



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419412 A

(43) 申请公布日 2015.03.18

(21) 申请号 201310395503.9

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2013.09.03

C07F 15/00(2006.01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(2006.01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

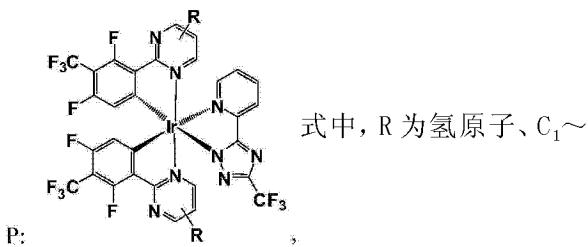
代理人 郝传鑫 熊永强

权利要求书3页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

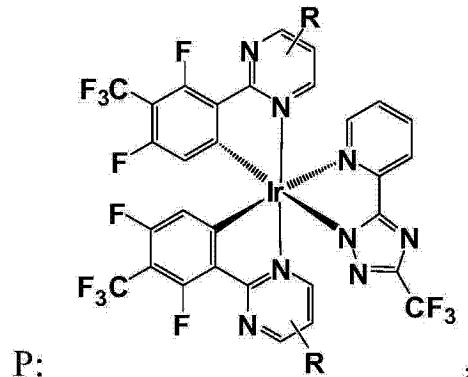
一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和
应用

(57) 摘要

本发明属于光电材料领域，具体涉及一种
蓝光有机电致发光材料，其结构式如 P 所示：

P: C₂₀的烷基或C₁~C₂₀的烷氧基。该蓝光有机电致发光材料具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级，有利于材料发光波长的蓝移；该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。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。

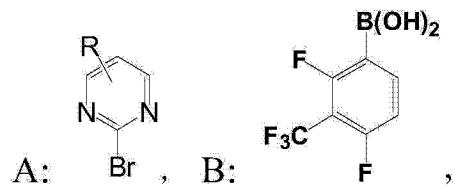
1. 一种蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 结构式如 P 所示 :



式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基。

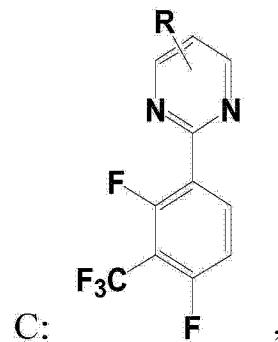
2. 一种蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤 :

S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B :



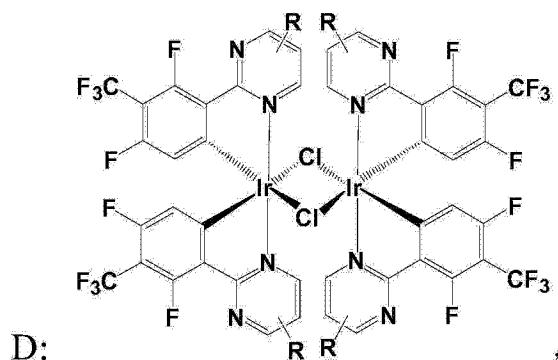
式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基 ;

S20、惰性气体保护下, 将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1.1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的第一有机溶剂中, 得到反应液, 所述反应液在 85 ~ 100℃下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时后, 分离纯化反应液, 得到化合物 C, 其结构式如 C 所示 :



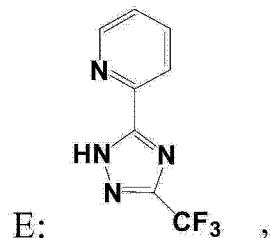
式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基 ;

S30、惰性气体保护下, 将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2.2:1 ~ 3.5:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 随后加热至回流状态搅拌反应 22 ~ 25 小时后, 冷却至室温, 分离纯化, 得到化合物 D, 其结构式如 D 所示 :

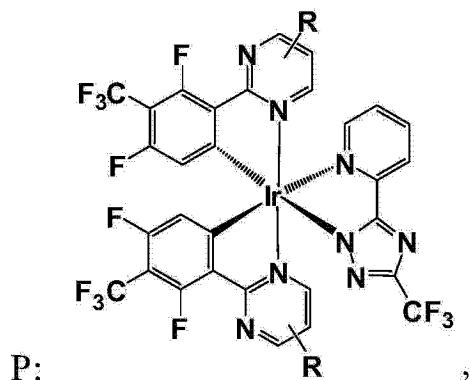


式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基;

S40、提供如下结构式表示的化合物 E :



惰性气体保护下, 将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有甲醇钠或乙醇钠的第二有机溶剂中, 得到混合溶液, 所述混合溶液在 40 ~ 84 °C 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 20 小时后, 分离纯化, 得到蓝光有机电致发光材料, 其结构式如 P 所示 :



式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基。

3. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S20 中, 所述化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L; 所述第一有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺或甲苯。

4. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S20 中, 所述钯催化剂为二氯二 (三苯基膦) 化钯或四 (三苯基膦) 合钯, 所述钯催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 3% ~ 5% 倍; 所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液, 所述碱的摩尔用量为化合物 A 的 1 ~ 3 倍。

5. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S20 中, 所述分离纯化步骤包括: 待反应液冷却至室温后, 采用二氯甲烷萃取, 然后用水洗涤至中性, 再经无水硫酸镁干燥后, 过滤得到滤液, 所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物, 粗产物再用体积比为 1:4 ~ 2:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分

离,得到所述化合物 C。

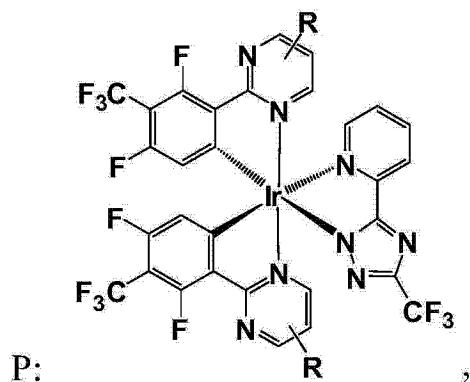
6. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S30 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得所述化合物 D。

7. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S40 中,所述第二有机溶剂为 1, 2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

8. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S40 中,所述化合物 D 在混合溶液中的浓度为 0.0067 ~ 0.02mol/L,所述甲醇钠或乙醇钠的摩尔用量为所述化合物 D 的 8 ~ 12 倍。

9. 如权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S40 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,加入适量蒸馏水,有固体析出;过滤收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤后,再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶,得到所述蓝光有机电致发光材料。

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如结构式 P 所示的蓝光有机电致发光材料:



式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基。

一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。由于受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。铱、钌、铂等的配合物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。

[0003] Holmes R J, Forrest S R 等人公开的双 [2-(4',6'-二氟苯基) 吡啶-N,C2'] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic) (App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424) 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,但 FIrpic 所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,用 FIrpic 制作的 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光的 CIE (0.137, 0.084) 存在很大差距。

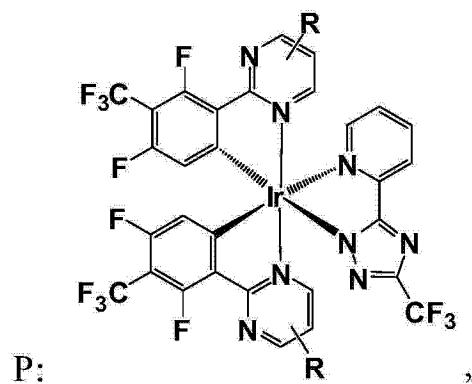
[0004] 为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。但蓝色磷光材料的发展相对落后于红光和绿光。所以,研发出高色纯度以及高发光效率的蓝光有机电致发光材料仍为 OLED 研究领域的一大热点。

发明内容

[0005] 为解决上述问题,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以及其在有机电致发光器件中的应用。

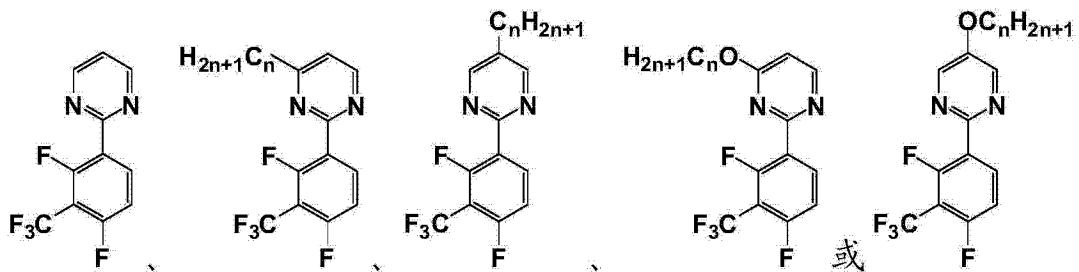
[0006] 第一方面,本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料,结构式如 P 所示:

[0007]



[0008] 式中,R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基,所述结构式 P 中环金属配体的结构式为:

[0009]



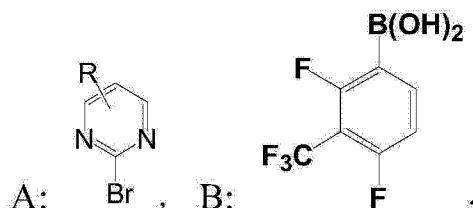
[0010] 式中, n=1 ~ 20。

[0011] 该蓝光有机电致发光材料是一类含铱配合物材料,包括环金属配体主体结构 2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶和辅助配体 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑;从发光效率来说:在所述环金属配体主体结构中, 嘍啶基为高 LUMO 能级的 N 杂环, 苯环上的吸电子三氟甲基和两个吸电子氟基能降低材料的 HOMO 能级, 有利于材料发光波长的有效蓝移, 其次, 嘍啶环上烷基或烷氧基的给电子性质能进一步改善材料的蓝光发光性能, 另一方面, 该烷基或烷氧基的引入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和三重态激子的自猝灭现象, 提高材料的磷光量子效率, 进而提高发光效率, 此外, 高场强辅助配体 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑能使材料更容易接受电子, 从而进一步改善材料的发光效率;从材料加工的角度来说: 嘍啶环上不同长度的烷基或烷氧基链能增加材料在有机溶剂中的溶解性, 异配型配合物可降低蒸镀温度, 增加成膜性, 从而改善了材料的加工性能并提高器件的稳定性。

[0012] 第二方面, 本发明提供了一种蓝光有机电致发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

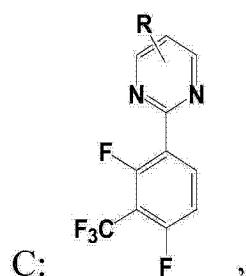
[0013] S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0014]

[0015] 式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基;

[0016] S20、惰性气体保护下, 将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1.1 ~ 1:1.5 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的第一有机溶剂中, 得到反应液, 所述反应液在 85 ~ 100℃下进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 12 小时后, 分离纯化反应液, 得到化合物 C, 其结构式如 C 所示:

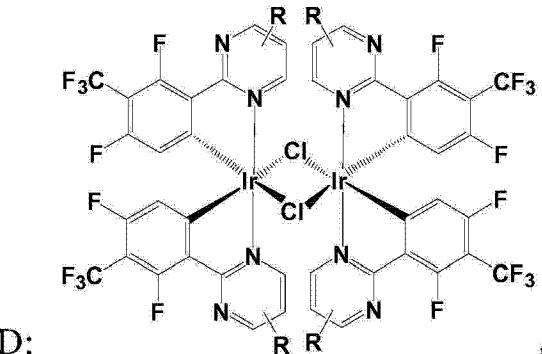
[0017]



[0018] 式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基;

[0019] S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2.2:1 ~ 3.5:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至回流状态搅拌反应 22 ~ 25 小时后,冷却至室温,分离纯化,得到化合物 D,其结构式如 D 所示:

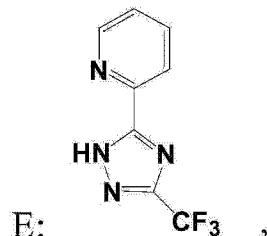
[0020]



[0021] 式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基;

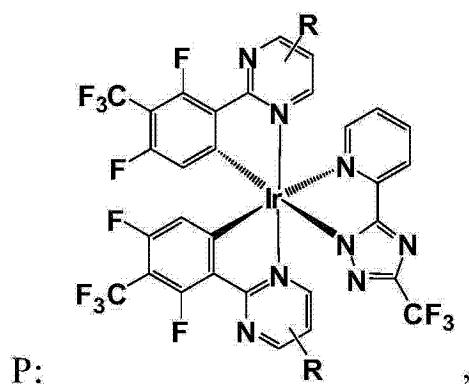
[0022] S40、提供如下结构式表示的化合物 E:

[0023]



[0024] 惰性气体保护下,将所述化合物 D 和化合物 E 按 1:2 ~ 1:3 的摩尔比溶于含有甲醇钠或乙醇钠的第二有机溶剂中,得到混合溶液,所述混合溶液在 40 ~ 84℃ 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 20 小时后,分离纯化,得到蓝光有机电致发光材料,其结构式如 P 所示:

[0025]



[0026] 式中, R 为氢原子、C₁ ~ C₂₀ 的烷基或 C₁ ~ C₂₀ 的烷氧基。

[0027] 优选地,所述步骤 S20 中,所述化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L;所述第一有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯。

[0028] 优选地,所述步骤 S20 中,所述第一有机溶剂和碳酸钾水溶液的体积比约为 2:1。

[0029] 优选地,所述步骤 S20 中,所述第一有机溶剂和碳酸钠水溶液的体积比约为 2:1。

[0030] 优选地,所述步骤 S20 中,所述钯催化剂为二氯二(三苯基膦)化钯或四(三苯基

膦)合钯,所述钯催化剂的摩尔用量为化合物A的3%~5%倍;所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液,所述碱的摩尔用量为化合物A的1~3倍。

[0031] 优选地，所述步骤 S20 中，所述分离纯化步骤包括：待反应液冷却至室温后，采用二氯甲烷萃取，然后用水洗涤至中性，再经无水硫酸镁干燥后，过滤得到滤液，所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物，粗产物再用体积比为 1:4 ~ 2:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离，得到所述化合物 C。

[0032] 优选地，所述步骤 S30 中，所述化合物 C 在反应液中的浓度为 0.06 ~ 0.12 mol/L。

[0033] 优选地,所述步骤 S30 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,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,干燥后得所述化合物 D。

[0034] 优选地,所述步骤 S30 中,所述分离纯化步骤包括:过滤反应混合液得到固体,固体依次用乙醇、正己烷洗涤,真空干燥后得所述化合物 D。

[0035] 优选地，所述步骤S40中，所述第二有机溶剂为1,2-二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷。

[0036] 优选地，所述步骤S40中，所述化合物D在混合溶液中的浓度为0.0067～0.02mol/L，所述甲醇钠或乙醇钠的摩尔用量为所述化合物D的8～12倍。

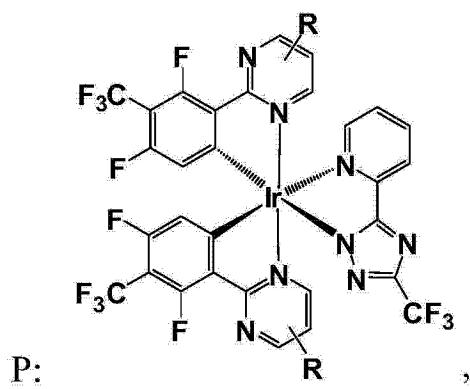
[0037] 优选地，所述步骤 S40 中，所述分离纯化步骤包括：待反应停止冷至室温后，浓缩除去部分溶剂，加入适量蒸馏水，有固体析出；过滤收集粗产物，粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次后，再经二氯甲烷和无水乙醇的混合溶剂重结晶，得到所述蓝光有机电致发光材料。

[0038] 本发明提供的一种蓝光有机电致发光材料的制备方法简单易行,方便操作。

[0039] 在后续实施例中,为方便表述,化合物A、C、D、P分别用化合物A1、A2、A3、A4……;C1、C2、C3、C4……D1、D2、D3、D4……;P1、P2、P3、P4……表示,具体命名以各实施例为准。

[0040] 第三方面,本发明还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如第一方面所述的蓝光有机电致发光材料,其结构式如P所示:

[0041]



[0042] 式中, R 为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷氨基。

[0043] 本发明提供的有机电致发光器件含有结构式如 P 所示的蓝光有机电致发光材料，该材料具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级，能使器件具有良好的蓝光发光性能；此外，该材料成膜性能好，易加工。

[0044] 本发明提供的一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用，其具有的有益效果：

果为：

[0045] (1) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料包括环金属配体主体结构 2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶和辅助配体 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑；在所述环金属配体主体结构中，嘧啶基为高 LUMO 能级的 N 杂环，苯环上的吸电子三氟甲基和两个吸电子氟基则有利于降低材料的 HOMO 能级，从而使材料的发光波长有效蓝移，其次，嘧啶环上烷基或烷氧基的给电子性质能进一步改善材料的蓝光发光性能，另一方面，该烷基或烷氧基的引入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和三重态激子的自猝灭现象，提高材料的磷光量子效率，进而提高发光效率，此外，高场强辅助配体 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑能使材料更容易接受电子，从而进一步改善材料的发光效率；

[0046] (2) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料，由于嘧啶环上不同长度烷基链或烷氧基链的引入，提高了材料在有机溶剂中的溶解性能，异配型配合物可降低蒸镀温度，能增加材料的成膜性能，从而改善材料的加工性能并提高器件的稳定性；

[0047] (3) 本发明提供的蓝光有机电致发光材料合成反应条件温和，工艺简单，易于制备；

[0048] (4) 本发明提供的有机电致发光器件具有较好的蓝光发光效率和较高的稳定性。

附图说明

[0049] 图 1 是本发明实施例 1 提供的蓝光有机电致发光材料的制备流程示意图；

[0050] 图 2 是本发明实施例 1 提供的蓝光有机电致发光材料的发射光谱图；

[0051] 图 3 是本发明实施例 8 提供的有机电致发光器件的结构示意图。

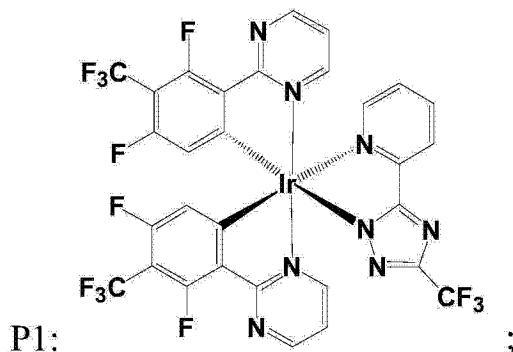
具体实施方式

[0052] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0053] 实施例 1

[0054] 结合图 1 所示的蓝光有机电致发光材料的制备流程示意图，本实施例提供了一种双(2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物，其化学结构如 P1 所示：

[0055]

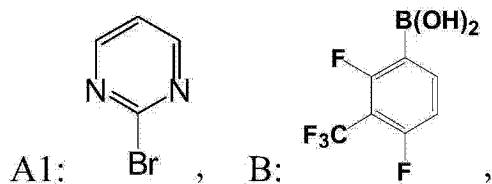


[0056] 上述 P1 的制备步骤如下：

[0057] S10、化合物 C1 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶) 的合成

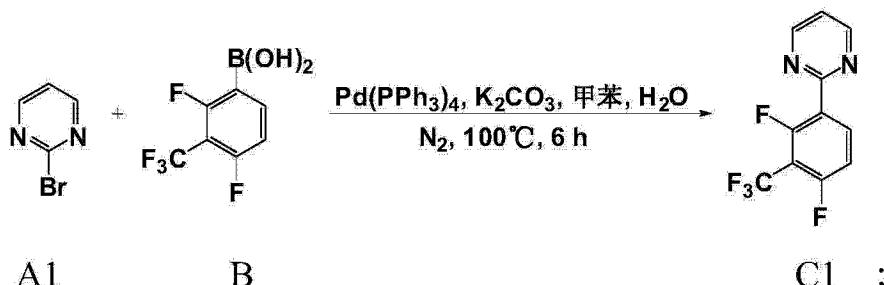
[0058] 提供如下结构式表示的化合物 A1 (2- 溴嘧啶) 和化合物 B (2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸)：

[0059]



[0060] 氮气保护下, 将化合物 A1(1.59g, 10mmol), 化合物 B(2.71g, 12mmol) 和 Pd(PPh₃)₄(0.58mg, 0.5mmol) 溶于 40mL 的甲苯中, 搅拌 10 分钟, 再加入 20mL 含碳酸钾(2.76g, 20mmol) 的水溶液, 在 100℃ 下搅拌反应 6 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:4 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 1.04g 化合物 C1, 收率为 40.0%, 反应式如下:

[0061]



[0062] 化合物 C1 的结构鉴定结果如下：

[0063] 质谱 (MS m/z) : 260, 0 (M^+)

[0064] 元素分析: C₁₁H₅F₅N₂

[0065] 理论值 :C, 50, 78; H, 1, 94; F, 36, 51; N, 10, 77;

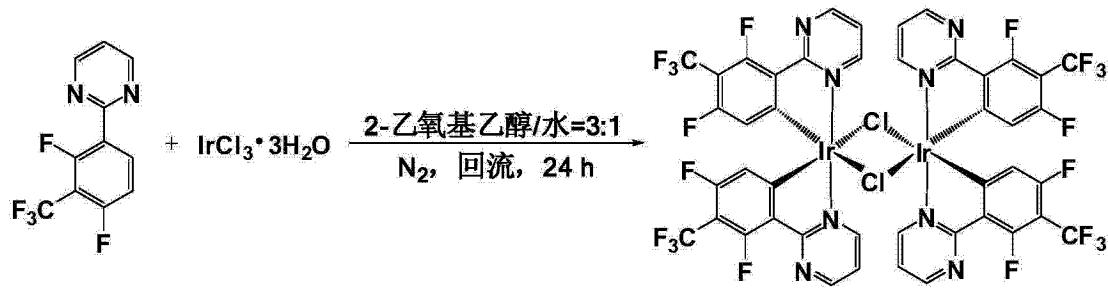
[0066] 实测值 : C 50 73; H 1 97; E 36 56; N 10 74

[0067] 以上数据证实上述反应得到的产物 C1 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)嘧啶。

[0068] S20、化合物 D1 (配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基) 嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0069] 氮气保护下,将化合物 C1 (1.82g, 7mmol) 和三水合三氯化铵 (0.71g, 2mmol) 溶于 60mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,加热至回流状态搅拌反应 24 小时; 冷至室温后,过滤反应混合液得到固体,固体依次用乙醇、正己烷洗涤,真空干燥后得 0.92g 的化合物 D1,收率为 61.7%,反应式如下:

[0070]



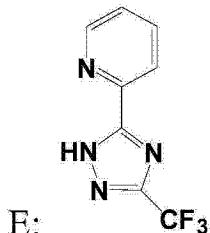
C1

D1

[0071] S30、P1 (双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物) 的合成

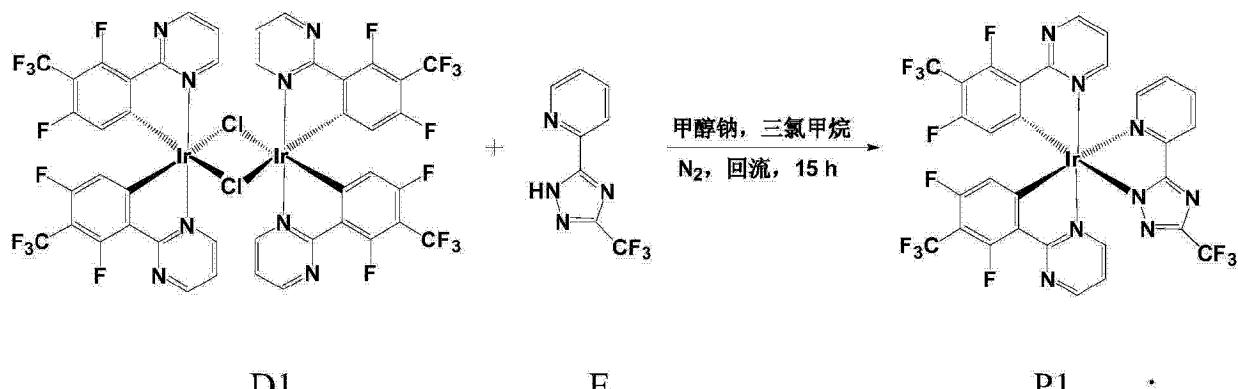
[0072] 提供如下结构式表示的化合物 E (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)：

[0073]



[0074] 氮气保护下,将化合物D1 (0.75g, 0.5mmol) 和化合物E (0.26g, 1.2mmol) 溶于15mL的三氯甲烷中,随后滴加10mL含甲醇钠 (0.27g, 5mmol) 的三氯甲烷溶液,搅拌加热至62℃回流状态反应15小时;自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到0.46g纯化的P1,收率为49.8%,反应式如下:

[0075]



[0076] 化合物 P1 的结构鉴定结果如下：

[0077] 质谱 (MS, m/z) : 924, 1 (M^+)

[0078] 元素分析: $C_{30}H_{12}F_{13}IrN_8$

[0079] 理论值: C, 39.01; H, 1.31; F, 26.74; Ir, 20.81; N, 12.13

[0080] 实测值: C, 39.06; H, 1.27; F, 26.71; Ir, 20.87; N, 12.09

[0081] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P1 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

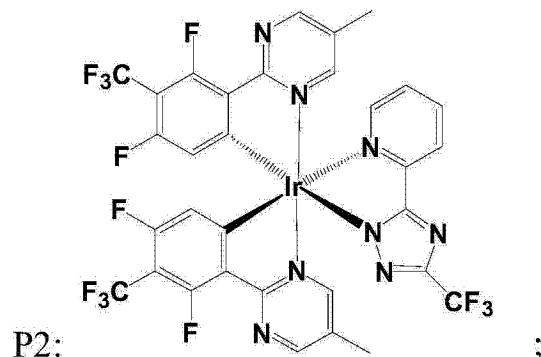
[0082] 如图 2 所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity), 298K 温度下, P1 ($\sim 10^{-5}M$) 在 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 460nm 处, 同时在 483nm 处有一肩峰, 这显示本实施例提供的 P1 可作为蓝光电致发光材料应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0083] 此外, 产物 P1 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P1 的 $\Phi_{PL}=0.21$, 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。

[0084] 实施例 2

[0085] 本实施例提供了一种双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物, 其化学结构如 P2 所示:

[0086]

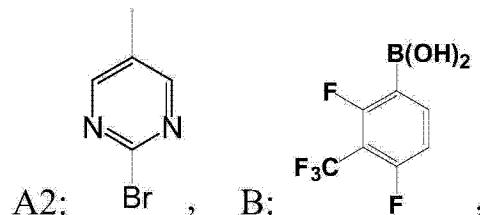


[0087] 上述 P2 的制备步骤如下:

[0088] S10、化合物 C2 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲基嘧啶) 的合成

[0089] 提供如下结构式表示的化合物 A2 (2-溴-5-甲基嘧啶) 和化合物 B (2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸 2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

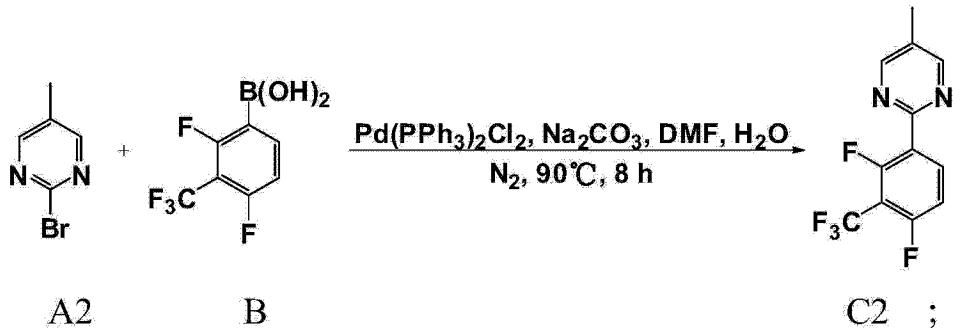
[0090]



[0091] 氮气保护下, 将化合物 A2 (1.73g, 10mmol), 化合物 B (2.48g, 11mmol) 和 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.28mg, 0.4mmol) 溶于 50mL 的 DMF 中, 搅拌 10 分钟, 再加入 25mL 含碳酸钠 (3.18g, 30mmol) 的水溶液, 在 90℃ 下搅拌 8 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗

产物再用体积比为 1:3 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 1.04g 化合物 C2, 收率为 37.9%, 反应式如下:

[0092]



[0093] 化合物 C2 的结构鉴定结果如下：

[0094] 质谱 (MS m/z) : 274.0 (M+)

[0095] 元素分析: C₁₂H₇F₅N₂

[0096] 理论值: C, 52.57; H, 2.57; F, 34.64; N, 10.22

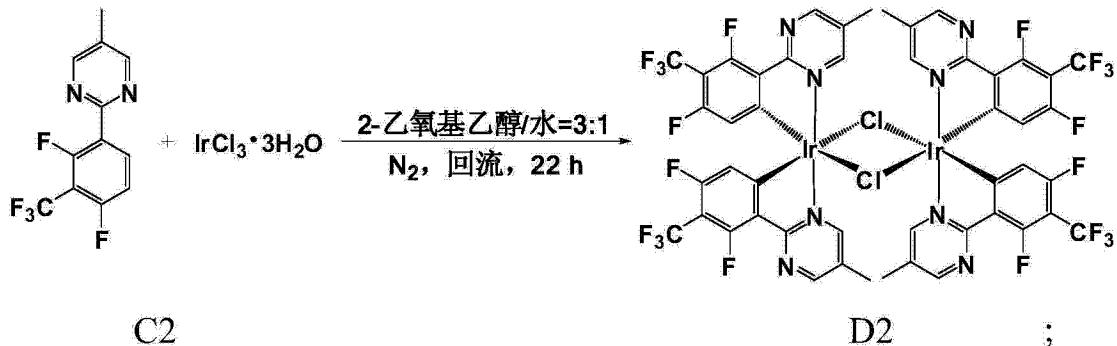
[0097] 实测值 :C, 52.52; H, 2.64; F, 34.57; N, 10.27

[0098] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C2 是 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲基嘧啶。

[0099] S20、化合物 D2(配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0100] 将化合物 C2 (1.62g, 6mmol) 和三水合三氯化铱 (0.71g, 2mmol) 溶于 50mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 22 小时; 冷至室温后, 过滤反应混合液得到固体, 固体依次用乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得 0.90g 的化合物 D2, 收率为 58.1%, 反应式如下:

[0101]



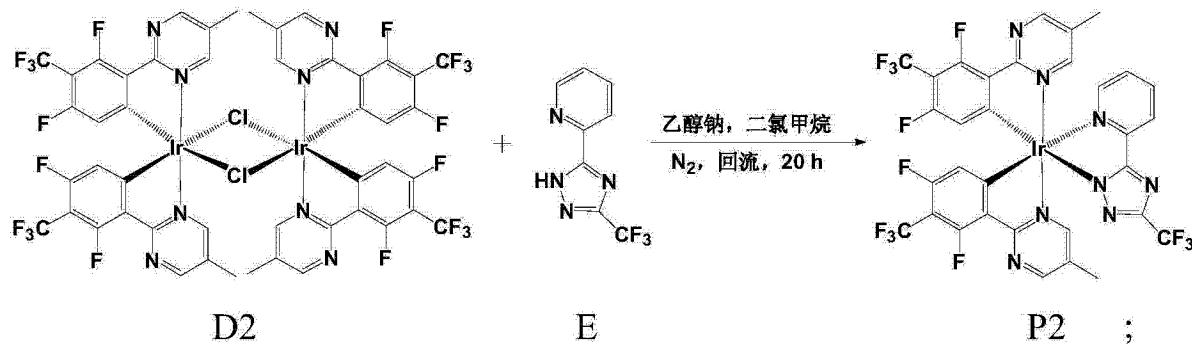
[0102] S30、P2 (双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-甲基嘧啶-N, C') (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0103] 提供如实施例 1 所示的化合物 E；

[0104] 氮气保护下,将化合物 D2(0.77g, 0.5mmol) 和化合物 E(0.21g, 1mmol) 溶于 20mL 的二氯甲烷中,随后滴加 10mL 含乙醇钠 (0.27g, 4mmol) 的二氯甲烷溶液,搅拌加热,在 40℃ 下回流反应 20 小时;自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶

剂重结晶得到 0.38g 纯化的 P2, 收率为 39.9%, 反应式如下:

[0105]



[0106] 化合物 P2 的结构鉴定结果如下：

[0107] 质谱 (MS m/z) : 952.1 (M+)

[0108] 元素分析: C₃₂H₁₆F₁₃IrN₈

[0109] 理论值 :C, 40.38; H, 1.69; F, 25.95; Ir, 20.20; N, 11.77

[0110] 实测值 :C, 40.33; H, 1.77; F, 25.91; Ir, 20.24; N, 11.75

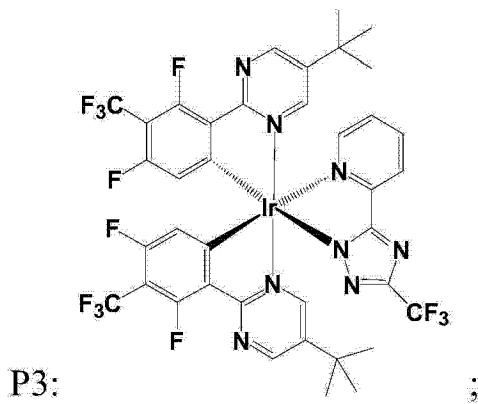
[0111] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P2 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-甲基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

[0112] 在 298K 温度下, P_2 ($\sim 10^{-5} M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 457nm 处, 同时在 480nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5} M$ 产物 P_2 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P_2 的 $\Phi_{PL}=0.18$ 。

[0113] 实施例 3

[0114] 本实施例提供了一种双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C²')(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱配合物,其化学结构如P3所示:

[0115]

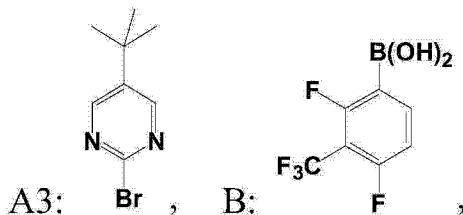


[0116] 上述 P3 的制备步骤如下：

[0117] S10. 化合物 C3 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶) 的合成

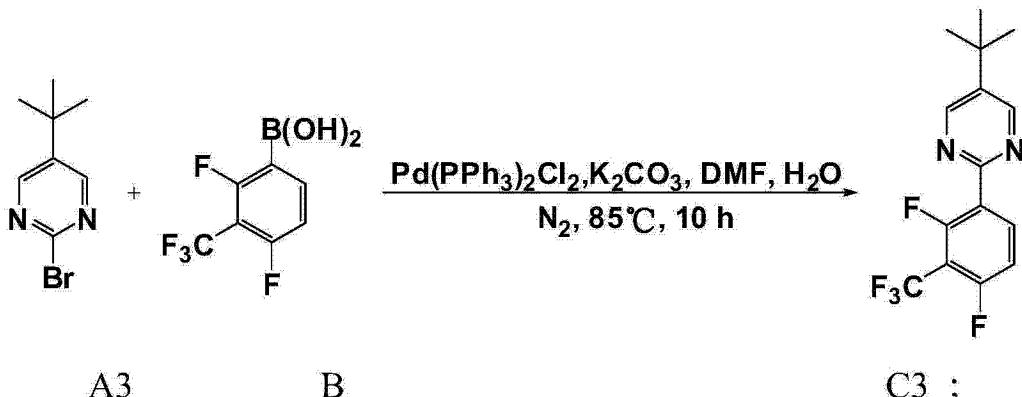
[0118] 提供如下结构式表示的化合物 A3 (2- 溴 -5- 叔丁基嘧啶) 和化合物 B (2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸 2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸)：

[0119]



[0120] 氮气保护下, 将化合物 A3(2.15g, 10mmol), 化合物 B(3.39g, 15mmol) 和 Pd(PPh_3)₂Cl₂(0.21mg, 0.3mmol) 溶于 35mL 的 DMF 中, 搅拌 10 分钟, 再加入 15mL 含碳酸钾(1.38g, 10mmol) 的水溶液, 在 85℃ 下搅拌 10 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.95g 化合物 C3, 收率 30.0%, 反应式如下:

[0121]



[0122] 化合物 C3 的结构鉴定结果如下：

[0123] 质谱 (MS m/z) : 316.1 (M+)

[0124] 元素分析: C₁₅H₁₂F₅N₂

[0125] 理论值 : C, 56, 96 · H, 4, 14 · E, 30, 04 · N, 8, 86

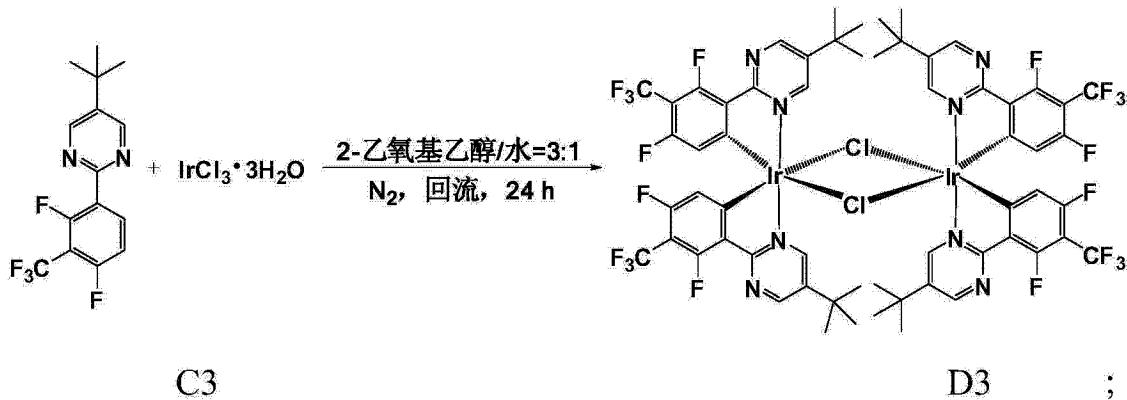
[0126] 实测值 : C. 56, 90·H. 4, 22·E. 30, 01·N. 8, 87

[0127] 以上数据证实上述反应所得到的 C3 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶。

[0128] S20、化合物 D3(配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0129] 将化合物 C3 (0.70g, 2.2mmol) 和三水合三氯化铱 (0.35g, 1mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 过滤反应混合液得到固体, 固体依次用乙醇、正己烷洗涤, 真空干燥后得 0.41g 的化合物 D3, 收率为 47.8%, 反应式如下:

[0130]

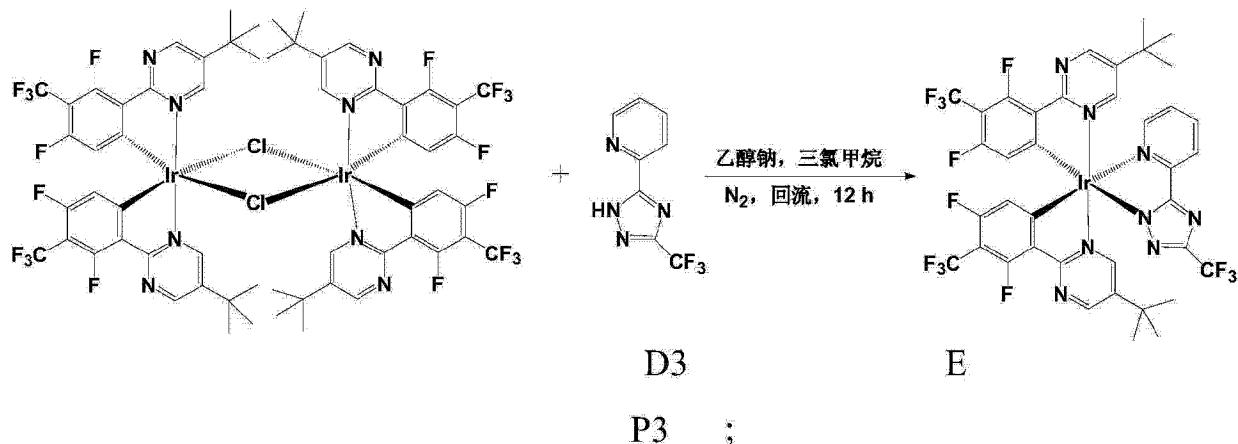


[0131] S30、P3 (双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0132] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0133] 氮气保护下, 将化合物 D3 (0.86g, 0.4mmol) 和化合物 E (0.27g, 1.25mmol) 溶于 25mL 的三氯甲烷中, 随后滴加 15mL 含乙醇钠 (0.41g, 6mmol) 的三氯甲烷溶液, 搅拌加热至 62℃ 回流反应 12 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 然后过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.26g 纯化的 P3, 收率为 25.1%, 反应式如下:

[0134]



[0135] 化合物 P3 的结构鉴定结果如下：

[0136] 结构鉴定：

[0137] 质谱 (MS m/z) : 1036.2 (M+)

[0138] 元素分析: C₃₈H₂₈F₁₃IrN₈

[0139] 理论值 :C, 44.06; H, 2.72; F, 23.84; Ir, 18.56; N, 10.82

[0140] 实测值: C, 44.03; H, 2.77; F, 23.81; Ir, 18.59; N, 10.80

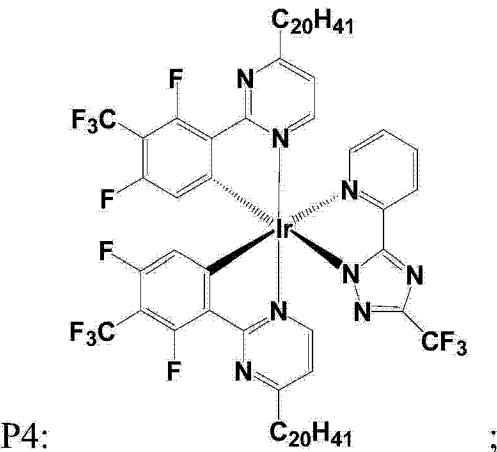
[0141] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P3 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

[0142] 在 298K 温度下, $P_3 (\sim 10^{-5} M)$ 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 462nm 处, 同时在 485nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5} M$ 产物 P_3 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL} = 0.40$), 测得 P_2 的 $\Phi_{PL} = 0.18$ 。

[0143] 实施例 4

[0144] 本实施例提供了一种双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱配合物, 其化学结构如 P4 所示:

[0145]

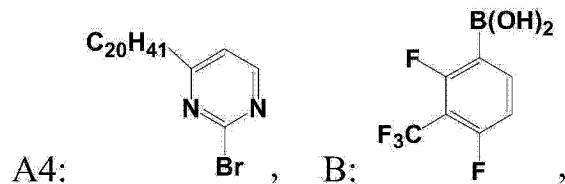


[0146] 上述 P4 的制备步骤如下:

[0147] S10、化合物 C4 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶) 的合成

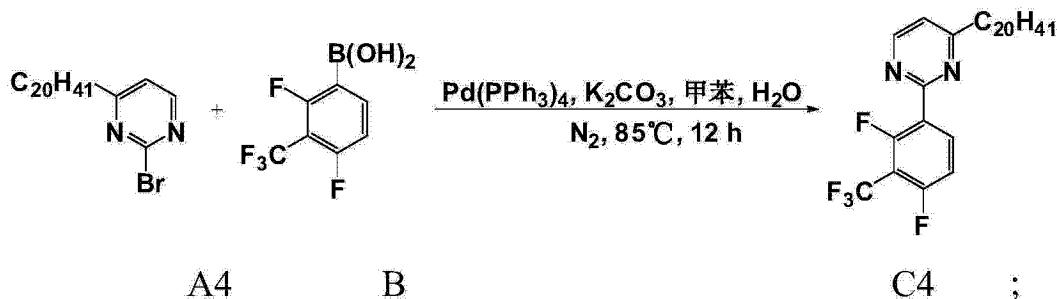
[0148] 提供如下结构式表示的化合物 A4 (2-溴-4-二十烷基嘧啶) 和化合物 B (2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸 2,4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

[0149]



[0150] 氮气保护下, 将化合物 A4(2.20g, 5mmol), 化合物 B(1.36g, 6mmol) 和 Pd(PPh₃)₄(0.23mg, 0.2mmol) 溶于 35mL 的甲苯中, 搅拌 10 分钟, 再加入 15mL 含碳酸钾(1.38g, 10mmol) 的水溶液, 在 85℃ 下搅拌 12 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 2:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.49g 化合物 C4, 收率 18.1%, 反应式如下:

[0151]



[0152] 化合物 C4 的结构鉴定结果如下:

[0153] 质谱 (MS m/z) : 540.4 (M+)

[0154] 元素分析 : C₃₁H₄₅F₅N₂

[0155] 理论值 : C, 68.86; H, 8.39; F, 17.57; N, 5.18

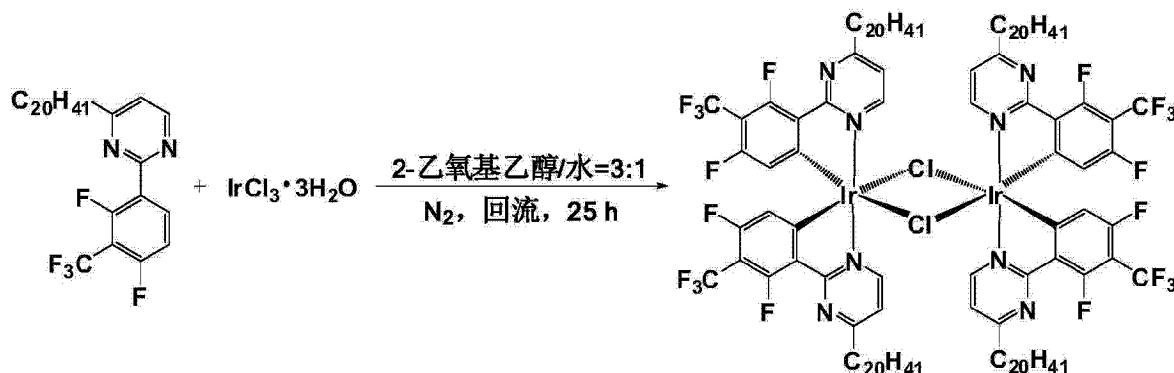
[0156] 实测值 : C, 68.82; H, 8.44; F, 17.53; N, 5.21

[0157] 以上数据证实上述反应所得到的 C4 即为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶；

[0158] S20、化合物 D4(配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0159] 将化合物 C4(0.81g, 1.5mmol) 和三水合三氯化铱 (0.18g, 0.5mmol) 溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 25 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.13g 的化合物 D4, 收率为 19.9%, 反应式如下:

[0160]



C4

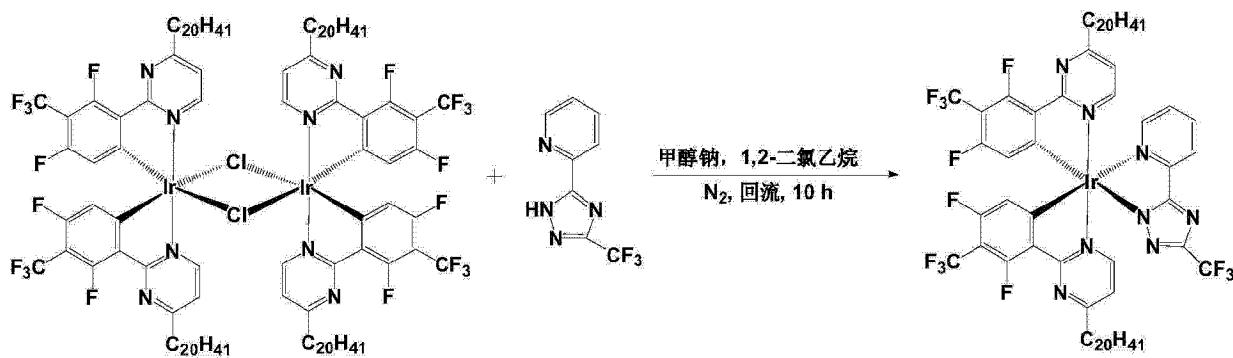
D4 ;

[0161] S30、P4(双(2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑)合铱配合物) 的合成

[0162] 提供如实施例 1 所述的化合物 E;

[0163] 氮气保护下, 将化合物 D4(0.52g, 0.2mmol) 和化合物 E(0.13g, 0.6mmol) 溶于 15mL 的 1, 2-二氯乙烷中, 随后滴加 10mL 含甲醇钠 (0.11g, 2mmol) 的 1, 2-二氯乙烷溶液, 搅拌加热至 84℃ 回流反应 10 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 然后过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.06g 纯化的 P4, 收率为 10.1%, 反应式如下:

[0164]



D4

E

P4

[0165] 化合物 P4 的结构鉴定结果如下：

[0166] 结构鉴定：

[0167] 质谱 (MS m/z) : 1484.7 (M+)

[0168] 元素分析: C₇₀H₉₂F₁₃IrN₈

[0169] 理论值 :C, 56.63; H, 6.25; F, 16.63; Ir, 12.95; N, 7.55

[0170] 实测值: C, 56.58; H, 6.33; F, 16.65; Ir, 12.92; N, 7.54

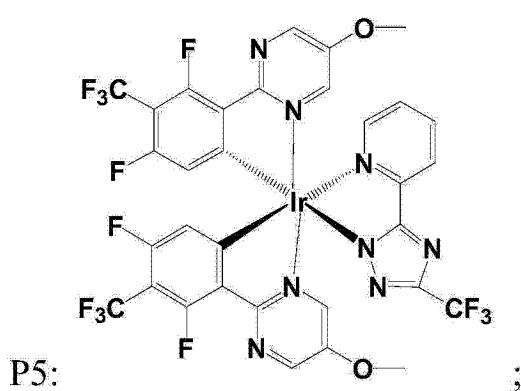
[0171] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P4 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

[0172] 在 298K 温度下, P_4 ($\sim 10^{-5} M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 483nm 处, 同时在 506nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5} M$ 产物 P_4 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{pi}=0.40$), 测得 P_4 的 $\Phi_{pi}=0.06$ 。

[0173] 实施例 5

[0174] 本实施例提供了一种双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱配合物,其化学结构如P5所示:

[0175]

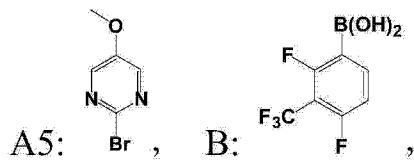


[0176] 上述 P5 的制备步骤如下：

[0177] S10、化合物 C4 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶) 的合成

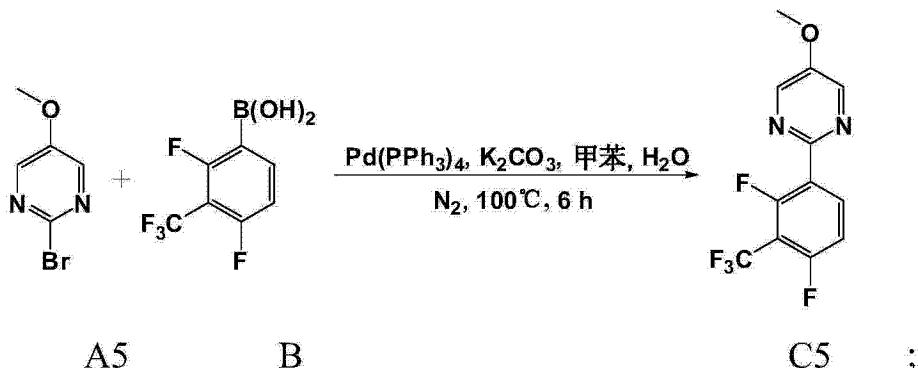
[0178] 提供如下结构式表示的化合物 A5 (2- 溴 -5- 甲氧基嘧啶) 和化合物 B (2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸 2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸) :

[0179]



[0180] 氮气保护下, 将化合物 A5(1.89g, 10mmol), 化合物 B(2.71g, 12mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.58mg, 0.5mmol) 溶于 40mL 的 DMF 中, 搅拌 10 分钟, 再加入 20mL 含碳酸钾(2.76g, 20mmol) 的水溶液, 在 100℃下搅拌 6 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:3 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 1.04g 化合物 C5, 收率 35.8%, 反应式如下:

[0181]



[0182] 化合物 C5 的结构鉴定结果如下:

[0183] 质谱 (MS m/z) : 290.0 (M+)

[0184] 元素分析: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_2\text{O}$

[0185] 理论值: C, 49.67; H, 2.43; F, 32.73; N, 9.65; O, 5.51

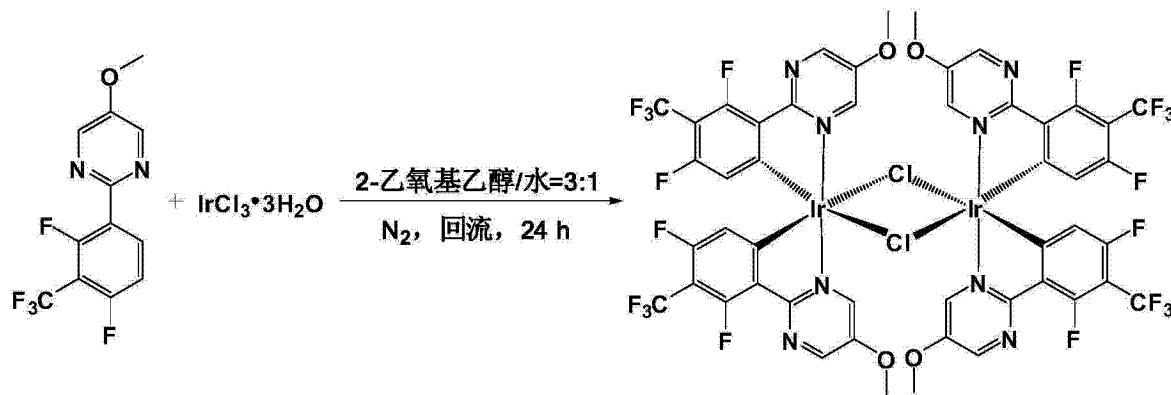
[0186] 实测值: C, 49.63; H, 2.49; F, 32.66; N, 9.74; O, 5.48

[0187] 以上数据证实上述反应所得到的 C5 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶;

[0188] S20、化合物 D5(配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0189] 将化合物 C5(1.74g, 6mmol) 和三水合三氯化铱(0.71g, 2mmol) 溶于 50mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.89g 的化合物 D5, 收率为 55.2%, 反应式如下:

[0190]



C5

D5

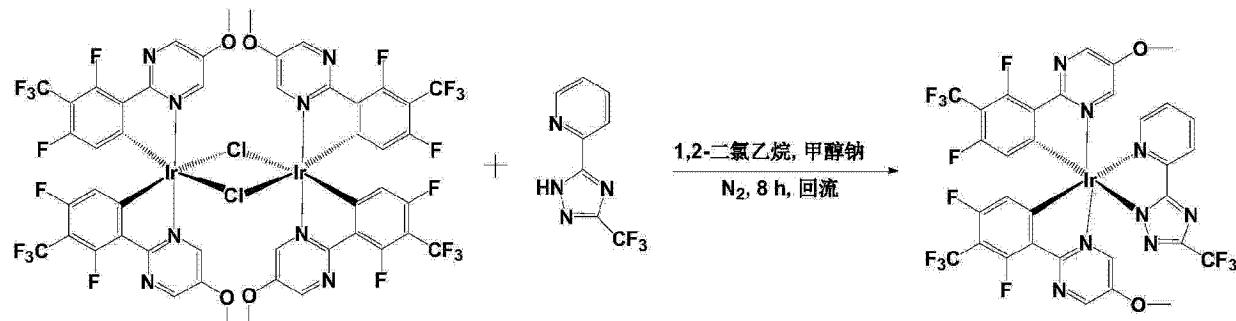
;

[0191] S30、P5 (双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0192] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0193] 氮气保护下, 将化合物 D5(0.81g, 0.5mmol) 和化合物 E(0.27g, 1.25mmol) 溶于 15mL 的 1,2-二氯乙烷中, 随后滴加 10mL 含甲醇钠 (0.27g, 5mmol) 的 1,2-二氯乙烷溶液, 搅拌加热至 84℃ 回流反应 8 小时；自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 然后过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0.36g 纯化的 P5, 收率为 36.6%, 反应式如下：

[0194]



D5

E

P5

；

[0195] 化合物 P5 的结构鉴定结果如下：

[0196] 结构鉴定：

[0197] 质谱 (MS m/z) : 984.1 (M+)

[0198] 元素分析 : C₃₂H₁₆F₁₃IrN₈O₂

[0199] 理论值 : C, 39.07; H, 1.64; F, 25.11; Ir, 19.54; N, 11.39; O, 3.25

[0200] 实测值 : C, 39.02; H, 1.68; F, 25.16; Ir, 19.52; N, 11.34; O, 3.28

[0201] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P5 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-甲氧基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

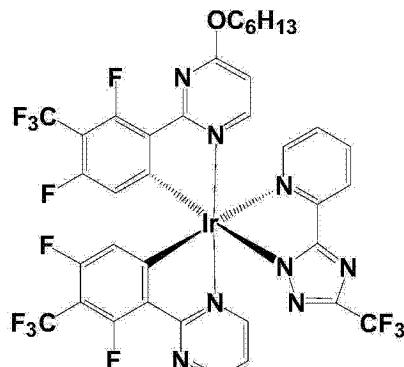
[0202] 在 298K 温度下, P5 (～10⁻⁵M) 的 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 455nm 处, 同时在 479nm 处有一肩峰；此外, 10⁻⁵M 产物 P5 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下

的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$), 测得 P5 的 $\Phi_{\text{PL}}=0.13$ 。

[0203] 实施例 6

[0204] 本实施例提供了一种双(2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱配合物,其化学结构如P6所示:

[0205]



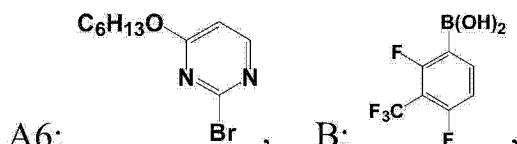
P6*

[0206] 上述 P6 的制备步骤如下：

[0207] S10. 化合物 C6 (2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氨基嘧啶) 的合成

[0208] 提供如下结构式表示的化合物 A6 (2- 溴 -4- 己氧嘧啶) 和化合物 B (2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸 2,4- 二氟 -3- 三氟甲基苯硼酸)：

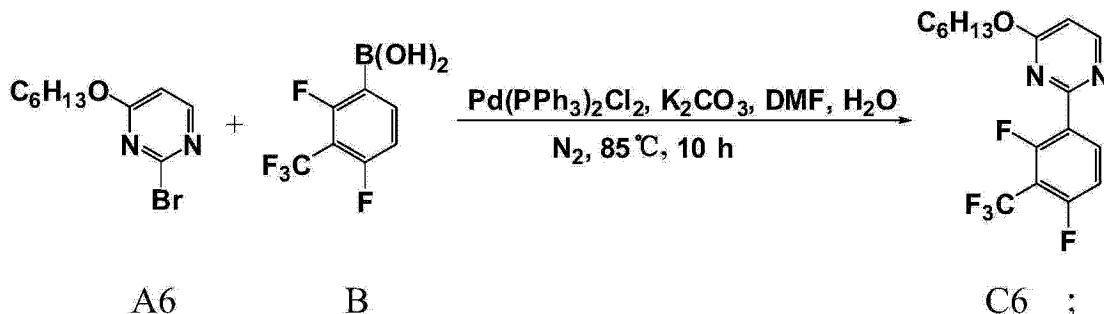
〔0209〕



A6:

[0210] 氮气保护下, 将化合物 A6(2.59g, 10mmol), 化合物 B(3.39g, 15mmol) 和 Pd(PPh_3)₂Cl₂(0.21mg, 0.3mmol) 溶于 40mL 的 DMF 中, 再加入 20mL 含碳酸钾(1.38g, 10mmol) 的水溶液, 在 85 °C 下搅拌 10 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:4 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.73g 化合物 C6, 收率为 20.2%, 反应式如下:

[0211]



[0212] 化合物 C6 的结构鉴定结果如下：

[0213] 质谱 (MS m/z) :360. 1 (M+)

[0214] 元素分析 :C₁₇H₁₇F₅N₂O

[0215] 理论值 :C, 56. 67; H, 4. 76; F, 26. 36; N, 7. 77; O, 4. 44

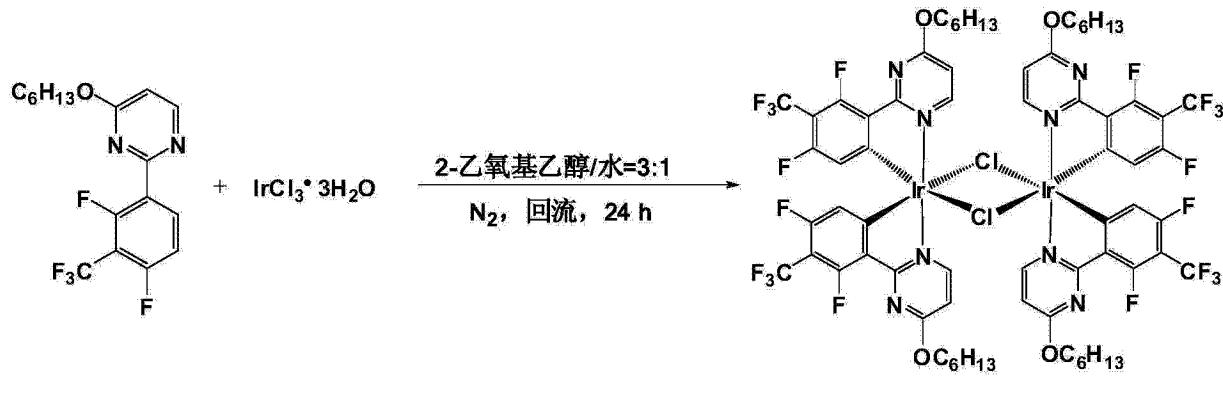
[0216] 实测值 :C, 56. 62; H, 4. 82; F, 26. 33; N, 7. 81; O, 4. 42

[0217] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C6 是 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶。

[0218] S20、化合物 D6(配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0219] 将化合物 C6 (0. 79g, 2. 2mmol) 和三水合三氯化铱 (0. 35g, 1mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0. 38g 的化合物 D6, 收率为 40. 2%, 反应式如下:

[0220]



C6

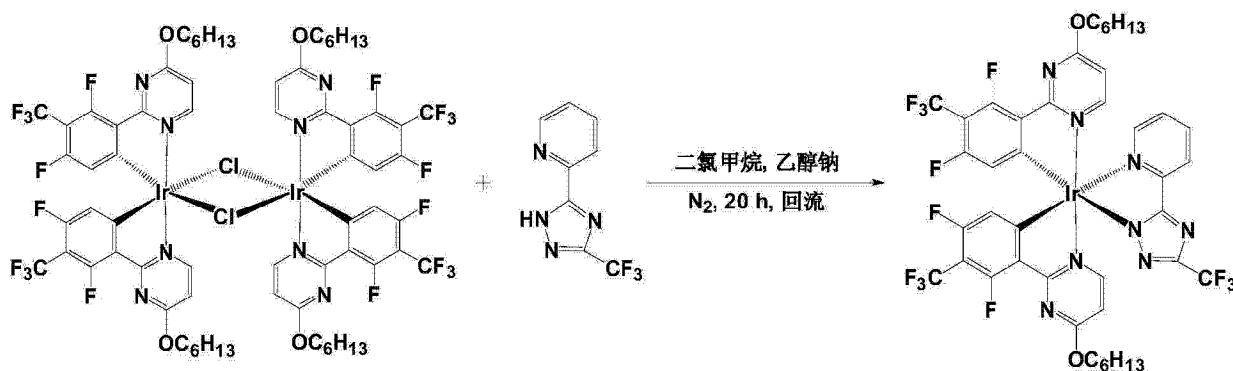
D6 ;

[0221] S30、P6 (双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0222] 提供如实施例 1 所示的化合物 E;

[0223] 氮气保护下, 将化合物 D6 (0. 95g, 0. 5mmol) 和化合物 E (0. 21g, 1mmol) 溶于 20mL 的二氯甲烷中, 随后滴加 15mL 含乙醇钠 (0. 27g, 4mmol) 的二氯甲烷溶液, 搅拌加热, 在 40℃ 下回流反应 20 小时; 自然冷至室温后, 浓缩除去部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出, 过滤, 收集粗产物, 粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次, 经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到 0. 17g 纯化的 P6, 收率为 15. 1%, 反应式如下:

[0224]



D6

E

P6 ;

[0225] 化合物 P6 的结构鉴定结果如下：

[0226] 质谱 (MS m/z) : 1124.2 (M $^+$)

[0227] 元素分析 : $C_{42}H_{36}F_{13}IrN_8O_2$

[0228] 理论值 : C, 44.88; H, 3.23; F, 21.97; Ir, 17.10; N, 9.97; O, 2.85

[0229] 实测值 : C, 44.83; H, 3.29; F, 21.95; Ir, 17.14; N, 9.92; O, 2.87

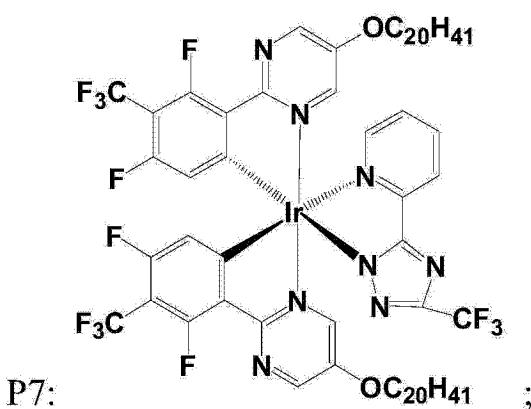
[0230] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P6 即为双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-4-己氧基嘧啶-N, C 2) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物。

[0231] 在 298K 温度下, P2 ($\sim 10^{-5}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 469nm 处, 同时在 493nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-5}M$ 产物 P6 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $Ir(ppy)_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.40$), 测得 P6 的 $\Phi_{PL}=0.08$ 。

[0232] 实施例 7

[0233] 本实施例提供了一种双 (2-(4', 6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N, C 2) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑) 合铱配合物, 其化学结构如 P7 所示:

[0234]



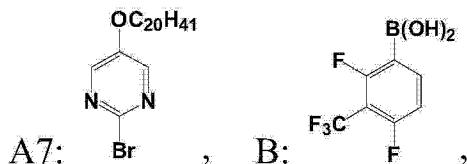
P7: ;

[0235] 上述 P7 的制备步骤如下:

[0236] S10、化合物 C7 (2-(2', 4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶) 的合成

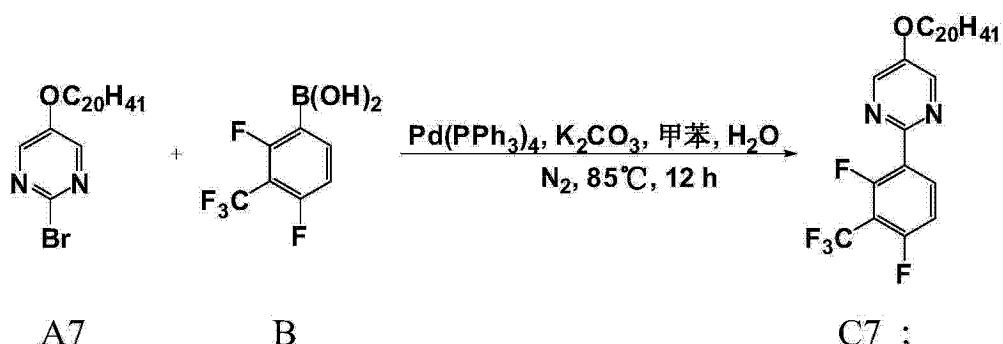
[0237] 提供如下结构式表示的化合物 A7(2-溴-5-二十烷氧基嘧啶)和化合物 B(2, 4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸 2, 4-二氟-3-三氟甲基苯硼酸):

[0238]



[0239] 氮气保护下, 将化合物 A7(2.28g, 5mmol), 化合物 B(1.36g, 6mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.23mg, 0.2mmol) 溶于 35mL 的 DMF 中, 再加入 15mL 含碳酸钾(1.38g, 10mmol) 的水溶液, 在 85°C 下搅拌 12 小时; 待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.47g 化合物 C7, 收率 16.9%, 反应式如下:

[0240]



[0241] 化合物 C7 的结构鉴定结果如下：

[0242] 质谱 (MS m/z) : 556, 4 (M^+)

[0243] 元素分析: C₂₁H₄₅F₅N₂O

[0244] 理论值 :C, 66.88·H, 8.15·E, 17.06·N, 5.03·O, 2.87

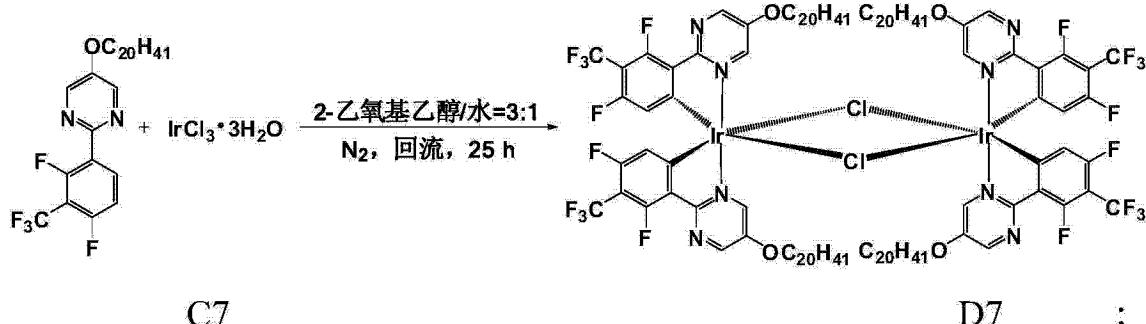
[0245] 实测值 : C 66.82; H 8.23; F 17.03; N 5.07; O 2.85

[0246] 以上数据证实上述反应所得到的 C7 即为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氨基嘧啶。

[0247] S20、化合物 D7(配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶的含铱二聚体)的合成

[0248] 将化合物 C7(0.84g, 1.5mmol) 和三水合三氯化铱 (0.18g, 0.5mmol) 溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流状态搅拌反应 25 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.12g 的化合物 D7, 收率为 17.9%, 反应式如下:

[0249]



C7

D7

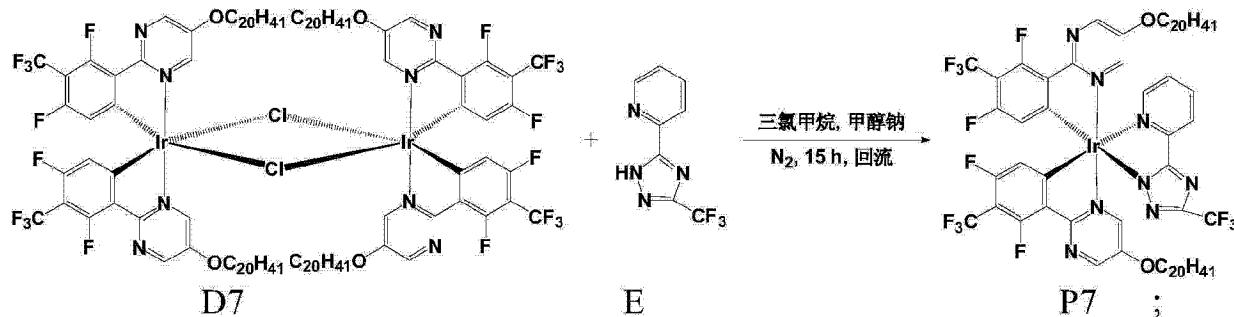
3

[0250] S30、P3 (双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'})(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物) 的合成

[0251] 提供如实施例 1 所述的化合物 E；

[0252] 氮气保护下,将化合物D7(0.54g, 0.2mmol)和化合物E(0.13g, 0.6mmol)溶于20mL的三氯甲烷中,随后滴加10mL含甲醇钠(0.16g, 2.4mmol)的三氯甲烷溶液,搅拌加热至62℃回流反应15小时;自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出,然后过滤,收集粗产物,粗产物依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得到0.04g纯化的P7,收率为6.6%,反应式如下:

[0253]



[0254] 化合物 P7 的结构鉴定结果如下：

[0255] 结构鉴定：

[0256] 质谱 (MS m/z) : 1516.7 (M+)

[0257] 元素分析: C₇₀H₉₂F₁₃IrN₈O₂

[0258] 理论值 :C, 55.43; H, 6.11; F, 16.28; Ir, 12.67; N, 7.39; O, 2.11 实测值 :C, 55.37; H, 6.15; F, 16.33; Ir, 12.64; N, 7.36; O, 2.15

[0259] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P7 即为双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱配合物。

[0260] 在 298K 温度下, P7 ($\sim 10^{-5}$ M) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 490nm 处, 同时在 514nm 处有一肩峰; 此外, 10^{-5} M 产物 P7 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.40$), 测得 P7 的 $\Phi_{\text{PL}}=0.007$ 。

[0261] 实施例 8

[0262] 本实施例以本发明实施例 1 提供的配合物 P1 为发光层的掺杂客体, 制备有机电致发光器件, 如图 3 所示, 该有机电致发光器件的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、发光层 303、电子传输层 304、电子注入缓冲层 305、阴极 306。

[0263] 该有机电致发光器件的制备工艺包括：

[0264] 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 $20 \sim 25 \Omega$ / 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, 并在氮气氛围中 120℃ 温度下烘烤 10min; 然后再空穴注入层 302 上旋涂一层厚度为 50nm 的掺杂有 12wt% 实施例 1 制备的双 (2-(4',6'-二氟-5'-三氟甲基苯基) 嘧啶-N, C2') (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱 (P1) 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 1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基) 苯 (TmPyPB) 材料作为电子传输层 304, 80℃ 退火处理 60min; 最后在 5×10^{-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, 并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 该有机电致发光器件的具体结构可以表示为 ITO(100nm)/PEDOT:PSS(40nm)/PVK:12wt%P1(50nm)/TmPyPB(20nm)/LiF(1nm)/Al(120nm); 其中, P1 为本发明实施例 1 制得的配合物, 斜杠 “/” 表示层状结构。

[0265] 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 464nm 处, 并在 501nm 处有一肩峰, 器件的最大外量子效率为 5.1%, 最大流明效率为 4.41m/W。

[0266] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

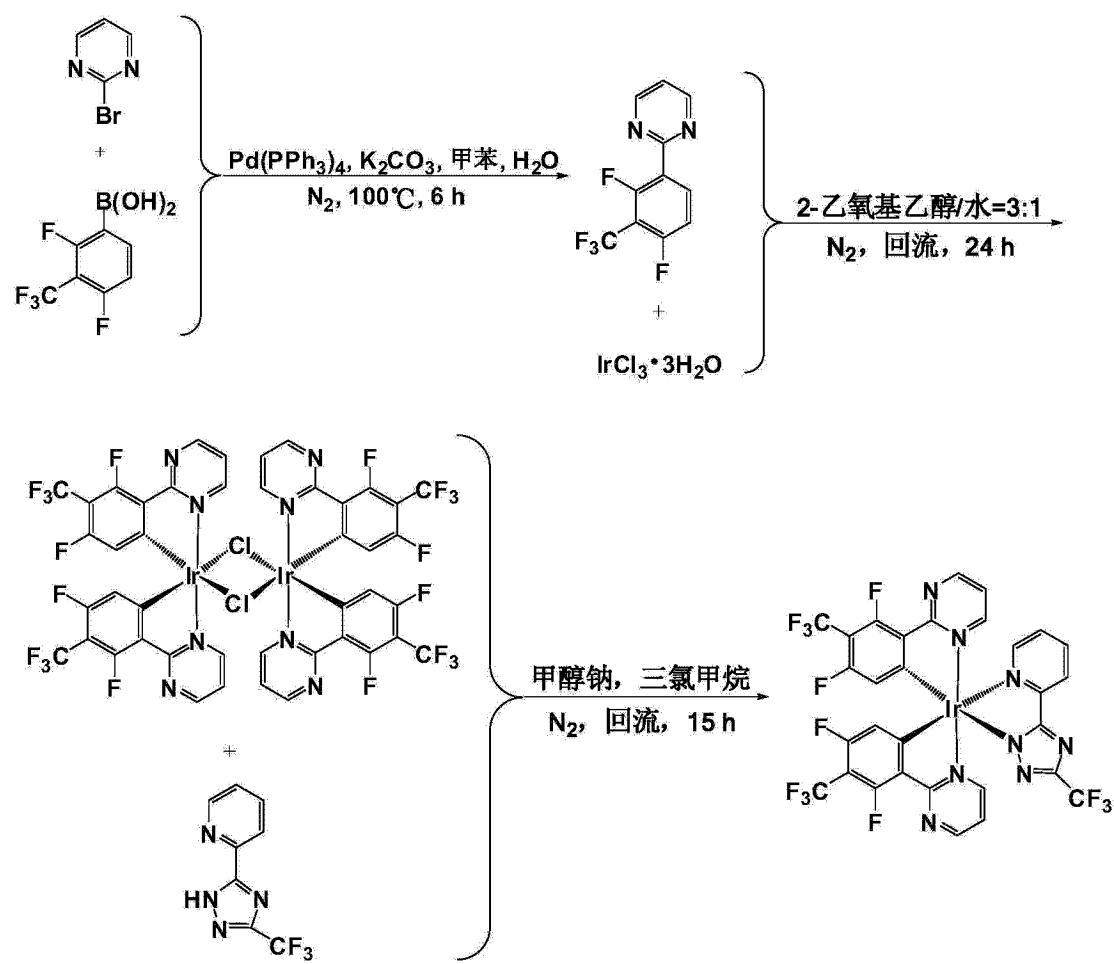


图 1

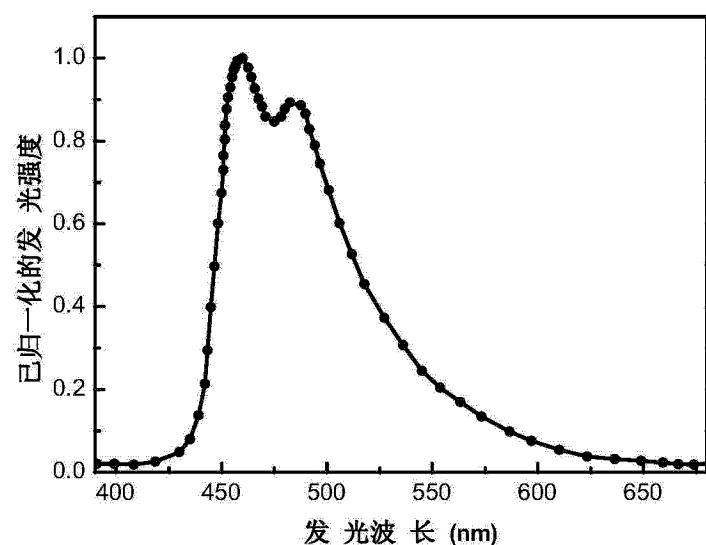


图 2

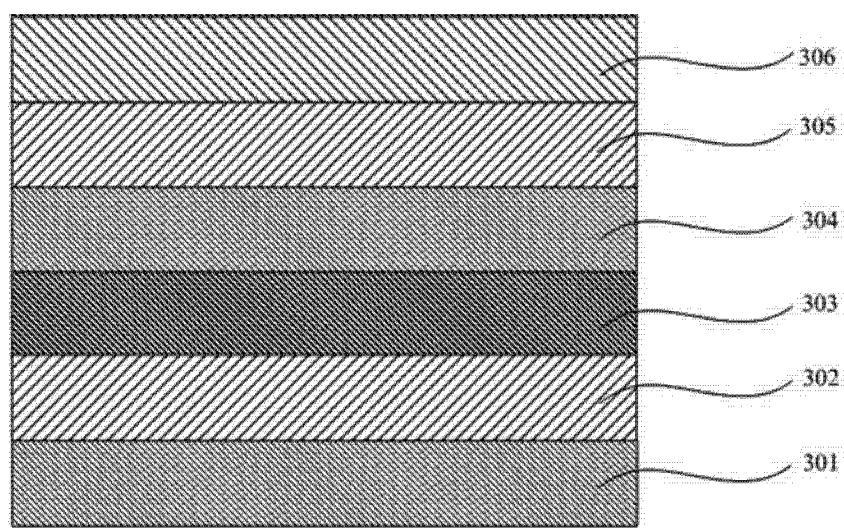
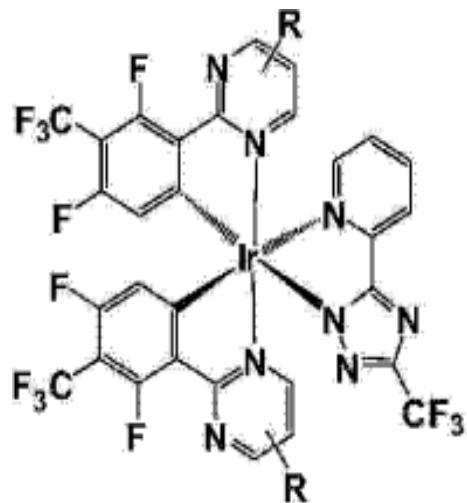


图 3

专利名称(译)	一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104419412A	公开(公告)日	2015-03-18
申请号	CN201310395503.9	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 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明属于光电材料领域，具体涉及一种蓝光有机电致发光材料，其结构式如P所示：式中，R为氢原子、C1~C20的烷基或C1~C20的烷氨基。该蓝光有机电致发光材料具有较高的LUMO能级和较低的HOMO能级，有利于材料发光波长的蓝移；该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。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。



式中，