



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104194778 B

(45) 授权公告日 2016.03.30

(21) 申请号 201410498772.2

(22) 申请日 2014.09.25

(73) 专利权人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路 74 号

(72) 发明人 许辉 阚文敬

(74) 专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务所 (普通合伙) 23210

代理人 何强

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 9/6506(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

CN 104370964 A, 2015.02.25,

US 20140077190 A1, 2014.03.20,

WO 03032984 A1, 2003.04.24,

吕康乐等. 4-氨基二苯胺的合成方法综述. 《浙江化工》. 2003, 第 34 卷 (第 3 期), 21-23.

Hui Xu 等. Small Molecular Glasses

Based on Multiposition Encapsulated Phenyl

(54) 发明名称

磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料、合成方法及电致磷光器件的制备方法

(57) 摘要

磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法, 它涉及一种有机电致发光电子传输材料的合成。本发明为了解决现有有机电致发光器件在传输空穴和电子时, 两者之间的不平衡, 导致有机电致发光器件效率偏低的问题。本

发明材料结构式: $\text{X}-\text{P}(\text{O})(\text{Y})-\text{Z}$, 方法: 将正丁基锂

加入到 N- 对溴苯基 - 2- 苯基 - 苯并咪唑的 THF 溶液中, 再加入二苯基氯化磷、苯基二氯化磷或三氯化磷, 用二氯甲烷萃取, 氧化反应后, 用二氯甲烷萃取, 即得。本发明制备的电致磷光器件将电致磷光器件的外量子效率为 22%, 裂解温

Benzimidazole Iridium (III) Complexes: Toward Efficient Solution-Processable Host-Free Electrophosphorescent Diodes. 《J. Phys. Chem. B》. 2009, 第 114 卷 141-150.

Seung-Jin Yoo 等. A new electron transporting material for effective hole-blocking and improved charge balance in highly efficient phosphorescent organic light emitting diodes. 《J. Mater. Chem. C》. 2013, 第 1 卷 2217-2223.

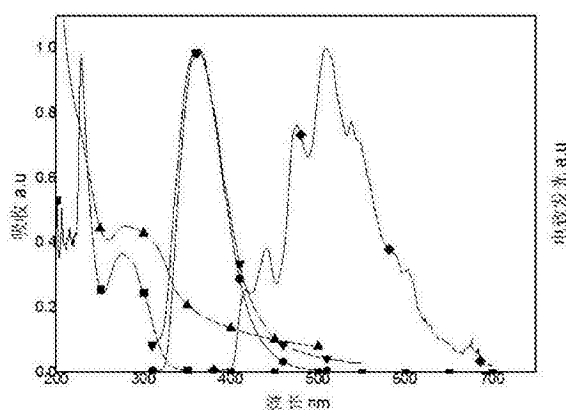
范雪峰. 混合修饰苯基苯并咪唑光电功能材料及其铱配合物的设计合成. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术 I 辑》. 2013, (第 S1 期), 50-54.

layersYe Rim Cheon 等. Bis(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole) phenylphosphine oxide interlayer for effective hole blocking in efficient phosphorescent organic light emitting diodes based on widely used charge transporting layers. 《Synthetic Metals》. 2014, 第 190 卷 39-43.

审查员 陈雅清

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 5 页

度为 243℃~363℃, 提高了有机电致发光材料的发光效率和亮度。本发明属于有机电致磷光二极管器件材料的制备领域。



1. 磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法,其特征在于它的制备方法如下:

一、2-苯基-苯并咪唑的合成:

将1mmol 苯甲醛、1mmol ~ 10mmol 邻苯二胺和1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸氢钠在N,N-二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品,用乙醇重结晶,得到2-苯基-苯并咪唑;

二、N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑合成:

将1mmol 2-苯基-苯并咪唑、1 ~ 5mmol 对溴碘苯、1 ~ 5mmol 氢化钠、0.1 ~ 1mmol CuI 和0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌20 ~ 48h,加水并用二氯甲烷萃取,有机层用无水硫酸钠干燥,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为1:100,柱层析纯化,得N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑;

三、在-78℃的条件下,将1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到1mmol N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑的THF溶液中反应0.5 ~ 1h,然后再加入1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

2. 磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法,其特征在于它的制备方法如下:

一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

将1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的5%,柱层析纯化,得到2-硝基-N-苯基苯胺;

二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

将1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应5 ~ 10h,得2-氨基-N-苯基苯胺;

三、2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

将1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 对溴苯甲醛和1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵混合后,加热反应10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为1:100,柱层析纯化得2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

四、在-78℃的条件下,将1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到1mmol 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的THF溶液中反应0.5 ~ 1h,然后再加入1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

3. 磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法,其特征在于它的制备方法如下:

一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

三、2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 间溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

4. 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法,其特征在于它的制备方法如下:

一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

三、2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 邻溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料、合成方法 及电致磷光器件的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光电子传输材料、合成及其应用。

背景技术

[0002] 在近十年,由于有机电致发光器件 (Organic Light Emitting Diode:OLED) 具有低的启亮电压、高的效率和较好的热稳定性,在全色彩显示器和固体照明应用领域中引起了人们的广泛关注。在衡量你个 OLDEs 性能的高低时,效率是一个重要的指标,一个高的效率能意味着它在商业领域中有很大的应用价值。在 1987 年, Tang 及其合作者首次报道了在双层有机膜中采用成膜性好、电子传输性能优良的 8- 羟基喹啉铝 (Alq_3) 制成了有机电致发光器件 OLED, 使人们看到了有机电致发光器件实用化和商业化的美好前景。通常的有机电致发光是在有机电致发光器件两端加上电源,通电后发光器件收到电激发的作用而发光的现象。而整个过程空穴和电子分别从电极的阳、阴两极注入, 被注入的空穴和电子在有机层内传输, 并在发光层复合从而激发发光层分子产生激子, 最后单态激子衰减辐射导致发光。但是通常由于电致发光材料中不均衡的空穴和电子的迁移率 (一般情况下, 空穴的迁移率大于电子的迁移率) 导致空穴和电子在某一电极附近复合, 激子被淬灭而失活, 发光效率衰减变快, 器件性能降低。空穴和电子的传输平衡对提高有机电致发光器件的启亮电压、发光效率、发光寿命等参数至关重要。在 OLDEs 领域中, 用于做空穴传输材料的物质较多, 如树枝形的三苯胺空穴传输材料、三芳胺聚合物空穴传输材料、有机金属配合物空穴传输材料等等。但用于做电子传输材料的物质就相对于匮乏, 一般的电子传输材料的电子迁移率较低, 成膜性较差, 导致有机电致发光器件的效率偏低。现今, 科学家们正致力于研究具有高的电子传输性能的电子传输材料, 提高电子的迁移率, 使空穴和电子在传输时能趋于平衡, 提高有机电致发光器件的性能。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决现有有机电致发光器件在传输空穴和电子时, 两者之间的不平衡, 导致有机电致发光器件效率偏低的技术问题, 提供了一种磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料、合成方法及电致磷光器件的制备方法。

[0004] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料, 结构如下:

[0005] $\text{X}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Y}}{\text{P}}}-\text{Z}$ 其中 X 为 N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基、4-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基)、3-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基) 或 2-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基);

[0006] Y 为苯基、N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基、4-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基)、3-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基) 或 2-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基);

[0007] Z 为苯基、N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基、4-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基)、

3-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基) 或 2-(N- 苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑基)。

[0008] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0009] 一、2- 苯基 - 苯并咪唑的合成：

[0010] 将 1mmol 苯甲醛、1mmol ~ 10mmol 邻苯二胺和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸氢钠在 N, N- 二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品，用乙醇重结晶，得到 2- 苯基 - 苯并咪唑；

[0011] 二、N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑合成：

[0012] 将 1mmol 2- 苯基 - 苯并咪唑、1 ~ 5mmol 对溴碘苯、1 ~ 5mmol 氢化钠、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1, 3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h，加水并用二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化，得 N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑；

[0013] 三、在 -78℃ 的条件下，将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h，然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷，反应 12 ~ 24h，用二氯甲烷萃取，萃取液在冰水浴下搅拌冷却，然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h，用二氯甲烷萃取，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化，即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料。

[0014] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0015] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0016] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1, 3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h，加丙酮萃取，用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%，柱层析纯化，得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0017] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0018] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中，加热反应 5 ~ 10h，得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

[0019] 三、2-(4- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0020] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1 ~ 10mmol 对溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵混合后，加热反应 10 ~ 48h，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化得 2-(4- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑；

[0021] 四、在 -78℃ 的条件下，将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(4- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h，然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷，反应 12 ~ 24h，用二氯甲烷萃取，萃取液在冰水浴下搅拌冷却，然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h，用二氯甲烷萃取，用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1，柱层析纯化，即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料。

[0022] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0023] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0024] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

[0025] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

[0026] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

[0027] 三、2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

[0028] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 间溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

[0029] 四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

[0030] 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0031] 一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

[0032] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

[0033] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

[0034] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

[0035] 三、2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

[0036] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 邻溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

[0037] 四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

[0038] 采用磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备有机电致磷光器件的方法如下:

[0039] 一、将经过去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪,在真空度为

1×10^{-6} mbar、蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm s}^{-1}$ 的条件下,在玻璃或塑料衬底上蒸镀厚度为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的氧化铟锡,得到阳极导电层;

[0040] 二、在阳极导电层上蒸镀 MoO_x ,得到厚度为 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 的空穴注入层;

[0041] 三、在空穴注入层上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物,4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物中 MoO_x 的质量浓度为 15%,得到厚度为 $20 \sim 70 \text{ nm}$ 的空穴传输层 a,再在空穴传输层 a 上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺],得到厚度为 $20 \sim 70 \text{ nm}$ 的空穴传输层 b;

[0042] 四、在空穴传输层 b 上蒸镀 1,3-二咪唑-9-基苯,得到厚度为 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 的空穴传输/电子发光层;

[0043] 五、在空穴传输/电子发光层上继续蒸镀厚度为 $5 \sim 40 \text{ nm}$ 掺杂铱配合物和 1,3-二咪唑-9-基苯的发光层;

[0044] 六、在发光层上蒸镀磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料,得到厚度为 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 的电子传输层;

[0045] 七、在电子传输层上蒸镀 LiF ,得到厚度为 $1 \sim 10 \text{ nm}$ 的电子注入层;

[0046] 八、在电子注入层上蒸镀金属,得到厚度为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的阴极导电层,封装,得到电致磷光器件。

[0047] 步骤八中所述的金属为钙、镁、银、铝、钙合金、镁合金、银合金或铝合金。

[0048] 本发明方法的磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料,第一,它能增强电子迁移率,使空穴和电子在传输时趋于平衡;第二,它有较强的电子亲和势能和高的激发态能级。第三,它具有较好的稳定性,成膜性好。用本发明做成的电子传输材料应用在有机电致发光器件中,较传统的电子传输材料有一个明显高的效率。

[0049] 本发明提供的磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料,由于 2-二苯基磷氧结构本身含有 $-O-$ 基、 $P=O$ 基团的打断共轭作用,使结构本身具有较高的三线态能级,同时咪唑类电子传输材料有较高的能带和良好的空穴阻挡能力,因此其材料具有一定的电子注入和传输能力。

[0050] 本发明使用苯并咪唑基团对发色层本身进行多功能化的修饰,这些基团具有一定的空穴/电子传输能力,他们的引入可增强整个分子的载流子注入和传输能力,最后,通过调节修饰基团的数目和修饰位置来调控整个分子的载流子传输能力。从而在高的三重态激发态能级和良好的载流子注入传输能力之间求得平衡。

[0051] 本发明磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料用于电致发光器件包含以下优点:

[0052] 1、保持较高的三线态能级,保证电子能有效的注入到发光层中。

[0053] 2、提高电致发光器件材料的载流子注入和传输能力,以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致磷光器件将电致磷光器件的外量子效率为 22%,具有良好的热力学稳定性,裂解温度为 $243^\circ\text{C} \sim 363^\circ\text{C}$,同时提高了有机电致发光材料的发光效率和亮度,本发明主要应用于有机电致磷光二极管器件中。

附图说明

[0054] 图 1 是实验一磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的紫外荧光光谱谱

图, ▲表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图, ■表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料薄膜的紫外光谱图, ●表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图, ▼表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料薄膜的荧光光谱图, ◆表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的磷光光谱图;

[0055] 图 2 是实验一磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的材料的分析谱图;

[0056] 图 3 是实验二磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的紫外荧光光谱图, ▲表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图, ■表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料薄膜的紫外光谱图, ●表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图, ▼表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料薄膜的荧光光谱图, ◆表示磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的磷光光谱图;

[0057] 图 4 是实验二磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料材料的热重分析谱图;

[0058] 图 5 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电压 - 电流密度关系曲线;

[0059] 图 6 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电压 - 亮度关系曲线;

[0060] 图 7 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度 - 电流效率关系曲线;

[0061] 图 8 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度 - 功率效率关系曲线;

[0062] 图 9 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电流密度 - 外量子效率关系曲线效率;

[0063] 图 10 是实验一以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图;

[0064] 图 11 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电压 - 电流密度关系曲线;

[0065] 图 12 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电压 - 亮度关系曲线;

[0066] 图 13 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度 - 电流效率关系曲线;

[0067] 图 14 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度 - 功率效率关系曲线;

[0068] 图 15 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电流密度 - 外量子效率关系曲线;

[0069] 图 16 是实验二以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图;

[0070] 图 17 是实验三以磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光

磷光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0071] 图 18 是实验三以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电压-亮度关系曲线；

[0072] 图 19 是实验三以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0073] 图 20 是实验三以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的亮度-功率效率关系曲线；

[0074] 图 21 是实验三以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电流密度-外量子效率关系曲线；

[0075] 图 22 是实验三以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图。

具体实施方式

[0076] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0077] 具体实施方式一:本实施方式磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料,结构如下:

[0078]
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}-\text{P}-\text{Z} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$$
 其中 X 为 N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基、4-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)、3-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)或 2-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)；

[0079] Y 为苯基、N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基、4-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)、3-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)或 2-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)；

[0080] Z 为苯基、N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基、4-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)、3-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)或 2-(N-苯基-2-苯基-苯并咪唑基)。

[0081] 具体实施方式二:具体实施方式一所述的磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0082] 一、2-苯基-苯并咪唑的合成:

[0083] 将 1mmol 苯甲醛、1mmol ~ 10mmol 邻苯二胺和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸氢钠在 N,N-二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品,用乙醇重结晶,得到 2-苯基-苯并咪唑;

[0084] 二、N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑合成:

[0085] 将 1mmol 2-苯基-苯并咪唑、1 ~ 5mmol 对溴碘苯、1 ~ 5mmol 氢化钠、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加水并用二氯甲烷萃取,有机层用无水硫酸钠干燥,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,得 N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑;

[0086] 三、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在

冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料。

[0087] 具体实施方式三:具体实施方式一所述的磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0088] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成:

[0089] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺;

[0090] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成:

[0091] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺;

[0092] 三、2-(4- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成:

[0093] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1 ~ 10mmol 对溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵混合后,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(4- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑;

[0094] 四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(4- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h,然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷,反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料。

[0095] 具体实施方式四:具体实施方式一所述的磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0096] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成:

[0097] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺;

[0098] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成:

[0099] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5 ~ 10h,得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺;

[0100] 三、2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成:

[0101] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1 ~ 10mmol 间溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵,加热反应 10 ~ 48h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑;

[0102] 四、在 -78℃ 的条件下,将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3- 溴苯基)-1- 苯

基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h, 然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷, 反应 12 ~ 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

[0103] 具体实施方式五: 具体实施方式一所述的磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0104] 一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

[0105] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1 ~ 2mmol 溴苯、1 ~ 5mmol 碳酸钾、0.1 ~ 1mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

[0106] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

[0107] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 1 ~ 10mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5 ~ 10h, 得 2-氨基-N-苯基苯胺;

[0108] 三、2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

[0109] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1 ~ 10mmol 邻溴苯甲醛和 1 ~ 10mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 10 ~ 48h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

[0110] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 1 ~ 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 0.5 ~ 1h, 然后再加入 1 ~ 2mmol 二苯基氯化磷、0.5 ~ 2mmol 苯基二氯化磷或 0.1 ~ 1mmol 三氯化磷, 反应 12 ~ 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料。

[0111] 具体实施方式六: 采用具体实施方式一所述的磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备有机电致磷光器件的方法如下:

[0112] 一、将经过去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪, 在真空度为 1×10^{-6} mbar、蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm s}^{-1}$ 的条件下, 在玻璃或塑料衬底上蒸镀厚度为 1 ~ 100nm 的氧化铟锡, 得到阳极导电层;

[0113] 二、在阳极导电层上蒸镀 MoO_x, 得到厚度为 2 ~ 10nm 的空穴注入层;

[0114] 三、在空穴注入层上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物, 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物中 MoO_x 的质量浓度为 15%, 得到厚度为 20 ~ 70nm 的空穴传输层 a, 再在空穴传输层 a 上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺], 得到厚度为 20 ~ 70nm 的空穴传输层 b;

[0115] 四、在空穴传输层 b 上蒸镀 1,3-二咪唑-9-基苯, 得到厚度为 5 ~ 50nm 的空穴传输/电子发光层;

[0116] 五、在空穴传输/电子发光层上继续蒸镀厚度为 5 ~ 40nm 掺杂铱配合物 (Firpic 双(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C2) 吡啶甲酰合铱) 和 1,3-二咪唑-9-基苯的发光层;

[0117] 六、在发光层上蒸镀磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料,得到厚度为 10 ~ 50nm 的电子传输层;

[0118] 七、在电子传输层上蒸镀 LiF,得到厚度为 1 ~ 10nm 的电子注入层;

[0119] 八、在电子注入层上蒸镀金属,得到厚度为 1 ~ 100nm 的阴极导电层,封装,得到电致磷光器件。

[0120] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式六不同的是步骤八中所述的金属为钙、镁、银、铝、钙合金、镁合金、银合金或铝合金。其它与具体实施方式六相同。

[0121] 采用下述实验验证本发明效果:

[0122] 实验一:

[0123] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0124] 一、2- 苯基 - 苯并咪唑的合成:

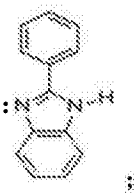
[0125] 将 1mmol 苯甲醛、1.5mmol 邻苯二胺和 1.5mmol 偏重亚硫酸氢钠在 N,N- 二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品,用乙醇重结晶,得到 2- 苯基 - 苯并咪唑;

[0126] 二、N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑合成:

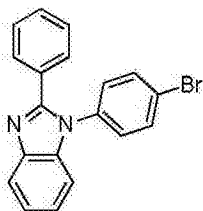
[0127] 将 1mmol 2- 苯基 - 苯并咪唑、1.5mmol 对溴碘苯、2mmol 氢化钠、0.2mmol CuI 和 0.1 ~ 1mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 24h,加水并用二氯甲烷萃取,有机层用无水硫酸钠干燥,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,得 N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑;

[0128] 三、在 -78℃ 的条件下,将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑的 THF 溶液中反应 1h,然后再加入 2mmol 二苯基氯化磷,反应 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 24h,用二氯甲烷萃取,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (二苯基 - (4- (2- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -1- 基) 苯基) 磷氧 (PBITPP0))。

[0129] 本实验中步骤一制备的 2- 苯基 - 苯并咪唑,其结构式为:

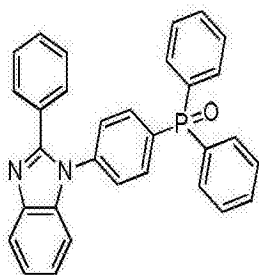


N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑,其结构式为:



[0130] 本实验制备的二苯基 - (4- (2- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -1- 基) 苯基) 磷氧 (PBITPP0) 的结构式如下:

[0131]



[0132] 本实验步骤一制备的 2-苯基-苯并咪唑,其核磁共振氢谱的数据为: PBITPPO- ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz): δ = 8.04-8.07(dd, J_1 = 7.8Hz, J_2 = 1.8Hz, 2H), 7.64-7.66(dd, J_1 = 6.0Hz, J_2 = 3.2Hz, 2H), 7.46-7.51(m, 3H), 7.26-7.29ppm(dd, J_1 = 6.0Hz, J_2 = 3.2Hz, 2H);

[0133] 本实验步骤二制备的 N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑,其核磁共振氢谱的数据为: ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz): 7.82-7.89(d, J = 8.0Hz, 1H), 7.81-7.83(d, J = 8.8Hz, 1H), 7.61-7.64(d, J = 8.8Hz, 1H), 7.54-7.56(t, J = 4.0Hz, 2H), 7.28-7.40(m, 5H), 7.18-7.24(dd, J_1 = 16.4Hz, J_2 = 8.4Hz, 2H), 7.04-7.07ppm(d, J = 8.8Hz, 1H);

[0134] 本实验二苯基-(4-(2-苯基-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)膦氧 PBITPPO 的核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz): 7.92-7.94(d, J = 8.0Hz, 1H); 7.77-7.82(dd, J_1 = 11.2Hz, J_2 = 8.4Hz, 2H); 7.67-7.72(dd, J_1 = 12Hz, J_2 = 8.0Hz, 4H); 7.58-7.61(t, J = 7.4Hz; 2H); 7.49-7.54(m, 6H); 7.26-7.43ppm(m, 8H);

[0135] 本实验得到磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 的紫外荧光光谱谱图如图 1 所示。

[0136] 本实验得到 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 的热重分析谱图如图 2 所示,由图可知 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 的裂解温度达 347℃。

[0137] 采用本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备有机电致磷光器件的方法:

[0138] 一、将经过去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 1×10^{-6} mbar,蒸镀速率设为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm s}^{-1}$,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡,厚度为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的阳极导电层;

[0139] 二、在阳极导电层上蒸镀材料为 MoO_x ,厚度为 10 nm 的空穴注入层;

[0140] 三、在空穴注入层上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物,4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物中 MoO_x 的质量浓度为 15%,得到厚度为 65 nm 的空穴传输层 a,再在空穴传输层 a 上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺],得到厚度为 65 nm 的空穴传输层 b;

[0141] 四、在空穴传输层 b 上蒸镀 mCP(1,3-二咪唑-9-基苯),得到厚度为 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 的空穴传输/电子发光层(发光层中 Firpic(双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱)质量含量为 10%);

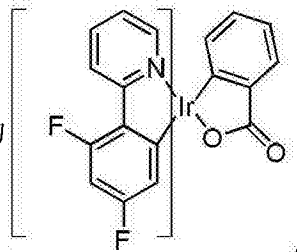
[0142] 五、在电子传输层上蒸镀材料为磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料和 LiF,厚度为 1 nm 的电子注入层;

[0143] 六、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为 100 nm 的阴极导电层,封装,得到电致磷光器件。

[0144] 七、在电子注入层上蒸镀材料为铝,厚度为 100nm 的阴极导电层,封装得到电致磷光器件。

[0145] 本实验电致磷光器件的结构为:ITO/MoO₃(10nm)/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](65nm)/1,3-二咪唑-9-基苯:FIrpic(10%,20nm)/xPBITPPO(35nm)/LiF(1nm)/Al

[0146] 本实验步骤四所述的铱配合物 FIrpic,其结构式为



[0147] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致磷光器件的电压-电流密度关系曲线如图 5 所示,由此图可知磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 具有电子传输特性,其阈值电压为 3.5V。

[0148] 本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的电压-亮度关系曲线如图 6 所示,由此图可知该器件的启亮电压为 3.5V,达到在 1000cd·m⁻²的亮度下,驱动电压仍低于 7.1V。

[0149] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-电流效率关系曲线如图 7 所示,由此图可知该器件电流效率达到最大值 47.1cd·A⁻¹。

[0150] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-功率效率关系曲线如图 8 所示,由此图可知该器件功率效率达到最大值 36.01m·W⁻¹。

[0151] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图 9 所示,由此图可知该器件在亮度为 150.38cd·m⁻²时,获得最大外量子效率 22%。

[0152] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 PBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图如图 10 所示,由此图可知该器件的电致发光峰在 471nm 处,伴随 493nm 的肩峰。

[0153] 实验二:

[0154] 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0155] 一、2-苯基-苯并咪唑的合成:

[0156] 将 1mmol 苯甲醛、1.5mmol 邻苯二胺和 1.5mmol 偏重亚硫酸氢钠在 N,N-二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品,用乙醇重结晶,得到 2-苯基-苯并咪唑;

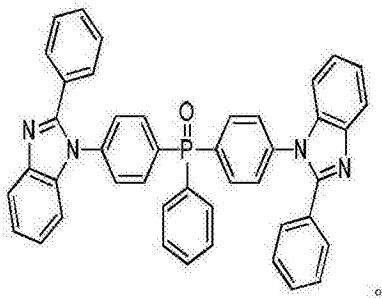
[0157] 二、N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑合成:

[0158] 将 1mmol 2-苯基-苯并咪唑、1.5mmol 对溴碘苯、2mmol 氢化钠、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 24h,加水并用二氯甲烷萃取,有机层用无水硫酸钠干燥,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,得 N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑;

[0159] 三、在 -78°C 的条件下,将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑的 THF 溶液中反应 1h,然后再加入 1mmol 苯基二氯化磷,反应 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 12 ~ 24h,用二氯甲烷萃取,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料(苯基双(4-(2-苯基-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)磷氧(DPBITPPO))。

[0160] 本实验制备的苯基双(4-(2-苯基-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)磷氧(DPBITPPO)的结构式如下:

[0161]



[0162] 本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 DPBITPPO 的核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz): 7.89-7.91(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H); 7.79-7.84(dd, $J_1 = 11.4\text{Hz}$, $J_2 = 8.2\text{Hz}$, 4H); 7.71-7.76(dd, $J_1 = 12.4\text{Hz}$, $J_2 = 7.2\text{Hz}$, 2H); 7.63-7.66(t, $J = 6.8\text{Hz}$; 1H); 7.52-7.59(m, 6H); 7.45-7.48ppm(dd, $J_1 = 6.4\text{Hz}$, $J_2 = 2.0\text{Hz}$, 4H); TPACzImCz-NMR data: ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz) [ppm]: $\delta = 8.00$ (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 7.81-7.83(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H), 7.41-7.45(t, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 7.34-7.38(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 4H), 7.22-7.31(m, 8H), 7.14-7.20(m, 4H), 7.10-7.12(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 4.43(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 4.25(m, 2H), 2.58(m, 2H)。

[0163] 本实验得到磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 DPBITPPO 的热重分析谱图如图 4 所示,由图可知磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 DPBITPPO 的裂解温度达 235°C 。

[0164] 本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 DPBITPPO 的核磁共振氢谱数据为: ^1H NMR(TMS, CDCl_3 , 400MHz): 7.90-7.92(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H); 7.82-7.87(dd, $J_1 = 11.6\text{Hz}$, $J_2 = 8.4\text{Hz}$, 6H); 7.50-7.54(t, $J = 15.6\text{Hz}$, 12H); 7.36-7.40(m, 6H); 7.26-7.32ppm(m, 12H);

[0165] 本实验得到磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 的紫外荧光光谱谱图如图 3 所示。

[0166] 采用本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料制备有机电致磷光器件的方法:

[0167] 一、将经过去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 $1 \times 10^{-6}\text{mbar}$,蒸镀速率设为 $0.1 \sim 0.3\text{nm s}^{-1}$,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡,厚度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的阳极导电层;

[0168] 二、在阳极导电层上蒸镀材料为 MoO_x ,厚度为 10nm 的空穴注入层;

[0169] 三、在空穴注入层上蒸镀 4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x

的混合物,4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]与 MoO_x 的混合物中 MoO_x 的质量浓度为15%,得到厚度为65nm的空穴传输层a,再在空穴传输层a上蒸镀4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺],得到厚度为65nm的空穴传输层b;

[0170] 四、在空穴传输层b上蒸镀mCP(1,3-二咪唑-9-基苯),得到厚度为5~50nm的空穴传输/电子发光层(发光层中FIrpic质量含量为10%);

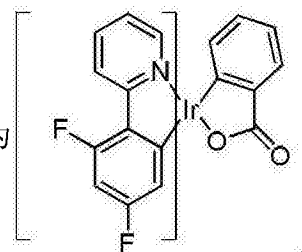
[0171] 五、在电子传输层上蒸镀材料为磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料和LiF,厚度为1-35nm的电子注入层;

[0172] 六、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为1~100nm的阴极导电层,封装,得到电致磷光器件。

[0173] 七、在电子注入层上蒸镀材料为铝,厚度为100nm的阴极导电层,封装得到电致磷光器件。

[0174] 本实验电致磷光器件的结构为:ITO/ MoO_3 (10nm)/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](65nm)/1,3-二咪唑-9-基苯:FIrpic(10%,20nm)/xPBITPPO(35nm)/LiF(1nm)/Al

[0175] 本实验步骤四所述的铱配合物FIrpic,其结构式为



[0176] 本实验以磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致磷光器件的电压-电流密度关系曲线如图11所示,由此图可知磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO具有电子传输特性,其阈值电压为3.5V。

[0177] 本实验磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致蓝光磷光器件的电压-亮度关系曲线如图12所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.5V,达到在 $1000\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度下,驱动电压仍低于7.3V。

[0178] 本实验以磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致蓝光磷光器件的亮度-电流效率关系曲线如图13所示,由此图可知该器件电流效率达到最大值 $15.9\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0179] 本实验以磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致蓝光磷光器件的亮度-功率效率关系曲线如图14所示,由此图可知该器件功率效率达到最大值 $8.21\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0180] 本实验以磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致蓝光磷光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图15所示,由此图可知该器件,得最大外量子效率8%。

[0181] 本实验以磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料DPBITPPO制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图如图16所示,由此图可知该器件的电致发光峰在472nm处,伴随492nm的肩峰。

[0182] 实验三:

[0183] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0184] 一、2- 苯基 - 苯并咪唑的合成：

[0185] 将 1mmol 苯甲醛、1.5mmol 邻苯二胺和 1.5mmol 偏重亚硫酸氢钠在 N,N- 二甲基甲酰胺中搅拌制得粗产品，用乙醇重结晶，得到 2- 苯基 - 苯并咪唑；

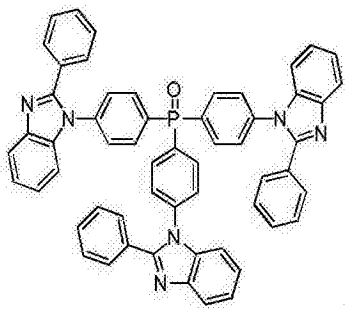
[0186] 二、N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑合成：

[0187] 将 1mmol 2- 苯基 - 苯并咪唑、1.5mmol 对溴碘苯、2mmol 氢化钠、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 24h，加水并用二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化，得 N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑；

[0188] 三、在 -78℃ 的条件下，将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol N- 对溴苯基 -2- 苯基 - 苯并咪唑的 THF 溶液中反应 1h，然后再加入 0.5mmol 三氯化磷，反应 24h，用二氯甲烷萃取，萃取液在冰水浴下搅拌冷却，然后加双氧水氧化反应 24h，用二氯甲烷萃取，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化，即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料（三（4-（2- 苯基 -1H- 苯并[d] 咪唑 -1- 基）苯基）膦氧（TPBITPPO））。

[0189] 本实验制备的三（4-（2- 苯基 -1H- 苯并[d] 咪唑 -1- 基）苯基）膦氧（TPBITPPO）的结构式如下：

[0190]



[0191] 采用本实验磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料制备有机电致磷光器件的方法：

[0192] 一、将经过去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪，真空度为 1×10^{-6} mbar，蒸镀速率设为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm s}^{-1}$ ，在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡，厚度为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的阳极导电层；

[0193] 二、在阳极导电层上蒸镀材料为 MoO_x ，厚度为 10nm 的空穴注入层；

[0194] 三、在空穴注入层上蒸镀 4,4'- 环己基二 [N,N- 二（4- 甲基苯基）苯胺] 与 MoO_x 的混合物，4,4'- 环己基二 [N,N- 二（4- 甲基苯基）苯胺] 与 MoO_x 的混合物中 MoO_x 的质量浓度为 15%，得到厚度为 65nm 的空穴传输层 a，再在空穴传输层 a 上蒸镀 4,4'- 环己基二 [N,N- 二（4- 甲基苯基）苯胺]，得到厚度为 65nm 的空穴传输层 b；

[0195] 四、在空穴传输层 b 上蒸镀 mCP（1,3- 二吡唑 -9- 基苯），得到厚度为 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 的空穴传输 / 电子发光层（发光层中 FIrpic 质量含量为 10%）；

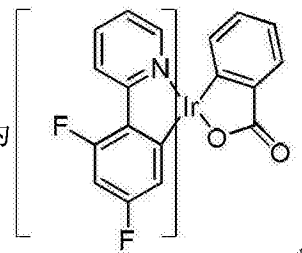
[0196] 五、在电子传输层上蒸镀材料为磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料和 LiF，厚度为 1-35nm 的电子注入层；

[0197] 六、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为 100nm 的阴极导电层,封装,得到电致磷光器件。

[0198] 七、在电子注入层上蒸镀材料为铝,厚度为 100nm 的阴极导电层,封装得到电致磷光器件。

[0199] 本实验电致磷光器件的结构为:ITO/MoO₃(10nm)/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](65nm)/1,3-二咪唑-9-基苯:FIrpic(10%,20nm)/xPBITPPO(35nm)/LiF(1nm)/Al

[0200] 本实验步骤四所述的铱配合物 FIrpic,其结构式为



[0201] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致磷光器件的电压-电流密度关系曲线如图 17 所示,由此图可知磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 具有电子传输特性,其阈值电压为 3.5V。

[0202] 本实验磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的电压-亮度关系曲线如图 18 所示,由此图可知该器件的启亮电压为 3.9V,达到在 1000cd·m⁻²的亮度下,驱动电压仍低于 8.5V。

[0203] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-电流效率关系曲线如图 19 所示,由此图可知该器件电流效率达到最大值 36.0cd·A⁻¹。

[0204] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-功率效率关系曲线如图 20 所示,由此图可知该器件功率效率达到最大值 27.3lm·W⁻¹。

[0205] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图 21 所示,由此图可知该器件,得最大外量子效率 17.7%。

[0206] 本实验以磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料 TPBITPPO 制备的电致蓝光磷光器件的电致发光光谱图如图 22 所示,由此图可知该器件的电致发光峰在 472nm 处,伴随 492nm 的肩峰。

[0207] 实验四:

[0208] 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0209] 一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

[0210] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、1.5mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 24h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

[0211] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

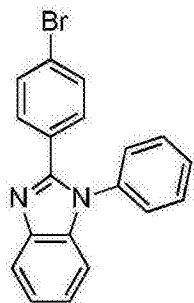
[0212] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

[0213] 三、2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成:

[0214] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1.5mmol 对溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵混合后,加热反应 24h,用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100,柱层析纯化得 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

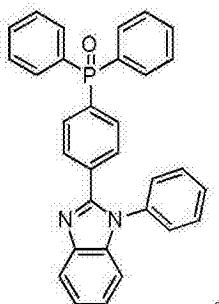
[0215] 四、在 -78℃ 的条件下,将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 1h,然后再加入 1mmol 二苯基氯化磷,反应 24h,用二氯甲烷萃取,萃取液在冰水浴下搅拌冷却,然后加双氧水氧化反应 24h,用二氯甲烷萃取,用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1,柱层析纯化,即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料(二苯基(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧(p-PBBIPPO))。

[0216] 本实验步骤三最终制备的 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑结构式为:



[0217] 本实验制备的二苯基(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧(p-PBBIPPO)的结构式如下:

[0218]



[0219] 实验五:

[0220] 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下:

[0221] 一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成:

[0222] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20h,加丙酮萃取,用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗,淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%,柱层析纯化,得到 2-硝基-N-苯基苯胺;

[0223] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成:

[0224] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中,加热反应 5h,得 2-氨基-N-苯基苯胺;

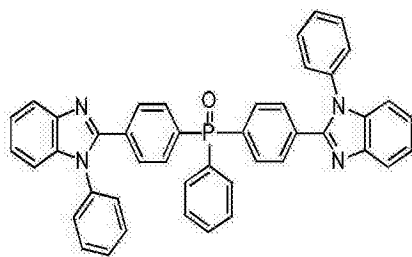
[0225] 三、2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成：

[0226] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1.5mmol 对溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵混合后，加热反应 24h，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化得 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑；

[0227] 四、在 -78℃ 的条件下，将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 1h，然后再加入 0.6mmol 苯基二氯化磷，反应 24h，用二氯甲烷萃取，萃取液在冰水浴下搅拌冷却，然后加双氧水氧化反应 24h，用二氯甲烷萃取，用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1，柱层析纯化，即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料（二苯双(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧(p-DPBBIPPO)）。

[0228] 本实验制备的二苯双(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧(p-DPBBIPPO) 的结构式如下：

[0229]



[0230] 实验六：

[0231] 磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法，其特征在于它的制备方法如下：

[0232] 一、2-硝基-N-苯基苯胺的合成：

[0233] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h，加丙酮萃取，用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%，柱层析纯化，得到 2-硝基-N-苯基苯胺；

[0234] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成：

[0235] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中，加热反应 5h，得 2-氨基-N-苯基苯胺；

[0236] 三、2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成：

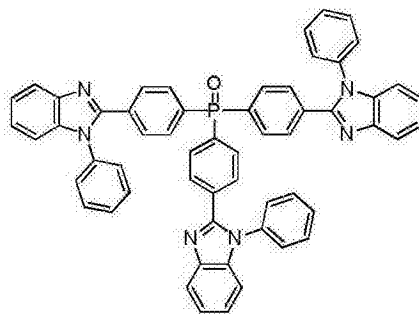
[0237] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1.5mmol 对溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵混合后，加热反应 24h，用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100，柱层析纯化得 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑；

[0238] 四、在 -78℃ 的条件下，将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 1h，然后再加入 0.5mmol 三氯化磷，反应 24h，用二氯甲烷萃取，萃取液在冰水浴下搅拌冷却，然后加双氧水氧化反应 24h，用二氯甲烷萃取，用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗，淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1，柱层析纯化，即得磷氧基团修饰 N-苯基-苯并咪唑电子传输材料（三(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧(p-DPBBIPPO)）。

[d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧 (p-TPBBIPPO))。

[0239] 本实验制备的三 (4-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧 (p-TPBBIPPO) 的结构式如下：

[0240]



[0241] 实验七：

[0242] 膦氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0243] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0244] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲啰啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0245] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

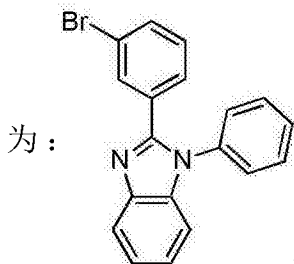
[0246] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

[0247] 三、2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0248] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1.5mmol 间溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑；

[0249] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 2mmol 二苯基氯化磷, 反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得膦氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (二苯基 (3-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧 (m-PBBIPPO))。

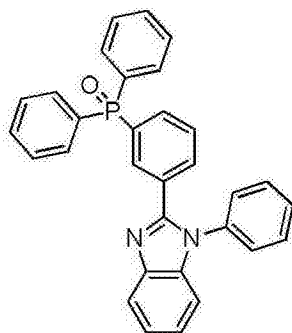
[0250] 本实验步骤三最终制备的 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑结构式分别



[0251] 本实验制备的二苯基 (3-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧

(m-PBBIPPO) 的结构式如下：

[0252]



[0253] 实验八：

[0254] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0255] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0256] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 20 ~ 48h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2-硝基-N-苯基苯胺；

[0257] 二、2-氨基-N-苯基苯胺的合成：

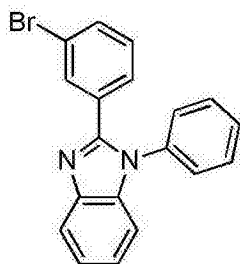
[0258] 将 1mmol 2-硝基-N-苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2-氨基-N-苯基苯胺；

[0259] 三、2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成：

[0260] 将 1mmol 2-氨基-N-苯基苯胺、1.5mmol 间溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑；

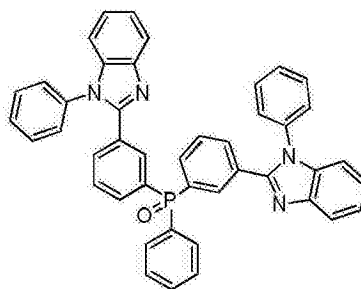
[0261] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 0.6mmol 苯基二氯化磷, 反应 12 ~ 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (苯基双 (3-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基) 苯基) 磷氧 (m-DPBBIPPO))。

[0262] 本实验步骤三最终制备的 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑结构式为：



[0263] 本实验制备的苯基双 (3-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基) 苯基) 磷氧 (m-DPBBIPPO) 的结构式如下：

[0264]



[0265] 实验九：

[0266] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0267] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0268] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 24h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0269] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

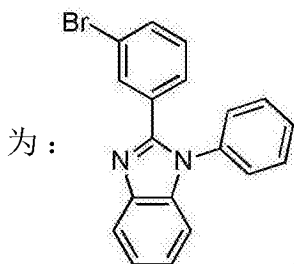
[0270] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

[0271] 三、2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0272] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺 1.5mmol 间溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑；

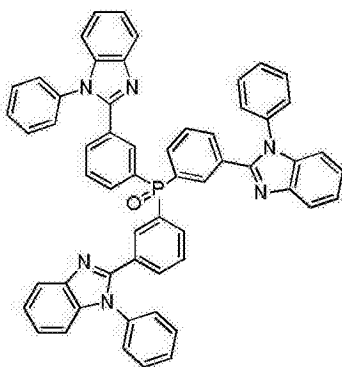
[0273] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 0.5mmol 三氯化磷, 反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (三 (3-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧 (m-TPBBIPPO))。

[0274] 本实验步骤三最终制备的 2-(3- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑结构式分别



[0275] 本实验制备的三 (3-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 膦氧 (m-TPBBIPPO) 的结构式如下：

[0276]



[0277] 实验十：

[0278] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0279] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0280] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中搅拌 24h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0281] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

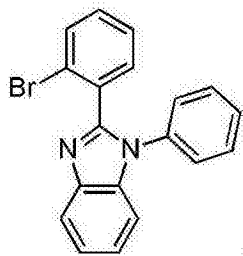
[0282] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 1mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

[0283] 三、2-(2- 溴苯基)-1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0284] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1.5mmol 邻溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑；

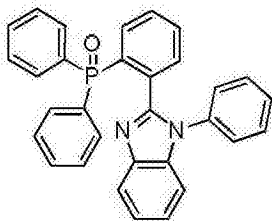
[0285] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 2mmol 二苯基氯化磷, 反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (二苯基 (2-(1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑-2- 基) 苯基) 膦氧 (o-PBBIPPO))。

[0286] 本实验步骤三最终制备的 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑其结构式为：



[0287] 本实验制备的二苯基 (2-(1- 苯基-1H- 苯并 [d] 咪唑-2- 基) 苯基) 膦氧 (o-PBBIPPO) 的结构式如下：

[0288]



[0289] 实验十一：

[0290] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0291] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0292] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 24h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0293] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

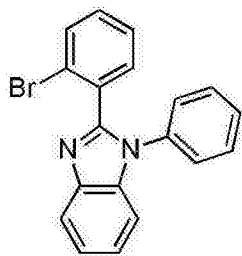
[0294] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

[0295] 三、2-(2- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0296] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1.5mmol 邻溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑；

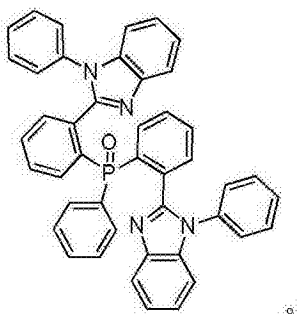
[0297] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 0.6mmol 苯基二氯化磷, 反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (苯基双 (2-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 磷氧 (o-DPBBIPPO))。

[0298] 本实验步骤三最终制备的 2-(2- 溴苯基)-1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑其结构式为：



[0299] 本实验制备的苯基双 (2-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 磷氧 (o-DPBBIPPO) 的结构式如下：

[0300]



[0301] 实验十二：

[0302] 磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料的制备方法如下：

[0303] 一、2- 硝基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0304] 将 1mmol 邻硝基苯胺、1.5mmol 溴苯、2mmol 碳酸钾、0.2mmol CuI 和 0.2mmol 邻菲罗啉在 1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮中搅拌 24h, 加丙酮萃取, 用石油醚和三乙胺的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中三乙胺的加入量为石油醚质量的 5%, 柱层析纯化, 得到 2- 硝基 -N- 苯基苯胺；

[0305] 二、2- 氨基 -N- 苯基苯胺的合成：

[0306] 将 1mmol 2- 硝基 -N- 苯基苯胺和 5mmol 铁粉在甲醇和水的混合物中, 加热反应 5h, 得 2- 氨基 -N- 苯基苯胺；

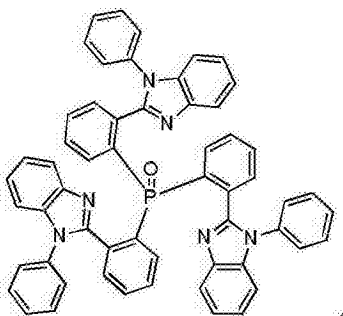
[0307] 三、2-(2- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的合成：

[0308] 将 1mmol 2- 氨基 -N- 苯基苯胺、1.5mmol 邻溴苯甲醛和 1.5mmol 偏重亚硫酸铵, 加热反应 24h, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中石油醚与乙酸乙酯的体积比为 1:100, 柱层析纯化得 2-(2- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑；

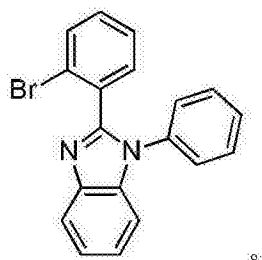
[0309] 四、在 -78℃ 的条件下, 将 2mmol 正丁基锂加入到 1mmol 2-(2- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑的 THF 溶液中反应 1h, 然后再加入 0.5mmol 三氯化磷, 反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 萃取液在冰水浴下搅拌冷却, 然后加双氧水氧化反应 24h, 用二氯甲烷萃取, 用乙酸乙酯和甲醇的混合物为淋洗剂淋洗, 淋洗剂中乙酸乙酯与甲醇的体积比为 20:1, 柱层析纯化, 即得磷氧基团修饰 N- 苯基 - 苯并咪唑电子传输材料 (苯基双 (2-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 磷氧 (o-DPBBIPPO))。

[0310] 本实验制备的 (苯基双 (2-(1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑 -2- 基) 苯基) 磷氧 (o-DPBBIPPO)) 的结构式如下：

[0311]



[0312] 本实验步骤三最终制备的 2-(2- 溴苯基) -1- 苯基 -1H- 苯并 [d] 咪唑结构式为：



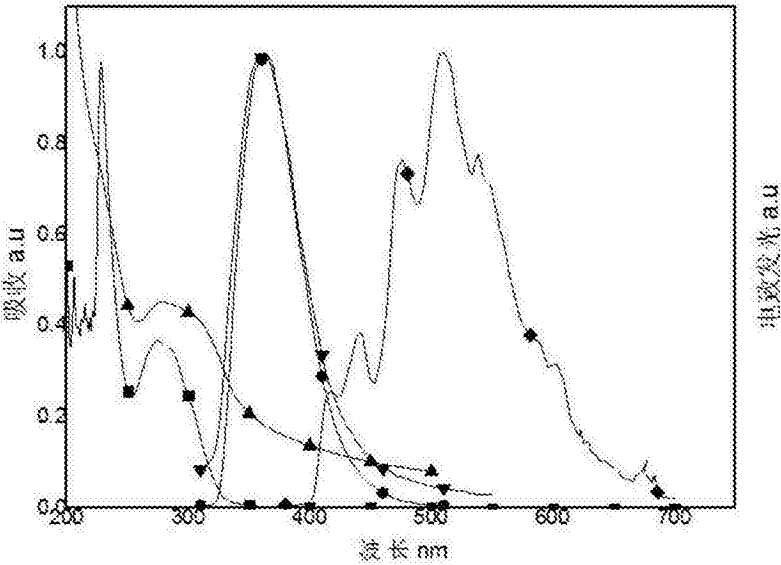


图 1

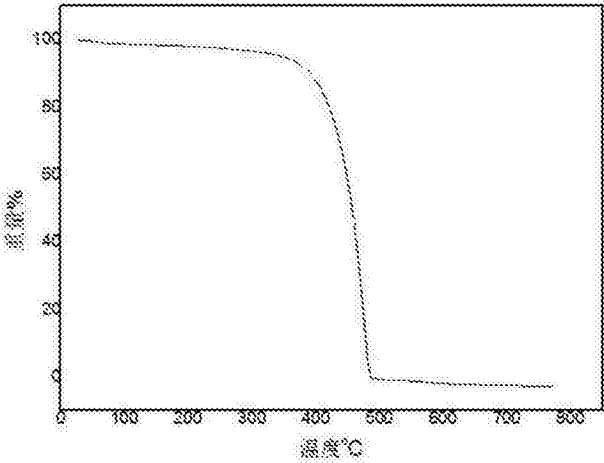


图 2

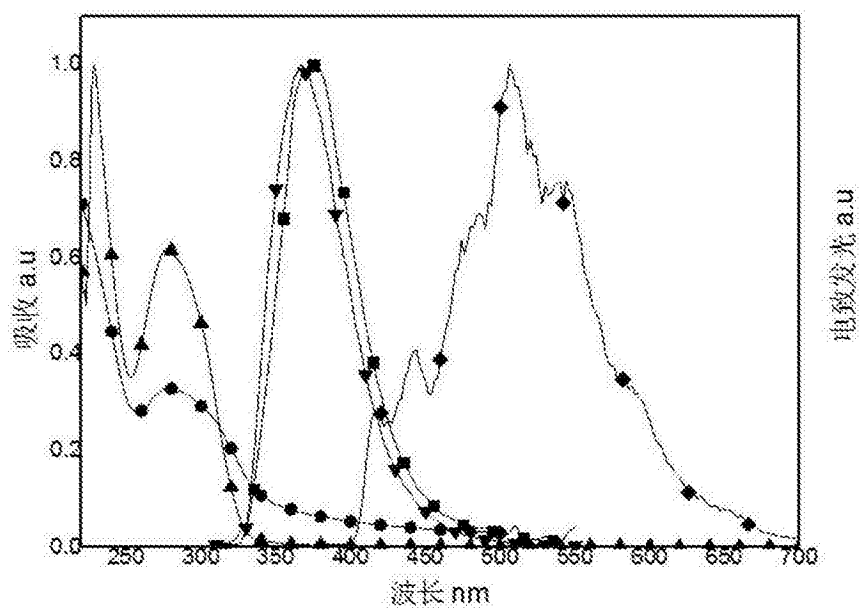


图 3

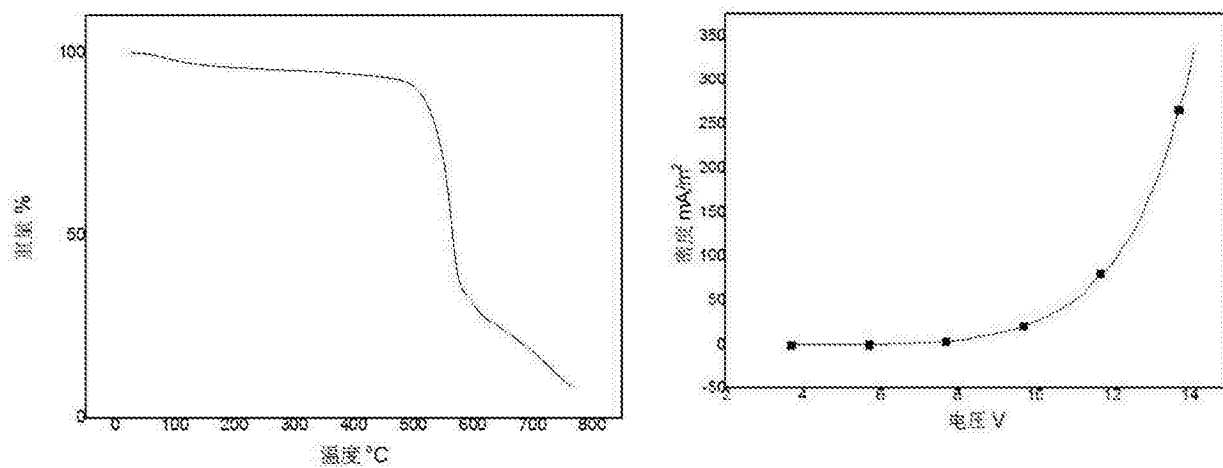


图 4

图 5

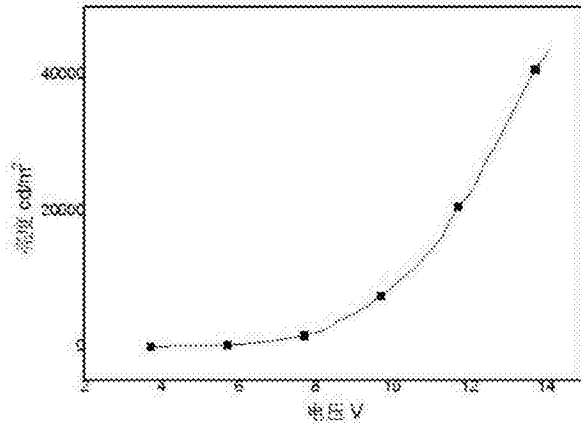


图 6

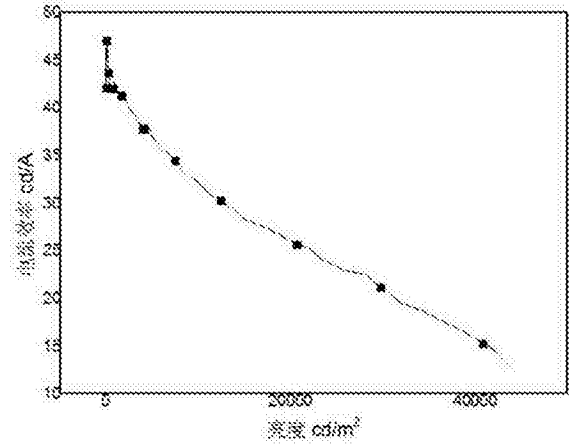


图 7

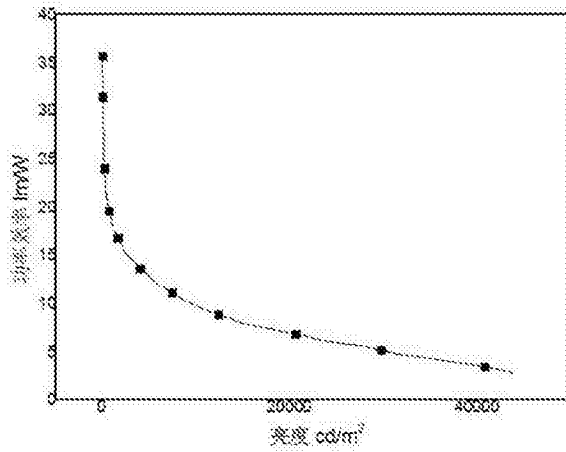


图 8

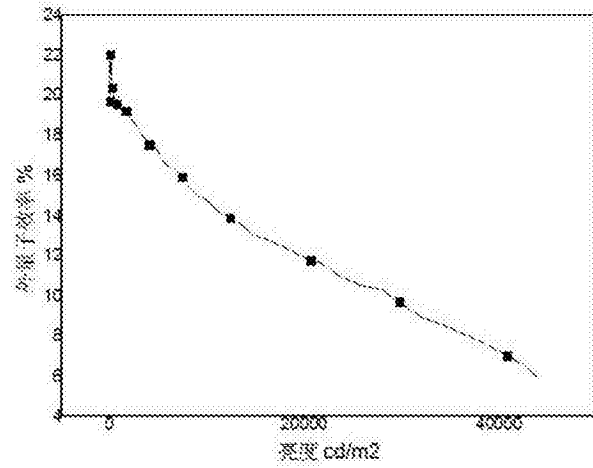


图 9

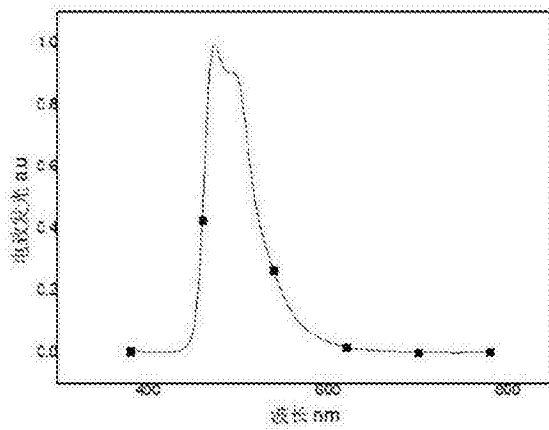


图 10

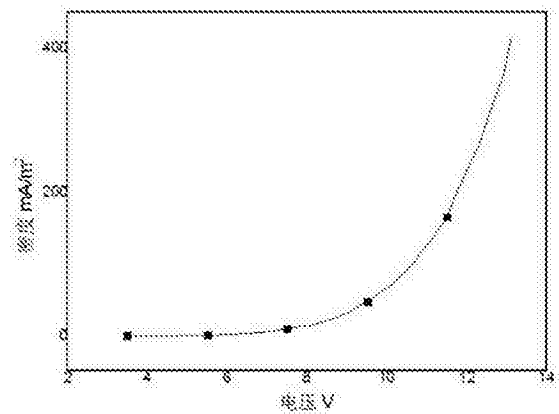


图 11

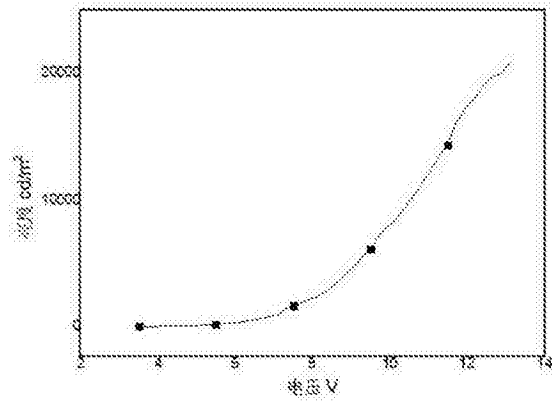


图 12

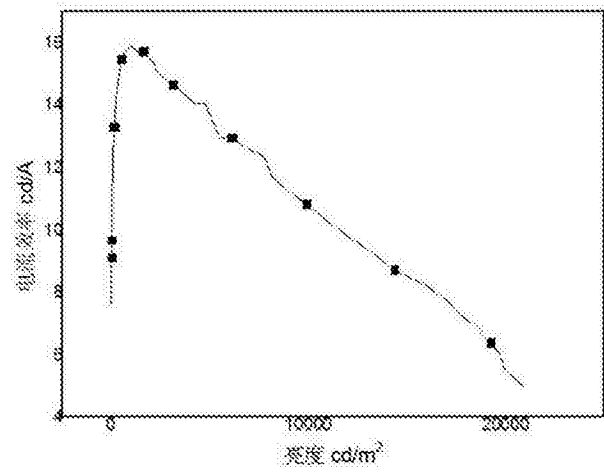


图 13

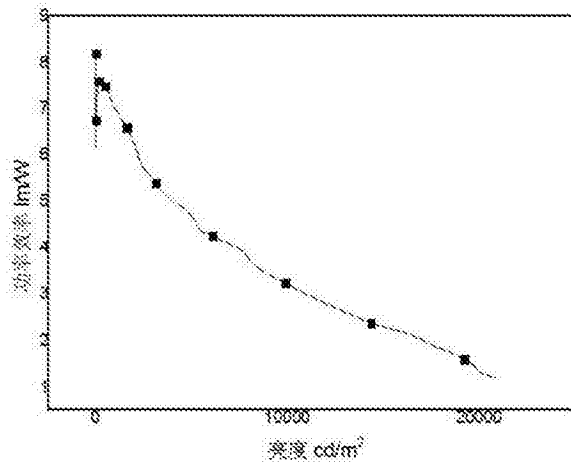


图 14

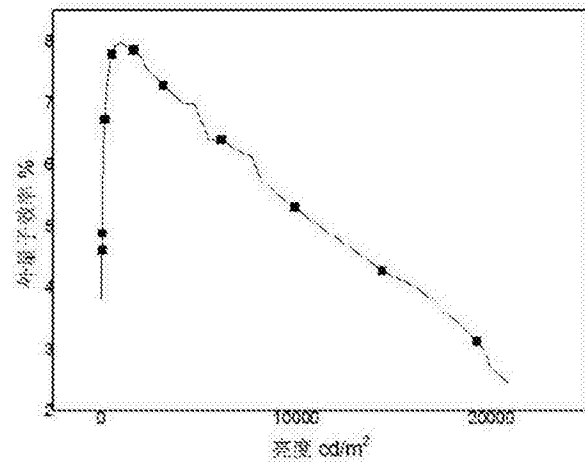


图 15

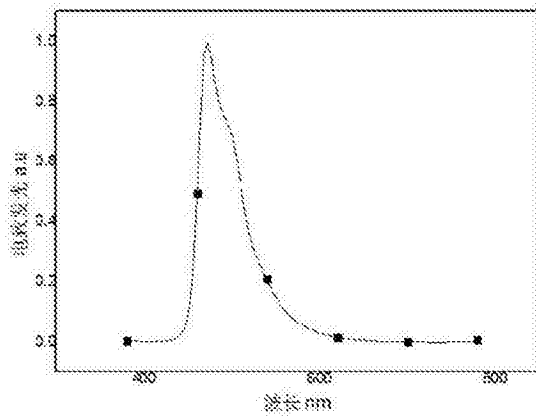


图 16

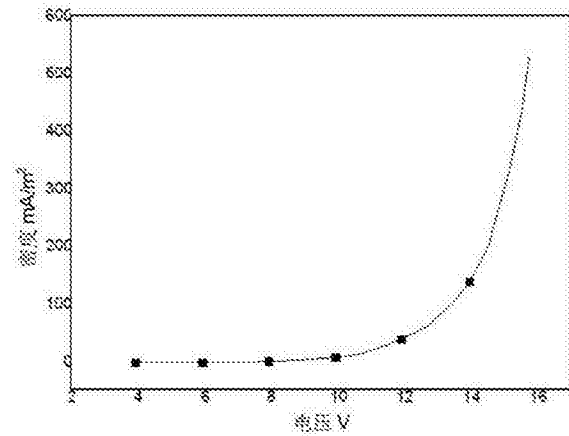


图 17

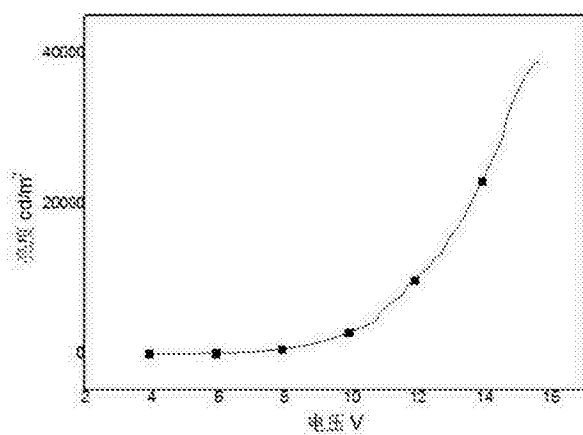


图 18

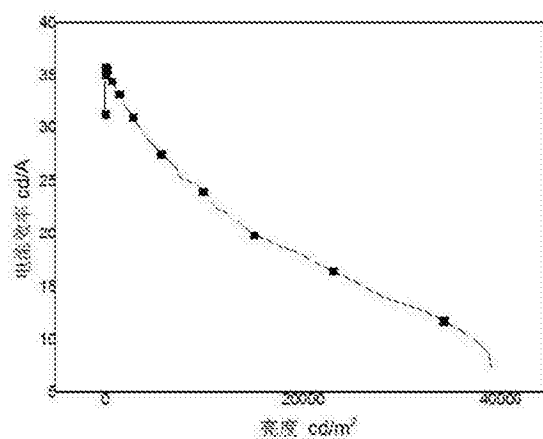


图 19

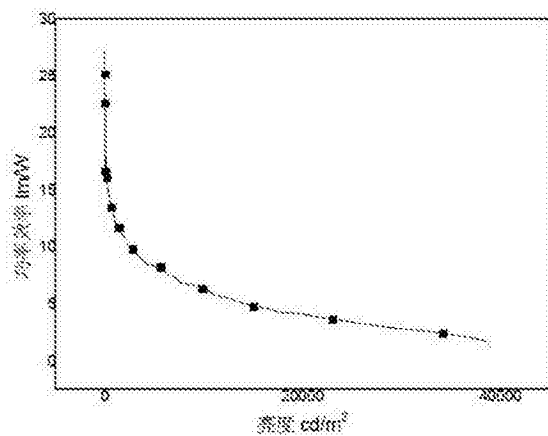


图 20

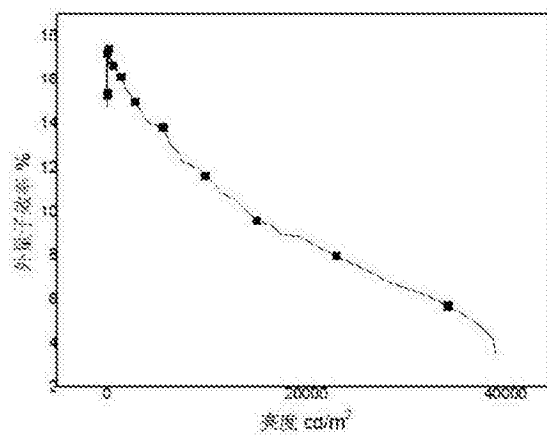


图 21

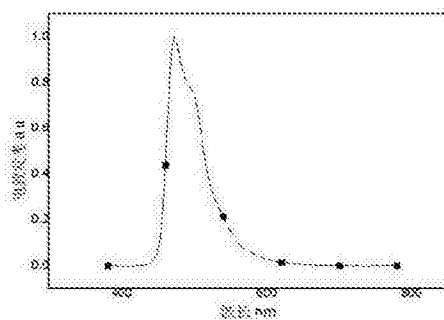


图 22

专利名称(译)	磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料、合成方法及电致磷光器件的制备方法		
公开(公告)号	CN104194778B	公开(公告)日	2016-03-30
申请号	CN201410498772.2	申请日	2014-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
[标]发明人	许辉 阚文敬		
发明人	许辉 阚文敬		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/6506 H01L51/54		
代理人(译)	何强		
其他公开文献	CN104194778A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

磷氧基团修饰N-苯基-苯并咪唑电子传输材料的制备方法，它涉及一种有机电致发光电子传输材料的合成。本发明为了解决现有有机电致发光器件在传输空穴和电子时，两者之间的不平衡，导致有机电致发光器件效率偏低的问题。本发明材料结构式：，方法：将正丁基锂加入到N-对溴苯基-2-苯基-苯并咪唑的THF溶液中，再加入二苯基氯化磷、苯基二氯化磷或三氯化磷，用二氯甲烷萃取，氧化反应后，用二氯甲烷萃取，即得。本发明制备的电致磷光器件将电致磷光器件的外量子效率为22%，裂解温度为243℃~363℃，提高了有机电致发光材料的发光效率和亮度。本发明属于有机电致磷光二极管器件材料的制备领域。

