



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103509550 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201210205333. 9

C07F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 20

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平 生启

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

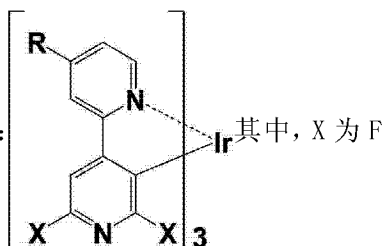
(54) 发明名称

含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

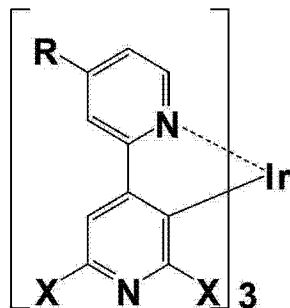
本发明涉及一种含铱有机电致发光材料, 具

有如下结构式 I:



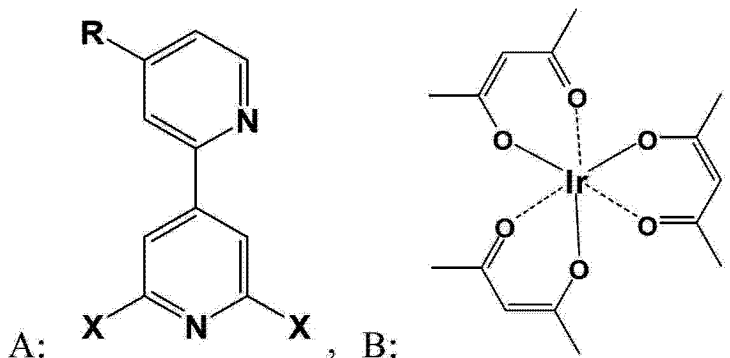
或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基, 该含铱有机电致发光材料分子结构式中含有联吡啶配体, 且该含铱有机电致发光材料分子结构式上带有两个卤素基和烷基链的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移, 使得该含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外, 本发明还涉及该含铱有机电致发光材料的制备方法及一种有机电致发光器件。

1. 一种含铱有机电致发光材料,其特征在于,具有如下结构式 I:



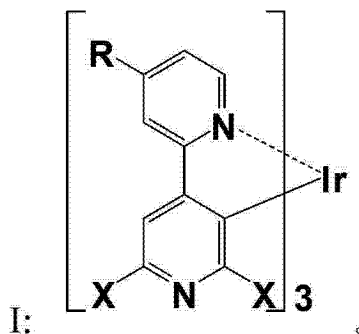
其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

2. 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:制备或提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基;

在无氧条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 3:1~5:1 在溶剂中进行回流反应,得到含化合物 I 的混合液,冷却后,分离纯化所述混合液得到化合物

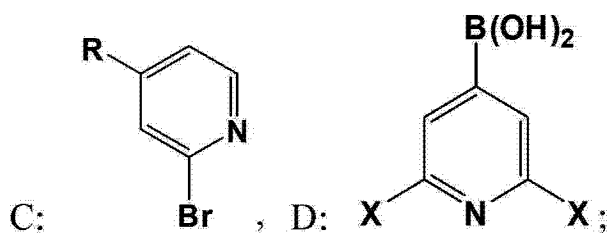


3. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺及甘油中的至少一种。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,分离纯化所述混合液的步骤包括:首先向所述混合液中滴加浓度为 1mol/L 的 HCl 水溶液,至化合物 I 固体析出;过滤得到含化合物 I 的粗产物;然后对所述粗产物进行硅胶柱色谱分离,到纯化的所述化合物 I。

5. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 A 的制备过程包括如下步骤:

提供如下结构式表示的化合物 C 和化合物 D,



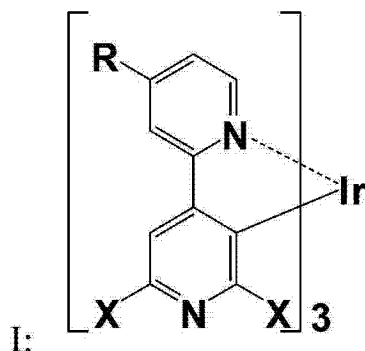
在无水无氧及催化剂存在的条件下,将化合物 C 和化合物 D 按摩尔比 1 : 1~1:2 在有机溶剂中进行 Suzuki 反应,纯化后得到化合物 A。

6. 如权利要求 5 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 Suzuki 反应使用的催化剂为由无机碱与有机钯组成的共催化剂,无机碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 中的一种,有机钯为 $Pd(PPh_3)_4$ 或 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 中的一种,其中,无机碱的摩尔量为化合物 D 的 2~5 倍,有机钯与化合物 D 摩尔百分比为 1:100~5:100。

7. 如权利要求 5 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述纯化的步骤包括:首先在 Suzuki 反应后的混合液中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取后合并有机相;然后用无水 $MgSO_4$ 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂对浓缩滤液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

8. 如权利要求 5 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃或甲苯;所述反应温度为回流反应温度。

9. 一种有机电致发光器件,包括发光层,其特征在于,所述发光层中含有下述结构式 I 表示的化合物:



其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,尤其涉及一种含铱有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光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。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

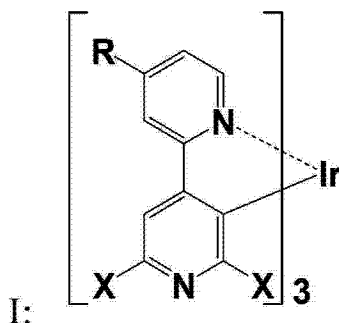
[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钇、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比,蓝光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。因此,研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0004] 基于此,有必要提供一种色纯度较高的蓝色磷光含铱有机电致发光材料及其制备方法。

[0005] 一种含铱有机电致发光材料,具有如下结构式

[0006]



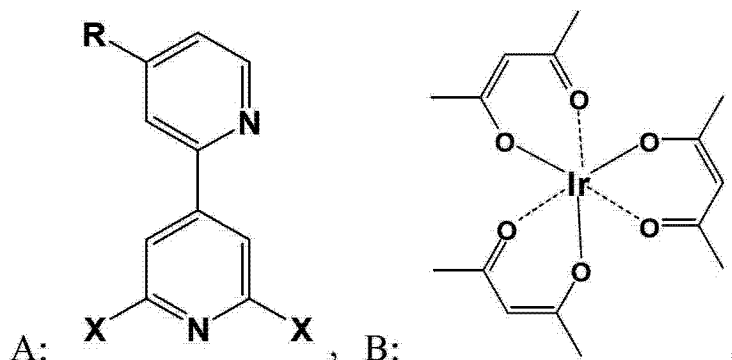
[0007] 其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

[0008] 该含铱有机电致发光材料在室温下具有较强的蓝色磷光发射特点,可以有效拓展

蓝光材料的研究范围,为高色纯度、高发光效率的蓝光器件或白光器件的研究提供进一步的技术支持。此外,该含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体,且其上还带有两个卤素基和烷基链的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移,可以提高发光材料的电子注入和传输能力,使得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。

[0009] 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:制备或提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

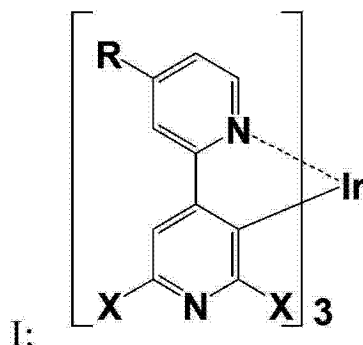
[0010]



[0011] 其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

[0012] 在无氧条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 3:1~5:1 在溶剂中进行回流反应,得到含化合物 I 的混合液,冷却后,分离纯化所述混合液得到化合物

[0013]



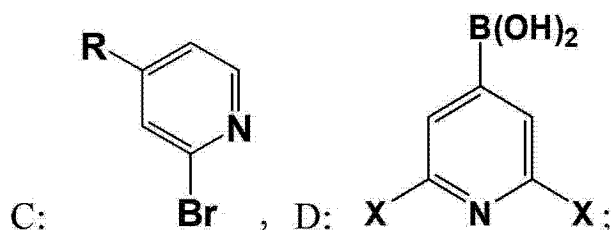
[0014] 在其中一个实施例中,所述溶剂为乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺及甘油中的至少一种。

[0015] 在其中一个实施例中,分离纯化所述混合液的步骤包括:首先向所述混合液中滴加浓度为 1mol/L 的 HCl 水溶液,至化合物 I 固体析出;过滤得到含化合物 I 的粗产物;然后对所述粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 I。

[0016] 在其中一个实施例中,所述化合物 A 的制备过程包括如下步骤:

[0017] 提供如下结构式表示的化合物 C 和化合物 D,

[0018]



[0019] 在无水无氧及催化剂存在的条件下,将化合物 C 和化合物 D 按摩尔比 1:1~1:2 在有机溶剂中进行 Suzuki 反应,纯化后得到化合物 A。

[0020] 在其中一个实施例中,Suzuki 反应使用的催化剂为由无机碱与有机钯组成的共催化剂,无机碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 中的一种,有机钯为 $Pd(PPh_3)_4$ 或 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 中的一种,其中,无机碱的摩尔量为化合物 D 的 2~5 倍,有机钯与化合物 D 摩尔百分比为 1:100~5:100。

[0021] 在其中一个实施例中,所述纯化的步骤包括:首先在 Suzuki 反应后的混合液中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取后合并有机相;然后用无水 $MgSO_4$ 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;最后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂对浓缩滤液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

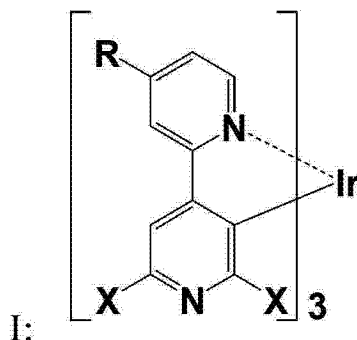
[0022] 在其中一个实施例中,所述有机溶剂为四氢呋喃或甲苯;所述反应温度为回流反应温度。

[0023] 该制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0024] 此外,还有必要提供一种色纯度较高的蓝色磷光含铱有机电致发光器件。

[0025] 一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层中含有下述结构式 I 表示的化合物:

[0026]



[0027] 其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

[0028] 上述化合物 I 与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。电致发光器件由于发光层中含有高纯度度的蓝色磷光发光材料,从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件性能的优点。

附图说明

[0029] 图 1 为一实施方式的有机电致发光器件的结构示意图;

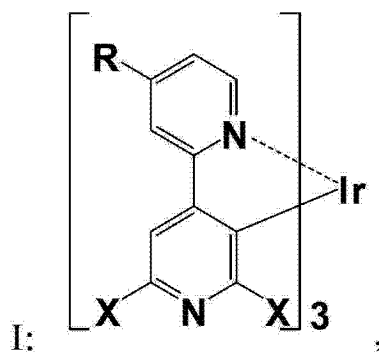
[0030] 图 2 为实施例 1 中有机电致发光材料的发射光谱图。

具体实施方式

[0031] 下面主要结合附图及具体实施例对含铱有机电致发光材料及其制备方法和含铱有机电致发光器件作进一步详细的说明。

[0032] 铱(Ir)金属有机配合物是一种具有较短磷光寿命($1 \sim 14 \mu s$)的磷光发光材料。本实施方式的含铱有机电致发光材料,具有如下通式 I:

[0033]



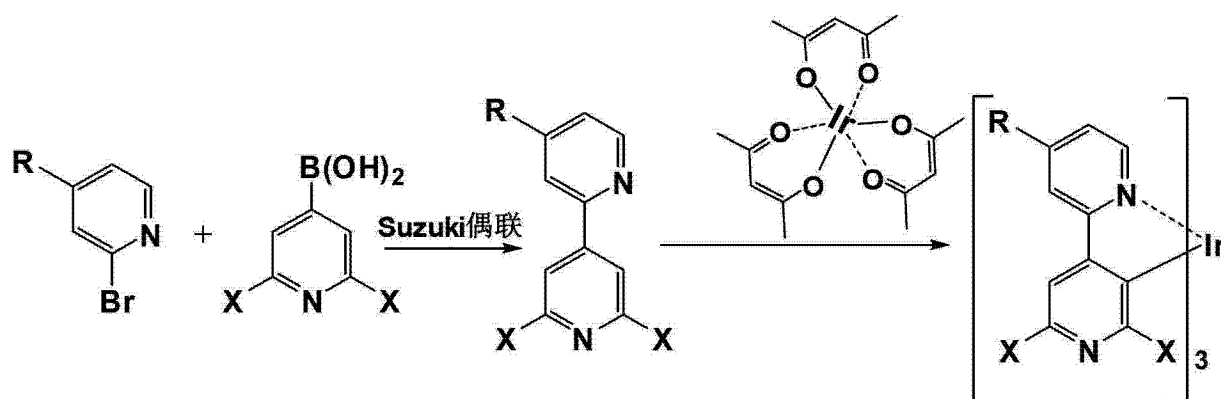
[0034] 其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

[0035] 本实施方式的含铱有机电致发光材料分子中含有联吡啶配体,且其上还带有两个卤素基和烷基链的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移,可以提高发光材料的电子注入和传输能力,使得该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。

[0036] 含铱有机电致发光材料与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可作为发光层中的掺杂客体广泛用于制备蓝色或白色磷光的有机电致发光器件领域。

[0037] 制备上述含铱有机电致发光材料的总反应式如下:

[0038]

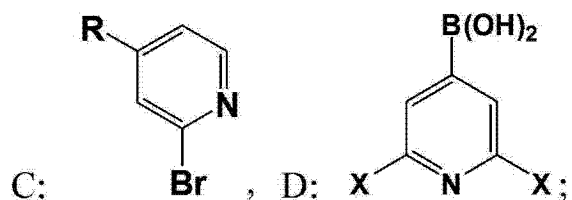


[0039] 上述含铱有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0040] 以下各步除非特殊规定,均在水无氧条件下进行,如在 N_2 或惰性气体氛围下等,所用溶剂除各步给出的溶剂外,还可以采用其他与反应物具有较好相溶性的溶剂。

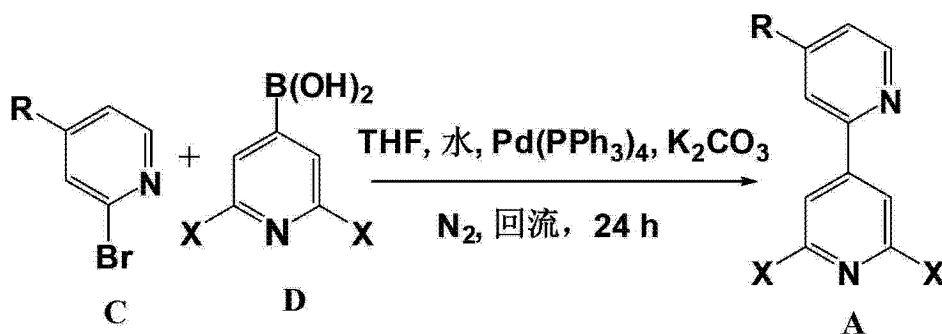
[0041] S1、提供如下结构式表示的化合物 C 和化合物 D,

[0042]



[0043] S2、在水无氧及催化剂存在的条件下,将化合物 C 和化合物 D 按摩尔比 1:1~1:2 在有机溶剂中进行 Suzuki 反应,纯化后得到化合物 A,反应式如下:

[0044]



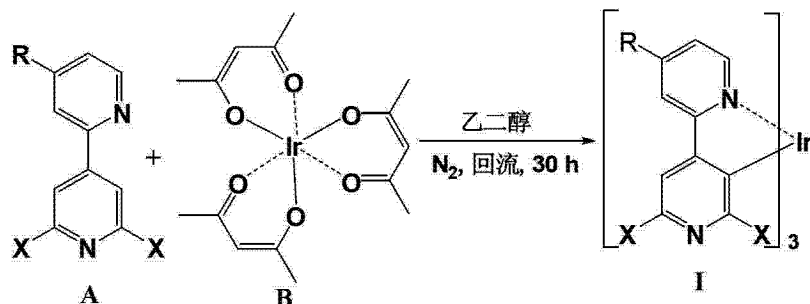
[0045] 该步骤中,优选的,Suzuki 反应使用的催化剂为由无机碱与有机钯组成的共催化剂,无机碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 中的一种,有机钯为 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 中的一种,其中,无机碱的摩尔量为化合物 D 的 2~5 倍,有机钯与化合物 D 摩尔百分比为 1:100~5:100。

[0046] 该步骤中,优选的,步骤 S2 之后进一步包括对化合物 A 的分离纯化步骤:首先在步骤 S2 反应后的混合液中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取后合并有机相;然后用无水 MgSO_4 干燥有机相,过滤,浓缩滤液;然后用乙酸乙酯与正己烷的混合液作淋洗剂对浓缩滤液进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 A。

[0047] 该步骤中,优选的,所述有机溶剂为四氢呋喃或甲苯;所述反应温度为回流反应温度。

[0048] S3、无氧条件下,将化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 3:1~5:1 在溶剂中进行回流反应,得到含化合物 I 的混合液,反应式如下:

[0049]



[0050] 冷却后,分离纯化所述混合液得到化合物 I。

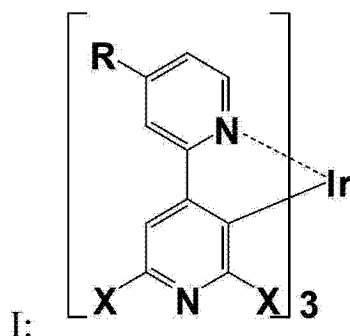
[0051] 该步骤中,优选的,溶剂为乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺及甘油中的至少一种。

[0052] 该步骤中,优选的,分离纯化所述混合液包括如下步骤:首先向所述混合液中滴加浓度为 1mol/L 的 HCl 水溶液,至化合物 I 固体析出;过滤得到含化合物 I 的粗产物;最后对所述粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 I。

[0053] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0054] 请参阅图 1,一实施方式的有机电致发光器件 300 包括依次层叠的阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、发光层 305、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308 及阴极 309。其中,发光层的材料为采用本发明制备的具有下述结构式的含铱有机电致发光材料

[0055]



[0056] 其中, X 为 F 或 Cl, R 为碳原子数为 1~4 的烷基。

[0057] 需要说明的是, 阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308 及阴极 309 的材料均为业内常用的材料, 其中空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、空穴阻挡层 306、电子传输层 307 及电子注入缓冲层 308 均可以省略, 同时也可以根据需要在有机电致发光器件 300 中设置其他功能层, 在此不再赘述。

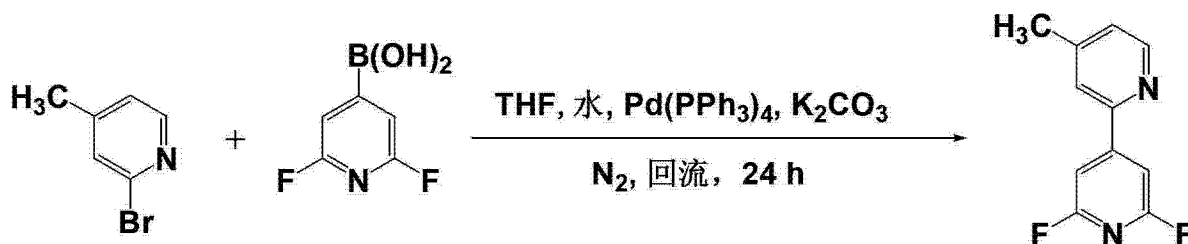
[0058] 以下为具体实施例部分:

[0059] 实施例 1: 配合物三 (2', 6'-二氟-4-甲基-2, 4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0060] 1, 2, 6-二氟-4'-甲基-4, 2'-联吡啶的合成

[0061] 氮气保护下, (0.83g, 4.00mmol) 4-甲基-2-溴吡啶, (0.76g, 4.80mmol) 2, 6-二氟-3-吡啶硼酸, (0.28g, 0.24mmol) Pd(PPh₃)₄ 溶于 30mL THF 后, 加入 10mL 质量分数为 5% 的 K₂CO₃ 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.52g, 收率为 63.0%。反应方程式如下:

[0062]



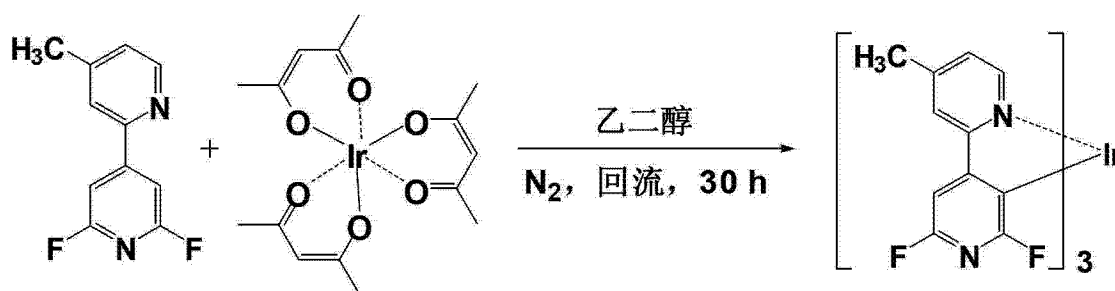
[0063] 产物的检测数据如下: 质谱 (m/z): 206.1 (M⁺+1)

[0064] 元素分析 (%) C₁₁H₈F₂N₂ 理论值: C. 64.08; H. 3.91; F. 18.43; N. 13.59; 实测值: C. 64.07; H. 3.90; F. 18.42; N. 13.62。

[0065] 2、三 (2', 6'-二氟-4-甲基-2, 4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0066] 在氮气保护下, (2.06g, 10.00mmol) 2, 6-二氟-4'-甲基-4, 2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 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, 反应液中有沉淀析出。过滤, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终产物 0.42g, 收率为 20.8%。反应式如下:

[0067]



[0068] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) :808.1 (M^+)

[0069] 元素分析： $C_{33}H_{21}F_6IrN_6$ 理论值：C. 49.07;H. 2.62;F. 14.11;Ir. 23.80;N. 10.40; 实测值：C. 49.08;H. 2.63;F. 14.12;Ir. 23.79;N. 10.38。

[0070] 如图2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)，终产物在298K温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在445nm处，同时在470nm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。

[0071] 此外， $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在298K温度下，以0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$ ，测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.21$ ，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。

[0072] 实施例2：配合物三(2',6'-二氯-4-甲基-2,4'-联吡啶-N,C'')合铱的合成

[0073] 1,2,6-二氯-4'-甲基-4,2'-联吡啶的合成

[0074] 氮气保护下，(0.83g, 4.00mmol) 4-甲基-2-溴吡啶，(0.92g, 4.80mmol) 2,6-二氯-3-吡啶硼酸，(0.28g, 0.24mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于30mL 甲苯后，加入10mL 质量分数为5%的 K_2CO_3 水溶液，加热升温至回流状态，搅拌反应30h。自然冷至室温后，加入适量蒸馏水，适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相，无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为1:5的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，得无色固体产物0.61g，收率为63.8%。反应方程式如下：

[0075]



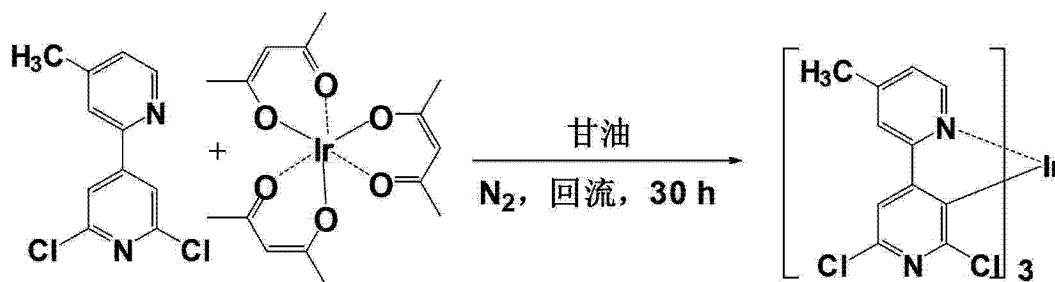
[0076] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) :238.0 (M^+)

[0077] 元素分析： $C_{11}H_8Cl_2N_2$ 理论值：C. 55.26;H. 3.37;Cl. 29.66;N. 11.72; 实测值：C. 55.25;H. 3.36;Cl. 29.67;N. 11.73。

[0078] 2,三(2',6'-二氯-4-甲基-2,4'-联吡啶-N,C'')合铱的合成

[0079] 在氮气保护下，(2.39g, 10.00mmol) 2,6-二氯-4'-甲基-4,2'-联吡啶和(1.22g, 2.50mmol) 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30h。自然冷至室温后，逐步滴加1mol/L HCl 水溶液，反应液中有沉淀析出。过滤，以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，得最终产物0.41g，收率为18.1%。反应式如下：

[0080]



[0081] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) : 906.0 ($M^+ + 1$)

[0082] 元素分析： $C_{33}H_{21}Cl_6IrN_6$ 理论值：C. 43.72; H. 2.34; Cl. 23.47; Ir. 21.20; N. 9.27; 实测值：C. 43.73; H. 2.35; Cl. 23.46; Ir. 21.21; N. 9.25。

[0083] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 458nm 处, 同时在 478nm 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。

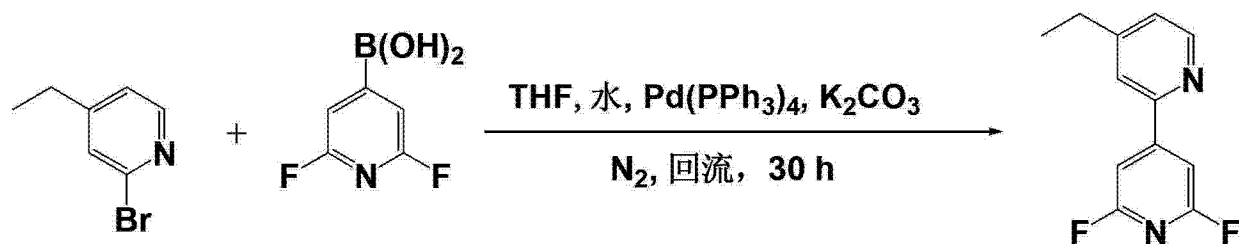
[0084] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.25$, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0085] 实施例 3: 配合物三 (2', 6'-二氟-4-乙基-2, 4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0086] 1, 2, 6-二氟-4'-乙基-4, 2'-联吡啶的合成

[0087] 氮气保护下, (0.74g, 4.00mmol) 4-乙基-2-溴吡啶, (0.76g, 4.80mmol) 2, 6-二氟-3-吡啶硼酸, (0.28g, 0.24mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 30mL THF 后, 加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 30h。自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相, 无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得无色固体产物 0.55g, 收率为 62.4%。反应方程式如下:

[0088]



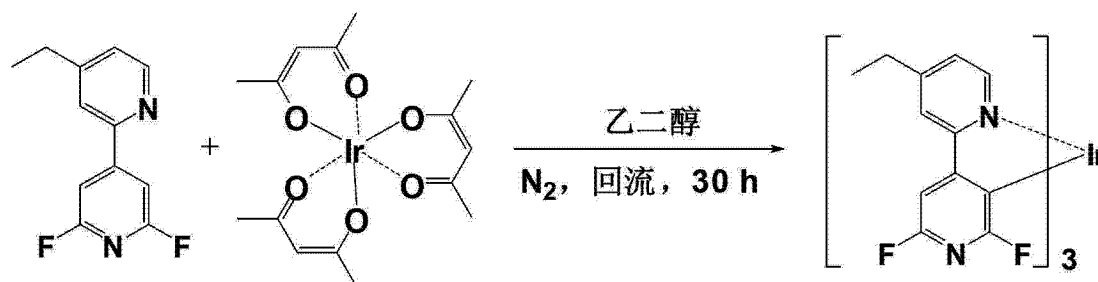
[0089] 产物检测数据如下：220.1 ($M^+ + 1$)

[0090] 元素分析： $C_{12}H_{10}F_2N_2$ 理论值：C. 65.45; H. 4.58; F. 17.25; N. 12.72; 实测值：C. 65.44; H. 4.59; F. 17.23; N. 12.74。

[0091] 2, 三 (2', 6'-二氟-4-乙基-2, 4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0092] 在氮气保护下, (2.20g, 10.00mmol) 2, 6-二氟-4'-乙基-4, 2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 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, 反应液中有沉淀析出。过滤, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终产物 0.32g, 收率为 15.0%。反应方程式如下:

[0093]



[0094] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) :850.2 ($M^+ + 1$)

[0095] 元素分析： $C_{36}H_{27}F_6IrN_6$ 理论值：C. 50.88; H. 3.20; F. 13.41; Ir. 22.62; N. 9.89; 实测值：C. 50.86; H. 3.21; F. 13.42; Ir. 22.63; N. 9.88。

[0096] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 444nm 处,同时在 464nm 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。

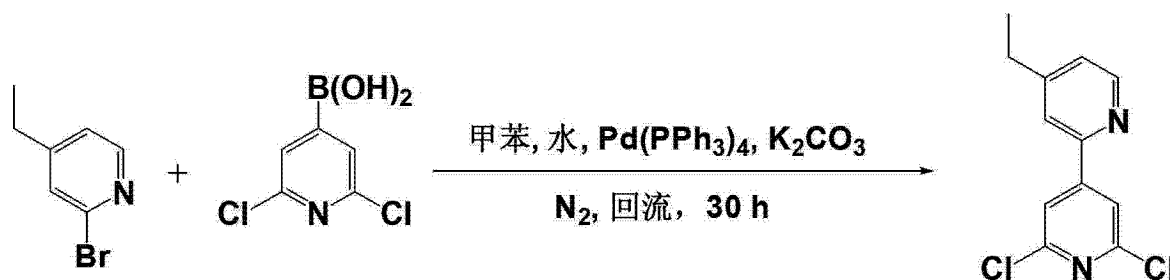
[0097] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$,测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.23$,可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0098] 实施例 4:配合物三 (2',6'-二氯-4-乙基-2,4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0099] 1,2,6-二氯-4'-乙基-4,2'-联吡啶的合成。

[0100] 氮气保护下, (0.74g, 4.00mmol) 4-乙基-2-溴吡啶, (0.92g, 4.80mmol) 2,6-二氯-3-吡啶硼酸, (0.28g, 0.24mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 30mL 甲苯后,加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应 30h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相,无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得无色固体产物 0.62g,收率为 61.2%。反应方程式如下:

[0101]



[0102] 产物检测数据如下：质谱 (m/z) :252.0 ($M^+ + 1$)

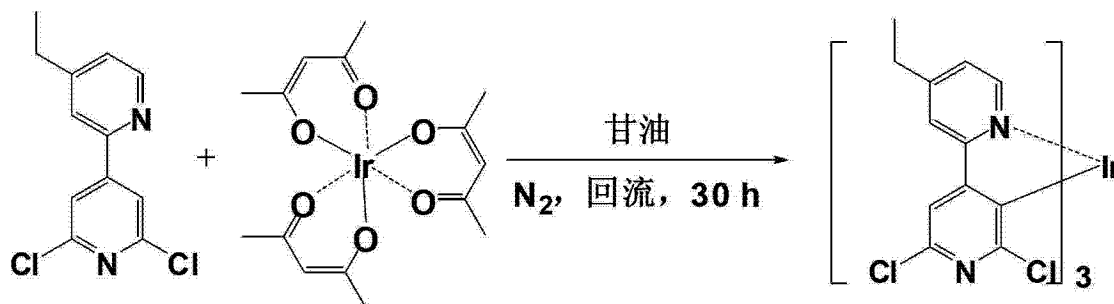
[0103] 元素分析： $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$ 理论值：C. 56.94; H. 3.98; Cl. 28.01; N. 11.07; 实测值：C. 56.93; H. 3.99; Cl. 28.02; N. 11.06。

[0104] 2,三 (2',6'-二氯-4-乙基-2,4'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0105] 在氮气保护下, (2.53g, 10.00mmol) 2,6-二氯-4'-乙基-4,2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 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 30h。自然冷至室温后,逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液,反应液中有沉淀析出。过滤,以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得最终产物 0.41g,收率为 17.3%。

[0106] 反应方程式如下:

[0107]

[0108] 产物检测数据如下:质谱 (m/z): 948.0 ($M^+ + 1$)[0109] 元素分析: $C_{36}H_{27}Cl_6IrN_6$ 理论值: C. 45.58; H. 2.87; Cl. 22.43; Ir. 20.26; N. 8.86; 实测值: C. 45.57; H. 2.88; Cl. 22.45; Ir. 20.25; N. 8.85。[0110] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 457nm 处,同时在 478nm 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。[0111] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$,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。[0112] 实施例 5:配合物三 (2',6'-二氟-4-叔丁基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0113] 1,2,6-二氟-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的合成。

[0114] 氮气保护下, (0.86g, 4.00mmol) 4-叔丁基-2-溴吡啶, (0.76g, 4.80mmol) 2,6-二氟-3-吡啶硼酸, (0.28g, 0.24mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 30mL THF 后,加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应 25h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相,无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得无色固体产物 0.59g,收率为 59.4%。反应方程式如下:

[0115]

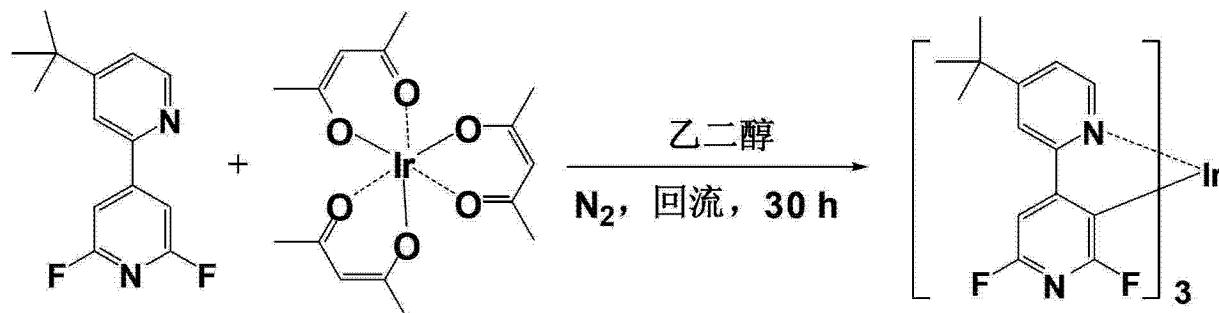
[0116] 产物检测数据如下:质谱 (m/z): 248.1 ($M^+ + 1$)[0117] 元素分析: $C_{14}H_{14}F_2N_2$ 理论值: C. 67.73; H. 5.68; F. 15.30; N. 11.28; 实测值: C. 67.72; H. 5.69; F. 15.32; N. 11.26。[0118] 2,三 (2',6'-二氟-4-叔丁基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0119] 在氮气保护下, (2.48g, 10.00mmol) 2,6-二氟-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 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,反应液中有沉淀析出。过滤,以二

氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得最终产物 0.44g,收率为 18.8%。

[0120] 反应方程式如下:

[0121]



[0122] 产物检测数据如下:质谱 (m/z):934.3 ($M^+ + 1$)

[0123] 元素分析: $C_{42}H_{39}F_6IrN_6$ 理论值:C. 54.01;H. 4.21;F. 12.20;Ir. 20.58;N. 9.00; 实测值:C. 54.02;H. 4.22;F. 12.21;Ir. 20.59;N. 8.98。

[0124] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}mol/L$) 的中发射光谱的最大发射峰在 441nm 处,同时在 462nm 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。

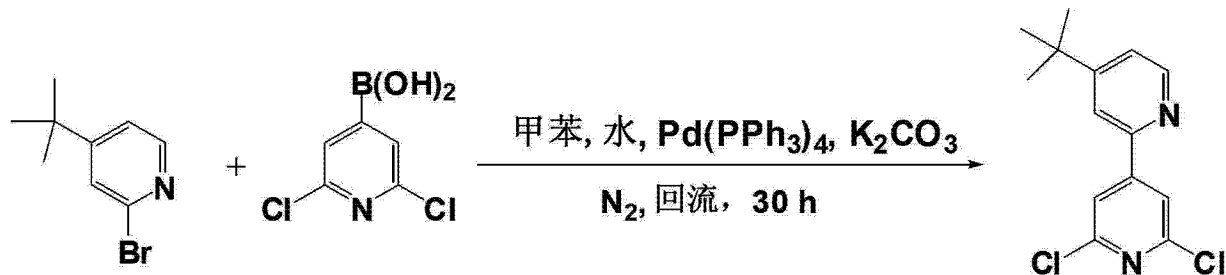
[0125] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$,测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.48$,可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0126] 实施例 6:配合物三 (2',6'-二氯-4-叔丁基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0127] 1,2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶的合成。

[0128] 氮气保护下,(0.86g, 4.00mmol)4-叔丁基-2-溴吡啶,(0.92g, 4.80mmol)2,6-二氯-3-吡啶硼酸,(0.28g, 0.24mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 溶于 30mL 甲苯后,加入 10mL 质量分数为 5% 的 K_2CO_3 水溶液,加热升温至回流状态,搅拌反应 30h。自然冷至室温后,加入适量蒸馏水,适量乙酸乙酯多次萃取。合并有机相,无水 $MgSO_4$ 干燥。减压蒸除溶剂后得粗产物。以体积比为 1:5 的乙酸乙酯和正己烷的混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得无色固体产物 0.65g,收率为 57.8.0%。反应方程式如下:

[0129]



[0130] 产物检测数据如下:质谱 (m/z):280.1 ($M^+ + 1$)

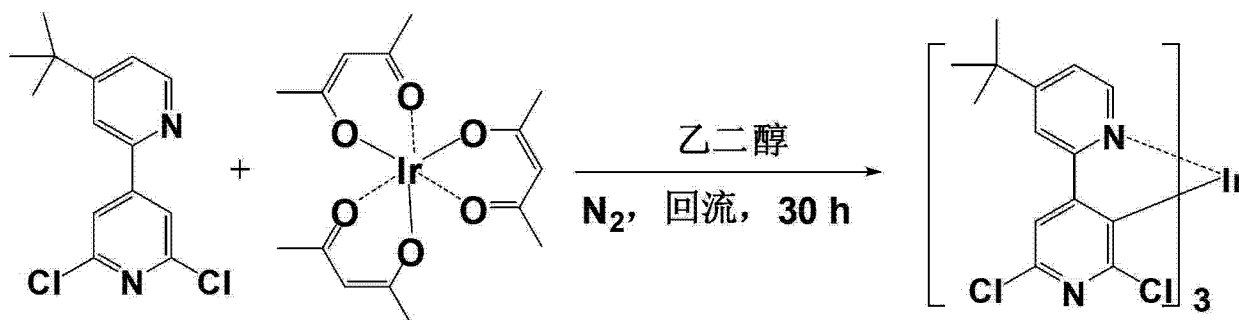
[0131] 元素分析: $C_{14}H_{14}Cl_2N_2$ 理论值:C. 59.80;H. 5.02;Cl. 25.22;N. 9.96; 实测值:C. 59.82;H. 5.01;Cl. 25.20;N. 9.97.。

[0132] 2,三 (2',6'-二氯-4-叔丁基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0133] 在氮气保护下, (2.81g, 10.00mmol) 2,6-二氯-4'-叔丁基-4,2'-联吡啶和 (1.22g, 2.50mmol) 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 30h。自然冷至室温后, 逐步滴加 1mol/L HCl 水溶液, 反应液中有沉淀析出。过滤, 以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得最终产物 0.39g, 收率为 15.1%。

[0134] 反应方程式如下:

[0135]



[0136] 产物检测数据如下: 质谱 (m/z): 1032.1 ($M^+ + 1$)

[0137] 元素分析: $C_{42}H_{39}Cl_6IrN_6$ 理论值: C. 48.85; H. 3.81; Cl. 20.60; I r. 18.61; N. 8.14; 实测值: C. 48.86; H. 3.80; Cl. 20.62; I r. 18.60; N. 8.13.。

[0138] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 452nm 处, 同时在 473nm 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。

[0139] 此外, 浓度为 $10^{-5}mol/L$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1mol/L 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.52$, 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。

[0140] 实施例 7:

[0141] 以实施例 1 制得的配合物三 (2',6'-二氟-4-甲基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱为铱配合物作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件 300, 结构如图 1 所示:

[0142] 该器件 300 其包括阳极 301, 空穴注入层 302, 空穴传输层 303, 电子阻挡层 304, 发光层 305, 空穴阻挡层 306, 电子传输层 307, 电子注入缓冲层 308, 阴极 309。依次为 ITO(100nm)/m-MTDATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt% 依配合物 (30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm), 即在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 200nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301, 通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTDATA (4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-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, 一层厚度为 10nm 的 mCP (1,3-双(9-咔唑基)苯)电子阻挡材料作为电子阻挡层 304, 和一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt% 实施例 1 制备的三 (2',6'-二氟-4-甲基-2,4'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的 mCP 作为发光层 305, 再在此发光层 305 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 306、厚度为 35nm 的 Alq₃ (三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 308, 最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属 Al, 作为器件的阴极 309。

[0143] 本实施例的有机电致发光器件实验数据：在 8.2V 的操作电压下，发射 448nm 的蓝光，色纯度较高，且亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ，发光强度较好。

[0144] 该电致发光器件由于发光层中含有色纯度和荧光量子效率较高的含铈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，可广泛应用在蓝色或白色等发光领域。

[0145] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

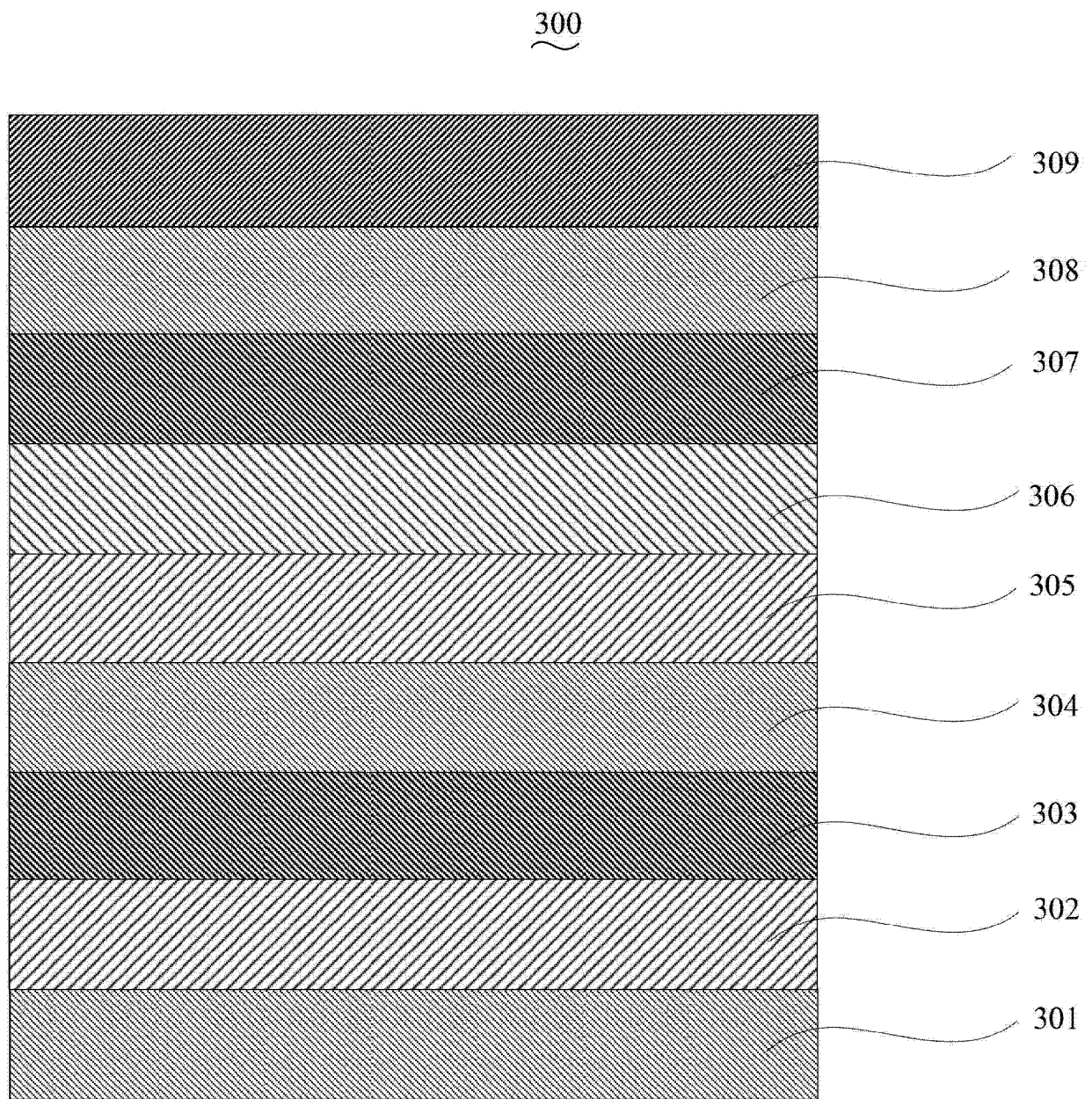


图 1

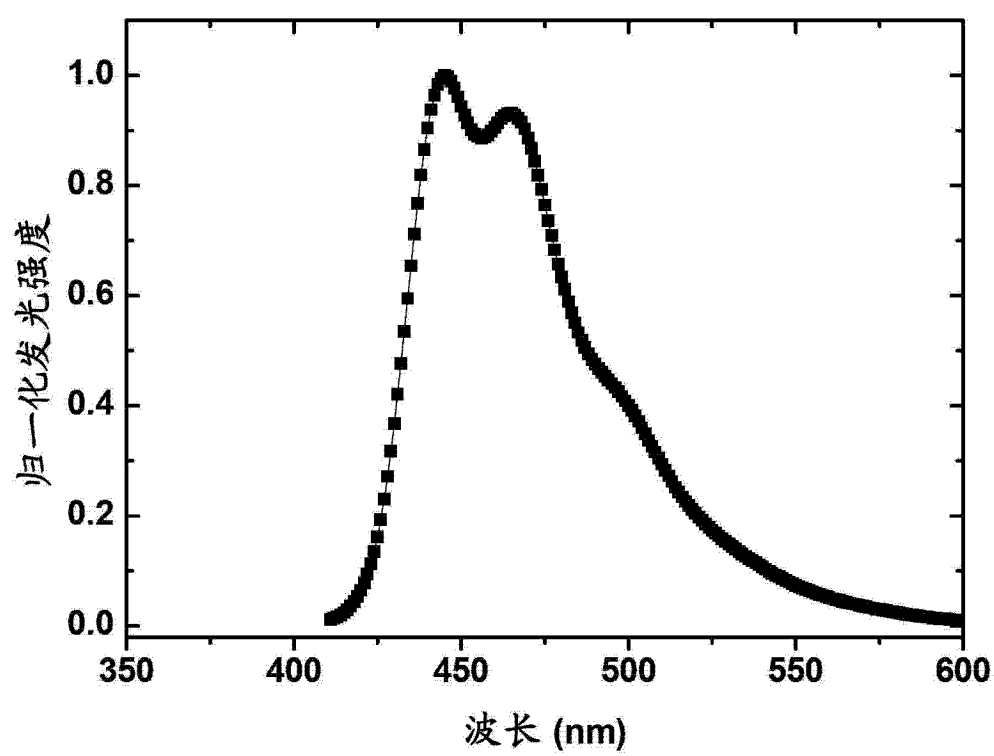


图 2

专利名称(译)	含铍有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103509550A	公开(公告)日	2014-01-15
申请号	CN201210205333.9	申请日	2012-06-20
[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		
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		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含铱有机电致发光材料，具有如下结构式I：其中，X为F或Cl，R为碳原子数为1~4的烷基，该含铱有机电致发光材料分子结构式中含有联吡啶配体，且该含铱有机电致发光材料分子结构式上带有两个卤素基和烷基链的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移，使得该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。此外，本发明还涉及该含铱有机电致发光材料的制备方法及一种有机电致发光器件。

