



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103937485 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201310680669. 5

C07D 409/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 12

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 石家庄诚志永华显示材料有限公司

地址 050091 河北省石家庄市新石北路 362 号

(72) 发明人 曹建华 郭剑 李雅敏 华瑞茂

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

C07D 401/04 (2006. 01)

C07D 401/14 (2006. 01)

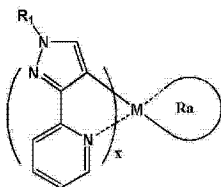
权利要求书11页 说明书22页

(54) 发明名称

橙色磷光 OLED 材料

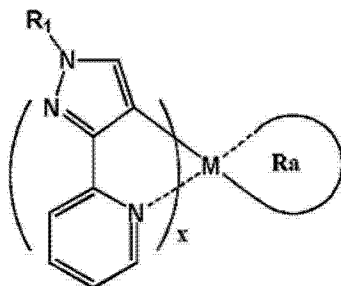
(57) 摘要

本发明公开了一种橙色磷光 OLED 材料。该橙色磷光材料,其结构通式如式 I 所示。本发明基于电致磷光材料需要好的成膜性能和具有较短磷光寿命的高效磷光材料,同时提高发光效率,提高发光器件的性能,提供了一系列具有吡唑基团的铱或铂配合物电致磷光发光材料。该类化合物具有成膜性能优异,发光效率高等特点,而且原料易得,制备简便,总体收率高,大大降低的磷光材料的成本,具有重要的应用价值。



式 I

1. 式 I 所示化合物,



式 I

所述式 I 中, R_1 选自 C1-C10 的脂肪烃基、2- 氧苄基、2- 硫苄基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中的任意一种;

其中, 所述含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中, 取代基为氟原子、甲基、氰基、三氟甲氧基或三氟甲基;

M 为铈或铂原子;

x 为 1、2 或 3;

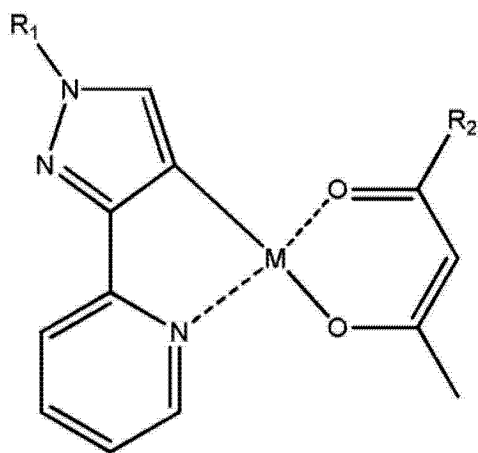
当 x 为 1 或 2 时, R_a 选自乙酰丙酮基、取代的乙酰丙酮基、C1-C50 的芳香烃基取代的乙酰乙酰基、2- 吡啶甲酰氧基或含有取代基的 2- 吡啶甲酰氧基;

其中, 所述取代的乙酰丙酮基中, 取代基选自 C1-C20 的脂肪烃基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、C1-C20 脂肪烃基取代的 C1-C50 的芳香基和含有硫、氧、磷、硅、硼杂原子的 C1-C50 的稠环芳香基中的至少一种;

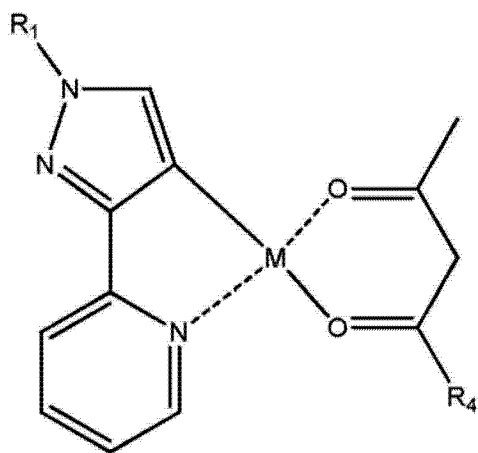
所述含有取代基的 2- 吡啶甲酰氧基中, 取代基选自 4、5 或 6 位取代的氟原子、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、双 C1-C8 的烷基取代的胺基、氰基和三氟甲基中的至少一种;

当 x 为 3 时, R_a 为 2-(1- R_1 -1H- 吡唑 -3- 基) 吡啶基, 其中, R_1 选自 C1-C10 的脂肪烃基、2- 氧苄基、2- 硫苄基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中的任意一种; 所述含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中, 取代基为氟原子、甲基、氰基、三氟甲氧基或三氟甲基。

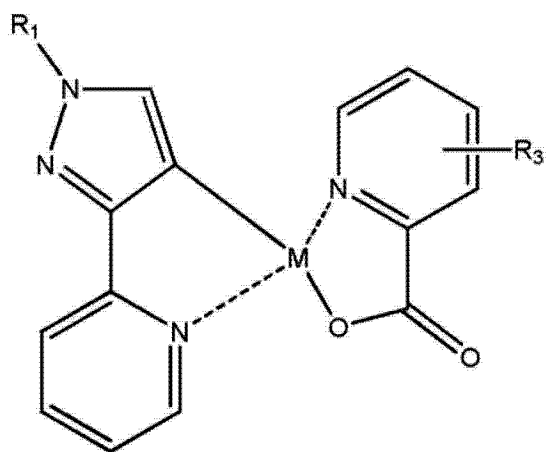
2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于: 所述式 I 所示化合物为式 I-1a、式 I-1b、式 I-1c、式 I-2a、式 I-2b、式 I-2c 和式 I-3 所示化合物中任意一种;



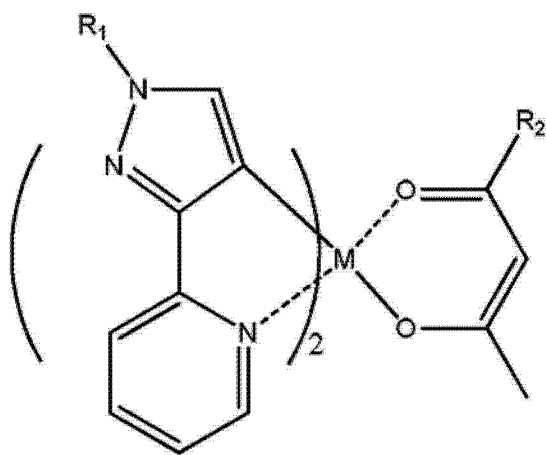
式 I-1a



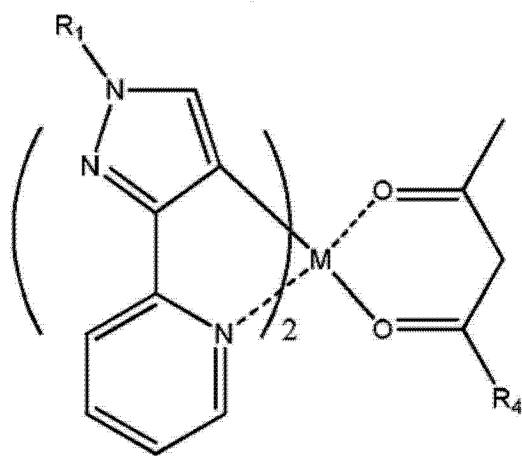
式 I-1b



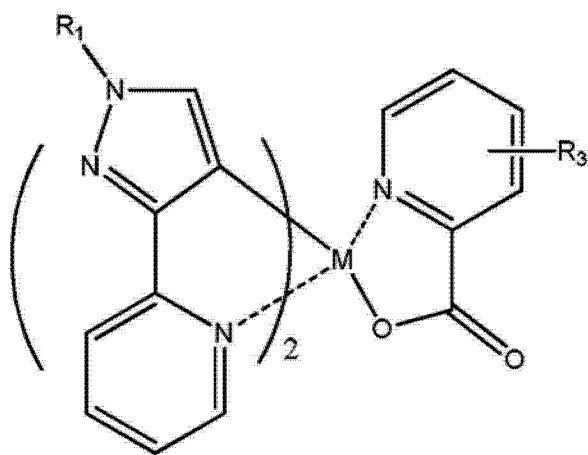
式 I-1c



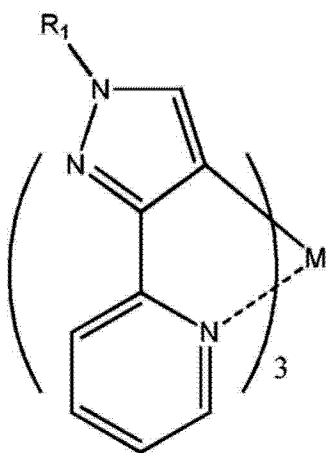
式 I-2a



式 I-2b

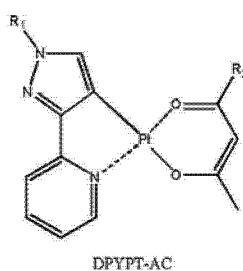


式 I-2c



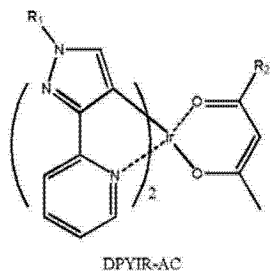
式 I-3

所述式 I-1a 所示化合物具体为 DPYPT-AC 所示化合物：



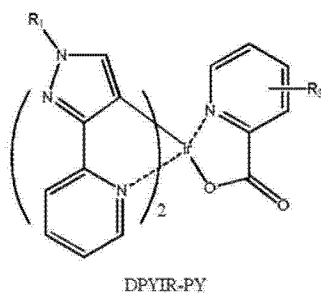
DPYPT-AC

所述式 I-2a 所示化合物具体为 DPYIR-AC 所示化合物：



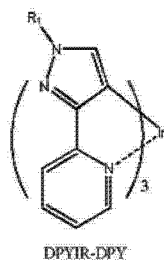
DPYIR-AC

所述式 I-2c 所示化合物具体为 DPYIR-PY 所示化合物：



DPYIR-PY

所述式 I-3 所示化合物具体为 DPYIR-DPY 所示化合物：



DPYIR-DPY

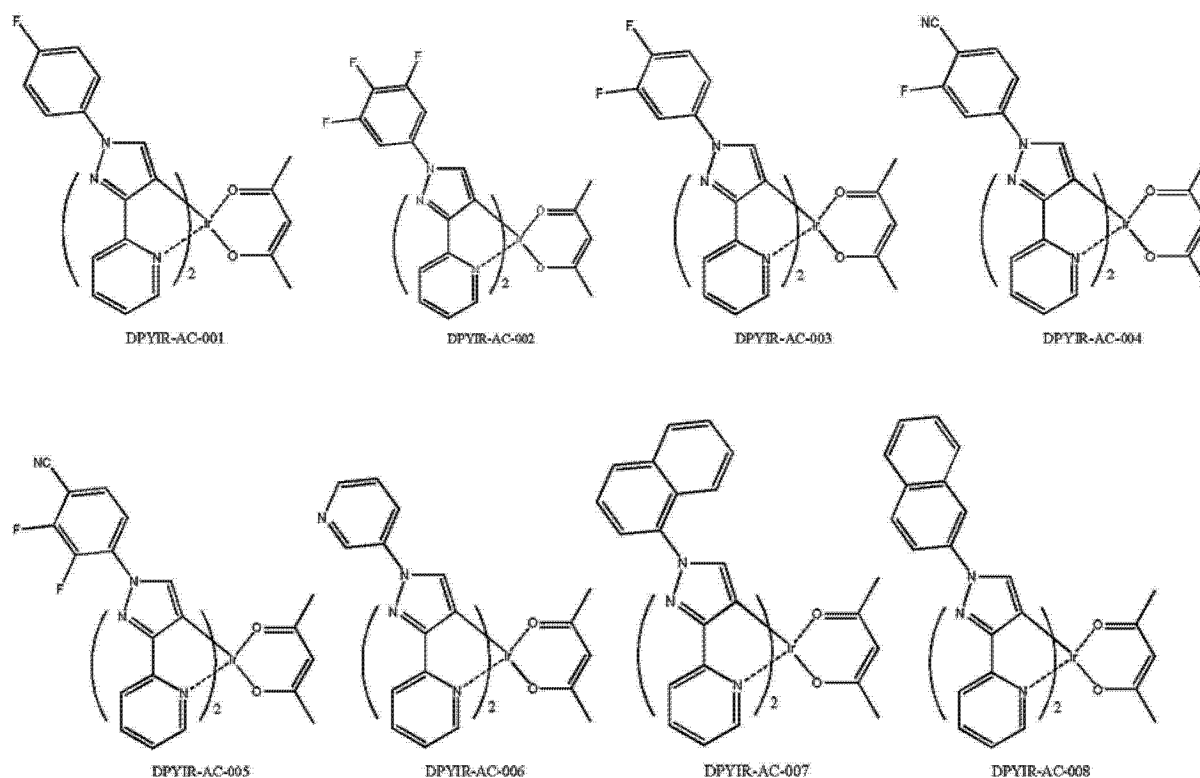
所述式 I-1a、式 I-1b、式 I-1c、式 I-2a、式 I-2b、式 I-2c、式 I-3、DPYIR-AC、DPYPT-AC、DPYIR-PY 和 DPYIR-DPY 中, R_1 的定义与权利要求 1 相同;

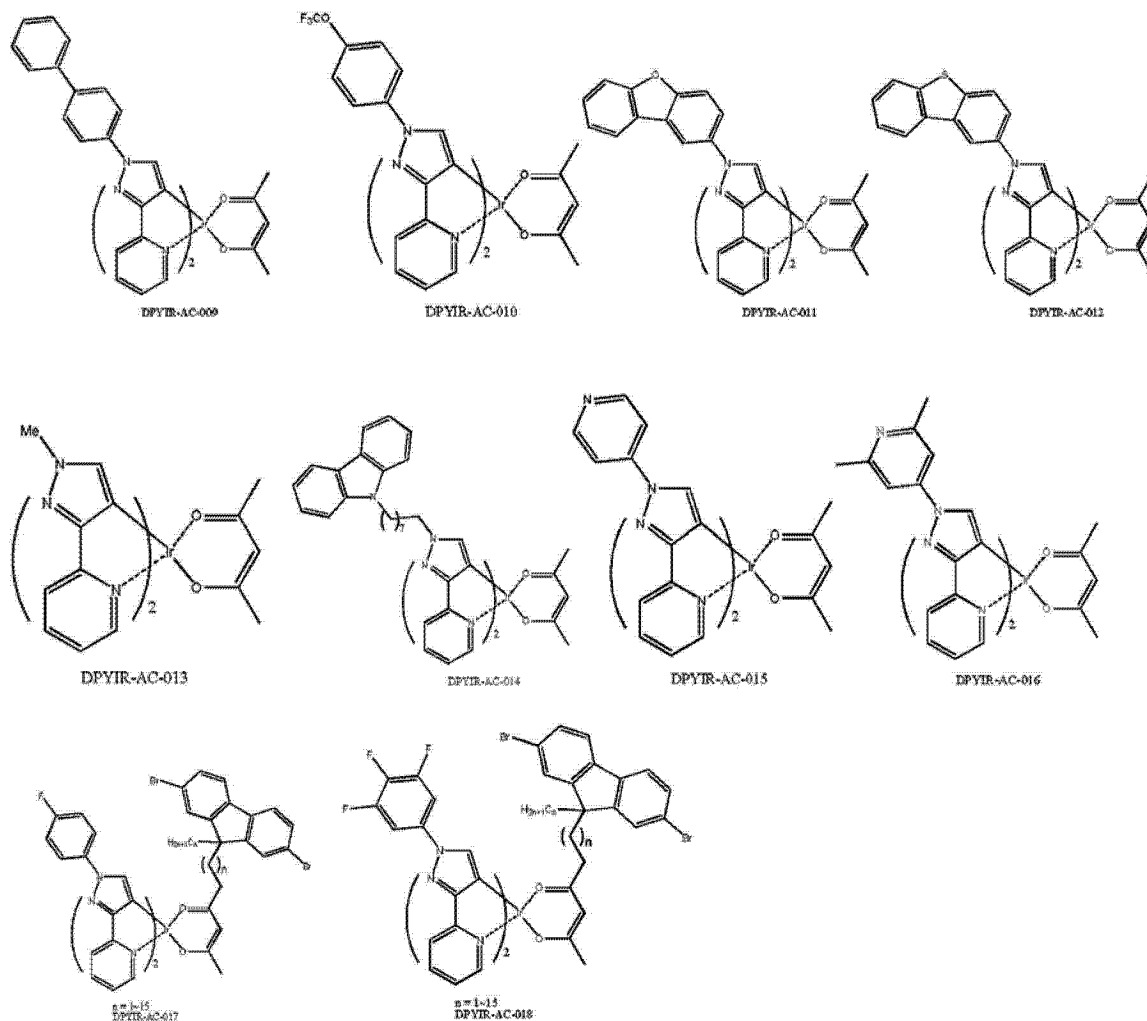
R_2 选自氢原子、C1-C20 的脂肪烃基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、C1-C20 脂肪烃基取代的 C1-C50 的芳香基和含有硫、氧、磷、硅、硼杂原子的 C1-C50 的稠环芳香基中的至少一种;

R_3 选自氢原子、4、5 或 6 位取代的氟原子、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、双 C1-C8 的烷基取代的胺基、氰基和三氟甲基中的至少一种;

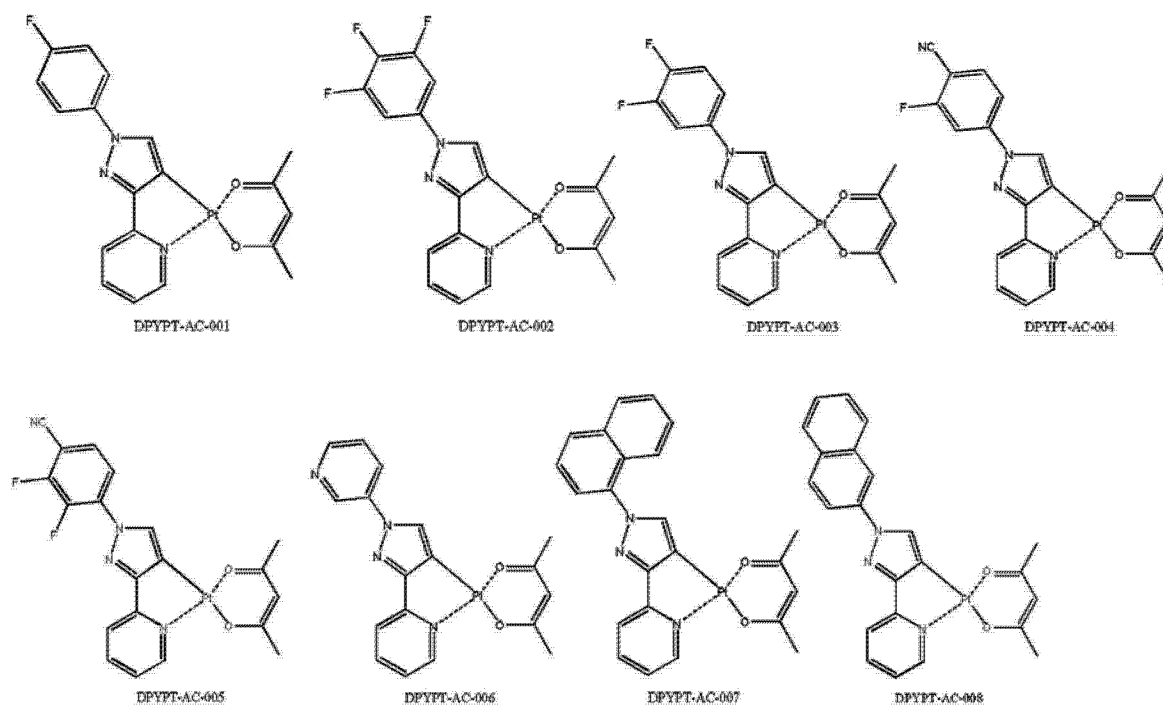
R_4 为 C1-C50 的芳香烃基。

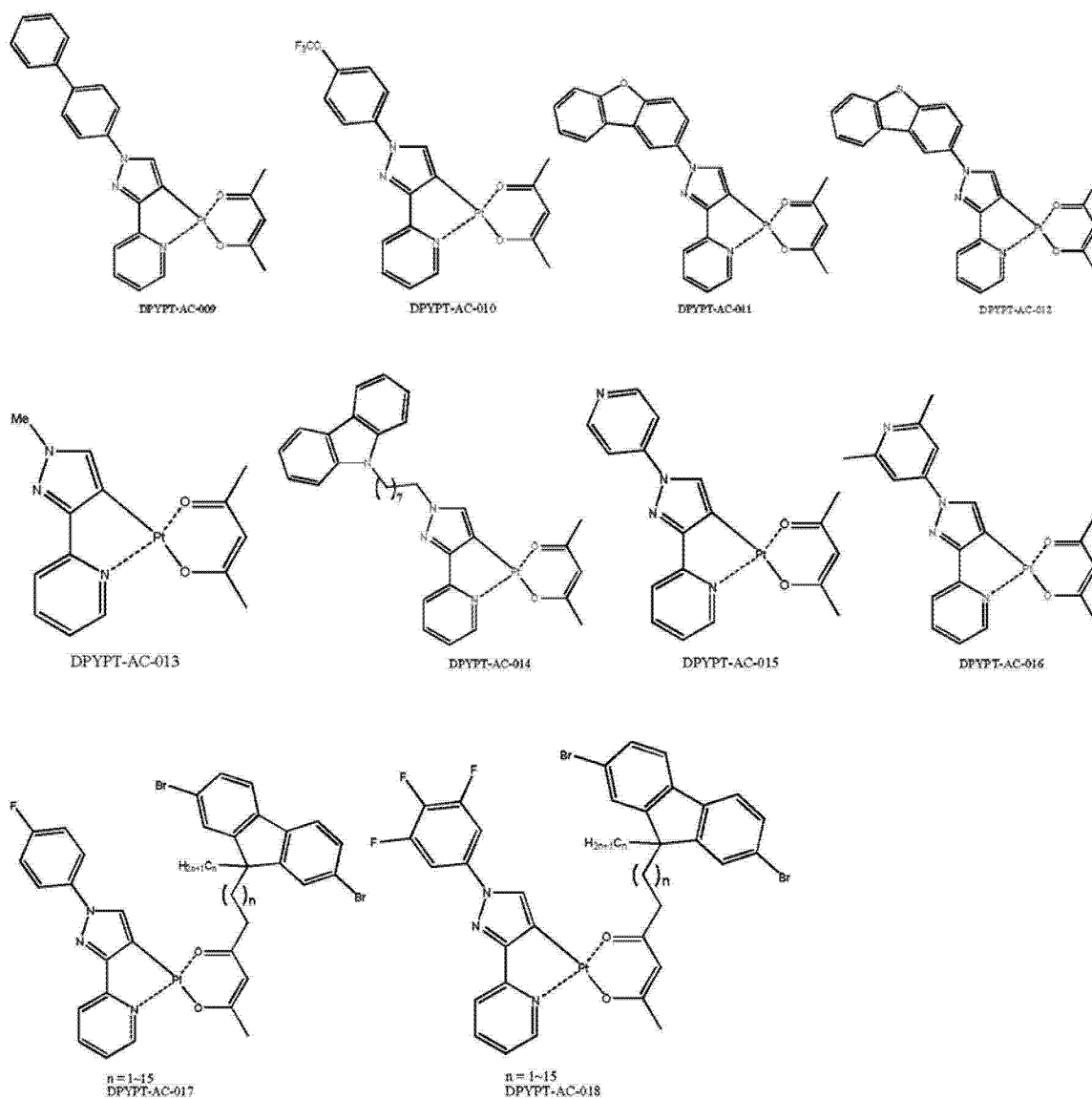
3. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其特征在于: 所述 DPYIR-AC 所示化合物为 DPYIR-AC-001 至 DPYIR-AC-018 所示化合物中的任意一种:



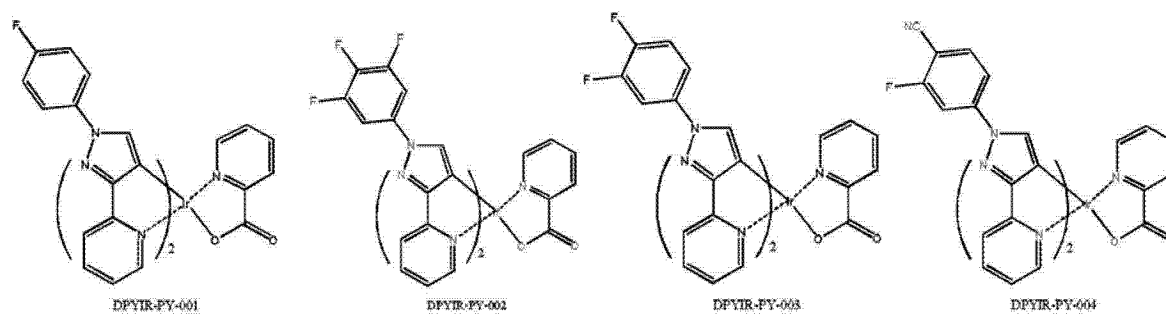


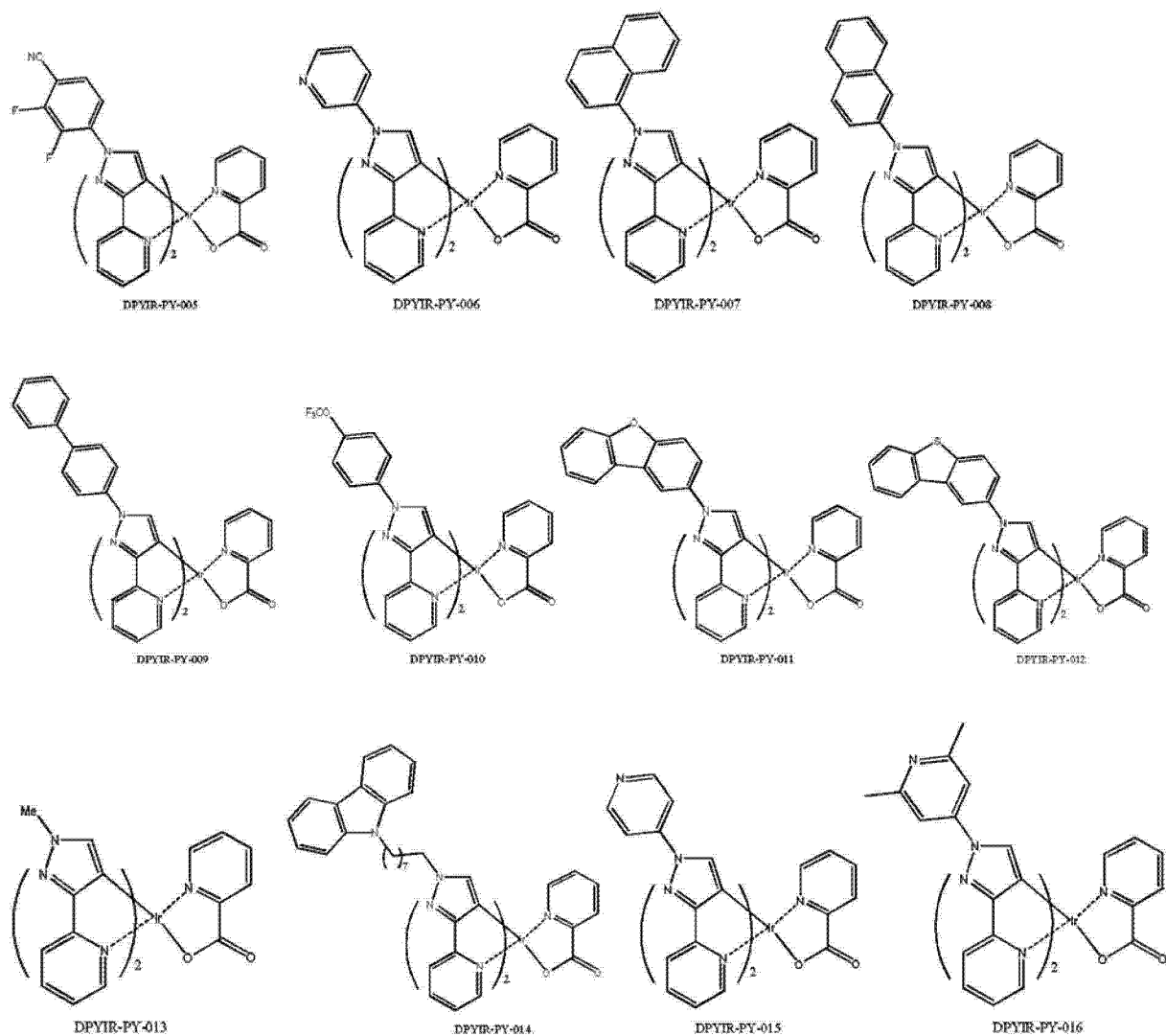
所述 DPYPT-AC 所示化合物为 DPYPT-AC-001 至 DPYPT-AC-008 所示化合物中的任意一种：



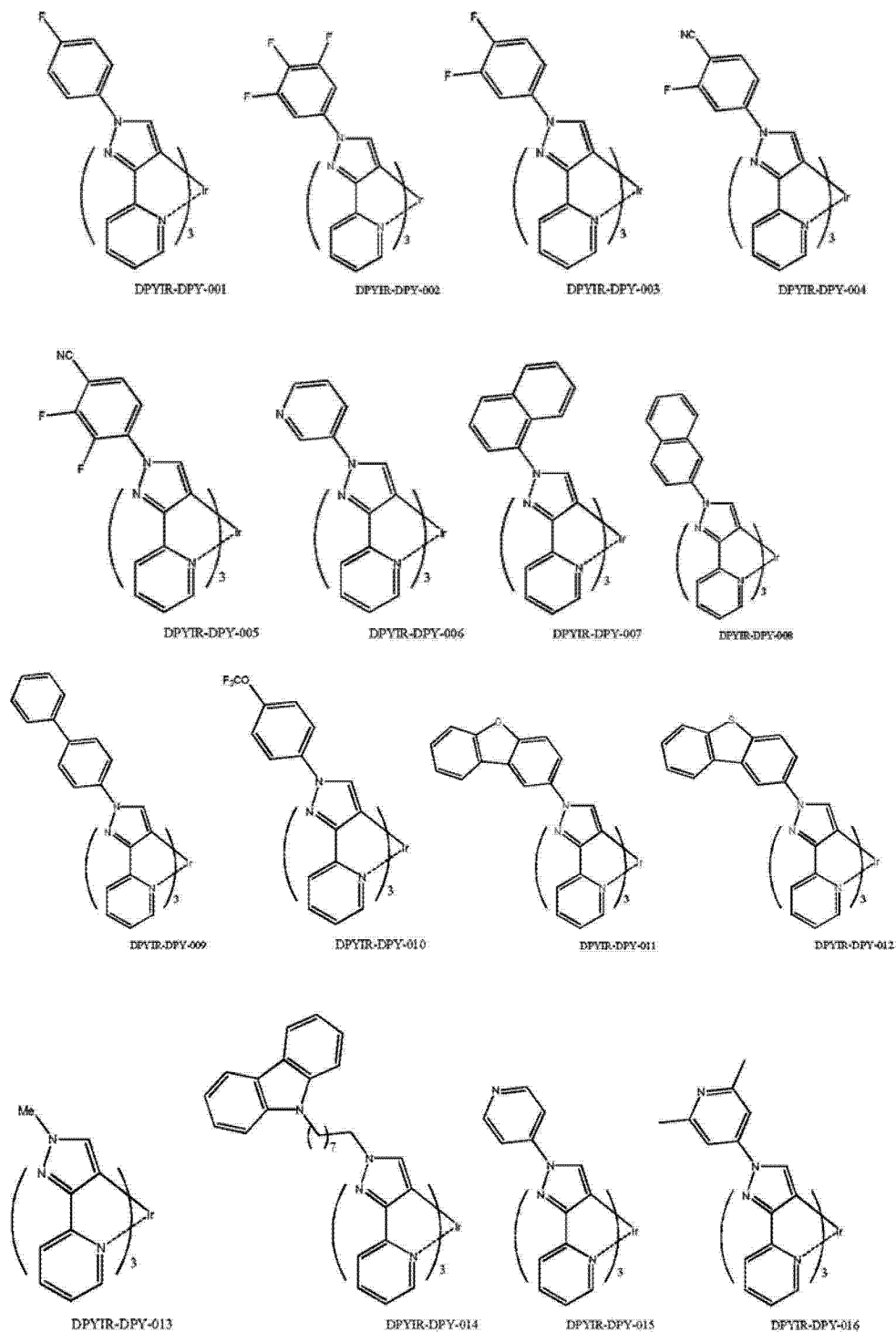


所述 DPYIR-PY 所示化合物为 DPYIR-PY-001 至 DPYIR-PY-016 所示化合物中的任意一种：





所述 DPYIR-DPY 所示化合物为 DPYIR-DPY-001 至 DPYIR-DPY-016 所示化合物中的任意一种：



4. 含权利要求 1-3 任一所述式 I 所示化合物的发光材料；或者，
 权利要求 1-3 任一所述式 I 所示化合物在制备发光材料中的应用；
 所述发光材料具体为有机电致磷光发光材料，更具体为有机电致橙色磷光发光材料；
 所述发光材料的发光波长具体为 460-620nm。

5. 权利要求 1-3 任一所述式 I 所示化合物作为发光层在制备有机电致发光器件中的应用；

含权利要求 1-3 任一所述式 I 所示化合物作为发光层的有机电致发光器件；
 其中，所述有机电致发光器件具体为有机电致磷光发光器件，更具体为有机电致橙色

磷光发光材料；

所述发光材料的发光波长具体为 460-620nm。

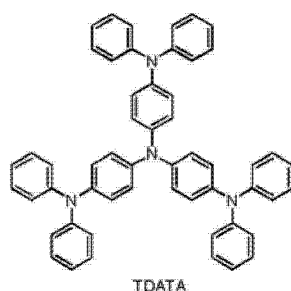
6. 根据权利要求 5 所述的应用或器件,其特征在于:所述有机电致发光器件由下至上依次由透明基片、阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和阴极层组成;

其中,构成所述透明基片的材料为玻璃或柔性基片;

构成所述阳极层的材料为无机材料或有机导电聚合物;其中,所述无机材料为氧化铟锡、氧化锌、氧化锡、金、银或铜;所述有机导电聚合物选自聚噻吩、聚乙烯基苯磺酸钠和聚苯胺中的至少一种;

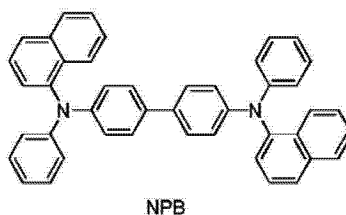
构成所述空穴注入层的材料为 TDATA;

所述 TDATA 的结构式如下:



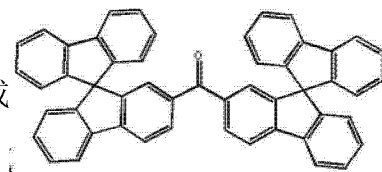
构成所述空穴传输层的材料为 NPB;

所述 NPB 的结构式如下:

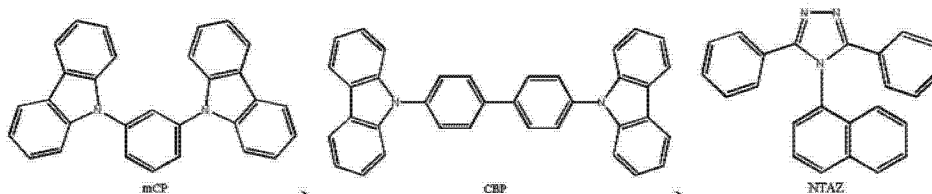


构成所述有机发光层的材料为权利要求 1 所述式 I 所示化合物和主体材料;

其中,所述主体材料为 mCP、CBP、NATZ 或



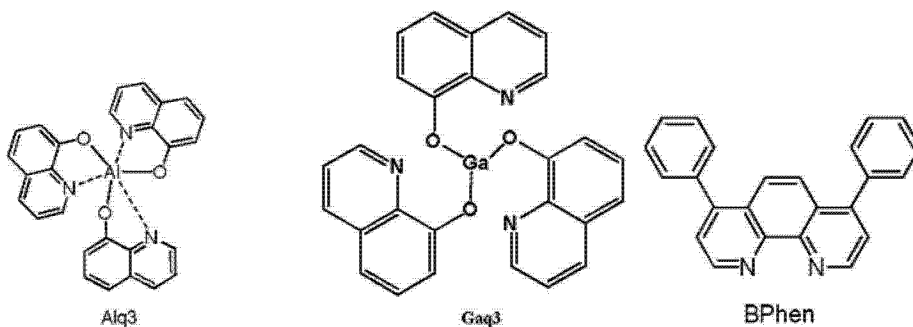
其中,mCP、CBP 和 NATZ 的结构式如下所示:



式 I 所示化合物的质量为主体材料质量的 4-6%,具体为 5%;

构成所述电子传输层的材料为 Alq3、Gaq3 或 BPhen;

其中,Alq3、Gaq3、BPhen 和 TPBi 的结构式依次如下:



构成所述阴极层的材料选自下述元素中的任意一种或任意两种组成的合金或下述元素的氟化物：锂、镁、银、钙、锶、铝、铟、铜、金和银。

7. 根据权利要求 6 所述的应用或器件,其特征在于:

所述空穴注入层的厚度为 30-50nm,具体为 40nm;

所述空穴传输层的厚度为 5-15nm,具体为 10nm;

所述有机发光层的厚度为 10-100nm,具体为 50nm;

所述电子传输层的厚度为 10-30nm,具体为 20nm;

所述阴极层的厚度为 90-110nm,具体为 100nm。

橙色磷光 OLED 材料

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光显示技术领域,涉及一种橙色磷光 OLED 材料。

背景技术

[0002] 对于有机电致发光(简称 OLED)及相关的研究,早在 1963 年 pope 等人首先发现了有机化合物单晶蒽的电致发光现象。1987 年美国的柯达公司用蒸镀有机小分子的方法制成了一种非晶膜型器件,将驱动电压降到了 20V 以内。这类器件由于具有超轻薄、全固化、自发光、亮度高、视角宽、响应速度快,驱动电压低、功耗小、色彩鲜艳、对比度高、工艺过程简单、温度特性好、可实现柔软显示等优点,可广泛应用于平板显示器和面光源,因此得到了广泛地研究、开发和使用。

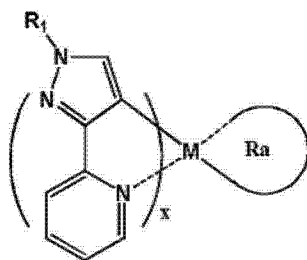
[0003] 有机电致发光材料分为两大类:有机电致荧光材料和有机电致磷光材料,其中有机电致荧光是单重态激子辐射失活的结果,与光致发光不同,在有机电致发光过程中,三线态激子和单线态激子是同时生成的。通常单线态激子和三线态激子的生成比例是 1:3,而根据量子禁计的禁阻效应,三线态激子主要发生非辐射衰减,对发光贡献极小,只有单线态激子辐射发光,因此,对有机/聚合物电荧光器件来说,发光效率难以提高的根本原因在于发光过程为单线态激子的发光。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种橙色磷光 OLED 材料。

[0005] 本发明提供的橙色磷光材料,其结构通式如式 I 所示:

[0006]



式 I

[0007] 所述式 I 中, R_1 选自 C1-C10 的脂肪烃基、2-氧苄基、2-硫苄基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中的任意一种;

[0008] 其中,所述含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中,取代基为氟原子、甲基、氰基、三氟甲氧基或三氟甲基;

[0009] M 为铱或铂原子;

[0010] x 为 1、2 或 3;

[0011] 当 x 为 1 或 2 时, R_a 选自乙酰丙酮基、取代的乙酰丙酮基、C1-C50 的芳香烃基取代

的乙酰乙酰基、2-吡啶甲酰氧基或含有取代基的 2-吡啶甲酰氧基；

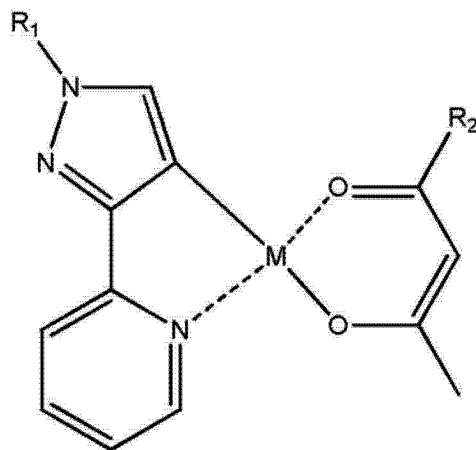
[0012] 其中,所述取代的乙酰丙酮基中,取代基选自 C1-C20 的脂肪烃基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、C1-C20 脂肪烃基取代的 C1-C50 的芳香基和含有硫、氧、磷、硅、硼杂原子的 C1-C50 的稠环芳香基中的至少一种；

[0013] 所述含有取代基的 2-吡啶甲酰氧基中,取代基选自 4、5 或 6 位取代的氟原子、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、双 C1-C8 的烷基取代的胺基、氰基和三氟甲基中的至少一种；

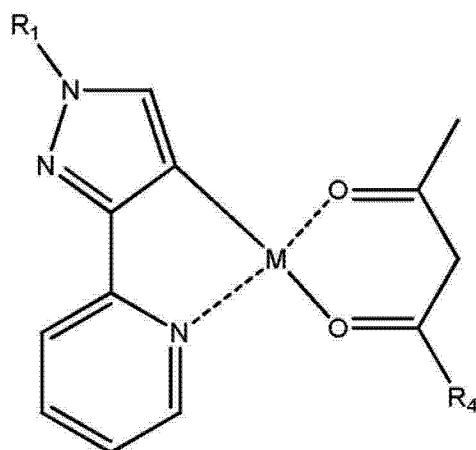
[0014] 当 x 为 3 时, R_a 为 2-(1- R_1 -1H-吡唑-3-基)吡啶基,其中, R_1 选自 C1-C10 的脂肪烃基、2-氧苄基、2-硫苄基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中的任意一种;所述含有取代基的 C1-C50 的芳香基和含有取代基的吡啶基中,取代基为氟原子、甲基、氰基、三氟甲氧基或三氟甲基。

[0015] 所述式 I 所示化合物为式 I-1a、式 I-1b、式 I-1c、式 I-2a、式 I-2b、式 I-2c 和式 I-3 所示化合物中任意一种；

[0016]

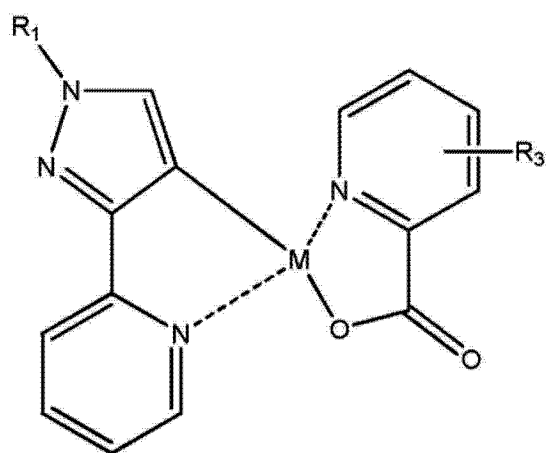


式 I-1a

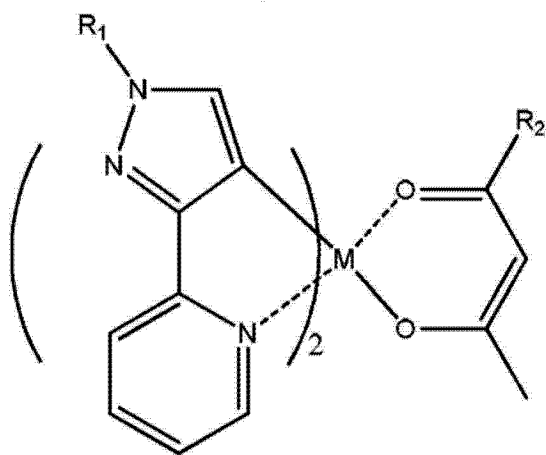


式 I-1b

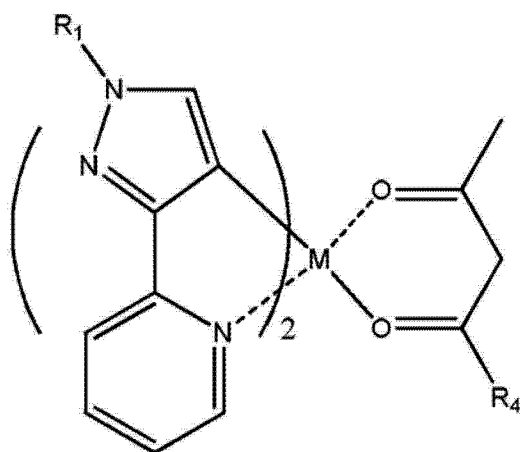
[0017]



式 I-1c

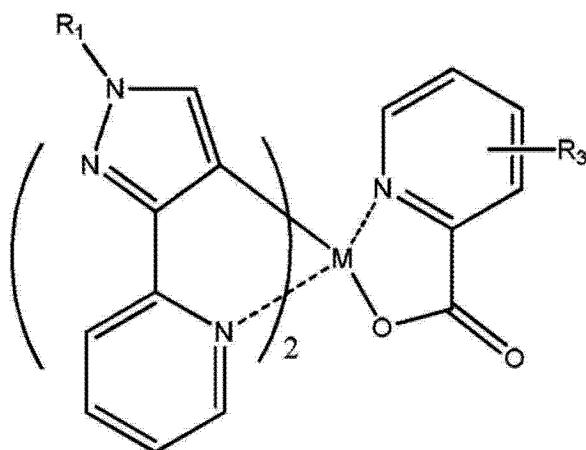


式 I-2a

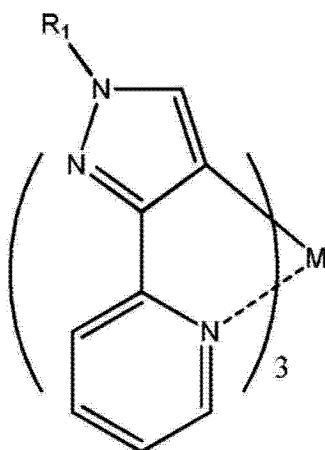


式 I-2b

[0018]



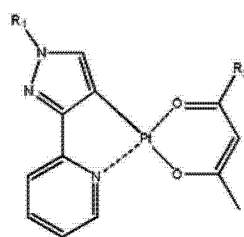
式 I-2c



式 I-3

[0019] 所述式 I-1a 所示化合物具体为 DPYPT-AC 所示化合物：

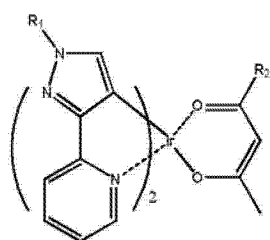
[0020]



DPYPT-AC

[0021] 所述式 I-2a 所示化合物具体为 DPYIR-AC 所示化合物：

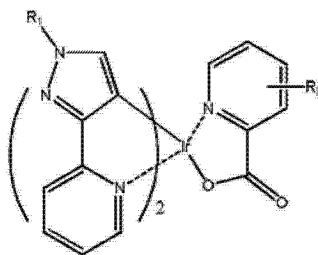
[0022]



DPYIR-AC

[0023] 所述式 I-2c 所示化合物具体为 DPYIR-PY 所示化合物：

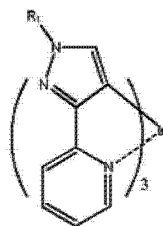
[0024]



DPYIR-PY

[0025] 所述式 I-3 所示化合物具体为 DPYIR-DPY 所示化合物：

[0026]



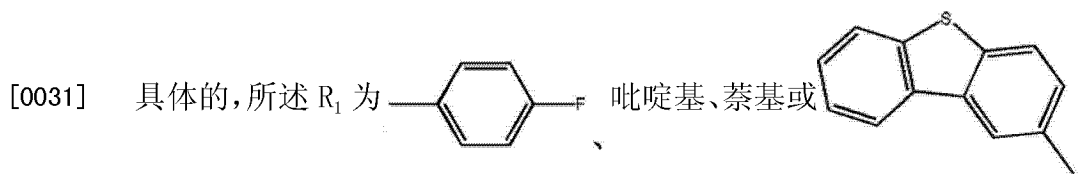
DPYIR-DPY

[0027] 所述式 I-1a、式 I-1b、式 I-1c、式 I-2a、式 I-2b、式 I-2c、式 I-3、DPYIR-AC、DPYPT-AC、DPYIR-PY 和 DPYIR-DPY 中， R_1 的定义与前述式 I 中的定义相同；

[0028] R_2 选自氢原子、C1-C20 的脂肪烃基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、C1-C20 脂肪烃基取代的 C1-C50 的芳香基和含有硫、氧、磷、硅、硼杂原子的 C1-C50 的稠环芳香基中的至少一种；

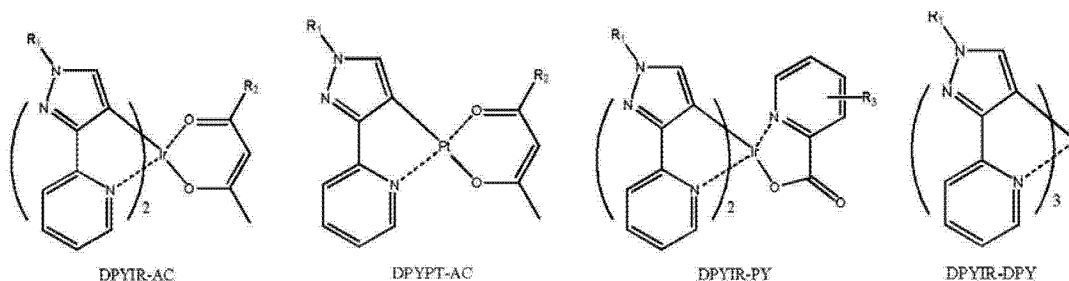
[0029] R_3 选自氢原子、4、5 或 6 位取代的氟原子、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、双 C1-C8 的烷基取代的胺基、氰基和三氟甲基中的至少一种；

[0030] R_4 为 C1-C50 的芳香烃基。



[0032] 更具体的，所述式 I 所示化合物为如下 DPYIR-AC、DPYPT-AC、DPYIR-PY、DPYIR-DPY 所示化合物中的任意一种：

[0033]



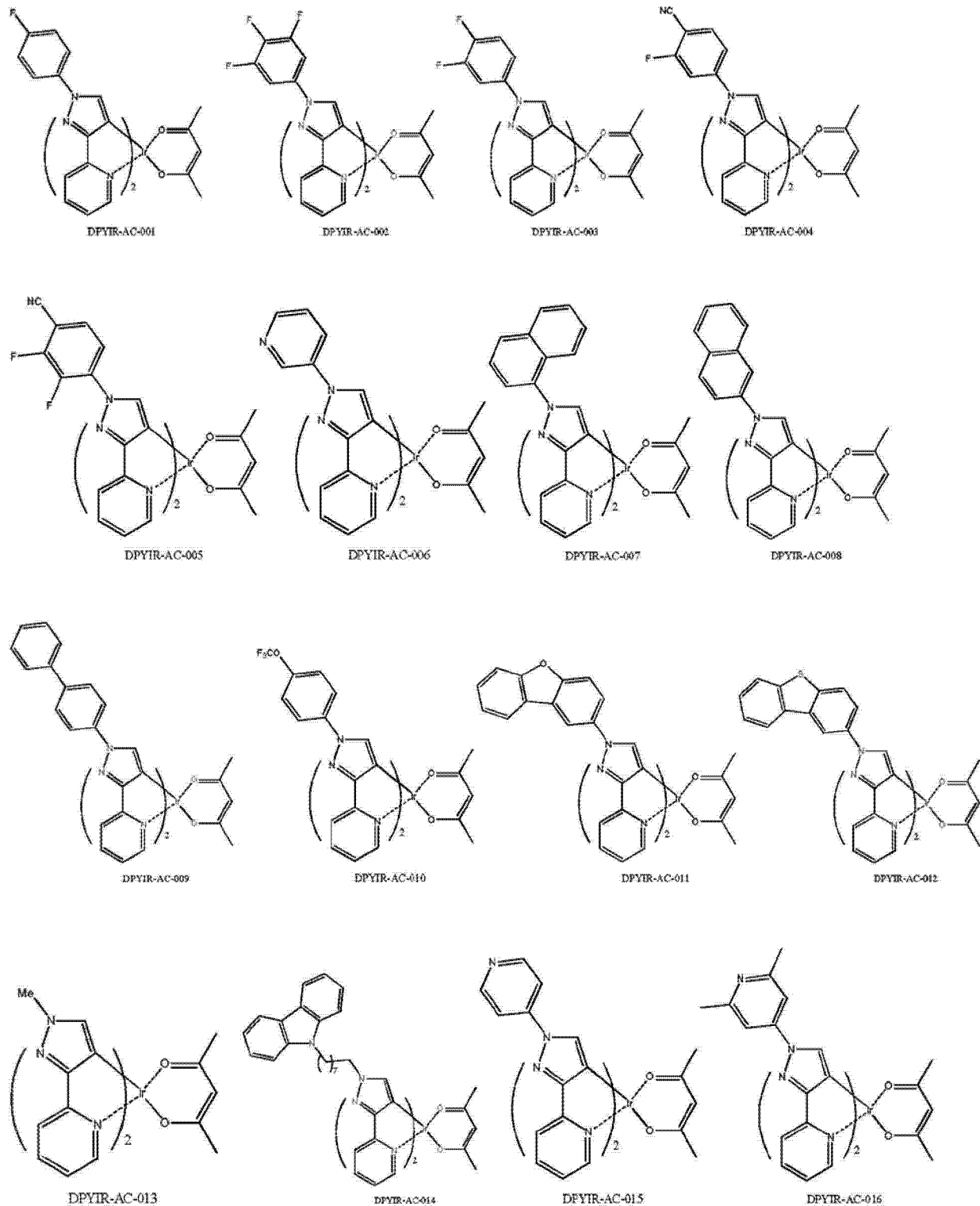
[0034] 所述 DPYIR-AC、DPYPT-AC、DPYIR-PY、DPYIR-DPY 中， R_1 的定义与前述定义相同；

[0035] R_2 选自 C1-C20 的脂肪烃基、C1-C50 的稠环芳香基、C1-C10 烷基取代的 C1-C50 的稠环芳香基、C1-C20 脂肪烃基取代的 C1-C50 的芳香基和 C1-C50 的含有硫、氧、磷、硅或硼杂原子的稠环芳香基中的任意一种；

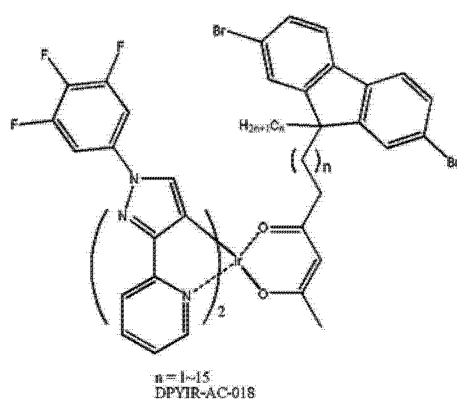
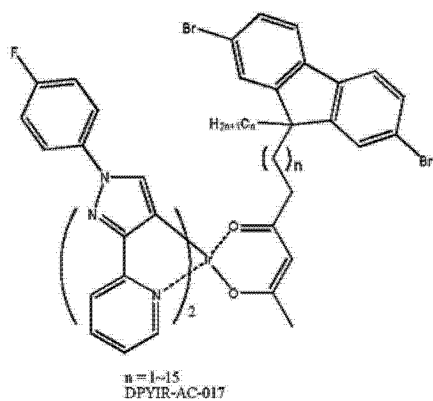
[0036] R_3 选自 4、5 或 6 位取代的氟原子、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、双 C1-C8 的烷基取代胺基、氰基和三氟甲基中的任意一种。

[0037] 更具体的, 所述 DPYIR-AC 所示化合物为 DPYIR-AC-001 至 DPYIR-AC-018 所示化合物中的任意一种:

[0038]

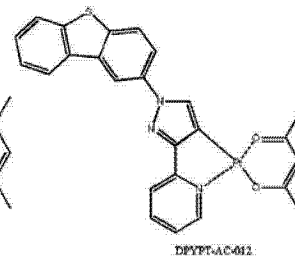
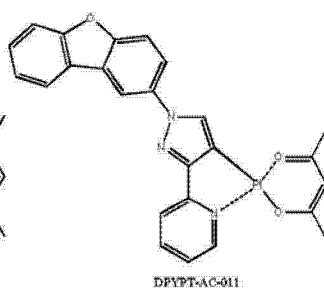
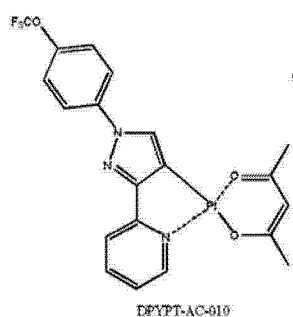
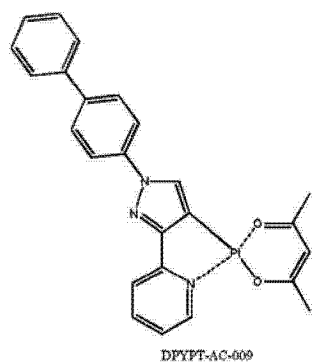
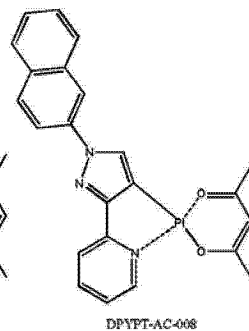
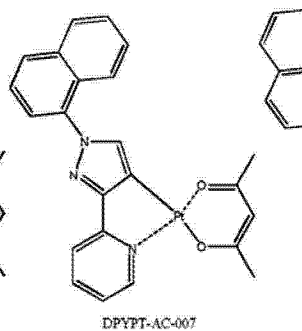
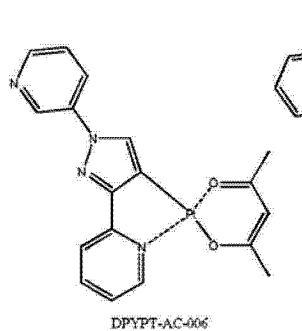
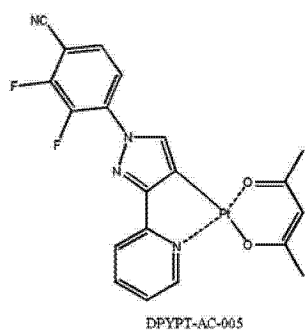
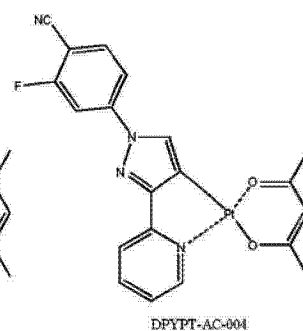
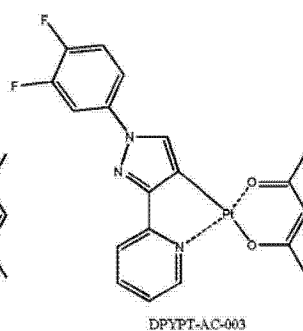
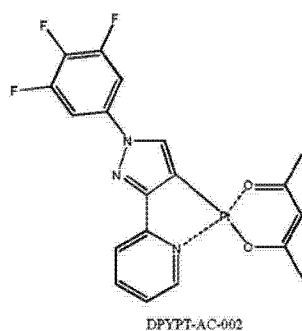
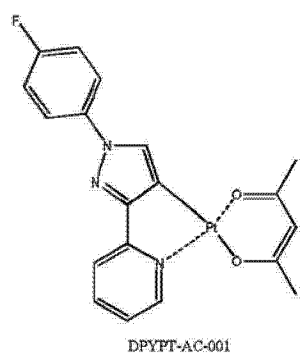


[0039]

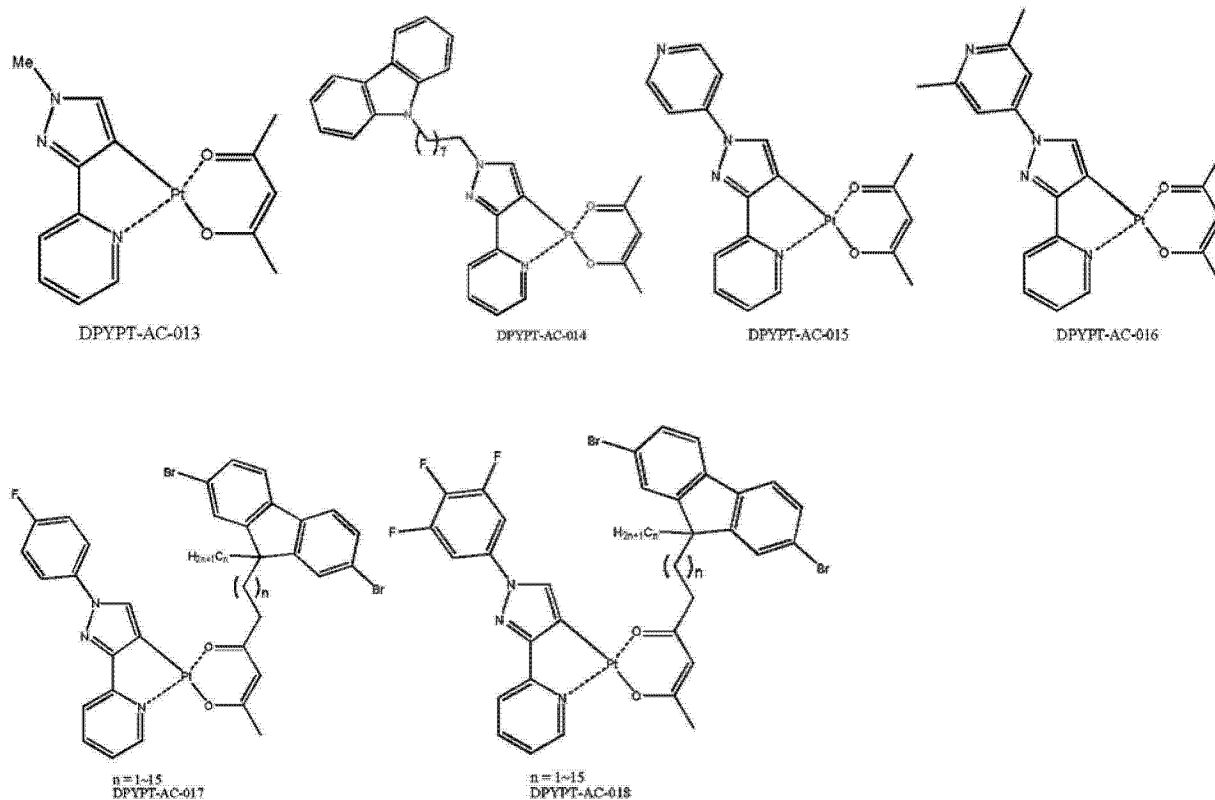


[0040] 所述 DPYPT-AC 所示化合物为 DPYPT-AC-001 至 DPYPT-AC-018 所示化合物中的任意一种：

[0041]

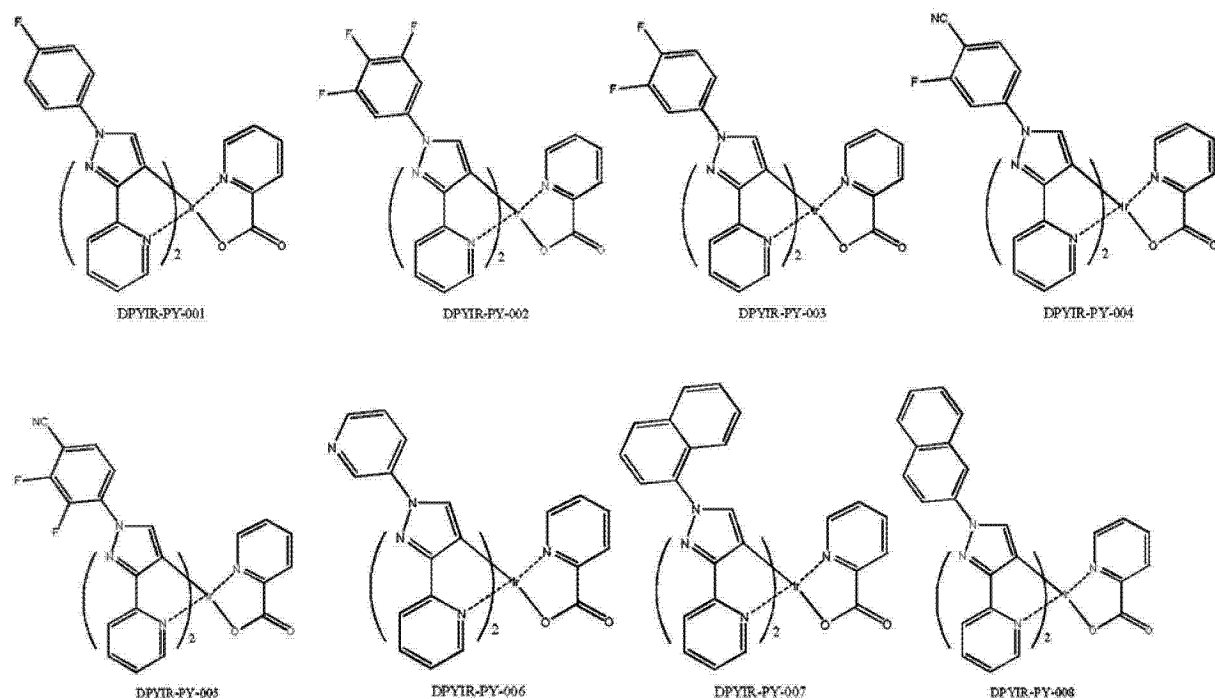


[0042]

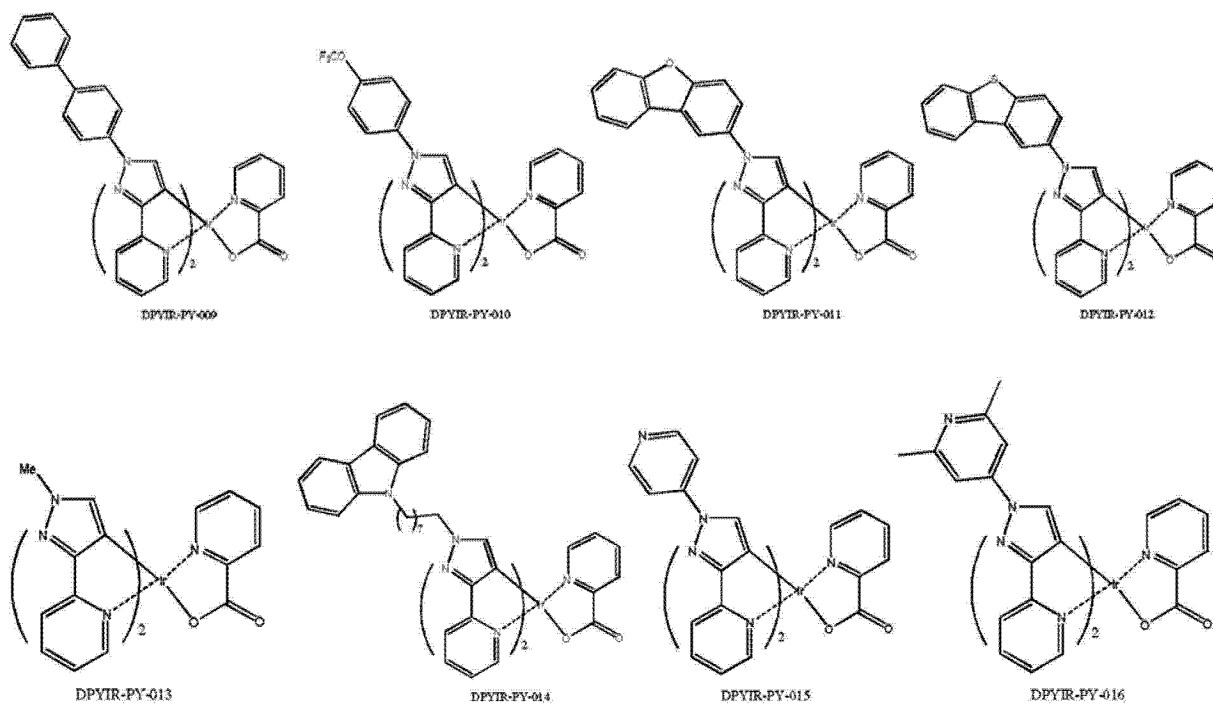


[0043] 所述 DPYIR-PY 所示化合物为 DPYIR-PY-001 至 DPYIR-PY-016 所示化合物中的任意一种：

[0044]

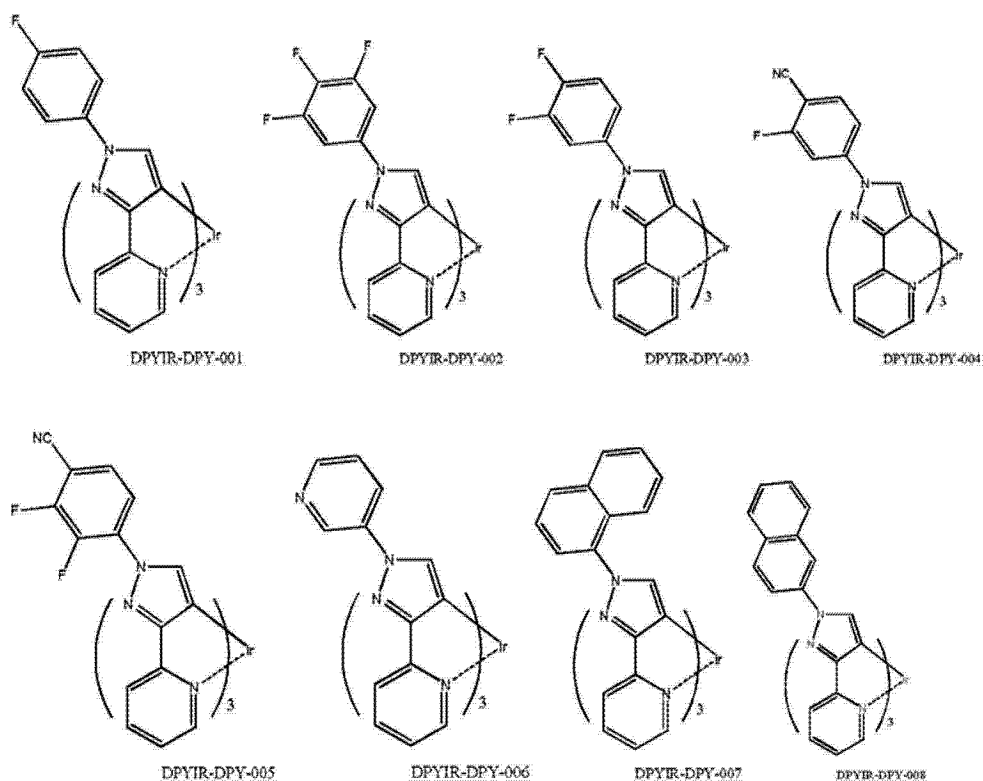


[0045]

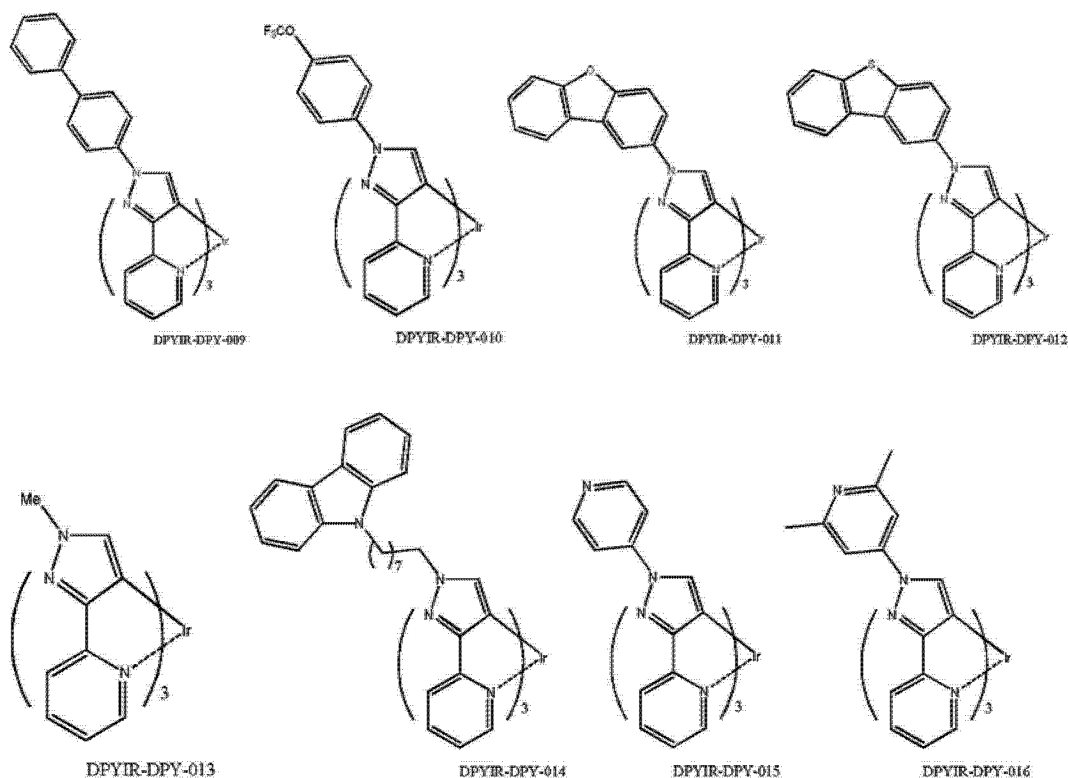


[0046] 所述 DPYIR-DPY 所示化合物为 DPYIR-DPY-001 至 DPYIR-DPY-016 所示化合物中的任意一种：

[0047]



[0048]



[0049] 此外,含有上述本发明提供的式 I 所示化合物的发光材料及式 I 所示化合物在制备发光材料中的应用,也属于本发明的保护范围。其中,所述发光材料具体为有机电致磷光发光材料,更具体为有机电致橙色磷光发光材料;所述发光材料的发光波长具体为 460-620nm,具体为 590、592、594、596、602、604、618 或 590-618nm。

[0050] 以上述本发明提供的式 I 所示化合物作为发光层在制备有机电致发光器件中的应用及含有式 I 所示化合物作为发光层的有机电致发光器件,也属于本发明的保护范围。其中,所述有机电致发光器件具体为有机电致磷光发光器件,更具体为有机电致橙色磷光发光材料;所述发光材料的发光波长具体为 460-620nm,具体为 590、592、594、596、602、604、618 或 590-618nm。

[0051] 具体的,所述有机电致发光器件由下至上依次由透明基片、阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和阴极层组成;

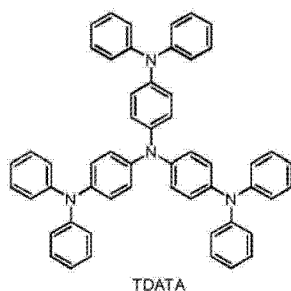
[0052] 其中,构成所述透明基片的材料为玻璃或柔性基片;

[0053] 构成所述阳极层的材料为无机材料或有机导电聚合物;其中,所述无机材料为氧化铟锡、氧化锌、氧化锡、金、银或铜;所述有机导电聚合物选自聚噻吩、聚乙烯基苯磺酸钠和聚苯胺中的至少一种;

[0054] 构成所述空穴注入层的材料为 TDATA;

[0055] 所述 TDATA 的结构式如下:

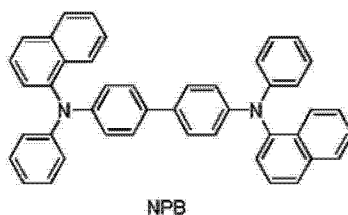
[0056]



[0057] 构成所述空穴传输层的材料为 NPB；

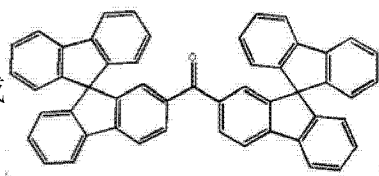
[0058] 所述 NPB 的结构式如下：

[0059]



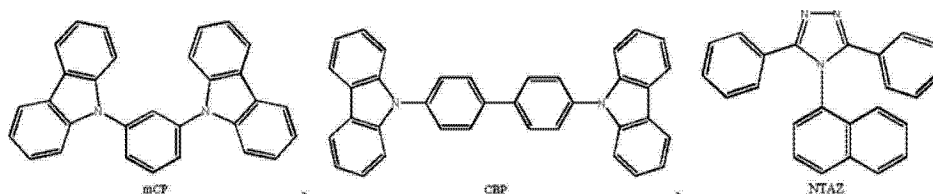
[0060] 构成所述有机发光层的材料为式 I 所示化合物和主体材料；

[0061] 其中,所述主体材料为 mCP、CBP、NATZ 或



[0062] 其中, mCP、CBP 和 NATZ 的结构式如下所示：

[0063]

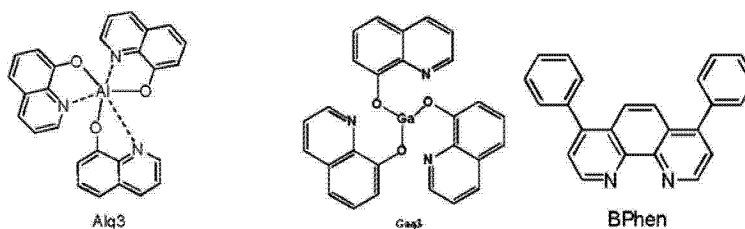


[0064] 式 I 所示化合物的质量为主体材料质量的 4-6%, 具体为 5%；

[0065] 构成所述电子传输层的材料为 Alq3、Gaq3 或 BPhen；

[0066] 其中, Alq3、Gaq3、BPhen 和 TPBi 的结构式依次如下：

[0067]



[0068] 构成所述阴极层的材料选自下述元素中的任意一种或任意两种组成的合金或下述元素的氟化物：锂、镁、银、钙、锶、铝、铟、铜、金和银。

[0069] 具体的,所述空穴注入层的厚度为 30-50nm, 具体为 40nm；

[0070] 所述空穴传输层的厚度为 5-15nm, 具体为 10nm；

[0071] 所述有机发光层的厚度为 10-100nm, 具体为 50nm ;

[0072] 所述电子传输层的厚度为 10-30nm, 具体为 20nm ;

[0073] 所述阴极层的厚度为 90-110nm, 具体为 100nm。

[0074] 本发明基于电致磷光材料需要好的成膜性能和具有较短磷光寿命的高效磷光材料, 同时提高发光效率, 提高发光器件的性能, 提供了一系列具有吡唑基团的铱或铂配合物电致磷光发光材料。该类化合物具有成膜性能优异, 发光效率高等特点, 而且原料易得, 制备简便, 总体收率高, 大大降低的磷光材料的成本, 具有重要的应用价值。

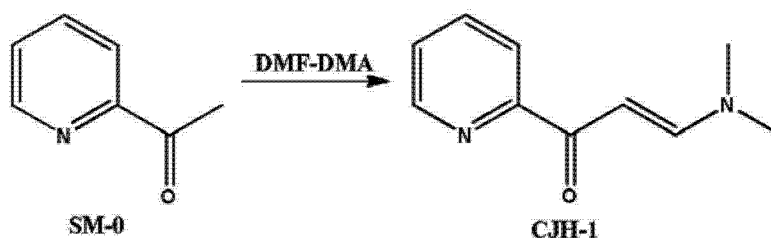
具体实施方式

[0075] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述, 但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0076] 下述实施例 1 中, 所用起始反应物 CJH-5 是按照如下方法制备而得 :

[0077] 第一步 : (E)-3-(二甲氨基)-1-(吡啶-2-基)丙烯-1-酮的制备

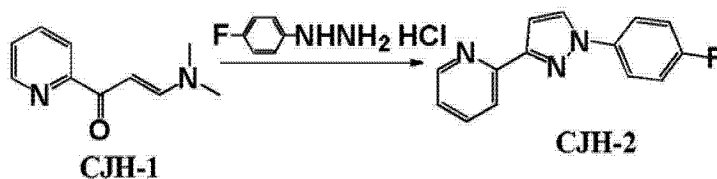
[0078]



[0079] 12.1g 的 2-乙酰基吡啶溶于 150ml 甲苯中, 搅拌下加入 30ml 的 DMF-DMA, 加热升温回流反应 24 小时, 冷却到室温, 减压浓缩干, 向残余物内加入 150ml 的石油醚, 搅拌分散, 过滤, 滤饼用石油醚洗, 得中间体 13g, 黄色结晶。

[0080] 第二步 : 2-(1-(4-氟苯基)-1H-吡唑-3-基)吡啶的制备

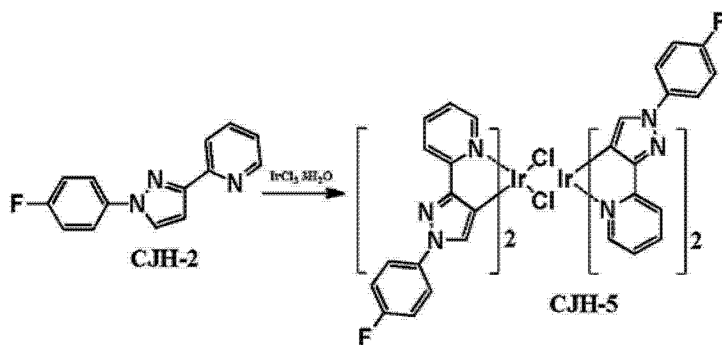
[0081]



[0082] 5g 的 CJH-1 和 80ml 的乙酸混合, 用冰盐浴冷却至 -5°C , 分批加入 5g 的 4-氟苯肼盐酸盐, 搅拌反应 2 小时, 缓慢升到室温反应过夜, 得到清亮的溶液, 将反应液倒入 200ml 冰水中, 用乙酸乙酯萃取三次, 收集有机相, 用饱和盐水洗三次, 有机相干燥, 减压浓缩干, 残余物用硅胶柱分离纯化, 乙酸乙酯和石油醚洗脱, 得到 6.5g 的 CJH-2, 黄色固体。

[0083] 第三步 : 中间体 CJH-5 的制备

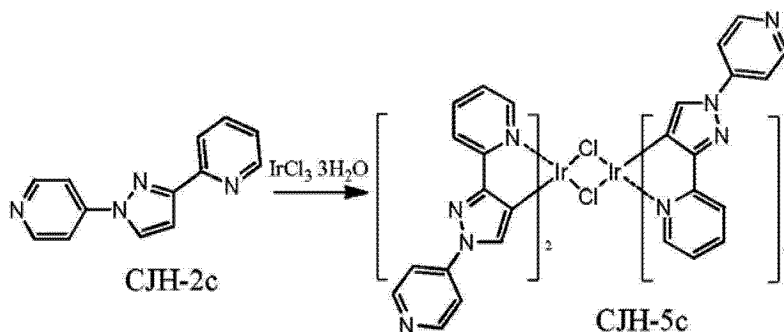
[0084]



[0085] 2.4g 的 CJH-2 和 1.75g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分散在 60ml 的乙二醇乙醚和 20ml 水中, 在氮气保护下, 升温回流反应 24 小时, 冷却到室温, 过滤, 滤饼用水洗, 真空干燥, 得 2.2g 的化合物 CJH-5, 褐色固体。

[0086] 按照与上相同的步骤, 仅将第三步所用 CJH-2 所示化合物 2-(1-(4-氟苯基)-1H-吡唑-5-基)吡啶替换为 2-(1-(吡啶-4-基)-1H-吡唑-5-基)吡啶, 得到实施例 5 所用起始反应物 CJH-5c;

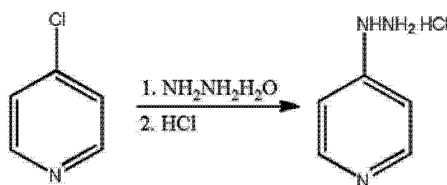
[0087]



[0088] 下述实施例 2 所用起始反应物 CJH-5b 是按照如下方法制备而得:

[0089] 第一步: 4-肼基吡啶盐酸盐的制备

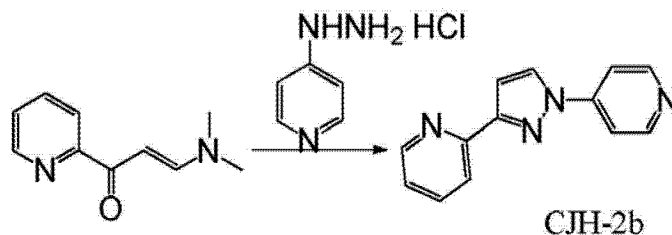
[0090]



[0091] 3.0g 的 4-氯吡啶盐酸盐和 20ml 的 85% 水合肼以及 20ml 的乙醇混合, 加热回流反应 24 小时, 冷却到室温, 减压浓缩 1/2, 加入 20ml 水稀释, 用乙酸乙酯/THF 混合溶液萃取, 有机相干燥, 减压浓缩干, 残余物用二氯甲烷溶解, 向反应液内通入干燥的氯化氢气体, 过滤出沉淀, 得 4-肼基吡啶盐酸盐白色固体。

[0092] 第二步: 化合物 CJH-2b 的制备

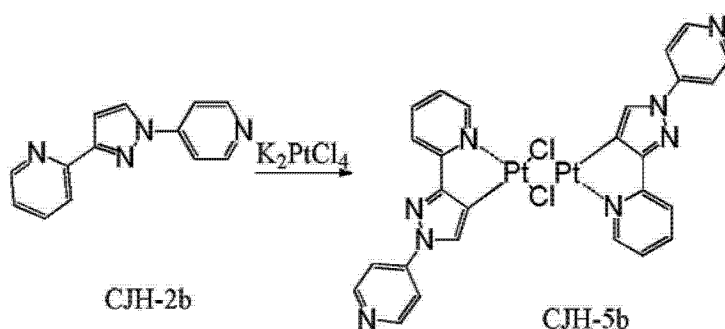
[0093]



[0094] 5.0g 化合物 CJH-1 和 80ml 的乙酸混合,用冰盐浴冷却至 -5°C ,分批加入 4.2g 的 4-肼基吡啶盐酸盐,搅拌反应 2 小时,缓慢升到室温反应过夜,得到清亮的溶液,将反应液倒入 200ml 冰水中,用乙酸乙酯萃取三次,收集有机相,用饱和盐水洗三次,有机相干燥,减压浓缩干,残余物用硅胶柱分离纯化,乙酸乙酯和石油醚洗脱,得到 5.2g 的 CJH-2b,红色固体。

[0095] 第三步:化合物 CJH-5b 的制备

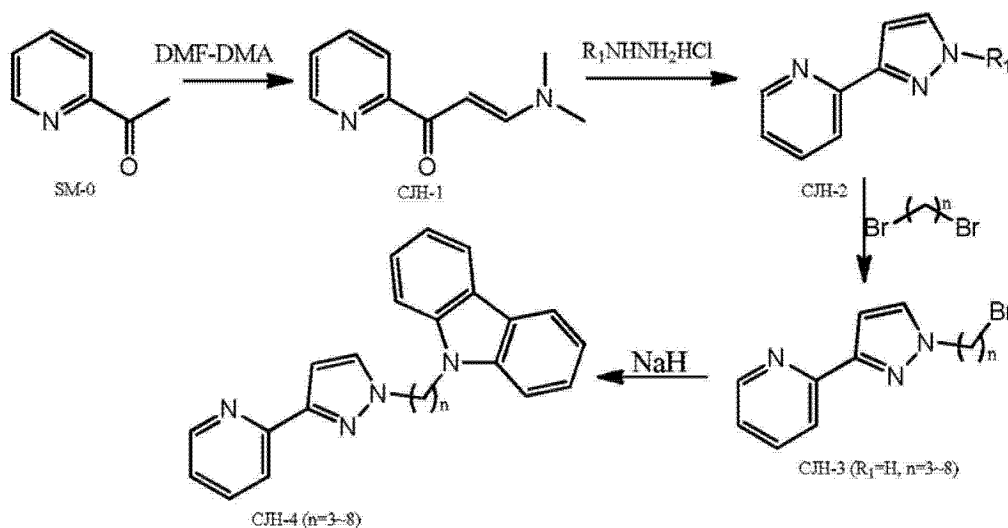
[0096]



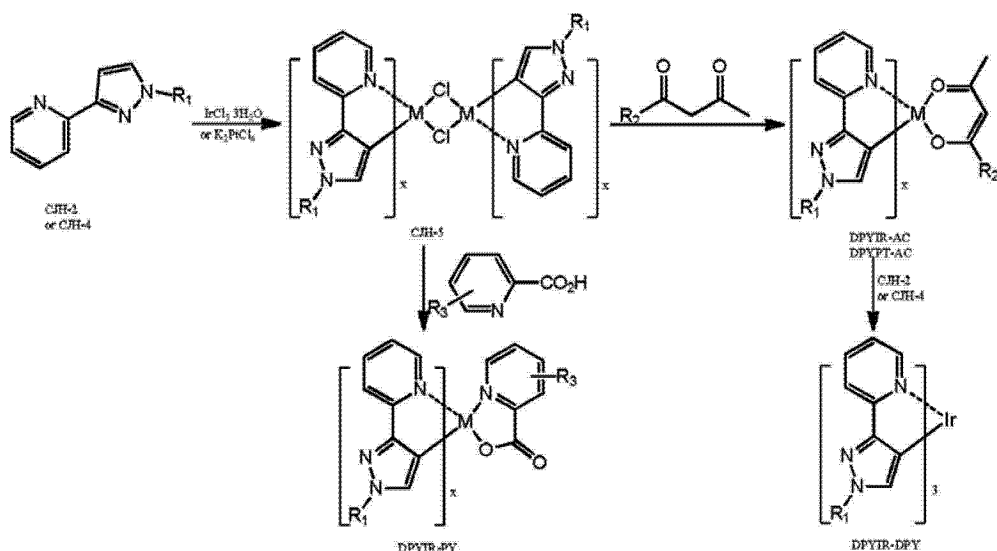
[0097] 2.2g 的 CJH-2b 和 2.0g 的 K_2PtCl_4 分散在 60ml 的乙二醇乙醚和 20ml 水中,在氮气保护下,升温至 80°C 搅拌反应 24 小时,冷却到室温,过滤,滤饼用水洗,真空干燥,得 1.6g 的化合物 CJH-5b,褐色固体。

[0098] 本发明提供的式 I 所示化合物,其制备方法可按如下反应式制备而得:

[0099]



[0100]



[0101] 下述实施例对 OLED 材料及器件进行性能测试的测试仪器及方法如下:OLED 器件性能检测条件:

[0102] 亮度和色度坐标:使用光谱扫描仪 PhotoResearch PR-715 测试;

[0103] 电流密度和起亮电压:使用数字源表 Keithley 2420 测试;

[0104] 功率效率:使用 NEWPORT 1931-C 测试。

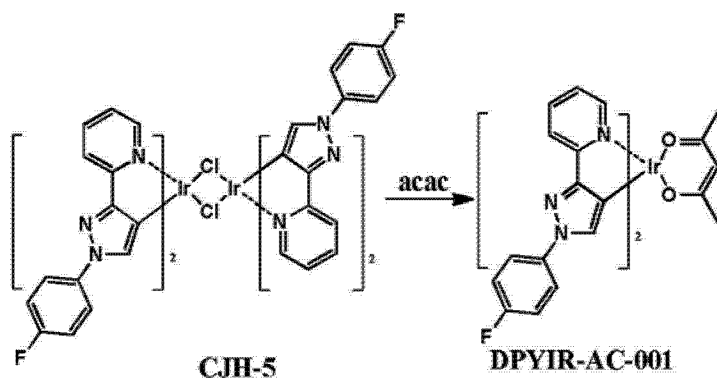
[0105] 下述实施例中所用缩写定义如下:

[0106]

THF	四氢呋喃
n-BuLi	正基锂
DCM	二氯甲烷
(PinB) ₂	联硼酸频那醇酯
Pd(PPh ₃) ₄	四(三苯基膦)钯
DMF-DMA	1,1-二甲氧基-N,N-二甲基甲胺

[0107] 实施例 1 化合物 DPYIR-AC-001 的制备

[0108]



[0109] 1.4g 的化合物 CJH-5 和 200mg 的乙酰丙酮以及 424mg 的无水碳酸钠分散在 40ml

的乙二醇乙醚 / 乙腈中,在氮气保护下,升温回流反应 24 小时,冷却到室温,将反应液倒入水中,用 DCM 萃取,有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,残余物经硅胶柱分离纯化,得 950mg 的化合物 DPYIR-AC-001,褐色固体。

[0110] 实验数据:

[0111] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.28-8.34 (m, 4H), 8.13-8.14 (d, 2H), 7.86-7.91 (t, 2H), 7.52-7.55 (m, 4H), 7.21-7.25 (m, 4H), 7.07-7.11 (t, 2H), 5.01 (s, 1H), 1.64 (s, 6H)。

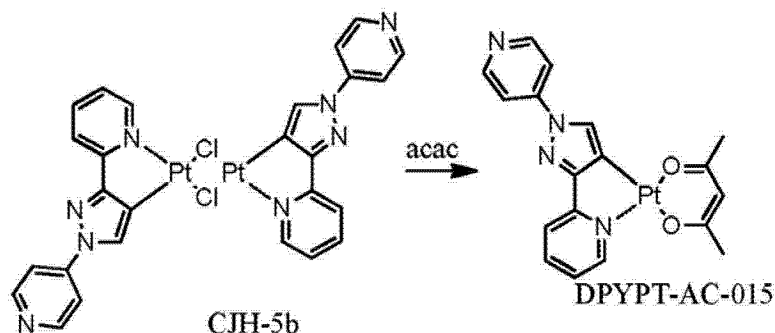
[0112] (1) 玻璃化温度 (DSC): 287.98°C;

[0113] (2) UV 最大吸收波长 (DCM): 275nm, 285nm, 295nm;

[0114] (3) 磷光发射波长 (DCM): 614nm。

[0115] 实施例 2 化合物 DPYPT-AC-015 的制备

[0116]



[0117] 取 1.0g 的 CJH-5b 和 225mg 的乙酰丙酮以及 470mg 的无水碳酸钠分散在 40ml 的乙二醇乙醚中,在氮气保护下,升温 100°C 搅拌反应 24 小时,冷却到室温,过滤,滤饼用水洗,再用 DCM 溶解,过滤,滤液干燥,过滤,滤液减压浓缩干,得 650mg 的化合物 DPYPT-AC-015,红色固体。

[0118] 实验数据:

[0119] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.30-8.36 (m, 3H), 8.14-8.17 (m, 2H), 7.84-7.87 (m, 2H), 7.52-7.55 (m, 2H), 5.00 (s, 1H), 1.66 (s, 6H)。

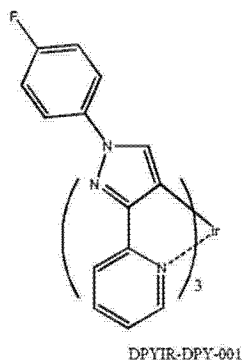
[0120] (1) 玻璃化温度 (DSC): 264.87°C;

[0121] (2) UV 最大吸收波长 (DCM): 275nm, 285nm, 305nm;

[0122] (3) 磷光发射波长 (DCM): 618nm。

[0123] 实施例 3 化合物 DPYIR-DPY-001 的制备

[0124]



[0125] 768mg 的 DPYIR-AC-001 和 480mg 化合物 CJH-2,用 20ml 的甘油搅拌分散、在氮气

保护下,升温至 180℃,搅拌反应 8 小时,冷却到室温,将反应液倾倒入 100ml 的 1N 稀盐酸中,抽滤、滤饼用水洗、将得到固体用硅胶柱分离纯化、得到 550mg 的 DPYIR-DPY-001,褐色固体。

[0126] 实验数据:

[0127] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.27-8.34 (m, 4H), 8.13-8.15 (d, 2H), 7.87-7.90 (m, 2H), 7.53-7.56 (m, 4H), 7.22-7.24 (m, 4H), 7.06-7.10 (m, 2H)。

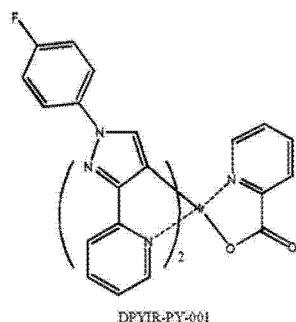
[0128] (1) 玻璃化温度 (DSC): 289.38℃;

[0129] (2) UV 最大吸收波长 (DCM): 275nm, 285nm, 315nm;

[0130] (3) 磷光发射波长 (DCM): 604nm。

[0131] 实施例 4 化合物 DPYIR-PY-001 的制备

[0132]



[0133] 1.4g 化合物 CJH-5 和 707mg 的 2-吡啶甲酸、324mg 的无水碳酸钾以及 50ml 的 1,4-二氧六环,升温回流搅拌反应 8 小时,减压浓缩干,残余物用硅胶柱分离纯化,得到 0.8g 的化合物 DPYIR-PY-001,褐色的固体。

[0134] 实验数据:

[0135] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.26-8.36 (m, 6H), 8.13-8.17 (m, 3H), 7.82-7.88 (m, 3H), 7.50-7.57 (m, 4H), 7.21-7.24 (m, 4H), 6.90-6.95 (m, 2H)。

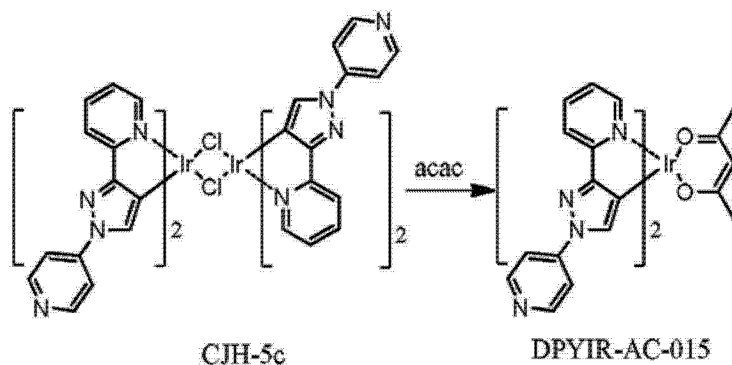
[0136] (1) 玻璃化温度 (DSC): >300℃;

[0137] (2) UV 最大吸收波长 (DCM): 265nm, 305nm, 315nm;

[0138] (3) 磷光发射波长 (DCM): 602nm。

[0139] 实施例 5 化合物 DPYIR-AC-015 的制备

[0140]



[0141] 按照实施例 1 的步骤,仅将 CJH-5 替换为 CJH-5c,得到化合物 DPYIR-AC-015,为褐色固体。

[0142] 实验数据：

[0143] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) : δ = 8.32-8.37 (m, 6H), 8.14-8.17 (m, 4H), 7.85-7.89 (m, 4H), 7.54-7.57 (m, 4H), 5.01 (s, 1H), 1.64 (s, 6H)。

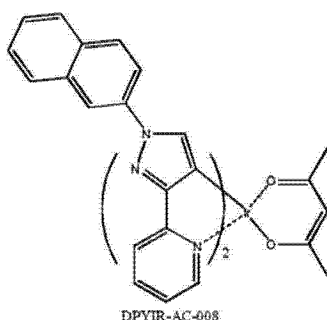
[0144] (1) 玻璃化温度 (DSC) : 295.49 $^{\circ}\text{C}$;

[0145] (2) UV 最大吸收波长 (DCM) : 255nm, 305nm, 325nm ;

[0146] (3) 磷光发射波长 (DCM) : 592nm。

[0147] 实施例 6 化合物 DPYIR-AC-008 的制备

[0148]



[0149] 按照实施例 2 中起始反应物 CJH-5b 的制备方法, 将第一步所用 4-氯吡啶盐酸盐替换为 2-溴萘, 得到 2-萘基萘, 并相应替换第二步和第三步中相应反应物, 得到该实施例所用起始反应物, 再将 CJH-5b 替换, 得到该实施例所得化合物 DPYIR-AC-008, 为褐色固体。

[0150] 实验数据：

[0151] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) : δ = 8.29-8.36 (m, 4H), 8.11-8.18 (m, 8H), 7.86-7.91 (m, 4H), 7.70-7.75 (m, 4H), 7.28-7.36 (m, 4H), 5.01 (s, 1H), 1.64 (s, 6H)。

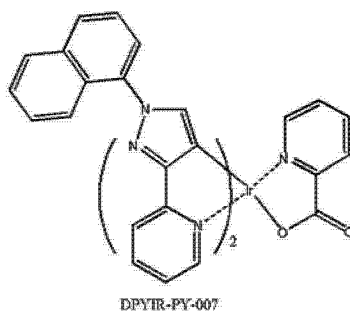
[0152] (1) 玻璃化温度 (DSC) : $>300^{\circ}\text{C}$;

[0153] (2) UV 最大吸收波长 (DCM) : 305nm, 315nm, 325nm ;

[0154] (3) 磷光发射波长 (DCM) : 604nm。

[0155] 实施例 7 化合物 DPYIR-PY-007 的制备

[0156]



[0157] 按照实施例 4 的步骤, 将反应物按照产物中的取代基进行相应替换, 得到化合物 DPYIR-PY-007, 为红色的固体。

[0158] 实验数据：

[0159] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) : δ = 8.30-8.37 (m, 6H), 8.16-8.25 (m, 9H), 7.77-7.90 (m, 5H), 7.74-7.83 (m, 4H), 7.36-7.38 (d, 4H)。

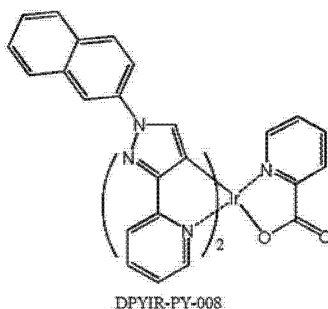
[0160] (1) 玻璃化温度 (DSC) : $>300^{\circ}\text{C}$;

[0161] (2) UV 最大吸收波长(DCM):255nm, 305nm, 325nm ;

[0162] (3) 磷光发射波长(DCM):590nm。

[0163] 实施例 8 化合物 DPYIR-PY-008 的制备

[0164]



[0165] 按照实施例 7 的步骤,将反应物按照产物中的取代基进行相应替换,得到化合物 DPYIR-PY-008,为红色的固体。

[0166] 实验数据:

[0167] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ =8.26-8.37 (m, 6H), 8.14-8.25 (m, 9H), 7.79-7.89 (m, 5H), 7.74-7.83 (m, 4H), 7.29-7.38 (m, 4H)。

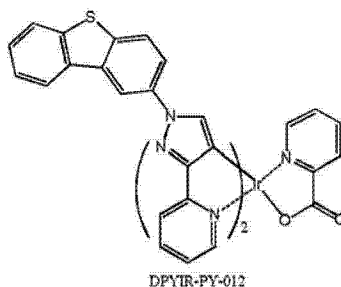
[0168] (1) 玻璃化温度(DSC):>300℃ ;

[0169] (2) UV 最大吸收波长(DCM):255nm, 305nm, 325nm ;

[0170] (3) 磷光发射波长(DCM):594nm。

[0171] 实施例 9 化合物 DPYIR-PY-012 的制备

[0172]



[0173] 按照实施例 7 的步骤,将反应物按照产物中的取代基进行相应替换,得到化合物 DPYIR-PY-012,为红色的固体。

[0174] 实验数据:

[0175] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ =8.36-8.47 (m, 5H), 8.33-8.45 (m, 6H), 8.17-8.29 (m, 9H), 7.76-7.84 (m, 4H), 7.26-7.34 (m, 2H)。

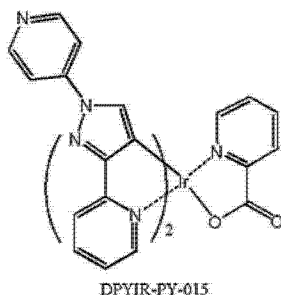
[0176] (1) 玻璃化温度(DSC):>300℃ ;

[0177] (2) UV 最大吸收波长(DCM):205nm, 255nm, 305nm ;

[0178] (3) 磷光发射波长(DCM):596nm。

[0179] 实施例 10 化合物 DPYIR-PY-015 的制备

[0180]



[0181] 按照实施例 7 的步骤,将反应物按照产物中的取代基进行相应替换,得到化合物 DPYIR-PY-015,为红色的固体。

[0182] 实验数据:

[0183] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 8.32–8.38 (m, 7H), 8.13–8.21 (m, 5H), 7.84–7.90 (m, 4H), 7.55–7.62 (m, 4H), 6.95–7.17 (m, 3H)。

[0184] (1) 玻璃化温度 (DSC): $>300^\circ\text{C}$;

[0185] (2) UV 最大吸收波长 (DCM): 255nm, 305nm, 325nm;

[0186] (3) 磷光发射波长 (DCM): 596nm。

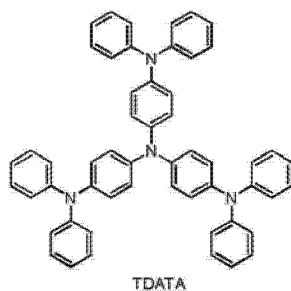
[0187] 实施例 11、制备器件 OLED-1、OLED-2、OLED-3

[0188] 1) 将涂布了 ITO 导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理 30 分钟,在去离子水中冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声 30 分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射 10 分钟,并用低能阳离子束轰击表面。

[0189] 2) 把上述处理好的 ITO 玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上继续分别蒸镀化合物 TDATA 作为空穴注入层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 40nm;

[0190] 其中,TDATA 的结构式如下:

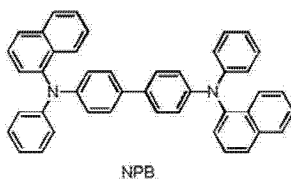
[0191]



[0192] 3) 在上述空穴注入层上继续蒸镀 NPB 为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 10nm;

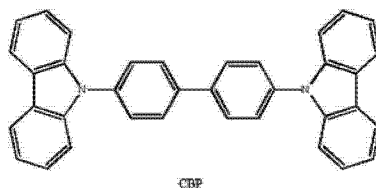
[0193] 其中,NPB 的结构式如下:

[0194]



[0195] 4) 在空穴传输层上继续蒸镀一层式 I 所示化合物 DPYIR-AC-001 和 CBP 作为器件

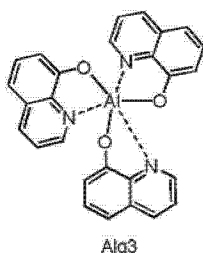
的有机发光层,化合物 DPYIR-AC-001 与 CBP 的蒸镀速率比为 1:100,化合物 DPYIR-AC-001 的用量为 CBP 质量的 5%,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀所得有机发光层的膜厚为 50nm;
[0196]



[0197] 5) 在有机发光层上继续蒸镀一层 Alq3 材料作为器件的电子传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 20nm;

[0198] 其中, Alq3 的结构式如下:

[0199]



[0200] 6) 在电子传输层之上依次蒸镀镁/银合金层作为器件的阴极层,其中镁/银合金层的蒸镀速率为 2.0 ~ 3.0nm/s,蒸镀膜厚为 100nm,镁和银的质量比为 1:9,得到本发明提供的器件 OLED-1。

[0201] 按照与上相同的步骤,仅将步骤 4) 所用 DPYIR-AC-001 替换为 DPYIR-AC-008,

[0202] 得到本发明提供的 OLED-2;

[0203] 按照与上相同的步骤,仅将步骤 4) 所用 DPYIR-AC-001 替换为 DPYIR-AC-015,

[0204] 得到本发明提供的 OLED-3。

[0205] 所得器件 OLED-1 至 OLED-3 的性能检测结果如表 1 所示。

[0206] 表 1、OLED-1 至 OLED-3 的性能检测结果

[0207]

器件 编号	器件结构	发光 波长 nm	电流 密度 A/m ²	色度 坐标 (x,y)	功率 效率 cd/A
OLED-1	NPB/CBP:5%DPYIR-AC-001/Alq3/Mg:Ag	592	2283	(0.54,0.41)	9.88
OLED-2	NPB/CBP:5%DPYIR-AC-008/Alq3/Mg:Ag	600	2298	(0.56,0.36)	9.92
OLED-3	NPB/CBP:5%DPYIR-AC-015/Alq3/Mg:Ag	594	2257	(0.54,0.38)	9.45

[0208] 由上可知,掺杂 5% 式 I 所示的磷光材料所得的有机发光器件,电流密度较高,功率效率更是高达接近了 10cd/A,而且光色为深橙色或深红色。

[0209] 实施例 12 制备器件 OLED-4 ~ OLED-8

[0210] 按照实施例 11 的方法制备,仅将 DPYIR-AC-001 依次替换为 DPYIR-PY-001, DPYIR-PY-007, DPYIR-PY-008, DPYIR-PY-012, DPYIR-PY-015,得到器件 OLED-4 ~ OLED-8。

[0211] 器件的性能详见表 2：

[0212] 表 2、OLED-4 至 OLED-8 的性能检测结果

[0213]

器件 编号	器件结构	发光 波长 nm	电流 密度 A/m ²	色度 坐标 (x,y)	功率 效率 cd/A
----------	------	----------------	------------------------------	-------------------	------------------

[0214]

OLED-4	NPB/CBP:5%DPYIR-PY-001/Alq3/Mg:Ag	594	2290	(0.54,0.35)	9.42
OLED-5	NPB/CBP:5%DPYIR-PY-007/Alq3/Mg:Ag	592	2261	(0.54,0.38)	9.35
OLED-6	NPB/CBP:5%DPYIR-PY-008/Alq3/Mg:Ag	590	2259	(0.56,0.42)	9.44
OLED-7	NPB/CBP:5%DPYIR-PY-012/Alq3/Mg:Ag	594	2296	(0.55,0.40)	9.92
OLED-8	NPB/CBP:5%DPYIR-PY-015/Alq3/Mg:Ag	598	2236	(0.56,0.37)	9.85

[0215] 由上可知,掺杂 5% 式 I 所示的磷光材料所得的有机发光器件,电流密度较高,功率效率更是高达接近了 10cd/A,而且光色为深橙色或深红色。

[0216] 尽管结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	橙色磷光OLED材料		
公开(公告)号	CN103937485A	公开(公告)日	2014-07-23
申请号	CN201310680669.5	申请日	2013-12-12
申请(专利权)人(译)	石家庄诚志永华显示材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	石家庄诚志永华显示材料有限公司		
[标]发明人	曹建华 郭剑 李雅敏 华瑞茂		
发明人	曹建华 郭剑 李雅敏 华瑞茂		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 C07D401/04 C07D401/14 C07D409/14 H01L51/54		
代理人(译)	关畅		
其他公开文献	CN103937485B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种橙色磷光OLED材料。该橙色磷光材料，其结构通式如式I所示。本发明基于电致磷光材料需要好的成膜性能和具有较短磷光寿命的高效磷光材料，同时提高发光效率，提高发光器件的性能，提供了一系列具有吡唑基团的铱或铂配合物电致磷光发光材料。该类化合物具有成膜性能优异，发光效率高等特点，而且原料易得，制备简便，总体收率高，大大降低的磷光材料的成本，具有重要的应用价值。

的成本,具有重要的应用价值。

