

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116538.6

[43] 公开日 2002 年 10 月 30 日

[11] 公开号 CN 1376758A

[22] 申请日 2002.4.3 [21] 申请号 02116538.6

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学液晶大楼 4524 房间

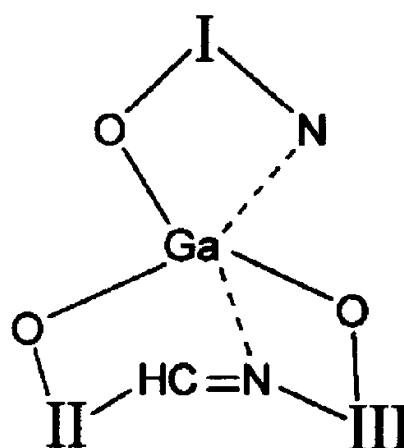
[72] 发明人 邱 勇 乔 娟

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 一种有机电致发光材料及其应用

[57] 摘要

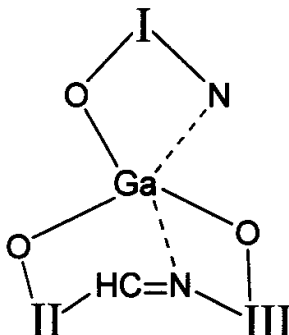
本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,属于电子材料技术领域。该材料是一种中心原子是镓原子的含有三齿配体的五配位的金属配合物,其特征在于,该材料具有右式结构,其中 I、II、III 分别代表芳香环或者杂环化合物及其取代的衍生物。本发明中的材料具有玻璃化温度高、热稳定性好,容易形成良好的无定形薄膜,在溶液和固体膜中都有较强的荧光,且荧光量子效率高等优点,本材料可优先传输电子、阻挡空穴,并且还可以用作发光体,包括单独作发光层,或者作为本体掺杂染料发光,或者作为掺杂染料而发光。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种有机电致发光材料, 该材料是一种中心原子是镓原子的含有三齿配体的金属配合物, 其特征在于, 该发光材料具有以下结构:



- 上述结构式中, I、II、III分别代表芳香环或者杂环化合物及其取代的衍生物, 其中 I 处的芳香环可以为 8-羟基喹啉、4-羟基-1, 5-萘啶、5-羟基-喹喔啉、2-(2-羟基苯基) 苯并噁唑、2-(2-羟基苯基) 苯并咪唑、2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑、10-羟基苯并喹啉或吡啶-2-甲酸中的一种; II、III 处的芳香环可以为苯环、萘环或菲环中的一种, 或者为含有杂原子的芳香环如吡啶、噻唑或呋唑中的一种, 其中 I、II、III 上可以有一个或多个取代基, 取代基可以是氢原子、烷基、异烷基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、卤素原子、芳香基、呋喃、噻吩、吡咯或吡啶中的一种。
2. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中所述的 I 为 8-羟基喹啉, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
3. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中所述的 I 为取代的 8-羟基喹啉, II 和 III 均为苯环。
4. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中 I 为 4-羟基-1, 5-萘啶, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
5. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中 I 为 5-羟基-喹喔啉, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
6. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中 I 为 2-(2-羟基苯基) 苯并噁唑及其衍生物, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
7. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, I 为 2-(2-羟基苯基) 苯并咪唑及其衍生物, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
8. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料, 其特征在于, 其中所述的 I 为 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑及其衍生物, II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。

9. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料，其特征在于，其中 I 为 10-羟基苯并喹啉，II、III 分别为苯环、萘环或菲环中的一种。
10. 根据权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料，其特征在于，其中 I 为吡啶-2-甲酸，II、III 均为苯环。
11. 权利要求 1 所述的一种有机电致发光材料的应用，其特征在于这种材料可用在由多层有机材料组成的有机电致发光器件中的载流子传输层或发光层，也可用作掺杂的染料或者作为红光染料的本体材料。

说明书

一种有机电致发光材料及其应用

技术领域:

本发明涉及一种有机电致发光材料,属于电子材料技术领域。

背景技术:

当今,随着多媒体技术的发展和信息社会的来临,对平板显示器性能的要求越来越高。近年新出现的三种显示技术:等离子显示器、场发射显示器和有机电致发光显示器(OLED),均在一定程度上弥补了阴极射线管和液晶显示器的不足。其中,OLED具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列的优点,与液晶显示器相比,OLED不需要背光源,视角大,功率低,其响应速度达液晶显示器的1000倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器,因此,有机电致发光显示器势必具有广阔的应用前景。

OLED的典型结构包括阴极层、阳极层,和位于这两层之间的有机功能层,有机功能层中可包括电子传输层、空穴传输层和发光层中的一种或几种功能层。相应的用于有机电致发光的材料,也可根据其在器件中所承担的功能可分为:电子传输材料、空穴传输材料和发光材料三大类。1987年美国柯达公司的C. W. Tang等人采用双层结构以8-羟基喹啉铝(Alq3)作发光层,以芳香二胺作为空穴传输层,得到了直流低电压驱动的高亮度有机EL器件。这一突破性进展使有机电致发光器件成为当前发光器件研究的热点。其中8-羟基喹啉铝兼有发光和电子传输两大功能,它的采用具有开创性的历史意义(Appl.Phys.Lett.,1987,51(913); Coordination Chemistry Reviews, 171 (1998) 161-174)。但是Alq3本身的荧光量子效率和电致发光效率还是比较低的,有机电致发光技术的发展还有赖于新型的电致发光材料的开发和器件结构的完善。

随之许许多多的8-羟基喹啉铝的衍生物被开发出来并用于有机电致发光器件的研究中,其中大多是对其配体上作修饰以改进其性能。Y. Hamada (IEEE transactions on electron devices, 1997,44,1208)首次创新性引入水杨醛缩亮氨酸作为三齿配体,虽然在溶液中观察到了强烈的蓝色荧光,却没有得到固体的发光材料。邵炎等人在专利CN1258710A中采用稳定的芳香三齿配体代替了原来的脂肪类三齿配体,得到了热稳定性和成膜性有很大提高的(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合铝(III)(Al(Saph)-q)及其衍生物。在文献中也有报道 (Chem. Lett.,2000,1068-1069 和 Adv. Mater. Opt. Electron., 10(6),

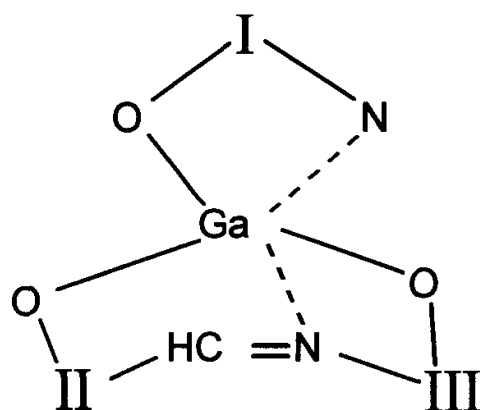
283-286), 采用邻羟基芳香醛缩邻羟基芳香胺作为三齿配体, 取代了 Alq₃ 中两个 8-羟基喹啉配体, 可增加分子的不对称性, 从而提高了材料的成膜性能。但现有专利技术中 Al(Saph)-q 及其衍生物的中心金属离子仍然采用的是金属铝, 经实验证明其产品纯化很困难。

另一类 8-羟基喹啉铝的衍生物是改换其中心金属离子, 如采用 Zn、Mg、Be、Ga、In 来替换 Al, 这样对配合物的发光颜色、效率和稳定性均会有一些的改变, 经实验比较, 其中综合性能较好的主要是中心金属离子为 Ga、Zn 和 Be 的配合物。8-羟基喹啉镓 (Gaq₃) 的发光颜色为黄绿色, 谱峰在 553nm 左右, 具有较高的亮度。P.E.Burrows 等人 (Appl.Phys.Lett. 64(20), 1994) 对比研究了 Al、Ga、In、Sc 的 8-羟基喹啉金属配合物, 发现在同样的器件结构 (ITO/TPD(20nm)/Mq3(40nm)/Mg:Ag) 下, 采用 Gaq₃ 的器件不仅表现了与 Alq₃ 的器件相当的外量子效率, 而且具有更低的启亮电压和更高的能量效率 (比 Alq₃ 的器件高出 50%)。Shuit-tong Lee 等人 (J.Phys.D.34, 30-35, 2001) 对比研究了以 Al、Ga 和 In 为中心金属离子的 8-羟基喹啉金属配合物分别作为本体材料, 掺杂红光染料 4-4'-二氰基亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基-久洛尼定-9-乙烯基)-4H-吡喃 (DCJMTB), 使用 N,N'-二苯基-N,N'-双(间甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺 (TPD) 作为空穴传输材料的红色电致发光器件 (ITO/TPD/MQ3:DCJMTB/MQ3/Mg:Ag) 的性能, 结果同样发现使用 Gaq₃ 作本体掺杂 DCJMTB 的器件具有饱和的红光发射, 且有更高的电流效率, 超过了 Alq₃ 作本体掺杂 DCJMTB 的器件。另外, Sapochak (J.Phys.Chem, 100, 17766-17771) 和 Andreas Elschner (Adv.Mater.23,(3),1811, 2001) 等人报道了对 2-甲基取代的 8-羟基喹啉镓的五配位化合物的研究, 发现其也表现出很好的电致发光性能。由此可见, 在众多试图替代 Alq₃ 的材料中, 金属镓的配合物表现了优越的性能, 被公认为是最有希望的一类材料。因此对新型的金属镓的配合物进行深入的研究是非常有意义的。

发明内容:

本发明的目的是提出一种新型的有机电致发光材料, 该材料为金属配合物, 可以改善现有技术中的以 8-羟基喹啉为配体的金属配合物和以 Al 为中心金属离子的金属配合物存在的问题, 本发明目的是提高材料的荧光量子效率和电致发光效率, 改善材料成膜性能, 克服材料易结晶的缺点, 并保证材料容易提纯。

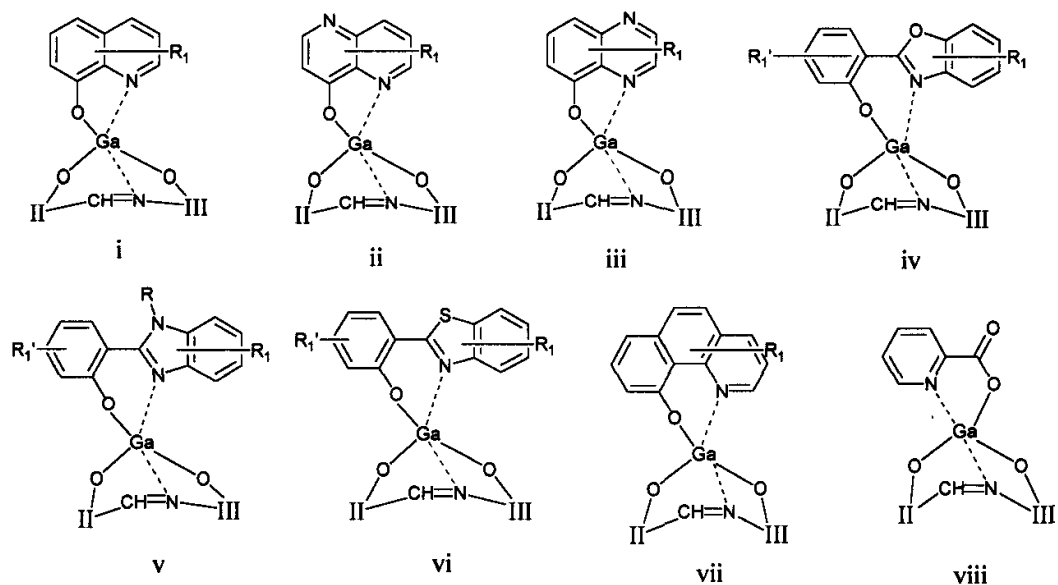
本发明提出了一种新型的有机电致发光材料, 该材料是一种中心原子是镓原子的具有三齿配体的金属配合物, 其特征在于, 该发光材料具有下面所示结构:



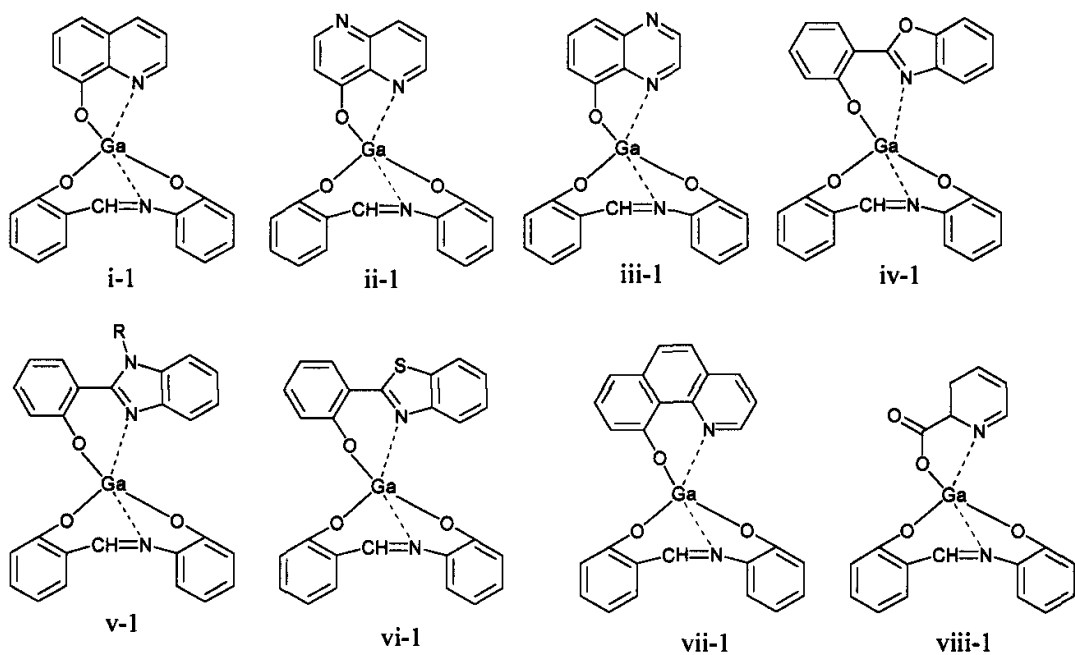
上述结构式中，I、II、III分别代表芳香环或者杂环化合物及其取代的衍生物，其中I处的芳香环可以为8-羟基喹啉、4-羟基-1,5-萘啶、5-羟基-喹啉、2-(2-羟基苯基)苯并噁唑、2-(2-羟基苯基)苯并咪唑、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑、10-羟基苯并喹啉或吡啶-2-甲酸中的一种；II、III处的芳香环可以为苯环、萘环或菲环中的一种，或者为含有杂原子的芳香环如吡啶、噻唑或呋唑中的一种，其中I、II、III上可以有一个或多个取代基，取代基可以是氢原子、烷基、异烷基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、卤素原子、芳香基、呋喃、噻吩、吡咯或吡啶中的一种。

本发明的有机电致发光材料结构通式中，其中的配体I可以为8-羟基喹啉、4-羟基-1,5-萘啶、5-羟基-喹啉、2-(2-羟基苯基)苯并噁唑、2-(2-羟基苯基)苯并咪唑、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑、10-羟基苯并喹啉或吡啶-2-甲醛等中的一种。其中I上的取代基可以是氢原子、烷基、异烷基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、卤素原子、芳香基、呋喃、噻吩、吡咯或吡啶中的一种。

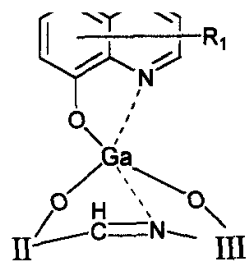
根据配体I结构的不同，本发明的发光材料大致有8类结构，如以下结构式i—viii所示：



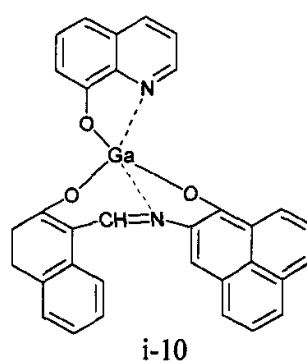
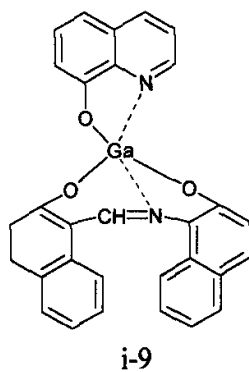
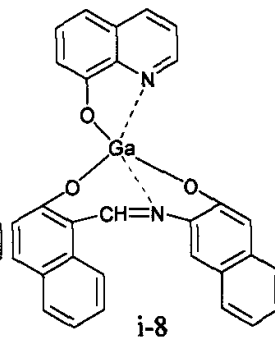
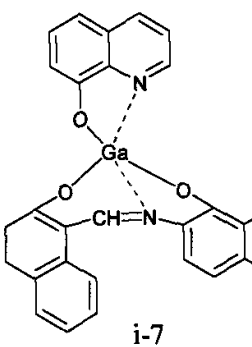
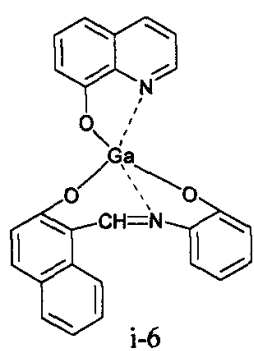
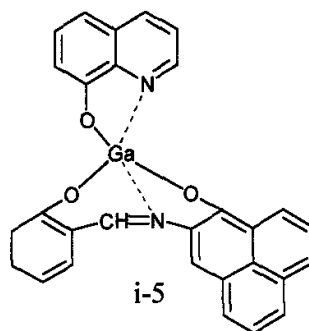
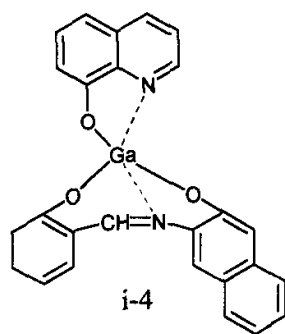
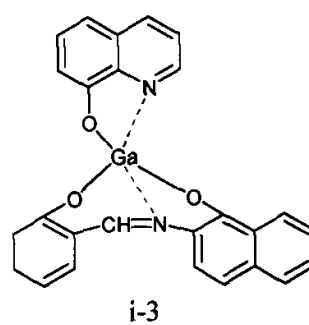
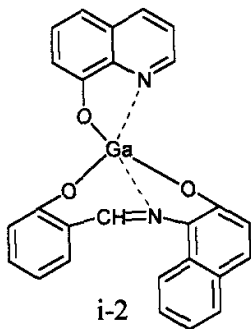
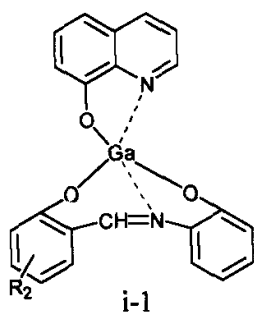
如上所示结构 i — viii 中，当配体 II、III 分别都为苯环时为优选的典型化合物，即化合物 i-1—viii-1，结构其如下所示：

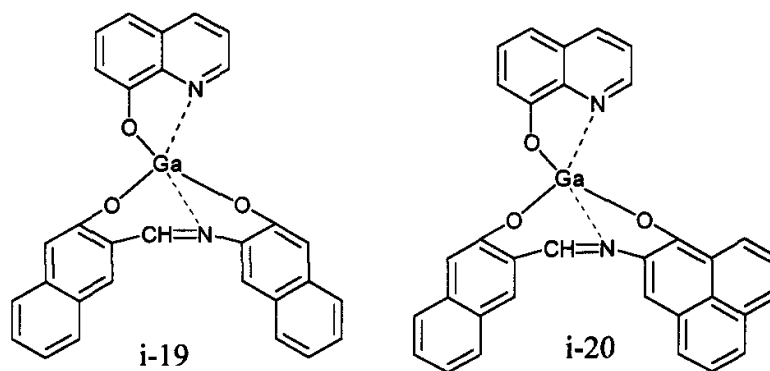
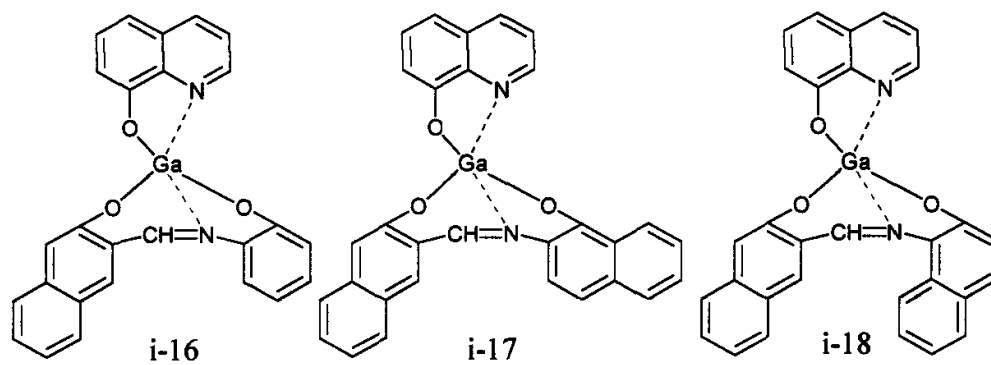
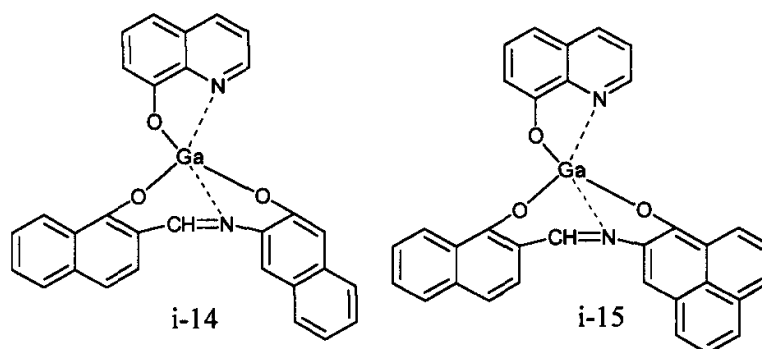
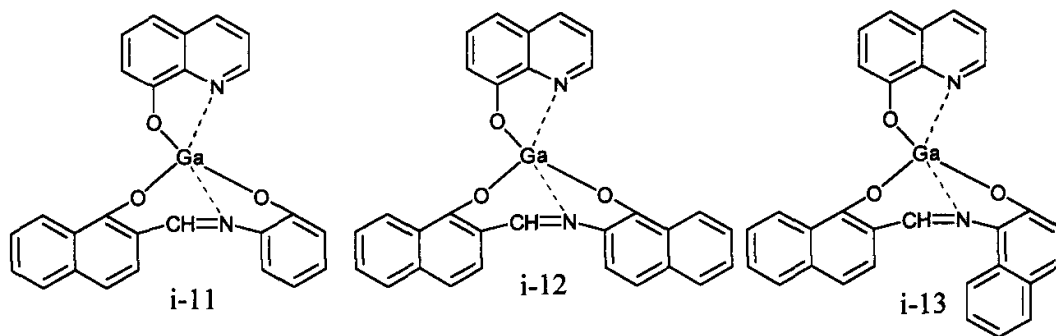


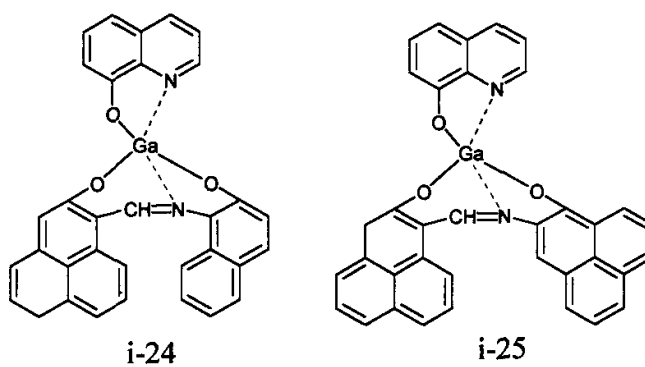
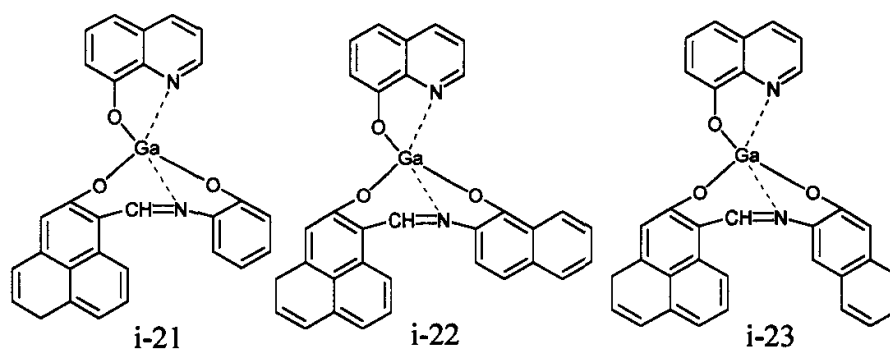
结构式为 i 的化合物，当其中配体 I 为 8-羟基喹啉，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的 25 种化合物 i-1—i-25 结构如下所示：



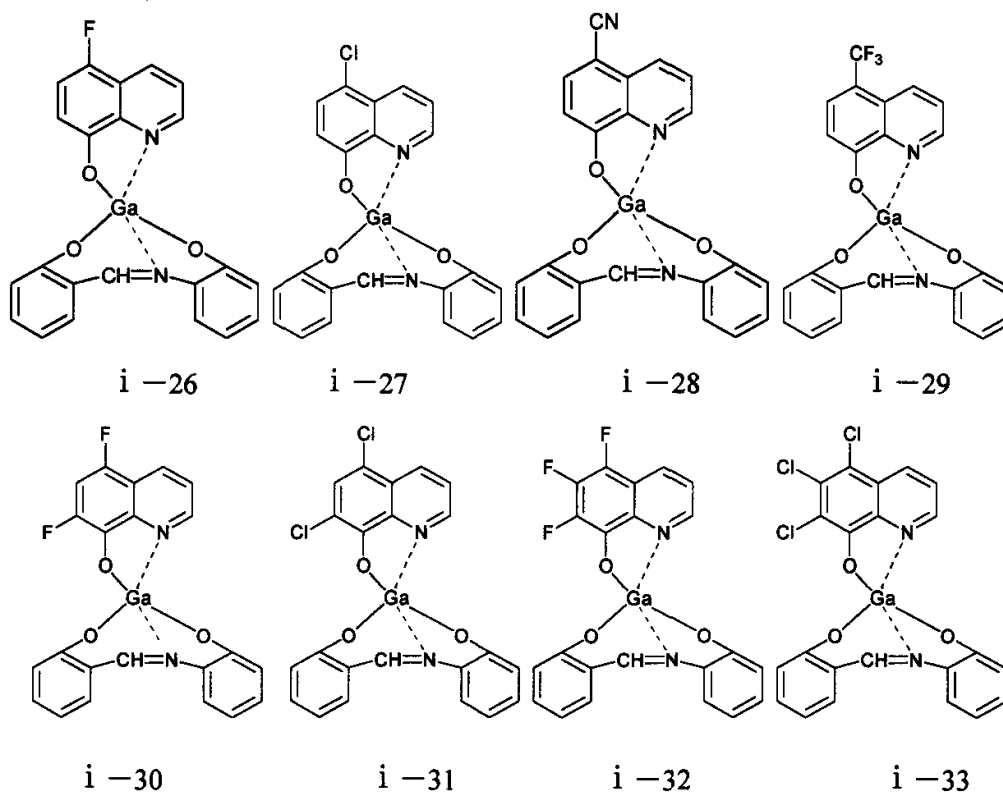
i

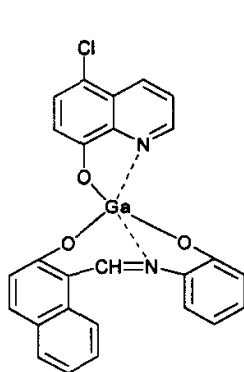




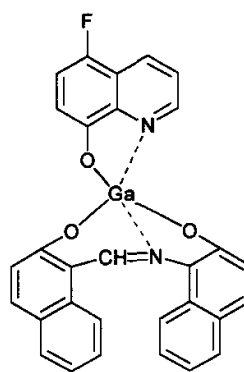


结构通式为 i 的化合物，当其中配体 I 是取代的 8-羟基喹啉，配体 II, III 均为苯环时，优选的化合物 i-26—i-35 结构如下：



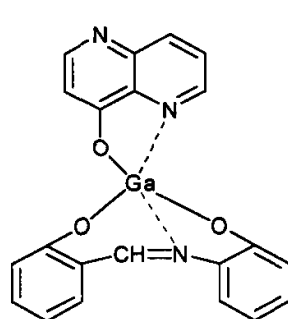


i - 34

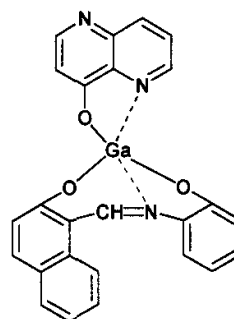


i - 35

结构通式为 ii 的化合物，当其中配体 I 为取代的为 4-羟基-1,5-萘啶，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物 ii-1 - ii-2 结构如下所示：

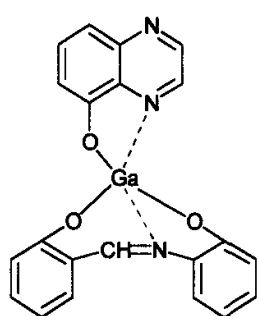


ii - 1

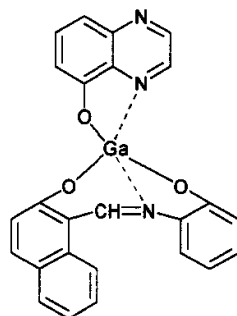


ii - 2

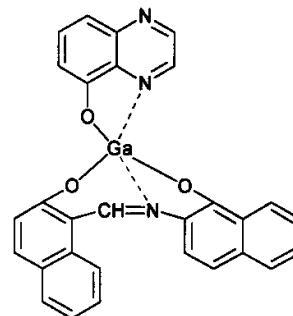
结构通式为 iii 的化合物，当其中配体 I 为 5-羟基-喹喔啉，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物 iii-1 - iii-3 结构如下所示：



iii - 1

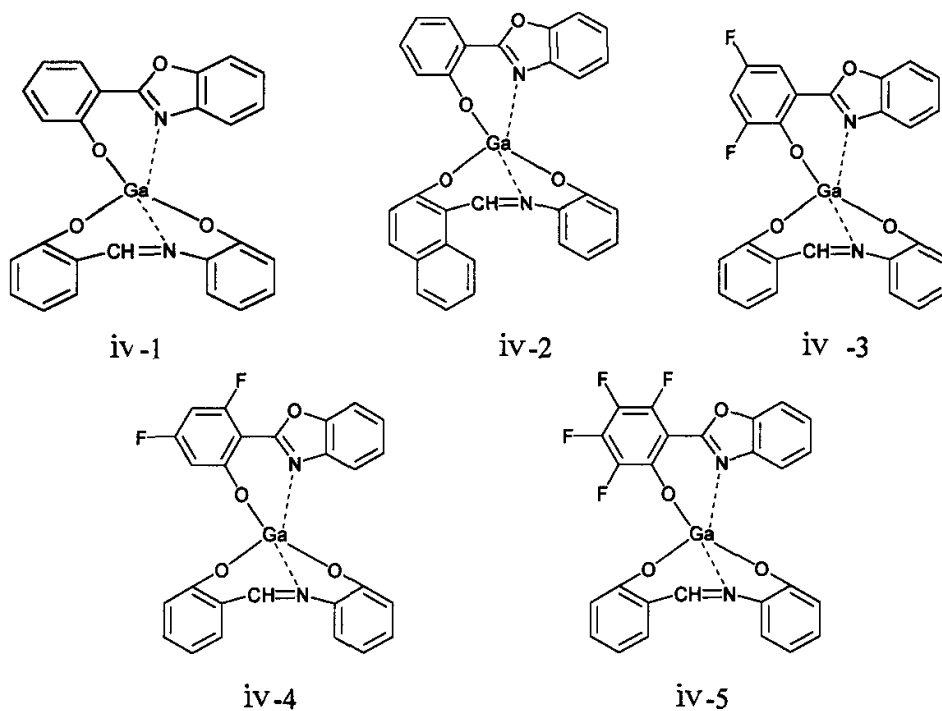


iii - 2

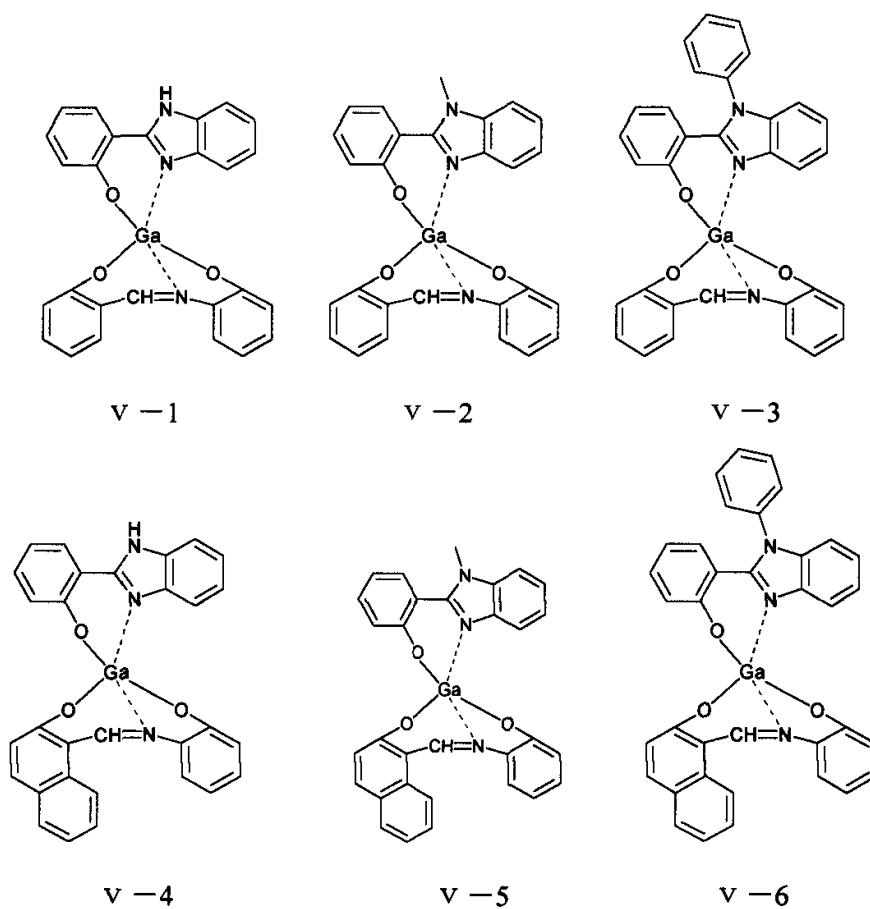


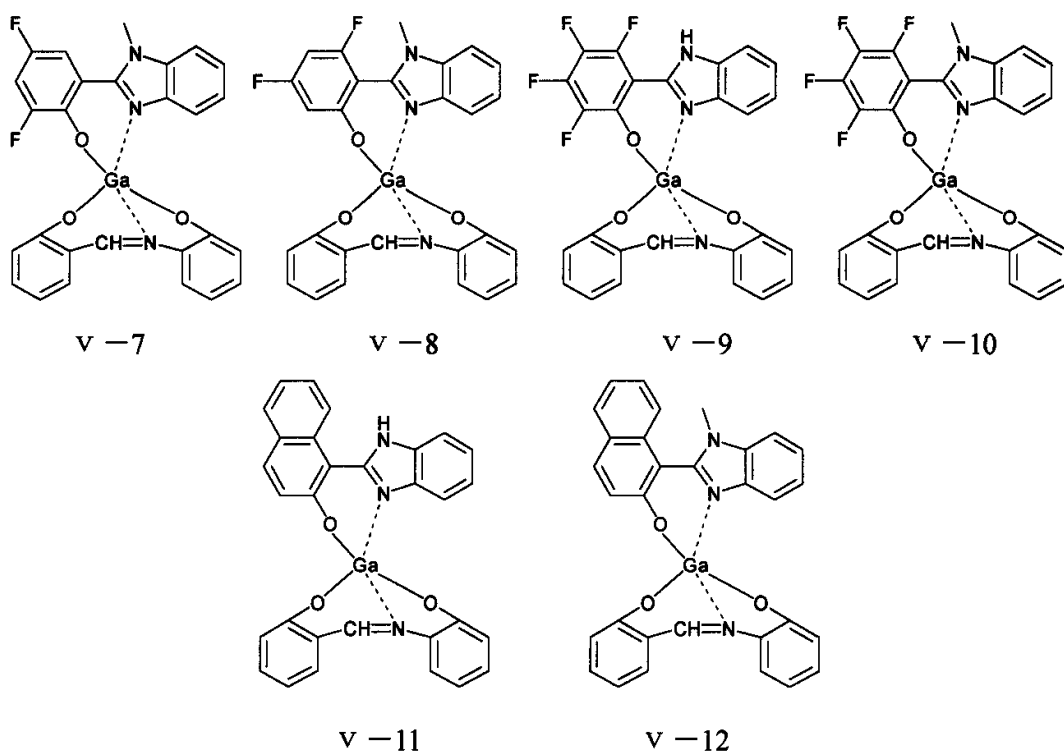
iii - 3

结构通式为 iv 的化合物，当其中配体 I 为取代的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑及其衍生物，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物 iv-1 - iv-5 结构如下所示：

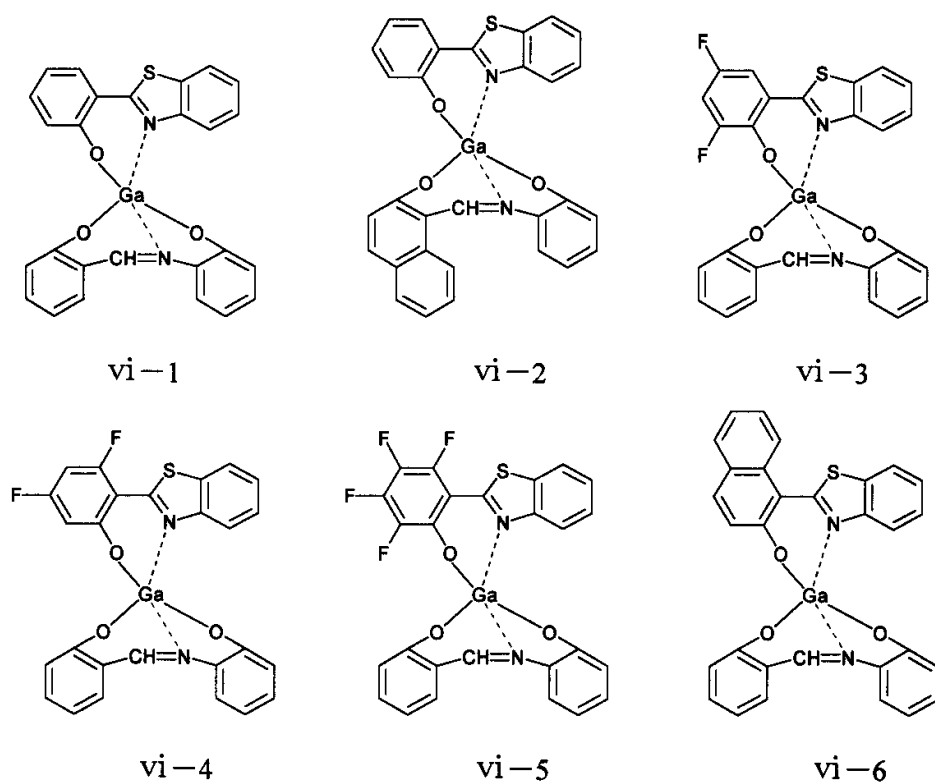


结构通式为v的化合物，当其中配体I为取代的2-(2-羟基苯基)苯并咪唑及其衍生物，配体II、III分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物v-1-v-12结构如下所示：

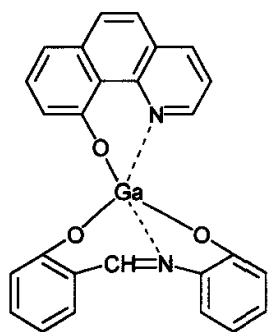




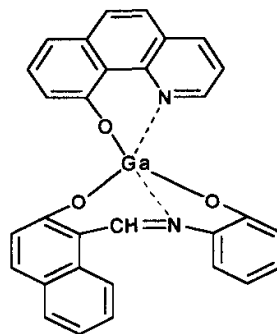
结构通式为vi的化合物，当其中配体 I 为取代的 2-（2-羟基苯基）苯并噻唑及其衍生物，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物vi-1—vi-6 结构如下所示：



结构通式为vii的化合物，当其中配体 I 为 10-羟基苯并噻啉，配体 II、III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物vii-1—vii-2 结构如下所示：

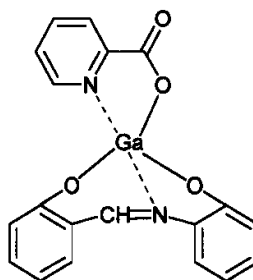


vii-1



vii-2

结构通式为 viii 的化合物，当其中的配体 I 为吡啶-2-甲酸，配体 II，III 分别为苯环、萘环或菲环等稠环及其取代的衍生物时，优选的化合物 viii-1 结构如下所示：



viii-1

本发明使用 Ga 替代已有技术中的金属配合物的中心金属离子 Al，从而为配体的选择提供了更大的自由度，以便开发出含有更多类型的配体的金属配合物，这样进一步扩展了可用于制备有机电致发光器件的有机化合物的种类。

本发明的中的材料具有以下优点：玻璃化温度高，热稳定性好，容易形成良好的无定形薄膜，该材料在溶液和固体膜中都有较强的荧光，荧光量子效率高。

实验发现，含有三齿配体的络合物是一类稳定性极高的有机金属配合物，同时它们大多不易结晶，易于形成无定性薄膜。对于制备电致发光器件十分有力。它们拥有较高的玻璃化转变温度，其中优选的(8-羟基喹啉)-(水杨醛缩邻苯胺苯酚)合镓(III)(化合物 i)的玻璃化转变温度达到了 477K，比目前公认的最好的发光材料 Alq3 的玻璃化温度 448K 高出 30K。

本发明的有机电致发光材料具有优先传输电子、阻挡空穴，并且同时还可以用作发光体，包括单独成发光层，或者作为本体掺杂染料发光，或者作为掺杂的染料而发光。作为发光材料，其荧光的强度的荧光量子效率是衡量其发光特性的重要指标。实验发现本发明的有机电致发光材料在溶液和固体膜状态下均有很强的荧光。其中优选的(8-羟基喹啉)-(水杨醛缩邻苯胺苯酚)合镓(III)(化合物 i)在二甲基甲酰胺溶液中的荧光量子效率为 0.318，比同样条件下的 Alq3 的荧光量子效

率（0.116）高出了 1.74 倍。该类材料属于配体发光的金属配合物，随着配体的改变，其配合物的发光也会相应的有所移动，可以实现从绿光到红光的发射。

利用本发明的发光材料制备的有机电致发光器件可表现出高亮度、高效率的优越性能。经实验证实，无论是将本发明的材料单独作为发光层制备的有机电致发光器件，还是将本发明材料作为本体材料，掺杂染料制备的有机电致发光器件都具有很高的发光亮度和发光效率，如将本发明材料作为本体材料，掺杂如 4-4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-二甲氨基苯乙烯基-4H-吡喃（DCM）系列的红光染料即可实现饱和的红光发射。

附图说明：

图 1 为本发明制备的化合物 i-1 的质谱图。

图 2 为本发明制备的化合物 i-2 的质谱图。

图 3 为本发明制备的化合物 iv-1 的质谱图。

图 4 为本发明制备的化合物 i-1 在 DMF 溶液中的吸收光谱（a）和荧光发射谱（b）（激发波长为 390nm）。

图 5 为利用本发明化合物 i-1 制备的器件

TTO/NPB(40nm)/ i-1(40nm)/Mg:Ag(10:1)的电流—电压曲线（a）和亮度—电压曲线（b）。

图 6 为利用本发明化合物 i-1 制备的器件

TTO/NPB(40nm)/ i-1(40nm)/Mg:Ag(10:1)的电致发光光谱图。

图 7 为利用本发明化合物 i-1 制备的红光器件

TTO/NPB(30nm)/ i-1: DCJT(2%, 40nm)/Mg:Ag(10:1)的电致发光光谱图。

具体实施方式：

以下介绍本发明的实施方式。

化合物样品制备的实施方式：

本发明的有机电致发光材料，采用在有机溶剂中合成的方法制备。采用的步骤包括两部分：一是相应的三齿配体的合成，二是目标配合物的合成。

其中第一步的相关的三齿配体的合成采用希弗碱（Schiff base）的合成方法。

具体过程是将含有计量比的邻羟基的芳香醛与含有邻羟基的芳香胺固相直接混合加热反应，或者在醇溶剂中加热回流反应，均可得到相应希弗碱的粗产品。然后通过有机溶剂中重结晶的方法，很容易得到纯度很高的产品。

第二步的目标化合物的合成采用金属镓的无机盐和相应的配体在醇和水的体系中，通过加入碱控制产物的生成。粗产品经过分区升华的方法提纯即可得高纯得产品。

实施例 1：化合物 i-1 的合成

配体水杨醛缩邻氨基苯酚的合成：

称取水杨醛 1.22 克（0.01 摩尔）放入反应瓶，加入等摩尔的邻氨基苯酚 1.09 克（0.01 摩尔），直接加热，即有红色物质产生，等反应完成后，使用乙醇重结晶即可得到针状的产品，即水杨醛缩邻氨基苯酚，产率为 85%。

化合物 i-1 的合成：

在装有搅拌装置的三口烧瓶中，加入 20 毫升 0.88 克（0.005 摩尔）无水三氯化镓的乙醇溶液。将 0.73 克（0.005 摩尔）8-羟基喹啉完全溶解于 20ml 乙醇和 0.43 克（0.005 摩尔）六氢吡啶的混合溶液，将此溶液在搅拌下慢慢滴入上述的溶液中，加完后继续搅拌 5 分钟。将 1.065 克（0.005 摩尔）水杨醛缩邻氨基苯酚完全溶解于 100ml 乙醇和 0.85 克（0.01 摩尔）六氢吡啶的混合溶液，将此溶液在搅拌下慢慢滴加入上述的反应溶液中，加完后继续搅拌 1 个小时，然后与暗处放置陈化。最后将此溶液加入与其等体积的去离子水，立即有大量的絮状沉淀产生，放入冰箱陈化 10 个小时，抽滤出固体，红外灯下干燥即得粗产品，产率为 85%。再经过分区升华提纯得到亮橙色得固体，即(8-羟基喹啉)-(水杨醛缩邻苯胺苯酚)合镓(III)(化合物 i-1)纯品。

元素分析结果是：C 62.28%，H 3.52%，N 6.52%，O 11.53%；与理论值 C 62.13%，H 3.51%，N 6.52%，O 11.53%吻合很好。质谱测定分子量为 $M^+=425$ ，参见附图 1。另外将其配制成 10-5mol/L 的 DMF 溶液，测定紫外可见吸收和荧光发射光谱，请参见附图 4。DSC 测试可得其玻璃化转变温度为 204°C。

实施例 2：化合物 i-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，其中的三齿配体采用配体 2-羟基-1-萘甲醛缩邻氨基苯酚的合成即可。产物分区升华后得到纯品的质谱分析图请参见附图 2。质谱： m/e , 475；元素分析：实验测定 C：65.60%，H：3.49% N：5.80%；理论值：C：65.68%，H：3.58%，N：5.89%

实施例 3：化合物 i-6 的合成：

按照化合物 i-1 的方法合成，其中的三齿配体采用邻羟基苯甲醛缩 2-羟基-1-萘胺即可。质谱：m/e, 475；元素分析：实验测定（%）C：65.61，H：3.52，N：5.92；理论值（%）：C：65.68，H：3.58，N：5.89。

实施例 4：化合物 i-8 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩 3-羟基-2-萘胺即可。质谱：m/e, 525；元素分析：实验测定 C：68.50，H：3.59，N：5.30；理论值：C：68.57，H：3.62，N：5.33。

实施例 5：化合物 i-9 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩 2-羟基-1-萘胺即可。质谱：m/e, 525；元素分析：实验测定 C：68.51，H：3.58，N：5.25；理论值：C：68.57，H：3.62，N：5.33。

实施例 6：化合物 i-19 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，其中的三齿配体采用 3-羟基-2-萘甲醛缩 3-羟基-2-萘胺即可。质谱：m/e, 525；元素分析：实验测定 C：68.53，H：3.59，N：5.35；理论值：C：68.57，H：3.62，N：5.33。

实施例 7：化合物 i-26 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，采用 5-氟-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉即可。质谱：m/e, 443；元素分析：实验测定 C：59.52，H：4.32，N：6.30；理论值：C：59.59，H：4.29，N：6.32。

实施例 8：化合物 i-27 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成，采用 5-氯-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉即可。质谱：m/e, 459.5；元素分析：实验测定 C：57.40，H：4.20，N：6.01；理论值：C：57.45，H：4.13，N：6.09

实施例 9：化合物 i-28 的合成。

按照化合物 i-1 的方法合成，采用 5-氰基-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉即可。质谱：m/e, 450；元素分析：实验测定 C：61.30，H：4.15，N：9.25；理论值：C：61.33，H：4.22，N：9.33。

实施例 10：化合物 i-32 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5, 6, 7-三氟-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 479; 元素分析: 实验测定 C: 55.09, H: 2.49, N: 5.81; 理论值: C: 55.11, H: 2.51, N: 5.85。

实施例 11: 化合物 i-34 的合成。

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5-氯-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉, 其中三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩 3-羟基-2-萘胺即可。质谱: m/e , 509.5; 元素分析: 实验测定 C: 61.23, H: 3.15, N: 5.52; 理论值: C: 61.24, H: 3.14, N: 5.50

实施例 12: 化合物 i-35 的合成。

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5-氟-8-羟基喹啉替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩 2-羟基-1-萘胺即可。质谱: 543; 元素分析: 实验测定 C: 66.29, H: 3.31, N: 5.15; 理论值: C: 66.30, H: 3.32, N: 5.16。

实施例 13: 化合物 ii-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 4-羟基-1, 5-萘啶替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 426; 元素分析: 实验测定 C: 59.10, H: 3.20, N: 9.81; 理论值: C: 59.15, H: 3.29, N: 9.86。

实施例 14: 化合物 ii-2 的合成。

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 4-羟基-1, 5-萘啶替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺即可。质谱: m/e , 476; 元素分析: 实验测定 C: 63.01, H: 3.35, N: 8.79; 理论值: C: 63.03, H: 3.36, N: 8.82。

实施例 15: 化合物 iii-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5-羟基-喹喔啉替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 426; 元素分析: 实验测定 C: 59.11, H: 3.21, N: 9.79; 理论值: C: 59.15, H: 3.29, N: 9.86。

实施例 16: 化合物 iii-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5-羟基-喹喔啉替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺即可。质谱: m/e , 476; 元素分析: 实验测定 C: 63.00, H: 3.33, N: 8.75; 理论值: C: 63.03, H: 3.36,

N: 8.82。

实施例 17: 化合物iii-3 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 5-羟基-喹喔啉替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩 3-羟基-2-萘胺即可。质谱: m/e , 526; 元素分析: 实验测定 C: 66.12, H: 3.39, N: 7.91; 理论值: C: 66.16, H: 3.42, N: 7.99。

实施例 18: 化合物iv-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基苯基)苯并噁唑替换 8-羟基喹啉即可。其质谱图参见附图 6。质谱: m/e , 491; 元素分析: 实验测定 C: 63.39, H: 3.40, N: 5.62; 理论值: C: 63.41, H: 3.46, N: 5.69。

实施例 19: 化合物iv-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基苯基)苯并噁唑替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺。质谱: m/e , 541; 元素分析: 实验测定 C: 66.50, H: 3.49, N: 5.15; 理论值: C: 66.54, H: 3.51, N: 5.18

实施例 20: 化合物iv-3 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-3, 5-二氟取代的苯基)苯并噁唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 527; 元素分析: 实验测定 C: 59.15, H: 2.84, N: 5.29; 理论值: C: 59.20, H: 2.85, N: 5.31

实施例 21: 化合物iv-4 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-4, 6-二氟取代的苯基)苯并噁唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 527; 元素分析: 实验测定 C: 59.16, H: 2.83, N: 5.31; 理论值: C: 59.20, H: 2.85, N: 5.31。

实施例 22: 化合物iv-5 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-3, 4, 5-三氟取代的苯基)苯并噁唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 545; 元素分析: 实验测定 C: 57.19, H: 2.45, N: 5.10; 理论值: C: 57.25, H: 2.57, N: 5.14。

实施例 23: 化合物v-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹

啉即可。质谱: m/e , 490; 元素分析: 实验测定 C: 63.65, H: 3.65, N: 8.52; 理论值: C: 63.67, H: 3.67, N: 8.57。

实施例 24: 化合物 v-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-甲基-2-(2-羟基苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 504; 元素分析: 实验测定 C: 64.25, H: 3.90, N: 8.30; 理论值: C: 64.29, H: 3.97, N: 8.33。

实施例 25: 化合物 v-3 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-苯基-2-(2-羟基苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 568; 元素分析: 实验测定 C: 67.59, H: 4.02, N: 7.35; 理论值: C: 67.61, H: 4.05, N: 7.39。

实施例 26: 化合物 v-4 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉。其中三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺即可。质谱: m/e , 540; 元素分析: 实验测定 C 66.60, H: 3.72, N: 7.80; 理论值: C: 66.67, H: 3.70, N: 7.78

实施例 27: 化合物 v-6 合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-苯基-2-(2-羟基苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用配体 2-羟基-1-萘甲醛缩邻氨基苯酚的合成即可。质谱: m/e , 617; 元素分析: 实验测定 C: 69.99, H: 4.02, N: 6.78; 理论值: C: 70.01, H: 4.05, N: 6.81。

实施例 28: 化合物 v-7 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-甲基-2-(2-羟基-3, 5-二氟-苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 540; 元素分析: 实验测定 C: 59.98, H: 3.30, N: 7.81; 理论值: C: 60.00, H: 3.33, N: 7.78

实施例 29: 化合物 v-8 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-甲基-2-(2-羟基-4, 6-二氟-苯基)苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 540; 元素分析: 实验测定 C: 59.97, H: 3.28, N: 7.75; 理论值: C: 60.00, H: 3.33, N: 7.78。

实施例 30: 化合物 v-9 合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-3, 4, 5, 6-四氟-苯基) 苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 562; 元素分析: 实验测定 C: 55.50, H: 2.47, N: 7.45; 理论值: C: 55.52, H: 2.49, N: 7.47

实施例 31: 化合物 v-10 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-甲基-2-(2-羟基-3, 4, 5, 6-四氟-苯基) 苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 576; 元素分析: 实验测定 C: 56.20, H: 2.75, N: 7.29; 理论值: C: 56.25, H: 2.78, N: 7.29

实施例 32: 化合物 v-11 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-萘基) 苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 540; 元素分析: 实验测定 C: 66.65, H: 3.71, N: 7.81; 理论值: C: 66.67, H: 3.70, N: 7.78。

实施例 33: 化合物 v-12 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 1-甲基-2-(2-羟基-萘基) 苯并咪唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 554; 元素分析: 实验测定 C: 67.14, H: 3.98, N: 7.55; 理论值: C: 67.15, H: 3.97, N: 7.58。

实施例 34: 化合物 vi-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-苯基) 苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 507; 元素分析: 实验测定 C: 61.50, H: 3.36, N: 5.50; 理论值: C: 61.54, H: 3.35, N: 5.52。

实施例 35: 化合物 vi-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-苯基) 苯并噻唑替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺即可。质谱: m/e , 557; 元素分析: 实验测定 C: 64.61, H: 3.41, N: 5.01; 理论值: C: 64.63, H: 3.41, N: 5.03

实施例 36: 化合物 vi-3 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-3, 5-二氟-苯基) 苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e , 543; 元素分析: 实验测定 C: 57.45, H: 2.75, N: 5.15; 理论值: C: 57.46, H: 2.76, N: 5.16。

实施例 37: 化合物 vi-4 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-4, 6-二氟-苯基)苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e, 543; 元素分析: 实验测定 C: 57.44, H: 2.74, N: 5.15; 理论值: C: 57.46, H: 2.76, N: 5.16。

实施例 38: 化合物 vi-5 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-3, 4, 5, 6-四氟-苯基)苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e, 579; 元素分析: 实验测定 C: 53.87, H: 2.23, N: 4.80; 理论值: C: 53.89, H: 2.25, N: 4.84。

实施例 39: 化合物 vi-6 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 2-(2-羟基-萘基)苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: 557; 元素分析: 实验测定 C: 64.62, H: 34.09, N: 5.01; 理论值: C: 64.63, H: 34.11, N: 5.03

实施例 40: 化合物 vii-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 10-羟基苯并噻唑替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e, 475; 元素分析: 实验测定 C: 65.67, H: 3.55, N: 5.87; 理论值: C: 65.68, H: 3.58, N: 5.89。

实施例 41: 化合物 vii-2 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 10-羟基苯并噻唑替换 8-羟基喹啉, 其中的三齿配体采用 2-羟基-1-萘甲醛缩邻羟基苯胺即可。质谱: m/e, 525; 元素分析: 实验测定 C: 68.49, H: 3.57, N: 5.26; 理论值: C: 68.57, H: 3.62, N: 5.33。

实施例 42: 化合物 viii-1 的合成

按照化合物 i-1 的方法合成, 采用 吡啶-2-甲酸替换 8-羟基喹啉即可。质谱: m/e, 403; 元素分析: 实验测定 C: 56.59, H: 3.24, N: 6.94; 理论值: C: 56.58, H: 3.23, N: 6.95。

有机电致发光器件实施例:

实施例 43: 采用化合物 i-1 单独作发光层材料, 制备了电致发光器件, 其结构为: ITO/NPB(40nm)/ i-1(40nm)/Mg:Ag

在一个清洁过的氧化铟-氧化锡 (ITO) 覆盖的玻璃基片上, 通过真空蒸发的方法依次连续蒸镀 40nm 的空穴传输材料 N,N'-二苯基-N,N'-二(N-苯基-1

—萘胺)—联苯二胺 (NPB), 40nm 的发光材料本发明中的化合物 i-1 ((8-羟基喹啉)-(水杨醛缩邻苯胺苯酚)合镓(III)) 和 200nm 的金属 Mg: Ag (10: 1) 的合金作阴极。该器件的性能测试结果如下: 启亮电压为 3.5V, 最大发光波长为 578nm, 最大亮度为 4400cd/m² (25 V 下)。其电流—电压曲线和亮度—电压曲线请参见附图 5, 电致发光光谱参见附图 6。

实施例 44: 采用化合物 i-1 作本体材料, 掺杂红光染料如 DCJTB, 制备红色电致发光器件, 其器件结构为:

ITO/NPB(40nm)/ i-1: DCJTB (2%) (40nm)/Mg:Ag。

在一个清洁过的氧化铟—氧化锡 (ITO) 覆盖的玻璃基片上, 通过真空蒸发的方法依次连续蒸镀 30nm 的空穴传输材料 N,N'-二苯基—N,N'-二(N—苯基—1—萘胺)—联苯二胺 (NPB), 40nm 的发光层为本发明中的化合物 i-1 和 2% (质量百分比) 的红光染料, 和 200nm 的金属 Mg: Ag (10: 1) 的合金作阴极。该器件的性能测试结果如下: 启亮电压为 2.5V, 发光中心波长为 644nm, 其色坐标为 (0.67, 0.33), 为纯正的红光。器件在 24V 时亮度为 2980cd/m², 电致发光光谱请参见附图 7。

尽管结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于上述实施例, 应当理解, 所附权利要求概括了本发明的范围, 在本发明构思的引导下, 本领域的技术人员应意识到, 对本发明的各实施例方案所进行的一定的改变, 都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

说明书附图

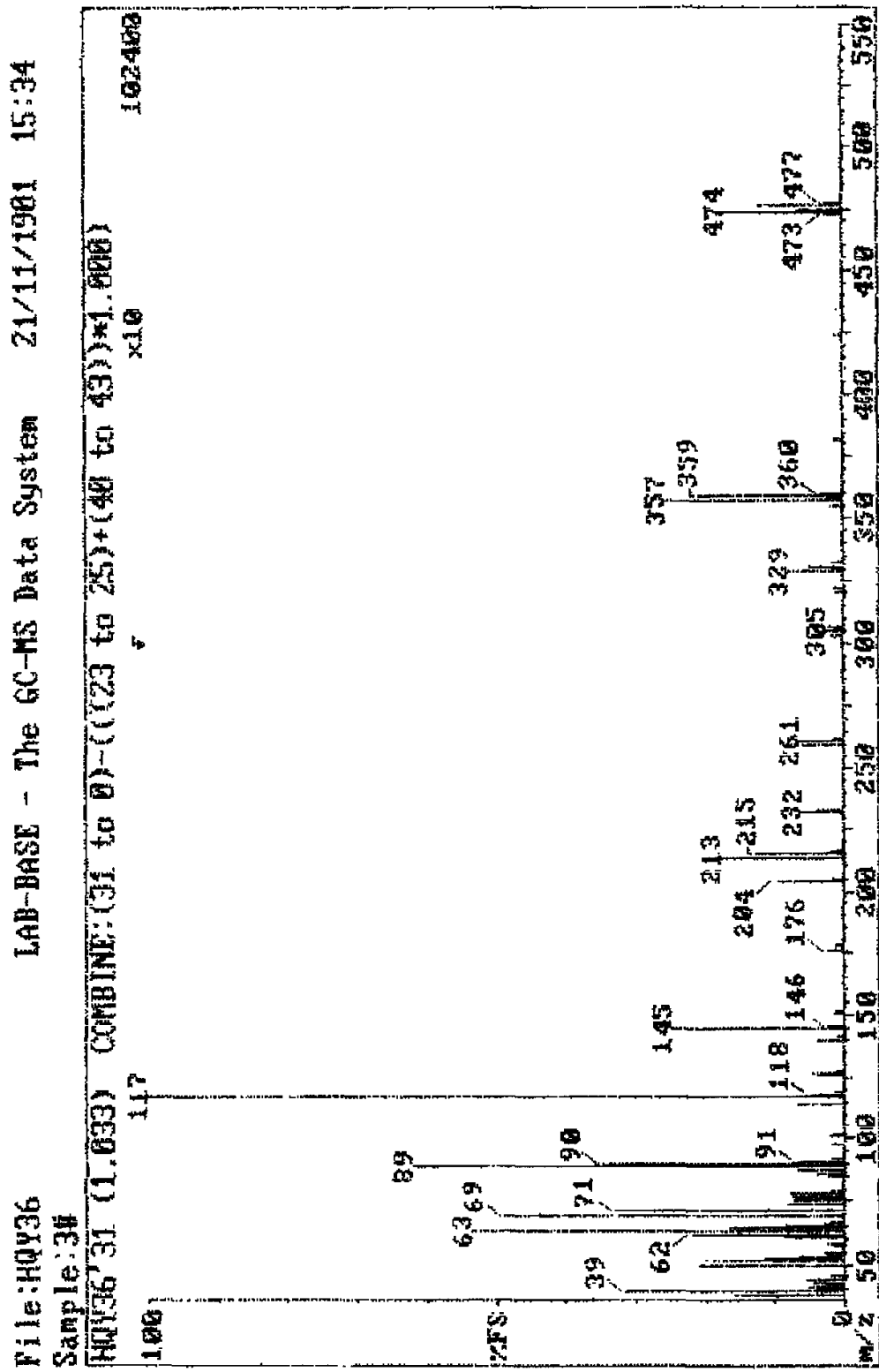


图 1

File:HQY36 LAB-BASE - The GC-MS Data System 21/11/1981 15:34

Sample:3#

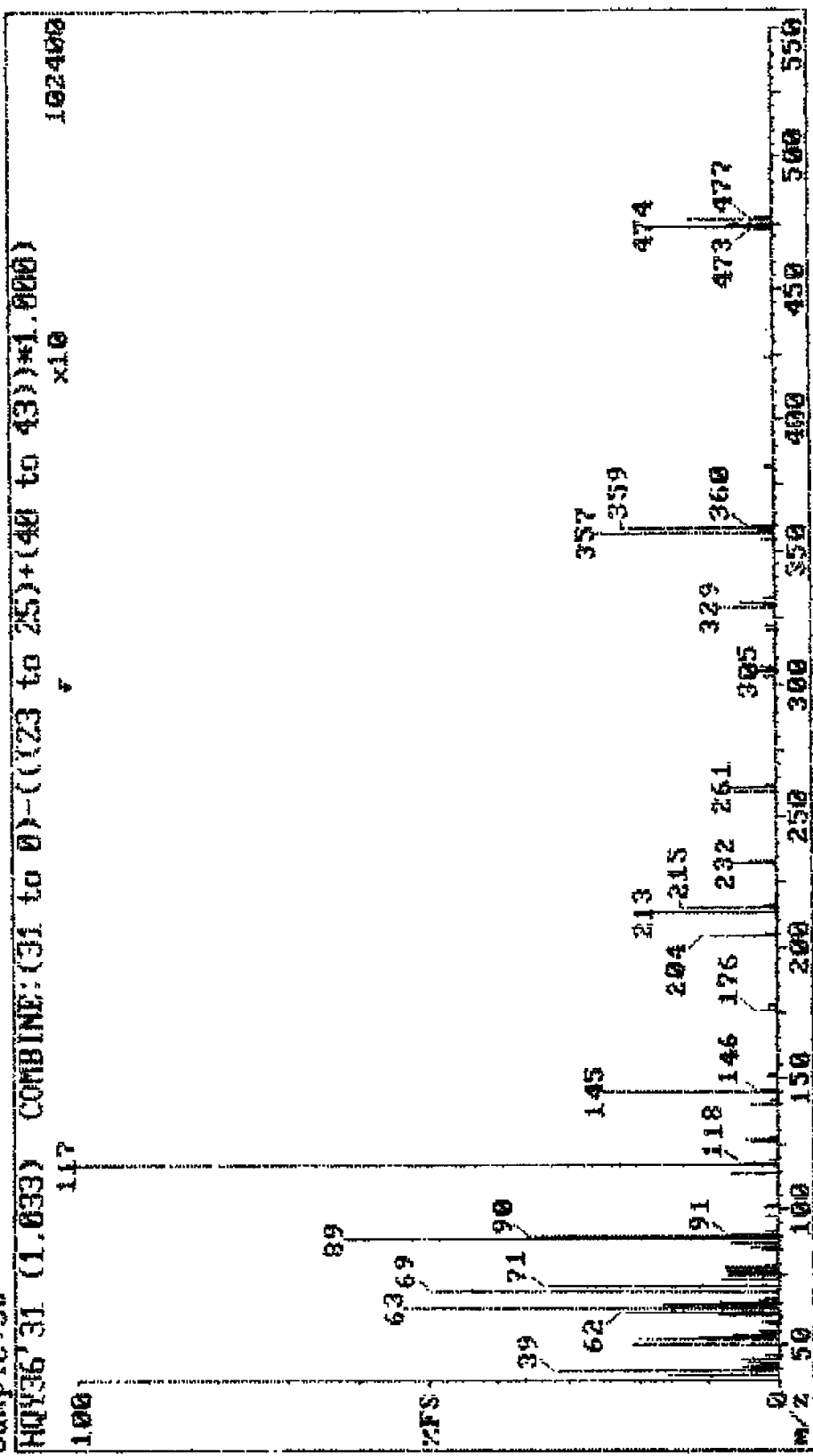


图 2

File: HQY10 LAB-BASE - The GC-MS Data System 27/12/1981 10:49

Sample: 8

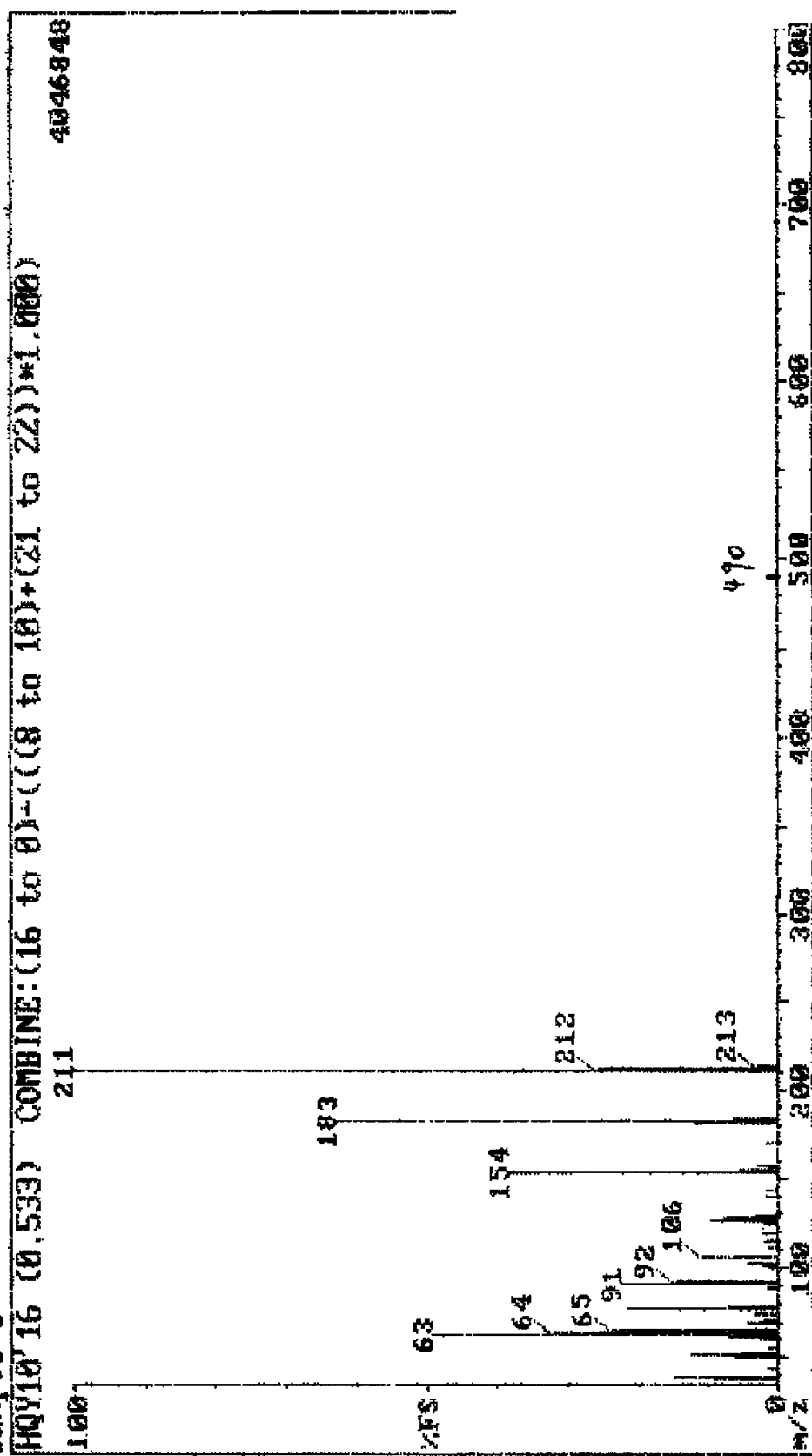
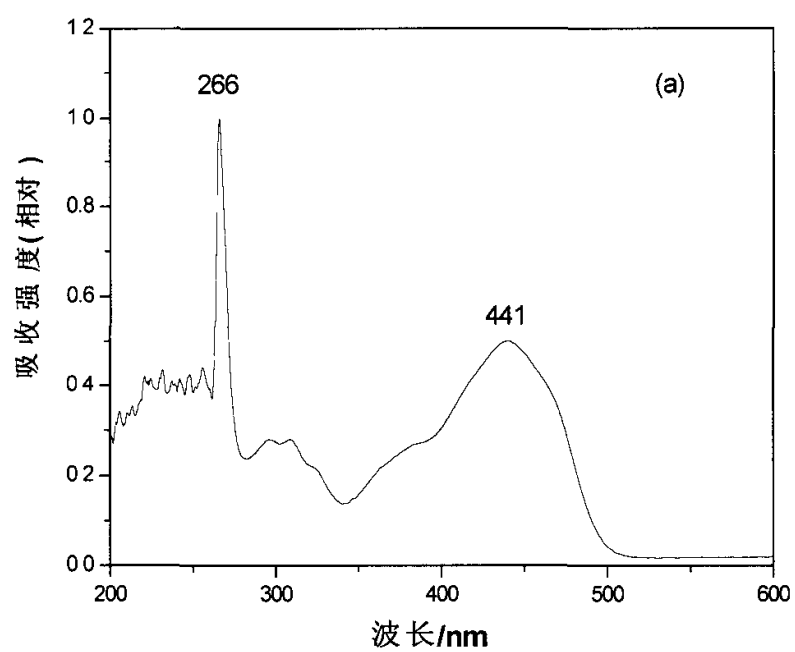
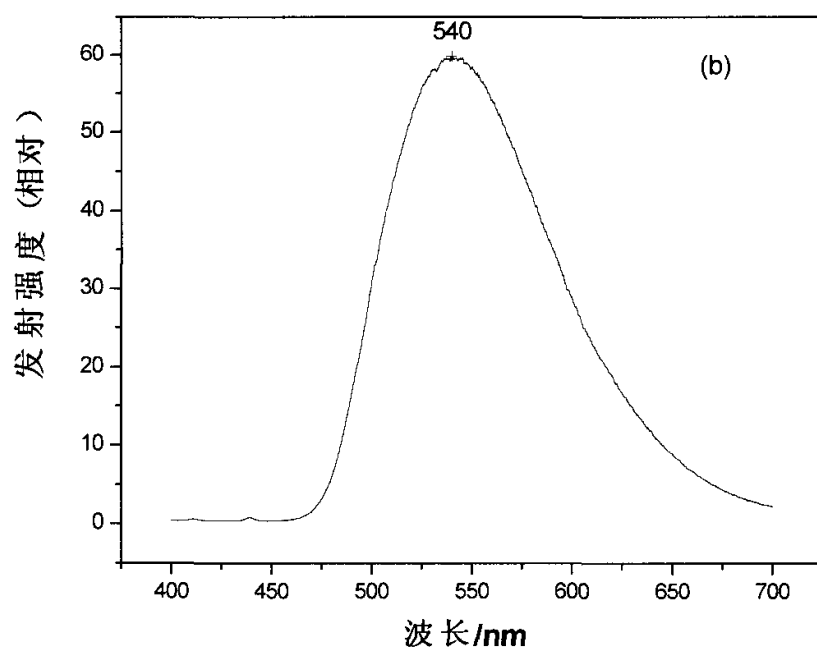


图 3

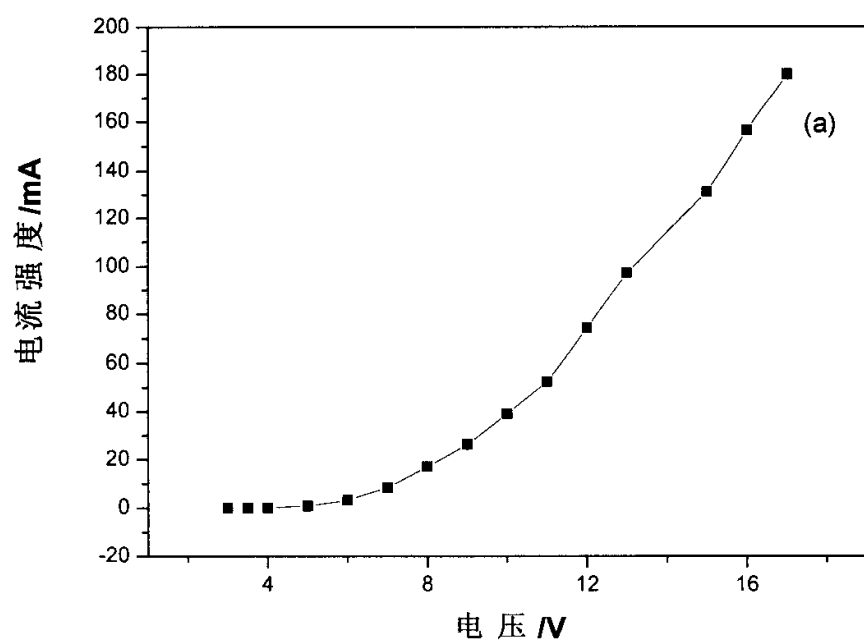


(a)

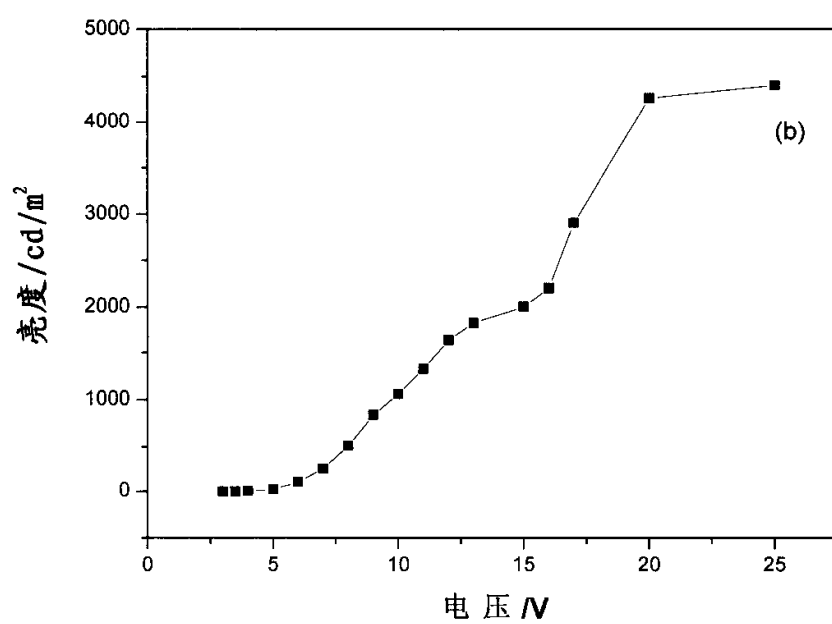


(b)

图 4



(a)



(b)

图 5

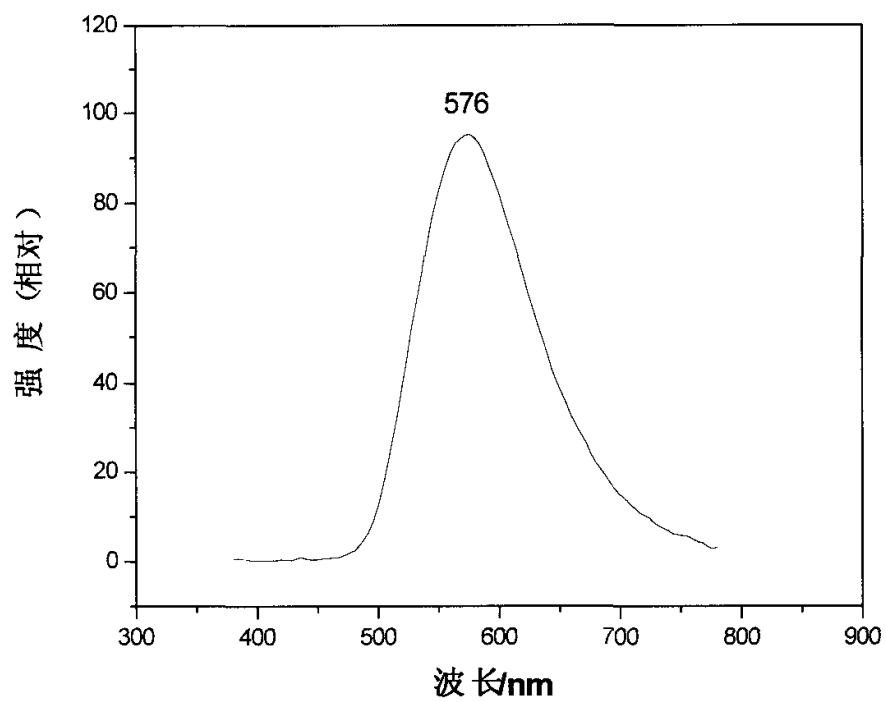


图 6

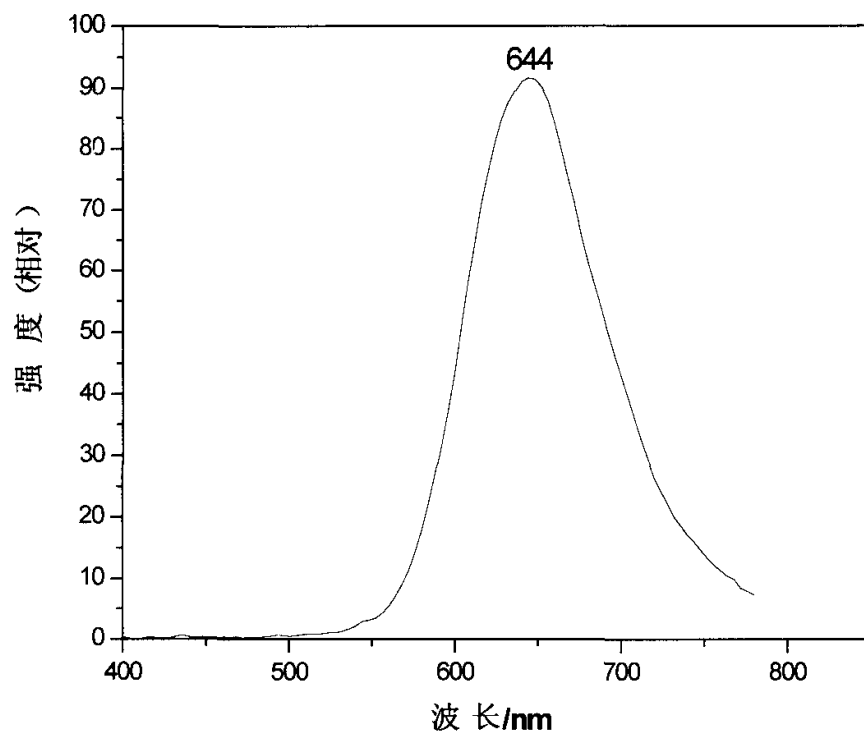


图 7

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN1376758A	公开(公告)日	2002-10-30
申请号	CN02116538.6	申请日	2002-04-03
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学		
申请(专利权)人(译)	清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学		
[标]发明人	邱勇 乔娟		
发明人	邱勇 乔娟		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	CN1246417C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,属于电子材料技术领域。该材料是一种中心原子是镓原子的含有三齿配体的五配位的金属配合物,其特征在于,该材料具有右式结构,其中I、II、III分别代表芳香环或者杂环化合物及其取代的衍生物。本发明中的材料具有玻璃化温度高、热稳定性好,容易形成良好的无定形薄膜,在溶液和固体膜中都有较强的荧光,且荧光量子效率高等优点,本材料可优先传输电子、阻挡空穴,并且还可以用作发光体,包括单独作发光层,或者作为本体掺杂染料发光,或者作为掺杂染料而发光。

