

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510040365.8

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312250C

[22] 申请日 2005.6.2

[21] 申请号 200510040365.8

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 孙培培 李春香 潘 毅

[56] 参考文献

CN 1374315A 2002.10.16

CN 1572029A 2005.1.26

US 5393876A 1995.2.28

JP2004155711A 2004.3.6

审查员 张浥静

[74] 专利代理机构 南京苏高专利事务所

代理人 阙如生

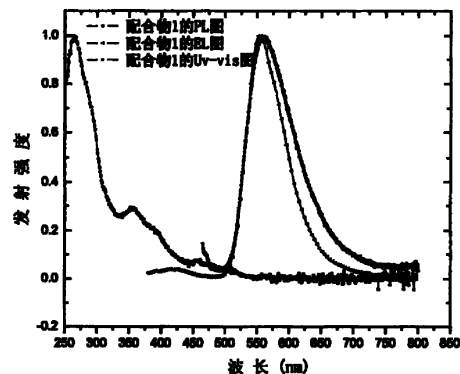
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

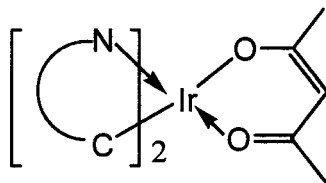
一类配合物磷光材料及其在有机电致发光器件中的应用

[57] 摘要

本发明公开了一类用于有机电致发光器件的配合物磷光材料, 该材料为含有双配体的金属铱的配合物, 主配体为 L, 另一配体为乙酰丙酮, 其中配体 L 是 2, 4-二芳基取代的吡啶衍生物, 另一配体为乙酰丙酮。配体 L 的吡啶环上 2、4 位的芳基  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  可以是苯基或萘基, 苯环上联有取代基烷基、卤素, 这类材料的特点在于在 L 中吡啶环的 4-位有一个芳香基团 ( $Ar_1$ ), 如此不但可调节配体的共轭体系的大小, 以获得满意的能量传输效率和发光波长, 而且可以此产生一定的空间效应, 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, 在环上进行氟代还可改善发光性能, 利于蒸镀, 增加成膜性并提高器件的稳定性。

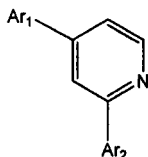


1. 一类用于有机电致发光器件的配合物磷光材料，其特征在于它含有双配体的金属铱的配合物，主配体为 L，另一配体为乙酰丙酮，基本结构如下所示：



其中配体 L 是 2, 4-二芳基取代的吡啶衍生物，另一配体为乙酰丙酮。

2. 根据权利要求 1 所述的磷光材料，其特征在于所述的配体 L 的吡啶环上 2、4 位的芳基  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  可以是苯基或萘基，苯环上联有取代基烷基、卤素，L 的结构通式如下：



3. 权利要求 1 所述的配合物磷光材料在制造有机电致发光器件中的应用。

## 一类配合物磷光材料及其在有机电致发光器件中的应用

### 一、技术领域

本发明涉及发光材料技术领域,尤其是涉及一类可应用于有机电致发光器件的磷光材料。

### 二、背景技术

有机电致发光显示器件(OLED)由于响应速度快,适合于全彩色的动态图象显示,同时驱动电压低,能与数字图象 VLSI 技术兼容,也便于实现动态图象的显示驱动,所以它是实现超薄型可卷壁挂式彩色电视的关键技术,现被公认为是继液晶显示 LCD、等离子显示 PDP 后的新一代图形图象显示器件。与无机材料的电致发光相比,有机薄膜具有许多不可比拟的优越性,主要表现在:第一,有机材料可以获得在可见光谱范围内的全色发光,特别是无机材料难以获得的蓝光;第二,可以直接用十几伏甚至几伏的直流低压驱动,可以和集成电路直接相匹配;第三,有机电致发光器件的制作工艺简单,可以低成本制成超薄平板显示器件,因此易于产业化。

1987 年, Tang 采用 8-羟基喹啉铝络合物( $\text{Alq}_3$ )作为发光层,推出有机电致发光薄膜器件,由此引起了人们对有机电致发光研究的极大关注。(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913)这一领域目前已成为多学科交叉、协作研究的国际前沿课题和各国高技术竞争的焦点之一。特别是近十年来, OLED 技术在发光颜色、亮度、效率、寿命等方面取得了一系列重大突破,其单项指标已基本达到实用化要求:最大亮度已超过  $10^5 \text{ cd/m}^2$ , 工作寿命超过 10000h, 能量效率和量子效率稳步提高,并实现了红、绿、蓝及全色发光。目前,美国 Kodak、DuPont, 日本 Pioneer、Sanyo, 韩国 Samsung 等以及台湾一些公司已将基于 OLED 技术的产品推向市场。与此同时,对发光原理、构效关系的理论研究也日趋活跃。可见,对有机电致发光材料及技术的进一步研究不仅具有重要的理论意义,而且具有极广阔的应用前景。

作为有机电致发光器件核心的发光材料可分为:(1)小分子有机染料;(2)金属络合物;(3)有机聚合物材料。其中金属络合物的性质介于无机和有机之间。它们除可作为 EL 的发光材料外,还可作为电子传输材料。其中典型的可以 8-羟基喹啉络合物( $\text{Alq}_3$ )为代表。一些稀土元素如 Eu、Tb 的络合物也是人们关注的焦点之一。

有机材料的电致发光属于注入式的复合发光,其发光机理是由正极和负极产生的空穴和电子在发光材料中复合成激子,激子的能量转移到发光分子,使发光分子中的电子被激发到激发态,而激发态是一个不稳定的状态。其能量可以通过以下几种方式释放:(1)通过振动弛豫、热效应等耗散途径使体系能量衰减;(2)通过非辐射的跃迁,耗散能量,比如内部转换、系间窜跃等形式,如  $S_1 \rightarrow T_1$ ;(3)通过辐射跃迁的荧光发光( $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $S_2 \rightarrow S_0$ )和磷光发光( $T_1 \rightarrow S_0$ )。在常温下,有机分子的磷光非常弱,只有其中空穴和电子复合成单重态激子的部分才能通过辐射跃迁发射荧光,所以总体吸收的能量中能够转化为电致发光部分的能量很少。

近年来在 OLED 技术研究上最具突破性发展之一是对电激发磷光现象的认识。所研究的材料主要包括一些重金属如铂、铱、铕等的配合物。其  $4d$  或  $5d$  离子结构上强烈的自旋轨道耦合导致单重态和三重态能级的混合而出现三重态发光,从而使得材料的内部量子效率可由 25% 提升至近 100%。这类配合物具有金属到配体电荷转移 (MLCT) 或基于配体激发  $^3(\pi-\pi^*)$  发光的特点,其发光颜色可由改变配体的结构而进行调节。通过选取适当的配位基,可得到从蓝色、绿色直到红色的发光体。1998 年,美国普林斯顿大学的 Forrest 研究组报道了发红光的 Pt 的配合物 PtOEP,由此掀起了磷光材料用于电致发光器件的热潮 (M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, et al, Nature, 1998, 395, 151.)。其中铱的配合物近年来受到人们极大的关注。典型的例子有  $Btp_2Ir(acac)$ 、 $(ppy)_2Ir(acac)$ 、 $Ir(ppy)_3$  以及发蓝光的 Firppy 等。如用苯基吡啶的铱配合物作为发光体的发光器件外量子效率可达 15.4%。同时这些配合物具有较高的稳定性,一般可承受 300℃ 以上的高温。近年来的研究表明,这类配合物存在着极大的发展潜力和应用前景,已成为 OLED 领域的最热点的研究方面。这些配合物一般通过掺杂在主体分子中而制成发光器件。通过适当设计配合物的结构以缩短三重态激子的寿命,从而改善主客体材料的相容性以提高发光效率、改良发光品质仍是当前亟待解决的关键问题。减少三重态激子的自淬灭现象,提高效率、亮度和延长器件的使用寿命亦可通过对配体的设计和改造而实现。而发光波长和配合物的结构更是有着直接的关系。目前所采用的配体主要为吡啶等少数几种氮杂环的衍生物。虽然通过对其结构的修饰,已使发光性能得到了明显的改善,但仍需在新结构的配合物的设计、合成上做更多的工作。

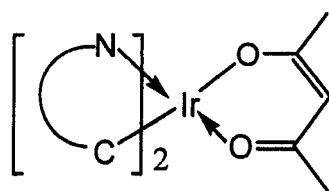
### 三、发明内容

#### 1. 发明目的

本发明的目的在于提供一类用于有机电致发光器件的配合物磷光材料。

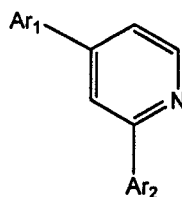
#### 2. 技术方案

本发明所述的磷光材料为含有双配体的金属铱的配合物，主配体为 L，另一配体为乙酰丙酮，基本结构如下所示：



其中配体 L 是 2、4 位的芳基的吡啶衍生物，另一配体为乙酰丙酮。

L 的结构通式如下：



配体 L 的吡啶环上 2、4 位的芳基  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  可以是苯基或萘基，苯环上联有烷基、卤素等取代基。

本发明的此类磷光材料可作为有机电致发光器件中的发光材料。

#### 3. 有益效果

这类材料的特点在于在 L 中吡啶环的 4-位有一个芳香基团 ( $Ar_1$ )，如此不但可调节配体的共轭体系的大小，以获得满意的能量传输效率和发光波长，而且可以此产生一定的空间效应，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，在环上进行氟代还可改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜性并提高器件的稳定性。

本发明的材料中，选择几种代表性结构如下：

	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
配体 L - 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
配体 L - 2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
配体 L - 3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
配体 L - 4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>
配体 L - 5	4- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
配体 L - 6	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

配体的合成用 α - 溴代甲基酮的吡啶盐与 α , β - 不饱和醛反应制备。配合物的合成方法采用 Thompson 等在文献中描述的合成方法制备 (S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, et al, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304.)。首先配体 L 与三氯化铱反应，得到桥联的中间体 L<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>IrL<sub>2</sub>，然后 L<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>IrL<sub>2</sub> 与乙酰丙酮在碱性条件下反应得到产物。

#### 四、附图说明

图 1 配合物 1 的 UV, PL, EL 光谱

图 2 配合物 2 的 UV, PL, EL 光谱

图 3 配合物 3 的 UV, PL, EL 光谱

图 4 配合物 4 的 UV, PL, EL 光谱

图 5 配合物 2, 3 的亮度、效率

#### 五、具体实施方式

##### 实施例 1：配合物 - 1 的合成

(1) 配体 L - 1 的合成：20 mmol ω-溴代苯乙酮溶解于 10 ml 乙醇中，加入 10 ml 吡啶。回流 1 小时，过滤，用乙醇重结晶，得吡啶盐，产率 92 %。

取上述吡啶盐 10 mmol 溶于 10 ml 醋酸中，加入 10 mmol 肉桂醛和 2.5 克乙酸铵。反应混合液在氮气气氛下反应 3 小时。将所产生固体过滤，用醋酸洗涤沉淀，乙醇重结晶后得配体 L - 1。产率 78%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.78 (d, J=5.2 Hz, 1H), 8.08 (d, J=6.7 Hz, 2H), 7.98 (s, 1H), 7.72 (d, J=6.5 Hz, 2H),

7.46 - 7.57 (m, 7H). MS ( $m/z$ ): 231.9 (22.66,  $M^+$ ), 230.9 (100), 229.9 (67.19), 229.0 (10.46), 201.9 (14.53), 153.9 (10.40), 57.0 (9.63), 44.0 (13.73).

(2) 配合物-1的合成: 称取 2.2 mmol 配体 L-1 溶于 10 ml 2-乙氧基乙醇中, 再加入 0.343 克(1 mmol)  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的 3 ml 水溶液。反应混合液在氮气气氛中于 120℃下反应 24 小时, 冷却至室温。过滤出固体产物, 用乙醇重结晶后得氯桥联中间体黄色粉末, 产率 88%。

将上述中间体溶于 15ml 2-乙氧基乙醇, 加入 0.2 ml 乙酰丙酮和 0.35 克碳酸钠。反应混合液在氮气气氛中回流 12 小时, 冷至室温。过滤析出的固体, 水洗, 乙醇和丙酮重结晶后得产物配合物-1, 产率 90%。 $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.56 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.82 (d,  $J=7.0$  Hz, 4H), 7.67 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H), 7.52 - 7.61 (m, 6H), 7.39 (d,  $J=6.1$  Hz, 2H), 6.80 (t,  $J=6.1$  Hz, 2H), 6.74 (t,  $J=6.1$  Hz, 2H), 6.40 (d,  $J=6.3$  Hz, 2H), 5.27 (s, 1H), 1.85 (s, 6H)。元素分析(%): C 62.65, H 4.02, N 3.55 (实测值); C 62.30, H 4.16, N 3.73 ( $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2$  计算值)。

#### 实施例 2: 配合物-2 的合成

(1) 配体 L-2 的合成: 20 mmol 2-溴代 (4-叔丁基苯基) 乙酮溶解于 10 ml 乙醇中, 加入 10 ml 吡啶。回流 1 小时, 过滤, 用乙醇重结晶, 得吡啶盐, 产率 85 %。

取上述吡啶盐 10 mmol 溶于 10 ml 醋酸中, 加入 10 mmol 肉桂醛和 2.5 克乙酸铵。反应混合液在氮气气氛下反应 3 小时。将所产生固体过滤, 用醋酸洗涤沉淀, 乙醇重结晶后得配体-2。产率 78%。 $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.75 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H), 8.02 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H), 7.94 (s, 1H), 7.72 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 7.46 - 7.56 (m, 6H), 1.40 (s, 9H)。MS ( $m/z$ ): 288.1 (6.09,  $M^++1$ ), 287.0 (27.94,  $M^+$ ), 272.2 (100), 256.7 (17.74), 243.9 (7.47), 242.9 (8.33), 127.0 (10.24), 121.8 (13.97)。

(2) 配合物-2的合成: 称取 2.2 mmol 配体 L-2 溶于 10 ml 2-乙氧基乙醇中, 再加入 0.343 克(1 mmol)  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的 3 ml 水溶液。反应混合液在氮气气氛中于 120℃下反应 24 小时, 冷却至室温。过滤出固体产物, 用乙醇重结晶后得氯桥联中间体黄色粉末, 产率 85%。

将上述中间体溶于 15ml 2-乙氧基乙醇, 加入 0.2 ml 乙酰丙酮和 0.35 克碳酸钠。反应混合液在氮气气氛中回流 12 小时, 冷至室温。过滤析出的固体, 水洗, 乙醇和丙酮重结晶后得产物配合物 - 2, 产率 84%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.59 (d, *J*=5.9 Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.82 (d, *J*=7.3 Hz, 4H), 7.52 - 7.61 (m, 8H), 7.38 (d, *J*=6.1 Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=6.4 Hz, 2H), 6.32 (s, 2H), 5.25 (s, 1H), 1.85 (s, 6H), 1.07 (s, 18H)。元素分析(%): C 65.60, H 5.32, N 3.15 (实测值); C 65.33, H 5.48, N 3.24 (C<sub>47</sub>H<sub>47</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 计算值)。

### 实施例 3: 配合物 - 3 的合成

(1) 配体 L - 3 的合成: 20 mmol 2-溴代(4-氟苯基)乙酮溶解于 10 ml 乙醇中, 加入 10 ml 吡啶。回流 1 小时, 过滤, 用乙醇重结晶, 得吡啶盐, 产率 85 %。取上述吡啶盐 10 mmol 溶于 10 ml 醋酸中, 加入 10 mmol 肉桂醛和 2.5 克乙酸铵。反应混合液在氮气气氛下反应 3 小时。将所产生固体过滤, 用醋酸洗涤沉淀, 乙醇重结晶后得配体 L - 3, 产率 70%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.73 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 8.04 - 8.09 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.69 - 7.72 (m, 2H), 7.46 - 7.57 (m, 4H), 7.23 - 7.31 (m, 2H)。MS (*m/z*): 250.2 (30.05, M<sup>+</sup>+1), 248.7 (100, M<sup>+</sup>), 220.5 (19.33), 137.3 (40.93), 131.8 (45.82), 124.7 (47.09), 78.0 (49.52), 43.1 (57.24)。

(2) 配合物 - 3 的合成: 称取 2.2 mmol 配体 L - 3 溶于 10 ml 2-乙氧基乙醇中, 再加入 0.343 克(1 mmol) IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 的 3 ml 水溶液。反应混合液在氮气气氛中于 120℃下反应 24 小时, 冷却至室温。过滤出固体产物, 用乙醇重结晶后得氯桥联中间体黄色粉末, 产率 90%。

将上述中间体溶于 15ml 2-乙氧基乙醇, 加入 0.2 ml 乙酰丙酮和 0.35 克碳酸钠。反应混合液在氮气气氛中回流 12 小时, 冷至室温。过滤析出的固体, 水洗, 乙醇和丙酮重结晶后得产物配合物 - 3, 产率 90%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.50 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.80 (d, *J*=6.9 Hz, 4H), 7.52 - 7.68 (m, 8H), 7.39 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 6.58 (t, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.02 (d, *J*=9.8 Hz, 2H), 5.29 (s, 1H), 1.86 (s, 6H)。元素分析(%): C 59.12, H 3.83, N 3.42 (实测值); C 59.45, H 3.71, N 3.56 (C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>F<sub>2</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 计算值)。



#### 实施例 4: 配合物 - 4 的合成

(1) 配体 L - 4 的合成: 20 mmol 2-溴代 (1-萘基) 乙酮溶解于 10 ml 乙醇中, 加入 10 ml 吡啶。回流 1 小时, 过滤, 用乙醇重结晶, 得吡啶盐, 产率 82 %。取上述吡啶盐 10 mmol 溶于 10 ml 醋酸中, 加入 10 mmol 肉桂醛和 2.5 克乙酸铵。反应混合液在氮气气氛下反应 5 小时。将所产生固体过滤, 用醋酸洗涤沉淀, 乙醇重结晶后得配体 L - 4, 产率 70%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.90 (d,  $J=5.2$  Hz, 1H), 8.15 - 8.19 (m, 1H), 7.87 - 7.98 (m, 2H), 7.85 (s, 1H), 7.69 - 7.75 (m, 3H), 7.42 - 7.63 (m, 7H). MS ( $m/z$ ): 282.1 (13.69,  $M^+ + 1$ ), 281.1 (70.45,  $M^+$ ), 280.0 (100), 279.0 (11.00), 278.0 (10.07), 204.1 (18.19), 202.1 (7.25), 77.0 (10.60).

(2) 配合物 - 4 的合成: 称取 2.2 mmol 配体 L - 4 溶于 10 ml 2-乙氧基乙醇中, 再加入 0.343 克 (1 mmol) IrCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O 的 3 ml 水溶液。反应混合液在氮气气氛中于 120℃ 下反应 24 小时, 冷却至室温。过滤出固体产物, 用乙醇重结晶后得氯桥联中间体黄色粉末, 产率 85%。

将上述中间体溶于 15ml 2-乙氧基乙醇, 加入 0.2 ml 乙酰丙酮和 0.35 克碳酸钠。反应混合液在氮气气氛中回流 12 小时, 冷至室温。过滤析出的固体, 水洗, 乙醇和丙酮重结晶后得产物配合物 - 4。产率 83%。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.78 (s, 2H), 8.62 - 8.65 (m, 4H), 7.86 - 7.89 (m, 4H), 7.40 - 7.65 (m, 12H), 7.28 (d,  $J=7.8$  Hz, 2H), 7.05 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 6.45 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 5.32 (s, 1H), 1.85 (s, 6H)。元素分析(%): C 66.75, H 4.30, N 3.39 (实测值); C 66.26, H 4.14, N 3.29 (C<sub>47</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 计算值)。

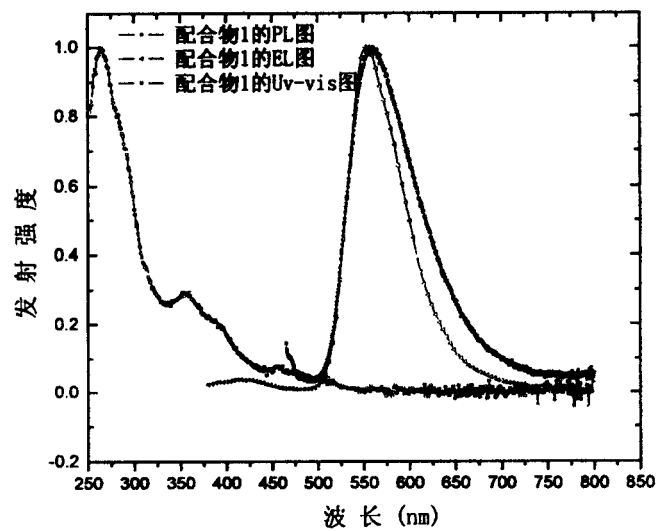


图 1

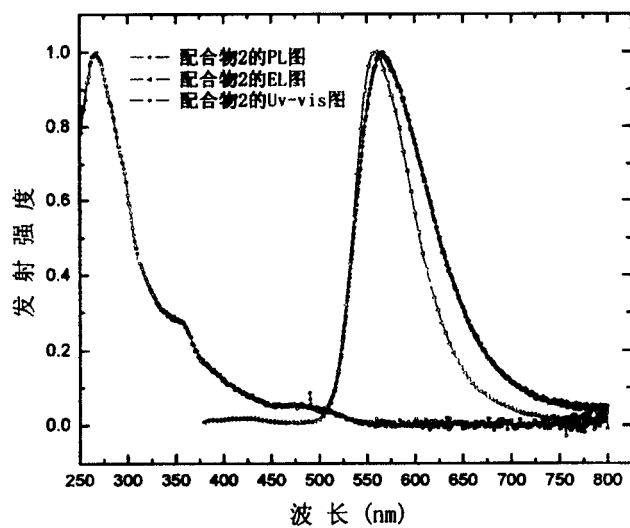


图 2

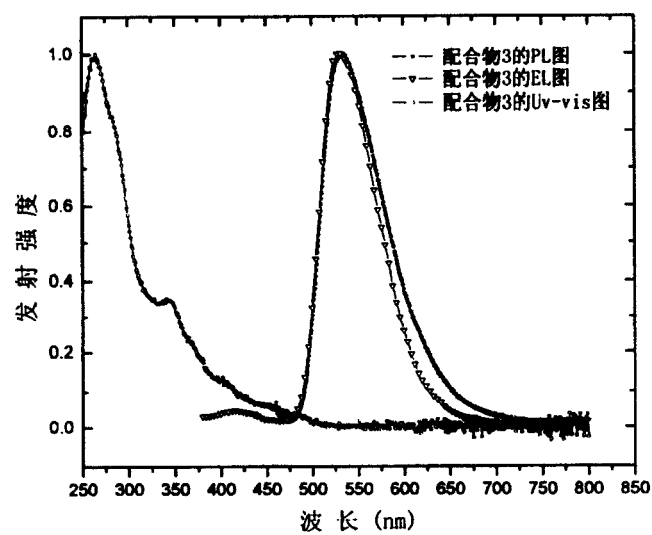


图 3

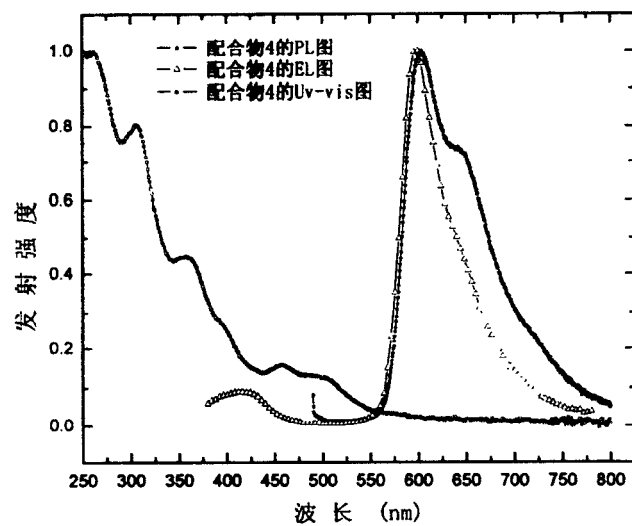


图 4

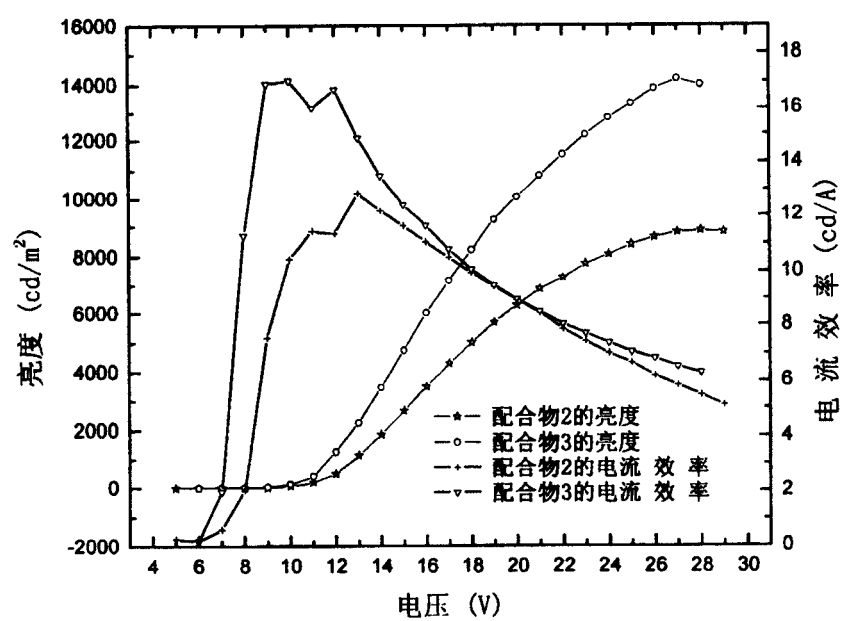


图 5

专利名称(译)	一类配合物磷光材料及其在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN1312250C</a>	公开(公告)日	2007-04-25
申请号	CN200510040365.8	申请日	2005-06-02
[标]申请(专利权)人(译)	南京大学		
申请(专利权)人(译)	南京大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京大学		
[标]发明人	孙培培 李春香 潘毅		
发明人	孙培培 李春香 潘毅		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	Y02P20/124		
其他公开文献	CN1699504A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一类用于有机电致发光器件的配合物磷光材料，该材料为含有双配体的金属铱的配合物，主配体为L，另一配体为乙酰丙酮，其中配体L是2，4-二芳基取代的吡啶衍生物，另一配体为乙酰丙酮。配体L的吡啶环上2、4位的芳基Ar<sub>1</sub>，Ar<sub>2</sub>可以是苯基或萘基，苯环上联有取代基烷基、卤素，这类材料的特点在于在L中吡啶环的4-位有一个芳香基团(Ar<sub>1</sub>)，如此不但可调节配体的共轭体系的大小，以获得满意的能量传输效率和发光波长，而且可以此产生一定的空间效应，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，在环上进行氟代还可改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜性并提高器件的稳定性。

