



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178110 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310193051. 6

(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

C07F 19/00 (2006. 01)

地址 518000 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 陈吉星

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

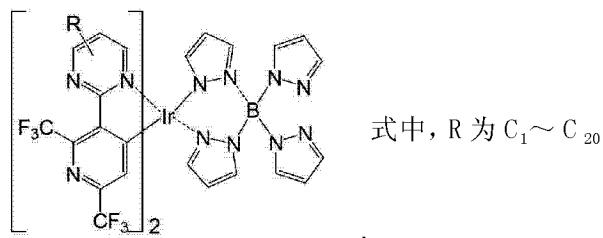
权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

一种有机电致发光材料及其制备方法和应用

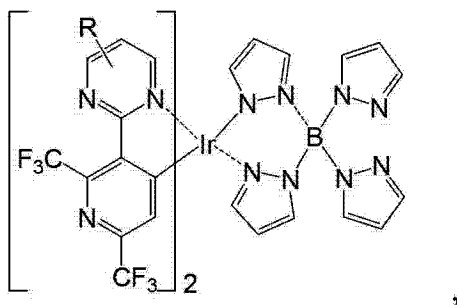
(57) 摘要

本发明属于光电材料领域, 具体涉及一种有机电致发光材料, 其结构式如下所示:



的烷基。该有机电致发光材料具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级, 有利于材料发光波长的蓝移; 该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

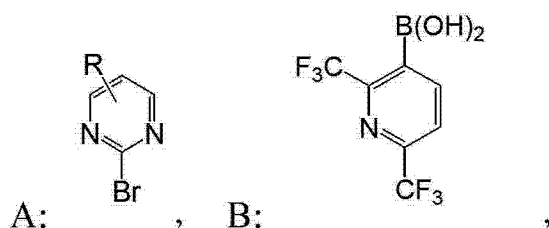
1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,具有如下结构式:



式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

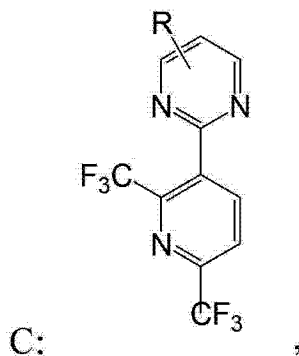
2. 一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



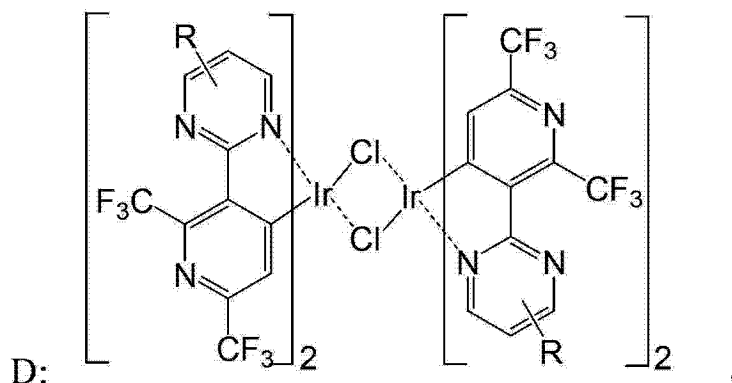
式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1 ~ 1:2 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 $85 \sim 100^\circ \text{C}$ 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 12 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如下所示:



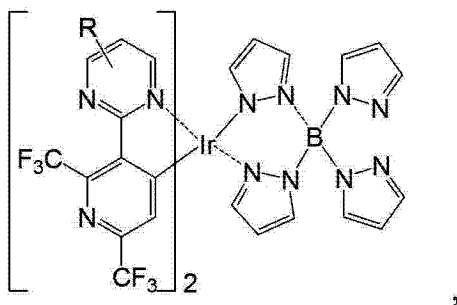
式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铟按 2:1 ~ 3:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至 100°C 回流反应 24 小时后,冷却至室温,分离纯化,得到化合物 D,其结构式如下所示:



式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

S40、惰性气体保护下,将所述化合物 D 溶于二氯甲烷或三氯甲烷中,随后在室温下滴加含三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 2 ~ 3h,离心分离沉淀后,取澄清溶液旋转蒸除溶剂;加入含四(1-吡唑)硼化钾的乙腈溶液,所述化合物 D 与四(1-吡唑)硼化钾的摩尔比为 1:2 ~ 1:3,回流反应 24h,分离纯化,得到有机电致发光材料,其结构式如下所示:



式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L;所述有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺或甲苯。

4. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述钯催化剂为二氯二(三苯基膦)化钯或四(三苯基膦)合钯,所述钯催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 0.03 ~ 0.06 倍;所述碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液,所述碱的摩尔用量为化合物 A 的 2 ~ 4 倍。

5. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述分离纯化步骤包括:待反应液冷却至室温后,采用二氯甲烷萃取,然后用水洗涤至中性,再经无水硫酸镁干燥后,过滤得到滤液,所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物再用体积比为 1:5 ~ 1:8 的石油醚与二氯甲烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得到所述化合物 C。

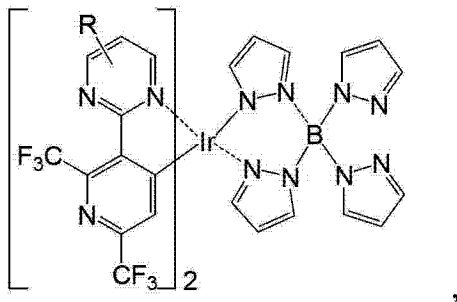
6. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S30 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得所述化合物 D。

7. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S30 中,所述化合物 C 在混合溶剂中的浓度为 0.1 ~ 0.125mmol/L。

8. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S40 中,所述化合物 D 与三氟乙酸银的摩尔比为 1:2 ~ 1:3,所述化合物 D 在乙腈溶液中的浓度为 0.01 ~ 0.025。

9. 如权利要求 2 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S40 中,所述分离纯化步骤包括:待反应停止冷至室温后,过滤得到滤渣和滤液,取滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物,粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,再用甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶,得到所述有机电致发光材料。

10. 一种有机电致发光器件,包括发光层,其特征在于,所述发光层中掺杂有如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其结构式如下所示:



式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

一种有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

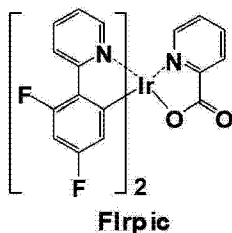
[0001] 本发明涉及光电材料领域,具体涉及一种有机电致发光材料及其制备方法和应用。

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。由于受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。铱、钕、铂等的配合物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。

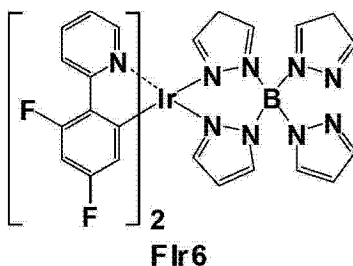
[0003] Holmes R J, Forrest S R 等人公开的双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C2'] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic, 其结构式如下所示) (App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424) 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致磷光材料,但 FIrpic 所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,用 FIrpic 制作的 OLED 器件的 CIE 在 (0.13 ~ 0.17, 0.29 ~ 0.39) 间变化,这与标准蓝光的 CIE (0.137, 0.084) 存在很大差距。

[0004]



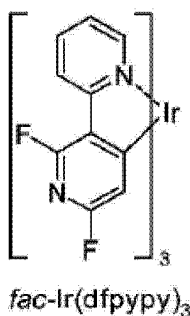
[0005] 2003 年, Holmes R J, Forrest S R 等人公开了铱金属配合物双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}] (四(1-吡唑)化硼) 合铱 (FIr6) (App. Phys. Lett., 2003, 83:3818-3820.), FIr6 是一种以四(1-吡唑)化硼为辅助配体的蓝光有机电致磷光材料,相同器件结构的 FIr6 器件与 FIrpic 器件相比,FIr6 器件的蓝光色纯度更高。这是由于 FIr6 高场强辅助配体四(1-吡唑)化硼的引入有效地蓝移了材料的发光波长,从而提高了蓝光色纯度,这使得四(1-吡唑)化硼成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料的首选辅助配体之一。

[0006]



[0007] 2009 年, 韩国的 Youngjin Kang 等人报道了含铱配合物三 (2', 6'-二氟-2, 3'-联吡啶) 合铱 ($\text{Ir}(\text{dfppy})_3$, 其结构式如下所示) 蓝色磷光材料 (Inorg. Chem. 2009, 48, 1030-1037), 与 Firpic 相比, $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ 环金属配体主体结构为联吡啶基团, 该基团上的 N 原子替换了 Firpic 苯环上的 CH, 由于 N 的电负性强于 C, 导致 $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ 材料的 HOMO 能级进一步下降, 发光波长蓝移, 其 CH_2Cl_2 溶液在室温下的最大发光波长达到 438nm, 磷光量子效率 Φ_{PL} 达到 0.71, 色坐标值 CIE 为 (0.14, 0.12), x, y 值均 < 0.15。这说明在主配体中采用 N 替换苯环上的 CH 是获得新型高色纯度蓝光磷光材料的有效方法。

[0008]



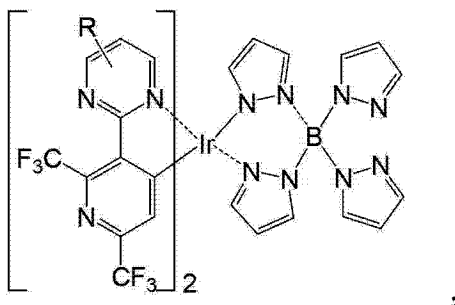
[0009] 为了使器件得到全彩显示, 一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说, 蓝色磷光材料的发展总是落后于红光和绿光。所以, 研发出高色纯度的蓝光有机电致发光材料仍为 OLED 研究领域的一大热点。

发明内容

[0010] 本发明提供了一种有机电致发光材料, 该材料具有良好的蓝光发光效率以及较好的加工性能。本发明还提供了该有机电致发光材料的制备方法以及其在有机电致发光器件中的应用。

[0011] 第一方面, 本发明提供了一种有机电致发光材料, 具有如下结构式:

[0012]



[0013] 式中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基。

[0014] 该有机电致发光材料是一类含铱配合物材料, 包括环金属配体主体结构 2-(2', 6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)嘧啶和辅助配体四(1-吡唑)化硼。嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级, 吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级, 使材料发光波长有效蓝移。通过将烷基引入嘧啶环的不同取代位, 一方面增加了材料在普通有机溶剂中的溶解性, 另一方面烷基取代基团在嘧啶环上产生的空间位阻效应能有效减少金属原子间的相互作用, 减少三重态激子在固态中的自淬灭现象, 从而获得较高的发光效率。同时, 苯环上 4, 6-位的两个强吸电子基团三氟甲基和高场强辅助配体四

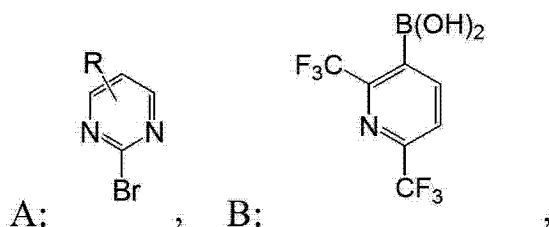
(1-吡唑)化硼的引入除了使发光波长蓝移外,也能提高材料分子内能量转移从而改善材料的发光性能,还能降低材料的蒸镀温度,增加成膜性能,提高器件的稳定性。

[0015] 本发明提供的有机电致发光材料可用于蓝光或白光电致发光器件的发光材料。

[0016] 第二方面,本发明提供了一种有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0017] S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

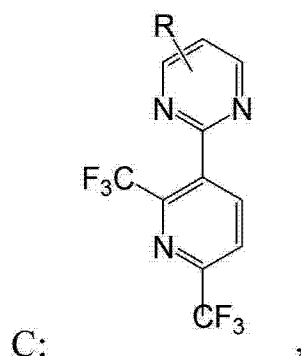
[0018]



[0019] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

[0020] S20、惰性气体保护下,将所述化合物 A 和化合物 B 按 1:1 ~ 1:2 的摩尔比溶于含有钯催化剂和碱的有机溶剂中,得到反应液,所述反应液在 $85 \sim 100^\circ \text{C}$ 下进行 Suzuki 偶联反应 8 ~ 12 小时后,分离纯化反应液,得到化合物 C,其结构式如下所示:

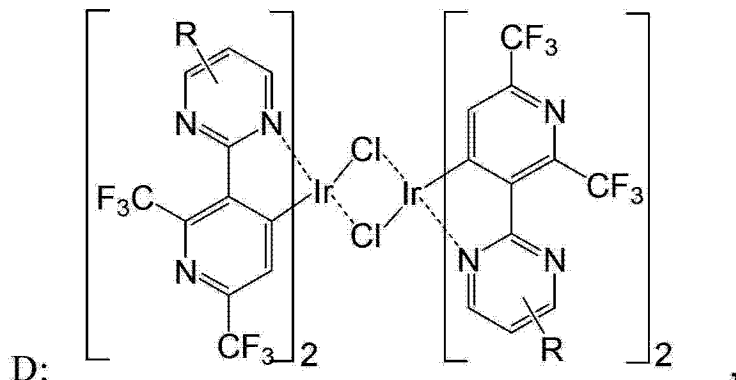
[0021]



[0022] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

[0023] S30、惰性气体保护下,将所述化合物 C 和三水合三氯化铱按 2:1 ~ 3:1 的摩尔比溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,随后加热至 100°C 回流反应 24 小时后,冷却至室温,分离纯化,得到化合物 D,其结构式如下所示:

[0024]

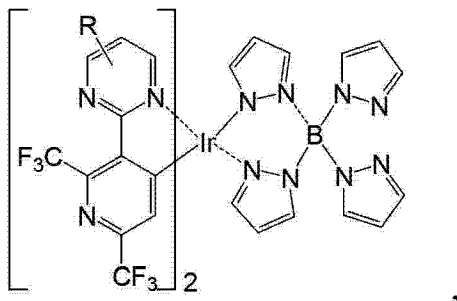


[0025] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;

[0026] S40、惰性气体保护下,将所述化合物 D 溶于二氯甲烷或三氯甲烷中,随后在室温

下滴加含三氟乙酸银的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 2 ~ 3h,离心分离沉淀后,取澄清溶液旋转蒸除溶剂;加入含四(1-吡唑)硼化钾的乙腈溶液,所述化合物 D 与四(1-吡唑)硼化钾的摩尔比为 1:2 ~ 1:3,回流反应 24h,分离纯化,得到有机电致发光材料,其结构式如下所示:

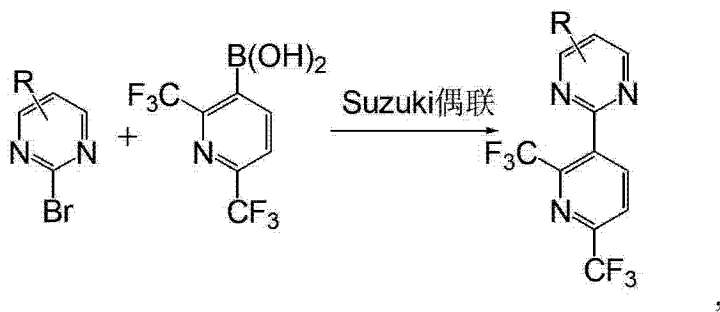
[0027]



[0028] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0029] 步骤 S20 的反应式为:

[0030]



[0031] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0032] 优选地,步骤 S20 中钯催化剂为二氯二(三苯基膦)化钯($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)或四(三苯基膦)化钯($Pd(PPh_3)_4$)。

[0033] 优选地,碱为碳酸钾水溶液或碳酸钠水溶液。

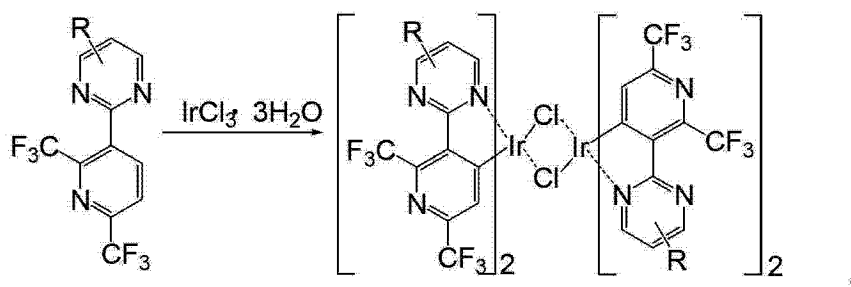
[0034] 优选地,有机溶剂为 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯。

[0035] 优选地,化合物 A 在反应液中的浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L,钯催化剂的摩尔用量为化合物 A 的 0.03 ~ 0.06 倍,碱的摩尔用量为化合物 A 的 2 ~ 4 倍。

[0036] 优选地,步骤 S20 中的分离纯化步骤包括:待反应液冷却至室温后,采用二氯甲烷萃取,然后用水洗涤至中性,再经无水硫酸镁干燥后,过滤得到滤液,所得滤液经减压蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物再用体积比为 1:5 ~ 1:8 的石油醚与二氯甲烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得到化合物 C。也优选地,洗脱剂为体积比为 1:6 的石油醚与二氯己烷混合液。

[0037] 步骤 S30 的反应式为:

[0038]



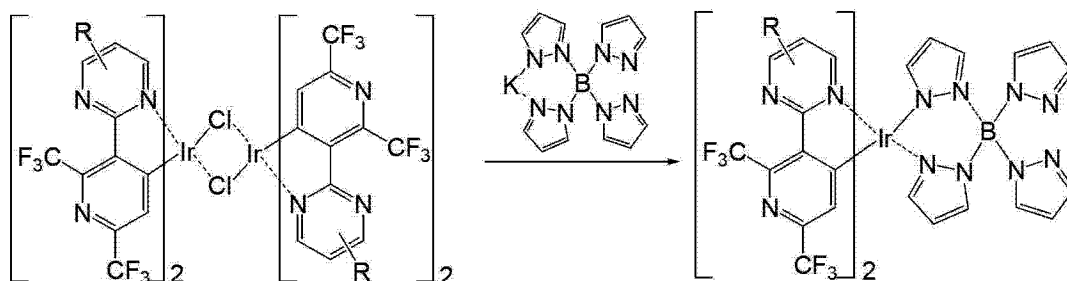
[0039] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0040] 优选地, 化合物 C 在反应混合溶剂中的浓度为 $0.1 \sim 0.125 \text{ mol/L}$ 。

[0041] 优选地, 步骤 S30 中的分离纯化步骤包括: 待反应停止冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得化合物 D。

[0042] 步骤 S40 的反应式为:

[0043]



[0044] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0045] 优选地, 化合物 D 与三氟乙酸银的摩尔比为 $1:2 \sim 1:3$ 。

[0046] 优选地, 化合物 D 在乙腈溶液中的浓度为 $0.01 \sim 0.025$ 。

[0047] 优选地, 含三氟乙酸银的甲醇溶液中三氟乙酸银 (CF_3COOAg) 的浓度为 $0.04 \sim 0.05 \text{ mol/L}$ 。

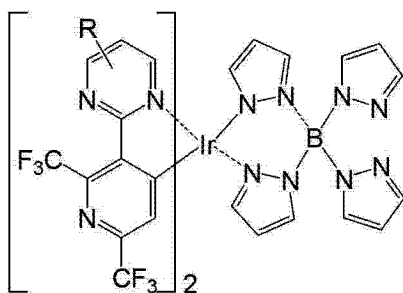
[0048] 优选地, 含四 (1-吡唑) 硼化钾的乙腈溶液中四 (1-吡唑) 硼化钾的浓度为 $0.032 \sim 0.075 \text{ mol/L}$ 。

[0049] 优选地, 步骤 S40 中的分离纯化步骤包括: 待反应停止冷至室温后, 过滤得到滤渣和滤液, 取滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸除溶剂, 得粗产物, 粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 再用甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶, 得到有机电致发光材料

[0050] 本发明提供的一种有机电致发光材料的制备方法简单易行, 方便操作。

[0051] 第三方面, 本发明还提供了一种有机电致发光器件, 包括发光层, 所述发光层中掺杂有如本发明第一方面提供的有机电致发光材料, 其结构式如下所示:

[0052]



[0053] 式中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0054] 本发明提供的有机电致发光器件具有良好的蓝光发光性能及稳定性。

[0055] 本发明提供的一种有机电致发光材料及其制备方法和应用,其具有的有益效果为:

[0056] (1) 本发明提供的有机电致发光材料包括环金属配体主体结构 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)嘧啶和辅助配体四(1-吡唑)化硼。嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级,吡啶基以及环上的两个吸电子基三氟甲基有利于降低材料的 HOMO 能级,使材料发光波长有效蓝移。通过将烷基引入嘧啶环的不同取代位,产生一定的空间位阻效应,有效减少金属原子间的相互作用,减少三重态激子在固态中的自淬灭现象,从而获得较高的发光效率;

[0057] (2) 本发明提供的有机电致发光材料,由于苯环上 4,6-位的两个强吸电子基团三氟甲基和高场强辅助配体四(1-吡唑)化硼的引入,使发光波长蓝移,也提高材料分子内能量转移从而改善材料的发光性能,还降低材料的蒸镀温度,增加成膜性能,提高器件的稳定性;

[0058] (3) 本发明提供的有机电致发光材料合成反应条件温和,工艺简单,易于制备;

[0059] (4) 本发明提供的有机电致发光器件具有较好的蓝光发光效率和较高的稳定性。

附图说明

[0060] 图 1 是本发明实施例 1 提供的有机电致发光材料的制备流程示意图;

[0061] 图 2 是本发明实施例 1 提供的有机电致发光材料的发射光谱图;

[0062] 图 3 是本发明实施例 5 提供的有机电致发光器件的结构示意图。

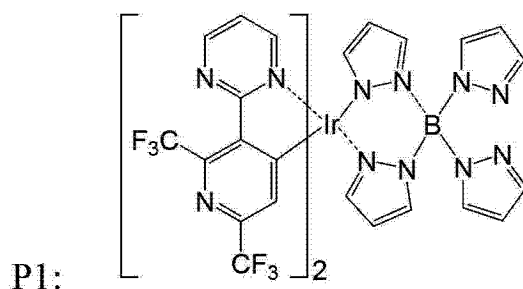
具体实施方式

[0063] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0064] 实施例 1

[0065] 本实施例提供了一种双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)嘧啶-N, C^{4'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱配合物,其化学结构式如 P1 所示:

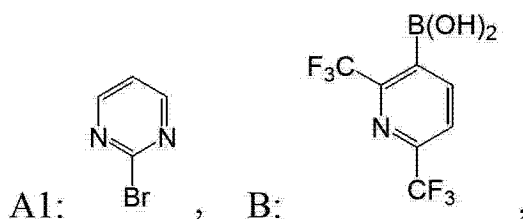
[0066]



[0067] 上述 P1 的制备步骤如下：

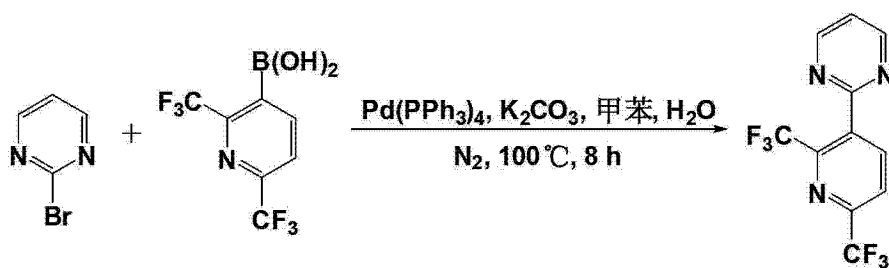
[0068] S10、提供如下结构式表示的化合物 A1 (2- 溴嘧啶)和化合物 B (2, 6- 二 (三氟甲基) 吡啶 -3- 硼酸)：

[0069]



[0070] S20、化合物 C1 (2-(2', 6'- 二 (三氟甲基) 吡啶 -3'- 基) 嘧啶)的合成氮气保护下,将化合物 A1 (0.80g, 5mmol), 化合物 B (1.55g, 6mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.35mg, 0.3mmol) 溶于 15mL 的甲苯中,再加入 10mL 含碳酸钾 (1.66g, 12mmol) 的水溶液,在 100°C 下搅拌反应 8 小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:6 的石油醚和二氯己烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 0.66g 化合物 C1,收率为 45.0%,反应式如下：

[0071]



[0072] 化合物 C1 的结构鉴定结果如下：

[0073] 质谱 (MS m/z) :293.0 (M^+)

[0074] 元素分析 : $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_6\text{N}_3$

[0075] 理论值 :C, 45.07;H, 1.72;F, 38.88;N, 14.33

[0076] 实测值 :C, 45.12;H, 1.66;F, 38.93;N, 14.29

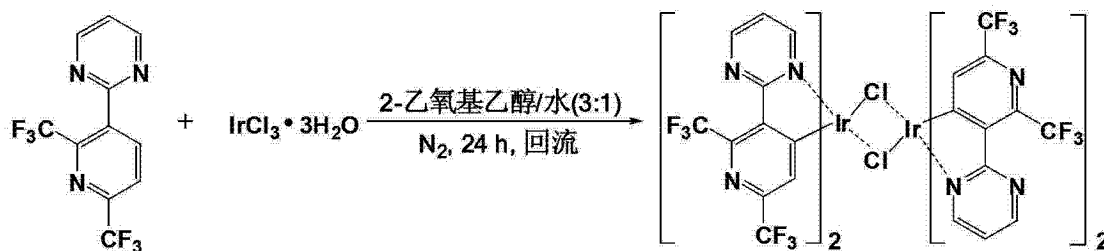
[0077] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C1 即为 2-(2', 6'- 二 (三氟甲基) 吡啶 -3'- 基) 嘧啶；

[0078] S30、化合物 D1 (配体为 2-(2', 6'- 二 (三氟甲基) 吡啶 -3'- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0079] 氮气保护下,将化合物 C1 (0.73g, 2.5mmol) 和三水合三氯化铱 (0.36g, 1 mmol) 溶

于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在 100° C 下回流搅拌反应 24 小时;冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,再加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得 0.45g 的化合物 D1,收率为 55.4%,反应式如下:

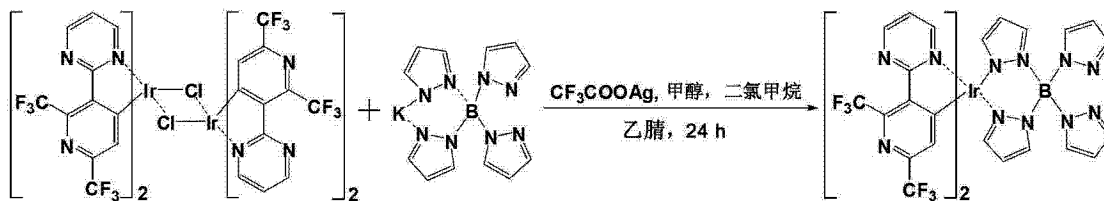
[0080]



[0081] S40、P1 (双 (2-(2',6'-二 (三氟甲基) 吡啶 -3'-基) 嘧啶 -N,C^{4'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱配合物) 的合成

[0082] 氮气保护下,将化合物 D1 (0.81g, 0.5mmol) 溶于 25mL 二氯甲烷中,随后在室温下滴加 25mL 含三氟乙酸银 (0.24g, 1.1mmol) 的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后,取澄清溶液,旋转蒸除溶剂;氮气保护下,残留物与四 (1-吡唑) 硼化钾 (0.48g, 1.5mmol) 溶于 20mL 乙腈中,回流反应 24h;冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶得纯产物 0.24g,产率为 22.7%,反应式如下:

[0083]



[0084] 化合物 P1 的结构鉴定结果如下:

[0085] 质谱 (MS m/z): 1056.1 (M⁺)

[0086] 元素分析: C₃₄H₂₀BF₁₂IrN₁₄

[0087] 理论值: C, 38.68; H, 1.91; B, 1.02; F, 21.60; Ir, 18.21; N, 18.58

[0088] 实测值: C, 38.62; H, 1.95; B, 1.07; F, 21.55; Ir, 18.24; N, 18.57

[0089] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P1 即为双 (2-(2',6'-二 (三氟甲基) 吡啶 -3'-基) 嘧啶 -N,C^{4'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱配合物。

[0090] 图 1 是本发明实施例提供的有机电致发光材料的制备流程示意图。

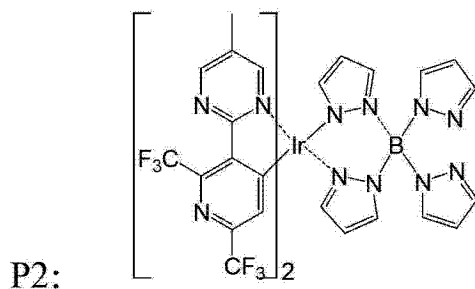
[0091] 如图 2 所示,横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm),纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity),298K 温度下,P1 (~ 10⁻⁶M) 在 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 431nm 处,同时在 463nm 处有一肩峰,这显示本实施例提供的 P1 可作为电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0092] 此外,产物 P1 (~ 10⁻⁶M) 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 FIrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.26),测得 P1 的 Φ_{PL}=0.45,可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的发光量子效率。

[0093] 实施例 2

[0094] 本实施例提供了一种双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, C^{4'})(四(1-吡唑)化硼)合铱配合物,其化学结构式如 P2 所示:

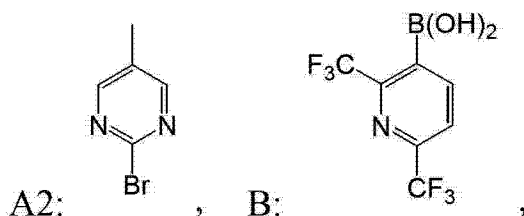
[0095]



[0096] 上述 P2 的制备步骤如下:

[0097] S10、提供如下结构式表示的化合物 A2 (2-溴-5-甲基嘧啶)和化合物 B (2,6-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸):

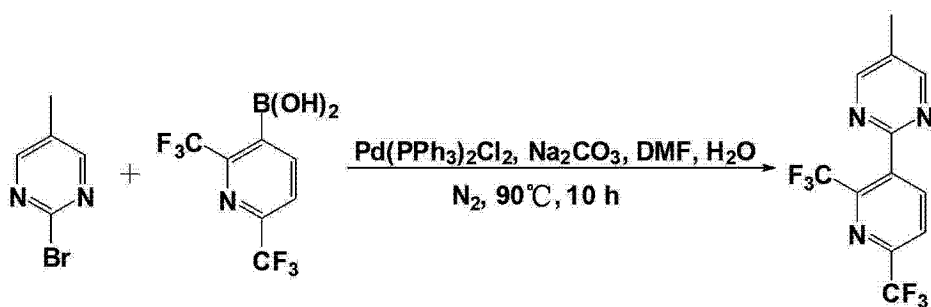
[0098]



[0099] S20、化合物 C2 (2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶)的合成

[0100] 氮气保护下,将化合物 A2(0.86g, 5mmol), 化合物 B(1.29g, 5mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.18mg, 0.25mmol) 溶于 30mL 的 DMF 中,再加入 20mL 含碳酸钠(1.59g, 15mmol)的水溶液,在 90° C 下搅拌 10 小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:8 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 0.63g 化合物 C2,收率为 41.0%,反应式如下:

[0101]



[0102] 化合物 C2 的结构鉴定结果如下:

[0103] 质谱 (MS m/z) :307.1 (M⁺)

[0104] 元素分析 :C₁₂H₇F₆N₃

[0105] 理论值 :C, 46.92;H, 2.30;F, 37.11;N, 13.68

[0106] 实测值 :C, 46.95;H, 2.32;F, 37.04;N, 13.69

[0107] 以上数据证实上述反应所得到的产物 C2 是 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡

啉-3'-基)-5-甲基嘧啶。

[0108] S30、化合物 D2 (配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0109] 氮气保护下, 将化合物 C2 (0.92g, 3mmol) 和三水合三氯化铱 (0.36g, 1mmol) 溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 在 100°C 下回流搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.42g 的化合物 D2, 收率为 50.0%, 反应式如下:

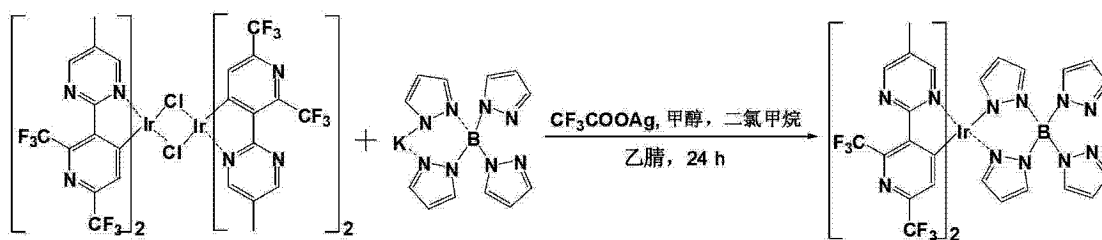
[0110]



[0111] S40、P2 (双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, C^{4'})(四(1-吡唑)化硼)合铱配合物) 的合成

[0112] 氮气保护下, 将化合物 D2 (0.84g, 0.5mmol) 溶于 20mL 二氯甲烷中, 随后在室温下滴加 20mL 含三氟乙酸银 (0.22g, 1.0mmol) 的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后, 取澄清溶液, 旋转蒸除溶剂。氮气保护下, 残留物与四(1-吡唑)硼化钾 (0.40g, 1.25mmol) 溶于 20mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶得纯产物 0.21g, 产率为 19.4%, 反应式如下:

[0113]



[0114] 化合物 P2 的结构鉴定结果如下:

[0115] 质谱 (MS m/z): 1084.2 (M⁺)

[0116] 元素分析: C₃₆H₂₄BF₁₂IrN₁₄

[0117] 理论值: C, 39.90; H, 2.23; B, 1.00; F, 21.04; Ir, 17.74; N, 18.10

[0118] 实测值: C, 39.96; H, 2.17; B, 1.06; F, 21.00; Ir, 17.68; N, 18.13

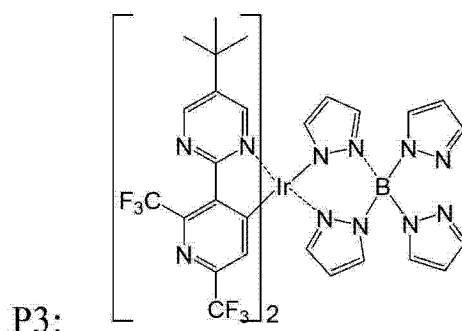
[0119] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P2 即为双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-甲基嘧啶-N, C^{4'})(四(1-吡唑)化硼)合铱配合物。

[0120] 在 298K 温度下, P2 (~10⁻⁶M) 的 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 430nm 处, 同时在 462nm 处有一肩峰; 此外, 10⁻⁶M 产物 P2 的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrrpic 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 (Φ_{PL}=0.26), 测得 P2 的 Φ_{PL}=0.14。

[0121] 实施例 3

[0122] 本实施例提供了一种双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{4'})(四(1-吡唑)化硼)合铱配合物,其化学结构式如 P3 所示:

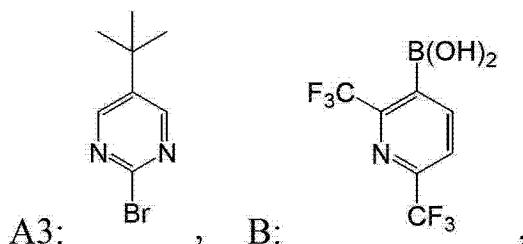
[0123]



[0124] 上述 P3 的制备步骤如下:

[0125] S10、提供如下结构式表示的化合物 A3(2-溴-5-叔丁基嘧啶)和化合物 B(2,6-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸):

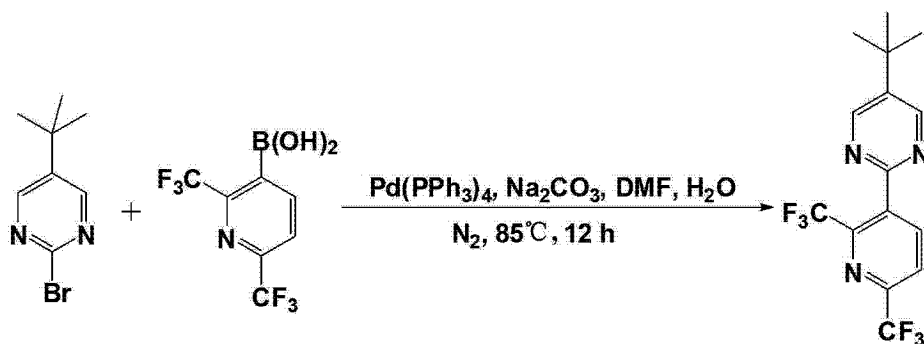
[0126]



[0127] S20、化合物 C3 (2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶)的合成

[0128] 氮气保护下,将化合物 A3(1.08g, 5mmol),化合物 B(2.07g, 8mmol) 和四(三苯基磷)合钯(0.11mg, 0.15mmol)溶于 25mL 的 DMF 中,再加入 10mL 含碳酸钠(2.12g, 20mmol)的水溶液,在 85°C 下搅拌 12 小时;待反应液冷至室温后,用二氯甲烷萃取、分液,然后水洗至中性,再用无水硫酸镁干燥后过滤,滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物,粗产物再用体积比为 1:8 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,干燥后得到 0.49g 化合物 C3,收率 28.1%,反应式如下:

[0129]



[0130] 化合物 C3 的结构鉴定结果如下:

[0131] 质谱 (MS m/z): 349.1 (M⁺)

[0132] 元素分析 : $C_{15}H_{13}F_6N_3$

[0133] 理论值 :C, 51.58;H, 3.75;F, 32.64;N, 12.03

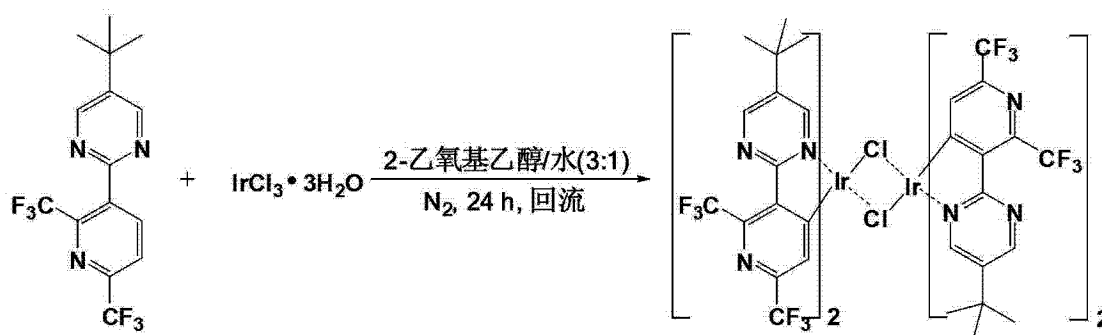
[0134] 实测值 :C, 51.63;H, 3.66;F, 32.69;N, 12.02

[0135] 以上数据证实上述反应所得到的 C3 即为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶;

[0136] S30、化合物 D3(配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶的含铱二氯二聚体)的合成

[0137] 氮气保护下,将化合物 C3(0.36g, 1mmol) 和三水合三氯化铱 (0.87g, 2.5mmol) 溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在 100°C 下回流搅拌反应 24 小时;冷至室温后,旋转蒸除部分溶剂,再加入适量蒸馏水,过滤得到固体,固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤,干燥后得 0.21g 的化合物 D3,收率为 22.7%,反应式如下:

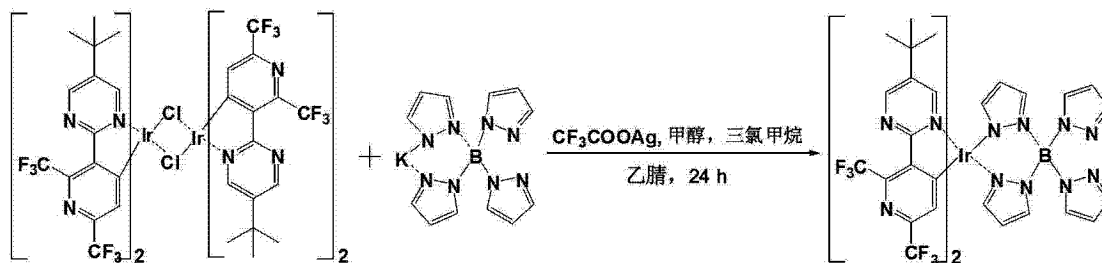
[0138]



[0139] S40、P3(双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N, C^{4'})(四(1-吡唑)化硼)合铱配合物)的合成

[0140] 氮气保护下,将化合物 D3(0.74g, 0.4mmol) 溶于 25mL 三氯甲烷中,随后在室温下滴加 25mL 含三氟乙酸银 (0.22g, 1.0mmol) 的甲醇溶液,滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后,取澄清溶液,旋转蒸除溶剂。氮气保护下,残留物与四(1-吡唑)硼化钾 (0.25g, 0.8mmol) 溶于 25mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶得纯产物 0.17g,产率为 14.6%,反应式如下:

[0141]



[0142] 化合物 P3 的结构鉴定结果如下:

[0143] 结构鉴定:

[0144] 质谱 (MS m/z): 1168.3 (M^+)

[0145] 元素分析 : $C_{42}H_{36}BF_{12}IrN_{14}$

[0146] 理论值 :C, 43.20;H, 3.11;B, 0.93;F, 19.52;Ir, 16.46;N, 16.79

[0147] 实测值 :C, 43.26;H, 3.06;B, 0.90;F, 19.57;Ir, 16.43;N, 16.78

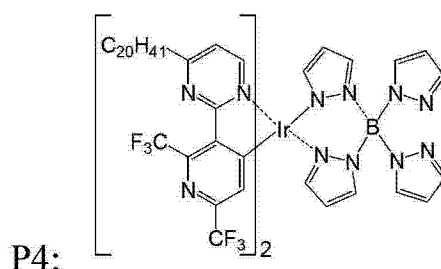
[0148] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P3 即为双 (2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-5-叔丁基嘧啶-N,C^{4'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱配合物。

[0149] 在 298K 温度下, P3 ($\sim 10^{-6}$ M) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 435nm 处, 同时在 466nm 处有一肩峰;此外, 10^{-6} M 产物 P3 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{PL}}=0.26$), 测得 P3 的 $\Phi_{\text{PL}}=0.24$ 。

[0150] 实施例 4

[0151] 本实施例提供了一种双 (2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶-N,C^{4'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱配合物, 其化学结构式如 P4 所示:

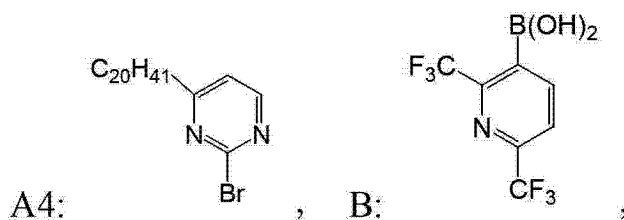
[0152]



[0153] 上述 P4 的制备步骤如下:

[0154] S10、提供如下结构式表示的化合物 A4 (2-溴-4-二十烷基嘧啶) 和化合物 B (2,6-二(三氟甲基)吡啶-3-硼酸):

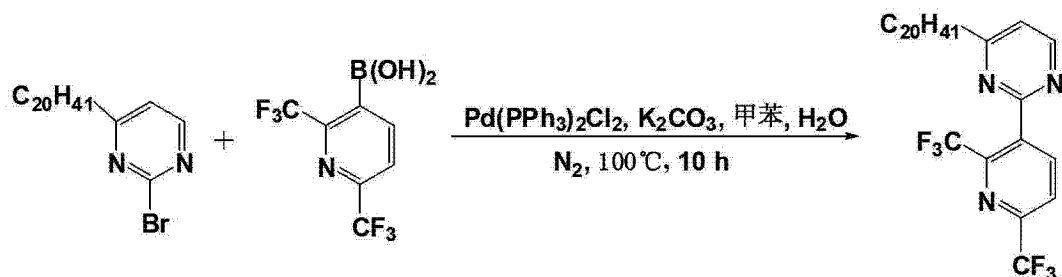
[0155]



[0156] S20、化合物 C4 (2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶) 的合成

[0157] 氮气保护下, 将化合物 A4 (2.20g, 5mmol), 化合物 B (2.59g, 10mmol) 和二氯双(三苯基磷)合铱 (0.21mg, 0.3mmol) 溶于 30mL 的甲苯中, 再加入 20mL 含碳酸钾 (1.38g, 10mmol) 的水溶液, 在 100°C 下搅拌 10 小时;待反应液冷至室温后, 用二氯甲烷萃取、分液, 然后水洗至中性, 再用无水硫酸镁干燥后过滤, 滤液经减压蒸除去溶剂得粗产物, 粗产物再用体积比为 1:5 的石油醚和二氯甲烷的混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得到 0.37g 化合物 C4, 收率 12.9%, 反应式如下:

[0158]



[0159] 化合物 C4 的结构鉴定结果如下：

[0160] 质谱 (MS m/z) : 573.3 (M^+)

[0161] 元素分析 : $C_{31}H_{45}F_6N_3$

[0162] 理论值 : C, 64.90; H, 7.91; F, 19.87; N, 7.32

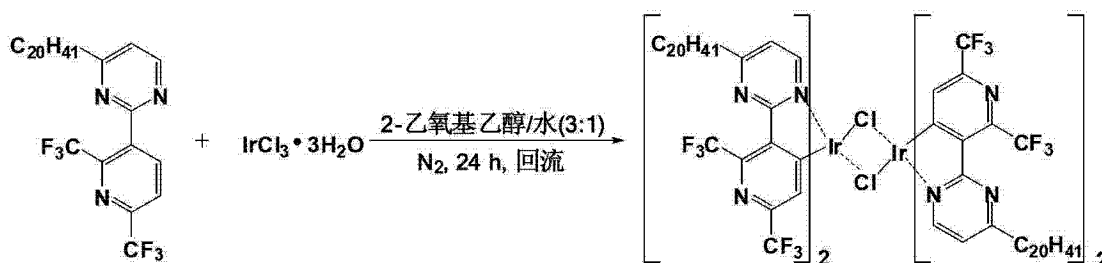
[0163] 实测值 : C, 64.94; H, 7.82; F, 19.90; N, 7.34

[0164] 以上数据证实上述反应所得到的 C4 即为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶；

[0165] S30、化合物 D4 (配体为 2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶的含铱二氯二聚体) 的合成

[0166] 氮气保护下, 将化合物 C4 (0.57g, 1mmol) 和三水合三氯化铱 (0.18g, 0.5mmol) 溶于 10mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 在 100°C 下回流搅拌反应 24 小时; 冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 再加入适量蒸馏水, 过滤得到固体, 固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得 0.09g 的化合物 D4, 收率为 13.1%, 反应式如下：

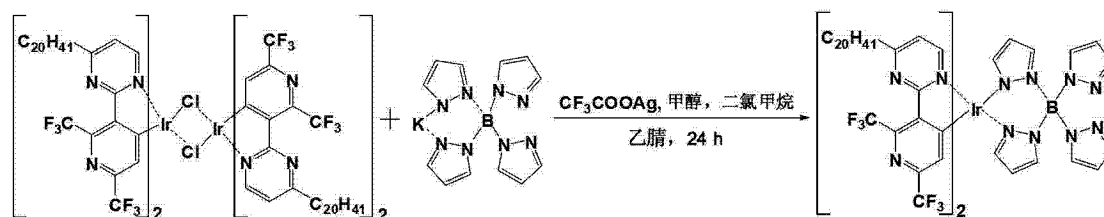
[0167]



[0168] S40、P4 (双(2-(2',6'-二(三氟甲基)吡啶-3'-基)-4-二十烷基嘧啶-N, C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼) 合铱配合物) 的合成

[0169] 氮气保护下, 将化合物 D4 (0.55g, 0.2mmol) 溶于 15mL 二氯甲烷中, 随后在室温下滴加 15mL 含三氟乙酸银 (0.13g, 0.6mmol) 的甲醇溶液, 滴加完毕后搅拌反应 3h。离心机分离除去 AgCl 沉淀后, 取澄清溶液, 旋转蒸除溶剂。氮气保护下, 残留物与四(1-吡唑)硼化钾 (0.16g, 0.5mmol) 溶于 20mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇和二氯甲烷的混合液重结晶得纯产物 0.04g, 产率为 6.2%, 反应式如下：

[0170]



[0171] 化合物 P4 的结构鉴定结果如下：

[0172] 结构鉴定：

[0173] 质谱 (MS m/z) : 1616.8 (M^+)

[0174] 元素分析 : $C_{74}H_{100}BF_{12}IrN_{14}$

[0175] 理论值 : C, 54.98; H, 6.23; B, 0.67; F, 14.10; Ir, 11.89; N, 12.13

[0176] 实测值 : C, 54.95; H, 6.27; B, 0.60; F, 14.17; Ir, 11.84; N, 12.17

[0177] 以上数据证实上述反应所得到的产物 P4 即为双 (2-(2',6'-二 (三氟甲基) 吡啶 -3'-基) -6-二十烷基嘧啶 -N, C^{4'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱配合物。

[0178] 在 298K 温度下, P4 ($\sim 10^{-6}M$) 的 CH_2Cl_2 溶液中发射光谱的最大发射峰在 445nm 处, 同时在 475nm 处有一肩峰; 此外, $10^{-6}M$ 产物 P4 的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrpic 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{PL}=0.26$), 测得 P4 的 $\Phi_{PL}=0.11$ 。

[0179] 实施例 5

[0180] 本实施例以本发明实施例 1 提供的配合物 P1 为发光层的掺杂客体, 制备有机电致发光器件, 如图 3 所示, 该有机电致发光器件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。

[0181] 该有机电致发光器件的制备工艺包括：

[0182] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 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 4,4',4''-三 (N-3-甲基苯基-N-苯基氨基) 三苯胺 (m-MTDATA) 作为空穴注入层 302, 一层厚度为 20nm 的 N,N'-双 (1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯 (NPB) 作为空穴传输层 303, 一层厚度为 10nm 的 1,3-双 (9-咔唑基) 苯 (mCP) 作为电子阻挡层 304, 和一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt%P1 的 mCP 混合材料作为发光层 305, 再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲 (BCP) 作为空穴阻挡层 306、厚度为 35nm 的三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq_3) 作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的氟化锂 (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 的金属铝 (Al), 作为器件的阴极 309。因此, 该有机电致发光器件的具体结构可以表示为 ITO(100nm)/m-MTDATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt%P1(30nm)/BCP(10nm)/ Alq_3 (35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm); 其中, P1 为本发明实施例 1 制得的配合物, 斜杠 “/” 表示层状结构。

[0183] 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 5.7%, 最大流明效率为 6.9lm/W。

[0184] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

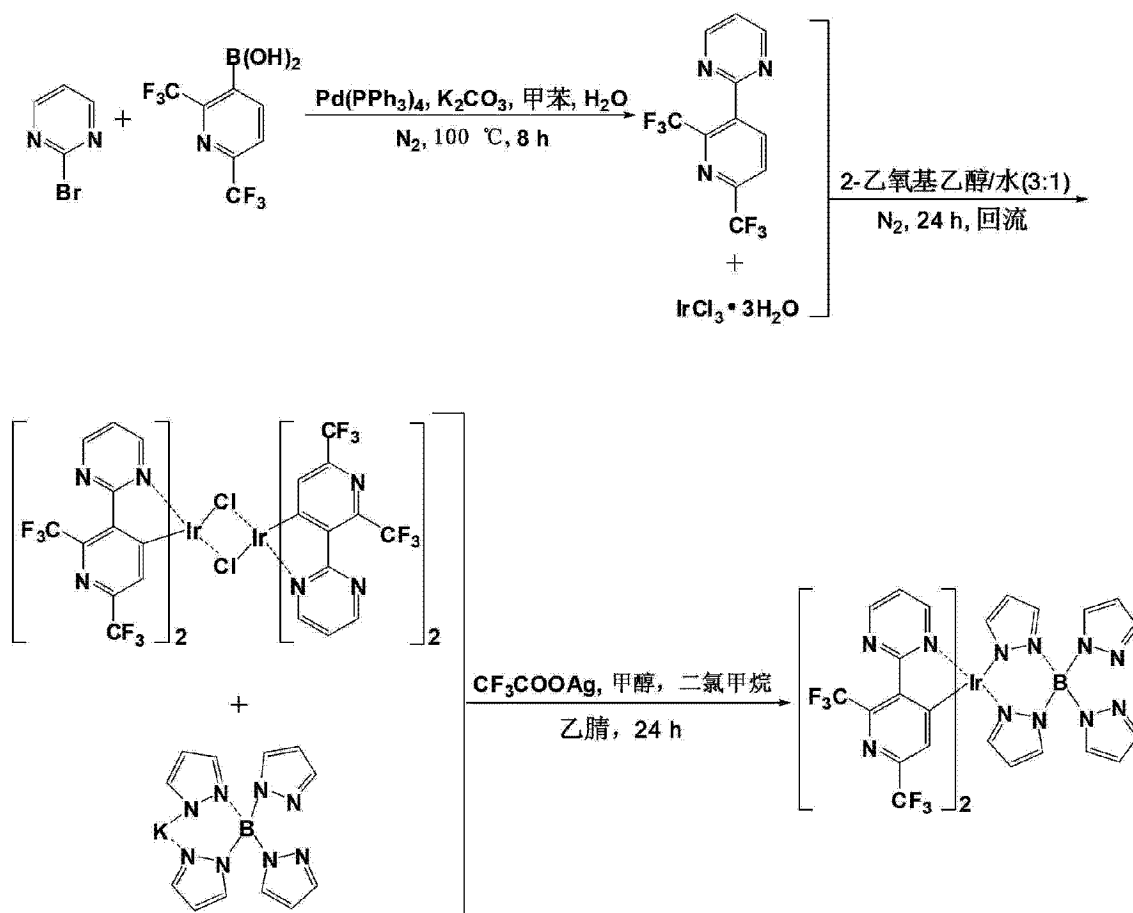


图 1

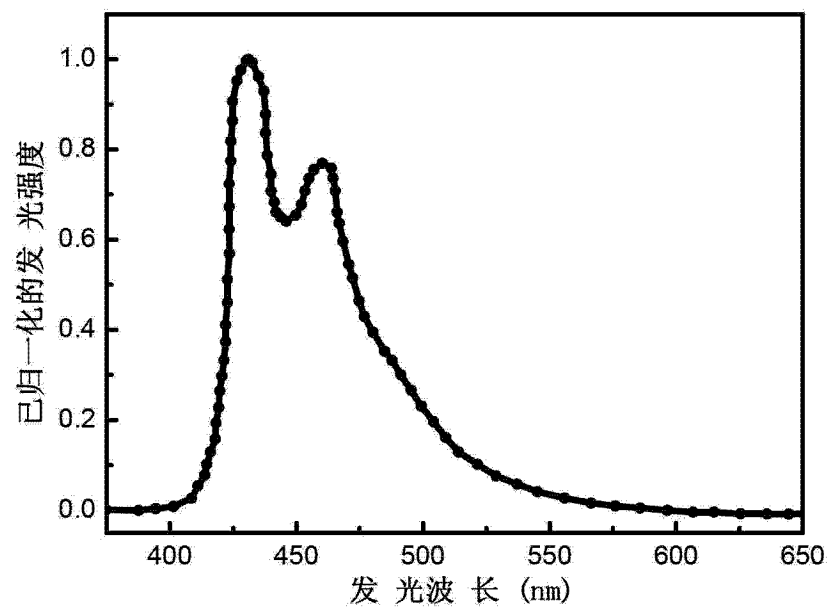


图 2

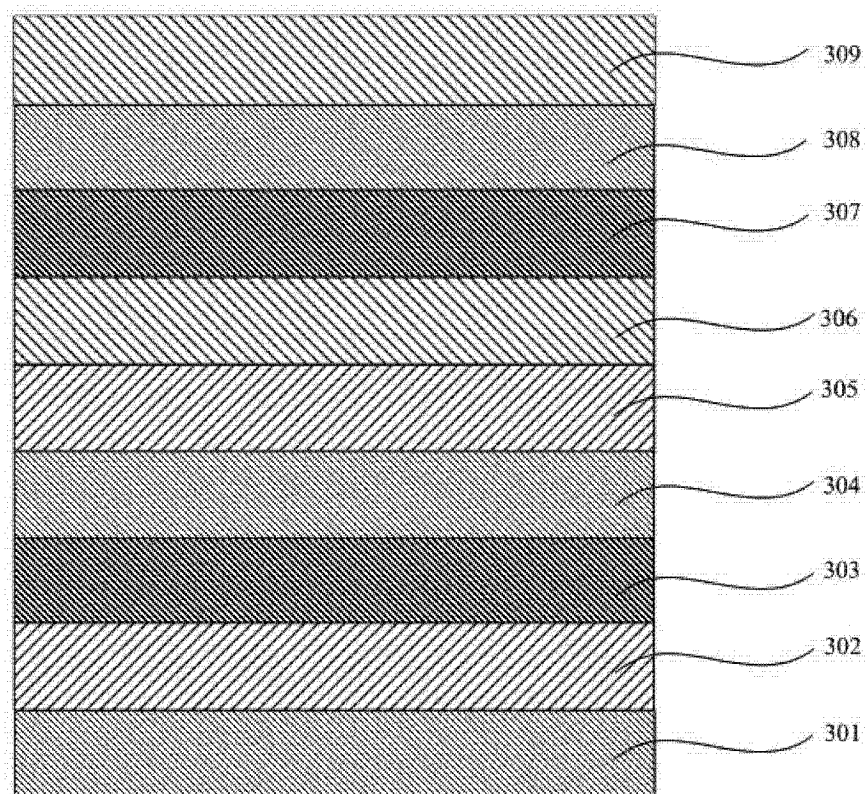


图 3

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104178110A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310193051.6	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 陈吉星		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 陈吉星		
IPC分类号	C09K11/06 C07F19/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料领域，具体涉及一种有机电致发光材料，其结构式如下所示：式中，R为C1~C20的烷基。该有机电致发光材料具有较高的LUMO能级和较低的HOMO能级，有利于材料发光波长的蓝移；该材料还具有较高的磷光量子效率以及较好的溶解性能和加工性能。本发明还提供了该有机电致发光材料的制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

