



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108570077 A

(43)申请公布日 2018.09.25

(21)申请号 201810569137.7

(22)申请日 2018.06.05

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发  
区盛北大街3333号北湖科技园产业一  
期A5栋

(72)发明人 韩春雪 蔡辉

(51) Int. Cl.

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书6页 说明书23页

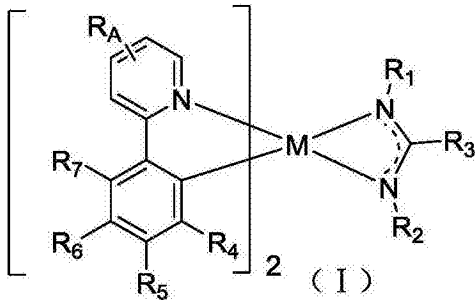
(54)发明名称

一种含金属的有机配合物及其有机发光器件

(57)摘要

本发明公开了一种含金属的有机配合物及其有机发光器件,涉及有机光电材料技术领域。该配合物结构包括第一配体和辅助配体,其中第一配体具有一定的吸电子特性,提高空穴和电子在发光层的复合率,从而提高有机发光器件的发光效率;辅助配体结构中的富电子的双氮配位结构有利于稳定中心三价金属阳离子,同时,也会影响金属铱上的电子云分布,进而对于整个配合物分子的光电性质产生很大的影响,并且双氮配位结构的配体与金属构成的四元环具有更强的刚性,有利于减少不必要的振动能量损失,实现高效的发光性能。将第一配体和辅助配体结合制备成有机发光器件,尤其是作为掺杂材料,表现出驱动电压低、发光效率高的优点,优于现有常用OLED器件。

1. 一种含金属的有机配合物,其特征在于,结构式如式(I)所示:



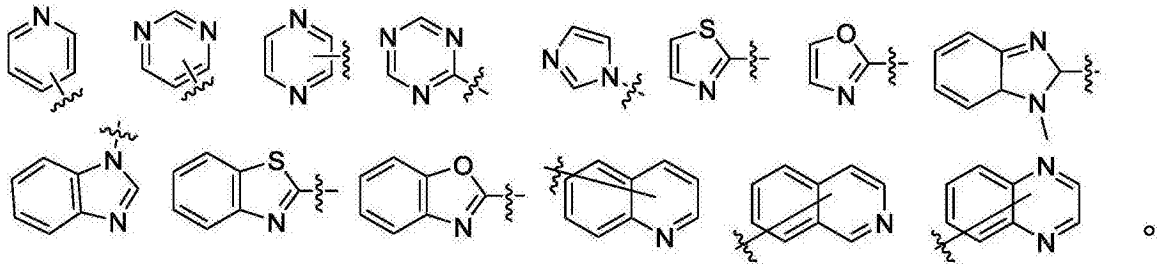
其中,  $R_1$ 、 $R_2$  独立地选自取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  杂芳基中的一种;

$R_3$  选自取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  的硅烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  的杂芳基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  的胺基中的一种;

$R_4 \sim R_7$  独立地选自氢、氰基、卤素原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  杂芳基中的一种;

M 选自 Ir。

$R_A$  选自如下基团中的一种:

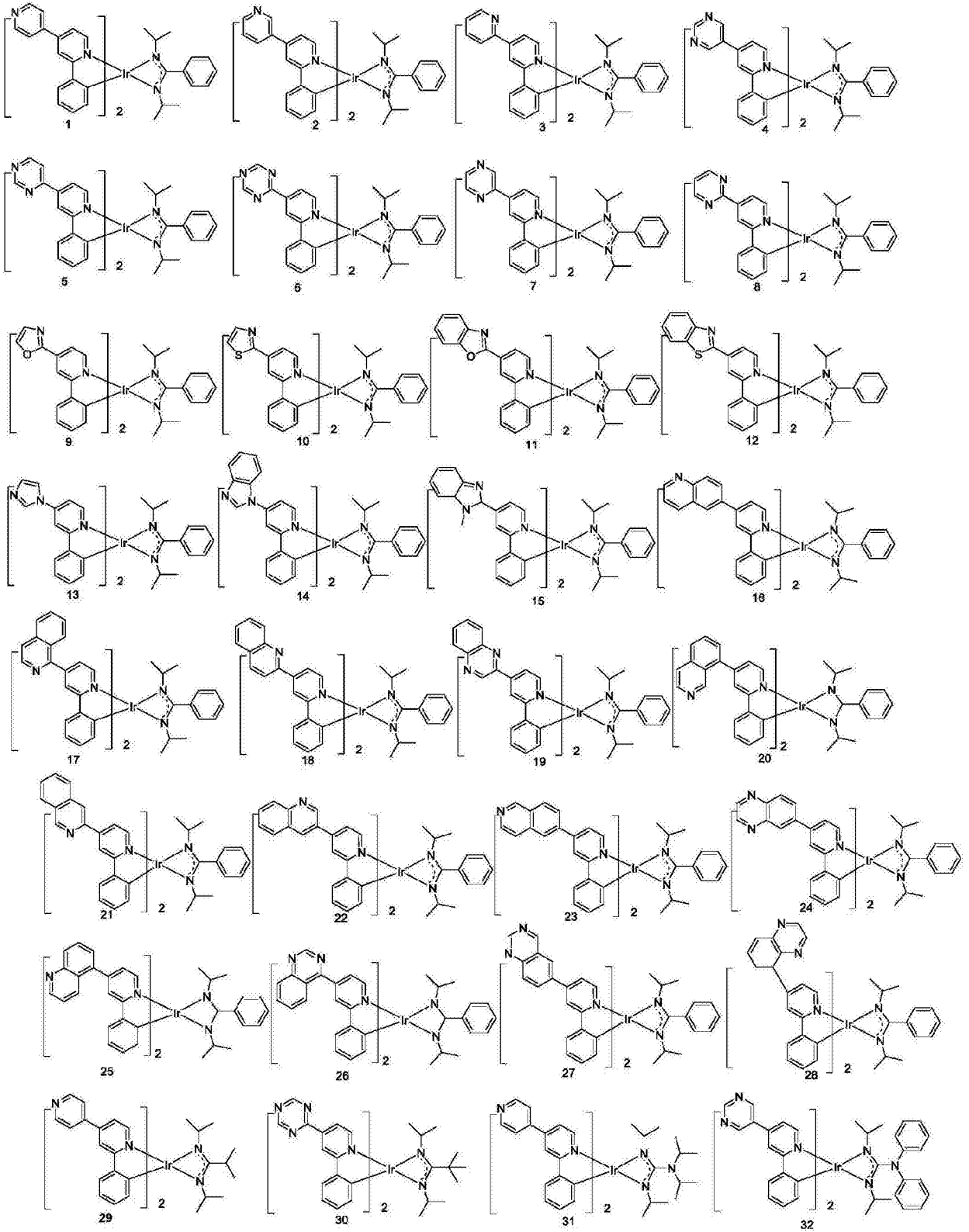


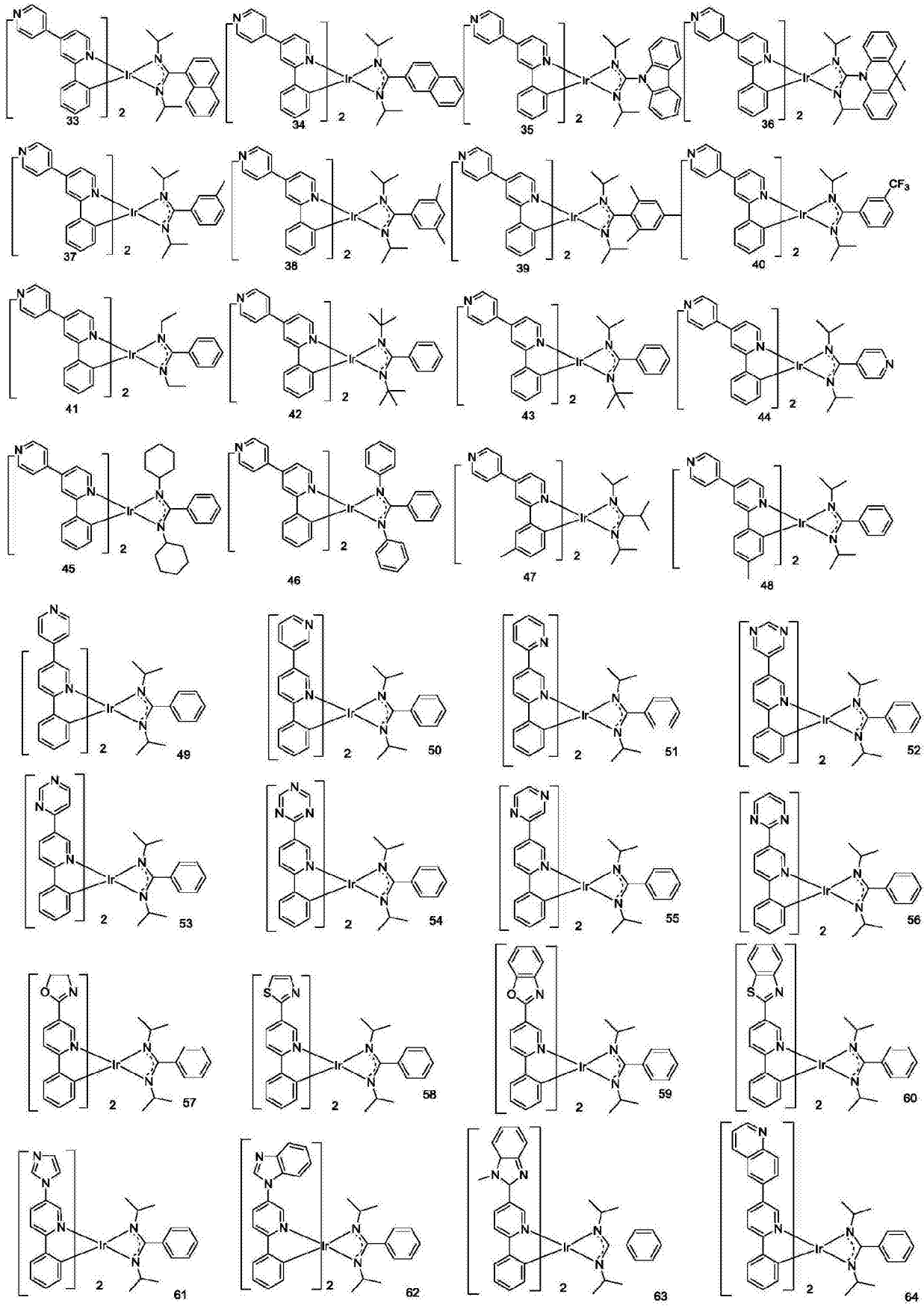
2. 根据权利要求1所述的一种含金属的有机配合物,其特征在于,  $R_1$ 、 $R_2$  独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环己基、苯基、联苯基、萘基中的一种。

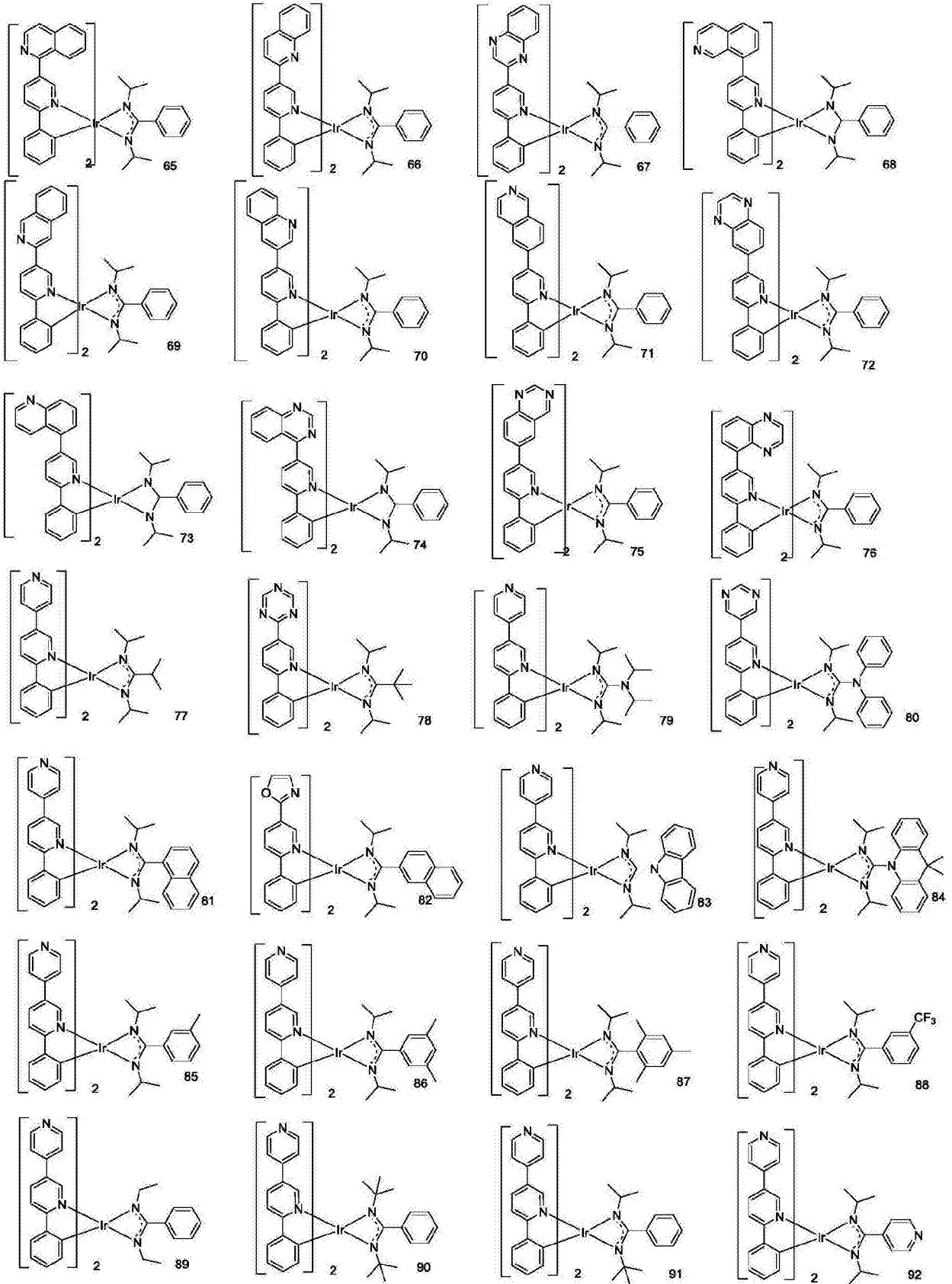
3. 根据权利要求1所述的一种含金属的有机配合物,其特征在于,  $R_3$  选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基、三甲基硅烷基、苯基、联苯基、萘基、胺基、苄基、咪唑基、吡啶基中的一种。

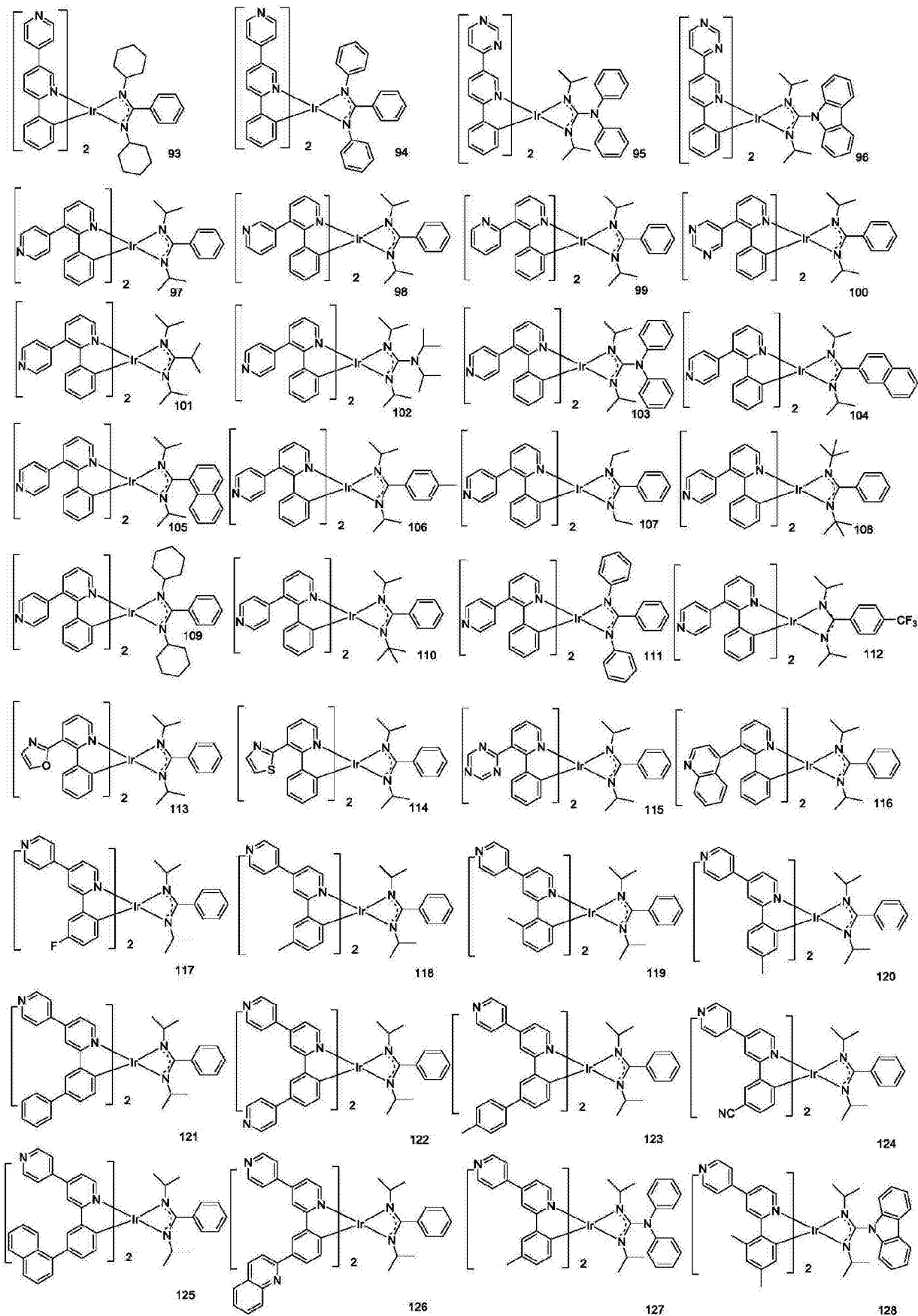
4. 根据权利要求1所述的一种含金属的有机配合物,其特征在于,  $R_4 \sim R_7$  独立地选自氢、氰基、卤素原子或取代或未取代的如下基团:  $C_1 \sim C_6$  烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、苄基、螺二苄基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、喹啉基或异喹啉基中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种含金属的有机配合物,其特征在于,所述含金属的有机配合物选自如下所示结构中的任意一种:











## 一种含金属的有机配合物及其有机发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,具体涉及一种含金属的有机配合物及其有机发光器件。

### 背景技术

[0002] 1987年美国柯达公司的邓青云等人首次通过真空蒸镀的方式将有机化合物蒸镀成无定型的有机薄膜,并选择不同的有机材料作为空穴和电子传输层制备了双层的OLED器件,器件在电压为10V左右时,器件发光亮度达到了 $1000\text{cd m}^{-2}$ ,最大外量子效率EQE (External Quantum Efficiency)为1%左右,表现出了非常好的电致发光性能,这标志着有机电致发光器件(OLED)已经具备了实际应用的可能性,从此之后,各大公司以及科研机构都投入了大量的人力与资源进行有机电致发光方向的研究。1990年英国剑桥大学的Friend等人通过溶液加工的方式制备了基于高分子材料poly(p-phenylene vinylene)(PPV)的单层OLED器件,使得高分子材料也逐步应用于有机电致发光领域。1998年美国普林斯顿大学的Forrest等人报道了以八乙基卟啉铂(PtOEP)为客体的掺杂磷光器件。有别于以往荧光材料中内量子效率仅为25%这一限制,磷光材料实现了100%的内量子效率,磷光电致发光材料的发现是有机电致发光材料发展的一个重大突破。

[0003] 近二十年来,磷光发光材料在有机电致发光中的应用受到了学术界广泛的关注,相关的磷光化合物包含了具有平面结构、d8电子组态的Pt(II)、Pd(II)、Au(III)配合物,以及具有八面体结构、d6电子组态的Ru(II)、Rh(III)、Re(I)、Ir(III)、Os(II)等配合物。其中研究较多的是铱、铱、铂及钌的配合物,他们都有较佳的发光效率,且具有较短的磷光半衰期,从而大大减少非辐射方式衰退的几率。铱配合物由于具有较短的磷光寿命、较高的磷光量子产率、较好的热学稳定性、正八面体的配位结构也不易形成较为严重的 $\pi$ - $\pi$ 堆积等优异性质,成为了设计新型高效红光至近红外磷光材料的一个重要研究方向。

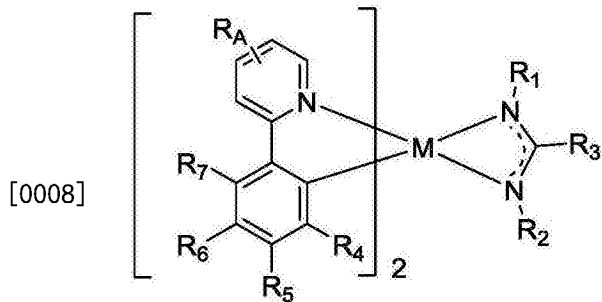
[0004] 绿光、黄光有机磷光材料的效率及寿命已经基本能达到产业化的要求,但是高性能的红光磷光材料仍有待进一步的开发。金属铱配合物由于具有磷光寿命较短、发光效率高、合成提纯简单、光色易调节、良好的热学及电化学稳定性等优点,成为了设计新型高效红光磷光材料的一个研究热点。

[0005] 目前,有机发光器件已经向着实用化、商品化发展,但在器件的亮度、效率和寿命上仍需要进一步的提高,这对有机材料也提出了更高的要求。如何设计新的性能更好的材料进行调节,一直是本领域技术人员亟待解决的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种含金属的有机配合物及其有机发光器件,本发明提供的含金属的有机配合物具有驱动电压低、发光效率高的优点,是性能优良的有机发光材料。

[0007] 本发明首先提供一种含金属的有机配合物,结构式(I)为:



(I)

[0009] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$  独立地选自取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  杂芳基中的一种;

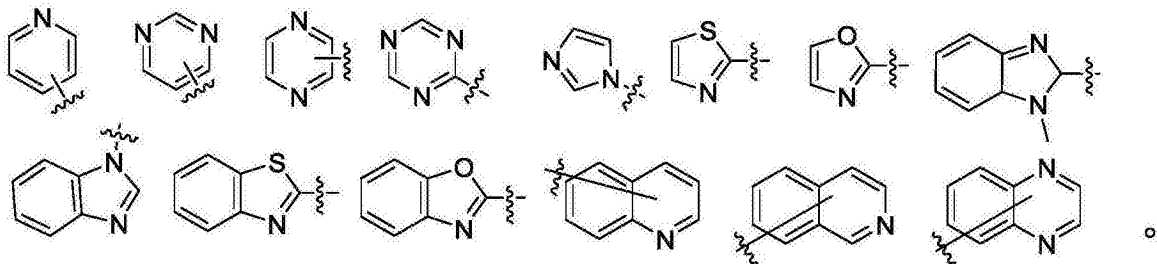
[0010]  $R_3$  选自取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  的硅烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  的杂芳基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  的胺基中的一种;

[0011]  $R_4 \sim R_7$  独立地选自氢、氰基、卤素原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{25}$  芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{18}$  杂芳基中的一种;

[0012] M 选自 Ir;

[0013]  $R_A$  选自如下基团中的一种:

[0014]



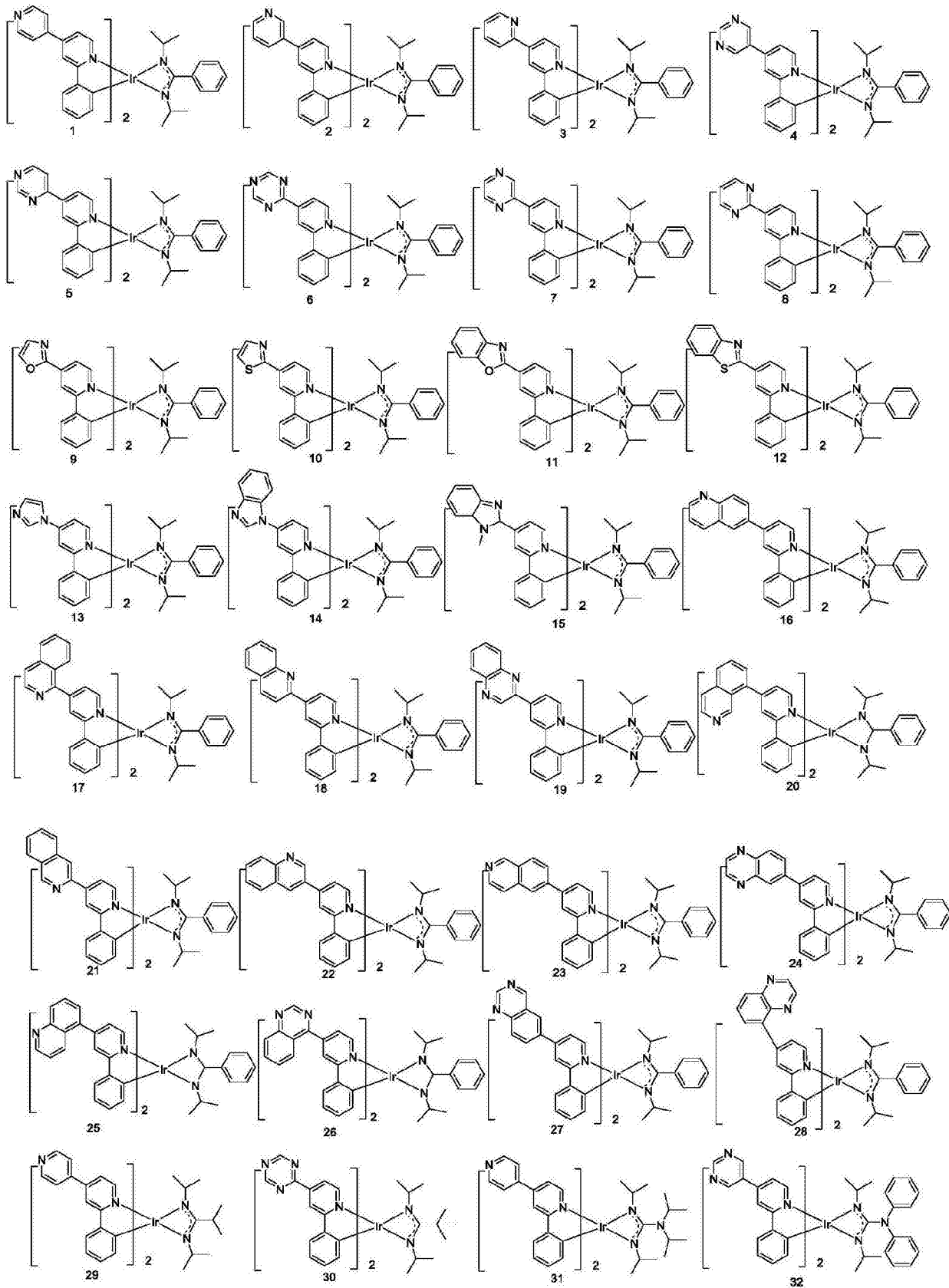
[0015] 优选的, 所述  $R_1$ 、 $R_2$  独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环己基、苯基、联苯基、萘基中的一种。

[0016] 优选的,  $R_3$  选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基、三甲基硅烷基、苯基、联苯基、萘基、胺基、苄基、咪唑基、吡啶基中的一种;

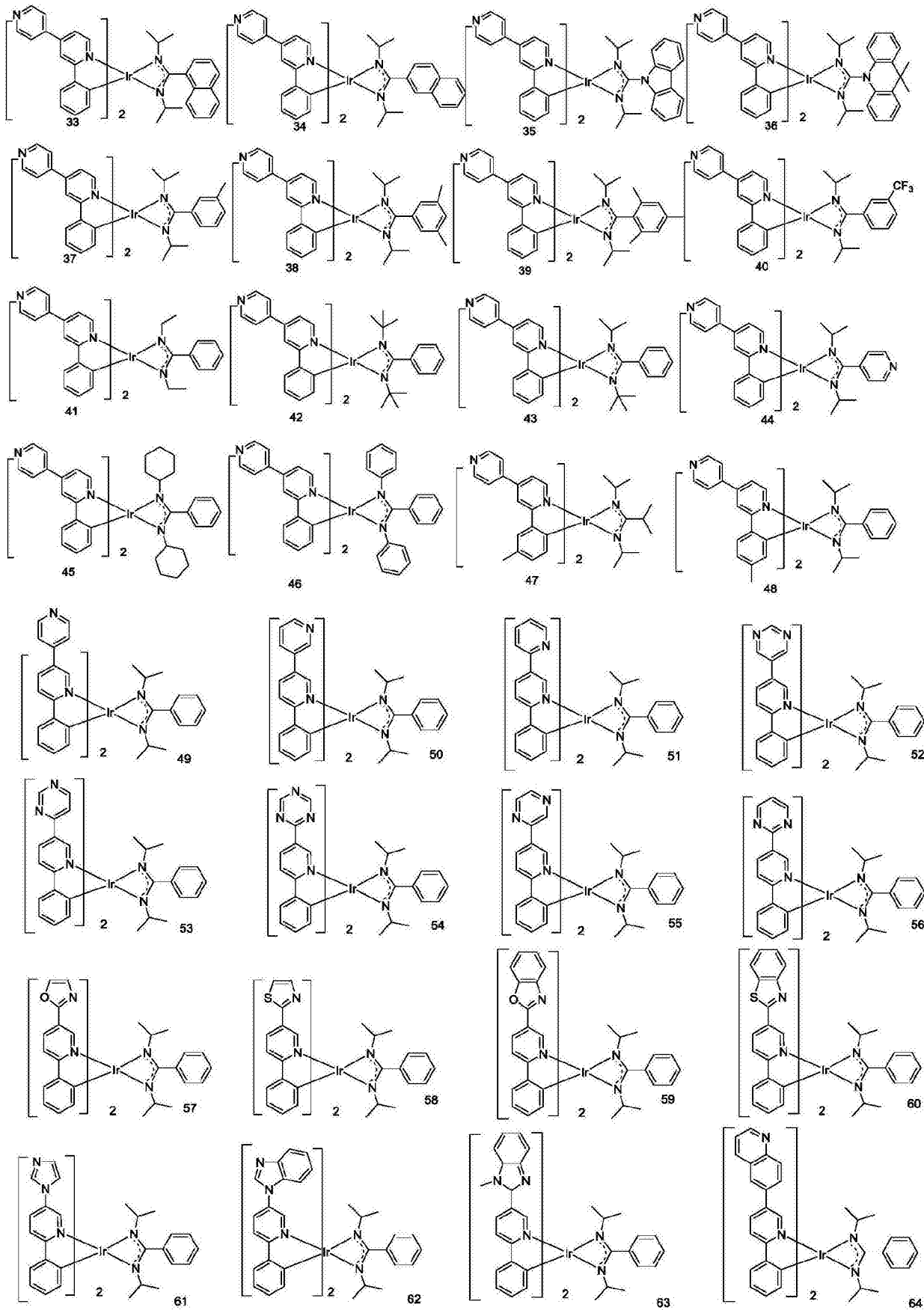
[0017] 优选的,  $R_4 \sim R_7$  独立地选自氢、氰基、卤素原子或取代或未取代的如下基团:  $C_1 \sim C_6$  烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、苄基、螺二苄基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、喹啉基或异喹啉基中的一种。

[0018] 优选的, 所述含金属的有机配合物选自如下所示结构中的任意一种:

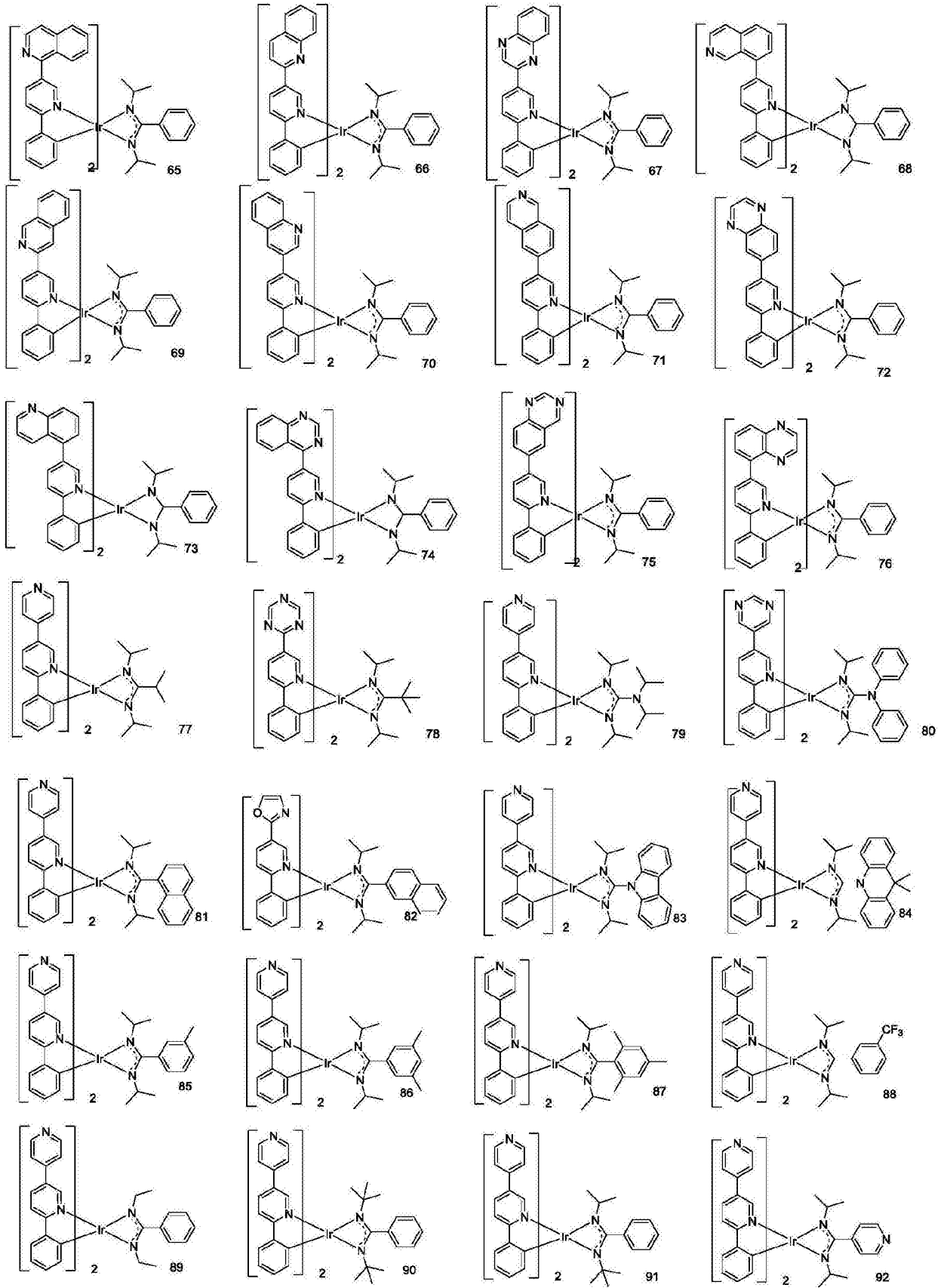
[0019]



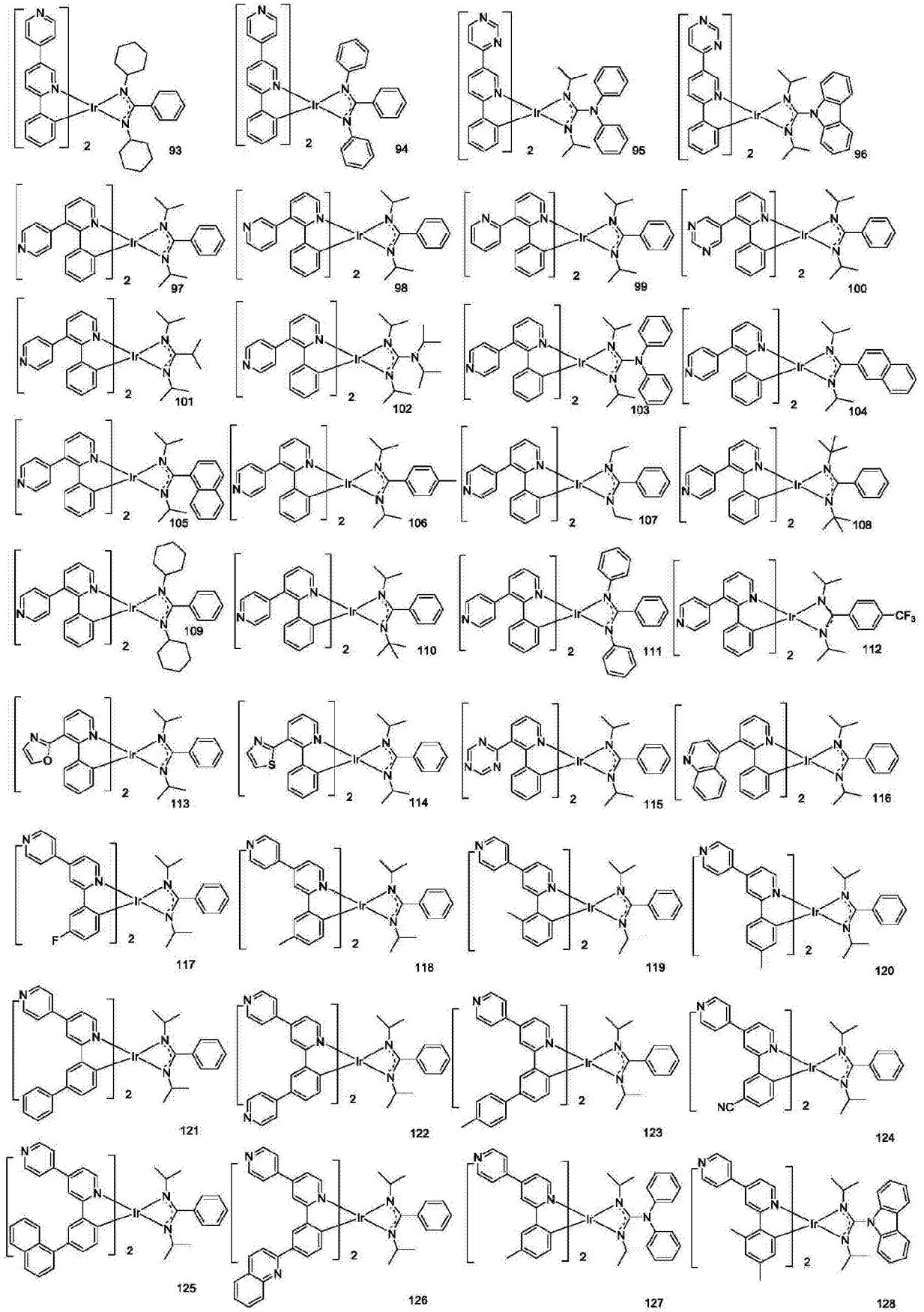
[0020]



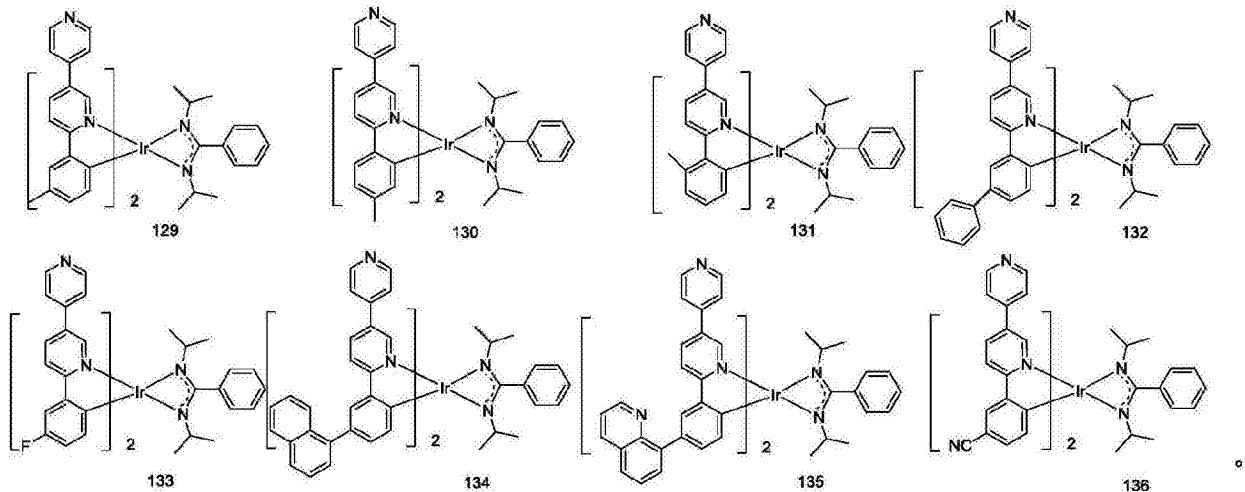
[0021]



[0022]



[0023]



[0024] 本发明还提供上述一种含金属的有机配合物在有机发光器件中的应用。

[0025] 优选的,所述有机发光器件包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的若干个有机功能层,所述的有机功能层含有所述的一种含金属的有机配合物。

[0026] 优选的,所述的一种有机发光器件,所述有机功能层包括空穴注入层、空穴传输层,电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层;所述发光层中至少含有所述的一种含金属的有机配合物。

[0027] 本发明的有益效果:

[0028] 本发明提供一种含金属的有机配合物及其有机发光器件,该配合物结构包括第一配体和辅助配体,其中第一配体通过引入大 $\pi$ 共轭结构和位阻基团,减少三线态激子间的碰撞,克服器件在大电流密度下效率的滚降的问题。

[0029] 辅助配体结构中的富电子的双氮配位结构有利于稳定中心三价金属阳离子,同时,也会影响金属铱上的电子云分布,进而对于整个配合物分子的光电性质产生很大的影响,并且双氮配位结构的配体与金属构成的四元环具有更强的刚性,有利于减少不必要的振动能量损失,实现高效的发光性能。

[0030] 通过调节取代基基团,引用吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、咪唑、恶唑、噻唑、苯并咪唑、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉等杂芳基基团,其具有一定的吸电子特性,可有效提高材料的电子传输能力,提高空穴和电子在发光层的复合率,从而提高其有机发光器件的发光效率。

[0031] 采用本发明的含金属的有机配合物制备成有机发光器件,尤其是作为掺杂材料,器件表现出驱动电压低、发光效率高的优点。

[0032] 本发明所述含金属的有机配合物制备方法简单,原料易得,能够满足工业化需求。

## 具体实施方式

[0033] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0034] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个氢原子而成的烃基,其可以为直链烷

基、支链烷基、环烷基,实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基等,但不限于此。

[0035] 本发明所述烷氧基是指烷基与氧原子连结后的基团,实例可包括甲氧基、乙氧基、2-丙氧基、2-环己氧基等,但不限于此。

[0036] 本发明所述芳基是指芳烃分子的芳核碳上去掉一个氢原子后,剩下一价基团的总称,其可以为单环芳基或稠环芳基,实例可包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基或芘基等,但不限于此。

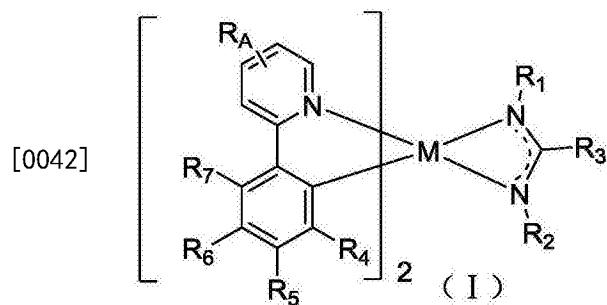
[0037] 本发明所述杂芳基是指芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替代得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子,所述杂芳基可以为单环杂芳基或稠环杂芳基,实例可包括吡啶基、吡咯基、嘧啶基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基等,但不限于此。

[0038] 本发明所述胺基是指由一个氮原子和两个氢原子组成,其可以为烷胺基或芳胺基,实例可包括 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 和 $-N(Ph)_2$ 等,但不限于此。

[0039] 本发明所述硅烷基是指硅烷去掉一个氢原子后,剩下一价基团可以被烷基取代,实例可包括 $-Si(CH_3)_3$ 等,但不限于此。

[0040] 本发明所述取代的烷基、取代的烷氧基、取代的芳基、取代的杂芳基、取代的胺基,所述取代基独立地选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、蒽基、菲基、苯并菲基、芘基、芘基、苯甲基、甲氧基、甲硫基、苯氧基、苯硫基、苄基、9,9-二甲基苄基、二苯胺基、二甲胺基、咪唑基、9-苯基咪唑基、呋喃基、噻吩基、氰基、卤素原子、氘基、三苯基硅基、三甲基硅基、三氟甲基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、哌啶基、吡啶基、吡嗪基、三嗪基、嘧啶基、联苯基、三联苯基、硝基等,但不限于此。

[0041] 本发明首先提供一种含金属的有机配合物,结构式(I)为:



[0043] 其中, $R_1$ 、 $R_2$ 独立地选自取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18杂芳基中的一种;

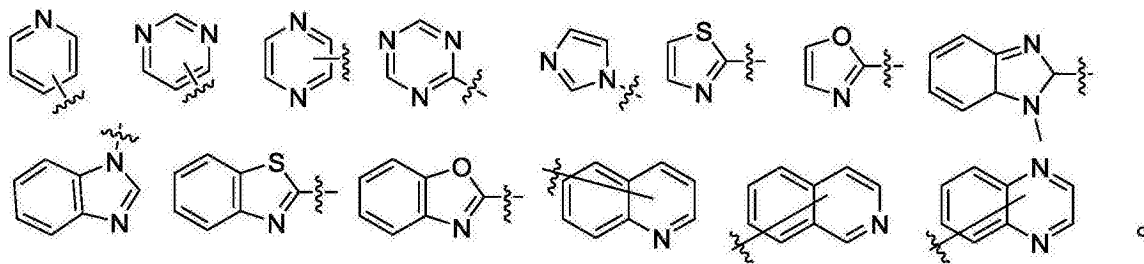
[0044]  $R_3$ 选自取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C1~C10的硅烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18的杂芳基、取代或未取代的C2~C20的胺基中的一种;

[0045]  $R_4$ - $R_7$ 独立地选自氢、氰基、卤素原子、取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18杂芳基中的一种;

[0046] M选自Ir;

[0047]  $R_A$ 选自如下基团中的一种:

[0048]



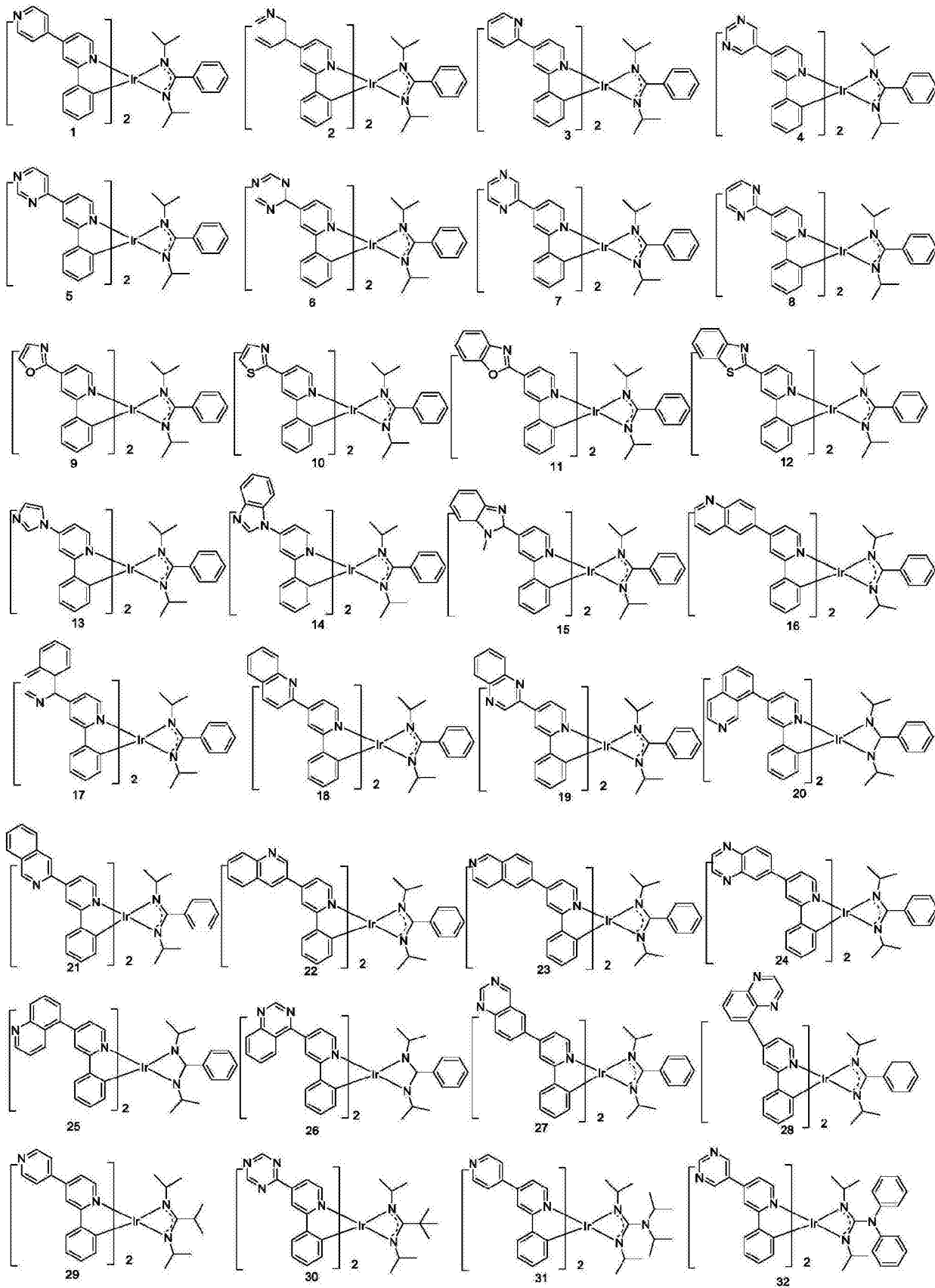
[0049] 优选的,所述 $R_1$ 、 $R_2$ 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环己基、苯基、联苯基、萘基中的一种。

[0050] 优选的, $R_3$ 选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基、三甲基硅烷基、苯基、联苯基、萘基、胺基、苄基、咪唑基、吡啶基中的一种;

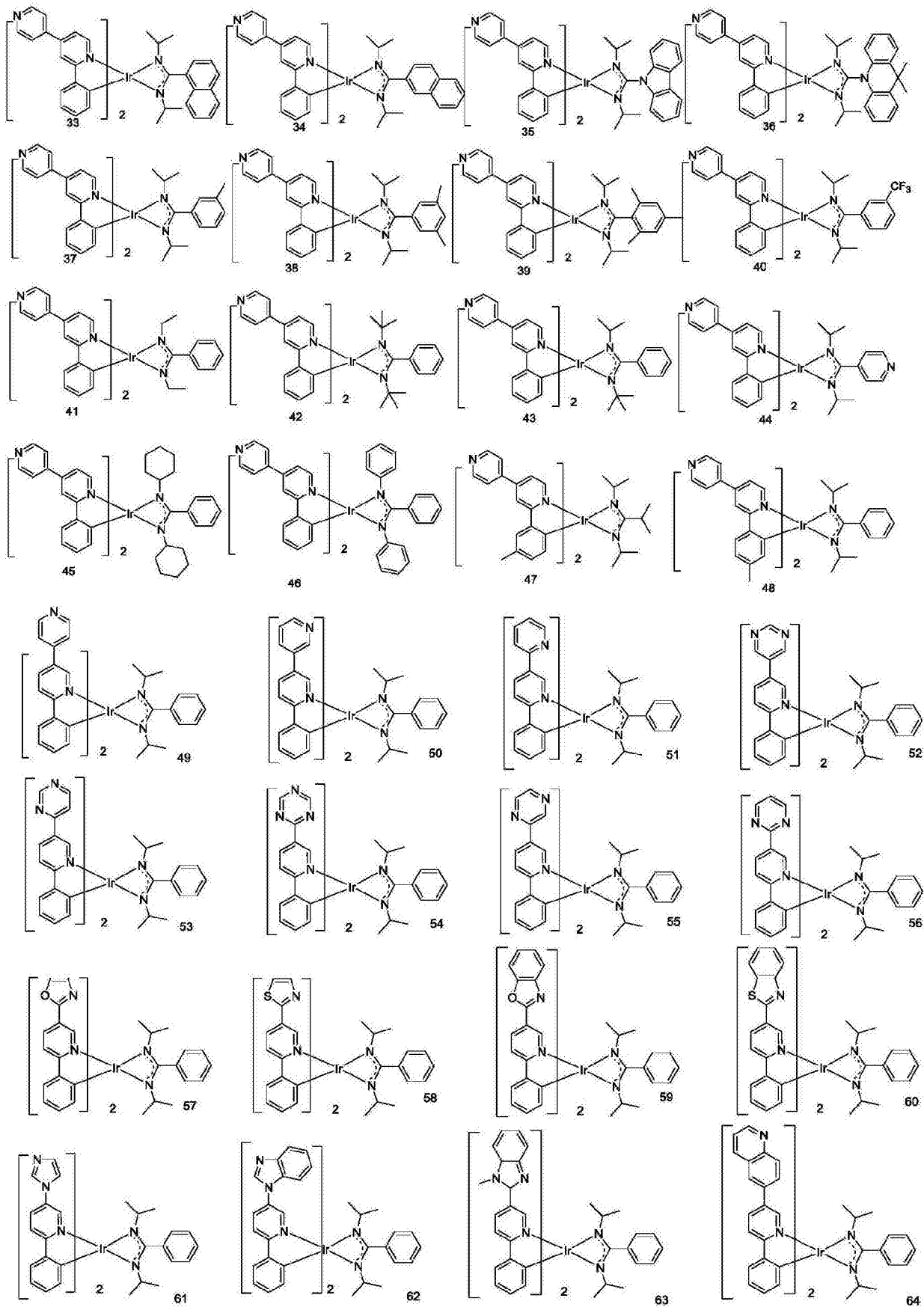
[0051] 优选的, $R_4$ - $R_7$ 独立地选自氢、氰基、卤素原子或取代或未取代的如下基团: C1~C6烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、苄基、螺二苄基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、吡啶基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、喹啉基或异喹啉基中的一种。

[0052] 优选的,所述一种含金属的有机配合物选自如下所示结构中的任意一种:

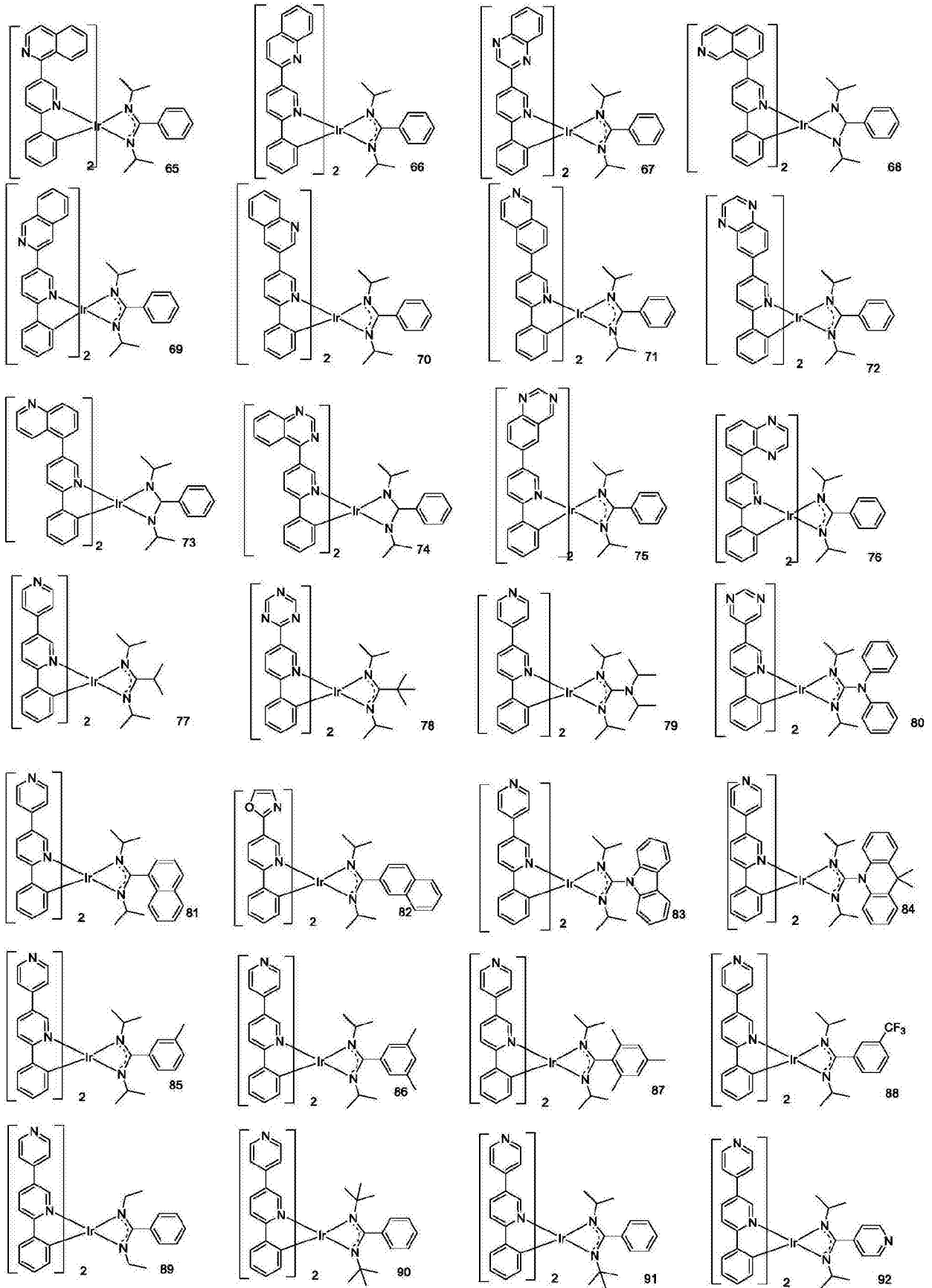
[0053]



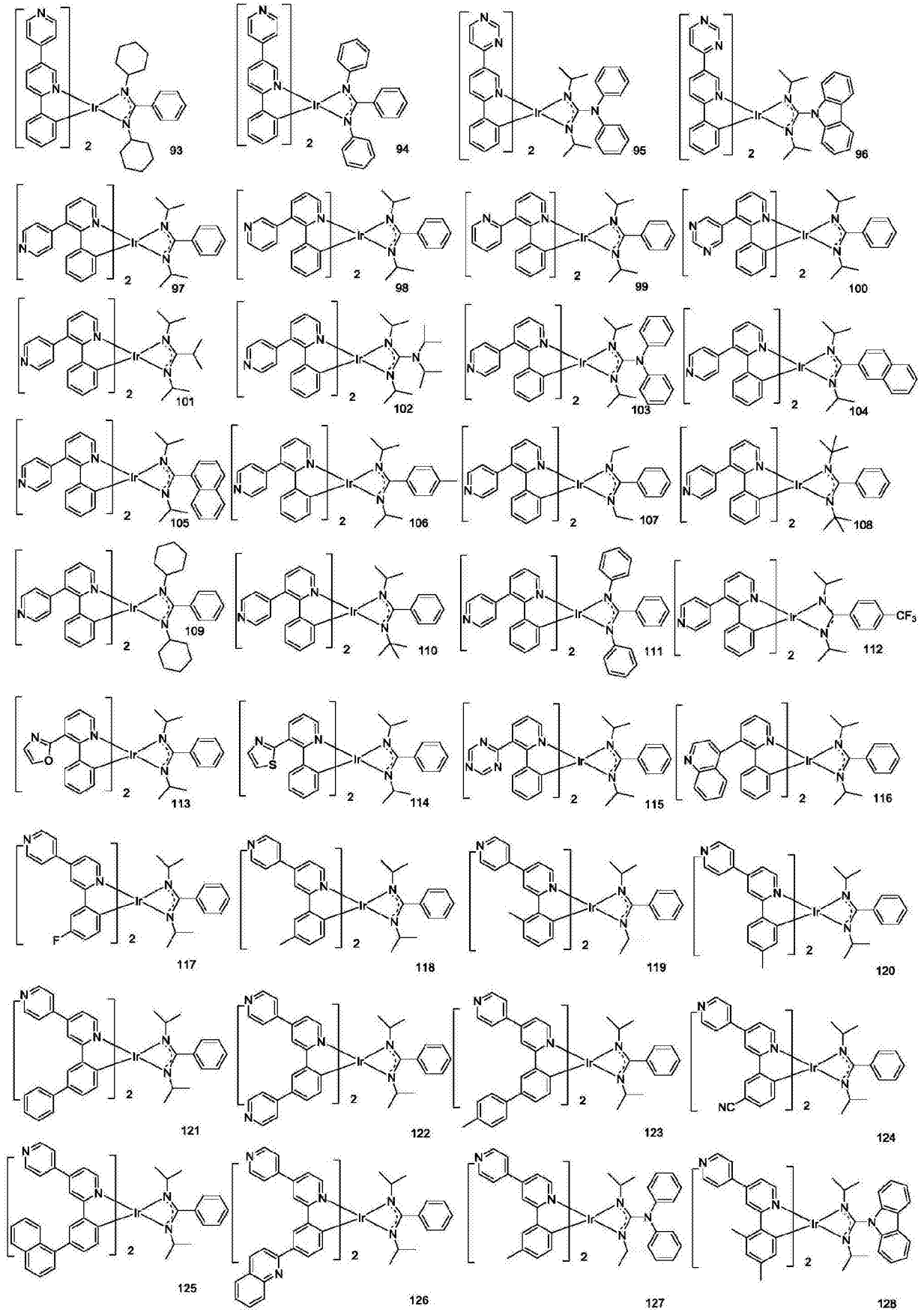
[0054]



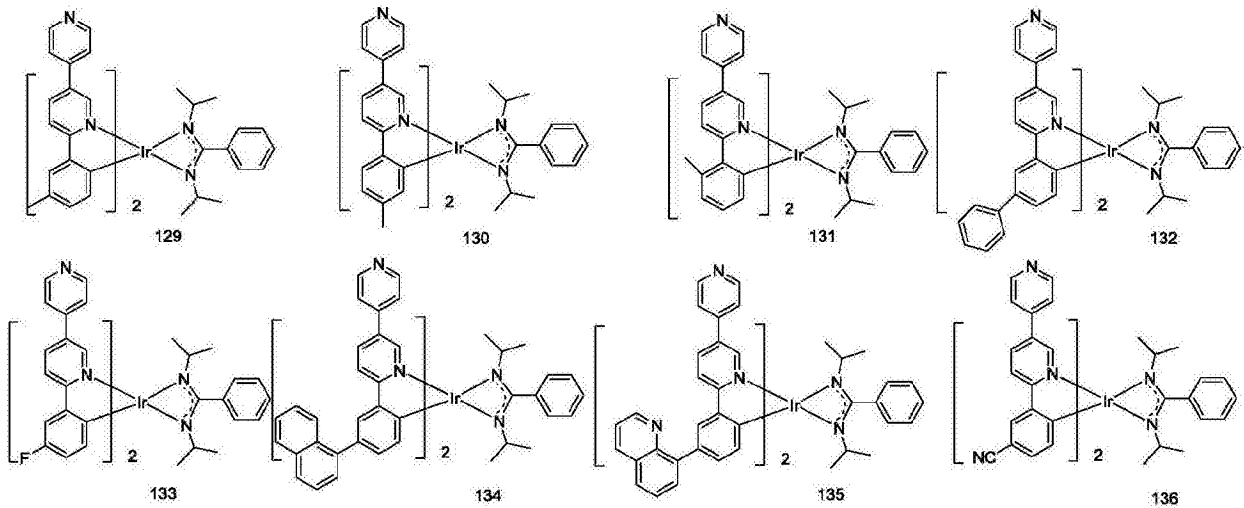
[0055]



[0056]



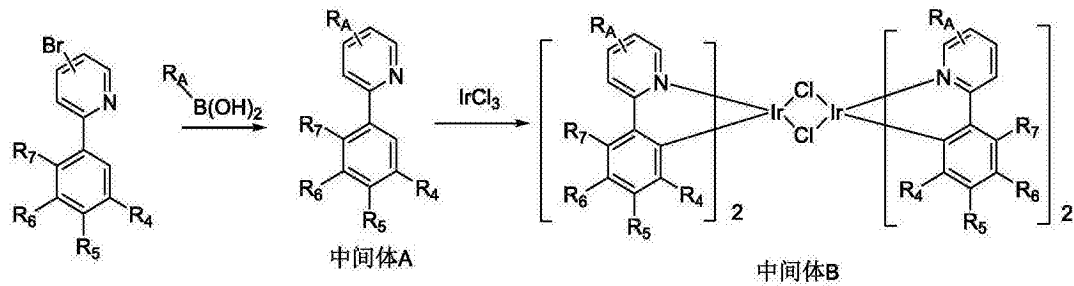
[0057]



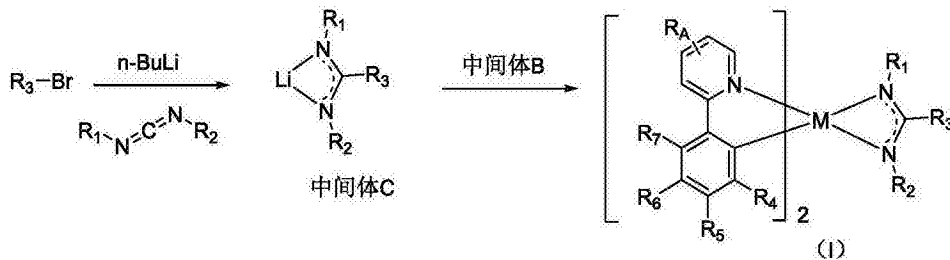
o.

[0058] 以上列举了本发明所述含金属的有机配合物的一些具体的结构形式,但本发明并不局限于所列的这些化学结构,凡是式(I)所示结构为基础,R为如上所限定的基团都应该包含在内。

[0059] 本发明的一种含金属的有机配合物,其制备方法如下:



[0060]



[0061] 其中,R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>独立地选自取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18杂芳基中的一种;

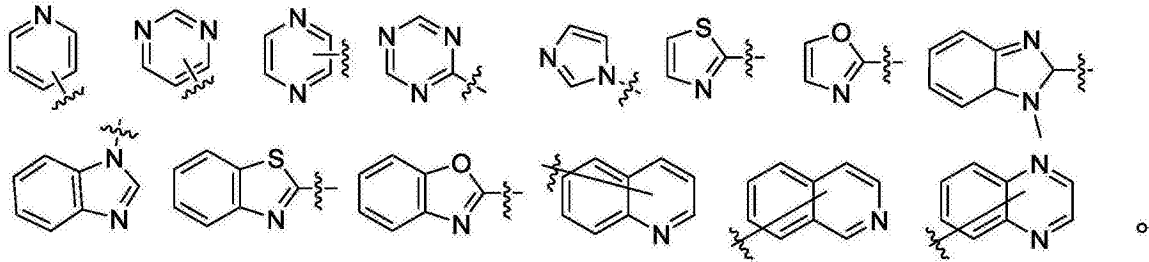
[0062] R<sub>3</sub>选自取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C1~C10的硅烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18的杂芳基、取代或未取代的C2~C20的胺基中的一种;

[0063] R<sub>4</sub>-R<sub>7</sub>独立地选自氢、氰基、卤素原子、取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C6~C25芳基、取代或未取代的C3~C18杂芳基中的一种;

[0064] M选自Ir;

[0065] R<sub>A</sub>选自如下基团中的一种:

[0066]



[0067] 按照本发明,中间体A、中间体B按照如下所示方法制备得到:

[0068] 在氮气保护下,四三苯基膦钯为催化剂,碳酸钾为碱的情况下,将化合物a与溴代物b反应,发生碳碳偶联反应得到化合物c。化合物c与甲苯、碘将其照射,反应生成化合物d。化合物d与化合物e在以四三苯基膦钯为催化剂,碳酸钾为碱的情况下发生碳碳偶联反应生成中间体A。在氮气保护下,与水合三氯化铱在2-乙氧基乙醇溶剂里反应得到目标产物中间体B。

[0069] 按照本发明,化合物(I)按照如下所示方法制备得到:

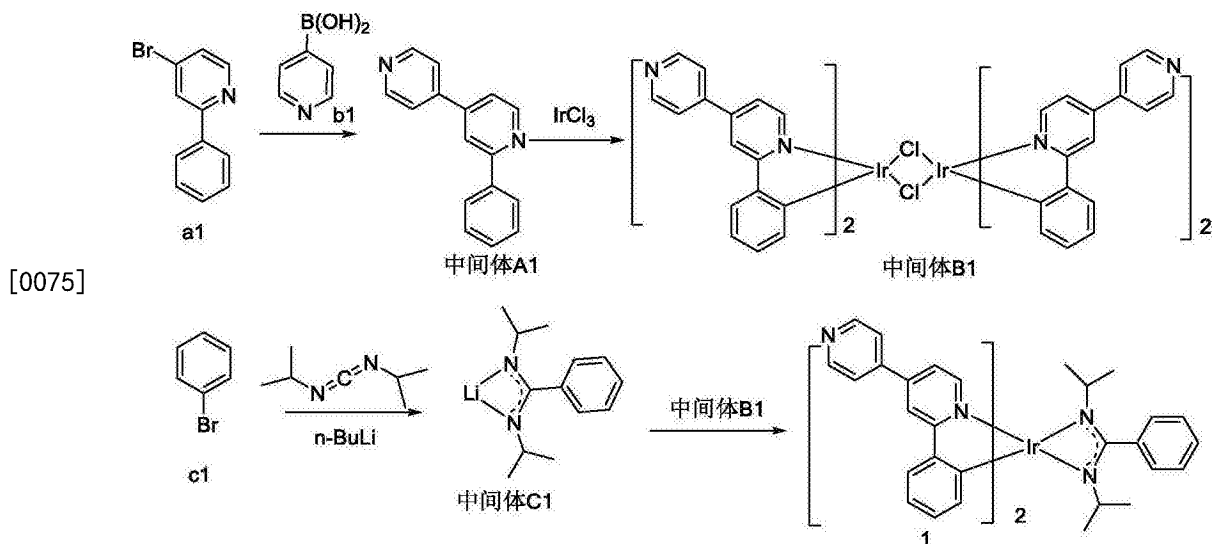
[0070] 将正丁基锂滴加入溴代物的正己烷溶液中,之后再滴加二烯化合物以得到中间体C。中间体B与中间体C反应得到目标产物化合物(I)。

[0071] 本发明对所述偶联反应没有特殊的限制,采用本领域技术人员所熟知的偶联反应即可,该制备方法简单,原料易得。

[0072] 本发明还提供上述一种含金属的有机配合物在有机发光器件中的应用,本发明的一种含金属的有机配合物可以作为发光层材料在有机发光器件方面得到应用,所述有机发光器件包括阳极、阴极和有机功能层,有机功能层包含空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层;所述发光层中的至少含有上述所述的一种含金属的有机配合物。本发明的有机发光器件是平面面板显示、平面发光体、照明用面发光OLED发光体、柔性发光体、复印机、打印机、LCD背光灯或计量机类的光源、显示板、标识等适合使用。

[0073] 本发明对以下实施例中所采用的原料没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。

[0074] 实施例1:化合物1的制备



[0076] 中间体A1的制备

[0077] 在氮气保护下,将化合物a1 (7.15g, 30.7mmol) 和化合物b1 (3.77g, 30.7mmol) 加入100mL四口烧瓶中,并且添加四三苯基磷钯Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.8g, 1.53mmol) 和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.48g, 61.4mmol) 溶于甲苯(150ml) 和水(30ml) 中。然后将混合物保持在100℃下过夜。在完成反应后,将混合物冷却到室温,并且用盐水和洗涤,干燥得到中间体A1 (6.28g, 产率88%)。

[0078] 中间体B1的制备

[0079] 在1L三口瓶中,加入水合三氯化铱(14.11g, 40mmol) 和中间体A1 (39.49g, 170mmol), 然后加入300mL 2-乙氧基乙醇和100mL水,将混合物在氮气气氛下回流过夜。反应结束后,降温至室温,将沉淀过滤并用甲醇洗涤,干燥得到中间体B1 (24.85g, 产率90%)。

[0080] 质谱m/z: 1378.24 (计算值: 1378.23)。理论元素含量(%) C<sub>64</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>N<sub>8</sub>: C, 55.69; H, 3.21; Cl, 5.14; Ir, 27.85; N, 8.12 实测元素含量(%) : C, 55.69; H, 3.20; Cl, 5.14; Ir, 27.86; N, 8.12。上述结果证实获得产物为目标产品。

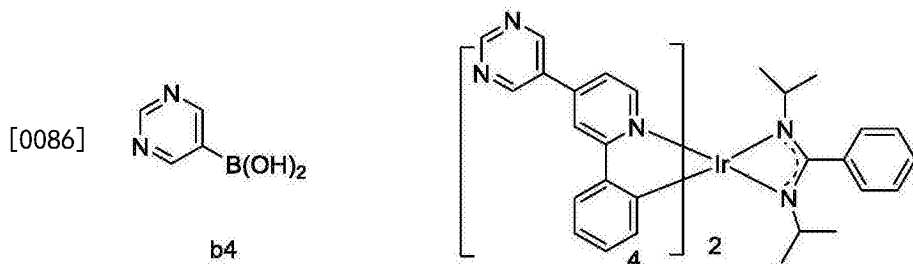
[0081] 化合物1的制备

[0082] 将溴苯-c1 (3.1g, 20mmol) 的正己烷溶液(100mL) 加入100mL四口烧瓶中,冷却至-80℃,氮气氛围下逐滴加入正丁基锂(20mmol), 搅拌1.5小时后,向混合液中滴加N,N'-二异丙基碳二亚胺(2.5g, 20mmol), 滴加完毕后,继续搅拌2小时,得到淡黄色溶液,将此溶液滴加至中间体B1 (10mmol) 的四氢呋喃(100mL) 溶液中,滴加完毕后,升温至60℃,搅拌12小时,反应液冷却至室温,有固体出现,抽滤并用乙醚冲洗滤饼三次,然后用二氯甲烷溶解,浓缩柱层析,得到化合物1 (5.15g, 30%)。

[0083] 质谱m/z: 859.32 (计算值: 859.31)。理论元素含量(%) C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>IrN<sub>6</sub>: C, 62.91; H, 4.93; Ir, 22.37; N, 9.78 实测元素含量(%) : C, 62.91; H, 4.92; Ir, 22.38; N, 9.78。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0084] 实施例2: 化合物4的制备

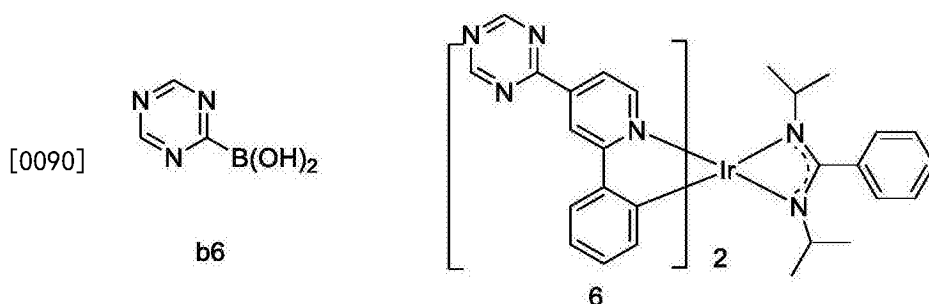
[0085] 将实施例1中的b1换成等摩尔的b4, 其他步骤均与实施例1的合成相同, 得到目标产物化合物4 (4.99g, 29%)。



[0087] 质谱m/z:861.31(计算值:861.30)。理论元素含量(%) $C_{43}H_{40}IrN_8$ :C,59.98;H,4.68;Ir,22.32;N,13.01实测元素含量(%) :C,59.99;H,4.67;Ir,22.33;N,13.00。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0088] 实施例3:化合物6的制备

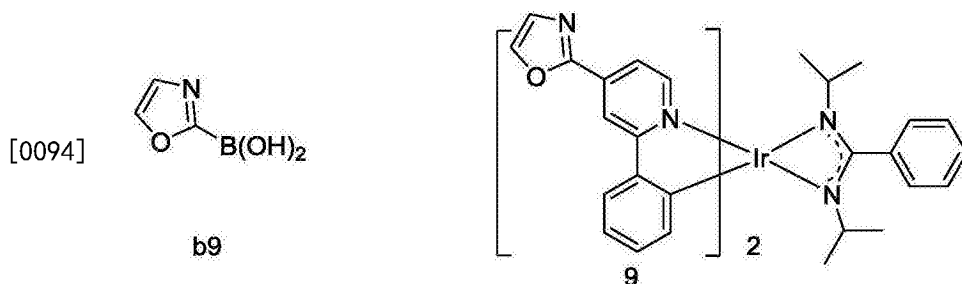
[0089] 将实施例1中的b1换成等摩尔的b6,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物6(5.00g,29%)。



[0091] 质谱m/z:863.30(计算值:863.29)。理论元素含量(%) $C_{41}H_{38}IrN_{10}$ :C,57.06;H,4.44;Ir,22.27;N,16.23实测元素含量(%) :C,57.06;H,4.43;Ir,22.28;N,16.23。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0092] 实施例4:化合物9的制备

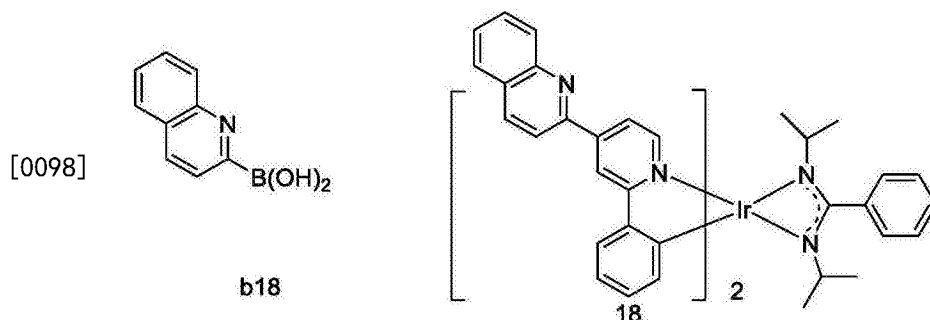
[0093] 将实施例1中的b1换成等摩尔的b9,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物9(5.03g,30%)。



[0095] 质谱m/z:839.28(计算值:839.27)。理论元素含量(%) $C_{41}H_{38}IrN_6O_2$ :C,58.69;H,4.57;Ir,22.91;N,10.02;O,3.81实测元素含量(%) :C,58.69;H,4.56;Ir,22.91;N,10.03;O,3.81。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0096] 实施例5:化合物18的制备

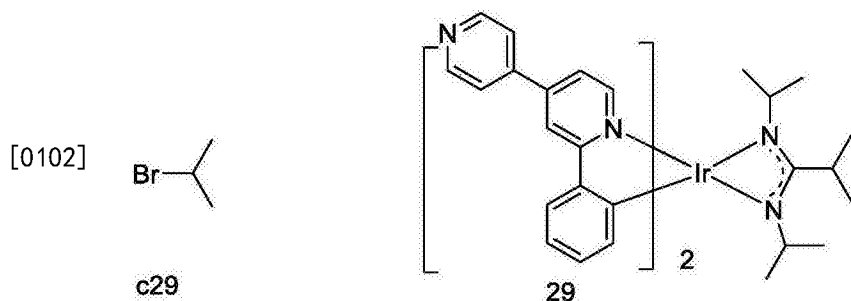
[0097] 将实施例1中的b1换成等摩尔的b18,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物18(5.76g,30%)。



[0099] 质谱m/z:959.35(计算值:959.34)。理论元素含量(%) $C_{53}H_{46}IrN_6$ :C,66.37;H,4.83;Ir,20.04;N,8.76实测元素含量(%) :C,66.38;H,4.82;Ir,20.05;N,8.75。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0100] 实施例6:化合物29的制备

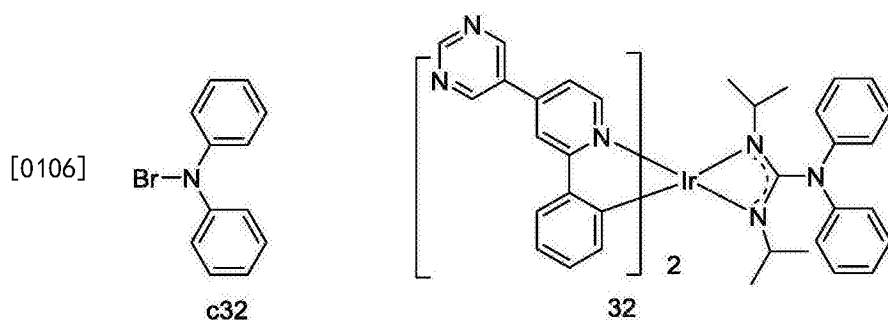
[0101] 将实施例1中的溴苯-c1换成等摩尔的c29,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物29(5.12g,31%)。



[0103] 质谱m/z:825.34(计算值:825.33)。理论元素含量(%) $C_{42}H_{44}IrN_6$ :C,61.14;H,5.38;Ir,23.30;N,10.19实测元素含量(%) :C,61.15;H,5.38;Ir,23.30;N,10.18。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0104] 实施例7:化合物32的制备

[0105] 将实施例1中的b1换成等摩尔的b4,溴苯-c1换成等摩尔的c32,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物32(5.32g,28%)。

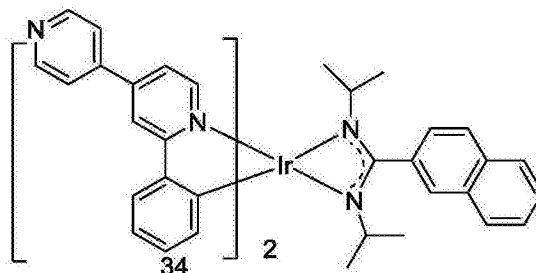
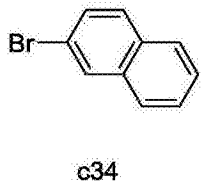


[0107] 质谱m/z:950.36(计算值:950.35)。理论元素含量(%) $C_{51}H_{47}IrN_7$ :C,64.47;H,4.99;Ir,20.23;N,10.32实测元素含量(%) :C,64.47;H,4.98;Ir,20.24;N,10.32。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0108] 实施例8:化合物34的制备

[0109] 将实施例1中的溴苯-c1换成等摩尔的c34,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物34(5.45g,30%)。

[0110]

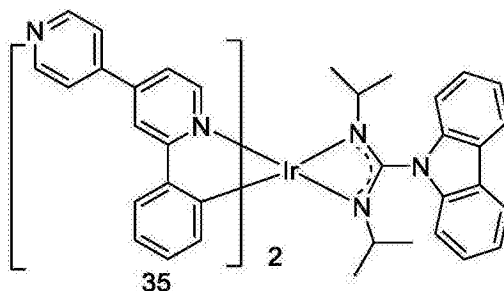


[0111] 质谱m/z:909.34(计算值:909.33)。理论元素含量(%) $C_{49}H_{44}IrN_6$ :C,64.74;H,4.88;Ir,21.14;N,9.24实测元素含量(%) :C,64.75;H,4.88;Ir,21.14;N,9.23。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0112] 实施例9:化合物35的制备

[0113] 将实施例1中的溴苯-c1换成等摩尔的c35,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物35(5.50g,29%)。

[0114]

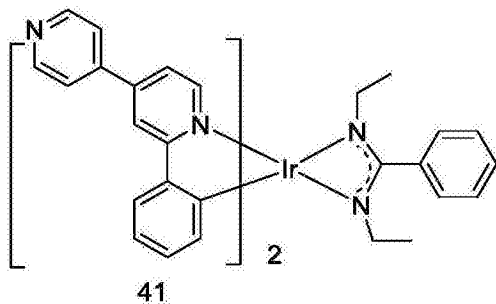


[0115] 质谱m/z:948.35(计算值:948.34)。理论元素含量(%) $C_{51}H_{45}IrN_7$ :C,64.60;H,4.78;Ir,20.27;N,10.34实测元素含量(%) :C,64.60;H,4.77;Ir,20.28;N,10.34。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0116] 实施例10:化合物41的制备

[0117] 将实施例1中的N,N'-二异丙基碳二亚胺换成等摩尔的N,N'-二乙基碳二亚胺,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物41(4.65g,28%)。

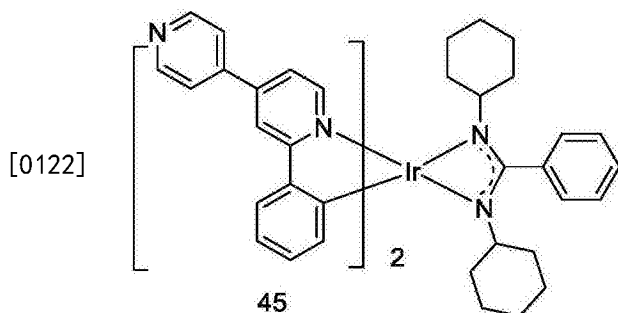
[0118]



[0119] 质谱m/z:831.29(计算值:831.28)。理论元素含量(%) $C_{43}H_{38}IrN_6$ :C,62.15;H,4.61;Ir,23.13;N,10.11实测元素含量(%) :C,62.15;H,4.60;Ir,23.13;N,10.12。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0120] 实施例11:化合物45的制备

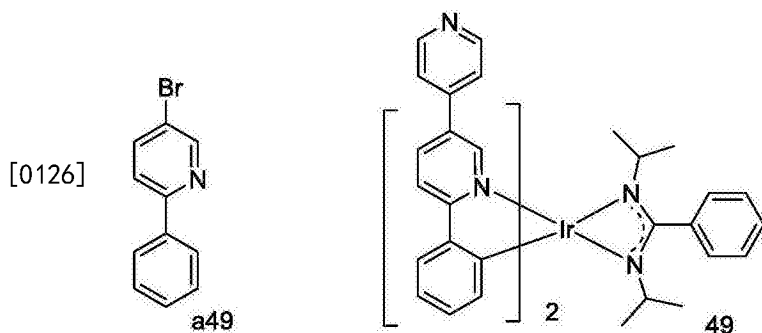
[0121] 将实施例1中的N,N'-二异丙基碳二亚胺换成等摩尔的N,N'-二环己基碳二亚胺,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物45(5.07g,27%)。



[0123] 质谱 $m/z$ : 939.38 (计算值: 939.37)。理论元素含量(%)  $C_{51}H_{50}IrN_6$ : C, 65.22; H, 5.37; Ir, 20.47; N, 8.95 实测元素含量(%) : C, 65.23; H, 5.37; Ir, 20.46; N, 8.95。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0124] 实施例12: 化合物49的制备

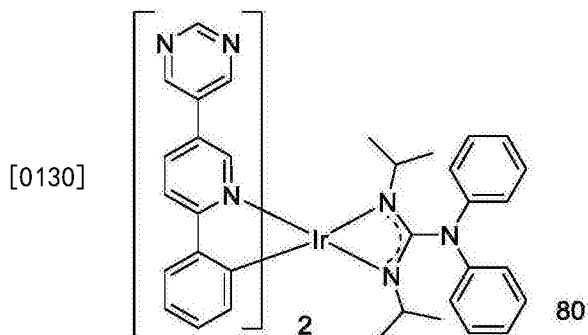
[0125] 将实施例1中的a1换成等摩尔的a49, 其他步骤均与实施例1的合成相同, 得到目标产物化合物49 (5.15g, 30%)。



[0127] 质谱 $m/z$ : 859.32 (计算值: 859.31)。理论元素含量(%)  $C_{45}H_{42}IrN_6$ : C, 62.91; H, 4.93; Ir, 22.37; N, 9.78 实测元素含量(%) : C, 62.91; H, 4.92; Ir, 22.38; N, 9.78。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0128] 实施例13: 化合物80的制备

[0129] 将实施例1中的a1换成等摩尔的a49, b1换成等摩尔的b4, 溴苯-c1换成等摩尔的c32, 其他步骤均与实施例1的合成相同, 得到目标产物化合物80 (5.32g, 28%)。

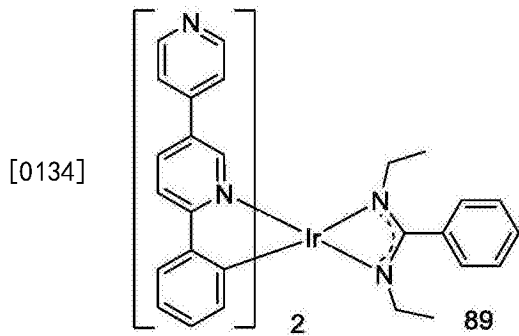


[0131] 质谱 $m/z$ : 950.36 (计算值: 950.35)。理论元素含量(%)  $C_{51}H_{47}IrN_7$ : C, 64.47; H, 4.99; Ir, 20.23; N, 10.32 实测元素含量(%) : C, 64.47; H, 4.98; Ir, 20.24; N, 10.32。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0132] 实施例14: 化合物89的制备

[0133] 将实施例1中的a1换成等摩尔的a49, N,N'-二异丙基碳二亚胺换成等摩尔的N,N'-

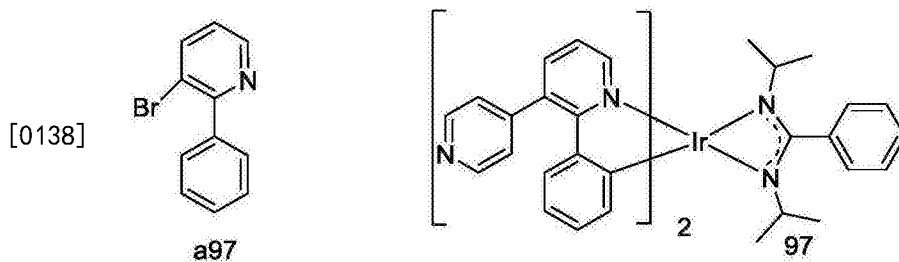
二乙基碳二亚胺,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物89(4.65g, 28%)。



[0135] 质谱 $m/z$ :831.29(计算值:831.28)。理论元素含量(%) $C_{43}H_{38}IrN_6$ :C,62.15;H,4.61;Ir,23.13;N,10.11实测元素含量(%) :C,62.15;H,4.60;Ir,23.13;N,10.12。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0136] 实施例15:化合物97的制备

[0137] 将实施例1中的a1换成等摩尔的a97,其他步骤均与实施例1的合成相同,得到目标产物化合物97(4.98g,29%)。



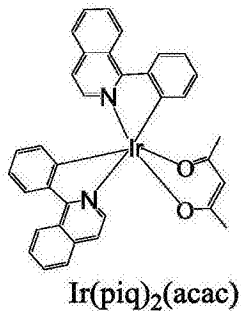
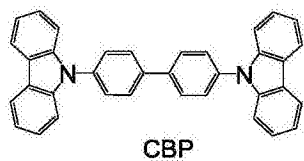
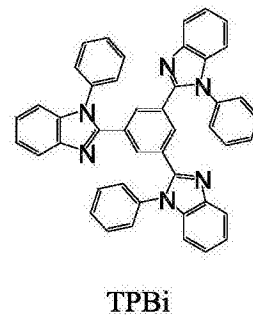
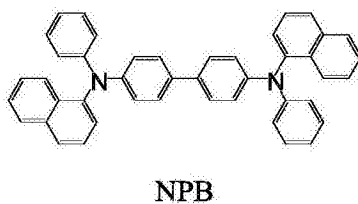
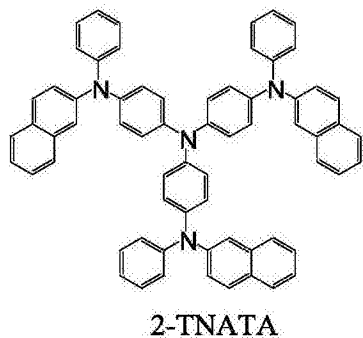
[0139] 质谱 $m/z$ :859.32(计算值:859.31)。理论元素含量(%) $C_{45}H_{42}IrN_6$ :C,62.91;H,4.93;Ir,22.37;N,9.78实测元素含量(%) :C,62.91;H,4.92;Ir,22.38;N,9.78。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0140] 对比应用实施例1

[0141] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤15分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。

[0142] 在已经准备好的ITO透明电极上逐层蒸镀空穴注入层2-TNATA/50nm、蒸镀空穴传输层NPB/30nm、蒸镀主体CBP:掺杂Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)5%混合/30nm、然后蒸镀电子传输层TPBi/30nm、阴极LiF/0.5nm、Al/200nm。

[0143]



[0144] [应用实施例1-15]

[0145] 将对比应用实施例1中的Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)换成应用实施例1-15中的所示化合物1、4、6、9、18、29、32、34、35、41、45、49、80、89、97。

[0146] 表1为本发明实施例制备的化合物以及比较物质制备的发光器件的发光特性测试结果。

[0147] [表1]发光器件的发光特性测试

[0148]

	发光层客体材料	发光效率 (cd/A)	驱动电压 (V)	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )
比较实施例	Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)	17.6	5.7	100
应用实施例 1	化合物 1	24.7	4.9	100
应用实施例 2	化合物 4	25.5	4.8	100
应用实施例 3	化合物 6	23.8	5.1	100
应用实施例 4	化合物 9	21.5	4.9	100
应用实施例 5	化合物 18	21.8	5.0	100
应用实施例 6	化合物 29	20.5	5.2	100
应用实施例 7	化合物 32	21.5	4.8	100
应用实施例 8	化合物 34	24.4	4.9	100
应用实施例 9	化合物 35	22.8	4.5	100
应用实施例 10	化合物 41	24.7	5.1	100
应用实施例 11	化合物 45	23.8	4.6	100
应用实施例 12	化合物 49	20.8	5.0	100
应用实施例 13	化合物 80	25.1	5.1	100
应用实施例 14	化合物 89	24.8	4.8	100
应用实施例 15	化合物 97	24.8	4.9	100

[0149] 以上结果表明,本发明的一种含金属的有机配合物应用于有机发光器件中,尤其是作为发光层客体材料,表现出高发光效率、驱动电压低的优点,是性能良好的有机发光材料。

[0150] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于所述技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。