



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101698796 A

(43) 申请公布日 2010.04.28

(21) 申请号 200810203245.9

H01L 51/50(2006.01)

(22) 申请日 2008.11.24

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(71) 申请人 上海拓引数码技术有限公司

地址 200234 上海市徐汇区漕宝路 221 号怡
宝商务园 7#204 室

(72) 发明人 李恒 郑飞璠 夏芑

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 邓琪

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 15/28(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

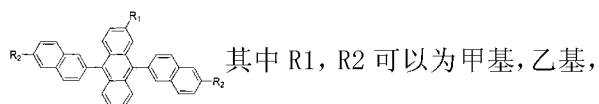
权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

取代 9,10-二萘基蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法

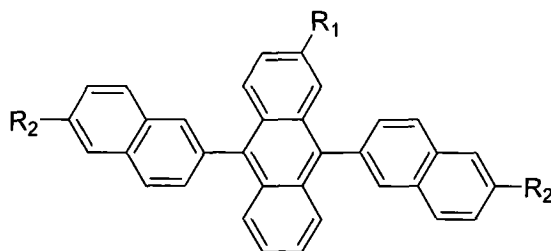
(57) 摘要

本发明涉及一种蓝色有机电致发光材料,特别涉及一种 9,10-二萘基蒽类衍生物的蓝色有机电致发光材料,其结构通式如下:



异丙基,叔丁基,4-甲基苯基及它们的卤代物,可以相同也可以不同。还提供了一种取代蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法。本发明通过分子设计的方法,在 ADN 的主体结构中引入一些刚性基团,比如说甲基,乙基或者叔丁基等来增加其空间位阻,这样破坏了 ADN 的对称性,增加了分子之间的间隔,可以解决薄膜形态的问题,使得该材料的薄膜在回火前后的薄膜影像形态变好,并可以达到接近深蓝光的效果,并且材料效率明显增高,能达到原来的 1.2-1.5 倍。

1. 一种取代蒽类蓝光有机电致发光材料,其结构通式如下:



其中 R₁, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物, 可以相同也可以不同。

2. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为甲基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

3. 根据权利要求 2 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为甲基, R₂ 为叔丁基。

4. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 R₁ 为乙基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

5. 根据权利要求 4 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 R₁ 为乙基, R₂ 为叔丁基。

6. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述 R₁ 为异丙基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

7. 根据权利要求 6 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为异丙基, R₂ 为叔丁基。

8. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为叔丁基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

9. 根据权利要求 8 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为叔丁基, R₂ 为叔丁基。

10. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为三氟甲基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

11. 根据权利要求 10 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为三氟甲基, R₂ 为叔丁基。

12. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为全氟叔丁基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

13. 根据权利要求 12 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为全氟叔丁基, R₂ 为叔丁基。

14. 根据权利要求 12 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为全氟叔丁基, R₂ 为全氟叔丁基。

15. 根据权利要求 1 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为 4- 三氟甲基苯基, R₂ 为甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 4- 甲基苯基或它们的卤代物。

16. 根据权利要求 15 所述的取代蒽类蓝光有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的 R₁ 为 4- 三氟甲基苯基, R₂ 为叔丁基。

17. 一种取代蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤:

步骤 1、2-取代-9,10-二(6-卤代叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成;

步骤 2、9,10-二(6-卤代叔丁基)萘-2-取代蒽的合成。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤 1 具体包括:

步骤 1.1、将 0.04-0.06mol 的 6-叔丁基-2-溴萘,40-60ml 的 THF,共混搅拌,氮气保护;降温至 -78℃后,开始滴加计算量的正丁基锂/正己烷溶液,控制滴加速度,保持反应液温度在 -70℃以下;待反应液逐渐变成黄色浊状时,滴毕,搅拌备用;

步骤 1.2、在另一容器中加入 0.020-0.027mol 的 2-取代蒽醌,70-90ml 的 THF,共混搅拌,氮气保护;降温至 -78℃后,将步骤 1.1 的反应液缓慢转移至本步骤的容器中,控制反应液温度在 -70℃以下,继续搅拌,让其自然升温,反应过夜。

19. 根据权利要求 18 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1.2 之后加入后处理步骤 1.3,包括:

将反应液倾入水中,用 150-200ml 乙酸乙酯萃取两次,合并有机层,无水硫酸镁干燥,过滤,滤液浓缩得 2-取代-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇。

20. 根据权利要求 17 所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤 2 具体包括:

步骤 2.1、将 0.03-0.04mol 二水合氯化亚锡加热溶解于溶剂中,备用;

步骤 2.2、在另一容器中加入 0.02-0.03mol 的 4a,8a,9,9a,10,10a-六氢-2-取代-9,10-二(萘-2-)-蒽-9,10-二醇,溶解,将步骤 2.1 中的氯化亚锡溶液倾入其中,升温至 100℃,搅拌一段时间;趁热过滤,滤饼用无水乙醇洗涤两次,水洗一次,烘干得 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-取代蒽(1b、2b、3b)。

21. 根据权利要求 18 所述的制备方法,其特征在于,步骤 1.1 中所述的 6-叔丁基-2-溴萘为 0.06mol,THF 为 60ml;步骤 1.2 中所述的 2-取代蒽醌为 0.027mol,THF 为 90ml。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其特征与在,步骤 2.1 中所述的二水合氯化亚锡为 0.04mol,步骤 2.2 中所述的 4a,8a,9,9a,10,10a-六氢-2-取代-9,10-二(萘-2-)-蒽-9,10-二醇为 0.028mol。

23. 根据权利要求 17-22 任一所述的制备方法,其特征在于,在步骤 2 之后还包括:

步骤 3、检测 9,10-二(6-卤代叔丁基)萘-2-异丙基蒽的光谱性能。

24. 根据权利要求 17-22 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1 之前包括:

2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸的合成和 2-三氟甲基蒽醌的合成。

25. 一种 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽构成的发光器件,器件中各材料的厚度为:NPB,30nm;2,6-二叔丁基-9,10-二(2-叔丁基-6-萘基)-蒽,30nm;Alq3,30nm;LiF,0.5nm。

26. 一种 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽构成的发光器件的制备方法,包括以下步骤:

用 NPB 为空穴传输层,9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽作为发光层,Alq3 作为电子传输层,以 ITO 玻璃为阳极,氟化锂为电子注入层,铝为阴极,通过真空蒸镀方式制备发光器件。

取代 9,10-二萘基蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓝色有机电致发光材料,特别涉及一种 9,10-二萘基蒽类衍生物的蓝色有机电致发光材料。

背景技术

[0002] 有机发光显示器(即 Organic Light Emitting Display,简称 OLED),它在手机屏、MP3、MP4 屏上属于新崛起的种类,被誉为“梦幻显示器”。OLED 显示技术与传统的 LCD 显示方式不同,无需背光灯,采用非常薄的有机材料涂层和玻璃基板,当有电流通过时,这些有机材料就会发光,因此 OLED 屏可以做得更轻更薄,可视角度更大,并且能够显著节省电能。

[0003] 蓝光材料虽然研究的比较多,但是现有的蓝光材料都是不同程度的存在问题的,具体如下:

[0004] (1) 长时间工作在电场下或在升温(95℃)回火(annealing)程序中,蓝光材料的薄膜形态相当不稳定且容易结晶,很难形成无定形的膜;

[0005] (2) 经典蓝光材料的光色都是偏绿的(CIE_x, y = 0.20, 0.26)很难达到高色纯度和深蓝光效果;

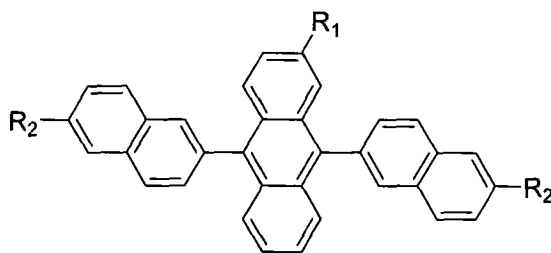
[0006] (3) 经典蓝光材料的荧光量子效率都偏低。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是在常规方法下蓝光材料的易结晶很难形成无定形膜的问题,光色偏绿问题以及效率偏低问题。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明的取代蒽类蓝光有机电致发光材料,其结构通式如下:

[0009]



[0010] 其中 R1, R2 可以为甲基,乙基,异丙基,叔丁基,4-甲基苯基及它们的卤代物,可以相同也可以不同。

[0011] 本发明还提供了一种取代蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤 1、2-取代-9,10-二(6-卤代叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0013] 将 0.04-0.06mol 的 6-叔丁基-2-溴萘,40-60ml 的 THF,共混搅拌,氮气保护;降温至 -78℃后,开始滴加计算量的正丁基锂/正己烷溶液,控制滴加速度,保持反应液温度

在 -70°C 以下 ;待反应液逐渐变成黄色浊状时,滴毕,搅拌备用 ;

[0014] 在另一容器中加入 0.020-0.027mol 的 2-取代蒽醌,70-90ml 的 THF,共患搅拌,氮气保护 ;降温至 -78°C 后,将步骤 1.1 的反应液缓慢转移至本步骤的容器中,控制反应液温度在 -70°C 以下,继续搅拌,让其自然升温,反应过夜。

[0015] 步骤 2、9,10-二(6-卤代叔丁基)萘-2-取代蒽的合成

[0016] 将 0.03-0.04mol 二水合氯化亚锡加热溶解于溶剂中,备用 ;

[0017] 在另一容器中加入 2-5mol 的 4a,8a,9,9a,10,10a-六氢-2-取代-9,10-二(萘-2-)蒽-9,10-二醇,溶解,将步骤 2.1 中的氯化亚锡溶液倾入其中,升温至 100°C ,搅拌一段时间 ;趁热过滤,滤饼用无水乙醇洗涤两次,水洗一次,烘干得 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-取代蒽 (1b、2b、3b)。

[0018] 本发明另提供了一种 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽构成的发光器件,器件中各材料的厚度为 :NPB,30nm ;2,6-二叔丁基-9,10-二(2-叔丁基-6-萘基-)蒽,30nm ;Alq3,30nm ;LiF,0.5nm。

[0019] 本发明最后提供了一种 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽构成的发光器件的制备方法,包括以下步骤 :用 NPB 为空穴传输层,9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽作为发光层,Alq3 作为电子传输层,以 ITO 玻璃为阳极,氟化锂为电子注入层,铝为阴极,通过真空蒸镀方式制备发光器件。

[0020] 通过上述结构,本发明能够达到以下效果 :通过分子设计的方法,在 ADN 的主体结构中引入一些刚性基团,比如说甲基,乙基或者叔丁基等来增加其空间位阻,这样破坏了 ADN 的对称性,增加了分子之间的间隔,可以解决薄膜形态的问题,使得该材料的薄膜在回火前后的薄膜影像形态变好,并可以达到接近深蓝光的效果,并且材料效率明显增高,能达到原来的 1.2-1.5 倍。

具体实施方式

[0021] 下面给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述,使能更好地理解本发明的功能、特点。

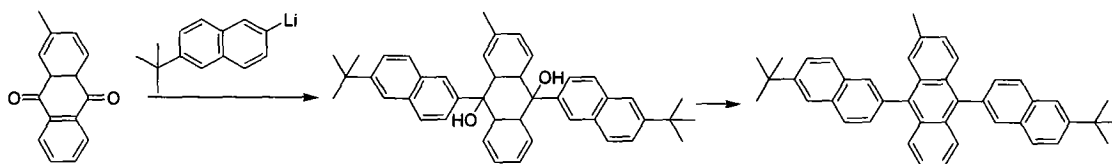
[0022] 以下实施例中,所用溶剂,催化剂剂均为国药集团化学试剂有限公司商品,分析纯 AR 级。

[0023] 产品性能测试项目及测试仪器 :吸收光谱由 Hitach 330 紫外可见吸收光谱仪测定 ;荧光光谱和荧光量子产率由 Hitach F-4500 型荧光分光光度计测定。

[0024] 实施例 1.1

[0025] R_1 为甲基, R_2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径 :

[0026]



[0027] (1)2-甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘-)9,10-二醇的合成

[0028] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内,加入 6-叔丁基-2-溴萘

(15.79g, 0.06mol), THF (60ml), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 2-甲基蒽醌 (5.56g, 0.027mol), THF (90ml), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。TLC 检测反应。后处理: 将反应液倾入 300ml 水中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 11.2g, 收率 70%。

[0029] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-甲基蒽的合成

[0030] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g, 0.03mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100°C , 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.36g, 收率 80%。

[0031] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-甲基蒽的光谱性能

[0032] 吸收光谱 $\lambda_{\text{max}} = 235\text{nm}$ 。

[0033] 荧光光谱 $\lambda_{\text{max}} = 431\text{nm}$

[0034] 荧光量子产率 $\Phi = 1.2$

[0035] 实施例 1.2

[0036] (1) 2-甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0037] 其它条件不变, 将 6-叔丁基-2-溴萘改为 0.04mol, THF 改为 40ml, 2-甲基蒽醌改为 0.022mol, 后面出现的 THF 改为 75ml, 乙酸乙酯改为 150ml, 制得淡黄色固体 7.4g, 收率 68%。

[0038] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-甲基蒽的合成

[0039] 其它条件不变, 二水合氯化亚锡改为 0.03mol, 2-甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇改为 0.03mol, 制得白色粉末 10.12g, 收率 77%。

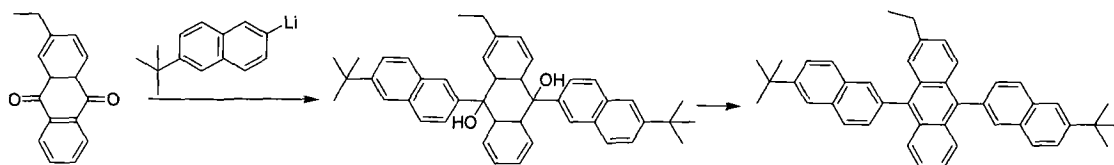
[0040] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-甲基蒽的光谱性能

[0041] 同实施例 1.1。

[0042] 实施例 2

[0043] R_1 为乙基, R_2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径:

[0044]



[0045] (1) 2-乙基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0046] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内, 加入 (15.79g, 0.06mol) 6-叔丁基-2-溴萘, THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反

应液逐渐变成黄色浊状。滴毕,搅拌 0.5hr,备用。在另一三口瓶中加入 2-乙基蒽醌 (5.56g, 0.027mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。TLC 检测反应。后处理: 将反应液倾入 300mL 水中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 11.5, 收率 70%。

[0047] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-乙基蒽的合成

[0048] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-乙基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100°C , 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.5g, 收率 80%。

[0049] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-乙基蒽的光谱性能

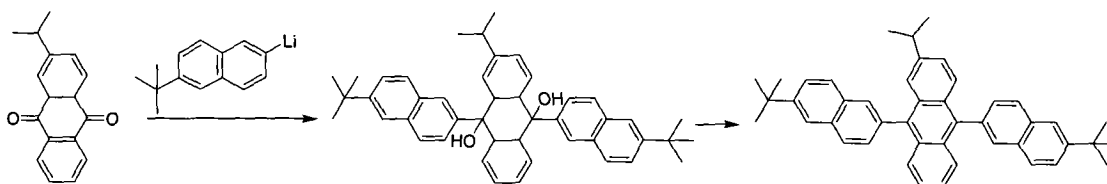
[0050] 吸收光谱 $\lambda_{\text{max}} = 235\text{nm}$ 。

[0051] 荧光光谱 $\lambda_{\text{max}} = 431\text{nm}$

[0052] 实施例 3

[0053] R_1 为异丙基, R_2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径:

[0054]



[0055] (1) 2-异丙基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0056] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内, 加入 (15.79g, 0.06mol) 6-叔丁基-2-溴萘, THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 2-异丙基蒽醌 (5.56g, 0.022mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。TLC 检测反应。后处理: 将反应液倾入 300mL 水中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 9.59g, 收率 70%。

[0057] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-异丙基蒽的合成

[0058] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-异丙基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g, 0.029mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100°C , 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.5g, 收率 70%。

[0059] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-异丙基蒽的光谱性能

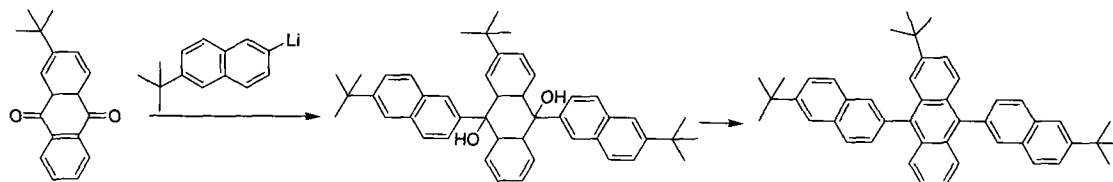
[0060] 吸收光谱 $\lambda_{\max} = 235\text{nm}$.

[0061] 荧光光谱 $\lambda_{\max} = 431\text{nm}$

[0062] 实施例 4

[0063] R_1 为叔丁基, R_2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径

[0064]



[0065] (1) 2-叔丁基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0066] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内,加入 6-叔丁基-2-溴萘(15.79g, 0.06mol), THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂/正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 2-叔丁基蒽醌(5.56g, 0.027mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。TLC 检测反应。后处理: 将反应液倾入水 (300mL) 中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 12g, 收率 70%。

[0067] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽的合成

[0068] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-叔丁基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g, 0.028mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100°C , 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.9g, 收率 80%。

[0069] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽的光谱性能

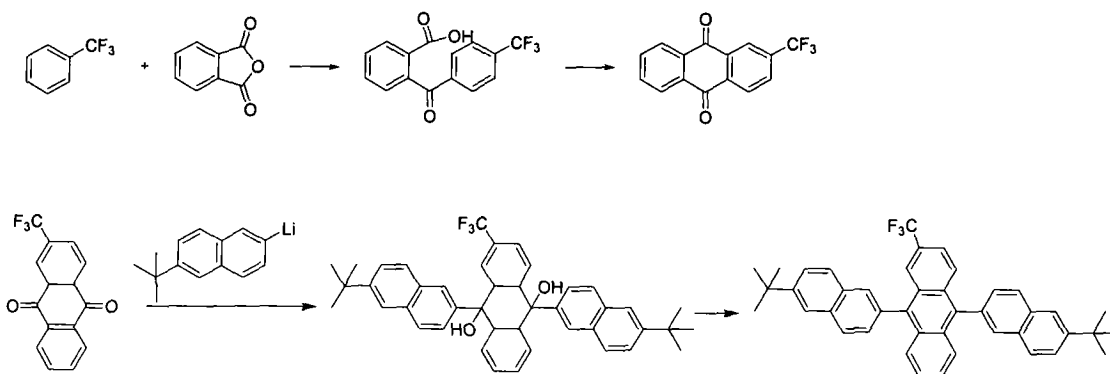
[0070] 吸收光谱 $\lambda_{\max} = 234\text{nm}$.

[0071] 荧光光谱 $\lambda_{\max} = 431\text{nm}$

[0072] 实施例 5

[0073] R_1 为三氟甲基, R_2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径:

[0074]



[0075] (1)、2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸的合成

[0076] 在三口烧瓶中加入 0.1mol 的无水苯酐、0.2mol 的三氯化铝和 0.6mol 的三氟甲苯，控制温度 50℃ 反应 4 小时，然后将产物移入烧杯中，接着缓慢滴加入冰浴过的 10% 的稀硫酸，冷却后减压过滤。滤饼用 20% 氢氧化钠溶液溶解，然后通过水汽蒸馏除去甲苯，蒸馏后液体经过滤、10% 的硫酸酸化后、析晶过滤，最后真空干燥得产品，收率 91.85%。

[0077] (2)、2-三氟甲基蒽醌的合成

[0078] 在三口瓶中加入 2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸 (0.13mol)，和 1,2-二氯乙烷 (30ml)，常温下 30 分钟内滴完加完 25ml 浓硫酸，然后用 130℃ 油浴加热，反应 3 小时蒸出 1,2-二氯乙烷，最终产物加入 200ml 冰水中，析出沉淀物后减压过滤，滤饼移入烧杯中，用 20% 氢氧化钠浸泡 2 小时，以除去未反应的 2-(4-甲基苯甲酰)苯甲酸。然后经过减压过滤，水洗，干燥得黄色产品 2-三氟甲基蒽醌，收率 88%。

[0079] (3) 2-三氟甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0080] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内，加入 6-叔丁基-2-溴萘 (15.79g, 0.06mol)，THF (60ml)，搅拌，氮气保护。干冰丙酮浴降温，待反应液降温至 -78℃ 后，开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液，控制滴加速度，保持反应液温度在 -70℃ 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕，搅拌 0.5hr，备用。在另一三口瓶中加入 2-三氟甲基蒽醌 (6.8g, 0.024mol)，THF (90ml)，搅拌，氮气保护，用干冰丙酮浴降温至 -78℃。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内，同时控制反应液温度在 -70℃ 以下。约 1hr 滴毕，继续搅拌，让其自然升温，反应过夜。将反应液倾入水 (300ml) 中，用 200ml 乙酸乙酯萃取两次，合并有机层，无水硫酸镁干燥，过滤，滤液浓缩得淡黄色固体 10.9g，收率 70%。

[0081] (4) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-三氟甲基蒽的合成

[0082] 在 500ml 的单口瓶中，加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol)，用冰醋酸 (250ml) 加热溶解，备用。在另一 500ml 单口瓶中，加入 2-三氟甲基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g)，用冰醋酸 (100ml) 溶解，将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中，升温至 100℃，搅拌 1 小时。趁热过滤，滤饼用无水乙醇洗涤两次，水洗一次，烘干得白色粉末 13.55g，收率 80%。

[0083] (5) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽的光谱性能：

[0084] 吸收光谱 $\lambda_{\max} = 234\text{nm}$ 。

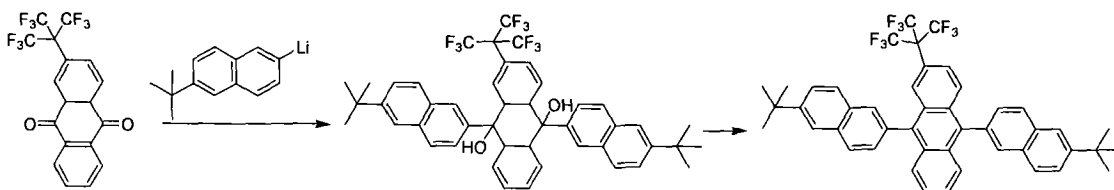
[0085] 荧光光谱 $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$

[0086] 实施例 6

[0087] R1 全氟叔丁基，R2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光

材料的合成路径：

[0088]



[0089] (1) 2-全氟叔丁基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0090] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内,加入 6-叔丁基-2-溴萘 (15.79g, 0.06mol), THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 2-全氟叔丁基蒽醌 (6.8g, 0.016mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。将反应液倾入水 (300mL) 中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 8.88g, 收率 70%。

[0091] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-全氟叔丁基蒽的合成

[0092] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-全氟叔丁基-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g, 0.022mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100°C , 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.7g, 收率 80%。

[0093] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-全氟叔丁基蒽的光谱性能：

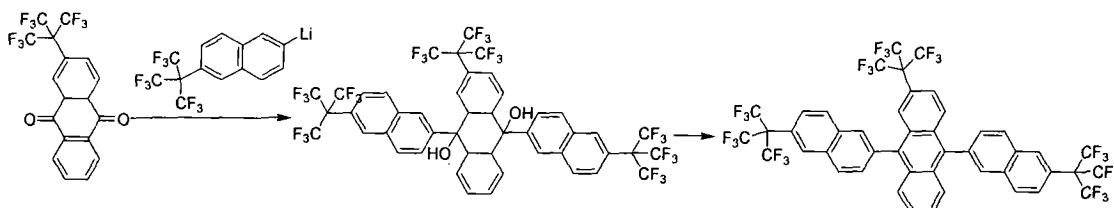
[0094] 吸收光谱 $\lambda_{\text{max}} = 230\text{nm}$ 。

[0095] 荧光光谱 $\lambda_{\text{max}} = 445\text{nm}$

[0096] 实施例 7

[0097] R1, R2, 都为全氟代叔丁基的蓝光有机电致发光材料的合成路径：

[0098]



[0099] (1) 2-全氟叔丁基-9,10-二(6-全氟代叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0100] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内, 加入 6-全氟代叔丁基-2-溴萘 (25.5g, 0.06mol), THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78°C 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70°C 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 2-全氟叔丁基蒽醌 (6.8g, 0.016mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78°C 。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70°C 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。将反应液倾入水 (300mL) 中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取

两次,合并有机层,无水硫酸镁干燥,过滤,滤液浓缩得淡黄色固体 47.15g,收率 70%。

[0101] (2) 9,10-二(6-全氟叔丁基)萘-2-全氟叔丁基蒽的合成

[0102] 在 500mL 的单口瓶中,加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-全氟叔丁基-9,10-二(6-全氟叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (24.7g, 0.022mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100℃, 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 19.1g, 收率 80%。

[0103] (3) 9,10-二(6-全氟叔丁基)萘-2-全氟叔丁基蒽的光谱性能:

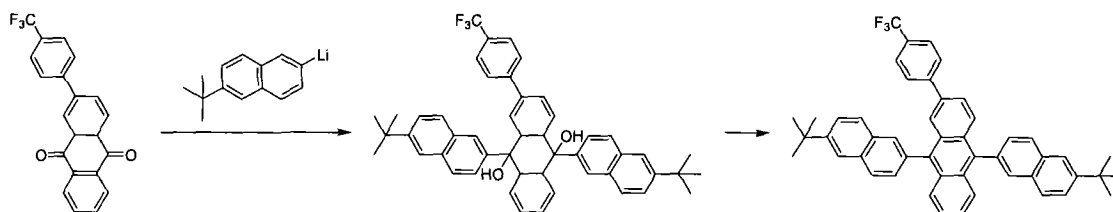
[0104] 吸收光谱 $\lambda_{\max} = 238\text{nm}$ 。

[0105] 荧光光谱 $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$

[0106] 实施例 8

[0107] R1 为 4-三氟甲基苯基, R2 为叔丁基的 6-叔丁基-2-萘基的取代蒽类蓝光有机电致发光材料的合成路径:

[0108]



[0109] (1) 2-(4-三氟甲基苯基)-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇的合成

[0110] 在接有恒压滴液漏斗和温度计的四口圆底烧瓶内, 加入 6-叔丁基-2-溴萘 (15.79g, 0.06mol), THF (60mL), 搅拌, 氮气保护。干冰丙酮浴降温, 待反应液降温至 -78℃ 后, 开始滴加计算量的正丁基锂 / 正己烷溶液, 控制滴加速度, 保持反应液温度在 -70℃ 以下。反应液逐渐变成黄色浊状。滴毕, 搅拌 0.5hr, 备用。在另一三口瓶中加入 4-三氟甲基苯基蒽醌 (6.8g, 0.019mol), THF (90mL), 搅拌, 氮气保护, 用干冰丙酮浴降温至 -78℃。用双头针将四口瓶内的反应液缓慢转移入三口瓶内, 同时控制反应液温度在 -70℃ 以下。约 1hr 滴毕, 继续搅拌, 让其自然升温, 反应过夜。将反应液倾入水 (300mL) 中, 用 200mL 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩得淡黄色固体 9.7g, 收率 70%。

[0111] (2) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-(4-三氟甲基苯基)蒽的合成

[0112] 在 500mL 的单口瓶中, 加入二水合氯化亚锡 (10g, 0.04mol), 用冰醋酸 (250mL) 加热溶解, 备用。在另一 500mL 单口瓶中, 加入 2-(4-三氟甲基苯基)-9,10-二(6-叔丁基-2-萘)-9,10-二醇 (18g, 0.025mol), 用冰醋酸 (100mL) 溶解, 将配置好的氯化亚锡冰醋酸溶液倾入其中, 升温至 100℃, 搅拌 1 小时。趁热过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤两次, 水洗一次, 烘干得白色粉末 13.64g, 收率 80%。

[0113] (3) 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-(4-三氟甲基苯基)蒽的光谱性能:

[0114] 吸收光谱 $\lambda_{\max} = 230\text{nm}$ 。

[0115] 荧光光谱 $\lambda_{\max} = 445\text{nm}$

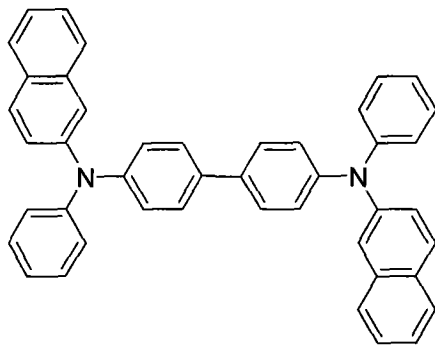
[0116] 另外, 其他可行的实施例包括在表 1 中。

[0117] 实施例 9

[0118] 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽构成的发光器件的制作和性能

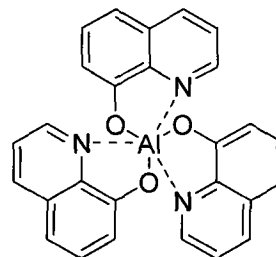
[0119] 用 NPB 为空穴传输层, 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-叔丁基蒽作为发光层, Alq₃ 作为电子传输层, 以 ITO 玻璃为阳极, 氟化锂为电子注入层, 铝为阴极, 通过真空蒸镀方式制备发光器件。器件中各材料的厚度为: NPB, 30nm; 2,6-二叔丁基-9,10-二(2-叔丁基-6-萘基-)蒽, 30nm; Alq₃, 30nm; LiF, 0.5nm。在 10V 的操作电压下, 发射 445nm 蓝光, 高度为 3000cd/m²。器件制作中, 所用空穴传输层 NPB 和电子传输层 Alq₃ 的化学结构为:

[0120]



NPB

和



Alq₃

[0121] 实施例 10

[0122] 9,10-二(6-叔丁基)萘-2-三氟甲基蒽构成的发光器件的制作和性能

[0123] 器件的制作工艺同实施例 9。器件性能为, 在 8V 的操作电压下, 发射 440nm 的蓝光, 亮度为 5000cd/m²。

[0124] 本发明的主要优点在于:

[0125] 1. 合成产物避免了大多数有机电致发光材料存在的浓度淬灭现象, 可以直接做为主体发光材料, 因而可以简化器件制备工艺, 使器件具有较好的稳定性。

[0126] 2. 通过刚性基团的引入, 使材料的成膜后的薄膜形态为无定形态, 并且荧光量子效率提高。

[0127] 3. 原料价格便宜, 反应简单, 适合大量生产。

[0128] 以上所述的, 仅为本发明的较佳实施例, 并非用以限定本发明的范围, 本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰, 皆落入本发明专利的权利要求保护范围。

[0129]

原 料	R1	甲基及氟化物	乙基	异丙基	叔丁基及其氟化物	4-甲基苯基及其氟代物
甲基		6-甲基-2-溴萘, 2-甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-甲基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-甲基-2-溴萘, 2-乙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-甲基-2-溴萘, 2-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-甲基-2-溴萘, 2-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-甲基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-甲基-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-甲基-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡
乙基		6-乙基-2-溴萘, 2-甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-乙基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-乙基-2-溴萘, 2-乙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-乙基-2-溴萘, 2-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-乙基-2-溴萘, 2-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-乙基-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基-2-溴萘, 2-[4-三氟甲基]蒽醌, 二水合氯化亚锡
异丙基		6-异丙基-2-溴萘, 2-甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-异丙基-2-溴萘, 2-乙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-异丙基-2-溴萘, 2-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-异丙基-2-溴萘, 2-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-异丙基-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-异丙基-2-溴萘, 2-[4-三氟甲基]蒽醌, 二水合氯化亚锡
叔丁基及其氟化物		6-叔丁基-2-溴萘, 2-甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-叔丁基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-叔丁基-2-溴萘, 2-乙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-叔丁基-2-溴萘, 2-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-叔丁基-2-溴萘, 2-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-叔丁基-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-叔丁基-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-叔丁基-2-溴萘, 2-[4-三氟甲基]蒽醌, 二水合氯化亚锡
4-甲基苯基		6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-乙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-异丙基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-叔丁基蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-三氟甲基蒽醌, 二水合氯化亚锡	6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-[4-甲基苯基]蒽醌, 二水合氯化亚锡/三氟甲苯, 6-(4-甲基苯基)-2-溴萘, 2-[4-三氟甲基]蒽醌, 二水合氯化亚锡

表 1

专利名称(译)	取代9,10-二萘基蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101698796A	公开(公告)日	2010-04-28
申请号	CN200810203245.9	申请日	2008-11-24
[标]申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
[标]发明人	李恒 郑飞璠 夏芑		
发明人	李恒 郑飞璠 夏芑		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/28 C07C1/20 H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
代理人(译)	邓琪		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种蓝色有机电致发光材料，特别涉及一种9，10-二萘基蒽类衍生物的蓝色有机电致发光材料，其结构通式如下：其中R1，R2可以为甲基，乙基，异丙基，叔丁基，4-甲基苯基及它们的卤代物，可以相同也可以不同。还提供了一种取代蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法。本发明通过分子设计的方法，在ADN的主体结构中引入一些刚性基团，比如说甲基，乙基或者叔丁基等来增加其空间位阻，这样破坏了ADN的对称性，增加了分子之间的间隔，可以解决薄膜形态的问题，使得该材料的薄膜在回火前后的薄膜影像形态变好，并可以达到接近深蓝光的效果，并且材料效率明显增高，能达到原来的1.2-1.5倍。

