



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965890 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310037770. 9

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 31

(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 冯小明

(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)

C07F 15/00 (2006. 01)

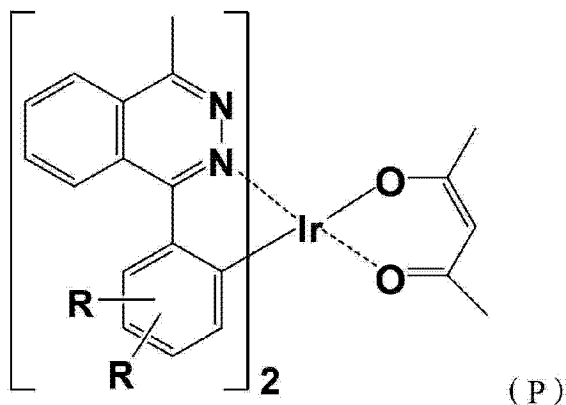
权利要求书3页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

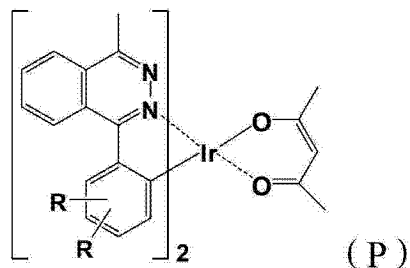
红光有机电致磷光材料金属铱配合物及其制备方法 and 有机电致发光器件

(57) 摘要

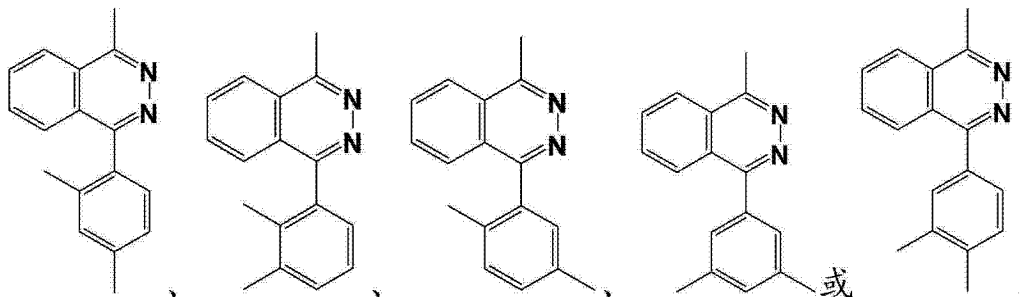
本发明公开了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 结构式如式(P) 所示, 其中, R 为甲基。本发明还提供了该红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法, 包括: 通过 Suzuki 偶联反应制得环金属配体, 将环金属配体与三水合三氯化铱进行聚合反应, 得到氯桥二聚物, 将氯桥二聚物与乙酰丙酮进行配位反应, 得到金属铱配合物。本发明还提供了包括该金属铱配合物的有机电致发光器件。本发明通过在环金属配体上增加乙酰丙酮作为异型的辅助配体, 从而减小金属铱配合物的合成难度, 并调整材料的发光波长, 以获得高纯度的红光。



1. 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- 苯基酞嗪的衍生物为环金属配体,结构式如式(P) 所示,



其中, R 为甲基,所述环金属配体为,

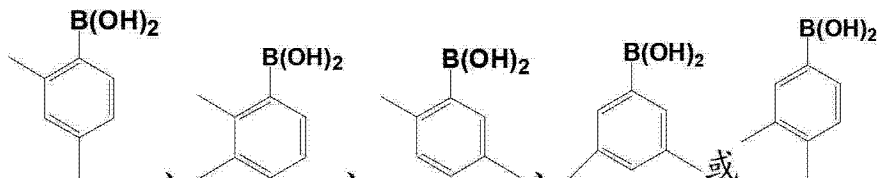


2. 红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



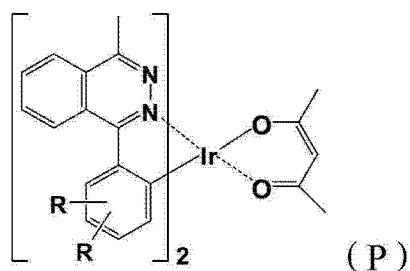
其中, R 为甲基,化合物 B 为,



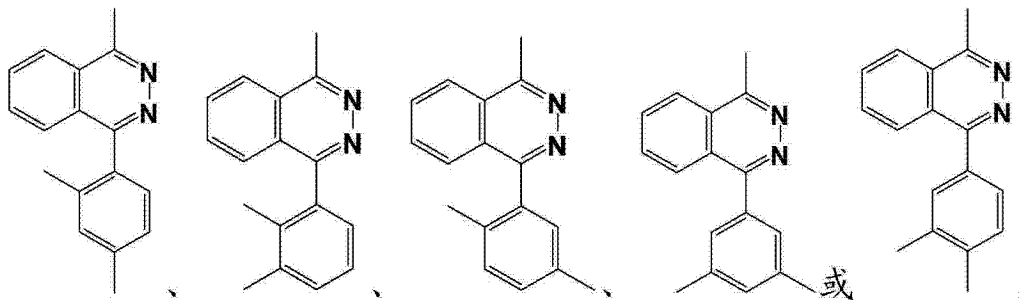
在惰性气体保护下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1~2 混合后加入到含有催化剂与碱溶液的有机溶剂中,加热进行 Suzuki 偶联反应,得到环金属配体,所述 Suzuki 偶联反应的温度为 80~100℃,反应时间为 5~10 小时;

(2)在惰性气体保护下,按摩尔比 1:2.5~3 的比例取三水合三氯化铱与步骤(1)得到的环金属配体一并加入到 2- 乙氧基乙醇和水的混合溶剂中,加热至回流进行聚合反应,得到氯桥二聚物;

(3) 在惰性气体保护下,将步骤(2)得到的氯桥二聚物与碱催化剂溶于溶剂中,然后按所述氯桥二聚物与乙酰丙酮的固液比 1mmol:2~4mL 的比例加入乙酰丙酮,加热至回流进行配位反应,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- 苯基酞嗪的衍生物为环金属配体,结构式如式(P) 所示:



其中, R 为甲基, 所述环金属配体为,



3. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述有机溶剂为二甲基甲酰胺或甲苯。

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, 所述催化剂的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 5~6%。

5. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, Suzuki 偶联反应后, 还包括分离提纯, 具体操作为: 将 Suzuki 偶联反应得到的反应液冷却至室温后加入乙醚进行萃取, 分液并取有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得到环金属配体的粗产物; 接着将所述环金属配体的粗产物溶于乙醇溶液中, 重结晶得到纯化后的环金属配体。

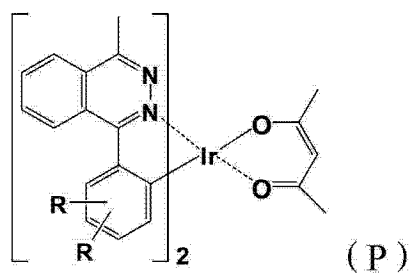
6. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)所述 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中, 2-乙氧基乙醇和水的体积比为 3:1。

7. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)所述碱催化剂为碳酸钠、碳酸钾、甲醇钠、乙醇钠或氢氧化钠, 所述氯桥二聚物与碱催化剂的摩尔比为 1:4~8。

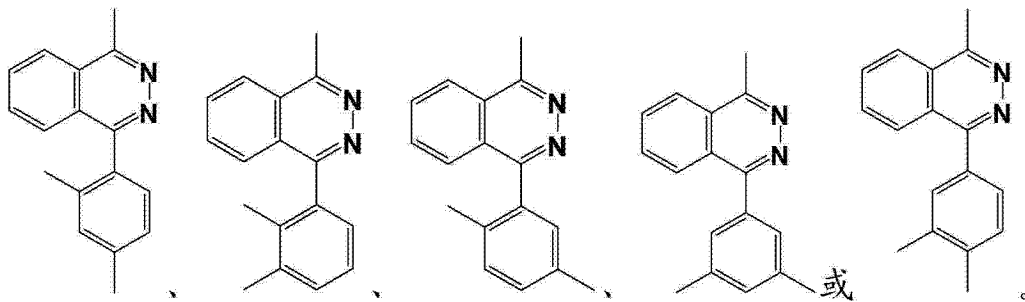
8. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)所述溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基乙醇。

9. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)中, 配位反应后还包括分离提纯, 具体操作为: 将配位反应得到的反应液冷却至室温后, 减压蒸除溶剂, 然后以体积比为 5:1 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, 包括发光层, 其特征在于, 所述发光层中掺杂红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪的衍生物为环金属配体, 结构式如式(P)所示,



其中, R 为甲基, 所述环金属配体为,



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] 有机电致发光器件(OLED)是基于有机发光材料的一种电流型半导体发光器件。OLED因其具有发光效率高、驱动电压低、视角宽、发光颜色选择范围宽、制作工艺简单,以及易实现全色和柔性显示等特点,在照明和平板显示领域引起了越来越多的关注。

[0003] OLED的发光材料可以分为荧光材料和磷光材料两种。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%,极大地限制了OLED的发光效率,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。

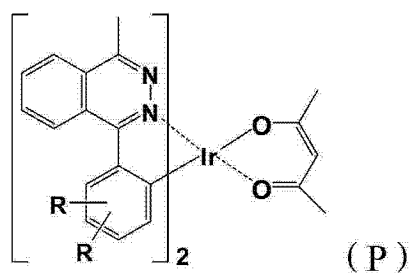
[0004] 目前用作电致发光材料的过滤金属配合物主要为铱配合物,其具有较高的发光效率而应用较为广泛,已实现了红绿蓝三基色发光。铱配合物的发光颜色强烈依赖于主配体的结构,配体不同,发光颜色也不同。目前,现有技术的铱配合物中用于获得高效红光的主配体主要有苯并噻吩和喹啉,这类铱配合物虽然可以一定程度上发射红光,但其发光色纯度低、合成提取难,发光性能低,由此制得有机电致发光器件发光效率低、稳定性不佳、寿命短。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述技术缺陷,提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,该金属铱配合物以1-甲基-4-苯基酞嗪为环金属配体主体结构,以乙酰丙酮为辅助配体,合成一种异配型的金属铱配合物,并通过在环金属配体中苯环的不同C位上引入两个甲基的化学修饰方法来实现对材料发光颜色的调节,使金属铱配合物的磷光发射光谱红移。本发明还提供了该配合物的制备方法以及含有该配合物的有机电致发光器件。

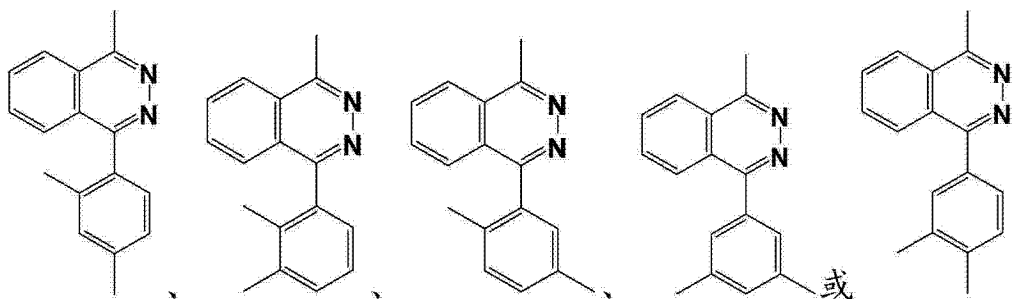
[0006] 第一方面,本发明提供了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以1-甲基-4-苯基酞嗪的衍生物为环金属配体,结构式如式(P)所示,

[0007]



[0008] 其中,R为甲基,所述环金属配体为,

[0009]



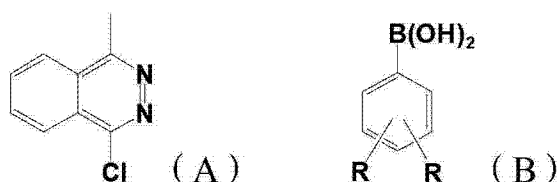
[0010] 本发明所述红光有机电致磷光材料金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪为环金属主配体,以乙酰丙酮作为异型的辅助配体,合成异配型金属铱配合物,合成上难度较均配型配合物小,提纯较易;另一方面,由于乙酰丙酮与环金属主配体的场强不同,也可适当调整材料的发光波长,使金属铱配合物的发光光谱红移。其次,本发明所述环金属主配体上还带有两个甲基,两个甲基的引入可以使金属铱配合物的发光光谱红移,同时在一定程度上产生空间位阻效应,减少金属原子间的直接作用,从而减少三重态激子的自淬灭现象,提高有机电致发光器件的发光效率。

[0011] 此外,环金属主配体上拥有较大平面刚性的酞嗪基团,一方面有利于磷光的发光,另一方面能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,且有利于平衡有机电致发光器件的电荷传输,从而提高有机电致发光器件的电致发光性能。

[0012] 第二方面,本发明提供了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法,包括如下步骤:

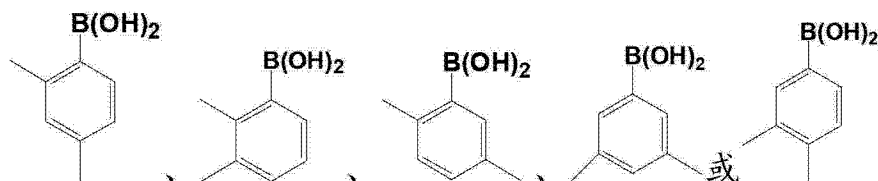
[0013] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0014]



[0015] 式中, R 为甲基, 化合物 B 为,

[0016]



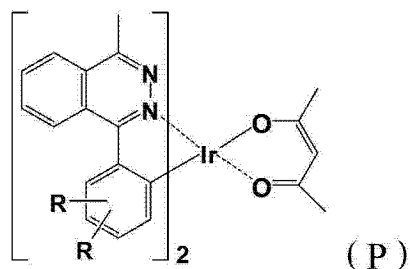
[0017] 在惰性气体保护下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1~2 混合后加入到含有催化剂与碱溶液的有机溶剂中,加热进行 Suzuki 偶联反应,得到环金属配体,所述 Suzuki 偶联反应的温度为 80~100℃,反应时间为 5~10 小时;

[0018] (2) 在惰性气体保护下,按摩尔比 1:2.5~3 的比例取三水合三氯化铱与步骤(1)得到的环金属配体一并加入到 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中,加热至回流进行聚合反应,得到氯桥二聚物;

[0019] (3) 将步骤(2)得到的氯桥二聚物与碱催化剂溶于溶剂中,然后按所述氯桥二聚物与乙酰丙酮的固液比 1mmol:2~4mL 的比例加入乙酰丙酮,加热至回流进行配位反应,得到

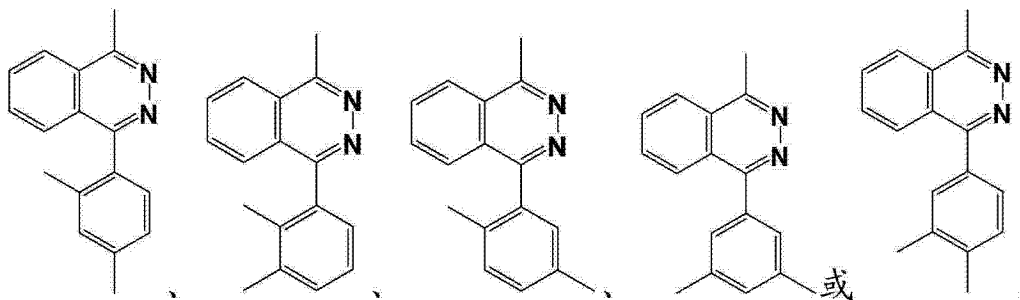
红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以 1-甲基-4-苯基酞嗪的衍生物为环金属配体,结构式如式(P)所示:

[0020]



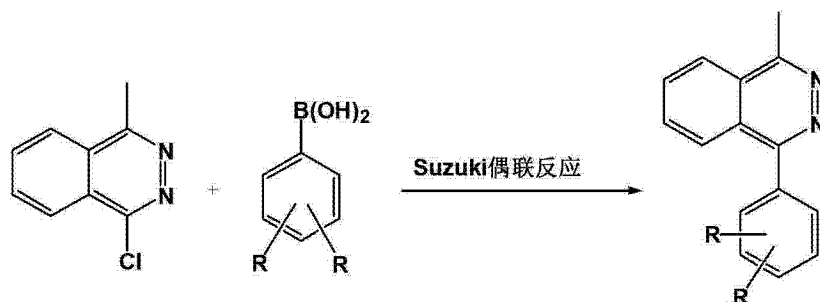
[0021] 其中, R 为甲基,所述环金属配体为,

[0022]



[0023] 其中,步骤(1)中化合物 A 和化合物 B 进行 Suzuki 偶联反应生成环金属配体的反应方程式为:

[0024]



[0025] 优选地,步骤(1)所述有机溶剂为二甲基甲酰胺或甲苯。

[0026] 其中,步骤(1)所述有机溶剂的用量为足量,以使各反应物溶解并充分反应。优选地,所述有机溶剂的用量等于所述碱液的用量。

[0027] 优选地,优选地,步骤(1)中,所述催化剂为四(三苯基磷)合钯或二氯双(三苯基磷)钯,所述催化剂的摩尔用量为化合物 A 摩尔用量的 5~6%。

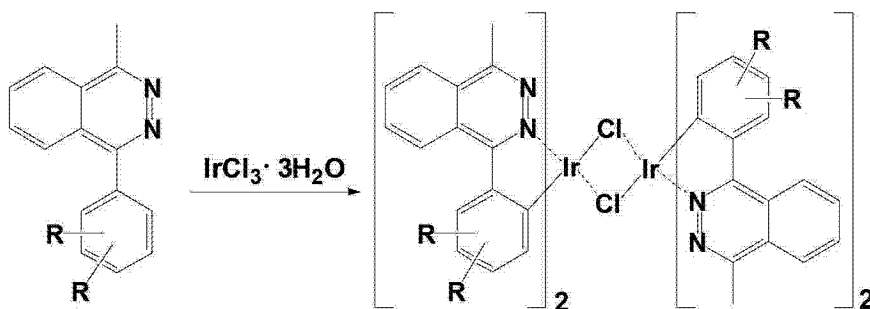
[0028] 其中,Suzuki 偶联反应一般需要在碱液条件下才能完成。优选地,步骤(1)所述碱液为碳酸钠水溶液或碳酸钾水溶液。

[0029] 优选地,步骤(1)所述 Suzuki 偶联反应中,所述碱液的浓度为 1mol/L,所述碱液按化合物 A 与碱液的固液比为 1mmol :3.75mL 的比例加入。

[0030] 优选地,步骤(1)中,Suzuki 偶联反应后,还包括分离提纯,具体操作为:将 Suzuki 偶联反应得到的反应液冷却至室温后加入乙醚进行萃取,分液并取有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得到环金属配体的粗产物;接着将所述环金属配体的粗产物溶于乙醇溶液中,重结晶得到纯化后的环金属配体。

[0031] 其中,步骤(2)所述聚合反应的方程式为:

[0032]

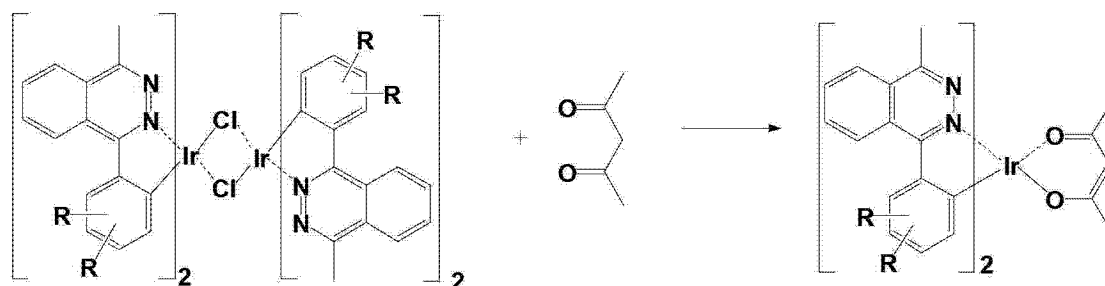


[0033] 优选地,步骤(2)所述聚合反应在避光条件下,加热至回流状态进行,反应时间为24小时。

[0034] 优选地,所述2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中,所述2-乙氧基乙醇和蒸馏水的体积比为3:1。

[0035] 其中,步骤(3)所述配位反应的反应式为:

[0036]



[0037] 优选地,步骤(3)所述配位反应是在沸腾情况下进行的回流反应,反应时间为5~10小时。

[0038] 优选地,步骤(3)所述碱催化剂为碳酸钠、碳酸钾、甲醇钠、乙醇钠或氢氧化钠,所述氯桥二聚物与碱催化剂的摩尔比为1:4~8。

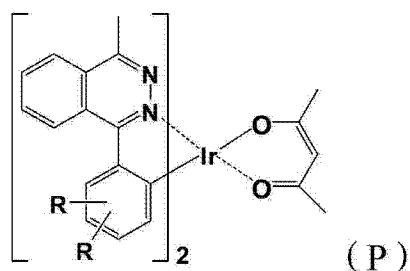
[0039] 优选地,步骤(3)所述溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、2-乙氧基乙醇或2-甲氧基乙醇。

[0040] 优选地,步骤(3)中,配位反应后还包括分离提纯,具体操作为:将配位反应得到的反应液冷却至室温后,减压蒸除溶剂,然后以体积比为5:1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。

[0041] 本发明制备方法采用较简单的合成路线,工艺易于控制,有利于器件的工业化生产,大大降低制造的成本,具有极为广阔的商业化发展前景。

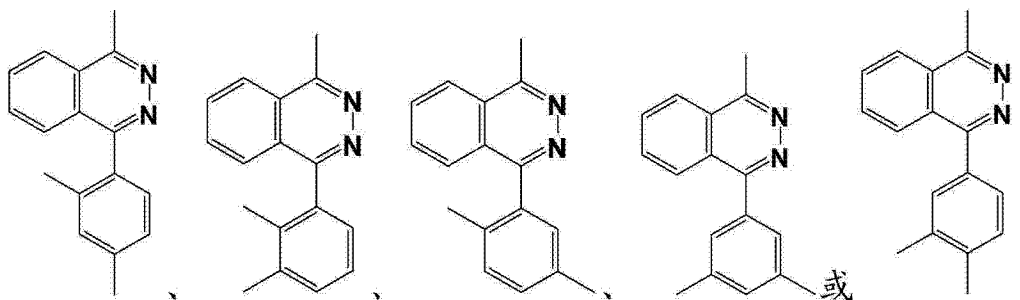
[0042] 第三方面,本发明提供了一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层中掺杂红光有机电致磷光材料金属铱配合物,所述金属铱配合物以1-甲基-4-苯基咪唑的衍生物为环金属配体,结构式如式(P)所示:

[0043]



[0044] 其中, R 为甲基, 所述环金属配体为,

[0045]



[0046] 本发明所述有机电致发光器件的发光层中含有上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 制得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、稳定性好等优点。

[0047] 相比于现有技术, 本发明所述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具有以下有益效果:

[0048] (1) 以 1-甲基-4-苯基酞嗪为环金属主配体, 以乙酰丙酮作为异型的辅助配体, 合成异配型金属铱配合物, 合成上难度较均配型配合物小, 提纯较易; 制备方法工艺路线简单, 易于控制, 有利于器件的工业化生产;

[0049] (2) 在环金属主配体上引入了两个甲基, 使金属铱配合物的发光光谱红移, 同时一定程度上产生空间位阻效应, 减少金属原子间的直接作用, 从而减少三重态激子的自淬灭现象, 提高有机电致发光器件的发光效率;

[0050] (3) 环金属主配体上拥有较大平面刚性的酞嗪基团, 一方面有利于磷光的发光, 另一方面能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级, 且有利于平衡有机电致发光器件的电荷传输, 从而提高有机电致发光器件的电致发光性能;

[0051] (4) 制得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、稳定性好等优点。

附图说明

[0052] 为了更清楚地说明本发明的技术方案, 下面将对实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施方式, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0053] 图 1 是本发明制得的红光有机电致磷光材料金属铱配合物的结构式;

[0054] 图 2 是本发明制备红光有机电致磷光材料金属铱配合物的工艺流程图;

[0055] 图 3 是本发明实施例一制得的红光有机电致磷光材料金属铱配合物的发射光谱

图；

[0056] 图 4 是本发明实施例六制得的有机电致发光器件的结构示意图。

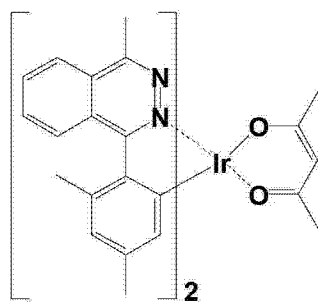
具体实施方式

[0057] 下面将结合本发明实施方式中的附图,对本发明实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0058] 实施例一

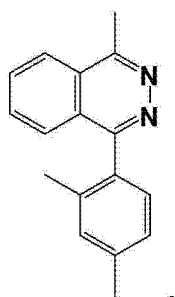
[0059] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1- 甲基 -4-(4', 6'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 以 1- 甲基 -4-(2', 4'- 二甲基苯基) 酞嗪为环金属配体, 结构式如下式所示:

[0060]



[0061] 其中,所述环金属配体的结构式为:

[0062]



[0063] 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:

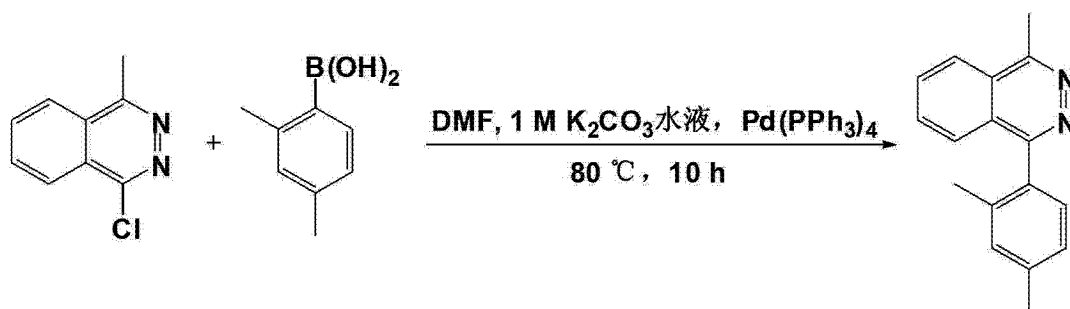
[0064] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B1:

[0065]



[0066] (2) 环金属配体 1- 甲基 -4-(2', 4'- 二甲基苯基) 酞嗪的合成

[0067]



[0068] 在氮气保护下,往反应器中加入 15mL 二甲基甲酰胺(DMF)溶液,然后再将 0.72g(4.0mmol) 化合物 A (1-甲基-4-氯酞嗪),0.72g(4.8mmol) 化合物 B1 (2,4-二甲基苯硼酸)以及 0.23g(0.20mmol) 四(三苯基膦)钯溶于该 DMF 溶液中;往该反应体系中滴加 15mL 浓度为 1M 的碳酸钾(K_2CO_3)水溶液;将反应体系的温度加热至 80℃,搅拌反应 10 小时;待反应液冷至室温后,用乙醚萃取;分液并取有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得粗产物;用甲醇进行重结晶,得到 0.45g 纯物质,收率为 45.3%。

[0069] 结构鉴定:

[0070] 质谱 (MS m/z):248.1 (M^+)

[0071] 元素分析: $C_{17}H_{16}N_2$

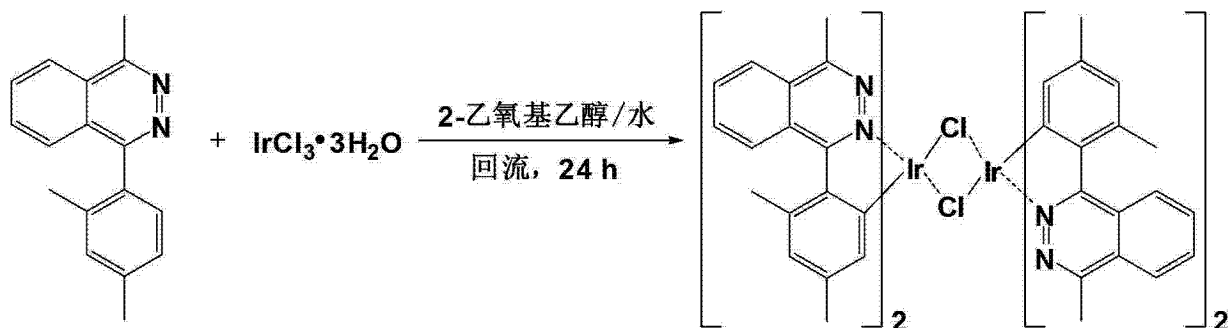
[0072] 理论值:C, 82.22;H, 6.49;N, 11.28;

[0073] 实测值:C, 82.26;H, 6.43;N, 11.31。

[0074] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1-甲基-4-(2',4'-二甲基苯基)酞嗪。

[0075] (3) 氯桥二聚物的合成

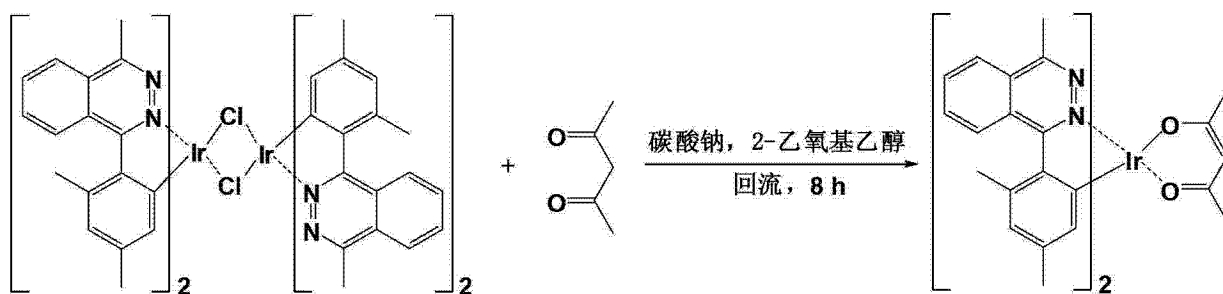
[0076]



[0077] 在氮气保护下,将 1.24g(5mmol)1-甲基-4-(2',4'-二甲基苯基)酞嗪,0.70g(2.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2-乙氧基乙醇和 4mL 蒸馏水的混合溶剂中;在避光条件下搅拌反应混合液,加热反应体系至回流温度,反应 24 小时;冷至室温后过滤,滤取沉淀并用无水乙醇洗涤 3 次;真空干燥后得到 0.98g 氯桥二聚物的粗产物,即主配体为 1-甲基-4-(2',4'-二甲基苯基)酞嗪的含铱二氯二聚体,收率为 67.8%;粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0078] (4) 金属铱配合物双 [1-甲基-4-(4',6'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^2](乙酰丙酮)合铱的合成

[0079]



[0080] 在氮气保护下,将 0.36g (0.25mmol)步骤(3)合成的氯桥二聚物和 0.11g(1mmol)碳酸钠溶于 15mL2-乙氧基乙醇中,加入 1mL 乙酰丙酮,搅拌反应体系并加热至沸腾进行回流反应,反应 8 小时;冷却至室温后,用减压蒸馏的方法除去溶剂,剩余物用体积比为 5:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂在硅胶上进行柱层析,收集洗脱液后蒸除溶剂并干燥,得到 0.12g 纯产物,即配合物,收率为 30.5%。

[0081] 结构鉴定:

[0082] 质谱 (MS m/z): 786.2 (M^+)

[0083] 元素分析: $C_{39}H_{37}IrN_4O_2$

[0084] 理论值: C, 59.60; H, 4.75; Ir, 24.46; N, 7.13; O, 4.07;

[0085] 实测值: C, 59.62; H, 4.71; Ir, 24.49; N, 7.12; O, 4.06。

[0086] 以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双 [1-甲基-4-(4',6'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

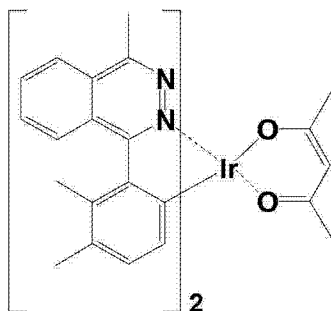
[0087] 如图 2 所示,横轴为发光波长 (Wavelength, 单位 nm),纵轴为归一化后的光致发光强度 (Normalized PL Intensity a.u.),终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 624nm 处,可作为红光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0088] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.10$,可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0089] 实施例二

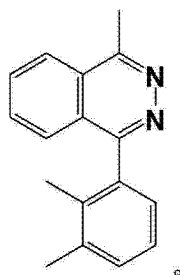
[0090] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1-甲基-4-(5',6'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,以 1-甲基-4-(2',3'-二甲基苯基)酞嗪为环金属配体,结构式如下式所示:

[0091]



[0092] 其中,所述环金属配体的结构式为:

[0093]



[0094] 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:

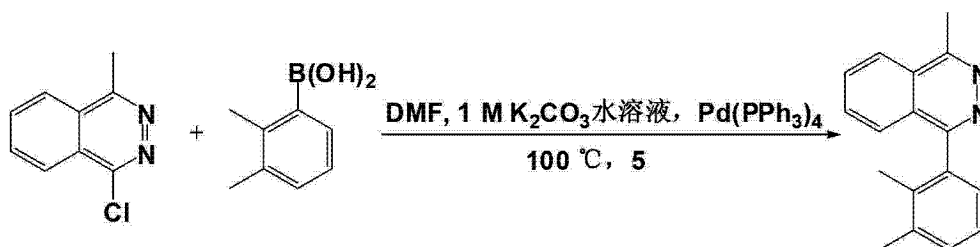
[0095] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B2:

[0096]



[0097] (2) 环金属配体 1-甲基-4-(2',3'-二甲基苯基)酞嗪的合成

[0098]



[0099] 在氮气保护下,往反应器中加入 15mL 二甲基甲酰胺(DMF)溶液,然后再将 0.72g(4.0mmol) 化合物 A(1-甲基-4-氯酞嗪),0.6g(4mmol) 化合物 B2(2,3-二甲基苯硼酸)以及 0.28g(0.24mmol) 四(三苯基膦)钯溶于该 DMF 溶液中;往该反应体系中滴加 15mL 浓度为 1M 的碳酸钾(K_2CO_3)水溶液;将反应体系的温度加热至 100℃,搅拌反应 5 小时;待反应液冷至室温后,用乙醚萃取;分液并取有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得粗产物;用甲醇进行重结晶,得到 0.42g 纯物质,收率为 42.3%。

[0100] 结构鉴定:

[0101] 质谱 (MS m/z):248.1 (M^+)

[0102] 元素分析 :C17H16N2

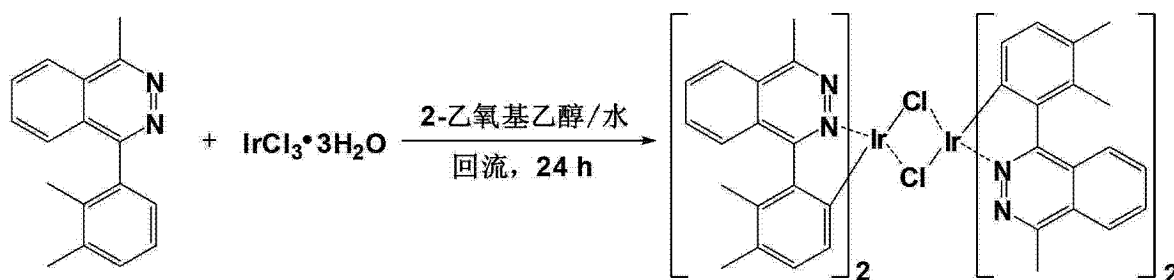
[0103] 理论值 :C, 82.22;H, 6.49;N, 11.28 ;

[0104] 实测值 :C, 82.25;H, 6.42;N, 11.33。

[0105] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1-甲基-4-(2',3'-二甲基苯基)酞嗪。

[0106] (3) 氯桥二聚物的合成

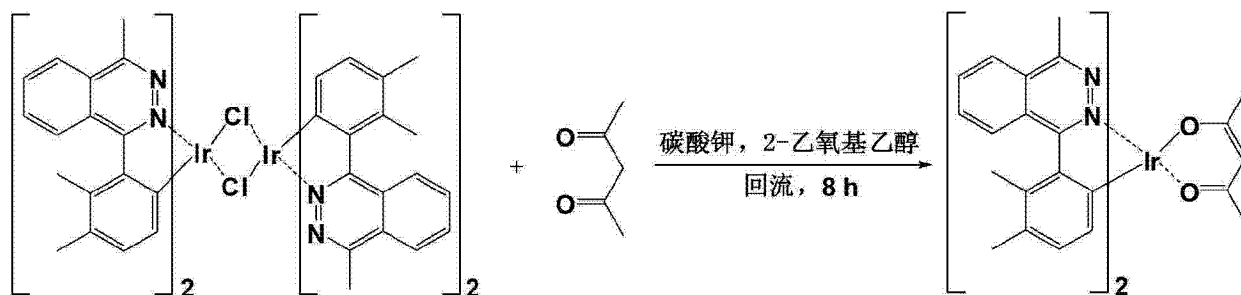
[0107]



[0108] 在氮气保护下,将 0.75g (3mmol) 1-甲基-4-(2',3'-二甲基苯基)酞嗪,0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2-乙氧基乙醇和 4mL 蒸馏水的混合溶剂中;在避光条件下搅拌反应混合液,加热反应体系至回流温度,反应 24 小时;冷却至室温后过滤,滤取沉淀并用无水乙醇洗涤 3 次;真空干燥后得到 0.45g 氯桥二聚物的粗产物,即主配体为 1-甲基-4-(2',3'-二甲基苯基)酞嗪的含铱二氯二聚体,收率为 67.8%;粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0109] (4) 金属铱配合物双 [1-甲基-4-(5',6'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0110]



[0111] 在氮气保护下,将 0.36g (0.25mmol) 步骤(3)合成的氯桥二聚物和 0.14g (1mmol) 碳酸钾溶于 15mL 二氯甲烷中,加入 1mL 乙酰丙酮,搅拌反应体系并加热至沸腾进行回流反应,反应 8 小时;冷却至室温后,用减压蒸馏的方法除去溶剂,剩余物用体积比为 5:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂在硅胶上进行柱层析,收集洗脱液后蒸除溶剂并干燥,得到 0.13g 纯产物,即配合物,收率为 33.1%。

[0112] 结构鉴定:

[0113] 质谱 (MS m/z): 786.2 (M^+)

[0114] 元素分析: C₃₉H₃₇IrN₄O₂

[0115] 理论值: C, 59.60; H, 4.75; Ir, 24.46; N, 7.13; O, 4.07;

[0116] 实测值: C, 59.66; H, 4.70; Ir, 24.43; N, 7.16; O, 4.05。

[0117] 以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双 [1-甲基-4-(5',6'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

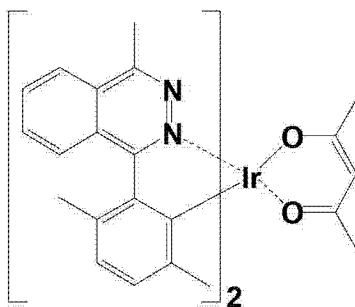
[0118] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ M) 的中发射光谱的最大发射峰在 627nm 处。此外, 10^{-5} M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.11$ 。

[0119] 实施例三

[0120] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1-甲基-4-(3',6'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,以 1-甲基-4-(2',5'-二甲基苯基)酞嗪为环金属配体,

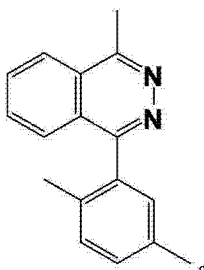
结构式如下式所示：

[0121]



[0122] 其中,所述环金属配体的结构式为

[0123]



[0124] 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：

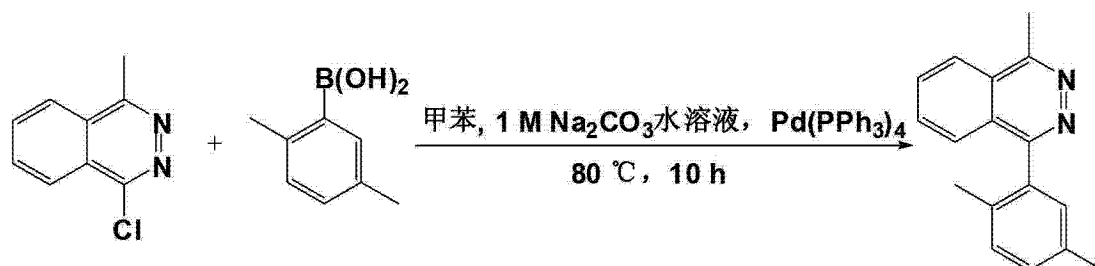
[0125] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B3：

[0126]



[0127] (2) 环金属配体 1-甲基-4-(2',5'-二甲基苯基)酞嗪的合成

[0128]



[0129] 在氮气保护下,往反应器中加入 15mL 甲苯,然后再将 0.72g (4.0mmol) 化合物 A (1-甲基-4-氯酞嗪), 1.2g (8mmol) 化合物 B3 (2,5-二甲基苯硼酸) 以及 0.28g (0.24mmol) 四(三苯基膦)钯溶于该甲苯溶剂中;往该反应体系中滴加 15mL 浓度为 1M 的碳酸钠 (Na_2CO_3) 水溶液;将反应体系的温度加热至 80°C , 搅拌反应 10 小时;待反应液冷至室温后,用乙醚萃取;分液并取有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得粗产物;用甲醇进行重结晶,得到 0.40g 纯物质,收率为 40.3%。

[0130] 结构鉴定：

[0131] 质谱 (MS m/z) :248.1 (M^+)

[0132] 元素分析 :C₁₇H₁₆N₂

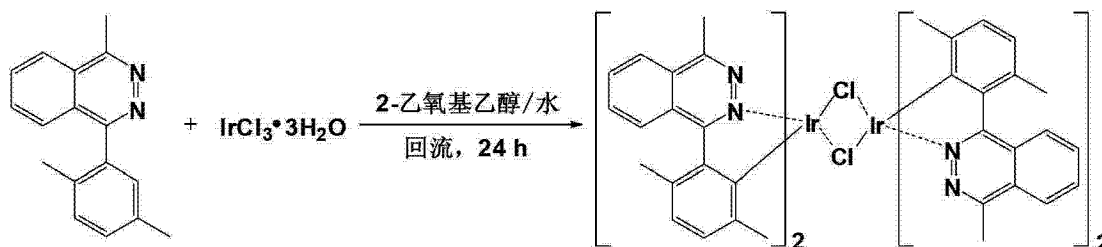
[0133] 理论值 :C, 82.22;H, 6.49;N, 11.28 ;

[0134] 实测值 :C, 82.27;H, 6.41;N, 11.32。

[0135] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1- 甲基 -4-(2', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪。

[0136] (3) 氯桥二聚物的合成

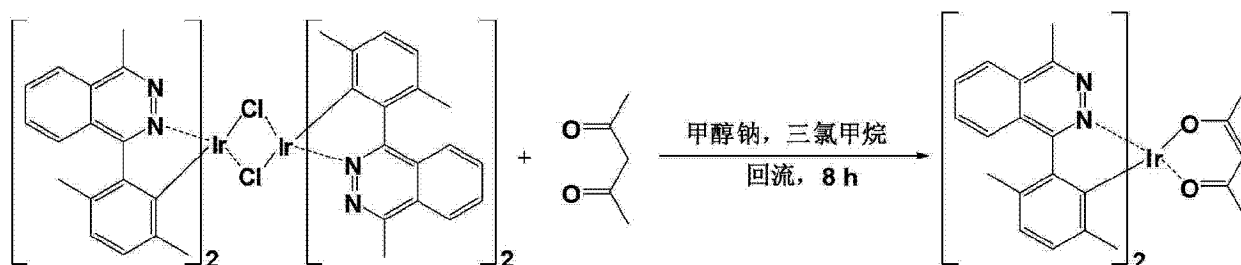
[0137]



[0138] 在氮气保护下,将 0.75g (3mmol) 1- 甲基 -4-(2', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪,0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2- 乙氧基乙醇和 4mL 蒸馏水的混合溶剂中;在避光条件下搅拌反应混合液,加热反应体系至回流温度,反应 24 小时;冷却至室温后过滤,滤取沉淀并用无水乙醇洗涤 3 次;真空干燥后得到 0.36g 氯桥二聚物的粗产物,即主配体为 1- 甲基 -4-(2', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪的含铱二氯二聚体,收率为 49.8%;粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0139] (4) 金属铱配合物双 [1- 甲基 -4-(3', 6'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0140]



[0141] 在氮气保护下,将 0.36g (0.25mmol) 步骤(3)合成的氯桥二聚物和 0.11g (2mmol) 甲醇钠溶于 15mL 三氯甲烷中,加入 0.5mL 乙酰丙酮,搅拌反应体系并加热至沸腾进行回流反应,反应 8 小时;冷却至室温后,用减压蒸馏的方法除去溶剂,剩余物用体积比为 5:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂在硅胶上进行柱层析,收集洗脱液后蒸除溶剂并干燥,得到 0.10g 纯产物,即配合物,收率为 25.4%。

[0142] 结构鉴定:

[0143] 质谱 (MS m/z) :786.2 (M^+)

[0144] 元素分析 :C₃₉H₃₇IrN₄O₂

[0145] 理论值 :C, 59.60;H, 4.75;Ir, 24.46;N, 7.13;O, 4.07 ;

[0146] 实测值 :C, 59.55;H, 4.82;Ir, 24.42;N, 7.16;O, 4.05。

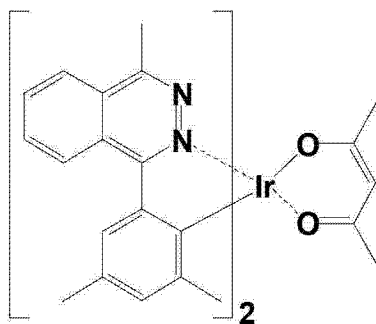
[0147] 以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双 [1- 甲基 -4-(3', 6'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0148] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 632nm 处。此外, 10^{-5}M 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)_3 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{\text{ph}}=0.40$), 测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.06$ 。

[0149] 实施例四

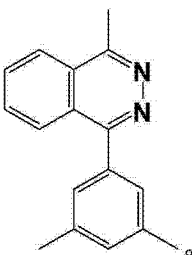
[0150] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1- 甲基 -4-(3', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 以 1- 甲基 -4-(3', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪为环金属配体, 结构式如下式所示:

[0151]



[0152] 其中, 所述环金属配体的结构式为

[0153]



[0154] 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:

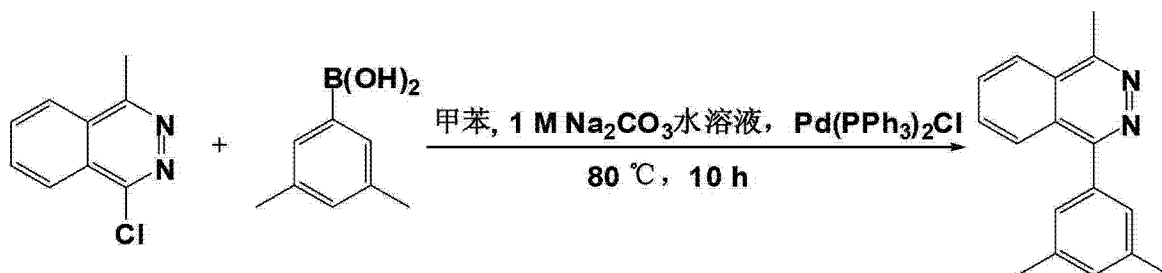
[0155] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B4:

[0156]



[0157] (2) 环金属配体 1- 甲基 -4-(3', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪的合成

[0158]



[0159] 在氮气保护下, 往反应器中加入 15mL 甲苯, 然后再将 0.72g(4.0mmol) 化合

物 A (1-甲基-4-氯酞嗪), 0.72g (4.8mmol) 化合物 B4 (3,5-二甲基苯硼酸) 以及 0.14g (0.20mmol) 二氯双(三苯基膦)铱溶于该甲苯溶剂中; 往该反应体系中滴加 15mL 浓度为 1M 的碳酸钠(Na_2CO_3)水溶液; 将反应体系的温度加热至 80°C , 搅拌反应 10 小时; 待反应液冷至室温后, 用乙醚萃取; 分液并取有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得粗产物; 用甲醇进行重结晶, 得到 0.43g 纯物质, 收率为 43.3%。

[0160] 结构鉴定:

[0161] 质谱 (MS m/z): 248.1 (M^+)

[0162] 元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$

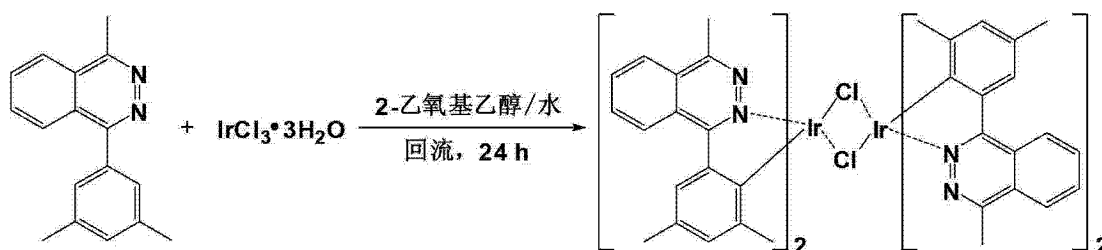
[0163] 理论值: C, 82.22; H, 6.49; N, 11.28;

[0164] 实测值: C, 82.18; H, 6.55; N, 11.27。

[0165] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)酞嗪。

[0166] (3) 氯桥二聚物的合成

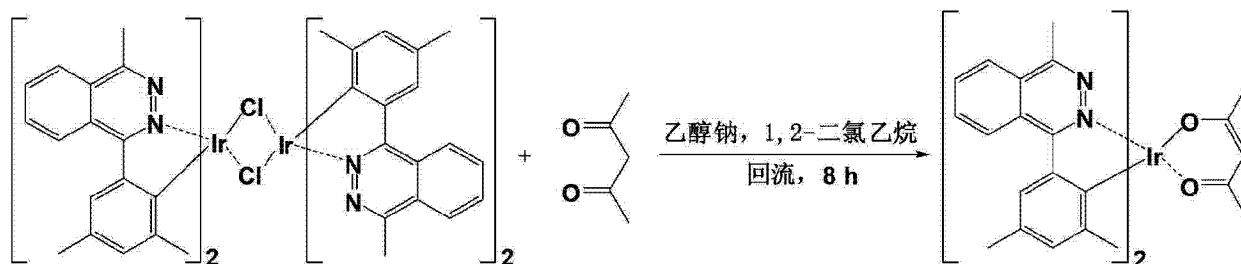
[0167]



[0168] 在氮气保护下, 将 0.75g (3mmol) 1-甲基-4-(2',5'-二甲基苯基)酞嗪, 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2-乙氧基乙醇和 4mL 蒸馏水的混合溶剂中; 在避光条件下搅拌反应混合液, 加热反应体系至回流温度, 反应 24 小时; 冷却至室温后过滤, 滤取沉淀并用无水乙醇洗涤 3 次; 真空干燥后得到 0.47g 氯桥二聚物的粗产物, 即主配体为 1-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)酞嗪的含铱二氯二聚体, 收率为 65.1%; 粗产物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应。

[0169] (4) 金属铱配合物双 [1-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0170]



[0171] 在氮气保护下, 将 0.36g (0.25mmol) 步骤 (3) 合成的氯桥二聚物和 0.07g (1mmol) 乙醇钠溶于 15mL 1,2-二氯乙烷中, 加入 1mL 乙酰丙酮, 搅拌反应体系并加热至沸腾进行回流反应, 反应 8 小时; 冷却至室温后, 用减压蒸馏的方法除去溶剂, 剩余物用体积比为 5:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂在硅胶上进行柱层析, 收集洗脱液后蒸除溶剂并干燥, 得到 0.11g 纯产物, 即配合物, 收率为 28.0%。

[0172] 结构鉴定:

[0173] 质谱 (MS m/z) : 786. 2 (M^+)

[0174] 元素分析 : $C_{39}H_{37}IrN_4O_2$

[0175] 理论值 : C, 59. 60; H, 4. 75; Ir, 24. 46; N, 7. 13; O, 4. 07 ;

[0176] 实测值 : C, 59. 57; H, 4. 79; Ir, 24. 45; N, 7. 17; O, 4. 02。

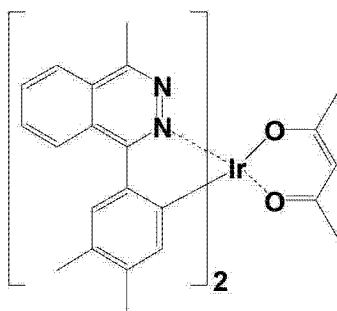
[0177] 以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双 [1- 甲基 -4-(3', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0178] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 630nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0. 40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0. 09$ 。

[0179] 实施例五

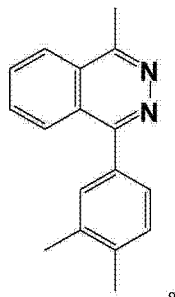
[0180] 一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1- 甲基 -4-(4', 5'- 二甲基苯基) 酞嗪 -N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 以 1- 甲基 -4-(3', 4'- 二甲基苯基) 酞嗪为环金属配体, 如 以下结构式所示 :

[0181]



[0182] 其中, 所述环金属配体的结构式为

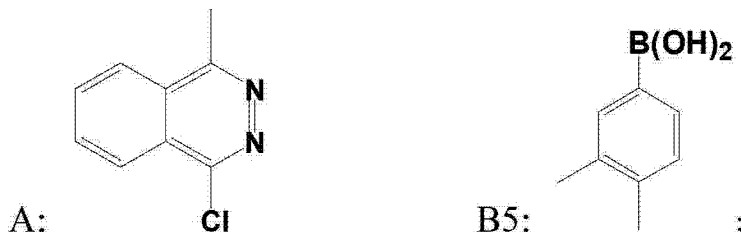
[0183]



[0184] 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 :

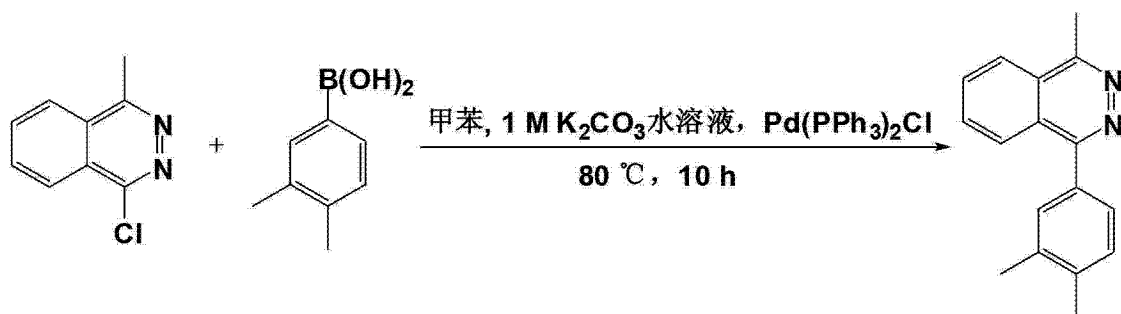
[0185] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B5 :

[0186]



[0187] (2) 环金属配体 1- 甲基 -4-(3', 4'- 二甲基苯基) 酞嗪的合成

[0188]



[0189] 在氮气保护下,往反应器中加入 15mL 甲苯,然后再将 0.72g(4.0mmol) 化合物 A (1-甲基-4-氯酞嗪),0.72g(4.8mmol) 化合物 B5 (3,4-二甲基苯硼酸) 以及 0.17g(0.24mmol) 二氯双(三苯基膦)钯溶于该甲苯溶剂中;往该反应体系中滴加 15mL 浓度为 1M 的碳酸钾(K_2CO_3)水溶液;将反应体系的温度加热至 80°C , 搅拌反应 10 小时;待反应液冷至室温后,用乙醚萃取;分液并取有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤除去硫酸镁后用旋转蒸发仪除去溶剂得粗产物;用甲醇进行重结晶,得到 0.43g 纯物质,收率为 43.3%。

[0190] 结构鉴定:

[0191] 质谱 (MS m/z):248.1 (M^+)

[0192] 元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$

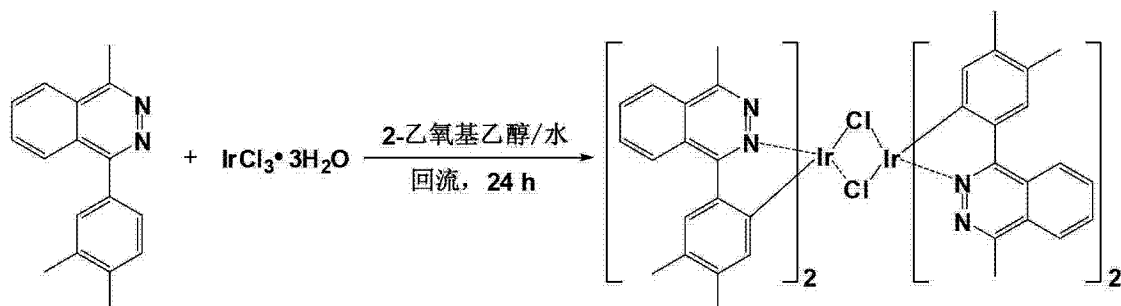
[0193] 理论值:C, 82.22;H, 6.49;N, 11.28;

[0194] 实测值:C, 82.15;H, 6.58;N, 11.27。

[0195] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 1-甲基-4-(3',4'-二甲基苯基)酞嗪。

[0196] (3) 氯桥二聚物的合成

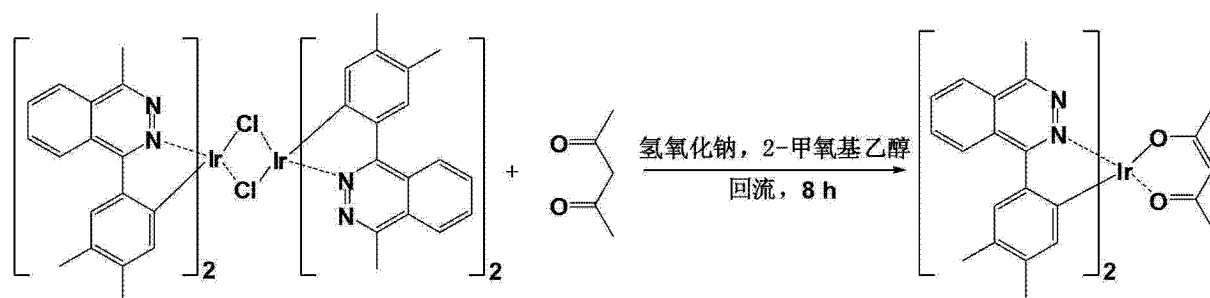
[0197]



[0198] 在氮气保护下,将 0.75g (3mmol) 1-甲基-4-(3',4'-二甲基苯基)酞嗪,0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12mL 2-乙氧基乙醇和 4mL 蒸馏水的混合溶剂中;在避光条件下搅拌反应混合液,加热反应体系至回流温度,反应 24 小时;冷却至室温后过滤,滤取沉淀并用无水乙醇洗涤 3 次;真空干燥后得到 0.43g 氯桥二聚物的粗产物,即主配体为 1-甲基-4-(3',4'-二甲基苯基)酞嗪的含铱二氯二聚体,收率为 59.5%;粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0199] (4) 金属铱配合物双 [1-甲基-4-(4',5'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^2] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0200]



[0201] 在氮气保护下,将 0.36g (0.25mmol)步骤(3)合成的氯桥二聚物和 0.04g(1mmol)氢氧化钠溶于 15mL2-甲氧基乙醇中,加入 1mL 乙酰丙酮,搅拌反应体系并加热至沸腾进行回流反应,反应 8 小时;冷却至室温后,用减压蒸馏的方法除去溶剂,剩余物用体积比为 5:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂在硅胶上进行柱层析,收集洗脱液后蒸除溶剂并干燥,得到 0.12g 纯产物,即配合物,收率为 30.5%。

[0202] 结构鉴定:

[0203] 质谱 (MS m/z): 786.2 (M^+)

[0204] 元素分析: $C_{39}H_{37}IrN_4O_2$

[0205] 理论值: C, 59.60; H, 4.75; Ir, 24.46; N, 7.13; O, 4.07;

[0206] 实测值: C, 59.63; H, 4.70; Ir, 24.49; N, 7.15; O, 4.03。

[0207] 以上数据证实上述反应所得到的纯产物是双 [1-甲基-4-(4',5'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0208] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 630nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.08$ 。

[0209] 实施例六

[0210] 如图 4 所示,一种有机电致发光器件 300,包括依次层叠的玻璃基板、阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、电子注入缓冲层 307、阴极 308,所述发光层的材质包括主体材料和掺杂客体材料,所述发光层的掺杂客体材料为实施例一制备的红光有机电致磷光材料金属铱配合物双 [1-甲基-4-(4',6'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,所述掺杂客体材料的掺杂质量分数为 8%。所述有机电致发光器件 300 的具体制备方案为:

[0211] (1) 提供一个清洁干燥的玻璃基板,在玻璃基板上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10\sim 20\Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301;

[0212] (2) 通过真空蒸镀的方法依次在阳极 301 上依次制备空穴注入层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、电子注入缓冲层 307,其中,

[0213] 空穴注入层 302 的材质为 4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺(表示为 2-TNATA),厚度为 40nm;

[0214] 空穴传输层 303 的材质为 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯(表示为 NPB),厚度为 20nm;

[0215] 发光层 304 的材质包括主体材料和掺杂客体材料,主体材料为 N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶(表示为 CBP),掺杂客体材料为实施例 1 制备的红光有机电致磷光材料金属铱配合物三 [1-甲基-4-(4',6'-二甲基苯基)酞嗪-N,C^{2'}] 合铱,掺杂客体材料的掺杂

质量分数为 8%，发光层的厚度为 30nm；

[0216] 空穴阻挡层 305 的材质为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲(表示为 BCP)，厚度为 10nm；

[0217] 电子传输层 306 的材质为三(8-羟基喹啉)铝(表示为 Alq_3)，厚度为 20nm；

[0218] 电子注入缓冲层 307 的材质为 8-羟基喹啉锂(表示为 Liq)，厚度为 2nm；

[0219] (3) 最后在电子注入缓冲层 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 300。

[0220] 本发明实施例制备的有机电致发光器件的结构为：

[0221] 玻璃基板 /ITO/2-TNATA/NPB/ {CBP-双[1-甲基-4-(4',6'-二甲基苯基)酞嗪-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱} /BCP/ Alq_3 /Liq/Al。

[0222] 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。

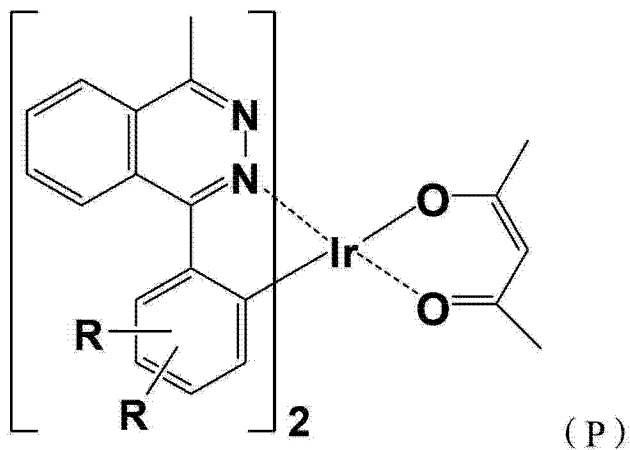


图 1

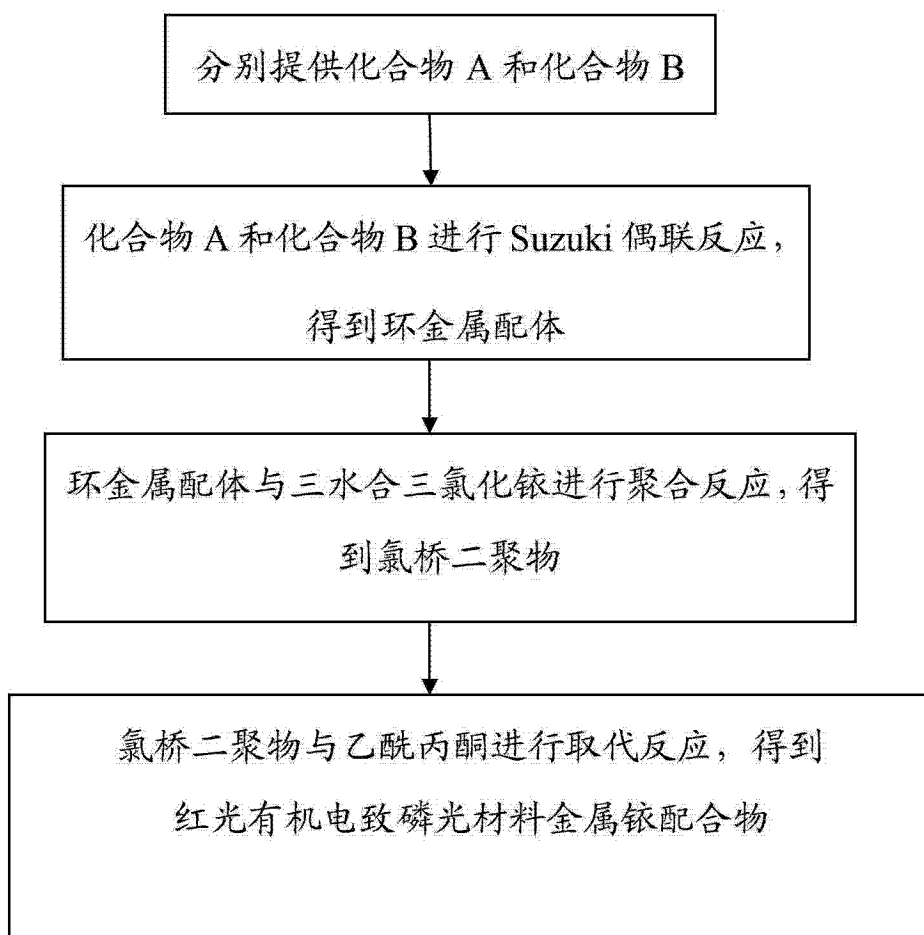


图 2

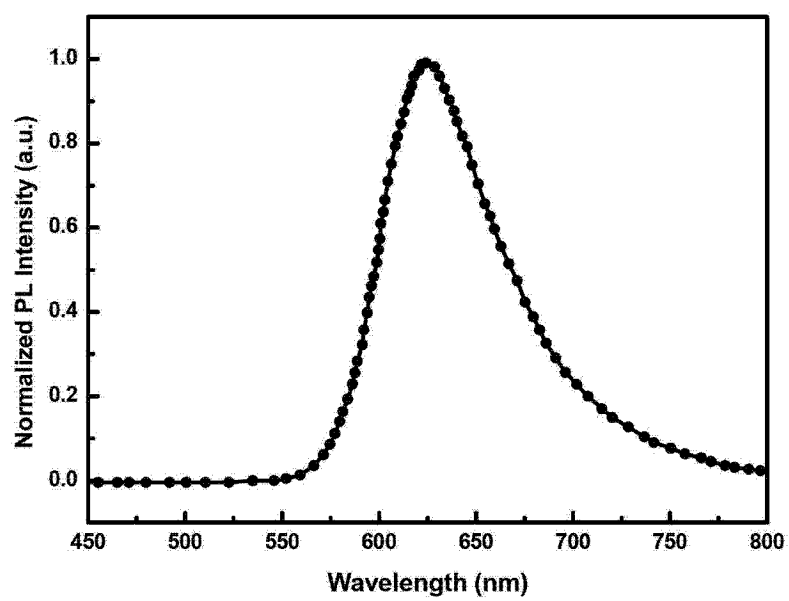


图 3

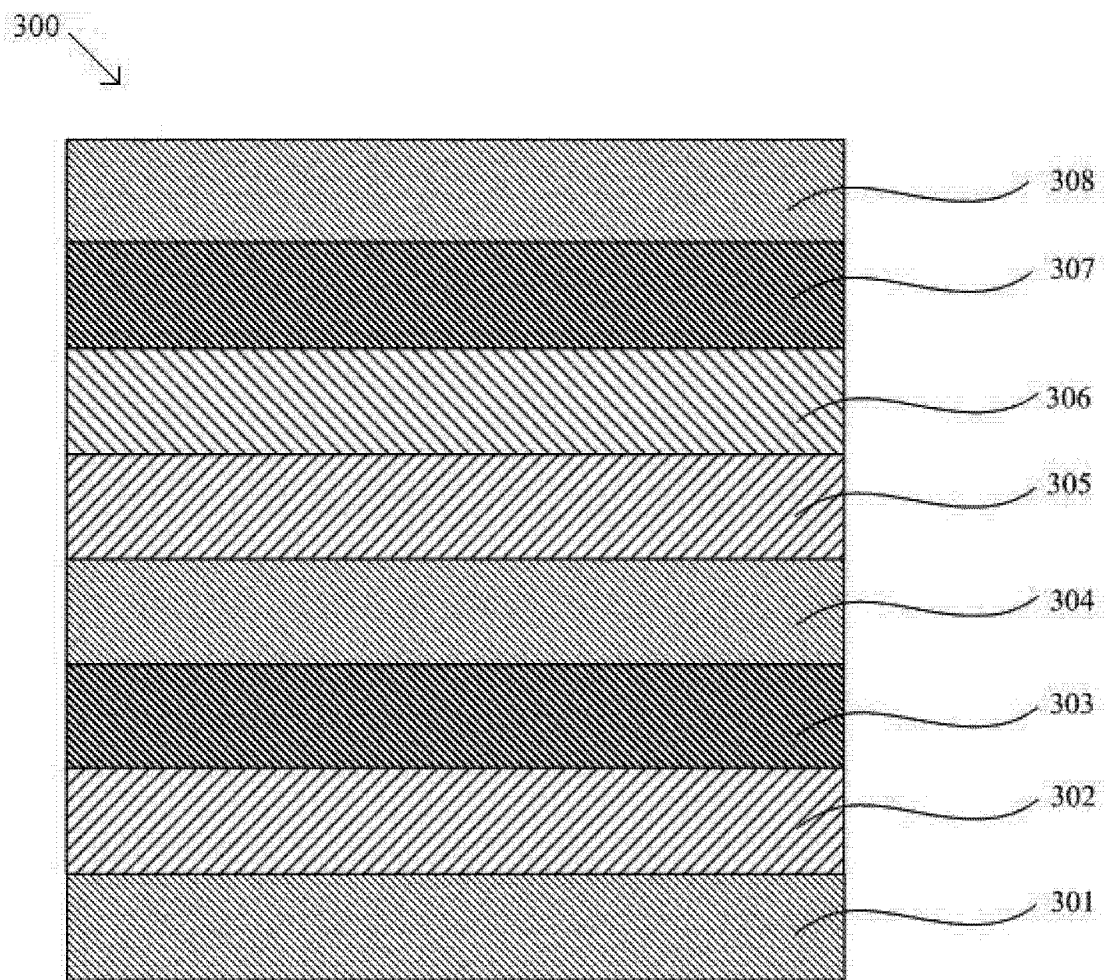


图 4

专利名称(译)	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	CN103965890A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310037770.9	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 冯小明		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物，结构式如式(P)所示，其中，R为甲基。本发明还提供了该红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法，包括：通过Suzuki偶联反应制得环金属配体，将环金属配体与三水合三氯化铱进行聚合反应，得到氯桥二聚物，将氯桥二聚物与乙酰丙酮进行配位反应，得到金属铱配合物。本发明还提供了包括该金属铱配合物的有机电致发光器件。本发明通过在环金属配体上增加乙酰丙酮作为异型的辅助配体，从而减小金属铱配合物的合成难度，并调整材料的发光波长，以获得高纯度的红光。

