



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629742 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310572066. 3

C07F 15/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 11. 14

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
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 黄辉

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

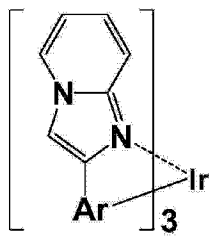
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致
发光器件

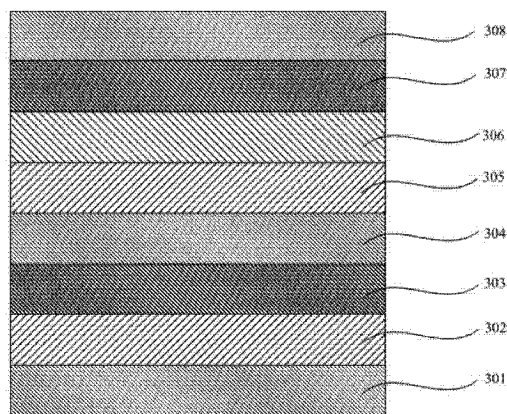
(57) 摘要

本发明提供一种有机电致磷光材料及其制
备方法与有机电致发光器件,所述有机电致磷
光材料具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

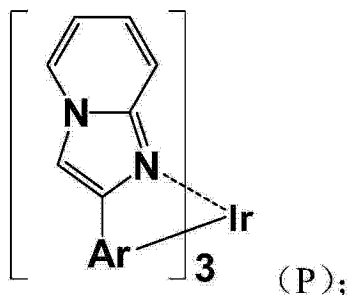


其中, Ar 为萘基或蒽基。
(P);

本发明的有机电致磷光材料是以萘或蒽稠环基咪
唑并 [1, 2-a] 吡啶为环金属主配体的主体结构,
合成一类发绿色磷光的均配型三价铱有机金属配
合物,并通过萘或蒽稠环基的不同 C 位与咪唑并
[1, 2-a] 吡啶的 2- 位 C 相连的方法来调节材料的
发光颜色,从而获得不同绿色发光波长的磷光发
射,提高发光效率。



1. 具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：

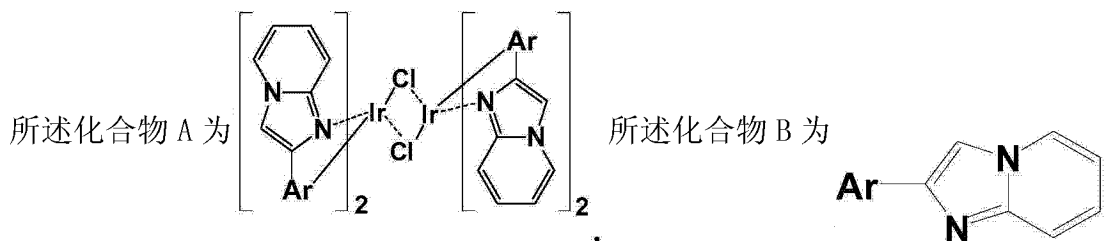


其中, Ar 为萘基或蒽基。

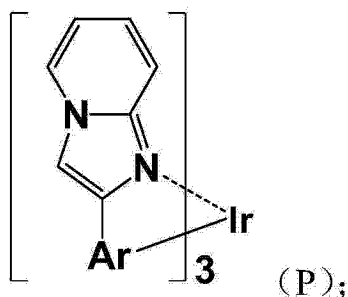
2. 如权利要求 1 所述的有机电致磷光材料, 其特征在于, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的 2- 位 C 上。

3. 一种有机电致磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤：

(e) 提供如下化合物 A 和化合物 B：



(f) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 和所述化合物 B、碱催化剂以及碱催化剂溶于反应溶剂中, 于回流温度下进行搅拌 25 ~ 30h, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：



其中, Ar 为萘基或蒽基。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 在所述步骤(f) 中, 所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述反应溶剂为 2- 乙氧基乙醇或 2- 甲氧基乙醇 ; 所述化合物 A 在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.1 ~ 0.125mol/L。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 A 采用如下步骤制得：

(c) 提供如下化合物 C 和化合物 D：



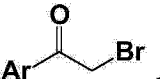
其中, Ar 为萘基或蒽基, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述化合物 C 的 2- 位 C 上;

(d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 1:2.2 ~ 2.4 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 加热至 100 ~ 135℃ 温度状态下搅拌反应 20 ~ 25h, 得所述化合物 A。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1; 所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.08 ~ 0.133mol/L, 所述化合物 D 与步骤(f) 中的所述碱催化剂摩尔比为 1:5 ~ 6, 所述化合物 B 的使用量是所述化合物 D 摩尔量的 1 ~ 1.25 倍。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 C 采用如下步骤制得:

(a) 提供如下化合物 E 和化合物 F;

所述化合物 E 为 , 所述化合物 F 为 2- 氨基吡啶,

其中, Ar 为萘基或蒽基, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述化合物 E 的酮基 C 上;

(b) 在惰性气体氛围下, 将碳酸氢钠、摩尔比为 1 ~ 1.1:1 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于有机溶剂中, 加热至回流状态下搅拌反应 3 ~ 8h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 C。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述碳酸氢钠与所述化合物 F 的摩尔比为 1.4 ~ 1.6:1。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为无水乙醇, 所述化合物 F 在所述有机溶剂中的浓度为 0.33 ~ 0.5mol/L。

10. 一种有机电致发光器件, 包括阳极层、空穴注入缓冲层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极, 其特征在于, 所述发光层的材质为权利要求 1 或 2 所述的有机电致磷光材料。

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及磷光材料领域,尤其涉及一种有机电致磷光材料。本发明还涉及该有机电致磷光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

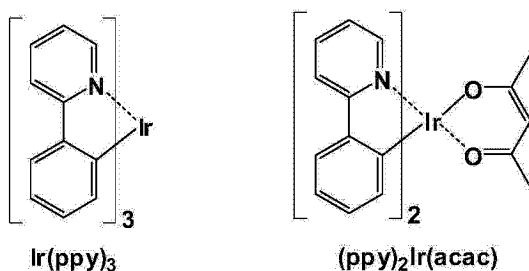
背景技术

[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。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器件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。

[0004] 为了使有机电致发光器件得到全彩显示,一般必须同时具备性能优异的红光、绿光和蓝光有机电致发光材料。绿色磷光材料是研究得最早,也是发展得最为成熟的一类材料。三 (2-苯基吡啶-N, C^2') 合铱 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) (结构式如下) 作为最早发现的绿光磷光材料之一,Forrest 和 Thompson 团队于 1999 年首次将其应用在有机电致发光器件中就获得了最大外量子效率为 8% (28cd/A)、最大流明效率为 31lm/W 和最大发光亮度为 100000cd/m² 的良好发光性能 [Appl. Phys. Lett., 1999, 75(1):4-7.]。2001 年 Forrest 和 Thompson 团队又首次报道了双 (2-苯基吡啶-N, C^2') (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱 ($(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$) (结构式如下) 的器件性能:最大外量子效率为 12%,最大流明效率可达 38lm/W [Inorg. Chem., 40, 1704(2001). J. Am. Chem. Soc., 123, 4304(2001).]。此后,这两种绿光材料制作的 OLED 的最大外量子效率和最大流明效率屡屡被打破记录,是绿色磷光发光材料中的明星分子,现早已达到实用产品要求。虽然 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 已达到实用要求,但每年仍有许多新型绿光磷光材料被研发出来。这在一定意义上来说壮大了磷光发光材料的研究领域。

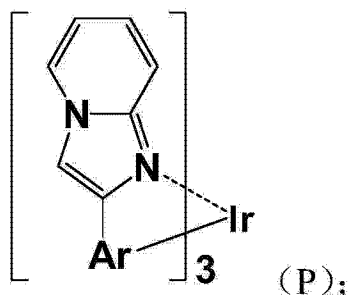
[0005]



发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种新的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件。针对上述目的,本发明提供一种具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0007]

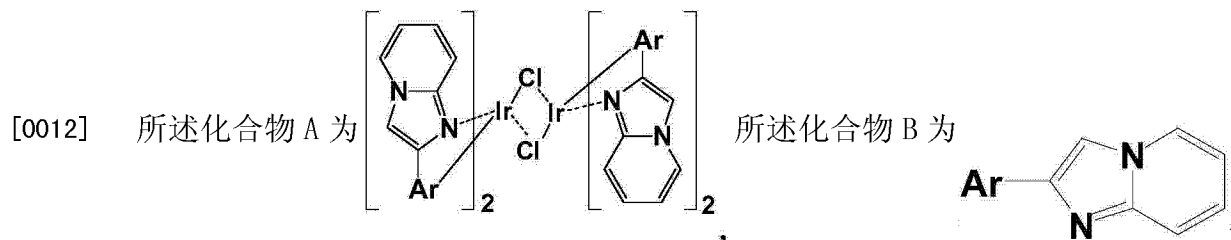


[0008] 其中, Ar 为萘基或蒽基。

[0009] 进一步地,所述 Ar 的 1-或 2-位 C 连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的 2-位 C 上。

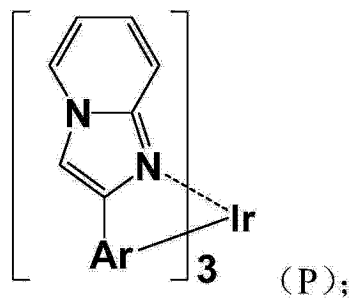
[0010] 本发明还提出一种有机电致磷光材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (e) 提供如下化合物 A 和化合物 B:



[0013] (f) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 A 和所述化合物 B、碱催化剂以及碱催化剂溶于反应溶剂中,于回流温度下进行搅拌 25 ~ 30h,分离提纯反应液,得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料:

[0014]



[0015] 其中, Ar 为萘基或蒽基。

[0016] 在所述步骤(f)中,所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠,所述反应溶剂为 2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇;所述化合物 A 在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.1 ~ 0.125mol/L。

[0017] 进一步地,所述化合物 A 采用如下步骤制得:

[0018] (c) 提供如下化合物 C 和化合物 D:

[0019] 所述化合物 C 为  所述化合物 D 为三水合三氯化铈,

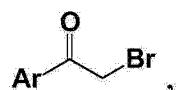
[0020] 其中, Ar 为萘基或蒽基,所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述化合物 C 的 2- 位 C 上;

[0021] (d) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 1:2.2 ~ 2.4 的摩尔比加入 2-乙氧基乙醇水溶液中,加热至 100 ~ 135℃ 温度状态下搅拌反应 20 ~ 25h,得所述化合物 A。

[0022] 进一步地,所述 2-乙氧基乙醇水溶液中的 2-乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1;所述化合物 D 在所述 2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.08 ~ 0.133mol/L,所述化合物 D 与步骤(f)中的所述碱催化剂摩尔比为 1:5 ~ 6,所述化合物 B 的使用量是所述化合物 D 摩尔量的 1 ~ 1.25 倍。

[0023] 进一步地,所述化合物 C 采用如下步骤制得:

[0024] (a) 提供如下化合物 E 和化合物 F;

[0025] 所述化合物 E 为  所述化合物 F 为 2-氨基吡啶,

[0026] 其中, Ar 为萘基或蒽基,所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述化合物 E 的酮基 C 上;

[0027] (b) 在惰性气体氛围下,将碳酸氢钠、摩尔比为 1 ~ 1.1:1 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于有机溶剂中,加热至回流状态下搅拌反应 3 ~ 8h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物 C。

[0028] 进一步地,所述碳酸氢钠与所述化合物 F 的摩尔比为 1.4 ~ 1.6:1。

[0029] 进一步地,所述有机溶剂为无水乙醇,所述化合物 F 在所述有机溶剂中的浓度为 0.33 ~ 0.5mol/L。

[0030] 本发明还提出一种有机电致发光器件,其包括阳极层、空穴注入缓冲层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极,所述发光层的材质为上述的有机电致磷光材料。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件,存在以下的优点:

[0032] 该有机电致磷光材料是以萘或蒽稠环基咪唑并 [1,2-a] 吡啶为环金属主配体主体结构均配型铈配合物。由于咪唑并 [1,2-a] 吡啶环独特的电子结构特性使其成为绿色磷光铈配合物发光材料的良好结构之选,本发明选用噻唑环作为环金属主配体的主体结构,保证了材料在绿光波段的发光;萘或蒽稠环基的不同 C 位与咪唑并 [1,2-a] 吡啶的

2-位C相连,一方面其不同的电子效应能调节绿光的发光波长,另一方面萘或蒽稠环基的大体积特性能有效增大材料的空间体积,当应用于器件时能有效降低材料分子间的相互作用,降低分子因热运动而造成的相分离,因而降低了浓度淬灭对发光效率的影响。本发明制作工艺简单灵活,对全彩显示和照明应用提供了优良的材料。

附图说明

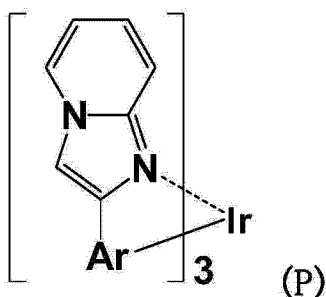
- [0033] 图1为实施例1中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0034] 图2为实施例2中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0035] 图3为实施例3中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0036] 图4为实施例4中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0037] 图5为实施例5中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0038] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

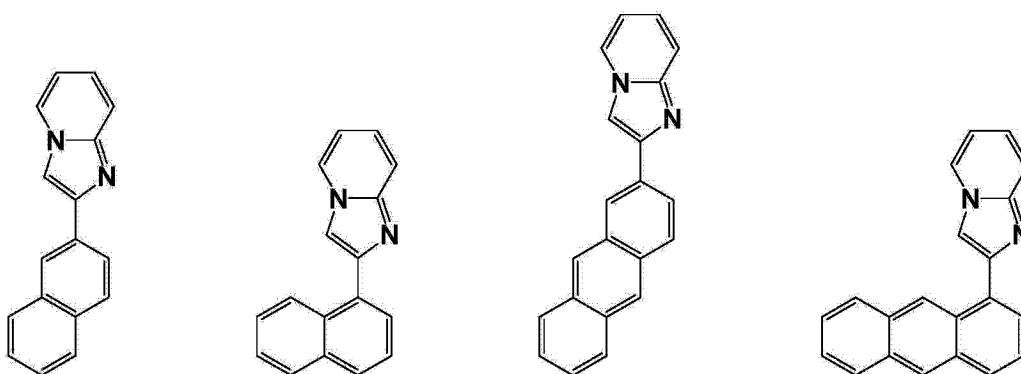
[0039] 本发明具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0040]



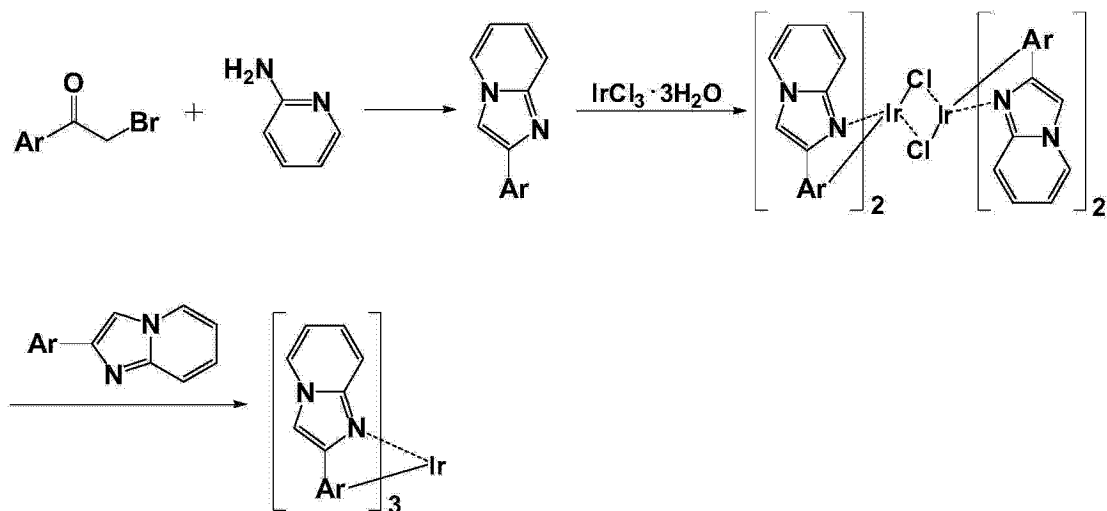
[0041] 其中,Ar为萘基或蒽基,Ar的1-或2-位C连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并[1,2-a]吡啶的2-位C上,即所述有机电致磷光材料的环金属配体可以为以下结构:

[0042]



[0043] 本发明的有机电致磷光材料(P)的合成路线为:

[0044]



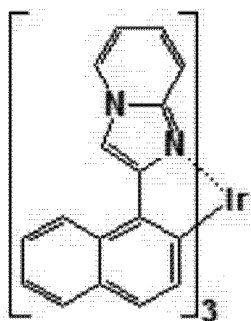
[0045] 即带溴带乙酰基的萘或蒽稠环先与 2-氨基吡啶发生成环反应生成环金属主配体 2-(萘基或蒽基)咪唑并[1,2-a]吡啶,然后环金属主配体与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成相对应的含铱二氯二聚物,最后与环金属主配体 2-(萘基或蒽基)咪唑并[1,2-a]吡啶反应制得相应的目标铱金属配合物。

[0046] 以下以实施例对本发明的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件进行具体说明:

[0047] 实施例 1

[0048] 本实施例中公开的有机电致磷光材料(P)为三[2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}]合铱,其结构式如下:

[0049]



[0050] 其采用如下步骤制得:

[0051] (1) 配体 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的合成

[0052] 配体 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的合成反应式如下:

[0053]



[0054] 具体步骤为:在氮气氛围保护下,将 2.74g(11mmol)2-溴-1'-萘乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和 1.26g(15mmol)碳酸氢钠溶于 20ml 无水乙醇中。室温下搅拌 30min 后,加热反应体系至 78.5℃回流状态搅拌反应 4h。待反应体系自然降至室温后,

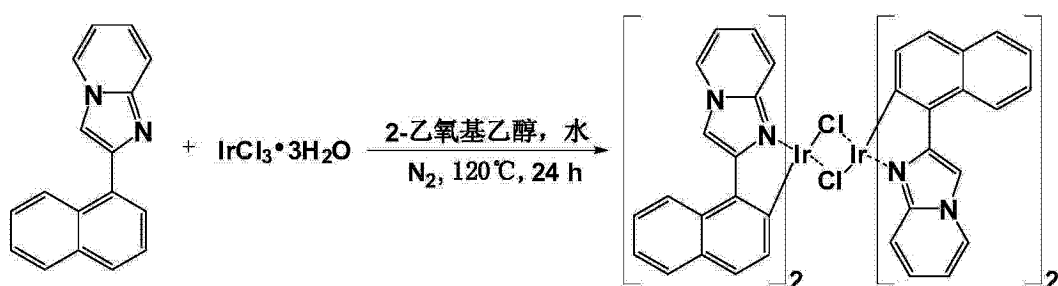
反应液倾入 250ml 水中,有固体析出。过滤,水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗 1h,降至室温后过滤。烘干得 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得白色纯产物 1.46g,收率为 59.8%。

[0055] 对所述白色纯产物进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):244.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为 $C_{17}H_{12}N_2$;其中,理论值为:C:83.58, H:4.95, N:11.47;实测值为:C:83.52, H:4.99, N:11.49。以上数据证实上述反应所得到的白色纯产物是 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶。

[0056] (2)环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0057] 环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下:

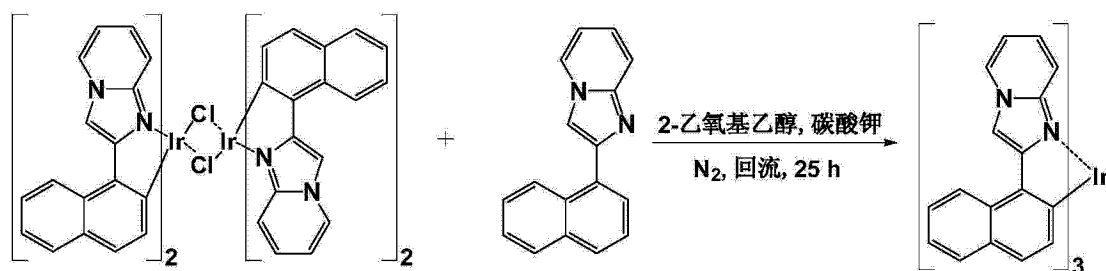
[0058]



[0059] 具体步骤为:在氮气氛围保护下,将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱和 1.07g(4.4mmol) 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于 15ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后,加热反应体系至 120°C 温度状态下反应 24h。待反应体系自然降至室温后,过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性,烘干得环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯,可直接用于下一步反应。

[0060] (3)配合物三[2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}]合铱的合成

[0061]



[0062] 在氮气氛围保护下,上述制得的环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体,0.49g(2mmol) 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶和 1.38g(10mmol) 碳酸钾溶于 20ml 2-乙氧基乙醇溶剂中,室温下搅拌 30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应 25h。待反应液冷自然至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯配合物三[2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}]合铱 0.62g,收率为 33.6%。

[0063] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) : 922. 2 ($M^+ + 1$) ; 元素分析 : $C_{51}H_{33}IrN_6$; 理论值 : C, 66. 43; H, 3. 61; Ir, 20. 85; N, 9. 11 ; 实测值 : C, 66. 47; H, 3. 55; Ir, 20. 88; N, 9. 10。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [2-(蔡 -1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] 合铱。

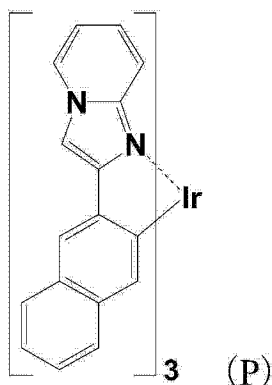
[0064] 如图 1 所示为配合物三 [2-(蔡 -1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] 合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 ($\sim 10^{-5} \text{mol/L}$) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (单位为 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知, 配合物光致发光光谱的最大发射峰在 525nm 处, 可作为绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0065] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10^{-5}mol/L 的配合物二氯甲烷溶液, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p = 0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p = 0.25$ 。

[0066] 实施例 2

[0067] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物双 [2-(蔡 -2'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱, 其结构式如下:

[0068]

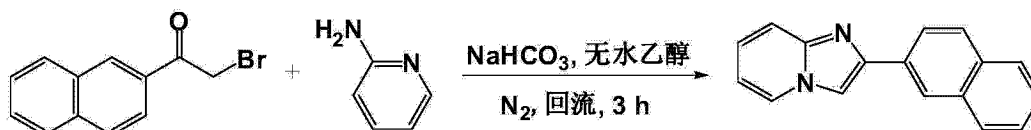


[0069] 其采用如下步骤制得:

[0070] (1) 2-(蔡 -2'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的合成

[0071] 2-(蔡 -2'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶合成的反应式如下:

[0072]



[0073] 具体步骤为: 在氮气氛围保护下, 将 2.62g (10.5mmol) 2- 溴 -2'- 蔡 乙 酮、0.94g (10mmol) 2- 氨基吡啶和 1.18g (14mmol) 碳酸氢钠溶于 25ml 无水乙醇中。室温下搅拌 30min 后, 加热反应体系至回流状态搅拌反应 3h。待反应体系自然降至室温后, 反应液倾入 200ml 水中, 有固体析出。过滤, 水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗 1h, 降至室温后过滤。烘干得 2-(蔡 -2'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得白色纯产物 1.61g, 收率为 65.9%。

[0074] 对所述白色纯产物进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z) : 244. 1 (M^+)。对所述固体进行元素分析得: 其分子式为 $C_{17}H_{12}N_2$; 其中, 理论值为 : C : 83. 58, H : 4. 95, N : 11. 47 ; 实测值为 : C : 83. 52, H : 4. 99, N : 11. 49。

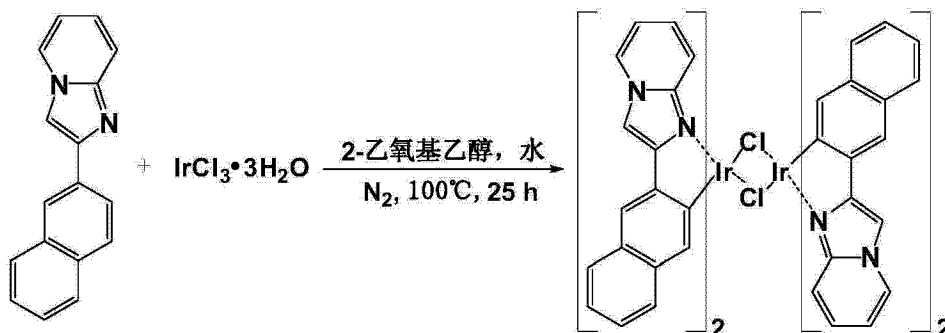
[0075] 以上数据证实上述反应所得到的白色纯产物是 2-(蔡 -2'-基) 咪唑并 [1, 2-a]

吡啶。

[0076] (2) 配体为 2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0077] 配体为 2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

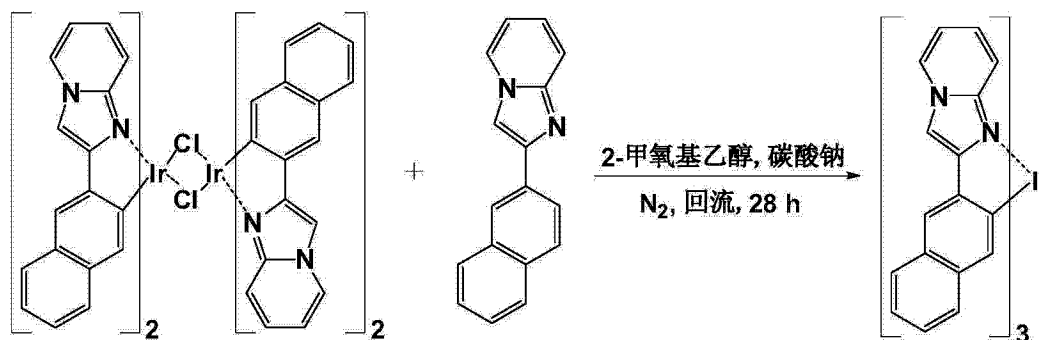
[0078]



[0079] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱和 1.10g(4.5mmol) 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至 100℃温度状态下反应 25h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0080] (3) 配合物三 [2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{3'}] 合铱的合成

[0081]



[0082] 在氮气氛围保护下，上述制得的环金属主配体为 2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体，0.54g(2.2mmol) 2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶和 1.27g(12mmol) 碳酸钠溶于 20ml 2-甲氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌 30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应 28h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯配合物三 [2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{3'}] 合铱 0.64g，收率为 34.7%。

[0083] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) : 922.2 (M⁺+1) ; 元素分析 : C₅₁H₃₃IrN₆ ; 理论值 : C, 66.43; H, 3.61; Ir, 20.85; N, 9.11 ; 实测值 : C, 66.46; H, 3.54; Ir, 20.92; N, 9.08。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{3'}] 合铱。

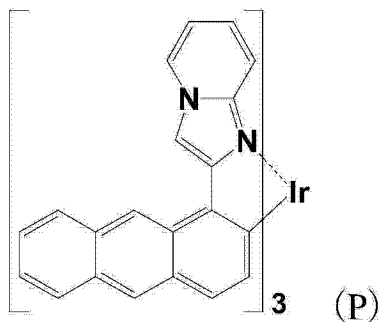
[0084] 如图2所示为配合物三[2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{3'}]合铱在298K温度下二氯甲烷溶液($\sim 10^{-5}$ mol/L)中的光致发光光谱,横轴为发光波长(单位为nm),纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知,配合物光致发光光谱的最大发射峰在524nm处,可作为绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0085] 此外,在298K温度下浓度约为 10^{-5} mol/L的配合物二氯甲烷溶液,以相同条件下的fac-Ir(ppy)₃的二氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$),测得配合物的 $\Phi_p=0.23$ 。

[0086] 实施例3

[0087] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物三[2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}]合铱,其结构式如下:

[0088]



[0089] 其采用如下步骤制得:

[0090] (1) 配体 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的合成

[0091] 配体 2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶合成的反应式如下:

[0092]



[0093] 具体步骤为:在氮气氛围保护下,将2.99g(10mmol)2-溴-1'-萘乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和1.34g(16mmol)碳酸氢钠溶于30ml无水乙醇中。室温下搅拌30min后,加热反应体系至回流状态搅拌反应8h。待反应体系自然降至室温后,反应液倾入300ml水中,有固体析出。过滤,水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗1h,降至室温后过滤。烘干得2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得米色纯产物1.41g,收率为47.9%。

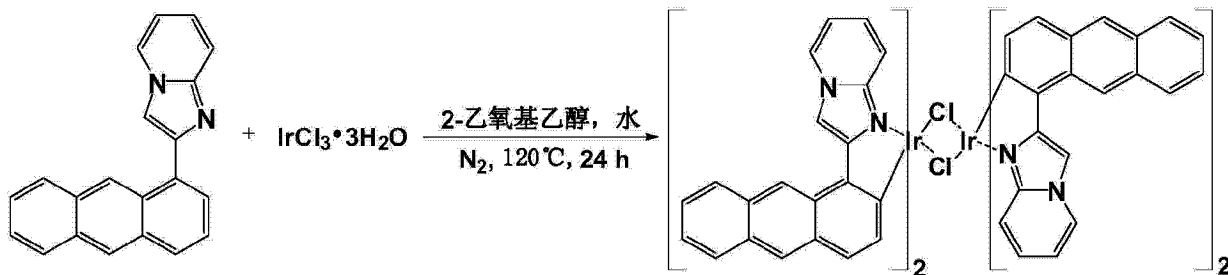
[0094] 对所述米色纯产物进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):294.1(M⁺)。对所述米色纯产物进行元素分析得:其分子式为C₂₁H₁₄N₂;其中,理论值为:C:85.69, H:4.79, N:9.52;实测值为:C:85.65, H:4.86, N:9.49。

[0095] 以上数据证实上述反应所得到的米色纯产物是2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶。

[0096] (2) 环金属主配体为2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0097] 环金属主配体为 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

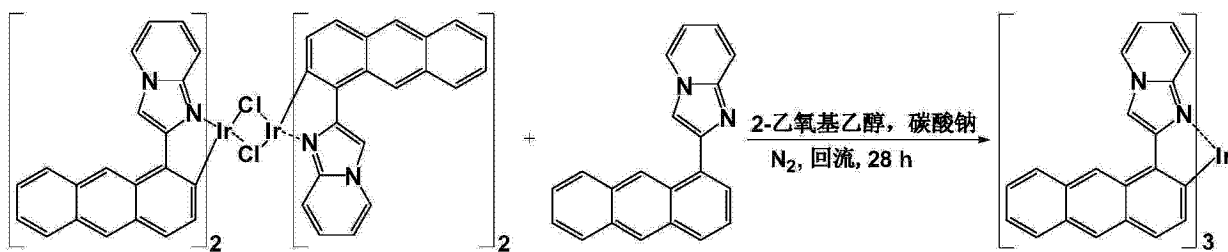
[0098]



[0099] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 0.70g (2mmol) 三水合三氯化铱和 1.32g (4.5mmol) 2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至 120℃ 温度状态下反应 24h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为 2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0100] (3) 配合物三 [2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0101]



[0102] 在氮气氛围保护下，上述制得的环金属主配体为 2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体，0.65g (2.2mmol) 2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶和 1.16g (11mmol) 碳酸钠溶于 20ml 2-乙氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌 30min。缓慢加热反应体系至 110℃ 温度下搅拌反应 28h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯配合物三 [2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}] 合铱 0.51g，收率为 23.8%。

[0103] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) : 1072.3 (M⁺+1) ; 元素分析 : C₆₃H₃₉IrN₆ ; 理论值 : C, 70.57; H, 3.67; Ir, 17.93; N, 7.84 ; 实测值 : C, 70.52; H, 3.74; Ir, 17.88; N, 7.86。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}] 合铱。

[0104] 如图 3 所示为配合物三 [2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N, C^{2'}] 合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 (~ 10⁻⁵mol/L) 中的光致发光光谱，横轴为发光波长 (单位为 nm)，纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知，配合物光致发光光谱的最大发射峰在 531nm 处，可作为绿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。

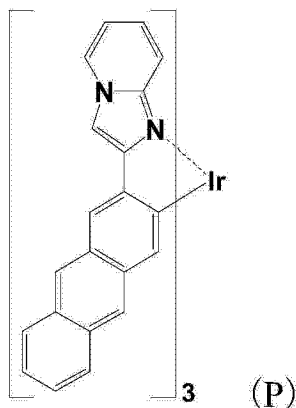
[0105] 此外，在 298K 温度下浓度约为 10⁻⁵mol/L 的配合物二氯甲烷溶液，以相同条件下的

fac-Ir(ppy)₃ 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.13$ 。

[0106] 实施例 4

[0107] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物三 [2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶-N, C^{3'}] 合铱, 其结构式如下:

[0108]

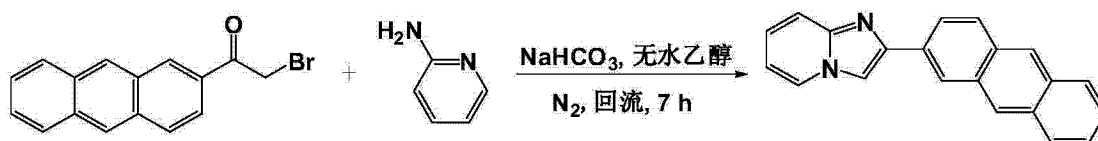


[0109] 其采用如下步骤制得:

[0110] (1) 配体 2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶的合成

[0111] 配体 2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶合成的反应式如下:

[0112]



[0113] 具体步骤为: 在氮气氛围保护下, 将 2.99g(10mmol) 2-溴-1'-萸乙酮、0.94g(10mmol) 2-氨基吡啶和 1.26g(15mmol) 碳酸氢钠溶于 30ml 无水乙醇中。室温下搅拌 30min 后, 加热反应体系至回流状态搅拌反应 8h。待反应体系自然降至室温后, 反应液倾入 300ml 水中, 有固体析出。过滤, 水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗 1h, 降至室温后过滤。烘干得 2-(萸-1'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得米色纯产物 1.26g, 收率为 42.8%。

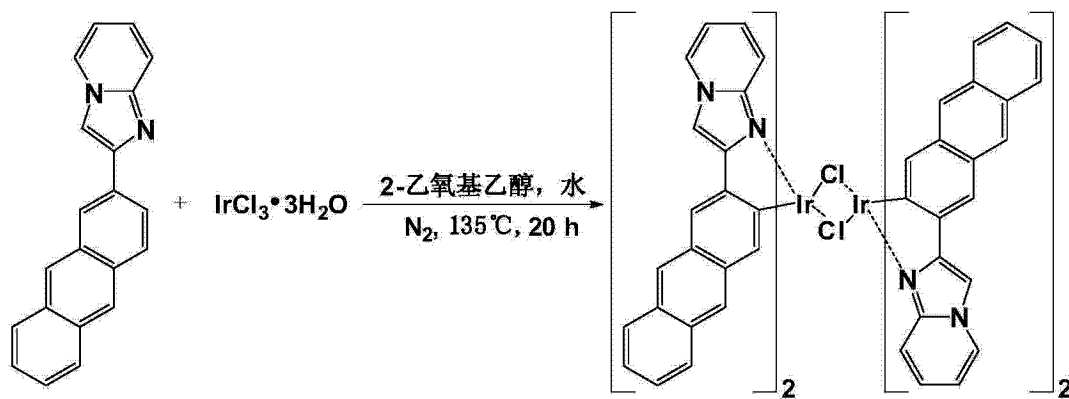
[0114] 对所述米色纯产物进行结构鉴定得: 质谱 (MS m/z): 294.1 (M⁺)。对所述米色纯产物进行元素分析得: 其分子式为 C₂₁H₁₄N₂; 其中, 理论值为 :C :85.69, H :4.79, N :9.52; 实测值为 :C :85.64, H :4.83, N :9.53。

[0115] 以上数据证实上述反应所得到的米色纯产物是 2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶。

[0116] (2) 环金属主配体为 2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0117] 环金属主配体为 2-(萸-2'-基)咪唑并 [1,2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的反应式如下:

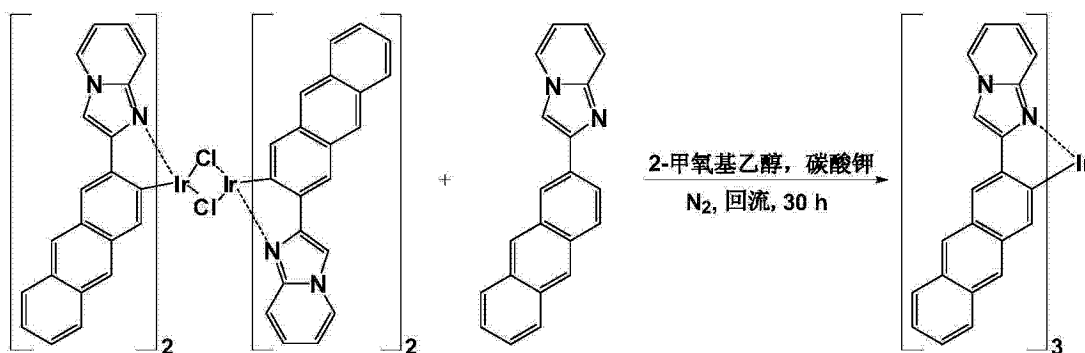
[0118]



[0119] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱和 1.41g(4.8mmol) 2-(蒽 -1'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶溶于 25ml 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至 135℃ 温度状态反应 20h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为 2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0120] (3) 配合物三 [2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] 合铱的合成

[0121]



[0122] 在氮气氛围保护下，上述制得的环金属主配体为 2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体，0.74g(2.5mmol) 2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶和 1.16g(11mmol) 碳酸钾溶于 20ml 2- 甲氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌 30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应 30h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯配合物三 [2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] 合铱 0.53g，收率为 25.8%。

[0123] 产物检测数据如下：质谱 (m/z): 1072.3 ($M^+ + 1$)；元素分析： $C_{63}H_{39}IrN_6$ ；理论值：C, 70.57；H, 3.67；Ir, 17.93；N, 7.84；实测值：C, 70.51；H, 3.74；Ir, 17.87；N, 7.88。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] 合铱。

[0124] 如图 4 所示为配合物三 [2-(蒽 -2'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] 合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 中的光致发光光谱，横轴为发光波长 (单位为 nm)，纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知，配合物光致发光光谱的最大发射峰在 530nm 处，可作为绿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。

[0125] 此外,在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物二氯甲烷溶液,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的二氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$),测得配合物的 $\Phi_p=0.10$ 。

[0126] 实施例 5

[0127] 以实施例 1 制得的配合物三 [2-(蔡 -1'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N,C^{2'}] 合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件,结构如图 5 所示:

[0128] 该有机电致发光器件为 ITO(100nm)/m-MTDATA(40nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt%Ir 配合物(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm),其包括依次层叠的基底、阳极层 301、空穴注入缓冲层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、电子注入层 307 以及阴极层 308。

[0129] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0130] 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 m-MTDATA(三 {4-[(3-甲基苯基)(苯基)氨基]苯基}胺)空穴注入材料作为空穴注入缓冲层 302,一层厚度为 20nm 的 NPB(N,N'-双(1-蔡基)-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,和一层厚度为 20nm 的掺杂有 8wt% 实施例 1 制备的三 [2-(蔡 -1'-基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N,C^{2'}] 合铱的 CBP(N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶)作为发光层 304,再在此发光层 304 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 305、厚度为 30nm 的 Alq₃(三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 306、厚度为 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层 307,最后在电子注入层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 100nm 的金属 Al,作为器件的阴极 308。

[0131] 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发光波长在 526nm 处,器件的最大外量子效率为 3.34%,最大电流效率为 10.22cd/A。

[0132] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

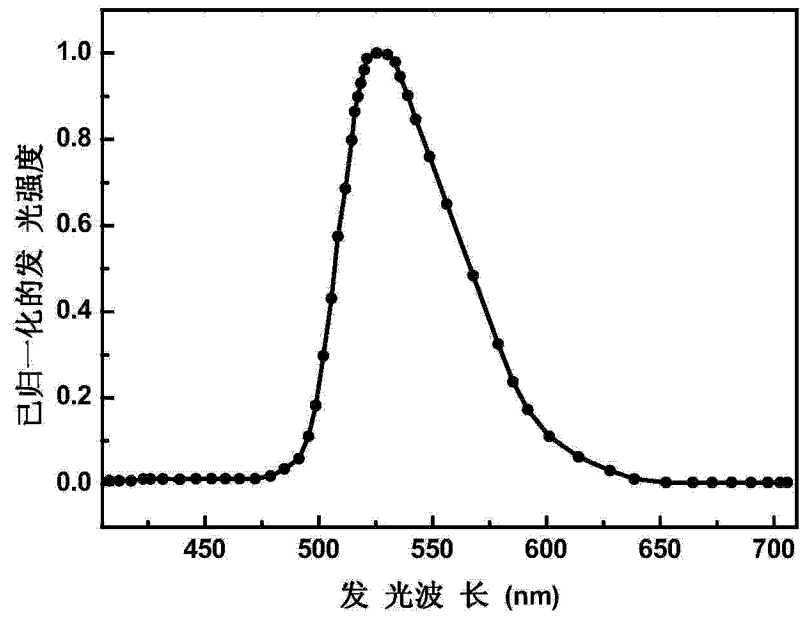


图 1

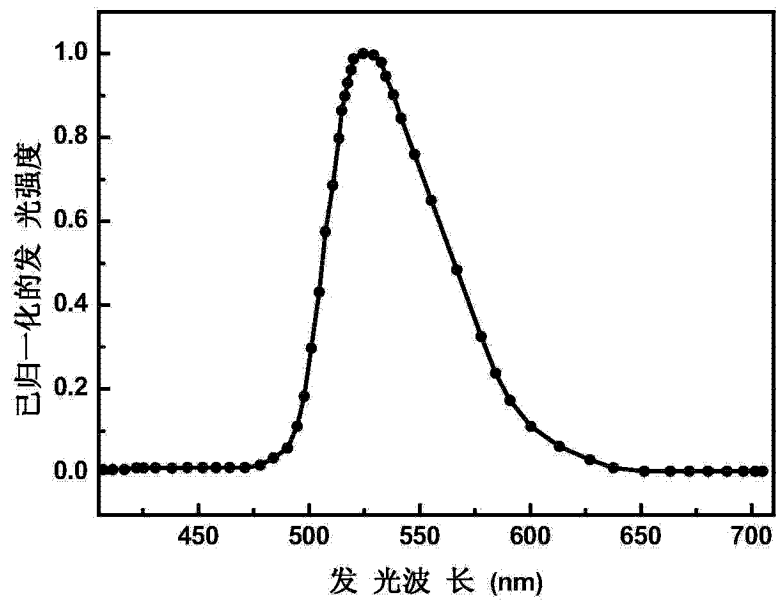


图 2

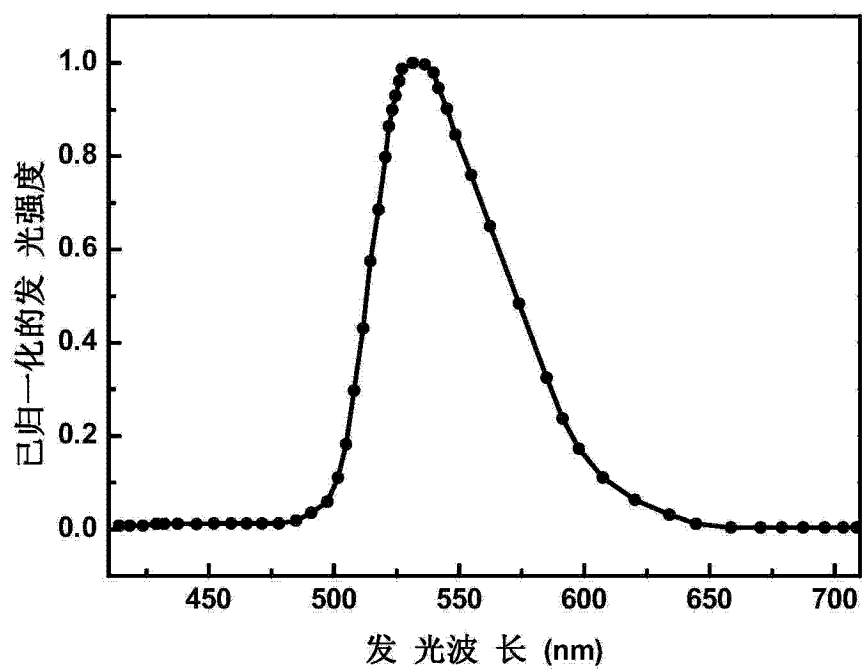


图 3

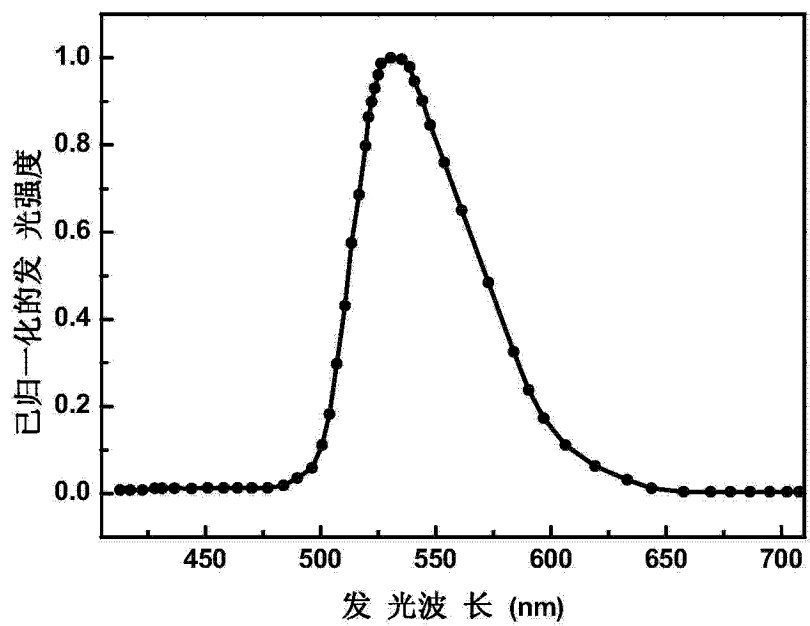


图 4

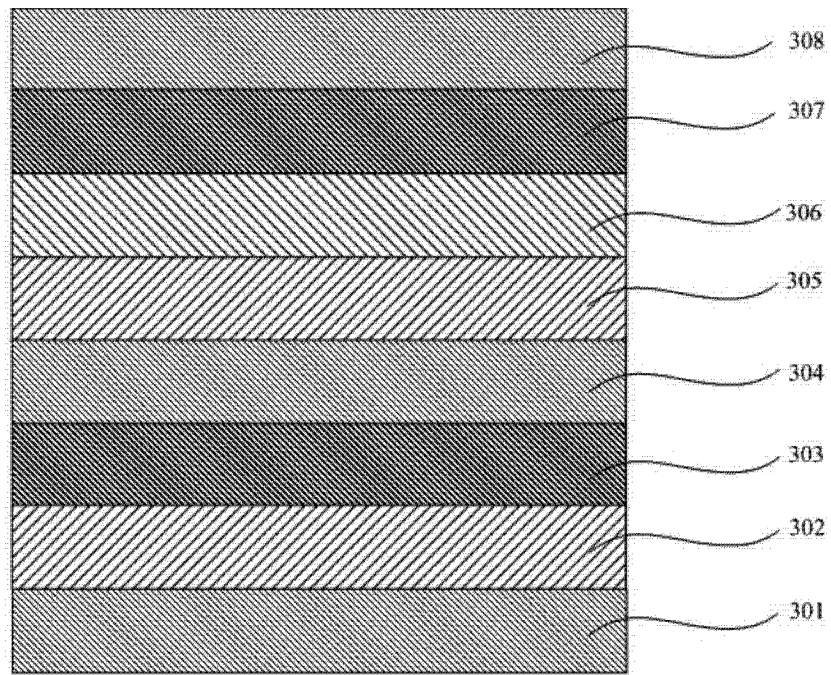


图 5

专利名称(译)	有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104629742A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310572066.3	申请日	2013-11-14
[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 黄辉		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件，所述有机电致磷光材料具有下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：其中，Ar为萘基或蒽基。本发明的有机电致磷光材料是以萘或蒽稠环基咪唑并[1,2-a]吡啶为环金属主配体的主体结构，合成一类发绿色磷光的均配型三价铱有机金属配合物，并通过萘或蒽稠环基的不同C位与咪唑并[1,2-a]吡啶的2-位C相连的方法来调节材料的发光颜色，从而获得不同绿色发光波长的磷光发射，提高发光效率。

