



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102899021 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 30

(21) 申请号 201110216504. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 07. 29

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 518100 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

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

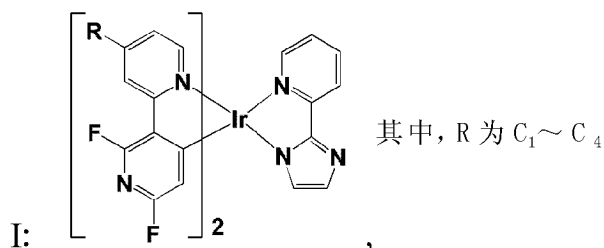
代理人 何平

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

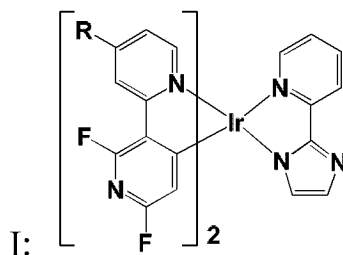
含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

本 发 明 涉 及 一 种 含 铱 有 机 电
致 发 光 材 料， 其 具 有 如 下 结 构 式 I：

的烷基。该含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体,且其上还带有烷基、氟基,可以提高发光材料的载流子注入和传输能力,具有较高的内量子效率及电致发光效率。且含铱有机电致发光材料在室温下具有较强的蓝色磷光发射特点,可以有效拓展蓝光材料的研究范围,为高色纯度、高发光效率的蓝光器件或白光器件的研究提供进一步的技术支持。此外,本发明还涉及一种含铱有机电致发光材料的制备方法和一种有机电致发光器件。

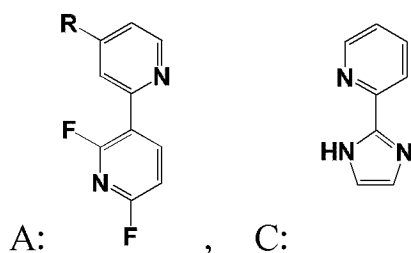
1. 一种含铱有机电致发光材料,其特征在于,具有如下结构式 I:



其中,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

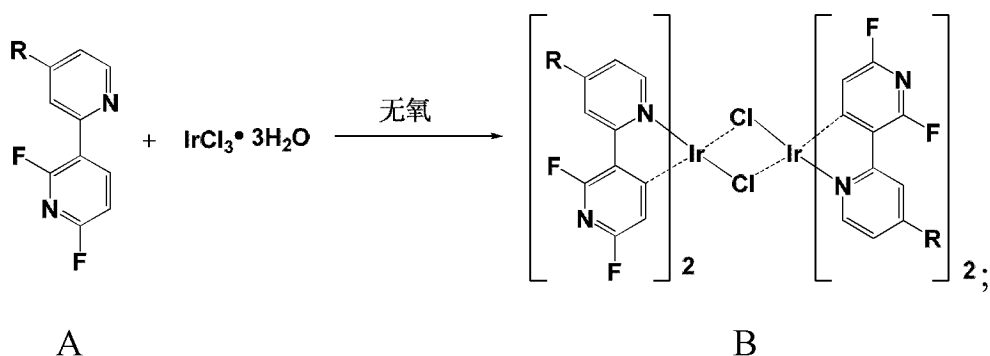
2. 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:制备或提供如下结构式表示的化合物 A、化合物 C,

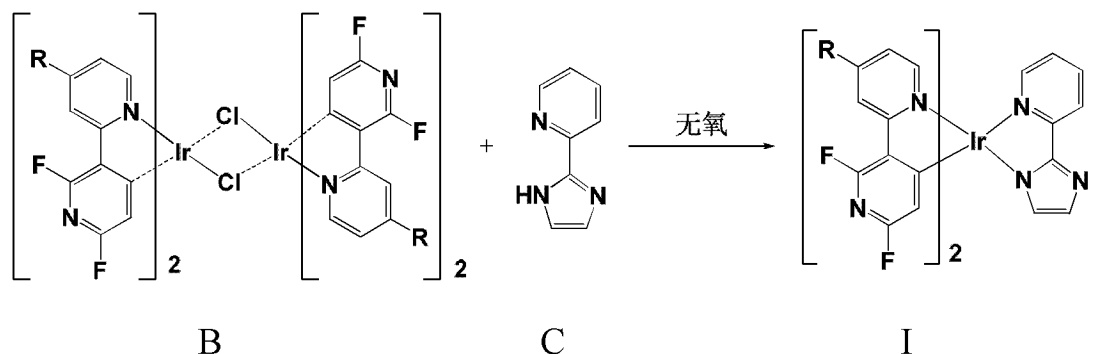


以及 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,其中,R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基;

步骤二:无氧条件下,将化合物 A 与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 3 : 1 ~ 5 : 1 在溶剂中进行回流反应,生成二桥化合物 B,反应式如下,



步骤三:无氧及弱碱性条件下,将二桥化合物 B 与化合物 C 按摩尔比 1 : 2.5 ~ 1 : 3.5 在溶剂中进行配体交换反应生成化合物 I,反应式如下,



3. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述溶剂为 2- 乙氧基乙醇;步骤三中,所述溶剂为 1,2- 二氯乙烷、2- 乙氧基乙醇、甘油或四氢呋喃,所述配体交换反应的温度为回流反应温度。

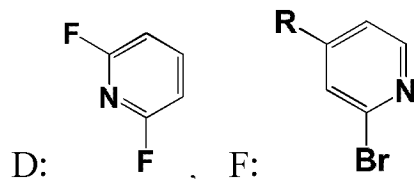
4. 如权利要求 2 或 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤二之

后还包括对化合物 B 的分离纯化步骤：首先对步骤二反应后的混合液进行减压浓缩处理，得到浓缩液；然后以二氯甲烷为洗脱液对所述浓缩液进行硅胶柱色谱分离，得到纯化的所述化合物 B。

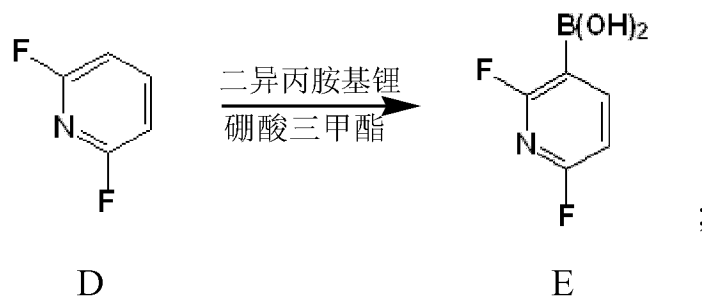
5. 如权利要求 2 或 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，步骤三之后还包括对化合物 I 的分离纯化步骤：首先去除步骤三反应后混合液中的溶剂，加入蒸馏水，析出固体，过滤收集固体，得到含化合物 I 的粗产物，然后依次用正己烷、乙醚超声洗涤所述粗产物数次后，以正己烷与二氯甲烷的混合液为洗脱液对所述粗产物进行硅胶柱色谱分离，得到纯化的所述化合物 I。

6. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，化合物 A 的制备过程包括如下步骤：

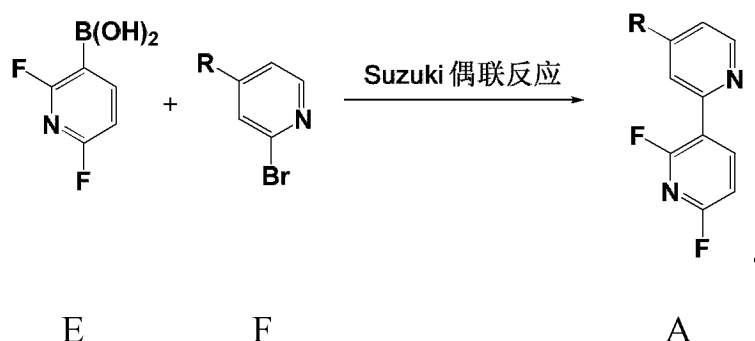
提供如下结构式表示的化合物 D 和化合物 F，



在无水无氧条件下，首先将化合物 D 同二异丙胺基锂按摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 1.5 在溶剂中反应，得到含 2,6-二氟吡啶基-3-锂的混合物，然后将所述混合物与硼酸三甲酯反应得到化合物 E，其中，硼酸三甲酯与化合物 D 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1.5 : 1，反应式如下，



将制得的化合物 E 与化合物 F 按摩尔比 1.5 : 1 ~ 2 : 1 在溶剂中进行 Suzuki 偶联反应，生成所述化合物 A，反应式如下，



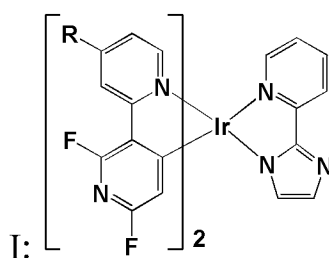
7. 如权利要求 6 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，化合物 D 与二异丙胺基锂反应过程中的温度为 -78°C ，使用的溶剂为新蒸乙醚，混合物与硼酸三甲酯反应的温度为室温；

Suzuki 偶联反应的温度为回流反应温度；使用的催化剂为 K_2CO_3 与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 共催化剂，其中 K_2CO_3 摩尔量为化合物 F 的 10 倍， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的摩尔量为化合物 F 的 0.5%；溶剂为四氢呋喃与水的混合液。

8. 如权利要求6或7所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,还包括对化合物E的分离纯化步骤:首先用质量分数为5%的NaOH水溶液终止反应;然后用浓度为3M的HCl水溶液调节反应后的混合液pH值至中性,再用乙酸乙酯萃取后合并有机相;最后浓缩有机相,得到纯化的所述化合物E。

9. 如权利要求6或7所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,还包括对化合物A的分离纯化步骤:首先向Suzuki偶联反应后的混合液中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取后合并有机相;然后用无水MgSO₄干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂对滤液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物A。

10. 一种有机电致发光器件,包括发光层,其特征在于,所述发光层中含有下述结构式表示的化合物I:



其中,R为C₁~C₄的烷基。

含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件

【技术领域】

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,尤其涉及一种含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

【背景技术】

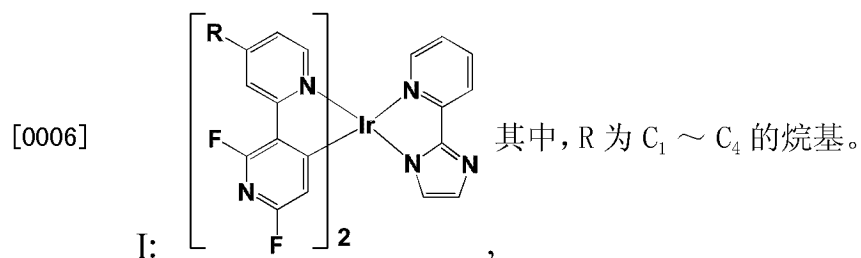
[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 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 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、钇、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比,蓝光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。二 [2-(2,4-二氟苯基)吡啶-N, C²] (吡啶甲酸) 合铱 (FIrpic) 是报道较多的铱金属有机配合物蓝色磷光电致发光材料之一。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。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】

[0004] 基于此,有必要提供一种色纯度较高的蓝色磷光含铱有机电致发光材料及其制备方法。

[0005] 一种含铱有机电致发光材料,具有如下结构式 I:



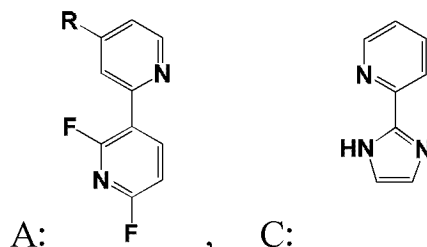
[0007] 该含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体,且其上还带有烷基、氟基,可以

提高发光材料的载流子注入和传输能力,具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外,其分子中采用强场配体 2-(2'-吡啶基)咪唑为辅助配体,使其发光光谱有效蓝移,从而含铱有机电致发光材料在室温下具有较强的蓝色磷光发射特点,可以有效拓展蓝光材料的研究范围,为高色纯度、高发光效率的蓝光器件或白光器件的研究提供进一步的技术支持。

[0008] 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 步骤一:制备或提供如下结构式表示的化合物 A、化合物 C,

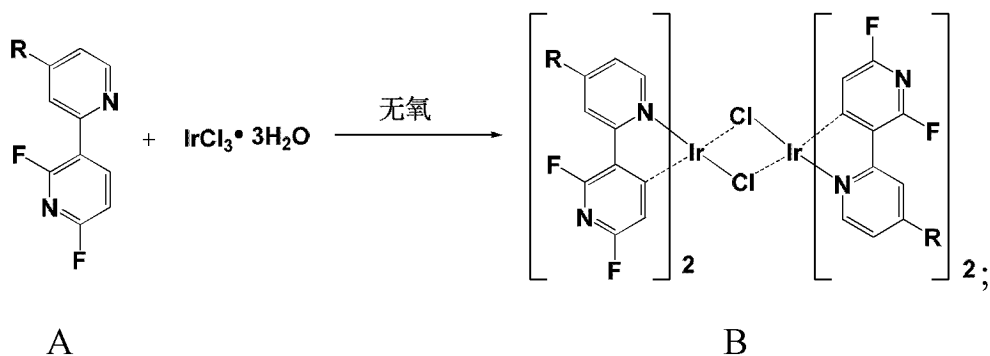
[0010]



[0011] 以及 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基;

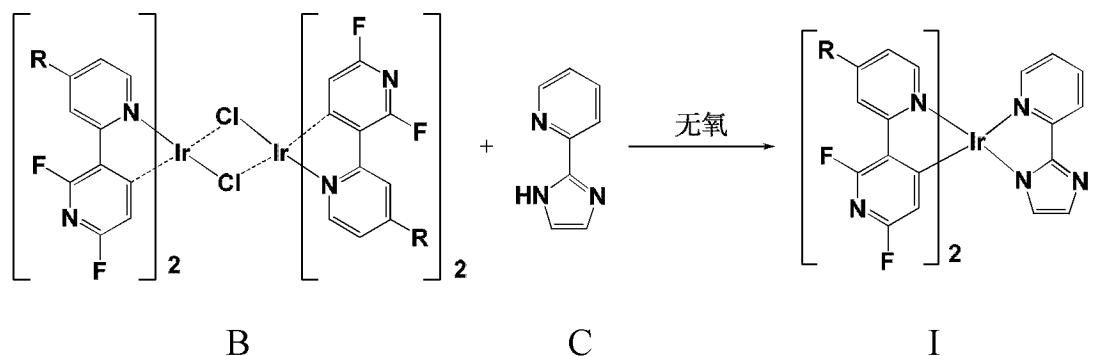
[0012] 步骤二:无氧条件下,将化合物 A 与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 3 : 1 ~ 5 : 1 在溶剂中进行回流反应,生成二桥化合物 B,反应式如下,

[0013]



[0014] 步骤三:无氧及弱碱性条件下,将二桥化合物 B 与化合物 C 按摩尔比 1 : 2.5 ~ 1 : 3.5 在溶剂中进行配体交换反应生成化合物 I,反应式如下,

[0015]



[0016] 优选的,步骤二中,所述溶剂为 2-乙氧基乙醇;步骤三中,所述溶剂为 1,2-二氯乙烷、2-乙氧基乙醇、甘油或四氢呋喃,所述配体交换反应的温度为回流反应温度。

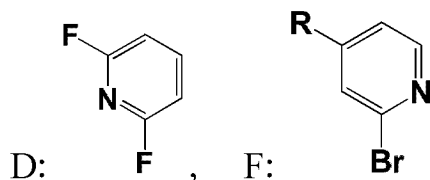
[0017] 优选的,步骤二之后还包括对化合物 B 的分离纯化步骤:首先对步骤二反应后的混合液进行减压浓缩处理,得到浓缩液;然后以二氯甲烷为洗脱液对所述浓缩液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 B。

[0018] 优选的,步骤三之后还包括对化合物 I 的分离纯化步骤:首先去除步骤三反应后混合液中的溶剂,加入蒸馏水,析出固体,过滤收集固体,得到含化合物 I 的粗产物,然后依次用正己烷、乙醚超声洗涤所述粗产物数次后,以正己烷与二氯甲烷的混合液为洗脱液对所述粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 I。

[0019] 优选的,化合物 A 的制备过程包括如下步骤:

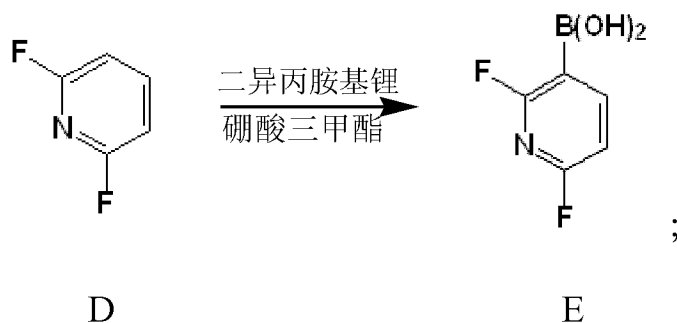
[0020] 提供如下结构式表示的化合物 D 和化合物 F,

[0021]



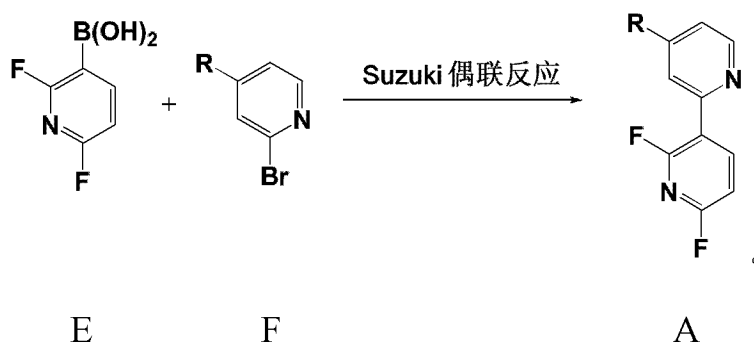
[0022] 在无水无氧条件下,首先将化合物 D 同二异丙胺基锂按摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 1.5 在溶剂中反应,得到含 2,6-二氟吡啶基-3-锂的混合物,然后将所述混合物与硼酸三甲酯反应得到化合物 E,其中,硼酸三甲酯与化合物 D 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1.5 : 1,反应式如下:

[0023]



[0024] 将制得的化合物 E 与化合物 F 按摩尔比 1.5 : 1 ~ 2 : 1 在溶剂中进行 Suzuki 偶联反应,生成所述化合物 A,反应式如下:

[0025]



[0026] 优选的,化合物 D 与二异丙胺基锂反应过程中的温度为 -78°C ,使用的溶剂为新蒸乙醚,混合物与硼酸三甲酯反应的温度为室温;

[0027] Suzuki 偶联反应的温度为回流反应温度;使用的催化剂为 K_2CO_3 与 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 共催化剂,其中 K_2CO_3 摩尔量为化合物 F 的 10 倍, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的摩尔量为化合物 F 的 0.5%;溶剂为四氢呋喃与水的混合液。

[0028] 优选的,还包括对化合物 E 的分离纯化步骤:首先用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液终止反应;然后用浓度为 3M 的 HCl 水溶液调节反应后的混合液 pH 值至中性,再用乙酸乙酯萃取后合并有机相;最后浓缩有机相,得到纯化的所述化合物 E。

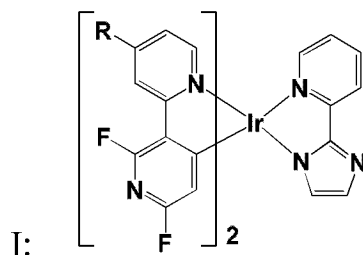
[0029] 优选的,还包括对化合物 A 的分离纯化步骤:首先向 Suzuki 偶联反应后的混合液中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取后合并有机相;然后用无水 MgSO_4 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂对滤液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

[0030] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0031] 此外,还有必要提供一种色纯度较高的蓝色磷光有机电致发光器件。

[0032] 一种有机电致发光器件,包括发光层,且所述发光层中含有下述结构式表示的化合物 I:

[0033]



[0034] 其中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基。

[0035] 上述化合物 I 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色磷光发光材料,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】

[0036] 图 1 为实施例 1 中含铱有机电致发光材料的制备流程示意图;

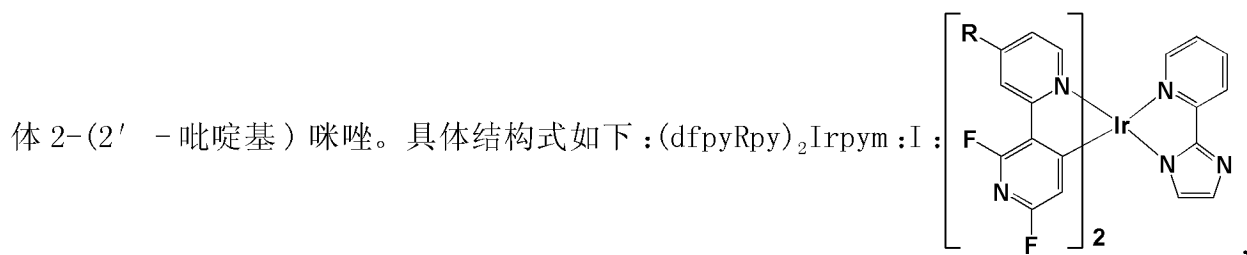
[0037] 图 2 为实施例 1 中含铱有机电致发光材料的发射光谱图;

[0038] 图 3 为实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

【具体实施方式】

[0039] 下面主要结合附图及具体实施例对含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件作进一步详细的说明。

[0040] 铱 (Ir) 金属有机配合物是一种具有较短磷光寿命 ($1 \sim 14 \mu\text{s}$) 的磷光发光材料。本实施方式的含铱有机电致发光材料,具有分子式 $(\text{dfpyRpy})_2\text{Irpyr}$, 其中, dfpy 代表环金属配体上一个 2,6-位带两个氟基取代基的吡啶环;Rpy 则代表环金属配体上另一个 4-位带烷基取代基的吡啶环;两吡啶环分别以 2-、3-位连接成联吡啶;pyr 表示配合物中辅助配



其中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基。

[0041] 本实施方式的含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体,且其上还带有烷

基、氟基,可以提高发光材料的载流子注入和传输能力,具有较高的内量子效率及电致发光效率,此外, $(\text{dfpyRpy})_2\text{Irpyr}$ 采用强场配体 2-(2'-吡啶基)咪唑为辅助配体,使其发光光谱有效蓝移。

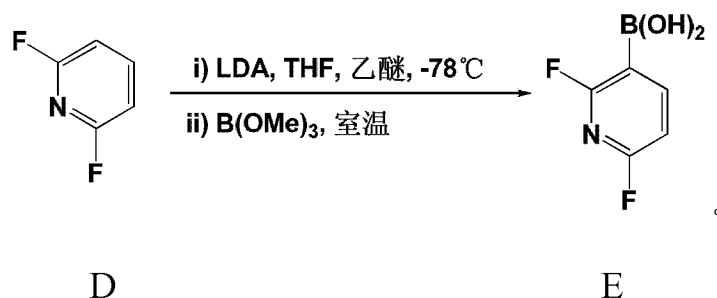
[0042] 含铱有机电致发光材料与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可作为发光层中的掺杂客体广泛用于制备蓝色或白色磷光的有机电致发光器件领域。

[0043] 上述含铱有机电致发光材料的一种制备方法,包括如下步骤:

[0044] 以下各步除非特殊规定,均在水无氧条件下进行,如在 N_2 或惰性气体氛围下等,所用溶剂除各步给出的溶剂外,还可以采用其他与反应物具有较好相容性的溶剂。

[0045] 步骤 S1:在乙醚溶剂中,将化合物 D(2,6-二氟吡啶)与二异丙胺锂(LDA)的四氢呋喃(THF)溶液在 -78°C 低温下反应制得 2,6-二氟吡啶基-3-锂后,在室温下与硼酸三甲酯($\text{B}(\text{OMe})_3$)反应制得化合物 E(2,6-二氟-3-硼酸吡啶),其中,化合物 D 同二异丙胺基锂的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 1.5,硼酸三甲酯与化合物 D 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1.5 : 1,反应式如下:

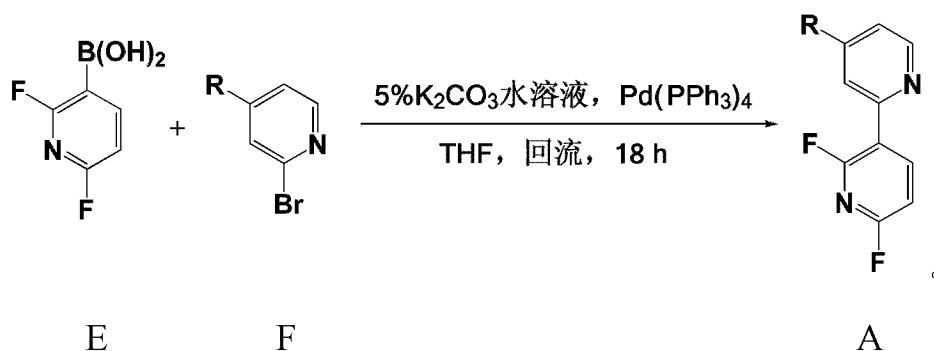
[0046]



[0047] 在优选的实施方式中,步骤 S1 之后进一步包括对化合物 E 的分离纯化步骤:首先用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液来终止混合液反应,然后用浓度为 3M 的 HCl 水溶液调混合液 pH 值至中性,接着用乙酸乙酯多次萃取后合并有机相;最后浓缩有机相,真空干燥后得到化合物 E。

[0048] 步骤 S2:在四氢呋喃与水组成的混合溶剂中,将化合物 E 与化合物 F(4-烷基-2-溴吡啶)在碳酸钾(K_2CO_3)与四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)组成的混合催化剂作用下,回流状态下进行 Suzuki 偶联反应,制得化合物 A,反应式如下:

[0049]

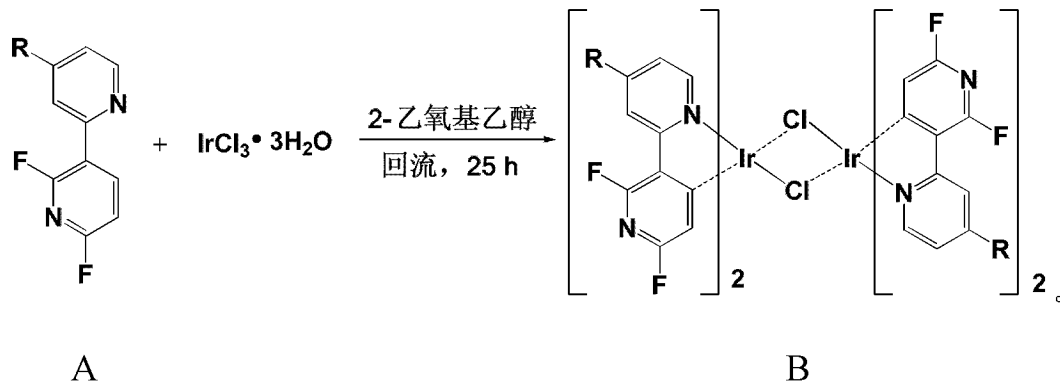


[0050] 在优选的实施方式中,步骤 S2 之后进一步包括对化合物 A 的分离纯化步骤:首先在反应混合液中加入适量蒸馏水后,用乙酸乙酯多次萃取,合并有机相;然后用无水 MgSO_4 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后使用乙酸乙酯:正己烷混合液作淋洗剂对滤液残留物进

行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

[0051] 步骤 S3:在以 2-乙氧基乙醇为溶剂的反应体系中,化合物 A 与三水和三氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 按摩尔比 3 : 1 ~ 5 : 1,在无氧条件中,回流状态下反应生成二桥化合物 $(\text{dfpyRpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})-(\text{dfpyRpy})_2$,也即化合物 B,反应式如下:

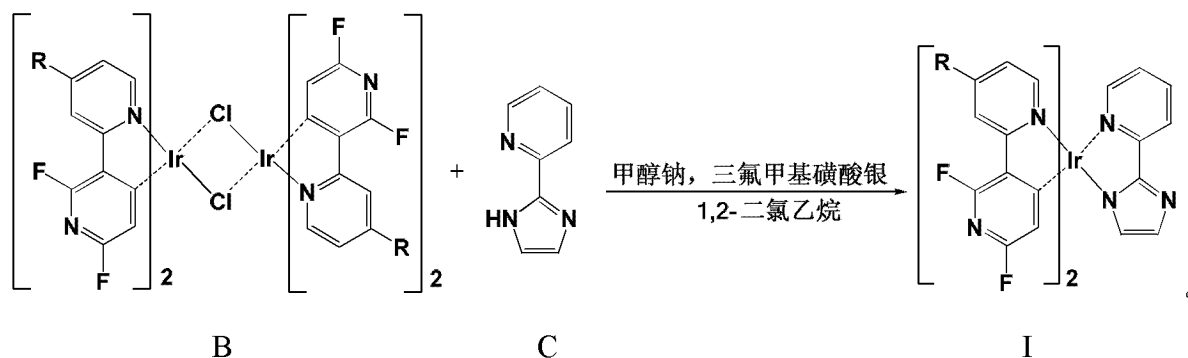
[0052]



[0053] 在优选的实施方式中,步骤 S3 之后进一步包括对化合物 B 的分离纯化步骤:首先待反应混合液自然冷至室温后对其减压浓缩;然后以二氯甲烷为洗脱液对残留液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的二桥化合物 B。

[0054] 步骤 S4:在以 1,2-二氯乙烷为溶剂的反应体系中,将化合物 C 与二桥化合物 B 在甲醇钠与三氟甲基磺酸银组成的共催化剂作用下,回流状态下进行配体交换反应,得到目标产物 I ($(\text{dfpyRpy})_2\text{Irpym}$),反应式如下:

[0055]



[0056] 在优选的实施方式中,步骤 S4 之后进一步包括对化合物 I 的分离纯化步骤:首先待反应混合液自然冷至室温后,浓缩蒸除适量溶剂;接着倾入适量蒸馏水以析出固体,收集固体,正己烷、乙醚超声洗涤;最后以正己烷与二氯甲烷混合液为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离得到纯目标产物 I。

[0057] 上述步骤 S4 中甲醇钠还可以用其他弱碱性化合物替代,如碳酸钾、磷酸钠、磷酸钾、碳酸钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾等。溶剂还可以为 2-乙氧基乙醇、三氯甲烷或者四氢呋喃等。

[0058] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0059] 以下为具体实施例部分:

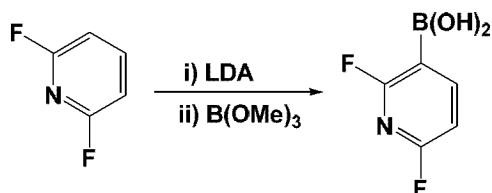
[0060] 实施例 1:配合物二 ($2',6'$ -二氟-4-甲基-2,3'-联吡啶-N, $C^{2'}$) (2-(2'-吡啶基)咪唑)合铱 $[(\text{dfpyMepy})_2\text{Irpym}]$ 的合成,请结合图 1:

[0061] (1) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶的合成

[0062] 氮气保护下, 7.5 mL (12 mmol) 1.6 M 的二异丙胺锂 THF 溶液缓慢滴加至 -78°C 含 0.91 mL (10 mmol) 2,6-二氟吡啶和 40 mL 乙醚的混合液中, 保持 -78°C 温度搅拌反应 1 h。待反应体系加入 1.40 mL (12.5 mmol) 硼酸三甲酯后, 自然升温至室温, 继续搅拌反应 1 h。反应混合液缓慢加入 20 mL 质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液终止反应, 搅拌 10 min 后, 逐滴加入适量 3 M 的 HCl 水溶液调 pH 值至中性。乙酸乙酯多次萃取, 合并有机相, 旋转蒸除溶剂, 得白色固体物 1.43 g, 收率为 90%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0063] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.45 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 5.33 (s, 2H)。

[0064]

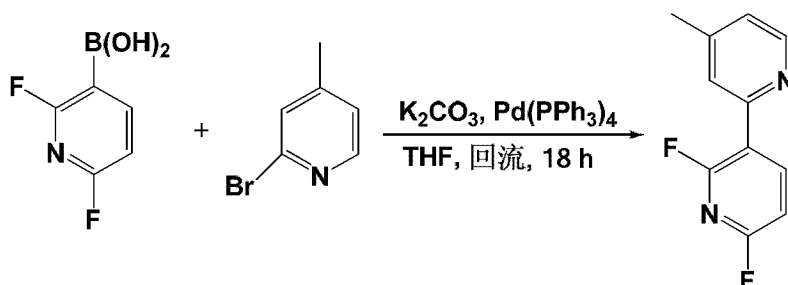


[0065] (2) 2',6'-二氟-4-甲基-2,3'-联吡啶 [dfpyMepy] 的合成

[0066] 氮气保护下, 0.45 mL (4.00 mmol) 2-溴-4-甲基吡啶, 1.02 g (6.40 mmol) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶, 0.0374 g (0.032 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于 25 mL THF 后, 加入 10 mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 18 h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相, 无水 MgSO_4 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以乙酸乙酯: 正己烷 (v/v) = 1:3 为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.53 g, 收率为 64.3%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0067] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.58 (d, 1H), 8.43 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.62 (d, 1H), 6.92 (d, 1H), 2.61 (s, 3H)。

[0068]

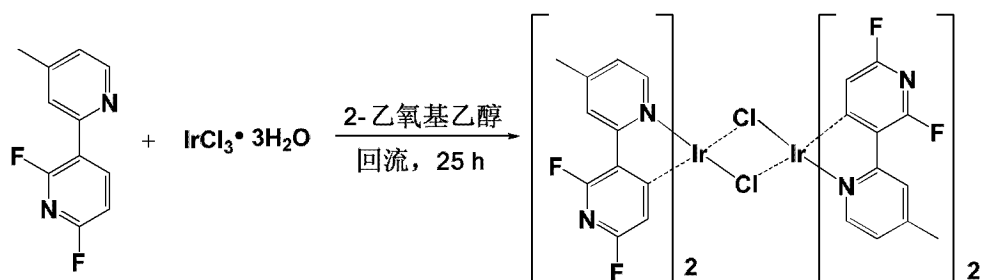


[0069] (3) 二桥化合物 $(\text{dfpyMepy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{dfpyMepy})_2$ 的合成

[0070] 氮气保护下, 1.65 g (8 mmol) 2',6'-二氟-4-甲基-2,3'-联吡啶和 0.71 g (2 mmol) 三水合三氯化铱溶于 30 mL 2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态, 搅拌反应 25 h。自然冷至室温后, 减压浓缩; 以二氯甲烷为洗脱液硅胶柱色谱分离, 得产物 0.91 g, 收率为 71.3%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0071] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.80 (d, 4H), 7.66 (d, 4H), 7.57 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 2.70 (s, 12H)。

[0072]

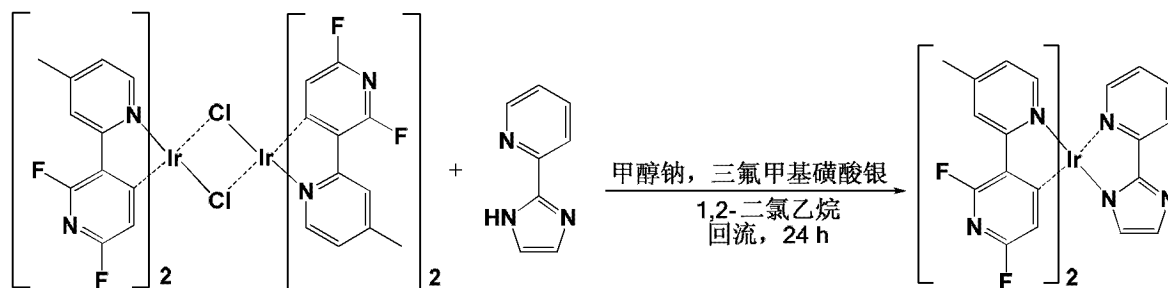


[0073] (4) 配合物 $(dfpyMepy)_2Irpym$ 的合成

[0074] 氮气保护下, 0.44g (3mmol) 2-(2'-吡啶基)咪唑和 1.28g (1mmol) 二桥化合物 $(dfpyMepy)_2Ir(\mu-Cl)Ir(dfpyMepy)_2$ 溶于 60mL 1,2-二氯乙烷中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠和 0.51g (2mmol) 三氟甲基磺酸银的催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用正己烷、乙醚超声作用下洗涤后, 以正己烷: 二氯甲烷 = 1 : 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.76g 纯产物 $(dfpyMepy)_2Irpym$, 收率为 50.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0075] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.87 (d, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.05 (m, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 2.66 (s, 6H)。

[0076]



[0077] 如图 2 所示, 浓度约为 $10^{-5}M$ 的 $(dfpyMepy)_2Irpym$ 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下的发射光谱最大发射峰在 445nm 处, 同时在 466nm 处有一肩峰, 可作为蓝光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0078] 此外, 在 298K 温度下, 以 0.1M 硫酸喹啉的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL} = 0.54$, 测得浓度约为 $10^{-5}M$ 的 $(dfpyMepy)_2Irpym$ CH_2Cl_2 溶液的 $\Phi_{PL} = 0.54$, 可见本实施例的 $(dfpyMepy)_2Irpym$ 具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0079] 实施例 2: 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 乙基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (2-(2'-吡啶基)咪唑) 合铱的合成

[0080] (1) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶的合成步骤参见实施例 1;

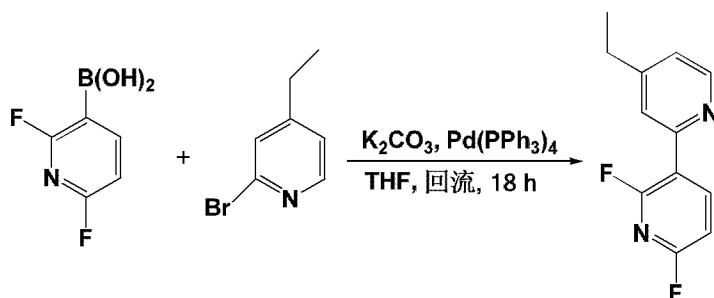
[0081] (2) 2', 6' - 二氟 -4- 乙基 -2, 3' - 联吡啶的合成

[0082] 氮气保护下, 0.48mL (4.00mmol) 2-溴-4-乙基吡啶, 1.02g (6.40mmol) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶, 0.0374g (0.032mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 25mL THF 后, 加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 18h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相, 无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以乙酸乙酯: 正己烷 (v/v) = 1 : 4 为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.57g,

收率为 60.8%。产物检测数据及反应方程式如下：

[0083] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.60 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.64 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 3.46 (m, 2H), 1.78 (m, 3H)。

[0084]

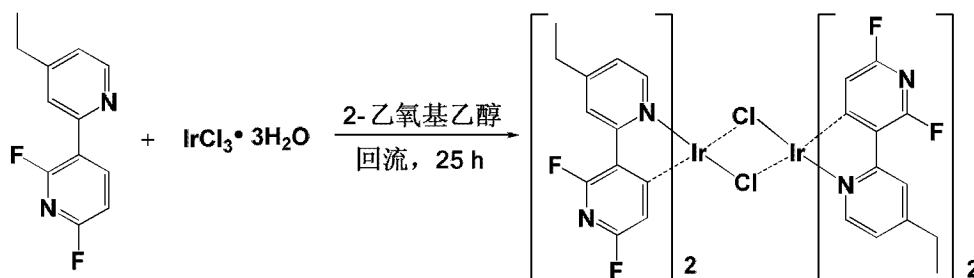


[0085] (3) 二桥化合物的合成

[0086] 氮气保护下, 1.78g(8mmol) 2',6'-二氟-4-乙基-2,3'-联吡啶和 0.71g(2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 减压浓缩; 以二氯甲烷为洗脱液硅胶柱色谱分离, 得产物 0.90g, 收率为 67.6%。产物检测数据及反应方程式如下：

[0087] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.81 (d, 4H), 7.67 (d, 4H), 7.56 (s, 4H), 6.75 (s, 4H), 3.50 (m, 8H), 1.82 (m, 12H)。

[0088]

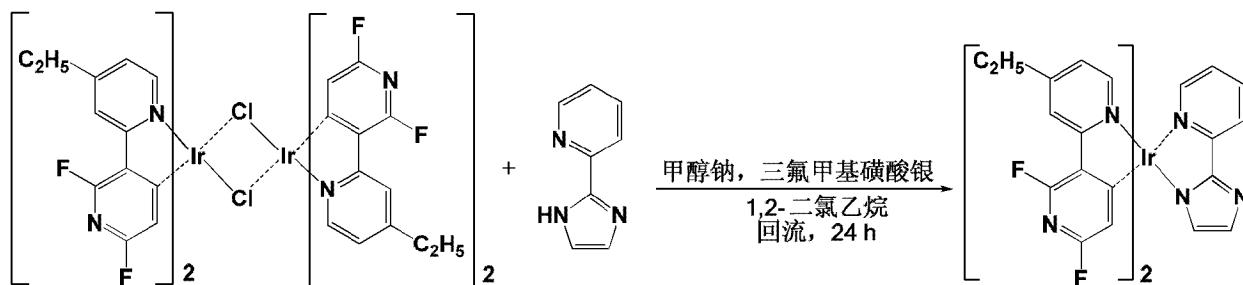


[0089] (4) 配合物的合成

[0090] 氮气保护下, 0.44g(3mmol) 2-(2'-吡啶基)咪唑和 1.33g(1mmol) 二桥化合物溶于 60mL 1,2-二氯乙烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠和 0.51g(2mmol) 三氟甲基磺酸银的催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用正己烷、乙醚超声作用下洗涤后, 以正己烷: 二氯甲烷 = 1 : 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.77g 纯产物, 收率为 49.7%。产物检测数据及反应方程式如下：

[0091] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.88 (d, 1H), 8.66 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.24 (d, 1H), 8.06 (m, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 2.62 (m, 4H), 1.27 (m, 6H)。

[0092]



[0093] 实施例3:配合物二(2',6'-二氟-4-丙基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) (2-(2'-吡啶基)咪唑)合铱的合成

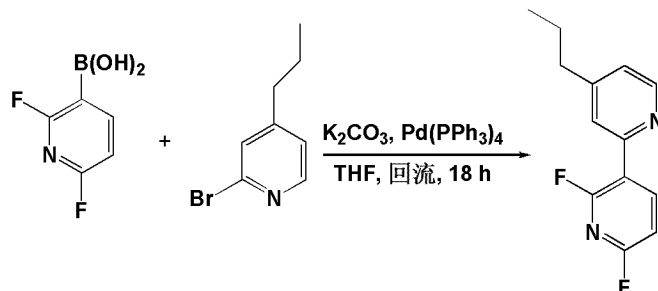
[0094] (1) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶的合成步骤参见实施例1;

[0095] (2) 2',6'-二氟-4-丙基-2,3'-联吡啶的合成

[0096] 氮气保护下,0.50mL(4.00mmol)2-溴-4-丙基吡啶,1.02g(6.40mmol)2,6-二氟-3-硼酸吡啶,0.0374g(0.032mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于25mL THF后,加入10mL质量分数为5%的 K_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应18h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相,无水 MgSO_4 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以乙酸乙酯:正己烷(v/v)=1:4为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得无色固体产物0.57g,收率为60.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0097] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.57(d, 1H), 8.48(d, 1H), 7.73(s, 1H), 7.66(d, 1H), 6.97(d, 1H), 2.97(m, 2H), 1.89(m, 2H), 0.98(m, 3H)。

[0098]

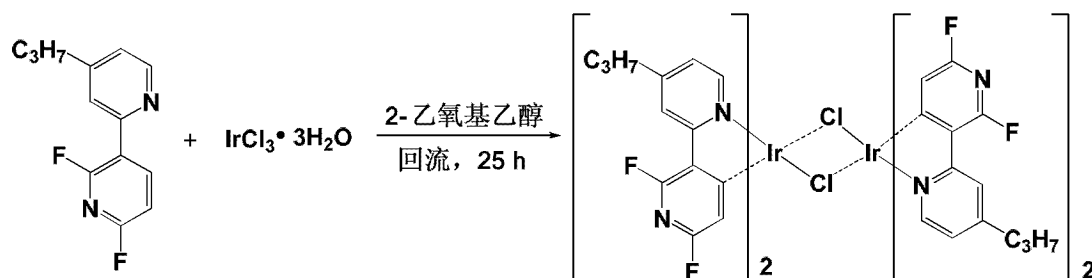


[0099] (3) 二桥化合物的合成

[0100] 氮气保护下,1.87g(8mmol)2',6'-二氟-4-丙基-2,3'-联吡啶和0.71g(2mmol)三水合三氯化铱溶于30mL 2-乙氧基乙醇中,加热至回流状态,搅拌反应24h。自然冷至室温后,减压浓缩;以二氯甲烷为洗脱液硅胶柱色谱分离,得产物0.87g,收率为62.6%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0101] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.80(d, 4H), 7.68(d, 4H), 7.57(s, 4H), 6.76(s, 4H), 3.44(m, 8H), 1.78(m, 8H), 0.99(m, 12H)。

[0102]

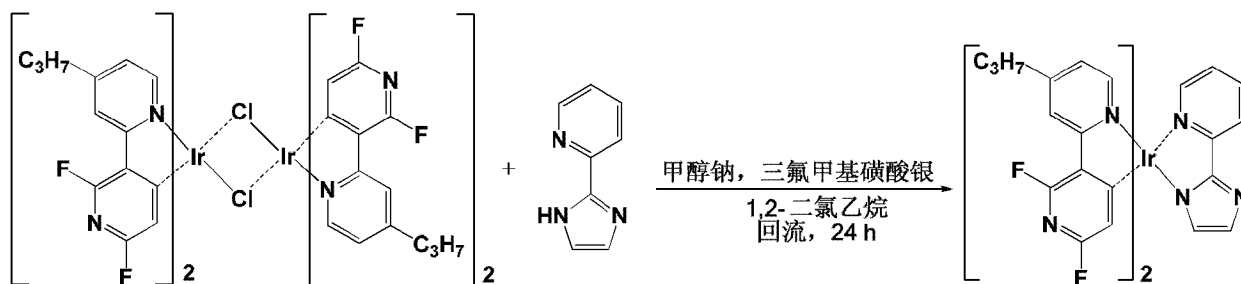


[0103] (4) 配合物的合成

[0104] 氮气保护下, 0.44g (3mmol) 2-(2'-吡啶基)咪唑和 1.39g (1mmol) 二桥化合物溶于 60mL 1,2-二氯乙烷中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠和 0.51g (2mmol) 三氟甲基磺酸银的催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用正己烷、乙醚超声作用下洗涤后, 以正己烷: 二氯甲烷 = 1 : 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.75g 纯产物, 收率为 45.1%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0105] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.88 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.07 (m, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.54 (m, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 2.62 (m, 4H), 1.65 (m, 4H), 0.91 (m, 6H)。

[0106]



[0107] 实施例 4: 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 丁基 -2,3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) (2-(2'-吡啶基)咪唑) 合铱的合成

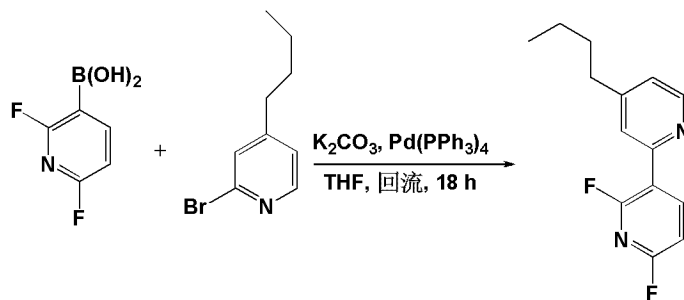
[0108] (1) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶的合成步骤参见实施例 1;

[0109] (2) 2', 6' - 二氟 -4- 丁基 -2,3' - 联吡啶的合成

[0110] 氮气保护下, 0.47mL (4.00mmol) 2-溴-4-丁基吡啶, 1.02g (6.40mmol) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶, 0.0374g (0.032mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于 25mL THF 后, 加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 18h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相, 无水 MgSO_4 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以乙酸乙酯: 正己烷 (v/v) = 1 : 4 为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.61g, 收率为 61.4%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0111] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.59 (d, 1H), 8.50 (d, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 2.92 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.13 (m, 2H), 0.89 (m, 3H)。

[0112]



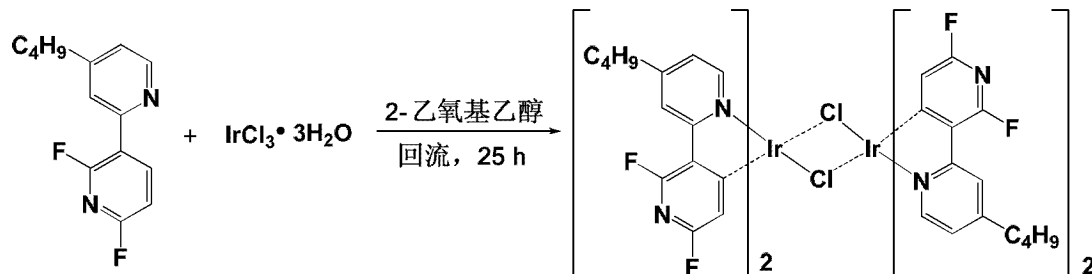
[0113] (3) 二桥化合物的合成

[0114] 氮气保护下, 1.99g (8mmol) 2', 6' - 二氟 -4- 丁基 -2,3' - 联吡啶和 0.71g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态, 搅拌反应

24h。自然冷至室温后,减压浓缩;以二氯甲烷为洗脱液硅胶柱色谱分离,得产物 0.85g,收率为 58.8%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0115] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.77(d, 4H), 7.67(d, 4H), 7.55(s, 4H), 6.76(s, 4H), 3.41(m, 8H), 1.76(m, 8H), 1.33(m, 8H), 0.98(m, 12H)。

[0116]

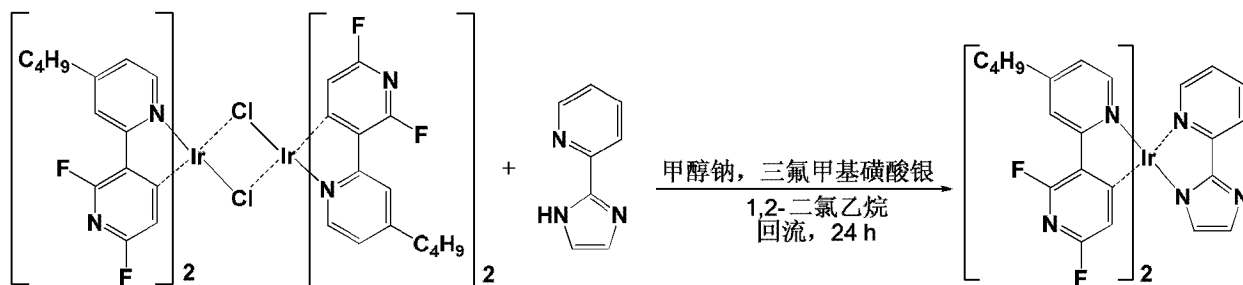


[0117] (4) 配合物的合成

[0118] 氮气保护下, 0.44g(3mmol) 2-(2'-吡啶基)咪唑和 1.44g(1mmol) 二桥化合物溶于 60mL 1,2-二氯乙烷中, 在 0.54g(10mmol) 甲醇钠和 0.51g(2mmol) 三氟甲基磺酸银的催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 24h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用正己烷、乙醚超声作用下洗涤后, 以正己烷: 二氯甲烷 = 1 : 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.69g 纯产物, 收率为 40.2%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0119] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.89(d, 1H), 8.64(d, 1H), 8.61(d, 1H), 8.26(d, 1H), 8.08(m, 1H), 7.60(d, 1H), 7.57(d, 1H), 7.54(m, 1H), 7.46(s, 1H), 7.43(s, 1H), 7.38(d, 1H), 7.20(d, 1H), 6.65(s, 1H), 6.60(s, 1H), 2.57(m, 4H), 1.58(m, 4H), 1.35(m, 4H), 0.89(m, 6H)。

[0120]



[0121] 实施例 5:

[0122] 以实施例 1 制得的配合物二 (2', 6'-二氟-4-甲基-2,3'-联吡啶) (2-(2'-吡啶基)咪唑) 合铱 (以下简称 $(\text{dfpyMepy})_2\text{Irpym}$) 作为发光层的掺杂客体的有机电致发光器件, 结构如图 3 所示:

[0123] 该器件依次为 ITO/PEDOT:PSS/PVK:7wt% $(\text{dfpyMepy})_2\text{Irpym}$ /BCP/ Alq_3 /LiF/Al, 即在一个玻璃基片上沉积一层方块电阻为 10 ~ 20 Ω 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极, 通过旋涂技术依次在 ITO 上制备一层 PEDOT:PSS 空穴注入/传输材料和一层掺杂有 7wt% 本实施例制备的 $(\text{dfpyMepy})_2\text{Irpym}$ 的 PVK 发光层, 再在此发光层上依次真空蒸镀一层 BCP 层 (作为空穴阻挡层)、 Alq_3 (作为电子传输层)、LiF (作为电子注入缓冲层), 最后在缓冲层上采用真空镀膜技术沉积金属 Al, 作为器件的阴极。

[0124] 本实施例的有机电致发光器件实验数据：在9V的操作电压下，发射447nm的蓝光，色纯度较高，且亮度为2700cd/m²，发光强度较好。

[0125] 该电致发光器件由于发光层中含有色纯度和荧光量子效率较高的含铈蓝色磷光有机电致发光材料，其具有较高的能量转换效率及发光效率，可广泛应用在蓝色或白色等发光领域。

[0126] 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，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

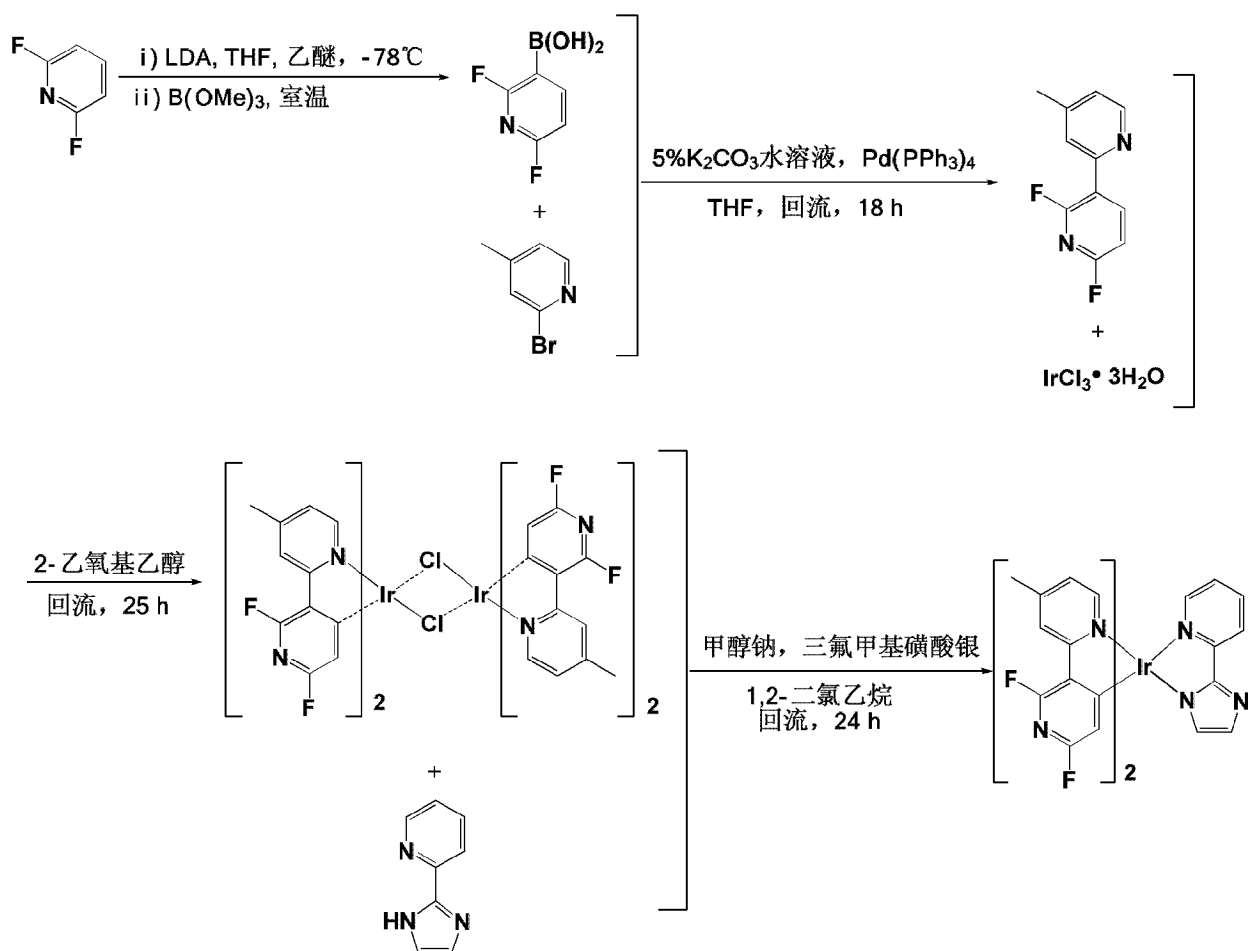


图 1

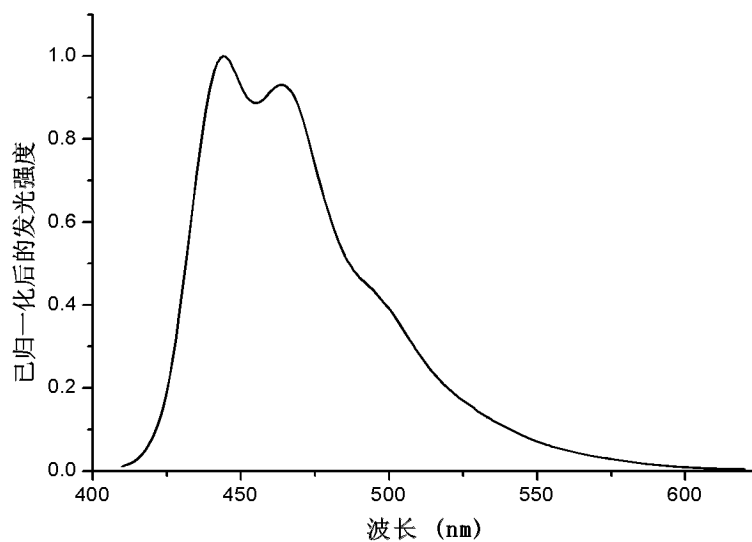


图 2

Al
LiF
Alq ₃
BCP
PVK:7wt%(dfpyMepy) ₂ Irpym
PEDOT:PSS
ITO
玻璃

图 3

专利名称(译)	含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN102899021A	公开(公告)日	2013-01-30
申请号	CN201110216504.3	申请日	2011-07-29
[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		
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		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含铱有机电致发光材料，其具有如下结构式I：其中，R为C1~C4的烷基。该含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体，且其上还带有烷基、氟基，可以提高发光材料的载流子注入和传输能力，具有较高的内量子效率及电致发光效率。且含铱有机电致发光材料在室温下具有较强的蓝色磷光发射特点，可以有效拓展蓝光材料的研究范围，为高色纯度、高发光效率的蓝光器件或白光器件的研究提供进一步的技术支持。此外，本发明还涉及一种含铱有机电致发光材料的制备方法和一种有机电致发光器件。

