(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104342107 A
(43)申请公布日 2015.02.11

(21)申请号 201310328583.6

(22)申请日 2013.07.31

(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.
C09K 11/06(2006.01)
C07F 15/00(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

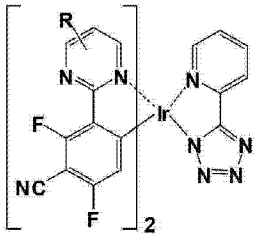
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(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

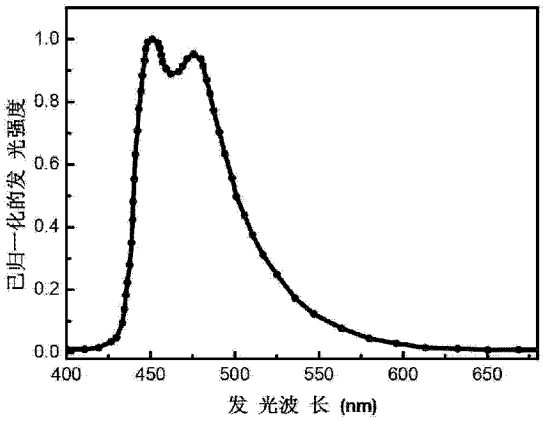
(57)摘要

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。本发明提出具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：



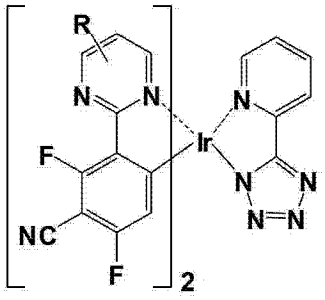
(P)；

其中，R基团为苯基、芴基、或咔唑基。该有机电致磷光材料(P)是以2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体并以5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑为辅助配体而合成一种铱金属配合物。该有机电致磷光材料通过在环金属配体的嘧啶环上引入苯基、芴基、咔唑基等芳香基团的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的蓝色磷光发射。



CN 104342107 A

1. 下述通式(P)的有机电致磷光材料：



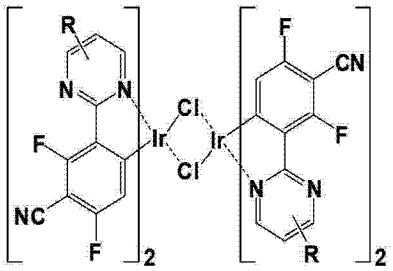
(P)；

其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基。

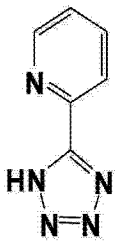
2. 一种有机电致磷光材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

(a)提供如下化合物 A 和化合物 B：

所述化合物 A 为

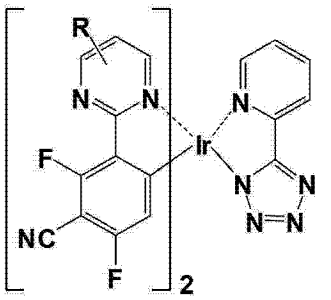


，所述化合物 B 为



；

(b)在惰性气体氛围下，将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2 ～ 1:3 的摩尔比加入有机溶剂中并加入碱盐，于 40 ～ 83℃下进行配体交换反应 8 ～ 20 小时，分离提纯，得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：



(P)；

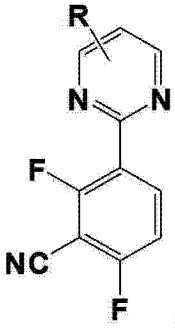
其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，在步骤(b)中，所述有机溶剂为 1,2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷，所述碱盐为甲醇钠或乙醇钠。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，在步骤(b)中，所述化合物 A 与所述碱盐的摩尔比为 1:8 ～ 12；所述化合物 A 在所述有机溶剂中的浓度范围为 0.01 ～ 0.02mol/L。

5. 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：

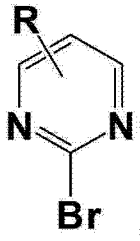
所述化合物 C 为  所述化合物 D 为三水合三氯化铱，

其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基；

(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 1:2.5 ～ 4 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇的水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应 24h，冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入蒸馏水过滤后，再依次用蒸馏水、甲醇洗涤干燥后得所述化合物 A；其中所述化合物 C 的摩尔量与所述 2- 乙氧基乙醇的水溶液的体积的比为 1:20 ～ 40mol/L。

6. 根据权利要求 2 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：

(e) 提供如下化合物 E 和 F；

所述化合物 E 为  所述化合物 F 为 2,4- 二氟 -3- 氰基苯硼酸，

其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基；

(f) 在惰性气体氛围下，将所述化合物 E 与所述化合物 F 按照 1:1 ～ 1.5 的摩尔比加入含有钯催化剂的甲苯或 N,N- 二甲基甲酰胺中，然后滴加碱催化剂再加热，在 85 ～ 100℃温度下 Suzuki 偶联反应 10 ～ 15h，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，在所述步骤 (f) 中，所述分离提纯步骤如下：将所述 Suzuki 偶联反应得到的反应液倒入二氯甲烷中进行萃取、分液，并水洗至中性，再用无水硫酸镁干燥后过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物，再以乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得到所述化合物 C。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述钯催化剂为双氯二 (三苯基磷) 合钯或四 (三苯基磷) 合钯，所述碱催化剂为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述钯催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 0.03 ～ 0.05:1；所述碱催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 1 ～ 3:1；所述化合物 E 在所述甲苯或 N,N- 二甲基甲酰胺中的浓度为 0.1 ～ 0.2mol/L。

10. 一种有机电致发光器件，包括阳极、功能层、发光层和阴极，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 (Alq3) 为磷光材料，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，开启了对有机电致磷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，有机电致磷光材料的内量子效率突破了 25% 的限制，使有机电致磷光材料的研究进入另一个新时期。

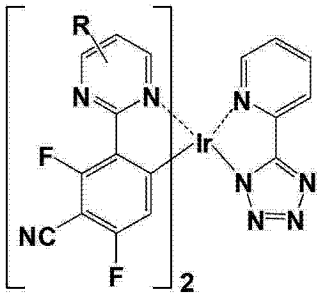
[0003] 在随后的研究中，小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点，如铱、钌、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量，而其中金属铱 (III) 化合物，由于稳定性好，在合成过程中反应条件温和，且具有很高的电致发光性能，在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示，一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比，蓝光材料的发展相对而言较滞后，提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。

[0004] 人们对有机电致磷光材料铱金属配合物的研究一直在深入，但在蓝光磷光材料的发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此，研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致磷光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足，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。本发明提出一种下述通式(P)的有机电致磷光材料：

[0006]

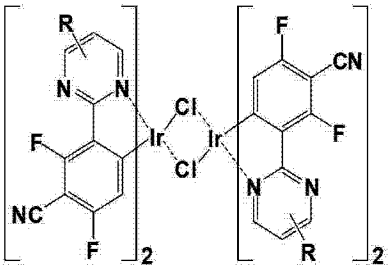
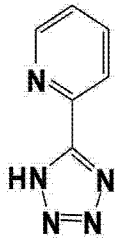


(P)；

[0007] 其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基。

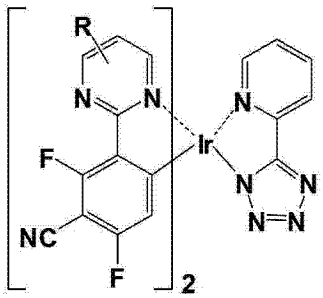
[0008] 本发明还提出一种有机电致磷光材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

[0009] (a) 提供如下化合物 A 和化合物 B：

[0010] 所述化合物 A 为  ，所述化合物 B 为  ；

[0011] (b)在惰性气体氛围下，将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2 ～ 1:3 的摩尔比加入有机溶剂中并加入碱盐，于 40 ～ 83℃下进行配体交换反应 8 ～ 20 小时，分离提纯，得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：

[0012]



(P)；

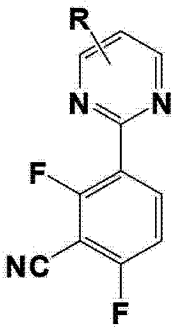
[0013] 其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基。

[0014] 进一步地，在步骤(b) 中，所述有机溶剂为 1,2- 二氯乙烷、二氯甲烷或三氯甲烷，所述碱盐为甲醇钠或乙醇钠。

[0015] 进一步地，在步骤(b) 中，所述化合物 A 与所述碱盐的摩尔比为 1:8 ～ 12；所述化合物 A 在所述有机溶剂中的浓度范围为 0.01 ～ 0.02mol/L。

[0016] 进一步地，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：

[0018] 所述化合物 C 为  ，所述化合物 D 为三水合三氯化铱，

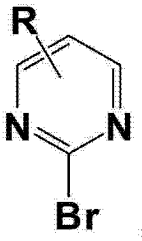
[0019] 其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基；

[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 1:2.5 ～ 4 的摩尔比加入 2- 乙氧基乙醇的水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应 24h，冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入蒸馏水过滤后，再依次用蒸馏水、甲醇洗涤干燥后得所述化合物 A；其中所述

化合物 C 的摩尔量与所述 2- 乙氧基乙醇的水溶液的体积的比为 1:20 ～ 40mol/L。

[0021] 进一步地，所述化合物 C 采用如下步骤制得：

[0022] (e) 提供如下化合物 E 和 F；

[0023] 所述化合物 E 为  所述化合物 F 为 2,4- 二氟 -3- 氰基苯硼酸，

[0024] 其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基；

[0025] (f) 在惰性气体氛围下，将所述化合物 E 与所述化合物 F 按照 1:1 ～ 1.5 的摩尔比加入含有钯催化剂的甲苯或 N,N- 二甲基甲酰胺中，然后滴加碱催化剂再加热，在 85 ～ 100℃温度下 Suzuki 偶联反应 10 ～ 15h，冷却至室温后，分离提纯，得到所述化合物 C。

[0026] 进一步地，在所述步骤(f)中，所述分离提纯步骤如下：将所述 Suzuki 偶联反应得到的反应液倒入二氯甲烷中进行萃取、分液，并水洗至中性，再用无水硫酸镁干燥后过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物，再以乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得到所述化合物 C。

[0027] 进一步地，所述钯催化剂为双氯二（三苯基磷）合钯或四（三苯基磷）合钯，所述碱催化剂为碳酸钾溶液或碳酸钠溶液。

[0028] 进一步地，所述钯催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 0.03 ～ 0.05:1；所述碱催化剂与所述化合物 E 的摩尔比为 1 ～ 3:1；所述化合物 E 在所述甲苯或 N,N- 二甲基甲酰胺中的浓度为 0.1 ～ 0.2mol/L。

[0029] 本发明还提出一种有机电致发光器件，包括阳极、功能层、发光层和阴极，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(P) 是以 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基）嘧啶为环金属配体并以 5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑为辅助配体而合成一种铱金属配合物。该有机电致磷光材料通过在环金属配体的嘧啶环上引入苯基、芴基、咔唑基等芳香基团的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的蓝色磷光发射。环金属配体上的嘧啶基有利于提高材料的 LUMO 能级，苯环上强吸电子基两个 F 基和氰基有利于降低材料的 HOMO 能级，使材料发光波长有效蓝移；嘧啶环上苯基、芴基、咔唑基等芳香基团的引入，一方面苯基、芴基、咔唑基等芳香基团的给电子性质能获得满意的蓝光发光波长，另外一方面大体积的苯基、芴基、咔唑基等芳香基团能产生较大的空间位阻效应，能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，从而是材料的发光效率得到提高；苯环上强吸电子基团氟基、氰基和高场强辅助配体 5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑的引入还可以改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜型并提高器件的稳定性。

附图说明

[0032] 图 1 为实施例 1 中有机电致磷光材料的发射光谱图；

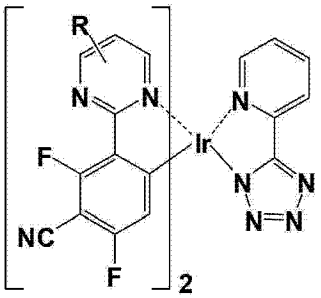
[0033] 图 2 为实施例 4 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 以下结合实施例，对本发明予以进一步地详尽阐述。

[0035] 本发明的有机电致磷光材料具有以下通式：

[0036]

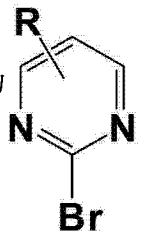
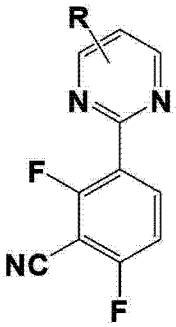


(P)

[0037] 其中，R 基团为苯基、芴基、或咔唑基；R 基团的取代位置可以在嘧啶的 4-，5- 位。

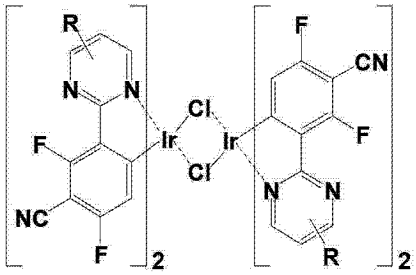
[0038] 本发明的有机电致磷光材料的制备过程大致分为以下步骤：

[0039] (1)使化合物 E 和化合物 F 通过 Suzuki 偶联反应合成化合物 C；其中，化合物 F 为 2,4- 二氟 -3- 氰基苯硼酸，化合物 E 和化合物 C 的结构式如下：

[0040] 化合物 E 为  化合物 C 为  其中 R 基团为苯基、芴基、或咔唑基。

[0041] (2)将步骤(1)制得的化合物 C 与化合物 D 反应生成氯桥二聚物，即化合物 A。其中，化合物 D 为三水合三氯化铱 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$。化合物 A 的结构式如下：

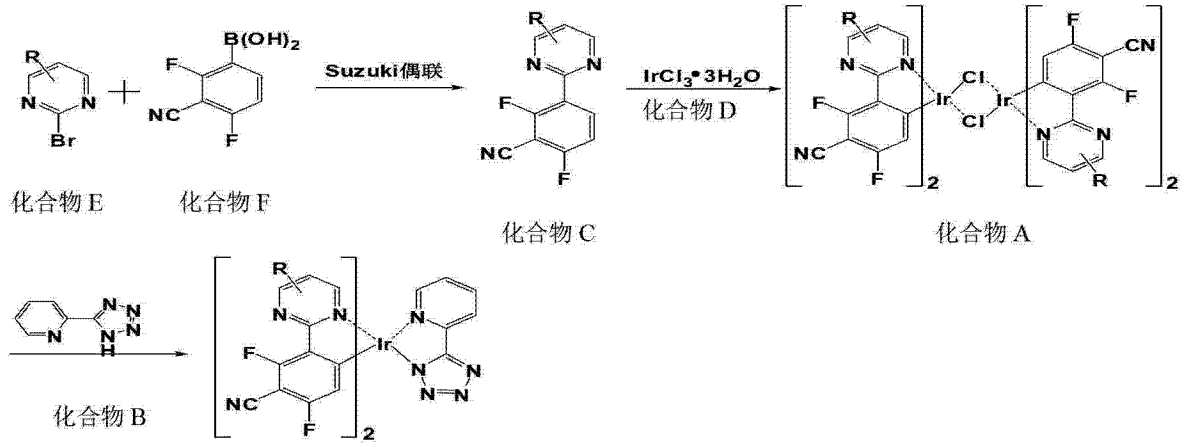
[0042]



[0043] (3)将步骤(2)制得的化合物 A 用作环金属配体主体结构，将 5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑(即化合物 B)用作辅助配体源，使化合物 A 和化合物 B 反应得铱金属配合物，也即有机电致磷光材料(P)。

[0044] 总上所述，本发明提供有机电致磷光材料 (P) 的合成路线为：

[0045]



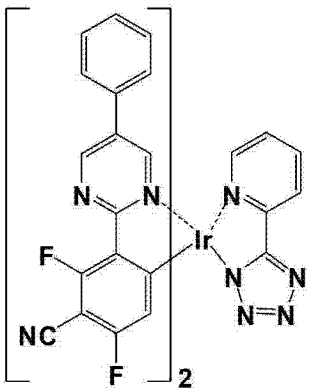
[0046] 即 2-,4- 位和 3- 位分别带有吸电子两个氟基和一个氰基的苯环与嘧啶或其带有苯基、芴基、或咔唑基取代的衍生物通过 Suzuki 偶联反应合成环金属配体,然后与 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 反应生成氯桥二聚物,最后与辅助配体源 5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑反应制得目标铱金属配合物。

[0047] 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 :

[0048] 实施例 1

[0049] 本实施例中公开的有机电致磷光材料(P)为配合物双 (2-(4',6'- 二氟 -5'- 氰基苯基)-5- 苯基嘧啶 -N,$C^{2'}$)(5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑) 合铱,其结构式如下 :

[0050]

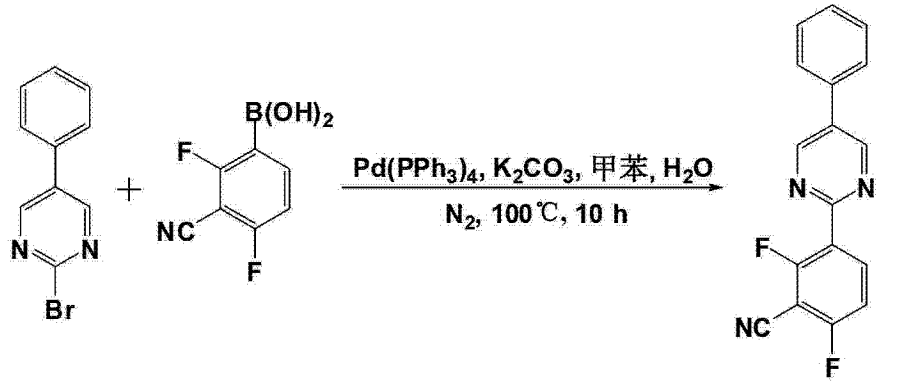


[0051] 其采用如下步骤制得 :

[0052] (1)2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5- 苯基嘧啶的合成

[0053] 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5- 苯基嘧啶的合成反应式如下 :

[0054]



化合物E 化合物F 化合物C

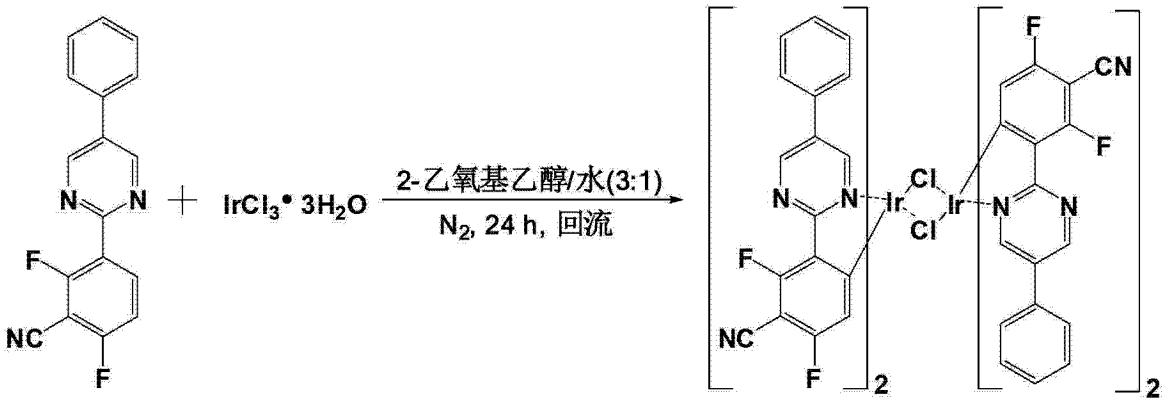
[0055] 具体步骤为：在氮气保护下，将2.35g(10mmol)2-溴-5-苯基嘧啶、2.20g(12mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.58g(0.5mmol)四(三苯基磷)合钯(即钯催化剂)溶于50mL甲苯中，随后往反应体系中滴加25mL含2.76g(20mmol)碳酸钾的水溶液。加热至100℃温度状态下搅拌反应10h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/5的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体1.17g，收率为39.9%。

[0056] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：293.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为$C_{17}H_9F_2N_3$；其中，理论值为：C,69.62;H,3.09;F,12.96;N,14.33；实测值为：C,69.56;H,3.13;F,12.99;N,14.32。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶。

[0057] (2)配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0058] 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0059]



化合物C 化合物D 化合物A

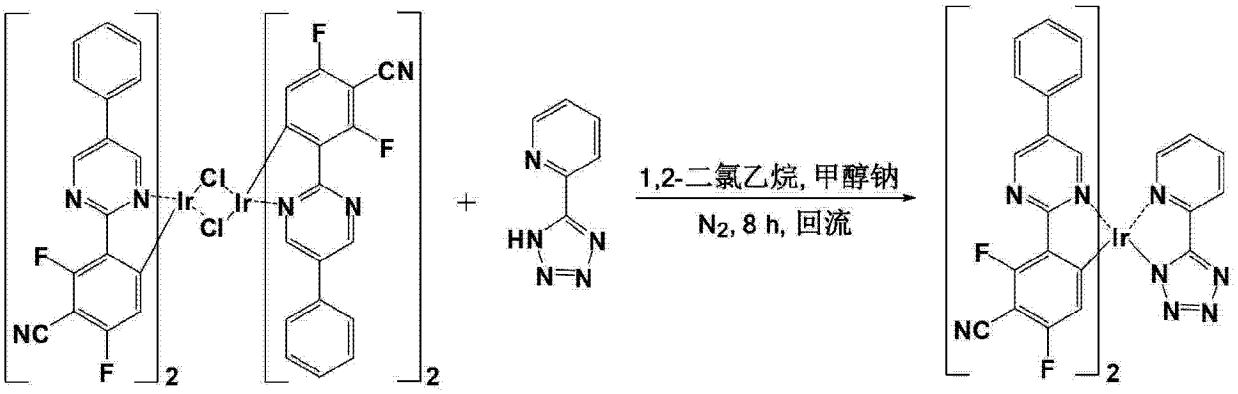
[0060] 具体步骤为：氮气保护下，0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和0.73g(2.5mmol)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶溶于30ml体积比为3:1的2-乙氧基乙醇的水溶液中，加热至50℃回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶的含铱二氯二聚体0.32g，收率为39.4%。配

体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶的含铱二氯二聚体无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0061] (3) 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0062] 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成反应式如下:

[0063]

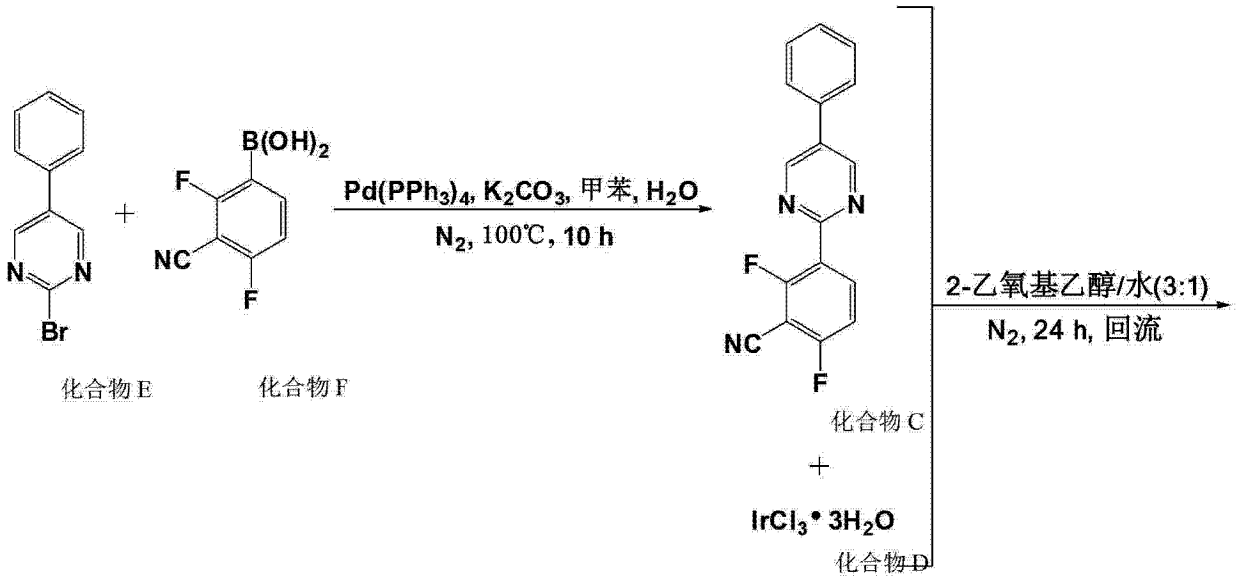


[0064] 所述有机电致磷光材料(P)的具体步骤为:氮气保护下,0.81g(0.5mmol)配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.18g(1.25mmol)5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑溶于 15mL 有机溶剂 1,2-二氯乙烷中,随后滴加 10mL 含 0.27g(5mmol)甲醇钠的有机溶剂 1,2-二氯乙烷溶液,搅拌加热升温至 83℃回流状态反应 8h。自然冷至室温后,浓缩除去部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、甲醇洗涤数次,经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得 0.32g 纯产物,收率为 34.7%。

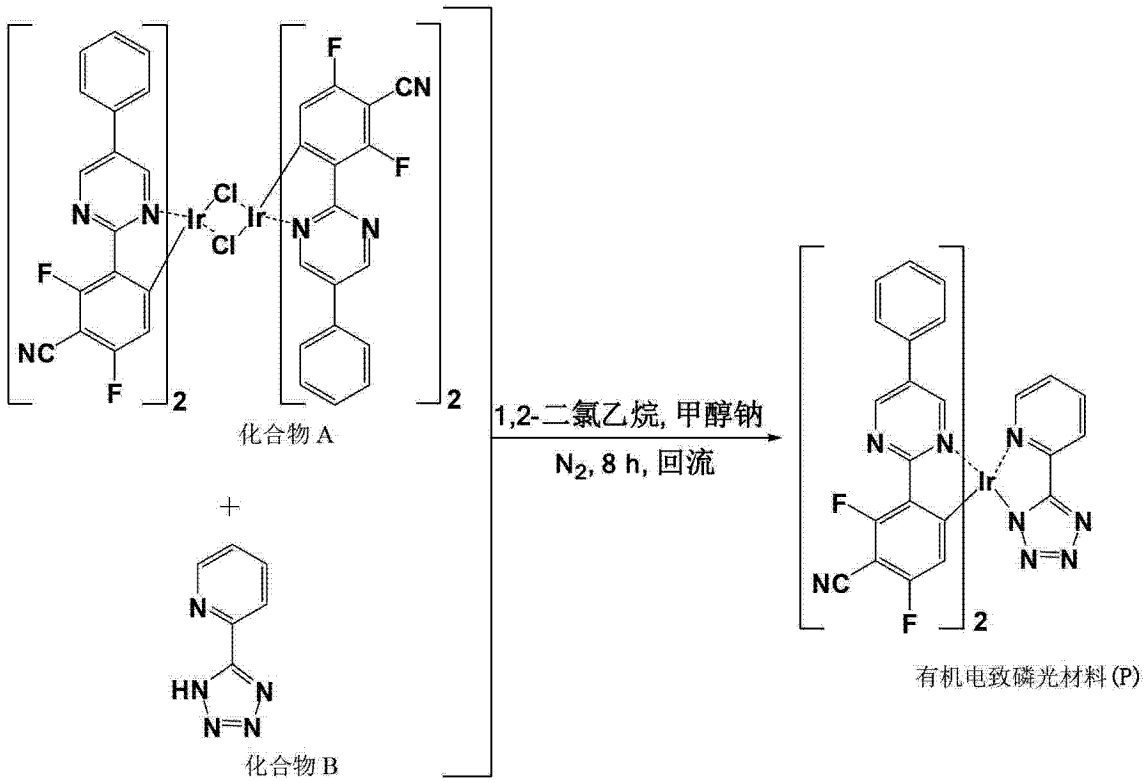
[0065] 对所得纯产物进行结构鉴定:其质谱(MS m/z)为:923.2(M^+);其元素分析为:$C_{40}H_{20}F_4IrN_{11}$,其中,理论值为:C,52.06;H,2.18;F,8.23;Ir,20.83;N,16.70,实测值为:C,52.03;H,2.24;F,8.16;Ir,20.88;N,16.69。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱,即是有机电致磷光材料(P)。

[0066] 综上所述,本实施例有机电致磷光材料的合成路线为:

[0067]



[0068]



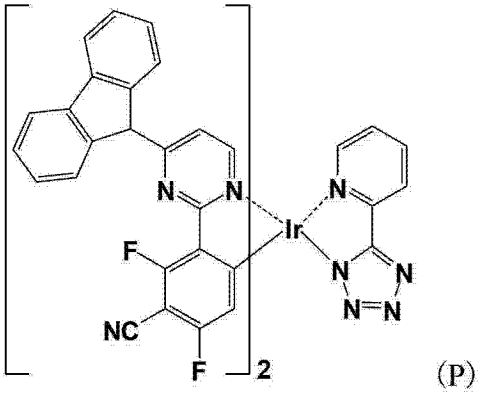
[0069] 如图1所示，横轴为发光波长（单位nm），纵轴为已归一化的光致发光强度，有机电致磷光材料(P)在298K温度下10^{-6}M的CH_2Cl_2溶液中的发射光谱的最大发射峰在448nm处，同时在473nm处有一肩峰，可作为蓝光电致磷光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。此外，10^{-6}M有机电致磷光材料(P)的CH_2Cl_2溶液在298K温度下，以浓度为10^{-6}M的FIrpic的CH_2Cl_2溶液为标准（Φ_{PL}=0.26），测得有机电致磷光材料(P)的Φ_{PL}=0.19，可见本实施例的有机电致磷光材料(P)具有较高的发光量子效率。

[0070] 实施例2

[0071] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物双（2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑）合铱，其结构式如

下：

[0072]



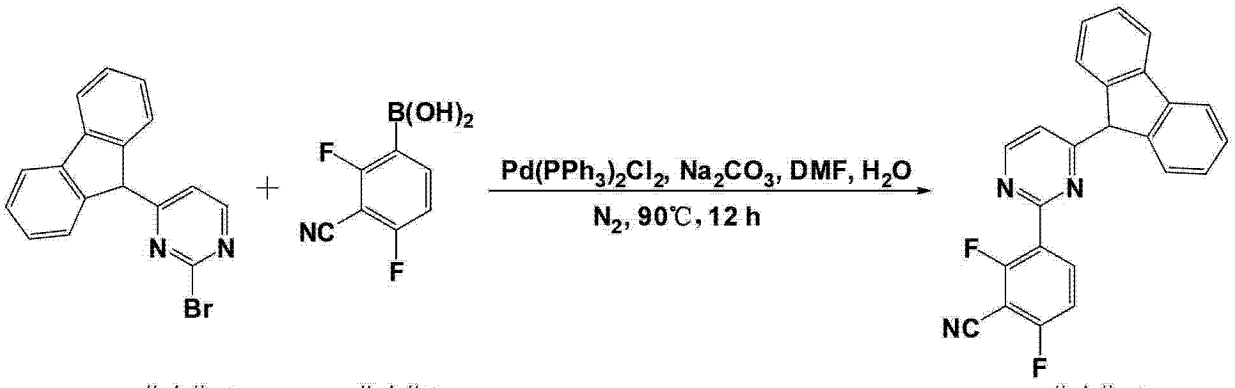
(P)

[0073] 其采用如下步骤制得：

[0074] (1)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的合成

[0075] 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的合成反应式如下：

[0076]



化合物E 化合物F 化合物C

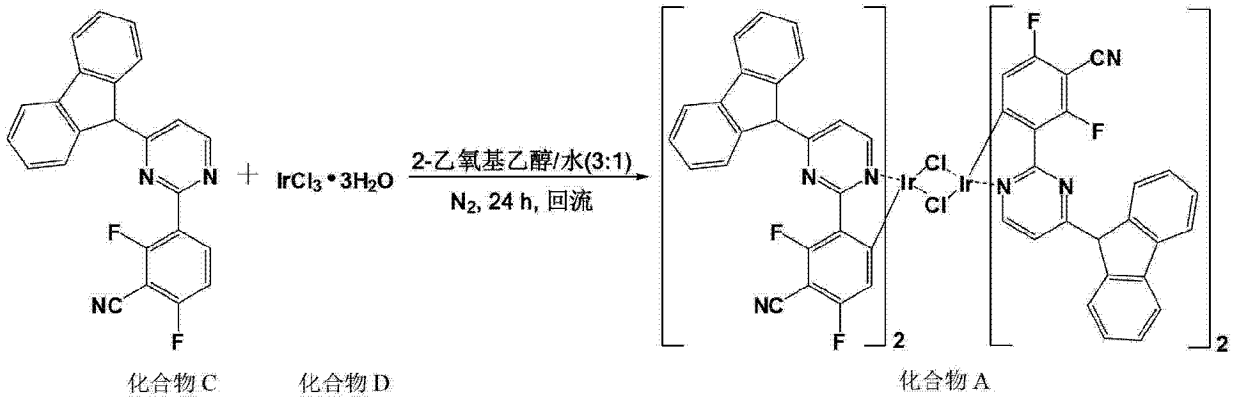
[0077] 具体步骤为：在氮气保护下，将3.23g(10mmol)2-溴-4-(芴-9'-基)嘧啶、1.83g(10mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.21g(0.3mmol)双氯二(三苯基磷)合钯溶于60mLN,N-二甲基甲酰胺溶液(即DMF)中，随后往反应体系中滴加30mL含1.59g(15mmol)碳酸钠的水溶液。加热至90℃状态下搅拌反应12h。待反应液冷至室温后，二氯甲烷萃取、分液，水洗至中性，无水硫酸镁干燥。过滤，滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/3的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离，干燥后得固体0.95g，收率为24.9%。

[0078] 对所述固体进行结构鉴定得：质谱(MS m/z)：381.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得：其分子式为$C_{24}H_{13}F_2N_3$；其中，理论值为：C,75.58;H,3.44;F,9.96;N,11.02；实测值为：C,75.54;H,3.49;F,9.93;N,11.04。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶。

[0079] (2)配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0080] 配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0081]

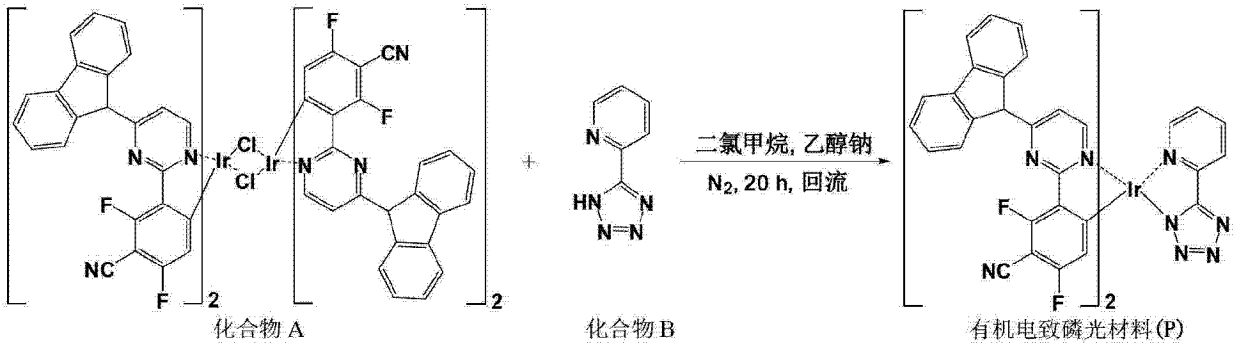


[0082] 具体步骤为：氮气保护下，0.35g(1mmol)三水合三氯化铱和1.14g(3mmol)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶溶于40mL体积比为3:1的2-乙氧基乙醇的水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体0.23g，收率为23.3%。配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体无需进一步提纯，可直接投入下一步反应中。

[0083] (3)双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶-N,C2')(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0084] 双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶-N,C2')(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成反应式如下：

[0085]



[0086] 所述有机电致磷光材料(P)的具体步骤为：氮气保护下0.79g(0.4mmol)配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶的含铱二氯二聚体和0.12g(0.8mmol)5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑溶于15mL有机溶剂二氯甲烷中，随后滴加10mL含0.22g(3.2mmol)乙醇钠的有机溶剂二氯甲烷溶液，搅拌加热升温至40℃回流状态反应20h。自然冷至室温后，浓缩除去部分溶剂，倾入适量蒸馏水，有固体析出。过滤，收集粗产物，固体依次用去离子水、甲醇洗涤数次，经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得0.12g纯产物，收率为14.1%。

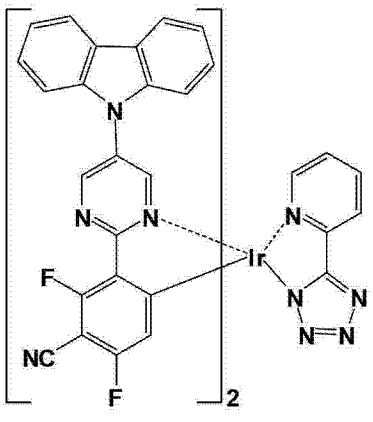
[0087] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱(MSm/z)为：1063.2(M^+)；其元素分析为：$C_{54}H_{30}F_2IrN_{11}$，其中，理论值为：C,61.01;H,2.84;F,3.57;Ir,18.08;N,14.49，实测值为：C,61.05;H,2.77;F,3.62;Ir,18.04;N,14.51。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-(芴-9'-基)嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶

基)-1,2,3,4-四唑)合铱,即有机电致磷光材料(P)。有机电致磷光材料(P)在298K温度下10^{-6}M的CH_2C_{12}溶液中的发射光谱的最大发射峰在458nm处,同时在485nm处有一肩峰,以相同浓度的FIrpic的CH_2Cl_2溶液为标准(Φ_{PL}=0.26),测得终产物的Φ_{PL}=0.12。

[0088] 实施例3

[0089] 本实施例中公开的有机电致磷光材料(P)为配合物双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-(咔唑-N-基)嘧啶-N,C2')(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱,其结构式如下:

[0090]



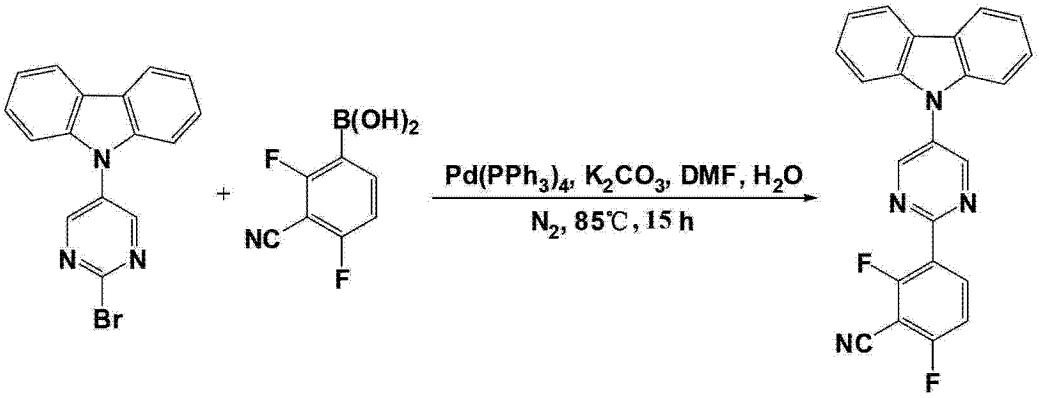
(P)

[0091] 其采用如下步骤制得:

[0092] (1)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-(咔唑-N-基)嘧啶的合成

[0093] 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-5-(咔唑-N-基)嘧啶的合成反应式如下:

[0094]



化合物E 化合物F 化合物C

[0095] 具体步骤为:在氮气保护下,将1.62g(5mmol)2-溴-5-(咔唑-N-基)嘧啶、1.37g(7.5mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸和0.23g(0.2mmol)四(三苯基磷)合钯溶于24mLDMF中,随后往反应体系中滴加12mL含1.73g(12.5mmol)碳酸钾的水溶液。加热至85℃状态下搅拌反应15h。待反应液冷至室温后,二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥。过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以体积比为1/1的乙酸乙酯和正己烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体0.40g,收率为20.9%。

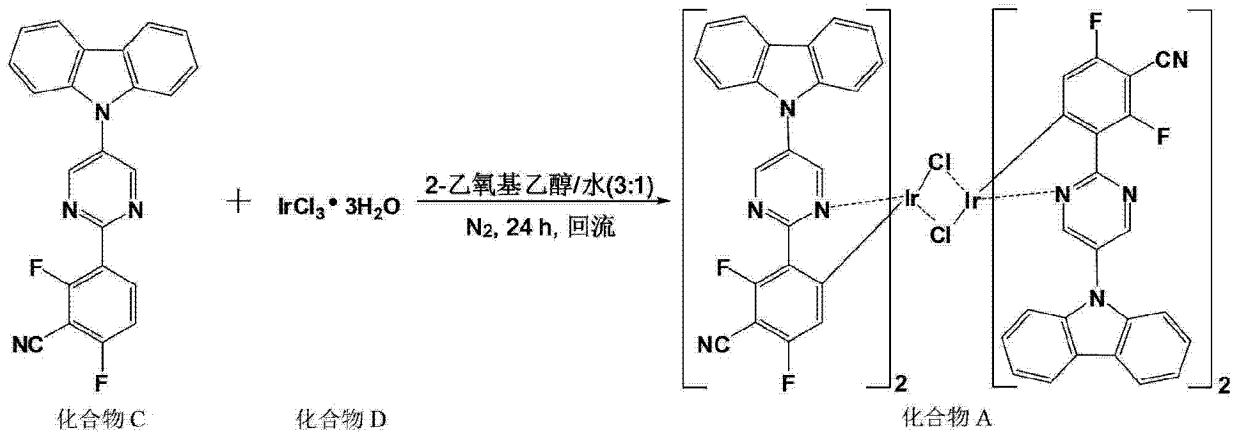
[0096] 对所述固体进行结构鉴定得:质谱(MS m/z):382.1(M^+)。对所述固体进行元素分析得:其分子式为$C_{23}H_{12}F_2N_4$;其中,理论值为:C,72.25;H,3.16;F,9.94;N,14.65;实测值为C,72.21;H,3.23;F,9.90;N,14.66。以上数据证实上述反应所得到的物质是2-(2',4'-二

氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶。

[0097] (2) 配体为 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体的合成

[0098] 配体为 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体的合成反应式如下：

[0099]

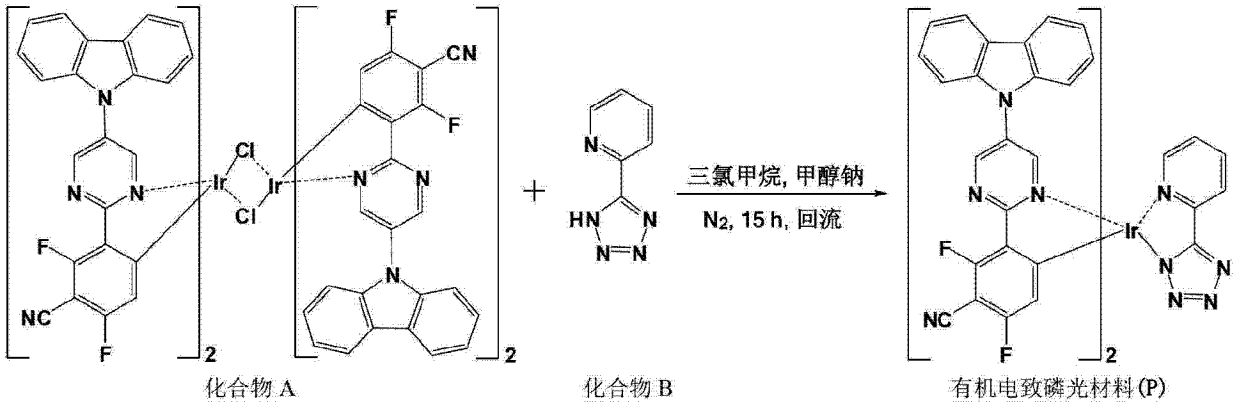


[0100] 具体步骤为：氮气保护下，0.18g(0.5mmol) 三水合三氯化铱和 0.76g(2mmol)2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶溶于 10mL 体积比为 3:1 的 2- 乙氧基乙醇的水溶液中，加热至回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后，旋转蒸除部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体 0.15g，收率为 30.3%。2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体无需进一步提纯，可直接投入下一步反应中。

[0101] (3) 双 (2-(4',6'- 二氟 -5'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶 -N,$C^{2'}$)(5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑) 合铱的合成

[0102] 双 (2-(4',6'- 二氟 -5'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶 -N,$C^{2'}$)(5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑) 合铱的合成反应式如下：

[0103]



[0104] 具体步骤为：氮气保护下，0.59g(0.3mmol) 配体为 2-(2',4'- 二氟 -3'- 氰基苯基)-5-(咔唑 -N- 基) 嘧啶的含铱二氯二聚体和 0.13g(0.9mmol)5-(2'- 吡啶基)-1,2,3,4- 四唑溶于 20mL 有机溶剂三氯甲烷中，随后滴加 10mL 含 0.19g(3.6mmol) 乙醇

钠的有机溶剂三氯甲烷溶液，搅拌加热升温至62℃回流状态反应15h。自然冷至室温后，浓缩除去部分溶剂，倾入适量蒸馏水，有固体析出。过滤，收集粗产物，固体依次用去离子水、甲醇洗涤数次，经二氯甲烷和无水乙醇混合溶剂重结晶得0.08g纯产物，收率为12.1%。

[0105] 对所得纯产物进行结构鉴定：其质谱（MS m/z）为：1103.2(M^+)；其元素分析为：$C_{52}H_{26}F_4IrN_{13}$，其中，理论值为：C,56.72;H,2.38;F,6.90;Ir,17.46;N,16.54，实测值为：C,56.65;H,2.44;F,6.94;Ir,17.42;N,16.55。以上数据证实上述反应所得到的纯产物是配合物双（2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-二十烷氧基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑）合铱即有机电致磷光材料(P)。有机电致磷光材料(P)在298K温度下10^{-6}M的CH_2Cl_2溶液中的发射光谱的最大发射峰在454nm处，同时在481nm处有一肩峰，以相同浓度的FIrpic的CH_2Cl_2溶液为标准（Φ_{PL}=0.26)，测得终产物的Φ_{PL}=0.08。

[0106] 实施例4

[0107] 以实施例1制得的有机电致磷光材料(P)双（2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑）合铱作为发光层掺杂客体的有机电致发光器件，结构如图2所示：

[0108] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层301、空穴注入层302、空穴传输层303、电子阻挡层304、发光层305、空穴阻挡层306、电子传输层307、缓冲层308以及阴极层309。其中：

[0109] 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200nm；

[0110] 空穴注入层302的材质为m-MTDATA（4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基）三苯胺)，厚度40nm；

[0111] 空穴传输层303的材质为NPB(N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯)，厚度20nm；

[0112] 电子阻挡层304的材质为mCP（1,3-双(9-咔唑基)苯)，厚度10nm；

[0113] 发光层305的材质为掺杂有7wt实施例1制备的有机电致磷光材料双（2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑）合铱的mCP，厚度30nm；

[0114] 空穴阻挡层306的材质为BCP（2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲)，厚度10nm；

[0115] 电子传输层307的材质为Alq_3(三(8-羟基喹啉)铝)，厚度为35nm；

[0116] 缓冲层308的材质为LiF，厚度1nm,；

[0117] 阴极层309的材质为Al层，厚度120nm。

[0118] 该有机电致发光器件的结构为：ITO(100nm)/m-MTDATA(40nm)/NPB(20nm)/mCP(10nm)/mCP:7wt Ir配合物(30nm)/BCP(10nm)/Alq3(35nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)；其中，斜杆“/”表示层状结构，P1:FIrpic中的冒号“：”表示掺杂。

[0119] 该有机电致发光器件的制备工艺如下：

[0120] 在玻璃基板片上沉积一层厚度为200nm、方块电阻为10～20Ω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10nm的mCP（1,3-双(9-咔唑基)苯)电子阻挡材料作为电子阻挡层304，和一层厚度为30nm的掺杂有7wt%实施例1制备的有机电致磷光材料双(2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-5-苯基嘧啶-N,$C^{2'}$)(5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱的mCP作为发光层305，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306、厚度为35nm的Alq_3(三(8-羟基喹啉)铝）作为电子传输层307、厚度为1nm的LiF作为电子注入缓冲层308，最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为120nm的金属Al，作为器件的阴极309。

[0121] 即在ITO玻璃的ITO层依次层叠真空蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极缓冲层以及阴极层；完后，制得有机电致发光器件。经测试，该有机电致发光器件的最大外量子效率为10.5%，最大流明效率为10.0m/W，该有机电致发光器件较现有的有机电致发光器件具有较高的发光效率。

[0122] 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。

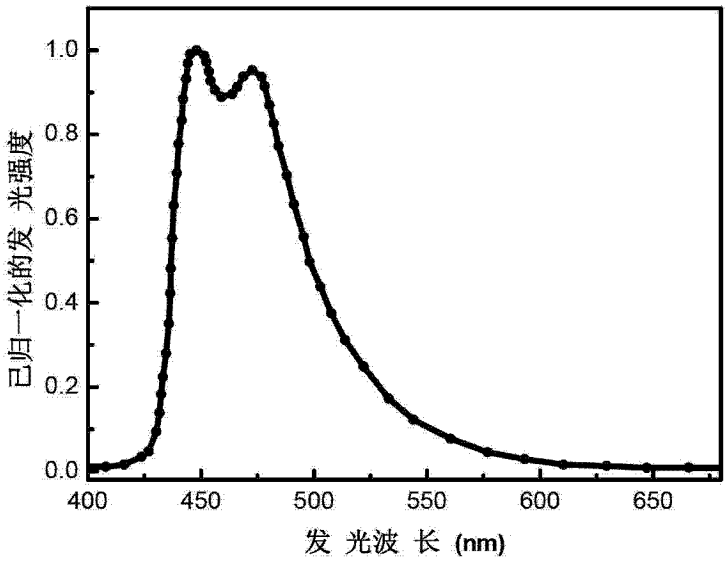

已归一化的发 光强度
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
450
500
550
600
650
发 光波 长 (nm)

图 1

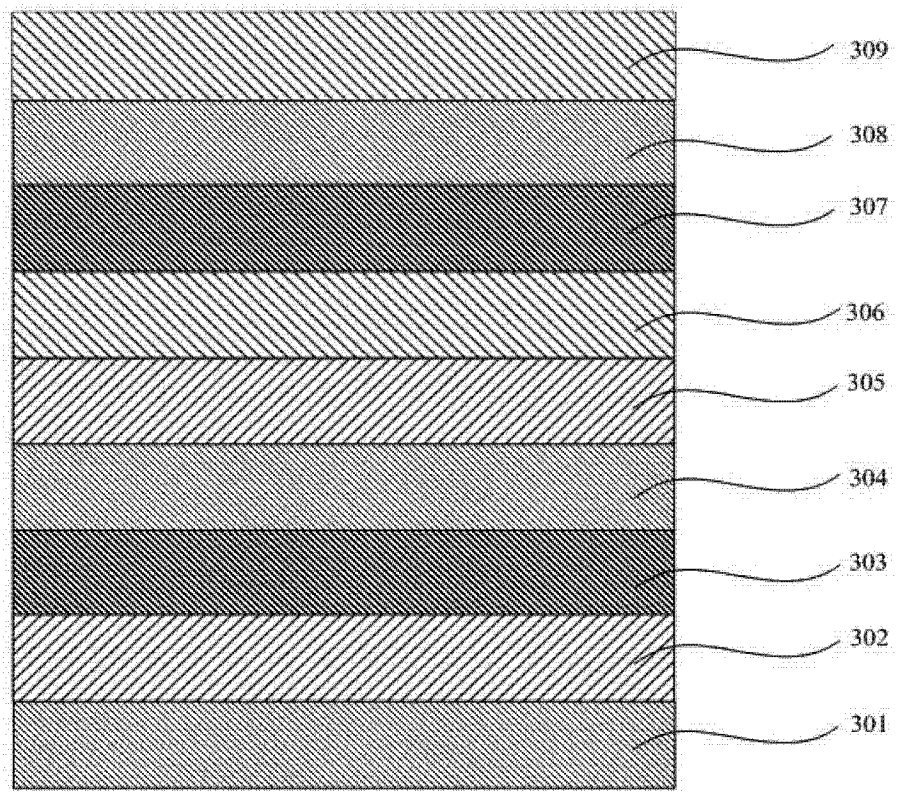
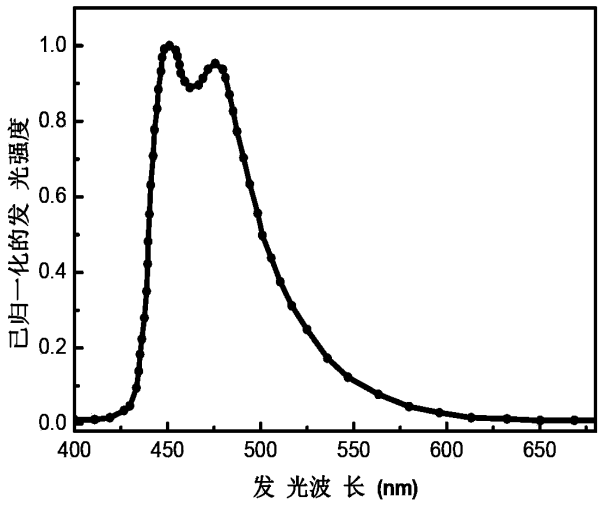

309
308
307
306
305
304
303
302
301

图 2

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	CN104342107A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310328583.6	申请日	2013-07-31
[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 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。本发明提出具有下述通式（P）的有机电致磷光材料：其中，R基团为苯基、芴基、或咔唑基。该有机电致磷光材料（P）是以2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)嘧啶为环金属配体并以5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑为辅助配体而合成一种铱金属配合物。该有机电致磷光材料通过在环金属配体的嘧啶环上引入苯基、芴基、咔唑基等芳香基团的化学修饰来实现对材料发光颜色的调节，从而获得高发光效率的蓝色磷光发射。