



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103205251 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201310088675. 1

(22) 申请日 2013. 03. 19

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁路 28 号

(72) 发明人 周桂江 徐先彬 杨晓龙

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 弋才富

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书21页 附图3页

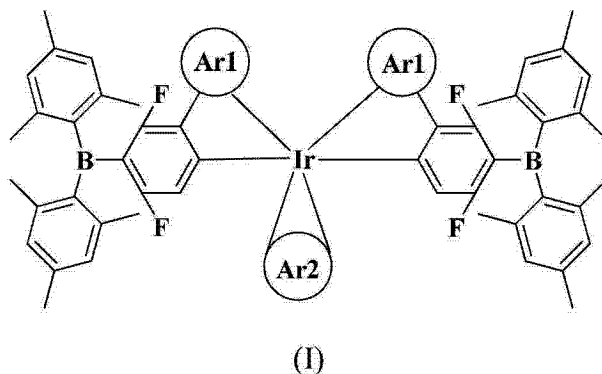
(54) 发明名称

含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料
及其制备方法

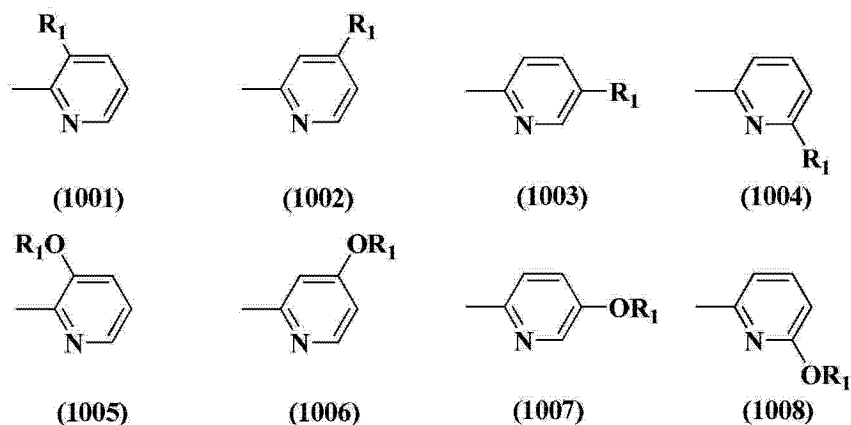
(57) 摘要

含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法,其材料含有有机硼基团,其中 Ar1 为至少含一个氮原子的杂环, Ar2 为辅助配体,其制备方法为先配制含 2,4- 二氟苯基的有机配体,再配制含 3- 碘 -2,4- 二氟苯基的有机配体;再含 3- 二(均三甲基苯基)硼基 -2,4- 二氟苯基的有机配体;然后真空干燥后得二聚体;最后得到含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料,本发明在室温下具有较强的蓝色磷光发射,溶液量子效率较高,同时通过选用不同的辅助配体 Ar2,可以进一步的调节化合物的发光波长以及量子效率。

1. 含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料,其特征在于,其结构通式见式(I):

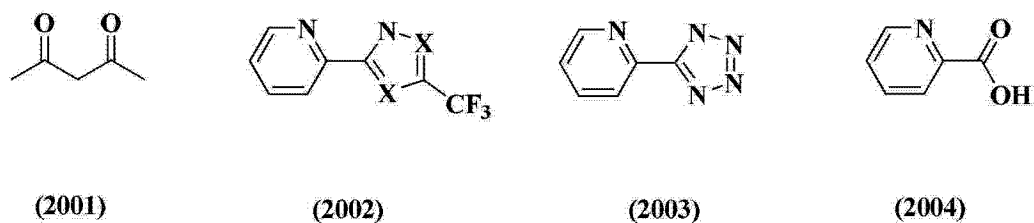


其中 Ar1 取自下列 (1001)-(1008) 任意一种结构:



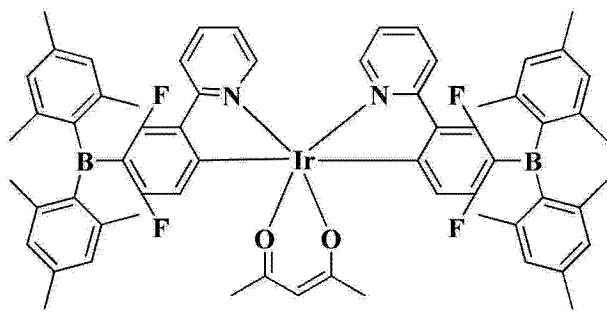
R₁ 为 H (氢原子) 或 C₁-C₈ 烷基

其中 Ar2 取自下列 (2001) - (2004) 任意一种结构:

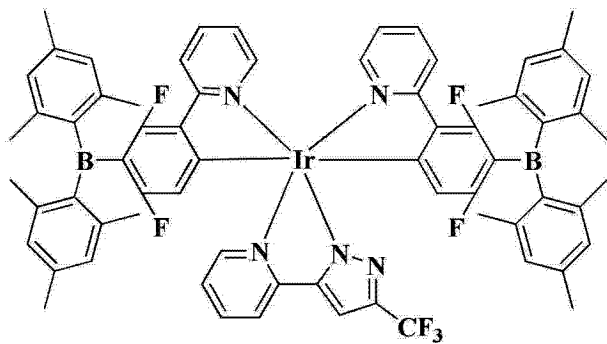


其中 X 为 H (氢原子) 或 N (氮原子)。

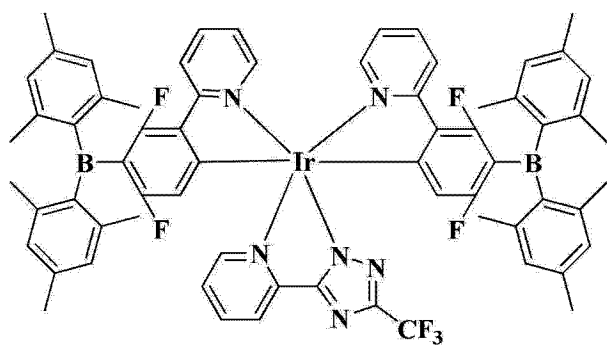
2. 根据权利要求 1 所述含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料,其特征在于,具有式(I-a)~(I-j)结构:



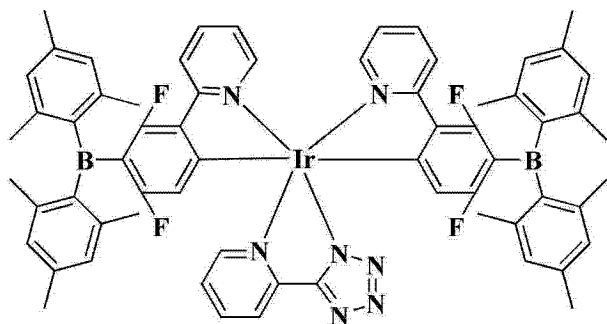
(I-a)



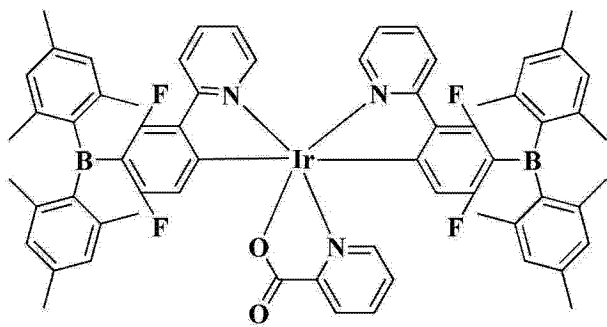
(I-b)



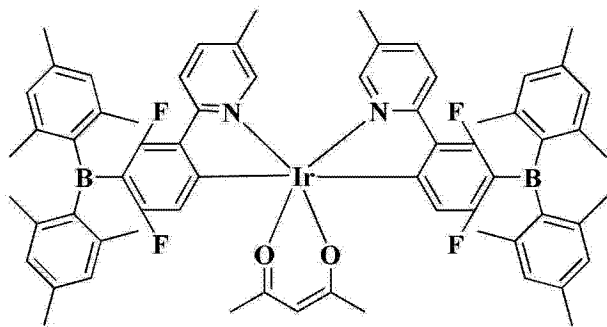
(I-c)



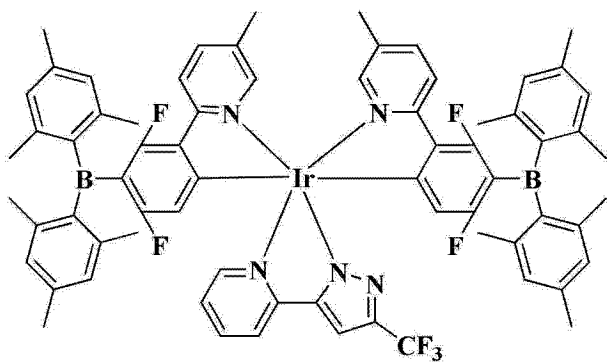
(I-d)



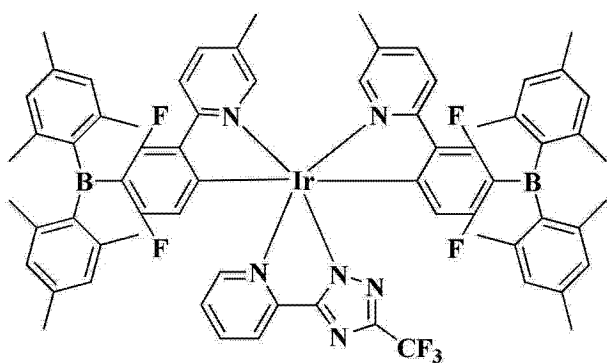
(I-e)



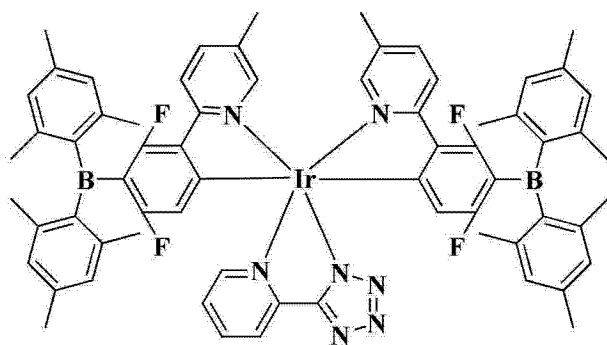
(I-f)



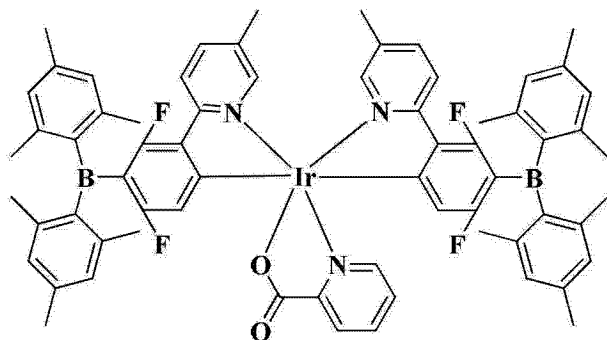
(I-g)



(I-h)



(I-i)。



(I-j)

3. 根据权利要求 1-2 中任意所述的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤,下列步骤中所用到的溶剂的量以能够将反应物全部溶解为最低用量标准;步骤中所述的室温均为 20℃:

步骤一、在反应容器中加入 2- 溴吡啶(或取代 2- 溴吡啶或溴带 Ar1 芳香杂环化合物),其 1 ~ 2 倍摩尔量的 2,4- 二氟苯硼酸,1% ~ 10% 倍摩尔量的四(三苯基磷)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)催化剂,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,加入溶剂量的四氢呋喃,以及与所加四氢呋喃的体积相等体积的 2mol/L 的碳酸钠(Na_2CO_3)或碳酸钾(K_2CO_3)溶液,将反应体系封闭并升温至 100 ~ 120℃ 搅拌反应 12 ~ 24h,待反应体系冷却至室温后,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,柱色谱分离纯化,最终得含 2,4- 二氟苯基的有机配体;

步骤二、在反应容器中加入步骤一所得的含 2,4- 二氟苯基的有机配体,反应保护气氮气或氩气氛围下用注射器加入溶剂量的无水四氢呋喃,用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78℃,用注射器抽取 1 ~ 1.5 倍摩尔量的二(异丙基氨基)锂(LDA)溶液并缓慢滴加到反应容器中,控制滴加的速度为每分钟 60 滴,滴加的过程中始终保持 -78℃ 的温度,并且在滴加完之后继续保持 -78℃ 的温度一小时,称取 1.3 ~ 1.5 倍摩尔量的碘单质并将其溶解于无水四氢呋喃中,用注射器将这些溶剂缓慢滴加,控制滴加的速度为每分钟 60 滴到反应容器中,之后,撤去液氮 / 丙酮浴,让反应体系的温度自然升至室温,并在室温下搅拌反应 12 ~ 24 小时,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,柱色谱分离纯化,最终得含 3- 碘 -2,4- 二氟苯基的有机配体;

步骤三、在反应容器中加入步骤二所得的含 3- 碘 -2,4- 二氟苯基的有机配体,反应保护气氮气或氩气氛围下用注射器加入溶剂量的无水四氢呋喃,用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78°C ,用注射器抽取 1.05 ~ 1.5 倍摩尔量的正丁基锂溶液并缓慢滴加,到反应容器中,控制滴加的速度为每分钟 60 滴,滴加的过程中始终保持 -78°C 的温度,并且在滴加完之后继续保持 -78°C 的温度四十五分钟;之后,加入 1 ~ 1.2 倍摩尔量的二-(均三甲基苯基)-氟硼烷($(\text{Mes})_2\text{BF}$),撤去液氮 / 丙酮浴,让反应体系的温度自然升至室温,并在室温下搅拌反应 12 ~ 24 小时,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,用薄层色谱板分离纯化,最终得含 3- 二(均三甲基苯基)硼基 -2,4- 二氟苯基的有机配体;

步骤四、在反应容器中加入步骤三所得的含 3- 二(均三甲基苯基)硼基 -2,4- 二氟苯基的有机配体,0.5 倍摩尔量的三氯化铍,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,加入溶剂量的脱气的乙二醇乙醚和水的混合溶剂,二者的体积比为 (2 ~ 5):1,将反应体系封闭并升温至 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 反应 12 ~ 24 小时,待反应体系冷却后加入去离子水或盐水,有黄色固体析出,用离心机离心取黄色固体,真空干燥后得二聚体;

步骤五、该步骤对应不同的 Ar2,操作的步骤不同,具体的有以下三种情况:(1) 在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2 ~ 2.4 倍摩尔量的乙酰丙酮铟($\text{Tl}(\text{acac})$),用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,然后加入溶剂量的脱气的二氯甲烷,将反应体系封闭并室温下搅拌反应 12 ~ 24 小时,待反应结束后,用旋转蒸发仪除去二氯甲烷,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料;(2) 在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2 倍摩尔量的 Ar2 (2002 ~ 2003) 辅助配体,2 倍摩尔量的甲醇钠(NaOCH_3),用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,然后加入溶剂量的脱气的三氯甲烷,将反应体系封闭并升温至 65°C 反应 12 ~ 24 小时,待反应体系冷却至室温后,用旋转蒸发仪除去溶剂,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料;(3) 在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2 ~ 3 倍摩尔量的甲酸吡啶辅助配体,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,然后加入溶剂量的脱气的 1,2- 二氯乙烷,将反应体系封闭并升温至 85°C 反应 12 ~ 24 小时;待反应体系冷却至室温后,用旋转蒸发仪除去溶剂,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料。

含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,特别涉及一种含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光技术是一种基于有机电致发光材料的自发光技术,其发光机理如下:在电场的作用,电子和空穴分别从阴极和阳极注入发光层,在发光层中电子和空穴复合形成激子,激子发生辐射衰减,并将能量以光的形式放出。

[0003] 有机电致发光的现象其实在很早之前就被发现,但是限于当时的驱动电压较高、发光效率低等不足,这一现象一直未受到足够的重视而处于停滞不前的状态。直到1987年,美国Eastman Kodak的C. W. Tang等采用超薄膜技术,以三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)为发光层和电子传输层,制成了高效率、高亮度的有机薄膜电致发光器件。但是,这种器件发出的光属于单线态发光,即电致荧光,而理论计算显示,载流子复合而产生的激子中单线态:三线态=1:3,这就限制了这种器件的最高内量子效率为25%。1997年,Förrest等发现电致磷光现象,并于次年发表了将八乙基卟啉铂(PtOEP)掺杂于8-羟基喹啉铝中,制得到了外量子效率为4%的有机小分子电致磷光器件。这一发现使获得内量子效率为100%的有机电致发光器件成为可能,从而使得有机电致发光现象受到学术和工业领域的广泛重视,近年来正逐渐发展为二十一世纪照明和显示领域的主流技术。与传统的液晶显示技术相比,有机电致发光显示技术具有自发光、视角宽、响应快、能耗低、对比度高、易实现全彩化和温度适应好等特性。

[0004] 随后的大量的研究表明,小分子掺杂型的金属铱(III)和金属铂(II)的配合物是最优的磷光有机电致发光材料。因为这类化合物具有较高的发光效率,热稳定性好,同时当选择合适的配体时可以实现红绿蓝三原色的发光。无论是为了实现全彩显示还是白光照明,蓝色磷光有机电致发光材料都是必不可少的材料。而相比于红光和绿光材料取得的巨大的进步,蓝光材料的研究一直处于比较滞后的状态,蓝光材料的发光效率、寿命和色纯度一直达不到人们的预期。目前常用的有机电致蓝光发光材料,如二[2-(2,4-二氟苯基)吡啶-N,C²] (吡啶甲酸)合铱(FIrpic),材料的发光颜色都偏绿,而不是纯正的蓝色。同时采用这些材料的有机电致发光器件的寿命相比于红光和绿光器件的低很多,而且发光效率都不是很高,从而限制了这些材料的实用。因此,设计并合成出高效率的蓝光有机电致磷光器件是一个亟待解决的问题。

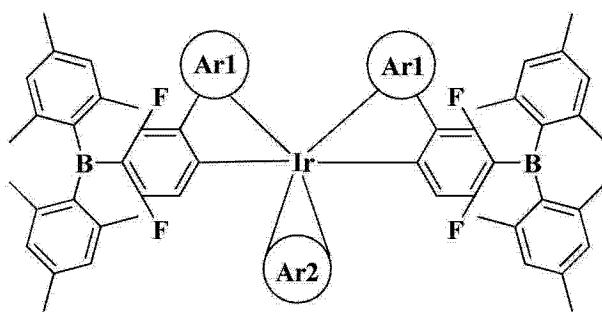
发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法,所得材料能够提高蓝光有机电致发光器件的发光效率。

[0006] 为了达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料,其结构通式见式(I):

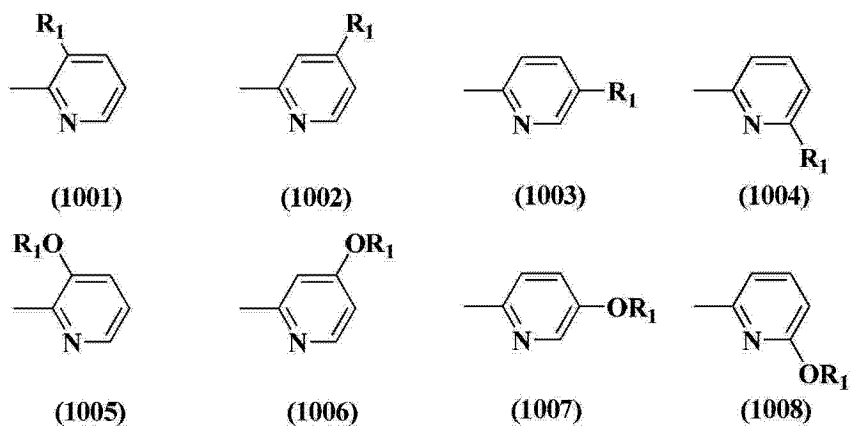
[0008]



(I)

[0009] 其中 Ar1 取自下列 (1001)–(1008) 任意一种结构:

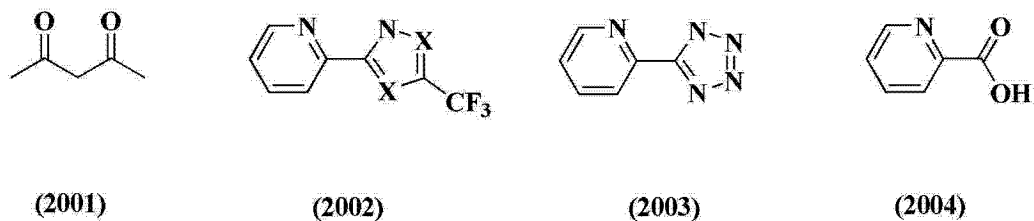
[0010]



[0011] R₁ 为 H (氢原子) 或 C₁–C₈ 烷基

[0012] 其中 Ar2 取自下列 (2001) – (2004) 任意一种结构:

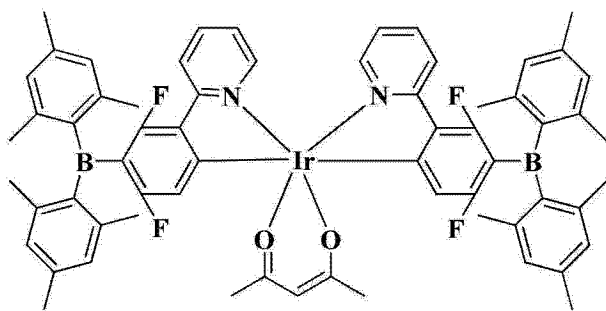
[0013]



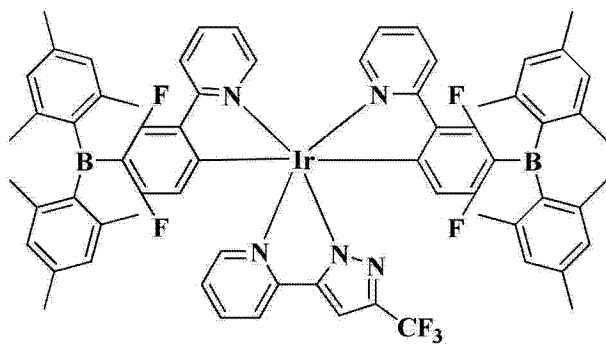
[0014] 其中 X 为 H (氢原子) 或 N (氮原子)。

[0015] 优选的,所述含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料具有式(I-a)~(I-j)结构:

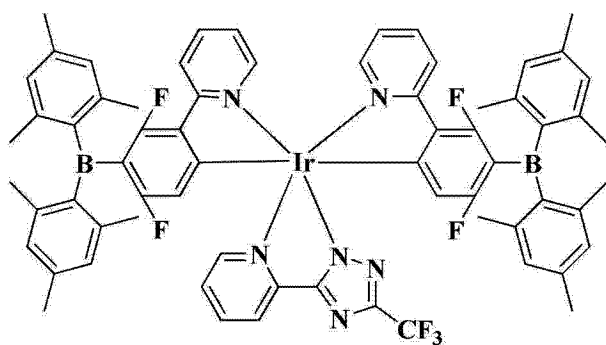
[0016]



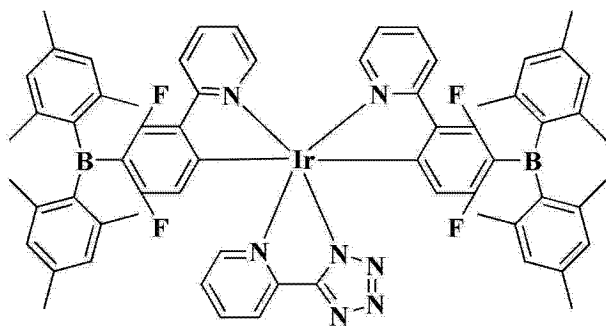
(I-a)



(I-b)

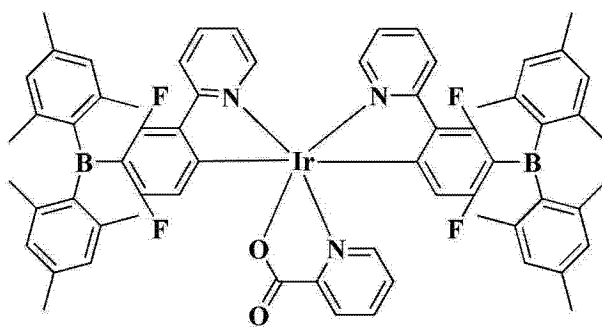


(I-c)

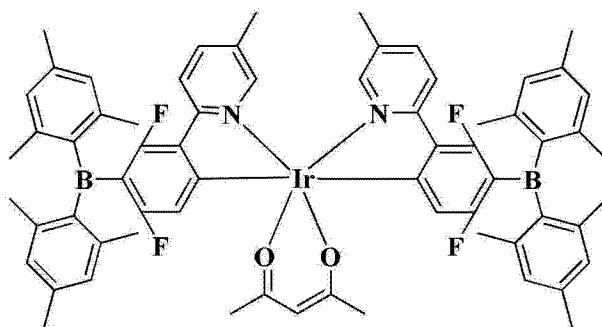


(I-d)

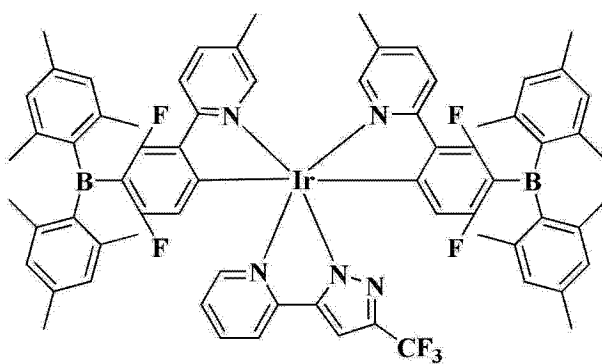
[0017]



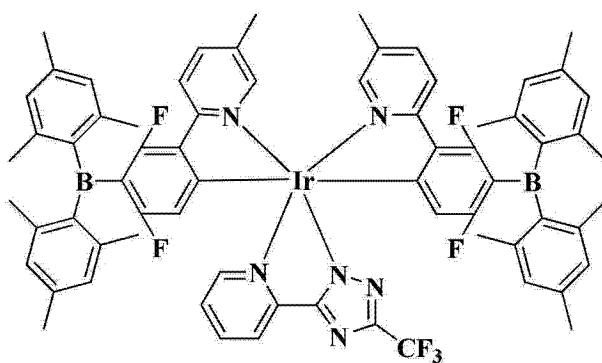
(I-e)



(I-f)

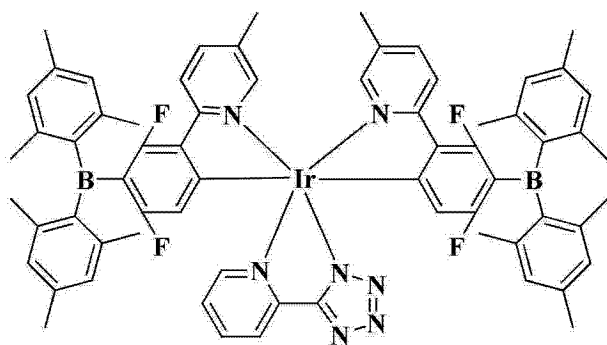


(I-g)

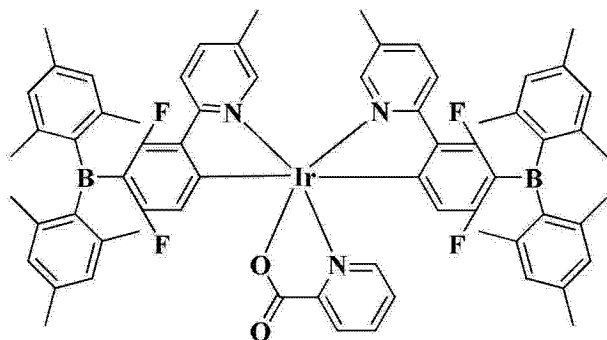


(I-h)

[0018]



(I-i)。



(I-j)

[0019] 上述含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤,下列步骤中所用到的溶剂的量以能够将反应物全部溶解为最低用量标准;步骤中所述的室温均为 20℃:

[0020] 步骤一、在反应容器中加入 2- 溴吡啶(或取代 2- 溴吡啶或溴带 Ar1 芳香杂环化合物),其 1 ~ 2 倍摩尔量的 2,4- 二氟苯硼酸,1% ~ 10% 倍摩尔量的四(三苯基磷)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 催化剂,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气体氮气或氩气,如此反复 5 ~ 20 次,加入溶剂量的四氢呋喃,以及与所加四氢呋喃的体积相等体积的 2mol/L 的碳酸钠(Na_2CO_3) 或碳酸钾(K_2CO_3) 溶液,将反应体系封闭并升温至 100 ~ 120℃ 搅拌反应 12 ~ 24h,待反应体系冷却后,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,柱色谱分离纯化,最终得含 2,4- 二氟苯基的有机配体;

[0021] 步骤二、在反应容器中加入步骤一所得的含 2,4- 二氟苯基的有机配体,反应保护气氮气或氩气氛围下用注射器加入溶剂量的无水四氢呋喃,用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78℃,用注射器抽取 1 ~ 1.5 倍摩尔量的二(异丙基氨基) 锂(LDA) 溶液并缓慢滴加到反应容器中,控制滴加的速度为每分钟 60 滴,滴加的过程中始终保持 -78℃ 的温度,并且在滴加完之后继续保持 -78℃ 的温度一小时,称取 1.3 ~ 1.5 倍摩尔量的碘单质并将其溶解于无水四氢呋喃中,用注射器将这些溶剂缓慢滴加,控制滴加的速度为每分钟 60 滴到反应容器中,之后,撤去液氮 / 丙酮浴,让反应体系的温度自然升至室温,并在室温下搅拌反应 12 ~ 24 小时,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,柱色谱分离纯化,最终得含 3- 碘 -2,4- 二氟苯基的有机配体;

[0022] 步骤三、在反应容器中加入步骤二所得的含 3-碘-2,4-二氟苯基的有机配体,反应保护气氮气或氩气氛围下用注射器加入溶剂量的无水四氢呋喃,用液氮/丙酮浴将反应体系的温度降到 -78°C ,用注射器抽取 1.05~1.5 倍摩尔量的正丁基锂溶液并缓慢滴加,到反应容器中,控制滴加的速度为每分钟 60 滴,滴加的过程中始终保持 -78°C 的温度,并且在滴加完之后继续保持 -78°C 的温度四十五分钟;之后,加入 1~1.2 倍摩尔量的二-(均三甲基苯基)-氟硼烷($(\text{Mes})_2\text{BF}$),撤去液氮/丙酮浴,让反应体系的温度自然升至室温,并在室温下搅拌反应 12~24 小时,用二氯甲烷或三氯甲烷或乙酸乙酯萃取并取有机相,将有机相用无水硫酸镁或无水硫酸钠或无水氯化钙干燥后,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,用薄层色谱板分离纯化,最终得含 3-二(均三甲基苯基)硼基-2,4-二氟苯基的有机配体。

[0023] 步骤四、在反应容器中加入步骤三所得的含 3-二(均三甲基苯基)硼基-2,4-二氟苯基的有机配体,0.5 倍摩尔量的三氯化铍,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5~20 次,加入溶剂量的脱气的乙二醇乙醚和水的混合溶剂,二者的体积比为(2~5):1,将反应体系封闭并升温至 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 反应 12~24 小时,待反应体系冷却后加入去离子水或盐水,有黄色固体析出,用离心机离心取黄色固体,真空干燥后得二聚体。

[0024] 步骤五、该步骤对应不同的 Ar2,操作的步骤不同,具体的有以下三种情况:(1)在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2~2.4 倍摩尔量的乙酰丙酮铟($\text{Ti}(\text{acac})_3$),用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5~20 次,然后加入溶剂量的脱气的二氯甲烷,将反应体系封闭并室温下搅拌反应 12~24 小时,待反应结束后,用旋转蒸发仪除去二氯甲烷,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料;(2)在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2 倍摩尔量的 Ar2(2002~2003)辅助配体,2 倍摩尔量的甲醇钠(NaOCH_3),用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5~20 次,然后加入溶剂量的脱气的三氯甲烷,将反应体系封闭并升温至 65°C 反应 12~24 小时,待反应体系冷却至室温后,用旋转蒸发仪除去溶剂,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料,(3)在反应容器中加入步骤四所得的二聚体,2~3 倍摩尔量的甲酸吡啶辅助配体,用双排管抽去管内的空气并冲入反应保护气氮气或氩气,如此反复 5~20 次,然后加入溶剂量的脱气的 1,2-二氯乙烷,将反应体系封闭并 85°C 反应 12~24 小时;待反应体系冷却后,用旋转蒸发仪除去溶剂,用薄层色谱板分离纯化,可得最终含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料。

[0025] 本发明的优点:本发明首次将二(均三苯基)硼基的有机硼基团引入到蓝色磷光有机电致发光材料中,利用所引入的有机硼基团的缺电子性实现对传统蓝色磷光有机电致发光材料最大发光波长的进一步的蓝移,因此可以实现色纯度较高的蓝色磷光有机电致发光器件。同时,本发明中的实例中所合成出来的蓝色磷光有机电致发光材料具有较高的量子效率,因而能够使得采用这些材料所制备的有机电致发光器件的具有较高的外量子效率和电流效率,实现对输入电能的充分转化。

附图说明

[0026] 图 1 为实施例一所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0027] 图 2 为实施例二所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0028] 图 3 为实施例三所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0029] 图 4 为实施例四所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0030] 图 5 为实施例五所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0031] 图 6 为实施例七所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0032] 图 7 为实施例八所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0033] 图 8 为实施例九所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0034] 图 9 为实施例十所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0035] 图 10 为实施例一所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0036] 图 11 为实施例二所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0037] 图 12 为实施例三所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0038] 图 13 为实施例四所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0039] 图 14 为实施例五所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0040] 图 15 为实施例七所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0041] 图 16 为实施例八所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

[0042] 图 17 为实施例九所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

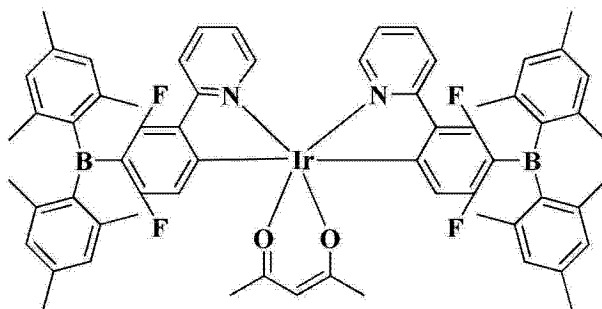
[0043] 图 18 为实施例十所制备的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱图(激发光波长为 360nm)。

具体实施方式

[0044] 实施例一

[0045] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示：

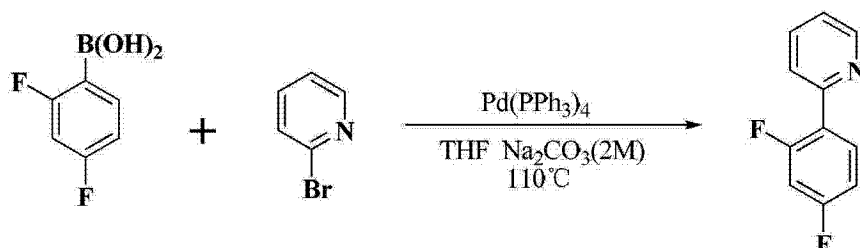
[0046]



[0047] 制备方法如下所示：

[0048] 步骤一

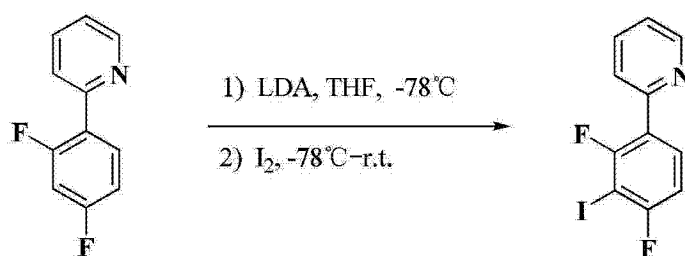
[0049]



[0050] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 2.71g 2,4-二氟苯硼酸 (17.15mmol) 和 0.90g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.78mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 5 次后，依次加入 2.45g 2-溴吡啶 (15.60mmol)，20mL 脱气的 THF 和 20mL 脱气的 2mol/L 的 Na_2CO_3 ，升温至 110℃ 反应 16h；待反应也冷却后，用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥后，用旋转蒸发仪除去溶剂，柱色谱分离纯化；最终得无色油状液体 2.15g，产率 72.11%；

[0051] 步骤二

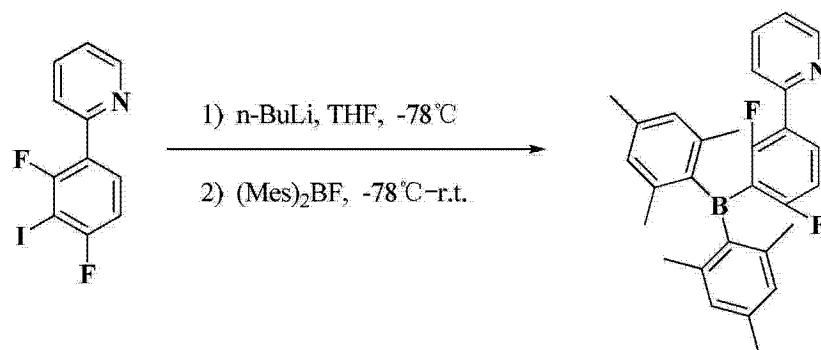
[0052]



[0053] 具体操作方法：向三颈瓶中加入 1.95g 2-(2,4-二氟苯基)吡啶 (10.20mmol)，氩气氛围下用注射器加入 20mL 四氢呋喃 (无水)，用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78℃，用注射器缓慢滴加 (控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 6.2mL 2mol/L 的 LDA (12.40mmol)，保持 -78℃ 1h；用注射器缓慢滴加 (控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 3.4g I_2 (13.23mmol) 的四氢呋喃溶液，撤去液氮 / 丙酮浴，待反应体系的温度自然升至室温，在室温下保持 16h；用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥，用旋转蒸发仪除去溶剂，柱色谱分离纯化；最终得白色固体 2.80g，产率 86.5%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.71 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 1H), 8.01–7.96 (m, 1H), 7.80–7.73 (m, 2H), 7.30–7.26 (m, 1H), 7.02 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 151.90, 149.85, 136.58, 132.17, 132.12, 132.08, 124.30, 124.21, 122.77, 111.86, 111.83, 111.63, 111.59；

[0054] 步骤三

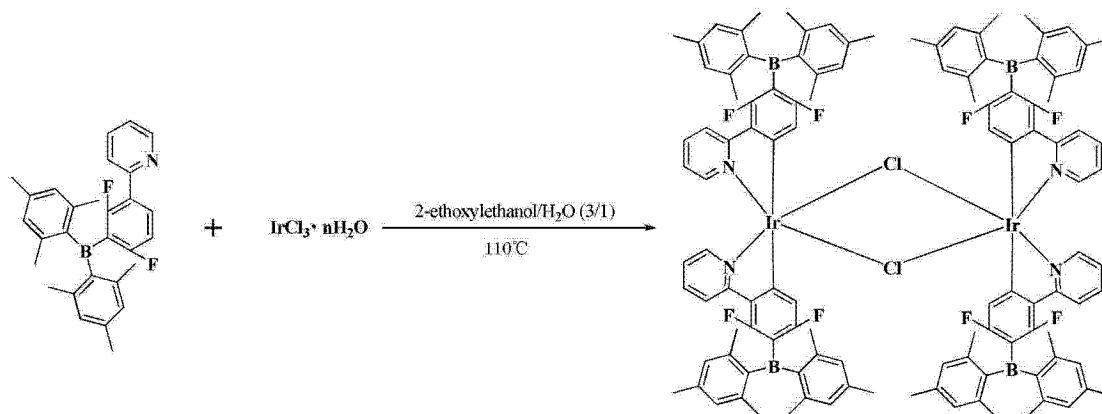
[0055]



[0056] 具体操作方法：向三颈瓶中加入 1.07g 2-(3-碘-2,4-二氟苯基)吡啶 (3.37mmol)，氩气氛围下用注射器加入 15mL 四氢呋喃(无水)，用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78°C ，用注射器缓慢滴加(控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 1.6mL 2.4mol/L 的正丁基锂溶液 (3.84mmol)，保持 -78°C 45min；加入 1.0g 二-(均三甲基苯基)-氟硼烷 (3.73mmol)，撤去液氮 / 丙酮浴，待反应体系的温度自然升至室温，在室温下保持 16h；用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥，用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 1.03g，产率 69.5%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.68 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 1H), 8.10–8.04 (m, 1H), 7.70–7.64 (m, 2H), 7.21 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 6.95 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.79 (s, 4H), 2.28 (s, 6H), 2.11 (s, 12H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 152.78, 149.67, 140.29, 139.74, 136.23, 134.37, 134.31, 134.26, 134.21, 128.46, 124.66, 124.57, 123.44, 122.26, 111.99, 111.71, 22.69, 22.30；

[0057] 步骤四

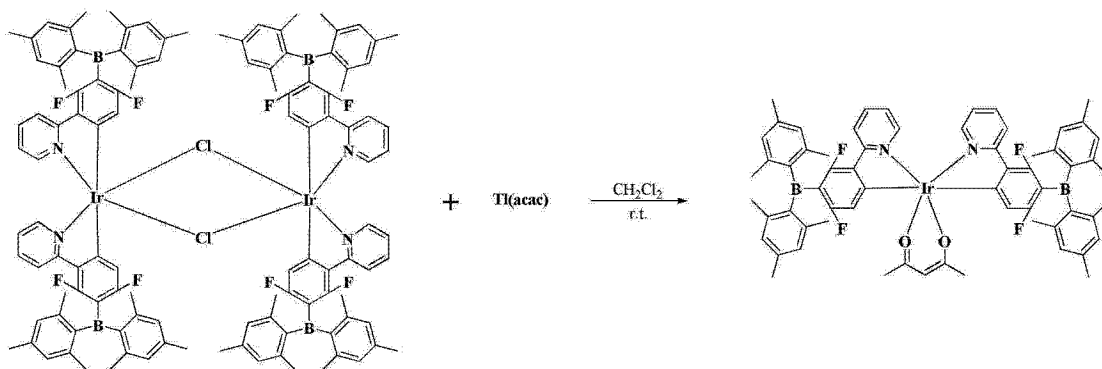
[0058]



[0059] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.40g 2-(3-二(均三甲基苯基)硼基-2,4-二氟苯基)吡啶 (0.91mmol) 和 0.145g $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.45mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，反复数次后，加入 30mL 脱气的乙二醇乙醚 / 水的混合溶液，体积比为乙二醇乙醚：水 = 3：1，升温至 110°C 反应 16h；待反应体系冷却后，加入盐水沉析，有黄色固体析出，用离心机离心取黄色固体，真空干燥后得黄色固体 0.47g，产率 93.4%。

[0060] 步骤五

[0061]



[0062] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.36g 二聚体 (0.16mmol) 和 0.11g 乙酰丙酮铱 (0.36mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的二氯甲烷，室温反应 16h；用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.10g，产率 27.05%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.30 (d, J=5.2Hz, 2H), 8.15 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.66 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.13 (t, J=6.4Hz, 2H), 6.73 (s, 8H), 8.56 (d, J=9.6Hz, 2H), 5.27 (s, 1H), 2.26 (s, 12H), 2.02 (s, 24H), 1.83 (s, 6H)。

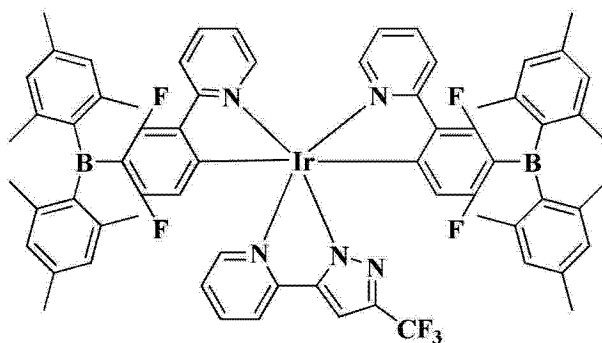
[0063] 图 1 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0064] 图 10 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱，激发光波长为 360nm。

[0065] 实施例二

[0066] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示：

[0067]

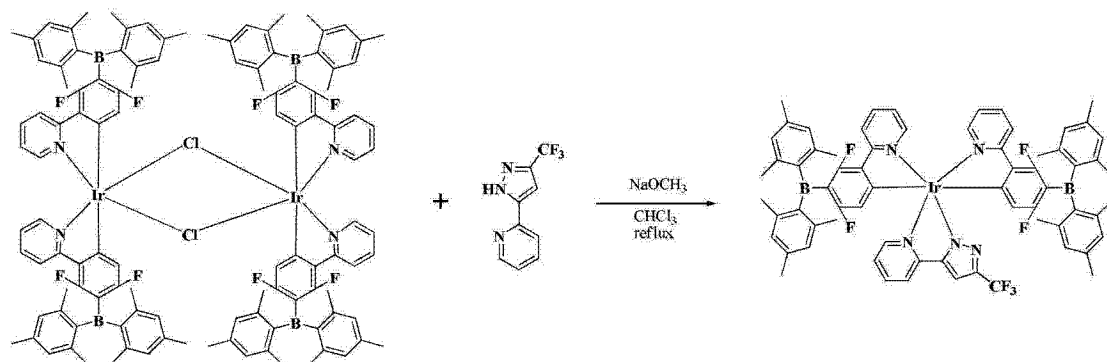


[0068] 制备方法如下所示：

[0069] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例一共用实施例一中的步骤四所得的二聚体，因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略，直接列出制备方法中的步骤五，但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0070] 步骤五

[0071]



[0072] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.47g 二聚体 (0.21mmol)，0.09g 吡啶三氟甲基吡唑配体 (0.42mmol) 和 23mg NaOCH_3 (0.42mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的氯仿，升温至回流反应 16h；待反应体系冷却后，用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.14g，产率 25.68%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.16 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 8.11 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.77–7.70 (m, 3H), 7.61 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 1H), 7.58–7.52 (m, 2H), 7.47 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 7.00 (t, $J=6\text{Hz}$, 1H), 6.93–6.89 (m, 2H), 6.81–6.75 (m, 9H), 5.74 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.66 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 2.27 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 12H), 2.08 (s, 24H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 155.22, 150.13, 149.64, 148.90, 147.96, 142.77, 142.57, 140.11, 139.93, 139.12, 138.70, 138.35, 137.52, 137.19, 128.32, 128.14, 122.86, 122.65, 121.79, 119.91, 114.41, 114.21, 102.77, 22.68, 21.27。

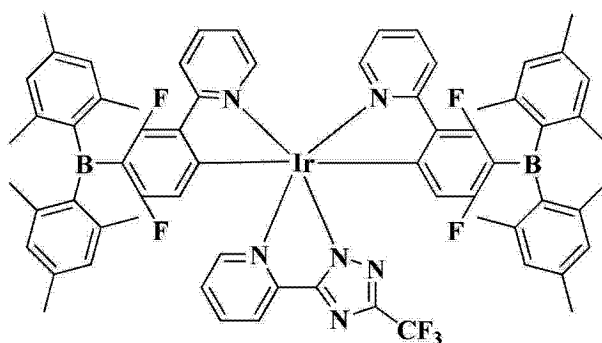
[0073] 图 2 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0074] 图 11 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱，激发光波长为 360nm。

[0075] 实施例三

[0076] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示：

[0077]

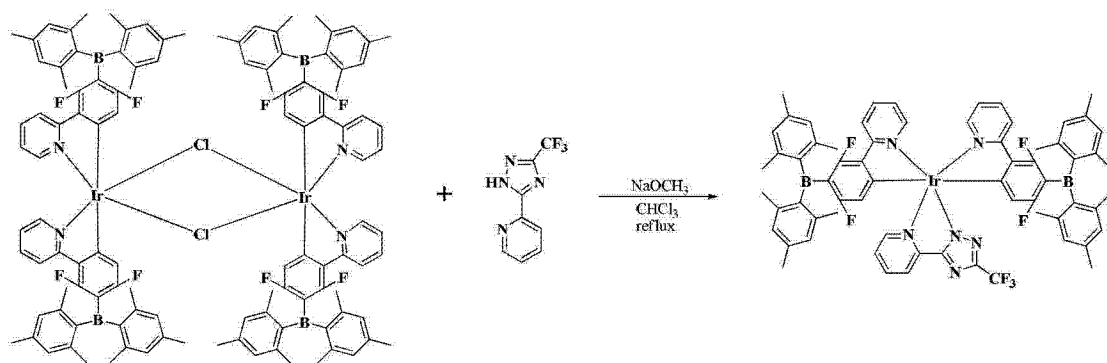


[0078] 制备方法如下所示：

[0079] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例一共用实施例一中的步骤四所得的二聚体，因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略，直接列出制备方法中的步骤五，但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0080] 步骤五

[0081]



[0082] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.54g 二聚体 (0.24mmol), 0.105g 吡啶三氟甲基三唑配体 (0.49mmol) 和 26.5mg NaOCH₃ (0.49mmol), 用双排管抽去管内的空气并冲入氩气, 如此反复 15 次后, 加入 20mL 脱气的氯仿, 升温至回流反应 16h; 待反应体系冷却后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 用薄层色谱板分离纯化; 最终得淡黄色固体 0.14g, 产率 22.33%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.30 (d, J=8Hz, 1H), 8.19 (d, J=9.2Hz, 1H), 8.14 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.92 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.79 (d, J=5.2Hz, 1H), 7.71 (d, J=5.6Hz, 1H), 7.62–7.56 (m, 2H), 7.39 (d, J=5.6Hz, 1H), 7.22 (t, J=6Hz, 1H), 6.93 (t, J=6.4Hz, 1H), 6.82 (t, J=6.8Hz, 1H), 6.77 (d, J=10.4Hz, 8H), 5.73 (d, J=8.4Hz, 1H), 5.64 (d, J=9.2Hz, 1H), 2.28 (d, J=5.2Hz, 12H), 2.07 (s, 24H). ¹³C NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 163.38, 150.95, 150.06, 149.13, 148.02, 142.60, 140.08, 139.27, 139.01, 138.86, 137.95, 137.66, 128.37, 128.19, 125.26, 123.98, 123.84, 123.64, 123.02, 122.10, 114.39, 114.18, 22.67, 21.28。

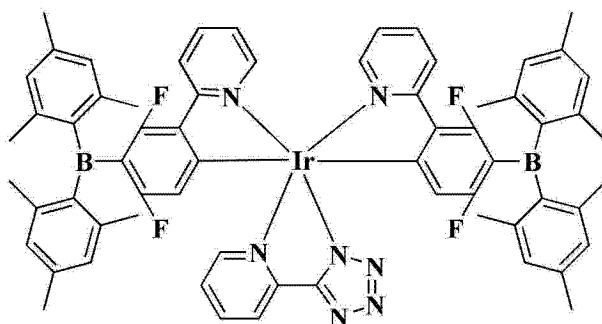
[0083] 图 3 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0084] 图 12 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱, 激发光波长为 360nm。

[0085] 实施例四

[0086] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示:

[0087]



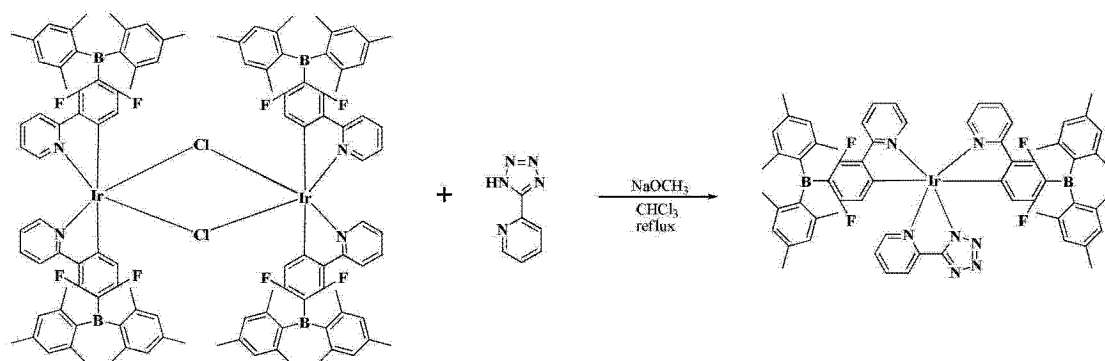
[0088] 制备方法如下所示:

[0089] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例一共用实施例一中的步骤四所得的二聚体, 因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略, 直接列出制备方法中的步骤五, 但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝

色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0090] 步骤五

[0091]



[0092] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.54g 二聚体 (0.24mmol)，0.072 吡啶四唑配体 (0.49mmol) 和 26.5mg NaOCH_3 (0.49mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的氯仿，升温至回流反应 16h；待反应体系冷却后，用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.11g，产率 18.51%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.47 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 8.19 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 8.15 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 7.99 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.84 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 1H), 7.62–7.56 (m, 3H), 7.36 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 7.29 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 1H), 6.89 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 6.81–6.75 (m, 9H), 5.74 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 5.64 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 2.28 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 12H), 2.06 (s, 24H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 163.55, 149.84, 149.42, 147.93, 140.07, 139.26, 138.93, 138.16, 137.94, 128.21, 125.92, 123.23, 122.99, 122.17, 114.34, 22.67, 21.28。

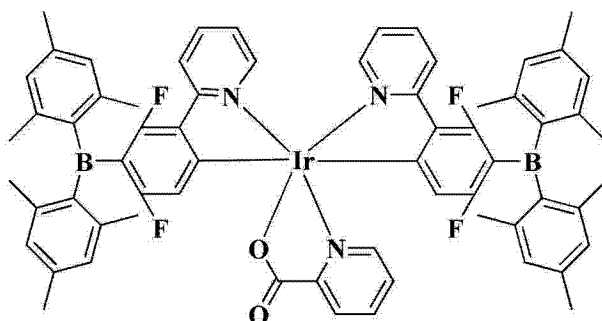
[0093] 图 4 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0094] 图 13 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱，激发光波长为 360nm。

[0095] 实施例五

[0096] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示：

[0097]



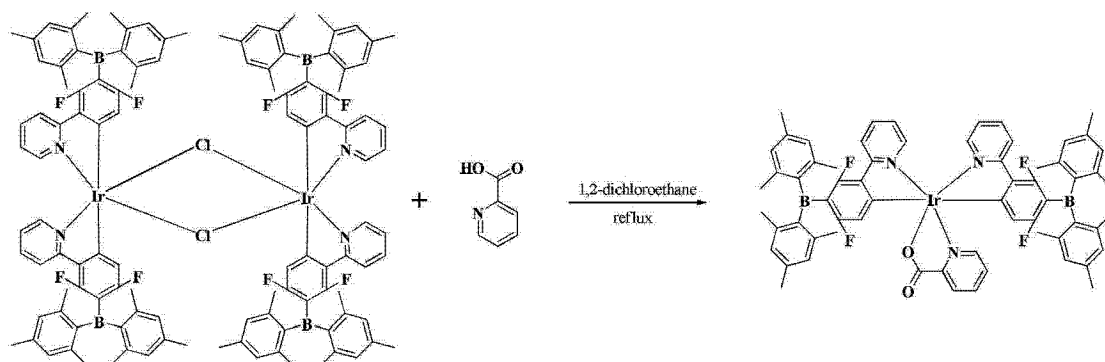
[0098] 制备方法如下所示：

[0099] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例一共用实施例一中的步骤四所得的二聚体，因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在

此就省略,直接列出制备方法中的步骤五,但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0100] 步骤五

[0101]



[0102] 具体操作方法:在 SCHLENK 反应管中加入 0.52g 二聚体 (0.23mmol) 和 0.072g 2-甲酸吡啶 (0.59mmol),用双排管抽去管内的空气并冲入氩气,如此反复 15 次后,加入 20mL 脱气的 1,2-二氯乙烷,升温至回流反应 16h;待反应体系冷却后,用旋转蒸发仪除去溶剂,用薄层色谱板分离纯化;最终得淡黄色固体 0.22g,产率 39.23%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.73 (d, J=5.6Hz, 1H), 8.36 (d, J=8Hz, 1H), 8.21 (d, J=9.2Hz, 1H), 8.13 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.97 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.80 (d, J=4.8Hz, 1H), 7.64 (t, J=8Hz, 2H), 7.42 (t, J=6Hz, 1H), 7.38 (d, J=5.6Hz, 1H), 7.12 (t, J=6.4Hz, 1H), 6.89 (t, J=6.4Hz, 1H), 6.76 (d, J=13.2Hz, 8H), 5.73 (d, J=8.8Hz, 1H), 5.49 (d, J=9.2Hz, 1H), 2.27 (d, J=6Hz, 12H), 2.02 (s, 24H)。¹³C NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 172.67, 165.64, 165.57, 164.16, 164.09, 158.75, 157.51, 157.43, 151.44, 148.62, 147.88, 147.81, 142.57, 139.99, 139.71, 138.86, 138.37, 138.06, 137.99, 128.61, 128.39, 128.32, 128.15, 127.93, 124.07, 123.86, 123.57, 123.37, 122.42, 122.14, 114.67, 114.45, 114.26, 22.66, 21.27。

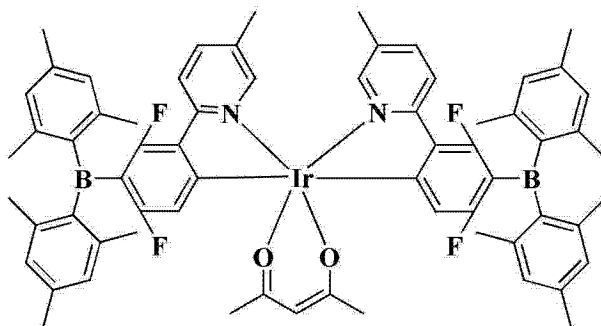
[0103] 图 5 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0104] 图 14 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱,激发光波长为 360nm。

[0105] 实施例六

[0106] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示:

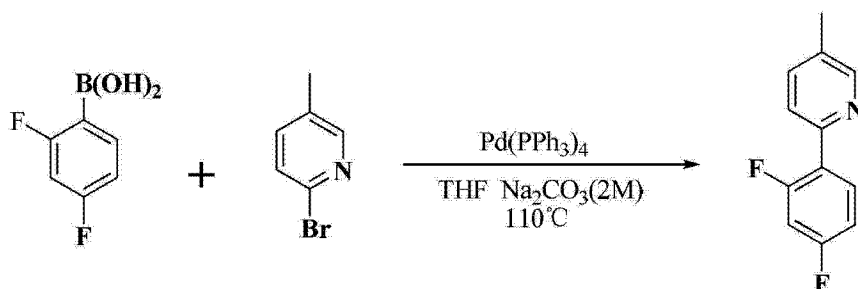
[0107]



[0108] 制备方法如下所示：

[0109] 步骤一

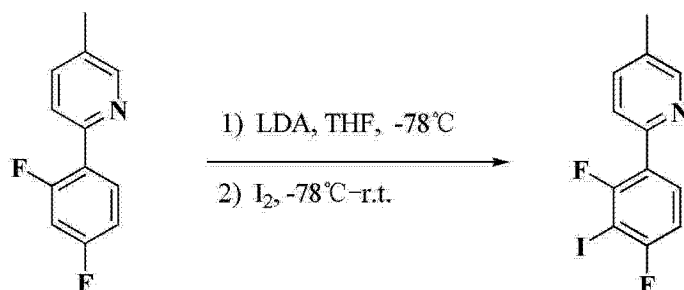
[0110]



[0111] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 1.60g 2,4-二氟苯硼酸 (10.12mmol)，1.58g 5-甲基-2-溴吡啶 (9.19mmol) 和 0.53g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.46mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 5 次后，加入 20mL 脱气的 THF 和 20mL 脱气的 2mol/L 的 Na_2CO_3 ，升温至 110°C 反应 16h；待反应也冷却后，用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥后，用旋转蒸发仪除去溶剂，柱色谱分离纯化；最终得浅绿色固体 1.71g，产率 91.20%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.53 (s, 1H), 8.00–7.94 (m, 1H), 7.64 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.56 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.99 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.90 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 2.38 (s, 3H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 161.79, 161.67, 150.22, 149.82, 136.99, 132.04, 131.97, 131.93, 131.88, 131.83, 123.66, 123.57, 111.91, 111.87, 111.70, 111.67, 104.55, 104.29, 104.03, 18.20；

[0112] 步骤二

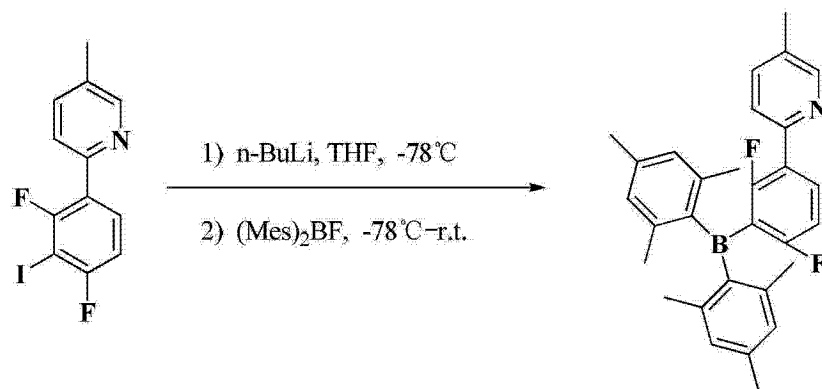
[0113]



[0114] 具体操作方法：向三颈瓶中加入 1.5g 5-甲基-2-(2,4-二氟苯基)吡啶 (7.32mmol)，氩气氛围下用注射器加入 15mL 四氢呋喃 (无水)，用液氮 / 丙酮浴将反应体系的温度降到 -78°C，用注射器缓慢滴加 (控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 4.4mL 2mol/L 的 LDA (8.80mmol)，保持 -78°C 1h；用注射器缓慢滴加 (控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 2.40g I_2 (9.45mmol) 的四氢呋喃溶液，撤去液氮 / 丙酮浴，待反应体系的温度自然升至室温，在室温下保持 16h；用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥，用旋转蒸发仪除去溶剂，柱色谱分离纯化；最终得白色固体 2.11g，产率 87.2%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.53 (s, 1H), 7.98–7.92 (m, 1H), 7.63 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.57 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.00 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 2.37 (s, 3H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 161.79, 161.67, 150.28, 149.11, 137.08, 132.46, 132.00, 131.96, 131.87, 131.91, 131.83, 124.22, 123.69, 111.77, 111.74, 111.54, 111.50, 18.20；

[0115] 步骤三

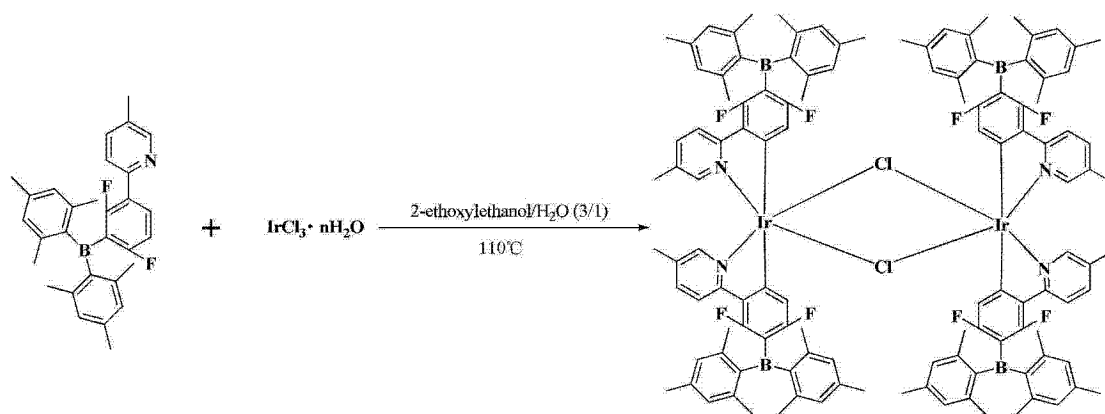
[0116]



[0117] 具体操作方法：向三颈瓶中加入 1.12g 5-甲基-2-(3-碘-2,4-二氟苯基)吡啶 (3.38mmol)，氩气氛围下用注射器加入 15mL 四氢呋喃(无水)，用液氮/丙酮浴将反应体系的温度降到 -78°C ，用注射器缓慢滴加(控制滴加的速度为每分钟 60 滴) 1.6mL 2.4mol/L 的正丁基锂溶液 (3.84mmol)，保持 -78°C 45min；加入 1.0g 二-(均三甲基苯基)-氟硼烷 (3.73mmol)，撤去液氮/丙酮浴，待反应体系的温度自然升至室温，在室温下保持 16h；用二氯甲烷萃取，有机相用无水硫酸镁干燥，用旋转蒸发仪除去溶剂，薄层色谱板分离纯化；最终得白色固体 0.9g，产率 58.71%。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.51 (s, 1H), 8.07–8.01 (m, 1H), 7.58 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.46 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.93 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.79 (s, 4H), 2.35 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 2.11 (s, 12H). ^{13}C NMR(400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 162.18, 162.06, 161.71, 150.09, 149.95, 141.90, 140.27, 139.68, 136.73, 134.15, 134.10, 134.00, 131.85, 128.43, 124.05, 123.95, 123.29, 111.87, 111.66, 111.62, 22.68, 21.29, 18.15；

[0118] 步骤四

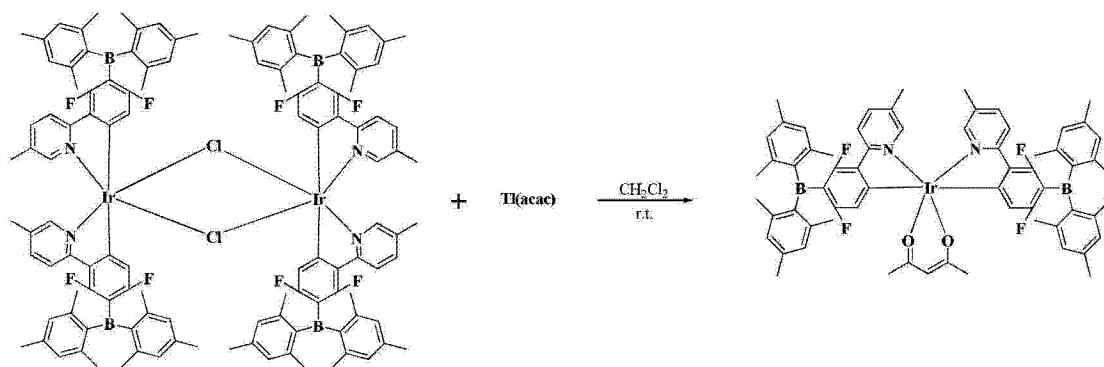
[0119]



[0120] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.40g 5-甲基-2-(3-二(均三甲基苯基)硼基-2,4-二氟苯基)吡啶 (0.88mmol) 和 0.14g $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.44mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，反复数次后，加入 30mL 脱气的乙二醇乙醚/水的混合溶液，体积比为乙二醇乙醚：水 = 3：1，升温至 110°C 反应 16h；待反应体系冷却后，加入盐水沉析，有黄色固体析出，用离心机离心取黄色固体，真空干燥后得黄色固体 0.48g，产率 96.08%；

[0121] 步骤五

[0122]

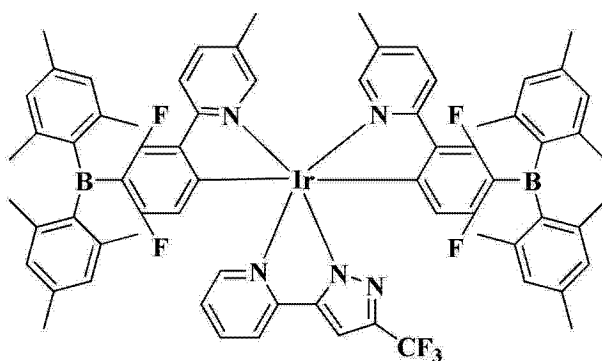


[0123] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.40g 二聚体 (0.18mmol) 和 0.12g 乙酰丙酮铊 (0.40mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的二氯甲烷，室温反应 16h；用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.12g，产率 28.38%。

[0124] 实施例七

[0125] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光机电致发光材料的结构式如下所示：

[0126]

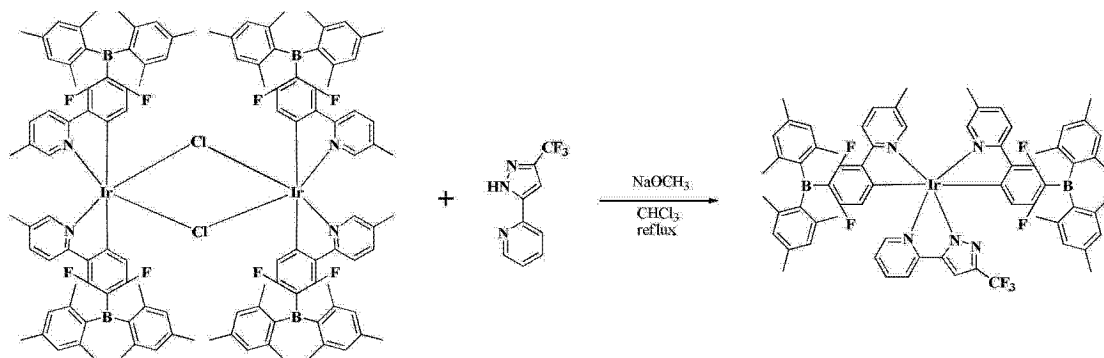


[0127] 制备方法如下所示：

[0128] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光机电致发光材料与实施例六共用实施例六中的步骤四所得的二聚体，因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略，直接列出制备方法中的步骤五，但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0129] 步骤五

[0130]



[0131] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.51g 二聚体 (0.23mmol), 0.096g 吡啶三氟甲基吡唑配体 (0.45mmol) 和 24mg NaOCH_3 (0.45mmol), 用双排管抽去管内的空气并冲入氩气, 如此反复 15 次后, 加入 20mL 脱气的氯仿, 升温至回流反应 16h; 待反应体系冷却后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 用薄层色谱板分离纯化; 最终得淡黄色固体 0.16g, 产率 27.12%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.04 (d, $J=10.4\text{Hz}$, 1H), 7.98 (d, $J=9.6\text{Hz}$, 1H), 7.80–7.70 (m, 3H), 7.36 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.99 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 1H), 6.94 (s, 1H), 7.76 (d, $J=10\text{Hz}$, 8H), 5.70 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 5.65 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 2.27 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 12H), 2.11–2.05 (m, 30H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 165.32, 161.85, 155.22, 149.79, 149.76, 148.88, 147.66, 142.83, 140.08, 139.05, 138.61, 138.23, 138.02, 132.92, 131.63, 128.29, 128.10, 123.53, 123.32, 123.09, 122.88, 122.56, 119.89, 114.26, 114.06, 102.81, 22.70, 22.66, 21.28, 18.40, 18.20。

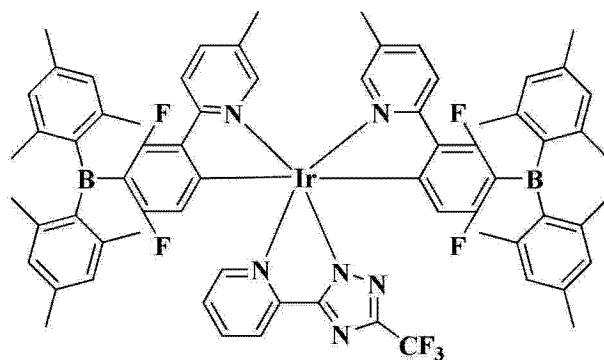
[0132] 图 6 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0133] 图 15 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱, 激发光波长为 360nm。

[0134] 实施例八

[0135] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示:

[0136]

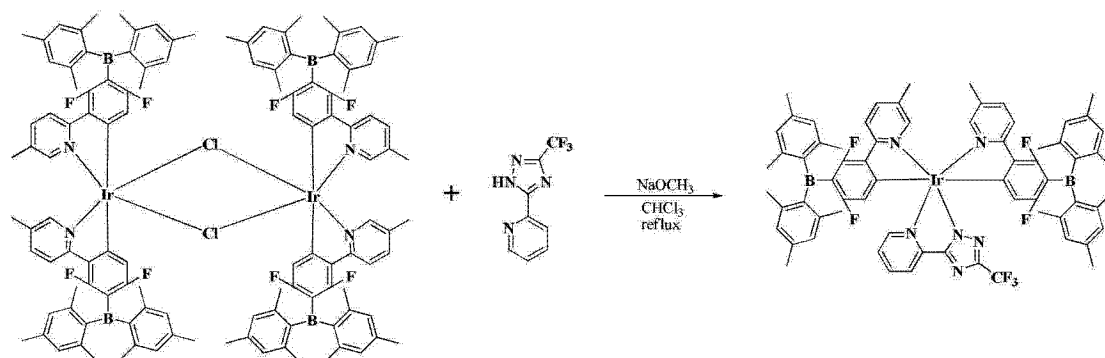


[0137] 制备方法如下所示:

[0138] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例六共用实施例六中的步骤四所得的二聚体, 因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略, 直接列出制备方法中的步骤五, 但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0139] 步骤五

[0140]



[0141] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.51g 二聚体 (0.23mmol), 0.096g 吡啶三氟甲基三唑配体 (0.45mmol) 和 24mg NaOCH_3 (0.45mmol), 用双排管抽去管内的空气并冲入氩气, 如此反复 15 次后, 加入 20mL 脱气的氯仿, 升温至回流反应 16h; 待反应体系冷却后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 用薄层色谱板分离纯化; 最终得淡黄色固体 0.18g, 产率 30.48%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.30 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 8.05 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 8.02 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 7.93 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.78 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.40 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.21 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 7.10 (s, 1H), 6.77 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 8H), 5.68 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 5.63 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 2.27 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 12H), 2.12–2.05 (m, 30H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) 149.57, 149.13, 147.63, 140.06, 139.19, 138.88, 138.77, 138.50, 132.05, 128.34, 128.16, 125.17, 122.08, 22.66, 21.28.

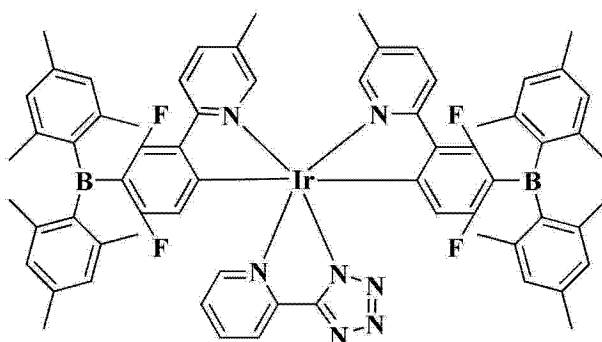
[0142] 图 7 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0143] 图 16 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱, 激发光波长为 360nm。

[0144] 实施例九

[0145] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示:

[0146]

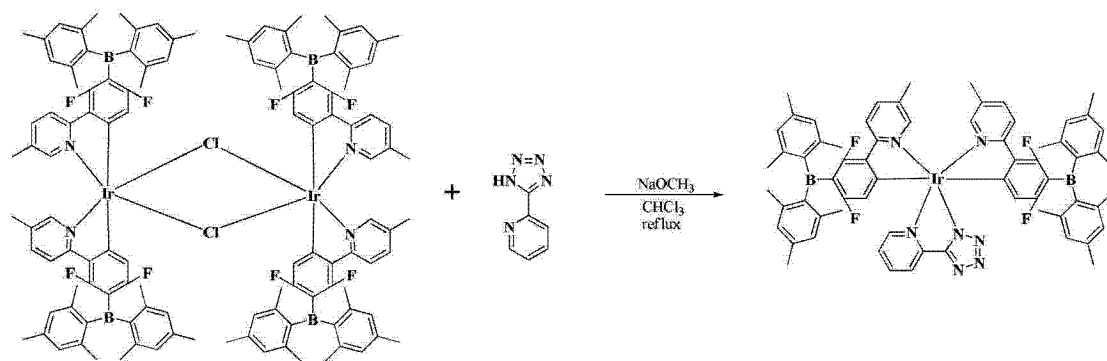


[0147] 制备方法如下所示:

[0148] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例六共用实施例六中的步骤四所得的二聚体, 因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略, 直接列出制备方法中的步骤五, 但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0149] 步骤五

[0150]



[0151] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.52g 二聚体 (0.23mmol)，0.068g 吡啶四唑配体 (0.46mmol) 和 25mg NaOCH_3 (0.46mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的氯仿，升温至回流反应 16h；待反应体系冷却后，用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.19g，产率 33.26%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 8.48 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 8.07–7.98 (m, 3H), 7.83 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 1H), 7.41–7.38 (m, 3H), 7.28 (t, $J=6\text{Hz}$, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.77 (d, $J=13.2\text{Hz}$, 8H), 5.70 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 5.62 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 2.27 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 12H), 2.09–2.02 (m, 30H). ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 163.58, 162.51, 149.45, 149.39, 147.49, 140.05, 139.12, 138.96, 138.83, 138.75, 133.40, 132.15, 128.35, 128.17, 125.80, 123.69, 123.47, 123.16, 114.27, 114.06, 22.74, 22.66, 21.28, 18.19, 18.15。

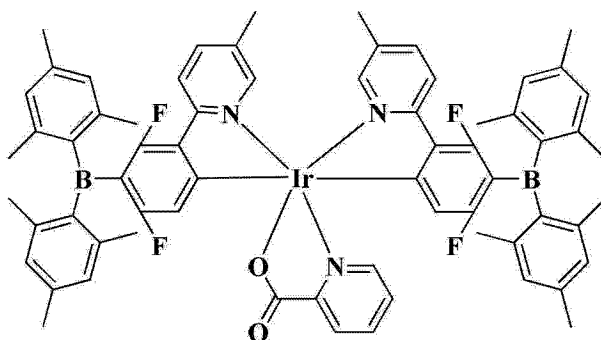
[0152] 图 8 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0153] 图 17 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱，激发光波长为 360nm。

[0154] 实施例十

[0155] 该例最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的结构式如下所示：

[0156]

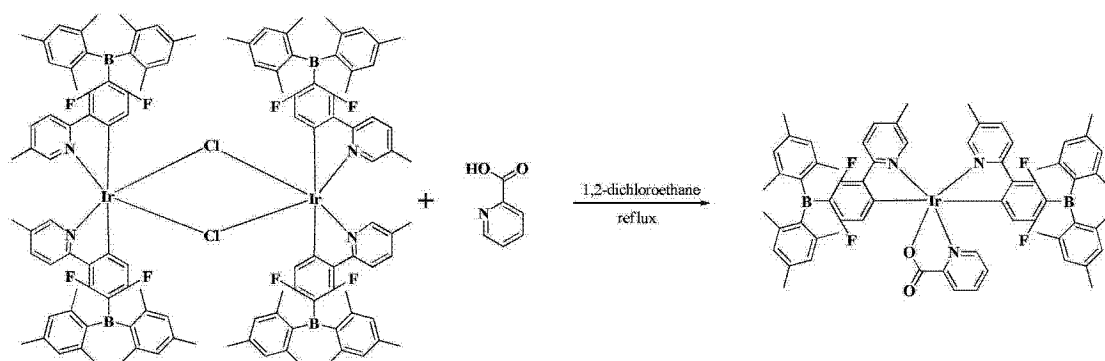


[0157] 制备方法如下所示：

[0158] 该例所最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料与实施例六共用实施例六中的步骤四所得的二聚体，因此该例中的具体操作方法中的步骤一至步骤四在此就省略，直接列出制备方法中的步骤五，但是并不表示该例中所示的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料的制备方法不包括上述步骤一至步骤四。

[0159] 步骤五

[0160]



[0161] 具体操作方法：在 SCHLENK 反应管中加入 0.54g 二聚体 (0.24mmol) 和 0.074g 2-甲酸吡啶 (0.60mmol)，用双排管抽去管内的空气并冲入氩气，如此反复 15 次后，加入 20mL 脱气的 1,2-二氯乙烷，升温至回流反应 16h；待反应体系冷却后，用旋转蒸发仪除去溶剂，用薄层色谱板分离纯化；最终得淡黄色固体 0.20g，产率 34.37%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.52 (s, 1H), 8.37 (d, J=8Hz, 1H), 8.08 (d, J=9.6Hz, 1H), 8.02-7.95 (m, 2H), 7.79 (d, J=5.2Hz, 1H), 7.47-7.39 (m, 3H), 7.08 (s, 1H), 6.76 (d, J=13.2Hz, 8H), 5.70 (d, J=9.2Hz, 1H), 5.46 (d, J=9.2Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.27 (d, J=6Hz, 12H), 2.08-2.01 (m, 27H). ¹³C NMR (400MHz, CDCl₃): δ (ppm) 172.74, 162.96, 161.42, 158.54, 151.52, 148.23, 147.88, 147.47, 142.66, 139.98, 139.09, 138.77, 138.22, 132.93, 132.09, 128.54, 128.29, 128.12, 123.52, 123.31, 123.09, 122.90, 114.38, 114.18, 22.65, 21.27, 18.29, 18.19。

[0162] 图 9 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的紫外吸收光谱图。

[0163] 图 18 是本实施例中最终合成出的含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料在二氯甲烷中的光致发光光谱，激发光波长为 360nm。

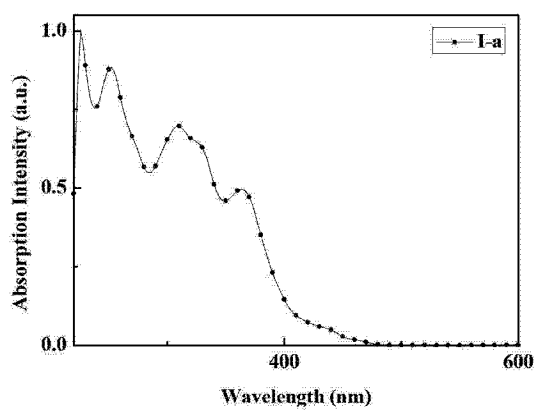


图 1

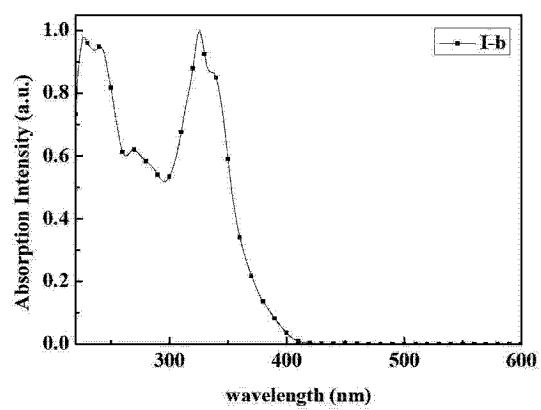


图 2

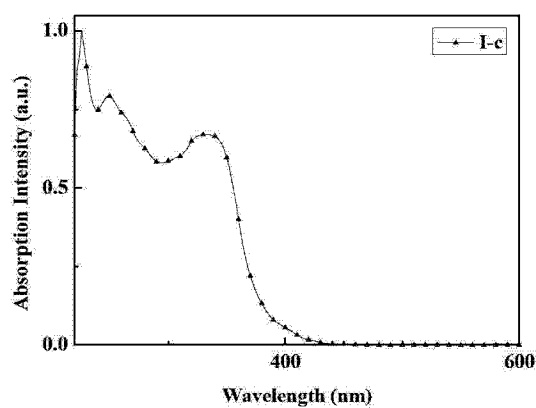


图 3

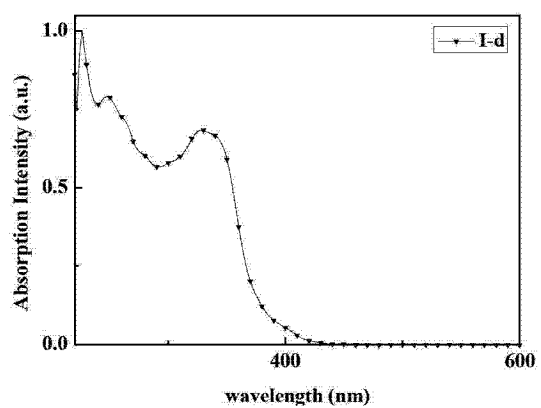


图 4

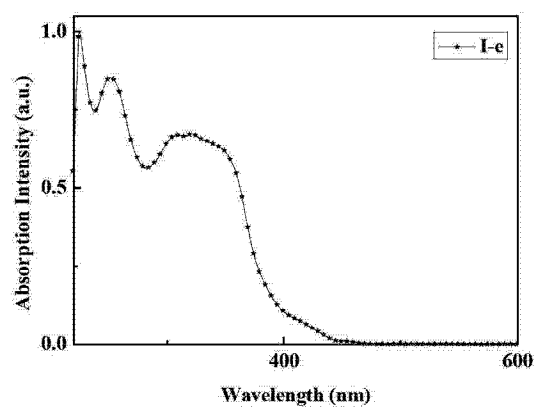


图 5

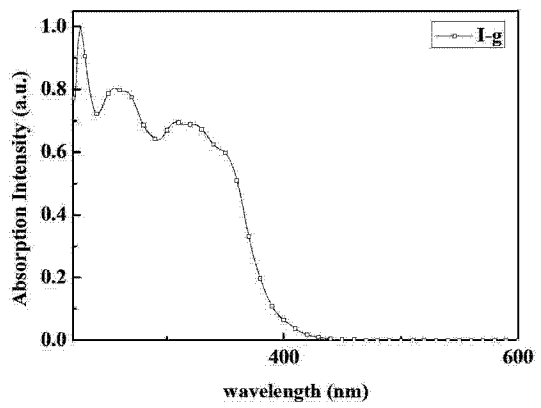


图 6

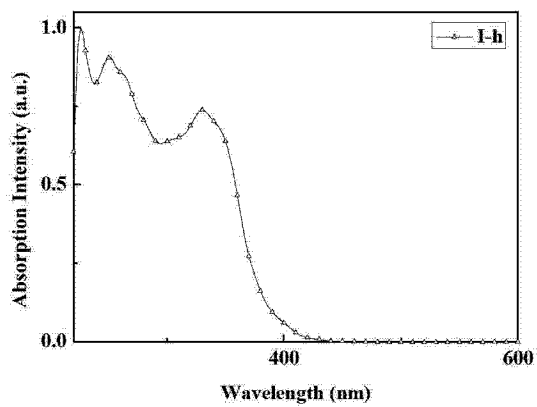


图 7

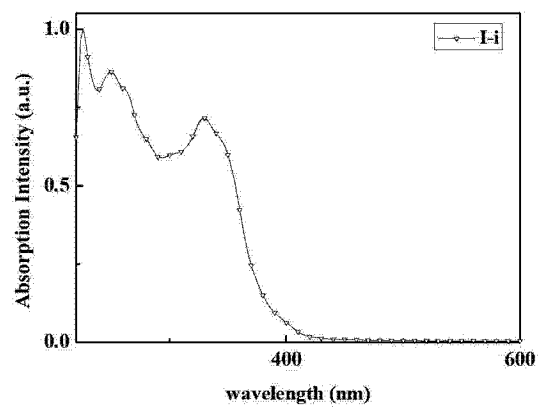


图 8

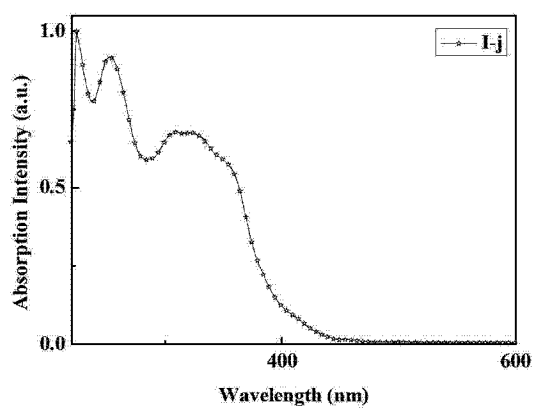


图 9

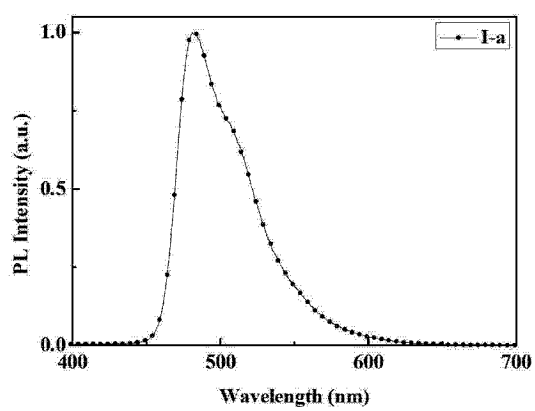


图 10

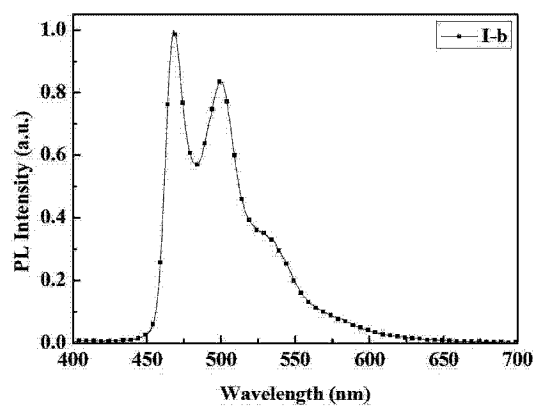


图 11

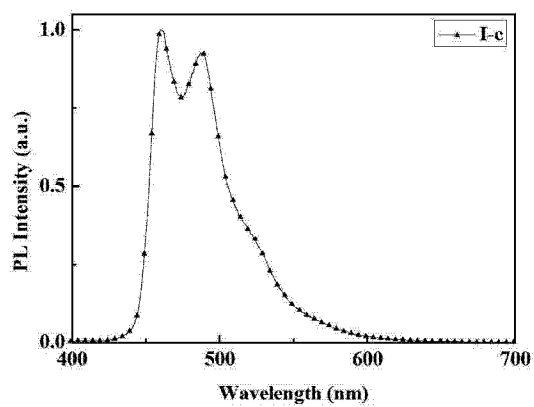


图 12

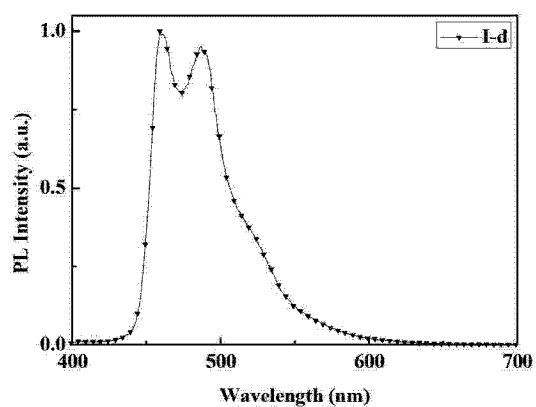


图 13

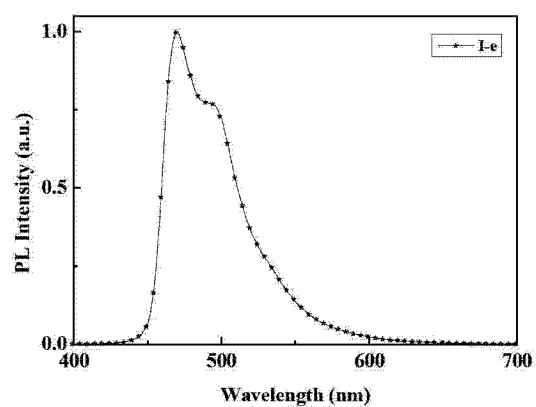


图 14

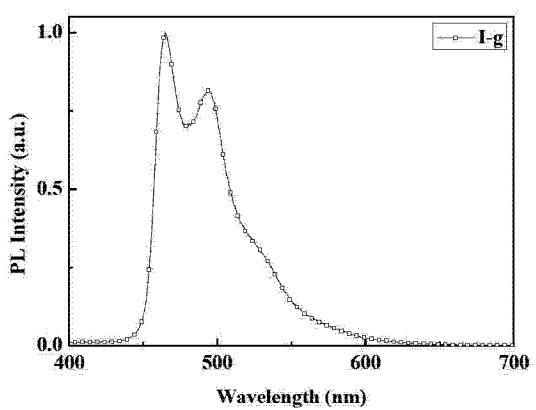


图 15

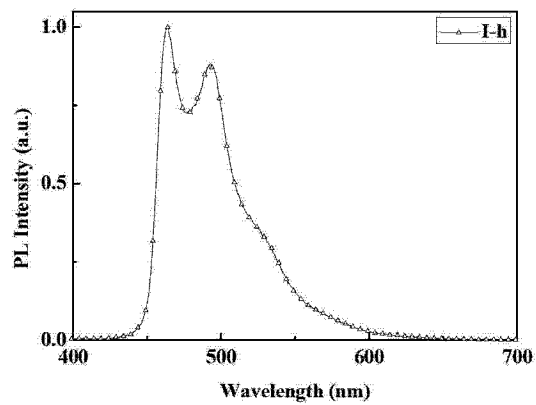


图 16

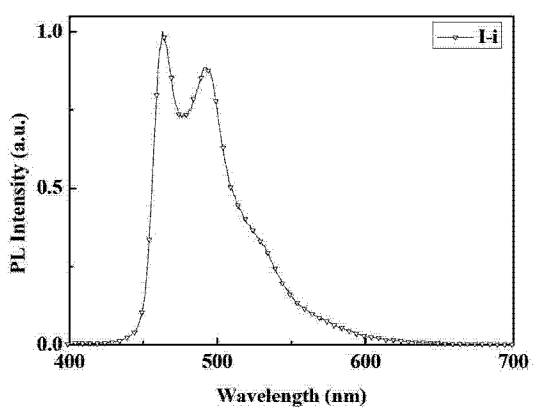


图 17

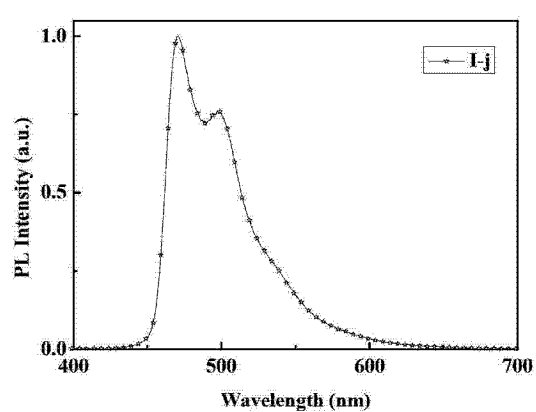


图 18

专利名称(译)	含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103205251A	公开(公告)日	2013-07-17
申请号	CN201310088675.1	申请日	2013-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	西安交通大学		
申请(专利权)人(译)	西安交通大学		
当前申请(专利权)人(译)	西安交通大学		
[标]发明人	周桂江 徐先彬 杨晓龙		
发明人	周桂江 徐先彬 杨晓龙		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00		
其他公开文献	CN103205251B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料及其制备方法，其材料含有有机硼基团，其中Ar1为至少含一个氮原子的杂环，Ar2为辅助配体，其制备方法为先配制含2，4-二氟苯基的有机配体，再配制含3-碘-2，4-二氟苯基的有机配体；再含3-二（均三甲苯基）硼基-2，4-二氟苯基的有机配体；然后真空干燥后得二聚体；最后得到含有机硼基团的蓝色磷光有机电致发光材料，本发明在室温下具有较强的蓝色磷光发射，溶液量子效率较高，同时通过选用不同的辅助配体Ar2，可以进一步的调节化合物的发光波长以及量子效率。

