



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965872 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310035262. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 30

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07F 15/00 (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

H01L 51/54 (2006. 01)

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 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

权利要求书3页 说明书15页 附图1页

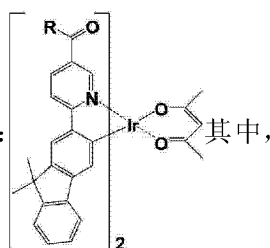
(54) 发明名称

红光有机电致发光材料及其制备方法和应用

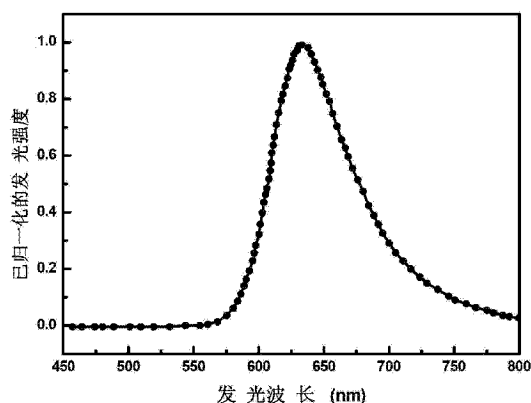
(57) 摘要

本发明属于有机电致发光材料,其公开了一种红光有机电致发光材料及其制备方法和应用;

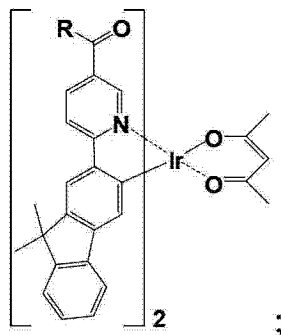
该材料的结构通式如下:



R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。本发明提供的红光有机电致磷光材料,以 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-芳基甲酰基吡啶为环金属配体主体结构,苯基、萘-1-基、萘-2-基甲酰基的引入可以获得满意红光发光波长;大基团如三苯胺、苯基或萘基的存在可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,芳香基团能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。

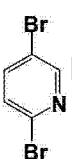
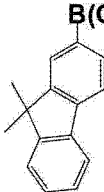


1. 一种红光有机电致发光材料,其特征在于,其结构通式如下:

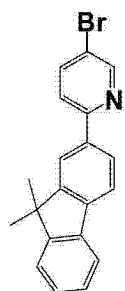


其中, R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。

2. 一种红光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

惰性气体保护下,将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化合物 B 溶于

含有四(三苯基膦)钯或二氯双(三苯基膦)钯催化剂和碱的有机溶剂中,随后在 63~120℃ 温度下回流 Suzuki 偶联反应 8~10h,待反应停止后,分离提纯反应液,得到结构式为



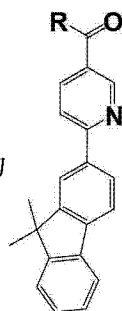
的化合物 C;其中,化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1 : 1.2;催化剂与化合物 A 的

摩尔比为 0.05:1;碱与化合物 A 的摩尔比为 10:3;

惰性气体保护下,所述化合物 C 溶于四氢呋喃或乙醚中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78℃,然后向反应体系依次滴加正丁基锂和正己烷,滴加完后,在 -78℃ 温度下继续

搅拌反应 35min;接着将结构式为  的化合物 D 的四氢呋喃或乙醚溶液滴加入反应体系,并保持 -78℃ 温度继续搅拌反应 60min,待反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终止

反应,自然升至室温,分离提纯反应液,得到结构式为

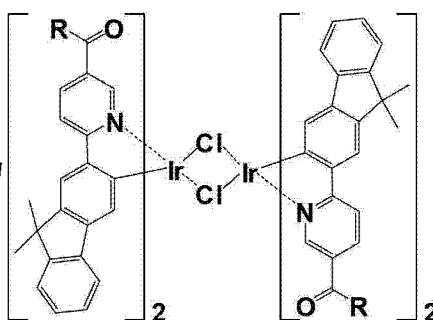


的化合物 E;化合物 C、正丁基

锂、化合物 D 的摩尔比为 1:1.6:1.5;

惰性气体保护下,将所述化合物 E 溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,接着再加入三水合三氯化铟和蒸馏水,搅拌反应混合液,加热混合液至 120℃ 反应 24h;

冷却至室温,分离提纯,得到结构式为

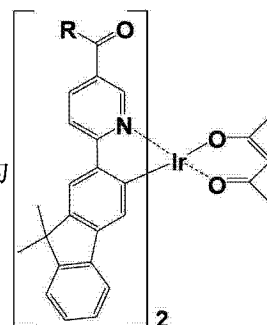


的化合物 F ;其中,化

合物 E 与三水合三氯化铱摩尔比为 2.2:1 ;

惰性气体保护下,将所述化合物 F 和结构式为  的化合物 G 溶于含有碱的 2- 乙氧基乙醇、2- 甲氧基乙醇、1,2- 二氯乙烷、三氯甲烷或二氯甲烷中,搅拌反应混合液加热至

40~135℃ 反应 8~24h,冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



电致发光材料 ;其中,化合物 F 与化合物 G 的摩尔比为 1:2) ;其中,所述碱的摩尔量为化合物 E 的 3 倍 ;

上述式中,R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。

3. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述有机溶剂为体积比为 2:1 的甲苯与乙醇的混合溶剂。

4. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述碱为碳酸钠或碳酸钾。

5. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述化合物 C 的分离提纯包括 :

待反应停止冷至室温后倾入蒸馏水,然后乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物,以体积比为 3:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得到所述化合物 C。

6. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述化合物 E 的分离提纯包括 :

待反应停止冷至室温后,乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩除去溶剂,以体积比为 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得所述化合物 E。

7. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述化合物 F 的分离提纯包括 :

待反应停止冷至室温后,收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤,真空干燥后得相应的化合物 F。

8. 根据权利要求 2 所述的红光有机电致发光材料,其特征在于,所述化合物红光有机电致发光材料的分离提纯包括:

待反应停止冷至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤,得到固体,固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物,浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯,产物采用二氯甲烷与乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得红光有机电致发光材料。

9. 一种有机电致发光器件,其特征在于,该器件的发光层的掺杂材料为权利要求 1 所述的红光有机电致发光材料。

红光有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料,尤其涉及一种红光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

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、钕、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。总的来说,蓝色磷光材料的发展总是落后于红光和绿光,就单从色纯度这一指标来说,蓝色磷光材料至今很少能做到像深红光和深绿光的色纯度。为了制造出令人满意的白光 OLED,目前选用的还是以天蓝光的磷光材料为主,如 FIrrpic,这就要求所搭配的红色磷光材料要接于饱和红的深红色才可以。所以,研发出高色纯度的红光有机电致发光材料仍为 OLED 研究领域的一大热点。

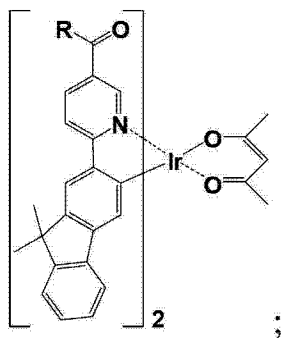
发明内容

[0005] 基于上述问题,本发明所要解决的问题在于提供一种红光有机电致发光材料。

[0006] 本发明的技术方案如下:

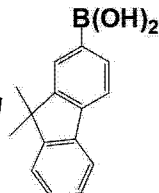
[0007] 一种红光有机电致发光材料,其结构通式如下:

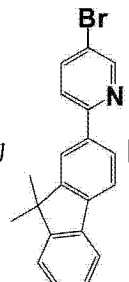
[0008]



[0009] 其中, R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。

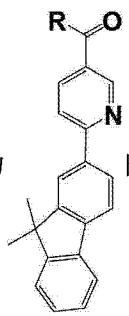
[0010] 上述红光有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] 惰性气体保护下,将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化合物 B 溶于含有四(三苯基膦)钯或二氯双(三苯基膦)钯催化剂和碱的有机溶剂中,随后在 63~120℃ 温度下回流 Suzuki 偶联反应 8~10h,待反应停止后,分离提纯反应液,得到结构式

为  的化合物 C;其中,化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1 : 1.2 ;催化剂与化合物 A

的摩尔比为 0.05:1 ;碱与化合物 A 的摩尔比为 10:3;

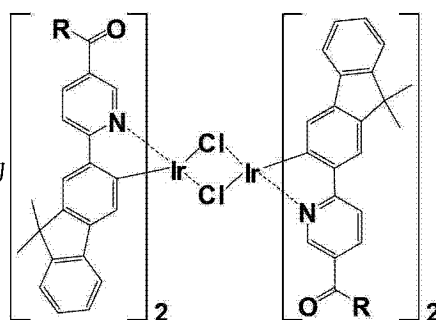
[0012] 惰性气体保护下,所述化合物 C 溶于四氢呋喃或乙醚中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78℃,然后向反应体系依次滴加正丁基锂和正己烷,滴加完后,在 -78℃ 温度下继续搅拌反应 35min ;接着将结构式为  的化合物 D 的四氢呋喃或乙醚溶液滴加入反应体系,并保持 -78℃ 温度继续搅拌反应 60min,待反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终

止反应,自然升至室温,分离提纯反应液,得到结构式为  的化合物 E ;化合物 C、正丁

基锂、化合物 D 的摩尔比为 1:1.6:1.5 ;

[0013] 惰性气体保护下,将所述化合物 E 溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,接着再加入三水合三氯化铟和蒸馏水,搅拌反应混合液,加热混合液至 120℃ 反应

24h;冷却至室温,分离提纯,得到结构式为

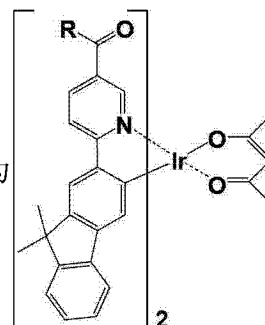


的化合物 F;其

中,化合物 E 与三水合三氯化铱摩尔比为 2.2:1;

[0014] 惰性气体保护下,将所述化合物 F 和结构式为  的化合物 G 溶于含有碱的 2- 乙氧基乙醇、2- 甲氧基乙醇、1,2- 二氯乙烷、三氯甲烷或二氯甲烷中,搅拌反应混合液加热至

40~135℃ 反应 8~24h,冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



的红光有机

电致发光材料;其中,化合物 F 与化合物 G 的摩尔比为 1:2;其中,所述碱的摩尔量为化合物 E 的 3 倍;

[0015] 上述式中,R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。

[0016] 所述红光有机电致发光材料,所述有机溶剂为体积比为 2:1 的甲苯与乙醇的混合溶剂;所述碱为碳酸钠或碳酸钾。

[0017] 所述红光有机电致发光材料,其中,所述化合物 C 的分离提纯包括:

[0018] 待反应停止冷至室温后倾入蒸馏水,然后乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物,以体积比为 3:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得到所述化合物 C。

[0019] 所述红光有机电致发光材料,其中,所述化合物 E 的分离提纯包括:

[0020] 待反应停止冷至室温后,乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩除去溶剂,以体积比为 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得所述化合物 E。

[0021] 所述红光有机电致发光材料,其中,所述化合物 F 的分离提纯包括:

[0022] 待反应停止冷至室温后,收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤,真空干燥后得相应的化合物 F。

[0023] 所述红光有机电致发光材料,其中,所述红光有机电致发光材料的分离提纯包括:

[0024] 待反应停止冷至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤,得到固体,固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物,浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯,产物采用二氯甲烷与乙醇混合

溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得红光有机电致发光材料。

[0025] 本发明还提供一种有机电致发光器件,其发光层的掺杂材料为上述红光有机电致发光材料。

[0026] 本发明提供的红光有机电致磷光材料,以 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-芳基甲酰基吡啶为环金属配体主体结构,苯基、萘-1-基、萘-2-基甲酰基的引入可以获得满意红光发光波长;大基团如三苯胺、苯基或萘基的存在可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,芳香基团能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,有利于平衡器件中的电荷传输,从而提高器件的电致发光性能。

附图说明

[0027] 图 1 为实施例 1 中制得的有机电致发光材料的发射光谱图;

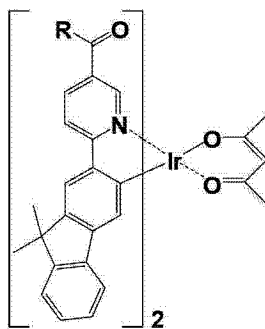
[0028] 图 2 为实施例 4 中制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 本发明在于选择以 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-芳基甲酰基吡啶为环金属配体合成一种红光有机电致磷光材料铱金属配合物,并通过对环金属配体上芳基甲酰基的化学修饰实现对材料发光颜色的调节,从而获得不同红色发光波长的磷光发射。

[0030] 本发明的红光有机电致磷光材料金属铱配合物的结构通式如下:

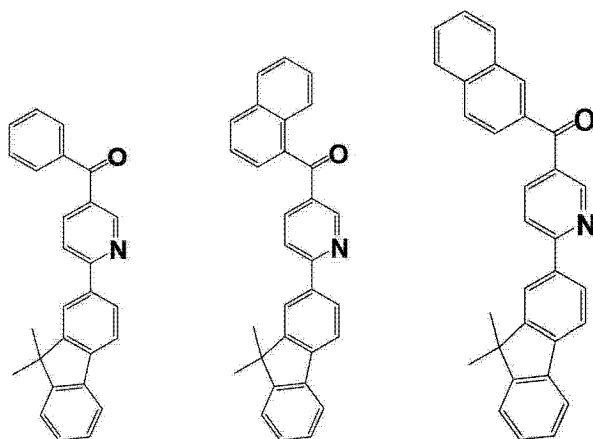
[0031]



[0032] 其中, R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基。

[0033] 红光有机电致磷光材料铱金属配合物的环金属配体可以为以下结构:

[0034]

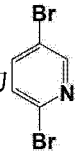


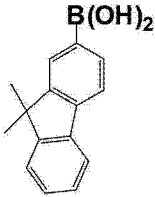
[0035] 本发明的此类红光有机电致磷光材料金属铱配合物可作为红光或白光有机电致发光器件中的发光材料。

[0036] 本发明提供的这类红光有机电致磷光材料金属铱配合物的特点在于以 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-芳基甲酰基吡啶为环金属配体主体结构, 苯基、萘-1-基、萘-2-基甲酰基的引入可以获得满意红光发光波长。大基团如三苯胺、苯基或萘基的存在可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 同时, 芳香基团能有效控制材料的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)能级, 有利于平衡器件中的电荷传输, 从而提高器件的电致发光性能。

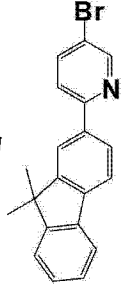
[0037] 本发明提供的此类红光有机电致磷光材料金属铱配合物, 带两个溴原子的吡啶环与三苯胺 Suzuki 偶联反应后, 再与芳基甲酰胺发生交换反应合成环金属配体 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-芳基甲酰基吡啶, 然后与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成氯桥二聚物, 最后与环金属配体反应制得目标铱金属配合物。

[0038] 上述红光有机电致发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0039] S1、惰性气体(氮气、氩气中的至少一种, 下同)保护下, 将结构式为  的化合物 A

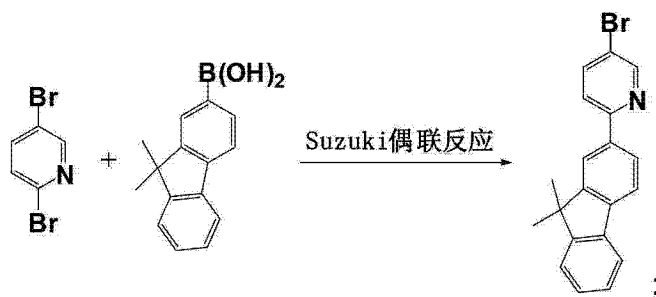
(2, 5-二溴吡啶)和结构式为  的化合物 B (9, 9-二甲基-2-芴硼酸)溶于含有四

(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)或二氯双(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)催化剂和碱的有机溶剂中, 随后在 $63 \sim 120^\circ\text{C}$ 温度下回流 Suzuki 偶联反应 $8 \sim 10\text{h}$, 待反应停止后, 分离提纯反应液,

得到结构式为  的化合物 C (2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶); 其中, 化合物

A 与化合物 B 的摩尔比为 1:1.2; 催化剂与化合物 A 的摩尔比为 0.05:1; 碱与化合物 A 的摩尔比为 10:3; 反应式如下:

[0040]



[0041] 优选, 有机溶剂为体积比为 2:1 的甲苯与乙醇的混合溶剂; 所述碱为碳酸钠或碳

酸钾；

[0042] 更优选地，所述碱为浓度为 2M 的碳酸钠或碳酸钾水溶液；

[0043] 所述化合物 C 的分离提纯包括：

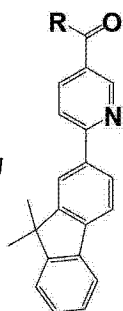
[0044] 待反应停止冷至室温后倾入蒸馏水，然后乙酸乙酯萃取，无水硫酸镁干燥有机相，过滤，旋转蒸除溶剂得粗产物，以体积比为 3:1 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂，用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物，得到所述化合物 C。

[0045] S2、惰性气体保护下，所述化合物 C 溶于四氢呋喃(THF)或乙醚中，搅拌状态下将反应体系温度降至 -78°C ，然后向反应体系依次滴加正丁基锂($t\text{-BuLi}$)和正己烷，滴加完后，在 -78°C 温度下继续搅拌反应 35min；接着将结构式为



的化合物 D (R 的取代基不同，命名不一样，详见各实施例)的四氢呋喃或乙醚溶液滴加入反应体系，并保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min，待反应完全后，加入适量氯化铵饱和溶液终止反应，自然升至室温，分

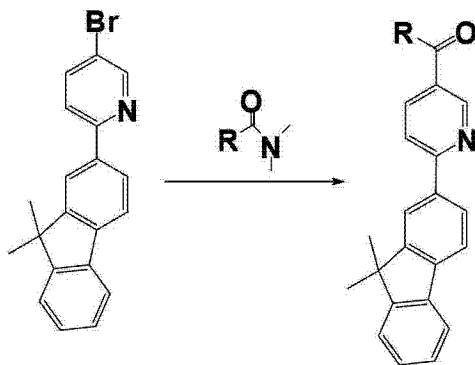
离提纯反应液，得到结构式为



的化合物 E；化合物 C、正丁基锂、化合物 D 的摩尔比

[0046]

为 1 : 1.6:1.5；式中，R 为苯基、萘-1-基或萘-2-基；反应式如下：

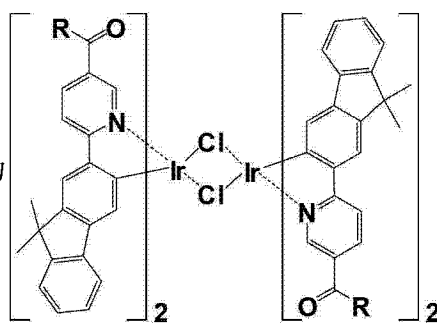


[0047] 优选，所述化合物 E 的分离提纯包括：

[0048] 待反应停止冷至室温后，乙醚多次萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，浓缩除去溶剂，以体积比为 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂，用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物，得所述化合物 E。

[0049] S3、惰性气体保护下，将所述化合物 E 溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中，接着再加入三水合三氯化铋和蒸馏水，搅拌反应混合液，加热混合液至 120°C

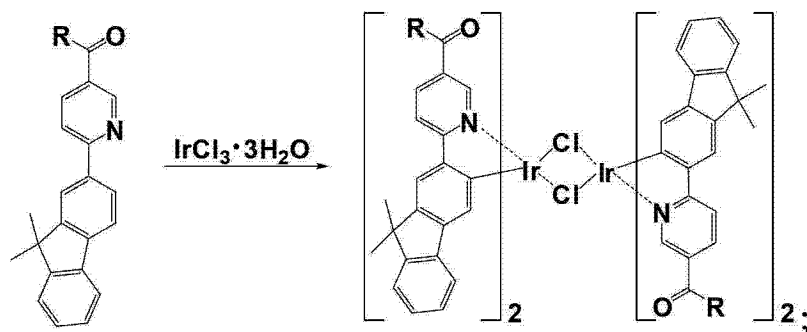
反应 24h ;冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



的化合物 F

(2-(三苯胺-4'-基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体);其中,化合物 E 与三水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 摩尔比为 2.2:1 ;反应式如下:

[0050]

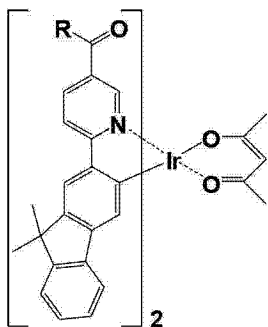


[0051] 优选,所述化合物 F 的分离提纯包括:

[0052] 待反应停止冷至室温后,收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤,真空干燥后得相应的化合物 F。

[0053] S4、惰性气体保护下,将所述化合物 F 和结构式为  的化合物 G (乙酰丙酮)

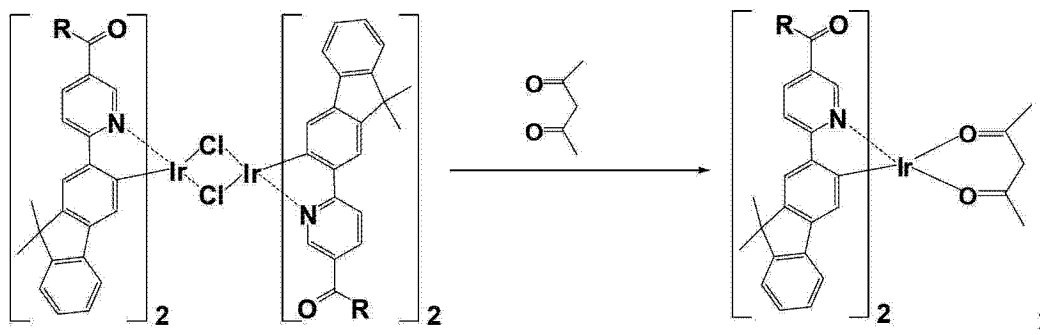
溶于含有碱的 2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷或二氯甲烷中,搅拌反应混合液加热至 $40 \sim 135^\circ\text{C}$ 反应 $8 \sim 24\text{h}$,冷却至室温,分离提纯,得到结构式为



的红光有机电致发光材料;其中,化合物 F 与化合物 G 的摩尔比为 1:2 ;

其中,所述碱的摩尔量为化合物 E 的 3 倍;反应式为:

[0054]



[0055] 优选,所述碱为碳酸钠或碳酸钾;

[0056] 更优选地,所述碱为浓度为 2M 的碳酸钠或碳酸钾的水溶液;

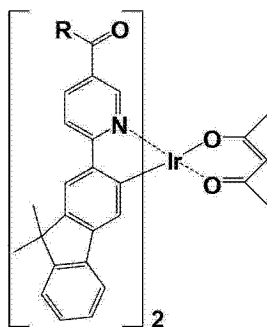
[0057] 所述化合物红光有机电致发光材料的分离提纯包括:

[0058] 待反应停止冷至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤,得到固体,固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物,浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯,产物采用二氯甲烷与乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得红光有机电致发光材料。

[0059] 此外,还有必要提供一种红光有机电致磷光材料金属铱配合物有机电致发光器件。

[0060] 一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层中含有下述结构式表示的化合物:

[0061]



[0062] 其中,R 为苯基、萘-1-基、萘-2-基。

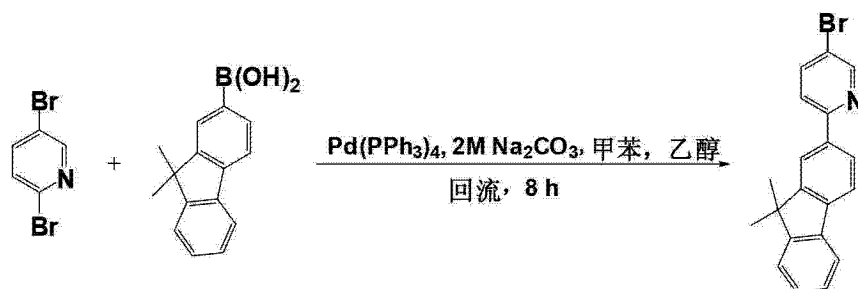
[0063] 上述化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备红光或白光磷光电致发光器件。电致发光器件由于发光层中含有高色纯度的红光有机电致磷光材料金属铱配合物,从而其具有能发射高纯度红光及较好的器件性能的优点。

[0064] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0065] 实施例 1:配合物双 [2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0066] (1) 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶的合成

[0067]



[0068] 0.71g(3.0mmol)2,5-二溴吡啶,0.86g(3.6mmol)9,9-二甲基-2-茚硼酸,0.17g(0.15mmol)四(三苯基膦)钯,25mL 甲苯,12.5mL 乙醇和 5mL 浓度为 2M 的碳酸钠(10.0mmol)水溶液,在 120℃温度下回流反应 8h。待反应冷至室温后倾入适量蒸馏水,乙酸乙酯萃取。无水硫酸镁干燥有机相。过滤,旋转蒸除溶剂得粗产物。以体积比为 1:3 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.68g 白色固体,收率为 64.7%。

[0069] 结构鉴定:

[0070] 质谱 (MS m/z):349.1 (M^+)

[0071] 元素分析: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrN}$

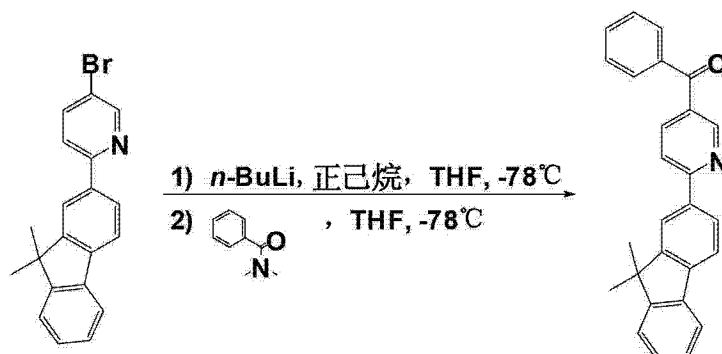
[0072] 理论值:C,68.58;H,4.60;Br,22.81;N,4.00;

[0073] 实测值:C,68.54;H,4.63;Br,22.80;N,4.02。

[0074] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(9',9'-二甲基茚-2'-基)-5-溴吡啶。

[0075] (2)2-(9',9'-二甲基茚-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶的合成

[0076]



[0077] 氩气保护下,1.40g(4.0mmol)2-(9',9'-二甲基茚-2'-基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中,搅拌状态下将反应体系温度降至 -78°C 。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6M 的正丁基锂(6.4mmol)正己烷溶液,10min 内滴加完毕, -78°C 温度下继续搅拌 35min。0.90g(6.0mmol) N,N -二甲基苯甲酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中,5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78°C 温度继续搅拌反应 60min,反应完全后,加入适量氯化铵饱和溶液终止反应,自然升至室温。乙醚多次萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩除去溶剂。以体积比为 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物,得 0.874g 白色固体,收率为 58.9%。

[0078] 结构鉴定:

[0079] 质谱 (MS m/z):375.2 (M^+)

[0080] 元素分析: $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}$

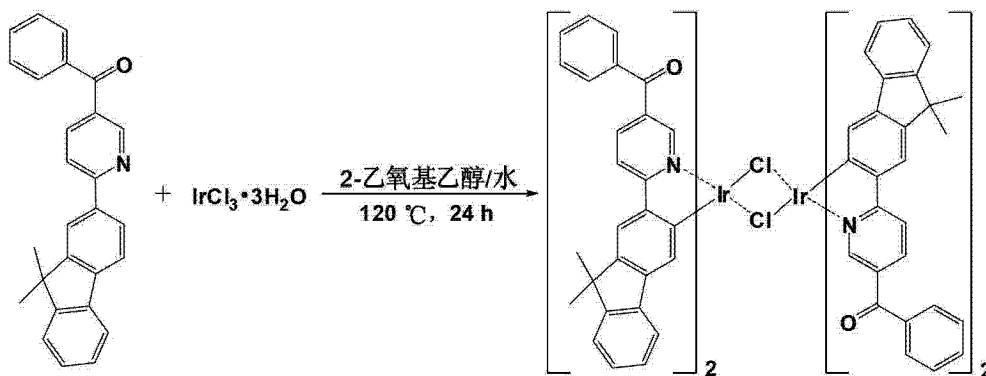
[0081] 理论值 :C, 86.37;H, 5.64;N, 3.73;O, 4.26 ;

[0082] 实测值 :C, 86.32;H, 5.67;N, 3.72;O, 4.29。

[0083] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶。

[0084] (3) 主配体为 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体的合成

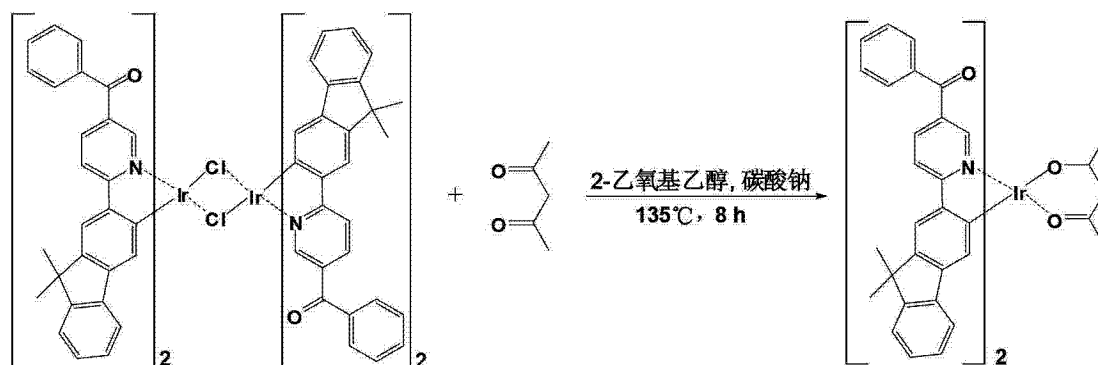
[0085]



[0086] 氮气保护下, 0.83g (2.2mmol) 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶溶于 9mL 体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中, 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱和 3mL 蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液, 加热反应体系至 120℃ 反应 24h。冷至室温后, 收集混合液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得相应的主配体为 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体。产物无需进一步提纯可直接投入下一步反应。

[0087] (4) 配合物双 [2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}] (乙酰丙酮) 合铱的合成

[0088]



[0089] 氮气保护下, 将制得的主配体为 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶的含铱二氯二聚体, 1.5mL (1.5mmol) 乙酰丙酮和 0.32g (3.0mmol) 碳酸钠溶于 10mL 2-乙氧基乙醇中, 搅拌反应混合液加热至 135℃ 反应 8h。冷至室温后, 过滤收集混合液中的沉淀物, 依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中, 过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯甲烷与乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯, 干燥后得 0.36g 纯产物, 收率为 34.6%。

[0090] 结构鉴定:

[0091] 质谱 (MS m/z): 1040. 3 (M^+)

[0092] 元素分析: $C_{59}H_{47}IrN_2O_4$

[0093] 理论值: C, 68. 12; H, 4. 55; Ir, 18. 48; N, 2. 69; O, 6. 15 ;

[0094] 实测值: C, 68. 15; H, 4. 51; Ir, 18. 46; N, 2. 68; O, 6. 19。

[0095] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双 [2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

[0096] 如图 1 所示, 横轴为发光波长 (单位 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度, 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 633nm 处, 可作为红光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

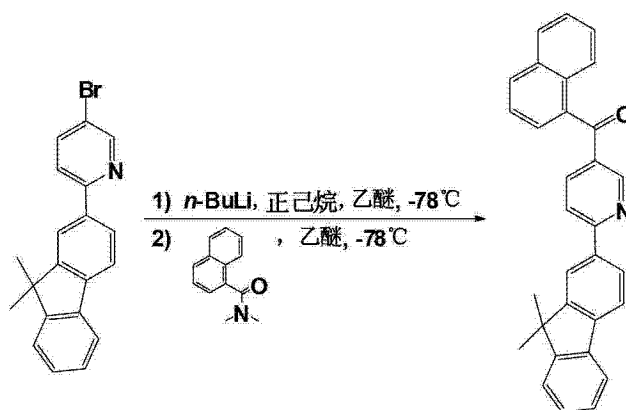
[0097] 此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0. 40$), 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0. 18$, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0098] 实施例 2: 配合物双 [2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成

[0099] (1) 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶的合成步骤同实施例 1, 不同之处在于 80℃ 温度下回流 Suzuki 偶联反应 9h ;

[0100] (2) 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的合成

[0101]



[0102] 氩气保护下, 1. 40g (4. 0mmol) 2-(9', 9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸乙醚中, 搅拌状态下将反应体系温度降至 $-78^{\circ}C$ 。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1. 6M 的正丁基锂 (6. 4mmol) 正己烷溶液, 10min 内滴加完毕, $-78^{\circ}C$ 温度下继续搅拌 35min。1. 20g (6. 0mmol) N, N-二甲基-萘-1'-基甲酰胺溶于 20mL 新蒸的乙醚中, 5min 内逐滴加入反应体系中。保持 $-78^{\circ}C$ 温度继续搅拌反应 60min, 反应完全后, 加入适量氯化铵饱和溶液终止反应, 自然升至室温。乙醚多次萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩除去溶剂。以体积比为 1 : 10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物, 得 10. 94g 白色固体, 收率为 55. 2%。

[0103] 结构鉴定:

[0104] 质谱 (MS m/z): 425. 2 (M^+)

[0105] 元素分析: $C_{31}H_{23}NO$

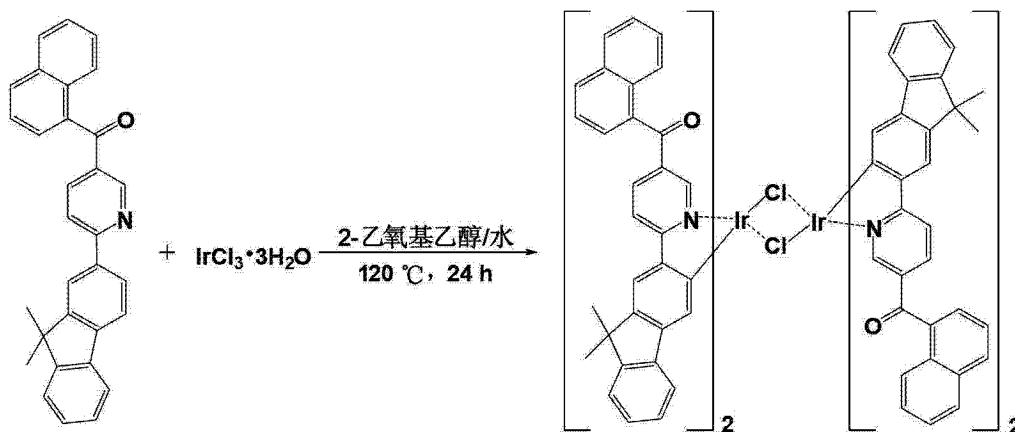
[0106] 理论值: C, 87. 50; H, 5. 45; N, 3. 29; O, 3. 76 ;

[0107] 实测值 :C, 87.44;H, 5.48;N, 3.31;O, 3.77。

[0108] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶。

[0109] (3) 主配体为 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

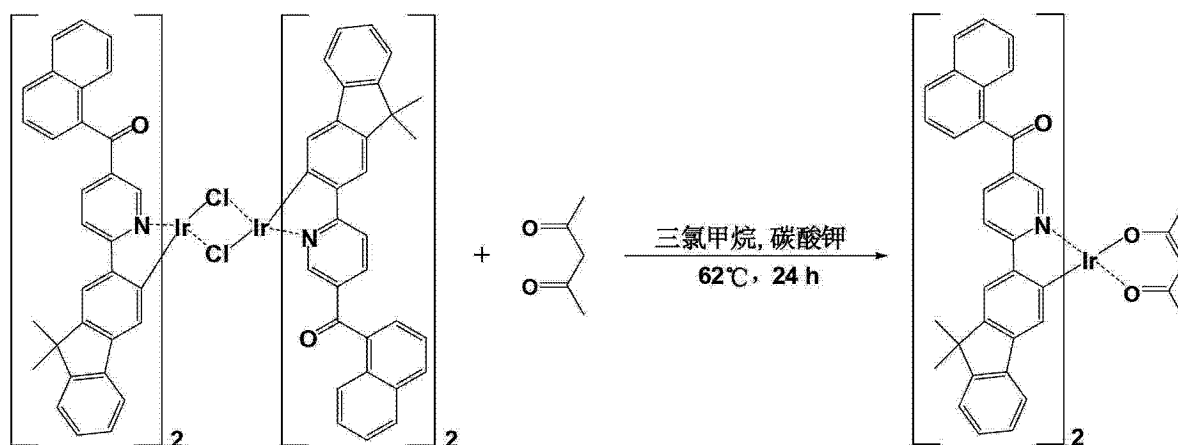
[0110]



[0111] 氮气保护下,0.94g(2.2mmol)2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶溶于9mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱和3mL蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液,加热反应体系至120℃反应24h。冷至室温后,收集混合液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得相应的主配体为2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体。产物无需进一步提纯可直接投入下一步反应。

[0112] (4) 配合物双[2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成

[0113]



[0114] 氮气保护下,将制得的主配体为2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体,1.5mL(1.5mmol)乙酰丙酮和0.41g(3.0mmol)碳酸钾溶于10mL三氯甲烷中,搅拌反应混合液加热至62℃反应24h。冷至室温后,过滤收集混合液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯。产物

采用二氯甲烷与乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得 0.37g 纯产物,收率为 32.4%。

[0115] 结构鉴定:

[0116] 质谱 (MS m/z): 1140.4 (M^+)

[0117] 元素分析: $C_{67}H_{51}IrN_2O_4$

[0118] 理论值: C, 70.57; H, 4.51; Ir, 16.86; N, 2.46; O, 5.61;

[0119] 实测值: C, 70.55; H, 4.55; Ir, 16.83; N, 2.45; O, 5.63。

[0120] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双 [2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-1'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

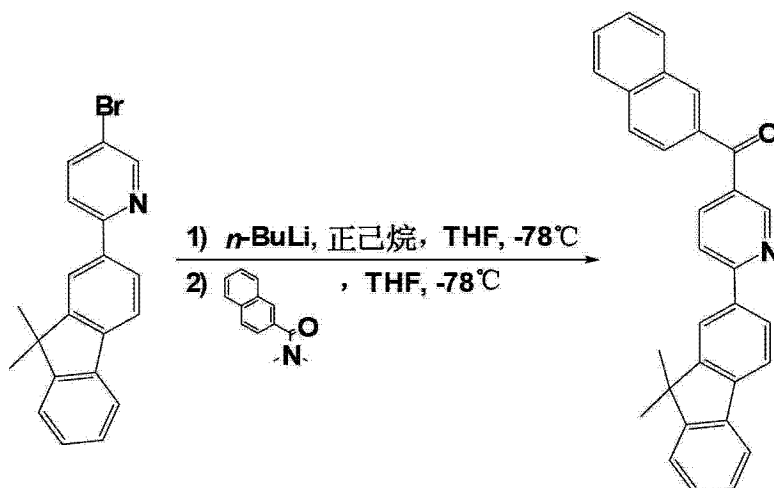
[0121] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 642nm 处。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH_2Cl_2 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{ph}=0.20$ 。

[0122] 实施例 3: 配合物双 [2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶-N, C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成

[0123] (1) 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶的合成步骤同实施例 1,不同之处在于: 催化剂选用二氯双(三苯基膦)钯, 63℃ 温度下回流 Suzuki 偶联反应 10h;

[0124] (2) 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的合成

[0125]



[0126] 氩气保护下, 1.40g (4.0mmol) 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-溴吡啶溶于 20mL 新蒸 THF 中, 搅拌状态下将反应体系温度降至 -78℃。用注射器逐滴加入 4mL 浓度为 1.6M 的正丁基锂 (6.4mmol) 正己烷溶液, 10min 内滴加完毕, -78℃ 温度下继续搅拌 35min。1.20g (6.0mmol) N,N-二甲基-萘-2'-基甲酰胺溶于 20mL 新蒸的 THF 中, 5min 内逐滴加入反应体系中。保持 -78℃ 温度继续搅拌反应 60min, 反应完全后, 加入适量氯化铵饱和溶液终止反应, 自然升至室温。乙醚多次萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩除去溶剂。以体积比为 1:10 的乙酸乙酯与正己烷混合液为洗脱剂, 用硅胶柱色谱分离法提纯粗产物, 得 1.05g 白色固体, 收率为 55.0%。

[0127] 结构鉴定:

[0128] 质谱 (MS m/z): 425.2 (M^+)

[0129] 元素分析: $C_{31}H_{23}NO$

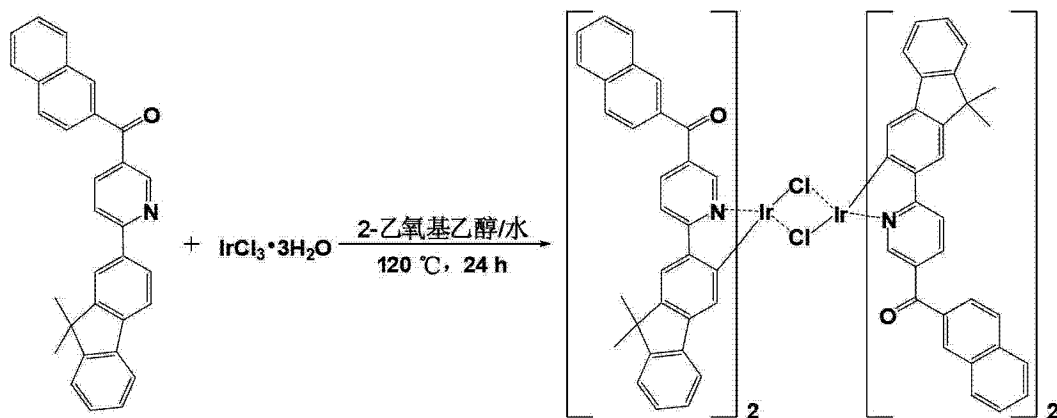
[0130] 理论值: C, 87.50; H, 5.45; N, 3.29; O, 3.76;

[0131] 实测值 :C, 87.45;H, 5.47;N, 3.32;O, 3.76。

[0132] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶。

[0133] (3) 主配体为 2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体的合成

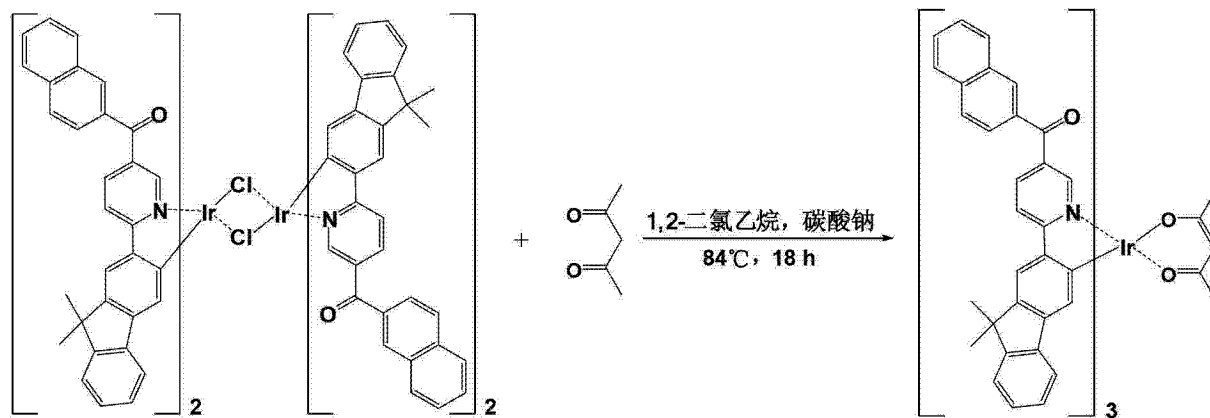
[0134]



[0135] 氮气保护下,0.94g(2.2mmol)2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶溶于9mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,0.35g(1.0mmol)三水合三氯化铱和3mL蒸馏水加入反应体系中。搅拌反应混合液,加热反应体系至120℃反应24h。冷至室温后,收集混合液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得相应的主配体为2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体。产物无需进一步提纯可直接投入下一步反应。

[0136] (4) 配合物双[2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱的合成

[0137]



[0138] 氮气保护下,将制得的主配体为2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶的含铱二氯二聚体,1.5mL(1.5mmol)乙酰丙酮和0.32g(3.0mmol)碳酸钠溶于10mL1,2-二氯乙烷中,搅拌反应混合液加热至84℃反应18h。冷至室温后,过滤收集混合液中的沉淀物,依次用乙醇和正己烷洗涤。固体重新溶于二氯甲烷中,过滤除去不溶物。浓缩去除溶剂得到的粗产物以二氯甲烷和正己烷混合液为洗脱剂,用硅胶柱色谱分离法提纯。产物采用二氯甲烷与乙醇混合溶剂重结晶进一步提纯,干燥后得0.34g纯产物,收率为

29.8%。

[0139] 结构鉴定：

[0140] 质谱 (MS m/z) :1140.4 (M^+)

[0141] 元素分析 :C₆₇H₅₁IrN₂O₄

[0142] 理论值 :C, 70.57;H, 4.51;Ir, 16.86;N, 2.46;O, 5.61 ;

[0143] 实测值 :C, 70.51;H, 4.56;Ir, 16.83;N, 2.49;O, 5.62。

[0144] 以上数据证实上述反应所得到的物质是双[2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-(萘-2'-甲酰基)吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱。

[0145] 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 637nm 处。此外,10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 CH₂Cl₂ 溶液为标准 ($\Phi_{ph}=0.40$),测得终产物的 $\Phi_{ph}=0.30$ 。

[0146] 实施例 4

[0147] 本实施例为有机电致发光器件,其以实施例 1 制得的双[2-(9',9'-二甲基芴-2'-基)-5-苯甲酰基吡啶-N,C^{2'}](乙酰丙酮)合铱(以 P1 表示)作为发光层掺杂客体材料;如图 2 所示,有机电致发光器件的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、发光层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306、电子注入缓冲层 307、阴极 308。

[0148] 该有机电致发光器件的制备工艺：

[0149] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10~20 $\Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极 301,通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTDATA (4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺)空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 20nm 的 NPB (N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯)空穴传输材料作为空穴传输层 303,一层厚度为 30nm 的掺杂有 8wt%P1 的 CBP (N,N'-双咔唑基-4,4'-联吡啶)混合掺杂材料作为发光层 304,再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲)材料作为空穴阻挡层 305、厚度为 20nm 的 Alq₃ (三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 306、厚度为 2nm 的 Liq 作为电子注入缓冲层 307,最后在缓冲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。因此,该有机电致发光器件的结构也可以为 ITO/m-MTDATA/NPB/CBP:P1/BCP/Alq₃/Liq/Al;其中,CBP:P1 表示 P1 掺杂到 CBP 中,斜杠“/”表示层状结构。

[0150] 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。

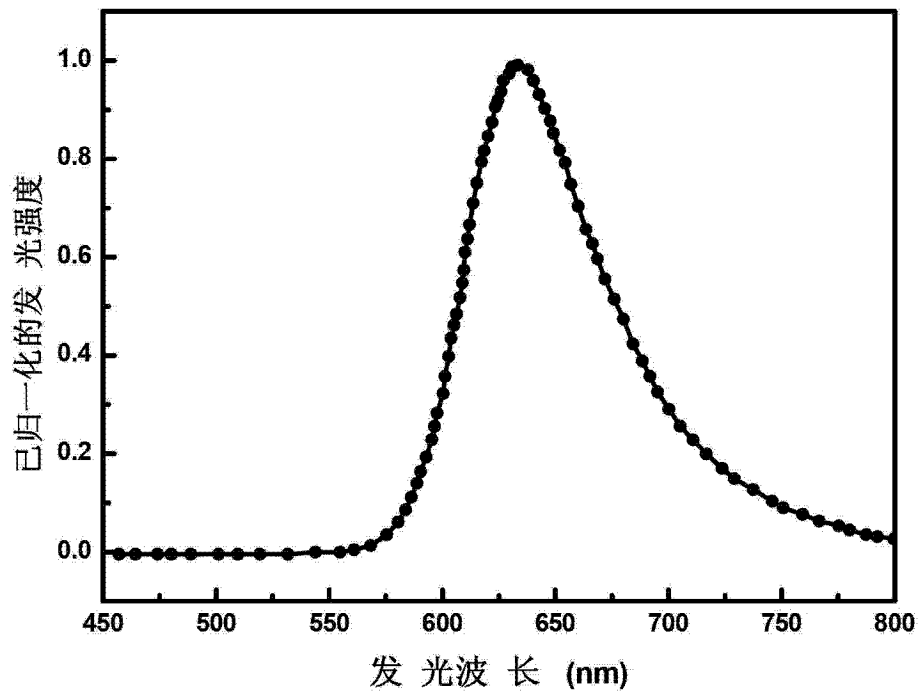


图 1

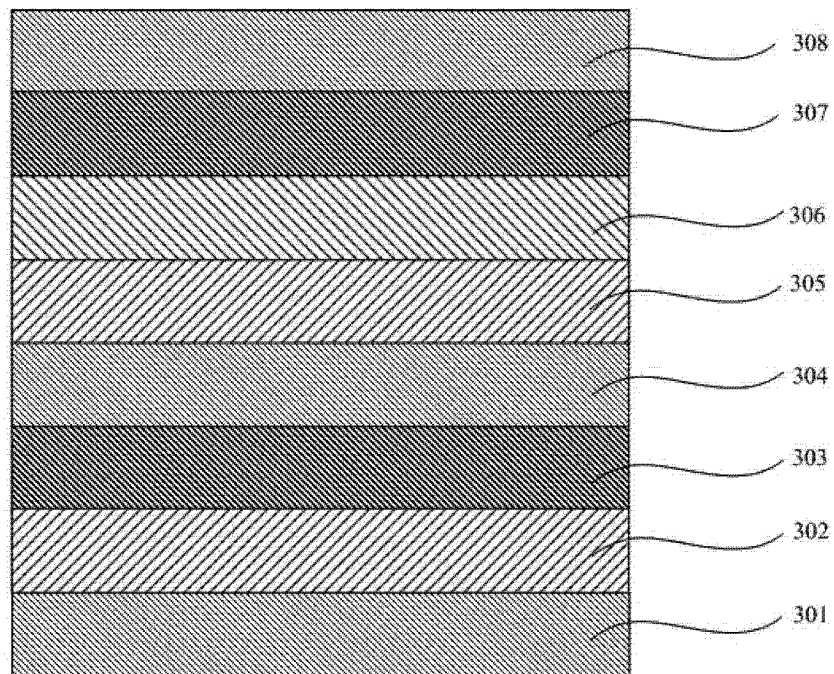


图 2

专利名称(译)	红光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103965872A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310035262.7	申请日	2013-01-30
[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)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料，其公开了一种红光有机电致发光材料及其制备方法和应用；该材料的结构通式如下：其中，R为苯基、萘-1-基或萘-2-基。本发明提供的红光有机电致磷光材料，以2-(9-二甲基苄基)-5-芳基甲酰基吡啶为环金属配体主体结构，苯基、萘-1-基、萘-2-基甲酰基的引入可以获得满意红光发光波长；大基团如三苯胺、苯基或萘基的存在可以产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象；同时，芳香基团能有效控制材料的最高占有分子轨道（HOMO）和最低未占有分子轨道（LUMO）能级，有利于平衡器件中的电荷传输，从而提高器件的电致发光性能。

