



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103937489 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410117866. 0

(22) 申请日 2014. 03. 26

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市亚东新城区文苑
路 9 号

(72) 发明人 赵强 黄维 王胜 许文娟
刘淑娟 杨成江

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 胡玲

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

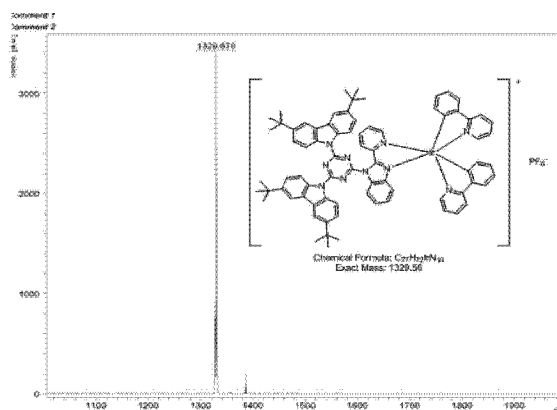
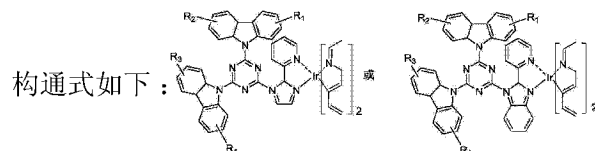
权利要求书3页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

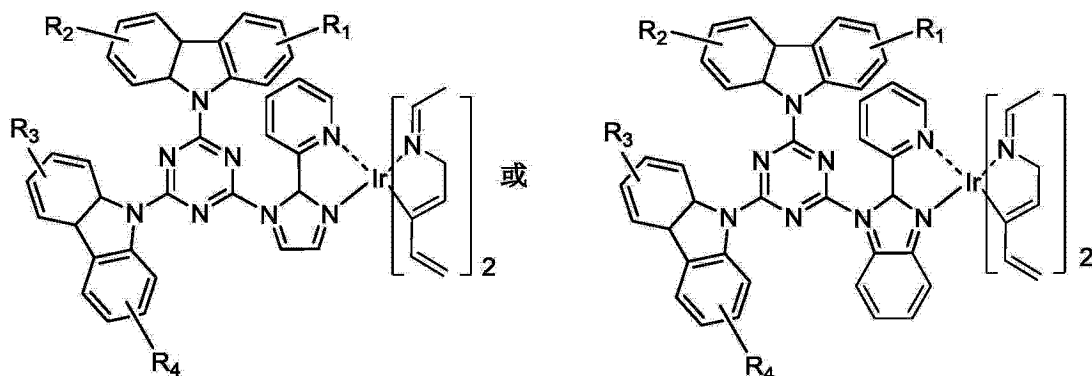
枝状双极性主客体铱配合物光电材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料及其制备与应用。本发明的树枝状双极性主客体铱配合物光电材料由环金属配体与含有双极性主体材料的树枝状中性(N⁺N⁻)辅助配体构成,其中,双极性的主体材料与中性辅助配体共轭连接。通过改变主配体的结构,可以获得一系列具有不同发光颜色的树枝状双极性主客体的铱配合物光电材料,本发明所述的含有主客体结构的铱配合物材料可应用于电致发光器件中;材料结

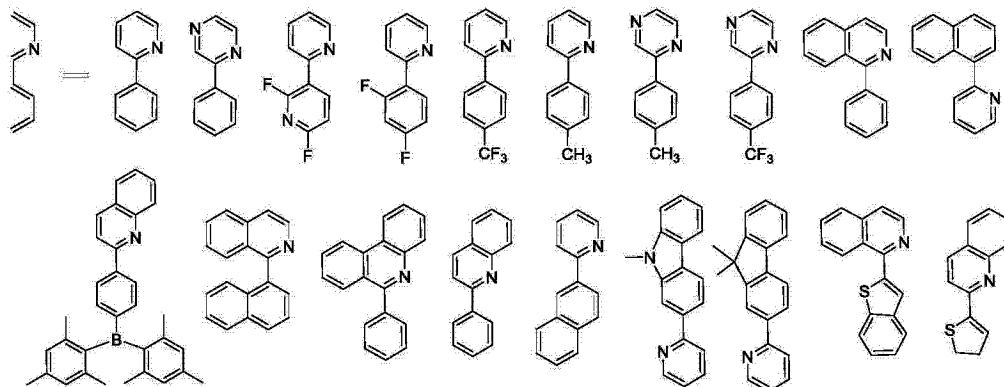


1. 一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料,其特征不在于该铱配合物由环金属配体与含有主体结构的树枝状中性辅助配体构成,所述含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物具有如下结构通式:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为甲基、叔丁基、二苯氨基、直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、氢基、三苯基硅烷基、 C_1 - C_6 烷氧基中任一种;

其中, $\text{N} \equiv \text{N}$ 为具有以下结构的杂环化合物任一种:



2. 根据权利要求 1 所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料,其特征不在于 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料,其特征不在于, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 是甲基、叔丁基、二苯氨基任一种。

4. 权利要求 1 所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料的制备方法,其特征不在于,合成过程如下:

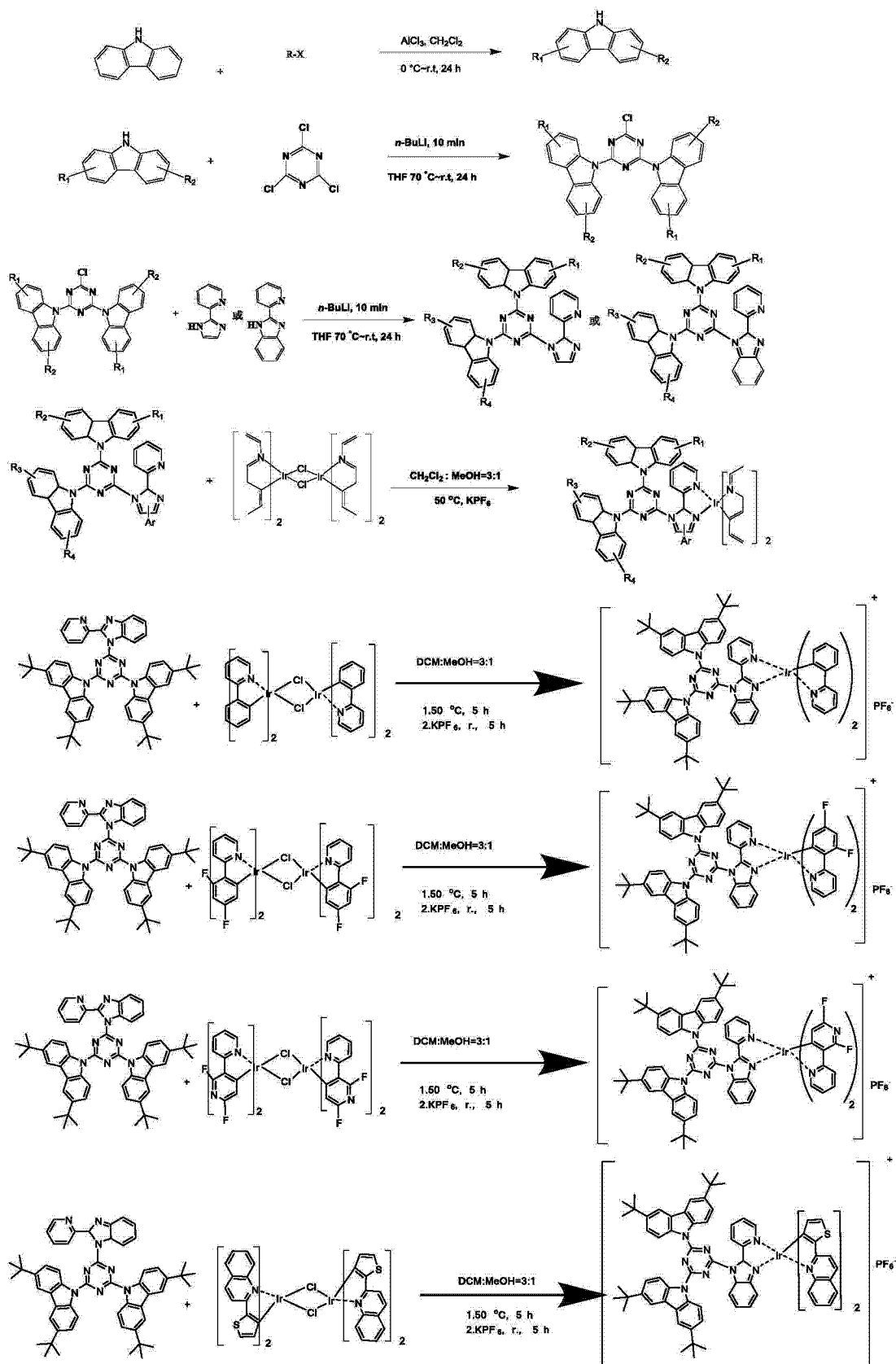
a) 先由吡啶和叔丁基氯经傅克烷基化过程合成 3,6-二-叔丁基吡啶;

b) 用正丁基锂对 3,6-二-叔丁基吡啶锂化,使其经亲核取代反应取代 2,4,6-三氯三嗪 2,4 位上的氯原子;

c) 用丁基锂锂化 2-(2-吡啶基)苯并咪唑使其经过亲核取代反应取代 2,4,6-三氯三嗪的最后一个原子,以上为辅助配体的合成;

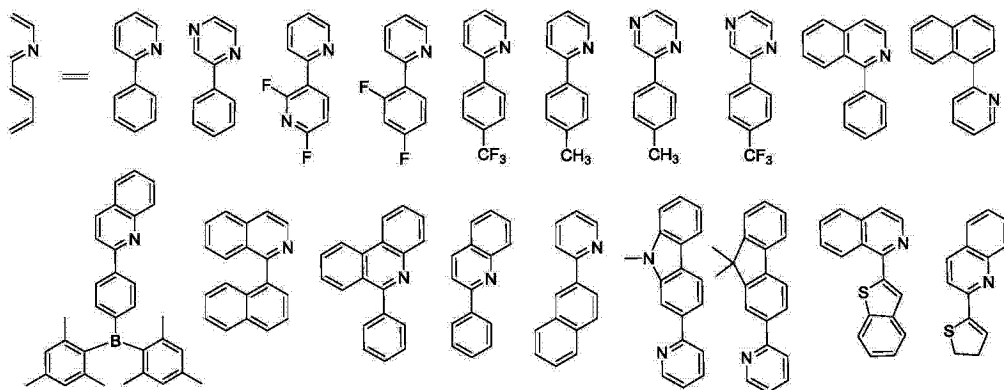
d) 再合成环金属化合物;

e) 接着用辅助配体和环金属化合物进行配位,加入抗衡离子 KPF_6 ,最后制得枝状双极性主客体离子型铱配合物;实验路线如下:



其

中， N 为具有以下结构的杂环化合物任一种：



5. 根据权利要求4所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料制备方法,其特征在于,3,6-二-叔丁基吡啶和2,4,6-三氯三嗪投料比为2:1。

6. 权利要求1所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料用途,其特征在于,应用于有机发光器件。

7. 根据权利要求4所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料用途,其特征在于,有机发光器件为单层或多层结构。

8. 根据权利要求7所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料用途,其特征在于,单层结构为ITO/PEDOT:PSS/铱配合物:BMIM⁺PF₆⁻(1:1)/Al(其中,PEDOT为聚3,4-乙烯二氧噻吩,PSS为聚苯乙烯磺酸盐,BMIM⁺PF₆⁻为离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)。

9. 根据权利要求8所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料用途,其特征在于,通过旋涂,蒸镀等加工方式制备电致发光器件。

10. 根据权利要求9所述的一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料用途,其特征在于,其单层结构制备方法具体步骤为:为将PEDOT:PSS通过真空蒸镀的方法在ITO导电玻璃上蒸镀一层薄膜,铱配合物和BMIM⁺PF₆⁻离子液体溶解在乙腈中通过旋涂的方法旋在PEDOT:PSS层上,最后通过阴罩遮掩模方式在铱配合物表面蒸镀出Al电极阵列。

枝状双极性主客体铱配合物光电材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,涉及一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料制备方法及应用领域。

背景技术

[0002] 1998 年, Thompson 和 Forrest 首次在《Nature》上报道了将磷光金属配合物八乙基卟啉铂(PtOEP)掺杂到八羟基喹啉铝(AlQ)中同时兼作发光层的电致发光器件。同年,吉林大学马於光等将铱的配合物掺杂到聚 N- 乙烯基咔唑(PVK)中也制备了相应的电致发光器件。从此开辟了基于磷光金属配合物的磷光光电功能材料新领域,并逐渐形成一门新兴学科——磷光光电子学。

[0003] 磷光重金属配合物通常由铱(III)、铂(II)、钌(II)、铕(II),等重金属充当中心原子。基于荧光机制的 OLED 有高的可使用性,但由于激子在激发单重态时受电场的激发会发生分裂,内量子效率限制在 25%。然而基于磷光机制的 OLED,内量子效率可以达到 100%,目前研究比较成熟的磷光金属是铱和铂。由于铂的磷光寿命较长,增加了三线态湮灭的可能性,使得磷光效率相对铱配合物有所减弱。此外,铱配合物的发光性质受配体结构影响,通过选择不同的配体结构,或者直接在现有配体结构上进行化学修饰,可以使配合物的发光颜色在整个可见光区域从蓝光到红光实现可调。因此关于磷光铱配合物的研究工作中,有很大一部分涉及到新型配体和磷光铱配合物的设计、合成及其光物理性能调控。

[0004] 铱(III)配合物磷光寿命虽然适中,但是其三线态激子依然能够长时间的存在,三线态激子长时间的存在就可以在器件中迁移较远的距离,这增加了激子三线态—三线态间相互淬灭的机会(TTA)使得主体材料的能量不能及时的传输到客体材料上来发光,使得器件的效率大大的降低。若在器件中高浓度掺杂,或者器件工作电流增大时,会出现明显的效率滑落,这种现象在以纯配合物作为发光层的器件中表现得尤为明显。此外在设计主体材料和客体材料的过程中,存在材料间能级匹配的差异,这使得能量不能完全由主体材料传输到客体材料,或是在传输的时候发生能量倒灌的现象。要解决以上这两种问题最好的方法是将配合物重金属发光中心用大空间位阻的基团包裹起来阻止 TTA 现象,使得三线态激子相互隔离,降低淬灭机会,或是设计一些具有聚集诱导发光性质的材料(AIE)。并且合成主客体于一体的材料,使得能量在分子中传输,避免主体材料能量传输到客体材料的时候发生能量倒灌的现象。

[0005] 在器件中通常空穴传输要比电子传输快 1000 倍,空穴与电子传输的不平衡性,使得载流子复合区偏离发光层发生在电极界面,导致激子湮灭,降低器件的效率。所以双极性材料的发明能够平衡载流子浓度,提高器件效率。磷光铱配合物相比于其他重金属配合物由于其相对较短的磷光寿命和较高的量子效率,越来越备受瞩目。

[0006] 目前双极性材料主要是主体材料类,双极性的客体材料还鲜有报道,双极性的材料能够很好的平衡载流子浓度,基于这种原因,我们设计合成了一系列树枝状双极性主客体铱配合物光电材料,本系列树枝状双极性主客体铱配合物光电材料和公开号为

CN103408599A 的专利中给出的材料区别在于, CN103408599A 的专利中发光客体和双极性单元通过不共轭的碳链连接, 而此处给出的材料发光客体和双极性单元通过共轭形式连接, 这将更有利于能量直接从双极性单元向发光客体传输。

发明内容

[0007] 技术问题: 本发明的目的之一在于提供一种双极性主-客体磷光材料, 该材料通过引入电子传输性质的三嗪单元和空穴传输性质的咔唑单元能够显著的提升器件中载流子的平衡提高器件的效率。

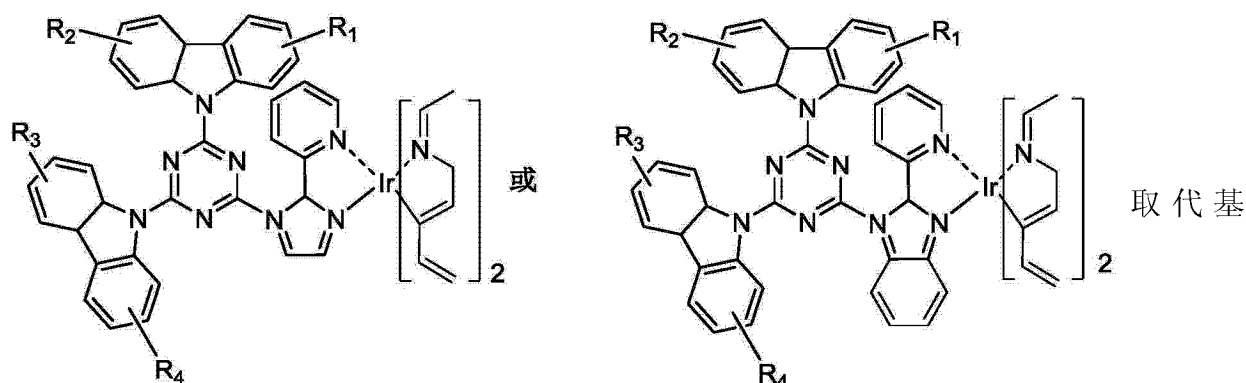
[0008] 本发明的目的之二在于提供一种解决发光器件由于浓度聚集产生的淬灭效应。

[0009] 本发明的目的之三在于拓宽一种具有双极性电荷传输性能的离子型磷光主体材料的应用领域。

[0010] 本发明的目的之四提供一种具有双极性电荷传输性能的离子型磷光主体材料的合成方法。

[0011] 技术方案: 该系列树枝状双极性主客体铱配合物光电材料具有铱离子 Ir(III); 具有 C^N 型主配体和具有 N^N 型树枝状结构的辅助配体构成。其特征在于该系列枝状双极性主客体配体的辅助配体中含有良好的电子传输性能的均三嗪单元和优异的空穴传输性能的咔唑单元, 所述含有树枝状双极性主客体铱配合物光电材料具有如下结构通式:

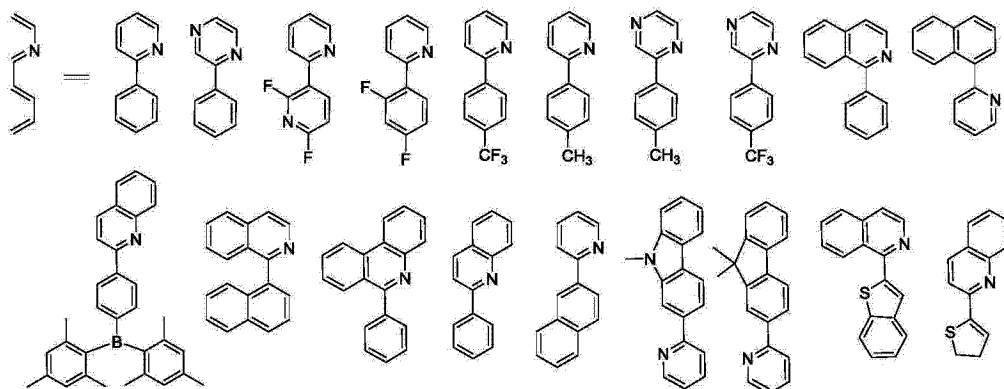
[0012]



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 ; 等可为直链或支化的 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、氢基、三苯基硅烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、二苯氨基、优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 选自: 甲基、叔丁基、二苯氨基、可以相同也可以不同。

[0013] 其中, N^{N} 为具有以下结构的杂环化合物:

[0014]



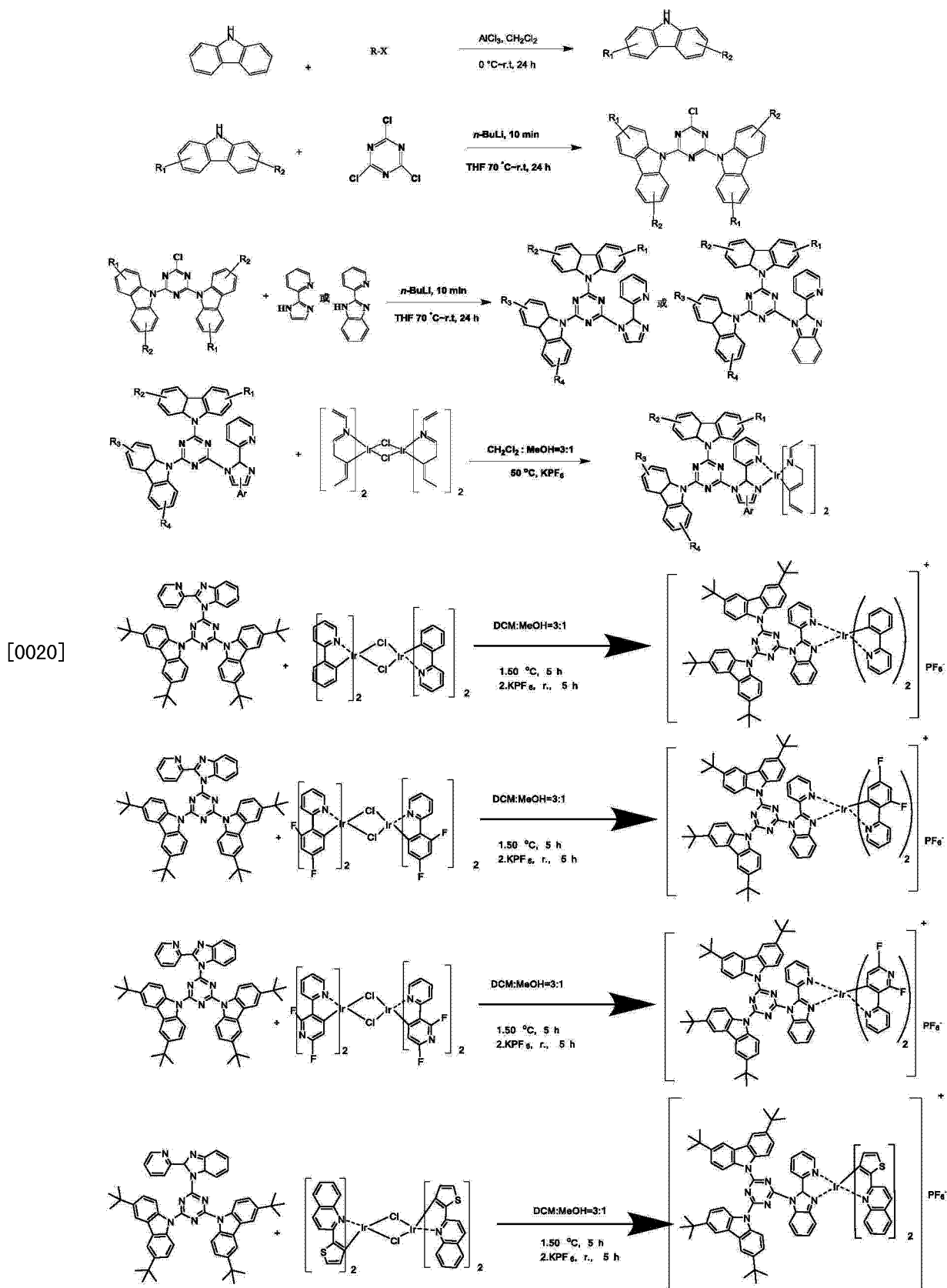
[0015] 本发明的枝状双极性主客体铱配合物光电材料的制备方法如下：

[0016] T1、先由咪唑和叔丁基氯经傅克烷基化过程合成 3,6-二-叔丁基咪唑,提纯方法为乙醇重结晶；

[0017] T2、正丁基锂锂化 3,6-二-叔丁基咪唑,使其经亲核取代反应取代 2,4,6-三氯均三嗪上 2,4 位的氯原子生成中间体 2,提纯方法为层析柱提纯,洗脱试剂为石油醚和二氯甲烷极性为 20:1,3,6-二-叔丁基咪唑和 2,4,6-三氯三嗪投料比为 2:1；

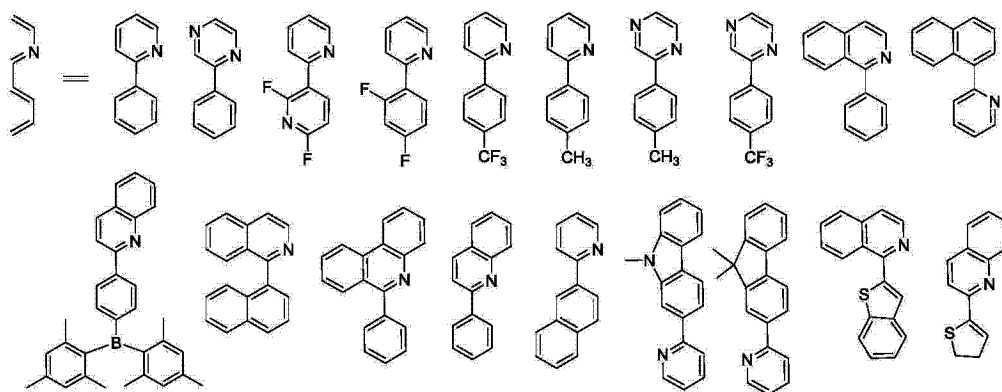
[0018] T3、丁基锂锂化 2-(2-吡啶基)苯并咪唑使其经过亲核取代反应取代 2,4,6-三氯三嗪的最后一个原子,提纯方法为层析柱提纯,洗脱试剂为石油醚和二氯甲烷极性为 10:1,以上为辅助配体的合成；

[0019] T4、接着用辅助配体和二氯桥进行配位,反应 10 小时后加入抗衡离子 KPF_6 。再反应 5 小时,最后制得枝状双极性主客体铱配合物。



R-X 为卤带烷烃, 其中, $\text{N} \sim \text{N}$ 为具有以下结构的杂环化合物:

[0021]



[0022] 本发明的含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物应用于有机电致发光器件，器件为单层或多层结构。所述的有机电致发光器件，通过旋涂加工方式制备。

[0023] 本发明的含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物应用于发光电化学池 / 有机发光二极管，器件为单层或多层结构。

[0024] 制备发光电化学池器件采用单层结构 ITO/PEDOT:PSS/ 铱配合物 :BMIM⁺PF₆⁻ (1:1) /Al (其中，PEDOT 为聚 3,4- 乙烯二氧噻吩，PSS 为聚苯乙烯磺酸盐，BMIM⁺PF₆⁻ 为离子液体 1- 丁基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐)。将 PEDOT:PSS 通过真空蒸镀的方法在 ITO 导电玻璃上蒸镀一层薄膜，铱配合物 :BMIM⁺PF₆⁻ 离子液体 =1:1 溶解在乙腈中通过旋涂的方法旋在 PEDOT:PSS 层上，最后通过阴罩遮掩模方式在铱配合物表面蒸镀出 Al 电极阵列。

[0025] 有益效果：

[0026] 一、在于提供一种双极性主 - 客体磷光材料，该材料通过引入电子传输性质的三嗪单元和空穴传输性质的咪唑单元能够显著的提升器件中载流子的平衡提高器件的效率。

[0027] 二、在于通过引入树状结构减少了发光材料之间高浓度淬灭效应。

[0028] 三、提供一种具有双极性电荷传输性能的离子型磷光主体材料的合成方法。

附图说明

[0029] 图 1 本发明实施例 3 中含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 1 的质谱：

[0030] 图 2 本发明实施例 4 中含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 2 的质谱：

[0031] 图 3 本发明实施例 5 中含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 3 的质谱：

[0032] 图 4 本发明实施例 6 中含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 4 的质谱：

[0033] 图 5 本发明实施例 2 中配体 BBM 的 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图。

[0034] 图 6 本发明实施例 3 中含有主客体结构的树枝状铱配合物 1 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图。

[0035] 图 7 本发明实施例 4 中含有主客体结构的树枝状铱配合物 2 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图。

[0036] 图 8 本发明实施例 5 中含有主客体结构的树枝状铱配合物 3 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图。

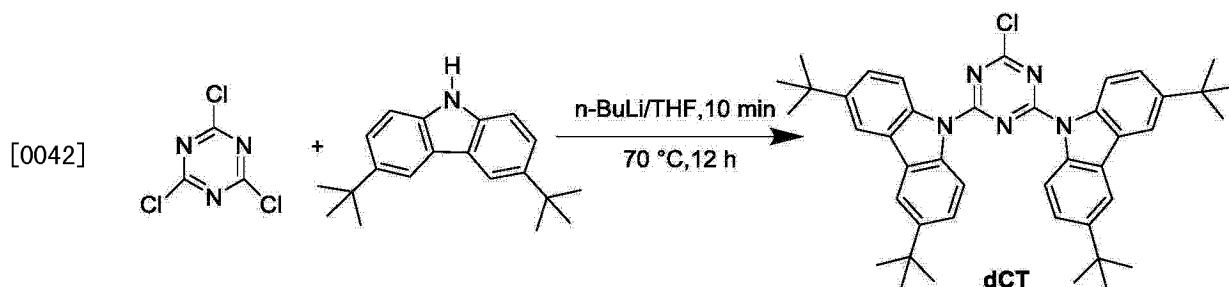
[0037] 图 9 本发明实施例 6 中含有主客体结构的树枝状铱配合物 4 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图。

[0038] 图 10 实施例 6 器件的 I-V 曲线。

[0039] 具体实施方法：

[0040] 为了更好的理解本发明所描述的系列配合物,下面通过具体的实施例来说明本发明的技术方案。具体实施例是对本发明的解释、描述并不限制本发明。

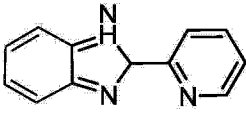
[0041] 实施例 1:当 X 为 N, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为叔丁基时,含有主体结构的树枝状中性 N`N 辅助配体的制备:

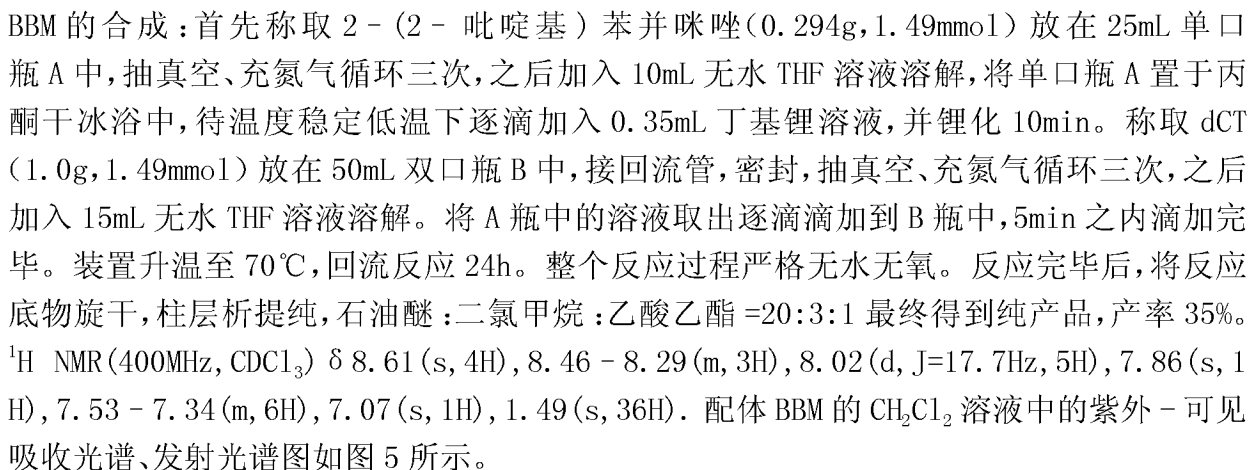


dCT 的合成:首先称取 3,6-二-叔丁基-9-H-咔唑(3g, 18.21mmol)放在 100mL 单口瓶 A 中,抽真空、充氮气循环三次,之后加入 35mL 无水 THF 溶液溶解,将单口瓶 A 置于丙酮干冰浴中,待温度稳定低温下逐滴加入 10.71mL 丁基锂溶液,并锂化 10min。同样称取 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(1.59g, 8.57mmol)放在 100mL 双口瓶 B 中,接回流管,密封,抽真空、充氮气循环三次,之后加入 15mL 无水 THF 溶液溶解。将 A 瓶中的溶液取出逐滴滴加到 B 瓶中,5min 之内滴加完毕。装置升温至 70℃,回流反应 12h。整个反应过程严格无水无氧。反应完毕后,将反应底物旋干,固体依次用水、正己烷、乙醚洗,最后用沸腾的乙醇洗,趁热过滤,最终得到纯产品,产率 45%。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 8.92 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 8.06 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 7.51 (t, $J=7.7\text{Hz}$, 4H), 7.44 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 4H)。

[0043]

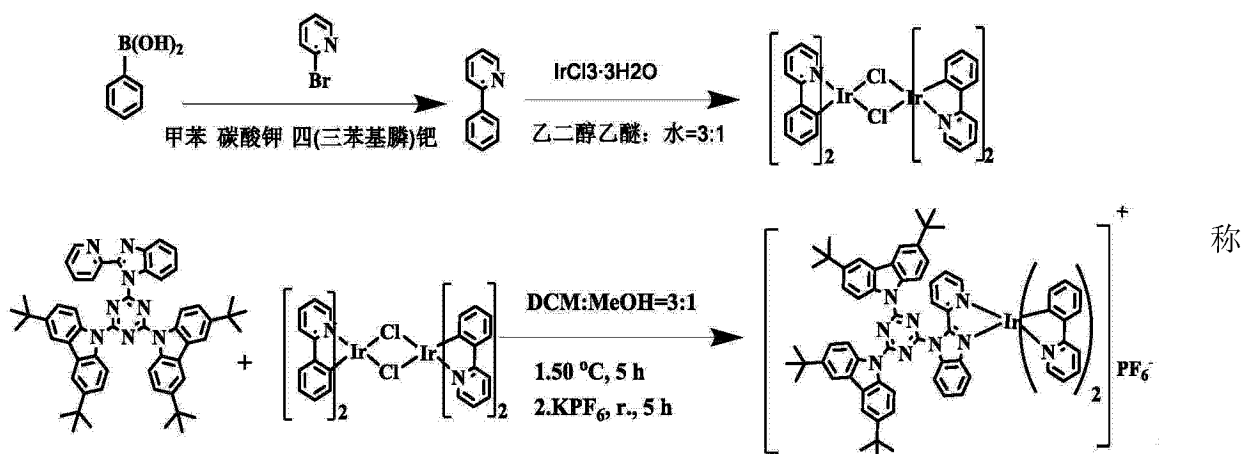
	3,6 - 二 - 叔丁基-9-H-咔唑 mmol	THF (B 瓶) / mL	丁基锂 mmol	2,4,6 - 三氯-1,3,5 - 三嗪 mmol	THF (B 瓶) / mL	温度/T	产率
第一组	18.21	90	10.71	9.1	30	75℃	50%
第二组	18.21	100	10.71	8.57	35	75℃	70%
第三组	18.85	90	11.09	8.57	35	80℃	75%

[0044] 实施例 2:当 N`N 配体为  2-(2-吡啶基)苯并咪唑时双极性树枝状 N`N 辅助配体 BBM 的制备。



[0046]		dCT mmol	THF(B 瓶) / mL	丁基锂 mL	2 -(2 - 吡啶基) 苯并咪唑 mmol	THF (B 瓶) / mL	温度/T	产 率
	第一组	1.5	15	0.35	1.5	10	70℃	30%
	第二组	1	15	0.28	1.2	15	65℃	40%
	第三组	1	15	0.26	1.1	15	70℃	45%

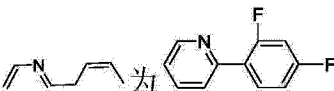
[0048]



取二氯桥 ppy 二氯桥 107.2mg0.1mmol, 配体 166mg0.2mmol, 装入 50mL 的双口瓶中, 抽真空 - 充氮气 - 抽真空反复进行三次后, 以氮气球保护反应体系。用注射器加入二氯甲烷 (15mL), 再加入甲醇 (5mL), 在 50℃ 下进行反应, 5 小时后, 打开反应装置, 加入过量六氟磷酸钾, 继续室温搅拌 5 小时后停止反应。将反应混合液体旋干, 加入二氯甲烷使产物溶解, 抽滤, 滤掉过量的六氟磷酸钾盐, 将滤液旋干后, 得到粗产品。然后以二氯甲烷、石油醚、丙酮的混合溶剂 (100:100:1, v:v:v) 作为洗脱液, 通过柱层析方法提纯, 得到棕黄固体 (120mg, 产率 45%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.64 (s, 4H), 8.43 (d, J=8.6Hz, 1H), 8.36 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.10 - 7.99 (m, 6H), 7.91 (dd, J=11.4, 7.0Hz, 2H), 7.82 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.80 - 7.71 (m, 4H), 7.67 (t, J=7.9Hz, 1H), 7.44 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.28 (s, 3H), 7.24 (s, 1H), 7.19 - 7.04 (m, 6H), 7.00 (dd, J=14.7, 7.3Hz, 2H), 6.50 (dd, J=11.5, 8.1Hz, 2H), 6.41 (d, J=7.5Hz, 1H), 1.46 (s, 36H)。MALDI-TOFMS C₇₇H₇₂IrN₁₀ 理论值: 1329.56 实验值: 1329.67 (如图 1); 含有主客体结构的树枝状铱配合物 1 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图如图 6。

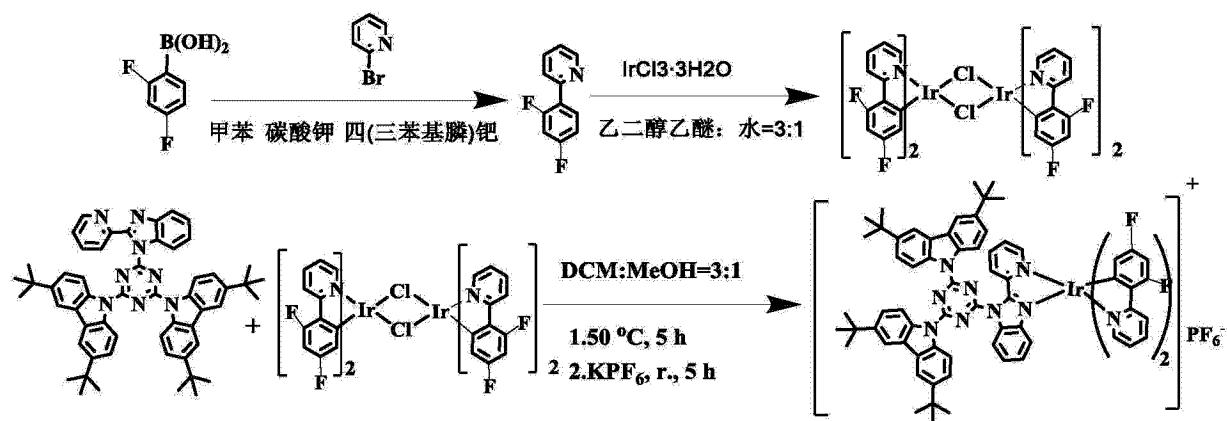
[0049]

	BBM mmol	ppy 二氯 桥 mmol	温度/T	产率
第一组	0.2	0.1	50℃	78%
第二组	0.25	0.1	45℃	80%
第三组	0.22	0.1	45℃	85%

[0050] 实施例 4: 当环金属配合物  为 2Fppy, 中性双极性树枝状

N⁻N 辅助配体为 BBM 时, 含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 2 的制备:

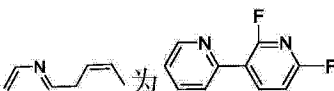
[0051]



称取二氯桥 2Fppy 二氯桥 121.6mg0.1mmol, 配体 166mg0.2mmol, 装入 100mL 的双口瓶中, 抽真空 - 充氮气 - 抽真空反复进行三次后, 以氮气球保护反应体系。用注射器加入二氯甲烷 (15mL), 再加入甲醇 (5mL), 在 50°C 下进行反应, 5 小时后, 打开反应装置, 加入过量六氟磷酸钾, 继续室温搅拌 5 小时后停止反应。将反应混合液体旋干, 加入二氯甲烷使产物溶解, 抽滤, 滤掉过量的六氟磷酸钾盐, 将滤液旋干后, 得到粗产品。然后以二氯甲烷、石油醚、丙酮的混合溶剂 (10:10:1, v:v:v) 作为洗脱液, 通过柱层析方法提纯, 得到黄色固体 (150mg, 产率 50%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.64 (s, 4H), 8.49 (dd, J=13.0, 8.4Hz, 2H), 8.42 (d, J=8.8Hz, 1H), 8.33 (d, J=8.6Hz, 1H), 8.04 (s, 5H), 7.94 (d, J=5.9Hz, 1H), 7.87 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.80 (dd, J=13.5, 6.6Hz, 2H), 7.72 (t, J=7.9Hz, 1H), 7.46 (t, J=7.9Hz, 1H), 7.31 (dd, J=16.2, 9.2Hz, 4H), 7.26 - 7.19 (m, 3H), 7.18 - 7.12 (m, 1H), 6.66 (dd, J=20.5, 10.2Hz, 2H), 6.59 (d, J=8.2Hz, 1H), 5.93 (d, J=7.9Hz, 1H), 5.80 (d, J=8.2Hz, 1H), 1.46 (s, 36H)。MALDI-TOFMS C₇₇H₆₈F₄IrN₁₀ 理论值: 1401.52 实验值: 1401.68 (如图 2); 含有主客体结构的树枝状铱配合物 2 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图如图 7。

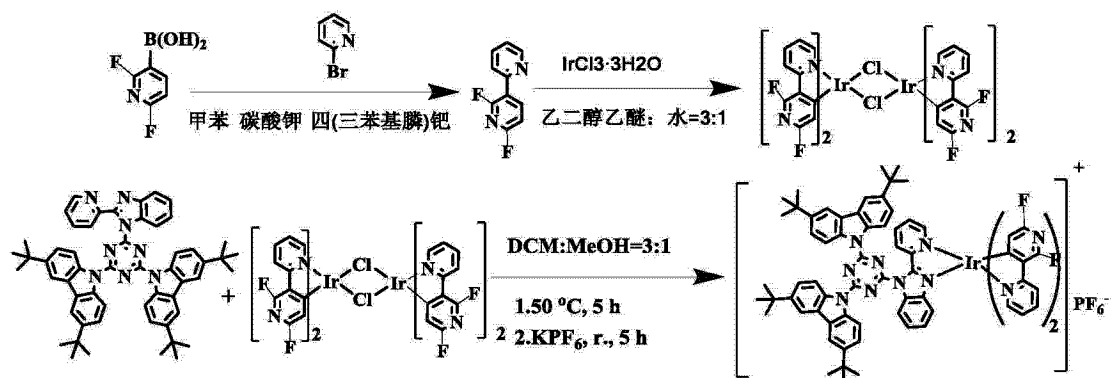
[0052]

	BBM mmol	2Fppy 二氯桥 mmol	温度/°C	DCM:MeO H/V:V	产率
第一组	0.2	0.1	50°C	1 : 1	78%
第二组	0.25	0.1	45°C	1 : 1.5	80%
第三组	0.22	0.1	45°C	1 : 3	85%

[0053] 实施例 5: 当环金属配合物  为 2Fbpy, 中性双极性树枝状

N⁺N⁻ 辅助配体为 BBM 时, 含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 3 的制备:

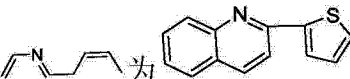
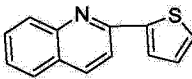
[0054]



[0055] 称取二氯桥 L4 (2Fbpy 二氯桥) 122mg 0.1mmol, 配体 166mg 0.2mmol, 装入 50mL 的双口瓶中, 抽真空 - 充氮气 - 抽真空反复进行三次后, 以氮气球保护反应体系。用注射器加入二氯甲烷 (15mL), 再加入甲醇 (5mL), 在 50℃ 下进行反应, 5 小时后, 打开反应装置, 加入过量六氟磷酸钾, 继续室温搅拌 5 小时后停止反应。将反应混合液体旋干, 加入二氯甲烷使产物溶解, 抽滤, 滤掉过量的六氟磷酸钾盐, 将滤液旋干后, 得到粗产品。然后以二氯甲烷、石油醚、丙酮的混合溶剂 (100:100:1, v:v:v) 作为洗脱液, 通过柱层析方法提纯, 得到黄褐色固体 (132mg, 产率 47%)。MALDI-TOFMS C₇₅H₆₆F₄IrN₁₂ 理论值: 1403.51 实验值: 1403.38 (如图 3); 含有主客体结构的树枝状铱配合物 3 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图如图 8。

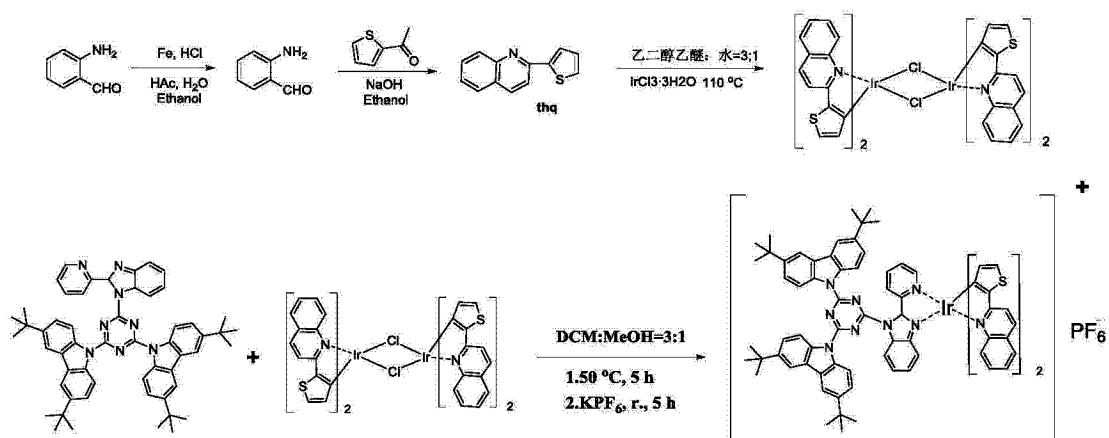
[0056]

	BBM mmol	2Fbpy 二氯桥	温度/T	DCM:MeO H/V:V	产率
第一组	0.2	0.1	50℃	1 : 1	73%
第二组	0.25	0.1	45℃	1 : 1.5	89%
第三组	0.22	0.1	45℃	1 : 3	90%

[0057] 实施例 6 : 当环金属配合物  为  (SfQ1), 中性双极性树枝状

N⁻N 辅助配体为 BBM 时, 含有主客体结构的树枝状离子型铱配合物 4 的制备:

[0058]



[0059] 称取二氯桥噻吩喹啉二氯桥 129.6mg0.1mmol, 配体 166mg0.2mmol, 装入 50mL 的双口瓶中, 抽真空 - 充氮气 - 抽真空反复进行三次后, 以氮气球保护反应体系。用注射器加入二氯甲烷 (15mL), 再加入甲醇 (5mL), 在 50 °C 下进行反应, 5 小时后, 打开反应装置, 加入过量六氟磷酸钾, 继续室温搅拌 5 小时后停止反应。将反应混合液体旋干, 加入二氯甲烷使产物溶解, 抽滤, 滤掉过量的六氟磷酸钾盐, 将滤液旋干后, 得到粗产品。然后以二氯甲烷、石油醚、丙酮的混合溶剂 (10:10:1, v:v:v) 作为洗脱液, 通过柱层析方法提纯, 得到暗红色固体 (115mg, 产率 40%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.57 - 8.29 (m, 5H), 8.16 (t, J=6.5Hz, 2H), 8.13 - 7.99 (m, 6H), 7.83 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.77 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.69 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.45 (ddd, J=17.1, 12.9, 6.4Hz, 7H), 7.38 - 7.27 (m, 4H), 7.24 - 7.04 (m, 4H), 6.98 - 6.90 (m, 1H), 6.63 (d, J=8.5Hz, 1H), 6.48 (d, J=4.7Hz, 1H), 6.25 (d, J=4.6Hz, 1H), 1.46 (s, 36H)。MALDI-TOFMS C₈₁H₇₂IrN₁₀S₂ 理论值: 1441.50 实验值: 1441.59 (如图 4); 含有主客体结构的树枝状铱配合物 4 在 CH₂Cl₂ 溶液中的紫外 - 可见吸收光谱、发射光谱图如图 9。

[0060]

	BBM mmol	SfQl 二 氯桥	温度/°C	DCM:MeO H/ V:V	产率
第一组	0.2	0.1	50°C	1 : 1	63%
第二组	0.25	0.1	45°C	1 : 1.5	72%
第三组	0.22	0.1	45°C	1 : 3	78%

[0061] 以上任何一种铱配合物作为发光电化学池器件的制备方法如下:

[0062] ITO (铟锡氧化物) 导电玻璃通过传统的光刻技术进行图案化。ITO 基片首先用洗涤剂、去离子水和丙酮超声清洗各 10 分钟, 然后用乙醇蒸气熏蒸 3 分钟除去附着的杂物。干燥后, 利用紫外臭氧处理 20 分钟。

[0063] 发光电化学池器件采用单层结构 ITO/PEDOT:PSS/Ir 配合物:BMIM⁺PF₆⁻ (1:1)/Al (其中, PEDOT 为聚 3, 4- 乙烯二氧噻吩, PSS 为聚苯乙烯磺酸盐, BMIM⁺PF₆⁻ 为离子液体 1- 丁基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐)。器件按如下步骤制备。首先在 ITO 玻璃上蒸镀一层 100nm

厚的 PEDOT:PSS 层,薄膜厚度采用 SI-TM208C 石英晶体膜厚监测仪来确定。铱配合物与离子液体 1:1 的混合物溶于乙腈溶剂中,浓度为 20mg/mL,在 2000 转下旋涂 40s,得到 80nm 的透明薄膜。旋涂完有机层后,样品转移到惰性气氛的手套箱,在 80℃下干燥 1 小时。最后蒸镀上一层 80nm 厚的铝金属电极。器件测试性能使用 Keithley2636A 源测试单元、ST-86LA 屏幕亮度计和电致发光光谱仪 PR655 测量得到,器件数据如图 10。

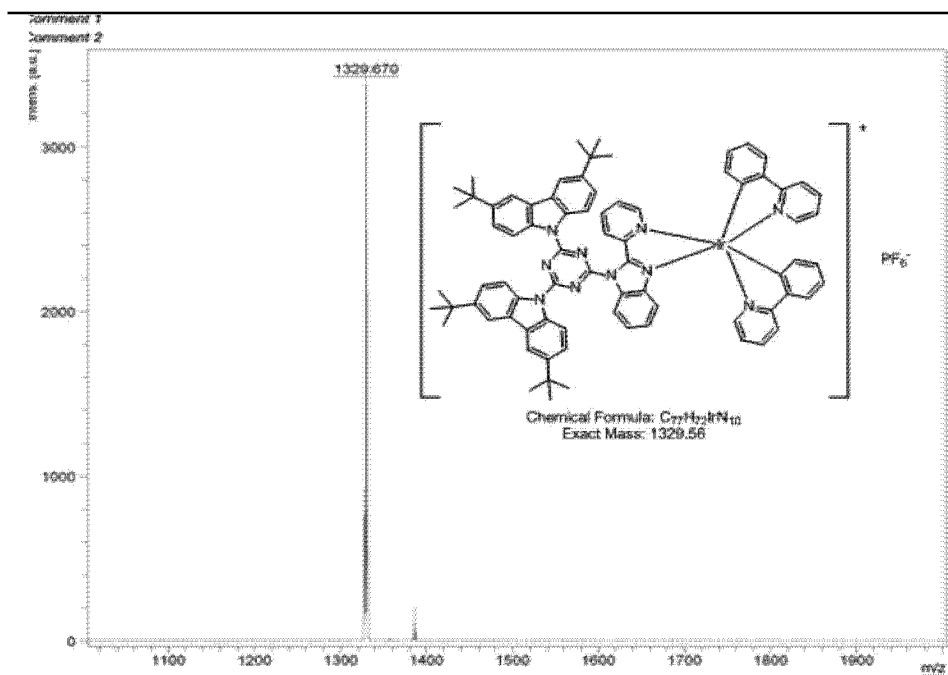


图 1：

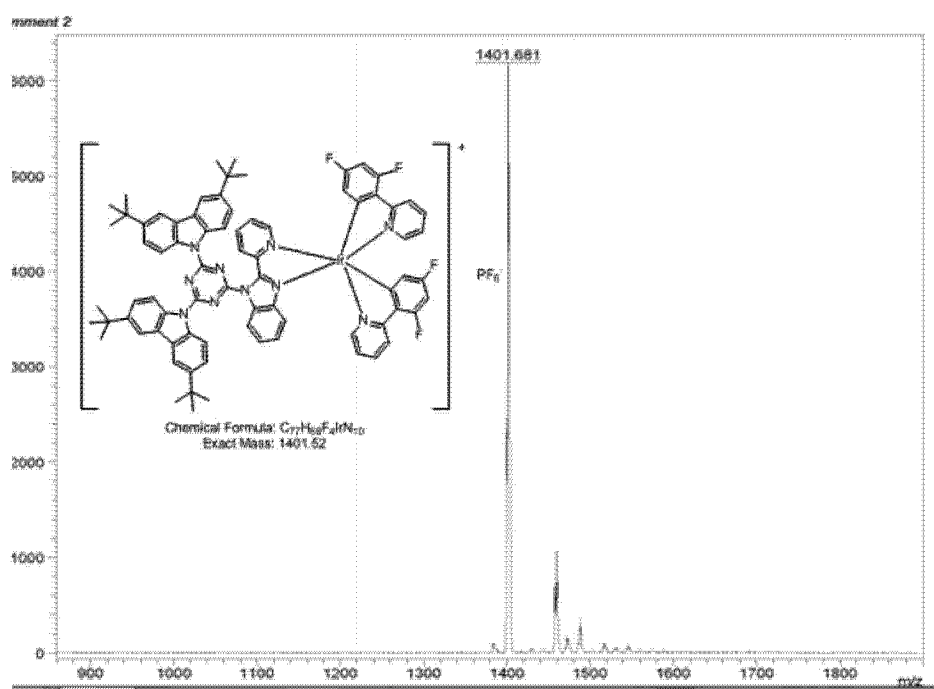


图 2

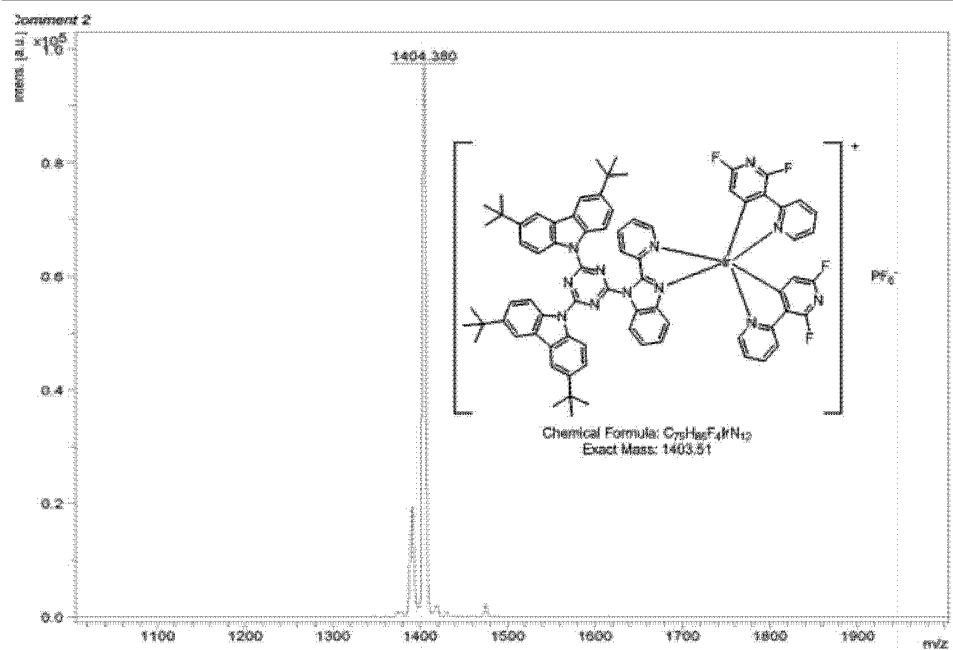


图 3

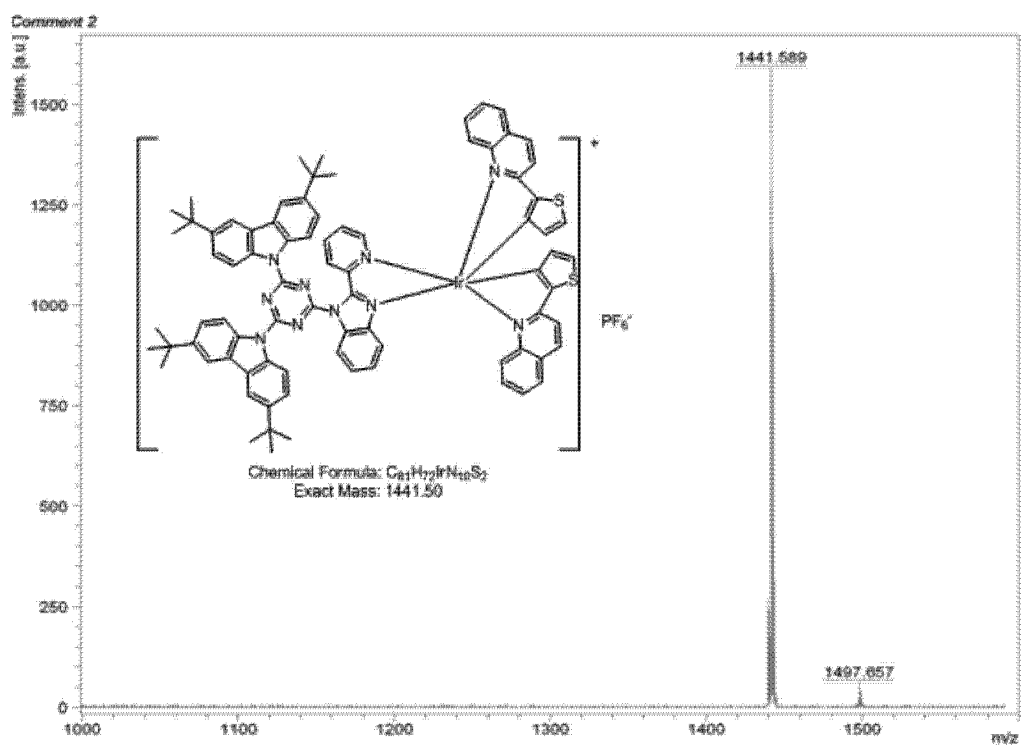


图 4

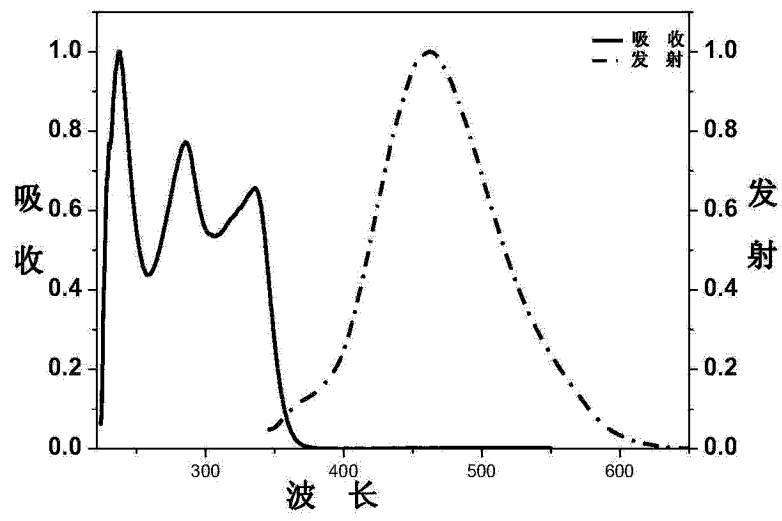


图 5

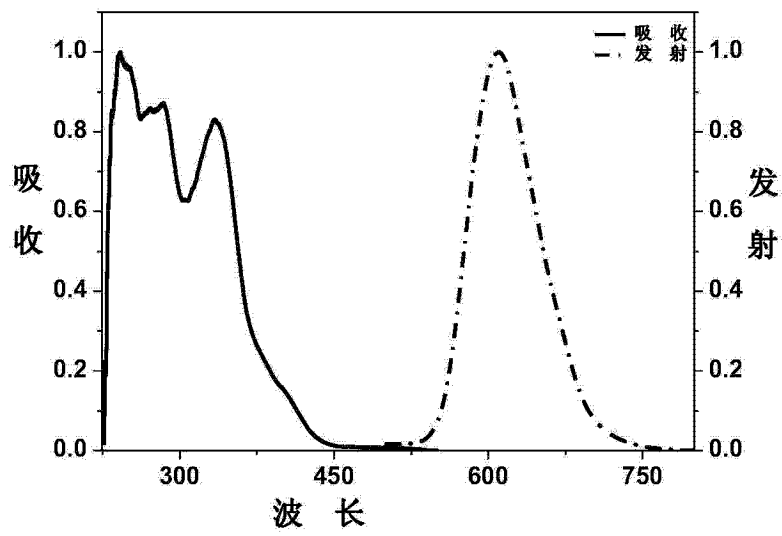


图 6

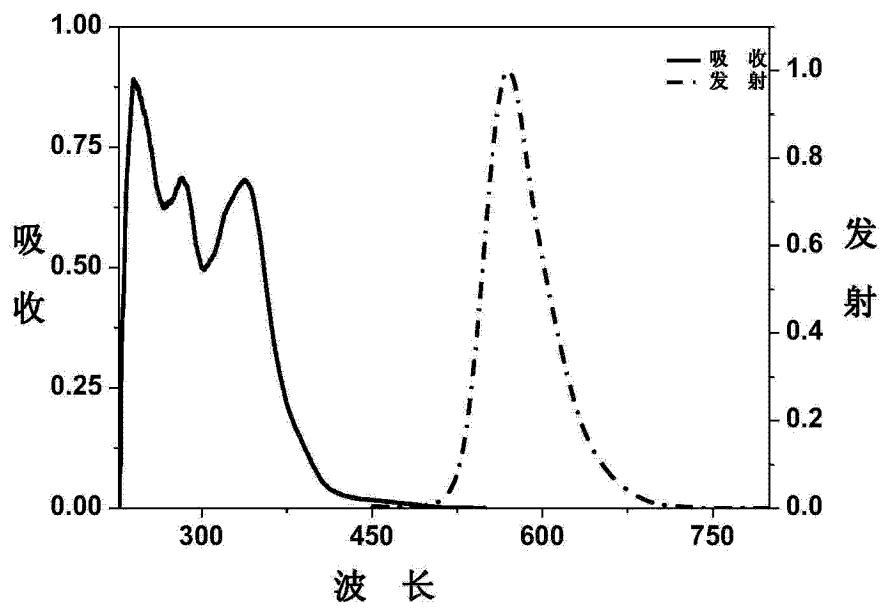


图 7

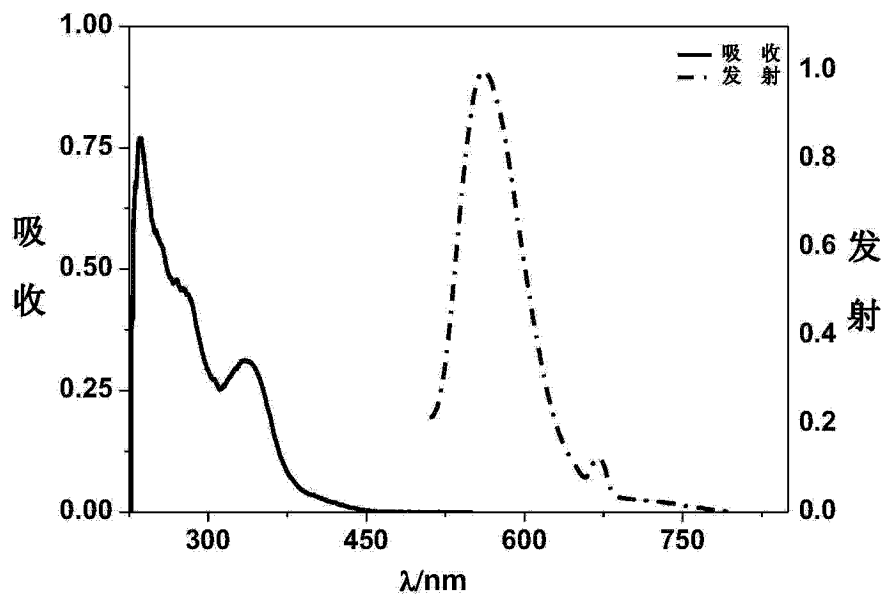


图 8

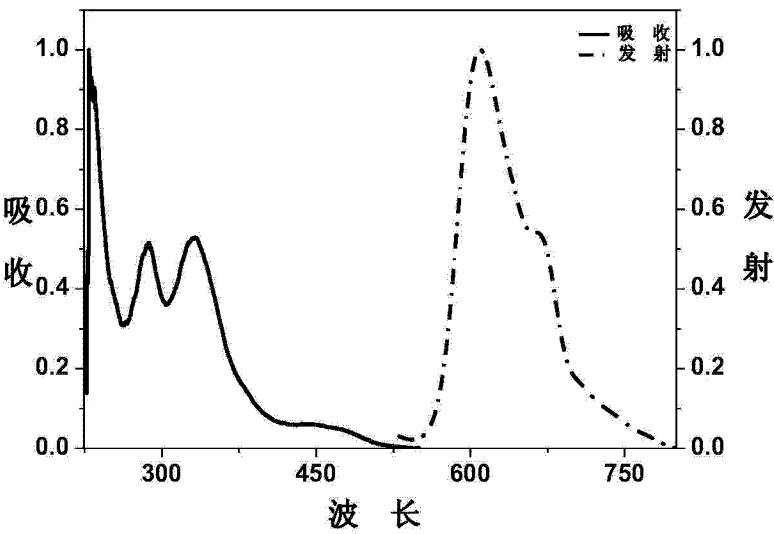


图 9

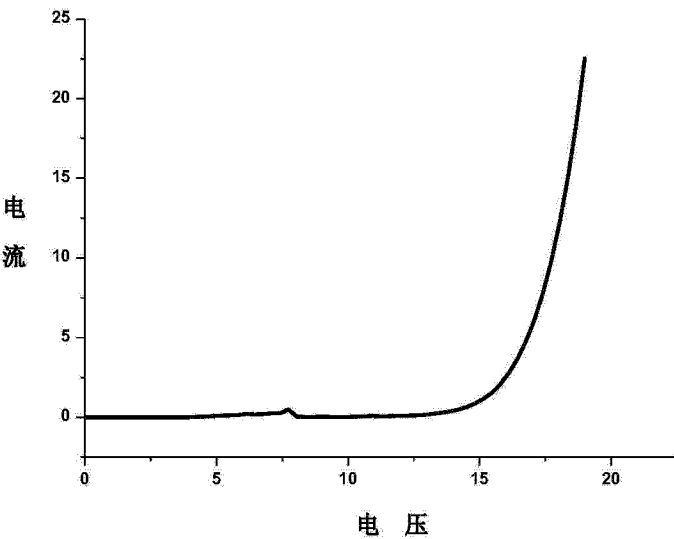


图 10

专利名称(译)	枝状双极性主客体铱配合物光电材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN103937489A	公开(公告)日	2014-07-23
申请号	CN201410117866.0	申请日	2014-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	赵强 黄维 王胜 许文娟 刘淑娟 杨成江		
发明人	赵强 黄维 王胜 许文娟 刘淑娟 杨成江		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	胡玲		
其他公开文献	CN103937489B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种树枝状双极性主客体铱配合物光电材料及其制备与应用。本发明的树枝状双极性主客体铱配合物光电材料由环金属配体与含双极性主体材料的树枝状中性 (N⁺N⁻) 辅助配体构成, 其中, 双极性的主体材料与中性辅助配体共轭连接。通过改变主配体的结构, 可以获得一系列具有不同发光颜色的树枝状双极性主客体的铱配合物光电材料, 本发明所述的含有主客体结构的铱配合物材料可应用于电致发光器件中; 材料结构通式如下:

