



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102559169 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201110430975. 4

(22) 申请日 2011. 12. 21

(71) 申请人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市西郊羊牯塘

(72) 发明人 朱卫国 石丹艳 刘煜 王亚飞
朱美香

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 10 页

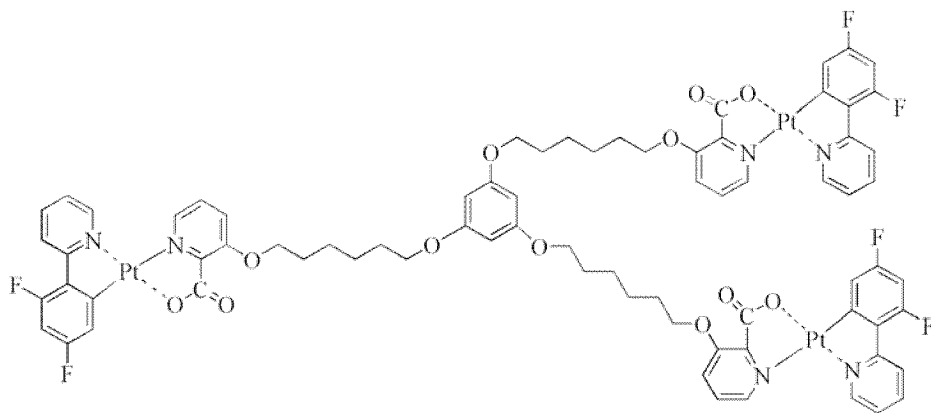
(54) 发明名称

树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料及其在聚合物电致白光器件中的应用

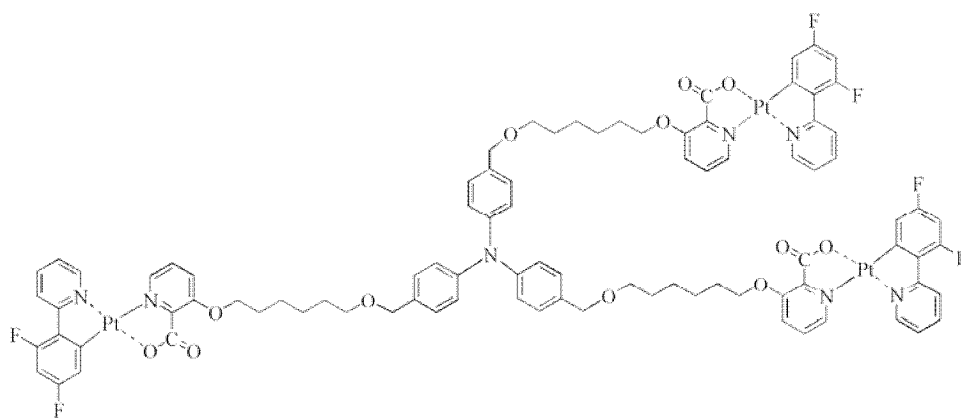
(57) 摘要

本发明涉及一类以均苯三酚、4,4',4''-三羟甲基三苯胺、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯为内核,蓝色磷光发色团[2-(4,6-二氟苯基)吡啶](吡啶-2-甲酸)合铂(II)[FPt(pic)]为树枝末端的树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料。这类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料可作为单一活性掺杂材料,用于制作单发光层聚合物电致发光器件,获得发光稳定的聚合物电致白光器件。器件的最大亮度达 535cd/m²。

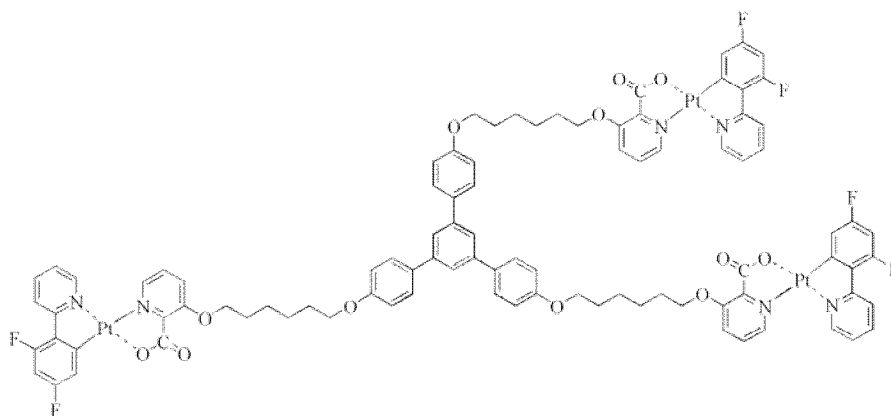
1. 树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料, 具有式 I、式 II 或式 III 所示结构, 是分别以均苯三酚、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯或 4,4',4''-三羟甲基三苯胺基团为内核, 蓝色磷光发光团 [2-(2,4-二氟苯基)吡啶](吡啶-2-甲酸)合铂(II) [FPt(pic)] 为树枝末端, 己氧基为树枝的材料;



式 I Ph-3Pt(dfppy)(pic)



式 II TPA-3Pt(dfppy)(pic)



式 III 4Ph-3Pt(dfppy)(pic)

2. 权利要求 1 所述材料的应用, 其特征在于, 将所述的电致磷光材料用作聚合物电致白光器件的单一活性掺杂材料, 实现聚合物电致发光器件的白光发射。

3. 根据权利要求 2 所述材料的应用, 其特征在于, 该掺杂材料与共轭高分子主体材料构成聚合物电致白光器件的发光层。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述材料的应用, 其特征在于, 所述的掺杂材料占发光层的重量

百分比浓度为 1wt%～8wt%。

5. 如权利要求 4 所述材料的应用,其特征在于,所述共轭高分子主体材料为聚乙烯吡唑。

6. 根据权利要求 5 所述材料的应用,其特征在于,所述的聚合物电致白光器件中的电荷注入层为聚二氧乙基噻吩 (PEDOT:PSS)。

树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料及其在聚合物电致白光器件中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光领域,特别涉及了一类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料及其在聚合物电致白光器件中的应用。

技术背景

[0002] 自 1994 年日本的 Kido 报道有机电致白光器件 (WOLEDs) 以来,WOLEDs 和聚合物电致白光器件 (WPLEDs) 作为新型绿色环保、固态光源,由于具有主动发光、驱动电压低、发光效率高、能耗低、体积小、重量轻、发光色彩丰富、易实现柔性大面积照明显示等优点,引起了世界各国的关注,并得到了迅速的发展^[1-7]。鉴于 WOLEDs/WPLEDs 在绿色环保节能照明和液晶显示器背景光源的巨大应用前景和市场潜力,美国的 GE 和 UDC 公司、德国的 Novalled 和 Osram 公司、荷兰的 Philip 公司、日本的 Konica Minolta 公司、韩国的 Samsung Electronics 公司在政府的支持下,从 2000 年开始,先后启动了 WOLEDs/WPLEDs 照明计划,以争取获得市场先机^[3]。2006 年日本 Konica Minolta 公司展示了在 1000cd/m² 下发光效率为 64lm/w 的 WOLEDs 面板^[4],2008 年 6 月美国 UDC 公司推出了 102lm/w 的 WOLEDs 面板^[5],器件的发光效率超过了照明用荧光灯的发光效率 (90lm/w),已达到进入照明市场所需的基本要求。

[0003] 目前,实现 WOLEDs/WPLEDs 白色发光主要有如下 5 种途径。(1) 将红、绿、蓝三基色的有机小分子发光材料,掺杂在不同层的发蓝光的有机小分子主体材料中,利用蒸镀的方法制作多发光层 WOLEDs,通过红、绿、蓝三色或者两种互补颜色发光的合理叠加,获得白光^[8-12]。(2) 将红、绿、蓝三基色的有机小分子发光材料,掺杂在同一发光层的主体材料中,制作单发光层 WOLEDs/WPLEDs。通过红、绿、蓝三色或两种互补颜色发光的合理叠加,获得白光^[13-16]。(3) 将一种发光客体材料掺杂在一种主体材料中,制作单发光层 WOLEDs/WPLEDs,通过调控主客体间的能量转移和主客体的发光,获得白光^[17-18]。(4) 将单分子聚合物电致白光材料构筑单发光层,制作单发光层 WPLEDs,利用单分子聚合物电致白光材料上连接的多发色团的发光,获得白光^[19-23]。(5) 将单分子有机电致白光材料掺杂在一种主体材料中,制作单发光层 WOLEDs/WPLEDs,利用单分子有机电致白光材料本身的发光和其活性中间体的发光,获得白光^[24-33]。其中途径 (5) 器件制作简单、发光色度稳定性好、其色度稳定性高于途径 (1) 和 (2) 器件的色度稳定性,发光效率高于途径 (3) 和途径 (4) 器件的发光效率,被认为是一种很有发展潜力的实现单发光层器件白光发射的方法。但目前单分子有机电致白光材料的研究较少,单发光层 WOLEDs 的发光效率只有 29lm/w^[20]。开发高效率、高稳定性的单分子有机电致白光材料及其高效率发光的单发光层 WOLEDs/WPLEDs 任重道远。

[0004] 附:主要参考文献

[0005] 1. Kido J, Hongawa K, Okuyama K et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64 :815-817.

[0006] 2. Kido J, Kimura M, Nagai K. Science. 1995, 267 :1332-1334.

[0007] 3. 曾美榕. 工业材料杂志, 2006, 239 :73-80.

- [0008] 4. 马东阁,分子科学学报,2007,23 :223-236.
- [0009] 5. <http://www.universaldisplay.com/default/asp?contentID=586>
- [0010] 6. Chi Y, Chou P T, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 638.
- [0011] 7. Reineke S, Lindner F, Schwartz G., Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K, Nature 459 (2009) 234.
- [0012] 8. Sun Y, Giebink N C, Kanno H, et al. Nature, 2006, 440 :908-912.
- [0013] 9. Kanno H, Sun Y R, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 2006, 89 :143516.
- [0014] 10. Dandrade B W, Thompson M E, Forrest S R. Adv. Mater., 2002, 14 :147-151.
- [0015] 11. Ho C-L, Wang W-Y, Wang Q, et al. Adv. Funct. Mater., 2008, 18 :928-937.
- [0016] 12. Wang Q, Ding J Q, Ma D G., Cheng Y X, Wang L X, Wang F S, Adv. Mater. 21 (2009) 2397.
- [0017] 13. Wu H, Zou J, Liu F, Wang L, Mikhailovsky A, Bazan G C, Yang W, Cao Y, Adv. Mater. 20 (2008) 696.
- [0018] 14. Niu Y, Liu M S, Ka J W, Bardeker J, Zin M T, Schofield R, Chi Y, Jen A K Y, Adv. Mater. 19 (2007) 300.
- [0019] 15. Zhang Y, Huang F, Jen AK J. Appl. Phys. Lett., 2008, 92 :5063303.
- [0020] 16. Sun J, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 2007, 91 :263503.
- [0021] 17. Dandrade B W, Holmes R J, Forrest S R. Adv. Mater., 2004, 16 :624-628.
- [0022] 18. Wu H B, Zou J H, Liu F, et al. Adv. Mater., 2008, 20 :696-702.
- [0023] 19. Liu J, Cheng Y, Xie Z, Geng Y, Wang L, Jing X, Wang F, Adv. Mater. 20 (2008) 1357.
- [0024] 20. Huang J S, Hou W J, Li J H et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89 :133509.
- [0025] 21. Li G, Sinar J. Appl. Phys. Lett., 2003, 83 :5359-5361.
- [0026] 22. Xu Y H, Guan R, Jiang J X, et al. J. Polymer. Sci. A :Polymer. Chem., 2008, 46 :453-463.
- [0027] 23. Wu F, Yang X, Neher D, et al. Adv. Funct. Mater., 2007, 17 :1085-1092.
- [0028] 24. Jiang J X, Xu Y H, Yang W, et al. Adv. Mater., 2006, 18 :1769-1773.
- [0029] 25. Liu J, Zhou Q, Cheng Y, et al. Adv. Mater., 2005, 17 :2974-2978.
- [0030] 26. Williams E L, Haavisto K, Li J, et al. Adv. Mater., 2007, 19 :197-202.
- [0031] 27. Yang X H, Wang Z X, Madakuni S, et al. Adv. Mater., 2008, 20 :2405-2409.
- [0032] 28. Furuta P T, Deng L, Garon S, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 :15388 ~ 15389.
- [0033] 29. 姜鸿基, 黄维. 化学进展, 2008, 20 :538-547.
- [0034] 30. 许运华, 彭俊彪, 曹镛. 化学进展, 2006, 18 :389 ~ 398.
- [0035] 31. 赵强, 李富友, 黄春辉. 化学进展, 2006, 18 :526 ~ 532.
- [0036] 32. Zhou G., Wang Q, Wang X, Ho C L, Wong W Y, Ma D, Wang L, Lin Z, J. Mater. Chem. 20 (2010) 7472.
- [0037] 33. Wang Y F, Liu Y, Li X S, Qi H R, Zhu M X, Wang L, Lei G T, Wei Q L, Zhu W G, Peng J B, Cao Y. Organic Electronics, 2010, 11 (12), 1954-1959.

发明内容

[0038] 针对现有技术所存在的问题,我们发明了一类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料,该类材料的特点是以均苯三酚、4,4',4''-三羟甲基三苯胺、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯为内核,蓝色磷光发色团[2-(2,4-二氟苯基)吡啶](吡啶-2-甲酸)合铂(II)[Pt(pic)]为树枝末端,己氧基为树枝,Ft(pic)磷光发色团通过烷氧键与内核相连。利用这类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料,通过溶液加工,制作了单发光层聚合物电致发光器件(PLEDs)。实现了树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料的单分子宽带发射,实现了单发光层PLEDs的白色发光。

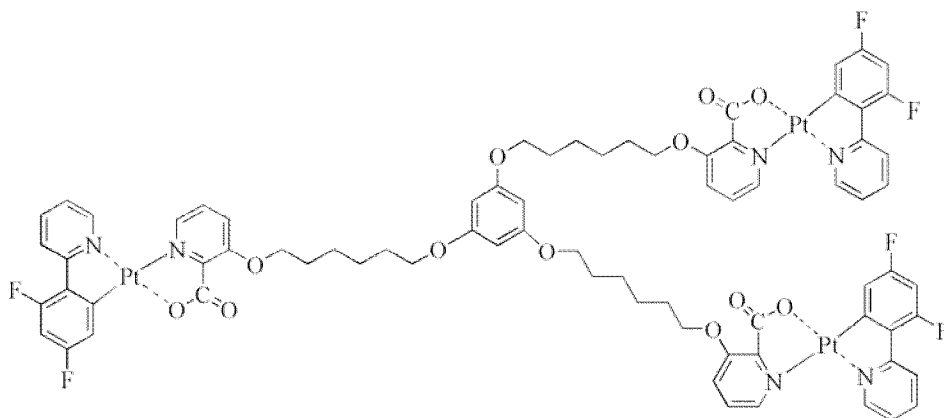
[0039] 因此,本发明的目的在于提供一类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料,该类材料具有很好的成膜性能;且在聚合物电致发光器件的聚合物主体材料中具有更好的分散性能;应用至聚合物电致发光器件中可获得更稳定白色发光。

[0040] 本发明的材料可以利用分子中三个蓝色磷光发色团本身的发光及其分子形成的excimer的发光,实现有机单分子发光材料的白色发光。

[0041] 本发明的另一目的在于将上述树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料作为单一活性发光材料、客体材料和掺杂剂应用于单发光层聚合物电致发光器件中,实现聚合物电致发光器件的白光发射。

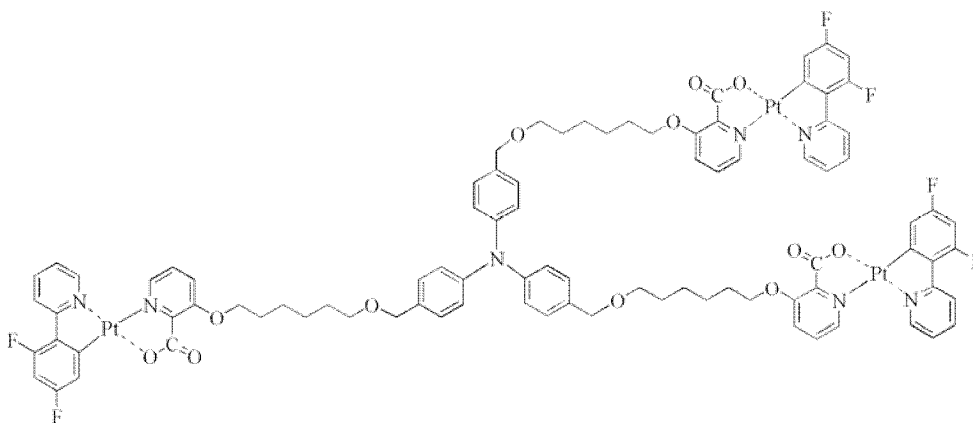
[0042] 本发明的树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料的内核为去氢的均苯三酚[或4,4',4''-三羟甲基三苯胺,或1,3,5-三(4-羟基苯基)苯],树枝末端为蓝色磷光发色团,树枝为己氧基。其中蓝色磷光发色团为异质环金属铂配合物,其环金属配体为2-(2,4-二氟苯基)吡啶,辅助配体为3-羟基-吡啶-2-甲酸衍生物。这类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料的分子结构可以是下列分子的任何一种。

[0043]



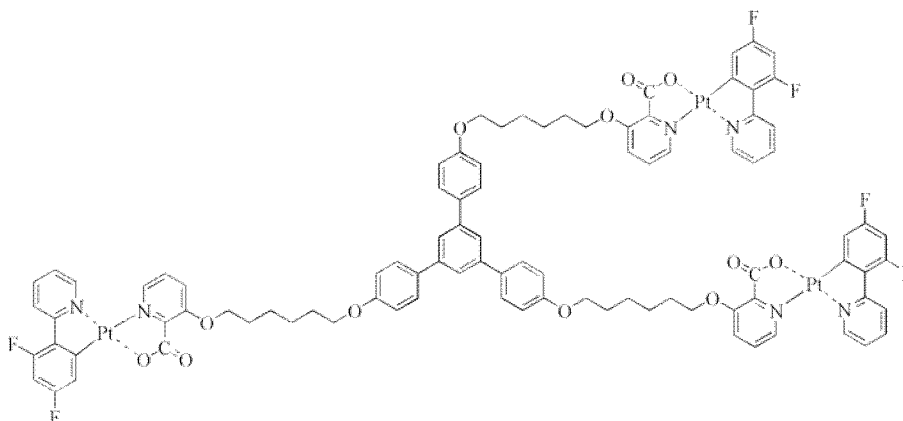
[0044] 式 I: Ph-3Pt(dfppy)(pic)

[0045]



[0046] 式 II :4Ph-3Pt(dfppy)(pic)

[0047]



[0048] 式 III :TPA-3Pt(dfppy)(pic)

[0049] 上述树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料,包括下面任何衍生物:

[0050] 以去氢的均苯三酚为内核的树枝状三核环金属铂配合物 Ph-3Pt(dfppy)(pic)。

[0051] 以去氢的 4,4',4''-三羟甲基三苯胺为内核的树枝状三核环金属铂配合物 TPA-3Pt(dfppy)(pic)。

[0052] 以去氢的 1,3,5-三(4-羟基苯基)苯为内核的树枝状三核环金属铂配合物 4Ph-3Pt(dfppy)(pic)。

[0053] 为了得到上述材料,本发明的合成方案如下:

[0054] 树枝状三(吡啶-2-甲酸)衍生物合成:三羟基芳基衍生物在碳酸铯作用下,与 1,6-二溴己烷发生亲核取代反应,合成得到三(溴己氧基)芳基衍生物;后者再在碳酸铯作用下,与 3-羟基-2-吡啶甲酸甲酯发生亲电取代反应,合成得到三(吡啶-2-甲酸甲酯)衍生物。该三(吡啶-2-甲酸甲酯)衍生物在 40% NaOH 溶液作用下,发生水解反应,合成得到树枝状三(吡啶-2-甲酸)衍生物。

[0055] 树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料的合成:树枝状三(吡啶-2-甲酸)衍生物在碳酸钠作用下,与二(2-(4,6-二氟)苯基吡啶)₂(μ-二氯)合铂发生去桥联反应,合成得到树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料。经柱层析分离得到纯品。

[0056] 本发明的树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料,与已公开的双核环金属铂配合物发光材料相比,其特点是:(1)由于树枝状的分子结构,设计的树枝状三核环金属铂配合物具有更好的成膜性能;且在聚合物主体材料中具有更好的分散性能;(2)聚集态发光

受限,有利于树枝状三核环金属铂配合物掺杂的单发光层聚合物电致发光器件获得更稳定白色发光;(3)分子中内核结构的改变,有利于调节树枝状三核环金属铂配合物的光电性能;因此,这类材料是一类很有发展前景的单分子电致白光材料。

[0057] 本发明的应用在于:树枝状三核环金属铂配合物作为单一活性的发光材料、客体材料和掺杂材料,用于制作单发光层聚合物电致发光器件,尤其是聚合物电致白光器件。

[0058] 所述的聚合物电致发光器件包括氧化锡铟导电玻璃衬底层(ITO),电子阻挡层,发光层和阴极层。其中电子阻挡层为聚二氧乙基噻吩(PEDOT)涂层;发光层为单一活性的发光材料和主体材料共混涂层;阴极为氟化锂与铝的沉积层;单一活性的发光材料为本发明所述的树枝状三核环金属铂配合物,其掺杂重量百分比浓度为1wt%~8wt%。

附图说明

[0059] 图1为本发明Ph-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱图

[0060] 图2为本发明Ph-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱图

[0061] 图3为本发明Ph-3Pt(dfppy)(pic)固体薄膜的荧光发射光谱图

[0062] 图4为本发明1wt% Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0063] 图5为本发明2wt% Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0064] 图6为本发明4wt% Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0065] 图7为本发明8wt% Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0066] 图8为本发明TPA-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱图

[0067] 图9为本发明TPA-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱图

[0068] 图10为本发明TPA-3Pt(dfppy)(pic)固体薄膜的荧光发射光谱图

[0069] 图11为本发明1wt% TPA-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0070] 图12为本发明4wt% TPA-3Pt(dfppy)(pic)-掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0071] 图13为本发明8wt% TPA-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0072] 图14为本发明4Ph-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱图

[0073] 图15为本发明4Ph-3Pt(dfppy)(pic)在二氯甲烷溶液中的荧光发射光谱图

[0074] 图16为本发明4Ph-3Pt(dfppy)(pic)固体薄膜的荧光发射光谱图

[0075] 图17为本发明1wt% 4Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0076] 图18为本发明2wt% 4Ph-3Pt(dfppy)(pic)掺杂PVK的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0077] 图 19 为本发明 4wt% 4Ph-3Pt(dfppy) (pic) 掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

[0078] 图 20 为本发明 8wt% 4Ph-3Pt(dfppy) (pic) 掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图

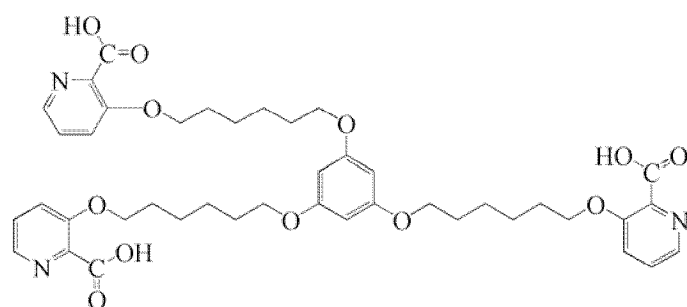
具体实施方式

[0079] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明,但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。

[0080] 实施例 1

[0081] 1,3,5-三(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸)己氧基)苯的合成

[0082]



[0083] 1.1 1,3,5-三(6-溴己氧基)苯的合成

[0084] 在 250mL 的三口瓶中,加入 4.0g(31.72mmol) 均三酚,34.8g(142.74mmol) 1,6-二溴己烷,48g 碳酸铯,150mLDMF,在室温下搅拌 72h,倒入水中,用 90mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相溶液。有机相溶液水洗 3 次,用无水硫酸镁干燥,常压旋转蒸馏出溶剂,剩余物用柱层析分离[填充剂:硅胶;展开剂:乙酸乙酯(EA):石油醚(PE)=1:5],得到透明油状液体 12.75g,收率 65.3%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃),ppm:6.07(s,3H),3.93(s,6H),3.45(t,6H,J=5.6,6.0Hz),1.91(m,6H),1.79(m,6H),1.51(m,12H)。

[0085] 1.2 1,3,5-三(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基)苯的合成

[0086] 在 100mL 的单口瓶中,加入 1.0g(1.63mmol) 1,3,5-三(6-溴己氧基)苯,1.12g(7.34mmol) 3-羟基吡啶-2-甲酸甲酯,3.2g 碳酸铯,40mL 丙酮,氮气保护下于 80℃ 反应 24h,停止反应。冷却后将反应液倒入水中,用 60mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相溶液。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,常压旋转蒸馏出溶剂,剩余物用柱层析分离(填充剂:硅胶;展开剂:EA:PE=1:3),得到黄色黏稠液体 1.26g,收率 93%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃),ppm:8.27(s,3H),7.39(m,6H),6.07(s,3H),4.14(t,6H,J=7.1,19.2Hz),3.97(s,9H),3.95(m,6H),1.89(m,6H),1.81(m,6H),1.56(m,12H)。

[0087] 1.3 1,3,5-三(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸)己氧基)苯的合成

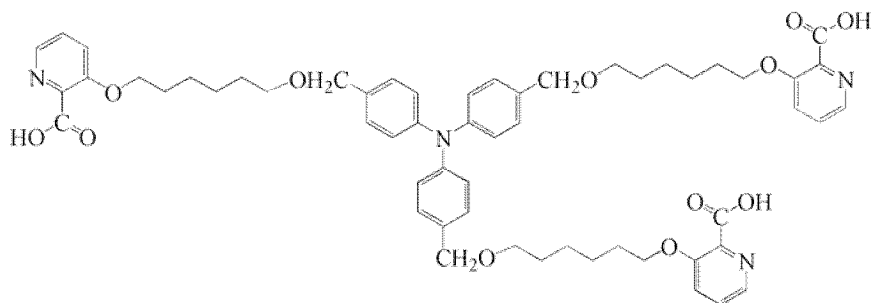
[0088] 在 100mL 的单口瓶中,加入 1.26g(1.52mmol) 1,3,5-三(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基)苯,4mL 40%氢氧化钠水溶液,20mL 四氢呋喃,4mL 乙醇,氮气的保护下,于 60℃ 反应 2h,再在室温下反应 24h。然后将反应混合液倒入水中,用稀盐酸调节混合液 pH 至 2 左右,用 60mL 二氯甲烷分 3 次萃取混合液,合并有机相溶液。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,常压旋转蒸馏出溶剂,得到黄色固体 0.95g,收率 86.4%。Mp:75℃。¹H

NMR(400MHz, CDCl_3), ppm: 8.22(s, 3H), 7.55(d, 3H, $J = 3.6\text{Hz}$), 7.48(d, 3H, $J = 8.4\text{Hz}$), 6.07(s, 3H), 4.18(t, 6H, $J = 5.6, 5.6\text{Hz}$), 3.94(d, 6H, $J = 4.8\text{Hz}$), 1.95(m, 6H), 1.81(m, 6H), 1.58(m, 12H).

[0089] 实施例 2

[0090] 三[4-(6-(3-吡啶氧基-吡啶-2-甲酸)己氧基甲基)]三苯胺的合成

[0091]



[0092] 2.1 4,4',4''-三(羟甲基)三苯胺的合成

[0093] 在 50mL 单口瓶中,加入 0.67g(2.04mmol)4,4',4''-三(醛基)三苯胺,0.45g(11.84mmol) NaBH_4 ,乙醇 30mL,氮气的保护下,于室温反应 24h。然后将反应混合液倒入水中,用 60mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,常压旋转蒸馏出溶剂,得白色固体 0.53g,收率 77.5%。Mp:122℃。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3), ppm:7.02(d, 6H, $J = 4.0\text{Hz}$), 6.95(d, 6H, $J = 3.6\text{Hz}$), 4.78(s, 6H), 2.0(s, 3H).

[0094] 2.2 4,4',4''-三[(6-溴己氧基)甲基]三苯胺的合成

[0095] 在 50mL 单口瓶中,加入 0.53g(2.04mmol)4,4',4''-三(羟甲基)三苯胺,2.3g(9.43mmol)1,6-二溴己烷,0.63g(26.25mmol) NaH ,DMF 30mL,氮气保护下,于室温反应 72h。然后将反应混合液倒入水中,用 45mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,常压旋转蒸馏出溶剂,得到浅黄色油状液体 0.6g,收率 35.7%。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3), ppm:7.22(d, 6H, $J = 4.0\text{Hz}$), 7.05(d, 6H, $J = 3.6\text{Hz}$), 4.48(s, 6H), 3.50(t, 6H, $J = 5.6, 5.6\text{Hz}$), 3.42(t, 6H, $J = 5.6, 5.6\text{Hz}$), 1.88(m, 6H), 1.73(m, 6H), 1.59(m, 6H), 1.45(m, 12H).

[0096] 2.3 三[4-(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基甲基)]三苯胺的合成

[0097] 在 50mL 单口瓶中,加入 0.6g(0.73mmol)4,4',4''-三[(6-溴己氧基)甲基]三苯胺,0.5g(3.28mmol)3-羟基吡啶-2-甲酸甲酯,1.2g(3.68mmol)碳酸铯,25mL 丙酮,氮气保护下于 80℃反应 24h,停止反应,冷却后将其倒入水中,用 45mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,常压旋转蒸馏出溶剂,剩余物用柱层析分离(填充剂:硅胶;展开剂:EA:PE = 1:3),得到黄色黏稠液体 0.32g,收率 42.27%。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3), ppm:8.24(s, 3H), 7.37(m, 6H), 7.19(d, 6H, $J = 3.6\text{Hz}$), 7.03(d, 6H, $J = 4.0\text{Hz}$), 4.42(s, 6H), 4.07(t, 6H, $J = 8.0, 12.0\text{Hz}$), 3.95(s, 9H), 3.51(t, 6H, $J = 4.0, 8.0\text{Hz}$), 2.03(m, 6H), 1.86(m, 6H), 1.67(m, 6H), 1.51(m, 6H).

[0098] 2.4 三[4-(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸)己氧基甲基)]三苯胺的合成

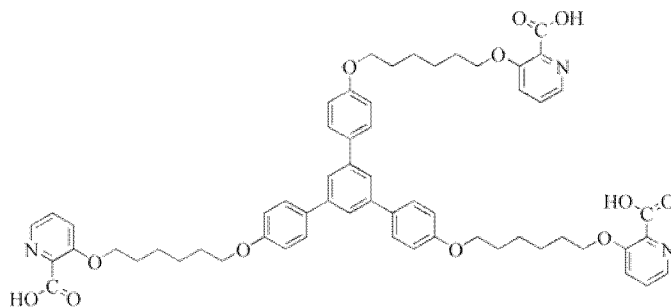
[0099] 在 100mL 的单口瓶中,加入 0.32g(0.31mmol)三[4-(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基甲基)]三苯胺,2mL 40%氢氧化钠水溶液,10mL 四氢呋喃,2mL 乙醇,氮气的保

护下,于 60℃反应 2h,再在室温下反应 24h。然后将反应混合物倒入水中,用稀盐酸调节溶液 pH 至 2 左右,用 45mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤,常压旋转蒸馏出溶剂,得到桔红色固体 0.28g,收率 90.5%。Mp :86℃。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), ppm :8.24(s, 3H), 7.37(m, 6H), 7.19(d, 6H, J = 3.6Hz), 7.03(d, 6H, J = 4.0Hz), 4.42(s, 6H), 4.07(t, 6H, J = 8.0, 12.0Hz), 3.51(t, 6H, J = 4.0, 8.0Hz), 2.03(m, 6H), 1.86(m, 6H), 1.67(m, 6H), 1.51(m, 6H)。

[0100] 实施例 3

[0101] 1,3,5-三[4-(6-(3-羟基-吡啶-2-甲酸)己氧基)苯基]苯的合成

[0102]



[0103] 3.1 4-(6-溴己氧基)溴苯的合成

[0104] 在 250mL 单口瓶中,加入 5.4g(31.2mmol) 对溴苯酚,38g(156mmol) 1,6-二溴己烷,14g(94mmol) 碳酸钾和 100mL 丙酮,氮气保护下,于 80℃反应 24h。冷却至室温,过滤。常压旋转蒸馏出溶剂,减压蒸馏除去未反应的 1,6-二溴己烷。剩余物用柱层析分离(填充剂:硅胶;展开剂:PE),得到浅黄色粘稠液体 5.8g,收率 55.3%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), ppm :7.47(d, 2H, J = 8.0Hz), 6.79(d, 6H, J = 8.0Hz), 4.10(t, 2H, J = 8.0, 8.0Hz), 3.95(t, 2H, J = 8.0, 8.0Hz), 1.83(m, 2H), 1.71(m, 2H), 1.52(m, 4H)。

[0105] 3.2 4-[6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基]溴苯的合成

[0106] 在 250mL 单口瓶中,加入 5.7g(14.0mmol) 4-(6-溴己氧基)溴苯,2.14g(14.0mmol) 3-羟基吡啶-2-甲酸甲酯,3.0g(20mmol) 碳酸钾和 80mL 丙酮,氮气保护下,于 80℃反应 24h。冷却,过滤。常压旋转蒸馏出溶剂,剩余物用柱层析分离(填充剂:硅胶;展开剂:EA:PE = 1:3),得到白色固体 4.8g,收率 84.03%。Mp :60℃。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), ppm :8.32(d, 1H, J = 4.0Hz), 7.45(m, 4H), 6.83(d, 2H, J = 12.0Hz), 4.13(t, 2H, J = 8.0, 6.4Hz), 4.02(t, 2H, J = 16.0, 6.4Hz), 4.00(s, 3H), 1.94(m, 4H), 1.61(m, 4H)。

[0107] 3.3 4-[6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基]苯硼酸酯的合成

[0108] 在 100mL 单口瓶中,加入 3.8g(9.32mmol) 4-[6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯)己氧基]溴苯,2.82g(11.2mmol) 双频哪醇硼酸酯,2.82g(3.15mmol) PdCl₂(dppf)₂, 3.0g(30mmol) 醋酸钾和 100mL 1,4-二氧六环,氮气保护下,于 80℃反应 24h。冷却至室温,将反应液倒入水中,用 60mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液,合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥,过滤。常压旋转蒸馏出溶剂,得到浅黄色粘稠液体 3.45g,收率 81.3%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), ppm :8.38(d, 1H, J = 4.0Hz), 7.86(d, 2H, J = 8.4Hz), 7.51(m, 2H), 7.00(d, 2H, J = 8.0Hz), 4.20(t, 2H, J = 8.0, 6.4Hz), 4.13(t, 2H, J = 16.0, 6.4Hz), 4.03(s, 3H), 2.06(m, 4H), 1.61(m, 4H), 1.44(s, 12H)。

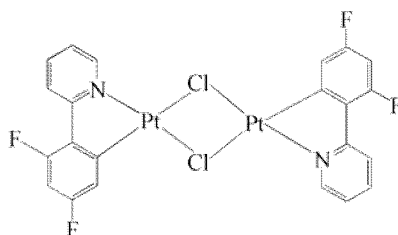
[0109] 3.4 1,3,5-三[4-(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸)己氧基)苯基]苯的合成

[0110] 在 100mL 单口瓶中, 加入 3.45g (7.85mmol) 4-[6-(3-吡啶氧基-2-甲酸甲酯) 己氧基] 苯硼酸酯, 0.66g (2.1mmol) 1,3,5-三溴苯, 0.45g (0.39mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 4.14g 碳酸钾, 15mL 水, 30mL 甲苯和 15mL 乙醇, 氮气保护下, 于 80℃ 反应 24h。冷却, 将反应液倒入水中, 用稀盐酸调 pH 至 2, 再用 45mL 二氯甲烷分 3 次萃取反应混合液, 合并有机相。有机相溶液用无水硫酸镁干燥, 过滤。常压旋转蒸馏出溶剂, 剩余物用柱层析分离 (填充剂: 硅胶; 展开剂: THF), 得到浅棕色粘稠液体 1.34g, 收率 62.68%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), ppm: 8.32 (d, 3H, $J = 4.0\text{Hz}$), 7.78 (m, 15H), 7.09 (d, 6H, $J = 8.4\text{Hz}$), 4.30 (t, 6H, $J = 8.0, 6.0\text{Hz}$), 4.16 (t, 6H, $J = 16.0, 6.4\text{Hz}$), 2.16 (m, 8H), 1.72 (m, 8H), 1.44 (m, 8H)。

[0111] 实施例 4

[0112] 4.1 { [2-(4,6-二氟苯基) 吡啶]- $\text{C}^{2'}$, N } (μ -二氯) 合铂的合成

[0113]

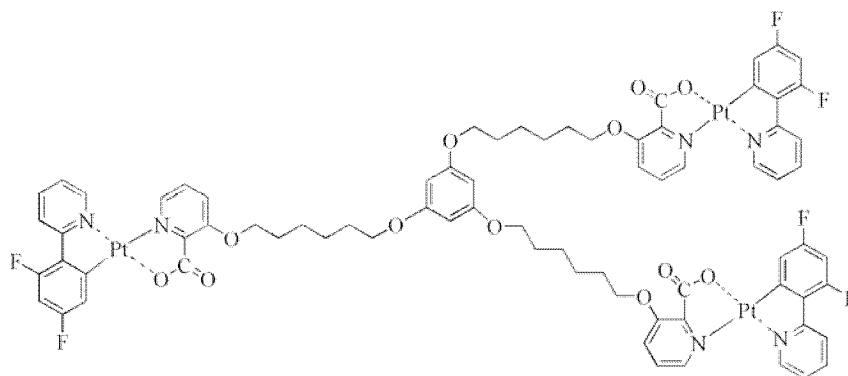


[0114] 在 50mL 三口瓶中, 加入 1.04g (5.42mmol) 2-(2,4-二氟苯基) 吡啶, 900mg (2.17mmol) K_2PtCl_4 , 21mL 乙二醇单乙醚和 7mL 水, 磁力搅拌, 通氮气排氧 30min, 再升温回流反应 24h。冷却, 析出黄色固体。抽滤, 固体用少许无水乙醇洗涤, 真空干燥, 以二氯甲烷做洗脱剂, 200 ~ 300 目中性硅胶为固定相, 用快速柱层析分离, 得黄绿色粉末状固体 1.21g, 收率 66.5%。

[0115] 实施例 5

[0116] 5.1 Ph-3Pt(dfppy) (pic) 的合成

[0117]

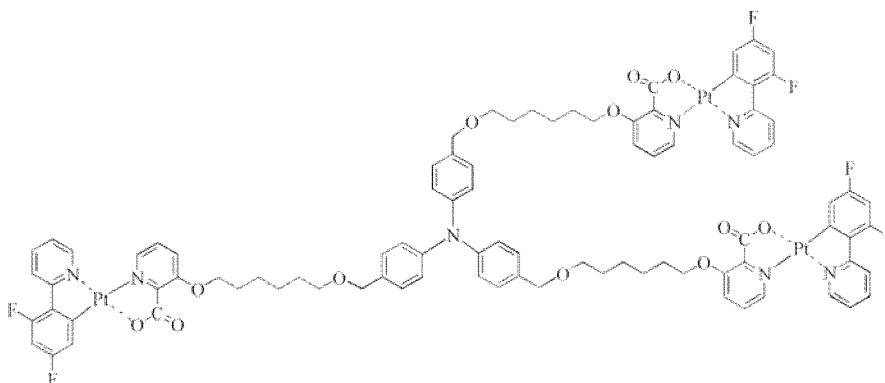


[0118] 在 50mL 单口瓶中, 依次加入 60mg (0.077mmol) 1,3,5-三(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸) 己氧基) 苯, 190mg (0.23mmol) 二(2-(4,6-二氟) 苯基吡啶- $\text{C}^{2'}$, N) $_2$ (μ -二氯) 合铂 (II), 0.35g (2.83mmol) 碳酸钠和 15mL 乙二醇单乙醚, 氮气保护下控温 100℃ 反应 24h。冷却至常温, 加入 25mL 蒸馏水, 混合液用二氯甲烷萃取 (15mL $\times$ 3), 萃取液经水洗、无水 MgSO_4 干燥、减压蒸馏除去溶剂和硅胶柱色谱分离 (展开剂: EA : THF = 1 : 1), 得黄绿色固体粉末 54mg, 收率 36.07%。Mp: 143℃。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), ppm: 9.10 (d, 3H, $J = 2.8\text{Hz}$), 8.66 (d, 3H, $J = 4.0\text{Hz}$), 7.95 (m, 9H), 7.68 (m, 9H), 7.13 (m, 3H), 6.83 (m, 3H), 6.59 (m, 3H),

6.08(d, 6H, $J = 6.0\text{Hz}$), 4.19(t, 6H, $J = 8.0, 6.0\text{Hz}$), 3.97(t, 6H, $J = 8.0, 6.4\text{Hz}$), 2.06(m, 6H), 1.81(m, 6H), 1.19(m, 6H), 0.89(m, 6H).

[0119] 5.2 TPA-3Pt(dfppy)(pic) 的合成

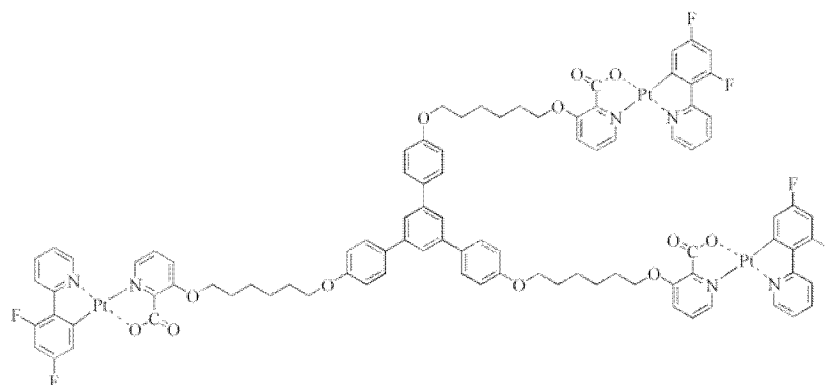
[0120]



[0121] 在50mL单口瓶中,依次加入80mg(0.08mmol)三[4-(6-(3-吡啶氧基-2-甲酸)己氧基甲基)]三苯胺,170mg(0.2mmol)二(2-(4,6-二氟)苯基吡啶- $C^{2'}$,N)₂(μ -二氯)合铂(II),0.35g(3.30mmol)碳酸钠,15mL乙二醇单乙醚,氮气保护下控温100℃反应24h。冷却至常温,加入25mL蒸馏水,混合液用二氯甲烷萃取(15mL×3),萃取液经水洗、无水MgSO₄干燥、减压蒸馏除去溶剂和硅胶柱色谱分离(展开剂:EA:THF=1:1),得黄绿色固体粉末86mg,收率49.92%。Mp:145℃。¹H NMR(400MHz,CDCl₃),ppm:9.11(d,3H, $J = 13.2\text{Hz}$),8.64(s,3H),7.96(m,6H),7.67(m,6H),7.20(m,15H),6.84(d,6H, $J = 8.0\text{Hz}$),6.58(d,6H, $J = 8.4\text{Hz}$),4.51(s,6H),4.19(t,6H, $J = 8.0, 6.0\text{Hz}$),3.64(t,6H, $J = 8.0, 6.4\text{Hz}$),2.29(m,6H),1.95(m,6H),1.27(m,6H),0.90(m,6H).

[0122] 5.3 4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 的合成

[0123]



[0124] 在50mL单口瓶中依次加入60mg(0.06mmol)1,3,5-三[4-(6-(3-羟基-吡啶-2-甲酸)己氧基)苯基]苯,160mg(0.18mmol)二(2-(4,6-二氟)苯基吡啶- $C^{2'}$,N)₂(μ -二氯)合铂(II),0.35g(3.30mmol)碳酸钠,15mL乙二醇单乙醚,氮气保护下控温100℃反应24h。冷却至常温,加入25mL蒸馏水,混合液用二氯甲烷萃取(15mL×3),萃取液经水洗、无水MgSO₄干燥、减压蒸馏除去溶剂和硅胶柱色谱分离(展开剂:EA:THF=1:1),得黄绿色固体粉末76mg,收率58.30%。Mp:139℃。¹H NMR(400MHz,CDCl₃),ppm:9.31(d,3H, $J = 5.6\text{Hz}$),8.77(d,3H, $J = 4.2\text{Hz}$),8.12(d,3H, $J = 8.0\text{Hz}$),8.00(m,3H),7.81(d,6H, $J = 8.8\text{Hz}$),7.66(d,9H, $J = 8.0\text{Hz}$),7.57(m,3H),7.28(m,3H),7.09(m,

6H), 6.73(m, 3H), 4.34(t, 6H, $J = 6.4, 6.0\text{Hz}$), 4.17(t, 6H, $J = 6.0, 6.0\text{Hz}$), 2.12(m, 6H), 2.00(m, 6H), 1.55(m, 6H), 1.41(m, 6H).

[0125] 实施例 6

[0126] 树枝状三核环金属铂配合物的性能表征及其单发光层聚合物电致发光器件的制作和发光性能的测试

[0127] 树枝状三核环金属铂配合物的 ^1H NMR 光谱通过 Bruker Dex-400NMR 仪器测定, 紫外-可见吸收光谱通过 HP-8453 紫外-可见光谱仪测定, 光致发光光谱通过 HITACHI-850 荧光光谱仪测定。

[0128] 基于树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料的单发光层聚合物电致发光器件包括: 氧化锡铟 (ITO) 导电玻璃、聚二氧乙基噻吩 (PEDOT) 电子阻挡层、发光层、阴极。发光层由主体材料和掺杂材料构成。其中主体材料为 PVK, 掺杂材料 (dopant) 为树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料, 掺杂材料在主体材料中的质量百分比 ($x\%$) 为 $1 \sim 8\%$ 。阴极由氟化锂 (LiF) 层和 150nm 铝 (Al) 层构成。

[0129] 制作的聚合物电致发光器件的结构如下:

[0130] ITO/PEDOT (50nm)/dopant ($x\%$)+PVK (75nm)/LiF (4nm)/Al (150nm)

[0131] 器件的制作程序如下: 在处理好的 ITO 玻璃上, 先后旋转涂敷 50nm PEDOT (Bayer BatronP4083) 电子阻挡层、75nm 发光层, 然后依次蒸镀 4nm LiF 层和 150nm Al 层。器件的发光面积为 0.15cm^2 。

[0132] 电子阻挡层和发光层的膜厚用表面轮廓仪 (Tencor, ALFA-Step500) 测定。Ba 和 Al 的厚度和沉积速度用厚度/速度仪 (Sycon 公司的 STM-100 厚度/速度仪) 测定, Ba 和 Al 的沉积速度分别为 $0.05 \sim 0.1\text{nm/s}$ 和 $1 \sim 2\text{nm/s}$ 。所有的操作都在氮气手套箱中进行。

[0133] 聚合物发光器件的电致发光光谱通过 Insta-Spec IV CCD 系统 (Oriol) 测定, 亮度通过硅光电二极管测定和 PR-705spectrascan 光谱测定仪校正 (Photo Research), 电流-电压特性通过由 Keithley 4200 半导体性能测试系统测定。

[0134] 实施例 7

[0135] Ph-3Pt(dfppy) (pic) 光物理性能及其单发光层聚合物电致发光器件性能

[0136] Ph-3Pt(dfppy) (pic) 在 DCM 溶液中的紫外吸收光谱如图 1 所示。其中 300nm 的吸收峰为配合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁吸收峰, 350nm 和 400nm 的吸收峰为配合物混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁吸收峰。

[0137] Ph-3Pt(dfppy) (pic) 在 DCM 溶液和固体薄膜中的光致发光光谱分别如图 2 和 3 所示。在 DCM 溶液中, 430nm 的发光峰为配合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁发射峰, 470nm 和 510nm 的发射峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁发射峰。配合物二聚体的发射峰没有显示。在固体薄膜中, 425nm 的发光峰为配合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁发射峰, 475nm 和 520nm 的发射峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁发射峰。600nm 的发射峰为配合物二聚体的发射峰。

[0138] 在 $1\% \sim 8\%$ 不同掺杂浓度下, Ph-3Pt(dfppy) (pic) 掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图分别如图 4、5、6 和 7 所示。当掺杂浓度在 $1\% \sim 4\%$, 驱动电压在 10-17 伏条件下, 随掺杂浓度和电压的升高, 器件的电致发光色坐标大部分在 (0.285, 0.282) 到 (0.387, 0.415) 区间, 器件显示了强烈的近白光发射。其中,

当掺杂浓度为 1%，电压为 14 伏时，其色坐标为 (0.319, 0.315)，非常接近纯白光色坐标 (0.333, 0.333)。此时器件的最大亮度为 379cd/m²。这表明树枝状三核环金属铂配合物 Ph-3Pt(dfppy)(pic) 可作为单一活性发光材料，应用于聚合物电致发光器件，获得白光发射。

[0139] 实施例 8

[0140] TPA-3Pt(dfppy)(pic) 的光物理性能及其单发光层聚合物电致发光器件性能

[0141] TPA-3Pt(dfppy)(pic) 在 DCM 溶液中的紫外吸收光谱如图 8 所示。其中 310nm 的吸收峰为配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰，350nm 和 400nm 的吸收峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁吸收峰。

[0142] TPA-3Pt(dfppy)(pic) 在 DCM 溶液和固体薄膜中的光致发光光谱分别如图 9 和 10 所示。在 DCM 溶液中，在 400-700nm 范围内显示出一个宽带发射峰。在固体薄膜中，425nm 的发光峰为配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发射峰，450nm 和 480nm 的发射峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁发射峰。650nm 的发射峰为配合物二聚体的发射峰。

[0143] 在 1%~8% 不同掺杂浓度下，TPA-3Pt(dfppy)(pic) 掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图分别如图 11、12 和 13 所示。当掺杂浓度为 1%，驱动电压为 10-16 伏时，随掺杂浓度和电压的升高，器件的电致发光色坐标从 (0.280, 0.274) 变到 (0.372, 0.387)。其中，电压为 14 伏时，其色坐标为 (0.315, 0.306)，非常接近纯白光色坐标 (0.333, 0.333)。此时器件的最大发光亮度为 73cd/m²。这表明树枝状三核环金属铂配合物 TPA-3Pt(dfppy)(pic) 可作为单一活性发光材料，应用于聚合物电致发光器件，获得白光发射。

[0144] 实施例 9

[0145] 4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 的光物理性能及其单发光层聚合物电致发光器件性能

[0146] 4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 在 DCM 溶液中的紫外吸收光谱如图 14 所示。其中 275nm 的吸收峰为配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰，350nm 和 400nm 的吸收峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁吸收峰。

[0147] 4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 在 DCM 溶液和固体薄膜中的光致发光光谱分别如图 15 和 16 所示。在 DCM 溶液中，430nm 的发光峰为配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发射峰，475nm 和 535nm 的发射峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁发射峰。配合物二聚体的发射峰没有显示。在固体薄膜中，430nm 的发光峰为配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发射峰，480nm 和 525nm 的发射峰为配合物的混合的单三重态金属-配体的电荷转移 (MLCT) 跃迁发射峰。625nm 的发射峰为配合物二聚体的发射峰。

[0148] 在 1%~8% 不同掺杂浓度下，4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 掺杂 PVK 的聚合物电致发光器件在不同电压下的电致发光光谱图分别如图 17、18、19 和 20 所示。当掺杂浓度在 1%~2%，驱动电压在 11-18 伏条件下，随掺杂浓度和电压的升高，器件的电致发光色坐标从 (0.301, 0.325) 变到 (0.442, 0.395)，其中，当掺杂浓度为 2%，电压为 13 伏时，其色坐标为 (0.330, 0.334)，为纯白光 (0.333, 0.333) 发射。此时器件的最大发光亮度为 24cd/m²。这表明树枝状三核环金属铂配合物 4Ph-3Pt(dfppy)(pic) 可作为单一活性发光材料，应用于聚合物电致发光器件，获得白光。

[0149] 尽管结合了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。在本发明构思的指导下,本领域的技术人员应当意识到,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。

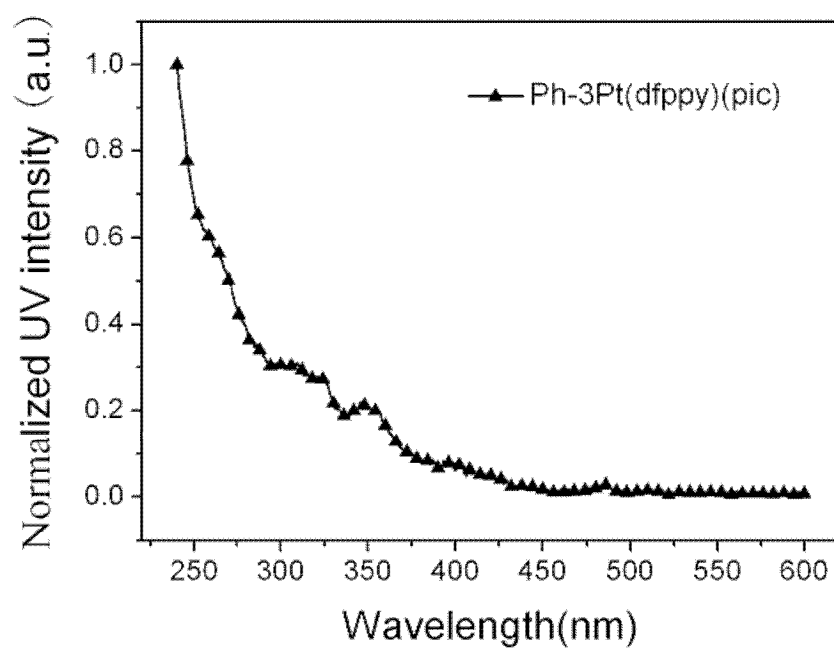


图 1

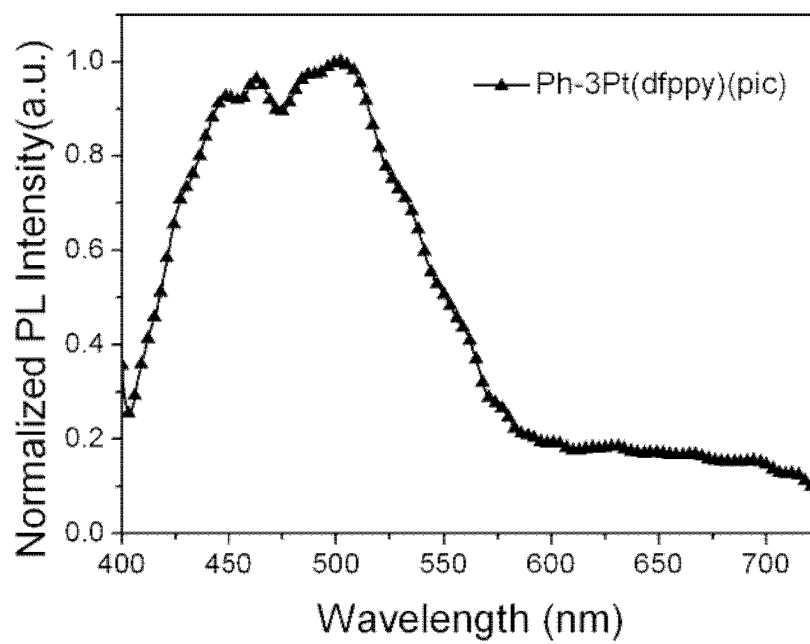


图 2

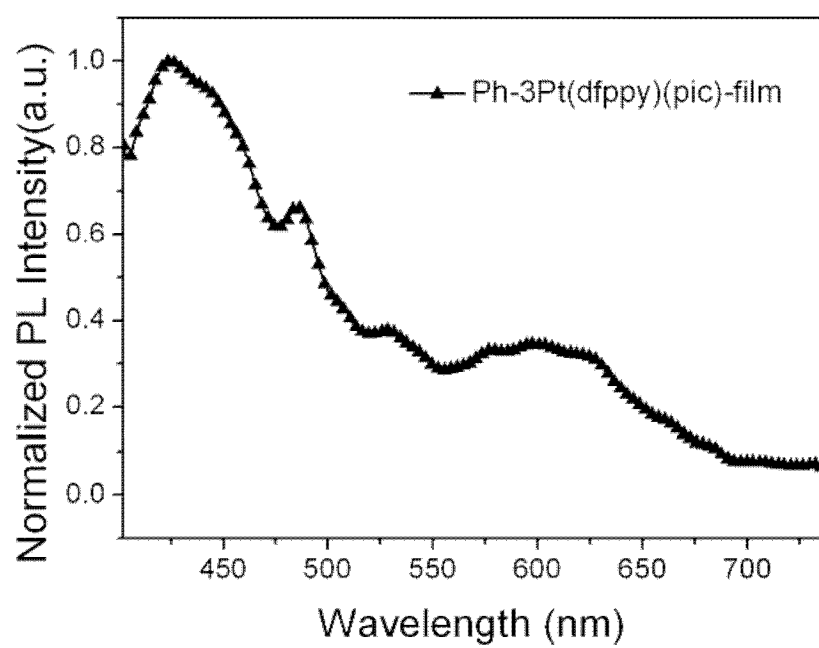


图 3

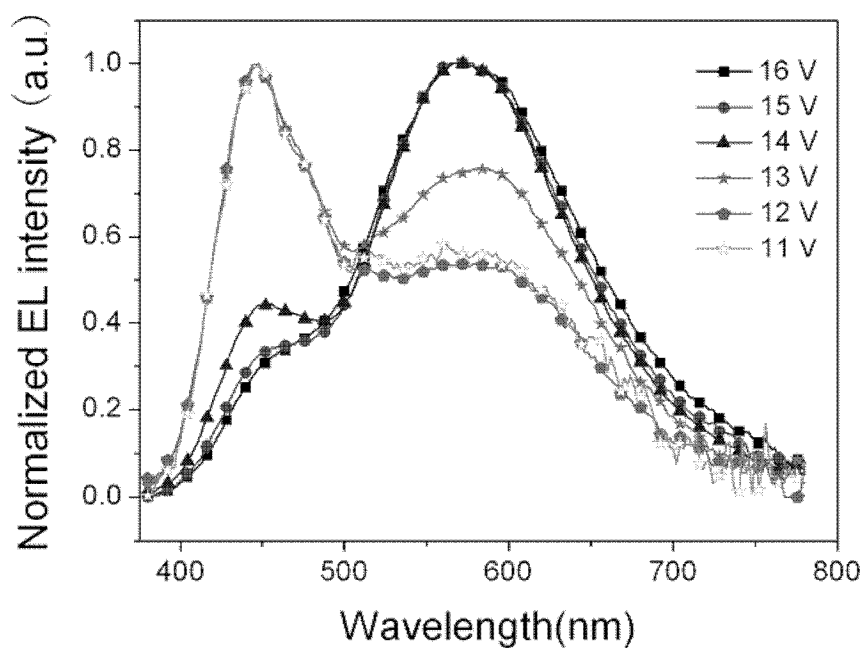


图 4

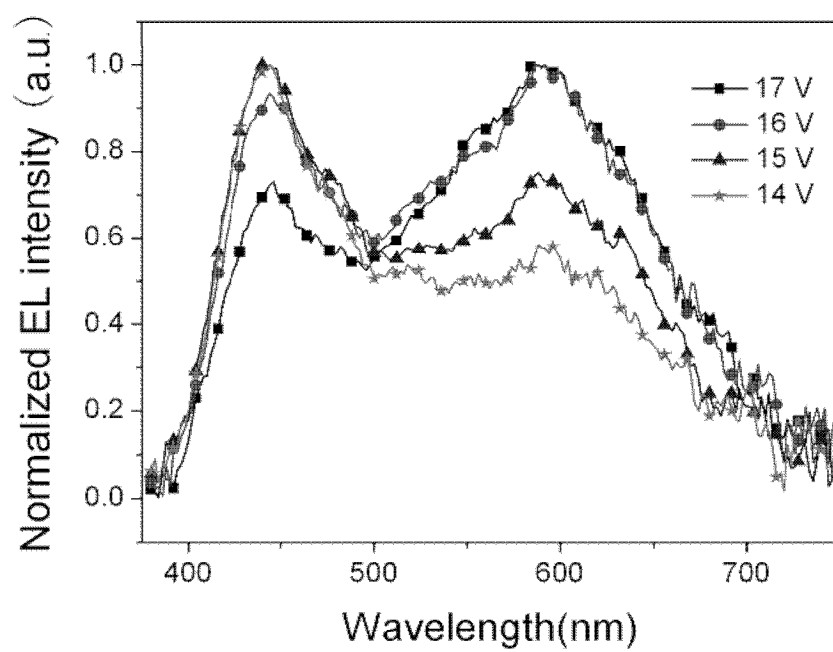


图 5

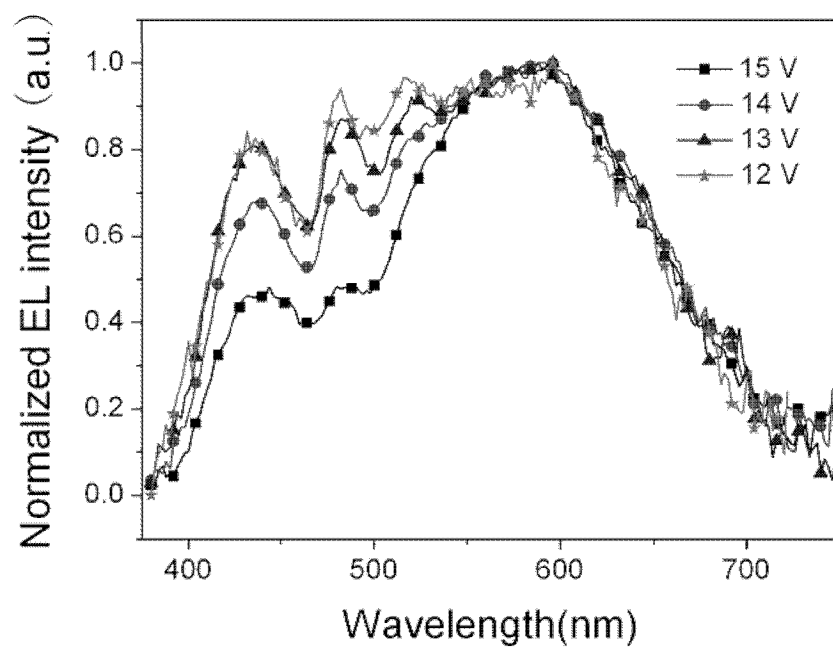


图 6

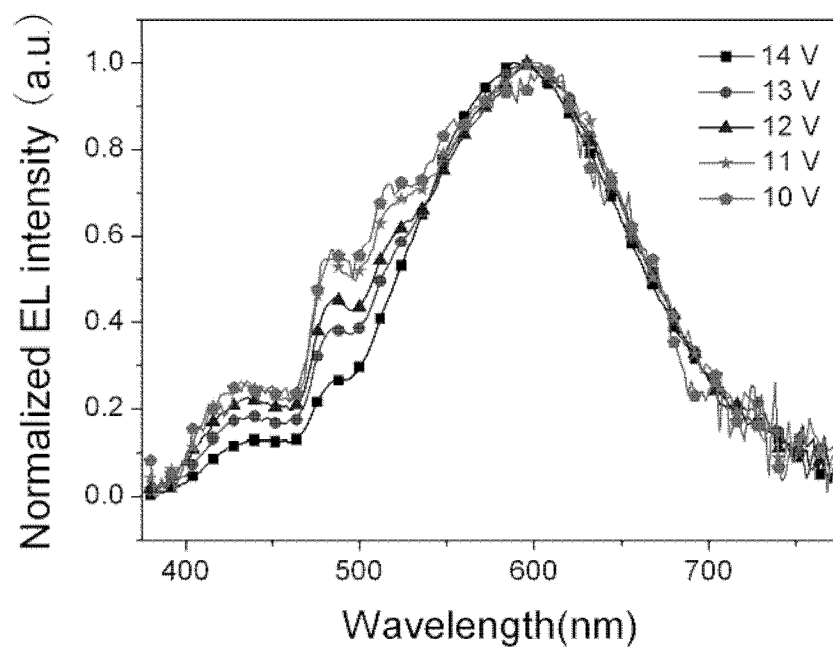


图 7

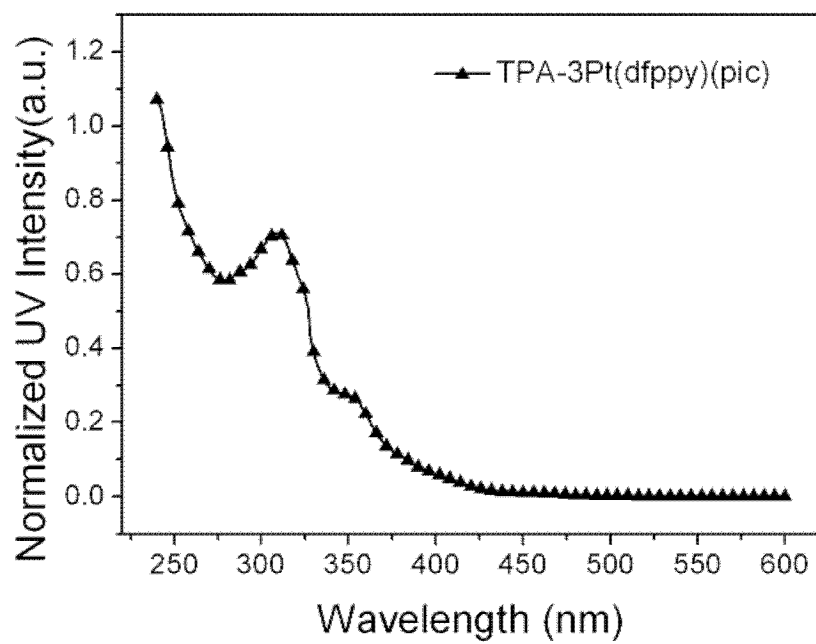


图 8

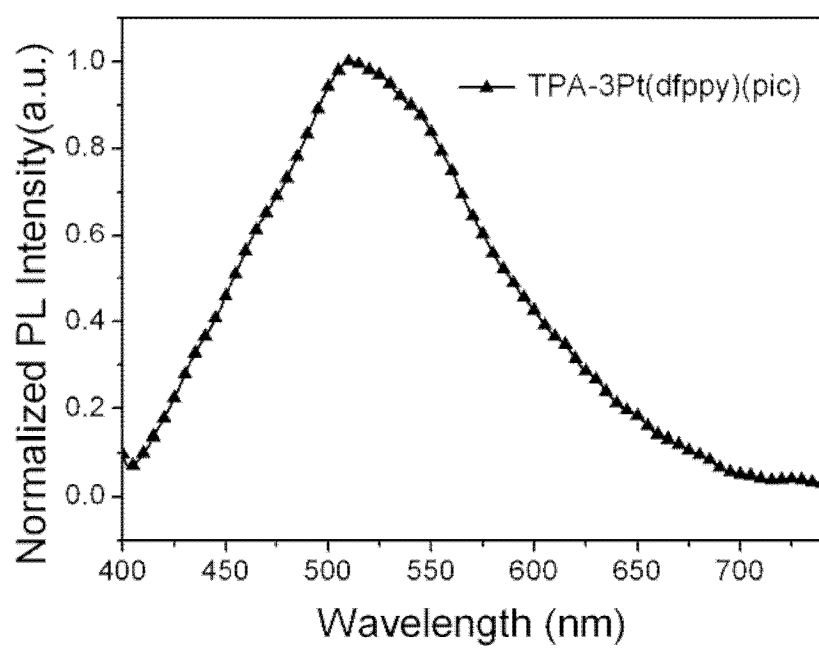


图 9

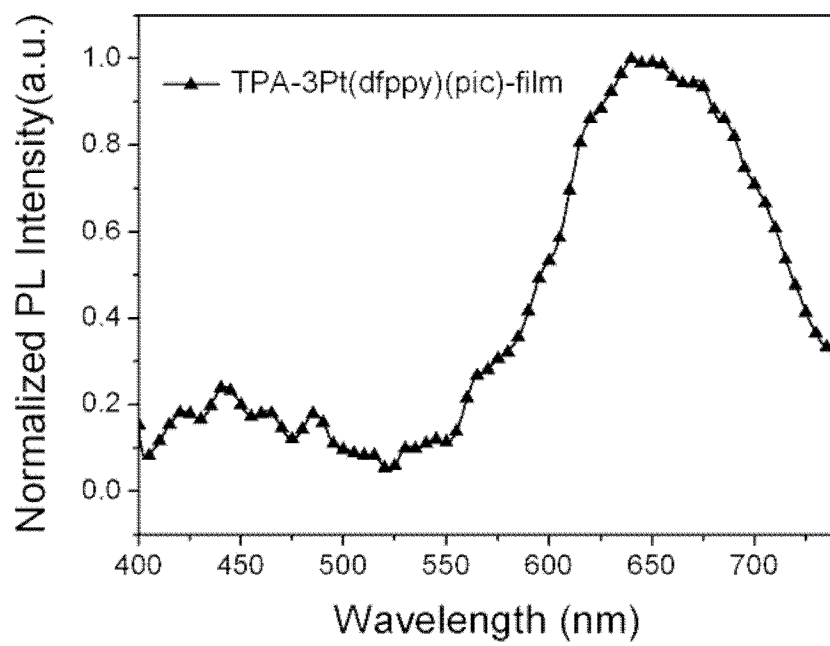


图 10

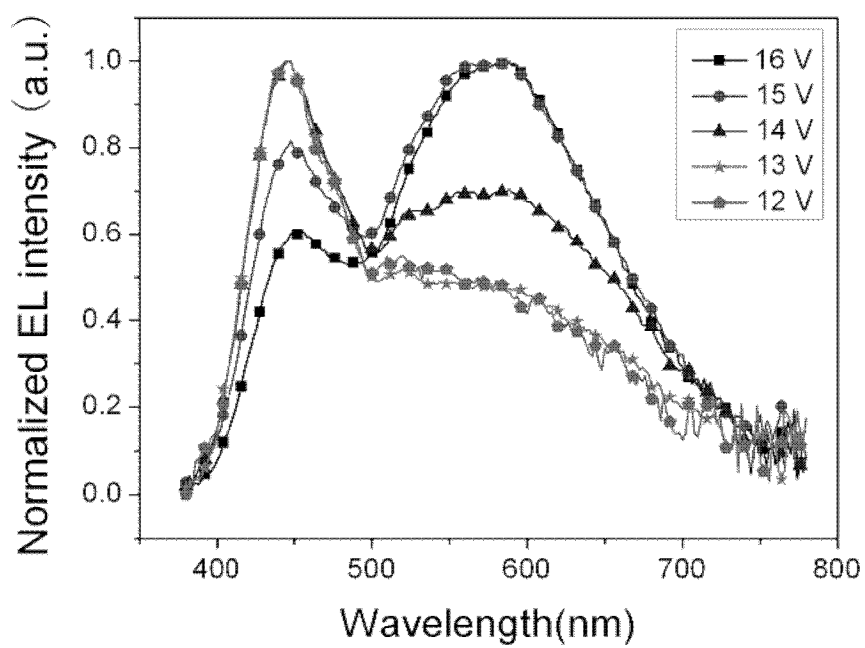


图 11

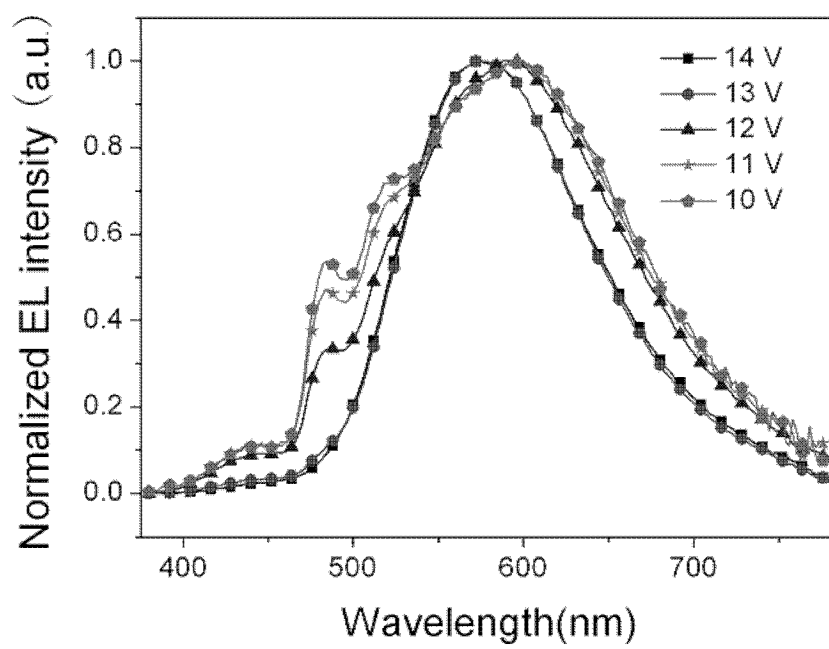


图 12

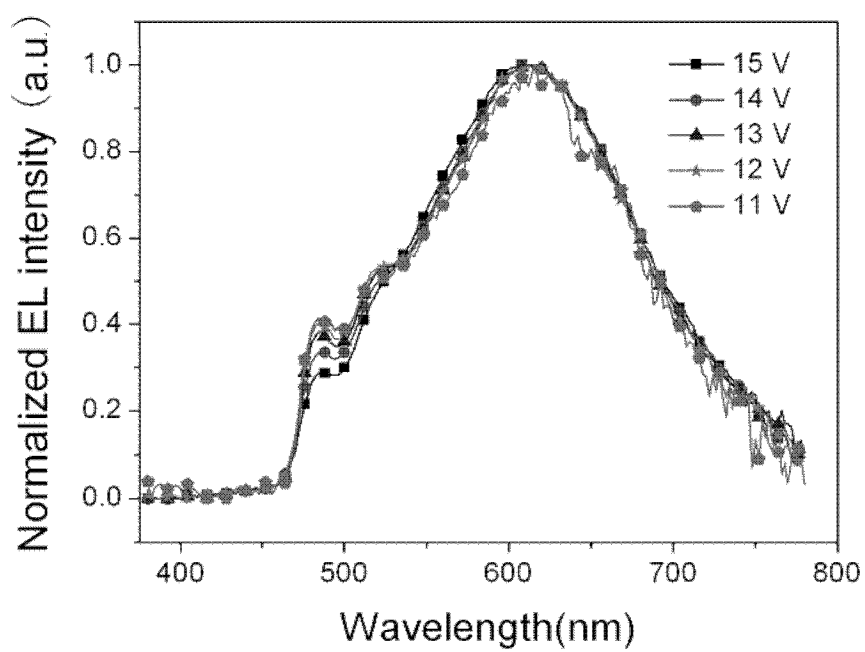


图 13

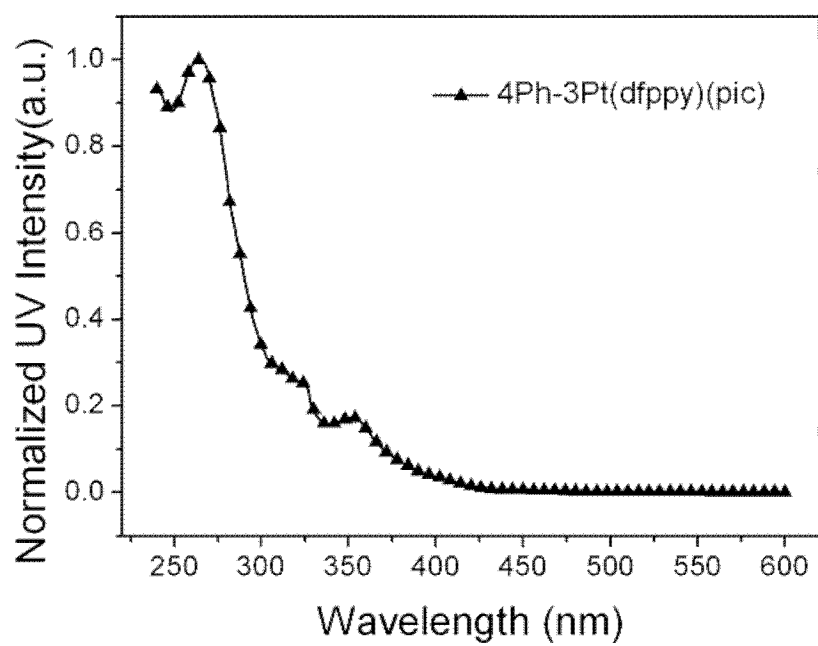


图 14

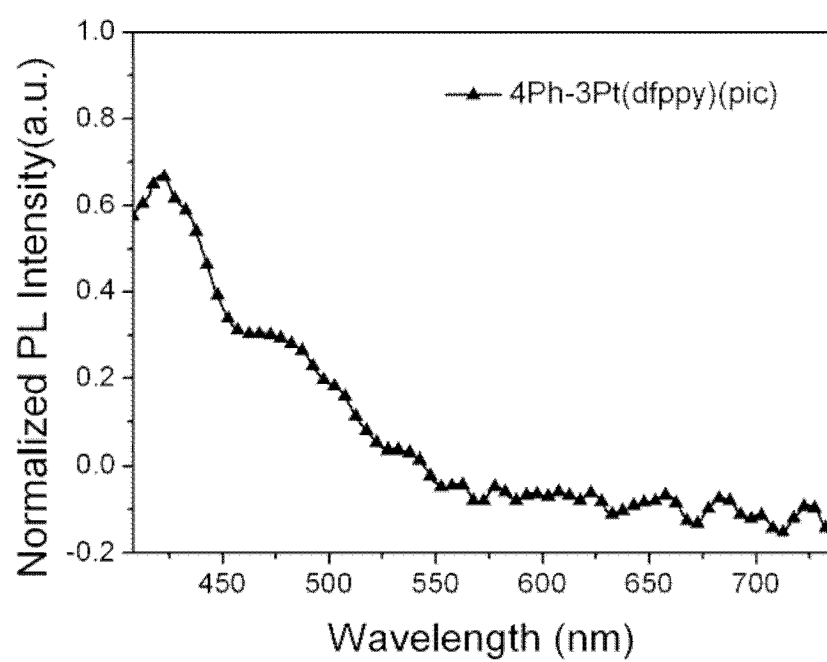


图 15

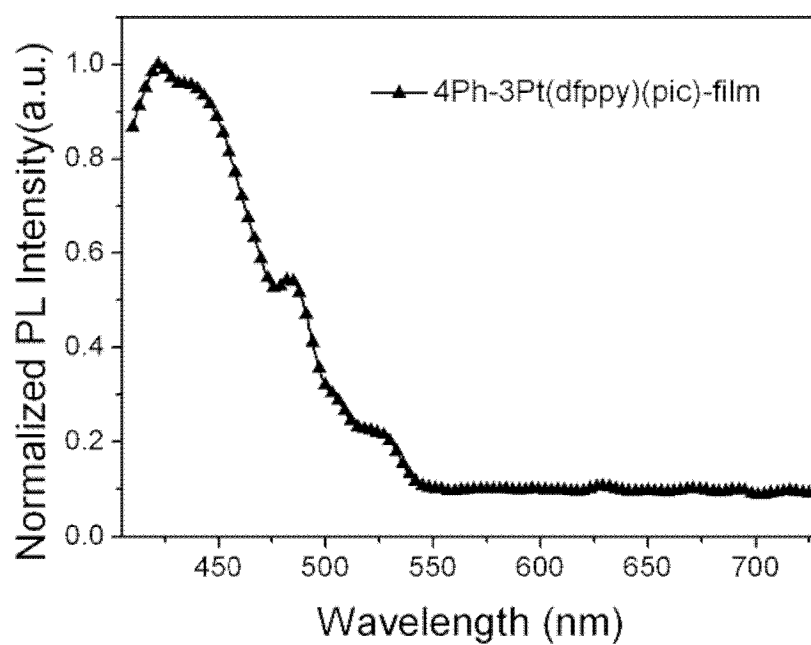


图 16

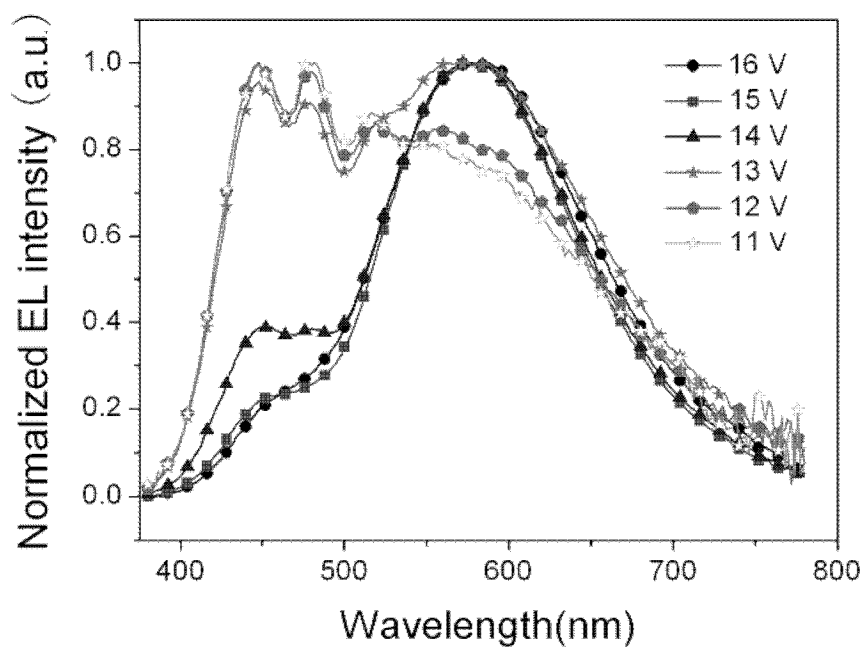


图 17

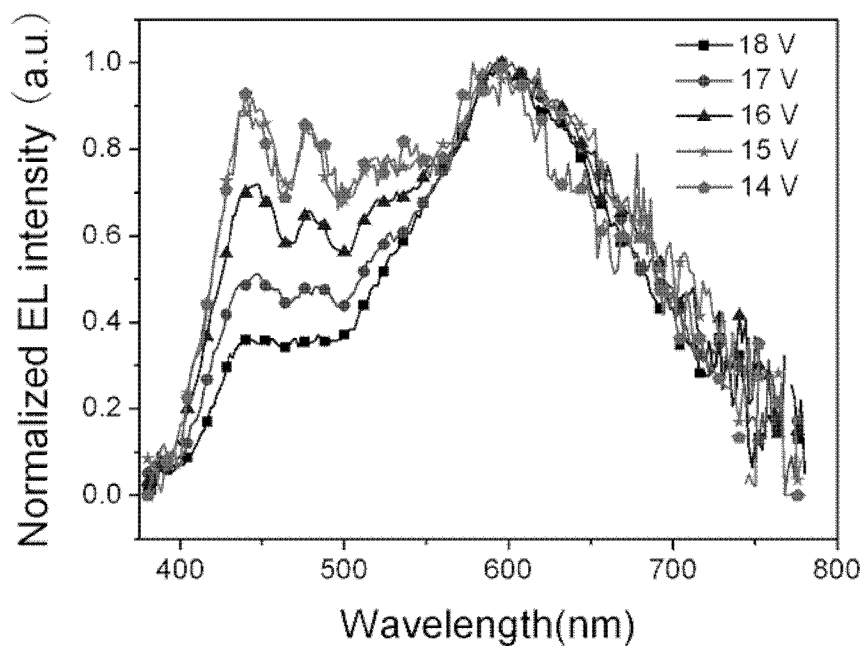


图 18

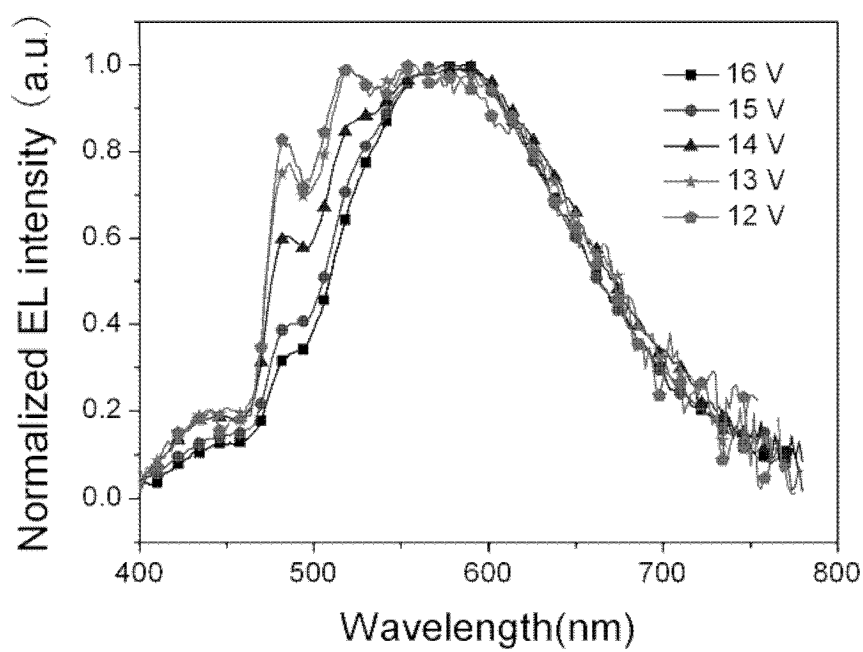


图 19

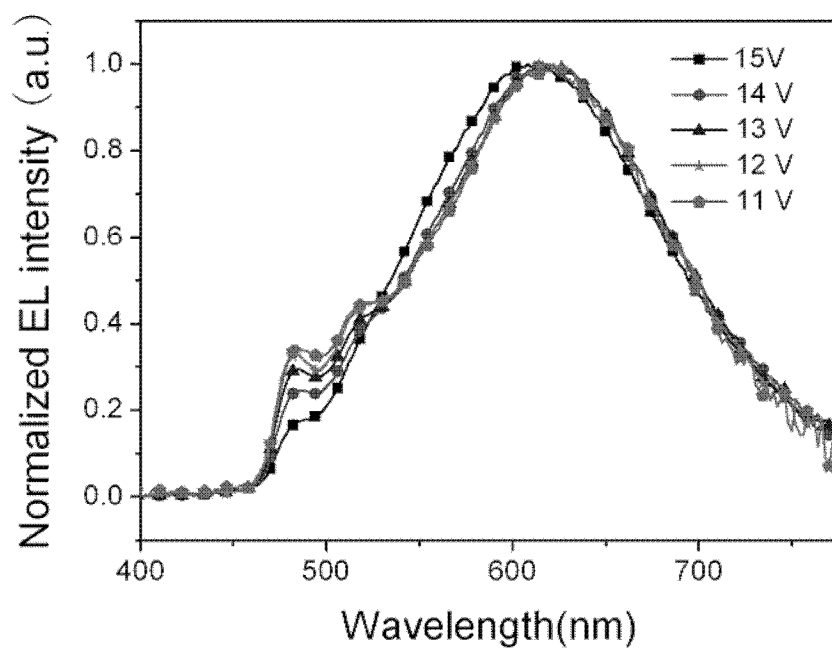


图 20

专利名称(译)	树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料及其在聚合物电致白光器件中的应用		
公开(公告)号	CN102559169A	公开(公告)日	2012-07-11
申请号	CN201110430975.4	申请日	2011-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	湘潭大学		
申请(专利权)人(译)	湘潭大学		
当前申请(专利权)人(译)	湘潭大学		
[标]发明人	朱卫国 石丹艳 刘煜 王亚飞 朱美香		
发明人	朱卫国 石丹艳 刘煜 王亚飞 朱美香		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	魏娟		
其他公开文献	CN102559169B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一类以均苯三酚、4, 4', 4''-三羟甲基三苯胺、1, 3, 5-三(4-羟基苯基)苯为内核, 蓝色磷光发色团[2-(4, 6-二氟苯基)吡啶](吡啶-2-甲酸)合铂(II)[Fpt(pic)]为树枝末端的树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料。这类树枝状三核环金属铂配合物电致磷光材料可作为单一活性掺杂材料, 用于制作单发光层聚合物电致发光器件, 获得发光稳定的聚合物电致白光器件。器件的最大亮度达535cd/m²。

