



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629750 A

(43) 申请公布日 2015.05.20

(21) 申请号 201310574448.X

C07F 15/00(2006.01)

(22) 申请日 2013.11.14

H01L 51/54(2006.01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518000 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
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72)发明人 周明杰 王平 张娟娟 黄辉

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

G09K 11/06(2006. 01)

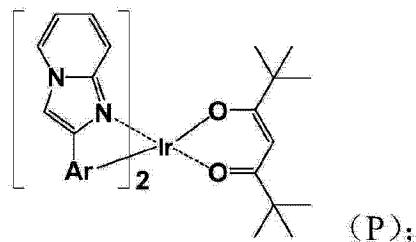
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件

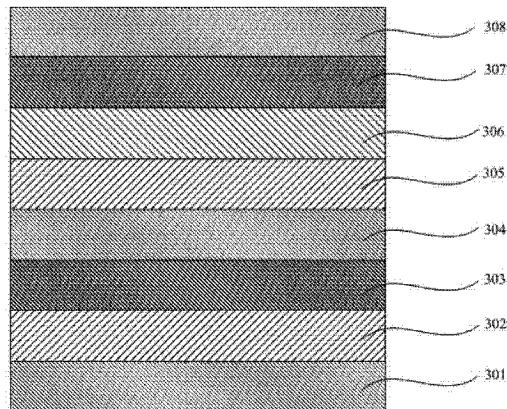
(57) 摘要

本发明提供一种有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件，所述有机电致磷光材料具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：

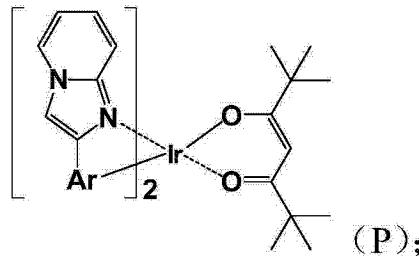


其中, Ar 为萃

基或蒽基。本发明的有机电致磷光材料是以萘基或蒽基取代咪唑并[1, 2-a]吡啶为环金属主配体, 以2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮为辅助配体的配合物。本发明有机电致磷光材料可获得不同绿色发光波长的磷光发射, 提高发光效率。此外, 本发明有机电致磷光材料的制备方法简单灵活, 为有机电致发光器件的制备提供了优良的材料。



1. 具有下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：

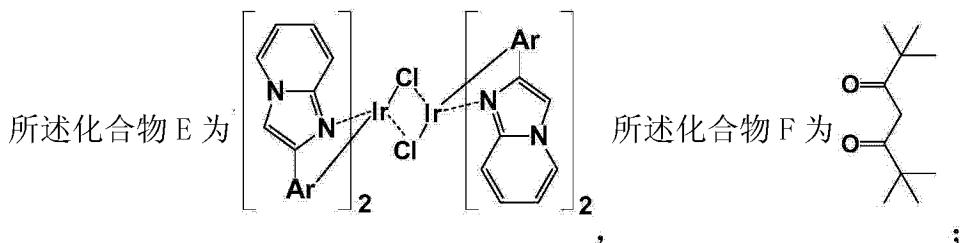


其中, Ar 为萘基或蒽基。

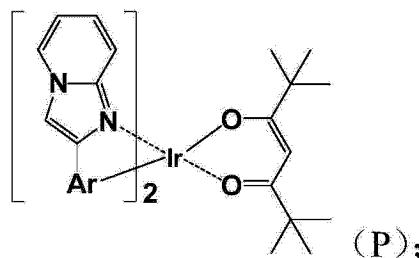
2. 如权利要求 1 所述的有机电致磷光材料, 其特征在于, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的 2- 位 C 上。

3. 一种有机电致磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤：

(e) 提供如下化合物 E 和化合物 F :



(f) 在惰性气体氛围下, 将摩尔比为 1.5 ~ 2.5:1 的所述化合物 E 和所述化合物 F、碱催化剂以及 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮溶于反应溶剂中, 于回流温度下进行搅拌 24 ~ 28h, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：



其中, Ar 为萘基或蒽基。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 在所述步骤 (f) 中, 所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述反应溶剂为 2- 乙氧基乙醇或 2- 甲氧基乙醇 ; 所述 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.15 ~ 0.25mol/L。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 E 采用如下步骤制得：

(c) 提供如下化合物 C 和化合物 D :



其中, Ar 为萘基或蒽基, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述化合物 C 的 2- 位 C 上；

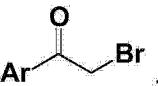
(d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与所述化合物 D 按照 1:2.2 ~ 2.4 的摩尔比加

入 2- 乙氧基乙醇水溶液中, 加热至 100 ~ 135℃ 温度状态下搅拌反应 20 ~ 25h h, 得所述化合物 E。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的 2- 乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1; 所述化合物 D 在所述 2- 乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为 0.08 ~ 0.133mol/L, 所述化合物 D 与步骤(f) 中的所述碱催化剂摩尔比为 1:5 ~ 6。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 C 采用如下步骤制得:

(a) 提供如下化合物 A 和化合物 B;

所述化合物 A 为  所述化合物 B 为 2- 氨基吡啶,

其中, Ar 为萘基或蒽基, 所述 Ar 的 1- 或 2- 位 C 连于所述所述化合物 A 的酮基 C 上;

(b) 在惰性气体氛围下, 将碳酸氢钠、摩尔比为 1 ~ 1.1:1 的所述化合物 A 与所述化合物 B 溶于有机溶剂中, 加热至回流状态下搅拌反应 3 ~ 8h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 C。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述碳酸氢钠与所述所述化合物 B 的摩尔比为 1.4 ~ 1.6:1。

9. 根据权利要 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为无水乙醇, 所述化合物 B 在所述有机溶剂中的浓度为 0.33 ~ 0.5mol/L。

10. 一种有机电致发光器件, 包括阳极层、空穴注入缓冲层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极, 其特征在于, 所述发光层的材质为权利要求 1 或 2 所述的有机电致磷光材料。

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及磷光材料领域,尤其涉及一种有机电致磷光材料。本发明还涉及该有机电致磷光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

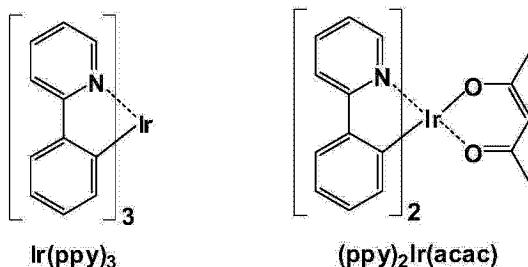
背景技术

[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器件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,与芳香族二胺制得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、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。

[0004] 为了使有机电致发光器件得到全彩显示,一般必须同时具备性能优异的红光、绿光和蓝光有机电致发光材料。绿色磷光材料是研究得最早,也是发展得最为成熟的一类材料。三(2-苯基吡啶-N,C²)合铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)(结构式如下)作为最早发现的绿光磷光材料之一,Forrest和Thompson团队于1999年首次将其应用在有机电致发光器件中就获得了最大外量子效率为8%(28cd/A)、最大流明效率为311m/W和最大发光亮度为100000cd/m²的良好发光性能[Appl. Phys. Lett., 1999, 75(1):4-7.]。2001年Forrest和Thompson团队又首次报道了双(2-苯基吡啶-N,C²)(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱($(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$)(结构式如下)的器件性能:最大外量子效率为12%,最大流明效率可达381m/W[Inorg. Chem., 40, 1704(2001). J. Am. Chem. Soc., 123, 4304(2001).]。此后,这两种绿光材料制作的OLED的最大外量子效率和最大流明效率屡屡被打破记录,是绿色磷光发光材料中的明星分子,现早已达到实用产品要求。虽然 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 已达到实用要求,但每年仍有许多新型绿光磷光材料被研发出来。这在一定意义上来说壮大了磷光发光材料的研究领域。

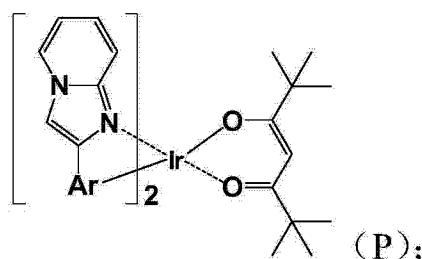
[0005]



发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种新的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件。针对上述目的,本发明提供一种具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0007]

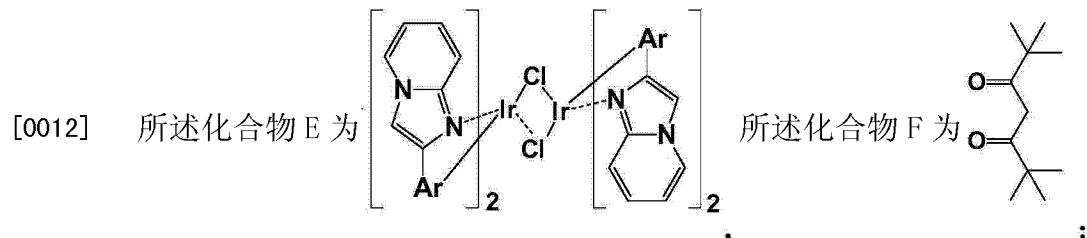


[0008] 其中,Ar为萘基或蒽基。

[0009] 进一步地,所述Ar的1-或2-位C连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并[1,2-a]吡啶的2-位C上。

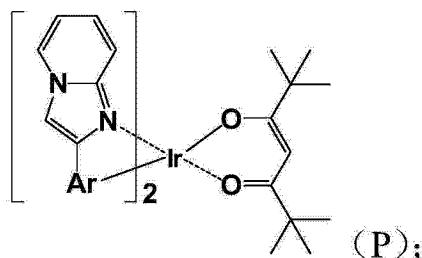
[0010] 本发明还提出一种有机电致磷光材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (e) 提供如下化合物E和化合物F:



[0013] (f) 在惰性气体氛围下,将摩尔比为1.5~2.5:1的所述化合物E和所述化合物F、碱催化剂以及2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮溶于反应溶剂中,于回流温度下进行搅拌24~28h,分离提纯反应液,得到下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0014]



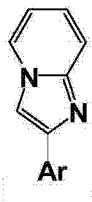
[0015] 其中,Ar为萘基或蒽基。

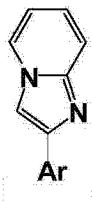
[0016] 进一步地,在所述步骤(f)中,所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠,所述反应溶剂为

2-乙氧基乙醇或2-甲氧基乙醇,所述2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮在所述反应溶剂中的浓度范围为0.15~0.25mol/L。

[0017] 进一步地,所述化合物E采用如下步骤制得:

[0018] (c)提供如下化合物C和化合物D:



[0019] 所述化合物C为所述化合物D为三水合三氯化铱,

[0020] 其中,Ar为萘基或蒽基,所述Ar的1-或2-位C连于所述化合物C的2-位C上;
 [0021] (d)在惰性气体氛围下,将所述化合物C与所述化合物D按照1:2.2~2.4的摩尔比加入2-乙氧基乙醇水溶液中,加热至100~135°C温度状态下搅拌反应20~25h,得所述化合物E。

[0022] 进一步地,所述2-乙氧基乙醇水溶液中的2-乙氧基乙醇与水的体积比为3:1;所述化合物D在所述2-乙氧基乙醇水溶液中的浓度范围为0.08~0.133mol/L,所述化合物D与步骤(f)中的所述碱催化剂摩尔比为1:5~6。

[0023] 进一步地,所述化合物C采用如下步骤制得:

[0024] (a)提供如下化合物A和化合物B;

[0025] 所述化合物A为,所述化合物B为2-氨基吡啶,

[0026] 其中,Ar为萘基或蒽基,所述Ar的1-或2-位C连于所述所述化合物A的酮基C上;

[0027] (b)在惰性气体氛围下,将碳酸氢钠、摩尔比为1~1.1:1的所述化合物A与所述化合物B溶于有机溶剂中,加热至回流状态下搅拌反应3~8h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物C。

[0028] 进一步地,所述碳酸氢钠与所述所述化合物B的摩尔比为1.4~1.6:1。

[0029] 进一步地,所述有机溶剂为无水乙醇,所述化合物B在所述有机溶剂中的浓度为0.33~0.5mol/L。

[0030] 本发明还提出一种有机电致发光器件,其包括阳极层、空穴注入缓冲层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极,所述发光层的材质为上述的有机电致磷光材料。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件,存在以下的优点:

[0032] 该有机电致磷光材料是以萘基或蒽基咪唑并[1,2-a]吡啶为环金属主配体,以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为辅助配体的异配型铱配合物。在环金属主配体主体结构中,咪唑并[1,2-a]吡啶环独特的电子结构特性使其成为有机电致磷光材料的良好结构之选;萘基或蒽基的不同C位与咪唑并[1,2-a]吡啶的2-位C相连,一方面其不同的电子效应能调节绿光的发光波长,另一方面萘基或蒽基的大体积特性能有效增大材料的空间体积,当应用于器件时能有效降低材料分子间的相互作用,降低分子因热运动而造成的相分离,

从而降低了浓度淬灭对发光效率的影响。在辅助配体中,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的引入,能有效改善材料的蒸镀性能,增加其成膜性并提高器件的稳定性,而且异配型铱配合物发生的分子内能量转移能提高材料的发光效率。

[0033] 总而言之,本发明有机电致磷光材料是以萘基或蒽基取代咪唑并[1,2-a]吡啶为环金属主配体,以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为辅助配体的配合物。本发明有机电致磷光材料可获得不同绿色发光波长的磷光发射,提高发光效率。此外,本发明有机电致磷光材料的制备方法简单灵活,为有机电致发光器件的制备提供了优良的材料。

附图说明

[0034] 图1为本发明的有机电致磷光材料的合成路线示意图。

[0035] 图2为实施例1中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0036] 图3为实施例2中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0037] 图4为实施例3中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0038] 图5为实施例4中有机电致发光材料的光致发光谱图;

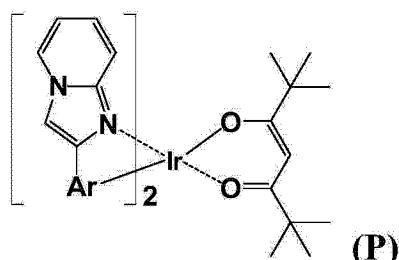
[0039] 图6为实施例5中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0040] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

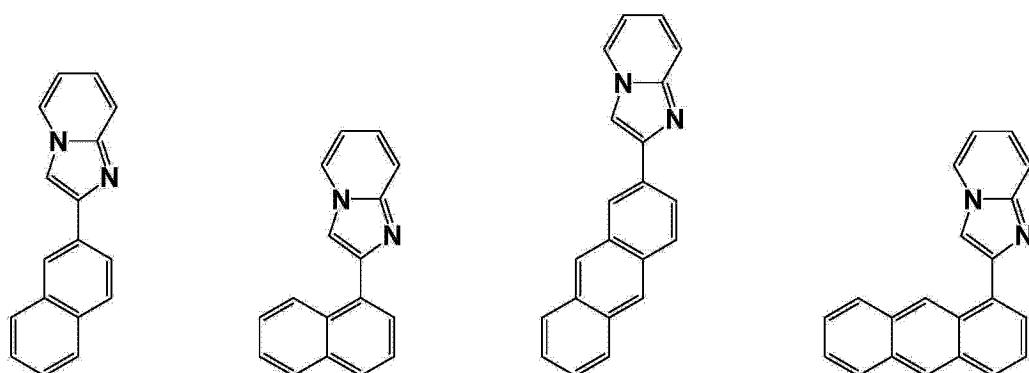
[0041] 本发明具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0042]



[0043] 其中,Ar为萘基或蒽基,Ar的1-或2-位C连于所述有机电致磷光材料中的咪唑并[1,2-a]吡啶的2-位C上,即所述有机电致磷光材料的环金属配体可以为以下结构:

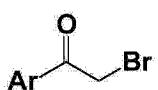
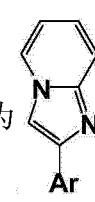
[0044]



[0045] 本发明的有机电致磷光材料(P)的制备过程大致分为以下步骤:

[0046] (1)通过化合物A和化合物B反应合成化合物C。

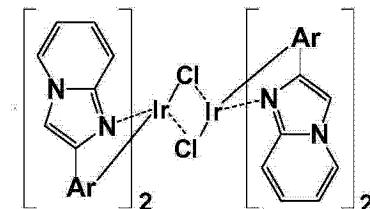
[0047] 其中,化合物 B 为 2- 氨基吡啶,化合物 A 和化合物 C 的结构式如下:

[0048] 化合物 A 为  , 化合物 C 为  其中, Ar 为萘基或蒽基。

[0049] (2) 将步骤(1)制得的化合物 C 与化合物 D 反应生成化合物 E。

[0050] 其中,化合物 D 为三水合三氯化铱 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 化合物 E 的结构式如下:

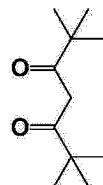
[0051]



[0052] (3) 将步骤(2)制得的化合物 E 用作环金属配体, 将化合物 F 用作辅助配体源, 通过化合物 E 和化合物 F 反应得铱金属配合物, 也即有机电致磷光材料(P)。

[0053] 其中, 化合物 F 的结构式如下:

[0054]



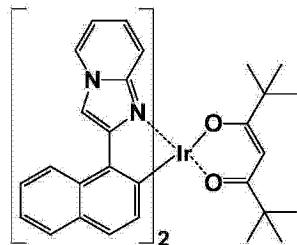
[0055] 综上所述, 本发明提供的有机电致磷光材料 (P) 的合成路线为如图 1 所示, 即带溴带乙酰基的萘或蒽稠环先与 2- 氨基吡啶发生成环反应生成环金属主配体 2-(萘基或蒽基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶, 然后环金属主配体与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成相对应的含铱二氯二聚物, 最后与辅助配体源 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮反应制得相应的最终目标铱金属配合物, 也即有机电致磷光材料 (P)。

[0056] 以下以实施例对本发明的有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件进行具体说明:

[0057] 实施例 1

[0058] 本实施例中公开的有机电致磷光材料 (P) 为双 [2-(萘 -1'- 基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱, 其结构式如下:

[0059]



[0060] 其采用如下步骤制得:

[0061] (1) 配体 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的合成

[0062] 配体 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的合成反应式如下：

[0063]



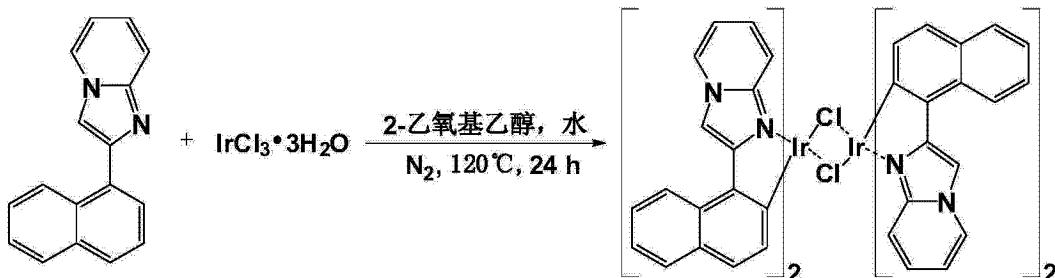
[0064] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 2.74g(11mmol)2-溴-1'-萘乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和 1.26g(15mmol) 碳酸氢钠溶于 20mL 无水乙醇中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至 78.5℃回流状态搅拌反应 4h。待反应体系自然降至室温后，反应液倾入 250mL 水中，有固体析出。过滤，水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗 1h，降至室温后过滤。烘干得 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得白色纯产物 1.46g，收率为 59.8%。

[0065] 对所述白色纯产物进行结构鉴定得：质谱 (MS m/z) :244.1 (M⁺)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为 C₁₇H₁₂N₂；其中，理论值为：C :83.58, H :4.95, N :11.47；实测值为：C :83.52, H :4.99, N :11.49。以上数据证实上述反应所得到的白色纯产物是 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶。

[0066] (2) 环金属主配体为 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0067] 环金属主配体为 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0068]

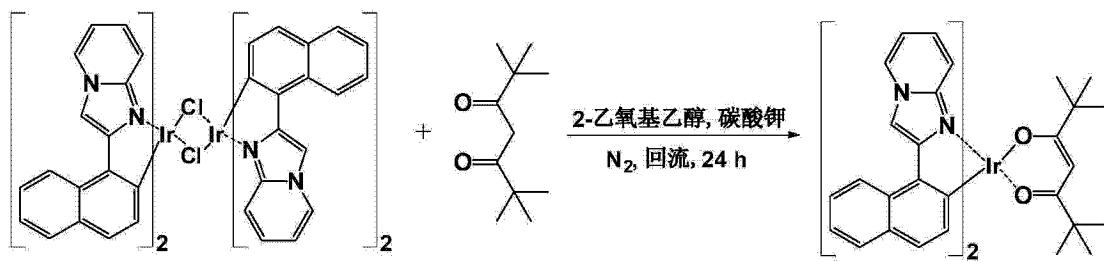


[0069] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱和 1.07g(4.4mmol)2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶溶于 15mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至 120℃ 温度状态下反应 24h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为 2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0070] (3) 配合物双 [2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶-N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0071] 配合物双 [2-(萘-1'-基) 咪唑并 [1, 2-a] 吡啶-N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮) 合铱的合成反应式如下：

[0072]



[0073] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将上述制得的环金属主配体为 2-(萘-1'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的含铱二氯二聚体、0.62mL(3mmol)2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮和 1.38g(10mmol) 碳酸钾溶于 20mL2- 乙氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌 30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应 24h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯配合物双 [2-(萘-1'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱 0.46g，收率为 26.7%。

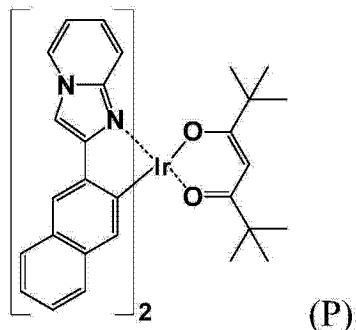
[0074] 对所得纯配合物进行结构鉴定：其质谱 (MS m/z) 为 :862.3(M⁺)；其元素分析为：C₄₅H₄₁IrN₄O₂，其中，其理论值为 :C:62.70, H:4.79, Ir:22.30, N:6.50, O:3.71，其实测值为 :C:62.74, H:4.73, Ir:22.36, N:6.43, O:3.74。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 [2-(萘-1'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱，即是有机电致磷光材料 (P)。

[0075] 如图 2 所示为，本实施例有机电致磷光材料，即配合物双 [2-(萘-1'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{2'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 (~ 10⁻⁵mol/L) 中的光致发光光谱，横轴为发光波长 (单位为 nm)，纵轴为归一化后的光致发光强度。由图 2 可知，本实施例有机电致磷光材料光致发光光谱的最大发射峰在 531nm 处，可作为绿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。此外，在 298K 温度下浓度约为 10⁻⁵mol/L 的本实施例有机电致磷光材料的二氯甲烷溶液，以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 Φ_p=0.40)，测得本实施例有机电致磷光材料的 Φ_p=0.30。

[0076] 实施例 2

[0077] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物双 [2-(萘-2'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶 -N, C^{3'}] (2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮) 合铱，其结构式如下：

[0078]

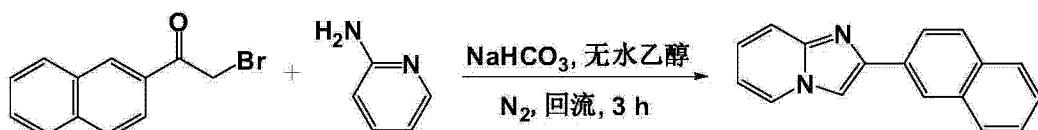


[0079] 其采用如下步骤制得：

[0080] (1) 2-(萘-2'-基)咪唑并 [1, 2-a] 吡啶的合成

[0081] 2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶合成的反应式如下：

[0082]



[0083] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 2.62g(10.5mmol)2-溴-2'-萘乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和1.18g(14mmol)碳酸氢钠溶于25mL无水乙醇中。室温下搅拌30min后，加热反应体系至回流状态搅拌反应3h。待反应体系自然降至室温后，反应液倾入200mL水中，有固体析出。过滤，水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗1h，降至室温后过滤。烘干得2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得白色纯产物1.61g，收率为65.9%。

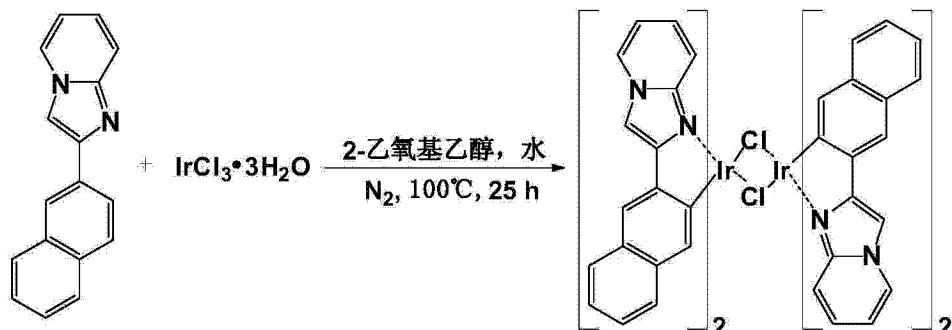
[0084] 对所述白色纯产物进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：244.1(M⁺)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为C₁₇H₁₂N₂；其中，理论值为：C:83.58, H:4.95, N:11.47；实测值为：C:83.52, H:4.99, N:11.49。

[0085] 以上数据证实上述反应所得到的白色纯产物是2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶。

[0086] (2) 配体为2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0087] 配体为2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0088]

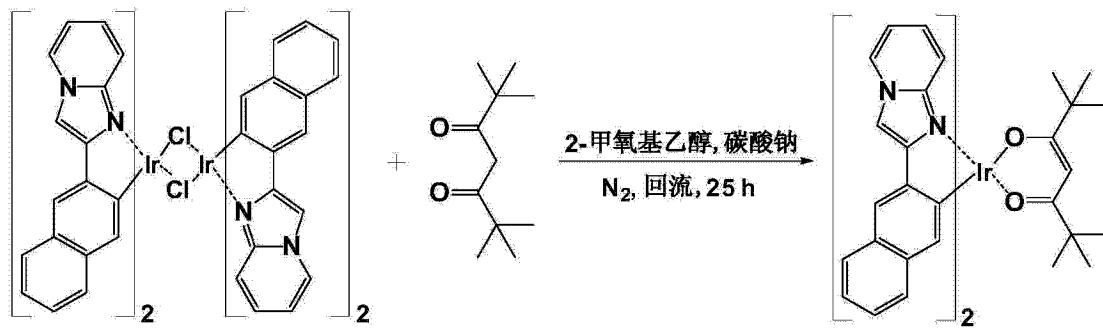


[0089] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将0.70g(2mmol)三水合三氯化铱和1.10g(4.5mmol)2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌30min后，加热反应体系至100℃温度状态下反应25h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0090] (3) 双[2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0091] 双[2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱合成的反应式如下：

[0092]



[0093] 具体步骤为:在氮气氛围保护下,将上述制得的环金属主配体为2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体、0.83mL(4mmol)2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和1.27g(12mmol)碳酸钠溶于20mL2-甲氧基乙醇溶剂中,室温下搅拌30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应25h。待反应液冷自然至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯产物0.48g,收率为27.8%。

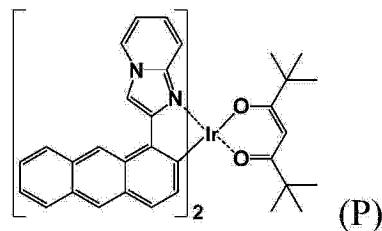
[0094] 对所得纯产物进行结构鉴定:其质谱(MS m/z)为:862.3(M⁺);其元素分析为:C₄₅H₄₁IrN₄O₂,其中,各元素百分含量的理论值为:C:62.70, H:4.79, Ir:22.30, N:6.50, O:3.71;其实测值为:C:62.73, H:4.72, Ir:22.35, N:6.44, O:3.76。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双[2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱,即是有机电致磷光材料(P)。

[0095] 如图3所示为,本实施例的有机电致磷光材料,即配合物双[2-(萘-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱在298K温度下二氯甲烷溶液($\sim 10^{-5}$ mol/L)中的光致发光光谱,横轴为发光波长(单位为nm),纵轴为归一化后的光致发光强度。由图3可知,本实施例有机电致磷光材料光致发光光谱的最大发射峰在530nm处,可作为绿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。此外,在298K温度下浓度约为 10^{-5} mol/L的本实施例有机电致磷光材料的二氯甲烷溶液,以相同条件下的fac-Ir(ppy)₃的二氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$),测得本实施例的有机电致磷光材料的 $\Phi_p=0.28$ 。

[0096] 实施例3

[0097] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物配合物双[2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱,其结构式如下:

[0098]



[0099] 其采用如下步骤制得:

[0100] (1)配体2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的合成

[0101] 配体2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶合成的反应式如下:

[0102]



[0103] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 2.99g(10mmol)2-溴-1'-蒽乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和1.34g(16mmol)碳酸氢钠溶于30mL无水乙醇中。室温下搅拌30min后，加热反应体系至回流状态搅拌反应8h。待反应体系自然降至室温后，反应液倾入300mL水中，有固体析出。过滤，水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗1h，降至室温后过滤。烘干得2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得米色纯产物1.41g，收率为47.9%。

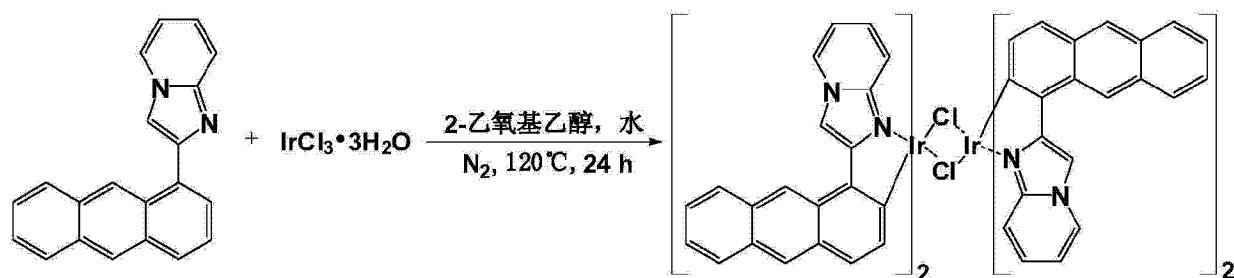
[0104] 对所述米色纯产物进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：294.1(M⁺)。对所述米色纯产物进行元素分析得：其分子式为C₂₁H₁₄N₂；其中，理论值为：C:85.69, H:4.79, N:9.52；实测值为：C:85.65, H:4.86, N:9.49。

[0105] 以上数据证实上述反应所得到的米色纯产物是2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶。

[0106] (2) 环金属主配体为2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0107] 环金属主配体为2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体合成的反应式如下：

[0108]

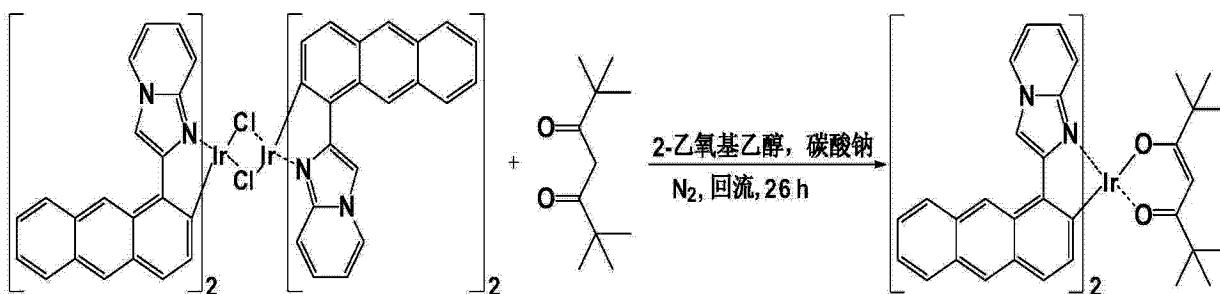


[0109] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将0.70g(2mmol)三水合三氯化铱和1.32g(4.5mmol)2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于20mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌30min后，加热反应体系至120℃温度状态下反应24h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0110] (3) 配合物双[2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0111] 配合物双[2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成反应式如下：

[0112]



[0113] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将上述制得的环金属主配体为 2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体、1.04mL(5mmol)2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和1.16g(11mmol)碳酸钠溶于20mL2-乙氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应26h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯产物0.38g，收率为19.7%。

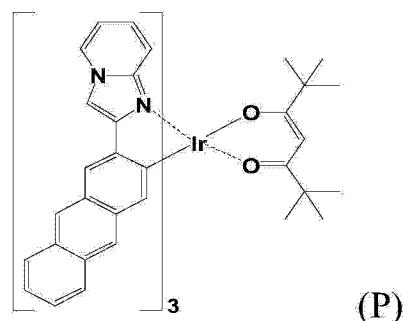
[0114] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MS m/z)为：878.2(M⁺)；其元素分析为：C₅₃H₄₅IrN₄O₂，其中，各元素百分含量的理论值为：C:66.16, H:4.71, Ir:19.98, N:5.82, O:3.33，其实测值为：C:66.13, H:4.77, Ir:19.94, N:5.87, O:3.29。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双[2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱，即是有机电致磷光材料(P)。

[0115] 如图4所示为，本实施有机电致磷光材料，即配合物双[2-(蒽-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱在298K温度下二氯甲烷溶液($\sim 10^{-5}$ mol/L)中的光致发光光谱，横轴为发光波长(单位为nm)，纵轴为归一化后的光致发光强度。由图4可知，本实施有机电致磷光材料光致发光光谱的最大发射峰在537nm处，可作为绿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。此外，在298K温度下浓度约为 10^{-5} mol/L的本实施有机电致磷光材料的二氯甲烷溶液，以相同条件下的fac-Ir(ppy)₃的二氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$)，测得本实施有机电致磷光材料的 $\Phi_p=0.16$ 。

[0116] 实施例 4

[0117] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物双[2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱，其结构式如下：

[0118]



[0119] 其采用如下步骤制得：

[0120] (1) 配体 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的合成

[0121] 配体 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶合成的反应式如下：

[0122]



[0123] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 2.99g(10mmol)2-溴-1'-蒽乙酮、0.94g(10mmol)2-氨基吡啶和 1.26g(15mmol)碳酸氢钠溶于 30mL 无水乙醇中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至回流状态搅拌反应 8h。待反应体系自然降至室温后，反应液倾入 300mL 水中，有固体析出。过滤，水洗滤渣多次至滤液呈中性。将滤饼用适量乙醇煮洗 1h，降至室温后过滤。烘干得 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶粗产物。粗产物经乙醇重结晶后得米色纯产物 1.26g，收率为 42.8%。

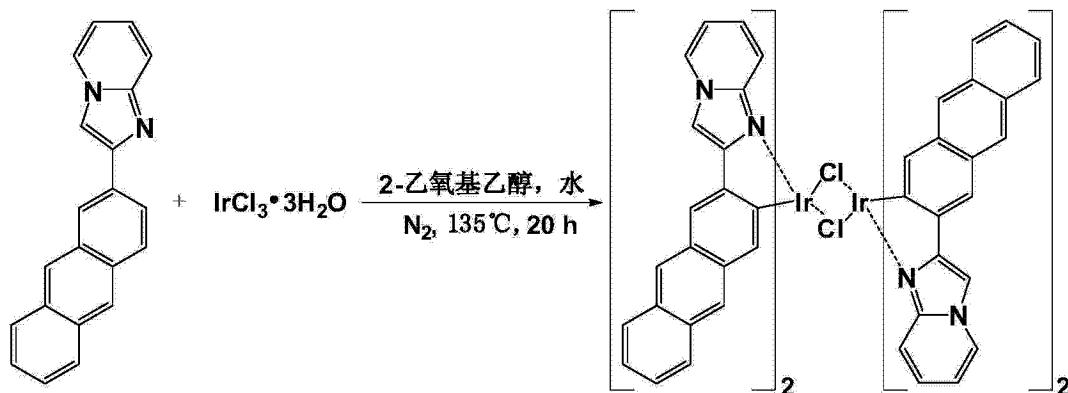
[0124] 对所述米色纯产物进行结构鉴定得：质谱 (MS m/z) :294.1 (M⁺)。对所述米色纯产物进行元素分析得：其分子式为 C₂₁H₁₄N₂；其中，理论值为：C :85.69, H :4.79, N :9.52；实测值为：C :85.64, H :4.83, N :9.53。

[0125] 以上数据证实上述反应所得到的米色纯产物是 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶。

[0126] (2) 环金属主配体为 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的合成

[0127] 环金属主配体为 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的反应式如下：

[0128]

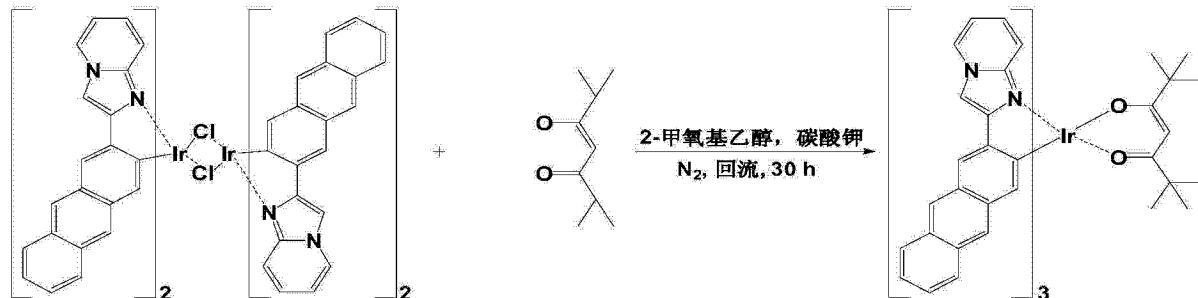


[0129] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将 0.70g(2mmol)三水合三氯化铱和 1.41g(4.8mmol)2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶溶于 25mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇水溶液中。室温下搅拌 30min 后，加热反应体系至至 135°C 温度状态反应 20h。待反应体系自然降至室温后，过滤收集反应混合液中的沉淀物。水洗沉淀物多次至滤液呈中性，烘干得环金属主配体为 2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体的粗产物。制得的二聚体粗产物无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0130] (3) 配合物双[2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}](2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0131] 配合物双 [2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}] (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) 合铱的合成反应式如下：

[0132]



[0133] 具体步骤为：在氮气氛围保护下，将上述制得的环金属主配体为2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶的含铱二氯二聚体、0.51mL(5mmol)2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和1.38g(10mmol)碳酸钾溶于20mL2-甲氧基乙醇溶剂中，室温下搅拌30min。缓慢加热反应体系至回流状态下搅拌反应28h。待反应液冷自然至室温后，过滤收集反应液中的沉淀物，并水洗沉淀物至滤液呈中性。充分干燥后得粗产物。粗产物经二氯甲烷和乙醇混合溶剂重结晶后得纯产物0.36g，收率为18.7%。

[0134] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MS m/z)为：962.3(M⁺)；其元素分析为：C₄₇H₃₃IrN₄O₂，其中，各元素百分含量的理论值为：C:66.16, H:4.71, Ir:19.98, N:5.82, O:3.33，其实测值为：C:66.12, H:4.78, Ir:19.93, N:5.85, O:3.32。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双 [2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}] (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) 合铱，即是有机电致磷光材料(P)。

[0135] 如图5所示为，配合物双 [2-(蒽-2'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{3'}] (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) 合铱在298K温度下二氯甲烷溶液(～10⁻⁵mol/L)中的光致发光光谱，横轴为发光波长(单位为nm)，纵轴为归一化后的光致发光强度。由图5可知，本实施例有机电致磷光材料光致发光光谱的最大发射峰在536nm处，可作为绿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。此外，在298K温度下浓度约为10⁻⁵mol/L的本实施例有机电致磷光材料的二氯甲烷溶液，以相同条件下的fac-Ir(ppy)₃的二氯甲烷溶液为标准(磷光量子效率Φ_p=0.40)，测得配合物的Φ_p=0.15。

[0136] 实施例 5

[0137] 以实施例1制得的配合物双 [2-(萘-1'-基)咪唑并[1,2-a]吡啶-N,C^{2'}] (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) 合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件，结构如图6所示：

[0138] 该有机电致发光器件为ITO(100nm)/m-MTADATA(40nm)/NPB(20nm)/CBP:8wt%Ir配合物(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)，其包括依次层叠的基底、阳极层301、空穴注入缓冲层302、空穴传输层303、发光层304、空穴阻挡层305、电子传输层306、电子注入层307以及阴极层308。其中：

[0139] 基底采用玻璃(Glass)，阳极层301的材质为ITO，ITO制备在玻璃表面，与玻璃一起简称ITO玻璃。当然，阳极层301的材质也可以是FTO、AZO、IZO。优选为方块电阻为10-20Ω的ITO(氧化铟锡)，厚度为130nm；

[0140] 空穴注入缓冲层 302 的材质为三 {4-[(3- 甲基苯基) (苯基) 氨基] 苯基 } 胺 (m-MTADATA), 厚度 40nm ;

[0141] 空穴传输层 303 的材质为 N,N' - 双 (1- 萍基)-N,N' - 二苯基对二氨基联苯 (NPB) , 厚度 20nm ;

[0142] 发光层 304 的材质为掺杂有质量分数为 8% 实施例 1 制备的双 [2-(萍 -1'- 基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N,C^{2'}] (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮) 合铱的 N,N' - 双咔唑基 -4,4' - 联吡啶 (CBP) , 厚度 20nm ;

[0143] 空穴阻挡层 305 的材质为 2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 - 邻二氮杂菲 (BCP) , 厚度为 10nm ;

[0144] 电子传输层 306 的材质为三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq₃) , 厚度为 30nm ;

[0145] 电子注入层 307 的材质为 LiF, 厚度 0.5nm, ;

[0146] 阴极层 308 的材质为 Al 层, 厚度 100nm。

[0147] 该有机电致发光器件的制备工艺如下 :

[0148] 一个玻璃基板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 301, 通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTADATA (三 {4-[(3- 甲基苯基) (苯基) 氨基] 苯基 } 胺) 空穴注入材料作为空穴注入缓冲层 302, 一层厚度为 20nm 的 NPB (N,N' - 双 (1- 萍基)-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, 和一层厚度为 20nm 的掺杂有 8wt% 实施例 1 制备的双 [2-(萍 -1'- 基) 咪唑并 [1,2-a] 吡啶 -N,C^{2'}] (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮) 合铱的 CBP (N,N' - 双咔唑基 -4,4' - 联吡啶) 作为发光层 304, 再在此发光层 304 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 305 、厚度为 30nm 的 Alq₃ (三 (8- 羟基喹啉) 铝) 作为电子传输层 306 、厚度为 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层 307, 最后在电子注入层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 100nm 的金属 Al, 作为有机电致发光器件的阴极 308 。

[0149] 由 Keithley 源测量系统 (Keithley2400Sourcemeter) 测试上述有机电致发光器件的电流 - 亮度 - 电压特性, 用法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量其电致发光光谱, 所有测量均在室温大气中完成, 测得有机电致发光器件的最大发光波长在 533nm 处, 器件的最大外量子效率为 4.66%, 最大电流效率为 12.44cd/A 。

[0150] 上述内容, 仅为本发明的较佳实施例, 并非用于限制本发明的实施方案, 本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神, 可以十分方便地进行相应的变通或修改, 故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

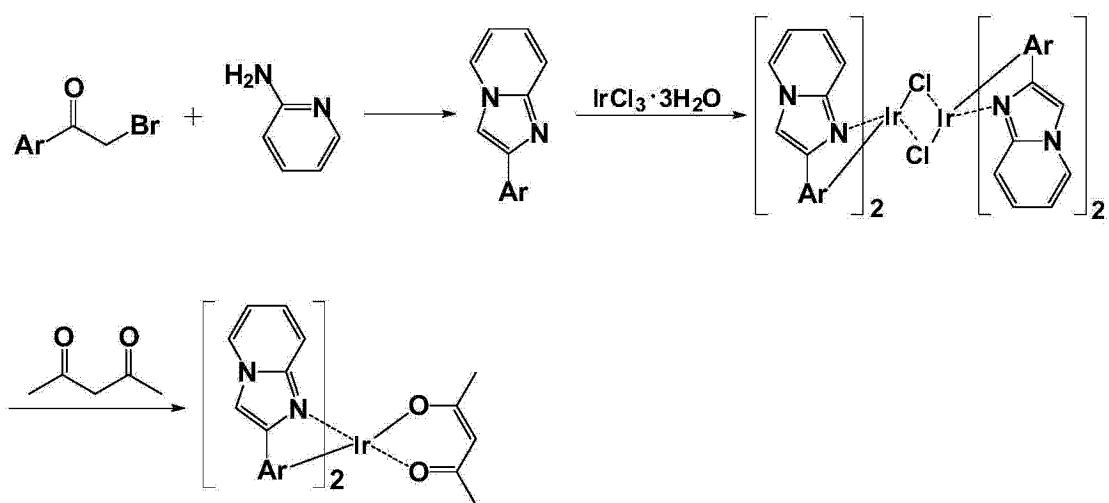


图 1

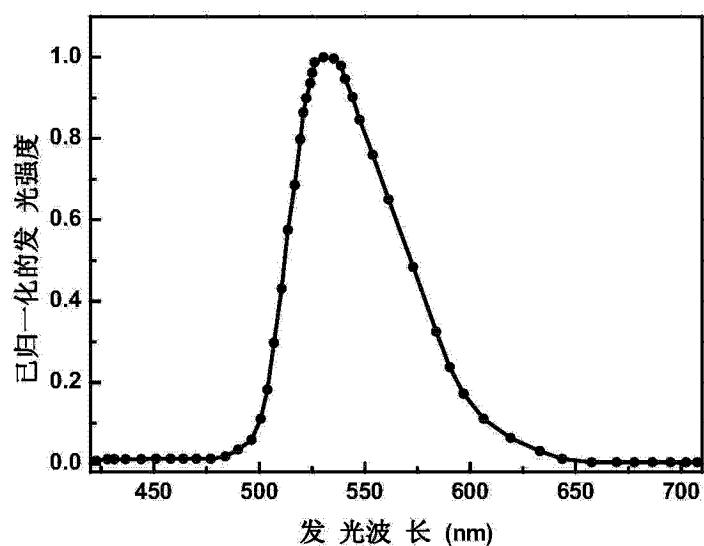


图 2

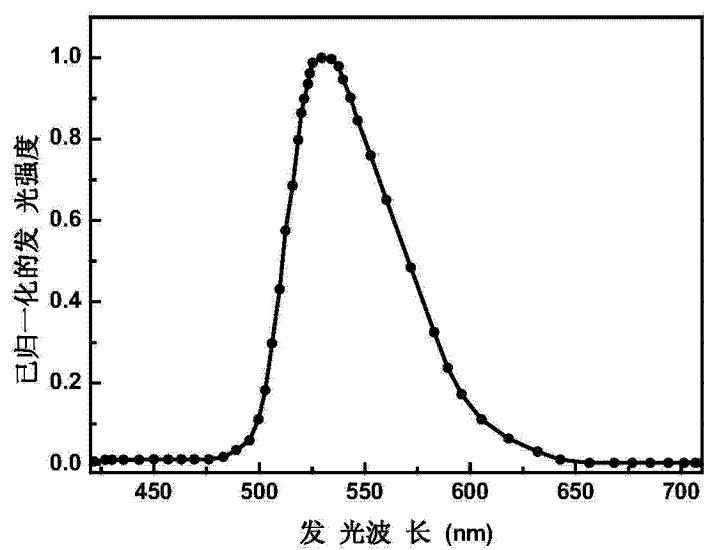


图 3

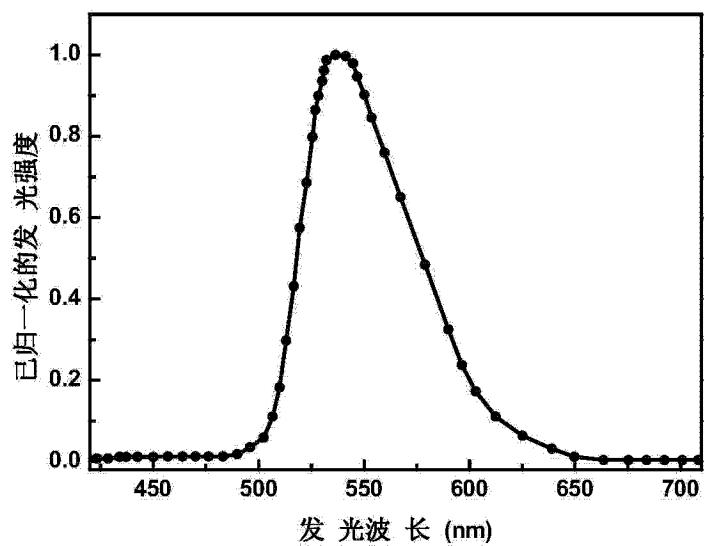


图 4

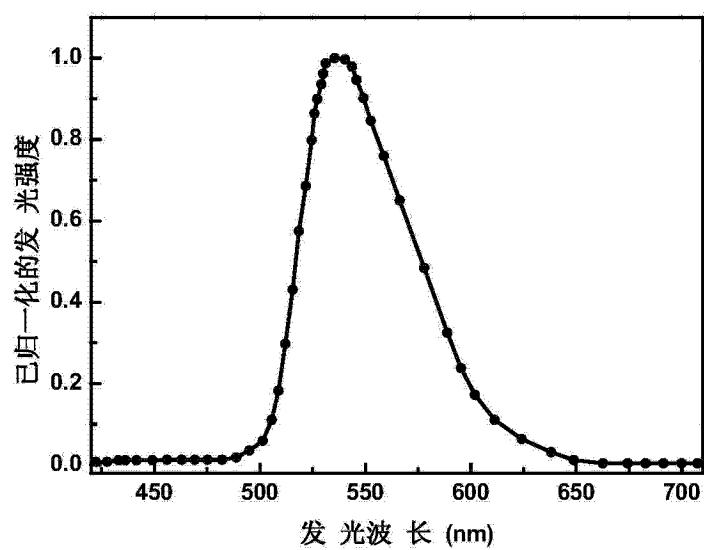


图 5

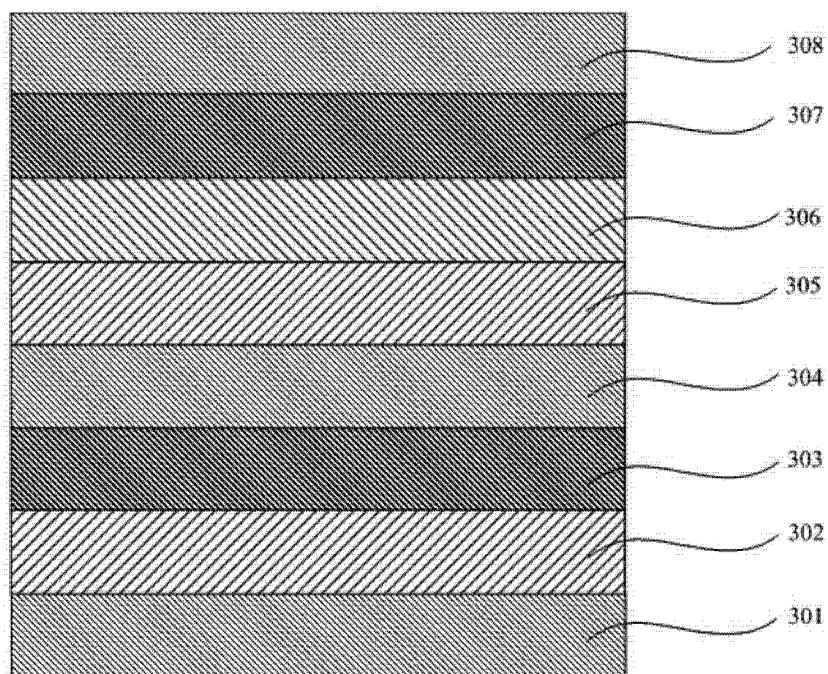


图 6

专利名称(译)	有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104629750A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310574448.X	申请日	2013-11-14
[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 深圳市海洋王照明工程有限公司		
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 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 黄辉		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件，所述有机电致磷光材料具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：其中，Ar为萘基或蒽基。本发明的有机电致磷光材料是以萘基或蒽基取代咪唑并[1,2-a]吡啶为环金属主配体，以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为辅助配体的配合物。本发明有机电致磷光材料可获得不同绿色发光波长的磷光发射，提高发光效率。此外，本发明有机电致磷光材料的制备方法简单灵活，为有机电致发光器件的制备提供了优良的材料。

