



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113121608 B

(45) 授权公告日 2023.07.04

(21) 申请号 201911416656.0

(74) 专利代理机构 南京艾普利德知识产权代理

(22) 申请日 2019.12.31

事务所(特殊普通合伙)

(65) 同一申请的已公布的文献号

32297

申请公布号 CN 113121608 A

专利代理人 张铂

(43) 申请公布日 2021.07.16

(51) Int.CI.

C07F 15/00 (2006.01)

(73) 专利权人 马鞍山南大高新技术研究院有限公司

C09K 11/06 (2006.01)

地址 238261 安徽省马鞍山市和县郑浦港
新区镇淮路现代产业孵化园4号楼

H10K 85/30 (2023.01)

专利权人 马鞍山南京大学高新技术研究院

H10K 50/11 (2023.01)

(72) 发明人 张锋 杨楠 何春焕 吴孟孟
李烨 王晶晶 郑佑轩 王毅
潘毅 吕宝源

B01J 31/22 (2006.01)

(54) 发明名称

一种主配体含有二苯并杂环或氮杂-二苯并
杂环的铱配合物及应用

(56) 对比文件

US 2017069848 A1, 2017.03.09

(57) 摘要

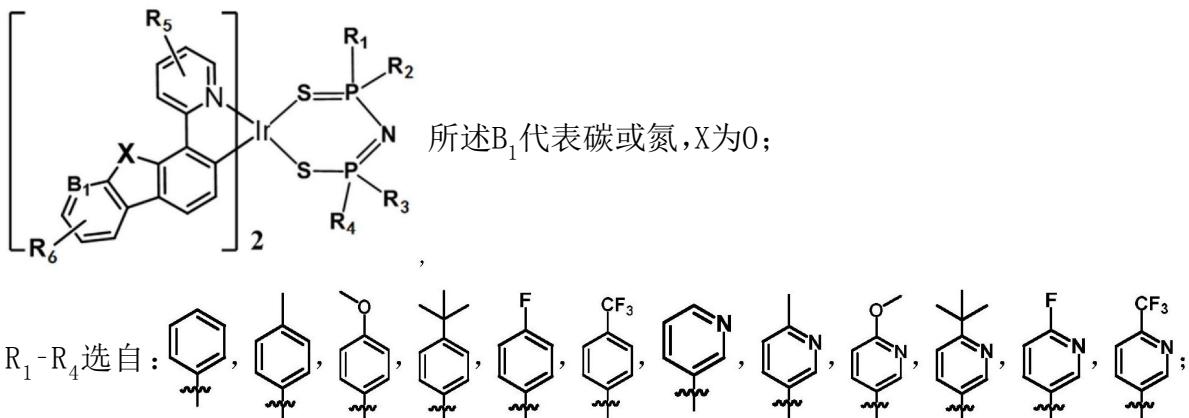
CN 108484679 A, 2018.09.04

CN 1802382 A, 2006.07.12

审查员 梁清刚

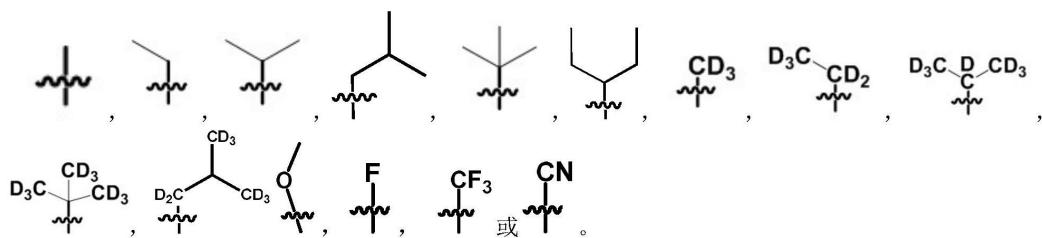
权利要求书4页 说明书13页 附图3页

1. 一种铱配合物，其特征在于结构通式如下：

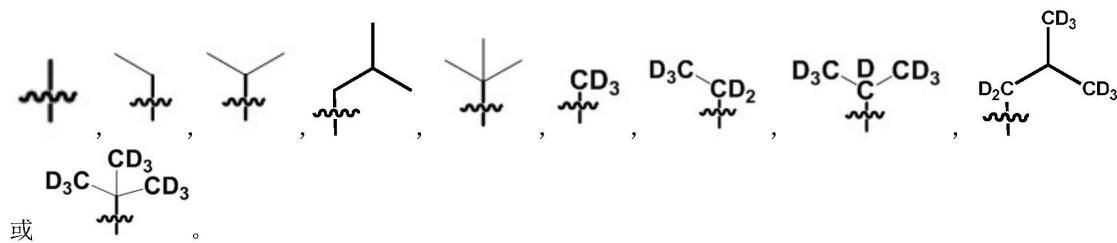


R₅或R₆独立地选自氢、氘、卤素基团、氨基、腈基，或者非取代或者被氘或卤素基团取代的以下基团：C1-C6烷基、C3-C10环烷基、C1-C6烷氧基、C2-C10烯基、C2-C10炔基或C1-C6烷硫基。

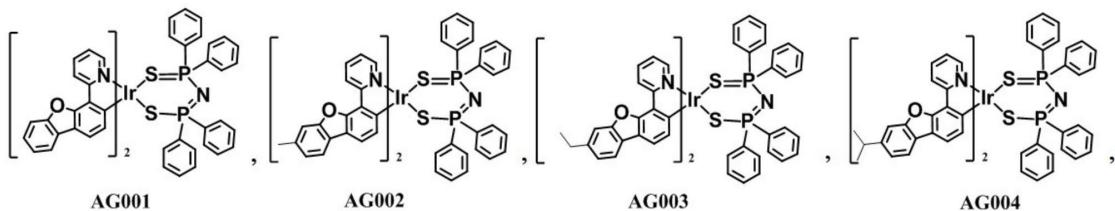
2. 如权利要求1所述的铱配合物，其特征在于所述R₅选自如下基团：

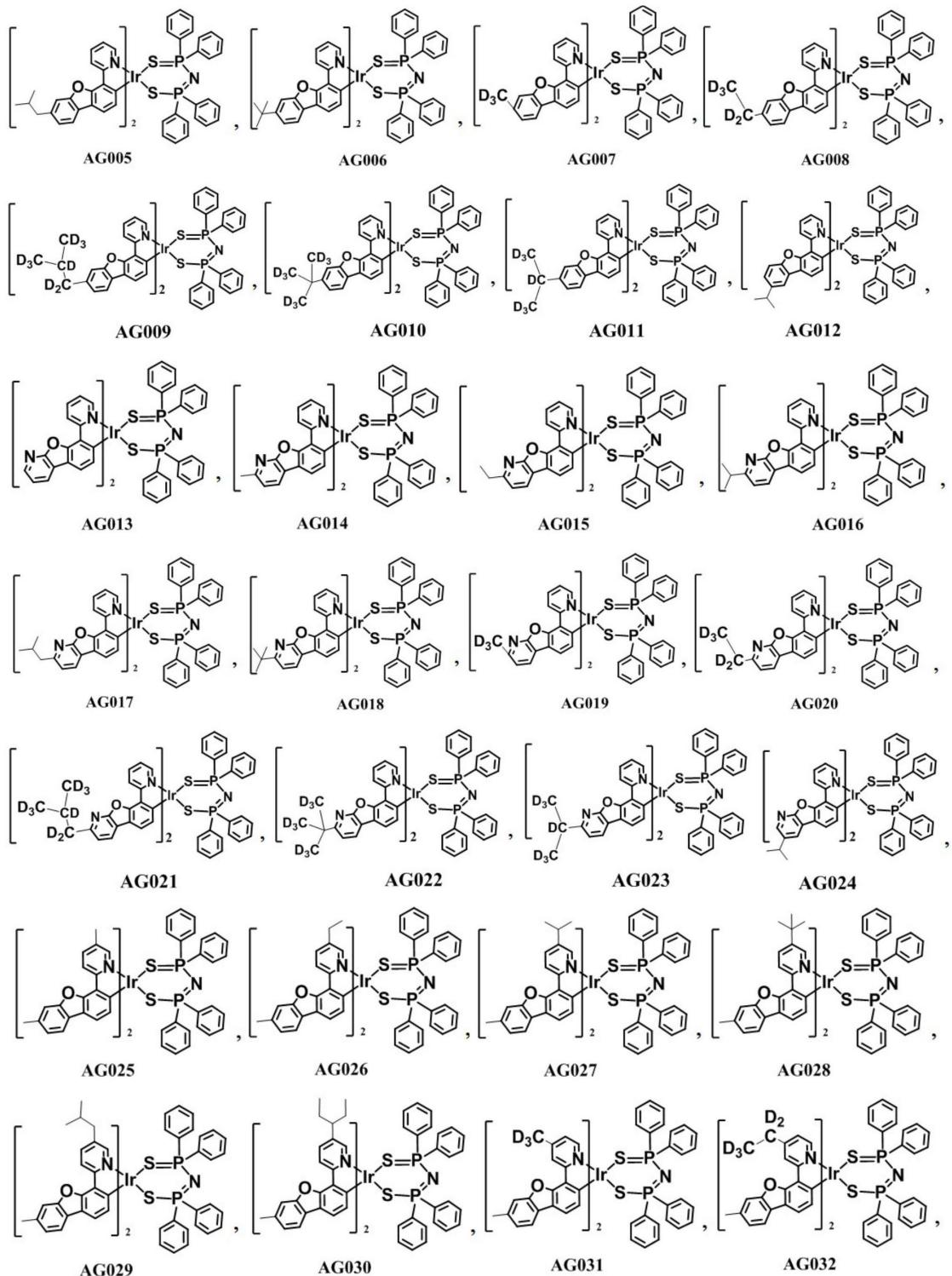


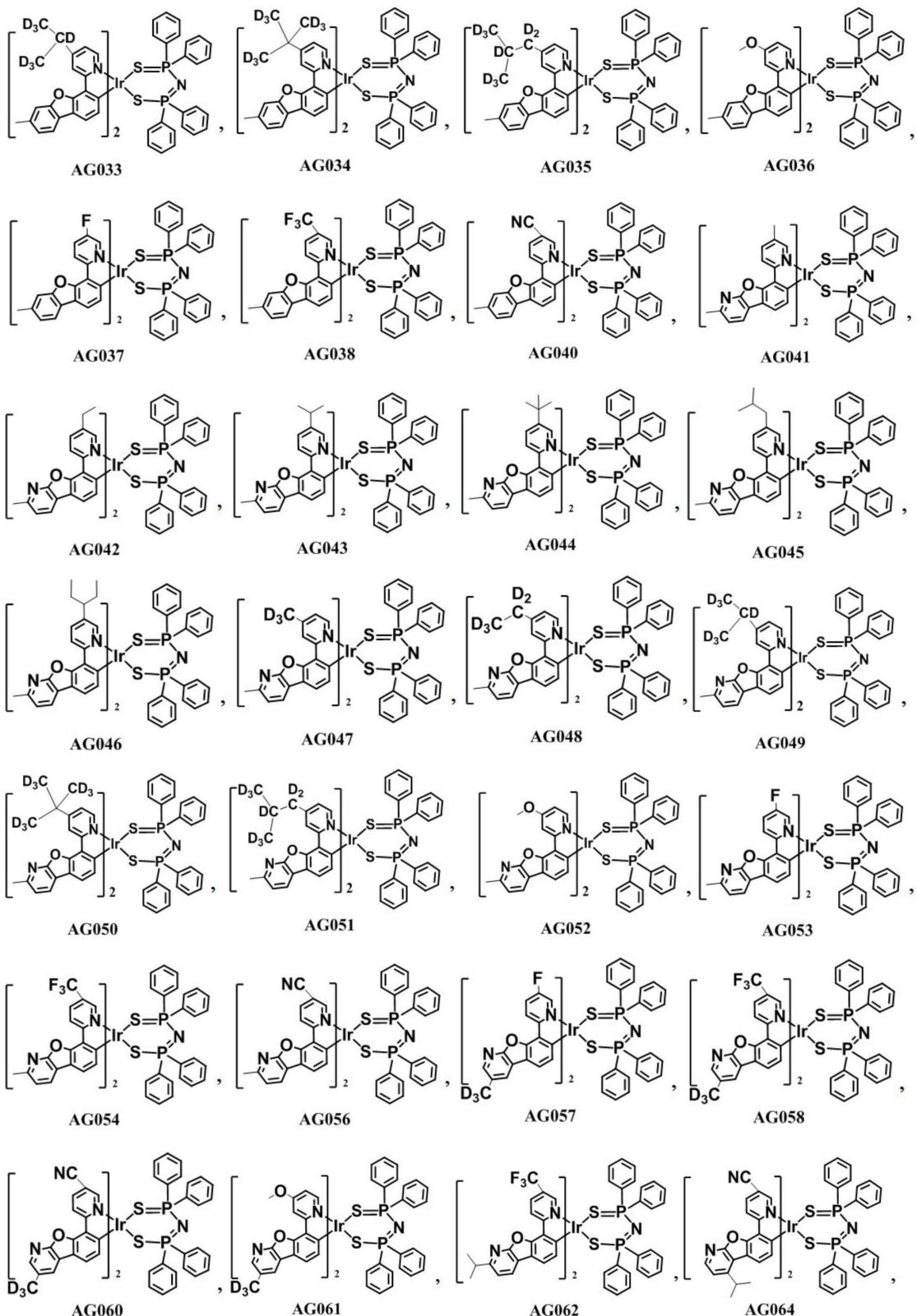
3. 如权利要求1所述的铱配合物，其特征在于所述R₆选自如下基团：

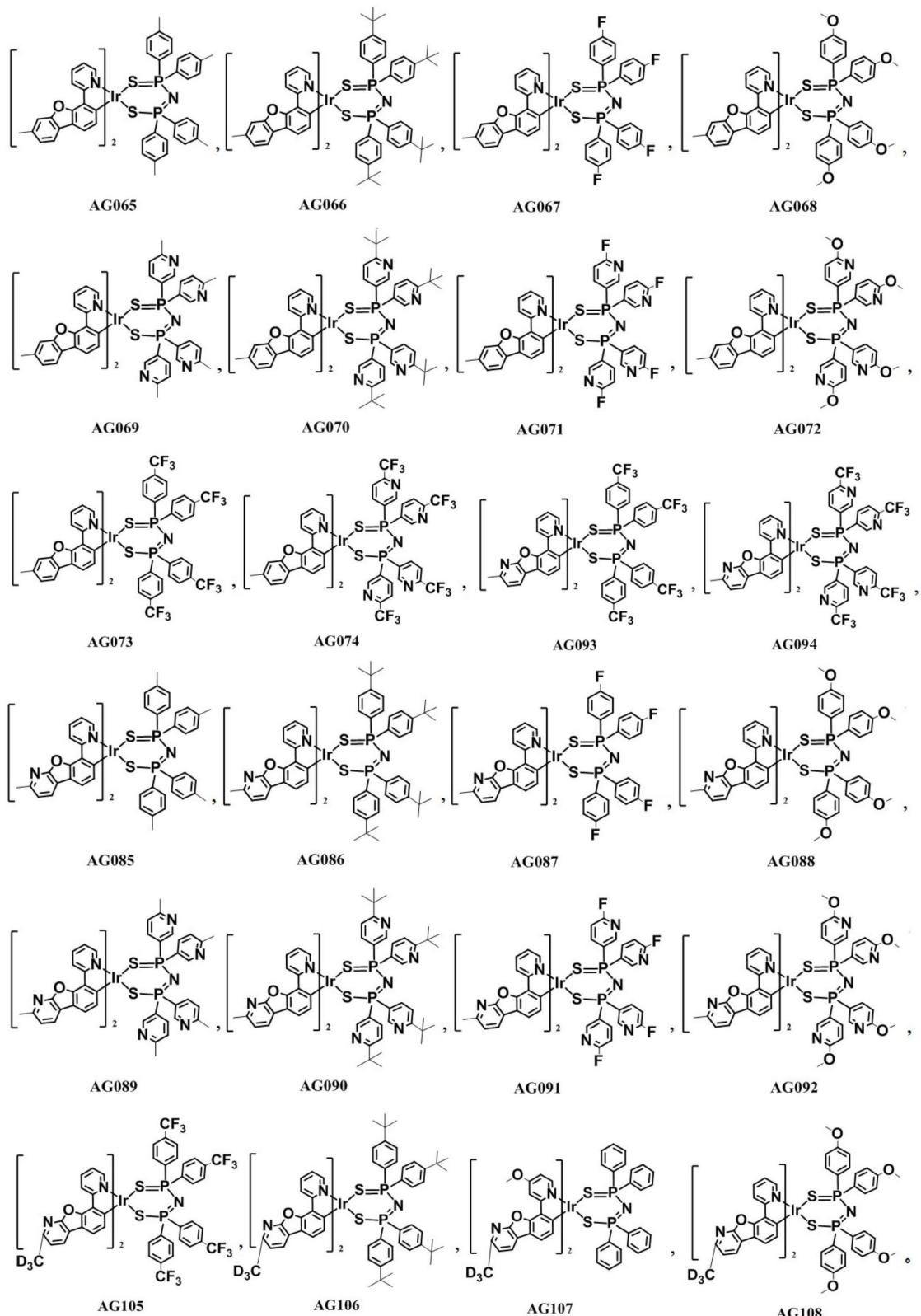


4. 如权利要求1所述的铱配合物，其特征在于所述铱配合物选自如下结构：









5.如权利要求1-4任一项所述的铱配合物作为发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

一种主配体含有二苯并杂环或氮杂-二苯并杂环的铱配合物及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件(OLED)技术领域,尤其涉及一类硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺作为辅助配体的铱配合物及其作为发光材料在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] OLED在显示技术领域,由于不依赖背光源主动发光,具有低能耗、对比度高、响应时间短、广视角、易于柔性化等优点,被普遍认为能够取代液晶LCD、无机LED等显示器,可作为下一代明星显示技术用于手机、彩电等的理想显示屏。在照明领域,由于OLED照明更接近自然光,可降低对眼睛的伤害。因此,OLED在固态照明和平板显示方面显示出诱人的前景。相比于无机发光材料,用于OLED器件的有机发光材料具有种类丰富、合成及制备工艺简单、生产成本低、性能易通过结构的修饰得到调节、易实现柔性等优点。早期OLED的有机发光材料主要为单重态激子发光的传统荧光材料,传统荧光材料最多只能利用其中25%的单重态激子发光,剩余75%的三重态激子通过无辐射跃迁损失掉,而磷光材料利用三重态激子发光,而单重态又可以通过系间穿越(ISC)转移给三重态,因此磷光材料器件可以实现100%量子效率。近年来,大量研究表明,在众多磷光材料中,铱配合物被认为是OLEDs磷光材料的最理想选择。铱配合物因具有较高的发光效率及良好的光热稳定性更适合光电功能领域的应用,并且其发光颜色可通过调控配体变得更易调节。因此,铱配合物在电致发光材料领域成为研究热点。

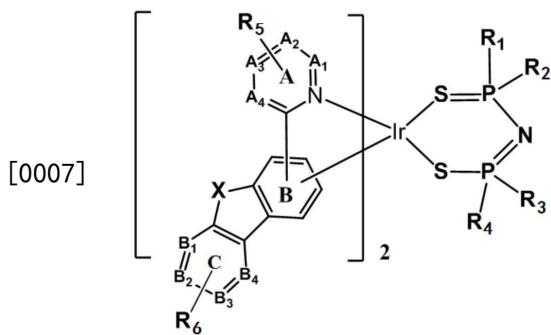
[0003] 铱配合物发光材料具有良好的电子传输性能,可以平衡载流子的传输,拓宽载流子复合区域,改善器件效率,对于提高器件的性能有重要的研究意义。而高效率的材料和器件的工作稳定性至关重要,兼具高效率和高稳定性的材料鲜有报道。另外,对于实际应用的材料其配合物的合成产率和升华提纯产率对于降低材料和器件的制备成本至关重要。因此,有必要提供一种具有器件性能优良,稳定性好,易提纯的铱配合物发光材料。

发明内容

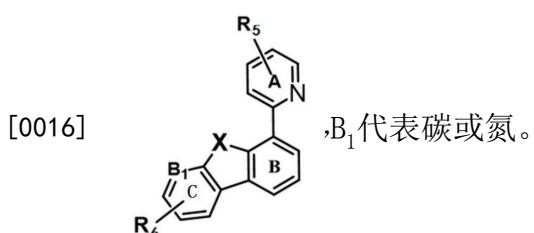
[0004] 本发明目的在于针对现有技术不足,设计了一类主配体含有二苯并杂环或氮杂-二苯并杂环,以硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺作为辅助配体的新型铱配合物,并将该材料应用于有机电致发光器件中,为OLED器件提供了一类新型高效发光材料。

[0005] 本发明具体技术方案如下:

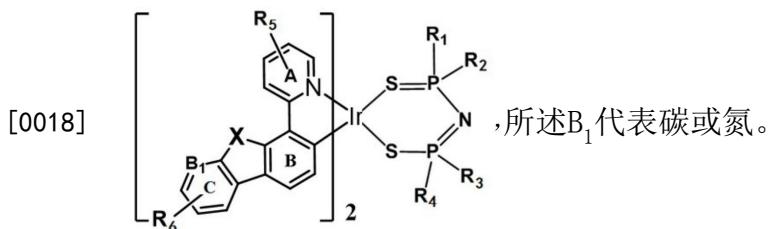
[0006] 一种铱配合物,其主配体含有二苯并杂环或氮杂-二苯并杂环,以硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺为辅助配体,所述铱配合物结构通式如下:



- [0008] 其中环A与环B通过C-C键键结, Ir与环B通过Ir-C键键结;
- [0009] 其中R₁-R₄相同或者不同, 代表取代或非取代的芳基/芳杂基, 所述芳基/芳杂基选自苯基、吡啶基、嘧啶基、呋喃基或噻吩基;
- [0010] R₅或R₆独立地表示相应环上可以为单、双、三取代、四取代或未取代的情况。其中R₅代表A环上1-4个取代基, 当为多个取代基时, 这些取代基相同或者不同, 选自氢、氘、卤素基团、氨基、腈基, 或者以下非取代或者被氘或卤素基团取代的基团: 烷基、环烷基、杂烷基、烷氧基、硅烷基、烯基、炔基、芳基、芳氧基、芳杂基、酰基、醛基、羧酸基团、酯基或烷硫基;
- [0011] R₆代表C环上1-4个取代基, 当为多个取代基时, 这些取代基相同或者不同, 选自氢、氘、卤素基团、氨基、腈基, 或者以下非取代或者被氘或卤素基团取代的基团: 烷基、环烷基、杂烷基、烷氧基、硅烷基、烯基、炔基、芳基、芳氧基、芳杂基、酰基、醛基、羧酸基团、酯基或烷硫基;
- [0012] 其中X为O、S或Se;
- [0013] 其中A₁、A₂、A₃、A₄相同或不同, 代表碳或氮, 且A₁、A₂、A₃、A₄中至少一个为碳。
- [0014] 其中B₁、B₂、B₃、B₄相同或不同, 代表碳或氮, 且B₁、B₂、B₃、B₄中至少一个为碳。
- [0015] 优选的, 所述铱配合物的主配体结构如下:

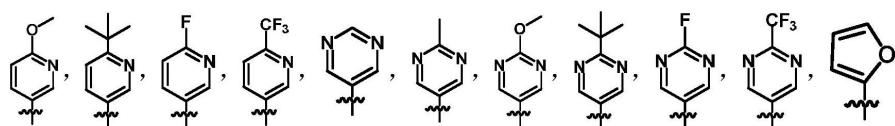


- [0017] 进一步优选的, 所述的铱配合物具有如下结构:



- [0019] 优选的, 所述的铱配合物R₁-R₄为芳基/芳杂基时, 所述芳基/芳杂基任意位被H、1个或多个C1-C6的烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6的卤代烃基、卤素基团所取代。

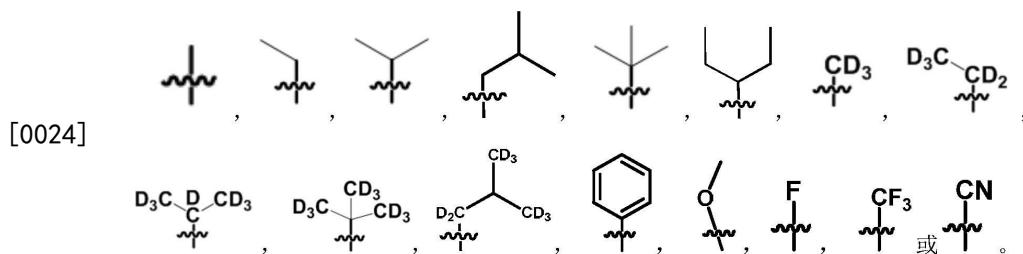
- [0020] 更优选的, R₁-R₄选自:



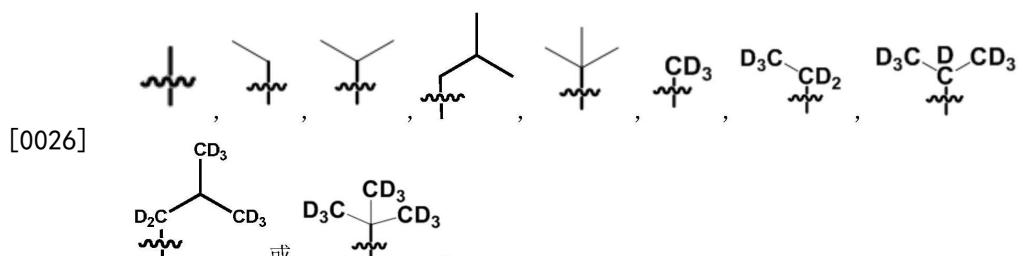
[0021] 本发明所述的铱配合物，优选X为0。

[0022] 本发明所述的铱配合物，优选所述R₅或R₆独立地选自氢、氘、卤素基团、氨基、腈基，或者以下非取代或者被氘或卤素基团取代的基团：C1-C6烷基、C3-C10环烷基、C1-C10杂烷基，杂原子选自O或S、C1-C6烷氧基、苯氧基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、C2-C10烯基、C2-C10炔基、C1-C6酰基、C1-C6醛基、C1-C6羧酸基团、C1-C6酯基、腈基或C1-C6烷硫基，或者任意位被H、1个或多个C1-C6的烷基、C1-C6烷氧基、C1-C6的卤代烃基、卤素基团所取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、呋喃基或噻吩基。

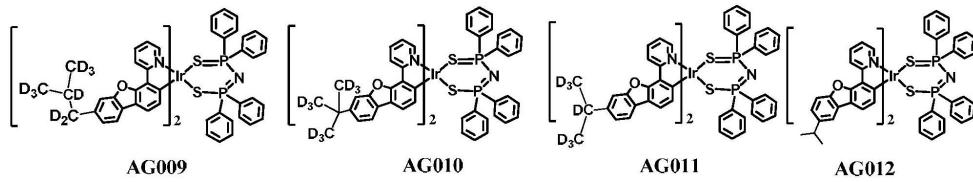
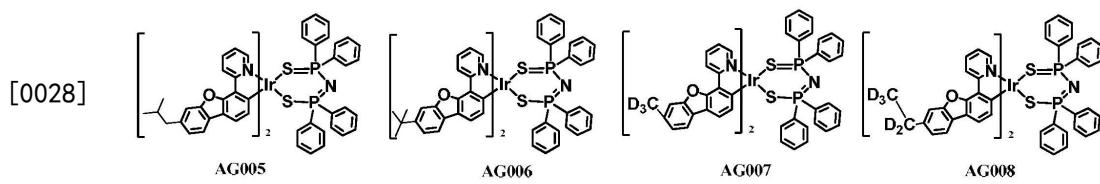
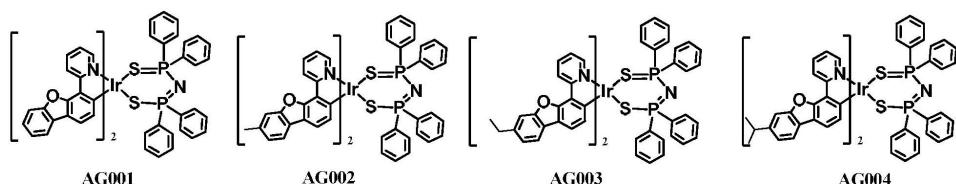
[0023] 具体的，所述R₅可选自如下基团：

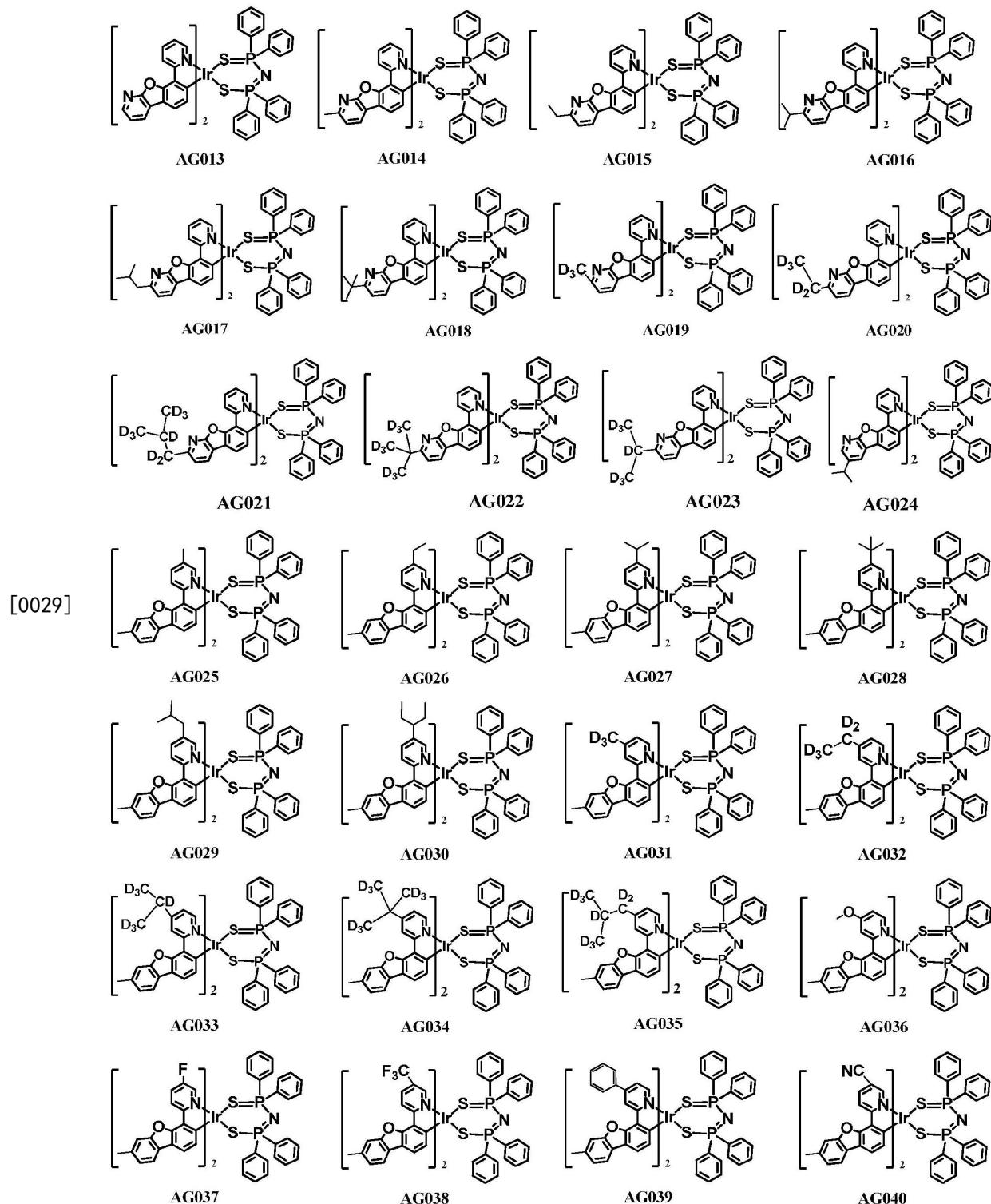


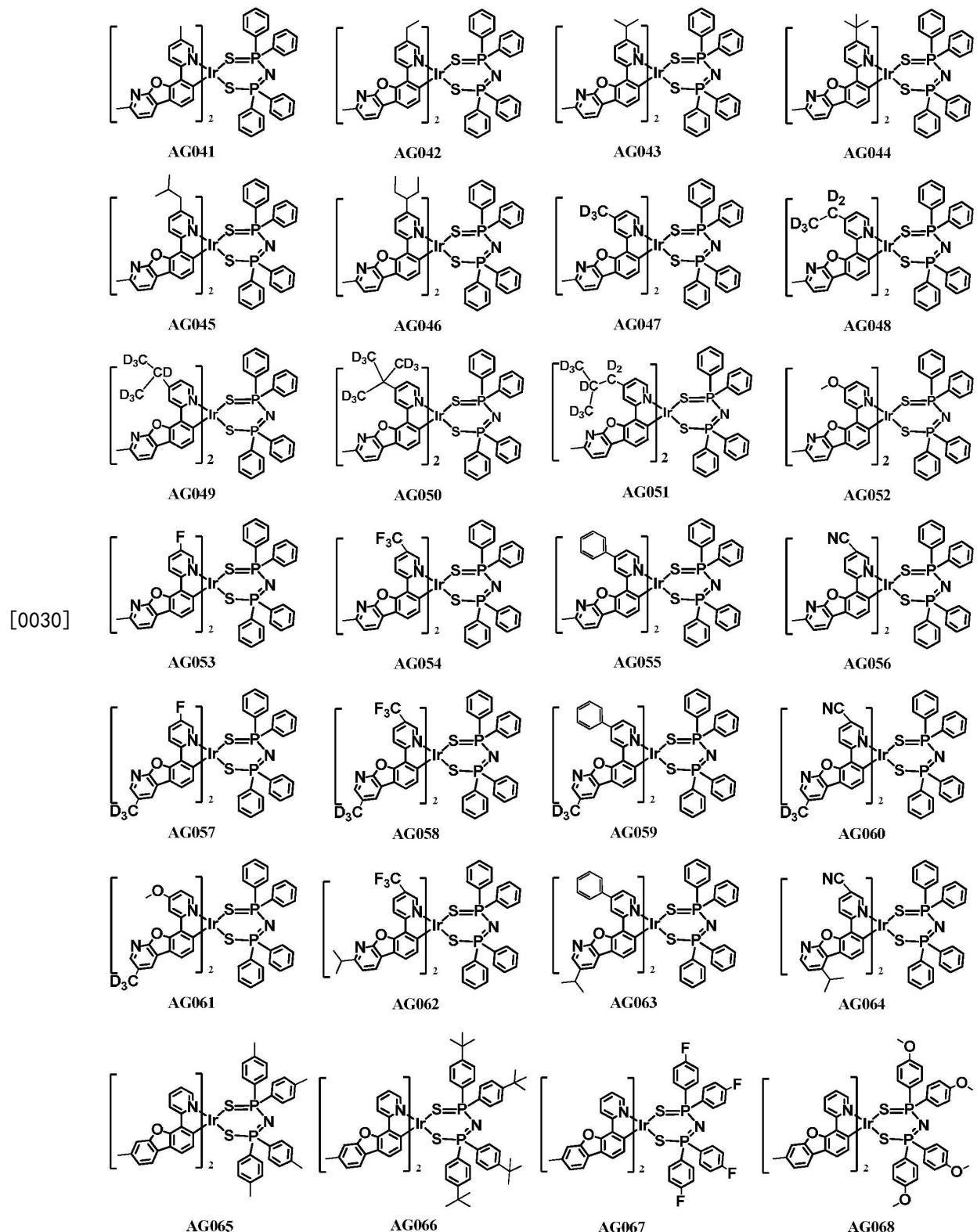
[0025] 具体的，所述R₆可选自如下基团：

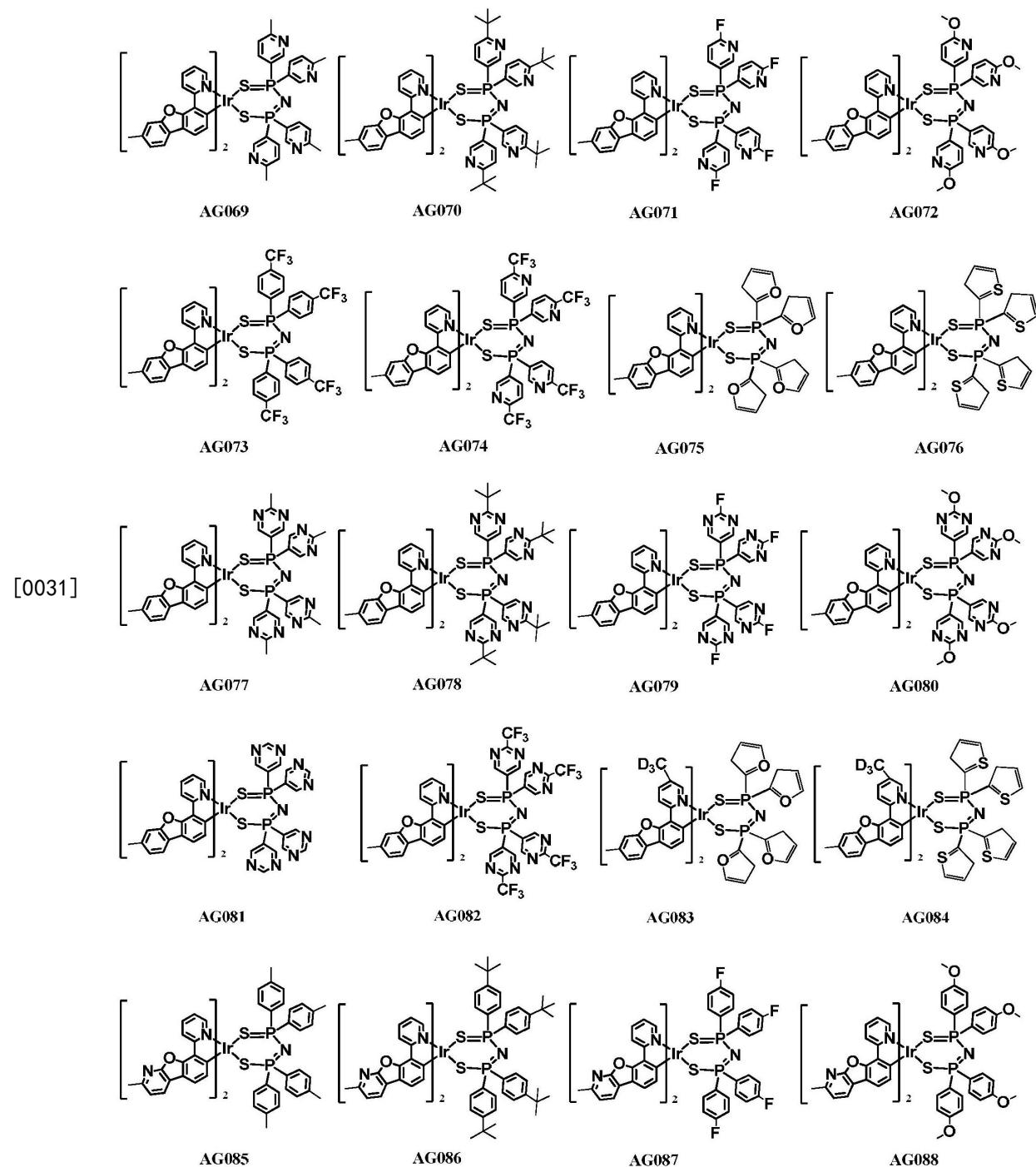


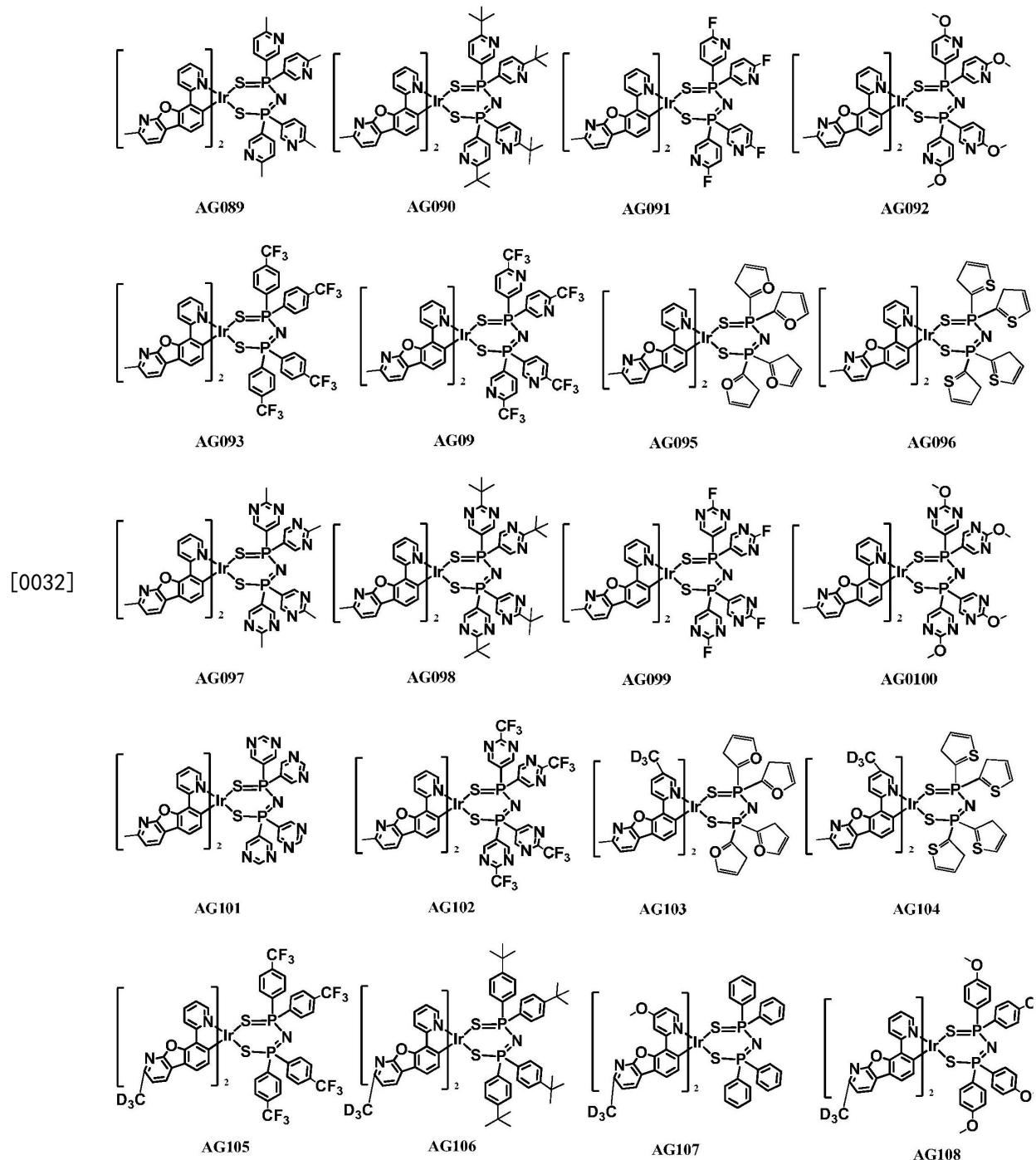
[0027] 优选的，所述铱配合物选自如下结构：











[0033] 本发明所述的铱配合物可采用常规的方法制备,例如,将主配体和 IrCl_3 以2:1的比例在乙氧基乙醇溶液中回流20小时,冷却过滤得到铱的氯桥配合物;然后铱的氯桥配合物和硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺与氢氧化钾反应制备的钾盐在乙氧基乙醇中回流10个小时得到铱配合物的粗产物,柱层析得到纯品,并进一步在真空条件下升华提纯得到满足制备器件要求的发光材料。

[0034] 本发明的另一目的在于提供本发明所述铱配合物作为发光材料在制备有机电致发光器件、光催化剂、光学探针中的应用。

[0035] 本发明所述铱配合物可以用于制备有机电致发光器件,例如,有机电致发光器件包括基片、阳极、空穴注入材料、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入材料和阴

极。基片为玻璃，阳极为氧化铟锡(ITO)，空穴注入层为2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲HAT-CN，空穴层采用4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺TAPC材料，电子传输层采用1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯TmPyPb，电子注入材料为LiF，阴极为金属Al；有机发光层包括主体材料和发光材料，所述主体材料是4,4',4"-三(9-咔唑基)三苯胺TCTA，发光材料为本发明所述铱配合物。

[0036] 本发明的有益效果：本发明提供的铱配合物分子内二苯并杂环或氮杂-二苯并杂环、硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺有助于调控材料发光颜色，能够有效调控电子传输性能，增加材料稳定性，提升器件效率，降低效率滚降。本发明所述铱配合物具有较高的制备收率和纯化收率，大大降低成本损耗，对产业化生产极为有利，在有机电致发光显示器以及照明光源的应用上具有良好前景。

附图说明

[0037] 图1为本发明中铱配合物AG014的高分辨质谱图。

[0038] 图2为本发明中铱配合物AG014的HPLC谱图。

[0039] 图3为本发明中铱配合物AG014用于有机电致发光器件的电致发光光谱。

[0040] 图4为本发明中铱配合物AG001、AG014、AG019、AG029、AG070的色坐标图。

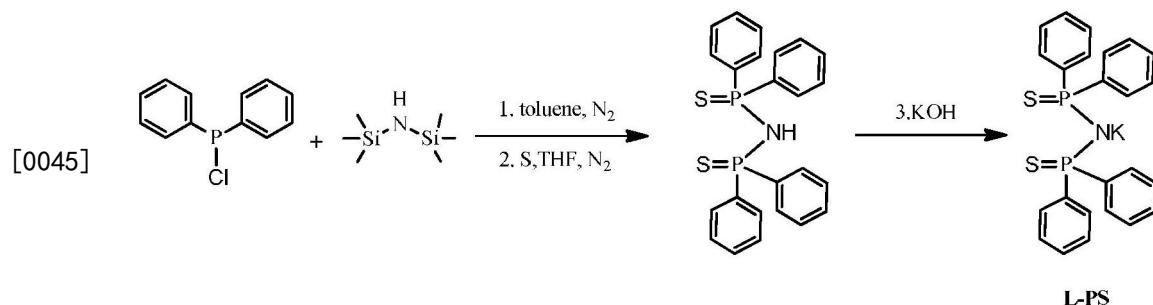
具体实施方式

[0041] 在本发明中所使用的术语，除非另有说明，一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义。

[0042] 下面结合具体实施例并参照数据进一步详细描述本发明。应理解，该实施例只是为了举例说明本发明，而非以任何方式限制本发明的范围。

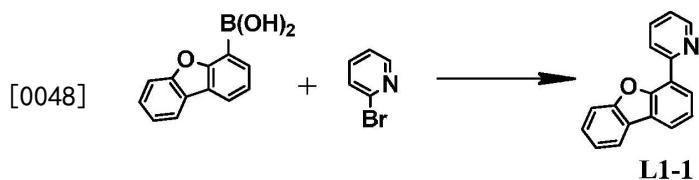
[0043] 在以下实施例中，未详细描述的各种过程和方法是本领域中公知的常规方法。

[0044] 实施例1制备硫代双二芳基/芳杂基磷酰亚胺辅助配体(L-PS)：

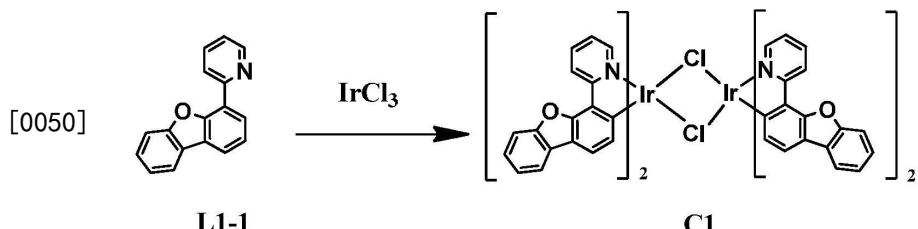


[0046] 二苯基氯化磷衍生物(10.25g,46.45mmol)和六甲基硅二烷胺(3.65g,22.65mmol)在氮气氛围下，甲苯回流反应2h，反应结束，经柱层析分离，然后在无氧条件下在四氢呋喃中用硫粉氧化得到硫代双二苯基磷酰亚胺7.63g，收率75%。再将得到的硫代双二苯基磷酰亚胺(5g,11.13mmol)溶解到二氯甲烷中，向其加入适量氢氧化钾溶液，室温反应1h，结束反应处理得白色沉淀物4.9g，即为目标产物L-PS，收率90%。

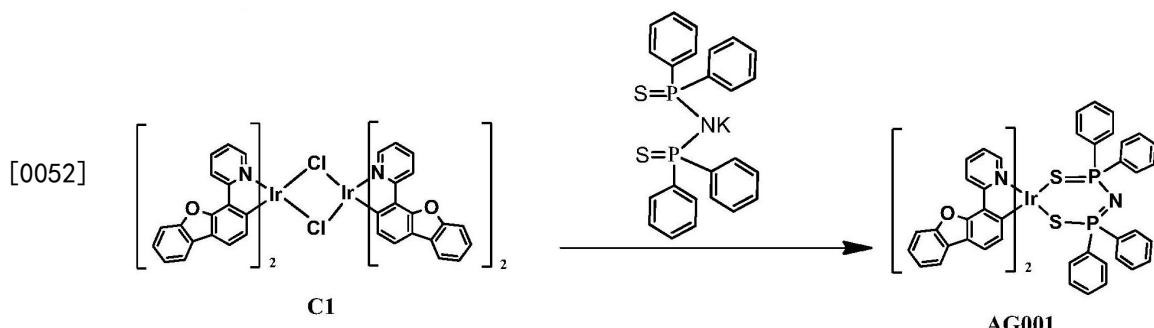
[0047] 实施例2制备本发明中的铱配合物—AG001



[0049] 制备主配体L1-1:2-溴吡啶(1.86g,11.8mmol)、4-二苯并呋喃硼酸(3.0g,14.2mmol)、四(三苯基膦)钯(0.14g,0.12mmol)催化剂以碳酸钾(4.1g,30.0mmol),溶解在45mL四氢呋喃:水(体积比2:1)混合物中,氮气气氛,回流搅拌24小时。反应结束后,冷却至室温,分液,乙酸乙酯萃取水相,收集有机相,用无水硫酸镁干燥,后用200~300目硅胶柱层析分离出产物,得到白色固体产物2.3g,收率80%。

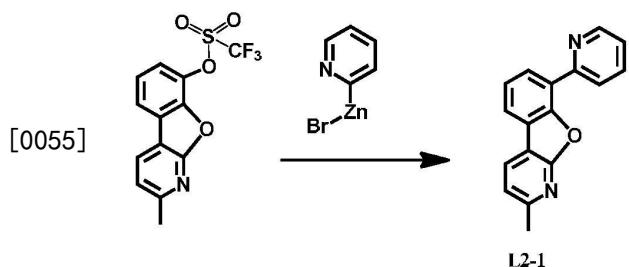


[0051] 制备氯桥化合物C1:三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,Ir质量含量w% = 54.5%,1.02g,2.9mmol)和L1-1(1.47g,6.0mmol),溶解在40mL的乙二醇乙醚和水(体积比3:1)的混合液中,130°C下回流20小时。冷却后,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,得到1.9g产物,收率92%。



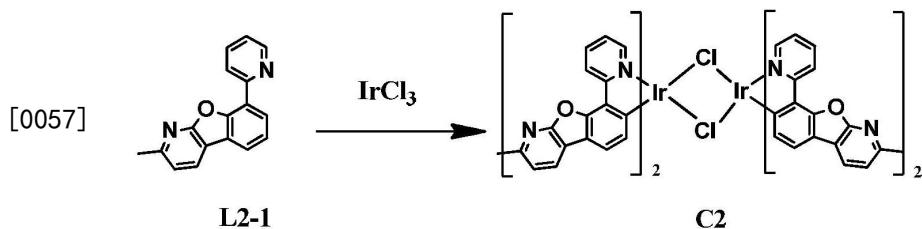
[0053] 制备铱配合物AG001:将氯桥化合物C1(1.29g,0.90mmol)和硫代双二苯基磷酰亚胺钾盐L-PS(1.10g,2.26mmol)加入到烧瓶中,乙二醇乙醚作溶剂,氮气气氛下回流10h。反应结束,用硅胶柱层析分离出产物,再用二氯甲烷和石油醚进一步重结晶,得产品到1.63g,收率76%。所得铱配合物AG001用高分辨质谱分析:HR-MS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{41}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2[\text{M}+\text{H}]$:1130.1745, found:1130.1739。进一步用升华装置进行升华提纯,升华收率达85%,用HPLC(高效液相色谱法)测试纯度>99.5%。

[0054] 实施例3制备本发明中铱配合物—AG014

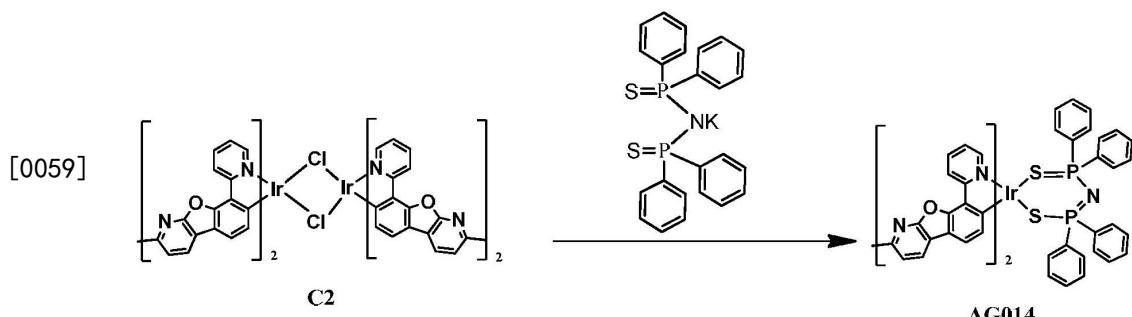


[0056] 制备主配体L2-1:烧瓶中加入2-甲基苯并呋喃[2,3-b]吡啶-8-基-三氟甲基磺酸酯(8.0g,24.1mmol),三二亚苄基丙酮二钯(0.44g,0.48mmol),2-二环己基磷-2',4',6'-三

异丙基联苯(0.92g, 1.93mmol), 氮气气氛下, 滴入2倍当量的有机锌试剂(0.5M, THF溶液), 回流搅拌反应5h, 反应结束, 用200~300目硅胶柱层析分离出产物, 得到白色固体产物19.3mmol, 收率80%。

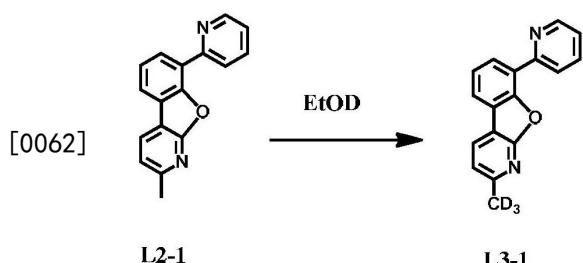


[0058] 制备氯桥化合物C2:三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ir质量含量w% = 54.5%, 4.0mmol)和主配体L2-1(8.5mmol), 溶解在40mL的乙二醇乙醚和水(体积比3:1)的混合液中, 氮气气氛下, 回流搅拌20小时。冷却后, 加入适量水, 有黄色沉淀析出, 过滤, 洗涤, 得到1.8mmol产物C2, 收率90%。

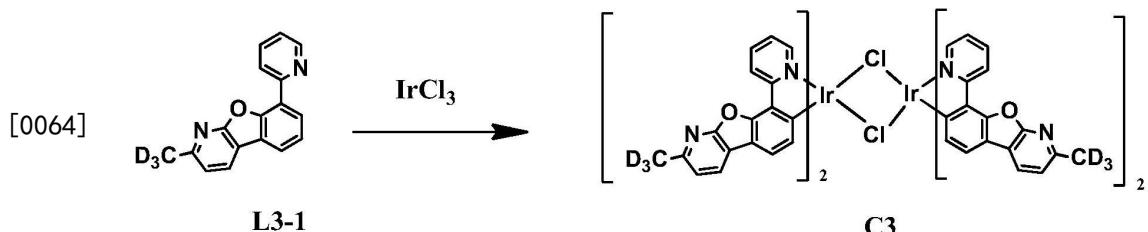


[0060] 制备铱配合物AG014:将氯桥化合物C2(1.0mmol)和辅助配体L-PS(2.5mmol)加入到烧瓶中, 乙二醇乙醚作溶剂, 氮气气氛下回流10h。反应结束, 用硅胶柱层析分离出产物, 再用二氯甲烷和石油醚进一步重结晶, 得到1.6mmol产物AG014, 收率80%。所得铱配合物AG014用高分辨质谱分析:HR-MS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{IrN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2[\text{M}+\text{H}]$: 1160.1963, found: 1160.1949。进一步用升华装置进行升华提纯, 升华收率达83%, 用HPLC(高效液相色谱法)测试纯度>99.7%。

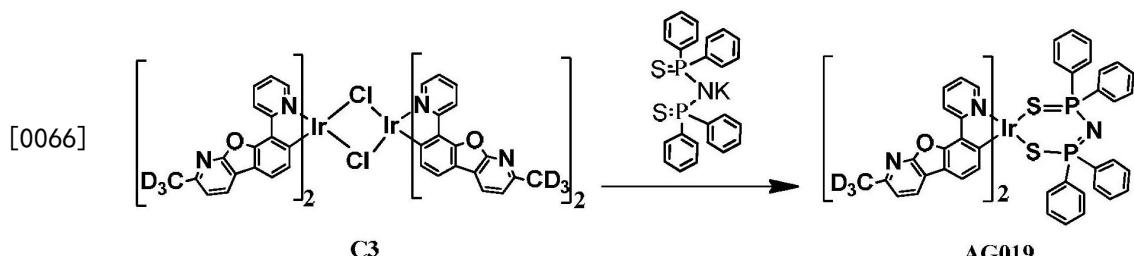
[0061] 实施例4制备本发明中铱配合物—AG019



[0063] 制备主配体L3-1:氮气气氛下, 将L2-1(9.2mmol), 乙醇钠(18.5mmol), 乙醇-d1(37ml)加入烧瓶中, 回流搅拌70h。反应结束, 旋除溶剂, 加入适量水和乙酸乙酯, 分层, 有机相干燥后, 用200~300目硅胶柱层析分离出产物L3, 得7.4mmol产物L3-1, 收率81%。



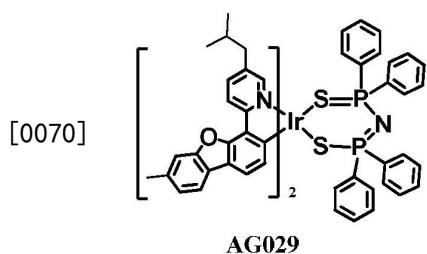
[0065] 制备氯桥化合物C3:三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,Ir质量含量w% = 54.5%,4.0mmol)和主配体L3-1(8.5mmol),溶解在40mL的乙二醇乙醚和水(体积比3:1)的混合液中,氮气气氛下,回流搅拌20小时。冷却后,加入适量水,有黄色沉淀析出,过滤,洗涤,得到1.7mmol产物C3,收率85%。



[0067] 制备铱配合物AG019:将氯桥化合物C3(1.0mmol)和辅助配体L-PS(2.5mmol)加入到烧瓶中,乙二醇乙醚作溶剂,氮气气氛下回流10h。反应结束,用硅胶柱层析分离出产物,再用二氯甲烷和石油醚进一步重结晶,得到1.5mmol产物AG019,收率75%。所得铱配合物AG019用高分辨质谱分析:HR-MS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{37}\text{D}_6\text{IrN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2[\text{M}+\text{H}]$: 1166.2339, found: 1166.2319。进一步用升华装置进行升华提纯,升华收率达85%,用HPLC(高效液相色谱法)测试纯度=99.6%。

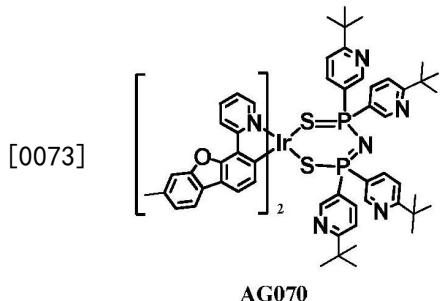
[0068] 实施例5制备本发明中铱配合物—AG029

[0069] 类似地,参照上述实施例1、实施例2的合成方案,替换相应的原料物质,遵循一定的物质量比,可制备出铱配合物AG029。所得铱配合物AG029用高分辨质谱分析:HR-MS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{61}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2[\text{M}+\text{H}]$: 1270.3310, found: 1270.3303。进一步用升华装置进行升华提纯,升华收率达80%,用HPLC(高效液相色谱法)测试纯度=99.5%。



[0071] 实施例6制备本发明中铱配合物—AG070

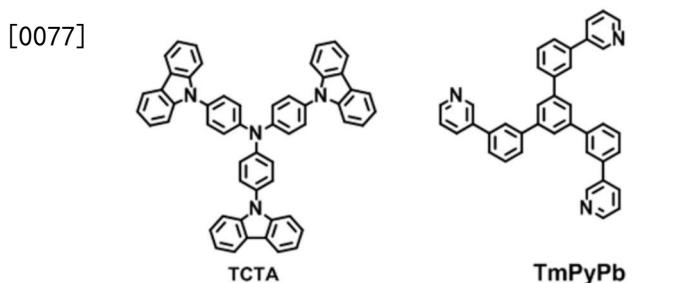
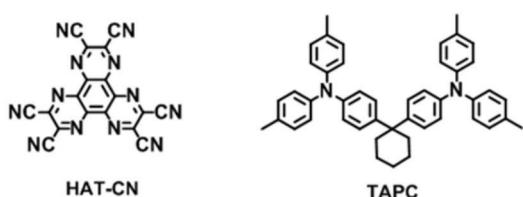
[0072] 类似地,参照上述实施例1、实施例2的合成方案,替换相应的原料物质,遵循一定的物质量比,可制备出铱配合物AG070。所得铱配合物AG070用高分辨质谱分析:HR-MS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{77}\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2[\text{M}+\text{H}]$: 1382.4562, found: 1382.4551。进一步用升华装置进行升华提纯,升华收率达79%,用HPLC(高效液相色谱法)测试纯度=99.7%。



[0074] 实施例7铱配合物AG001有机电致发光器件的制备

[0075] OLEDs器件的结构包括：基片、阳极、空穴注入材料、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入材料和阴极。所述基片为玻璃，阳极为铟锡氧，空穴注入层为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲HAT-CN (5nm)，蒸镀速率为0.05nm/s；空穴层采用4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺TAPC材料 (50nm)，蒸镀速率为0.05nm/s；电子传输层采用1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯TmPyPb (50nm)，蒸镀速率为0.05nm/s；电子注入材料为LiF (1nm)，蒸镀速率为0.01nm/s；阴极为金属Al (100nm)，蒸镀速率为0.2nm/s；所述有机发光层采用掺杂结构，厚度为40nm，包括主体材料和发光材料，所述主体材料是用4,4',4''-三(9-咔唑基)三苯胺TCTA，发光材料为铱配合物AG001，铱配合物质量分数6wt%。

[0076] 上述几种功能材料结构如下：



[0078] 实施例8铱配合物AR014有机电致发光器件的制备

[0079] 与实施例7的不同之处在于使用的发光材料为铱配合物AR014，器件性能如表1所示。

[0080] 实施例9铱配合物R019有机电致发光器件的制备

[0081] 与实施例7的不同之处在于使用的发光材料为铱配合物AR019，器件性能如表1所示。

[0082] 实施例10铱配合物AR029有机电致发光器件的制备

[0083] 与实施例7的不同之处在于使用的发光材料为铱配合物AR029，器件性能如表1所示。

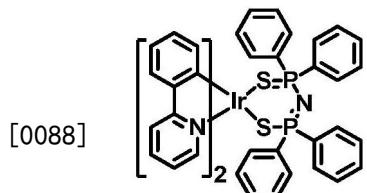
[0084] 实施例11铱配合物AR070有机电致发光器件的制备

[0085] 与实施例7的不同之处在于使用的发光材料为铱配合物AR070，器件性能如表1所

示。

[0086] 对比例铱配合物Stpip 1有机电致发光器件的制备

[0087] 与实施例7的不同之处在于使用的发光材料为铱配合物Stpip 1，器件性能如表1所示。



Stpip 1

[0089] 本发明提供的该类铱配合物可作为发光材料应用于OLEDs的发光层，通过设计优化化合物的结构，本发明达到了调控器件效率和寿命的目的。由下表1结果可以看出，相对于对比例，本发明所述铱配合物在器件性能方面具有更好的表现。图2HPLC图谱显示本发明所述制备铱配合物易达到较高的纯度，图4显示本发明所述铱配合物具有很好的色纯度。

[0090] 以上所述的仅是本发明的实施方式，在此应当指出，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明创造构思的前提下，还可以做出改进，但这些均属于本发明的保护范围。

[0091] 表1本发明部分铱配合物制备的器件性能参数。

[0092]

器件实例	发光材料	电流效率	量子效率	驱动寿命	发光颜色
实施例7	AR001	1.26	1.25	1.65	绿光
实施例8	AR014	1.55	1.33	2.37	绿光
实施例9	AR019	1.38	1.29	2.91	绿光
实施例10	AR029	1.42	1.31	2.04	绿光
实施例11	AR070	1.27	1.15	1.83	绿光
对比例	Stpip 1	1	1	1	绿光

[0093] 注：器件性能以对比例作为参照，对比例制备的器件各参数设置为1。

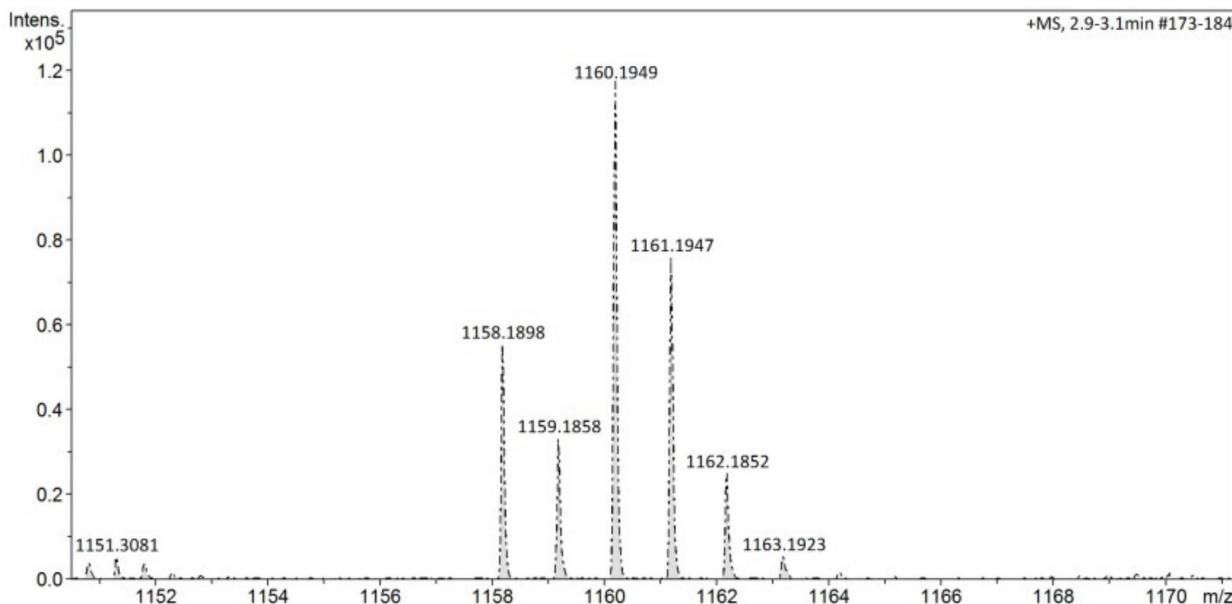
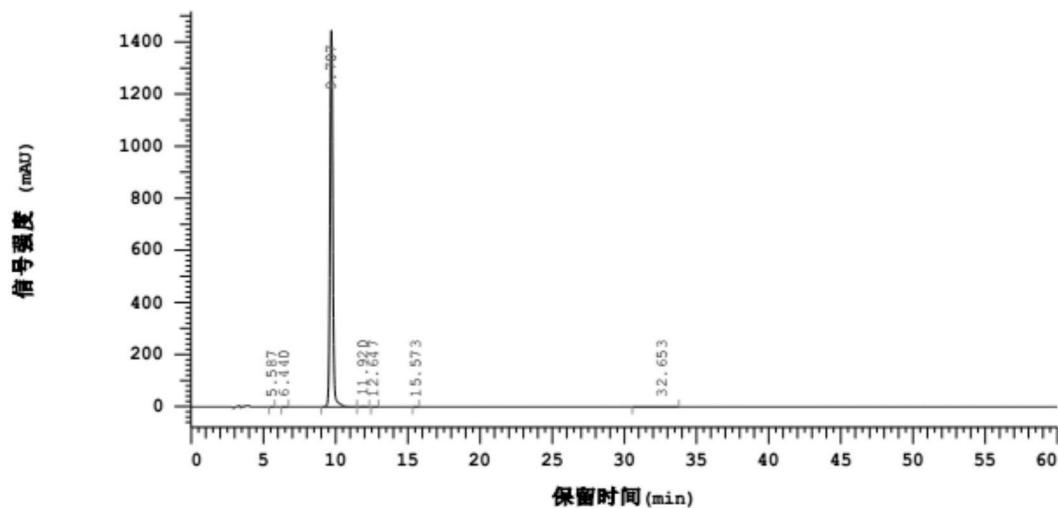


图1



峰的定量：面积
计算方法：面积%

No.	RT	面积	浓度1	BC
1	5.587	969	0.011	BB
2	6.440	1392	0.015	BB
3	9.707	9086536	99.758	BB
4	11.920	5721	0.063	BB
5	12.647	2575	0.028	BB
6	15.573	2160	0.024	BB
7	32.653	9251	0.102	BB
9108604			100.000	

图2

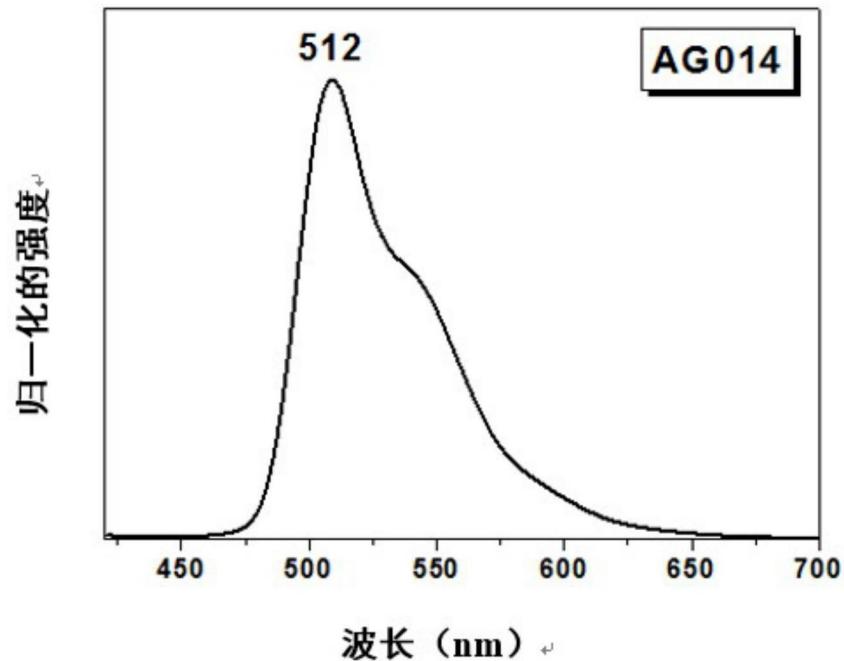


图3

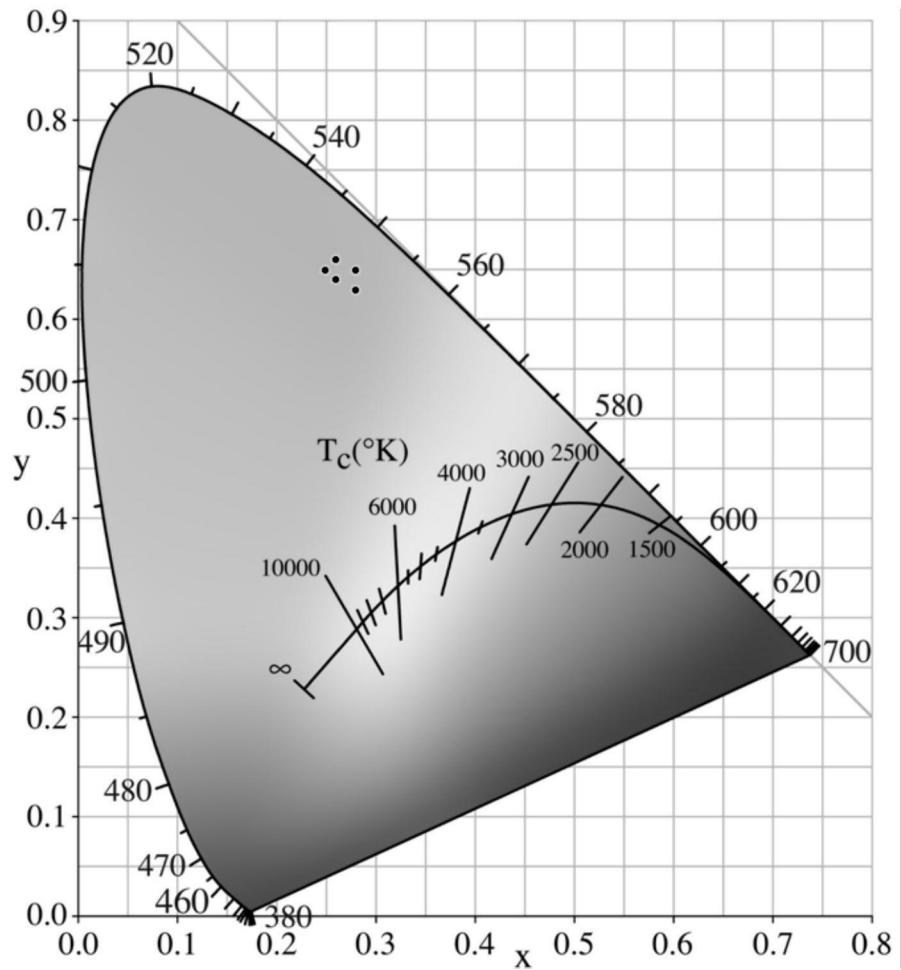


图4