



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419414 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310395565. X

H01L 51/54(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 03

(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

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 黄辉

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

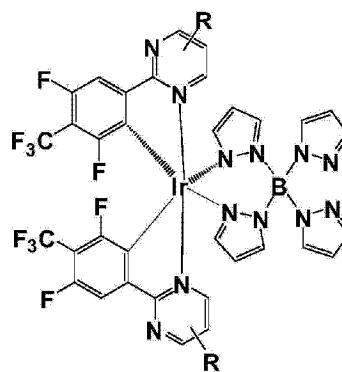
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件

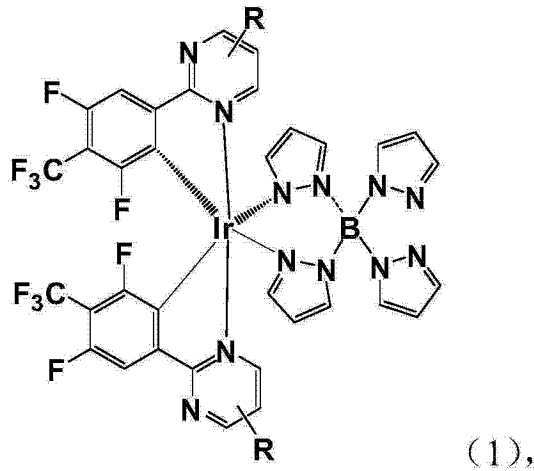
(57) 摘要

本发明提供了一种结构式如式(1)所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其中,R为氢原子、C₁~C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基。该铱金属配合物包括环金属配体和辅助配体四(1-吡唑)化硼,先通过Suzuki偶联反应制得环金属配体,然后将环金属配体与水合三氯化铱在2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中进行聚合反应,得到氯桥二聚物,再将所得氯桥二聚物与四(1-吡唑)硼化钾进行配合反应,获得结构式如式(1)所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。



(1)

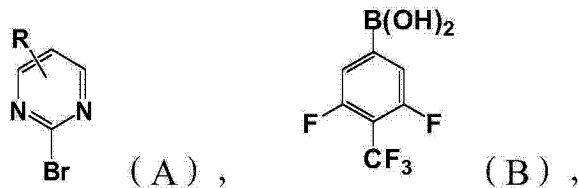
1. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其特征在于,以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)咪啶为环金属配体主体结构,以四(1-吡唑)化硼为辅助配体,结构式如式(1)所示,



式中,R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

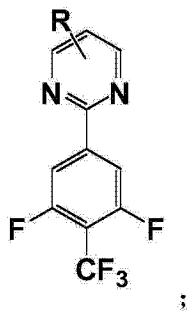
2. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



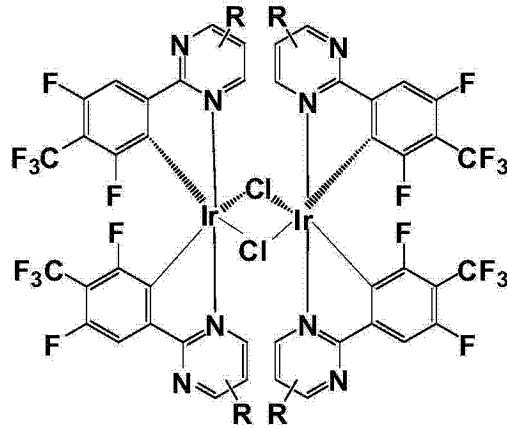
式中,R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

(2) 在惰性气体保护的条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1 ~ 1:1.5 混合后加入到含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解后,加热至 85 ~ 100 °C 进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时,得到环金属配体;所述环金属配体的结构式为:



式中,R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

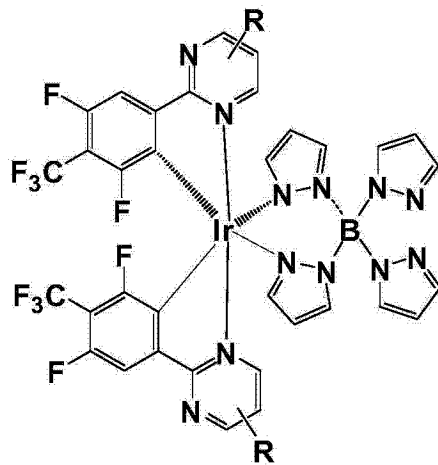
(3) 惰性气体保护下,将步骤(2)中得到的环金属配体与水合三氯化铱以摩尔比 2.2 ~ 3.5:1 在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,加热至回流进行聚合反应 22 ~ 25 小时,得到氯桥二聚物;所述氯桥二聚物的结构式为:



;

其中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

(4) 惰性气体保护下, 将步骤(3)中得到的氯桥二聚物溶于第二有机溶剂中, 再加入三氟乙酸银的甲醇溶液, 室温下搅拌反应 2 ~ 3 小时后, 离心分离除去沉淀, 将所得的澄清溶液蒸干溶剂, 得到残留物为中间产物, 再在惰性气体保护下, 将所得中间产物与四(1-吡唑)硼化钾在第三有机溶剂中, 加热至回流反应 24 小时, 获得蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示, 以 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)吡啶为环金属配体主体结构, 以四(1-吡唑)化硼为辅助配体,



(1),

式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

3. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述 Suzuki 偶联反应采用的催化剂为有机钯催化剂, 所述有机钯催化剂的用量为化合物 A 摩尔用量的 3% ~ 5%; 所述碱溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸钾溶液或四丁基溴化铵水溶液, 所述碱溶液中碱溶质的摩尔用量为化合物 A 摩尔量的 1 ~ 3 倍。

4. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述水合三氯化铱在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中的浓度为 0.02 ~ 0.05 mol/L。

5. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中, 所述第二有机溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷或三氯甲烷; 所述第三有机溶剂为乙腈。

6. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中, 所述氯桥

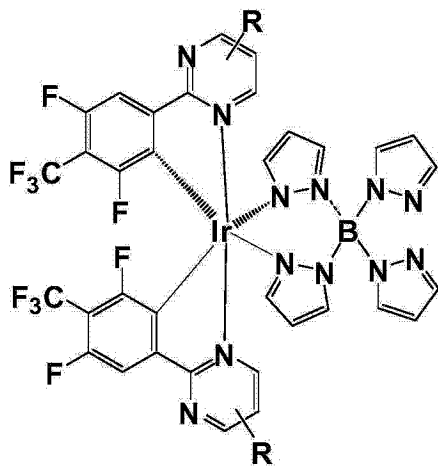
二聚物与所述三氟乙酸银的摩尔比为 1:2 ~ 3;所述四(1-吡唑)硼化钾按与所述氯桥二聚物的摩尔比为 2 ~ 3:1 加入。

7. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)进一步包括如下步骤:Suzuki 偶联反应完毕后,冷却反应液至室温,采用二氯甲烷进行萃取,收集有机相进行干燥,过滤,蒸出溶剂后,再用乙酸乙酯和正己烷混合溶剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到环金属配体。

8. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,步骤(3)进一步包括如下步骤:聚合反应完毕后,冷却反应液至室温,蒸出溶剂后,加入蒸馏水,过滤,所得沉淀依次采用蒸馏水、甲醇洗涤,真空干燥后得到氯桥二聚物。

9. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,步骤(4)进一步包括如下步骤:反应完毕后,冷却反应液至室温,过滤,所得滤渣用二氯甲烷洗涤,合并滤液,蒸除溶剂,得到铱金属配合物粗产物,再依次用甲醇、去离子水洗涤,最后采用甲醇和二氯甲烷混合液进行重结晶提纯,得到纯化后的铱金属配合物。

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,所述发光层掺杂了蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体主体结构,以四(1-吡唑)化硼为辅助配体,结构式如式(1)所示,



(1),

式中,R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的

烷氧基。

一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域，具体涉及一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)是一种以有机材料为发光材料，能把施加的电能转化为光能的能量转化装置。它具有超轻薄、自发光、响应快、低功耗等突出性能，在显示、照明等领域有着极为广泛的应用前景。

[0003] 有机电致发光材料可分为荧光材料和磷光材料两种。在荧光电致发光器件中，由于受到自旋禁阻的限制，产生荧光的激发单重态只占整个激发总数的 25%，使得器件的发光效率不高。而将磷光材料作为电致发光材料，可使单重态和三重态激子都得到有效利用，使外量子效率得到提高。通常，在有机磷光材料中引入重金属原子增强自旋轨道偶合作用，提高电子自旋翻转的跃迁速率常数，从而提高磷光速率常数与磷光量子产率，最终改善有机电致发光器件的发光性能。

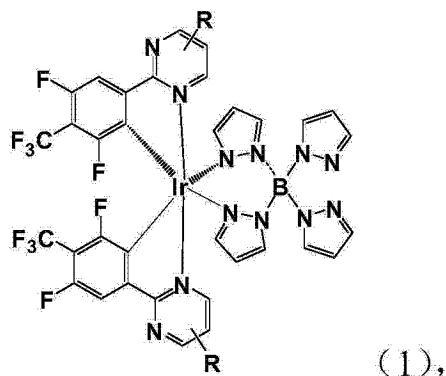
[0004] 目前，金属铱(III)化合物，由于稳定性好，在合成过程中反应条件温和，且具有很高的电致发光性能，得到了广泛应用。而为了使器件得到全彩显示，一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比，蓝光材料的发展相对而言较滞后，虽然人们对有机电致磷光材料铱金属配合物的研究一直在深入，但蓝光磷光材料一直在发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。所以，研发出高效率和高色纯度的蓝光磷光有机电致发光材料仍为 OLED 研究领域的一大突破点。

发明内容

[0005] 为克服上述现有技术的问题，本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件。本发明提供的一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物具有良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长。本发明制备工艺易于控制，有利于器件的工业化生产，以及加工成本低廉，具有极为广阔的商业化发展前景。本发明制备的有机电致发光器件可发射高色纯度蓝光，且具有发光效率高、稳定性好等优异的性能。

[0006] 第一方面，本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，以 2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基) 嘧啶为环金属配体主体结构，以四(1-吡唑)化硼为辅助配体，结构式如式(1)所示，

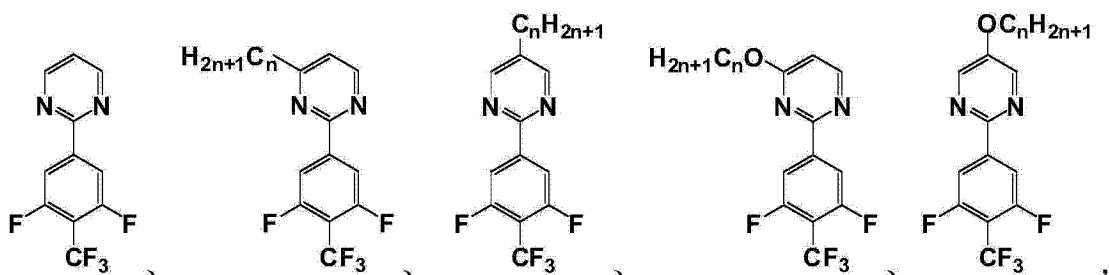
[0007]



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

[0009] 所述环金属配体的结构式为:

[0010]



[0011] 其中, $n=1 \sim 20$ 。

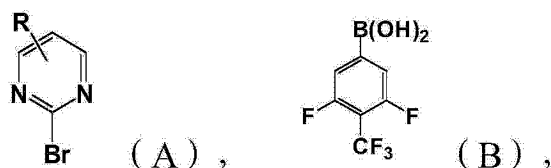
[0012] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物中,以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)吡啶为环金属配体主体结构,以四(1-吡啶)化硼为辅助配体。环金属配体上的吡啶基有利于提高材料的 LUMO 能级,苯环上强吸电子基两个 F 基和三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级,使材料发光波长有效蓝移;吡啶环上烷基或烷氧基的引入,一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长,另外一方面不同长度的烷基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性,并支链型烷基或烷氧基能产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;此外,苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体四(1-吡啶)化硼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。

[0013] 上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。

[0014] 第二方面,本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0016]

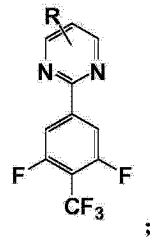


[0017] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

[0018] (2) 在惰性气体保护的条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1 ~ 1:1.5 混合

后加入到含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解后,加热至 85 ~ 100℃进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时,得到环金属配体;所述环金属配体的结构式为:

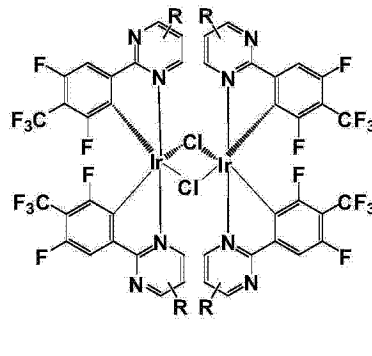
[0019]



[0020] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

[0021] (3) 惰性气体保护下,将步骤(2)中得到的环金属配体与水合三氯化铱以摩尔比 2.2 ~ 3.5:1 在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,加热至回流进行聚合反应 22 ~ 25 小时,得到氯桥二聚物;所述氯桥二聚物的结构式为:

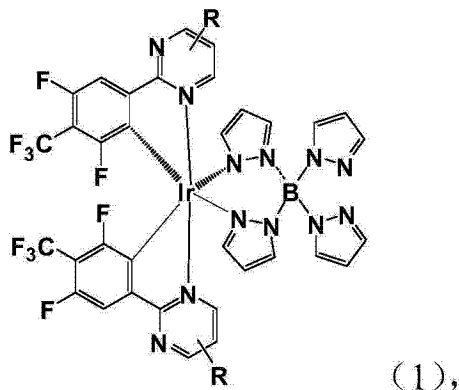
[0022]



[0023] 其中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

[0024] (4) 惰性气体保护下,将步骤(3)中得到的氯桥二聚物溶于第二有机溶剂中,再加入三氟乙酸银的甲醇溶液,室温下搅拌反应 2 ~ 3 小时后,离心分离除去沉淀,将所得的澄清溶液蒸干溶剂,得到残留物为中间产物,再在惰性气体保护下,将所得中间产物与四(1-吡唑)硼化钾在第三有机溶剂中,加热至回流反应 24 小时,获得蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示,以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)吡啶为环金属配体主体结构,以四(1-吡唑)化硼为辅助配体,

[0025]

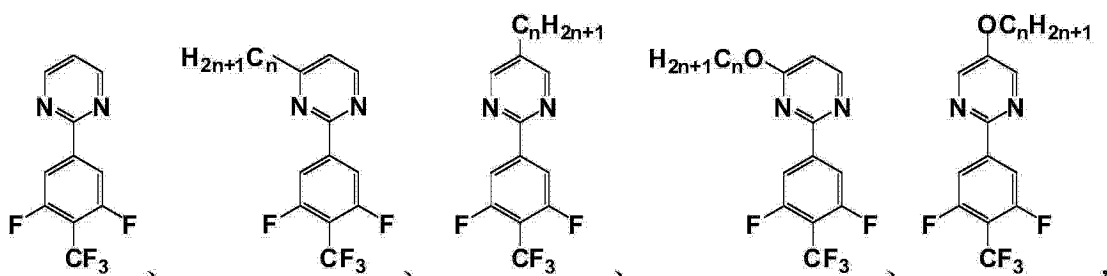


(1),

[0026] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0027] 所述环金属配体的结构式为：

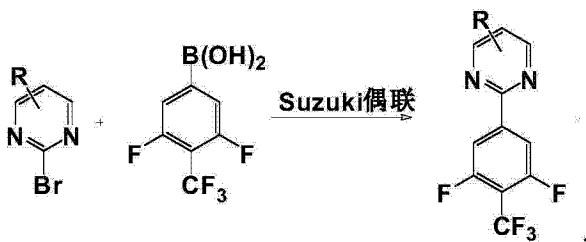
[0028]



[0029] 其中, $n=1 \sim 20$ 。

[0030] 所述 Suzuki 偶联反应的反应式如下：

[0031]



[0032] 其中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0033] 其中, 化合物 A 和化合物 B 可从市场直接购买得到或根据现有方法制备得到, 本发明对此不作限制。对于不同结构化合物 A 可分别用 A1、A2、A3、A4……表示。

[0034] 优选地, 所述 Suzuki 偶联反应采用的催化剂为有机钯催化剂。更优选地, 所述催化剂为四(三苯基磷)合钯 ($Pd(PPh_3)_4$) 或二(三苯基磷)二氯化钯(II) ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)。优选地, 所述有机钯催化剂用量为化合物 A 摩尔用量的 3% ~ 5%。

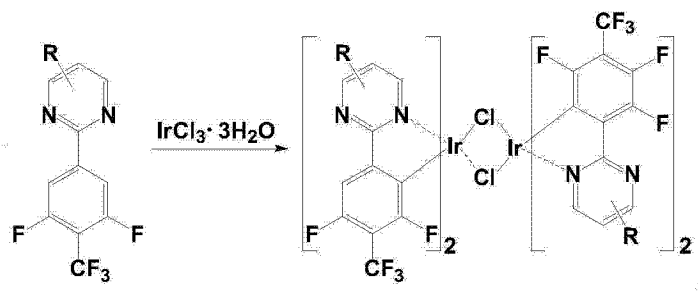
[0035] 所述 Suzuki 偶联反应采用的碱溶液可以是无机碱溶液或有机碱溶液, 无机碱溶液可以是碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐的水溶液。优选地, 所述碱溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸钾溶液或四丁基溴化铵水溶液, 所述碱溶液中碱溶质的摩尔用量为化合物 A 摩尔量的 1 ~ 3 倍。

[0036] 所述 Suzuki 偶联反应采用的有机溶剂为弱极性或极性非质子性有机溶剂或其混合溶剂, 例如可以是但不限于氯仿、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲苯或其类似化合物, 优选为四氢呋喃(THF); 有机溶剂的用量足量, 以使各反应物溶解并充分反应。优选地, 化合物 A 在反应体系中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L。

[0037] 优选地, 步骤(2)进一步包括如下步骤: Suzuki 偶联反应完毕后, 冷却反应液至室温, 采用二氯甲烷进行萃取, 收集有机相进行干燥, 过滤, 蒸出溶剂后, 再用乙酸乙酯和正己烷混合溶剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到环金属配体。优选地, 乙酸乙酯和正己烷混合溶剂中乙酸乙酯与正己烷的体积比为 1 ~ 5:1。优选地, 所述有机相采用无水硫酸镁进行干燥。

[0038] 步骤(3)中的聚合反应的反应式如下：

[0039]



[0040] 其中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0041] 优选地, 水合三氯化铱在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中的浓度为 $0.02 \sim 0.05 \text{ mol/L}$ 。

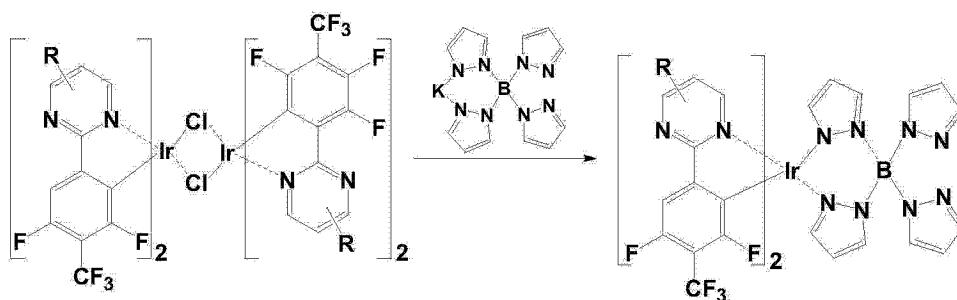
[0042] 混合溶剂中 2-乙氧基乙醇和水的体积比优选为 3:1。

[0043] 优选地, 步骤(3)进一步包括如下步骤: 步骤(3)进一步包括如下步骤: 聚合反应完毕后, 冷却反应液至室温, 蒸出溶剂后, 加入蒸馏水, 过滤, 所得沉淀依次采用蒸馏水、甲醇洗涤, 真空干燥后得到氯桥二聚物。

[0044] 所得到的氯桥二聚物无需经过进一步的提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0045] 步骤(4)中的配合反应的反应式如下:

[0046]



[0047] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0048] 步骤(4)将步骤(3)中所得到的氯桥二聚物溶于第二有机溶剂中, 再加入三氟乙酸银的甲醇溶液, 室温下搅拌反应 2~3 小时后, 离心分离除去沉淀, 将所得的澄清溶液蒸干溶剂, 得到残留物, 此过程为除氯过程, 由于氯离子的存在会严重影响配合反应的进行。

[0049] 优选地, 所述第二有机溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或三氯甲烷。优选地, 氯桥二聚物在第二有机溶剂和三氟乙酸银的甲醇溶液混合体系中的浓度为 $0.0067 \sim 0.0125 \text{ mol/L}$ 。

[0050] 再在惰性气体保护下, 将上述所得残留物与四(1-吡唑)硼化钾在第三有机溶剂中, 加热至回流反应 24 小时, 获得蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,

[0051] 优选地, 所述第三有机溶剂为乙腈。优选地, 所述氯桥二聚物在第三有机溶剂中的浓度为 $0.01 \sim 0.025 \text{ mol/L}$ 。

[0052] 优选地, 所述氯桥二聚物与所述三氟乙酸银的摩尔比为 $1:2 \sim 3$ 。

[0053] 优选地, 所述四(1-吡唑)硼化钾按与所述氯桥二聚物的摩尔比为 $2 \sim 3:1$ 加入。

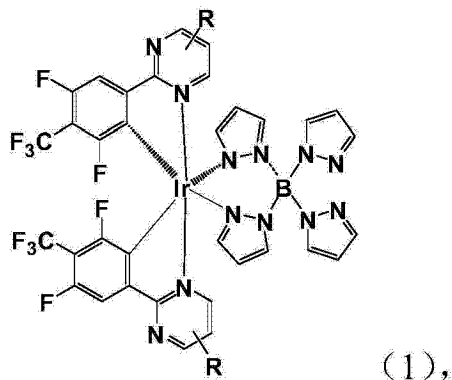
[0054] 优选地, 步骤(4)进一步包括如下步骤: 反应完毕后, 冷却反应液至室温, 过滤, 所得滤渣用二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 蒸除溶剂, 得到铱金属配合物粗产物, 再依次用甲醇、去离子水洗涤, 最后采用甲醇和二氯甲烷混合液进行重结晶提纯, 得到纯化后的铱金属配合

物。

[0055] 其中,甲醇和二氯甲烷混合溶剂中两者的比例可根据具体的不同铱金属配合物粗产物进行调整。

[0056] 第三方面,本发明提供了一种有机电致发光器件,包括阳极、功能层、发光层和阴极,所述发光层中掺杂了蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)咪唑为环金属配体主体结构,以四(1-吡唑)化硼为辅助配体,结构式如式(1)所示,

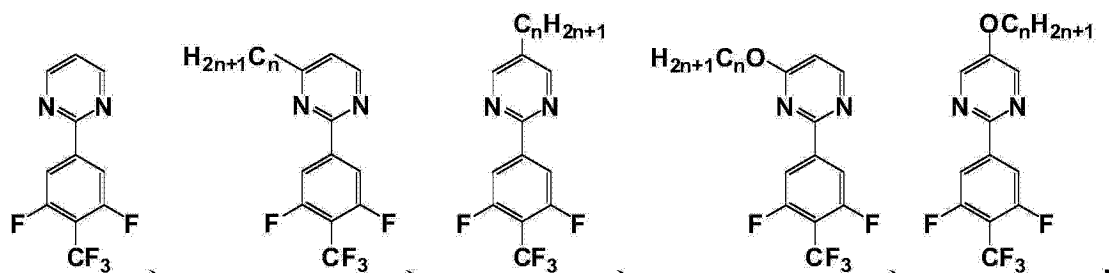
[0057]



[0058] 式中,R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0059] 所述环金属配体的结构式为:

[0060]



[0061] 其中, $n=1 \sim 20$ 。

[0062] 在上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物中,以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)咪唑为环金属配体主体结构,以四(1-吡唑)化硼为辅助配体。环金属配体上的咪唑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;咪唑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淬灭现象;此外,苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体四(1-吡唑)化硼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。

[0063] 在上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法中,采用较简单的合成路线,工艺易于控制,有利于器件的工业化生产,大大降低制造的成本,具有极为广阔的商业化发展前景。在上述有机电致发光器件中,上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物作为客体材料掺杂到有机电致发光器件发光层中的主体材料中,可防止三重态激子的淬灭现

象,并且两者具有较好的相容性,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。发光层中掺杂了上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物的有机电致发光器件能发射高纯度蓝光,并且具有较好的器件性能。

附图说明

[0064] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0065] 图1为本发明实施例的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式;

[0066] 图2为本发明实施例的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备流程示意图;

[0067] 图3为本发明实施例1中蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的发射光谱图;

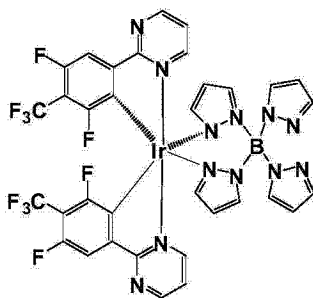
[0068] 图4为本发明实施例8中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0069] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0070] 实施例1:一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C^{2'})-(四(1-吡唑)化硼)合铱,如以下结构式所示:

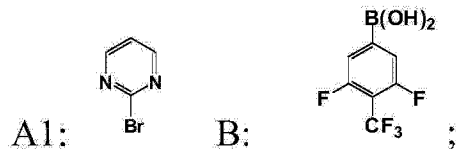
[0071]



[0072] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

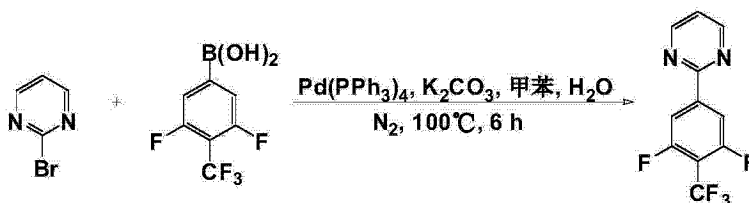
[0073] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物A1(2-溴嘧啶)和化合物B(3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸):

[0074]



[0075] (2) 环金属配体2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶的合成

[0076]



[0077] 氮气保护下, 1.59g (10mmol) 2-溴嘧啶、2.71g (12mmol) 3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和 0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)合铱溶于 40mL 甲苯中, 搅拌 10 分钟, 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 1/1 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 1.14g, 收率为 43.8%。

[0078] 结构鉴定:

[0079] 质谱 (MS m/z): 260.0 (M^+); 元素分析: $C_{11}H_5F_5N_2$;

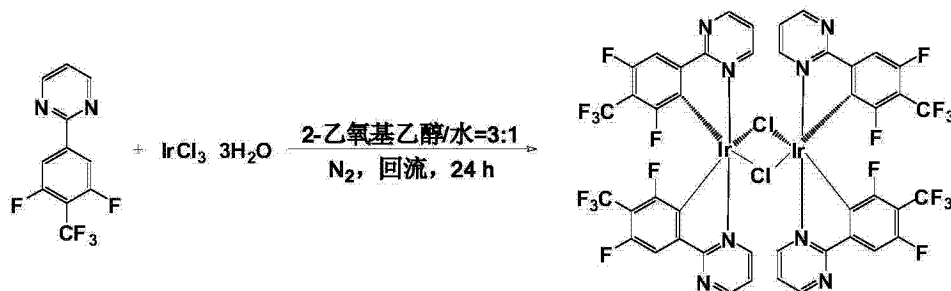
[0080] 理论值: C, 50.78; H, 1.94; F, 36.51; N, 10.77;

[0081] 实测值: C, 50.74; H, 1.99; F, 36.53; N, 10.74。

[0082] 以上数据证实上述反应得到的物质是 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶。

[0083] (3) 主配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

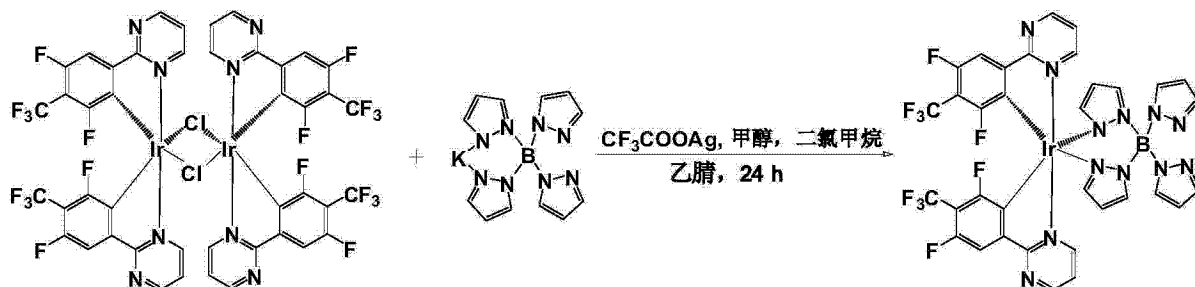
[0084]



[0085] 氮气保护下, 0.71g (2mmol) 三水合三氯化铱, 1.82g (7mmol) 2-(3',5'-二氟-4'-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, 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 0.74g, 收率为 49.6%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0086] (4) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N, C^{2'})(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0087]



[0088] 氮气保护下, 0.75g (0.5mmol) 主配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 25mL 二氯甲烷中, 随后在室温下滴加 25mL 含 0.24g (1.1mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后得澄清溶

液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.48g(1.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,加热至回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.20g,产率为 20.2%。

[0089] 结构鉴定:

[0090] 质谱 (MS m/z): 990.2 (M^+); 元素分析: $C_{34}H_{20}BF_{10}IrN_{12}$;

[0091] 理论值: C, 41.26; H, 2.04; B, 1.09; F, 19.20; Ir, 19.42; N, 16.98;

[0092] 实测值: C, 41.21; H, 2.14; B, 1.02; F, 19.25; Ir, 19.37; N, 17.01。

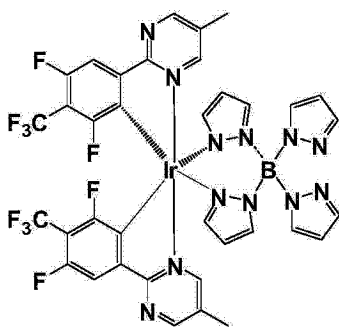
[0093] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)咪唑-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0094] 如图 3 所示,横轴为发光波长 (Wavelength, 单位 nm),纵轴为归一化后的光致发光强度 (Normalized PL Intensity a.u.), 终产物配合物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 468nm 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。

[0095] 此外, $10^{-5}mol/L$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),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内量子效率及电致发光效率。

[0096] 实施例 2:一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱,如以下结构式所示:

[0097]



[0098] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

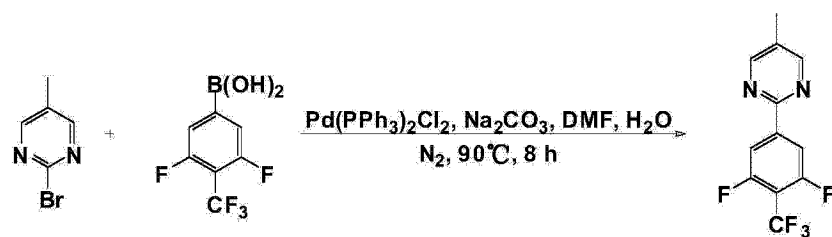
[0099] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A2 (2-溴-5-甲基咪唑) 和化合物 B:

[0100]



[0101] (2) 环金属配体 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑的合成

[0102]



[0103] 氮气保护下, 1.73g (10mmol) 2-溴-5-甲基嘧啶、2.48g (11mmol) 3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和 0.28g (0.4mmol) 二氯双(三苯基磷)合钯溶于 50mL DMF 中, 搅拌 10 分钟, 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 2:1 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 0.82g, 收率为 29.9%。

[0104] 结构鉴定:

[0105] 质谱 (MS m/z): 274.0 (M^+)

[0106] 元素分析: $C_{12}H_7F_5N_2$

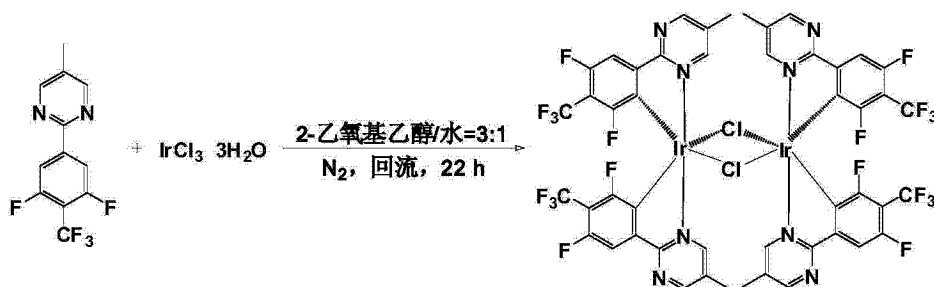
[0107] 理论值: C, 52.57; H, 2.57; F, 34.64; N, 10.22;

[0108] 实测值: C, 52.53; H, 2.63; F, 34.56; N, 10.28。

[0109] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0110] (3) 主配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

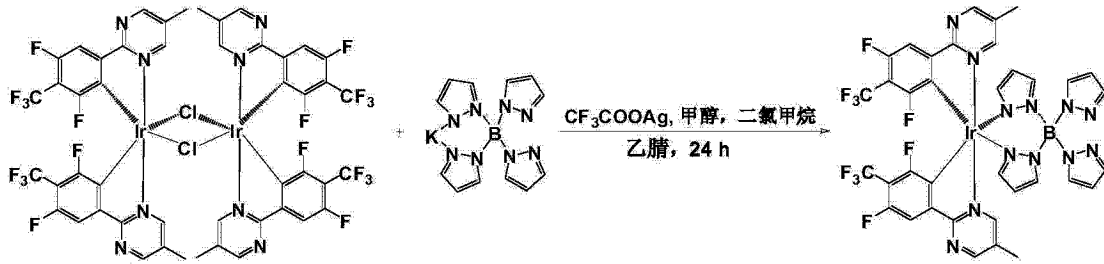
[0111]



[0112] 氮气保护下, 0.72g (2mmol) 三水合三氯化铱, 1.64g (6mmol) 2-(3', 5'-二氟-4'-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, 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 0.59g, 收率为 38.1%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0113] (4) 配合物双(2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N, C^{2'})(4-(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0114]



[0115] 氮气保护下,0.77g(0.5mmol) 主配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑的含铱二氯二聚体溶于 20mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加 20mL 含 0.22g(1mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.40g(1.25mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.14g,产率为 13.8%。

[0116] 结构鉴定:

[0117] 质谱 (MS m/z):1017.7 (M^+);元素分析:C₃₆H₂₄BF₁₀IrN₁₂;

[0118] 理论值:C,42.49;H,2.38;B,1.06;F,18.67;Ir,18.89;N,16.52;

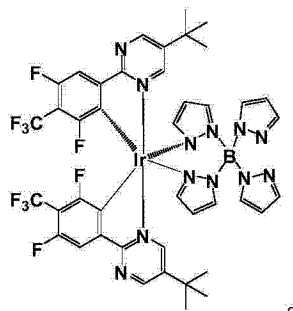
[0119] 实测值:C,42.43;H,2.45;B,1.00;F,18.72;Ir,18.85;N,16.55。

[0120] 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'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑-N,C^{2'})(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0121] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 465nm 处,同时在 488nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.08$,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。

[0122] 实施例 3:一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基咪唑-N,C^{2'})(四(1-吡唑)化硼)合铱,如以下结构式所示:

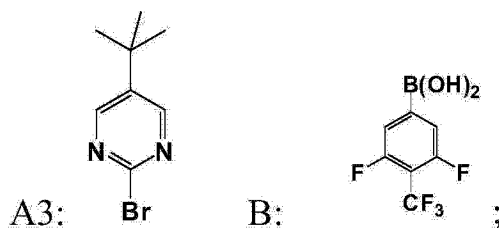
[0123]



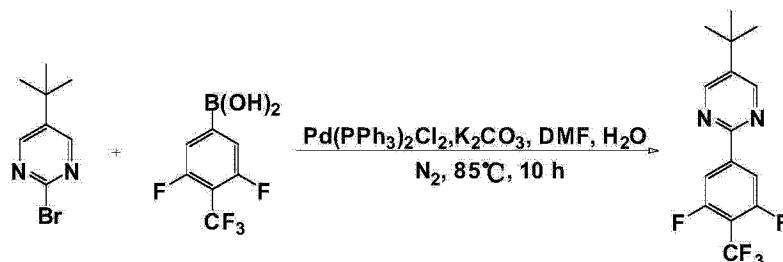
[0124] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

[0125] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A3 (2-溴-5-叔丁基咪唑) 和化合物 B:

[0126]



[0127] (2) 环金属配体 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成
[0128]



[0129] 氮气保护下, 2.15g(10mmol) 2-溴-5-叔丁基嘧啶、3.39g(15mmol) 3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和 0.21g(0.3mmol) 双氯二(三苯基磷)合钯溶于 35mL DMF 中, 搅拌 10 分钟, 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°C 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 3:1 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 0.47g, 收率为 14.9%。

[0130] 结构鉴定:

[0131] 质谱 (MS m/z): 316.1 (M^+)

[0132] 元素分析: $C_{15}H_{13}F_5N_2$

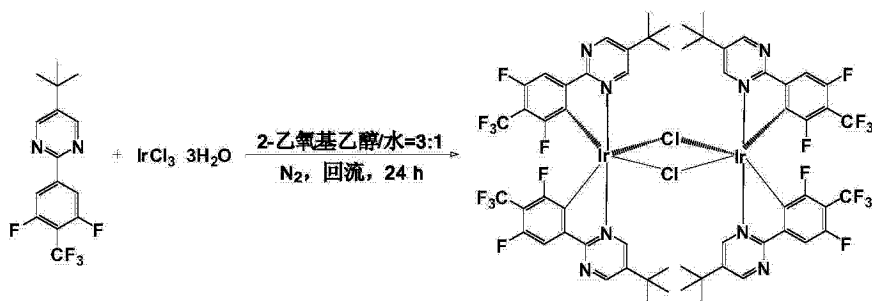
[0133] 理论值: C, 56.96; H, 4.14; F, 30.04; N, 8.86;

[0134] 实测值: C, 56.92; H, 4.20; F, 30.00; N, 8.88。

[0135] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0136] (3) 主配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0137]

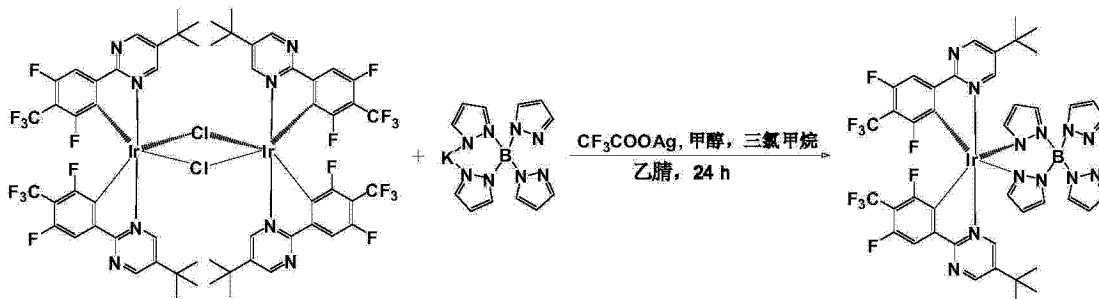


[0138] 氮气保护下, 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱和 0.70g(2.2mmol) 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶溶于 20mL 2-乙氧基乙醇/水 (体积比 3/1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。

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。

[0139] (4) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0140]



[0141] 氮气保护下,0.86g(0.5mmol) 主配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 30mL 三氯甲烷中,随后在室温下滴加 30mL 含 0.28g(1.25mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.32g(1mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 30mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.08g,产率为 7.3%。

[0142] 结构鉴定:

[0143] 质谱 (MS m/z): 1102.3(M⁺); 元素分析: C₄₂H₃₆BF₁₀IrN₁₂;

[0144] 理论值: C, 45.78; H, 3.29; B, 0.98; F, 17.24; Ir, 17.45; N, 15.25;

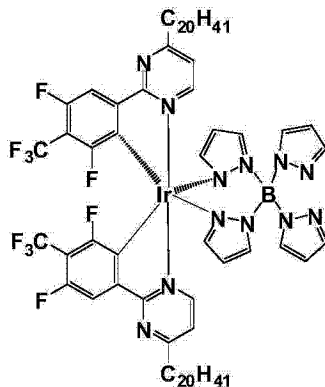
[0145] 实测值: C, 45.73; H, 3.37; B, 0.95; F, 17.23; Ir, 17.49; N, 15.23。

[0146] 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'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0147] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 中的发射光谱的最大发射峰在 471nm 处,同时在 494nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.40),测得终产物的 Φ_{PL}=0.12。

[0148] 实施例 4: 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱,如以下结构式所示:

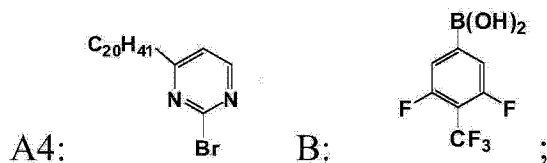
[0149]



[0150] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

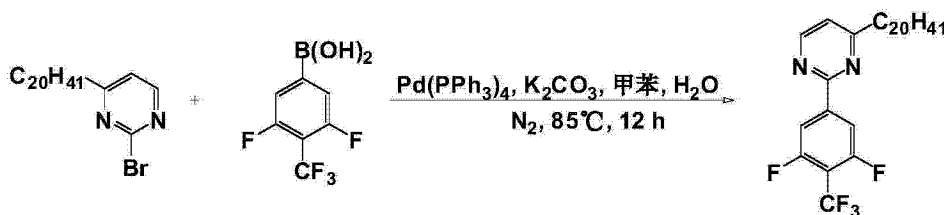
[0151] (1)分别提供如下结构式表示的化合物 A4 (2-溴-4-二十烷基嘧啶)和化合物 B:

[0152]



[0153] (2)环金属配体 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的合成

[0154]



[0155] 氮气保护下,2.20g(5mmol)2-溴-4-二十烷基嘧啶、1.36g(6mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.23g(0.2mmol)四(三苯基磷)合钯溶于35mL甲苯中,搅拌10分钟,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℃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4:1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0.54g,收率为20.0%。

[0156] 结构鉴定:

[0157] 质谱(MS m/z):540.4(M⁺)

[0158] 元素分析:C31H45F5N2

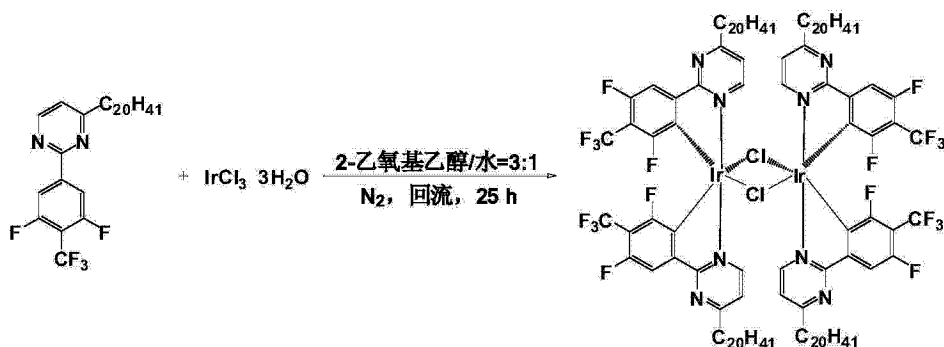
[0159] 理论值:C,68.86;H,8.39;F,17.57;N,5.18;

[0160] 实测值:C,68.83;H,8.45;F,17.51;N,5.21。

[0161] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶。

[0162] (3)主配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0163]

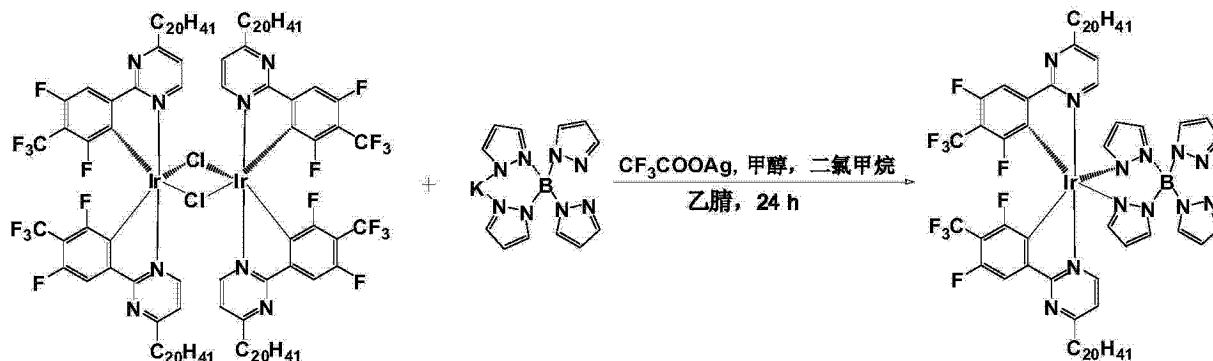


[0164] 氮气保护下,0.18g(0.5mmol)三水合三氯化铱,0.81g(1.5mmol)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶溶于25mL2-乙氧基乙醇/水(体积比3/1)混

合液中,在回流状态下搅拌反应 25h。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 0.10g,收率为 15.3%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0165] (4)配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0166]



[0167] 氮气保护下,0.52g(0.2mmol) 主配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 15mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加 15mL 含 0.13g(0.6mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.16g(0.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.02g,产率为 3.2%。

[0168] 结构鉴定:

[0169] 质谱 (MS m/z):1550.8(M⁺)

[0170] 元素分析:C74H100BF10IrN12

[0171] 理论值:C,57.32;H,6.50;B,0.70;F,12.25;Ir,12.40;N,10.84;

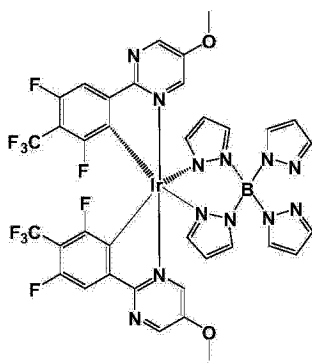
[0172] 实测值:C,57.37;H,6.44;B,0.73;F,12.21;Ir,12.37;N,10.90。

[0173] 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'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0174] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 中的发射光谱的最大发射峰在 491nm 处,同时在 514nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.40),测得终产物的 Φ_{PL}=0.02。

[0175] 实施例 5:一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(4',6'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱,如以下结构式所示:

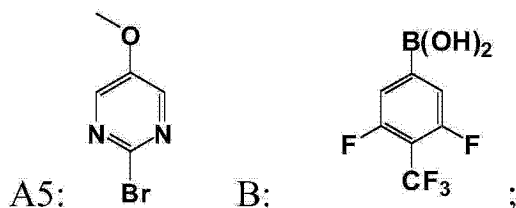
[0176]



[0177] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

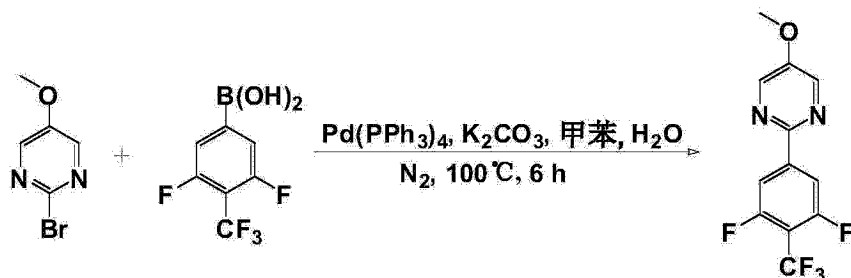
[0178] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A5 (2-溴-5-甲氧基咪唑) 和化合物 B:

[0179]



[0180] (2) 环金属配体 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑的合成

[0181]



[0182] 氮气保护下,1.89g(10mmol)2-溴-5-甲氧基咪唑、2.71g(12mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40mL甲苯中,搅拌10分钟,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2:1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1.10g,收率为37.9%。

[0183] 结构鉴定:

[0184] 质谱(MS m/z):290.0(M⁺)

[0185] 元素分析:C₁₂H₇F₅N₂O

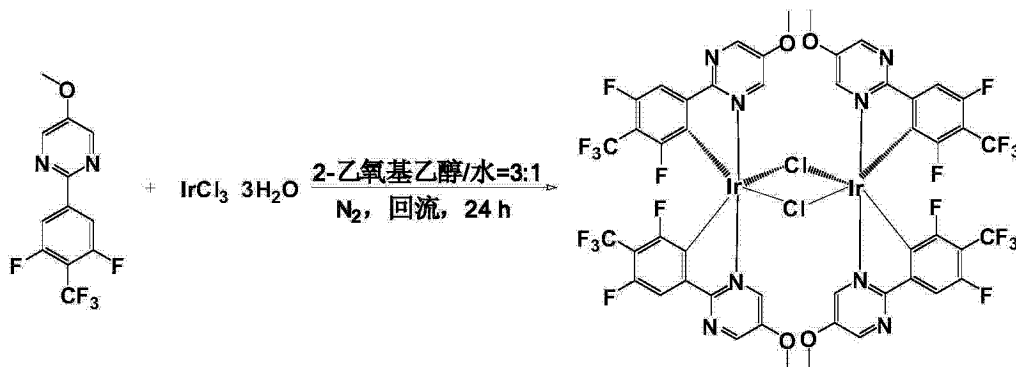
[0186] 理论值:C,49.67;H,2.43;F,32.73;N,9.65;O,5.51;

[0187] 实测值:C,49.61;H,2.52;F,32.65;N,9.73;O,5.49。

[0188] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑。

[0189] (3) 主配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑的含铱二氯二聚体的合成

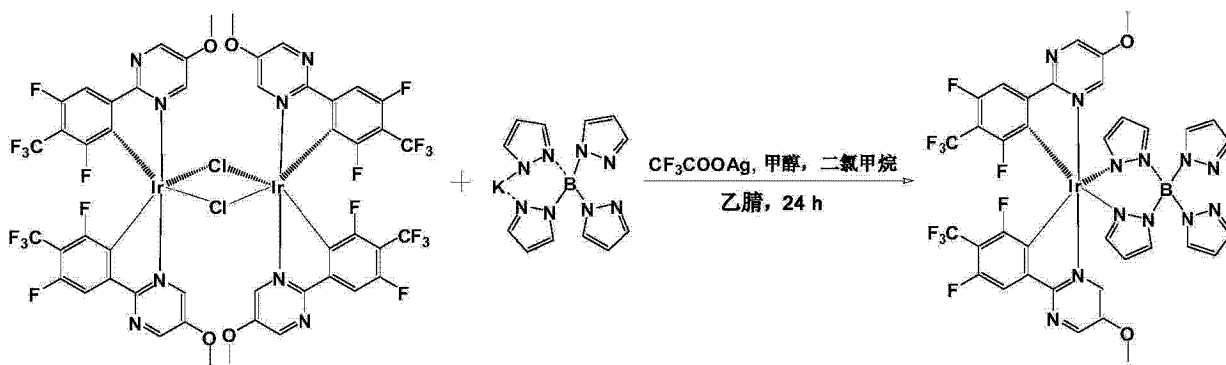
[0190]



[0191] 氮气保护下,0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱,1.74g(6mmol)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑溶于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0.64g,收率为39.7%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0192] (4) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0193]



[0194] 氮气保护下,0.81g(0.5mmol) 主配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑的含铱二氯二聚体溶于20mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加20mL 含0.24g(1.1mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应3h。离心机分离除去AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与0.48g(1.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于20mL 乙腈中,回流反应24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物0.12g,产率为11.4%。

[0195] 结构鉴定:

[0196] 质谱(MS m/z):1050.2(M⁺)[0197] 元素分析:C₃₆H₂₄BF₁₀IrN₁₂O₂

[0198] 理论值:C, 41.19;H, 2.30;B, 1.03;F, 18.10;Ir, 18.31;N, 16.01;O, 3.05;

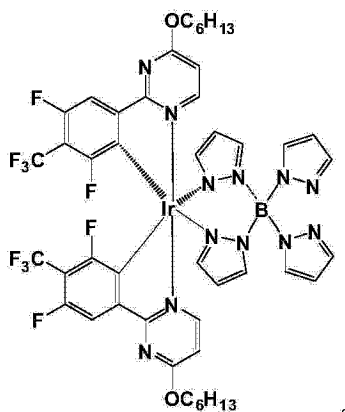
[0199] 实测值:C, 41.13;H, 2.37;B, 1.01;F, 18.15;Ir, 18.33;N, 15.95;O, 3.06。

[0200] 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'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基咪唑-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0201] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 中的发射光谱的最大发射峰在 463nm 处, 同时在 487nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.07$ 。

[0202] 实施例 6: 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼) 合铱, 如以下结构式所示:

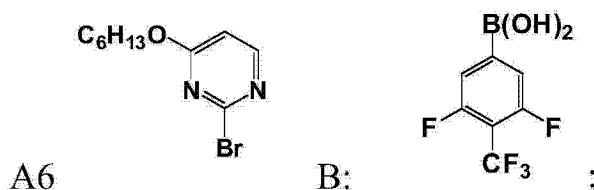
[0203]



[0204] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:

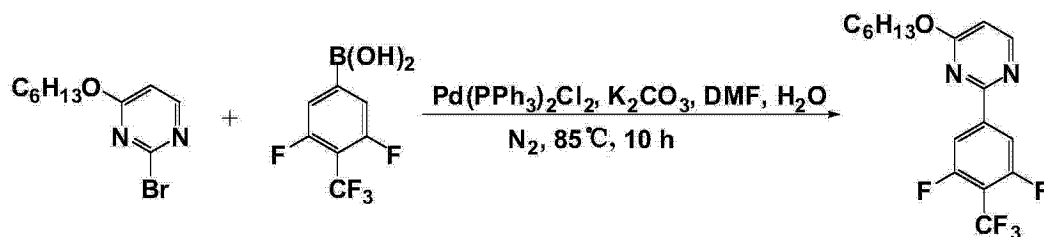
[0205] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A6 (2-溴-4-己氧基嘧啶) 和化合物 B:

[0206]



[0207] (2) 环金属配体 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的合成

[0208]



[0209] 氮气保护下, 2.59g (10mmol) 2-溴-4-己氧基嘧啶、3.39g (15mmol) 3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和 0.21g (0.3mmol) 双氯二(三苯基磷)合钯溶于 40mL DMF 中, 搅拌 10 分钟, 随后往反应体系中滴加 20mL 含 1.38g (10mmol) 碳酸钾的水溶液。加热至 85°C 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 4:1 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 0.79g, 收率为 21.9%。

[0210] 结构鉴定:

[0211] 质谱 (MS m/z): 360.1 (M^+)

[0212] 元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}$

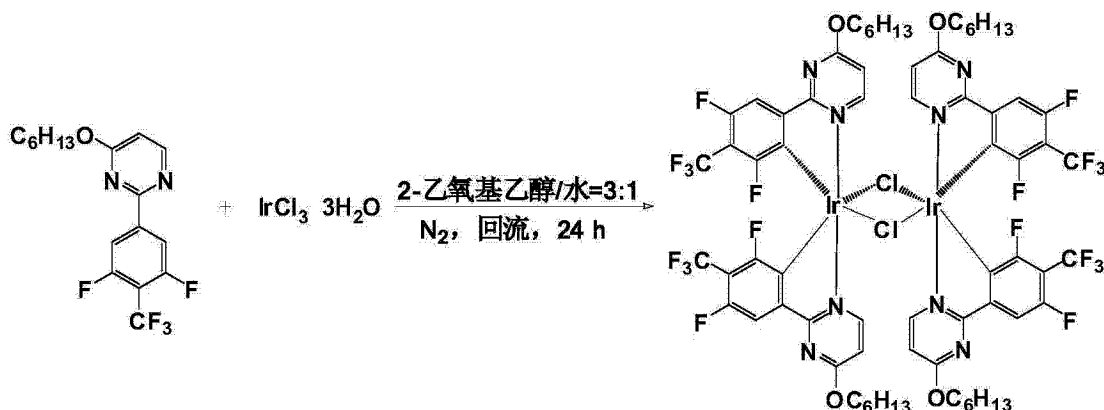
[0213] 理论值 :C, 56.67;H, 4.76;F, 26.36;N, 7.77;O, 4.44 ;

[0214] 实测值 :C, 56.63;H, 4.83;F, 26.31;N, 7.84;O, 4.39。

[0215] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶。

[0216] (3) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

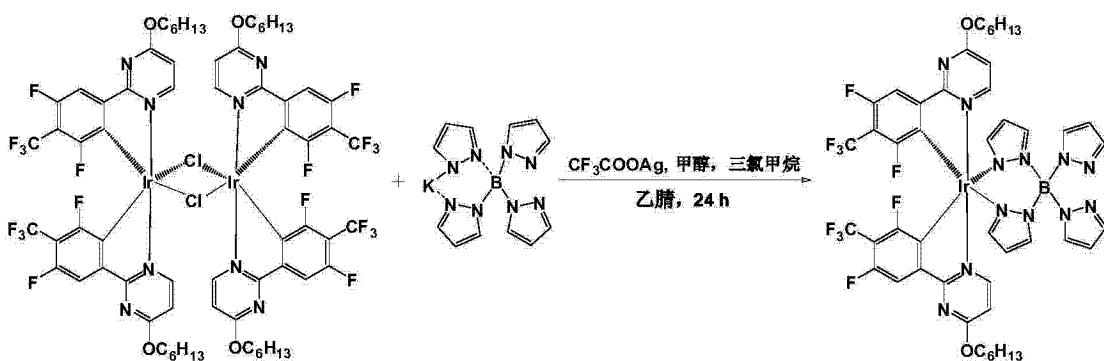
[0217]



[0218] 氮气保护下, 0.36g (1mmol) 三水合三氯化铱和 0.79g (2.2mmol) 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶溶于 20mL 2-乙氧基乙醇 / 水 (体积比 3/1) 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 0.31g, 收率为 32.8%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0219] (4) 配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0220]



[0221] 氮气保护下, 0.95g (0.5mmol) 主配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 25mL 三氯甲烷中, 随后在室温下滴加 25mL 含 0.28g (1.25mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后的澄清溶液, 旋转蒸除溶剂。氮气保护下, 残留物与 0.40g (1.25mmol) 四 (1-吡唑) 硼化钾溶于 25mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.08g, 产率为 6.7%。

[0222] 结构鉴定：

[0223] 质谱 (MS m/z) :1190. 3(M^+)

[0224] 元素分析 :C₄₆H₄₄BF₁₀IrN₁₂O₂

[0225] 理论值 :C, 46. 43;H, 3. 73;B, 0. 91;F, 15. 97;Ir, 16. 15;N, 14. 13;O, 2. 69 ;

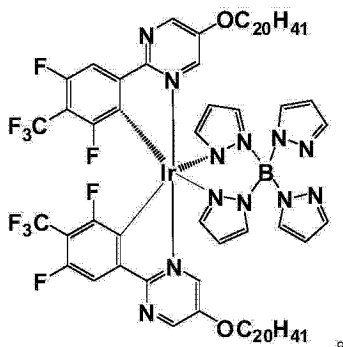
[0226] 实测值 :C, 46. 47;H, 3. 65;B, 0. 95;F, 15. 93;Ir, 16. 19;N, 14. 10;O, 2. 71。

[0227] 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'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0228] 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 477nm 处, 同时在 501nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.02$ 。

[0229] 实施例 7: 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双(2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱, 如以下结构式所示:

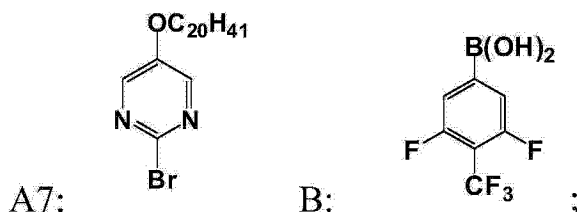
[0230]



[0231] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:

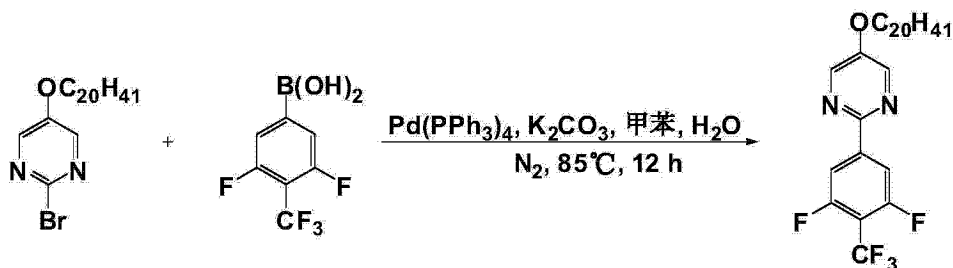
[0232] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A7 (2-溴-5-二十烷基嘧啶) 和化合物 B:

[0233]



[0234] (2) 环金属配体 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的合成

[0235]



[0236] 氮气保护下, 2.28g (5mmol) 2-溴-5-二十烷基嘧啶、1.36g (6mmol) 3,5-二

氟-4-三氟甲基苯硼酸和 0.23g (0.2mmol) 四(三苯基磷)合铱溶于 35mL 甲苯中, 搅拌 10 分钟, 随后往反应体系中滴加 15mL 含 1.38g (10mmol) 碳酸钠的水溶液。加热至 85°C 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 5:1 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 0.50g, 收率为 18.0%。

[0237] 结构鉴定:

[0238] 质谱 (MS m/z): 556.4 (M^+)

[0239] 元素分析: $C_{31}H_{45}F_5N_2O$

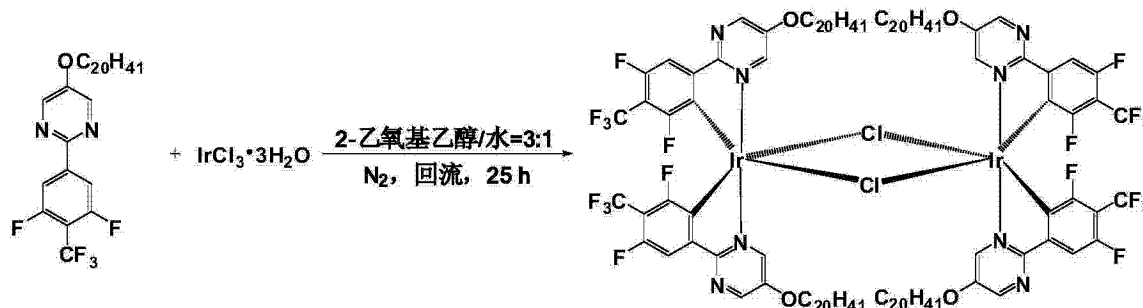
[0240] 理论值: C, 66.88; H, 8.15; F, 17.06; N, 5.03; O, 2.87;

[0241] 实测值: C, 66.83; H, 8.24; F, 17.04; N, 5.06; O, 2.83。

[0242] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶。

[0243] (3) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

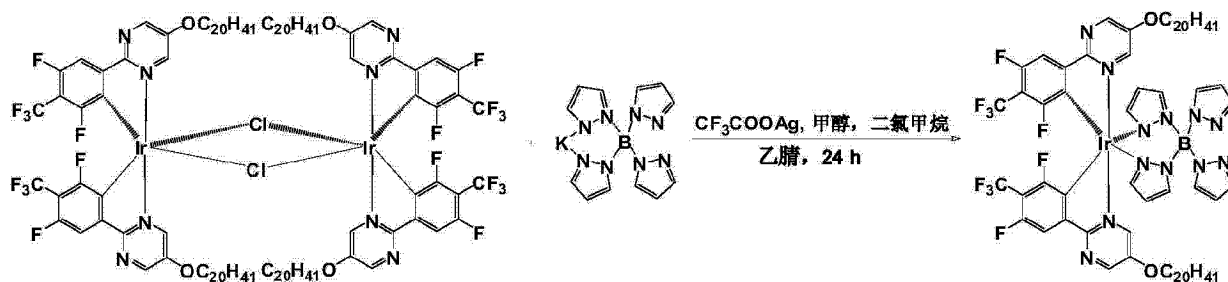
[0244]



[0245] 氮气保护下, 0.18g (0.5mmol) 三水合三氯化铱, 0.84g (1.5mmol) 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶溶于 25mL 2-乙氧基乙醇/水 (3/1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 25h。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 0.10g, 收率为 14.9%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0246] (4) 配合物双(2-(2', 6'-二氟吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{3'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0247]



[0248] 氮气保护下, 0.54g (0.2mmol) 主配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 15mL 二氯甲烷中, 随后在室温下滴加 15mL 含 0.13g (0.6mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl

沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.14g(0.44mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.01g,产率为 1.6%。

[0249] 结构鉴定:

[0250] 质谱 (MS m/z): 1582.8 (M^+)

[0251] 元素分析: C₇₄H₁₀₀BF₁₀IrN₁₂O₂

[0252] 理论值: C, 56.16; H, 6.37; B, 0.68; F, 12.00; Ir, 12.15; N, 10.62; O, 2.02;

[0253] 实测值: C, 56.11; H, 6.44; B, 0.63; F, 12.06; Ir, 12.11; N, 10.67; O, 1.98。

[0254] 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'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0255] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 498nm 处,同时在 522nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.05$ 。

[0256] 实施例 8:

[0257] 以实施例 1 制得的配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)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:

[0258] 该器件依次为 ITO(100nm)/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:12wt%Ir 配合物(50nm)/TmPyPB(20nm)/LiF(1nm)/Al(120nm),即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 10~20 Ω /口的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,然后在阳极 301 上旋涂一层厚度为 40nm 的 PEDOT:PSS(聚 3,4-乙撑二氧噻吩/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°C 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 1 制备的双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)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°C 退火处理 60min;最后在 5×10^{-8} Torr 真空中蒸镀一层厚度为 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。

[0259] 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 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。器件的电致发光光谱的最大发光波长位于 472nm 处,同时在 499nm 处有一肩峰,最大外量子效率为 4.4%,最大流明效率为 3.5lm/W。

[0260] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

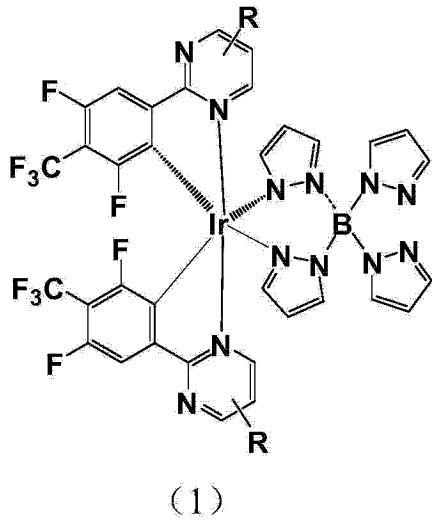


图 1

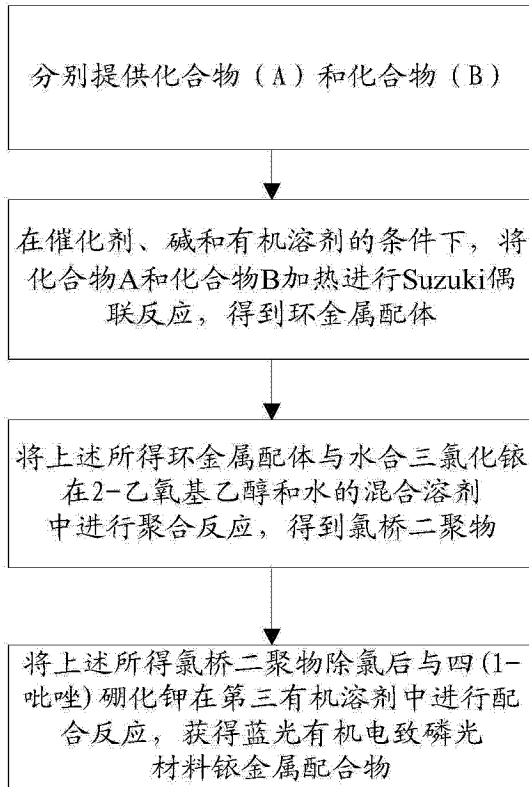


图 2

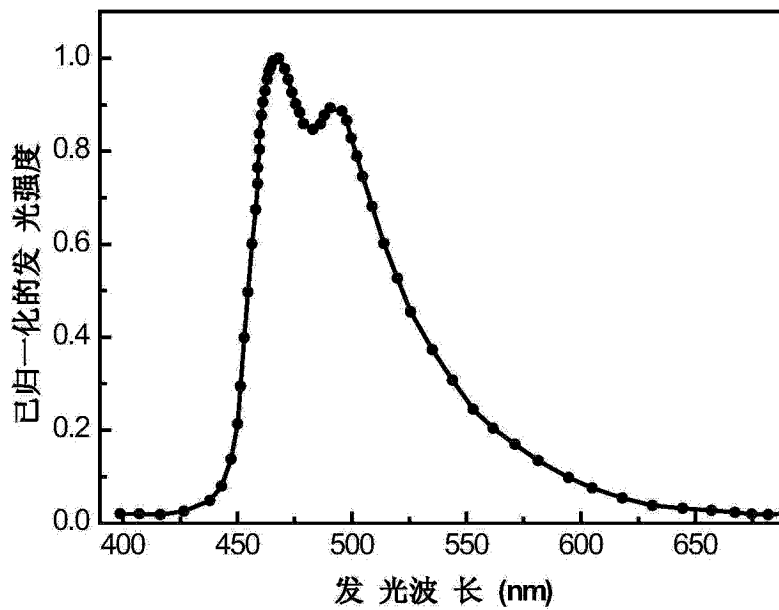


图 3

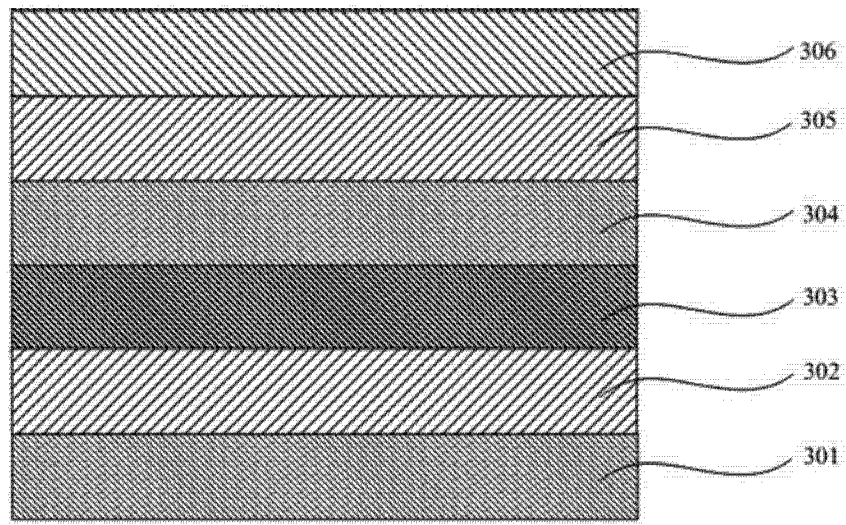
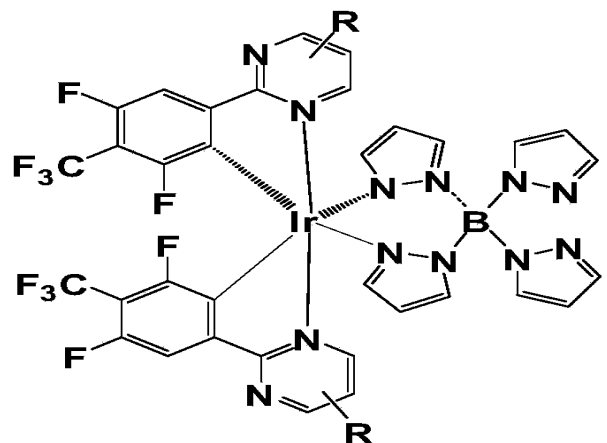


图 4

专利名称(译)	一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104419414A	公开(公告)日	2015-03-18
申请号	CN201310395565.X	申请日	2013-09-03
[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 黄辉		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 黄辉		
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)

本发明提供了一种结构式如式(1)所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其中,R为氢原子、C1~C20的烷基或C1~C20的烷氧基。该铱金属配合物包括环金属配体和辅助配体四(1-吡唑)化硼,先通过Suzuki偶联反应制得环金属配体,然后将环金属配体与水合三氯化铱在2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中进行聚合反应,得到氯桥二聚物,再将所得氯桥二聚物与四(1-吡唑)硼化钾进行配合反应,获得结构式如式(1)所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。



(1)