



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105367603 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201510880398.7

(22)申请日 2015.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105367603 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(73)专利权人 河南省科学院化学研究所有限公司

地址 450002 河南省郑州市金水区红专路56号

(72)发明人 陈辉 杨瑞娜 张银龙 杨振强 段征 周铎

(74)专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51)Int.Cl.

C07F 9/6568(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

审查员 卢志花

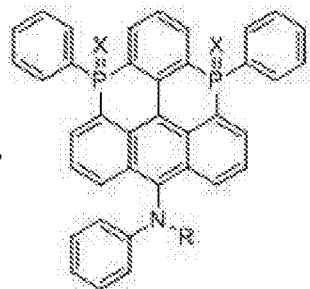
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种基于蒽的双磷杂六元环有机电致发光化合物、合成方法及其应用

(57)摘要

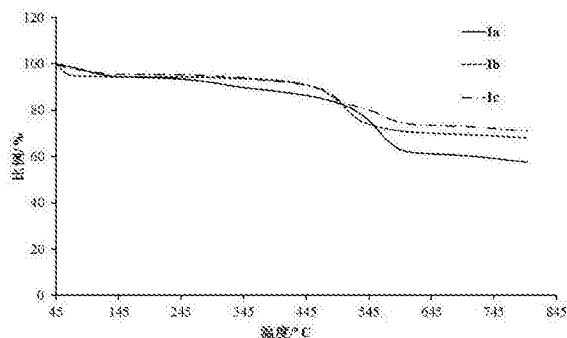
本发明公开了一种基于蒽的双磷杂六元环有机电致发光化合物、合成方法及其应用,属于有机电致发光材料领域。该类化合物具有式I所示的结构通式,



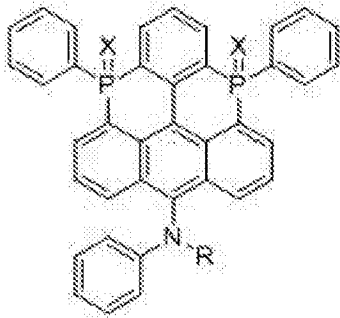
示的结构通式,

I,其

中X为O、S或者Se,R为苯基或者1-萘基。本发明有机电致发光化合物可以应用于有机电致发光器件的发光层,通过对磷原子进行简单化学修饰可以有效改变器件的发光性能;该类化合物热稳定性好,具有很好的电荷注入和传输能力,可以显著提高相应有机电致发光器件的效率和寿命。



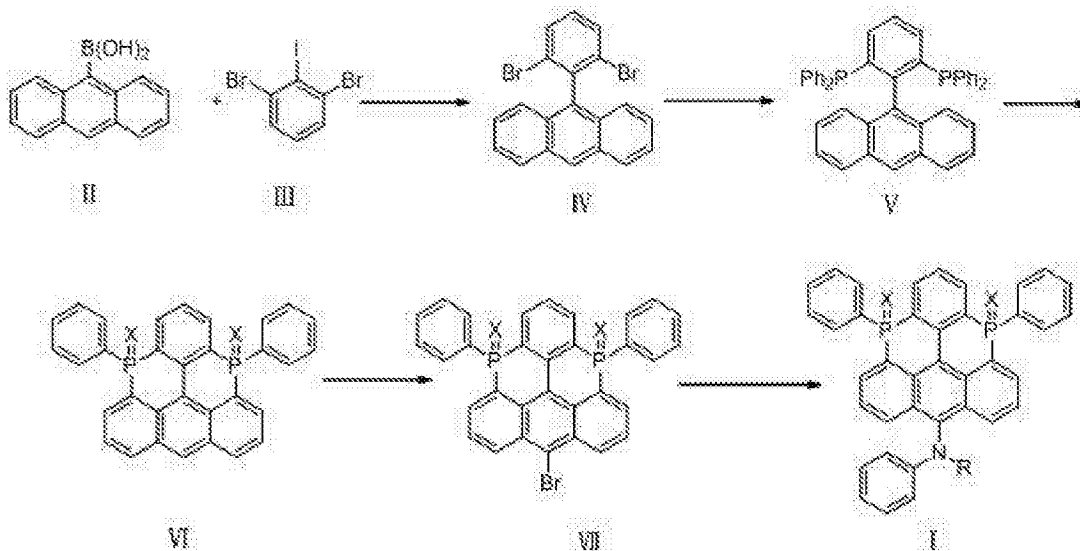
1. 一种基于蒽的双膦杂六元环有机电致发光化合物,其特征在于,为具有如下结构式I的化合物:



结构式 I

其中,X为O、S或者Se;R为苯基或者1-萘基。

2. 合成如权利要求1所述的基于蒽的双膦杂六元环有机电致发光化合物的方法,其特征在于,包括如下步骤:



(a) 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入9-蒽硼酸,2,6-二溴碘苯,四氢呋喃,水,四(三苯基膦)钯,碳酸钾,加热回流反应10~12小时,反应液后处理得中间体IV;

(b) 在氩气保护下,向烧瓶中加入化合物IV,四氢呋喃,然后将体系冷却到-60~-80℃,向体系中滴加含正丁基锂的正己烷溶液,滴加完毕后在-60~-80℃反应1~3小时,将二苯基氯化膦滴加到上述体系,缓慢恢复到室温,反应液后处理得中间体V;

(c) 向烧瓶中加入化合物V,甲苯,钯碳催化剂,加热回流反应10~12小时;恢复室温后向体系中加入双氧水或者硫粉或者硒粉,反应3~5小时,后处理得中间体VI;

(d) 向烧瓶中加入化合物VI,冰乙酸,液溴,加热回流5~7小时;停止反应,反应液后处理得中间体VII;

(e) 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入化合物VII,二苯基胺或者N-苯基-1-萘胺,氯化钯,叔丁醇钠,甲苯,三叔丁基膦,加热回流反应10~12小时;停止反应,反应液后处理得化合物I。

3. 如权利要求1所述的基于蒽的双膦杂六元环有机电致发光化合物的应用,其特征在于,将其用于制备有机电致发光器件的发光层材料。

一种基于葱的双膦杂六元环机电致发光化合物、合成方法 及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及机电致发光材料领域,具体涉及一种含膦机电致发光化合物,尤其涉及一种基于葱的双膦杂六元环机电致发光化合物、合成方法及其应用。

背景技术

[0002] 机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为LCD的背光源。自从20世纪80年代底发明以来,机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕。但是目前OLED器件致命缺陷在于效率低,使用寿命短,严重制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器,因此,为了机电致发光材料更广泛的应用,需要开发稳定高效的新型材料。

[0003] 近年来,含膦类机电致发光材料以其优越的光电性能和灵活多变的调控能力吸引了越来越多研究者的注意(Chem.Rev.,2006,106:4681~4727),它们可以通过简单的化学修饰(氧化、与路易斯酸反应以及金属配位等方式)来调节共轭体系的电子效应,进而调控体系的光电性能,实现材料发光颜色的改变。另外,含膦类有机光电材料一般具有较低的LUMO轨道,这样有利于提高发光材料的电子传输和注入能力(Acc.Chem.Res.2014,47,1613~1622),保证发光层的电荷传输平衡,提高相应机电致发光器件的亮度、效率以及寿命等。

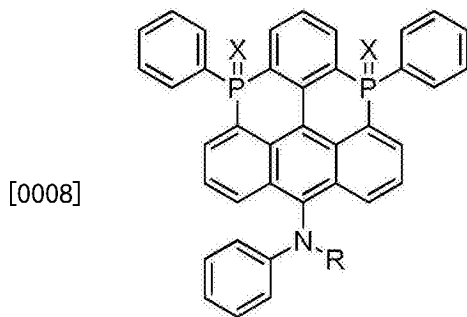
[0004] 相比其它广泛研究的含氮、含硫有机光电材料来说,含膦共轭材料的研究才刚刚起步,设计与合成新型的含膦共轭材料,并进一步研究其潜在的性能将会成为以后功能材料发展的主要目标。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明目的在于提供一类热稳定性好、发光效率高、发光纯度高的基于葱的双膦杂六元环机电致发光化合物;另一目的在于提供其制备方法和应用。

[0006] 为实现本发明目的,本发明将双膦杂六元环与三芳基胺基团引入同一含葱的 π -共轭体系,既能够传输电子又能够传输空穴,又可以有效的保证发光层的电荷传输平衡,提高相应机电致发光器件的效率,改善机电致发光器件的寿命。目前该类化合物尚未见相关研究报道。

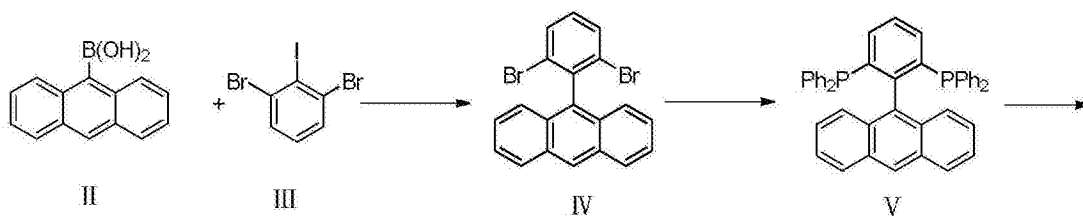
[0007] 本发明所述的基于葱的双膦杂六元环机电致发光化合物,其结构式为:



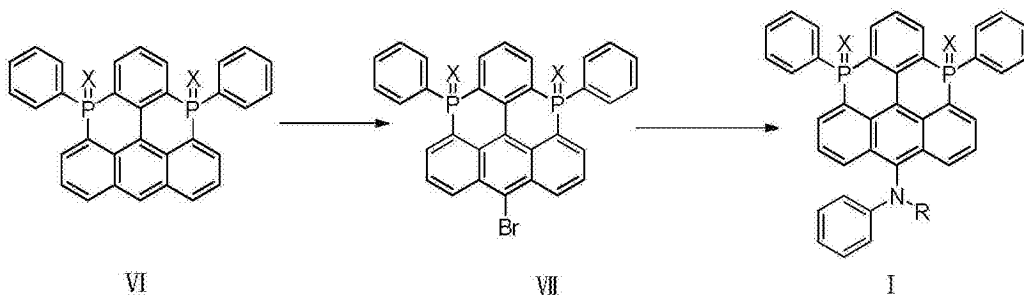
结构式 I

[0009] 其中,X为O,S或者Se;R为苯基或者1-萘基。

[0010] 所述基于萘的双膦杂六元环有机电致发光化合物的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:



[0011]



[0012] 具体步骤如下:

[0013] (a) 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入9-萘硼酸,2,5-二溴碘苯,四氢呋喃,水,四(三苯基膦)钯,碳酸钾,加热回流反应10~12小时,反应液后处理得中间体IV;

[0014] (b) 在氩气保护下,向烧瓶中加入化合物IV,四氢呋喃,然后将体系冷却到-60~-80℃,向体系中滴加含正丁基锂的正己烷溶液,滴加完毕后在-60~-80℃反应1~3小时,将苯基二氯化膦滴加到上述体系,缓慢恢复到室温,反应液后处理得中间体V;

[0015] (c) 向烧瓶中加入化合物V,甲苯,钯碳催化剂,加热回流反应10~12小时。恢复室温后向体系中双氧水或者硫粉或者硒粉,反应3~5小时,后处理得中间体VI;其中,化合物V与钯碳催化剂中钯的摩尔比为1:0.01~0.1;

[0016] (d) 向烧瓶中加入化合物VI,冰乙酸,液溴,加热回流5~7小时。停止反应,反应液后处理得中间体VII;

[0017] (e) 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入化合物VII,二苯基胺或者N-苯基-1-萘胺,氯化钯,叔丁醇钠,甲苯,三叔丁基膦,加热回流反应10~12小时。停止反应,反应液后处理得化合物I。

[0018] 所述基于萘的双膦杂六元环有机电致发光化合物可用于制备有机电致发光器件。该有机电致发光器件为层状结构,该层状结构设置依次为阳极基板、空穴注入层、空穴传输

层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极金属层；将本发明所述基于葱的双膦杂六元环有机电致发光化合物I作为发光层材料。

[0019] 与现有技术相比,本发明基于葱的双膦杂六元环有机电致发光化合物的优点是:

[0020] (1) 本发明结构I所示的化合物含有双膦杂六元环结构,有效的降低了共轭体系的LUMO轨道,提高了体系的电子注入和传输能力,同时三芳基胺基团的存在保证了电荷传输平衡;当其作为发光层应用有机电致发光器件时,对膦原子进行简单化学修饰可以对相应器件的发光性能进行有效调控。

[0021] (2) 结构I所示有机电致发光化合物热稳定性好,可以延长相应有机电致发光器件的寿命,以该化合物作为发光层的发光器件具有效率高优点。

[0022] (3) 合成方法路线简洁、适合工业化生产,收率达90%以上。

附图说明

[0023] 图1为本发明化合物Ia、Ib、Ic的热重分析图;

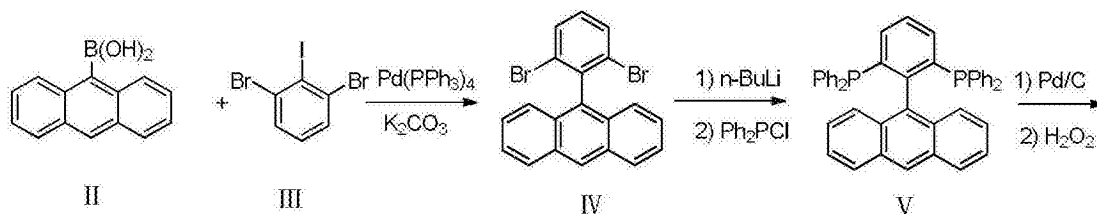
[0024] 在图中可以看出,化合物Ia、Ib、Ic明显失重温度都在380℃以上,说明该类化合物具有较好的热稳定性;

[0025] 图2为有机电致发光器件结构示意图。

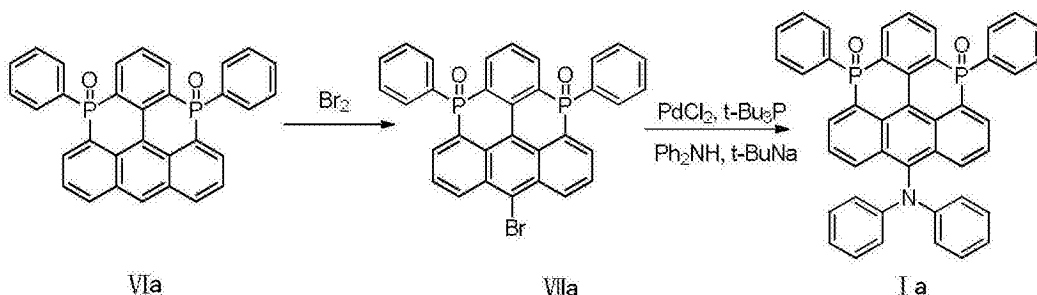
具体实施方式

[0026] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0027] 实施例1化合物Ia的合成



[0028]



[0029] 化合物IV的合成

[0030] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入9-葱硼酸(2.2g),2,5-二溴碘苯(3.6g),四氢呋喃(30mL),水(30mL),四(三苯基膦)钯(100mg),碳酸钾(2.7g),加热回流反应10-12小时。停止反应,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体3.6g,产率88%。

[0031] 化合物V的合成

[0032] 在氩气保护下,向烧瓶中加入化合物IV(3.0g),四氢呋喃(50mL),然后将体系冷却

到-78℃,向体系中滴加2.5M的含正丁基锂的正己烷溶液(6mL),滴加完毕后在-78℃反应1小时,将二苯基氯化膦(3.7g)滴加到上述体系,缓慢恢复到室温,加入水(10mL)淬灭反应,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体3.6g,产率80%。

[0033] 化合物VIa的合成

[0034] 向烧瓶中加入化合物V(3.0g),甲苯(20mL),10%钯碳(100mg),加热回流反应10小时。恢复室温后向体系中过量双氧水,反应3小时,加入饱和硫代硫酸钠水溶液淬灭反应,分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体1.8g,产率75%。

[0035] 化合物VIIa的合成

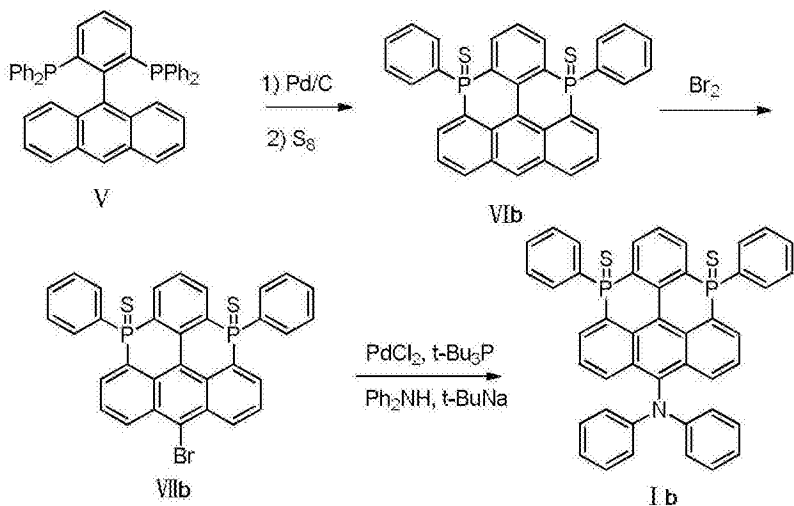
[0036] 向烧瓶中加入化合物VIa(1.0g),冰乙酸(20mL),液溴(2g),加热回流5小时。停止反应,加入饱和硫代硫酸钠溶液(20mL),用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,除去溶剂,再次加入乙酸乙酯(10mL)溶解,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体1.1g,产率95%。

[0037] 化合物Ia的合成

[0038] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入化合物VIIa(1.0g),二苯基胺(0.35g),氯化钯(100mg),叔丁醇钠(0.2g),甲苯(30mL),三叔丁基膦(150mg),加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水(30mL),分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.1g,产率96%。

[0039] ^{31}P NMR (162Hz, CDCl_3), δ : 26; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), δ : 6.81~6.93 (m, 4H), 7.03~7.20 (m, 16H), 7.32~7.45 (m, 5H), 7.81~7.89 (m, 4H);

[0040] ESI, m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, 理论值: 665.1674; 实测值: 665.1678。实施例2化合物Ib的合成



[0042] 化合物VIb的合成

[0043] 向烧瓶中加入按照实施例1合成方法得到的化合物V(3.0g),甲苯(20mL),10%钯碳(100mg),加热回流反应10小时。恢复室温后向体系中过量硫粉,反应5小时,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体2.0g,产率78%。

[0044] 化合物VIIb的合成

[0045] 向烧瓶中加入化合物VIb(2.0g),冰乙酸(20mL),液溴(2g),加热回流5小时。停止

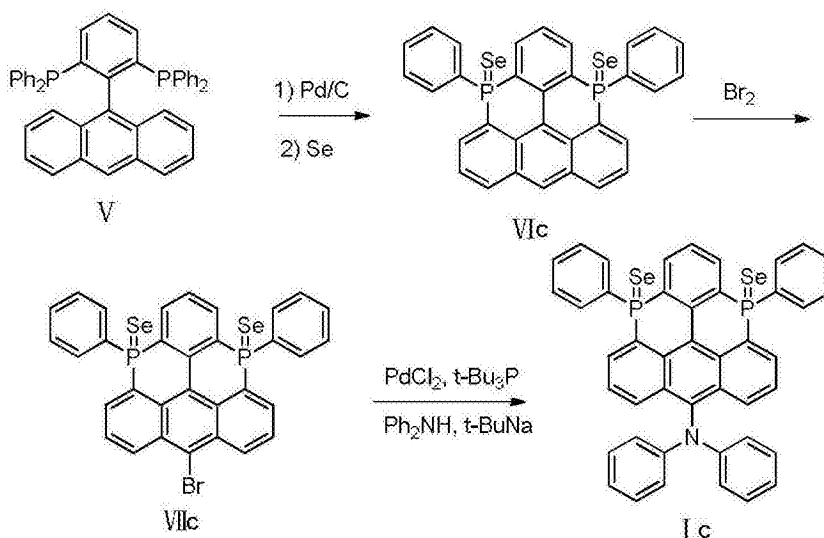
反应,加入饱和硫代硫酸钠溶液(20mL),用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,除去溶剂,再次加入乙酸乙酯(10mL)溶解,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体2.1g,产率92%。

[0046] 化合物Ib的合成

[0047] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入化合物VIIb(1.0g),二苯基胺(0.35g),氯化钯(100mg),叔丁醇钠(0.2g),甲苯(30ml),三叔丁基膦(150mg),加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水(30ml),分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.1g,产率93%。

[0048] ^{31}P NMR (162Hz, CDCl_3), δ : 35; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), δ : 6.76~6.91 (m, 4H), 7.00~7.18 (m, 16H), 7.26~7.42 (m, 5H), 7.76~7.82 (m, 4H);

[0049] ESI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{NS}_2\text{P}_2$, 理论值: 697.1217; 实测值: 697.1213。实施例3化合物Ic的合成



[0050]

[0051] 化合物VIc的合成

[0052] 向烧瓶中加入按照实施例1合成方法得到的化合物V(3.0g),甲苯(20mL),10%钯碳(100mg),加热回流反应12小时。恢复室温后向体系中过量硒粉,反应5小时,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体2.3g,产率76%。

[0053] 化合物VIIc的合成

[0054] 向烧瓶中加入化合物VIc(2.0g),冰乙酸(20mL),液溴(2g),加热回流7小时。停止反应,加入饱和硫代硫酸钠溶液(20mL),用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,除去溶剂,再次加入乙酸乙酯(10mL)溶解,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得淡黄色固体2.1g,产率93%。

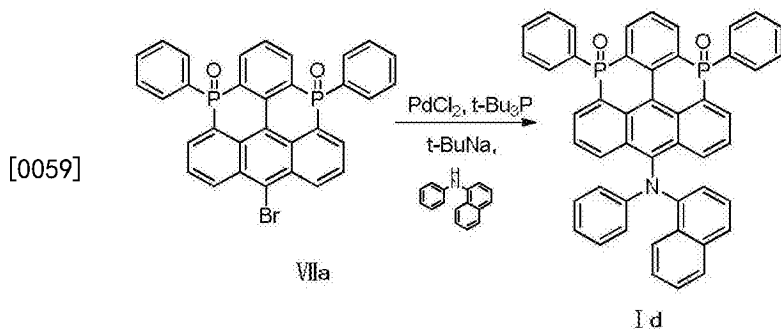
[0055] 化合物Ic的合成

[0056] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入化合物VIIc(1.0g),二苯基胺(0.35g),氯化钯(100mg),叔丁醇钠(0.2g),甲苯(30ml),三叔丁基膦(150mg),加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水(30ml),分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.1g,产率97%。

[0057] ^{31}P NMR (162Hz, CDCl_3), δ : 38; ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), δ : 6.73~6.89 (m, 4H), 7.01~

7.17 (m, 16H), 7.24~7.41 (m, 5H), 7.73~7.80 (m, 4H);

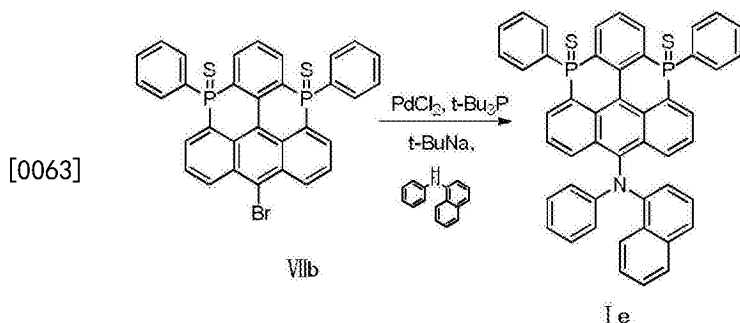
[0058] ESI, m/z: $[M+H]^+$ calcd for $C_{44}H_{29}NSe_2P_2$, 理论值: 793.0106; 实测值: 793.0104。实施例4化合物Id的合成



[0060] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入按照实施案例1合成方法得到的化合物VIIa (1.0g), N-苯基-1-萘胺 (0.4g), 氯化钯 (100mg), 叔丁醇钠 (0.2g), 甲苯 (30ml), 三叔丁基膦 (150mg), 加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水 (30ml), 分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.2g,产率95%。 ^{31}P NMR (162Hz, $CDCl_3$), δ : 26; 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$), δ : 6.80~6.94 (m, 4H), 7.06~7.23 (m, 16H), 7.30~7.48 (m, 7H), 7.80~7.86 (m, 4H);

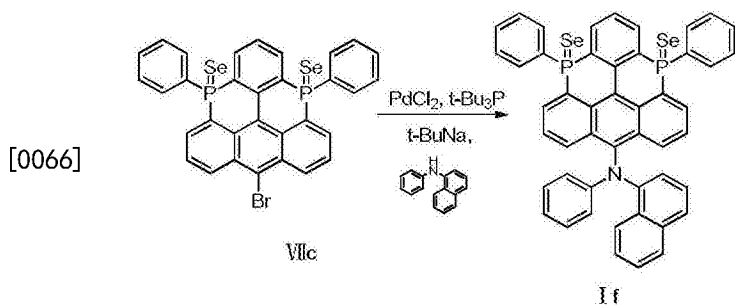
[0061] ESI, m/z: $[M+H]^+$ calcd for $C_{48}H_{31}NO_2P_2$, 理论值: 715.1830; 实测值: 715.1832。

[0062] 实施例5化合物Ie的合成



[0064] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入按照实施案例2合成方法得到的化合物VIIb (1.0g), N-苯基-1-萘胺 (0.4g), 氯化钯 (100mg), 叔丁醇钠 (0.2g), 甲苯 (30ml), 三叔丁基膦 (150mg), 加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水 (30ml), 分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.1g,产率92%。 ^{31}P NMR (162Hz, $CDCl_3$), δ : 35; 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$), δ : 6.83~6.95 (m, 4H), 7.04~7.23 (m, 16H), 7.33~7.49 (m, 7H), 7.82~7.87 (m, 4H);

[0065] ESI, m/z: $[M+H]^+$ calcd for $C_{48}H_{31}NS_2P_2$, 理论值: 747.1373; 实测值: 747.1371。实施例6化合物If的合成



[0067] 在氩气保护下,向烧瓶中依次加入按照实施案例2合成方法得到的化合物VIIc (1.0g),N-苯基-1-萘胺(0.4g),氯化钯(100mg),叔丁醇钠(0.2g),甲苯(30ml),三叔丁基膦(150mg),加热回流反应10-12小时。停止反应,向体系中加入水(30ml),分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,再水洗至中性;分出有机相,加无水硫酸镁干燥,抽滤,旋干;硅胶柱层析得白色固体1.1g,产率93%。³¹PNMR(162Hz,CDC1₃), δ :37;¹HNMR(400MHz,CDC1₃), δ :6.84~6.97(m,4H),7.05~7.26(m,16H),7.34~7.50(m,7H),7.83~7.89(m,4H);

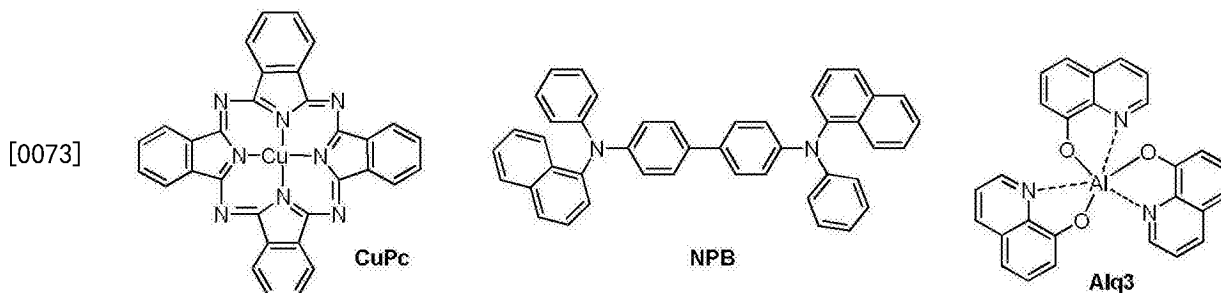
[0068] ESI,m/z:[M+H]⁺calcd for C₄₈H₃₁NSe₂P₂,理论值:843.0262;实测值:843.0265。下面是本发明化合物的应用

[0069] 应用例1

[0070] 应用本发明化合物I作为OLED器件中的发光材料,另外选用Alq3作为本发明对比材料,实施的通用器件结构如下:

[0071] ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/发光材料(15nm)/Alq3(10nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0072] 所用一些材料的结构式如下:



[0074] 器件的制备过程如下:首先,将透明导电ITO玻璃基板(上面带有阳极)(中国南玻集团股份有限公司)依次经去离子水,乙醇,丙酮,去离子水洗净,再用氧等离子处理60秒。

[0075] 然后,真空蒸镀CuPc,形成10nm厚的空穴注入层。

[0076] 然后,蒸镀NPB,形成50nm厚的空穴传输层。

[0077] 然后,在空穴传输层上蒸镀15nm厚的发光层。

[0078] 然后,在发光层上蒸镀10nm厚的Alq3作为电子传输层。

[0079] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层和100nm Al作为器件阴极。

[0080] 所制备的器件用Photo Research PR650光谱仪测试,其器件的光电性能见下表:

发光层	电流密度 [mA.cm ⁻²]	最大发射 波长[nm]	电流效率 [cd A ⁻¹]
[0081] 化合物 I a	200	514	13.2
化合物 I b	200	518	12.8
化合物 I c	200	524	13.1
化合物 I d	200	516	14.2

化合物 I e	200	521	13.8
化合物 I f	200	527	13.9
Alq3	200	522	3.5
[0082] 化合物 I a	500	514	13.0
化合物 I b	500	518	12.6
化合物 I c	500	524	13.3
化合物 I d	500	516	14.0
化合物 I e	500	521	13.6
化合物 I f	500	527	13.8
Alq3	500	522	4.0

[0083] 从上表可以看出,随着电流密度的增加,应用本发明化合物I作为发光层制备的有机电致发光器件的发射波长没有发生改变,说明这个发射并不是来源于材料的降解;磷原子修饰方式的不同可以有效改变发光器件的最大发射波长。在相同的条件下,基于本发明化合物I的有机电致发光器件的效率明显高于Alq3。因此可以看出,本发明的化合物制备的有机电致发光器件具有高的效率。

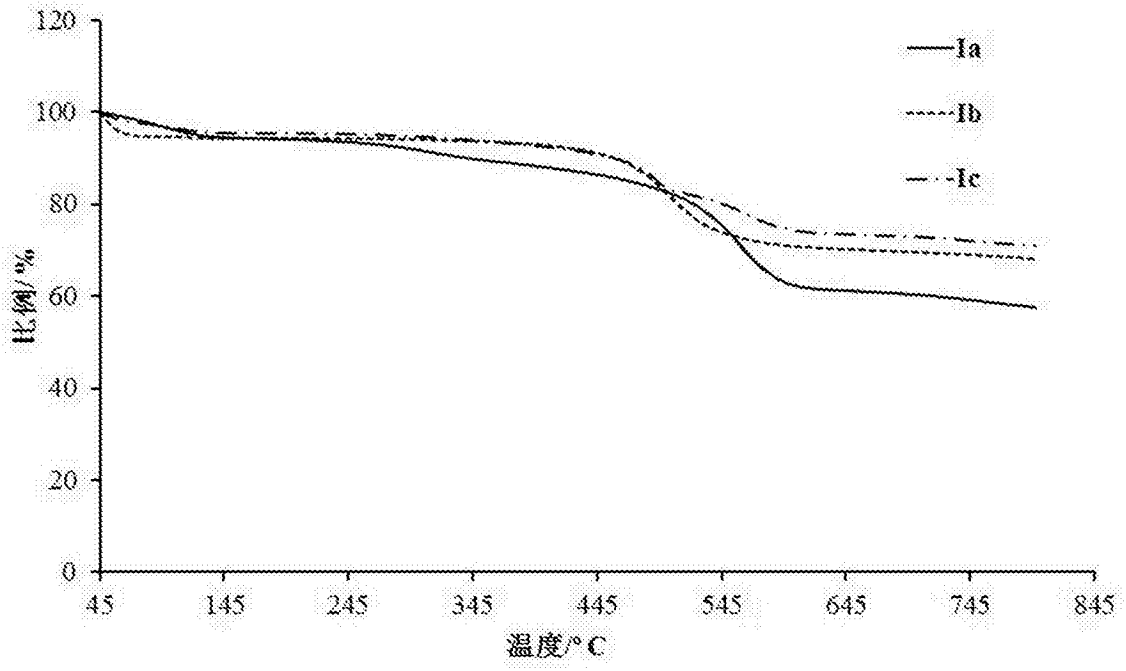


图1

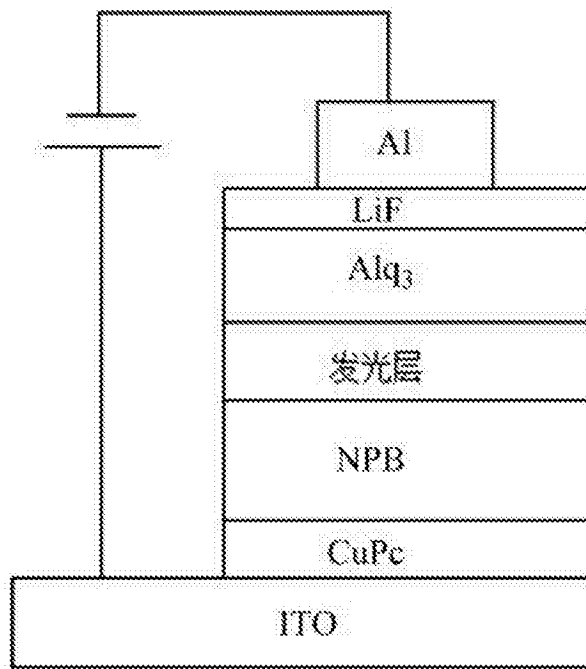


图2