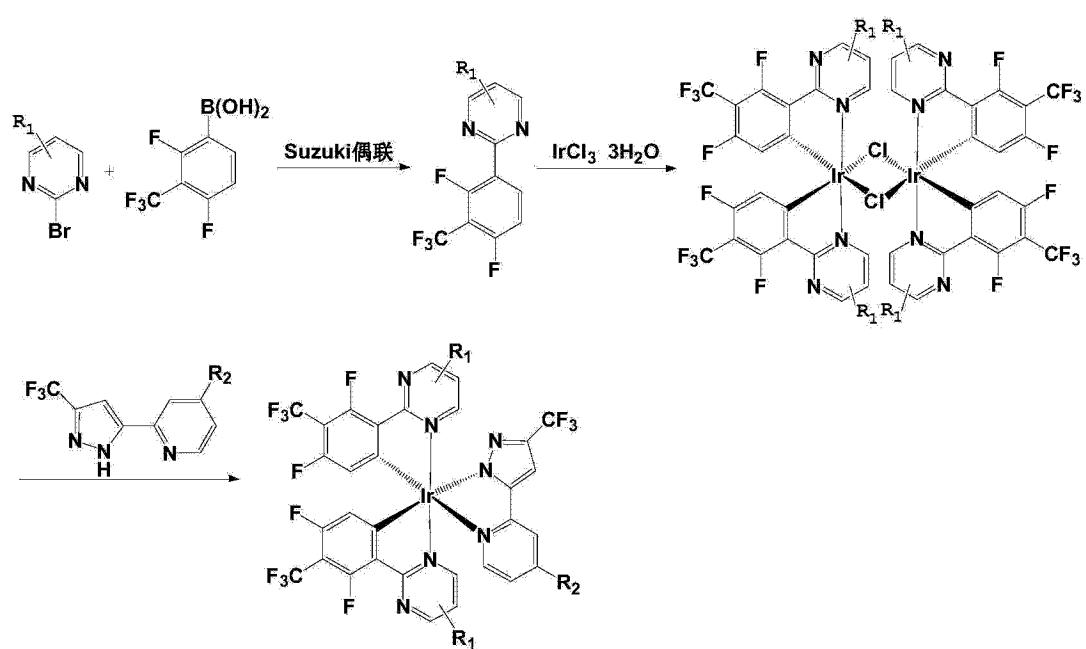


图 1

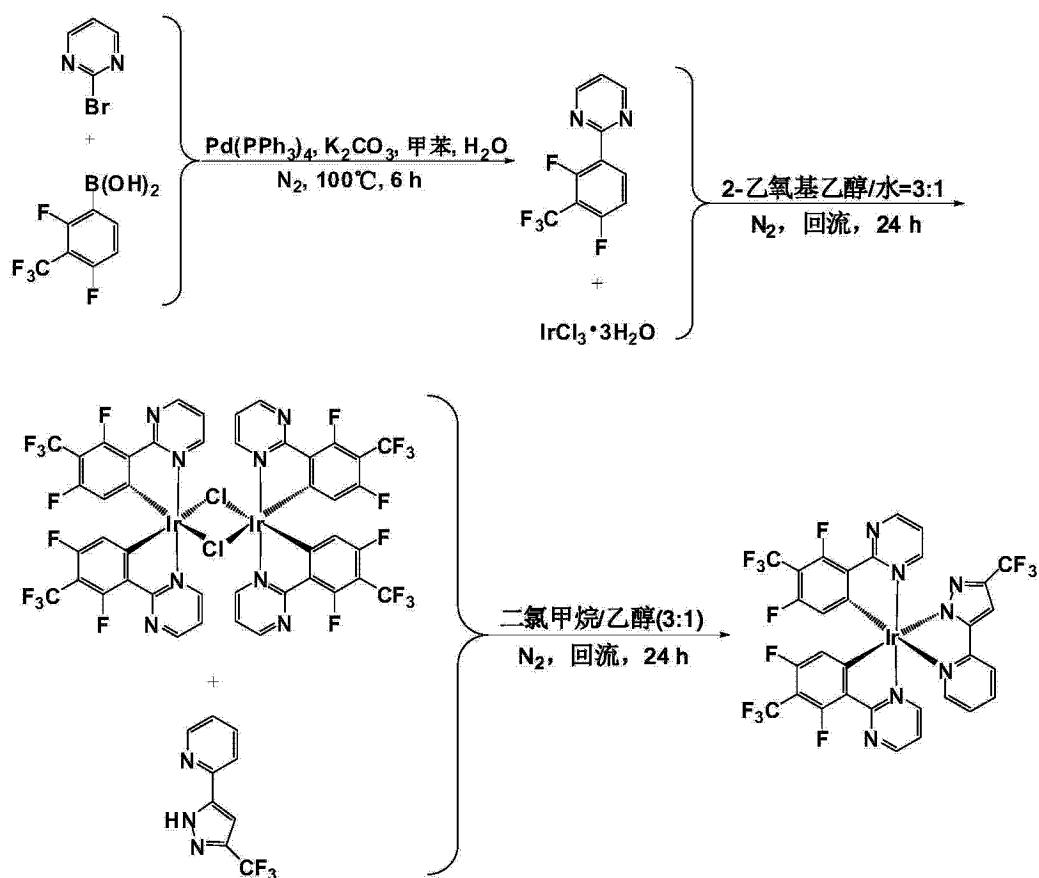


图 2

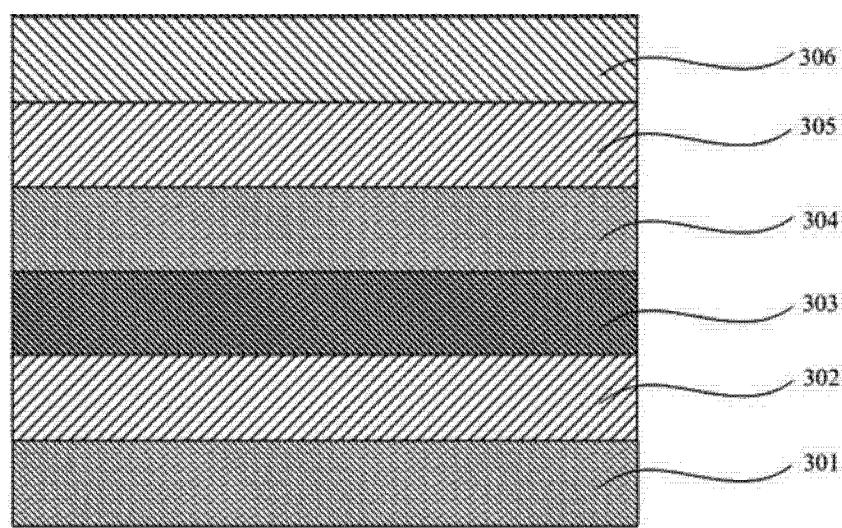


图 3

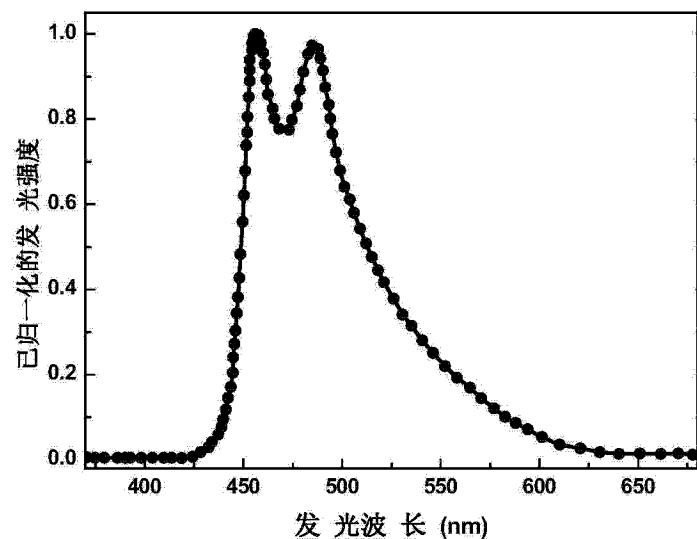


图 4

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	<a href="#">CN104560024A</a>	公开(公告)日	2015-04-29
申请号	CN201310526529.2	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	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

**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，R1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；R2为氢原子或叔丁基。本发明所述的有机电致发光材料以2-(4,6-二氟-5-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体，以3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2-基)吡唑为辅助配体，合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属异配型配合物，并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的磷光发射。

