



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760305 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911058686.9

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2019.11.01

H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路  
5299号

申请人 奥来德(上海)光电材料科技有限公  
司

(72)发明人 马晓宇 王永光 徐佳楠 陈振生  
贺金新 王钊 孙毅

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理  
有限公司 22214

代理人 张伟

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

权利要求书7页 说明书17页

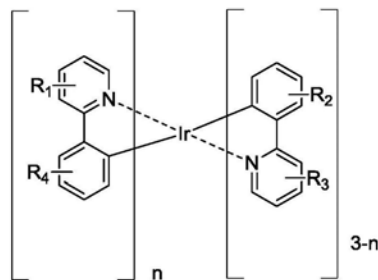
(54)发明名称

效率与寿命均比已知OLED材料获得改观。

一种磷光化合物及其制备方法和包含它的  
有机电致发光器件

(57)摘要

本发明涉及一种磷光化合物和包含它的有  
机电致发光器件,涉及有机电致发光材料领域。  
所述磷光化合物,其结构式如化学式1所示:

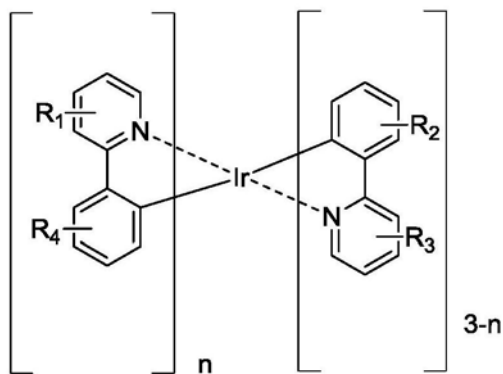


本发明提供的磷

化学式1

CN 110760305 A  
光化合物,通过选择特定的杂环的配体结合,调  
节化合物的波长,得到的有机金属化合物在用于  
有机电致发光器件后,使得器件的发光效率提  
高,而且使用寿命长。本发明的磷光化合物可以  
应用于OLED发光器件,并且与对比例相比,电压、

1. 一种磷光化合物,其特征在于,其结构式如化学式1所示:



化学式1

式中,其中 $R_1 \sim R_4$ 独立地表示:氢、氢的同位素、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、磺酸基、磷酸基、硼烷基、取代或非取代的C1-C20烷基、取代或非取代的C6-C60芳基、取代或非取代的C3-C60杂芳基、取代或非取代的C3-C60环烷基、取代或非取代的C1-C60烷氧基、取代或非取代的C1-C60烷基氨基、取代或非取代的C6-C60芳基氨基、取代或非取代的C6-C60芳氧基、或者取代或非取代的C6-C60芳硫基;

或者 $R_1 \sim R_4$ 与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环;

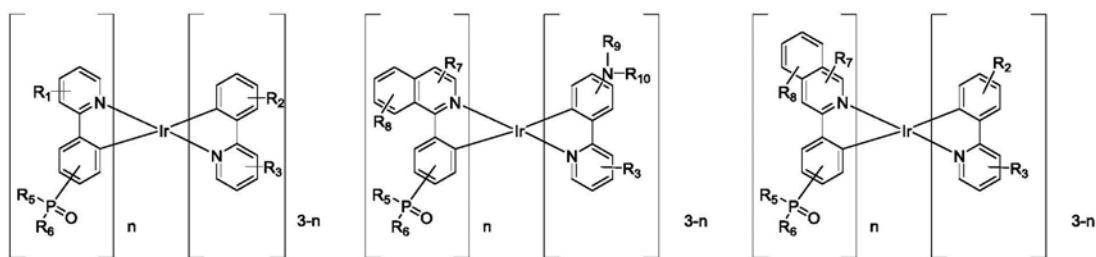
$n$ 为0~3的整数;

$R_1 \sim R_4$ 取代基的位置为所在环的任意位置; $R_1 \sim R_4$ 的个数均为0~4。

2. 根据权利要求1所述的磷光化合物,其特征在于,当 $R_1 \sim R_4$ 与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时,其碳原子被替换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子。

3. 根据权利要求1所述的磷光化合物,其特征在于, $n$ 为2; $R_4$ 为磷氧基、或芳胺基。

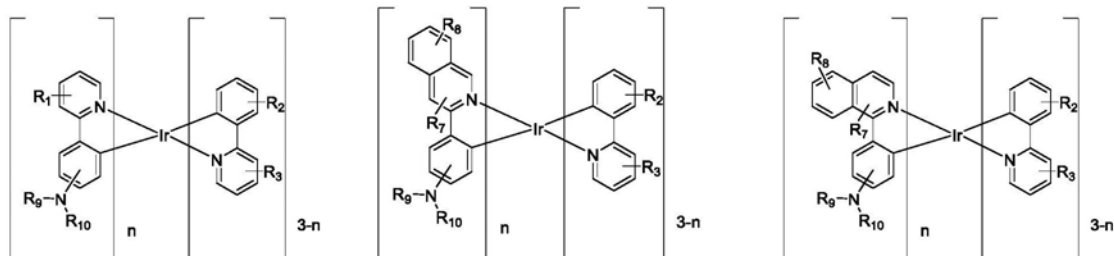
4. 根据权利要求1所述的磷光化合物,其特征在于,化学式1具体的选自化学式1-1~化学式1-7中的任意一种:



化学式1-1

化学式1-2

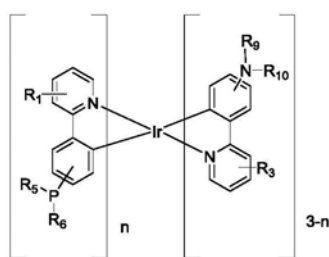
化学式1-3



化学式1-4

化学式1-5

化学式1-6



化学式1-7

;

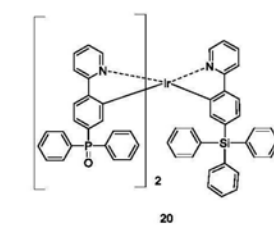
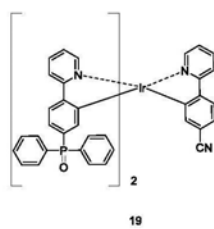
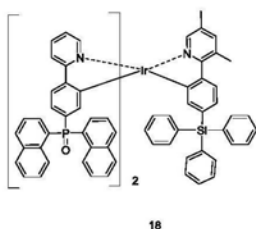
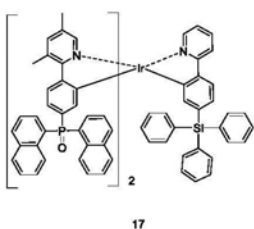
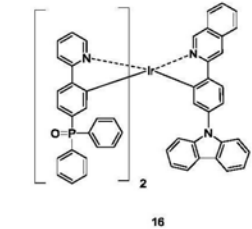
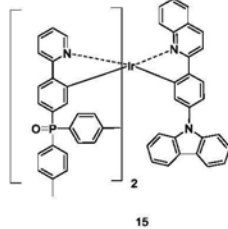
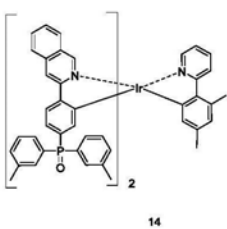
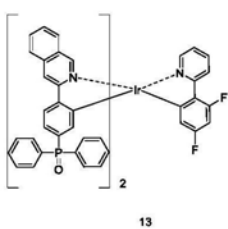
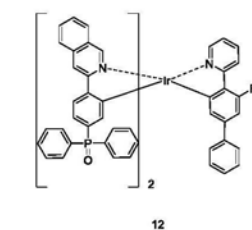
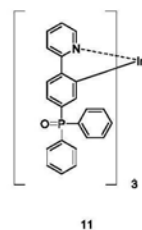
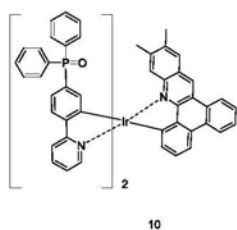
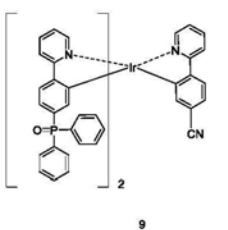
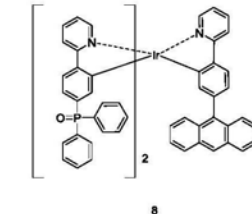
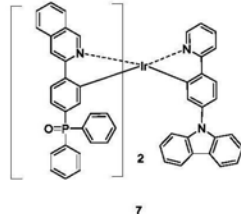
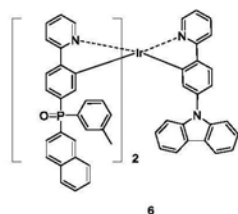
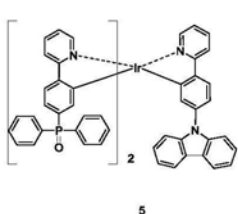
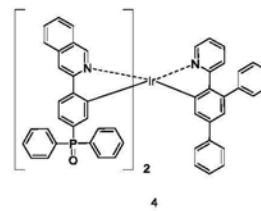
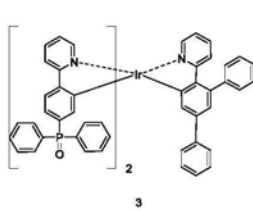
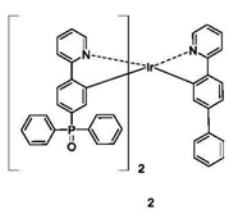
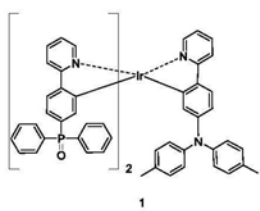
其中 $R_1 \sim R_3$ 、 $n$ 的范围与上述限定相同；

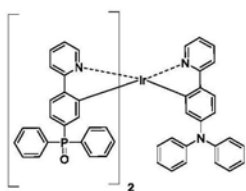
$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C6-C60芳基、取代或未取代的C3-C60杂环基、取代或非取代的C1-C60烷基氨基、或取代或非取代的C6-C60芳基氨基；或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环；

$R_7$ 、 $R_8$ 各自独立地表示氢、氢的同位素、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、磺酸基、磷酸基、硼烷基、取代或非取代的C1-C20烷基、取代或非取代的C6-C60芳基、取代或非取代的C3-C60杂芳基、取代或非取代的C3-C60环烷基、取代或非取代的C1-C60烷氧基、取代或非取代的C1-C60烷基氨基、取代或非取代的C6-C60芳基氨基、取代或非取代的C6-C60芳氧基、或者取代或非取代的C6-C60芳硫基；或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环。

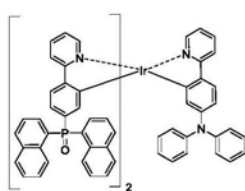
5. 根据权利要求4所述的磷光化合物，其特征在于， $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 分别与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时，其碳原子被置换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子； $R_7$ 、 $R_8$ 分别与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时，其碳原子被置换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子。

6. 根据权利要求1所述的磷光化合物，其特征在于，其选自以下结构中的任意一种：

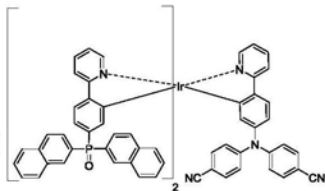




21



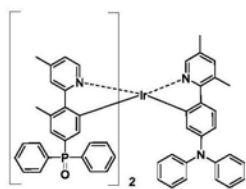
22



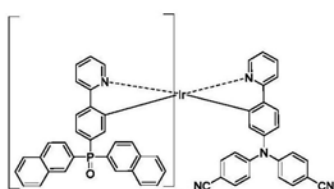
23



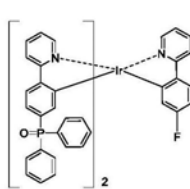
24



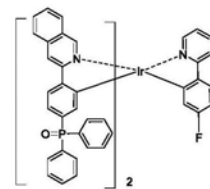
25



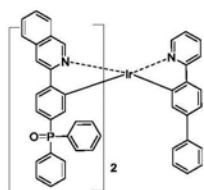
26



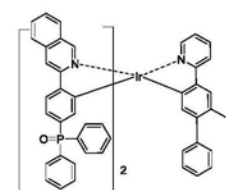
27



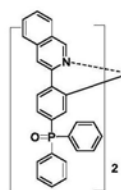
28



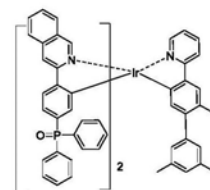
29



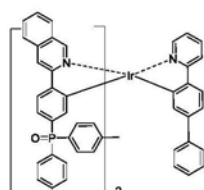
30



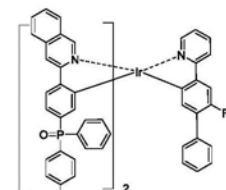
31



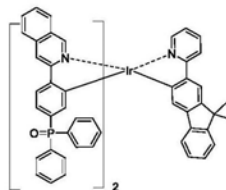
32



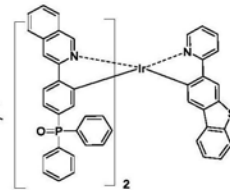
33



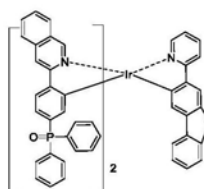
34



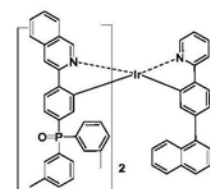
35



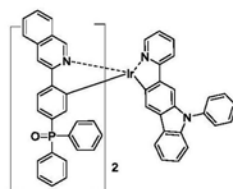
36



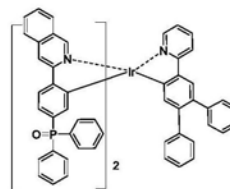
37



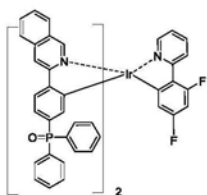
38



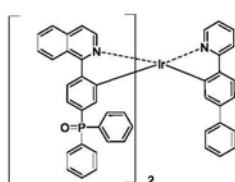
39



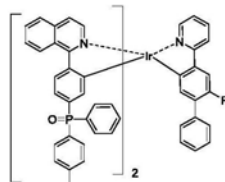
40



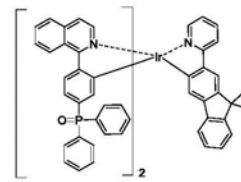
41



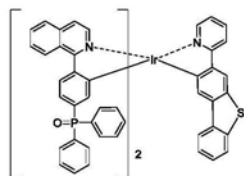
42



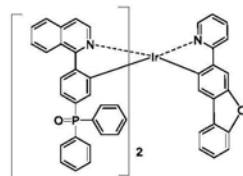
43



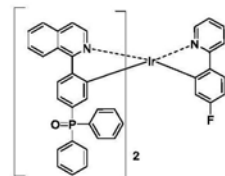
44



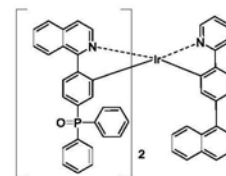
45



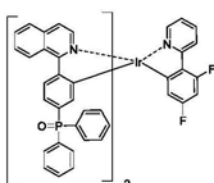
46



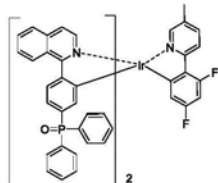
47



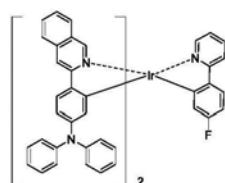
48



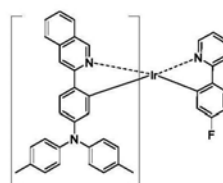
49



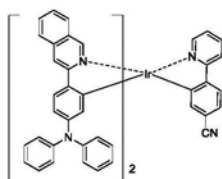
50



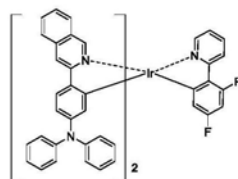
51



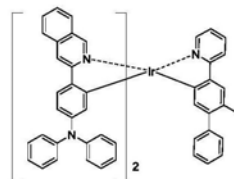
52



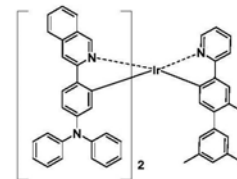
53



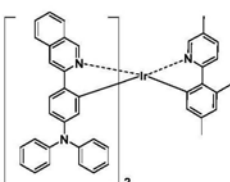
54



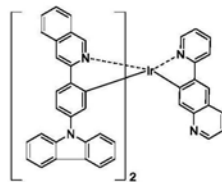
55



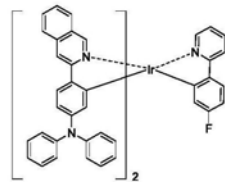
56



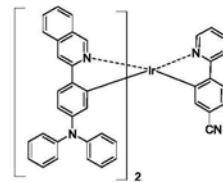
57



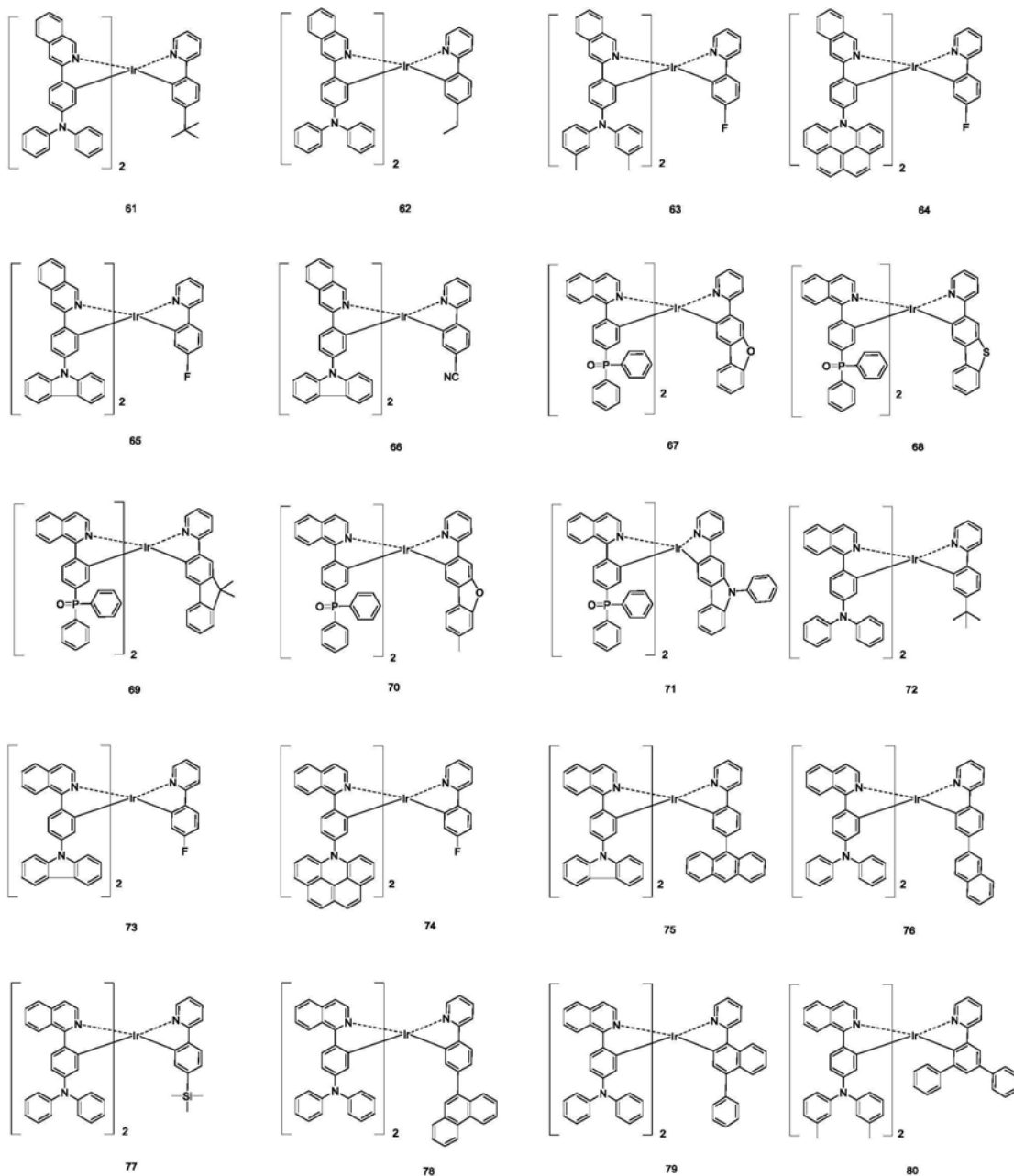
58



59



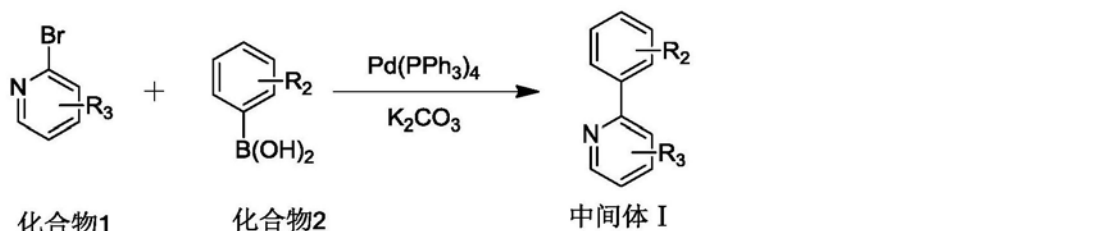
60



7. 一种由权利要求1-6任意一项所述的磷光化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

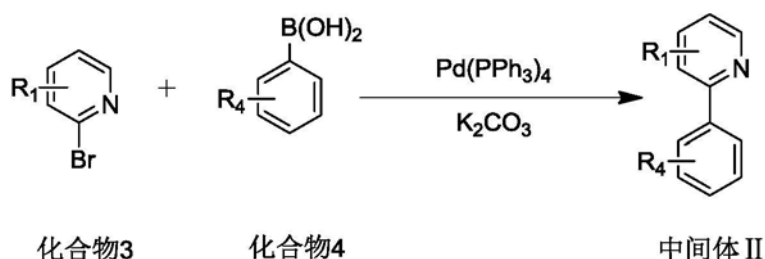
步骤1、中间体I的制备

将化合物1、及化合物2溶解到甲苯、乙醇和水的混合溶剂中,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,反应结束后制备得到中间体I;



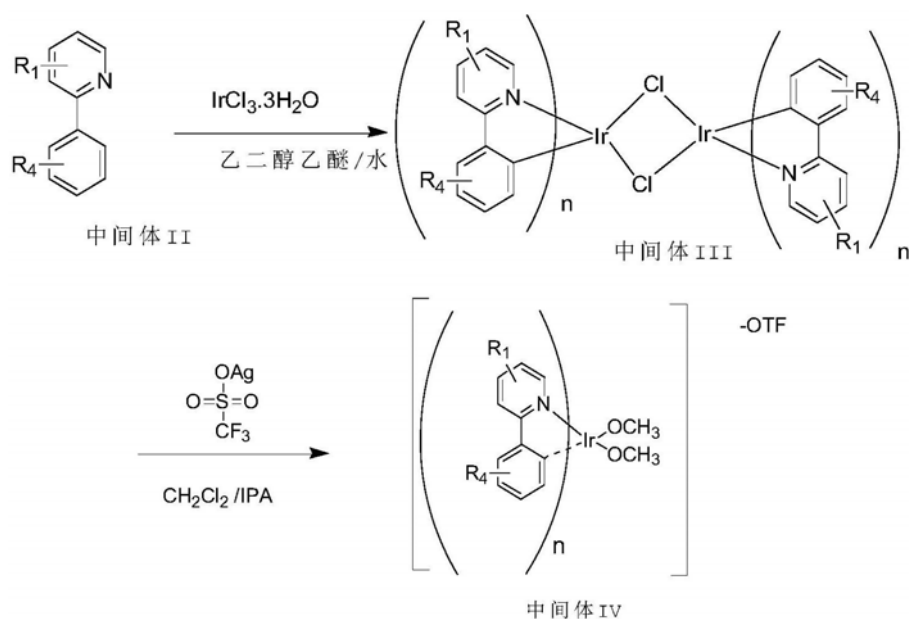
步骤2、中间体II的制备

将化合物3、及化合物4溶解到甲苯、乙醇和水的混合溶剂中,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,反应结束后制备得到中间体II;



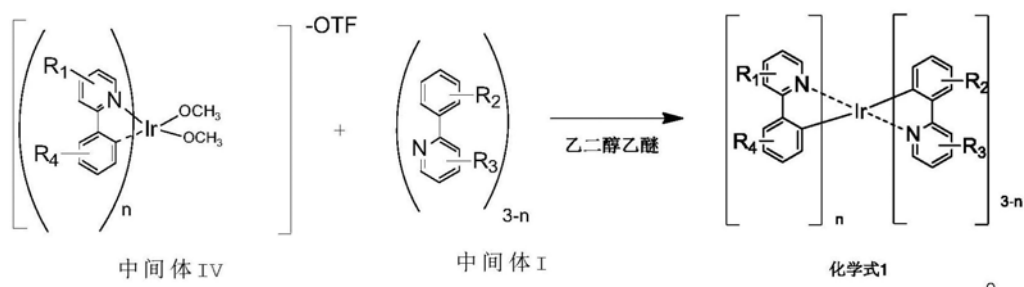
步骤3、中间体IV的制备

将中间体II、及 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解到乙二醇乙醚/水的混合溶液中,反应结束后制备得到中间体III;接着将中间体III溶解在二氯甲烷中,再加入三氟甲基磺酸银的异丙醇溶液,反应结束后制备得到中间体IV;



步骤4、化学式1所示的化合物的制备

将中间体IV和中间体I,加入乙二醇乙醚,反应结束后制备得到化学式1所示的化合物;



8. 一种由权利要求1-6任意一项所述的磷光化合物制备的有机电致发光器件。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于,包括:第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层,其中,所述有机物层中包含有权利要求1-6任意一项所述的磷光化合物。

10. 根据权利要求9所述的有机电致发光器件,其特征在于,其包括发光层,所述发光层含有权利要求1-6任意一项所述的磷光化合物。



## 一种磷光化合物及其制备方法和包含它的有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体涉及一种磷光化合物及其制备方法和包含它的有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] OLED是空穴和电子双注入型发光器件,将电能直接转化为有机半导体材料分子的光能。相比传统的CRT、LCD、PDP等显示器件,OLED兼顾了已有显示器的所有优点,同时具有自己独特的优势,既有高亮度、高对比度、高清晰度、宽视角、宽色域等来实现高品质图像,又具备超薄、超轻、低驱动电压、低功耗、宽温度等特性来满足便携式设备的轻便、省电、始于户外操作的需求;而自发光、发光效率高、响应时间短、透明、柔性等更是OLED显示独具的特点。

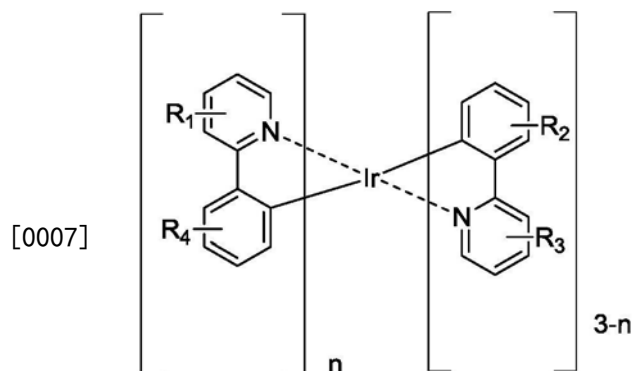
[0003] 贵金属配合物作为磷光材料,充分利用了单线态和三线态激子,相对荧光材料只利用单线态激子,比例高达75%的三线态激子的有效利用,使得基于磷光材料的PhOLED实现了100%的内量子效率。近三年来,磷光材料逐渐取代传统的荧光材料,成为OLED发光材料的研究热点。但是由于磷光材料合成工艺比较复杂,耗时久,寿命低,所以磷光材料的进一步开发迫在眉睫。

### 发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足,本发明提供了一种磷光化合物及其制备方法和包含它的有机电致发光器件。本发明提供的新的磷光化合物,通过选择特定的杂环的配体结合,调节化合物的波长,得到的有机金属化合物在用于有机电致发光器件后,使得器件的发光效率提高,而且使用寿命长。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 本发明提供一种磷光化合物,其结构式如化学式1所示:



[0008] 式中,其中R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>独立地表示:氢、氢的同位素、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、磺酸基、磷酸基、硼烷基、取代或非取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、取代或非取代的C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>芳基、取代或非取

代的C3-C60杂芳基、取代或非取代的C3-C60环烷基、取代或非取代的C1-C60烷氧基、取代或非取代的C1-C60烷基氨基、取代或非取代的C6-C60芳基氨基、取代或非取代的C6-C60芳氧基、或者取代或非取代的C6-C60芳硫基；

[0009] 或者R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环；

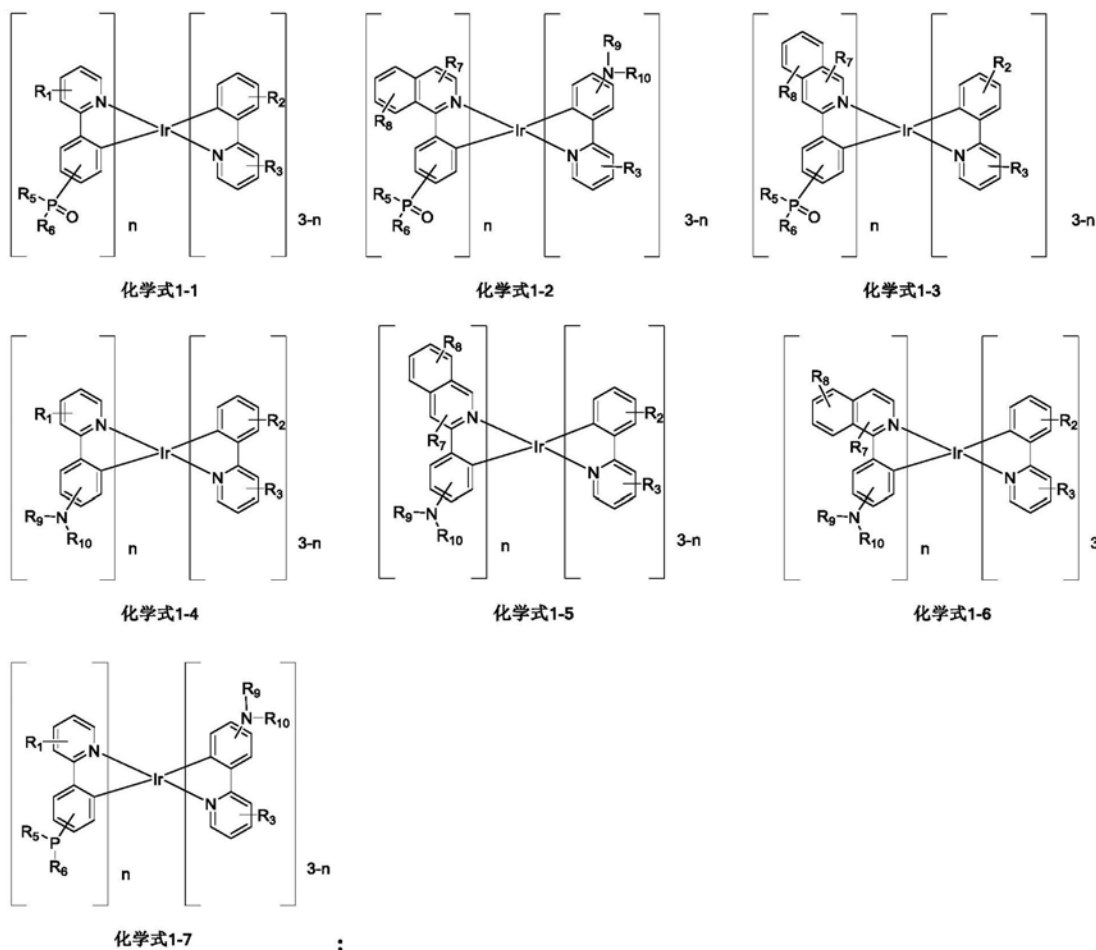
[0010] n为0~3的整数；

[0011] R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>取代基的位置为所在环的任意位置；R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>的个数均为0~4。

[0012] 在上述技术方案中，优选当R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时，其碳原子被置换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子。

[0013] 在上述技术方案中，n优选为2；R<sub>4</sub>优选为磷氧基、或芳胺基。

[0014] 在上述技术方案中，化学式1具体的优选自化学式1-1~化学式1-7中的任意一种：



[0016] 其中R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>、n的范围与上述限定相同；

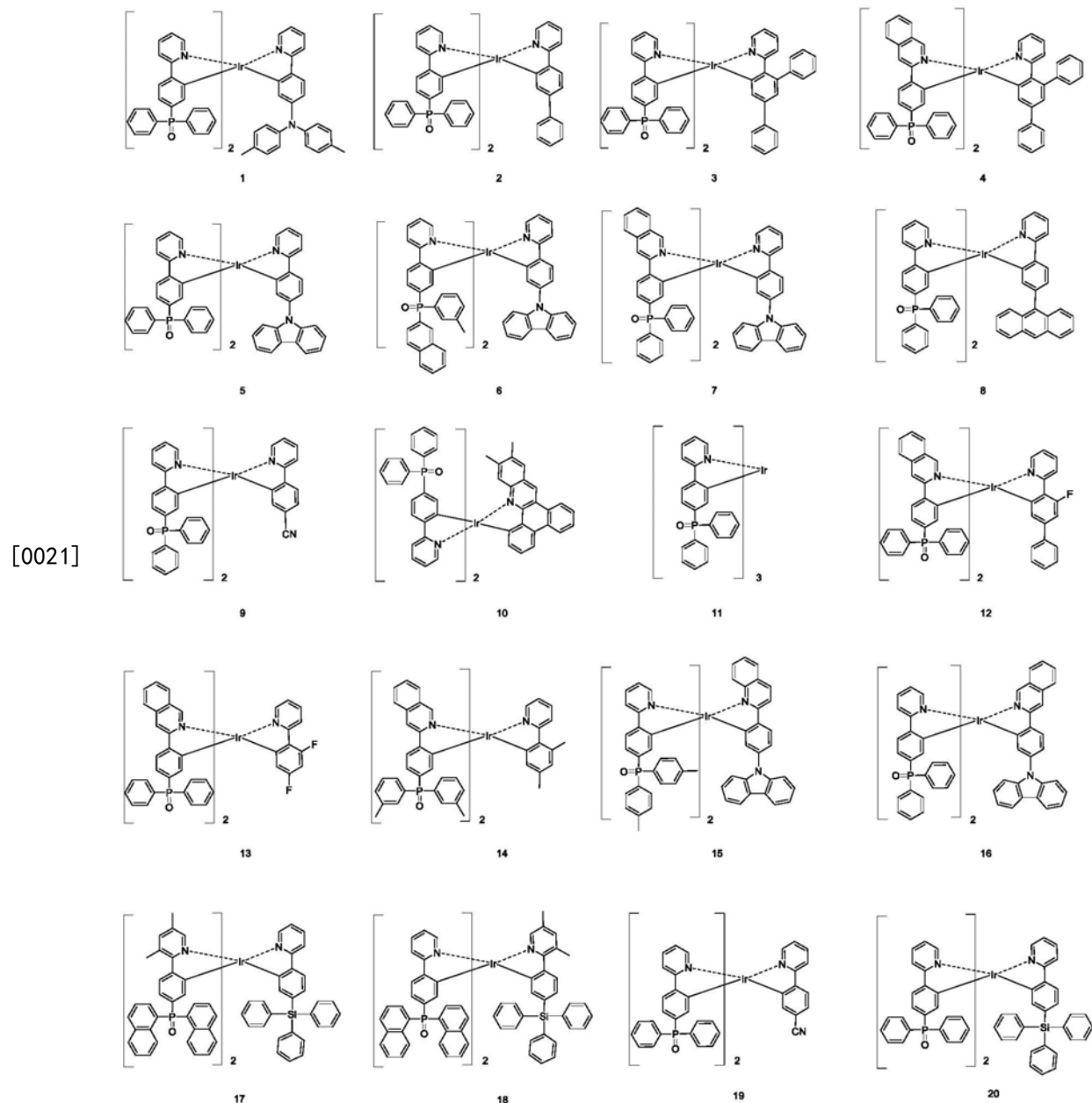
[0017] R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C6-C60芳基、取代或未取代的C3-C60杂环基、取代或非取代的C1-C60烷基氨基、或取代或非取代的C6-C60芳基氨基；或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环；

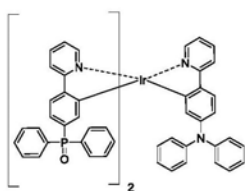
[0018] R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自独立地表示氢、氘的同位素、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、磺酸基、磷酸基、硼烷基、取代或非取代的C1-C20烷基、取代或非取代的C6-C60芳基、取代或非取代的C3-C60杂芳基、取代或非取代的C3-C60环烷基、取代或非取代的C1-C60烷氧基、取代或非取代

的C1-C60烷基氨基、取代或非取代的C6-C60芳基氨基、取代或非取代的C6-C60芳氧基、或者取代或非取代的C6-C60芳硫基；或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30的脂肪族或芳香族环。

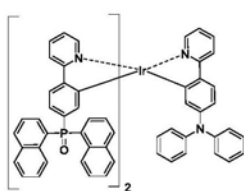
[0019] 在上述技术方案中，R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>分别与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时，其碳原子被置换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子；R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>分别与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环时，其碳原子被置换成至少一个选自氮、氧、硫的杂原子。

[0020] 在上述技术方案中，最优选所述磷光化合物选自以下结构中的任意一种：

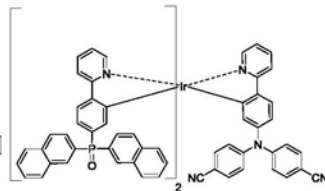




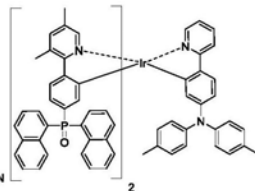
21



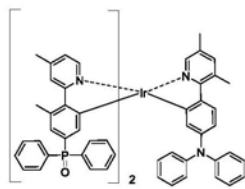
22



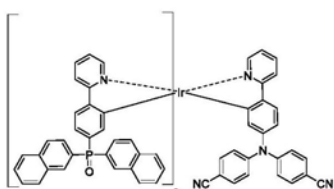
23



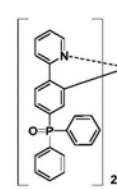
24



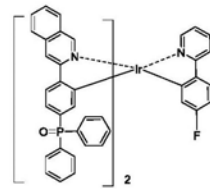
25



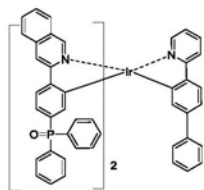
26



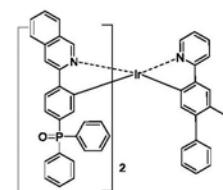
27



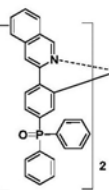
28



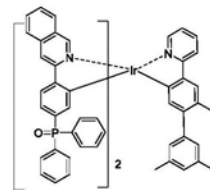
29



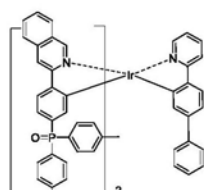
30



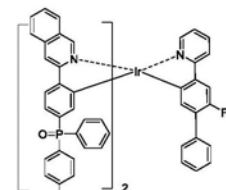
31



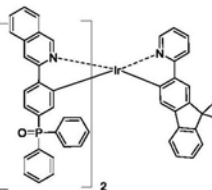
32



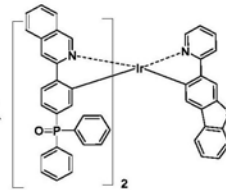
33



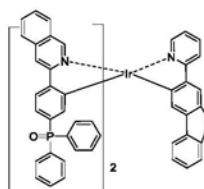
34



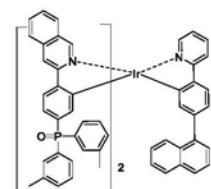
35



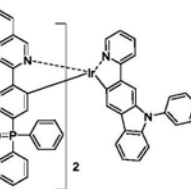
36



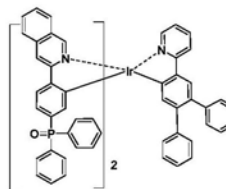
37



38

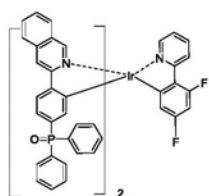


39

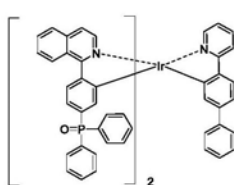


40

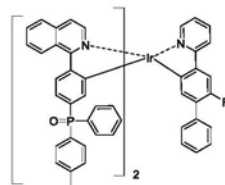
[0022]



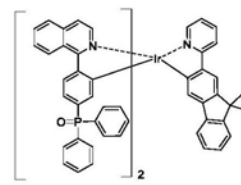
41



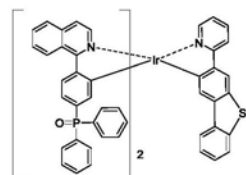
42



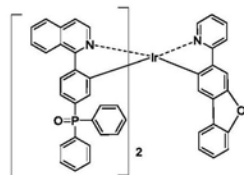
43



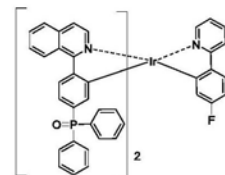
44



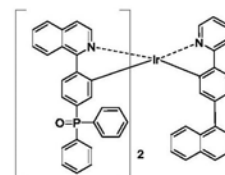
45



46

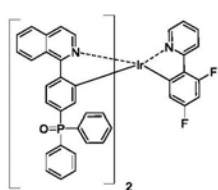


47

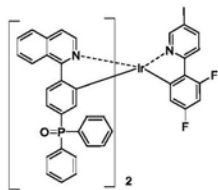


48

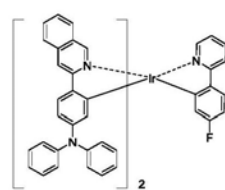
[0023]



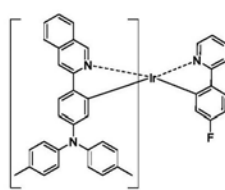
49



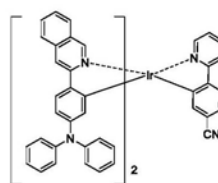
50



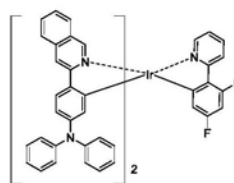
51



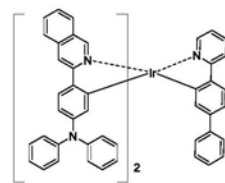
52



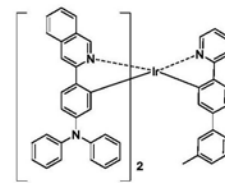
53



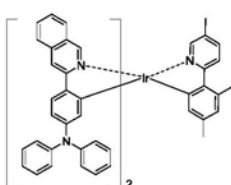
54



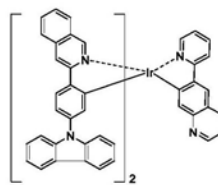
55



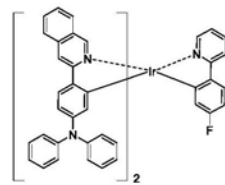
56



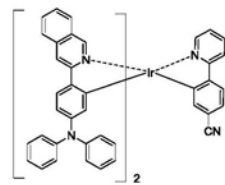
57



58

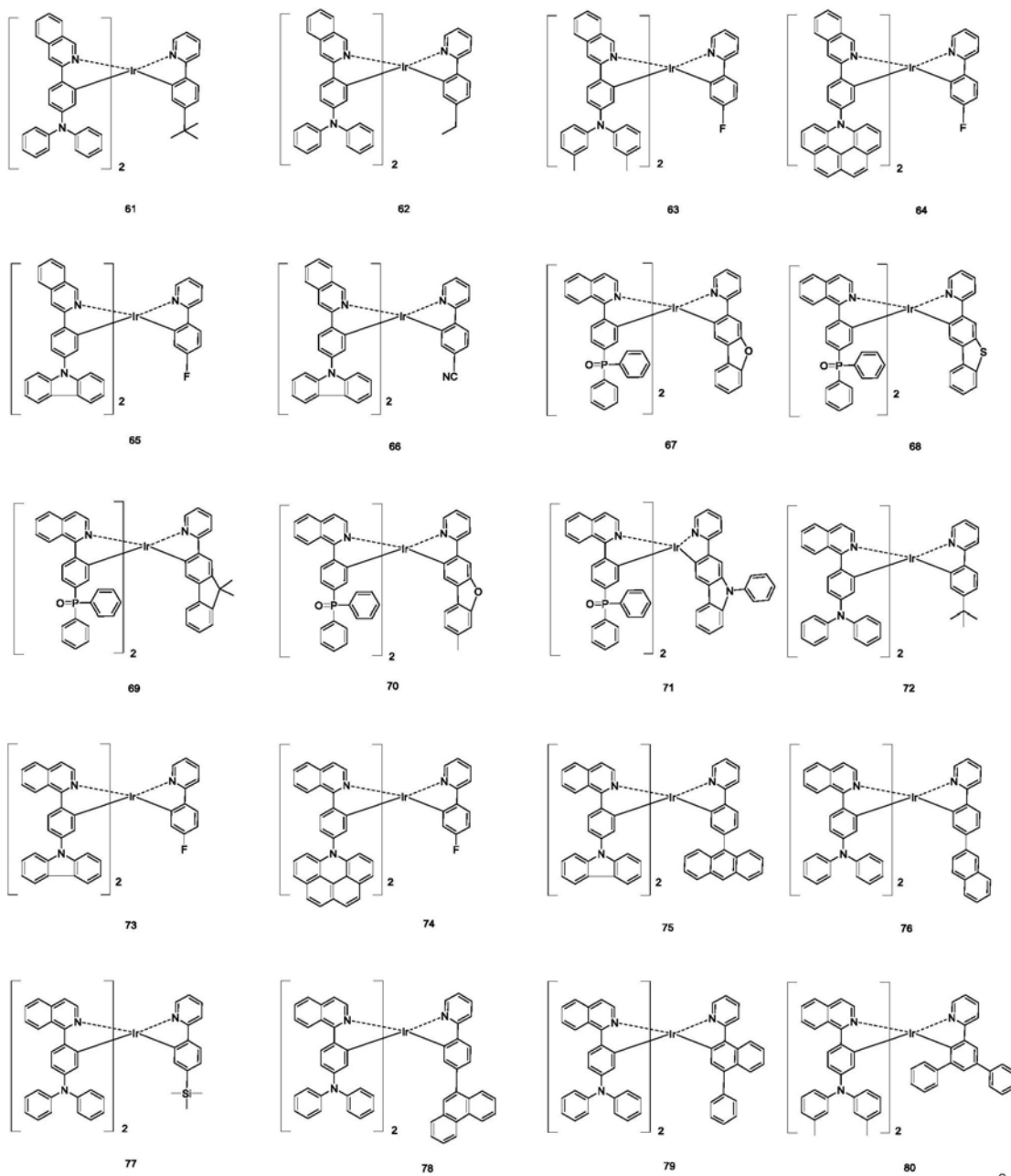


59



60

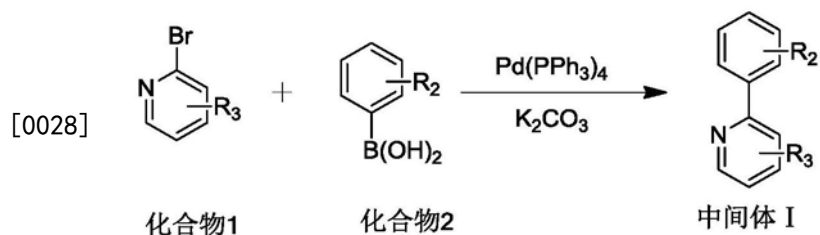
[0024]



[0025] 本发明还提供一种磷光化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 步骤1、中间体I的制备

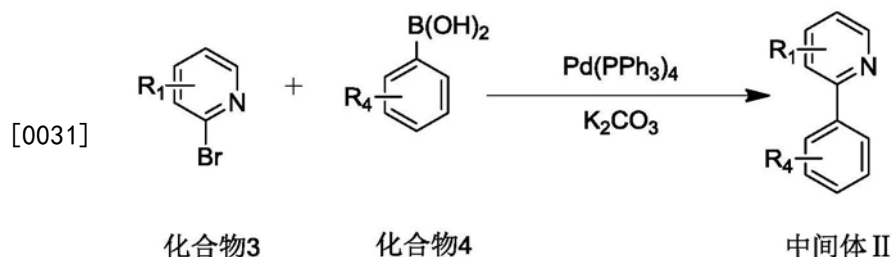
[0027] 将化合物1、及化合物2溶解到甲苯、乙醇和水的混合溶剂中,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,反应结束后制备得到中间体I;



[0029] 步骤2、中间体II的制备

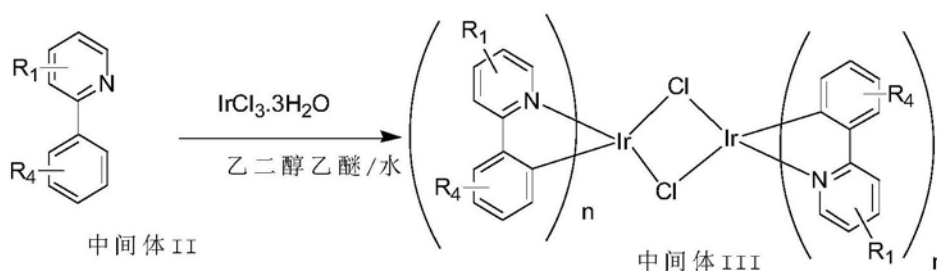
[0030] 将化合物3、及化合物4溶解到甲苯、乙醇和水的混合溶剂中,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 反应结束后制备得到中间体 II;

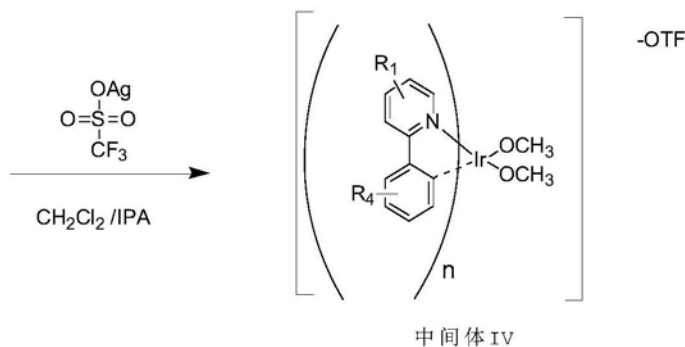


[0032] 步骤3、中间体IV的制备

[0033] 将中间体 II、及IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解到乙二醇乙醚/水的混合溶液中, 反应结束后制备得到中间体 III; 接着将中间体 III 溶解在二氯甲烷中, 再加入三氟甲基磺酸银的异丙醇溶液, 反应结束后制备得到中间体 IV;

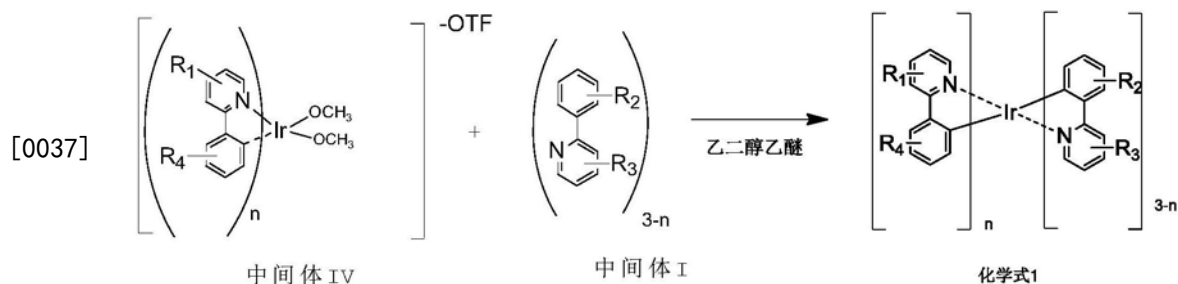


[0034]



[0035] 步骤4、化学式1所示的化合物的制备

[0036] 将中间体 IV 和中间体 I, 加入乙二醇乙醚, 反应结束后制备得到化学式1所示的化合物;



[0038] 其中, 各取代基及个数的限定, 及n的范围限定与化学式1中的限定一致, 这里不再赘述。

[0039] 上述制备方法中, 中间体 I 和 II 的合成, 优选的溶剂是甲苯、乙醇和水的混合溶剂, 摩尔比在1:2-3:2-3之间且反应温度不超过100℃, 反应时间不超过24小时。IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 中间体 II 以摩尔比1:2-4混合在溶剂中, 且在分离二铱二聚体之前回流加热所述混合物。在

化学式1所示的化合物制备的过程中,优选的溶剂是醚或醚/水混合溶剂,如乙二醇乙醚以及乙二醇乙醚/水混合物。最终产物中主配体和次级配体的摩尔比是根据反应试剂的大致摩尔比(基于组成)确定的。

[0040] 本发明还提供一种由本发明化学式1所示的磷光化合物制备的有机电致发光器件。

[0041] 所述的有机电致发光器件,包括:第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层,其中,所述有机物层中包含有本发明化学式1所示的磷光化合物。

[0042] 所述有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层含有本发明化学式1所示的有机磷发光材料。

[0043] 所述有机电致发光器件的发光层包括主体材料和掺杂材料,所述掺杂材料含有本发明化学式1所示的有机磷发光材料。

[0044] 本发明的有益效果是:

[0045] 本发明提供的磷光化合物,通过选择特定的杂环的配体结合,调节化合物的波长,得到的有机金属化合物在用于有机电致发光器件后,使得器件的发光效率提高,而且使用寿命长。

[0046] 本发明提供的磷光化合物的制备方法,原料易得,合成过程简单,产品产率较高。

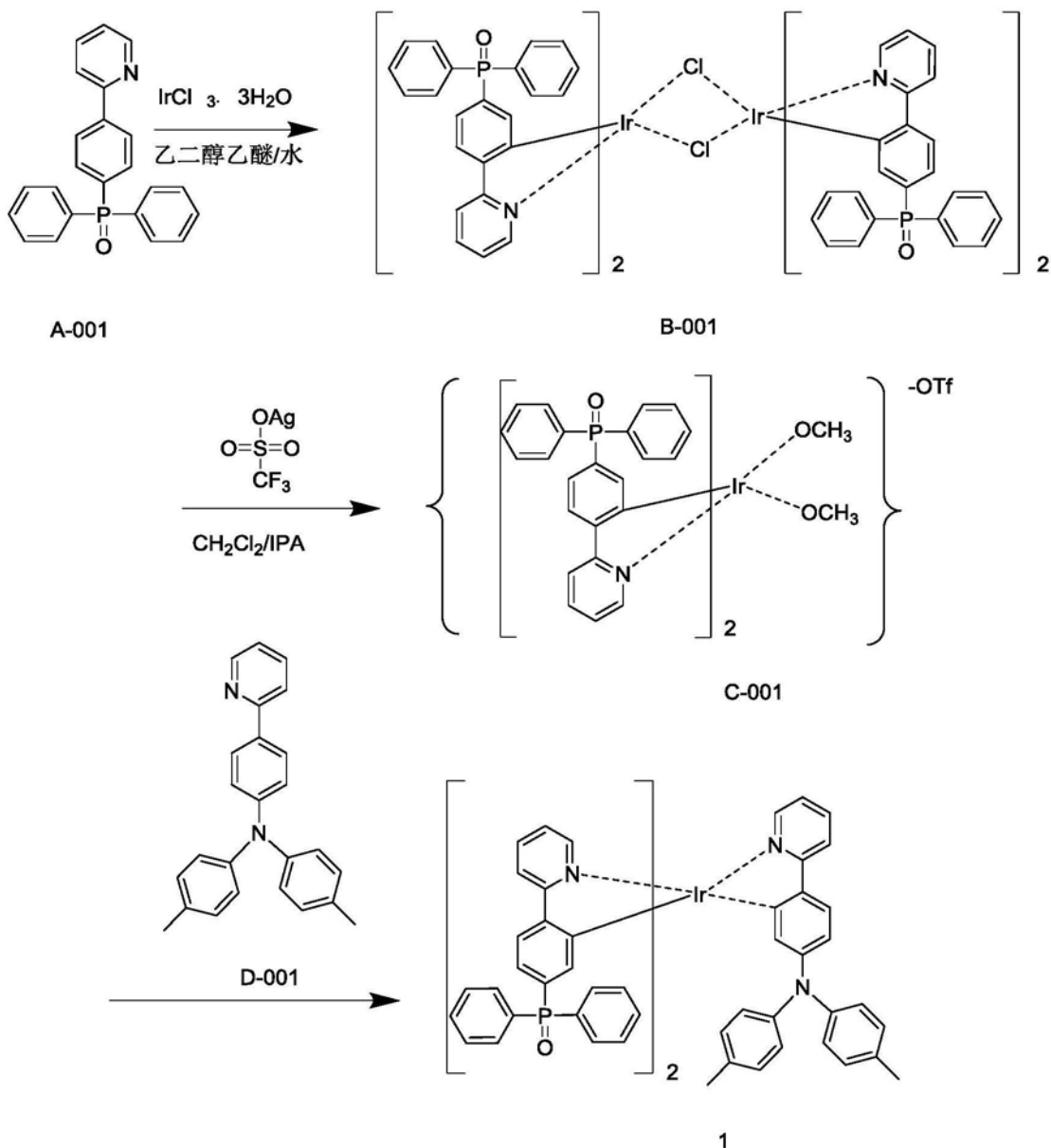
[0047] 本发明的磷光化合物可以应用于OLED发光器件,并且与对比例相比,电压、效率与寿命均比已知OLED材料获得改观。

## 具体实施方式

[0048] 以下是本发明的实施举例,下面实施例是为了帮助本发明理解而提供的,并不是将本发明的内容限定在这个范围。并且本发明的各实施例中具体没有列举化合物的制备方法是有关行业通常应用的方法,实施例中记载的方法,在制备其他化合物时,也可以参考。

[0049] 实施例1:化合物1的制备





[0051] ①在氮气保护体系下,称取A-001 (30mmol, 10.6g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中,加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液,氮气保护,升温到140℃搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇100mL冲洗,再用石油醚100mL冲洗,干燥,得到产品B-001 (10.0g, 产率80%)。

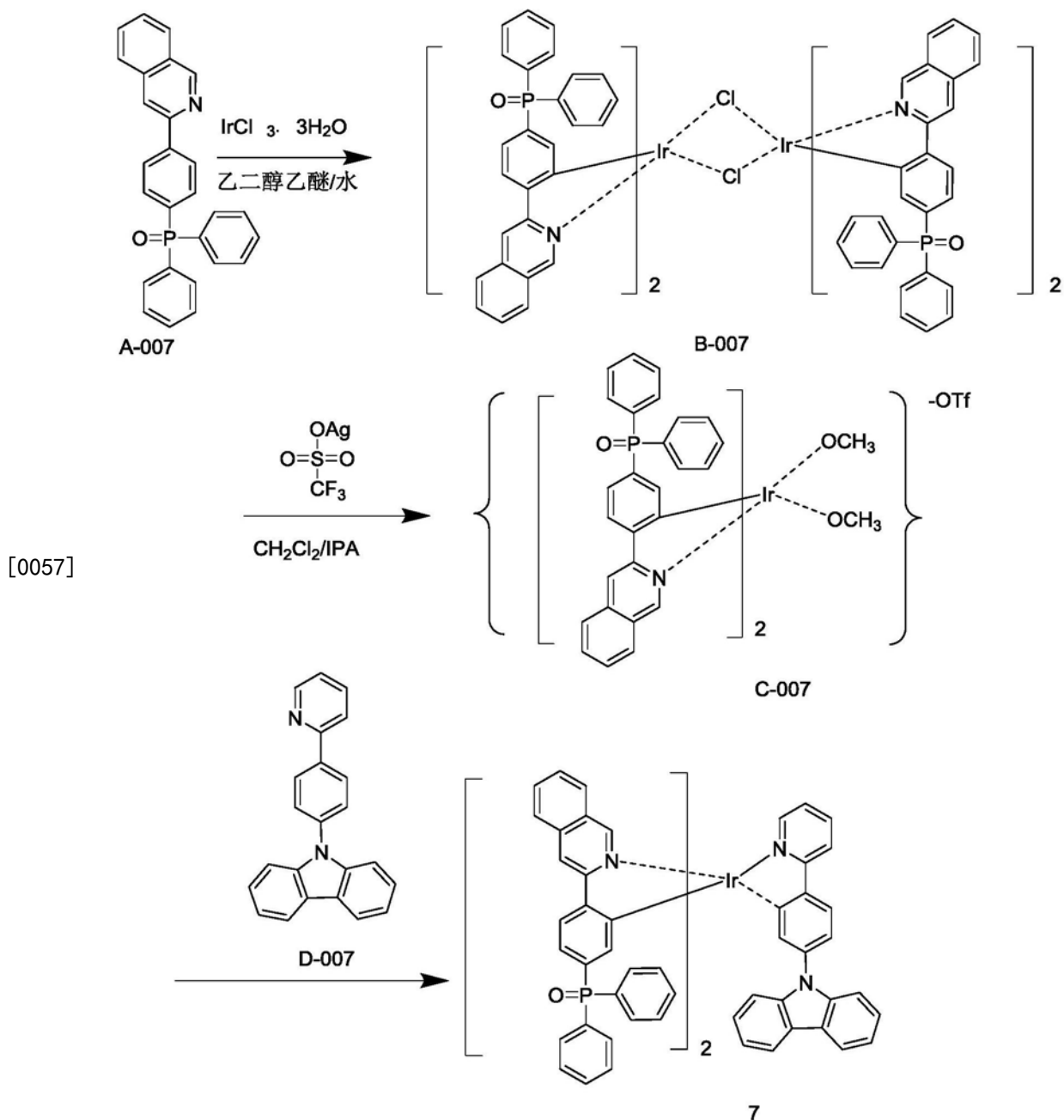
[0052] ②称取中间体B-001 (4.8mmol, 9.0g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下, 室温下反应24小时。TLC监测, 原料基本反应完毕, 抽滤得深色溶液, 旋干得深色油状物C-001 (10.6g, 产率88%)。

[0053] ③称取中间体C-001 (10.4mmol, 10.0g), 加入配体D-001 (32.3mmol, 10.9g), 再向体系中加入无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原料基本反应完毕。抽滤, 得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗, 干燥, 得到化合物1 (9.5g, 产率73%)。

[0054] HPLC纯度: 大于99%。

[0055] 质谱: 计算值为1252.43; 测试值为1253.41。

## [0056] 实施例2:化合物7的制备



[0058] ①在氮气保护体系下,称取A-007 (30mmol, 12.2g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中,加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液,氮气保护,升温到140℃ 搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇100mL冲洗,再用石油醚100mL冲洗,干燥,得到产品B-007 (10.3g, 产率80%)。

[0059] ②称取中间体B-007 (4.8mmol, 9.9g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下, 室温下反应24小时。TLC监测, 原料基本反应完毕, 抽滤得深色溶液, 旋干得深色油状物C-007 (11.5g, 产率86%)。

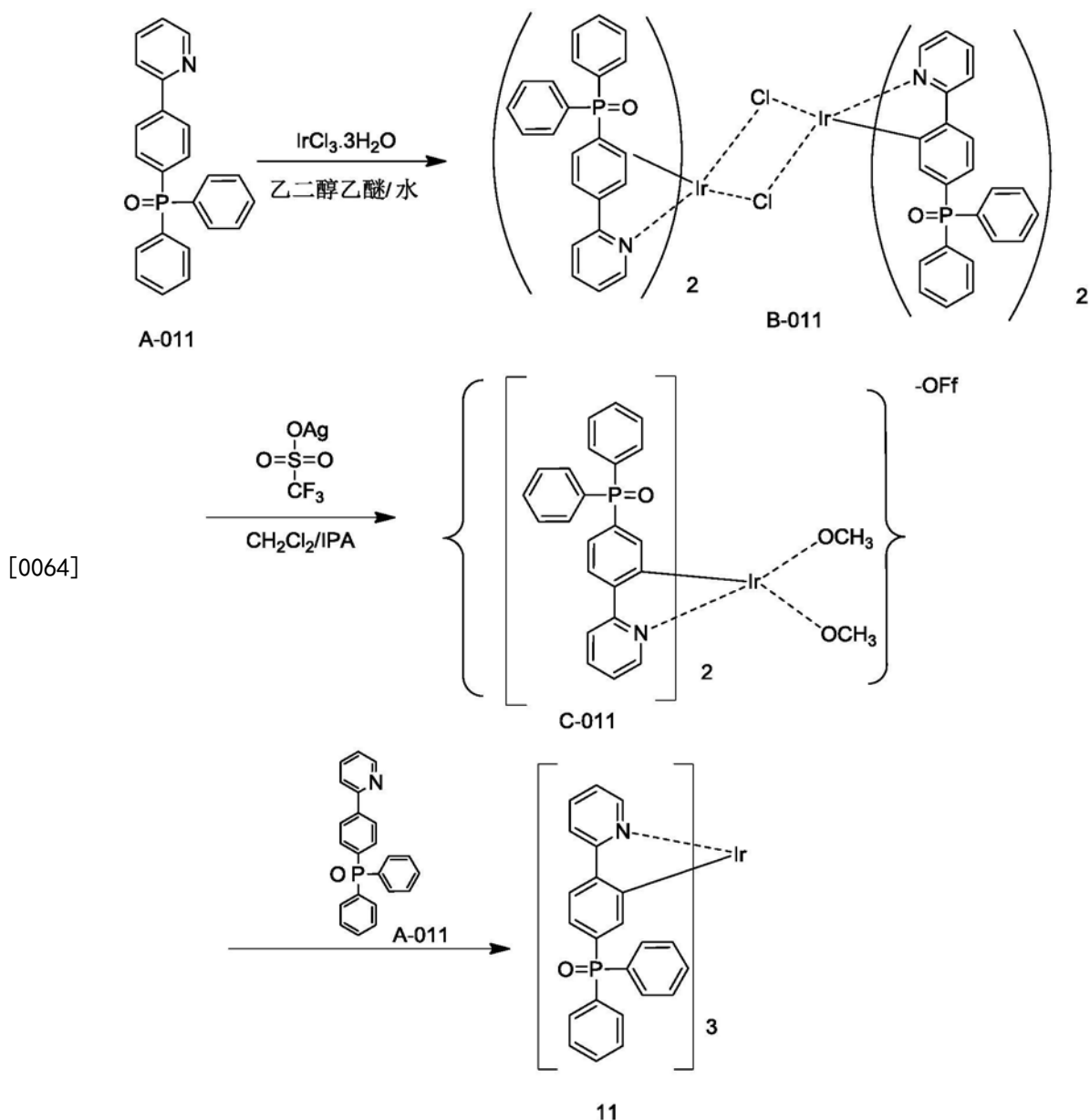
[0060] ③称取中间体C-007 (10.77mmol, 11.5g), 加入配体D-007 (32.3mmol, 10.4g), 再向体系中加入无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原料基本反应完毕。抽滤, 得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗, 干燥, 得到化合物7

(10.8g, 产率76%)。

[0061] HPLC纯度:大于99%。

[0062] 质谱:计算值为1319.84;测试值为1319.83。

[0063] 实施例3:化合物11的制备



[0065] ①在氮气保护体系下,称取A-011 (30mmol, 10.67g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中,加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液,氮气保护,升温到140℃搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇80mL冲洗,再用石油醚120mL冲洗,干燥,得到产品B-011 (9.45g, 产率80%)。

[0066] ②称取中间体B-011 (4.7mmol, 9.0g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下, 室温下反应24小时。TLC监测, 原料基本反应完毕, 抽滤得深色溶液, 旋干得深色油状物C-011 (9.4g, 产率81%)。

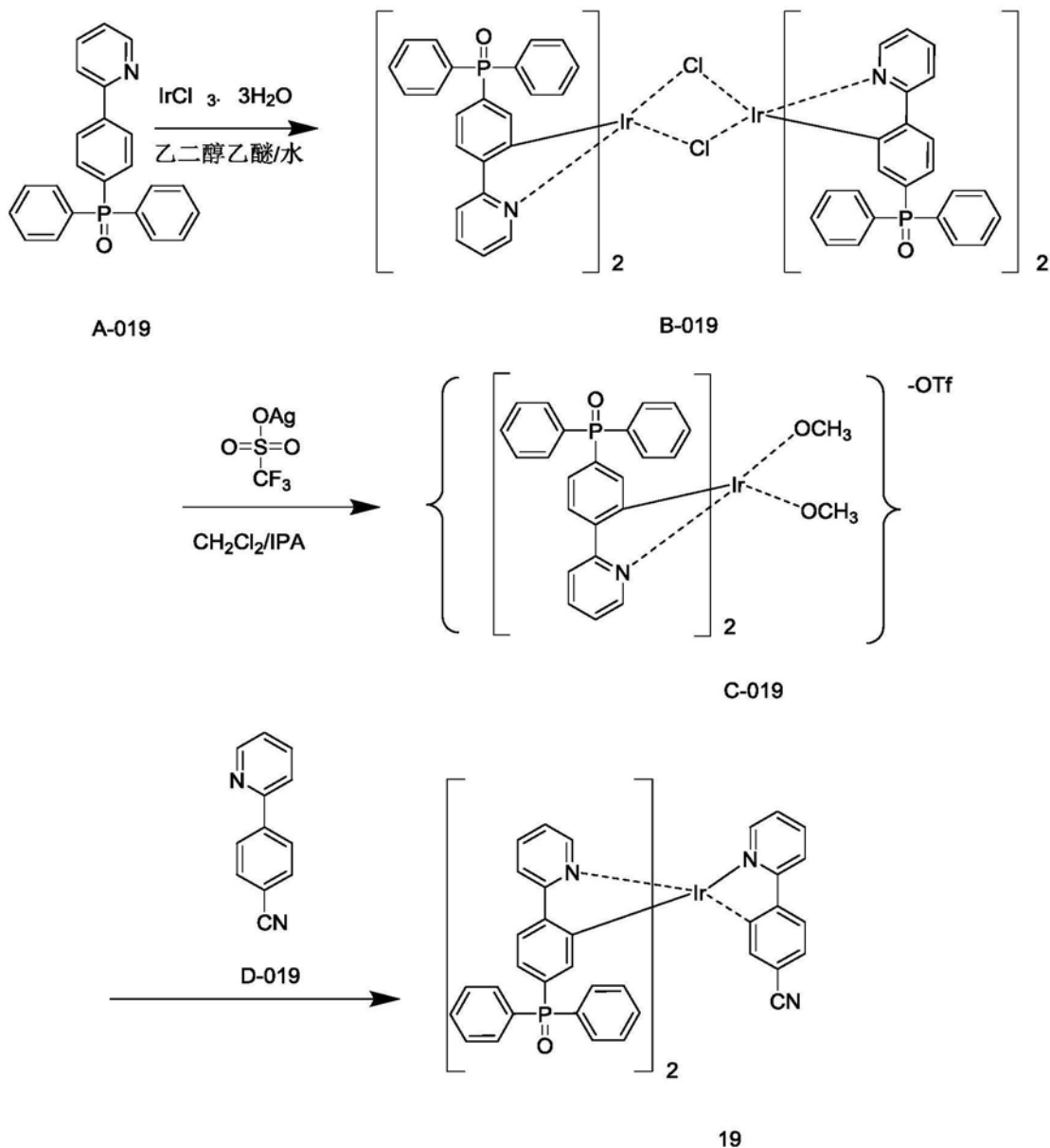
[0067] ③称取中间体C-011 (10.5mmol, 9.4g), 加入配体A-011 (32.3mmol, 5.8g), 再向体系中加入无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原

料基本反应完毕。抽滤,得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗,干燥,得到化合物11 (9.0g,产率80%)。

[0068] HPLC纯度:大于99%。

[0069] 质谱:计算值为1255.3;测试值为1255.2。

[0070] 实施例4:化合物19的制备



[0072] ①在氮气保护体系下,称取A-019 (30mmol, 10.7g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中,加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液,氮气保护,升温到140℃搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇100mL冲洗,再用石油醚100mL冲洗,干燥,得到产品B-019 (11.9g,产率86%)。

[0073] ②称取中间体B-019 (4.8mmol, 10.0g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL,加入异丙醇40mL,氮气保护下,室温下反应24小时。TLC监测,原料基本反应完毕,抽滤得深色溶液,旋干得深色油状物C-019 (10.4g,产率87%)。

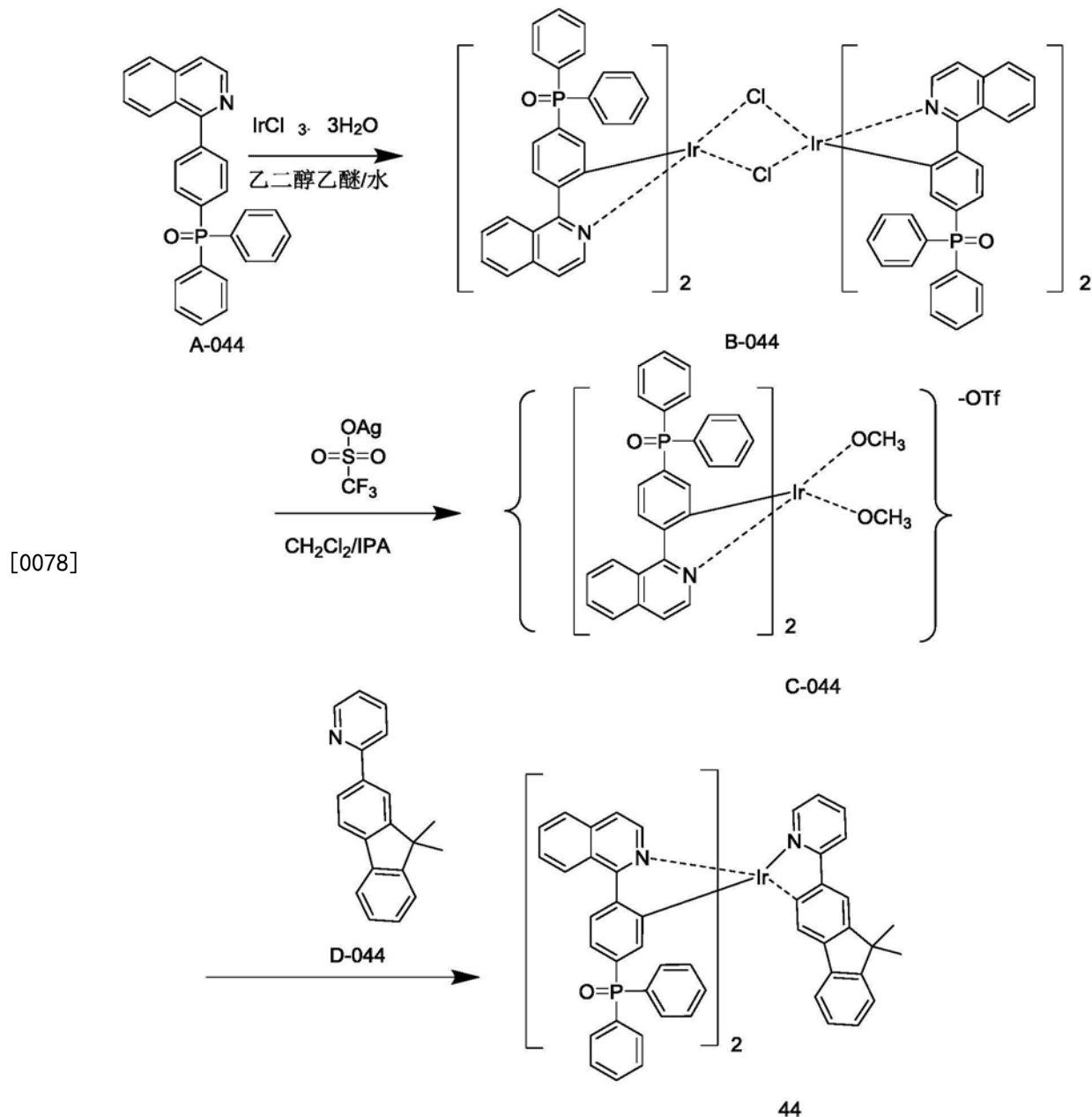
[0074] ③称取中间体C-019 (10.77mmol, 10.4g), 加入配体D-019 (32.3mmol, 5.8g), 再向

体系中加入无水乙醇150mL,氮气保护下,90℃下搅拌反应24小时,有大量固体析出。TLC监测,原料基本反应完毕。抽滤,得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗,干燥,得到化合物19 (9.7g,产率83%)。

[0075] HPLC纯度:大于99%。

[0076] 质谱:计算值为1082.18;测试值为1082.19。

[0077] 实施例5:化合物44的制备



[0079] ①在氮气保护体系下,称取A-044 (30mmol, 12.2g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中,加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液,氮气保护,升温到140℃搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇100mL冲洗,再用石油醚100mL冲洗,干燥,得到产品B-044 (11.4g,产率82%)。

[0080] ②称取中间体B-044 (4.8mmol, 10.0g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下,室温下反应24小时。TLC监测,

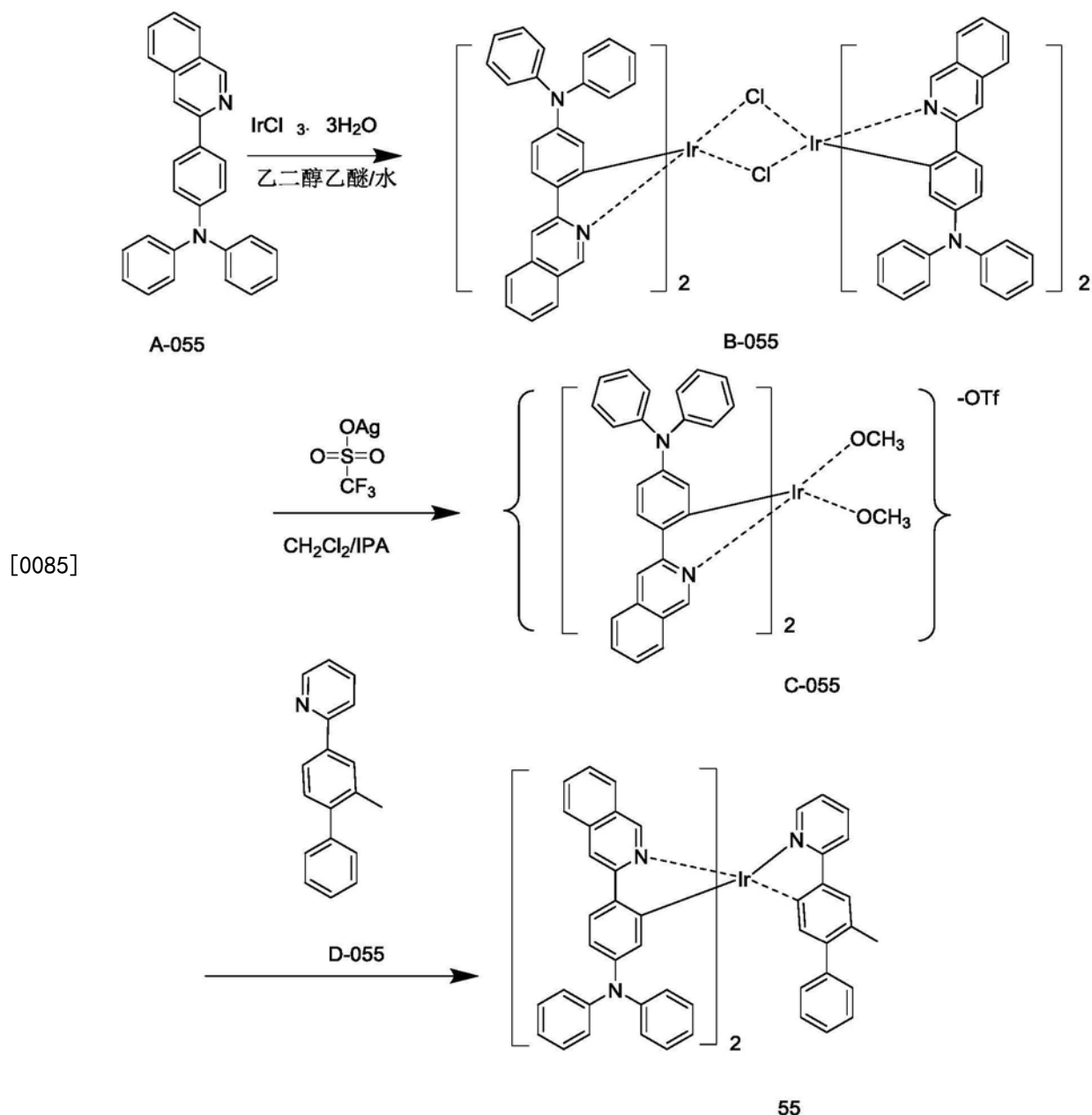
原料基本反应完毕,抽滤得深色溶液,旋干得深色油状物C-044 (11.5g,产率86%)。

[0081] ③称取中间体C-044 (11.5mmol, 12.6g), 加入配体D-044 (32.3mmol, 8.8g), 再向体系中加无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原料基本反应完毕。抽滤, 得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗, 干燥, 得到化合物44 (12.1g, 产率83%)。

[0082] HPLC纯度: 大于99%。

[0083] 质谱: 计算值为1271.43; 测试值为1271.41。

[0084] 实施例6: 化合物55的制备



[0086] ①在氮气保护体系下, 称取A-055 (30mmol, 11.2g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中, 加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液, 氮气保护, 升温到140℃搅拌反应24小时。TLC监测反应, 等到原料反应完毕, 降温。直接抽滤, 得黄色固体, 先用乙醇100mL冲洗, 再用石油醚100mL冲洗, 干燥, 得到产品B-055 (9.8g, 产率82%)。

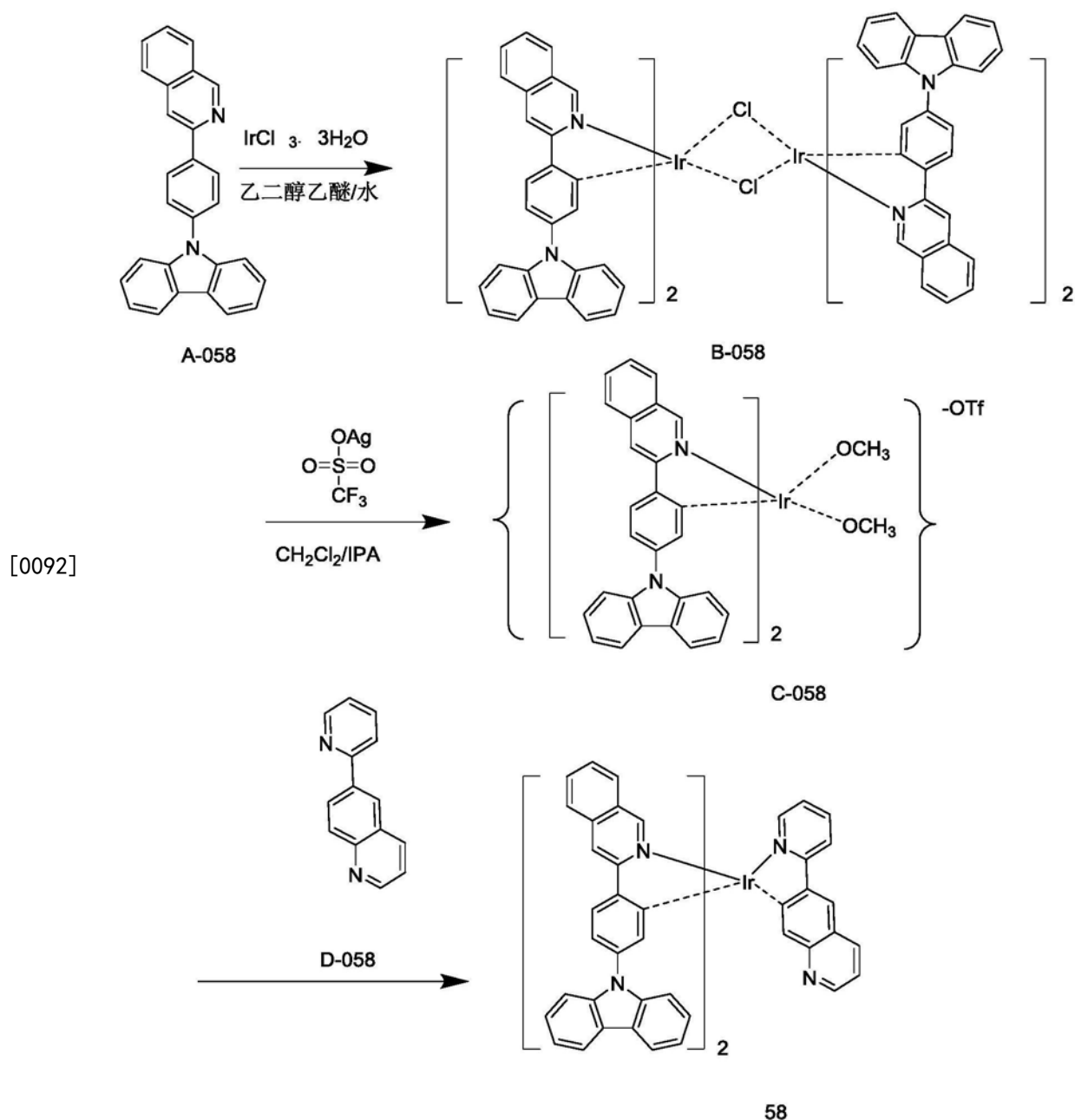
[0087] ②称取中间体B-055 (4.8mmol, 9.3g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下, 室温下反应24小时。TLC监测, 原料基本反应完毕, 抽滤得深色溶液, 旋干得深色油状物C-055 (9.4g, 产率86%)。

[0088] ③称取中间体C-055 (10.77mmol, 9.4g), 加入配体D-055 (32.3mmol, 8.0g), 再向体系中加入无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原料基本反应完毕。抽滤, 得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗, 干燥, 得到化合物55 (10.0g, 产率73%)。

[0089] HPLC纯度: 大于99%。

[0090] 质谱: 计算值为1179.45; 测试值为1179.46。

[0091] 实施例7: 化合物58的制备



[0093] ①在氮气保护体系下, 称取A-058 (30mmol, 10.7g),  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (12.5mmol, 4.4g) 放入反应体系中, 加入150mL乙二醇乙醚和70mL纯净水的混合溶液, 氮气保护, 升温到140℃

搅拌反应24小时。TLC监测反应,等到原料反应完毕,降温。直接抽滤,得黄色固体,先用乙醇100mL冲洗,再用石油醚100mL冲洗,干燥,得到产品B-058 (9.0g,产率80%)。

[0094] ②称取中间体B-058 (4.8mmol, 9.0g), 加入三氟甲烷磺酸银 (14.4mmol, 4.0g), 再向体系中加入二氯甲烷100mL, 加入异丙醇40mL, 氮气保护下, 室温下反应24小时。TLC监测, 原料基本反应完毕, 抽滤得深色溶液, 旋干得深色油状物C-058 (10.8g, 产率86%)。

[0095] ③称取中间体C-058 (10.77mmol, 10.8g), 加入配体D-058 (32.3mmol, 10.4g), 再向体系中加入无水乙醇150mL, 氮气保护下, 90℃下搅拌反应24小时, 有大量固体析出。TLC监测, 原料基本反应完毕。抽滤, 得到目标产品的粗品。用石油醚约50mL冲洗, 干燥, 得到化合物58 (9.0g, 产率70%)。

[0096] HPLC纯度: 大于99%。

[0097] 质谱: 计算值为1136.36; 测试值为1136.35。

[0098] 本发明还提供了一种有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件由本发明化学式1所示的磷光化合物制成。

[0099] 为了更进一步的描述本发明, 以下列举更具体的实施例。

[0100] 实施例8

[0101] 使用化合物1的磷光化合物制备有机电致发光器件, 其更具体的:

[0102] 将涂层厚度为1500Å的ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次, 超声波洗涤30分钟, 用蒸馏水反复清洗2次, 超声波洗涤10分钟, 蒸馏水清洗结束后, 异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥, 转移到等离子体清洗机里, 将上述基板洗涤5分钟, 送到蒸镀机里。首先ITO (阳极) 上面蒸镀N1-(2-萘基)-N4,N4-二(4-(2-萘基(苯基)氨基)苯基)-N1-苯基苯-1,4-二胺 ("2-TNATA") 60nm, 紧接着蒸镀NPB 60nm、主体物质4,4'-N,N'-联苯二咔唑 ("CBP") 和掺杂物质化合物1 95:5重量比混合蒸镀30nm、蒸镀空穴阻挡层 ("BA1q") 10nm厚度、蒸镀电子传输层 "Alq3" 40nm厚度、蒸镀电子注入层LiF0.2nm、蒸镀阴极Al为150nm形式制备得到有机电致发光器件。对得到的器件的性能发光特性测试, 测量采用KEITHLEY 2400型源测量单元, CS-2000分光辐射亮度计, 以评价驱动电压, 发光亮度, 发光效率。

[0103] 实施例9

[0104] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件, 不同之处在于发光层掺杂化合物由化合物1置换为化合物7。

[0105] 实施例10

[0106] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件, 不同之处在于发光层掺杂化合物由化合物1置换为化合物11。

[0107] 实施例11

[0108] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件, 不同之处在于发光层掺杂化合物由化合物1置换为化合物19。

[0109] 实施例12

[0110] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件, 不同之处在于发光层掺杂化合物由化合物1置换为化合物44。

[0111] 实施例13

[0112] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件, 不同之处在于发光层掺杂化合物由



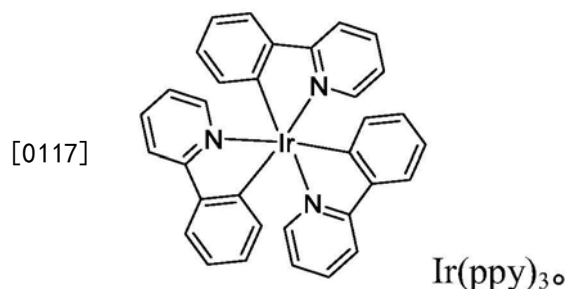
化合物1置换为化合物55。

[0113] 实施例14

[0114] 按照实施例8的方法制备有机电致发光器件,不同之处在于发光层掺杂化合物由化合物1置换为化合物58。

[0115] 比较例1

[0116] 按照实施例8相同的方法制备有机电致发光器件,不同之处在于掺杂化合物由化合物1置换为如下化合物:



[0118] 表1实施例8~实施例14以及比较例1中有机电致发光器件检测结果

[0119]

化合物	驱动电压 (V)	效率	寿命 (h)	颜色
$\text{Ir(ppy)}_3$	1.0	1.0	1.0	绿
1	0.56	3.8	5.8	绿
7	0.53	3.5	5.2	绿
11	0.55	3.8	5.0	绿
19	0.56	3.6	5.1	绿
44	0.51	3.5	5.0	绿
55	0.50	3.7	5.1	绿
58	0.55	3.3	4.9	绿

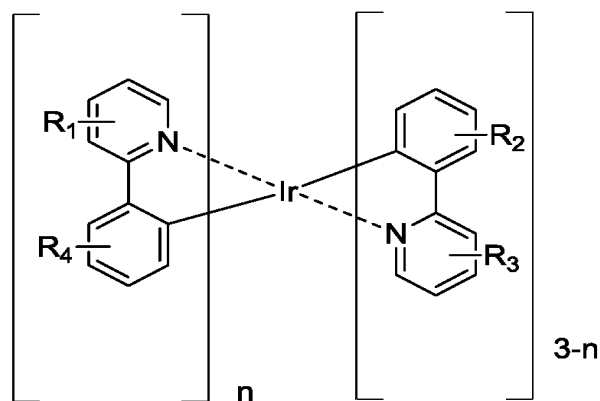
[0120] 器件测试性能以器件比较例1作为参照,比较例1各项性能指标设为1.0。由表1的结果可以看出本发明所述化合物可以应用于OLED发光器件,并且与对比例相比,电压、效率与寿命均比已知OLED材料获得改观。

[0121] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

专利名称(译)	一种磷光化合物及其制备方法和包含它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN110760305A</a>	公开(公告)日	2020-02-07
申请号	CN201911058686.9	申请日	2019-11-01
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	马晓宇 王永光 徐佳楠 陈振生 贺金新 王钊 孙毅		
发明人	马晓宇 王永光 徐佳楠 陈振生 贺金新 王钊 孙毅		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5012		
代理人(译)	张伟		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种磷光化合物和包含它的有机电致发光器件，涉及有机电致发光材料领域。所述磷光化合物，其结构式如化学式1所示：本发明提供的磷光化合物，通过选择特定的杂环的配体结合，调节化合物的波长，得到的有机金属化合物在用于有机电致发光器件后，使得器件的发光效率提高，而且使用寿命长。本发明的磷光化合物可以应用于OLED发光器件，并且与对比例相比，电压、效率与寿命均比已知OLED材料获得改观。



化学式1