



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694277 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310671828. 5

(22) 申请日 2013. 12. 12

(71) 申请人 江西冠能光电材料有限公司  
地址 337000 江西省萍乡市上栗县赤山镇  
(国家新材料产业示范基地)

(72) 发明人 李晓常 吴江

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006. 01)

C07D 215/04 (2006. 01)

C07D 215/12 (2006. 01)

C07D 215/42 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书8页 说明书33页 附图1页

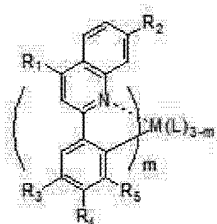
(54) 发明名称

一种红色磷光有机发光二极管

(57) 摘要

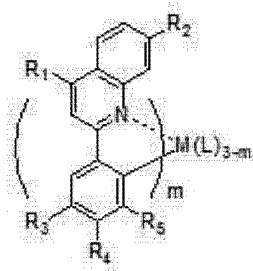
一种有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管由一个阴极,一个阳极以及阴极与阳极间的一层发光层组成。发光层中含有一种有

机金属化合物,具有通式为:



其中 M=Ir, Os, Eu, Re, m=1~3。其特征是在喹啉环上 4,7 位上带取代基,有利于改善化合物的发光性能,获得高效、稳定的红色发光性能。

1. 一种有机金属化合物,具有如下通式:



其中  $M=Ir, Os, Eu, Re, m=2\sim 3$ ;

其特征在于  $R_1$  为一取代基,优选为碳原子为 1~12 的烷基,碳原子为 1~12 烷氧基,碳原子为 1~12 氟代烷氧基,碳原子为 1~12  $-NR_2$ , 一芳环或芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

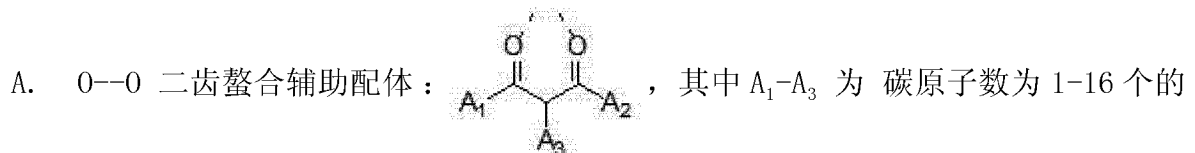
其特征在于  $R_2$  为 H, D, F, Cl,  $-NR_2$ , CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基,碳原子为 1~12 烷氧基,碳原子为 1~12 氟代烷氧基,碳原子为 1~12  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_3\sim R_5$  为 H, D, F, Cl, CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基,碳原子数为 1~12 烷氧基,碳原子为 1~12 氟代烷基,碳原子数为 1~12 氟代烷氧基,碳原子为 1~12  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环,其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代;

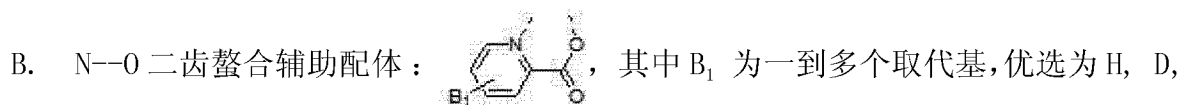
其特征在于 L 为二齿螯合辅助配体,其分子量大于 98。

2. 根据权利要求 1 所述的有机金属化合物,其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 可选为分子量大于 98 的二齿螯合辅助配体;

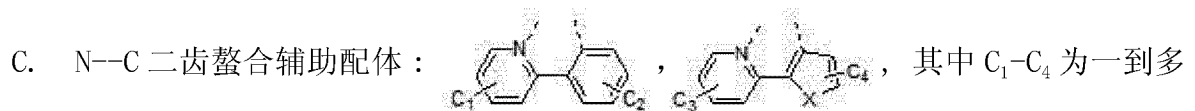
其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 可选为:



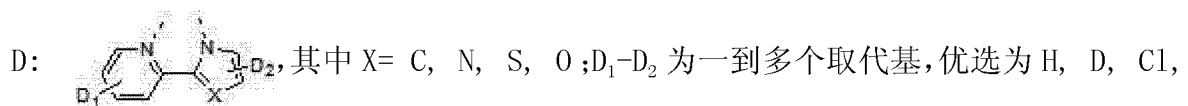
烷基、氟化烷基,芳基、芳杂环或其取代基;



Cl, F, 碳原子数为 1-16 个的烷基、氟化烷基,芳基、芳杂环或其取代基;

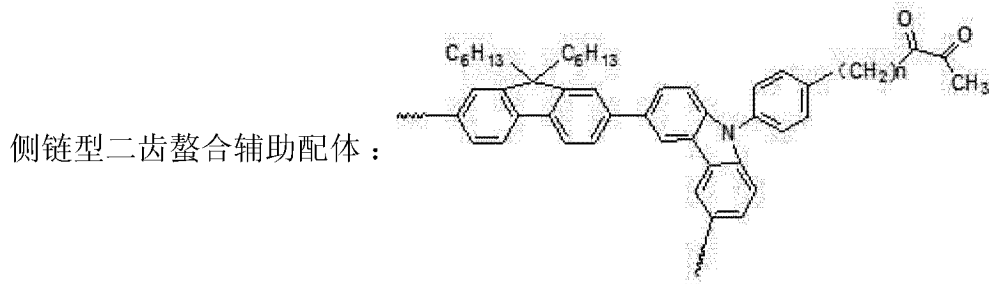
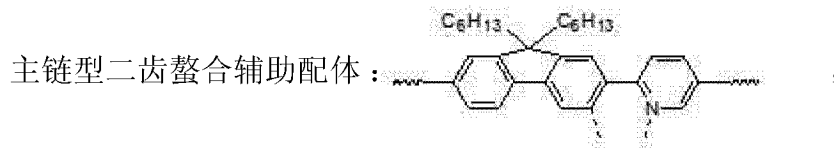


个取代基,优选为 H, D, Cl, F, 碳原子数为 1-16 个的烷基、氟化烷基,芳基、芳杂环或其取代基;



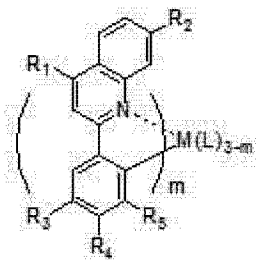
F, 碳原子数为 1-16 个的烷基、氟化烷基, 芳基、芳杂环或其取代基。

3. 根据权利要求 2 所述的有机金属化合物, 其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 可选为分子量大于 98 的二齿螯合辅助配体, 其特征在于所述的二齿螯合辅助配体通过化学键接在一聚合物侧链或主链上, 其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 优选为:



4. 一个有机发光器件, 其特征在于所述的有机发光器件由如下几部分组成:

- (a) 一个阴极
- (b) 一个阳极
- (c) 一夹心于阴极与阳极之间的发光层, 其中发光层中含有如下结构式化合物:



其中  $M = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Eu}, \text{Re}$ ,  $m = 2 \sim 3$ ;

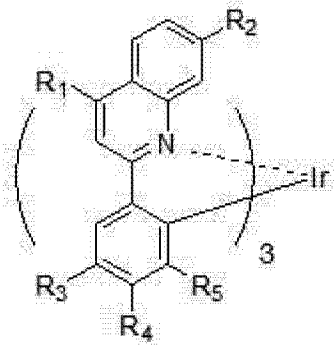
其特征在于  $R_1$  为一取代基, 优选为碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子为 1~12  $-\text{NR}_2$ , 一芳环或芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_2$  为 H, D, F, Cl,  $-\text{NR}_2$ , CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-\text{NR}_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_{3-5}$  为 H, D, F, Cl, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-\text{NR}_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代;

其特征在于 L 为二齿螯合辅助配体, 其分子量大于 98。

5. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件, 其特征在于  $M = \text{Ir}$ ,  $m = 3$ , 化合物具有如下结构式:

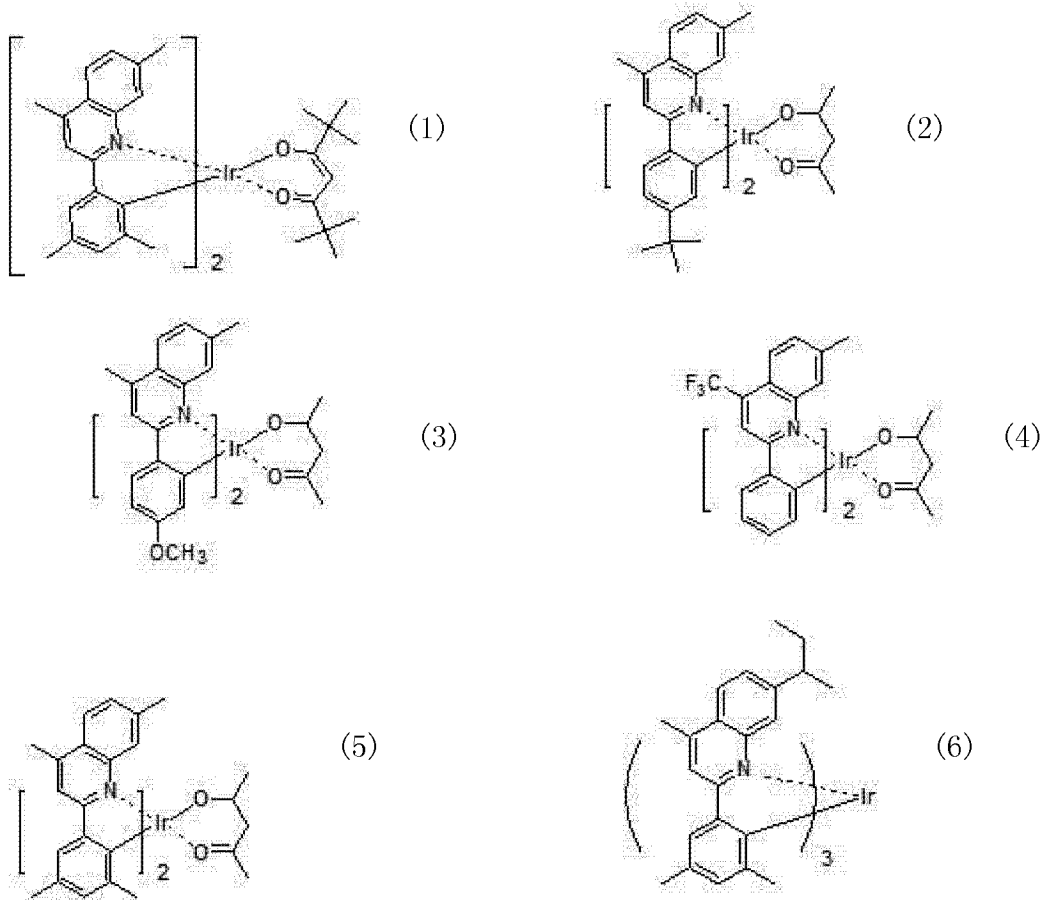


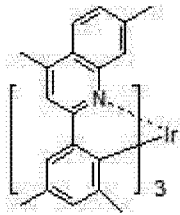
其特征在于  $R_1$  为一取代基, 优选为碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子为 1~12- $NR_2$ ; 芳环或芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_2$  为 H, D, F, Cl,  $NR_2$ , CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子为 1~12- $NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;

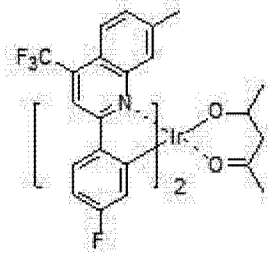
其特征在于  $R_3 \sim R_5$  为 H, D, F, Cl, CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代。

6. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件, 其特征在于所述的发光层中含有如下结构式化合物:

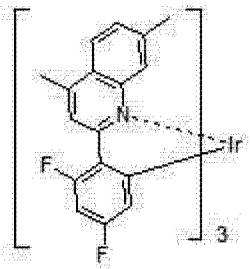




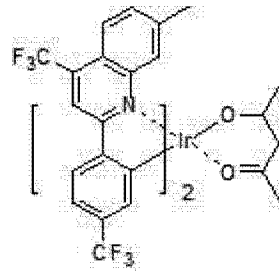
(7)



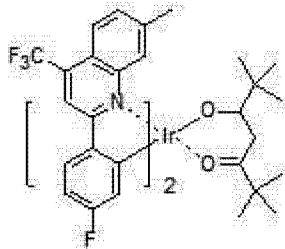
(8)



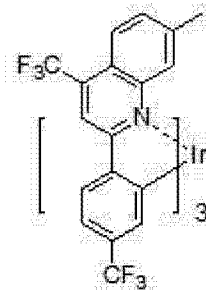
(9)



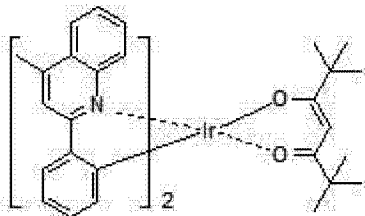
(10)



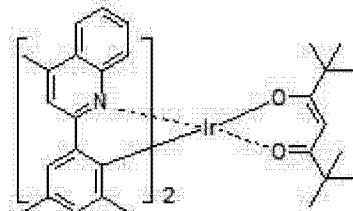
(11)



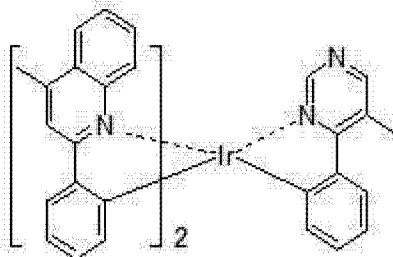
(12)



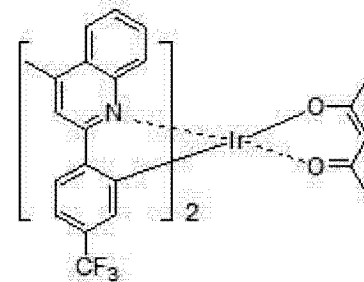
(13)



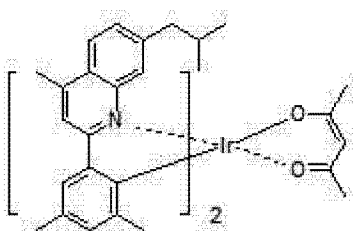
(14)



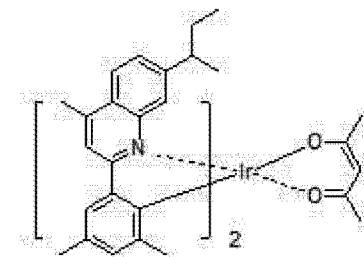
(15)



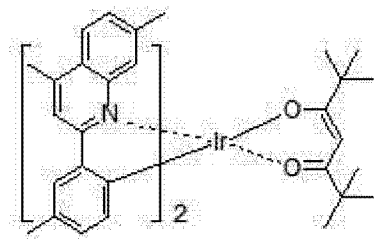
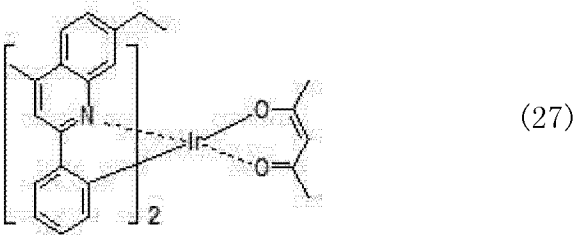
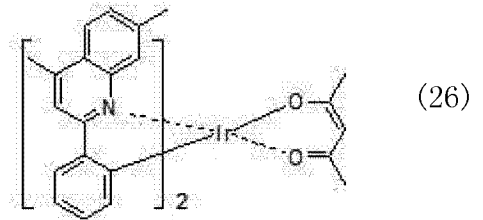
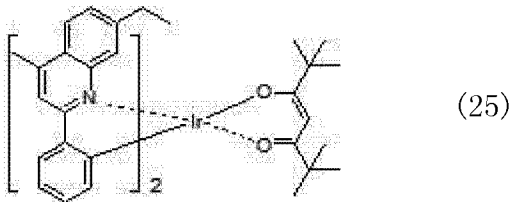
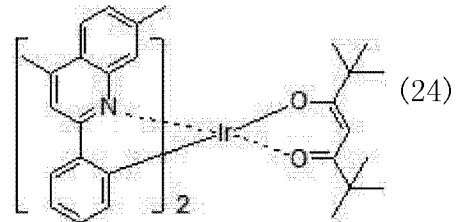
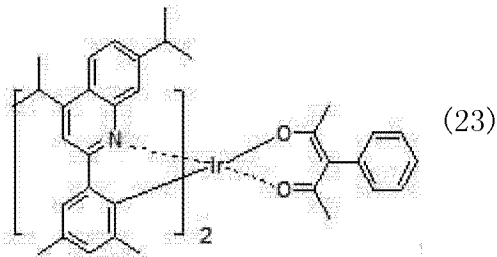
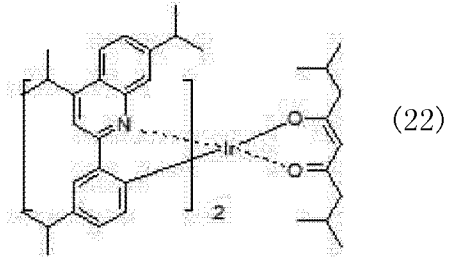
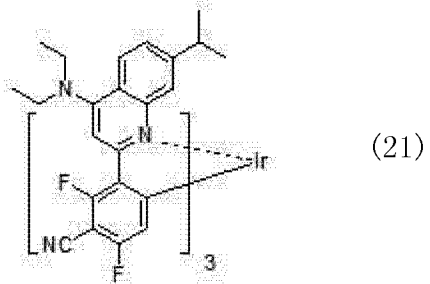
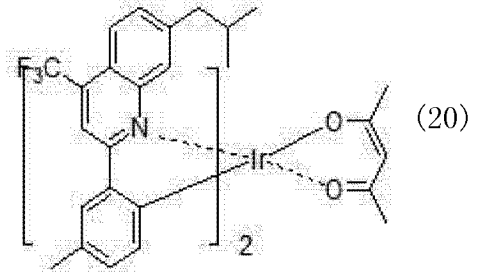
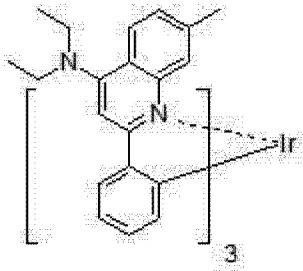
(16)

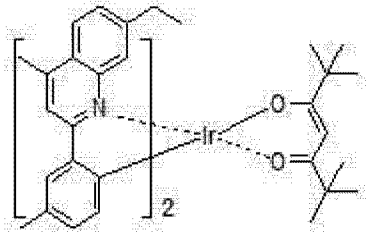


(17)

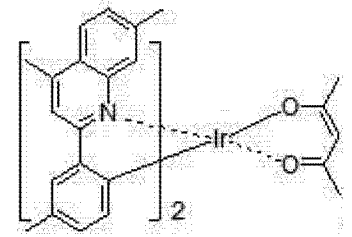


(18)

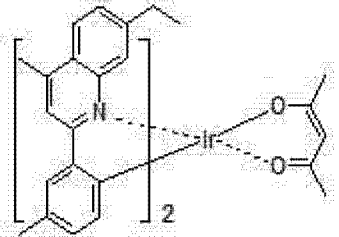




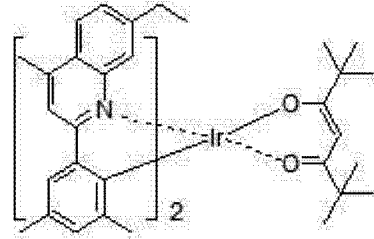
( 2 9 )



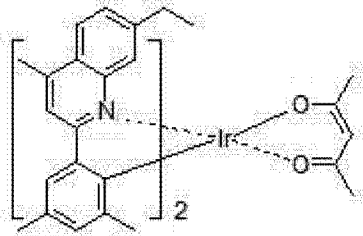
(30)



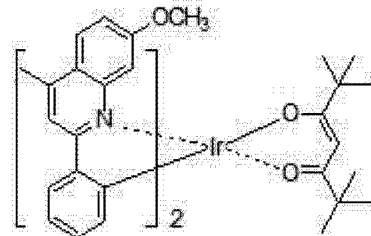
(31)



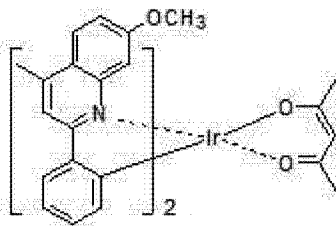
(32)



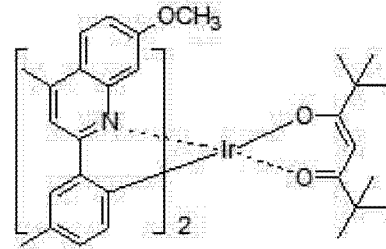
(33)



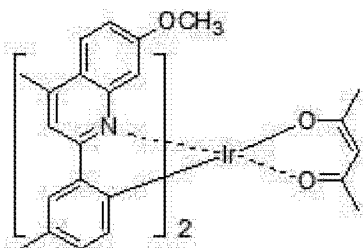
(34)



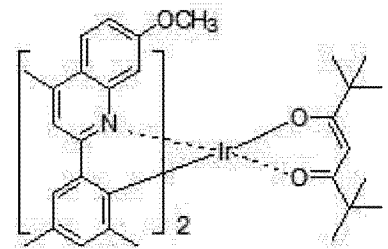
(35)



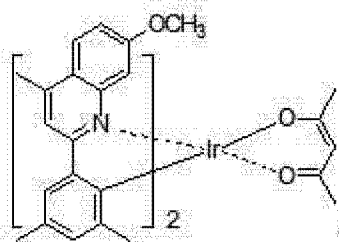
(36)



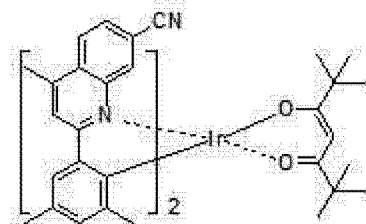
(37)



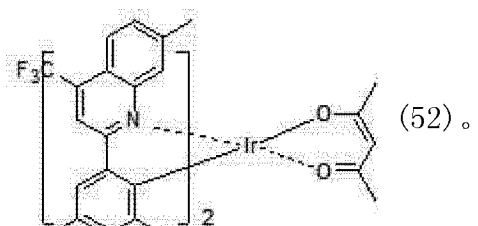
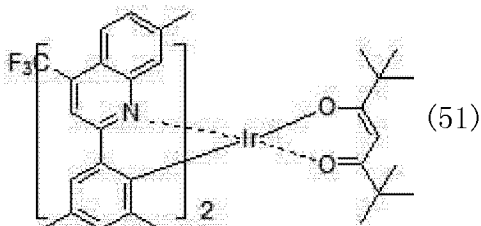
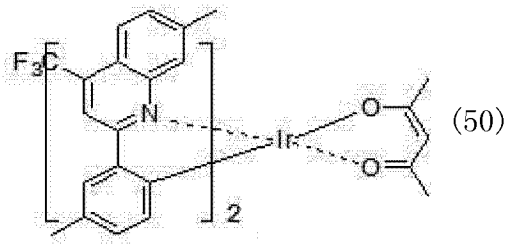
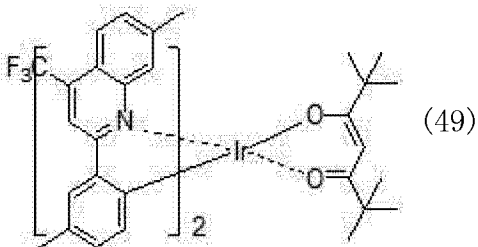
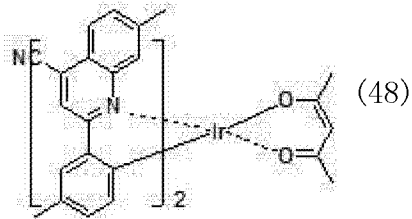
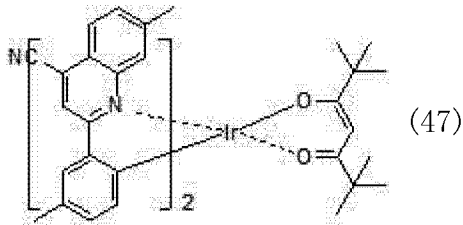
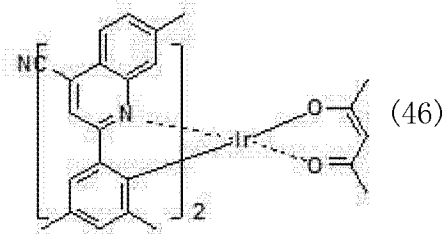
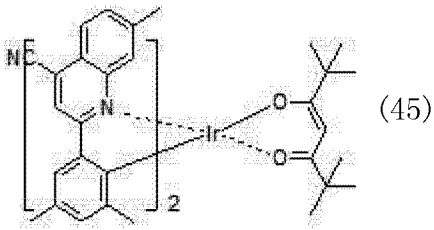
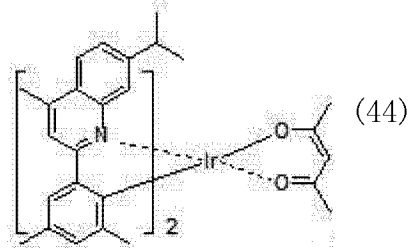
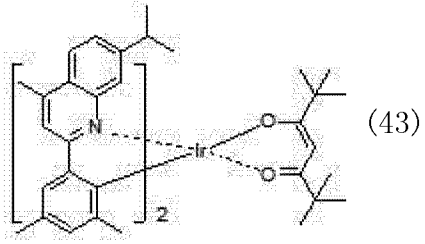
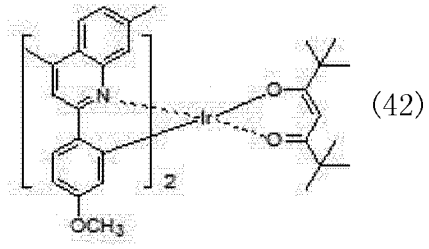
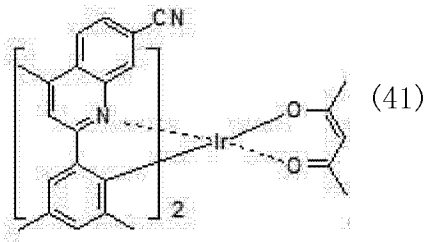
(38)



(39)

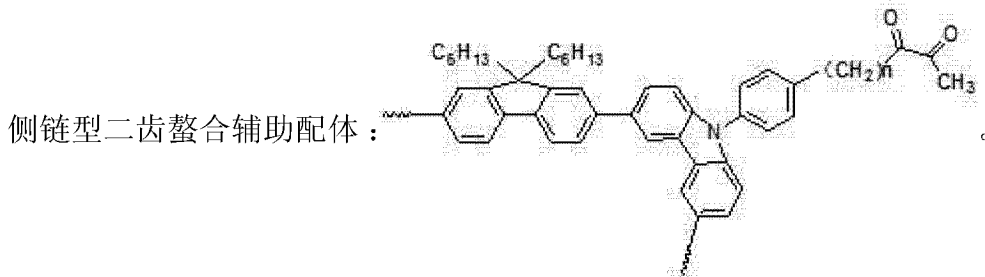
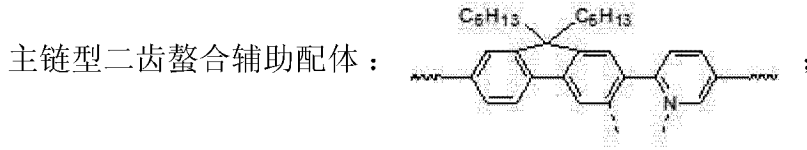


(40)



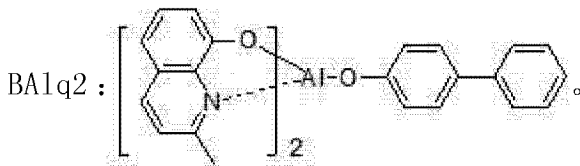


7. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件,其特征在于所述的发光层中含有二齿螯合辅助配体通过化学键接在一聚合物侧链或主链上,其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 优选为:

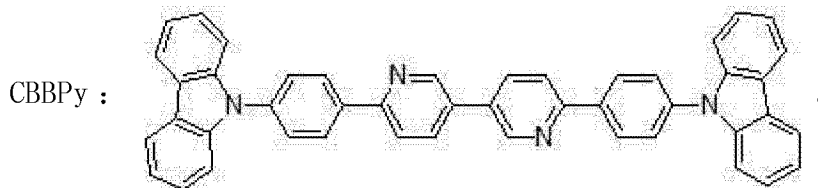


8. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件,其特征在于所述的发光层中含有所述的发光材料,与有一本体材料通过共蒸发或溶液涂敷法形成发光层;所述的发光层厚度为 5 ~ 50 纳米,所述的本体材料其三线态能级为 2.2 ~ 2.9 eV。

9. 根据权利要求 8 所述的有机发光器件,其特征在于所述的本体材料优选为:



10. 根据权利要求 8 所述的有机发光器件,其特征在于所述的本体材料优选为:



## 一种红色磷光有机发光二极管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料及其在有机发光器件的应用。

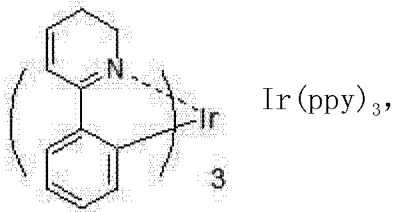
### 背景技术

[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料,其大规模研究起源于 1977 年由白川英树, A. Heeger 及 A. McDiarmid 共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后,1987 年 Kodak 公司的 C. Tang 等发明了有机小分子发光二极管(OLED),和 1990 年剑桥大学的 R. Friend 及 A. Holmes 发明了聚合物发光二极管 P-OLED,以及 1998 年 S. Forrest 与 M. Thomson 发明了效率更高的有机磷光发光二极管 PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样,能带可调,甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处,加上有机半导体在导电薄膜,静电复印,光伏太阳能电池应用,有机薄膜晶体管逻辑电路,和有机发光 OLED 平板显示与照明等众多应用,白川-Heeger-McDiarmid 三位科学家于 2000 年获得诺贝尔化学奖。

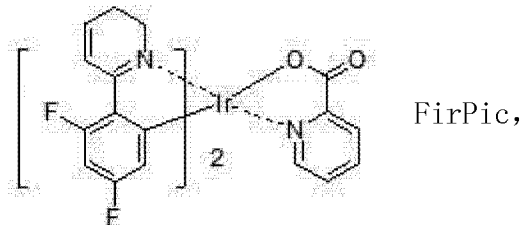
[0003] 作为下一代平板显示应用的有机发光二极管,有机光电半导体要求有:1. 高发光效率;2. 优良的电子与空穴稳定性;3. 合适的发光颜色;4. 优良的成膜加工性。原则上,大部分共轭性有机分子(包含星射体),共轭性聚合物,和含有共轭性发色团配体的有机重金属络合物都有具备电激发光性能,应用在各种发光二极管,如有机小分子发光二极管(OLED),聚合物有机发光二极管(POLED),有机磷光发光二极管(PHOLED)。磷光 PHOLED 兼用了单线激发态(荧光)和三线激发态(磷光)的发光机理,显然比小分子 OLED 及高分子 POLED 高得多的发光效率。PHOLED 制造技术和出色的 PHOLED 材料都是实现低功耗 OLED 显示和照明所必不可少的。PHOLED 的量子效率和发光效率是荧光 OLED 材料的 3~4 倍,因此也减少了产生的热量,增多了 OLED 显示板的竞争力。这一点提供了使得总体上 OLED 显示或照明超越 LCD 显示以及传统光源的可能。因而,现有高端 OLED 器件中或多或少地掺用了磷光 OLED 材料。

[0004] 磷光 OLED 材料是由含有一定共轭性的有机发光团作为二齿螯合,与金属元素形成环金属-配合体络合物,在高能光照下(如紫外光激发)或电荷注入(电激发)条件下,由于环金属-配体电荷转移(MLCT)成为激子,然后回复到基态而导致发光。在 OLED 器件中电荷的注入是通过在阳极施加电压后,从阳极注入电子,阴极注入空穴,分别经过电子传输层与空穴传输层,同时进入发射层的本体材料中,电子最终进入发光掺杂剂中的最低未占分子轨道(LUMO),空穴进入发光掺杂剂中的最高占有分子轨道(HOMO)而形成激发态发光掺杂剂分子(激子态)。激子态回复到基态后伴随着发射光能,其发射光能波长正对应着发光分子掺杂剂的能隙(HOMO-LUMO 能级差)。

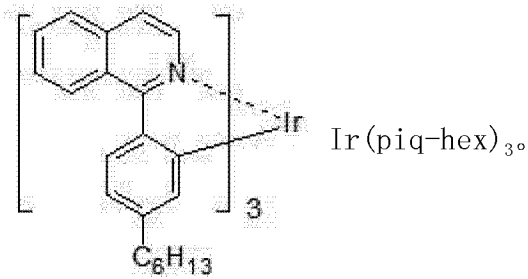
[0005] 已有不少报道的重金属有机配合体络合物,受重金属的影响而增强了自旋轨道作用,使得本应较弱的磷光变得很强而呈现优良磷光发射。例如发绿光的三(苯基吡啶)依(III)配合络合物,简称为 Ir(ppy)<sub>3</sub>,具有结构式为:



发射蓝光的 FirPic 具有如下结构式：

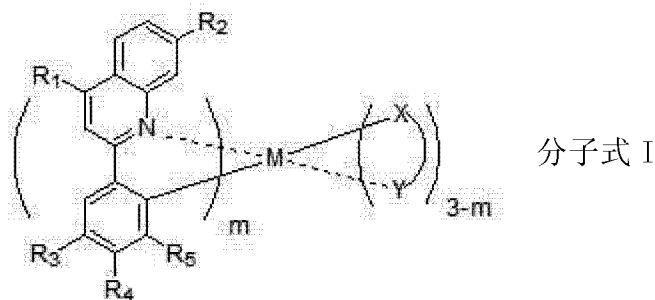


其中的主配体 4,6-二氟代苯基吡啶主宰着发光颜色。发射红光的三(辛烷基喹啉)依(III)配合络合物,具有优异的高效发射性能(Adv. Mater. 19, 739 (2007)),具有如下结构：



### 发明内容

[0006] 本发明提供一种 2-苯基-喹啉-金属配合络合物,其特征是所述的配合络合物具有如下分子通式：



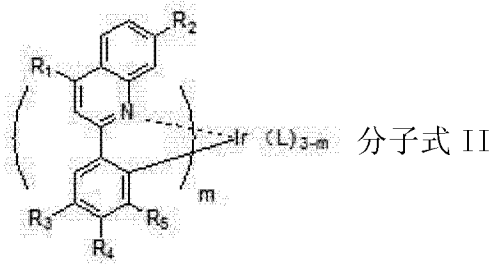
其中金属 M 可为原子量大于 40 的重金属,如 Ir, Os, Eu 或 Re。M=Ir, Os, Eu, Re, m=1~3；其特征在于 R<sub>1</sub> 为一取代基,优选为碳原子数为 1~12 的烷基,碳原子数为 1~12 烷氧基,碳原子数为 1~12 氟代烷氧,碳原子数为 1~12 的 -NR<sub>2</sub>, 一芳环或芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代；

其特征在于 R<sub>2</sub> 为 H, D, F, Cl, NR<sub>2</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, COR, 碳原子数为 1~12 的烷基,碳原子数为 1~12 烷氧基,碳原子数为 1~12 氟代烷氧基,碳原子数为 1~12 的 -NR<sub>2</sub>, 一芳环或一芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基；

其特征在于 R<sub>3~5</sub> 为 H, D, F, Cl, CN, CO<sub>2</sub>R, COR, 碳原子为 1~12 的烷基,碳原子数为

1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代。

[0007] 在一种情况下, 当选用金属依配体时, 所述的金属配体络合物具有如下分子式:



其中  $m=2\sim 3$ ;

其特征在于  $R_1$  为一取代基, 优选为碳原子数为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_2$  为 H, D, F, Cl,  $NR_2$ , CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;

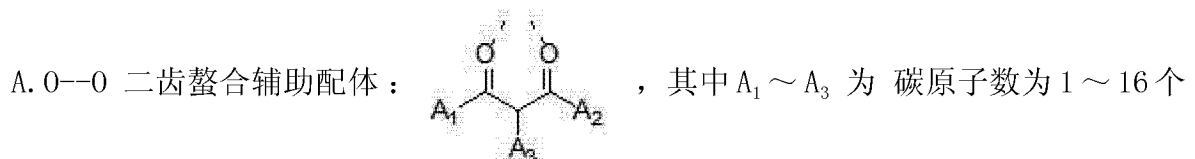
其特征在于  $R_3\sim 5$  为 H, D, F, Cl, CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代。

[0008] 所述的铱金属配体络合物特征在于喹啉环上 4 位带有取代基  $R_1$ , 可选的取代基为烷基, 烷氧基, 氟代烷基、氟代烷氧基或胺烷基  $-N(R)_2$ 。上述烷基的碳原子数量为 1~12 个。此外, 4- 位上的取代基也可选为芳环, 芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代一个或多个的环。

[0009] 所述的金属配体络合物特征在于喹啉环 7 位上带有取代基  $R_2$ , 可选的取代基为 H, D, F, Cl, CN; 或是可选的取代基为  $CO_2R$ , COR, 烷基, 烷氧基, 氟代烷基, 氟代烷氧基或胺烷基  $-N(R)_2$ , 这里所述的烷基的碳原子数量为 1~12 个。类似地, 7 位上的取代基地可选为芳环, 芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为单取代或多个取代。

[0010] 所述的金属配体络合物特征在于在配体苯环的 3, 4, 5 位置带有取代为 H, D, F, Cl, CN 或是可选的取代基为  $CO_2R$ , COR, 烷基, 烷氧基, 氟代烷基, 氟代烷氧基或烷基  $-N(R)_2$ 。这里所述的烷基的碳原子数量为 1~12 个。类似地, 苯环上 3, 4, 5 位上的取代可选为芳环, 芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为单取代或多取代。

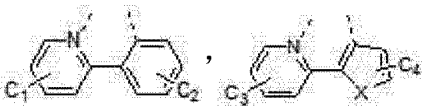
[0011] 所述的依金属配体络合物分子式 II 中的 L 为一二齿辅助配体。其特征在于 L 为二齿螯合辅助配体, 其分子量大于 98。 所述的二齿螯合辅助配体 L 可选为:




的烷基、氟化烷基, 芳基、芳杂环或其取代基;

B. N—O 二齿螯合辅助配体：，其中 B<sub>1</sub> 为一到多个取代基，优选为 H，D，

Cl，F，碳原子数为 1 ~ 16 个的烷基、氟化烷基，芳基、芳杂环或其取代基；

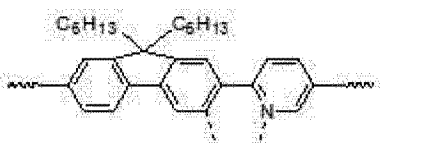
C. N—C 二齿螯合辅助配体：，其中 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 为一到多

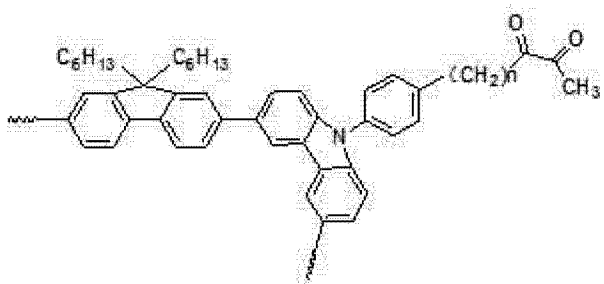
个取代基，优选为 H，D，Cl，F，碳原子数为 1-16 个的烷基、氟化烷基，芳基、芳杂环或其取代基；

D. ，其中 X= C，N，S，O；D<sub>1</sub> ~ D<sub>2</sub> 为一到多个取代基，优选为 H，D，

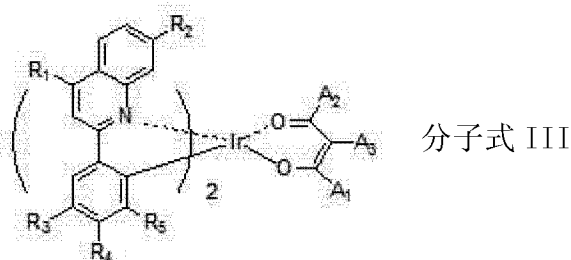
Cl，F，碳原子数为 1 ~ 16 个的烷基、氟化烷基，芳基、芳杂环或其取代基。

[0012] 所述的有机金属化合物，其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 可选为分子量大于 98 的二齿螯合辅助配体，所述的二齿螯合辅助配体通过化学键接在一聚合物侧链或主链上，其特征在于所述的二齿螯合辅助配体 L 优选为：

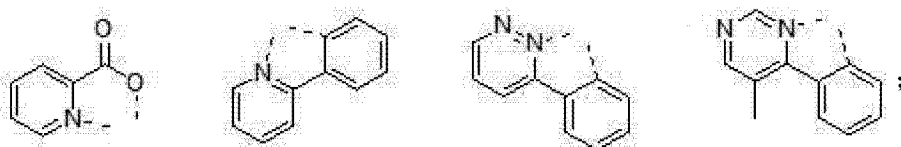
主链型二齿螯合辅助配体：，

侧链型二齿螯合辅助配体：。

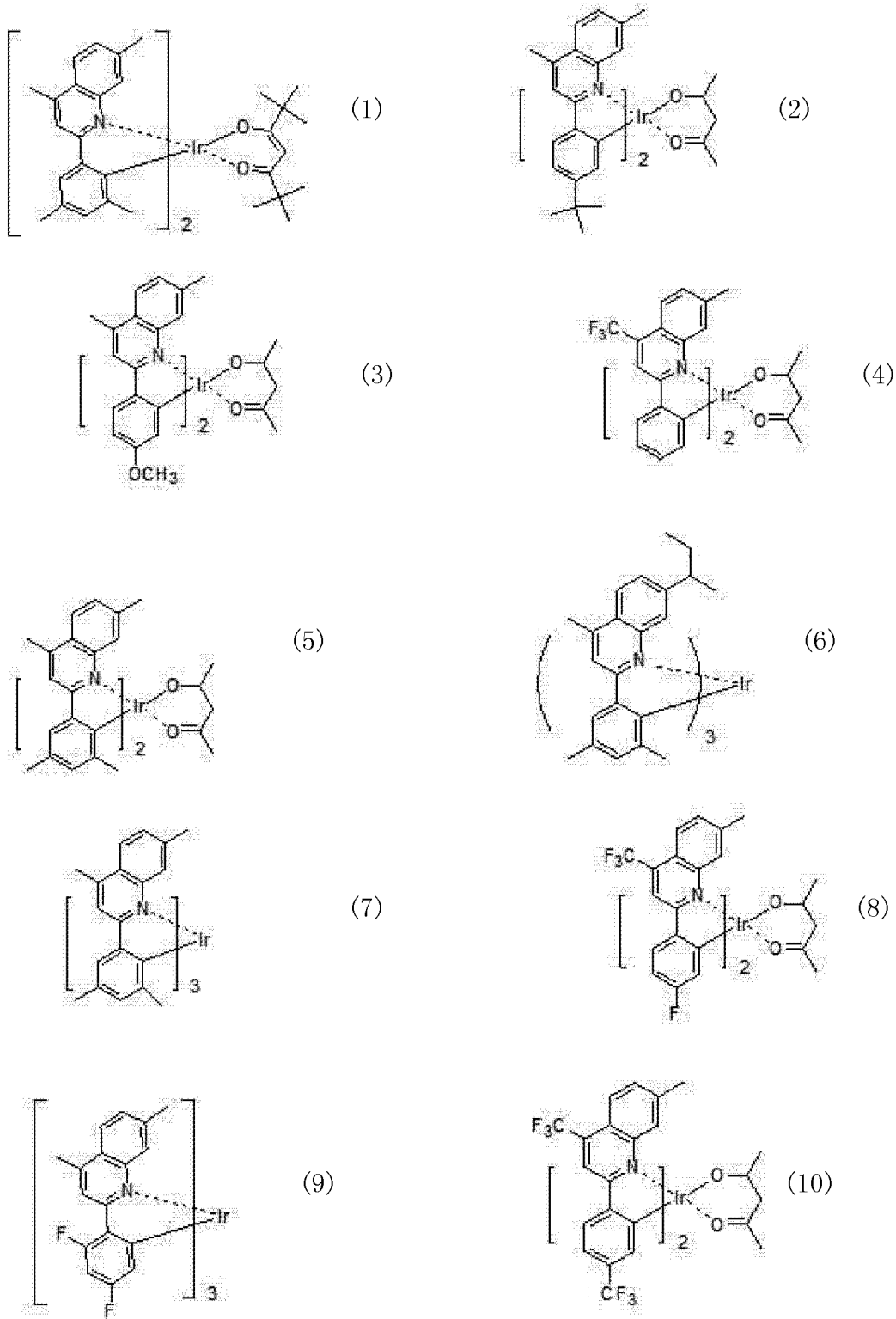
[0013] 在一种情况下，当辅助配体为 O—O 配体时，所述的金属配体分子式为：

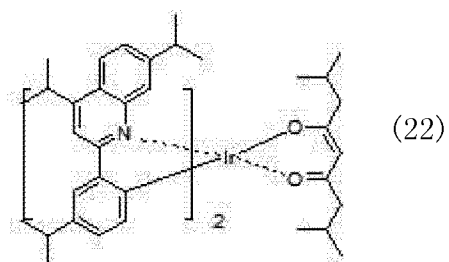
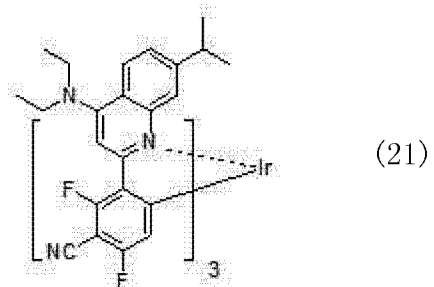
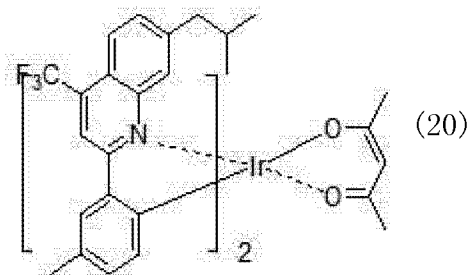
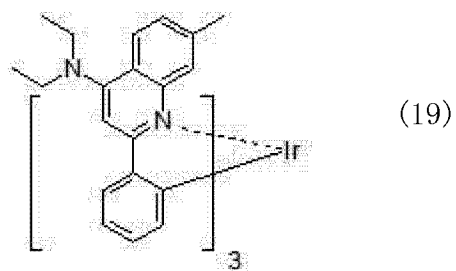
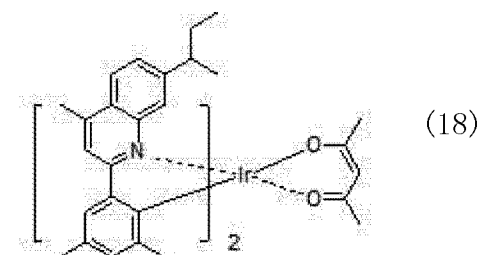
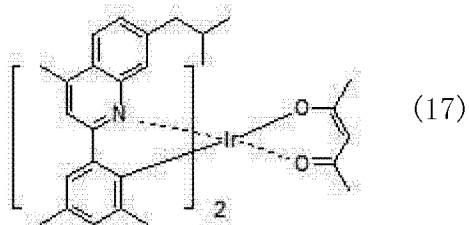
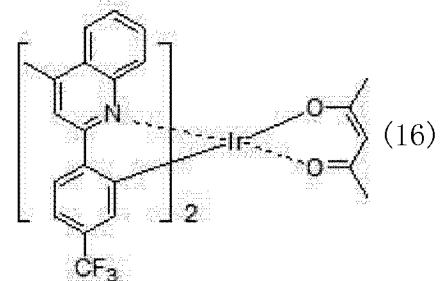
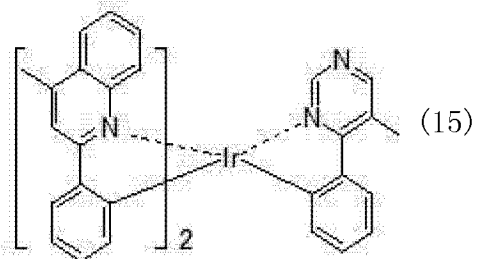
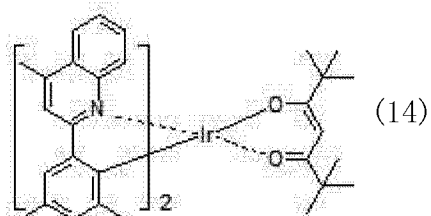
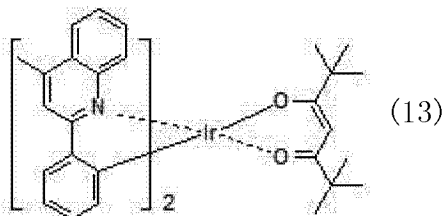
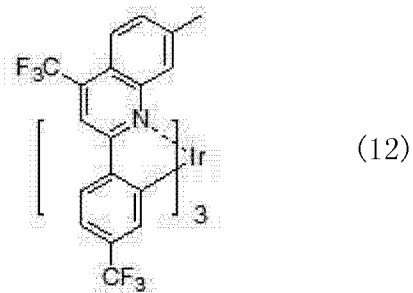
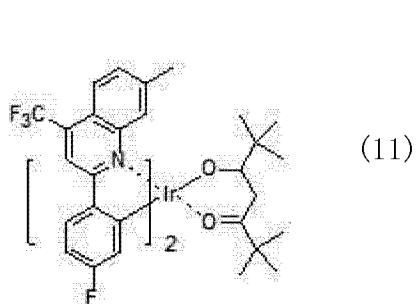


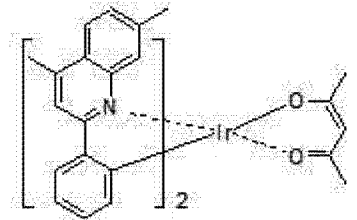
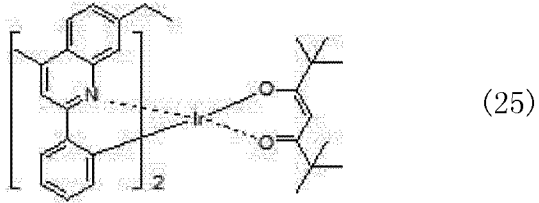
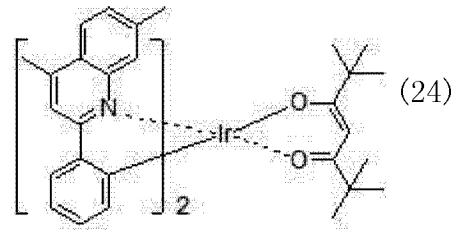
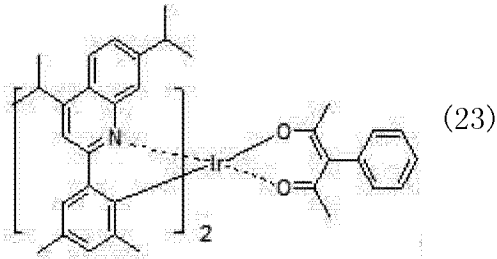
其中 A<sub>1</sub> ~ A<sub>3</sub> 为碳原子数为 1 ~ 16 个的烷基、氟化烷基，芳基、芳杂环或其取代基；在另外一种情况下，所述的依金属配体络合物分子式中的辅助配体可选对象也可为：



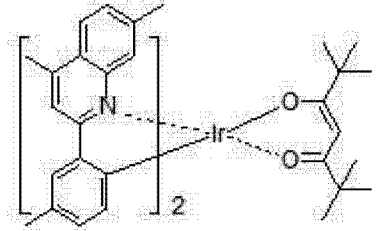
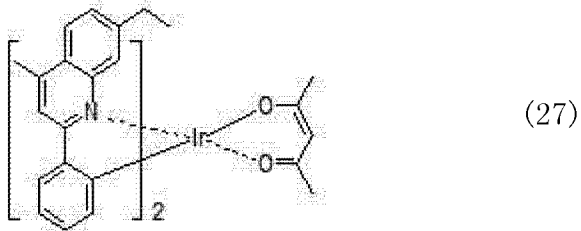
因此,在不限制本发明范围下,具体的金属配体络合物分子结构式例子有如下结构式化合物:



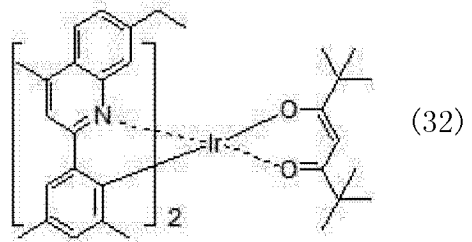
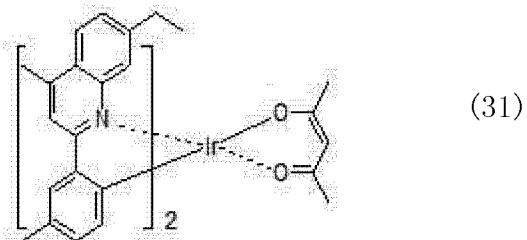
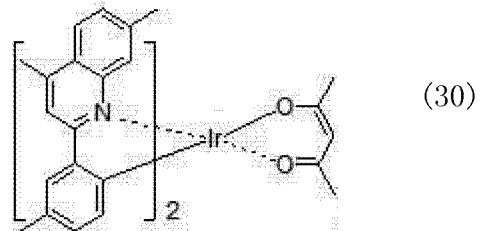
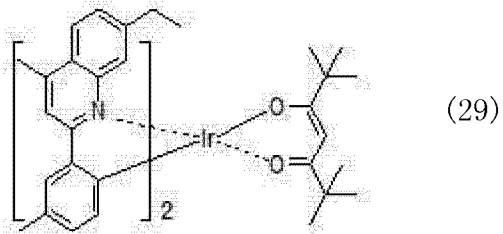




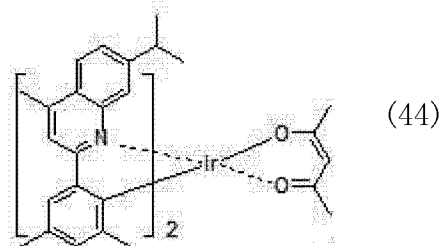
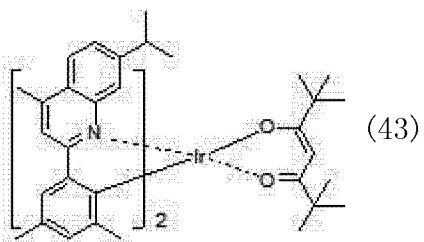
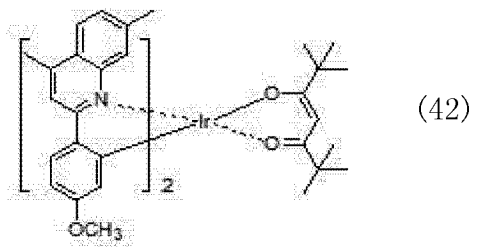
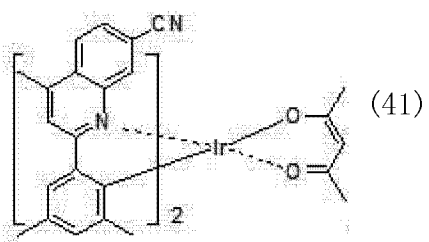
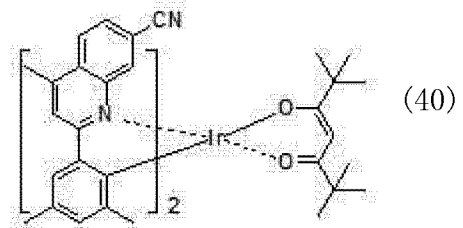
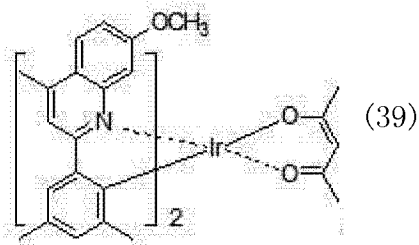
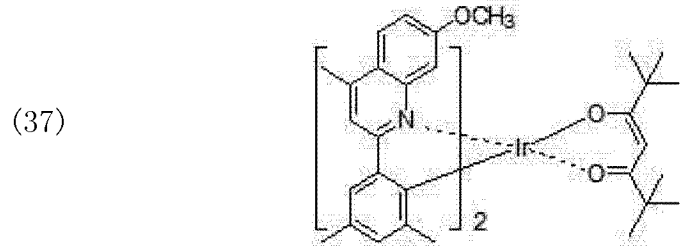
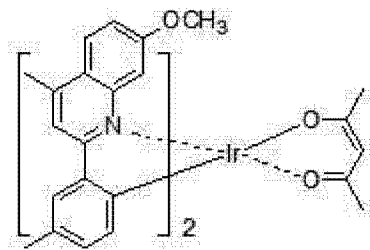
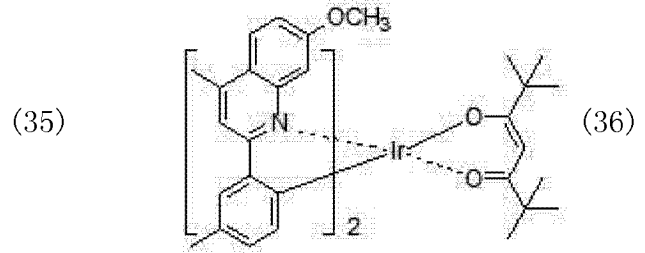
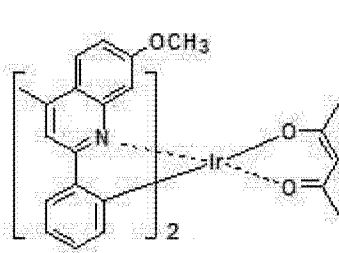
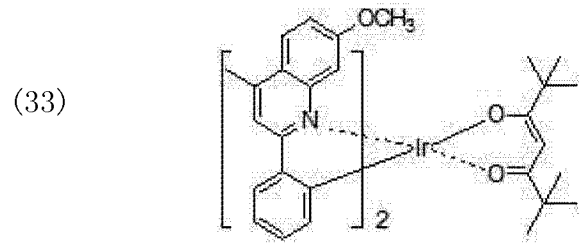
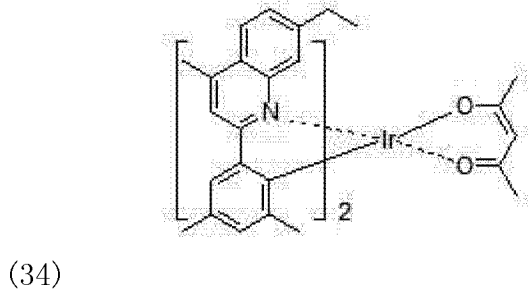
(26)

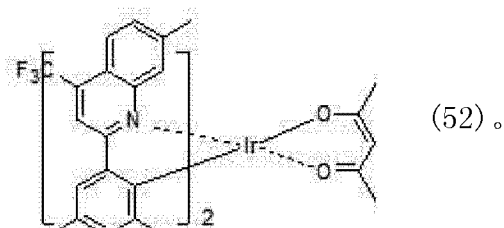
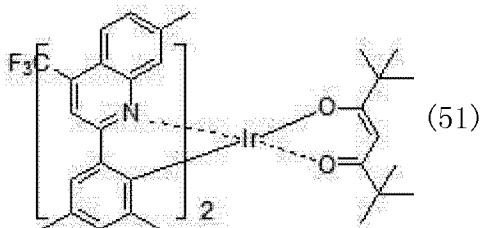
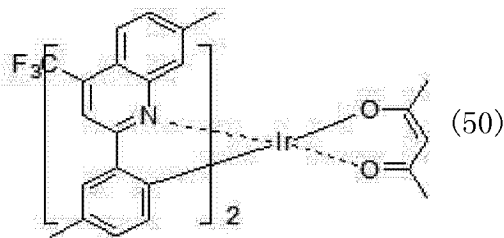
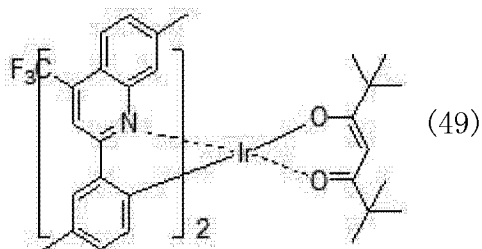
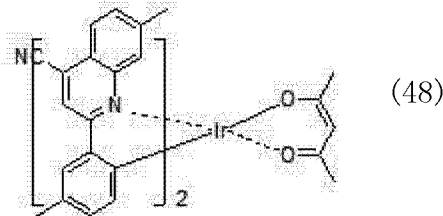
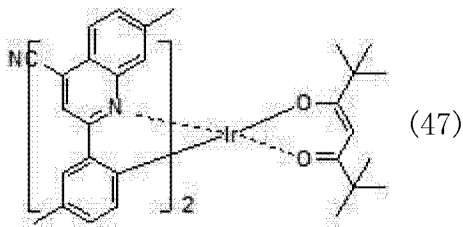
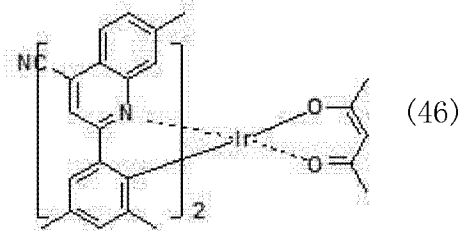
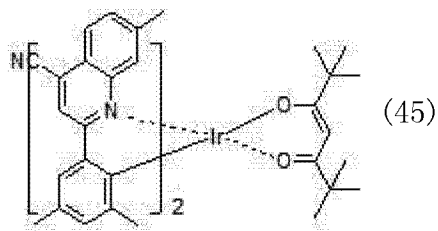


(28)

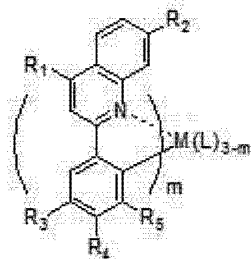








[0014] 本发明提供一个有机发光器件,包含有一个阴极,一个阳极和一个夹心于阴极与阳极之间的发光层,其中发光层中含有如下结构式化合物:



其中 M=Ir, Os, Eu, Re, m=2~3;

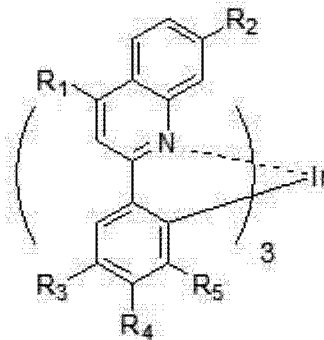
其特征在于 R<sub>1</sub> 为一取代基,优选为碳原子为 1~12 的烷基,碳原子为 1~12 烷氧基,碳原子为 1~12 氟代烷氧基,碳原子为 1~12 -NR<sub>2</sub>,一芳环或芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于 R<sub>2</sub> 为 H, D, F, Cl, -NR<sub>2</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, COR,碳原子为 1~12 的烷基,碳原子为 1~12 烷氧基,碳原子数为 1~12 氟代烷氧基,碳原子数为 1~12 的 -NR<sub>2</sub>,一芳环或一芳杂环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;

其特征在于  $R_{3\sim5}$  为 H, D, F, Cl, CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代;

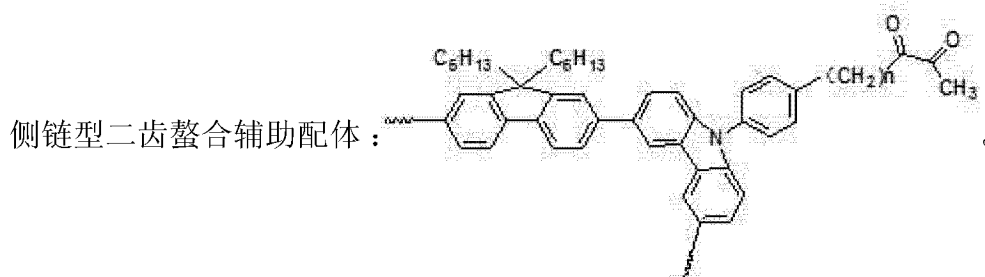
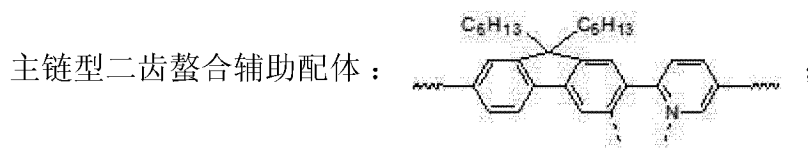
其特征在于 L 为二齿螯合辅助配体, 其分子量大于 98。

[0015] 在一种情况下, 当  $M=Ir$ ,  $m=3$ , 化合物具有如下结构式:



其中  $R_1$  为一取代基, 优选为碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子为 1~12 氟代烷氧, 碳原子为 1~12  $-NR_2$ ; 芳环或芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代;  $R_2$  为 H, D, F, Cl,  $NR_2$ , CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子为 1~12 的烷基, 碳原子为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子为 1~12  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;  $R_{3\sim5}$  为 H, D, F, Cl, CN,  $CO_2R$ , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基, 碳原子数为 1~12 烷氧基, 碳原子数为 1~12 氟代烷基, 碳原子数为 1~12 氟代烷氧基, 碳原子数为 1~12 的  $-NR_2$ , 一芳环或一芳杂环, 其中芳环或芳杂环可选为取代 1 个或多个取代。

[0016] 在另外一种情况下, 发光器件的发光层中含有二齿螯合辅助配体通过化学键接在一聚合物侧链或主链上。聚合物链一般应为共轭性导电聚合物, 二齿螯合辅助配体 L 优选为:



[0017] 其中的  $-N=C-C=C-$  及  $-O=C-C-O-$  作为二齿螯合辅助配体功能团使发光性金属络合物, 如  $Ir(\text{主配体})_2$ , 化学键接在聚合物链上。

[0018] 在应用于有机发光二极管中, 所述化合物通常是与一本体材料混合形成发光层。混合成膜可通过真空共蒸镀膜, 或是通过混合溶于溶液中旋涂, 喷涂或溶液打印法。本发明

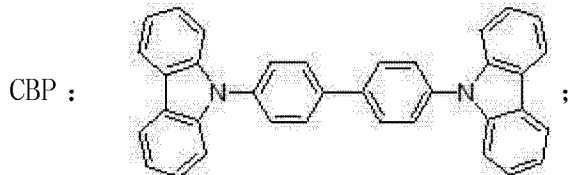
还包括针对上述的发光材料在有机发光器件(OLED)的应用。作为有机半导体,原则上所述的材料可以作为电荷传输层,阻挡层应用。从经济上考虑,更为重要的是作为发光层的应用。当用作发光层时,为提高发光效率,有必要尽量避免发光分子的聚集。通常是使用 0.2 至 20% 的浓度发光(重量)材料,掺杂到一个主体材料中。更为优化的掺杂浓度为 2-15%。当然,主体材料也可以是多于一种材料的混合主体材料。

[0019] 一个 OLED 总体上包括:

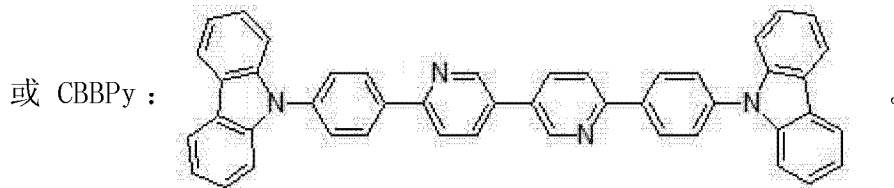
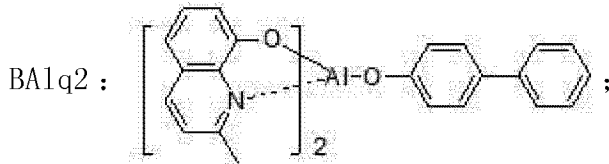
- 一个基体材料,如玻璃,金属箔,或聚合物薄膜;
- 一个阳极,如透明导电氧化铟锡;
- 一个阴极,如导电性铝或其它金属;

一层或多层有机半导体,其中的发射层含有所述的磷光发光材料。通常是使用 2 至 15% 的浓度发光(重量)材料,掺杂到一个主体材料中。

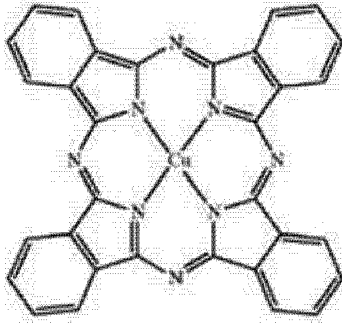
[0020] 本发明的发光器件的发光层中含有所述的发光材料,与有一本体材料通过共蒸发或溶液涂敷法形成发光层;发光层厚度为 5-50 纳米,所述的主体材料其三线态能级为 2.2-2.9 eV。在一种情况下,主体材料为:



在另一种情况下,主体材料为:

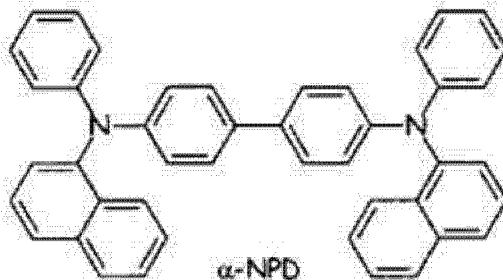


[0021] 为达到优良的器件性能,一个发达的有机发光二极管还会包括多种其它有机半导体材料,图 1 为一说明性器件结构。在阳极上,可任选一空穴注入层,如酞菁铜(CuPc)或其它含芳氮的化合物 (Appl. Phys. Lett., 69, 2160(1996))。

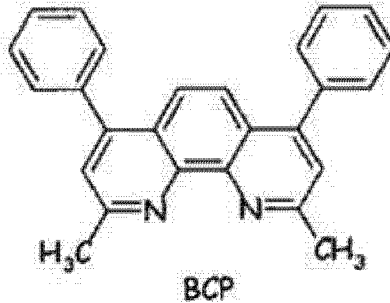


CuPc

[0022] 同样地, 在空穴注入层与发射层 EML 之间, 还可选择一空穴传输层, 如使用 4, 4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯氨基] 联苯 ( $\alpha$ -NPD)。

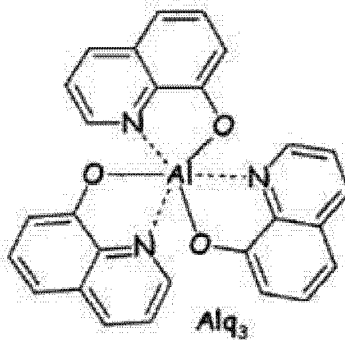
 $\alpha$ -NPD

[0023] 为平衡电子与空穴的注入, 提高发光效率, 可任选一激发子 (exciton) 阻挡层, 用于阻挡层材料的例子是 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (BCP)。



BCP

[0024] 在阻挡层与阴极之间, 还通常使用电子传输层和电子注入层。电子传输层材料可任选金属喹啉化合物, 如三-(8-羟基) 铝 (Alq<sub>3</sub>), 噁二唑或三唑类。

Alq<sub>3</sub>

[0025] 电子注入层通常是功函较低金属铯, 或其化合物如 LiF, 8-羟基铯 (Liq) 等。

[0026] 因此, OLED 发光器件是一复杂的多层结构, 图 1 为一典型的构造, 但不是唯一的应

用结构。其中有机半导体层的总体厚度是 50 ~ 250 纳米, 优选总厚度为 80 ~ 180 纳米。

[0027] 本发明特征在于所述的发光器件为一高效稳定的红色发光器件, 发射波长为 570 ~ 640 nm, 应用于有机发光平板显示屏, 如手机屏, i-Pack 屏, 电视屏, 电脑屏等。本发明的磷光材料也可以用于平板照明。为达到白光照明, 有必要使用二种或三种不同颜色的 OLED 通过垂直叠加, 或水平混合成为白光照明器件。例如, 使用一蓝色有机发光器件 (发射波长 445-485 nm) 和一橙红色有机发光器件 (发射波长 570-610nm) 所组成的二结白光器件。更复杂的白光发光器件由红 (570-640nm)、绿 (505-565nm) 和蓝 (445-485nm) 三结白光器件构成。

[0028] 本发明的有益效果是, 在喹啉环上 4, 7 位上带取代基, 有利于改善化合物的发光性能, 获得高效、稳定的红色发光性能。

## 附图说明

[0029] 图 1 为根据本发明一实施例的有机发光二极管结构示意图。

## 具体实施方式

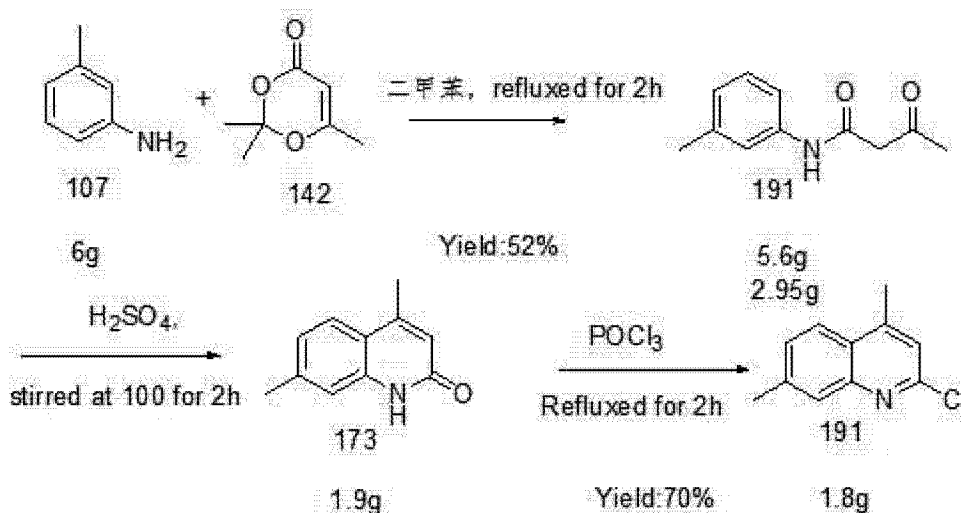
[0030] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂, 下面结合实施例子对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施, 本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

### [0031] 实施例 1

#### < 化合物(1)的合成 >

#### 1. 配体先驱化合物 2-氯-4, 7-二甲基喹啉的合成

##### (1) 反应方程式



##### (2) 合成过程

#### 1) 3-氧代-N-间甲苯基-丁酰胺的合成

##### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
3-甲基苯胺	107	6g	28mmol	1	domestic
2,2,6-三甲基-1,3-二氧杂环己烯-4-酮	142	7.2g	28mmol	1	domestic
二甲苯		15ml			domestic

### B. 反应步骤

称取 6 克的 3-甲基苯胺和 7.2 克的 2,2,6-三甲基-1,3-二氧杂环己烯-4-酮于 50mL 的双口瓶中,量取 30mL 的二甲苯于烧瓶中,搅拌,抽真空,氮气置换 5 次;升温至沸腾,回流搅拌 2 小时,停止反应,减压蒸馏除溶剂得到初产物,经过硅胶柱柱层析分离,洗脱溶剂用正己烷、乙酸乙酯=5:1 分离纯化得到 5.6 克无色透明的油状物产品。收率=52%,M/z=191。

### 2) 4,7-二甲基喹啉酮的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
3-Oxo-N-m-tolyl-butyramide	191	1.9g	10mmol	1	domestic
浓硫酸	98	10mL			domestic

### B. 反应步骤

称取 1.9 克 3-氧代-N-间甲苯基-丁酰胺于 50ml 的圆底烧瓶中,用量筒量取 10ml 的浓硫酸缓慢加入到烧瓶中,开启搅拌;升温至 100°C,继续搅拌 2h 后停止反应,降温至室温,把反应液倒入到 50ml 的冰水中,有大量白色沉淀析出,室温下搅拌 30min,再通过布什漏斗过滤,用正己烷 50ml 洗涤,收集固体,放入烘箱烘干得到 1.3 克的产物。收率=75%,M/z=173, HPLC=97%。

### 3) 4,7-二甲基-2-氯喹啉的合成

#### A. 投料比

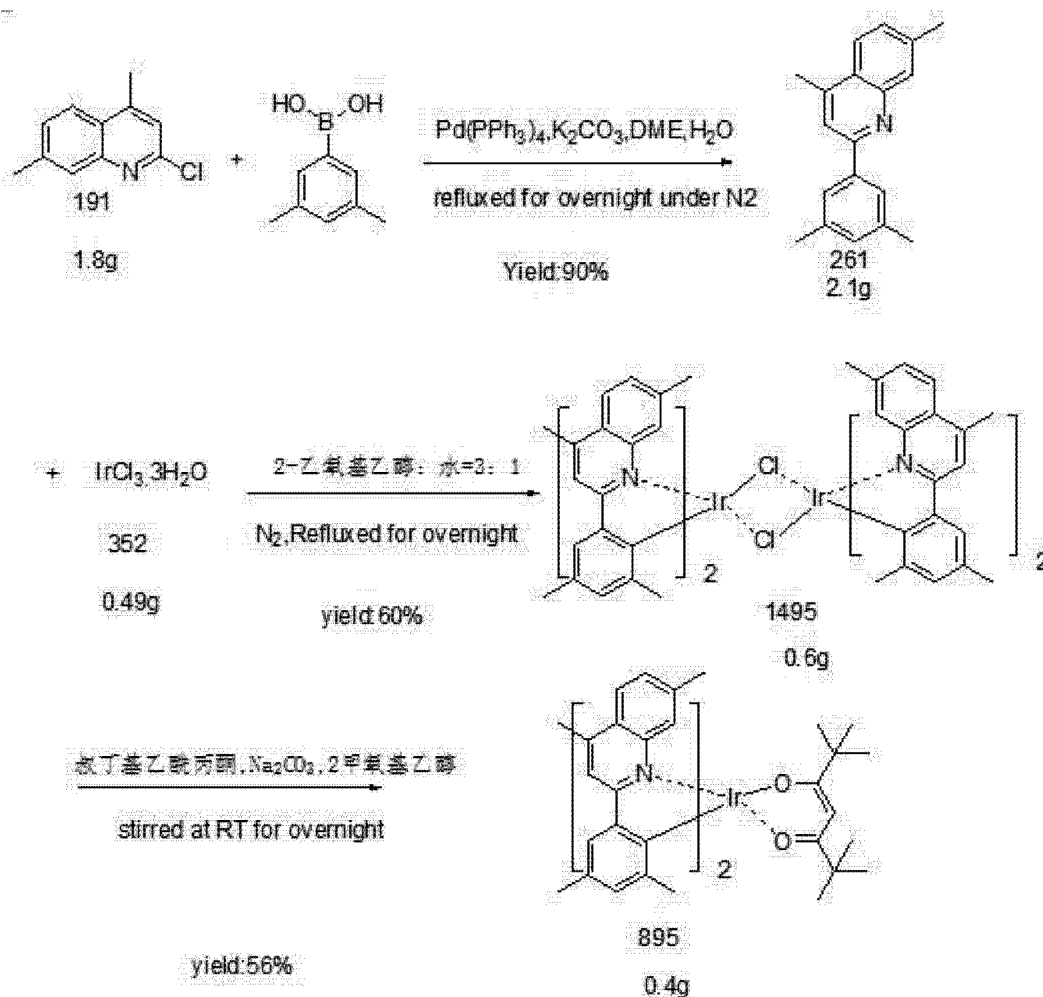
	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4,7-二甲基 喹啉酮	173	0.65g	3.8mmol	1	domestic
三氯氧磷	153	5ml			domestic

## B. 反应步骤

称取 0.65g 烘干的 4,7-二甲基喹啉酮于 50mL 的双口瓶中,用量筒量取 5ml 的三氯氧磷缓慢加入到烧瓶中,搅拌,升温至沸腾,继续回流搅拌 2h, 停止反应,降温至室温,再把反应液缓慢倒入冰水中,搅拌,用 1M 的氢氧化钠溶液调 PH 至 5-7,用乙酸乙酯萃取,分液收集有机相,浓缩干得到粗品,再经过硅胶柱层析分离纯化,洗脱剂用正己烷:二氯甲烷=1:1 得到无色油状物产品 0.5 克,收率 =70%。

### 2. 配体及化合物(1)的合成

#### (1) 反应方程式



#### (2) 合成过程

##### 1) 4,7-二甲基-2-(3,5-二甲基苯基)-喹啉的合成

##### A. 投料比



	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4, 7-二甲基 -2 氯喹啉	191	1.8g	9.4mmol	1	自制
3-甲基苯基 硼酸	150	1.8g	12mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.36g	0.3mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	4.4g	32mmol	3	domestic
DME		30ml			domestic
H <sub>2</sub> O	18	30mL			自制

### B. 实验步骤

称取 1.8g 的 4, 7-二甲基 -2 氯喹啉, 1.8g 的 3, 5-二甲基苯基硼酸, 0.36g 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 4.4g 碳酸钾于三口瓶中; 量取 30mL DME 和 30ml 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂质, 用分液漏斗分液, 水相用 EA50M1\*3 萃取, 收集有机相, 再用饱和食盐水洗涤三次, 用无水硫酸钠干燥; 过滤, 减压蒸馏除溶剂, 再用层析柱过柱, 正己烷 : DCM=1 : 1, 得到淡黄色粗品固体, 用甲醇室温打浆 2h, 过滤烘干得到 3.1 克白色固体, 收率 90%。

### 2) 红光化合物(1) 铈二聚体的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4, 7-二甲基-2- (3,5-二甲基苯 基)-喹啉	261	1.1g	0.38 mmol	3	domestic
三氯化铈三水 合物	352	0.49g	0.12 mmol	1	domestic
2-乙氧基乙醇		9mL			domestic
蒸馏水		3mL			

### B. 实验步骤

称取 1.1g 4, 7-二甲基 -2- (3, 5-二甲基苯基) -喹啉, 0.48g 三氯化铈三水合物于 50ML 单口瓶中, 加入 9ml 2-乙氧基乙醇和 3ml 蒸馏水, 抽真空, 氮气置换 5 次; 升温至沸腾, 继续回流搅拌过夜; 停止反应, 冷却至室温, 过滤得到棕色固体; 先用乙醇洗涤 4 次 (50ml\*4), 再用正己烷 (50ml\*4) 洗涤; 收集棕色固体, 进入烘箱干燥。得到 0.8 克产物,

收率 77%。

### 3) 红光化合物(1)的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铈二聚体	1495	0.4g	0.27mmol	1	自制
2,2,6,6-四甲基 -2,5-庚二酮	184	0.6g	3.3mmol	12	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.4g	3.8mmol	14	domestic
2-甲氧基乙醇		10ml			domestic

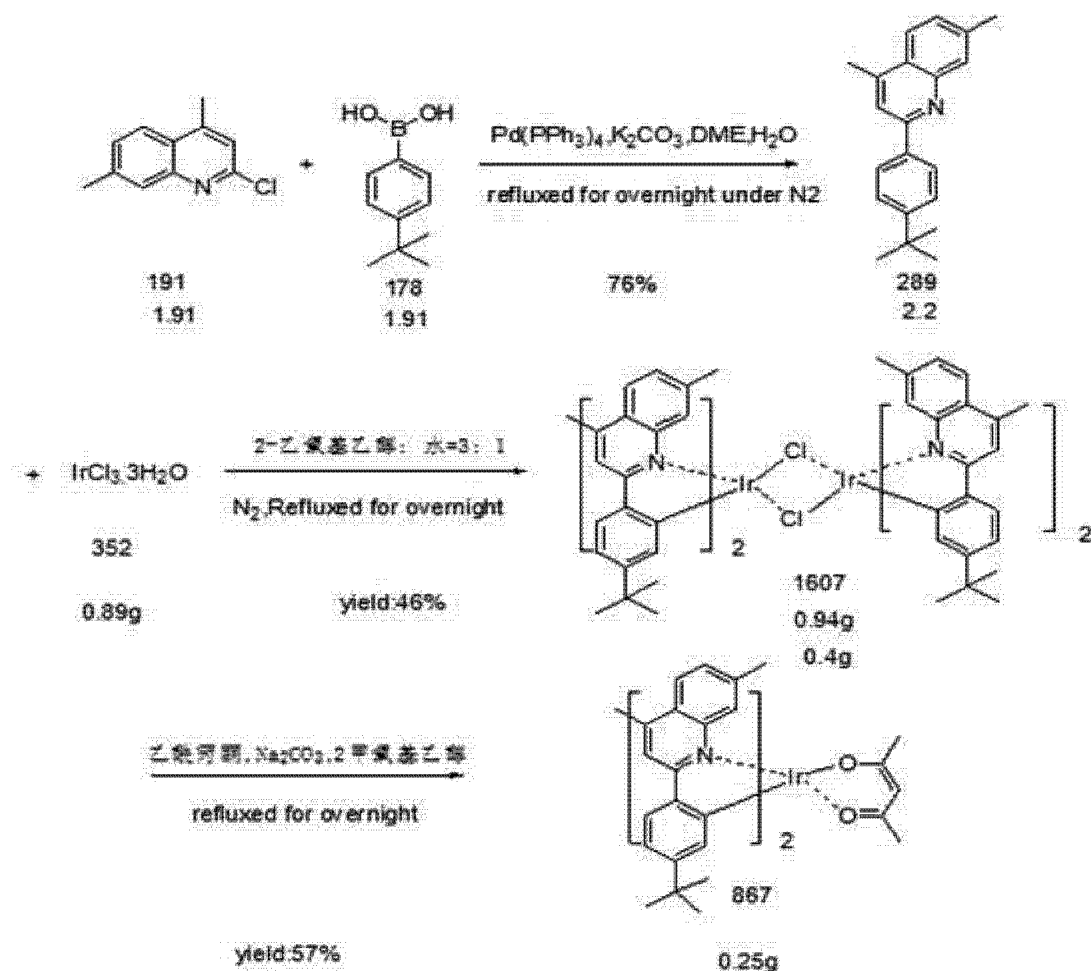
#### B. 实验步骤：

称取 0.4g 铈二聚体于 50ml 的三口瓶中, 0.6g 2, 2, 6, 6- 四甲基 -2, 5- 庚二酮, 0.4g 碳酸钠和 10ml 的 2- 甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中, 搅拌, 抽真空, 氮气置换 5 次; 开始升温至沸腾, 溶液变成深红色, 继续回流搅拌过夜; 反应完成后, 将反应液用布什漏斗过滤, 除去滤液, 得到红色粗产物, 再用 DCM 把固体溶解, 再加入蒸馏水, 室温搅拌 10 分钟, 用分液漏斗分液, 收集有机相, 真空浓缩大部分的溶剂, 最后加入异丙醇重结晶析出红色固体, 室温搅拌 20 分钟; 减压抽滤除溶剂, 收集固体产物, 真空干燥箱烘干, 得到 0.4 克产物。收率: 56%, HPLC=99.2%。

#### [0032] 实施例 2

##### < 化合物(2)的合成 >

##### (1) 反应方程式



## (2) 合成过程

## 1) 4,7-二甲基-2-(4-叔丁基苯基)-喹啉的合成

## A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4,7-二甲基-2-氯喹啉	191	1.91g	10mmol	1	自制
4-叔丁基苯基硼酸	178	2.2g	12.4mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.36g	0.3mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	4.4g	32mmol	3	domestic
DME		30mL			domestic
H <sub>2</sub> O	18	30mL			自制

## B. 实验步骤

称取 1.8g 的 4,7-二甲基-2-氯喹啉, 2.2g 的 4-叔丁基苯基硼酸, 0.36g 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 4.4g 碳酸钾于三口瓶中; 量取 30mL DME 和 30mL 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂质, 用分液

漏斗分液,水相用 EA50ml\*3 萃取,收集有机相,再用饱和食盐水洗涤三次,用无水硫酸钠干燥;过滤,减压蒸馏除溶剂,再用层析柱过柱,正己烷:DCM=2:1,得到淡黄色粗品固体,用甲醇室温打浆 2h,过滤烘干得到 2.2 克白色固体,收率 76%。m/z=289, hplc=99.1%。

## 2) 化合物(2) 铈二聚体的合成

### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4, 7-二甲基-2-(4-叔丁基苯基)-喹啉	289	2.2g	7.6mmol	3	domestic
三氯化铈三水合物	352	0.89g	2.5mmol	1	domestic
2-乙氧基乙醇		18mL			domestic
蒸馏水		6mL			

### B. 实验步骤

称取 2.2g 4, 7-二甲基-2-(4-叔丁基苯基)-喹啉, 0.89g 三氯化铈三水合物于 50ml 单口瓶中, 加入 18ml 2-乙氧基乙醇和 6ml 的蒸馏水, 抽真空, 氮气置换 5 次; 升温至沸腾, 继续回流搅拌过夜; 停止反应, 冷却至室温, 过滤得到棕黄色固体; 先用乙醇洗涤 4 次 (50ml\*4), 再用正己烷 (50ml\*4) 洗涤; 收集棕色固体, 进入烘箱干燥。得到 0.94 克产物, 收率 46%。

## 3) 化合物(2) 的合成

### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铈二聚体	1495	0.4g	0.25mmol	1	自制
乙酰丙酮	100	0.4g	4mmol	16	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.4g	3.7mmol	15	domestic
2-甲氧基乙醇		10mL			domestic

### B. 实验步骤:

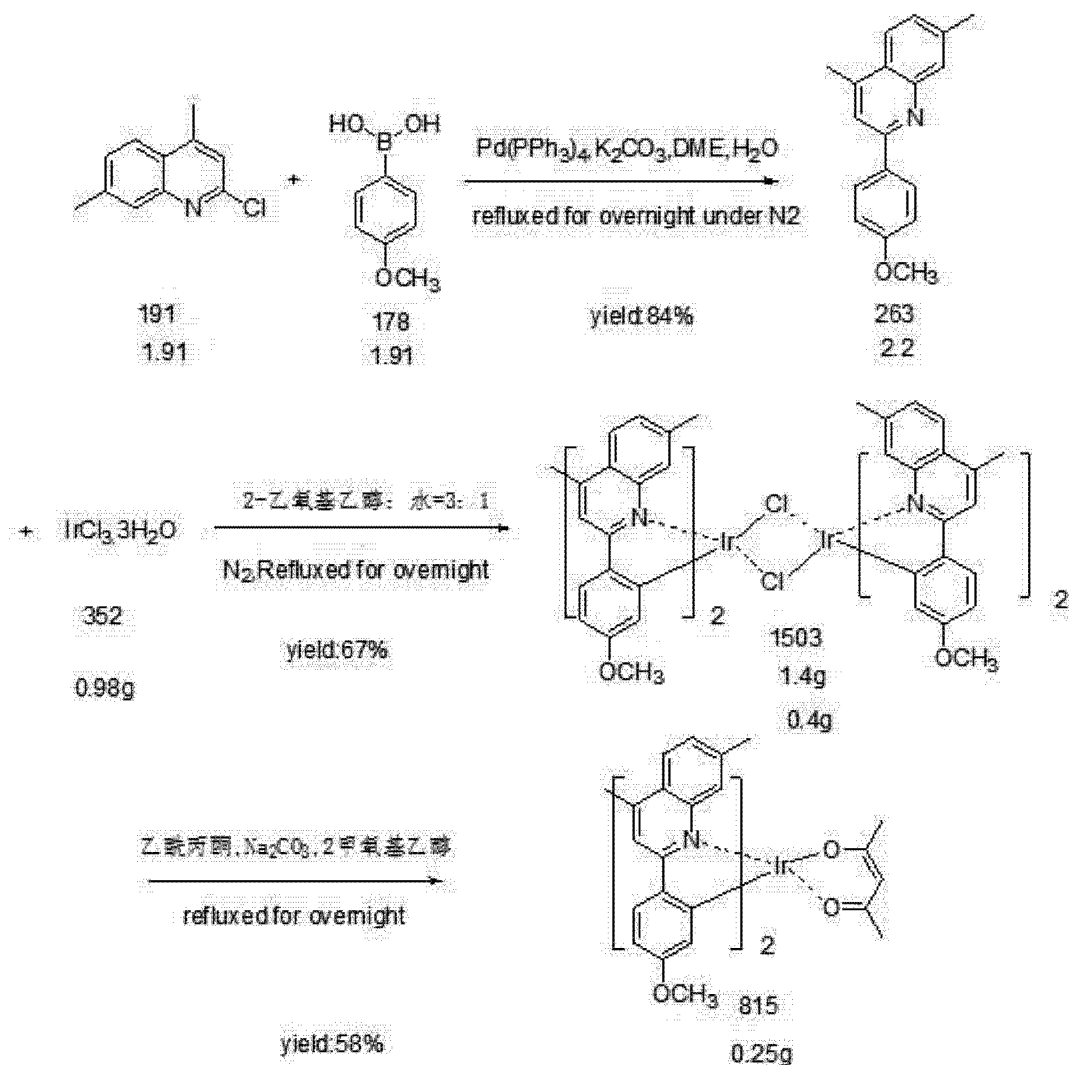
称取 0.4g 铈二聚体于 50 ml 的三口瓶中, 0.4g 乙酰丙酮, 0.4g 碳酸钠和 10ml 的 2-甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中, 搅拌, 抽真空, 氮气置换 5 次; 开始升温至沸腾, 溶液变成深红色, 继续回流搅拌过夜; 反应完成后, 将反应液用布什漏斗过滤, 除去滤液, 得到桔红色粗产物, 再用 DCM 把固体溶解, 再加入蒸馏水, 室温搅拌 10 分钟, 用分液漏斗分液, 收集有机相, 真空浓缩大部分的溶剂, 最后加入异丙醇重结晶析出红色固体, 室温搅拌 20 分钟; 减

压抽滤除溶剂,收集固体产物,真空干燥箱烘干,得到 0.18 克产物;收率,42%,HPLC=98.2%,  
m/z=868。

[0033] 实施例 3

< 化合物(3) 的合成 >

(1) 反应方程式



(2) 合成过程

1) 4, 7- 二甲基 -2- (4- 甲氧基苯基) - 喹啉的合成

A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4,7-二甲基-2-氯喹啉	191	1.91g	10mmol	1	自制
4-甲氧基苯基硼酸	152	2g	13mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.36g	0.3mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	4.4g	32mmol	3	domestic
DME		30mL			domestic
H <sub>2</sub> O	18	30mL			自制

### B. 实验步骤

称取 1.8g 的 4, 7-二甲基-2-氯喹啉, 2g 的 4-甲氧基苯基硼酸, 0.36g 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 4.4g 碳酸钾于三口瓶中; 量取 30ml DME 和 30ml 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂质, 用分液漏斗分液, 水相用 EA50ml\*3 萃取, 收集有机相, 再用饱和食盐水洗涤三次。用无水硫酸钠干燥; 过滤, 减压蒸馏除溶剂, 再用层析柱过柱, 正己烷:EA=5:1, 得到白色纯品固体 2.2 克, 收率 83%, HPLC=98.2%。

### 2) 化合物(3) 铱二聚体的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4,7-二甲基-2-(4-甲氧基苯基)-喹啉	263	2.2g	8.4mmol	3	domestic
三氯化铱三水合物	352	0.98g	2.8mmol	1	domestic
2-乙氧基乙醇		18ml			domestic
蒸馏水		6ml			

### B. 实验步骤

称取 2.2g 4, 7-二甲基-2-(4-甲氧基苯基)-喹啉, 0.98g 三氯化铱三水合物于 50ml 单口瓶中, 加入 18ml 2-乙氧基乙醇和 6ml 的蒸馏水, 抽真空, 氮气置换 5 次; 升温至沸腾, 继续回流搅拌过夜; 停止反应, 冷却至室温, 过滤得到棕黄色固体; 先用乙醇洗涤 4 次 (50ml\*4), 再用正己烷 (50ml\*4) 洗涤; 收集棕色固体, 进入烘箱干燥。得到 1.4 克产物, 收率 67%。

### 3) 化合物(3) 终产物的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铱二聚体	1503	0.4g	0.27mmol	1	自制
乙酰丙酮	100	0.42g	4.2mmol	16	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.46g	4.2mmol	16	domestic
2-甲氧基乙醇		10mL			domestic

## B. 实验步骤：

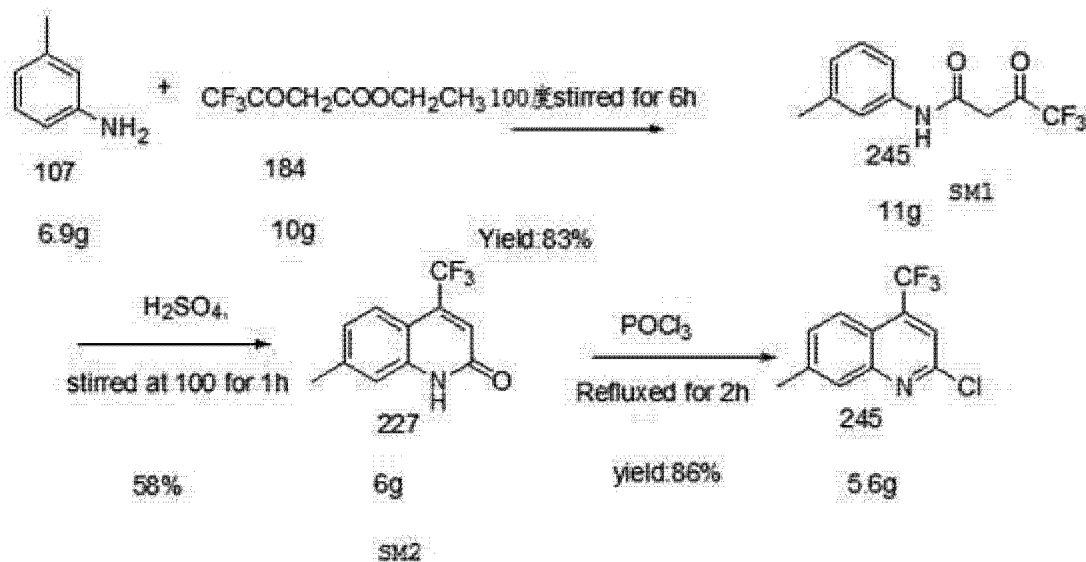
称取 0.4g 铱二聚体于 50ml 的三口瓶中, 0.42g 乙酰丙酮, 0.46g 碳酸钠和 10ml 的 2-甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中, 搅拌, 抽真空, 氮气置换 5 次; 开始升温至沸腾, 溶液变成橘黄色, 继续回流搅拌过夜; 反应完成后, 将反应液用布什漏斗过滤, 除去滤液, 得到桔黄色粗产物, 再用 DCM 把固体溶解, 再加入蒸馏水, 室温搅拌 10 分钟, 用分液漏斗分液, 收集有机相, 真空浓缩大部分的溶剂, 最后加入异丙醇重结晶析出橘黄色固体, 室温搅拌 20 分钟; 减压抽滤除溶剂, 收集固体产物, 真空干燥箱烘干, 得到 0.25 克产物。收率 :58%, HPLC=98.8%. m/z=815。

## [0034] 实施例 4

## &lt; 化合物(4) &gt;

## 1. 配体 2- 氯 -4- 三氟甲基 -7- 甲基喹啉的合成

## (1) 反应方程式



## (2) 合成过程

## 1) SM1 的合成

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
3-甲基苯胺	107	6.9g	65.2mmol	1.2	domestic
三氟乙酰乙酸乙酯	184	10g	54.6mmol	1	domestic
三乙胺	101	11.1g	108	2	domestic
甲苯		70ml			domestic

### B. 反应步骤

称取 10 克的三氟乙酰乙酸乙酯溶于 70mL 甲苯中,称取 11.1 克三乙胺加入到烧瓶中,再缓慢加入 6.9 克 3- 甲基苯胺,搅拌,抽真空,氮气置换 5 次;升温至沸腾,回流搅拌 2 小时,停止反应,减压蒸馏除溶剂得到初产物,经过硅胶柱柱层析分离,洗脱溶剂用正己烷:乙酸乙酯=2:1 分离纯化得到 11 克白色固体产品。收率=83%,M/z=245。

### 2) SM2 的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
SM1	245	11.5g	47mmol	1	domestic
浓硫酸	98	50mL			domestic

### B. 反应步骤

称取 11.5g SM1 于 50ml 的圆底烧瓶中,用量筒量取 50ml 的浓硫酸缓慢加入到烧瓶中,开启搅拌;升温至 100℃,继续搅拌 2h 后停止反应,降温至室温,把反应液倒入到 250ml 的冰水中,有大量白色沉淀析出,室温下搅拌 30min,再通过布什漏斗过滤,用正己烷 50ml 洗涤,收集固体,用 50ml 的乙醇室温打浆除杂志,过滤,收集产品,放入烘箱烘干得到 5.4g 的产物。收率=50.6%,M/z=227。

### 3) 4- 三氟甲基 -7- 甲基 -2- 氯喹啉的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基,7-甲基喹啉酮	227	5.4g	24mmol	1	domestic
三氯氧磷	153	30mL			domestic

### B. 反应步骤

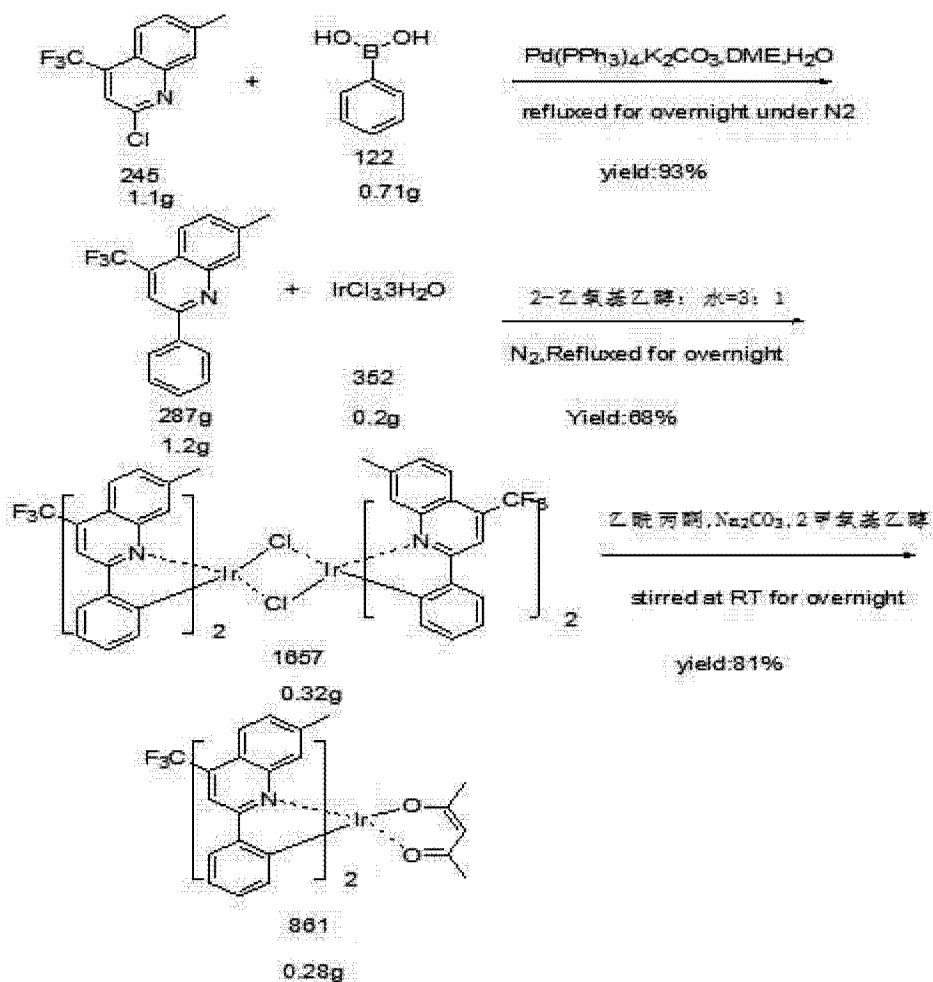
称取 5.4g 烘干的 4- 三氟甲基,7- 甲基喹啉酮于 50ml 的双口瓶中,用量筒量取 30ml 的三氯氧磷缓慢加入到烧瓶中,搅拌,升温至沸腾,继续回流搅拌 2h,停止反应,降温至室温,



再把反应液缓慢倒入冰水中,搅拌,用 1M 的氢氧化钠溶液调 PH 至 5-7,用乙酸乙酯萃取,分液收集有机相,浓缩干得到粗品,再经过硅胶柱层析分离纯化,洗脱剂用正己烷:二氯甲烷=1:1 得到白色固体产品 6 克,收率=87%。

## 2. 化合物(4) 配体及最终物的合成

### (1) 反应方程式



### (2) 合成过程

#### 1) 4-三氟甲基-7-甲基-2-苯基-喹啉的合成

##### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉	245	1.1g	4.5mmol	1	自制
苯基硼酸	122	0.71g	5.8mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.15g	0.13mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	1.86g	13.5mmol	3	domestic
DME		30mL			domestic
H <sub>2</sub> O	18	30mL			自制

### B. 实验步骤

称取 1.1g 的 4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉, 0.71g 的苯基硼酸, 0.15G 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 1.86G 碳酸钾于三口瓶中; 量取 30ml DME 和 30ml 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂质, 用分液漏斗分液, 水相用 EA 50MLx3 萃取, 收集有机相, 再用饱和食盐水洗涤三次, 用无水硫酸钠干燥; 过滤, 减压蒸馏除溶剂, 再用层析柱过柱, 正己烷:DCM=2:1, 得到淡黄色粗品固体, 用甲醇室温打浆 2h, 过滤烘干得到 1.2 克白色固体, 收率 93%。

### 2) 化合物(4) 铱二聚体的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-苯基-喹啉	287	0.41g	1.4mmol	2.5	domestic
三氯化铱三水合物	352	0.2g	0.57mmol	1	domestic
2-乙氧基乙醇		9ml			domestic
蒸馏水		3ml			

### B. 实验步骤

称取 0.41g 4-三氟甲基-7-甲基-2-苯基-喹啉, 0.2g 三氯化铱三水合物于 50ml 单口瓶中, 加入 12ml 2-乙氧基乙醇和 4ml 的蒸馏水, 抽真空, 氮气置换 5 次; 升温至沸腾, 继续回流搅拌过夜; 停止反应, 冷却至室温, 过滤得到红色固体; 先用乙醇洗涤 4 次 (50ml\*4), 再用正己烷 (50ml\*4) 洗涤; 收集棕色固体, 进入烘箱干燥。得到 0.32 克产物, 收率 68%。

### 3) 化合物(4) 终产物的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铈二聚体	1657	0.32g	0.27mmol	1	自制
乙酰丙酮	100	0.5g	3.3mmol	26	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.35g	3.8mmol	17	domestic
2-甲氧基乙醇		8ml			domestic

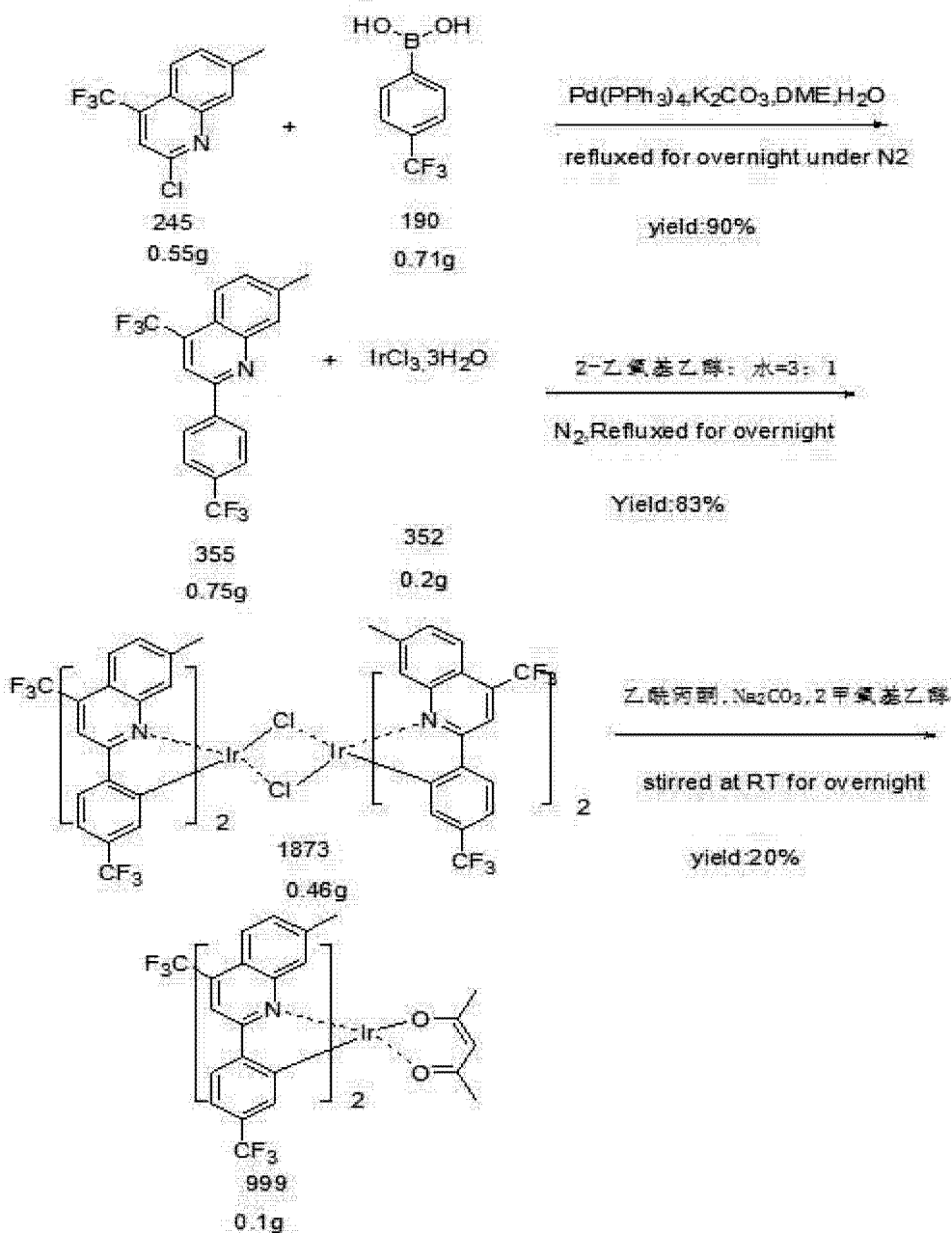
### B. 实验步骤

称取 0.32g 铈二聚体于 50 ml 的三口瓶中, 0.5g 乙酰丙酮, 0.35g 碳酸钠和 8ml 的 2-甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中, 搅拌, 抽真空, 氮气置换 5 次; 开始升温至沸腾, 溶液变成深红色, 继续回流搅拌过夜; 反应完成后, 将反应液用布什漏斗过滤, 除去滤液, 得到红色粗产物, 再用 DCM 把固体溶解, 再加入蒸馏水, 室温搅拌 10 分钟, 用分液漏斗分液, 收集有机相, 真空浓缩大部分的溶剂, 最后加入异丙醇重结晶析出红色固体, 室温搅拌 20 分钟; 减压抽滤除溶剂, 收集固体产物, 真空干燥箱烘干, 得到 0.28 克产物。收率: 81%, HPLC=98.1%。

#### [0035] 实施例 5

< 化合物(10)的合成 >

(1) 反应方程式



1) 4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-三氟甲基苯基)-喹啉的合成

A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉	245	0.55g	2.2mmol	1	自制
4-三氟甲基苯基硼酸	190	0.55g	2.9mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.1g	0.13mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	0.93g	13.5mmol	3	domestic
DME		15ml			domestic
H <sub>2</sub> O	18	15ml			自制

### B. 实验步骤

称取 0.55g 的 4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉, 0.55g 的 4-三氟甲基苯基硼酸, 0.1g 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 0.93g 碳酸钾于三口瓶中; 量取 30ml DME 和 30ml 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂质, 用分液漏斗分液, 水相用 EA50ml\*3 萃取, 收集有机相, 再用饱和食盐水洗涤三次。用无水硫酸钠干燥; 过滤, 减压蒸馏除溶剂, 再用层析柱过柱, 正己烷:DCM=5:1, 得到白色 0.75 克色固体, 收率 90%。

### 2) 化合物(10) 铱二聚体的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-三氟甲基苯基)-喹啉	355	0.51g	1.4mmol	2.5	domestic
三氯化铱三水合物	352	0.2g	0.57mmol 1	1	domestic
2-乙氧基乙醇		9ml			domestic
蒸馏水		3ml			

### B. 实验步骤

称取 0.41g 4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-三氟甲基苯基)-喹啉, 0.2g 三氯化铱三水合物于 50ml 单口瓶中, 加入 12ml 2-乙氧基乙醇和 4ml 的蒸馏水, 抽真空, 氮气置换 5 次; 升温至沸腾, 继续回流搅拌过夜; 停止反应, 冷却至室温, 过滤得到红色固体; 收集红色固体, 进入烘箱干燥。得到 0.46 克粗产物, 收率 83%。

### 3) 化合物(10) 终产物的合成

#### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铱二聚体	1657	0.46g	0.24mmol	1	自制
乙酰丙酮	100	0.6g	6mmol	25	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.6g	4.7mmol	20	domestic
2-甲氧基乙醇		8ml			domestic

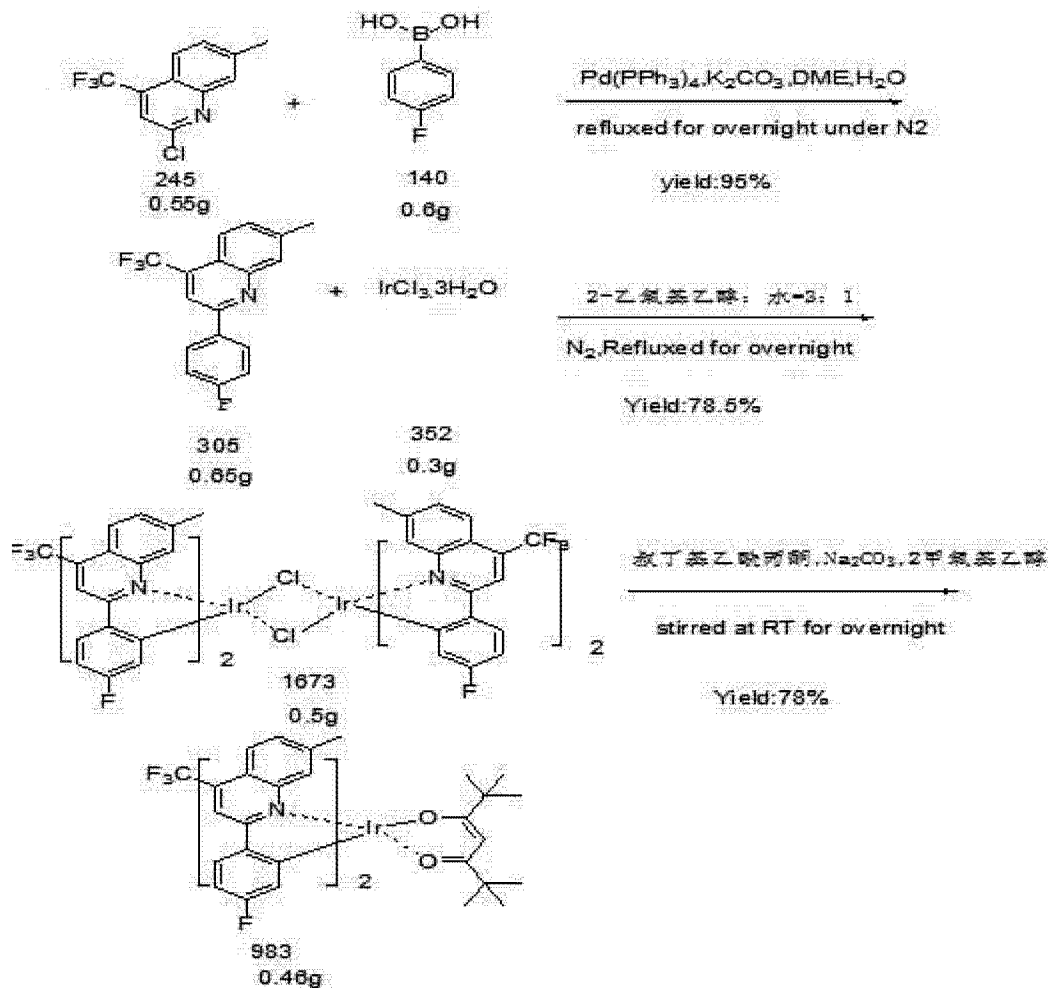
### B. 实验步骤

称取 0.46g 铱二聚体于 50 ml 的三口瓶中, 0.6g 乙酰丙酮, 0.6g 碳酸钠和 8ml 的 2-甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中, 搅拌, 抽真空, 氮气置换 5 次; 开始升温至沸腾, 溶液变成深红色, 继续回流搅拌过夜; 反应完成后, 将反应液用布什漏斗过滤, 除去滤液, 得到红色粗产物, 再用 DCM 把固体溶解, 再加入蒸馏水, 室温搅拌 10 分钟, 用分液漏斗分液, 收集有机相, 真空浓缩大部分的溶剂, 最后加入异丙醇重结晶析出红色固体, 室温搅拌 20 分钟; 减压抽滤除溶剂, 收集固体产物, 真空干燥箱烘干, 得到 0.1 克产物。收率: 20%。

### [0036] 实施例 6

< 化合物(11)的合成 >

(1) 反应方程式



## (2) 合成过程

## 1) 4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-氟苯基)-喹啉的合成

## A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉	245	0.55g	2.2mmol	1	自制
4-氟苯基硼酸	190	0.5g	3.5mmol	1.3	domestic
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1155	0.1g	0.13mmol	0.03	domestic
碳酸钾	138	0.93g	13.5mmol	3	domestic
DME		15ml			domestic
H <sub>2</sub> O	18	15ml			自制

## B. 实验步骤

称取 0.55g 的 4-三氟甲基-7-甲基-2-氯喹啉, 0.5g 的 4-氟苯基硼酸, 0.1g 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 0.93g 碳酸钾于三口瓶中; 量取 15ml DME 和 15ml 的蒸馏水于三口瓶中, 搅拌; 抽真空, 氮气置换五次, 再升温至沸腾, 继续搅拌; 反应完后, 通过硅藻土过滤除掉不溶物杂志, 用分液漏斗分液, 水相用 EA 50ml\*3 萃取, 收集有机相, 再用饱和食盐水洗涤三次, 用无水硫酸钠

干燥;过滤,减压蒸馏除溶剂,再用层析柱过柱,正己烷:DCM=5:1,得到白色0.65克色固体,收率95%。

## 2) 化合物(11) 铱二聚体的合成

### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-氟苯基) 喹啉	305	0.65g	2.1mmol	2.5	domestic
三氯化铱三水合物	352	0.3g	0.85mmol	1	domestic
2-乙氧基乙醇		12ml			domestic
蒸馏水		4ml			

### B. 实验步骤

称取0.65g 4-三氟甲基-7-甲基-2-(4-氟苯基)-喹啉,0.3g 三氯化铱三水合物于50ml 单口瓶中,加入12ml 2-乙氧基乙醇和4ml 的蒸馏水,抽真空,氮气置换5次;升温至沸腾,继续回流搅拌过夜;停止反应,冷却至室温,过滤得到红色固体;收集红色固体,进入烘箱干燥。得到0.56克粗产物,收率78.5%。

## 3) 化合物(11) 终产物的合成

### A. 投料比

	WM	Quantity	Mol	Eq	source
铱二聚体	1673	0.5g	0.24mmol	1	自制
叔丁基乙酰丙酮	100	0.65g	6mmol	25	domestic
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	0.6g	4.7mmol	20	domestic
2-甲氧基乙醇		8ml			domestic

### B. 实验步骤

称取0.46g 铱二聚体于50 ml 的三口瓶中,0.65g 叔丁基乙酰丙酮,0.6g 碳酸钠和8ml 的2-甲氧基乙醇加到圆底烧瓶中,搅拌,抽真空,氮气置换5次;开始升温至沸腾,溶液变成深红色,继续回流搅拌过夜;反应完成后,将反应液用布什漏斗过滤,除去滤液,得到红色粗产物,再用DCM把固体溶解,再加入蒸馏水,室温搅拌10分钟,用分液漏斗分液,收集有机相,真空浓缩大部分的溶剂,最后加入异丙醇重结晶析出红色固体,室温搅拌20分钟;减压抽滤除溶剂,收集固体产物,真空干燥箱烘干,得到0.46克产物。收率:78%。

## [0037] 实施例7

### <OLED 器件制备>

ITO玻璃(14 Ω/□)经洗涤液、去离子水,丙酮超声清洗后以异丙醇清洗,最后于80°C



下烘干 30 分钟,基片再在 UV - 臭氧等离子体处理 30 分钟;在高真空下,厚度为 100 Å 的空穴注入材料 HIL CuPc 蒸镀在 ITO 表面。之后,400 Å 的 NPB 蒸镀在 CuPc 上作为 HTL。作为发光层 EML 是由 BA1q 作为本体材料 (器件 a-e),或由 CBBPy 作为本体材料(器件 f),采用共蒸发掺入发光材料(8% 重量),总厚度 300 Å。之后,50Å BA1q 作为阻挡层 BL, 450 Å 厚度 Alq<sub>3</sub> 作为电子传输层 ETL。10 Å LiF 作为电子注入层 EIL, 之后 1000 Å 铝覆盖在 EIL 上做为封装及镜面反光面。最后 OLED 由玻璃盖加入吸潮剂,用环氧胶封装后进行测试。

OLED 器件中所用的材料结构为：

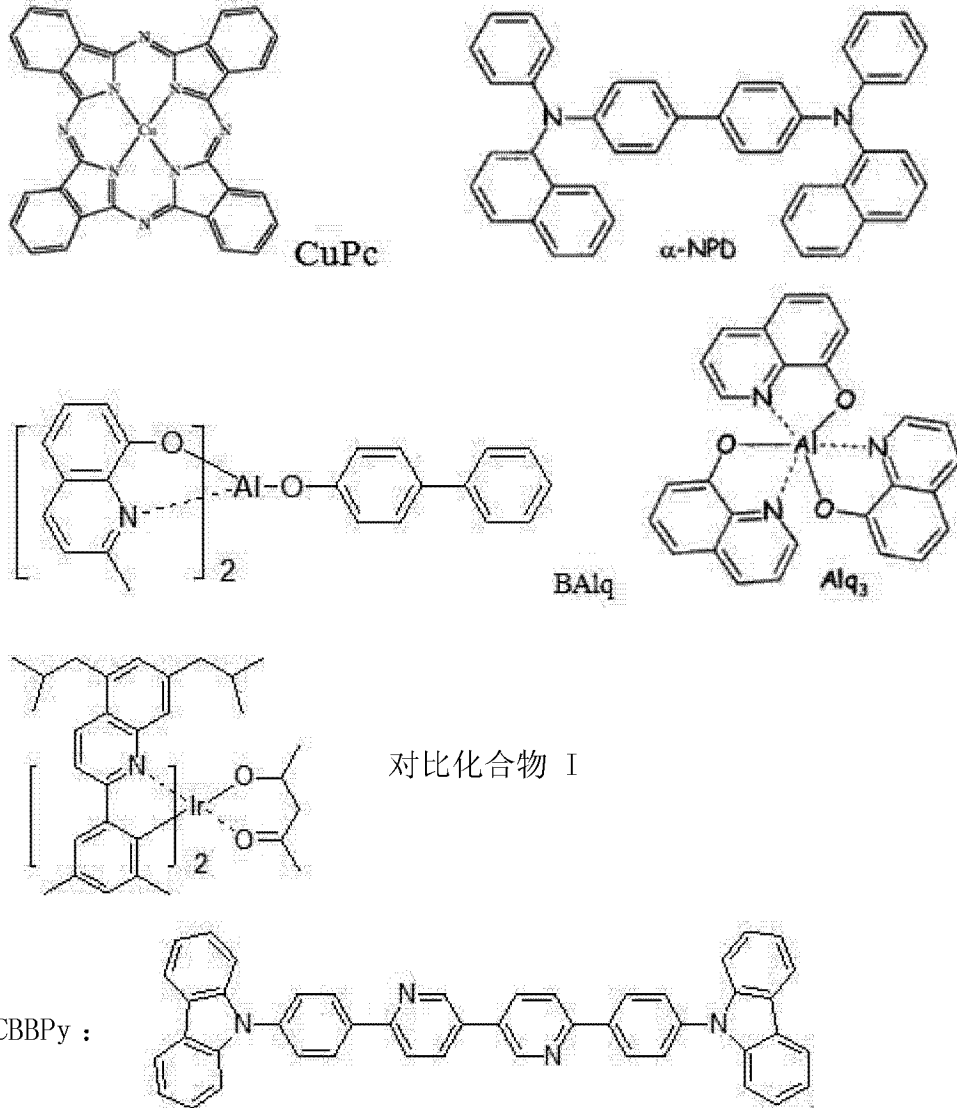


表 1 本发明发光化合物性能表

发光材料	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	UV Absorp. (THF)(nm)	PL(nm)	E <sub>g</sub> (eV)
(1)	382	387	257	342,459,289	599	2.07
(2)	380	393	263	273,347,434,469	585	2.12
(3)	354	368	266	231,280,347,422	570	2.18
(4)	350	350	206	447,356,266	638	1.94
(10)	298	328	181	459,354,323,275	622	1.99
(11)	281	331	216	458,349,283	613	2.02

表 2 发光材料 OLED 器件性能

器件	发光材料	EL nm	色标 x	色标 y	电压 V	LE Cd/A	EQE %	PE lm/W
a	I	622	0.668	0.328	8.5	17.9	17.4	6.6
b	(1)	608	0.650	0.323	8.7	18.2	18.0	6.7
c	(2)	610	0.658	0.321	8.3	18.5	18.8	7.0
d	(11)	621	0.667	0.325	7.5	22.7	20.0	8.5
e	(10)	628	0.673	0.310	7.3	20.5	20.3	8.0
f	(2)	610	0.663	0.323	6.8	22.5	20.8	9.0



图 1