

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810147094.X

[43] 公开日 2009 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN 101338193A

[22] 申请日 2008.8.18

[21] 申请号 200810147094.X

[71] 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路  
168 号

[72] 发明人 徐茂梁 周 瑞 王歌扬

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中  
心

代理人 王松山

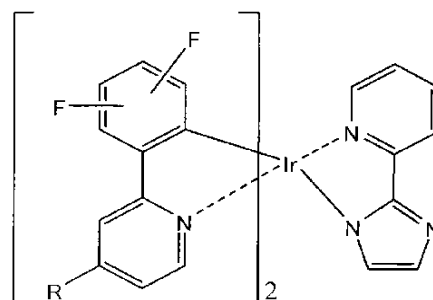
权利要求书 2 页 说明书 10 页

## [54] 发明名称

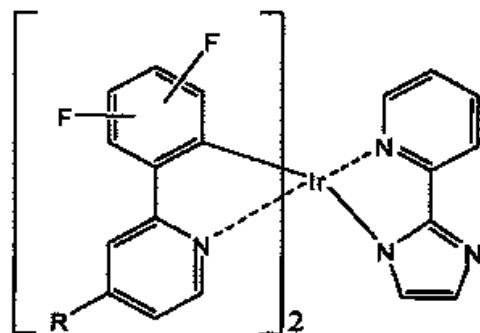
蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物

## [57] 摘要

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其结构通式如图所示，其中 R 为氢原子或甲基，苯基吡啶的苯环上有两个氟原子。本发明的铱金属配合物主要用于有机电致发光器件，可以作为掺杂体制作发光层。

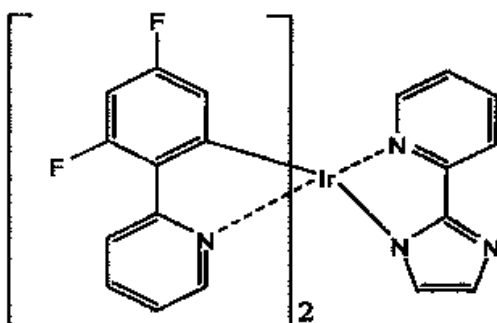


1、一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其结构通式如下：



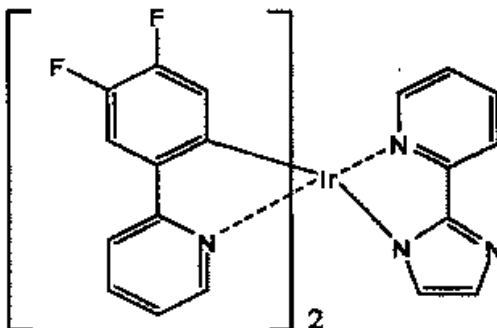
其中 R 为氢原子或甲基，苯基吡啶的苯环上有两个氟原子。

2、据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



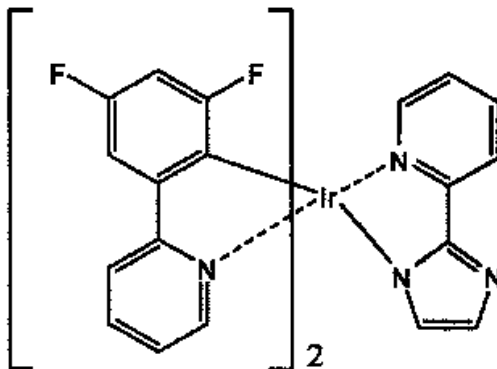
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 4 位和 6 位分别有氟原子。

3、根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



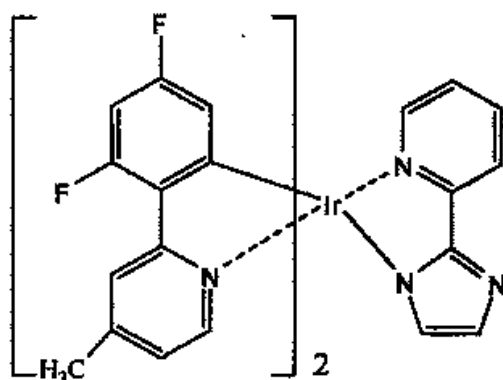
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 4 位和 5 位分别有氟原子。

4、根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



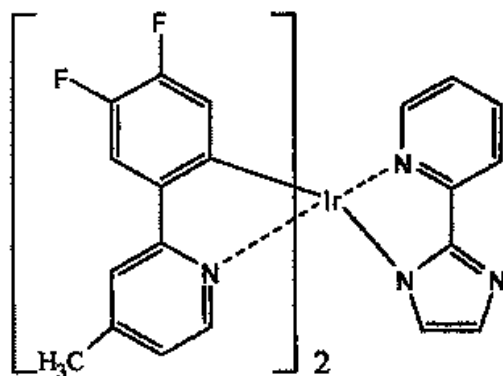
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 3 位和 5 位分别有氟原子。

5、据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



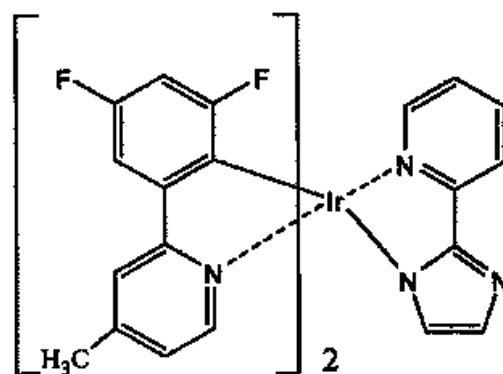
其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 4 位和 6 位分别有氟原子。

6、据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 4 位和 5 位分别有氟原子。

7、根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于结构式如下：



其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 3 位和 5 位分别有氟原子。

# 蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物

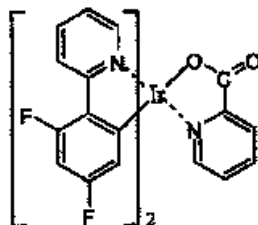
## 技术领域

本发明是一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，属于有机电致发光材料，主要用于有机电致发光器件。

## 背景技术

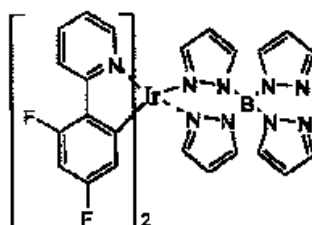
1998年美国普林斯顿大学的 Forrest 小组使用有机磷光材料作为电致发光材料，不仅可以利用发光材料的单重激发态，而且可以利用三重激发态的辐射发光，理论上内量子效率可以达到 100%，外量子效率最大可达到 20%，是荧光材料的四倍，这样使有机电致发光器件 (OLEDs) 不仅可作为显示用途，而且扩展到照明领域成为可能。

Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 (15): pp2422-2424, 公开了铱金属配合物 (Firpic), 其结构式如下所示: 这是目前文献报道中提到最多的蓝光配合物, 也是综合性能较好的蓝光有机电致磷光材料。



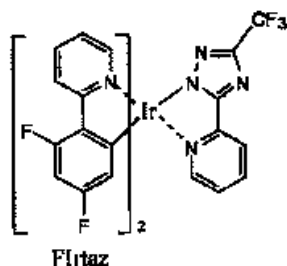
Firpic

R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, et al, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, pp3818-3820, 公开了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物 (Fir6), 其结构式如下所示:

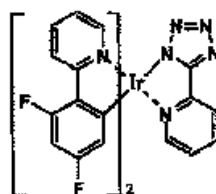


Fir6

台湾的学者 Yeh S-J, Wu M-F, Chen C-T, et al. Adv. Mater., 2005, 17 (3): pp285-289 也公开了两种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物 FirTaz 和 FirN4。其结构式如下所示:



FirTaz



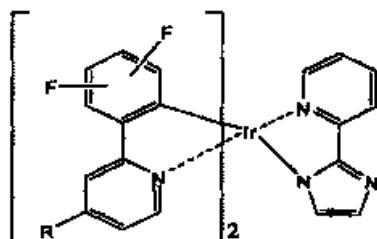
FirN4

但是目前作为蓝光有机电致磷光铱金属配合物的品种仍比较少。

## 发明内容

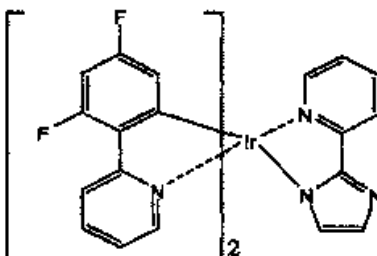
本发明所要解决的技术问题是克服背景技术不足，提供一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物。

本发明的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的通式如下所示：



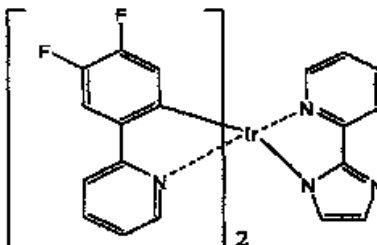
其中  $R_1$  为氢原子或甲基，苯基吡啶的苯环上有两个氟原子。

本发明优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



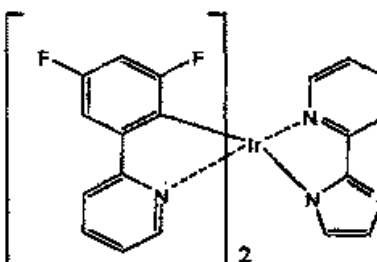
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 4 位和 6 位分别有氟原子。

本发明另一优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



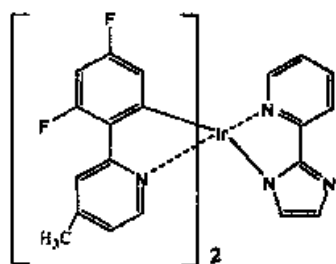
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 4 位和 5 位分别有氟原子。

本发明第三个优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



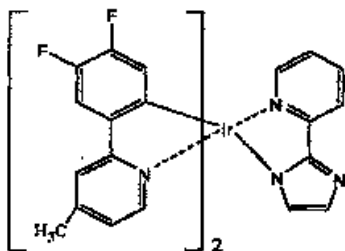
其中 R 为氢原子，苯基吡啶的苯环上 3 位和 5 位分别有氟原子。

本发明第四个优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



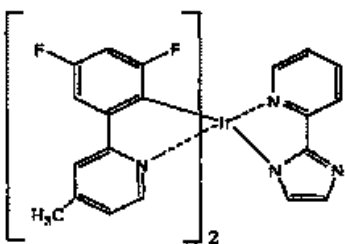
其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 4 位和 6 位分别有氟原子。

本发明第五个优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 4 位和 5 位分别有氟原子。

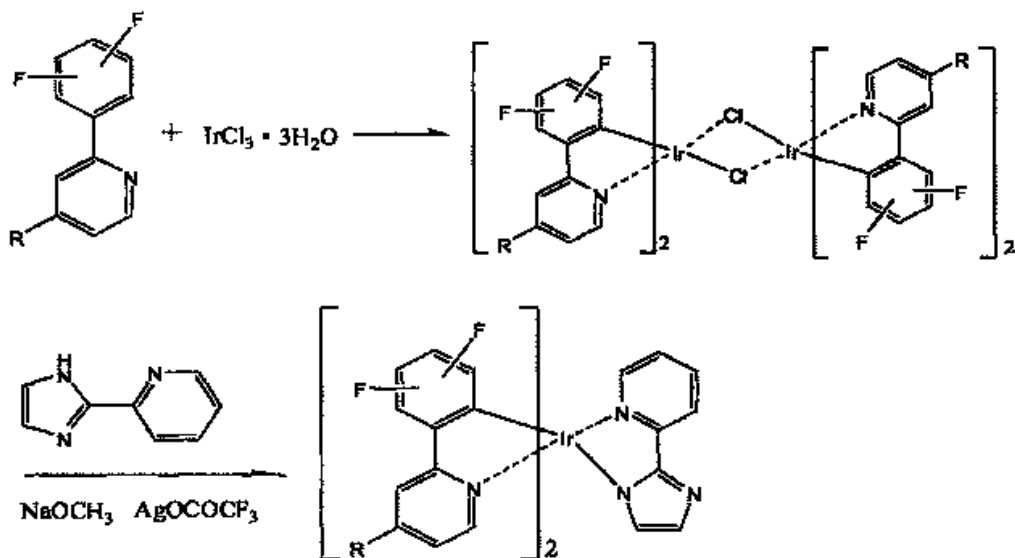
本发明第六个优选的铱金属配合物，其特点是结构式如下所示：



其中 R 为甲基，苯基吡啶的苯环上 3 位和 5 位分别有氟原子。

本发明的优点在于提供一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物品种。

本发明的合成路线为：



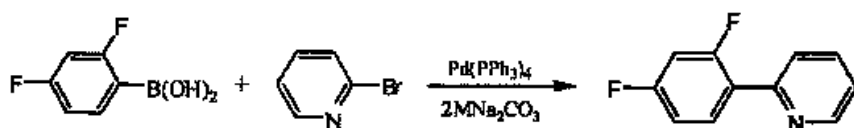
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  与含氟配体反应生成氯桥二聚物, 然后在  $\text{NaOCH}_3$  和  $\text{AgOCOCF}_3$  作用下与 2-(2'-吡啶基)咪唑啉反应而制得目标铱金属配合物。

## 具体实施方式

结合实施例对本发明作进一步详细说明。

### 实施例 1 二(2-(4',6'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(46\text{f}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{pym})]$ 的合成

#### 1.1 2-(2',4'-二氟)苯基吡啶(24f<sub>2</sub>ppyH)的合成



氮气保护下, 在装有机械搅拌、温度计及回流冷凝管的 500 mL 三口瓶中加入 5.0 g (0.03166 mol) 2,4-二氟苯硼酸、5.0 g (0.03166 mol) 2-溴吡啶和 30 mL 乙醇及 60 mL 甲苯混合溶剂, 3% mol 的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 搅拌 10 分钟后再加入 2 M 碳酸钠溶液 60 mL, 加热升温至回流 6 小时。自然冷却后, 将反应液倒入 150 mL 水, 分出有机相并水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥有机相, 过滤并浓缩母液, 过硅胶柱纯化。得淡黄色液体 5.5 g, 收率 90.9%。

结构分析:

核磁共振 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.58 (d,  $J=2.70$ , 1H), 7.86-7.92 (m, 1H), 7.50-7.58 (m, 2H), 7.04-7.11 (m, 1H), 6.78-6.81 (m, 2H)。

质谱 (MS  $m/z$ ): 191.0 ( $M^+$ )。

元素分析:  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NF}_2$

计算值: C 69.10%, H 3.66%, N 7.33%;

实测值: C 69.35%, H 3.53%, N 7.40%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4'-二氟)苯基吡啶。

#### 1.2 2-(2'-吡啶基)咪唑啉(pym)的合成

氮气保护下, 在装有机械搅拌、温度计及回流冷凝管的 250 mL 三口瓶中依次加入 40% 的乙二醛溶液 17.41 g, 50 mL 乙醇, 冰水浴冷却至反应温度为  $0^\circ\text{C}$ , 滴加 10.71 g 的 2-吡啶甲醛, 20 min 内滴加完毕。然后快速加入 51 g 浓氨水。在  $0^\circ\text{C}$  反应 1 小时后, 撤出冰水浴自然升温至室温过夜。反应液倒入 200 mL 二氯甲烷中, 充分搅拌后静置, 分出有机相并水洗至中性。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤并浓缩母液得淡褐色固体 5.01 g, 乙醇重结晶后, 得白色固体 4.16 g。收率 28.7%。气相色谱 (GC) 含量: 98.52%。

结构分析:

核磁共振 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 11.0 (s, 1H), 8.51-8.53 (m, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.73-7.80 (m, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.19-7.24 (m, 2H)。

质谱 (MS  $m/z$ ): 145.0 ( $M^+$ )。

元素分析:  $C_8H_7N_3$

计算值: C 66.21%, H 4.83%, N 29.0%;

实测值: C 66.31%, H 4.81%, N 28.8%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2'-吡啶基)咪唑啉。

### 1.3 二(2-(4',6'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(46f_2ppy)_2Ir(pym)]$ 的合成

#### (1) $(46f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$ 的合成

氮气保护下, 500 mL 三口瓶中加入 5.0 g (0.0262 mol)  $24f_2ppyH$ , 4.62 g (0.0131 mol)  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ , 150 mL 1,2-乙氧基乙醇及 40 mL 水, 加热升温至回流反应 24 小时。冷却至室温, 过滤得黄色固体 7.41 g。

#### (2) $(46f_2ppy)_2Ir(pym)$ 的合成

氮气保护下, 反应瓶中加入步骤 (1) 得到的二聚物  $(46f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$  1.5 g (1.23 mmol), 2-(2'-吡啶基)咪唑啉 0.465 g (3.78 mmol), 1,2-二氯乙烷 80 mL, 甲醇钠 0.996 g, 三氟乙酸银 0.543 g。搅拌下加热升温至回流反应 24 小时。冷却后过滤, 母液浓缩得棕黄色固体。固体用少量正己烷、乙醚超声作用下洗涤。以正己烷、二氯甲烷混合试剂为流动相进行硅胶柱色谱分离, 得到黄色固体 0.92 g, 收率 52.0%。

结构鉴定:

核磁共振 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500 MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.91 (s, 1H), 8.28 (d, 2H), 8.00 (t, 1H), 7.76-7.81 (m, 3H), 7.63 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.04 (t, 1H), 6.98 (t, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.49-6.56 (m, 2H), 5.79-5.81 (m, 1H), 5.68-5.71 (m, 1H)。

红外光谱 (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3063, 1245 (C=C-H); 1604, 1477, 1402, 1101, 825, 749 (芳环 C-H); 1292 (C-N); 986 (C-F)。

元素分析:  $C_{30}H_{18}N_5F_4Ir$

计算值: C 50.23%, N 9.77%, H 2.51%;

实测值: C 50.24%, N 9.74%, H 2.48%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二(2-(4',6'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱。

### 实施例 2 二(2-(4',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(45f_2ppy)_2Ir(pym)]$ 的合成

#### 2.1 2-(3',4'-二氟)苯基吡啶 ( $34f_2ppyH$ ) 的合成

合成步骤基本与实施例 1 中配体  $24f_2ppyH$  的合成相同。所不同是用 3,4-二氟苯硼酸代替 2,4-二氟苯硼酸, 得白色固体  $34f_2ppyH$ , 收率 80%。

结构鉴定:

核磁共振 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500 MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.68 (d,  $J=2.70$ , 1H), 7.85-7.89 (m, 1H), 7.70-7.77 (m, 2H), 7.67 (d,  $J=4.80$ , 1H), 7.23-7.27 (m, 2H)。



质谱 (MS  $m/z$ ): 190.9 ( $M^+$ )。

元素分析:  $C_{11}H_7NF_2$

计算值: C 69.10%, H 3.66%, N 7.33%;

实测值: C 69.34%, H 3.75%, N 7.39%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',4'-二氟)苯基吡啶。

## 2.2 二(2-(4',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(45f_2ppy)_2Ir(pym)]$ 的合成

合成步骤与实施例 1 中配合物  $(46f_2ppy)_2Ir(pym)$  合成相同。所不同是用  $(45f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$  代替  $(46f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$ , 最终得黄色固体  $(45f_2ppy)_2Ir(pym)$ , 收率 43.6%。

结构鉴定:

核磁共振 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.74 (d, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.87-7.78 (m, 3H), 7.71-7.62 (m, 2H), 7.56-7.35 (m, 5H), 7.19 (q, 1H), 7.08-6.85 (m, 3H), 6.61 (q, 1H), 6.07-5.86 (m, 1H)。

红外光谱 ( $KBr$ ,  $cm^{-1}$ ): 3064, 1286 (C=C-H); 1647 (C=C); 1609, 1472, 1435, 1108, 753 (芳环 C-H); 1388 (C-N); 908 (C-F)。

元素分析:  $C_{30}H_{18}N_5F_4Ir$

计算值: C 50.23%, N 9.77%, H 2.51%;

实测值: C 50.22%, N 9.70%, H 2.43%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二(2-(4',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱。

## 实施例 3 二(2-(3',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(35f_2ppy)_2Ir(pym)]$ 的合成

### 3.1 2-(3',5'-二氟)苯基吡啶 ( $35f_2ppyH$ ) 的合成

合成步骤基本与实施例 1 中配体  $24f_2ppyH$  的合成相同。所不同是用 3,5-二氟苯硼酸代替 2,4-二氟苯硼酸, 最终得白色固体  $35f_2ppyH$ , 收率 55%。

结构鉴定:

核磁共振 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.57 (d,  $J=2.70$ , 1H), 7.51-7.56 (m, 1H), 7.55 (d,  $J=3.00$ , 1H), 7.44 (d,  $J=4.80$ , 2H), 6.91-6.96 (m, 2H)。

质谱 (MS  $m/z$ ): 191.0 ( $M^+$ )。

元素分析:  $C_{11}H_7NF_2$

计算值: C 69.10%, H 3.66%, N 7.33%;

实测值: C 68.92%, H 3.75%, N 7.23%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',5'-二氟)苯基吡啶。

## 3.2 二(2-(3',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(35f_2ppy)_2Ir(pym)]$ 的合成

合成步骤与实施例 1 中配合物 $(46f_2ppy)_2Ir(pym)$ 合成相同。所不同是用 $(35f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$ 代替 $(46f_2ppy)_4Ir_2Cl_2$ ，最终得黄色固体 $(35f_2ppy)_2Ir(pym)$ 。收率 47.5%。

结构鉴定：

核磁共振谱 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.36 (s, 1H), 7.82-7.74 (m, 4H), 7.69-7.58 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 3H), 7.02 (t, 1H), 6.93-6.87 (m, 2H), 6.59 (s, 1H), 6.44-6.34 (m, 2H)。

红外光谱(KBr,  $cm^{-1}$ ): 3064, 1272 (C=C-H); 1684 (C=C); 1608, 1483, 1409, 1084, 779, 752 (芳环 C-H); 1332 (C-N); 990 (C-F)。

元素分析:  $C_{30}H_{18}N_5F_4Ir$

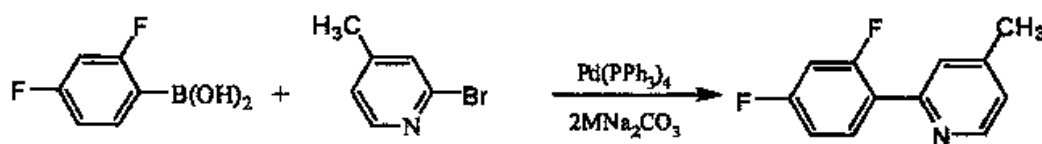
计算值: C 50.23%, N 9.77%, H 2.51%;

实测值: C 50.20%, N 9.74%, H 2.46%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二(2-(3',5'-二氟)苯基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱。

**实施例 4 二(2-(4',6'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱  $[(46f_2pmpy)_2Ir(pym)]$ 的合成**

#### 4.1 2-(2',4'-二氟)苯基-4-甲基吡啶( $24f_2pmpyH$ )的合成



氮气保护下，在配有机械搅拌、温度计及回流冷凝管的 250 mL 三口瓶中加入 5.0 g (0.03166 mol) 2,4-二氟苯硼酸、30 mL 乙醇、5.45 g (0.03166mol) 2-溴 4-甲基吡啶及 60 mL 甲苯，3% mol 的  $Pd(PPh_3)_4$  搅拌。10 分钟之后加入 2 M 碳酸钠溶液 60 mL，搅拌下加热升温至回流 6 小时。冷却后倒入 150 mL 水中分液，分出有机相并水洗至中性，用无水硫酸镁干燥。过滤浓缩母液后，过硅胶柱纯化。得淡黄色固体，产率 92%。

结构鉴定：

核磁共振谱 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.43 (d,  $J=3.00$ , 1H), 7.81-7.84 (m, 1H), 7.41 (s, 1H), 6.76-6.79 (m, 3H), 2.23 (s, 3H)。

质谱 (MS  $m/z$ ): 205.2 (M+)。

元素分析:  $C_{12}H_9NF_2$

计算值: C 70.24%, H 4.39%, N 6.83%;

实测值: C 70.05%, H 4.32%, N 6.76%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4'-二氟)苯基-4-甲基吡啶。

#### 4.2 二(2-(4',6'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(46f_2pmpy)_2Ir(pym)]$ 的合成

##### (1) $(46f_2pmpy)_4Ir_2Cl_2$ 的合成

氮气保护下，250 mL 三口瓶中加入 1.16 g (5.68 mmol)  $24f_2pmpyH$ ，1.0 g (2.84 mmol)

$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 80 mL 2-乙氧基乙醇及 20 mL 水, 加热升温至回流反应 24 小时。冷却至室温, 过滤得黄色固体 1.64 g。

## (2) $(46\text{f}_2\text{pmpy})_2\text{Ir}(\text{pym})$ 的合成

氮气保护下, 反应瓶中加入步骤 (1) 得到二聚物  $(46\text{f}_2\text{pmpy})_4\text{Ir}_2\text{Cl}_2$  1.53 g (1.23 mmol), 2-(2'-吡啶基)咪唑啉 0.465 g (3.78 mmol), 1,2-二氯乙烷 80 mL, 甲醇钠 0.996 g, 三氟乙酸银 0.543 g。搅拌加热升温至回流反应 24 小时。冷却后过滤, 母液浓缩的棕黄色固体。固体用少量正己烷、乙醚超声作用下洗涤。以正己烷、二氯甲烷混合试剂为流动相进行柱色谱分离。得到 0.99 g 黄色固体, 收率 54.1%。

结构鉴定:

核磁共振谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.48(d, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.84 (q, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.37-7.33 (m, 2H), 7.09 (q, 1H), 6.77 (q, 2H), 6.55 (s, 1H), 6.52-6.44 (m, 2H), 5.85 (q, 1H), 5.72 (q, 1H), 2.51 (d, 6H)。

红外光谱 ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 1285 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ); 2924, 2754, 1397( $-\text{CH}_3$ ); 1689( $\text{C}=\text{C}$ ); 1610, 1571, 1475, 1105, 776, 753 (芳环  $\text{C}-\text{H}$ ); 1397 ( $\text{C}-\text{N}$ ); 862 ( $\text{C}-\text{F}$ )。

元素分析:  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{F}_4\text{Ir}$

计算值: C 51.56%, N 9.40%, H 2.95%;

实测值: C 51.51%, N 9.38%, H 2.96%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二 (2- (4',6'-二氟) 苯基-4-甲基吡啶) (2- (2'-吡啶基) 咪唑啉) 合铱。

## 实施例 5 二 (2- (4',5'-二氟) 苯基-4-甲基吡啶) (2- (2'-吡啶基) 咪唑啉) 合铱 $[(45\text{f}_2\text{pmpy})_2\text{Ir}(\text{pym})]$ 的合成

### 5.1 2- (3',4'-二氟) 苯基-4-甲基吡啶 ( $34\text{f}_2\text{pmpyH}$ ) 的合成

合成步骤基本与实施例 4 中配体  $24\text{f}_2\text{pmpyH}$  的合成相同。所不同是用 3,4-二氟苯硼酸代替 2,4-二氟苯硼酸, 最终得白色固体  $34\text{f}_2\text{pmpyH}$ , 收率 70%。

结构鉴定:

核磁共振谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.52 (d,  $J=3.00$ , 1H), 7.82-7.87 (m, 1H), 7.69-7.72 (m, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.20-7.26 (m, 1H), 6.07 (d,  $J=3.00$ , 1H), 2.41 (s, 3H)。

质谱 ( $\text{MS m/z}$ ): 204.9 ( $\text{M}^+$ )。

元素分析:  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NF}_2$

计算值: C 70.24%, H 4.39%, N 6.83%,

实测值: C 70.36%, H 4.44%, N 6.83%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2- (3',4'-二氟) 苯基-4-甲基吡啶。

### 5.2 二 (2- (4',5'-二氟) 苯基-4-甲基吡啶) (2- (2'-吡啶基) 咪唑啉) 合铱 $[(45\text{f}_2\text{pmpy})_2\text{Ir}(\text{pym})]$ 的合成

合成步骤基本与实施例 4 中  $(46\text{f}_2\text{pmpy})_2\text{Ir}(\text{pym})$  的合成相同。所不同是用  $(45\text{f}_2\text{pmpy})_4\text{Ir}_2\text{Cl}_2$

代替 $(46f_2pmpy)_4Ir_2Cl_2$ ，最终得黄色固体 $(45f_2pmpy)_2Ir(pym)$ ，收率 37.1%。

结构鉴定：

核磁共振谱( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.62 (d, 1H), 7.88-7.72 (m, 2H), 7.67-7.61 (m, 1H), 7.56-7.32 (m, 6H), 7.11 (q, 1H), 6.91-6.66 (m, 3H), 6.55 (q, 1H), 6.09-5.88 (m, 1H), 2.47 (q, 4H)。

红外光谱 (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3054, 1285 (C=C-H); 2924, 2754, 1380(-CH<sub>3</sub>); 1686(C=C); 1610, 1548, 1472, 1127, 825, 783 (芳环 C-H); 1285 (C-N); 986 (C-F)。

元素分析:  $C_{32}H_{22}N_5F_4Ir$

计算值: C 51.56%, N 9.40%, H 2.95%;

实测值: C 51.54%, N 9.38%, H 2.93%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二(2-(4',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱。

## 实施例 6 二(2-(3',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(35f_2pmpy)_2Ir(pym)]$ 的合成

### 6.1 2-(3',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶( $35f_2pmpyH$ )的合成

合成步骤基本与实施例 4 中配体  $24f_2pmpyH$  的合成相同。所不同是用 3,5-二氟苯硼酸代替 2,4-二氟苯硼酸，最终得白色固体  $35f_2pmpyH$ ，收率 62%。

结构鉴定：

核磁共振谱( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.54 (d,  $J=3.00$ , 1H), 7.50-7.54 (m, 3H), 7.12 (d,  $J=2.70$ , 1H), 6.81-6.86 (m, 1H), 2.43 (s, 3H)。

质谱 (MS  $m/z$ ): 204.9 ( $M^+$ )。

元素分析:  $C_{12}H_9NF_2$

计算值: C 70.24%, H 4.39%, N 6.83%;

实测值: C 70.45%, H 4.45%, N 6.84%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶。

### 6.2 二(2-(3',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱 $[(35f_2pmpy)_2Ir(pym)]$ 的合成

合成步骤基本与实施例 4 中 $(46f_2pmpy)_2Ir(pym)$ 的合成相同。所不同是用 $(35f_2pmpy)_4Ir_2Cl_2$ 代替 $(46f_2pmpy)_4Ir_2Cl_2$ ，最终得黄色固体 $(35f_2pmpy)_2Ir(pym)$ ，收率 44.2%。

结构鉴定：

核磁共振谱( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.86 (s, 1H), 7.98 (t, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.58 (s, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 7.22 (t, 1H), 6.76 (q, 2H), 6.59 (d, 1H), 6.44-6.35 (m, 2H), 2.49 (d, 6H)。

红外光谱 (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3064, 1272 (C=C-H); 2926, 2850, 1332(-CH<sub>3</sub>); 1686(C=C); 1608, 1558,

1483, 1084, 779, 752 (芳环 C-H); 1290 (C-N); 990 (C-F)。

元素分析:  $C_{32}H_{22}N_5F_4Ir$

计算值: C 51.56%, N 9.40%, H 2.95%;

实测值: C 51.53%, N 9.37%, H 2.90%。

以上数据证实上述反应所得到的物质是二(2-(3',5'-二氟)苯基-4-甲基吡啶)(2-(2'-吡啶基)咪唑啉)合铱。

#### 光学性能测试

实施例 1-6 蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的紫外-可见吸收光谱用 UNICO UV-2102PCS 型紫外可见分光光度计测定, 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定, 试样浓度  $10^{-5}$  mol/L, 测试均于室温下在二氯甲烷溶液中进行。测试结果如下表所示:

| 名称                                                  | 吸收光谱数据<br>( $\lambda_{max}/nm$ ) | 荧光光谱数据<br>( $\lambda_{max}/nm$ ) |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 实施例 1[(46f <sub>2</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(pym)]  | 256, 291, 349, 457               | 466                              |
| 实施例 2[(45f <sub>2</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(pym)]  | 270, 299, 336, 379, 412          | 481                              |
| 实施例 3[(35f <sub>2</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(pym)]  | 267, 286, 349, 420               | 492                              |
| 实施例 4[(46f <sub>2</sub> pmpy) <sub>2</sub> Ir(pym)] | 254, 287, 365, 450               | 461                              |
| 实施例 5[(45f <sub>2</sub> pmpy) <sub>2</sub> Ir(pym)] | 271, 344, 381, 410               | 480                              |
| 实施例 6[(35f <sub>2</sub> pmpy) <sub>2</sub> Ir(pym)] | 266, 302, 339, 387, 438          | 491                              |

。

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物                               |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN101338193A</a>                   | 公开(公告)日 | 2009-01-07 |
| 申请号            | CN200810147094.X                               | 申请日     | 2008-08-18 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 西安近代化学研究所                                      |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 西安近代化学研究所                                      |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 西安近代化学研究所                                      |         |            |
| [标]发明人         | 徐茂梁<br>周瑞<br>王歌扬                               |         |            |
| 发明人            | 徐茂梁<br>周瑞<br>王歌扬                               |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H05B33/14                            |         |            |
| 代理人(译)         | 王松山                                            |         |            |
| 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铱金属配合物，其结构通式如图所示，其中R为氢原子或甲基，苯基吡啶的苯环上有两个氟原子。本发明的铱金属配合物主要用于有机电致发光器件，可以作为掺杂体制作发光层。

