



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666450 A

(43) 申请公布日 2014.03.26

(21) 申请号 201210363797.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012.09.26

C09K 11/06 (2006.01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道

C07F 15/00 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

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

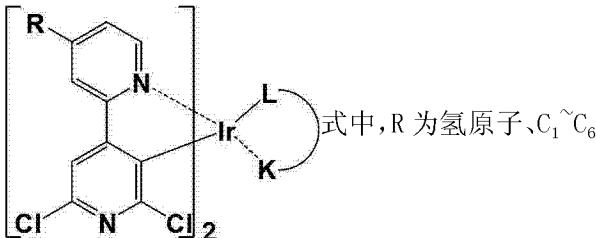
权利要求书2页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用

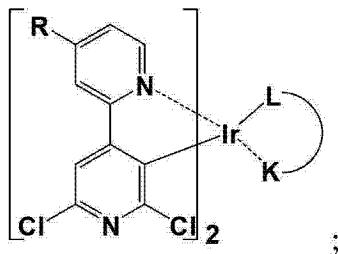
(57) 摘要

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用；该材料具有如下结构式：

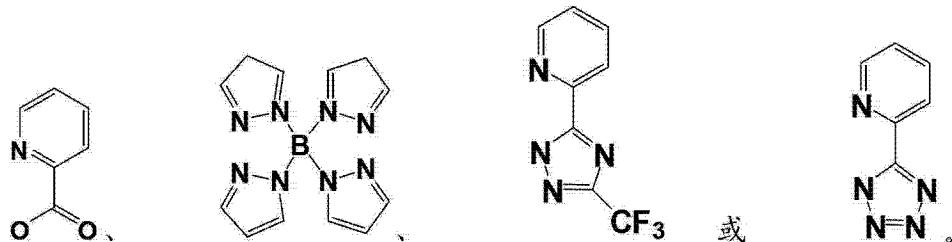


的烷基或C₁~C₆的烷氧基；LK为铱金属配合物所含的辅助配体。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料，其以2,3'-联吡啶为环金属配体主体结构，烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长，而且可以产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自猝灭现象，大大提高了材料的光转换效率；同时，同时，环金属配体上进行的Cl取代，可以改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜型并提高器件的稳定性，提高了色纯度。

1. 一种蓝光有机电致磷光材料,其特征在于,该材料具有如下结构式:



式中,R为氢原子、C₁~C₆的烷基或C₁~C₆的烷氧基;LK为铱金属配合物所含的辅助配体,LK分别为具有如下结构式的辅助配体:



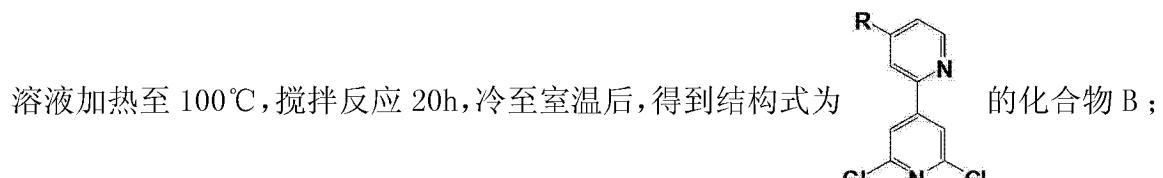
2. 根据权利要求1所述的蓝光有机电致磷光材料,其特征在于,R为C₁~C₆的直链烷基或者C₁~C₆的支链烷基。

3. 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,R为C₁~C₆的直链烷氧基或者C₁~C₆的支链烷氧基。

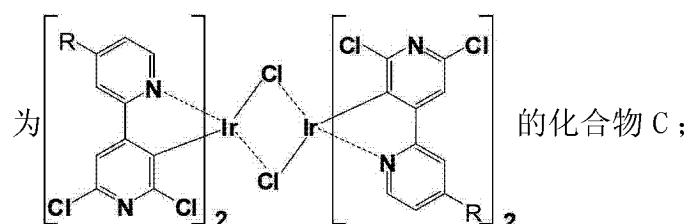
4. 一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:



按照摩尔比1:1.2比例加入到含有碱和催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接着将混合

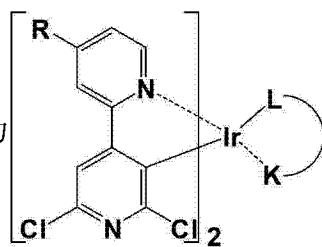


在惰性气体保护下,将摩尔比为2.2:1的化合物B与三水合三氯化铱溶于体积比为3:1的2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下搅拌反应24h,冷至室温后得到结构式

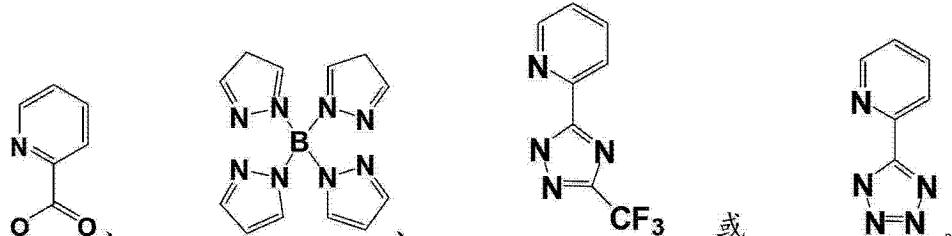


在惰性气体保护下,将摩尔比为1:2.2~3:1的化合物C与LK所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于2-乙氧基乙醇中,加热溶液升温至回流状态,搅拌反应24h,自然冷至室

温后,得到结构式为



上述各式中, R 为氢原子、C₁~C₆ 的烷基或 C₁~C₆ 的烷氧基; LK 为铱金属配合物所含的辅助配体, LK 分别为具有如下结构式的辅助配体:



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, R 为 C₁~C₆ 的直链烷基或者 C₁~C₆ 的支链烷基。

6. 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, R 为 C₁~C₆ 的直链烷氧基或者 C₁~C₆ 的支链烷氧基。

7. 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,所述碱为 K₂CO₃ 或 Na₂CO₃; 所述碱的摩尔量为化合物 D 摩尔量的 2~5 倍。

8. 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,所述催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)二氯化钯,催化剂的摩尔量为化合物 D 摩尔量的 0.05 倍。

9. 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,所述第一溶剂为体积比为 6:1 的甲苯和水或者 N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂。

10. 权利要求 1 至 3 任一所述蓝光有机电致磷光材料作为有机电致发光器件的发光层材料的应用。

蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体材料,尤其涉及一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

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

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种光转换效率较高和色纯度较高的蓝光有机电致磷光材料。

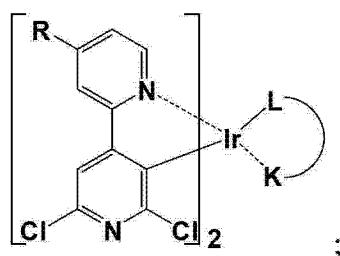
[0005] 本发明还提供该蓝光有机电致磷光材料的制备方法。

[0006] 本发明还提供该蓝光有机电致磷光材料在有机电致发光器件中作为发光材料的应用。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种蓝光有机电致磷光材料,其特征在于,该材料具有如下结构式:

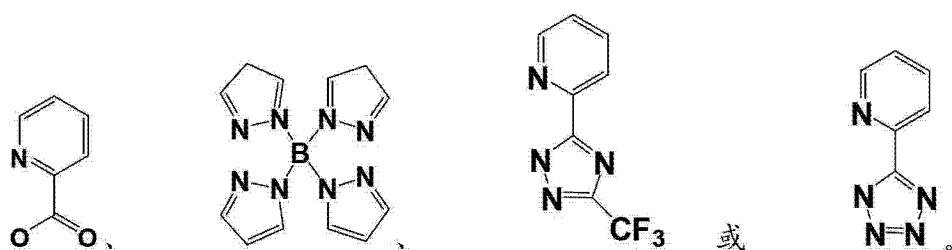
[0009]



[0010] 式中, R 为氢原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷氧基; LK 为铱金属配合物所含的辅助

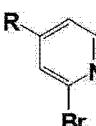
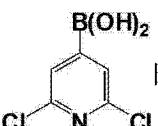
配体, LK 分别为具有如下结构式的辅助配体 :

[0011]

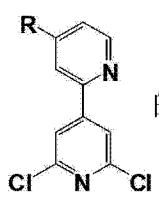


[0012] 所述蓝光有机电致磷光材料,其中, R 为 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基或者 $C_1 \sim C_6$ 的支链烷基 ; 或者 R 为 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷氧基或者 $C_1 \sim C_6$ 的支链烷氧基。

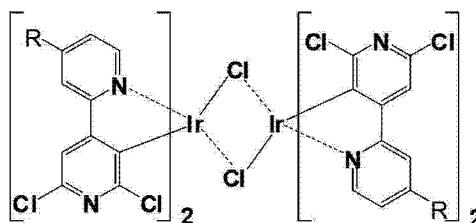
[0013] 上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤 :

[0014] 在惰性气体保护下,将结构式为  的化合物 D 与结构式为  的化

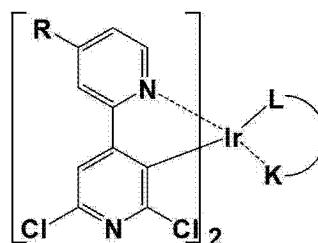
合物 A 按照摩尔比 1 : 1.2 比例加入到含有碱和催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接

着将混合溶液加热至 100℃,搅拌反应 20h,冷至室温后,得到结构式为  的化合物 B ;

[0015] 在惰性气体保护下,将摩尔比为 2.2:1 的化合物 B 与三水合三氯化铱溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下搅拌反应 24h,冷至室温后得到结

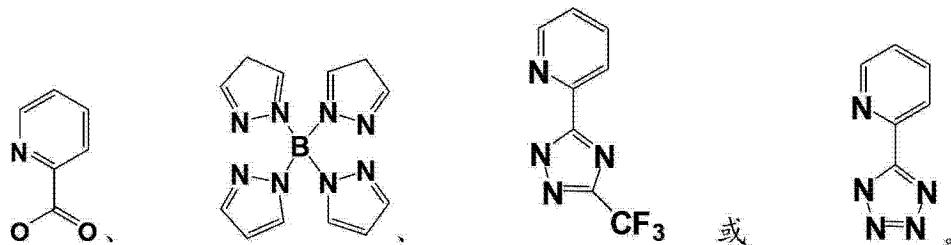
构式为  的化合物 C ;

[0016] 在惰性气体保护下,将摩尔比为 1:2.2~3:1 的化合物 C 与 LK 所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于 2-乙氧基乙醇中,加热溶液升温至回流状态,搅拌反应 24h,自然冷

至室温后,得到结构式为  的所述蓝光有机电致磷光材料 ;

[0017] 上述各式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 的烷基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基 ;X 和 Y 相互独立的为卤素原子 ;LK 为铱金属配合物所含的辅助配体, LK 分别为具有如下结构式的辅助配体 :

[0018]



[0019] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,R为C₁~C₆的直链烷基或者C₁~C₆的支链烷基;或者R为C₁~C₆的直链烷氧基或者C₁~C₆的支链烷氧基。

[0020] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,所述碱为K₂CO₃或Na₂CO₃;所述碱的摩尔量为化合物D摩尔量的2~5倍。

[0021] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,所述催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)二氯化钯,催化剂的摩尔量为化合物D摩尔量的0.05倍。

[0022] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,所述第一溶剂为体积比为6:1的甲苯和水或者N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂。

[0023] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料,其以2,3'-联吡啶为环金属配体主体结构,烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长,而且可以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,大大提高了材料的光转换效率;同时,环金属配体上进行的C1取代,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,提高了色纯度。

[0024] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料的合成,采用的是Suzuki偶联法,让带有卤素取代基的吡啶环上的硼酸基团与另一吡啶环上的溴基在合适的溶剂中、在碱与钯催化剂的作用下发生偶联反应,该偶联法技术成熟、原料易得、反应条件温和,反应产率较高等;环金属配体在回流的2-乙氧基乙醇溶剂中与三水合三氯化铱反应生成相对应的含铱二氯二聚体,制得的二聚体粗产物无需进一步提纯即可投入下一步反应中,反应装置简单,合成操作简便;二聚物与相对应的辅助配体原料在合适的溶剂中发生配体交换反应生成对应的最终目标配合物。

附图说明

[0025] 图1为实施例1制得的蓝光有机电致磷光材料的发射光谱图;

[0026] 图2为实施例29的有机电致发光器件结构示意图;其中:

[0027] 101 玻璃基片 102 阳极 103 空穴注入层

[0028] 104 空穴传输层 105 电子阻挡层 106 发光层

[0029] 107 空穴阻挡层 108 电子传输层 109 电子注入缓冲层

[0030] 110 阴极。

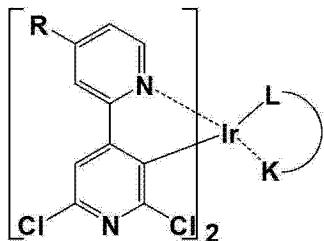
具体实施方式

[0031] 本发明在于选择以2,3'-联吡啶或其衍生物为环金属配体,以2-吡啶甲酰、四吡唑化硼、3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑或5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑其中一种为辅助配体,合成一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物,并通过环金属配体2,3'-联吡啶的化学修饰实现对材料发光颜色的调节,从而获得发光波长更蓝的磷光发射。

本发明的目的在于提供这样一种蓝光有机磷光材料铱金属配合物及其制备。

[0032] 本发明的蓝光有机电致磷光材料,其结构式如下:

[0033]

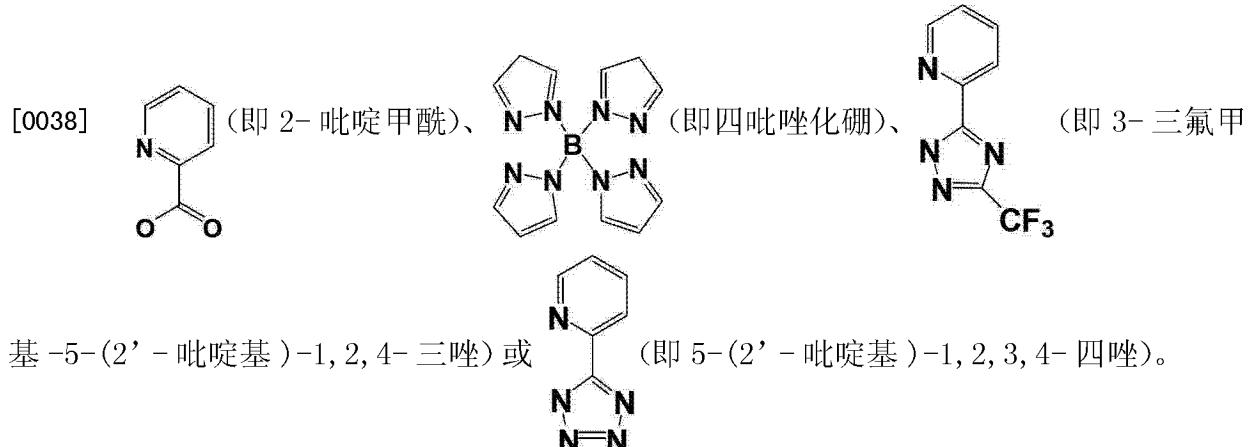


[0034] 式中, R 为氢原子、C₁~C₆ 的烷基或 C₁~C₆ 的烷氧基;  代表辅助配体, 半圆代表辅助配体上与铱(Ir)配位的两配位点是在同一个辅助配体结构上;

[0035] 优选 R 为 C₁~C₆ 的直链烷基或者 C₁~C₆ 的支链烷基或者 R 可以为 C₁~C₆ 的直链烷氧基或者 C₁~C₆ 的支链烷氧基;

[0036] X 和 Y 相互独立的为 Cl;

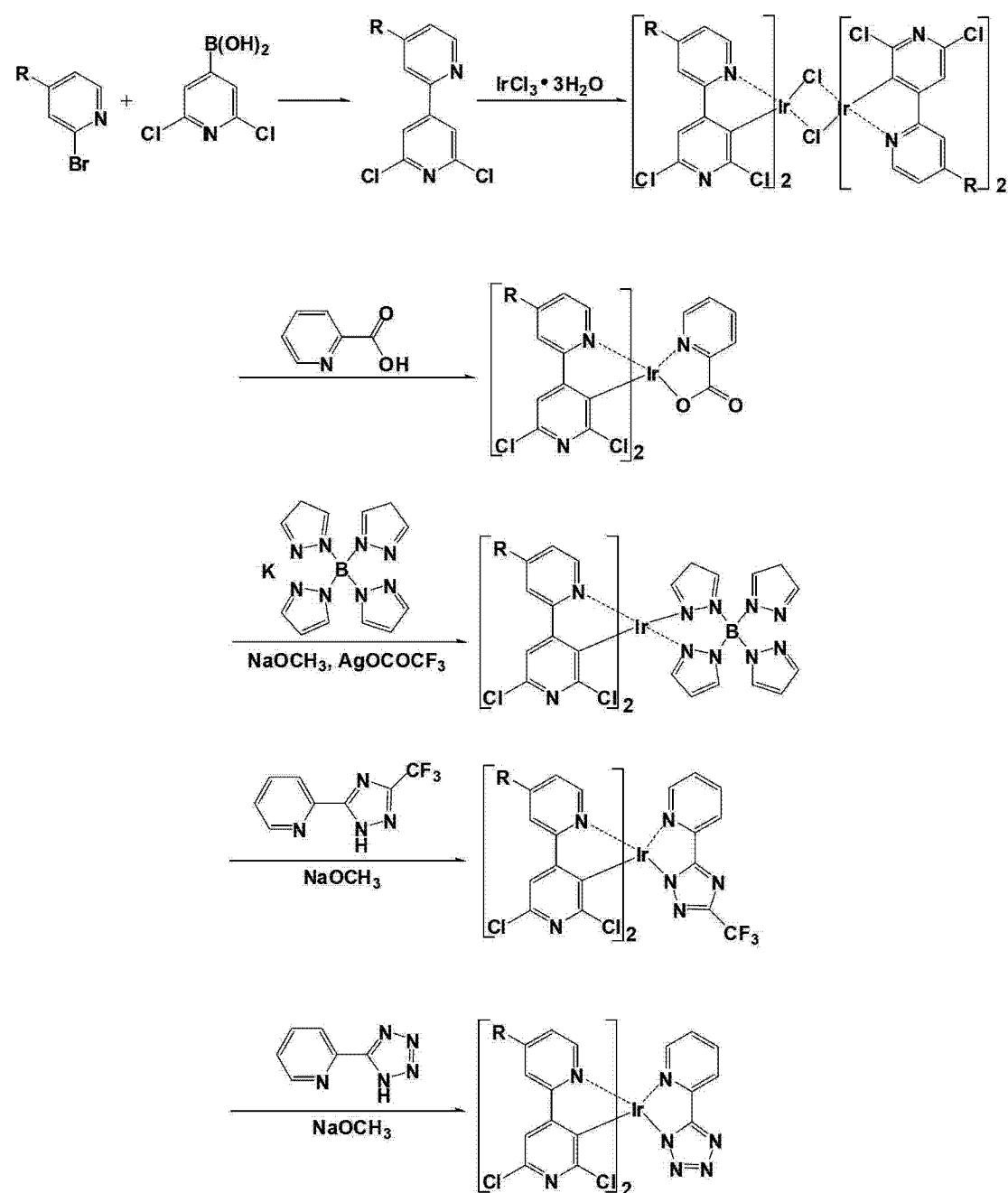
[0037] LK 为铱金属配合物所含的辅助配体, LK 分别为具有如下结构式的辅助配体:



[0039] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料,其以 2,3'-联吡啶为环金属配体主体结构, 烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长, 而且可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自猝灭现象, 大大提高了材料的光转换效率; 同时, 同时, 环金属配体上进行的 F、Cl 取代, 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, 提高了色纯度。

[0040] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料的合成路线为:

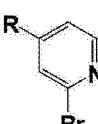
[0041]



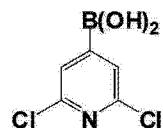
[0042] 带 Cl 毗啶环与另一毗啶环或其带烷基、烷氧基取代衍生物通过 Suzuki 偶联合成的环金属配体,然后与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成氯桥二聚物,最后与 2- 毗啶甲酸反应,或在 NaOCH_3 和 AgOCOCF_3 作用下与四吡唑硼化钾反应,或在碱(NaOCH_3)作用下分别与 3- 三氟甲基-5-(毗啶-2'-基)-1,2,4- 三唑和 5-(毗啶-2'-基)-1,2,3,4- 四唑反应制得蓝光有机电致磷光材料的铱金属配合物。

[0043] 上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

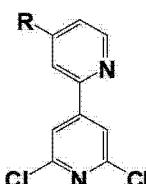
[0044] S1、在惰性气体(本发明的惰性气体包括氮气、氩气或氮气和氩气混合气体,下述

类似)保护下,将结构式为  的化合物 D (R 为 H 时,命名 2- 溴吡啶;R 为烷基时,命名

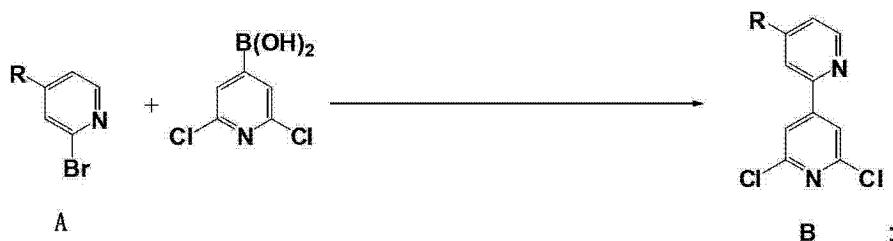
为4-烷基-2-溴吡啶;R为烷氧基时,命名为4-烷氧基-2-溴吡啶)与结构式为



的化合物A(2,6-二卤素-3-吡啶硼酸)按照摩尔比1:1.2比例加入到含有碱和催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接着将混合溶液加热至100℃,搅拌反应20h,冷至室温后,得

到结构式为  的化合物B(R为H时,命名为2',6'-二氯-2,3'-联吡啶;R为烷基时,命名为2,6-二氯-4'-烷基-2,2'-联吡啶;R为烷氧基时,命名为2,6-二氯-4'-烷氧基-2,2'-联吡啶);反应式如下:

[0045]



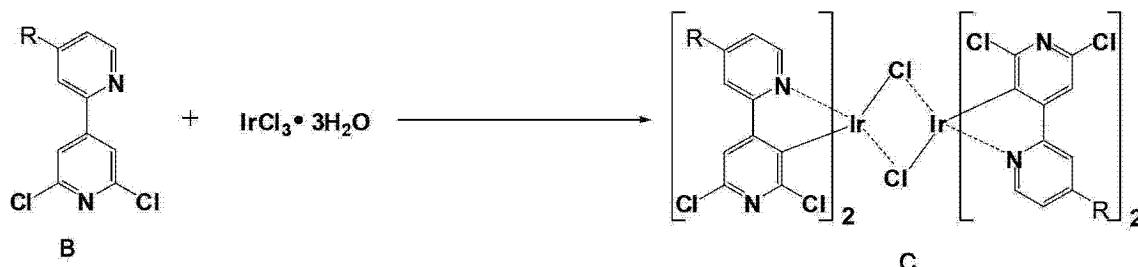
[0046] 优选,反应结束后,对化合物B进行纯化处理:

[0047] 反应结束后,将反应混合液中的水相分离,并用100mL乙酸乙酯萃取多次,接着合并有机相,再用盐水洗涤合并的有机相,无水硫酸镁干燥、过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物;随后以体积比为1:3的三氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得纯化处理的白色固体产物,即化合物B;

[0048] S2、在惰性气体保护下,将摩尔比为2.2:1的化合物B与三水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于体积比为3:1的2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下(鉴于2-乙氧基乙醇的沸点是135℃,水的沸点是100℃,混合溶剂的沸点处于两者之间为100~135℃,因此,回流温度为100~135℃)搅拌反应24h,冷至室温后得到结构式为



[0049]



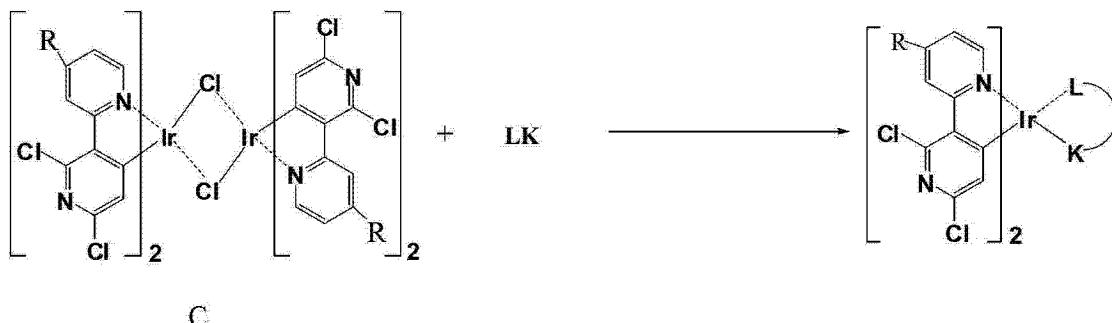
[0050] 优选,反应结束后,对化合物 C 进行纯化处理:

[0051] 待反应液冷至室温后,混合液中有沉淀析出,旋转蒸除部分溶剂,加入蒸馏水,过滤,固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤,真空干燥后得白色固体物,即化合物 C;

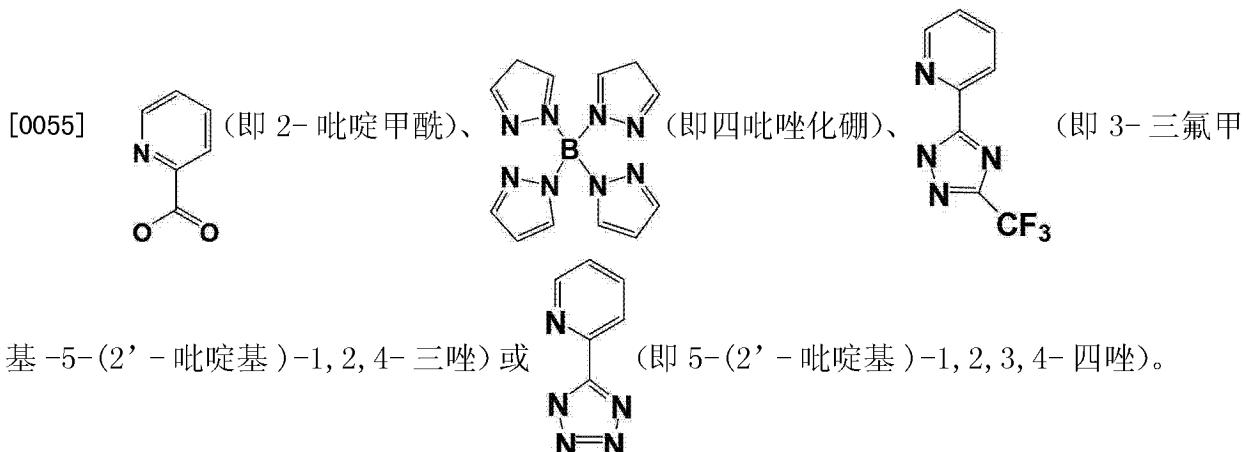
[0052] S3、在惰性气体保护下,将摩尔比为 1:2.2~3:1 的化合物 C (环金属配体为 2',6' - 二卤素 -2,3' - 联吡啶的含铱二氯二聚体) 与 LK 所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于 2- 乙氧基乙醇中,加热溶液升温至 135°C 回流状态,搅拌反应 24h,自然冷至室

温后,得到结构式为 的所述蓝光有机电致磷光材料;反应式为:

[0053]



[0054] 上述各式中, R 为氢原子、C₁~C₆ 的烷基或 C₁~C₆ 的烷氧基;X 和 Y 相互独立的为卤素原子; LK 为铱金属配合物所含的辅助配体, LK 分别为具有如下结构式的辅助配体:



[0056] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,优选 R 为 C₁~C₆ 的直链烷基或者 C₁~C₆ 的支链烷基或者 R 为 C₁~C₆ 的直链烷氧基或者 C₁~C₆ 的支链烷氧基。

[0057] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其中,步骤 S1 中所述碱为 K₂CO₃ 或

Na₂CO₃ ;所述碱的摩尔量为化合物 D 摩尔量的 2~5 倍。

[0058] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其中, 步骤 S1 中所述催化剂为四(三苯基膦)钯(Pd(PPh₃)₄)或二(三苯基膦)二氯化钯(Pd(PPh₃)₂Cl₂), 催化剂的摩尔量为化合物 D 摩尔量的 0.05 倍。

[0059] 所述蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其中, 步骤 S1 中所述第一溶剂为体积比为 6:1 甲苯和水或者 N, N- 二甲基甲酰胺(DMF) 和水的混合溶剂。

[0060] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料的合成, 采用的是 Suzuki 偶联法, 让带有卤素取代基的吡啶环上的硼酸基团与另一吡啶环上的溴基在合适的溶剂中、在碱与钯催化剂的作用下发生偶联反应, 该偶联法技术成熟、原料易得、反应条件温和, 反应产率较高等; 环金属配体在回流的 2- 乙氧基乙醇溶剂中与三水合三氯化铱反应生成相对应的含铱二氯二聚体, 制得的二聚体粗产物无需进一步提纯即可投入下一步反应中, 反应装置简单, 合成操作简便; 二聚物与相对应的辅助配体原料在合适的溶剂中发生配体交换反应生成对应的最终目标配合物。

[0061] 下面结合附图, 对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0062] 实施例 1

[0063] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (2- 吡啶甲酰) 合铱

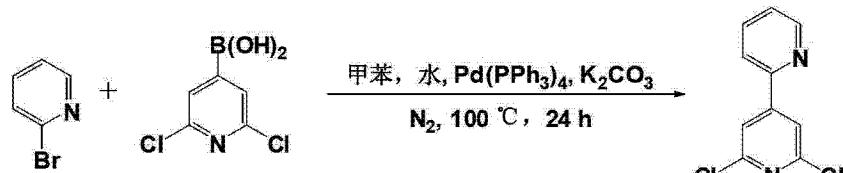
[0064] (1) 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的合成

[0065] 在氮气保护下, (0.95g, 6.00mmol) 2- 溴吡啶, (1.38g, 7.20mmol) 2, 6- 二氯 -4- 吡啶硼酸, (0.276g, 20mmol) K₂CO₃ 以及 (0.2311g, 0.20mmol) Pd(PPh₃)₄ 溶于 30mL 甲苯和 5mL 水的混合溶液中, 加热至 100 °C, 搅拌反应 24h。冷至室温后, 将反应混合液中的水相分离, 并用乙酸乙酯 100mL 萃取三次, 合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:1 的三氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得白色固体物 0.85g, 收率为 62.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0066] 质谱 (m/z) :224.0 (M⁺+1)

[0067] 元素分析 (%) C10H6Cl2N2: 理论值 C. 53.36; H. 2.69; Cl. 31.50; N. 12.45; 实测值 : C. 53.31; H. 2.72; Cl. 31.55; N. 12.42。

[0068]



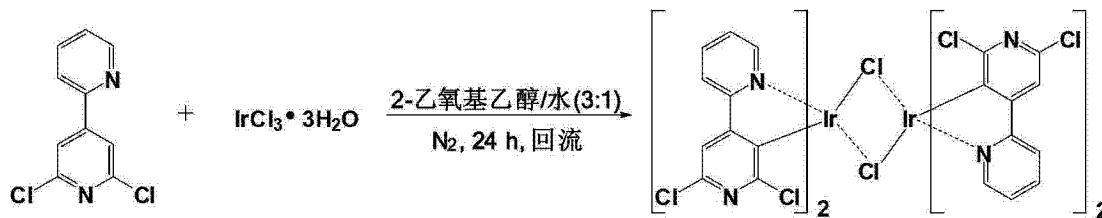
[0069] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0070] 在氮气保护下, 0.99g (4.4mmol) 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶与 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2- 乙氧基乙醇 / 水 (3/1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。待混合液冷至室温后, 混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤, 真空干燥后得白色固体物 0.82g, 收率为 60.7%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0071] 质谱 (m/z) :1349.8 (M⁺+1)

[0072] 元素分析 (%): C40H20Cl10Ir2N8: 理论值 C, 35.55; H, 1.49; Cl, 26.23; Ir, 28.44; N, 8.29; 实测值: C, 35.50; H, 1.47; Cl, 26.29; Ir, 28.40; N, 8.34。

[0073]



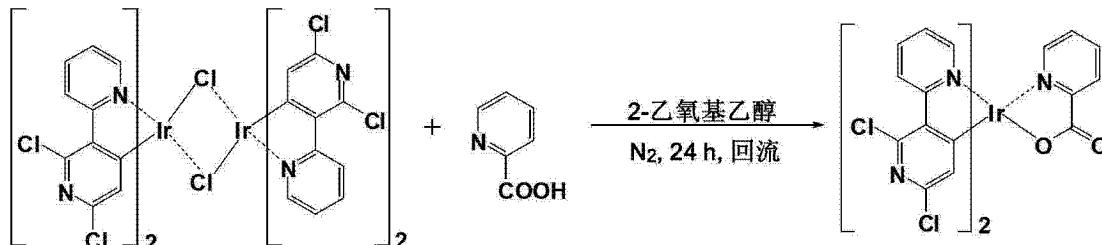
[0074] (3) 配合物双 (2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0075] 在氮气保护下, 1.35g (1mmol) 配体为 2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体和 0.27g (2.20mmol) 2-吡啶甲酸溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1N HCl 水溶液, 反应液中有沉淀析出。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为 1:1 的二氯甲烷 / 石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终配合物 0.64g, 收率为 42.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0076] 质谱 (m/z): 761.0 (M⁺+1)

[0077] 元素分析 (%): C26H14Cl14IrN5O2 理论值: C, 40.96; H, 1.85; Cl, 18.60; Ir, 25.21; N, 9.19; O, 4.20; 实测值: C, 40.90; H, 1.88; Cl, 18.63; Ir, 25.14; N, 9.18; O, 4.28.

[0078]



[0079] 如图 2 所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity), 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 的中发射光谱的最大发射峰在 453nm 处, 同时在 478nm 处有一肩峰, 可作为蓝光电致发光材料广泛应用于有机电致发光器件的制备领域。

[0080] 实施例 2

[0081] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) (四吡唑化硼) 合铱

[0082] (1) 2,6-二氯-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0083] 该步骤实施例 1 的步骤(1)相同;

[0084] (2) 配体为 2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

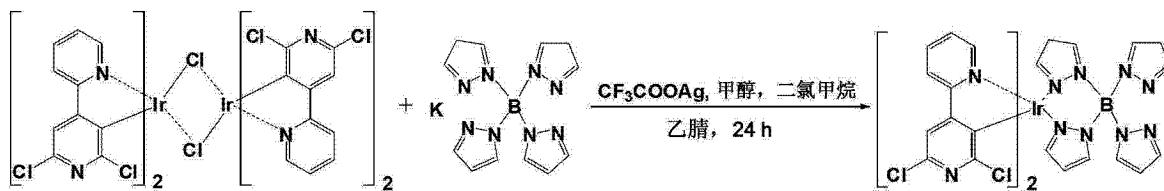
[0085] 该步骤与实施例 1 的步骤(2)相同;

[0086] (3) 配合物双 (2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) (四吡唑化硼) 合铱的合成

[0087] 在氮气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.35g (1mmol) 配体为 2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氮气保护下, 残留

物与 0.95(3mmol) KBpz₄ 溶于 50mL 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 0.55g, 产率为 30.0%。

[0088]



[0089] 质谱 (m/z) : 920.1 (M⁺+1)

[0090] 元素分析 (%) C₃₂H₂₄BCl₁₄IrN₁₂ 理论值 : C, 41.71; H, 2.63; B, 1.17; Cl, 15.39; Ir, 2.086; N, 18.24; 实测值 : C, 41.61; H, 2.65; B, 1.20; Cl, 15.35; Ir, 20.89; N, 18.30.

[0091] 实施例 3

[0092] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱

[0093] (1) 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

[0094] 该步骤实施例 1 的步骤(1)相同;

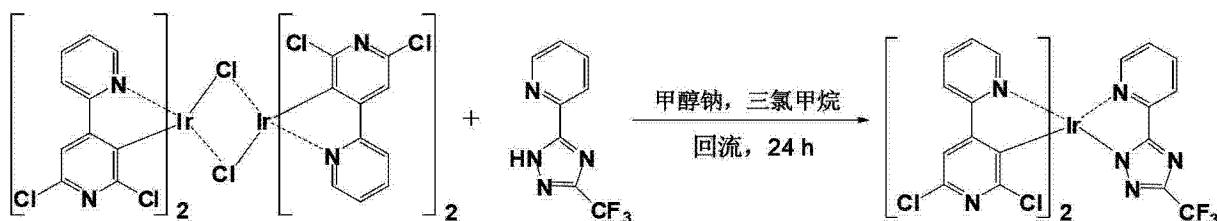
[0095] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0096] 该步骤实施例 1 的步骤(2)相同;

[0097] (3) 配合物双 (2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱的合成

[0098] 在氮气保护下, 0.64g(3mmol) 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基)-1, 2, 4- 三唑 和 1.35g(1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0.71g 纯产物, 收率为 41.7%。

[0099]



[0100] 质谱 (m/z) : 854.0 (M⁺+1)

[0101] 元素分析 (%) C₂₈H₁₄Cl₁₄F₃IrN₈ 理论值 : C, 39.40; H, 1.65; Cl, 16.62; F, 6.68; Ir, 2.52; N, 13.13; 实测值 : C, 39.33; H, 1.67; Cl, 16.65; F, 6.65; Ir, 22.55; N, 13.15.

[0102] 实施例 4

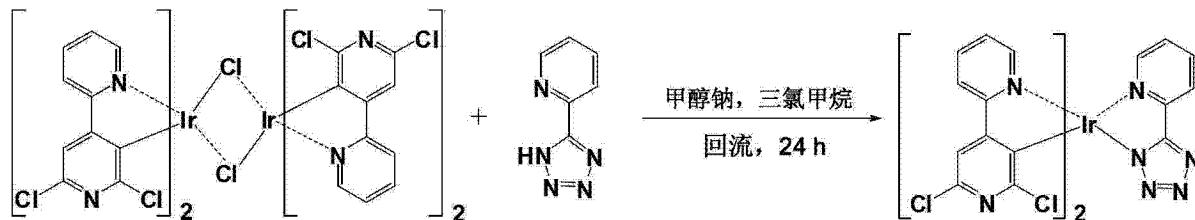
[0103] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱

[0104] (1) 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

- [0105] 该步骤实施例 1 的步骤(1)相同；
 [0106] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤
 [0107] 该步骤实施例 1 的步骤(2)相同；
 [0108] (3) 配合物双 (2', 6'- 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (5-(吡啶 -2' - 基) -1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱的合成

[0109] 在氮气保护下, 0.64g(3mmol)5-(吡啶 -2' - 基) -1, 2, 3, 4- 四唑和 1.35g(1mmol)配体为 2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0.60g 纯产物, 收率为 38.1%。

[0110]



- [0111] 质谱 (m/z) : 787.0 (M⁺+1)
 [0112] 元素分析 (%) C₂₆H₁₄C₁₄IrN₉ 理论值 : C, 39.71; H, 1.79; Cl, 18.03; Ir, 24.44; N, 16.03; 实测值 : C, 39.65; H, 1.76; Cl, 18.10; Ir, 24.41; N, 16.08.

[0113] 实施例 5

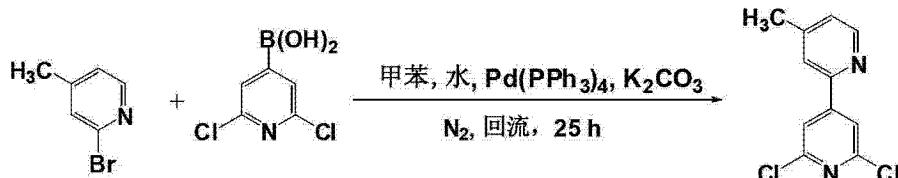
[0114] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 甲基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (2- 吡啶甲酰) 合铱

[0115] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 甲基 -4, 2' - 联吡啶的合成

[0116] 在氩气保护下, (0.69g, 4.00mmol)4- 甲基 -2- 溴吡啶, (0.92g, 4.80mmol)2, 6- 二氯 -4- 吡啶硼酸, (2.12g, 20mmol)Na₂CO₃ 以及 (0.1404g, 0.20mmol)Pd(PPh₃)₂Cl₂ 溶于 30mL 甲苯和 5mL 水的混合溶液中, 加热至回流状态, 搅拌反应 25h。冷至室温后, 将反应混合液中的水相分离, 并用乙酸乙酯 100mL 萃取三次, 合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得白色固体物 0.61g, 收率为 63.8%。产物检测数据及反应方程式如下 :

- [0117] 质谱 (m/z) : 238.0 (M⁺+1)
 [0118] 元素分析 : C₁₁H₈Cl₂N₂ 理论值 : C, 55.26; H, 3.37; Cl, 29.66; N, 11.72; 实测值 : C, 55.25; H, 3.36; Cl, 29.67; N, 11.73.

[0119]



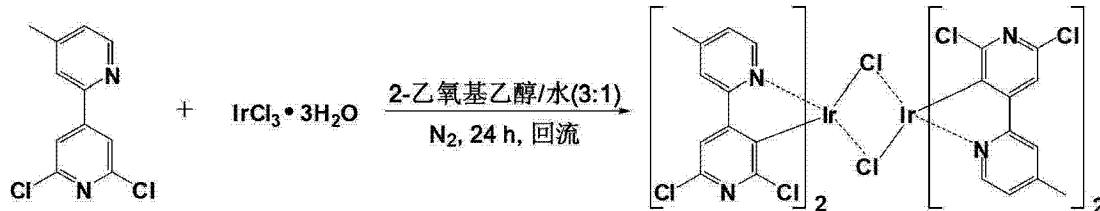
- [0120] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 甲基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0121] 在氩气保护下, 1.05g (4.4mmol) 4- 甲基 -2, 6- 二氯 -2, 4' - 联吡啶与 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2- 乙氧基乙醇 / 水 (3/1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。待混合液冷至室温后, 混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤, 真空干燥后得白色固体物 0.79g, 收率为 56.1%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0122] 质谱 (m/z) : 1407.8 (M⁺+1)

[0123] 元素分析 (%) C₄₃H₂₆C₁₁O₁₀Ir₂N₈ 理论值 C, 37.54; H, 2.00; Cl, 25.18; Ir, 27.31; N, 7.96; 实测值: C, 37.50; H, 2.04; Cl, 25.13; Ir, 27.33; N, 7.99.

[0124]



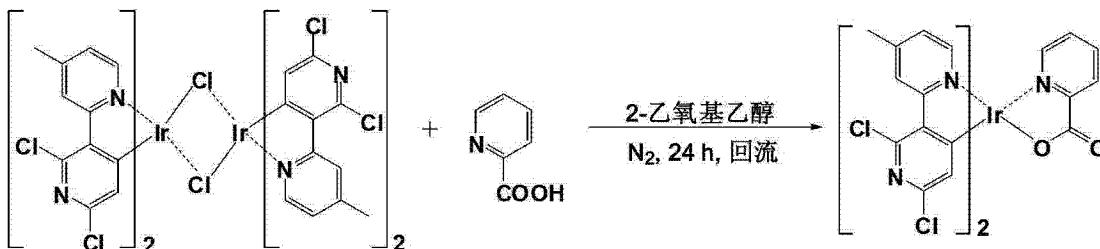
[0125] (3) 配合物双 (4- 甲基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (2- 吡啶甲酰) 合铱的合成

[0126] 在氩气保护下, 1.41g (1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 甲基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体和 0.27g (2.20mmol) 2- 吡啶甲酸溶于 30mL 2- 乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1N HCl 水溶液, 反应液中有沉淀析出。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为 1:2 的二氯甲烷 / 石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终配合物 0.63g, 收率为 39.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0127] 质谱 (m/z) : 789.0 (M⁺+1)

[0128] 元素分析 (%) C₂₈H₁₈C₁₄IrN₅O₂ 理论值: C, 42.54; H, 2.30; Cl, 17.94; Ir, 24.32; N, 8.86; O, 4.05; 实测值: C, 42.47; H, 2.32; Cl, 17.99; Ir, 24.16; N, 8.85; O, 4.12.

[0129]



[0130] 实施例 6

[0131] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 甲基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (四吡唑化硼) 合铱

[0132] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 甲基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

[0133] 该步骤实施例 5 的步骤(1)相同;

[0134] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 甲基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

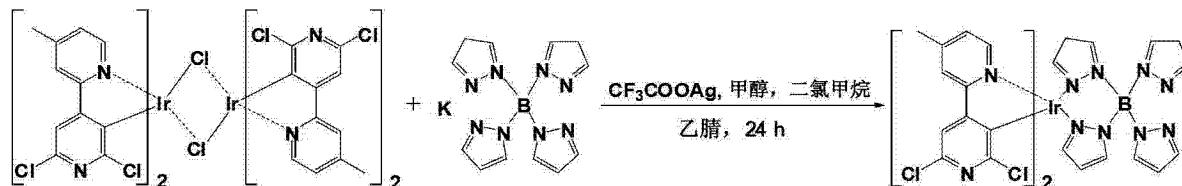
[0135] 该步骤实施例 5 的步骤(2)相同;

[0136] (3) 配合物双 (2' , 6' - 二氯 -4- 甲基 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (四吡唑化硼) 合

铱的合成

[0137] 在氩气保护下,50mL 含 0.54g(2.1mmol)AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.39g(1mmol) 配体为 2,6- 二氯 -4'- 甲基 -4,2'- 联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氩气保护下, 残留物与 0.95(3mmol)KBpz₄ 溶于 50mL 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 0.51g, 产率为 26.8%。

[0138]



[0139] 质谱 (m/z) :948.1 (M⁺+1)

[0140] 元素分析 (%) C₃₄H₂₈BCl₄IrN₁₂ 理论值 :C, 43.01; H, 2.97; B, 1.14; Cl, 14.94; Ir, 2 0.24; N, 17.70; 实测值 :C, 43.07; H, 2.91; B, 1.11; Cl, 14.97; Ir, 20.21; N, 17.73.

[0141] 实施例 7

[0142] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 甲基 -2', 6' - 二氯 -2,4' - 联吡啶 -N, C²') (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1,2,4- 三唑) 合铱

[0143] (1) 2,6- 二氯 -4'- 甲基 -4,2'- 联吡啶的合成步骤

[0144] 该步骤实施例 5 的步骤(1)相同;

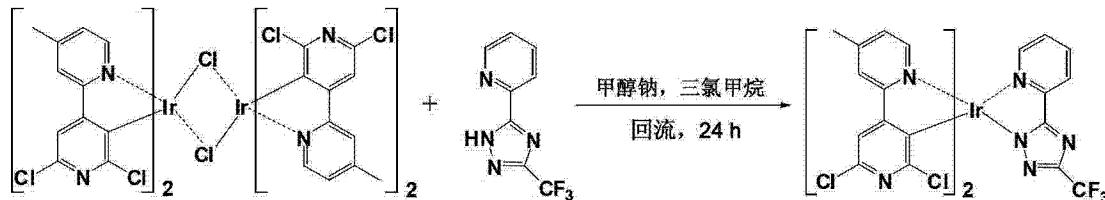
[0145] (2) 配体为 2,6- 二氯 -4'- 甲基 -4,2'- 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0146] 该步骤实施例 5 的步骤(2)相同;

[0147] (3) 配合物双 (2', 6'- 二氯 -4'- 甲基 -2,4'- 联吡啶 -N, C²') (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1,2,4- 三唑) 合铱的合成

[0148] 在氩气保护下, 0.64g(3mmol)3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基)-1,2,4- 三唑 和 1.39g(1mmol) 配体为 4'- 甲基 -2,6- 二氯 -4,2'- 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0.67g 纯产物, 收率为 38.0%。

[0149]



[0150] 质谱 (m/z) :882.0 (M⁺+1)

[0151] 元素分析 (%) C₃₀H₁₈Cl₄F₃IrN₈ 理论值 :C, 40.87; H, 2.06; Cl, 16.09; F, 6.47; Ir, 2 1.80; N, 12.71; 实测值 :C, 40.80; H, 2.09; Cl, 16.05; F, 6.50; Ir, 21.82; N, 12.74.

[0152] 实施例 8

[0153] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-甲基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱

[0154] (1)2,6-二氯-4'-甲基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0155] 该步骤实施例5的步骤(1)相同;

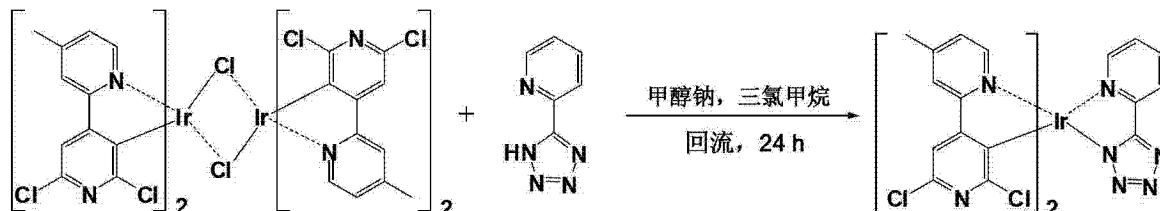
[0156] (2)配体为2,6-二氯-4'-甲基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0157] 该步骤实施例5的步骤(2)相同;

[0158] (3)配合物双(4-甲基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0159] 在氩气保护下,0.64g(3mmol)5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑和1.39g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-甲基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中,在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得0.49g纯产物,收率为30.1%。

[0160]



[0161] 质谱(m/z):815.0(M⁺+1)

[0162] 元素分析(%)C28H18Cl4IrN9理论值:C, 41.29; H, 2.23; Cl, 17.41; Ir, 23.60; N, 15.48; 实测值:C, 41.21; H, 2.25; Cl, 17.46; Ir, 23.65; N, 15.44.

[0163] 实施例9

[0164] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-叔丁基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱

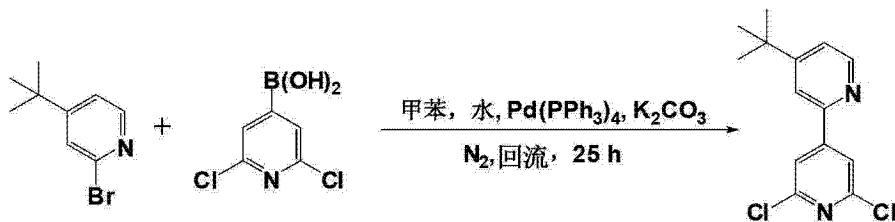
[0165] (1)2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的合成

[0166] 在和氩气混合气保护下,(0.86g,4.00mmol)4-叔丁基-2-溴吡啶,(0.92g,4.80mmol)2,6-二氯-4-吡啶硼酸,(1.656g,12mmol)K₂CO₃以及(0.231g,0.20mmol)Pd(PPh₃)₄溶于30mL甲苯和5mL水的混合溶液中,加热至回流状态,搅拌反应25h。冷至室温后,将反应混合液中的水相分离,并用乙酸乙酯100mL萃取三次,合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为1:3的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得白色固体物0.67g,收率为60.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0167] 质谱(m/z):280.1.0(M⁺+1)

[0168] 元素分析:C₁₄H₁₄Cl₂N₂理论值:C, 59.80; H, 5.02; Cl, 25.22; N, 9.96; 实测值:C, 59.82; H, 5.00; Cl, 25.27; N, 9.91.

[0169]



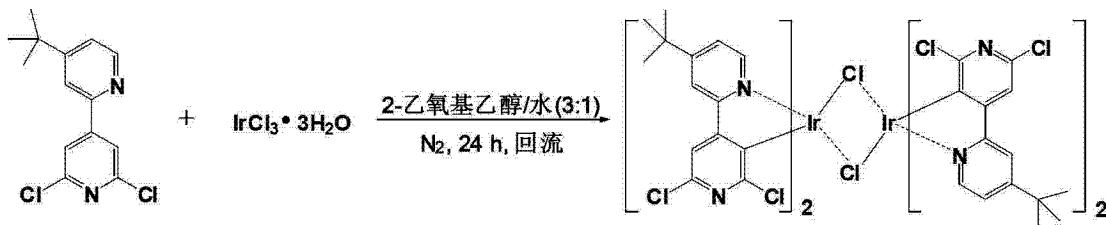
[0170] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-叔丁基-2',2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0171] 在氮气和氩气混合气保护下,1.24g(4.4mmol)4-叔丁基-2,6-二氯-2,4'-联吡啶与0.63g(2mmol)三水合三氯化铱溶于30mL2-乙氧基乙醇/水(3/1)混合液中,在回流状态下搅拌反应24h。待混合液冷至室温后,混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤,真空干燥后得白色固体物0.80g,收率为50.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0172] 质谱(m/z):1574.0(M⁺+1)

[0173] 元素分析(%)C56H52Cl11Ir2N8理论值C,42.68;H,3.33;Cl,22.50;Ir,24.39;N,7.11;实测值:C,42.62;H,3.40;Cl,22.54;Ir,24.36;N,7.09.

[0174]



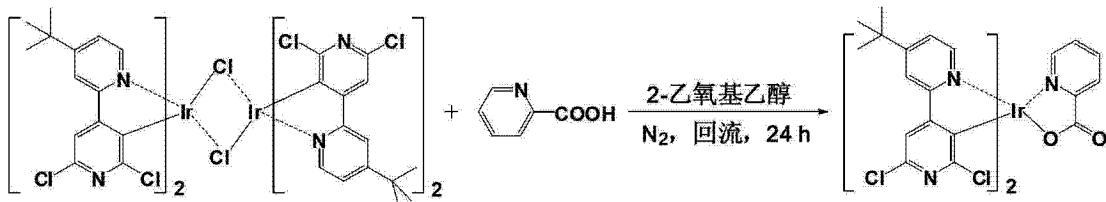
[0175] (3) 配合物双(4-叔丁基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)含铱的合成

[0176] 在氮气和氩气混合气保护下,1.58g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体和0.27g(2.20mmol)2-吡啶甲酸溶于30mL2-乙氧基乙醇中,加热升温至回流状态,搅拌反应24h。自然冷至室温后,逐步滴加1N HCl水溶液,反应液中有沉淀析出。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为1:2的二氯甲烷/石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得最终配合物0.61g,收率为34.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0177] 质谱(m/z):875.1(M⁺+1)

[0178] 元素分析(%)C34H30Cl14IrN5O2理论值:C,46.69;H,3.46;Cl,16.21;Ir,21.98;N,8.01;O,3.66;实测值:C,46.61;H,3.49;Cl,16.20;Ir,21.95;N,8.07;O,3.69.

[0179]



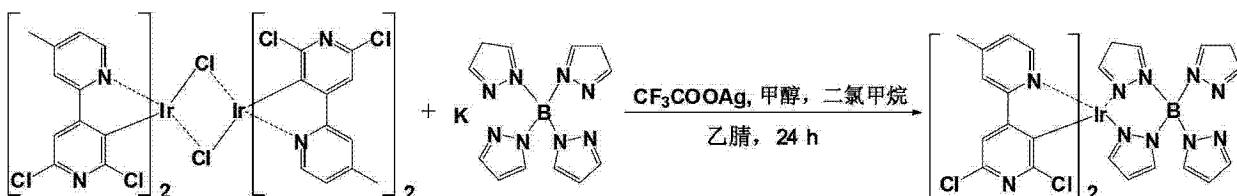
[0180] 实施例 10

[0181] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-叔丁基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)含铱的合成

- [0182] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 叔丁基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤
 [0183] 该步骤实施例 9 的步骤(1)相同；
 [0184] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 叔丁基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤
 [0185] 该步骤实施例 9 的步骤(1)相同；
 [0186] (3) 配合物双 (2', 6' - 二氯 -4- 叔丁基 -2, 4' - 联吡啶 -N, C2') (四吡唑化硼) 合铱的合成

[0187] 在氮气和氩气混合气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.57g (1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 叔丁基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氮气和氩气混合气保护下, 残留物与 0.95 (3mmol) KBpz₄ 溶于 50mL 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 0.45g, 产率为 21.8%。

[0188]



[0189] 质谱 (m/z) : 1034.2 (M⁺+1)

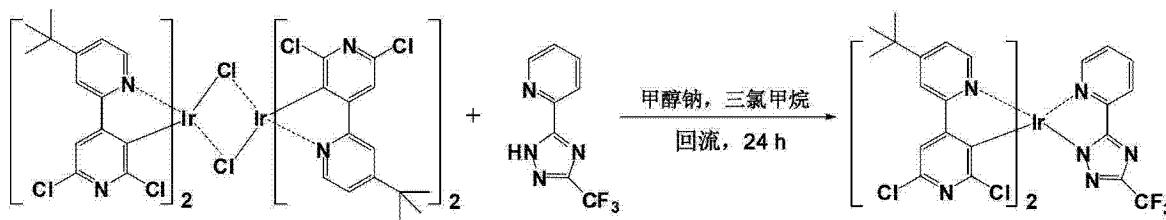
[0190] 元素分析 (%) C₄₀H₄₀BC₁₄IrN₁₂ 理论值 : C, 46.48; H, 3.90; B, 1.05; Cl, 13.72; Ir, 18.60; N, 16.26; 实测值 : C, 46.41; H, 3.95; B, 1.07; Cl, 13.75; Ir, 18.62; N, 16.21.

[0191] 实施例 11

- [0192] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 叔丁基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱
 [0193] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 叔丁基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤
 [0194] 该步骤实施例 9 的步骤(1)相同；
 [0195] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 叔丁基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤
 [0196] 该步骤实施例 9 的步骤(2)相同；
 [0197] (3) 配合物双 (2', 6' - 二氯 -4' - 叔丁基 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱的合成

[0198] 在氮气和氩气混合气保护下, 0.64g (3mmol) 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基)-1, 2, 4- 三唑和 1.57g (1mmol) 配体为 4' - 叔丁基 -2, 6- 二氯 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0.67g 纯产物, 收率为 34.7%。

[0199]



[0200] 质谱 (m/z) :964.1 (M⁺+1)

[0201] 元素分析 (%) C₃₆H₃₀C₁₄F₃IrN₈ 理论值 :C, 44.77; H, 3.13; Cl, 14.68; F, 5.90; Ir, 19.90; N, 11.60; 实测值 :C, 44.70; H, 3.19; Cl, 14.69; F, 5.97; Ir, 19.87; N, 11.56.

[0202] 实施例 12

[0203] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4-叔丁基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑) 合铱

[0204] (1) 2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0205] 该步骤实施例 9 的步骤(1)相同;

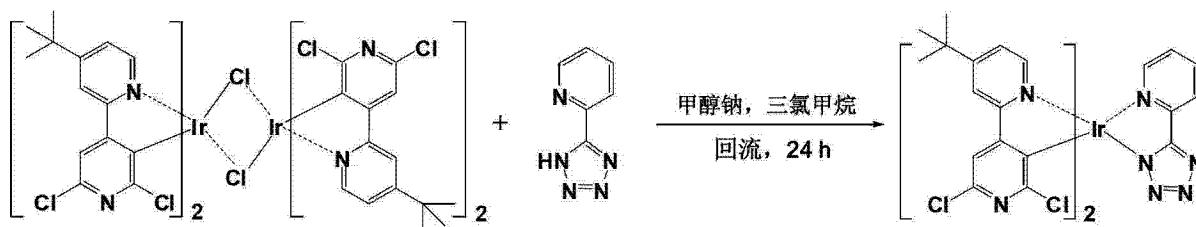
[0206] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0207] 该步骤实施例 9 的步骤(2)相同;

[0208] (3) 配合物双 (4-叔丁基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑) 合铱的合成

[0209] 在氮气和氩气混合气保护下, 0.64g(3mmol)5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑和1.57g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中, 在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得0.54g纯产物, 收率为30.1%。

[0210]



[0211] 质谱 (m/z) :897.1 (M⁺+1)

[0212] 元素分析 (%) C₃₄H₃₀C₁₄IrN₉ 理论值 :C, 45.44; H, 3.36; Cl, 15.78; Ir, 21.39; N, 14.03; 实测值 :C, 45.47; H, 3.31; Cl, 15.74; Ir, 21.44; N, 14.04.

[0213] 实施例 13

[0214] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4-正己基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(2-吡啶甲酰) 合铱

[0215] (1) 2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的合成

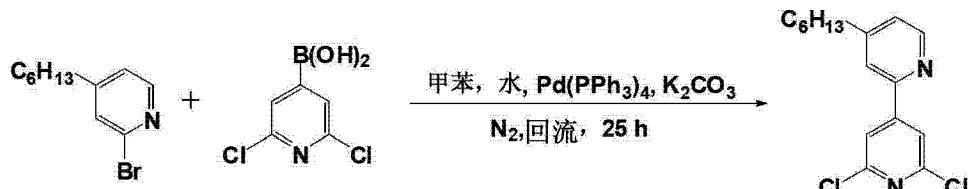
[0216] 在氮气保护下, (0.97g, 4.00mmol)4-正己基-2-溴吡啶, (0.92g, 4.80mmol)2,6-二氯-4-吡啶硼酸, (1696g, 16mmol)Na₂CO₃以及(0.2311g, 0.20mmol)Pd(PPh₃)₄溶于30mL甲苯和5mL水的混合溶液中, 加热至回流状态,

搅拌反应 25h。冷至室温后,将反应混合液中的水相分离,并用乙酸乙酯 100mL 萃取三次,合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:4 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得白色固体物 0.68g,收率为 55.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0217] 质谱 (m/z) :308.1 (M⁺+1)

[0218] 元素分析 :C₁₆H₁₈Cl₂N₂ 理论值 :C, 62.14; H, 5.87; Cl, 22.93; N, 9.06; 实测值 :C, 62.10; H, 5.85; Cl, 22.97; N, 9.08.

[0219]



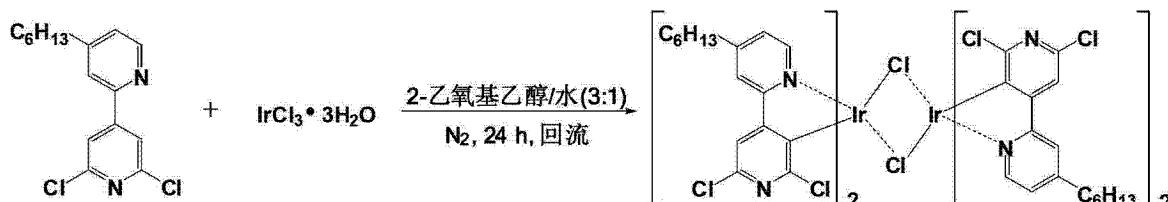
[0220] (3) 配体为 2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0221] 在氮气保护下,1.36g(4.4mmol)4-正己基-2,6-二氯-2,4'-联吡啶与0.63g(2mmol)三水合三氯化铱溶于30mL2-乙氧基乙醇/水(3/1)混合液中,在回流状态下搅拌反应24h。待混合液冷至室温后,混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤,真空干燥后得白色固体物0.81g,收率为48.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0222] 质谱 (m/z) :1686.2 (M⁺+1)

[0223] 元素分析 (%) C₆₄H₆₈C₁₁O₁₀Ir₂N₈ 理论 C, 45.53; H, 4.06; Cl, 21.00; Ir, 22.77; N, 6.64; 实测值 :C, 45.57; H, 4.00; Cl, 21.08; Ir, 22.71; N, 6.64.

[0224]



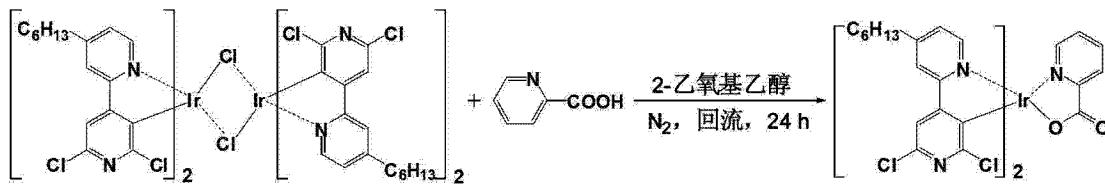
[0225] (3) 配合物双(4-正己基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0226] 在氮气保护下,1.69g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体和0.27g(2.20mmol)2-吡啶甲酸溶于30mL2-乙氧基乙醇中,加热升温至回流状态,搅拌反应24h。自然冷至室温后,逐步滴加1N HCl水溶液,反应液中有沉淀析出。过滤,固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为1:5的二氯甲烷/石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得最终配合物0.61g,收率为32.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0227] 质谱 (m/z) :929.1 (M⁺+1)

[0228] 元素分析 (%) C₃₈H₃₈C₁₄IrN₅O₂ 理论值 :C, 49.04; H, 4.12; Cl, 15.24; Ir, 20.65; N, 7.52; O, 3.44; 实测值 :C, 49.08; H, 4.10; Cl, 15.27; Ir, 20.60; N, 7.57; O, 3.39.

[0229]



[0230] 实施例 14

[0231] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-正己基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱

[0232] (1)2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0233] 该步骤实施例 13 的步骤(1)相同;

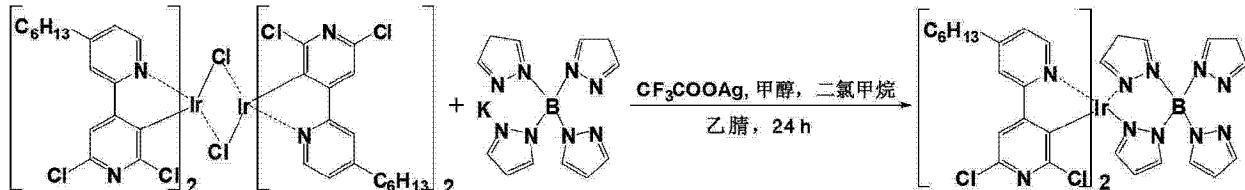
[0234] (2)配体为2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0235] 该步骤实施例 13 的步骤(2)相同;

[0236] (3)配合物双(2',6'-二氯-4-正己基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱的合成

[0237] 在氮气保护下,50mL含0.54g(2.1mmol)AgOTf的甲醇溶液缓慢滴加到60mL含1.69g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中,室温下搅拌反应2h。离心机分离除去AgCl后得澄清溶液,旋转蒸发除溶剂。氮气保护下,残留物与0.95(3mmol)KBpz₄溶于50mL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0.44g,产率为20.2%。

[0238]



[0239] 质谱(m/z):1090.3(M⁺+1)

[0240] 元素分析(%)C44H48BC14IrN12理论值:C, 48.49;H, 4.44;B, 0.99;Cl, 13.01;Ir, 17.64;N, 15.42;实测值:C, 48.41;H, 4.48;B, 0.96;Cl, 13.05;Ir, 17.62;N, 15.48.

[0241] 实施例 15

[0242] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-正己基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱

[0243] (1)2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0244] 该步骤实施例 13 的步骤(1)相同;

[0245] (2)配体为2,6-二氯-4'-正己基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

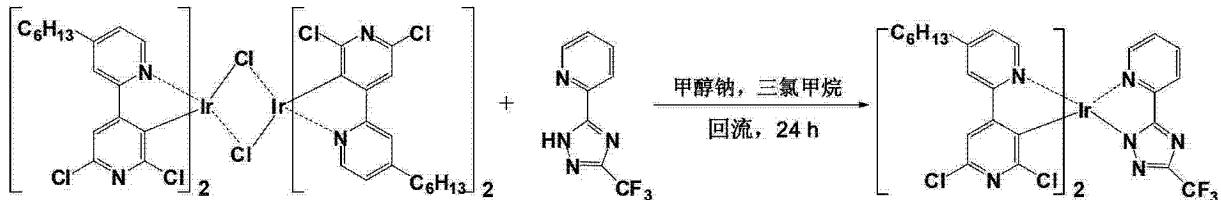
[0246] 该步骤实施例 13 的步骤(2)相同;

[0247] (3)配合物双(2',6'-二氯-4'-正己基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0248] 在氮气保护下,0.64g(3mmol)3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)-1,2,4-三唑和1.69g(1mmol)配体为4'-正己基-2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中,在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应24h。

自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得 0.61g 纯产物,收率为 29.8%。

[0249]



[0250] 质谱 (m/z) :1022.1 (M⁺+1)

[0251] 元素分析 (%) C₄₀H₃₈Cl₄F₃IrN₈ 理论值 :C, 47.02; H, 3.75; Cl, 13.88; F, 5.58; Ir, 18.81; N, 10.97; 实测值 :C, 47.07; H, 3.70; Cl, 13.83; F, 5.55; Ir, 18.86; N, 11.00.

[0252] 实施例 16

[0253] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双 (4- 正己基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱

[0254] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 正己基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

[0255] 该步骤实施例 13 的步骤(1)相同;

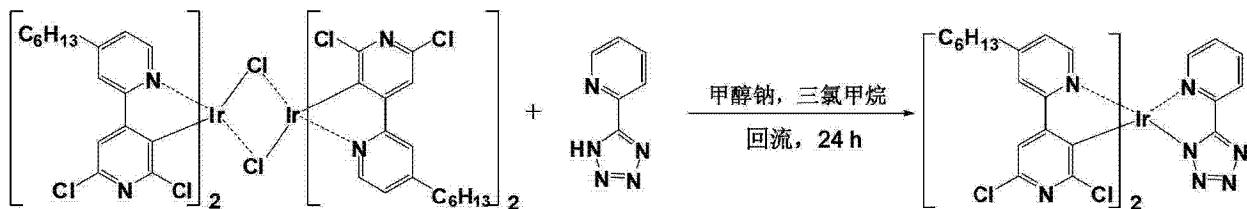
[0256] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正己基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0257] 该步骤实施例 13 的步骤(2)相同;

[0258] (3) 配合物双 (4- 正己基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱的合成

[0259] 在氮气保护下,0.64g(3mmol)5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑和 1.69g(1mmol)配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正己基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中,在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应 24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得 0.57g 纯产物,收率为 29.8%。

[0260]



[0261] 质谱 (m/z) :953.2 (M⁺+1)

[0262] 元素分析 (%) C₃₈H₃₈Cl₄IrN₉ 理论值 :C, 47.80; H, 4.01; Cl, 14.85; Ir, 20.13; N, 13.20; 实测值 :C, 47.87; H, 4.00; Cl, 14.80; Ir, 20.10; N, 13.22.

[0263] 实施例 17

[0264] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双 (4- 甲氧基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (2- 吡啶甲酰) 合铱

[0265] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 甲氧基 -4, 2' - 联吡啶的合成

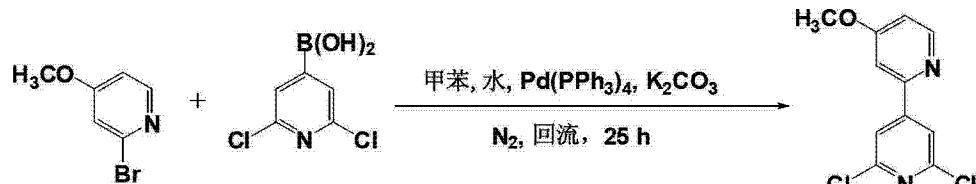
[0266] 在 氮 气 保 护 下, (0.75g, 4.00mmol) 4- 甲 氧 基 -2- 溴 吡 啶,

(0.92g, 4.80mmol) 2, 6- 二 氯 -4- 吡 呓 硼 酸, (0.2484g, 18mmol) K_2CO_3 以 及 (0.2311g, 0.20mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 30mL 甲苯和 5mL 水的混合溶液中, 加热至回流状态, 搅拌反应 25h。冷至室温后, 将反应混合液中的水相分 离, 并用乙酸乙酯 100mL 萃取三次, 合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:4 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得白色固体物 0.61g, 收率为 69. 8%。产物检测数据及反应方程式如下 :

[0267] 质谱 (m/z) :254. 0 (M^++1)

[0268] 元素分析 :C11H8Cl2N2O 理论值 :C, 51. 79; H, 3. 16; Cl, 27. 80; N, 10. 98; O, 6. 27; 实测值 :C, 51. 75; H, 3. 18; Cl, 27. 82; N, 10. 95; O, 6. 20.

[0269]



[0270] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 甲氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0271] 在氮气 保 护 下, 1.05g (4.4mmol) 4- 甲 氧 基 -2, 6- 二 氯 -2, 4' - 联 吡 啶 与 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2- 乙 氧 基 乙 醇 / 水 (3/1) 混合液中, 在回流状态下 搅拌反应 24h。待混合液冷至室温后, 混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂, 加入适量 蒸馏水, 过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤, 真空干燥后得白色固体物 0.78g, 收率为 55. 0%。产物检测数据及反应方程式如下 :

[0272] 质谱 (m/z) :1473. 8 (M^++1)

[0273] 元素分析 (%) C43H26Cl11Ir2N8 理论值 C, 35. 91; H, 1. 92; Cl, 24. 09; Ir, 26. 12; N, 7 . 61; O, 4. 35; 实测值 :C, 35. 96; H, 1. 90; Cl, 24. 06; Ir, 26. 15; N, 7. 60; O, 4. 33.

[0274]



[0275] (3) 配合物双 (4- 甲 氧 基 -2' , 6' - 二 氯 -2, 4' - 联 吡 啶 -N, C^{2'}) (2- 吡 啶 甲 醛) 合 铱 的 合 成

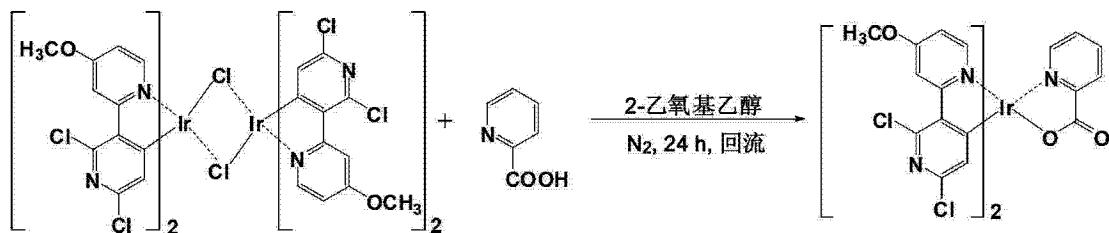
[0276] 在氮气 保 护 下, 1.47g (1mmol) 配体为 2, 6- 二 氯 -4' - 甲 氧 基 -4, 2' - 联 吡 啶 的 含 铱 二 氯 二 聚 体 和 0.27g (2.20mmol) 2- 吡 啶 甲 酸 溶 于 30mL 2- 乙 氧 基 乙 醇 中, 加 热 升 温 至 回 流 状 态, 搅 拌 反 应 24h。自然冷至室温后, 逐 步 滴 加 1N HCl 水 溶 液, 反 应 液 中 有 沉 淀 析 出。过 滤, 固 体 依 次 用 少 量 正 己 烷、乙 醚 超 声 下 洗 涤。以 体 积 比 为 1:3 的 二 氯 甲 烷 / 石 油 醚 混 合 液 为 洗 脱 液 进 行 硅 胶 柱 色 谱 分 离, 得 最 终 配 合 物 0.63g, 收 率 为 38. 3%。产 物 检 测 数据 及 反 应 方 程 式 如 下 :

[0277] 质谱 (m/z) :821. 0 (M^++1)

[0278] 元素分析 (%) C28H18Cl4IrN5O4 理论值 :C, 40. 89; H, 2. 21; Cl, 17. 24; Ir, 23. 37; N,

8.51; O, 7.78; 实测值: C, 40.83; H, 2.20; Cl, 17.26; Ir, 23.38; N, 8.54; O, 7.79.

[0279]



[0280] 实施例 18

[0281] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-甲氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱

[0282] (1) 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0283] 该步骤实施例 17 的步骤(1)相同;

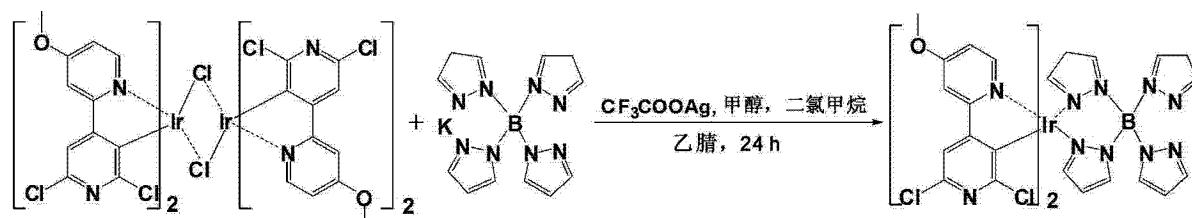
[0284] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0285] 该步骤实施例 17 的步骤(2)相同;

[0286] (3) 配合物双(2',6'-二氯-4-甲氧基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱的合成

[0287] 在氮气保护下,50mL 含 0.54g(2.1mmol)AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.47g(1mmol) 配体为 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中,室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.95(3mmol)KBpz₄ 溶于 50mL 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 0.49g,产率为 25.0%。

[0288]



[0289] 质谱 (m/z): 980.1 (M⁺+1)

[0290] 元素分析 (%) C₃₄H₂₈BCl₄IrN₁₂O₂ 理论值: C, 41.61; H, 2.88; B, 1.10; Cl, 14.45; Ir, 19.58; N, 17.12; O, 3.26; 实测值: C, 41.65; H, 2.84; B, 1.16; Cl, 14.40; Ir, 19.57; N, 17.10; O, 3.28.

[0291] 实施例 19

[0292] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-甲氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱

[0293] (1) 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0294] 该步骤实施例 17 的步骤(1)相同;

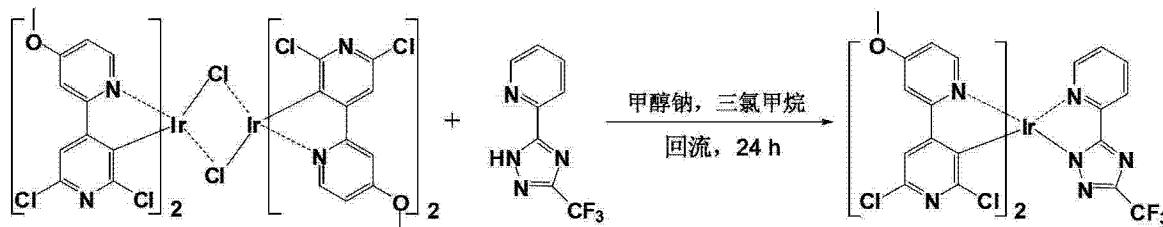
[0295] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0296] 该步骤实施例 17 的步骤(2)相同;

[0297] (3) 配合物双(2',6'-二氯-4'-甲氧基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0298] 在氮气保护下,0.64g(3mmol)3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)-1,2,4-三唑和1.47g(1mmol)配体为4'-甲氧基-2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中,在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得0.66g纯产物,收率为36.1%。

[0299]



[0300] 质谱 (m/z) :914.0 (M⁺+1)

[0301] 元素分析 (%) C₃₀H₁₈C₁₄F₃IrN₈O₂ 理论值 :C, 39.44; H, 1.99; Cl, 15.52; F, 6.24; Ir, 21.04; N, 12.27; O, 3.50; 实测值 :C, 39.41; H, 1.95; Cl, 15.59; F, 6.20; Ir, 21.05; N, 12.24; O, 3.56

[0302] 实施例 20

[0303] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-甲氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱

[0304] (1) 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0305] 该步骤实施例 17 的步骤(1)相同;

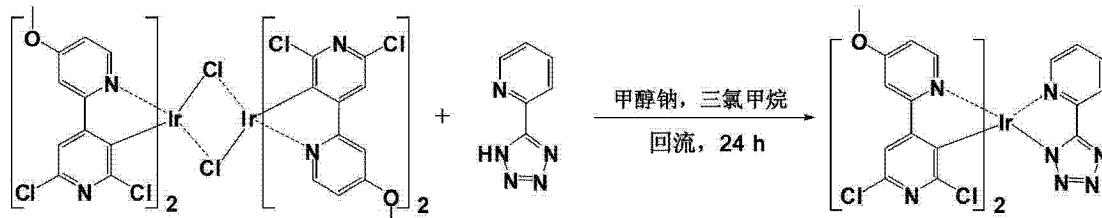
[0306] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0307] 该步骤实施例 17 的步骤(2)相同;

[0308] (3) 配合物双(4-甲氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0309] 在氮气保护下,0.64g(3mmol)5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑和1.47g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-甲氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中,在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得0.57g纯产物,收率为33.7%。

[0310]



[0311] 质谱 (m/z) :847.0 (M⁺+1)

[0312] 元素分析 (%) C₂₈H₁₈Cl₄IrN₉O₂ 理论值 : C, 39.73; H, 2.14; Cl, 16.75; Ir, 22.71; N, 14.89; O, 3.78; 实测值 : C, 39.77; H, 2.10; Cl, 16.78; Ir, 22.70; N, 14.84; O, 3.81.

[0313] 实施例 21

[0314] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 正丙氧基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (2- 吡啶甲酰) 合铱

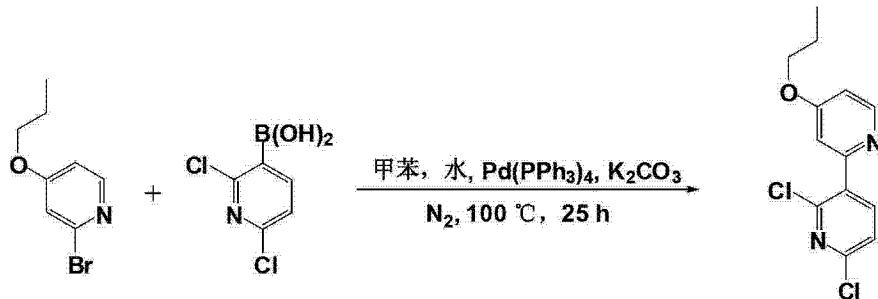
[0315] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的合成

[0316] 在 氮 气 保 护 下, (0.86g, 4.00mmol) 4- 正 丙 氧 基 -2- 溴 吡 啶, (0.92g, 4.80mmol) 2, 6- 二 氯 -4- 吡 啶 硼 酸, (0.276g, 20mmol) K₂CO₃ 以 及 (0.2311g, 0.20mmol) Pd(PPh₃)₄ 溶于 30mL 甲 苯 和 5mL 水 的 混 合 溶 液 中, 加 热 至 回 流 状 态, 搅 拌 反 应 25h。冷 至 室 温 后, 将 反 应 混 合 液 中 的 水 相 分 离, 并 用 乙 酸 乙 酯 100mL 萃 取 三 次, 合 并 有 机 相。用 盐 水 洗 涤 合 并 的 有 机 相, 无 水 硫 酸 镁 干 燥。过 滤, 旋 转 蒸 除 溶 剂 得 粗 产 物。以 体 积 比 为 1:4 的 乙 酸 乙 酯 和 正 己 烷 混 合 液 为 洗 脱 剂 进 行 硅 胶 柱 色 谱 分 离, 得 白 色 固 体 物 0.68g, 收 率 为 60.0%。产 物 检 测 数据 及 反 应 方 程 式 如 下 :

[0317] 质 谱 (m/z) : 282.0 (M⁺+1)

[0318] 元素分析 : C₁₃H₁₂C₁₂N₂O 理论值 : C, 55.14; H, 4.27; Cl, 25.04; N, 9.89; O, 5.65; 实 测 值 : C, 55.11; H, 4.23; Cl, 25.08; N, 9.84; O, 5.73.

[0319]



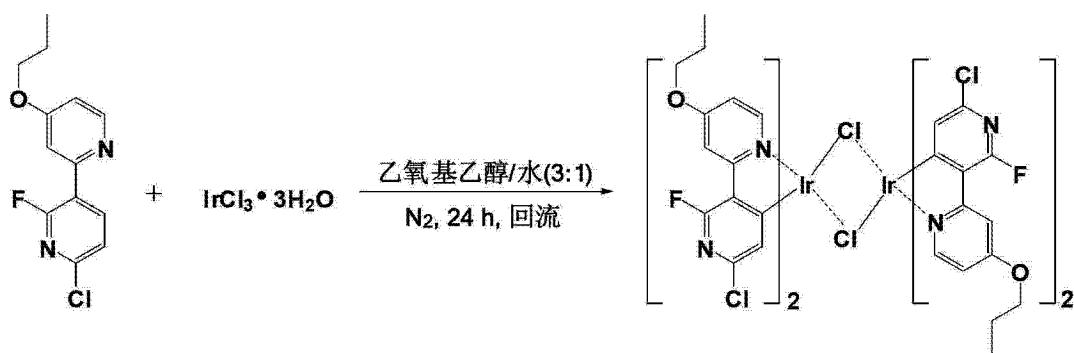
[0320] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0321] 在 氮 气 保 护 下, 1.25g (4.4mmol) 4- 正 丙 氧 基 -2, 6- 二 氯 -2, 4' - 联 吡 啶 与 0.63g (2mmol) 三 水 合 三 氯 化 铱 溶 于 30mL 2- 乙 氧 基 乙 醇 / 水 (3/1) 混 合 液 中, 在 回 流 状 态 下 搅 拌 反 应 24h。待 混 合 液 冷 至 室 温 后, 混 合 液 中 有 沉 淀 析 出。旋 转 蒸 除 部 分 溶 剂, 加 入 适 量 蒸 馏 水, 过 滤。固 体 以 此 用 蒸 馏 水、甲 醇、丙 酮 洗 涤, 真 空 干 燥 后 得 白 色 固 体 物 0.84g, 收 率 为 53.0%。产 物 检 测 数据 及 反 应 方 程 式 如 下 :

[0322] 质 谱 (m/z) : 1582.0 (M⁺+1)

[0323] 元素分析 (%) C₅₂H₄₄Cl₁₀Ir₂N₈O₄ 理论值 C, 39.43; H, 2.80; Cl, 22.38; Ir, 24.27; N, 7.07; O, 4.04; 实 测 值 : C, 39.47; H, 2.81; Cl, 22.33; Ir, 24.24; N, 7.03; O, 4.11.

[0324]



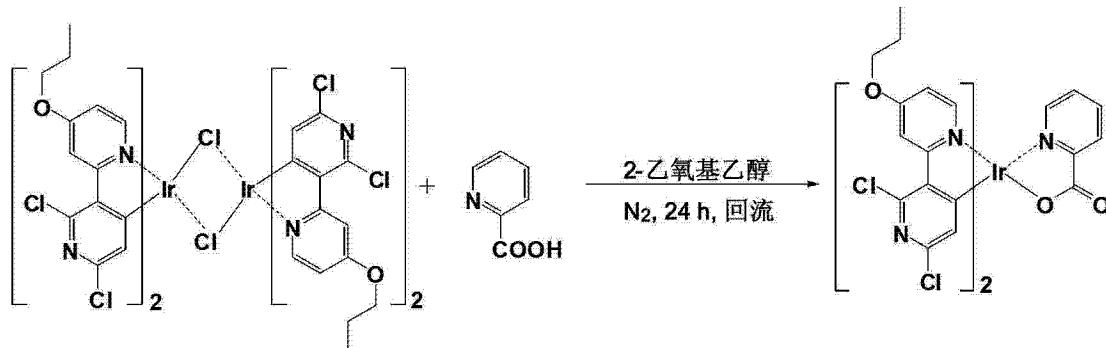
[0325] (3) 配合物双 (4- 正丙氧基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (2- 吡啶甲酰) 合铱的合成

[0326] 在氮气保护下, 1.58g (1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体和 0.27g (2.20mmol) 2- 吡啶甲酸溶于 30mL 2- 乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1N HCl 水溶液, 反应液中有沉淀析出。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为 1:3 的二氯甲烷 / 石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终配合物 0.65g, 收率为 37.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0327] 质谱 (m/z) : 879.0 (M⁺+1)

[0328] 元素分析 (%) C₃₂H₂₆C₁₄IrN₅O₄ 理论值 : C, 43.74; H, 2.98; Cl, 16.14; Ir, 21.88; N, 7.97; O, 7.28; 实测值 : C, 43.78; H, 2.93; Cl, 16.11; Ir, 21.87; N, 7.99; O, 7.31.

[0329]



[0330] 实施例 22

[0331] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 正丙氧基 -2', 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (四吡唑化硼) 合铱

[0332] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

[0333] 该步骤实施例 21 的步骤(1)相同;

[0334] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

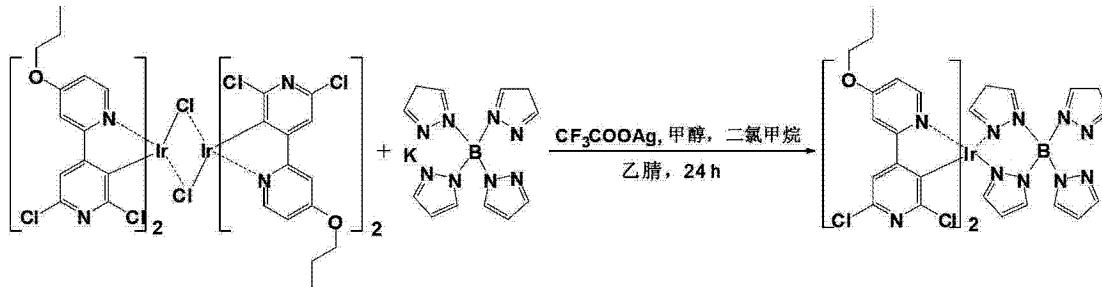
[0335] 该步骤实施例 21 的步骤(2)相同;

[0336] (3) 配合物双 (2', 6' - 二氯 -4- 正丙氧基 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²') (四吡唑化硼) 合铱的合成

[0337] 在氮气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.58g (1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氮

气保护下,残留物与 0.95(3mmol) $\text{KBp}_{2,2}$ 溶于 50mL 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 0.50g,产率为 24.1%。

[0338]



[0339] 质谱 (m/z) :1038.1 ($\text{M}^+ + 1$)

[0340] 元素分析 (%) C₃₈H₃₆BC₁₄IrN₁₂O₂ 理论值 :C, 43.99; H, 3.50; B, 1.04; Cl, 13.67; Ir, 18.52; N, 16.20; O, 3.08; 实测值 :C, 43.95; H, 3.55; B, 1.03; Cl, 13.69; Ir, 18.50; N, 16.25; O, 3.03.

[0341] 实施例 23

[0342] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双 (4- 正丙氧基 -2', 6' - 二氯 -2,4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1,2,4- 三唑) 合铱

[0343] (1) 2,6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4,2' - 联吡啶的合成步骤

[0344] 该步骤实施例 21 的步骤(1)相同;

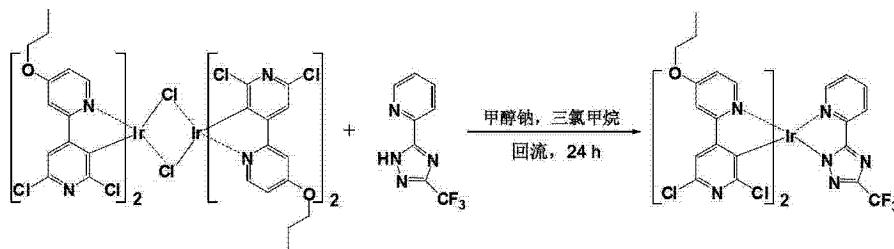
[0345] (2) 配体为 2,6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4,2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0346] 该步骤实施例 21 的步骤(2)相同;

[0347] (3) 配合物双 (2', 6' - 二氯 -4' - 正丙氧基 -2,4' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1,2,4- 三唑) 合铱的合成

[0348] 在氮气保护下,0.64g(3mmol)3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基)-1,2,4- 三唑和 1.58g(1mmol) 配体为 4'- 正丙氧基 -2,6- 二氯 -4,2'- 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中,在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应 24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得 0.64g 纯产物,收率为 33.0%。

[0349]



[0350] 质谱 (m/z) :968.0 ($\text{M}^+ + 1$)

[0351] 元素分析 (%) C₃₄H₂₆C₁₄F₃IrN₈O₂ 理论值 :C, 42.11; H, 2.70; Cl, 14.63; F, 5.88; Ir, 19.82; N, 11.56; O, 3.30; 实测值 :C, 42.17; H, 2.72; Cl, 14.60; F, 5.86; Ir, 19.84; N, 11.52;

0, 3. 29.

[0352] 实施例 24

[0353] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 正丙氧基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱

[0354] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的合成步骤

[0355] 该步骤实施例 21 的步骤(1)相同;

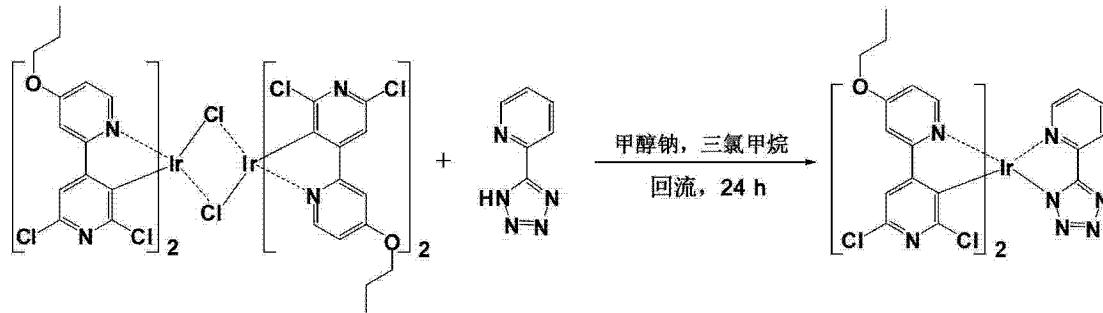
[0356] (2) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0357] 该步骤实施例 21 的步骤(2)相同;

[0358] (3) 配合物双 (4- 正丙氧基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱的合成

[0359] 在氮气保护下, 0.64g(3mmol)5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑和 1.58g(1mmol) 配体为 2, 6- 二氯 -4' - 正丙氧基 -4, 2' - 联吡啶的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗 涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0.58g 纯产物, 收率为 32. 1%。

[0360]



[0361] 质谱 (m/z) :903. 1 (M⁺+1)

[0362] 元素分析 (%) C₃₂H₂₆C₁₄IrN₉O₂ 理论值 :C, 42. 58; H, 2. 90; Cl, 15. 71; Ir, 21. 30; N, 13. 97; O, 3. 55; 实测值 :C, 42. 51; H, 2. 95; Cl, 15. 74; Ir, 21. 32; N, 13. 95; O, 3. 56.

[0363] 实施例 25

[0364] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双 (4- 正己氧基 -2' , 6' - 二氯 -2, 4' - 联吡啶 -N, C²) (2- 吡啶甲酰) 合铱

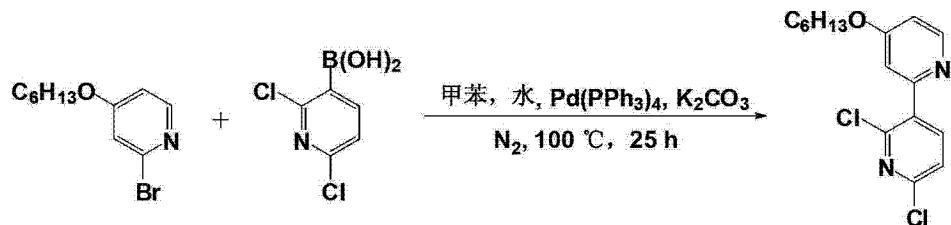
[0365] (1) 2, 6- 二氯 -4' - 正己氧基 -4, 2' - 联吡啶的合成

[0366] 在 氮 气 保 护 下, (1.03g, 4.00mmol)4- 正 己 氧 基 -2- 溴 吡 啶, (0.92g, 4.80mmol)2, 6- 二 氯 -4- 吡 啶 硼 酸, (0.1484g, 14mmol)Na₂CO₃ 以 及 (0.1404g, 0.20mmol)Pd(PPh₃)₂Cl₂ 溶于 30mL 甲苯和 5mL 水的混合溶液中, 加热至回流状态, 搅拌反应 25h。冷至室温后, 将反应混合液中的水相分离, 并用乙酸乙酯 100mL 萃取三次, 合并有机相。用盐水洗涤合并的有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得白色固体物 0.71g, 收率为 54. 6%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0367] 质谱 (m/z) :324.1 (M⁺+1)

[0368] 元素分析 :C16H18Cl2N2O 理论值 :C, 59.09; H, 5.58; Cl, 21.80; N, 8.61; O, 4.92; 实测值 :C, 59.05; H, 5.54; Cl, 21.85; N, 8.62; O, 4.94.

[0369]



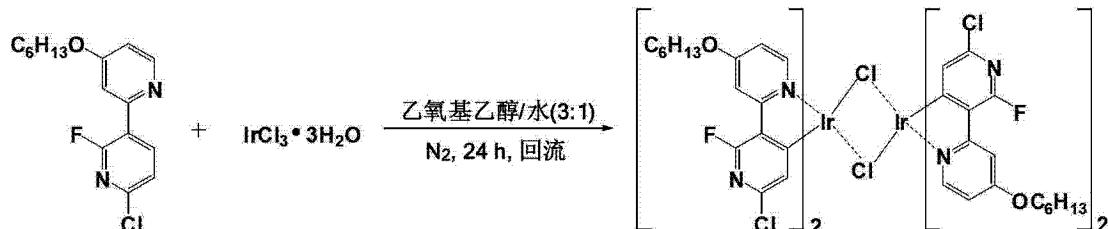
[0370] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0371] 在氮气保护下, 1.25g (4.4mmol) 4-正己氧基-2,6-二氯-2,4'-联吡啶与 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2-乙氧基乙醇 / 水 (3/1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。待混合液冷至室温后, 混合液中有沉淀析出。旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体以此用蒸馏水、甲醇、丙酮洗涤, 真空干燥后得白色固体物 0.88g, 收率为 50.2%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0372] 质谱 (m/z) :1752.1 (M⁺+1)

[0373] 元素分析 (%) C64H68Cl11Ir2N8O4 理论值 C, 43.87; H, 3.91; Cl, 20.23; Ir, 21.94; N, 6.39; O, 3.65; 实测值 :C, 43.81; H, 3.95; Cl, 20.25; Ir, 21.91; N, 6.38; O, 3.69.

[0374]



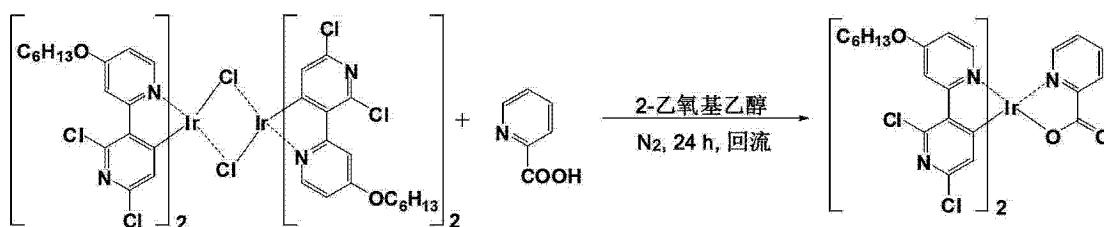
[0375] (3) 配合物双 (4-正己氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0376] 在氮气保护下, 1.75g (1mmol) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体和 0.27g (2.20mmol) 2-吡啶甲酸溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1N HCl 水溶液, 反应液中有沉淀析出。过滤, 固体依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以体积比为 1:4 的二氯甲烷 / 石油醚混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终配合物 0.67g, 收率为 34.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0377] 质谱 (m/z) :961.1 (M⁺+1)

[0378] 元素分析 (%) C38H38Cl4IrN5O4 理论值 :C, 47.41; H, 3.98; Cl, 14.73; Ir, 19.97; N, 7.27; O, 6.65; 实测值 :C, 47.45; H, 3.95; Cl, 14.76; Ir, 19.95; N, 7.24; O, 6.68.

[0379]



[0380] 实施例 26

[0381] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-正己氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱

[0382] (1) 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0383] 该步骤实施例 25 的步骤(1)相同;

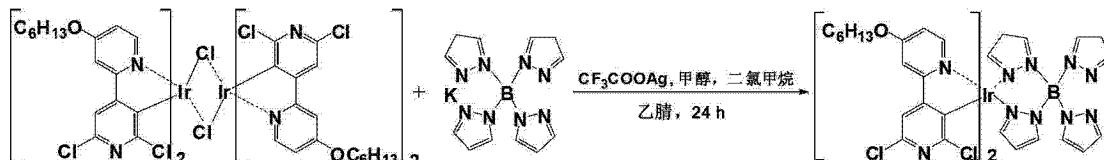
[0384] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0385] 该步骤实施例 25 的步骤(2)相同;

[0386] (3) 配合物双(2',6'-二氯-4-正丙氧基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(四吡唑化硼)合铱的合成

[0387] 在氮气保护下,50mL 含 0.54g(2.1mmol)AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.75g(1mmol) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中,室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.95(3mmol)KBpz₄ 溶于 50mL 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 0.52g,产率为 23.2%。

[0388]



[0389] 质谱 (m/z) :1122.2 (M⁺+1)

[0390] 元素分析 (%) C44H48BCl4IrN12O2 理论值 :C, 47.11; H, 4.31; B, 0.96; Cl, 12.64; Ir, 17.14; N, 14.98; O, 2.85; 实测值 :C, 47.16; H, 4.30; B, 0.93; Cl, 12.61; Ir, 17.15; N, 14.99; O, 2.86.

[0391] 实施例 27

[0392] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料,即双(4-正己氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0393] (1) 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0394] 该步骤实施例 25 的步骤(1)相同;

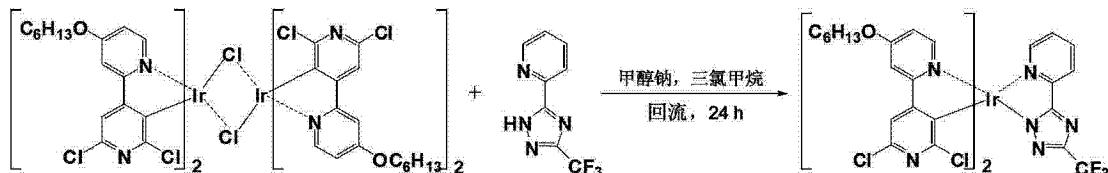
[0395] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成步骤

[0396] 该步骤实施例 25 的步骤(1)相同;

[0397] (3) 配合物双(2',6'-二氯-4'-正己氧基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0398] 在氮气保护下, 0.64g(3mmol)3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)-1,2,4-三唑和1.75g(1mmol)配体为4'-正己氧基-2,6-二氯-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中, 在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得0.63g纯产物, 收率为29.9%。

[0399]



[0400] 质谱 (m/z) : 1054.1 (M⁺+1)

[0401] 元素分析 (%) C₄₀H₃₈C₁₄F₃IrN₈O₂ 理论值: C, 45.59; H, 3.63; Cl, 13.46; F, 5.41; Ir, 18.24; N, 10.63; O, 3.04; 实测值: C, 45.55; H, 3.67; Cl, 13.49; F, 5.43; Ir, 18.22; N, 10.65; O, 3.09.

[0402] 实施例 28

[0403] 本实施例的蓝光有机电致磷光材料, 即双(4-正己氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱

[0404] (1) 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的合成步骤

[0405] 该步骤实施例 25 的步骤(1)相同;

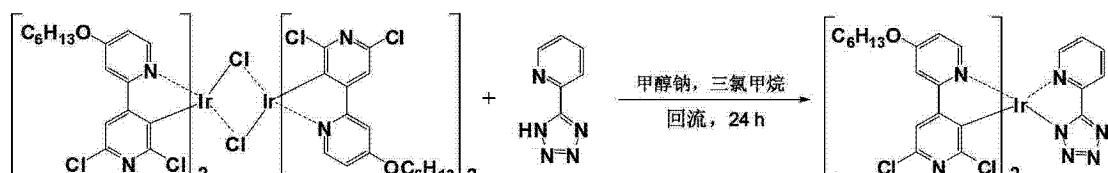
[0406] (2) 配体为 2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0407] 该步骤实施例 25 的步骤(2)相同;

[0408] (3) 配合物双(4-正己氧基-2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0409] 在氮气保护下, 0.64g(3mmol)5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑和1.75g(1mmol)配体为2,6-二氯-4'-正己氧基-4,2'-联吡啶的含铱二氯二聚体溶于60mL三氯甲烷中, 在0.54g(10mmol)甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得0.59g纯产物, 收率为29.9%。

[0410]



[0411] 质谱 (m/z) : 985.2 (M⁺+1)

[0412] 元素分析 (%) C₃₈H₃₈C₁₄IrN₉O₂ 理论值: C, 46.25; H, 3.88; Cl, 14.37; Ir, 19.48; N, 12.77; O, 3.24; 实测值: C, 46.25; H, 3.88; Cl, 14.37; Ir, 19.48; N, 12.77; O, 3.24.

[0413] 实施例 29

[0414] 本实施例为有机电致发光器件, 其以实施例 1 制得的蓝光有机电致磷光材料, 即双(2',6'-二氯-2,4'-联吡啶-N,C²')(2-吡啶甲酰)合铱(用P1表示)作为发光层主

体材料。

[0415] 如图2所示,该有机电致发光器件包括依次层叠的玻璃基片101、导电阳极层102、空穴注入层103、空穴传输层104、电子阻挡层105、发光层106、空穴阻挡层107、电子传输层108、电子注入缓冲层109以及阴极层110。

[0416] 该器件的制备工艺如下:

[0417] 首先,在一个玻璃基片101上通过磁控溅射设备沉积一层厚度为100nm、方块电阻为 $10\sim20\Omega/\square$ 的氧化铟锡(ITO)作为透明导电阳极层102;

[0418] 其次,在ITO层102表面依次层叠蒸镀如下功能层:

[0419] 厚度为40nm、材质为m-MTDA的空穴注入层103;

[0420] 厚度为20nm、材质为NPB的空穴传输层104;

[0421] 厚度为10nm、材质为mCP的电子阻挡层105;

[0422] 厚度为30nm、材质为P1按照7wt%质量百分比掺杂到mCP组成掺杂混合材料的发光层106;

[0423] 厚度为10nm、材质为BCP的空穴阻挡层107;

[0424] 厚度为35nm、材质为Alq3的电子传输层108;

[0425] 层厚度为1nm、材质为LiF的电子注入缓冲层109;以及

[0426] 在电子注入缓冲层109上真空镀膜沉积厚度为120nm、材质为金属Al的阴极层110;

[0427] 待上述工艺结束后,制得有机电致发光器件,其结构为:

[0428] 玻璃/ITO/m-MTDA/NPB/mCP:mCP:P1/BCP/Alq3/LiF/Al。

[0429] 该电致发光器件由于发光层中含有色纯度和磷光量子效率较高的含铱蓝色磷光有机电致发光材料,其具有较高的能量转换效率及发光效率,可广泛应用于蓝色或白色等发光领域。

[0430] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

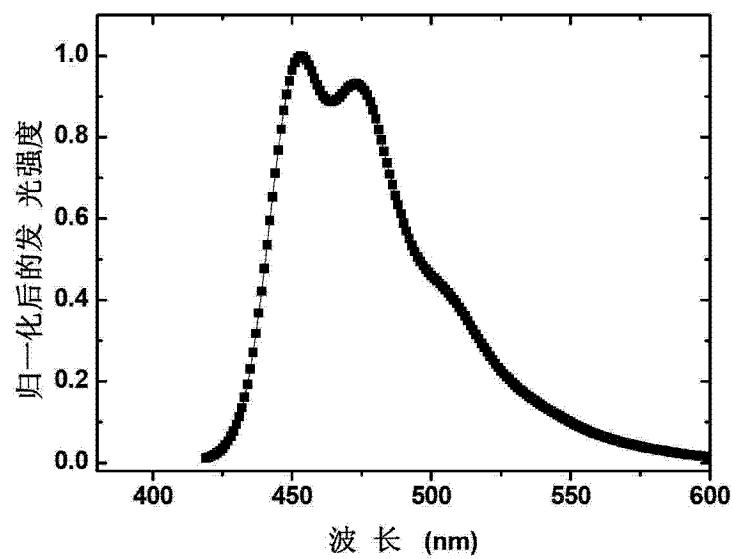


图 1

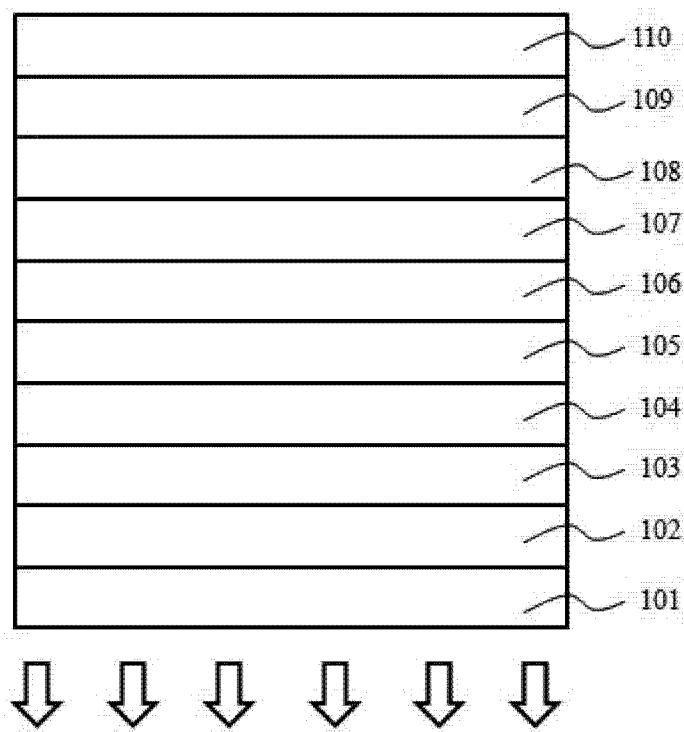
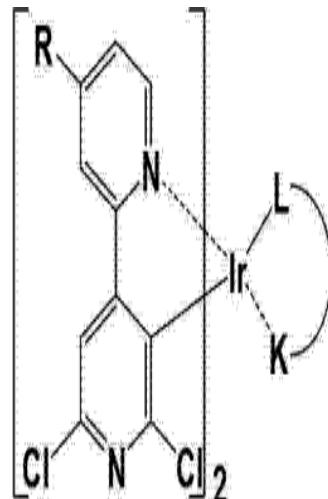


图 2

专利名称(译)	蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103666450A	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201210363797.2	申请日	2012-09-26
[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CO.LTD. 深圳市海洋王照明工程有限公司.		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和应用；该材料具有如下结构式：式中，R为氢原子、C1~C6的烷基或C1~C6的烷氧基；LK为铱金属配合物所含的辅助配体。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料，其以2,3'-联吡啶为环金属配体主体结构，烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长，而且可以产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自猝灭现象，大大提高了材料的光转换效率；同时，同时，环金属配体上进行的Cl取代，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，提高了色纯度。



式中，R为氢原子、C₁~C₆