



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102649903 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201110048007. 7

C07F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 28

C07D 233/02 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/50 (2006. 01)

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道  
海王大厦 A 座 22 层

H01L 51/54 (2006. 01)

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 梁禄生

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

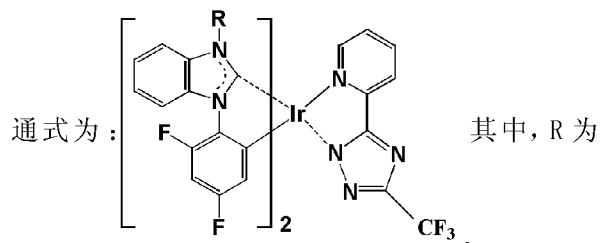
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

### (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

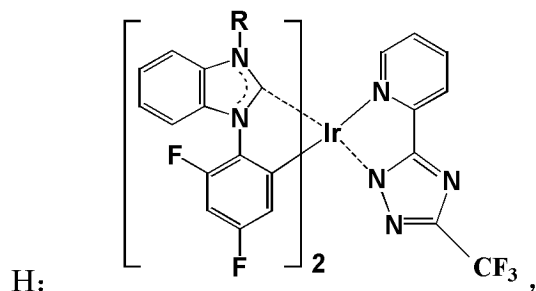
### (57) 摘要

本发明涉及一种含铱有机电致发光材料, 其



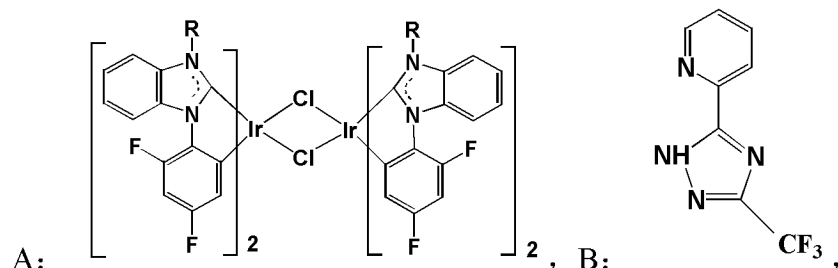
$C_1 \sim C_8$  的烷基。该含铱有机电致发光材料分子中含有电子传输功能的苯并咪唑基, 且苯并咪唑基上还带有烷基、氟苯基, 可以提高发光材料的电子注入和传输能力, 具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外, 本发明还涉及一种含铱有机电致发光材料的制备方法及采用该含铱有机电致发光材料的有机电致发光器件。

1. 一种含铱有机电致发光材料,其特征在于,具有通式 H:



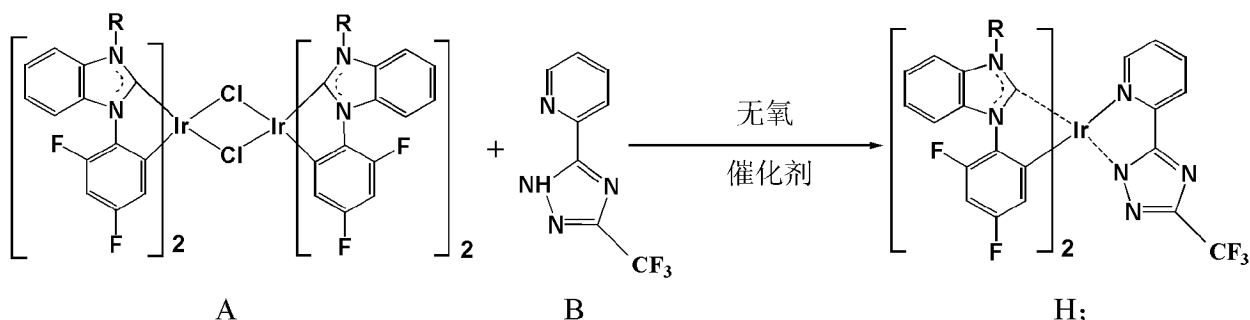
其中, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基。

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, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基;

- 在无氧和催化剂条件下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 按摩尔比为 1 : 2.3 ~ 1 : 3.5 在溶剂中进行加热反应,得到含化合物 H 的混合物,反应式如下:



冷却后,分离纯化所述混合物得到化合物 H。

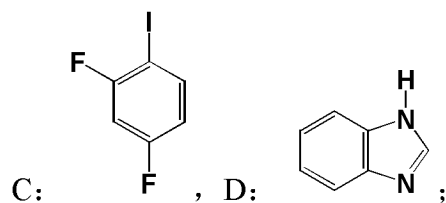
3. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为碱性化合物,所述溶剂为 2- 乙氧基乙醇、1,2- 二氯乙烷、二氯甲烷及三氯甲烷中的一种,所述加热反应为回流反应。

4. 如权利要求 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述碱性化合物为甲醇钠、碳酸钠、磷酸钠、碳酸钾或磷酸钾。

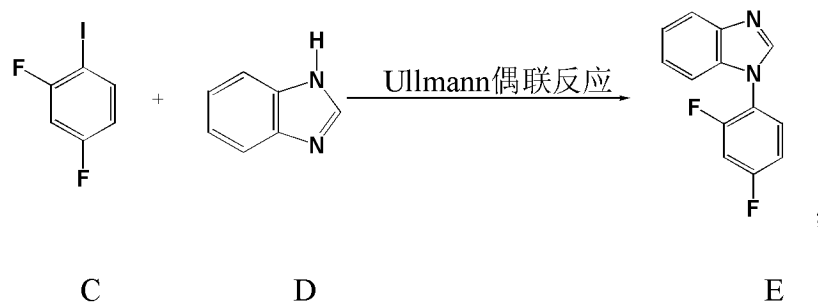
5. 如权利要求 2 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,分离纯化所述混合物包括如下步骤:首先对混合物进行减压浓缩处理,收集固体物;然后将所述固体物依次使用去离子水、正己烷和乙醚洗涤;最后使用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂作淋洗剂对洗涤后的固体物进行硅胶柱色谱分离。

6. 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,化合物 A 的制备过程包括如下步骤:

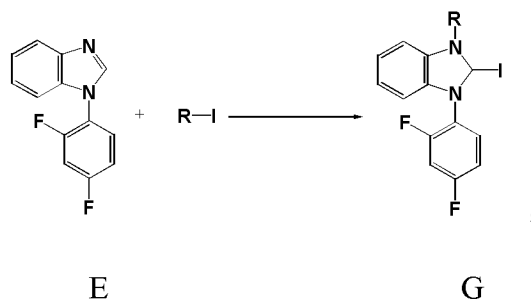
步骤一、提供如下结构式表示的化合物 C 和 D,



步骤二、在无氧条件下,将化合物 C 同化合物 D 在催化剂的条件下进行 Ullmann 偶联反应,生成化合物 E,反应式如下:

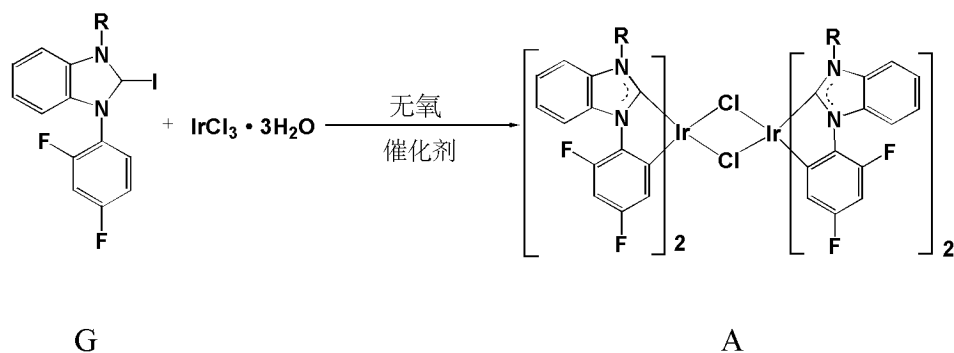


步骤三、将制得的化合物 E 同烷基碘在溶剂中反应生成所述化合物 G,反应式如下:



R-I 为烷基碘, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基,

步骤四:在无氧和催化剂条件下,将化合物 G 同三水合三氯化铱在溶剂中反应生成所述化合物 A,反应式如下:



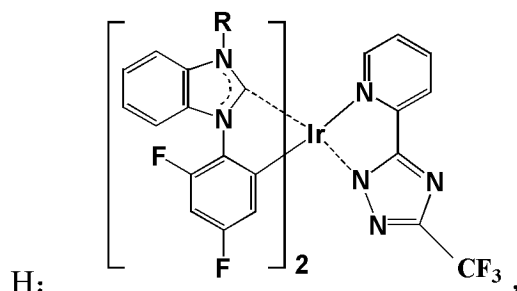
7. 如权利要求 6 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,Ullmann 偶联反应的反应温度为  $100 \sim 180^\circ\text{C}$ ,催化剂为碘化铜、1,10-邻二氮杂菲及碳酸铯组成的混合催化剂,溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺;所述步骤三中,溶剂为甲苯,反应温度为  $25 \sim 45^\circ\text{C}$ ;所述步骤四中,催化剂为氧化银,溶剂为 2-乙氧基乙醇,反应温度为  $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

8. 如权利要求 6 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤二之后进一步包括对化合物 E 的分离纯化步骤:首先对 Ullmann 偶联反应后的混合液进行真空浓缩处理;然后向浓缩液中加入乙酸乙酯溶液,产生沉淀物;过滤分离沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤沉淀物,收集滤液;最后浓缩滤液,用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂为洗脱液对滤

液进行硅胶柱色谱分离得到化合物 E。

9. 如权利要求 6 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤三之后进一步包括对化合物 G 的分离纯化步骤:过滤步骤三的反应粗产物,再用甲苯洗涤过滤的沉淀物,干燥后即得到纯化的化合物 G;所述步骤四之后进一步包括对化合物 A 的分离纯化步骤:首先对化合物 G 同三水合三氯化铱的反应后的混合液进行减压浓缩处理;然后以二氯甲烷为洗脱液对浓缩液进行硅胶柱色谱分离 2 ~ 3 次,得到纯化的所述化合物 A。

10. 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通式表示的化合物 H:



## 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,及采用该含铱有机电致发光材料的有机电致发光器件。

### 【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。早期由于所制器件的驱动电压过高、发光效率低等原因,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 ( $\text{Alq}_3$ ) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了在较低工作电压下的相对较高亮度、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。但是由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料在理论上的内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来获得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,随后获得的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。

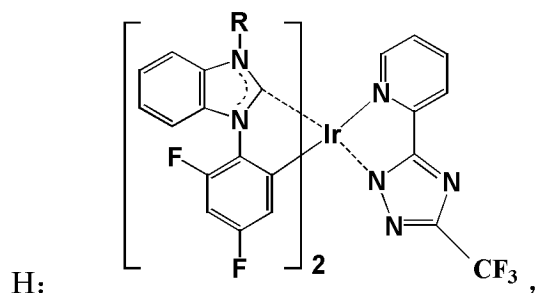
[0003] 现今的有机电致发光材料研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钌、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中的金属铱 (III) 化合物,由于其化合物的稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。蓝光为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光发光材料相比,蓝光电致发光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光电致发光材料的效率和色饱和度成为人们研究的热点。二 [2-(2,4-二氟苯基)吡啶-N, C<sup>2</sup>] (吡啶甲酸) 合铱 (FIrpic) 是报道得较多的 Ir(III) 金属有机配合物蓝光电致发光材料之一。人们通过配体修饰及器件制作等方法使 FIrpic 类发光材料在效率和色饱和度方面的性能得到了较大的提高。2005 年, Holmes 和 Forrest 等人首次合成了以 1-苯基-3-甲基苯并咪唑为配体的有机电致发光材料三 (1-苯基-3-甲基苯并咪唑) 合铱 ( $\text{Ir}(\text{pmb})_3$ ), 其 CIE 为 (0.17, 0.06) (APPLIED PHYSICS LETTERS 2005 87 243507)。一般来说, 2-吡啶甲酸常为蓝光金属 Ir(III) 有机发光材料的较优辅助配体, 如 FIrpic、二 (4-苯基-2-(6-(N-(2-(2-甲氧基)乙氧基)乙基)咪唑)喹啉) (吡啶甲酸) 合铱 [ $(\text{EO-CVz-PhQ})_2\text{Ir}(\text{pic})$ ] (Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 2205-2212) 等; 配体上含氟基取代的配合物与相应的无氟配合物相比其发光要蓝移, 如三 [2-(4,6-二氟苯基)吡啶] 合铱 [ $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_3$ ] 比三 [2-苯基吡啶] 合铱 [ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ] 的光色在 77K 温度下蓝移了 37nm、298K 温度下蓝移了 42nm, 二 [1-(4,6-二氟苯基)咪唑] (2-苯基吡啶) 合铱 [ $(\text{F}_2\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ ] 比二 (1-苯基咪唑) (2-苯基吡啶) 合铱 [ $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{ppy})$ ] 的光色在 77K 温度下蓝移了 14nm、298K 温度下蓝移了 25nm (J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 9813-9822)。

### 【发明内容】

[0004] 基于此,有必要提供一种具有良好蓝色发光特性的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,具有通式 H:

[0006]



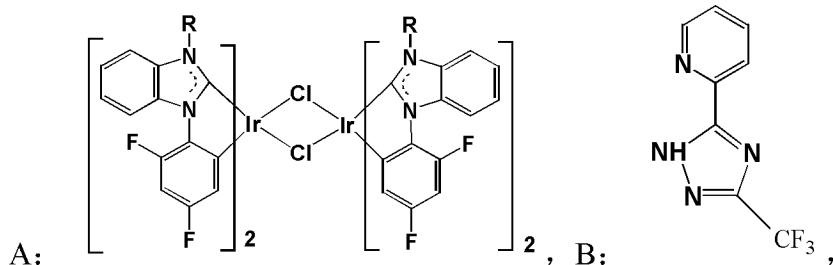
[0007] 其中, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基。

[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电子传输功能的苯并咪唑基,且苯并咪唑基上还带有氟苯基,可以提高发光材料的电子注入和传输能力,具有较高的内量子效率及电致发光效率;此外,分子中还含有的 1-(2,4-二氟苯基)-3-取代基苯并咪唑基配体,可以通过 3-位取代烷基链的长短来调节化合物的溶解性,改善加工性能。

[0009] 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 制备或提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B,

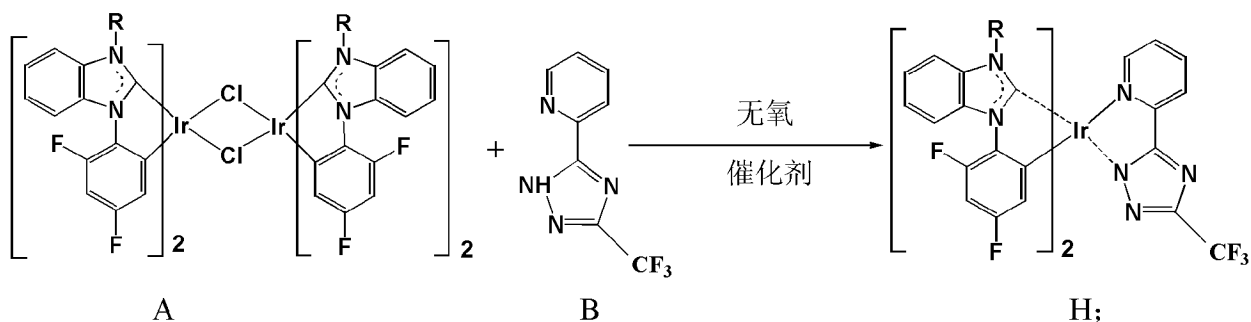
[0011]



[0012] 其中, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基;

[0013] 在无氧和催化剂条件下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 在溶剂中进行加热反应,得到含化合物 H 的混合物,反应式如下:

[0014]



[0015] 冷却后,分离纯化所述混合物得到化合物 H。

[0016] 优选的,所述催化剂为碱性化合物,所述溶剂为 2-乙氧基乙醇、1,2-二氯乙烷、二

氯甲烷及三氯甲烷中的一种,所述加热反应为回流反应。

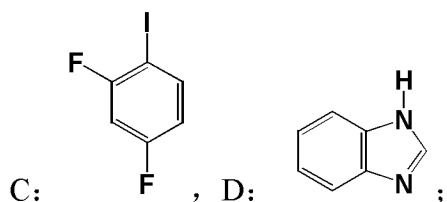
[0017] 优选的,所述碱性化合物为甲醇钠、碳酸钠、磷酸钠、碳酸钾或磷酸钾。

[0018] 优选的,分离纯化所述混合物包括如下步骤:首先对混合物进行减压浓缩处理,收集固体物;然后将所述固体物依次使用去离子水、正己烷和乙醚洗涤;最后使用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂作淋洗剂对洗涤后的固体物进行硅胶柱色谱分离。

[0019] 优选的,化合物 A 的制备过程包括如下步骤:

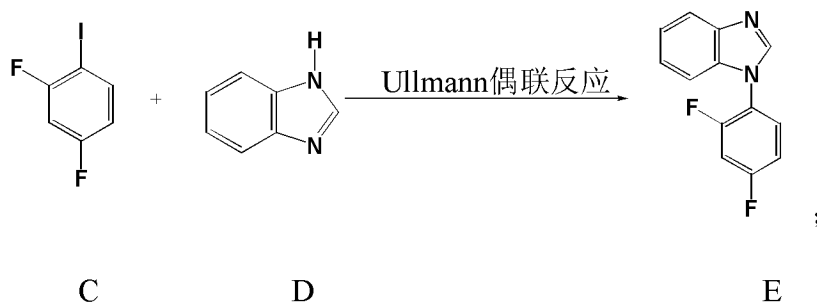
[0020] 步骤一、提供如下结构式表示的化合物 C 和 D,

[0021]



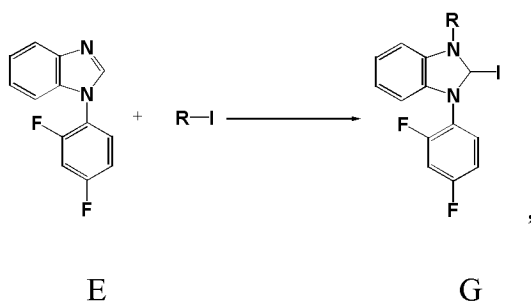
[0022] 步骤二、在无氧条件下,将化合物 C 同化合物 D 在催化剂的条件下进行 Ullmann 偶联反应,生成化合物 E,反应式如下:

[0023]



[0024] 步骤三、将制得的化合物 E 同烷基碘在溶剂中反应生成所述化合物 G,反应式如下:

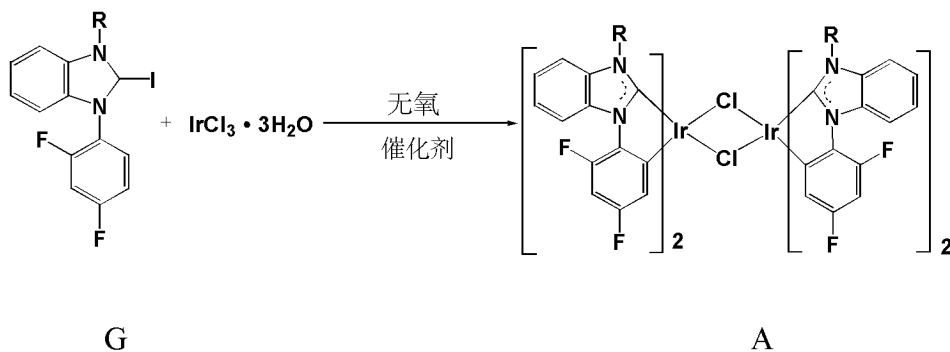
[0025]



[0026] R-I 为烷基碘, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基。

[0027] 步骤四:在无氧和催化剂条件下,将化合物 G 同三水合三氯化铟在溶剂中反应生成所述化合物 A,反应式如下:

[0028]



[0029] 优选的,所述步骤二中,Ullmann 偶联反应的反应温度为  $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ ,催化剂为碘化铜、1,10-邻二氮杂菲及碳酸铯组成的混合催化剂,溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺;所述步骤三中,溶剂为甲苯,反应温度为  $25 \sim 45^{\circ}\text{C}$ ;所述步骤四中,催化剂为氧化银,溶剂为 2-乙氧基乙醇,反应温度为  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

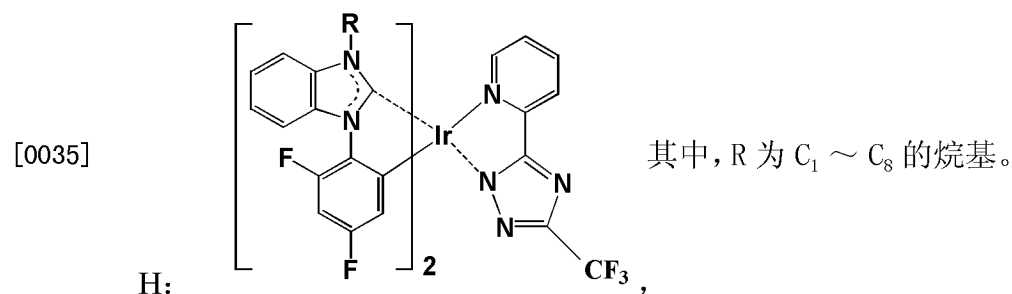
[0030] 优选的,所述步骤二之后进一步包括对化合物 E 的分离纯化步骤:首先对 Ullmann 偶联反应后的混合液进行真空浓缩处理;然后向浓缩液中加入乙酸乙酯溶液,产生沉淀物;过滤分离沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤沉淀物,收集滤液;最后浓缩滤液,用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂为洗脱液对滤液进行硅胶柱色谱分离得到化合物 E。

[0031] 优选的,所述步骤三之后进一步包括对化合物 G 的分离纯化步骤:过滤步骤三的反应粗产物,再用甲苯洗涤过滤的沉淀物,干燥后即得到纯化的化合物 G;所述步骤四之后进一步包括对化合物 A 的分离纯化步骤:首先对化合物 G 同三水合三氯化铱的反应后的混合液进行减压浓缩处理;然后以二氯甲烷为洗脱液对浓缩液进行硅胶柱色谱分离 2~3 次,得到纯化的所述化合物 A。

[0032] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可推广应用。

[0033] 此外,还有必要提供一种内量子效率及电致发光效率较高的有机电致发光器件。

[0034] 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通式表示的化合物 H:



[0036] 上述化合物 H 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较高内量子效率及电致发光效率的蓝光的含铱有机电致发光材料,从而其具有较高的能量转换效率及发光效率。

#### 【附图说明】

[0037] 图 1 为一实施方式的含铱有机电致发光材料的制备流程示意图;

[0038] 图 2 为实施例 8 中有机电致发光材料的发射光谱图;

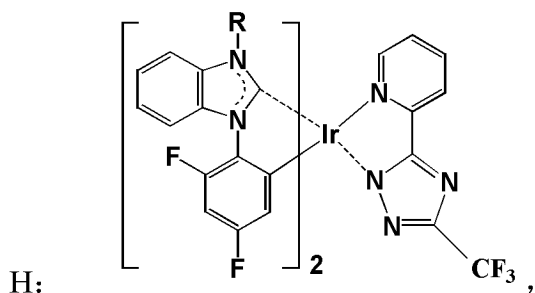
[0039] 图 3 为实施例 8 中有机电致发光器件的结构示意图。

### 【具体实施方式】

[0040] 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有机电致发光器件作进一步详细的说明。

[0041] 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 H:

[0042]



[0043] 其中, R 为  $C_1 \sim C_8$  的烷基, 可以为直链烷基, 也可以为含支链的烷基, 如甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基及辛基等。

[0044] 本实施方式的含铱有机电致发光材料分子中含有电子传输功能的苯并咪唑基, 且苯并咪唑基上还带有烷基、氟苯基, 可以提高发光材料的电子注入和传输能力, 具有较高的内量子效率及电致发光效率; 此外, 分子中还含有的 1-(2,4-二氟苯基)-3-取代基苯并咪唑基配体, 可以通过 3-位取代烷基链的长短来调节化合物的溶解性, 改善加工性能。

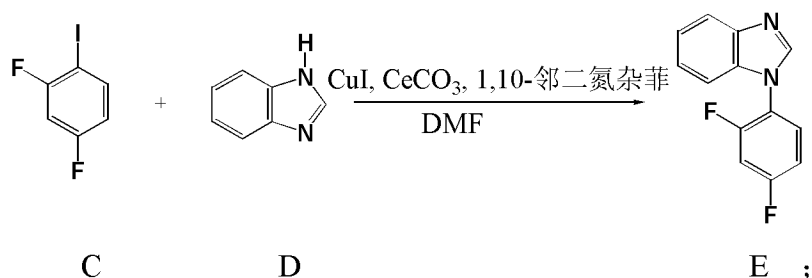
[0045] 含铱有机电致发光材料与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性, 可作为发光层中的掺杂客体广泛用于制备蓝色或白色磷光的有机电致发光器件领域。

[0046] 如图 1 所示, 上述含铱有机电致发光材料的制备方法, 可以包括如下步骤:

[0047] 以下各步均无氧条件下 (如在  $N_2$  或惰性气体氛围下等) 进行, 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容性的溶剂。

[0048] 步骤 S1: 在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 将化合物 C (2,4-二氟碘苯) 与化合物 D (苯并咪唑) 在碘化铜 ( $CuI$ )、1,10-邻二氮杂菲和碳酸铯 ( $CeCO_3$ ) 组成的混合催化剂作用下,  $100 \sim 180^\circ C$  环境中进行 Ullmann 偶联反应, 制得化合物 E (1-(2,4-二氟苯基) 苯并咪唑), 反应式如下:

[0049]

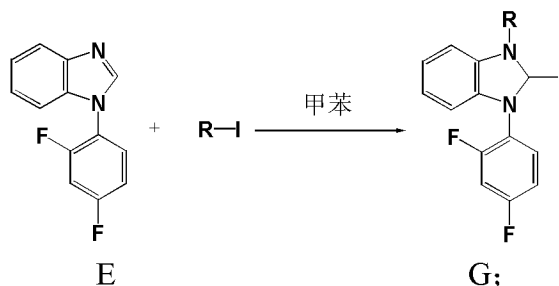


[0050] 优选的, 步骤 S1 之后进一步包括对化合物 E 的分离纯化步骤: 首先对 Ullmann 偶联反应后的混合液进行真空浓缩处理; 然后向浓缩液中加入乙酸乙酯溶液, 产生沉淀物;

过滤分离沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤沉淀物,收集滤液;最后浓缩滤液,用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂为洗脱液对滤液进行硅胶柱色谱分离得到化合物E。针对化合物E与硅胶的吸附性,可以采用不同体积比的乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂,优选的,乙酸乙酯与正己烷的体积比可以为2:3。

[0051] 步骤S2:将化合物E与烷基碘在甲苯溶剂中,25~45℃下反应生成化合物G(1-(2,4-二氟苯基)-3-烷基苯并咪唑碘),反应式如下:

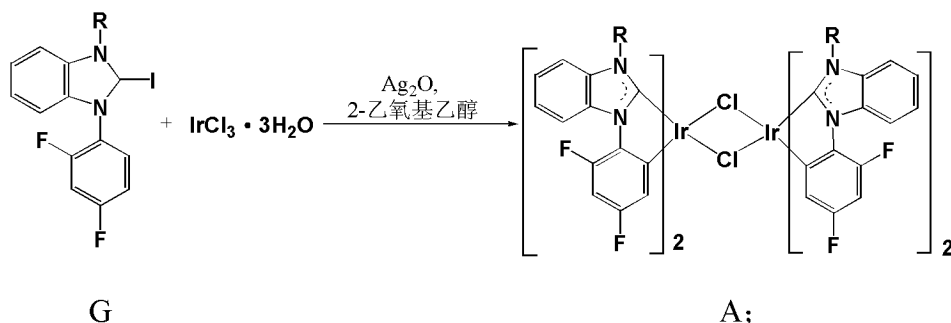
[0052]



[0053] 优选的,步骤S2之后进一步包括对化合物G的分离纯化步骤:过滤步骤三的反应粗产物,再用甲苯等洗涤过滤的沉淀物,干燥后即得到纯化的化合物G。

[0054] 步骤S3:在以2-乙氧基乙醇为溶剂的反应体系中,将上述制得的化合物G(1-(2,4-二氟苯基)-3-烷基苯并咪唑碘)与三水合三氯化铱在氧化银( $\text{Ag}_2\text{O}$ )作用下,100~150℃环境中反应生成化合物A(二桥化合物 $(46\text{dfpmb})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(46\text{dfpmb})_2$ ),反应式如下:

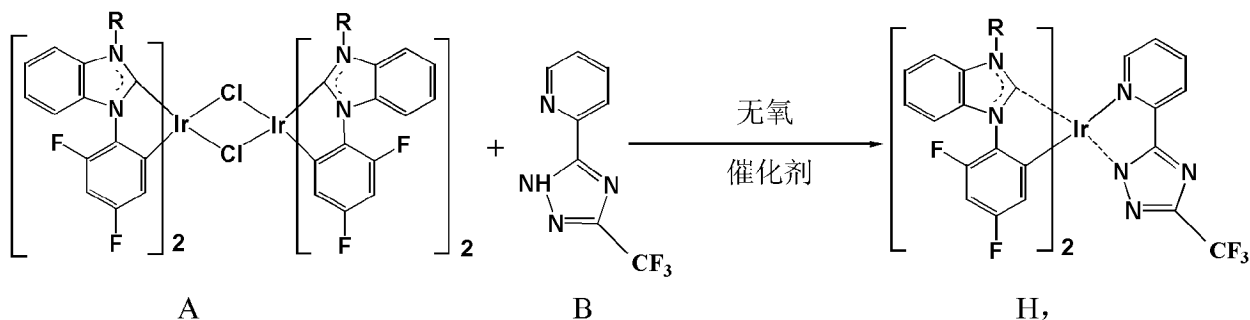
[0055]



[0056] 优选的,步骤S3之后进一步包括对化合物A的分离纯化步骤:首先对化合物G同三水合三氯化铱的反应后的混合液进行减压浓缩处理;然后以二氯甲烷为洗脱液对浓缩液进行硅胶柱色谱分离2~3次,得到纯化的化合物A。

[0057] 步骤S4:在无氧和碱性化合物作催化剂的条件下,将化合物A(二桥化合物 $(46\text{dfpmb})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(46\text{dfpmb})_2$ )与化合物B(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)在有机溶剂中加热反应,生成含铱有机电致发光材料,即化合物H(二(1-(4,6-二氟苯基)-3-烷基苯并咪唑-C, C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱,也即 $[(46\text{dfpmb})_2\text{Ir}(\text{taz})_2]$ ,其中:46df代表特定功能基团上苯基的4,6-位所带的两个氟基,pmb代表特定功能基团1-(4,6-二氟苯基)-3-烷基苯并咪唑基,taz代表辅助配体3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑。反应式如下:

[0058]



[0059] 其中,碱性化合物可以为甲醇钠、碳酸钠、磷酸钠、碳酸钾或磷酸钾等,其中,甲醇钠与反应物及反应溶剂具有良好的相溶性,应用较多。溶剂可以采用 1,2-二氯乙烷、2-乙氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷等与二桥化合物  $(46dfpmb)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(46dfpmb)_2$  及 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑具有较好相溶性的有机溶剂。反应的温度控制在溶剂沸点左右进行回流反应。化合物 A 可以采用上述步骤 S1~步骤 S4 的方法制备,也可以采用其他传统方法制备。

[0060] 步骤 S5:通过后续的分离纯化操作,可以得到纯度较高的化合物 H。

[0061] 首先对混合物进行减压浓缩处理,收集固体物;然后将所述固体物依次使用去离子水、正己烷和乙醚洗涤;最后使用乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂作淋洗剂对洗涤后的固体物进行硅胶柱色谱分离。优选的,混合溶剂中乙酸乙酯与正己烷的体积比为 3:2。

[0062] 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。

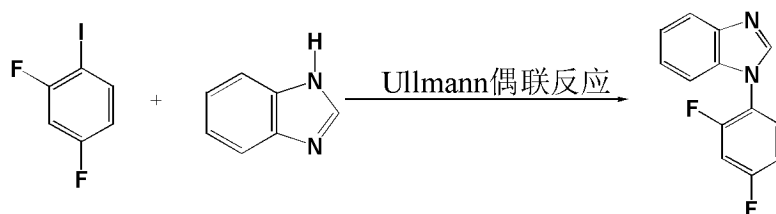
[0063] 以下为具体实施例部分:

[0064] 实施例 1:二(1-(4,6-二氟苯基)-3-甲基-苯并咪唑-C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱的合成:

[0065] (1) 苯并咪唑基上 3-位取代基为甲基的二桥化合物的合成:

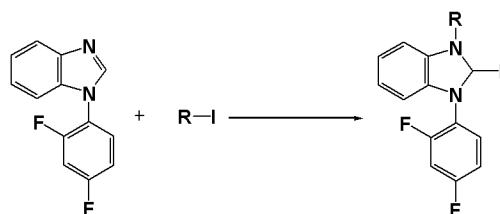
[0066] 在有铝箔包裹的 50mL 圆底反应瓶中依次加入 0.16g(0.836mmol) CuI, 1.20g(10.15mmol) 苯并咪唑和 5.70g(17.50mmol) 碳酸铯后,通氮气 15min。在氮气流中依次加入 1mL(8.36mmol) 2,4-二氟碘苯,0.30g(1.67mmol) 1,10-邻二氮杂菲,25mL 无水 N,N-二甲基甲酰胺。反应混合液通氮气 30min 后,油浴加热至 110℃ 搅拌反应 24h。待混合液冷至室温后,真空浓缩。浓缩液加入 10mL 乙酸乙酯,过滤,再用 30mL 乙酸乙酯洗涤。浓缩滤液,以体积比为 2:3 的乙酸乙酯与正己烷混合液为淋洗剂进行硅胶柱色谱分离,得 0.924g 黄色液体,收率为 48%。反应式如下:

[0067]



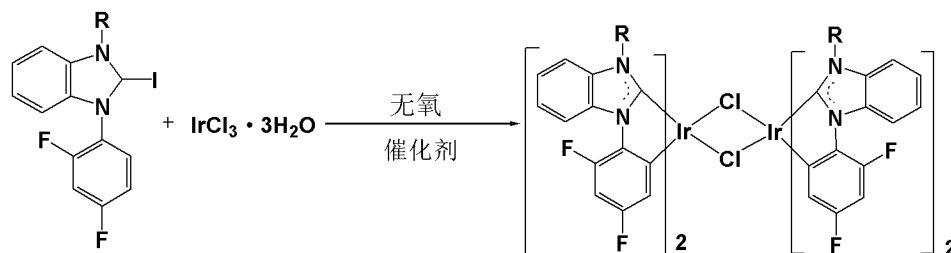
[0068] 氮气保护下,将 1.26g(8.830mmol) 碘甲烷注射加入到装有 0.924g(4.013mmol) 1-(2,4-二氟苯基)-苯并咪唑和 15mL 甲苯的 25mL 圆底烧瓶中,圆底烧瓶用铝箔包裹。在 30℃ 温度下搅拌反应 24h,有白色沉淀物生成。过滤,20mL 甲苯洗涤沉淀物。充分干燥后得 0.882g 白色固体,收率为 59%。反应式如下:

[0069]



[0070] 氮气保护下,在有铝箔包裹的100mL圆底反应瓶中依次加入7.44g(20.0mmol)1-(2,4-二氟苯基)-3-甲基苯并咪唑碘化物,5.56g(24mmol)氧化银,1.77g(5mmol)三水合三氯化铱,50mL 2-乙氧基乙醇,油浴加热至120℃搅拌反应24h。待混合液冷至室温后,减压浓缩。以二氯甲烷为淋洗剂硅胶柱色谱分离两次,得到微黄色固体产物0.582g,收率为16.3%。反应式如下:

[0071]

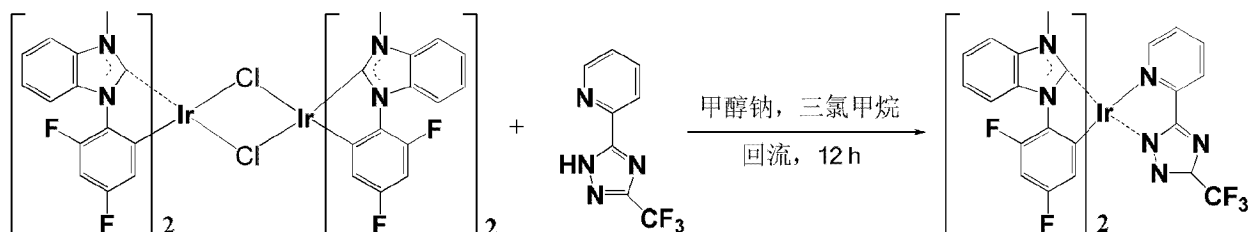


[0072] 产物检测数据如下:<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):8.33(s, 4H), 8.14(d, 4H), 7.81(d, 4H), 7.75(m, 4H), 7.67(m, 4H), 7.38(d, 4H), 4.49(s, 12H)。

[0073] (2) 最终产物(46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz的合成

[0074] 氮气保护下,在有铝箔包裹的250mL圆底三口瓶中依次加入1.76g(1.23mmol)苯并咪唑基上3-位取代基为甲基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol)3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑、80mL三氯甲烷和1.00g(18.45mmol)甲醇钠。搅拌回流反应12h。冷却后过滤,浓缩母液,得深棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后,以体积比为3:2的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得高纯度的浅黄色固体1.17g,收率为53.3%。

[0075]



[0076] 以下为最终产物检测数据:

[0077] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):8.18-8.26(m, 3H), 8.13(t, 1H), 6.91(s, 1H), 6.90(s, 1H), 6.80(s, 1H), 6.78(s, 1H), 6.61(t, 1H), 6.59(t, 1H), 6.57(t, 1H), 6.56(t, 1H), 6.49(d, 1H), 6.47(d, 1H), 6.41(d, 1H), 6.38(d, 1H), 3.27(s, 3H), 3.22(s, 3H)。

[0078] 最终产物在77K温度下2-甲基四氢呋喃溶液中( $\sim 10^{-5}$ mol/L)的发射光谱的最大发射峰在375nm处,同时在395nm处有一肩峰。

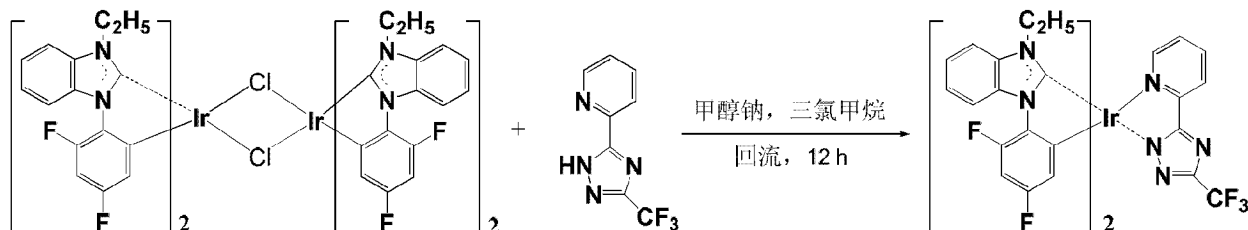
[0079] 实施例2:二(1-(4,6-二氟苯基)-3-乙基-苯并咪唑-C,C') (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱的合成

[0080] (1) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为乙基的二桥化合物的合成参见实施例 1；

[0081] (2) 最终产物  $(46dfpmb)_2Irtaz$  的合成

[0082] 氮气保护下,在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 1.83g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为乙基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3- 三氟甲基 -5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑、80mL 三氯甲烷和 1.0g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤,浓缩母液,得深棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后,以体积比为 3 : 2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得高纯度的浅黄色固体 1.17g,收率为 51.7%。

[0083]



[0084] 以下为最终产物检测数据：

[0085]  $^1H$  NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm) :8.19-8.28(m, 3H), 8.14(t, 1H), 6.93(s, 1H), 6.91(s, 1H), 6.84(s, 1H), 6.81(s, 1H), 6.65(t, 1H), 6.61(t, 1H), 6.59(t, 1H), 6.57(t, 1H), 6.53(d, 1H), 6.49(d, 1H), 6.43(d, 1H), 6.40(d, 1H), 3.64(m, 3H), 3.61(m, 3H), 1.25(t, 3H), 1.23(t, 3H).

[0086] 最终产物在 77K 温度下 2- 甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}$ mol/L) 的发射光谱的最大发射峰在 376nm 处,同时在 396nm 处有一肩峰。

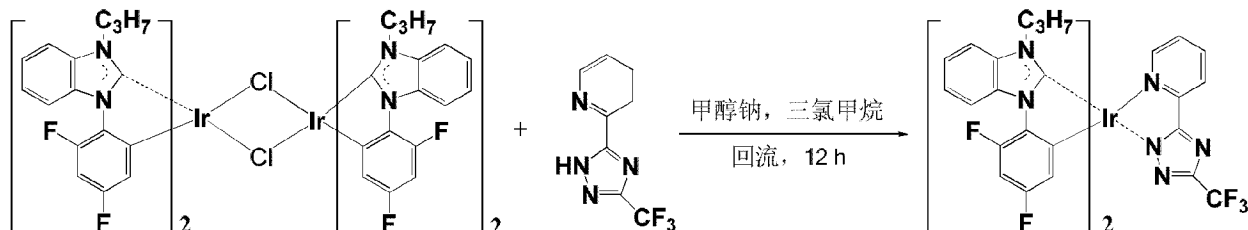
[0087] 实施例 3 : 二 (1-(4,6- 二氟苯基)-3- 丙基 - 苯并咪唑 -C, C<sup>2</sup>) (3- 三氟甲基 -5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑) 合铱的合成

[0088] (1) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为丙基的二桥化合物的合成参见实施例 1；

[0089] (2) 最终产物  $(46dfpmb)_2Irtaz$  的合成

[0090] 氮气保护下,在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 1.89g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为丙基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3- 三氟甲基 -5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑、80mL 三氯甲烷和 1.00g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤,浓缩母液,得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后,以体积比为 3 : 2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得高纯度的浅黄色固体 1.14g,收率为 48.9%。

[0091]



[0092] 以下为最终产物检测数据：

[0093]  $^1H$  NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm) :8.20-8.31(m, 3H), 8.17(t, 1H), 6.99(s, 1H),

6.95(s, 1H), 6.86(s, 1H), 6.84(s, 1H), 6.67(t, 1H), 6.64(t, 1H), 6.60(t, 1H), 6.58(t, 1H), 6.55(d, 1H), 6.51(d, 1H), 6.45(d, 1H), 6.42(d, 1H), 3.63(t, 2H), 3.61(t, 2H), 1.25(m, 2H), 1.23(m, 2H), 0.95(t, 3H), 0.93(t, 3H).

[0094] 最终产物在 77K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}$ mol/L) 的发射光谱的最大发射峰在 376nm 处, 同时在 396nm 处有一肩峰。

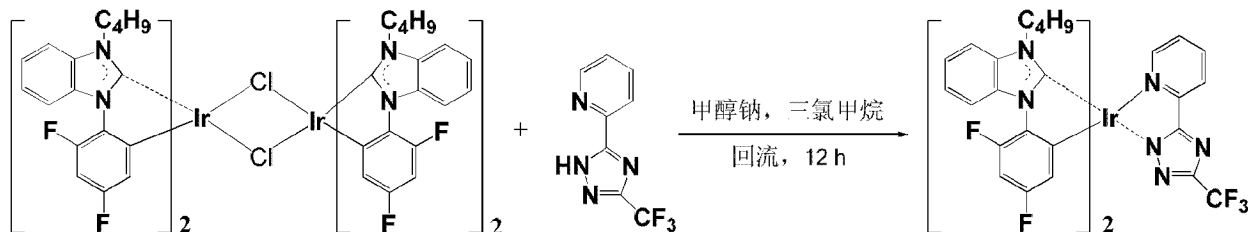
[0095] 实施例 4: 二(1-(4,6-二氟苯基)-3-丁基-苯并咪唑-C, C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0096] (1) 苯并咪唑基上 3-位取代基为丁基的二桥化合物的合成步骤参见实施例 1;

[0097] (2) 最终产物 (46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz 的合成

[0098] 氮气保护下, 在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 1.96g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3-位取代基为丁基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑、80mL 三氯甲烷和 0.997g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤, 浓缩母液, 得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后, 以体积比为 3:2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得高纯度的浅黄色固体 1.08g, 收率为 45.0%。

[0099]



[0100] 以下为最终产物检测数据:

[0101] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 8.21-8.33(m, 3H), 8.18(t, 1H), 7.05(s, 1H), 6.99(s, 1H), 6.89(s, 1H), 6.86(s, 1H), 6.69(t, 1H), 6.66(t, 1H), 6.63(t, 1H), 6.60(t, 1H), 6.56(d, 1H), 6.53(d, 1H), 6.48(d, 1H), 6.45(d, 1H), 3.64(t, 2H), 3.62(t, 2H), 1.23-1.38(m, 8H), 0.94(t, 3H), 0.92(t, 3H).

[0102] 最终产物在 77K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}$ mol/L) 的发射光谱的最大发射峰在 376nm 处, 同时在 396nm 处有一肩峰。

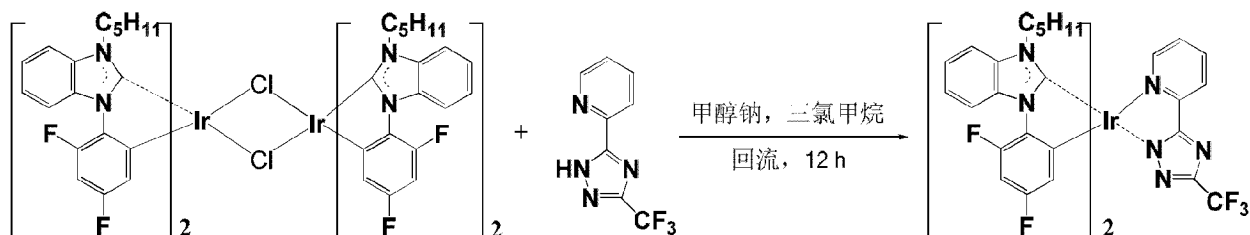
[0103] 实施例 5: 二(1-(4,6-二氟苯基)-3-戊基-苯并咪唑-C, C<sup>2</sup>)(3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0104] (1) 苯并咪唑基上 3-位取代基为戊基的二桥化合物的合成步骤参见实施例 1;

[0105] (2) 最终产物 (46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz 的合成

[0106] 氮气保护下, 在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 2.03g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3-位取代基为戊基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑、80mL 三氯甲烷和 1.00g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤, 浓缩母液, 得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后, 以体积比为 3:2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得高纯度的浅黄色固体 1.02g, 收率为 41.3%。

[0107]



[0108] 以下为最终产物检测数据：

[0109]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , ppm) : 8.22-8.32 (m, 3H), 8.17 (t, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.70 (t, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.64 (t, 1H), 6.62 (t, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 6.47 (d, 1H), 3.65 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 1.21-1.36 (m, 12H), 0.93 (t, 3H), 0.91 (t, 3H).

[0110] 最终产物在 77K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}\text{mol/L}$ ) 的发射光谱的最大发射峰在 377nm 处, 同时在 397nm 处有一肩峰。

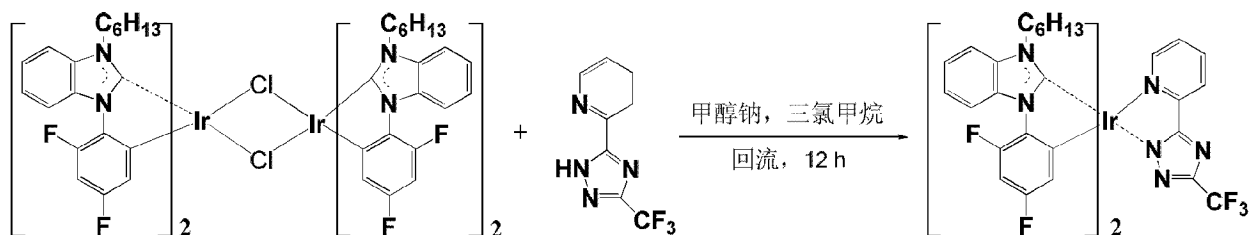
[0111] 实施例 6: 二 (1-(4,6-二氟苯基)-3-己基-苯并咪唑-C,  $\text{C}^2$ ) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0112] (1) 苯并咪唑基上 3-位取代基为己基的二桥化合物的合成步骤参见实施例 1;

[0113] (2) 最终产物  $(46\text{dfpmb})_2\text{Irtaz}$  的合成

[0114] 氮气保护下, 在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 2.10g (1.23mmol) 苯并咪唑基上 3-位取代基为己基的二桥化合物、0.81g (3.78mmol) 3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑、80mL 三氯甲烷和 1.00g (18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤, 浓缩母液, 得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后, 以体积比为 3:2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 得高纯度的浅黄色固体 1.01g, 收率为 39.8%。

[0115]



[0116] 以下为最终产物检测数据：

[0117]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , ppm) : 8.23-8.34 (m, 3H), 8.18 (t, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.73 (t, 1H), 6.70 (t, 1H), 6.66 (t, 1H), 6.64 (t, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.57 (d, 1H), 6.50 (d, 1H), 6.48 (d, 1H), 3.61 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 1.20-1.37 (m, 16H), 0.91 (t, 3H), 0.89 (t, 3H).

[0118] 最终产物在 77K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}\text{mol/L}$ ) 的发射光谱的最大发射峰在 377nm 处, 同时在 397nm 处有一肩峰。

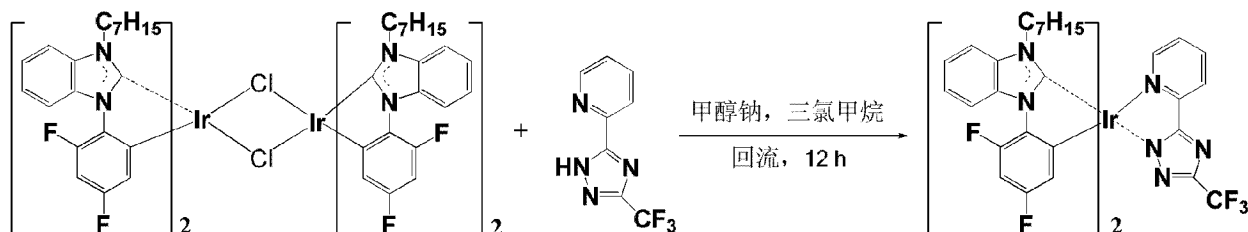
[0119] 实施例 7: 二 (1-(4,6-二氟苯基)-3-庚基-苯并咪唑-C,  $\text{C}^2$ ) (3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0120] (1) 苯并咪唑基上 3-位取代基为庚基的二桥化合物的合成步骤参见实施例 1;

[0121] (2) 最终产物  $(46\text{dfpmb})_2\text{Irtaz}$  的合成

[0122] 氮气保护下,在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 2.17g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为庚基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3- 三氟甲基 -5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑、80mL 三氯甲烷和 1.00g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤,浓缩母液,得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后,以体积比为 3 : 2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得高纯度的浅黄色固体 0.92g,收率为 35.3%。

[0123]



[0124] 以下为最终产物检测数据:

[0125]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 8.24-8.34(m, 3H), 8.19(t, 1H), 7.05(s, 1H), 7.03(s, 1H), 6.88(s, 1H), 6.87(s, 1H), 6.75(t, 1H), 6.72(t, 1H), 6.68(t, 1H), 6.66(t, 1H), 6.60(d, 1H), 6.58(d, 1H), 6.51(d, 1H), 6.49(d, 1H), 3.59(t, 2H), 3.57(t, 2H), 1.18-1.36(m, 20H), 0.90(t, 3H), 0.89(t, 3H).

[0126] 最终产物在 77K 温度下 2- 甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}\text{mol/L}$ ) 的发射光谱的最大发射峰在 377nm 处,同时在 397nm 处有一肩峰。

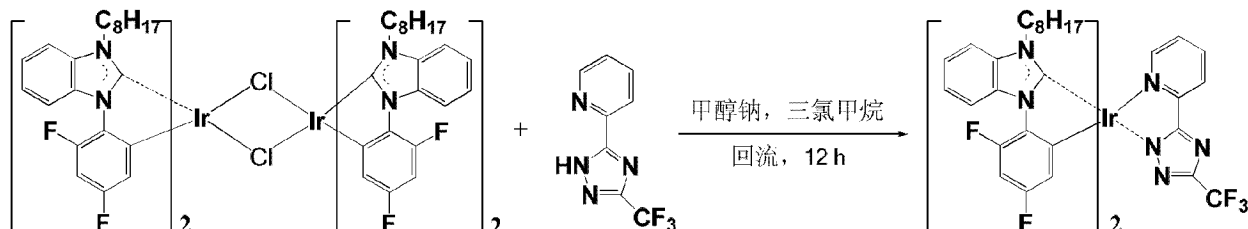
[0127] 实施例 8: 二(1-(4,6- 二氟苯基)-3- 辛基- 苯并咪唑-C, C $^2$ )(3- 三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑) 合铱的合成

[0128] (1) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为辛基的二桥化合物的合成步骤参见实施例 1;

[0129] (2) 最终产物 (46dfpmb) $_2$ Irtaz 的合成

[0130] 氮气保护下,在有铝箔包裹的 250mL 圆底三口瓶中依次加入 2.24g(1.23mmol) 苯并咪唑基上 3- 位取代基为辛基的二桥化合物、0.81g(3.78mmol) 3- 三氟甲基 -5-(2'-吡啶基)-1,2,4- 三唑、80mL 三氯甲烷和 1.00g(18.45mmol) 甲醇钠。搅拌回流反应 12h。冷却后过滤,浓缩母液,得棕色固体。固体依次用去离子水、正己烷和乙醚洗涤后,以体积比为 3 : 2 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,得高纯度的浅黄色固体 0.85g,收率为 31.8%。

[0131]



[0132] 以下为最终产物检测数据:

[0133]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 8.25-8.36(m, 3H), 8.19(t, 1H), 7.08(s, 1H), 7.05(s, 1H), 6.91(s, 1H), 6.88(s, 1H), 6.78(t, 1H), 6.74(t, 1H), 6.69(t, 1H), 6.67(t, 1H), 6.61(d, 1H), 6.59(d, 1H), 6.52(d, 1H), 6.50(d, 1H), 3.56(t, 2H), 3.54(t, 2H),

1. 16-1. 34(m, 24H), 0. 90(t, 3H), 0. 88(t, 3H).

[0134] 如图 2 所示, 在 77K 温度下 2- 甲基四氢呋喃溶液中 ( $\sim 10^{-5}\text{mol/L}$ ) 的发射光谱的最大发射峰在 378nm 处, 同时在 398nm 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。

[0135] (3). 以本实施例制得的二 (1-(4,6- 二氟苯基)-3- 辛基 - 苯并咪唑 -C,C<sup>2</sup>) (3- 三氟甲基 -5-(2'- 吡啶基) -1,2,4- 三唑) 合铱 (以下简称 (46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz) 作为发光层的掺杂客体的有机电致发光器件, 结构如图 3 所示:

[0136] 该器件依次为 ITO/(46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz/LiF/Al, 即在一个玻璃基片上沉积一层方块电阻为 10-20  $\Omega/\square$  的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极, 通过旋涂技术在 ITO 上制备一层含本实施例制备的 (46dfpmb)<sub>2</sub>Irtaz 材料的发光层, 再在此发光层上真空蒸镀 LiF, 作为缓冲层, 最后在缓冲层上采用真空镀膜技术沉积金属 Al, 作为器件的阴极。该电致发光器件由于发光层中含有较高内量子效率及电致发光效率的含铱有机电致发光材料, 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。

[0137] 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。

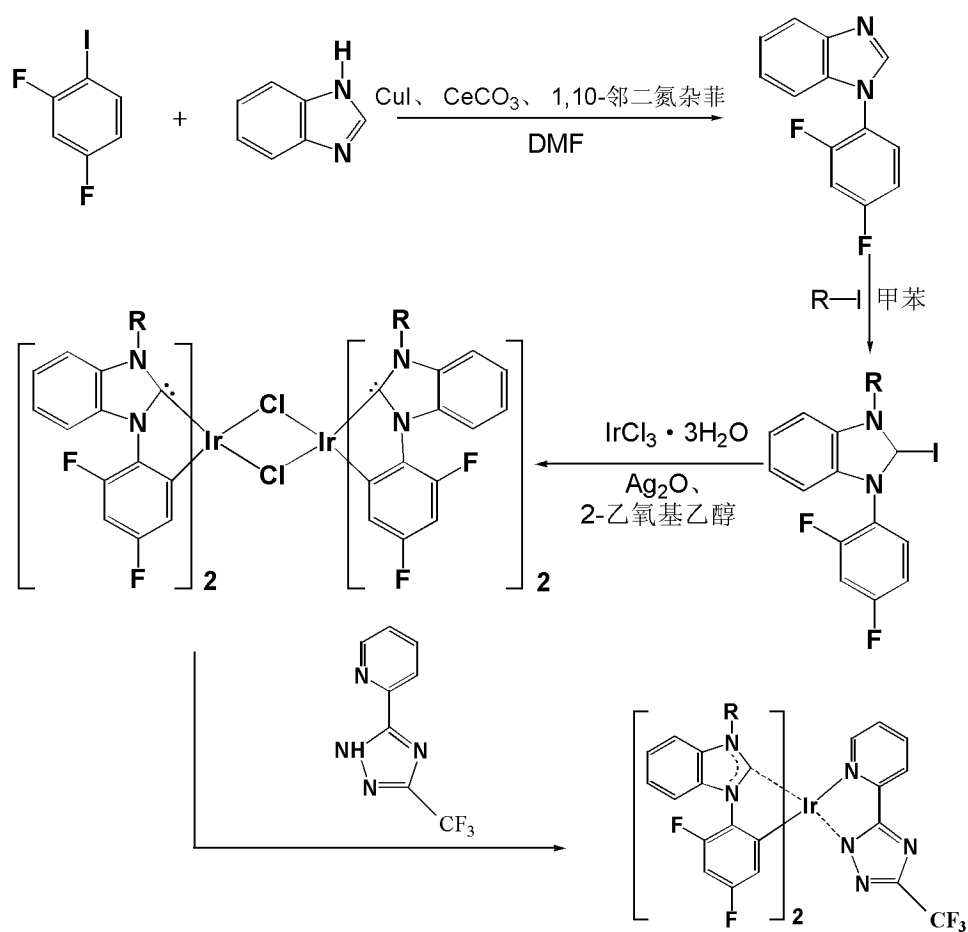


图 1

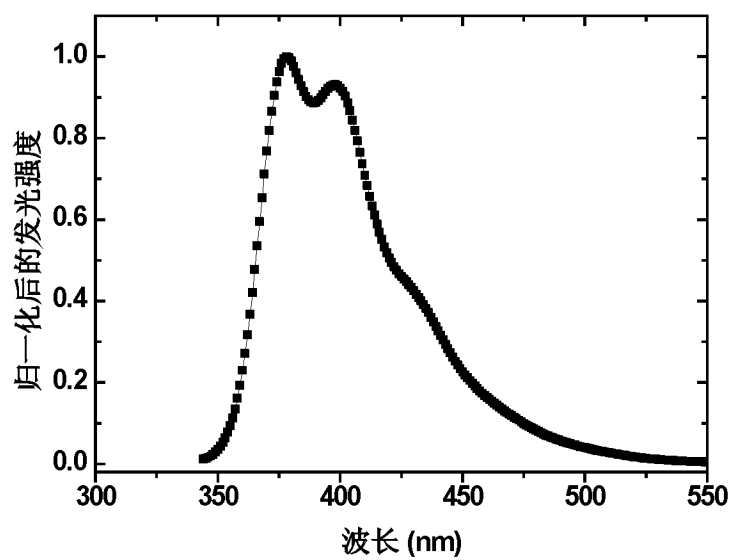


图 2

|     |
|-----|
| Al  |
| 缓冲层 |
| 发光层 |
| ITO |
| 玻璃  |

图 3

|                |                                                    |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 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                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN102649903A</a>                       | 公开(公告)日 | 2012-08-29 |
| 申请号            | CN201110048007.7                                   | 申请日     | 2011-02-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 海洋王照明科技股份有限公司<br>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<br>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<br>深圳市海洋王照明技术有限公司                    |         |            |
| [标]发明人         | 周明杰<br>王平<br>张娟娟<br>梁禄生                            |         |            |
| 发明人            | 周明杰<br>王平<br>张娟娟<br>梁禄生                            |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07F15/00 C07D233/02 H01L51/50 H01L51/54 |         |            |
| 代理人(译)         | 何平                                                 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>     |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及一种含铱有机电致发光材料，其通式为：其中，R为C1~C8的烷基。该含铱有机电致发光材料分子中含有电子传输功能的苯并咪唑基，且苯并咪唑基上还带有烷基、氟苯基，可以提高发光材料的电子注入和传输能力，具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外，本发明还涉及一种含铱有机电致发光材料的制备方法及采用该含铱有机电致发光材料的有机电致发光器件。

