

[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 200810063521.6

[43] 公开日 2009 年 12 月 23 日

[11] 公开号 CN 101608114A

[22] 申请日 2008.6.17

[21] 申请号 200810063521.6

[71] 申请人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市风华路 818 号宁波大学材料科学与化学工程学院

[72] 发明人 徐 清 刘羨春 侯琳熙

[74] 专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公司
代理人 袁忠卫

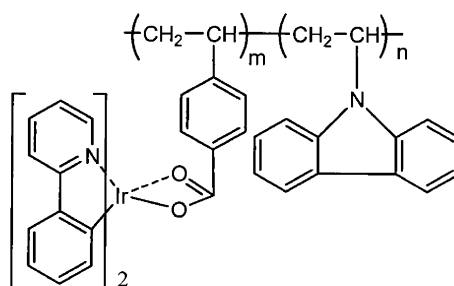
权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

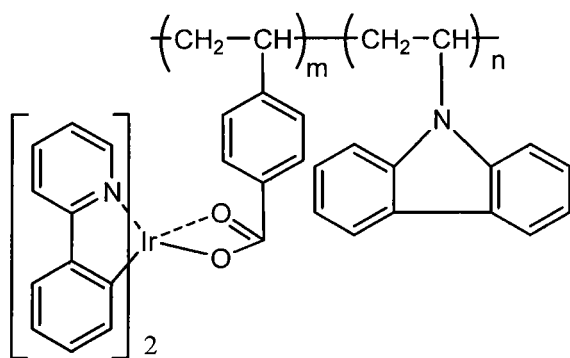
一种高分子铱配合物电致磷光材料及其合成方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高分子铱配合物电致磷光材料及其合成方法，它通过 2-芳基取代的吡啶衍生物等 CN 二齿配体与铱离子反应，获得氯桥联的环金属铱二聚体，进一步与共轭不饱和羧酸配体反应，合成铱配合物单体，最后与带烯基的电荷传输材料共聚，得到如上结构的高分子铱配合物电致磷光材料，可以用作有机电致发光材料，它合成方法简单、实用，所获得的材料能提高电荷传输能力，有效地使电荷分离，减少激子的湮灭，易形成无定形膜，加工性好。

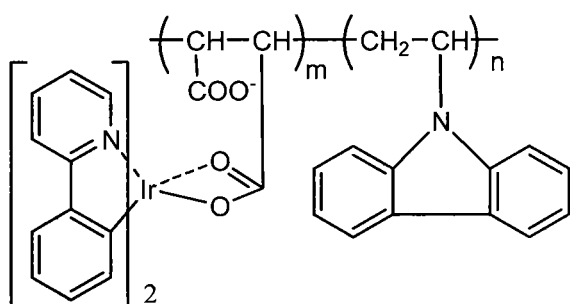


- 1、一种高分子铱配合物电致磷光材料，其特征在于：结构式为



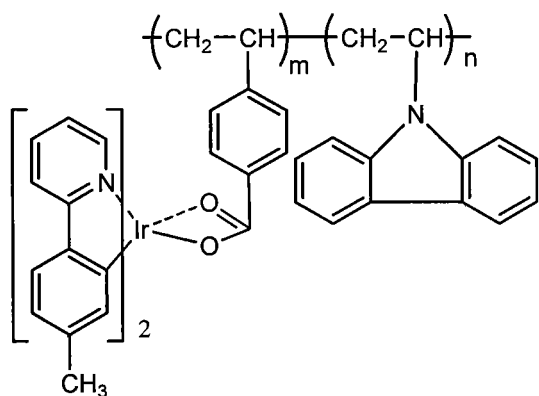
m、n 为自然数。

- 2、一种高分子铱配合物电致磷光材料，其特征在于：结构式为



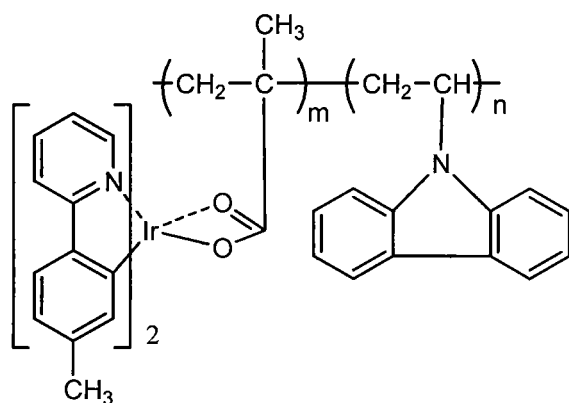
m、n 为自然数。

- 3、一种高分子铱配合物电致磷光材料，其特征在于：结构式为



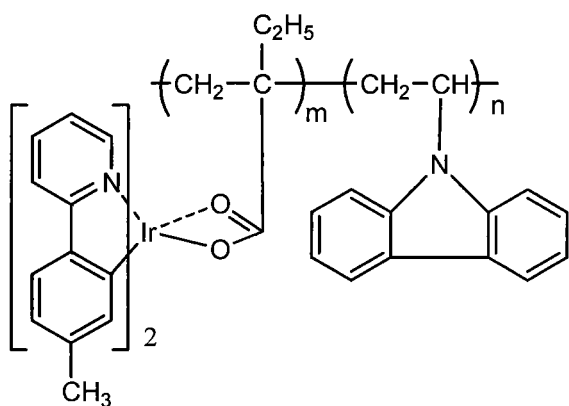
m、n 为自然数。

- 4、一种高分子铱配合物电致磷光材料，其特征在于：结构式为



m、n 为自然数。

5、一种高分子铱配合物电致磷光材料，其特征在于：结构式为



m、n 为自然数。

6、一种高分子铱配合物电致磷光材料的合成方法，其特征在于：通过铱配合物单体与带烯基的电荷传输材料在惰性气体保护下共聚得到，所用溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺，引发剂为偶氮二异丁腈，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一或几种，共聚温度为 50-80℃。

7、根据权利要求 6 所述的合成方法，其特征在于：带烯基的电荷传输材料为 N-乙烯咔唑、4-(二苯胺基)苯基丙烯酸酯、4-(二苯胺基)苯基甲基丙烯酸酯、或者 9-(4-乙烯苯基)-9H-咔唑。

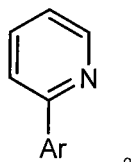
8、根据权利要求 6 所述的合成方法，其特征在于：铱配合物单体通过氯桥联的环金属铱二聚体与不饱和羧酸配体在惰性气体保护下反应得到，所用溶剂为 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇之一或几种，催化剂为碳酸钠，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一或几种，反应温度为 80-150℃。

9、根据权利要求 8 所述的合成方法，其特征在于：不饱和羧酸配体选自 4-乙烯基苯甲酸、丙烯酸、2-甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、肉桂酸、降冰片烯羧酸、二环戊二烯羧酸、富马酸、或者衣康酸。

10、根据权利要求 8 所述的合成方法，其特征在于：氯桥联的环金属铱二聚体是通

过 CN 二齿配体与铈离子在惰性气体保护下反应获得，所用溶剂为 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇之一种或几种与水组成的混合溶剂，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一种或几种，反应温度为 80-150℃。

11、根据权利要求 10 所述的合成方法，其特征在于：CN 二齿配体选自 2-芳基取代的吡啶衍生物，2 位的芳基 Ar 可以是苯基或萘基，苯基或萘基上联有烷基、烷氧基、卤素、氰基等取代基，CN 二齿配体的结构通式如下：



一种高分子铈配合物电致磷光材料及其合成方法

技术领域

本发明涉及电致发光材料技术和合成方法领域，具体是一种高分子铈配合物电致磷光材料和相关的合成方法。

背景技术

有机电致发光二极管(OLED)因其在低成本、全彩色显示方面的潜在的应用价值得到广泛的关注。至今渐趋使用的 OLED 器件主要利用有机光电功能材料的荧光发射性质发光，一般只有占 25 %的单线态激子可以辐射衰减发光，而占 75 %的三线态激子将无辐射衰减，导致器件的发光效率较低，内量子效率理论上限仅为 25%。较低的发光效率不但使 OLED 器件能耗较大，而且无辐射衰减的三线态激子的能量会以热的形式释放，使器件温度升高，对器件的稳定性和寿命也很不利。

如果采用含重金属原子的电致磷光材料制备磷光 OLED 器件，由于重金属原子导致的较强自旋-轨道耦合效应混合了单线态和三线态，可同时利用单线态和三线态激子发出电致磷光，将大幅度提高器件的效率，内量子效率可上升到 90%以上，其理论上限可达 100%，这将在降低器件能耗、减少热量产生、提高器件稳定性和延长器件使用寿命等方面起到关键作用。其中，铈配合物由于具有较短的三线态寿命，在室温下具有较高的发光效率和较强的磷光而成为研究的热点，广泛用于制备磷光 OLED 器件。

国内外有多家研究机构开展了电致磷光材料和器件的研究工作。在国际上，美国普林斯顿大学的 S. R. Forrest 研究组、加州大学圣巴巴拉分校的 A. J. Heeger 研究组、英国牛津大学的 P. L. Burn 研究组、日本 NHK 广播电视技术研究所等针对电致磷光材料和器件开展了卓有成效的研究，并有相应专利申请，但他们研究的主要是小分子材料，同时还有少量树枝状分子材料报道。国内吉林大学马於光研究组、华南理工大学曹镛研究组、清华大学邱勇研究组、北京大学郭海清研究组、华东理工大学田禾研究组等也进行了深入研究，都取得了一些重要成果，但他们的研究也主要集中在小分子电致磷光材料。把这些材料制成器件，大多应经过真空蒸镀等工艺，操作要求比较高；而且在工作的过程中，容易由于结晶、浓度淬灭等原因而使得性能不稳定。

高分子电致磷光材料可以通过共聚方法引入电荷传输材料，从浓度淬灭的根源入

手,提高电荷传输能力,有效地使电荷分离,减少激子的湮灭;而且高分子电致磷光材料具有成膜性能好等特点,可以通过直接从溶液旋涂制作器件,工艺简单,是一类很有前途的电致磷光材料。

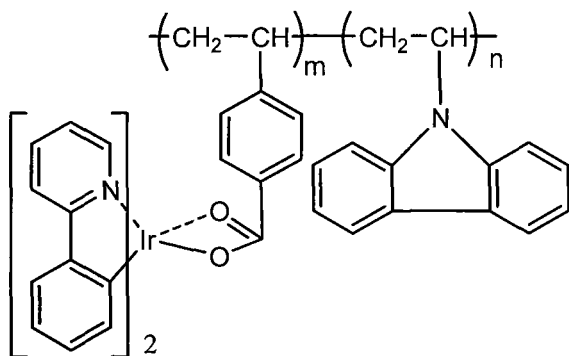
基于以上原因,本发明通过铱配合物单体与带烯基的电荷传输材料的方法共聚得到了一种高分子铱配合物电致磷光材料。

发明内容

本发明所要解决的首要问题是针对上述现有技术提供一种高分子铱配合物电致磷光材料,它通过引入电荷传输材料,从浓度淬灭的根源入手,提高电荷传输能力,有效地使电荷分离,减少激子的湮灭;而且高分子电致磷光材料具有成膜性能好特点,可以通过直接从溶液旋涂制作器件,工艺简单,是一类很有前途的电致磷光材料。

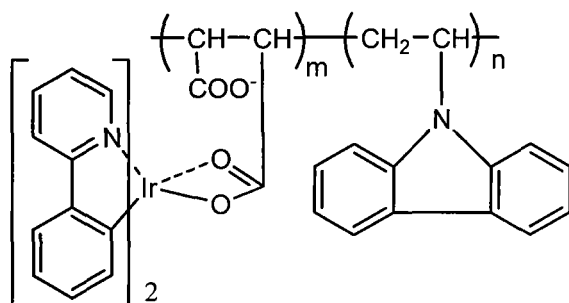
本发明所要解决的另一个问题是针对上述现有技术提供一种简单、实用的高分子铱配合物电致磷光材料的合成方法。

本发明解决上述首要技术问题所采用的技术方案为:一种高分子铱配合物电致磷光材料,其特征在于:结构式为



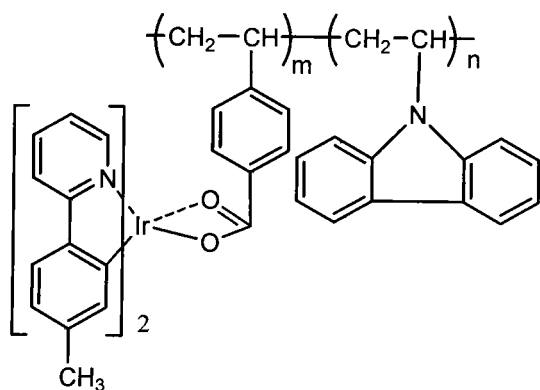
m 、 n 为自然数。

或者是,其特征在于:结构式为



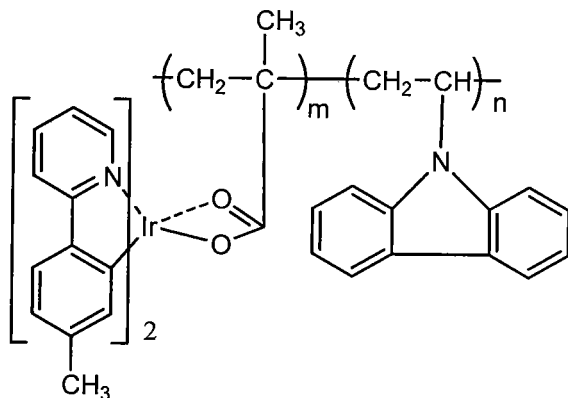
m 、 n 为自然数。

或者是，其特征在于：结构式为



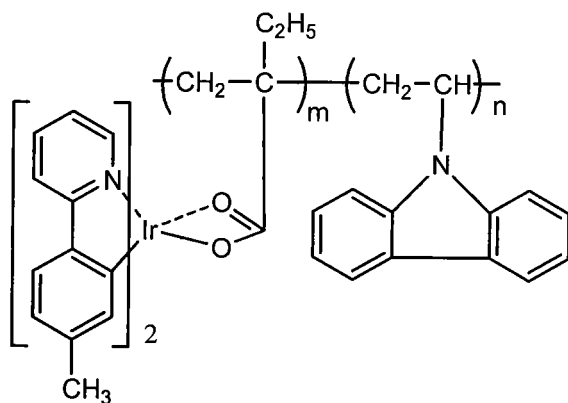
m、n 为自然数。

或者是，其特征在于：结构式为



m、n 为自然数。

或者是，其特征在于：结构式为



m、n 为自然数。

本发明解决上述另一个技术问题所采用的技术方案为：一种高分子铱配合物电致磷光材料的合成方法，其特征在于：通过铱配合物单体与带烯基的电荷传输材料在惰性气体保护下共聚得到，所用溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺，引发剂为偶氮二异丁腈，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一或几种，共聚温度为 50-80℃。

作为优选，所述的带烯基的电荷传输材料为 N-乙烯吡啶、4-(二苯胺基)苯基丙烯酸

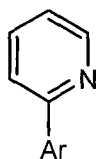
酯、4-(二苯胺基)苯基甲基丙烯酸酯、或者 9-(4-乙烯苯基)-9H-咔唑等。

所述的铈配合物单体通过氯桥联的环金属铈二聚体与不饱和羧酸配体在惰性气体保护下反应得到，所用溶剂为 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇之一种或几种，催化剂为碳酸钠，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一种或几种，反应温度为 80-150℃。

作为优选，所述的不饱和羧酸配体选自 4-乙烯基苯甲酸、丙烯酸、2-甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、肉桂酸、降冰片烯羧酸、二环戊二烯羧酸、富马酸、或者衣康酸等。

所述的氯桥联的环金属铈二聚体是通过 CN 二齿配体与铈离子在惰性气体保护下反应获得，所用溶剂为 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇之一种或几种与水组成的混合溶剂，惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一种或几种，反应温度为 80-150℃。

作为优选，所述的 CN 二齿配体选自 2-芳基取代的吡啶衍生物，2 位的芳基 Ar 可以是苯基或萘基，苯基或萘基上联有烷基、烷氧基、卤素、氰基等取代基。CN 二齿配体的结构通式如下：



与现有技术相比，本发明的优点在于：合成方法简单、实用，可以通过分别改变铈配合物单体和带烯基的电荷传输材料的种类及相互比率对高分子铈配合物电致磷光材料的性能进行调节，所获得的材料易形成无定形膜，加工性好，本发明可用于有机电致发光领域，特别是有机电致发光二极管的制备中。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

本发明由 2-芳基取代的吡啶衍生物等 CN 二齿配体（通过碳原子和氮原子与金属离子键合的配体）与铈离子反应，获得氯桥联的环金属铈二聚体，进一步与共轭不饱和羧酸配体反应，合成铈配合物单体，最后与带烯基的电荷传输材料共聚，得到一类新型的高分子铈配合物电致磷光材料，可以用作有机电致发光材料。

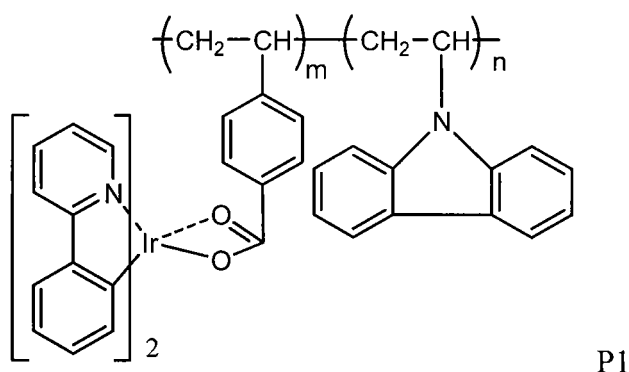
实施例 1：

(1)在圆底烧瓶中加入 2.118g(1mmol) 三水合氯化铈，0.68mL（约 0.73g，4.7mmol）2-苯基吡啶，再往烧瓶中加入 90mL 乙氧基乙醇和 30mL 蒸馏水。在氮气保护下恒温油浴中加热至 120℃，搅拌回流反应 24 小时。冷却到室温，抽滤，用二氯甲烷溶解产物，再抽滤，蒸馏出滤液中的二氯甲烷，得到的固体用甲醇洗涤两次，60℃下真空干燥 24

小时得到氯桥联的环金属铱二聚体。产率为 55%。

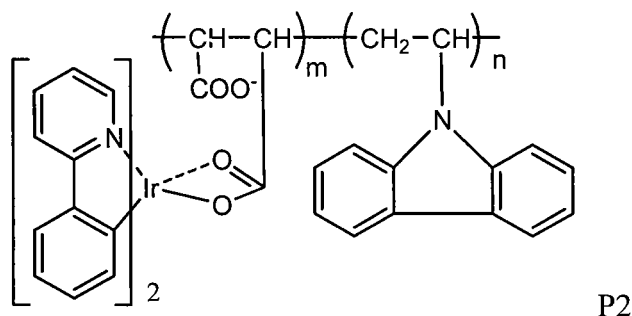
(2) 将 0.059g (0.4mmol) 对乙烯基苯甲酸、0.424g (4mmol) 无水碳酸钠、0.013g (0.12mmol) 对苯醌、10mL 四氢呋喃和 2mL 蒸馏水加入到圆底烧瓶中, 室温下搅拌 3 小时反应完全后, 减压蒸去溶剂。在装有回流冷凝管装置的圆底烧瓶中, 加入上述水解产物和 0.215g (0.2mmol) 氯桥联的环金属铱二聚体, 再加入 20mL 2-乙氧基乙醇和 0.106g (1mmol) 碳酸钠, 然后在氮气保护下 135℃回流 12 小时。真空减压蒸出溶剂, 分别用水, 石油醚洗涤, 60℃下真空干燥 24 小时得到铱配合物单体。产率为 47%。

(3) 取 0.081g (0.125mmol) 上述铱配合物单体、0.9663g (5mmol) 乙烯咔唑、0.0082g (0.05mmol) 偶氮二异丁腈溶于 5mL N,N-二甲基甲酰胺, 在氮气保护下 60℃反应 48 小时, 反应完毕将产物倒入石油醚中沉淀, 再用少量四氢呋喃溶解, 然后倒入石油醚中沉淀, 反复三次, 60℃下真空干燥 24 小时得到了高分子铱配合物电致磷光材料 P1。产率为 63%。数均分子量 Mn 为 4667。最大光致发光发射波长为 525nm。P1 结构如下:



实施实例 2:

其他同 P1, 共轭不饱和羧酸配体为马来酸酐, 合成了高分子铱配合物电致磷光材料 P2, 其它与实施例子 1 类似。产率为 56%。数均分子量 Mn 为 4474。最大光致发光发射波长为 520nm。P2 结构如下:



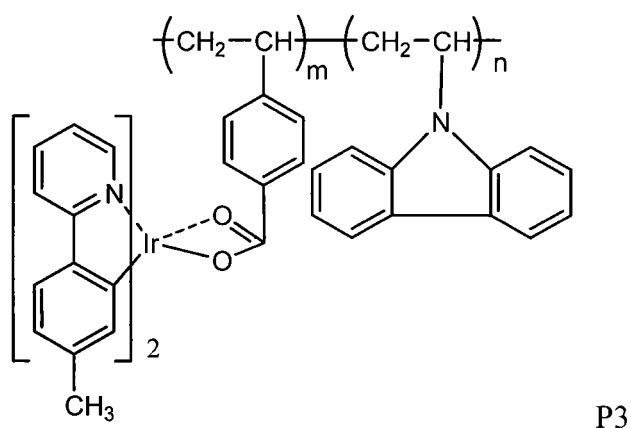
实施实例 3:

(1) 在圆底烧瓶中加入 2.118g (1mmol) 三水合氯化铱, 0.81mL (0.8g, 4.7mmol) 2-甲基吡啶。再往烧瓶中加入 90mL 乙氧基乙醇和 30mL 蒸馏水。在氮气保护下恒温油浴中加热至 120℃, 搅拌回流反应 24 小时。冷却到室温, 抽滤, 用二氯甲烷溶解产

物,再抽滤,蒸馏出滤液中的二氯甲烷,得到的固体用甲醇洗涤两次。60℃下真空干燥 24 小时得到氯桥联的环金属铱二聚体。产率为 54%。

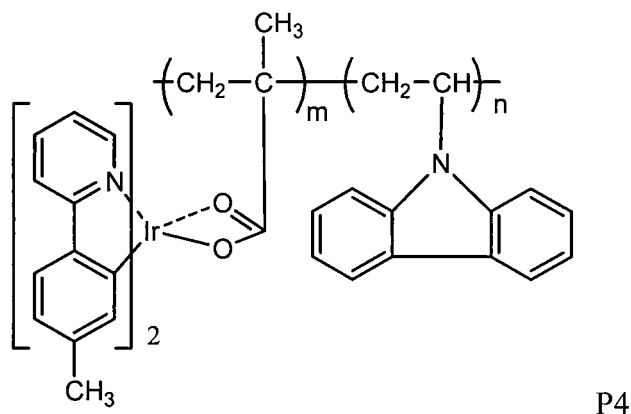
(2) 将 0.059g (0.4mmol) 对乙烯基苯甲酸、0.424g (4mmol) 无水碳酸钠、0.013g (0.12mmol) 对苯醌、10mL 四氢呋喃和 2mL 水加入到圆底烧瓶中,室温下搅拌 3 小时反应完全后,减压蒸去溶剂。在装有回流冷凝管装置的圆底烧瓶中,加入上述产物和 0.226g (0.2mmol) 氯桥联的环金属铱二聚体,再加入 20mL 2-乙氧基乙醇和 0.106g (1mmol) 碳酸钠,然后在氮气保护下 135℃回流 12 小时。真空减压蒸出溶剂,分别用水,石油醚洗涤,60℃下真空干燥 24 小时得到铱配合物单体。产率为 45%。

(3) 取 0.0845g (0.125mmol) 上述铱配合物单体、0.9663g (5mmol) 乙烯咔唑、0.0082g (0.05mmol) 偶氮二异丁腈溶于 5mL N,N-二甲基甲酰胺,在氮气保护下 60℃反应 48 小时,反应完毕将产物倒入石油醚中沉淀,再用少量四氢呋喃溶解,然后倒入石油醚中沉淀,反复三次,真空干燥 24 小时,得到高分子铱配合物电致磷光材料 P3。产率为 60%。数均分子量 Mn 为 4543。最大光致发光发射波长为 527nm。P3 结构如下:



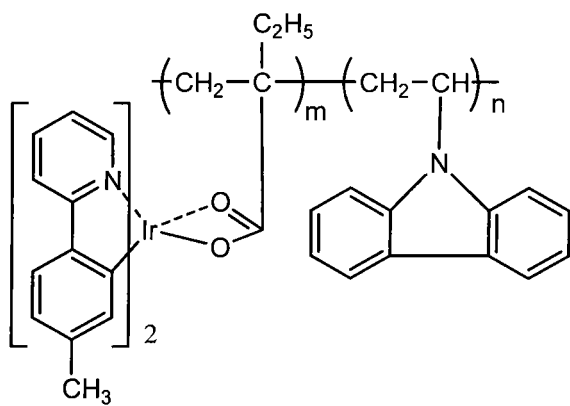
实施实例 4:

其他同 P3, 共轭不饱和羧酸配体为 2-甲基丙烯酸, 合成了高分子铱配合物电致磷光材料 P4, 其它与实施例子 3 是类似的。产率为 55%。数均分子量 Mn 为 4327。最大光致发光发射波长为 523nm。P4 结构如下:



实施实例 5:

其他同 P3，共轭不饱和羧酸配体为 2-乙基丙烯酸，合成了高分子铱配合物电致磷光材料 P5，其它与实施例子 3 是类似的。产率为 53%。数均分子量 Mn 为 3887。最大光致发光发射波长为 523nm。P5 结构如下：



专利名称(译)	一种高分子铱配合物电致磷光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN101608114A	公开(公告)日	2009-12-23
申请号	CN200810063521.6	申请日	2008-06-17
[标]申请(专利权)人(译)	宁波大学		
申请(专利权)人(译)	宁波大学		
当前申请(专利权)人(译)	宁波大学		
[标]发明人	徐清 刘羨春 侯琳熙		
发明人	徐清 刘羨春 侯琳熙		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
其他公开文献	CN101608114B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种高分子铱配合物电致磷光材料及其合成方法，它通过2-芳基取代的吡啶衍生物等CN二齿配体与铱离子反应，获得氯桥联的环金属铱二聚体，进一步与共轭不饱和羧酸配体反应，合成铱配合物单体，最后与带烯基的电荷传输材料共聚，得到如上结构的高分子铱配合物电致磷光材料，可以用作有机电致发光材料，它合成方法简单、实用，所获得的材料能提高电荷传输能力，有效地使电荷分离，减少激子的湮灭，易形成无定形膜，加工性好。

