



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101531900 B

(45) 授权公告日 2012.05.30

(21) 申请号 200910022044.3

(22) 申请日 2009.04.15

(73) 专利权人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路
168 号

(72) 发明人 徐茂梁 周瑞 王歌扬 肖奇

王子俊 杜渭松 刘建韬 王户生

(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务
所 61216

代理人 李郑建

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1554128 A, 2004.12.08,

Tokito S..High-efficiency

phosphorescent polymer light-emitting
devices.《Organic Electronics》.2003,第4卷
105-111.王歌扬等.一种新型 β 2 二酮化合物的合成
及结构表征.《应用化工》.2008,第37卷(第10
期),1182-1184,1187.徐茂梁等.一种新型铱(III)配合物及其有
机电致发光器件.《发光学报》.2005,第26卷(第
5期),690-692.

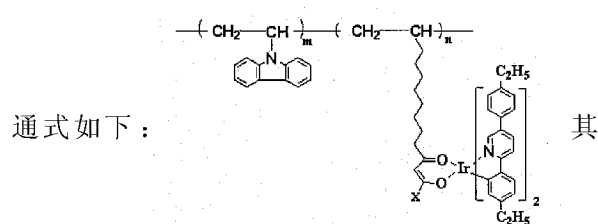
审查员 温国永

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

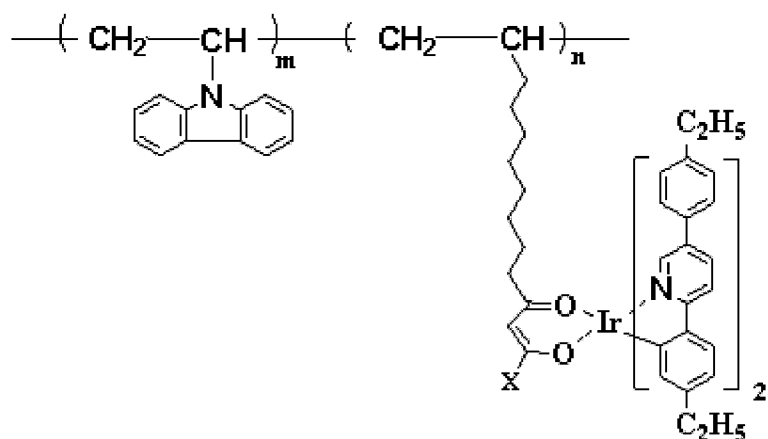
一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料

(57) 摘要

本发明公开了一种主要用于有机电致发光器
件的含铱磷光聚合物有机电致发光材料,其结构

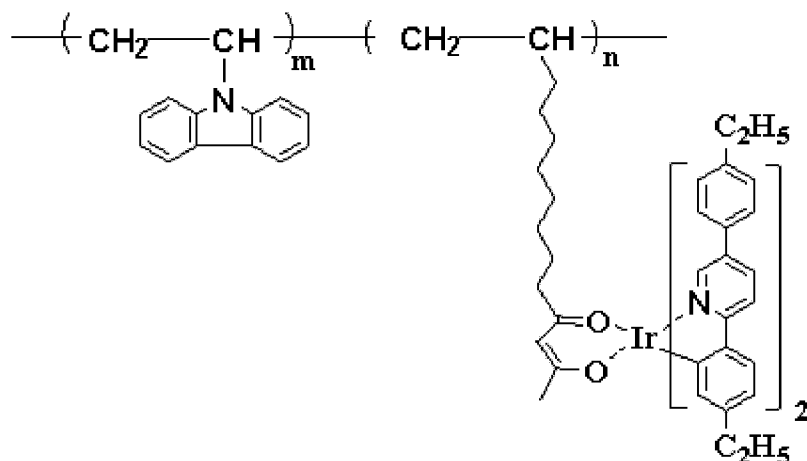
中 X 为甲基、N-乙基咔唑基或 9,9'-二己基苄基；
m, n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物
的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim$
 $97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

1. 一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料,其特征在于,制得的该含铱磷光聚合物有机电致发光材料的结构通式如下:



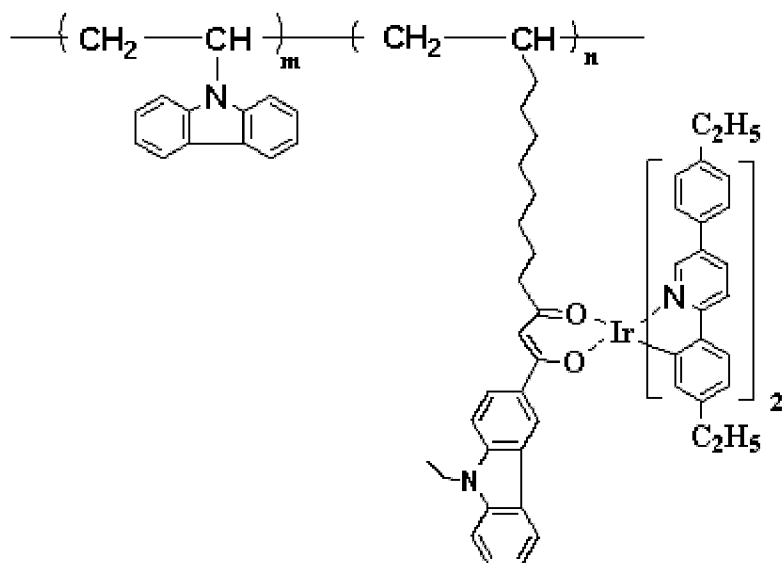
其中 X 为甲基、N- 乙基咔唑基或 9,9' - 二己基芴基 ;m, n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$;

当 X 为甲基,得到含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PA5,其结构式为 :



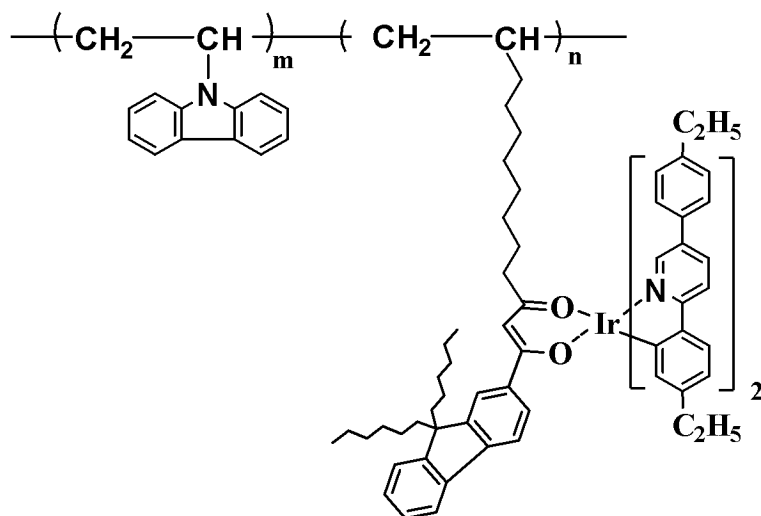
其中 m, n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$;

当 X 为 N- 乙基咔唑基,得到含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PC5,其结构式为 :



其中 m, n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数,
 $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$;

当 X 为 9,9'-二己基芴基,得到含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5,其结构式为 :



其中 m, n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数,
 $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料,涉及一种发光材料,具体涉及一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料,主要用于有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 随着信息时代的发展,具有高效、节能、轻质的有机电致发光平面显示器 (OLEDs) 及大面积白光照明越来越受到人们的关注,并成为今年来的研究热点。此类主动发光、轻、薄、对比度好、能耗低的有机电致发光器件对材料提出了较高的要求。

[0003] Baldo 等 人【M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, Appl. Phys. Lett. 1999, 75 :4-6.】1999 年将小分子磷光材料 Ir(ppy)₃ 掺入主体材料 CBP 中,器件发光效率为 28cd/A,功率为 31lm/W,发射峰位 510nm,其性能远远超过电致荧光发光器件,立即引起大家对金属配合物发光材料的广泛关注。但是这种基于小分子的器件,发光材料在器件制备和工作中存在结晶现象,使得器件的寿命降低,同时有机小分子器件制备需要真空蒸镀,工艺复杂,生产成本低。

[0004] Gong 等 人【X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, High-efficiency polymer-based electrophosphorescent devices, Adv. Mater. 2002, 14 :581-585.】将 Ir(DPF)₃ 掺入 PVK 和 PBD 混合物中得到磷光聚合物器件,其外量子效率达 10%,电流效率为 36cd/A,发光峰位 550nm,最大亮度超过 8000cd/m²。这种通过掺杂小分子磷光材料于聚合物中溶液旋涂,制备工艺简单,利于制备大面积显示器件和照明器件,但是存在相分离现象,导致器件性能及寿命降低。

[0005] 为了解决掺杂小分子磷光聚合物器件存在的问题,最好办法是设计合成磷光聚合物,也就是小分子磷光发光配合物与主体聚合物单体共聚形成含有磷光配合物单元及传输能量的主体单元的高分子化合物。在这类特殊的共轭聚合物中,特定的电荷传输或发射基团可以直接连在聚合物骨架上或是连接在非共轭聚合物骨架上作为侧基。这种方法的优点是可以确保控制共聚物发光颜色以及共轭长度,并且由于可以形成非晶态聚合物,可以有效抑制三线态激子的自淬灭、提高材料的稳定性。

[0006] 含重金属磷光配合物的聚合物,是把小分子重金属磷光配合物与聚合物单体共聚,形成含有重金属配合物单元的磷光聚合物,结合了重金属磷光配合物的高发光效率和聚合物发光材料的简便制作工艺,正吸引着国内外越来越多研究者和大企业的投入,已成为当前的一个研究热点。

[0007] 但是目前作为电致发光材料的磷光聚合物材料还是比较少,制约着高性能廉价显示器件的发展。

发明内容

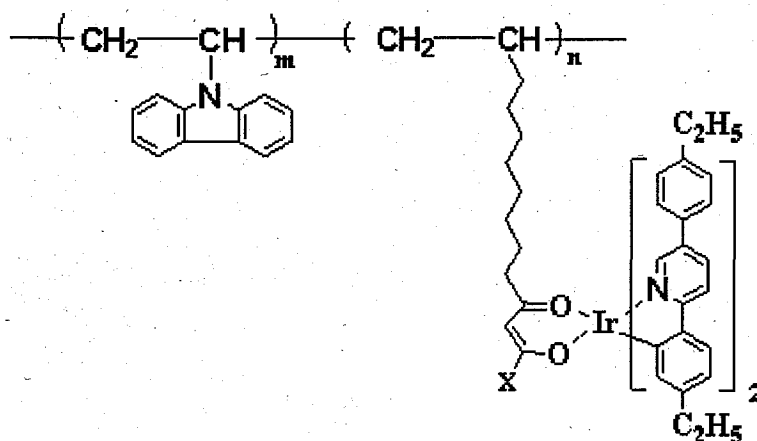
[0008] 针对上述背景技术存在的缺陷或不足,本发明的目的在于,提供一种具有良好稳

定性、成膜性及发光性能的含铱磷光聚合物发光材料,该发光材料是通过调节铱金属配合物配体的结构,引入了不同电荷传输性能的基团,为磷光聚合物材料提供新的可选择品种。

[0009] 为了实现上述任务,本发明采取如下的技术方案:

[0010] 一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料,其特征在于,制得的该含铱磷光聚合物有机电致发光材料的结构通式如下:

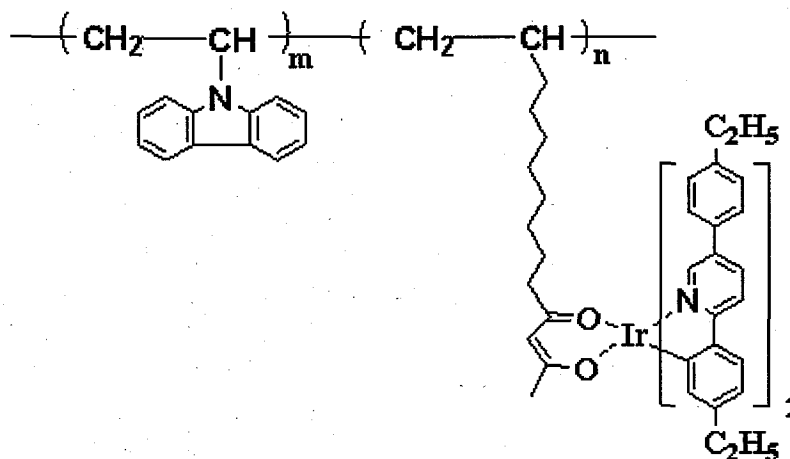
[0011]



[0012] 其中,X为甲基、N-乙基咔唑基或9,9'-二己基芴基;m,n为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m:n = (99.8 \sim 97.0)/(0.2 \sim 3.0)$ 。

[0013] 当X为甲基,得到一个优选的含铱磷光聚合物有机电致发光材料PA5,其结构式是:

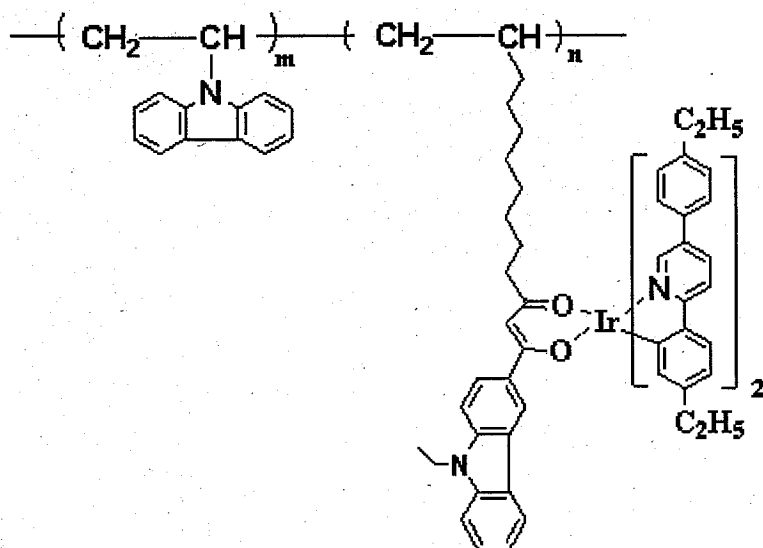
[0014]



[0015] 其中m,n为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m:n = (99.8 \sim 97.0)/(0.2 \sim 3.0)$ 。

[0016] 当X为N-乙基咔唑基,得到另外一个优选的含铱磷光聚合物有机电致发光材料PC5,其结构式为:

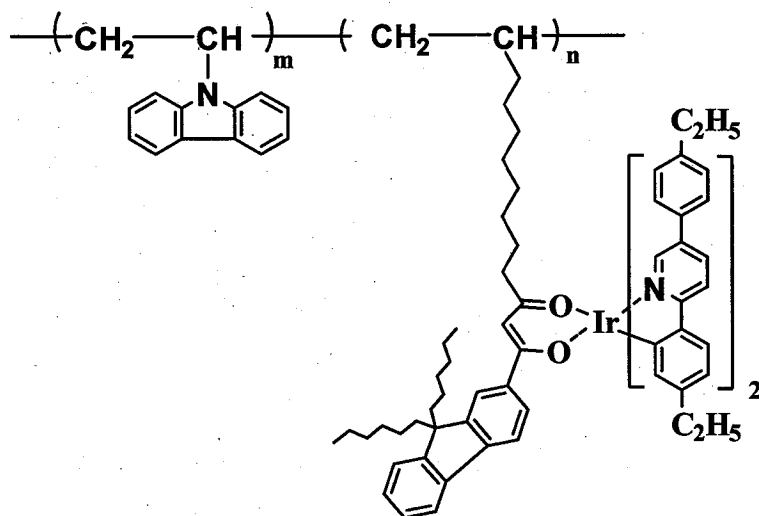
[0017]



[0018] 其中 m , n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

[0019] 当 X 为 9,9'-二己基芴基, 得到第三个优选的含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5, 其结构式是:

[0020]



[0021] 其中 m , n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

[0022] 本发明的用于有机电致发光的含铱磷光聚合物材料, 该磷光聚合物的数均分子量为 20000 ~ 4000 之间, 本发明通过差热分析行对材料的热性能进行表征, 证明该材料具有优异的热力学性能 (热分解温度 $> 330^{\circ}\text{C}$), 稳定性好, 并且具有良好的溶解性, 通过调节铱金属配合物配体的结构达到调节聚合物发光波长的作用, PA5、PC5 和 PF5 的发光波长分别为 543nm、545nm、538nm ($\pm 2\text{nm}$) 左右。该类聚合物发光材料兼具了聚合物和磷光材料的优异性能, 有利于发展下一代性能优越的平面显示器以及大面积照明器件。

附图说明

[0023] 图 1 是含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PA5 的荧光光谱图；

[0024] 图 2 是含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PC5 的荧光光谱图；

[0025] 图 3 是含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5 的荧光光谱图。

[0026] 以下结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

具体实施方式

[0027] 按照本发明的含铱磷光聚合物有机电致发光材料的结构通式，制备该含铱磷光聚合物有机电致发光材料的主要原料为：

[0028] 三水合三氯化铱购，自西安凯立化工有限公司；

[0029] 配体 1- 甲基 -13- 十四碳烯 -2,4- 二酮，其合成参考中国专利请号（申请号：200810147093.5）的方法合成；

[0030] 2,5- 二（4'- 乙基苯基）吡啶，参考文献（Maoliang Xu et.al., Appl. Organometal Chem. 19(2005), 1225-1231）合成。

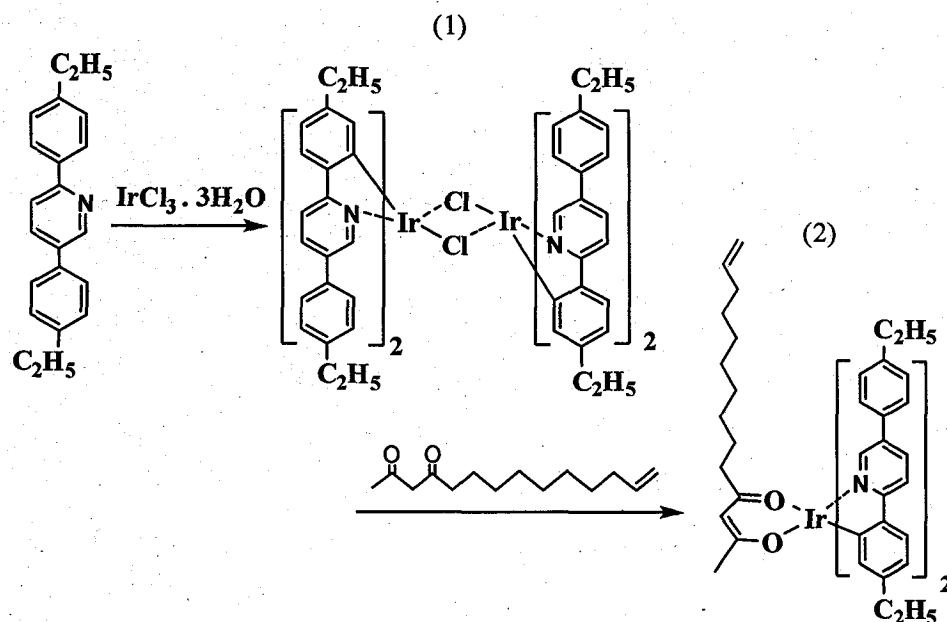
[0031] 以下是发明人给出的实施例，需要说明的是，这些实施例主要用于本领域的技术人员对本发明的进一步理解，本发明不限于这些实施例。

[0032] 实施例 1：制备含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PA5

[0033] 1.1 二 [2,5- 二（4'- 乙基苯基）吡啶]（1- 甲基 -13- 十四碳烯 -2,4- 二酮）合铱的合成

[0034] 合成路线：

[0035]



[0036] 合成方法：

[0037] 氮气保护下，在 250ml 三口瓶中依次加入 1.00g(2.836mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，1.63g(5.679mmol) 2,5- 二（4',4'- 二乙基苯基）吡啶，80ml 乙二醇乙醚和 20ml 水。搅拌

加热至 120℃回流 24h,冷却至室温,加入水 100ml,过滤,滤饼用甲醇 50ml 冲洗,得黄色氯桥二聚物 (1) 2.15g,直接用于下一步反应。

[0038] 氮气保护下,250ml 三口瓶中依次加入 1.999g(1.25mmol) 氯桥二聚物 (1), 0.700g(3.125mmol) 1-甲基-13-十四碳烯-2,4-二酮, 2.070g(15.00mmol) 无水碳酸钾和 80ml 1,2-二氯乙烷。搅拌至 83℃ 16h。冷却至室温,过滤除去碳酸钾,母液浓缩得棕红色固体。以正己烷/乙酸乙酯 (100 : 1) 作流动相柱层析分离得红色固体 (2)。

[0039] 1.2 结构表征

[0040] 核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 500MHz, δ (ppm)) : 7.048-8.766 (20H, 苯环/吡啶环 H) ; 5.206-6.675 (4H, $\text{C}=\text{CH}$) ; 2.681-2.739 (2H, CH_2 - β -diketone) ; 1.937-2.374 (8H, 苯环 H) ; 1.806 (s, 3H, β -diketone- CH_3) ; 1.257-1.304 (14H, 长链烷烃 H) ; 0.982-1.038 (12H, CH_3 - CH_2 -苯环)。

[0041] 红外光谱 (KBr , cm^{-1}) : 3027 ($=\text{CH}$) ; 1681 ($\text{C}=\text{C}$) ; 1605, 1577, 828, 811 (苯环吡啶环 H) ; 2961, 2924, 2852, 1478 ($-\text{CH}$)。

[0042] 元素分析 :

[0043] 计算值 (%) : C : 68.05, H : 6.43, N : 2.83 ;

[0044] 实测值 (%) : C : 68.00 ; H : 6.45 ; N : 2.80 ;

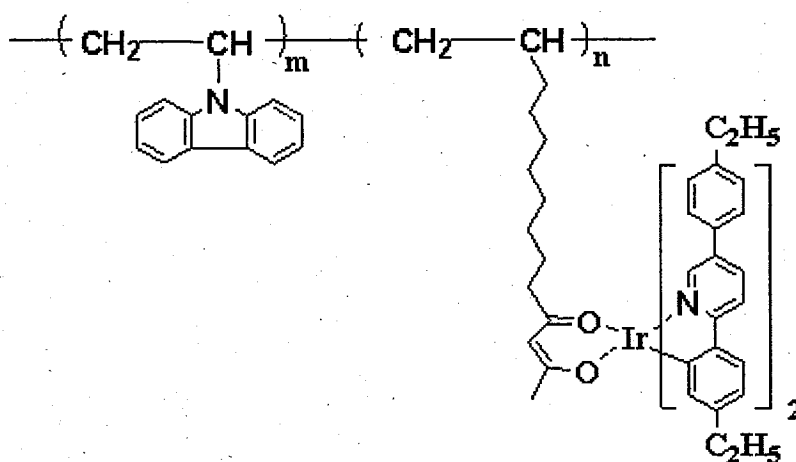
[0045] 质谱 : (988 M^+)。

[0046] 以上数据证实上述反应得到的化合物是二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] (1-甲基-13-十四碳烯-2,4-二酮) 合铱。

[0047] 1.3 含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PA5 的合成

[0048] 氮气保护下,将 0.02mmol 的二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] (1-甲基-13-十四碳烯-2,4-二酮) 合铱与 N-乙烯基吡唑按照 0.2% : 99.8% 的摩尔比溶解于 10ml 四氢呋喃溶剂中,加入 4% mol 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在回流温度下反应 10h。反应完毕后,蒸出四氢呋喃,然后溶于 5ml 氯仿中,倒入甲醇中进行沉降,过滤。滤饼置于索氏提取器中用甲醇中抽提 48h。固体物取出后在 30℃ 下真空干燥。得到浅黄色固体粉末,命名为含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PA5,其结构式是 :

[0049]



[0050] 其中 m, n 为无规共聚的吡唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元

数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

[0051] 1.4 荧光光谱测试

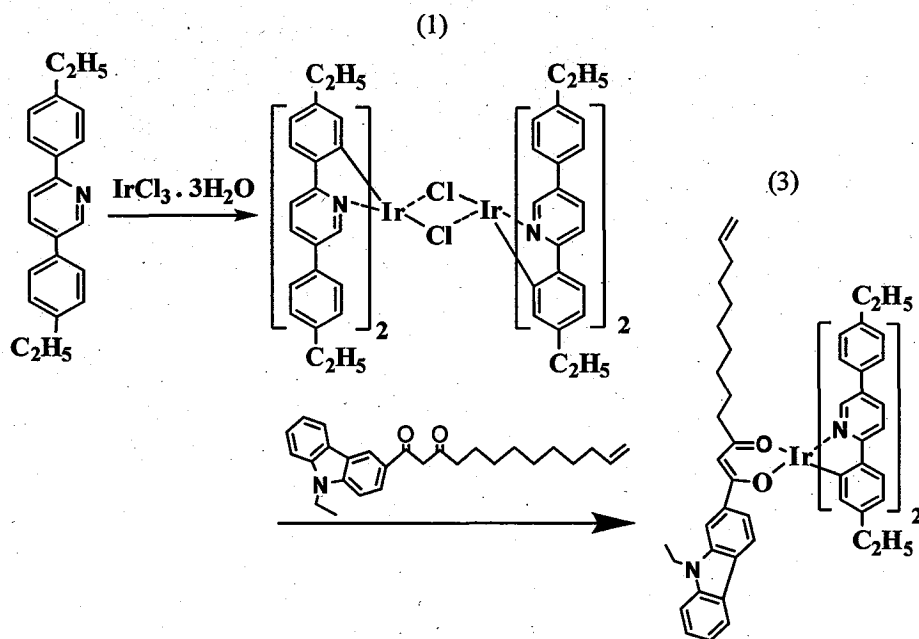
[0052] 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定, 试样溶于四氢呋喃溶液浓度为 20mg/mL, 用 KW-4A 型匀胶机甩制成膜, 测试均于室温下进行。测试结果如图 1 所示, 最大发光波长为 543nm。

[0053] 实施例 2 : 制备含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PC5

[0054] 2.1 二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] [1-(N-乙基-3-咪唑基)-13-十四碳烯-2,4-二酮] 合铱的合成

[0055] 合成路线 :

[0056]



[0057] 合成方法 : 按照实施例 1 中 1.1 的合成方法, 得红色固体 (3)。

[0058] 2.2 结构表征

[0059] 核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 500MHz, δ (ppm)) : 6.685-8.928 (27H, 苯环 / 吡啶环 H) ; 4.901-6.303 (4H, $\text{C}=\text{CH}$) ; 4.291-4.334 (2H, N-CH_2) ; 2.666-2.711 (2H, $\text{CH}_2-\beta$ -diketone) ; 2.136-2.516 (8H, CH_2 -苯环) ; 1.250-1.992 (14H, 长链烷烃 H) ; 1.012-1.091 (15H, CH_3-CH_2 -苯环)。

[0060] 红外光谱 (KBr , cm^{-1}) : 3029 ($=\text{CH}$) ; 1640 ($\text{C}=\text{C}$) ; 1586, 1555, 828, 811 (苯环吡啶环 H) ; 2960, 2926, 2853, 1479 ($-\text{CH}$)。

[0061] 元素分析 :

[0062] 计算值 (%) : C : 70.98, H : 6.22, N : 3.60 ;

[0063] 实测值 (%) : C : 70.94, H : 6.24, N : 3.63。

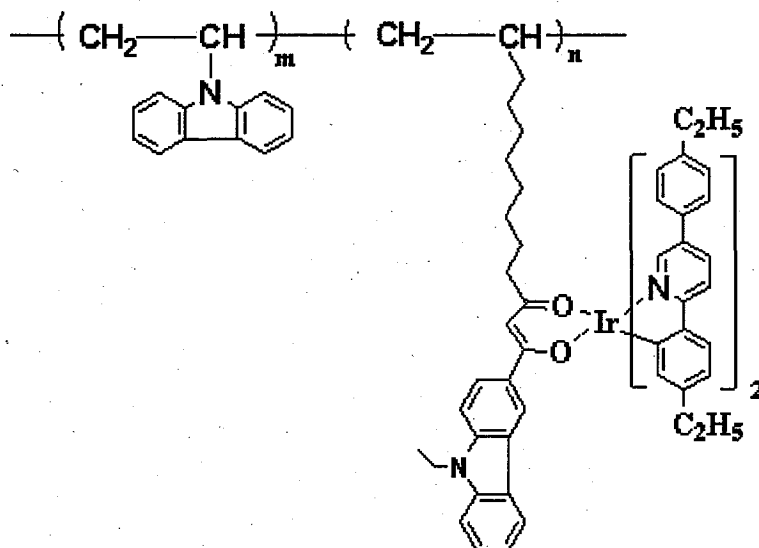
[0064] 质谱 : (1167M^+)。

[0065] 以上数据证实上述反应得到的化合物是二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] [1-(N-乙基-3-咪唑基)-13-十四碳烯-2,4-二酮] 合铱。

[0066] 2.3 含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PC5 的合成

[0067] 氮气保护下,将 0.02mmol 的二【2,5-二(4'-乙基苯基)吡啶】1-(N-乙基-3-吡唑基)-13-十四碳烯-2,4-二酮合铱与 N-乙基基吡唑按照 0.2% : 99.8% 的摩尔比溶解于 10ml 四氢呋喃溶剂中,加入 4% mol 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在回流温度下反应 10h。反应完毕后,蒸出四氢呋喃,然后溶于 5ml 氯仿中,倒入甲醇中进行沉降,过滤。滤饼置于索氏提取器中用甲醇中抽提 48h。固体物取出后在 30℃ 下真空干燥。得到浅黄色固体粉末,命名为含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PC5,其结构式为:

[0068]



[0069] 其中 m, n 为无规共聚的吡唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

[0070] 2.4 荧光光谱测试

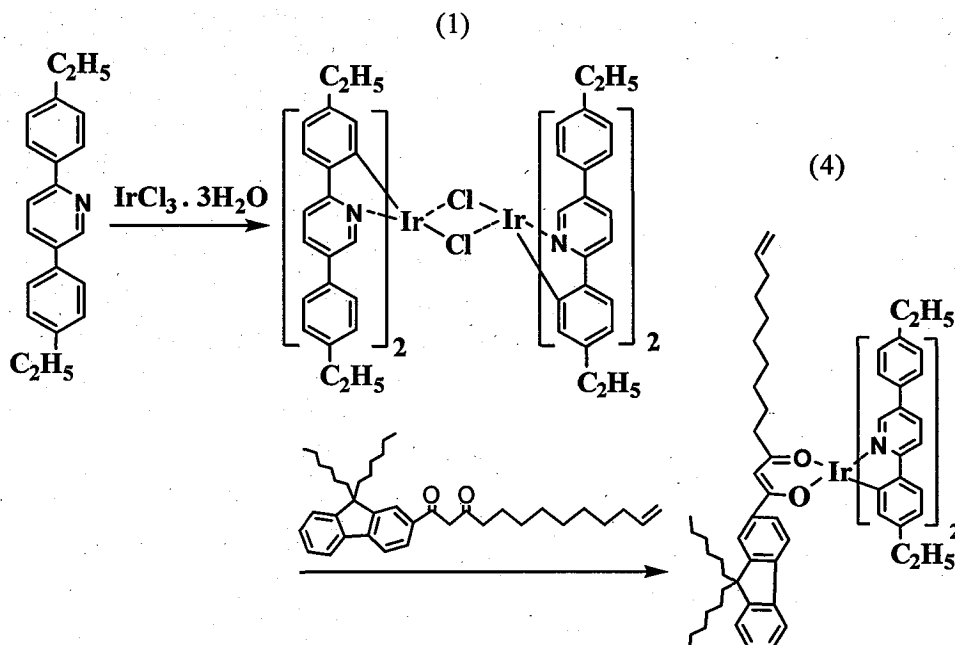
[0071] 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定,试样溶于四氢呋喃溶液浓度为 20mg/mL,用 KW-4A 型匀胶机甩制成膜,测试均于室温下进行。测试结果如图 2 所示,最大发光波长为 545nm。

[0072] 实施例 3 :制备含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5

[0073] 3.1 二【2,5-二(4'-乙基苯基)吡啶】1-(9,9-二己基-2-芴基)-13-十四碳烯-2,4-二酮合铱的合成

[0074] 合成路线:

[0075]



[0076] 合成方法：按照实施例 1 中 1.1 的合成，得红色固体 (4)。

[0077] 3.2 结构表征

[0078] 核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , 500MHz, δ (ppm)) : 7.045-8.875 (27H, 苯环 / 吡啶环 H) ; 4.909-6.301 (4H, $\text{C}=\text{CH}$) ; 2.670-2.716 (2H, CH_2 - β -diketone) ; 2.108-2.565 (8H, CH_2 -苯环) ; 1.003-1.995 (52H, 长链烷烃 H)。

[0079] 红外光谱 (KBr , cm^{-1}) : 3028 ($=\text{CH}$) ; 1638 ($\text{C}=\text{C}$) ; 1585, 1551, 827, 810 (苯环吡啶环 H) ; 2961, 2924, 2851, 1477 ($-\text{CH}$)。

[0080] 元素分析：

[0081] 计算值 (%) : C : 73.53, H : 7.17, N : 2.14 ;

[0082] 实测值 (%) : C : 73.55, H : 7.13, N : 2.18。

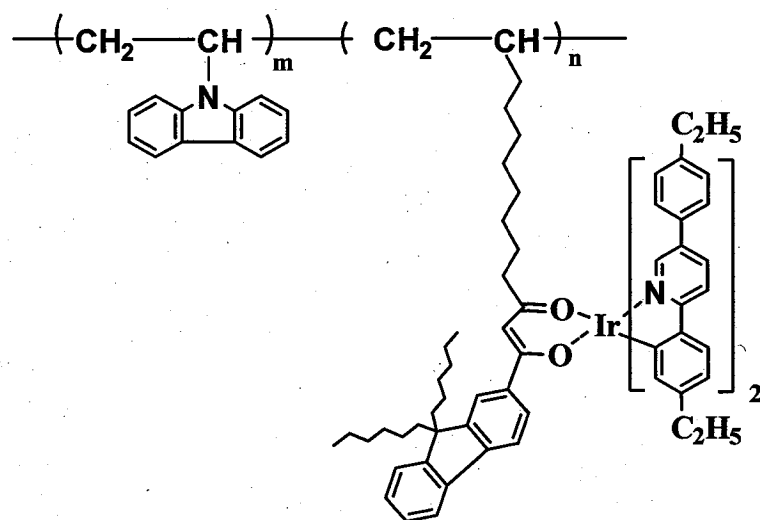
[0083] 质谱 : (1306M^+)。

[0084] 以上数据证实上述反应得到的化合物是二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] [1-(9,9-二己基-2-萘基)-13-十四碳烯-2,4-二酮] 合铱。

[0085] 3.3 含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5 的合成

[0086] 氮气保护下，将 0.02mmol 的二 [2,5-二 (4'-乙基苯基) 吡啶] [1-(9,9-二己基-2-萘基)-13-十四碳烯-2,4-二酮] 合铱与 N-乙基呋唑按照 0.2% : 99.8% 的摩尔比溶解于 10ml 四氢呋喃溶剂中，加入 4% mol 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在回流温度下反应 10h。反应完毕后，蒸出四氢呋喃，然后溶于 5ml 氯仿中，倒入甲醇中进行沉降，过滤。滤饼置于索氏提取器中用甲醇中抽提 48h。固体物取出后在 30℃ 下真空干燥。得浅黄色固体粉末，命名为含铱磷光聚合物有机电致发光材料 PF5，其结构式是：

[0087]



[0088] 其中 m , n 为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数, $m : n = (99.8 \sim 97.0) / (0.2 \sim 3.0)$ 。

[0089] 3.4 荧光光谱测试

[0090] 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定, 试样溶于四氢呋喃溶液浓度为 20mg/mL, 用 KW-4A 型匀胶机甩制成膜, 测试均于室温下进行。测试结果如图 3 所示, 最大发光波长为 538nm。

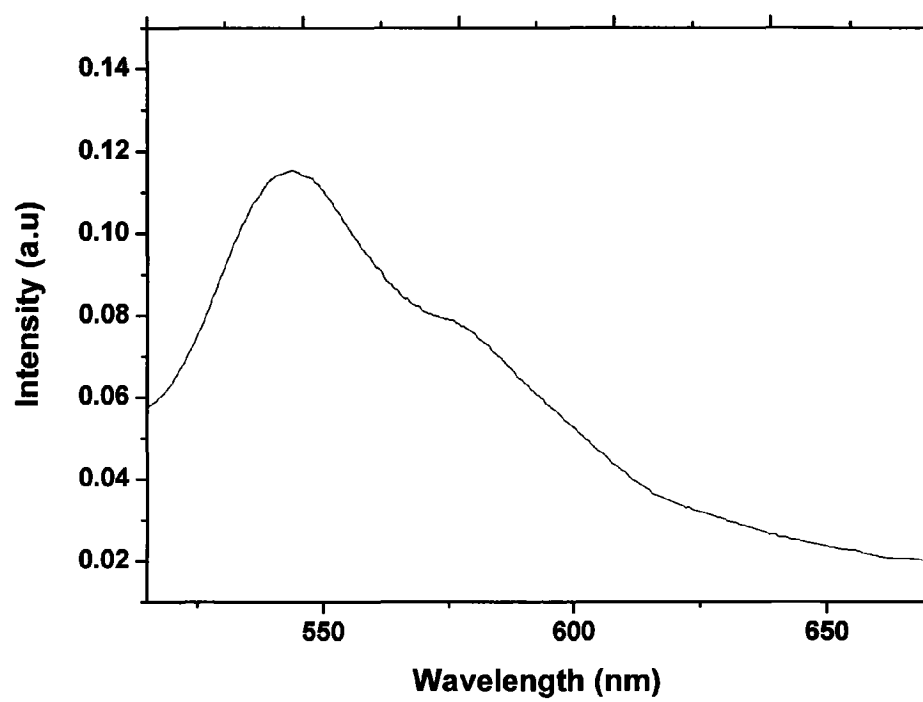


图 1

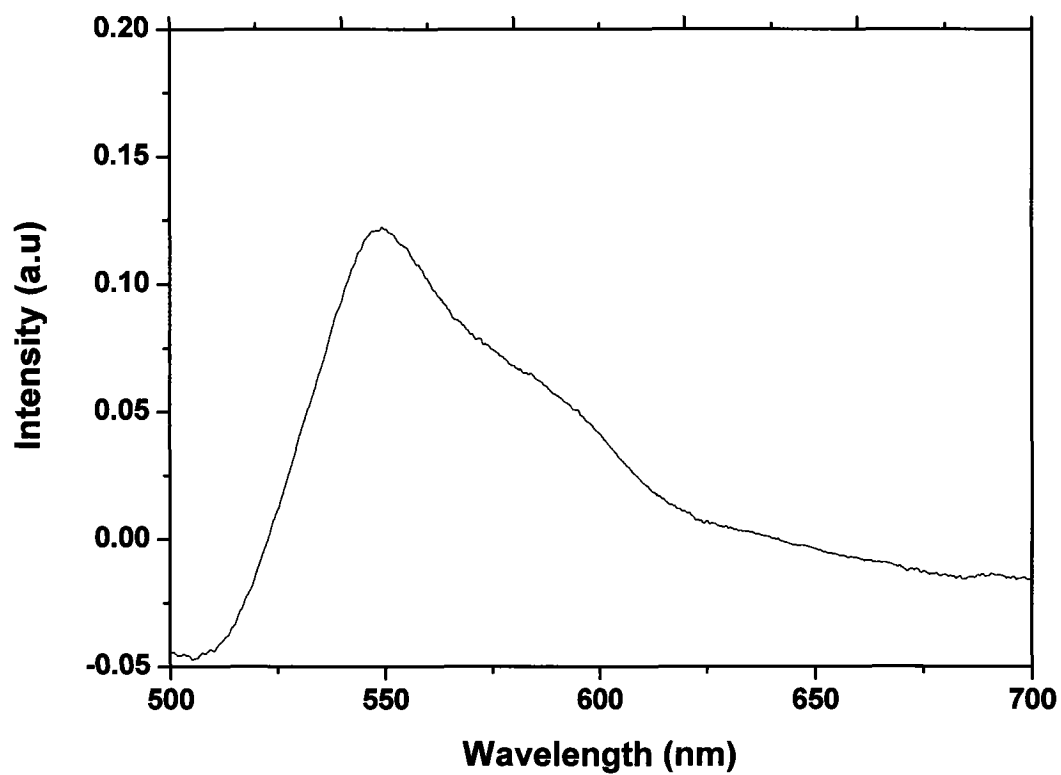


图 2

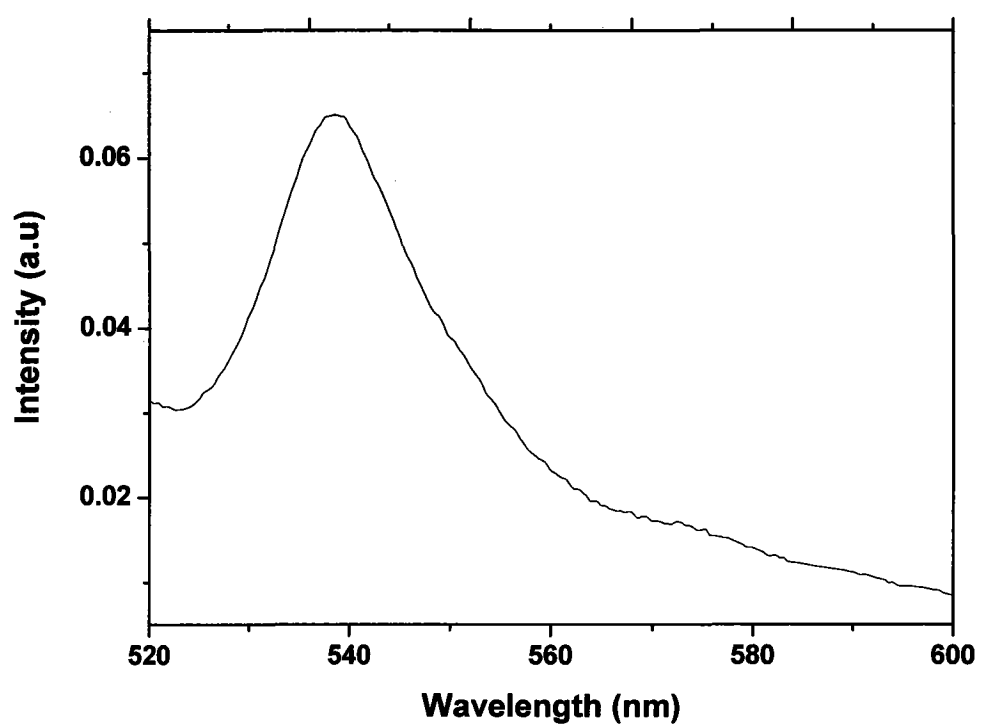


图 3

专利名称(译)	一种含铱磷光聚合物有机电致发光材料		
公开(公告)号	CN101531900B	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	CN200910022044.3	申请日	2009-04-15
[标]申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
[标]发明人	徐茂梁 周瑞 王歌扬 肖奇 王子俊 杜渭松 刘建韬 王户生		
发明人	徐茂梁 周瑞 王歌扬 肖奇 王子俊 杜渭松 刘建韬 王户生		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	CN101531900A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种主要用于有机电致发光器件的含铱磷光聚合物有机电致发光材料，其结构通式如下：其中X为甲基、N-乙基咔唑基或9，9'-二己基芴基；m，n为无规共聚的咔唑基乙烯单元和含铱配合物的乙烯基结构单元的单元数，m:n=(99.8~97.0)/(0.2~3.0)。

