

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055980.5

[43] 公开日 2008 年 1 月 23 日

[11] 公开号 CN 101108964A

[22] 申请日 2007.8.21

[21] 申请号 200710055980.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 丁军桥 程延祥

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

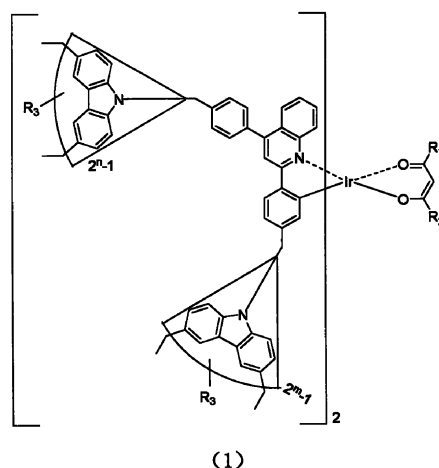
权利要求书 9 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机
电致发光器件

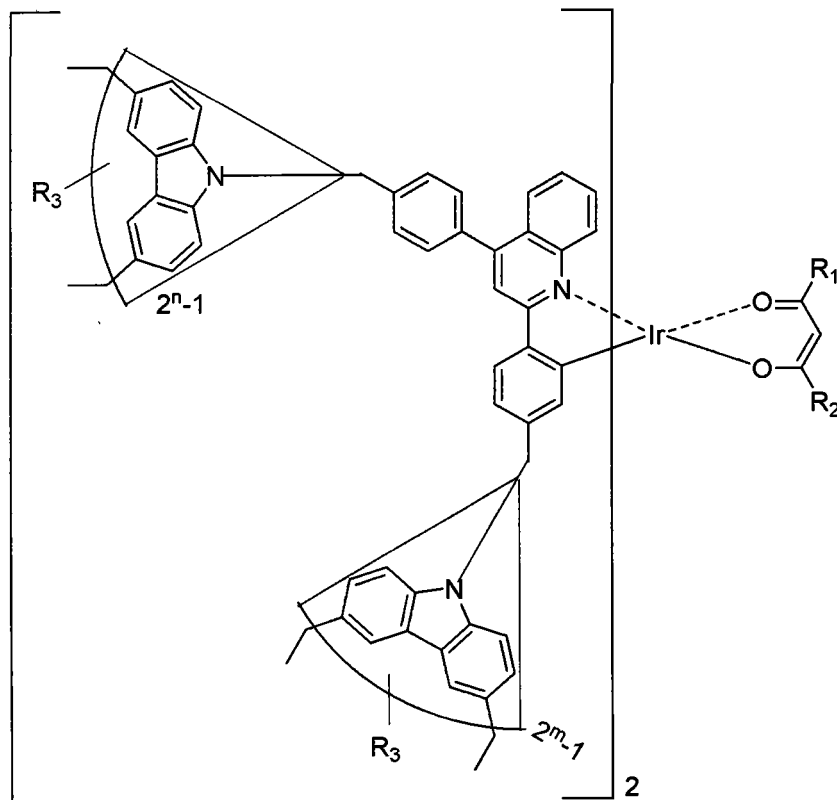
[57] 摘要

本发明涉及树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机电致发光器件。该化合物由铱配合物核、咔唑单元构成的树枝和表面基团三部分构成，其结构式如图，其中， R_1 和 R_2 独立地选自三氟甲基、甲基、叔丁基、噻吩基或苯基； R_3 为表面基团，独立地选自 C1 - C30 的烷基或其取代基、C2 - C20 的链烯基或其取代基、C1 - C20 的烷氧基或该烷氧基取代基；m 和 n 为树枝的代数，独立地选自 0、1、2 和 3，但两者不能同时为零。该树枝状铱配合物以具有空穴传输能力的咔唑单元为树枝，具有很好的载流子传输能力，可以用其制成高效的掺杂和非掺杂的有机电致发光器件，效果达到了蒸镀器件的指标。



(1)

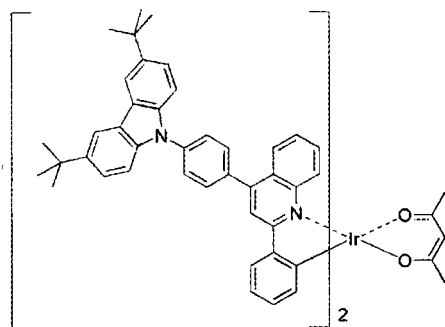
1. 树枝状发红光的铱配合物, 该化合物由铱配合物核、咔唑单元构成的树枝和表面基团三部分构成, 其特征在于, 其结构式 (1) 如下:



(1)

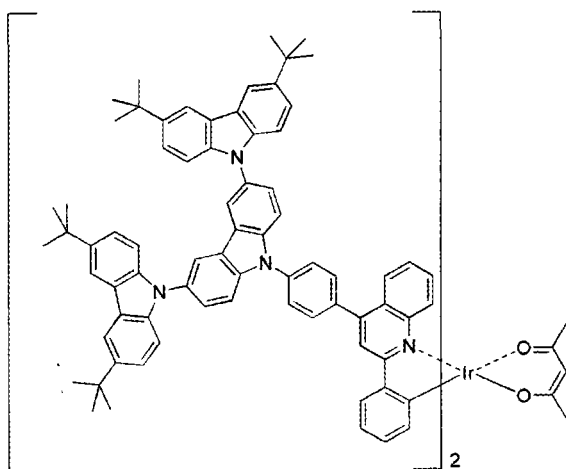
其中, R_1 和 R_2 独立地选自三氟甲基、甲基、叔丁基、噻吩基或苯基;
 R_3 为表面基团, 独立地选自 C1-C30 的烷基、取代的 C1-C30 的烷基、C2-C20 的链烯基、取代的 C2-C20 的链烯基、C1-C20 的烷氧基或取代的 C1-C20 的烷氧基; m 和 n 为树枝的代数, 独立地选自 0、1、2 和 3, 但两者不能同时为零。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (2):



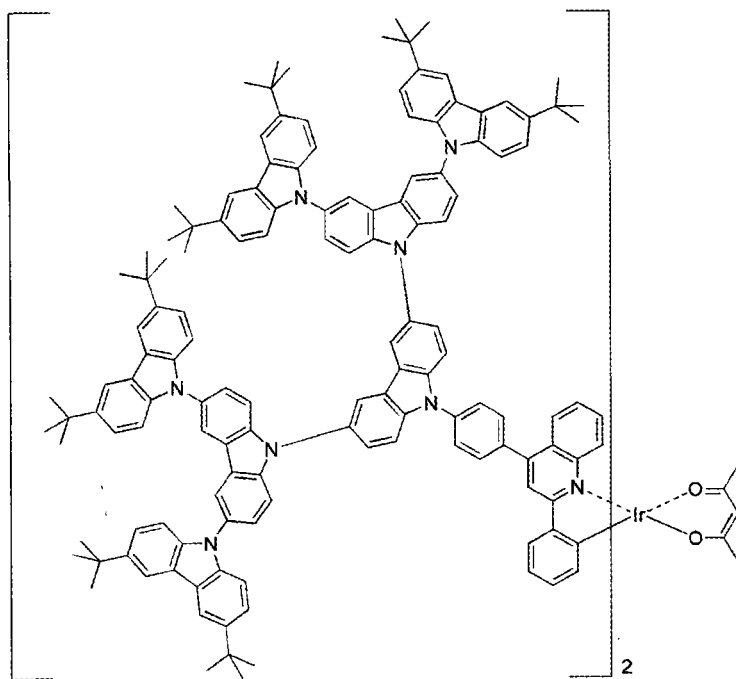
(2)。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (3):



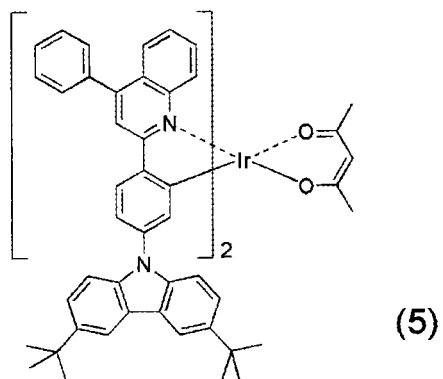
(3)。

4. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (4):

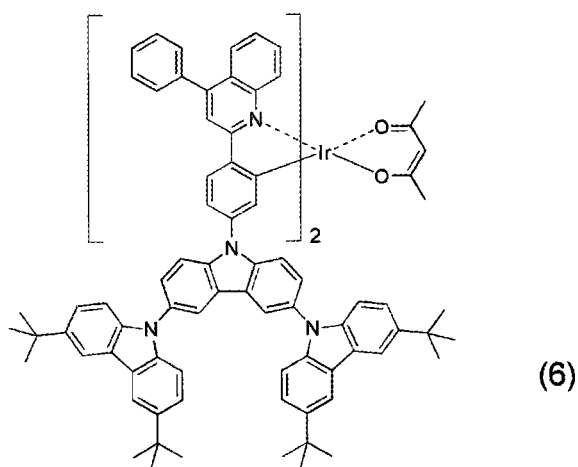


(4)。

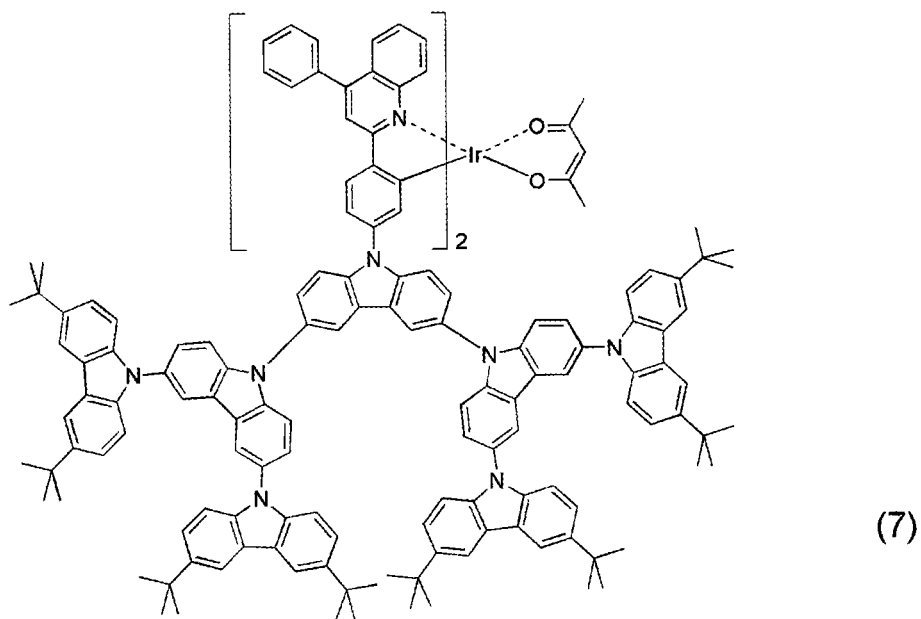
5. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (5):



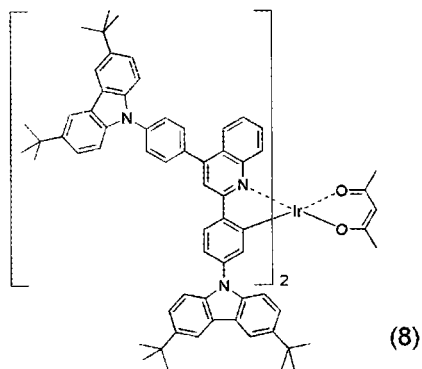
6. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (6):



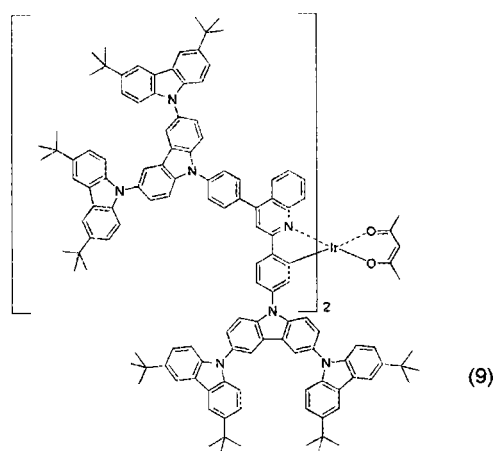
7. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (7):



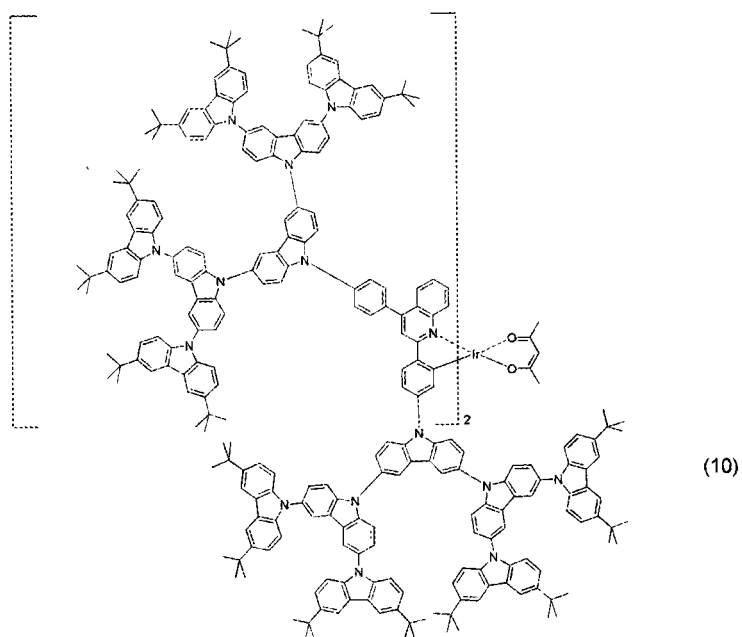
8. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 具有化学式 (8):



9. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于， 具有化学式 (9)：



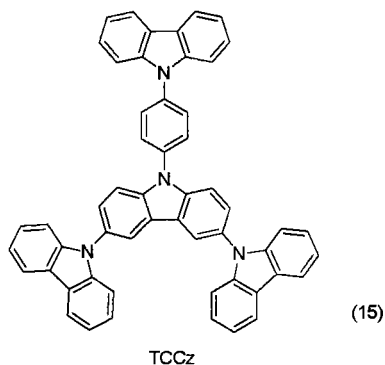
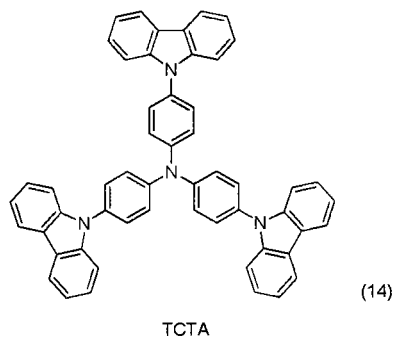
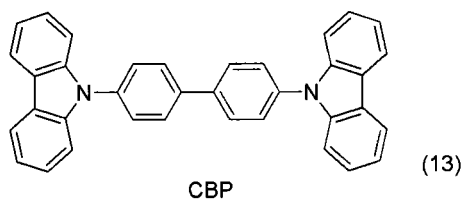
10. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于， 具有化学式 (10)：

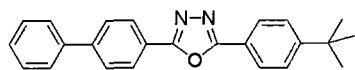


11. 一种有机电致发光器件，在与衬底 (101) 连接的第一电极 (102)

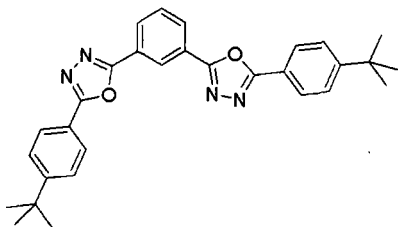
和第二电极（108）有一层或多层有机层，其特征在于，其中至少有一层有机层为发射层（104），发射层（104）含有根据权利要求1所述化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物。

12. 如权利要求11所述的有机电致发光器件，其特征在于，其为掺杂的有机电致发光器件，发射层（104）由根据权利要求1所述化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物和基质材料结合组成；所述的基质材料为化学式（13）至化学式（19）的化合物的任意一种：

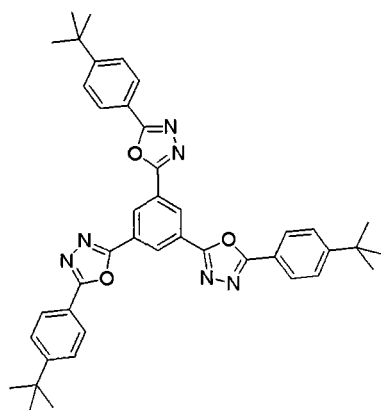




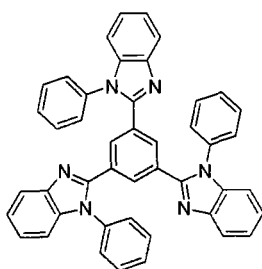
PBD (16)



OXD-7 (17)



OXD-star (18)



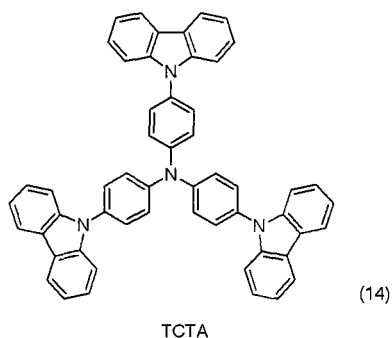
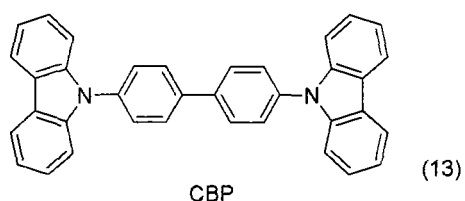
TPBI (19)

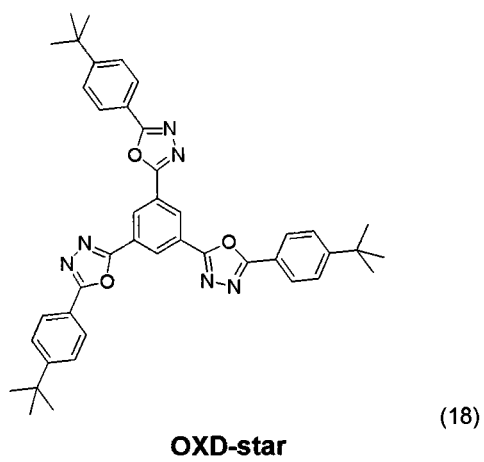
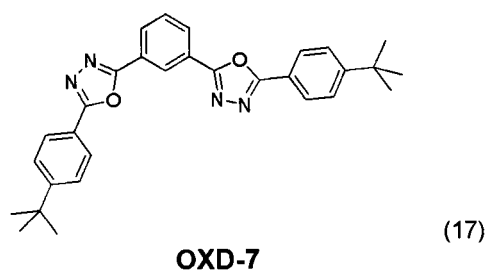
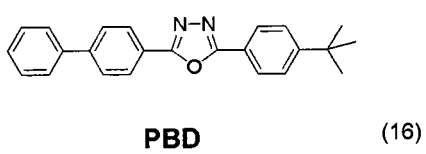
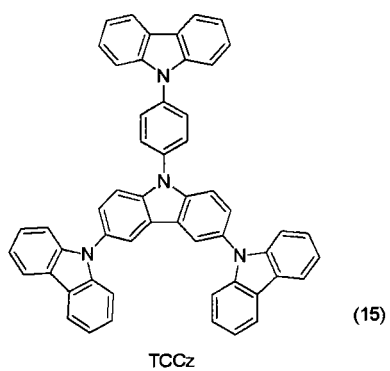
13. 如权利要求 11 或 12 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的在与衬底 (101) 连接的第一电极 (102) 和第二电极 (108) 之间有多层有机层为: 空穴注入层 (103)、发射层 (104)、空穴阻挡层 (105)、电子传输层 (106) 和电子注入层 (107) 依次联接构成, 所述的第一电极 (102)

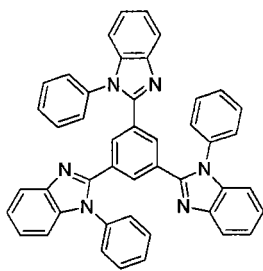
与空穴注入层（103 联接），电子注入层（107）与第二电极（108）联接。

14. 如权利要求 13 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述的衬底（101）是玻璃衬底或透明的、柔性的塑料；第一电极（102）为易于空穴注入的导电金属或导电的金属氧化物的铟锡氧化物、铟锌氧化物、镍、铂或金；空穴注入层（103）的材料为水溶性的聚（3，4-亚乙二氧基噻吩）或聚苯乙烯磺酸盐；发射层（104）含有所述的化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物或其与基质材料；空穴阻挡层（105）的材料为菲罗啉衍生物—三唑衍生物、噁二唑衍生物或铝络合物；电子传输层（106）的材料为噁唑、噁二唑、异噁唑、三唑、噻二唑、咪唑或铝络合物；电子注入层（107）的材料为 LiF、NaCl、NaOH、CsF、Cs₂CO₃ 或 Ca(acac)₃；第二电极（108）的材料为低功函金属 Ca、Ba、Al、Mg 或 Ag；

所述的发射层（104）基质材料为化学式（13）至化学式（19）的化合物的任意一种：





**TPBI**

(19)

15. 如权利要求 14 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述的空穴阻挡层（105）的材料菲咯啉衍生物为 2，9-二甲基-4，7-二苯基-1，10-菲咯啉。

树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机电致发光器件

技术领域

本发明属于有机电致发光技术领域，涉及树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机电致发光器件。

技术背景

自从 1987 年 C. W. Tang 等人首次报导了八羟基喹啉铝 (Alq_3) 的电致发光现象以来，有机发光二极管的研究引起了学术界和产业界的广泛兴趣。目前，其开发的产品已成功应用于数码照相机、手机、mp3 等电子产品显示器。

根据发光原理的不同，有机电致发光材料可以分为荧光材料和磷光材料两大类。对于磷光材料，由于可以充分利用包括单线态和三线态在内的所有能量形式，大幅度提高器件的效率，理论上可以使器件的内量子效率达到 100%。因此，利用过渡金属配合物作为发光材料成为提高器件效率的一种很好的手段。

然而，对于这类磷光类材料，器件一般采用将其掺杂在主体材料中，用真空共蒸镀的方法制备。这就导致了器件的制备工艺复杂，成本高，从而限制了其在大面积平板显示上的应用。为此，开发出高效的、可溶液加工的全色显示磷光材料显得尤为迫切。目前，实现溶液加工的途径有共混、高分子化和树枝状结构三条途径。其中，树枝状分子由于其特有的优势，引起了学术界的关注。

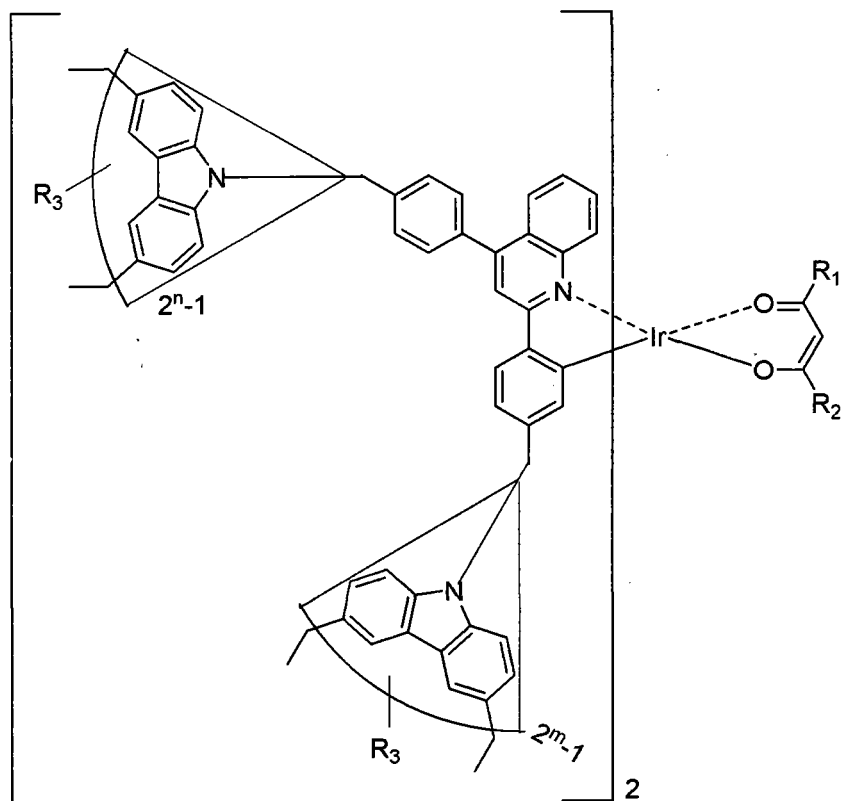
树枝状分子具有以下的特点：结构规整，组成精确；有隔离效应，可以避免磷光材料的自身淬灭；容易引入功能基团，将主体和客体融为一体，实现非掺杂器件。同时，树枝的引入，可以不改变中间核的电子和发光性能。目前，P. L. Burn 领导的研究小组报导了基于亚苯基树枝的发红光的铱配合物。其代表性的文献是：（用于发光器件的可溶液加工的红光树枝状磷光配合物，T. D. Anthopoulos 等，先进材料，2004 年，第十六卷，第六期，第 557 页）(Solution-processable red phosphorescent dendrimers for light emitting device applications) (T. D. Anthopoulos 等, Advanced Materials Vol 16, No 6, p557(2004))。然而，这类基于亚苯基构建的树枝单元，不利于载流子的传输，同时，器件的电致发光效率低，远远达不到蒸镀器件的水平。

发明内容

为解决上述的技术问题，本发明以具有空穴传输能力的咔唑单元为树枝，开发出树枝状发红光的铱配合物，作为高效的、可溶液加工的掺杂的和非掺杂的磷光材料并用于构造有机电致发光器件，其效率达到了蒸镀器件的指标。

本发明的目的之一是提供**树枝状发红光的铱配合物，作为高效的、可溶液加工的掺杂的和非掺杂的磷光材料**；本发明的目的之二是提供该树枝状发红光的铱配合物的有机电致发光器件。

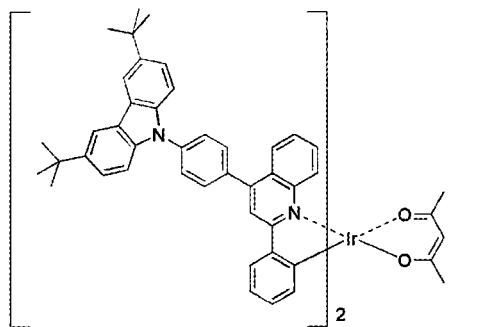
为了达到本发明的目的之一，提供一种具有化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物，该化合物由铱配合物核、咔唑单元构成的树枝和表面基团三部分构成，其结构式如下：



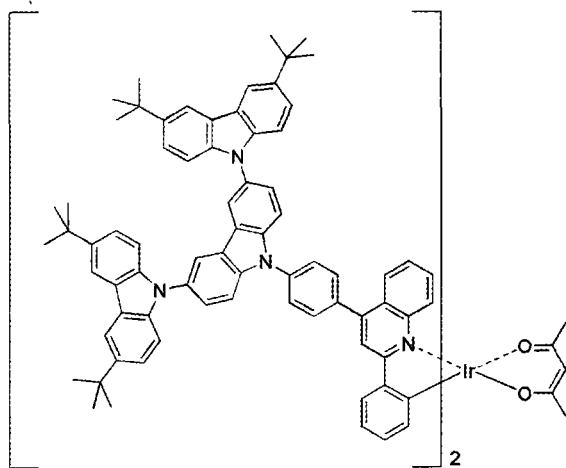
(1)

其中, R_1 和 R_2 独立地选自三氟甲基、甲基、叔丁基、噻吩基或苯基; R_3 为表面基团, 独立地选自 C1-C30 的烷基、取代的 C1-C30 的烷基、C2-C20 的链烯基、取代的 C2-C20 的链烯基、C1-C20 的烷氧基或取代的 C1-C20 的烷氧基; m 和 n 为树枝的代数, 独立地选自 0、1、2 和 3, 但两者不能同时为零。

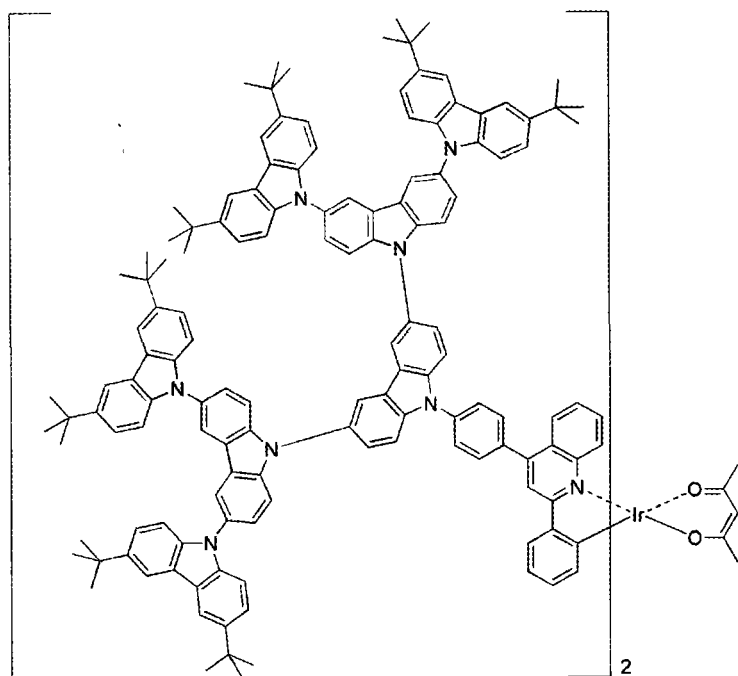
上述化学式 (1) 的树枝状发红光的铱配合物的优选实例包括具有以下化学式 (2) 至 (10) 的化合物。



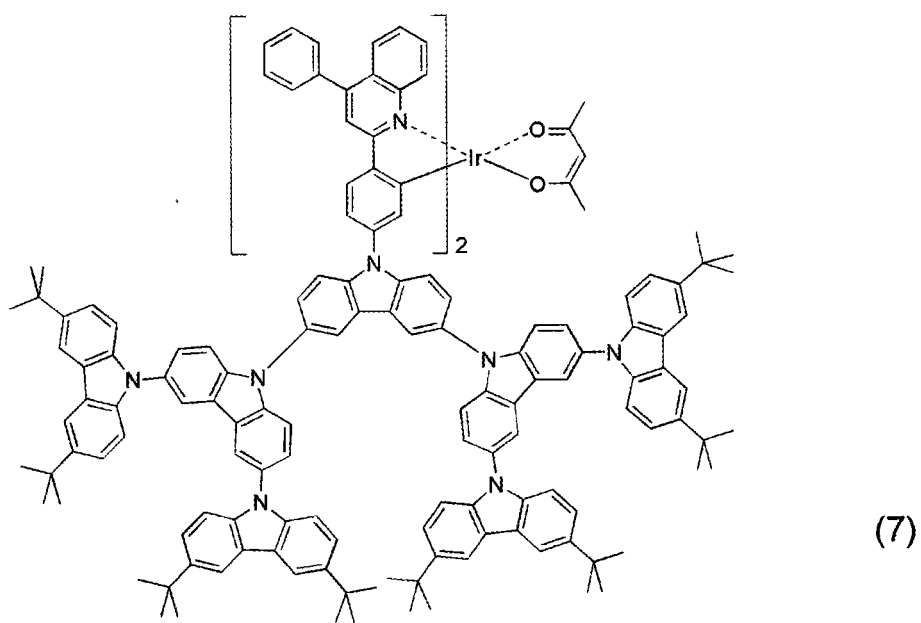
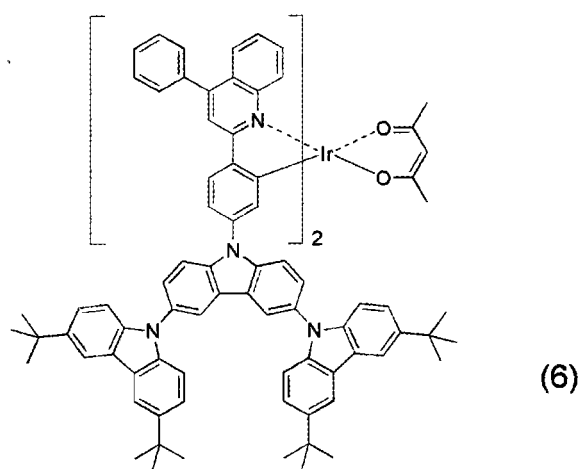
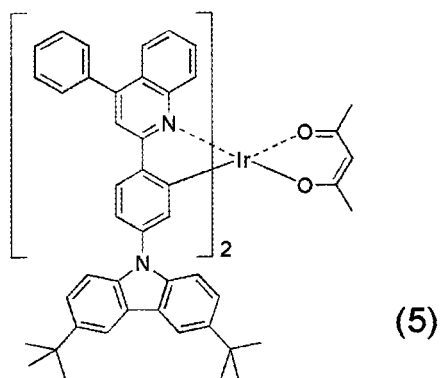
(2)

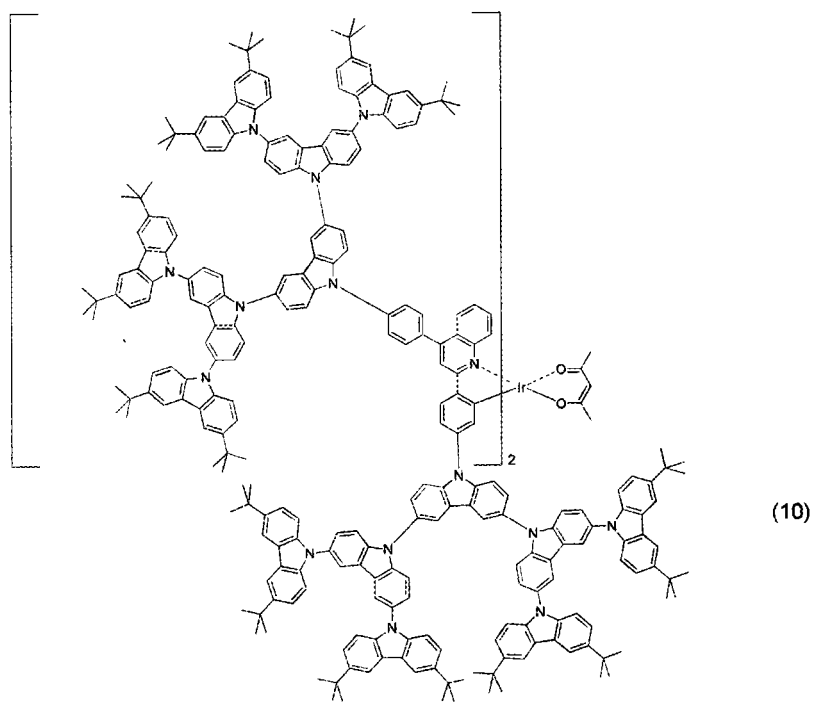
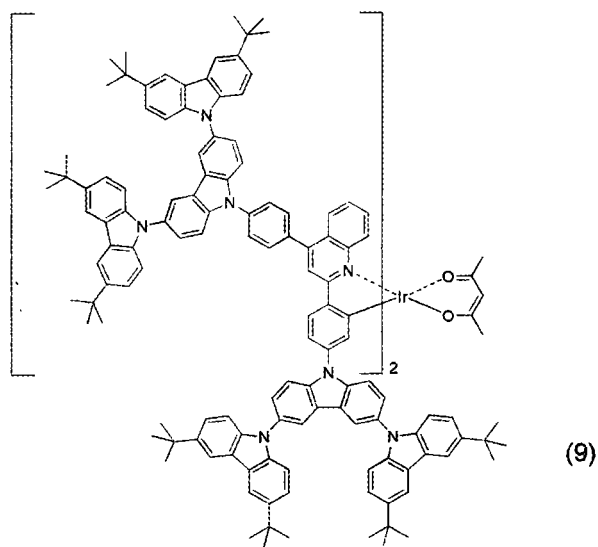
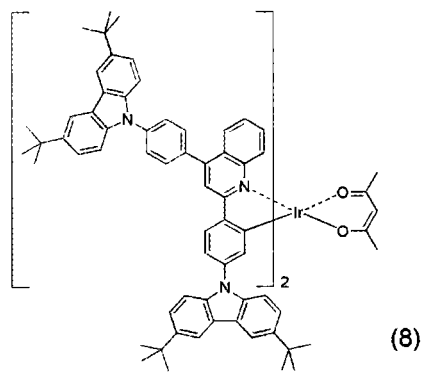


(3)

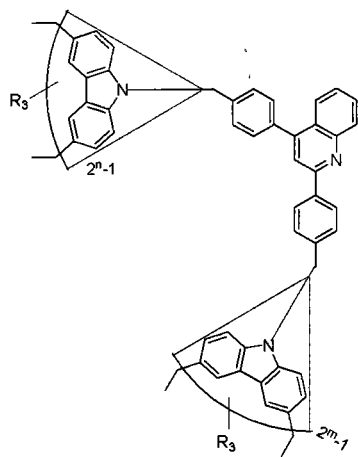


(4)

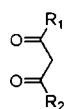




下面描述具有化学式(1)的树枝状发红光的铱配合物的制备方法,其步骤和条件如下:



(11)

 $LG_{m,n}$ 

(12)

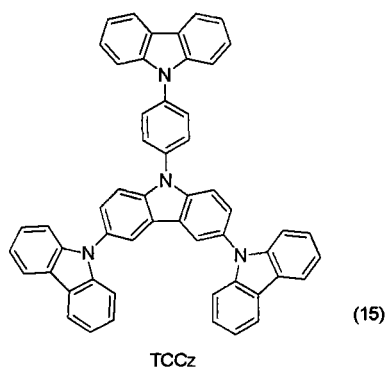
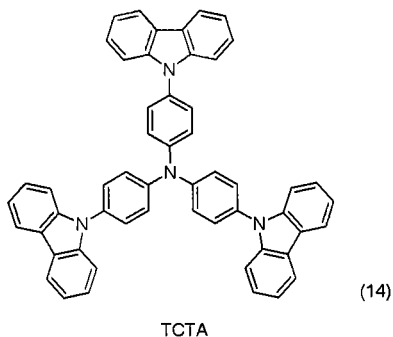
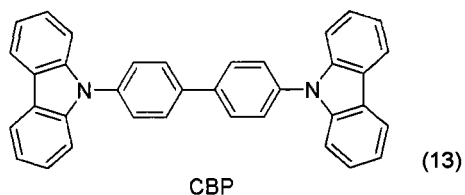
(1)、具有化学式(11)的配体 $LG_{m,n}$ 和 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 反应形成氯桥的前体:所述的具有化学式(11)的配体 $LG_{m,n}$ 与配合物 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 的摩尔比为 2~5, 优选 2~2.5, 反应温度为 $100^\circ C \sim 140^\circ C$, 反应时间为 24~144 小时; 反应溶剂使用乙二醇独乙醚和水的混合溶剂, 两者的体积比为 3:1; 为了改善体系的溶解性, 可以加入 10~100% 的四氢呋喃。

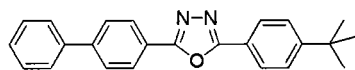
(2)、由以上步骤(1)得到的氯桥前体与具有化学式(12)的配体反应得到化学式(1)的树枝状发红光的铱配合物: 具有化学式(12)的配体与氯桥前体的摩尔比为 2~10, 优选 3~6; 催化剂使用碱性化合物, 如 KOH、NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CS_2CO_3 或 CF_3SO_3Ag , 优选 Na_2CO_3 ; 反应温度为 $80^\circ C \sim 140^\circ C$, 反应时间为 24~72 小时; 反应溶剂使用醇类衍生物, 优选乙二醇独乙醚或乙二醇独甲醚; 为了改善体系的溶解性, 可以加入 10~100% 的氯仿。

为了实现本发明的目的之二, 提供一种使用上述化学式(1)的树枝状发红光的铱配合物的有机电致发光器件。

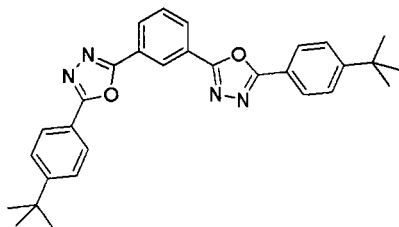
如图 1 所示,所述的化学式 (1) 的树枝状发红光的铕配合物制备的有机电致发光器件,所述的与衬底 101 连接的第一电极 102 和第二电极 108 之间具有一层或多层有机层,其特征在于,其中至少有一层有机层为发射层 104;发射层 104 含有上述化学式 (1) 的树枝状发红光的铕配合物或其与基质材料;

所述的基质材料为化学式 (13) 至化学式 (19) 的任意一种化合物:

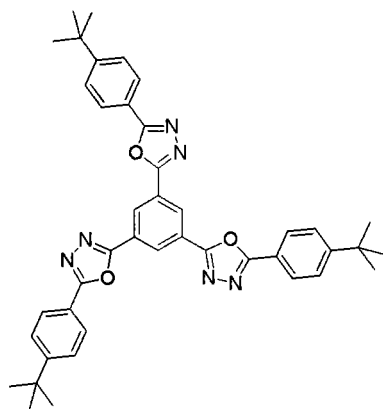




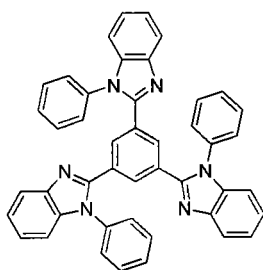
PBD (16)



OXD-7 (17)



OXD-star (18)



TPBI

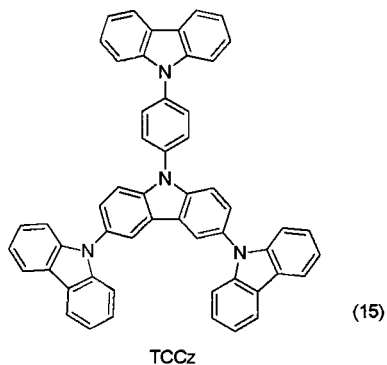
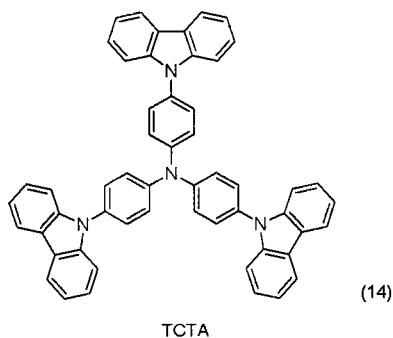
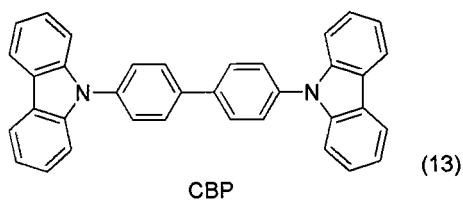
(19)

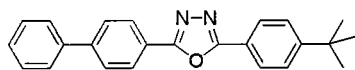
;

一种由所述的化学式(1)的树枝状发红光的铕配合物制备的有机电致发光器件,其特征在于,所述的与衬底101连接的第一电极102和第二电极108之间具有多层有机层为:空穴注入层103,发射层104,空穴阻挡层105,电子传输层106,电子注入层107,它们依次连接,所述的衬底102与空穴注

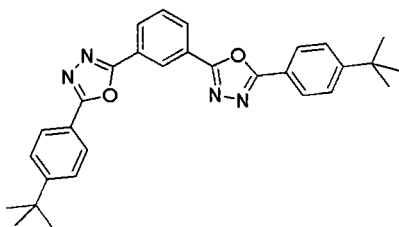
入层 103 连接，电子注入层 107 与第二电极 108 连接；

所述的衬底 101 是玻璃衬底或透明的、柔性的塑料；第一电极 102 为易于空穴注入的导电金属或导电的金属氧化物的铟锡氧化物（ITO）、铟锌氧化物（IZO）、镍（Ni）、铂（Pt）或金（Au）；空穴注入层的材料为水溶性的聚（3，4-亚乙二氧基噻吩）或聚苯乙烯磺酸盐；发射层 104 含有上述化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物或其与基质材料，所述的基质材料为化学式（13）至化学式（19）的任意一种化合物：

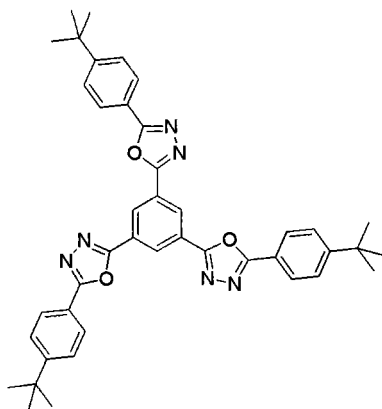




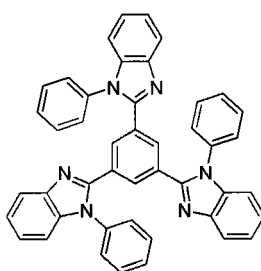
PBD (16)



OXD-7 (17)



OXD-star (18)



TPBI (19)

HBL105 的材料为菲啰啉衍生物, 其优选为 2, 9—二甲基—4, 7—二苯基—1, 10—菲啰啉 (BCP)、三唑衍生物、噁二唑衍生物或铝络合物; ETL106 的适合材料为噁唑、噁二唑、异噁唑、三唑、噻二唑、咪唑或铝络合物; EIL107 的材料为 LiF、NaCl、NaOH、CsF、Cs₂CO₃ 或 Ca(acac)₃; 第二电极 108 的

材料为低功函金属 Ca、Ba、Al、Mg 或 Ag。

下面，将详细描述使用化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物的有机 EL 器件的制造方法。

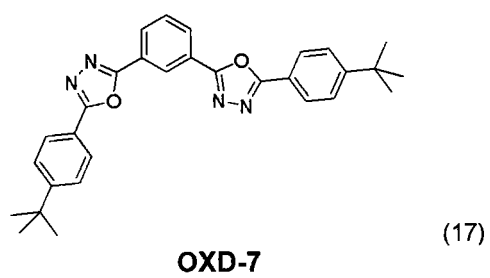
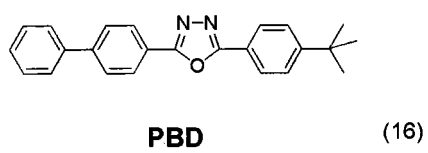
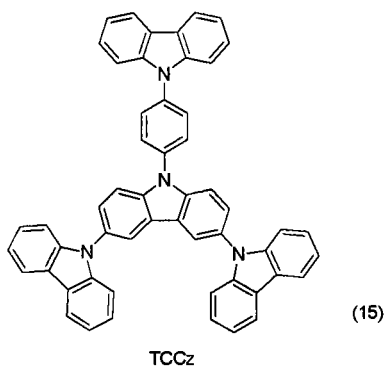
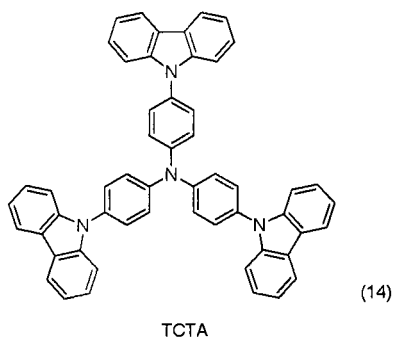
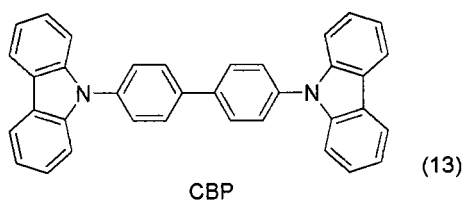
参考附图 1，首先在衬底 101 的表面形成图形的第一电极 102。一般用作衬底的材料是透明、易于处理和防水以及表面均匀的玻璃衬底或透明的、柔性的塑料衬底。衬底 101 优选具有 0.3~0.7mm 的厚度。

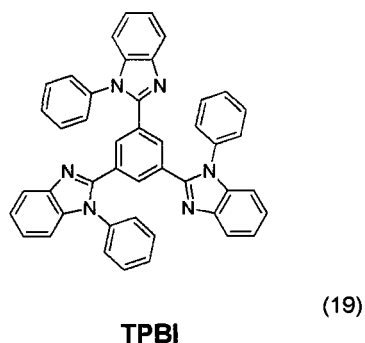
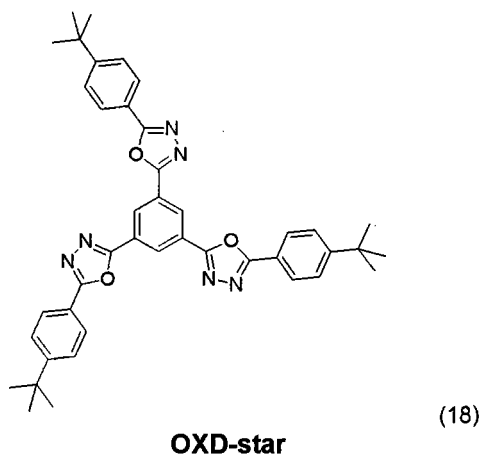
第一电极 102 由易于空穴注入的导电金属或导电的金属氧化物构成。适合用于第一电极 102 的材料为铟锡氧化物（ITO）、铟锌氧化物（IZO）、镍（Ni）、铂（Pt）或金（Au）。

清洗第一电极 102 的衬底 101，使用有机溶剂，如异丙醇、丙酮等。清洗后，对衬底 101 进行紫外线/臭氧处理。

接着，在衬底 101 的第一电极 102 上选择性的形成空穴注入层（HIL）103。HIL 103 可以减小第一电极 102 和发射层（EML）104 之间的接触电阻，增加空穴的注入能力。优选适于 HIL103 的材料为水溶性的 PEDOT（聚（3，4-亚乙二氧基噻吩））或 PSS（聚苯乙烯磺酸盐）。用这种材料涂敷第一电极 102 时，应加热干燥以形成 HIL103。其中，当 PEDOT 用于 HIL103 时，优选在 100~250℃ 的温度下干燥涂层。

接着，在 HIL103 上形成 EML104。EML104 可以单独由上述化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物制成或与常规基质材料结合制成。在后一种情况下，化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物作为掺杂剂。适合的基质材料为化学式（13）至化学式（19）的化合物的任意一种：





发射层 EML104 采用溶液旋涂的方法制备，有机溶剂可以使用氯仿、甲苯或氯苯。不限制作作为掺杂剂的化学式 (1) 的树枝状发红光的铱配合物的用量。

在 EML104 上，通过真空沉积的方法，形成空穴阻挡层 (HBL) 105。HBL105 可以防止激子或空穴迁移到电子传输层 (ETL) 106 内。适用于 HBL105 的材料为菲咯啉衍生物，如 BCP；三唑和噁二唑衍生物或铝络合物。

在 HBL105 上，通过真空沉积的方法，形成电子传输层 (ETL) 106。用于 ETL106 的适合材料包括噁唑、噁二唑、异噁唑、三唑、噻二唑、咪唑或铝络合物。

接着，在 ETL106 上形成电子注入层 (EIL) 107。用于 EIL107 的材料包括 LiF、NaCl、NaOH、CsF、Cs₂CO₃ 或 Ca(acac)₃，优选 EIL107 的厚度为 1

—15Å。

最后，在 EIL107 上沉积第二电极 108，完成有机 EL 器件的制造。适合于第二电极 108 的材料通常为低功函金属，如 Ca、Ba、Al、Mg 或 Ag。优选第二电极 108 的厚度为 800—3000 Å。

根据本发明的有机 EL 器件具有如附图 1 所示的结构，其中 HIL103、HBL105、ETL106 和 EIL107 是可选择的使用或不使用。

有益效果：本发明设计和合成的化学式（1）的树枝状发红光的铱配合物具有较高的发光效率、良好的成膜性和溶液加工性能，可以通过溶液旋涂、喷墨打印、丝网印刷等基于溶液的工艺来制备高效的有机电致发光器件。其中，以优选实例化学式（4）的化合物制备的非掺杂 EL 器件的性能如下：最大发光效率为 4.1 cd/A，最大功率效率为 2.4lm/W，最大亮度 1990cd/m²，发射峰值为 644 nm，色坐标 CIE 值 x=0.67, y=0.33；掺杂 EL 器件的性能如下：最大发光效率为 13.2 cd/A，最大功率效率为 7.6lm/W，最大亮度 6800cd/m²，发射峰值为 624 nm，色坐标 CIE 值 x=0.65, y=0.35。

附图说明

图 1 为树枝状发红光的铱配合物的有机电致发光器件的结构示意图。

图 2 给出实施例 1 制造的有机 EL 器件的发光效率随电流密度的变化曲线；

图 3 给出实施例 2 制造的有机 EL 器件的发光效率随电流密度的变化曲线；

图 4 给出实施例 3 制造的有机 EL 器件的发光效率随电流密度的变化曲线；

图 5 给出实施例 4 制造的有机 EL 器件的发光效率随电流密度的变化曲线;

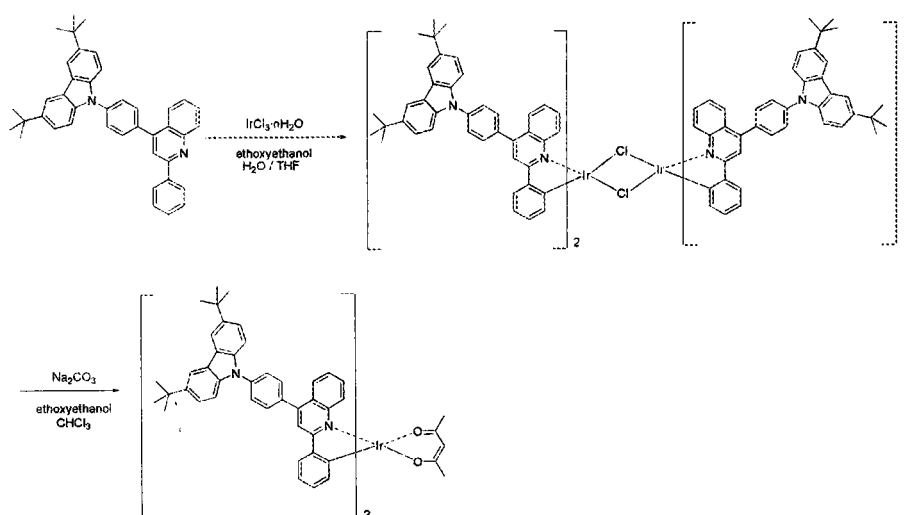
图 6 给出实施例 1、2 和 3 制造的有机 EL 器件的 EL 谱。

具体实施方式

参考以下实施例详细描述本发明。

实施例 1: 化学式 (2) 的化合物的制备

反应式 1:



1)、氯桥前体的制备

配体 LG_{0.1} (0.62g, 1.10mmol) 和 IrCl₃·3H₂O (176mg, 0.50mmol) 溶于 15mL 乙二醇独乙醚、5mL 蒸馏水和 5mL THF, 反复换气 3 次, 在氩气保护下搅拌加热, 升温至 130~140℃, 回流反应 48h 后, 过滤, 得到的沉淀以乙醇和蒸馏水洗涤, 干燥, 柱分离提纯, 得到纯的氯桥前体。

2)、化学式 (2) 的化合物的制备

将步骤 1) 得到的氯桥前体、乙酰丙酮 (100mg, 1.00mmol)、无水碳酸钠 (265mg, 2.50mmol)、乙二醇独乙醚 15mL 和氯仿 5mL, 加入 50mL 圆底烧瓶中, 在氩气保护下, 回流反应 48 小时。冷却到室温, 加入蒸馏水, 用二

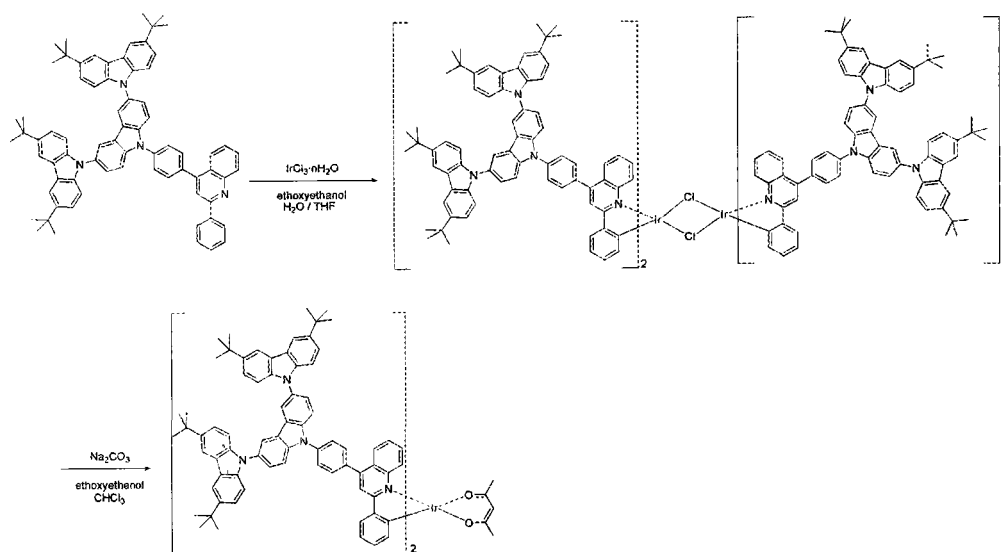
氯甲烷萃取，反复水洗，无水 Na_2SO_4 干燥，过滤，旋转蒸发掉溶剂，柱分离提纯，得到树枝状发红光的铱配合物 155mg（产率 22%）。

3)、化学式（2）的化合物的核磁分析

^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO) [ppm]: δ 8.53-8.56 (m, 2H), 8.47 (s, 2H), 8.36 (s, 4H), 8.18 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.06-8.09 (m, 6H), 7.93 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.60-7.62 (m, 4H), 7.56 (s, 8H), 6.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 6.62 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.45 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 4.80 (s, 1H), 1.56 (s, 6H), 1.46 (s, 36H).

实施例 2：化学式（3）的化合物的制备

反应式 2：



1)、氯桥前体的制备

配体 $\text{LG}_{0.2}$ (1.10g, 1.10mmol) 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (176mg, 0.50mmol) 溶于 15mL 乙二醇独乙醚、5mL 蒸馏水和 10mL THF，反复换气 3 次，在氩气保护下搅拌加热，升温至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ ，回流反应 72h 后，过滤，得到的沉淀以乙醇和蒸馏水洗涤，干燥，柱分离提纯，得到纯的氯桥前体。

2)、化学式（3）的化合物的制备

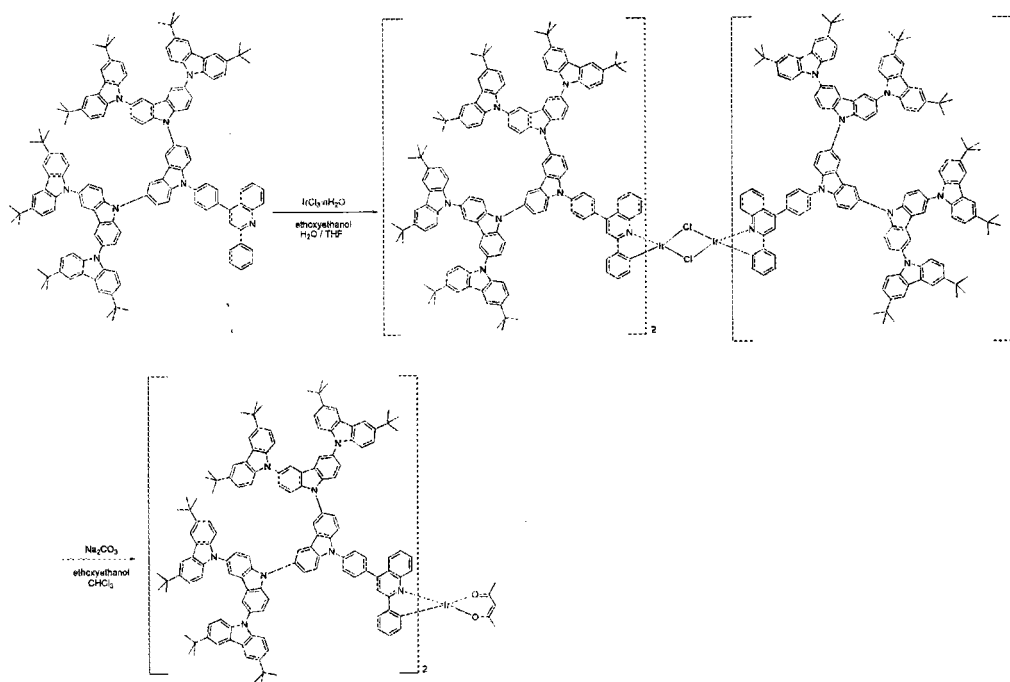
将步骤 1 得到的氯桥前体、乙酰丙酮(100mg, 1.00mmol)、无水碳酸钠(265mg, 2.50mmol)、乙二醇独乙醚 15mL 和氯仿 10mL, 加入 50mL 圆底烧瓶中, 在氩气保护下, 回流反应 48 小时。冷却到室温, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷萃取, 反复水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 旋转蒸发掉溶剂, 柱分离提纯, 得到树枝状发红光的铱配合物 195mg (产率 17%)。

3)、化学式 (3) 的化合物的核磁分析

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.72-8.76 (m, 2H), 8.36 (d, $J = 1.6$ Hz, 4H), 8.24 (s, 8H), 8.05-8.13 (m, 12H), 8.01 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.76 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 4H), 7.59-7.62 (m, 4H), 7.54 (dd, $J = 8.7, 1.5$ Hz, 8H), 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H), 7.06-7.07 (m, 2H), 6.76 (d, $J = 3.4$ Hz, 4H), 4.85 (s, 1H), 1.69 (s, 6H), 1.54 (s, 72H).

实施例 3: 化学式 (4) 的化合物的制备

反应式 3:



1)、氯桥前体的制备

配体 $\text{LG}_{0.3}$ (2.08g, 1.10mmol) 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (176mg, 0.50mmol) 溶于 15mL 乙二醇独乙醚、5mL 蒸馏水和 15mL THF, 反复换气 3 次, 在氩气保护下搅拌加热, 升温至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$, 回流反应 144h 后, 过滤, 得到的沉淀以乙醇和蒸馏水洗涤, 干燥, 柱分离提纯, 得到纯的氯桥前体。

2)、化学式 (4) 的化合物的制备

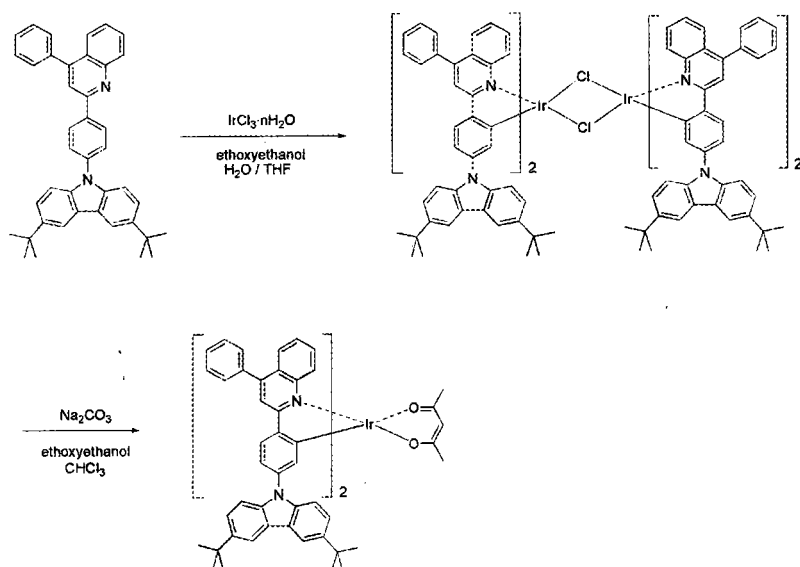
将步骤 1) 得到的氯桥前体、乙酰丙酮 (100mg, 1.00mmol)、无水碳酸钠 (265mg, 2.50mmol)、乙二醇独乙醚 15mL 和氯仿 15mL, 加入 50mL 圆底烧瓶中, 在氩气保护下, 回流反应 72 小时。冷却到室温, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷萃取, 反复水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 旋转蒸发掉溶剂, 柱分离提纯, 得到树枝状发红光的铱配合物 244mg (产率 12%)。

3)、化学式 (4) 的化合物的核磁分析

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.72-8.75 (m, 2H), 8.64 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 8.32 (d, $J = 1.1$ Hz, 8H), 8.26 (s, 2H), 8.19 (d, $J = 1.4$ Hz, 16H), 8.12-8.15 (m, 8H), 8.03-8.06 (m, 6H), 7.94-7.97 (m, 6H), 7.72 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H), 7.66 (dd, $J = 8.6, 1.5$ Hz, 8H), 7.59-7.62 (m, 4H), 7.49 (dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, 16H), 7.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 16H), 7.04-7.06 (m, 2H), 6.75-6.77 (m, 4H), 4.84 (s, 1H), 1.67 (s, 6H), 1.49 (s, 144H).

实施例 4: 化学式 (5) 的化合物的制备

反应式 4:



1)、氯桥前体的制备

配体 $\text{LG}_{1.0}$ (0.62g, 1.10mmol) 和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (176mg, 0.50mmol) 溶于 15mL 乙二醇独乙醚、5mL 蒸馏水和 5mL THF, 反复换气 3 次, 在氩气保护下搅拌加热, 升温至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$, 回流反应 72h 后, 过滤, 得到的沉淀以乙醇和蒸馏水洗涤, 干燥, 柱分离提纯, 得到纯的氯桥前体。

2)、化学式 (5) 的化合物的合成

将步骤 1) 得到的氯桥前体、乙酰丙酮 (100mg, 1.00mmol)、无水碳酸钠 (265mg, 2.50mmol)、乙二醇独乙醚 15mL 和氯仿 5mL, 加入 50mL 圆底烧瓶中, 在氩气保护下, 回流反应 48 小时。冷却到室温, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷萃取, 反复水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 旋转蒸发掉溶剂, 柱分离提纯, 得到树枝状发红光的铱配合物 176mg (产率 25%)。

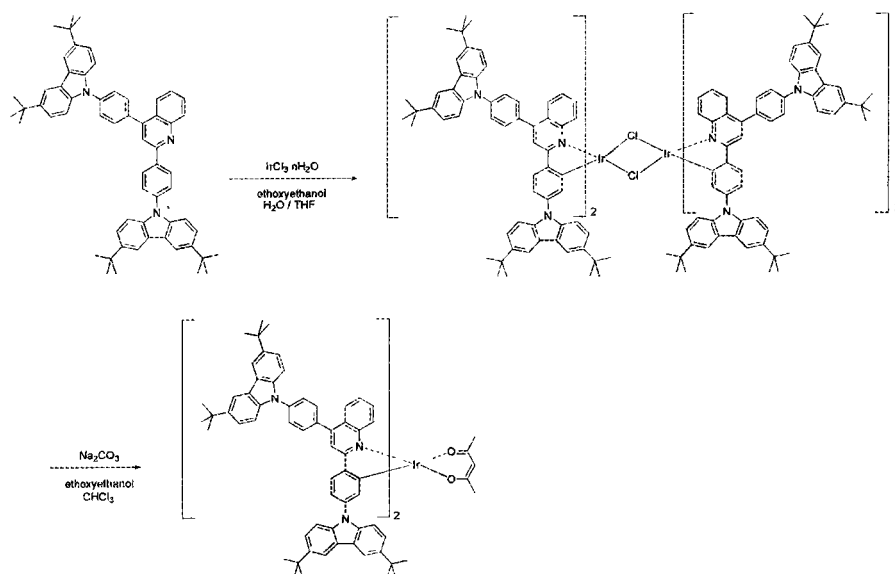
3)、化学式 (5) 的化合物的核磁分析

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 8.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.90-7.96 (m, 10H), 7.77 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.58 (s, 10H), 7.19

(dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 2H), 7.07-7.11 (m, 8H), 6.74 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 4.93 (s, 1H), 1.75 (s, 6H), 1.40 (s, 36H).

实施例 5: 化学式 (8) 的化合物的制备

反应式 5:



1)、氯桥前体的制备

配体 LG_{1.1} (0.92g, 1.10mmol) 和 IrCl₃ · 3H₂O (176mg, 0.50mmol) 溶于 15mL 乙二醇独乙醚、5mL 蒸馏水和 15mL THF, 反复换气 3 次, 在氩气保护下搅拌加热, 升温至 130~140℃, 回流反应 72h 后, 过滤, 得到的沉淀以乙醇和蒸馏水洗涤, 干燥, 柱分离提纯, 得到纯的氯桥前体。

2)、化学式 (8) 的化合物的制备

将步骤 1) 得到的氯桥前体、乙酰丙酮 (100mg, 1.00mmol)、无水碳酸钠 (265mg, 2.50mmol)、乙二醇独乙醚 15mL 和氯仿 15mL, 加入 50ml 圆底烧瓶中, 在氩气保护下, 回流反应 48 小时。冷却到室温, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷萃取, 反复水洗, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 旋转蒸发掉溶剂, 柱分离提纯, 得到树枝状发红光的铱配合物 186mg (产率 19%)。

3)、化学式(8)的化合物的核磁分析

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ 9.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.20 (s, 4H), 7.95 (s, 4H), 7.78-7.83 (m, 16H), 7.51-7.57 (m, 12H), 7.09 (s, 8H), 6.74 (s, 2H), 4.93 (s, 1H), 1.77 (s, 6H), 1.54 (s, 72H).

EL 器件制备实施例 1:

将化学式(2)的树枝状发红光的铱配合物以 3 wt.-%的比例掺杂在基质材料 TCCz-PBD (30 wt.-%) 中, 形成发射层。器件的结构为: ITO/PEDOT (50nm) /化学式(2)的树枝状发红光的铱配合物: TCCz-PBD (30 wt.-%) /BCP (20nm) / Alq_3 (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

器件的组装工艺如下:

1、以具有 $100\Omega/\text{cm}^2$ 的铟锡氧化物 (ITO) 衬底作为阳极。水溶性的聚噻吩衍生物 (PEDOT) 以 3000 转/分钟的速度旋涂在阳极上, 在 120°C 下烘 30min, 形成 50nm 厚的空穴注入层。

2、化学式(2)的树枝状发红光的铱配合物和基质材料 TCCz-PBD (30 wt.-%) 溶于氯苯中, 配成 10 毫克/毫升的溶液, 以 2000 转/分钟的速度旋涂在 PEDOT 上作为发射层。

3、在发光层上蒸镀 20nm 厚的 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲啰啉 (BCP) 作为空穴阻挡层。

4、在空穴阻挡层上蒸镀 30nm 厚的 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 作为电子传输层。

5、依次在电子传输层上蒸镀上 1nm 厚的 LiF 和 100nm 厚的 Al 电极, 完成有机 EL 器件的制备。

所得的 EL 器件的性能如下：最大发光效率为 12.0 cd/A，最大功率效率为 6.5lm/W，最大亮度 12780cd/m²，发射峰值为 616 nm，色坐标 CIE 值 x=0.64, y=0.36。

EL 器件实施例 2:

将化学式 (3) 的树枝状发红光的铱配合物以 4 wt.-%的比例掺杂在主体材料 TCCz-PBD (30 wt.-%) 中，形成发射层。器件的结构为：ITO/PEDOT (50nm)/化学式(3)的树枝状发红光的铱配合物:TCCz-PBD (30 wt.-%)/BCP (20nm) /Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。器件组装的工艺条件同实施例 1。

所得的 EL 器件的性能如下：最大发光效率为 12.1 cd/A，最大功率效率为 6.8lm/W，最大亮度 9600cd/m²，发射峰值为 620 nm，色坐标 CIE 值 x=0.64, y=0.35。

EL 器件实施例 3:

将化学式 (4) 的树枝状发红光的铱配合物以 5 wt.-%的比例掺杂在主体材料 TCCz-PBD (30 wt.-%) 中，形成发射层。器件的结构为：ITO/PEDOT (50nm)/化学式(4)的树枝状发红光的铱配合物:TCCz-PBD (30 wt.-%)/BCP (20nm) /Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。器件组装的工艺条件同实施例 1。

所得的 EL 器件的性能如下：最大发光效率为 13.2 cd/A，最大功率效率为 7.6lm/W，最大亮度 6800cd/m²，发射峰值为 624 nm，色坐标 CIE 值 x=0.65, y=0.35。

EL 器件实施例 4:

使用化学式(4)的树枝状发红光的铱配合物来形成发射层。器件的结构为:ITO/PEDOT(50nm)/化学式(4)的树枝状发红光的铱配合物/BCP(40nm)/Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。器件组装的工艺条件同实施例1。

所得的EL器件的性能如下:最大发光效率为4.1 cd/A,最大功率效率为2.41m/W,最大亮度1990cd/m²,发射峰值为644 nm,色坐标CIE值x=0.67, y=0.33。

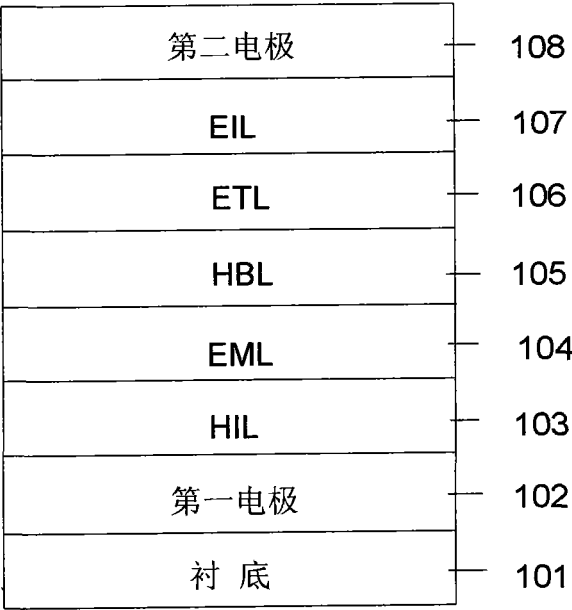


图 1

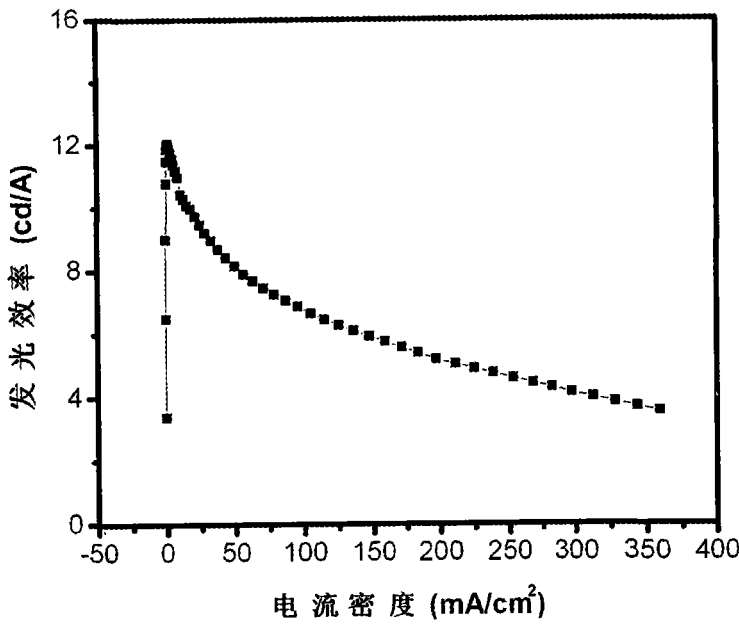


图 2

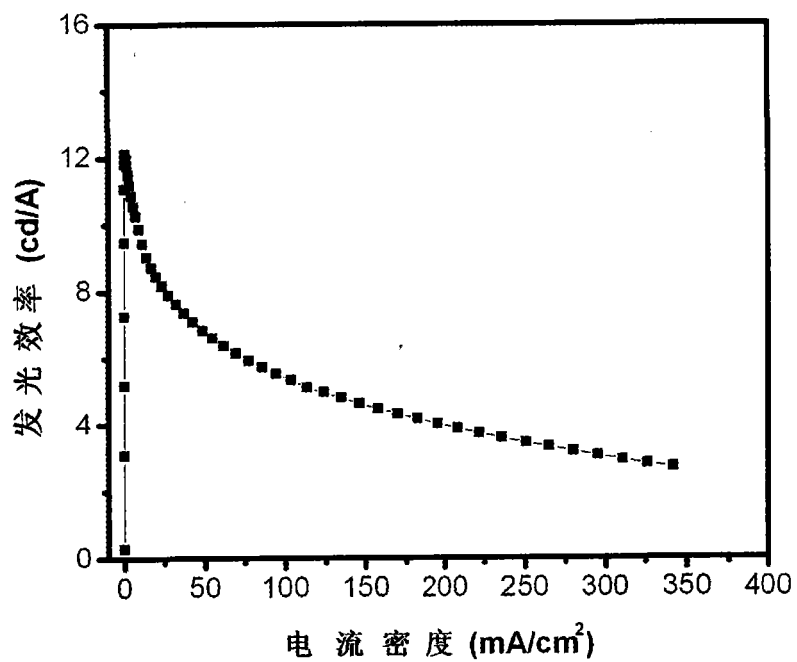


图 3

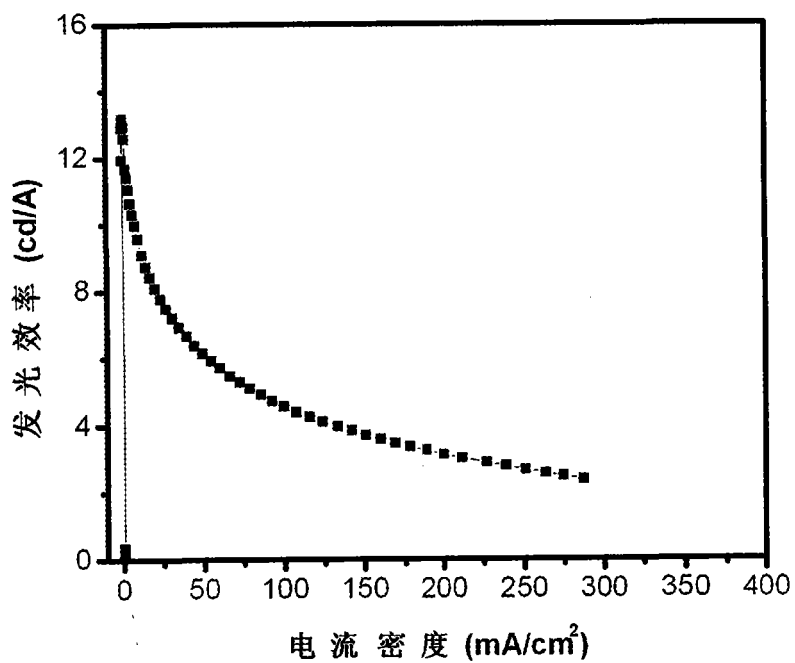


图 4

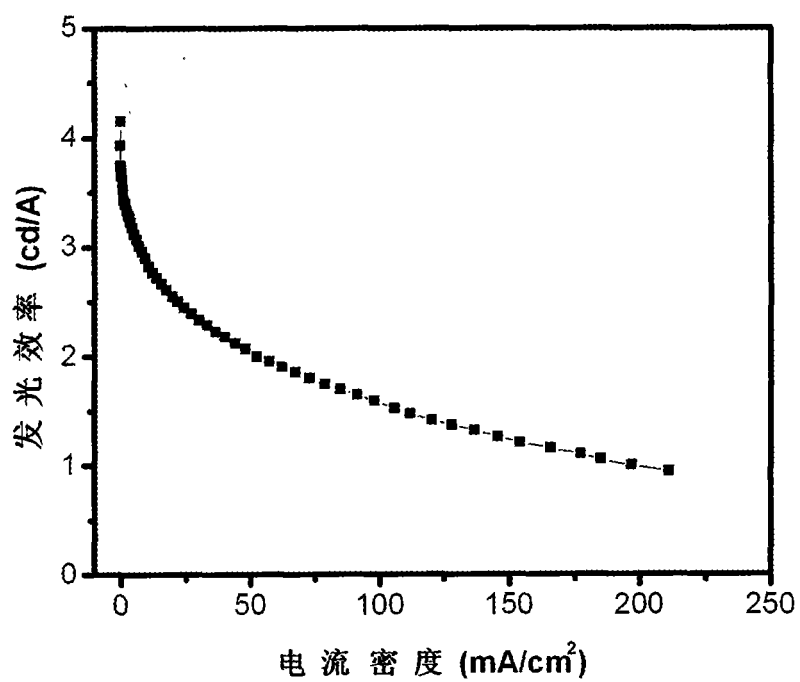


图 5

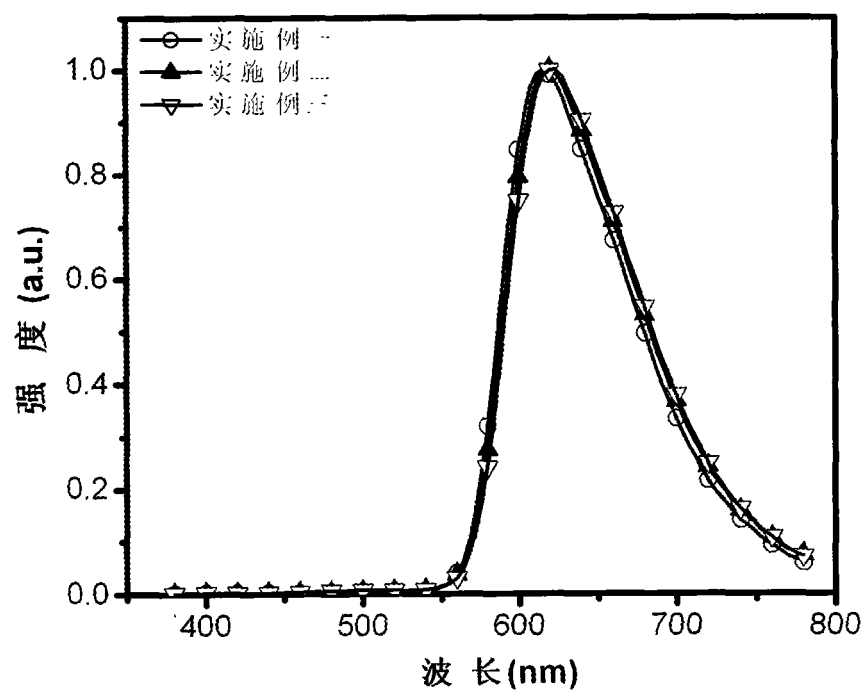


图 6

专利名称(译)	树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101108964A	公开(公告)日	2008-01-23
申请号	CN200710055980.5	申请日	2007-08-21
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	王利祥 丁军桥 程延祥		
发明人	王利祥 丁军桥 程延祥		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
其他公开文献	CN101108964B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及树枝状发红光的铱配合物及该化合物的有机电致发光器件。该化合物由铱配合物核、咪唑单元构成的树枝和表面基团三部分构成，其结构式如图，其中，R₁和R₂独立地选自三氟甲基、甲基、叔丁基、噻吩基或苯基；R₃为表面基团，独立地选自C₁ - C₃₀的烷基或其取代基、C₂ - C₂₀的链烯基或其取代基、C₁ - C₂₀的烷氧基或该烷氧基取代基；m和n为树枝的代数，独立地选自0、1、2和3，但两者不能同时为零。该树枝状铱配合物以具有空穴传输能力的咪唑单元为树枝，具有很好的载流子传输能力，可以用其制成高效的掺杂和非掺杂的有机电致发光器件，效果达到了蒸镀器件的指标。

