



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419410 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310394927. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 03

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 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

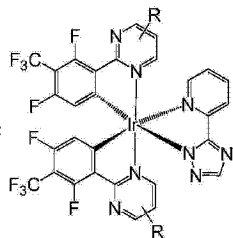
权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(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应用

(57) 摘要

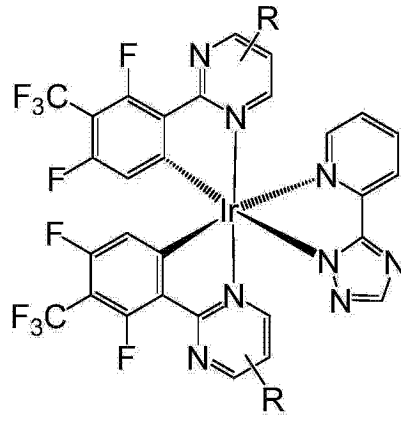
本发明属于光电材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其结构式如下所示:



式中, R 为氢原子、

C₁~C₂₀的烷基或 C₁~C₂₀的烷氧基。该蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物可获得发光效率较高的蓝光发光波长;该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

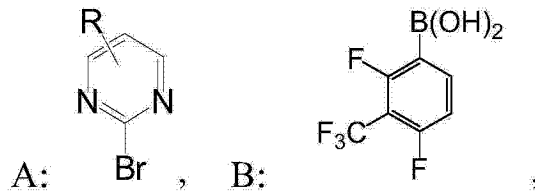
1. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其特征在于,具有如下结构式:



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。

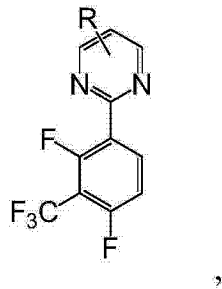
2. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



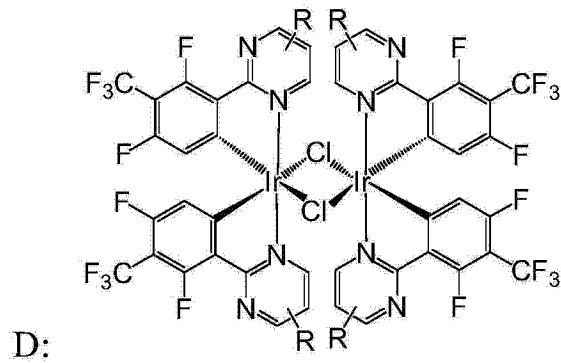
式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1.1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有铱催化剂和碱的第一有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 85 ~ 100℃ 下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如下所示:

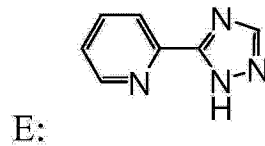


式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基;

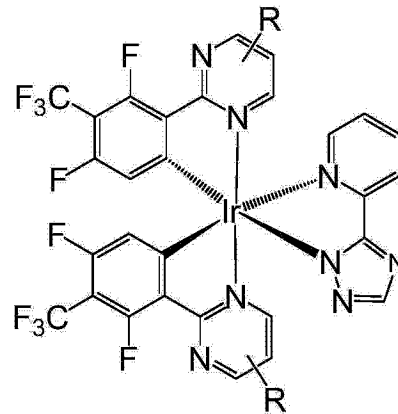
S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2.2:1 ~ 3.5:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至回流反应 22 ~ 25 小时后,冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物,依次乙醇、正己烷洗涤,真空干燥后得到化合物 D,其结构式如下所示:



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;
S40、提供如下结构式表示的化合物 E:



惰性气体保护下,将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2.2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有碳酸钠或碳酸钾的第二有机溶剂中,得到混合溶液,所述混合溶液在 100 ~ 135°C 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15 小时后,分离纯化,得到蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其结构式如下所示:



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。

3. 如权利要求 2 所述的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,所述 S20 中,所述化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L;所述第一有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺或甲苯。

4. 如权利要求 2 所述的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,所述 S20 中,所述铱催化剂为二氯二(三苯基膦)化铱或四(三苯基膦)合铱,所述铱催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 0.03 ~ 0.05 倍;所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液,所述碱的摩尔用量为化合物 A 的 1 ~ 3 倍。

5. 如权利要求 2 所述的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,所述 S20 中,所述分离纯化步骤包括:待反应液冷却至室温后,采用二氯甲烷萃取,然后用水洗涤至中性,再经无水硫酸镁干燥后,过滤得到滤液,所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物再用体积比为 1:4 ~ 2:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶

柱色谱分离,得到所述化合物 C。

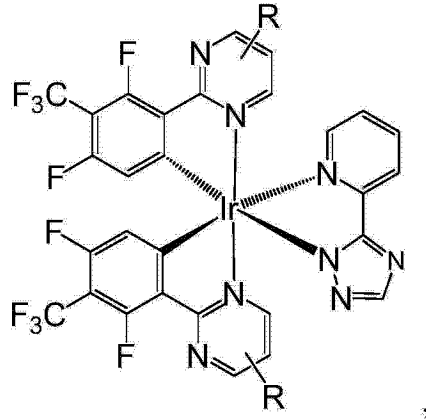
6. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述 S30 中,化合物 C 在反应液中的浓度为 0.06 ~ 0.12mol/L。

7. 如权利要求 2 所述的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,所述 S40 中,所述第二有机溶剂为 2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇。

8. 如权利要求 2 所述的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,所述 S40 中,所述化合物 D 在混合溶液中的浓度为 0.01 ~ 0.02mol/L,所述碳酸钠或碳酸钾的摩尔用量为所述化合物 D 的 5 ~ 6 倍。

9. 如权利要求 2 所述的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,所述 S40 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,加入适量蒸馏水,有固体析出;过滤收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤后,再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶,得到所述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物。

10. 一种有机电致发光器件,包括发光层,其特征在于,所述发光层中掺杂有如权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其结构式如下所示:



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。

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应用

技术领域

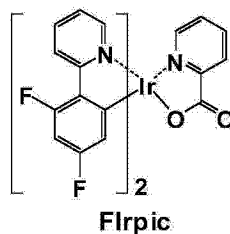
[0001] 本发明涉及光电材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和应用。

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。由于受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。铱、钕、铂等的配合物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。

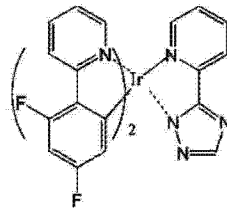
[0003] Holmes R J, Forrest S R 等人公开的双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2'] (2-吡啶甲酰)合铱(FIrplic, 其结构式如下所示)(App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424)是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料,但 FIrplic 所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,用 FIrplic 制作的 OLED 器件的 CIE 在(0.13~0.17, 0.29~0.39)间变化,这与标准蓝光的 CIE(0.137, 0.084)存在很大差距。

[0004]



[0005] 2006年,华南理工大学的曹镛教授课题组在 APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 051116(2006) 文章中公开了以 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑为辅助配体的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2'] [3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑]合铱(Ir(PPF)₂(PZ))。在丙酮溶液中,Ir(PPF)₂(PZ)的最大发光波长位于462nm,这相对于FIrplic的二氯甲烷溶液的最大发光波长(471nm)得到了蓝移,蓝光色纯度得到提高。高场强辅助配体3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑的引入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首选辅助配体之一。

[0006]

Ir(PPF)₂(PZ)

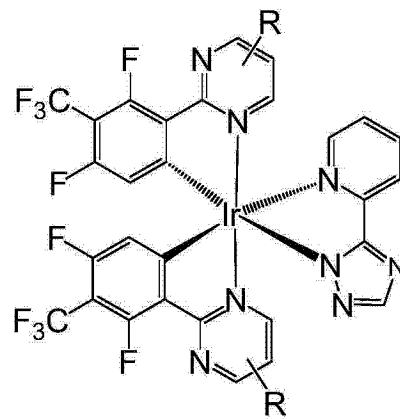
[0007] 人们对有机电致磷光材料铱金属配合物的研究一直在深入,但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此,研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,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磷光材料铱金属配合物的制备方法以及其在有机电致发光器件中的应用。

[0009] 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,具有如下结构式:

[0010]



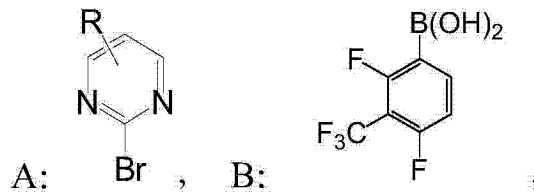
[0011] 式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基。

[0012] 该材料是一类含铱配合物材料,是一种以 2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶为环金属配体,以 3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑为辅助配体合成的一种蓝光有机电致磷光材料铱金属异配型配合物。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。将不同长度的直链或直链式的烷基或烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上,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。同时,苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体 3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三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。

[0013] 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,包括如下步骤:

[0014] S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B：

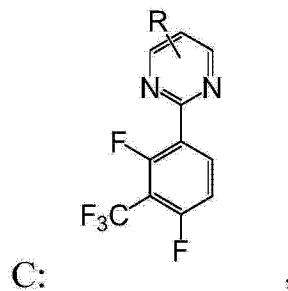
[0015]



[0016] 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；

[0017] S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1.1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的第一有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 85 ~ 100℃ 下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如下所示：

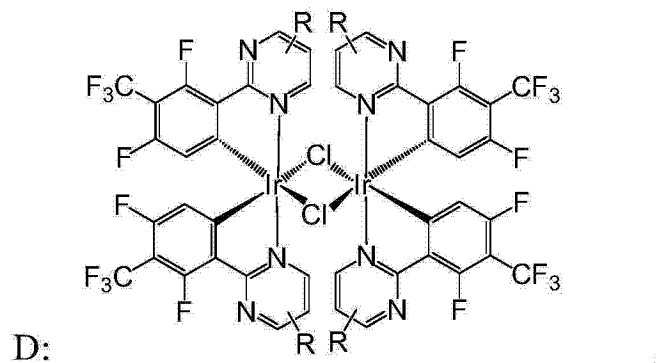
[0018]



[0019] 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；

[0020] S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2.2:1 ~ 3.5:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至回流反应 22 ~ 25 小时后,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,真空干燥后得到化合物 D,其结构式如下所示：

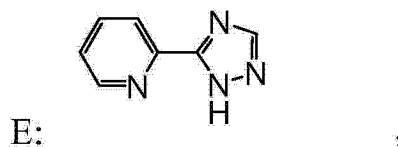
[0021]



[0022] 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；

[0023] S40、提供如下结构式表示的化合物 E：

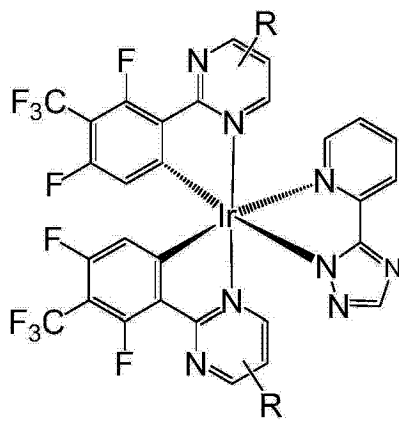
[0024]



[0025] 惰性气体保护下,将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2.2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有

碳酸钠或碳酸钾的第二有机溶剂中,得到混合溶液,所述混合溶液在 100 ~ 135°C 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15 小时后,分离纯化,得到蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,其结构式如下所示:

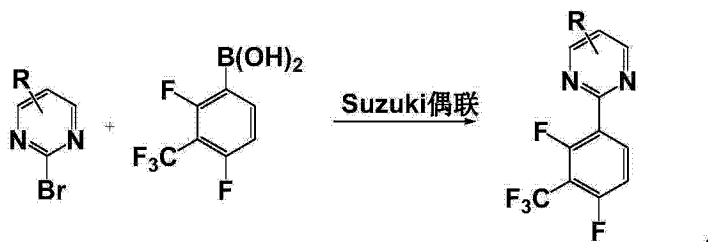
[0026]



[0027] 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。

[0028] 步骤 S20 的反应式为:

[0029]



[0030] 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。

[0031] 优选地,步骤 S20 中钯催化剂为二氯二(三苯基膦)化钯($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)或四(三苯基膦)合钯($Pd(PPh_3)_4$)。

[0032] 优选地,碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液。

[0033] 优选地,第一有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯。

[0034] 优选地,第一有机溶剂和碳酸钾水溶液的体积比为 2:1 ~ 2.5:1。

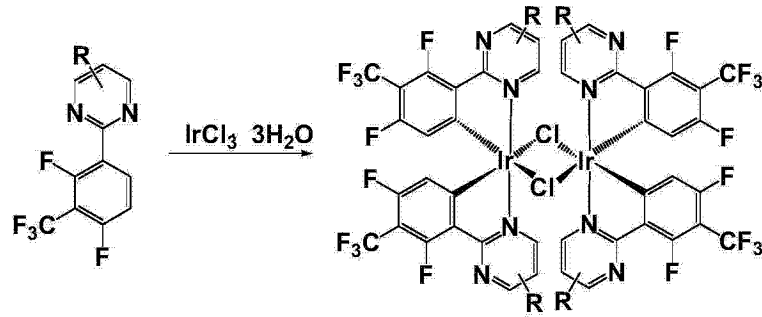
[0035] 优选地,第一有机溶剂和碳酸钠水溶液的体积比为 2:1 ~ 2.5:1。

[0036] 优选地,化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L,钯催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 0.03 ~ 0.05 倍,碱的摩尔用量为化合物 A 的 1 ~ 3 倍。

[0037] 优选地,步骤 S20 中的分离纯化步骤包括:待反应液冷却至室温后,采用二氯甲烷萃取,然后用水洗涤至中性,再经无水硫酸镁干燥后,过滤得到滤液,所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物再用体积比为 1:4 ~ 2:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得到化合物 C。

[0038] 步骤 S30 的反应式为:

[0039]

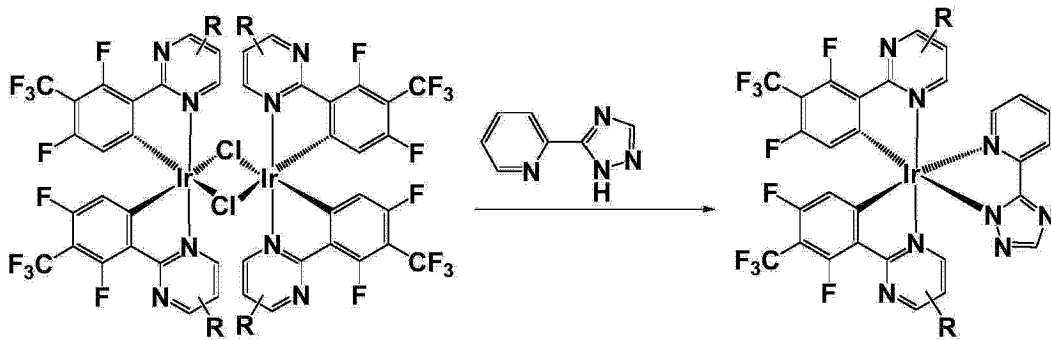


[0040] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氧基。

[0041] 优选地, 化合物 C 在反应混合溶剂中的浓度为 0.06 ~ 0.12 mol/L。

[0042] 步骤 S40 的反应式为 :

[0043]



[0044] 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。

[0045] 优选地, 第二有机溶剂为 2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇。

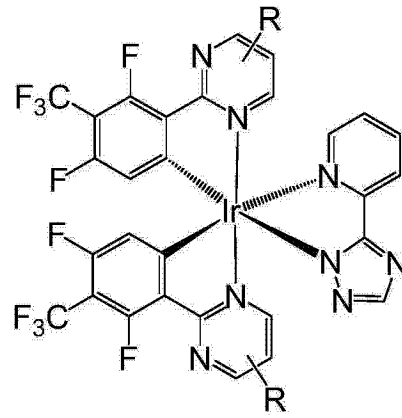
[0046] 优选地, 化合物 D 在混合溶液中的浓度为 0.01 ~ 0.02 mol/L, 碳酸钠或碳酸钾的摩尔用量为化合物 D 的 5 ~ 6 倍。

[0047] 优选地, 步骤 S40 中的分离纯化步骤包括: 待反应停止冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 有固体析出; 过滤收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次后, 再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶, 得到蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物。

[0048] 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简单易行, 方便操作。

[0049] 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, 所述发光层中掺杂有如本发明第一方面提供的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物, 其结构式如下所示:

[0050]



[0051] 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。

[0052] 本发明提供的有机电致发光器件具有良好的蓝光发光性能及稳定性。

[0053] 本发明提供的一种蓝光有机电致磷光材料铈金属配合物及其制备方法和应用, 其具有的有益效果为:

[0054] (1) 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料铈金属配合物包括环金属配体主体结构 2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基) 嘧啶和辅助配体 3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑。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。将不同长度的直链或直链式的烷基或烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上, 产生一定的空间位阻效应, 减少材料分子间的相互作用力, 减少三重态激子的自淬灭现象, 获得发光效率较高的蓝光发光波长;

[0055] (2) 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料铈金属配合物, 由于嘧啶环上不同长度烷基或烷氧基链的引入, 提高了材料在有机溶剂中的溶解性能, 异配型配合物可降低蒸镀温度, 能增加材料的成膜性能, 从而改善材料的加工性能并提高器件的稳定性;

[0056] (3) 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料铈金属配合物合成反应条件温和, 工艺简单, 易于制备;

[0057] (4) 本发明提供的有机电致发光器件具有较好的蓝光发光效率和较高的稳定性。

附图说明

[0058] 图 1 是本发明实施例 1 提供的蓝光有机电致磷光材料铈金属配合物的发射光谱图;

[0059] 图 2 是本发明实施例 8 提供的有机电致发光器件的结构示意图。

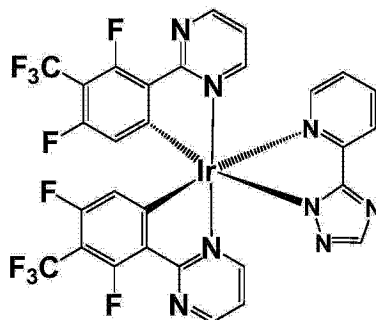
具体实施方式

[0060] 下面将结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0061] 实施例 1

[0062] 本实施例提供了一种双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铈配合物, 其化学结构式如 P1 所示:

[0063]

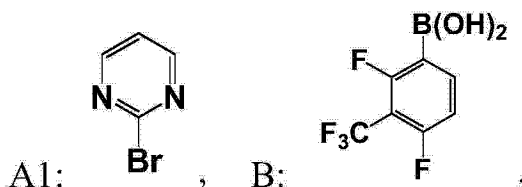


P1:

[0064] 上述 P1 的制备步骤如下:

[0065] S10、提供如下结构式表示的化合物 A1 (2-溴嘧啶)和化合物 B (2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

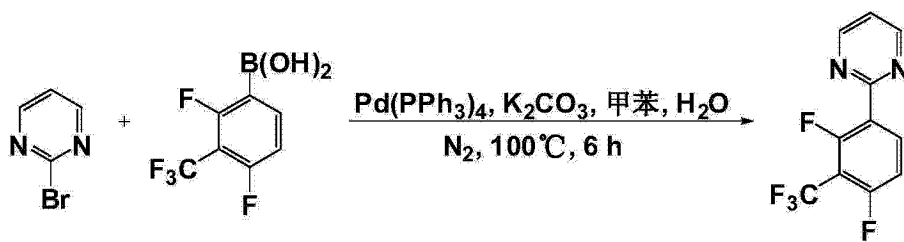
[0066]



[0067] S20、化合物 C1 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶)的合成

[0068] 氮气保护下,将 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)合铯溶于 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,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:4 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 1.04g 化合物 C1,收率为 40.0%,反应式如下:

[0069]



[0070] 化合物 C1 的结构鉴定结果如下:

[0071] 质谱 (MS m/z):260.0(M⁺)[0072] 元素分析:C₁₁H₅F₅N₂

[0073] 理论值:C, 50.78;H, 1.94;F, 36.51;N, 10.77;

[0074] 实测值:C, 50.73;H, 1.97;F, 36.56;N, 10.74。

[0075] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C1 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶;

[0076] S30、化合物 D1 (配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铯二氯二

聚体)的合成

[0077] 氮气保护下,将 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)咪唑溶于 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 0.92g 的化合物 D1,收率为 61.7%,反应式如下:

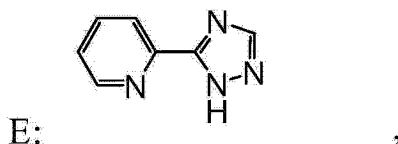
[0078]



[0079] S40、P1 (双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)咪唑-N,C^{2'}))(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物)的合成

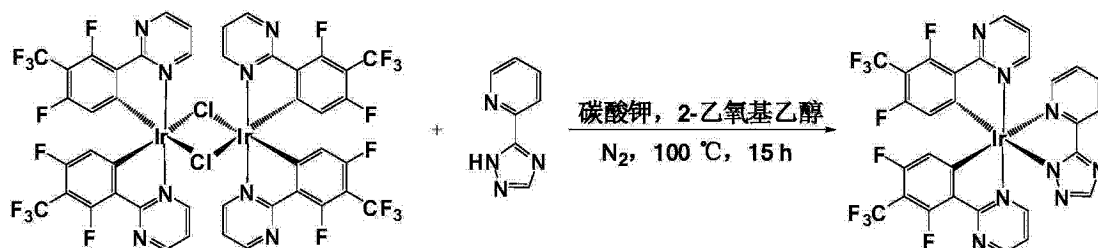
[0080] 提供如下结构式表示的化合物 E (4-(吡啶-2'-基)-1,2,3-三唑):

[0081]



[0082] 氮气保护下,将 0.75g(0.5mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)咪唑的含铱二氯二聚体,0.22g(1.5mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 0.41g(3mmol) 碳酸钾溶于 25mL 2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 100℃ 反应 15h。自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.55g 纯化的 P1,收率为 64.3%,反应式如下:

[0083]



[0084] 化合物 P1 的结构鉴定结果如下:

[0085] 质谱 (MS m/z): 856.1 (M⁺)

[0086] 元素分析: C₂₉H₁₃F₁₀IrN₈

[0087] 理论值: C, 40.71; H, 1.53; F, 22.20; Ir, 22.46; N, 13.10;

[0088] 实测值: C, 40.65; H, 1.60; F, 22.15; Ir, 22.52; N, 13.08。

[0089] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P1 即为双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基

苯基) 嘧啶 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物。

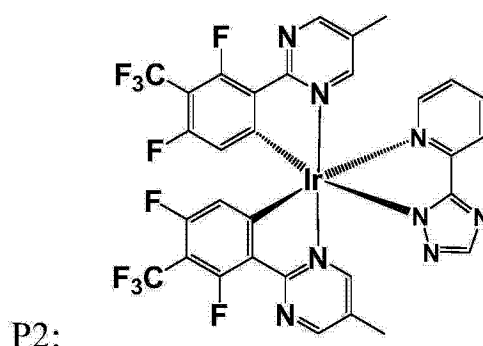
[0090] 如图 1 所示, 横轴为波长(Wavelength, 单位 nm), 纵轴为已归一化的光致发光强度, 298K 温度下, P1 ($\sim 10^{-5}$ M) 在 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 462nm 处, 同时在 486nm 处有一肩峰, 这显示本实施例提供的 P1 可作为电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0091] 此外, 产物 P1 ($\sim 10^{-5}$ M) 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$), 测得 P1 的 $\Phi_{\text{PL}}=0.17$, 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。

[0092] 实施例 2

[0093] 本实施例提供了一种双(2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物, 其化学结构式如 P2 所示:

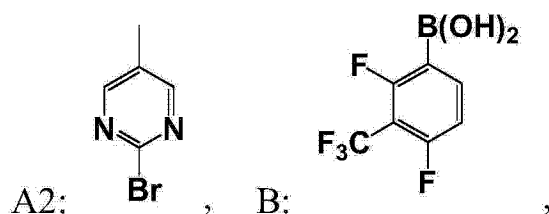
[0094]



[0095] 上述 P2 的制备步骤如下:

[0096] S10、提供如下结构式表示的化合物 A2 (2-溴-5-甲基嘧啶) 和化合物 B (2, 4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

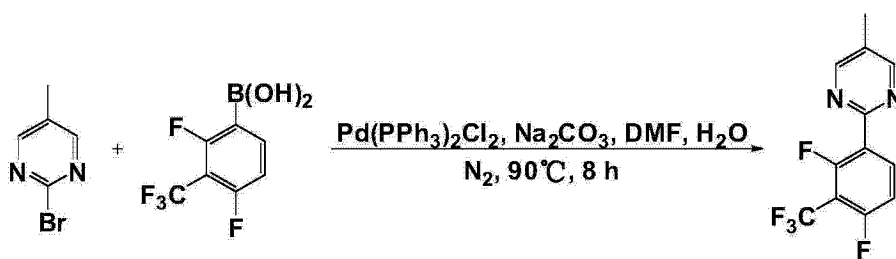
[0097]



[0098] S20、化合物 C2 (2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶) 的合成

[0099] 氮气保护下, 将 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)合铱溶于 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°C 温度状态下搅拌反应 8h。待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:3 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 1.04g 化合物 C2, 收率为 37.9%, 反应式如下:

[0100]



[0101] 化合物 C2 的结构鉴定结果如下：

[0102] 质谱 (MS m/z) :274.0 (M^+)

[0103] 元素分析 :C12H7F5N2

[0104] 理论值 :C, 52.57;H, 2.57;F, 34.64;N, 10.22 ;

[0105] 实测值 :C, 52.52;H, 2.64;F, 34.57;N, 10.27。

[0106] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C2 是 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑。

[0107] S30、化合物 D2(配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑的含铱二氯二聚体)的合成

[0108] 氮气保护下,将 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)-4-甲基咪唑溶于 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 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 0.90g 的化合物 D2,收率为 58.1%,反应式如下：

[0109]

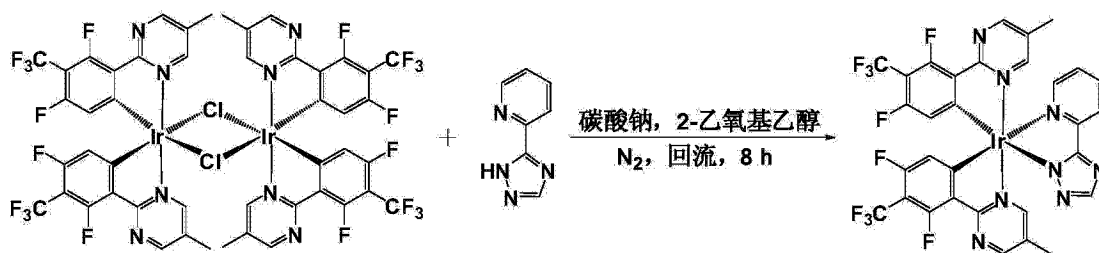


[0110] S40、P2 (双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑-N,C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物)的合成

[0111] 提供如实施例 1 所示的化合物 E；

[0112] 氮气保护下,将 0.77g(0.5mmol) 配体为 2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基咪唑的含铱二氯二聚体,0.18g(1.25mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 0.41g(3mmol) 碳酸钠溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 135°C 回流反应 8h。自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.46g 纯化的 P2,收率为 52.0%,反应式如下：

[0113]



[0114] 化合物 P2 的结构鉴定结果如下：

[0115] 质谱 (MS m/z) :884.1 (M^+)

[0116] 元素分析 :C₃₁H₁₇F₁₀IrN₈

[0117] 理论值 :C, 42.13;H, 1.94;F, 21.50;Ir, 21.75;N, 12.68 ;

[0118] 实测值 :C, 42.09;H, 1.97;F, 21.55;Ir, 21.73;N, 12.66。

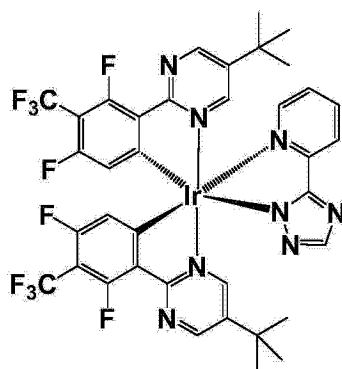
[0119] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P2 即为双 (2-(4', 6'- 二氟 -5'- 三氟甲基苯基) -5- 甲基咪唑 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'- 基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱配合物。

[0120] 在 298K 温度下, P2 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 460nm 处, 同时在 485nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5}M$ 产物 P2 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P2 的 $\Phi_{PL}=0.10$ 。

[0121] 实施例 3

[0122] 本实施例提供了一种双 (2-(4', 6'- 二氟 -5'- 三氟甲基苯基) -5- 叔丁基咪唑 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'- 基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱配合物, 其化学结构式如 P3 所示：

[0123]

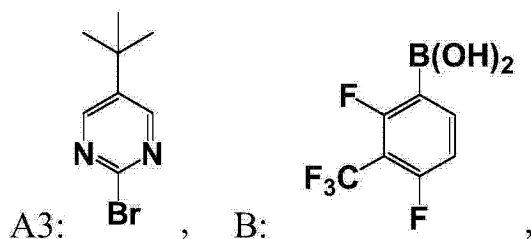


P3:

[0124] 上述 P3 的制备步骤如下：

[0125] S10、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(2, 4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸)：

[0126]

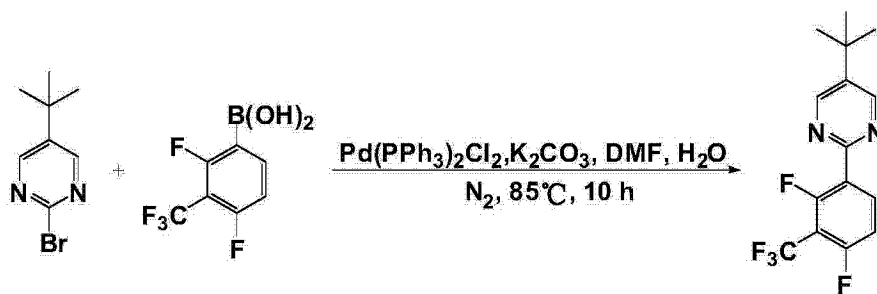


[0127] S20、化合物 C3 (2-(2', 4'- 二氟 -3'- 三氟甲基苯基) -5- 叔丁基咪唑) 的合成

[0128] 氮气保护下, 将 2.15g(10mmol) 2- 溴 -5- 叔丁基咪唑、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)合铍溶于 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°C 状态下搅拌反应 10h。待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.95g 化合物 C3, 收率 30.0%, 反应式如下:

[0129]



[0130] 化合物 C3 的结构鉴定结果如下:

[0131] 质谱 (MS m/z): 316.1 (M⁺)

[0132] 元素分析: C₁₅H₁₃F₅N₂

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

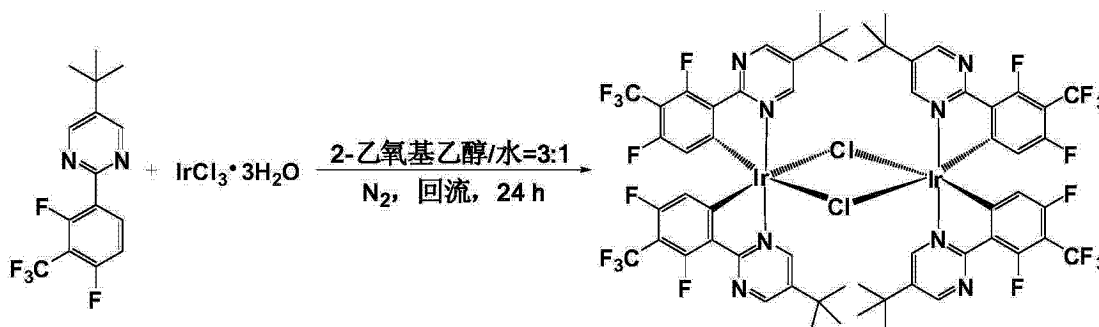
[0134] 实测值: C, 56.90; H, 4.22; F, 30.01; N, 8.87。

[0135] 以上数据证实上述反应所得到的 C3 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶;

[0136] S30、化合物 D3 (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

[0137] 氮气保护下, 将 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 20mL 2-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 0.41g 的化合物 D3, 收率为 47.8%, 反应式如下:

[0138]



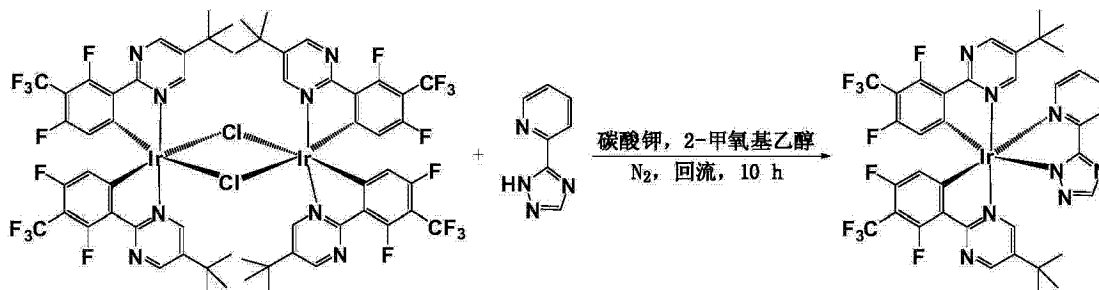
[0139] S40、P3 (双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物) 的合成

[0140] 提供如实施例 1 所述的化合物 E;

[0141] 氮气保护下, 将 0.69g (0.4mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基

基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.13g(0.88mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 0.28g(2mmol) 碳酸钾溶于 20mL 2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 125°C 回流反应 10h。自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 然后过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.19g 纯化的 P3, 收率为 24.5%, 反应式如下:

[0142]



[0143] 化合物 P3 的结构鉴定结果如下:

[0144] 结构鉴定:

[0145] 质谱 (MS m/z): 968.2 (M^+)

[0146] 元素分析: $C_{37}H_{29}F_{10}IrN_8$

[0147] 理论值: C, 45.91; H, 3.02; F, 19.63; Ir, 19.86; N, 11.58;

[0148] 实测值: C, 45.85; H, 3.07; F, 19.58; Ir, 19.95; N, 11.55。

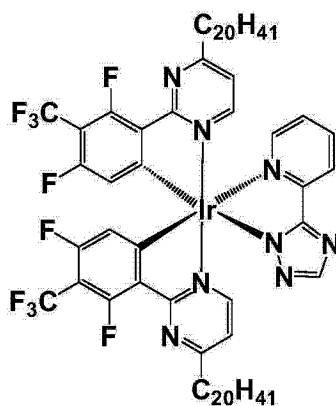
[0149] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P3 即为双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物。

[0150] 在 298K 温度下, P3 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 464nm 处, 同时在 488nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5}M$ 产物 P3 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P3 的 $\Phi_{PL}=0.15$ 。

[0151] 实施例 4

[0152] 本实施例提供了一种双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物, 其化学结构式如 P4 所示:

[0153]

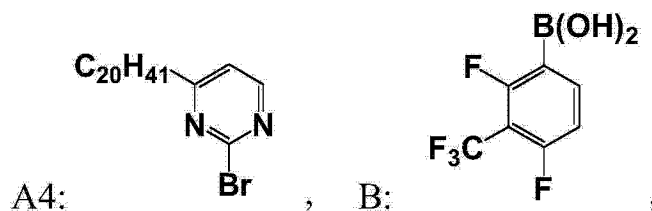


P4:

[0154] 上述 P4 的制备步骤如下:

[0155] S10、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 (2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

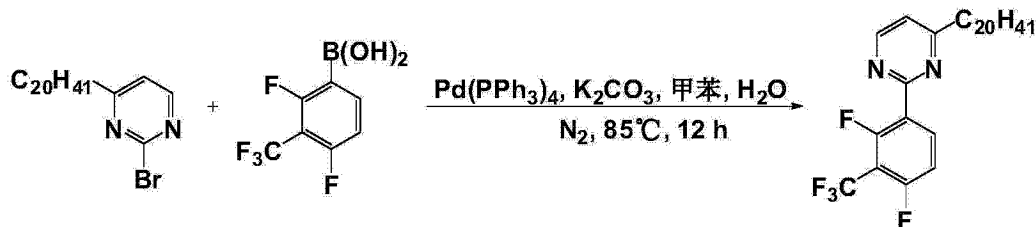
[0156]



[0157] S20、化合物 C4 (2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶) 的合成

[0158] 氮气保护下, 将 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 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°C 温度状态下搅拌反应 12h。待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 2:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.49g 化合物 C4, 收率 18.1%, 反应式如下:

[0159]



[0160] 化合物 C4 的结构鉴定结果如下:

[0161] 质谱 (MS m/z): 540.4 (M^+)

[0162] 元素分析: C₃₁H₄₅F₅N₂

[0163] 理论值: C, 68.86; H, 8.39; F, 17.57; N, 5.18;

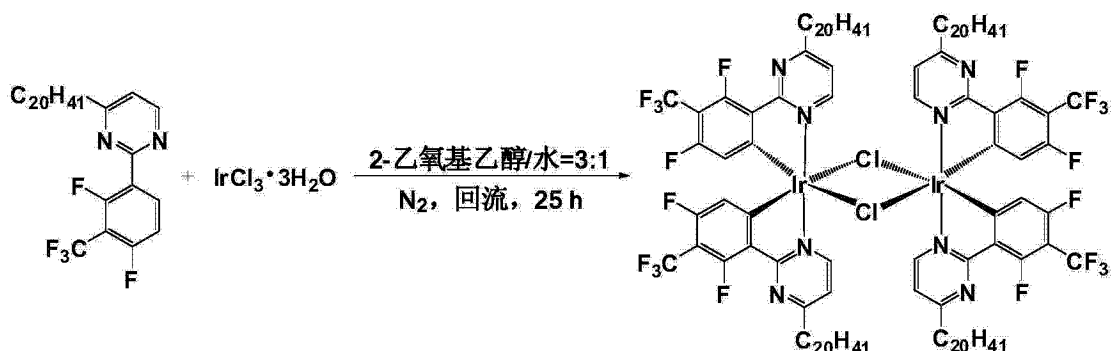
[0164] 实测值: C, 68.82; H, 8.44; F, 17.53; N, 5.21。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的 C4 即为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶;

[0166] S30、化合物 D4 (配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铈二氯二聚体) 的合成

[0167] 氮气保护下, 将 0.18g (0.5mmol) 三水合三氯化铈, 0.81g (1.5mmol) 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶溶于 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 0.13g 的化合物 D4, 收率为 19.9%, 反应式如下:

[0168]

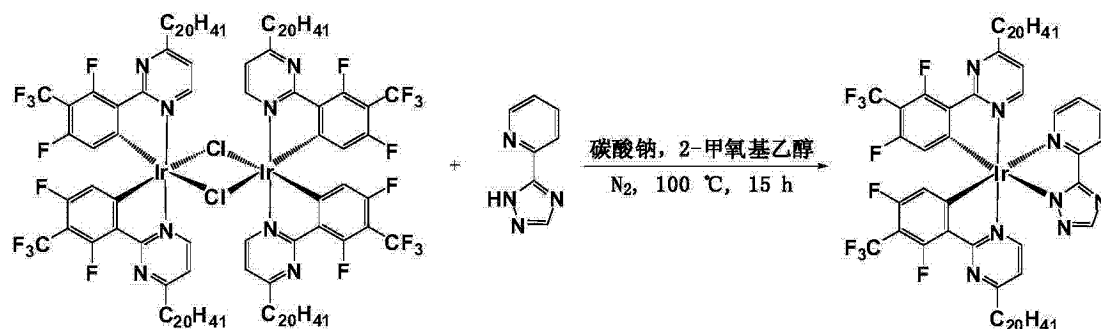


[0169] S40、P4(双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基吡啶-N,C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物)的合成

[0170] 提供如实施例1所述的化合物E；

[0171] 氮气保护下,将0.78g(0.3mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基吡啶的含铱二氯二聚体,0.13g(0.9mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.16g(1.5mmol)碳酸钠溶于30mL2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至100℃回流反应15h。自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,然后过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到0.13g纯化的P4,收率为15.3%,反应式如下:

[0172]



[0173] 化合物P4的结构鉴定结果如下:

[0174] 结构鉴定:

[0175] 质谱(MS m/z):1416.7(M⁺)

[0176] 元素分析:C69H93F10IrN8

[0177] 理论值:C,58.50;H,6.62;F,13.41;Ir,13.57;N,7.91;

[0178] 实测值:C,58.53;H,6.56;F,13.38;Ir,13.65;N,7.88。

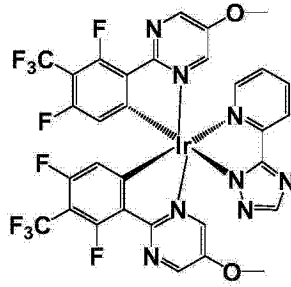
[0179] 以上数据证实上述反应所得到的产物P4即为双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基吡啶-N,C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物。

[0180] 在298K温度下,P4(~10⁻⁵M)的CH₂Cl₂溶液中发射光谱的最大发射峰在486nm处,同时在510nm处有一肩峰;此外,10⁻⁵M产物P4的CH₂Cl₂溶液在298K温度下,以相同条件下的Ir(ppy)₃的CH₂Cl₂溶液为标准(Φ_{PL}=0.40),测得P4的Φ_{PL}=0.04。

[0181] 实施例5

[0182] 本实施例提供了一种双(2-(4',6'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基吡啶-N,C^{2'})(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱配合物,其化学结构式如P5所示:

[0183]

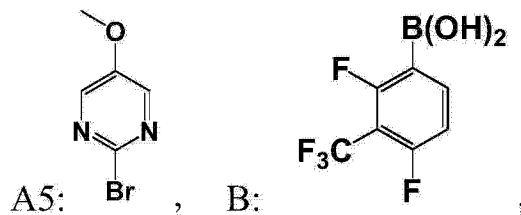


P5:

[0184] 上述 P5 的制备步骤如下:

[0185] S10、提供如下结构式表示的化合物 A5(2-溴-5-甲氧基嘧啶)和化合物 B(2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

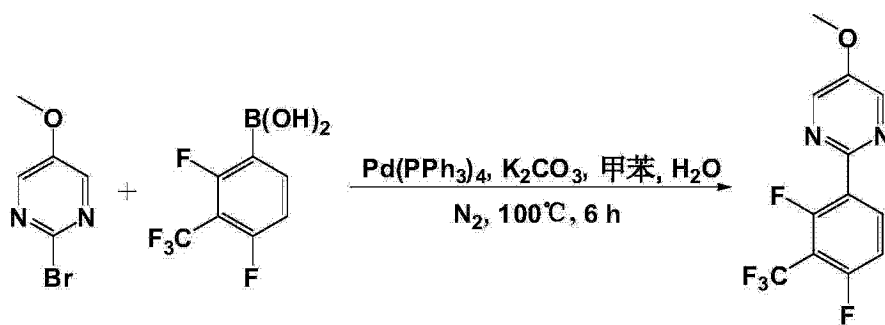
[0186]



[0187] S20、化合物 C5 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶)的合成

[0188] 氮气保护下,将 1.89g(10mmol)2-溴-5-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℃ 温度状态下搅拌反应 6h。待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:3 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 1.04g 化合物 C5,收率 35.8%,反应式如下:

[0189]



[0190] 化合物 C5 的结构鉴定结果如下:

[0191] 质谱 (MS m/z):290.0(M⁺)[0192] 元素分析:C₁₂H₇F₅N₂O

[0193] 理论值:C,49.67;H,2.43;F,32.73;N,9.65;O,5.51;

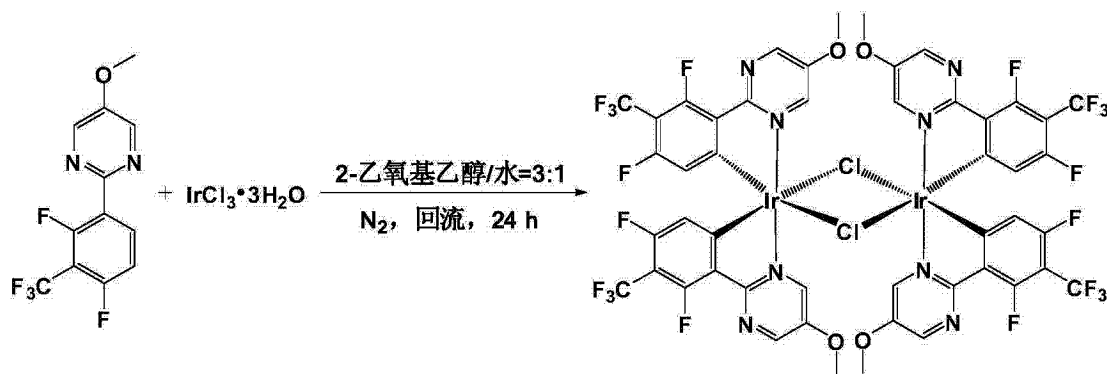
[0194] 实测值:C,49.63;H,2.49;F,32.66;N,9.74;O,5.48。

[0195] 以上数据证实上述反应所得到的 C5 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶;

[0196] S30、化合物 D5(配体为 2-(2', 4'-二氟 -3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0197] 氮气保护下,将 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)-5-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 0.89g 的化合物 D5,收率为 55.2%,反应式如下:

[0198]

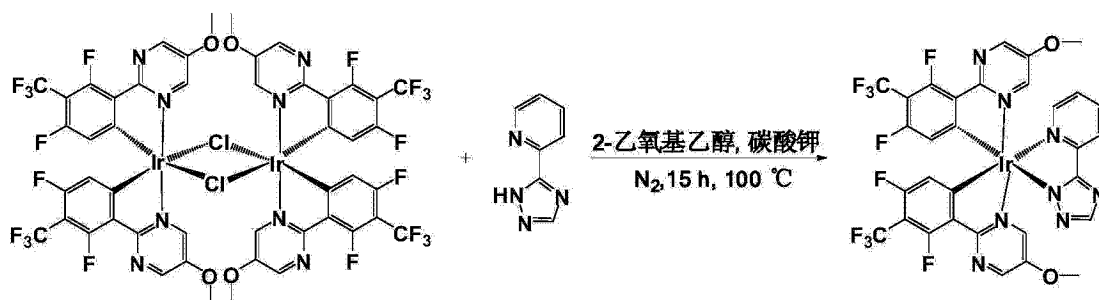


[0199] S40、P5(双(2-(4', 6'-二氟 -5'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物)的合成

[0200] 提供如实施例 1 所述的化合物 E;

[0201] 氮气保护下,将 0.81g(0.5mmol) 配体为 2-(2', 4'-二氟 -3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.22g(1.5mmol) 3-(吡啶 -2'-基)-1, 2, 4-三唑和 0.41g(3mmol) 碳酸钾溶于 25mL 2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 100℃ 反应 15h。自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,然后过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.456g 纯化的 P5,收率为 49.1%,反应式如下:

[0202]



[0203] 化合物 P5 的结构鉴定结果如下:

[0204] 结构鉴定:

[0205] 质谱 (MS m/z): 916.1 (M⁺)

[0206] 元素分析: C₃₁H₁₇F₁₀IrN₈O₂

[0207] 理论值: C, 40.66; H, 1.87; F, 20.75; Ir, 20.99; N, 12.24; O, 3.49;

[0208] 实测值: C, 40.64; H, 1.91; F, 20.70; Ir, 20.97; N, 12.30; O, 3.48。

[0209] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P5 即为双(2-(4', 6'-二氟 -5'-三氟甲基

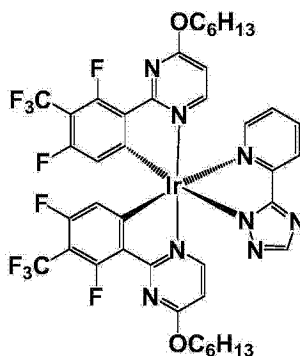
苯基)-5-甲氧基嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物。

[0210] 在 298K 温度下, P5 ($\sim 10^{-5}$ M) 的 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 457nm 处, 同时在 483nm 处有一肩峰; 此外, 10^{-5} M 产物 P5 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$), 测得 P5 的 $\Phi_{\text{PL}}=0.09$ 。

[0211] 实施例 6

[0212] 本实施例提供了一种双(2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物, 其化学结构式如 P6 所示:

[0213]

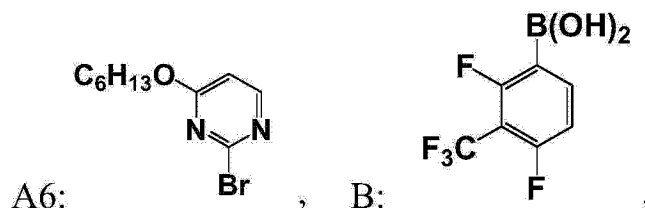


P6:

[0214] 上述 P6 的制备步骤如下:

[0215] S10、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(2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

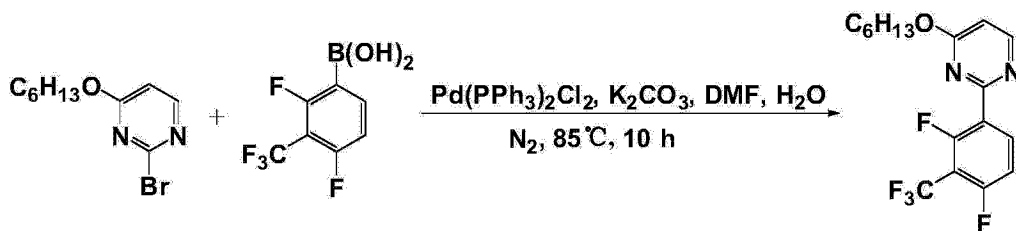
[0216]



[0217] S20、化合物 C6 (2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶) 的合成

[0218] 氮气保护下, 将 2.59g(10mmol) 2-溴-4-己氧基嘧啶、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)合铱溶于 40mL DMF 中, 搅拌 10min。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, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:4 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.73g 化合物 C6, 收率 20.2%, 反应式如下:

[0219]



[0220] 化合物 C6 的结构鉴定结果如下：

[0221] 质谱 (MS m/z) :360.1 (M^+)

[0222] 元素分析 :C17H17F5N2O

[0223] 理论值 :C, 56.67;H, 4.76;F, 26.36;N, 7.77;O, 4.44 ;

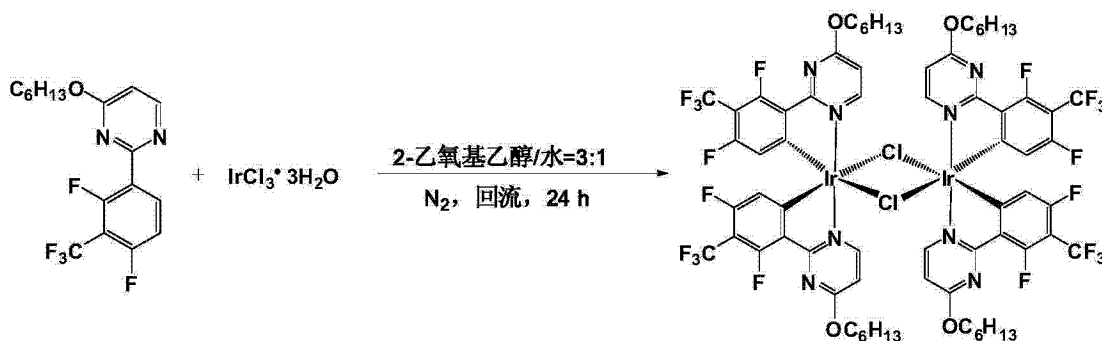
[0224] 实测值 :C, 56.62;H, 4.82;F, 26.33;N, 7.81;O, 4.42。

[0225] 以上数据证实上述反应所得到的 C6 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶；

[0226] S30、化合物 D6 (配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0227] 氮气保护下, 将 0.35g (1mmol) 三水合三氯化铱和 0.79g (2.2mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶溶于 20mL 2-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 0.38g 的化合物 D6, 收率为 40.2%, 反应式如下：

[0228]

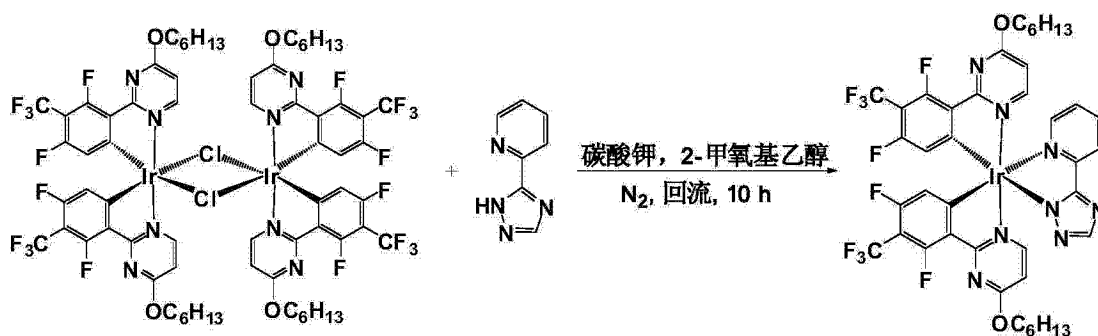


[0229] S40、P6 (双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0230] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0231] 氮气保护下, 将 0.76g (0.4mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.13g (0.88mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 0.28g (2mmol) 碳酸钾溶于 30mL 2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 125℃ 回流反应 10h。自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 然后过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.15g 纯化的 P6, 收率为 17.8%, 反应式如下：

[0232]



[0233] 化合物 P6 的结构鉴定结果如下：

[0234] 结构鉴定：

[0235] 质谱 (MS m/z) :1056. 2(M^+)

[0236] 元素分析 : $C_{41}H_{37}F_{10}IrN_8O_2$

[0237] 理论值 :C, 46. 63;H, 3. 53;F, 17. 99; Ir, 18. 20;N, 10. 61;O, 3. 03 ;

[0238] 实测值 :C, 46. 57;H, 3. 58;F, 17. 96; Ir, 18. 27;N, 10. 54;O, 3. 08。

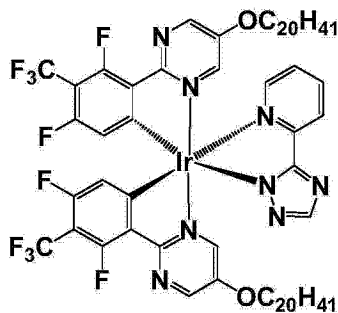
[0239] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P6 即为双 (2-(4', 6'-二氟 -5'-三氟甲基苯基) -4-己氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'-基) -1, 2, 4-三唑) 合铱配合物。

[0240] 在 298K 温度下, P6 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 471nm 处, 同时在 497nm 处有一肩峰 ;此外, $10^{-5}M$ 产物 P6 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0. 40$), 测得 P6 的 $\Phi_{PL}=0. 05$ 。

[0241] 实施例 7

[0242] 本实施例提供了一种双 (2-(4', 6'-二氟 -5'-三氟甲基苯基) -5-二十烷氧基嘧啶 -N, C^{2'}) (3-(吡啶 -2'-基) -1, 2, 4-三唑) 合铱配合物, 其化学结构式如 P7 所示：

[0243]

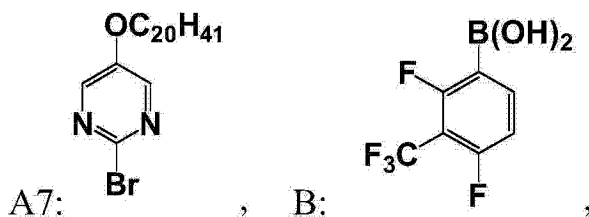


P7:

[0244] 上述 P7 的制备步骤如下：

[0245] S10、提供如下结构式表示的化合物 A7 (2-溴 -5-二十烷氧基嘧啶) 和化合物 B (2, 4-二氟 -3-三氟甲基苯硼酸)：

[0246]

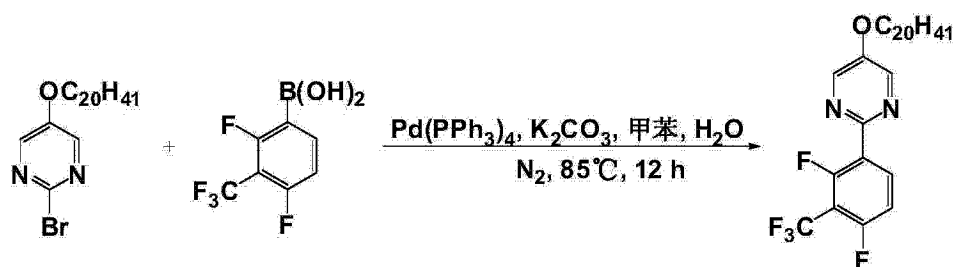


[0247] S20、化合物 C7 (2-(2', 4'-二氟 -3'-三氟甲基苯基) -5-二十烷氧基嘧啶) 的合成

[0248] 氮气保护下, 将 2. 28g (5mmol) 2-溴 -5-二十烷氧基嘧啶、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) 合铱溶于 35mL 甲苯中, 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℃ 温度状态下搅拌反应 12h。待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0. 47g 化合物 C7, 收

率 16.9%，反应式如下：

[0249]



[0250] 化合物 C7 的结构鉴定结果如下：

[0251] 质谱 (MS m/z): 556.4 (M^+)

[0252] 元素分析: $C_{31}H_{45}F_5N_2O$

[0253] 理论值: C, 66.88; H, 8.15; F, 17.06; N, 5.03; O, 2.87;

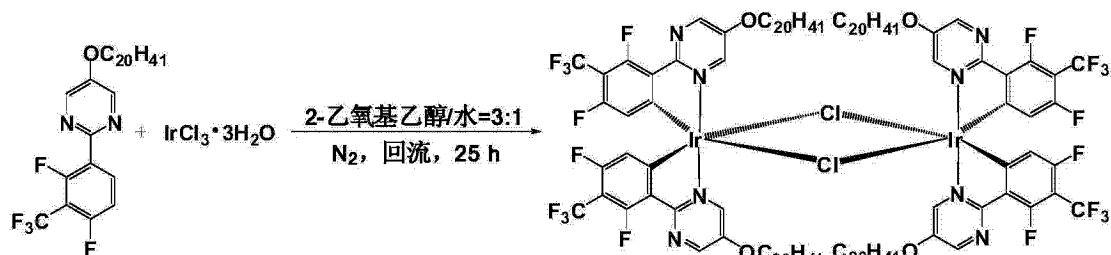
[0254] 实测值: C, 66.82; H, 8.23; F, 17.03; N, 5.07; O, 2.85。

[0255] 以上数据证实上述反应所得到的 C7 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基咪唑；

[0256] S30、化合物 D7 (配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基咪唑的含铱二氯二聚体) 的合成

[0257] 氮气保护下，将 0.18g (0.5mmol) 三水合三氯化铱，0.84g (1.5mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基咪唑溶于 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 0.12g 的化合物 D7，收率为 17.9%，反应式如下：

[0258]

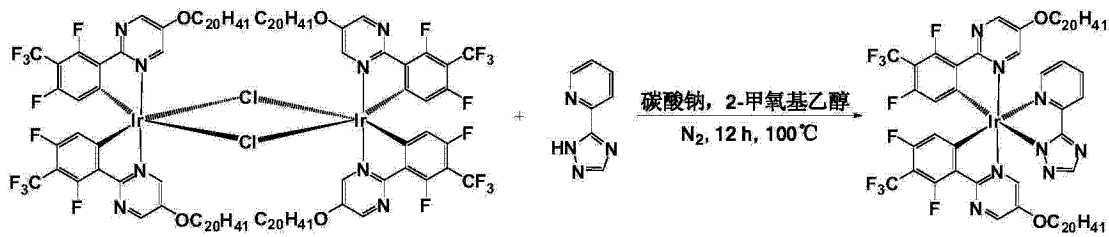


[0259] S40、P7 (双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基咪唑-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0260] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0261] 氮气保护下，将 0.81g (0.3mmol) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基咪唑的含铱二氯二聚体，0.13g (0.9mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 0.16g (1.5mmol) 碳酸钠溶于 30mL 2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 100°C 回流反应 12h。自然冷至室温后，浓缩除去部分溶剂，倾入适量蒸馏水，有固体析出，然后过滤，收集粗产物，粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次，经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.10g 纯化的 P7，收率为 11.5%，反应式如下：

[0262]



[0263] 化合物 P7 的结构鉴定结果如下：

[0264] 结构鉴定：

[0265] 质谱 (MS m/z) :1448.7 (M^+)

[0266] 元素分析 :C69H93F10IrN8O2

[0267] 理论值 :C, 57.20;H, 6.47;F, 13.11;Ir, 13.27;N, 7.73;O, 2.21 ;

[0268] 实测值 :C, 57.25;H, 6.41;F, 13.16;Ir, 13.23;N, 7.75;O, 2.20。

[0269] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P7 即为双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C^{2'}) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物。

[0270] 在 298K 温度下, P7 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 492nm 处, 同时在 517nm 处有一肩峰;此外, $10^{-5}M$ 产物 P7 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P7 的 $\Phi_{PL}=0.004$ 。

[0271] 实施例 8

[0272] 本实施例以本发明实施例 1 提供的配合物 P1 为发光层的掺杂客体, 制备有机电致发光器件, 如图 2 所示, 该有机电致发光器件的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、发光层 303、电子传输层 304、电子注入缓冲层 305、阴极 306。

[0273] 该有机电致发光器件的制备工艺包括：

[0274] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega / \square$ 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 $120^\circ C$ 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-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C^{2'}) (2, 4-二(三氟甲基)-5-(吡啶-2'-基) 吡咯) 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, $80^\circ C$ 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。该有机电致发光器件的具体结构可以表示为 ITO(100nm)/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:12wt%Ir 配合物 (50nm)/TmPyPB(20nm)/LiF(1nm)/Al(120nm); 其中, P1 为本发明实施例 1 制得的配合物, 斜杠 “/” 表示层状结构。

[0275] 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, 测得有机电致发光器件的最大发光波长在 467nm 处, 在 494nm 处有一肩峰, 器件的最大外量子效率为 8.5%, 最大流明效率为 7.7lm/W。

[0276] 以上所述是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也视为

本发明的保护范围。

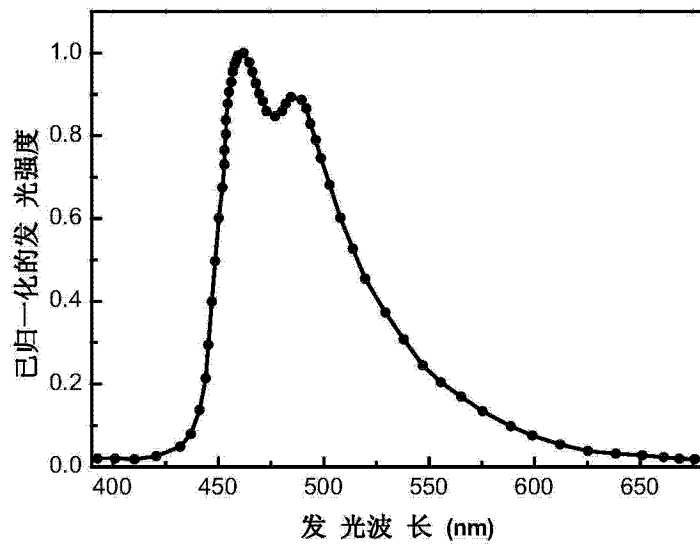


图 1

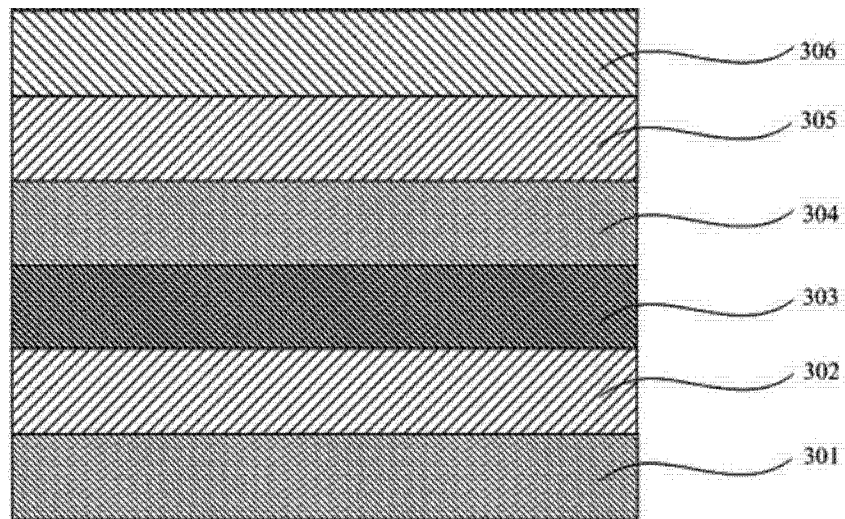


图 2

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应用		
公开(公告)号	CN104419410A	公开(公告)日	2015-03-18
申请号	CN201310394927.3	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)

本发明属于光电材料领域，具体涉及一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其结构式如下所示：式中，R为氢原子、C1~C20的烷基或C1~C20的烷氧基。该蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物可获得发光效率较高的蓝光发光波长；该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

