



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178104 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310192605. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 22

C09K 11/06 (2006. 01)

(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

C07F 15/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

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
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 冯小明

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

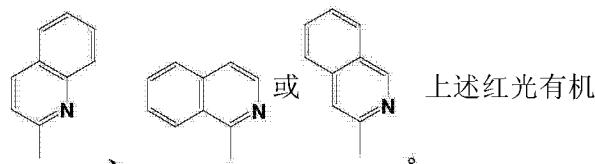
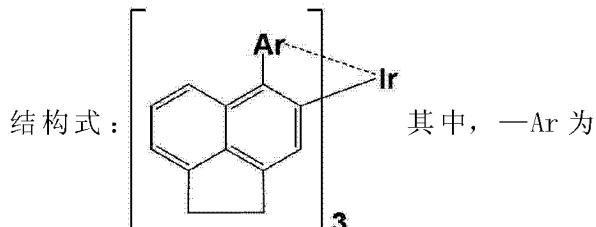
代理人 生启 何平

权利要求书3页 说明书14页 附图2页

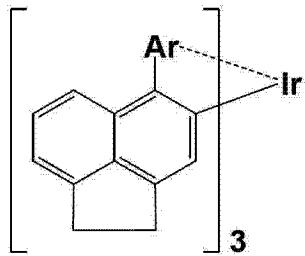
(54) 发明名称

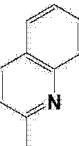
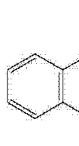
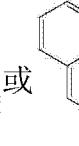
红光有机电致磷光材料铱金属配合物、其制
备方法及有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种红光有机电致磷光材料铱
金属配合物、其制备方法及有机电致发光器件。
红光有机电致磷光材料铱金属配合物，具有下述电致磷光材料铱金属配合物能提高有机电致发光
器件的电致发光性能。

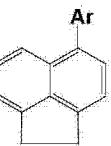
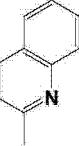
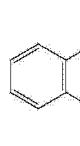
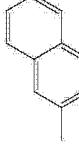
1. 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 其特征在于, 其结构通式如下:



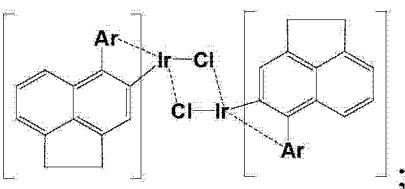
其中, $-\text{Ar}$ 为  、  或  。

2. 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

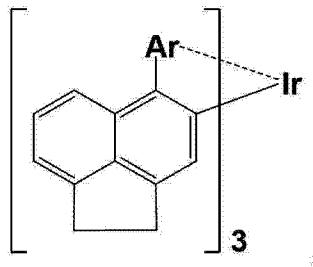
在保护性气体氛围中, 将摩尔比为 $4:4.8 \sim 4:5$ 的 Ar-Br 和苊-5-硼酸溶于第一溶剂中, 加入碳酸盐的水溶液和有机钯, 进行 Suzuki 偶联反应 $8 \sim 12$ 小时, 分离纯化后得到化

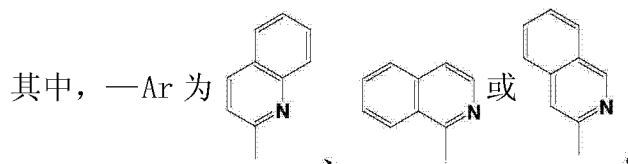
合物 A, 化合物 A 的结构式为  , 其中, $-\text{Ar}$ 为  、  或  ;

在保护性气体氛围中, 将摩尔比为 $2.2 \sim 3:1$ 的所述化合物 A 和三水合三氯化铱溶于第二溶剂中, 加热至回流状态反应 $22 \sim 25$ 小时, 分离纯化后得到化合物 B, 所述化合物 B 的

结构式为: 

在保护性气体氛围中, 将摩尔比 $1:3 \sim 1:4$ 的所述化合物 B 和所述化合物 A 溶于第三溶剂中, 加热至回流状态反应 $8 \sim 15$ 小时, 分离纯化后得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式为:





3. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂与所述 Ar-Br 的摩尔比为 $4:100 \sim 6:100$, 所述碳酸盐的水溶液中的碳酸盐与所述 Ar-Br 的摩尔比为 $2:1 \sim 3:1$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述第一溶剂为甲苯或四氢呋喃, 所述有机钯为四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯; 所述第二溶剂为 2- 甲氧基乙醇或 2- 乙氧基乙醇; 所述第三溶剂为 2- 甲氧基乙醇、2- 乙氧基乙醇或 1, 2- 二氯乙烷。

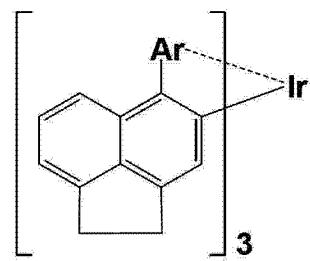
5. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 分离纯化后得到化合物 A 的步骤中, 分离纯化的方法具体为: 反应完全后, 反应液自然冷却至室温, 依次用水和乙酸乙酯萃取, 将有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤有机相, 然后旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物, 以体积比为 $1:3 \sim 1:8$ 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 对油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后得提纯的化合物 A。

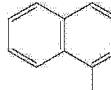
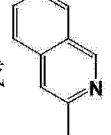
6. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 分离纯化后得到化合物 B 的步骤中, 分离纯化的方法具体为: 反应结束, 反应液冷却至室温, 反应液依次用氯仿和蒸馏水萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得到粗产物, 以体积比为 $1:5 \sim 1:10$ 的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂, 对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 得到提纯的化合物 B。

7. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 分离纯化后得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物的步骤中, 分离纯化的方法具体为: 反应完全后, 反应液自然冷却至室温, 依次用氯仿和蒸馏水萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得到粗产物, 以体积比为 $1:8 \sim 1:12$ 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后最终得纯红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

8. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述碳酸盐选自碳酸钾及碳酸钠中的至少一种。

9. 一种有机电致发光器件, 包括依次层叠的透明阳极、空穴注入层, 空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极, 其特征在于, 所述发光层的材料包括采取 $\text{N}, \text{N}' - \text{双咔唑基}-4, 4' - \text{联吡啶}$ 及掺杂在所述 $\text{N}, \text{N}' - \text{双咔唑基}-4, 4' - \text{联吡啶}$ 中的红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物具有如下结构通式:



其中, -Ar 为 、 或 。

红光有机电致磷光材料铱金属配合物、其制备方法及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光材料,特别是涉及一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物、其制备方法及有机电致发光器件。

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、钌、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。

[0004] 为了使有机电致器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光磷光、绿光磷光和蓝光磷光材料。总的来说,蓝光磷光材料的发展总是落后于红光和绿光,就单从色纯度这一指标来说,蓝光磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。为了制造出令人满意的白光有机电致发光器件,目前选用的还是以天蓝光的磷光材料为主,如双(4,6-二氟苯基吡啶-N, C2) 吡啶甲酰合铱(FIrpic),这就要求所搭配的红光磷光材料要接于饱和红的深红色才可以。所以,研发出高色纯度的红光磷光发光材料仍为有机电致发光研究领域的一大热点。然而,目前的红光磷光发光材料的效率比较低,将其应用于电致发光器件中,难以得到满意的发光性能。

发明内容

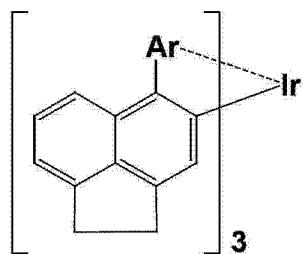
[0005] 基于此,有必要提供一种能够提高电致发光器件的发光性能的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

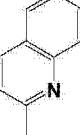
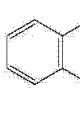
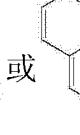
[0006] 进一步,提供一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法。

[0007] 还提供一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物的有机电致发光器件。

[0008] 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物,其结构通式如下:

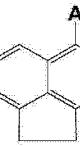
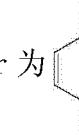
[0009]



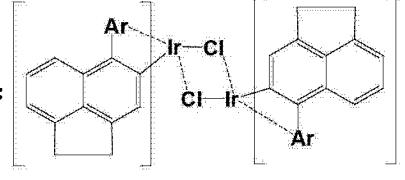
[0010] 其中，—Ar 为 、 或 。

[0011] 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，包括如下步骤：

[0012] 在保护性气体氛围中，将摩尔比为 4:4.8 ~ 4:5 的 Ar-Br 和苊-5-硼酸溶于第一溶剂中，加入碳酸盐的水溶液和有机钯，进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 12 小时，分离纯化后得

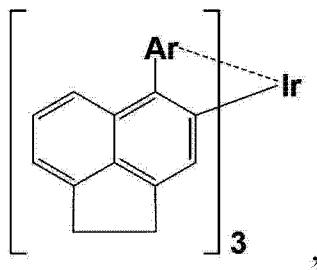
到化合物 A，化合物 A 的结构式为 ，其中，—Ar 为 、 或 ；

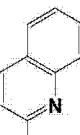
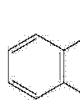
[0013] 在保护性气体氛围中，将摩尔比为 2.2 ~ 3:1 的所述化合物 A 和三水合三氯化铱溶于第二溶剂中，加热至回流状态反应 22 ~ 25 小时，分离纯化后得到化合物 B，所述化合物

B 的结构式为：

[0014] 在保护性气体氛围中，将摩尔比 1:3 ~ 1:4 的所述化合物 B 和所述化合物 A 溶于第三溶剂中，加入碳酸盐，加热至回流状态反应 8 ~ 15 小时，分离纯化后得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物，所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构通式为：

[0015]



[0016] 其中，—Ar 为 、 或 。

[0017] 在其中一个实施例中，所述催化剂与所述 Ar-Br 的摩尔比为 4:100 ~ 6:100，所述碳酸盐的水溶液中的碳酸盐与所述 Ar-Br 的摩尔比为 2:1 ~ 3:1。

[0018] 在其中一个实施例中,所述第一溶剂为甲苯或四氢呋喃,所述有机钯为四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯;所述第二溶剂为2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇;所述第三溶剂为2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇或1,2-二氯乙烷。

[0019] 在其中一个实施例中,分离纯化后得到化合物A的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷却至室温,依次用水和乙酸乙酯萃取,将有机相用无水硫酸镁干燥,过滤有机相,然后旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物,以体积比为1:3~1:8的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂,将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后得提纯的化合物A。

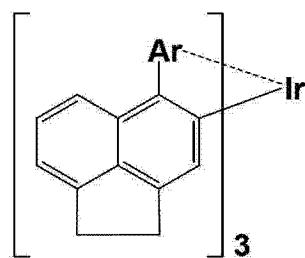
[0020] 在其中一个实施例中,分离纯化后得到化合物B的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应结束,反应液冷却至室温,反应液依次用氯仿和蒸馏水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,蒸除溶剂得到粗产物,以体积比为1:5~1:10的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂,对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,得到提纯的化合物B。

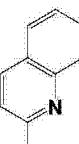
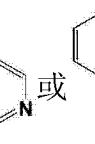
[0021] 在其中一个实施例中,分离纯化后得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷却至室温,依次用氯仿和蒸馏水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,蒸除溶剂得到粗产物,以体积比为1:8~1:12的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂,对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后最终得纯红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

[0022] 在其中一个实施例中,所述碳酸盐选自碳酸钾及碳酸钠中的至少一种。

[0023] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的透明阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极,所述发光层的材料包括N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶及掺杂在所述N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶中的红光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物具有如下结构通式:

[0024]



[0025] 其中,-Ar为、或.

[0026] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物以苊-5-基喹啉类为环金属配体主体结构,铱为中心原子,将苊-5-基引入到喹啉或异喹啉中可以获得满意红光发光波长,并在一定程度上产生空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自猝灭现象,在室温下就有很强的磷光发射;同时,拥有较大平面刚性的苊基一方面有利于磷光的发光,另一方面能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,且有利于平衡有机电致发光器件中的电荷传输,从而提高有机电致发光器件的电致发光性能。

附图说明

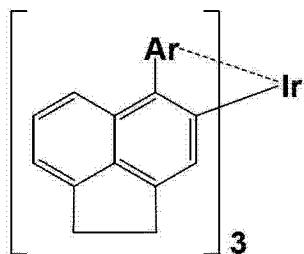
- [0027] 图 1 一实施方式的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法流程图；
 [0028] 图 2 为一实施方式有机电致发光器件的结构示意图；
 [0029] 图 3 为实施例 1 制备的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的发射光谱图。

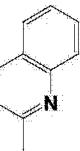
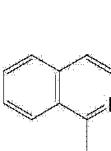
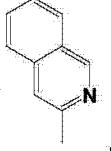
具体实施方式

[0030] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0031] 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物，其结构式如下：

[0032]

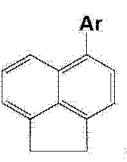
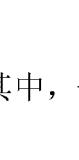
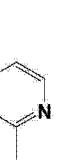


[0033] 其中，—Ar 为 、 或 。

[0034] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物以苊-5-基喹啉类为环金属配体主体结构，铱为中心原子，将苊-5-基引入到喹啉或异喹啉中可以获得满意红光发光波长，并在一定程度上产生空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自猝灭现象，在室温下就有很强的磷光发射；同时，拥有较大平面刚性的苊基一方面有利于磷光的发光，另一方面能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级，且有利于平衡器件中的电荷传输，从而提高器件的电致发光性能。

[0035] 请参阅图 1，一实施方式的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，包括如下步骤：

[0036] 步骤 S110：在保护性气体氛围中，将摩尔比为 4:4.8 ~ 4:5 的 Ar-Br 和苊-5-硼酸溶于第一溶剂中，加入碳酸盐的水溶液和有机钯，进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 12 小时，分

离纯化后得到化合物 A，化合物 A 的结构式为 ，其中，—Ar 为 、 或 。

或 

[0037] 保护性气体为氩气、氦气或氖气。

[0038] 第一溶剂为甲苯或四氢呋喃(THF)。

[0039] 有机钯为四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)或二氯双三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)。第一溶剂的用量以使 $\text{Ar}-\text{Br}$ 和苊-5-硼酸充分溶解为宜。优选的,苊-5-硼酸与第一溶剂的固液比为 4.8mmol:25mL ~ 5mmol:25mL。

[0040] 优选地，催化剂与 Ar-Br 的摩尔比为 4:100 ~ 6:100。

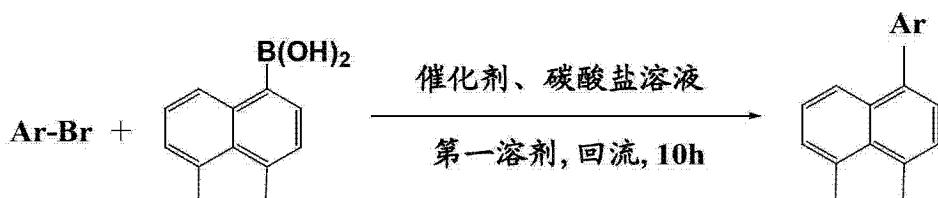
[0041] 碳酸盐的水溶液中的碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾。碳酸盐的水溶液中碳酸盐的摩尔浓度为 $0.8\text{mmol/mL} \sim 1\text{mmol/mL}$ 。碳酸盐的水溶液中的碳酸盐与 Ar-Br 的摩尔比为 $2:1 \sim 3:1$ 。

[0042] 分离纯化得到化合物 A 的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷却至室温,依次用水和乙酸乙酯萃取,将有机相用无水硫酸镁干燥,过滤有机相,然后旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物,以体积比为 1:3 ~ 1:8 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂,将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,除去溶剂,干燥后得提纯后的化合物 A。

[0043] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

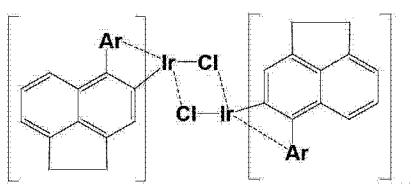
[0044] 上述 Suzuki 偶联反应的反应式为：

[0045]



[0046] 步骤 S120: 在保护性气体氛围中, 将摩尔比为 2.2 ~ 3:1 的所述化合物 A 和三水合三氯化铱溶于第二溶剂中, 加热至回流状态反应 22 ~ 25 小时, 分离纯化后得到化合物 B,

所述化合物 B 的结构式为：



[0047] 保护性气体为氩气、氦气或氖气。

[0048] 第二溶剂为2-甲氧基乙醇或2-乙氧基乙醇。第二溶剂的用量以使化合物A和三水合三氯化铱充分溶解为宜。优选的，三水合三氯化铱与第二溶剂的固液比为1mmol:25mL \sim 1mmol:15mL。

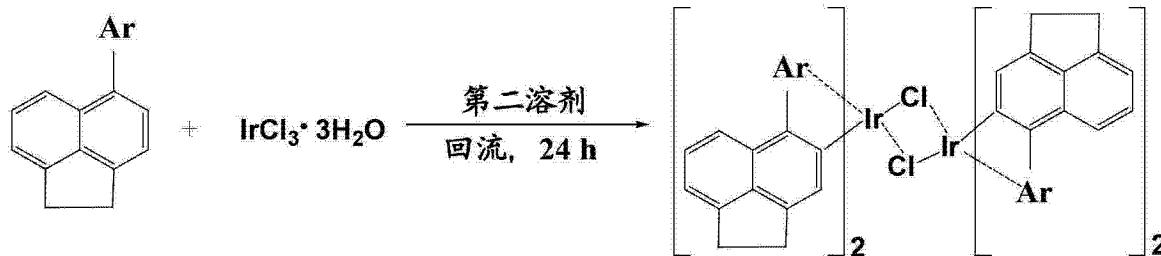
[0049] 分离纯化后得到化合物 B 的步骤中, 分离纯化的方法具体为: 反应结束, 反应液冷却至室温, 反应液依次用氯仿和蒸馏水萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得到粗产物, 以体积比为 1:5 ~ 1:10 的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂, 对粗产物进行硅胶柱

色谱分离提纯,得到提纯的化合物 B。

[0050] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

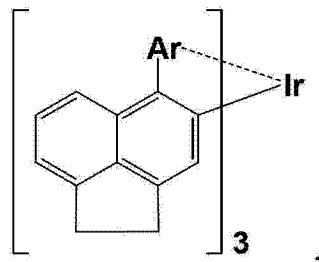
[0051] 该步骤的反应式如下:

[0052]



[0053] 步骤 S130:在保护性气体氛围中,将摩尔比 1:3 ~ 1:4 的化合物 B 和化合物 A 溶于第三溶剂中,加入碳酸盐,加热至回流状态反应 8 ~ 15 小时,分离纯化后得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物,红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式为:

[0054]



[0055] 其中, —Ar 为 、 或 。

[0056] 保护性气体为氩气、氦气或氖气。

[0057] 第三溶剂为 2- 甲氧基乙醇、2- 乙氧基乙醇或 1,2- 二氯乙烷。第三溶剂的用量以使化合物 B 和乙酰丙酮充分溶解为宜。优选的,化合物 A 与第二溶剂的比例为 0.5mmol:25mL ~ 0.5mmol:20mL。

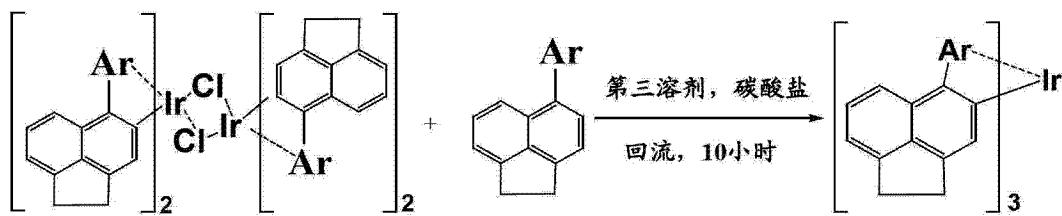
[0058] 碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾。碳酸盐与化合物 A 的摩尔比为 5:0.5。

[0059] 分离纯化的方法具体为:分离纯化后得到红色磷光铱金属配合物的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷却至室温,用氯仿和蒸馏水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤,蒸除溶剂得到粗产物,以体积比为 1:8 ~ 1:12 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂,对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后最终得纯红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

[0060] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

[0061] 该步骤的反应式如下:

[0062]



[0063] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法反应条件温和,对设备要求较低,制备成本低,易于大规模制备。

[0064] 请参阅图2,一实施方式的有机电致发光器件300,包括依次层叠的透明阳极301、空穴注入层302、空穴传输层303、发光层304、空穴阻挡层305、电子传输层306、电子注入缓冲层307及阴极308。

[0065] 透明阳极301、空穴注入层302、空穴传输层303、发光层304、空穴阻挡层305、电子传输层306、电子注入缓冲层307及阴极308的材料分别为本领域的常用材料。例如,阳极301的材料为氧化铟锡(ITO)、空穴注入层302的材料为4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)、空穴传输层303的材料为N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯(NPB)、空穴阻挡层305的材料为2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲(BCP)、电子传输层306的材料为三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、电子注入缓冲层307的材料为8-羟基喹啉锂(Liq)、阴极308的材料为金属铝(Al)。

[0066] 发光层304的材料包括采取N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶及掺杂在所述N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶中的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

[0067] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物与发光主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备红光或白光磷光电致发光器件。有机电致发光器件300由于发光层304中含有高色纯度的红光有机电致磷光材料铱金属配合物,从而能够发射高纯度红光,并且该红色磷光铱金属配合物有利于平衡器件中的电荷传输,能够提高有机电致发光器件300的电致发光性能。

[0068] 需要说明的是,上述有机电致发光器件中阳极301、空穴注入层302、空穴传输层303、空穴阻挡层305、电子传输层306、电子注入缓冲层307及阴极308的材料还可为业内其他常用材料。

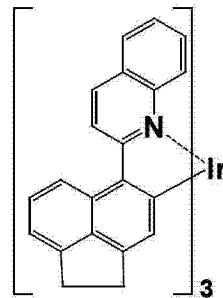
[0069] 以下为具体实施例。

[0070] 实施例1

[0071] 配合物三[2-(苊-5-基)喹啉-N,C^{2'}]合铱的合成

[0072] 三[2-(苊-5-基)喹啉-N,C^{2'}]合铱的结构式如下:

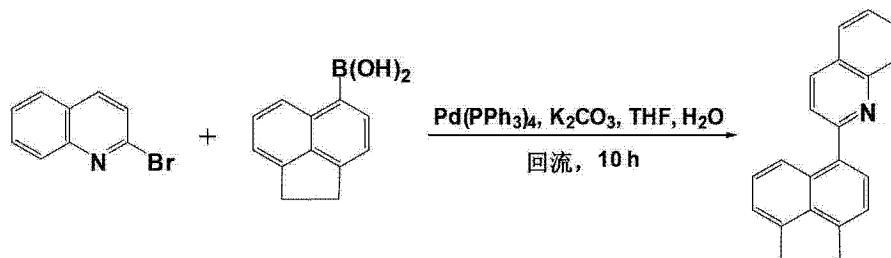
[0073]



[0074] (1)2-(苊-5-基)喹啉的合成

[0075] 氩气保护下, 0.83g(4mmol)2-溴喹啉、0.95g(4.8mmol) 茴-5-硼酸和0.28g(0.24mmol)四三苯基膦钯溶于25mL四氢呋喃中, 随后往反应体系中滴加10mL含1.10g(8mmol)碳酸钾的水溶液。加热, 回流状态下搅拌进行Suzuki反应10h。反应完全后, 反应液自然冷至室温, 依次用15mL水和15mL乙酸乙酯萃取3次, 将有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤有机相, 旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物, 以体积比为1:3的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后得纯固体物质0.67g, 收率为59.5%。具体反应式如下:

[0076]



[0077] 结构鉴定:

[0078] 质谱 (MS m/z) : 281.1 (M^+)

[0079] 元素分析: C21H15N

[0080] 理论值: C, 89.65; H, 5.37; N, 4.98;

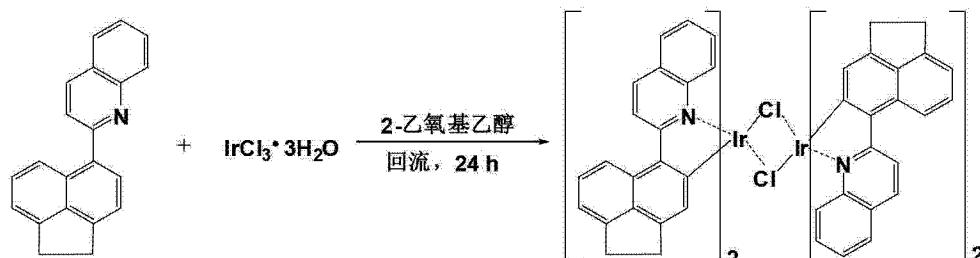
[0081] 实测值: C, 89.58; H, 5.49; N, 4.93。

[0082] 以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(茴-5-基)喹啉。

[0083] (2) 2-(茴-5-基)喹啉的含铱二氯二聚物的合成

[0084] 氩气保护下, 0.35g(1mmol)三水合三氯化铱, 0.70g(2.5mmol)2-(茴-5-基)喹啉溶于15mL2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态反应24h。冷至室温后, 反应混合液依次用10mL氯仿和10mL蒸馏水萃取3次, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得到粗产物, 以体积比为1:5的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂, 对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 得到纯固体0.30g, 收率为38.0%。具体反应式如下:

[0085]



[0086] 结构鉴定:

[0087] 质谱 (MS m/z) : 1576.3 (M^+)

[0088] 元素分析: C84H56Cl2Ir2N4

[0089] 理论值: C, 63.99; H, 3.58; Cl, 4.50; Ir, 24.38; N, 3.55;

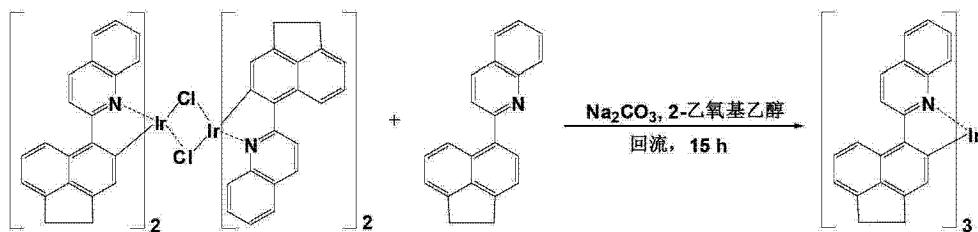
[0090] 实测值: C, 63.93; H, 3.65; Cl, 4.54; Ir, 24.35; N, 3.53。

[0091] 以上数据证实上述反应所得到的物质为2-(茴-5-基)喹啉的含铱二氯二聚物。

[0092] (3) 红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [2-(苊-5-基) 噩唑啉-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0093] 氩气保护下, 0.79g(0.5mmol) 主配体为 2-(苊-5-基) 噬唑的含铱二氯二聚物, 0.42g(1.5mmol) 2-(苊-5-基) 噬唑和 0.53g(5mmol) 碳酸钠溶于已除气的 20mL 2-乙氧基乙醇溶剂中, 加热至回流状态反应 15h。反应完全后自然冷至室温, 依次用 10mL 氯仿和 10mL 蒸馏水萃取 3 次。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸除溶剂得到粗产物。以体积比为 1:8 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后最终得纯物质 0.41g, 收率为 39.7%。具体反应式如下:

[0094]



[0095] 结构鉴定:

[0096] 质谱 (MS m/z) : 1033.3 (M⁺)

[0097] 元素分析: C₆₃H₄₂IrN₃

[0098] 理论值: C, 73.23; H, 4.10; Ir, 18.60; N, 4.07;

[0099] 实测值: C, 73.18; H, 4.19; Ir, 18.62; N, 4.01。

[0100] 以上数据证实上述反应所得到的物质是红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [2-(苊-5-基) 噬唑-N, C^{2'}] 合铱。

[0101] 图 3 为上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [2-(苊-5-基) 噬唑-N, C^{2'}] 合铱的发射光谱图。如图 3 所示, 横轴为发光波长 (单位 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度 (a. u.), 红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [2-(苊-5-基) 噬唑-N, C^{2'}] 合铱在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 的中发射光谱的最大发射峰在 625nm 处, 可作为红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。

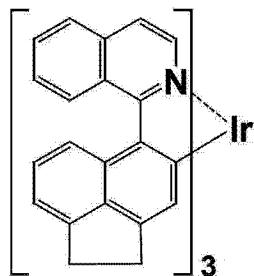
[0102] 此外, 10⁻⁵ M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.20$, 可见本实施例的红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [2-(苊-5-基) 噬唑-N, C^{2'}] 合铱具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0103] 实施例 2

[0104] 配合物三 [1-(苊-5-基) 异噬唑-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0105] 三 [1-(苊-5-基) 异噬唑-N, C^{2'}] 合铱的结构式如下:

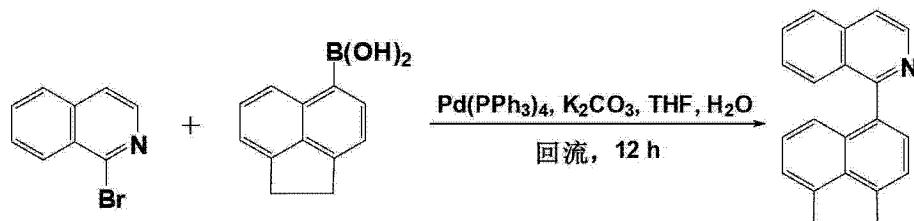
[0106]



[0107] (1) 1-(苊-5-基)异喹啉的合成

[0108] 氩气保护下, 0.83g(4mmol)1-溴异喹啉、0.99g(5mmol)苊-5-硼酸和0.23g(0.20mmol)四三苯基膦钯溶于25mL THF中, 随后往反应体系中滴加10mL含1.38g(10mmol)碳酸钾的水溶液。加热, 回流状态下搅拌反应12h。反应完全后, 自然冷至室温, 依次用15mL水和15mL乙酸乙酯萃取3次。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤。旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物。以体积比为1:5的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后得纯固体物质0.62g, 收率为55.1%。具体反应式如下:

[0109]



[0110] 结构鉴定:

[0111] 质谱 (MS m/z) : 281.1 (M⁺)

[0112] 元素分析: C₂₁H₁₅N

[0113] 理论值: C, 89.65; H, 5.37; N, 4.98;

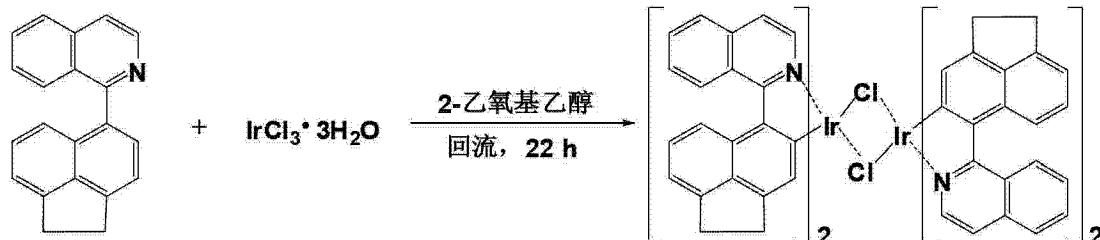
[0114] 实测值: C, 89.61; H, 5.44; N, 4.95。

[0115] 以上数据证实上述反应所得到的物质是1-(苊-5-基)异喹啉。

[0116] (2) 1-(苊-5-基)异喹啉的含铱二氯二聚物的合成

[0117] 氩气保护下, 0.35g(1mmol)三水合三氯化铱, 0.62g(2.2mmol)1-(苊-5-基)异喹啉溶于20mL2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态反应22h。冷至室温后, 反应混合液依次用10mL氯仿和10mL蒸馏水萃取3次, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得到粗产物。以体积比为1:6的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂, 对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 得到纯固体0.28g, 收率为35.5%。具体反应式如下:

[0118]



[0119] 结构鉴定：

[0120] 质谱 (MS m/z) : 1576.3 (M⁺)

[0121] 元素分析 : C₈₄H₅₆Cl₂Ir₂N₄

[0122] 理论值 : C, 63.99; H, 3.58; Cl, 4.50; Ir, 24.38; N, 3.55;

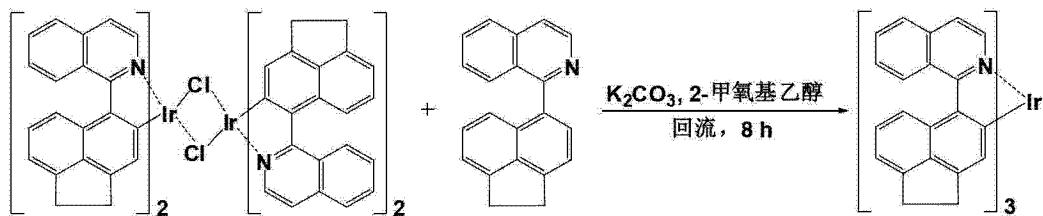
[0123] 实测值 : C, 63.93; H, 3.65; Cl, 4.54; Ir, 24.35; N, 3.53。

[0124] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1-(苊-5-基)异喹啉的含铱二氯二聚物。

[0125] (3) 红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [1-(苊-5-基)异喹啉-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0126] 氩气保护下, 0.79g (0.5mmol) 主配体为 1-(苊-5-基)异喹啉的含铱二氯二聚物, 0.56g (2mmol) 1-(苊-5-基)异喹啉和 0.42g (4mmol) 碳酸钾溶于已除气的 20mL 2-甲氧基乙醇溶剂中, 加热至回流状态反应 8h。反应完全后自然冷至室温, 依次用 10mL 氯仿和 10mL 蒸馏水萃取 3 次。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:10 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后最终得纯物质 0.46g, 收率为 44.5%。具体反应式如下：

[0127]



[0128] 结构鉴定：

[0129] 质谱 (MS m/z) : 1033.3 (M⁺)

[0130] 元素分析 : C₆₃H₄₂IrN₃

[0131] 理论值 : C, 73.23; H, 4.10; Ir, 18.60; N, 4.07;

[0132] 实测值 : C, 73.27; H, 4.05; Ir, 18.66; N, 4.02。

[0133] 以上数据证实上述反应所得到的物质是红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [1-(苊-5-基)异喹啉-N, C^{2'}] 合铱。

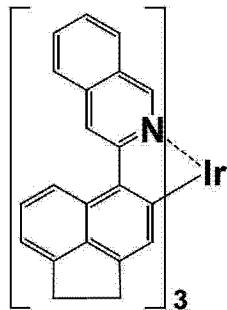
[0134] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 的发射光谱的最大发射峰在 635nm 处。此外, 10^{-5} M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.25$ 。

[0135] 实施例 3

[0136] 配合物三 [3-(苊-5-基)异喹啉-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0137] 三 [3-(苊-5-基)异喹啉-N, C^{2'}] 合铱的结构式如下：

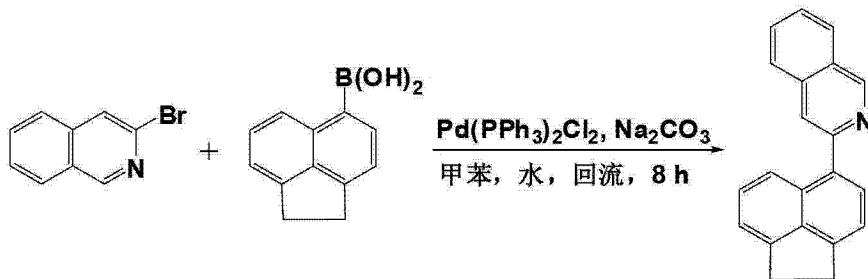
[0138]



[0139] (1) 3-(苊-5-基)异喹啉的合成

[0140] 氩气保护下, 0.83g(4mmol)3-溴异喹啉、0.97g(4.9mmol)苊-5-硼酸和0.12g(0.16mmol)二氯双三苯基膦钯溶于20mL甲苯中, 随后往反应体系中滴加10mL含1.27g(12mmol)碳酸钠的水溶液。加热, 回流状态下搅拌反应8h。反应完全后, 自然冷至室温, 依次用15mL水和15mL乙酸乙酯萃取3次。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤。旋转蒸除滤液中的溶剂得到油状粗产物。以体积比为1:8的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后得纯固体物质0.65g, 收率为57.8%。具体反应式如下:

[0141]



[0142] 结构鉴定:

[0143] 质谱 (MS m/z) : 281.1 (M⁺)

[0144] 元素分析: C₂₁H₁₅N

[0145] 理论值: C, 89.65; H, 5.37; N, 4.98;

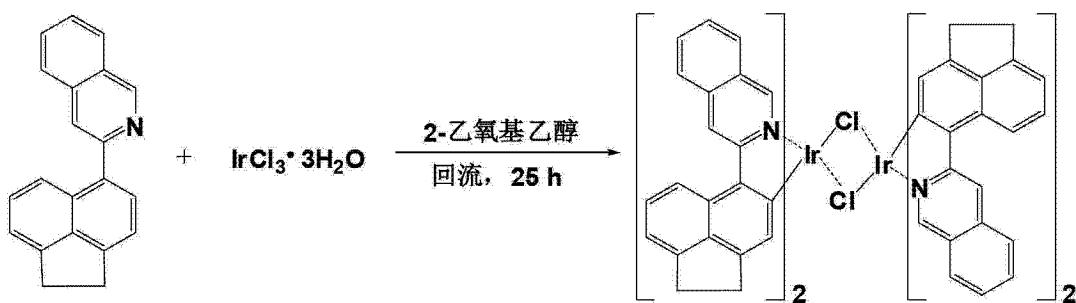
[0146] 实测值: C, 89.57; H, 5.42; N, 5.01。

[0147] 以上数据证实上述反应所得到的物质是3-(苊-5-基)异喹啉。

[0148] (2) 3-(苊-5-基)异喹啉的含铱二氯二聚物的合成

[0149] 氩气保护下, 0.35g(1mmol)三水合三氯化铱, 0.84g(3mmol)3-(苊-5-基)异喹啉溶于25mL2-乙氧基乙醇中, 加热至回流状态反应25h。冷至室温后, 反应混合液依次用10mL氯仿和10mL蒸馏水萃取3次, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得粗产物。以体积比为1:10的丙酮和正己烷混合液为洗脱剂, 对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯, 得到纯固体0.32g, 收率为40.6%。具体反应式如下:

[0150]



[0151] 结构鉴定：

[0152] 质谱 (MS m/z) : 1576.3 (M⁺)

[0153] 元素分析 : C₈₄H₅₆Cl₂Ir₂N₄

[0154] 理论值 : C, 63.99; H, 3.58; Cl, 4.50; Ir, 24.38; N, 3.55;

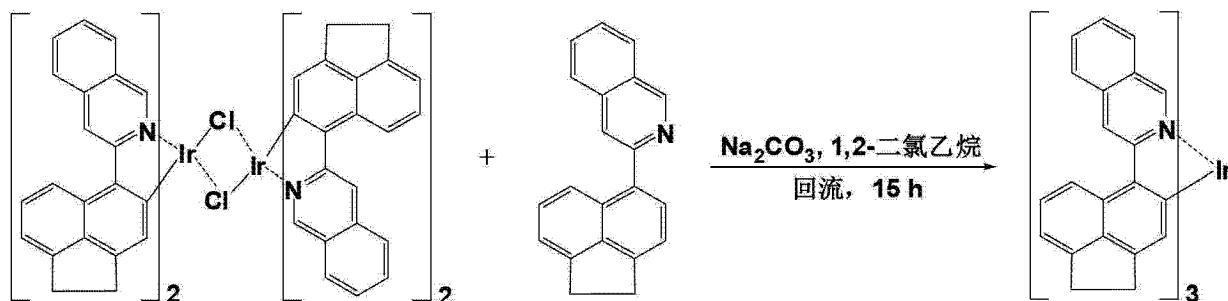
[0155] 实测值 : C, 63.95; H, 3.63; Cl, 4.54; Ir, 24.31; N, 3.57。

[0156] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(茚 -5- 基) 异喹啉的含铱二氯二聚物。

[0157] (3) 红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [3-(茚 -5- 基) 异喹啉 -N, C²] 合铱的合成

[0158] 氩气保护下, 0.79g (0.5mmol) 主配体为 3-(茚 -5- 基) 异喹啉的含铱二氯二聚物, 0.49g (1.75mmol) 3-(茚 -5- 基) 异喹啉和 0.83g (6mmol) 碳酸钠溶于已除气的 25mL 1,2- 二氯乙烷溶剂中, 加热至回流状态反应 15h。反应完全后自然冷至室温, 依次用 10mL 氯仿和 10mL 蒸馏水萃取 3 次。有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:12 的二氯甲烷和石油醚混合液为洗脱剂, 粗产物用硅胶柱色谱分离提纯, 蒸除溶剂, 干燥后最终得纯物质 0.47g, 收率为 45.5%。具体反应式如下 :

[0159]



[0160] 结构鉴定：

[0161] 质谱 (MS m/z) : 1033.3 (M⁺)

[0162] 元素分析 : C₆₃H₄₂Ir₃N₃

[0163] 理论值 : C, 73.23; H, 4.10; Ir, 18.60; N, 4.07;

[0164] 实测值 : C, 73.20; H, 4.15; Ir, 18.63; N, 4.02。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的物质是红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [3-(茚 -5- 基) 异喹啉 -N, C²] 合铱。

[0166] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 的中发射光谱的最大发射峰在 620nm 处。此外, 10^{-5} M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.15$ 。

[0167] 实施例 4

[0168] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极。

[0169] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega$ / 口的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极,通过真空蒸镀依次在阳极上制备厚度为 40nm 的 4, 4', 4'' - 三 (N-(萘-2-基)-N-苯基氨基) 三苯胺 (2-TNATA) 层作为空穴注入层,厚度为 20nm 的 N, N' - 双 (1- 萘基) -N, N' - 二苯基对二氨基联苯 (NPB) 层作为空穴传输层和厚度为 30nm 的发光层,发光层的材料为包括发光主体材料和掺杂于发光主体材料中的发光客体材料,发光客体材料为实施例 1 制备的三 [2-(苊-5-基) 喹啉-N, C²] 合铱配合物,发光主体材料为 N, N' - 双咔唑基-4, 4' - 联吡啶 (CBP) 中形成的掺杂材料,发光客体材料与发光主体材料的质量比为 8:100。再在此发光层上依次真空蒸镀厚度为 10nm 的 2, 9- 二甲基-4, 7- 二苯基 - 邻二氮杂菲 (BCP) 层作为空穴阻挡层、厚度为 20nm 的三(8- 羟基喹啉) 铝 (Alq₃) 作为电子传输层、厚度为 2nm 的 8- 羟基喹啉锂 (Li_q) 层作为电子注入缓冲层,最后在电子注入缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 100nm 的金属 Al 层,作为有机电致发光器件的阴极,得到有机电致发光器件,结构表示为 ITO(100nm)/2-TNATA(60nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt%Ir 配合物 (30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/Li_q(2nm)/Al(100nm)。

[0170] 由 Keithley 源测量系统 (Keithley2400Sourcemeter) 测试上述有机电致发光器件的电流 - 亮度 - 电压特性,用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱,所有测量均在室温大气中完成,测得有机电致发光器件的最大外量子效率为 10. 1%,最大流明效率为 7. 11m/W。

[0171] 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,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

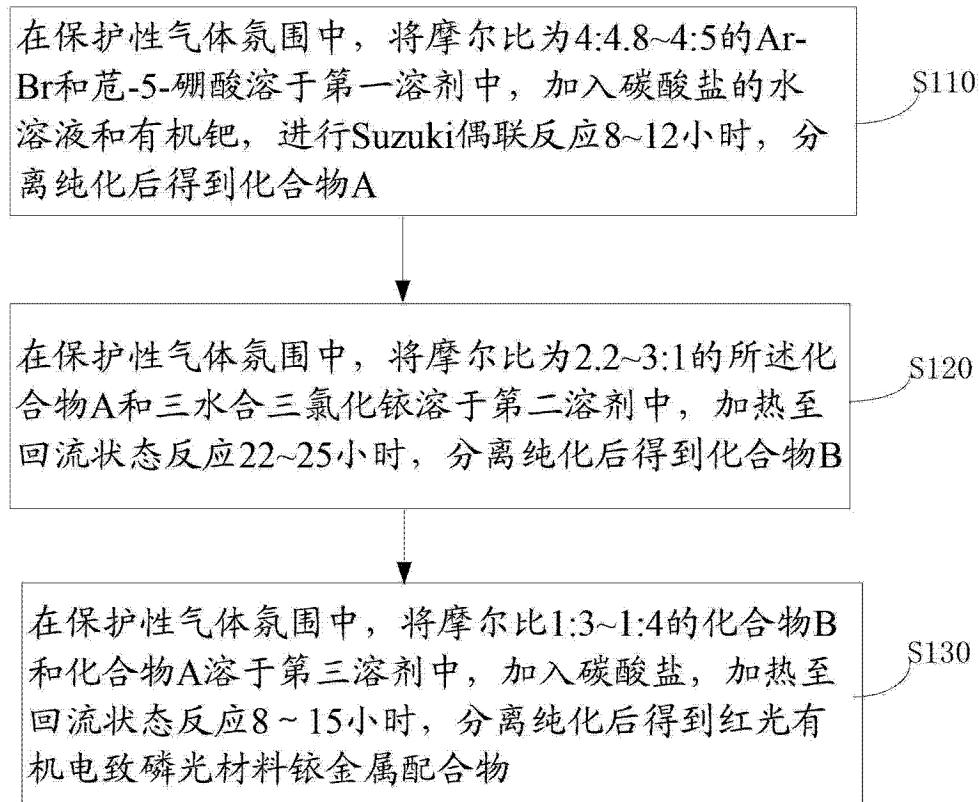


图 1

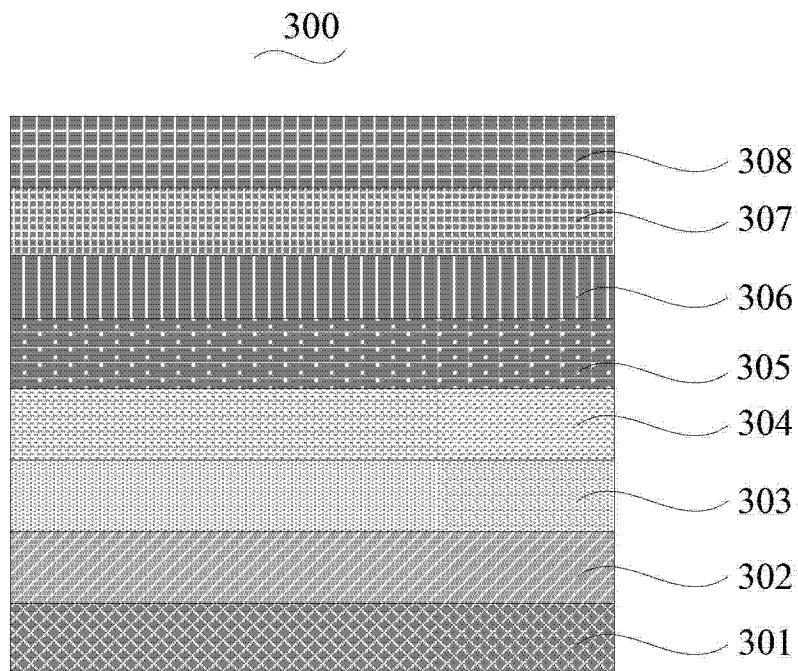


图 2

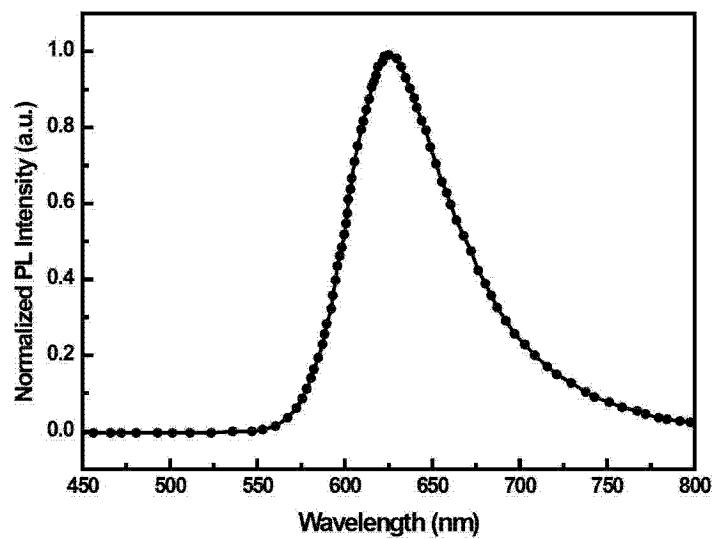


图 3

专利名称(译)	红光有机电致磷光材料铱金属配合物、其制备方法及有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104178104A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310192605.0	申请日	2013-05-22
[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 冯小明		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
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)

本发明涉及一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物、其制备方法及有机电致发光器件。红光有机电致磷光材料铱金属配合物，具有下述结构式：其中，—Ar为或上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物能提高有机电致发光器件的电致发光性能。

