



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104650850 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201310576931. 1

(22) 申请日 2013. 11. 15

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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 冯小明

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 生启 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

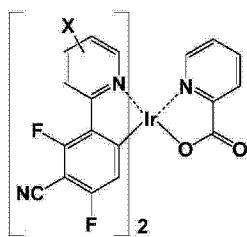
权利要求书3页 说明书17页 附图2页

### (54) 发明名称

蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件

### (57) 摘要

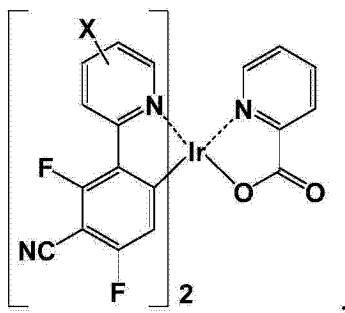
本发明涉及一种蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件。蓝色磷光铱金属配合物，具有下述结构式：



其中, X 为 F、Cl 或 Br。上述

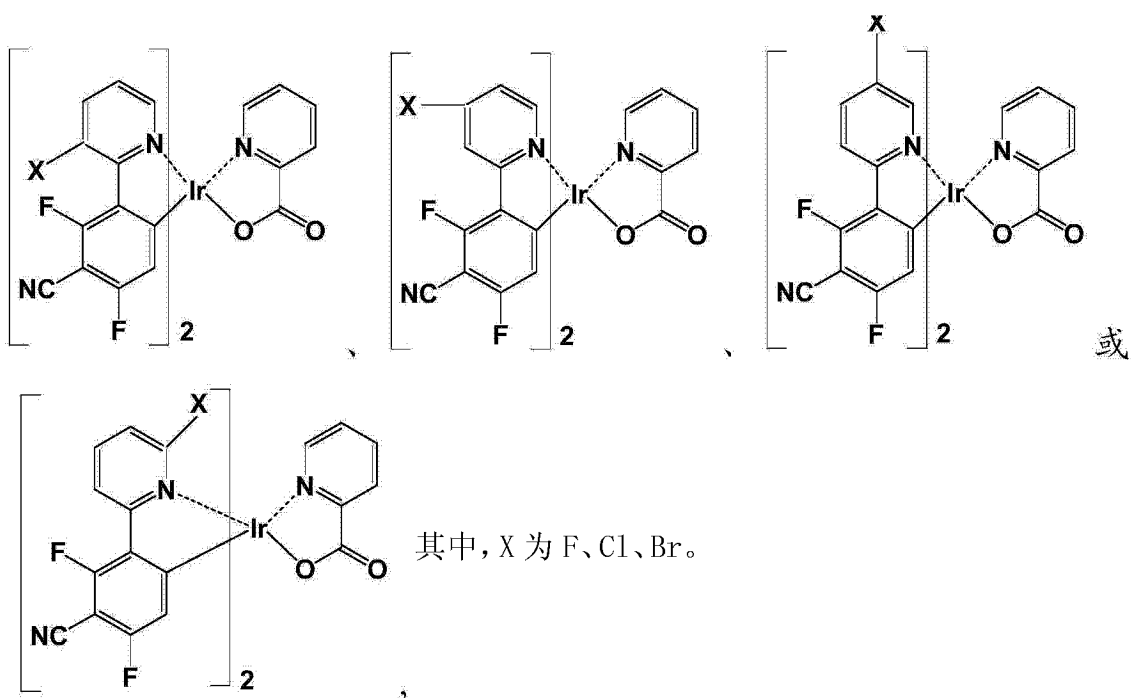
蓝色磷光铱金属配合物能提高有机电致发光器件的电致发光性能。

1. 一种蓝色磷光铱金属配合物,其特征在于,具有下述结构式:

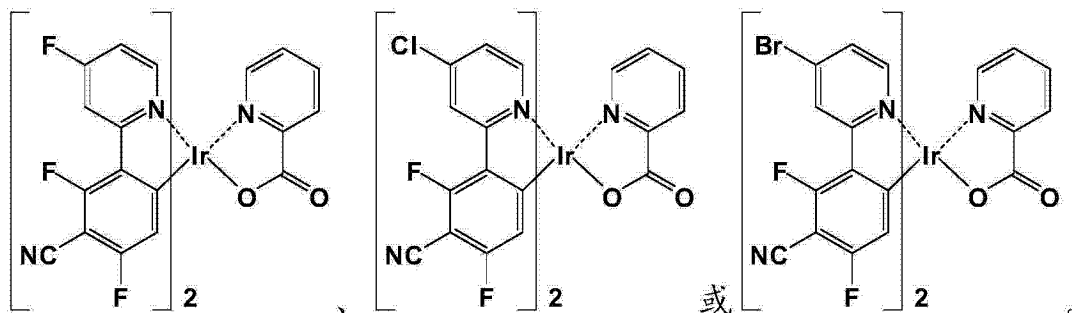


其中, X 为 F、Cl 或 Br。

2. 根据权利要求 1 所述的蓝色磷光铱金属配合物,其特征在于,所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

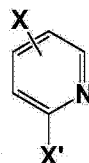


3. 根据权利要求 1 所述的蓝色磷光铱金属配合物,其特征在于,所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

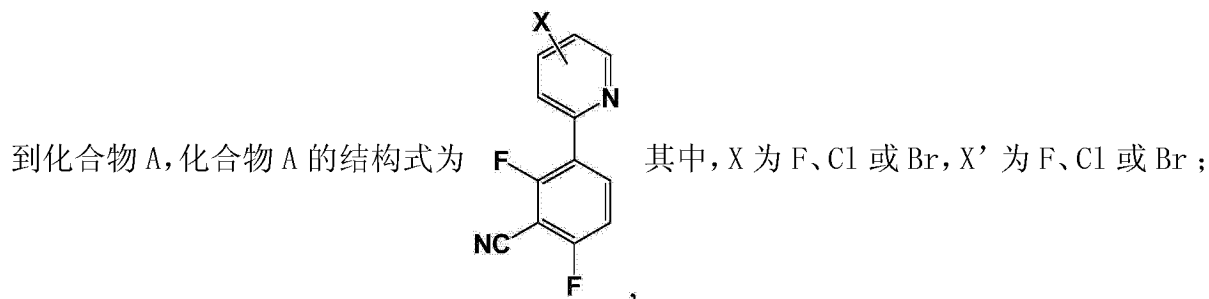


4. 一种蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

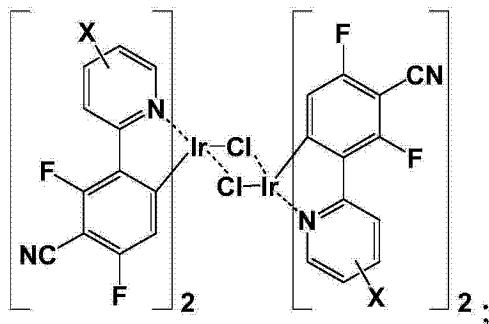
在保护性气体氛围中,将摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 的



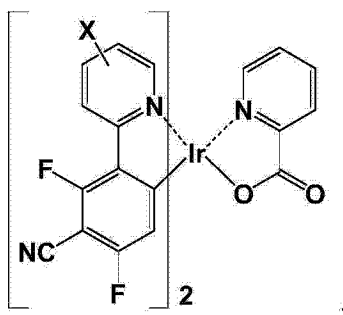
溶于第一溶剂中,加入碳酸盐和催化剂,进行 Suzuki 偶联反应 10 ~ 48 小时,分离纯化后得



在保护性气体氛围中,将摩尔比为 2:1 ~ 3:1 的所述化合物 A 和三水合三氯化铱溶于第二溶剂中,加热至回流状态反应 20 ~ 25 小时,将反应得到的混合液沉析、洗涤并干燥后得到化合物 B 的粗产物,所述化合物 B 的结构式为 :



在保护性气体氛围中,将所述化合物 B 的粗产物和 2-吡啶甲酸溶于第三溶剂中,加入碳酸盐,加热至回流状态反应 12 ~ 20 小时,分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物,其中所述 2-吡啶甲酸与所述三水合三氯化铱的摩尔比为 2:1 ~ 3:1,所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为 :



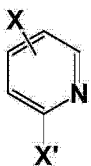
其中, X 为 F、Cl 或 Br。

5. 根据权利要求 4 所述的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂为四氢呋喃与水的混合物或 1,2-二甲氧基乙烷;所述第二溶剂为 1-乙氧基乙醇与水的混合物;所述第三溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或 1,2-二氯乙烷。

6. 根据权利要求 4 所述的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述催化剂为醋酸钯与三苯基膦的混合物、四三苯基膦钯或二氯双三苯基膦钯。

7. 根据权利要求 4 所述的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,所述催化



剂与  的摩尔比为 4:100 ~ 6:100,所述碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾。

8. 根据权利要求 4 所述的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,分离纯化后得到化合物 A 的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷至室温,与蒸馏水充分混合后用三氯甲烷萃取,将有机相干燥后过滤,除去有机相中的溶剂得到油状粗产物,以体积比为 1:6 ~ 10 的乙酸乙酯和石油醚的混合液为洗脱剂,将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,除去溶剂,干燥后得提纯后的化合物 A。

9. 根据权利要求 4 所述的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,待反应液自然冷至室温,与蒸馏水充分混合后用二氯甲烷萃取,将有机相干燥后过滤,除去有机相中的溶剂得到粗产物,以体积比为 1:5 ~ 10 的乙醇和二氯甲烷的混合液为洗脱剂,对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后最终得纯蓝色磷光铱金属配合物。

10. 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极、发光层及阴极,其特征在于,所述发光层的材料包括发光主体材料和掺杂于所述发光主体材料中的发光客体材料,所述发光客体材料与发光主体材料的质量比为 10:100;所述发光客体材料为权利要求 1 所述的蓝色磷光铱金属配合物。

## 蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光材料技术领域,特别是涉及一种蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件。

### 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 ( $\text{Alq}_3$ ) 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] 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,研发出高发光效率和高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

### 发明内容

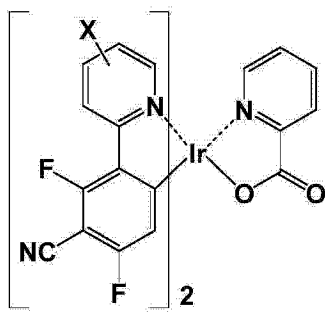
[0005] 基于此,有必要提供一种能够提高电致发光器件的发光性能的蓝色磷光铱金属配合物。

[0006] 进一步,提供一种蓝色磷光铱金属配合物的制备方法。

[0007] 还提供一种使用该蓝色磷光铱金属配合物的有机电致发光器件。

[0008] 一种蓝色磷光铱金属配合物,具有下述结构式:

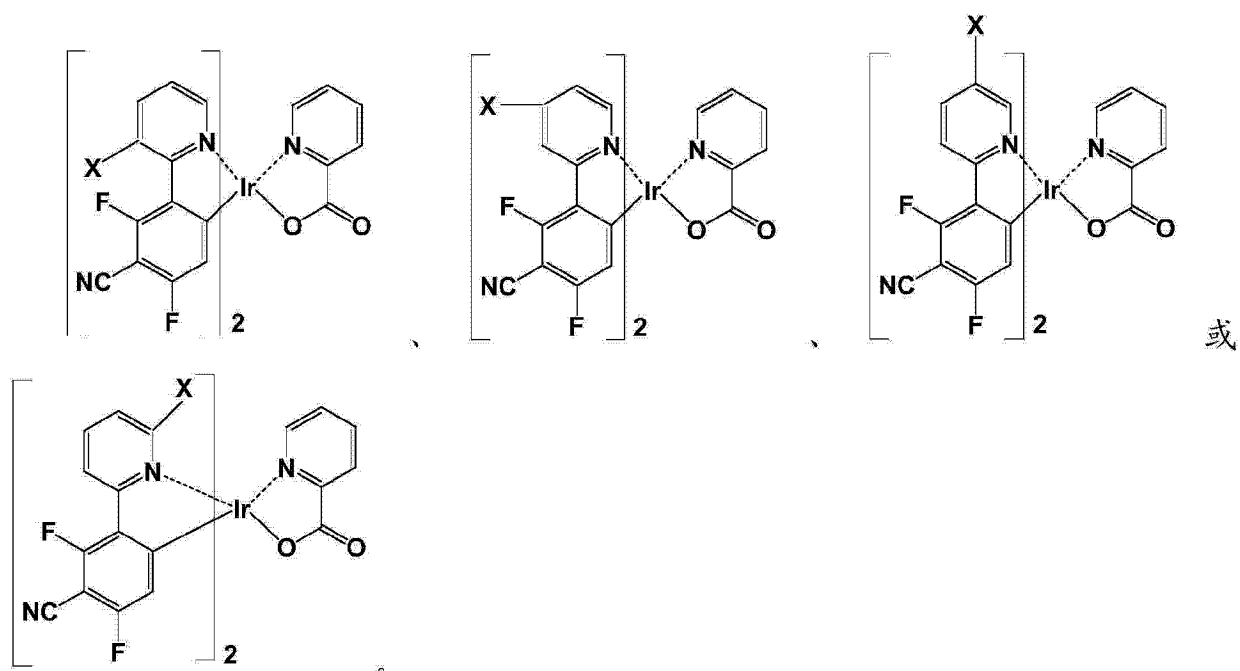
[0009]



[0010] 其中, X 为 F、Cl 或 Br。

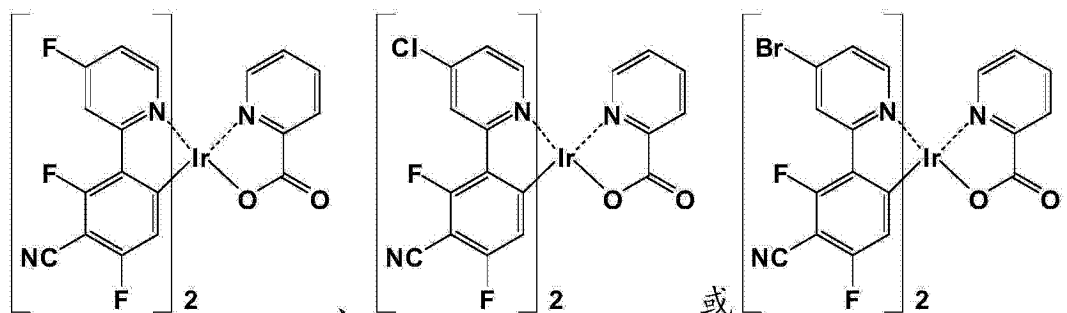
[0011] 在其中一个实施例中,所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

[0012]

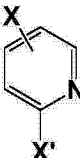


[0013] 在其中一个实施例中,所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

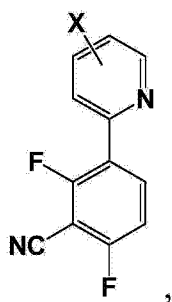
[0014]



[0015] 一种蓝色磷光铱金属配合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0016] 在保护性气体氛围中,将摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 的  和 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸溶于第一溶剂中,加入碳酸盐和催化剂,进行 Suzuki 偶联反应 10 ~ 48 小时,分离纯化

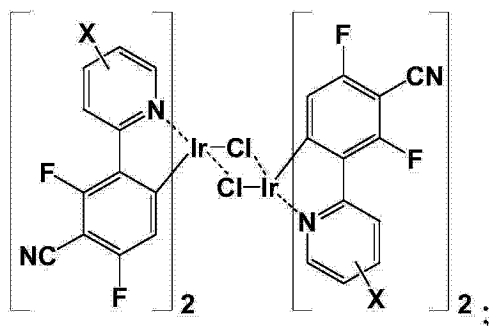
后得到化合物 A, 化合物 A 的结构式为



其中, X 为 F、Cl 或 Br, X' 为 F、Cl 或 Br ;

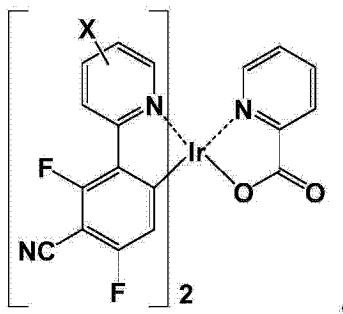
[0017] 在保护性气体氛围中, 将摩尔比为 2:1 ~ 3:1 的所述化合物 A 和三水合三氯化铱溶于第二溶剂中, 加热至回流状态反应 20 ~ 25 小时, 将反应得到的混合液沉析、洗涤并干燥后得到化合物 B 的粗产物, 所述化合物 B 的结构式为:

[0018]



[0019] 在保护性气体氛围中, 将所述化合物 B 的粗产物和 2-吡啶甲酸溶于第三溶剂中, 加入碳酸盐, 加热至回流状态反应 12 ~ 20 小时, 分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物, 其中所述 2-吡啶甲酸与所述三水合三氯化铱的摩尔比为 2:1 ~ 3:1, 所述蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

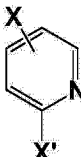
[0020]



[0021] 其中, X 为 F、Cl 或 Br。

[0022] 在其中一个实施例中, 所述第一溶剂为四氢呋喃与水的混合物或 1, 2-二甲氧基乙烷; 所述第二溶剂为 1-乙氧基乙醇与水的混合物; 所述第三溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或 1, 2-二氯乙烷。

[0023] 在其中一个实施例中, 所述催化剂为醋酸铯与三苯基膦的混合物、四三苯基膦铯或二氯双三苯基膦铯。

[0024] 在其中一个实施例中,所述催化剂与  的摩尔比为 4:100 ~ 6:100,所述碳酸

盐为碳酸钠或碳酸钾。

[0025] 在其中一个实施例中,分离纯化后得到化合物 A 的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,反应液自然冷至室温,与蒸馏水充分混合后用三氯甲烷萃取,将有机相干燥后过滤,除去有机相中的溶剂得到油状粗产物,以体积比为 1:6 ~ 10 的乙酸乙酯和石油醚的混合液为洗脱剂,将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,除去溶剂,干燥后得提纯后的化合物 A。

[0026] 在其中一个实施例中,分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,待反应液自然冷至室温,与蒸馏水充分混合后用二氯甲烷萃取,将有机相干燥后过滤,除去有机相中的溶剂得到粗产物,以体积比为 1:5 ~ 10 的乙醇和二氯甲烷的混合液为洗脱剂,对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后最终得纯蓝色磷光铱金属配合物。

[0027] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极、发光层及阴极,所述发光层的材料包括发光主体材料和掺杂于所述发光主体材料中的发光客体材料,所述发光客体材料与发光主体材料的质量比为 10:100;所述发光客体材料上述的蓝色磷光铱金属配合物。

[0028] 上述蓝色磷光铱金属配合物以 2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)卤素取代吡啶为环金属配体主体结构、以 2-吡啶甲酰为辅助配体的异配型金属铱配合物,环金属配体上的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;吡啶环上卤素原子 X 如 F、Cl 或 Br 基的引入,相对于 H 取代, C-X 键比 C-H 键的振动频率要小,减少了非辐射跃迁几率,因此能提高磷光发光效率;同时,含氟的材料稳定性高,不易老化变质,能耐受苛刻的使用条件。此外,辅助配体 2-吡啶甲酰的引入,能有效改善材料的蒸镀性能,增加其成膜性并提高器件的稳定性,而且异配型铱配合物发生的分子内能量转移能提高材料的发光效率,从而提高有机电致发光器件的电致发光性能。

## 附图说明

[0029] 图 1 一实施方式的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法流程图;

[0030] 图 2 为一实施方式有机电致发光器件的结构示意图;

[0031] 图 3 为实施例 2 的蓝色磷光双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N,C<sup>2'</sup>] (2-吡啶甲酰) 合铱配合物的光致发光光谱。

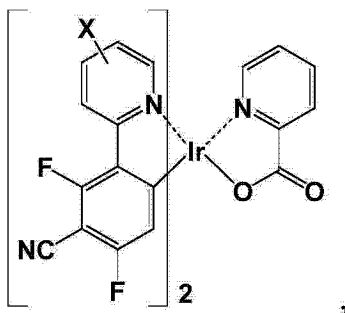
## 具体实施方式

[0032] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0033] 一种蓝色磷光铱金属配合物,其结构式如下:



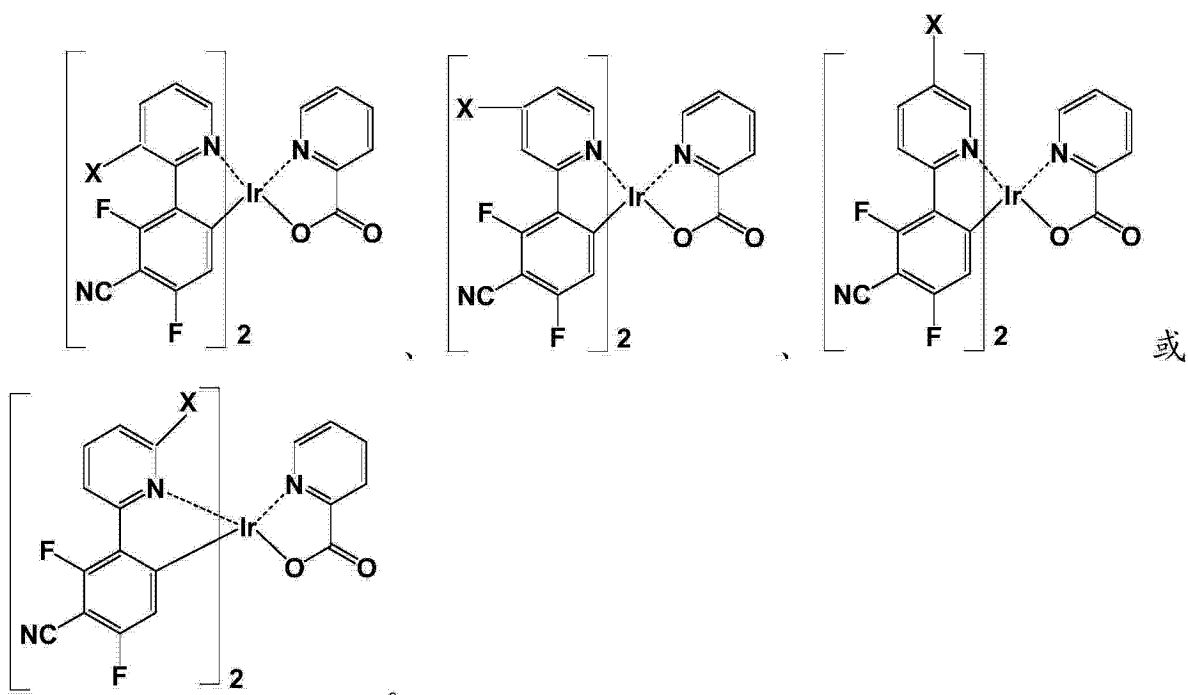
[0034]



[0035] 其中, X 为 F、Cl 或 Br。

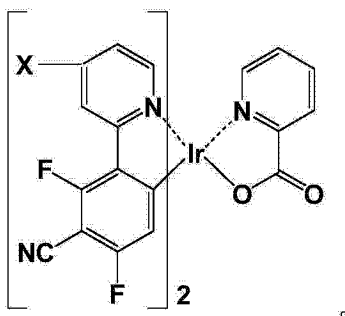
[0036] 上述蓝色磷光铱金属配合物中, X 的取代位可以在吡啶基的 3 位、4 位、5 位或 6 位 C 上, 即上述蓝色磷光铱金属配合物的结构为:

[0037]



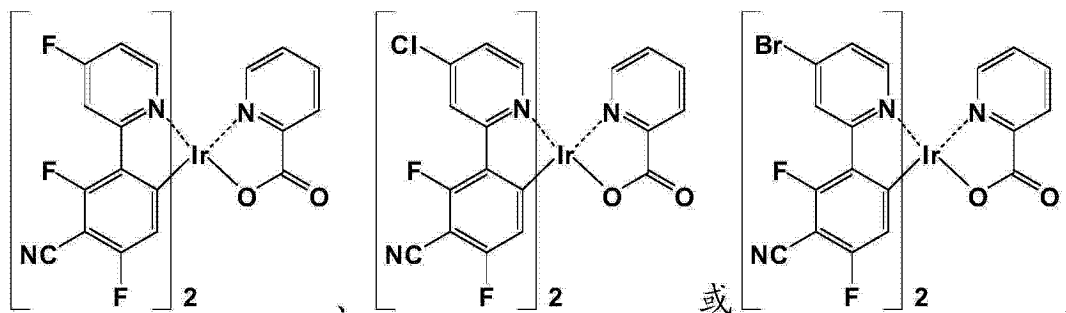
[0038] 优选的, X 的取代位在吡啶基的 4 位时, 蓝色磷光铱金属配合物的发光效率最优, 即蓝色磷光铱金属配合物的结构为:

[0039]



[0040] 优选的, 蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

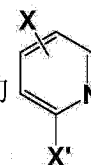
[0041]



[0042] 上述蓝色磷光铱金属配合物以 2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基) 卤素取代吡啶为环金属配体主体结构、以 2-吡啶甲酰为辅助配体的异配型金属铱配合物, 环金属配体上的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; 吡啶环上卤素原子 X 如 F、Cl 或 Br 基的引入, 相对于 H 取代, C-X 键比 C-H 键的振动频率要小, 减少了非辐射跃迁几率, 因此能提高磷光发光效率; 同时, 含氟的材料稳定性高, 不易老化变质, 能耐受苛刻的使用条件。此外, 辅助配体 2-吡啶甲酰的引入, 能有效改善材料的蒸镀性能, 增加其成膜性并提高器件的稳定性, 而且异配型铱配合物发生的分子内能量转移能提高材料的发光效率, 从而提高有机电致发光器件的电致发光性能。

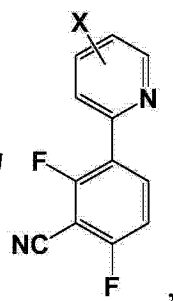
[0043] 请参阅图 1, 一实施方式的蓝色磷光铱金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0044] 步骤 S110: 在保护性气体氛围中, 将摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 的



和 2, 4-二氟-3-氰基苯硼酸溶于第一溶剂中, 加入碳酸盐和催化剂, 进行 Suzuki 偶联反应 10 ~ 48

小时, 分离纯化后得到化合物 A, 化合物 A 的结构式为



其中, X 为 F、Cl 或 Br, X'

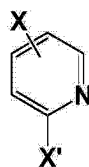
为 F、Cl 或 Br。

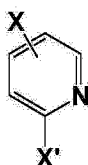
[0045] 保护性气体为氩气、氦气或氮气。

[0046] Suzuki 偶联反应在回流状态下进行。优选的, Suzuki 偶联反应的反应温度为 70°C ~ 90°C。

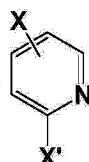
[0047] 第一溶剂为四氢呋喃 (THF) 与水的混合物或 1, 2-二甲氧基乙烷, 其中, 四氢呋喃

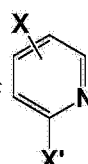
和水的体积比为 4:1。第一溶剂的用量以使



宜。优选的，在第一溶剂中的浓度为 0.25 ~ 0.4mol/L。

[0048] 催化剂为有机钯催化剂，具体为醋酸钯 ( $\text{PdAc}_2$ ) 与三苯基膦 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ) 的混合物、四三苯基膦钯 ( $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ ) 或二氯双三苯基膦钯 ( $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ )。其中，醋酸钯与三苯基膦的摩尔比为 1:2。

[0049] 优选地，催化剂与的摩尔比为 4:100 ~ 6:100。

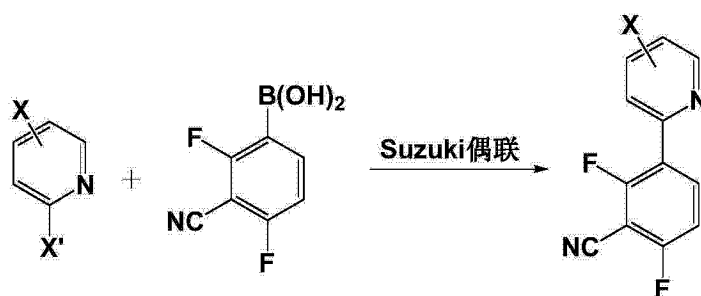
[0050] 碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾。碳酸盐与的摩尔比为 1.6:1 ~ 2.4:1。

[0051] 分离纯化得到化合物 A 的方法具体为：反应完全后，反应液自然冷至室温，与蒸馏水充分混合后用三氯甲烷萃取，将有机相干燥后过滤，除去有机相中的溶剂得到油状粗产物，以体积比为 1:6 ~ 10 的乙酸乙酯和石油醚的混合液为洗脱剂，将油状粗产物用硅胶柱色谱分离提纯，除去溶剂，干燥后得提纯后的化合物 A。优选的，使用无水硫酸钠干燥有机相。

[0052] 可以理解，分离纯化的方法不限于上述方法，能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

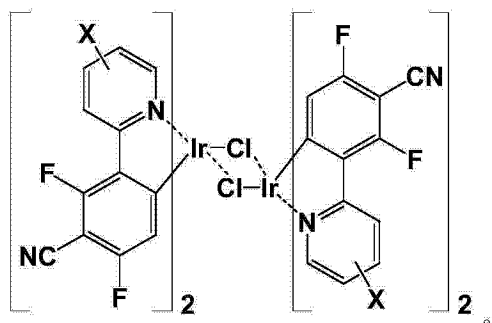
[0053] 上述 Suzuki 偶联反应的反应式为：

[0054]



[0055] 步骤 S120：在保护性气体氛围中，将摩尔比为 2:1 ~ 3:1 的化合物 A 和三水合三氯化铟溶于第二溶剂中，加热至回流状态反应 20 ~ 25 小时，将反应得到的混合液沉析、洗涤并干燥后得到化合物 B 的粗产物，所述化合物 B 的结构式为：

[0056]



[0057] 保护性气体为氩气、氮气或氦气。

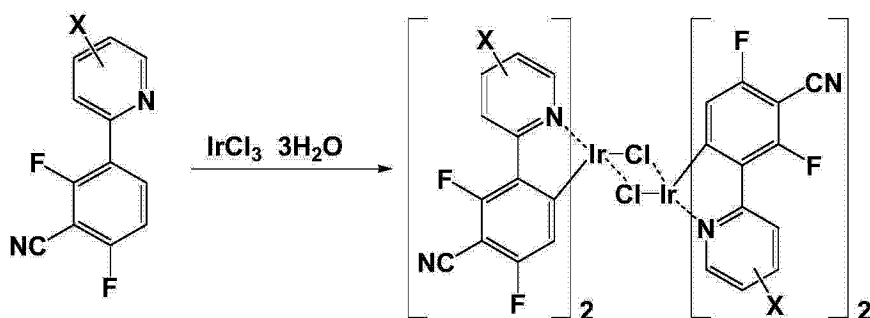
[0058] 第二溶剂为 1-乙氧基乙醇与水的混合物,其中 1-乙氧基乙醇与水的体积比为 3:1。第二溶剂的用量以使化合物 A 和三水合三氯化铱充分溶解为宜。优选的,三水合三氯化铱在第二溶剂中的浓度为 0.033 ~ 0.05mol/L。

[0059] 反应温度为 100 ~ 135℃,优选为 120℃。

[0060] 将反应得到的混合液沉析、洗涤并干燥后得到化合物 B 的粗产物时,将混合液加入蒸馏水中沉析,充分搅拌后过滤,过滤得到的沉析物一次用蒸馏水、乙醇和乙醚洗涤,之后真空干燥。

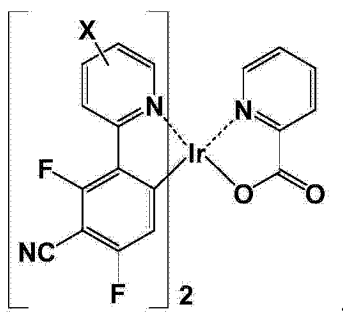
[0061] 该步骤的反应式如下:

[0062]



[0063] 步骤 S130:在保护性气体氛围中,将步骤 S120 得到的化合物 B 的粗产物和 2-吡啶甲酸溶于第三溶剂中,加入碳酸盐,加热至回流状态反应 12 ~ 20 小时,分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物,其中 2-吡啶甲酸与三水合三氯化铱的摩尔比为 2:1 ~ 3:1,蓝色磷光铱金属配合物的结构式为:

[0064]



[0065] 其中, X 为 F、Cl 或 Br。

[0066] 保护性气体为氩气、氮气或氦气。

[0067] 2-吡啶甲酸与步骤 S120 中的三水合三氯化铱的摩尔比为 2:1 ~ 3:1,2-吡啶甲酸

过量,有利于反应的进行。

[0068] 第三溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或 1,2-二氯乙烷。第三溶剂的用量以使化合物 B 和 2-吡啶甲酸充分溶解为宜。优选的,2-吡啶甲酸在第三溶剂中的浓度为 0.08 ~ 0.125mol/L。

[0069] 优选的,反应温度为 50 ~ 80℃。

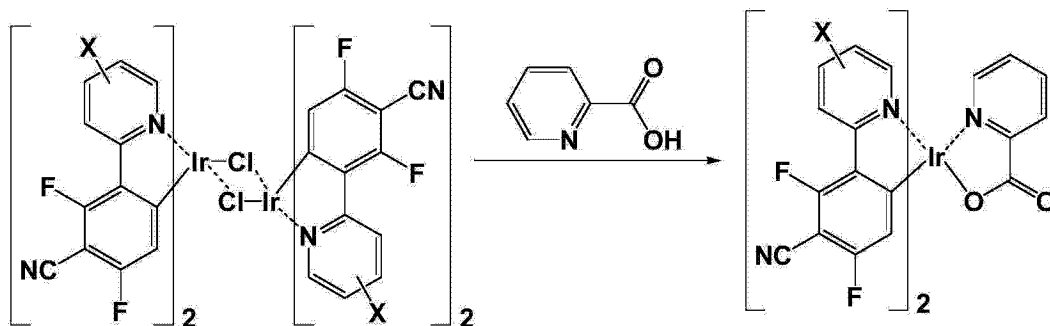
[0070] 碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾。碳酸盐与步骤 S120 中的三水合三氯化铱的摩尔比为 4:1 ~ 6:1。

[0071] 分离纯化的方法具体为:分离纯化后得到蓝色磷光铱金属配合物的步骤中,分离纯化的方法具体为:反应完全后,待反应液自然冷至室温,与蒸馏水充分混合后用二氯甲烷萃取,将有机相干燥后过滤,除去有机相中的溶剂得到粗产物,以体积比为 1:5 ~ 10 的乙醇和二氯甲烷的混合液为洗脱剂,对粗产物用硅胶柱色谱分离提纯,蒸除溶剂,干燥后最终得纯蓝色磷光铱金属配合物。优选的,使用无水硫酸钠干燥。

[0072] 可以理解,分离纯化的方法不限于上述方法,能够对上述反应产物进行分离纯化的方法均可以。

[0073] 该步骤的反应式如下:

[0074]



[0075] 上述蓝色磷光铱金属配合物的制备方法反应条件温和,对设备要求较低,制备成本低,易于大规模制备。

[0076] 请参阅图 2,一实施方式的有机电致发光器件 300,包括依次层叠的基板 301、阳极 302、空穴注入层 303、空穴传输层 304、发光层 305、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308 及阴极 309。

[0077] 基板 301、阳极 302、空穴注入层 303、空穴传输层 304、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308 及阴极 309 的材料分别为本领域的常用材料。例如,基板 101 为玻璃基板。阳极 302 的材料为氧化铟锡(ITO),厚度为 100nm,方块电阻为 10 ~ 20  $\Omega$ /口。空穴注入层 303 的材料为三氧化钼( $\text{MoO}_3$ ),厚度为 10nm。空穴传输层 304 的材料为 1,1-双[(2-4-甲基苯氨基)苯基]环己烷(TAPC),厚度为 60nm。电子传输层 307 的材料为 1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基)苯(TmPyPB),厚度为 30nm。电子注入缓冲层 308 的材料为氟化锂(LiF),厚度为 1nm。阴极 309 的材料为金属铝(Al),厚度为 120nm。

[0078] 发光层 305 的材料包括发光主体材料和掺杂于发光主体材料中的发光客体材料。其中,发光客体材料为上述蓝色磷光铱金属配合物,发光主体材料为 4,4'',4'''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)。上述蓝色磷光铱金属配合物与发光主体材料的质量比为 10:100。需要说明的是,发光主体不限于为 TCTA,还可以为其他材料。

[0079] 上述蓝色磷光铱金属配合物与发光主体材料具有较好的相容性,可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。有机电致发光器件 300 由于发光层 305 中含有高纯度度的蓝色磷光铱金属配合物,从而能够发射高纯度蓝光,能够提高有机电致发光器件 300 的电致发光性能。

[0080] 需要说明的是,上述有机电致发光器件中阳极 302、空穴注入层 303、空穴传输层 304、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308 及阴极 309 的材料还可为业内其他常用材料,也可以为其他厚度。

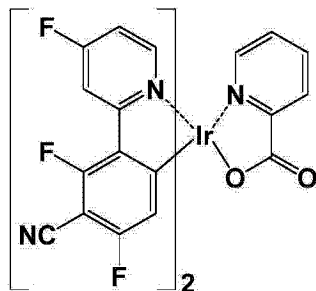
[0081] 以下为具体实施例。

[0082] 实施例 1 此三个实施例为优化的三个实施例,因为吡啶环上其他位上的取代发光性能与 4- 位取代差别较大,不适合本案关于最大发光以及发光效率的要求,故建议不增加实施例。考虑到其他位的 F,Cl,Br 取代发光性能不满足本案对最大发光波长以及发光效率的要求,可以限定 4- 位

[0083] 双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N,C<sup>2'</sup>] (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

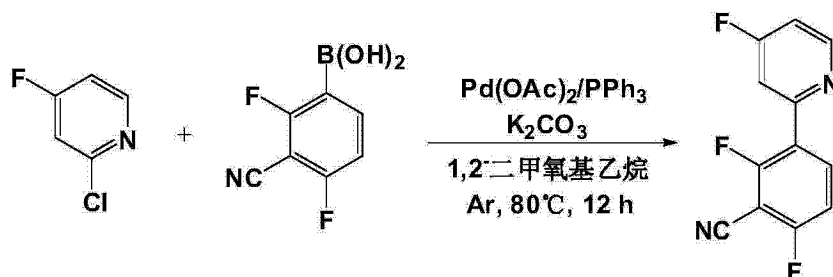
[0084] 双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N,C<sup>2'</sup>] (2-吡啶甲酰) 合铱配合物的结构式如下:

[0085]



[0086] (1) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶的合成

[0087]



[0088] 在氩气氛围保护下,0.66g(5mmol) 2-氯-4-氟吡啶,1.10g(6mmol) 2,4-二氟-3-氰基苯硼酸,0.045g(0.2mmol) 醋酸钯,0.210g(0.8mmol) 三苯基膦和 1.38g(10mmol) 碳酸钾溶于 15mL 1,2-二甲氧基乙烷溶剂中,加热反应体系至 80℃回流状态下搅拌反应 12h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后将其倾入 15mL 蒸馏水中,充分搅拌后用 20mL 三氯甲烷萃取 3 次。合并有机相,无水硫酸钠干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为 1:10 的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 0.63g 白色固体物,即为纯 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶,收率为 53.8%。

[0089] 产物检测数据如下：

[0090] 质谱 ( $m/z$ ) :234.0 ( $M^++1$ )

[0091] 元素分析 : $C_{12}H_5F_3N_2$

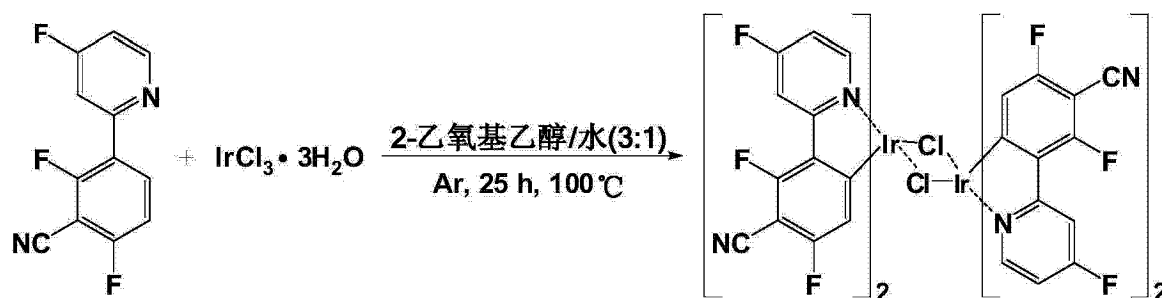
[0092] 理论值 :C, 61.55;H, 2.15;F, 24.34;N, 11.96 ;

[0093] 实测值 :C, 61.51;H, 2.22;F, 24.37;N, 11.90。

[0094] 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-氟吡啶。

[0095] (2) 主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶的含铱二氯二聚物的合成

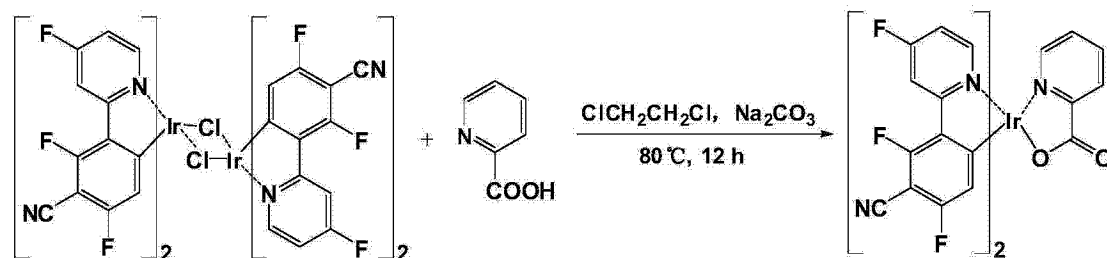
[0096]



[0097] 在氩气氛围保护下,0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱与 0.58g(2.5mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶溶于 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℃温度回流状态下搅拌反应 25h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 50mL 蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和乙醚洗涤。充分真空干燥后得主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0098] (3) 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0099]



[0100] 在氩气氛围保护下,将上述制得的主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氟吡啶的含铱二氯二聚物粗产物,0.53g(5mmol) 碳酸钠和 0.31g(2.5mmol) 2-吡啶甲酸溶于 20mL 1,2-二氯乙烷溶剂中。加热反应体系至 80℃温度回流状态下搅拌反应 12h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后将其倾入 20mL 蒸馏水中。充分搅拌后用 20mL 二氯甲烷萃取 3 次。合并有机相,有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤,滤液旋转蒸除溶剂。以体积比为 1:10 的乙醇/二氯甲烷混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 0.30g 黄色固体物,即为纯配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰

基苯基)-4-氟吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱, 收率为 38.4%。

[0101] 产物检测数据如下:

[0102] 质谱 (m/z): 781.1 (M<sup>+</sup>+1)

[0103] 元素分析: C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

[0104] 理论值: C, 46.16; H, 1.55; F, 14.60; Ir, 24.62; N, 8.97; O, 4.10;

[0105] 实测值: C, 46.12; H, 1.61; F, 14.55; Ir, 24.67; N, 8.93; O, 4.12。

[0106] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双[2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱。

[0107] 将上述配合物双[2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 (~10<sup>-5</sup>mol/L) 中测试光致发光光谱, 配合物光致发光光谱的最大发射峰在 453nm 处, 在 477nm 处有一肩峰, 可作为蓝光电致发光材料广泛应用于有机电致发光器件的制备领域。

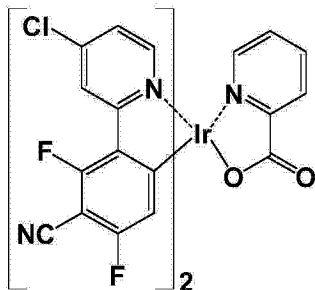
[0108] 此外, 10<sup>-5</sup>mol/L 终产物的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液在 298K 温度下, 以相同条件下的 FIrrpic 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 Φ<sub>p</sub>=0.50), 测得配合物的 Φ<sub>p</sub>=0.43, 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0109] 实施例 2

[0110] 蓝色磷光双[2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱配合物的合成

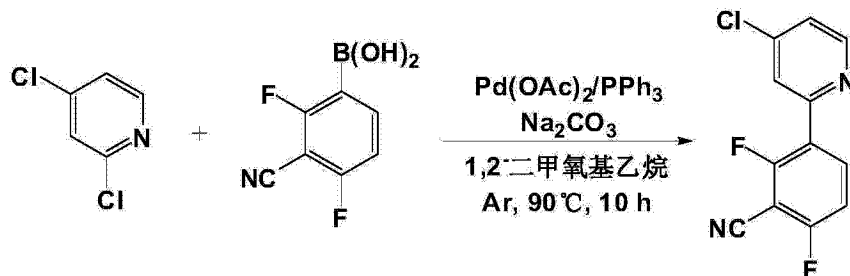
[0111] 蓝色磷光双[2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱配合物的结构式如下:

[0112]



[0113] (1) 2-(2', 4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氯吡啶的合成

[0114]



[0115] 在氩气氛围保护下, 0.74g (5mmol) 2, 4-二氯吡啶, 0.92g (5mmol) 2, 4-二氟-3-氰基苯硼酸, 0.056g (0.25mmol) 醋酸钯, 0.262g (1mmol) 三苯基膦和 1.27g (12mmol) 碳酸钠溶于 20mL 1, 2-二甲氧基乙烷溶剂中, 加热反应体系至 90°C 回流状态下搅拌反应 10h。停止加



热,待反应混合液自然冷至室温后将其倾入 20mL 蒸馏水中,充分搅拌后用 20mL 三氯甲烷萃取 3 次。合并有机相,无水硫酸钠干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为 1:8 的乙酸乙酯 / 石油醚混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 0.89g 白色固体物,即为纯 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氯吡啶,收率为 71.0%。

[0116] 产物检测数据如下:

[0117] 质谱 ( $m/z$ ): 250.0 ( $M^+ + 1$ )

[0118] 元素分析:  $C_{12}H_5ClF_2N_2$

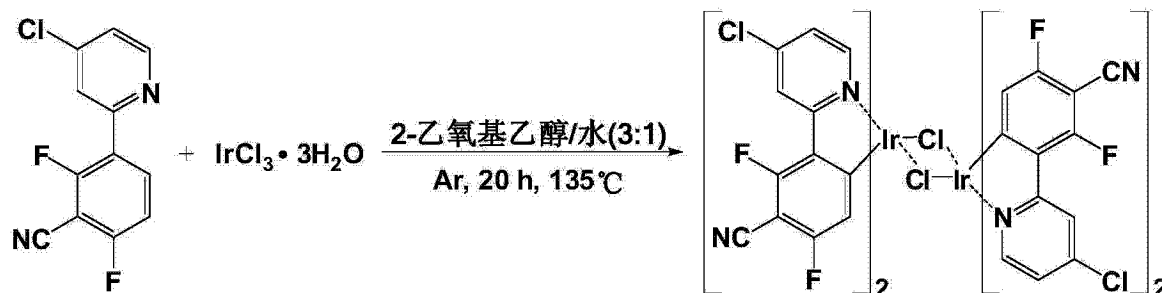
[0119] 理论值: C, 57.51; H, 2.01; Cl, 14.15; F, 15.16; N, 11.18;

[0120] 实测值: C, 57.55; H, 2.03; Cl, 14.06; F, 15.15; N, 11.21。

[0121] 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-氯吡啶。

[0122] (2) 主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氯吡啶的含铱二氯二聚物的合成

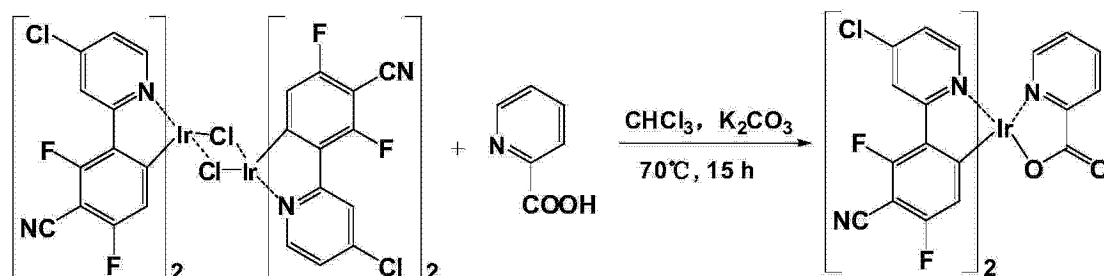
[0123]



[0124] 在氩气氛围保护下,0.35g(1mmol) 三水合三氯化铱与 0.55g(2.2mmol) 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氯吡啶溶于 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 135°C 温度回流状态下搅拌反应 20h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入 50mL 蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和乙醚洗涤。充分真空干燥后得主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-氯吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0125] (3) 配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>] (2-吡啶甲酰) 合铱的合成

[0126]



[0127] 在氩气氛围保护下,将上述制得的主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯

基)-4-氯吡啶的含铱二氯二聚物粗产物, 0.55g (4mmol) 碳酸钾和 0.25g (2mmol) 2-吡啶甲酸溶于 25mL 三氯甲烷溶剂中。加热反应体系至 70℃ 温度回流状态下搅拌反应 15h。停止加热, 待反应混合液自然冷至室温后将其倾入 20mL 蒸馏水中。充分搅拌后用 20mL 二氯甲烷萃取 3 次。合并有机相, 用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 滤液旋转蒸除溶剂。以体积比为 1:8 的乙醇/二氯甲烷混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 0.45g 黄色固体物, 即为纯配合物双 [2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰) 合铱, 收率为 55.3%。

[0128] 产物检测数据如下:

[0129] 质谱 (m/z): 813.0 (M<sup>+</sup>+1)

[0130] 元素分析: C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

[0131] 理论值: C, 44.29; H, 1.49; Cl, 8.72; F, 9.34; Ir, 23.63; N, 8.61; O, 3.93;

[0132] 实测值: C, 44.24; H, 1.55; Cl, 8.66; F, 9.37; Ir, 23.61; N, 8.67; O, 3.90。

[0133] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰) 合铱。

[0134] 请参阅图 3, 图 3 为上述配合物双 [2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰) 合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 ( $\sim 10^{-5}$ mol/L) 中的光致发光光谱, 横轴为发光波长 (单位为 nm), 纵轴为归一化后的光致发光强度。由图 3 可知, 配合物光致发光光谱的最大发射峰在 462nm 处, 在 482nm 处有一肩峰, 可作为蓝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。

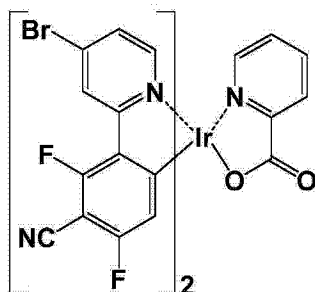
[0135] 此外, 在 298K 温度下浓度约为  $10^{-5}$ mol/L 的配合物的二氯甲烷溶液, 以相同条件下的 FIrpic 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率  $\Phi_p=0.50$ ), 测得配合物的  $\Phi_p=0.69$ , 可见本实施例的含铱有机电致发光材料具有较高的内量子效率及电致发光效率。

[0136] 实施例 3

[0137] 蓝色磷光双 [2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰) 合铱配合物的合成

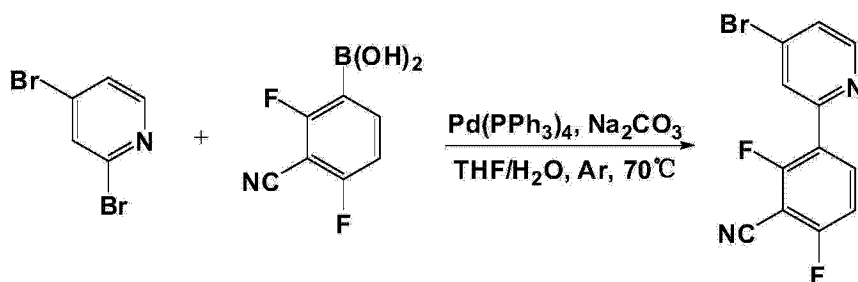
[0138] 蓝色磷光双 [2-(4', 6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N, C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰) 合铱的结构式如下:

[0139]



[0140] (1) 2-(2', 4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶的合成

[0141]



[0142] 在氩气氛围保护下,2.36g(10mmol)2,4-二溴吡啶,2.01g(11mmol)2,4-二氟-3-氰基苯硼酸,0.69g(0.6mmol)四(三苯基膦)钯和1.70g(16mmol)碳酸钠溶于20mL四氢呋喃和5mL蒸馏水的混合溶剂中,加热反应体系至70℃回流状态下搅拌反应48h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后用20mL三氯甲烷萃取。有机相用无水硫酸钠干燥过夜。过滤,旋转蒸除滤液中的溶剂。以体积比为1:6的乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得0.95g白色固体物,即为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶,收率为32.2%。

[0143] 产物检测数据如下:

[0144] 质谱( $m/z$ ):294.0( $M^+ + 1$ )

[0145] 元素分析:C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>BrF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

[0146] 理论值:C,48.84;H,1.71;Br,27.08;F,12.88;N,9.49;

[0147] 实测值:C,48.77;H,1.79;Br,27.04;F,12.93;N,9.47。

[0148] 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-溴吡啶。

[0149] (2) 主配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶的含铱二氯二聚物的合成

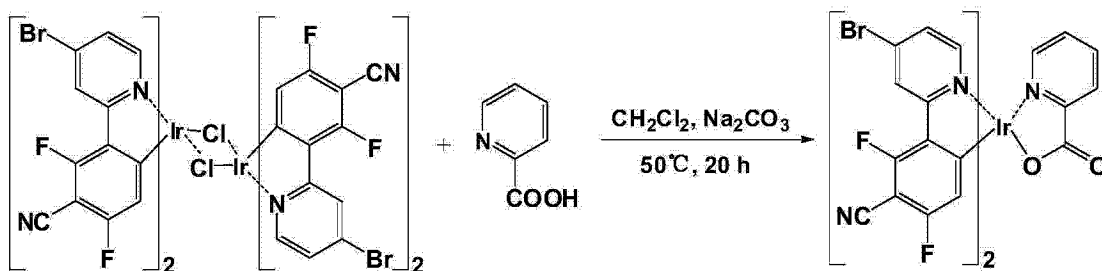
[0150]



[0151] 在氩气氛围保护下,0.35g(1mmol)三水合三氯化铱与0.59g(2mmol)2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶溶于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120℃温度回流状态下搅拌反应24h。停止加热,待反应体系自然冷至室温后将混合液倾入50mL蒸馏水中,有沉析形成,充分搅拌。过滤,沉析物依次用蒸馏水、乙醇和乙醚洗涤。充分真空干燥后得主配体为2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶的含铱二氯二聚物的粗产物。二聚物粗产物无需进一步提纯,可直接投入下一步反应中。

[0152] (3) 配合物双[2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N,C']-(2-吡啶甲酰)合铱的合成

[0153]



[0154] 在氩气氛围保护下,将上述制得的主配体为 2-(2',4'-二氟-3'-氰基苯基)-4-溴吡啶的含铱二氯二聚物粗产物,064g (6mmol) 碳酸钠和 0.37g (3mmol) 2-吡啶甲酸溶于 30mL 二氯甲烷溶剂中。加热反应体系至 50℃温度回流状态下搅拌反应 20h。停止加热,待反应混合液自然冷至室温后将其倾入 20mL 蒸馏水中。充分搅拌后用 20mL 三氯甲烷萃取 3 次。合并有机相,用无水硫酸钠干燥过夜。过滤,滤液旋转蒸除溶剂。以体积比为 1:5 的乙醇/二氯甲烷混合溶剂为洗脱剂对制得的粗产物进行硅胶柱色谱分离提纯。充分真空干燥后得 0.55g 黄色固体物,即为纯配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱,收率为 60.9%。

[0155] 产物检测数据如下:

[0156] 质谱 (m/z): 902.9 (M<sup>+</sup>+1)

[0157] 元素分析: C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

[0158] 理论值: C, 39.93; H, 1.34; Br, 17.71; F, 8.42; Ir, 21.30; N, 7.76; O, 3.55;

[0159] 实测值: C, 39.96; H, 1.29; Br, 17.77; F, 8.34; Ir, 21.36; N, 7.72; O, 3.56。

[0160] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱。

[0161] 将上述配合物双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱在 298K 温度下二氯甲烷溶液 (~10<sup>-5</sup>mol/L) 中测试光致发光光谱,配合物光致发光光谱的最大发射峰在 466nm 处,在 485nm 处有一肩峰,可作为蓝光电致发光材料广泛应用于有机电致发光器件的制备领域。

[0162] 此外,在 298K 温度下浓度约为 10<sup>-5</sup>mol/L 的配合物的二氯甲烷溶液,以相同条件下的 FIrpic 的二氯甲烷溶液为标准 (磷光量子效率 Φ<sub>p</sub>=0.50),测得配合物的 Φ<sub>p</sub>=0.61,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。

[0163] 实施例 4

[0164] 一种有机电致发光器件,包括依次层叠的基板、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入缓冲层及阴极。

[0165] 其中,基板为玻璃基板,在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 100nm、方块电阻为 10~20Ω/口的氧化铟锡 (ITO) 作为透明阳极,然后通过真空蒸镀依次在阳极上制备一层厚度为 10nm 的三氧化钼 (MoO<sub>3</sub>) 作为空穴注入层,一层厚度为 60nm 的 1,1'-双[(二-4-甲基苯氨基)苯基]环己烷 (TAPC) 作为空穴传输层,和厚度为 20nm 的发光层,发光层的材料为包括发光主体材料和掺杂于发光主体材料中的发光客体材料,发光客体材料为实施例 1 制备的蓝色磷光双 [2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氟吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱配合物,发光主体材料为 4,4'',4'''-三(N-咔唑基)三苯胺 (TCTA),发光客体材料与发光主体材料的质量比为 10:100。再在此发光层上旋涂制备一层厚度为 30nm 的 1,3,5-三

(间-吡啶-3-基苯基)苯(TmPyPB)作为电子传输层,旋涂后 80℃退火处理 60min;最后在电子传输层上依次真空蒸镀一层厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层和一层厚度为 120nm 的金属 Al 作为器件的阴极,得到有机电致发光器件,结构表示为 IT0(100nm)/MoO<sub>3</sub>(10nm)/TAPC(60nm)/TCTA:Ir 配合物(20nm)/TmPyPB(30nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)。

[0166] 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,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 454nm 处,在 479nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 15.4%,电流效率为 30.0cd/A,最大流明效率为 29.7lm/W。

#### [0167] 实施例 5

[0168] 实施例 5 的有机电致发光器件与实施例 4 中的有机电致发光器件大致相同,其不同在于:实施例 5 的有机电致发光器件的发光层的发光客体材料为实施例 2 制备的蓝色磷光双[2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-氯吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱配合物。

[0169] 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,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 463nm 处,在 484nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 16.5%,电流效率为 39.6cd/A,最大流明效率为 41.5lm/W。

#### [0170] 实施例 6

[0171] 实施例 6 的有机电致发光器件与实施例 4 中的有机电致发光器件大致相同,其不同在于:实施例 6 的有机电致发光器件的发光层的发光客体材料为实施例 3 制备的蓝色磷光双[2-(4',6'-二氟-5'-氰基苯基)-4-溴吡啶-N,C<sup>2'</sup>](2-吡啶甲酰)合铱配合物。

[0172] 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,测得有机电致发光器件的最大发光波长在 468nm 处,在 488nm 处有一肩峰,器件的最大外量子效率为 5.5%,电流效率为 13.2cd/A,最大流明效率为 13.6lm/W。

[0173] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

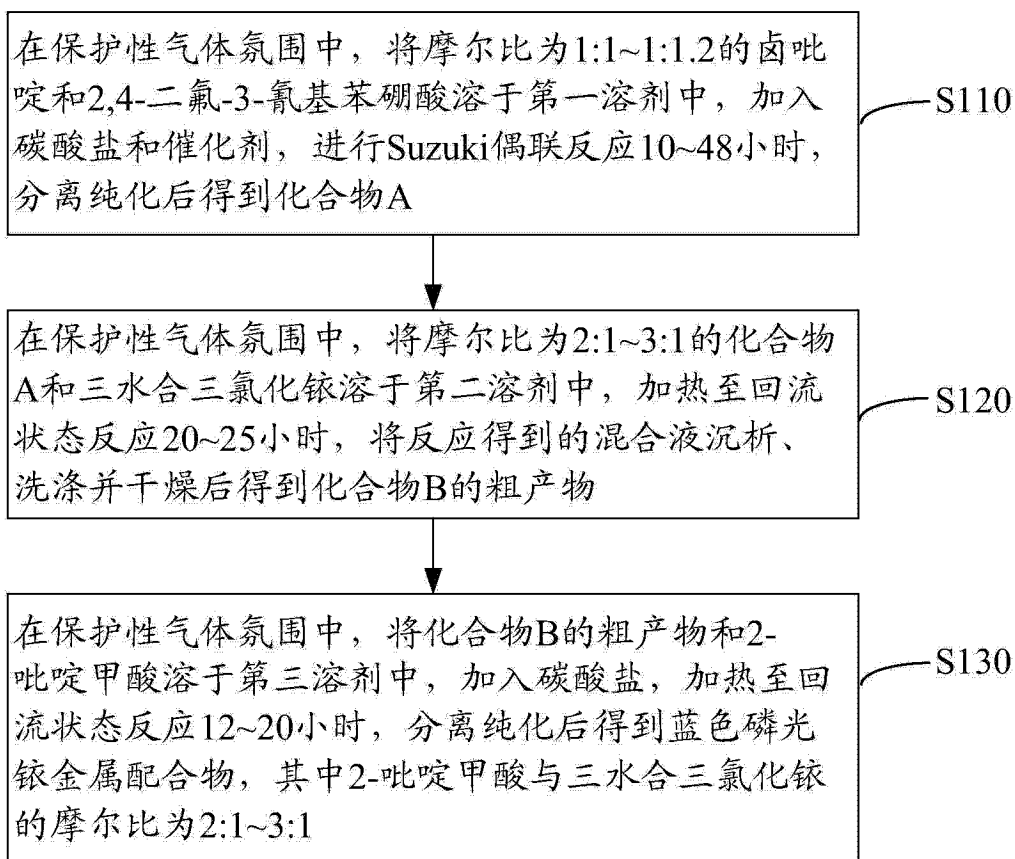


图 1

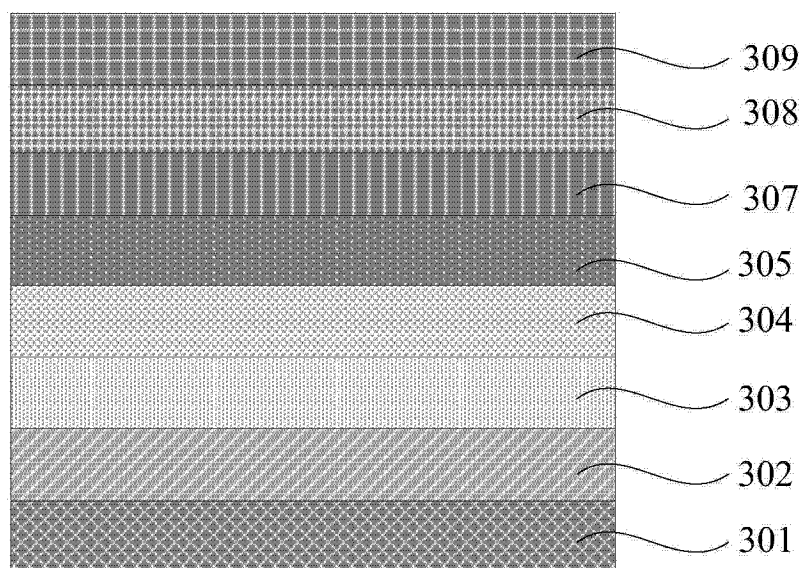
300  
~

图 2

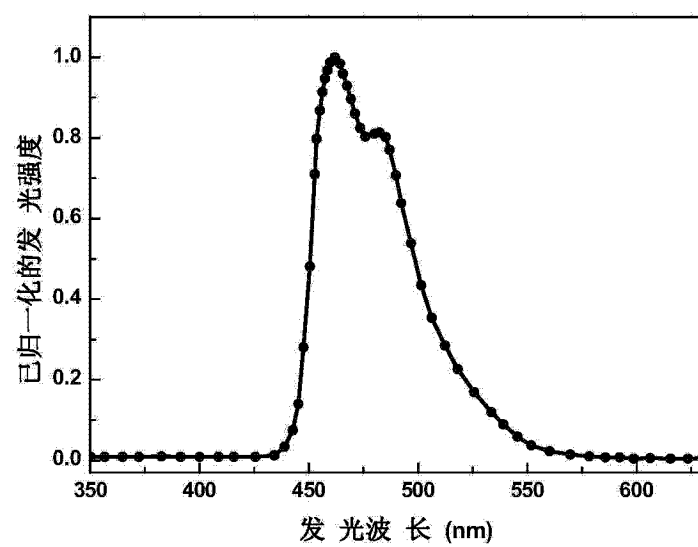


图 3

专利名称(译)	蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN104650850A</a>	公开(公告)日	2015-05-27
申请号	CN201310576931.1	申请日	2013-11-15
[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 冯小明		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种蓝色磷光材料铱金属配合物、其制备方法及其有机电致发光器件。蓝色磷光铱金属配合物，具有下述结构式：其中，X为F、Cl或Br。上述蓝色磷光铱金属配合物能提高有机电致发光器件的电致发光性能。

