



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146052.3

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1405267A

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02146052.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 王利祥 梁福顺 马东阁 景遐斌
王佛松

权利要求书 3 页 说明书 7 页

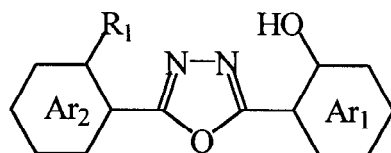
[54] 发明名称 有机磷光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机磷光材料的制备及其在有机电致发光中的应用。氮气保护下将取代的 2-甲氧基苯甲酰肼 10-50mmol 溶解在过量的三氯氧磷中，加热至回流，反应过夜；然后反应液缓慢倒入冰水中，过滤得到的沉淀用乙醇重结晶制得取代的 2-甲氧基-1,3,4-噁二唑；取取代的 2-甲氧基-1,3,4-噁二唑 5-40mmol 溶解在二氯甲烷溶剂中，滴加三溴化硼的二氯甲烷溶液；过滤收集沉淀，乙醇重结晶两次得取代的 2-(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑白色针状晶体。本发明的制备工艺不含有金属离子，产率均在 50% 以上。制得的有机材料室温下具有很强的蓝或绿色磷光发射，属于本征发光。

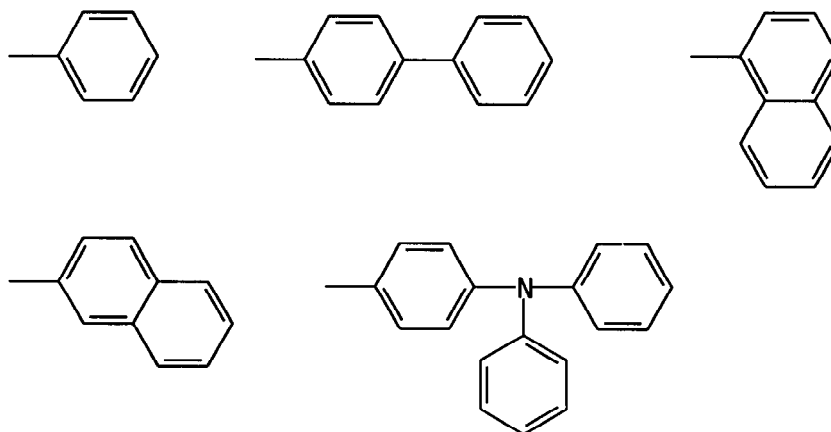
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种有机磷光材料的制备方法，其特征在于原料选择激发态分子内质子转移型磷光发光分子体系，通式结构为：



其中 R_1 为 H 或 OH； $R_1 = H$ 时，为单质子转移材料； $R_1 = OH$ ，为双质子转移材料；

Ar_1 和 Ar_2 ：



Ar_1 和 Ar_2 可以相同或不同；

制备过程如下：

氮气保护下将取代的 2-甲氧基苯甲酰肼 10-50mmol 溶解在过量的三氯氧磷中，加热至回流，反应过夜；然后反应液缓慢倒入冰水中，

过滤得到的沉淀用乙醇重结晶制得取代的 2-甲氧基-1, 3, 4-噁二唑；取取代的 2-甲氧基-1, 3, 4-噁二唑 5-40mmol 溶解在二氯甲烷溶剂中, -60 °C - -78 °C 下滴加三溴化硼的二氯甲烷溶液 20-80mmol；滴加完毕后缓慢升至室温, 反应 18 - 36 小时后倒入冰水中, 过滤收集沉淀, 乙醇重结晶两次得取代的 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 4-噁二唑白色针状晶体。

2. 如权利要求 1 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于所述取代的 2-甲氧基苯甲酰肼为 N'-苯甲酰基-2-甲氧基苯甲酰肼、N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-2-萘甲酰基酰肼、N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-2-联苯甲酰基酰肼、N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-三苯胺基酰肼、2'-甲氧基 N'-苯甲酰基-2-甲氧基苯甲酰肼。

3. 如权利要求 1 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于制得取代的 2-甲氧基-1, 3, 4-噁二唑为 2-(2-甲氧基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑、2-甲氧基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑、2-甲氧基苯基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑、2-邻甲氧基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1, 3, 4-噁二唑、2, 5-二(2-甲氧基苯基)-1, 3, 4-噁二唑。

4. 如权利要求 1 所述的有机磷光材料的制备方法, 其特征在于制得的取代 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 4-噁二唑为 2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑、2-羟基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑、2-羟基苯基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑、2-羟基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1, 3, 4-噁二唑、2, 5-二(2-羟基苯基)-1, 3, 4-

噁二唑。

5. 如权利要求 1 所述的有机磷光材料，在有机电致发光中应用。

有机磷光材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种有机磷光材料的制备。

背景技术

自从 1987 年 C. W. Tang 利用 8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发光层、芳胺分子为空穴传输层制备了双层有机电致发光器件,实现有机电致发光以来,人们对有机发光材料及其电致发光器件进行了广泛深入的研究,并取得了令人瞩目的成果。有机电致发光的机理是在外加电场作用下,电子和空穴分别从正负两极注入后在有机材料中迁移、复合并衰减而产生发光。在电致发光中,激子的生成和光致发光有所不同,它是通过在不同电极处注入电子和空穴,并分别经过电子和空穴传输层在器件内某一适当位置处发生复合而形成的。这种情况下,体系内三重态的形成不只是通过单重态的系间窜越过程,还能通过自旋的不同配置来实现。即在电致发光体系内激子的生成既可是单重态的又可是三重态的,两者的比例按统计原则应当是 1:3。因此对于常规的电致发光器件,由于其三重态发光无效,其电/光能量转换效率不能超过 25%。近三、四年来,重金属有机配合物的磷光发光引起科学家的极大兴趣,因为其单重态和三重态都可以产生发光,理论电致发光效率可以达到 100%,突破仅单重态有效发光的 25% 极限。文献中报

道的重金属离子主要包括：Cu(I)、Au(I)、Os(III)、Ir(III)、Pt(II)等。如 Forrest 等人把三(2-苯基吡啶)铱 Ir(Ppy)₃ 掺杂到 BCP 中所制得的电致发光器件具有非常高的效率，功率效率达到 31lm/W (Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4)。C.M. Che 等人报道的三齿的环金属化的铂的配合物电流效率为 4.2cd/A (Chem. Commun., 2002, 206)。Malliaras 等人报道的铱的配合物器件外量子效率达到 1% (Adv. Mater., 2002, 14, 433)。常见的配体主要包括：卟啉、酞菁、双(二苯磷)甲烷、1,8-双(二苯磷)3,6-二氧辛烷 2-苯基吡啶。然而，不含重金属离子的有机磷光材料，尤其是室温条件下呈现强磷光发射的纯有机材料却很少。

发明内容：

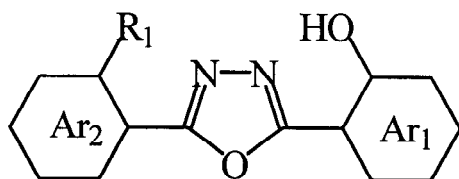
本发明的目的是提供一类有机磷光材料的制备方法；

本发明的另一目的是提供这类有机磷光材料在有机电致发光中的应用。

基态下烯醇式异构体为稳定构象，它在受激条件下形成烯醇式的单重激发态。激发态下存在着酮式和烯醇式的互变异构，所以烯醇式的单重激发态经由分子内质子转移生成酮式的单重态。酮式的单重态再通过系间窜跃形成酮式的三重态。同时存在着酮式三重态和烯醇式三重态的互变异构，三重态辐射衰减回基态，即发生磷光发光。这类分子包括噁二唑，三唑和酚基喹啉等三类具有分子内氢键的有机材料体系。具有分子内氢键的其它分子体系均具有上述性质。用该种材料作为发光层的电致发光器件，在通常的灯光下都观察到明亮的兰色或

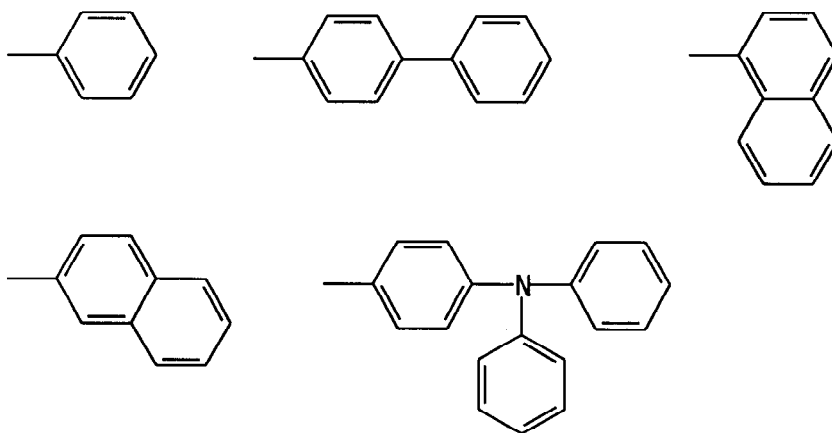
绿色发光。启动电压为 4-6 V；发光亮度为 600-1200 cd/m²；电流效率为 0.3-0.8 cd/A；功率效率为 0.18-0.65 lm/W。

本发明提供的激发态分子内质子转移型磷光发光分子体系具有下列通式结构：



其中 R₁ 为 H 或 OH；R₁ = H 时，为单质子转移材料；R₁ = OH，为双质子转移材料；

Ar₁ 和 Ar₂：



Ar₁ 和 Ar₂ 可以相同或不同；

制备过程如下：

氮气保护下将取代的 2-甲氧基苯甲酰肼 10-50 mmol 溶解在过量的三氯氧磷中，加热至回流，反应过夜；然后反应液缓慢倒入冰水中，

过滤得到的沉淀用乙醇重结晶制得取代的 2-甲氧基-1, 3, 4-噁二唑；取取代的 2-甲氧基-1, 3, 4-噁二唑 5-40 mmol 溶解在二氯甲烷溶剂中, -60 °C - -78 °C 下滴加三溴化硼的二氯甲烷溶液 20-80 mmol；滴加完毕后缓慢升至室温, 反应 18 - 36 小时后倒入冰水中, 过滤收集沉淀, 乙醇重结晶两次得取代的 2-(2-羟基苯基)-1, 3, 4-噁二唑白色针状晶体。

本发明的制备工艺不含有金属离子, 产率均在 50 % 以上。制得的有机材料室温下具有很强的蓝或绿色磷光发射, 属于本征发光。

具体实施方式

实施例 1: 2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑的合成

a). 合成 2-(2-甲氧基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑

在氮气保护下, N'-苯甲酰基-2-甲氧基苯甲酰肼 10.3 g (38.1 mmol) 溶解在 120 mL 三氯氧磷中, 加热至回流, 反应过夜; 反应液缓慢倒入 250 mL 冰水中。过滤得到的沉淀用乙醇重结晶得到产品 8.1 g (84%)。

b). 合成 2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑

2-(2-甲氧基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑 8.5 g (33.7 mmol) 溶解在 40 mL 二氯甲烷中; -78°C 下滴加三溴化硼 38 mL (80 mmol), 30 分钟滴加完毕; 反应液缓慢升至室温, 18 小时后小心倒入冰水中; 过滤收集沉淀, 乙醇重结晶两次得白色针状晶体 7.3 g (91%)。

实施例 2: 2-羟基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑的合成

a). 合成 2-甲氧基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑

在氮气保护下，将 16 g (50 mmol) 的 N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-2-萘甲酰基酰肼加入到 400 mL 三氯氧磷中，加热至 80℃，共反应 15 小时；蒸出过量的三氯氧磷。降温后倒入 300 mL 水中，过滤，得淡白色固体；用水洗三次固体后用乙醇重结晶，得 7.8 g 产品，产率 51.7%。

b). 合成 2-羟基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑

在氮气保护下将 12 g (40 mmol) 的 2-邻甲氧基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑溶于 20 mL 二氯甲烷中，然后用液氮-异丙醇冷却至-60℃；滴加 80 mmol 三溴化硼的 15 mL 二氯甲烷溶液，反应液中逐渐出现固体，自然升至室温共反应 24 小时；将反应物到入冰水中，过滤，得白色固体；用水洗三次固体后用乙醇重结晶，得 6.34 g 产品，产率 55.1%。

实施例 3: 2-羟基苯基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑

a). 合成 2-甲氧基苯基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑

在氮气保护下，将 17.4 g (50 mmol) 的 N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-2-联苯甲酰基酰肼加入到 300 mL 三氯氧磷中，加热至 80℃，共反应 15 小时；蒸出过量的三氯氧磷。降温后倒入 500 mL 水中，过滤，得淡白色固体；用水洗三次固体后用乙醇重结晶，得 8.3 g 产品，产率 67%。

b). 合成 2-羟基苯基-5-(2-萘基)-1, 3, 4-噁二唑

在氮气保护下将 7 g (35 mmol) 的 2-甲氧基苯基-5-联苯基-1, 3, 4-噁二唑溶于 20 mL 二氯甲烷中，然后用液氮-异丙醇冷却至-70

℃；滴加 70 mmol 三溴化硼的 25 mL 二氯甲烷溶液，反应液中逐渐出现固体，自然升至室温共反应 24 小时；将反应物倒入冰水中，过滤，得白色固体；用水洗三次固体后用乙醇重结晶，得 5.34 g 产品，产率 82%。

实施例 4：2-羟基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1,3,4-噁二唑

a). 合成 2-甲氧基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1,3,4-噁二唑

在氮气保护下，将 16 g (50 mmol) 的 N-邻甲氧基苯甲酰基-N'-三苯胺基酰肼加入到 1000 mL 三氯氧磷中，加热至 80℃，共反应 15 小时；蒸出过量的三氯氧磷。降温后倒入 300 mL 水中，过滤，得淡白色固体；用水洗三次固体后用乙醇重结晶，得 9.2 g 固体，产率 73%，Mp 134-136℃。

b). 合成 2-羟基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1,3,4-噁二唑

在氮气保护下，将 9.2 g (22 mmol) 2-邻甲氧基苯基-5-(4-二苯氨基)苯基-1,3,4-噁二唑溶于 40 mL 二氯甲烷中，然后用液氮-异丙醇冷却，滴加三溴化硼 (33 mmol) 的二氯甲烷溶液；滴完后让反应物逐渐升至室温，继续反应 24 小时；将反应物倒入水中，氯仿萃取，干燥后蒸掉溶剂；用 4:1 的石油醚和乙酸乙酯进行硅胶柱分离得 8.2 g 固体，然后用乙醇重结晶，产率 88%，Mp 150-152℃。

实施例 5：2,5-二(2-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成

a). 在氮气保护下，2'-甲氧基 N'-苯甲酰基-2-甲氧基苯甲酰肼 10.3 g (32 mmol) 溶解在 120 mL 三氯氧磷中，加热至回流，反应过夜；反应液缓慢倒入 250 mL 冰水中。过滤得到的沉淀用乙醇重

结晶得到产品 7.6 g (78%)。

b). 在氮气保护下, 将 2.82 g(10 mmol) 2, 5-二邻甲氧基苯基-1, 3, 4-噁二唑溶于 40 mL 二氯甲烷中, 然后用液氮-异丙醇冷却, 滴加三溴化硼 (30 mmol) 的二氯甲烷溶液。滴完后反应液逐渐升至室温, 继续反应 24 小时。将反应物倒入水中, 过滤得到的固体乙醇重结晶得 2.3 g 固体, 产率 92%。Mp158-160 °C。

实施例 6: 电致发光器件的制备

器件通常采用的结构: ITO/NPB/发光层/CBP/Alq₃/Mg:Ag。每一层的分子都用真空蒸镀的方法成膜; 发光层为 2-(2-羟基苯基)-5-苯基-1, 3, 4-噁二唑, 在发光层和 ITO 之间引入(N, N-二-萘基-N, N-二苯基)-(1, 1'-联苯)-4, 4'-二胺 (NPB) 作为空穴传输层, 4, 4'-(N, N-二咪唑基)联苯 (BCP) 用作空穴阻挡层来阻挡发光层中的空穴, 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 用作电子传输层; 所制得器件呈明亮的兰色发光, 发光最大峰位于 451nm, 还有两个肩峰位于 480 nm 和 516 nm; 最大亮度 600-800 cd/m², 电流效率 0.44 cd/A, 功率效率 0.14 lm/W。