



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560022 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310522790. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 29

C09K 11/06(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07F 15/00(2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

H01L 51/54(2006. 01)

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 冯小明

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

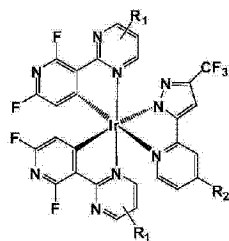
权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致
发光器件

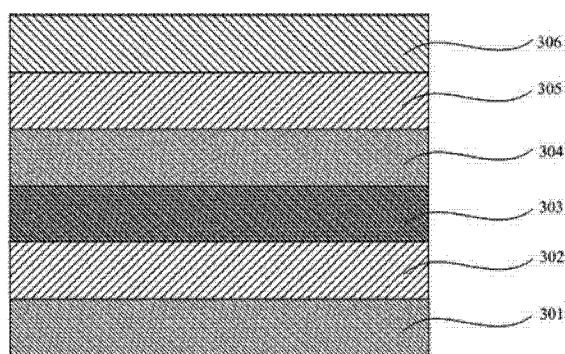
(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光材料及其
制备方法与有机电致发光器件。本发明提
出具有下述通式(P) 的有机电致发光材料：

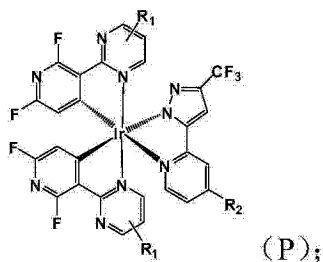
其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$

(P);

直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或
 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基。本发
明所述的有机电致发光材料以 2-(2', 6' - 二
氟吡啶-3'-基) 嘧啶为环金属配体, 以 3- 三
氟甲基-5-(吡啶-2'-基) 吡唑或 3- 三氟甲
基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基) 吡唑为辅助
配体, 合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属异
配型配合物, 并通过在环金属配体的嘧啶环上引
入烷基或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光
颜色的调节, 从而获得高发光效率的磷光发射。



1. 具有下述通式(P)的有机电致发光材料：

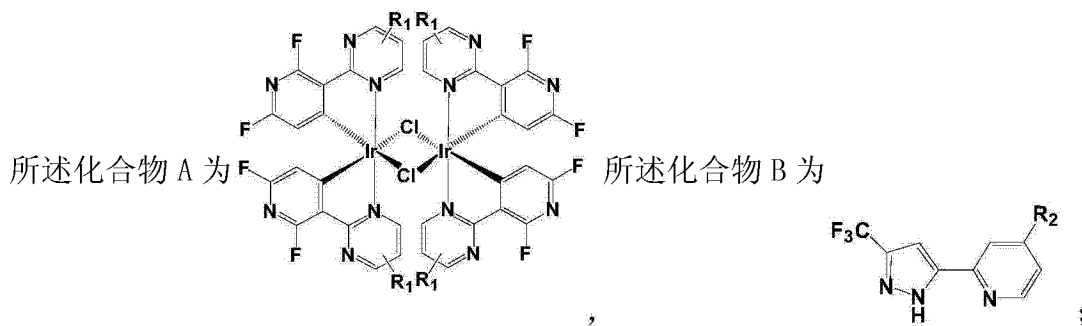


其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基。

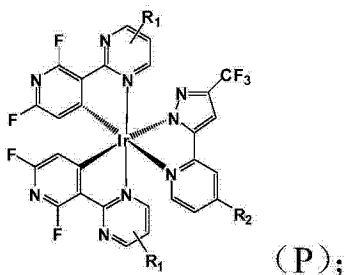
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 R_1 定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

3. 一种有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤：

(e) 提供如下化合物 A 和化合物 B：



(f) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2.5 ~ 1:4 的摩尔比加入由体积比为 3:1 的反应溶剂和乙醇组成的混合溶剂中, 于回流温度下进行配体交换反应, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致发光材料：



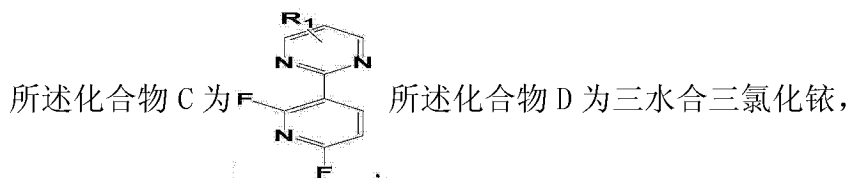
其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤(f) 中, 所述反应溶剂为 1, 2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤(f) 中, 所述化合物 A 在所述混合溶剂中的浓度范围为 0.01 ~ 0.0167mol/L。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 A 采用如下步骤制得：

(c) 提供如下化合物 C 和化合物 D：

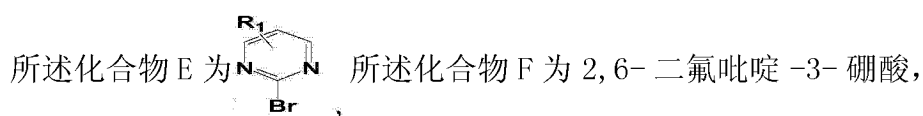


其中， R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基；

(d) 在惰性气体氛围下，将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 2:1 ~ 4:1 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇水溶液中，其中，2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1，所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.167 ~ 0.05mol/L，加热至回流状态下搅拌反应 24h，得所述化合物 A。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述化合物 C 采用如下步骤制得：

(a) 提供如下化合物 E 和化合物 F；



其中， R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

(b) 在惰性气体氛围下，将钯催化剂、摩尔比为 1:1 ~ 1:1.5 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于有机溶剂中，然后滴加碱溶液再加热至 85 ~ 100℃ 温度下 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15h，冷却至室温后，分离提纯，得到所述化合物 C。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述钯催化剂为双氯二（三苯基磷）合钯或四（三苯基磷）合钯，所述碱溶液为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液，所述有机溶剂为甲苯溶液或 N,N- 二甲基甲酰胺溶液。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述钯催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 0.03 ~ 0.05:1；所述碱溶液中的碱溶质与所述化合物 E 的摩尔比为 1 ~ 3:1。

10. 一种有机电致发光器件，包括阳极、功能层、发光层和阴极，其特征在于，所述发光层的材质为权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光材料。

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及磷光材料领域,尤其涉及一种有机电致发光材料。本发明还涉及该有机电致发光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

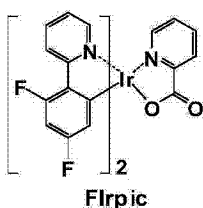
背景技术

[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、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^{2'}] (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发光材料,结构式如下所示:

[0005]

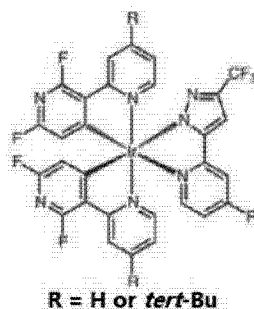


[0006] 虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

[0007] FIrpic 之后,一系列以强场强辅助配体的异配型铱配合物蓝色磷光材料被研发出来。2012 年,德国明斯特大学的 Cheng-Han Yang 等人在 Chem. Mater. 2012, 24, 3684-3695 文中报道了一系列以 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或 3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基

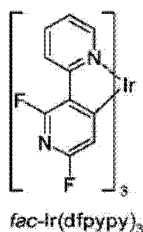
吡啶-2'-基)吡唑为辅助配体的蓝色磷光铱配合物发光材料。所有的材料在室温下不论是在溶液中还是薄膜状态下均展现出高效真正蓝色磷光,最大发射波长均约为 440nm,磷光量子效率分别为 0.77 ~ 0.87 和 0.62 ~ 0.93。因此,强场强辅助配体 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或 3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑的引入能有效地蓝移了材料的发光波长,蓝光色纯度较高,成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料的辅助配体之一。

[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-N,C^{4'})合铱 $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ [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_2Cl_2 溶液在室温下的最大发光波长达到 438nm,磷光量子效率 Φ_{PL} 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。

[0010]

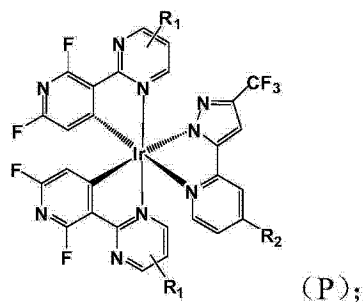


[0011] 人们对有机电致发光材料铱金属配合物的研究一直在深入,但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此,研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件。本发明提供一种具有下述通式(P)的有机电致发光材料:

[0013]

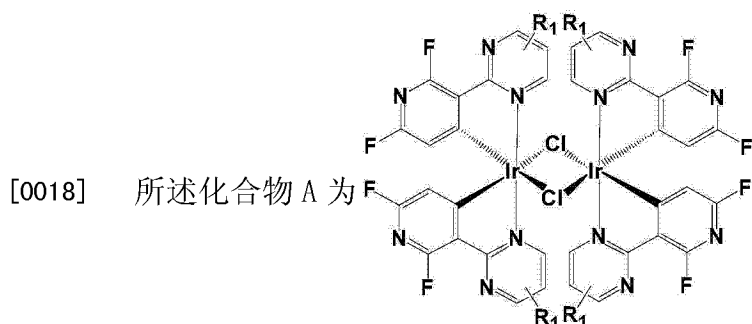


[0014] 其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基。

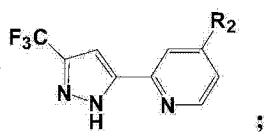
[0015] 进一步地, 所述 R_1 定位于其所在嘧啶的 4- 或 5- 位。

[0016] 本发明还提供上述有机电致发光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0017] (e) 提供如下化合物 A 和化合物 B:

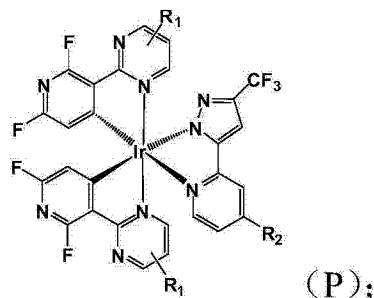


[0019] 所述化合物 B 为



[0020] (f) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2.5 ~ 1:4 的摩尔比加入由体积比为 3:1 的反应溶剂和乙醇组成的混合溶剂中, 于回流温度下进行配体交换反应, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致发光材料:

[0021]



[0022] 其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基。

[0023] 在步骤(b)中, 所述反应溶剂为 1, 2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。所述化合物 A 在所述混合溶剂中的浓度范围为 0.01 ~ 0.0167mol/L。

[0024] 进一步地, 所述化合物 A 采用如下步骤制得:

[0025] (c) 提供如下化合物 C 和化合物 D:

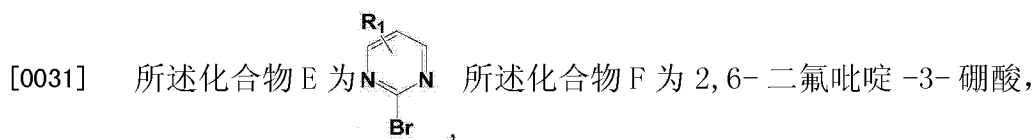


[0027] 其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基;

[0028] (d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 2:1 ~ 4:1 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 其中, 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1, 所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.167 ~ 0.05mol/L, 加热至回流状态下搅拌反应 24h, 得所述化合物 A。

[0029] 进一步地, 所述化合物 C 采用如下步骤制得:

[0030] (a) 提供如下化合物 E 和化合物 F;



[0032] 其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

[0033] (b) 在惰性气体氛围下, 将钯催化剂、摩尔比为 1:1 ~ 1:1.5 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于有机溶剂中, 然后滴加碱溶液再加热至 85 ~ 100℃ 温度下 Suzuki 偶联反应 8 ~ 15h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 C。

[0034] 进一步地, 所述钯催化剂为双氯二(三苯基磷)合钯或四(三苯基磷)合钯, 所述碱溶液为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液, 所述有机溶剂为甲苯溶液或 N,N- 二甲基甲酰胺溶液。

[0035] 进一步地, 所述钯催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 0.03 ~ 0.05:1; 所述碱溶液中的碱溶质与所述化合物 E 的摩尔比为 1 ~ 3:1。

[0036] 本发明还提出一种有机电致发光器件, 包括阳极、功能层、发光层和阴极, 其特征在于, 所述发光层的材质为上述的有机电致发光材料。

[0037] 与现有技术相比, 本发明的有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件, 存在以下的优点:

[0038] 该有机电致发光材料是以 2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) 嘧啶为环金属配体、以 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑或 3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑为辅助配体的异配型金属铱配合物。环金属配体上的嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级, 吡啶环上两个强吸电子基 F 基有利于降低材料的 HOMO 能级, 使材料发光波长有效蓝移; 嘧啶环上烷基或烷氧基的引入, 一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长, 另外一方面不同长度的烷基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性, 并且支链型烷基或烷氧基能产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 辅助配体 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑或 3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑的引入以及吡啶环上 2,6- 位的两个 F 基的引入

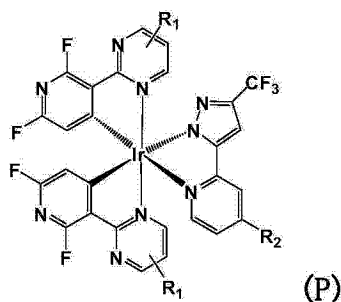
还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。

附图说明

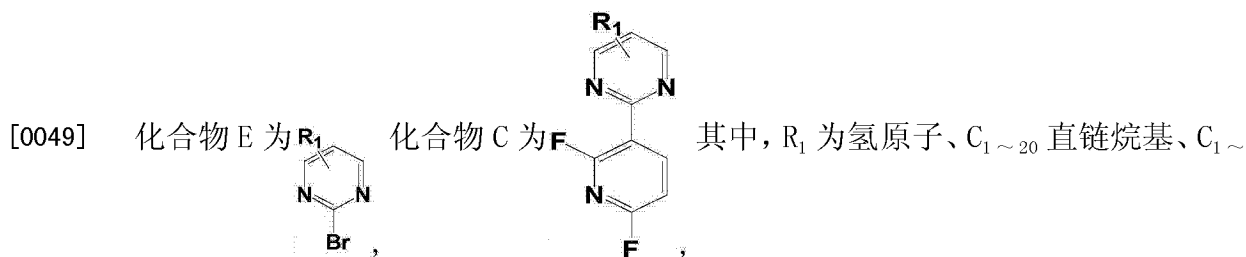
- [0039] 图 1 为本发明的有机电致发光材料的合成路线。
 [0040] 图 2 为实施例 1 有机电致发光材料的合成路线。
 [0041] 图 3 为实施例 1 中有机电致发光材料的发射光谱图。
 [0042] 图 4 为实施例 8 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

- [0043] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。
 [0044] 本发明的有机电致发光材料具有以下通式：
 [0045]

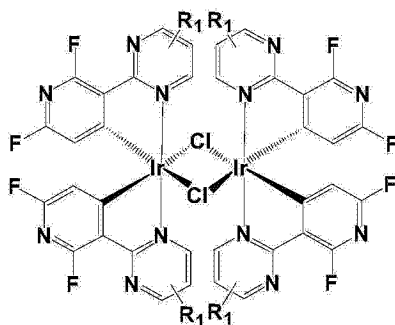


- [0046] 其中, R_1 为氢原子、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基; R_2 为氢原子或叔丁基; 所述 R_1 定位于其所在嘧啶的 4-, 5- 位。
 [0047] 本发明的有机电致发光材料 (P) 的制备过程大致分为以下步骤：
 [0048] (1) 使化合物 E 和化合物 F 通过 Suzuki 偶联反应合成化合物 C; 其中, 化合物 F 为 2, 6- 二氟吡啶 -3- 硼酸, 化合物 E 和化合物 C 的结构式如下：



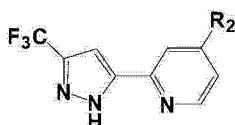
20 支链烷基、 $C_{1\sim 20}$ 直链烷氧基或 $C_{1\sim 20}$ 支链烷氧基。

- [0050] (2) 将步骤 (1) 制得的化合物 C 与化合物 D 反应生成氯桥二聚物, 即化合物 A。其中, 化合物 D 为三水合三氯化铱 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 。化合物 A 的结构式如下：
 [0051]



[0052] (3)将步骤(2)制得的化合物 A 用作环金属配体,将化合物 B 用作辅助配体源,使化合物 A 和化合物 B 反应得铱金属配合物,也即有机电致发光材料(P)。化合物 B 的结构式如下:

[0053]



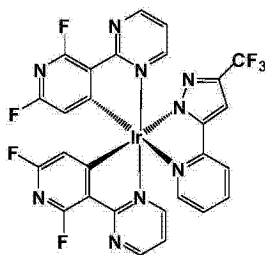
[0054] 综上所述,本发明提供有机电致发光材料(P)的合成路线为如图1所示,即2,6-位带二氟取代的吡啶环与咪唑或其带有烷基取代的衍生物通过 Suzuki 偶联反应合成环金属配体,然后与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成氯桥二聚物,最后与辅助配体源 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或 3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑反应制得目标铱金属配合物。

[0055] 以下以实施例对本发明的有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件进行具体说明:

[0056] 实施例 1

[0057] 本实施例中公开的有机电致发光材料(P)为配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)咪唑-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱,其结构式如下:

[0058]

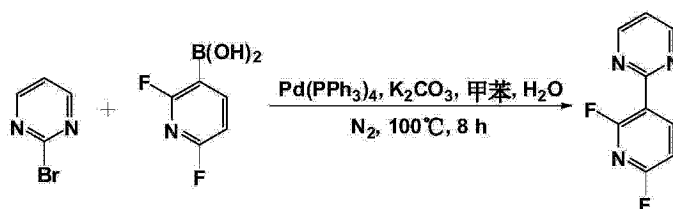


[0059] 其采用如下步骤制得:

[0060] (1)2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)咪唑的合成

[0061] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)咪唑的合成反应式如下:

[0062]



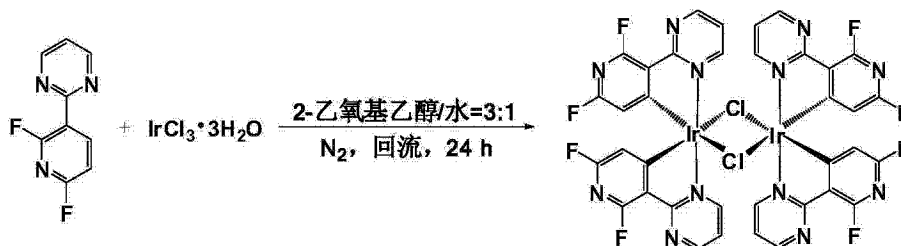
[0063] 具体步骤为：氮气氛围下，1.59g(10mmol)2-溴吡啶、1.91g(12mmol)2,6-二氟吡啶-3-硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40ml甲苯中，随后往反应体系中滴加20ml含2.76g(20mmol)碳酸钾溶液。加热至100℃温度状态下搅拌反应8h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/5的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体1.16g，收率为60.0%。

[0064] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z):193.0(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 $C_9H_5F_2N_3$ ；其中，理论值为：C:55.96, H:2.61, F:19.67, N:21.75；实测值为：C:55.92, H:2.67, F:19.63, N:21.78。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶。

[0065] (2) 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0066] 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0067]

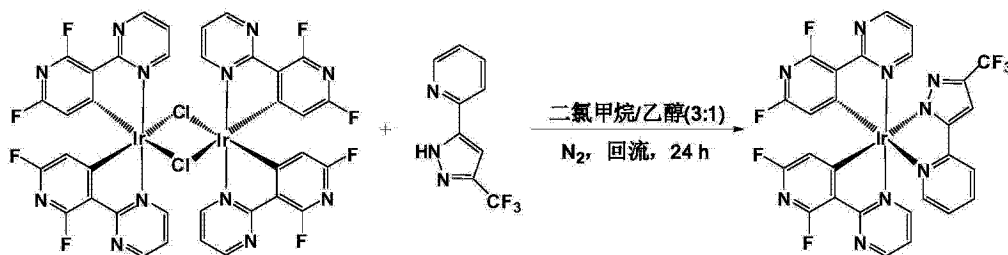


[0068] 具体步骤为：氮气氛围下，0.36g(1mmol)三水合三氯化铱，0.48g(2.5mmol)2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶溶于20ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体0.36g，收率为58.8%。

[0069] (3) 配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶-N, C^{4'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱的合成

[0070] 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶-N, C^{4'})(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱的合成反应式如下：

[0071]



[0072] 具体步骤为：氮气氛围下，0.61g(0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.32g(1.5mmol) 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基) 吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的二氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应 24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得纯产物 0.47g，收率为 59.6%。

[0073] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：789.1 (M^+)；其元素分析为： $C_{27}H_{13}F_7IrN_9$ ，其中，其理论值为：C:41.12, H:1.66, F:16.86, Ir:24.37, N:15.98, 其实测值为：C:41.07, H:1.73, F:16.81, Ir:24.44, N:15.95。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶-N, C^4') (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基) 吡唑) 合铱，即是有机电致发光材料 (P)。

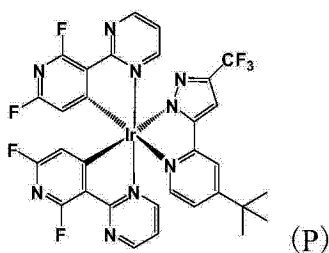
[0074] 综上所述，本实施例有机电致发光材料的合成路线如图 2 所示。

[0075] 参阅图 3，横轴为发光 (单位 nm)，纵轴为已归一化的光致发光强度，终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 443nm 处，同时在 472nm 处有一峰，可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。此外，终产物在 298K 温度下，以浓度为 $\sim 10^{-5}M$ 的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.81$ ，可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的发光量子效率。

[0076] 实施例 2

[0077] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双 (2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶-N, C^4') (3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基) 吡唑) 合铱，其结构式如下：

[0078]

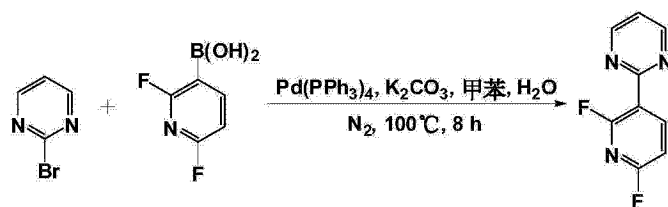


[0079] 其采用如下步骤制得：

[0080] (1) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶的合成

[0081] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶合成的反应式如下：

[0082]



[0083] 具体步骤为：在氮气氛围下，1.59g(10mmol)2-溴吡啶、1.91g(12mmol)2,6-二氟吡啶-3-硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40ml甲苯中，随后往反应体系中滴加20ml含2.76g(20mmol)碳酸钾溶液。加热至100℃温度状态下搅拌反应8h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/5的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体1.16g，收率为60.0%。

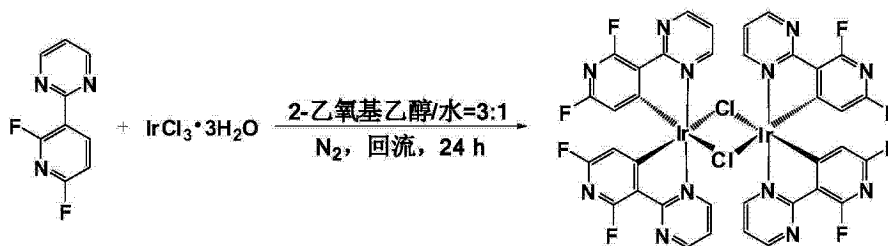
[0084] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z):193.0(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 $C_9H_5F_2N_3$ ；其中，理论值为：C:55.96，H:2.61，F:19.67，N:21.75；实测值为：C:55.92，H:2.67，F:19.63，N:21.78。

[0085] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶。

[0086] (2) 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0087] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0088]

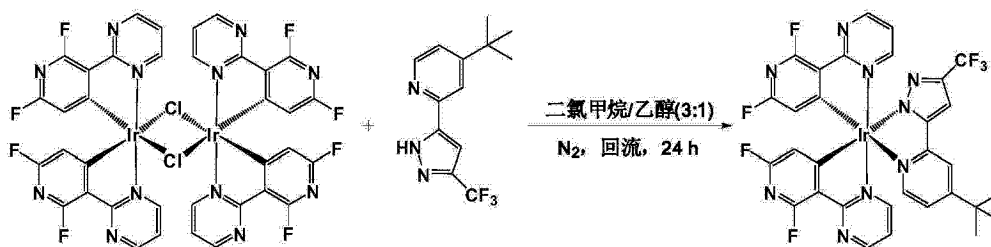


[0089] 具体步骤为：氮气氛围下，将0.36g(1mmol)三水合三氯化铱，0.48g(2.5mmol)2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶溶于20ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶的含铱二氯二聚体0.36g，收率为58.8%。

[0090] (3) 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶-N, C^4')(3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑)合铱的合成

[0091] 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)吡啶-N, C^4')(3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑)合铱合成的反应式如下：

[0092]



[0093] 具体步骤为：氮气氛围下，0.61g(0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.40g(1.5mmol) 3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基) 吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的二氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应 24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得纯产物 0.46g，收率为 54.4%。

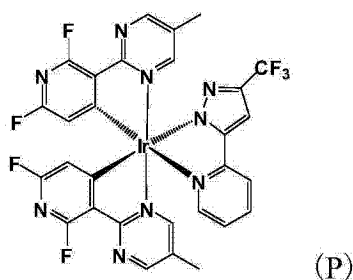
[0094] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：845.1 (M^+)；其元素分析为： $C_{31}H_{21}F_7IrN_9$ ，其中，各元素百分含量的理论值为：C:44.08, H:2.51, F:15.74, Ir:22.75, N:14.92，其实测值为：C:44.03, H:2.58, F:15.70, Ir:22.78, N:14.91。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶-N, $C^{4'}$) (3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基) 吡唑) 合铱。

[0095] 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基) 嘧啶-N, $C^{4'}$) (3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基) 吡唑) 合铱在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 444nm 处，同时在 473nm 处有一肩峰，以相同浓度的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.85$ 。

[0096] 实施例 3

[0097] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, $C^{4'}$) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基) 吡唑) 合铱，其结构式如下：

[0098]

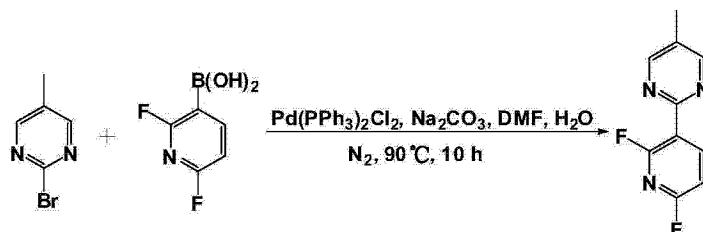


[0099] 其采用如下步骤制得：

[0100] (1) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的合成

[0101] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶合成的反应式如下：

[0102]



[0103] 具体步骤为：在氮气氛围下，1.73g(10mmol) 2-溴-5-甲基嘧啶、1.59g(10mmol) 2,6-二氟吡啶-3-硼酸和 0.28g(0.4mmol) 二氯双(三苯基磷)合铱溶于 50ml DMF 中，随后往反应体系中滴加 25ml 含 3.18g(30mmol) 碳酸钠溶液。加热至 90℃ 温度状态下搅拌反应 10h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸

镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/8 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体 1.06g,收率为 51.2%。

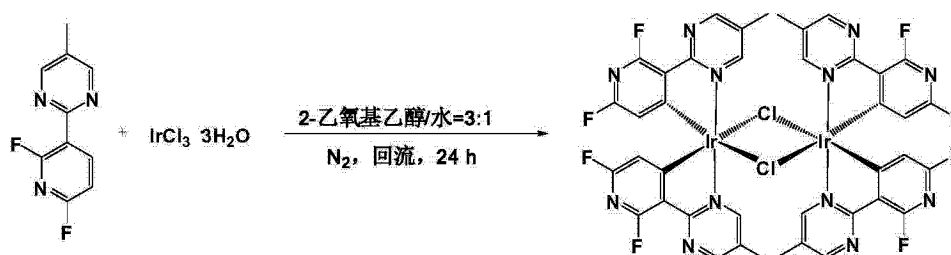
[0104] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱 (MS m/z):207.1 (M^+)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为 $C_{10}H_7F_2N_3$;其中,理论值为:C:57.97, H:3.41, F:18.34, N:20.28;实测值为:C:57.91, H:3.49, F:18.28, N:20.32。

[0105] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶。

[0106] (2) 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0107] 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0108]

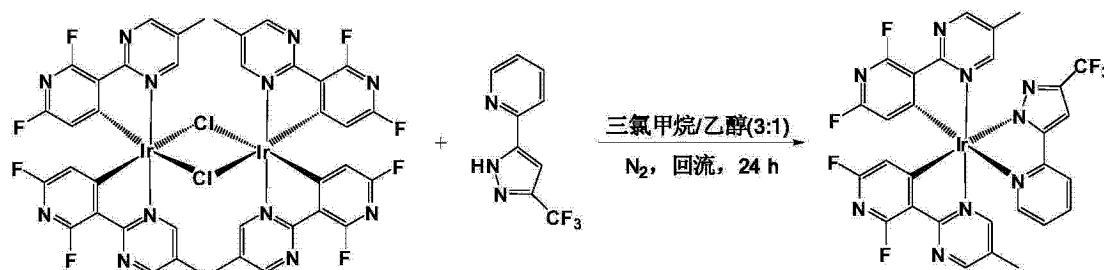


[0109] 具体步骤为:在氮气氛围下,0.36g(1mmol)三水合三氯化铱,0.62g(2mmol)2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中,加热至回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得固体物 0.32g,收率为 50.0%。

[0110] (3)双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, C^4')(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成

[0111] 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, C^4')(3-三氟甲基-5-(吡啶-2-基)吡唑)合铱的合成反应式如下:

[0112]



[0113] 具体步骤为:氮气氛围下,0.64g(0.5mmol)配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.27g(1.25mmol)3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑溶于 40ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中,加热升温至回流状态下,搅拌反应 24h。自然冷至室温,减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,干燥后得纯产物 0.40g,收率为

49.0%。

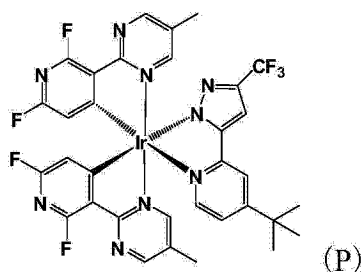
[0114] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为 :817.1 (M^+) ;其元素分析为 : $C_{29}H_{17}F_7IrN_9$, 其中, 各元素百分含量的理论值为 :C :42.65, H :2.10, F :16.28, Ir :23.54, N :15.44, 其实测值为 :C :42.60, H :2.17, F :16.23, Ir :23.58, N :15.42。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱。

[0115] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 448nm 处, 同时在 477nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.35$ 。

[0116] 实施例 4

[0117] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱, 其结构式如下 :

[0118]

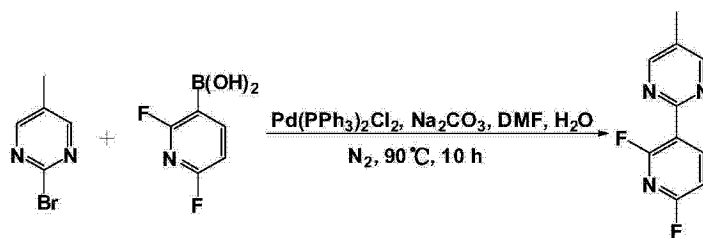


[0119] 其采用如下步骤制得 :

[0120] (1) 2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲基嘧啶的合成

[0121] 2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲基嘧啶合成的反应式如下 :

[0122]



[0123] 具体步骤为 : 在氮气氛围下, 将 1.73g(10mmol) 2- 溴 -5- 甲基嘧啶、1.59g(10mmol) 3,6- 二氟吡啶 -3- 硼酸和 0.28g(0.4mmol) 二氯双 (三苯基磷) 合铱溶于 50ml DMF 中, 随后往反应体系中滴加 25ml 含 3.18g(30mmol) 碳酸钠溶液。加热至 90℃ 温度状态下搅拌反应 10h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/8 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 1.06g, 收率为 51.2%。

[0124] 对所述固体进行结构鉴定得 : 质谱 (MS m/z) :207.1 (M^+)。对所述固体进行元素分析得 : 其分子式为 $C_{10}H_7F_2N_3$; 其中, 理论值为 :C :57.97, H :3.41, F :18.34, N :20.28 ; 实测值为 :C :57.91, H :3.49, F :18.28, N :20.32。

[0125] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2', 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲

基嘧啶。

[0126] (2) 配体为 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0127] 配体为 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0128]

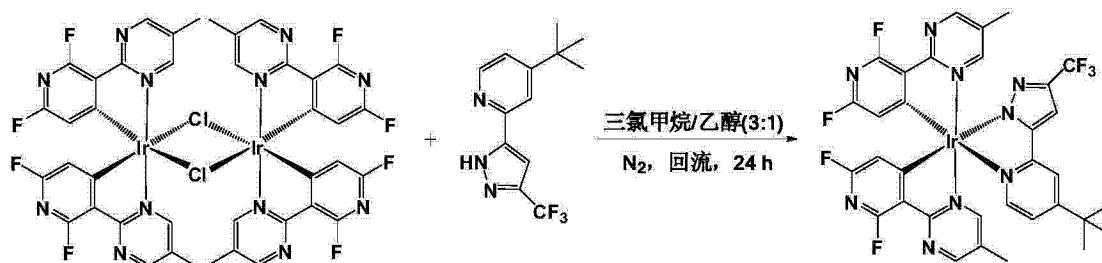


[0129] 具体步骤为：0.36g (1mmol) 三水合三氯化铱, 0.62g (2mmol) 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 加热至回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得配体为 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.32g, 收率为 50.0%。

[0130] (3) 双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱的合成

[0131] 双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱的合成反应式如下：

[0132]



[0133] 具体步骤为：氮气氛围下, 0.64g (0.5mmol) 配体为 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.34g (1.25mmol) 3- 三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑溶于 40ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至回流状态下, 搅拌反应 24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 干燥后得纯产物 0.39g, 收率为 44.7%。

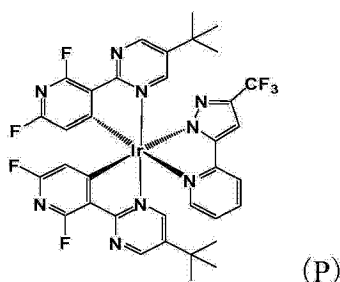
[0134] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：873.2 (M^+)；其元素分析为： $C_{33}H_{25}F_7IrN_9$, 其中, 各元素百分含量的理论值为：C:45.41, H:2.89, F:15.24, Ir:22.02, N:14.44, 其实测值为：C:45.33, H:2.94, F:15.28, Ir:22.04, N:14.41。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5- 甲基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱。

[0135] 有机电致发光材料在在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 中的发射光谱的最大发射峰在 449nm 处,同时在 478nm 处有一肩峰,以相同浓度的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.37$ 。

[0136] 实施例 5

[0137] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱,其结构式如下:

[0138]

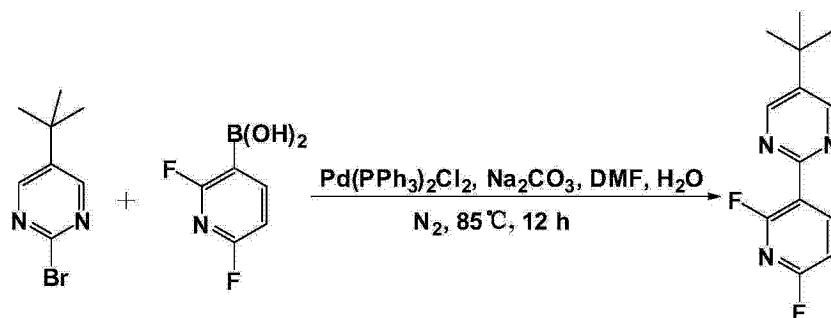


[0139] 其采用如下步骤制得:

[0140] (1) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0141] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶合成的反应式如下:

[0142]



[0143] 具体步骤为:在氮气氛围下,2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、2.22g(14mmol)2,6-二氟吡啶-3-硼酸和 0.21g(0.3mmol) 双氯二(三苯基磷)合铱溶于 35ml DMF 中,随后往反应体系中滴加 15ml 含 1.06g(10mmol) 碳酸钠溶液。加热至 85℃ 状态下搅拌反应 12h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/8 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体 0.80g,收率为 32.1%。

[0144] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱 (MS m/z):249.1 (M^+)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{N}_3$;其中,理论值为:C:62.64, H:5.26, F:15.24, N:16.86;实测值为:C:62.69, H:5.20, F:15.28, N:16.83。

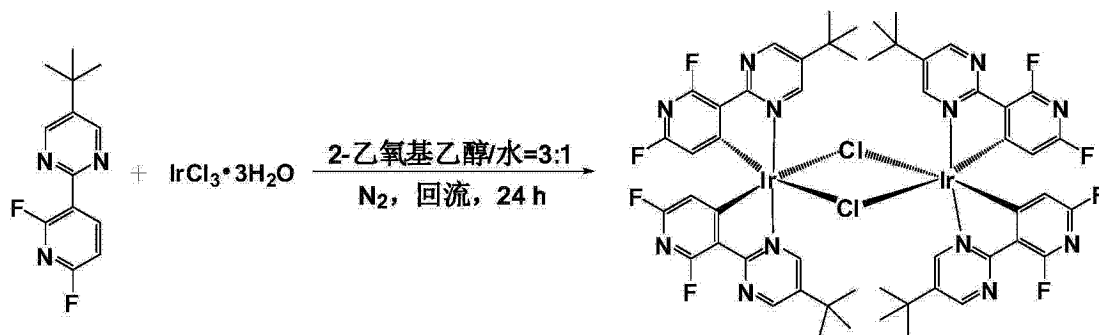
[0145] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶。

[0146] (2) 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0147] 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体合成

的反应式如下：

[0148]

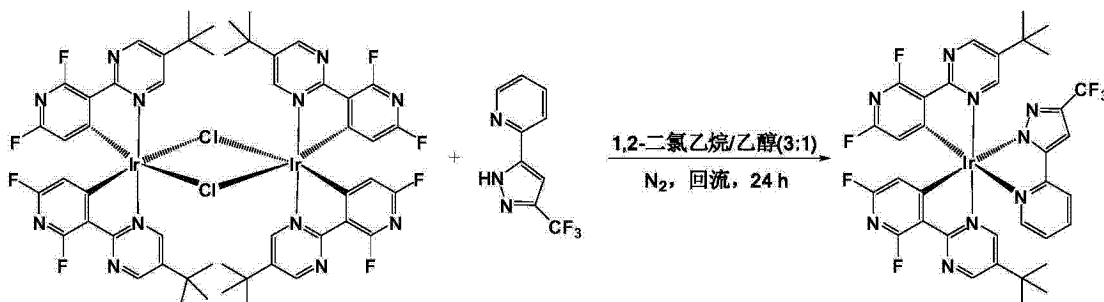


[0149] 具体步骤为：在氮气氛围下，将 0.36g(1mmol) 三水合三氯化铱，0.75g(3mmol) 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶和溶于 20ml 2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.17g，收率为 23.5%。

[0150] (3 双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶 -N, C^{4'}) (3-三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱的合成

[0151] 双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶 -N, C^{4'}) (3-三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱的合成反应式如下：

[0152]



[0153] 具体步骤为：氮气氛围下，0.72g(0.5mmol) 配体为 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.43g(2mmol) 3-三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑溶于 50ml 体积比为 3:1 的 1,2-二氯乙烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应 24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得纯产物 0.35g，收率为 38.8%。

[0154] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为 :901.2(M⁺) ;其元素分析为 : C₃₅H₂₉F₇IrN₉, 其中，各元素百分含量的理论值为 :C :46.66, H :3.24, F :14.76, Ir :21.34, N :13.99, 其实测值为 :C :46.63, H :3.31, F :14.72, Ir :21.38, N :13.96。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5-叔丁基嘧啶 -N, C^{4'}) (3-三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱。

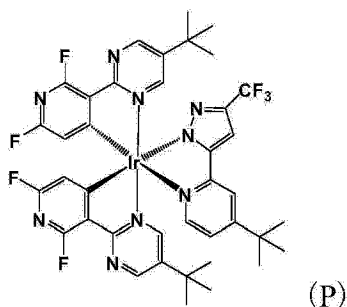
[0155] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~ 10⁻⁵M) 中的发射光谱的最大发射峰在 445nm 处，同时在 474nm 处有一肩峰，以相同浓度的 Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准

($\Phi_{PL}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.83$ 。

[0156] 实施例 6

[0157] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑)合铱, 其结构式如下:

[0158]

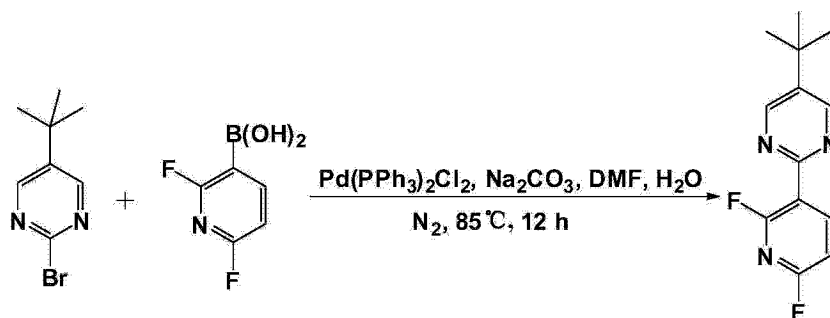


[0159] 其采用如下步骤制得:

[0160] (1) 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0161] 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶合成的反应式如下:

[0162]



[0163] 具体步骤为: 在氮气氛围下, 2.15g(10mmol) 2-溴-5-叔丁基嘧啶、2.22g(14mmol) 2,6-二氟吡啶-3-硼酸和 0.21g(0.3mmol) 双氯二(三苯基磷)合铱溶于 35ml DMF 中, 随后往反应体系中滴加 15ml 含 1.06g(10mmol) 碳酸钠溶液。加热至 85°C 状态下搅拌反应 12h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为 1/8 的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 0.80g, 收率为 32.1%。

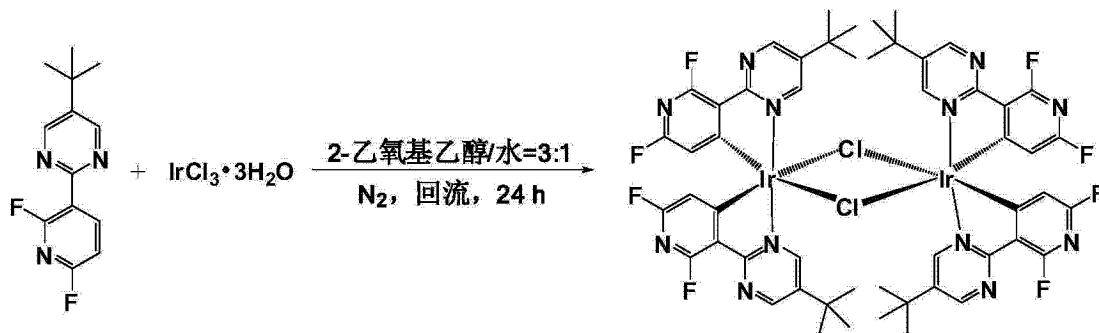
[0164] 对所述固体进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z): 249.1 (M^+)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为 $C_{13}H_{13}F_2N_3$; 其中, 理论值为: C: 62.64, H: 5.26, F: 15.24, N: 16.86; 实测值为: C: 62.69, H: 5.20, F: 15.28, N: 16.83。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的固体是 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶。

[0166] (2) 配体为 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0167] 配体为 2-(2', 6'-二氟吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0168]

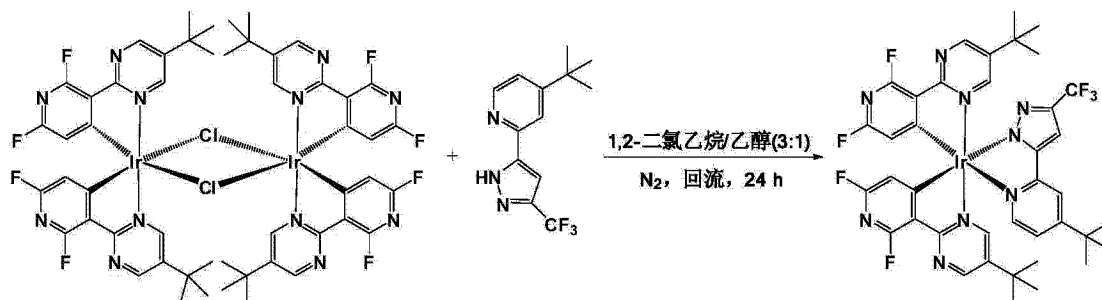


[0169] 具体步骤为：0.36g(1mmol) 三水合三氯化铱, 0.75g(3mmol) 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5-叔丁基嘧啶和溶于 20ml 2-乙氧基乙醇水溶液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得固体物 0.17g, 收率为 23.5%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0170] (3 双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱) 的合成

[0171] 双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱的合成反应式如下：

[0172]



[0173] 具体步骤为：氮气氛围下, 0.72g(0.5mmol) 配体为 2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.54g(2mmol) 3-三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑溶于 50ml 体积比为 3:1 的 1,2-二氯乙烷和乙醇的混合溶液中, 加热升温至回流状态下, 搅拌反应 24h。自然冷至室温, 减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 干燥后得纯产物 0.33g, 收率为 34.5%。

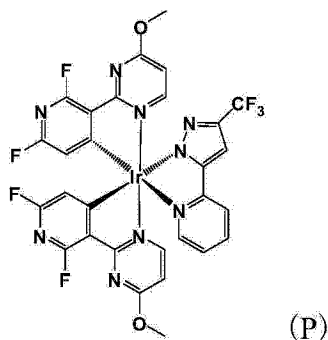
[0174] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：957.3 (M^+)；其元素分析为： $C_{39}H_{37}F_7IrN_9$, 其中, 各元素百分含量的理论值为：C: 48.95, H: 3.90, F: 13.90, Ir: 20.09, N: 13.17, 其实测值为：C: 48.88, H: 3.97, F: 13.86, Ir: 20.14, N: 13.15。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2', 6' - 二氟吡啶-3' - 基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(4' - 叔丁基吡啶-2' - 基) 吡唑) 合铱。

[0175] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 444nm 处, 同时在 474nm 处有一肩峰, 以相同浓度的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.75$ 。

[0176] 实施例 7

[0177] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱,其结构式如下:

[0178]

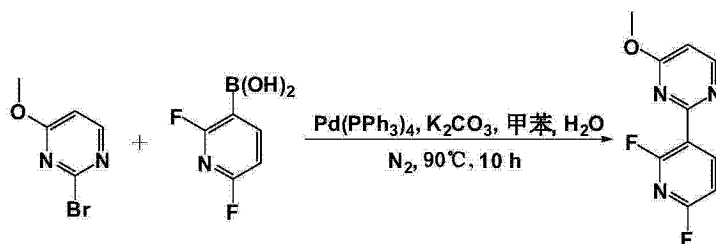


[0179] 其采用如下步骤制得:

[0180] (1) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的合成

[0181] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶合成的反应式如下:

[0182]



[0183] 具体步骤为:在氮气氛围下,1.89g(10mmol)2-溴-4-甲氧基嘧啶、1.91g(12mmol)2,6-二氟吡啶-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)碳酸钾溶液。加热至90℃温度状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/8的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体1.05g,收率为47.0%。

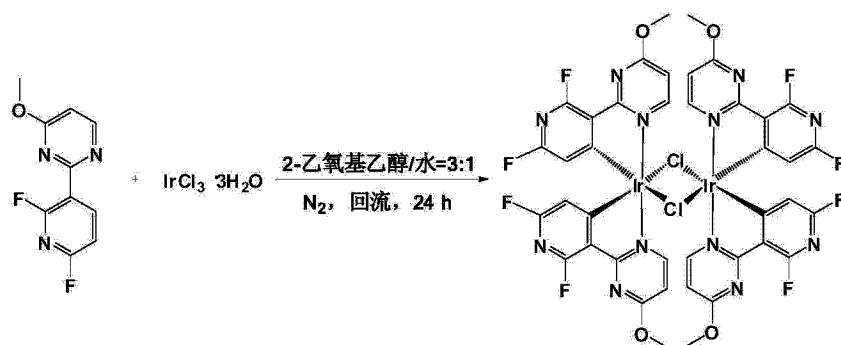
[0184] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):223.1(M⁺)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为C₁₀H₇F₂N₃O;其中,理论值为:C:53.82, H:3.16, F:17.03, N:18.83, O:7.17;实测值为:C:53.85, H:3.10, F:17.08, N:18.81, O:7.16。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶。

[0186] (2) 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0187] 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0188]

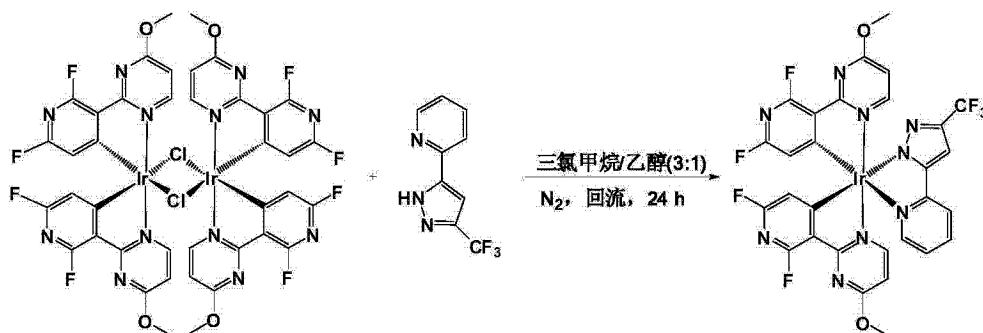


[0189] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱，0.89g(4mmol) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基咪唑和溶于 40ml 2-乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基咪唑的含铱二氯二聚体 0.55g，收率为 40.9%。

[0190] (3) 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基咪唑-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑) 合铱的合成

[0191] 双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基咪唑-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑) 合铱的合成反应式如下：

[0192]



[0193] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.67g(0.5mmol) 配体为 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基咪唑的含铱二氯二聚体和 0.32g(1.5mmol) 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应 24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得纯产物 0.38g，收率为 44.8%。

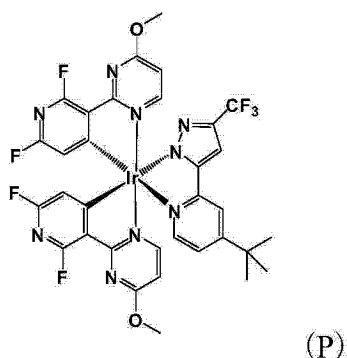
[0194] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：849.1 (M^+)；其元素分析为： $C_{29}H_{17}F_7IrN_9O_2$ ，其中，各元素百分含量的理论值为：C:41.04, H:2.02, F:15.67, Ir:22.65, N:14.85, O:3.77；其实测值为：C:40.95, H:2.14, F:15.62, Ir:22.68, N:14.81, O:3.80。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-5-甲氧基咪唑-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑) 合铱。

[0195] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 中的发射光谱的最大发射峰在 450nm 处，同时在 479nm 处有一肩峰，以相同浓度的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$)，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.36$ 。

[0196] 实施例 8

[0197] 本实施例中公开的有机电致发光材料为配合物双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶-N,C^{4'}) (3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑)合铱,其结构式如下:

[0198]

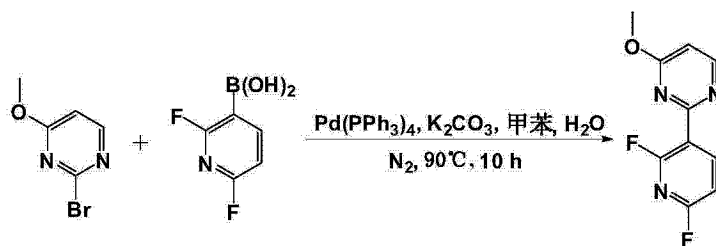


[0199] 其采用如下步骤制得:

[0200] (1) 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的合成

[0201] 2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶合成的反应式如下:

[0202]



[0203] 具体步骤为:在氮气氛围下,1.89g(10mmol)2-溴-4-甲氧基嘧啶、1.91g(12mmol)₂,6-二氟吡啶-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)碳酸钾溶液。加热至90℃温度状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/8的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体1.05g,收率为47.0%。

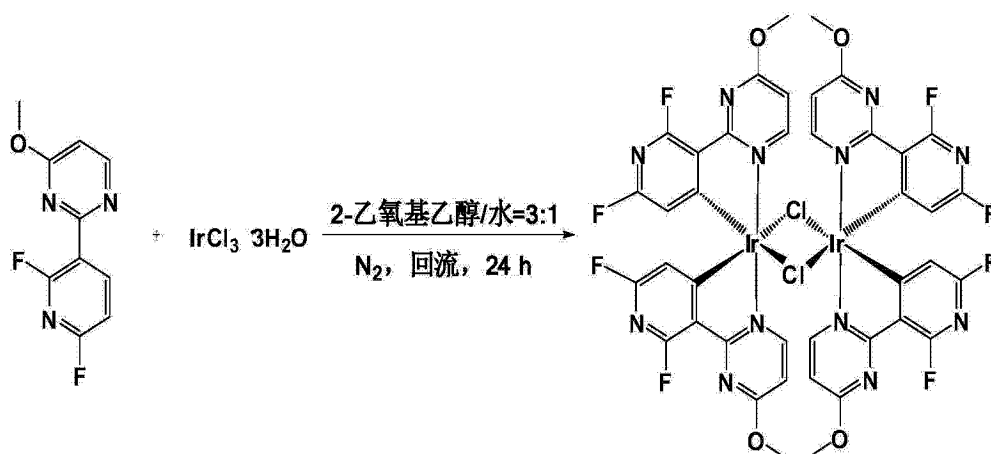
[0204] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):223.1(M⁺)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为C₁₀H₇F₂N₃O;其中,理论值为:C:53.82, H:3.16, F:17.03, N:18.83, O:7.17;实测值为:C:53.85, H:3.10, F:17.08, N:18.81, O:7.16。

[0205] 以上数据证实上述反应所得到的固体是2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶。

[0206] (2) 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0207] 配体为2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)-4-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下:

[0208]

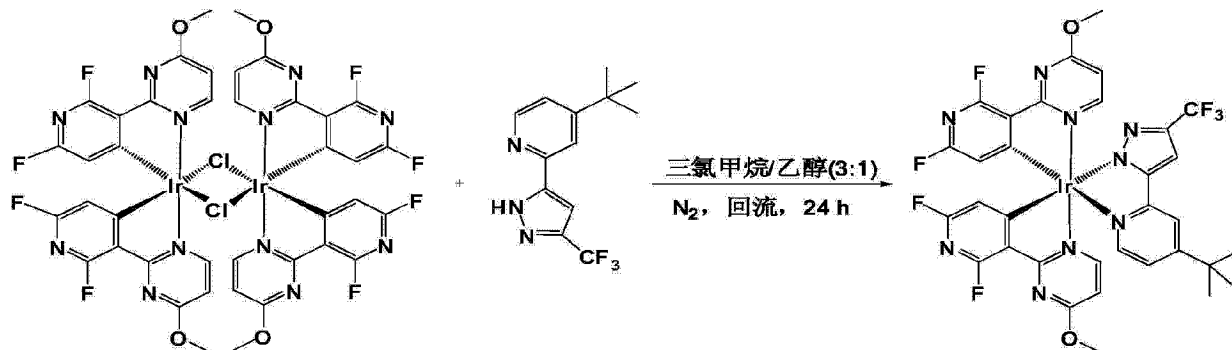


[0209] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱，0.89g(4mmol) 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -4- 甲氧基嘧啶和溶于 40ml 2- 乙氧基乙醇水溶液中，在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -4- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体 0.55g，收率为 40.9%。

[0210] (3) 双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -4- 甲氧基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱的合成

[0211] 双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -4- 甲氧基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱的合成反应式如下：

[0212]



[0213] 具体步骤为：在氮气氛围下，0.67g(0.5mmol) 配体为 2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -4- 甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.40g(1.5mmol) 3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的三氯甲烷和乙醇的混合溶液中，加热升温至回流状态下，搅拌反应 24h。自然冷至室温，减压蒸除溶剂。以体积比为 9:1 的二氯甲烷和甲醇混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，干燥后得最终纯产物 0.36g，收率为 39.8%。

[0214] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为：905.2 (M^+)；其元素分析为： $C_{33}H_{25}F_7IrN_9O_2$ ，其中，各元素百分含量的理论值为：C:43.80, H:2.78, F:14.70, Ir:21.24, N:13.93, O:3.54；其实测值为：C:43.87, H:2.73, F:14.66, Ir:21.27, N:13.89, O:3.58。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 (2-(2' , 6' - 二氟吡啶 -3' - 基) -5- 甲氧基嘧啶 -N, C^{4'}) (3- 三氟甲基 -5-(4' - 叔丁基吡啶 -2' - 基) 吡唑) 合铱。

[0215] 有机电致发光材料在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 中的发射光谱的最大发射峰在 451nm 处,同时在 480nm 处有一肩峰,以相同浓度的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.33$ 。

[0216] 实施例 9

[0217] 以实施例 1 制得的有机电致发光材料双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶-N, $\text{C}^{2'}$)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件,结构如图 4 所示:

[0218] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层 301、空穴传输层 302、发光层 303、电子传输层 304、缓冲层 305 以及阴极层 306。其中:

[0219] 基底采用玻璃(Glass),阳极层 301 的材质为 ITO,ITO 制备在玻璃表面,与玻璃一起简称 ITO 玻璃。当然,阳极层 301 的材质也可以是 FTO、AZO、IZO。优选为方块电阻为 10-20 Ω 的 ITO (氧化铟锡),厚度为 130nm;

[0220] 空穴传输层 302 的材质为 1,1-双[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]环己烷(TAPC),厚度 40nm;

[0221] 发光层 303 的材质为掺杂有质量分数为 15% 实施例 1 制备的双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶-N, $\text{C}^{2'}$)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱的 1,3-双(9-咔唑基)苯(mCP),厚度 50nm;

[0222] 电子传输层 304 的材质为 $\text{B}_3\text{PyPB}(3,3'',5,5''\text{-四}(3\text{-吡啶基})\text{-1,1}',3',1''\text{-三联苯})$ 材料,厚度为 50nm;

[0223] 缓冲层 305 的材质为 LiF,厚度 0.5nm;

[0224] 阴极层 306 的材质为 Al 层,厚度 120nm。

[0225] 该有机电致发光器件的结构为:ITO(130nm)/TAPC(40nm)/mCP:15wt%Ir 配合物(50nm)/ B_3PyPB (50nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm);其中,斜杆“/”表示层状结构, $\text{P}_1\text{:FIrpic}$ 中的冒号“:”表示掺杂。

[0226] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0227] 在一个经预清洗和紫外-臭氧处理过的玻璃基板片上沉积一层厚度为 130nm、方块电阻为 10~20 Ω 的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 1,1-双[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]环己烷(TAPC)作为空穴传输层 302,一层厚度为 50nm 的掺杂有质量分数为 15% 实施例 1 制备的双(2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶-N, $\text{C}^{2'}$)(3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑)合铱的 1,3-双(9-咔唑基)苯(mCP)作为发光层 303,一层厚度为 50nm 的 $\text{B}_3\text{PyPB}(3,3'',5,5''\text{-四}(3\text{-吡啶基})\text{-1,1}',3',1''\text{-三联苯})$ 材料作为电子传输层 304,再在此电子传输层 304 上依次真空蒸镀一层厚度为 0.5nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 305,最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属 Al,作为器件的阴极 306。

[0228] 由 Keithley 源测量系统(Keithley 2400 Sourcemeter)测试上述有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性,用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱,所有测量均在室温大气中完成,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 445nm 处,在 475nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 7%,最大流明效率为 5.1lm/W。

[0229] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

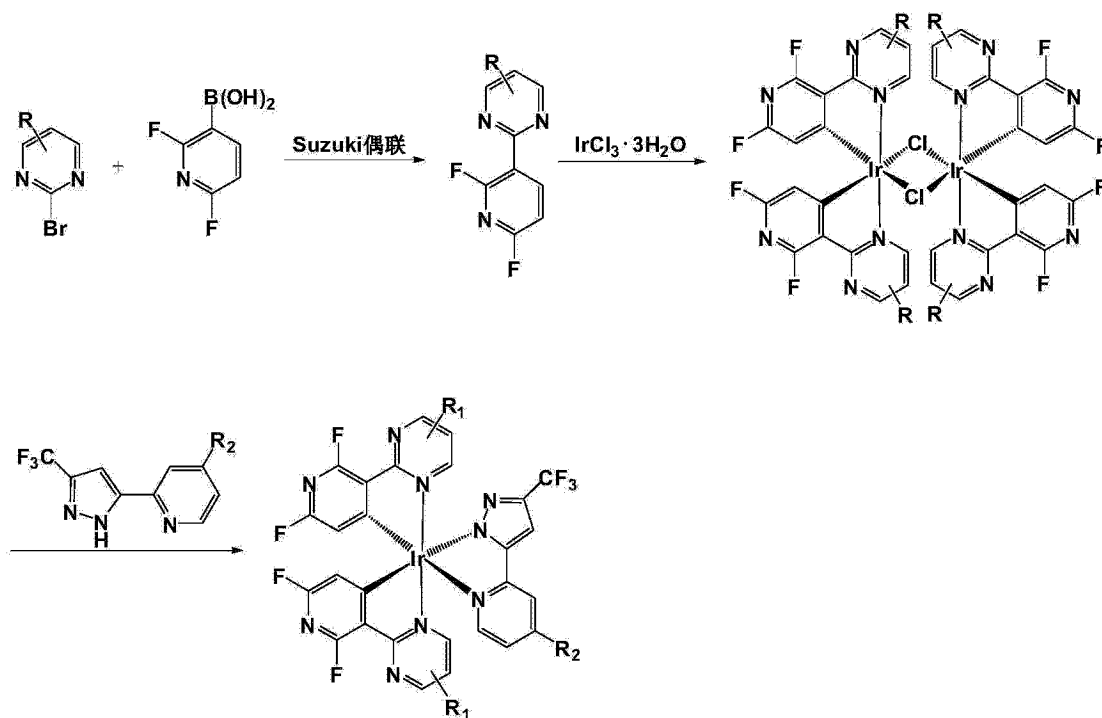


图 1

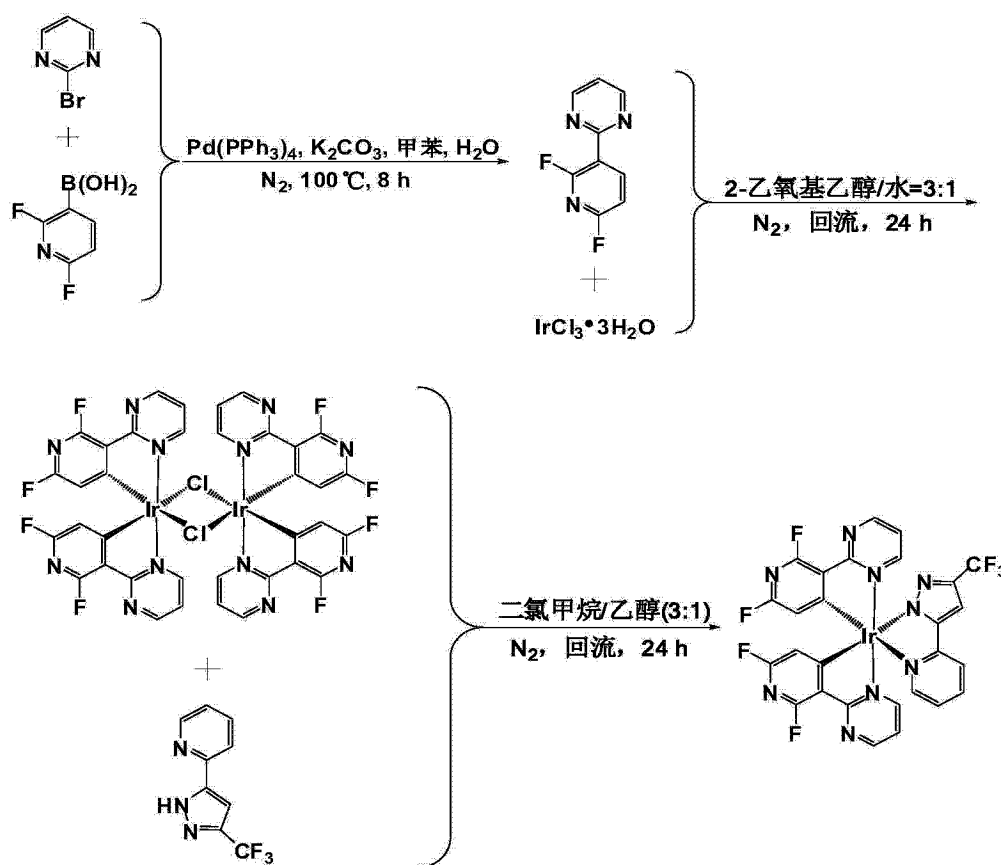


图 2

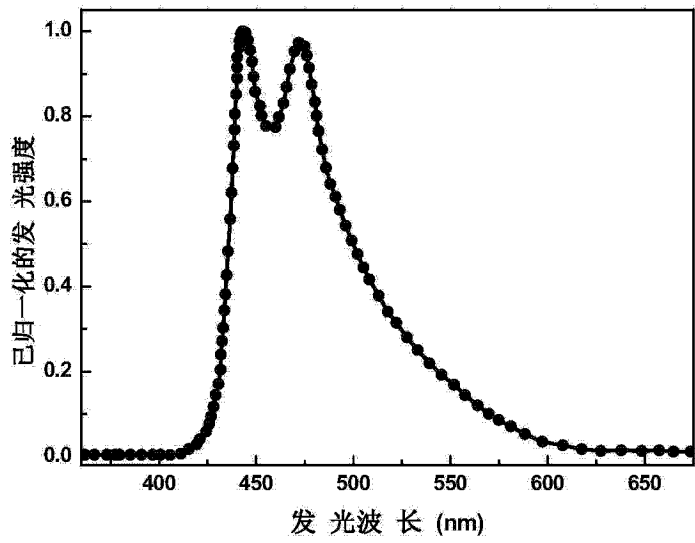


图 3

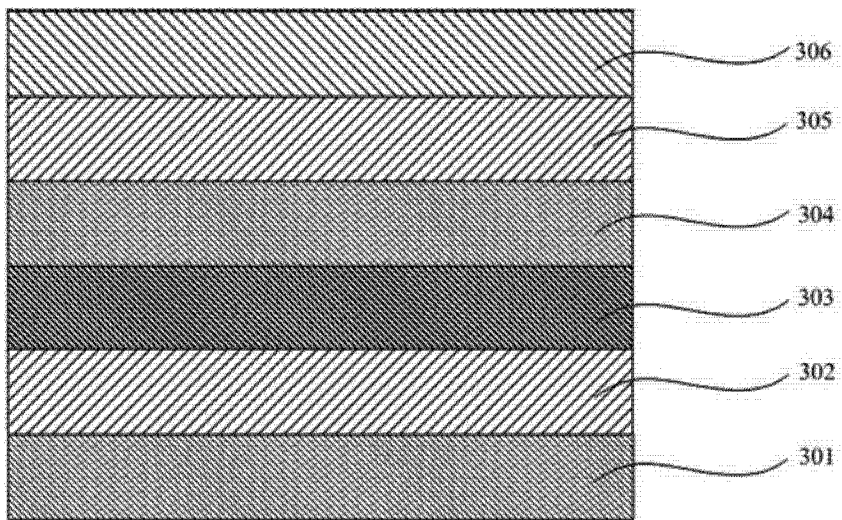


图 4

专利名称(译)	有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104560022A	公开(公告)日	2015-04-29
申请号	CN201310522790.5	申请日	2013-10-29
[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 冯小明		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件。本发明提出具有下述通式 (P) 的有机电致发光材料：其中，R1为氢原子、C1~20直链烷基、C1~20支链烷基、C1~20直链烷氧基或C1~20支链烷氧基；R2为氢原子或叔丁基。本发明所述的有机电致发光材料以2-(2',6'-二氟吡啶-3'-基)嘧啶为环金属配体，以3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)吡唑或3-三氟甲基-5-(4'-叔丁基吡啶-2'-基)吡唑为辅助配体，合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属异配型配合物，并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的磷光发射。

