



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142235.7

[43] 公开日 2004 年 4 月 14 日

[11] 公开号 CN 1488707A

[22] 申请日 2003.8.13 [21] 申请号 03142235.7

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 肖 斐 徐 健

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 姚静芳 王福新

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

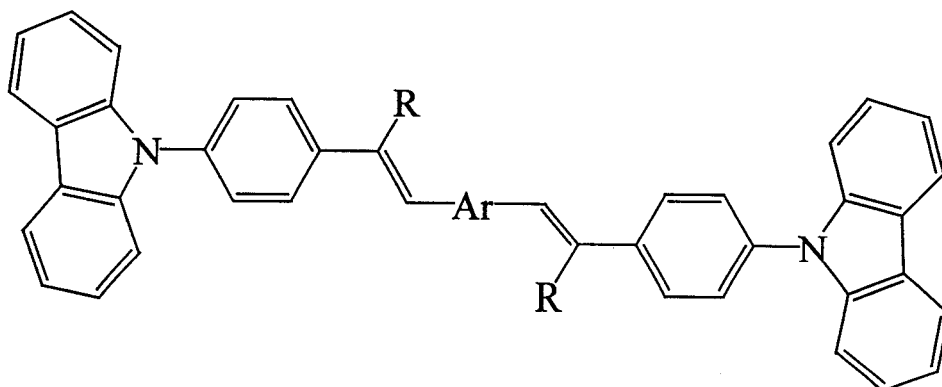
[54] 发明名称 一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于有机电致发光材料技术领域，具体为一种用于有机电致发光的蓝色发光材料及其制备方法。现有技术存在价格高、制备复杂、载流子传输性能不高等不足。本发明的材料具有二(咔唑基取代芳基乙烯基)芳烃的基本骨架。这种分子具有电子和空穴双重传输性能，玻璃化温度高，能形成热稳定性高、均匀性好的无定型薄膜，可以制作单层蓝色有机电致发光器件，或与其它材料一起制作多层蓝色或全色发光器件。这种材料在其它光电子器件中也有广泛的应用前景。

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

1. 一种蓝色有机电致发光材料,其特征是具有二(咔唑基取代芳基乙烯基)芳烃的基本骨架,结构如下所示:

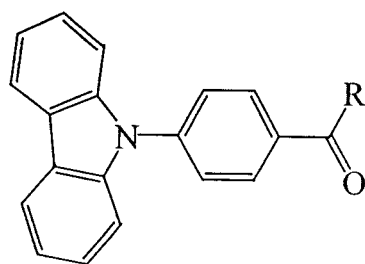


其中, Ar 为亚苯基, 亚联苯基, 亚萘基, 亚蒽基; R 为氢原子, C₁-C₄ 烷基, 苯基。

2. 根据权利要求 1 所述的蓝色有机电致发光材料的制备方法,其特征是由亚二甲芳基二磷酸酯(I)与咔唑基取代芳基酮(II)在碱作用下反应得到目标分子,反应物摩尔比为, I:II:碱 = 1:0.9-2:2-4, 碱为醇钾或醇钠, 反应溶剂为非质子极性溶剂, 反应温度为 0—100℃, 反应时间 2-10 小时,



I



II

3. 根据权利要求 1 所述的蓝色有机电致发光材料,其特征是该材料用于制作单层有机电致发光器件。

4. 根据权利要求 1 所述的蓝色有机电致发光材料,其特征是该材料用于制作多层有机电致发光器件。

一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于有机电致发光材料技术领域，具体为一种用于有机电致发光的蓝色发光材料及其制备方法。

技术背景

有机电致发光具有低压直流驱动、亮度高、视角广等特点，被认为是下一代最有希望的平面显示技术之一（C.W.Tang and S.A.VanSlyke. Appl. Phys. Lett., 1987, 51 (12): 913-915）。有机分子电致发光器件大多由二层以上有机分子薄膜组成，它们分别具有电子和空穴传输性能。而有机聚合物电致发光器件仅需单层有机薄膜（J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns and A.B.Holms. Nature, 1990, 347:539-541），因而其制备工艺更为方便。分子层间界面的减少，对器件的稳定性有利。有机分子电致发光器件需要两层以上薄膜，是由于使用的有机分子的载流子传输特性的限制，它们或者以传输电子为主，或者以传输空穴为主。有机分子的性能取决于其结构，其载流子传输特性与分子的共轭体系有关，多芳烃共轭体系往往具有电子传输性能，而三芳基胺类分子具有空穴传输能力，目前虽然可以通过分子设计，得到种类繁多、性能各异的有机发光分子材料，但是存在诸如价格高、制备复杂、载流子传输性能不高等不足。

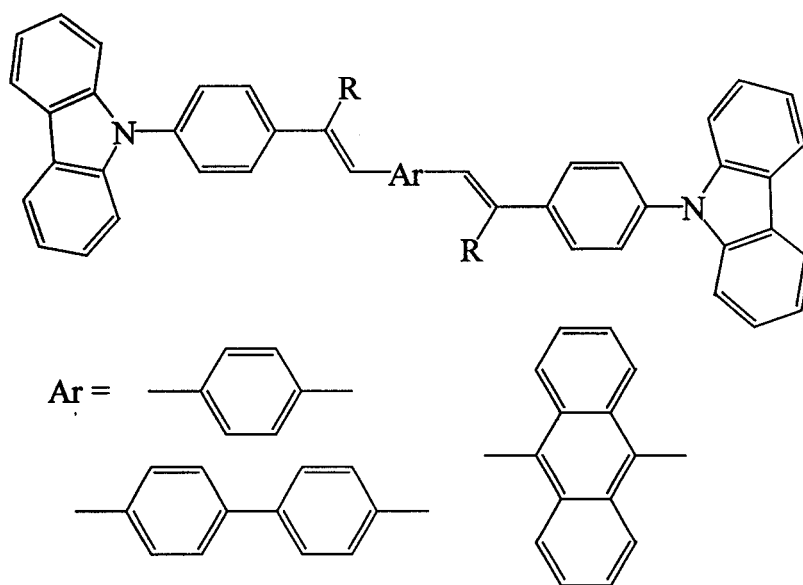
本发明设计并合成了一种具有电子和空穴双重传输性能的蓝色有机电致发光材料，利用这种分子可以制作单层有机电致发光器件，或与其它材料一起制作多层蓝色或全色发光器件。这种材料还可应用于其它光电子器件。

发明内容

本发明的目的在于提供一种价格合理、制备方便、性能更优的具有电子和空穴双重传输性能的蓝色有机电致发光材料及其制备方法。

本发明的目的在于提供上述材料的应用领域。

本发明提出的蓝色有机电致发光材料具有二(咔唑基取代芳基乙烯基)芳烃的基本骨架,其结构为:



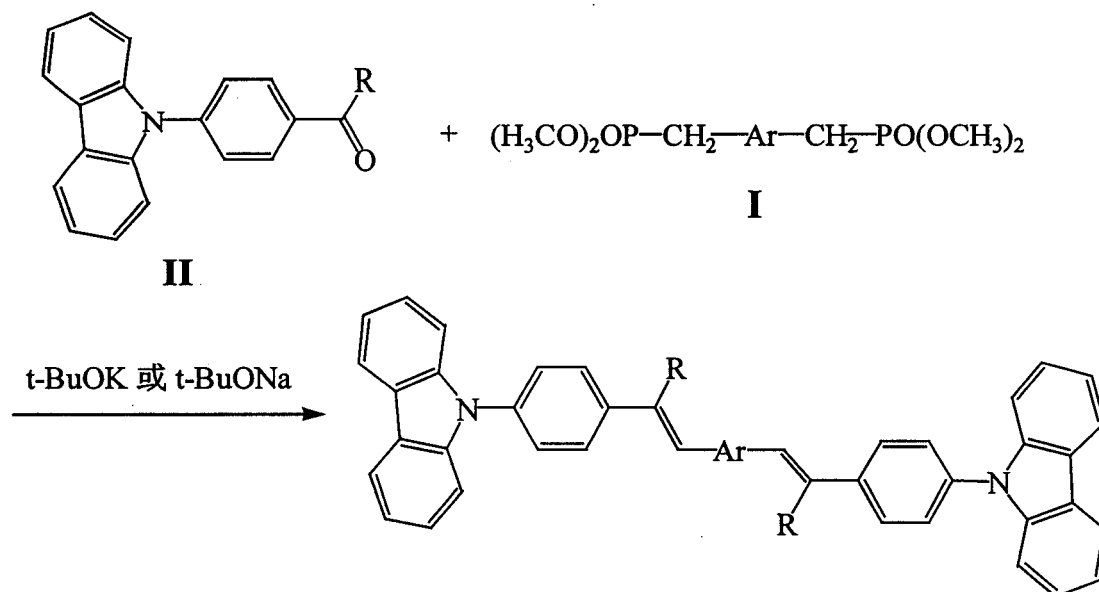
$R = H, C_1-C_4 \text{ 烷基}, C_6H_5$

其中, Ar 为亚苯基, 亚联苯基, 亚萘基, 亚蒽基; R 为氢原子, C_1-C_4 烷基, 苯基。

本发明还提出了这种分子的合成方法, 由亚二甲芳基二磷酸酯 (I) 与咔唑基取代芳基酮 (II) 反应得到目标分子, 具体步骤如下:

将反应物 I 和 II 按比例溶于一定量溶剂中, 加入一定量的碱, 在控制温度下反应 2-10 小时。反应液倒入水中, 析出的固体经柱层析或板层析纯化, 得淡黄色固体, 产率 5.5%-25%, 真空升华精制得到白色晶体。反应溶剂如 THF、DMF、DMSO 等非质子极性溶剂, 碱为醇钾或醇钠, 反应物摩尔比例为, I : II : 碱 = 1 : 0.9-2 : 2-4, 反应温度为 0-100℃。

产物后处理、分离纯化均为现有技术方法, 本领域技术人员均能实现, 若用板层析纯化, 效果更好。反应物 I 也是现有技术, 文献已有其制备方法。



本发明材料可用于制作单层蓝色有机电致发光器件。

本发明材料还可用于制作多层蓝色有机电致发光器件。

本发明材料制作成单层或多层发光器件，制备方法与现有技术文献报道相同。

本发明得到的蓝色发光材料具有如下特点：一、玻璃化温度高，能形成热稳定性高、均匀性好的无定型薄膜；二、载流子传输性能好，可以制作单层蓝色有机电致发光器件，或与其它材料一起制作多层蓝色或全色发光器件。该材料在其它光电子器件中也有广泛的应用前景。

附图说明

图 1 是实施例 2 (BCzMVB) 的发光光谱分布图。

图 2 是图 1 的色坐标图。

具体实施方式

下面通过实施例进一步描述本发明。

实施例 1, 4-(N-咔唑基)苯乙酮的制备：7.19g (0.036mol) 4-溴苯乙酮、5.91g (0.035mol) 咔唑、6.64g (0.048mol) K_2CO_3 、0.37g CuO 于 50ml 烧瓶中，升温至 250℃ 反应 6 小时。冷却，加入甲苯和水，加热溶解反应产物和无机物，趁热过滤，分出甲苯层，干燥，蒸干后，固体先后用乙酸乙酯/乙醇 (2/1)、乙酸乙酯洗涤，用甲苯/乙酸乙酯 (4/1) 混合溶剂重结晶，得到黄色针状晶体 4.57 克 (产率 46%)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3059, 3043, 3006, 1680, 1598, 1454, 1232, 752, 727。

^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ 8.20(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.15 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.71(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.48(d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.43(t, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.32(t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 2.70(s, 3H)。

实施例 2, 1,4-二(2-(4-(N-咔唑基)苯基)-2-甲基乙烯基)苯 (BCzMVB) 的制备: 1.14g(4.0mmol) 4-(N-咔唑基)苯乙酮和 1.32g(4.1mmol)1,4-亚二甲苯基二磷酸甲酯于 50ml 茄型瓶中溶于 30ml 干燥的 DMF (加热), 冰水浴冷却下 (完全冷却后有部分固体重新析出), 分批加入 0.78g(8.1mmol) 叔丁醇钠(t-BuONa), 反应混合物在冰水浴中搅拌 2 小时, 自然升温至室温搅拌 8 小时。反应液倒入水中, 收集析出的沉淀, 柱层析纯化 (淋洗液: 石油醚: 甲苯=2:1), 得到产物 0.07g (产率 5.5%, 按 4-(N-咔唑基)苯乙酮用量计算)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3042, 3022, 2961, 1624, 1597, 1515, 1478, 1451, 1334, 1316, 1229, 835, 748, 723。

^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): δ 8.16-8.12(m, 4H), 7.79-6.50(m, 26H), 2.45, 2.38, 2.35, 2.28 (s(4 个), 6H, 三种异构体: (E, E)、(Z, Z)和(E, Z)的 4 种甲基)。

MS(EI): m/e 640(M^+), 320。

元素分析: 计算值 ($\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_2$): C, 89.97; H, 5.66; N, 4.37。实测值: C, 90.01; H, 5.74; N, 4.25。

固体光致发光谱: 峰值波长 453nm, 谱线半峰宽 74nm; 色坐标: $x = 0.156$, $y = 0.152$ 。

实施例 3, 1,4-二(2-(4-(N-咔唑基)苯基)-2-甲基乙烯基)联苯 (BCzMVBi) 的制备: 1.0g (3.5mmol) 4-(N-咔唑基)苯乙酮和 1.5g (3.8mmol) 4,4'-亚二甲联苯基二磷酸甲酯溶于 40ml 干燥 THF, 然后于冰水中冷却, 分批加入 0.8g(7.1mmol) 叔丁醇钾 (t-BuOK), 0°C 反应 7 小时后, 反应液倒入水中, 收集析出的沉淀, 薄层层析纯化 (展开剂: 石油醚: 甲苯=2:1), 得到产物 0.15 克 (产率 12%, 按 4-(N-咔唑基)苯乙酮用量计算)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3043, 3022, 2958, 2922, 1625, 1596, 1515, 1451, 1365, 1340, 1320, 1230, 832, 749, 723。

^1H NMR(500MHz, CDCl_3): δ 8.16-8.13(m, 4H), 7.80-6.59(m, 30H), 2.46, 2.42,

2.35, 2.32 (s(4 个), 6H, 三种异构体: (E, E)、(Z, Z)和(E, Z)的 4 种甲基)。

MS(EI): m/e 716(M^+), 358。

元素分析: 计算值 ($C_{54}H_{40}N_2$): C, 90.47; H, 5.62; N, 3.91。实测值: C, 90.56; H, 5.65; N, 3.91。

固体光致发光谱: 峰值波长 454nm, 半峰宽 68nm; 色坐标: $x = 0.156$, $y = 0.132$ 。

实施例 4, 4-(N-咔唑基)二苯甲酮的制备: 4.9 克 (0.019mol) 4-溴代二苯甲酮、3.2 克 (0.019mol) 咔唑、2.6 克 (0.019mol) 碳酸钾和 0.4 克氧化铜于 50ml 茄型瓶中, 在 240℃—250℃反应 5 小时, 冷却, 加入氯仿和水加热溶解产物和无机物, 分液除去水层, 氯仿层蒸干后, 加入 50ml 乙醇加热搅拌, 冷却后析出棕色固体颗粒。固体用异丙醇/乙酸乙酯重结晶, 得到产物 3.85 克 (产率 58%)。IR(KBr, cm^{-1}): 3083, 3058, 3025, 1656, 1598, 1510, 1451, 1363, 1318, 1303, 1286, 1276, 1228, 1170, 757, 748, 738, 723, 702。

1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): δ 8.15(d, 2H), 8.08(d, 2H), 7.90(d, 2H), 7.73(d, 2H), 7.65(t, 1H), 7.55-7.52(m, 4H), 7.45(t, 2H), 7.33(t, 2H)。

实施例 5, 1,4-二(2-(4-(N-咔唑基)苯基)-2-苯基乙烯基)苯 (BCzPVB) 的制备: 0.55g (1.6mmol) 4-(N-咔唑基)二苯酮和 0.45g (1.4mmol) 1,4-亚二甲苯基二磷酸甲酯溶于 30ml 干燥的 DMF (加热)。冷却至室温, 分批加入 0.4g (4.2 mmol) 叔丁醇钠(t-BuONa), 反应 8 小时后, 加入水处理, 收集析出的黄色固体。柱层析预分离后, 用板层析纯化 (展开剂: 石油醚: 甲苯=2:1), 得到产物 0.14 克 (产率 25%, 按 4-(N-咔唑基)二苯酮用量计算)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3053, 3023, 1625, 1599, 1513, 1479, 1451, 1362, 1335, 1316, 1230, 838, 749, 724, 698。

1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): δ 8.18-8.14(m, 4H), 7.53-6.87(m, 36H)。

MS(EI): m/e 764(M^+), 382。

元素分析: 计算值 ($C_{58}H_{40}N_2$): C, 91.07; H, 5.27; N, 3.66。实测值: C, 90.90; H, 5.39; N, 3.81。

固体光致发光谱: 峰值波长 497 nm, 半峰宽 73 nm; 色坐标: $x = 0.196$, $y = 0.403$ 。

实施例 6, 1,4-二(2-(4-(N-咔唑基)苯基)-2-苯基乙烯基)联苯 (BCzPVBi) 的制备: 0.75g (2.2mmol) 4-(N-咔唑基)二苯酮和 0.60g (1.5mmol) 4,4'-亚二甲联

苯基二磷酸甲脂溶于 30ml 干燥的 DMF。冷却至室温，加入 0.6g (5.3mmol) 叔丁醇钾 (t-BuOK)，反应 8 小时后，加入水处理，收集析出的固体，柱层析预分离后，用板层析纯化 (展开剂：石油醚：甲苯=2：1)，得到产物 0.20 克 (产率 22%，按 4-(N-咔唑基)二苯酮用量计算)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3052, 3023, 1625, 1599, 1512, 1495, 1479, 1451, 1335, 1316, 1229, 815, 749, 724, 697。

^1H NMR(500MHz, CDCl_3): δ 8.18-8.14(m, 4H), 7.56-7.08(m, 40H)。

MS(EI): m/e 840(M^+), 420。

元素分析：计算值 ($\text{C}_{64}\text{H}_{44}\text{N}_2$): C, 91.40; H, 5.27; N, 3.33。实测值：C, 90.96; H, 5.69; N, 3.45。

固体光致发光谱：峰值波长 472 nm，半峰宽 70 nm；色坐标：x = 0.163, y = 0.250。

实施例 7，单层蓝色有机电致发光器件制备：ITO 导电玻璃经清洗后，放入 2×10^{-3} Pa 的真空室内，蒸镀 60nm BCzMVB，然后在另一真空室内 (3×10^{-3} Pa) 蒸镀镁银合金 (Mg : Ag = 10 : 1) 电极，得到结构为 ITO/BCzMVB/MgAg 的器件，器件未经封装，在空气氛中测量，起亮电压为 4V (1cd/m^2)，最大亮度为 100cd/m^2 。

实施例 8，多层蓝色有机电致发光器件制备：ITO 导电玻璃经清洗后，放入 1.3×10^{-3} Pa 的真空室内，依次蒸镀 45nm NPB、45nm BCzPVBi、50nm Alq₃、0.5nm LiF，然后在另一真空室内 (4×10^{-3} Pa) 蒸镀金属铝电极，得到结构为 ITO/NPB/BCzPVBi/Alq₃/LiF/Al 的器件，器件未经封装，在空气氛中测量，起亮电压为 9V (1cd/m^2)，在 23V 工作电压时亮度为 105cd/m^2 。

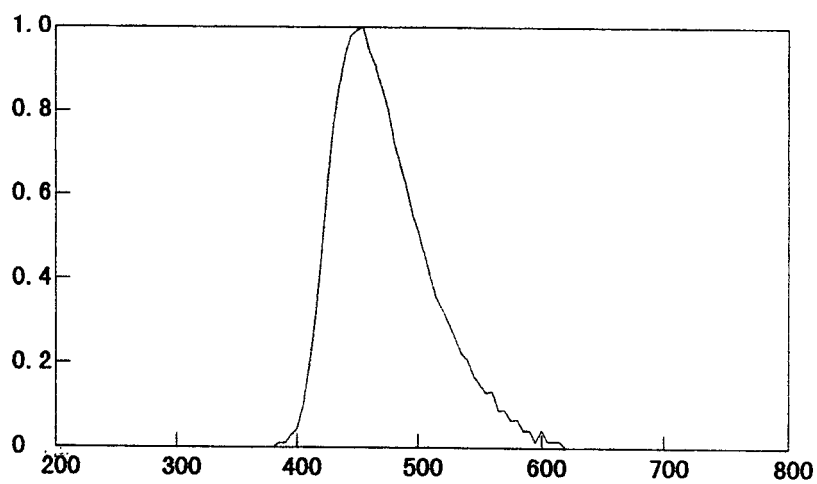


图 1

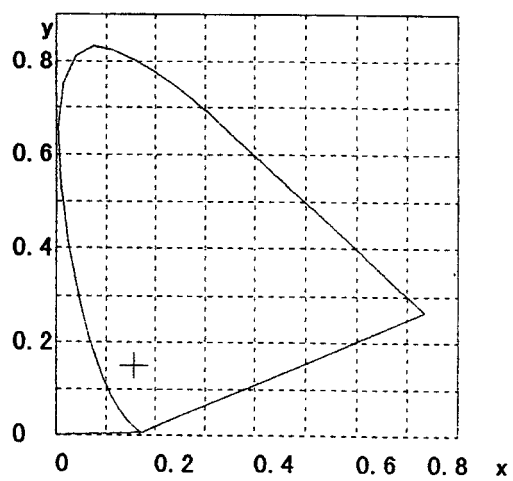


图 2

专利名称(译)	一种蓝色有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1488707A	公开(公告)日	2004-04-14
申请号	CN03142235.7	申请日	2003-08-13
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	肖斐 徐健		
发明人	肖斐 徐健		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	王福新		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料技术领域，具体为一种用于有机电致发光的蓝色发光材料及其制备方法。现有技术存在价格高、制备复杂、载流子传输性能不高等不足。本发明的材料具有二(咔唑基取代芳基乙烯基)芳烃的基本骨架。这种分子具有电子和空穴双重传输性能，玻璃化温度高，能形成热稳定性高、均匀性好的无定型薄膜，可以制作单层蓝色有机电致发光器件，或与其它材料一起制作多层蓝色或全色发光器件。这种材料在其它光电子器件中也有广泛的应用前景。

