



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104877663 A

(43) 申请公布日 2015.09.02

(21) 申请号 201410073882.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014.02.28

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 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22页 附图1页

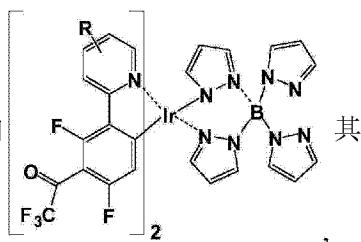
(54) 发明名称

蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制
备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

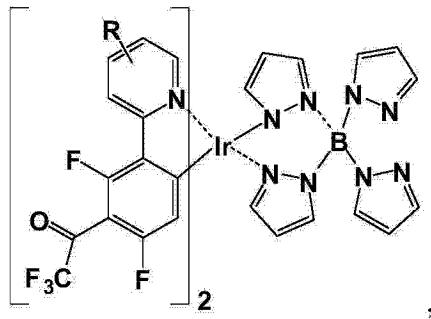
本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料铱
金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件；

该材料的结构选自



中，R为氢原子，C₁～C₂₀的直链或支链烷基，或
C₁～C₂₀的直链或支链烷氧基，R基团设置在吡啶
环的3-，4-，5- 或 6- 位上。本发明提供的蓝光
有机电致磷光材料铱金属配合物，2-(4'，6'-二
氟-5'-三氟乙酰苯基)吡啶为环金属配体主体结
构，合成一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合
物，并通过对环金属配体2-(4'，6'-二氟-5'-三
氟乙酰苯基)吡啶的化学修饰实现对材料发光颜
色的调节，从而获得发光波长更蓝的磷光发射。

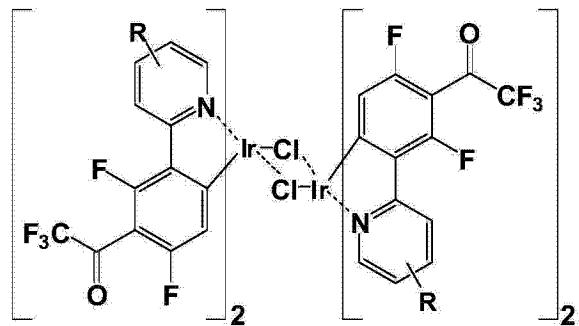
1. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于，该材料的结构选自



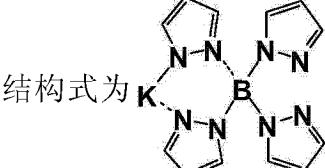
其中，R 为氢原子，C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基，或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基，R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

2. 一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

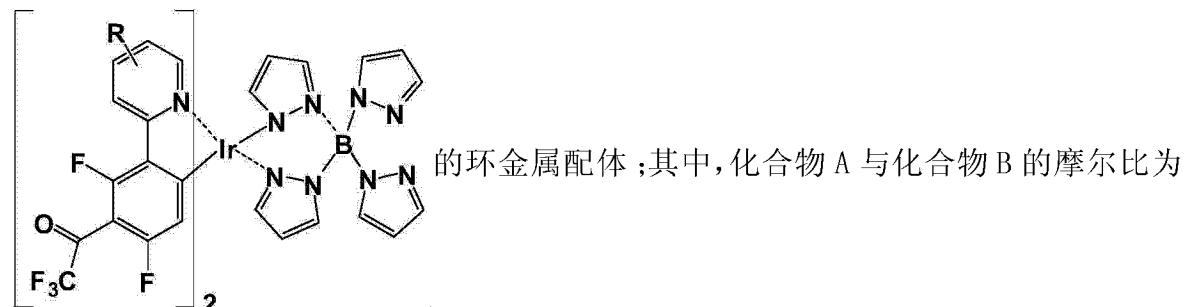
在惰性气体保护下，将结构式为



A 和结构式为 的化合物 B 溶于含有催化剂和碱的第一有机溶剂中，在 90 ~

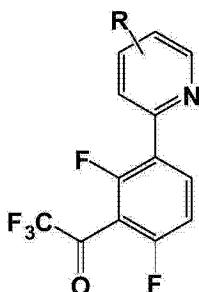


135°C 温度下进行反应 24 ~ 30h，待反应停止后，分离提纯反应液，得到结构



1:2. 2 ~ 1:3，R 为氢原子，C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基，或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基，R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

3. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，其特征在于，所述化合物 A 的制备方法如下：

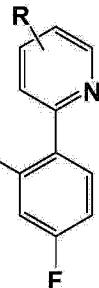


将化合物 C, 结构式为

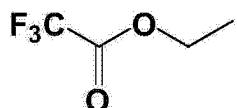
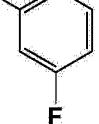
和化合物 D 为三水合三氯化铱按照 2.2 ~ 3:1 的

摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 加热至 100 ~ 135℃ 温度状态下搅拌反应 20h ~ 25h, 得所述化合物 A。

4. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在



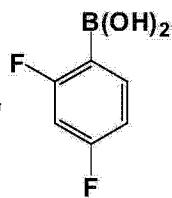
于, 所述化合物 C 的制备方法如下 : 将化合物 E, 结构式为



按 1:1 ~ 1:1.2 的摩尔投料比溶于四氢呋喃中, 在 -78℃ 温度下搅拌反应

1 ~ 2h, 然后加入 9-(6' - 溴己基) 吲哚, 待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 1h ~ 2h, 其中, 化合物 E 在所述有机溶剂中的浓度为 0.322 ~ 0.5mol/L, 得到所述化合物 C。

5. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 E 的制备方法如下 : 在惰性气体氛围下, 将钯催化剂、碱催化剂、摩尔比为



1:1 ~ 1:1.2 的所述化合物 G, 结构式为

所述化合物 H, 结构式为



二有机溶剂的水溶液中, 加热至 60 ~ 100℃ 温度状态下搅拌反应 10 ~ 18h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 E。

6. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述第一有机溶剂为 2- 乙氧基乙醇或 2- 甲氧基乙醇, 所述化合物 B 在所述第一有机溶剂中的浓度范围为 0.08 ~ 0.12mol/L。

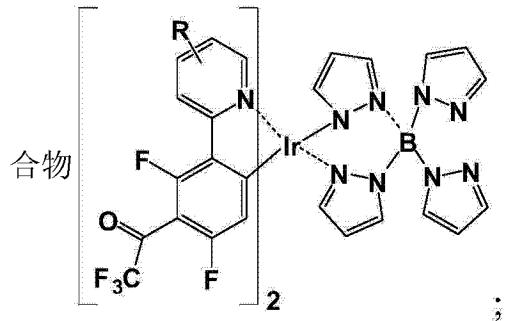
7. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1 ; 所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.04 ~ 0.067mol/L。

8. 根据权利要求 5 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述钯催化剂为四 (三苯基膦) 钯或二氯双 (三苯基膦) 钯, 所述钯催化剂用量是所述化合物 H 摩尔量的 0.4 ~ 0.6%, 所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述碱催化剂的用量是所述化合物 H 摩尔量的 1.5 ~ 2 倍, 所述第二有机溶剂为四氢呋喃、甲苯或 N, N- 二甲基甲酰

胺,第二有机溶剂与水的体积比为 2:1,所述化合物 G 在所述第二有机溶剂水溶液中的浓度为 0.25 ~ 0.33mol/L。

9. 根据权利要求 8 所述的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,其特征在于,分离提纯的步骤为:用适量三氯甲烷萃取已冷至室温的反应混合液,有机相用无水硫酸镁干燥过夜;过滤得滤液,旋转蒸除溶剂得所述化合物 E 的粗产物;最终以体积比为 0:1 ~ 1:18 的乙酸乙酯和石油醚混合溶剂为洗脱剂对所述化合物 E 的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯获得高纯度的所述化合物 E。

10. 一种有机电致发光器件,包括发光层,其特征在于,所述发光层的材质为主体材料和客体材料的混合物,其中客体材料为如下结构式所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配



其中, R 为氢原子, C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基,或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基, R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物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，尤其涉及一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物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 (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。

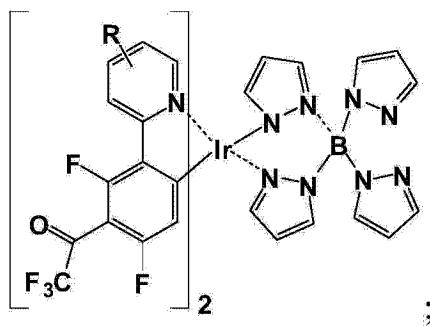
[0004] 为了使器件得到全彩显示，一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说，蓝色磷光材料的发展落后于红光和绿光，就单从色纯度这一指标来说，蓝色磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。目前报道最多、综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料为双 (4, 6-二氟苯基吡啶-N, C2) 吡啶甲酰合铱 (FIrpic)，虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化，器件性能也得到了很大的提高，但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色，蓝光色纯度欠佳，制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化，这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。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

[0005] 基于上述问题，本发明所要解决的问题在于提供一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件。

[0006] 一方面提供一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，结构选自

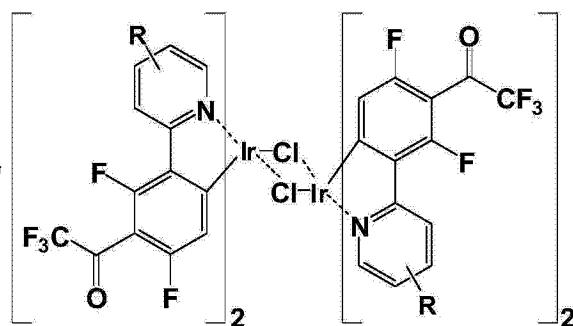
[0007]



[0008] 其中, R 为氢原子, C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基, 或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基, R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

[0009] 第二方面提供一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0010] 在惰性气体保护下, 将结构式为



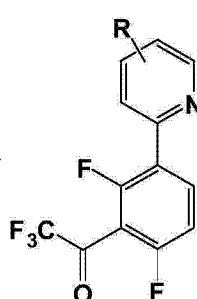
物 A 和结构式为 的化合物 B 溶于含有催化剂和碱的第一有机溶剂中, 在 90 ~

135℃温度下进行反应 24 ~ 30h, 待反应停止后, 分离提纯反应液, 得到结构选自

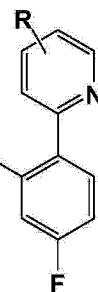
[0011] 中一种的环金属配体; 其中, 化合物 A 与化合物 B

的摩尔比为 1:2. 2 ~ 1:3, R 为氢原子, C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基, 或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基, R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。所述化合物 A 的制备方法如下:

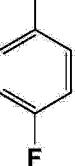
[0012] 将化合物 C, 结构式为 和化合物 D 为三水合三氯化铱按照 2. 2 ~ 3:1



的摩尔比加入 2-乙氧基乙醇水溶液中, 加热至 100 ~ 135℃ 温度状态下搅拌反应 20h ~ 25h, 得所述化合物 A。



[0013] 所述化合物 C 的制备方法如下 : 将化合物 E, 结构式为

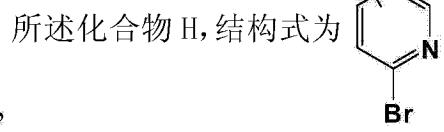
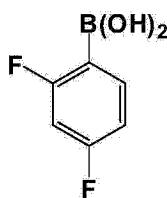


和化合物 F, 结构式为 $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ 按 1:1 ~ 1:1.2 的摩尔投料比溶于四氢呋喃中, 在 -78℃ 温度下搅拌

反应 1 ~ 2h, 然后加入 9-(6' - 溴己基) 呋唑, 待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 1h ~ 2h, 其中, 化合物 E 在所述有机溶剂中的浓度为 0.322 ~ 0.5mol/L, 得到所述化合物 C。

[0014] 所述化合物 E 的制备方法如下 : 在惰性气体氛围下, 将钯催化剂、碱催化剂、摩尔

比为 1:1 ~ 1:1.2 的所述化合物 G, 结构式为 $\text{B}(\text{OH})_2$, 所述化合物 H, 结构式为 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{N}$,



溶于第二有机溶剂的水溶液中, 加热至 60℃ ~ 100℃ 温度状态下搅拌反应 10h ~ 18h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 E。

[0015] 所述催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述第一有机溶剂为 2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇, 所述化合物 B 在所述第一有机溶剂中的浓度范围为 0.08mol/L ~ 0.12mol/L。

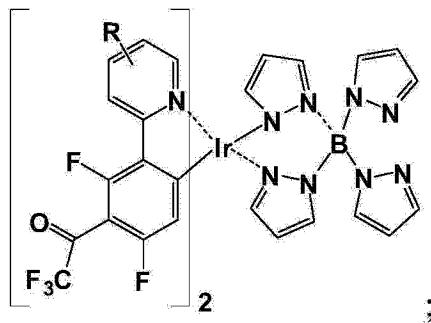
[0016] 所述 2-乙氧基乙醇水溶液中的 2-乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1; 所述化合物 D 在所述 2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.04mol/L ~ 0.067mol/L。

[0017] 所述钯催化剂为四(三苯基膦)钯或二氯双(三苯基膦)钯, 所述钯催化剂用量是所述化合物 H 摩尔量的 0.4 ~ 0.6%, 所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述碱催化剂的用量是所述化合物 H 摩尔量的 1.5 ~ 2 倍, 所述第二有机溶剂为四氢呋喃、甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺, 第二有机溶剂与水的体积比为 2:1, 所述化合物 G 在所述第二有机溶剂水溶液中的浓度为 0.25 ~ 0.33mol/L。

[0018] 分离提纯的步骤为 : 用适量三氯甲烷萃取已冷至室温的反应混合液, 有机相用无水硫酸镁干燥过夜 ; 过滤得滤液, 旋转蒸除溶剂得所述化合物 E 的粗产物 ; 最终以体积比为 0:1 ~ 1:18 的乙酸乙酯和石油醚混合溶剂为洗脱剂对所述化合物 E 的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯获得高纯度的所述化合物 E。

[0019] 第三方面提供一种有机电致发光器件, 包括发光层, 所述发光层的材质为主体材料和客体材料的混合物, 其中, 客体材料为如下结构式所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物结构

[0020]



[0021] 其中, **R** 为氢原子, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷基, 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷氧基, **R** 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

[0022] 优选地, 所述客体材料在主体材料中的掺杂质量分数为 5% ~ 20%。

[0023] 更优选地, 所述客体材料在主体材料中的掺杂质量分数为 12%。

[0024] 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。电致发光器件由于发光层中含有高色纯度的蓝光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

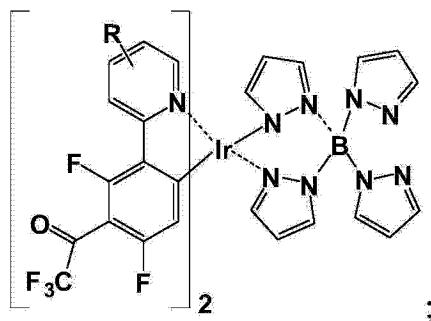
[0025] 图 1 为实施例中制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0026] 本发明在于选择以 2-(4', 6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基) 吡啶为环金属配体主体结构, 合成一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物, 并通过对环金属配体 2-(4', 6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基) 吡啶的化学修饰实现对材料发光颜色的调节, 从而获得发光波长更蓝的磷光发射。本发明的目的在于提供这样一种蓝光有机磷光材料铱金属配合物及其制备。

[0027] 本发明的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构

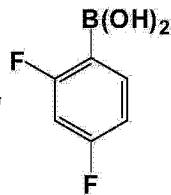
[0028]



[0029] 其中, **R** 为氢原子, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷基, 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链或支链烷氧基, **R** 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

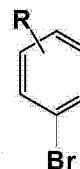
[0030] 上述蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0031] S1、惰性气体(氮气、氩气中的至少一种,下同)下,将结构式为

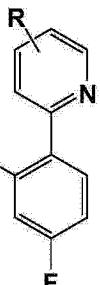


的化合

物 G 和结构式为 的化合物 H 溶于第二有机溶剂的水溶液中,在钯催化剂和碱催化剂



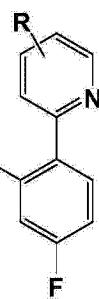
条件下,加热至 60 ~ 100℃温度状态下搅拌反应 10 ~ 18h,冷却至室温后,分离提纯,得到



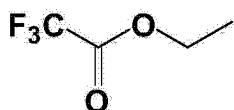
结构式为 化合物 E ;其中,化合物 H 与化合物 G 的摩尔比为 1:1 ~ 1:2 ;

[0032] 所述钯催化剂为四(三苯基膦)钯或二氯双(三苯基膦)钯,所述钯催化剂用量是所述化合物 H 摩尔量的 0.4 ~ 0.6%,所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠,所述碱催化剂的用量是所述化合物 H 摩尔量的 1.5 ~ 2 倍,所述第二有机溶剂为四氢呋喃、甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺,第二有机溶剂与水的体积比为 2:1,所述化合物 G 在所述第二有机溶剂水溶液中的浓度为 0.25 ~ 0.33mol/L ;

[0033] 分离提纯的步骤为 :用适量三氯甲烷萃取已冷至室温的反应混合液,有机相用无水硫酸镁干燥过夜;过滤得滤液,旋转蒸除溶剂得所述化合物 E 的粗产物;最终以体积比为 0:1 ~ 1:18 的乙酸乙酯和石油醚混合溶剂为洗脱剂对所述化合物 E 的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯获得高纯度的所述化合物 E。

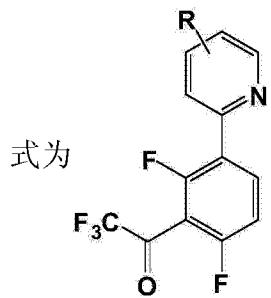


[0034] S2、惰性气体保护下,将化合物 E,结构式为 和化合物 F,结构式为



按 1:1 ~ 1:1.2 的摩尔投料比溶于四氢呋喃中,在 -78℃温度下搅拌反应

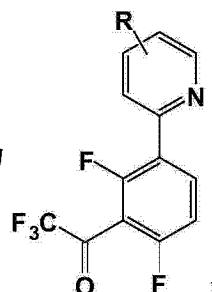
1 ~ 2h,然后加入 9-(6' - 溴己基) 吡唑,待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 1h ~ 2h,其中,化合物 E 在所述有机溶剂中的浓度为 0.322 ~ 0.5mol/L,得到所述化合物 C,结构



式为

[0035] 其中,化合物F的浓度为0.267mol/L ~ 0.306mol/L。

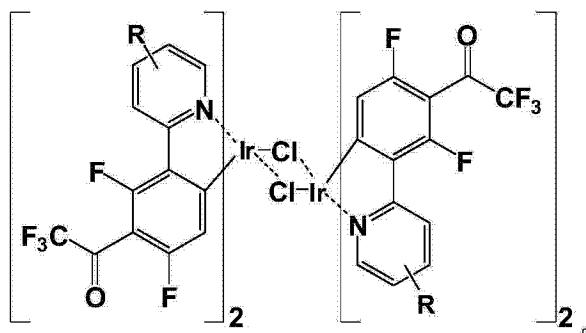
[0036] S3、惰性气体保护下,将化合物C,结构式为



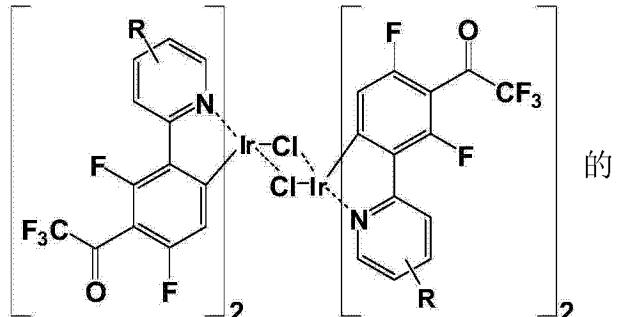
和化合物D为三水合三

氯化铱按照2.2 ~ 3:1的摩尔比加入2-乙氧基乙醇水溶液中,加热至100 ~ 135℃温度状态下搅拌反应20h ~ 25h,得所述化合物A,结构式为

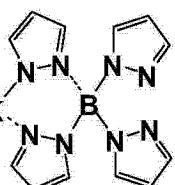
[0037]



[0038] S4、惰性气体保护下,将结构式为

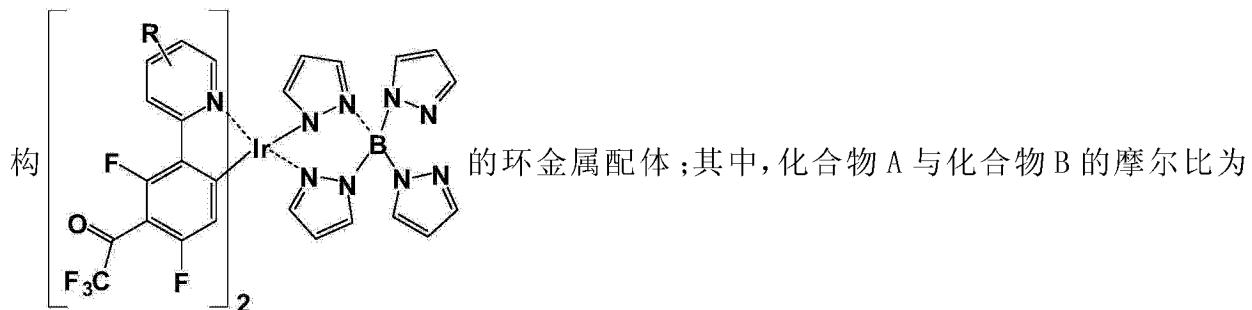


化合物A和结构式为



的化合物B溶于含有催化剂和碱的第一有机溶剂中,

在90 ~ 135℃温度下进行反应24 ~ 30h,待反应停止后,分离提纯反应液,得到结构式结



1:2. 2 ~ 1:3, R 为氢原子, C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基, 或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基, R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

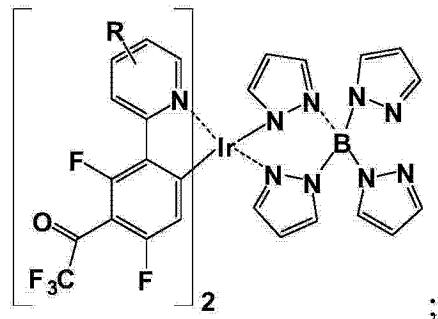
[0039] 所述催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述第一有机溶剂为 2- 乙氧基乙醇或 2- 甲氧基乙醇, 所述化合物 B 在所述第一有机溶剂中的浓度范围为 0.08mol/L ~ 0.12mol/L。

[0040] 所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的 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 0.04 ~ 0.067mol/L。

[0041] 本发明提供的蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物以 2-(4', 6'- 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基) 吡啶为环金属配体主体结构, 烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长, 而且可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 同时, 刚性吡啶环上的两个 F 基取代不仅能有效地蓝移发光波长, 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。

[0042] 此外, 还有必要提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物有机电致发光器件。

[0043] 一种有机电致发光器件, 包括发光层, 所述发光层的材质为主体材料和客体材料的混合物, 其中客体材料为如下结构式所示的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物



[0044] 其中, R 为氢原子, C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷基, 或 C₁ ~ C₂₀ 的直链或支链烷氧基, R 基团设置在吡啶环的 3-, 4-, 5- 或 6- 位上。

[0045] 优选地, 所述客体材料在主体材料中的掺杂质量分数为 5% ~ 20%。

[0046] 更优选地, 所述客体材料在主体材料中的掺杂质量分数为 12%。

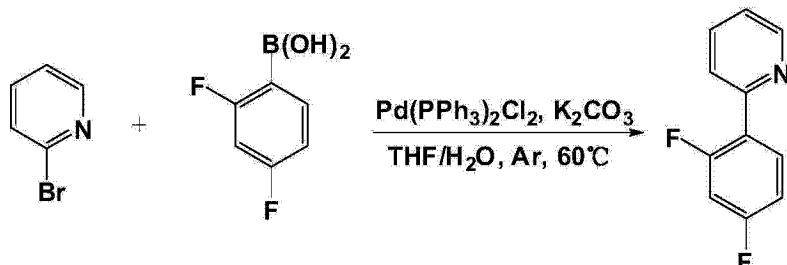
[0047] 本发明所述有机电致发光器件的发光层中含有上述蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物, 此化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性, 可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。电致发光器件由于发光层中含有高色纯度的蓝光有机电致磷光材料金属铱配合物, 从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件性能的优点。

[0048] 下面结合附图, 对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0049] 实施例 1 :配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0050] (1) 2-(2',4'-二氟苯基)吡啶的合成

[0051]



[0052] 在氮气氛围保护下,3.16g(20mmol)2-溴吡啶,3.79g(24mmol)2,4-二氟苯硼酸,1.39g(1.2mmol)四(三苯基膦)钯和4.15g(30mmol)碳酸钾溶于40mL四氢呋喃和20mL蒸馏水组成的混合溶剂中,加热反应体系至60℃回流状态下搅拌反应18h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后用50mL三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。以石油醚为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真干燥后得2.14g白色固体物,即为2-(2',4'-二氟苯基)吡啶,收率为56.0%。

[0053] 产物检测数据如下:

[0054] 质谱 (m/z) :191.0 (M⁺+1)

[0055] 元素分析 :C11H7F2N

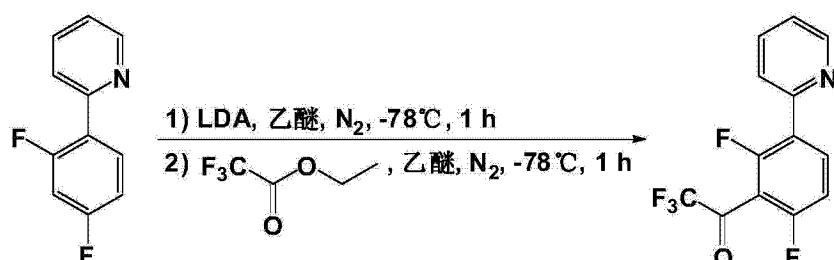
[0056] 理论值 :C, 69.11; H, 3.69; F, 19.88; N, 7.33;

[0057] 实测值 :C, 69.17; H, 3.62; F, 19.93; N, 7.28。

[0058] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟苯基)吡啶。

[0059] (2) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)吡啶的合成

[0060]



[0061] 在氮气氛围保护下,将5mL浓度为2M的二异丙胺基锂正己烷溶液(10mmol)与5mL乙醚置于反应瓶中,将温度降至-78℃。将10mL含有1.91g(10mmol)2-(2',4'-二氟苯基)吡啶的乙醚溶液缓慢加入反应体系中,在-78℃温度下搅拌反应1h。将5mL含1.19mL(10mmol)三氟乙酸乙酯的乙醚溶液加入反应体系中,维持-78℃低温搅拌反应1h。待反应体系自然升至0℃,加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用20mL乙酸乙酯萃取3次,合并有机相,并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂,粗产物用体积比为1:10的二氯甲烷/正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得1.29g黄色粉末即为纯2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)吡啶,收率为44.9%。

[0062] 产物检测数据如下：

[0063] 质谱 (m/z) : 287.0 ($M^+ + 1$)

[0064] 元素分析 : C13H6F5NO

[0065] 理论值 : C, 54.37; H, 2.11; F, 33.08; N, 4.88; O, 5.57;

[0066] 实测值 : C, 54.32; H, 2.17; F, 33.04; N, 4.86; O, 5.61。

[0067] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶。

[0068] (3) 配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶的含铱二氯二聚物的合成

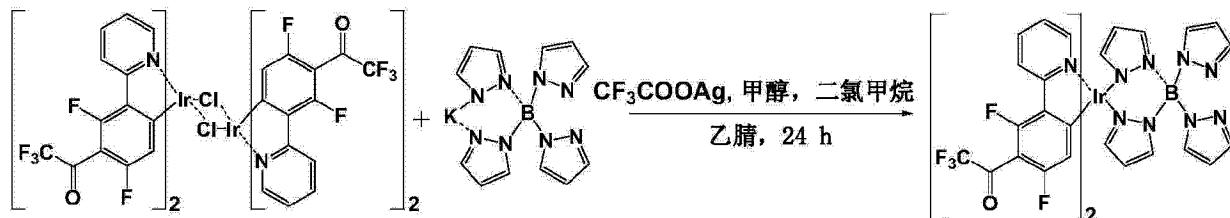
[0069]



[0070] 在氮气氛围保护下, 0.71g (2mmol) 三水合三氯化铱与 1.44g (5mmol) 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中, 加热反应体系至 120°C 温度回流状态下搅拌反应 24h。停止加热, 待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 20mL 蒸馏水中, 充分搅拌。过滤, 沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得 1.08g 主配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物, 收率为 67.5%。二聚物粗产物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0071] (4) 配合物双 [2-(4', 6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基) 吡啶-N, C^{2'}] (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0072]

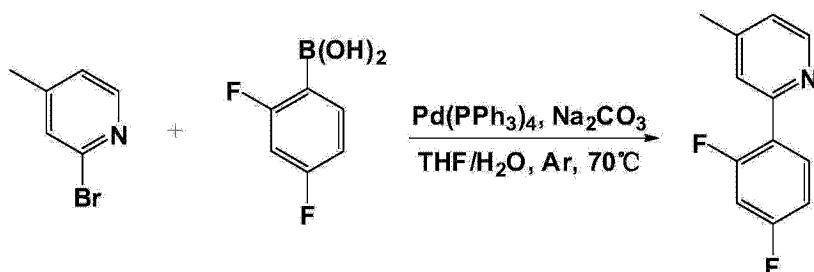


[0073] 在氮气氛围保护下, 将 0.80g (0.5mmol) 主配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于 25mL 二氯甲烷中, 随后在室温下滴加 25mL 含 0.24g (1.1mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 2h。离心机分离出去 AgCl 沉淀后的澄清溶液, 旋转蒸除溶剂。氮气保护下, 残留物与 0.48g (1.5mmol) 四 (1-吡唑) 化硼化钾溶于 20mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.21g, 产率为 20.1%。

[0074] 产物检测数据如下 :

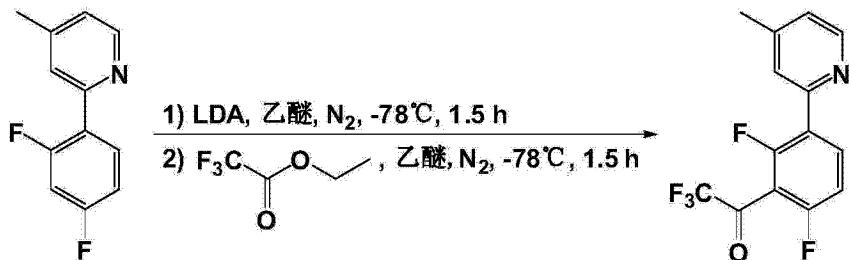
[0075] 质谱 (m/z) : 1044.2 ($M^+ + 1$)

- [0076] 元素分析 :C38H22BF10IrN1002
- [0077] 理论值 :C, 43.73; H, 2.12; B, 1.04; F, 18.20; Ir, 18.42; N, 13.42; O, 3.07;
- [0078] 实测值 :C, 43.68; H, 2.19; B, 1.00; F, 18.25; Ir, 18.36; N, 13.47; O, 3.05。
- [0079] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱。
- [0080] 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱在 298K 温度下三氯甲烷溶液 (浓度约为 1×10^{-5} mol/L) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (单位为 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度。配合物光致发光光谱的最大发射峰在 447nm 处, 在 476nm 处有一肩峰, 发蓝光, 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。
- [0081] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物三氯甲烷溶液, 以相同条件下的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的三氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.30$ 。
- [0082] 实施例 2 :配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-甲基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成
- [0083] (1) 2-(2',4'-二氟苯基)-4-甲基吡啶的合成
- [0084]



[0085] 在氮气氛围保护下, 3.44g (20mmol) 4-甲基-2-溴吡啶, 3.47g (22mmol) 2,4-二氟苯硼酸, 1.16g (1mmol) 四(三苯基膦)钯和 3.39g (32mmol) 碳酸钠溶于 50mL 四氢呋喃和 20mL 蒸馏水组成的混合溶剂中, 加热反应体系至 70℃ 回流状态下搅拌反应 15h。停止加热, 待反应混合液自然冷至室温后用 50mL 三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为 1:20 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 2.05g 白色固体物, 即为 2-(2',4'-二氟苯基)-4-甲基吡啶, 收率为 50.0%。

- [0086] 产物检测数据如下 :
- [0087] 质谱 (m/z) : 205.1 (M^++1)
- [0088] 元素分析 :C12H9F2N
- [0089] 理论值 :C, 70.24; H, 4.42; F, 18.52; N, 6.83;
- [0090] 实测值 :C, 70.21; H, 4.47; F, 18.46; N, 6.86。
- [0091] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4'-二氟苯基)-4-甲基吡啶。
- [0092] (2) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲基吡啶的合成
- [0093]



[0094] 在氮气氛围保护下,将 5.5mL 浓度为 2M 的二异丙胺基锂正己烷溶液 (11mmol) 与 5mL 乙醚置于反应瓶中,将温度降至 -78℃。将 10mL 含有 2.05g (10mmol) 2-(2',4' - 二氟苯基)-4- 甲基吡啶的乙醚溶液缓慢加入反应体系中,在 -78℃ 温度下搅拌反应 1.5h。将 4.5mL 含 1.31mL (11mmol) 三氟乙酸乙酯的乙醚溶液加入反应体系中,维持 -78℃ 低温搅拌反应 1.5h。待反应体系自然升至 0℃,加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用 20mL 乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂,粗产物用体积比为 1:8 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得 1.24g 黄色粉末即为纯 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基) 吡啶,收率为 41.2%。

[0095] 产物检测数据如下:

[0096] 质谱 (m/z) : 301.0 (M^++1)

[0097] 元素分析: C14H8F5NO

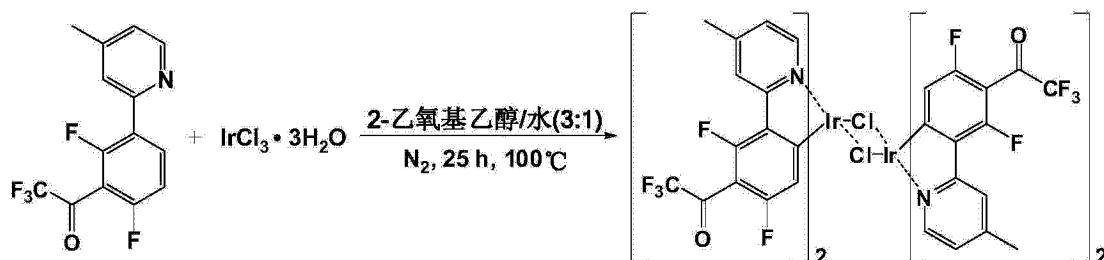
[0098] 理论值: C, 55.82; H, 2.68; F, 31.54; N, 4.65; O, 5.31;

[0099] 实测值: C, 55.76; H, 2.73; F, 31.52; N, 4.69; O, 5.30。

[0100] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲基吡啶。

[0101] (3) 配体为 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲基吡啶的含铱二氯二聚物的合成

[0102]

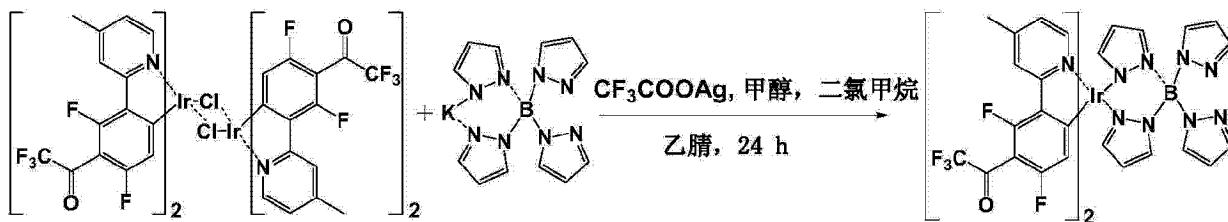


[0103] 在氮气氛围保护下,0.71g (2mmol) 三水合三氯化铱与 1.66g (5.5mmol) 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲基吡啶溶于 15mL 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中,加热反应体系至 100℃ 温度状态下搅拌反应 25h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 20mL 蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得 1.04g 主配体为 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲基吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物,收率为 62.8%。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0104] (4) 配合物双 [2-(4',6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲基吡啶 -N, C^{2'}] (四

(1-吡唑)化硼合铱的合成

[0105]



[0106] 在氮气氛围保护下,将 0.83g (0.5mmol) 主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲基吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于 20mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加 20mL 含 0.22g (1.0mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离出去 AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.40g (1.25mmol) 四 (1-吡唑) 硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.18g,产率为 16.8%。

[0107] 产物检测数据如下:

[0108] 质谱 (m/z) : 1072.2 ($M^+ + 1$)[0109] 元素分析: C₄₀H₂₆BF₁₀IrN₁₀O₂

[0110] 理论值: C, 44.83; H, 2.45; B, 1.01; F, 17.73; Ir, 17.94; N, 13.07; O, 2.99;

[0111] 实测值: C, 44.75; H, 2.49; B, 1.06; F, 17.68; Ir, 17.97; N, 13.04; O, 3.01。

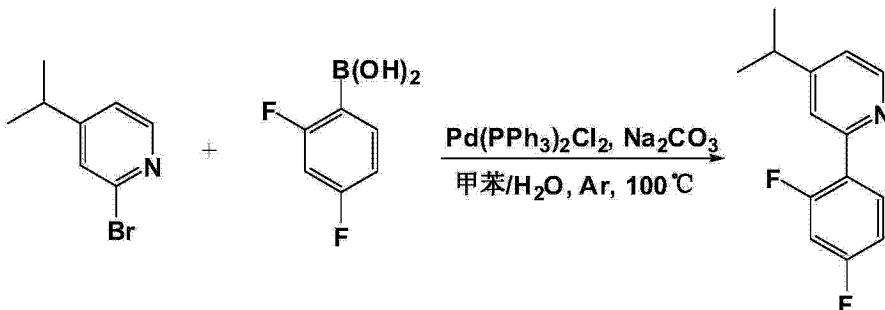
[0112] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-甲基吡啶-N,C^{2'}] (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱。

[0113] 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-甲基吡啶-N,C^{2'}] (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱在 298K 温度下三氯甲烷溶液 (浓度约为 1×10^{-5} mol/L) 中的光致发光光谱的最大发射峰在 443nm 处,在 474nm 处有一肩峰。以相同条件下的 Ir(ppy)₃ 的三氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.15$ 。

[0114] 实施例 3: 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶-N,C^{2'}] (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0115] (1) 2-(2',4'-二氟苯基)-4-异丙基吡啶的合成

[0116]



[0117] 在氮气氛围保护下,4.00g (20mmol) 2-溴-4-异丙基吡啶,3.16g (20mmol) 2,4-二氟苯硼酸,0.56g (0.8mmol) 二氯双 (三苯基膦) 钯和 3.82g (36mmol) 碳酸钠溶于 50mL 甲苯和 25mL 蒸馏水组成的混合溶剂中,加热反应体系至 100°C 回流状态下搅拌反应 12h。停

止加热，待反应混合液自然冷至室温后用 50mL 三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤，旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为 1:18 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶液为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 2.19g 白色固体物，即为 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 异丙基吡啶，收率为 46. 9%。

[0118] 产物检测数据如下：

[0119] 质谱 (m/z) :247. 1 (M⁺+1)

[0120] 元素分析 :C14H13F2N

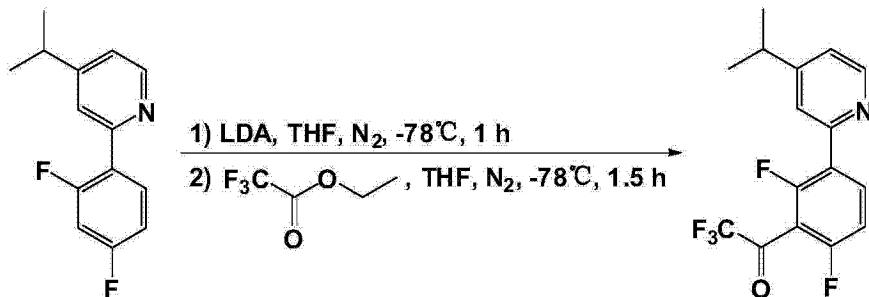
[0121] 理论值 :C, 72. 09; H, 5. 62; F, 16. 29; N, 6. 00 ;

[0122] 实测值 :C, 72. 02; H, 5. 71; F, 16. 25; N, 6. 02。

[0123] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 异丙基吡啶。

[0124] (2) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 异丙基吡啶的合成

[0125]



[0126] 在氮气氛围保护下，将 6mL 浓度为 2M 的二异丙胺基锂四氢呋喃溶液 (12mmol) 与 5mL 四氢呋喃置于反应瓶中，将温度降至 -78℃。将 10mL 含有 2. 33g (10mmol) 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 异丙基吡啶的四氢呋喃溶液缓慢加入反应体系中，在 -78℃ 温度下搅拌反应 1h。将 1. 43mL (12mmol) 三氟乙酸乙酯加入反应混合液中，维持 -78℃ 低温搅拌反应 1. 5h。待反应体系自然升至 0℃，加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用 20mL 乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤，旋转蒸除滤液中的溶剂，粗产物用体积比为 1:6 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯，充分干燥后得 1. 30g 黄色粉末即为纯 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 异丙基吡啶，收率为 39. 5%。

[0127] 产物检测数据如下：

[0128] 质谱 (m/z) :329. 1 (M⁺+1)

[0129] 元素分析 :C16H12F5NO

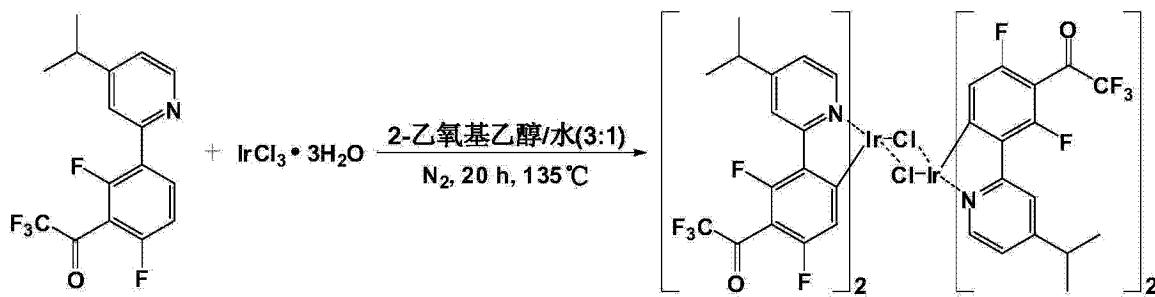
[0130] 理论值 :C, 58. 36; H, 3. 67; F, 28. 85; N, 4. 25; O, 4. 86 ;

[0131] 实测值 :C, 58. 31; H, 3. 73; F, 28. 80; N, 4. 33; O, 4. 83。

[0132] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 异丙基吡啶。

[0133] (3) 配体为 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 异丙基吡啶的含铱二氯二聚物的合成

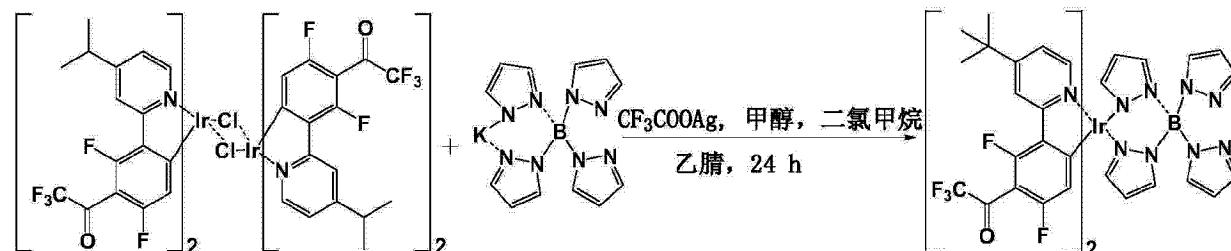
[0134]



[0135] 在氮气氛围保护下,0.71g(2mmol)三水合三氯化铱与1.45g(4.4mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶溶于15mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合溶剂中,加热反应体系至135℃温度回流状态下搅拌反应20h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入20mL蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得1.06g主配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物,收率为59.9%。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0136] (4) 配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0137]



[0138] 在氮气氛围保护下,将0.88g(0.5mmol)主配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于20mL二氯甲烷中,随后在室温下滴加20mL含0.22g(1.0mmol)三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应3h。离心机分离出去AgCl沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与0.40g(1.25mmol)四(1-吡唑)硼化钾溶于20mL乙腈中,回流反应24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇/去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物0.14g,产率为12.4%。

[0139] 产物检测数据如下:

[0140] 质谱(m/z):1128.2(M⁺+1)

[0141] 元素分析:C44H34BF10IrN10O2

[0142] 理论值:C, 46.86; H, 3.04; B, 0.96; F, 16.85; Ir, 17.04; N, 12.42; O, 2.84;

[0143] 实测值:C, 46.82; H, 3.08; B, 0.92; F, 16.89; Ir, 17.02; N, 12.47; O, 2.80。

[0144] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱。

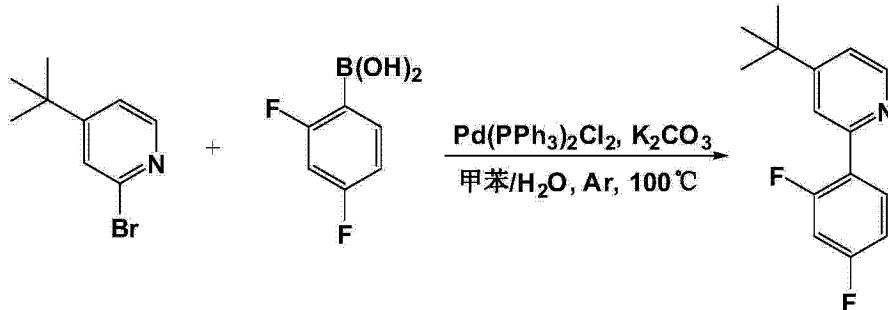
[0145] 配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-异丙基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱在298K温度下三氯甲烷溶液(浓度约为1×10⁻⁵mol/L)中的光致发光光谱的最大发射峰在448nm处,在479nm处有一肩峰。以相同条件下的Ir(ppy)₃的三氯

甲烷溶液为标准(磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$)，测得配合物的 $\Phi_p=0.10$ 。

[0146] 实施例4：配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0147] (1) 2-(2',4'-二氟苯基)-4-叔丁基吡啶的合成

[0148]



[0149] 在氮气氛围保护下, 4.28g(20mmol)2-溴-4-叔丁基吡啶, 3.16g(20mmol)2,4-二氟苯硼酸, 0.84g(1.2mmol)二氯双(三苯基膦)钯和5.53g(40mmol)碳酸钾溶于40mL甲苯和20mL蒸馏水组成的混合溶剂中, 加热反应体系至100℃回流状态下搅拌反应10h。停止加热, 待反应混合液自然冷至室温后用50mL三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为1:15的乙酸乙酯/石油醚混合溶液为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得2.27g白色固体物, 即为2-(2',4'-二氟苯基)-4-叔丁基吡啶, 收率为45.9%。

[0150] 产物检测数据如下：

[0151] 质谱(m/z): 247.1(M⁺+1)

[0152] 元素分析:C15H15F2N

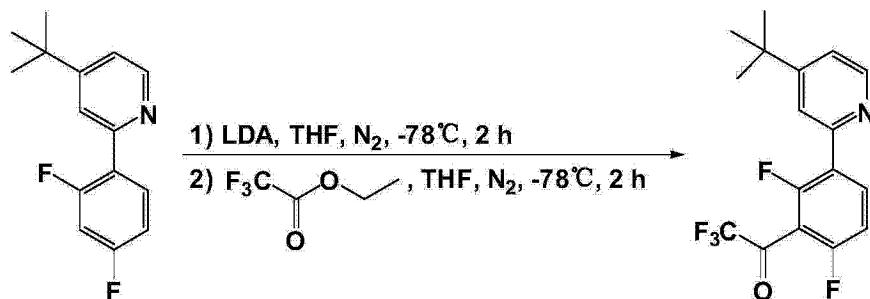
[0153] 理论值:C, 72.86; H, 6.11; F, 15.37; N, 5.66;

[0154] 实测值:C, 72.82; H, 6.17; F, 15.34; N, 5.67。

[0155] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟苯基)-4-叔丁基吡啶。

[0156] (2) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶的合成

[0157]



[0158] 在氮气氛围保护下, 将6mL浓度为2M的二异丙胺基锂四氢呋喃溶液(12mmol)与14mL四氢呋喃置于反应瓶中, 将温度降至-78℃。将10mL含有2.47g(10mmol)2-(2',4'-二氟苯基)-4-叔丁基吡啶的四氢呋喃溶液缓慢加入反应体系中, 在-78℃温度下搅拌反应2h。将1.43mL(12mmol)三氟乙酸乙酯加入反应混合液中, 维持-78℃低温搅拌反应2h。待反应体系自然升至0℃, 加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用20mL乙酸乙酯萃取3次, 合并有机相, 并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤, 旋转蒸除滤液中的溶剂, 粗产

物用体积比为 1:6 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯, 充分干燥后得 1.20g 油状物即为纯 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶, 收率为 35.0%。

[0159] 产物检测数据如下:

[0160] 质谱 (m/z): 343.1 (M^++1)

[0161] 元素分析: C₁₇H₁₄F₅N₀

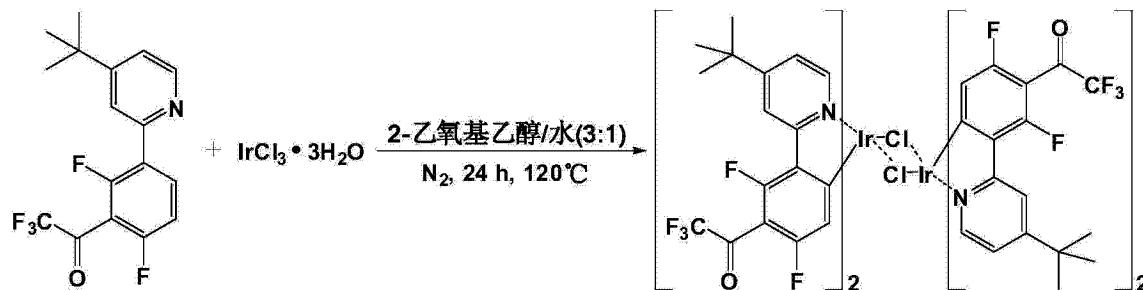
[0162] 理论值: C, 59.48; H, 4.11; F, 27.67; N, 4.08; O, 4.66;

[0163] 实测值: C, 59.43; H, 4.18; F, 27.63; N, 4.11; O, 4.65。

[0164] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶。

[0165] (3) 配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶的含铱二氯二聚物的合成

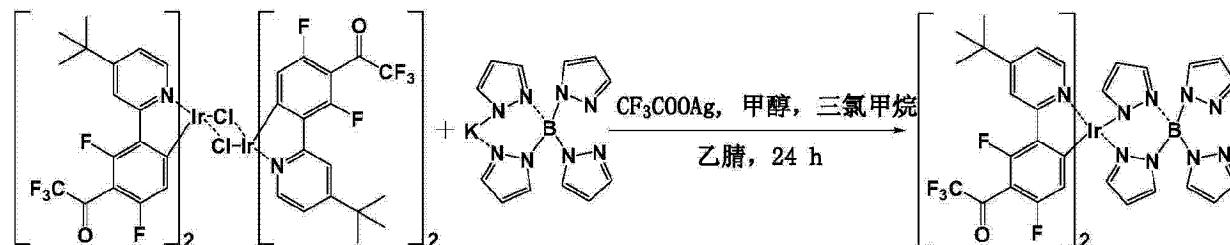
[0166]



[0167] 在氮气氛围保护下, 0.71g(2mmol) 三水合三氯化铱与 1.24g(5mmol) 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶溶于 22mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中, 加热反应体系至 120℃ 温度回流状态下搅拌反应 24h。停止加热, 待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 20mL 蒸馏水中, 有沉析形成, 充分搅拌。过滤, 沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得 0.93g 主配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物, 收率为 51.0%。二聚物粗产物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0168] (4) 配合物双 [2-(4', 6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶-N, C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼) 合铱的合成

[0169]



[0170] 在氮气氛围保护下, 将 0.91g(0.5mmol) 主配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于 30mL 三氯甲烷中, 随后在室温下滴加 30mL 含 0.28g(1.25mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离出去 AgCl 沉淀后的澄清溶液, 旋转蒸除溶剂。氮气保护下, 残留物与 0.32g(1mmol) 四(1-吡

唑)硼化钾溶于30mL乙腈中,回流反应24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶得纯产物0.12g,产率为10.4%。

[0171] 产物检测数据如下:

[0172] 质谱 (m/z) :1156.3 (M⁺+1)

[0173] 元素分析 :C46H38BF10IrN10O2

[0174] 理论值 :C, 47.80; H, 3.31; B, 0.94; F, 16.44; Ir, 16.63; N, 12.12; O, 2.77;

[0175] 实测值 :C, 47.77; H, 3.35; B, 0.90; F, 16.48; Ir, 16.57; N, 12.19; O, 2.74。

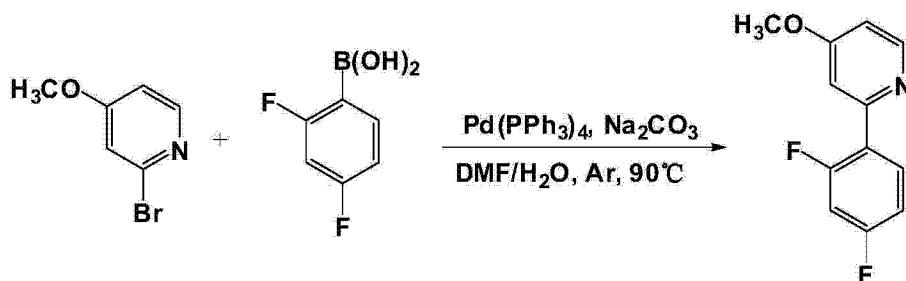
[0176] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 叔丁基吡啶 -N, C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱。

[0177] 配合物双 [2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 叔丁基吡啶 -N, C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱在 298K 温度下三氯甲烷溶液 (浓度约为 1×10^{-5} mol/L) 中的光致发光光谱的最大发射峰在 446nm 处, 在 477nm 处有一肩峰。以相同条件下的 Ir(ppy)₃ 的三氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.20$ 。

[0178] 实施例 5: 配合物双 [2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲氧基吡啶 -N, C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0179] (1) 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 甲氧基吡啶的合成

[0180]



[0181] 在氮气氛围保护下, 3.76g (20mmol) 2- 溴 -4- 甲氧基吡啶, 3.79g (24mmol) 2,4- 二氟苯硼酸, 1.16g (1mmol) 四 (三苯基膦) 铯和 4.24g (40mmol) 碳酸钠溶于 60mL N,N- 二甲基甲酰胺和 20mL 蒸馏水组成的混合溶剂中, 加热反应体系至 90℃ 回流状态下搅拌反应 12h。停止加热, 待反应混合液自然冷至室温后用 50mL 三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为 1:18 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶液为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 2.34g 白色固体物, 即为 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 甲氧基吡啶, 收率为 52.9%。

[0182] 产物检测数据如下:

[0183] 质谱 (m/z) :221.1 (M⁺+1)

[0184] 元素分析 :C12H9F2NO

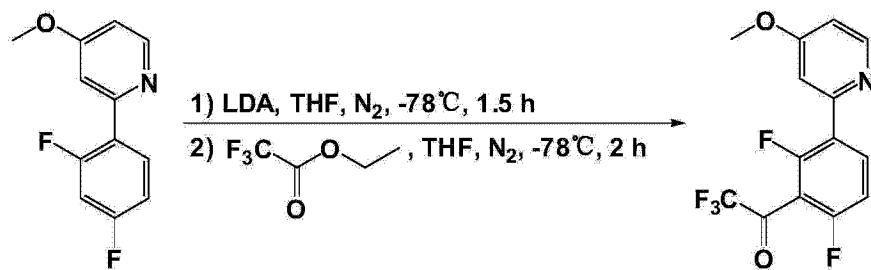
[0185] 理论值 :C, 65.16; H, 4.10; F, 17.18; N, 6.33; O, 7.23;

[0186] 实测值 :C, 65.11; H, 4.17; F, 17.15; N, 6.37; O, 7.20。

[0187] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4' - 二氟苯基)-4- 甲氧基吡啶。

[0188] (2) 2-(2', 4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲氧基吡啶的合成

[0189]



[0190] 在氮气氛围保护下,将 5mL 浓度为 2M 的二异丙胺基锂四氢呋喃溶液 (10mmol) 与 5mL 四氢呋喃置于反应瓶中,将温度降至 -78℃。将 10mL 含有 1.91g (10mmol) 2-(2',4'-二氟苯基)-4-甲氧基吡啶的四氢呋喃溶液缓慢加入反应体系中,在 -78℃ 温度下搅拌反应 1h。将 5mL 含有 1.19mL (10mmol) 三氟乙酸乙酯的四氢呋喃加入反应体系中,维持 -78℃ 低温搅拌反应 1h。待反应体系自然升至 0℃,加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用 20mL 乙酸乙酯萃取 3 次,合并有机相,并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂,粗产物用体积比为 1:7 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得 1.27g 黄色粉末即为纯 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基) 吡啶,收率为 40.0%。

[0191] 产物检测数据如下:

[0192] 质谱 (m/z) : 317.1 ($M^+ + 1$)

[0193] 元素分析: C₁₄H₈F₅N₀2

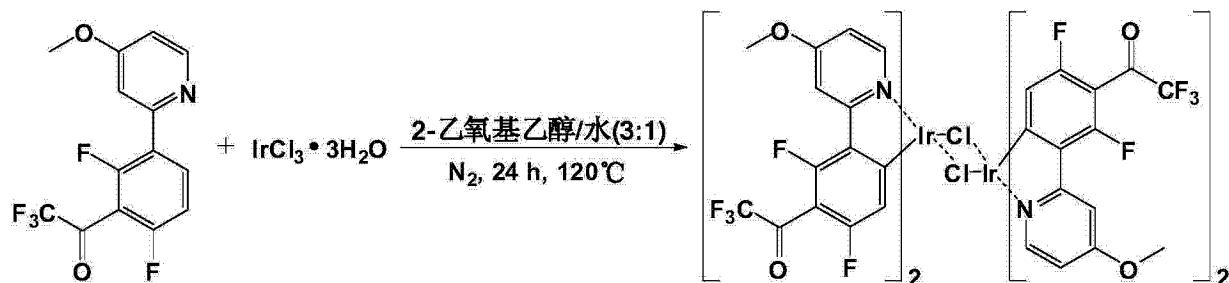
[0194] 理论值: C, 53.01; H, 2.54; F, 29.95; N, 4.42; O, 10.09;

[0195] 实测值: C, 53.05; H, 2.47; F, 29.98; N, 4.38; O, 10.12。

[0196] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶。

[0197] (3) 配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶的含铱二氯二聚物的合成

[0198]

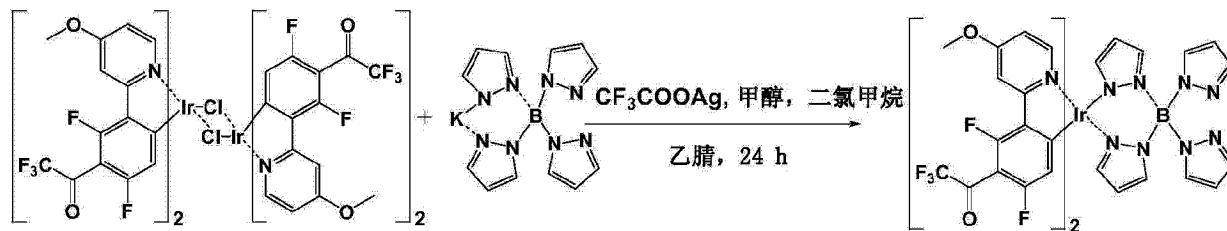


[0199] 在氮气氛围保护下,0.71g (2mmol) 三水合三氯化铱与 1.90g (6mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中,加热反应体系至 120℃ 温度回流状态下搅拌反应 24h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 20mL 蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得 1.00g 主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物,收率为 58.1%。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0200] (4) 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶-N,C^{2'}] (四

(1-吡唑)化硼合铱的合成

[0201]



[0202] 在氮气氛围保护下,将 0.86g(0.5mmol) 主配体为 2-(2',4' - 二氟 -3' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲氧基吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于 20mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加 20mL 含 0.24g(1.1mmol) 三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离出去 AgCl 沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.48g(1.5mmol) 四 (1- 吡唑) 硼化钾溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.16g,产率为 14.5%。

[0203] 产物检测数据如下:

[0204] 质谱 (m/z) :1104.2 (M⁺+1)

[0205] 元素分析 :C40H26BF10IrN10O4

[0206] 理论值 :C, 43.53; H, 2.37; B, 0.98; F, 17.21; Ir, 17.42; N, 12.69; O, 5.80;

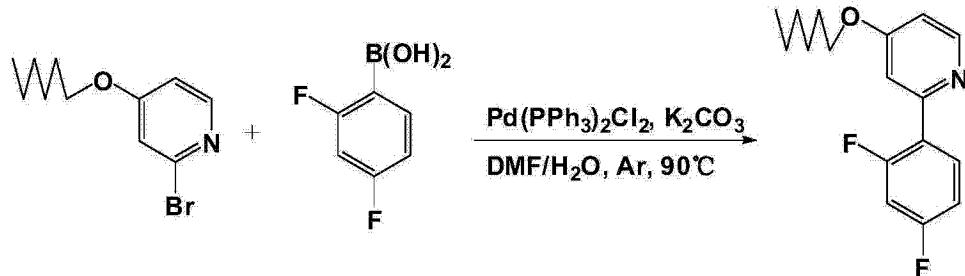
[0207] 实测值 :C, 43.48; H, 2.44; B, 0.95; F, 17.26; Ir, 17.38; N, 12.67; O, 5.82。

[0208] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4',6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲氧基吡啶 -N,C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱。

[0209] 配合物双 [2-(4',6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 叔丁基吡啶 -N,C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱在 298K 温度下三氯甲烷溶液 (浓度约为 1×10⁻⁵mol/L) 中的光致发光光谱的最大发射峰在 441nm 处,在 473nm 处有一肩峰。以相同条件下的 Ir(ppy)₃ 的三氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 Φ_p=0.40), 测得配合物的 Φ_p=0.12。

[0210] 实施例 6: 配合物双 [2-(4',6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 正己氧基吡啶 -N,C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0211]



[0212] 在氮气氛围保护下,5.16g(20mmol)2-溴-4-正己氧基吡啶,3.47g(22mmol)2,4-二氟苯硼酸,0.84g(1.2mmol)二氯双(三苯基膦)钯和4.42g(32mmol)碳酸钾溶于55mL N,N-二甲基甲酰胺和20mL蒸馏水组成的混合溶剂中,加热反应体系至90℃回流状态下搅拌反应14h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后用50mL三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为1:15的

乙酸乙酯 / 石油醚混合溶液为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 2.50g 白色固体物，即为 2-(2', 4'-二氟苯基)-4-正己氧基吡啶，收率为 42.9%。

[0213] 产物检测数据如下：

[0214] 质谱 (m/z) : 291.1 ($M^{+}+1$)

[0215] 元素分析 : C₁₇H₁₉F₂N₀

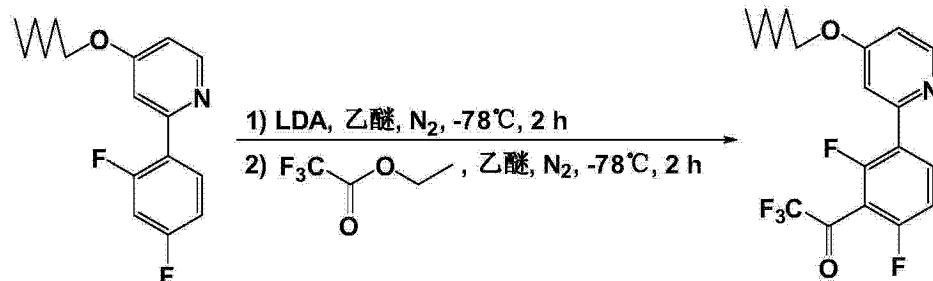
[0216] 理论值 : C, 70.08; H, 6.57; F, 13.04; N, 4.81; O, 5.49;

[0217] 实测值 : C, 70.03; H, 6.63; F, 13.00; N, 4.87; O, 5.47。

[0218] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4'-二氟苯基)-4-正己氧基吡啶。

[0219] (2) 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶的合成

[0220]



[0221] 在氮气氛围保护下，将 5mL 浓度为 2M 的二异丙胺基锂正己烷溶液 (10mmol) 与 5mL 乙醚置于反应瓶中，将温度降至 -78℃。将 10mL 含有 1.91g (10mmol) 2-(2', 4'-二氟苯基)-4-正己氧基吡啶的乙醚溶液缓慢加入反应体系中，在 -78℃ 温度下搅拌反应 2h。将 10mL 含 1.19mL (10mmol) 三氟乙酸乙酯的乙醚溶液加入反应体系中，维持 -78℃ 低温搅拌反应 2h。待反应体系自然升至 0℃，加入适量饱和氯化铵水溶液来终止反应。反应混合液用 20mL 乙酸乙酯萃取 3 次，合并有机相，并用无水硫酸镁干燥过夜。过滤，旋转蒸除滤液中的溶剂，粗产物用体积比为 1:5 的二氯甲烷 / 正己烷混合溶液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离提纯，充分干燥后得 1.15g 油状物即为纯 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶，收率为 29.7%。

[0222] 产物检测数据如下：

[0223] 质谱 (m/z) : 387.1 ($M^{+}+1$)

[0224] 元素分析 : C₁₉H₁₈F₅N₀2

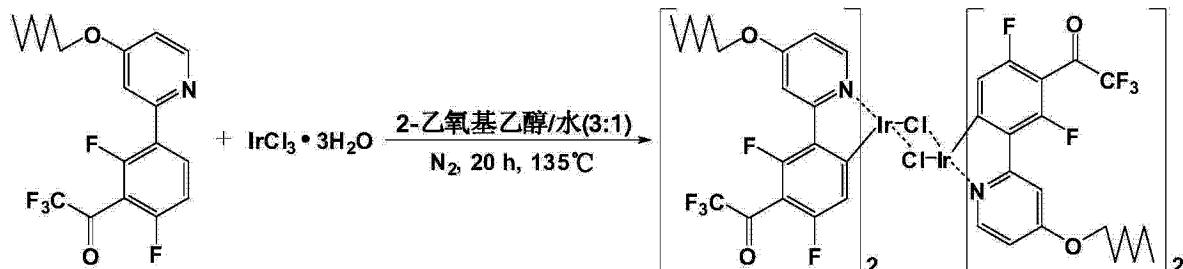
[0225] 理论值 : C, 58.91; H, 4.68; F, 24.52; N, 3.62; O, 8.26;

[0226] 实测值 : C, 58.88; H, 4.65; F, 24.59; N, 3.55; O, 8.33。

[0227] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶。

[0228] (3) 配体为 2-(2', 4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶的含铱二氯二聚物的合成

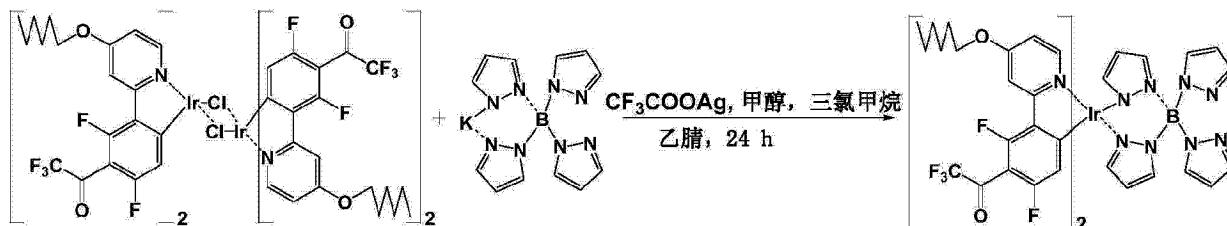
[0229]



[0230] 在氮气氛围保护下,0.71g(2mmol)三水合三氯化铱与1.70g(4.4mmol)2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合溶剂中,加热反应体系至135℃温度回流状态下搅拌反应20h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入20mL蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和正己烷洗涤。充分真空干燥后得0.62g主配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物,收率为31.0%。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0231] (4) 配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-甲氧基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼) 合铱的合成

[0232]



[0233] 在氮气氛围保护下,将1.00g(0.5mmol)主配体为2-(2',4'-二氟-3'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶的含铱二氯二聚物粗产物溶于25mL三氯甲烷中,随后在室温下滴加25mL含0.28g(1.25mmol)三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应3h。离心机分离出去AgCl沉淀后的澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与0.40g(1.25mmol)四(1-吡唑)硼化钾溶于25mL乙腈中,回流反应24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物0.10g,产率为8.0%。

[0234] 产物检测数据如下:

[0235] 质谱(m/z):1244.3(M⁺+1)

[0236] 元素分析:C50H46BF10IrN10O4

[0237] 理论值:C, 48.28; H, 3.73; B, 0.87; F, 15.27; Ir, 15.45; N, 11.26; O, 5.14;

[0238] 实测值:C, 48.24; H, 3.78; B, 0.82; F, 15.26; Ir, 15.53; N, 11.22; O, 5.15。

[0239] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-正己氧基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼) 合铱。

[0240] 配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-三氟乙酰苯基)-4-叔丁基吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼) 合铱在298K温度下三氯甲烷溶液(浓度约为1×10⁻⁵mol/L)中的光致发光光谱的最大发射峰在460nm处,在491nm处有一肩峰。以相同条件下的Ir(ppy)₃的三氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率Φ_p=0.40),测得配合物的Φ_p=0.07。

[0241] 应用实施例 1

[0242] 本实施例为有机电致发光器件，其以实施例 1 制得的配合物双 [2-(4', 6' - 二氟 -5' - 三氟乙酰苯基)-4- 甲氧基吡啶-N, C^{2'}] (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱(以 M1 表示) 作为发光层掺杂客体材料；如图 1 所示，有机电致发光器件 300 的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、发光层 305、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308、阴极 309。

[0243] 该有机电致发光器件的制备工艺：

[0244] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 200nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega / \square$ 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 m-MTADATA (4, 4', 4'' - 三 (N-3- 甲基苯基 -N- 苯基氨基) 三苯胺) 空穴注入材料作为空穴注入层 302，一层厚度为 20nm 的 NPB (N, N' - 双 (1- 萘基) -N, N' - 二苯基对二氨基联苯) 空穴传输材料作为空穴传输层 303，一层厚度为 10nm 的 mCP (1, 3- 双 (9- 吡唑基) 苯) 电子阻挡材料作为电子阻挡层 304，一层厚度为 30nm 的掺杂有质量分数为 15%M1 的 (1- (吡唑 -9- 基) -3-(3- 二苯膦氧基吡唑 -9- 基) 苯) (mCPP01) 混合掺杂材料作为发光层 305，再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 BCP(2, 9- 二甲基 -4, 7- 二苯基 - 邻二氮杂菲) 材料作为空穴阻挡层 306、厚度为 35nm 的 Alq3 (三 (8- 羟基喹啉) 铝) 作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 308，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 309。因此，该有机电致发光器件的结构也可以为 ITO/m-MTADATA/NPB/mCP/mCPP01:M1/BCP/Alq3/LiF/Al；其中，mCPP01:M1 表示 M1 掺杂到 mCPP01 中，斜杠 “/” 表示层状结构。

[0245] 经性能测试获知，该器件的额电致发光光谱的最大发光波长位于 451nm 处，在 448nm 处，在 479nm 处有一肩峰，器件的最大外量子效率为 16.4%，最大流明效率为 15.81lm/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。

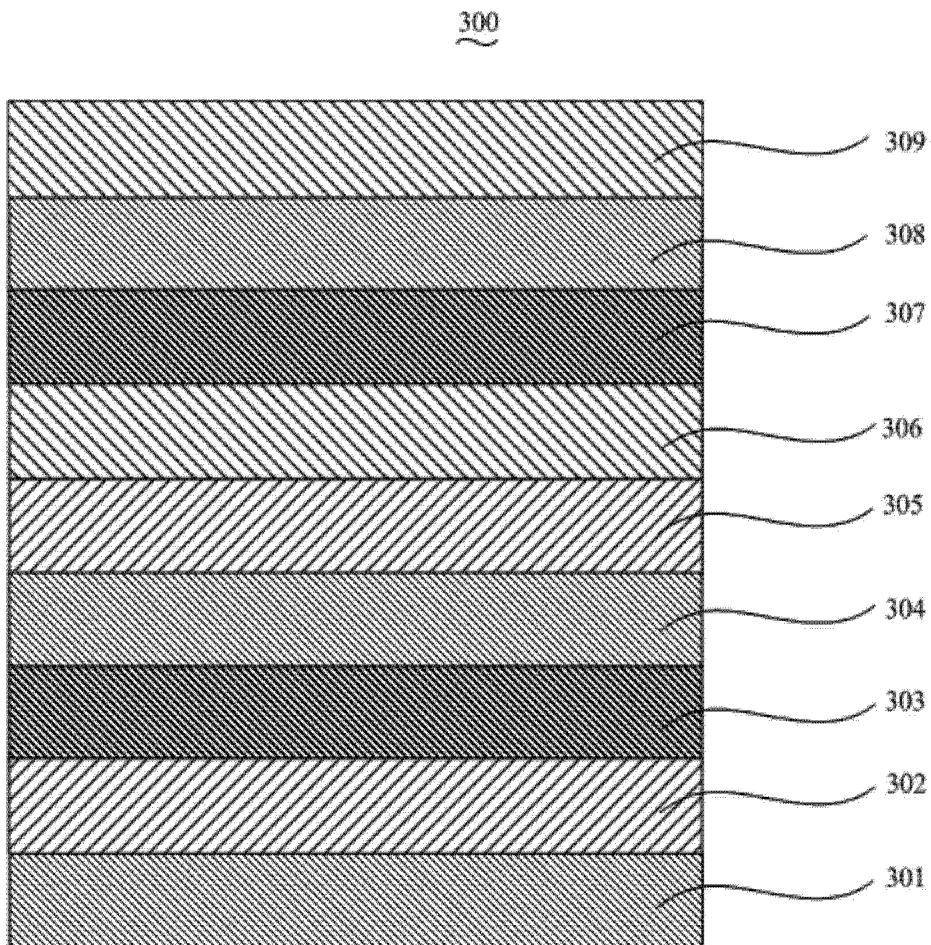


图 1

专利名称(译)	蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104877663A	公开(公告)日	2015-09-02
申请号	CN201410073882.4	申请日	2014-02-28
[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)	熊永强		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件；该材料的结构选自其中，R为氢原子，C1~C20的直链或支链烷基，或C1~C20的直链或支链烷氧基，R基团设置在吡啶环的3-，4-，5-或6-位上。本发明提供的蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，2-(4‘,6‘-二氟-5‘-三氟乙酰苯基)吡啶为环金属配体主体结构，合成一种蓝光有机电致磷光材料铱金属配合物，并通过对环金属配体2-(4‘,6‘-二氟-5‘-三氟乙酰苯基)吡啶的化学修饰实现对材料发光颜色的调节，从而获得发光波长更蓝的磷光发射。

