



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104059628 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201310091313. 8

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 20

(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 张振华

(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2页 说明书18页 附图1页

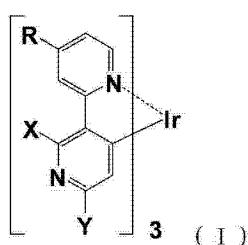
(54) 发明名称

一种有机磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

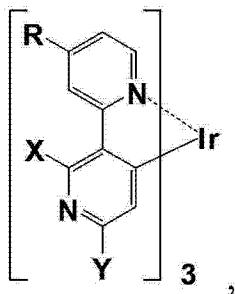
(57) 摘要

本发明提供了一种具有结构式(I)所示的有机磷光材料，式中，R为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基；X和Y分别为Cl或F，或者X和Y同为Cl。将化合物A与三(乙酰丙酮)合铱在无水无氧条件下进行反应，得到具有结构式(I)所示的有机磷光材料。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长，可广泛用于制备蓝光电致发光器件，使得该器件具有较好的发光性

能。



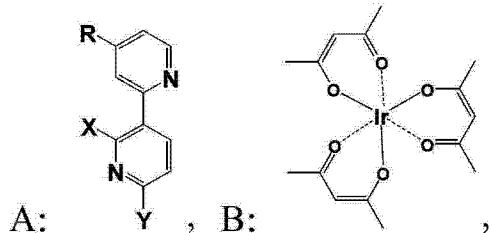
1. 一种有机磷光材料,其特征在于:所述有机磷光材料分子中含有联吡啶配体,如以下结构式所示:



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X 和 Y 分别为 Cl 或 F, 或者 X 和 Y 同为 Cl。

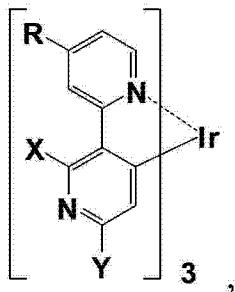
2. 一种有机磷光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X 和 Y 分别为 Cl 或 F, 或者 X 和 Y 同为 Cl;

在无水无氧条件下,按照摩尔比 3:1 ~ 5:1 将化合物 A 和化合物 B 溶于第一有机溶剂中进行反应,加热至回流并反应 20 ~ 30h,分离纯化后得到如以下结构式所示的有机磷光材料:



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X 和 Y 分别为 Cl 或 F, 或者 X 和 Y 同为 Cl。

3. 如权利要求 2 所述的有机磷光材料的制备方法,其特征在于,所述第一有机溶剂为乙二醇、甘油、N,N-二甲基甲酰胺、2-乙氧基乙醇或 2-甲氧基甲醇。

4. 如权利要求 2 所述的有机磷光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 B 在第一有机溶剂中的浓度为 0.01 ~ 0.1mol/L。

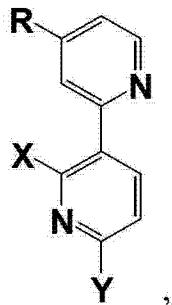
5. 如权利要求 2 所述的有机磷光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 A 可以通过以下方法制得:

分别提供如下结构式表示的化合物 C 和化合物 D:



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基 ;X 和 Y 同为 Cl, 或者 X 为 Cl 且 Y 为 F, 或者 X 为 F 且 Y 为 Cl ;

在氮气或惰性气体氛围中, 按照摩尔比 1:1 ~ 1:2 将化合物 C 和化合物 D 溶于第二有机溶剂中, 再加入催化剂和碱, 加热至回流进行 Suzuki 偶联反应 24 ~ 30h, 分离纯化后得到如下结构式所示的化合物 A :



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基 ;X 和 Y 分别为 Cl 或 F, 或者 X 和 Y 同为 Cl 。

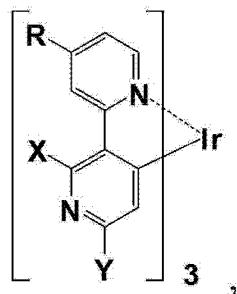
6. 如权利要求 5 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述第二有机溶剂为甲苯、N,N- 二甲基甲酰胺、1,4- 二氧杂环己烷或二甲苯。

7. 如权利要求 5 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 C 在第二有机溶剂中的浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

8. 如权利要求 5 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为四三苯基膦钯或二(三苯基膦)二氯化钯, 所述催化剂的摩尔用量是化合物 C 摩尔用量的 1% ~ 5%。

9. 如权利要求 5 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于, 所述碱为碳酸钾水溶液和八水合氢氧化钡水溶液中一种或两种, 所述碱的摩尔用量是化合物 C 摩尔用量的 2 ~ 5 倍。

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, 所述发光层中掺杂了如权利要求 1 所述的有机磷光材料, 如以下结构式所示 :



式中, R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基 ;X 和 Y 分别为 Cl 或 F, 或者 X 和 Y 同为 Cl 。

一种有机磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料领域,具体涉及一种有机磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机磷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。而将磷光材料作为磷光材料,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可以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。

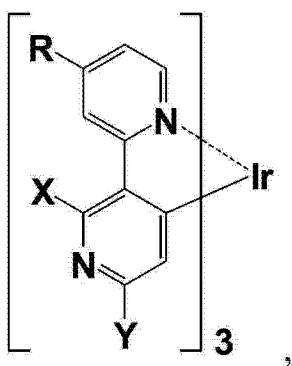
[0003] 目前,综合性能较好且最常用的蓝光有机电致磷光材料有铱金属配合物 [二(2',4' - 二氟苯基)吡啶](2-吡啶甲酸)合铱(FIrpic)、[二(2',4' - 二氟苯基)吡啶][四(1-吡唑基)硼]合铱(FIr6)、[二(2',4' - 二氟苯基)吡啶](四唑吡啶)合铱(FIrN4)等。然而,目前的蓝色磷光材料在发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减方面存在不足,并且稳定性不佳、寿命短。

发明内容

[0004] 为克服上述现有技术的问题,本发明提供了一种有机磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件。本发明提供的一种有机磷光材料分子中含有联吡啶配体,一个吡啶环上带有两个卤素基,并在另一吡啶环上引入氨基或取代氨基,具有较高的发光量子效率,也能使发光波长有效蓝移。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蓝光,且具有较好的发光性能。

[0005] 一方面,本发明提供了一种有机磷光材料,所述有机磷光材料分子中含有联吡啶配体,如以下结构式所示:

[0006]



[0007] 式中,R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X 和 Y 分别为 Cl 或 F,或者 X 和 Y 同

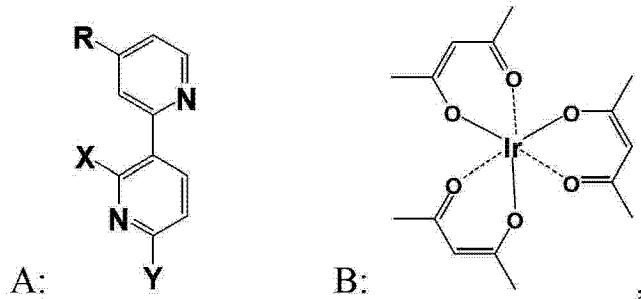
为 Cl。

[0008] 上述有机磷光材料分子中含有联吡啶配体，一个吡啶环上带有两个卤素基(F 或 Cl)，强吸电子取代基团能有效地蓝移发光波长，改善发光性能。并且，在另一吡啶环上引入氨基或取代氨基，使吸收峰蓝移，从而获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长。

[0009] 第二方面，本发明提供了一种有机磷光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0010] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B：

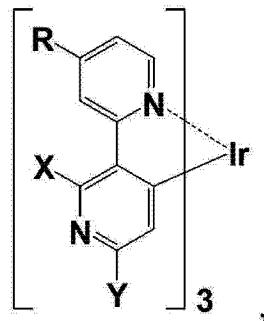
[0011]



[0012] 式中，R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基；X 和 Y 分别为 Cl 或 F，或者 X 和 Y 同为 Cl；

[0013] 在无水无氧条件下，按照摩尔比 3:1 ~ 5:1 将化合物 A 和化合物 B 溶于第一有机溶剂中进行反应，加热至回流并反应 20 ~ 30h，分离纯化后得到如以下结构式所示的有机磷光材料：

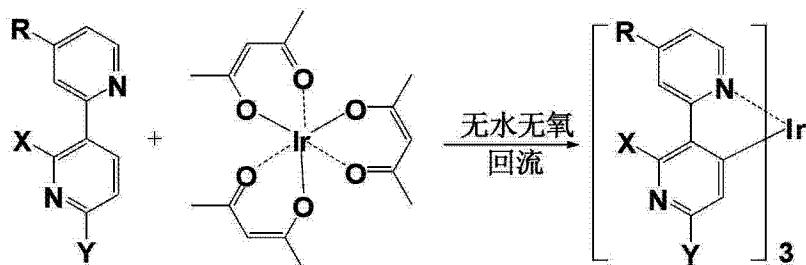
[0014]



[0015] 式中，R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基；X 和 Y 分别为 Cl 或 F，或者 X 和 Y 同为 Cl。

[0016] 所述反应的反应式如下：

[0017]



[0018] 式中，R 为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基；X 和 Y 分别为 Cl 或 F，或者 X 和 Y 同为 Cl。

[0019] 化合物 B 为三（乙酰丙酮）合铱(Ir(acac)₃)。

[0020] 优选地,反应采用的第一有机溶剂为乙二醇、甘油、N,N-二甲基甲酰胺、2-乙氧基乙醇或2-甲氧基甲醇。

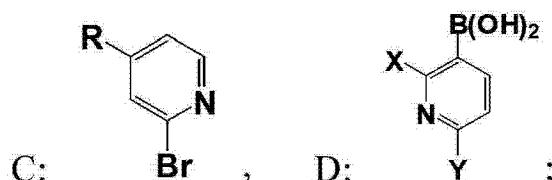
[0021] 优选地,化合物B在第一有机溶剂中的浓度为0.01~0.1mol/L。

[0022] 待反应20~30h后,进行分离纯化即可得到所述有机磷光材料。具体地,分离纯化包括以下操作步骤:待反应液自然冷却至室温,向反应液中滴加1mol/L的HCl水溶液、乙醚多次萃取,合并有机相,用无水硫酸镁干燥;然后过滤,旋转蒸除滤液溶剂得粗产物;最后以二氯甲烷为洗脱液对该粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述有机磷光材料。

[0023] 优选地,化合物A可以通过以下方法制得:

[0024] 分别提供如下结构式表示的化合物C和化合物D:

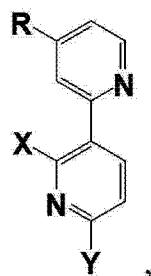
[0025]



[0026] 式中,R为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X和Y分别为Cl或F,或者X和Y同为Cl。

[0027] 在氮气或惰性气体氛围中,按照摩尔比1:1~1:2将化合物C和化合物D溶于第二有机溶剂中,再加入催化剂和碱,加热至回流进行Suzuki偶联反应24~30h,分离纯化后得到如以下结构式所示的化合物A:

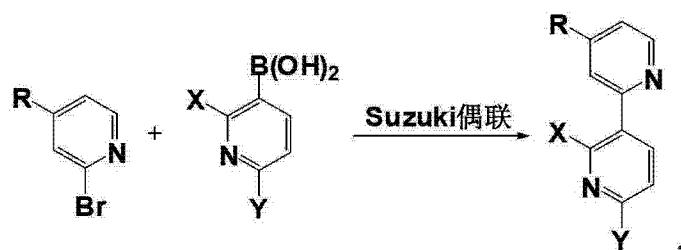
[0028]



[0029] 式中,R为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X和Y分别为Cl或F,或者X和Y同为Cl。

[0030] 所述Suzuki偶联反应的反应式如下:

[0031]



[0032] 式中,R为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基;X和Y分别为Cl或F,或者X和Y同为Cl。

[0033] 优选地,Suzuki偶联反应采用的第二有机溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、1,4-二氧杂环己烷或二甲苯。

[0034] 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 C 在第二有机溶剂中的浓度为 0.1 ~ 0.2mol/L。

[0035] 优选地, Suzuki 偶联反应采用的催化剂的摩尔用量是化合物 C 摩尔用量的 1% ~ 5%。优选地,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 ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$)。

[0036] Suzuki 偶联反应采用的碱可以是无机碱溶液,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。优选地,碱为碳酸钾水溶液和八水合氢氧化钡水溶液中一种或两种。

[0037] 优选地,碱的摩尔用量是化合物 C 摩尔用量的 2 ~ 5 倍。

[0038] 待 Suzuki 偶联反应 24 ~ 30h 后,进行分离纯化即可得到所述化合物 A。具体地,分离纯化包括以下操作步骤:将反应液用蒸馏水、乙酸乙酯多次萃取后合并有机相,然后用无水硫酸镁干燥,过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂,对粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

[0039] 优选地,分离纯化按照如下操作步骤进行:待反应液自然冷却至室温,旋转蒸除溶剂,加入二氯甲烷,过滤杂质,取有机相,用饱和食盐水洗涤,过滤,再用无水硫酸钠干燥,旋转蒸除溶剂;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作洗脱剂,对粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

[0040] 在上述各步骤反应中,各反应物的反应量可以是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,都可以进行本实施例的制备方法,且不影响反应进行。

[0041] 上述有机磷光材料的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,且制得的有机磷光材料具有较高的发光量子效率,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,包括阳极、功能层、发光层和阴极,其特征在于,所述发光层中掺杂了如本发明第一方面所述的有机磷光材料。

[0043] 上述有机磷光材料分子中含有联吡啶配体,一个吡啶环上带有两个卤素基(F 或 Cl),强吸电子取代基团能有效地蓝移发光波长,改善发光性能。并且,在另一吡啶环上引入氨基或取代氨基,使吸收峰蓝移,从而获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长。上述有机磷光材料的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,且制得的有机磷光材料具有较高的发光量子效率,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,以上述有机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,具有较好的相容性,可广泛用于制备蓝光电致发光器件。发光层中掺杂了上述有机磷光材料的有机电致发光器件能发射高纯度蓝光,并且具有较好的器件性能。

附图说明

[0044] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0045] 图 1 为本发明实施例 1 中有机磷光材料的发射光谱图;

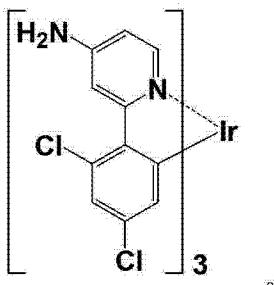
[0046] 图 2 为本发明实施例 10 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0047] 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。

[0048] 实施例 1:一种有机磷光材料配合物三 (2',6'-二氯-4-氨基-2,3'-联吡啶-N,C2') 合铱,如以下结构式所示:

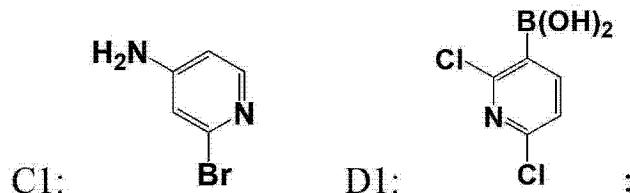
[0049]



[0050] 上述有机磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

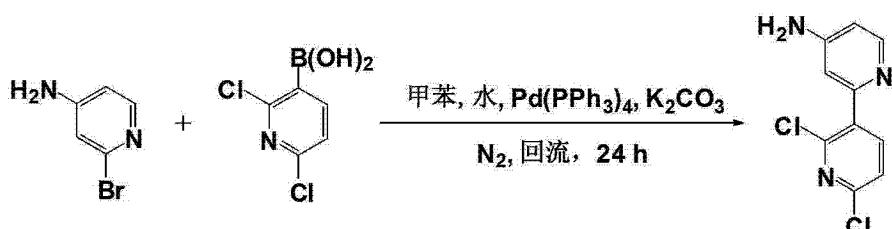
[0051] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C1 和化合物 D1 :

[0052]



[0053] (2) 2,6-二氯-4'-氨基-3,2'-联吡啶的合成

[0054]



[0055] 在氮气保护下,(1.04g, 6.00mmol)4-氨基-2-溴吡啶,(1.38g, 7.20mmol)2,6-二氯-3-吡啶硼酸,(0.35g, 0.30mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于30mL甲苯后,加入22mmol质量分数为5%的 K_2CO_3 水溶液,加热至回流,搅拌反应24h。冷至室温后,加入蒸馏水,并用100mL乙酸乙酯萃取3次,合并有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,减压蒸除溶剂得粗产物。以体积比为1:6的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得无色固体产物0.86g,收率为59.7%。

[0056] 产物检测数据:

[0057] 质谱 (m/z) :239.0 (M^++1)

[0058] 元素分析: $C_{10}H_7Cl_2N_3$

[0059] 理论值:C, 50.03; H, 2.94; Cl, 29.53; N, 17.50;

[0060] 实测值:C, 50.05; H, 2.93; Cl, 29.52; N, 17.50。

[0061] (3) 配合物三 (2', 6' - 二氯 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) 合铱的合成

[0062]



[0063] 在氮气保护下, (3.60g, 15.00mmol) 2,6-二氯 -4' - 氨基 -3,2' - 联吡啶 和 (1.83g, 3.75mmol) 三 (乙酰丙酮) 合铱溶于 50mL 乙二醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 30h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.61g, 收率为 17.9%。

[0064] 产物检测数据 :

[0065] 质谱 (m/z) : 908.9 (M⁺+1)

[0066] 元素分析 : C₃₀H₁₈Cl₆IrN₉

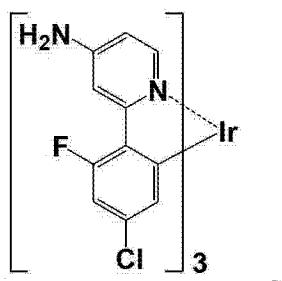
[0067] 理论值 : C, 39.62; H, 1.99; Cl, 23.39; Ir, 21.14; N, 13.86;

[0068] 实测值 : C, 39.60; H, 1.98; Cl, 23.40; Ir, 21.15; N, 13.87。

[0069] 图1为本发明实施例1制得的有机磷光材料的发射光谱图。如图1所示, 横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm), 纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity), 在 298K 温度下, 配合物 (浓度为 10⁻⁵mol/L) 在 CH₂Cl₂ 溶液中发射光谱的最大发射峰在 450nm 处, 同时在 475nm 处有一肩峰, 可作为蓝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。

[0070] 实施例 2 : 一种有机磷光材料配合物三 (2' - 氟 -6' - 氯 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) 合铱, 如以下结构式所示 :

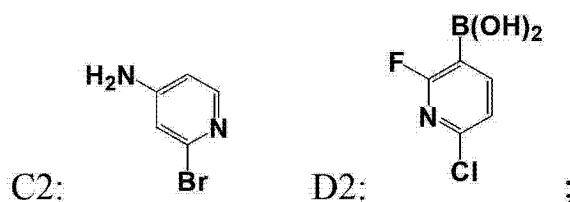
[0071]



[0072] 上述有机磷光材料的制备方法, 包括如下步骤 :

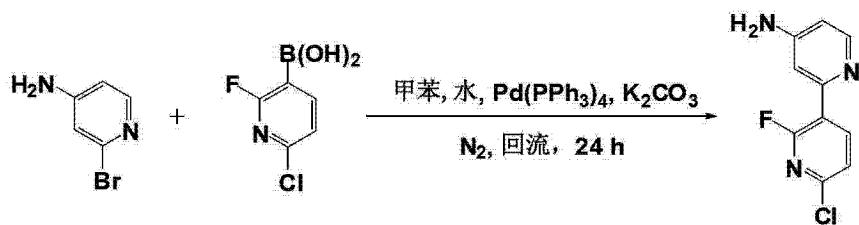
[0073] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C2 和化合物 D2 :

[0074]



[0075] (2) 2-氟-6-氯-4'-氨基-2',3-联吡啶的合成

[0076]



[0077] 在氮气保护下, (1.04g, 6.00mmol) 4-氨基-2-溴吡啶, (1.58g, 9.00mmol) 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸, (0.07g, 0.06mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于 60mL 甲苯后, 加入 12mmol 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热至回流, 搅拌反应 24h。冷至室温后, 加入蒸馏水, 并用 100mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 减压蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:6 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.83g, 收率为 61.8%。

[0078] 产物检测数据:

[0079] 质谱 (m/z): 223.0 (M^++1)

[0080] 元素分析: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClFN}_3$

[0081] 理论值: C, 53.71; H, 3.15; Cl, 15.85; F, 8.50; N, 18.79;

[0082] 实测值: C, 53.70; H, 3.16; Cl, 15.84; F, 8.51; N, 18.79。

[0083] (3) 配合物三 (2'-氟-6'-氯-4-氨基-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0084]



[0085] 在氮气保护下, (3.35g, 15.00mmol) 2-氟-6-氯-4'-氨基-2',3-联吡啶和 (1.83g, 3.75mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 37.5mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 20h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO_4 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.60g, 收率为 18.6%。

[0086] 产物检测数据:

[0087] 质谱 (m/z): 859.0 (M^++1)

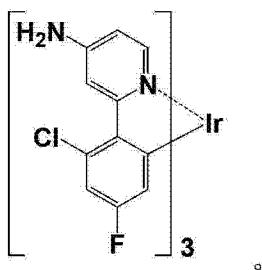
[0088] 元素分析: $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{IrN}_9$

[0089] 理论值: C, 41.89; H, 2.11; Cl, 12.37; F, 6.63; Ir, 22.35; N, 14.66;

[0090] 实测值: C, 41.86; H, 2.12; Cl, 12.38; F, 6.64; Ir, 22.37; N, 14.64。

[0091] 实施例 3: 一种有机磷光材料配合物三 (2'-氯-6'-氟-4-氨基-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱, 如以下结构式所示:

[0092]



[0093] 上述有机磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

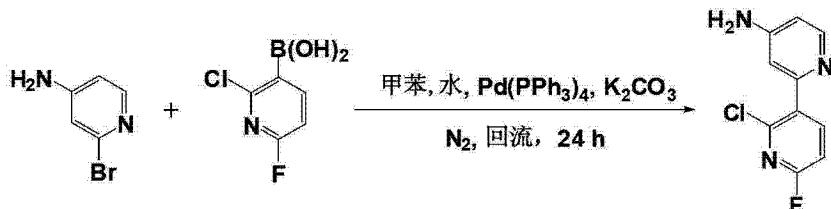
[0094] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C3 和化合物 D3 :

[0095]



[0096] (2) 2-氯-6-氟-4'-氨基-2',3'-联吡啶的合成

[0097]



[0098] 在氮气保护下, (1.04g, 6.00mmol) 4-氨基-2-溴吡啶, (1.58g, 9.00mmol) 2-氯-6-氟-3-吡啶硼酸, (0.07g, 0.06mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 溶于 60mL DMF 后, 加入 12mmol 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热至回流, 搅拌反应 26h。冷至室温后, 加入蒸馏水, 并用 100mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥。过滤, 减压蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:6 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.80g, 收率为 59.6%。

[0099] 产物检测数据:

[0100] 质谱 (m/z) : 223.0 ($\text{M}^+ + 1$)

[0101] 元素分析: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClFN}_3$

[0102] 理论值: C, 53.71; H, 3.15; Cl, 15.85; F, 8.50; N, 18.79;

[0103] 实测值: C, 53.73; H, 3.13; Cl, 15.87; F, 8.49; N, 18.78。

[0104] (3) 配合物三 (2'-氯-6'-氟-4-氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0105]



[0106] 在氮气保护下, (3.35g, 15.00mmol) 2-氯-6-氟-4'-氨基-2',3'-联吡啶和

(2.44g, 5.00mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 20h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 100mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.60g, 收率为 18.6%。

[0107] 产物检测数据:

[0108] 质谱 (m/z): 859.0 (M⁺+1)

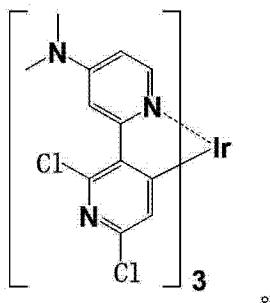
[0109] 元素分析: C₃₀H₁₈Cl₃IrN₉

[0110] 理论值: C, 41.89; H, 2.11; Cl, 12.37; F, 6.63; Ir, 22.35; N, 14.66;

[0111] 实测值: C, 41.87; H, 2.13; Cl, 12.35; F, 6.65; Ir, 22.33; N, 14.68。

[0112] 实施例 4: 一种有机磷光材料配合物三(2',6'-二氯-4-二甲基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'})合铱, 如以下结构式所示:

[0113]



[0114] 上述有机磷光材料的制备方法, 包括如下步骤:

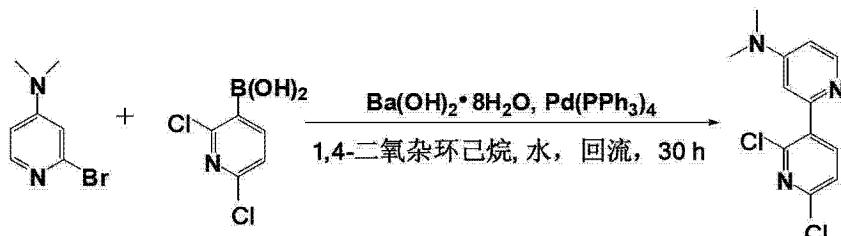
[0115] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C4 和化合物 D4:

[0116]



[0117] (2) 2,6-二氯-4'-二甲基氨基-3,2'-联吡啶的合成

[0118]



[0119] 在氮气保护下, 将 60mL 含 (1.21g, 6.00mmol) 2-溴-4-(二甲基氨基)吡啶的 1,4-二氧杂环己烷水溶液 (v/v=1/3) 加入到装有 (2.07g, 10.80mmol) 2,6-二氯-3-吡啶硼酸、(5.68g, 18mmol) Ba(OH)₂ · 8H₂O 和 (0.14g, 0.12mmol) Pd(PPh₃)₄ 的 100mL 单口圆底烧瓶中, 加热至回流, 搅拌反应 26h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 加入 30mL 二氯甲烷, 过滤杂质, 取有机相, 用饱和食盐水洗涤, 过滤, 再用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:6 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得 0.96g 黄色油

状物，收率为 59. 7%。

[0120] 产物检测数据：

[0121] 质谱 (m/z) :267. 0 (M⁺+1)

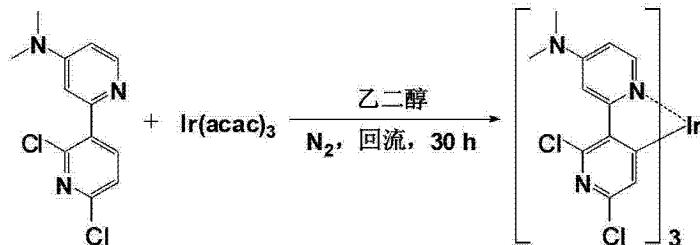
[0122] 元素分析 :C₁₂H₁₁Cl₂N₃

[0123] 理论值 :C, 53. 75; H, 4. 13; Cl, 26. 44; N, 15. 67 ;

[0124] 实测值 :C, 53. 78; H, 4. 12; Cl, 26. 43; N, 15. 66。

[0125] (3) 配合物三 (2', 6' - 二氯 -4- 二甲基氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C²) 合铱的合成

[0126]



[0127] 在氮气保护下, (4. 02g, 15. 00mmol) 2, 6- 二氯 -4' - 氨基 -3, 2' - 联吡啶 和 (2. 44g, 5. 00mmol) 三 (乙酰丙酮) 合铱溶于 100mL DMF 中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0. 36g, 收率为 14. 9%。

[0128] 产物检测数据：

[0129] 质谱 (m/z) :993. 0 (M⁺+1)

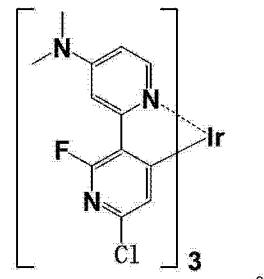
[0130] 元素分析 :C₃₆H₃₀Cl₆IrN₉

[0131] 理论值 :C, 43. 52; H, 3. 04; Cl, 21. 41; Ir, 19. 35; N, 12. 69 ;

[0132] 实测值 :C, 43. 50; H, 3. 06; Cl, 21. 40; Ir, 19. 36; N, 12. 69。

[0133] 实施例 5 :一种有机磷光材料铱金属配合物三 (2' - 氟 -6' - 氯 -4- 二甲基氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C²) 合铱, 如以下结构式所示 :

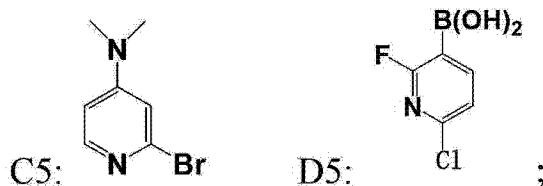
[0134]



[0135] 上述有机磷光材料的制备方法, 包括如下步骤 :

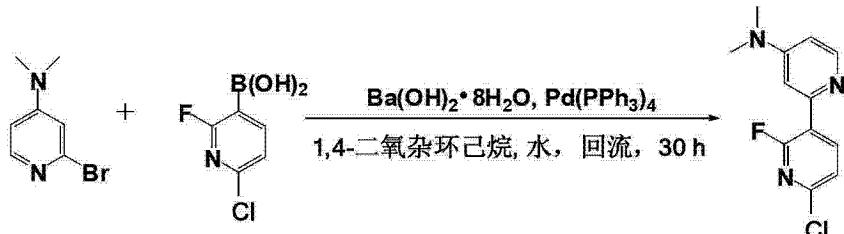
[0136] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C5 和化合物 D5 :

[0137]



[0138] (2) 2-氟-6-氯-4'-二甲基氨基-3,2'-联吡啶的合成

[0139]



[0140] 在氮气保护下, 将 60mL 含 (1.21g, 6.00mmol) 2-溴-4-(二甲基氨基)吡啶的 1,4-二氧杂环己烷水溶液 ($v/v=1/3$) 加入到装有 (1.89g, 10.80mmol) 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸、(5.68g, 18mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 (0.14g, 0.12mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的 100mL 单口圆底烧瓶中, 加热至回流, 搅拌反应 28h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 加入 30mL 二氯甲烷, 过滤杂质, 取有机相, 用饱和食盐水洗涤, 过滤, 再用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得 1.00g 黄色油状物, 收率为 66.2%。

[0141] 产物检测数据 :

[0142] 质谱 (m/z) : 251.1 (M^++1)

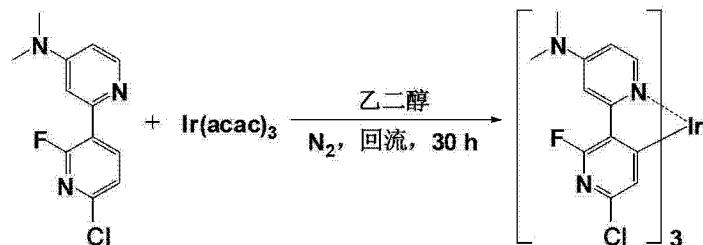
[0143] 元素分析 : $C_{12}H_{11}ClFN_3$

[0144] 理论值 : C, 57.26; H, 4.41; Cl, 14.09; F, 7.55; N, 16.70;

[0145] 实测值 : C, 57.24; H, 4.42; Cl, 14.10; F, 7.54; N, 16.71。

[0146] (3) 配合物三 (2'-氟-6'-氯-4-二甲基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0147]



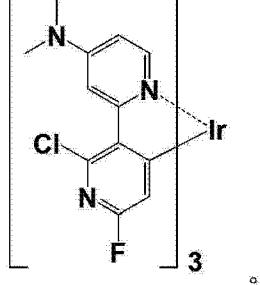
[0148] 在氮气保护下, (3.53g, 14.00mmol) 2-氟-6-氯-4'-二甲基氨基-3,2'-联吡啶和 (1.95g, 4.00mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 80mL DMF 中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO_4 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.38g, 收率为 16.1%。

[0149] 产物检测数据 :

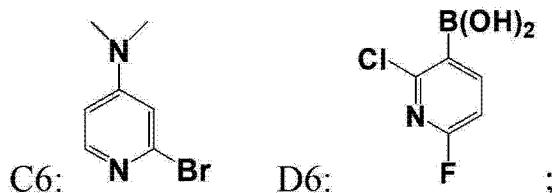
[0150] 质谱 (m/z) : 945.1 (M^++1)

- [0151] 元素分析 : $C_{36}H_{30}Cl_3F_3IrN_9$
 [0152] 理论值 :C, 45.79; H, 3.20; Cl, 11.26; F, 6.04; Ir, 20.36; N, 13.35;
 [0153] 实测值 :C, 45.76; H, 3.21; Cl, 11.27; F, 6.05; Ir, 20.34; N, 13.37。
 [0154] 实施例 6 :一种有机磷光材料配合物三 (2'-氯-6'-氟-4-二甲基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱, 如以下结构式所示 :

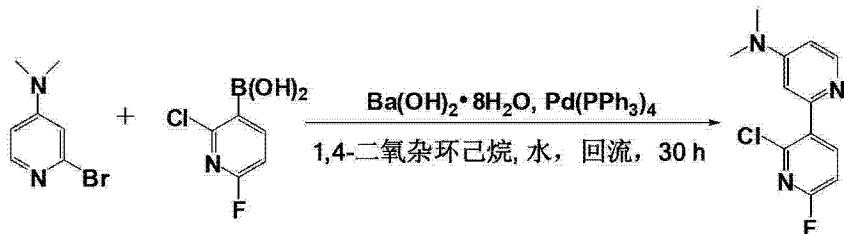
[0155]



- [0156] 上述有机磷光材料的制备方法,包括如下步骤 :
 [0157] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C6 和化合物 D6 :
 [0158]



- [0159] (2) 2-氟-6-氯-4'-二甲基氨基-3,2'-联吡啶的合成
 [0160]



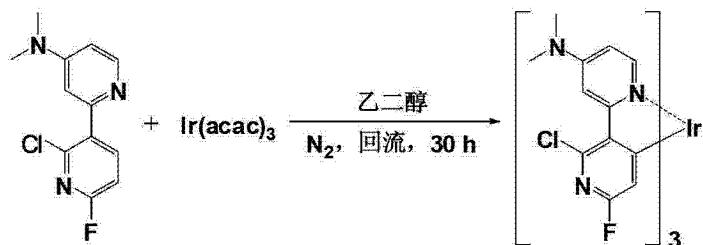
- [0161] 在氮气保护下,将 40mL 含 (1.21g, 6.00mmol) 2-溴-4-(二甲基氨基)吡啶的 1,4-二氧杂环己烷水溶液 (v/v=1/3) 加入到装有 (2.10g, 12.00mmol) 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸、(7.57g, 24mmol) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 和 (0.56g, 0.18mmol) $Pd(PPh_3)_4Cl_2$ 的 100mL 单口圆底烧瓶中,加热至回流,搅拌反应 28h。冷至室温后,旋转蒸除溶剂,加入 30mL 二氯甲烷,过滤杂质,取有机相,用饱和食盐水洗涤,过滤,再用无水硫酸钠干燥,旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得 0.95g 黄色油状物,收率为 62.9%。

[0162] 产物检测数据 :

- [0163] 质谱 (m/z) :251.1 (M^++1)
 [0164] 元素分析 : $C_{12}H_{11}ClFN_3$
 [0165] 理论值 :C, 57.26; H, 4.41; Cl, 14.09; F, 7.55; N, 16.70 ;
 [0166] 实测值 :C, 57.23; H, 4.43; Cl, 14.08; F, 7.56; N, 16.71。

[0167] (3) 配合物三 ($2'$ - 氯 - $6'$ - 氟 - $4'$ - 二甲基氨基 - $2,3'$ - 联吡啶 -N, C²) 合铱的合成

[0168]



[0169] 在氮气保护下, (3.53g, 14.00mmol) 2-氯-6-氟-4'-二甲基氨基-3,2'-联吡啶和 (1.95g, 4.00mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 50mL 2-乙氧基乙醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 28h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.40g, 收率为 16.9%。

[0170] 产物检测数据:

[0171] 质谱 (m/z) : 945.1 (M⁺+1)

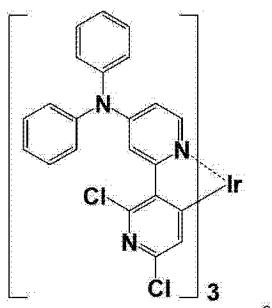
[0172] 元素分析: C₃₆H₃₀Cl₃F₃IrN₉

[0173] 理论值: C, 45.79; H, 3.20; Cl, 11.26; F, 6.04; Ir, 20.36; N, 13.35;

[0174] 实测值: C, 45.75; H, 3.22; Cl, 11.28; F, 6.01; Ir, 20.37; N, 13.37。

[0175] 实施例 7: 一种有机磷光材料配合物三 ($2',6'$ - 二氯 - $4'$ - 二苯基氨基 - $2,3'$ - 联吡啶 -N, C²) 合铱, 如以下结构式所示:

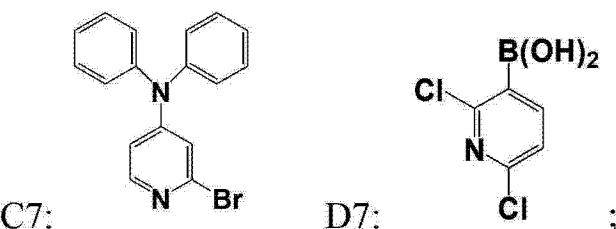
[0176]



[0177] 上述有机磷光材料的制备方法, 包括如下步骤:

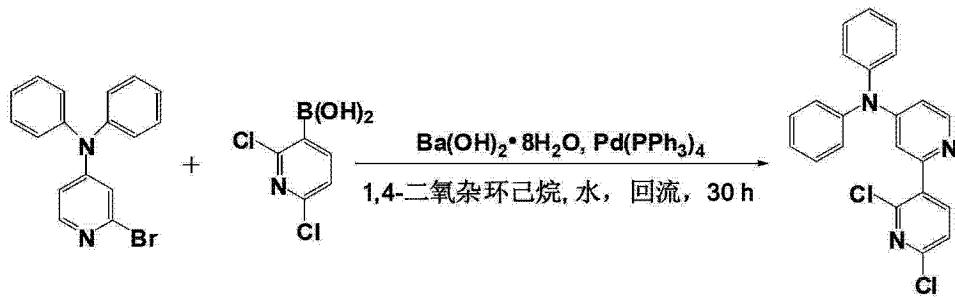
[0178] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C7 和化合物 D7:

[0179]



[0180] (2) 2,6-二氯 - $4'$ - 二苯基氨基 - $3,2'$ - 联吡啶的合成

[0181]



[0182] 在氮气保护下,将40mL含(1.95g,6mmol)2-溴-4-(二苯基氨基)吡啶的二甲苯加入到装有(2.30g,12.00mmol)2,6-二氯-4-吡啶硼酸、(7.57g,24mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和(0.56g,0.18mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的100mL单口圆底烧瓶中,加热至回流,搅拌反应30h。冷至室温后,旋转蒸除溶剂,加入30mL二氯甲烷,过滤杂质,取有机相,用饱和食盐水洗涤,过滤,再用无水硫酸钠干燥,旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为1:5的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得1.08g黄色油状物,收率为55.1%。

[0183] 产物检测数据:

[0184] 质谱(m/z):391.1(M^++1)

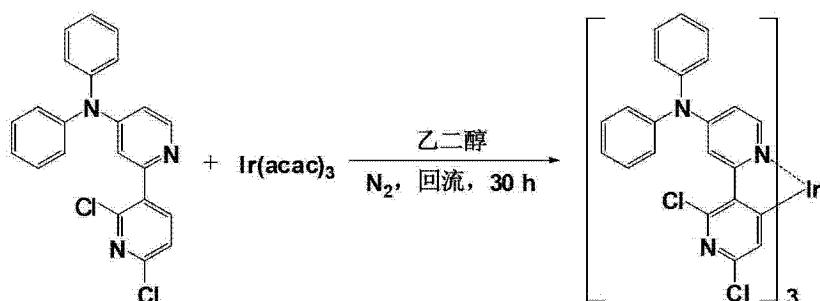
[0185] 元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3$

[0186] 理论值:C, 67.36; H, 3.85; Cl, 18.08; N, 10.71;

[0187] 实测值:C, 67.34; H, 3.87; Cl, 18.05; N, 10.74。

[0188] (3)配合物三(2',6'-二氯-4-二苯基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'})合铱的合成

[0189]



[0190] 在氮气保护下,(3.92g,10.00mmol)2,6-二氯-4'-二苯基氨基-3,2'-联吡啶和(0.98g,2.00mmol)三(乙酰丙酮)合铱溶于25mL2-乙氧基乙醇中,加热升温至回流状态,搅拌反应28h。自然冷至室温后,逐步滴加1mol/L HCl水溶液,20mL乙醚萃取3次。合并有机相,无水 MgSO_4 干燥。过滤,对滤液旋转蒸除溶剂后,以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得最终复合物0.48g,收率为14.1%。

[0191] 产物检测数据:

[0192] 质谱(m/z):1365.1(M^++1)

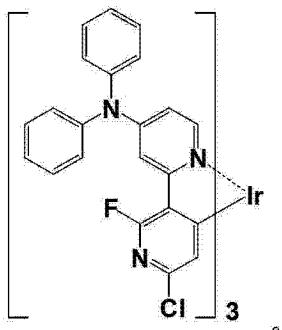
[0193] 元素分析: $\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{IrN}_9$

[0194] 理论值:C, 58.03; H, 3.10; Cl, 15.57; Ir, 14.07; N, 9.23;

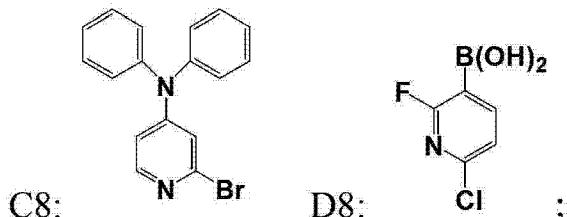
[0195] 实测值:C, 58.05; H, 3.06; Cl, 15.58; Ir, 14.06; N, 9.25。

[0196] 实施例8:一种有机磷光材料配合物三(2'-氟-6'-氯-4-二苯基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'})合铱,如以下结构式所示:

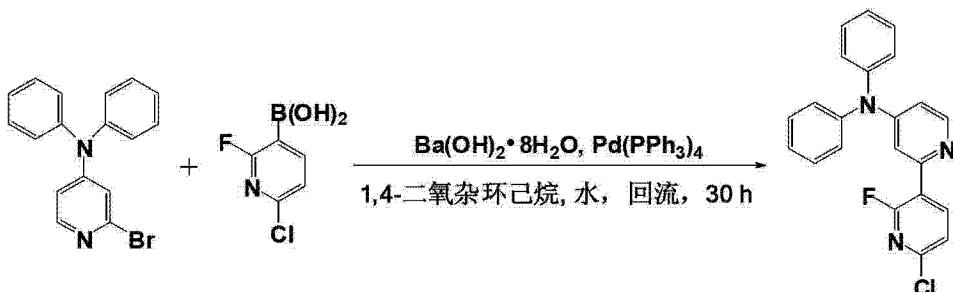
[0197]



- [0198] 上述有机磷光材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0199] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C8 和化合物 D8 :
- [0200]

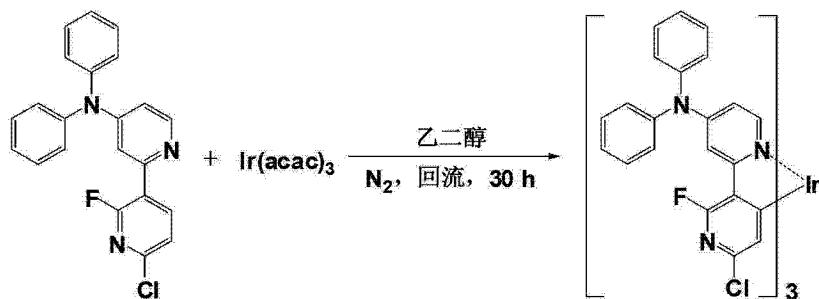


- [0201] (2) 2-氟-6-氯-4' -二苯基氨基-3,2' -联吡啶的合成
- [0202]



[0203] 在氮气保护下,将 40mL 含 (1.90g, 6.00mmol) 2-溴-4-(二甲基氨基)吡啶的二甲苯加入到装有 (1.05g, 6.00mmol) 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸、(3.79g, 15mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、15mmol 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液和 (0.75g, 0.24mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的 100mL 单口圆底烧瓶中, 加热至回流, 搅拌反应 30h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 加入 30mL 二氯甲烷, 过滤杂质, 取有机相, 用饱和食盐水洗涤, 过滤, 再用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得 1.28g 黄色油状物, 收率为 56.8%。

- [0204] 产物检测数据:
- [0205] 质谱 (m/z) : 375.1 ($M^+ + 1$)
- [0206] 元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClFN}_3$
- [0207] 理论值: C, 70.31; H, 4.02; Cl, 9.43; F, 5.06; N, 11.18;
- [0208] 实测值: C, 70.30; H, 4.03; Cl, 9.44; F, 5.06; N, 11.17.
- [0209] (3) 配合物三 (2' - 氟 -6' - 氯 -4- 二苯基氨基 -2,3' - 联吡啶 -N,C^{2'}) 合铱的合成
- [0210]



[0211] 在氮气保护下, (3.75g, 10.00mmol) 2-氟-6-氯-4' - 二苯基氨基-3, 2' - 联吡啶和 (0.98g, 2.00mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 200mL 2-甲氧基甲醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 30h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.56g, 收率为 17.0%。

[0212] 产物检测数据:

[0213] 质谱 (m/z) : 1315.2 (M⁺+1)

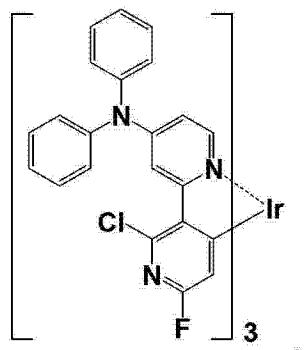
[0214] 元素分析: C₆₆H₄₂Cl₃F₃IrN₉

[0215] 理论值: C, 60.21; H, 3.22; Cl, 8.08; F, 4.33; Ir, 14.60; N, 9.57;

[0216] 实测值: C, 60.20; H, 3.20; Cl, 8.10; F, 4.34; Ir, 14.63; N, 9.54。

[0217] 实施例 9: 一种有机磷光材料配合物三 (2'-氯-6'-氟-4-二苯基氨基-2, 3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱, 如以下结构式所示:

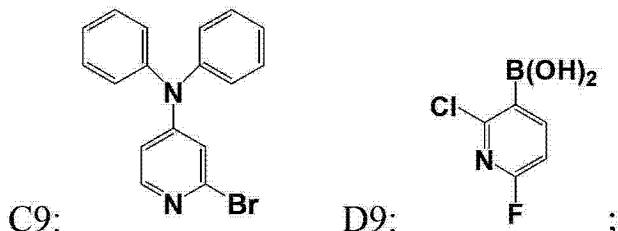
[0218]



[0219] 上述有机磷光材料的制备方法, 包括如下步骤:

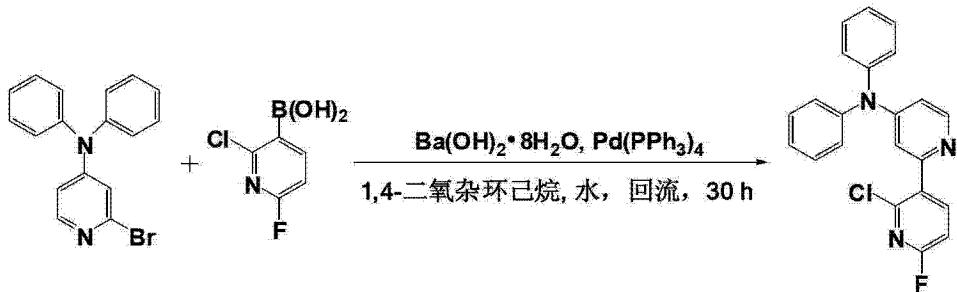
[0220] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 C9 和化合物 D9:

[0221]



[0222] (2) 2-氟-6-氯-4' - 二苯基氨基-3, 2' - 联吡啶的合成

[0223]



[0224] 将 40mL 含 (1.95g, 6.00mmol) 2-溴-4-(二苯基氨基)吡啶的 1,4-二氧杂环己烷水溶液 ($v/v=1/3$) 加入到装有 (1.05g, 6.00mmol) 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸、(3.79g, 15mmol) $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、15mmol 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液和 (0.75g, 0.24mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 的 100mL 单口圆底烧瓶中, 加热至回流, 搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除溶剂, 加入 30mL 二氯甲烷, 过滤杂质, 取有机相, 用饱和食盐水洗涤, 过滤, 再用无水硫酸钠干燥。过滤, 旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷混合液为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离, 得 1.31g 黄色油状物, 收率为 58.1%。

[0225] 产物检测数据 :

[0226] 质谱 (m/z) : 375.1 (M^++1)

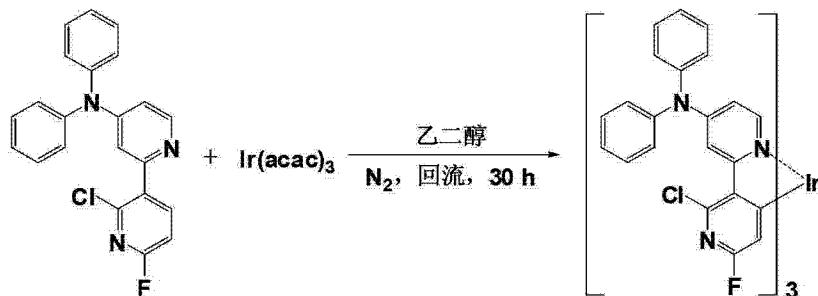
[0227] 元素分析 : $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClFN}_3$

[0228] 理论值 : C, 70.31; H, 4.02; Cl, 9.43; F, 5.06; N, 11.18;

[0229] 实测值 : C, 70.30; H, 4.03; Cl, 9.43; F, 5.07; N, 11.17。

[0230] (3) 配合物三 (2'-氯-6'-氟-4'-二苯基氨基-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0231]



[0232] 在氮气保护下, (3.76g, 10.00mmol) 2-氯-6-氟-4'-二苯基氨基-3,2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 三(乙酰丙酮)合铱溶于 200mL 2-甲氧基甲醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 30h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 20mL 乙醚萃取 3 次。合并有机相, 无水 MgSO_4 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终复合物 0.59g, 收率为 18.0%。

[0233] 产物检测数据 :

[0234] 质谱 (m/z) : 1315.2 (M^++1)

[0235] 元素分析 : $\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{IrN}_9$

[0236] 理论值 : C, 60.21; H, 3.22; Cl, 8.08; F, 4.33; Ir, 14.60; N, 9.57;

[0237] 实测值 : C, 60.23; H, 3.20; Cl, 8.09; F, 4.32; Ir, 14.62; N, 9.55。

[0238] 实施例 10 :

[0239] 以实施例 1 制得的配合物三 (2', 6' - 二氯 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) 合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件, 结构如图 2 所示:

[0240] 该器件依次为 ITO(100nm)/m-MTADATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt%Ir 配合物 (30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm), 即在一个玻璃基片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω / 口的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极, 通过真空蒸镀技术依次在 ITO 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTADATA 空穴注入材料、一层厚度为 20nm 的 NPB 空穴传输材料、一层厚度为 10nm 的 mCP 电子阻挡层、一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt% 实施例 1 制备的三 (2', 6' - 二氯 -4- 氨基 -2, 3' - 联吡啶 -N, C^{2'}) 合铱的 mCP 发光层、一层厚度为 10nm 的 BCP 空穴阻挡层、一层厚度为 35nm 的 Alq₃ 电子传输层、一层厚度为 1nm 的 LiF 电子注入缓冲层, 最后在缓冲层上真空镀膜沉积厚度为 120nm 的金属 Al 作为器件的阴极。

[0241] 测试器件 1 在 9V 电压驱动下 (500cd/m²) 的电致发光光谱, 得到最大发光波长为 465nm, 489nm 有肩峰, 器件外量子效率为 4.8%, 流明效率为 5.41lm/W。

[0242] 该有机电致发光器件由于发光层中含有色纯度和磷光量子效率较高的有机磷光材料, 因此能发射高纯度蓝光, 并且具有较好的器件性能。

[0243] 该电致发光器件由于发光层中含有色纯度和磷光量子效率较高的含铱蓝色磷光有机电致发光材料, 其具有较高的能量转换效率及发光效率, 可广泛应用于蓝色或白色等发光领域。

[0244] 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。

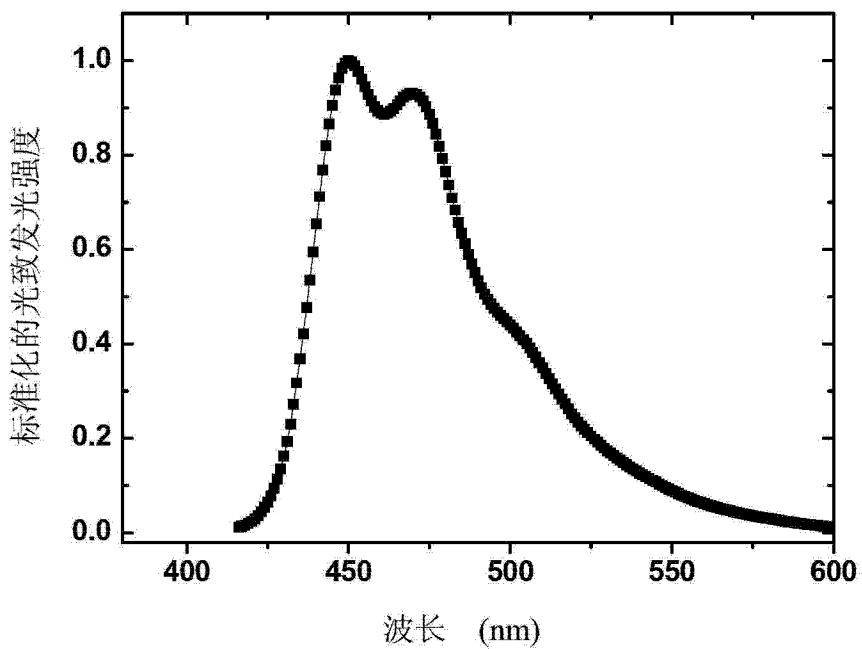


图 1

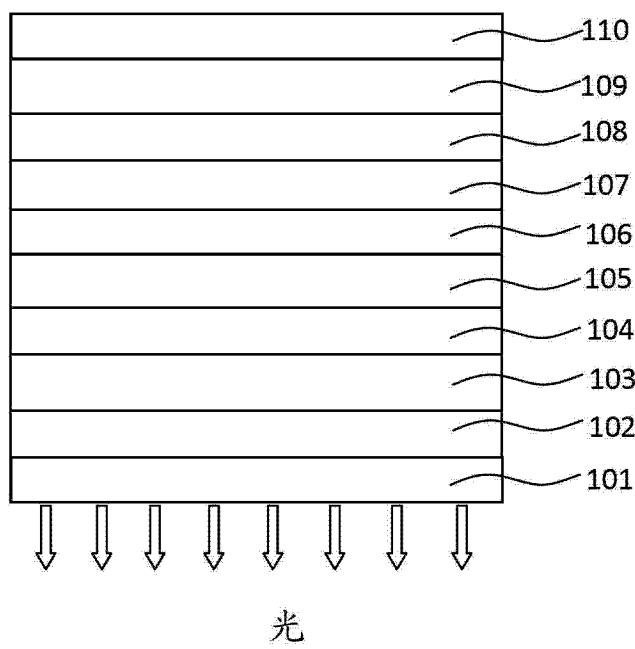


图 2

专利名称(译)	一种有机磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104059628A	公开(公告)日	2014-09-24
申请号	CN201310091313.8	申请日	2013-03-20
[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 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
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)

本发明提供了一种具有结构式(I)所示的有机磷光材料，式中，R为氨基、二甲基氨基或者二苯基氨基；X和Y分别为Cl或F，或者X和Y同为Cl。将化合物A与三(乙酰丙酮)合铱在无水无氧条件下进行反应，得到具有结构式(I)所示的有机磷光材料。该材料可以获得良好的能量传输效率和合适的蓝光发光波长，可广泛用于制备蓝光电致发光器件，使得该器件具有较好的发光性能。

