



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103571454 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201210268597. 9

C07F 7/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 31

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 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)

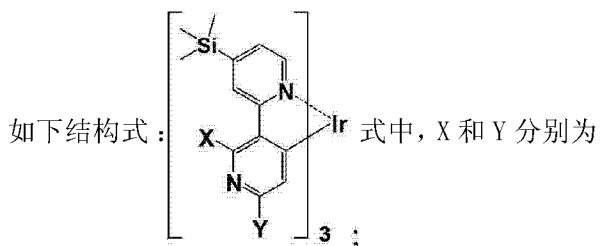
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

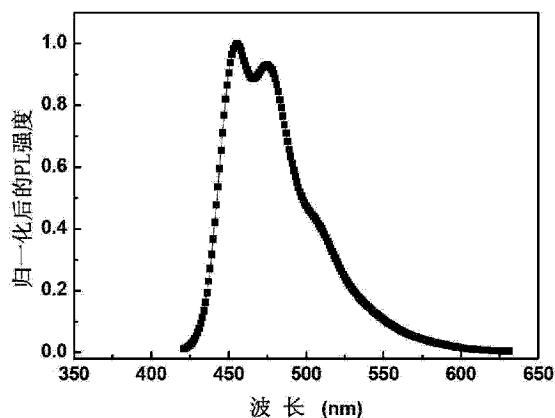
含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

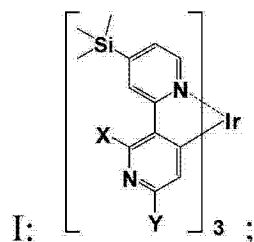
本发明属于有机半导体材料领域,其公开了
一种含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机
电致发光器件;该含铱有机电致发光材料其具有



F 或 Cl 中的至少一种。本发明提供的含铱有机电
致发光材料,以铱为内核的有机磷光材料分子中
含有联吡啶配体,可以提高发光材料的载流子注
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,其分子中分别带两个卤素原子和
三甲基硅基的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝
移,从而使该以铱为内核的有机磷光材料在室温
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。



1. 一种含铱有机电致发光材料,其特征在于,其具有如下结构式 I:

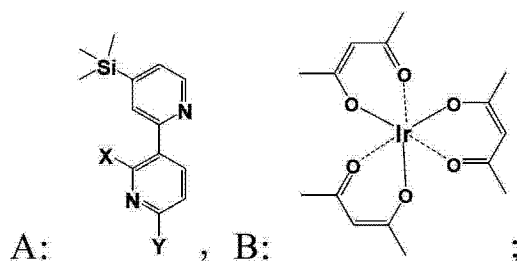


式中, X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的含铱有机电致发光材料,其特征在于, X 和 Y 同时为 F 或 Cl ; 或者 X 为 F 的同时 Y 为 Cl ;或者 X 为 Cl 的同时 Y 为 F。

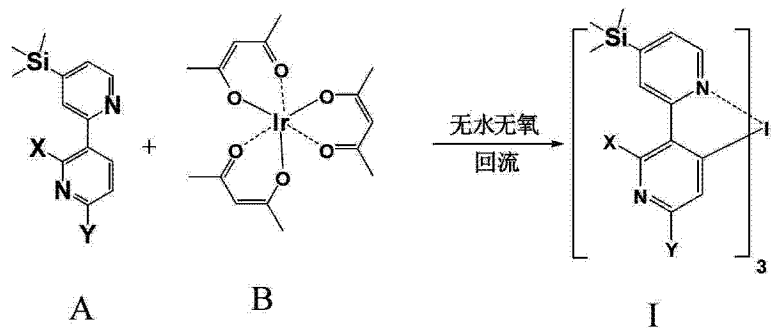
3. 一种含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



其中,化合物 A 中, X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种;

S2、无水无氧条件下,将化合物 A 和化合物 B 在第一溶剂中进行回流状态发生反应,冷却后,得到含化合物 I 的混合液,反应式如下:

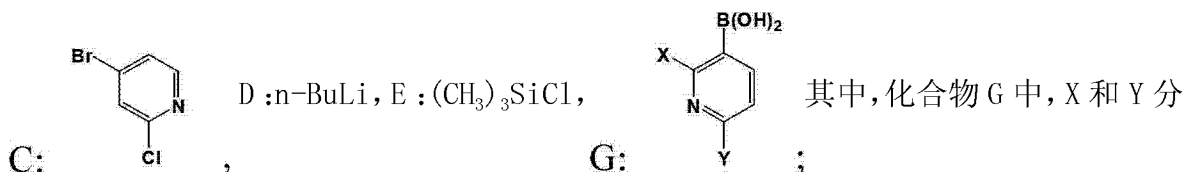


4. 根据权利要求 3 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S2 结束后,还包括如下步骤:

S3、向步骤 S2 获得的含化合物 I 的混合液中滴加 1N 的 HCl 水溶液,然后乙醚萃取有机相,随后用无水 MgSO_4 干燥有机相;接着过滤,对滤液蒸除溶剂后得含化合物 I 的粗产物,最后使用二氯甲烷作淋洗剂对该粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 I。

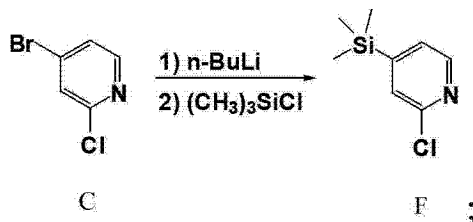
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,化合物 A 采用下述方法制得:

S11、提供如下化合物 C、化合物 D、化合物 E 和化合物 G:

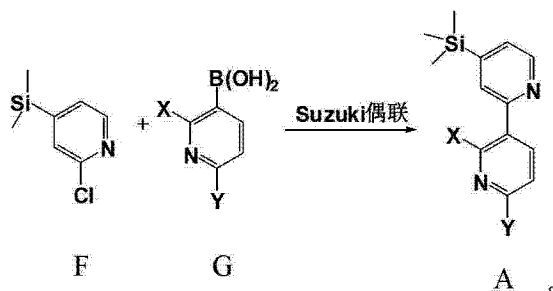


别为 F 或 Cl 中的至少一种；

S12、在 -78°C 低温下,将化合物 C 与 D 加入四氢呋喃溶剂中发生反应,接着再加入化合物 E,于室温下反应生成化合物 F,反应式如下：



S13、将化合物 F 和化合物 G 加入催化剂和碱溶液存在的第二溶剂中,回流状态下发生 Suzuki 偶联反应,生成所述化合物 A,反应式如下：



6. 根据权利要求 5 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S13 中,第二溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或四氢呋喃。

7. 根据权利要求 5 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤 S13 中,催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$,催化剂的摩尔量为化合物 G 的 1~5%;所述碱溶液为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 水溶液;碱溶液的摩尔浓度为 2M,且该碱溶液中,碱溶质的摩尔量为化合物 G 的 2~5 倍。

8. 根据权利要求 3 或 4 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,X 和 Y 同时为 F 或 Cl;或者 X 为 F 的同时 Y 为 Cl;或者 X 为 Cl 的同时 Y 为 F。

9. 根据权利要求 3 或 4 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,第一溶剂为乙二醇、甘油及 N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,该有机电致发光器件的发光层的材料包括有权利要求 1 所述的含铱有机电致发光材料。

含铱有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体材料,尤其涉及一种含铱有机电致发光材料及其制备方法。本发明还涉及一种使用该含铱有机电致发光材料作为发光层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了 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。二 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}] (2-吡啶甲酸) 合铱 (FIrpic) 是报道较多的铱金属有机配合物蓝色磷光电致发光材料之一。虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13~0.17, 0.29~0.39) 间变化。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。2009 年,Youngjin Kang 等人报道了一种以联吡啶为环金属配体的含铱配合物蓝色磷光材料—三 (2',6'-二氟-2,3'-联吡啶) 合铱 $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ [Inorg. Chem. 2009, 48, 1030-1037.], 其 CH_2Cl_2 溶液在室温下的最大发光波长达到 438nm,磷光量子效率 Φ^{PL} 达到 0.38,色坐标值 CIE 为 (0.14, 0.12), x, y 值均 < 0.15。联吡啶配体成为是一种具有潜在实用价值的新型高色纯度蓝光磷光材料的配体材料。

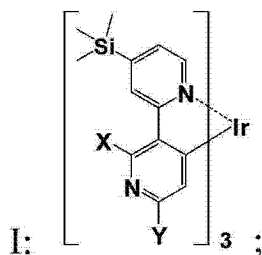
发明内容

[0004] 基于上述问题,本发明提供一种含铱有机电致发光材料。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种含铱有机电致发光材料,其具有如下结构式 I:

[0007]



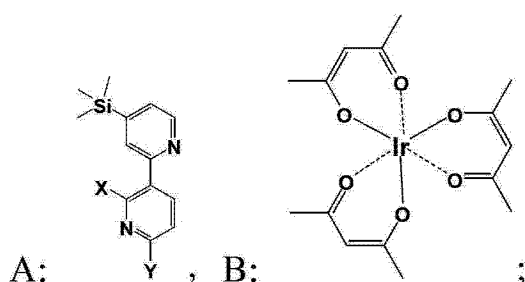
[0008] 式中, X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种。

[0009] 所述含铱有机电致发光材料, 其中, X 和 Y 同时为 F 或 Cl ;或者 X 为 F 的同时 Y 为 Cl ;或者 X 为 Cl 的同时 Y 为 F。

[0010] 本发明还提供上述含铱有机电致发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0011] S1、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

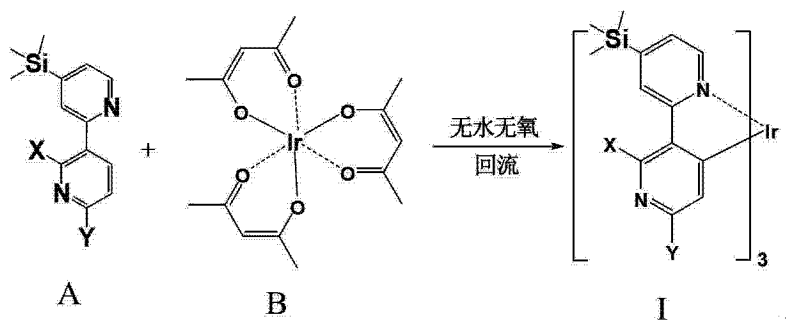
[0012]



[0013] 其中, 化合物 A 中, X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种;

[0014] S2、无水无氧条件下, 将化合物 A 和化合物 B 在第一溶剂中进行回流状态下发生反应, 冷却后, 得到含化合物 I 的混合液, 反应式如下:

[0015]

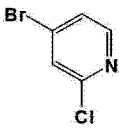
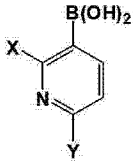


[0016] 优选地, 所述含铱有机电致发光材料的制备方法, 步骤 S2 结束后, 还包括如下步骤:

[0017] S3、向步骤 S2 获得的含化合物 I 的混合液中滴加 1N 的 HCl 水溶液, 然后乙醚萃取有机相, 随后用无水 MgSO_4 干燥有机相; 接着过滤, 对滤液蒸除溶剂后得含化合物 I 的粗产物, 最后使用二氯甲烷作淋洗剂对该粗产物进行硅胶柱色谱分离, 得到纯化的所述化合物 I。

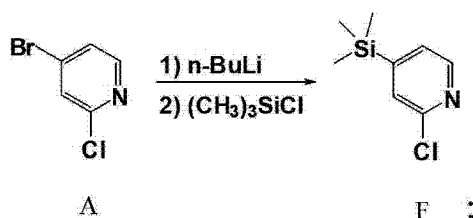
[0018] 所述的含铱有机电致发光材料的制备方法, 步骤 S1 中, 化合物 A 采用下述方法制得:

[0019] S11、提供如下化合物 C、化合物 D、化合物 E 和化合物 G:

[0020]  C:  D: n-BuLi, E: (CH₃)₃SiCl,  G:  ; 其中, 化合物 G 中, X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种 ;

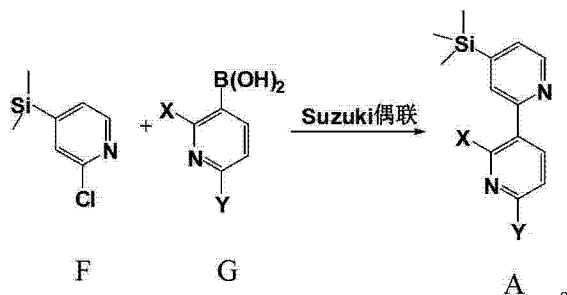
[0021] S12、在 -78℃ 低温下, 将化合物 C 与 D 加入四氢呋喃溶剂中发生反应, 接着再加入化合物 E, 于室温下发生反应生成化合物 F, 反应式如下 :

[0022]



[0023] S13、将化合物 F 和化合物 G 加入催化剂和碱溶液存在的第二溶剂中, 回流状态下发生 Suzuki 偶联反应, 生成所述化合物 A, 反应式如下 :

[0024]



[0025] 所述含铱有机电致发光材料的制备方法, 步骤 S13 中, 第二溶剂为甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺或四氢呋喃。

[0026] 所述含铱有机电致发光材料的制备方法, 步骤 S13 中, 催化剂为 Pd(PPh₃)₄ 或 Pd(PPh₃)₂Cl₂, 催化剂的摩尔量为化合物 G 的 1~5%; 所述碱溶液为 K₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 水溶液 ; 碱溶液的摩尔浓度为 2M, 且该碱溶液中, 碱溶质的摩尔量为化合物 G 的 2~5 倍。

[0027] 所述含铱有机电致发光材料的制备方法, 其中, X 和 Y 同时为 F 或 Cl ; 或者 X 为 F 的同时 Y 为 Cl ; 或者 X 为 Cl 的同时 Y 为 F。

[0028] 所述含铱有机电致发光材料的制备方法, 其中, 第一溶剂为乙二醇、甘油及 N, N- 二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0029] 本发明还提供一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件的发光层的材料采用包括有上述含铱有机电致发光材料 I。

[0030] 本发明提供的含铱有机电致发光材料, 以铱为内核的有机磷光材料分子中含有联吡啶配体, 可以提高发光材料的载流子注入和传输能力, 具有较高的内量子效率及电致发光效率 ; 此外, 其分子中分别带两个卤素原子和三甲基硅基的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移, 从而使该以铱为内核的有机磷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。

[0031] 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

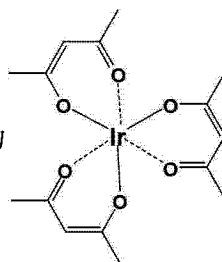
[0032] 图 1 为本发明的含铱有机电致发光材料的制备流程示意图;

[0033] 图 2 为实施例 1 中制得的含铱有机电致发光材料的发射光谱图;

[0034] 图 3 为实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

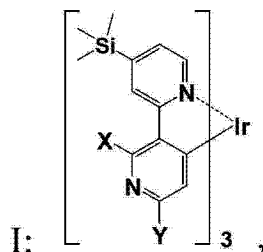
具体实施方式

[0035] 铱 (Ir) 金属有机配合物 B (结构式为



(1 ~ 14 μ s) 的磷光发光材料;本发明的以铱为内核的有机磷光材料,即含铱有机电致发光材料,具有如下结构式 I:

[0036]



[0037] 其中,X 和 Y 分别为 F 或 Cl 中的至少一种,即 X 和 Y 同时为 F 或 Cl ;或者 X 为 F 的同时 Y 为 Cl ;或者 X 为 Cl 的同时 Y 为 F。

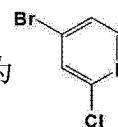
[0038] 本发明提供的含铱有机电致发光材料,分子中含有联吡啶配体,且其上还带有三甲基硅基和两个卤素基,一方面可以提高发光材料的电子注入和传输能力,也使其发光波长能有效蓝移,使得该含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0039] 以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。

[0040] 如图 1 所示,上述含铱有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0041] 以下各步除非特殊规定,均在水无氧条件下进行,如在 N₂ 或惰性气体等氛围下,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。

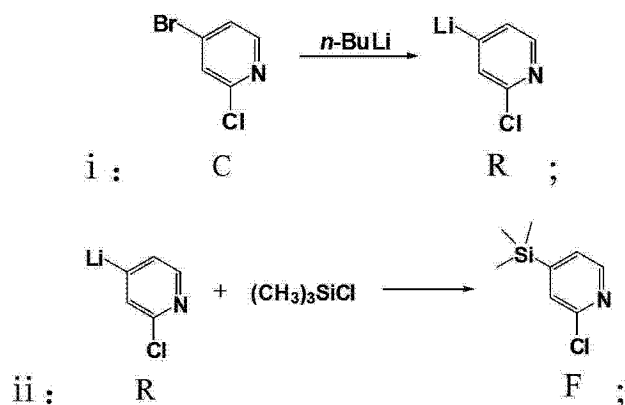
[0042] S1 :在 -78℃ 的低温下,化合物 C (4- 溴 -2- 氯吡啶,结构式为



锂 D (n-BuLi) 在四氢呋喃 (THF) 溶剂反应生成中间产物 R,即 2- 氯 -4- 吡啶锂,反应式如 i

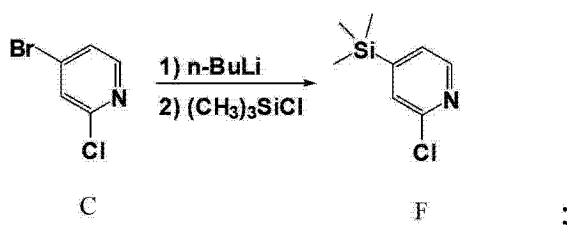
所示 ;接着再加入化合物 E (即三甲基氯化硅, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), 在室温下, 使化合物 E 与中间产物 R 进行交换反应, 生成化合物 F (即 2-氯-4-三甲基硅基吡啶), 反应式如 ii 所示 :

[0043]



[0044] 整个步骤 S1 的总反应式如下 :

[0045]

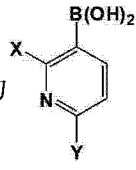


[0046] 在优选中, 步骤 S1 之后进一步包括对化合物 F 的分离纯化步骤 :

[0047] 首先将反应混合液与去离子水混合, 分液 ; 乙醚多次萃取水相, 合并有机相, 用无水 MgSO_4 干燥 ; 最后滤液蒸除溶剂的粗产物后, 以正己烷为洗脱剂对其进行硅胶柱色谱分离, 得到纯化的化合物 F。

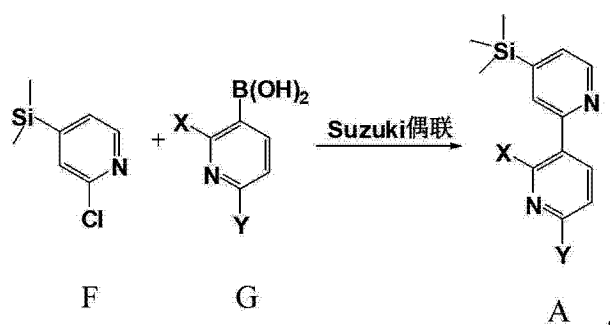
[0048] 上述反应步骤 S1 中, 由于正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 很活泼, 只能溶在正己烷溶剂中加入反应体系中 ; 因此, 实际反应时, 应该是采用正丁基锂的正己烷溶液。

[0049] S2 : 在第二溶剂中 (如, 甲苯、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMA)

或四氢呋喃 (THF) 等), 化合物 F 与化合物 G (即结构式为  X 和 Y 分别为卤素 F 或

Cl 中的至少一种) 在碱溶液与催化剂存在下, 回流状态 (其回流温度随第二溶剂而定, 回流温度也就是第二溶剂的各自沸点, 范围在 $64\sim 166^\circ\text{C}$ 之间) 下进行 Suzuki 偶联反应, 制得化合物 A, 反应式如下 :

[0050]



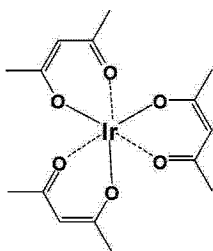
[0051] 在优选中,步骤 S2 之后进一步包括对化合物 A 的分离纯化步骤:

[0052] 首先将反应后的混合液与适量 2N HCl 溶液混合,用乙醚多次萃取后合并有机相;然后用无水 MgSO_4 干燥有机相,过滤,减压蒸除溶剂得粗产物;最后使用二氯甲烷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,得到纯化的化合物 A。

[0053] 上述步骤 S2 中,碱溶液为 K_2CO_3 或者 Na_2CO_3 水溶液;碱溶液的摩尔浓度为 2M,且该碱溶液中,碱溶质的摩尔量为化合物 G 的 2~5 倍。

[0054] 催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (四三苯基膦钯) 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (二氯双(三苯基膦)钯),催化剂的摩尔量为化合物 G 的 1~5%。

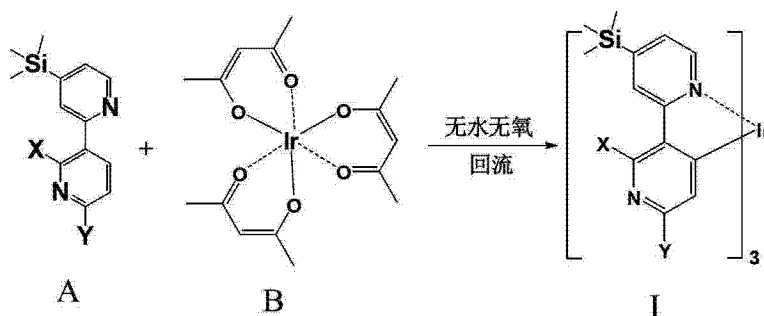
[0055] S3:无水无氧条件下,化合物 A 与化合物 B (即三(乙酰丙酮)合铱,结构式为



的 $\text{Ir}(\text{acac})_3$) 在第一溶剂中进行回流状态(回流状态的回流温度随第一溶

剂而定,其回流温度也就是第一溶剂的各自沸点,范围在 139~290℃之间,如,2-乙氧基乙醇为 139℃,甘油为 290℃)下反应 24h 后,生成化合物 I,反应式如下:

[0056]



[0057] 第一溶剂可以采用乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甘油中的至少一种,这些溶剂与 4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2',3-联吡啶及三(乙酰丙酮)合铱($\text{Ir}(\text{acac})_3$)具有较好相容性的高沸点有机溶剂;反应的温度控制在溶剂沸点附近进行回流反应。

[0058] 在优选中,步骤 S3 之后进一步包括对化合物 I 的分离纯化步骤:

[0059] S4、化合物 I 的纯化处理:首先,往反应混合液中滴加适量的 1N HCl 水溶液,然后乙醚多次萃取,合并有机相,用无水 MgSO_4 干燥。接着过滤,对滤液蒸除溶剂后得含化合物 I 的粗产物,最后使用二氯甲烷作淋洗剂对该粗产物进行硅胶柱色谱分离,得到纯化的所述化合物 I。

[0060] 本发明提供的含铱有机电致发光材料,以铱为内核的有机磷光材料分子中含有联吡啶配体,可以提高发光材料的载流子注入和传输能力,具有较高的内量子效率及电致发光效率。此外,其分子中分别带两个卤素原子和三甲基硅基的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移,从而使该以铱为内核的有机磷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。

[0061] 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色纯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。

[0062] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0063] 实施例 1

[0064] 含铱有机电致发光材料,即配合物三(4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶-N,C^{2'})合铱

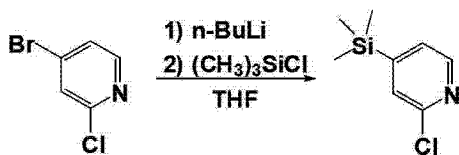
[0065] (1)2-氯-4-三甲基硅基吡啶的合成

[0066] 氮气保护下,将装有 4-溴-2-氯吡啶(7.70g,40mmol)和 200mL THF 的反应体系温度降至 -78℃。维持该温度,往以上溶液中滴加 26mL(65mmol)浓度为 2M 的 n-BuLi 的正己烷溶液,搅拌反应 1h。-78℃温度下三甲基氯化硅(7.39g,68mmol)滴加至反应体系中,自然升至室温,搅拌反应,过夜。将反应混合液与 30mL 去离子水混合,静置分层,分液。水相用乙醚(20mL)萃取三次,合并有机相后,无水 MgSO₄干燥。过滤,对滤液旋转蒸除溶剂后,以正己烷为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离,得无色油状物,即 2-氯-4-三甲基硅基吡啶(6.68g),收率为 64.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0067] 质谱(m/z):185.0(M⁺+1)

[0068] 元素分析(%)C₈H₁₂ClNSi:理论值 C,51.74;H,6.51;Cl,19.09;N,7.54;Si,15.12;实测值:C,51.73;H,6.50;Cl,19.08;N,7.56;Si,15.13。

[0069]



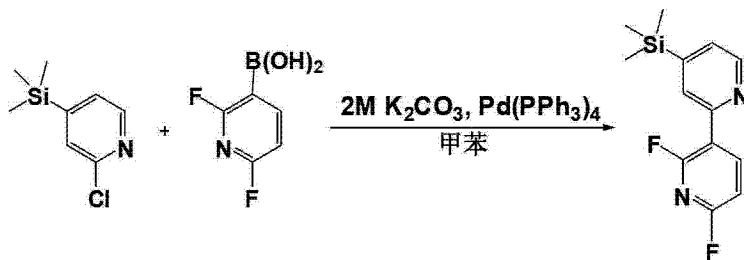
[0070] (2)4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶的合成

[0071] 氮气保护下,将 2-氯-4-三甲基硅基吡啶(3.71g,20mmol),2,6-二氟-3-吡啶硼酸(3.50g,22mmol)和 Pd(PPh₃)₄(0.0253g,0.22mmol)溶于 60mL 甲苯中,加入 33mL 浓度为 2M 的 K₂CO₃水溶液,在回流温度下搅拌反应 24h。自然冷至室温后,将反应混合液与适量 2N HCl 溶液混合,乙醚(20mL)萃取三次。合并有机相,无水 MgSO₄干燥。过滤,对滤液旋转蒸除溶剂后,得黄色油状物。以体积比为 1:6 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离,得白色粉末物,即 4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶(3.70g),收率为 70.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0072] 质谱(m/z):264.1(M⁺+1)

[0073] 元素分析(%)C₁₃H₁₄F₂N₂Si:理论值 C,59.07;H,5.34;F,14.37;N,10.60;Si,10.62;实测值:C,59.05;H,5.35;F,14.38;N,10.59;Si,10.63。

[0074]

[0075] (3) 配合物三 (4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱的合成

[0076] 在氮气保护下,4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶 (5.29g, 20mmol) 和三(乙酰丙酮)合铱 (2.45g, 5mmol) 溶于 50mL 乙二醇中,加热升温至回流状态,搅拌反应 24h。自然冷至室温后,逐步滴加适量 1N HCl 水溶液,乙醚 (20mL) 萃取三次、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,即配合物三 (4-三甲基硅基-2',6'-二氟-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱 (0.98g),收率为 20.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0077] 质谱 (m/z): 982.2 (M⁺+1)

[0078] 元素分析 (%) C₃₉H₃₉F₆IrN₆Si₃: 理论值 C, 47.69; H, 4.00; F, 11.61; Ir, 19.57; N, 8.56; Si, 8.58; 实测值: C, 47.67; H, 4.01; F, 11.62; Ir, 19.59; N, 8.55; Si, 8.57。

[0079]



[0080] 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 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 454nm 处,同时在 480nm 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。

[0081] 实施例 2

[0082] 含铱有机电致发光材料,即配合物三 (4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶-N,C^{2'}) 合铱

[0083] (1) 4-三甲基硅基-2-氯吡啶的合成步骤参见实施案例 1 的步骤(1)。

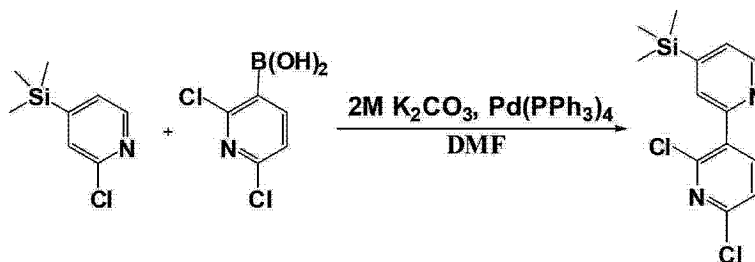
[0084] (2) 4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶的合成

[0085] 氮气保护下,2-氯-4-三甲基硅基吡啶 (3.71g, 20mmol), 2,6-二氯-3-吡啶硼酸 (4.22g, 22mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (1.0112g, 0.88mmol) 溶于 60mL DMF 中,加入 44mL 浓度为 2M 的 K₂CO₃ 水溶液,在回流温度下搅拌反应 24h。自然冷至室温后,将反应混合液与适量 2N HCl 溶液混合,乙醚 (20mL) 萃取三次。合并有机相,无水 MgSO₄ 干燥。过滤,对滤液旋转蒸除溶剂后,得黄色油状物。以体积比为 1:6 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离,得白色粉末物,即 4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶 (3.75g),收率为 63.1%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0086] 质谱 (m/z): 296.0 ($M^+ + 1$)

[0087] 元素分析 (%) $C_{13}H_{14}Cl_2N_2Si$: 理论值 C, 52.53; H, 4.75; Cl, 23.85; N, 9.42; Si, 9.45; 实测值: C, 52.50; H, 4.76; Cl, 23.86; N, 9.43; Si, 9.45。

[0088]



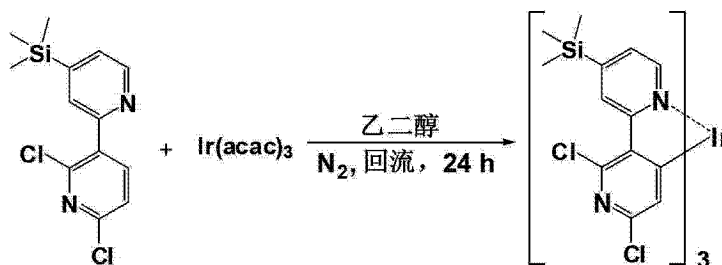
[0089] (3) 配合物三 (4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0090] 在氮气保护下, 4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶 (5.95g, 20mmol) 和三(乙酰丙酮)合铱 (2.45g, 5mmol) 溶于 50mL 乙二醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加适量 1N HCl 水溶液, 乙醚 (20mL) 萃取三次。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, 即配合物三 (4-三甲基硅基-2',6'-二氯-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱 (0.97g), 收率为 17.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0091] 质谱 (m/z): 1080.0 ($M^+ + 1$)

[0092] 元素分析 (%) $C_{39}H_{39}Cl_6IrN_6Si_3$: 理论值 C, 43.33; H, 3.64; Cl, 19.68; Ir, 17.78; N, 7.77; Si, 7.79; 实测值: C, 43.34; H, 3.63; Cl, 19.67; Ir, 17.79; N, 7.78; Si, 7.78。

[0093]



[0094] 实施例 3

[0095] 含铱有机电致发光材料, 即配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱

[0096] (1) 4-三甲基硅基-2-氯吡啶的合成步骤参见实施案例 1 的步骤 (1)。

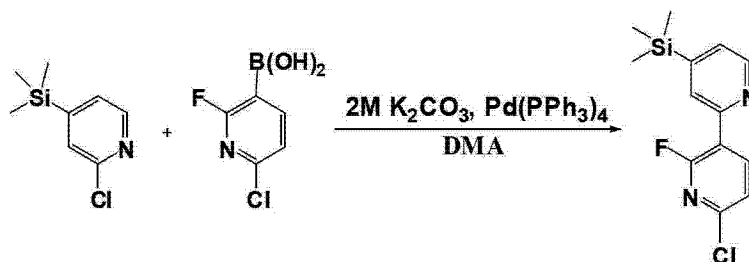
[0097] (2) 4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶的合成

[0098] 氮气保护下, 2-氯-4-三甲基硅基吡啶 (3.71g, 20mmol), 2-氟-6-氯-3-吡啶硼酸 (3.86g, 22mmol) 和 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.772g, 1.1mmol) 溶于 60mL DMA 中, 加入 22mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 在回流温度下搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 将反应混合液与适量 2N HCl 溶液混合, 乙醚 (20mL) 萃取三次。合并有机相, 无水 $MgSO_4$ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 得黄色油状物。以体积比为 1:6 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 得白色粉末物, 即 4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶 (3.71g), 收率为 66.1%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0099] 质谱 (m/z): 280.1 ($M^+ + 1$)

[0100] 元素分析 (%) $C_{13}H_{14}ClFN_2Si$: 理论值 C, 55.60; H, 5.03; Cl, 12.63; F, 6.77; N, 9.98; Si, 10.00; 实测值: C, 55.61; H, 5.02; Cl, 12.62; F, 6.78; N, 9.97; Si, 10.01。

[0101]



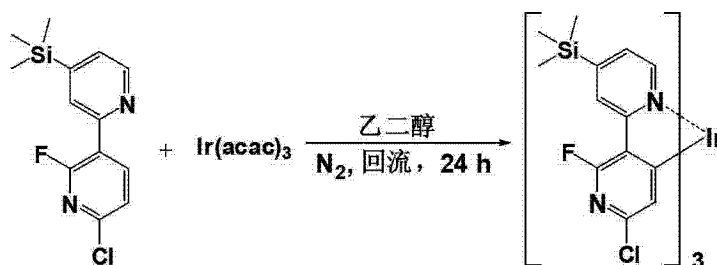
[0102] (3) 配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶-N, C²,) 合铱的合成

[0103] 在氮气保护下, 4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶 (5.62g, 20mmol) 和三(乙酰丙酮)合铱 (2.45g, 5mmol) 溶于 50mL 乙二醇中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加适量 1N HCl 水溶液, 乙醚 (20mL) 萃取三次。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, 即配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氟-6'-氯-2,3'-联吡啶-N, C²,) 合铱 (0.93g), 收率为 18.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0104] 质谱 (m/z): 1032.1 ($M^+ + 1$)

[0105] 元素分析 (%) $C_{39}H_{39}Cl_3F_3IrN_6Si_3$: 理论值 C, 45.41; H, 3.81; Cl, 10.31; F, 5.52; Ir, 18.63; N, 8.15; Si, 8.17; 实测值: C, 45.40; H, 3.82; Cl, 10.32; F, 5.51; Ir, 18.64; N, 8.14; Si, 8.17。

[0106]



[0107] 实施例 4

[0108] 含铱有机电致发光材料, 即配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶-N, C²,) 合铱

[0109] (1) 4-三甲基硅基-2-氯吡啶的合成步骤参见实施案例 1 的步骤 (1)。

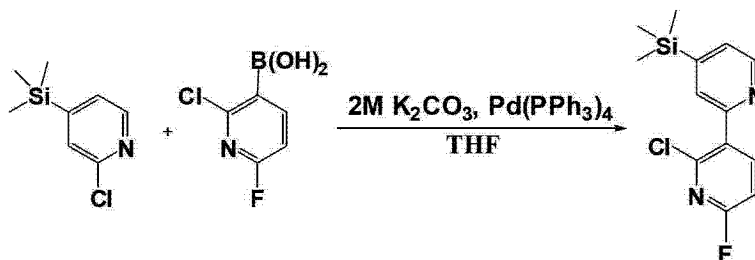
[0110] (2) 4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶的合成

[0111] 氮气保护下, 2-氯-4-三甲基硅基吡啶 (3.71g, 20mmol), 2'-氯-6'-氟-3-吡啶硼酸 (3.86g, 22mmol) 和 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.463g, 0.66mmol) 溶于 60mL THF 中, 加入 55mL 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 在回流温度下搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 将反应混合液与适量 2N HCl 溶液混合, 乙醚 (20mL) 萃取三次。合并有机相, 无水 $MgSO_4$ 干燥。过滤, 对滤液旋转蒸除溶剂后, 得黄色油状物。以体积比为 1:6 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂对粗产物进行硅胶柱色谱分离, 得白色粉末物, 即 4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶 (3.59g), 收率为 63.9%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0112] 质谱 (m/z): 280.1 ($M^+ + 1$)

[0113] 元素分析 (%) $C_{13}H_{14}ClFN_2Si$: 理论值 C, 55.60; H, 5.03; Cl, 12.63; F, 6.77; N, 9.98; Si, 10.00; 实测值: C, 55.58; H, 5.04; Cl, 12.64; F, 6.78; N, 9.97; Si, 10.00。

[0114]



[0115] (3) 配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱的合成

[0116] 在氮气保护下, 4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶 (5.62g, 20mmol) 和三(乙酰丙酮)合铱 (2.45g, 5mmol) 溶于 50mL 甘油中, 加热升温至回流状态, 搅拌反应 24h。自然冷至室温后, 逐步滴加适量 1N HCl 水溶液, 乙醚 (20mL) 萃取三次。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, 即配合物三 (4-三甲基硅基-2'-氯-6'-氟-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱 (0.98g), 收率为 19.0%。产物检测数据及反应方程式如下:

[0117] 质谱 (m/z): 1032.1 ($M^+ + 1$)

[0118] 元素分析 (%) $C_{39}H_{39}Cl_3F_3IrN_6Si_3$: 理论值 C, 45.41; H, 3.81; Cl, 10.31; F, 5.52; Ir, 18.63; N, 8.15; Si, 8.17; 实测值: C, 45.42; H, 3.80; Cl, 10.32; F, 5.51; Ir, 18.64; N, 8.14; Si, 8.18。

[0119]



[0120] 实施例 5

[0121] 本实施例为有机电致发光器件, 其以实施例 1 制得的 Ir 配合物, 即三 (4-三甲基硅基-2', 6'-二氟-2,3'-联吡啶-N, C^{2'}) 合铱作为发光层的掺杂客体。有机电致发光器件的结构, 如图 3 所示, 该器件包括依次层叠的玻璃基片 101/ITO102/m-MTDATA 103/NPB 104/mCP 105/mCP:Ir 配合物 106/BCP 107/Alq₃108/LiF 109/Al110。

[0122] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0123] 首先, 在一个玻璃基片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极;

[0124] 接着, 通过真空蒸镀技术, 依次在 ITO 上制备一层厚度为 40nm、材质为 m-MTDATA 的空穴注入层, 厚度为 20nm、材质为 NPB 的空穴传输层, 厚度为 10nm、材质为 mCP 的电子阻挡层、厚度为 30nm、材质为掺杂有 7wt%(质量百分比) Ir 配合物的 mCP 的发光层, 厚度为 10nm、

材质为 BCP 的空穴阻挡层、厚度为 35nm、材质为 Alq_3 的电子传输层,厚度为 1nm、材质为 LiF 的电子注入缓冲层;

[0125] 最后,在电子注入缓冲层上真空镀膜沉积厚度为 120nm、材质为金属 Al 的阴极层。

[0126] 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。

[0127] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

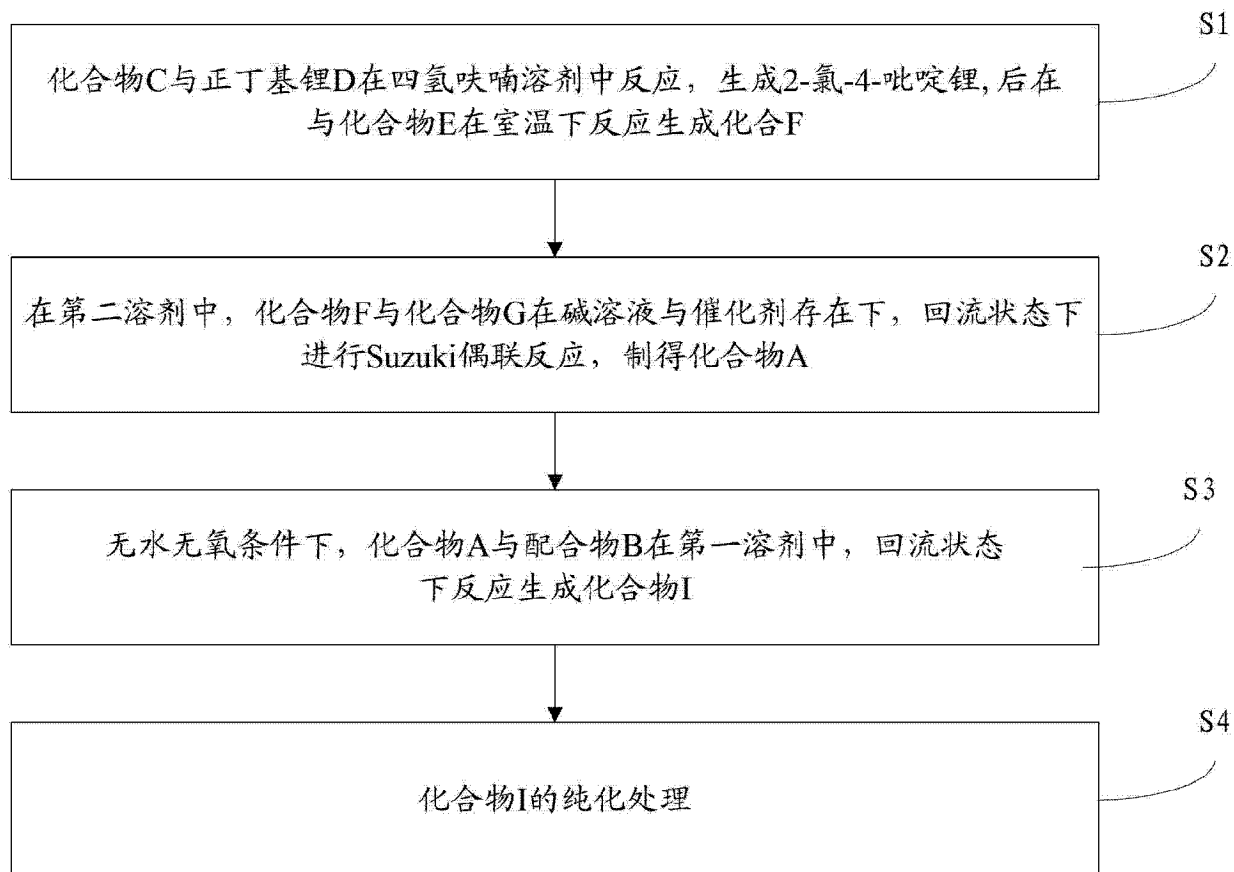


图 1

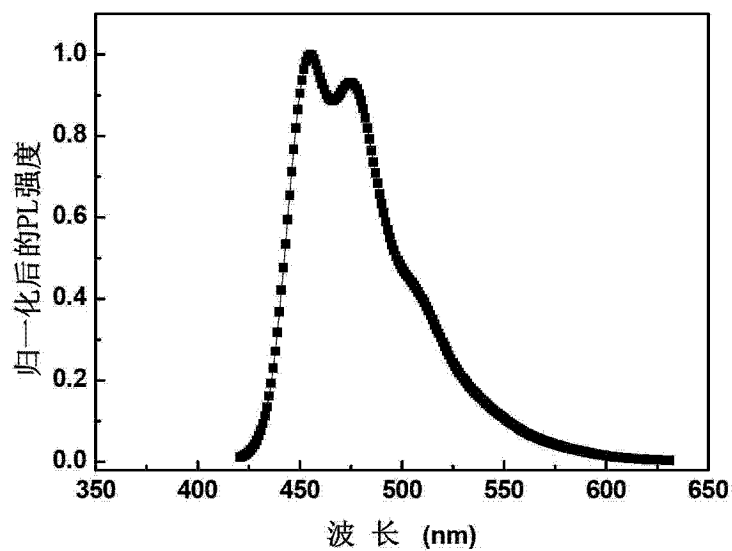


图 2

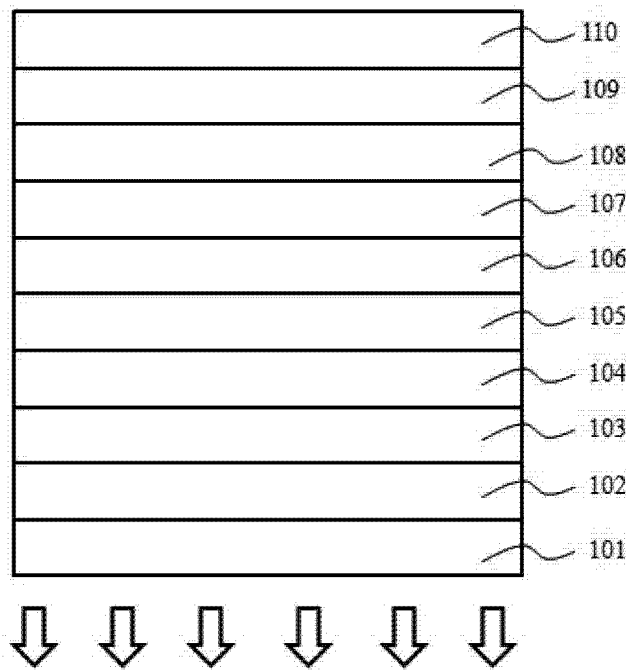


图 3

专利名称(译)	含铍有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103571454A	公开(公告)日	2014-02-12
申请号	CN201210268597.9	申请日	2012-07-31
[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 梁禄生		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 梁禄生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/10 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种含铍有机电致发光材料、其制备方法和有机电致发光器件；该含铍有机电致发光材料其具有如下结构式：式中，X和Y分别为F或Cl中的至少一种。本发明提供的含铍有机电致发光材料，以铍为内核的有机磷光材料分子中含有联吡啶配体，可以提高发光材料的载流子注入和传输能力，具有较高的内量子效率及电致发光效率；此外，其分子中分别带两个卤素原子和三甲基硅基的吡啶环结构能使其发光光谱有效蓝移，从而使该以铍为内核的有机磷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。

