



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116606323 A

(43) 申请公布日 2023.08.18

(21) 申请号 202310616524.2

(22) 申请日 2023.05.26

(71) 申请人 南通大学

地址 226019 江苏省南通市崇川区永福路
79号1幢南通大学技术转移研究院

(72) 发明人 吴正光 戴红 鲁超武 何杰
张徽 江爱伟

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H10K 85/30 (2023.01)

H10K 50/12 (2023.01)

权利要求书4页 说明书8页 附图2页

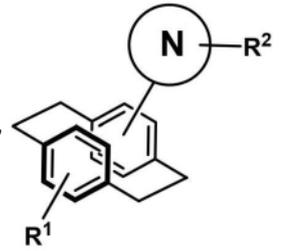
(54) 发明名称

一种环仿同配铈配合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

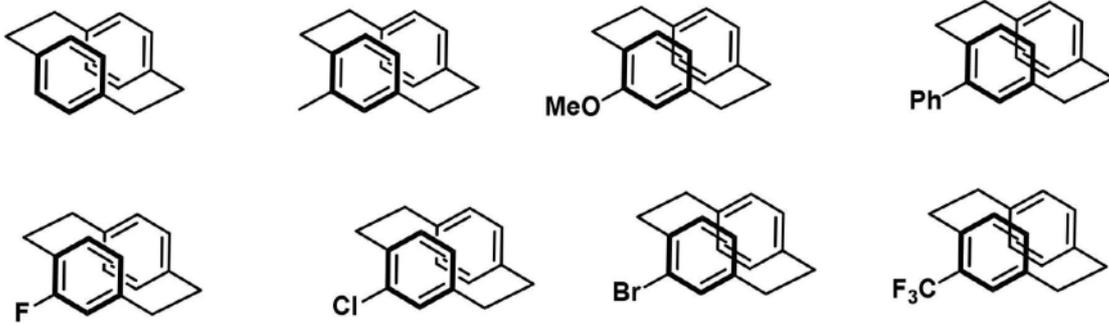
本发明涉及一类含环仿结构的新型三元同配铈配合物,该系列铈配合物分子中的配体为环仿连氮杂环单元。相比于已经被广泛研究报道的铈配合物,该发明涵盖的这类新型铈配合物不仅具有发光效率高、化学性质稳定、易升华提纯等优点以外,且由于环仿结构的引入,一方面使配合物外围具有较大空间位阻,有效抑制分子堆积,提高发光效率;另一方面由于环仿带来的平面手性特征,使配合物具有圆偏振发光性能。另外通过修饰氮杂环结构,能够在可见光波长范围内调节配合物的发光位置,这为有机电致发光显示器以及照明光源的设计生产提供了便利。同时,本发明介绍的一系列新型铈配合物的合成方法简单,产率较高,针对配体的化学修饰灵活。

1. 一种铈配合物, 其特征在于, 其包三个一样的环仿连氮杂环配体,

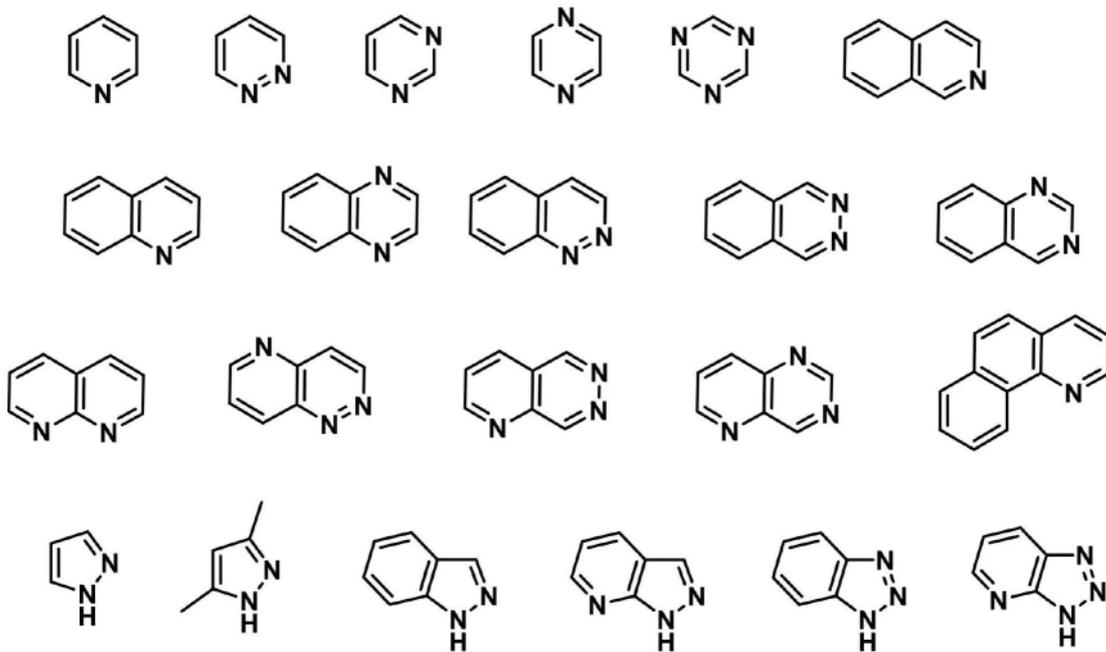


其中 R^1, R^2 为氢原子、烷基、烷氧基、芳基、卤素等。

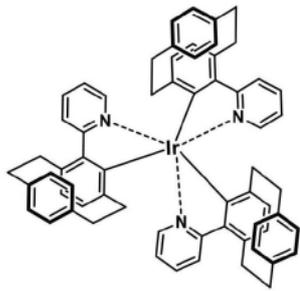
2. 根据权利要求1所述的铈配合物, 其特征在于所述环仿选自以下中的任意一种:



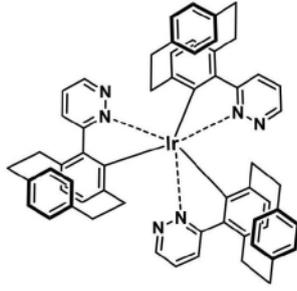
所述氮杂环 $\text{N}-R^2$ 选自以下中的任意一种:



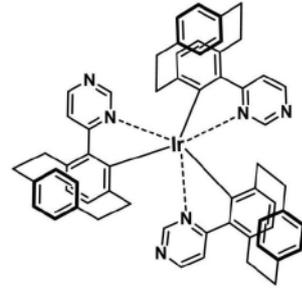
3. 根据权利要求2所述的铈配合物, 其特征在于, 所述铈配合物具有如下结构之一:



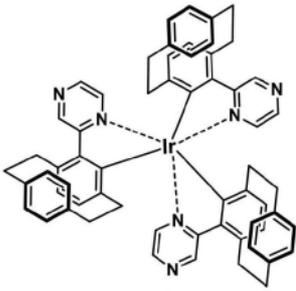
Ir01



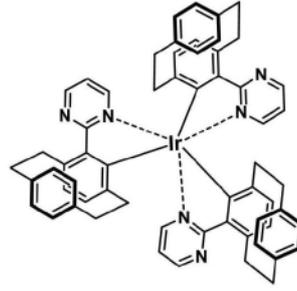
Ir02



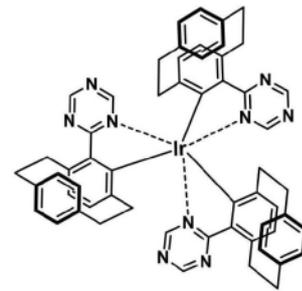
Ir03



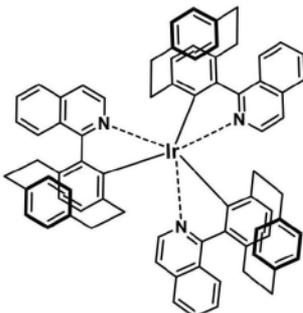
Ir04



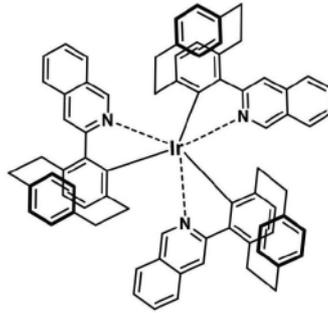
Ir05



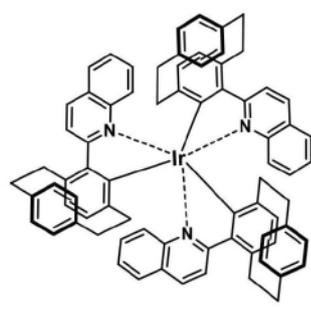
Ir06



Ir07



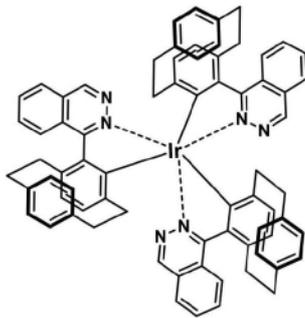
Ir08



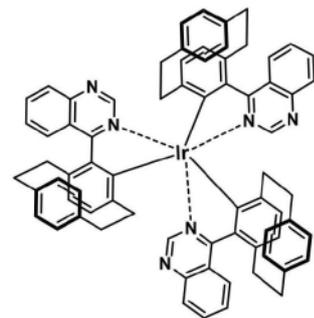
Ir09



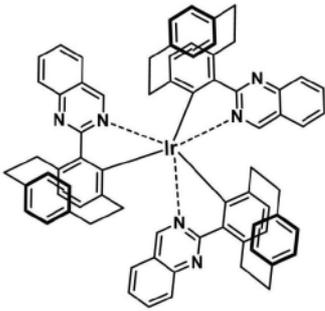
Ir10



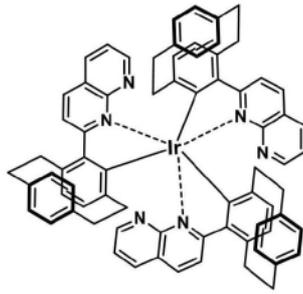
Ir11



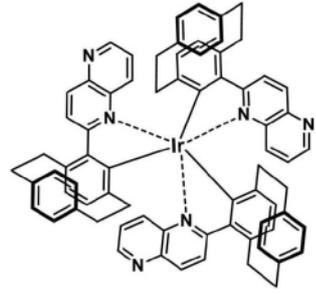
Ir12



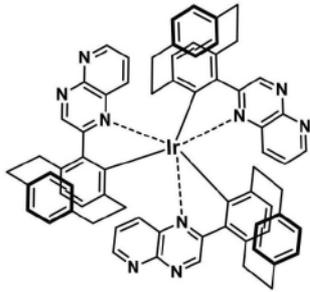
Ir13



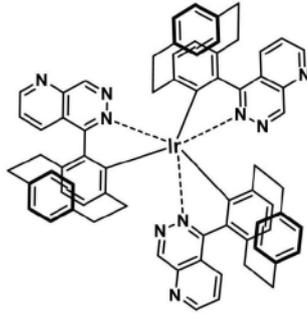
Ir14



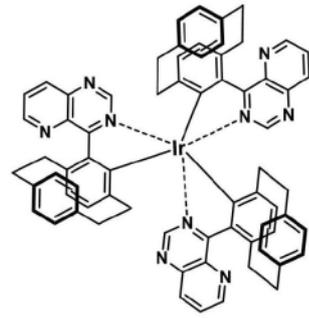
Ir15



Ir16



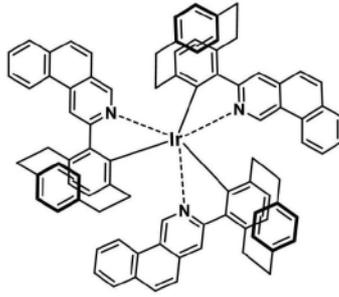
Ir17



Ir18



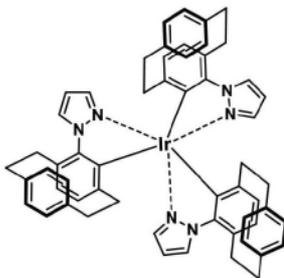
Ir19



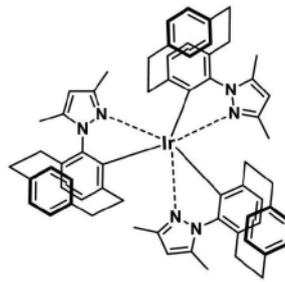
Ir20



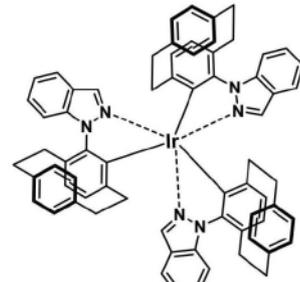
Ir21



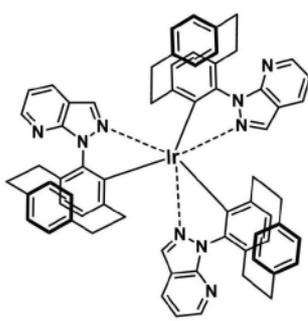
Ir22



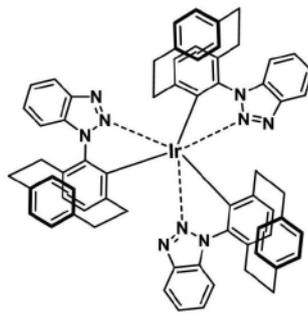
Ir23



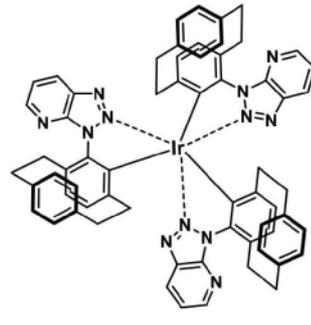
Ir24



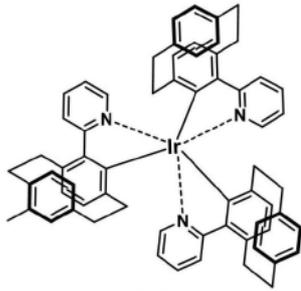
Ir25



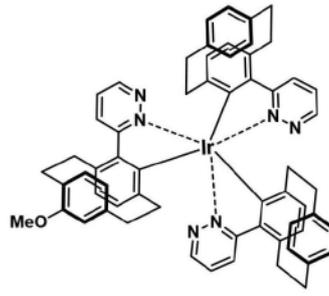
Ir26



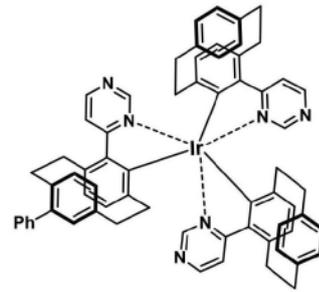
Ir27



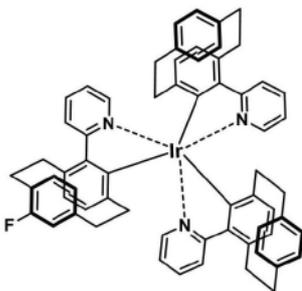
Ir28



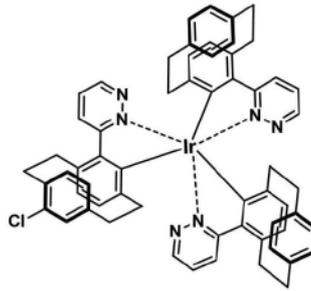
Ir29



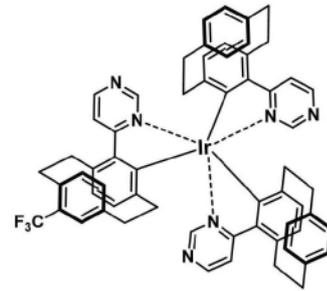
Ir30



Ir31



Ir32



Ir33

4. 一种铱配合物的制备方法,其特征在于,将环仿连氮杂环配体和三氯化铱 IrCl_3 混合;加入2-乙氧基乙醇溶液,在 80°C - 130°C 下进行加热反应,反应时间24h-48h,冷却至室温,加入水,抽滤得到黄色固体;将黄色固体加到丙三醇中,在 200°C - 250°C 下加热反应24h-48h,冷却至室温,减压蒸馏除去溶剂,用二氯甲烷萃取,浓缩,经柱层析分离,得到以环仿连氮杂环为配体的铱配合物粗品,经升华提纯得到铱配合物。

5. 根据权利要求4所述的铱配合物的制备方法,其特征在于,所述三氯化铱与所述环仿连氮杂环配体的摩尔比为1:4。

6. 一种应用如权利要求1-5任意一项所述的铱配合物的电致发光器件,其包括基片、阳极、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和阴极,其特征在于:所述基片为玻璃、阳极为氧化铟锡、空穴传输层为TAPC材料,电子传输层为TmPyPB材料。

一种环仿同配铱配合物及其制备方法和应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件技术领域,尤其涉及一类铱配合物及其制备方法和应用。

【背景技术】

[0002] 在全球能源需求日益增长及生态环境堪忧的大背景下,各国政府相继大力发展基于高科技的可持续节能技术和产业。有机电致发光器件(OLEDs)因其视角广、亮度高、能耗低并可制备柔性器件等诸多优点,而倍受关注,被称为将主宰未来显示世界的关键技术。近年来,大量研究表明,在众多重金属元素配合物中,铱配合物被认为是OLEDs磷光材料的最理想选择。具有 $5d^76s^2$ 外层电子结构的铱原子在形成+3价阳离子后,具有 $5d^6$ 电子组态,具有稳定的六配位八面体结构,使材料具有较高的化学稳定性和热稳定性。同时,Ir(III)具有较大的自旋轨道耦合常数($\xi = 3909\text{cm}^{-1}$),有利于提高配合物的内量子产量并降低发光寿命,从而提高发光器件的整体性能。

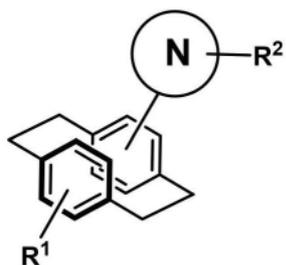
[0003] 近期,以手性发光材料为发光中心制备OLED器件,可以直接发射出圆偏振电致发光(Circularly Polarized Electroluminescence,CPEL),即圆偏振有机发光二极管(CP-OLED),避免了复杂的滤光结构和亮度效率损失,在3D显示和光电通讯等领域将有极大应用前景,也为下一代OLED材料和器件的发展提供了新的研究方向。

[0004] 因此,有必要提供一种具有圆偏振发光且器件效率高的铱配合物OLED器件。

【发明内容】

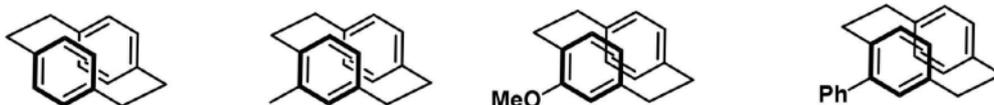
[0005] 本发明的目的在于提供一类以环仿连氮杂环配体的高效且具有圆偏振发光的铱配合物及其制备方法,该类配合物可作为发光中心,应用于有机电致发光器件中。

[0006] 本发明提供一种铱配合物,其特征在于,其包三个一样的环仿连氮杂环配体,

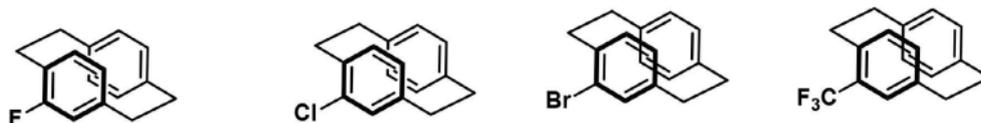


其中 R^1, R^2 为氢原子、烷基、烷氧基、芳基、卤素等。

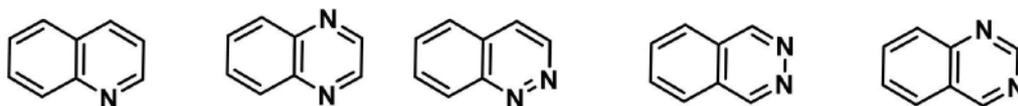
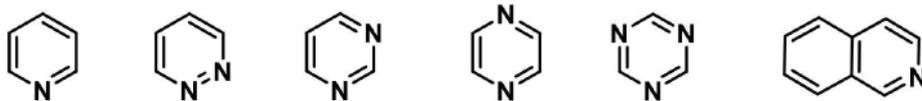
[0007] 优选的,环仿选自以下中的任意一种:



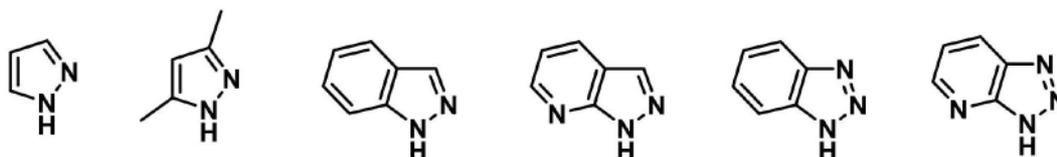
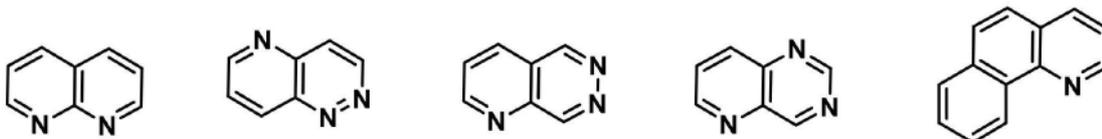
[0008]



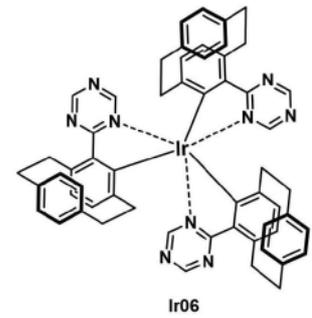
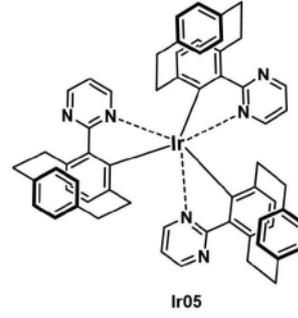
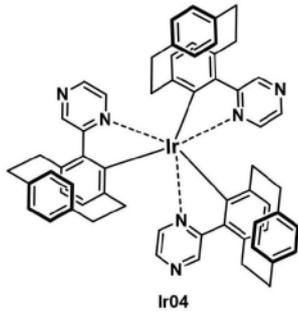
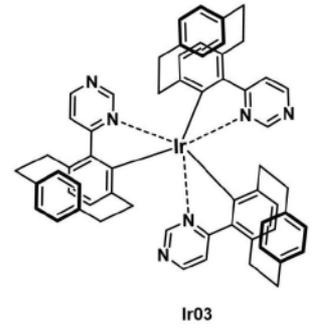
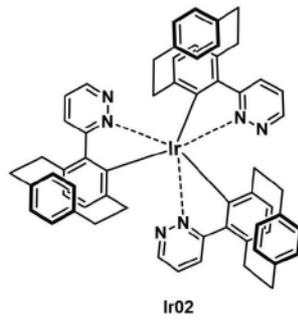
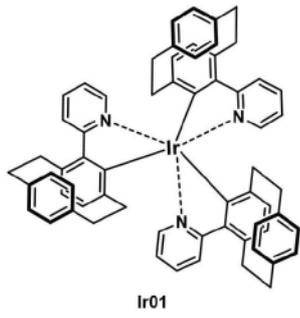
[0009] 优选的,氮杂环 -R²选自以下中的任意一种:



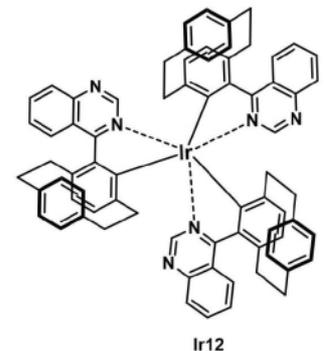
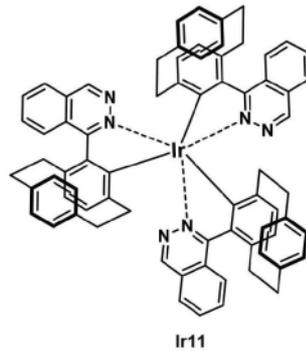
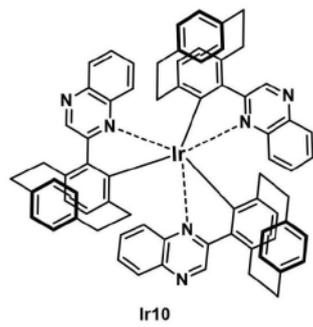
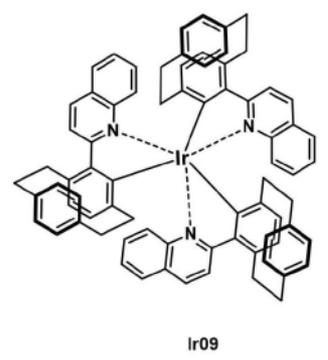
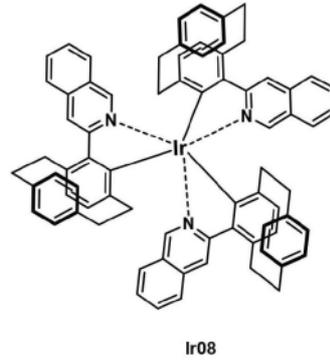
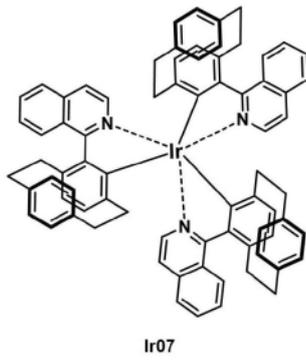
[0010]

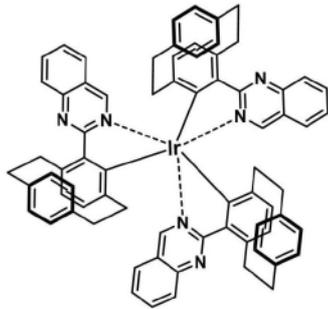


[0011] 优选的铈配合物具有如下结构之一:

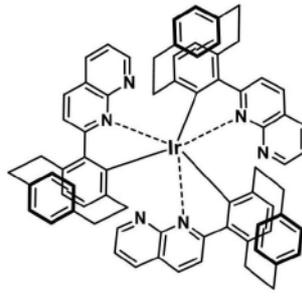


[0012]

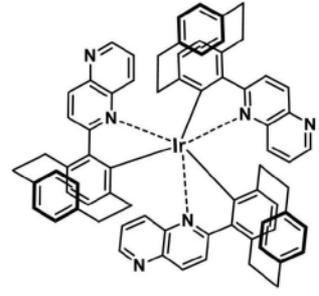




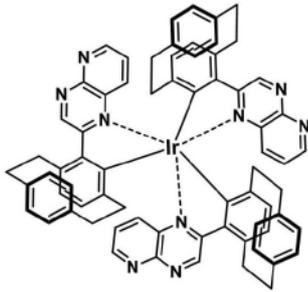
Ir13



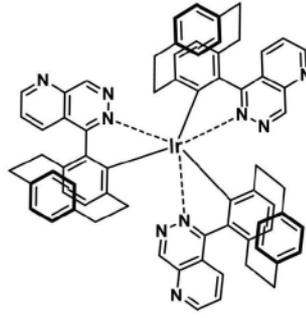
Ir14



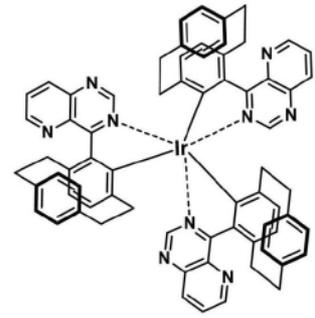
Ir15



Ir16



Ir17

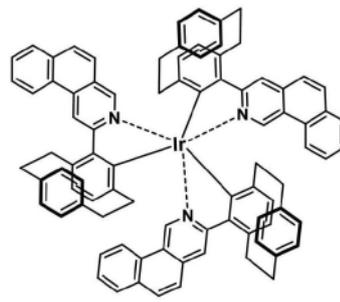


Ir18

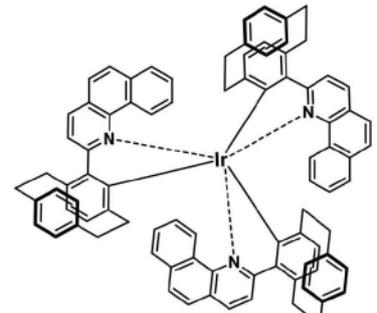
[0013]



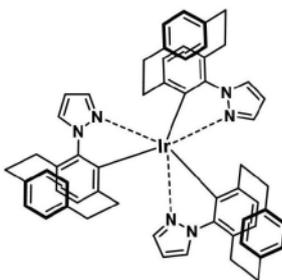
Ir19



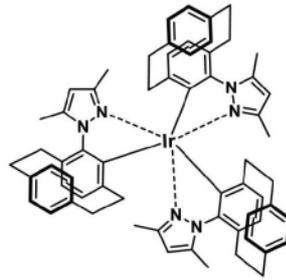
Ir20



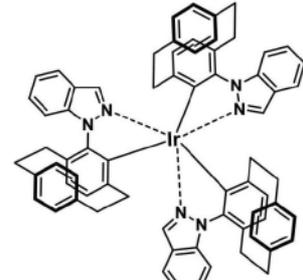
Ir21



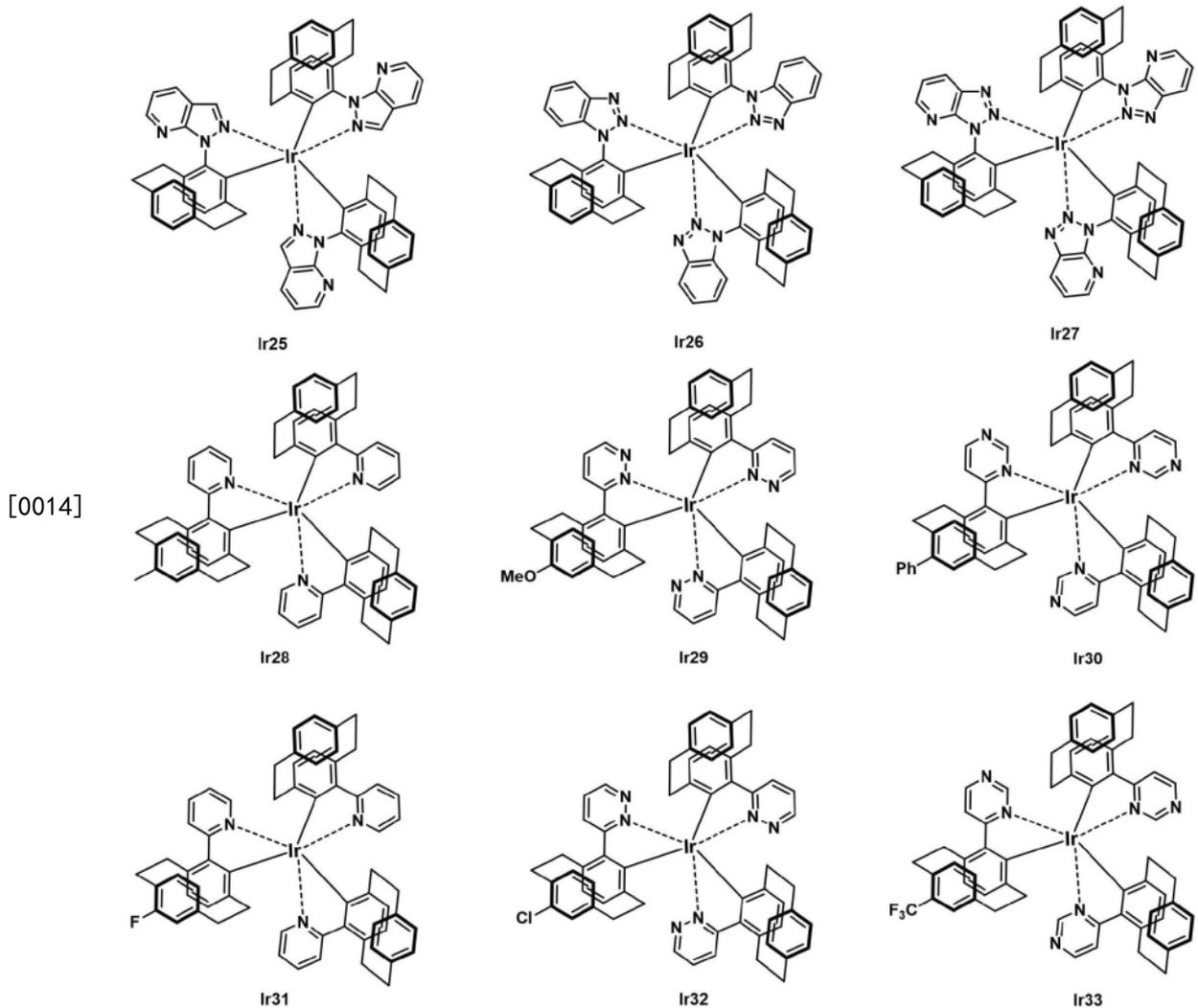
Ir22



Ir23



Ir24



[0015] 本发明还提供所述铱配合物的制备方法：将环仿连氮杂环配体和三氯化铱 IrCl_3 混合；加入2-乙氧基乙醇溶液，在 80°C - 130°C 下进行加热反应，反应时间24h-48h，冷却至室温，加入水，抽滤得到黄色固体；将黄色固体加到丙三醇中，在 200°C - 250°C 下加热反应24h-48h，冷却至室温，减压蒸馏除去溶剂，用二氯甲烷萃取，浓缩，经柱层析分离，得到以环仿连氮杂环为配体的铱配合物粗品，经升华提纯得到铱配合物，达到能够应用于有机电致发光器件的纯度。

[0016] 本发明还提供所述铱配合物在制备有机电致发光器件中的应用。

[0017] 本发明的有益效果：本发明提供的铱配合物具有发光效率高、化学性质稳定、易升华提纯，圆偏振发光的特点。所述铱配合物的制备方法简单，产率较高。由于环仿结构的引入，使配合物外围具有较大空间位阻，有效抑制分子堆积，提高发光效率；另一方面由于环仿带来的平面手性特征，使配合物具有圆偏振发光性能。另外通过修饰氮杂环结构，可以提高电子传输性能，并能够在可见光波长范围内调节配合物的发光位置，为有机电致发光显示器以及照明光源的设计生产提供了便利。

【附图说明】

[0018] 图1为本发明提供的铱配合物Ir01用于有机电致发光器件的电致发光光谱；

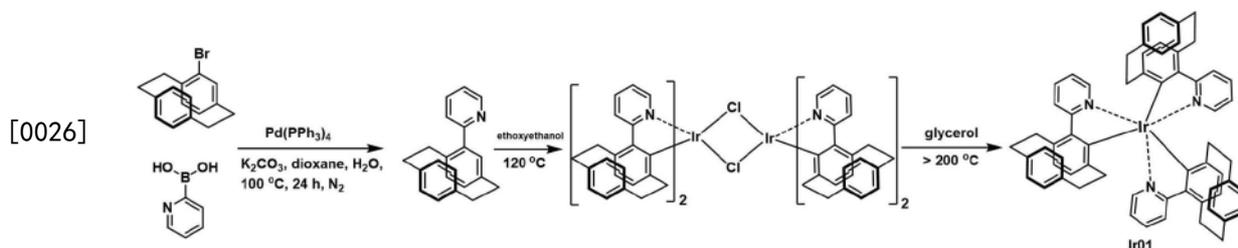
- [0019] 图2为本发明提供的铱配合物Ir01用于有机电致发光器件的光电性能；
 [0020] 图3为本发明提供的铱配合物Ir01用于有机电致发光器件的光电性能；
 [0021] 图4为本发明提供的铱配合物Ir01用于有机电致发光器件的光电性能。
 [0022] 图5为本发明提供的铱配合物Ir01的一种异构体 (S_p) - Ir01用于有机电致发光器件的圆偏振电致发光光谱。

【具体实施方式】

[0023] 下面结合附图和实施例进一步详细描述本发明。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的含义。

[0024] 本发明的铱配合物在合成过程中都用到了三氯化铱、4-溴环仿、2-吡啶硼酸衍生物等，合成方法类似。通过下述实施例将有助于进一步理解本发明，但不限制本发明的内容。

[0025] 配合物Ir01的合成方法



[0027] 4-溴环仿 (2.86g, 10.0mmol)、2-吡啶硼酸 (1.48g, 12.0mmol)、四(三苯基磷)钯 (0.23g, 0.2mmol) 和碳酸钾 (2.76g, 20.0mmol) 溶解在90mL四氢呋喃和30mL水中，回流反应24小时，冷却，加入水和二氯甲烷，有机层浓缩柱层析得到环仿连氮杂环主配体 (2.11g, 产率70.1%)。将主配体 (2.11g, 7.0mmol) 和三氯化铱 (0.90g, 3.0mmol) 溶于50mL乙氧基乙醇和25mL水中，混合物120℃反应24h，冷却至室温，加入100mL水，抽滤，得到淡黄色固体，将其加到50mL丙三醇中，再加入环仿连氮杂环主配体 (1.50g, 5.0mmol) 和碳酸钾 (7.0mmol, 0.96g)，混合物220℃反应36h，冷却至室温，减压蒸馏除去溶剂，用二氯甲烷萃取，浓缩，经柱层析分离，得到以含以环仿连氮杂环为配体的铱配合物粗品，经升华提纯得到铱配合物 Ir01 (0.64g, 20.1%)。

[0028] Ir01: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 8.37 (d, 2H), 8.21 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.38 (d, 1H), 7.14 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 2H), 7.08 (d, 1H), 3.05 (t, 2H), 3.01 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.61 (t, 2H). EI [M] calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{IrN}_3$, 1061.42; found 1061.49.

[0029] 本发明以环仿连氮杂环为配体，设计合成了一系列不同发光颜色的同配铱配合物。通过设计配体或配合物结构，并通过在配体上简单的化学取代基的修饰，达到调控配合物发光颜色的目的。

[0030] 所述铱配合物的制备方法简单，产率较高。由于环仿结构的引入，使配合物外围具有较大空间位阻，有效抑制分子堆积，提高发光效率；另一方面由于环仿带来的平面手性特征，使配合物具有圆偏振发光性能。另外通过修饰氮杂环结构，可以提高电子传输性能，并能够在可见光波长范围内调节配合物的发光位置。

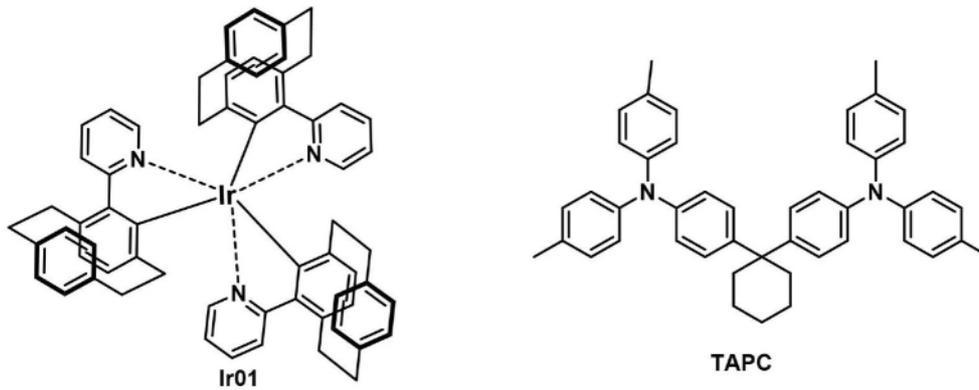
[0031] 有机电致发光器件的制备

[0032] 以Ir01作为发光材料制备有机电致发光器件。

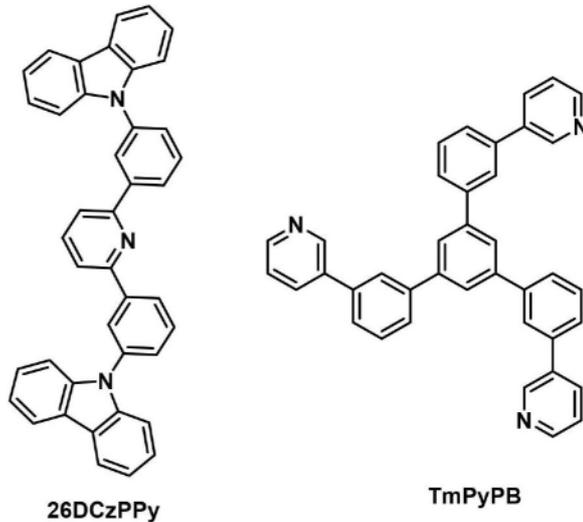
[0033] OLEDs器件的经典结构为：基片/阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极。

[0034] 在本发明的器件制作中基片为玻璃，阳极材料为铟锡氧化物(ITO)；空穴传输层使用4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)，电子传输层材料使用3,3'-(5'-(3-(吡啶-3-基)苯基)-[1,1':3',1''-三苯基]-3,3''-二基)二吡啶(TmPyPB)，厚度为60nm，蒸镀速率为0.05nm/s；阴极采用LiF/Al，LiF厚度为1nm，蒸镀速率为0.01nm/s，Al厚度为100nm，蒸镀速率为0.2nm/s。有机发光层采用掺杂结构，主体材料是用26DCzPPy，所选用的发光材料是Ir01，厚度为30nm，蒸镀速率为0.05nm/s，Ir01质量分数10%。

[0035] 本发明中用的几种材料结构如下：



[0036]



[0037] 本发明选择一种绿光配合物制备有机电致发光器件。请一并参阅图1、图2、图3和图4，图1为本发明提供的铱配合物用于有机电致发光器件的电致发光光谱，图2为本发明提供的铱配合物用于有机电致发光器件的光电性能，图3为本发明提供的铱配合物用于有机电致发光器件的光电性能，图4为本发明提供的铱配合物用于有机电致发光器件的光电性能。如图1-图4所示，所述有机电致发光器件的启动电压为3.9V，其最大电流效率和功率效率分别为 45.4cd A^{-1} 和 28.21m W^{-1} 。有机电致发光器件的外加电压为11.0V时，其达到最大亮度 24222cd m^{-2} 。Ir01拆分后的一种异构体(S_p)-Ir01作为发光中心制备的器件显示出圆偏振电致发光信号(图5)，不对称因子为-0.005。

[0038] 通过研究光电性质，表明这类环仿连氮杂环配体的磷光铱配合物具有较高的发光

效率。

[0039] 因此,利用环仿连氮杂环配体可以有效地合成高发光性能、不同颜色的配合物,并显示良好的器件性能,拆分后的配合物器件表现出良好圆偏振电致发光信号,表明了这类材料在显示和照明等领域具有实际应用价值。

[0040] 本发明提供的该类磷光材料可作为发光中心应用于磷光OLEDs的发射层,通过设计配体或配合物结构,并通过对所述配体的化学取代基进行修饰,本发明达到了调控配合物发光颜色的目的。

[0041] 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。

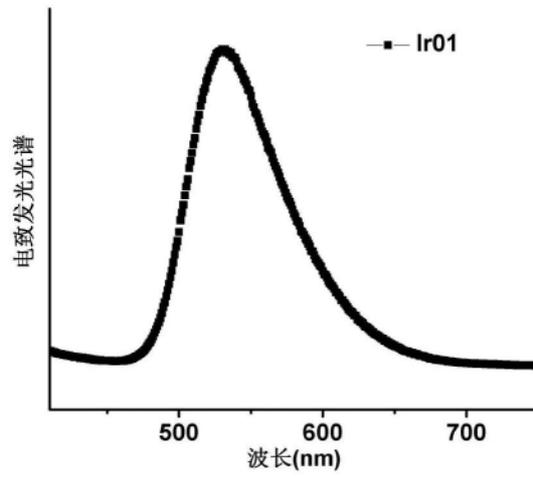


图1

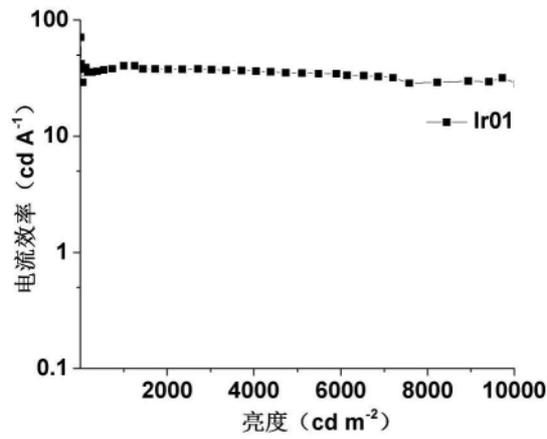


图2

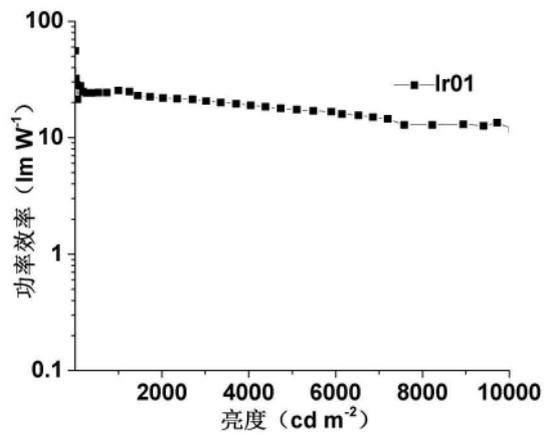


图3

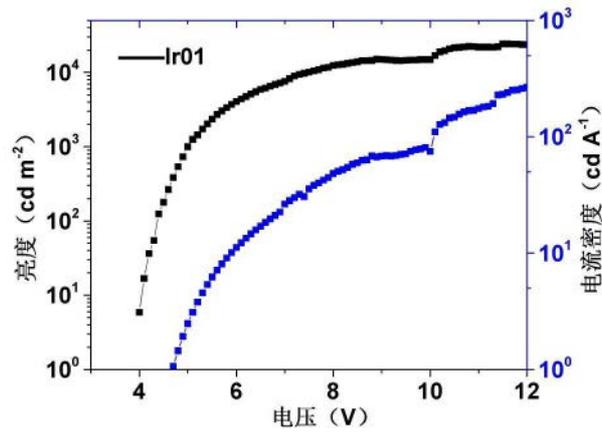


图4

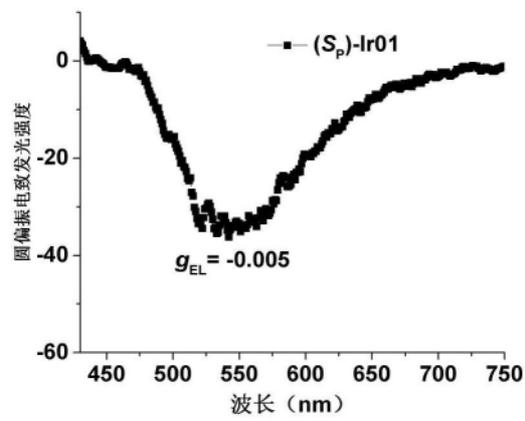


图5