



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102796510 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201110137334. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 05. 25

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 9/53 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54 (2006. 01)

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张振华 张娟娟

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

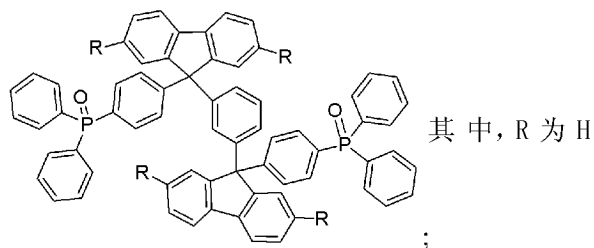
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

蓝色磷光材料及其制备方法与蓝光有机电致
发光器件

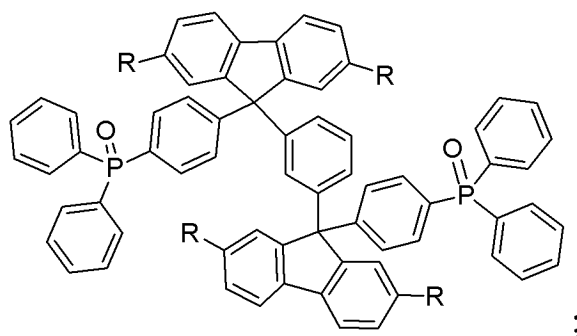
(57) 摘要

本发明公开了一种蓝色磷光材料, 名
为 1,3-二 [2',7'-二取代-9'-(4-二
苯磷氧)苄基]苯, 结构式如下:



或 C₁~C₁₀的烷基链。1,3-二 [2',7'-二取
代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯具有优异的热稳
定性能,二苯磷氧基作为两臂具有很好的电子传
输性能,采用这种蓝色磷光材料作为发光层制备
的蓝光有机电致发光器件,具有较高的电致发光
效率。本发明还提供一种上述蓝色磷光材料的制
备方法,以及采用上述蓝色磷光材料制备发光层
的蓝光有机电致发光器件。

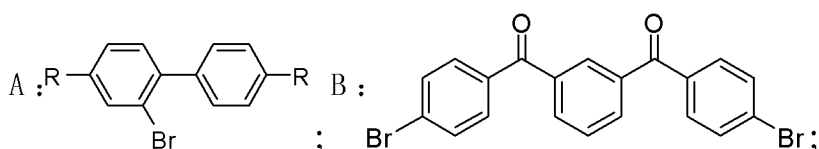
1. 一种蓝色磷光材料,其特征在于,名为 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯,结构式如下:



其中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

2. 一种蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

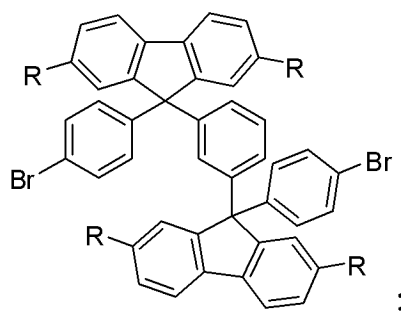
步骤一、提供如下结构式的化合物 A 和化合物 B:



其中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链;

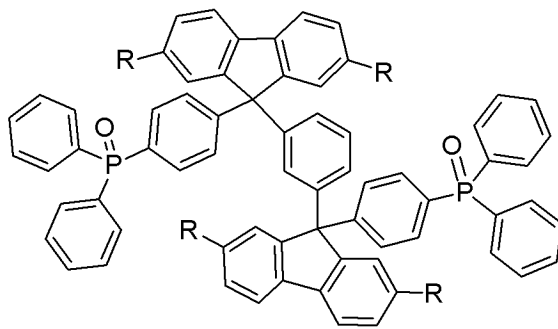
步骤二、无氧环境下,将所述化合物 A 溶解在有机溶剂中,滴加正丁基锂后在 $-70^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ 下充分反应后得到第一混合液;

步骤三、向所述第一混合液中加入化合物 B,室温下充分反应得到含有化合物 C 的溶液,所述含有化合物 C 的溶液纯化后得到结构式如下的化合物 C,所述化合物 C 结构式如下:



步骤四、无氧环境下,将所述化合物 C 溶解在所述有机溶剂中,滴加正丁基锂后在 $-70^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ 下充分反应后得到第二混合液;

步骤五、向所述第二混合液中加入二苯基氯化磷,室温下充分反应得到含有化合物 D 的溶液,所述含有化合物 D 的溶液纯化后得到名为 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯的化合物 D,结构式如下:



3. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,所述化合物 A 与所述化合物 B 的摩尔比为 1.2 : 1 ~ 2 : 1。

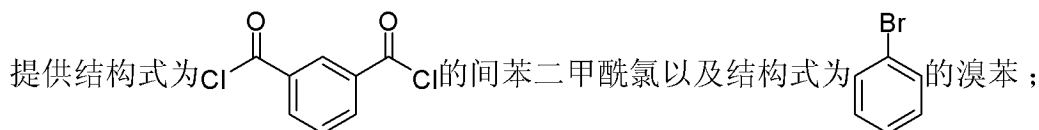
4. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,步骤五中,所述二苯基氯化磷与所述化合物 C 的摩尔比为 2.2 : 1 ~ 3 : 1。

5. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述正丁基锂与所述化合物 A 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2;

步骤四中,所述正丁基锂与所述化合物 C 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2。

6. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃或乙醚。

7. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,所述化合物 B 通过如下操作制得:



按照所述间苯二甲酰氯与三氯化铝摩尔比为 1 : 2 ~ 1 : 2.5,所述溴苯与所述间苯二甲酰氯摩尔比为 8 : 1 ~ 20 : 1,将所述间苯二甲酰氯、所述溴苯和所述三氯化铝混合,搅拌反应后将混合液倒入 0°C ~ 10°C 的甲醇中,过滤后得到所述化合物 B 的晶体。

8. 如权利要求 2 所述的蓝色磷光材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,所述含有化合物 C 的溶液纯化的操作为:

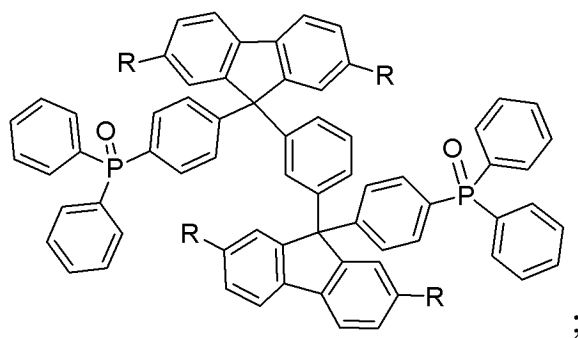
向所述含有化合物 C 的溶液加入饱和碳酸氢钠的水溶液猝灭反应,用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,再加入醋酸和盐酸并回流至少 10h,然后减压蒸馏除去醋酸,最后用甲苯重结晶得到所述化合物 C。

9. 如权利要求 2 所述的的制备方法,其特征在于,步骤五中,所述含有化合物 D 的溶液纯化的操作为:

向所述含有化合物 D 的溶液中加入水猝灭反应,用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤所述有机层,之后旋转蒸发除去溶剂,得到的固体用乙酸乙酯 / 甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离,得到所述化合物 D。

10. 一种蓝光有机电致发光器件,包括:阳极、阴极以及设置在所述阳极和阴极中间的发光层;

其特征在于,所述发光层的材质包括 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯,结构式如下:



其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

蓝色磷光材料及其制备方法与蓝光有机电致发光器件

【技术领域】

[0001] 本发明属于光电新材料领域,尤其涉及一种蓝色磷光材料及其制备方法与蓝光有机电致发光器件。

【背景技术】

[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21 世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现 100% 的内量子效率。

[0003] 然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致不需要的三线态-三线态 (T_1-T_1) 在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。一种理想的主体材料必须满足下列要求:(i) 主体材料的三线态能级 (E_T) 大于客体的三线态能级,目的是为了防止能量从客体重新返回到主体;(ii) 具有良好的载流子传输性能,这样可以平衡电荷通量及降低驱动电压;(iii) 具有良好的热稳定性和形态稳定性,这样可以延长器件的工作寿命。

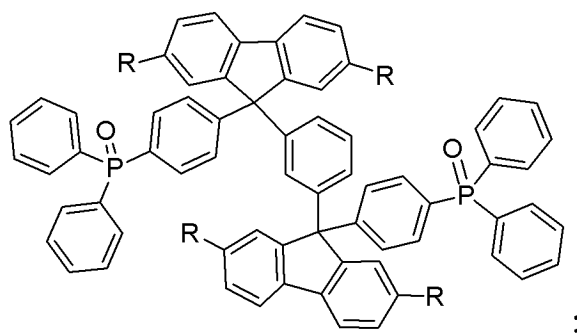
[0004] 近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率,而电致发光效率较高的蓝光有机电致发光器件却很少。

【发明内容】

[0005] 基于此,有必要提供一种电致发光效率较高的蓝色磷光材料及其制备方法,以及采用上述蓝色磷光材料的蓝光有机电致发光器件。

[0006] 一种蓝色磷光材料,名为 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯,结构式如下:

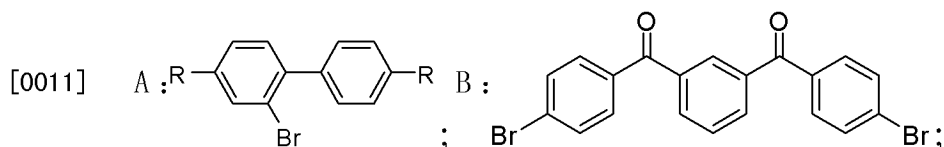
[0007]



[0008] 其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

[0009] 一种蓝色磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤一、提供如下结构式的化合物 A 和化合物 B:

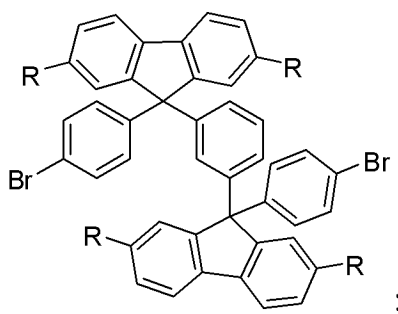


[0012] 其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链;

[0013] 步骤二、无氧环境下, 将所述化合物 A 溶解在有机溶剂中, 滴加正丁基锂后在 $-70^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ 下充分反应后得到第一混合液;

[0014] 步骤三、向所述第一混合液中加入化合物 B, 室温下充分反应得到含有化合物 C 的溶液, 所述含有化合物 C 的溶液纯化后得到结构式如下的化合物 C, 所述化合物 C 结构式如下:

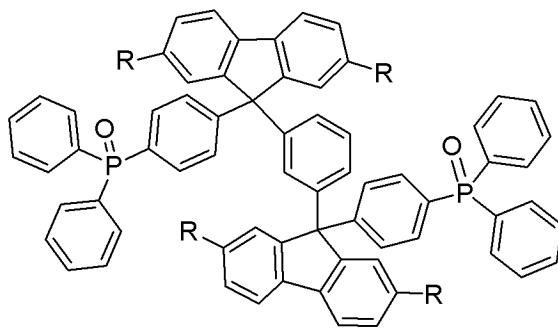
[0015]



[0016] 步骤四、无氧环境下, 将所述化合物 C 溶解在所述有机溶剂中, 滴加正丁基锂后在 $-70^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ 下充分反应后得到第二混合液;

[0017] 步骤五、向所述第二混合液中加入二苯基氯化磷, 室温下充分反应得到含有化合物 D 的溶液, 所述含有化合物 D 的溶液纯化后得到名为 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯的化合物 D, 结构式如下:

[0018]



[0019] 优选的, 步骤三中, 所述化合物 A 与所述化合物 B 的摩尔比为 1.2 : 1 ~ 2 : 1。

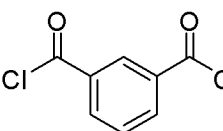
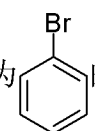
[0020] 优选的, 步骤五中, 所述二苯基氯化磷与所述化合物 C 的摩尔比为 2.2 : 1 ~ 3 : 1。

[0021] 优选的, 步骤二中, 所述正丁基锂与所述化合物 A 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2;

[0022] 步骤四中, 所述正丁基锂与所述化合物 C 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2。

[0023] 优选的, 所述有机溶剂为四氢呋喃或乙醚。

[0024] 优选的, 所述化合物 B 通过如下操作制得:

[0025] 提供结构式为  的间苯二甲酰氯以及结构式为  的溴苯；

[0026] 按照所述间苯二甲酰氯与三氯化铝摩尔比为 1 : 2 ~ 1 : 2.5, 所述溴苯与所述间苯二甲酰氯摩尔比为 8 : 1 ~ 20 : 1, 将所述间苯二甲酰氯、所述溴苯和所述三氯化铝混合, 搅拌反应后将混合液倒入 0°C ~ 10°C 的甲醇中, 过滤后得到所述化合物 B 的晶体。

[0027] 优选的, 步骤三中, 所述含有化合物 C 的溶液纯化的操作为:

[0028] 向所述含有化合物 C 的溶液加入饱和碳酸氢钠的水溶液猝灭反应, 用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取后浓缩有机层, 再加入醋酸和盐酸并回流至少 10h, 然后减压蒸馏除去醋酸, 最后用甲苯重结晶得到所述化合物 C。

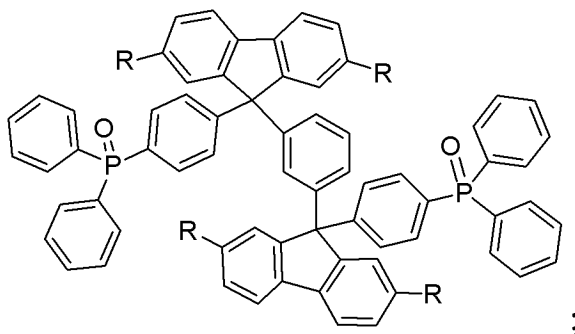
[0029] 优选的, 步骤五中, 所述含有化合物 D 的溶液纯化的操作为:

[0030] 向所述含有化合物 D 的溶液中加入水猝灭反应, 用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取后浓缩有机层, 分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤所述有机层, 之后旋转蒸发除去溶剂, 得到的固体用乙酸乙酯 / 甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离, 得到所述化合物 D。

[0031] 一种蓝光有机电致发光器件, 包括: 阳极、阴极以及设置在所述阳极和阴极中间的发光层;

[0032] 所述发光层的材质包括 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯, 结构式如下:

[0033]



[0034] 其中, R 为 H 或 C₁ ~ C₁₂ 的烷基链。

[0035] 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯具有优异的热稳定性能, 二苯磷氧基作为两臂具有很好的电子传输性能, 采用这种蓝色磷光材料作为发光层制备的蓝光有机电致发光器件, 具有较高的电致发光效率。

【附图说明】

[0036] 图 1 为一实施方式的蓝色磷光材料的制备方法的流程图;

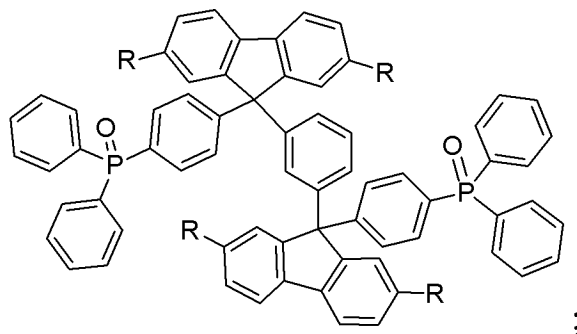
[0037] 图 2 为实施例 4 制备的蓝光有机电致发光器件的结构示意图。

【具体实施方式】

[0038] 本发明的目的在于提供一种电致发光效率较高的蓝色磷光材料,

[0039] 一种蓝色磷光材料, 名为 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯, 结构式如下:

[0040]

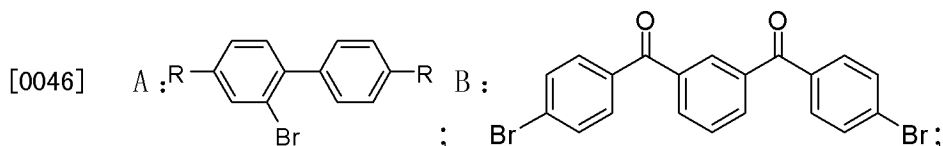
[0041] 其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

[0042] 1,3-二[2',7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯具有优异的热稳定性能,二苯磷氧基作为两臂具有很好的电子传输性能,采用这种蓝色磷光材料作为发光层制备的蓝光有机电致发光器件,具有较高的电致发光效率。

[0043] 如图 1 所示的一种蓝色磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0044] S10、提供化合物 A 和化合物 B。

[0045] 化合物 A 名为 4,4'-二取代-2-溴联苯,化合物 B 名为 1,3-二(4-溴苯甲酰基)苯,结构式如下:

[0047] 其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

[0048] 化合物 B 通过如下操作制得:

[0049] 提供结构式为 的间苯二甲酰氯以及结构式为

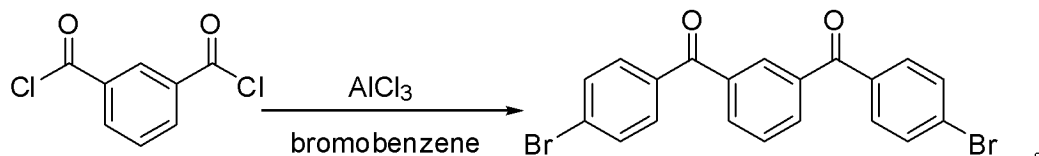
(bromobenzene)。

[0050] 按照间苯二甲酰氯与三氯化铝 ($AlCl_3$) 摩尔比为 1 : 2 ~ 1 : 2.5, 溴苯与间苯二甲酰氯摩尔比为 8 : 1 ~ 20 : 1, 将间苯二甲酰氯、溴苯和三氯化铝混合, 搅拌反应后纯化混合液, 得到化合物 B。纯化过程可以为: 将混合液倒入 $0^\circ C \sim 10^\circ C$ 的甲醇中, 过滤后得到的白色晶体即为化合物 B。

[0051] 化合物 B 的产率一般在 95% 以上。

[0052] 反应方程式如下:

[0053]



[0054] 在具体的实施例中, 搅拌反应可以选择先在室温下搅拌反应 9h 后, 再于 $90^\circ C$ 下搅拌反应 2h。

[0055] S20、无氧环境下, 将化合物 A 溶解在有机溶剂中, 滴加正丁基锂后在 $-70^\circ C \sim -85^\circ C$ 下充分反应后得到第一混合液。

[0056] 其中,正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 与化合物 A 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2。

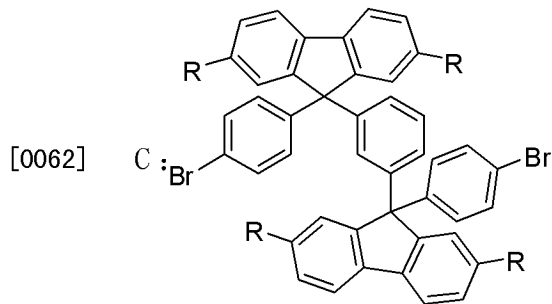
[0057] 有机溶剂为四氢呋喃 (THF) 或乙醚 (ethylether)。

[0058] 为了使正丁基锂和化合物 A 充分反应,可以将二者混合后在 $-70^{\circ}\text{C} \sim -85^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1h ~ 5h,得到第一混合液。

[0059] S30、向第一混合液中加入化合物 B,室温下充分反应得到含有化合物 C 的溶液,含有化合物 C 的溶液纯化后得到化合物 C。

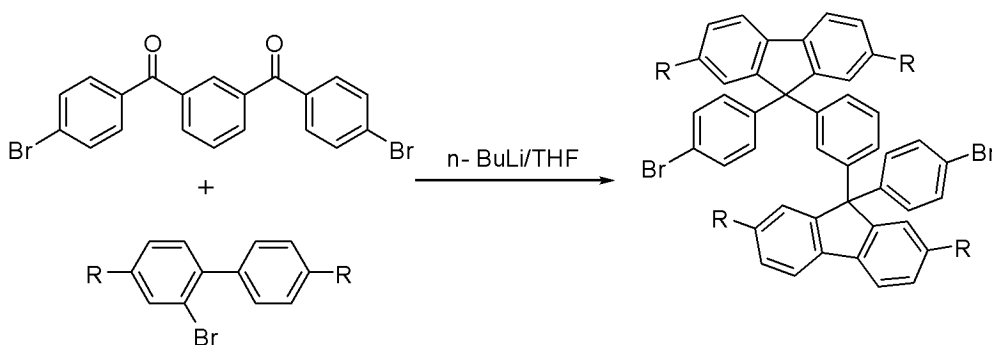
[0060] 化合物 A 与化合物 B 的摩尔比为 1.2 : 1 ~ 2 : 1。

[0061] 化合物 B 加入到第一混合液中,制得名为 1,3-二 [2',7'-二取代 -9'-(4-溴苯基) 芴基] 苯的化合物 C,化合物 C 结构式如下:



[0063] 反应方程式如下:

[0064]



[0065] 含有化合物 C 的溶液纯化的操作可以为:

[0066] 向含有化合物 C 的溶液加入饱和碳酸氢钠的水溶液猝灭反应,用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,再加入醋酸和盐酸并回流至少 10h,然后减压蒸馏除去醋酸,最后用甲苯重结晶得到白色粉末状的化合物 C。

[0067] 上述纯化过程也可以在加入饱和碳酸氢钠水溶液后选择先分液,再用二氯甲烷或乙酸乙酯萃取,之后合并有机层,后续操作相同。

[0068] 化合物 C 的产率一般在 96% 以上。

[0069] S40、无氧环境下,将化合物 C 溶解在所述有机溶剂中,滴加正丁基锂后在 $-70^{\circ}\text{C} \sim -85^{\circ}\text{C}$ 下充分反应后得到第二混合液。

[0070] 其中,正丁基锂与化合物 C 的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 2。

[0071] 有机溶剂与步骤 S20 中使用的有机溶剂相同。

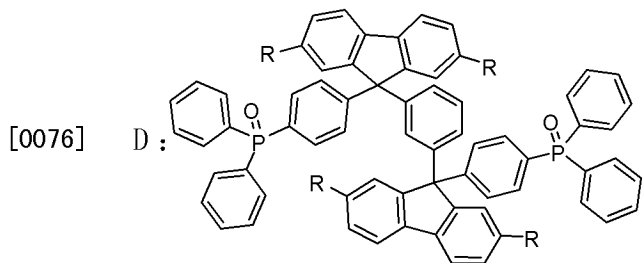
[0072] 为了使正丁基锂和化合物 C 充分反应,可以将二者混合后在 $-70^{\circ}\text{C} \sim -85^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1 ~ 5h,得到第二混合液。

[0073] S50、向第二混合液中加入二苯基氯化膦,室温下充分反应得到含有化合物 D 的溶

液,含有化合物 D 的溶液纯化后得到名为 1,3-二 [2',7'-二取代 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯的化合物 D。

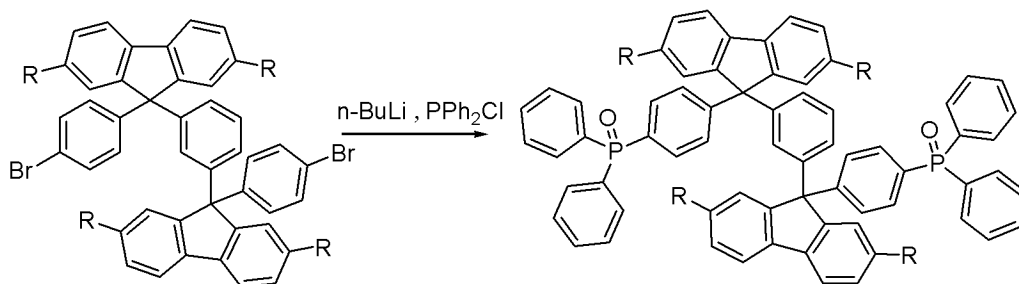
[0074] 二苯基氯化磷 (PPh_2Cl) 与化合物 C 的摩尔比为 2.2 : 1 ~ 3 : 1。

[0075] 二苯基氯化磷加入到第二混合液中,制得名为 1,3-二 [2',7'-二取代 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯的化合物 D,化合物 D 的结构式如下:



[0077] 反应方程式如下:

[0078]



[0079] 含有化合物 D 的溶液纯化的操作可以为:

[0080] 向含有化合物 D 的溶液中加入水淬灭反应,用二氯甲烷萃取后浓缩有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤有机层,之后旋转蒸发除去溶剂,得到的白色固体用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离,得到的白色固体产物即为化合物 D。

[0081] 上述纯化操作还可以为:

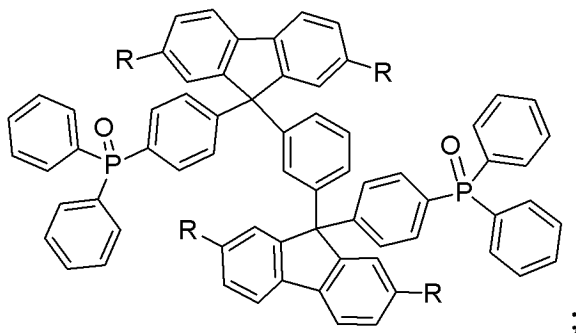
[0082] 向含有化合物 D 的溶液中加入水淬灭反应,用乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,有机层用无水硫酸镁干燥,之后用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液过硅胶层析柱分离提纯,得到白色固体。得到的白色固体用二氯甲烷溶解,并加入 30% 的双氧水,室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤有机层,之后旋转蒸发除去溶剂,得到的白色固体用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离,得到的白色固体产物即为化合物 D。

[0083] 化合物 D 的产率一般在 30% 以上。

[0084] 一实施方式的蓝光有机电致发光器件,包括:阳极、阴极以及设置在阳极和阴极中间的发光层。

[0085] 发光层的材质包括上述蓝色磷光材料,名为 1,3-二 [2',7'-二取代 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯,结构式如下:

[0086]



[0087] 其中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基链。

[0088] 其中, 阳极和阴极的材质均选择本领域常规材料。

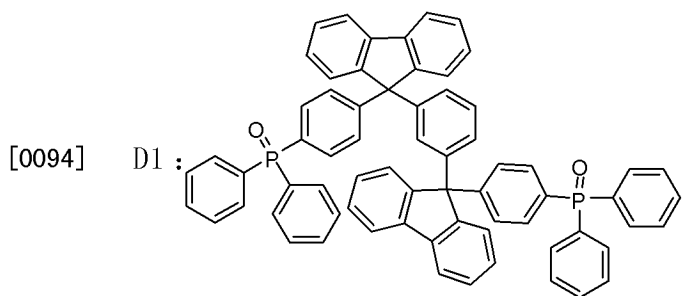
[0089] 在具体的实施例中, 上述蓝光有机电致发光器件可以为如下结构, 依次层叠的: 基底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡、电子传输层以及材质为镁银合金的阴极。

[0090] 采用这种蓝色磷光材料作为发光层制备的蓝光有机电致发光器件, 具有较高的电致发光效率。

[0091] 下面为具体实施例部分。

[0092] 实施例 1

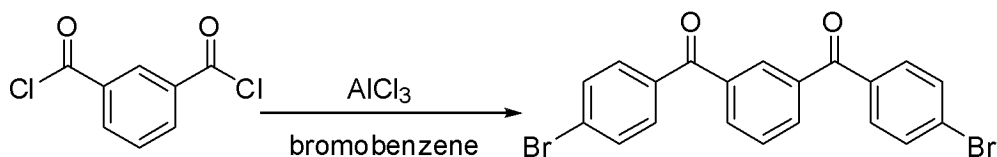
[0093] 本实施例公开了结构式如下的 1,3-二[9-(4-二苯磷氧)苄基]苯:



[0095] 上述目标分子的制备如下:

[0096] 1,3-二(4-溴苯甲酰基)苯的制备:

[0097]

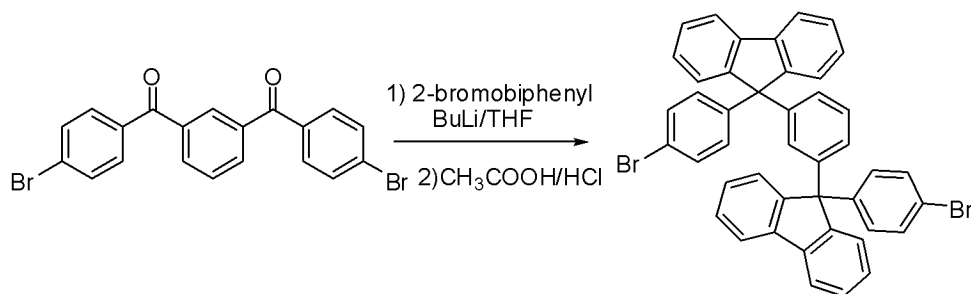


[0098] 向 250mL 三口瓶中通氮气并在搅拌的条件下加入间苯二甲酰氯 (15g, 0.074mol) 和溴苯 (100mL), 接着加入无水三氯化铝 (20.7g, 0.155mol), 先在室温下搅拌 9 小时, 再在温度 90℃ 条件下搅拌 2 小时后冷却到室温, 再将反应混合液倒入冰冷的甲醇中, 过滤, 得到白色晶体即为产物。产率 95.3%。

[0099] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ): 8.13 (s, 1H), 8.01-7.99 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.70-7.64 (m, 9H)。

[0100] 1,3-二(9-(4-溴苯基)苄基)苯 (DBPFB) 的制备:

[0101]

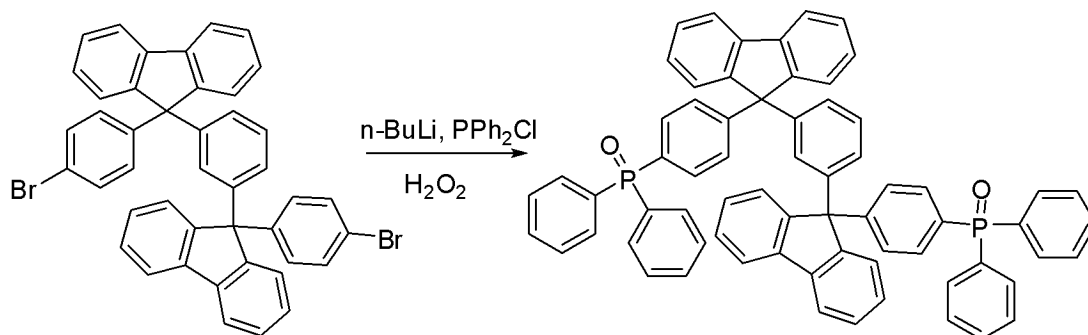


[0102] 向 250mL 三口瓶中通氮气并在搅拌的条件下加入 2-溴联苯 (3.495g, 15mmol) 和 THF (50mL), 冷却到 -78°C 再滴加溶解正丁基锂的正己烷溶液 6mL, 15mmol, 该正丁基锂的正己烷溶液的配置是将正丁基锂 2.5M 溶解到正己烷溶液中。滴加完毕后继续搅拌 45 分钟, 冷却到 -78°C 后滴加 1,3-二(4-溴苯甲酰基)苯的 THF 溶液 (4.441g, 10mmol, 100mL)。缓慢恢复到室温, 搅拌 12 小时, 加入饱和的碳酸氢钠水溶液 (50mL) 进行猝灭反应。分液后用二氯甲烷 60mL 萃取, 萃取三次, 合并有机层后减压除去溶剂, 得到残留物, 用醋酸 (100mL) 溶解、盐酸 (2mL) 催化, 加热回流 10 小时后冷却到室温, 减压蒸馏除去醋酸, 得到粗产品。粗产品经甲苯重结晶提纯, 得到白色粉末即为产物。产率为 96%。

[0103] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 7.75-7.73 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H), 7.39 (s, 1H), 7.37-7.34 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 4H), 7.31-7.29 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H), 7.24-7.22 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 3H), 7.20-7.18 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H), 6.96-6.94 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 5H), 6.94 (s, 1H), 6.84-6.82 (m, 2H)。

[0104] 1,3-二[9-(4-二苯磷氧)苄基]苯的制备:

[0105]



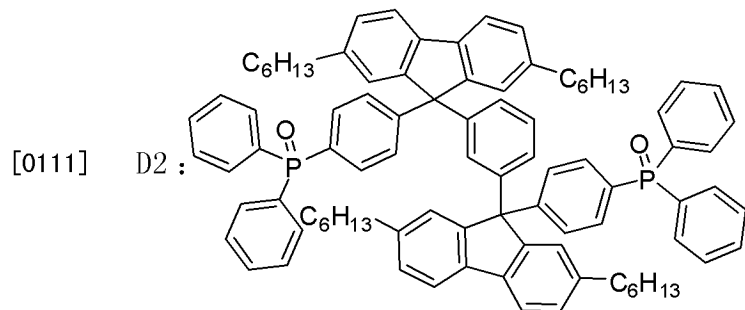
[0106] 无氧无水、 -78°C 乙醇浴的条件下, 将溶解正丁基锂的正己烷溶液 1.7mL, 4.3mmol 滴加到 1,3-二(9-(4-溴苯基)苄基)苯 (1.43g, 2mmol) 的四氢呋喃 (100mL) 溶液中, 该正丁基锂的正己烷溶液的配置是将正丁基锂 2.5M 溶解到正己烷溶液中。在 -78°C 下搅拌 3h, 再将二苯基氯化磷 (0.8mL, 4.3mmol) 通过注射器迅速注入其中, 得到透明的浅黄色溶液, 自然升温至室温后搅拌反应过夜。加水 (100mL) 猝灭反应, 用乙酸乙酯萃取后浓缩有机层, 用无水硫酸镁干燥, 粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。白色固体产物用二氯甲烷 (70mL) 溶解, 加入 30% 的双氧水 (8mL), 室温下搅拌反应过夜。分离有机层, 分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤, 之后旋蒸溶剂, 得到的白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为 30%。

[0107] Elem. Anal. Calcd. For $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{Br}_2$: C, 73.74%; Br, 22.35%; Found: C, 73.77%; Br, 22.36%. GC-MS (EI-m/z): 717 (M^+)。

[0108] 采用Mettler Toledo TGA SDTA 851e热分析系统记录热失重曲线测定,保护气体为氮气,升温速度为 20K/min,测得化合物 D1 的热分解温度为 477℃。

[0109] 实施例 2

[0110] 本实施例公开了结构式如下的 1,3-二 [2',7'-二正己基 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯:

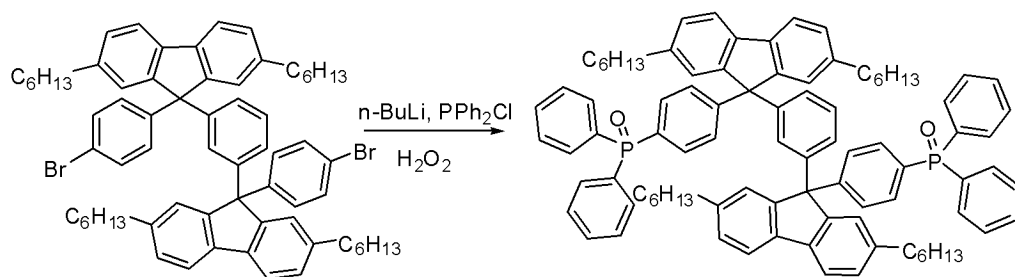


[0112] 上述目标分子的制备如下:

[0113] 1,3-二 [2',7'-二正己基 -9'-(4-溴苯基)苄基] 苯的合成与 1,3-二 (9-(4-溴苯基)苄基) 苯的合成一样,只是将 2-溴联苯替换成 4,4'-二正己基-2-溴联苯。具体合成步骤见实施例 1。

[0114] 1,3-二 [2',7'-二正己基 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯的制备:

[0115]



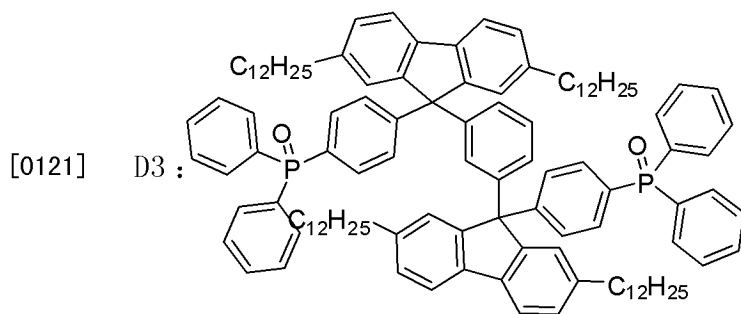
[0116] 无氧无水、-78℃乙醇浴的条件下,将溶解正丁基锂的正己烷溶液 1.7mL,4.3mmol 滴加到 1,3-二 [2',7'-二正己基 -9'-(4-溴苯基)苄基] 苯 (2.1g,2mmol) 的四氢呋喃 (100mL) 溶液中,该正丁基锂的正己烷溶液的配制是将正丁基锂 2.5M 溶解到正己烷溶液中。-78℃下搅拌 3h,再将二苯基氯化磷 (0.8mL,4.3mmol) 通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。加水 (100mL) 淬灭反应,用乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤,之后旋蒸溶剂,得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为 35%。

[0117] Elem. Anal. Calcd. For $C_{92}H_{96}O_2P_2$: C, 85.28 % ; O, 2.47 % ; P, 4.78 % . Found : C, 85.27 % ; O, 2.49 % ; P, 4.73 % . GC-MS (EI-m/z) : 1294.7 (M^+) 。

[0118] 采用Mettler Toledo TGA SDTA 851e热分析系统记录热失重曲线测定,保护气体为氮气,升温速度为 20K/min,测得化合物 D2 的热分解温度为 452℃。

[0119] 实施例 3

[0120] 本实施例公开了结构式如下的 1,3-二 [2',7'-二正十二烷基 -9'-(4-二苯磷氧)苄基] 苯:

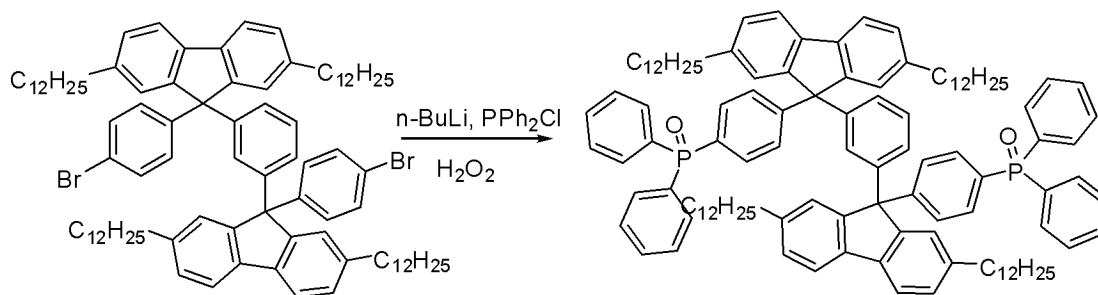


[0122] 上述目标分子的制备如下：

[0123] 1,3-二[2',7'-二正十二烷基-9'-(4-溴苯基)苄基]苯的合成与1,3-二(9-(4-溴苯基)苄基)苯的合成一样,只是将2-溴联苯替换成4,4'-二正十二烷基-2-溴联苯。具体合成步骤见实施例1。

[0124] 1,3-二[2',7'-二正十二烷基-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯的制备：

[0125]



[0126] 无氧无水、 -78°C 乙醇浴的条件下,将溶解正丁基锂的正己烷溶液 1.7mL,4.3mmol 滴加到1,3-二[2',7'-二正十二烷基-9'-(4-溴苯基)苄基]苯(2.77g,2mmol)的四氢呋喃(100mL)溶液中,该正丁基锂的正己烷溶液的配置是将正丁基锂2.5M溶解到正己烷溶液中。在 -78°C 下搅拌3h,再将二苯基氯化磷(0.8mL,4.3mmol)通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。加水(100mL)淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取后浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。白色固体产物用二氯甲烷(70mL)溶解,加入30%的双氧水(8mL),室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗涤,之后旋蒸溶剂,得到的白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为32%。

[0127] Elem. Anal. Calcd. For $\text{C}_{116}\text{H}_{144}\text{O}_2\text{P}_2$: C, 85.35 % ; O, 1.96 % ; P, 3.8 % Found : C, 85.34% ; O, 1.96% ; P, 3.77. GC-MS(EI-m/z) : 1632(M^+)。

[0128] 采用Mettler Toledo TGA SDTA 851e热分析系统记录热失重曲线测定,保护气体为氮气,升温速度为20K/min,测得化合物D3的热分解温度为 439°C 。

[0129] 实施例4

[0130] 本实施例采用实施例1中制备的化合物D1(1,3-二[9-(4-二苯磷氧)苄基]苯)作为发光层制备蓝光有机电致发光器件。

[0131] 一实施方式的蓝光有机电致发光器件,结构为依次层叠的如下结构:玻璃/阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/空穴阻挡-电子传输层/阴极。

[0132] 其中,阳极材质为ITO,阴极材质为摩尔比为10:1的镁和银。

[0133] 上述蓝光有机电致发光器件的制备工艺包括如下步骤：

[0134] 对所有材料都经升华提纯后进行器件制备；

[0135] ITO 玻璃依次经清洁剂，去离子水，丙酮，及乙醇清洗后于烘箱中干燥；

[0136] 向清洗干净的 ITO 玻璃上蒸镀一层空穴注入层 m-MTDATA，然后蒸镀空穴传输层 NPB，然后蒸镀发光层，发光层的材质为实施例 1 制备的的化合物 D1 作为主体材料掺杂 FIrpic 磷光材料，其中 D1 与 FIrpic 的质量比为 10 : 1。接着蒸镀 40nm 厚的 TPBI 作为空穴阻挡 - 电子传输层，并加以 1nm 厚的氟化锂增强电子注入。最后蒸镀镁银合金作为阴极，制得蓝光有机电致发光器件。上述蒸镀过程是在空腔中于 3×10^{-5} Pa 的真空度下蒸镀而得的，有机材料的蒸镀速率为 1 \AA/s ，氟化锂的蒸镀速率为 0.1 \AA/s ，金属银的蒸镀速率为 1 \AA/s 。

[0137] 蒸镀过程中膜层厚度由位于基片附近的石英晶振片监控，并经过 XP-2 台阶仪 (Ambios 公司) 校正，制得的有机电致发光器件的发光面积为 2mm^2 。

[0138] 实施例 5

[0139] 本实施例采用实施例 2 中制备的化合物 D2 (1,3-二 [2',7'-二正己基 -9'-(4-二苯磷氧) 苄基] 苯) 作为发光层制备蓝光有机电致发光器件。

[0140] 制备条件、器件结构、掺杂比例等均与实施例 4 相同，只是将化合物 D 1 换成化合物 D2，从而制得蓝光有机电致发光器件。

[0141] 实施例 6

[0142] 本实施例采用实施例 3 中制备的化合物 D3 (1,3-二 [2',7'-二正十二烷基 -9'-(4-二苯磷氧) 苄基] 苯) 作为发光层制备蓝光有机电致发光器件。

[0143] 制备条件、器件结构、掺杂比例等均与实施例 4 相同，只是将化合物 D 1 换成化合物 D3，从而制得蓝光有机电致发光器件。

[0144] 在常温常压下测试实施例 4 ~ 实施例 6 制得的蓝光有机电致发光器件的最大发光效率。测得实施例 4 制得的蓝光有机电致发光器件的最大发光效率为 191lm/W ，测得实施例 5 制得的蓝光有机电致发光器件的最大发光效率为 231lm/W ，测得实施例 6 制得的蓝光有机电致发光器件的最大发光效率为 181lm/W 。

[0145] 由上述数据可以看出，采用上述化合物作为发光层制得的蓝光有机电致发光器件具有较高的蓝光电致发光效率。

[0146] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

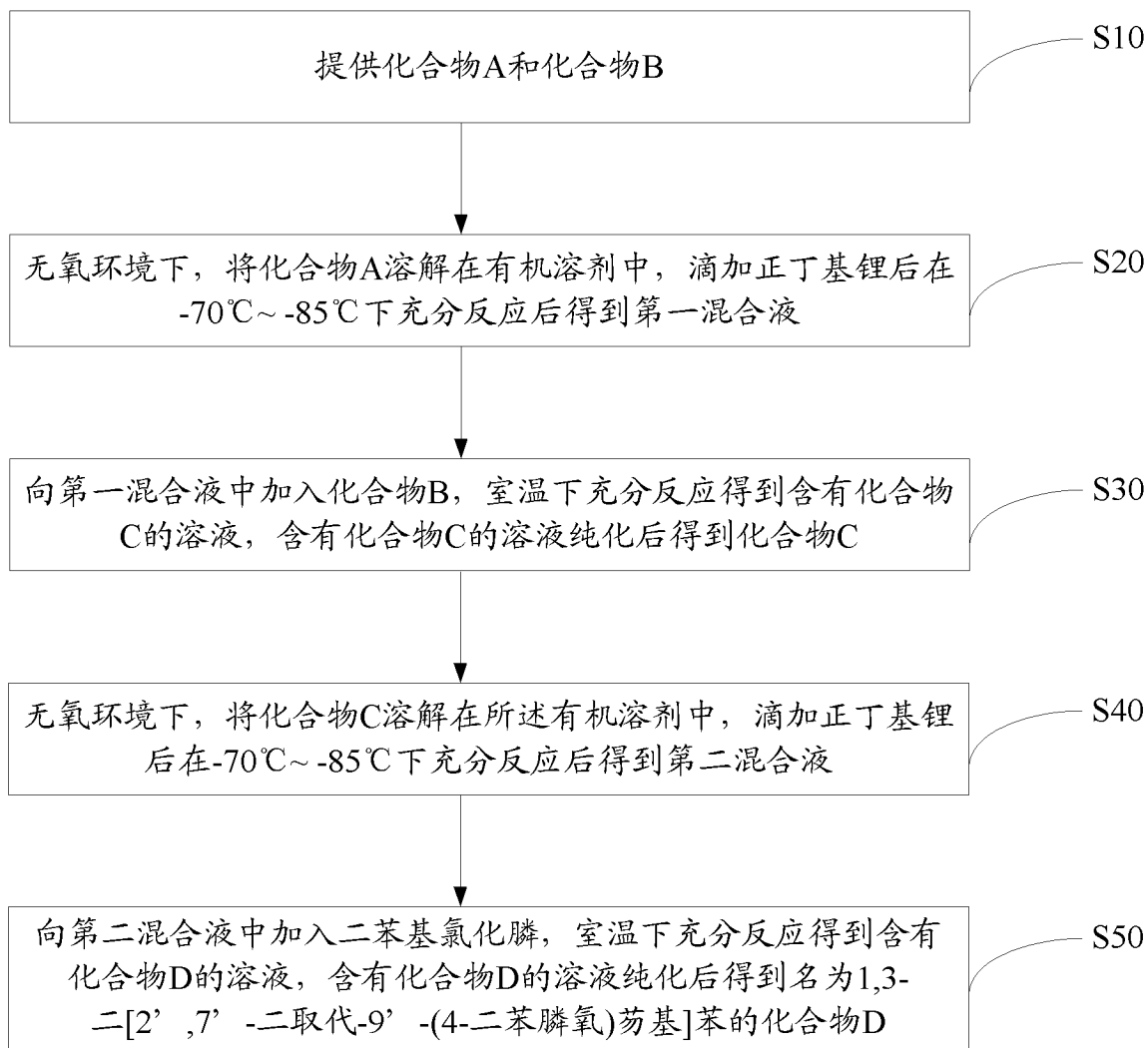


图 1

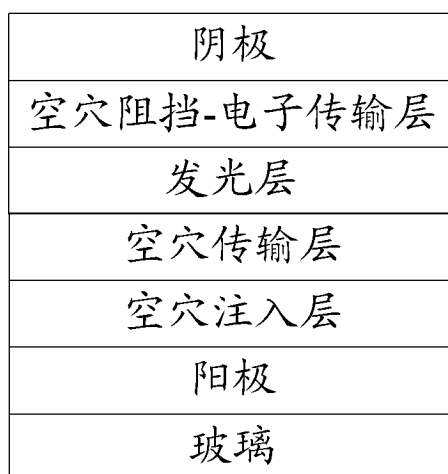


图 2

专利名称(译)	蓝色磷光材料及其制备方法与蓝光有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN102796510A	公开(公告)日	2012-11-28
申请号	CN201110137334.X	申请日	2011-05-25
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张振华 张娟娟		
发明人	周明杰 王平 张振华 张娟娟		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/53 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN102796510B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝色磷光材料，名为1, 3-二[2', 7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯，结构式如下：其中，R为H或C1~C12的烷基链。1, 3-二[2', 7'-二取代-9'-(4-二苯磷氧)苄基]苯具有优异的热稳定性能，二苯磷氧基作为两臂具有很好的电子传输性能，采用这种蓝色磷光材料作为发光层制备的蓝光有机电致发光器件，具有较高的电致发光效率。本发明还提供一种上述蓝色磷光材料的制备方法，以及采用上述蓝色磷光材料制备发光层的蓝光有机电致发光器件。

