



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965888 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310037766. 2

C07F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 31

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 梁禄生

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

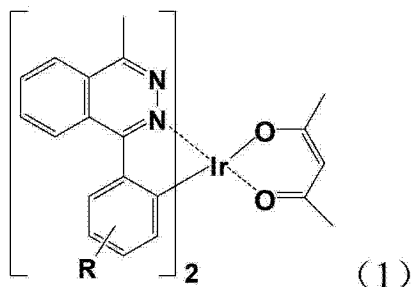
权利要求书3页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

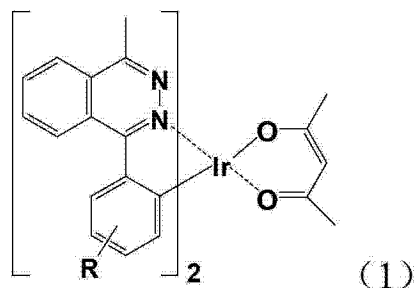
一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

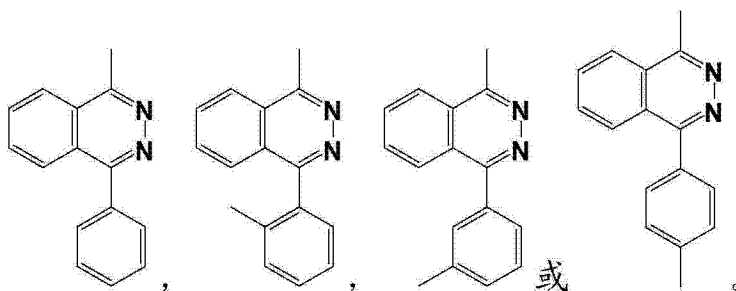
本发明提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以 1- 甲基-4- 苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示,其中, R 为氢或甲基。通过 Suzuki 偶联反应制得环金属主配体,环金属主配体与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 2- 乙氧基乙醇和水的混合溶剂中聚合得到氯桥二聚物,氯桥二聚物与乙酰丙酮进行配体交换反应,得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物。该材料是以 1- 甲基-4- 苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,可调节发光波长,获得接近标准红色的红光,由其制备的有机电致发光器件可发射高纯度红光,发光效率高,制备方法简单,适于工业化生产。



1. 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,其特征在于:所述金属铱配合物以 1- 甲基-4- 苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示:

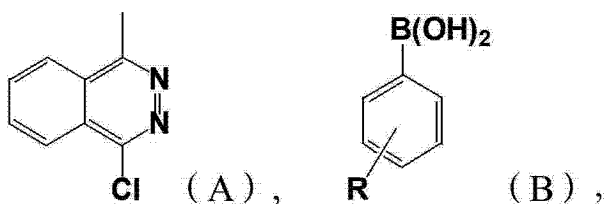


其中, R 为氢或甲基,所述环金属主配体为:



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,包括以下步骤:

(1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



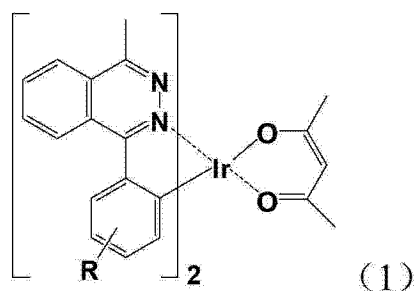
其中, R 为氢或甲基,化合物 B 为

在催化剂、碱溶液和有机溶剂的条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1~1:2 混合后加热进行 Suzuki 偶联反应,反应温度为 80~100℃,反应时间为 5~10h,得到环金属主配体;

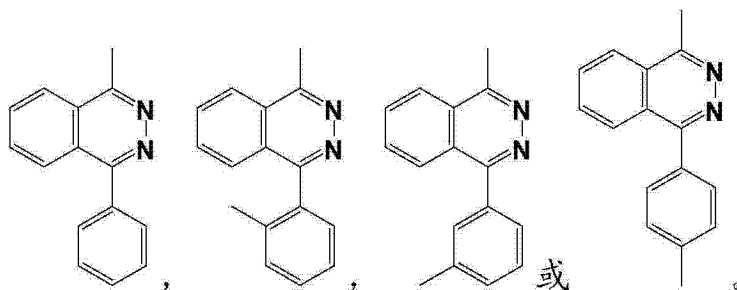
(2) 将步骤(1)中得到的环金属主配体与三水合三氯化铱按摩尔比为 2:1~3:1 混合后加入 2- 乙氧基乙醇和水的混合溶剂中进行聚合反应,得到氯桥二聚物;

(3) 在惰性气体保护下,步骤(2)中的氯桥二聚物、乙酰丙酮与碱在溶剂中进行配体交换反应,氯桥二聚物与乙酰丙酮的用量比为 1mol:(2~4)L,反应温度为 62~135℃,反应时间为 8~15h,得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物;

所述金属铱配合物以 1- 甲基-4- 苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示:



其中, R 为氢或甲基, 所述环金属主配体为:



3. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述催化剂为四(三苯基磷)合铱或二氯双(三苯基磷)铱, 所述催化剂的用量为化合物 A 摩尔用量的 1~5%。

4. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述碱溶液为碳酸钠或碳酸钾的水溶液, 浓度为 1~2mol/L, 碱溶液的用量按照其中的溶质的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 2~5 倍计算。

5. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述 Suzuki 偶联反应完成后进行分离提纯, 得到环金属主配体, 所述分离提纯的操作为: 待反应液冷至室温后, 加乙醚萃取, 得到有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸除去乙醚溶剂, 得到粗产物, 用甲醇对粗产物进行重结晶, 得到环金属主配体。

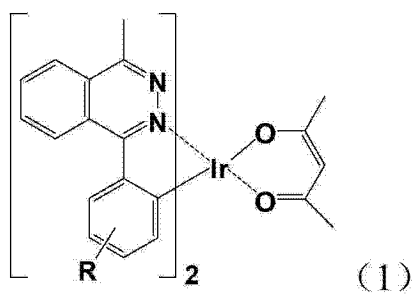
6. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中, 2-乙氧基乙醇和水的体积比为 3:1, 所述环金属主配体在混合溶剂中的浓度为 0.1~0.2mol/L。

7. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述碱为碳酸钠或碳酸钾, 所述氯桥二聚物与碱的摩尔比为 1: (8~12)。

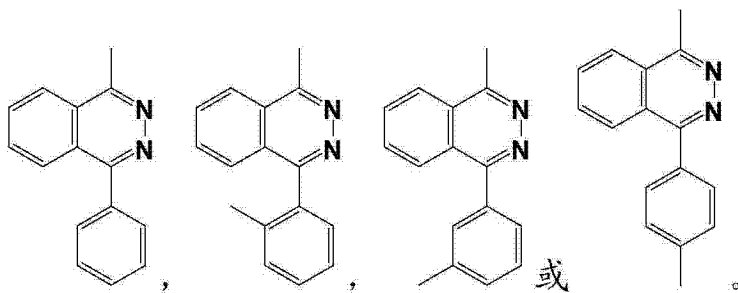
8. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、三氯甲烷或 1,2-二氯乙烷。

9. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述配体交换反应完成后进行分离提纯, 得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述分离提纯的具体操作为: 将反应混合物降温至室温后, 减压蒸除溶剂, 以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液, 对剩余物质进行硅胶柱层析, 对层析液进行旋蒸, 干燥, 得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物。

10. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 包括阳极、功能层、发光层和阴极, 所述发光层中掺杂红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体, 以乙酰丙酮为辅助配体, 结构式如式(1)所示:



其中, R 为氢或甲基, 所述环金属主配体为:



一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,具体涉及一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件。

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,有机电致发光器件(OLED)是以该类有机材料为发光材料,将电能转化为光能的能量转化装置。早期的有机电致发光器件存在驱动电压过高、发光效率很低等缺陷,使研究处于停滞状态。至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,从而制得工作电压低、高亮度、高效率的有机电致发光器件,拉开有机电致发光材料研究的新序幕。

[0003] 根据不同的发光原理,有机电致发光材料可分为荧光材料和磷光材料,根据自旋统计理论,荧光材料制作的器件理论内量子效率极限为25%,如何充分利用剩余75%的磷光来实现更高的发光效率成为该领域的热点研究方向。1997年,Forrest等发现磷光电致发光现象,磷光材料制作的器件的内量子效率突破25%,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0004] 其中,小分子掺杂型过渡金属配合物,如铱、钕、铂的配合物等,能够利用三重态激子获得很高的发射能量从而提高有机电致发光器件的量子效率,成为磷光材料领域的研究重点。环金属铱(III)配合物是具有相对较短的激发态寿命、高的发光量子效率和优异的发光颜色可调性,并且稳定性好、合成反应条件温和的磷光材料,在相应研究中一直占着主导地位。

[0005] 为实现基于OLED器件的全色彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料,总体而言,蓝色磷光材料的发展总是落后于红色和绿色磷光材料,单从色纯度这一指标来说,蓝色磷光材料的发光至今很少能达到深红光和深绿光的色纯度。目前的蓝色磷光材料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),为制造出令人满意的白光OLED,要求搭配红色磷光材料的发光是接近饱和和红的深红色,两者进行色纯度的补偿,从而获得高色纯度的白光OLED,因此,研发高色纯度的红光磷光有机电致发光材料仍为OLED研究领域的一大热点。

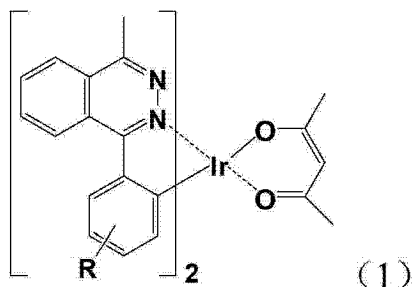
发明内容

[0006] 为克服上述现有技术的问题,本发明提供了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件。本发明提供的红光有机电致磷光材料金属铱配合物是以1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主体配体,以乙酰丙酮为辅助配体合成得到的,并通过在配体中苯环的不同C上引入甲基的方法实现发光颜色的调节,获得具有不同红色发光波长的磷光材料。本发明制备工艺易于控制,有利于器件的工业化生产,以及加

工成本低廉,具有极为广阔的商业化发展前景。本发明的有机电致发光器件可发射高纯度红光,且具有发光效率高、稳定性好等优异性能。

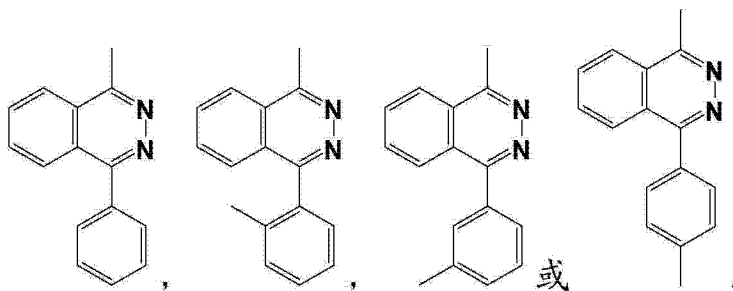
[0007] 一方面,本发明提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示:

[0008]



[0009] 其中,优选地,R为甲基时的取代位置包括苯基的4、5或6位,所述环金属主配体为具有以下结构式的化合物:

[0010]

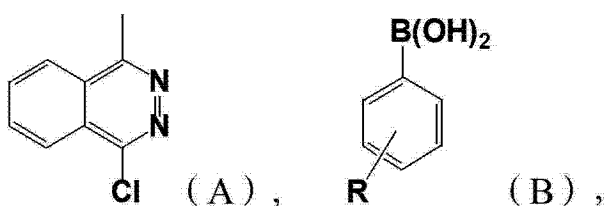


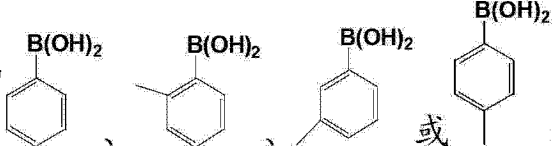
[0011] 本发明的红光有机电致磷光材料金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主体配体,以乙酰丙酮为辅助配体,一方面,该配合物为异型配合物,与只含一种配体的均型配合物比较,具有合成难度小、提纯较易的优点,且同样具有优异发光性能,而由于辅助配体与主体配体的场强不同,可调整材料的发光波长。另一方面,可在苯环上引入甲基,使配合物具有适宜的红光发光波长,同时甲基产生一定的空间位阻,减少铱原子间的直接作用,降低三重态激子的自淬灭几率,而配合物中具有较大平面刚性的酞嗪基团使分子的振动减弱,分子的激发能不易因振动而以热能形式释放,且利于增加分子的共平面性,增大分子内电子流动性,均利于磷光的产生;甲基取代的苯环发光波长红移,利于得到高色纯度的红光,同时可使配合物的 HOMO 能级下降,利于空穴的注入,从而平衡有机电致发光器件中的电荷传输,提高器件的电致发光性能。

[0012] 第二方面,本发明提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

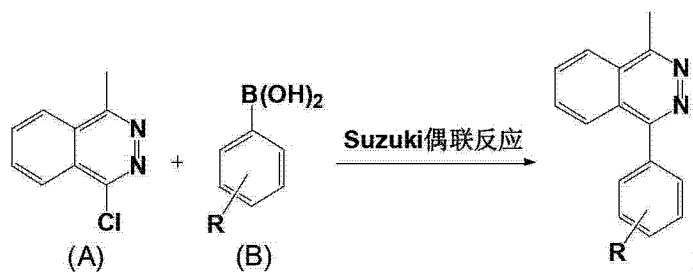
[0014]



[0015] 其中, R 为氢或甲基, 化合物 B 为  ;

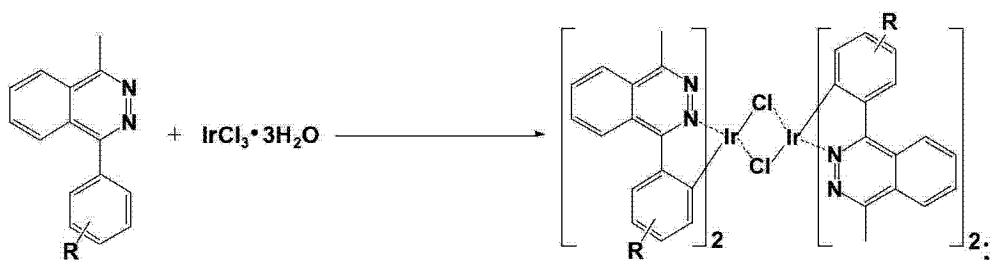
[0016] 在催化剂、碱溶液和有机溶剂的条件下, 将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1~1:2 混合后加热进行 Suzuki 偶联反应, 反应温度为 80~100℃, 反应时间为 5~10h, 得到环金属主配体, 反应式为:

[0017]



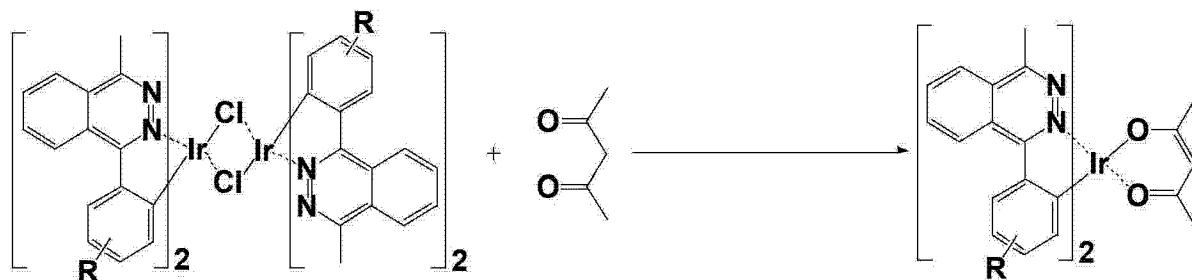
[0018] (2) 将步骤(1)中得到的环金属主配体与三水合三氯化铱按摩尔比为 2:1~3:1 混合后加入 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中进行聚合反应, 得到氯桥二聚物, 反应式为:

[0019]



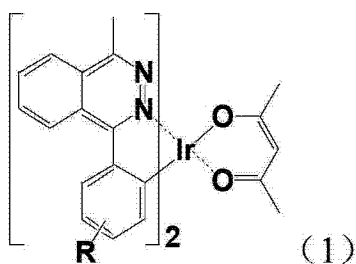
[0020] (3) 在惰性气体保护下, 步骤(2)中的氯桥二聚物、乙酰丙酮与碱在溶剂中进行配体交换反应, 得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 所述氯桥二聚物与乙酰丙酮的用量比为 1mol:(2~4)L, 所述配体交换反应的温度为 62~135℃, 反应时间为 8~15h, 反应式为:

[0021]



[0022] 所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体, 以乙酰丙酮为辅助配体, 结构式如式(1)所示:

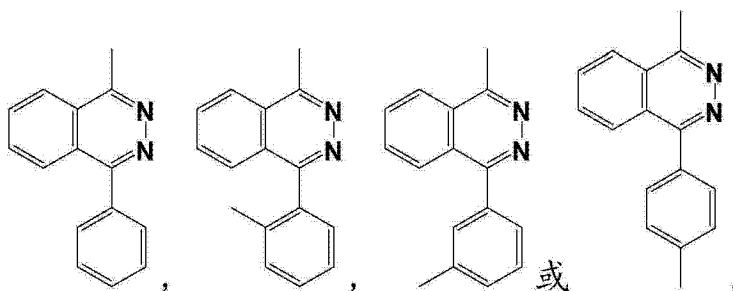
[0023]



[0024] 其中, R 为氢或甲基。

[0025] 其中, 优选地, R 为甲基时的取代位置包括苯基的 4、5 或 6 位, 所述环金属主配体为具有以下结构式的化合物:

[0026]



[0027] 步骤(1)中, 所述化合物 A 和化合物 B 的摩尔比为 1:1~1:2。优选地, 所述化合物 A 和化合物 B 的摩尔比为 1:1.2。可以按照化学反应式所示的计量比进行配比, 也可以是部分反应物过量, 都可以进行所述 Suzuki 偶联反应, 且不影响反应进行。

[0028] 步骤(1)中, 优选地, 所述催化剂为有机钯催化剂。更优选地, 所述催化剂为四(三苯基磷)合钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 或二氯双(三苯基磷)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)。优选地, 所述催化剂的用量为化合物 A 摩尔用量的 1~5%。

[0029] 步骤(1)中, 所述碱溶液为碱金属碳酸盐的水溶液。优选地, 所述碱溶液为碳酸钠或碳酸钾水溶液。优选地, 所述碱溶液的浓度为 1~2mol/L, 所述碱溶液的用量按照其中的溶质的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 2~5 倍计算。

[0030] 步骤(1)中, 所述有机溶剂为弱极性或极性非质子性有机溶剂或其混合溶剂, 可以是但不限于氯仿、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲苯或其类似化合物, 优选为甲苯。有机溶剂的用量足量, 以使各反应物溶解并充分反应。

[0031] 步骤(1)中, 优选地, 所述 Suzuki 偶联反应完成后进行分离提纯, 得到环金属主配体, 所述分离提纯的操作为: 待反应液冷至室温后, 加乙醚萃取, 得到有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸除去乙醚溶剂, 得到粗产物, 用甲醇对粗产物进行重结晶, 得到环金属主配体。

[0032] 步骤(1)中, 优选地, 所述 Suzuki 偶联反应的具体过程如下: 在惰性气体保护下, 将化合物 A、化合物 B、催化剂和碱溶液加入有机溶剂中混合, 搅拌并加热至 80~100℃, 回流反应 5~10h, 分离提纯后得到环金属主配体。

[0033] 步骤(2)中, 所述混合溶剂中 2-乙氧基乙醇和水的体积比为 3:1。所述聚合反应是在混合溶剂发生沸腾情况下进行的回流反应, 约为 100℃, 反应时间为 24h。聚合反应的温度接近混合溶剂的沸点。

[0034] 步骤(2)中,优选地,所述环金属主配体在混合溶剂中的浓度范围为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。即环金属主配体的物质的量与混合溶剂的体积之比为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 。

[0035] 步骤(3)中,所述氯桥二聚物与乙酰丙酮的用量比为 $1 \text{ mol} : (2 \sim 4) \text{ L}$,优选地,用量比为 $1 \text{ mol} : 4 \text{ L}$,反应中乙酰丙酮的用量过量,其用量比可为对反应本身影响不大,而乙酰丙酮的用量越大,利于按体积取用时减小误差。

[0036] 步骤(3)中,优选地,所述碱为碳酸钠或碳酸钾,但不限于此。优选地,所述碱与氯桥二聚物的摩尔比为 $8 \sim 12 : 1$ 。

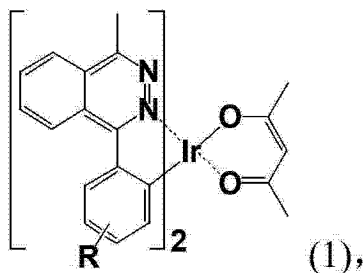
[0037] 步骤(3)中,所述配体交换反应的温度为 $62 \sim 135^\circ\text{C}$,反应时间为 $8 \sim 15 \text{ h}$,反应温度越高,反应时间越短。

[0038] 步骤(3)中,优选地,所述溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、三氯甲烷或 1,2-二氯乙烷,但不限于此。

[0039] 步骤(3)中,优选地,所述配体交换反应完成后进行分离提纯,得到红光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述分离提纯的具体操作为:将反应混合物降温至室温后,减压蒸除溶剂,以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液,对剩余物质进行硅胶柱层析,对层析液进行旋蒸,干燥,得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物。

[0040] 第三方面,本发明提供一种有机电致发光器件,包括阳极、功能层、发光层和阴极,所述发光层中掺杂红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示:

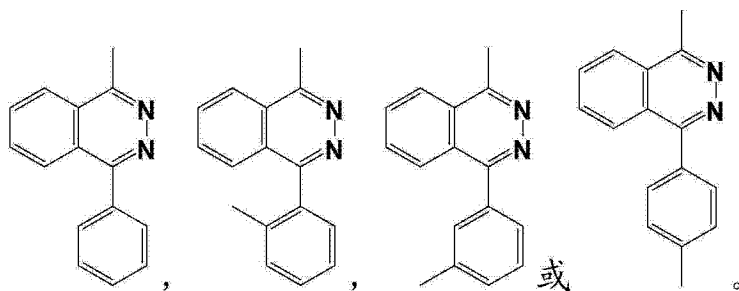
[0041]



[0042] 其中, R 为氢或甲基。

[0043] 其中,优选地, R 为甲基时的取代位置包括苯基的 4、5 或 6 位,所述环金属主配体为具有以下结构式的化合物:

[0044]



[0045] 所述有机电致发光器件的发光层的材质为所述红光有机电致磷光材料金属铱配合物掺杂到主体材料中形成的混合材料。所述主体材料可以是但不限于 N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶 (CBP)。

[0046] 本发明提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件,所述红光有机电致磷光材料金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主体配体,以乙酰丙酮为辅助配体,一方面,该配合物为异型配合物,与只含一种配体的均型配合物比较,具有合成难度小、提纯较易的优点,且同样具有优异发光性能,而由于辅助配体与主体配体的场强不同,可调整材料的发光波长。另一方面,在苯环上的不同位置引入一个甲基,可调节金属铱配合物的红光发光波长并降低三重态激子的自淬灭几率,从而发射高纯度红光,而且所述金属铱配合物与有机电致发光器件发光层中的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,使有机电致器件具有良好的电致发光性能。

[0047] 此外,所述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法简单,工艺易于控制,利于有机电致发光器件的工业化生产,大大降低制造的成本,具有极为广阔的商业化发展前景。

附图说明

[0048] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0049] 图 1 为本发明实施例的红光有机电致磷光材料金属铱配合物的结构式;

[0050] 图 2 为本发明实施例 1 中红光有机电致磷光材料金属铱配合物的电致发光光谱图;

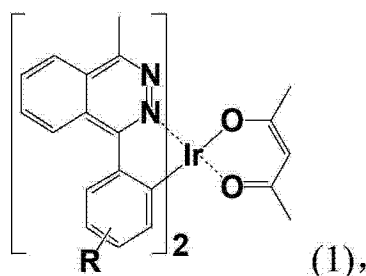
[0051] 图 3 为本发明实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0052] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0053] 请参阅图 1,本发明提供了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体,以乙酰丙酮为辅助配体,结构式如式(1)所示:

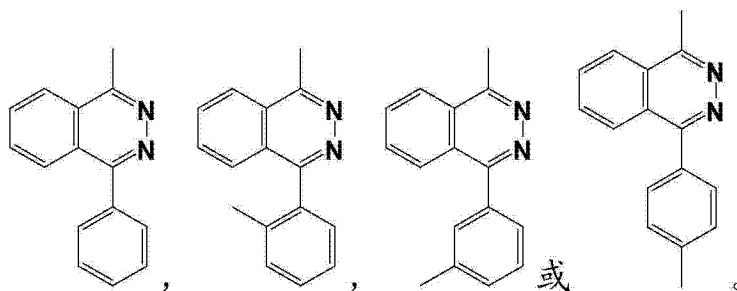
[0054]



[0055] 其中,R 为氢或甲基。

[0056] 其中,优选地,R 为甲基时的取代位置包括苯基的 4、5 或 6 位,所述环金属主配体为具有以下结构式的化合物:

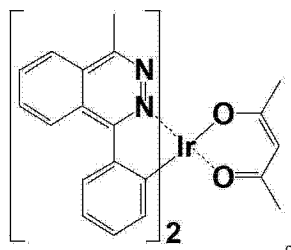
[0057]



[0058] 实施例 1

[0059] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 如以下结构式所示:

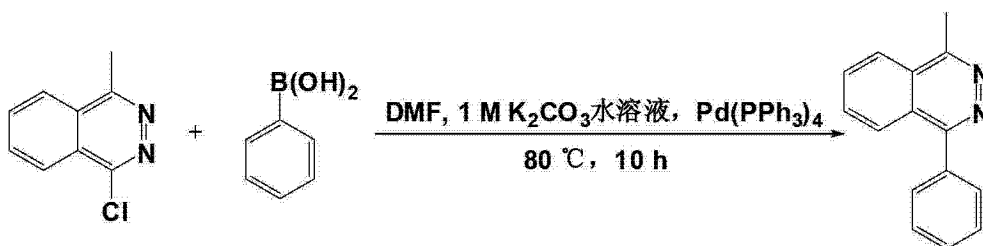
[0060]



[0061] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0062] (1) 环金属主配体 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪的合成, 反应式为:

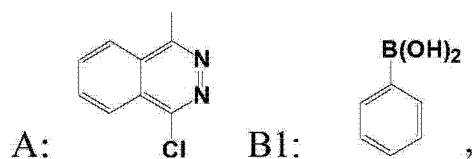
[0063]



[0064] 具体操作为:

[0065] 分别提供如下结构式表示的化合物 A, 即 1- 甲基 -4- 氯酞嗪, 和化合物 B1, 即苯硼酸:

[0066]



[0067] 氮气保护下, 将 0.72g (4.0mmol) 化合物 A、0.59g (4.8mmol) 化合物 B1 及 0.23g (0.20mmol) 四 (三苯基膦) 钯混合溶于 15mL DMF 中, 滴加 15mL 浓度为 1mol/L 的碳酸钾水溶液, 加热到 80℃ 搅拌反应 10h, 待反应液降温至室温后, 用乙醚萃取, 分离得到有机相, 加无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸除去乙醚, 得到粗产物, 用甲醇对粗产物进行重结晶, 得到 0.44g 环金属主配体 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪, 收率为 49.9%。

[0068] 结构鉴定数据如下:

[0069] 质谱 (MS m/z): 220.1 (M⁺);

[0070] 元素分析: C₁₅H₁₂N₂

[0071] 理论值 :C :81.79 ;H :5.49 ;N :12.72 ;

[0072] 实测值 :C :81.72 ;H :5.55 ;N :12.73。

[0073] 以上数据证实所得物质是 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪。

[0074] (2) 主配体为 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪的氯桥二聚物的合成,反应式为 :

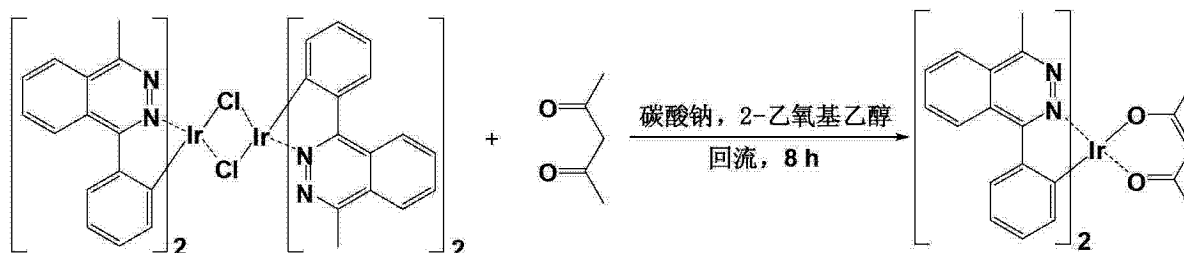
[0075]



[0076] 避光及氮气保护条件下,将 0.55g (2.5mmol) 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪和 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2- 乙氧基乙醇与 4mL 蒸馏水形成的混合溶剂中,搅拌混合,加热至 100℃ 回流反应 24h,反应液降温至室温后过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤 3 次,真空干燥后得到 0.51g 主配体为 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪的氯桥二聚物,收率为 76.6%,该产物无需进一步提纯,直接投入下一步反应。

[0077] (3) 金属铱配合物双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成,反应式为 :

[0078]



[0079] 氮气保护下,将 0.33g (0.25mmol) 步骤(2)制备的主配体为 1- 甲基 -4- 苯基酞嗪的氯桥二聚物、1mL 乙酰丙酮和 0.26g (2.5mmol) 碳酸钠混合溶于 15mL 2- 乙氧基乙醇中,搅拌混合,加热至 135℃ 回流反应 8h,反应液降温至室温后,减压蒸除 2- 乙氧基乙醇,以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液对剩余物质进行硅胶柱层析,蒸除层析液中的溶剂,干燥,得到 0.13g 双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,收率为 35.6%。

[0080] 结构鉴定结果如下 :

[0081] 质谱 (MS m/z) :739.2 (M⁺) ;

[0082] 元素分析 :C₃₅H₂₉IrN₄O₂

[0083] 理论值 :C :57.60 ;H :4.00 ;Ir :26.34 ;N :7.68 ;O :4.38 ;

[0084] 实测值 :C :57.65 ;H :4.02 ;Ir :26.30 ;N :7.62 ;O :4.41。

[0085] 以上数据证实所得物质是双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0086] 将所得金属铱配合物溶于二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 得到浓度为 1×10⁻⁵mol/L 的溶液,以二氯甲烷为参比,扫描紫外吸收光谱,得到金属铱配合物的最大吸收波长为 400nm,再测试所得金属铱配合物的发光光谱、最大发光波长及色坐标 CIE_{x,y},方法如下 :

[0087] 在 298K, 用荧光分光光度计扫描金属铱配合物的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 CH_2Cl_2 溶液的发光光谱, 激发光波长采用 400nm, 扫描波长范围为 400~800nm, 根据发光光谱得到最发发光波长及色坐标。

[0088] 测试本实施例制备的双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的发光光谱, 如图 2 所示, 得到最大发光波长为 617nm, 色坐标 $\text{CIE}_{x,y} = (0.68, 0.30)$ 。可知所得金属铱配合物发出饱和红色, 可作为红光电致发光材料广泛应用于制备有机电致发光器件。

[0089] 另测试所得金属铱配合物在溶液状态下的磷光量子效率 Φ_x , 磷光量子效率是衡量材料本身发光特性的参数, 测量方法为:

[0090] (1) 为了消除溶剂和脱氧处理对配合物量子效率的测试影响, 采用面式 - 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ($\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$) 作参比物质, 分别配制金属铱配合物及 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的二氯甲烷溶液, 浓度均为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

[0091] (2) 分别扫描 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的及金属铱配合物的二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 溶液的紫外吸收光谱, 得到 400nm 处的吸光度 (< 0.05), 分别为 A_x, A_r ;

[0092] (3) 采用荧光分光光度计分别扫描两种溶液的发光光谱, 激发光波长为 400nm, 扫描波长范围为 400~800nm, 由发光光谱计算得到金属铱配合物和参比物质的磷光积分强度, 分别为 F_x, F_r ;

[0093] (4) $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 在二氯甲烷中的量子效率 Φ_r 为 0.40, 由于溶液极稀, 金属铱配合物和 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 的二氯甲烷溶液的折光率 n_x, n_r 均以二氯甲烷溶液的折光率计算;

[0094] (5) 将以上数据代入公式计算得到磷光量子效率 Φ_x :

[0095]

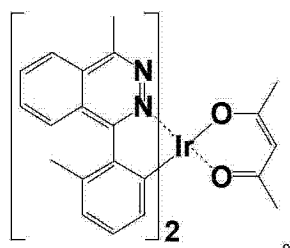
$$\Phi_x = \Phi_r \cdot (A_r / A_x) \cdot (n_x^2 / n_r^2) \cdot (F_x / F_r)。$$

[0096] 由以上方法测试得到双 [1- 甲基 -4- 苯基酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的 $\Phi_{\text{PL}} = 0.26$, 可见本实施例制备的金属铱配合物具有较高的电致发光效率。

[0097] 实施例 2

[0098] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1- 甲基 -4- (6'- 甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 如下结构式所示:

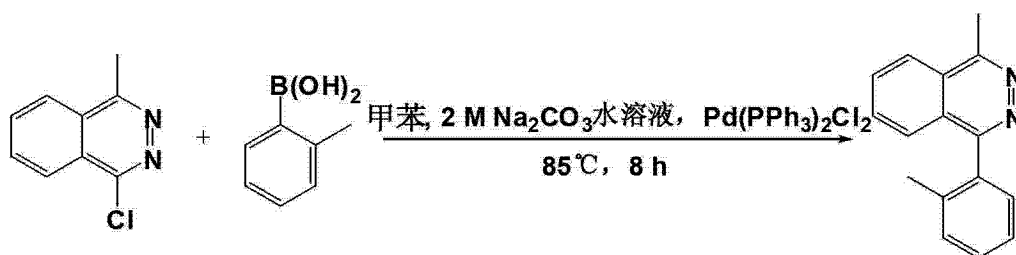
[0099]



[0100] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0101] (1) 环金属主配体 1- 甲基 -4- (2'- 甲基苯基) 酞嗪的合成, 反应式为:

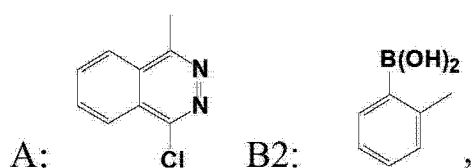
[0102]



[0103] 具体操作为：

[0104] 分别提供如下结构式表示的化合物A,即1-甲基-4-氯酞嗪,和化合物B2,即2-甲基苯硼酸：

[0105]



[0106] 氮气保护下,将0.72g(4.0mmol)化合物A、0.68g(5mmol)化合物B2及0.11g(0.16mmol)二氯双(三苯基膦)钯混合溶于15mL甲苯中,滴加10mL浓度为2mol/L的碳酸钠水溶液,加热到85℃搅拌反应8h,待反应液降温至室温后,用乙醚萃取,分离得到有机相,加无水硫酸镁干燥,过滤,旋蒸除去乙醚,得到粗产物,用甲醇对粗产物进行重结晶,得到0.31g环金属主配体1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪,收率为33.1%。

[0107] 结构鉴定数据如下：

[0108] 质谱(MS m/z):234.1(M⁺)；

[0109] 元素分析:C₁₆H₁₄N₂

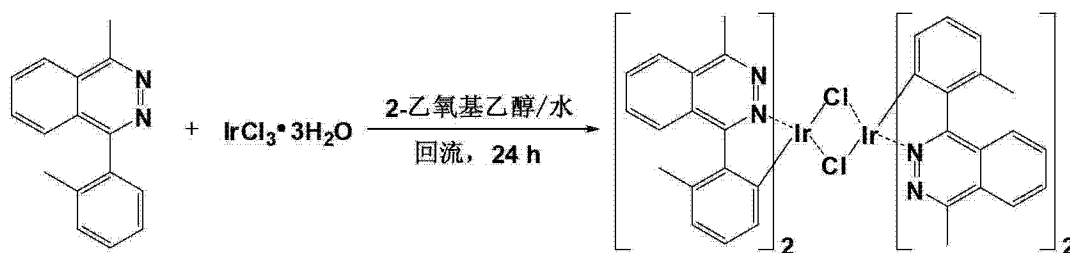
[0110] 理论值:C:82.02;H:6.02;N:11.96；

[0111] 实测值:C:82.07;H:5.96;N:11.97。

[0112] 以上数据证实所得物质是1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪。

[0113] (2)主配体为1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物的合成,反应式为：

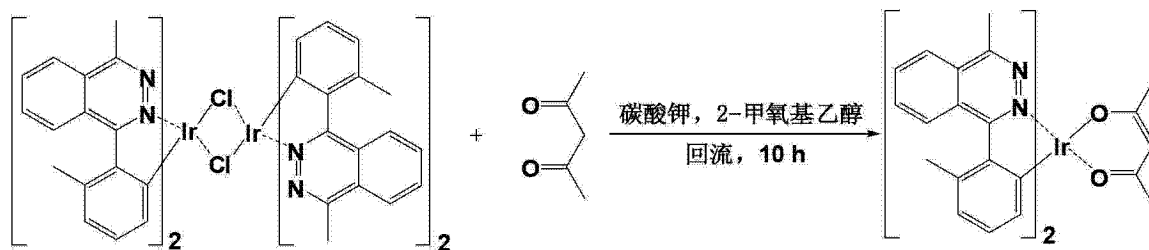
[0114]



[0115] 氮气保护下,将0.70g(3mmol)1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪和0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇/水混合溶剂中,避光条件下搅拌混合,加热至100℃回流反应24h,反应液降温至室温后过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤3次,真空干燥后得到0.38g主配体为1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物,收率为54.7%,该产物无需进一步提纯,直接投入下一步反应。

[0116] (3)金属铱配合物双[1-甲基-4-(6'-甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成,反应式为：

[0117]



[0118] 氮气保护下,将 0.35g (0.25mmol) 步骤(2)制备的主配体为 1-甲基-4-(2'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物、1mL 乙酰丙酮和 0.28g (2mmol) 碳酸钾混合溶于 15mL 2-甲氧基乙醇中,搅拌混合,加热至 124℃ 回流反应 10h,反应液降温至室温后,减压蒸除 2-乙氧基乙醇,以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液对剩余物质进行硅胶柱层析,蒸除层析液中的溶剂,干燥,得到 0.08g 双 [1-甲基-4-(6'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,收率为 21.1%。

[0119] 结构鉴定结果如下:

[0120] 质谱 (MS m/z): 758.2 (M⁺);

[0121] 元素分析: C₃₇H₃₃IrN₄O₂

[0122] 理论值: C: 58.64; H: 4.39; Ir: 25.36; N: 7.39; O: 4.22;

[0123] 实测值: C: 58.68; H: 4.33; Ir: 25.39; N: 7.35; O: 4.25。

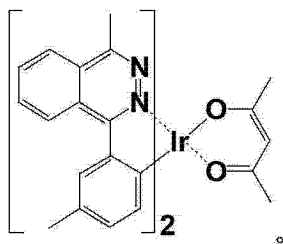
[0124] 以上数据证实所得物质是双 [1-甲基-4-(6'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0125] 按照与实施例 1 中相同的测试方法,测试得到双 [1-甲基-4-(6'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的最大发光波长为 622nm,色坐标 CIE_x, y=(0.69, 0.30)。可知所得金属铱配合物发出饱和红色,可作为红光电致发光材料广泛应用于制备有机电致发光器件。同时测得双 [1-甲基-4-(6'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的 Φ_{PL}=0.16,可见本实施例制备的金属铱配合物具有较高的电致发光效率。

[0126] 实施例 3

[0127] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,如以下结构式所示:

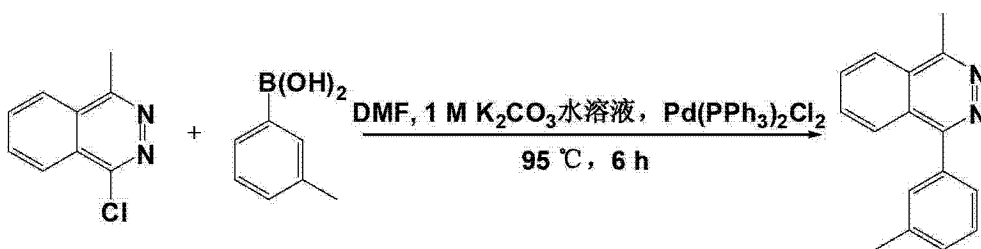
[0128]



[0129] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法,包括如下步骤:

[0130] (1) 环金属主配体 1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪的合成,反应式为:

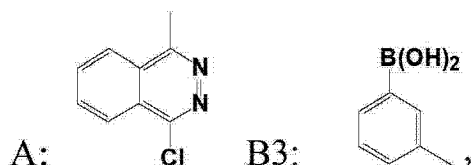
[0131]



[0132] 具体操作为：

[0133] 分别提供如下结构式表示的化合物A,即1-甲基-4-氯酞嗪,和化合物B3,即3-甲基苯硼酸：

[0134]



[0135] 氮气保护下,将0.72g(4.0mmol)化合物A、0.65g(4.8mmol)化合物B3及0.08g(0.12mmol)二氯双(三苯基膦)钯混合溶于20mL DMF中,滴加8mL浓度为1mol/L的碳酸钾水溶液,加热到95℃搅拌反应6h,待反应液降温至室温后,用乙醚萃取,分离得到有机相,加无水硫酸镁干燥,过滤,旋蒸除去乙醚,得到粗产物,用甲醇对粗产物进行重结晶,得到0.37g环金属主配体1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪,收率为39.5%。

[0136] 结构鉴定数据如下：

[0137] 质谱(MS m/z):234.1(M^+)；

[0138] 元素分析: $C_{16}H_{14}N_2$

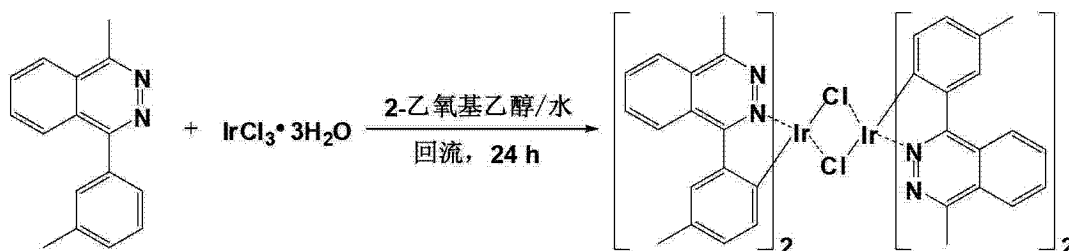
[0139] 理论值:C,82.02;H,6.02;N,11.96；

[0140] 实测值:C,82.10;H,5.95;N,11.95。

[0141] 以上数据证实所得物质是1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪。

[0142] (2)主配体为1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物的合成,反应式为：

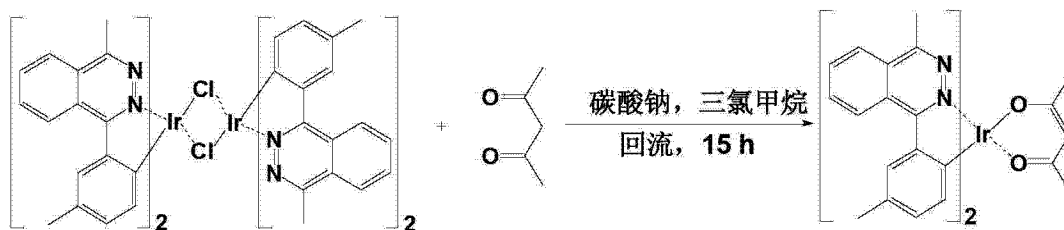
[0143]



[0144] 氮气保护下,将0.66g(2.8mmol)1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪和0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于12mL2-乙氧基乙醇与4ml蒸馏水形成的混合溶剂中,避光条件下搅拌混合,加热至100℃回流反应24h,反应液降温至室温后过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤3次,真空干燥后得到0.40g主配体为1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物,收率为57.6%,该产物无需进一步提纯,直接投入下一步反应。

[0145] (3)金属铱配合物双[1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, $C^{2'}$](乙酰丙酮)合铱的合成,反应式为：

[0146]



[0147] 氮气保护下,将 0.35g (0.25mmol) 步骤(2)制备的主配体为 1-甲基-4-(3'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物、1mL 乙酰丙酮和 0.29g (2.75mmol) 碳酸钠混合溶于 15mL 三氯甲烷中,搅拌混合,加热至 62℃回流反应 15h,反应液降温至室温后,减压蒸除溶剂,以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液对剩余物质进行硅胶柱层析,蒸除层析液中的溶剂,干燥,得到 0.10g 双 [1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,收率为 26.4%。

[0148] 结构鉴定结果如下:

[0149] 质谱 (MS m/z): 758.2 (M⁺);

[0150] 元素分析: C₃₇H₃₃IrN₄O₂

[0151] 理论值: C: 58.64; H: 4.39; Ir: 25.36; N: 7.39; O: 4.22;

[0152] 实测值: C: 58.60; H: 4.45; Ir: 25.31; N: 7.44; O: 4.20。

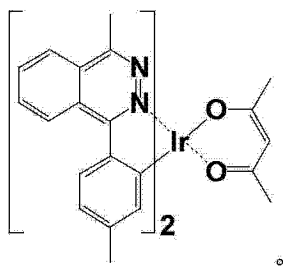
[0153] 以上数据证实所得物质是双 [1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0154] 按照与实施例 1 中相同的测试方法,测试得到双 [1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的最大发光波长为 613nm,色坐标 CIE_{x,y} = (0.67, 0.32)。可知所得金属铱配合物发出饱和红色,可作为红光电致发光材料广泛应用于制备有机电致发光器件。同时测得双 [1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的 Φ_{PL}=0.11,可见本实施例制备的金属铱配合物具有较高的电致发光效率。

[0155] 实施例 4

[0156] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,如以下结构式所示:

[0157]



[0158] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法,包括如下步骤:

[0159] (1) 环金属主配体 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪的合成,反应式为:

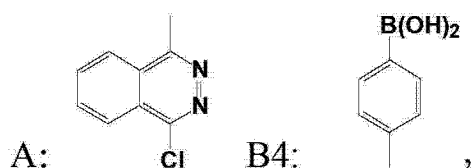
[0160]



[0161] 具体操作为：

[0162] 分别提供如下结构式表示的化合物A，即1-甲基-4-氯酞嗪，和化合物B4，即4-甲基苯硼酸：

[0163]



[0164] 氮气保护下，将 0.72g (4.0mmol) 化合物A、1.09g (8mmol) 化合物B4及 0.05g (0.04mmol) 四(三苯基膦)钯混合溶于 20mL 甲苯中，滴加 8mL 浓度为 2mol/L 的碳酸钠水溶液，加热到 100℃ 搅拌反应 5h，待反应液降温至室温后，用乙醚萃取，分离得到有机相，加无水硫酸镁干燥，过滤，旋蒸除去乙醚，得到粗产物，用甲醇对粗产物进行重结晶，得到 0.39g 环金属主配体 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪，收率为 41.6%，结构鉴定数据如下：

[0165] 质谱 (MS m/z) : 234.1 (M^+),

[0166] 元素分析 : $C_{16}H_{14}N_2$

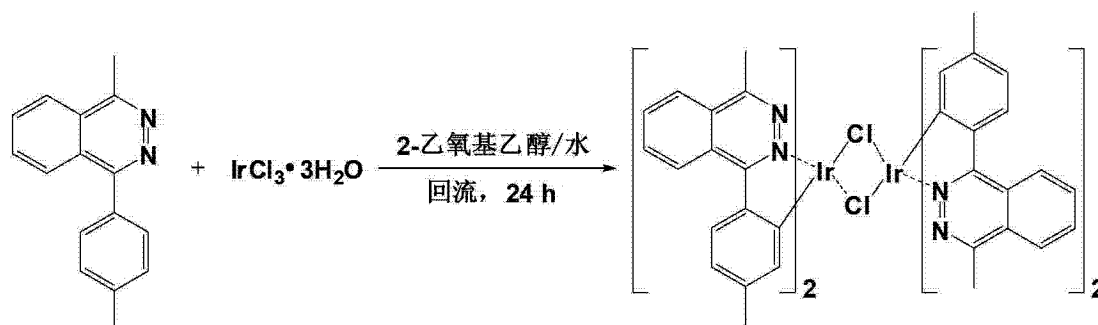
[0167] 理论值 : C : 82.02 ; H : 6.02 ; N : 11.96 ;

[0168] 实测值 : C : 82.11 ; H : 5.92 ; N : 11.97 ;

[0169] 以上数据证实所得物质是 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪。

[0170] (2) 主配体为 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物的合成，反应式为：

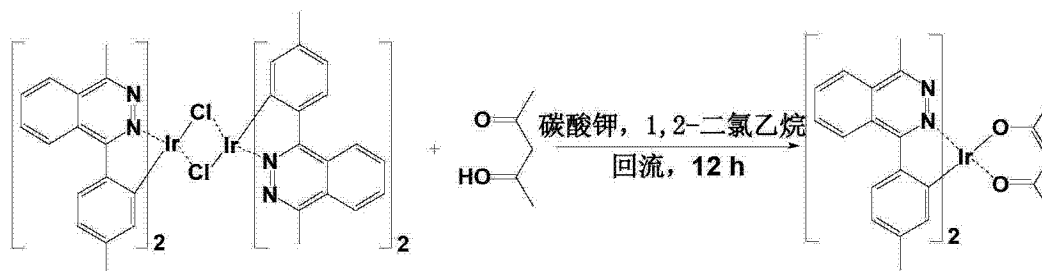
[0171]



[0172] 氮气保护下，将 0.47g (2mmol) 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪和 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中，避光条件下搅拌混合，加热至 100℃ 回流反应 24h，反应液降温至室温后过滤，所得沉淀用无水乙醇洗涤 3 次，真空干燥后得到 0.42g 主配体为 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物，收率为 60.5%，该产物无需进一步提纯，直接投入下一步反应。

[0173] (3)金属铱配合物双[1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成,反应式为:

[0174]



[0175] 氮气保护下,将 0.35g (0.25mmol) 步骤(2)制备的主配体为 1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪的氯桥二聚物、1mL 乙酰丙酮和 0.41g (3mmol) 碳酸钾混合溶于 15mL 1,2-二氯乙烷中,搅拌混合,加热至 84℃回流反应 12h,反应液降温至室温后,减压蒸除甘油,以体积比为 4:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液对剩余物质进行硅胶柱层析,蒸除层析液中的溶剂,干燥,得到 0.11g 三[1-甲基-4-(4'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}]合铱,收率为 29.0%。

[0176] 结构鉴定结果如下:

[0177] 质谱 (MS m/z): 758.2 (M⁺);

[0178] 元素分析: C₃₇H₃₃IrN₄O₂

[0179] 理论值: C: 58.64; H: 4.39; Ir: 25.36; N: 7.39; O: 4.22;

[0180] 实测值: C: 58.58; H: 4.44; Ir: 25.33; N: 7.45; O: 4.20。

[0181] 以上数据证实所得物质是双[1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

[0182] 按照与实施例 1 中相同的测试方法,测试得到双[1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的最大发光波长为 611nm,色坐标 CIE_{x,y} = (0.66, 0.33)。可知所得金属铱配合物发出饱和红色,可作为红光电致发光材料广泛应用于制备有机电致发光器件。同时测得双[1-甲基-4-(5'-甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的 Φ_{PL} = 0.10,可见本实施例制备的金属铱配合物具有较高的电致发光效率。

[0183] 实施例 5

[0184] 以实施例制得的金属铱配合物作为发光层掺杂客体材料制备有机电致发光器件,结构如图 3 所示,该器件的结构可表示为:ITO(100nm)/2-TNATA(60nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt% 金属铱配合物(30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/LiQ(2nm)/Al(100nm),其中,CBP:8wt%金属铱配合物表示有机电致发光器件的发光层材质是以 CBP 为主体,掺杂 8wt% 的实施例 1 的金属铱配合物的混合材料。

[0185] 上述有机电致发光器件的制备方法为:在玻璃基板片上沉积厚度为 100nm、方块电阻为 10 Ω/口的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,采用真空蒸镀的方法,在阳极 301 上制备厚度为 60nm 的 4,4',4''-三(N-(萘-2-基)N-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)作为空穴注入层 302,在空穴注入层上制备厚度为 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,在空穴传输层 303 上蒸镀 N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶(CBP)与本发明实施例制备的金属铱配合物的混合物,得到厚度为 30nm 发光层 304,在发光层 304 上依次蒸镀厚度为 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 305、厚度为 20nm 的三(8- 羟基喹啉) 铝 (Alq_3) 作为电子传输层 306 及厚度为 2nm 的 8- 羟基喹啉锂 (Li q) 作为电子缓冲层 307, 以上真空蒸镀的条件为: 蒸镀压力为 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 有机材料的蒸镀速率为 $0.1 \sim 1 \text{nm/s}$, 金属及金属化合物的蒸镀速率为 $1 \sim 10 \text{nm/s}$, 设备为高真空镀膜系统(沈阳科学仪器研制中心有限公司); 最后在电子缓冲层 307 上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 100nm 的金属 Al, 作为阴极 308, 得到有机电致发光器件。有机电致发光器件的结构不限于此。

[0186] 分别用实施例 1 及实施例 2 制备的金属铱配合物按上述方法制备得到有机电致发光器件, 得到器件 1 和器件 2。

[0187] 分别测试器件 1 和器件 2 的电致发光性能, 方法如下:

[0188] 采用美国海洋光学 Ocean Optics 的 USB4000 光纤光谱仪测试电致发光光谱, 用美国吉时利公司的 Keithley2400 测试电学性能, 用日本柯尼卡美能达公司的 CS-100A 色度计测试亮度和色度。

[0189] 测试器件 1 在 10V 电压驱动下的电致发光光谱, 得到最大发光波长为 619nm, 色度 $\text{CIEx, y} = (0.69, 0.31)$, 流明效率为 7.3lm/W ; 测试器件 2 在 10V 电压驱动下的电致发光光谱, 得到最大发光波长为 625nm, 色度 $\text{CIEx, y} = (0.70, 0.30)$, 流明效率为 5.5lm/W 。表明包含本发明的金属铱配合物的器件的色坐标接近标准红色, 色纯度在 98% 以上, 可以满足全色显示对红色显示的要求, 同时器件具有较高的发光效率。

[0190] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

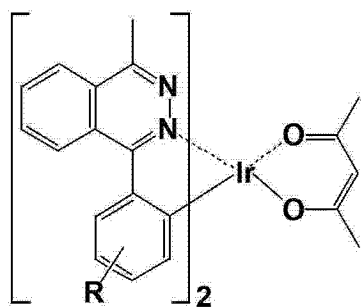


图 1

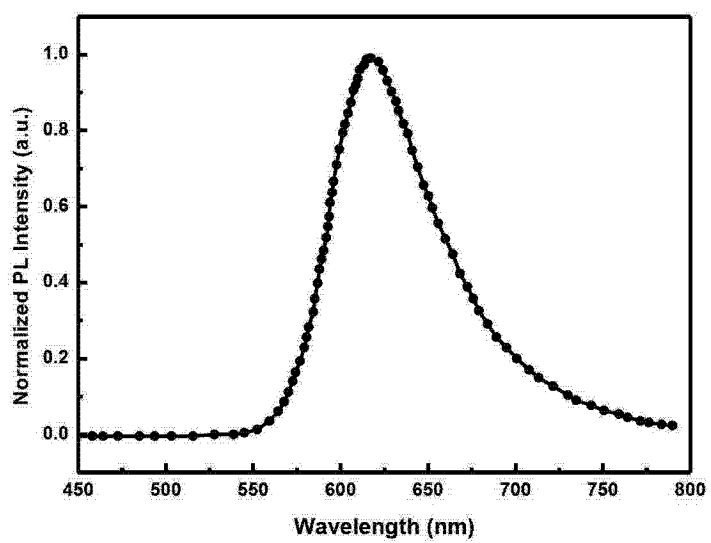


图 2

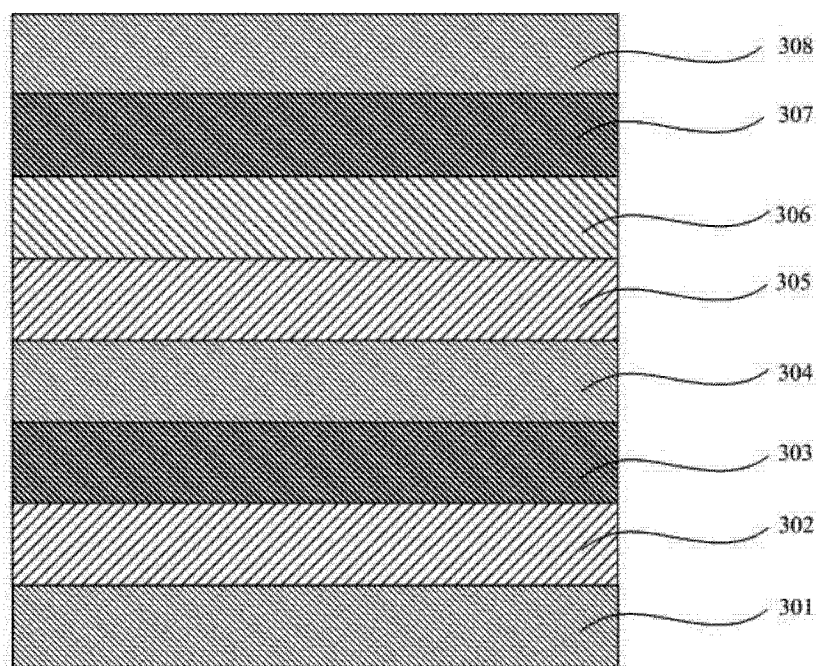


图 3

专利名称(译)	一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103965888A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310037766.2	申请日	2013-01-31
[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 梁禄生		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物，所述金属铱配合物以1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体，以乙酰丙酮为辅助配体，结构式如式(1)所示，其中，R为氢或甲基。通过Suzuki偶联反应制得环金属主配体，环金属主配体与IrCl₃·3H₂O在2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中聚合得到氯桥二聚物，氯桥二聚物与乙酰丙酮进行配体交换反应，得到红光有机电致磷光材料金属铱配合物。该材料是以1-甲基-4-苯基酞嗪或其衍生物为环金属主配体，以乙酰丙酮为辅助配体，可调节发光波长，获得接近标准红色的红光，由其制备的有机电致发光器件可发射高纯度红光，发光效率高，制备方法简单，适于工业化生产。

