



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104119858 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201310152303. 0

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 04. 27

(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)

C07F 15/00 (2006. 01)

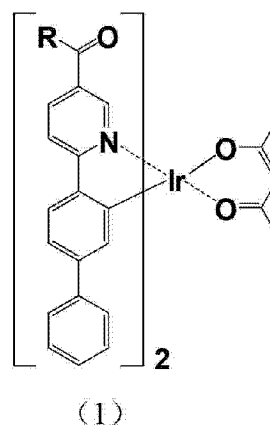
权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

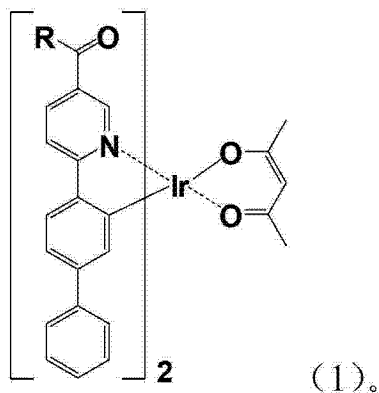
一种铱金属配合物有机电致磷光材料及其制备方法 and 有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明提供了一种结构式如式(1)所示的铱金属配合物有机电致磷光材料,其中,R为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基。该铱金属配合物以2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体乙酰丙酮,先通过将环金属配体与水合三氯化铱在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,再将所得氯桥二聚物与乙酰丙酮在有机溶剂中进行配合反应,获得结构式如式(1)所示的铱金属配合物有机电致磷光材料。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的橙光或红光发光波长,可广泛用于制备橙光、红光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。

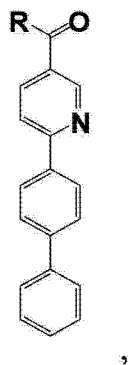


1. 一种铱金属配合物有机电致磷光材料,其特征在于,所述铱金属配合物有机电致磷光材料的结构式如式(1)所示,以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,式中, R 为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基,



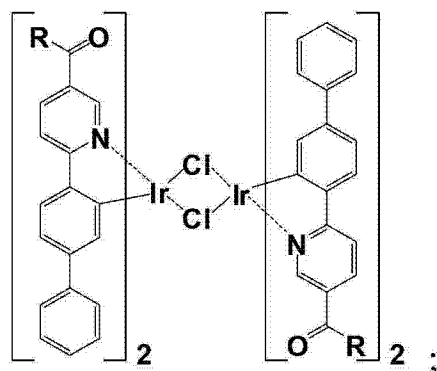
2. 一种铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备或提供如下结构式表示的环金属配体:



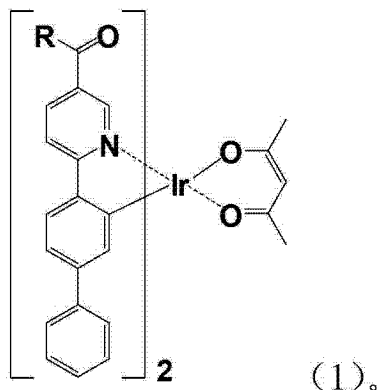
式中, R 为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基;

(2) 在惰性气体保护下,将所述环金属配体与水合三氯化铱按摩尔比 2 : 1 ~ 3 : 1 混合后,在 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中加热至 120℃ 回流进行聚合反应 24 小时,得到氯桥二聚物;所述氯桥二聚物的结构式如下:



(3) 在惰性气体保护及碱性条件下,将步骤(2)中得到的氯桥二聚物与乙酰丙酮在有机溶剂中加热至 60 ~ 135℃ 进行配合反应 12 小时,获得铱金属配合物有机电致磷光材料,所述铱金属配合物的结构式如式(1)所示,以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,式中, R 为甲基,苯基,

萘-1-基或萘-2-基,



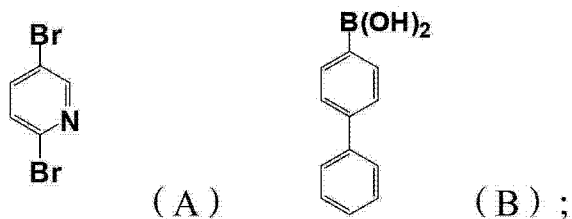
3. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)进一步包括如下分离纯化步骤:所述聚合反应完毕后,冷却反应液至室温,过滤,得到氯桥二聚物粗产物,再依次用甲醇、正己烷洗涤,干燥后得到纯化后的氯桥二聚物。

4. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)进一步包括如下分离纯化步骤:所述配合反应完毕后,冷却反应液至室温,过滤得到沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤,得到铱金属配合物粗产物,再将所述粗产物溶于二氯甲烷中,过滤,收集滤液并浓缩去除二氯甲烷,得到铱金属配合物初级提纯产物,再以二氯甲烷和正己烷混合溶液为洗脱剂,采用硅胶柱色谱分离法提纯所述铱金属配合物初级提纯产物,得到纯化后的铱金属配合物。

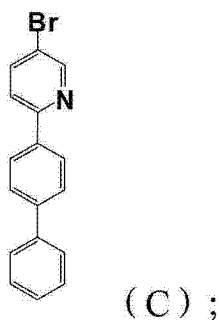
5. 如权利要求 4 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述分离纯化步骤进一步包括:将所述纯化后的铱金属配合物采用二氯甲烷和乙醇的混合溶剂进行重结晶。

6. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的环金属配体采用下述方式制备:

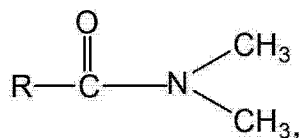
(a) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



(b) 在催化剂、碱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 : 1.5 混合后,加热至 80 ~ 110℃回流进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 10 小时,得到如下结构式表示的化合物 C:



(c) 在惰性气体保护下,将化合物 C 与正丁基锂在四氢呋喃或乙醚中, -78°C 下搅拌反应 35 分钟,再向上述反应体系中加入化合物 D 的四氢呋喃或乙醚溶液,继续搅拌反应 60 分钟,反应完全后,加入氯化铵饱和溶液终止反应,得到所述环金属配体;所述化合物 D 的结构式为:



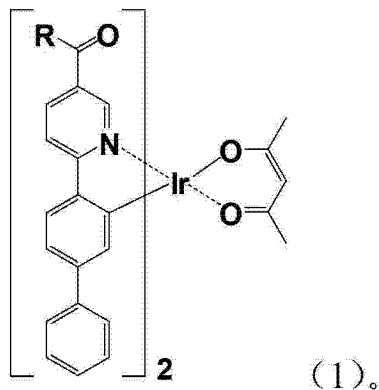
式中, R 为甲基, 苯基, 萘-1-基或萘-2-基。

7. 如权利要求 6 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(b)中所述 Suzuki 偶联反应完毕后, 冷却反应液至室温, 加入蒸馏水, 采用乙酸乙酯萃取, 取有机相, 干燥, 蒸出溶剂后得到化合物 C 粗产物, 再以体积比为 1:3 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯所述化合物 C 粗产物, 得到纯化后的化合物 C。

8. 如权利要求 6 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(c)中所述反应终止后, 待反应液升至室温, 采用乙醚多次萃取产物, 合并有机相, 干燥, 过滤, 浓缩除去所述乙醚, 得到环金属配体粗产物, 再以体积比为 1:6 ~ 1:8 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯所述环金属配体粗产物, 得到纯化后的环金属配体。

9. 如权利要求 6 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述 Suzuki 偶联反应采用的催化剂为有机钯催化剂; 所述有机钯催化剂的用量为化合物 A 摩尔用量的 3% ~ 5%。

10. 一种有机电致发光器件, 包括阳极、功能层、发光层和阴极, 其特征在于, 所述发光层掺杂了铱金属配合物有机电致磷光材料, 所述铱金属配合物的结构式如式(1)所示, 式中, R 为甲基, 苯基, 萘-1-基或萘-2-基, 以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构, 还包括辅助配体, 所述辅助配体为乙酰丙酮,



一种铱金属配合物有机电致磷光材料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,具体涉及一种铱金属配合物有机电致磷光材料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)是一种以有机材料为发光材料,能把施加的电转化为光能的能量转化装置。它具有超轻薄、自发光、响应快、低功耗等突出性能,在显示、照明等领域有着极为广泛的应用前景。

[0003] 有机电致发光材料可分为荧光材料和磷光材料两种。在荧光电致发光器件中,由于受到自旋禁阻的限制,产生荧光的激发单重态只占整个激发总数的 25%,使得器件的发光效率不高。而将磷光材料作为电致发光材料,可使单重态和三重态激子都得到有效利用,使外量子效率得到提高。通常,在有机磷光材料中引入重金属原子增强自旋轨道耦合作用,提高电子自旋翻转的跃迁速率常数,从而提高磷光速率常数与磷光量子产率,最终改善有机电致发光器件的发光性能。

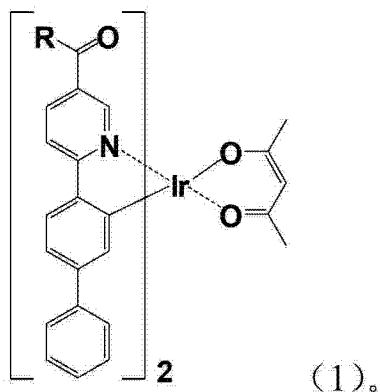
[0004] 目前,金属铱(III)化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,得到了广泛应用。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说,蓝色磷光材料的发展总是落后于红光和绿光,就单从色纯度这一指标来说,蓝色磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。为了制造出令人满意的白光 OLED,目前选用的还是以天蓝光的磷光材料为主,如 FIrpic,这就要求所搭配的红色磷光材料要接于饱和红的深红色才可以。但是在研发红色磷光材料时,有时候分子设计会造成磷光波长稍短于红光(<620nm)成橙色光。所以,对橙色光磷光材料的研究在一定意义上来说能壮大磷光发光材料的研究领域。

发明内容

[0005] 为克服上述现有技术的问题,本发明提供了一种铱金属配合物有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件。本发明提供的铱金属配合物有机电致磷光材料具有良好的能量传输效率和合适的橙光或红光发光波长。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。本发明制备的有机电致发光器件可发射高纯度橙光或红光,且具有发光效率高、稳定性好等优异的性能。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种铱金属配合物有机电致磷光材料,所述铱金属配合物有机电致磷光材料的结构式如式(1)所示,式中,R为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基,以2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,

[0007]



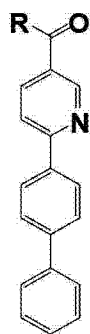
[0008] 本发明提供的铱金属配合物有机电致磷光材料的特点在于以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,以乙酰丙酮为辅助配体,再通过引入甲基、苯基、萘-1-基或萘-2-基以获得满意的橙红或红光发光波长。大基团如苯基、萘基(萘-1-基、萘-2-基)的存在可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,芳香基团能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。

[0009] 本发明的铱金属配合物有机电致磷光材料可作为橙光、红光或白光有机电致发光器件中的发光材料。

[0010] 第二方面,本发明提供了一种铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 制备或提供如下结构式表示的环金属配体:

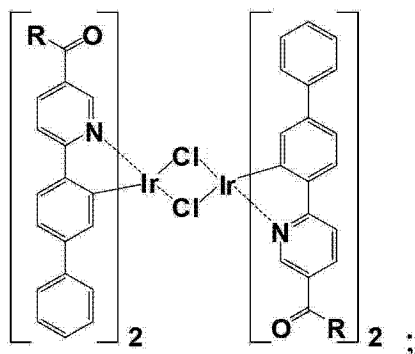
[0012]



[0013] 式中, R 为甲基, 苯基, 萘-1-基或萘-2-基;

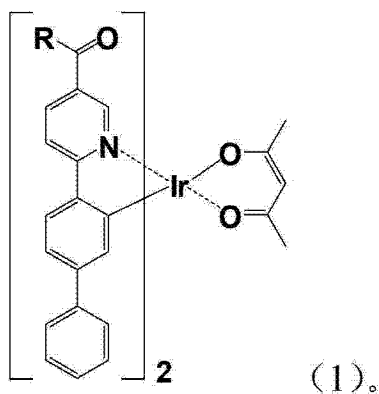
[0014] (2) 在惰性气体保护下,将所述环金属配体与水合三氯化铱按摩尔比 2 : 1 ~ 3 : 1 混合后,在 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中加热至 120℃回流进行聚合反应 24 小时,得到氯桥二聚物;所述氯桥二聚物的结构式如下:

[0015]



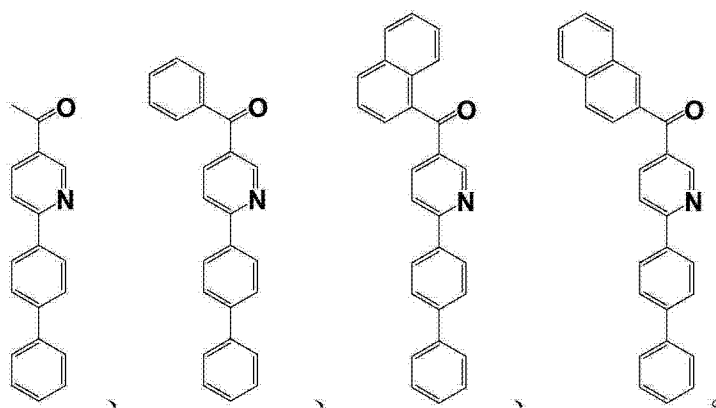
[0016] (3)在惰性气体保护及碱性条件下,将步骤(2)中得到的氯桥二聚物与乙酰丙酮在有机溶剂中加热至 $60 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 进行配合反应 12 小时,获得铱金属配合物有机电致磷光材料,所述铱金属配合物的结构式如式(1)所示,以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,式中,R 为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基,

[0017]



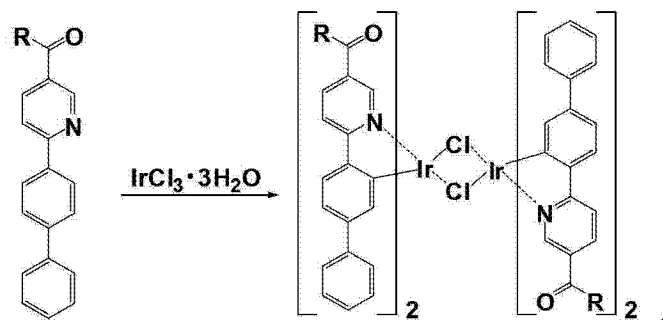
[0018] 对于所述环金属配体,当 R 分别为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基时,所述环金属配体的结构式分别为:

[0019]



[0020] 步骤(2)的聚合反应的反应式如下:

[0021]



[0022] 其中, R 为甲基, 苯基, 萘-1-基或萘-2-基。

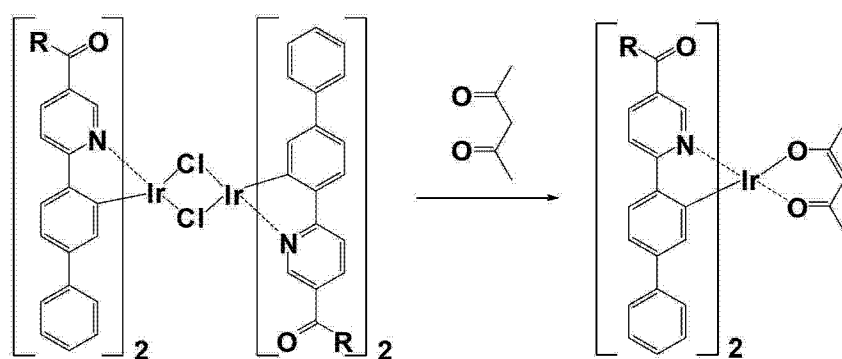
[0023] 步骤(2)中, 所述混合溶剂中 2-乙氧基乙醇与水的体积比优选为 3:1, 所述 2-乙氧基乙醇的体积用量(mL)可以为环金属配体摩尔用量 (mmol) 的 6 ~ 10 倍。所述聚合反应在搅拌条件下进行。优选地, 所述惰性气体为氮气或氩气。

[0024] 优选地, 所述步骤(2)进一步包括如下分离纯化步骤: 所述聚合反应完毕后, 冷却反应液至室温, 过滤, 得到氯桥二聚物粗产物, 再依次用甲醇、正己烷洗涤, 干燥后得到纯化后的氯桥二聚物。

[0025] 优选地, 所述干燥为真空干燥。

[0026] 步骤(3)的配合反应的反应式如下:

[0027]



[0028] 步骤(3)将步骤(2)中所得到的氯桥二聚物与乙酰丙酮在有机溶剂中加热至 60 ~ 135℃进行配合反应 12 小时, 生成异配型铱配合物, 即铱金属配合物有机电致磷光材料。

[0029] 步骤(3)中, 所述氯桥二聚物与乙酰丙酮的摩尔比为 1:2 ~ 1:4。所述氯桥二聚物在有机溶剂中的浓度为 0.01 ~ 0.02mol/L。

[0030] 所述碱性条件为: 加入摩尔量为氯桥二聚物 6 ~ 12 倍的固体碱。所述固体碱可以是但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾等, 优选为碳酸钠。

[0031] 优选地, 有机溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷或三氯甲烷。

[0032] 所述配合反应在搅拌条件下进行。

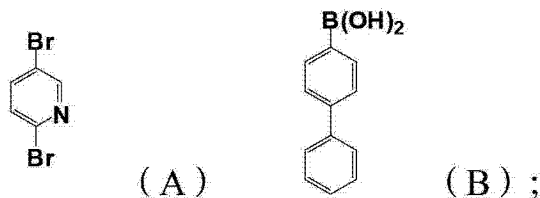
[0033] 优选地, 所述步骤(3)进一步包括如下分离纯化步骤: 所述反应完毕后, 冷却反应液至室温, 过滤得到沉淀物, 依次用乙醇和正己烷洗涤, 得到铱金属配合物粗产物, 再将所述粗产物溶于二氯甲烷中, 过滤, 收集滤液并浓缩去除二氯甲烷, 得到铱金属配合物初级提纯产物, 再以二氯甲烷和正己烷混合溶液为洗脱剂, 采用硅胶柱色谱分离法提纯所述铱金属配合物初级提纯产物, 得到纯化后的铱金属配合物。

[0034] 更优选地,所述分离纯化步骤进一步包括:将所述纯化后的铟金属配合物采用二氯甲烷和乙醇的混合溶剂进行重结晶。

[0035] 优选地,所述步骤(1)中的环金属配体采用下述方式制备:

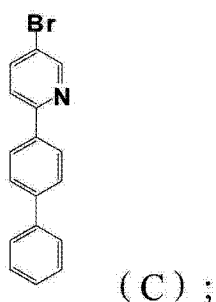
[0036] (a) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0037]



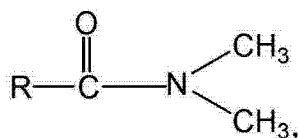
[0038] (b) 在催化剂、碱和有机溶剂的条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 1.5 混合后,加热至 80 ~ 110℃回流进行 Suzuki 偶联反应 6 ~ 10 小时,得到如下结构式表示的化合物 C:

[0039]



[0040] (c) 在惰性气体保护下,将化合物 C 与正丁基锂在四氢呋喃或乙醚中, -78℃下搅拌反应 35 分钟,再向上述反应体系中加入化合物 D 的四氢呋喃或乙醚溶液,继续搅拌反应 60 分钟,反应完全后,加入氯化铵饱和溶液终止反应,得到所述环金属配体;所述化合物 D 的结构式为:

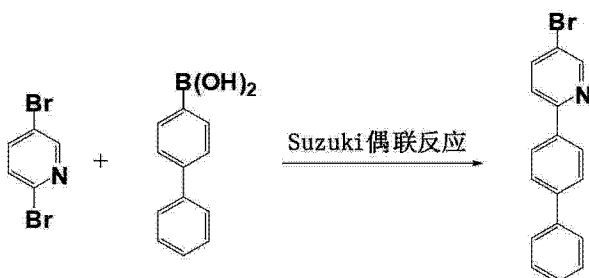
[0041]



[0042] 式中, R 为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基。

[0043] 步骤(b)的 Suzuki 偶联反应的反应式为:

[0044]



[0045] 优选地,所述 Suzuki 偶联反应采用的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(三苯基磷)二氯化钯(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)。

优选地,所述有机钯催化剂的用量为化合物 A 摩尔用量的 3% ~ 5%。

[0046] 所述 Suzuki 偶联反应采用的碱溶液可以是无机碱溶液或有机碱溶液,无机碱溶液可以是碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐的水溶液,例如可以是但不限于氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液、碳酸钾溶液等,优选为碳酸钠溶液,有机碱溶液可以是四丁基溴化铵水溶液;上述碱溶液的用量可以为化合物 A 摩尔用量的 1 ~ 10 倍。

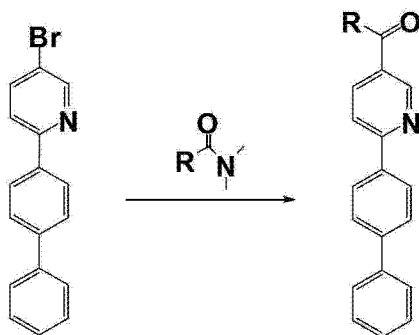
[0047] 所述 Suzuki 偶联反应采用的有机溶剂为弱极性或极性非质子性有机溶剂或其混合溶剂,例如可以是但不限于氯仿、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲苯或其类似化合物,优选为甲苯;有机溶剂的用量足量,以使各反应物溶解并充分反应。

[0048] 优选地,步骤(b)中所述 Suzuki 偶联反应完毕后,冷却反应液至室温,加入蒸馏水,采用乙酸乙酯萃取,取有机相,干燥,蒸出溶剂后得到化合物 C 粗产物,再以体积比为 1:3 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯所述化合物 C 粗产物,得到纯化后的化合物 C。

[0049] 优选地,所述干燥采用无水硫酸镁。

[0050] 步骤(c)的反应式为:

[0051]



[0052] 所述正丁基锂溶解在正己烷中,步骤(c)中,化合物 C 先与正丁基锂在无氧环境中,低温(-78℃)下发生取代反应,正丁基锂中的锂取代苯环上的溴,接着,向反应体系中加入化合物 D 的四氢呋喃溶液,继续搅拌 60 分钟发生酰化反应,反应完全后,加入氯化铵饱和溶液终止反应,得到所述环金属配体。

[0053] 优选地,化合物 C 与正丁基锂的摩尔用量比为 1:1 ~ 1:2。优选地,化合物 C 与化合物 D 的摩尔比为 1:1 ~ 1:2。

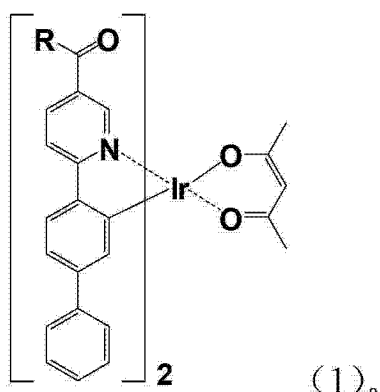
[0054] 所述氯化铵饱和溶液的加入量为适量。

[0055] 优选地,步骤(c)中所述反应终止后,待反应液升至室温,采用乙醚多次萃取产物,合并有机相,干燥,过滤,浓缩除去所述乙醚,得到环金属配体粗产物,再以体积比为 1:6 ~ 1:8 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯所述环金属配体粗产物,得到纯化后的环金属配体。

[0056] 优选地,所述干燥采用无水硫酸钠。

[0057] 第三方面,本发明提供了一种有机电致发光器件,包括阳极、功能层、发光层和阴极,所述发光层掺杂了铱金属配合物有机电致磷光材料,所述铱金属配合物的结构式如式(1)所示,式中,R 为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基,以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基

吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,
[0058]



[0059] 在上述铱金属配合物有机电致磷光材料中,以 2-(4'-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,以乙酰丙酮为辅助配体,再通过引入甲基、苯基、萘-1-基或萘-2-基以获得满意的橙红或红光发光波长。大基团如苯基、萘基(萘-1-基、萘-2-基)的存在可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,芳香基团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,有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。

[0060] 本发明的铱金属配合物有机电致磷光材料可作为橙光、红光或白光有机电致发光器件中的发光材料。

[0061] 在上述铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法中,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。在上述有机电致发光器件中,上述铱金属配合物有机电致磷光材料作为客体材料掺杂到有机电致发光器件发光层中的主体材料中,可防止三重态激子的淬灭现象,并且两者具有较好的相容性,可广泛用于制备橙光、红光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。发光层中掺杂了上述铱金属配合物有机电致磷光材料的有机电致发光器件能发射高纯度橙光或红光,并且具有较好的器件性能。

附图说明

[0062] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0063] 图1为本发明实施例的铱金属配合物有机电致磷光材料的结构式;

[0064] 图2为本发明实施例1的铱金属配合物有机电致磷光材料的制备反应流程图;

[0065] 图3为本发明实施例1中铱金属配合物有机电致磷光材料的发射光谱图;

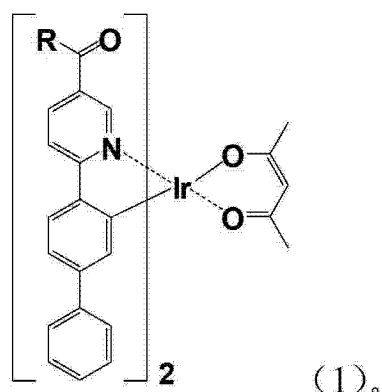
[0066] 图4为本发明实施例5中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0067] 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。

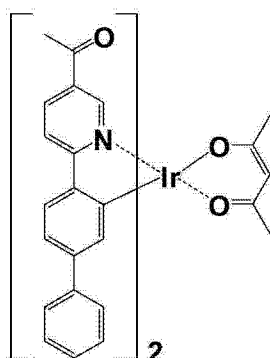
[0068] 本发明提供了一种铱金属配合物有机电致磷光材料,所述铱金属配合物的结构式如式(1)所示,式中,R为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基,以2-(4'-联苯基)-5-取代基甲

酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体,所述辅助配体为乙酰丙酮,
[0069]



[0070] 实施例 1:一种铱金属配合物有机电致磷光材料双 [2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱, 如以下结构式所示:

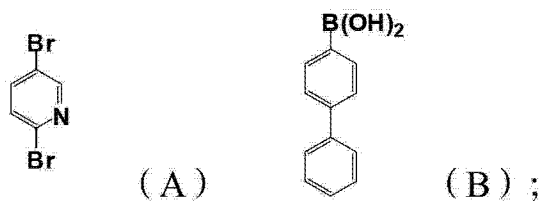
[0071]



[0072] 上述铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法, 包括如下步骤:

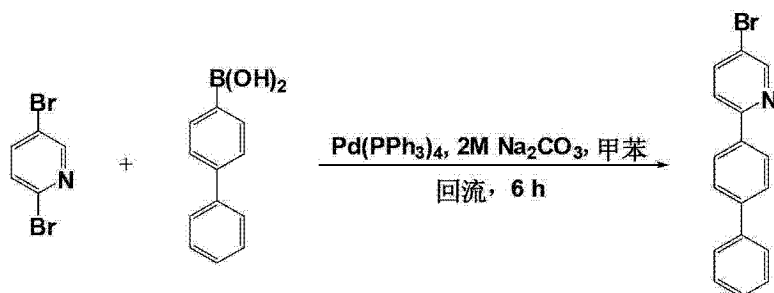
[0073] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0074]



[0075] (2) 化合物 C2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶的合成

[0076]



[0077] 将 0.71g(3.0mmol) 2,5-二溴吡啶, 0.71g(3.6mmol) 4-联苯硼酸, 0.17g(0.15mmol) 四(三苯基膦)钯, 30mL 甲苯和 10mL 浓度为 1mol/L 的碳酸钠 (10.0mmol)

水溶液,在 110℃温度下回流反应 8h。待反应冷至室温后倾入适量蒸馏水,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。再以体积比为 1:3 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.63g 白色固体,收率为 67.7%。

[0078] 结构鉴定:

[0079] 质谱 (MS m/z): 309.0 (M^+)

[0080] 元素分析: $C_{17}H_{12}BrN$

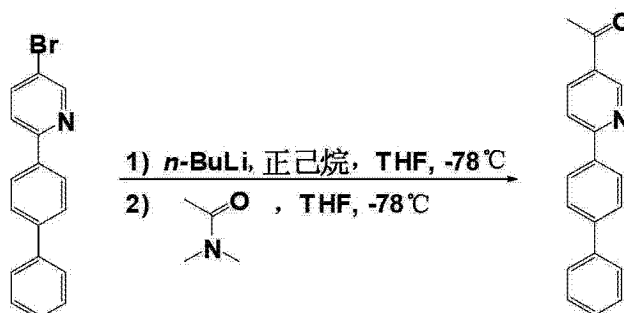
[0081] 理论值: C, 65.83; H, 3.90; Br, 25.76; N, 4.52;

[0082] 实测值: C, 65.77; H, 3.97; Br, 25.72; N, 4.54。

[0083] 以上数据证实上述反应所得到的白色固体物质是 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶。

[0084] (3) 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶的合成

[0085]



[0086] 氩气保护下,将 1.24g (4.0mmol) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78°C 。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6mol/L 的正丁基锂 (6.4mmol) 正己烷溶液,10min 内滴加完毕, -78°C 温度下继续搅拌 35min。将 0.52g (6.0mmol) N,N-二甲基乙酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中,5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min,反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终止反应,自然升至室温。乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩除去溶剂。以体积比为 1:6 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.60g 白色固体,收率为 54.9%。

[0087] 结构鉴定:

[0088] 质谱 (MS m/z): 273.1 (M^+)

[0089] 元素分析: $C_{19}H_{15}NO$

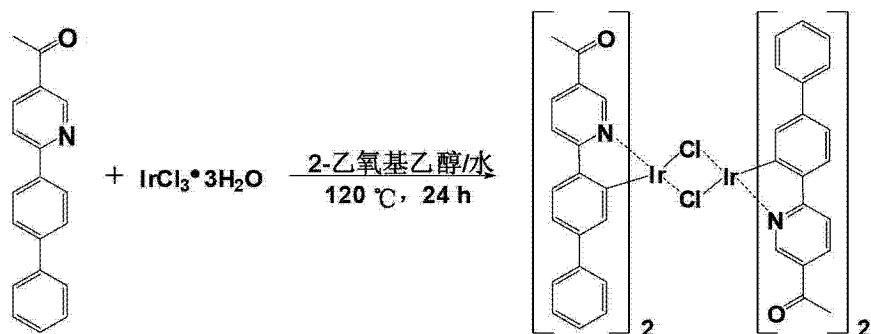
[0090] 理论值: C, 83.49; H, 5.53; N, 5.12; O, 5.85;

[0091] 实测值: C, 83.42; H, 5.57; N, 5.17; O, 5.84。

[0092] 以上数据证实上述反应所得到的白色固体物质是 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶。

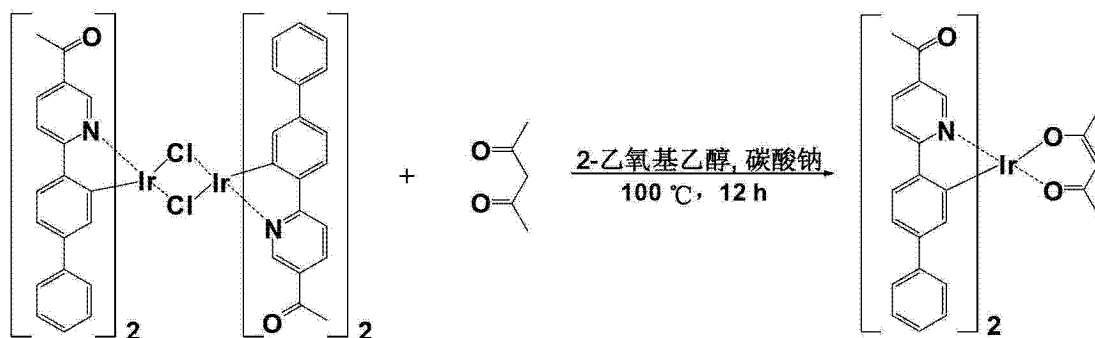
[0093] (4) 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶的含铈二氯二聚体的合成

[0094]



[0095] 氮气保护下,将 0.60g (2.2mmol) 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶溶于 15mL 2-乙氧基乙醇中,再将 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱和 5ml 蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液,加热反应体系至 120℃ 反应 24h。冷至室温后,收集混合液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶的含铱二氯二聚体。

[0096] (5) 配合物双 [2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶-N, C2'] (乙酰丙酮) 合铱的合成
[0097]



[0098] 氮气保护下,将制得的主配体为 2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶的含铱二氯二聚体,1.5mL (1.5mmol) 乙酰丙酮和 0.32g (3.0mmol) 碳酸钠溶于 20mL 2-乙氧基乙醇中,搅拌反应混合液加热至 100℃ 反应 12h。冷至室温后,过滤收集混合液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得 0.34g 纯产物,收率为 40.7%。

[0099] 结构鉴定:

[0100] 质谱 (MS m/z): 836.2 (M^+)

[0101] 元素分析: $C_{43}H_{35}IrN_2O_4$

[0102] 理论值: C, 61.78; H, 4.22; Ir, 22.99; N, 3.35; O, 7.66;

[0103] 实测值: C, 61.72; H, 4.29; Ir, 22.93; N, 3.38; O, 7.68。

[0104] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双 [2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶-N, C2'] (乙酰丙酮) 合铱。

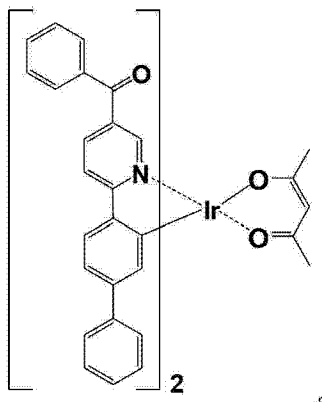
[0105] 如图 3 所示,横轴为发光波长 (Wavelength, 单位 nm),纵轴为归一化后的光致发光强度 (Normalized PL Intensity a.u.),终产物配合物 (浓度为 $\sim 10^{-5}$ mol/L) 在 CH_2Cl_2 溶液的中发射光谱的最大发射峰在 598nm 处,可作为橙光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0106] 此外,配合物 (浓度为 $\sim 10^{-5}$ mol/L) 的 CH_2Cl_2 溶液,在 298K 温度下,以相同条件下

的面式-三(2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'})合铱(fac-Ir(ppy)₃)的CH₂Cl₂溶液为标准($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.42$,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。

[0107] 实施例2:一种铱金属配合物有机电致磷光材料双[2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱,如以下结构式所示:

[0108]

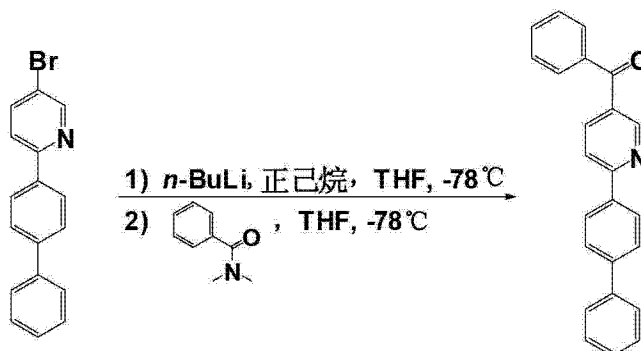


[0109] 上述铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0110] (1) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶的合成步骤同实施例1;

[0111] (2) 环金属配体 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶的合成

[0112]



[0113] 氩气保护下,将 1.24g (4.0mmol) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78°C。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6mol/L 的正丁基锂 (6.4mmol) 正己烷溶液,10min 内滴加完毕, -78°C 温度下继续搅拌 35min。将 0.90g (6.0mmol) N,N-二甲基-苯甲酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中,5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min,反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终止反应,自然升至室温。乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩除去溶剂。以体积比为 1:7 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.68g 白色固体,收率为 50.7%。

[0114] 结构鉴定:

[0115] 质谱 (MS m/z): 335.1 (M⁺)

[0116] 元素分析: C₂₄H₁₇N

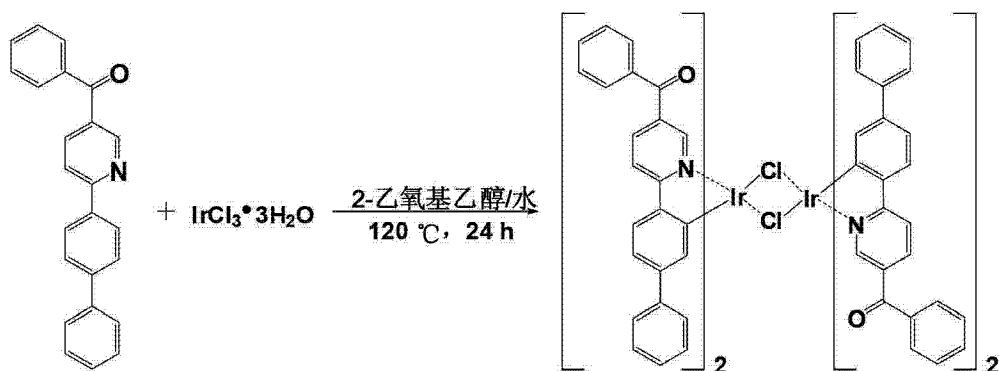
[0117] 理论值: C, 85.94; H, 5.11; N, 4.18; O, 4.77;

[0118] 实测值: C, 85.85; H, 5.17; N, 4.16; O, 4.82。

[0119] 以上数据证实上述反应所得到的白色固体物质是 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶。

[0120] (3) 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体的合成

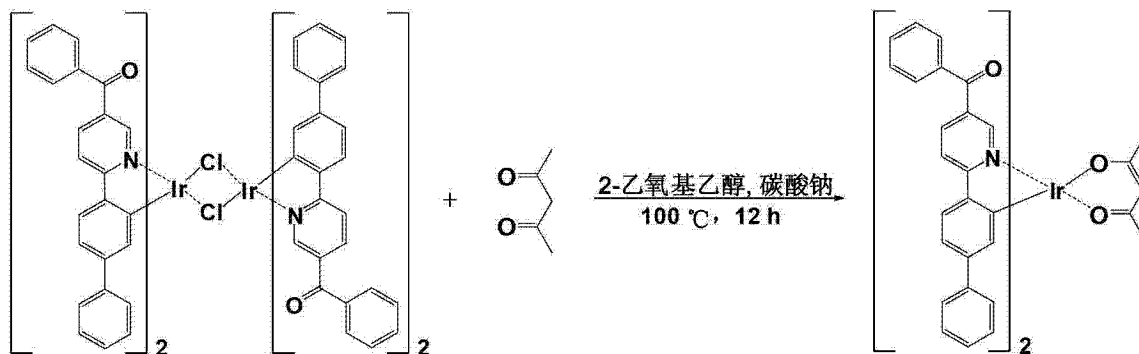
[0121]



[0122] 氮气保护下,将 0.79g (2.2mmol) 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶溶于 15mL 2-乙氧基乙醇中,再将 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱和 5ml 蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液,加热反应体系至 120℃ 反应 24h。冷至室温后,收集混合液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体。

[0123] (4) 配合物双 [2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0124]



[0125] 氮气保护下,将制得的主配体为 2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体,1.5mL (1.5mmol) 乙酰丙酮和 0.32g (3.0mmol) 碳酸钠溶于 20mL 2-乙氧基乙醇中,搅拌反应混合液加热至 100℃ 反应 12h。冷至室温后,过滤收集混合液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得 0.32g 纯产物,收率为 33.3%。

[0126] 结构鉴定:

[0127] 质谱 (MS m/z): 960.2 (M^+)

[0128] 元素分析: C₅₃H₃₉IrN₂O₄

[0129] 理论值: C, 66.30; H, 4.09; Ir, 20.02; N, 2.92; O, 6.67;

[0130] 实测值: C, 66.33; H, 4.03; Ir, 20.10; N, 2.91; O, 6.63。

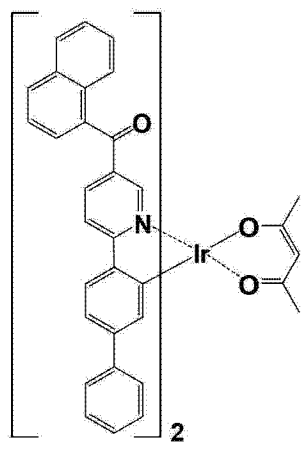
[0131] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双 [2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡

吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

[0132] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 的中发射光谱的最大发射峰在 610nm 处,可作为橙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。此外, 10^{-5} mol/L 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 $\Phi_{PL}=0.23$ 。

[0133] 实施例 3:一种铱金属配合物有机电致磷光材料双[2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱,如以下结构式所示:

[0134]

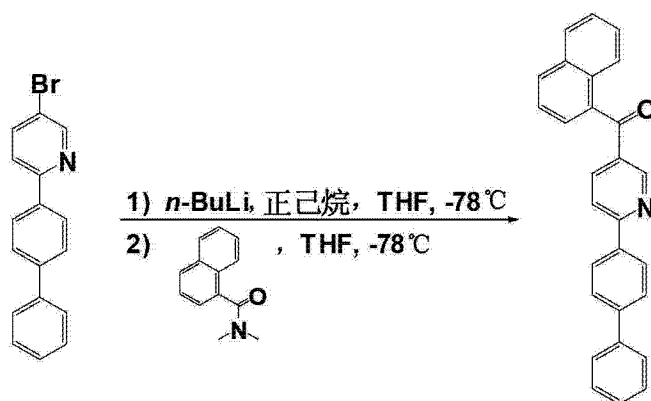


[0135] 上述铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0136] (1) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶的合成步骤同实施例 1;

[0137] (2) 环金属配体 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的合成

[0138]



[0139] 氩气保护下,将 1.24g (4.0mmol) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78°C 。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6mol/L 的正丁基锂 (6.4mmol) 正己烷溶液,10min 内滴加完毕, -78°C 温度下继续搅拌 35min。再将 1.20g (6.0mmol) N,N-二甲基-萘-1'-基甲酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中,5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min,反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终止反应,自然升至室温。乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩除去溶剂。以体积比为 1:8 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.74g 白色固体,收率为 48.0%。

[0140] 结构鉴定:

[0141] 质谱 (MS m/z): 385. 2 (M^+)

[0142] 元素分析: C₂₈H₁₉N₀

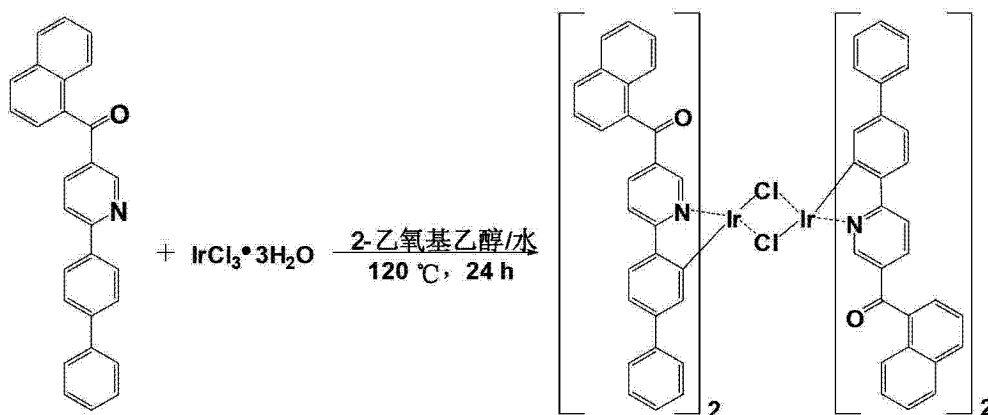
[0143] 理论值: C, 87. 25; H, 4. 97; N, 3. 63; O, 4. 15 ;

[0144] 实测值: C, 87. 31; H, 4. 90; N, 3. 65; O, 4. 14。

[0145] 以上数据证实上述反应所得到的白色固体物质是 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶。

[0146] (3) 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

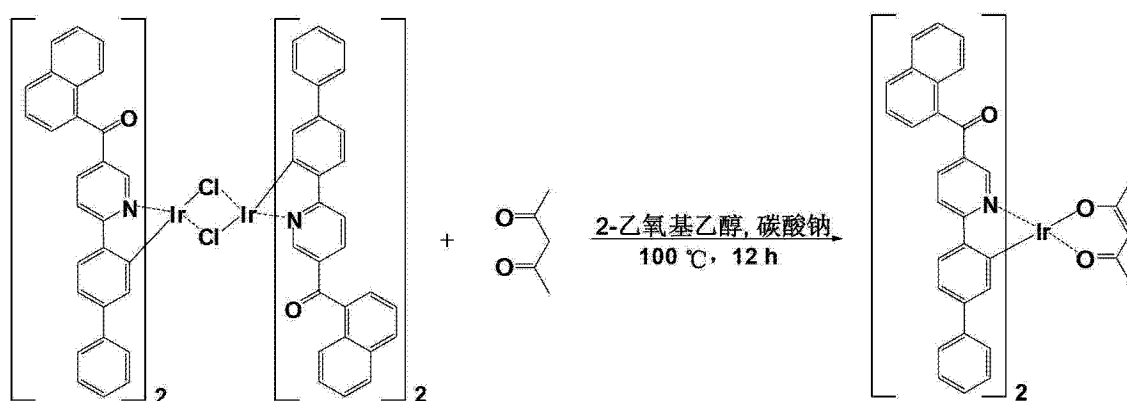
[0147]



[0148] 氮气保护下, 将 0. 85g (2. 2mmol) 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶溶于 15mL 2-乙氧基乙醇中, 0. 35g (1. 0mmol) 三水合三氯化铱和 5ml 蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液, 加热反应体系至 120℃ 反应 24h。冷至室温后, 收集混合液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体。

[0149] (4) 配合物双 [2-(4'-联苯基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0150]



[0151] 氮气保护下, 将制得的主配体为 2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体, 1. 5mL (1. 5mmol) 乙酰丙酮和 0. 32g (3. 0mmol) 碳酸钠溶于 20mL 2-乙氧基乙醇中, 搅拌反应混合液加热至 100℃ 反应 12h。冷至室温后, 过滤收集混合液中的沉淀物, 依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中, 过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯

甲烷 / 乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得 0.32g 纯产物,收率为 30.2%。

[0152] 结构鉴定:

[0153] 质谱 (MS m/z): 1060.3 (M^+)

[0154] 元素分析: $C_{61}H_{43}IrN_2O_4$

[0155] 理论值: C, 69.10; H, 4.09; Ir, 18.13; N, 2.64; O, 6.04;

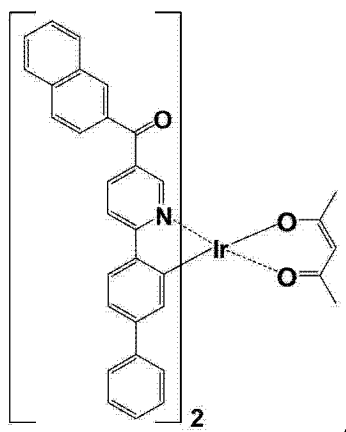
[0156] 实测值: C, 69.13; H, 4.02; Ir, 18.16; N, 2.68; O, 6.01。

[0157] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双 [2-(4'-联苯基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱。

[0158] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 621nm 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。此外, $10^{-5}mol/L$ 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 $\Phi_{PL}=0.21$ 。

[0159] 实施例 4: 一种铱金属配合物有机电致磷光材料双 [2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱,如以下结构式所示:

[0160]

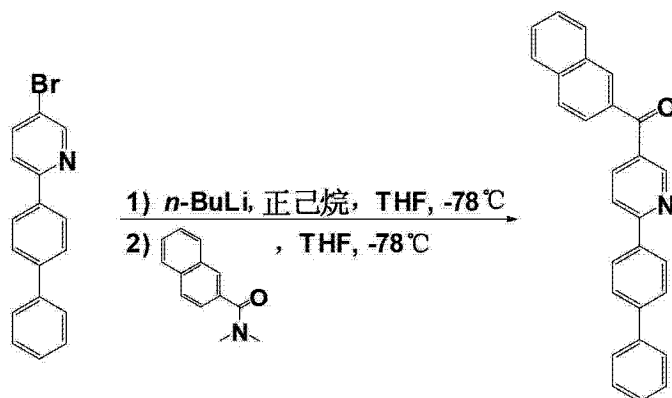


[0161] 上述铱金属配合物有机电致磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0162] (1) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶的合成步骤同实施例 1;

[0163] (2) 环金属配体 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的合成

[0164]



[0165] 氩气保护下,1.24g (4.0mmol) 2-(4'-联苯基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中,搅拌状态下将反应体系温度降至 $-78^{\circ}C$ 。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6M 的正丁基锂

(6.4mmol) 正己烷溶液, 10min 内滴加完毕, -78°C 温度下继续搅拌 35min。0.90g (6.0mmol) N, N-二甲基-萘-2'-基甲酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中, 5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min, 反应完全后, 加入适量氯化铵饱和溶液终止反应, 自然升至室温。乙醚多次萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩除去溶剂。以体积比为 1:8 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物, 得 0.69g 白色固体, 收率为 44.8%。

[0166] 结构鉴定:

[0167] 质谱 (MS m/z): 385.2 (M^+)

[0168] 元素分析: $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}$

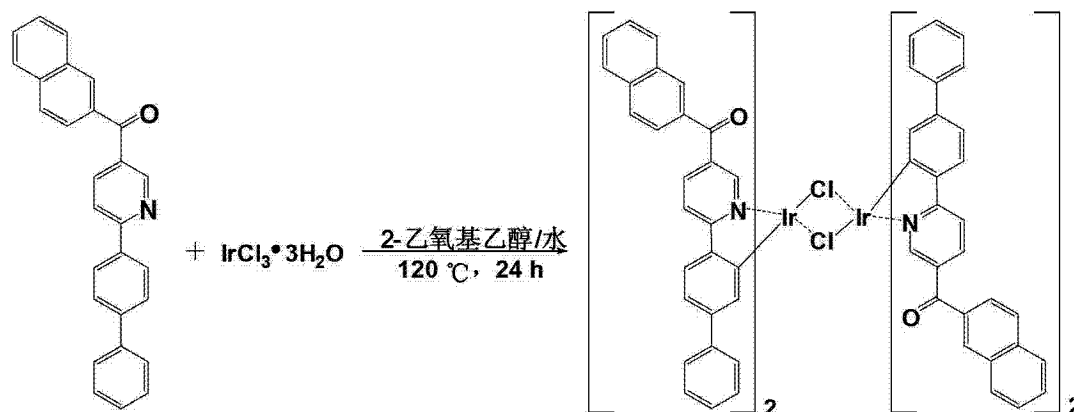
[0169] 理论值: C, 87.25; H, 4.97; N, 3.63; O, 4.15;

[0170] 实测值: C, 87.29; H, 4.91; N, 3.68; O, 4.12。

[0171] 以上数据证实上述反应所得到的白色固体物质是 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶。

[0172] (3) 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

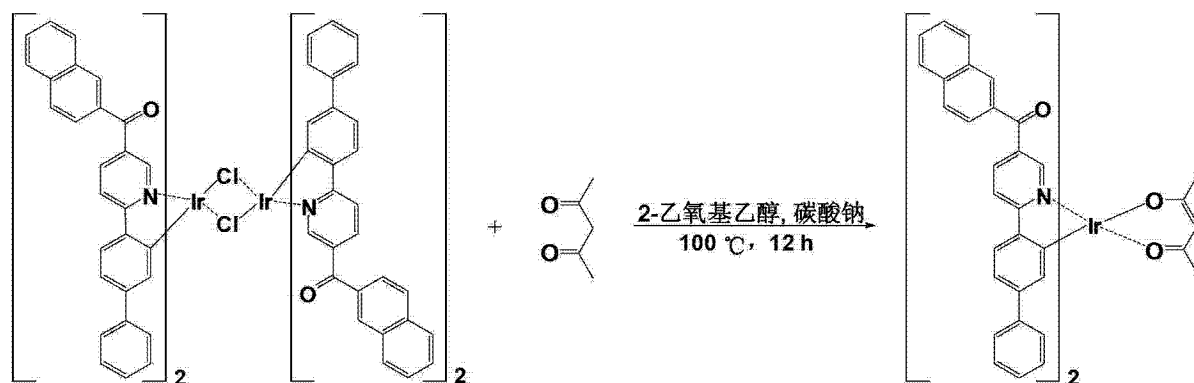
[0173]



[0174] 氮气保护下, 0.85g (2.2mmol) 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶溶于 15mL 2-乙氧基乙醇中, 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱和 5mL 蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液, 加热反应体系至 120°C 反应 24h。冷至室温后, 收集混合液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体。

[0175] (4) 配合物双 [2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶- $\text{N}, \text{C}^{2'}$] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0176]



[0177] 氮气保护下,将制得的主配体为 2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体,1.5mL(1.5mmol) 乙酰丙酮和 0.32g(3.0mmol) 碳酸钠溶于 10mL2- 乙氧基乙醇中,搅拌反应混合液加热至 100℃反应 12h。冷至室温后,过滤收集混合液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得 0.30g 纯产物,收率为 28.3%。

[0178] 结构鉴定:

[0179] 质谱 (MS m/z):1060.3 (M^+)

[0180] 元素分析:C61H43IrN2O4

[0181] 理论值:C, 69.10;H, 4.09;Ir, 18.13;N, 2.64;O, 6.04;

[0182] 实测值:C, 69.15;H, 4.01;Ir, 18.15;N, 2.66;O, 6.05。

[0183] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双[2-(4'-联苯基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

[0184] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 616nm 处。此外, $10^{-5}mol/L$ 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 $\Phi_{PL}=0.33$ 。

[0185] 实施例 5:

[0186] 以实施例 1 制得的配合物双[2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件,结构如图 4 所示:

[0187] 该器件依次为 ITO(100nm)/2-TNATA(60nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt%Ir 配合物(30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/LiF(2nm)/Al(100nm),即在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10~20 $\Omega/\square$ 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 2-TNATA(4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺)空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 20nm 的 NPB(N,N'-双(1-萘基)-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 30nm 的掺杂有质量分数为 8% 的实施例 1 制备的双[2-(4'-联苯基)-5-乙酰基吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)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 20nm 的 Alq₃(三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 306、厚度为 2nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 307,最后在缓冲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。

[0188] 经性能测试获知,该器件的额电致发光光谱的最大发光波长位于 601nm,最大流明效率为 19.6lm/W,最大外量子效率为 11.1%。

[0189] 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。

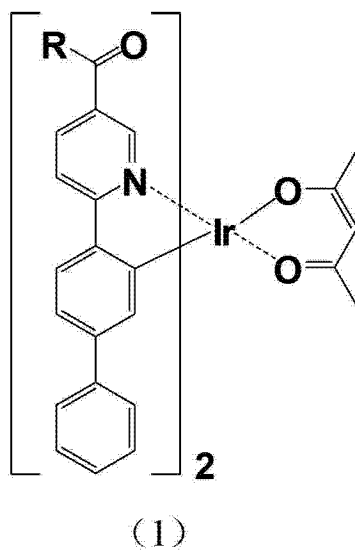


图 1

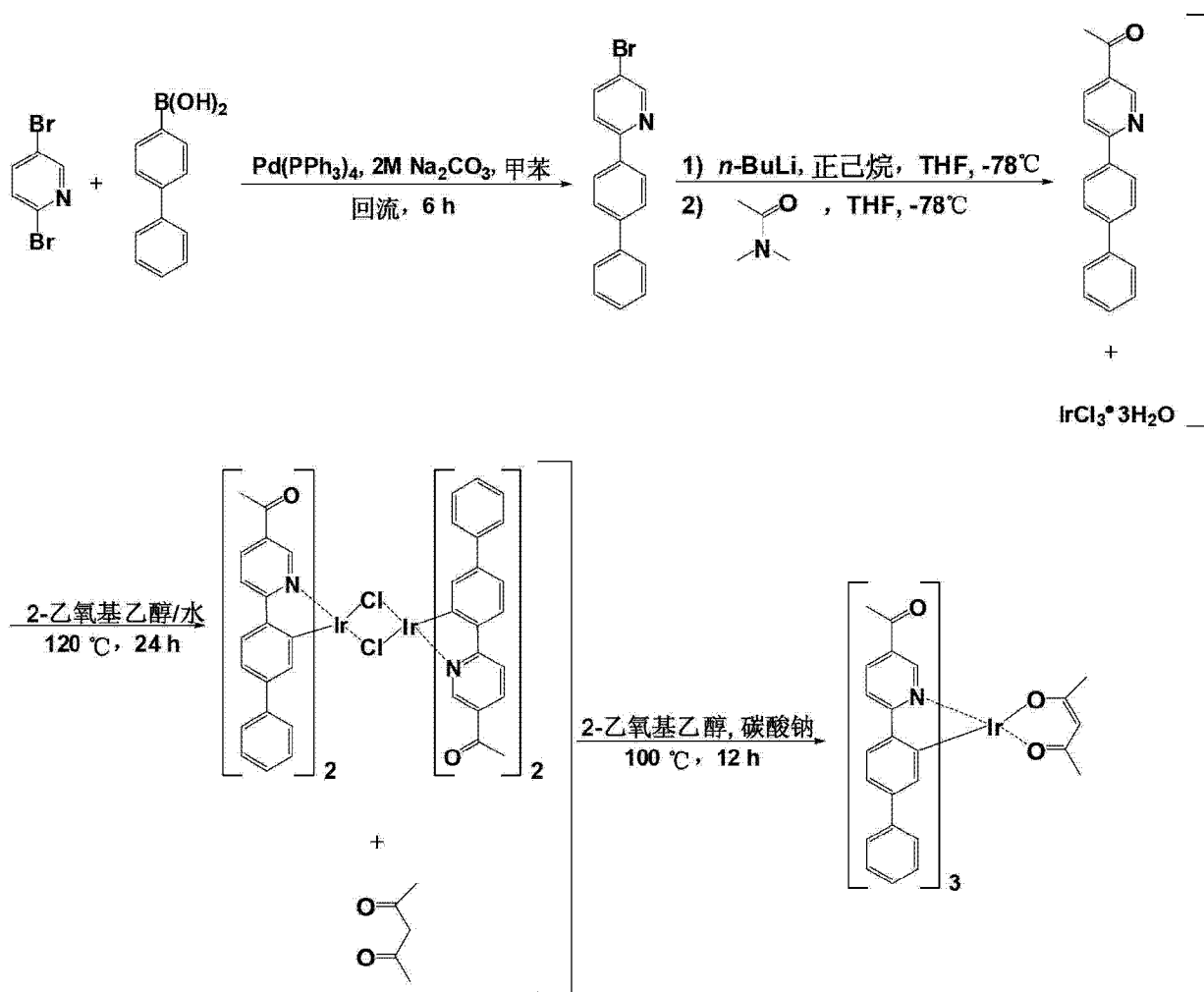


图 2

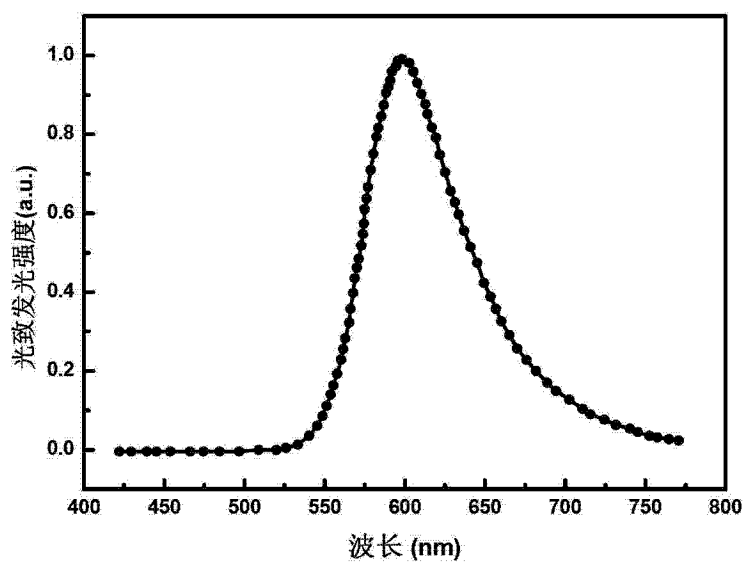


图 3

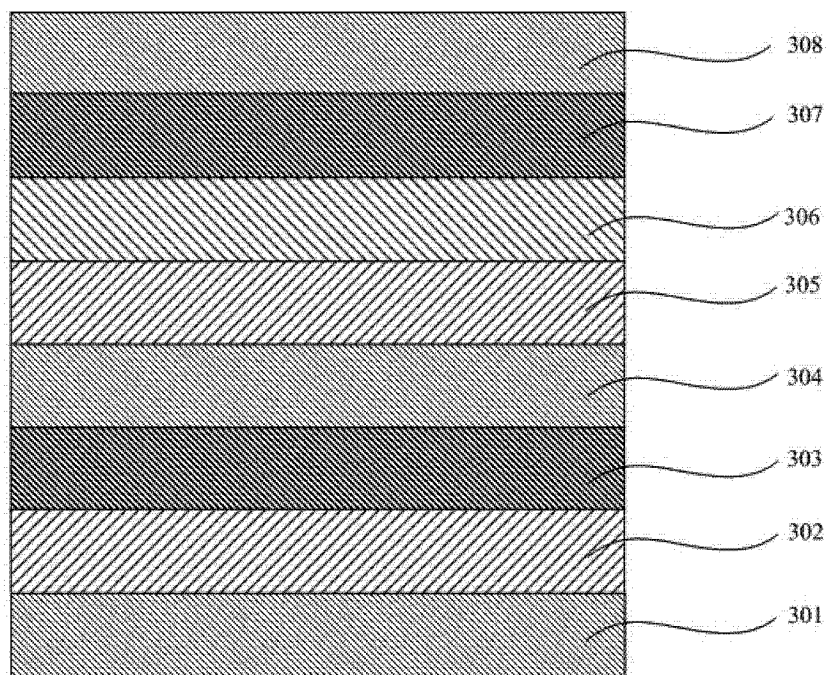


图 4

专利名称(译)	一种铱金属配合物有机电致磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104119858A	公开(公告)日	2014-10-29
申请号	CN201310152303.0	申请日	2013-04-27
[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)

本发明提供了一种结构式如式(1)所示的铱金属配合物有机电致磷光材料,其中,R为甲基,苯基,萘-1-基或萘-2-基。该铱金属配合物以2-(4-联苯基)-5-取代基甲酰基吡啶为环金属配体的主体结构,还包括辅助配体乙酰丙酮,先通过将环金属配体与水合三氯化铱在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,再将所得氯桥二聚物与乙酰丙酮在有机溶剂中进行配合反应,获得结构式如式(1)所示的铱金属配合物有机电致磷光材料。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的橙光或红光发光波长,可广泛用于制备橙光、红光或白光磷光电致发光器件,达到降低器件功耗,改善器件性能并延长寿命的目的。

