



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629744 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310572153. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 14

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(2006. 01)

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 张振华

(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

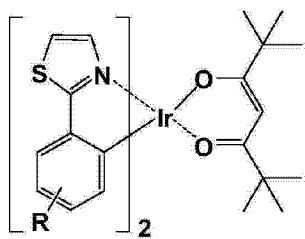
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(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

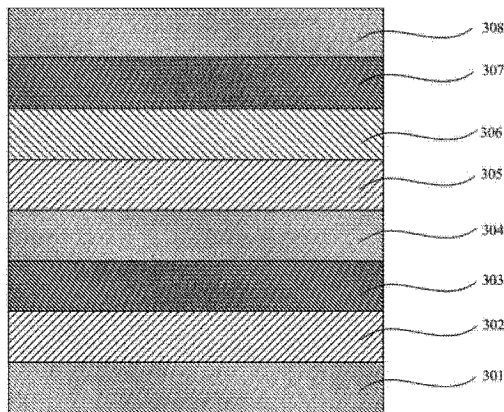
本发明提供一种有机电致磷光材料及其制
备方法与有机电致发光器件,所述有机电致磷
光材料具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:



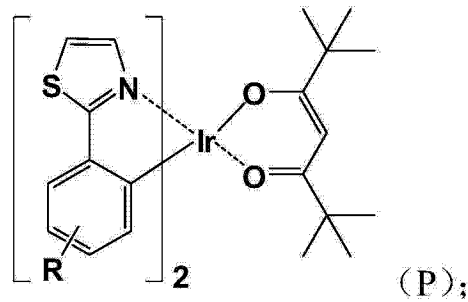
其中, R 为 H 或

(P);

F 基。本发明的有机电致磷光材料是以 2- 苯基
噻唑为环金属配体主体结构,以 2, 2, 6, 6- 四甲
基 -3, 5- 庚二酮为辅助配体,合成一种绿色有机
电致磷光材料铱金属异配型配合物,并通过在环
金属配体的苯环的不同 C 位上引入一个强吸电子
基团氟基的化学修饰的方法实现对材料发光颜色
进行调节,从而获得不同绿色发光波长的磷光发
射。



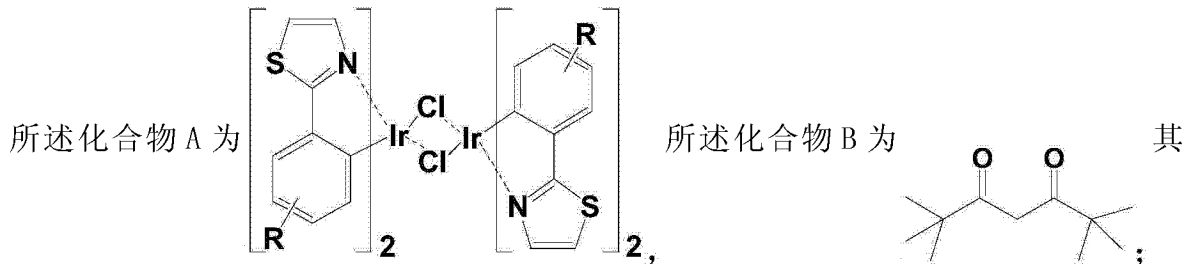
1. 具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：



其中, R 为 H 或 F 基。

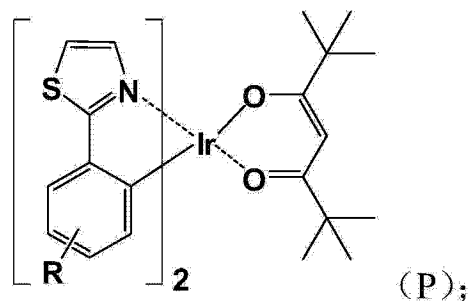
2. 一种有机电致磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤：

(e) 提供如下化合物 A 和化合物 B：



中, R 为 H 或 F 基；

(f) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A、所述化合物 B 以及碱催化剂溶于反应溶剂中, 于 90 ~ 110°C 回流温度下进行搅拌 15 ~ 24h, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：

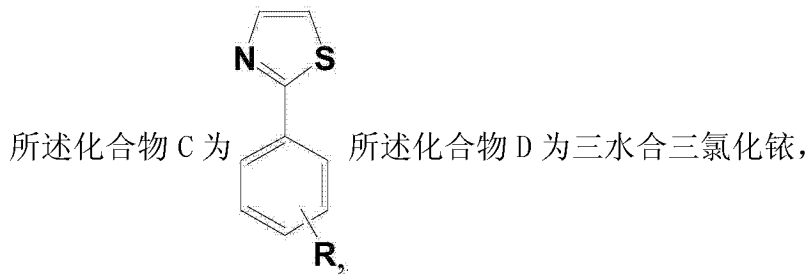


其中, R 为 H 或 F 基。

3. 根据权利要求 2 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; 所述化合物 B 在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.13 ~ 0.25mol/L。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述化合物 A 采用如下步骤制得：

(c) 提供如下化合物 C 和化合物 D：



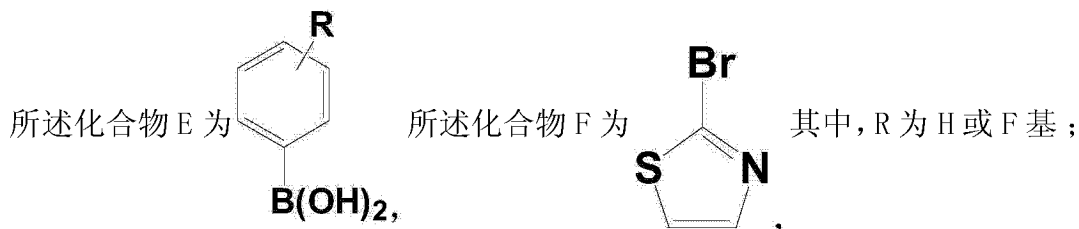
其中, R 为 H 或 F 基 ;

(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 ~ 2.5 的摩尔比加入 2-乙氧基乙醇水溶液中,加热到 100 ~ 135℃至回流状态下搅拌反应 20 ~ 25h,得所述化合物 A。

5. 根据权利要求 4 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 0.067 ~ 0.1mol/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,所述化合物 D 与步骤(f)中的所述化合物 B 摩尔比为 1:2 ~ 3。

6. 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 E 和化合物 F ;



(b)在惰性气体氛围下,将摩尔比为 1.1:1 ~ 1.3:1 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于含有碱催化剂和有机溶剂组成的混合溶液中,溶解后加入钯催化剂,加热至 90 ~ 110℃回流状态下搅拌反应 24 ~ 30h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物 C。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述碱催化剂为碳酸钠或碳酸钾的水溶液,浓度为 2mol/L,用量是 2-溴噻唑摩尔量的 2 ~ 3 倍。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述钯催化剂为四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯,用量是 2-溴噻唑摩尔量的 4 ~ 6%。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述反应有机溶剂为甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺,所述有机溶剂与水体积比为 1:1,所述化合物 F 为在所述混合溶液中浓度为 0.22 ~ 0.33mol/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 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。

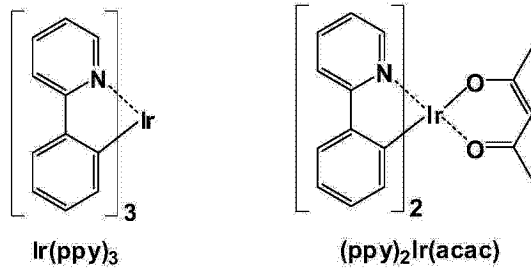
背景技术

[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。

[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, C^{2'})合铱 ($Ir(ppy)_3$) (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 31lm/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, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱 ($(ppy)_2Ir(acac)$) (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 38lm/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 $Ir(ppy)_3$ 和 $(ppy)_2Ir(acac)$ 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。

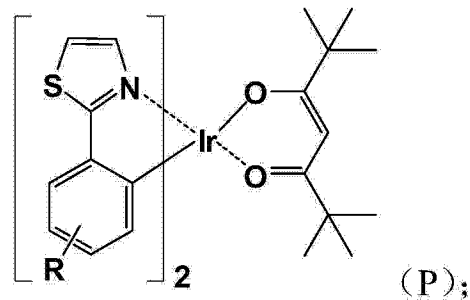
[0005]



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:

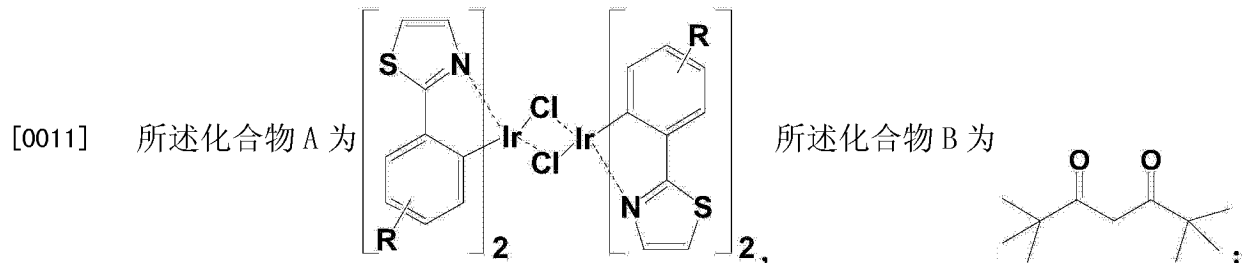
[0007]



[0008] 其中,R为H或F基。

[0009] 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:

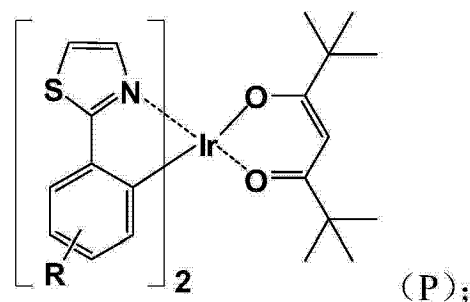
[0010] (e) 提供如下化合物A和化合物B:



其中,R为H或F基;

[0012] (f) 在惰性气体氛围下,将所述化合物A、所述化合物B以及碱催化剂溶于反应溶剂中,于90~110℃回流温度下进行搅拌15~24h,分离提纯反应液,得到下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0013]

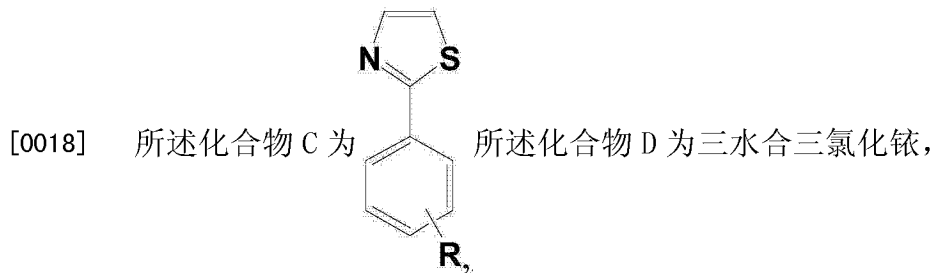


[0014] 其中,R为H或F基。

[0015] 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;所述化合物 B 在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.13 ~ 0.25mol/L。

[0016] 所述化合物 A 采用如下步骤制得:

[0017] (c) 提供如下化合物 C 和化合物 D:



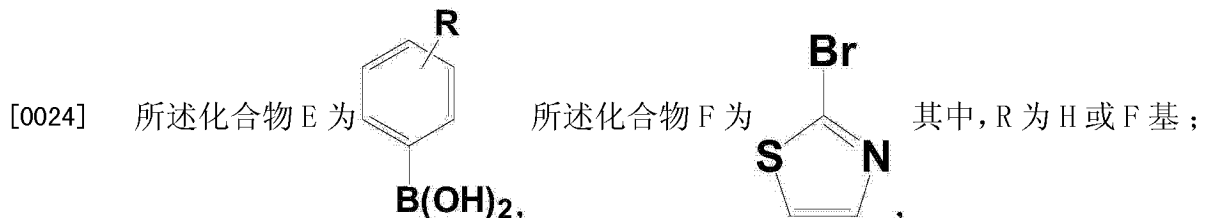
[0019] 其中, R 为 H 或 F 基;

[0020] (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 ~ 2.5 的摩尔比加入 2-乙氧基乙醇水溶液中,加热到 100 ~ 135°C 至回流状态下搅拌反应 20 ~ 25h,得所述化合物 A。

[0021] 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 0.067 ~ 0.1mol/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,所述化合物 D 与步骤(f)中的所述化合物 B 摩尔比为 1:2 ~ 3。

[0022] 所述化合物 C 采用如下步骤制得:

[0023] (a) 提供如下化合物 E 和化合物 F:



[0025] (b) 在惰性气体氛围下,将摩尔比为 1.1:1 ~ 1.3:1 的所述化合物 E 与所述化合物 F 溶于含有碱催化剂和有机溶剂组成的混合溶液中,溶解后加入铯催化剂,加热至 90 ~ 110°C 回流状态下搅拌反应 24 ~ 30h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物 C。

[0026] 所述碱催化剂为碳酸钠或碳酸钾的水溶液,浓度为 2mol/L,用量是 2-溴噻唑摩尔量的 2 ~ 3 倍。

[0027] 所述铯催化剂为四三苯基磷铯或二氯双三苯基磷铯,用量是 2-溴噻唑摩尔量的 4 ~ 6%,

[0028] 所述反应有机溶剂为甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺,所述有机溶剂与水体积比为 1:1,所述化合物 F 为在所述混合溶液中浓度为 0.22 ~ 0.33mol/L。

[0029] 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。

[0030] 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:

[0031] 该有机电致磷光材料是以 2- 苯基噻唑为环金属主配体主体结构, 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。由于噻唑环独特的电子结构特性使其成为绿色磷光铱配合物发光材料的良好结构之选, 本发明选用噻唑环作为环金属主配体的主体结构, 保证了材料在绿光波段的发光; 苯环的不同 C 位上引入一个强吸电子取代基氟基, 一方面其电子效应能调节绿光的发光波长, 另一方面还能改善材料的热性能, 利于蒸镀; 辅助配体 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮的引入不仅能降低材料的蒸镀温度, 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。

附图说明

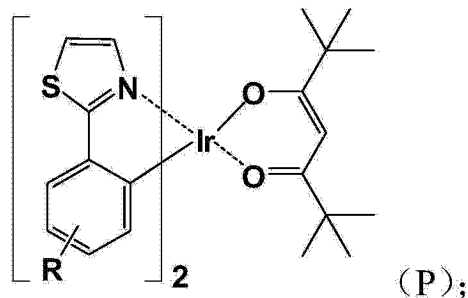
- [0032] 图 1 为实施例 1 中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0033] 图 2 为实施例 2 中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0034] 图 3 为实施例 3 中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0035] 图 4 为实施例 4 中有机电致发光材料的光致发光谱图;
 [0036] 图 5 为实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0037] 以下结合实施例, 对本发明予以进一步地详尽阐述。

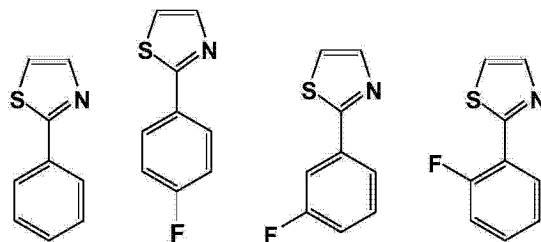
[0038] 本发明具有下述通式 (P) 的有机电致磷光材料:

[0039]



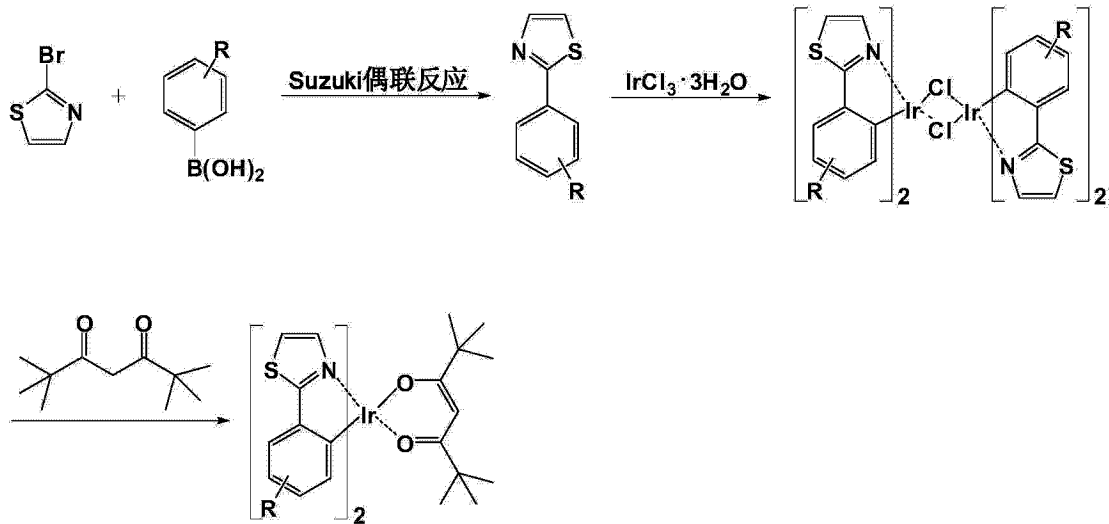
[0040] 其中, R 为 H 或 F 基, 即所述有机电致磷光材料的环金属配体可以为以下结构:

[0041]



[0042] 本发明的有机电致磷光材料 (P) 的合成路线为:

[0043]



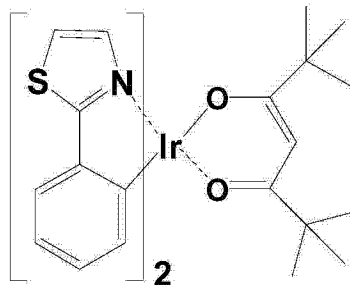
[0044] 带溴原子的噻唑环先与带有一个氟基取代的苯硼酸发生 Suzuki 偶联反应生成环金属配体 2-(氟基取代苯基)噻唑。环金属配体与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成相对应的含铱二氯二聚物,最后与辅助配体源 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮反应制得相应的目标铱金属配合物。

[0045] 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:

[0046] 实施例 1

[0047] 本实施例中公开的有机电致磷光材料(P)为双(2-苯基噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱,其结构式如下:

[0048]



[0049] 其采用如下步骤制得:

[0050] (1) 2-苯基噻唑的合成

[0051]



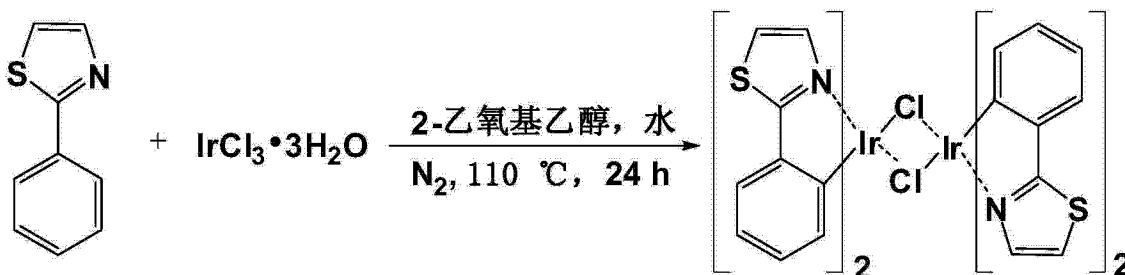
[0052] 在氮气保护氛围中,将 1.64g(10mmol) 2-溴噻吩和 1.46g(12mmol) 苯硼酸溶于由 20ml 甲苯和 10ml 浓度为 2M 的 Na_2CO_3 (20mmol) 水溶液组成的混合溶液中。待反应物充分

溶解后将 0.58g (0.5mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加入反应体系中。加热反应体系升温至 110°C ，搅拌反应 24h。待反应混合液自然冷至室温后用二氯甲烷萃取 3 次 ($20\text{ml} \times 3$)。合并有机相，无水硫酸镁干燥。过滤，旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。以体积比为 2:1 的二氯甲烷 / 正己烷混合液为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯，得固体 1.29g，收率为 80.0%。

[0053] 产物检测数据如下：质谱 (m/z): 161.0 ($M^+ + 1$)；元素分析： $\text{C}_9\text{H}_7\text{NS}$ ；理论值：C, 67.05；H, 4.38；N, 8.69；S, 19.89；实测值：C, 67.11；H, 4.32；N, 8.64；S, 19.93。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-苯基噻唑。

[0054] (2) 环金属主配体为 2-苯基噻唑的含铱二氯二聚体的合成

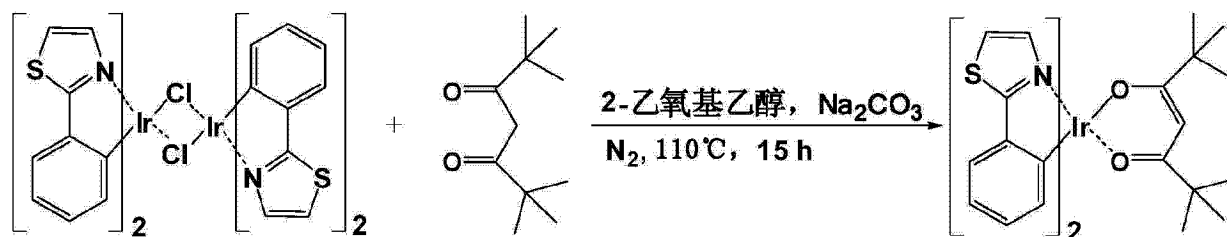
[0055]



[0056] 在氮气保护氛围中，将 0.70g (2mmol) 三水合三氯化铱与 0.64g (4mmol) 2-苯基噻唑溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中。加热反应体系至 110°C ，搅拌反应 24h。待反应混合液自然冷至室温后，滴加适量蒸馏水，过滤收集沉淀物。沉淀物经甲醇多次洗涤后充分真空干燥。制得的环金属主配体为 2-苯基噻唑的含铱二氯二聚体无须进一步提纯，可直接用于下一步反应。

[0057] (3) 配合物双 (2-苯基噻唑 -N, C^2) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱的合成

[0058]



[0059] 在氮气保护氛围中，将上述制得的环金属主配体为 2-苯基噻唑的含铱二氯二聚体，1.04ml (5mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮和 1.06g (10mmol) 碳酸钠在 20ml 2-乙氧基乙醇溶剂中 110°C 温度下搅拌反应 15h。待反应混合液自然冷至室温后，加入适量蒸馏水，过滤收集沉淀物并蒸馏水洗涤数次。以二氯甲烷为洗脱液对沉淀物物进行硅胶柱色谱分离提纯，最终得纯物质 0.42g，收率为 30.2%。

[0060] 产物检测数据如下：质谱 (m/z): 696.2 ($M^+ + 1$)；元素分析： $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ；理论值：C, 50.05；H, 4.49；Ir, 27.62；N, 4.03；O, 4.60；S, 9.22；实测值：C, 50.01；H, 4.54；Ir, 27.57；N, 4.07；O, 4.63；S, 9.18。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (2-苯基噻唑 -N, C^2) (2, 2, 6, 6-四甲基 -3, 5-庚二酮) 合铱。

[0061] 如图 1 所示为配合物双 (2-苯基噻唑 -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 ($\sim 10^{-5}\text{mol/L}$) 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。由图可知，配合物光致发光光谱的最大发射峰在

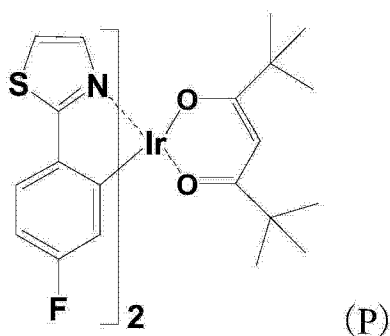
545nm 处,在 577nm 处有一肩峰,可作为绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0062] 此外,在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物二氯甲烷溶液,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 $\Phi_p=0.40$),测得配合物的 $\Phi_p=0.37$ 。

[0063] 实施例 2

[0064] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物二(2-(4'-氟基苯基)噻唑-N,C^{2'}) (2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱,其结构式如下:

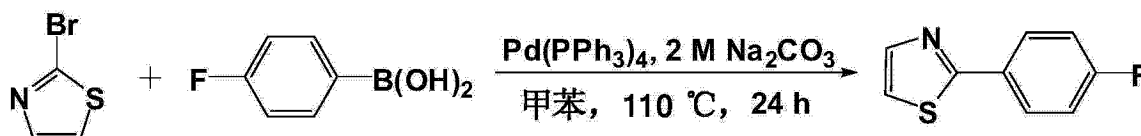
[0065]



[0066] 其采用如下步骤制得:

[0067] (1) 2-(4'-氟基苯基)噻唑的合成

[0068]

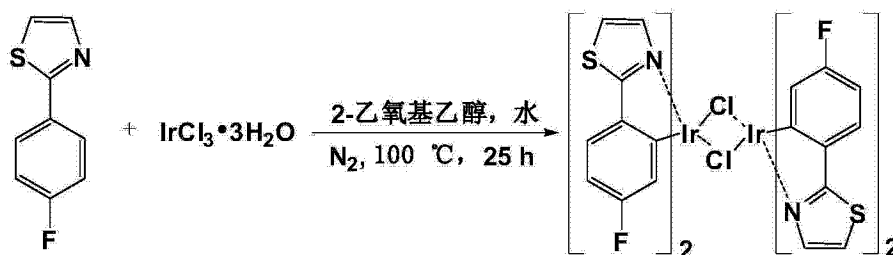


[0069] 在氮气保护氛围中,将 1.64g(10mmol) 2-溴噻吩和 1.68g(12mmol) 4-氟苯硼酸溶于由 20ml 甲苯和 10ml 浓度为 2M 的 Na₂CO₃(20mmol) 水溶液组成的混合溶液中。待反应物充分溶解后将 0.58g(0.5mmol) Pd(PPh₃)₄ 加入反应体系中。加热反应体系升温至 110℃,搅拌反应 24h。待反应混合液自然冷至室温后用二氯甲烷萃取 3 次(20ml×3)。合并有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。以体积比为 1:2 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,得固体 1.29g,收率为 72.0%。

[0070] 产物检测数据如下:质谱(m/z):179.0(M⁺+1);元素分析:C₉H₆FNS;理论值:C,60.32;H,3.37;F,10.60;N,7.82;S,17.89;实测值:C,60.36;H,3.33;F,10.65;N,7.75;S,17.91。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(4'-氟基苯基)噻唑。

[0071] (2) 配体为 2-(4'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体的合成

[0072]

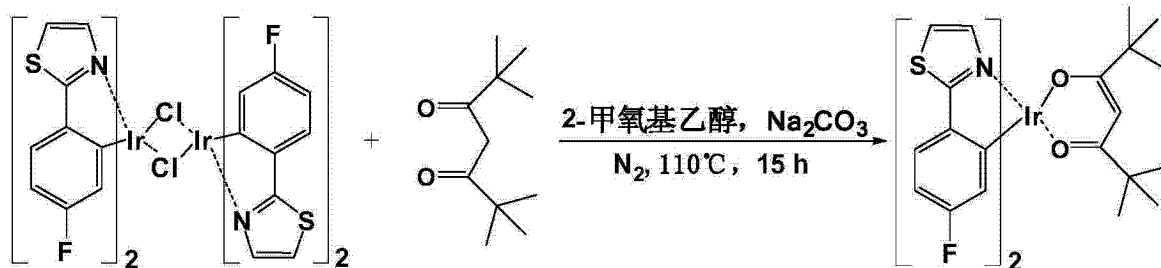


[0073] 在氮气保护氛围中,将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱与 0.72g(4mmol) 2-(4'-氟

基苯基)噻唑溶于 20ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇/水混合溶剂中。加热反应体系至 100℃, 搅拌反应 25h。待反应混合液自然冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 过滤收集沉淀物。沉淀物经甲醇多次洗涤后充分真空干燥。制得的环金属主配体为 2-(4'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。

[0074] (3) 配合物双(2-(4'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱的合成

[0075]



[0076] 在氮气保护氛围中, 将上述制得的环金属主配体为 2-(4'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体, 1.04ml (5mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮和 1.06g (10mmol) 碳酸钠在 20ml 2-甲氧基乙醇溶剂中 110℃ 温度下搅拌反应 15h。待反应混合液自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 过滤收集沉淀物并蒸馏水洗涤数次。以二氯甲烷为洗脱液对沉淀物进行硅胶柱色谱分离提纯, 最终得纯物质 0.41g, 收率为 28.0%。

[0077] 产物检测数据如下: 质谱 (m/z): 732.1 (M^+); 元素分析: $C_{29}H_{29}F_2IrN_2O_2S_2$; 理论值: C, 47.59; H, 3.99; F, 5.19; Ir, 26.26; N, 3.83; O, 4.37; S, 8.76; 实测值: C, 47.53; H, 4.05; F, 5.16; Ir, 26.29; N, 3.80; O, 4.44; S, 8.73。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(4'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱。

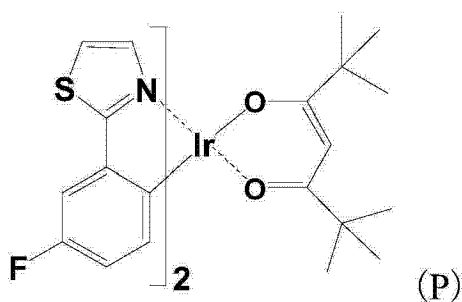
[0078] 如图 2 所示为配合物双(2-(4'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (单位为 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知, 配合物光致发光光谱的最大发射峰在 533nm 处, 在 565nm 处有一肩峰, 可作为绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0079] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物二氯甲烷溶液, 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 $\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.42$ 。

[0080] 实施例 3

[0081] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为二(2-(5'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱, 其结构式如下:

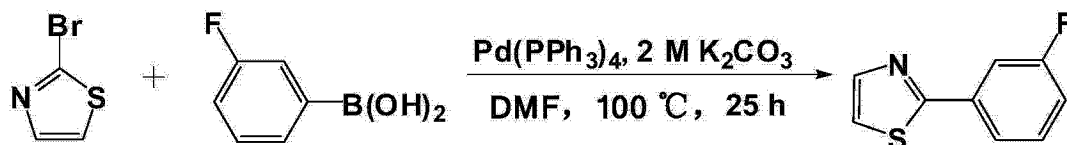
[0082]



[0083] 其采用如下步骤制得：

[0084] (1) (2-(3'-氟基苯基)噻唑)的合成

[0085]

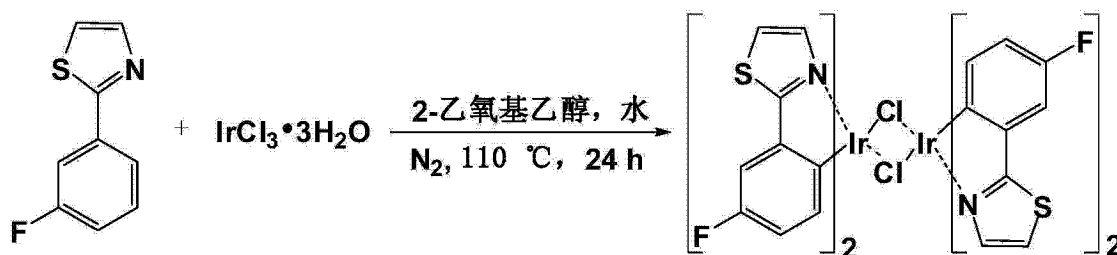


[0086] 在氮气保护氛围中,将 1.64g(10mmol)2- 溴噻吩和 1.54g(11mmol)3- 氟苯硼酸溶于由 30mlDMF 和 15ml 浓度为 2M 的 K_2CO_3 (30mmol) 水溶液组成的混合溶液中。待反应物充分溶解后将 0.69g(0.6mmol) $Pd(PPh_3)_4$ 加入反应体系中。加热反应体系升温至 $100^\circ C$, 搅拌反应 25h。待反应混合液自然冷至室温后用二氯甲烷萃取 3 次 ($20ml \times 3$)。合并有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。以体积比为 1:1 的二氯甲烷 / 正己烷混合液为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,得固体 1.26g,收率为 70.3%。

[0087] 产物检测数据如下:质谱 (m/z):179.0 ($M^+ + 1$);元素分析: C_9H_6FNS ;理论值:C, 60.32;H, 3.37;F, 10.60;N, 7.82;S, 17.89;实测值:C, 60.35;H, 3.32;F, 10.66;N, 7.73;S, 17.94。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(3'-氟基苯基)噻唑。

[0088] (2) 配体为 2-(3'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体的合成

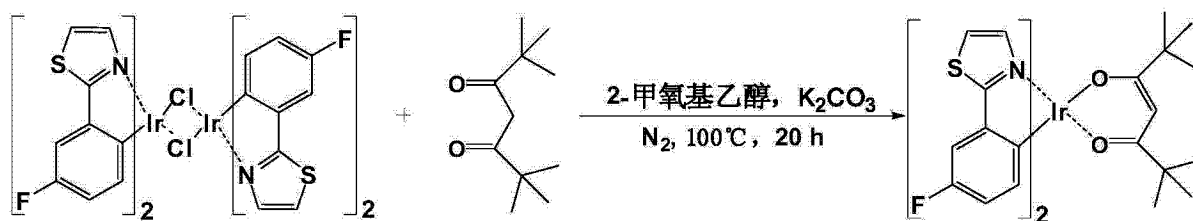
[0089]



[0090] 在氮气保护氛围中,将 0.70g(2mmol) 三水合三氯化铱与 0.90g(5mmol)2-(3'-氟基苯基)噻唑溶于 25ml 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇 / 水混合溶剂中。加热反应体系至 $110^\circ C$, 搅拌反应 24h。待反应混合液自然冷至室温后,滴加适量蒸馏水,过滤收集沉淀物。沉淀物经甲醇多次洗涤后充分真空干燥。制得的环金属主配体为 2-(3'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体无须进一步提纯,可直接用于下一步反应。

[0091] (3) 配合物双(2-(5'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的合成

[0092]



[0093] 在氮气保护氛围中,将上述制得的环金属主配体为 2-(3'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体,0.83ml(4mmol)2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮和 1.66g(12mmol) 碳酸钾在 30ml2- 甲氧基乙醇溶剂中 $100^\circ C$ 温度下搅拌反应 20h。待反应混合液自然冷至室温后,加入

适量蒸馏水,过滤收集沉淀物并蒸馏水洗涤数次。以二氯甲烷为洗脱液对沉淀物进行硅胶柱色谱分离提纯,最终得纯物质 0.38g,收率为 26.0%。

[0094] 产物检测数据如下:质谱 (m/z):732.1 (M^+);元素分析: $C_{29}H_{29}F_2IrN_2O_2S_2$;理论值:C,47.59;H,3.99;F,5.19;Ir,26.26;N,3.83;O,4.37;S,8.76;实测值:C,47.52;H,3.95;F,5.24;Ir,26.33;N,3.80;O,4.42;S,8.74。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(5'-氟基苯基)噻唑-N,C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱。

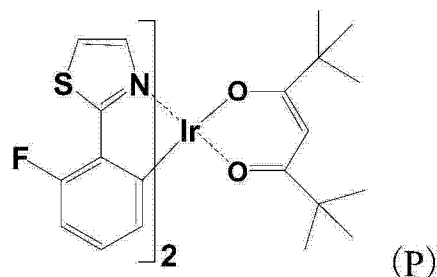
[0095] 如图3所示为配合物双(2-(5'-氟基苯基)噻唑-N,C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱在298K温度下二氯甲烷溶液($\sim 10^{-5}$ mol/L)中的光致发光光谱,横轴为发光波长(单位为nm),纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知,配合物光致发光光谱的最大发射峰在537nm处,在569nm处有一肩峰,可作为绿光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0096] 此外,在298K温度下浓度约为 10^{-5} mol/L的配合物二氯甲烷溶液,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 $\Phi_p=0.40$),测得配合物的 $\Phi_p=0.40$ 。

[0097] 实施例4

[0098] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物二(2-(6'-氟基苯基)噻唑-N,C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱,其结构式如下:

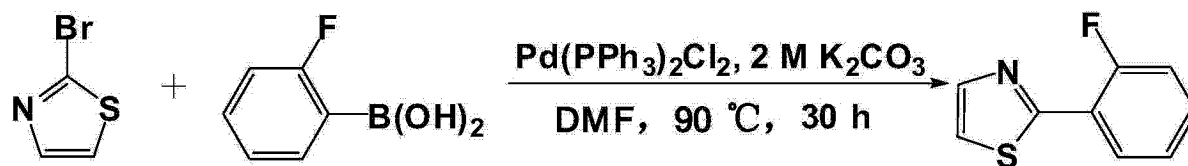
[0099]



[0100] 其采用如下步骤制得:

[0101] (1)2-(2'-氟基苯基)噻唑的合成

[0102]

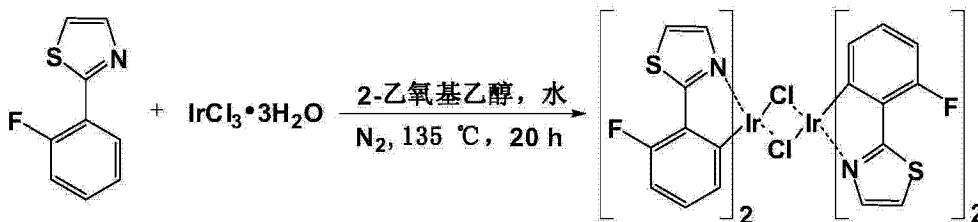


[0103] 在氮气保护氛围中,将1.64g(10mmol)2-溴噻吩和1.82g(13mmol)2-氟苯硼酸溶于由25mlDMF和12.5ml浓度为2M的 K_2CO_3 (25mmol)水溶液组成的混合溶液中。待反应物充分溶解后将0.28g(0.4mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 加入反应体系中。加热反应体系升温至 $90^\circ C$,搅拌反应30h。待反应混合液自然冷至室温后用二氯甲烷萃取3次($20ml \times 3$)。合并有机相,无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。以体积比为1:1的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱液对粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯,得固体1.18g,收率为65.8%。

[0104] 产物检测数据如下:质谱 (m/z):179.0 (M^+);元素分析: C_9H_6FNS ;理论值:C,60.32;H,3.37;F,10.60;N,7.82;S,17.89;实测值:C,60.38;H,3.30;F,10.64;N,7.75;S,17.93。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2'-氟基苯基)噻唑。

[0105] (2) 配体为 2-(2'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体的合成

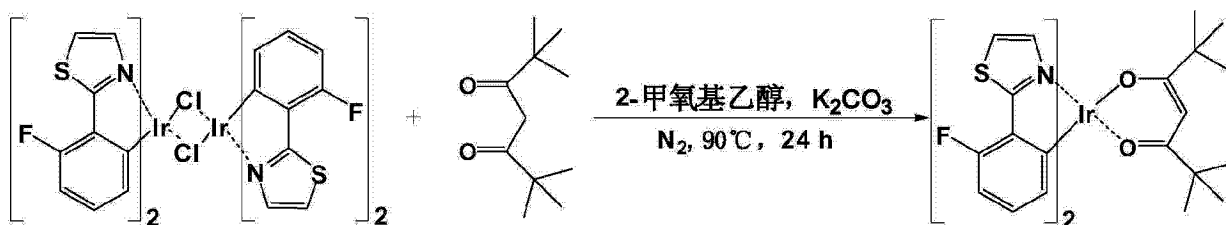
[0106]



[0107] 在氮气保护氛围中, 0.70g (2mmol) 三水合三氯化铱与 0.81g (4.5mmol) 2-(2'-氟基苯基)噻唑溶于 30ml 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇/水混合溶剂中。加热反应体系至 100°C, 搅拌反应 25h。待反应混合液自然冷至室温后, 滴加适量蒸馏水, 过滤收集沉淀物。沉淀物经甲醇多次洗涤后充分真空干燥。制得的环金属主配体为 2-(2'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体无须进一步提纯, 可直接用于下一步反应。

[0108] (3) 配合物双(2-(6'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱的合成

[0109]



[0110] 在氮气保护氛围中, 将上述制得的环金属主配体为 2-(3'-氟基苯基)噻唑的含铱二氯二聚体, 1.25ml (6mmol) 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮和 1.52g (11mmol) 碳酸钾在 25ml 2-甲氧基乙醇溶剂中 90°C 温度下搅拌反应 24h。待反应混合液自然冷至室温后, 加入适量蒸馏水, 过滤收集沉淀物并蒸馏水洗涤数次。以二氯甲烷为洗脱液对沉淀物进行硅胶柱色谱分离提纯, 最终得纯物质 0.34g, 收率为 23.2%。

[0111] 产物检测数据如下: 质谱 (m/z): 732.1 (M⁺+1); 元素分析: C₂₉H₂₉F₂IrN₂O₂S₂; 理论值: C, 47.59; H, 3.99; F, 5.19; Ir, 26.26; N, 3.83; O, 4.37; S, 8.76; 实测值: C, 47.56; H, 3.96; F, 5.27; Ir, 26.30; N, 3.81; O, 4.33; S, 8.77。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(2-(6'-氟基苯基)噻唑-N, C^{2'})(2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮)合铱。

[0112] 如图 4 所示为配合物双(2-(6'-氟基苯基)噻唑-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。由图可知, 配合物光致发光光谱的最大发射峰在 539nm 处, 在 571nm 处有一肩峰, 在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。

[0113] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10⁻⁵mol/L 的配合物二氯甲烷溶液, 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=0.38。

[0114] 实施例 5

[0115] 以实施例 2 制得的配合物双(2-(4'-氟基苯基)噻唑-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 5 所示:

[0116] 该有机电致发光器件为 ITO(100nm)/m-MTDATA(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。

[0117] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0118] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10 ~ 20 Ω 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(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-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,和一层厚度为 20nm 的掺杂有 8wt% 实施例 1 制备的双(2-(4'-氟基苯基)噻唑-N,C^{2'})(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)合铱的 CBP(N,N'-双咪唑基-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,作为器件的阴极 308。

[0119] 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 535nm 处,器件的最大外量子效率为 4.62%,最大电流效率为 14.53cd/A。

[0120] 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。

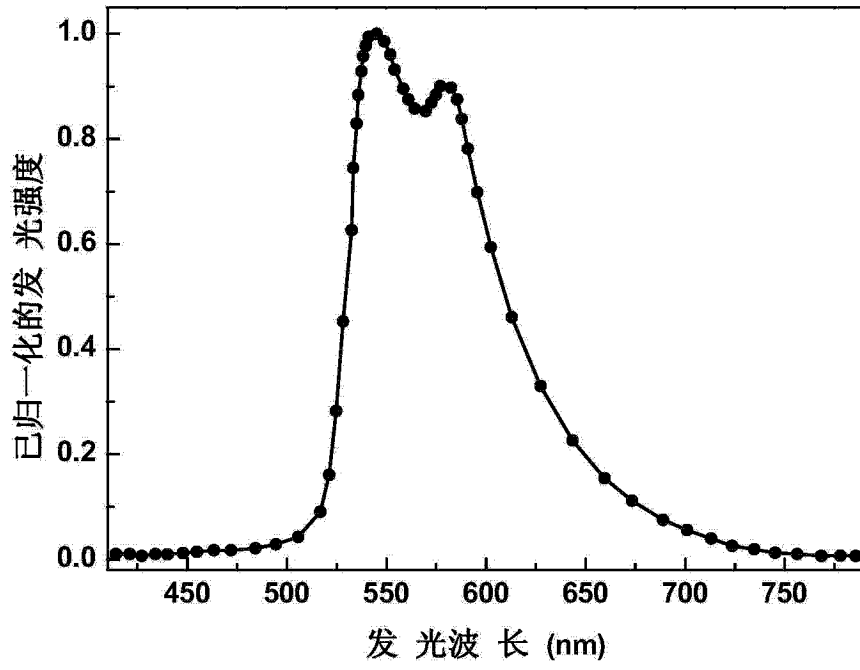


图 1

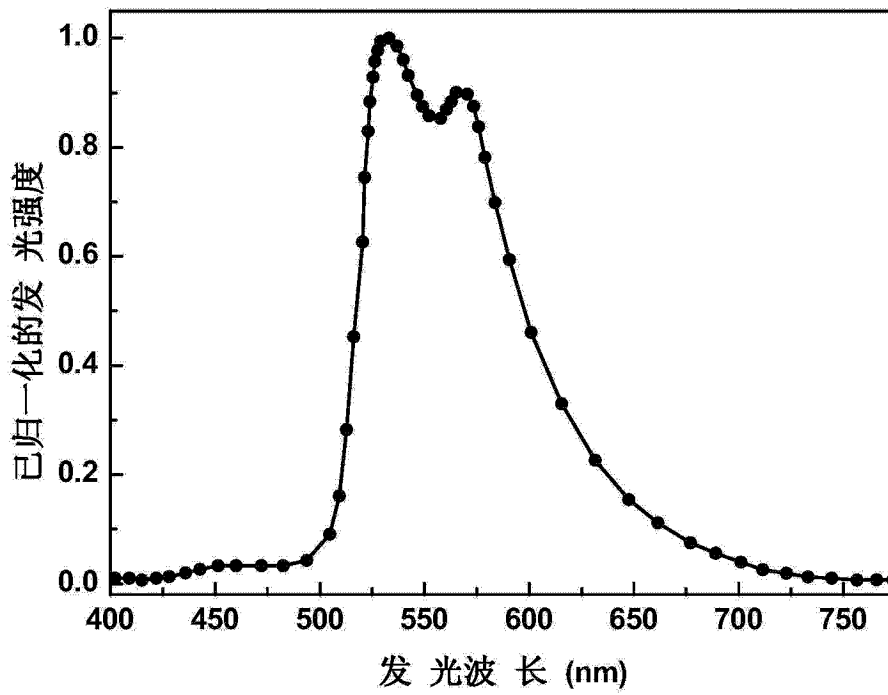


图 2

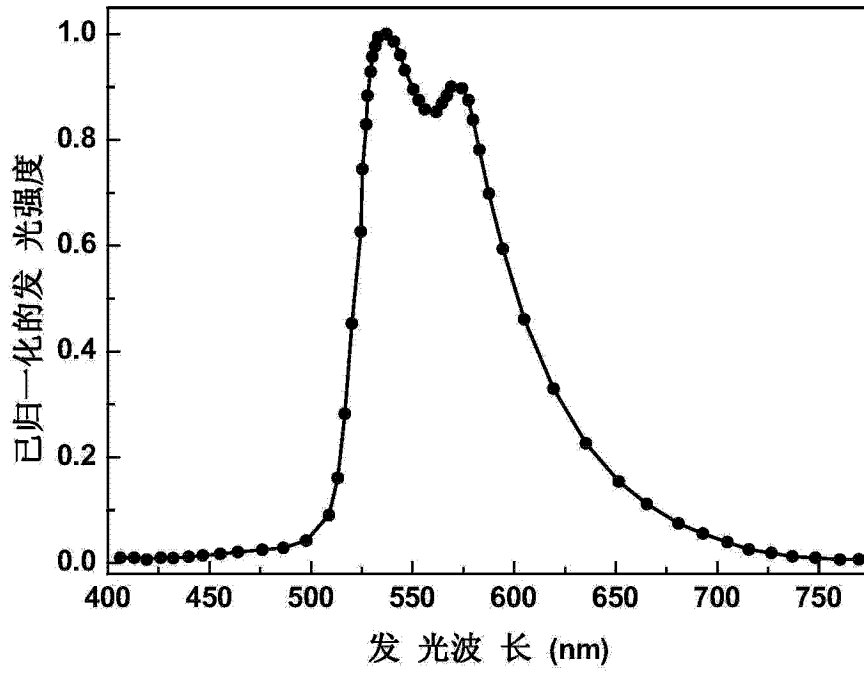


图 3

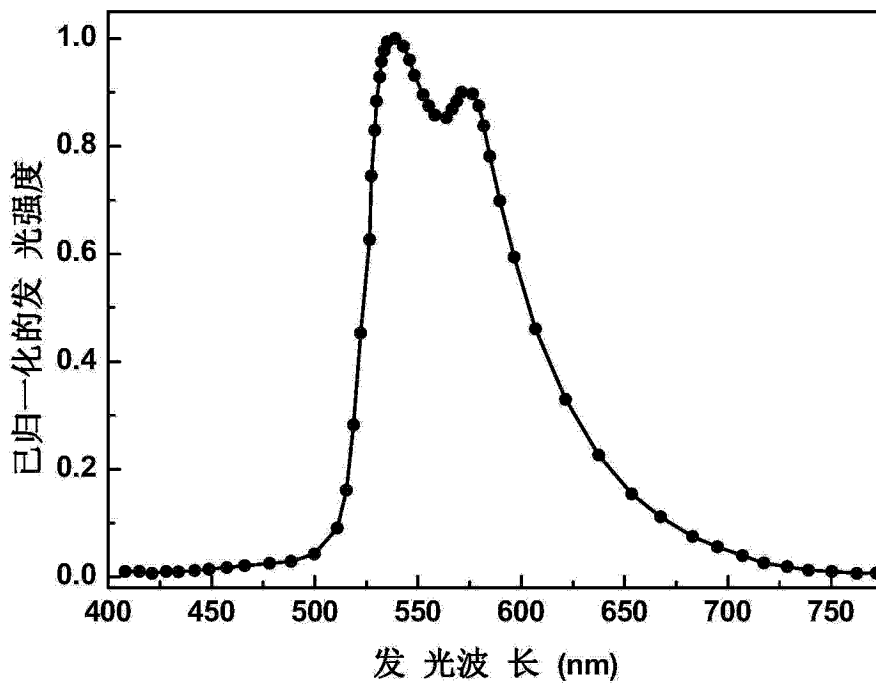


图 4

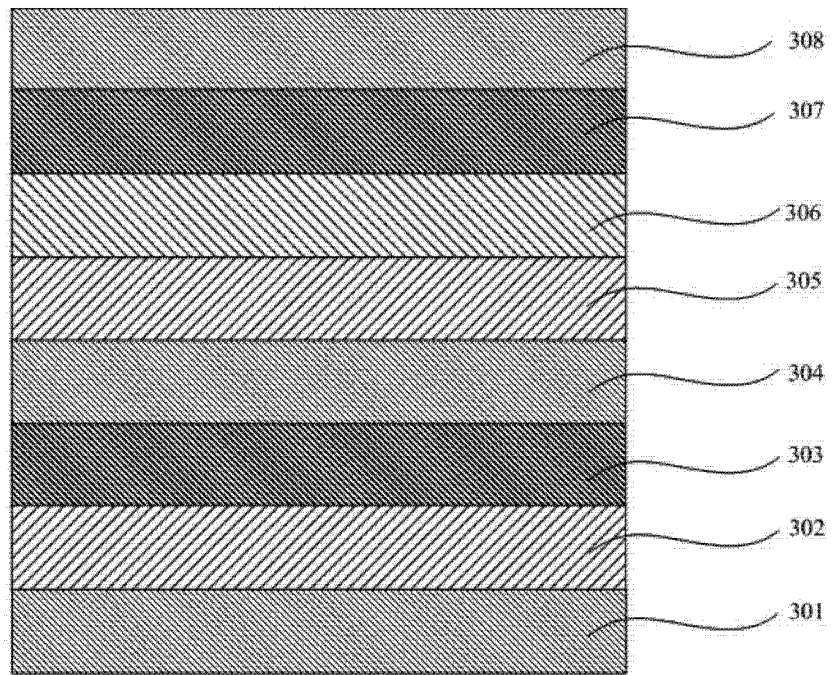


图 5

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	CN104629744A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310572153.9	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 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
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，R为H或F基。本发明的有机电致磷光材料是以2-苯基噻唑为环金属配体主体结构，以2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮为辅助配体，合成一种绿色有机电致磷光材料铱金属异配型配合物，并通过在环金属配体的苯环的不同C位上引入一个强吸电子基团氟基的化学修饰的方法实现对材料发光颜色进行调节，从而获得不同绿色发光波长的磷光发射。

