



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965877 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310036252. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 30

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
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 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

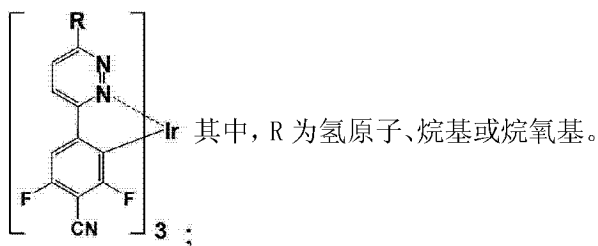
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

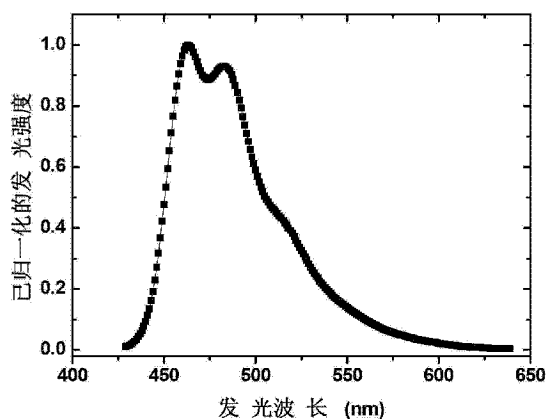
蓝光有机电致发光材料及其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

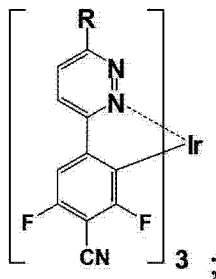
本发明属于有机电致发光材料领域, 其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用; 该有机电致发光材料的结构通式为



本发明提供的蓝光有机电致发光材料, 其以 3- 苯基咪唑为环金属配体主体结构, 氢原子、烷基或烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长, 而且可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 同时, 苯环上的两个 F 基和氰基取代不仅能有效地蓝移发光波长, 还可以改善发光性能。



1. 一种蓝光有机电致发光材料,其特征在于,其结构通式如下:

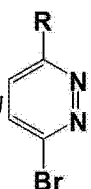
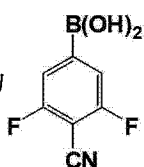


其中, R 为氢原子、烷基或烷氧基。

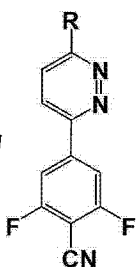
2. 根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料,其特征在于, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

3. 根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料,其特征在于, R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

4. 一种如权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

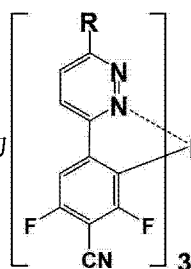
S1、无氧环境下,将结构式为  的化合物 A 与结构式为  的化合物 B 溶于溶

剂,并往溶剂中加入四丁基溴化铵、碱和耙催化剂, Suzuki 回流偶联反应 4~10h, 停止反应,

分离提纯处理后得到结构式为  的化合物 C; 其中, 化合物 A 与化合物的摩尔比为

1:1~1:2, 四丁基溴化铵的摩尔量为化合物 A 的 0.5 倍;

S2、无氧环境下,将所述化合物 C 与三合乙酰丙酮合铱溶于甘油或 2-乙氧基乙醇中,得到混合溶液,随后对混合溶液回流反应 20~25h, 反应停止后,对反应液分离纯化后得到结构

式为  的蓝光有机电致发光材料; 其中, 化合物 C 与三合乙酰丙酮合铱的摩尔比为 4:1。

5. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,所述溶剂为体积比为 4:1 的甲苯或 N, N 二甲基甲酰胺和水的混合溶剂。

6. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,所述碱为碳酸钠或碳酸钾,所述碱的摩尔量为化合物 A 的 2~4 倍。

7. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,所述耙催化剂为四(三苯基磷)合铱催化剂或二氯双三苯基磷铱,所述耙催化剂的摩尔量

为化合物 A 的 0.01~0.05 倍。

8. 根据权利要求 4 所述的蓝光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 C 的分离提纯步骤如下:

待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗反应液至中性,无水硫酸镁干燥;随后过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物;并以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固态的所述化合物 C。

9. 根据权利要求 4 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S2 中,所述蓝光有机电致发光材料的分离提纯步骤如下:

反应停止后,将反应液冷至室温后,加入适量 1N HCl,过滤得粗产物,依次用正己烷、乙醚超声下洗涤,以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除甘油,干燥后得固态的所述蓝光有机电致发光材料。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,其发光层的材质中包含权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料。

蓝光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材料,尤其涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法。本发明还涉及使用蓝光有机电致发光材料作为发光层材料的有机电致发光器件。

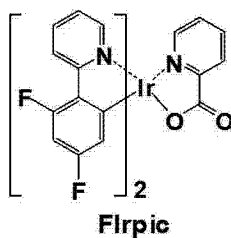
背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、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。

[0004] Holmes R J, Forrest S R 等人在 App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424 文章中公开了双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}] (2-吡啶甲酰) (FIrpic), 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致发光材料,结构式如下所示:

[0005]



[0006] 虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13~0.17, 0.29~0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

[0007] 人们对有机电致发光材料铱金属配合物的研究一直在深入,但蓝光磷光材料一直在发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。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。

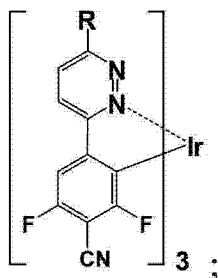
发明内容

[0008] 本发明所要解决的问题在于提供一种色纯度和发光效率较高的蓝光有机电致发光材料。

[0009] 本发明的技术方案如下：

[0010] 一种蓝光有机电致发光材料，其结构通式如下：

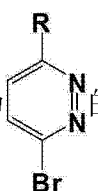
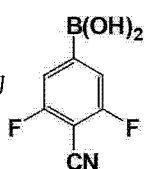
[0011]

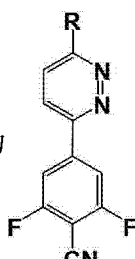


[0012] 其中，R 为氢原子、烷基或烷氧基。

[0013] 所述蓝光有机电致发光材料，其特征在于，R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基；或者 R 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基。

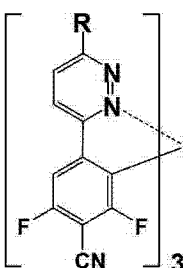
[0014] 本发明还提供上述蓝光有机电致发光材料的制备方法，包括如下步骤：

[0015] S1、无氧环境下，将结构式为  的化合物 A 与结构式为  的化合物 B 溶于溶剂，并往溶剂中加入四丁基溴化铵、碱和耙催化剂，Suzuki 回流偶联反应 4~10h，停止

反应，分离提纯处理后得到结构式为  的化合物 C；其中，化合物 A 与化合物的摩尔

比为 1:1~1:2，四丁基溴化铵的摩尔量为化合物 A 的 0.5 倍；

[0016] S2、无氧环境下，将所述化合物 C 与三合乙酰丙酮合铱溶于甘油或 2-乙氧基乙醇中，得到混合溶液，随后对混合溶液回流反应 20~25h，反应停止后，对反应液分离纯化后得

到结构式为  的蓝光有机电致发光材料；其中，化合物 C 与三合乙酰丙酮合铱

的摩尔比为 4:1。

[0017] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法，步骤 S1 中，所述溶剂为体积比为 4:1 的甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂；所述碱为碳酸钠或碳酸钾，所述碱的摩尔量为

化合物 A 的 2~4 倍 ;所述耙催化剂为四 (三苯基磷) 合钯催化剂或二氯双三苯基膦钯,所述耙催化剂的摩尔量为化合物 A 的 0.01~0.05 倍。

[0018] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S1 中,所述化合物 C 的分离提纯步骤如下:

[0019] 待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗反应液至中性,无水硫酸镁干燥;随后过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物;并以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固态的所述化合物 C。

[0020] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,步骤 S2 中,所述蓝光有机电致发光材料的分离提纯步骤如下:

[0021] 反应停止后,将反应液冷至室温后,加入适量 1N HCl,过滤得粗产物,依次用正己烷、乙醚超声下洗涤,以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除甘油,干燥后得固态的所述蓝光有机电致发光材料。

[0022] 本发明还涉及一种有机电致发光器件,其发光层的材质为上述蓝光有机电致发光材料为掺杂客体材料。

[0023] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料,其以 3- 苯基吡嗪为环金属配体主体结构,烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长,而且可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,苯环上的两个 F 基和氰基取代不仅能有效地蓝移发光波长,还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 中制得的有机电致发光材料的发射光谱图;

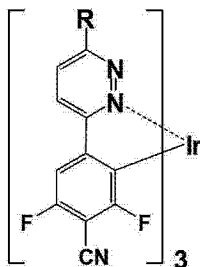
[0025] 图 2 为实施例 8 中制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0026] 本发明在于选择以 3- 苯基吡嗪或其衍生物为环金属配体,合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属配合物,并通过对环金属配体 3- 苯基吡嗪的化学修饰实现对材料发光颜色的调节,从而获得发光波长更蓝的磷光发射。

[0027] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料的结构通式如下:

[0028]



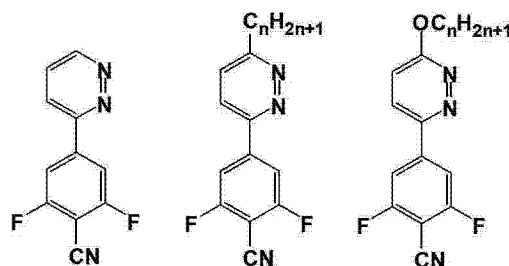
[0029] 其中, R 为氢原子、烷基或烷氧基,苯基吡嗪的苯环上有两个氟原子。

[0030] 上述结构式中,优选,环金属配体上的 R 为 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

[0031] 上述结构式中,优选,环金属配体上的 R 为 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基;

[0032] 蓝光有机电致发光材料铱金属配合物的环金属配体可以为以下结构：

[0033]



[0034] 上述式中, $n=1\sim 4$ 。

[0035] 本发明的此类蓝光有机电致发光材料可作为蓝光或白光有机电致发光器件中的发光材料。

[0036] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料, 其以 3- 苯基吡嗪为环金属配体主体结构, 烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长, 而且可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 同时, 苯环上的两个 F 基和氰基取代不仅能有效地蓝移发光波长, 还可以改善发光性能, 利于蒸镀, 增加成膜型并提高器件的稳定性。

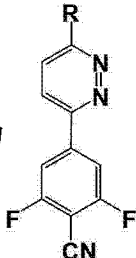
[0037] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料, 带两个氟原子取代的苯环与吡嗪或其带有烷基、烷氧基取代的衍生物通过 Suzuki 偶联反应合成环金属配体, 然后与三合乙酰丙酮合铱 ($\text{Ir}(\text{acac})_3$) 反应制得目标铱金属配合物。

[0038] 上述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0039] S1、无氧环境(本发明中, 无氧环境为氮气、氩气中的至少一种组成, 优选氮气, 下

同)下, 将结构式为  的化合物 A (由于 R 的取代基团不一样, 其化学命名不一样, 具体

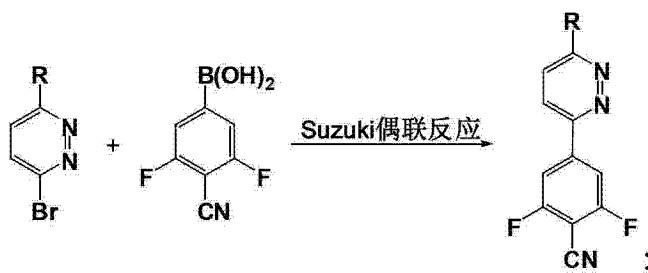
参见各实施例, 下同)与结构式为  的化合物 B (3, 5- 二氟 -4- 氰基苯基硼酸)溶于溶剂中, 并往溶剂中加入起相转移作用的四丁基溴化铵、碱和耙催化剂, Suzuki 回流偶联反

应 4 或 5h, 停止反应, 分离提纯处理后得到结构式为  的化合物 C (由于 R 的取代基

团不一样, 其化学命名不一样, 具体参见各实施例, 下同); 其中, 化合物 A 与化合物的摩尔比为 $1:1\sim 1:2$, 四丁基溴化铵的摩尔量为化合物 A 的 0.5 倍; 所述溶剂为体积比为 4:1 的甲苯或 N, N 二甲基甲酰胺 (DMF) 和水的混合溶剂; 所述碱为碳酸钠或碳酸钾, 所述碱的摩尔量为化合物 A 的 $2\sim 4$ 倍; 所述耙催化剂为四 (三苯基磷) 合钯催化剂或二氯双三苯基膦钯, 所述

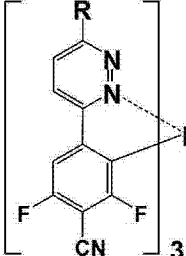
靶催化剂的摩尔量为化合物 A 的 0.01~0.05 倍；反应式如下：

[0040]



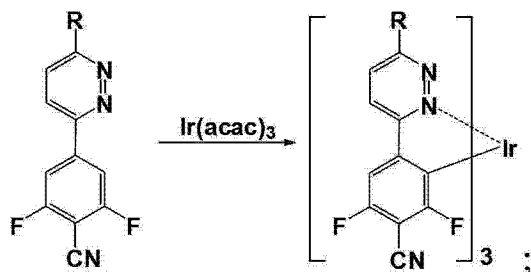
[0041] 优选，待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗反应液至中性，无水硫酸镁干燥；随后过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物；并以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固态的所述化合物 C。

[0042] S2、无氧环境下，将所述化合物 C 与三合乙酰丙酮合铱($\text{Ir}(\text{acac})_3$)溶于甘油或 2-乙氧基乙醇中，得到混合溶液，随后对混合溶液回流反应 20~25h，反应停止后，对反应液

分离纯化后得到结构式为  的蓝光有机电致发光材料；其中，化合物 C 与三合

乙酰丙酮合铱的摩尔比为 4:1；反应式如下：

[0043]



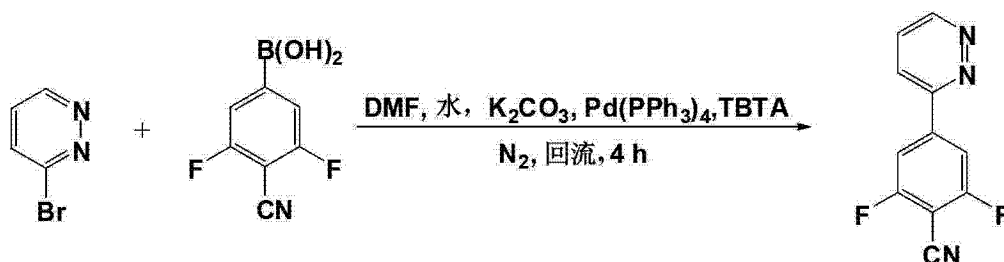
[0044] 优选，反应停止后，将反应液冷至室温后，加入适量 1N HCl，过滤得粗产物，依次用正己烷、乙醚超声下洗涤，以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，蒸除溶剂，干燥后得固态的所述蓝光有机电致发光材料。

[0045] 下面结合附图，对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0046] 实施例 1：配合物三（3-（3',5'-二氟-4'-氰基苯基）吡嗪-N,C^{2'}）合铱的合成

[0047] （1）3-（3',5'-二氟-4'-氰基苯基）吡嗪的合成

[0048]



[0049] 氮气保护下, 3.18g (20mmol) 3-溴哒嗪、4.39g (24mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯基硼酸、80mL DMF、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵 (BATA)、5.53g (40mmol) 无水碳酸钾、0.23g (0.2mmol) 四(三苯基磷)合钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 搅拌回流 4h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.95g, 收率为 67.9%。

[0050] 结构鉴定:

[0051] 质谱 (MS m/z): 217.1 (M^+)

[0052] 元素分析: $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_2\text{N}_3$

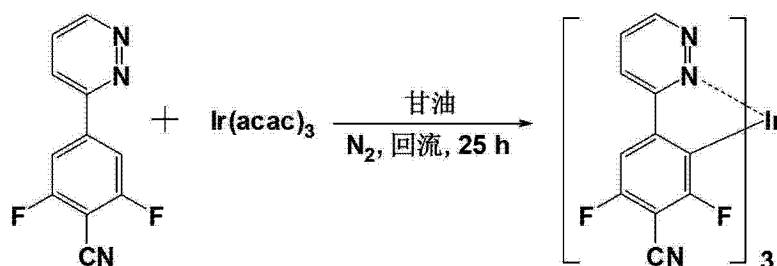
[0053] 理论值: C, 60.83; H, 2.32; F, 17.50; N, 19.35;

[0054] 实测值: C, 60.81; H, 2.31; F, 17.52; N, 19.36。

[0055] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)哒嗪。

[0056] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)哒嗪-N, C^2') 合铱的合成

[0057]



[0058] 氮气保护下, 1.83g (10mmol) 3-(2', 4'-二氟-3'-氰基苯基)哒嗪和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 25h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.46g, 收率为 21.9%。

[0059] 结构鉴定:

[0060] 质谱 (MS m/z): 841.1 (M^+)

[0061] 元素分析: $\text{C}_{33}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{IrN}_9$

[0062] 理论值: C, 47.14; H, 1.44; F, 13.56; Ir, 22.86; N, 14.99;

[0063] 实测值: C, 47.11; H, 1.42; F, 13.58; Ir, 22.87; N, 15.01。

[0064] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)哒嗪-N, C^2') 合铱。

[0065] 如图 1 所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity), 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 463nm 处, 同时在 492nm 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。

[0066] 此外, 10^{-5}M 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{\text{PL}}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.20$, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0067] 实施例 2: 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲基哒嗪-N, C^2') 合

铱的合成

[0068] (1) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲基吡嗪的合成

[0069]



[0070] 氮气保护下, 3.46g (20mmol) 3-溴-6-甲基吡嗪、4.39g (24mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯基硼酸、80mL N,N-二甲基甲酰胺、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、8.48g (80mmol) 无水碳酸钠、1.15g (1mmol) 四(三苯基磷)合钯, 搅拌回流 4h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 3.00g, 收率为 64.9%。

[0071] 结构鉴定:

[0072] 质谱 (MS m/z): 231.1 (M^+)

[0073] 元素分析: $C_{12}H_7F_2N_3$

[0074] 理论值: C, 62.34; H, 3.05; F, 16.43; N, 18.17;

[0075] 实测值: C, 62.30; H, 3.02; F, 16.47; N, 18.20。

[0076] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲基吡嗪。

[0077] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲基吡嗪-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0078]



[0079] 氮气保护下, 2.31g (10mmol) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲基吡嗪和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 20h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.37g, 收率为 16.8%。

[0080] 结构鉴定:

[0081] 质谱 (MS m/z): 883.1 (M^+)

[0082] 元素分析: $C_{36}H_{18}F_6IrN_9$

[0083] 理论值 :C, 48.98;H, 2.06;F, 12.91;Ir, 21.77;N, 14.28 ;

[0084] 实测值 :C, 48.95;H, 2.04;F, 12.93;Ir, 21.78;N, 14.30。

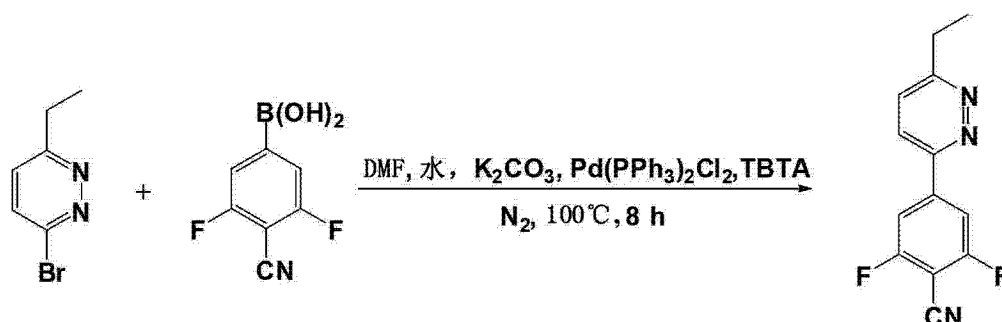
[0085] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟 -4'-氰基苯基) -6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) 合铱。

[0086] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 464nm 处, 同时在 493nm 处有一肩峰, 10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0.54, 测得终产物的 Φ_{PL}=0.11。

[0087] 实施例 3 :配合物三 (3-(3', 5'-二氟 -4'-氰基苯基) -6- 乙基哒嗪 -N, C^{2'}) 合铱的合成

[0088] (1) 3-(3', 5'-二氟 -4'-氰基苯基) -6- 乙基哒嗪的合成

[0089]



[0090] 氮气保护下, 3.74g (20mmol) 3- 溴 -6- 乙基哒嗪、4.39g (24mmol) 3, 5- 二氟 -4- 氰基苯基硼酸、80mL 甲苯、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、8.29g (60mmol) 无水碳酸钾、0.42g (0.6mmol) 二氯双 (三苯基磷) 合钯 (Pd(PPh₃)₂Cl₂), 搅拌升温至 100℃ 反应 8h 待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.94g, 收率为 60.0%。

[0091] 结构鉴定 :

[0092] 质谱 (MS m/z) :245.1 (M⁺)

[0093] 元素分析 :C₁₃H₉F₂N₃

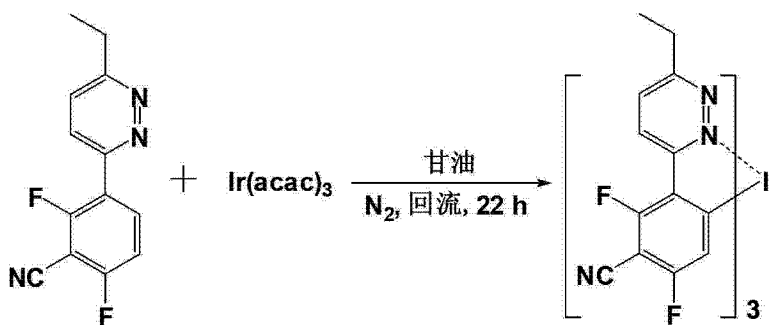
[0094] 理论值 :C, 63.67;H, 3.70;F, 15.49;N, 17.14 ;

[0095] 实测值 :C, 63.64;H, 3.73;F, 15.45;N, 17.18。

[0096] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟 -4'-氰基苯基) -6- 乙基哒嗪。

[0097] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟 -4'-氰基苯基) -6- 乙基哒嗪 -N, C^{2'}) 合铱的合成

[0098]



[0099] 氮气保护下, 2.45g (10mmol) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙基吡啶和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 22h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.41g, 收率为 17.7%。

[0100] 结构鉴定:

[0101] 质谱 (MS m/z): 925.2 (M^+)

[0102] 元素分析: $C_{39}H_{24}F_6IrN_9$

[0103] 理论值: C, 50.65; H, 2.62; F, 12.32; Ir, 20.78; N, 13.63;

[0104] 实测值: C, 50.62; H, 2.65; F, 12.30; Ir, 20.79; N, 13.64。

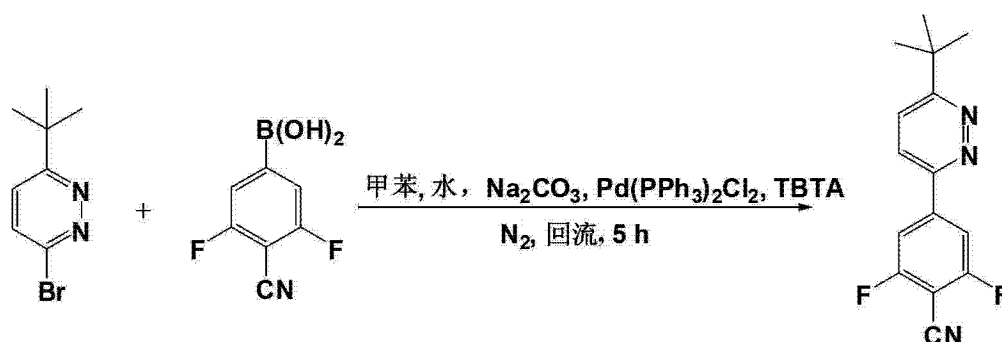
[0105] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙基吡啶- N, C^2') 合铱。

[0106] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 464nm 处, 同时在 493nm 处有一肩峰, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.11$ 。

[0107] 实施例 4: 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基吡啶- N, C^2') 合铱的合成

[0108] (1) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基吡啶的合成

[0109]



[0110] 氮气保护下, 4.30g (20mmol) 3-溴-6-叔丁基吡啶、3.65g (20mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯基硼酸、80mL 甲苯、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、6.36g (60mmol) 无水碳酸钠、0.28g (0.4mmol) 二氯双(三苯基磷)合铑, 搅拌回流 5h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 3.17g, 收率为 58.0%。

[0111] 结构鉴定:

[0112] 质谱 (MS m/z) :273. 1 (M^+)

[0113] 元素分析 : $C_{15}H_{13}F_2N_3$

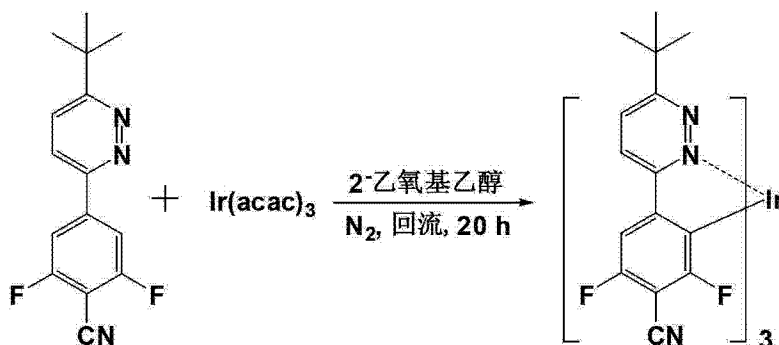
[0114] 理论值 :C, 65. 93;H, 4. 79;F, 13. 90;N, 15. 38 ;

[0115] 实测值 :C, 65. 88;H, 4. 78;F, 13. 93;N, 15. 41。

[0116] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基哒嗪。

[0117] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基哒嗪-N, C^2') 合铱的合成

[0118]



[0119] 氮气保护下, 2. 73g (10mmol) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基哒嗪和 1. 22g (2. 5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 20h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0. 38g, 收率为 15. 1%。

[0120] 结构鉴定 :

[0121] 质谱 (MS m/z) :1009. 3 (M^+)

[0122] 元素分析 : $C_{45}H_{36}F_6IrN_9$

[0123] 理论值 :C, 53. 56;H, 3. 60;F, 11. 30;Ir, 19. 05;N, 12. 49 ;

[0124] 实测值 :C, 53. 50;H, 3. 63;F, 11. 33;Ir, 19. 04;N, 12. 51。

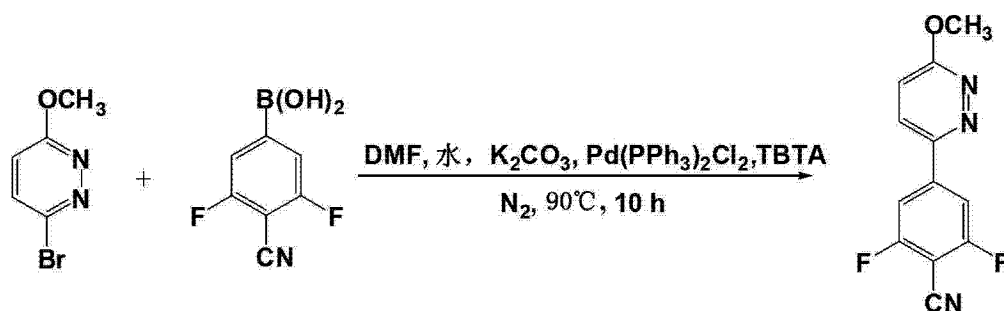
[0125] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-叔丁基哒嗪-N, C^2') 合铱。

[0126] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 465nm 处, 同时在 495nm 处有一肩峰, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0. 1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0. 54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0. 16$ 。

[0127] 实施例 5 :配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, C^2') 合铱的合成

[0128] (1) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲氧基哒嗪的合成

[0129]



[0130] 氮气保护下, 3.78g (20mmol) 3-溴-6-甲氧基吡嗪、7.32g (40mmol) 3,5-二氟-4-氰基苯基硼酸、80mL DMF、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、6.91g (50mmol) 无水碳酸钾、0.70g (1mmol) 二氯双(三苯基磷)合钯, 搅拌加热至 $90^\circ C$ 温度下反应 10h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.47g, 收率为 50.0%。

[0131] 结构鉴定:

[0132] 质谱 (MS m/z): 247.1 (M^+)

[0133] 元素分析: $C_{12}H_7F_2N_3O$

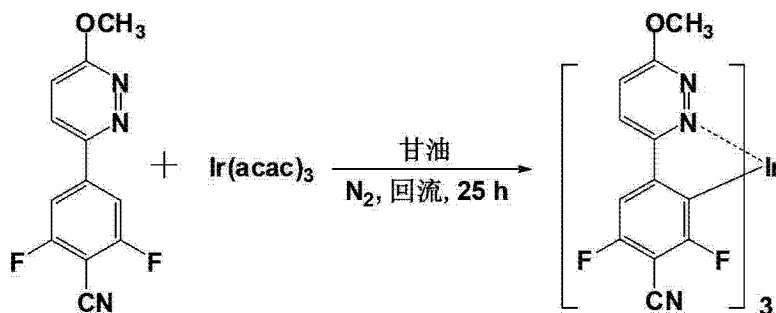
[0134] 理论值: C, 58.30; H, 2.85; F, 15.37; N, 17.00; O, 6.47;

[0135] 实测值: C, 58.33; H, 2.84; F, 15.35; N, 17.02; O, 6.45。

[0136] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲氧基吡嗪。

[0137] (2) 配合物三 (3-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲氧基吡嗪-N, $C^{2'}$) 合铱的合成

[0138]



[0139] 氮气保护下, 2.47g (10mmol) 3-(3',5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-甲氧基吡嗪和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 25h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.35g, 收率为 15.0%。

[0140] 结构鉴定:

[0141] 质谱 (MS m/z): 931.1 (M^+)

[0142] 元素分析: $C_{36}H_{18}F_6IrN_9O_3$

[0143] 理论值: C, 46.45; H, 1.95; F, 12.25; Ir, 20.65; N, 13.54; O, 5.16;

[0144] 实测值: C, 46.42; H, 1.98; F, 12.24; Ir, 20.66; N, 13.55; O, 5.15。

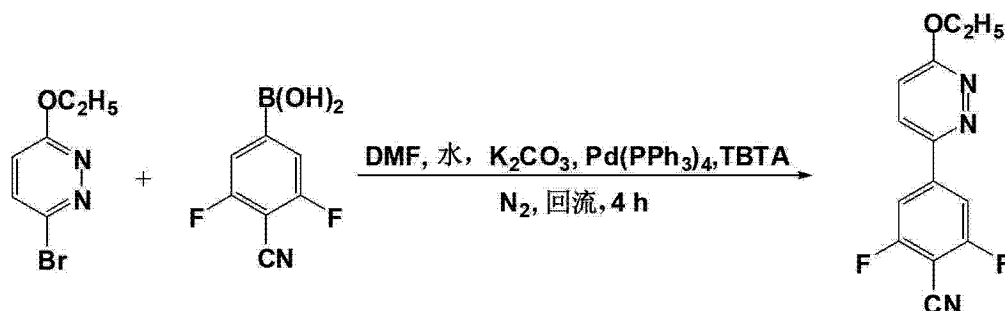
[0145] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪-N, C^{2'}) 合铱。

[0146] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 464nm 处, 同时在 494nm 处有一肩峰, 10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0.54, 测得终产物的 Φ_{PL}=0.10。

[0147] 实施例 6: 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0148] (1) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪的合成

[0149]



[0150] 氮气保护下, 4.06g (20mmol) 3-溴-6-乙氧基哒嗪、3.66g (20mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯基硼酸、80mL DMF、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、5.30g (50mmol) 无水碳酸钠、0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)合铑, 搅拌回流 4h 待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.56g, 收率为 49.0%。

[0151] 结构鉴定:

[0152] 质谱 (MS m/z): 261.1 (M⁺)

[0153] 元素分析: C₁₃H₉F₂N₃O

[0154] 理论值: C, 59.77; H, 3.47; F, 14.55; N, 16.09; O, 6.12;

[0155] 实测值: C, 59.75; H, 3.49; F, 14.54; N, 16.08; O, 6.14。

[0156] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪。

[0157] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0158]



[0159] 氮气保护下, 2.61g (10mmol) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基哒嗪和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌

反应 24h。自然冷至室温后,加入适量 1N HCl,过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,蒸除溶剂,干燥后得最终配合物 0.36g,收率为 14.8%。

[0160] 结构鉴定:

[0161] 质谱 (MS m/z): 973.2 (M^+)

[0162] 元素分析: $C_{39}H_{24}F_6IrN_9O_3$

[0163] 理论值: C, 48.15; H, 2.49; F, 11.72; Ir, 19.76; N, 12.96; O, 4.93;

[0164] 实测值: C, 48.10; H, 2.46; F, 11.76; Ir, 19.77; N, 12.97; O, 4.95。

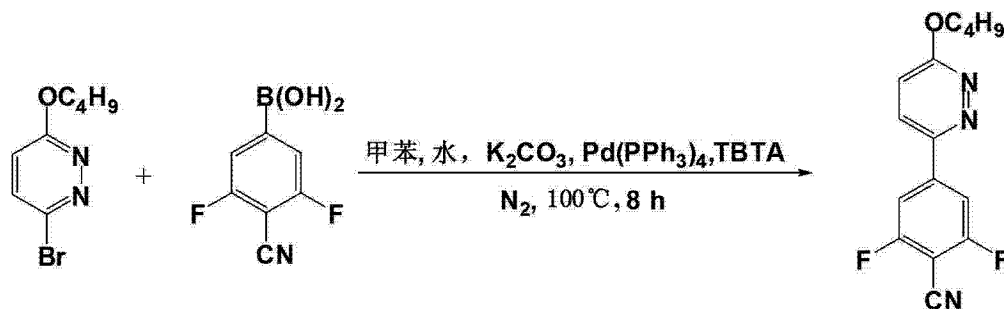
[0165] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-乙氧基吡嗪-N, C^{2'}) 合铱。

[0166] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 464nm 处,同时在 494nm 处有一肩峰, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$,测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.11$ 。

[0167] 实施例 7: 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基吡嗪-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0168] (1) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基吡嗪的合成

[0169]



[0170] 氮气保护下, 4.62g (20mmol) 3-溴-6-丁氧基吡嗪、4.39g (24mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯基硼酸、80mL DMF、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、6.91g (50mmol) 无水碳酸钾、0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)合铱, 搅拌加热至 $100^\circ C$ 温度下反应 8h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.83g, 收率为 48.9%。

[0171] 结构鉴定:

[0172] 质谱 (MS m/z): 289.1 (M^+)

[0173] 元素分析: $C_{15}H_{13}F_2N_3O$

[0174] 理论值: C, 62.28; H, 4.53; F, 13.13; N, 14.53; O, 5.53;

[0175] 实测值: C, 62.25; H, 4.51; F, 13.15; N, 14.54; O, 5.54。

[0176] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基吡嗪。

[0177] (2) 配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基吡嗪-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0178]



[0179] 氮气保护下, 2.89g (10mmol) 3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基哒嗪和 1.22g (2.5mmol) 三合乙酰丙酮合铱溶于 50mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 25h。自然冷至室温后, 加入适量 1N HCl, 过滤得粗产物。依次用少量正己烷、乙醚超声下洗涤。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 蒸除溶剂, 干燥后得最终配合物 0.37g, 收率为 14.0%。

[0180] 结构鉴定:

[0181] 质谱 (MS m/z): 1057.3 (M^+)

[0182] 元素分析: $C_{45}H_{36}F_6IrN_9O_3$

[0183] 理论值: C, 51.13; H, 3.43; F, 10.78; Ir, 18.18; N, 11.93; O, 4.54;

[0184] 实测值: C, 51.11; H, 3.45; F, 10.76; Ir, 18.19; N, 11.95; O, 4.53。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基哒嗪-N, C^{2'}) 合铱。

[0186] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 466nm 处, 同时在 495nm 处有一肩峰, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.15$ 。

[0187] 实施例 8:

[0188] 本实施例为有机电致发光器件, 其以实施例 1 制得的三 (3-(3', 5'-二氟-4'-氰基苯基)-6-丁氧基哒嗪-N, C^{2'}) 合铱 (以 P1 表示) 作为发光层掺杂客体材料; 如图 2 所示, 有机电致发光器件 300 的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、发光层 305、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308、阴极 309。

[0189] 该有机电致发光器件的制备工艺:

[0190] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 200nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301, 通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTDATA (4, 4', 4''-三 (N-3-甲基苯基-N-苯基氨基) 三苯胺) 空穴注入材料作为空穴注入层 302, 一层厚度为 20nm 的 NPB (N, N'-双 (1-萘基)-N, N'-二苯基对二氨基联苯) 空穴传输材料作为空穴传输层 303, 一层厚度为 10nm 的 mCP (1, 3-双 (9-咔唑基) 苯) 电子阻挡材料作为电子阻挡层 304, 一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt%P1 的 mCP 混合掺杂材料作为发光层 305, 再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 BCP (2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-邻二氮杂菲) 材料作为空穴阻挡层 306、厚度为 35nm 的 Alq3 (三 (8-羟基喹啉) 铝) 作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 308, 最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属 Al, 作为器件的阴极 309。因此, 该有机电致发光器件的结构也可以为 ITO/m-MTDATA/NPB/mCP/mCP:P1/BCP/Alq3/LiF/Al; 其中, mCP:P1 表

示 P1 掺杂到 mCP 中,斜杠“/”表示层状结构。

[0191] 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。

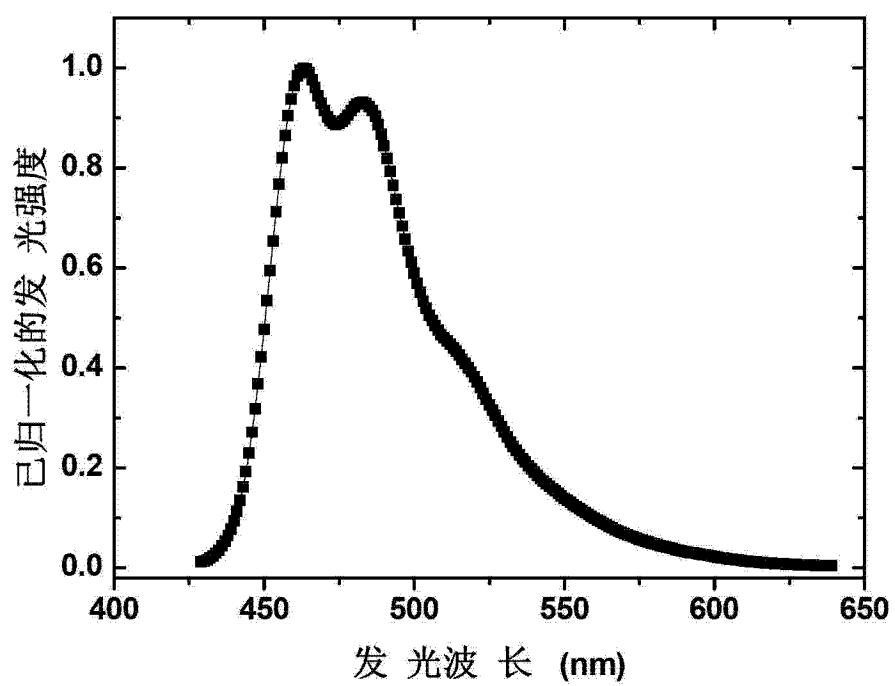


图 1

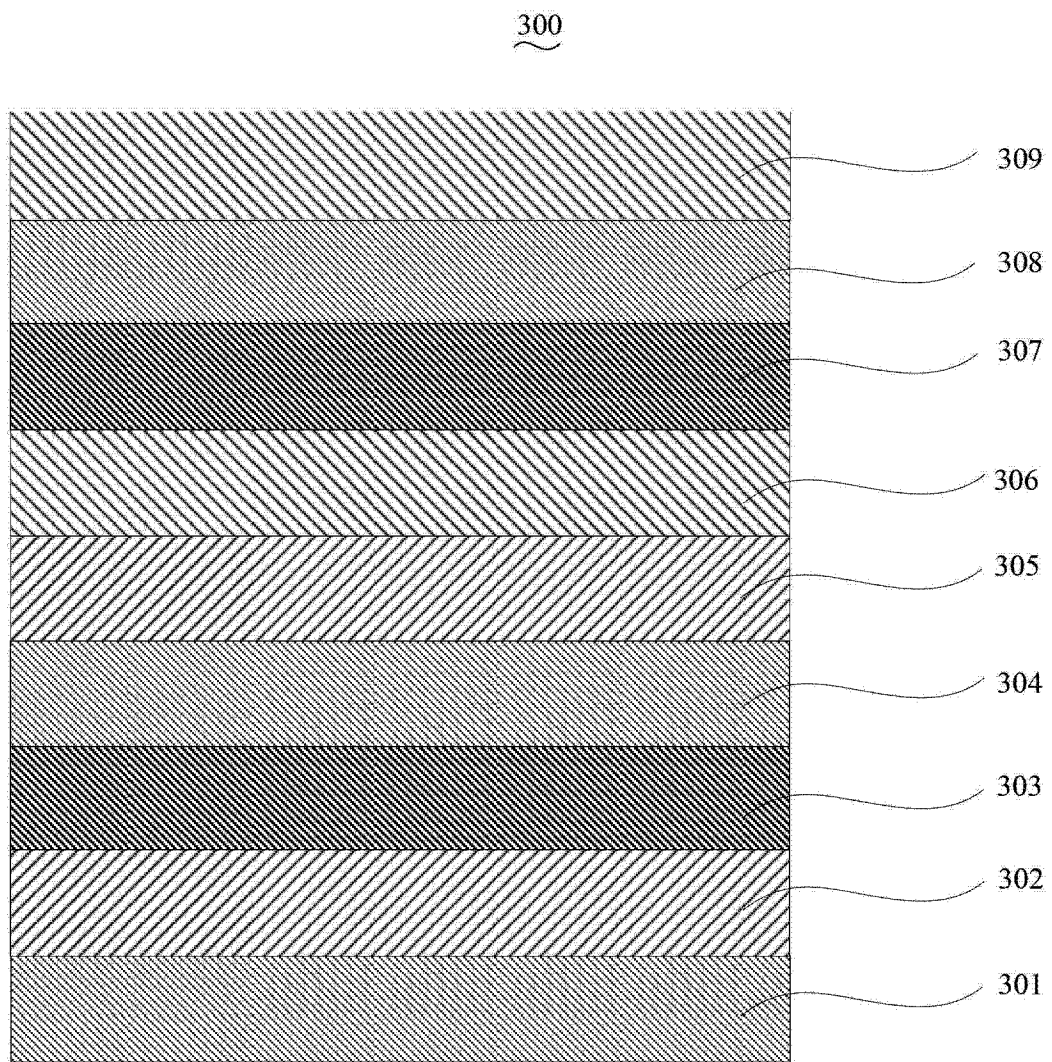


图 2

专利名称(译)	蓝光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	CN103965877A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310036252.5	申请日	2013-01-30
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 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		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用；该有机电致发光材料的结构通式为其中，R为氢原子、烷基或烷氧基。本发明提供的蓝光有机电致发光材料，其以3-苯基吡嗪为环金属配体主体结构，氢原子、烷基或烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长，而且可以产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象；同时，苯环上的两个F基和氟基取代不仅能有效地蓝移发光波长，还可以改善发光性能。

