



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104140807 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201310169069. 2

(22) 申请日 2013. 05. 09

(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)

H01L 51/54 (2006. 01)

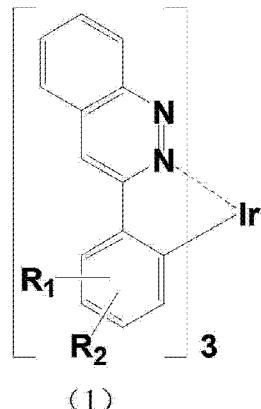
权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

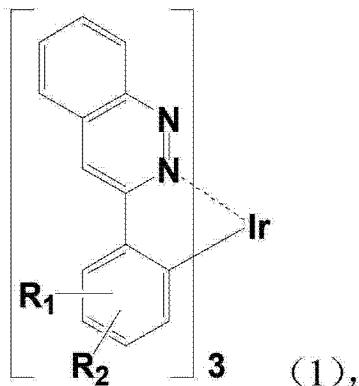
一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物及
其制备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

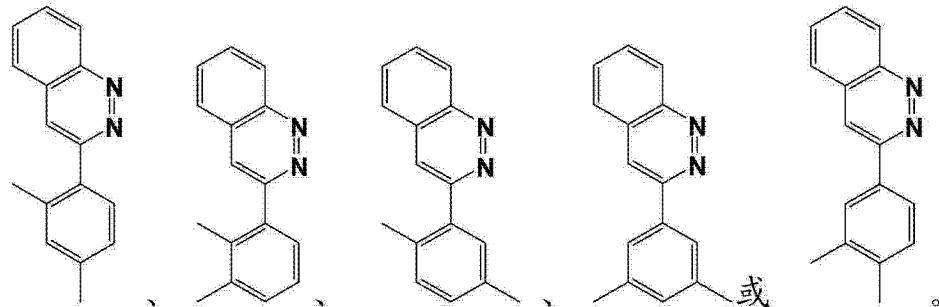
本发明提供了一种结构式如式(1)所示的红光有机电致磷光材料铱金属配合物，其中，R₁、R₂为甲基。该铱金属配合物先通过 Suzuki 偶联反应制得环金属配体，然后将该环金属配体与水合三氯化铱在 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂中进行聚合反应，得到氯桥二聚物，再将所得氯桥二聚物与环金属配体进行配合反应，获得结构式如式(1)所示的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的红光发光波长，可广泛用于制备红光或白光磷光电致发光器件，达到降低器件功耗，改善器件性能并延长寿命的目的。



1. 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物，其特征在于，所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示，以3-苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体，式中， R_1 、 R_2 为甲基，

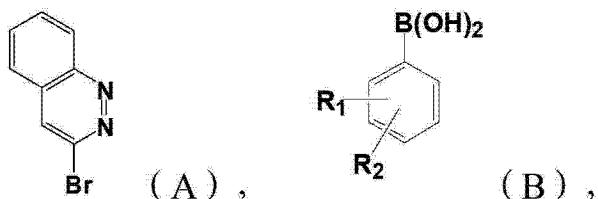


所述环金属配体的结构式为：



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：

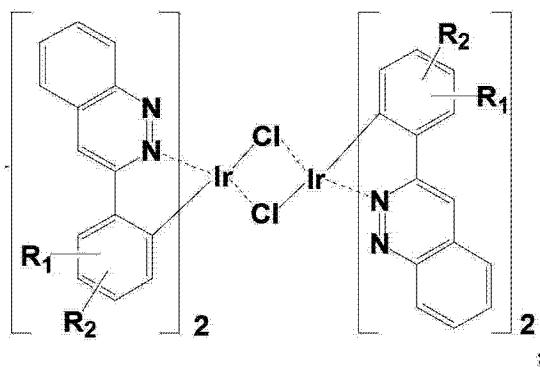
(1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



式中, R_1 、 R_2 为甲基;

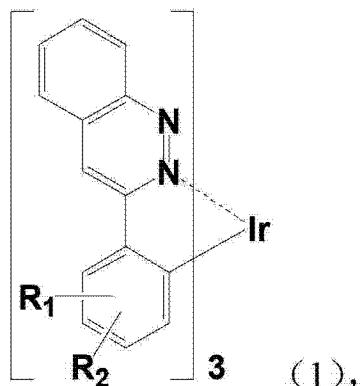
(2) 在催化剂、碱、有机溶剂及惰性气体保护的条件下, 将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1 ~ 1:1.5 混合后, 加热回流进行 Suzuki 偶联反应 15 ~ 20 小时, 得到环金属配体;

(3) 惰性气体保护下, 将步骤(2)中得到的环金属配体与水合三氯化铵以摩尔比 2:1 ~ 4:1 在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流进行聚合反应 20 ~ 24 小时, 得到氯桥二聚物; 所述氯桥二聚物的结构式为:

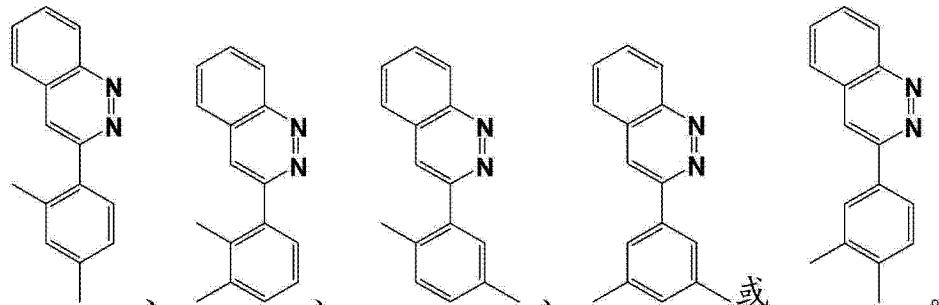


其中, R_1 、 R_2 为甲基;

(4) 惰性气体保护下, 将步骤(3)中得到的氯桥二聚物与所述环金属配体以摩尔比 1:2 ~ 1:4 在第二有机溶剂中加热至回流进行配合反应 5 ~ 12 小时, 获得红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示, 以 3- 苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体, 式中, R_1 、 R_2 为甲基,



所述环金属配体的结构式为 :



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 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% ~ 6%。

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, 步骤(3)中, 所述水合三氯化铱在 2- 乙氧基乙醇与水的混合溶剂中的浓度为 0.02 ~ 0.05 mol/L。

5. 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, 步骤(4)中, 所述第二有机溶剂为 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。

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, 步骤(2)进一步包括如下步骤:Suzuki 偶联反应完毕后, 冷却反应液至室温, 往产物中加入蒸馏水, 用乙酸乙酯进行萃取, 收集有机相进行干燥, 过滤, 并蒸出溶剂后得到环金属配体粗产物。

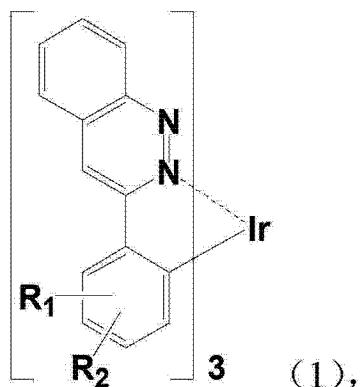
7. 如权利要求 6 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)进一步包括对

环金属配体粗产物采用甲醇进行重结晶提纯。

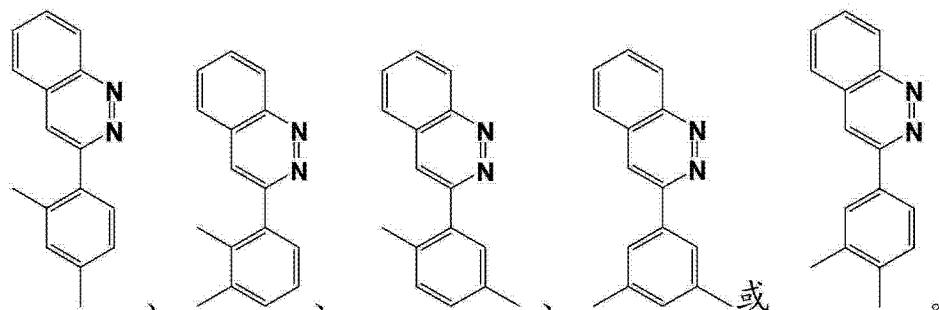
8. 如权利要求 2 所述的铱金属配合物的制备方法, 其特征在于, 步骤(3)进一步包括如下步骤: 聚合反应完毕后, 冷却反应液至室温, 过滤, 所得沉淀采用无水乙醇洗涤 3~5 次, 真空干燥后得到氯桥二聚物粗产物。

9. 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, 步骤(4)进一步包括如下步骤: 反应完毕后, 采用减压蒸馏的方法蒸出溶剂后得到铱金属配合物粗产物, 再用二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂进行硅胶柱层析, 收集红色部分, 蒸除溶剂, 干燥后得到纯化后的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

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, 所述发光层掺杂了红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示, 以 3-苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体, 式中, R₁、R₂ 为甲基,



所述环金属配体的结构式为 :



一种红光有机电致磷光材料铱金属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铱金属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)是一种以有机材料为发光材料,能把施加的电能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偶合作用,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。

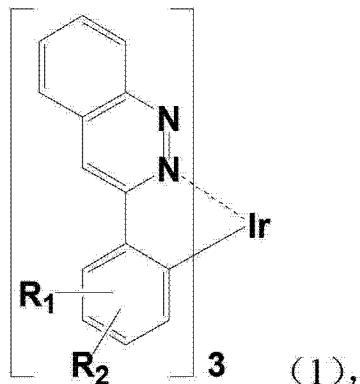
[0004] 目前,金属铱(III)化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,得到了广泛应用。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。总的来说,蓝色磷光材料的发展总是落后于红光和绿光,就单从色纯度这一指标来说,蓝色磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。为了制造出令人满意的白光OLED,目前选用的还是以天蓝光的磷光材料为主,如FIrpic,这就要求所搭配的红色磷光材料要接于饱和红的深红色才可以。所以,研发出高色纯度的红光磷光有机电致发光材料仍为OLED研究领域的一大热点。

发明内容

[0005] 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铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件。本发明提供的一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物具有良好的能量传输效率和合适的红光发光波长。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,本发明提供了一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物,所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示,以3-苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体,式中,R₁、R₂为甲基,

[0007]



[0008] 所述环金属配体的结构式为：

[0009] 

或

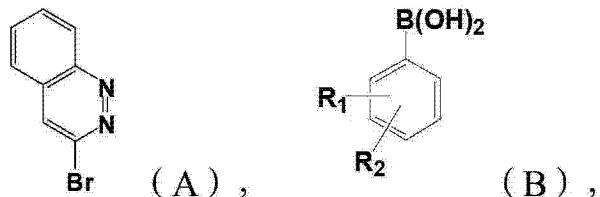
[0010] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物中,以3-苯基噌啉为环金属配体主体结构,通过在苯环上的不同C位引入两个甲基基团可以获得满意红光发光波长,并在一定程度上产生空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,拥有较大平面刚性的噌啉基团一方面有利于磷光的发光,另一方面能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,且有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。

[0011] 上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物可广泛用于制备红光或白光磷光电致发光器件。

[0012] 第二方面，本发明提供了一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，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]



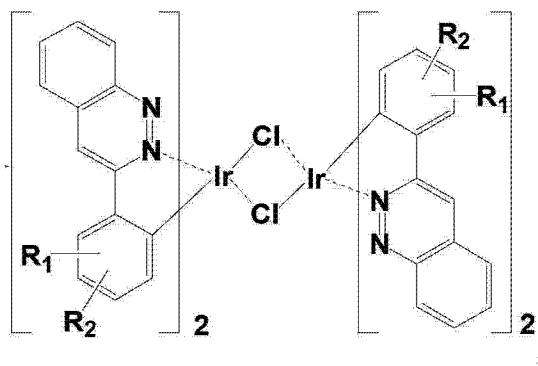
[0015] 式中, R_1 、 R_2 为甲基;

[0016] (2) 在催化剂、碱、有机溶剂及惰性气体保护的条件下, 将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:1 ~ 1:1.5 混合后, 加热回流进行 Suzuki 偶联反应 15 ~ 20 小时, 得到环金属配体:

[0017] (3) 惰性气体保护下, 将步骤(2)中得到的环金属配体与水合三氯化铱以摩尔比 2:1~4:1 在 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 加热至回流进行聚合反应 20~24 小时, 得

到氯桥二聚物；所述氯桥二聚物的结构式为：

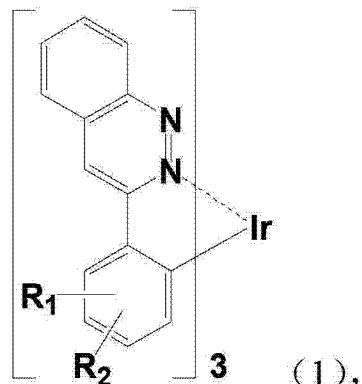
[0018]



[0019] 其中， R_1 、 R_2 为甲基；

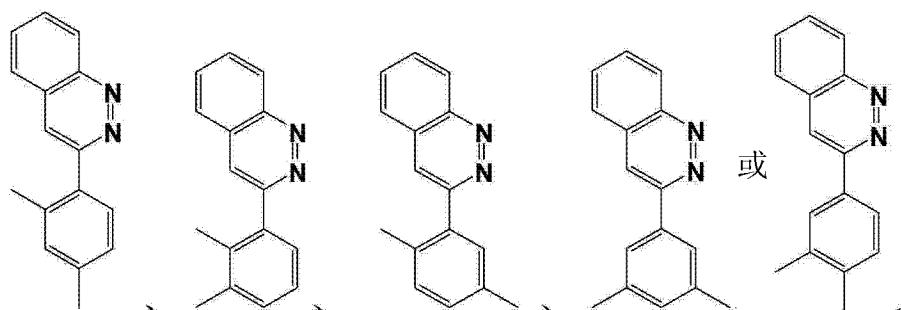
[0020] (4) 惰性气体保护下，将步骤(3)中得到的氯桥二聚物与所述环金属配体以摩尔比 1:2 ~ 1:4 在第二有机溶剂中加热至回流进行配合反应 5 ~ 12 小时，获得红光有机电致磷光材料铱金属配合物，所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示，以 3- 苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体，式中， R_1 、 R_2 为甲基，

[0021]



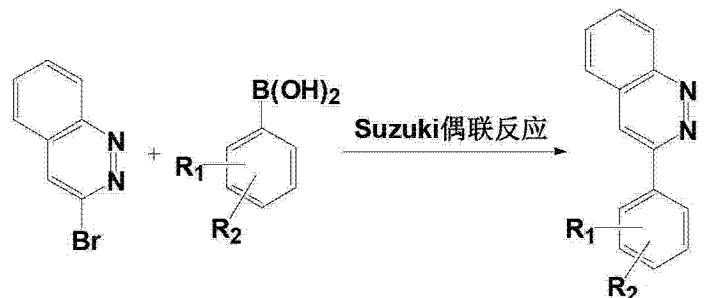
[0022] 所述环金属配体的结构式为：

[0023]



[0024] 所述 Suzuki 偶联反应的反应式如下：

[0025]



[0026] 其中, R₁、R₂ 为甲基。

[0027] 其中, 化合物A和化合物B可从市场直接购买得到或根据现有方法制备得到, 本发明对此不作限制。对于不同结构化合物B可分别用 B1、B2、B3、B4、B5 表示。

[0028] 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 ($Pd(PPh_3)_4$) 或二(三苯基膦) 二氯化钯(II) ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)。优选地, 所述有机钯催化剂用量为化合物A摩尔用量的 3% ~ 6%。

[0029] 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。

[0030] 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, 优选为四氢呋喃(THF); 有机溶剂的用量足量, 以使各反应物溶解并充分反应。优选地, 化合物A在反应体系中的浓度为 0.07 ~ 0.13mol/L。

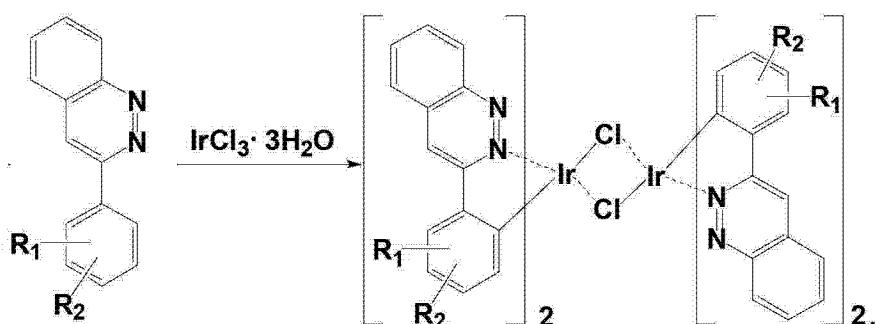
[0031] 优选地, 步骤(2)进一步包括如下步骤:Suzuki 偶联反应完毕后, 冷却反应液至室温, 往产物中加入蒸馏水, 用乙酸乙酯进行萃取, 收集有机相进行干燥, 过滤, 并蒸出溶剂后得到环金属配体粗产物。

[0032] 优选地, 所述干燥操作采用无水硫酸镁。

[0033] 优选地, 步骤(2)更进一步包括对环金属配体粗产物采用甲醇进行重结晶提纯, 得到纯化后的环金属配体。

[0034] 步骤(3)中的聚合反应的反应式如下:

[0035]



[0036] 其中, R₁、R₂ 为甲基。

[0037] 优选地, 步骤(3)的具体操作如下:在惰性气体保护下, 将环金属配体和水合三氯

化铱按摩尔比 2:1 ~ 4:1 放入反应器中, 再加入 2-乙氧基乙醇和水的混合溶剂, 使水合三氯化铱的浓度为 0.02 ~ 0.05mol/L, 加热至回流状态, 搅拌反应 20 ~ 24h, 得到氯桥二聚物。

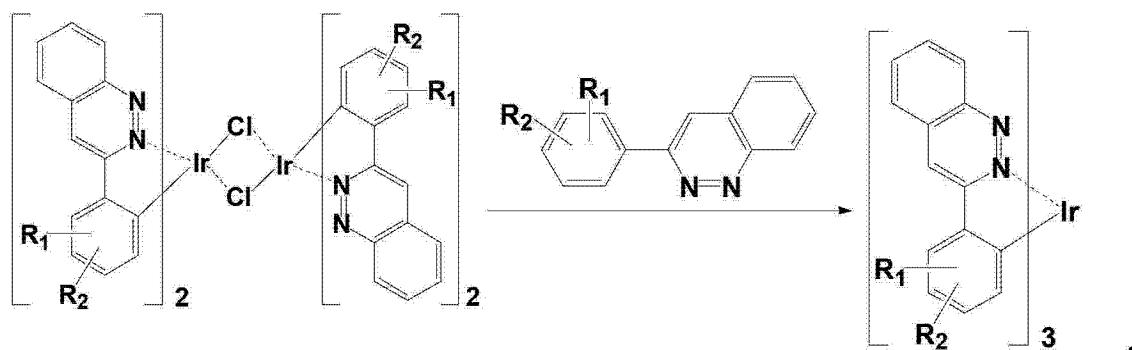
[0038] 为了避免光对反应产生诱导副反应, 该聚合反应优选在避光条件下进行, 实际操作可以为用铝箔纸把透明玻璃反应器包裹起来。

[0039] 优选地, 步骤(3)进一步包括如下步骤: 聚合反应完毕后, 冷却反应液至室温, 过滤, 所得沉淀采用无水乙醇洗涤 3 ~ 5 次, 真空干燥后得到氯桥二聚物粗产物。

[0040] 所得到的氯桥二聚物无需经过进一步的提纯, 可直接投入下一步反应中。

[0041] 步骤(4)中的配合反应的反应式如下:

[0042]



[0043] 式中, R₁、R₂ 为甲基。

[0044] 步骤(4)将步骤(3)中所得到的氯桥二聚物与步骤(2)所得到的环金属配体在第二有机溶剂中加热至回流进行配合反应 5 ~ 12 小时, 生成均配型铱配合物, 即红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

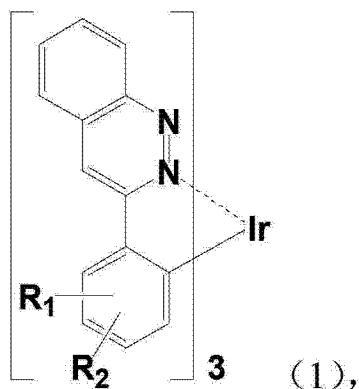
[0045] 优选地, 所述第二有机溶剂为 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或三氯甲烷。优选地, 氯桥二聚物在第二有机溶剂中的浓度为 0.01 ~ 0.017mol/L。

[0046] 优选地, 步骤(4)进一步包括如下步骤: 反应完毕后, 采用减压蒸馏的方法蒸出溶剂后得到铱金属配合物粗产物, 再用二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂进行硅胶柱层析, 收集红色部分, 蒸除溶剂, 干燥后得到纯化后的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。

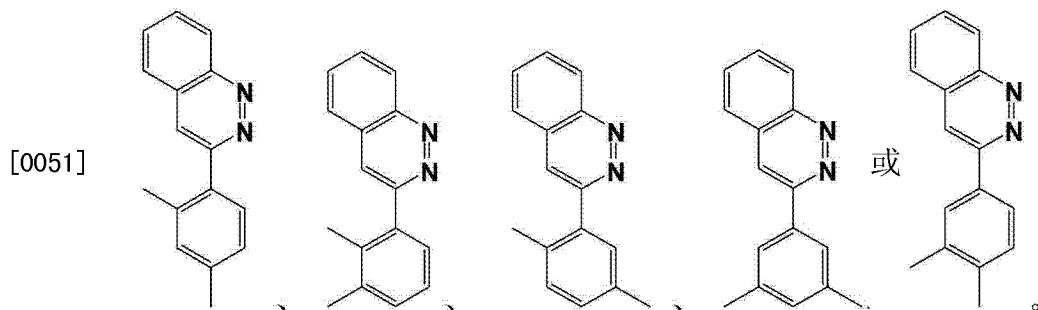
[0047] 其中, 二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂中两者的比例可根据具体的不同铱金属配合物粗产物进行调整。

[0048] 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, 所述发光层中掺杂了红光有机电致磷光材料铱金属配合物, 所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示, 以 3-苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体, 式中, R₁、R₂ 为甲基,

[0049]



[0050] 所述环金属配体的结构式为：



[0052] 在上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物中,以3-苯基噌啉为环金属配体主体结构,通过在苯环上的不同C位引入两个甲基基团可以获得满意红光发光波长,并在一定程度上产生空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自猝灭现象;同时,拥有较大平面刚性的噌啉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,且有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。在上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物的制备方法中,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,上述红光有机电致磷光材料金属铱配合物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猝灭现象,并且两者具有较好的相容性,可广泛用于制备红光或白光磷光电致发光器件,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红光有机电致磷光材料金属铱配合物的有机电致发光器件能发射高纯度红光,并且具有较好的器件性能。

附图说明

- [0053] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:
- [0054] 图1为本发明实施例的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式;
- [0055] 图2为本发明实施例的红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备流程示意图;
- [0056] 图3为本发明实施例1中红光有机电致磷光材料铱金属配合物的发射光谱图;
- [0057] 图4为本发明实施例6中有机电致发光器件的结构示意图。

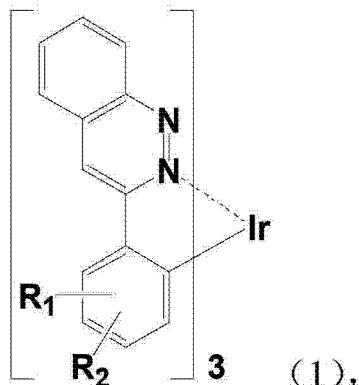
具体实施方式

- [0058] 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

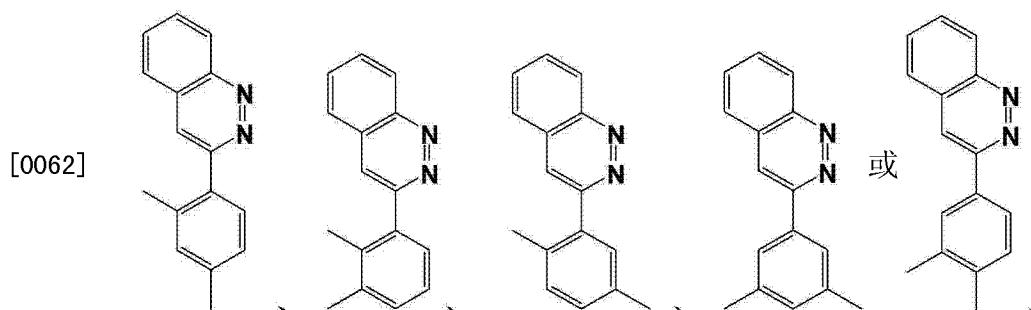
本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0059] 本发明提供了一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物，所述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的结构式如式(1)所示，以 3- 苯基噌啉二取代基衍生物为环金属配体，式中，R₁、R₂ 为甲基，

[0060]

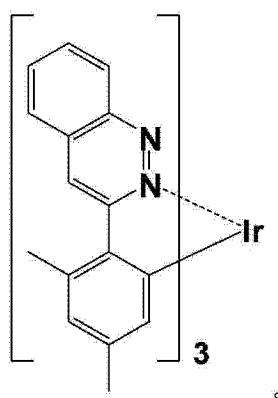


[0061] 所述环金属配体的结构式为：



[0063] 实施例 1：一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [3-(2',4'-二甲基苯基) 噌啉-N,C^{2'}] 合铱，如以下结构式所示：

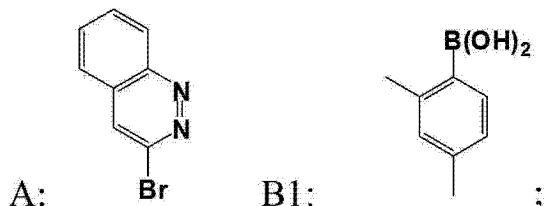
[0064]



[0065] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，包括如下步骤：

[0066] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B1：

[0067]



[0068] (2) 环金属配体 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩的合成

[0069]



[0070] 氮气保护下, 将 0.83g(4.0mmol)3-溴噻吩(化合物 A), 0.72g(4.8mmol)2,4-二甲基苯硼酸(化合物 B1), 0.28g(0.24mmol)四(三苯基膦)钯溶于 30mL THF 中, 再将 10mL 质量分数为 10% 的碳酸钾水溶液滴加入反应体系中, 加热混合液在回流温度下搅拌反应 18h。反应完毕后, 待反应液冷至室温后倾入适量蒸馏水, 采用乙酸乙酯萃取。分液, 无水硫酸镁干燥有机相。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。再采用甲醇进行重结晶, 得 0.51g 纯物质, 收率为 54.4%。

[0071] 结构鉴定:

[0072] 质谱 (MS m/z) :234.1 (M^+)

[0073] 元素分析 :C16H14N2

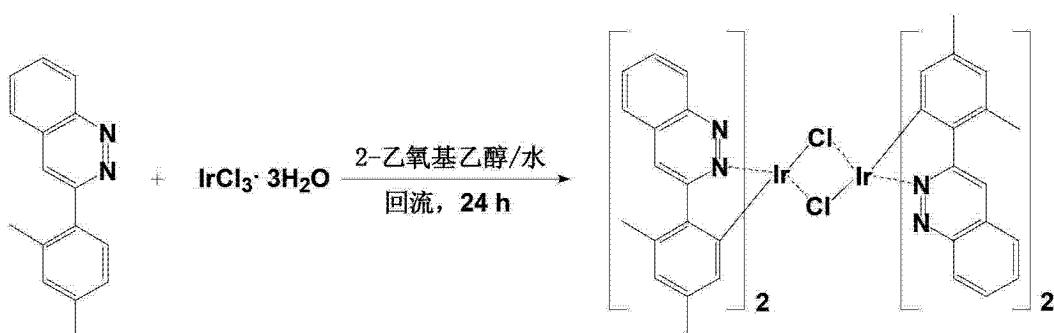
[0074] 理论值 :C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96;

[0075] 实测值 :C, 82.10; H, 6.00; N, 11.90。

[0076] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩。

[0077] (3) 主配体为 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩的含铱二氯二聚体的合成

[0078]

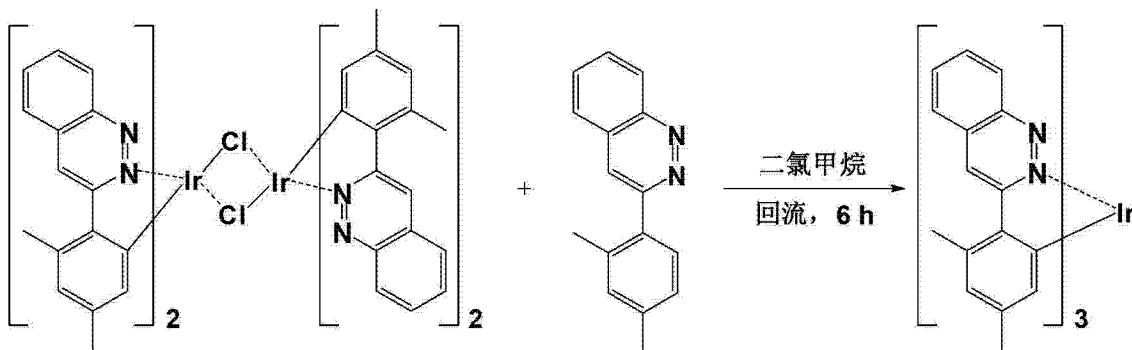


[0079] 氮气保护下, 将 0.59g(2.5mmol)3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩, 0.35g(1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 20mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中。在避光条件下, 加热反应体系至回流温度搅拌反应 24h。反应完毕后, 待反应液冷至室温, 过滤, 所得沉淀用无水乙醇洗涤 3 次。真空干燥后得相应的主配体为 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩的

含铱二氯二聚体 0.42g, 收率为 60.5%。粗产物无需进一步提纯, 可直接投入下一步反应。

[0080] (4) 配合物三 [3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩-N, C^{2'}] 合铱的合成

[0081]



[0082] 氮气保护下, 将 0.35g(0.25mmol) 主配体为 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩的含铱二氯二聚体, 0.23g(1mmol) 3-(2', 4'-二甲基苯基) 噻吩溶于 15mL 二氯甲烷中, 加热混合液至回流温度搅拌反应 6h。反应完毕后, 待反应液冷至室温, 减压蒸除溶剂, 剩余物用体积比为 6:1 的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂在硅胶上柱层析。收集红色部分, 蒸除溶剂, 干燥后得 0.16g 纯产物, 收率为 35.9%。

[0083] 结构鉴定 :

[0084] 质谱 (MS m/z) : 892.3 (M⁺)

[0085] 元素分析 : C₄₈H₃₉IrN₆

[0086] 理论值 : C, 64.63; H, 4.41; Ir, 21.55; N, 9.42;

[0087] 实测值 : C, 64.66; H, 4.43; Ir, 21.51; N, 9.40。

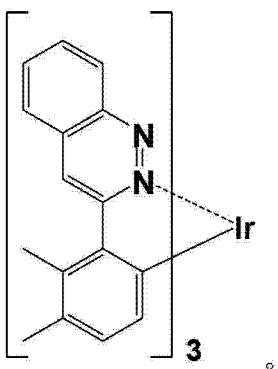
[0088] 以上数据证实上述反应所得到的物质是三 [3-(4', 6'-二甲基苯基) 噻吩-N, C^{2'}] 合铱。

[0089] 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.), 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 的发射光谱的最大发射峰在 631nm 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。

[0090] 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 $\Phi_{PL}=0.27$, 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。

[0091] 实施例 2 : 一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [3-(5', 6'-二甲基苯基) 噻吩-N, C^{2'}] 合铱, 如以下结构式所示 :

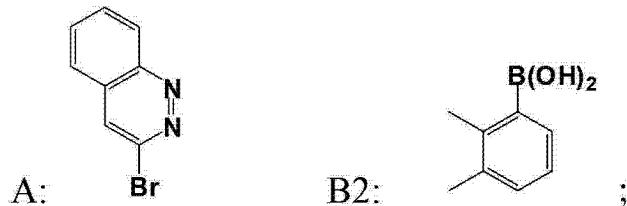
[0092]



[0093] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，包括如下步骤：

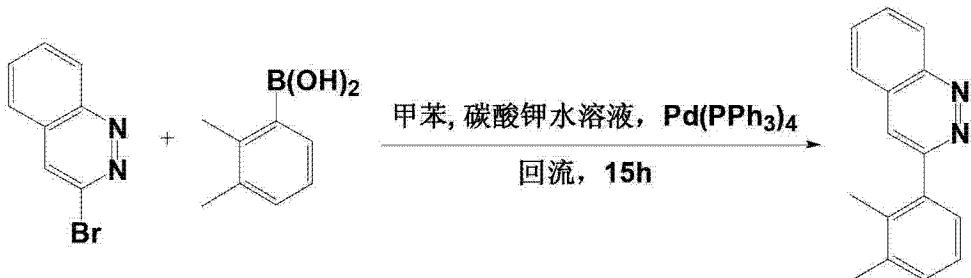
[0094] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物A和化合物B2：

[0095]



[0096] (2) 环金属配体3-(2',3'-二甲基苯基) 噻吩的合成

[0097]



[0098] 氮气保护下，将0.83g(4.0mmol)3-溴噻吩(化合物A),0.6g(4.0mmol)2,3-二甲基苯硼酸(化合物B2),0.23g(0.20mmol)四(三苯基膦)钯溶于20mL甲苯中，在将10mL质量分数为10%的碳酸钾水溶液滴加入反应体系中，加热反应体系在回流温度下搅拌反应15h。反应完毕后，待反应液冷至室温后倾入适量蒸馏水，采用乙酸乙酯萃取。分液，无水硫酸镁干燥有机相。过滤，旋转蒸除溶剂得粗产物。再采用甲醇进行重结晶，得0.42g纯物质，收率为44.8%。

[0099] 结构鉴定：

[0100] 质谱(MS m/z) :234.1(M⁺)

[0101] 元素分析:C16H14N2

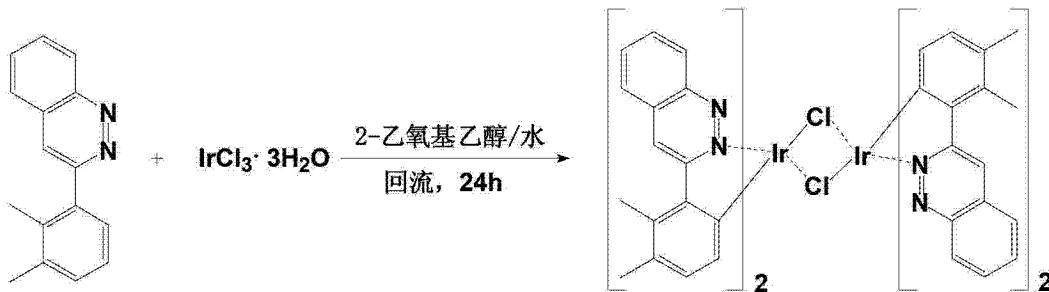
[0102] 理论值:C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96;

[0103] 实测值:C, 82.07; H, 5.98; N, 11.95。

[0104] 以上数据证实上述反应所得到的物质是3-(2',3'-二甲基苯基) 噻吩。

[0105] (3) 主配体为3-(2',3'-二甲基苯基) 噻吩的含铱二氯二聚体的合成

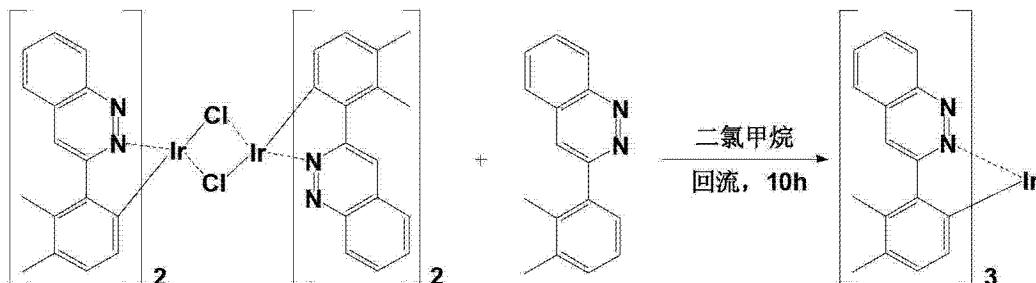
[0106]



[0107] 氮气保护下,将0.47g(2.0mmol)3-(2',3'-二甲基苯基)噌啉,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于25mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中。在避光条件下,加热反应体系至回流温度搅拌反应24h。反应完毕后,待反应液冷至室温,过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤3次。真空干燥后得相应的主配体为3-(2',3'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体0.38g,收率为54.7%。粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0108] (4) 配合物三[3-(5',6'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}]合铱的合成

[0109]



[0110] 氮气保护下,将0.35g(0.25mmol)主配体为3-(2',4'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体,0.12g(0.5mmol)3-(2',4'-二甲基苯基)噌啉溶于20mL二氯甲烷中,加热混合液至回流温度搅拌反应10h。反应完毕后,待反应液冷至室温,减压蒸除溶剂,剩余物用体积比为6:1的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂在硅胶上柱层析。收集红色部分,蒸除溶剂,干燥后得0.15g纯产物,收率为33.6%。

[0111] 结构鉴定:

[0112] 质谱(MS m/z):892.3(M⁺)

[0113] 元素分析:C48H39IrN6

[0114] 理论值:C, 64.63; H, 4.41; Ir, 21.55; N, 9.42;

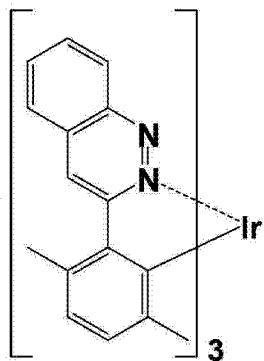
[0115] 实测值:C, 64.65; H, 4.36; Ir, 21.52; N, 9.48。

[0116] 以上数据证实上述反应所得到的物质是三[3-(5',6'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}]合铱。

[0117] 终产物在298K温度下CH₂Cl₂溶液($\sim 10^{-5}$ mol/L)中发射光谱的最大发射峰在633nm处。此外,10⁻⁵mol/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 $\Phi_{PL}=0.13$ 。

[0118] 实施例3:一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物三[3-(3',6'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}]合铱,如以下结构式所示:

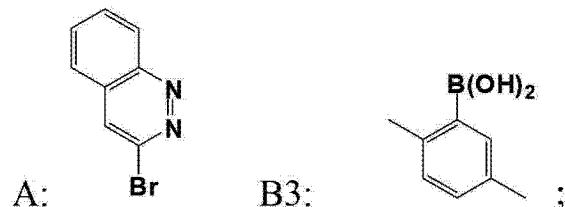
[0119]



[0120] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

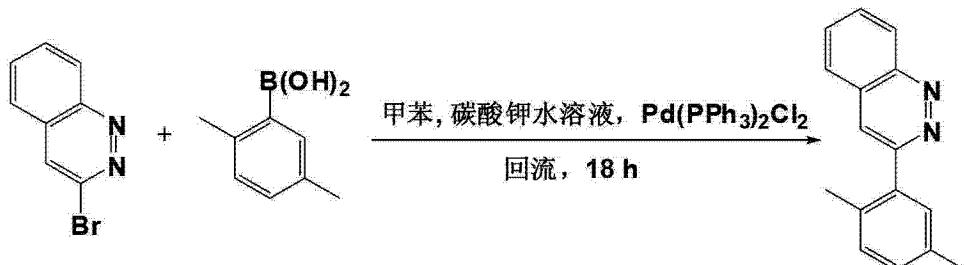
[0121] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物A和化合物B3:

[0122]



[0123] (2) 环金属配体3-(2',5'-二甲基苯基) 噻吩的合成

[0124]



[0125] 氮气保护下,将0.83g(4.0mmol)3-溴噻吩(化合物A),0.9g(6.0mmol)2,5-二甲基苯硼酸(化合物B3),0.11g(0.16mmol)二氯二(三苯基膦)钯溶于40mL甲苯中,再将20mL质量分数为5%的碳酸钾水溶液滴加入反应体系中,加热反应体系在回流温度下搅拌反应18h。反应完毕后,待反应液冷至室温后倾入适量蒸馏水,采用乙酸乙酯萃取。分液,无水硫酸镁干燥有机相。过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。再采用甲醇进行重结晶,得0.38g纯物质,收率为40.5%。

[0126] 结构鉴定:

[0127] 质谱(MS m/z):234.1(M⁺)

[0128] 元素分析:C16H14N2

[0129] 理论值:C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96;

[0130] 实测值:C, 82.05; H, 6.05; N, 11.90。

[0131] 以上数据证实上述反应所得到的物质是3-(2',5'-二甲基苯基) 噻吩。

[0132] (3) 主配体为3-(2',5'-二甲基苯基) 噻吩的含铱二氯二聚体的合成

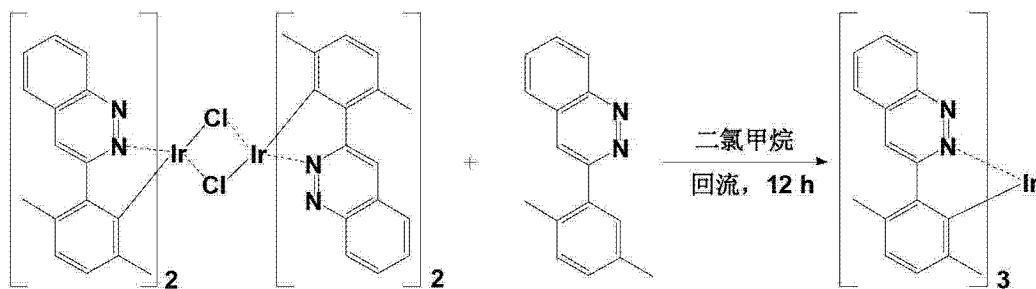
[0133]



[0134] 氮气保护下,将0.94g(4mmol)3-(2',5'-二甲基苯基)噌啉,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于30mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中。在避光条件下,加热反应体系至回流温度搅拌反应24h。冷至室温后过滤,沉淀用无水乙醇洗涤3次。真空干燥后得相应的主配体为3-(2',5'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体0.33g,收率为47.5%。粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0135] (4) 配合物三 [3-(3',6'-二甲基苯基) 噌啉-N,C^{2'}] 合铱的合成

[0136]



[0137] 氮气保护下,将0.35g(0.25mmol)主配体为3-(2',4'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体,0.23g(1mmol)3-(2',4'-二甲基苯基)噌啉溶于20mL二氯甲烷中,加热混合液至回流温度搅拌反应12h。反应完毕后,待反应液冷至室温后,减压蒸除溶剂,剩余物用体积比为6:1的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂在硅胶上柱层析。收集红色部分,蒸除溶剂,干燥后得0.13g纯产物,收率为29.1%。

[0138] 结构鉴定:

[0139] 质谱(MS m/z): 892.3(M⁺)

[0140] 元素分析:C48H39IrN6

[0141] 理论值:C, 64.63; H, 4.41; Ir, 21.55; N, 9.42;

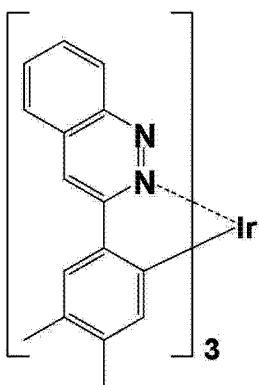
[0142] 实测值:C, 64.60; H, 4.38; Ir, 21.50; N, 9.47。

[0143] 以上数据证实上述反应所得到的物质是三[3-(3',6'-二甲基苯基) 噌啉-N,C^{2'}] 合铱。

[0144] 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641nm处。此外,10⁻⁵mol/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 $\Phi_{PL}=0.18$ 。

[0145] 实施例4:一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物三[3-(4',5'-二甲基苯基) 噌啉-N,C^{2'}] 合铱,如以下结构式所示:

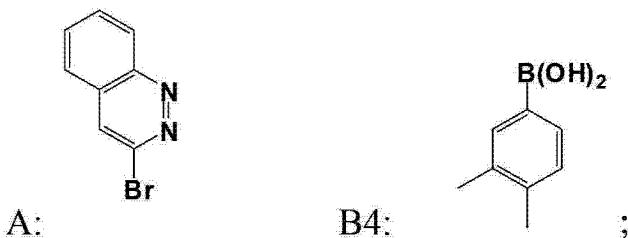
[0146]



[0147] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

[0148] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物A和化合物B4:

[0149]



[0150] (2) 环金属配体3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉的合成

[0151]



[0152] 氮气保护下,将0.83g(4.0mmol)3-溴噌啉(化合物A),0.72g(4.8mmol)3,4-二甲基苯硼酸(化合物B4),0.08g(0.12mmol)二氯二(三苯基膦)钯溶于30mL THF中,再将15mL质量分数为10%的碳酸钾水溶液滴加入反应体系中,加热反应体系在回流温度下搅拌反应20h。反应完毕后,待反应液冷至室温后倾入适量蒸馏水,采用乙酸乙酯萃取。分液,无水硫酸镁干燥有机相。过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。再采用甲醇进行重结晶,得0.52g纯物质,收率为55.5%。

[0153] 结构鉴定:

[0154] 质谱(MS m/z): 234.1 (M^+)

[0155] 元素分析:C₁₆H₁₄N₂

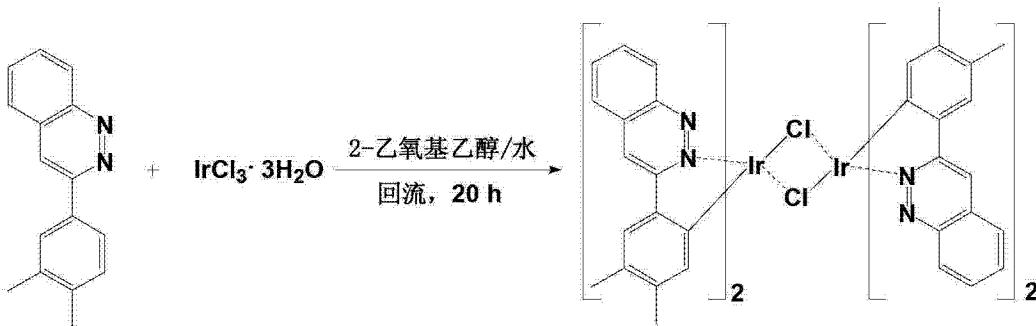
[0156] 理论值:C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96;

[0157] 实测值:C, 81.95; H, 6.06; N, 11.99。

[0158] 以上数据证实上述反应所得到的物质是3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉。

[0159] (3) 主配体为3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体的合成

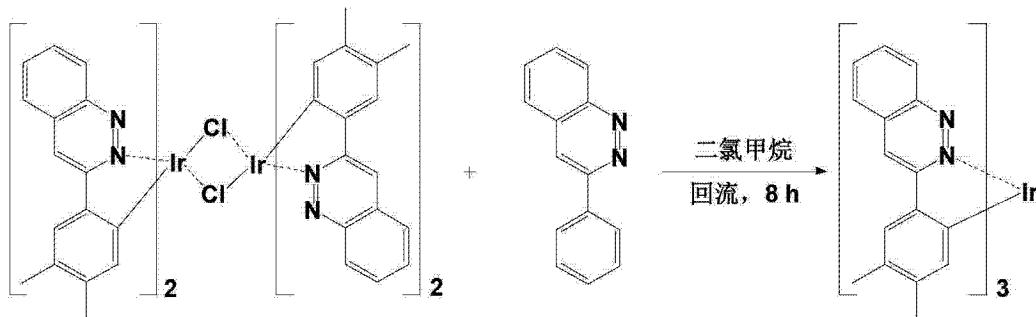
[0160]



[0161] 氮气保护下,将0.59g(2.5mmol)3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于50mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中。在避光条件下,加热反应体系至回流温度搅拌反应20h。反应完毕后,待反应液冷至室温后过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤3次。真空干燥后得相应的主配体为3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体0.43g,收率为61.9%。粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0162] (4) 配合物三 [3-(4',5'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}] 合铱的合成

[0163]



[0164] 氮气保护下,将0.42g(0.3mmol)主配体为3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体,0.23g(1mmol)3-(3',4'-二甲基苯基)噌啉溶于30mL二氯甲烷中,加热混合液至回流温度搅拌反应8h。反应完毕后,待反应液冷至室温,减压蒸除溶剂,剩余物用体积比为6:1的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂在硅胶上柱层析。收集红色部分,蒸除溶剂,干燥后得0.17g纯产物,收率为38.1%。

[0165] 结构鉴定:

[0166] 质谱 (MS m/z) : 892.3 (M^+)

[0167] 元素分析: C₄₈H₃₉IrN₆

[0168] 理论值: C, 64.63; H, 4.41; Ir, 21.55; N, 9.42;

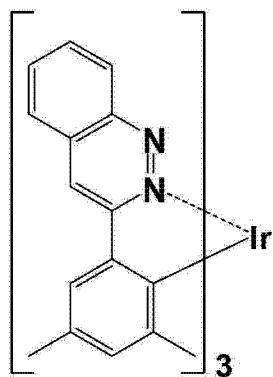
[0169] 实测值: C, 64.55; H, 4.45; Ir, 21.53; N, 9.49。

[0170] 以上数据证实上述反应所得到的物质是三 [3-(4',5'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}] 合铱。

[0171] 终产物在298K温度下 CH_2Cl_2 溶液($\sim 10^{-5}\text{mol/L}$)的中发射光谱的最大发射峰在640nm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 $\Phi_{PL}=0.23$ 。

[0172] 实施例5:一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物三 [3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉-N,C^{2'}] 合铱,如以下结构式所示:

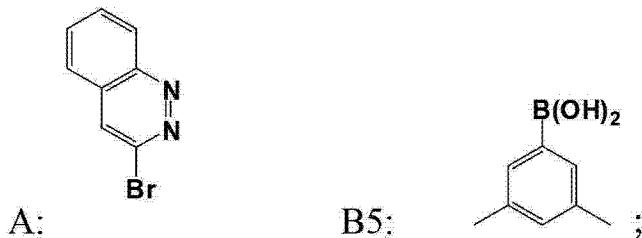
[0173]



[0174] 上述红光有机电致磷光材料铱金属配合物的制备方法，包括如下步骤：

[0175] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B5：

[0176]



[0177] (2) 环金属配体 3-(3',5'-二甲基苯基) 噻吩的合成

[0178]



[0179] 氮气保护下，将 0.83g(4.0mmol)3-溴噻吩(化合物 A), 0.72g(4.8mmol)3,4-二甲基苯硼酸(化合物 B5), 0.17g(0.24mmol)二氯二(三苯基膦)钯溶于 25mLTHF 中，再将 10mL 质量分数为 10% 的碳酸钠水溶液滴加入反应体系中，加热反应体系在回流温度下搅拌反应 18h。反应完毕后，待反应液冷至室温后倾入适量蒸馏水，采用乙酸乙酯萃取。分液，无水硫酸镁干燥有机相。过滤，旋转蒸除溶剂得粗产物。在采用甲醇进行重结晶，得 0.52g 纯物质，收率为 55.5%。

[0180] 结构鉴定：

[0181] 质谱 (MS m/z) :234.1 (M⁺)

[0182] 元素分析 :C16H14N2

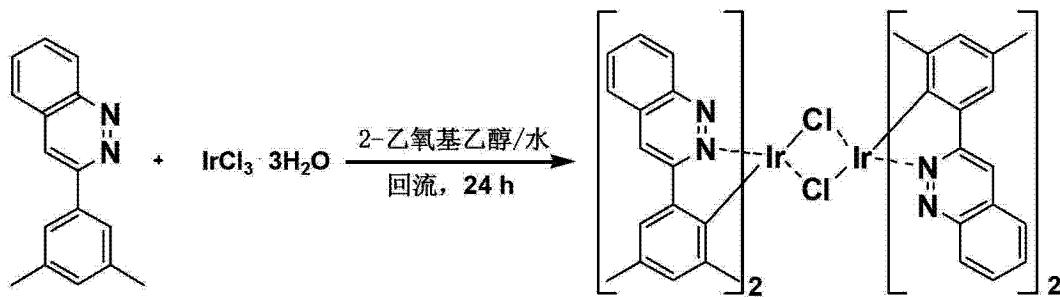
[0183] 理论值 :C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96;

[0184] 实测值 :C, 82.07; H, 6.00; N, 11.93。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(3',5'-二甲基苯基) 噻吩。

[0186] (3) 主配体为 3-(3',5'-二甲基苯基) 噻吩的含铱二氯二聚体的合成

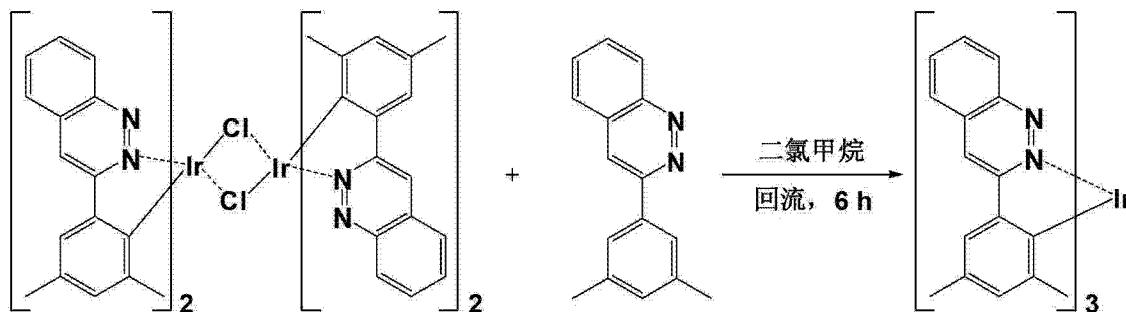
[0187]



[0188] 氮气保护下,将0.59g(2.5mmol)3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱溶于30mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇和蒸馏水的混合溶剂中。在避光条件下,加热反应体系至回流搅拌反应24h。反应完毕后,待反应液冷至室温后过滤,所得沉淀用无水乙醇洗涤3次。真空干燥后得相应的主配体为3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体0.39g,收率为56.2%。粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应。

[0189] (4) 配合物三[3-(4',5'-二甲基苯基)噌啉-N,C²⁺]合铱的合成

[0190]



[0191] 氮气保护下,将0.35g(0.25mmol)主配体为3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉的含铱二氯二聚体,0.23g(1mmol)3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉溶于30mL二氯甲烷中,加热混合液至回流搅拌反应6h。反应完毕后,待反应液冷至室温后,减压蒸除溶剂,剩余物用体积比为6:1的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂在硅胶上柱层析。收集红色部分,蒸除溶剂,干燥后得0.16g纯产物,收率为35.9%。

[0192] 结构鉴定:

[0193] 质谱(MS m/z): 892.3(M⁺)

[0194] 元素分析:C48H39IrN6

[0195] 理论值:C, 64.63; H, 4.41; Ir, 21.55; N, 9.42;

[0196] 实测值:C, 64.58; H, 4.46; Ir, 21.52; N, 9.44。

[0197] 以上数据证实上述反应所得到的物质是三[3-(3',5'-二甲基苯基)噌啉-N,C²⁺]合铱。

[0198] 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638nm处。此外,10⁻⁵mol/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 $\Phi_{PL}=0.20$ 。

[0199] 实施例6:

[0200] 以实施例1制得的配合物三[3-(4',6'-二甲基苯基)噌啉-N,C²⁺]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:

[0201] 该器件依次为 ITO(100nm)/2-TNATA(60nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt% 银金属配合物(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10~20Ω/□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制备的三[3-(4',6'-二甲基苯基)噌啉-N,C²]合银作为发光层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。

[0202] 经性能测试获知, 该器件的电致发光光谱的最大发光波长位于633nm处, 最大电流效率为10.3cd/A, 最大外量子效率为5.6%。

[0203] 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。

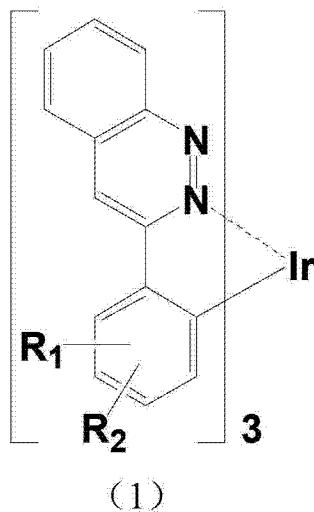


图 1

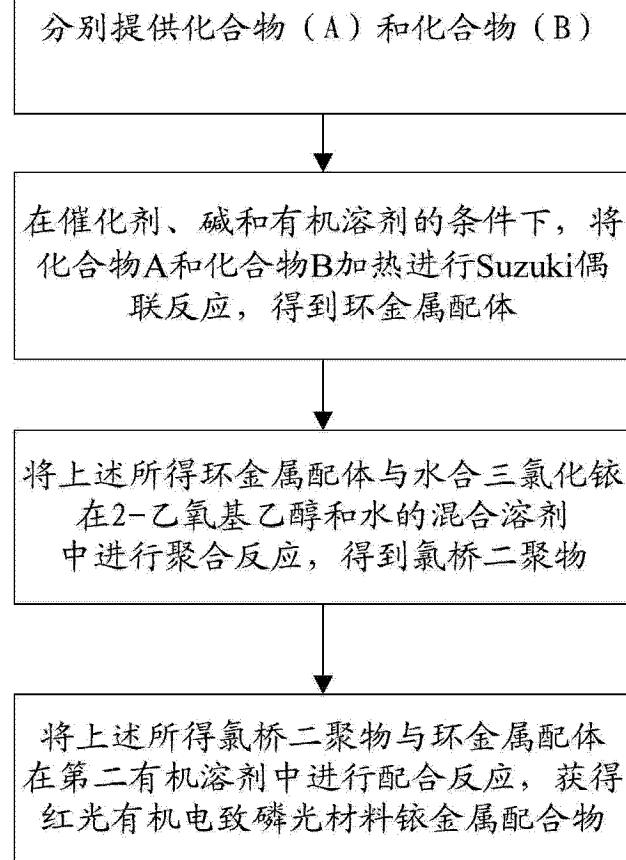


图 2

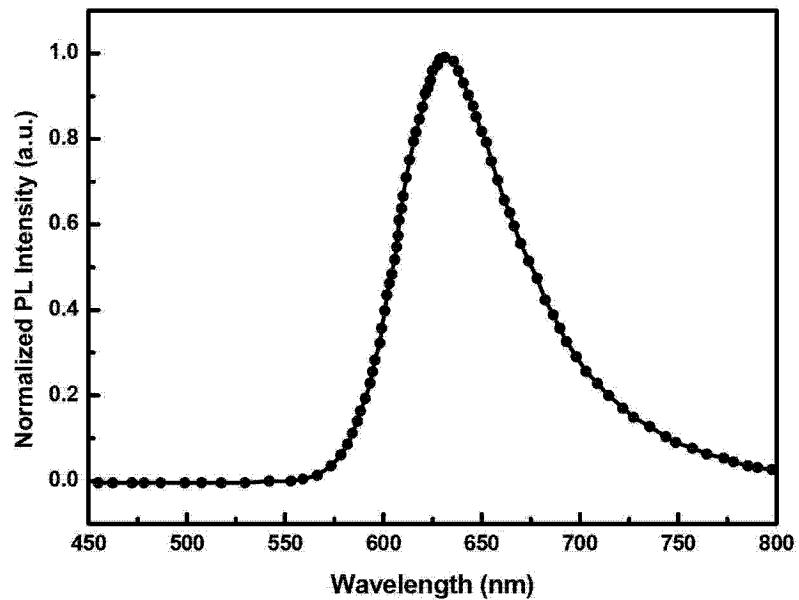


图 3

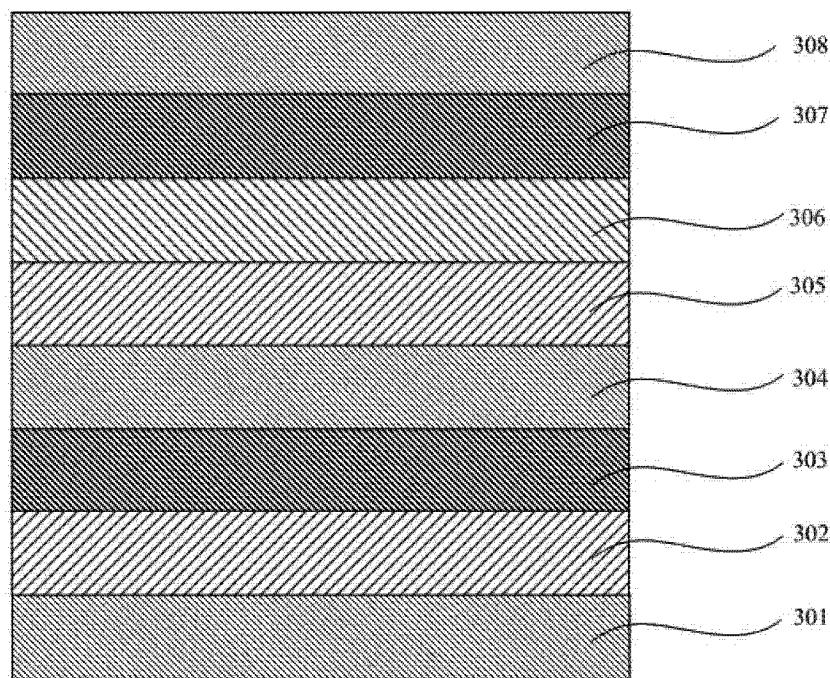


图 4

专利名称(译)	一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104140807A	公开(公告)日	2014-11-12
申请号	CN201310169069.2	申请日	2013-05-09
[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)

本发明提供了一种结构式如式(1)所示的红光有机电致磷光材料铱金属配合物，其中，R1、R2为甲基。该铱金属配合物先通过Suzuki偶联反应制得环金属配体，然后将该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环金属配体进行配合反应，获得结构式如式(1)所示的红光有机电致磷光材料铱金属配合物。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的红光发光波长，可广泛用于制备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。

