

[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 200710199266.3

[43] 公开日 2008 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 101182412A

[22] 申请日 2007.12.18

[21] 申请号 200710199266.3

[71] 申请人 江南大学

地址 214028 江苏省无锡市新区新华路 94 号

共同申请人 无锡市国星光电科技有限公司

[72] 发明人 丁玉强 李程 符浩 王权
李果华 任春霞

[74] 专利代理机构 西安西达专利代理有限责任公司
代理人 谢钢

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

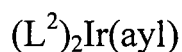
[54] 发明名称

酰胺类 Ir 金属有机配合物电致发光材料及其应用

[57] 摘要

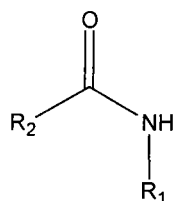
本发明公开了一类酰胺类 Ir 金属有机配合物磷光电致发光材料，该金属有机配合物是一种含有 2-苯基吡啶结构的金属配合物，分子结构式为 $(L^2)_2Ir(ayl)$ ，式中 L^2 是含 2-苯基吡啶结构的二齿配体，ayl 是含有酰胺结构的二齿配体。本发明合成出的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能，可作为有机电致发光器件中的功能性材料。

1、酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，该材料是一种含有2-苯基吡啶结构的金属配合物，其特征在于，该发光材料具有以下分子结构式：



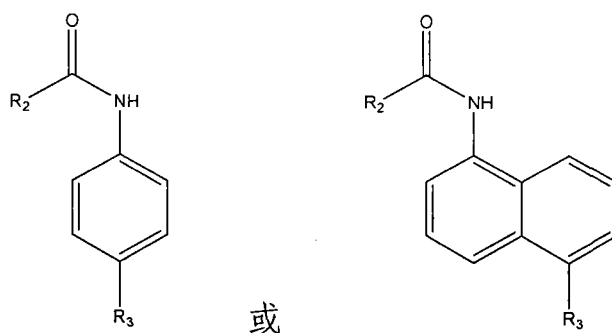
上式中， L^2 是含2-苯基吡啶结构的二齿配体，ayl是含有酰胺结构的二齿配体。

2、根据权利要求1所述酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，其特征在于，含有酰胺结构的二齿配体ayl结构为：



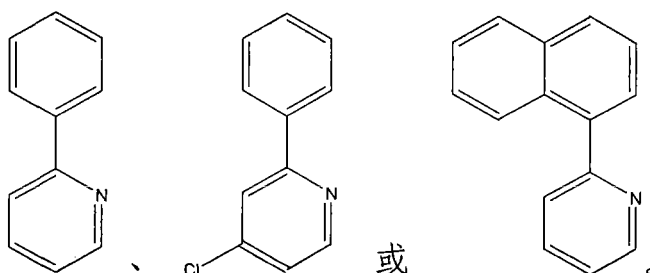
R_2 为氢、烷基、异烷基、芳香基或烯烷基； R_1 为芳香基或取代芳香基。

3、根据权利要求2所述酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，其特征在于，含有酰胺结构的二齿配体ayl具有如下结构：



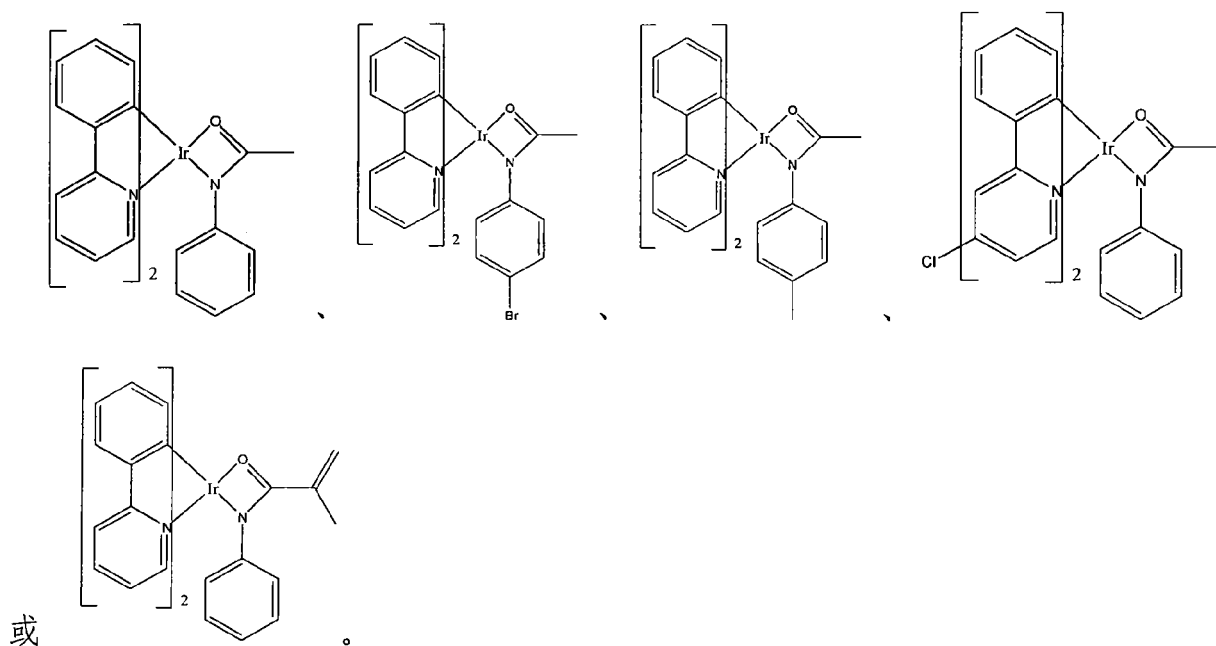
其中， R_3 选自氢、羟基、烷基、异烷基、烷氧基、卤素原子、芳香基或烯烷基。

4、根据权利要求1或2所述酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，其特征在于，含2-苯基吡啶结构的二齿配体为：



5、根据权利要求1或2所述的酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，

其特征在于，该发光材料具有以下分子结构式：



6、权利要求1所述酰胺类Ir金属有机配合物的制备方法，其特征在于：酰胺类Ir金属有机配合物是将二桥化合物 $(L^2)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(L^2)_2$ 和酰胺在碱性条件下反应得到， L^2 是含2-苯基吡啶结构的二齿配体。

7、根据权利要求6所述酰胺类Ir金属有机配合物的制备方法，其特征在于：二桥化合物和酰胺在醇钠存在下于二氯甲烷中反应。

8、权利要求1所述酰胺类Ir金属有机配合物在制造有机电致发光器件中的应用。

酰胺类 Ir 金属有机配合物电致发光材料及其应用

技术领域

本发明涉及一种酰胺类金属配合物，具体涉及一类可用于电致发光领域的酰胺类 Ir(III)金属有机配合物磷光电致发光材料。

背景技术

有机电致发光(EL)是指有机材料在电场作用下，将电能直接转化为光能的一种发光现象。关于有机电致发光器件(OEL)即有机发光二极管(OLED)的研究起始于上世纪50年代。到1987年，Eastern Kodak公司Tang等人在文献和专利US4356429中发明了三明治结构的器件，采用荧光效率很高、有电子传输特性且能用真空镀膜的有机小分子材料——8-羟基喹啉铝 (Alq_3)，与具有空穴传输特性的芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜，并制成有机EL器件，这种材料具有高亮度、高量子效率、高发光效率等优良性能，使有机电致发光材料的研究工作进入了一个崭新的时代，标志着有机电致发光领域进入了孕育实用化的时代。但是由于受到了自旋统计理论的限制，荧光材料理论上的内量子效率的极限为25%，如何充分的利用占能量75%的磷光以实现更高的效率成为当务之急。1997年，Forrest等发现磷光电致发光现象，突破了有机电致发光材料量子效率低于25%的限制，使有机平板显示器件的研究进入了另一个新的时期。

在随后有机电致发光材料的研究中，小分子掺杂型过渡金属的环配合物成为人们研究的重点，如铱，钌，铂等的配合物。这类配合物的优点在于他们能从自身的三线态获得很高的发射能量(M.A.Baldo, et al, *Appl. Phys. Letters*, 1999, 74, 4)。而其中金属铱化合物，由于其化合物的稳定性好，在合成过程中反应条件温和，并且具有很高的电致发光性能，在随后的研究过程中一直占着主导地位。

研究表明，过渡金属有机配合物属于受中心原子微扰的配体发光的有机配合

物发光材料，配体对其稳定性及光谱性能起决定性作用，因此通过配体修饰可以得到性能、发光颜色不同的磷光材料，有关Ir配合物的研究主要是对配体的修饰与改性，在配体上引入吸/推电子基团，改变配合物的最低未占分子轨道(LUMO)和最高已占分子轨道(HOMO)，使化合物的性质发生了更有利于作为发光材料的改变。但对配体的修饰与改性往往需要经过复杂的化学反应，这势必会一方面增加化学反应的难度，另一方面降低从原料到最终产物的转化率，增加材料的生产成本。而现有的研究中，对新种类配体关注并不多。

发明内容

本发明的目的是提供一类含有酰胺结构的Ir(III)金属有机配合物磷光电致发光材料，该材料可以通过蒸镀的方法镀在ITO玻璃上制成OLED，也可以通过简单的配体修饰将合成出的金属配合物聚合到高分子上，然后通过旋涂制成PLED，以解决小分子发光材料在蒸镀过程中易出现的受热分解，抗结晶性能差等缺点。

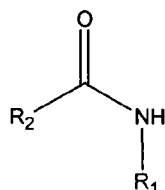
为了得到上述配体，本发明的构思和技术方案如下：

辅助配体的选择应该遵循容易与金属配位且有一定的研究应用基础为前提，发明人在综合研究了多种文献后发现，在现有的研究中，氮和氧原子在金属配合物的合成中有着非常成熟的研究，但现有的研究一般都是以氮氧配合一个五元或者六元环和金属配位，而包含氮氧并且以四元环和金属配位的报道还没有出现。在随后的研究中，发明人发现包含氮氧的酰胺衍生物，尽管其作为配体在金属有机化学中已经有了常年的研究，但它还没有在发光金属磷光材料的合成中有任何的应用，而且其又是以四元环和金属配位，符合本发明的设计设想，所以，发明人采用酰胺类衍生物为本发明涉及金属配合物的辅助配体；由于铱配合物的稳定性好，在合成过程中反应条件温和，因此发明人采用金属铱为此类化合物的核心；主要配体发明人选择苯基吡啶类衍生物，因为其价格低廉，且修饰容易。

酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，该材料是一种含有2-苯基吡啶

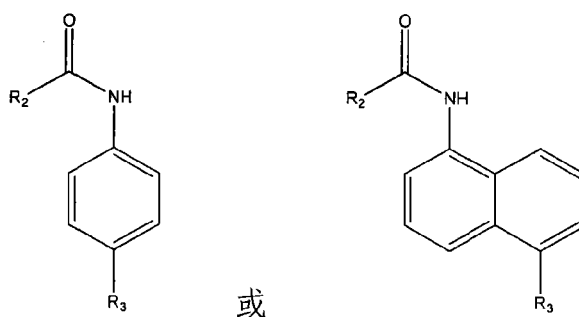
结构的金属配合物，其分子结构式为 $(L^2)_2Ir(ayl)$ ，式中 L^2 是含2-苯基吡啶结构的二齿配体， ayl 是含有酰胺结构的二齿配体。

所述含有酰胺结构的二齿配体 ayl 结构为：



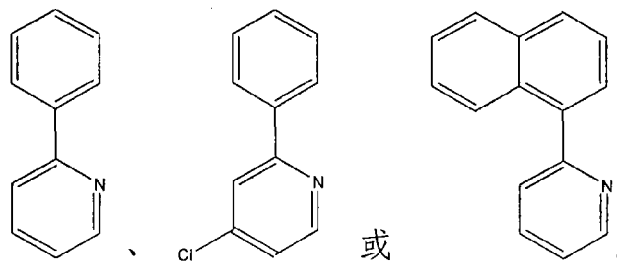
R_2 为氢、烷基、异烷基、芳香基或烯烃基； R_1 为芳香基或取代芳香基，所述芳香基为苯基、萘基等具有芳香性的基团。由于芳香基具有大 π 键和刚性的结构，这对于改善发光性能是有好处的。所述烷基碳数为 C_1-C_6 ，所述异烷基碳数为 C_3-C_6 。

进一步，上述含有酰胺结构的二齿配体 ayl 具有如下结构：



其中， R_3 选自氢、羟基、烷基、异烷基、烷氧基、卤素原子、芳香基或烯烃基，所述烷基和烷氧基碳数为 C_1-C_6 ，所述异烷基碳数为 C_3-C_6 ，所述芳香基为苯基、萘基等具有芳香性的基团，所述烯烃基碳数为 C_2-C_6 。

上述含2-苯基吡啶结构的二齿配体可以为：



本发明所选用的含有酰胺结构第二配体，具有容易合成，成本低，产率高，通过简单的化学反应就可以修饰等优点，合成出的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能。

本发明所用的反应条件仅仅是在室温时碱性条件下的搅拌,和其他同种类型化合物需要在高温回流下氮气环境相比,有了巨大的改进。

本发明的磷光材料可作为有机电致发光器件中的功能性材料;本发明的金属铱配合物可以通过聚合连接到高分子上。

附图说明

图1为金属有机配合物的晶体结构图。

具体实施方式

为了更清楚地理解本发明的技术方案,下面对本发明作进一步详细说明。

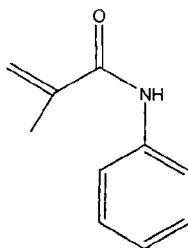
本发明的金属铱配合物的制备方法:首先通过苯胺或苯胺衍生物与酸酐或者酰氯以醋酸为溶剂进行回流得到酰胺,再与2-苯基吡啶衍生物 L^2 的二桥化合物 $(L^2)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(L^2)_2$ 在碱性条件下进行配体交换反应,得到目标产物 $(L^2)_2Ir(ayl)$ 。具体反应如下:

(1) 酰胺的合成:

乙酰苯胺的合成:将苯胺,4-甲基苯胺,2,6-二甲基苯胺和乙酸酐以摩尔比1:2在醋酸中回流4小时后,将反应得到的溶液倒入冰水中,析出固体,然后抽滤,得到的固体于乙醇中重结晶即可得到。

4-溴乙酰苯胺的合成:以乙酰苯胺为原料,往其中滴加稍过量的溴,在醋酸下回流,反应得到溶液冷却,加硫代硫酸钠中和过量的溴,然后倒入冰水后析出固体,然后抽滤,得到的固体用乙醇重结晶,得4-溴乙酰苯胺。

当酰胺为 p-ayl 时,先以甲基丙烯酸为原料,和 $SOCl_2$ 在无溶剂下反应,生成甲基丙烯酸酰氯,在用得到的酰氯滴加到新蒸苯胺中,回流4小时,加入冰水,析出固体,抽滤,固体用乙醇重结晶。其结构式为:



(2) 二桥化合物的合成

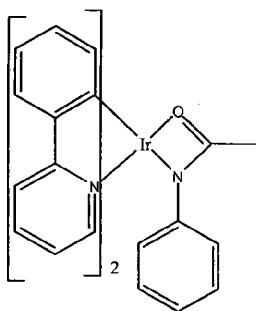
采用文献 (S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6647-6653) 的方法合成 ppy 的二桥化合物 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 。将 ppy 和水合三氯化铱在混合溶剂水和 2-甲氧基乙醇 (体积比 1: 3) 中 100℃ 下回流 24 小时, 反应结束后冷却, 抽滤得到固体粉末。粉末用乙醇和丙酮洗涤。

(3) 最终产物的合成

将二桥化合物和酰胺 (摩尔比 1: 2.5) 溶解在二氯甲烷内, 然后加入过量的甲醇钠, 室温下搅拌 24 小时, 抽干溶剂, 得到的固体用水洗涤多次, 粗产品在二氯甲烷/正己烷混合溶液中结晶, 得到最终产物。

以下是发明人给出的具体实施例, 需要说明的是, 本发明不限于这些实施例。

实施例 1: 辅助配体为乙酰苯胺, 主配体为 2-苯基吡啶的金属铱配合物 $(\text{L}^2)_2\text{Ir}(\text{ayl})$ 的合成, 其结构式如下:



(1) 乙酰苯胺的制备:

在 100ml 圆底烧瓶中加入 9.3 克新蒸苯胺和 20ml 醋酸, 然后再搅拌下滴加 5.1 克乙酸酐, 加热到 120 度回流, 回流四个小时后, 停止回流。冷却, 将反应溶液倒在冰水中, 析出大量白色固体, 抽滤, 得到的白色固体溶解在 100ml 乙醇中结晶。得无色片状晶体 10.9 克 (产率 81.0%), m.p=125 °C

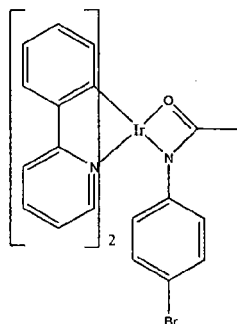
(2) 二桥化合物 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 的合成:

取 0.568 水合三氯化铱, 0.725 克 2-苯基吡啶, 加入到 30 毫升 2-乙氧基乙醇和 10 毫升水的混合溶剂中, 氮气环境下加热到 100 度回流 24 小时, 反应结束后冷却到室温, 抽滤, 得到黄色粉末, 粉末用无水乙醇和丙酮洗涤两次, 得产品 0.732 克 (产率: 66.42%)。

(3) 金属铱配合物 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{ayl})$ 的合成:

取 0.106 克二桥化合物和 0.040 克乙酰苯胺溶解在 20 毫升二氯甲烷中，然后加入 0.050 克甲醇钠，室温下搅拌 24 小时。反应结束后，抽干溶剂，得到的固体粉末用去离子水洗涤 3 次，真空干燥洗涤后的固体，然后溶解在 10 毫升二氯甲烷和 20 毫升正己烷配成的混合溶剂中，冷冻结晶，得桔黄色晶体 0.078 克（产率：61.91%），晶体结构如图 1 所示。IR (KBr): 3053 m, 2961 2926 w, 1604 1582 s, 1544 m, 1519 1453 1439 1411 s, 1305 1264 1226 1159 1059 1030 1007 964 m, 756 s, 732 697 670 m. ^1H MNR (in CDCl_3): δ 2.17 (s, 3H, methyl), 6.17 (d, 2H, phenyl), 6.52(d, phenyl, 2H), 6.60(t, phenyl, 1H), 6.69(t, 1H, phenyl), 6.77(t, 1H, phenyl), 6.84(dd, 2H, phenyl), 7.02(t, 2H, pyridine), 7.17(t, 2H, phenyl), 7.52(dd, 2H, phenyl), 7.80(t, 2H, pyridine), 7.92(d, 2H, pyridine), 8.80(d, 1H, pyridine), 8.89(d, 1H, pyridine).

实施例 2: 辅助配体为 4-溴乙酰苯胺，主配体为 2-苯基吡啶的金属铱配合物的合成，其结构式如下：



(1) 4-溴乙酰苯胺的制备

在 100 毫升的三口烧瓶中加入 1.530 克乙酰苯胺，加 30 毫升醋酸溶解，取 0.8 毫升液溴，溶解在 10 毫升醋酸中配成溶液，将溴醋酸溶液控温 40°C 缓慢滴加到乙酰苯胺溶液内，一小时滴完。滴加完成后保持 40°C 反应一小时，然后升温到 60°C 在反应两小时。冷却，将反应后的溶液倒在一个烧杯中，加少量硫代硫酸钠至反应液呈无色，然后将溶液倒在冰水中，析出大量白色固体。抽滤，得到的白色固体在乙醇中结晶，得到白色针状晶体 1.502 克（产率：61.68%）。
M.P= 169.2°C

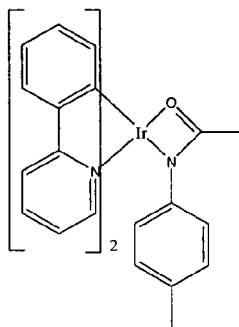
(2) 二桥化合物 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 的制备:

制备方法同实施例 1。

(3) 金属铱配合物(L^2) $_2$ Ir(Br-ayl)的制备:

0.106 克二桥化合物和 0.045 克 4-溴乙酰苯胺溶解在 20 毫升二氯甲烷中, 然后加入 0.050 克甲醇钠, 室温下搅拌 24 小时。反应结束后, 抽干溶剂, 得到的固体粉末用去离子水洗涤 3 次, 真空干燥洗涤后的固体, 然后溶解在 10 毫升二氯甲烷和 20 毫升正己烷配成的混合溶剂中, 冷冻结晶, 得桔黄色晶体 0.082 克(产率: 57.34%)。IR (KBr): 3053 m, 2961 2926 w, 1605 1580 s, 1544 m, 1510 1452 1437 1411 s, 1305 1264 1226 1159 1059 1030 1007 964 m, 756 s, 732 697 670 m. ^1H MNR (in CDCl_3): δ 2.17 (s, 3H, methyl), 6.16 (d, 2H, phenyl), 6.41 (d, phenyl, 2H), 6.60 (t, phenyl, 1H), 6.74 (dd, 1H, phenyl), 6.84 (dd, 2H, phenyl), 7.11 (d, 2H, pyridine), 7.17 (t, 2H, phenyl), 7.52 (dd, 2H, phenyl), 7.80 (t, 2H, pyridine), 7.94 (d, 2H, pyridine), 8.78 (d, 1H, pyridine), 8.94 (d, 1H, pyridine).

实施例 3: 辅助配体为 4-甲基乙酰苯胺, 主配体为 2-苯基吡啶的金属铱配合物的合成, 其结构式为:



(1) 4-甲基乙酰苯胺的制备:

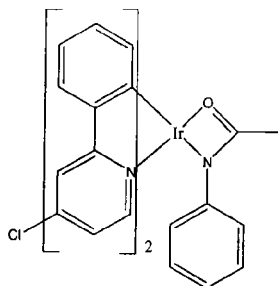
在 100ml 圆底烧瓶中加入 10.7 克 4-甲基苯胺和 20ml 醋酸, 然后再搅拌下滴加 5.1 克乙酸酐, 加热到 120 度回流, 回流四个小时后, 停止回流。冷却, 将反应溶液倒在冰水中, 析出大量白色固体, 抽滤, 得到的白色固体溶解在 100ml 乙醇中结晶。得无色片状晶体 11.2 克(产率 75.2%), m.p=149 °C

(2) 金属铱配合物(ppy) $_2$ Ir (Me-ayl) 的合成:

0.106 克二桥化合物和 0.045 克 4-甲基乙酰苯胺溶解在 20 毫升二氯甲烷中, 然后加入 0.050 克甲醇钠, 室温下搅拌 24 小时。反应结束后, 抽干溶剂, 得到

的固体粉末用去离子水洗涤3次，真空干燥洗涤后的固体，然后溶解在10毫升二氯甲烷和20毫升正己烷配成的混合溶剂中，冷冻结晶，得桔黄色晶体0.077克（产率：59.32%）。

实施例4：辅助配体为乙酰苯胺，主配体为2-苯基（4-氯）吡啶的金属铱配合物的合成，其结构式如下：



（1）2-苯基（4-氯）吡啶的合成：

取2,4-二氯吡啶5克溶解在10毫升四氢呋喃中，苯硼酸6克溶解在20毫升四氢呋喃中，氮气下混合二溶液与250毫升圆底烧瓶内，然后加入0.5克三苯基磷，0.1克醋酸钯为催化剂，最后加2mol/L碳酸钠溶液10毫升，氮气下回流16小时。冷却，分液，水相用乙酸乙酯萃取3次，然后乙酸乙酯溶液倒回到油相，所得的溶液在用饱和氯化钠溶液洗涤3次。干燥。于常温80度下蒸去溶剂，得到的残留物减压蒸馏，0.1mm Hg下收集140度馏分。得2-苯基（4-氯）吡啶4.8克。产率：75.0%

（2）二桥化合物的合成

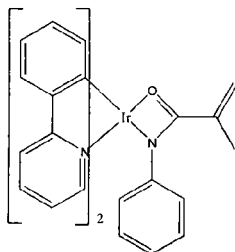
取0.334克水合三氯化铱，0.525克2-苯基（4-氯）吡啶，加入到30毫升2-乙氧基乙醇和10毫升水的混合溶剂中，氮气环境下加热到100度回流24小时，反应结束后冷却到室温，抽滤，得到黄色粉末，粉末用无水乙醇和丙酮洗涤两次，得产品0.422克(产率：62.24%)。

（3）金属铱配合物的合成

0.120克二桥化合物和0.040克乙酰苯胺溶解在20毫升二氯甲烷中，然后加入0.050克甲醇钠，室温下搅拌24小时。反应结束后，抽干溶剂，得到的固体粉末用去离子水洗涤3次，真空干燥洗涤后的固体，然后溶解在10毫升二氯

甲烷荷 20 毫升正己烷配成的混合溶剂中，冷冻结晶，得桔黄色晶体 0.088 克（产率：61.11%）。

实施例 5：辅助配体为 p-ayl，主配体位 2-苯基吡啶的金属铱配合物的合成，其结构式如下：



（1）p-ayl 的合成

取 34.1 毫升甲基丙烯酸在无溶剂下和三氯化磷与 100 毫升圆底烧瓶中，先保持温度 65-70 度反应 12 小时，然后升温到 80 度保持一小时，在冷却到 50 度左右保持一小时。停止反应，倾泻出上层清液，其为甲基丙烯酸酰氯。在 100 毫升的三口烧瓶内，装上 20.1 毫升苯胺和 43.4 毫升三乙胺，取上面得到的甲基丙烯酸酰氯 20.9 克，常温下滴加到反应瓶内，一小时滴完，滴加完成后在 50 度下反应 3 小时，停止反应，加水洗涤，然后用乙酸乙酯萃取，有机层用稀盐酸萃取，在用水洗至中性，得到大量白色固体。乙醇重结晶，得白色片状晶体 25.1 克，产率（78.4%）M.P=85℃

（2）金属铱配合物的合成

0.106 克二桥化合物和 0.040 克 p-ayl 溶解在 20 毫升二氯甲烷中，然后加入 0.050 克甲醇钠，室温下搅拌 24 小时。反应结束后，抽干溶剂，得到的固体粉末用去离子水洗涤 3 次，真空干燥洗涤后的固体，然后溶解在 10 毫升二氯甲烷和 20 毫升正己烷配成的混合溶剂中，冷冻结晶，得桔黄色晶体 0.084 克（产率：63.63%）

本发明酰胺类 Ir（III）金属有机配合物磷光电致发光材料可以通过聚合接到高分子上。

专利名称(译)	酰胺类Ir金属有机配合物电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN101182412A	公开(公告)日	2008-05-21
申请号	CN200710199266.3	申请日	2007-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	江南大学		
申请(专利权)人(译)	江南大学		
当前申请(专利权)人(译)	江南大学		
[标]发明人	丁玉强 李程 符浩 王权 李果华 任春霞		
发明人	丁玉强 李程 符浩 王权 李果华 任春霞		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	谢钢		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一类酰胺类Ir金属有机配合物磷光电致发光材料，该金属有机配合物是一种含有2 - 苯基吡啶结构的金属配合物，分子结构式为(L2)2Ir(ayl)，式中L2是含2 - 苯基吡啶结构的二齿配体，ayl是含有酰胺结构的二齿配体。本发明合成出的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能，可作为有机电致发光器件中的功能性材料。

