



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104327832 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201310309227. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 22

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

C07F 15/00 (2006. 01)

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

H01L 51/54 (2006. 01)

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

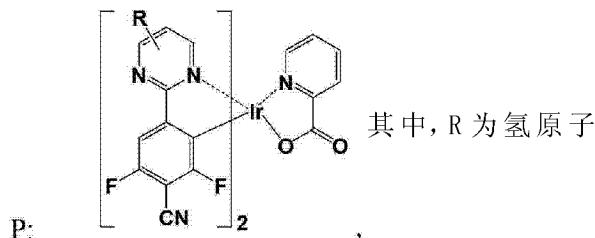
权利要求书3页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和
有机电致发光器件

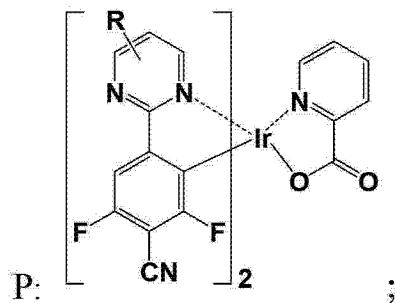
(57) 摘要

本发明公开了一种蓝光有机电致
磷光材料，该材料的结构式如 P 所示：



或 C₁~C₂₀的烷基或 C₁~C₂₀的烷氧基。本发明
提供的蓝光有机电致磷光材料以 2-(3',5'-二
氟-4'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构、
以 2-吡啶甲酰为辅助配体，合成一种蓝光有机电
致磷光材料，并通过对环金属配体的嘧啶环上引
入烷基链或者烷氧基链的化学修饰来实现对材料
发光颜色的调节，从而获得更高色纯度蓝光的磷
光发射。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材
料的制备方法及采用该蓝光有机电致磷光材料的
有机电致发光器件。

1. 一种蓝光有机电致磷光材料, 其特征在于, 所述蓝光有机电致磷光材料结构式如 P 所示:



其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或烷氧基。

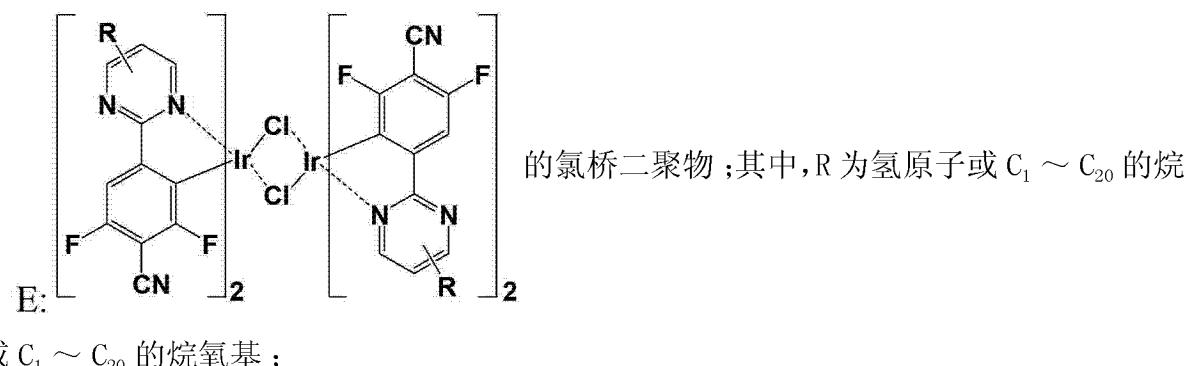
2. 一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法包括如下步骤:



反应, 待反应停止后, 分离提纯反应液, 得到结构式为 的环金属配体; 其中,

化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 $1:1 \sim 1:1.5$, 偶联反应时间为 $6 \sim 12h$, 反应温度为 $80 \sim 100^\circ C$;

(2) 惰性气体保护下, 将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为 $2:1 \sim 4:1$ 溶于 2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中, 加热混合溶剂至回流状态搅拌反应 $24h$; 冷却至室温, 分离提纯, 得到结构式为



(3) 惰性气体保护下, 将所述氯桥二聚物和结构式为 的化合物 C 以

摩尔比为 1:2 ~ 1:4 溶于含有三氟乙酸银的第二有机溶剂中, 得到混合溶液, 加热混合溶液至 62 ~ 135 °C, 搅拌反应 5 ~ 10h, 冷却至室温, 最后分离提纯, 得到结构式为



3. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述碱与化合物 A 的摩尔比为 1:1 ~ 3:1。

4. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为四 (三苯基膦) 合钯或双氯二 (三苯基磷) 合钯, 所述催化剂与化合物 A 的摩尔比为 0.02:1 ~ 0.05:1。

5. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 A 在反应液中的摩尔浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

6. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述氯桥二聚物在混合溶液中的摩尔浓度为 0.01 ~ 0.025mol/L。

7. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述环金属配体的分离提纯包括 :

待反应停止冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥; 过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物, 以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到所述环金属配体。

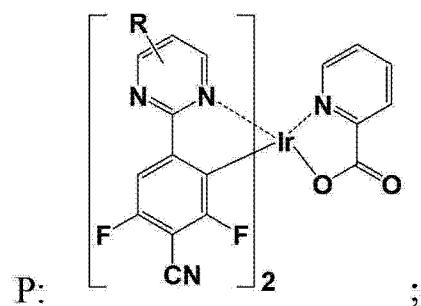
8. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述氯桥二聚物的分离提纯包括 :

待反应停止冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得所述氯桥二聚物。

9. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括 :

自然冷至室温后, 减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇; 过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤; 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得蓝光有机电致磷光材料。

10. 一种有机电致发光器件, 包括发光层, 其特征在于, 所述发光层中掺杂蓝光有机电致磷光材料, 所述蓝光有机电致磷光材料结构式如 P 所示 :



其中, R 为氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷氧基。

一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料,尤其涉及一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

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,与芳香族二胺制得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。

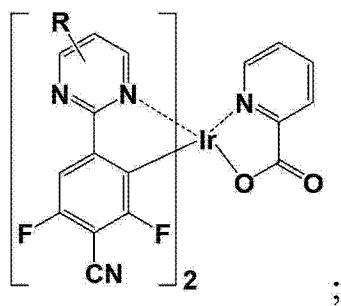
[0004] 为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说,蓝色磷光材料的发展落后于红光和绿光,就单从色纯度这一指标来说,蓝色磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。目前报道最多、综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料为双 [2-(4',6'-二氟苯基) 吡啶-N,C^{2'}] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic),虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。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

[0005] 为解决上述问题,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料,该材料具有良好的蓝光发光效率以及较好的加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法以及采用该蓝光有机电致磷光材料的有机电致发光器件。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料,所述蓝光有机电致磷光材料结构式如 P 所示:

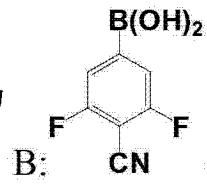
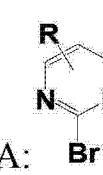
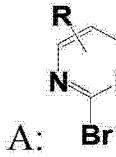
[0007]



[0008] 其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

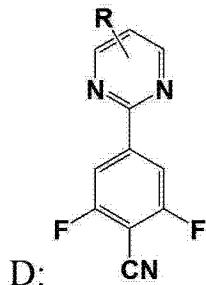
[0009] 第二方面, 本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法包括如下步骤:

[0010] (1) 惰性气体保护下, 将结构式为



的化合物 B 溶于含有催化剂和碱的第一有机溶剂中, 得到反应液, 所述反应液进行 Suzuki

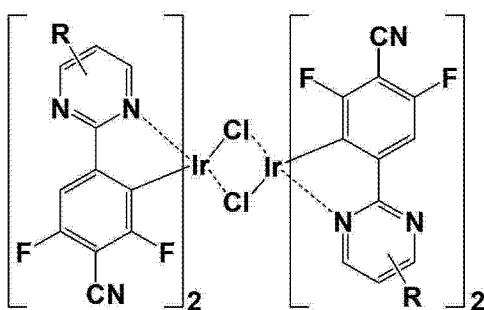
偶联反应, 待反应停止后, 分离提纯反应液, 得到结构式为



的环金属配体; 其

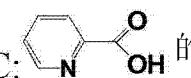
中, 化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 $1:1 \sim 1:1.5$; 偶联反应时间为 $6 \sim 12h$, 反应温度为 $80 \sim 100^\circ C$;

[0011] (2) 惰性气体保护下, 将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为 $2:1 \sim 4:1$ 溶于 2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中, 加热混合溶剂至回流状态搅拌反应 $24h$; 冷却至室温, 分离提纯, 得到结构式为

[0012] E: 

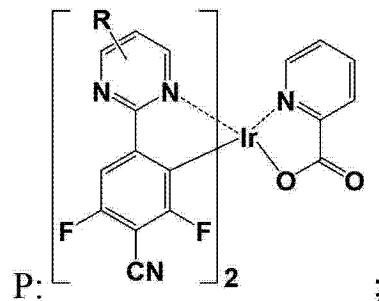
的氯桥二聚物; 其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$

的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

[0013] (3) 惰性气体保护下, 将所述氯桥二聚物和结构式为 C:  的化合物 C 以摩尔比为 $1:2 \sim 1:4$ 溶于含有三氟乙酸银的第二有机溶剂中, 得到混合溶液, 加热混合溶液至 $62 \sim 135^\circ C$, 搅拌反应 $5 \sim 10h$, 冷却至室温, 最后分离提纯, 得到结构式为



- [0014] 优选地,所述第一有机溶剂为甲苯或二甲基甲酰胺(DMF)。
- [0015] 优选地,所述碱为碳酸钠(Na_2CO_3)或碳酸钾(K_2CO_3),所述碱与化合物A的摩尔比为1:1~3:1。
- [0016] 优选地,所述催化剂为四(三苯基膦)合钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)或双氯二(三苯基磷)合钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$),所述催化剂与化合物A的摩尔比为0.02:1~0.05:1。
- [0017] 优选地,所述化合物A在反应液中的摩尔浓度为0.1~0.2mol/L。
- [0018] 优选地,所述三水合三氯化铱在2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中的摩尔浓度为0.04~0.05mol/L。
- [0019] 优选地,所述2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1。
- [0020] 优选地,所述第二有机溶剂为1,2-二氯乙烷或三氯甲烷或2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇。
- [0021] 优选地,所述三氟乙酸银与所述氯桥二聚物的摩尔比为1:1~1:2.5。
- [0022] 优选地,所述氯桥二聚物在混合溶液中的摩尔浓度为0.01~0.025mol/L。
- [0023] 优选地,所述环金属配体的分离提纯包括:
- [0024] 待反应停止冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,用无水硫酸镁干燥;过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物,以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到所述环金属配体。
- [0025] 更优选地,所述乙酸乙酯和正己烷的体积比为1:5~1:10。
- [0026] 优选地,所述惰性气体为氮气或氩气。
- [0027] 优选地,所述氯桥二聚物的分离提纯包括:
- [0028] 待反应停止冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得所述氯桥二聚物。
- [0029] 优选地,所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括:
- [0030] 自然冷至室温后,减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇;过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤;以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得蓝光有机电致磷光材料。
- [0031] 第三方面,本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层中掺杂蓝光有机电致磷光材料,所述蓝光有机电致磷光材料结构式如P所示:
- [0032]



[0033] 其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0034] 本发明提供的一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件，其具有的有益效果为：

[0035] (1) 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料以 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶为环金属配体主体结构, 以 2- 吡啶甲酰为辅助配体。供电性的嘧啶环有利于提高材料的 LUMO 能级, 缺电性的吡啶环以及环上两个强吸电子取代基氟基 F 有利于降低材料的 HOMO 能级, 使材料的发光波长得到有效蓝移; 将不同长度的直链或支链式的给电子基团烷基或烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上, 除了能增加材料在有机溶剂中的溶解度, 以及嘧啶环上产生的空间位阻效应能减少三重态激子在固态中的自猝灭现象外, 较强的给电子效应能进一步蓝移材料的发光波长, 因此可以获得较高的发光效率和蓝光发光波长; 同时, 苯环上 3,5- 位的两个强给电子取代基氟基 F 和高场强辅助配体 2- 吡啶甲酰的引入不仅能有效地蓝移发光波长, 异配型配合物的发光性能还可以因为分子内能量转移得到提高而改善, 可降低蒸镀温度, 增加成膜型并提高器件的稳定性。

[0036] (2) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料合成反应条件温和, 工艺简单, 易于制备。

[0037] (3) 本发明有机电致发光器件由于发光层中含有发射蓝光波长的有机电致磷光材料, 从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件性能的优点。

附图说明

[0038] 图1为一实施例中蓝光有机电致磷光材料的制备流程示意图；

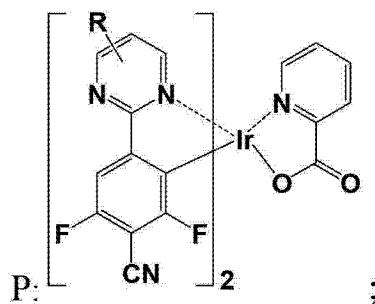
[0039] 图2为实施例1中制得的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图；

[0040] 图 3 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

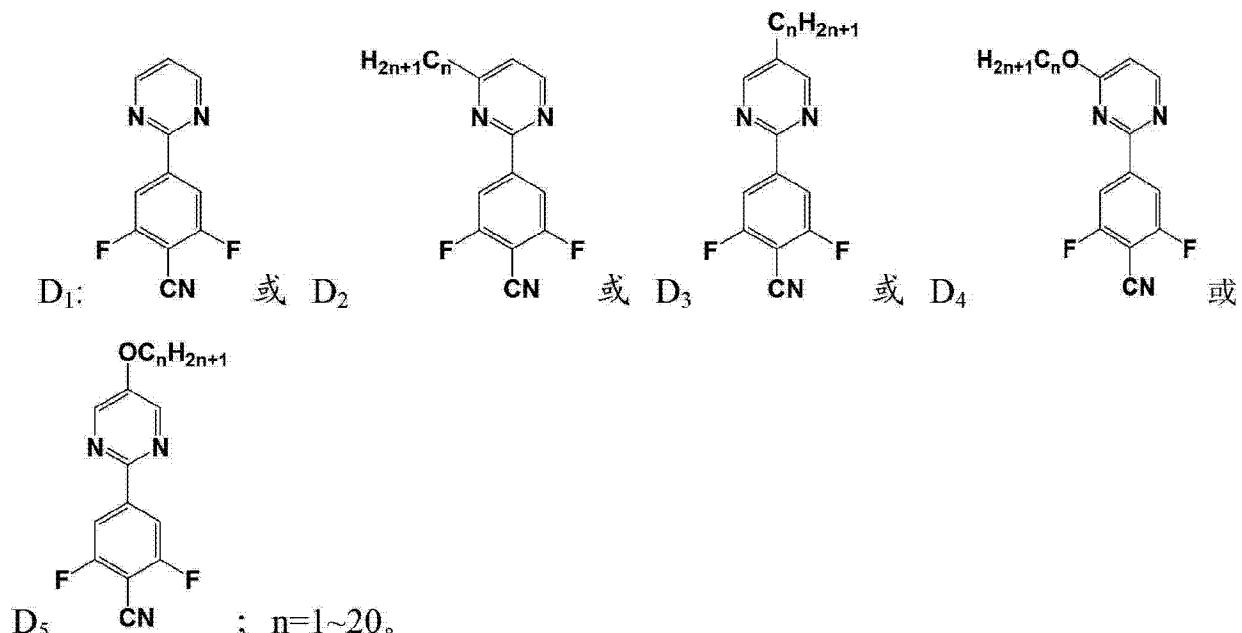
[0041] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料,以2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体,以2-吡啶甲酰为辅助配体,合成一种蓝光有机电致磷光材料,并通过对环金属配体的嘧啶环上引入烷基链或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节,从而获得更高色纯度蓝光的磷光发射。本发明的蓝光有机电致磷光材料的结构式如P所示:

[0042]



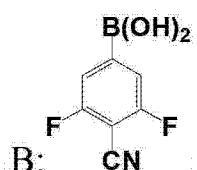
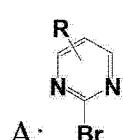
[0043] 其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基, R 可以为直链或支链, 其取代位置在嘧啶的 4-, 5- 位, 所述环金属配体的结构式为 :

[0044]



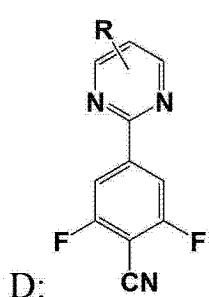
[0045] 图 1 为一实施例中蓝光有机电致磷光材料的制备流程示意图。请参阅图 1, 上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 包括如下步骤 :

[0046] (1) 惰性气体保护下, 将结构式为



的化合物 B 溶于含有催化剂和碱的第一有机溶剂中, 得到反应液, 所述反应液进行 Suzuki

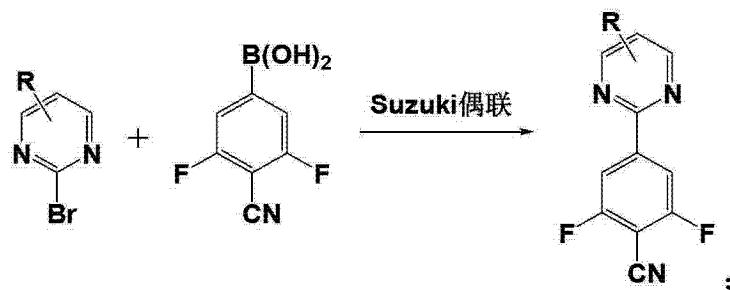
偶联反应, 待反应停止后, 分离提纯反应液, 得到结构式为



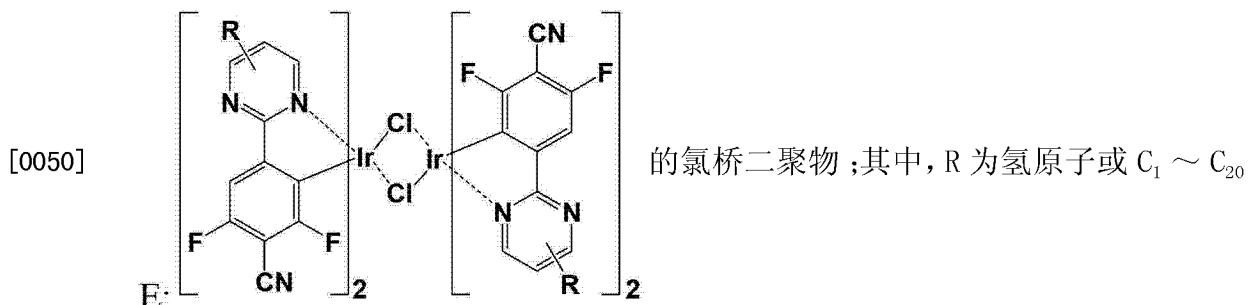
中, 化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1:1 ~ 1:1.5, 偶联反应时间为 6 ~ 10h, 反应温度为 80 ~ 100°C ;

[0047] 反应式为：

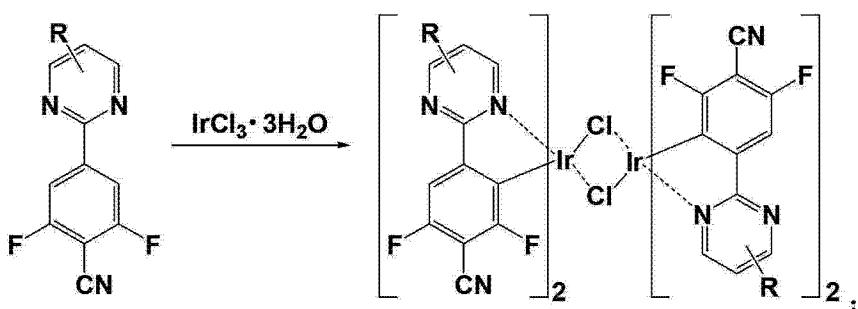
[0048]



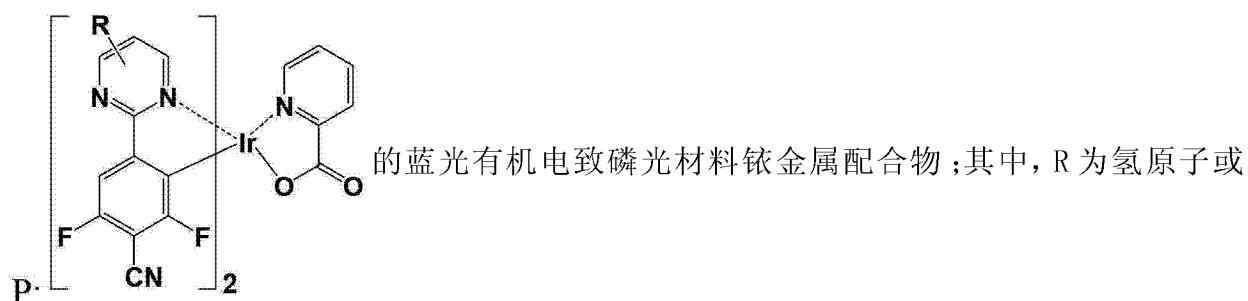
[0049] (2)惰性气体保护下,将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为2:1~4:1溶于2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中,加热混合溶剂至回流状态搅拌反应24h;冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



[0051]

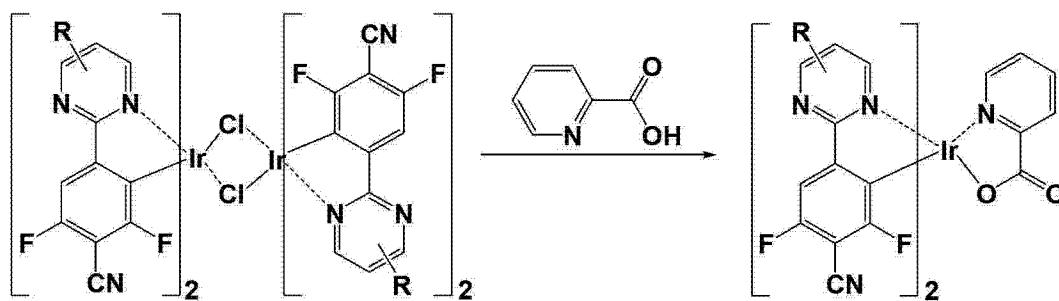


[0052] (3)惰性气体保护下,将所述氯桥二聚物和结构式为C:的化合物C以摩尔比为1:2~1:4溶于含有三氟乙酸银的第二有机溶剂中,得到混合溶液,加热混合溶液至62~135℃,搅拌反应5~10h,冷却至室温,最后分离提纯,得到结构式为



5-位；反应式为：

[0053]



[0054] 优选地，所述第一有机溶剂为甲苯或二甲基甲酰胺(DMF)。

[0055] 优选地，所述碱为碳酸钠(Na_2CO_3)或碳酸钾(K_2CO_3)，所述碱与化合物A的摩尔比为1:1～3:1。

[0056] 优选地，所述催化剂为四(三苯基膦)合钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)或双氯二(三苯基磷)合钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)，所述催化剂与化合物A的摩尔比为0.02:1～0.05:1。

[0057] 优选地，所述化合物A在反应液中的摩尔浓度为0.1～0.2mol/L。

[0058] 优选地，所述三水合三氯化铱在2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中的摩尔浓度：0.04～0.05mol/L。

[0059] 优选地，所述2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1。

[0060] 优选地，所述第二有机溶剂为1,2-二氯乙烷或三氯甲烷或2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇。

[0061] 优选地，所述三氟乙酸银与所述氯桥二聚物的摩尔比为1:1～1:2.5。

[0062] 优选地，所述氯桥二聚物在混合溶液中的摩尔浓度为0.01～0.025mol/L。

[0063] 优选地，所述环金属配体的分离提纯包括：

[0064] 待反应停止冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，用无水硫酸镁干燥；过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物，以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得到所述环金属配体。

[0065] 更优选地，所述乙酸乙酯和正己烷的体积比为1:5～1:10。

[0066] 优选地，所述惰性气体为氮气或氩气。

[0067] 优选地，所述氯桥二聚物的分离提纯包括：

[0068] 待反应停止冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤得到固体，固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得所述氯桥二聚物。

[0069] 优选地，所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括：

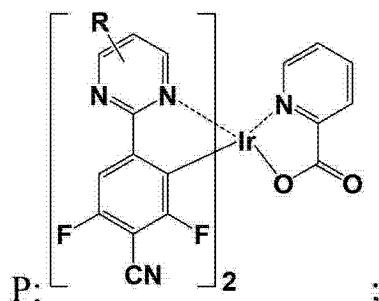
[0070] 自然冷至室温后，减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇；过滤，固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤；以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，蒸除溶剂，干燥后得蓝光有机电致磷光材料。

[0071] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料以2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构，以2-吡啶甲酰为辅助配体。供电性的嘧啶环有利于提高材料的LUMO能级，缺电性的吡啶环以及环上两个强吸电子取代基氟基F有利于降低材料的HOMO能级，使材料的发光波长得到有效蓝移；将不同长度的直链或支链式的给电子基团烷基或

烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上,除了能增加材料在有机溶剂中的溶解度,以及嘧啶环上产生的空间位阻效应能减少三重态激子在固态中的自淬灭现象外,较强的给电子效应能进一步蓝移材料的发光波长,因此可以获得较高的发光效率和蓝光发光波长;同时,苯环上3,5-位的两个强给电子取代基氟基F和高场强辅助配体2-吡啶甲酰的引入不仅能有效地蓝移发光波长,异配型配合物的发光性能还可以因为分子内能量转移得到提高而改善,可降低蒸镀温度,增加成膜型并提高器件的稳定性。

[0072] 一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层中掺杂蓝光有机电致磷光材料,蓝光有机电致磷光材料结构式如P所示:

[0073]



[0074] 其中, R 为氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷氧基。

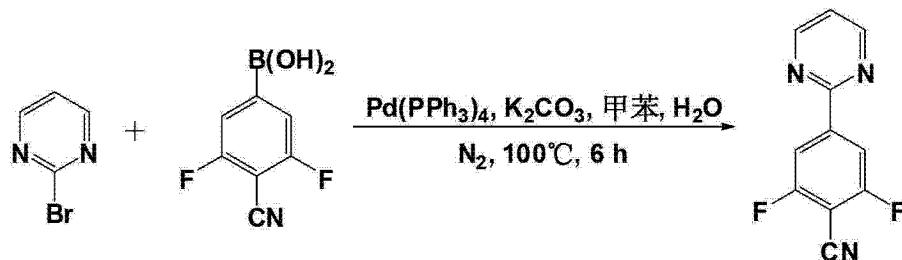
[0075] 本发明所述有机电致发光器件的发光层中含有上述蓝光有机电致磷光材料,此化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。本发明有机电致发光器件由于发光层中含有发射蓝光波长的有机电致磷光材料,从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件性能的优点。

[0076] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0077] 实施例 1:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0078] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶的合成

[0079]



[0080] 氮气保护下,1.59g(10mmol)2-溴嘧啶、2.20g(12mmol)3,5-二氟-4-氰基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基膦)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1/10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1.06g,收率为48.8%。

[0081] 结构鉴定:

[0082] 质谱 (MS m/z) :217.0 (M⁺)

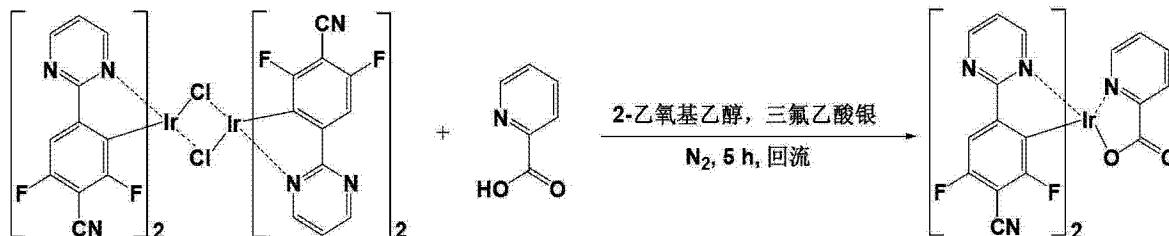
- [0083] 元素分析: $C_{11}H_5F_2N_3$
 [0084] 理论值: C, 60.83; H, 2.32; F, 17.50; N, 19.35;
 [0085] 实测值: C, 60.87; H, 2.25; F, 17.57; N, 19.31。
 [0086] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶。
 [0087] (2) 配体为 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶的含铱二氯二聚体的合成
 [0088]



[0089] 氮气保护下, 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱, 0.54g(2.5mmol) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶溶于 20mL 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 0.37g, 收率为 56.1%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0090] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0091]



[0092] 氮气保护下, 0.66g(0.5mmol) 配体为 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.11g(0.5mmol) 三氟乙酸银和 0.12g(1mmol) 2-吡啶甲酸溶于 20mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至 135℃ 回流状态, 搅拌反应 5h。自然冷至室温后, 减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.22g, 收率为 29.5%。

[0093] 结构鉴定:

[0094] 质谱 (MS m/z) : 747.1 (M⁺)

[0095] 元素分析: $C_{28}H_{12}F_4IrN_{7O_2}$

[0096] 理论值: C, 45.04; H, 1.62; F, 10.18; Ir, 25.74; N, 13.13; O, 4.29;

[0097] 实测值: C, 45.08; H, 1.53; F, 10.24; Ir, 25.70; N, 13.17; O, 4.28。

[0098] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基) 嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰) 合铱。

[0099] 图 2 为实施例 1 中制得的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图。如图 2 所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL

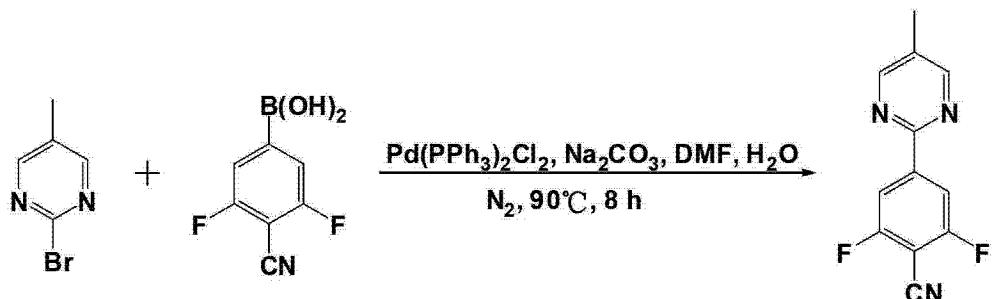
intensity), 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-6}\text{M}$) 中的发射光谱的最大发射峰在 467nm 处, 同时在 491nm 处有一肩峰, 可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0100] 此外, 10^{-6}M 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以浓度为 $\sim 10^{-6}\text{M}$ 的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.26$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.30$, 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。

[0101] 实施例 2: 配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N, C^{2'}) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0102] (1) 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的合成

[0103]



[0104] 氮气保护下, 1.73g (10mmol) 2-溴-5-甲基嘧啶、1.83g (10mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯硼酸和 0.28g (0.4mmol) 双氯二 (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) 碳酸钠的水溶液。加热至 90°C 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 0.88g, 收率为 38.1%。

[0105] 结构鉴定:

[0106] 质谱 (MS m/z) : 231.1 (M^+)

[0107] 元素分析: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_3$

[0108] 理论值: C, 62.34; H, 3.05; F, 16.43; N, 18.17;

[0109] 实测值: C, 62.38; H, 3.01; F, 16.49; N, 18.12。

[0110] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0111] (2) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

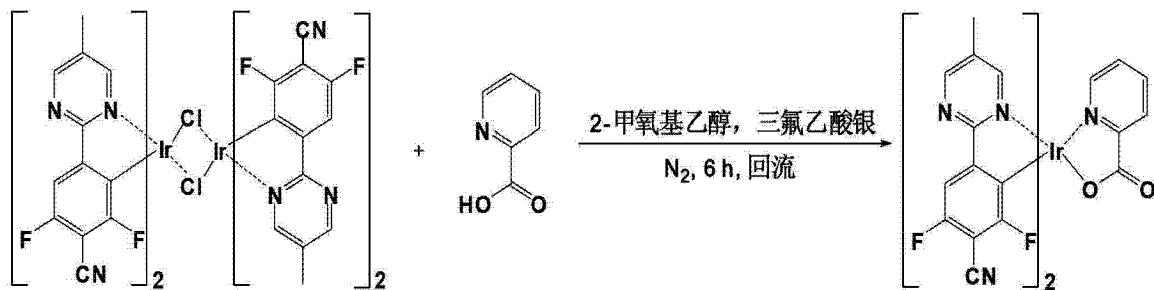
[0112]



[0113] 氮气保护下,0.35g(1mmol)三水合三氯化铱,0.46g(2mmol)2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶溶于20mL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0.28g,收率为40.7%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0114] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0115]



[0116] 氮气保护下,0.69g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.11g(0.5mmol)三氟乙酸银和0.18g(1.5mmol)2-吡啶甲酸溶于25mL2-甲氧基乙醇中,加热升温至125℃回流状态,搅拌反应6h。自然冷至室温后,减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得最终配合物0.17g,收率为21.9%。

[0117] 结构鉴定:

[0118] 质谱(MS m/z):775.1(M⁺)

[0119] 元素分析:C₃₀H₁₆F₄IrN₇O₂

[0120] 理论值:C, 46.51; H, 2.08; F, 9.81; Ir, 24.81; N, 12.66; O, 4.13;

[0121] 实测值:C, 46.57; H, 2.05; F, 9.76; Ir, 24.84; N, 12.63; O, 4.15。

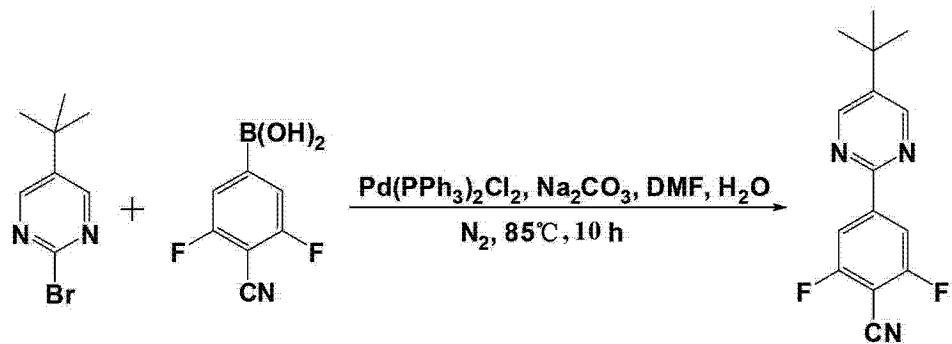
[0122] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱。

[0123] 终产物在298K温度下CH₂Cl₂溶液(~10⁻⁶M)中的发射光谱的最大发射峰在464nm处,同时在489nm处有一肩峰,以相同浓度的FIrpic的CH₂Cl₂溶液为标准($\Phi_{PL}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.15$,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,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。

[0124] 实施例3:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0125] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0126]



[0127] 氮气保护下,2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、2.56g(14mmol)3,5-二氟-4-氰基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)双氯二(三苯基磷)合钯溶于35mL DMF中,随后往反应体系中滴加15mL含1.06g(10mmol)碳酸钠的水溶液。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1/6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0.82g,收率为30.0%。

[0128] 结构鉴定:

[0129] 质谱 (MS m/z) :273.1 (M⁺)

[0130] 元素分析: C₁₅H₁₃F₂N₃

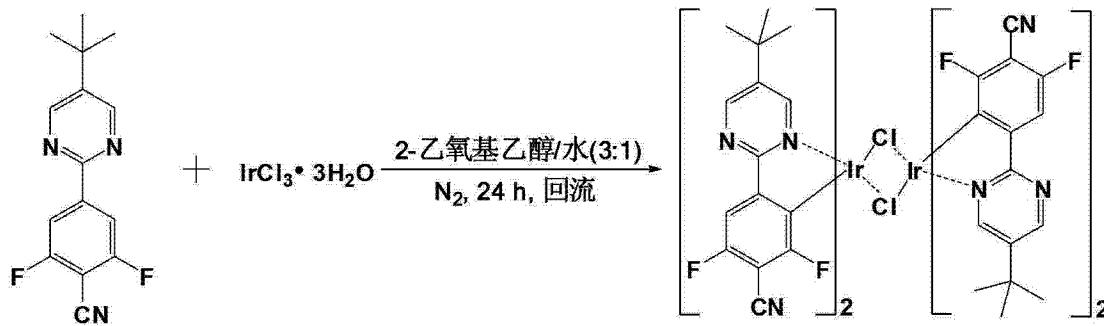
[0131] 理论值: C, 65.93; H, 4.79; F, 13.90; N, 15.38;

[0132] 实测值: C, 65.87; H, 4.84; F, 13.93; N, 15.36。

[0133] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0134] (2) 配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

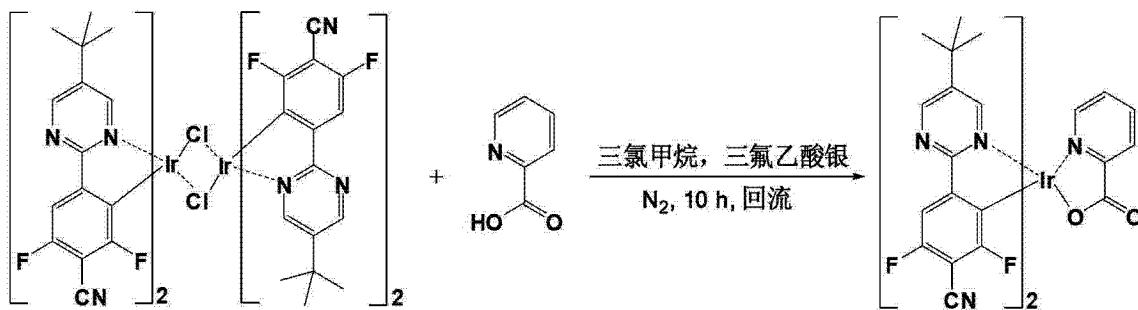
[0135]



[0136] 氮气保护下,0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和0.82g(3mmol)2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中,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0.25g,收率为32.4%。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-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0138]



[0139] 氮气保护下,0.77g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.11g(0.5mmol)三氟乙酸银和0.15g(1.25mmol)2-吡啶甲酸溶于30mL三氯甲烷中,加热升温至62℃回流状态,搅拌反应10h。自然冷至室温后,减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得最终配合物0.15g,收率为17.5%。

[0140] 结构鉴定:

[0141] 质谱 (MS m/z) :859.2 (M⁺)

[0142] 元素分析: C₃₆H₂₈F₄IrN₇O₂

[0143] 理论值: C, 50.34; H, 3.29; F, 8.85; Ir, 22.38; N, 11.42; O, 3.73;

[0144] 实测值: C, 50.37; H, 3.23; F, 8.91; Ir, 22.35; N, 11.46; O, 3.68。

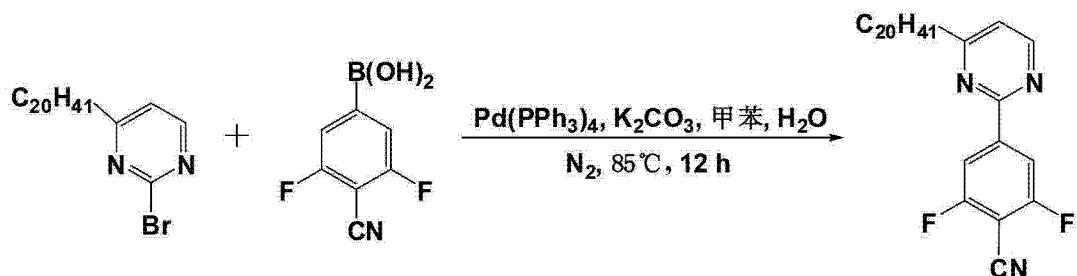
[0145] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C²')(2-吡啶甲酰)合铱。

[0146] 终产物在298K温度下CH₂Cl₂溶液(~10⁻⁶M)中的发射光谱的最大发射峰在472nm处,同时在498nm处有一肩峰,以相同浓度的FIrpic的CH₂Cl₂溶液为标准($\Phi_{PL}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.26$ 。

[0147] 实施例4:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C²')(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0148] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶的合成

[0149]



[0150] 氮气保护下,2.20g(5mmol)2-溴-4-二十烷基嘧啶、1.37g(7.5mmol)3,5-二氟-4-氰基苯硼酸和0.12g(0.1mmol)四(三苯基膦)合钯溶于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0.45g,收率为18.1%。

[0151] 结构鉴定:

[0152] 质谱 (MS m/z) :497.4 (M⁺)

[0153] 元素分析 :C₃₁H₄₅F₂N₃

[0154] 理论值 :C, 74.81; H, 9.11; F, 7.63; N, 8.44;

[0155] 实测值 :C, 74.87; H, 9.03; F, 7.68; N, 8.42。

[0156] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶。

[0157] (2) 配体为 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

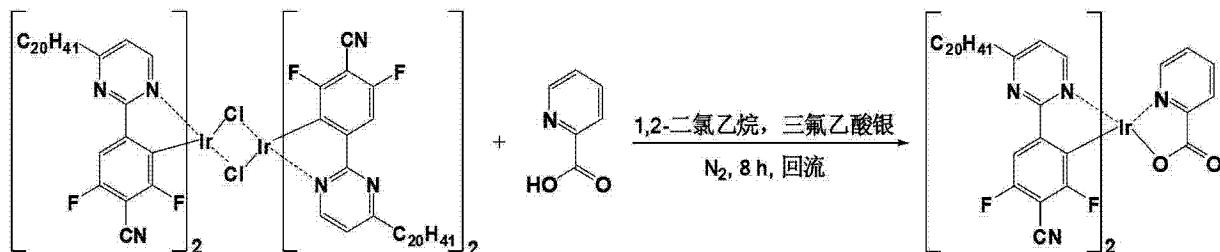
[0158]



[0159] 氮气保护下, 0.18g (0.5mmol) 三水合三氯化铱, 0.99g (2mmol) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶溶于 10mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合液中, 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 0.09g, 收率为 14.7%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0160] (3) 配合物双 (2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'}) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0161]



[0162] 氮气保护下, 0.49g (0.2mmol) 配体为 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.11g (0.5mmol) 三氟乙酸银和 0.10g (0.8mmol) 2-吡啶甲酸溶于 20mL 1,2-二氯乙烷中, 加热升温至 85℃ 回流状态, 搅拌反应 8h。自然冷至室温后, 减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.05g, 收率为 9.5%。

[0163] 结构鉴定 :

[0164] 质谱 (MS m/z) :1307.7 (M⁺)

[0165] 元素分析 :C₆₈H₉₂F₄IrN₇₀₂

[0166] 理论值 :C, 62.45; H, 7.09; F, 5.81; Ir, 14.70; N, 7.50; O, 2.45;

[0167] 实测值 :C, 62.40; H, 7.17; F, 5.76; Ir, 14.75; N, 7.46; O, 2.46。

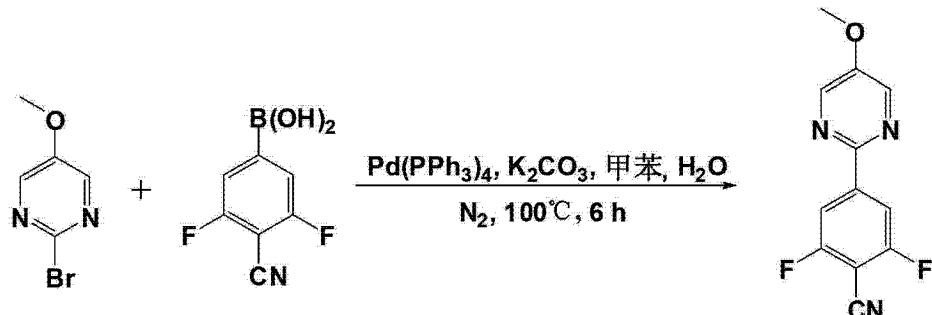
[0168] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N, C²) (2-吡啶甲酰) 合铱。

[0169] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-6}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 490nm 处, 同时在 515nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.03$ 。

[0170] 实施例 5: 配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N, C²) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0171] (1) 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶的合成

[0172]



[0173] 氮气保护下, 1.89g (10mmol) 2-溴-5-甲氧基嘧啶、2.20g (12mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯硼酸和 0.58g (0.5mmol) 四(三苯基膦)合钯溶于 35mL DMF 中, 随后往反应体系中滴加 15mL 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 1/7 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 0.91g, 收率为 36.8%。

[0174] 结构鉴定:

[0175] 质谱 (MS m/z) : 247.1 (M⁺)

[0176] 元素分析: C₁₂H₇F₂N₃O

[0177] 理论值: C, 58.30; H, 2.85; F, 15.37; N, 17.00; O, 6.47;

[0178] 实测值: C, 58.36; H, 2.77; F, 15.40; N, 17.04; O, 6.43。

[0179] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶。

[0180] (2) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶的合铱二氯二聚体的合成

[0181]



[0182] 氮气保护下,0.35g(1mmol)三水合三氯化铱,0.49g(2mmol)2-(3',5'-二氟-4'-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0.25g,收率为34.7%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0183] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0184]



[0185] 氮气保护下,0.72g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.11g(0.5mmol)三氟乙酸银和0.18g(1.5mmol)2-吡啶甲酸溶于25mL2-乙氧基乙醇中,加热升温至135℃回流状态,搅拌反应6h。自然冷至室温后,减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得最终配合物0.16g,收率为20.0%。

[0186] 结构鉴定:

[0187] 质谱(MS m/z):807.1(M⁺)

[0188] 元素分析:C₃₀H₁₆F₄IrN₇O₄

[0189] 理论值:C, 44.67; H, 2.00; F, 9.42; Ir, 23.83; N, 12.15; O, 7.93;

[0190] 实测值:C, 44.62; H, 2.07; F, 9.36; Ir, 23.86; N, 12.18; O, 7.91。

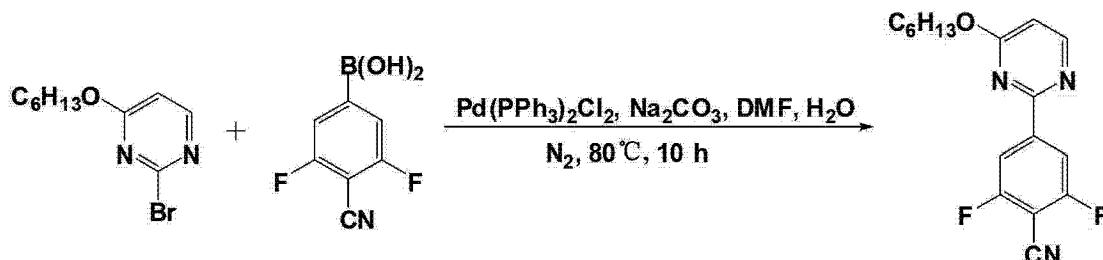
[0191] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱。

[0192] 此外,10⁻⁶M终产物的CH₂Cl₂溶液在298K温度下,以浓度为~10⁻⁶M的FIrpic的CH₂Cl₂溶液为标准($\Phi_{PL}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.14$,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。

[0193] 实施例6:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0194] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的合成

[0195]



[0196] 氮气保护下, 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)合钯溶于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0.92g, 收率为29.0%。

[0197] 结构鉴定:

[0198] 质谱 (MS m/z) : 317.1 (M⁺)

[0199] 元素分析: C₁₇H₁₇F₂N₃O

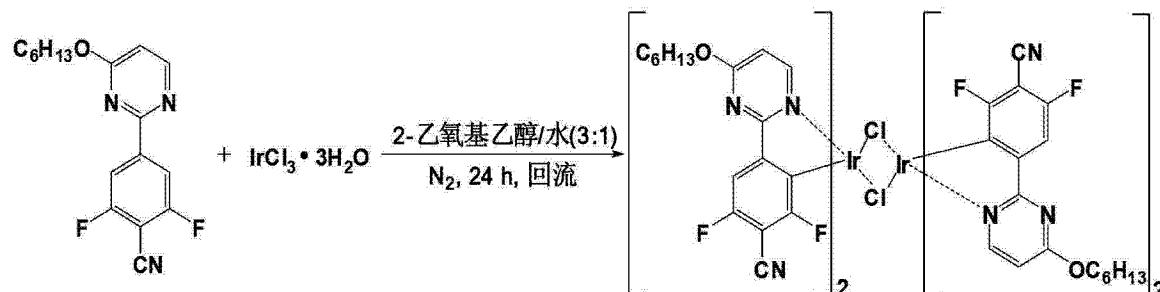
[0200] 理论值: C, 64.34; H, 5.40; F, 11.97; N, 13.24; O, 5.04;

[0201] 实测值: C, 64.39; H, 5.33; F, 12.04; N, 13.26; O, 4.98。

[0202] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶。

[0203] (2) 配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

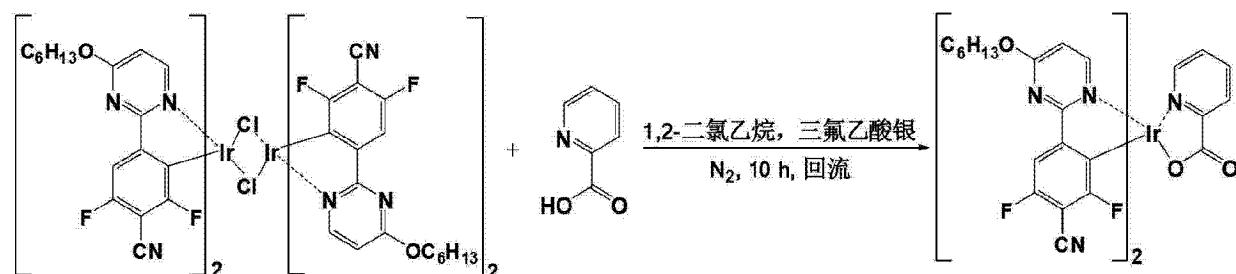
[0204]



[0205] 氮气保护下, 0.36g(1mmol)三水合三氯化铱和0.95g(3mmol)2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶溶于25mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中, 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0.22g, 收率为25.6%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0206] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0207]



[0208] 氮气保护下, 0.86g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.15g(1.25mmol)2-吡啶甲酸和0.11g(0.5mmol)三氟乙酸银溶于

30mL 1, 2- 二氯乙烷中, 加热升温至 84℃回流状态, 搅拌反应 10h。自然冷至室温后, 减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.14g, 收率为 14. 8%。

[0209] 结构鉴定 :

[0210] 质谱 (MS m/z) :947. 2 (M⁺)

[0211] 元素分析 :C₄₀H₃₆F₄IrN₇₀₄

[0212] 理论值 :C, 50. 73; H, 3. 83; F, 8. 02; Ir, 20. 30; N, 10. 35; O, 6. 76 ;

[0213] 实测值 :C, 50. 79; H, 3. 74; F, 8. 07; Ir, 20. 25; N, 10. 42; O, 6. 73。

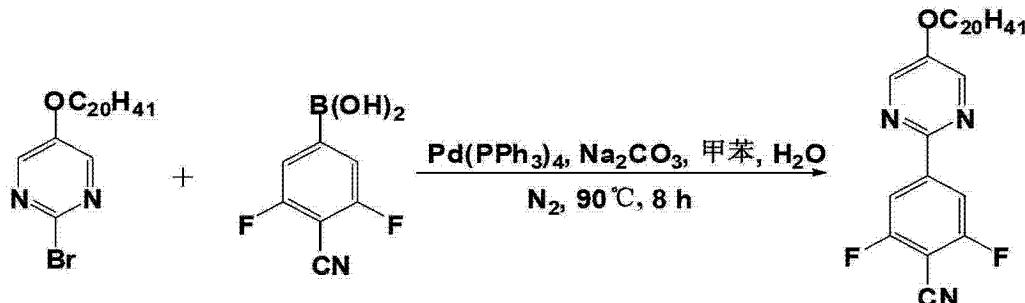
[0214] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C²) (2-吡啶甲酰) 合铱。

[0215] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-6}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 476nm 处, 同时在 501nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.07$ 。

[0216] 实施例 7 :配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C²) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0217] (1) 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的合成

[0218]



[0219] 氮气保护下, 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 (三苯基膦) 合钯溶于 35mL 甲苯中, 随后往反应体系中滴加 15mL 含 1. 59g(15mmol) 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 1/5 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. 46g, 收率为 17. 9%。

[0220] 结构鉴定 :

[0221] 质谱 (MS m/z) :513. 3 (M⁺)

[0222] 元素分析 :C₃₁H₄₅F₂N₃₀

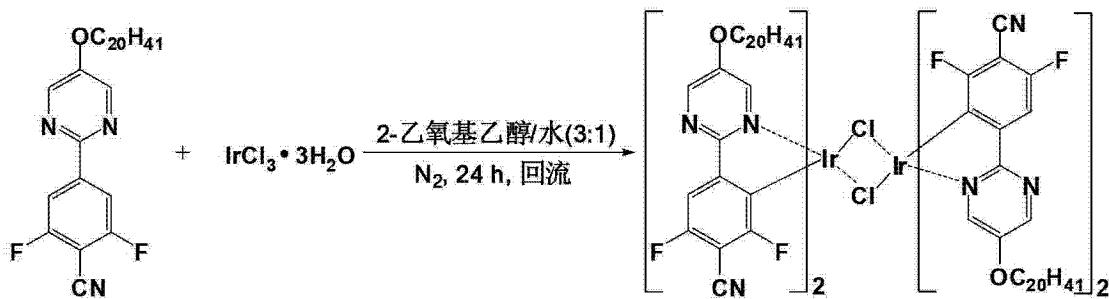
[0223] 理论值 :C, 72. 48; H, 8. 83; F, 7. 40; N, 8. 18; O, 3. 11 ;

[0224] 实测值 :C, 72. 43; H, 8. 89; F, 7. 34; N, 8. 26; O, 3. 08。

[0225] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶。

[0226] (2) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0227]



[0228] 氮气保护下,0.18g(0.5mmol)三水合三氯化铱,1.03g(2mmol)2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶溶于10mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中,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0.08g,收率为12.8%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0229] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0230]



[0231] 氮气保护下,0.50g(0.2mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.10g(0.8mmol)2-吡啶甲酸和0.11g(0.5mmol)三氟乙酸银溶于20mL2-甲氧基乙醇中,加热升温至100℃温度状态下,搅拌反应8h。自然冷至室温后,减压蒸除部分溶剂后加入适量甲醇。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得最终配合物0.03g,收率为5.1%。

[0232] 结构鉴定:

[0233] 质谱(MS m/z):1339.7(M⁺)

[0234] 元素分析:C₆₈H₉₂F₄IrN₇₀₄

[0235] 理论值:C, 60.96; H, 6.92; F, 5.67; Ir, 14.35; N, 7.32; O, 4.78;

[0236] 实测值:C, 60.93; H, 6.97; F, 5.62; Ir, 14.39; N, 7.26; O, 4.83。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱。

[0237] 终产物在298K温度下CH₂Cl₂溶液($\sim 10^{-6}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在493nm处,同时在517nm处有一肩峰,以相同浓度的FIrpic的CH₂Cl₂溶液为标准($\Phi_{PL}=0.26$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.01$ 。

[0238] 实施例8:

[0239] 图 3 为实施例 8 中有机电致发光器件的结构示意图。以实施例 1 制得的配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)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:

[0240] 该器件依次为 ITO(100nm)/m-MTADATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt%Ir 配合物(30nm)/BCP(10nm)/Alq3(35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm),即在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 200nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω / 口的氧化铟锡 (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 m-MTADATA (4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺) 空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 20nm 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 303,一层厚度为 10nm 的 mCP (1,3-双(9-咔唑基)苯) 电子阻挡材料作为电子阻挡层 304,和一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt% 实施例 1 制备的双(2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的 mCP 作为发光层 305,再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 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 306、厚度为 35nm 的 Alq3(三(8-羟基喹啉)铝) 作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 308,最后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 309。

[0241] 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外量子效率为 10.5%,最大电流效率为 12.4cd/A。

[0242] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

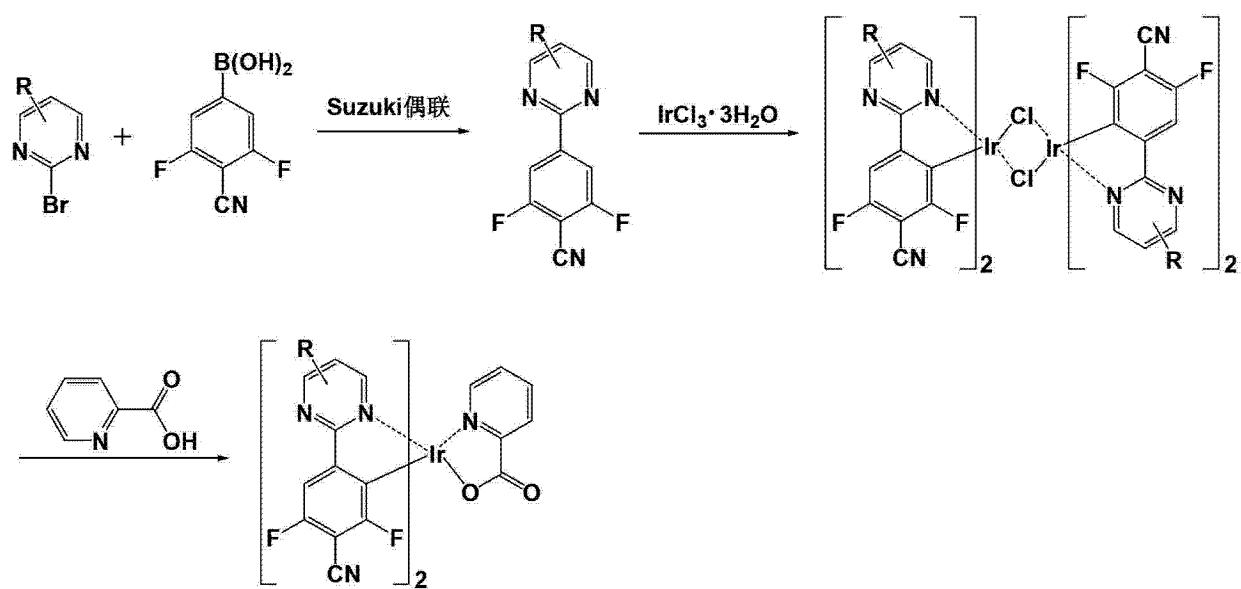


图 1

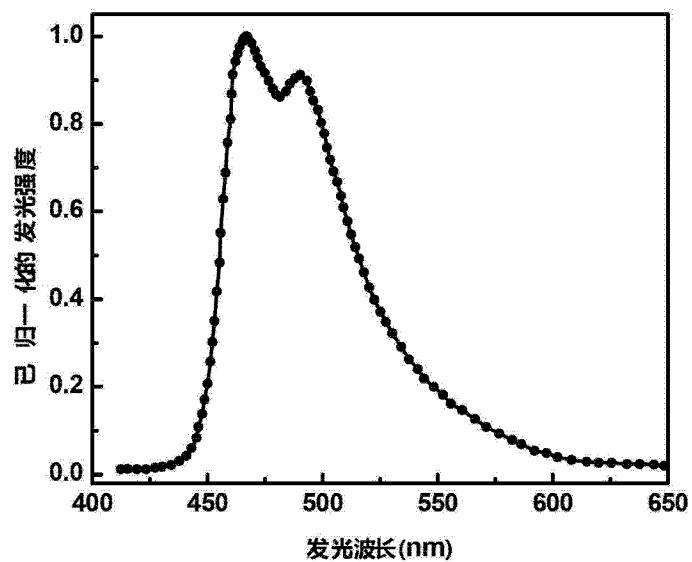


图 2

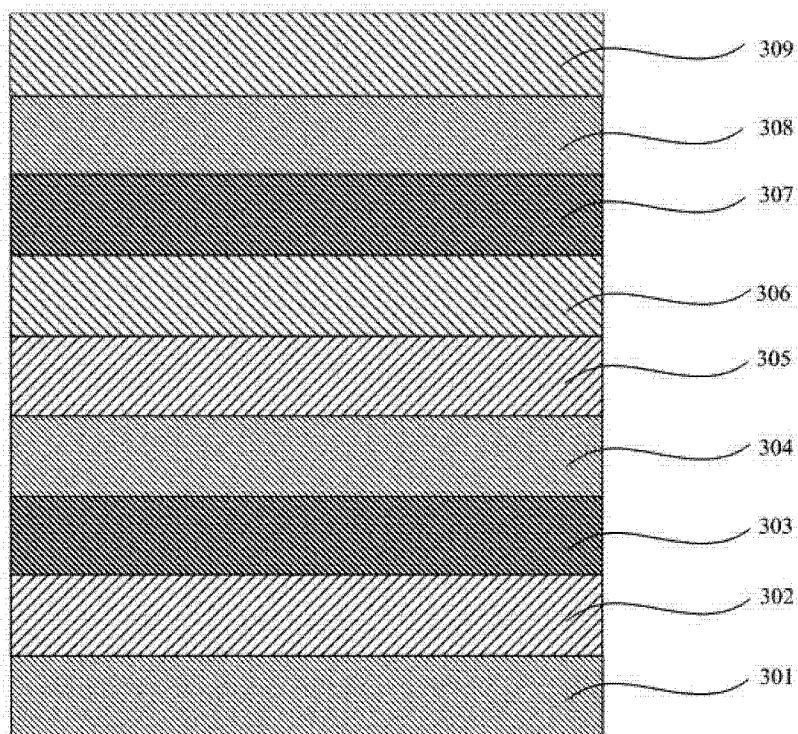


图 3

专利名称(译)	一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104327832A	公开(公告)日	2015-02-04
申请号	CN201310309227.X	申请日	2013-07-22
[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 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料，该材料的结构式如P所示：其中，R为氢原子或C1~C20的烷基或C1~C20的烷氧基。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料以2-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构、以2-吡啶甲酰为辅助配体，合成一种蓝光有机电致磷光材料，并通过对环金属配体的嘧啶环上引入烷基链或者烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得更高色纯度蓝光的磷光发射。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及采用该蓝光有机电致磷光材料的有机电致发光器件。

