

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910036737.8

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 209/86 (2006.01)

C07D 413/14 (2006.01)

C07D 209/82 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/05 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101481611A

[51] Int. Cl. (续)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/40 (2006.01)

[22] 申请日 2009.1.19

[21] 申请号 200910036737.8

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 池振国 张锡奇 杨志涌 于 涛

陈美娜 许炳佳 王程程 周 林

周 颢 张 艺 刘四委 许家瑞

[74] 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有限
公司

代理人 周端仪

权利要求书 2 页 说明书 8 页

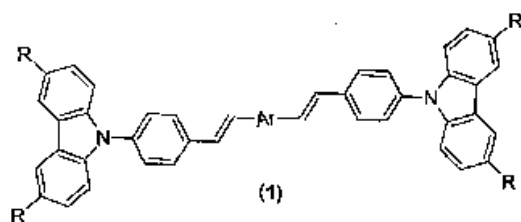
[54] 发明名称

含对咔唑苯乙烯基结构的新型有机发光材料
及其合成方法和应用

[57] 摘要

本发明属于有机发光材料技术领域。该新型发光材料含对咔唑苯乙烯基衍生物结构，合成时利用含二个叶立德基团的芳香化合物把两个对咔唑苯甲醛偶联起来，直接得到含对咔唑苯乙烯基衍生物。本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含对咔唑苯乙烯基衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的荧光量子效率，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，并且合成的有机发光材料在有机溶剂中的溶解性较好，适用于旋涂法制备器件的要求。

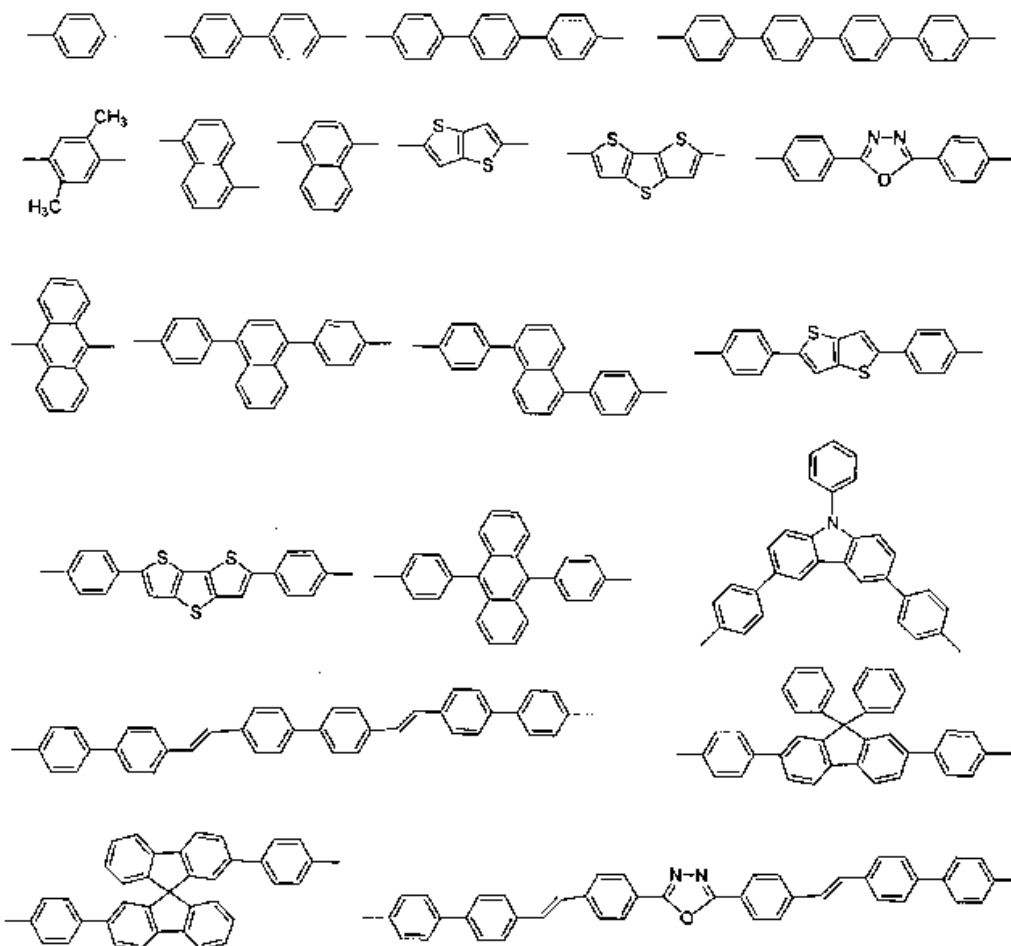
1. 一种含对咔唑苯乙炔基结构的有新型机发光材料, 其特征在于结构如通式(1)所示:



其中 R 选自 H、C₁₋₈ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、取代咪唑基、苯基以及含取代基苯基和其它芳香基；Ar 选自芳香基或芳杂环基。

- 2.根据权利要求1所述的新型有机发光材料,其特征在于:R为H、叔丁基、苯甲基、叔丁基苯或咔唑基。

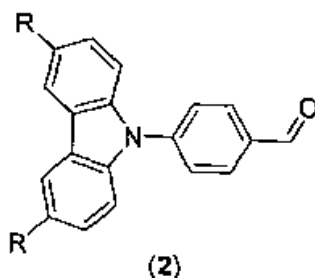
3. 根据权利要求 1 所述的新型有机发光材料, 其特征在于 Ar 选自:



4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述新型有机发光材料的合成方法, 其特征在于包括以下步骤:

- ①.制备结构如通式(2)所示的中间体:

②.由步骤①所得的中间体直接和含 Ar 基团的叶立德试剂通过 Wittig 反应进行合成。



其中 R 选自 H、C₁₋₈ 烷基、C₁₋₄ 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、取代咪唑基、苯基以及含取代基苯基和其它芳香基。

5. 根据权利要求 4 所述新型有机发光材料的合成方法，其特征在于：所述步骤①的结构如通式（2）所示中间体是由取代基咪唑与氟代苯甲醛反应得到，或者是由二卤代咪唑苯甲醛与取代基苯硼酸反应得到。

6. 根据权利要求 4 所述新型有机发光材料的合成方法，其特征在于：所述步骤②是由步骤①所得的中间体直接和含 Ar 基团的二膦酸酯叶立德试剂通过 Wittig-Horner 反应进行合成。

7. 根据权利要求 1-3 任一权利要求所述的新型有机发光材料，应用于有机电致发光器件或有机场效应晶体管器件。

8. 根据权利要求 7 所述的新型有机发光材料的应用，所述的有机电致发光器件或有机场效应晶体管器件通过旋涂法或真空升华蒸镀法制备。

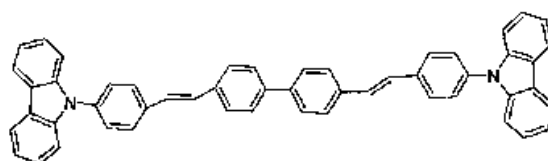
含对咔唑苯乙烯基结构的新型有机发光材料及其合成方法和应用

技术领域

本发明属于有机发光材料技术领域，特别涉及高玻璃化转变温度的发光材料以及高荧光量子效率发光材料的合成方法。

背景技术

基于有机发光二极管（OLED）器件的薄膜显示器，它以更薄、更轻、主动发光、亮度高、色彩丰富、效率高、响应速度快、高清晰、广视角、功耗低、成本低、可卷曲、耐低温和抗震性能优异等众多优点而被喻为“梦幻显示器”（文尚胜、李爱源、文斐等，柔性有机电致发光器件的研究进展，*量子电子学报*，2007，24(6): 664）。现被公认为是继液晶显示LCD、等离子显示PDP后的新一代图形图像显示器件，其潜在应用前景引起了世界各国企业、科研机构的极大重视。但是OLED在发展过程中遇到了瓶颈问题，就是OLED器件的发光效率和寿命没能达到实际应用要求，因此，到目前为止，还没有OLED显示器真正进行商业化量产。有机电致发光材料是OLED器件的重要组成部分，它直接决定着OLED器件的发光效率与寿命，因此，研究开发OLED发光材料是OLED技术研究的重要组成部分，世界各国的主要研究机构投入大量的人力和物力开展这方面的工作。从已报道的文献来看，像DPVBi常被用于制备OLED器件的蓝光发光材料，但是它的玻璃化温度（ T_g ）只有64°C，而绝大多数的发光材料的玻璃化温度在120°C以下（S. K. Kim, B. Yang, Y. G. Ma, J. H. Lee, J. W. Park, *J. Mater. Chem.* 2008, 18: 3376.）。很显然的， T_g 低是OLED稳定性差，寿命短的主要原因之一。4,4'-双(N-咔唑苯乙烯基)联苯（BCSBP）（T. Aimoto, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86: 071110-1）具有高的荧光量子产率，但是它的玻璃化转变温度只有113°C；由于分子的刚性结构，其溶解性也较差。因此在分子设计中引入柔性基团或者增大分子的支化度，有利于提高有机发光材料的溶解性，以适用于旋涂法制备器件，降低器件的生产成本。



4,4'-双(N-咔唑苯乙烯基)联苯(BCSBP)

发明内容

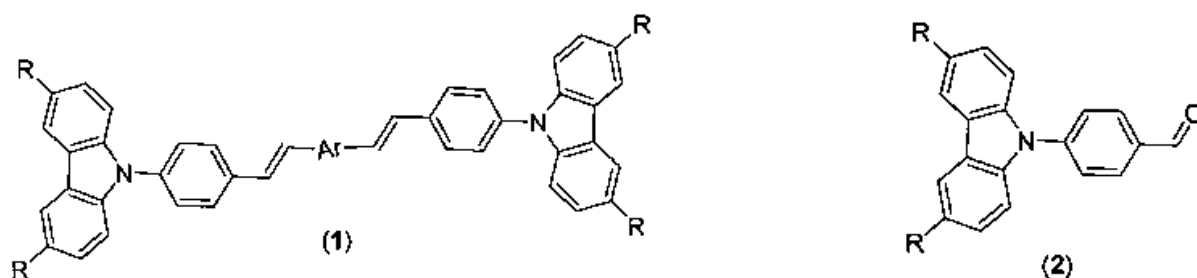
本发明的目的是为了合成高玻璃化转变温度 (T_g) 和高荧光量子效率 (Φ_{FL}) 的发光材料, 提高 OLED 发光材料的寿命和发光效率; 提供一类含对咔唑苯乙烯基结构的新型有机发光材料及其合成方法。

本发明合成的有机发光材料具有高 T_g 和高 Φ_{FL} , 并具有良好的溶解性, 可用作 OLED 器件的发光材料, 也可用作载流子传输材料。

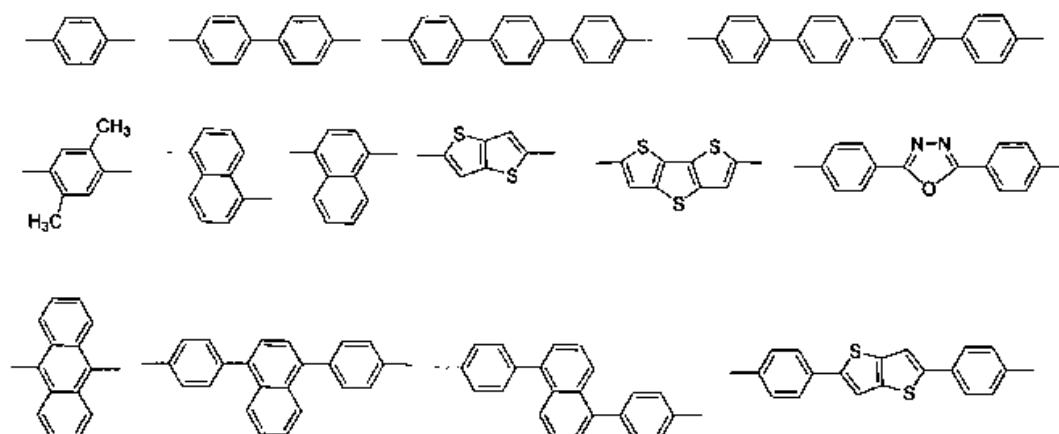
本发明提供的上述发光材料的合成方法, 合成工艺简单, 纯化容易。

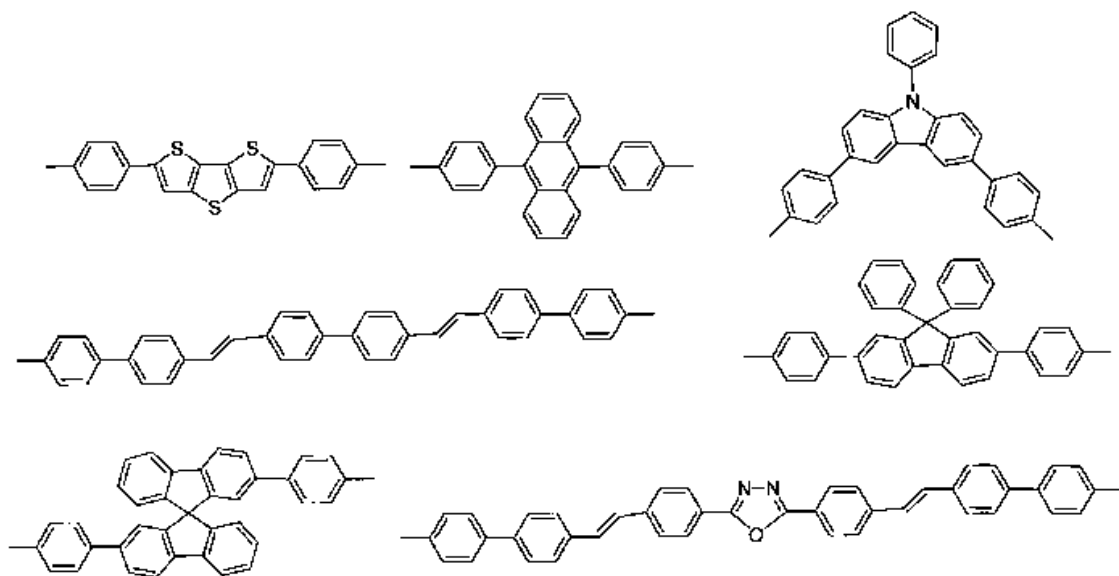
本发明提供的上述新型有机发光材料, 可应用于有机电致发光器件或有机场效应晶体管器件, 通过旋涂法或真空升华蒸镀法制备。

本发明的新型有机发光材料的结构如通式 (1) 所示。合成该发光材料的关键中间体的结构如通式 (2) 所示。根据所设计目标产物的结构要求, 本发明的含对咔唑苯乙烯基衍生物结构的新型有机发光材料的合成方法为: 由结构如通式 (2) 所示的中间体直接和含 Ar 基团的二膦酸酯叶立德试剂通过 Wittig-Horner 反应而成。



其中 R 选自 H、 C_{1-8} 烷基, C_{1-4} 烷氧基, 二芳香氨基, 咔唑基, 取代咔唑基, 苯基以及含取代基苯基和其它芳香基 (如萘环等); Ar 为各种芳香基或芳杂环基, 优选结构如下:





本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含对咔唑苯乙烯基衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的荧光量子效率，非常适用于制备有机电致发光器件（OLED）及有机场效应晶体管器件（OTFT），并且合成的有机发光材料在有机溶剂中的溶解性较好，适用于旋涂法制备器件的要求。

具体实施方式

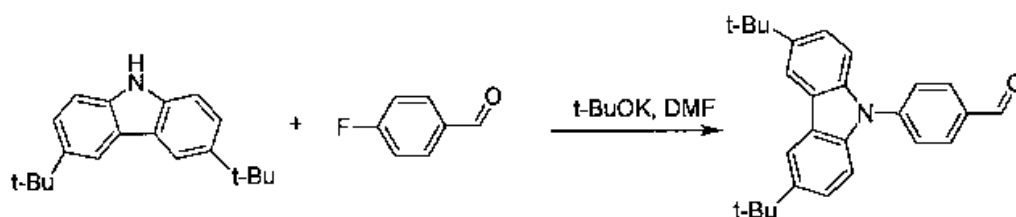
以下通过具体的实施例对本发明做进一步的阐述，但本发明并不限于此特定例子。

实施例 1

4,4'-双(2-(4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成：

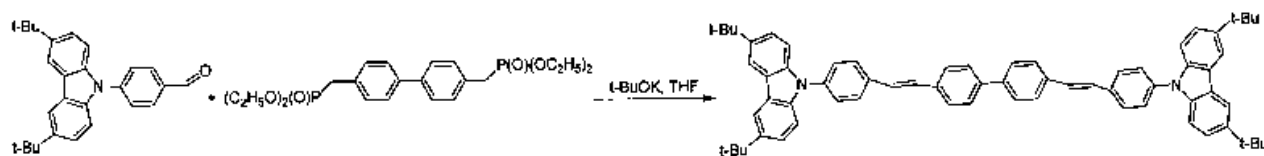
(1) 中间体 4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯甲醛的合成

3,6-二叔丁基-9H-咔唑 1.0g (3.6mmol) 溶于 15mL DMF 中，搅拌下加入叔丁醇钾 0.40g (3.6mmol) 并升温到 60 °C 30min，然后加入对氟代苯甲醛 0.49g (4.0mol)，再升温到 110 °C 反应 12h。停止反应，冷却后倒入 150mL 冰水中产生沉淀，抽滤，用水洗多次。把固体溶于 45mL 二氯甲烷中成溶液，加入适量无水硫酸钠干燥，过滤。旋干滤液，沉淀用丙酮和二氯甲烷重结晶，抽滤，用少量丙酮洗 3 次，真空烘干得浅黄色粉末 0.84g，产率 61%。



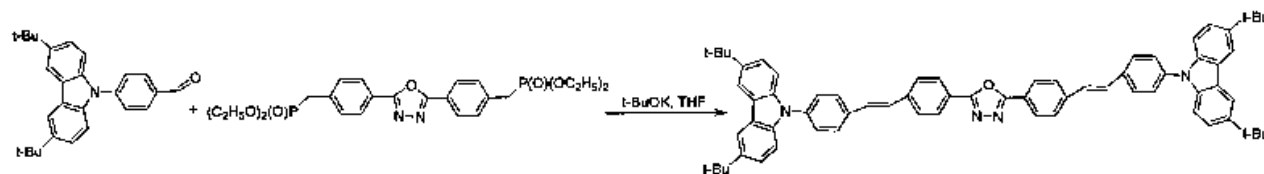
(2) 目标产物 4,4'-双(2-(4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成

4-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑基)苯甲醛(0.56g, 1.5mmol), 4,4'-二亚甲基联苯磷酸酯(0.3g, 0.66mmol)加入到三口瓶中, 并加入 30mL 干燥四氢呋喃, 在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.19g, 1.70mmol), 室温下搅拌反应 2h, 反应溶液中产生大量沉淀。抽滤, 用乙醇洗 3 次, 干燥, 得浅蓝色粉末 0.33g, 产率 55%。



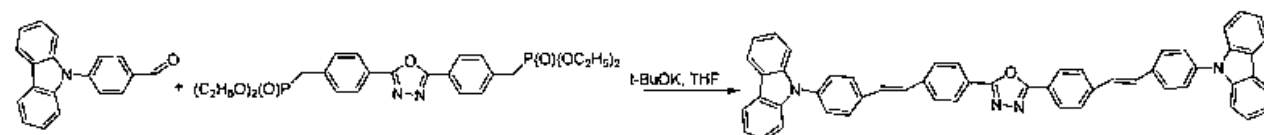
实施例 2

2,5-双(4-(2-(4-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成方法参照实施例 1, 所用的磷酸酯叶立德试剂是四乙基(4,4'-(1,3,4-噁二唑-2,5-二基)双(4,1-苯撑))双(亚甲基)二磷酸酯。黄绿色粉末, 产率为 68%。



实施例 3

2,5-双(4-(2-(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成方法参照实施例 1 终产物的合成, 所用的磷酸酯叶立德试剂是四乙基(4,4'-(1,3,4-噁二唑-2,5-二基)双(4,1-苯撑))双(亚甲基)二磷酸酯。产率为 90%。

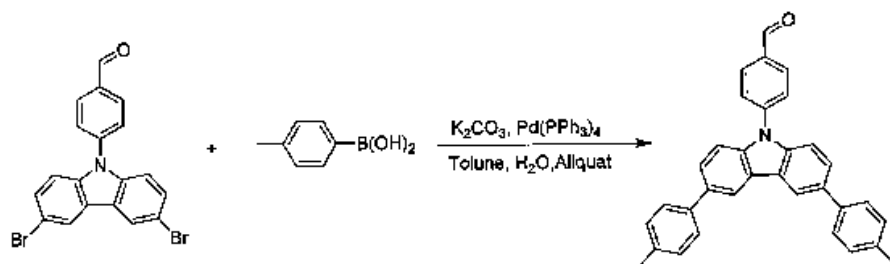


实施例 4

4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成:

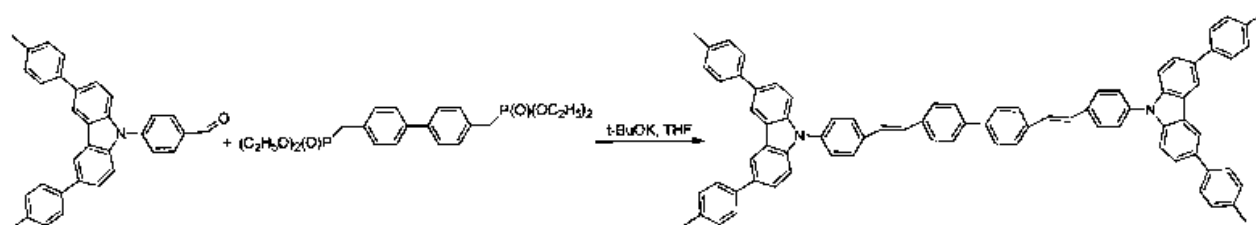
(1) 中间体 4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-咔唑基)苯甲醛的合成

4-(3,6-二-溴-9H-咔唑基)苯甲醛(1.0g, 2.3mmol), 4-甲基苯硼酸(0.70g, 5.1mmol)加入到三口瓶中, 加入 60mL 甲苯、2M K_2CO_3 水溶液 15mL, 适量 Aliquat336, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 5.0mg $Pd(PPh_3)_4$, 油浴加热到 90℃ 反应 4h。结束反应, 用水进行萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发仪中真空旋干, 得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 10:1 和 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为黄色粉末, 0.87g(产率 83%)。



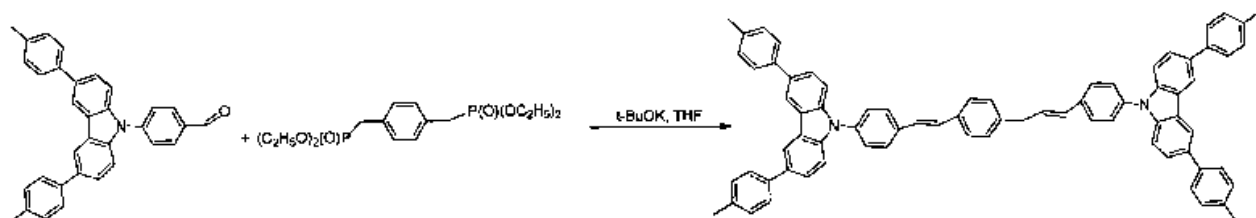
(2) 目标产物 4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-吡唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成

4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-吡唑基)苯甲醛(0.26g, 0.58mmol), 4,4'-二亚甲基联苯磷酸酯(0.13g, 0.29mmol)加入到三口瓶中, 并加入 15mL 干燥四氢呋喃, 在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.13g, 1.2mmol), 室温下搅拌反应 2h, 反应溶液中产生大量沉淀。抽滤, 用乙醇洗 3 次, 干燥, 得黄色粉末 0.28g, 产率 93%。



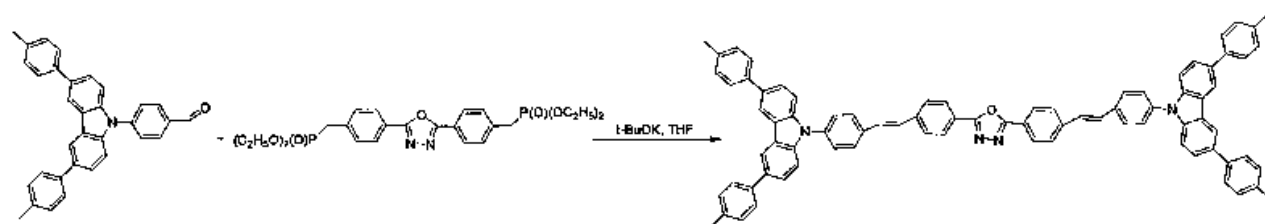
实施例 5

4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-吡唑基)苯基)乙烯基)苯的合成方法参照实施例 4, 所用的磷酸酯叶立德试剂是 4,4'-二亚甲基苯磷酸酯。黄色粉末, 产率为 88%。



实施例 6

2,5-双(4-(2-(4-(3,6-二-对甲基苯基-9H-吡唑基)苯基)乙烯基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成方法参照实施例 4, 利用的叶立德试剂是四乙基(4,4'-(1,3,4-噁二唑-2,5-二基)双(4,1-苯撑))双(亚甲基)二磷酸酯。黄色粉末, 产率 97%。

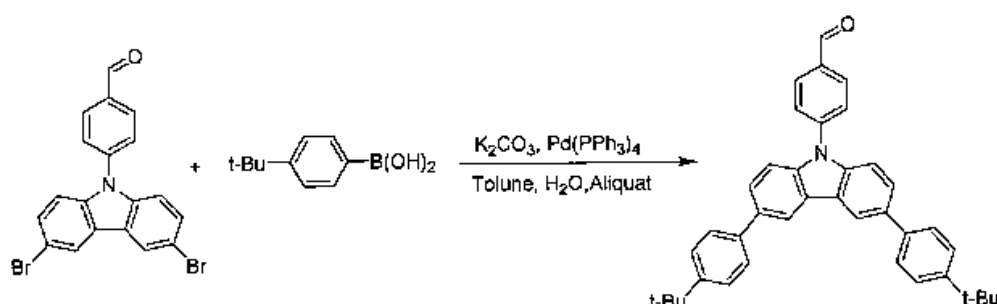


实施例 7

4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成:

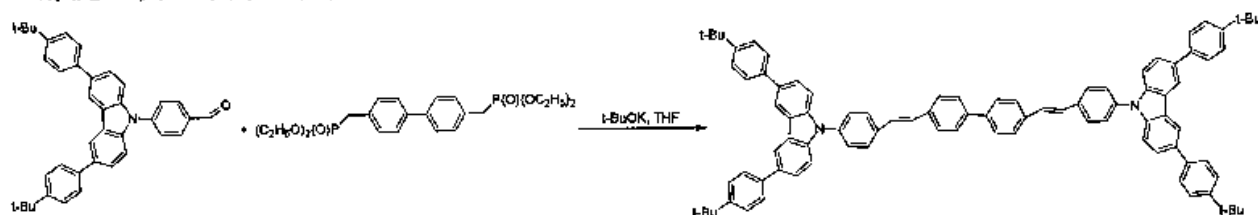
(1) 中间体 4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯甲醛的合成

4-(3,6-二溴-9H-咔唑基)苯甲醛(2.0g, 4.7mmol), 4-叔丁基苯硼酸(1.92g, 11mmol)加入到三口瓶中, 加入 90mL 甲苯、2M K_2CO_3 水溶液 60mL, 10 滴 Aliquat336, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 10mg $Pd(PPh_3)_4$, 油浴加热到 90℃ 反应 24h。结束反应, 用水进行萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发仪中真空旋干, 得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 1:2 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为黄色粉末, 1.75g (产率 70%)。



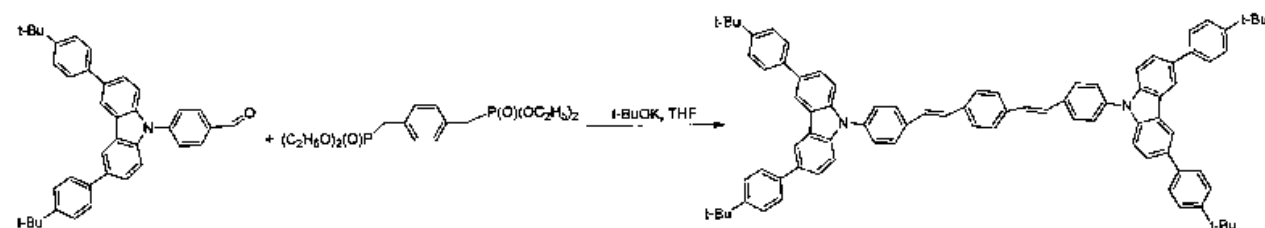
(2) 目标产物 4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成

4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯甲醛(0.50g, 0.93mmol), 4,4'-二亚甲基联苯磷酸酯(0.19g, 0.42mmol)加入到三口瓶中, 并加入 20mL 干燥四氢呋喃, 在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.12g, 1.1mmol), 室温下搅拌反应 2h, 反应溶液中产生大量沉淀。抽滤, 用乙醇洗 3 次, 干燥, 得黄色粉末 0.36g, 产率 71%。



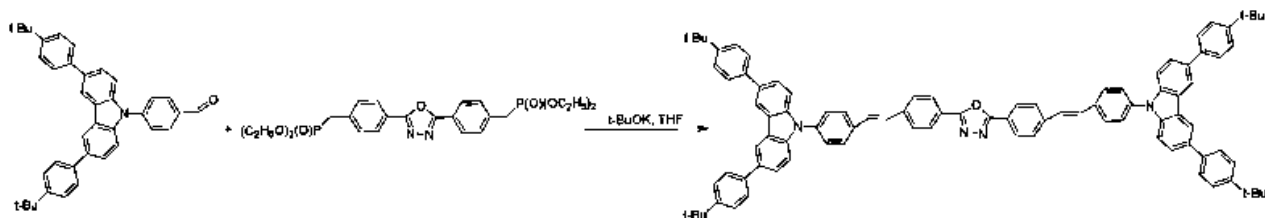
实施例 8

4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯的合成方法参照实施例 7, 所用的磷酸酯叶立德试剂是 4,4'-二亚甲基苯磷酸酯。黄色粉末, 产率为 71%。



实施例 9

2,5-双(4-(2-(4-(3,6-二-对叔丁基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯基)-1,3,4-噁二唑)的合成方法参照实施例 7, 利用的叶立德试剂是四乙基(4,4'-(1,3,4-噁二唑-2,5-二基)双(4,1-苯撑))双(亚甲基)二膦酸酯。黄色粉末, 产率 94%。

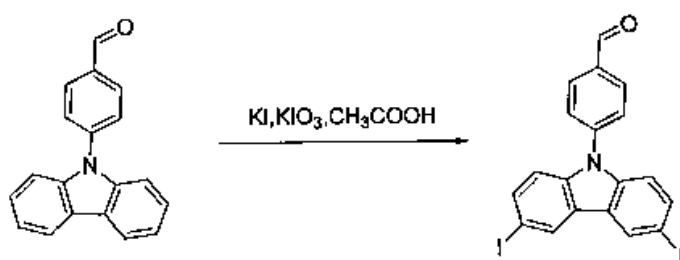


实施例 10

4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对咔唑基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成:

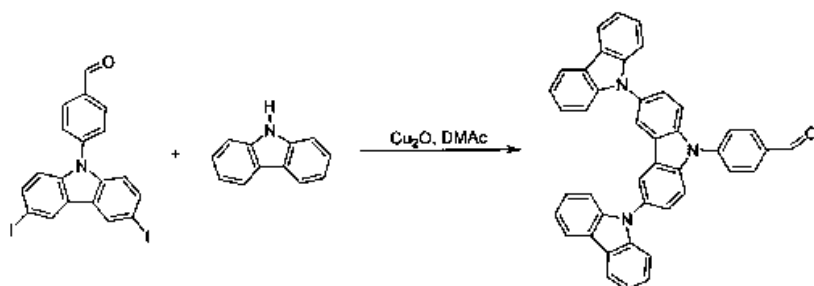
(1) 中间体 3,6-二碘代对咔唑基苯甲醛的合成

对咔唑基苯甲醛 (2.0g, 7.4mmol) 溶于 20mL 乙酸中, 升温至 80℃ 后加入 KI (1.72g, 10.4mmol), 搅拌反应, 缓慢加入 KIO₃ (2.54g, 11.90mmol), 反应 4h。停止反应, 抽滤得到灰色粉末, 将粉末加入 5%NaHSO₃ 溶液中, 搅拌, 抽滤, 将粗产物用 THF 重结晶, 抽滤, 真空干燥得浅黄色粉末 2.32g (产率 60%)。



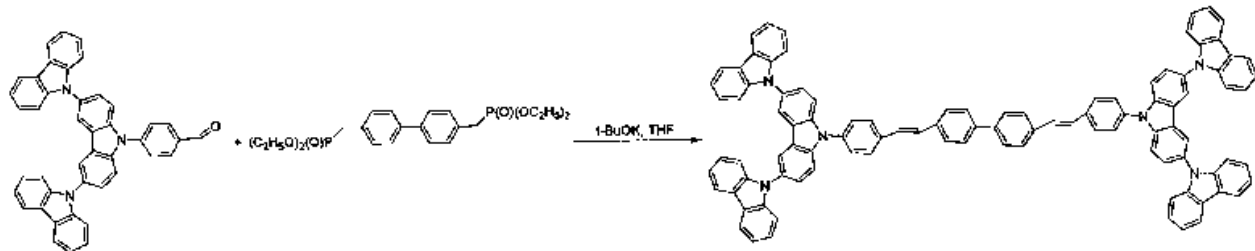
(2) 中间体 4-(3,6-二-对咔唑基苯基-9H-咔唑基)苯甲醛的合成

在三颈瓶中加入 3,6-二碘代对咔唑基苯甲醛 1.0g (1.9mmol), 咔唑 0.70g (4.2mmol), 氧化亚铜 0.80g (5.6mmol), N,N'-二-甲基乙酰胺 DMAc 20mL, 升温至 170℃ 搅拌反应 36h。停止反应, 冷却至室温后抽滤, 将滤液倒入 400mL 无水甲醇中, 搅拌使沉淀析出, 过滤, 真空干燥, 得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 1:3 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为黄色粉末, 0.52g (产率 45%)。



(3) 4,4'-双(2-(4-(3,6-二-对咔唑基苯基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成

4-(3,6-二-对咔唑基苯基-9H-咔唑基)苯甲醛(0.30g, 0.50mmol), 4,4'-二亚甲基联苯膦酸酯(0.10g, 0.22mmol)加入到三口瓶中, 并加入 15ml 干燥四氢呋喃, 在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.07g, 0.62mmol), 室温下搅拌反应 2h, 反应溶液中产生大量沉淀。抽滤, 用四氢呋喃洗 3 次, 然后用乙醇洗 3 次, 干燥, 得黄色粉末 0.26g, 产率 88%。



上述各实施例中终产物以及化合物 BCSBP 的热性能和光物理性能检测数据见表 1。

表 1. 实施例中终产物以及化合物 BCSBP 的热性能和光物理性能

化合物	Tg (°C)	Td (°C)	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)		ϕ_{FL}
				solution	solid	
BCSBP	113	491	369	444	453	1.00
实施例 1	176	456	375	452	458	1.00
实施例 2	199	457	382	481	492	0.79
实施例 3	144	465	373	457	486	0.82
实施例 4	172	463	376	450	481	1.00
实施例 5	182	456	382	458	484	0.88
实施例 6	181	447	384	483	500	0.69
实施例 7	221	484	375	450	470	0.98
实施例 8	233	491	385	459	480	0.92
实施例 9	228	478	384	483	481	0.77
实施例 10	243	512	373	445	468	1.00

注: 热失重温度 Td 是在氮气气氛中失重 5% 的温度; 最大吸收波长 $\lambda_{\max}^{abs}$ 在二氯甲烷溶液中测定;

样品溶液最大荧光发射波长 $\lambda_{\max}^{em}$ 在二氯甲烷溶液中测定; 固体最大荧光发射波长 $\lambda_{\max}^{em}$ 固体粉末样品直

接测定; 化合物荧光量子产率 ϕ_{FL} 在二氯甲烷溶液中测定, 以 9,10-二苯基蒽为标准, 其 ϕ_{FL} 为 0.90。

专利名称(译)	含对咔唑苯乙烯基结构的新型有机发光材料及其合成方法和应用		
公开(公告)号	CN101481611A	公开(公告)日	2009-07-15
申请号	CN200910036737.8	申请日	2009-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	中山大学		
申请(专利权)人(译)	中山大学		
当前申请(专利权)人(译)	中山大学		
[标]发明人	池振国 张锡奇 杨志涌 于涛 陈美娜 许炳佳 王程程 周林 周勰 张艺 刘四委 许家瑞		
发明人	池振国 张锡奇 杨志涌 于涛 陈美娜 许炳佳 王程程 周林 周勰 张艺 刘四委 许家瑞		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D413/14 C07D209/82 H01L51/50 H01L51/05 H01L51/56 H01L51/40		
其他公开文献	CN101481611B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域。该新型发光材料含对咔唑苯乙烯基衍生物结构，合成时利用含二个叶立德基团的芳香化合物把两个对咔唑苯甲醛偶联起来，直接得到含对咔唑苯乙烯基衍生物。本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含对咔唑苯乙烯基衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的荧光量子效率，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，并且合成的有机发光材料在有机溶剂中的溶解性较好，适用于旋涂法制备器件的要求。

