



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629745 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310572162. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 14

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 217/02(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

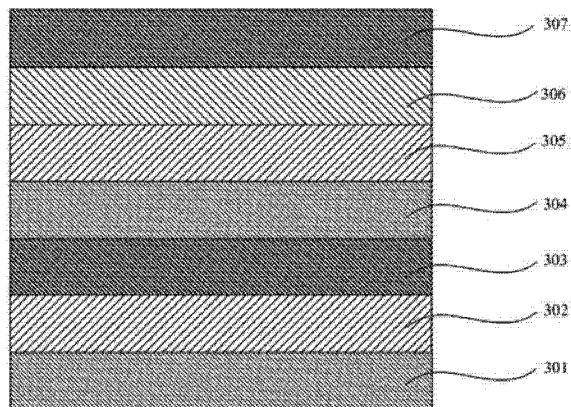
权利要求书3页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

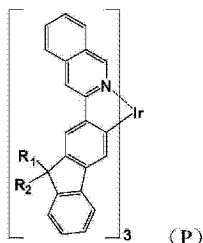
有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致
发光器件

(57) 摘要

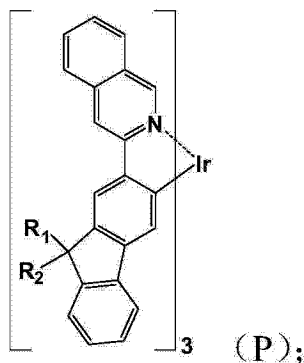
本发明提供一种有机电致磷光材料及其制备方法
与有机电致发光器件,所述有机电致磷光材料
具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:其中,
 R_1 、 R_2 为 $C_{1\sim 8}$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 可以相同
也可以不同。本发明的有机电致磷光材料是以萘
基或蒽基取代咪唑并 [1, 2-a] 吡啶为环金属主配
体,以乙酰丙酮为辅助配体的配合物。本发明有机
电致磷光材料通过在环金属配体中芴环的 9-C 位
上引入两个烷基基团的化学修饰方法来实现对材
料发光颜色的调节,从而获得不同红色发光波长



的磷光发射。



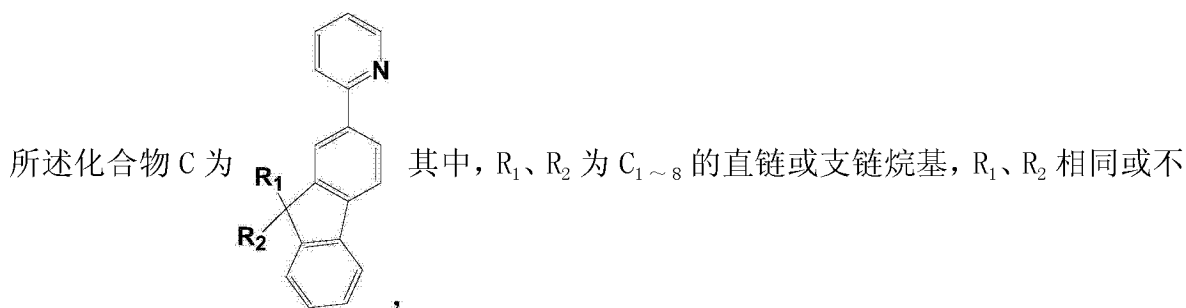
1. 具有下述通式(P)的有机电致磷光材料：



其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同。

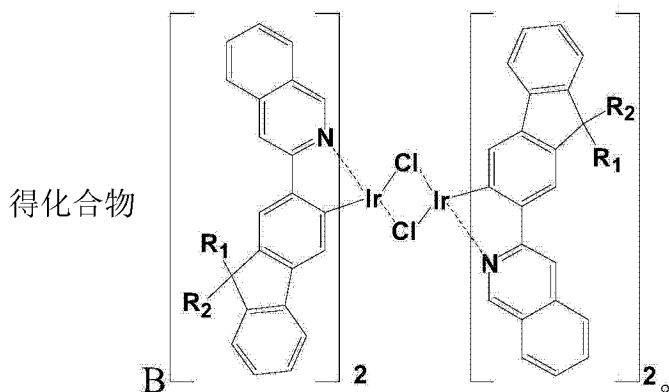
2. 一种有机电致磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤：

(a) 提供如下化合物 C：

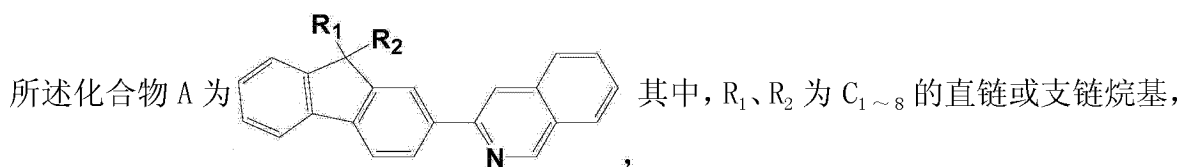


同；

(b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与三水合三氯化铱按摩尔比 2.2:1 ~ 3:1 溶于反应溶剂中, 所述反应溶剂由体积比 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水混合, 加热反应体系, 使混合液在 100 ~ 135℃ 温度下搅拌反应 20 ~ 25h, 待反应液自然冷至室温后, 将产物洗涤干燥后



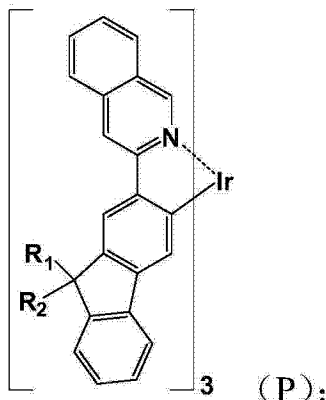
(c) 提供如下化合物 A：



R_1 、 R_2 相同或不同；

(d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 和步骤(c)中得到的所述化合物 B 溶于反应溶

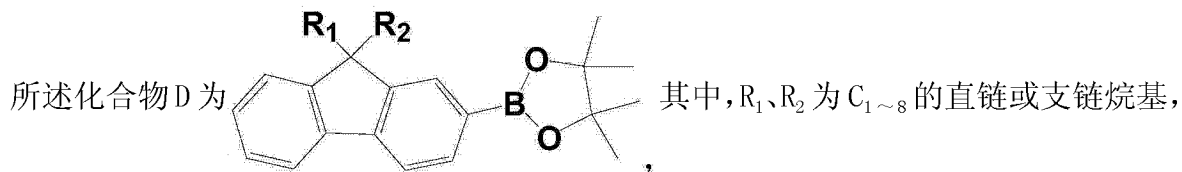
剂中,所述化合物 A 是所述三水合三氯化铱摩尔量的 1.5 ~ 1.8 倍,加热反应体系,使混合液在 100 ~ 120℃温度下搅拌反应 5 ~ 7h,待反应液自然冷至室温后,分离提纯反应液,得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料:



其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同。

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(b)中,所述三水合三氯化铱在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.05 ~ 0.083mol/L;在所述步骤(d)中,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 A 在所述反应溶剂中的浓度为 0.051 ~ 0.06mol/L。

4. 根据权利要求 3 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 D;



R_1 、 R_2 相同或不同;

(f) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 D、异喹啉和碱催化剂水溶液溶于反应溶剂中,所述化合物 D 与所述异喹啉的摩尔比为 1.1:1 ~ 1.2:1,鼓入氩气纯化后加入钯催化剂和相转移催化剂,在 100 ~ 120℃温度下搅拌反应 2 ~ 5h,冷却至室温后,分离提纯,得到所述化合物 C。

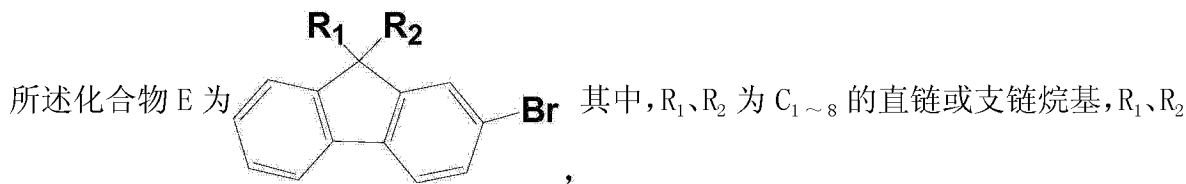
5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤(f)中,所述异喹啉为 3-氯异喹啉或 1-氯异喹啉,所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠,所述碱催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 5.14 ~ 6.28 倍。

6. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤(f)中,所述反应溶剂为甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺,所述异喹啉在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.064 ~ 0.08mol/L。

7. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤(f)中,所述钯催化剂为四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯,所述钯催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 4 ~ 6%;所述相转移催化剂为三辛基甲基氯化铵或四丁基溴化铵,所述相转移催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 10%。

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

(g) 提供如下化合物 E；



(h) 在惰性气体氛围下,将含正丁基锂的正己烷溶液加入到装有所述化合物 E 和反应溶剂的反应瓶中,所述化合物 E 与正丁基锂的摩尔比为 $1:1.2 \sim 1:1.5$,将得到的混合液在 -78°C 温度下搅拌 30min,然后加入异丙醇频哪醇硼酸酯,待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 $2 \sim 4$ 小时,加入蒸馏水终止反应,经萃取、过滤,分离提纯后,得到所述化合物 D。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤(h)中,所述异丙醇频哪醇硼酸酯与所述正丁基锂的摩尔比为 $1:1$,所述反应溶剂为四氢呋喃或乙醚,所述化合物 E 在所述反应溶剂中的浓度范围为 $0.13 \sim 0.17\text{mol/L}$ 。

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。

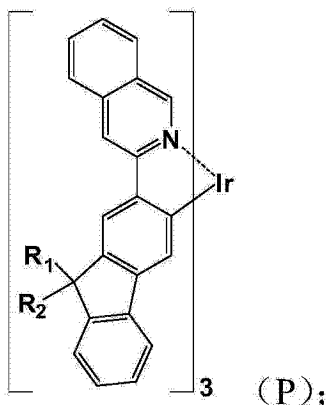
[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钕、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。

[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,如双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}] (2-吡啶甲酸) 合铱 [FIrpic],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磷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] 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:

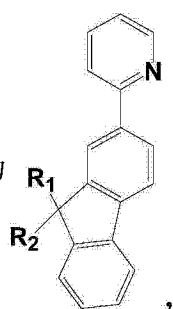
[0006]



[0007] 其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同。

[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:

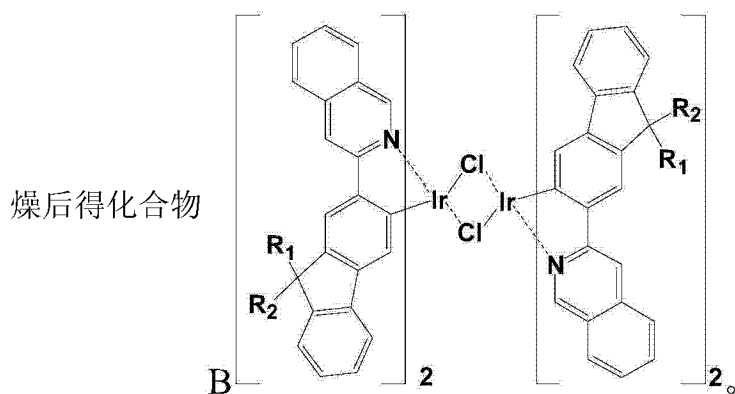
[0009] (a) 提供如下化合物 C:



[0010] 所述化合物 C 为 其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或

不同;

[0011] (b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 C 与三水合三氯化铱按摩尔比 2.2:1 ~ 3:1 溶于反应溶剂中, 所述反应溶剂由体积比 3:1 的 2-乙氧基乙醇和水混合, 加热反应体系, 使混合液在 100 ~ 135°C 温度下搅拌反应 20 ~ 25h, 待反应液自然冷至室温后, 将产物洗涤干



[0012] (c) 提供如下化合物 A:

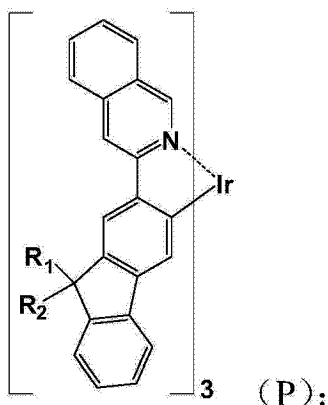
[0013] 所述化合物 A 为 其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同;

基, R_1 、 R_2 相同或不同;

[0014] (d) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 和步骤(c)中得到的所述化合物 B 溶于反应溶剂中, 所述化合物 A 是所述三水合三氯化铱摩尔量的 1.5 ~ 1.8 倍, 加热反应体系,

使混合液在 100 ~ 120℃ 温度下搅拌反应 5 ~ 7h, 待反应液自然冷至室温后, 分离提纯反应液, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料:

[0015]

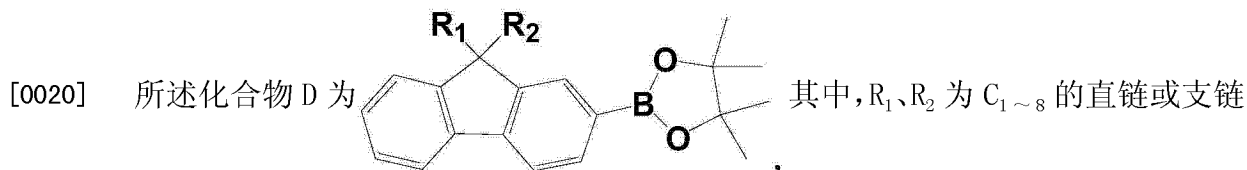


[0016] 其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同。

[0017] 在所述步骤(b)中, 所述三水合三氯化铱在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.05 ~ 0.083mol/L; 在所述步骤(d)中, 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 A 在所述反应溶剂中的浓度为 0.051 ~ 0.06mol/L。

[0018] 所述化合物 C 采用如下步骤制得:

[0019] (e) 提供如下化合物 D;



烷基, R_1 、 R_2 相同或不同;

[0021] (f) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 D、异喹啉和碱催化剂水溶液溶于反应溶剂中, 所述化合物 D 与异喹啉的摩尔比为 1.1:1 ~ 1.2:1, 鼓入氩气纯化后加入钯催化剂和相转移催化剂, 在 100 ~ 120℃ 温度下搅拌反应 2 ~ 5h, 冷却至室温后, 分离提纯, 得到所述化合物 C。

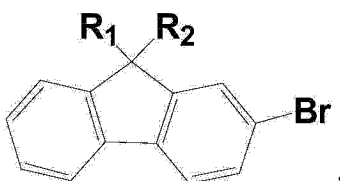
[0022] 在所述步骤(f)中, 所述异喹啉为 3- 氯异喹啉或 1- 氯异喹啉, 所述碱催化剂为碳酸钾或碳酸钠, 所述碱催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 5.14 ~ 6.28 倍。

[0023] 在所述步骤(f)中, 所述反应溶剂为甲苯或 N, N- 二甲基甲酰胺, 所述异喹啉在所述反应溶剂中的浓度范围为 0.064 ~ 0.08mol/L。

[0024] 在所述步骤(f)中, 所述钯催化剂为四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯, 所述钯催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 4 ~ 6%; 所述相转移催化剂为三辛基甲基氯化铵或四丁基溴化铵, 所述相转移催化剂的用量是所述异喹啉摩尔量的 10%。

[0025] 所述化合物 D 采用如下步骤制得:

[0026] (g) 提供如下化合物 E;

[0027] 所述化合物 E 为  其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基,

R_1 、 R_2 相同或不同;

[0028] (h) 在惰性气体氛围下, 将含正丁基锂的正己烷溶液加入到装有所述化合物 E 和反应溶剂的反应瓶中, 所述化合物 E 与正丁基锂的摩尔比为 $1:1.2 \sim 1:1.5$, 将得到的混合液在 -78°C 温度下搅拌 30min, 然后加入异丙醇频哪醇硼酸酯, 待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 $2 \sim 4$ 小时, 加入蒸馏水终止反应, 经萃取、过滤, 分离提纯后, 得到所述化合物 D。

[0029] 在所述步骤(h)中, 所述异丙醇频哪醇硼酸酯与所述正丁基锂的摩尔比为 $1:1$, 所述反应溶剂为四氢呋喃或乙醚, 所述化合物 E 在所述反应溶剂中的浓度范围为 $0.13 \sim 0.17\text{mol/L}$ 。

[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 3-(芴 -2'-基) 异喹啉为环金属配体主体结构的同配型铱配合物。异喹啉环是红色磷光材料的环金属主配体的优良结构之选, 能保证材料在红光波段发光; 在芴环的 9-C 位上引入相同或不同的两个烷基基团, 一方面不同长度的烷基链有利于增加材料在有机溶剂中的溶解性; 另一方面烷基基团的不同电子效应可以实现材料不同波长的红光发射; 此外, 两个直链或支链型烷基基团和拥有大平面刚性的芴基结合在一起能产生很大的空间位阻效应, 这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, 提高材料的发光效率。

附图说明

[0033] 图 1 为实施例 1 中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0034] 图 2 为实施例 2 中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0035] 图 3 为实施例 3 中有机电致发光材料的光致发光谱图;

[0036] 图 4 为实施例 4 中有机电致发光材料的光致发光谱图;

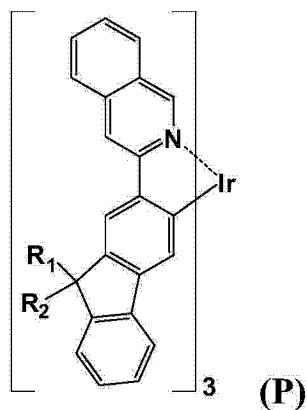
[0037] 图 5 为实施例 5 中有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0038] 以下结合实施例, 对本发明予以进一步地详尽阐述。

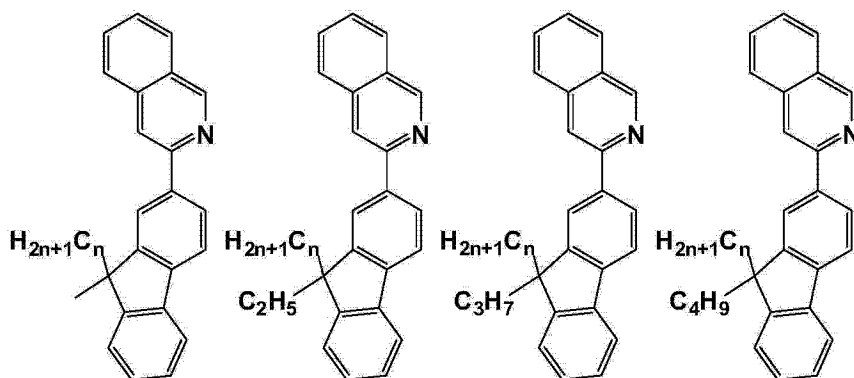
[0039] 本发明具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0040]

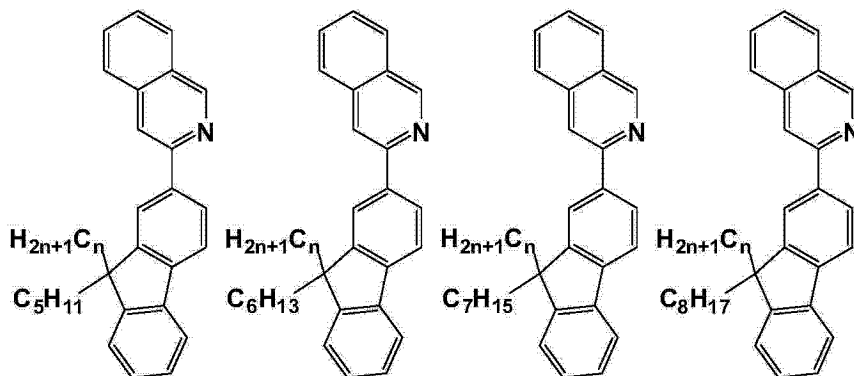


[0041] 其中, R_1 、 R_2 为 $C_1 \sim 8$ 的直链或支链烷基, R_1 、 R_2 相同或不同; 即所述有机电致磷光材料的环金属配体可以为以下结构:

[0042]



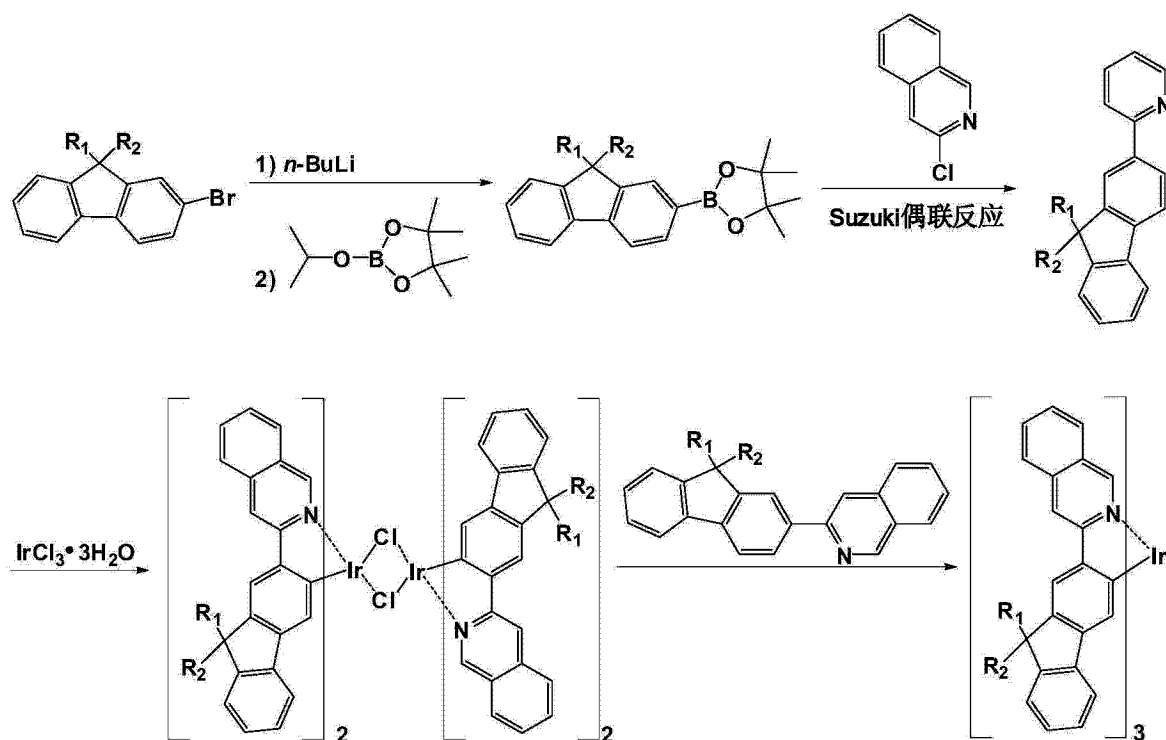
[0043]



[0044] $n=1 \sim 8$

[0045] 本发明的有机电致磷光材料 (P) 的合成路线为:

[0046]



[0047] 综上所述,本发明提供的有机电致磷光材料 (P) 的合成路线具体为:

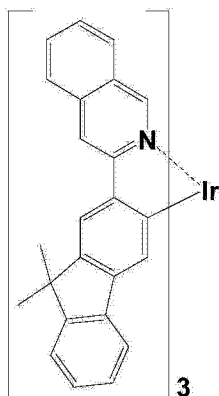
[0048] 带两个烷基取代的溴芴先与正丁基锂反应再与异丙醇频哪醇硼酸酯反应生成取代芴的频哪醇硼酸酯,然后与 3-氯异喹啉发生 Suzuki 偶联反应生成环金属主配体 3-(9',9'-二烷基取代芴-2'-基)异喹啉,再与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应生成相应的含铱氯桥二聚物,最后与环金属主配体 3-(9',9'-二烷基取代芴-2'-基)异喹啉发生配体交换反应制得最终目标铱金属配合物,即有机电致磷光材料(P)。

[0049] 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:

[0050] 实施例 1

[0051] 本实施例中公开的有机电致磷光材料(P)为三[3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉-N,C^{3'}]合铱,其结构式如下:

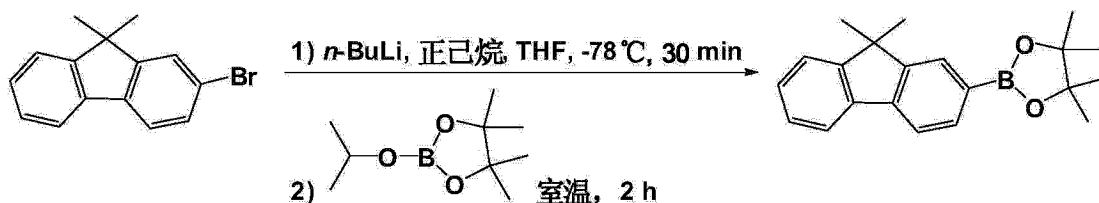
[0052]



[0053] 其采用如下步骤制得:

[0054] (1) 2-频哪醇硼酸酯基-9,9-二甲基芴的合成

[0055]

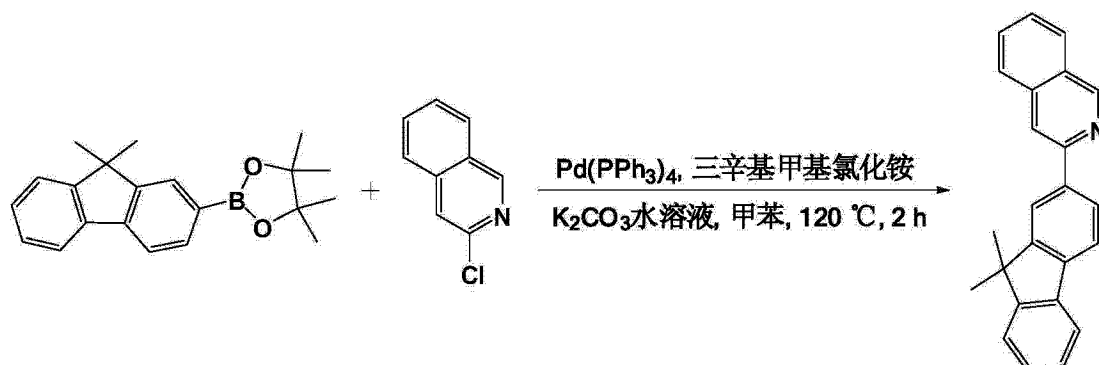


[0056] 在氩气氛围中,将 5.63ml 浓度为 1.6M 的正丁基锂 (9mmol) 的正己烷溶液加入到装有 1.64g(6mmol) 2-溴-9,9-二甲基芴和 40ml 干燥四氢呋喃 (THF) 的 100ml 二颈烧瓶中,混合液在 -78°C 温度下搅拌 30min。加入 1.84ml (1.67g、9mmol) 异丙醇频哪醇硼酸酯,待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 2h。加入 20ml 蒸馏水终止反应,用 50ml 乙醚萃取 3 次,合并有机相。有机相经饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:18 的乙酸乙酯与正己烷的混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得 1.48g 白色固体即为纯的 2-频哪醇硼酸酯基-9,9-二甲基芴,收率为 77.0%。

[0057] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 320.2 (M^+);元素分析: $C_{21}H_{25}BO_2$;理论值: C, 78.76; H, 7.87; B, 3.38; O, 9.99; 实测值: C, 78.72; H, 7.93; B, 3.32; O, 10.03。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-频哪醇硼酸酯基-9,9-二甲基芴。

[0058] (2) 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉的合成

[0059]

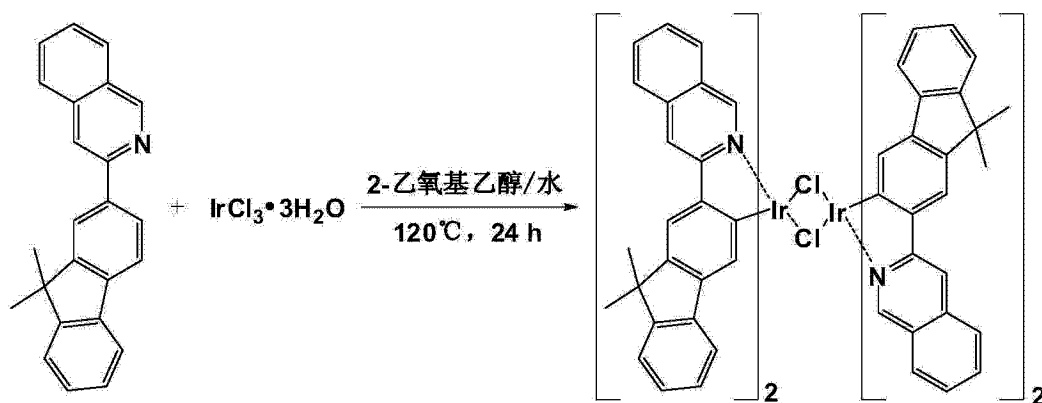


[0060] 在氩气氛围中,将 1.23g (3.85mmol) 2-频哪醇硼酸酯基-9,9-二甲基芴、0.57g (3.50mmol) 3-氯异喹啉和 10.0ml 浓度为 2.0M 的碳酸钾 (20mmol) 水溶液溶于 30ml 甲苯中。溶液中鼓入氩气纯化 20min 后加入 0.16g (0.14mmol) 四(三苯基膦)钯和 0.16ml (0.35mmol) 三辛基甲基氯化铵,在 120°C 温度下搅拌反应 2h。待反应液自然冷至室温后用适量乙酸乙酯萃取。有机层用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:20 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离,充分干燥后得 0.86g 白色固体即为纯的 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉,收率为 76.4%。

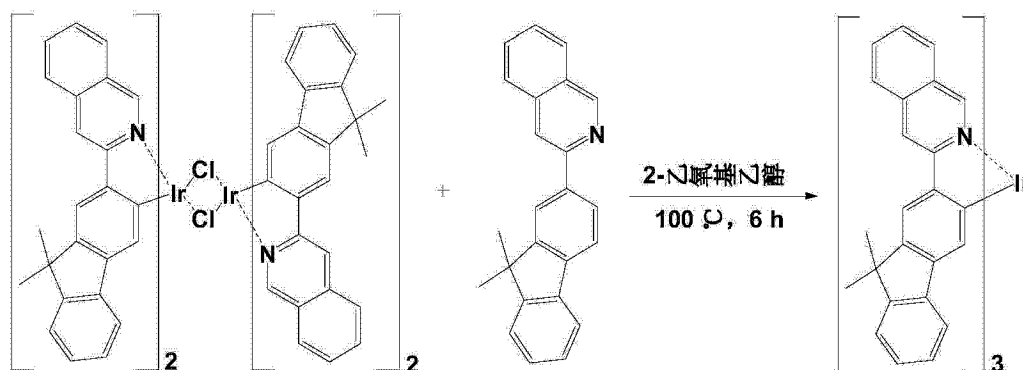
[0061] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 321.4 (M^+);元素分析: $C_{24}H_{19}N$;理论值: C, 89.68; H, 5.96; N, 4.36; 实测值: C, 89.63; H, 6.02; N, 4.35。以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉。

[0062] (3) 配合物三 [3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉- $N, C^{3'}$] 合铱的合成

[0063]



[0064]



[0065] 在充满氩气的 30ml 三颈瓶中,将 0.71g(2.2mmol) 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉和 0.35g(1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 12ml 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,使混合液在 120℃温度下搅拌反应 24h。待反应液自然冷至室温后,收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得环金属主配体为 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉的含铱二氯二聚体;

[0066] 然后在充满氩气氛围的 50ml 三颈瓶中,将上述制得的环金属主配体为 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉的含铱二氯二聚体、0.48g(1.5mmol) 3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉溶于 20ml 2-乙氧基乙醇中。加热反应体系,使混合液在 100℃温度下搅拌反应 6h。待反应液自然冷至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。滤渣溶于适量二氯甲烷中,过滤除去不溶物。旋转蒸除滤液中的溶剂。粗产物以体积比为 1:22 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂硅胶柱色谱分离,充分干燥后再用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶得 0.63g 固体即为纯的配合物三 [3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉-N,C^{3'}] 合铱,收率为 54.6%。

[0067] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 1153.4 (M^+); 元素分析: $C_{72}H_{54}IrN_3$; 理论值: C, 74.97; H, 4.72; Ir, 16.66; N, 3.64; 实测值: C, 74.93; H, 4.80; Ir, 16.59; N, 3.68。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉-N,C^{3'}] 合铱。

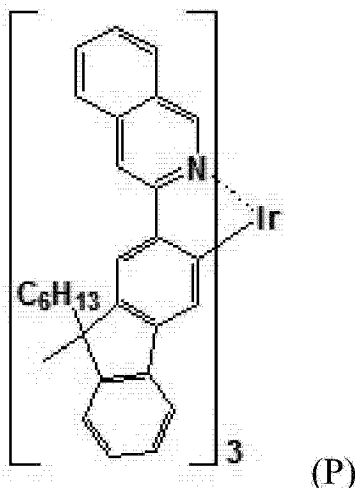
[0068] 图 1 所示为配合物三 [3-(9',9'-二甲基芴-2'-基)异喹啉-N,C^{3'}] 合铱在 298K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 中的光致发光光谱,横轴为发光波长 (nm),纵轴为归一化后的光致发光强度。由图 1 可知,配合物光致发光光谱的最大发射峰在 615nm 处,可作为红光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0069] 此外,在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物 2- 甲基四氢呋喃溶液,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 2- 甲基四氢呋喃溶液为标准 (磷光量子效率 $\Phi_p=0.40$),测得配合物的 $\Phi_p=0.06$ 。

[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三 [3-(9'- 甲基 -9'- 正己基芴 -2'- 基) 异喹啉 -N, C^{3'}] 合铱,其结构式如下:

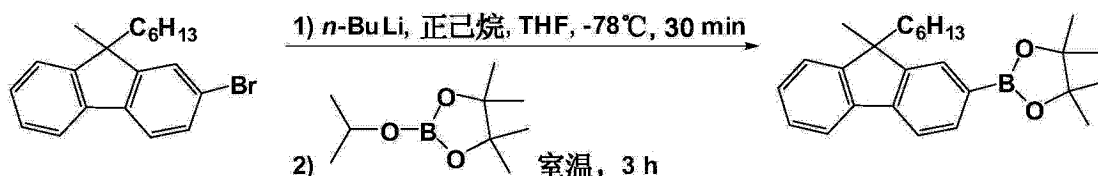
[0072]



[0073] 其采用如下步骤制得:

[0074] (1) 2- 频哪醇硼酸酯基 -9- 甲基 -9- 正己基芴的合成

[0075]

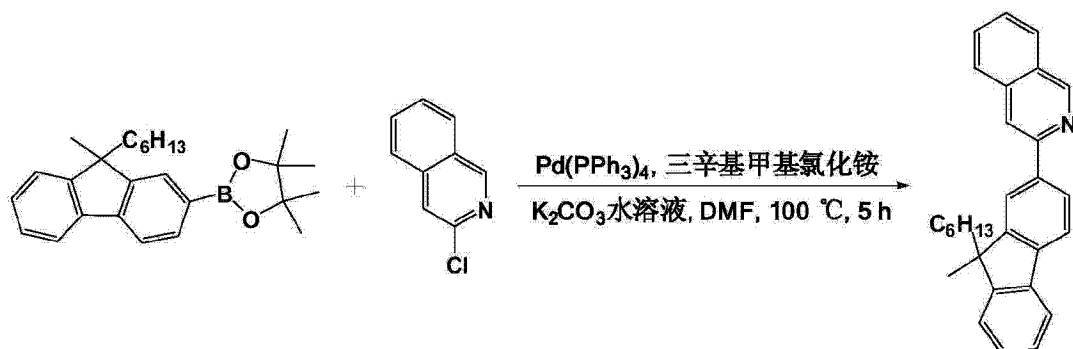


[0076] 在氩气氛围中,将 4.69ml 浓度为 1.6M 的正丁基锂 (7.5mmol) 的正己烷溶液加入到装有 2.06g (6mmol) 2- 溴 -9- 甲基 -9- 正己基芴和 35ml 干燥 THF 的二颈烧瓶中,混合液在 -78°C 温度下搅拌 30min。加入 1.53ml (1.40g, 7.5mmol) 异丙醇频哪醇硼酸酯,待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 3h。加入 20ml 蒸馏水终止反应,40ml 乙醚萃取 3 次,合并有机相。有机相经饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:12 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得 1.47g 白色固体即为纯的 2- 频哪醇硼酸酯基 -9- 甲基 -9- 正己基芴,收率为 62.8%。

[0077] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 390.3 (M^+);元素分析: $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BO}_2$;理论值: C, 80.00; H, 9.04; B, 2.77; O, 8.20; 实测值: C, 80.04; H, 9.01; B, 2.73; O, 8.22。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2- 频哪醇硼酸酯基 -9- 甲基 -9- 正己基芴。

[0078] (2) 3-(9'- 甲基 -9'- 正己基芴 -2'- 基) 异喹啉的合成

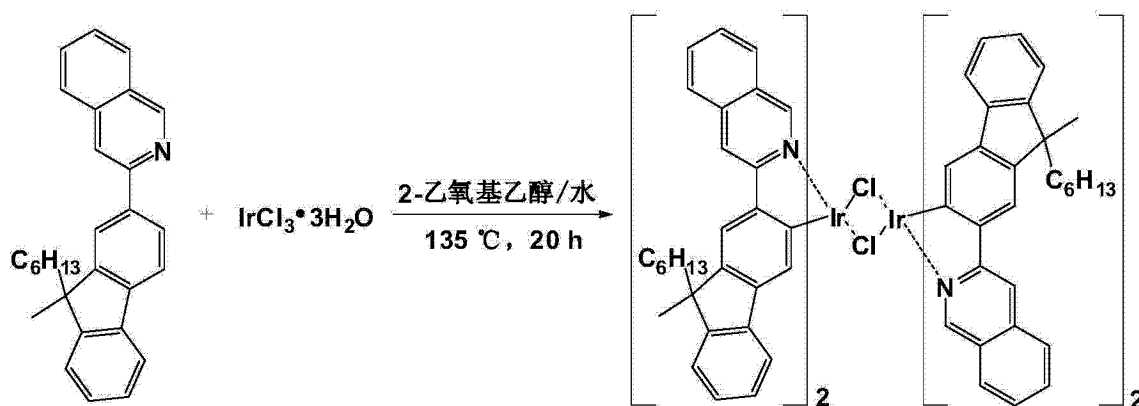
[0079]



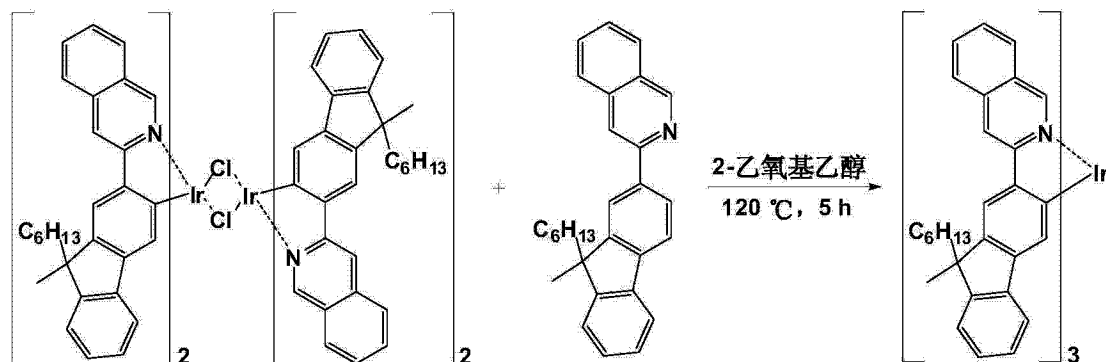
[0080] 在氩气氛围中,将 1.64g(4.20mmol)2-频哪醇硼酸酯基-9-甲基-9-正己基苄、0.57g(3.50mmol)3-氯异喹啉和 11.0ml 浓度为 2.0M 的碳酸钾(22mmol)水溶液溶于 40ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。溶液中鼓入氩气纯化 20min 后加入 0.20g(0.175mmol)四(三苯基膦)钯和 0.16ml(0.35mmol)三辛基甲基氯化铵,在 100℃温度下搅拌反应 5h。待反应液自然冷至室温后用适量乙酸乙酯萃取。有机层用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:18 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离,充分干燥后得 0.93g 白色固体即为纯的 3-(9'-甲基-9'-正己基苄-2'-基)异喹啉,收率为 67.9%。

[0081] 对上述产物进行结构鉴定:质谱(MS m/z):391.2(M^+);元素分析: $C_{29}H_{29}N$;理论值:C,88.96;H,7.47;N,3.58;实测值:C,88.93;H,7.52;N,3.55。以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(9'-甲基-9'-正己基苄-2'-基)异喹啉。

[0082] (3) 配合物三[3-(9'-甲基-9'-正己基苄-2'-基)异喹啉-N, $C^{3'}$]合铱的合成



[0084]



[0085] 在充满氩气氛围的 30ml 三颈瓶中,将 0.98g(2.5mmol)3-(9'-甲基-9'-正己基

芴-2'-基)异喹啉和 0.35g(1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 15ml 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,使混合液在 135℃温度下搅拌反应 20h。待反应液自然冷至室温后,收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得环金属主配体为 3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉的含铱二氯二聚体;

[0086] 然后在充满氩气氛围的 50ml 三颈瓶中,将上述制得的环金属主配体为 3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉的含铱二氯二聚体、0.63g(1.6mmol) 3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉溶于 30ml 2-乙氧基乙醇中。加热反应体系,使混合液在 120℃温度下搅拌反应 5h。待反应液自然冷至室温后,过滤收集反应液中的沉淀物,依次用甲醇、正己烷洗涤。滤渣溶于适量二氯甲烷中,过滤除去不溶物。旋转蒸除滤液中的溶剂。粗产物以体积比为 1:18 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂硅胶柱色谱分离,充分干燥后再用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶得 0.52g 固体即为纯的配合物三 [3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉-N, C^{3'}] 合铱,收率为 38.1%。

[0087] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 1363.6 (M⁺);元素分析: C₈₇H₈₄IrN₃;理论值: C, 76.62; H, 6.21; Ir, 14.09; N, 3.08; 实测值: C, 76.56; H, 6.29; Ir, 14.03; N, 3.12。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉-N, C^{3'}] 合铱。

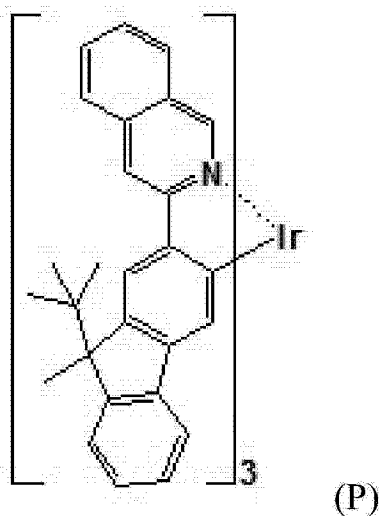
[0088] 图 2 所示为配合物三 [3-(9'-甲基-9'-正己基芴-2'-基)异喹啉-N, C^{3'}] 合铱在 298K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液 (~10⁻⁵mol/L) 中的光致发光光谱,横轴为发光波长 (nm),纵轴为归一化后的光致发光强度。由图可知,配合物光致发光光谱的最大发射峰在 617nm 处,可作为红光电致发光材料广泛应用在有机电致发光器件的制备领域。

[0089] 此外,在 298K 温度下浓度约为 10⁻⁵mol/L 的配合物 2-甲基四氢呋喃溶液,以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 2-甲基四氢呋喃溶液为标准 (Φ_p=0.40),测得配合物的 Φ_p=0.07。

[0090] 实施例 3

[0091] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物三 [3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基)异喹啉-N, C^{3'}] 合铱,其结构式如下:

[0092]



[0093] 其采用如下步骤制得:

[0094] (1) 2-频哪醇硼酸酯基-9-甲基-9-叔丁基芴的合成

[0095]

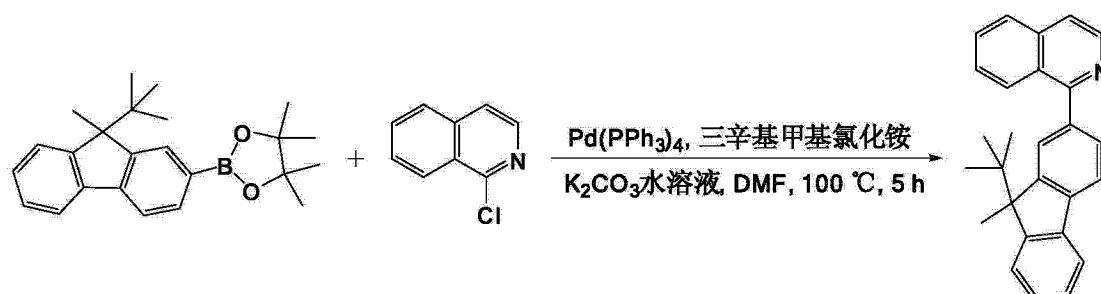


[0096] 在氩气氛围中,将 4.69ml 浓度为 1.6M 的正丁基锂 (7.5mmol) 的正己烷溶液加入到装有 1.89g (6mmol) 2-溴-9-甲基-9-叔丁基芴和 35ml 干燥 THF 的二颈烧瓶中,混合液在 -78℃ 温度下搅拌 30min。加入 1.53ml (1.40g, 7.5mmol) 异丙醇频哪醇硼酸酯,待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 3h。加入 20ml 蒸馏水终止反应,40ml 乙醚萃取 3 次,合并有机相。有机相经饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:15 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离提纯,充分干燥后得 1.10g 白色固体即为纯的 2-频哪醇硼酸酯基-9-甲基-9-叔丁基芴,收率为 50.6%。

[0097] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 362.2 (M^+); 元素分析: $C_{24}H_{31}BO_2$; 理论值: C, 79.56; H, 8.62; B, 2.98; O, 8.83; 实测值: C, 79.53; H, 8.67; B, 2.94; O, 8.86。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2-频哪醇硼酸酯基-9-甲基-9-叔丁基芴。

[0098] (2) 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基)异喹啉的合成

[0099]

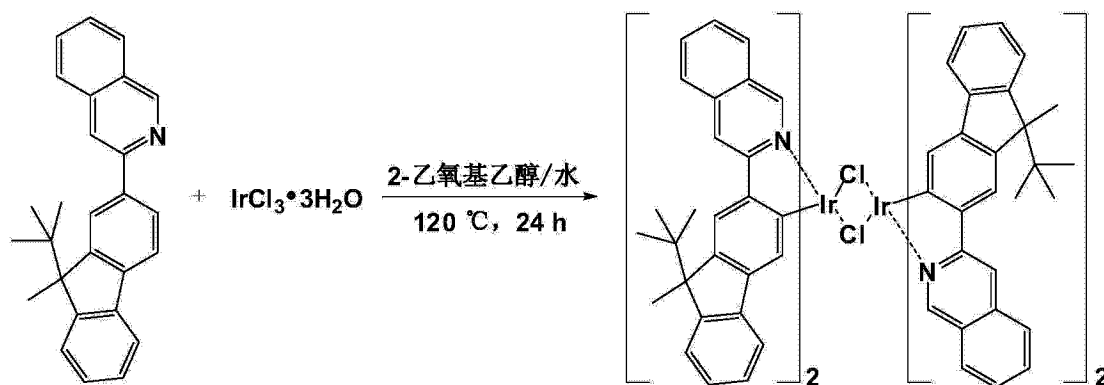


[0100] 在氩气氛围中,将 1.52g (4.20mmol) 2-频哪醇硼酸酯基-9-甲基-9-叔丁基芴、0.57g (3.50mmol) 1-氯异喹啉和 11.0ml 浓度为 2.0M 的碳酸钾 (22mmol) 水溶液溶于 40ml N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。溶液中鼓入氩气纯化 20min 后加入 0.20g (0.175mmol) 四(三苯基膦)钯和 0.16ml (0.35mmol) 三辛基甲基氯化铵,在 100℃ 温度下搅拌反应 5h。待反应液自然冷至室温后用适量乙酸乙酯萃取。有机层用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:16 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离,充分干燥后得 0.52g 白色固体即为纯的 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基)异喹啉,收率为 40.9%。

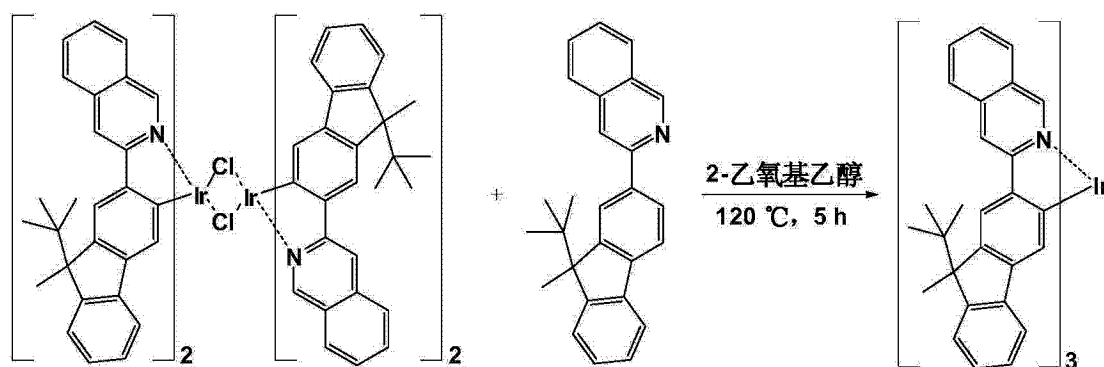
[0101] 对上述产物进行结构鉴定:质谱 (MS m/z): 363.2 (M^+); 元素分析: $C_{27}H_{25}N$; 理论值: C, 89.21; H, 6.93; N, 3.85; 实测值: C, 89.25; H, 6.87; N, 3.88。以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基)异喹啉。

[0102] (3) 配合物三 [3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基)异喹啉-N, C^{3'}] 合铱的合成

[0103]



[0104]



[0105] 在充满氩气氛围的 30ml 三颈瓶中, 0.91g (2.5mmol) 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉和 0.35g (1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 15ml 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, 使混合液在 120℃ 温度下搅拌反应 24h。待反应液自然冷至室温后, 收集反应液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得环金属主配体为 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉的含铱二氯二聚体;

[0106] 然后在充满氩气氛围的 50ml 三颈瓶中, 将上述制得的环金属主配体为 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉的含铱二氯二聚体、0.58g (1.6mmol) 3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉溶于 30ml 2-乙氧基乙醇中。加热反应体系, 使混合液在 120℃ 温度下搅拌反应 5h。待反应液自然冷至室温后, 过滤收集反应液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。滤渣溶于适量二氯甲烷中, 过滤除去不溶物。旋转蒸除滤液中的溶剂。粗产物以体积比为 1:20 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂硅胶柱色谱分离, 充分干燥后再用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶得 0.40g 固体即为纯的配合物三 [3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱, 收率为 31.2%。

[0107] 对上述产物进行结构鉴定: 质谱 (MS m/z): 1279.5 (M^+); 元素分析: $C_{81}H_{72}IrN_3$; 理论值: C, 76.02; H, 5.67; Ir, 15.02; N, 3.28; 实测值: C, 76.05; H, 5.63; Ir, 15.08; N, 3.24。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱。

[0108] 图 3 所示为配合物三 [3-(9'-甲基-9'-叔丁基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱在 298K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (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 615nm 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。

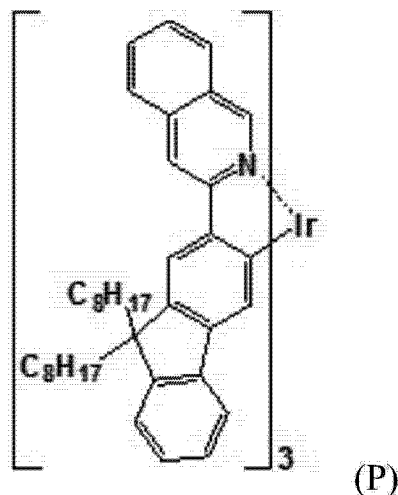
[0109] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10^{-5} mol/L 的配合物 2-甲基四氢呋喃溶液, 以

相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 2- 甲基四氢呋喃溶液为标准 ($\Phi_p=0.40$), 测得配合物的 $\Phi_p=0.11$ 。

[0110] 实施例 4

[0111] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为配合物三 [3-(9', 9' 二正辛基芴 -2'- 基) 异喹啉 -N, C^{3'}] 合铱, 其结构式如下:

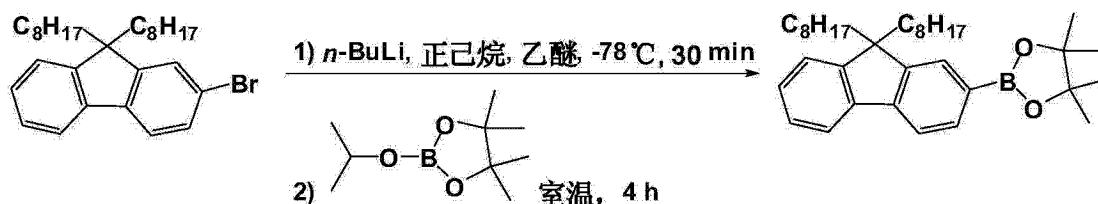
[0112]



[0113] 其采用如下步骤制得:

[0114] (1) 2- 频哪醇硼酸酯基 -9, 9- 二正辛基芴的合成

[0115]

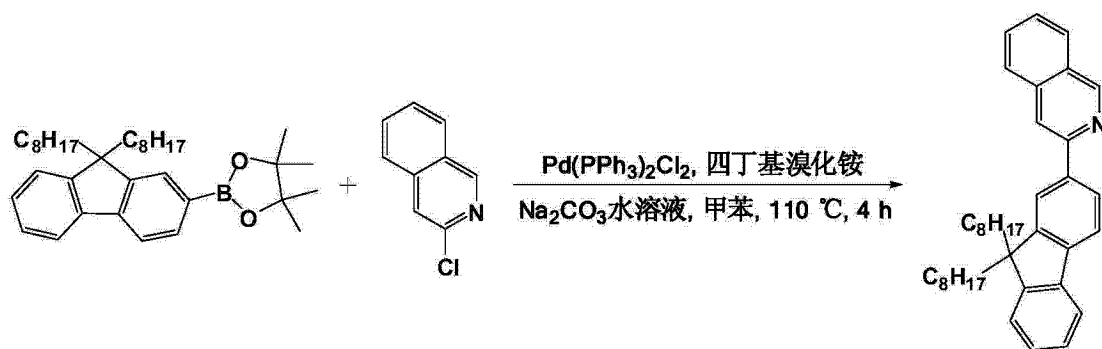


[0116] 在氩气氛围中, 将 4.5ml 浓度为 1.6M 的正丁基锂 (7.2mmol) 的正己烷溶液加入到装有 2.82g (6mmol) 2- 溴 -9, 9 二正辛基芴和 45ml 干燥乙醚的二颈烧瓶中, 混合液在 -78°C 温度下搅拌 30min。加入 1.47ml (1.34g, 7.2mmol) 异丙醇频哪醇硼酸酯, 待反应体系自然升至室温后继续搅拌反应 4h。加入 20ml 蒸馏水终止反应, 40ml 乙醚萃取 3 次, 合并有机相。有机相经饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤, 旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:10 的乙酸乙酯 / 正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离提纯, 充分干燥后得 1.49g 白色固体即为纯的 2- 频哪醇硼酸酯基 -9, 9- 二正辛基芴, 收率为 48.1%。

[0117] 结构鉴定: 质谱 (MS m/z): 516.4 (M^+); 元素分析: $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{BO}_2$; 理论值: C, 81.37; H, 10.34; B, 2.09; O, 6.19; 实测值: C, 81.33; H, 10.39; B, 2.05; O, 6.23。以上数据证实上述反应所得到的物质是 2- 频哪醇硼酸酯基 -9, 9- 二正辛基芴。

[0118] (2) 3-(9', 9' 二正辛基芴 -2'- 基) 异喹啉的合成

[0119]

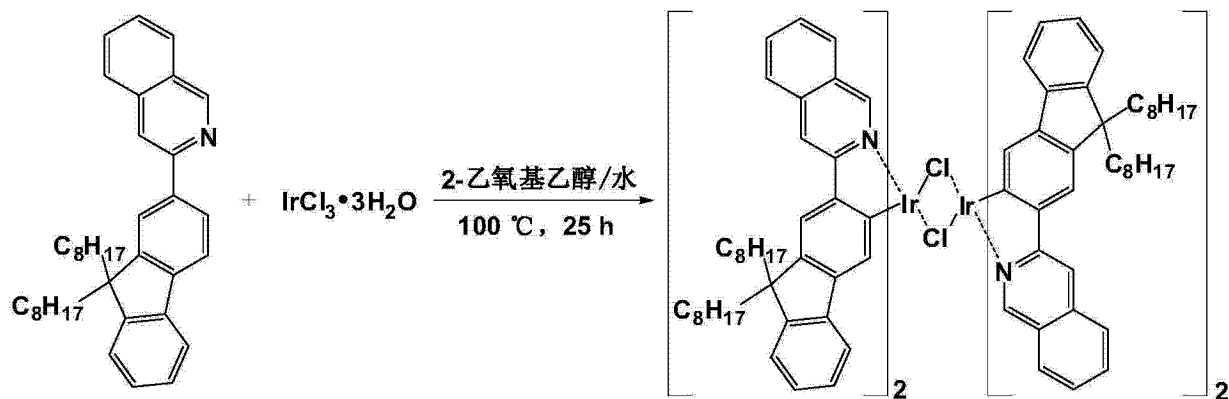


[0120] 在氩气氛围中,将 2.07g(4.00mmol)2-频哪醇硼酸酯基-9,9-二正辛基芴、0.57g(3.50mmol)3-氯异喹啉和 9.0ml 浓度为 2.0M 的碳酸钠(18mmol)水溶液溶于 35ml 甲苯中。溶液中鼓入氩气纯化 20min 后加入 0.15g(0.21mmol)二氯双(三苯基膦)钯和 0.11g(0.35mmol)四丁基溴化铵,在 110℃温度下搅拌反应 4h。待反应液自然冷至室温后用适量乙酸乙酯萃取。有机层用饱和食盐水洗涤后用无水硫酸镁干燥。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂得粗产物。粗产物以体积比为 1:15 的乙酸乙酯/正己烷混合液为洗脱剂经硅胶柱色谱分离,充分干燥后得 0.69g 白色固体即为纯的 3-(9',9'-二正辛基芴-2'-基)异喹啉,收率为 38.1%。

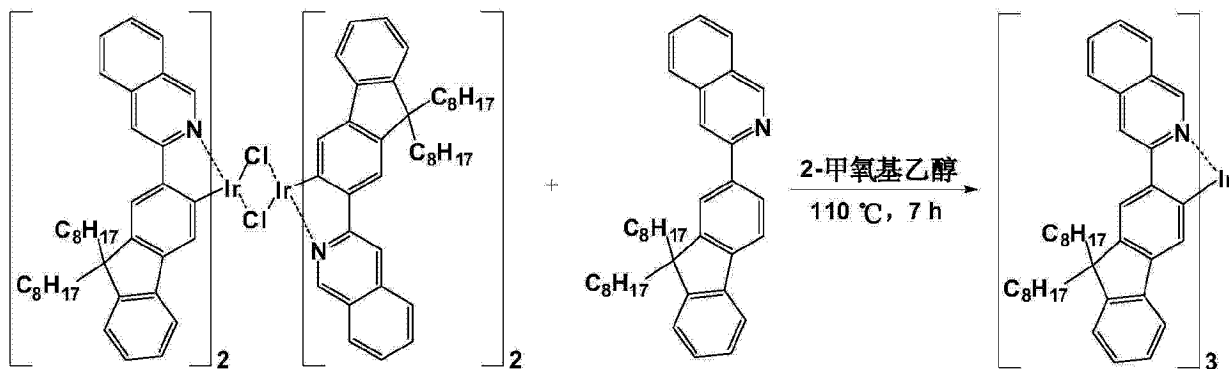
[0121] 对上述产物进行结构鉴定:质谱(MS m/z):517.4(M⁺);元素分析: $C_{38}H_{47}N$;理论值:C,88.15%;H,9.15%;N,2.71%;实测值:C,88.18%;H,9.10%;N,2.72%。以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(9',9'-二正辛基芴-2'-基)异喹啉。

[0122] (3) 配合物三[3-(9',9'-二正辛基芴-2'-基)异喹啉-N,C^{3'}]合铱的合成

[0123]



[0124]



[0125] 在充满氩气氛围的 30ml 三颈瓶中, 将 1.55g(3mmol) 3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉和 0.35g(1.0mmol) 三水合三氯化铱溶于 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, 使混合液在 100℃ 温度下搅拌反应 25h。待反应液自然冷至室温后, 收集反应液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。真空干燥后得环金属主配体为 3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉的含铱二氯二聚体;

[0126] 然后在充满氩气氛围的 50ml 三颈瓶中, 将上述制得的环金属主配体为 3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉的含铱二氯二聚体、0.93g(1.8mmol) 3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉溶于 35ml 2-甲氧基乙醇中。加热反应体系, 使混合液在 110℃ 温度下搅拌反应 7h。待反应液自然冷至室温后, 过滤收集反应液中的沉淀物, 依次用甲醇、正己烷洗涤。滤渣溶于适量二氯甲烷中, 过滤除去不溶物。旋转蒸除滤液中的溶剂。粗产物以体积比为 1:25 的二氯甲烷/正己烷混合液为洗脱剂硅胶柱色谱分离, 充分干燥后再用二氯甲烷/乙醇混合溶剂重结晶得 0.35g 固体即为纯的配合物三 [3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱, 收率为 20.1%。

[0127] 对上述产物进行结构鉴定: 质谱 (MS m/z): 1743.1 (M⁺); 元素分析: C₁₁₄H₁₃₈IrN₃; 理论值: C, 78.58; H, 7.98; Ir, 11.03; N, 2.41; 实测值: C, 78.55; H, 8.04; Ir, 11.05; N, 2.36。以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物三 [3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱。

[0128] 图 4 所示为配合物三 [3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱在 298K 温度下 2-甲基四氢呋喃溶液 (~10⁻⁵mol/L) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (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 619nm 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。

[0129] 此外, 在 298K 温度下浓度约为 10⁻⁵mol/L 的配合物 2-甲基四氢呋喃溶液, 以相同条件下的 fac-Ir(ppy)₃ 的 2-甲基四氢呋喃溶液为标准 (Φ_p=0.40), 测得配合物的 Φ_p=0.08。

[0130] 实施例 5

[0131] 以实施例 4 制得的配合物三 [3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 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:

[0132] 该有机电致发光器件为 ITO(100nm)/NPB(65nm)/CBP:8wt%Ir 配合物 (30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/LiQ(2nm)/Al(100nm)。

[0133] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0134] 在经过丙酮、甲醇、蒸馏水和异丙醇清洗过的玻璃基板片上采用真空镀膜沉积技术沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 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 65nm 的 NPB(N, N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基对二氨基联苯) 材料作为空穴传输层 302, 一层厚度为 30nm 的掺杂有 8wt% 实施例 4 制备的三 [3-(9', 9' 二正辛基芴-2'-基) 异喹啉-N, C^{3'}] 合铱的 CBP(N, N'-双咔唑基-4, 4'-联吡啶) 作为发光层 303, 再在此发光层 303 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 304, 一层厚度为 20nm 的 Alq₃(三(8-羟基喹啉)铝) 作为电子传输层 305、一层厚度为 2nm 的 LiQ(8-羟基喹啉锂) 作为电子注入缓冲层 306, 最后在缓冲层上真空蒸镀一层厚度为 100nm 的金属 Al, 作为器件的阴极

307。

[0135] 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 445nm 处,在 475nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 7%,最大流明效率为 5.1lm/W。

[0136] 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。

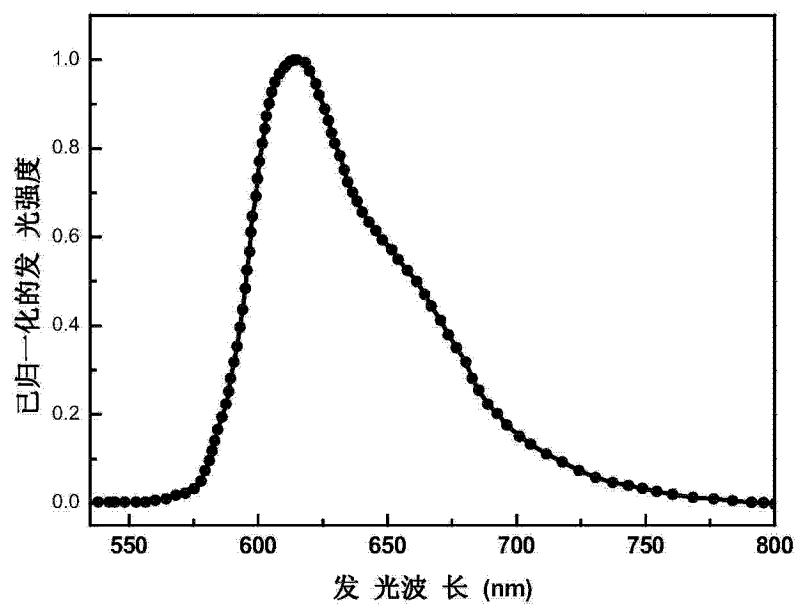


图 1

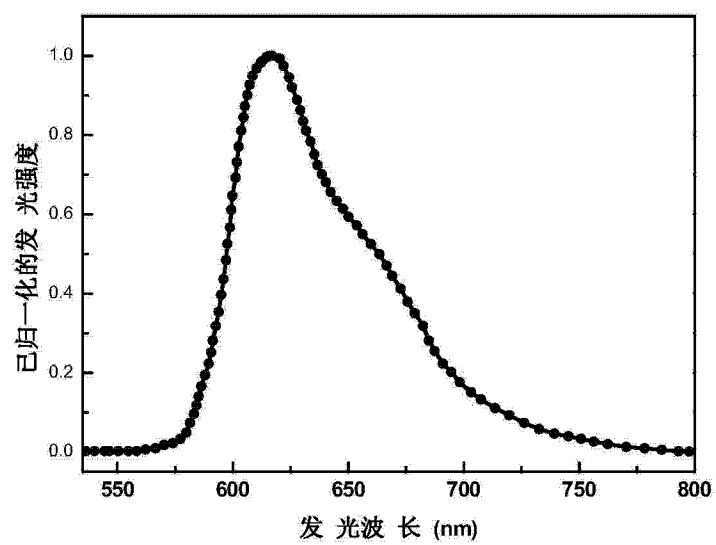


图 2

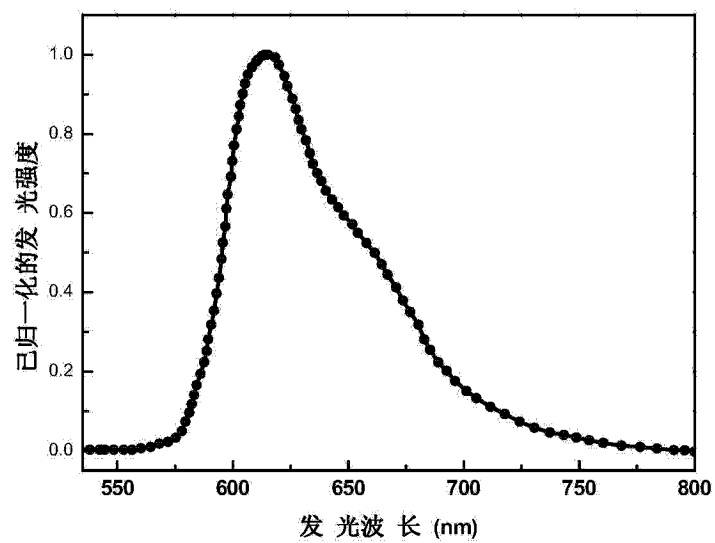


图 3

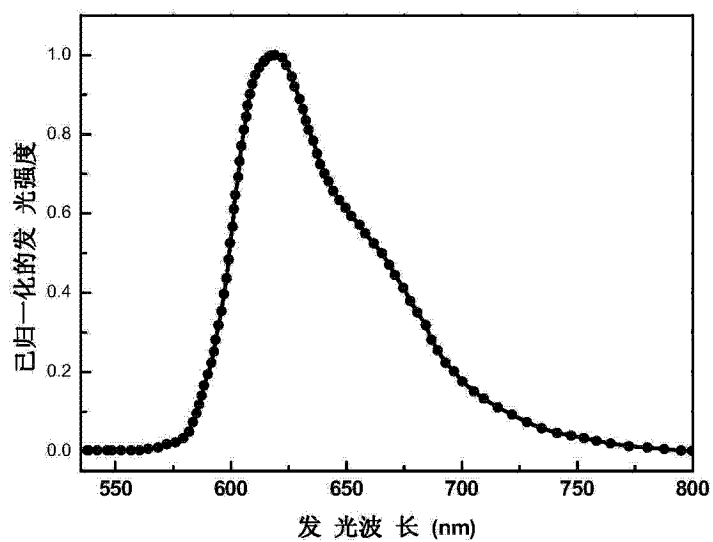


图 4

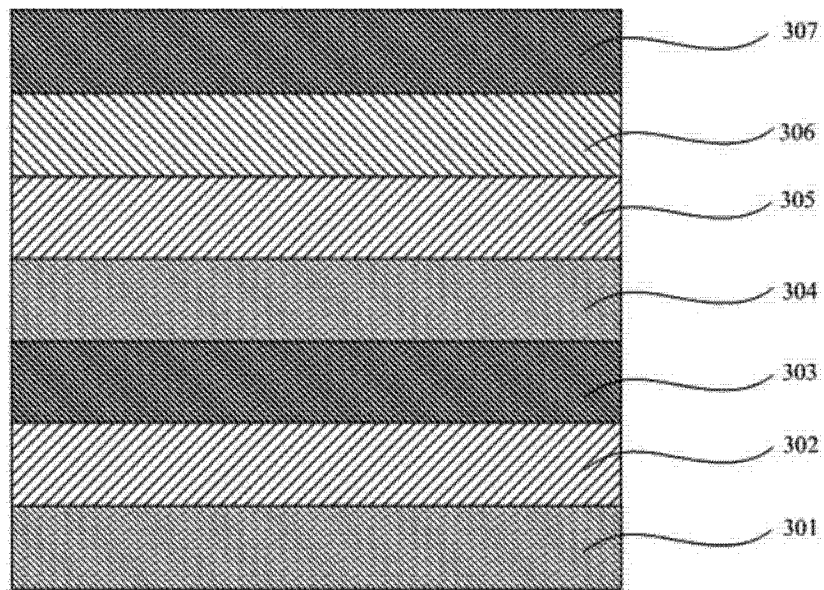


图 5

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	CN104629745A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310572162.8	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 C07D217/02 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，R1、R2为C1~8的直链或支链烷基，R1、R2可以相同也可以不同。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，以乙酰丙酮为辅助配体的配合物。本发明有机电致磷光材料通过在环金属配体中苻环的9-C位上引入两个烷基基团的化学修饰方法来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。

