



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106609138 A

(43)申请公布日 2017.05.03

(21)申请号 201510707889.1

(22)申请日 2015.10.27

(71)申请人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深  
圳大学城北大园区H栋208室

(72)发明人 孟鸿 胡钊 余洪涛 闫丽佳  
黄维

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事  
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07D 217/12(2006.01)

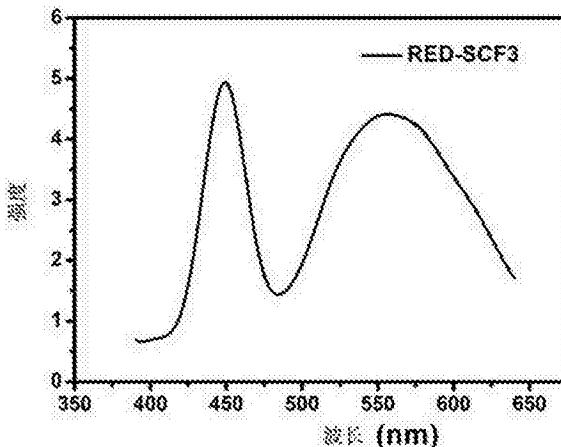
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

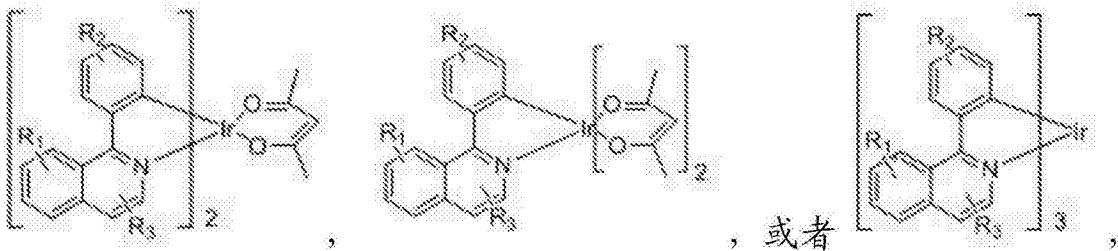
有机红色磷光发光材料及其制备方法和应  
用

(57)摘要

本发明公开有机红色磷光发光材料及其制  
备方法和应用。本发明通过在分子结构中引入憎  
水基团来提高材料的稳定性和发光性能,得到了一  
系列金属铱配合物。这一系列金属铱配合物作  
为有机红色磷光发光材料,发光效率相对同类的  
荧光材料和磷光材料都有明显的提高,是比较理  
想的红光磷光材料。同时通过对取代基团的调  
节,使材料的性能更加达到产业化的需求,可以  
对材料效能、成膜性、发光寿命等方面的调节,可  
以广泛应用于有机电致发光领域。



1. 一种有机红色磷光发光材料, 其特征在于, 其分子结构式如下:



其中,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 为憎水基团。

2. 根据权利要求 1 所述的有机红色磷光发光材料, 其特征在于,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 为  $OCF_3$ 或者  $SCF_3$ 。

3. 一种有机红色磷光发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

A、氮气保护下, 将 1-氯异喹啉、4-(三氟硫甲基)-苯硼酸、 $Pd(pph_3)_4$ 、碳酸钠和水加入到甲苯中, 加热回流过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末;

B、氮气保护下, 将化合物 2、三水合三氯化铵和水加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3;

C、氮气保护下, 将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物  $RED-SCF_3$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

A、氮气保护下, 将 1-氯异喹啉 30mmol、4-(三氟硫甲基)-苯硼酸 33mmol、 $Pd(pph_3)_4$  0.3mmol、碳酸钠 90mmol 和水 45ml 加入到 100ml 甲苯中, 加热回流过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末;

B、氮气保护下, 将化合物 23.3mmol、三水合三氯化铵 1.5mmol 和水 3.3ml 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3;

C、氮气保护下, 将化合物 30.81mmol、乙酰丙酮 2.67mmol 和碳酸钠 12.96mmol 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加入过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物  $RED-SCF_3$ 。

5. 一种有机红色磷光发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

A、氮气保护下, 将 1-氯异喹啉、4-(三氟氧甲基)-苯硼酸、 $Pd(pph_3)_4$ 、碳酸钠和水加入到甲苯中, 加热回流过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末;

B、氮气保护下, 将化合物 2、三水合三氯化铵和水加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3;

C、氮气保护下, 将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物  $RED-OCF_3$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

A、氮气保护下, 将 1-氯异喹啉 30mmol、4-(三氟氧甲基)-苯硼酸 33mmol、

Pd( $\text{pph}_3$ )<sub>4</sub> 0.3mmol、碳酸钠 90mmol 和水 45ml 加入到 100ml 甲苯中, 加热回流过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末;

B、氮气保护下, 将化合物 23.3mmol、三水合三氯化铵 1.5mmol 和水 3.3ml 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3;

C、氮气保护下, 将化合物 30.81mmol、乙酰丙酮 2.67mmol 和碳酸钠 12.96mmol 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 RED-OCF<sub>3</sub>。

7. 一种如权利要求 1 或 2 所述的有机红色磷光发光材料的应用, 其特征在于, 将所述有机红色磷光发光材料应用于有机电致发光器件中。

## 有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,尤其涉及有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 目前 OLED(有机电致发光器件)电视已经投入市场,并且引起了广泛的关注。而 OLED 显示屏已经被三星、LG、苹果等公司应用到了智能手机领域。随着应用开发的进步,对材料的发光性能、发光寿命、材料纯度要求越来越高。由于现有合成技术有限、材料提纯困难、以及有机化合物自身的毒性问题,使得 OLED 在产业化发展方面进展缓慢。

[0003] 有机电致发光技术作为最新一代的平板显示技术,其还可以用于照明光源。电致发光器件具有全固态结构,有机电致发光材料是器件的核心,新材料的开发是推动电致发光技术发展的动力,对原材料制备和器件优化也成为了现在有机电致发光产业的研究热点。

[0004] 电致磷光现象发现以来,受到科学家们的广泛重视,因为磷光材料的发光效率从理论上可以达到 100%,而荧光的理论极限是 25%,目前国内外很多科研机构都加大了磷光材料的研发力度,但是由于磷光材料合成价格高,合成工艺要求高,提纯困难,很难取得实质性的突破。

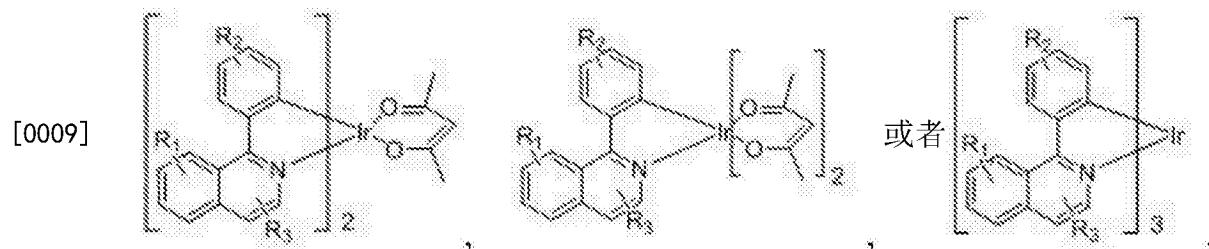
[0005] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

### 发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用,旨在解决现有的磷光材料合成工艺要求高、材料性能有待改进的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种有机红色磷光发光材料,其中,其分子结构式如下:



[0010] 其中,  $R_1, R_2, R_3$  为憎水基团。

[0011] 所述的有机红色磷光发光材料,其中,  $R_1, R_2, R_3$  为  $OCF_3$  或者  $SCF_3$ 。

[0012] 一种有机红色磷光发光材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0013] A、氮气保护下,将 1-氯异喹啉、4-(三氟硫甲基)-苯硼酸、 $Pd(pph_3)_4$ 、碳酸钠和水加入到甲苯中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到化合物 2,为白色粉末;

[0014] B、氮气保护下,将化合物 2、三水合三氯化铵和水加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 3;

[0015] C、氮气保护下,将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 RED-SCF<sub>3</sub>。

[0016] 所述的制备方法,其中,包括步骤:

[0017] A、氮气保护下,将 1-氯异喹啉 30mmol、4-(三氟硫甲基)-苯硼酸 33mmol、Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.3mmol、碳酸钠 90mmol 和水 45ml 加入到 100ml 甲苯中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到化合物 2,为白色粉末;

[0018] B、氮气保护下,将化合物 23.3mmol、三水合三氯化铵 1.5mmol 和水 3.3ml 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中,110℃加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 3;

[0019] C、氮气保护下,将化合物 30.81mmol、乙酰丙酮 2.67mmol 和碳酸钠 12.96mmol 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中,110℃加入过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 RED-SCF<sub>3</sub>。

[0020] 一种有机红色磷光发光材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0021] A、氮气保护下,将 1-氯异喹啉、4-(三氟氧甲基)-苯硼酸、Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、碳酸钠和水加入到甲苯中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到化合物 2,为白色粉末;

[0022] B、氮气保护下,将化合物 2、三水合三氯化铵和水加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 3;

[0023] C、氮气保护下,将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 RED-OCF<sub>3</sub>。

[0024] 所述的制备方法,其中,包括步骤:

[0025] A、氮气保护下,将 1-氯异喹啉 30mmol、4-(三氟氧甲基)-苯硼酸 33mmol、Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.3mmol、碳酸钠 90mmol 和水 45ml 加入到 100ml 甲苯中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到化合物 2,为白色粉末;

[0026] B、氮气保护下,将化合物 23.3mmol、三水合三氯化铵 1.5mmol 和水 3.3ml 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中,110℃加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 3;

[0027] C、氮气保护下,将化合物 30.81mmol、乙酰丙酮 2.67mmol 和碳酸钠 12.96mmol 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中,110℃加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 RED-OCF<sub>3</sub>。

[0028] 一种如上所述的有机红色磷光发光材料的应用,其中,将所述有机红色磷光发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0029] 有益效果:本发明通过在分子结构中引入憎水基团来提高材料的稳定性和发光性能,得到了一系列金属铱配合物。这一系列金属铱配合物作为有机红色磷光发光材料,发光效率相对同类的荧光材料和磷光材料都有明显的提高,是比较理想的红光磷光材料。同时

通过对取代基团的调节,使材料的性能更加达到产业化的需求,可以对材料效能、成膜性、发光寿命等方面的调节,可以广泛应用于有机电致发光领域。

### 附图说明

[0030] 图 1 为本发明实施例 1 所制得的 RED-SCF<sub>3</sub>的磷光测试光谱示意图。

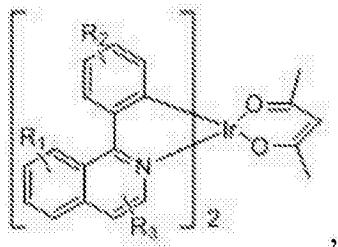
[0031] 图 2 为本发明实施例 1 所制得的 RED-SCF<sub>3</sub>的紫外吸收光谱示意图。

### 具体实施方式

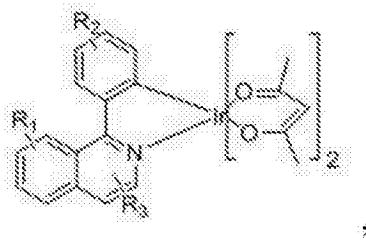
[0032] 本发明提供有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0033] 本发明所提供的一种有机红色磷光发光材料,其分子结构式如下:

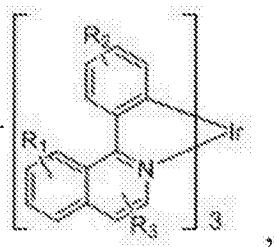
[0034]



[0035]



[0036] 或者

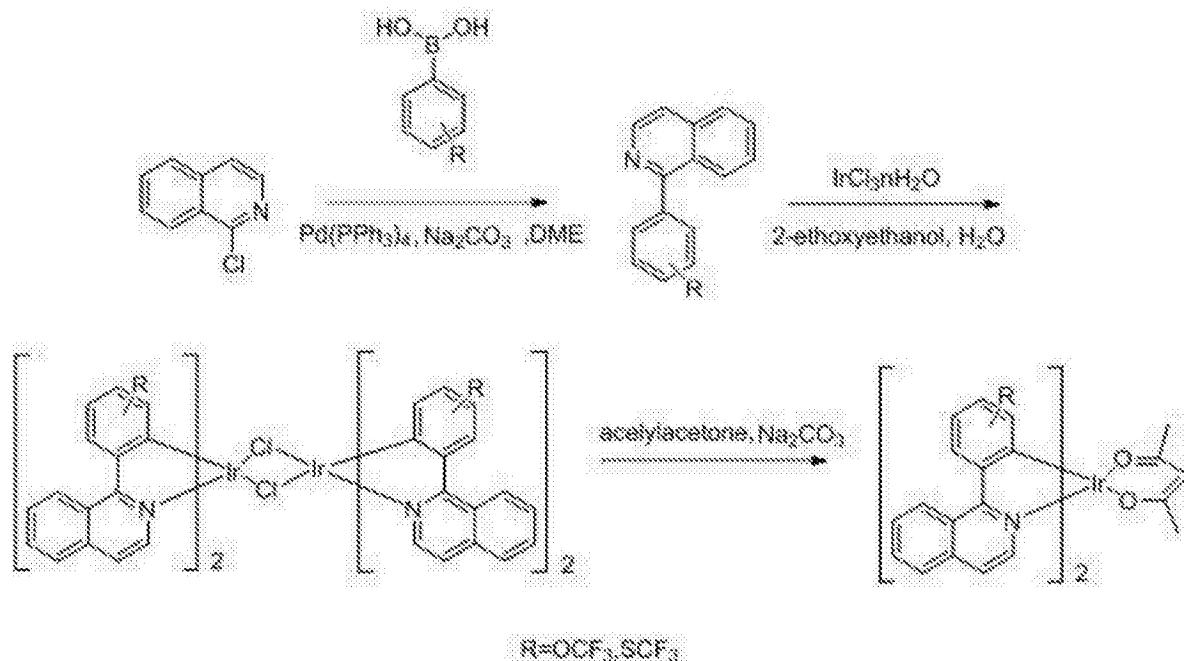


其中, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>为憎水基团。

[0037] 具体地, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>为 OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>或者 SCF<sub>3</sub>。本发明最大的改进点在于通过分子设计引入了憎水基团(如两种特殊的憎水基团 SCF<sub>3</sub>和 OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)。这两种基团的加入将提高材料的磷光性能,以及材料和器件的稳定性。同时,这两种特殊的官能团也是首次被用于电致发光材料的分子设计中,可以说是革命性的创新。

[0038] 本发明的有机红色磷光发光材料的合成路线如下所示:

[0039]



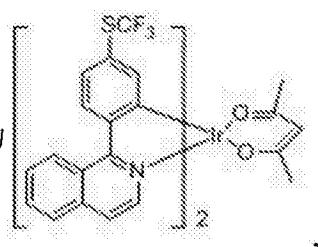
[0040] 具体包括步骤：

[0041] S1、氮气保护下,将 1- 氯异喹啉、4-R- 苯硼酸、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 和水加入到二甲醚中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到第一中间产物,为白色粉末;

[0042] S2、氮气保护下,将第一中间产物、三水合三氯化铱 ( $1\text{rCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 和水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 加入到乙二醇单乙醚 (2-ethoxyethanol) 中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到第二中间产物;

[0043] S3、氮气保护下,将第二中间产物、乙酰丙酮 (acetylacetone) 和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到有机红色磷光发光材料。

[0044] 具体来说,对于  $\text{RED-SCF}_3$ ,结构式为



其制备方法如下:

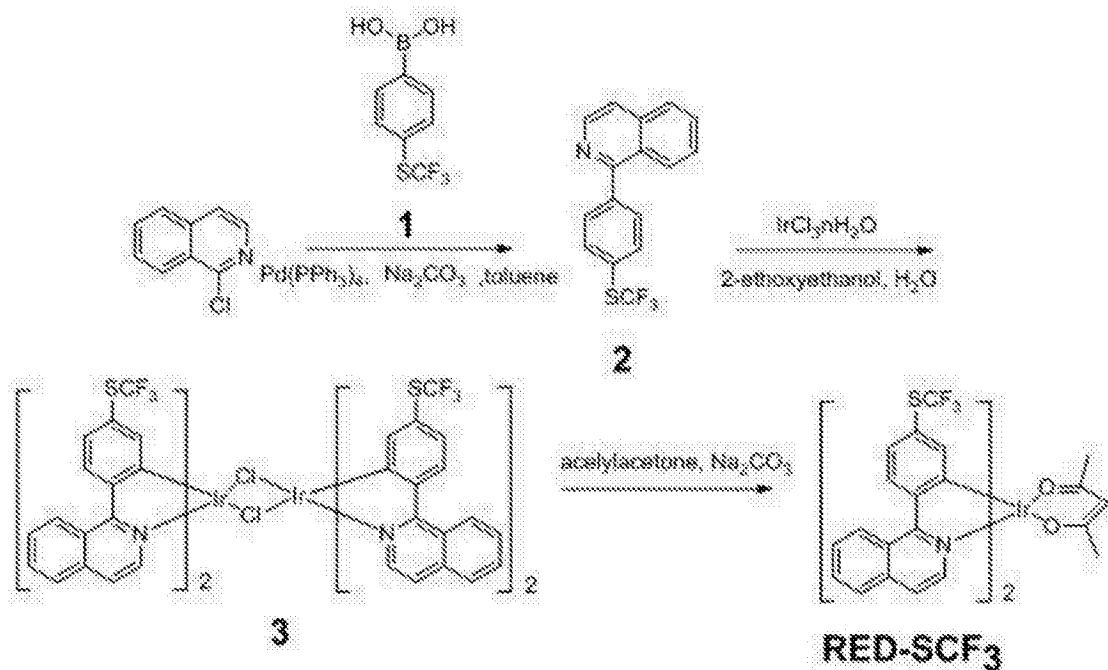
[0045] A、氮气保护下,将 1- 氯异喹啉、4-(三氟硫甲基)- 苯硼酸、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、碳酸钠和水加入到甲苯中,加热回流过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相,旋出有机溶剂,柱层析分离得到化合物 2,为白色粉末;

[0046] B、氮气保护下,将化合物 2、三水合三氯化铱和水加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物 3;

[0047] C、氮气保护下,将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中,加热过夜;待反应冷却至室温后,经水洗和二氯甲烷萃取,柱层析分离得到化合物  $\text{RED-SCF}_3$ 。

[0048] 上述制备方法的合成路线如下:

[0049]



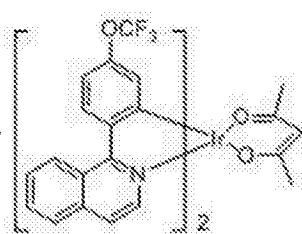
[0050] 作为上述制备方法的具体实施例 1, 包括步骤 :

[0051] A、氮气保护下, 将 1- 氯异喹啉 (4.89g, 30mmol)、4-( 三氟硫甲基 )- 苯硼酸 (7.33g, 33mmol)、Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (346mg, 0.3mmol)、碳酸钠 (9.5g, 90mmol) 和水 (45ml) 加入到 100ml 甲苯中, 加热回流过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末 ;

[0052] B、氮气保护下, 将化合物 2 (1g, 3.3mmol)、三水合三氯化铱 (0.53g, 1.5mmol) 和水 (3.3ml) 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃ 加热过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3 ;

[0053] C、氮气保护下, 将化合物 3 (0.86g, 0.81mmol)、乙酰丙酮 (0.27g, 2.67mmol) 和碳酸钠 (1.37g, 12.96mmol) 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃ 加入过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 RED-SCF<sub>3</sub>。所制得的 RED-SCF<sub>3</sub> 其磷光测试光谱和紫外吸收光谱分别如图 1 和图 2 所示。

[0054] 具体来说, 对于 RED-OCF<sub>3</sub>, 结构式为



其制备方法如下 :

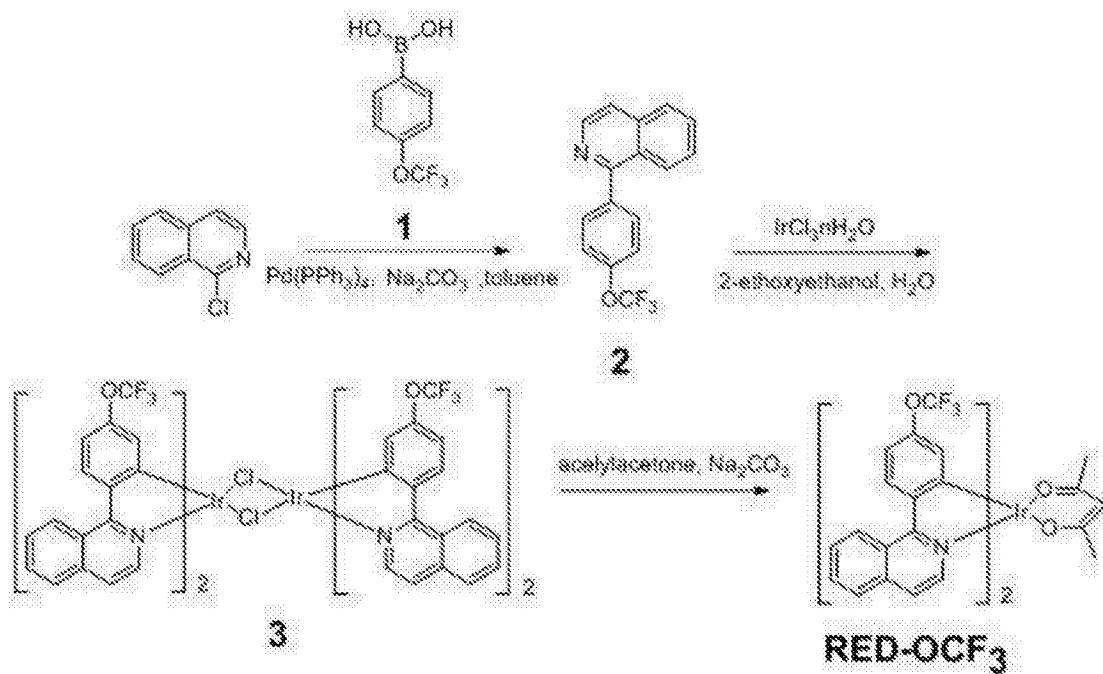
[0055] A、氮气保护下, 将 1- 氯异喹啉、4-( 三氟氧甲基 )- 苯硼酸、Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、碳酸钠和水加入到甲苯中, 加热回流过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末 ;

[0056] B、氮气保护下, 将化合物 2、三水合三氯化铱和水加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3 ;

[0057] C、氮气保护下, 将化合物 3、乙酰丙酮和碳酸钠加入到乙二醇单乙醚中, 加热过夜 ; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 RED-OCF<sub>3</sub>。

[0058] 上述制备方法的合成路线如下：

[0059]



[0060] 作为上述制备方法的具体实施例 2, 其包括步骤：

[0061] A、氮气保护下, 将 1-氯异喹啉 (4.89g, 30mmol)、4-(三氟氧甲基)-苯硼酸 (6.80g, 33mmol)、Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> (346mg, 0.3mmol)、碳酸钠 (9.5g, 90mmol) 和水 (45ml) 加入到 100ml 甲苯中, 加热回流过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和乙酸乙酯萃取合并有机相, 旋出有机溶剂, 柱层析分离得到化合物 2, 为白色粉末;

[0062] B、氮气保护下, 将化合物 2 (1g, 3.3mmol)、三水合三氯化铱 (0.53g, 1.5mmol) 和水 (3.3ml) 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 3;

[0063] C、氮气保护下, 将化合物 3 (0.86g, 0.81mmol)、乙酰丙酮 (0.27g, 2.67mmol) 和碳酸钠 (1.37g, 12.96mmol) 加入到 10ml 乙二醇单乙醚中, 110℃加热过夜; 待反应冷却至室温后, 经水洗和二氯甲烷萃取, 柱层析分离得到化合物 RED-OCF<sub>3</sub>。

[0064] 本发明还提供一种如上所述的有机红色磷光发光材料的应用, 具体是将所述有机红色磷光发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0065] 综上所述, 本发明通过在分子结构中引入憎水基团来提高材料的稳定性和发光性能, 得到了一系列金属铱配合物。这一系列金属铱配合物作为有机红色磷光发光材料, 发光效率相对同类的荧光材料和磷光材料都有明显的提高, 发光在 620nm 以上发光峰位, 是比较理想的红光磷光材料。同时通过对取代基团的调节, 使材料的性能更加达到产业化的需求, 可以对材料效能、成膜性、发光寿命等方面的调节, 可以广泛应用于有机电致发光领域。

[0066] 应当理解的是, 本发明的应用不限于上述的举例, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

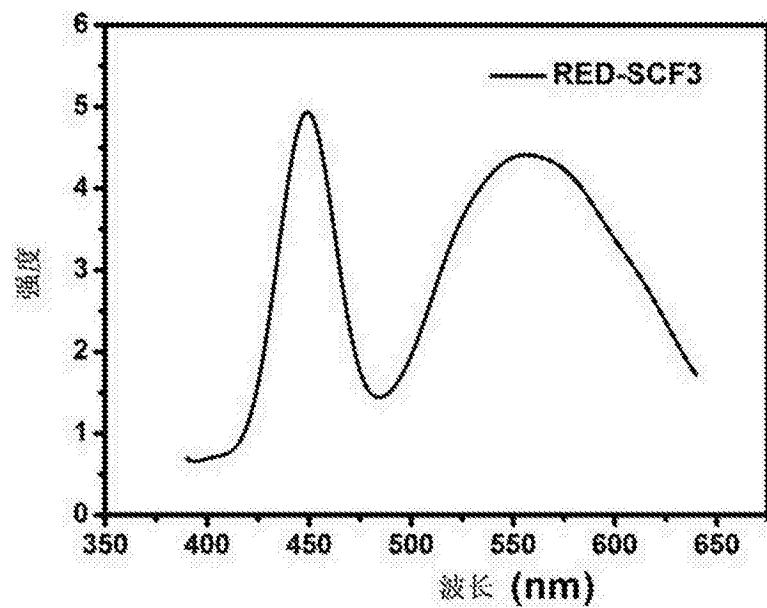


图 1

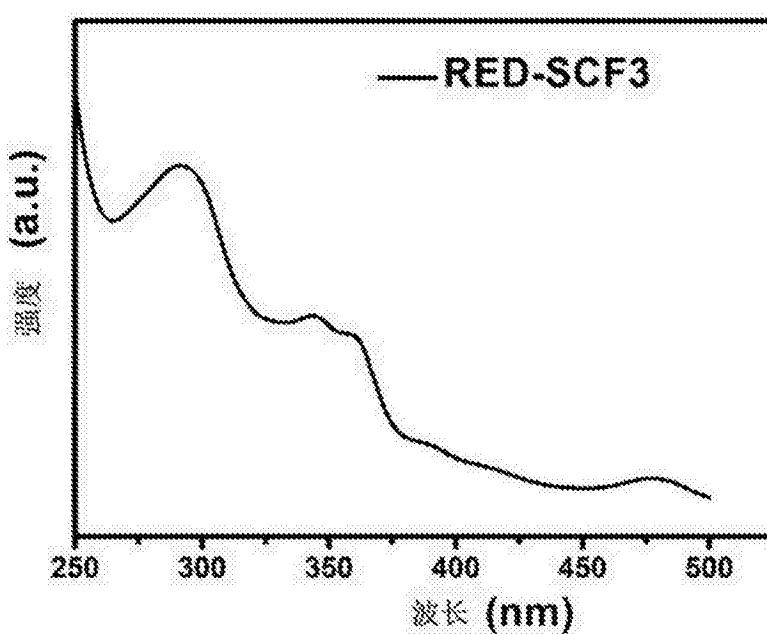


图 2

专利名称(译)	有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN106609138A</a>	公开(公告)日	2017-05-03
申请号	CN201510707889.1	申请日	2015-10-27
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
[标]发明人	孟鸿 胡钊 余洪涛 闫丽佳 黄维		
发明人	孟鸿 胡钊 余洪涛 闫丽佳 黄维		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54 C07D217/12		
代理人(译)	王永文		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开有机红色磷光发光材料及其制备方法和应用。本发明通过在分子结构中引入憎水基团来提高材料的稳定性和发光性能，得到了一系列金属铱配合物。这一系列金属铱配合物作为有机红色磷光发光材料，发光效率相对同类的荧光材料和磷光材料都有明显的提高，是比较理想的红光磷光材料。同时通过对取代基团的调节，使材料的性能更加达到产业化的需求，可以对材料效能、成膜性、发光寿命等方面的调节，可以广泛应用于有机电致发光领域。

