

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419409 A

(43) 申请公布日 2015.03.18

(21) 申请号 201310394886.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.09.03

C09K 11/06(2006.01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司  
地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道  
海王大厦 A 座 22 层

C07F 15/00(2006.01)

*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 张振华

(72)发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

(72)发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

(34) 声利代理机构 广州三环声利代理有限公司

(72)发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

44202

代理人 郝传鑫 能永强

44202

代理人 郝传鑫 熊永强

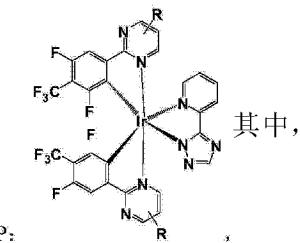
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

# 一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和 有机电致发光器件

## (57) 摘要

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料，

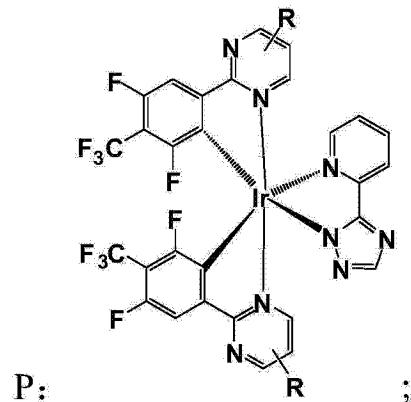


其结构通式如 P 所示：

R 为氢原子、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷基或烷氧基。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料，是以 2-(3', 5' - 二氟-4' - 三氟甲基苯基) 噻啶为环金属配体，以 3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑为辅助配体，合成一种蓝光有机电致磷光材料铱金属异配型配合物，并通过在环金属配体的噻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。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

CN 104419409 A

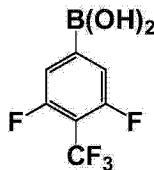
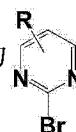
1. 一种蓝光有机电致磷光材料,其特征在于,所述蓝光有机电致磷光材料的结构通式如 P 所示:



其中, R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基。

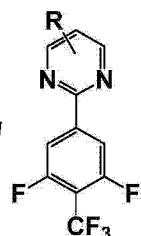
2. 一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 保护性气体存在的条件下,将结构式为



化合物 B 以及催化剂溶于第一有机溶剂中,然后与碱的水溶液混合得到反应液,所述反应液在 85 ~ 100℃ 温度下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12h,待反应停止后,分离提纯反应液,

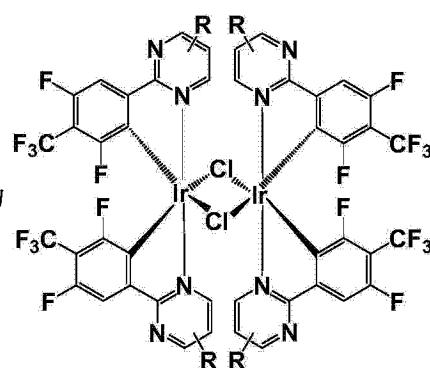
得到结构式为



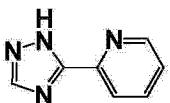
1:1.5;其中,R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基;

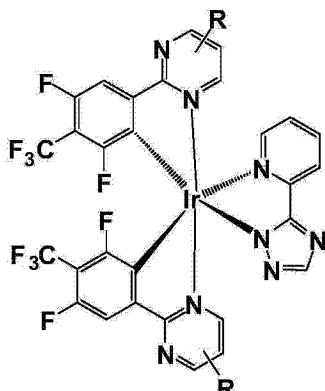
(2) 保护性气体存在的条件下,将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为 2.2:1 ~ 3:1 溶于 2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中,加热混合溶剂至回流状态搅拌反

应 22 ~ 25h;冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



二聚物;其中,R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基;

(3) 保护性气体存在的条件下, 将所述氯桥二聚物和结构式为  的化合物 C 以摩尔比为 1:2.2 ~ 1:3 溶于含有碱的第二有机溶剂中, 得到反应混合液, 加热反应混合液至 100 ~ 135 °C, 搅拌回流反应 8 ~ 15h, 冷却至室温, 分离提纯, 得到结构式为



的蓝光有机电致磷光材料; 其中, R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷

氧基。

3. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述催化剂为四(三苯基膦)合钯或二氯双(三苯基磷)合钯, 所述催化剂与化合物 A 的摩尔比为 0.03:1 ~ 0.05:1。

4. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述化合物 A 在反应液中的摩尔浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

5. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述第二有机溶剂为 2-甲氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇。

6. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述氯桥二聚物在反应混合液中的浓度范围为 0.01 ~ 0.02mol/L。

7. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述环金属配体的分离提纯包括:

待反应停止冷却至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥; 过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物, 以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到所述环金属配体。

8. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述氯桥二聚物的分离提纯方法为:

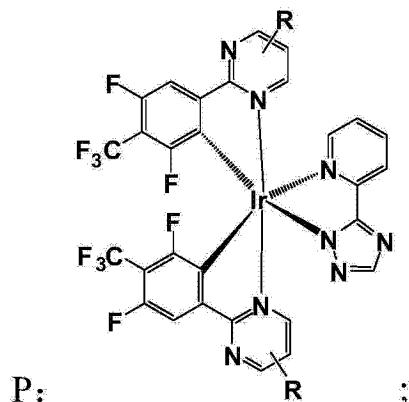
待反应停止冷却至室温后, 过滤收集反应混合液中的沉淀物, 沉淀物依次用乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得所述氯桥二聚物或,

待反应停止冷却至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得所述氯桥二聚物。

9. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括:

待反应停止冷却至室温后, 往反应液中倾入适量蒸馏水, 有固体析出; 过滤收集粗产物, 依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次; 粗产物经二氯甲烷和无水乙醇形成的混合溶剂重结晶后得蓝光有机电致磷光材料。

10. 一种有机电致发光器件，包括发光层，其特征在于，所述发光层中掺杂有蓝光有机电致磷光材料，所述蓝光有机电致磷光材料结构通式如 P 所示：



其中，R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基。

# 一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光 器件

## 技术领域

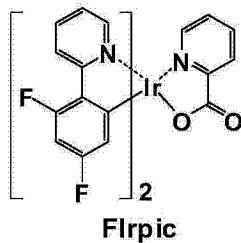
[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

## 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 ( $\text{Alq}_3$ ) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、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,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。Holmes R J, Forrest S R 等人在 App. Phys. Lett., 2003, 82(15): 2422-2424 文章中公开了双 [2-(4',6'-二氟苯基) 吡啶-N,C<sup>2'</sup>] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic), 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料,结构式如下所示:

[0004]

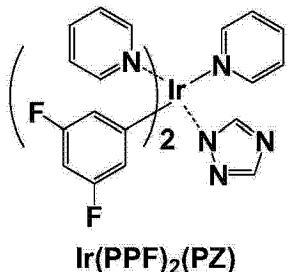


[0005] 虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

[0006] 2006 年,华南理工大学的曹镛教授课题组在 APPLIED PHYSICS

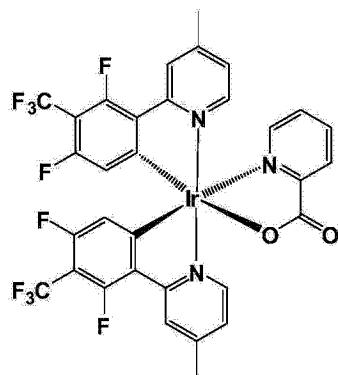
LETTERS88, 051116 (2006) 文章中公开了以 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑为辅助配体的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,N,C<sup>2'</sup>][3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑]合铱(Ir(PPF)<sub>2</sub>(PZ))。在丙酮溶液中, Ir(PPF)<sub>2</sub>(PZ) 的最大发光波长位于 462nm, 这相对于 FIrpic 的二氯甲烷溶液的最大发光波长 (471nm) 得到了蓝移, 蓝光色纯度得到提高。高场强辅助配体 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑的引入有效地蓝移了材料的发光波长, 蓝光色纯度较高, 成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料的首选辅助配体之一。

[0007]



[0008] 要实现含铱配合物磷光材料分子发光色纯度的提高, 即发光光谱的有效蓝移, 最常用的方法是在苯环上引入吸电子基团来降低 HOMO 能级, 除了 F- 外, 强吸电子团三氟甲基 CF<sub>3</sub>- 的取代也能起到类似的作用。2013 年韩国釜山国立大学的 Young-Inn Kim 教授课题组在文献 Journal of Organometallic Chemistry, 2013, 724 :244-250. 中报道了一种将强吸电子基团三氟甲基引入环金属主配体中的新型蓝光磷光材料—双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)吡啶-N,N,C<sup>2'</sup>)(2-吡啶甲酰)合铱((dfpmpyCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Irpic), 其制作的蓝光磷光器件 PHOLEDs 的最大发光波长蓝移至 464nm。没有经过优化器件结构, (dfpmpyCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Irpic 蓝光器件的最大发光波长蓝移至 469 ~ 472nm, 器件的最大外量子效率为 7.53%, 最大电流效率为 16.86cd/A。实践证明, 在磷光材料铱配合物的主配体中引入强吸电子取代基—三氟甲基成为获得新型高色纯度蓝光磷光材料的有效方法之一。

[0009]



**(dfpmpyCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Irpic**

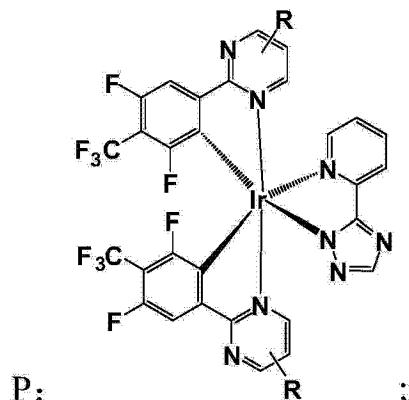
[0010] 人们对有机电致磷光材料铱金属配合物的研究一直在深入, 但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此, 研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

## 发明内容

[0011] 基于上述问题,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料,该材料具有良好的蓝光发光效率以及较好的加工性能。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

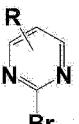
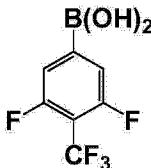
[0012] 第一方面,本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料,其结构通式如 P 所示:

[0013]

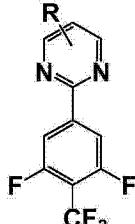


[0014] 其中,R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基。

[0015] 第二方面,本发明提供了一种蓝光有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0016] (1) 保护性气体存在的条件下,将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化合物 B 以及催化剂溶于第一有机溶剂中,然后与碱的水溶液混合得到反应

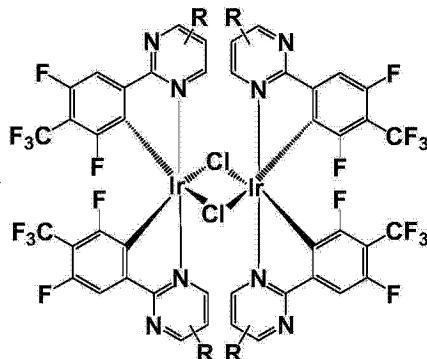
液,所述反应液在 85 ~ 100℃ 温度下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12h,待反应停止后,分离

提纯反应液,得到结构式为  的环金属配体;其中,化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为

1:1.1 ~ 1:1.5;其中,R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基;

[0017] (2) 保护性气体存在的条件下,将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为 2.2:1 ~ 3:1 溶于 2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中,加热混合溶剂至回流状态搅拌反

应 22 ~ 25h ;冷却至室温,分离提纯,得到结构式为

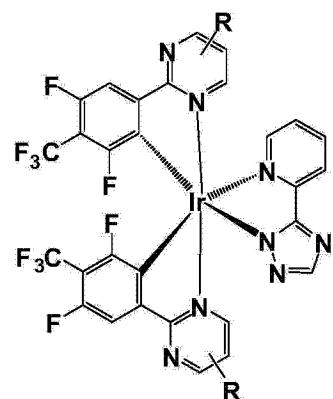


的氯桥

二聚物 ;其中, R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基 ;

[0018] (3) 保护性气体存在的条件下,将所述氯桥二聚物和结构式为 的化

合物 C 以摩尔比为 1:2.2 ~ 1:3 溶于含有碱的第二有机溶剂中,得到反应混合液,加热反  
应混合液至 100 ~ 135 °C,搅拌回流反应 8 ~ 15h,冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



的蓝光有机电致磷光材料 ;其中, R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷

氧基。

[0019] 优选地,步骤(1) 中所述第一有机溶剂为甲苯或二甲基甲酰胺(DMF)。

[0020] 优选地,所述步骤(1) 和(3) 中的碱均为碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 或碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),所述碱与化合物 A 的摩尔比为 1:1 ~ 3:1,所述碱与氯桥二聚体的摩尔比为 5:1 ~ 6:1。

[0021] 优选地,步骤(1) 中所述催化剂为四 (三苯基膦) 合钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 或二氯双 (三  
苯基磷) 合钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),所述催化剂与化合物 A 的摩尔比为 0.03:1 ~ 0.05:1。

[0022] 优选地,步骤(1) 中所述化合物 A 在反应液中的摩尔浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

[0023] 优选地,步骤(2) 中所述三水合三氯化铱在 2- 乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中的  
摩尔浓度为 0.02 ~ 0.05mol/L。

[0024] 优选地,步骤(2) 中所述 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1。

[0025] 优选地,步骤(3) 中所述第二有机溶剂为 2- 甲氧基乙醇或 2- 乙氧基乙醇。

[0026] 优选地,步骤(3) 中所述氯桥二聚体与化合物 C 的摩尔比为 1:2.2 ~ 1:3。

[0027] 优选地,步骤(3) 中所述氯桥二聚物在反应混合液中的浓度范围为 0.01 ~  
0.02mol/L。

[0028] 优选地,步骤(1) 中所述环金属配体的分离提纯包括 :

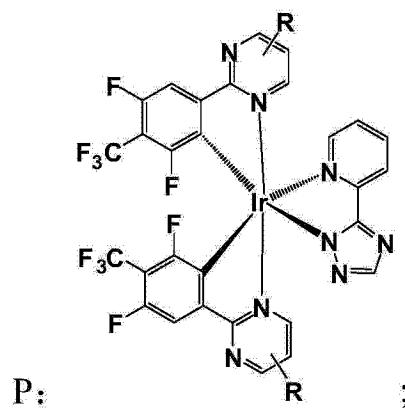
[0029] 待反应停止冷却至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,用无水硫酸镁干燥;  
过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物,以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶

柱色谱分离，干燥后得到所述环金属配体。

- [0030] 更优选地，所述乙酸乙酯和正己烷的体积比为 1:1 ~ 5:1。
- [0031] 优选地，步骤(1) ~ (3) 中所述保护性气体为氮气、氩气或氦气。
- [0032] 优选地，步骤(2) 中所述氯桥二聚物的分离提纯方法为：
- [0033] 待反应停止冷却至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物，沉淀物依次用乙醇、正己烷洗涤，真空干燥后得所述氯桥二聚物或，
- [0034] 待反应停止冷却至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤得到固体，固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得所述氯桥二聚物。
- [0035] 优选地，步骤(3) 中所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括：
- [0036] 待反应停止冷却至室温后，往反应液中倾入适量蒸馏水，有固体析出；过滤收集粗产物，依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次；粗产物经二氯甲烷和无水乙醇形成的混合溶剂重结晶后得蓝光有机电致磷光材料。
- [0037] 本发明提供的这类蓝光有机电致磷光材料特点在于以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘧啶为环金属配体主体结构、以 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三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，苯环上强吸电子基两个 F 基和三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级，使材料发光波长有效蓝移；将不同长度的直链或支链式的烷基或烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上，一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长，另外一方面不同长度的烷基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性，并支链型烷基或烷氧基能产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自猝灭现象；此外，苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑的引入还可以改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜型并提高器件的稳定性。

[0038] 第三方面，本发明提供了一种有机电致发光器件，包括发光层，所述发光层中掺杂有蓝光有机电致磷光材料，所述蓝光有机电致磷光材料结构通式如 P 所示：

[0039]



[0040] 其中，R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基。

[0041] 本发明所述有机电致发光器件的发光层中含有上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物，此化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性，可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。本发明有机电致发光器件由于发光层中含有发射蓝光波长的有机电致磷光材料金属铱配合物，从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件

性能的优点。

### 附图说明

[0042] 图 1 为一实施方式的蓝光有机电致磷光材料的制备流程示意图；

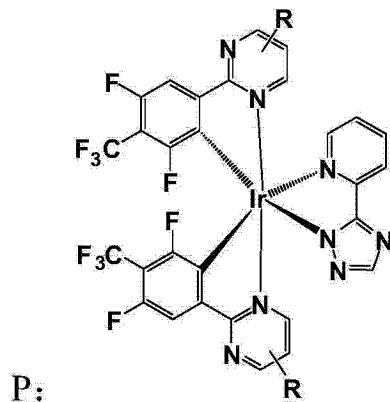
[0043] 图 2 为实施例 1 中有机电致发光材料的发射光谱图；

[0044] 图 3 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

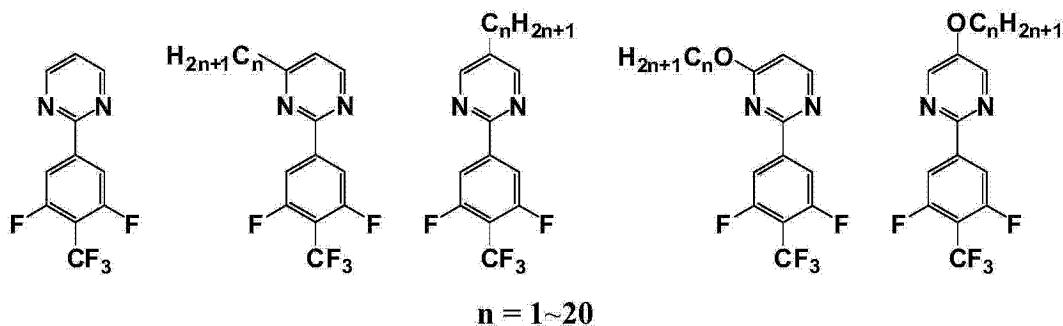
[0045] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料，以 2-(3'，5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体，以 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑为辅助配体，合成了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属异配型配合物，并通过在环金属配体的嘧啶环上引入烷基或烷氧基链的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的磷光发射。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料的结构通式如 P 所示：

[0046]

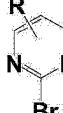


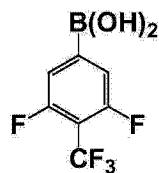
[0047] 其中，R 为氢原子、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基，所述环金属配体的结构式为：

[0048]



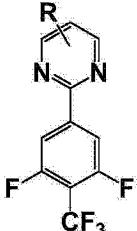
[0049] 图 1 为一实施方式的蓝光有机电致磷光材料的制备流程示意图。请参阅图 1，上述蓝光有机电致磷光材料的制备方法，包括如下步骤：

[0050] S1、保护性气体存在的条件下，将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化合物 B

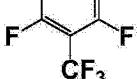


的化合物 B 以及催化剂溶于第一有机溶剂中, 然后与碱的水溶液混合得到反应

液, 所述反应液在 85 ~ 100℃温度下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12h, 待反应停止后, 分离

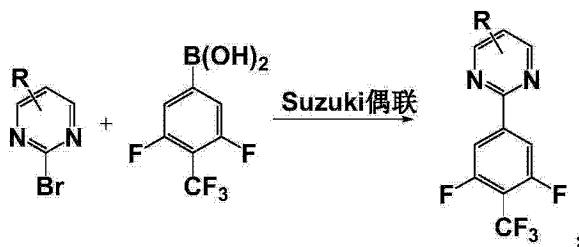


提纯反应液,得到结构式为<img alt="Chemical structure of compound A: a cyclohexadiene ring with a substituent at position 1." data-bbox="380 860 440 897}的环金属配体;其中,化合物A与化合物B的摩尔比为</p>

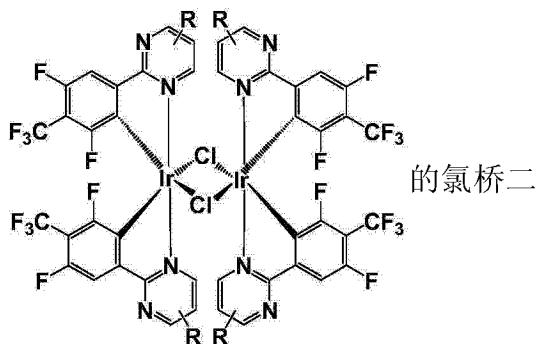


1:1.1~1:1.5;其中,R为氢原子、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷基或烷氧基;反应式为:

[0051]

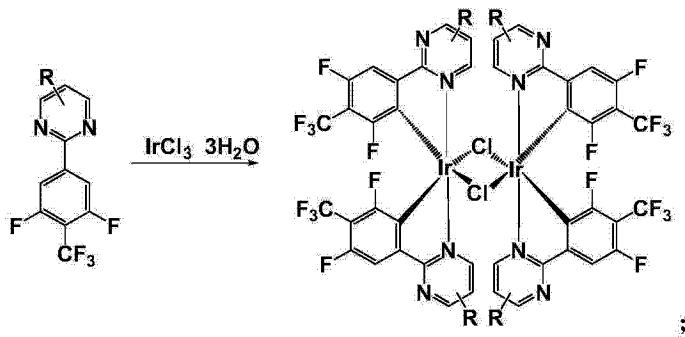


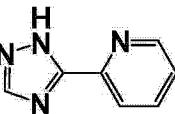
[0052] S2、保护性气体存在的条件下,将所述环金属配体和三水合三氯化铱以摩尔比为2.2:1~3:1溶于2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中,加热混合溶剂至回流状态搅拌反

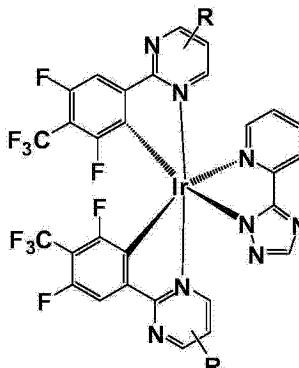


聚物；其中，R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基；反应式为：

[0053]



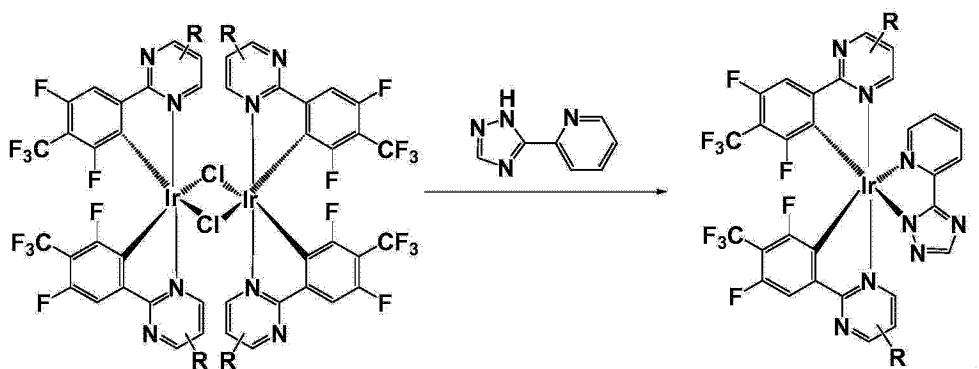
[0054] S3、保护性气体存在的条件下,将所述氯桥二聚物和结构式为  的化合物 C 以摩尔比为 1:2.2 ~ 1:3 溶于含有碱的第二有机溶剂中,得到反应混合液,加热反应混合液至 100 ~ 135 °C,搅拌回流反应 8 ~ 15h,冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



的蓝光有机电致磷光材料;其中, R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基;

基;反应式为:

[0055]



[0056] 优选地,步骤 S1 中所述第一有机溶剂为甲苯或二甲基甲酰胺(DMF)。

[0057] 优选地,所述步骤 S1 和 S3 中的碱均为碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)或碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),所述碱与化合物 A 的摩尔比为 1:1 ~ 3:1,所述碱与氯桥二聚体的摩尔比为 5:1 ~ 6:1。

[0058] 优选地,步骤 S1 中所述催化剂为四(三苯基膦)合钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)或二氯双(三苯基磷)合钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),所述催化剂与化合物 A 的摩尔比为 0.03:1 ~ 0.05:1。

[0059] 优选地,步骤 S1 中所述化合物 A 在反应液中的摩尔浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

[0060] 优选地,步骤 S2 中所述三水合三氯化铱在 2-乙氧基乙醇与水形成的混合溶剂中的摩尔浓度为 0.02 ~ 0.05mol/L。

[0061] 优选地,步骤 S2 中所述 2-乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1。

[0062] 优选地,步骤 S3 中所述第二有机溶剂为 2-甲氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇。

[0063] 优选地,步骤 S3 中所述氯桥二聚体与化合物 C 的摩尔比为 1:2.2 ~ 1:3。

[0064] 优选地,步骤 S3 中所述氯桥二聚物在反应混合液中的浓度范围为 0.01 ~ 0.02mol/L。

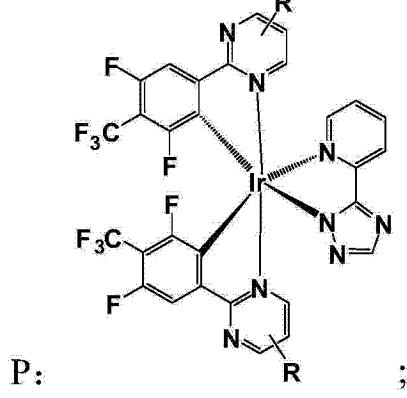
[0065] 优选地,步骤 S1 中所述环金属配体的分离提纯包括:

[0066] 待反应停止冷却至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,用无水硫酸镁干燥;过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物,以乙酸乙酯和正己烷形成的混合液为洗脱液进行硅胶

柱色谱分离，干燥后得到所述环金属配体。

- [0067] 更优选地，所述乙酸乙酯和正己烷的体积比为 1:1 ~ 5:1。
- [0068] 优选地，步骤 S1 ~ S3 中所述保护性气体为氮气、氩气或氦气。
- [0069] 优选地，步骤 S2 中所述氯桥二聚物的分离提纯方法为：
- [0070] 待反应停止冷却至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物，沉淀物依次用乙醇、正己烷洗涤，真空干燥后得所述氯桥二聚物或，
- [0071] 待反应停止冷却至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤得到固体，固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得所述氯桥二聚物。
- [0072] 优选地，步骤 S3 中所述蓝光有机电致磷光材料的分离提纯包括：
- [0073] 待反应停止冷却至室温后，往反应液中倾入适量蒸馏水，有固体析出；过滤收集粗产物，依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次；粗产物经二氯甲烷和无水乙醇形成的混合溶剂重结晶后得蓝光有机电致磷光材料。
- [0074] 本发明提供的这类蓝光有机电致磷光材料特点在于以 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘧啶为环金属配体主体结构、以 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三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，苯环上强吸电子基两个 F 基和三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级，使材料发光波长有效蓝移；将不同长度的直链或支链式的烷基或烷氧基引入嘧啶环的不同取代位上，一方面烷基或烷氧基的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长，另外一方面不同长度的烷基链有利于增加其在有机溶剂中的溶解性，并支链型烷基或烷氧基能产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象；此外，苯环上强吸电子基团氟基、三氟甲基以及辅助配体 3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑的引入还可以改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜型并提高器件的稳定性。
- [0075] 一种有机电致发光器件，包括发光层，所述发光层中掺杂有蓝光有机电致磷光材料，所述蓝光有机电致磷光材料结构通式如 P 所示：

[0076]



- [0077] 其中，R 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的烷基或烷氧基。

[0078] 本发明所述有机电致发光器件的发光层中含有上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物，此化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性，可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。本发明有机电致发光器件由于发光层中含有发射蓝光波长的有机电致磷光材料金属铱配合物，从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件

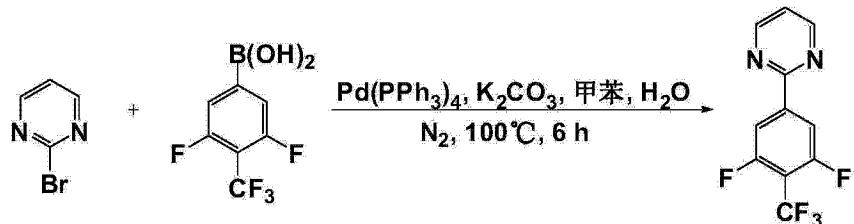
性能的优点。

[0079] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0080] 实施例 1 :配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C<sup>2'</sup>) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0081] (1) 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘍啶的合成

[0082]



[0083] 氮气保护下,1.59g(10mmol)2-溴嘧啶、2.71g(12mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40mL甲苯中,搅拌10min。随后往反应体系中滴加20mL含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。加热,在100℃温度状态下搅拌反应6h。待反应液冷至室温后,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1/1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1.14g,收率为43.8%。

[0084] 结构鉴定:

[0085] 质谱 (MS m/z) :260.0 (M<sup>+</sup>)

[0086] 元素分析 :C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

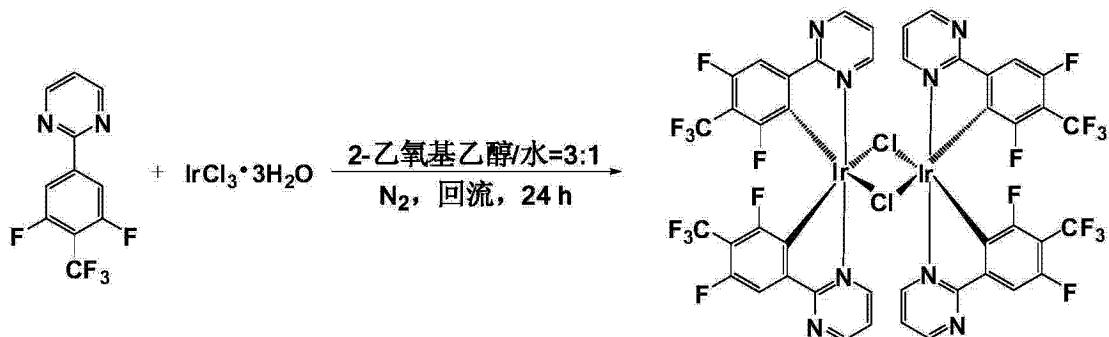
[0087] 理论值 :C, 50.78;H, 1.94;F, 36.51;N, 10.77;

[0088] 实测值 :C, 50.74;H, 1.99;F, 36.53;N, 10.74。

[0089] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘍啶。

[0090] (2) 配体为2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘍啶的含铱二氯二聚体的合成

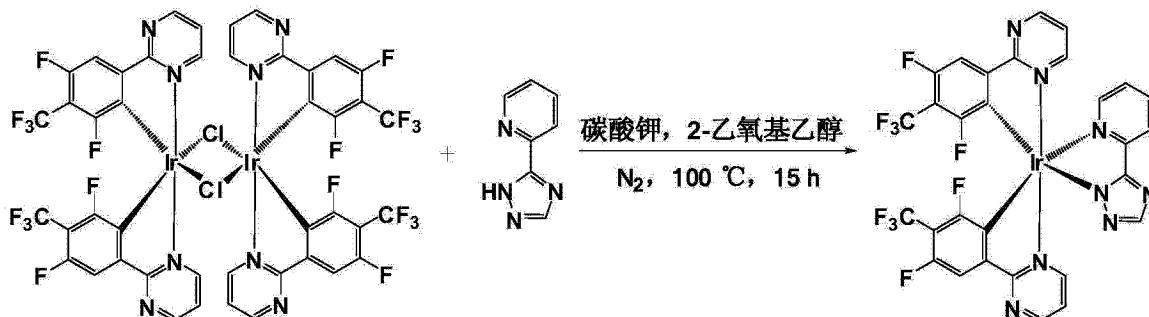
[0091]



[0092] 氮气保护下,0.71g(2mmol)三水合三氯化铱和1.82g(7mmol)2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基) 嘍啶溶于60mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇 / 水混合液中,加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物,依次乙醇、正己烷洗涤,真空干燥后得固体物0.74g,收率为49.6%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0093] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0094]



[0095] 氮气保护下,0.75g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶的含铱二氯二聚体,0.22g(1.5mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.41g(3mmol)碳酸钾溶于25mL2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至100℃反应15h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯0.46g纯产物,收率为53.8%。

[0096] 结构鉴定:

[0097] 质谱(MS m/z):856.1(M<sup>+</sup>)

[0098] 元素分析:C<sub>29</sub>H<sub>13</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>

[0099] 理论值:C, 40.71; H, 1.53; F, 22.20; Ir, 22.46; N, 13.10;

[0100] 实测值:C, 40.66; H, 1.61; F, 22.15; Ir, 22.50; N, 13.08。

[0101] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

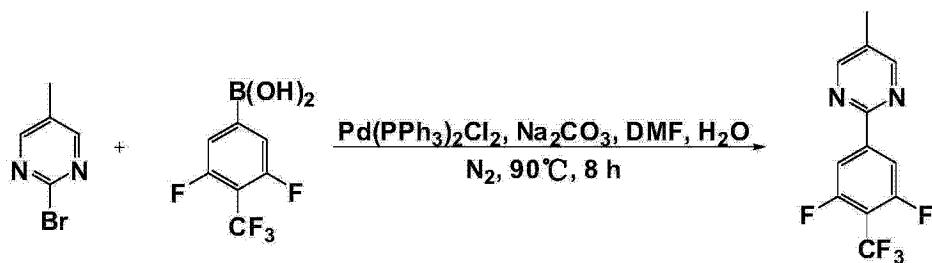
[0102] 图2为实施例1中有机电致发光材料的发射光谱图。如图2所示,横轴为发光(单位nm),纵轴为已归一化的光致发光强度,终产物在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液( $\sim 10^{-5}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在472nm处,同时在496nm处有一肩峰,可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0103] 此外,10<sup>-5</sup>M终产物的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液在298K温度下,以浓度为 $\sim 10^{-5}$ M的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.10$ ,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。

[0104] 实施例2:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0105] (1)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的合成

[0106]



[0107] 氮气保护下, 1. 73g(10mmol)2-溴-5-甲基嘧啶、2. 48g(11mmol)3, 5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0. 28g(0. 4mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于50mL DMF中, 搅拌10min。随后往反应体系中滴加25mL含3. 18g(30mmol)碳酸钠的水溶液。加热至90℃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2/1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. 82g, 收率为29. 9%。

[0108] 结构鉴定:

[0109] 质谱(MS m/z): 274. 0 ( $M^+$ )

[0110] 元素分析:  $C_{12}H_7F_5N_2$

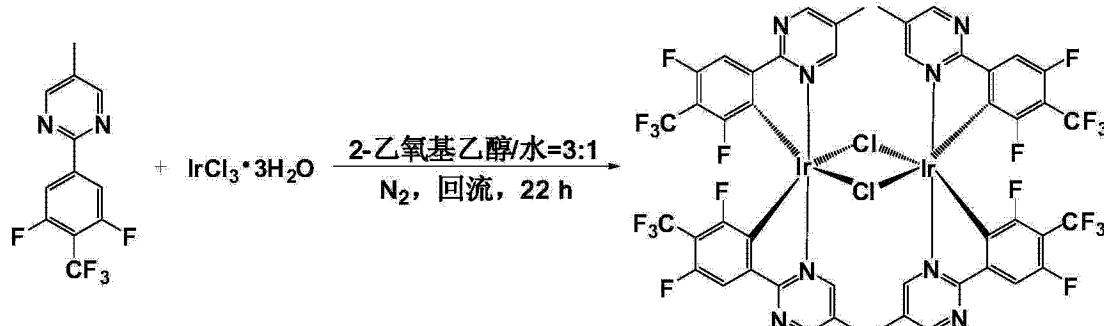
[0111] 理论值: C, 52. 57; H, 2. 57; F, 34. 64; N, 10. 22;

[0112] 实测值: C, 52. 53; H, 2. 63; F, 34. 56; N, 10. 28。

[0113] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3', 5' -二氟-4' -三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶。

[0114] (2) 配体为2-(3', 5' -二氟-4' -三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

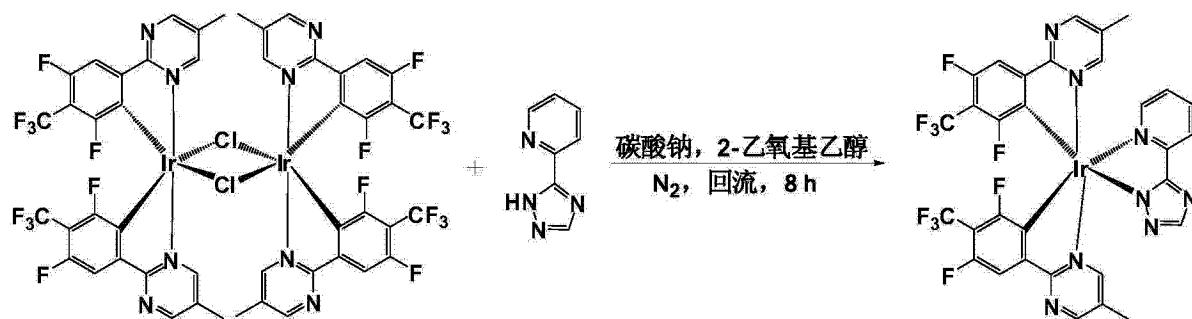
[0115]



[0116] 氮气保护下, 0. 71g(2mmol)三水合三氯化铱, 1. 64g(6mmol)2-(3', 5' -二氟-4' -三氟甲基苯基)-4-甲基嘧啶溶于50mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中, 加热至回流状态下搅拌反应22h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物, 依次乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得固体物0. 59g, 收率为38. 1%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0117] (3) 配合物双(2-(3', 5' -二氟-4' -三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N, C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2' -基)-1, 2, 4-三唑)合铱的合成

[0118]



[0119] 氮气保护下,0.77g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.18g(1.25mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.41g(3mmol)碳酸钠溶于30mL2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至135℃回流反应8h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯0.34g纯产物,收率为38.5%。

[0120] 结构鉴定:

[0121] 质谱(MS m/z):884.1(M<sup>+</sup>)

[0122] 元素分析:C<sub>31</sub>H<sub>17</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>

[0123] 理论值:C, 42.13; H, 1.94; F, 21.50; Ir, 21.75; N, 12.68;

[0124] 实测值:C, 42.10; H, 1.98; F, 21.46; Ir, 21.79; N, 12.67。

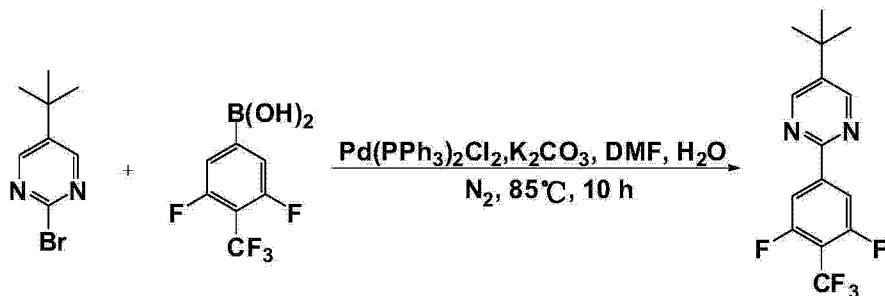
[0125] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C<sup>2</sup>')(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0126] 终产物在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液( $\sim 10^{-5}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在469nm处,同时在493nm处有一肩峰,以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.05$ ,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,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。

[0127] 实施例3:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2</sup>')(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0128] (1)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的合成

[0129]



[0130] 氮气保护下,2.15g(10mmol)2-溴-5-叔丁基嘧啶、3.39g(15mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)二氯双(三苯基膦)合钯溶于35mL DMF中,搅拌10min。随后往反应体系中滴加15mL含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃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 3/1 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 0.47g，收率为 14.9%。

[0131] 结构鉴定：

[0132] 质谱 (MS m/z) :316. 1 ( $M^+$ )

[0133] 元素分析 : $C_{15}H_{13}F_5N_2$

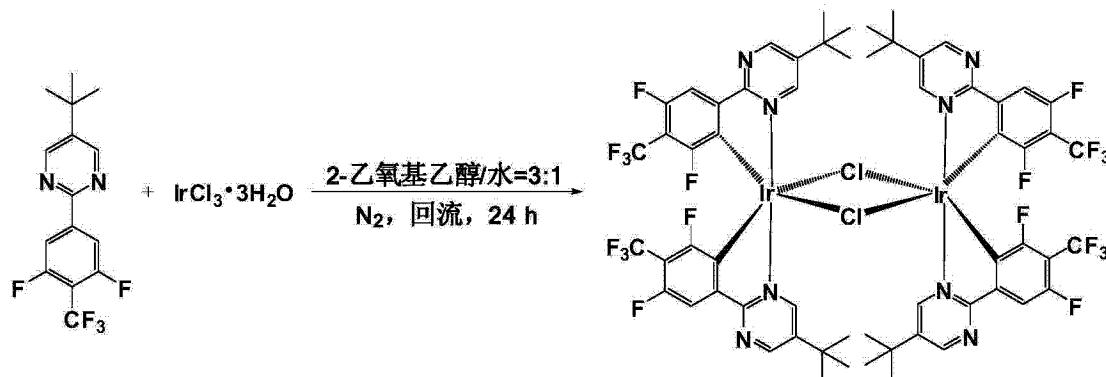
[0134] 理论值 :C, 56. 96; H, 4. 14; F, 30. 04; N, 8. 86 ;

[0135] 实测值 :C, 56. 92; H, 4. 20; F, 30. 00; N, 8. 88。

[0136] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0137] (2) 配体为 2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

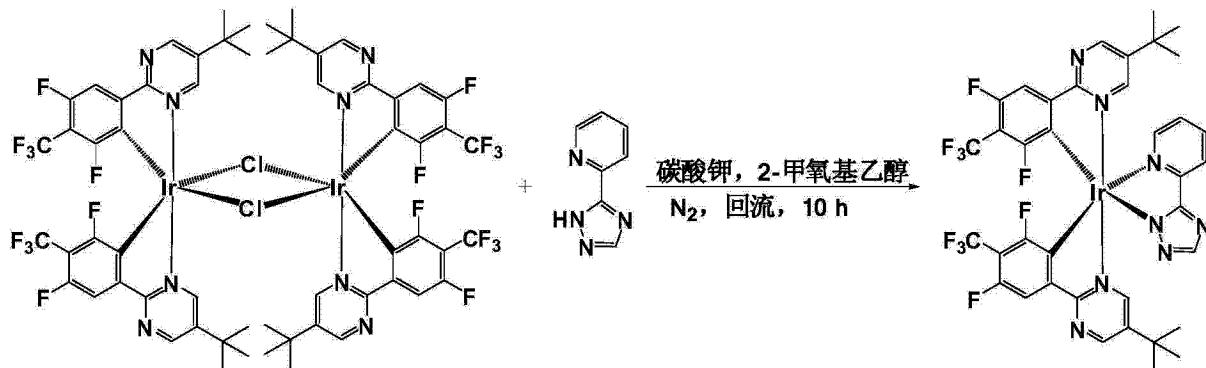
[0138]



[0139] 氮气保护下, 0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱和 0.70g(2.2mmol) 2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后过滤收集反应混合液中的沉淀物, 依次乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得固体物 0.22g, 收率为 25.6%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0140] (3) 配合物双 (2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶 -N, C<sup>2</sup>) (3-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱的合成

[0141]



[0142] 氮气保护下, 0.69g(0.4mmol) 配体为 2-(3', 5' - 二氟 -4' - 三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.13g(0.88mmol) 3-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑和 0.28g(2mmol) 碳酸钾溶于 20mL 2- 甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 125℃ 回

流反应 10h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯 0.16g 纯产物,收率为 20.7%。

[0143] 结构鉴定 :

[0144] 质谱 (MS m/z) :968.2 (M<sup>+</sup>)

[0145] 元素分析 :C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>

[0146] 理论值 :C, 45.91; H, 3.02; F, 19.63; Ir, 19.86; N, 11.58;

[0147] 实测值 :C, 45.86; H, 3.10; F, 19.54; Ir, 19.94; N, 11.56。

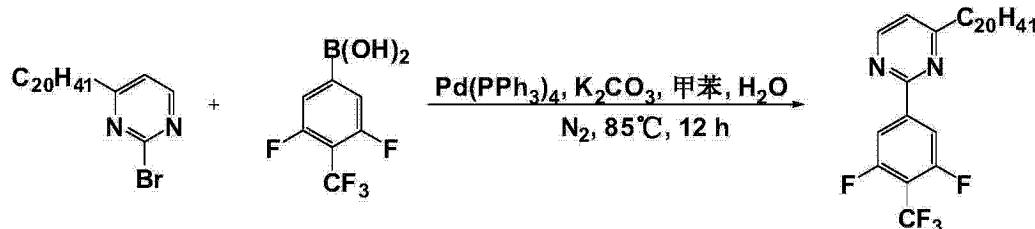
[0148] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C<sup>2</sup>) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱。

[0149] 终产物在 298K 温度下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 ( $\sim 10^{-5}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 476nm 处,同时在 500nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.09$ 。

[0150] 实施例 4: 配合物双 (2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C<sup>2</sup>) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0151] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的合成

[0152]



[0153] 氮气保护下,2.20g(5mmol)2-溴-4-二十烷基嘧啶、1.36g(6mmol)2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸和0.23g(0.2mmol)四(三苯基磷)合钯溶于35mL甲苯中,搅拌10min。随后往反应体系中滴加15mL含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃温度状态下搅拌反应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4/1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0.54g,收率为20.0%。

[0154] 结构鉴定 :

[0155] 质谱 (MS m/z) :540.4 (M<sup>+</sup>)

[0156] 元素分析 :C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

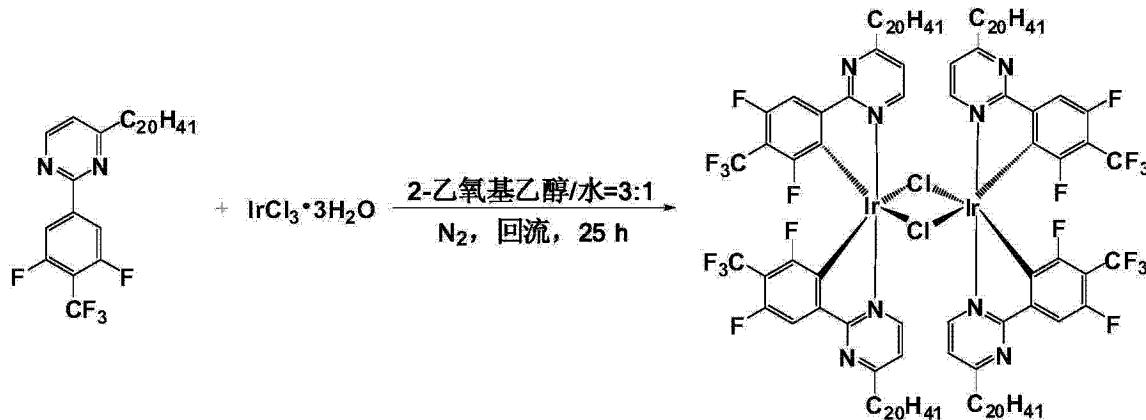
[0157] 理论值 :C, 68.86; H, 8.39; F, 17.57; N, 5.18;

[0158] 实测值 :C, 68.83; H, 8.45; F, 17.51; N, 5.21。

[0159] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶。

[0160] (2) 配体为 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

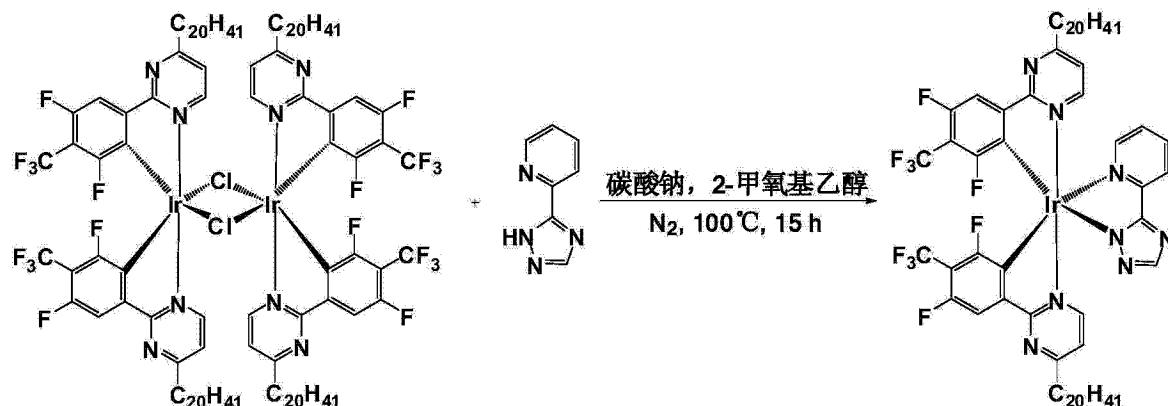
[0161]



[0162] 氮气保护下,0.18g(0.5mmol)三水合三氯化铱,0.81g(1.5mmol)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶溶于25mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇 / 水混合液中,在回流状态下搅拌反应25h。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0.10g,收率为15.3%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0163] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0164]



[0165] 氮气保护下,0.78g(0.3mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.13g(0.9mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.16g(1.5mmol)碳酸钠溶于30mL2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至100℃回流反应15h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯0.11g纯产物,收率为12.9%。

[0166] 结构鉴定:

[0167] 质谱(MS m/z): 1416.7(M<sup>+</sup>)

[0168] 元素分析:C<sub>69</sub>H<sub>93</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>

[0169] 理论值:C, 58.50; H, 6.62; F, 13.41; Ir, 13.57; N, 7.91;

[0170] 实测值:C, 58.53; H, 6.54; F, 13.46; Ir, 13.66; N, 8.01。

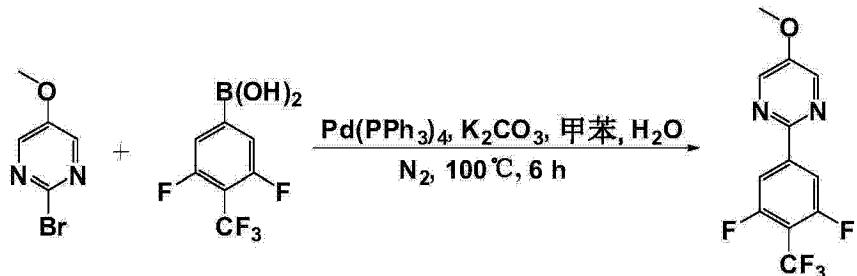
[0171] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0172] 终产物在 298K 温度下  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 ( $\sim 10^{-5}\text{M}$ ) 中的发射光谱的最大发射峰在 495nm 处, 同时在 518nm 处有一肩峰, 以相同浓度的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液为标准 ( $\Phi_{\text{PL}}=0.40$ ), 测得终产物的  $\Phi_{\text{PL}}=0.005$ 。

[0173] 实施例 5 :配合物双 (2-(4',6'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>) (3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0174] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的合成

[0175]



[0176] 氮气保护下, 1.89g(10mmol)2-溴-5-甲氧基嘧啶、2.71g(12mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯溶于40mL甲苯中, 继续搅拌10min。随后往反应体系中滴加20mL含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。加热至100℃温度状态下搅拌反应6h。待反应液冷至室温后, 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2/1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1.10g, 收率为37.9%。

[0177] 结构鉴定:

[0178] 质谱 (MS m/z) :290.0 (M<sup>+</sup>)

[0179] 元素分析 :C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O

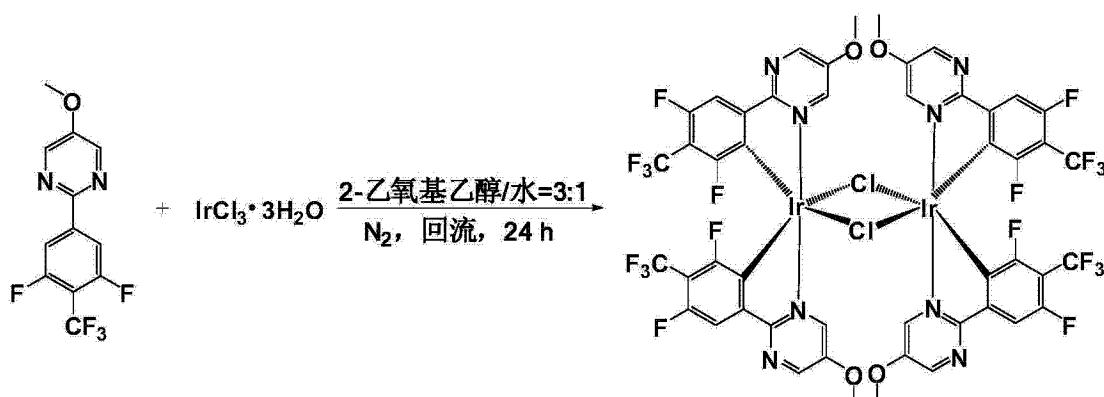
[0180] 理论值 :C, 49.67; H, 2.43; F, 32.73; N, 9.65; O, 5.51;

[0181] 实测值 :C, 49.61; H, 2.52; F, 32.65; N, 9.73; O, 5.49。

[0182] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶。

[0183] (2) 配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0184]

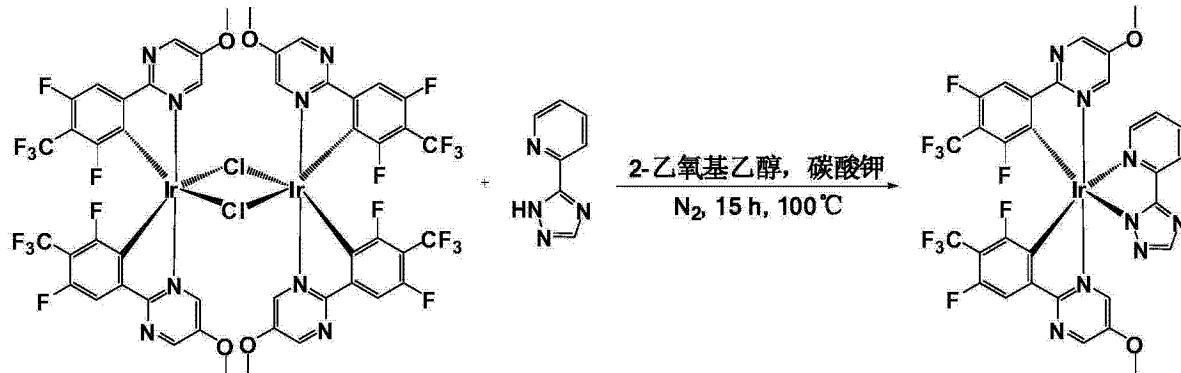


[0185] 氮气保护下, 0.71g(2mmol)三水合三氯化铱, 1.74g(6mmol)2-(3',5'-二

氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶溶于50mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中,加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后,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0.64g,收率为39.7%。二聚物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0186] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0187]



[0188] 氮气保护下,0.81g(0.5mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.22g(1.5mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.41g(3mmol)碳酸钾溶于25mL2-乙氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至100℃反应15h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯0.33g纯产物,收率为36.0%。

[0189] 结构鉴定:

[0190] 质谱(MS m/z):916.1(M<sup>+</sup>)

[0191] 元素分析:C<sub>31</sub>H<sub>17</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

[0192] 理论值:C, 40.66; H, 1.87; F, 20.75; Ir, 20.99; N, 12.24; O, 3.49;

[0193] 实测值:C, 40.61; H, 1.95; F, 20.72; Ir, 20.94; N, 12.32; O, 3.46。

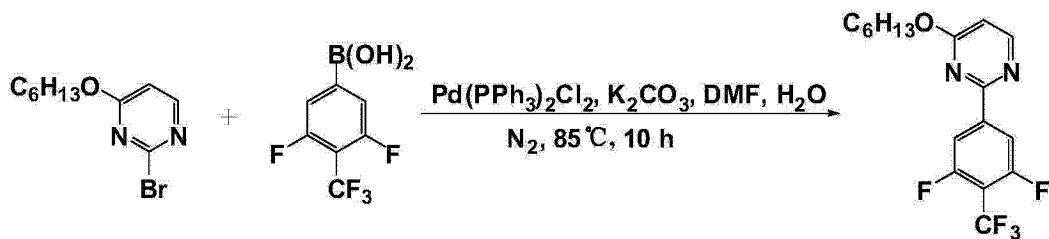
[0194] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0195] 终产物在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液( $\sim 10^{-5}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在467nm处,同时在492nm处有一肩峰,以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.04$ 。

[0196] 实施例6:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0197] (1) 2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的合成

[0198]



[0199] 氮气保护下, 2.59g(10mmol)2-溴-4-己氧基嘧啶、3.39g(15mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)二氯双(三苯基磷)合钯溶于40mL DMF中, 搅拌10min。随后往反应体系中滴加20mL含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃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4/1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0.79g, 收率为21.9%。

[0200] 结构鉴定:

[0201] 质谱(MS m/z): 360.1(M<sup>+</sup>)

[0202] 元素分析:C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O

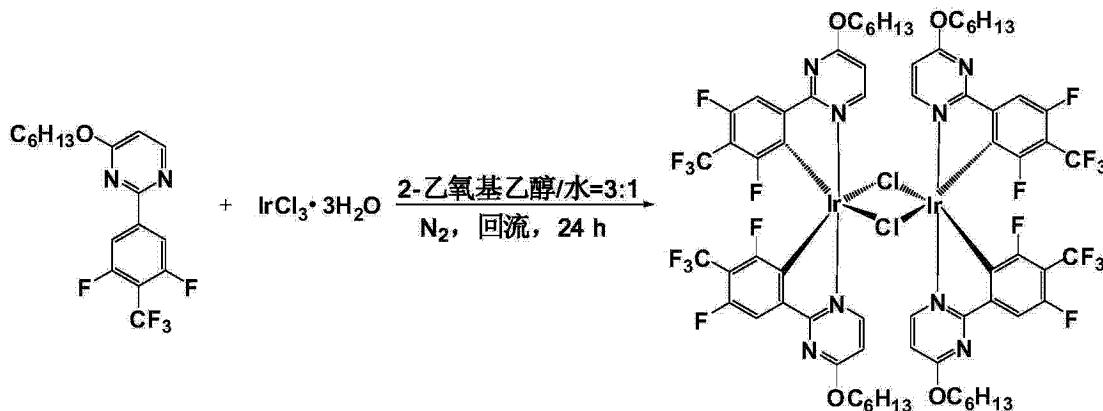
[0203] 理论值:C, 56.67; H, 4.76; F, 26.36; N, 7.77; O, 4.44;

[0204] 实测值:C, 56.63; H, 4.83; F, 26.31; N, 7.84; O, 4.39。

[0205] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶。

[0206] (2) 配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

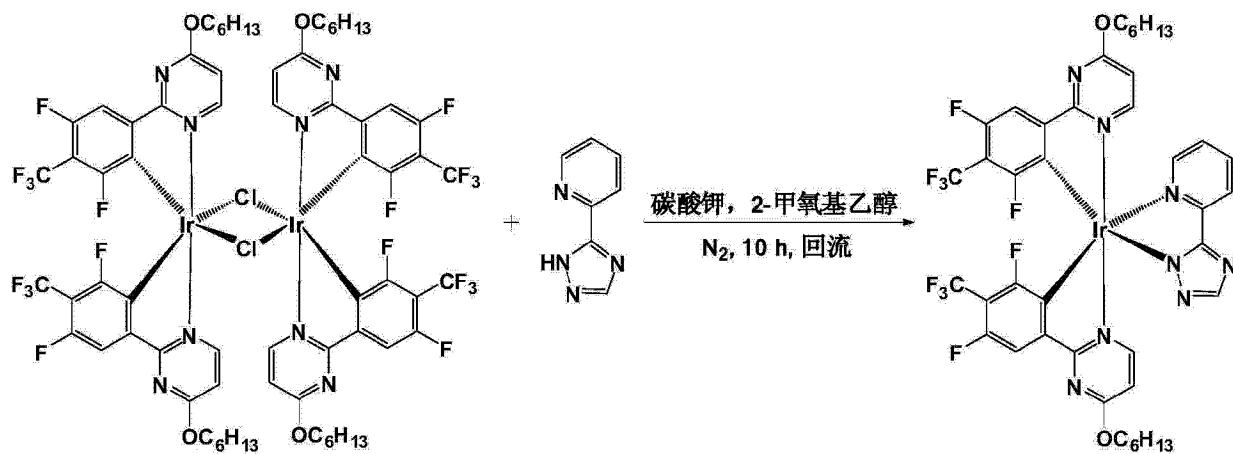
[0207]



[0208] 氮气保护下, 0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和0.79g(2.2mmol)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合液中, 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0.31g, 收率为32.8%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0209] (3) 配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0210]



[0211] 氮气保护下,0.76g(0.4mmol)配体为2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体,0.13g(0.88mmol)3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和0.28g(2mmol)碳酸钾溶于30mL2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至125℃回流反应10h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯0.12g纯产物,收率为14.2%。

[0212] 结构鉴定:

[0213] 质谱(MS m/z):1056.2(M<sup>+</sup>)

[0214] 元素分析:C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

[0215] 理论值:C, 46.63; H, 3.53; F, 17.99; Ir, 18.20; N, 10.61; O, 3.03;

[0216] 实测值:C, 46.55; H, 3.62; F, 17.96; Ir, 18.24; N, 10.57; O, 3.06。

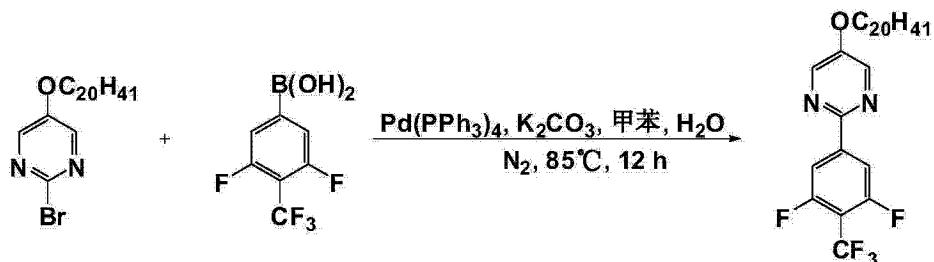
[0217] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0218] 终产物在298K温度下CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液( $\sim 10^{-5}$ M)中的发射光谱的最大发射峰在481nm处,同时在505nm处有一肩峰,以相同浓度的Ir(ppy)<sub>3</sub>的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液为标准( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.008$ 。

[0219] 实施例7:配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C<sup>2</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0220] (1)2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的合成

[0221]



[0222] 氮气保护下,2.28g(5mmol)2-溴-5-二十烷氧基嘧啶、1.36g(6mmol)3,5-二氟-4-三氟甲基苯硼酸和0.23g(0.2mmol)四(三苯基磷)合钯溶于35mL甲苯中,搅拌10min。随后往反应体系中滴加15mL含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃温度

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 5/1 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 0.50g，收率为 18.0%。

[0223] 结构鉴定：

[0224] 质谱 (MS m/z) : 556.4 (M<sup>+</sup>)

[0225] 元素分析 : C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O

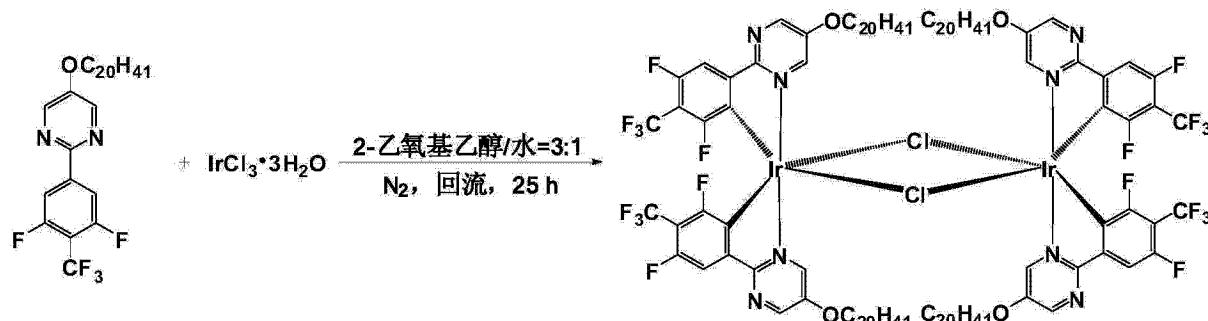
[0226] 理论值 : C, 66.88; H, 8.15; F, 17.06; N, 5.03; O, 2.87;

[0227] 实测值 : C, 66.83; H, 8.24; F, 17.04; N, 5.06; O, 2.83。

[0228] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶。

[0229] (2) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

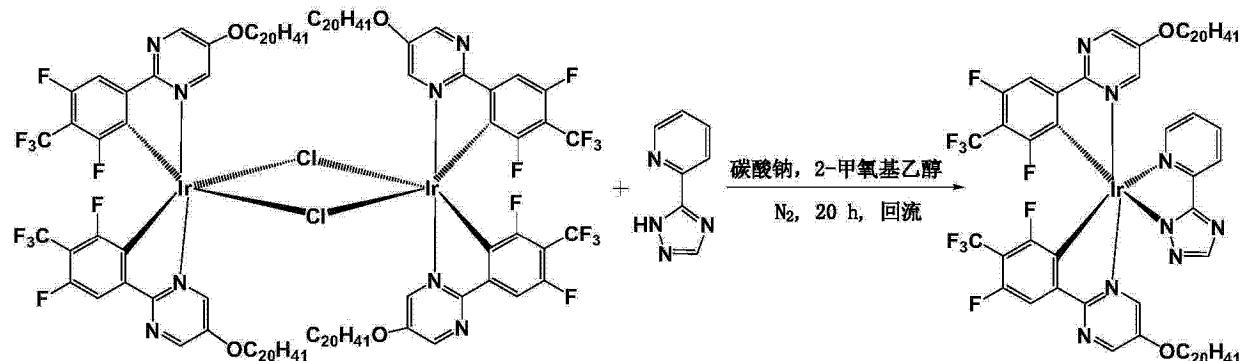
[0230]



[0231] 氮气保护下, 0.18g(0.5mmol) 三水合三氯化铱, 0.84g(1.5mmol) 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合液中, 在回流状态下搅拌反应 25h。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 0.10g, 收率为 14.9%。二聚物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0232] (3) 配合物双 (2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C<sup>2'</sup>) (3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0233]



[0234] 氮气保护下, 0.81g(0.3mmol) 配体为 2-(3', 5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二氯二聚体, 0.13g(0.9mmol) 3-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑和 0.16g(1.5mmol) 碳酸钠溶于 30mL 2-甲氧基乙醇中。搅拌反应混合液加热升温至 100℃

回流反应 12h。自然冷至室温后,往反应液中倾入适量蒸馏水,有固体析出。收集粗产物,依次用去离子水、甲醇、乙醚洗涤数次。粗产物经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶,干燥后得纯 0.07g 纯产物,收率为 8.0%。

[0235] 结构鉴定:

[0236] 质谱 (MS m/z) :1448.7 (M<sup>+</sup>)

[0237] 元素分析: C<sub>69</sub>H<sub>93</sub>F<sub>10</sub>IrN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

[0238] 理论值:C, 57.20; H, 6.47; F, 13.11; Ir, 13.27; N, 7.73; O, 2.21;

[0239] 实测值:C, 57.26; H, 6.40; F, 13.16; Ir, 13.23; N, 7.77; O, 2.18。

[0240] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0241] 终产物在 298K 温度下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 ( $\sim 10^{-5}$ M) 中的发射光谱的最大发射峰在 502nm 处,同时在 526nm 处有一肩峰,以相同浓度的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液为标准 ( $\Phi_{PL}=0.40$ ),测得终产物的  $\Phi_{PL}=0.002$ 。

[0242] 实施例 8:

[0243] 图 3 为实施例 8 中有机电致发光器件的结构示意图。以实施例 1 制得的配合物双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件,结构如图 3 所示:

[0244] 该器件依次为 ITO(100nm)/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:12wt%Ir 配合物(50nm)/TmPyPB(20nm)/LiF(1nm)/Al(120nm),即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 100nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω / 口的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301,然后在阳极 301 上旋涂一层厚度为 40nm 的 PEDOT:PSS(聚 3,4-乙撑二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸盐)空穴注入材料作为空穴注入层 302,在氮气氛围中 120℃ 温度下烘烤 10min;氯苯溶液旋涂一层厚度为 50nm 的掺杂有 12wt% 实施例 1 制备的双(2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶-N,C<sup>2'</sup>)(3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的 PVK(聚乙烯基咔唑)作为发光层 303;然后在此发光层 303 上旋涂一层厚度为 20nm 的 TmPyPB(1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基)苯)材料作为电子传输层 304,80℃ 退火处理 60min;最后在  $5 \times 10^{-8}$ Torr 真空中蒸镀一层厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 305,在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属 Al,作为器件的阴极 306。

[0245] 由 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter)测试上述有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性,用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱,所有测量均在室温大气中完成,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 477nm 处,在 504nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 4.1%,最大流明效率为 3.01m/W。

[0246] 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。

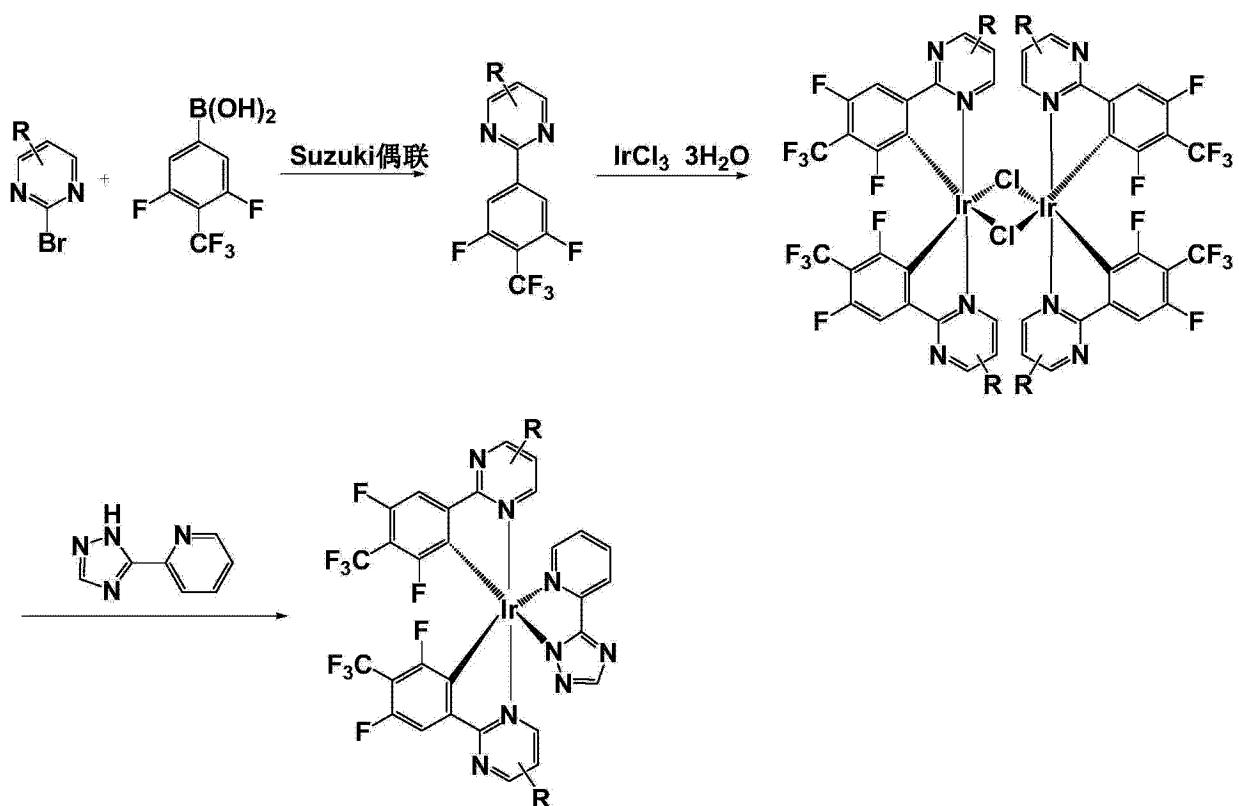


图 1

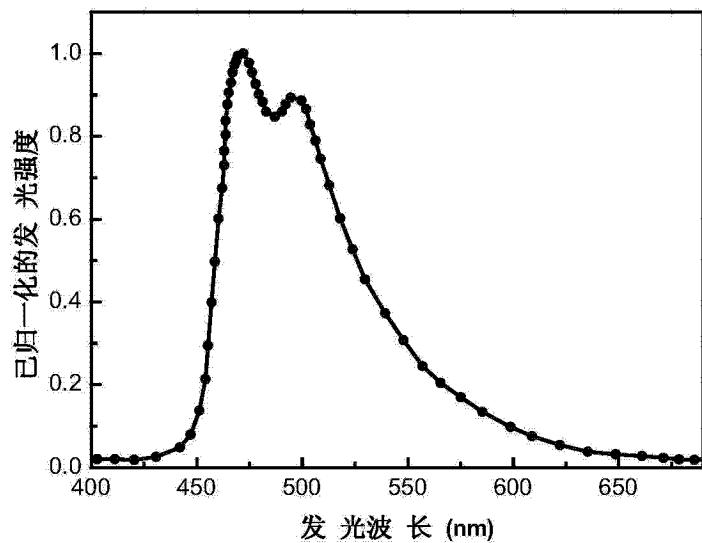


图 2

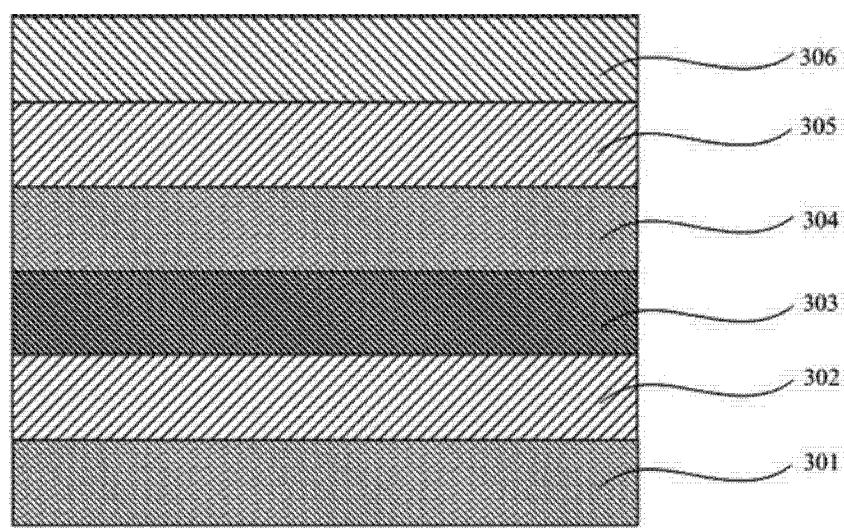
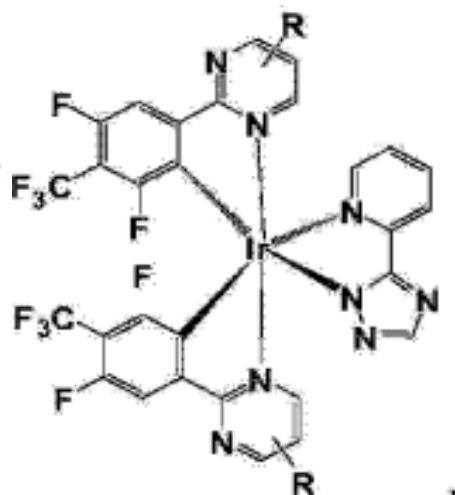


图 3

专利名称(译)	一种蓝光有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN104419409A</a>	公开(公告)日	2015-03-18
申请号	CN201310394886.8	申请日	2013-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 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)	熊永强		
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，其结构通式如P所示：其中，R为氢原子、C1~C20的烷基或烷氧基。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料，是以2-(3',5'-二氟-4'-三氟甲基苯基)嘧啶为环金属配体，以3-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑为辅助配体，合成一种蓝光有机电致磷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。本发明还提供了该蓝光有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。



其中，