



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104327836 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201310309606. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 22

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 19/00 (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 518100 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 张振华

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 何平

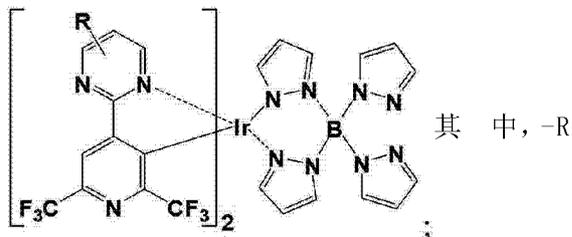
权利要求书3页 说明书24页 附图4页

(54) 发明名称

蓝光有机电致磷光材料及其制备方法与应用

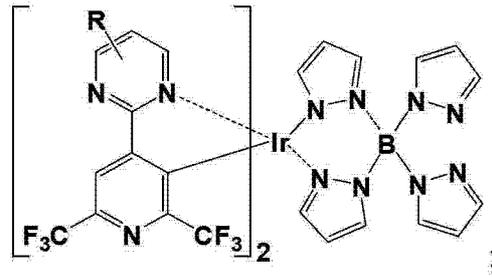
(57) 摘要

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料, 具有如下结构式:



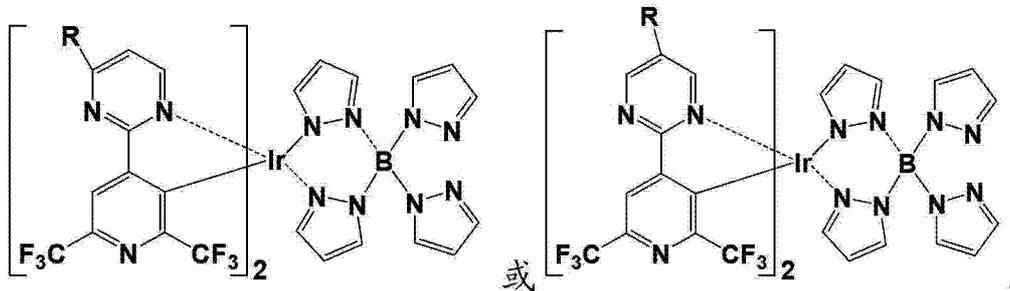
为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基,  $n$  为 1 ~ 20 的整数。这种蓝光有机电致磷光材料以 2-(2', 6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基) 嘧啶为环金属配体主体结构, 以四(1-吡唑) 化硼为辅助配体, 嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级, 吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级, 有效蓝移材料发光波长, 发光效率较高。本发明还提供了上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法。

1. 一种蓝光有机电致磷光材料,其特征在于,具有如下结构式:

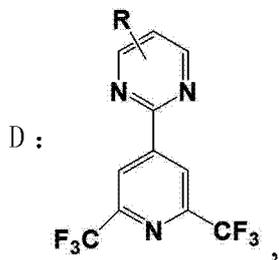


其中, -R 为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基, n 为 1 ~ 20 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的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的结构式为:



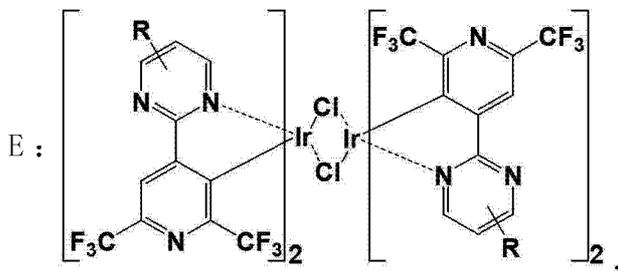
3. 一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:提供具有如下结构式的化合物 D,



其中 -R 为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基, n

为 1 ~ 20 的整数;

在保护气体氛围下,将所述化合物 D 和  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$  溶解在第一溶剂中,在回流状态下搅拌反应 22h ~ 25h,分离纯化后得到化合物 E,所述化合物 E 的结构式如下,



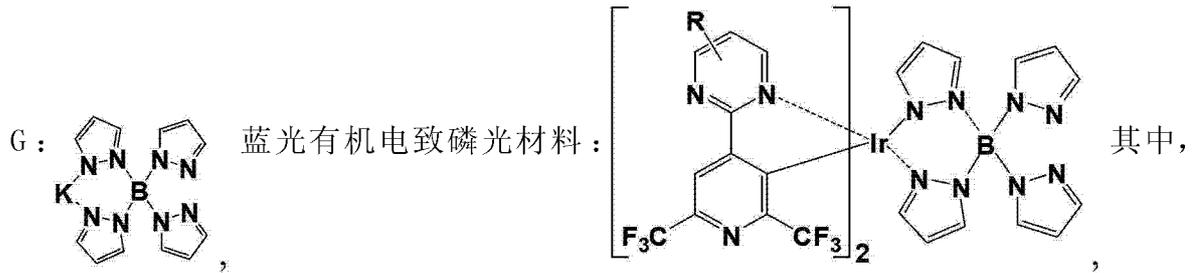
其中,所述化合物 D 和  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$  的摩

尔比为 2 ~ 3:1;

在所述保护气体氛围下,将所述化合物 E 溶解在第二溶剂中,在室温下滴加 Ag 的有机盐的有机溶液,反应完全后过滤,保留滤液后除去所述滤液中的溶剂,得到固体残余;

在所述保护气体氛围下,将所述固体残余和化合物 G 溶解在第三溶剂中,回流反应 22h ~ 25h,分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料,所述化合物 G 和所述蓝光有机电致磷

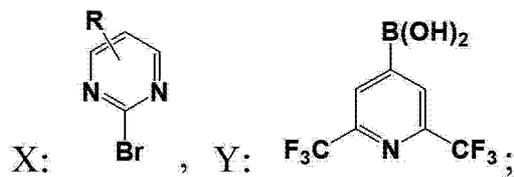
光材料的结构式如下，



所述化合物 E 和所述化合物 G 的摩尔比为 1 : 2 ~ 3。

4. 根据权利要求 3 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 D 通过如下步骤制备得到,

提供具有如下结构式的化合物 X 和化合物 Y,



在所述保护气体氛围中,催化剂、碱液和有机溶剂存在的条件下,将所述化合物 X 和所述化合物 Y 在 85°C ~ 100°C 下回流搅拌 6h ~ 15h 进行 Suzuki 耦合反应,分离纯化后得到所述化合物 D,其中,所述化合物 X 和所述化合物 Y 的摩尔比为 1 : 1 ~ 2。

5. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,

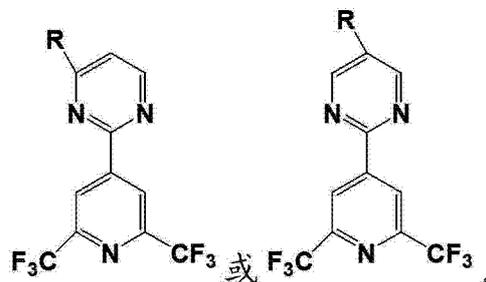
所述催化剂为 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 或 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,所述催化剂与所述化合物 X 的摩尔比为 3 : 6 ~ 100 ;

所述碱液为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的水溶液,所述碱液中溶质的摩尔数与所述化合物 X 的摩尔比为 1 : 4 ~ 1 ;

所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃或 N, N- 二甲基甲酰胺 ;

所述化合物 X 在有机溶剂中的浓度为 0.07mol/L ~ 0.2mol/L。

6. 根据权利要求 3 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 D 的结构式为:



7. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,所述保护气体氛围为氮气氛围或惰性气体氛围 ;

所述第一溶剂为体积比为 3 : 1 的 2- 乙氧基乙醇和水的混合液 ;

所述化合物 D 在所述第一溶剂中的浓度为 0.05mol/L ~ 0.125mol/L ;

所述第二溶剂为二氯甲烷或三氯甲烷 ;

所述 Ag 的有机盐的有机溶液中,Ag 的有机盐为三氟乙酸银,溶剂为甲醇,所述 Ag 的有机盐和所述化合物 E 的摩尔比为 2 ~ 3:1;

所述第三溶剂为乙腈;

所述化合物 E 在所述第三溶剂中的浓度为 0.01mol/L ~ 0.025mol/L。

8. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,所述分离纯化后得到化合物 E 的操作为:混合体系除去部分溶剂后,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤,干燥后得到所述化合物 E。

9. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,所述分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料的操作为:混合体系冷却至室温后过滤,保留滤液和滤渣,接着用二氯甲烷洗涤滤渣后保留洗涤液,接着将所述滤液和所述洗涤液合并后除去溶剂,保留固体,并依次用甲醇和去离子水洗涤所述固体,最后用甲醇和二氯甲烷的混合液将所述固体重结晶,得到所述蓝光有机电致磷光材料。

10. 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的基板、阳极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极,其特征在于,所述发光层的材料包括发光主体材料和掺杂于所述发光主体材料中的发光客体材料,所述发光客体材料为权利要求 1 或 2 所述的蓝光有机电致磷光材料。

## 蓝光有机电致磷光材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光领域,尤其涉及一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法与应用。

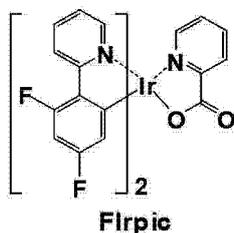
### 背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

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

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

[0005]

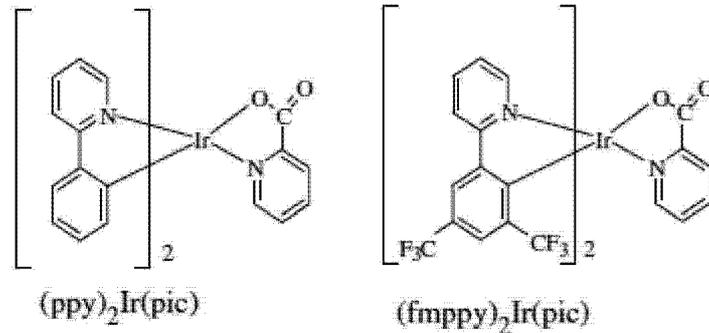


[0006] 虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

[0007] 要实现含铱配合物磷光材料分子发光色纯度的提高,即发光光谱的有效蓝移,最常用的方法是在苯环上引入吸电子基团来降低 HOMO 能级,除了 F- 外,强吸电子团三氟甲基  $\text{CF}_3$ - 的取代也能起到类似的作用,西安近代化学研究所的徐茂良等人在 *Inorganica*

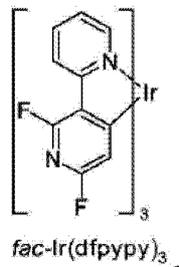
Chimica Acta361(2008)2407-2412 文章中报道了蓝色磷光材料双(2-(3',5'-二(三氟甲基)苯基)吡啶-N,C<sup>2'</sup>)(2-吡啶甲酰)合铱((fmpy)<sub>2</sub>Irpic),在相同测试条件下,(fmpy)<sub>2</sub>Irpic较未引入CF<sub>3</sub>-的双(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>)(2-吡啶甲酰)合铱((ppy)<sub>2</sub>Irpic)蓝移了35nm,磷光量子效率也提高了近50倍。(ppy)<sub>2</sub>Irpic和(fmpy)<sub>2</sub>Irpic的结构式如下:

[0008]



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

[0010]



[0011] 随着对有机电致磷光材料铱金属配合物的研究的深入,传统的蓝光磷光材料在发光效率等方面存在瓶颈问题。因此,研发出高发光效率的蓝色磷光有机电致发光材料在拓展蓝光材料研究领域具有重大的意义。

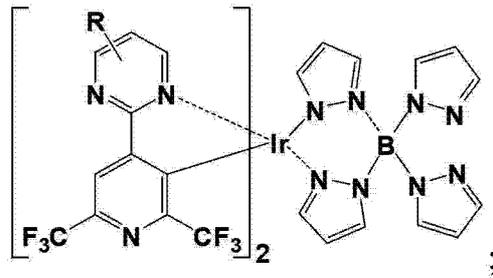
### 发明内容

[0012] 基于此,有必要提供一种发光效率较高的蓝光有机电致磷光材料及其制备方法。

[0013] 此外,还有必要提供一种采用发光效率较高的蓝光有机电致磷光材料的有机电致发光器件。

[0014] 一种蓝光有机电致磷光材料,具有如下结构式:

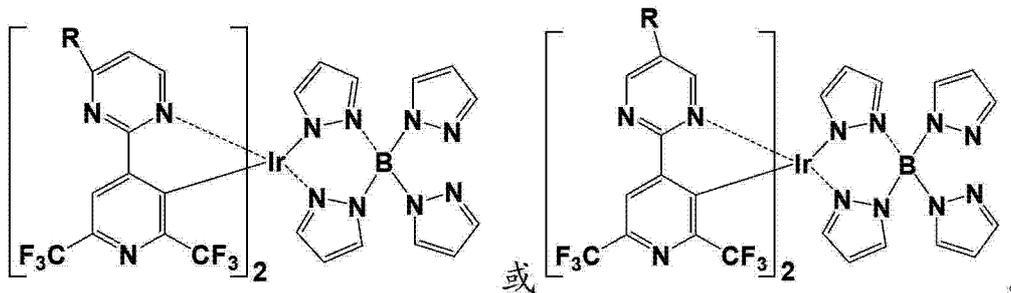
[0015]



[0016] 其中, -R 为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基, n 为 1 ~ 20 的整数。

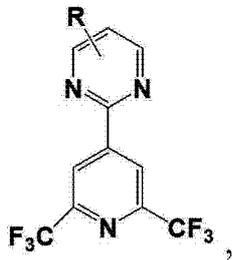
[0017] 在一个实施例中, 所述蓝光有机电致磷光材料的结构式为:

[0018]



[0019] 一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0020] 提供具有如下结构式的化合物 D,

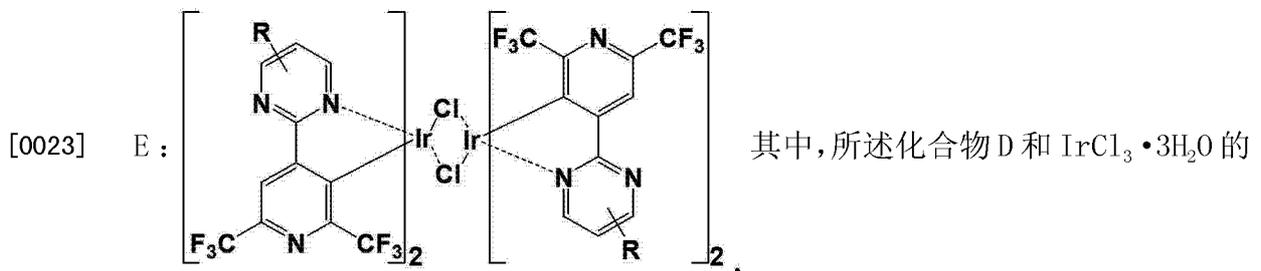


[0021] D:

其中 -R 为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧

基, n 为 1 ~ 20 的整数;

[0022] 在保护气体氛围下, 将所述化合物 D 和  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$  溶解在第一溶剂中, 在回流状态下搅拌反应 22h ~ 25h, 分离纯化后得到化合物 E, 所述化合物 E 的结构式如下,

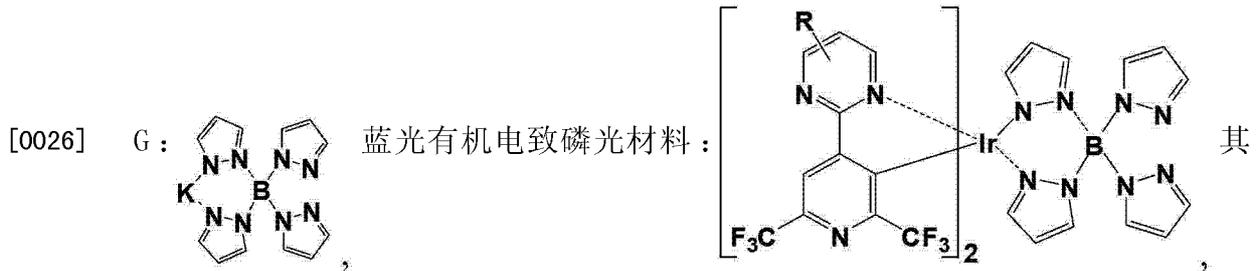


摩尔比为 2 ~ 3:1;

[0024] 在所述保护气体氛围下, 将所述化合物 E 溶解在第二溶剂中, 在室温下滴加 Ag 的有机盐的有机溶液, 反应完全后过滤, 保留滤液后除去所述滤液中的溶剂, 得到固体残余;

[0025] 在所述保护气体氛围下, 将所述固体残余和化合物 G 溶解在第三溶剂中, 回流反应 22h ~ 25h, 分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料, 所述化合物 G 和所述蓝光有机电致

磷光材料的结构式如下，

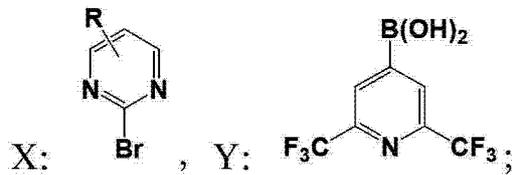


中,所述化合物 E 和所述化合物 G 的摩尔比为 1 : 2 ~ 3。

[0027] 在一个实施例中,所述化合物 D 通过如下步骤制备得到,

[0028] 提供具有如下结构式的化合物 X 和化合物 Y,

[0029]



[0030] 在所述保护气体氛围中,催化剂、碱液和有机溶剂存在的条件下,将所述化合物 X 和所述化合物 Y 在 85°C ~ 100°C 下回流搅拌 6h ~ 15h 进行 Suzuki 耦合反应,分离纯化后得到所述化合物 D,其中,所述化合物 X 和所述化合物 Y 的摩尔比为 1 : 1 ~ 2。

[0031] 在一个实施例中,所述催化剂为 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 或 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,所述催化剂与所述化合物 X 的摩尔比为 3 : 6 ~ 100 ;

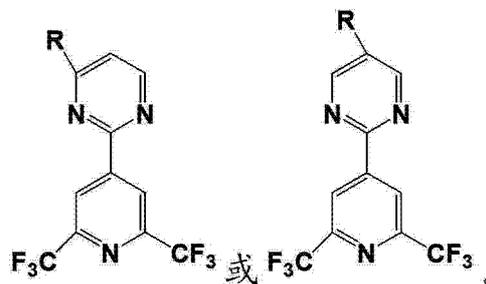
[0032] 所述碱液为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的水溶液,所述碱液中溶质的摩尔数与所述化合物 X 的摩尔比为 1 : 4 ~ 1 ;

[0033] 所述有机溶剂为甲苯、四氢呋喃或 N, N- 二甲基甲酰胺 ;

[0034] 所述化合物 X 在有机溶剂中的浓度为 0.07mol/L ~ 0.2mol/L。

[0035] 在一个实施例中,所述化合物 D 的结构式为 :

[0036]



[0037] 在一个实施例中,所述保护气体氛围为氮气氛围或惰性气体氛围 ;

[0038] 所述第一溶剂为体积比为 3 : 1 的 2- 乙氧基乙醇和水的混合液 ;

[0039] 所述化合物 D 在所述第一溶剂中的浓度为 0.05mol/L ~ 0.125mol/L ;

[0040] 所述第二溶剂为二氯甲烷或三氯甲烷 ;

[0041] 所述 Ag 的有机盐的有机溶液中, Ag 的有机盐为三氟乙酸银,溶剂为甲醇,所述 Ag 的有机盐和所述化合物 E 的摩尔比为 2 ~ 3:1;

[0042] 所述第三溶剂为乙腈 ;

[0043] 所述化合物 E 在所述第三溶剂中的浓度为 0.01mol/L ~ 0.025mol/L。

[0044] 在一个实施例中,所述分离纯化后得到化合物 E 的操作为:混合体系除去部分溶剂后,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤,干燥后得到所述化合物 E。

[0045] 在一个实施例中,所述分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料的操作为:混合体系冷却至室温后过滤,保留滤液和滤渣,接着用二氯甲烷洗涤滤渣后保留洗涤液,接着将所述滤液和所述洗涤液合并后除去溶剂,保留固体,并依次用甲醇和去离子水洗涤所述固体,最后用甲醇和二氯甲烷的混合液将所述固体重结晶,得到所述蓝光有机电致磷光材料。

[0046] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的基板、阳极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极,所述发光层的材料包括发光主体材料和掺杂于所述发光主体材料中的发光客体材料,所述发光客体材料为上述的蓝光有机电致磷光材料。

[0047] 这种蓝光有机电致磷光材料以 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-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,嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级,吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级,有效蓝移材料发光波长,发光效率较高。

#### 附图说明

[0048] 图 1 为一实施方式的蓝光有机电致磷光材料的制备方法的流程图;

[0049] 图 2 为一实施方式的有机电致发光器件的结构示意图;

[0050] 图 3 为实施例 1 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0051] 图 4 为实施例 2 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0052] 图 5 为实施例 3 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0053] 图 6 为实施例 4 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0054] 图 7 为实施例 5 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0055] 图 8 为实施例 6 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

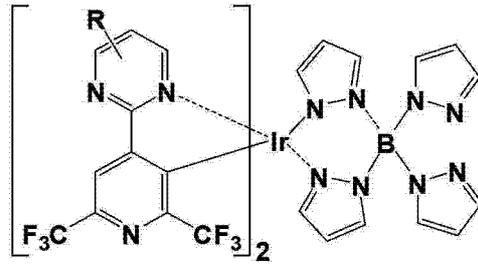
[0056] 图 9 为实施例 7 制备的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图。

#### 具体实施方式

[0057] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0058] 一实施方式的蓝光有机电致磷光材料,具有如下结构式:

[0059]



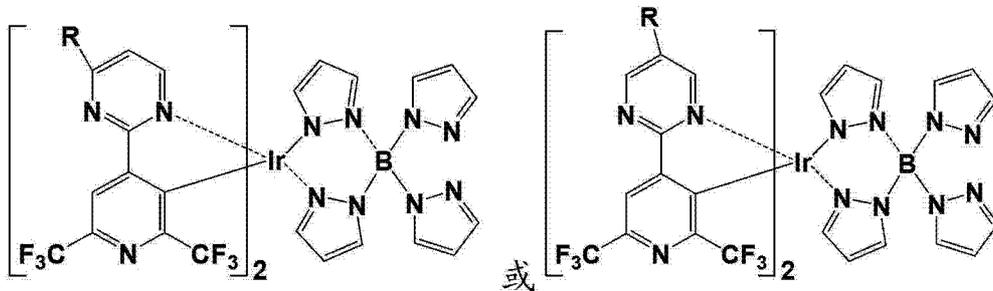
[0060] 其中, -R 为 -H、通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基或通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基, n 为 1 ~ 20 的整数。

[0061] 通式  $-C_nH_{2n+1}$  的烷基可以为直链烷基或支链烷基。

[0062] 通式为  $-OC_nH_{2n+1}$  的烷氧基可以为直链烷氧基或支链烷氧基。

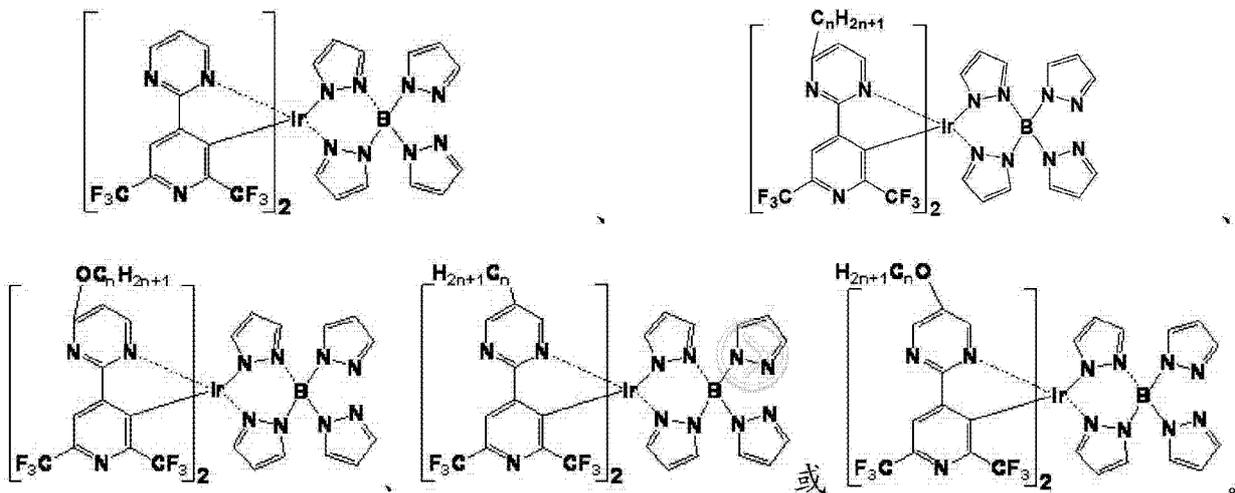
[0063] 在一个较优的实施例中, -R 的取代位置在吡啶的 4-, 5- 位。此时, 上述蓝光有机电致磷光材料的结构式为:

[0064]



[0065] 具体的, 这种蓝光有机电致磷光材料的结构式可以为:

[0066]



[0067] 这种蓝光有机电致磷光材料可作为蓝光或白光有机电致发光器件的发光材料。

[0068] 这种蓝光有机电致磷光材料以 2-(2', 6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-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, 吡啶基有利于提高材料的 LUMO 能级, 吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级, 有效蓝移材料发光波长, 发光效率较高。

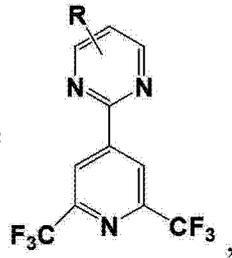
[0069] 此外, 吡啶环上烷基或烷氧基的引入, 一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得

满意的蓝光发光波长,另外一方面不同长度的烷基链或烷氧基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性,并产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;吡啶环上2,6-位的两个三氟甲基和高场强辅助配体四(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。

[0070] 如图1所示的上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0071] S10、提供化合物D。

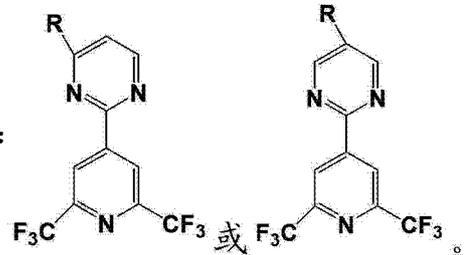
[0072] 化合物D的结构式为:



其中-R为-H、通式 $-C_nH_{2n+1}$ 的烷基或通式

为 $-OC_nH_{2n+1}$ 的烷氧基,n为1~20的整数。

[0073] 在一个较优的实施例中,化合物D的结构式为:



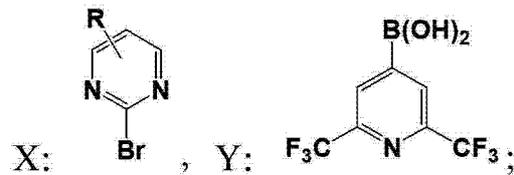
此时,-R的取代位置在吡啶的4-,5-位。

[0074] 化合物D可以直接从市场购买得到。

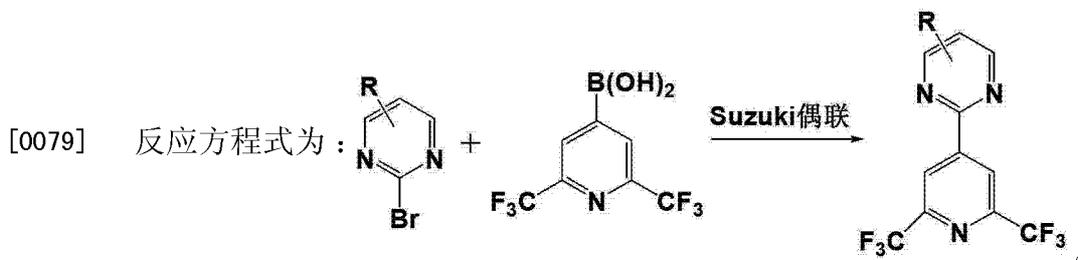
[0075] 本实施方式中,化合物D可以通过如下步骤制备得到:

[0076] 提供具有如下结构式的化合物X和化合物Y,

[0077]



[0078] 在保护气体氛围中,有机钯催化剂、碱液和有机溶剂存在的条件下,将化合物X和所述化合物Y在 $85^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下回流搅拌6h~15h进行Suzuki耦合反应,分离纯化后得到化合物D。



[0080] 其中,化合物X和化合物Y的摩尔比可以为1:1~2。

[0081] 保护气体氛围可以为氮气氛围或惰性气体氛围。

[0082] 有机钯催化剂可以为  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  或  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 。

[0083] 有机钯催化剂与化合物 X 的摩尔比为 3 ~ 6 : 100。

[0084] 碱液可以为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的水溶液。

[0085] 碱液中溶质的摩尔数与化合物 X 的摩尔比为 1 ~ 4 : 1。

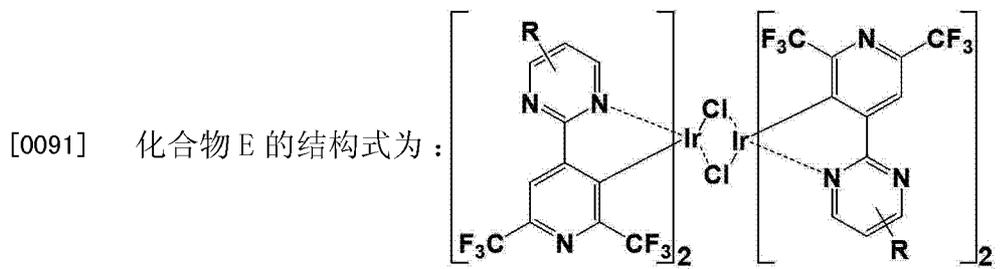
[0086] 有机溶剂可以为四氢呋喃、甲苯或 N, N- 二甲基甲酰胺。

[0087] 化合物 X 在有机溶剂中的浓度为 0.07mol/L ~ 0.2mol/L。

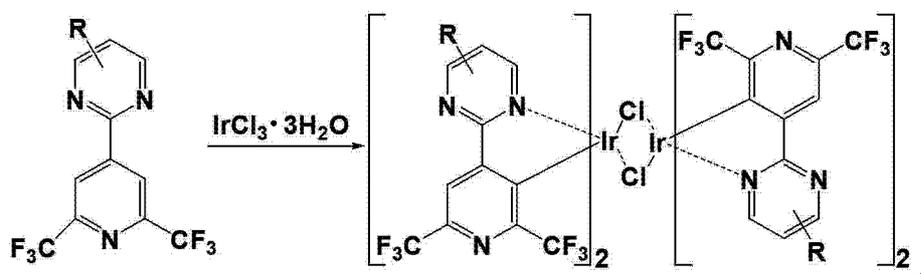
[0088] 本实施方式中,分离纯化后得到化合物 D 的操作可以为:混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为 1:9 ~ 20 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到化合物 D。

[0089] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

[0090] S20、在保护气体氛围下,将步骤 S10 得到的化合物 D 和  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶解在第一溶剂中,在回流状态下搅拌反应 22h ~ 25h,分离纯化后得到化合物 E。



[0092] 反 应 方 程 式 为 :



[0093] S20 中,化合物 D 和  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比为 2 ~ 3 : 1。

[0094] 保护气体氛围可以为氮气氛围或惰性气体氛围。

[0095] 第一溶剂可以为体积比为 3 : 1 的 2- 乙氧基乙醇和水的混合液。

[0096] 化合物 D 在所述第一溶剂中的浓度为 0.05mol/L ~ 0.125mol/L。

[0097] 本实施方式中,分离纯化后得到化合物 E 的操作为:混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤所述滤渣,干燥后得到所述化合物 E。

[0098] 混合体系除去部分溶剂的操作可以通过旋转蒸发实现。除去溶剂的具体量依照实际操作而定,一般而言,旋转蒸发至混合体系中出现固体即可。

[0099] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

[0100] S30、在上述保护气体氛围下,将步骤 S20 得到的化合物 E 溶解在第二溶剂中,在室

温下滴加 Ag 的有机盐的有机溶液,反应完全后过滤,保留滤液后除去滤液中的溶剂,得到固体残余。

[0101] 保护气体氛围可以为氮气氛围或惰性气体氛围。

[0102] 第二溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷。

[0103] Ag 的有机盐的有机溶液中,Ag 的有机盐可以为三氟乙酸银,溶剂可以为甲醇,Ag 的有机盐和化合物 E 的摩尔比可以为 2 ~ 3:1。

[0104] S30 的目的是采用银离子除去 S20 中得到的化合物 E 中残留的氯离子,避免氯离子影响后续的反应。

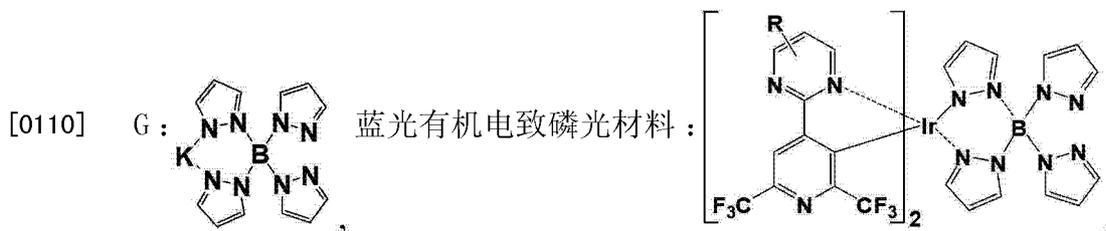
[0105] S40、在上述保护气体氛围下,将 S30 得到的固体残余和化合物 G 溶解在第三溶剂中,回流反应 22h ~ 25h,分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料。

[0106] 保护气体氛围可以为氮气氛围或惰性气体氛围。

[0107] 第三溶剂为乙腈。

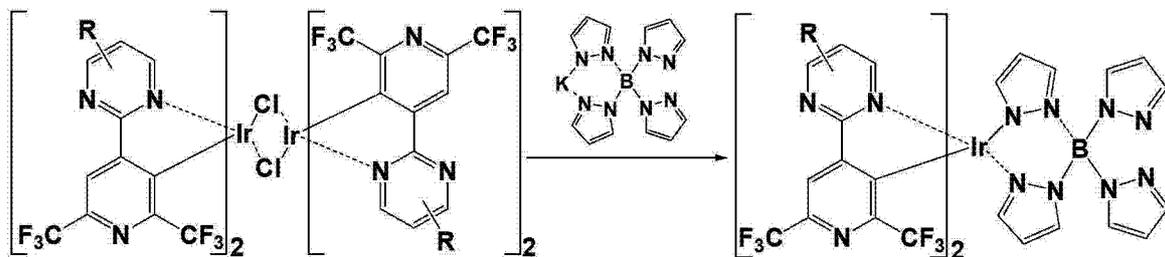
[0108] 化合物 E 在第三溶剂中的浓度为 0.01mol/L ~ 0.025mol/L。

[0109] 化合物 G 和蓝光有机电致磷光材料的结构式如下：



[0111] 反应方程式为：

[0112]



[0113] S40 中,化合物 E 和化合物 G 的摩尔比可以为 1:2 ~ 3。

[0114] 本实施方式中,分离纯化后得到蓝光有机电致磷光材料的操作为:混合体系冷却至室温后过滤,保留滤液和滤渣,接着用二氯甲烷洗涤滤渣后保留洗涤液,接着将滤液和洗涤液合并后除去溶剂,保留固体,并依次用甲醇和去离子水洗涤固体,最后用甲醇和二氯甲烷的混合液将固体重结晶,得到蓝光有机电致磷光材料。

[0115] 甲醇和二氯甲烷的混合液的比例依照实际操作情况而定。

[0116] 除去溶剂的操作可以通过旋转蒸发实现。

[0117] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

[0118] 这种蓝光有机电致磷光材料的制备方法操作简单,对设备要求不高,易于推广实施。

[0119] 这种蓝光有机电致磷光材料的制备方法制备得到的蓝光有机电致磷光材料可以

应用于有机电致发光、有机太阳能电池、有机晶体管等领域。

[0120] 下面仅以有机电致发光器件为例进行简单介绍。

[0121] 如图 2 所示的一实施方式的有机电致发光器件 100, 包括依次层叠的基板 101、阳极 103、空穴注入层 105、空穴传输层 107、电子阻挡层 119、发光层 111、空穴阻挡层 113、电子传输层 115、电子注入缓冲层 117 及阴极 119。

[0122] 基板 101、阳极 103、空穴注入层 105、空穴传输层 107、电子阻挡层 119、空穴阻挡层 113、电子传输层 115、电子注入缓冲层 117 及阴极 119 的材料分别为本领域的常用材料。例如, 基板 101 为普通玻璃基板, 阳极 103 的材料为氧化铟锡(ITO)、空穴注入层 105 的材料为 4, 4', 4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、空穴传输层 107 的材料为 N, N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基对二氨基联苯(NPB)、电子阻挡层 109 的材料为 1, 3-双(9-咔唑基)苯(mCP)、空穴阻挡层 113 的材料为 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-邻二氮杂菲(BCP)、电子传输层 115 的材料为三(8-羟基喹啉)铝(Alq<sub>3</sub>)、电子注入缓冲层 117 的材料为 LiF、阴极 119 的材料为金属铝(Al)。

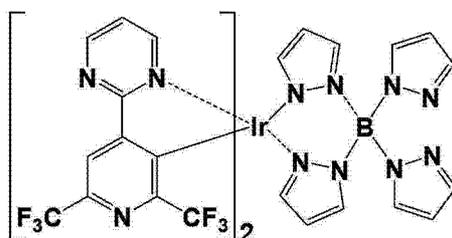
[0123] 发光层 111 的材料包括发光主体材料和掺杂于发光主体材料中的发光客体材料。发光客体材料为蓝光有机电致磷光材料, 发光主体材料为 1, 3-双(9-咔唑基)苯(mCP), 客体材料与主体材料的质量比为 7:100。

[0124] 以下为具体实施例, 实施例中使用的测试与制备仪器包括: 高真空镀膜系统(沈阳科学仪器研制中心有限公司), 美国海洋光学 Ocean Optics 的 USB4000 光纤光谱仪测试电致发光光谱, 日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计测材料发光光谱。

[0125] 实施例 1

[0126] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料:

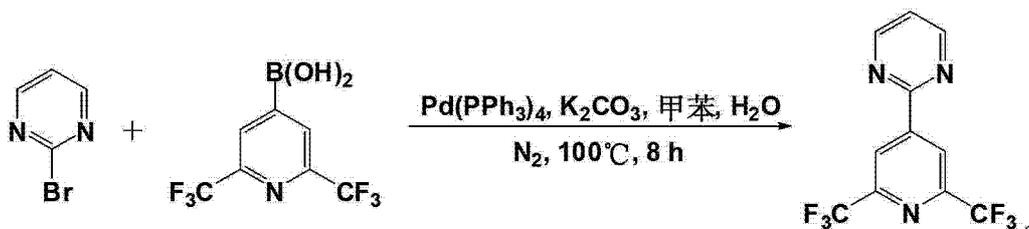
[0127]



[0128] 双(2-(2', 6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)咪唑-N, C3')(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0129] (1)、2-(2', 6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)咪唑的合成。

[0130]



[0131] 在氮气的保护下, 将 0.80g(5mmol) 2-溴咪唑、1.55g(6mmol) 2, 6-二(三氟甲基)吡啶-4-硼酸和 0.35g(0.3mmol) 四(三苯基磷)合铱溶于 15mL 甲苯中, 随后往反应体系中滴加 10mL 含 1.66g(12mmol) 碳酸钾的水溶液。混合体系加热至 100°C, 并回流

搅拌反应 8h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为 1:20 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体 0.70g,收率为 47.7%。

[0132] 结构鉴定:

[0133] 质谱 (MS  $m/z$ ): 293.0 ( $M^+$ );

[0134] 元素分析:  $C_{11}H_5F_6N_3$ ;

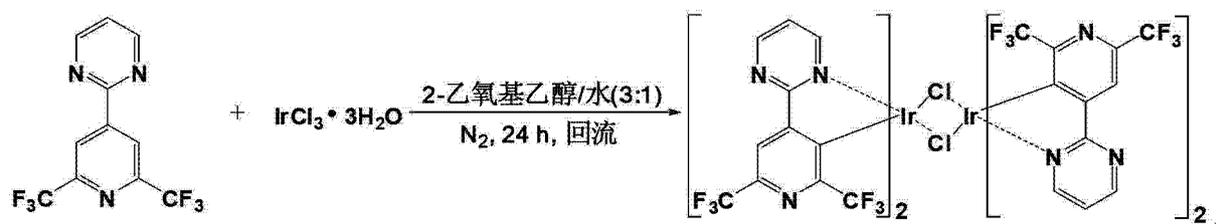
[0135] 理论值: C, 45.07; H, 1.72; F, 38.88; N, 14.33;

[0136] 实测值: C, 45.15; H, 1.63; F, 38.94; N, 14.28。

[0137] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)嘧啶。

[0138] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

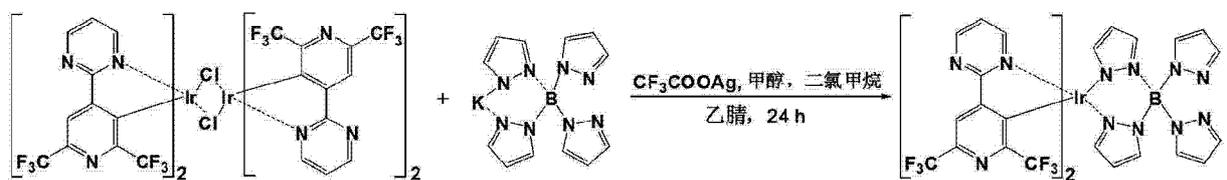
[0139]



[0140] 在氮气的保护下,将 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱, 0.73g(2.5mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)嘧啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.46g,收率为 56.6%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0141] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0142]



[0143] 在氮气的保护下,将 0.81g(0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-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) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 2h。反应体系通过离心机分离后,弃置 AgCl 沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0144] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.48g(1.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲

醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.25g,产率为 23.7%。

[0145] 结构鉴定:

[0146] 质谱 (MS  $m/z$ ): 1056.1 ( $M^+$ )

[0147] 元素分析:  $C_{34}H_{20}BF_{12}IrN_{14}$

[0148] 理论值: C, 38.68; H, 1.91; B, 1.02; F, 21.60; Ir, 18.21; N, 18.58;

[0149] 实测值: C, 38.63; H, 1.97; B, 1.00; F, 21.57; Ir, 18.28; N, 18.55。

[0150] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

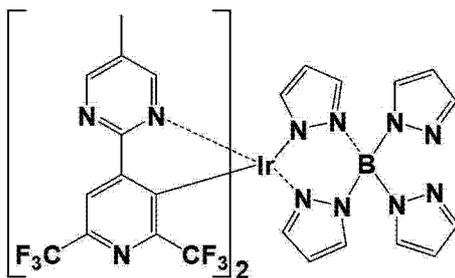
[0151] 如图 3 所示,横轴为波长(Wavelength,单位 nm),纵轴为标准化的光致发光强度(Normalized PL intensity),本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在 298K 下  $CH_2Cl_2$  溶液 ( $\sim 10^{-6}M$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 454nm 处,同时在 488nm 处有一肩峰,从而说明这种蓝光有机电致磷光材料可以广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0152] 此外, $10^{-6}M$  的本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的  $CH_2Cl_2$  溶液在 298K 温度下,以浓度为  $\sim 10^{-6}M$  的  $FIrpic$  的  $CH_2Cl_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.26$ ),测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.36$ ,可见本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料具有较高的发光量子效率。

[0153] 实施例 2

[0154] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料:

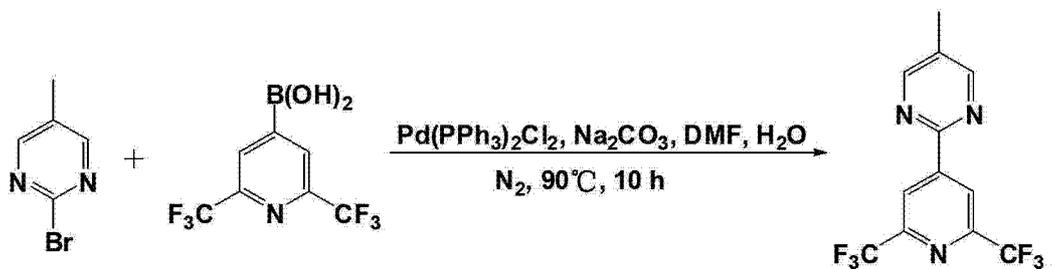
[0155]



[0156] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0157] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶的合成。

[0158]



[0159] 在氮气的保护下,将 0.86g (5mmol) 2-溴-5-甲基嘧啶、1.29g (5mmol) 2,6-二(三氟甲基)吡啶-4-硼酸和 0.18g (0.25mmol) 二氯双(三苯基磷)合铱溶于 30mL DMF 中,随后往反应体系中滴加 20mL 含 1.59g (15mmol) 碳酸钠的水溶液。混合体系加热至 90°C,并回流搅拌反应 10h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并

用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为 1:15 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体 0.67g,收率为 43.6%。

[0160] 结构鉴定:

[0161] 质谱 (MS  $m/z$ ): 307.1 ( $M^+$ )

[0162] 元素分析:  $C_{12}H_7F_6N_3$

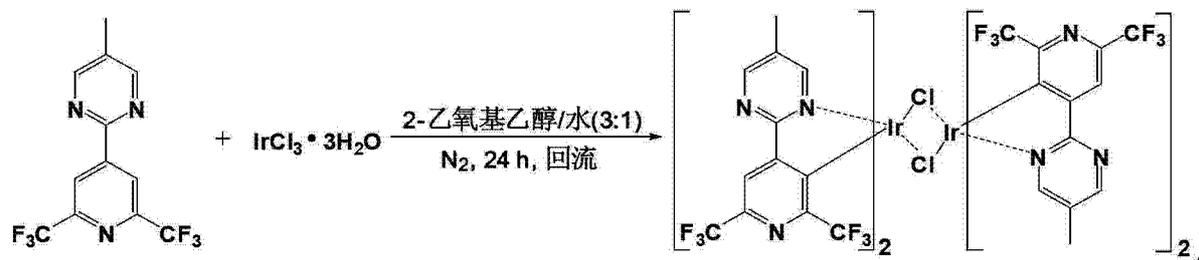
[0163] 理论值: C, 46.92; H, 2.30; F, 37.11; N, 13.68;

[0164] 实测值: C, 46.98; H, 2.22; F, 37.14; N, 13.66。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶。

[0166] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

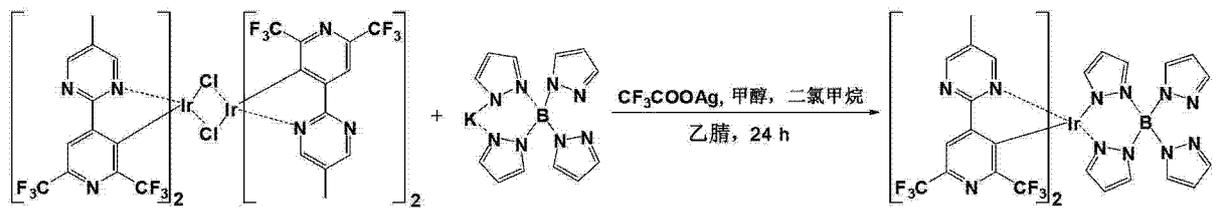
[0167]



[0168] 在氮气的保护下,将 0.35g (1mmol) 三水合三氯化铱,0.92g (3mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.40g,收率为 47.6%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0169] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0170]



[0171] 在氮气的保护下,将 0.84g (0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲基嘧啶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) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置 AgCl 沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0172] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.40g (1.25mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用

适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.20g,产率为 18.4%。

[0173] 结构鉴定:

[0174] 质谱 (MS m/z): 1084.2 ( $M^+$ )

[0175] 元素分析:  $C_{36}H_{24}BF_{12}IrN_{14}$

[0176] 理论值: C, 39.90; H, 2.23; B, 1.00; F, 21.04; Ir, 17.74; N, 18.10;

[0177] 实测值: C, 39.95; H, 2.13; B, 1.12; F, 21.05; Ir, 17.64; N, 18.11。

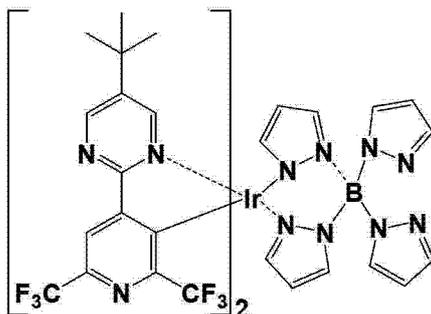
[0178] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0179] 如图 4 所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在 298K 下  $CH_2Cl_2$  溶液 ( $\sim 10^{-6}M$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 452nm 处,同时在 485nm 处有一肩峰。以相同浓度的  $IrPic$  的  $CH_2Cl_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.26$ ),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的  $\Phi_{PL}=0.10$ ,可见本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料具有较高的发光量子效率。

[0180] 实施例 3

[0181] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料:

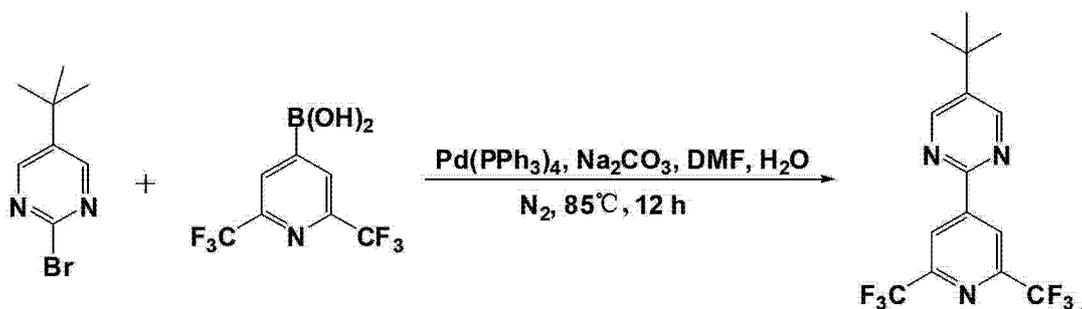
[0182]



[0183] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0184] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4-基)-5-叔丁基嘧啶的合成。

[0185]



[0186] 在氮气的保护下,将 1.08g(5mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、2.07g(8mmol)2,6-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸和 0.17g(0.15mmol)四(三苯基磷)合铱溶于 25mL DMF 中,随后往反应体系中滴加 10mL 含 2.12g(20mmol)碳酸钠的水溶液。混合体系加热至 85°C,并回流搅拌反应 12h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并

用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为 1:10 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体 0.47g,收率为 26.9%。

[0187] 结构鉴定:

[0188] 质谱 (MS  $m/z$ ): 349.1 ( $M^+$ )

[0189] 元素分析:  $C_{15}H_{13}F_6N_3$

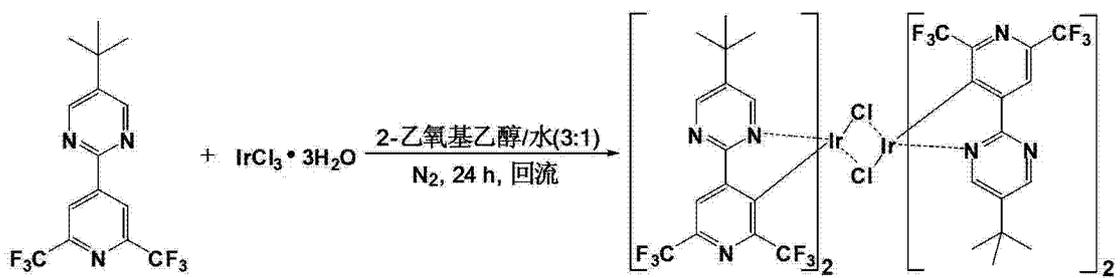
[0190] 理论值: C, 51.58; H, 3.75; F, 32.64; N, 12.03;

[0191] 实测值: C, 51.65; H, 3.63; F, 32.72; N, 12.00。

[0192] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶。

[0193] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

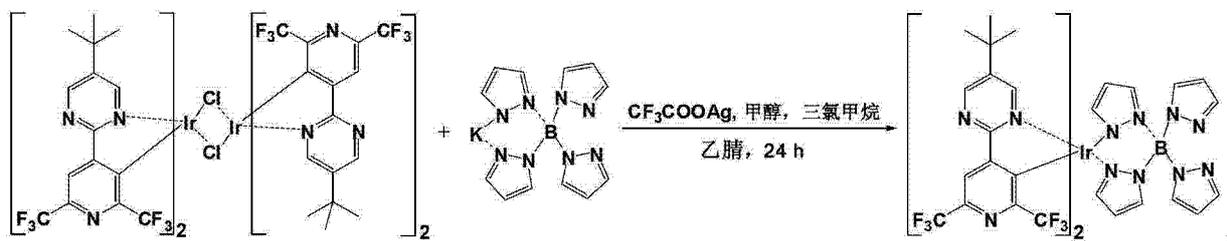
[0194]



[0195] 在氮气的保护下,将 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱, 0.87g(2.5mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶和溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.26g,收率为 28.1%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0196] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0197]



[0198] 在氮气的保护下,将 0.74g(0.4mmol) 主配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁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 0.22g(1mmol) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置  $AgCl$  沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0199] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.25g(0.8mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于

25mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.12g,产率为 12.8%。

[0200] 结构鉴定:

[0201] 质谱 (MS  $m/z$ ): 1168.3 ( $M^+$ )

[0202] 元素分析:  $C_{42}H_{36}BF_{12}IrN_{14}$

[0203] 理论值: C, 43.20; H, 3.11; B, 0.93; F, 19.52; Ir, 16.46; N, 16.79;

[0204] 实测值: C, 43.26; H, 3.05; B, 0.96; F, 19.44; Ir, 16.54; N, 16.75。

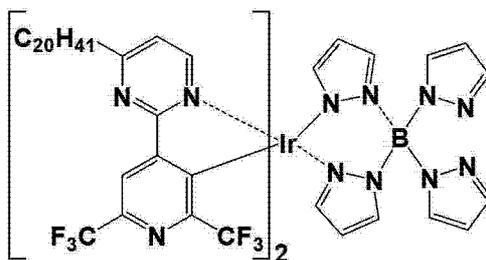
[0205] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0206] 如图 5 所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在 298K 下  $CH_2Cl_2$  溶液 ( $\sim 10^{-6}M$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 461nm 处,同时在 493nm 处有一肩峰。以相同浓度的  $FIrpic$  的  $CH_2Cl_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.26$ ),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的  $\Phi_{PL}=0.13$ 。

[0207] 实施例 4

[0208] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料:

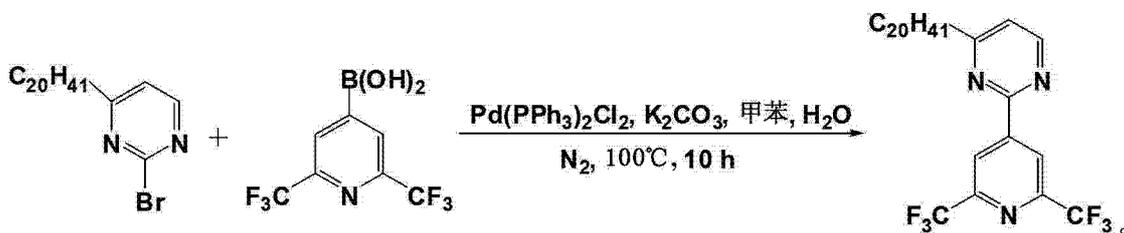
[0209]



[0210] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0211] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶的合成。

[0212]



[0213] 在氮气的保护下,将 2.20g (5mmol) 2-溴-4-二十烷基嘧啶、2.59g (10mmol) 2,6-二(三氟甲基)吡啶-4-硼酸和 0.21g (0.3mmol) 二氯双(三苯基磷)合钯溶于 30mL 甲苯中,随后往反应体系中滴加 20mL 含 1.38g (10mmol) 碳酸钾的水溶液。混合体系加热至 100°C,并回流搅拌反应 10h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为 1:10 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分

离,干燥后得到固体 0.43g,收率为 15.0%。

[0214] 结构鉴定:

[0215] 质谱 (MS m/z): 573.3 ( $M^+$ )

[0216] 元素分析:  $C_{31}H_{45}F_6N_3$

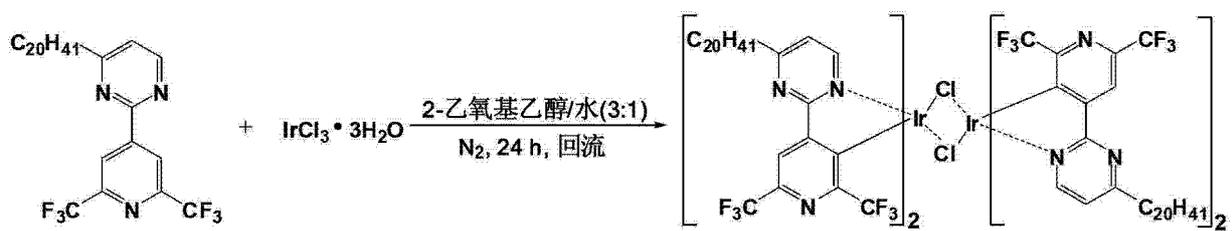
[0217] 理论值: C, 64.90; H, 7.91; F, 19.87; N, 7.32;

[0218] 实测值: C, 64.95; H, 7.83; F, 19.92; N, 7.30。

[0219] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶。

[0220] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

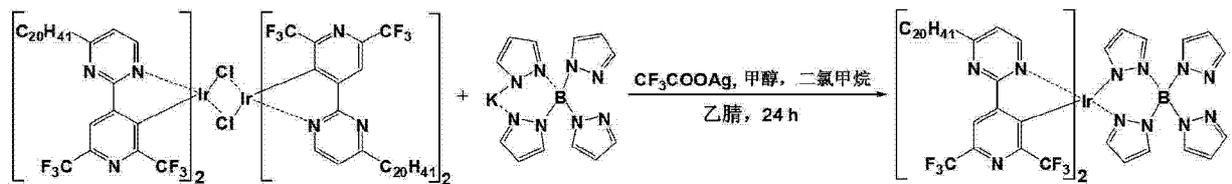
[0221]



[0222] 在氮气的保护下,将 0.35g (1mmol) 三水合三氯化铱,1.15g (2mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶和溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.19g,收率为 13.8%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0223] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-二十烷基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0224]



[0225] 在氮气的保护下,将 0.55g (0.2mmol) 配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-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) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置 AgCl 沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0226] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.16g (0.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.03g,产率为 4.6%。

[0227] 结构鉴定：

[0228] 质谱 (MS  $m/z$ ) :1616. 8(M<sup>+</sup>)

[0229] 元素分析 :C<sub>74</sub>H<sub>100</sub>BF<sub>12</sub>IrN<sub>14</sub>

[0230] 理论值 :C, 54. 98;H, 6. 23;B, 0. 67;F, 14. 10; Ir, 11. 89;N, 12. 13 ;

[0231] 实测值 :C, 54. 93;H, 6. 29;B, 0. 64;F, 14. 16; Ir, 11. 83;N, 12. 15。

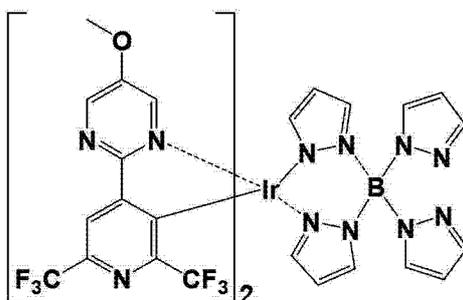
[0232] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-6-二十烷基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0233] 如图6所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在298K下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(~10<sup>-6</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在476nm处,同时在509nm处有一肩峰。以相同浓度的FIrpic的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}$ =0.26),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的 $\Phi_{PL}$ =0.03。

[0234] 实施例5

[0235] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料：

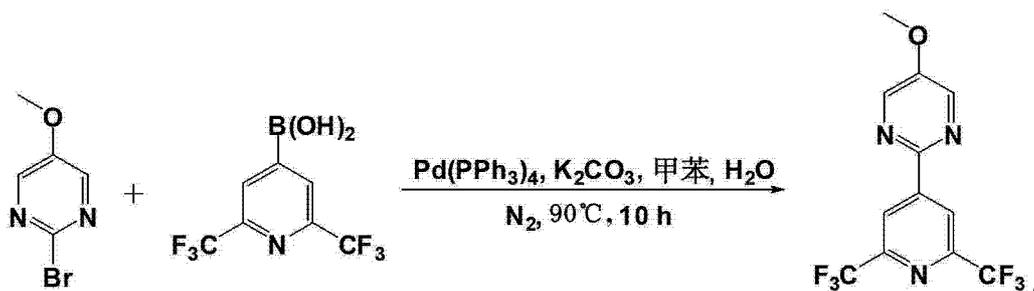
[0236]



[0237] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0238] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶的合成。

[0239]



[0240] 在氮气的保护下,将1.89g(10mmol)2-溴-5-甲氧基嘧啶、3.11g(12mmol)2,6-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合铱溶于35mL甲苯中,随后往反应体系中滴加15mL含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。混合体系加热至90℃,并回流搅拌反应10h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为1:14的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体1.36g,收率为42.1%。

[0241] 结构鉴定：

[0242] 质谱 (MS  $m/z$ ): 323.1 ( $M^+$ )

[0243] 元素分析:  $C_{12}H_7F_6N_3O$

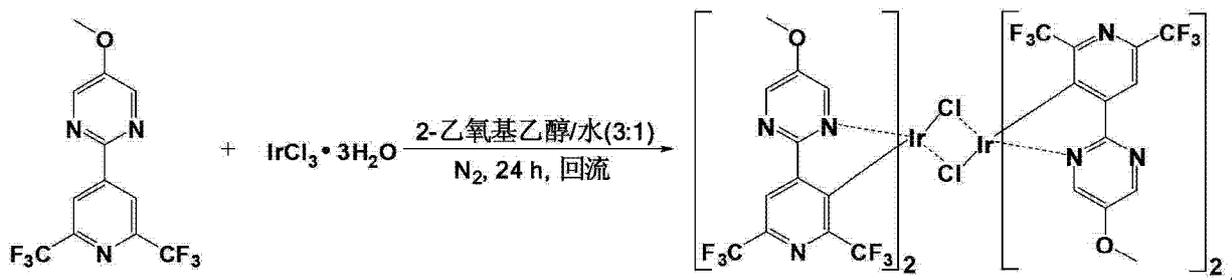
[0244] 理论值: C, 44.60; H, 2.18; F, 35.27; N, 13.00; O, 4.95;

[0245] 实测值: C, 44.67; H, 2.10; F, 35.32; N, 13.02; O, 4.89。

[0246] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶。

[0247] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

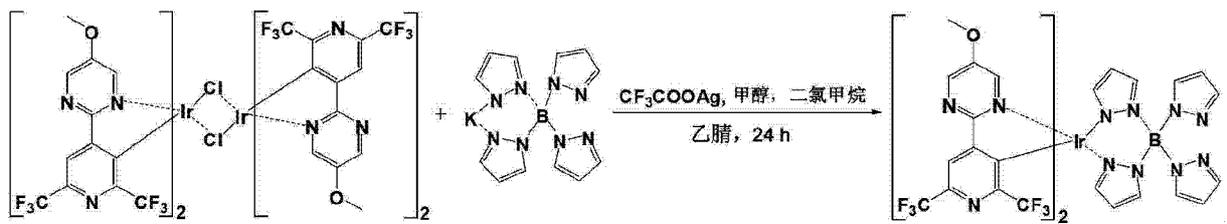
[0248]



[0249] 在氮气的保护下,将 0.70g (2mmol) 三水合三氯化铱,1.29g (4mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶和溶于 40mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.73g,收率为 41.8%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0250] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0251]



[0252] 在氮气的保护下,将 0.87g (0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶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) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置  $AgCl$  沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0253] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.48g (1.5mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.19g,产率为 17.0%。

[0254] 结构鉴定：

[0255] 质谱 (MS  $m/z$ ) :1116. 2( $M^+$ )

[0256] 元素分析 :C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>12</sub>IrN<sub>14</sub>O<sub>2</sub>

[0257] 理论值 :C, 38. 76;H, 2. 17;B, 0. 97;F, 20. 43;Ir, 17. 23;N, 17. 58;O, 2. 87 ;

[0258] 实测值 :C, 38. 83;H, 2. 08;B, 1. 00;F, 20. 38;Ir, 17. 25;N, 17. 54;O, 2. 92。

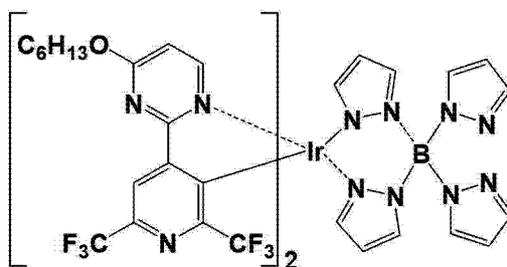
[0259] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-甲氧基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0260] 如图7所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在298K下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(~10<sup>-6</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在454nm处,同时在485nm处有一肩峰。以相同浓度的FIrpic的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}$ =0.26),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的 $\Phi_{PL}$ =0.11。

[0261] 实施例6

[0262] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料：

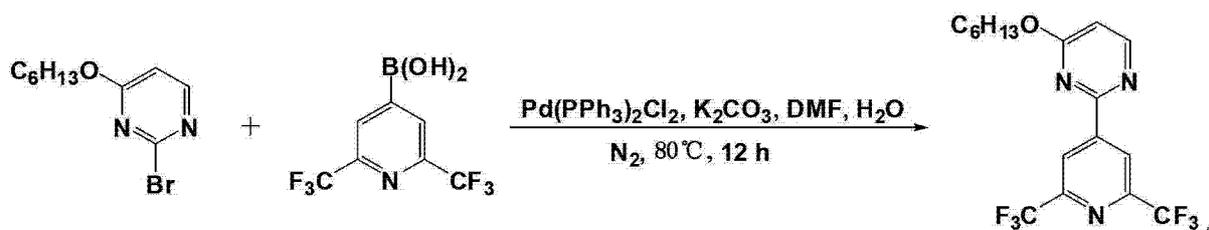
[0263]



[0264] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶-N, C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0265] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶的合成。

[0266]



[0267] 在氮气的保护下,将1.30g(5mmol)2-溴-4-己氧基嘧啶、1.29g(5mmol)2,6-二(三氟甲基)吡啶-4-硼酸和0.14g(0.2mmol)双氯二(三苯基磷)合铱溶于35mLDMF中,随后往反应体系中滴加15mL含2.07g(15mmol)碳酸钾的水溶液。混合体系加热至80℃,并回流搅拌反应12h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为1:10的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体0.41g,收率为20.8%。

[0268] 结构鉴定：

[0269] 质谱 (MS  $m/z$ ) :393. 1( $M^+$ )

[0270] 元素分析 :C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O

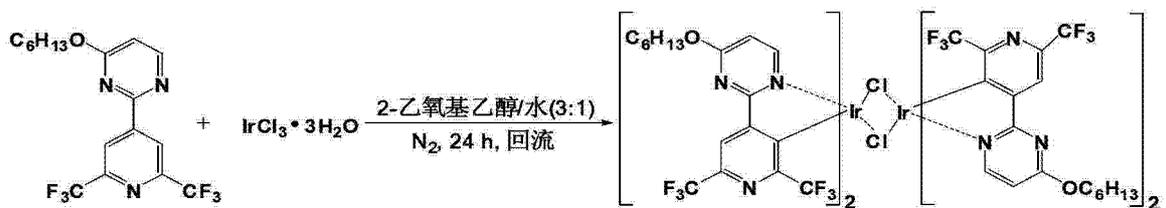
[0271] 理论值 :C, 51.91;H, 4.36;F, 28.98;N, 10.68;O, 4.07 ;

[0272] 实测值 :C, 51.87;H, 4.43;F, 29.01;N, 10.61;O, 4.08。

[0273] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶。

[0274] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

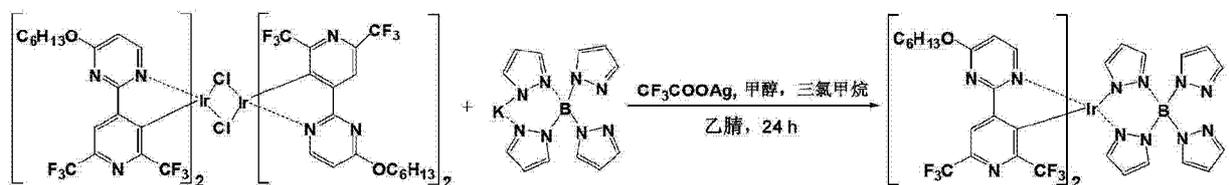
[0275]



[0276] 在氮气的保护下,将 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱, 0.64g(2.2mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.17g,收率为 16.8%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0277] (3)、配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0278]



[0279] 在氮气的保护下,将 0.81g(0.4mmol) 主配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体溶于 20mL 三氯甲烷中,随后在室温下滴加 20mL 含 0.22g(1mmol) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置 AgCl 沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0280] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.32g(1mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.09g,产率为 9.0%。

[0281] 结构鉴定:

[0282] 质谱 (MS m/z) :1256.3(M<sup>+</sup>)

[0283] 元素分析 :C46H44BF12IrN14O2

[0284] 理论值 :C, 43.99;H, 3.53;B, 0.86;F, 18.15;Ir, 15.30;N, 15.61;O, 2.55 ;

[0285] 实测值 :C, 43.95;H, 3.58;B, 0.83;F, 18.18;Ir, 15.33;N, 15.60;O, 2.53。

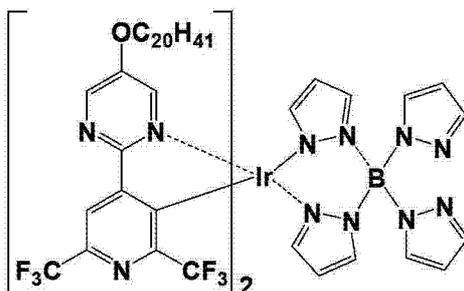
[0286] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-4-己氧基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0287] 如图8所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在298K下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(~10<sup>-6</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在472nm处,同时在504nm处有一肩峰。以相同浓度的Flrpic的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}$ =0.26),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的 $\Phi_{PL}$ =0.07。

[0288] 实施例7

[0289] 制备具有如下结构式的蓝光有机电致磷光材料:

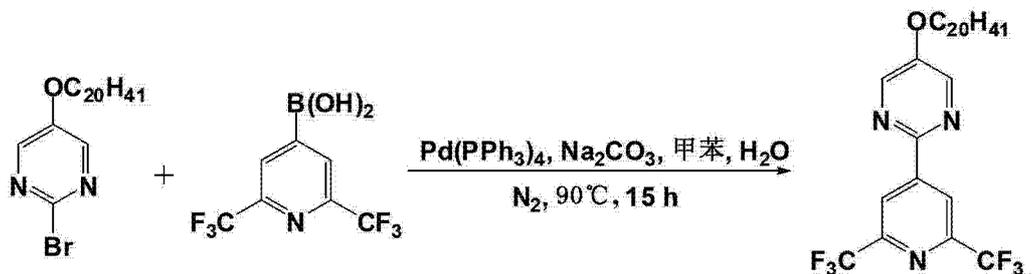
[0290]



[0291] 双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0292] (1)、2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶的合成。

[0293]



[0294] 在氮气的保护下,将0.91g(2mmol)2-溴-5-二十烷氧基嘧啶、0.78g(3mmol)2,4-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸和0.07g(0.06mmol)四(三苯基磷)合铱溶于20mL甲苯中,随后往反应体系中滴加10mL含0.21g(2mmol)碳酸钠的水溶液。混合体系加热至90℃,并回流搅拌反应15h。混合体系冷却至室温后,用二氯甲烷萃取,分液后保留有机相并用水洗至中性,接着用无水硫酸镁干燥,过滤后保留滤液,滤液减压蒸馏后保留固体残余。以体积比为1:9的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液,对得到的固体残余进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到固体0.16g,收率为13.6%。

[0295] 结构鉴定:

[0296] 质谱(MS m/z):589.3(M<sup>+</sup>)

[0297] 元素分析:C31H45F6N3O

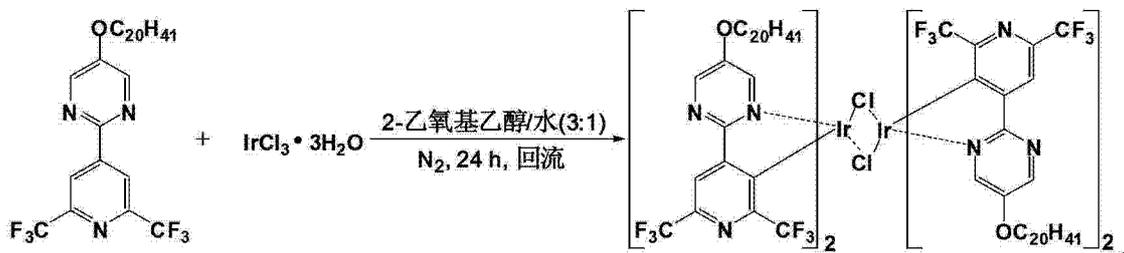
[0298] 理论值:C,63.14;H,7.69;F,19.33;N,7.13;O,2.71;

[0299] 实测值:C,63.21;H,7.60;F,19.35;N,7.17;O,2.67。

[0300] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶。

[0301] (2)、配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成。

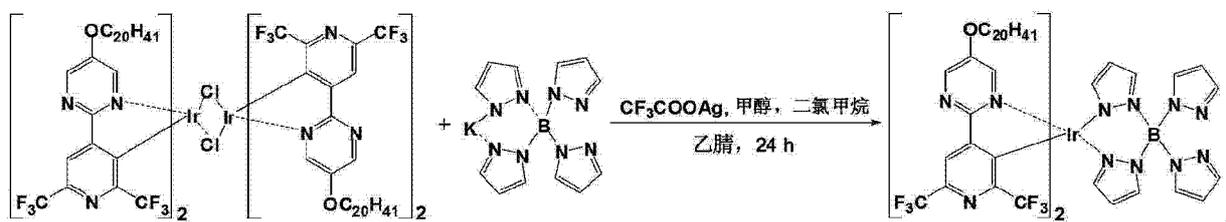
[0302]



[0303] 在氮气的保护下,将 0.18g(0.5mmol) 三水合三氯化铱, 0.88g(1.5mmol) 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-二十烷氧基嘧啶溶于 30mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水的混合液中,回流状态下搅拌反应 24h。混合体系冷却至室温后除去部分溶剂,加入蒸馏水沉析,过滤后保留滤渣,并依次用蒸馏水和甲醇洗涤滤渣,干燥后得固体物 0.07g,收率为 10.0%。得到的二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0304] (3)、双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成。

[0305]



[0306] 在氮气的保护下,将 0.56g(0.2mmol) 主配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-4'-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) 三氟乙酸银的三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。反应体系通过离心机分离后,弃置 AgCl 沉淀,保留上清,接着上清旋转蒸发除去溶剂,得到固体残余。

[0307] 在氮气的保护下,将得到的固体残余与 0.14g(0.44mmol) 四(1-吡唑)硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。混合体系冷至室温,过滤后分别保留滤液和滤渣,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,接着合并洗涤液和滤液,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤后,以甲醇和二氯甲烷的混合液对粗产物进行重结晶得纯化产物 0.03g,产率为 4.5%。

[0308] 结构鉴定:

[0309] 质谱 (MS  $m/z$ ): 1648.8 ( $M^+$ )

[0310] 元素分析: C74H100BF12IrN14O2

[0311] 理论值: C, 53.91; H, 6.11; B, 0.66; F, 13.83; Ir, 11.66; N, 11.89; O, 1.94;

[0312] 实测值 :C, 53.87;H, 6.18;B, 0.65;F, 13.76;Ir, 11.74;N, 11.83;O, 1.97。

[0313] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-4'-基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C<sup>3'</sup>)(四(1-吡唑)化硼)合铱。

[0314] 如图9所示,本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料在298K下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(~10<sup>-6</sup>M)中的发射光谱的最大发射峰在480nm处,同时在512nm处有一肩峰。以相同浓度的FIrpic的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}$ =0.26),测得本实施例制备的蓝光有机电致磷光材料的 $\Phi_{PL}$ =0.03。

[0315] 实施例8

[0316] 以实施例1制备的蓝光有机电致磷光材料作为发光客体材料的有机电致发光器件的制备。

[0317] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为200nm、方块电阻为10~20Ω/口的氧化铟锡(ITO)作为阳极,通过真空蒸镀依次在阳极上制备一层厚度为40nm的m-MTDATA作为空穴注入层,一层厚度为20nm的NPB作为空穴传输层,一层厚度为10nm的mCP作为电子阻挡层,一层厚度为30nm的发光层,一层厚度为10nm的BCP作为空穴阻挡层、一层厚度为35nm的Alq<sub>3</sub>作为电子传输层、厚度为1nm的LiF作为电子注入缓冲层,最后在电子注入缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为120nm的金属Al,作为阴极。

[0318] 发光层的材料为掺杂有实施例1制备的蓝光有机电致磷光材料的mCP,实施例1制备的蓝光有机电致磷光材料与mCP的质量比为7:100。

[0319] 经过测试,测得本实施例制备的有机电致发光器件的电致发光光谱的最大发光波长位于458nm,在492nm处有一肩峰。最大电流效率为7.3cd/A,最大外量子效率为6.5%。

[0320] 实施例9

[0321] 以实施例5制备的蓝光有机电致磷光材料作为发光客体材料的有机电致发光器件的制备。

[0322] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为200nm、方块电阻为10~20Ω/口的氧化铟锡(ITO)作为阳极,通过真空蒸镀依次在阳极上制备一层厚度为40nm的m-MTDATA作为空穴注入层,一层厚度为20nm的NPB作为空穴传输层,一层厚度为10nm的mCP作为电子阻挡层,一层厚度为30nm的发光层,一层厚度为10nm的BCP作为空穴阻挡层、一层厚度为35nm的Alq<sub>3</sub>作为电子传输层、厚度为1nm的LiF作为电子注入缓冲层,最后在电子注入缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为120nm的金属Al,作为阴极。

[0323] 发光层的材料为掺杂有实施例5制备的蓝光有机电致磷光材料的mCP,实施例5制备的蓝光有机电致磷光材料与mCP的质量比为7:100。

[0324] 经过测试,测得本实施例制备的有机电致发光器件的电致发光光谱的最大发光波长位于456nm,在494nm处有一肩峰。最大电流效率为4.7cd/A,最大外量子效率为4.2%。

[0325] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

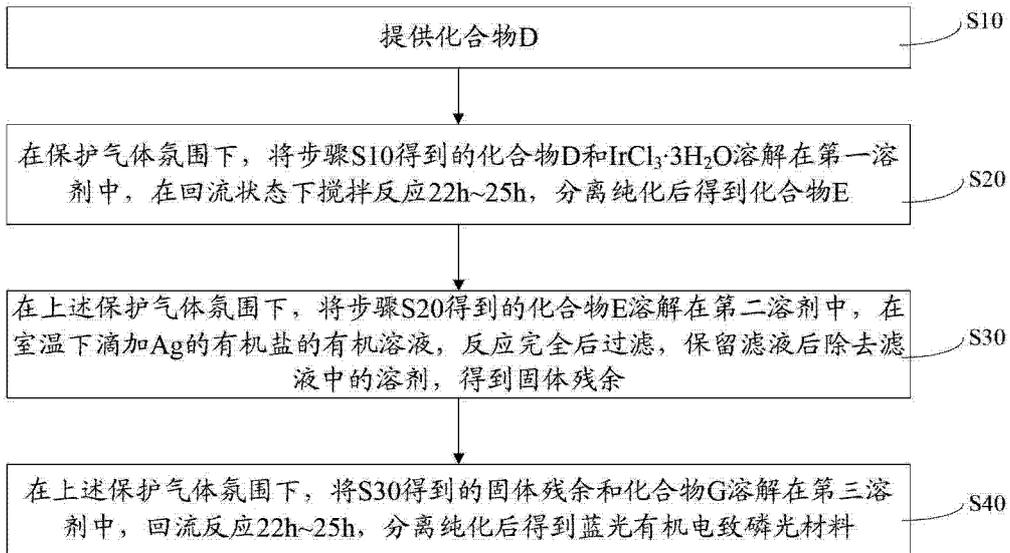


图 1

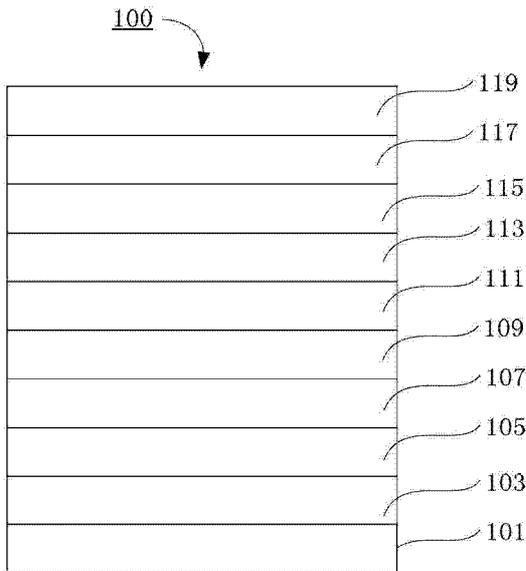


图 2

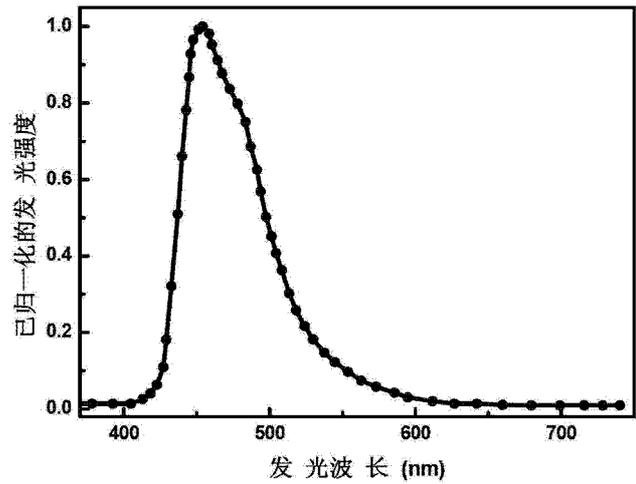


图 3

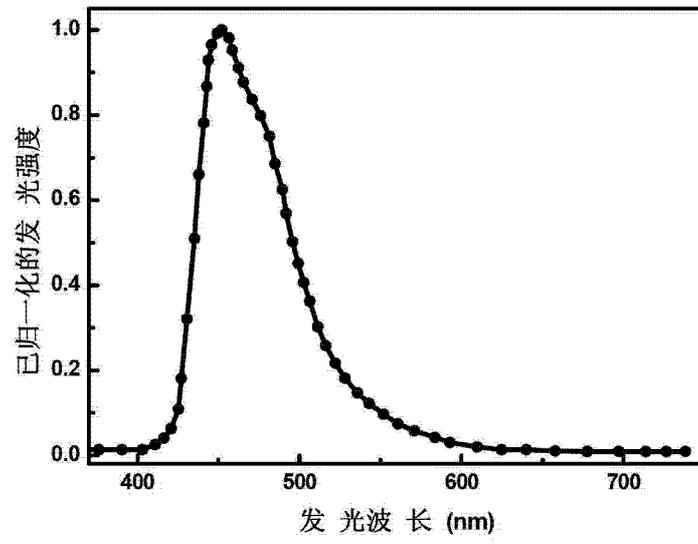


图 4

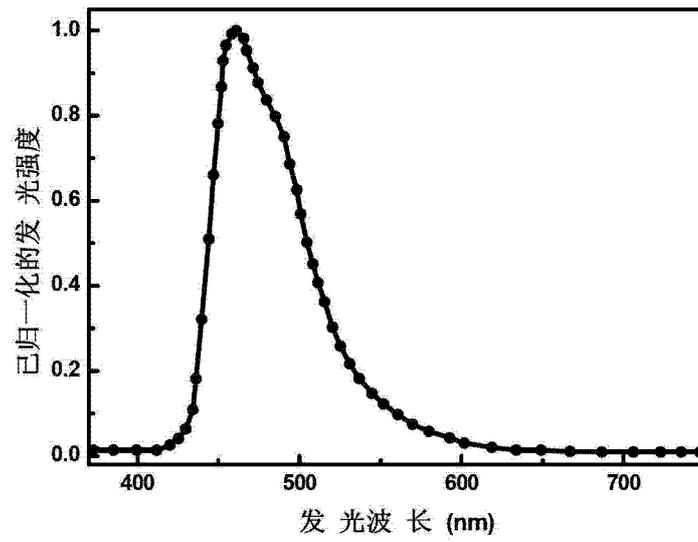


图 5

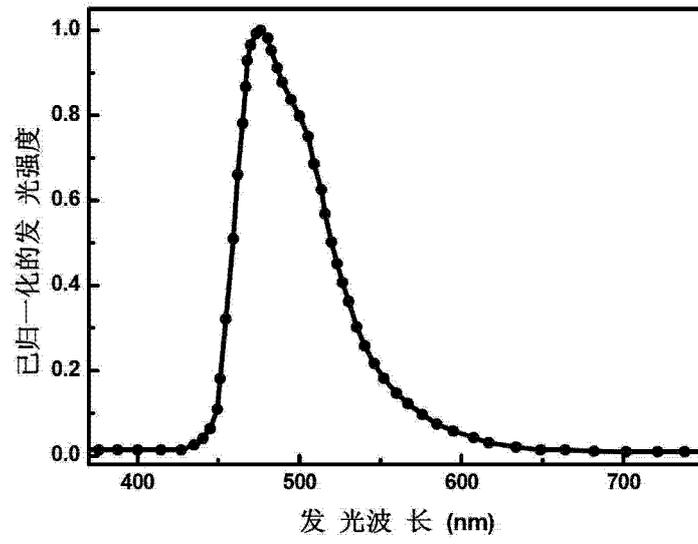


图 6

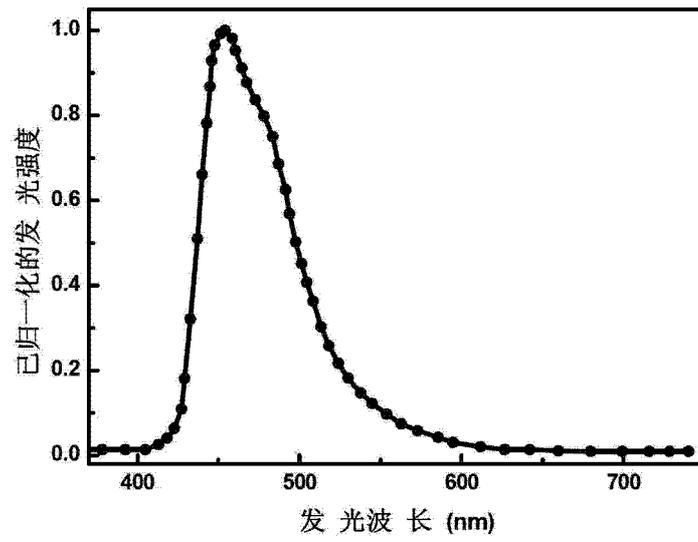


图 7

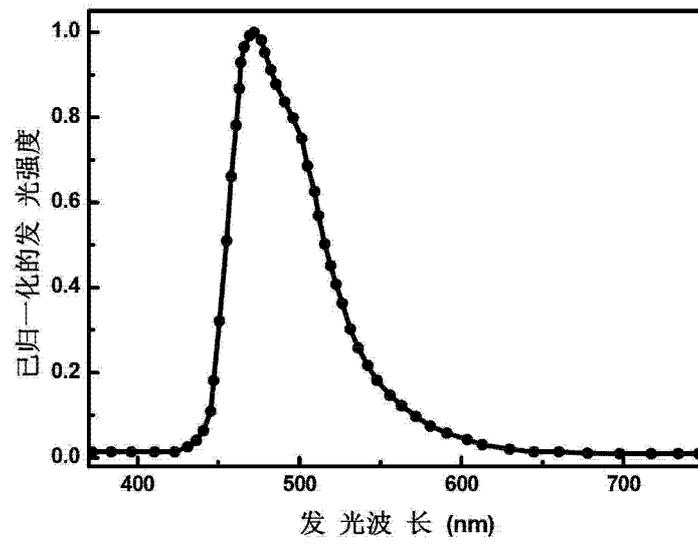


图 8

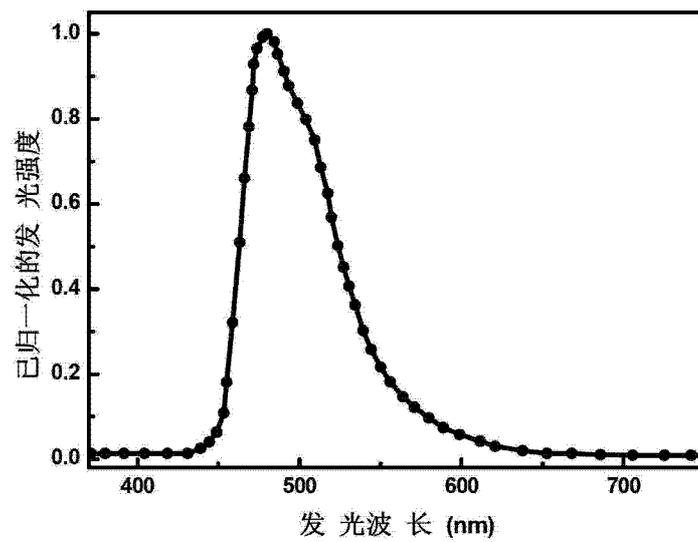


图 9

专利名称(译)	蓝光有机电致磷光材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN104327836A</a>	公开(公告)日	2015-02-04
申请号	CN201310309606.9	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 C07F19/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料，具有如下结构式：其中，-R为-H、通式-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>的烷基或通式为-OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>的烷氧基，n为1~20的整数。这种蓝光有机电致磷光材料以2-(2,6-二(三氟甲基)吡啶-4-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，嘧啶基有利于提高材料的LUMO能级，吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的HOMO能级，有效蓝移材料发光波长，发光效率较高。本发明还提供了上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法。

