

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910073653.1

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 401/06 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 6 月 24 日

[11] 公开号 CN 101463253 A

[22] 申请日 2009.1.12

[21] 申请号 200910073653.1

[71] 申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

[72] 发明人 许并社 卫芳芳 王 华 许慧侠
房晓红 郝玉英 陈柳青

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所（有限公司）

代理人 李 毅

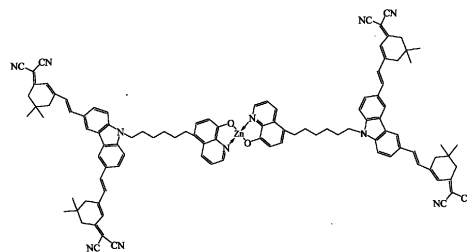
权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料

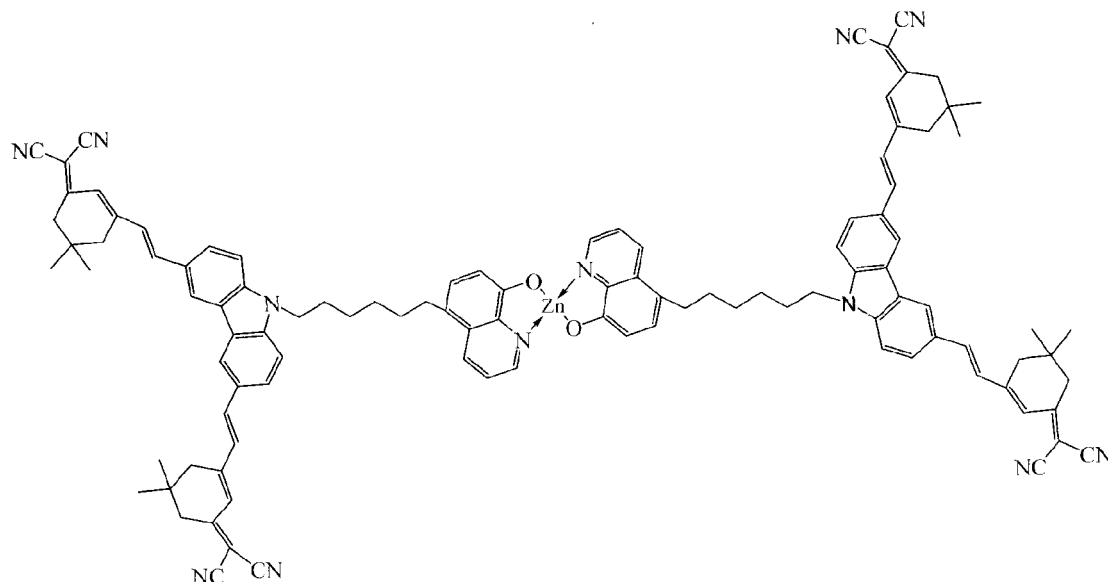
[57] 摘要

一种基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料 $Zn(RCz-4CN-Q)_2$ ，分子结构如式(I)，该材料是以 DCDC 基团、5 位取代的 8-羟基喹啉锌基团和咔唑基团作为红、绿、蓝三基色的发光基团，光谱带宽 182.4nm，基本覆盖了可见光发光区域，色坐标(0.3177, 0.3946)，恰好位于白光区域内，能够实现白光发射，可以作为单发光层白光有机电致发光材料应用到白光 OLED 中，从而减少了白光 OLED 的层数，能够实现提高发光效率、稳定发光颜色、降低起亮电压以及简化制作工艺等目的。



(I)

1、一种基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料，化学名称二 5-{3, 6-二-[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-己基) 咔唑基}-8-羟基喹啉锌，分子结构如式 (I)：



(I)

2、权利要求 1 的基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的制备方法，包括：

- a) 以咔唑与二溴己烷为初始原料，反应合成 N-(6-溴己基) 咔唑 (BrRCz)；
- b) 以 BrRCz 与 POCl_3 和 DMF 反应，制备 3, 6-二醛基-N-(6-溴己基)-咔唑 (DFBrRCz)；
- c) 将 DFBrRCz 与异佛尔酮和丙二腈反应，制备 3, 6-二[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-溴己基)-咔唑 (BrRCz-4CN)；
- d) BrRCz-4CN 再与 2-异丙基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷反应，制备 3, 6-二-[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-[6-(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基)-己基] 咔唑 (BRCz-4CN)；
- e) 继续将 BRCz-4CN 与 5-氯-8-羟基喹啉反应，合成 5-{3, 6-二-[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-己基) 咔唑基}-8-羟基喹

啉(RCz-4CN-Q);

f) 最后, 在 RCz-4CN-Q 中加入醋酸锌, 合成二 5-{3, 6-二-[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-己基) 吡啶基}-8-羟基喹啉锌(Zn(RCz-4CN-Q)_2)。

3、根据权利要求 2 所述的基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的制备方法, 其特征是:

a) 在氮气气氛下, 按照吡啶: 1, 6-二溴己烷: KOH = 1 : 1 ~ 3 : 3 ~ 10 的物质的量比向吡啶的 THF 溶液中加入 1, 6-二溴己烷, 搅拌下滴加 KOH 溶液, 在回流温度下反应 40 ~ 48h, 合成 BrRCz;

b) 按照 BrRCz : DMF : POCl_3 = 1 : 2 ~ 3 : 2 ~ 3 物质的量比, 将 BrRCz 和 DMF 溶于 1, 2-二氯乙烷中, 置于冰水浴中, 搅拌下滴加 POCl_3 , 缓慢升温, 在回流温度下反应 20 ~ 24h, 合成 DFBrRCz;

c) 向冰乙酸、醋酐、吡啶、DMF 的混合溶液中加入异佛尔酮和丙二腈, 室温下搅拌 1 ~ 2h, 升温至 70 ~ 90℃继续搅拌 1 ~ 2h 后, 按照 DFBrRCz : 异佛尔酮 : 丙二腈 = 1 : 2 ~ 8 : 2 ~ 8 的物质的量比加入 DFBrRCz, 于 70 ~ 90℃下继续反应 1 ~ 2h, 合成 BrRCz-4CN;

d) 按照 BrRCz-4CN : 2-异丙基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷 : 正丁基锂 = 1 : 1 ~ 2 : 1 ~ 2 的物质的量比, 将 BrRCz-4CN 的 THF 溶液置于液氮/正丁醇混合冷却溶液中, 在氮气气氛下滴加正丁基锂, 然后快速加入 2-异丙基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷, 搅拌反应 2 ~ 3h 后, 升至室温反应 20 ~ 26h, 合成 BRCz-4CN;

e) 在催化剂 $\text{Pd(PH}_3)_4(0)$ 存在, 且催化剂用量是 BRCz-4CN 的 1/3 ~ 1/6 条件下, 按照 BRCz-4CN : 5-氯-8-羟基喹啉 = 1 : 0.5 ~ 2 的物质的量比将 BRCz-4CN、 $\text{Pd(PH}_3)_4(0)$ 和 5-氯-8-羟基喹啉溶解在乙二醇二甲醚中, 滴加与乙二醇二甲醚等体积的浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液, 回流条件下反应 20 ~ 26h, 合成

RCz-4CN-Q;

f) 将 RCz-4CN-Q 与醋酸锌按照 1 ~ 3 : 1 的物质的量比溶于无水甲醇中, 回流条件下反应 3 ~ 5h, 合成 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 。

4、根据权利要求 3 所述的基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的制备方法, 其特征是其中的步骤 a) 中溶剂 THF 的用量占整个反应体系体积的 25 ~ 35%, 步骤 b) 中溶剂 1, 2-二氯乙烷的用量占反应体系体积的 80 ~ 90%, 步骤 d) 中溶剂 THF 的用量占整个反应体系体积的 90 ~ 95%, 步骤 e) 中溶剂乙二醇二甲醚的用量占整个反应体系体积的 40 ~ 60%。

一种基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料

技术领域

本发明属于有机电致发光材料技术领域，涉及白光有机电致发光材料，尤其是涉及一种基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料。

背景技术

有机电致发光器件(Organic Light Emitting Diode, OLED)是一种新型平面显示器件，具有节能、响应速度快、颜色稳定、环境适应性强、无辐射、寿命长、质量轻、厚度薄等特点。OLED 的研究始于上世纪 80 年代中期，1987 年美国 Kodak 公司的 C.W. Tang 发明了使用 NPB 为空穴传输材料和 8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发光材料的具有突出性能的 OLED，预示了 OLED 在显示领域的广阔应用前景，至此拉开了国内外各大研究机构和公司研究开发 OLED 的序幕。

全彩色、大面积、高信息量的平面显示器是 OLED 发展的最重要目标之一。目前 OLED 实现彩色显示的方法主要有红、绿、蓝(即 RGB)三色素并排法和三色素堆叠法。以上两种方法的制备工艺非常复杂，尽管已有基于以上方法的全彩 OLED 产品问世，但精密的像素制备需要高质量的光刻技术和掩膜技术，制约了全彩 OLED 的应用发展。于是人们纷纷把目光转向在白光 OLED 上直接应用液晶显示(LCD)的彩色滤光片技术来实现 OLED 全色发射的研发，这种方法制作工艺简单，生产成本低，有利于全色 OLED 平板显示器的商品化发展。

白光 OLED 的发光亮度能够达到上万 cd/m^2 以上，发光效率能够达到 $40\text{lm}/\text{W}$ 以上，起亮电压小于 4V ，使用寿命大于 20000h (发光亮度为 $800\text{cd}/\text{m}^2 \sim 1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时)，能耗低、重量轻、厚度薄，以上特点决定了白光 OLED 不仅能够作为液晶显示器(LCD)等平板显示器的背光源，而且更重要的是能作为一种新型节能平板照明器件的得到广泛应用。

白光 OLED 的研究最早始于上世纪 90 年代，早期的白光 OLED 采用 RGB 三色素在同一像素里并排来实现白光发射，但这种白光 OLED 制作方法复杂，已经被

淘汰。90年代中期,日本山形大学的 Kido 研究小组发明了使用 RGB 三色素叠加制作白光 OLED 的方法,简化了制作工艺。但由于层数的增加会引起驱动电压的增加,使器件的透光率降低,发光色坐标随电压变动,主要原因是载流子复合区域随电压变化降低了器件的发光效率。针对这个问题,Kido 研究小组 (Science, 1995, 267(3):L1332) 在白光 OLED 器件中引入空穴阻挡层 1,2,4-triazole (p-Et-TAZ) (厚度 3nm) 来提高器件的发光效率,空穴阻挡层将空穴束缚在发光层中,抑制了激子的迁移,提高了发光效率。美国 Princeton 大学的 Forrest 研究小组 (Appl. Phys. Lett., 1999, 75: L888) 以 BCP 作为空穴阻挡层,得到了最大发光亮度为 13500cd/m^2 的白光 OLED 器件。

在 OLED 中,将蓝光和其他颜色的光复合发光也能够实现白光发射,这样就可以减少 RGB 三色素叠加白光 OLED 器件的发光层数,简化器件的结构和制作工艺,这是目前白光 OLED 器件广泛采用的结构。在双发光层白光 OLED 中,两个发光层一般分别是蓝光发光层和其他颜色的发光层。Strukelj 等 (J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: L1213) 采用独立的蓝光发射层,以掺杂 0.5%DCM1 红光染料的 Alq_3 作为红光发光层,得到了发光亮度大于 4000cd/m^2 ,外量子效率大于 0.5% 的白光 OLED 器件。Cheon 等 (Appl. Phys. Lett., 2002, 81: L1738) 制作了 DPVBi 为蓝光发光层,掺杂 0.5%DCM2 红光染料的 α -NPD 红光发光层的白光 OLED,该器件最大发光效率 4.11m/W ,发光亮度大于 50000cd/m^2 。同样,由于双发光层白光 OLED 没有空穴阻挡层,载流子复合区域难以控制,致使器件的色坐标值随电压变动大,色稳定性较差。

将无机半导体的多重量子阱 (MQW) 结构引入白光 OLED 结构中,能提高器件的发光效率。当各层材料按一定周期交替出现时,由于不同材料的 HOMO 与 LUMO 能级不同,就形成了类似无机半导体的量子阱结构,电子和空穴被束缚在量子阱中,提高了电子与空穴的复合效率,最终提高了器件的发光效率。MQW 白光 OLED 的研究最早始于我国吉林大学刘式墉研究小组 (Chin. J. Lumin., 2002, 23:

L7211), 他们制备了以 TPD 为势垒和 BePP2 为势阱的 MQW 白光 OLED。但由于 MQW 结构的层数和厚度增加, 使得器件的起亮电压升高, 亮度和效率均受到负面影响, 因此器件的发光仅为 611cd/m^2 , 发光效率 0.341lm/W , 起亮电压 12V 。

在白光 OLED 结构中的空穴传输层与发光层接触区域间易于形成激基复合物, 从而与发光层实现复合白光发射发光。Hamada 等 (Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35(10B):L1339; Solid State Communications, 2005, 136:L318) 使用 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 作为蓝光发光层, 与 NPD 和 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 界面接触区域形成的激基复合物复合发光实现了白光发射, 该器件在驱动电压为 8V 时, 发光亮度为 10190cd/m^2 。

随着荧光染料在白光 OLED 中的广泛应用, 有关单发光层白光 OLED 的研究报道越来越多。Kido 等 (Appl. Phys. Lett., 1994, 64:L815) 在 PVK 中掺入蓝光荧光染料 TPB、绿光荧光染料 Coumarin6 和红光荧光染料 DCM1, 制作出白光 OLED 器件, 最大发光亮度 3400cd/m^2 。为进一步简化结构, Kido 等 (Appl. Phys. Lett., 1995, 67:L2281) 进一步减少了电子传输层, 直接在 PVK 中掺入 PBD 作为电子传输层, 得到了发光亮度为 4100cd/m^2 的白光 OLED 器件。

近几年来, 有机电致磷光与三线态发光的研究正逐步开展。由于使用具有磷光发射的 Pt 或 Ir 等重金属有机金属配合物的 OLED 器件的内量子效率将近 100%, 因此, 将这类材料应用到白光 OLED 器件中, 能够通过 Pt 或 Ir 等重金属有机金属配合物磷光分子间形成三线态激基缔合物来实现高效率的白光发射。Forrest 等 (J. Appl. Phys., 2001, 90,:L5048) 在单层白光 OLED 中, 以 FIrplic 为蓝光材料, FPt1 为红光材料, mCP 作基质, 制得了白光 OLED 器件, 效率达 12lm/W , 外量子效率达 6.4%。D'Andrade 等 (Adv. Mater., 2002, 14:L1032) 以 CBP 为基质材料, 通过掺杂 6% 的 FIrplic 和 6% 的 FPt1 来制备白光 OLED, 该器件的外量子效率为 4%, 最大发光亮度为 31000cd/m^2 。但有机电致磷光材料主要是 Pt 或 Ir 等贵重金属的有机金属配合物原材料成本较高, 不利于白光 OLED 的实用化要求。

目前白光 OLED 的研究主要存在以下问题：白光 OLED 的效率还很低，器件的发光效率距离实用的 $50 \sim 80 \text{ lm/W}$ 有很大差距，还不能满足照明要求；白光 OLED 器件的色坐标不稳定，由于白光 OLED 器件中电子与空穴注入不平衡，导致了随着电压的变化，发光颜色也发生变化；白光 OLED 的使用寿命还很短，距离照明使用寿命要长于 50000 小时有很大差距；制作白光 OLED 的工艺较为复杂，需要从材料制备工艺和器件制作工艺两方面进行简化，降低其生产成本。

为了解决上述问题，人们研发出许多种器件结构来提高发光亮度与发光效率，从而满足白光 OLED 的实用化要求。虽然器件性能大幅度改善，但由于白光 OLED 的层数较多，因而制作工艺复杂，起亮电压较高，发光效率较低。虽然可采用单发光层掺杂结构来解决上述问题，然而染料掺杂的浓度很难做到精确定量，而且由于掺杂带来的相分离和界面劣化会降低器件的使用寿命。因此，解决以上问题最理想的途径是合成出白光有机电致发光材料，并用于制作单发光层结构的白光 OLED，这不仅能够提高器件的发光效率，而且可以大大简化制作工艺并降低生产成本。

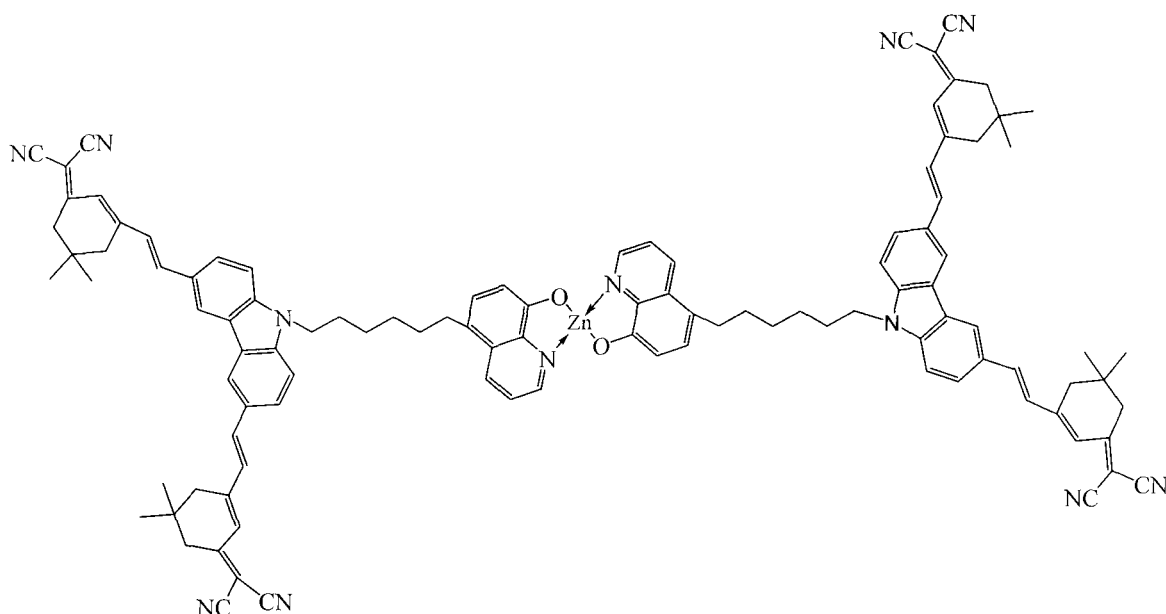
有关白光有机电致发光材料的研究在近两三年才开始，其中报道最多的是白光电致发光聚合物，这类材料又分为直链结构、支链结构以及树枝状结构三种，例如在聚芴的主链中插入红光发光基团(如 DBT)和绿光发光基团(如 BT)来实现白光发射(J. Luo, etc, Adv. Mater. 2007, 19: L1113)，或在聚芴的主链上接上绿光基团(如 DPAN)和红光基团(如 MB-BTThTPA)侧基来实现白光发射(J. Liu, etc, Adv. Mater. 2007, 19, L531)。虽然白光电致发光聚合物能够用于制作单发光层结构的白光 OLED，解决了目前白光 OLED 层数较多的问题，然而，合成白光 OLED 聚合物需要各个发光基团的精确配比，精度要达到万分之几，增大了合成难度。另外，白光 OLED 聚合物的提纯比较困难，纯度较低，荧光量子效率有待提高。

发明内容

本发明的目的是提供一种基于 8-羟基喹啉的有机金属配合物, 该有机金属配合物可以作为发白光的有机电致发光材料。

本发明的另一目的在于提供上述有机金属配合物的制备方法。

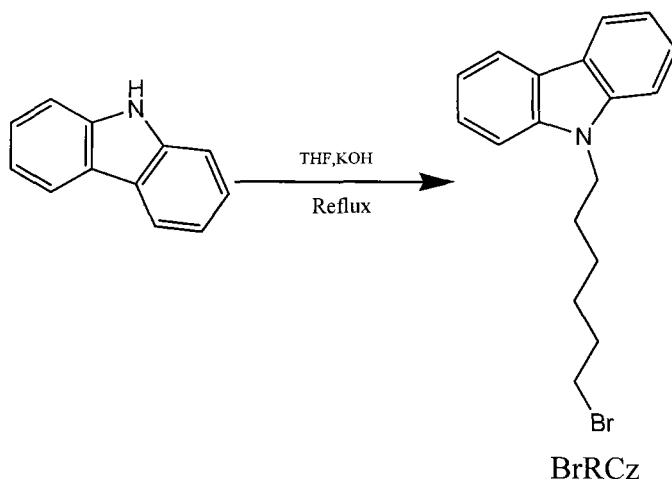
本发明基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的分子结构如式 (I), 其名称为二 5-{3, 6-二-[2-(3, 3-二氰基亚甲基-5, 5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-己基) 咔唑基}-8-羟基喹啉锌 (简称 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$), 分子式 $\text{Zn}(\text{C}_{53}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{O})_2$ 。



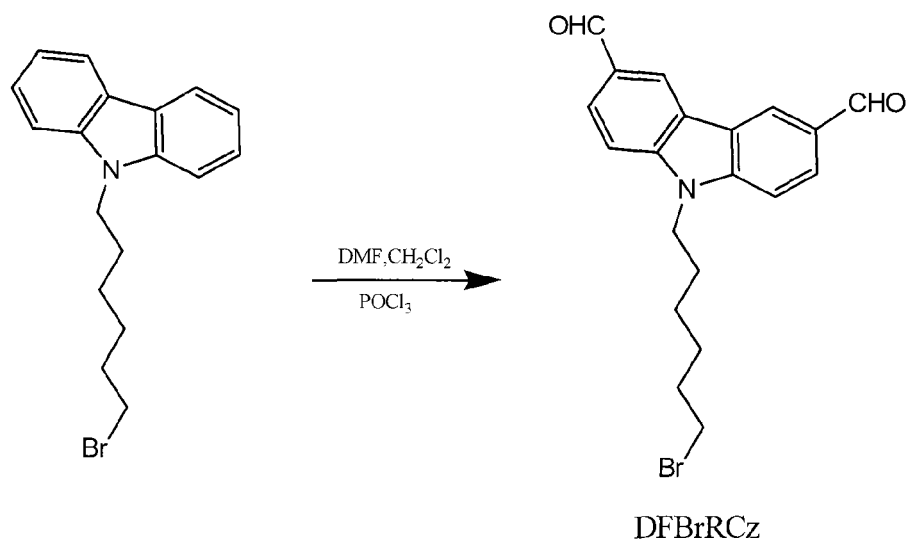
(I)

本发明基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的一种制备方法是:

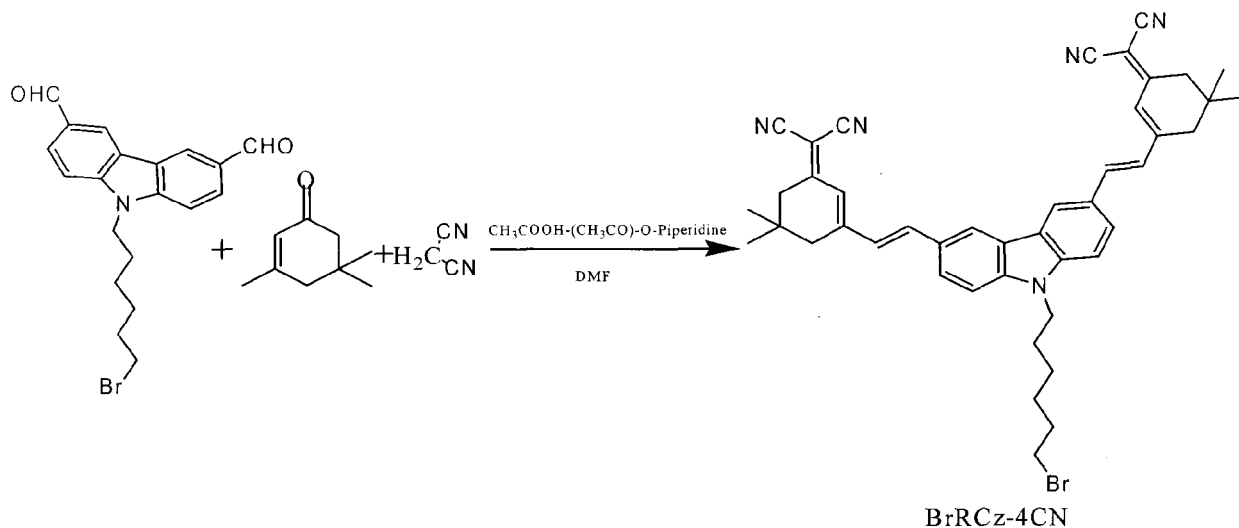
a) 以咔唑与二溴己烷为初始原料, 反应合成 N-(6-溴己基) 咔唑 (BrRCz), 其反应方程式为:



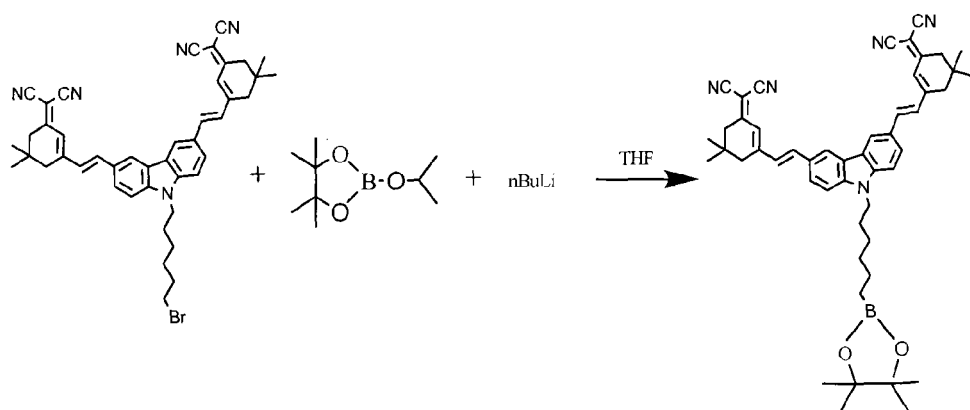
b) 以 BrRCz 与 POCl_3 和 DMF 反应, 制备 3,6-二醛基-N-(6-溴己基)-咔唑 (DFBrRCz), 其反应方程式:



c) 接着将 DFBrRCz 与异佛尔酮和丙二腈反应, 制备 3,6-二[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-(6-溴己基)-咔唑 (BrRCz-4CN), 反应方程式为:

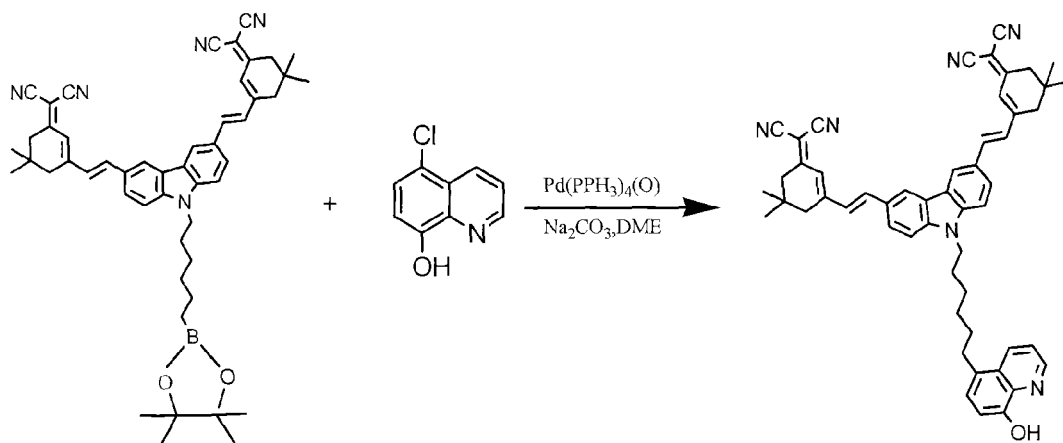


d) BrRCz-4CN 再与 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷反应, 制备 3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-[6-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-己基]咔唑 (BRCz-4CN), 具有以下反应方程式:



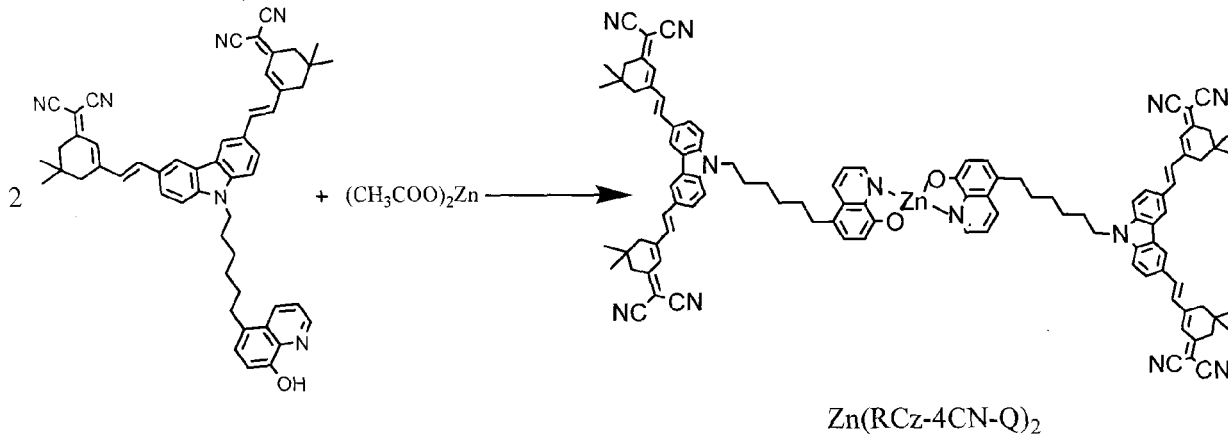
BRCz-4CN

e) 继续将 BRCz-4CN 与 5-氯-8-羟基喹啉合成 5-{3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-(6-己基)吡唑基}-8-羟基喹啉 (RCz-4CN-Q)，其反应方程式为：



RCz-4CN-Q

f) 最后，在 RCz-4CN-Q 中加入醋酸锌，合成二 5-{3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-(6-己基)吡唑基}-8-羟基喹啉锌 ($\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$)，反应方程式：

 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$

本发明基于 8-羟基喹啉的白光有机电致发光材料的具体制备方法是：

a) 在氮气气氛下，按照 8-羟基喹啉：1,6-二溴己烷：KOH = 1 : 1 ~ 3 : 3 ~ 10 的物质的量比向 8-羟基喹啉的 THF 溶液中加入 1,6-二溴己烷，搅拌下滴加 KOH 溶液，在回流温度下反应 40 ~ 48h，合成 N-(6-溴己基) 8-羟基喹啉 (BrRCz)。

其中，溶剂 THF 的用量占整个反应体系体积的 25 ~ 35%。

b) 按照 BrRCz : DMF : POCl₃ = 1 : 2 ~ 3 : 2 ~ 3 物质的量比，将 BrRCz 和 DMF 溶于 1,2-二氯乙烷中，置于冰水浴中，搅拌下滴加 POCl₃，缓慢升温，在回流温度下反应 20 ~ 24h，合成 3,6-二醛基-N-(6-溴己基)-8-羟基喹啉 (DFBrRCz)。

其中，溶剂 1,2-二氯乙烷的用量占反应体系体积的 80 ~ 90%。

c) 向冰乙酸、醋酐、吡啶、DMF 的混合溶液中加入异佛尔酮和丙二腈，室温下搅拌 1 ~ 2h，升温至 70 ~ 90℃继续搅拌 1 ~ 2h 后，按照 DFBrRCz : 异佛尔酮 : 丙二腈 = 1 : 2 ~ 8 : 2 ~ 8 的物质的量比加入 DFBrRCz，于 70 ~ 90℃下继续反应 1 ~ 2h，合成 3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-(6-溴己基)-8-羟基喹啉 (BrRCz-4CN)。

d) 按照 BrRCz-4CN : 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷 : 正丁基锂 = 1 : 1 ~ 2 : 1 ~ 2 的物质的量比，将 BrRCz-4CN 的 THF 溶液置于液氮/正丁醇混合冷却溶液中，在氮气气氛下滴加正丁基锂，然后快速加入 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，搅拌反应 2 ~ 3h 后，升至室温反应 20 ~ 26h，合成 3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基) 乙烯基]-N-[6-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-己基] 8-羟基喹啉 (BRCz-4CN)。

其中，溶剂 THF 的用量占整个反应体系体积的 90 ~ 95%。

e) 在催化剂 Pd(PPh₃)₄(0) 存在，且催化剂用量是 BRCz-4CN 的 1/3 ~ 1/6 条件下，按照 BRCz-4CN : 5-氯-8-羟基喹啉 = 1 : 0.5 ~ 2 的物质的量比将 BRCz-4CN、Pd(PPh₃)₄(0) 和 5-氯-8-羟基喹啉溶解在乙二醇二甲醚中，滴加与乙二醇二甲醚等体积的浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液，回流条件下反应 20 ~ 26h，合成 5-{3,6-

二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-(6-己基)咪唑基)-8-羟基喹啉(RCz-4CN-Q)。

其中,溶剂乙二醇二甲醚的用量占整个反应体系体积的40~60%。

f)将RCz-4CN-Q与醋酸锌按照1~3:1的物质的量比溶于无水甲醇中,回流条件下反应3~5h,合成二5-{3,6-二-[2-(3,3-二氰基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙烯基]-N-(6-己基)咪唑基}-8-羟基喹啉锌(Zn(RCz-4CN-Q)_2)。

本发明选用含有DCDC基团、5位取代的8-羟基喹啉锌(ZnQ_2)基团和咪唑基团作为红、绿、蓝三基色发光基团,合成了一种基于8-羟基喹啉的有机金属配合物 Zn(RCz-4CN-Q)_2 ,该配合物经过 $^1\text{H-NMR}$ 和FT-IR(图1)进行结构表征,验证了其上述给出的分子结构。

本发明进一步测定了 Zn(RCz-4CN-Q)_2 的荧光特性、光致发光性能以及电化学性能。通过测试得出: Zn(RCz-4CN-Q)_2 的荧光激发峰主波长为439nm,与5位取代的 ZnQ_2 的荧光激发峰基本对应,此外荧光激发峰在360nm附近以及490nm附近均出现微弱的突起,分别对应于咪唑基团的荧光吸收和DCDC基团的荧光吸收(图2);同样由图2可知, Zn(RCz-4CN-Q)_2 的荧光发射光谱为一个大宽峰,主峰波长533nm,该发射光谱还覆盖了部分蓝光区域与红光区域。由此可见,在 Zn(RCz-4CN-Q)_2 受到荧光激发后,分子中的5位取代 ZnQ_2 基团、咪唑基团与DCDC基团都被激发后实现各自的荧光发射,从而实现白光荧光发射。通过计算得出 Zn(RCz-4CN-Q)_2 的荧光量子效率为0.134。

Zn(RCz-4CN-Q)_2 的光致发光光谱为一个大宽峰,光谱的带宽为182.4nm,基本覆盖了可见光发光区域(图3),其中542nm对应于其中5位取代 ZnQ_2 基团,此外在光谱中445nm的肩峰对应于咪唑基团的蓝光发射,而在630nm左右还存在一个微弱突起的DCDC红光基团的红光发射;经过色坐标测试(图4),得出 Zn(RCz-4CN-Q)_2 的色坐标为(0.3177, 0.3946),恰好位于色坐标图中的白光区域内,显色指数为77.7%。

通过测试 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的循环伏安曲线(图 5), 可得 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的 HOMO 能级、LUMO 能级与带隙分别为 -5.84eV、3.25eV 和 2.59eV。

由上可以看出, $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 实现白光发射的途径不同于白光聚合物。白光聚合物主要是由具有宽带隙的发光基团与窄带隙的发光基团组成, 受到激发后宽带隙发光基团先发出蓝光, 其中部分蓝光用于激发窄带隙发光基团实现其红光或绿光发射, 还有部分蓝光发射出来, 最终与窄带隙发光基团发射出来红光和绿光复合从而实现白光发射, 因此, 各个发光基团的精确配比对其白光发光影响至关重要, 这就对聚合物的合成与提纯提出了很高的要求(达到万分之几)。而 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 则是通过三个发光基团各自发光的复合来实现白光发射的, 其发光颜色稳定, 仅在反应过程中按照合适的配比就能实现白光发射, 降低了合成难度, 从而利于工业化大批量合成。

由于目前的白光 OLED 层数较多, 因而起亮电压较高、发光效率较低、色稳定性较差, 而且制作工艺比较复杂, 以上因素在很大程度上制约了白光 OLED 的发展。本发明制备得到的 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 作为一种白光有机电致发光材料, 能够实现白光发射, 可以作为单发光层应用到白光 OLED 中, 从而减少了白光 OLED 的层数, 能够实现提高发光效率、稳定发光颜色、降低起亮电压以及简化制作工艺等目的。

附图说明

图 1 为 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的红外光谱图;

图 2 为 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的荧光光谱图;

图 3 为 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的光致发光光谱图;

图 4 为 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的色坐标图;

图 5 为 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 的循环伏安曲线图。

具体实施方式

实施例 1

将 10g 唑啉加入盛有 30mL THF 的 250mL 圆底烧瓶中, 充分溶解后, 再加入 10mL 1, 6-二溴己烷, 通入氮气保护, 搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 12mL, 滴加完毕后, 升温至 80℃ 回流反应 48h, 反应结束后, 蒸馏除去 THF, 将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mL CH_2Cl_2 各萃取 3 次, 经硫酸镁干燥, 收集得到的粗产物上硅胶层析柱, 以石油醚淋洗纯化, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8g BrRCz 加入盛有 3.8mL DMF 的 100mL 反应瓶中, 加入 60mL 1, 2-二氯乙烷, 将反应瓶置于冰水浴中, 搅拌下滴加 7mL POCl_3 , 滴加完毕后, 将反应瓶移至油浴中, 缓慢升温至 95℃ 进行反应, 继续搅拌 21h, 待温度冷却至 50℃ 时, 将反应液倒入 150mL 冰水中, 搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液, 调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相, 上硅胶层析柱, 以甲苯: 石油醚 = 8:5 的淋洗液淋洗纯化, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 3.5mL 异佛尔酮和 2.5g 丙二腈, 将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mL DMF 中, 取 9.6mL 加入反应瓶中, 将 0.8mL 哌啶溶于 20mL DMF 中, 取 9.6mL 加入反应瓶, 室温下搅拌 2h, 再升温至 70℃ 搅拌 1h, 加入 3g DFBrRCz, 继续搅拌反应 2h, 趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体, 以去离子水洗涤、抽滤, 用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2g BrRCz-4CN 溶于 30mL THF 中, 倒入三口烧瓶中, 置于 -78℃ 的液氮/正丁醇混合冷却液中, 用针管逐滴加入 1.3mL 正丁基锂, N_2 气氛下反应 2h, 15min 内将温度由 -78℃ 升至 0℃, 然后又用 15min 重新降到 -78℃, 快速加入 0.32g 2-异丙基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷, 室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中, 以乙醚进行萃取, 收集有机层, 用食盐水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥, 减压除去溶剂乙醚, 得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶, 得白色粉末状固体, 然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.5gPd(PH₃)₄(O)、0.5g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液，在 80℃ 反应 25h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO₄ 干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃ 反应 5h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 Zn(RCz-4CN-Q)₂。

实施例 2

将 10g 咔唑加入盛有 30mLTHF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 29mL1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 37mL，滴加完毕后，升温至 80℃ 回流反应 48h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mLCH₂Cl₂ 各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8gBrRCz 加入盛有 5.7mLDMF 的 100mL 反应瓶中，加入 65mL1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mLPOCl₃，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢升温至 95℃ 进行反应，继续搅拌 20h，待温度冷却至 50℃ 时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 2.3mL 异佛尔酮和 3g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 1h，再升温至 80℃ 搅拌 1h 后，加入 3gDFBrRCz，继续搅拌反应 1h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2gBrRCz-4CN 溶于 30mLTHF 中，倒入三口烧瓶中，置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 1.3mL 正丁基锂，N₂气氛下反应 2h，15min 内将温度由-78℃升至 0℃，然后又用 15min 重新降到-78℃，快速加入 1g2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 MgSO₄干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.4gPd(PH₃)₄(O)、0.7g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃溶液，在 80℃反应 24h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO₄干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃反应 5h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 Zn(RCz-4CN-Q)₂。

实施例 3

将 10g 咔唑加入盛有 30mLTHF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 29mL1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 12mL，滴加完毕后，升温至 80℃回流反应 48h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mLCH₂Cl₂各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8gBrRCz 加入盛有 3.8mLDMF 的 100mL 反应瓶中，加入 60mL1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mLPOCl₃，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢加温至 95℃进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50℃时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的

pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 2.3mL 异佛尔酮和 1g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 1h，再升温至 90℃搅拌 1h 后，加入 3gDFBrRCz，继续搅拌反应 1h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2gBrRCz-4CN 溶于 30mLTHF 中，倒入三口烧瓶中，置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 0.4mL 正丁基锂，N₂气氛下反应 3h，15min 内将温度由-78℃升至 0℃，然后又用 15min 重新降到-78℃，快速加入 1g2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 26h。将反应混合物倒入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 MgSO₄干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.4gPd(PH₃)₄(O)、0.7g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃溶液，在 80℃反应 20h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO₄干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.17g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃反应 4h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 Zn(RCz-4CN-Q)₂。

实施例 4

将 10g 吡啶加入盛有 30mLTHF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 19.44mL1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 22.5mL，滴加完毕后，升温至 80℃回流反应 40h，反应结束后，蒸馏除去 THF，

将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mLCH₂Cl₂各萃取 3 次,经硫酸镁干燥,收集得到的粗产物上硅胶层析柱,以石油醚淋洗纯化,挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8gBrRCz 加入盛有 5.7mLDMF 的 100mL 反应瓶中,加入 65mL1,2-二氯乙烷,将反应瓶置于冰水浴中,搅拌下滴加 4.7mLP₂O₅,滴加完毕后,将反应瓶移至油浴中,缓慢升温至 95℃反应,继续搅拌 24h,待温度冷却至 50℃时,将反应液倒入 150mL 冰水中,搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液,调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相,上硅胶层析柱,以甲苯:石油醚=8:5 的淋洗液淋洗纯化,挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 3.5mL 异佛尔酮和 2.5g 丙二腈,将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mLDMF 中,取 9.6mL 加入反应瓶中,将 0.8mL 哌啶溶于 20mLDMF 中,取 9.6mL 加入反应瓶,室温下搅拌 2h,再升温至 80℃搅拌 1h,加入 3gDFBrRCz,继续搅拌反应 2h,趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体,以去离子水洗涤、抽滤,用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2gBrRCz-4CN 溶于 30mLTHF 中,倒入三口烧瓶中,置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中,用针管逐滴加入 0.4mL 正丁基锂,N₂气氛下反应 2h,15min 内将温度由-78℃升至 0℃,然后又用 15min 重新降到-78℃,快速加入 1g2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中,以乙醚进行萃取,收集有机层,用食盐水洗涤,无水 MgSO₄干燥,减压除去溶剂乙醚,得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶,得白色粉末状固体,然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析,挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.5gPd(PH₃)₄(O)、0.5g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中,倒入三口烧瓶中,缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃溶液,在 80℃反应 24h。将反应混合物冷却至室温,以二氯甲烷稀释,去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO₄干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2g RCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃反应 3h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 。

实施例 5

将 10g 吡唑加入盛有 30mL THF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 20mL 1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 20mL，滴加完毕后，升温至 90℃回流反应 48h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mL CH_2Cl_2 各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8g BrRCz 加入盛有 3.8mL DMF 的 100mL 反应瓶中，加入 60mL 1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mL POCl_3 ，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢升温至 95℃进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50℃时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 3.5mL 异佛尔酮和 2.5g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 2h，再升温至 90℃搅拌 2h，加入 3g DFBrRCz，继续搅拌反应 2h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2g BrRCz-4CN 溶于 30mL THF 中，倒入三口烧瓶中，置于 -78℃ 的液氮/正丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 0.6mL 正丁基锂， N_2 气氛下反应 2h，15min 内将温度由 -78℃ 升至 0℃，然后又用 15min 重新降到 -78℃，快速加入 0.32g 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 24h。将反应混合物倒

入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 MgSO_4 干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.5gPd(PH₃)₄(O)、1g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，100℃ 下反应 20h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO_4 干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.13g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃ 反应 4h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 。

实施例 6

将 10g 卟啉加入盛有 30mLTHF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 29mL1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 22.5mL，滴加完毕后，升温至 80℃ 回流反应 48h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mLCH₂Cl₂ 各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8gBrRCz 加入盛有 3.8mLDMF 的 100mL 反应瓶中，加入 60mL1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mLPOCl₃，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢加温至 95℃ 进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50℃ 时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 5.8mL 异佛尔酮和 1.5g 丙二腈，将 0.29mL 冰乙酸和 0.27mL 醋酐溶于 40mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.6mL 哌啶溶于

18mLDMF 中, 取 9.6mL 加入反应瓶, 室温下搅拌 2h, 再升温至 70℃搅拌 2h, 加入 3gDFBrRCz, 继续搅拌反应 2h, 趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体, 以去离子水洗涤、抽滤, 用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2gBrRCz-4CN 溶于 30mLTHF 中, 倒入三口烧瓶中, 置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中, 用针管逐滴加入 0.4mL 正丁基锂, N₂气氛下反应 3h, 15min 内将温度由-78℃升至 0℃, 然后又用 15min 重新降到-78℃, 快速加入 1g2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷, 室温下反应 20h。将反应混合物倒入水中, 以乙醚进行萃取, 收集有机层, 用食盐水洗涤, 无水 MgSO₄干燥, 减压除去溶剂乙醚, 得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶, 得白色粉末状固体, 然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2gBRCz-4CN、0.4gPd(PH₃)₄(0)、0.7g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中, 倒入三口烧瓶中, 缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃溶液, 在 80℃反应 24h。将反应混合物冷却至室温, 以二氯甲烷稀释, 去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO₄干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.13g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇, 倒入烧瓶中, 调节温度为 80℃反应 5h。过滤, 收集有机层, 并用硅胶\石油醚柱层析, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 Zn(RCz-4CN-Q)₂。

实施例 7

将 10g 咔唑加入盛有 30mLTHF 的 250mL 圆底烧瓶中, 充分溶解后, 再加入 20mL1,6-二溴己烷, 通入氮气保护, 搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 32mL, 滴加完毕后, 升温至 90℃回流反应 48h, 反应结束后, 蒸馏除去 THF, 将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mLCH₂Cl₂各萃取 3 次, 经硫酸镁干燥, 收集得到的粗产物上硅胶层析柱, 以石油醚淋洗纯化, 挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8gBrRCz 加入盛有 3.8mLDMF 的 100mL 反应瓶中, 加入 60mL1,2-二氯乙

烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 4.7mL POCl_3 ，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢升温至 95℃ 进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50℃ 时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrcz。

在 100mL 反应瓶中加入 2.3mL 异佛尔酮和 3g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 1h，再升温至 70℃ 搅拌 2h 后，加入 3g DFBrcz，继续搅拌反应 1h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 BrCz-4CN。

将 2g BrCz-4CN 溶于 30mL THF 中，倒入三口烧瓶中，置于 -78℃ 的液氮/正丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 0.6mL 正丁基锂， N_2 气氛下反应 3h，15min 内将温度由 -78℃ 升至 0℃，然后又用 15min 重新降到 -78℃，快速加入 0.32g 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 MgSO_4 干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 RCz-4CN。

将 2g RCz-4CN、0.5g $\text{Pd}(\text{PH}_3)_4(0)$ 、1g 5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，100℃ 下反应 25h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO_4 干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2g RCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃ 反应 4h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 。

实施例 8

将 10g 卞唑加入盛有 30mL THF 的 250mL 圆底烧瓶中,充分溶解后,再加入 29.2mL 1,6-二溴己烷,通入氮气保护,搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 22.5mL,滴加完毕后,升温至 80℃回流反应 40h,反应结束后,蒸馏除去 THF,将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mL CH₂Cl₂ 各萃取 3 次,经硫酸镁干燥,收集得到的粗产物上硅胶层析柱,以石油醚淋洗纯化,挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8g BrRCz 加入盛有 5.7mL DMF 的 100mL 反应瓶中,加入 65mL 1,2-二氯乙烷,将反应瓶置于冰水浴中,搅拌下滴加 4.7mL POCl₃,滴加完毕后,将反应瓶移至油浴中,缓慢升温至 95℃反应,继续搅拌 21h,待温度冷却至 50℃时,将反应液倒入 150mL 冰水中,搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液,调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相,上硅胶层析柱,以甲苯:石油醚=8:5 的淋洗液淋洗纯化,挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 3.5mL 异佛尔酮和 2.5g 丙二腈,将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mL DMF 中,取 9.6mL 加入反应瓶中,将 0.8mL 哌啶溶于 20mL DMF 中,取 9.6mL 加入反应瓶,室温下搅拌 2h,再升温至 80℃搅拌 2h,加入 3g DFBrRCz,继续搅拌反应 2h,趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体,以去离子水洗涤、抽滤,用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2g BrRCz-4CN 溶于 30mL THF 中,倒入三口烧瓶中,置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中,用针管逐滴加入 0.6mL 正丁基锂, N₂ 气氛下反应 3h, 15min 内将温度由-78℃升至 0℃,然后又用 15min 重新降到-78℃,快速加入 0.32g 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中,以乙醚进行萃取,收集有机层,用食盐水洗涤,无水 MgSO₄ 干燥,减压除去溶剂乙醚,得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶,得白色粉末状固体,然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析,挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2g BRCz-4CN、0.5g Pd(PH₃)₄(O)、0.13g 5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇

二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，在 80℃ 反应 25h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 MgSO_4 干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2g RCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 90℃ 反应 4h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 $\text{Zn}(\text{RCz-4CN-Q})_2$ 。

实施例 9

将 10g 吡唑加入盛有 30mL THF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 29.2mL 1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 22.5mL，滴加完毕后，升温至 80℃ 回流反应 48h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mL CH_2Cl_2 各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8g BrRCz 加入盛有 3.8mL DMF 的 100mL 反应瓶中，加入 60mL 1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mL POCl_3 ，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢升温至 95℃ 进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50℃ 时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5 的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrRCz。

在 100mL 反应瓶中加入 2.3mL 异佛尔酮和 1g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mL DMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 1h，再升温至 80℃ 搅拌 1h 后，加入 3g DFBrRCz，继续搅拌反应 1h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 BrRCz-4CN。

将 2g BrRCz-4CN 溶于 30mL THF 中，倒入三口烧瓶中，置于 -78℃ 的液氮/正

丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 0.4mL 正丁基锂， N_2 气氛下反应 2h，15min 内将温度由 -78°C 升至 0°C ，然后又用 15min 重新降到 -78°C ，快速加入 1g 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 $MgSO_4$ 干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BRCz-4CN。

将 2g BRCz-4CN、0.5g $Pd(PH_3)_4(O)$ 、0.13g 5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，在 80°C 反应 25h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤、无水 $MgSO_4$ 干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2g RCz-4CN-Q、0.4g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 90°C 反应 5h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 $Zn(RCz-4CN-Q)_2$ 。

实施例 10

将 10g 卞唑加入盛有 30mL THF 的 250mL 圆底烧瓶中，充分溶解后，再加入 29mL 1,6-二溴己烷，通入氮气保护，搅拌下缓慢滴加入 16mol/L 的 KOH 溶液 37mL，滴加完毕后，升温至 80°C 回流反应 40h，反应结束后，蒸馏除去 THF，将剩余产物分别以 100mL 去离子水和 50mL CH_2Cl_2 各萃取 3 次，经硫酸镁干燥，收集得到的粗产物上硅胶层析柱，以石油醚淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 BrRCz 无色晶体。

称取 8g BrRCz 加入盛有 3.8mL DMF 的 100mL 反应瓶中，加入 60mL 1,2-二氯乙烷，将反应瓶置于冰水浴中，搅拌下滴加 7mL $POCl_3$ ，滴加完毕后，将反应瓶移至油浴中，缓慢升温至 95°C 进行反应，继续搅拌 21h，待温度冷却至 50°C 时，将反应液倒入 150mL 冰水中，搅拌下滴加 1mol/L 的 NaOH 水溶液，调节至溶液的 pH 值为 7。以乙酸乙酯萃取出有机相，上硅胶层析柱，以甲苯：石油醚 = 8：5

的淋洗液淋洗纯化，挥干淋洗液并真空干燥后得到 DFBrcz。

在 100mL 反应瓶中加入 2.3mL 异佛尔酮和 0.5g 丙二腈，将 0.32mL 冰乙酸和 0.24mL 醋酐溶于 40mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶中，将 0.8mL 哌啶溶于 20mLDMF 中，取 9.6mL 加入反应瓶，室温下搅拌 2h，再升温至 90℃搅拌 1h，加入 3gDFBrcz，继续搅拌反应 1h，趁热倒入含有 6mL 浓 HCl 的 200mL 热水中析出固体。收集析出固体，以去离子水洗涤、抽滤，用乙腈重结晶得到 Brcz-4CN。

将 2gBrcz-4CN 溶于 30mLTHF 中，倒入三口烧瓶中，置于-78℃的液氮/正丁醇混合冷却液中，用针管逐滴加入 0.7mL 正丁基锂，N₂气氛下反应 3h，15min 内将温度由-78℃升至 0℃，然后又用 15min 重新降到-78℃，快速加入 0.32g2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷，室温下反应 24h。将反应混合物倒入水中，以乙醚进行萃取，收集有机层，用食盐水洗涤，无水 MgSO₄干燥，减压除去溶剂乙醚，得到淡黄色固体。以甲醇/THF 重结晶，得白色粉末状固体，然后再以硅胶\乙酸乙酯\正己烷柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 Brcz-4CN。

将 2gBrcz-4CN、0.5gPd(PH₃)₄(O)、0.5g5-氯-8-羟基喹啉溶于 20mL 乙二醇二甲醚中，倒入三口烧瓶中，缓慢滴入 10mL 浓度为 2mol/L 的 Na₂CO₃溶液，在 80℃反应 25h。将反应混合物冷却至室温，以二氯甲烷稀释，去离子水萃取。将有机层用食盐水洗涤，无水 MgSO₄干燥后得到 RCz-4CN-Q。

取 2gRCz-4CN-Q、0.2g 醋酸锌溶于 10mL 无水甲醇，倒入烧瓶中，调节温度为 80℃反应 4h。过滤，收集有机层，并用硅胶\石油醚柱层析，挥干淋洗液并真空干燥后得到 Zn(RCz-4CN-Q)₂。

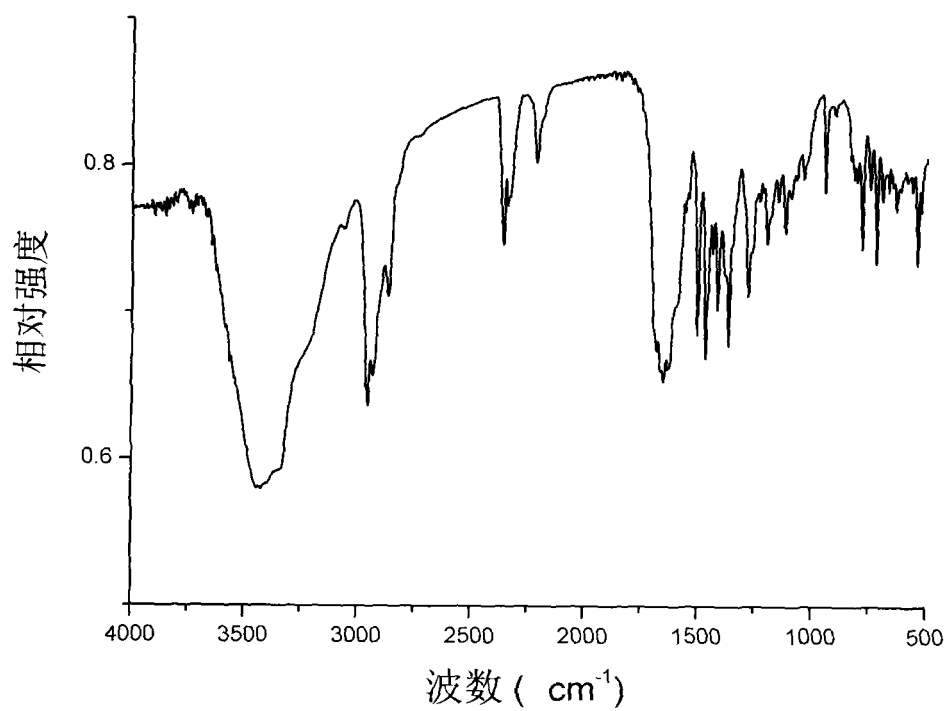


图 1

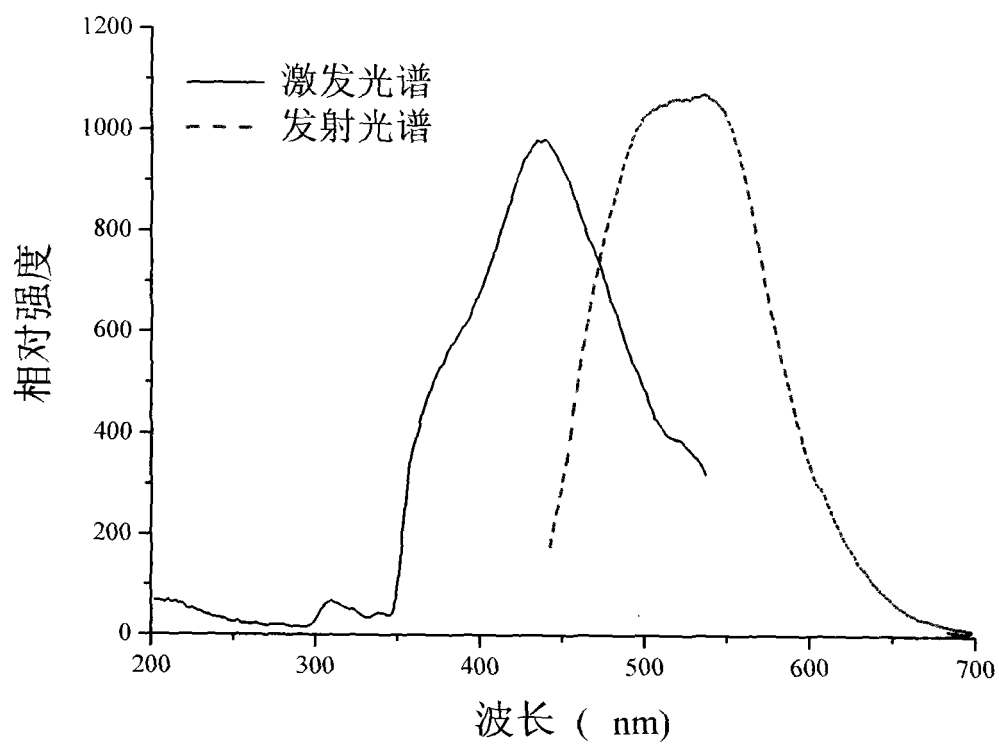


图 2

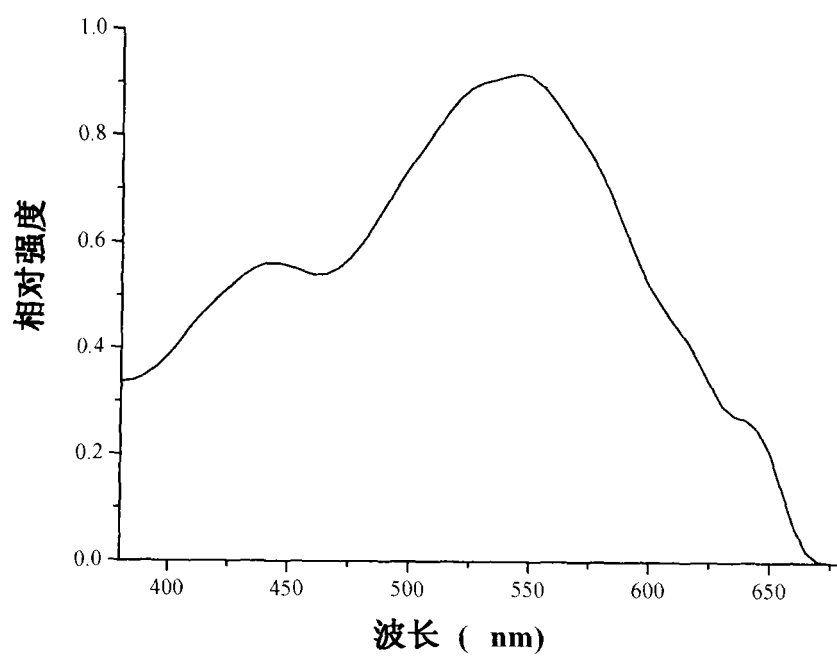


图 3

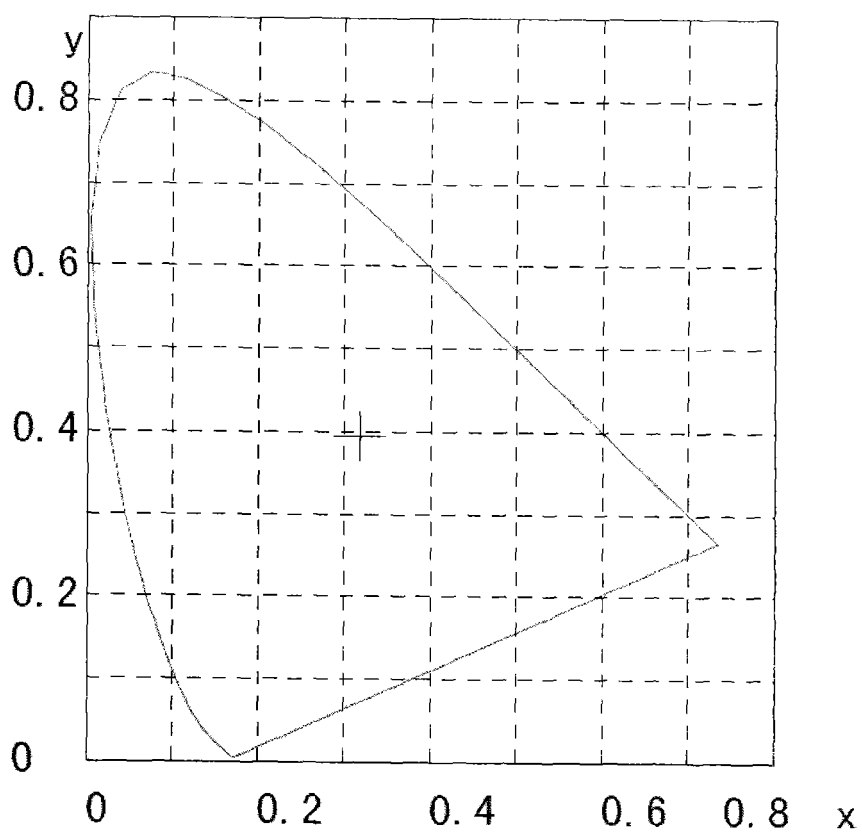


图 4

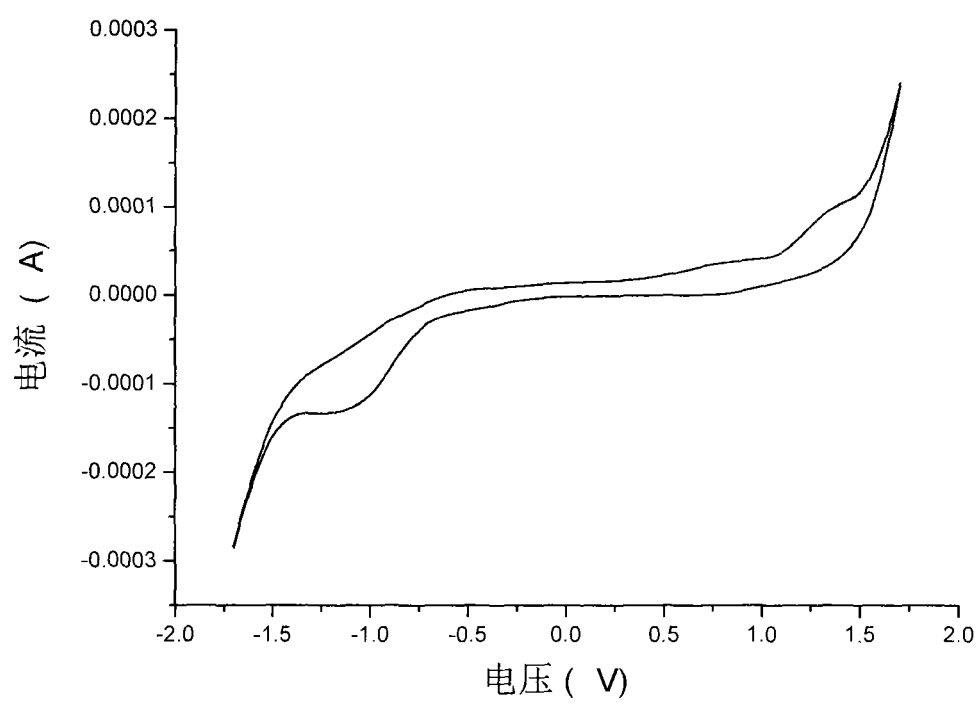


图 5

专利名称(译)	一种基于8 - 羟基喹啉的白光有机电致发光材料		
公开(公告)号	CN101463253A	公开(公告)日	2009-06-24
申请号	CN200910073653.1	申请日	2009-01-12
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	山西飞虹微纳米光电科技有限公司		
[标]发明人	许并社 卫芳芳 王华 许慧侠 房晓红 郝玉英 陈柳青		
发明人	许并社 卫芳芳 王华 许慧侠 房晓红 郝玉英 陈柳青		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/06 C07F3/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H05B33/10 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K11/06 C09K2211/188 C07D401/06 Y02B20/181		
代理人(译)	李毅		
其他公开文献	CN101463253B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种基于8 - 羟基喹啉的白光有机电致发光材料Zn(RCz - 4CN - Q)₂，分子结构如式(I)，该材料是以DCDC基团、5位取代的8 - 羟基喹啉锌基团和咔唑基团作为红、绿、蓝三基色的发光基团，光谱带宽182.4nm，基本覆盖了可见光发光区域，色坐标(0.3177, 0.3946)，恰好位于白光区域内，能够实现白光发射，可以作为单发光层白光有机电致发光材料应用到白光OLED中，从而减少了白光OLED的层数，能够实现提高发光效率、稳定发光颜色、降低起亮电压以及简化制作工艺等目的。

