



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103173210 A

(43) 申请公布日 2013.06.26

(21) 申请号 201110430565.X

H01L 51/54 (2006.01)

(22) 申请日 2011.12.20

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 梁禄生

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

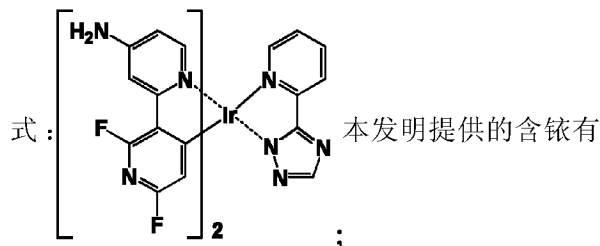
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

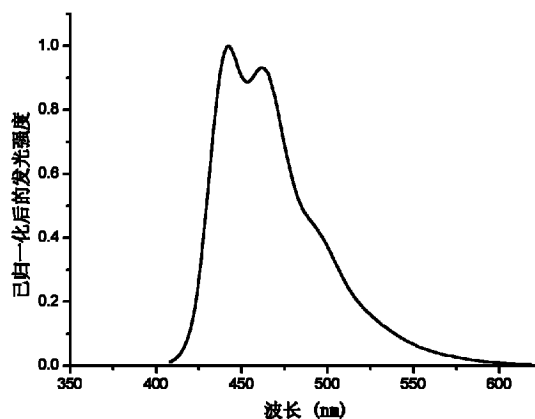
含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

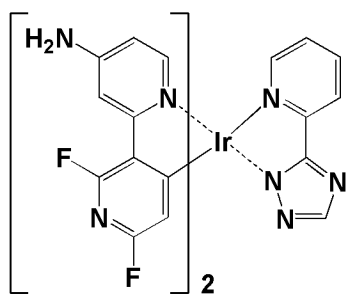
本发明属于光电材料领域,其公开了一种含
铱有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发
光器件;该含铱有机电致发光材料具有下述结构



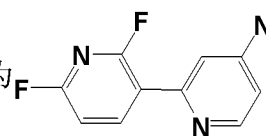
机电致发光材料,其分子结构中含有联吡啶配体,
且还带有烷氧基和氟基;这样,就提高了该聚合
物的载流子注入和传输能力,使其具有较高的内
量子效率及电致发光效率;此外,含铱有机电致
发光材料采用强场配体 5-(2'-吡啶基)-1,2,
4-三唑为辅助配体,使其发光光谱有效蓝移,大
大增加了蓝光磷光的发光效率。

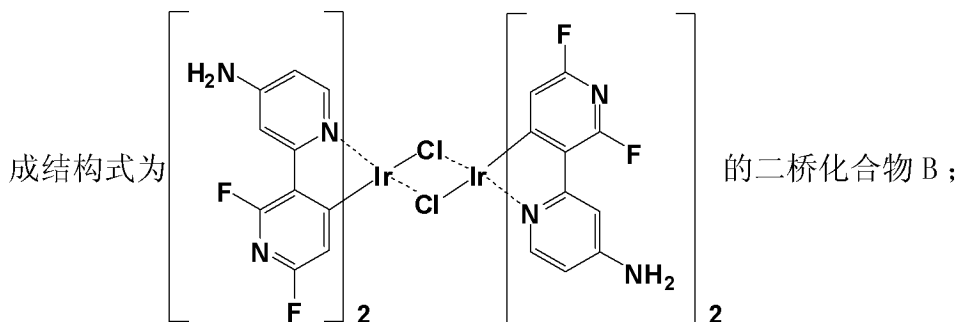


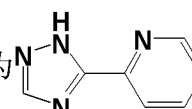
1. 一种含铱有机电致发光材料,其特征在于,该含铱有机电致发光材料具有下述结构式:



2. 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

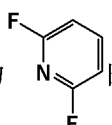
S1、无氧环境中,将结构式为  的化合物 A 和三水合三氯化铱按照摩尔比 3 : 1 ~ 5 : 1 加入第一有机溶剂中,溶解后,升温至第一有机溶剂回流状态,反应生

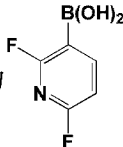


S2、无氧环境中,将所述二桥化合物 B 和结构式为  的 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑按照摩尔比 1 : 2.5 ~ 1 : 3.5 加入第二有机溶剂中,然后往第二有机溶剂中加入第一催化剂,搅拌升温至第二有机溶剂回流状态,进行配体交换反应生成结构式为

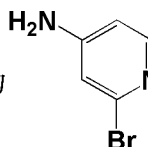


3. 根据权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,所述化合物 A 是采用下述步骤制得:

S11、在无水无氧环境中,将结构式为  的化合物 D 和二异丙胺基锂按照摩尔比 1.2 : 1 加入四氢呋喃溶液中,在 -78℃ 下进行反应;接着往反应混合液加入硼酸三甲酯,在

常温下继续反应,生成结构式为  的化合物 E ;

S12、将所述化合物 E 与结构式为



的化合物 F 按照摩尔比 1.5 : 1 ~ 2 : 1

加入含有第二催化剂的第三有机溶剂,升温至第三有机溶剂回流状态下进行 Suzuki 偶联反应,生成所述化合物 A。

4. 根据权利要求 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S11 中还包括对所述化合物 E 的提纯步骤:

用质量百分含量为 5wt% 的 NaOH 水溶液来终止反应混合液中反应;然后用当量浓度为 3N 的 HCl 水溶液调节反应混合液的 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,得到纯化的所述化合物 E。

5. 根据权利要求 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 S12 还包括对所述化合物 A 的提纯步骤:

往含所述化合物 A 的反应混合液中加入蒸馏水后;接着萃取,合并有机相;其次用无水 MgSO_4 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后使用乙酸乙酯与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。

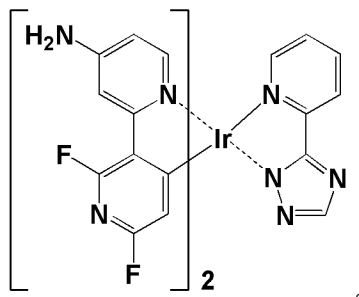
6. 根据权利要求 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S12 中,所述第二催化剂为 K_2CO_3 水溶液和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的混合物;所述 K_2CO_3 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 10 倍,所述 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 0.5%。

7. 根据权利要求 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 S12 中,所述第三有机溶剂为四氢呋喃、二氧六环、甲苯或二甲基亚砜。

8. 根据权利要求 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 S1 中,所述第一有机溶剂为 2-乙氧基乙醇。

9. 根据权利要求 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 S2 中,所述第二有机溶剂为 1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇或四氢呋喃;所述第一催化剂为甲醇钠和三氟甲基磺酸银。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,该有机电致发光器件的发光层包括含铱有机电致发光材料,该含铱有机电致发光材料具有如下结构式:



含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料领域,尤其涉及一种含铱有机电致发光材料及其制备方法。本发明还涉及一种发光层包括有该含铱有机电致发光聚合的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光 (EL) 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。早期由于所制器件的驱动电压过高、发光效率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 等人在文献和专利 US4356429 中发明了以 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。但是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。

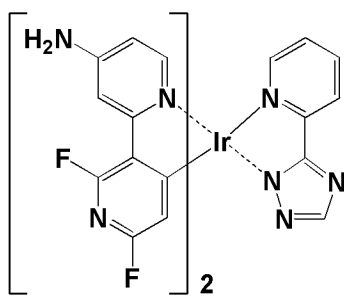
[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钕、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于其化合物的稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比,蓝光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。至今为止,二 [2-(2,4-二氟苯基)吡啶-N, C²] (吡啶甲酸) 合铱 (FIrpic) 是文献专利报道得最多的 Ir(III) 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

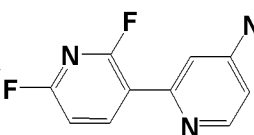
[0004] 本发明的目的在于提供一种可以发出蓝光磷光的含铱有机电致发光材料。

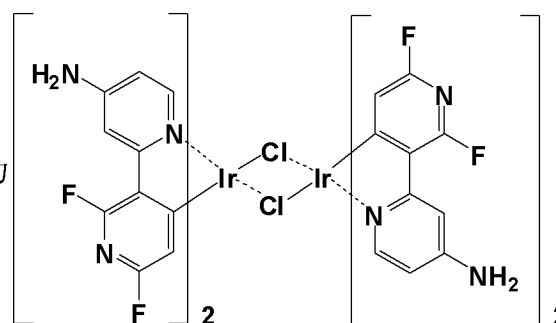
[0005] 本发明提供的含铱有机电致发光材料,具有下述结构式:

[0006]

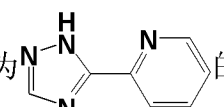


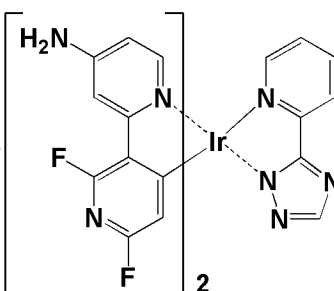
[0007] 本发明的另一目的在于提供上述含铱有机电致发光材料的制备方法,其步骤如下:

[0008] S1、无氧环境中,将结构式为  的化合物A和三水合三氯化铱按照摩尔比 3 : 1 ~ 5 : 1 加入第一有机溶剂(如,2-乙氧基乙醇)中,溶解后,升温至第一

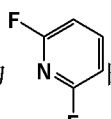
有机溶剂回流状态,反应生成结构式为  的二桥化

合物B;

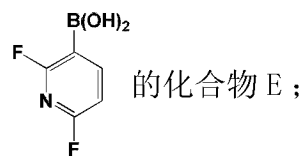
[0009] S2、无氧环境中,将所述二桥化合物B和结构式为  的5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑按照摩尔比 1 : 2.5 ~ 1 : 3.5 加入第二有机溶剂(如,1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇或四氢呋喃)中然后往第二有机溶剂中加入第一催化剂(如,摩尔比为 5 : 1 的甲醇钠和三氟甲基磺酸银混合催化剂),搅拌升温至第二有机溶剂回流状态,

进行配体交换反应生成结构式为  的所述含铱有机电致发光材料。

[0010] 上述含铱有机电致发光材料的制备方法的步骤S1中,所述化合物A是采用下述步骤制得:

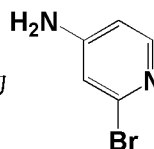
[0011] S11、在无水无氧环境中,将结构式为  的化合物D和二异丙胺基锂按照摩尔比 1.2 : 1 加入四氢呋喃(THF)溶液中,在 -78℃ 下进行反应;接着往反应混合液加入硼酸

三甲酯,继续在常温下反应,生成结构式如



的化合物 E ;

[0012] S12、将所述化合物 E 与结构式为



的化合物 F 按照摩尔比 1.5 : 1 ~

2 : 1 加入含有第二催化剂 (如, K_2CO_3 水溶液和 $Pd(PPh_3)_4$ 的混合物,所述 K_2CO_3 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 10 倍,所述 $Pd(PPh_3)_4$ 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 0.5%) 的第三有机溶剂 (如,四氢呋喃、二氧六环、甲苯或二甲基亚砜),升温至第三有机溶剂回流状态下进行 Suzuki 偶联反应,生成所述化合物 A。

[0013] 其中,所述步骤 S11 中还包括对化合物 E 的提纯步骤:

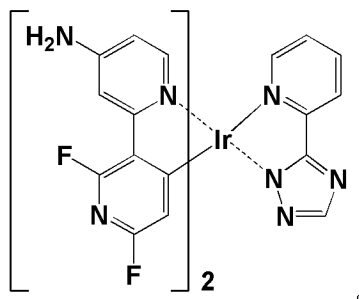
[0014] 用质量百分含量为 5wt% 的 NaOH 水溶液来终止反应混合液中反应;然后用当量浓度为 3N 的 HCl 水溶液调节反应混合液的 pH 值至中性;接着用乙酸乙酯多次萃取后合并有机相;最后浓缩有机相,得到纯化的所述化合物 E。

[0015] 其中,所述步骤 S12 中还包括对化合物 A 进行提纯的步骤:

[0016] 往含所述化合物 A 的反应混合液中加入适量蒸馏水后,接着用乙酸乙酯多次萃取,合并有机相;其次用无水 $MgSO_4$ 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后使用乙酸乙酯与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。

[0017] 本发明的又一发明目的在于提供一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件的发光层包括含铱有机电致发光材料,该含铱有机电致发光材料具有如下结构式:

[0018]



[0019] 本发明提供的含铱有机电致发光材料,其分子结构中含有联吡啶配体,且还带有烷氧基和氟基;这样,就提高了该聚合物的载流子注入和传输能力,使其具有较高的内量子效率及电致发光效率;此外,含铱有机电致发光材料中引入强场配体 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑为辅助配体,使其发光光谱有效蓝移,大大增加了蓝光磷光的发光效率。

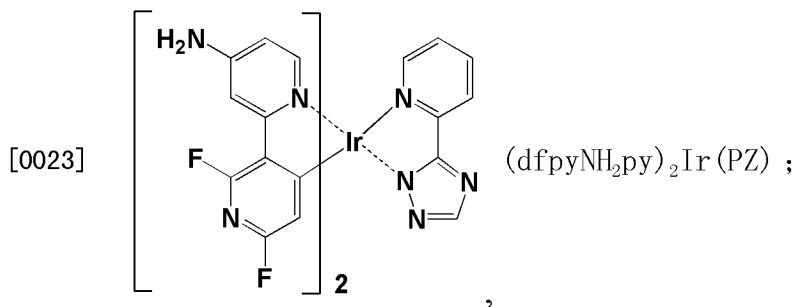
附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 中含铱有机电致发光材料 $(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$ 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 下的 PL 光谱图;

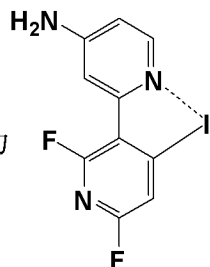
[0021] 图 2 为实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0022] 本实施方式提供的含铱有机电致发光材料, 铱 (Ir) 金属有机配合物是一种具有较短磷光寿命 ($1 \sim 14 \mu s$) 的磷光发光材料; 含铱有机电致发光材料, 具有分子式 $(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$, 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; NH_2py 则代表环金属配体上另一个 4-位带氨基取代基的吡啶环; 两吡啶环分别以 2-、3-位连接成联吡啶; PZ 表示配合物中的辅助配体 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑。所述含铱有机电致发光材料, 具有下述结构式:



[0024] 式中, “2”表示该结构式含有两个结构为

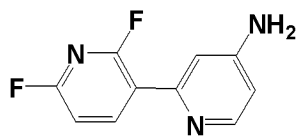


[0025] 本实施方式的含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体, 且其上还带有氨基、氟基, 可以提高发光材料的载流子注入和传输能力, 具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外, 辅助配体 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑是一种强场配体, 能使发光材料的发射光谱在一定程度上蓝移。

[0026] 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。

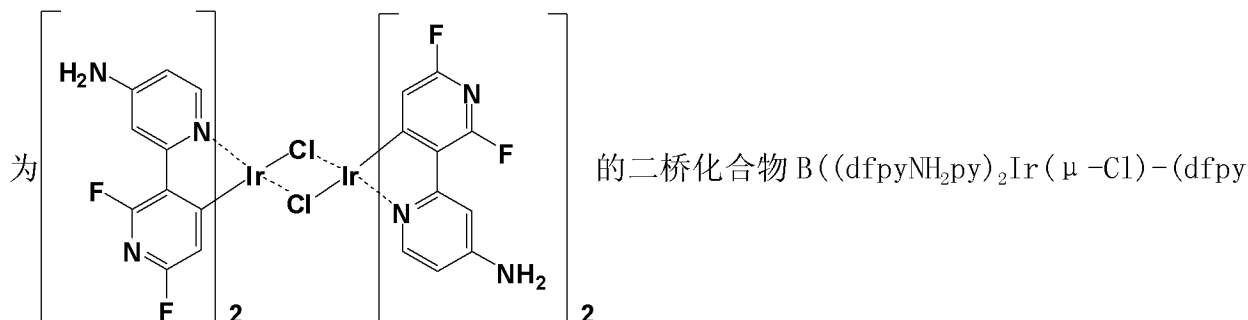
[0027] 上述含铱有机电致发光材料的制备方法, 其步骤如下:

[0028] S1、无氧环境 (由惰性气体构成, 如氮气气氛或氩气气氛) 中, 将结构式为



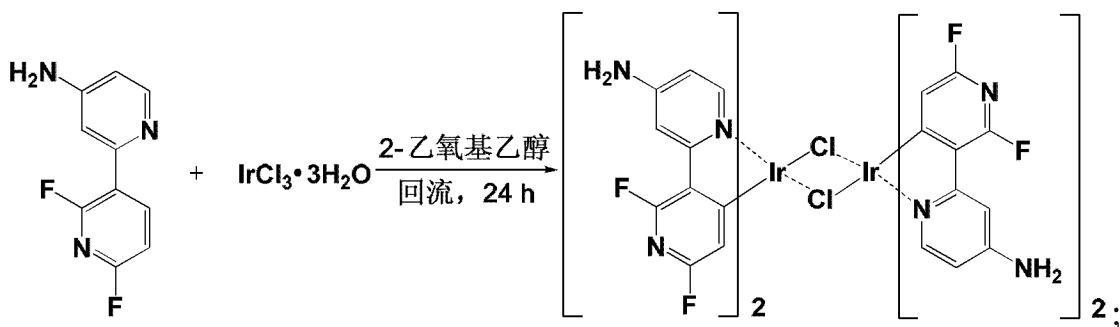
的化合物 A 和三水合三氯化铱 ($IrCl_3 \cdot 3H_2O$) 按照摩尔比 3 : 1 ~

5 : 1 (优选 4 : 1) 加入第一有机溶剂 (如, 2-乙氧基乙醇) 中, 溶解后, 升温至 $135^\circ C$ (即, 2-乙氧基乙醇的沸点温度, 也就是 2-乙氧基乙醇的回流温度) 回流状态, 反应生成结构式

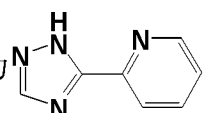


$\text{NH}_2\text{py})_2$);该反应式如下:

[0029]

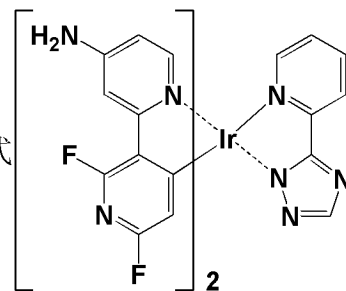


[0030] S2、无氧环境(由惰性气体构成,如氮气气氛或氩气气氛)中,将所述二桥化合物

物 B 和结构式为  的 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑按照摩尔比 1 : 2.5 ~

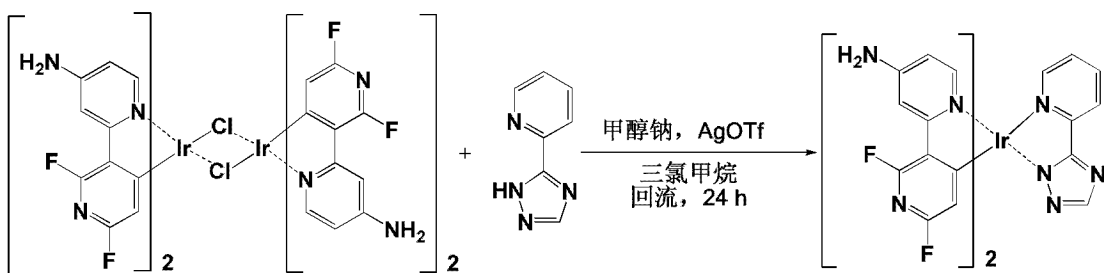
1 : 3.5 (优选 1 : 3) 加入第二有机溶剂(如,1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇或四氢呋喃(THF))中,在摩尔比 5 : 1 的甲醇钠与三氟甲磺酸银(AgOTf)组成的共催化剂作用、升温至 $61^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ (此温度范围为第二有机溶剂的沸点温度范围,也就是第二有机溶

剂的回流温度范围)回流状态下进行配体交换反应,生成结构式



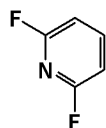
为的含铱有机电致发光材料,即 $(\text{dfpyNH}_2\text{py})_2\text{Ir}(\text{PZ})$;其中,不同的第二有机溶剂,其回流温度不同,如,1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、2-乙氧基乙醇及四氢呋喃分别对应的回流温度为 83.5°C 、 61.5°C 、 135°C 及 63.5°C ;该反应式如下:

[0031]



[0032] 上述含铱有机电致发光材料制备方法的步骤 S1 中,所述化合物 A 是采用下述步骤制得:

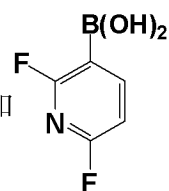
[0033] S11、在无水无氧环境(由惰性气体构成,如氮气气氛或氩气气氛)中,将结构式为



的化合物 D (即 2,6-二氟吡啶)和二异丙胺基锂(简称 LDA)按照摩尔比 1.2 : 1

加入四氢呋喃(THF)溶液中,在 -78°C 下进行反应,反应时间大概为 0.5 ~ 2h,制得 2,6-二氟吡啶基-3-锂;接着往反应混合液加入 12.5mmol 的硼酸三甲酯($\text{B}(\text{OMe})_3$),则 2,6-二氟

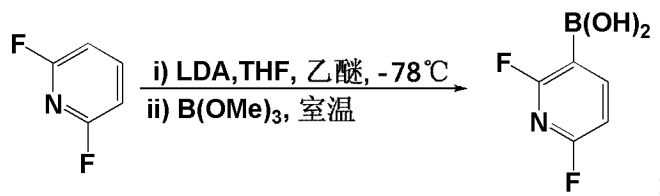
吡啶基-3-锂与硼酸三甲酯 $B(OMe)_3$ 继续在常温下反应,生成结构式如



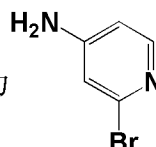
的化合物

物 E (即 2,6-二氟-3-硼酸吡啶);反应式如下:

[0034]



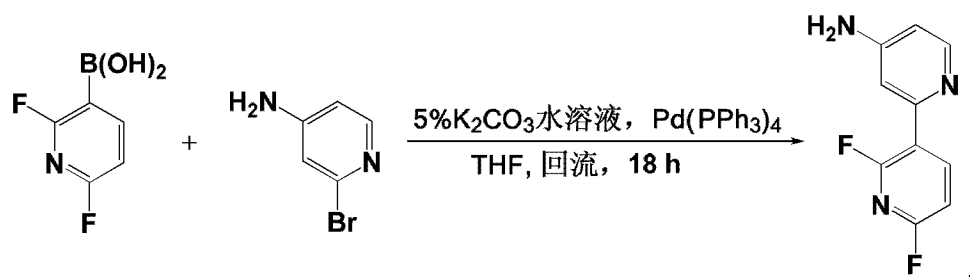
[0035] S12、将所述化合物 E 与结构式为



的化合物 F (4-烷基-2-溴吡啶) 按照

摩尔比 1.5 : 1 ~ 2 : 1 (优选 1.6 : 1) 加入含有催化剂 (如, K_2CO_3 水溶液和 $Pd(PPh_3)_4$ 的混合物,所述 K_2CO_3 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 10 倍,所述 $Pd(PPh_3)_4$ 的摩尔量为所述化合物 F 的摩尔量的 0.5%) 的第三有机溶剂 (如,四氢呋喃、二氧六环、甲苯或二甲基亚砜),升温至 70 ~ 100°C (也就是第三有机溶剂的回流温度范围,由于四氢呋喃、二氧六环、甲苯或二甲基亚砜各自对应的沸点温度分别为 63.5°C、101.5°C、110.8°C、189°C,这些第三有机溶剂与水混合后,其回流温度会有所变化;沸点温度低于水的沸点温度时,其回流温度大概为 70°C,当溶剂温度的沸点高于水沸点温度时,回流温度为水的沸点温度,即 100°C) 回流状态下,进行 Suzuki 偶联反应,生成所述化合物 A;其中,化合物 F 中, R 为 $C_1 \sim C_4$ 烷基;反应式如下:

[0036]



[0037] 其中,所述步骤 S11 中还包括对化合物 E 进行提纯的步骤:

[0038] 用质量百分含量为 5wt% 的 NaOH 水溶液来终止反应混合液中反应;然后用当量浓度为 3N 的 HCl 水溶液调节反应混合液的 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,得到纯化的所述化合物 E。

[0039] 其中,所述步骤 S12 中还包括对化合物 A 进行提纯的步骤:

[0040] 往含所述化合物 A 的反应混合液中加入适量蒸馏水后,接着用乙酸乙酯多次萃取,合并有机相;其次用无水 $MgSO_4$ 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后使用乙酸乙酯与正己烷混合形成的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。

[0041] 在上述含铕有机电致发光材料的制备方法中,为了获得更高纯度的化合物 B,则需

要对步骤 S1 制得的化合物 B 进行提纯处理,其处理过程如下:

[0042] S11、将反应混合液进行减压浓缩处理;

[0043] S12、以二氯甲烷为洗脱液对浓缩液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的化合物 B。

[0044] 同理,在上述含铱有机电致发光材料的制备方法中,为了获得更高纯度的含铱有机电致发光材料,则需要对步骤 S2 制得的含铱有机电致发光材料进行提纯处理,其处理过程如下:

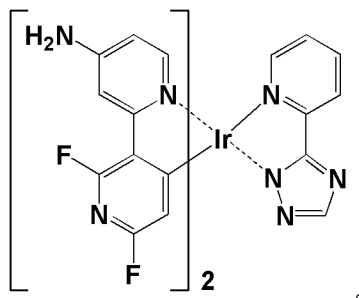
[0045] S21、适当浓缩含铱有机电致发光材料的反应混合液,即除去一部分溶剂后,倾入适量蒸馏水以析出固体;

[0046] S22、过滤收集粗产物,依次用正己烷、乙醚超声洗涤;

[0047] S23、以正己烷与二氯甲烷的混合液为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的含铱有机电致发光材料。

[0048] 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;该含铱有机电致发光材料具有如下结构式:

[0049]



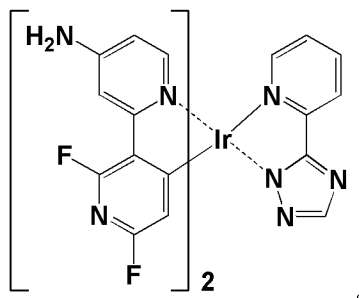
[0050] 本发明提供的含铱有机电致发光材料,其分子结构中含有联吡啶配体,且还带有烷氧基和氟基;这样,就提高了该聚合物的载流子注入和传输能力,使其具有较高的内量子效率及电致发光效率;此外,含铱有机电致发光材料中引入强场配体 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑为辅助配体,使其发光光谱有效蓝移,大大增加了蓝光磷光的发光效率。

[0051] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0052] 实施例 1

[0053] 本实施例的含铱有机电致发光材料,即配合物二 (2',6'-二氟-4-氨基-2,3'-联吡啶-C, N^{2'}) (5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ):

[0054]



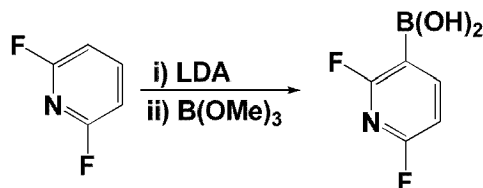
[0055] 配合物二 (2',6'-二氟-4-氨基-2,3'-联吡啶-C, N^{2'}) (5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ) 的制备工艺如下:

[0056] (1) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶的合成

[0057] 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 N 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%。

[0058] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.45 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 5.33 (s, 2H).

[0059]

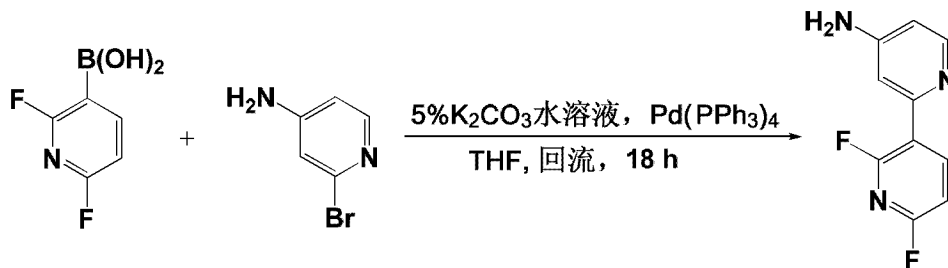


[0060] (2) 2',6'-二氟-4-氨基-2,3'-联吡啶 [dfpyNH₂py] 的合成

[0061] 氮气保护下, 0.69 g (4.00 mmol) 2-溴-4-氨基吡啶, 1.02 g (6.40 mmol) 2,6-二氟-3-硼酸吡啶, 0.28 g (0.24 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 70°C 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。过滤, 滤液减压蒸除溶剂后得粗产物。以乙酸乙酯: 正己烷 (v/v) = 1 : 5 为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.26 g, 收率为 63.0%。

[0062] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.89 (d, 1H), 8.60 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.18 (s, 2H).

[0063]

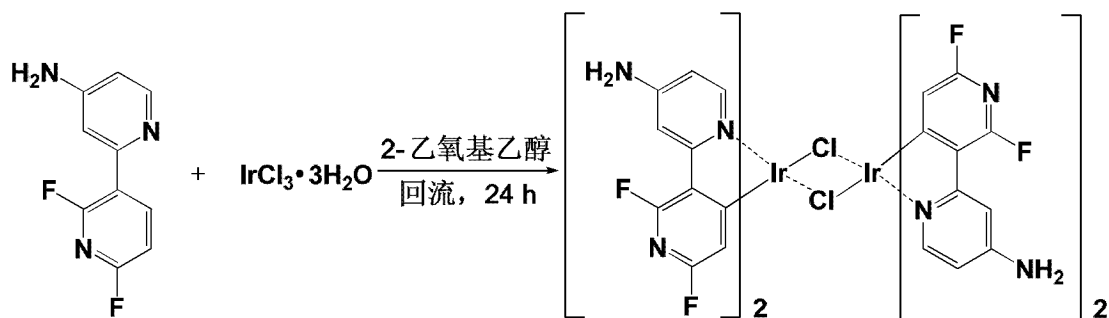


[0064] (3) 二桥化合物 $(\text{dfpyNH}_2\text{py})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{dfpyNH}_2\text{py})_2$ 的合成

[0065] 氮气保护下, 0.83 g (8 mmol) 2',6'-二氟-4-氨基-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 135°C 回流状态, 搅拌反应 24 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 0.66 g, 收率为 76.4%。

[0066] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 8.81 (d, 4H), 7.67 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), 6.73 (s, 4H), 6.48 (s, 8H).

[0067]



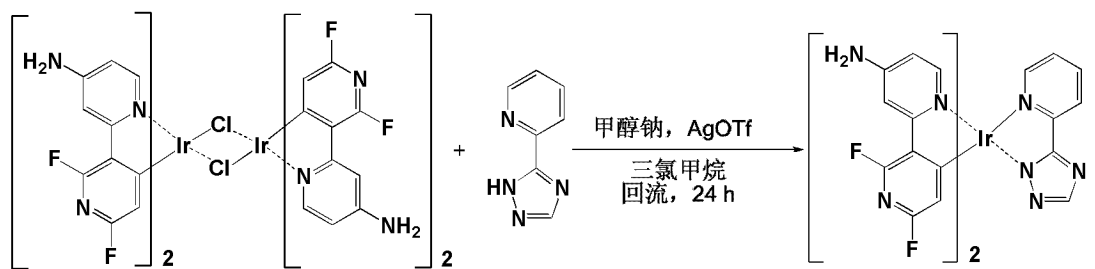
[0068] (4) 配合物 $(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$ 的合成

[0069] 氮气保护下, 0.44g (3mmol) 5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑和 0.86g (1mmol) 二桥化合物 $(dfpyNH_2py)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(dfpyNH_2py)_2$ 溶于 60mL 三氯甲烷中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠和 0.44g (2mmol) AgOTf 的催化作用下, 搅拌加热升温至 61.5°C 回流状态, 反应 24h。

[0070] 待反应停止后, 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, 以乙酸乙酯: 正己烷 = 1 : 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.67g 纯产物 $(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$, 收率为 61.9%。

[0071] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.78 (d, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.78 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.24 (s, 4H)。

[0072]

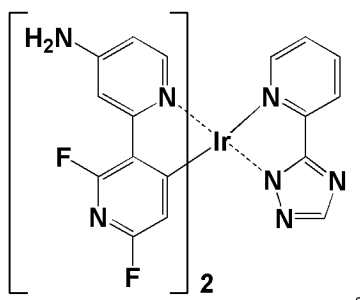


[0073] 图 1 为实施例 1 中含铱有机电致发光材料 $(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$ 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 下的 PL 光谱图; 其中, 测试条件为: 298K 下, 摩尔浓度为 $\sim 10^{-5}M$ 的 CH_2Cl_2 溶液进行; 由图 1 可知, $\lambda_{max}^{PL} = 442nm$ 时, 在 463nm 处有一肩峰。

[0074] 实施例 2

[0075] 本实施例的含铱有机电致发光材料, 即配合物二 (2', 6' - 二氟 - 4-氨基 - 2, 3' - 联吡啶 - C, N^{2'}) (5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱 $(dfpyNH_2py)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(dfpyNH_2py)_2$:

[0076]



[0077] 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2,3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1,2,4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(μ-Cl)Ir(dfpyNH₂py)₂ 的制备工艺如下:

[0078] (1) 2,6- 二氟 -3- 硼酸吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (1) 相同;

[0079] (2) 2', 6' - 氟 -4- 乙氧基 -2,3' - 联吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (2) 不同之处在于: 有机溶剂为二氧六环, 回流温度为 100℃;

[0080] (3) 二桥化合物的合成与实施例 1 中的步骤 (3) 相同;

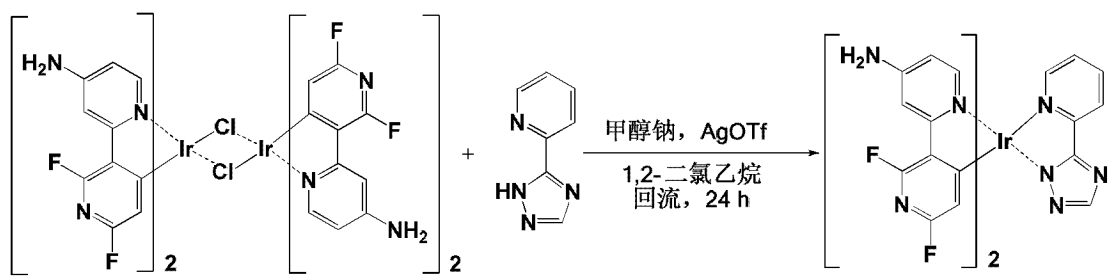
[0081] (4) 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2,3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1,2,4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(μ-Cl)Ir(dfpyNH₂py)₂ 的合成

[0082] 氩气保护下, 0.32g (2.2mmol) 3- 三氟甲基 -5-(2' - 吡啶基) -1,2,4- 三唑和 0.86g (1mmol) 二桥化合物 (dfpyNH₂py)₂Ir(μ-Cl)Ir(dfpyNH₂py)₂ 溶于 60mL 1,2- 二氯乙烷中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠和 0.44g (2mmol) AgOTf 的催化作用下, 搅拌加热升温至 83.5℃ 回流状态, 反应 24h。

[0083] 待反应停止后, 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, 以乙酸乙酯: 正己烷 = 1: 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.49g 纯产物 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ), 收率为 45.2%。

[0084] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.78 (d, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.78 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.24 (s, 4H)。

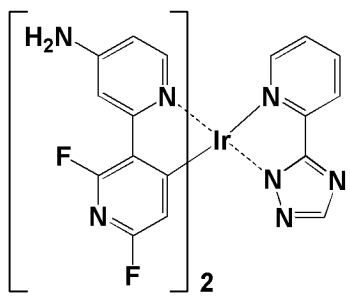
[0085]



[0086] 实施例 3

[0087] 本实施例的含铱有机电致发光材料, 即配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2,3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1,2,4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ):

[0088]



[0089] 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2,3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1,2,4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ) 的制备工艺如下:

[0090] (1) 2,6- 二氟 -3- 硼酸吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (1) 相同;

[0091] (2) 2', 6' - 二氟 -4- 乙氧基 -2, 3' - 联吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (2) 不同之处在于: 有机溶剂为甲苯, 回流温度为 100℃;

[0092] (3) 二桥化合物的合成与实施例 1 中的步骤 (3) 相同;

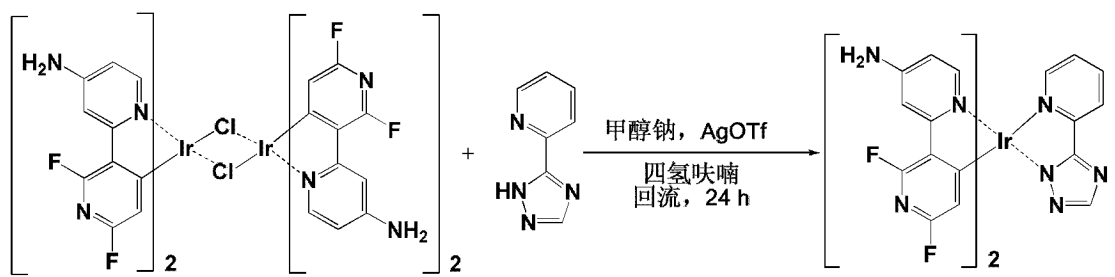
[0093] (4) 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ) 的合成

[0094] 氮气保护下, 0.37g (2.5mmol) 5-(2' - 吡啶基) -1, 2, 4- 三唑和 0.86g (1mmol) 二桥化合物 (dfpyNH₂py)₂Ir(μ-Cl)Ir(dfpyNH₂py)₂ 溶于 60mL 四氢呋喃中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠和 0.44g (2mmol) AgOTf 的催化作用下, 搅拌加热升温至 63.5℃ 回流状态, 反应 24h。

[0095] 待反应停止后, 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, 以乙酸乙酯: 正己烷 = 1: 3 (体积比) 为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离, 得 0.55g 纯产物 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ), 收率为 50.8%。

[0096] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.78 (d, 1H), 8.75 (d, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.78 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.24 (s, 4H)。

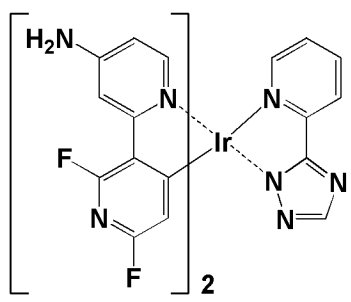
[0097]



[0098] 实施例 4:

[0099] 本实施例的含铱有机电致发光材料, 即配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ):

[0100]



[0101] 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ) 的制备工艺如下:

[0102] (1) 2, 6- 氟 -3- 硼酸吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (1) 相同;

[0103] (2) 2', 6' - 二氟 -4- 乙氧基 -2, 3' - 联吡啶的合成与实施例 1 中的步骤 (2) 不同之处在于: 有机溶剂为二甲基亚砜, 回流温度为 100℃;

[0104] (3) 二桥化合物的合成与实施例 1 中的步骤 (3) 相同;

[0105] (4) 配合物二 (2', 6' - 二氟 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -C, N^{2'}) (5-(2' - 吡啶基) -1, 2, 4- 三唑) 合铱 (dfpyNH₂py)₂Ir(PZ) 的合成

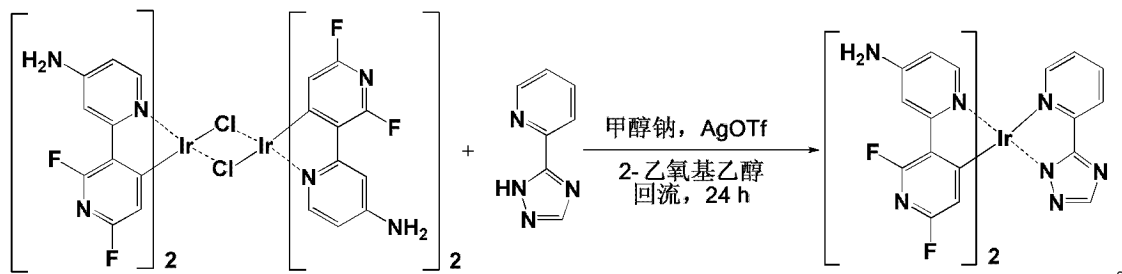
基)-1,2,4-三唑)合铱($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$ 的合成

[0106] 0.58g(4mmol)3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑和0.86g(1mmol)二桥化合物($(dfpyNH_2py)_2Ir(\mu-Cl)Ir(dfpyNH_2py)_2$)溶于60mL 2-乙氧基乙醇中,在0.54g(10mmol)甲醇钠和0.44g(2mmol)AgOTf的催化作用下,搅拌加热升温至135℃回流状态,反应24h。

[0107] 待反应停止后,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,以乙酸乙酯:正己烷=1:3(体积比)为洗脱液对其进行硅胶柱色谱分离,得0.60g纯产物($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$),收率为55.4%。

[0108] 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.78(d, 1H), 8.75(d, 1H), 8.57(d, 1H), 8.20(s, 1H), 7.94(d, 1H), 7.78(t, 1H), 7.60(d, 1H), 7.56(d, 1H), 7.29(t, 1H), 7.20(s, 1H), 7.15(s, 1H), 6.70(s, 1H), 6.65(s, 1H), 6.24(s, 4H)。

[0109]



[0110] 下述实施例5是含铱有机电致发光材料在有机电致发光器件的发光层中应用的实施例。

[0111] 实施例5

[0112] 本实施例以实施例1制得的配合物二(2',6'-二氟-4-氨基-2,3'-联吡啶-C,N^{2'})-(5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱,以下简称($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$)作为发光层的掺杂客体材料制得的有机电致发光器件,如图2所示,该有机电致发光器件的结构为叠层装结构,依次为:玻璃11/ITO层12/PEDOT:PSS层13/PVK:($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$)层14/BCP层15/Alq₃层16/LiF层17/Al层18;其中,PVK为聚乙烯基咔唑;BCP为2,9-甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲;PEDOT为3,4-亚乙二氧基噻吩;PSS为聚苯乙烯-磺酸复合材料。

[0113] 该有机电致发光器件,在9V的操作电压下,器件发射465nm的蓝光,器件亮度为3000cd/m²。

[0114] 该有机电致发光器件的制作工艺如下:

[0115] 1、在一个玻璃基片上沉积一层方块电阻为10~20Ω/口的氧化铟锡(ITO)层,作为透明阳极,厚度为200nm;

[0116] 2、通过旋涂技术,在ITO上制备一层起修饰作用PEDOT:PSS层,作为空穴传输层,厚度为30nm;

[0117] 3、接着在PEDOT:PSS层表面旋涂一层发光层,厚度为30nm,该发光层的主体材料为PVK,掺杂材料为($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$),即PVK:($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$);($(dfpyNH_2py)_2Ir(PZ)$)的掺杂比例为7wt%;

[0118] 4、在发光层上依次真空蒸镀一层作为空穴阻挡层的BCP层（厚度为10nm）、作为电子注入传输层的Alq3层（厚度为30nm）和作为电子注入缓冲层的LiF（厚度为1nm）；

[0119] 5、最后采用真空镀膜技术，在缓冲层上沉积金属Al层，厚度为120nm，作为该有机电致发光器件的阴极。

[0120] 该有机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铱有机电致发光聚合物，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。

[0121] 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。

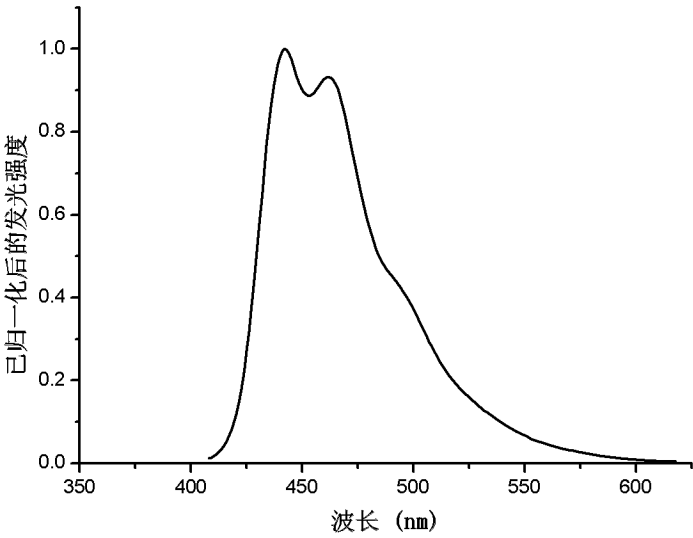


图 1

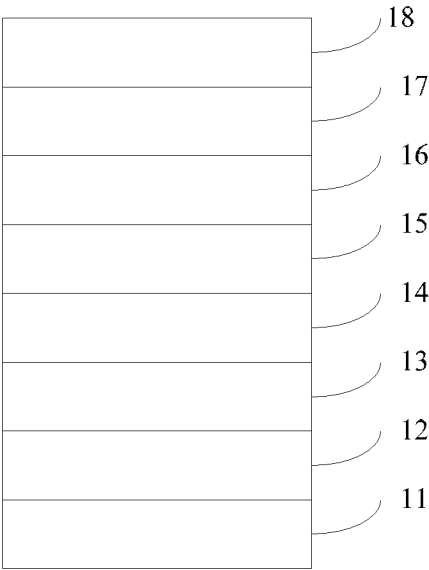
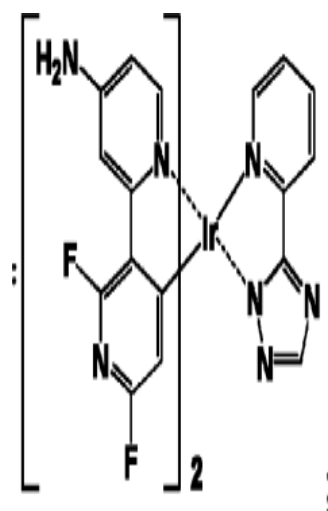


图 2

专利名称(译)	含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103173210A	公开(公告)日	2013-06-26
申请号	CN201110430565.X	申请日	2011-12-20
[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CO.LTD.		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料领域，其公开了一种含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件；该含铱有机电致发光材料具有下述结构式：本发明提供的含铱有机电致发光材料，其分子结构中含有联吡啶配体，且还带有烷氧基和氟基；这样，就提高了该聚合物的载流子注入和传输能力，使其具有较高的内量子效率及电致发光效率；此外，含铱有机电致发光材料采用强场配体5-(2'-吡啶基)-1, 2, 4-三唑为辅助配体，使其发光光谱有效蓝移，大大增加了蓝光磷光的发光效率。



本发明提供的含铱有