

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810024135.6

[43] 公开日 2008年10月8日

[11] 公开号 CN 101280186A

[22] 申请日 2008.5.16

[21] 申请号 200810024135.6

[71] 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道1800号
江南大学化学与材料工程学院

[72] 发明人 丁玉强 董晓庆 李程于欢
符浩

[74] 专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所
代理人 时旭丹 刘品超

权利要求书1页 说明书7页

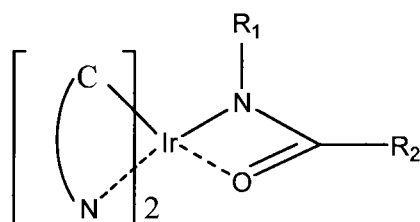
[54] 发明名称

含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料及其制备

[57] 摘要

含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料及其制备,属于有机电致发光材料技术领域。本发明公开的一类电致磷光材料含有苯基喹啉和酰胺两种二齿配体的铱配合物,所述铱配合物电致磷光材料的制备方法:首先通过胺衍生物与酰氯反应得到酰胺;酰胺再与氯桥二聚配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 在醇钠存在的条件下进行配体交换反应,将得到的粉末状产物真空干燥过夜后,柱层析得到含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料。本发明所选用的含有苯基喹啉和酰胺结构的配体,具有易于合成、成本低、产率高、易于修饰等优点。合成出的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能。本发明的磷光材料可作为有机电致发光器件中的功能性材料。

1、含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料，其特征在于该材料结构式如下：



C^N 为 2-苯基喹啉或(4-溴)-2-苯基喹啉，R₁，R₂ 为甲基，叔丁基或苯基。

2、根据权利要求 1 所述的铱配合物电致磷光材料，其特征在于 C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为甲基。

3、根据权利要求 1 所述的铱配合物电致磷光材料，其特征在于 C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为叔丁基。

4、根据权利要求 1 所述的铱配合物电致磷光材料，其特征在于 C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为苯基。

5、根据权利要求 1 所述的铱配合物电致磷光材料，其特征在于 C^N 为(4-溴)-2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为甲基。

6、权利要求 1 所述铱配合物电致磷光材料的制备方法，其特征在于：首先通过胺衍生物与酰氯反应得到酰胺；酰胺再与氯桥二聚配合物 (pq)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(pq)₂ 在醇钠存在的条件下进行配体交换反应：将氯桥二聚铱配合物和酰胺以 1：2.5 的摩尔比溶解在 2-乙氧基乙醇中，N₂ 环境下加入过量的甲醇钠，90-100℃ 下搅拌反应 8-24 小时，加入水析出粉末；将得到的粉末真空干燥过夜后，硅胶柱层析得到含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料。

7、权利要求 1 所述铱配合物电致磷光材料的应用，其特征在于：用于制备有机电致发光器件。

含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料及其制备

技术领域

含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料及其制备，属于有机电致发光材料技术领域。本发明主要涉及铱与酰胺和苯基喹啉形成的有机金属配合物发光材料及其制备。

背景技术

有机发光二极管(OLED)及其构建的平板显示屏被普遍认为有发光亮度与发光效率高、驱动电压低、响应速度快、工作温度范围宽、成型加工比较方便，便于大规模、大面积生产等众多优点，而成为一类具有很大发展潜能和市场开发价值的新型材料。Kodak公司的Tang等人于1987年在专利US4356429中发明了具有三明治结构的金属有机配合物8-羟基喹啉铝(Alq_3)，这种材料具有高亮度、高量子效率、高发光效率等优良性能，使有机电致发光领域进入了产业化的过程之中。随后在1997年，Forrest等利用过渡金属的重原子效应，产生的强自旋-轨道偶合作用，从而增加了有效的单线态到三线态之间的系间窜越，充分利用了包括单线态和三线态在内的所有的能量形式。从此有机平板显示器件的研发进入了一个新的时期。

目前常见的电致发光材料所采用的过渡金属主要有Ir(III)、Pt(II)、Re(I)、Os(II)等。金属铱配合物由于其稳定性好、辐射寿命短和效率高而成为这些过渡金属研究中最、最为详尽的。根据现有研究通过配体修饰，铱配合物的发光光谱可在很大范围内得到调制。

铱配合物的研究主要是配体的选择和修饰，在配体上引入吸/推电子基团，改变配合物的最低空轨道(LUMO)和最高占有轨道(HOMO)，即改变电子跃迁能级，从而改变了发光光谱。目前高效的红光铱配合物采用的配体主要有苯并噻吩类及苯基异喹啉类。这些配体普遍存在合成方法复杂，成本昂贵难以进行工业化生产等问题。因此，开发新的优良配体来作为红光铱配合物显得异常重要。

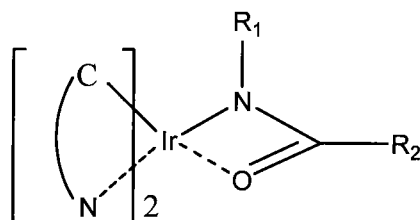
发明内容

本发明的目的是提供含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料及其制备，设计一类具有苯基喹啉和酰胺结构的铱配合物电致磷光材料，该材料可以通过蒸镀的方法镀在ITO玻璃上制成OLED。本发明所选用的含有苯基喹啉和酰胺结构的配体，具有易于合成、成本低、产率高、易于修饰等优点。得到的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能。

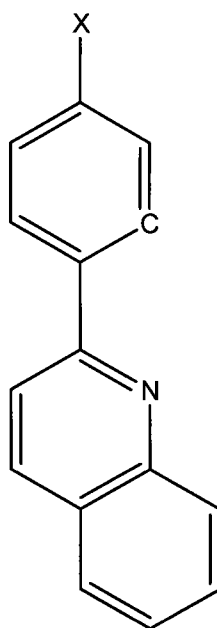
本发明是在进行大量实验后发现包含氮氧的酰胺衍生物是具有双齿结构的

一类古老配体，具有易于合成、配位能力好等优点。同时综合分析了大量的现有文献后发现，包含氮氧的酰胺类配体以四元环与过渡金属配位对配合物性质影响很大。所以，发明人采用易于合成的苯基喹啉类配体做为主配体，以酰胺类配体为辅配体，合成了一类综合了目前常见铱配合物优点的配合物，特别在发光性能、合成方法和生产成本上有很大优势的铱配合物。

本发明的技术方案：含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料，该材料结构式如下：



C^N 为 2-苯基喹啉或(4-溴)-2-苯基喹啉，R₁，R₂ 为甲基，叔丁基或苯基。
C^N结构式为：



X 为：H，Br

所述的铱配合物类有机电致磷光材料，C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为甲基。

所述的铱配合物类有机电致磷光材料，C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为叔丁基。

所述的铱配合物类有机电致磷光材料，C^N 为 2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为苯基。

所述的铱配合物类有机电致磷光材料，C^N 为(4-溴)-2-苯基喹啉，R₁ 为苯基，R₂ 为甲基。

所述铱配合物电致磷光材料的制备方法：首先通过胺衍生物与酰氯反应得到酰胺；酰胺再与氯桥二聚配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 在醇钠存在的条件下进行配体交换反应：将氯桥二聚铱配合物和酰胺以 1 : 2.5 的摩尔比溶解在 2-乙氧基乙醇中， N_2 环境下加入过量的甲醇钠， $90-100^\circ C$ 下搅拌反应 8-24 小时，加入水析出粉末；将得到的粉末真空干燥过夜后，柱层析得到含有苯基喹啉和酰胺基团的铱配合物电致磷光材料。

所述铱配合物电致磷光材料的应用：用于制备有机电致发光器件。

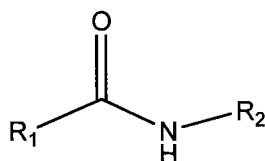
本发明的有益效果：本发明所选用的含有苯基喹啉和酰胺结构的配体，具有易于合成、成本低、产率高、易于修饰等优点。合成出的铱金属配合物在室温下溶液中具有较强的磷光发光性能。本发明的磷光材料可作为有机电致发光器件中的功能性材料。

具体实施方式

下面结合发明人给出的具体实施例对本发明作进一步的说明。

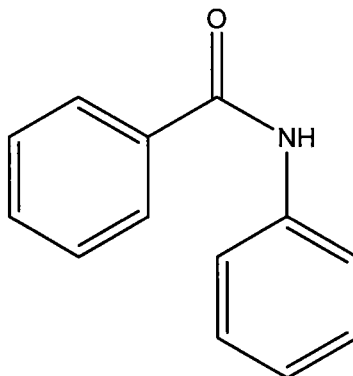
本发明的金属铱配合物的制备方法：首先通过胺衍生物与酰氯反应得到酰胺，再与 2-苯基喹啉 (pq) 类配体的氯桥二聚配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 在一定条件下进行配体交换反应，得到目标产物。

(1) 酰胺的合成：



当 $R_1=Me$, $R_2=Ph$ 时，即乙酰苯胺的合成方法为：将苯胺和乙酸酐以摩尔比 1 : 2 在醋酸中回流 4 小时后，将反应得到的溶液倒入冰水中，抽滤析出的固体，然后将得到的固体在乙醇中重结晶即可得到乙酰苯胺。

当 $R_1=Ph$, $R_2=Ph$ 时，即苯甲酰苯胺的合成：先以苯甲酸为原料，在无溶剂下加入过量 $SOCl_2$ 反应，生成苯甲酰氯，抽去过量的氯化亚砷。并分两次加入 20mL 乙醚再次抽至恒重，得到纯的酰氯。然后用得到的酰氯滴加至新蒸苯胺中，滴加完后水洗析出的固体，采用乙醇重结晶得到苯甲酰苯胺。其结构式为：



(2) 氯桥二聚铱配合物的合成

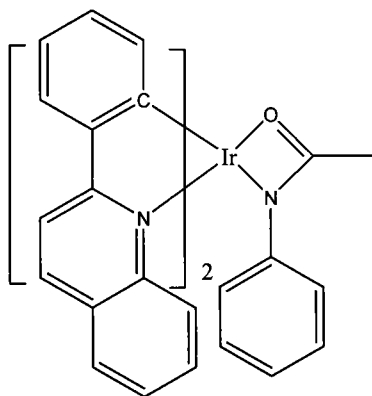
按文献 (S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6647-6653) 的方法合成苯基喹啉 (pq) 的氯桥二聚铱配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 。将苯基喹啉和三氯化铱在水和 2-乙氧基乙醇 (体积比 1 : 3) 混合溶剂中回流 24 小时, 反应结束后冷却至室温 (5°C-25°C), 加入 10% HCl 溶液, 过滤得到红色粉末。并用甲醇洗涤, 真空干燥得目标产物。

(3) 最终产物的合成

将氯桥二聚铱配合物和酰胺 (摩尔比 1 : 2.5) 溶解在 2-乙氧基乙醇中, N_2 环境下加入过量的甲醇钠, 90-100°C 下搅拌反应 8-24 小时。加入水析出粉末, 将得到的粉末真空干燥过夜后。硅胶柱层析得到最终产物。

以下是发明人给出的具体实施例:

实施例 1: 配体为乙酰苯胺和苯基喹啉的铱配合物的合成。其结构式如下:



(1) 乙酰苯胺的制备:

在 250mL 圆底烧瓶中加入 9.3g (0.1mol) 苯胺和 20mL (0.05mol) 醋酸, 然后在搅拌下滴加 5.1g (0.05mol) 乙酸酐, 加热至回流, 4 小时后, 停止回流。将反应溶液倒入冰水中, 析出大量白色固体, 抽滤得到的白色固体, 收集白色固体用约 90mL 乙醇溶解进行重结晶。得到白色片状晶体 10.9g (产率 81.0%), $m.p=114^{\circ}C$ 。

(2) 氯桥二聚铱配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 的合成:

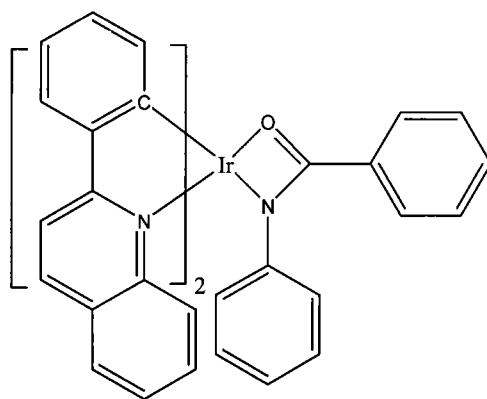
取 0.352g (0.05mmol) 水合三氯化铱, 0.625g (0.12mmol) 2-苯基喹啉于 100mL 三口烧瓶中, 氮气环境下加入 15mL 2-乙氧基乙醇及 5mL 水的混合溶剂中, 加热回流 24 小时, 反应结束后冷却至室温, 加入 20mL 10% HCl 溶液析出红色沉淀, 过滤后得到的粉末用甲醇及石油醚洗涤, 得产品 0.869g (产率: 68.42%)。

(3) 金属铱配合物的合成:

取 0.063g (0.5mmol) 氯桥二聚铱配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 和 0.04g (1.25

mmol) 乙酰苯胺溶解在 10mL 乙氧基乙醇中, 然后加入 0.05g 甲醇钠, 氮气环境下升温至 100℃ 反应 24 小时。反应结束后, 加入 30mL 水, 过滤得到析出的固体粉末。真空干燥过夜。用二氯甲烷和石油醚 (体积比 5 : 4) 体系进行柱层析提纯, 得到红色溶液抽干得 0.058g (产率: 51.91%)。IR (KBr): 3069 m, 2961 2930 w, 1453 1439 1411 s, 1094 1024 s, 756 s, 732 697 670 m. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) d (CDCl_3): 1.92 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 5.7–8.5($-\text{ArH}$)。

实施例 2: 配体为苯甲酰苯胺及苯基喹啉的金属铱配合物的合成, 其结构式如下:



(1) 苯甲酰苯胺的制备

在 250mL 的单口烧瓶中加入 12.4g (0.1mol) 苯甲酸, 加 25mL (1.05mol) 氯化亚砷, 加热回流, 以氢氧化钠水溶液吸收产生的尾气。反应 1 小时后, 苯甲酸全部溶解, 停止加热, 抽去反应溶液中过量的氯化亚砷至烧瓶恒重。并分两次加入 20mL 乙醚再次抽至恒重, 得到苯甲酰氯 24.2mL。然后用得到的苯甲酰氯滴加至苯胺 9.3g (0.1mol) 中, 滴加完后水洗析出的固体, 采用乙醇重结晶得到苯甲酰苯胺, 得到白色针状晶体 35.5g (产率: 89.62%)。m.p=163.2℃。

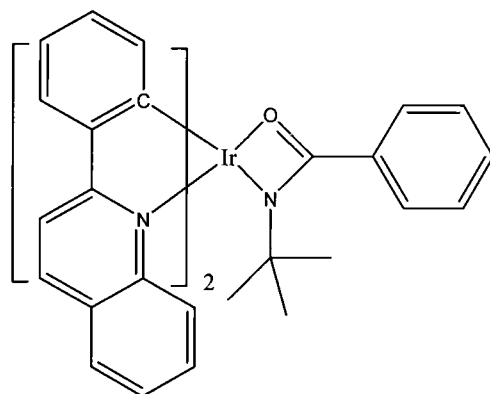
(2) 氯桥二聚铱配合物 $(\text{pq})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{pq})_2$ 的合成:

制备方法同实施例 1。

(3) 金属铱配合物的合成:

取 0.063g (0.5mmol) 氯桥二聚铱配合物 $(\text{pq})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{pq})_2$ 和 0.054g (1.25 mmol) 苯甲酰苯胺溶解在 10mL 乙氧基乙醇中, 然后加入 0.05g 甲醇钠, 氮气环境下升温至 100℃ 反应 24 小时。反应结束后, 加入 30mL 水, 过滤得到析出的固体粉末。真空干燥过夜。用二氯甲烷和石油醚 (体积比 1 : 1) 体系进行柱层析提纯, 得到红色溶液抽干得 0.023g (产率: 56.2%)。IR (KBr): 3053 m, 2961 2926 w, 1453 1438 1412 s, 1094 1024 s, 756 s, 732 700 670 m. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) d (CDCl_3): 5.7–8.5($-\text{ArH}$)。

实施例 3: 配体苯甲酰叔丁胺及 2-苯基喹啉的金属铱配合物的合成。其结构式为:



(1) 苯甲酰叔丁胺的制备:

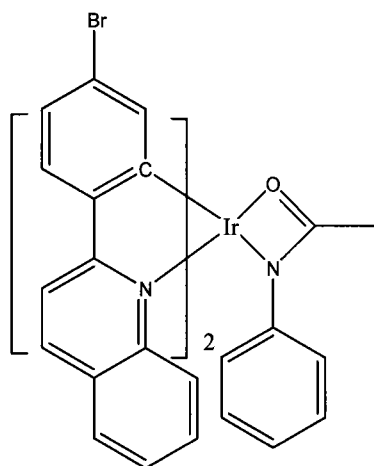
在 250mL 的单口烧瓶中加入 12.4g (0.1mol) 苯甲酸, 加 25mL 氯化亚砷, 加热回流, 以氢氧化钠水溶液吸收产生的尾气。反应 1 小时后, 苯甲酸全部溶解, 停止加热, 抽去反应溶液中过量的氯化亚砷至烧瓶恒重。并分两次加入 20mL 乙醚再次抽至恒重, 得到苯甲酰氯 23mL。然后用得到的苯甲酰氯滴加至 7.3g (0.1mol) 叔丁胺的二氯甲烷溶液中, 滴加完后抽干溶剂, 水洗得到的固体, 采用乙醇重结晶得到苯甲酰叔丁胺, 得到白色针状晶体 15.5g (产率: 85%)。m.p=135.8°C。

(2) 氯桥二聚铱配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 的合成: 制备方法同实施例 1。

(3) 金属铱配合物的合成:

取 0.063g (0.5 mmol) 氯桥二聚铱配合物 $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ 和 0.034g (1.25 mmol) 苯甲酰叔丁胺溶解在 10mL 乙氧基乙醇中, 然后加入 0.05g 甲醇钠, 氮气环境下升温至 100°C 反应 24 小时。反应结束后, 加入 30mL 水, 过滤得到析出的固体粉末。真空干燥过夜。用二氯甲烷和石油醚 (体积比 1:1) 体系进行柱层析提纯, 得到红色溶液抽干得 0.032g (产率: 78.35%)。IR (KBr): 3053 m, 2961 2926 w, 1458 1445 1410 s, 1094 1025 s, 756 s, 732 697 m. 1H NMR (400 MHz) d ($CDCl_3$): 1.8 (s, 9H, CH_3), 5.9–8.2(-ArH)。

实施例 4: 配体苯甲酰叔丁胺及(4-溴)2-苯基喹啉的金属铱配合物的合成。其结构式为:



(1) 乙酰苯胺的制备:

制备方法类同实施例 1。

(2) 带 Br 取代基的氯桥二聚铱配合物 $(\text{Br-pq})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{Br-pq})_2$ 的合成:
制备方法类同实施例 1。

(3) 金属铱配合物的合成:

取 0.082g (0.5 mmol) 带 Br 取代基的氯桥二聚铱配合物和 0.04g (1.25 mmol) 乙酰苯胺溶解在 10mL 乙氧基乙醇中, 然后加入 0.05g 甲醇钠, 氮气环境下升温至 90°C 反应 20 小时。反应结束后, 加入 30mL 水, 过滤得到析出的固体粉末。真空干燥过夜。用二氯甲烷和石油醚 (体积比 3 : 1) 体系进行柱层析提纯, 得到溶液抽干得 0.049g (产率: 54.44%)。IR (KBr): 3026 3034 m, 2958 w, 1462 1438 1422 s, 1096 1025 s, 761s, 690 m. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) d (CDCl_3): 2.2 (s, 3H, CH_3), 5.6–8.3(-ArH)。