

[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 200610119523.3

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 101161764A

[22] 申请日 2006.12.13
[21] 申请号 200610119523.3
[71] 申请人 上海拓引数码技术有限公司
地址 200234 上海市徐汇区桂林路 100 号上海师范大学九号楼 319 室
[72] 发明人 王 健 徐 宁 张永旭

[74] 专利代理机构 上海蓝迪专利事务所
代理人 徐筱梅

权利要求书 2 页 说明书 11 页

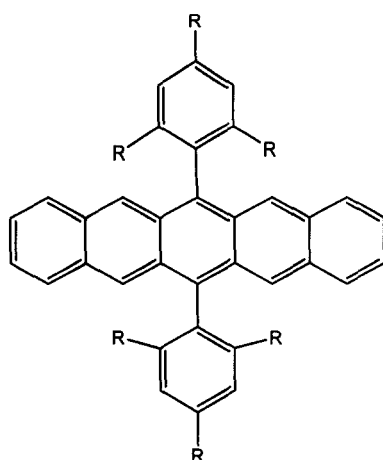
[54] 发明名称

一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法，它是在五并苯的 3, 16 - 苯基上引入了惰性的烷基，烷氧基基团；本发明增强了发光分子的不对称性，且增大分子间的空间位阻，降低了分子间的浓度淬灭作用，使其具有较好的发光性能。提高了荧光量子的产率，发光色度更好，而且合成工艺简单，原材料价格便宜，适合大量生产。

1、一种取代五并苯类红色有机电致发光材料，其特征在于它的分子结构通式如下：



R=OH, Me, Et, t-Bu, OMe, O(t-Bu)

其中 R 为羟基或链长小于 4 的烷基、烷氧基。

2、一种权利要求 1 所述材料的制备方法，其特征在于它包括以下工艺步骤：

(1) 2, 4, 6-三取代溴苯的合成

将含有三取代苯(20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0℃，缓慢加入 N-溴代丁二酰亚胺(20.4mmol)试剂，加完后将温度升至 10℃，搅拌过夜，将反液倒入水中，用乙酸乙酯淬取，无水硫酸镁干燥后将溶液旋干，乙醇中重结晶得 2, 4, 6-三取代溴苯；

(2) 6, 13-二(2, 4, 6-取代苯基)-6, 13-二羟基五并苯的合成

将 13mmol 的 2, 4, 6 三取代溴苯加入 35ml 四氢呋喃中，氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 78℃，加入正丁基锂(8.9ml, 14.3mmol)搅拌 45 分钟，然后在冷却下将其加入至冷却的 6, 13-五并苯醌(0.4g, 1.3mmol)的四氢呋喃(150ml)溶液中，混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 15%的醋酸溶液将其淬灭，然后将其转移至分液漏斗中，用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥，将溶液旋干后加入 100ml 环己烷，析出白色

固体，抽滤得 6, 13-二 (2, 4, 6-取代苯基) -6, 13-二羟基五并苯；

(3) 6, 13-二 (2, 4, 6-三取代苯基) 五并苯的合成

在搅拌状态下向含用 6, 13-二 (2, 4, 6-取代苯基) -6, 13-二羟基五并苯 (1.0mmol) 的二氧六环 (75ml) 溶液中加入氯化亚锡 (8g, 35.4mmol) 的水：醋酸溶液 (水：醋酸=1：1.15ml), 50℃下避光搅拌 5 小时，减压蒸除溶剂，紫色固体通过避光柱色谱提纯 (洗脱液：氯仿) 得到深紫色 6, 13-二 (2, 4, 6 三取代苯基) 五并苯。

一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及有机电致发光材料技术领域，具体地说是一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法。

背景技术

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。

为了实现 OLED 的全彩显示，必须同时得到性能优良的红、绿、蓝三色光。目前绿光与蓝光已经可以得到较高的效率与寿命，而红光材料发展则相对比较滞后。造成红光材料低效率与寿命的原因主要是应于红光发射的跃迁都是能隙较小的跃迁，即产生红光发射的化合物的能级差很小，激发态染料分子的非辐射失活较为有效，因此大多数红色发光材料的荧光量子产率都不高，这为红光材料的设计增加了困难，导致材料缺乏，而且在红光材料体系中，存在较强的电子云相互作用，或者具有强的电荷转移特性，因此，在浓度高或固体薄膜状态下，染料分子之间的距离很小，分子间相互作用强烈，导致荧光量子产率下降，即表现为浓度淬灭效应，这使许多红色染料固态膜薄发光极弱，甚至不发光。

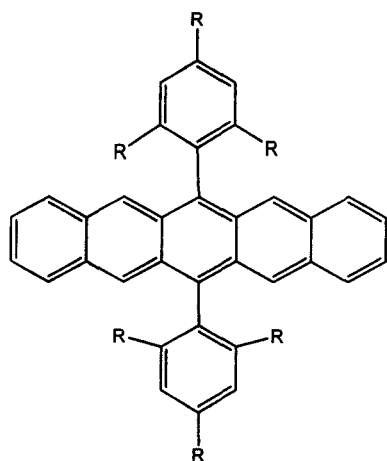
发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供的一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法，它提高了分子荧光量子的产率，使发光波长

红移，其发光效率、色度都有很大的提高。

实现本发明目的的具体技术方案是：

一种取代五并苯类红色有机电致发光材料，它的分子结构通式表示如下：



其中 R 为羟基或链长小于 4 的烷基、烷氧基。

上述材料的制备方法包括以下工艺步骤：

(1) 2, 4, 6-三取代溴苯的合成

将含有三取代苯(20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0℃, 缓慢加入 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)(20.4mmol)试剂, 加完后将温度升至 10℃, 搅拌过夜, 将反液倒入水中, 用乙酸乙酯淬取, 无水硫酸镁干燥后将溶液旋干, 乙醇中重结晶得 2, 4, 6-三取代溴苯。

(2) 6, 13-二(2, 4, 6-取代苯基)-6, 13-二羟基五并苯的合成

将 13mmol 的 2, 4, 6-三取代溴苯加入 35ml 四氢呋喃中, 氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 78℃, 加入正丁基锂(8.9ml, 14.3mmol)搅拌 45 分钟, 然后在冷却下将其加入至冷却的 6, 13-五并苯醌(0.4g, 1.3mmol)的四氢呋喃(150ml)溶液中, 混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 15%的醋酸溶液将其淬灭, 然后将其转移至分液漏斗中, 用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 将溶液旋干后加入 100ml 环己烷, 析出白色固

体，抽滤得 6, 13-二(2, 4, 6-取代苯基)-6, 13-二羟基五并苯。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三取代苯基)五并苯的合成

在搅拌状态下向含有 6, 13-二(2, 4, 6-取代苯基)-6, 13-二羟基五并苯(1.0mmol)的二氧六环(75ml)溶液中加入氯化亚锡(8g, 35.4mmol)的水：醋酸溶液(水：醋酸=1：1.15ml)，50℃下避光搅拌 5 小时，减压蒸除溶剂，紫色固体通过避光柱色谱提纯(洗脱液：氯仿)得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三取代苯基)五并苯。

本发明在五并苯的 3, 16-苯基上引入了惰性的烷基，烷氧基基团，增强了发光分子的不对称性，且增大分子间的空间位阻，降低了分子间的浓度淬灭作用，使其具有较好的发光性能，提高荧光量子的产率，发光色度更好，而且合成工艺简单，原材料价格便宜，适合大量生产。

具体实施方式

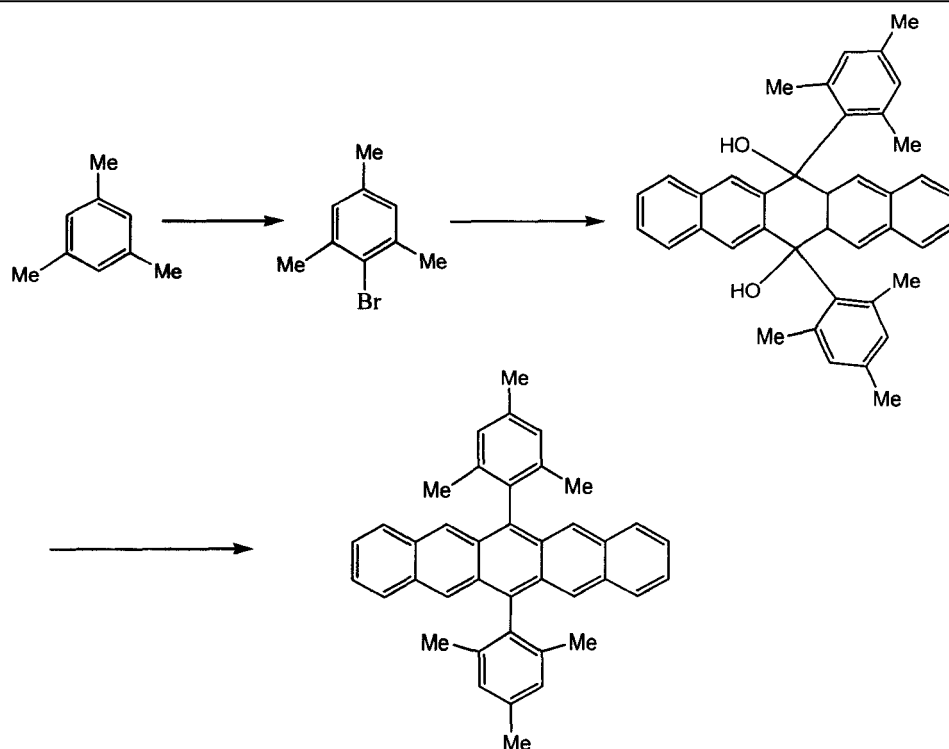
以下各实施例用来对本发明作进一步说明，并不是对本发明的限制，符合通式的 R 基团为直链烷基，支链烷基，直链烷氧基，支链烷氧基。

实施例中所用的溶剂，催化剂均为国药集团化学试剂有限公司供应的商品，分析纯 AR 级；中间体三芳胺则由 Aldrich 公司购得，分析纯 AR 级。

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，固态荧光量子产率是将取代五并苯类发光材料掺杂到 8-羟基喹啉铝(Alq3)中(掺杂浓度 0.5mol%)制得掺杂薄膜测得其掺杂薄膜荧光量子产率。

实施例 1

6, 13-二(2, 4, 6-三甲基苯基)五并苯的合成



(1) 2,4,6-三甲基溴苯的合成

将含有 2,4,6-均三甲苯(2.45g, 20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0℃, 缓慢加入 NBS (20.4mmol) 试剂, 加完后将温度升至 10℃, 搅拌过夜, 将反液倒入水中, 用乙酸乙酯淬取, 无水硫酸镁干燥后将溶液旋干, 乙醇中重结晶得 2,4,6-三甲基溴苯 3.17g, 收率 78.2%。

(2) 6,13-二(2,4,6-三甲基苯基)-6,13-二羟基五并苯的合成

将 2.59g, 13mmol 的 2,4,6-三甲基溴苯加入 35ml 四氢呋喃中, 氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 78℃, 加入正丁基锂(8.9ml, 14.3mmol) 搅拌 45 分钟。然后在冷却下将其加入至冷却的 6,13-五并苯醌(0.4g, 1.3mmol) 的四氢呋喃(150ml) 溶液中。混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 15% 的醋酸溶液将其淬灭。然后将其转移至分液漏斗中, 用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 将溶液旋干后加入 100ml 环己烷, 析出白色固体, 抽滤得 6,13-二(2,4,6-三甲基苯基)-6,13-二羟基五并苯 5.38g, 产率 75.3%。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三甲基苯基)五并苯的合成

在搅拌状态下向含有 6, 13-二(2, 4, 6-三甲基苯基)-6, 13-二羟基五并苯 (0.55g, 1.0mmol) 的二氧六环 (75ml) 溶液中加入氯化亚锡 (8g, 35.4mmol) 的水:醋酸溶液 (水:醋酸=1:1.15ml), 50℃下避光搅拌 5 小时。减压蒸除溶剂, 紫色固体通过避光柱色谱提纯 (洗脱液:氯仿) 得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三取代苯基)五并苯 0.46g, 产率 90.3%。

(4) 6, 13-二(2, 4, 6-三甲基苯基)-五并苯的光谱性能

吸收光谱 $\lambda_{\max}=598\text{nm}$.

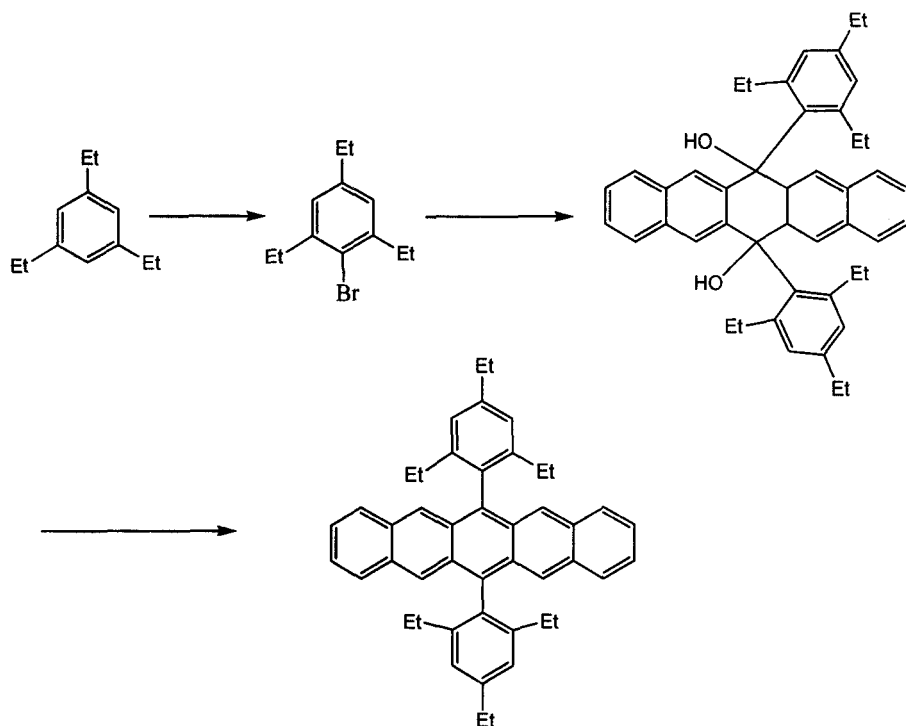
荧光光谱 $\lambda_{\max}=618\text{nm}$

溶液荧光量子产率 $\Phi=0.063$

固态掺杂荧光量子产率 $\Phi=0.53$

实施例 2

6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)五并苯的合成



(1) 2, 4, 6-三乙基溴苯的合成

将含有 2, 4, 6-均三乙苯(3.30g, 20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0℃, 缓慢加入 NBS (20.4mmol) 试剂, 加完后将温度升至 10℃, 搅拌过夜, 将反液倒入水中, 用乙酸乙酯淬取, 无水硫酸镁干燥后将溶液旋干, 乙醇中重结晶得 2, 4, 6-三乙基溴苯 3.59g, 产率 73.4%。

(2) 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)-6, 13-二羟基五并苯的合成

将 3.12g, 13mmol 的 2, 4, 6-三乙基溴苯加入 35ml 四氢呋喃中, 氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 -78℃, 加入正丁基锂(8.9ml, 14.3mmol) 搅拌 45 分钟。然后在冷却下将其加入至冷却的 6, 13-五并苯酮(0.4g, 1.3mmol) 的四氢呋喃(150ml) 溶液中。混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 5% 的醋酸溶液将其淬灭。然后将其转移至分液漏斗中, 用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 将溶液旋干后加入 100ml 环己烷, 析出白色固体, 抽滤得 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)-6, 13-二羟基五并苯 5.89g, 产率 71.3%。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)五并苯的合成

在搅拌状态下向含用 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)-6, 13-二羟基五并苯(1.0mmol)的二氧六环(75ml)溶液中加入氯化亚锡(8g, 35.4mmol)的水:醋酸溶液(水:醋酸=1:1.15ml), 50℃下避光搅拌 5 小时。减压蒸除溶剂, 紫色固体通过避光柱色谱提纯(洗脱液:氯仿)得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)五并苯 0.54g, 产率 89.8%。

(4) 6, 13-二(2, 4, 6-三乙基苯基)五并苯的光谱性能

吸收光谱 $\lambda_{\max}=599\text{nm}$.

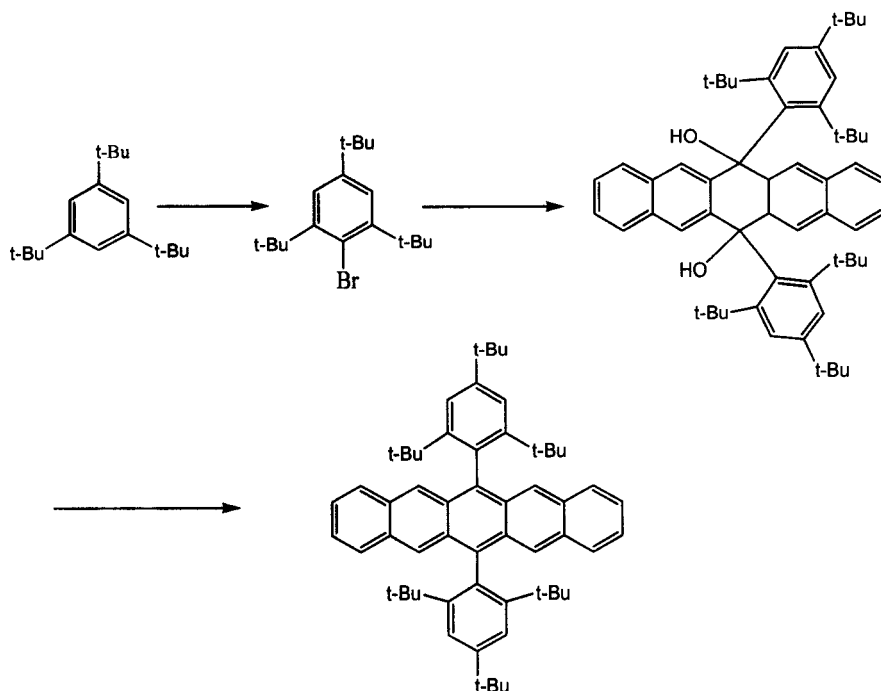
荧光光谱 $\lambda_{\max}=621\text{nm}$

溶液荧光量子产率 $\Phi=0.064$

固态掺杂荧光量子产率 $\Phi=0.54$

实施例 3

6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)五并苯的合成



(1) 2, 4, 6-三叔丁基溴苯的合成

将含有 2, 4, 6-三叔丁基甲苯(20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0°C , 缓慢加入 NBS (20.4mmol) 试剂, 加完后将温度升至 10°C , 搅拌过夜, 将反液倒入水中, 用乙酸乙酯淬取, 无水硫酸镁干燥后将溶液旋干, 乙醇中重结晶得 2, 4, 6-三叔丁基溴苯 3.26g, 产率 65.1%。

(2) 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)-6, 13-二羟基五并苯的合成

将 13mmol 的 2, 4, 6 三取代溴苯加入 35ml 四氢呋喃中, 氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 -78°C , 加入正丁基锂 (8.9ml, 14.3mmol) 搅拌 45 分钟。然后在冷却下将其加入至冷却的 6, 13-五并苯醌 (0.4g, 1.3mmol) 的四氢呋喃 (150ml) 溶液中。混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 15% 的醋酸溶

液将其淬灭。然后将其转移至分液漏斗中，用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥，将溶液旋干后加入 100ml 环己烷，析出白色固体，抽滤得 6, 13-二(2, 4, 6-取代苯基)-6, 13-二羟基五并苯，产率 68.9%。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)-五并苯的合成

在搅拌状态下向含有 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)-6, 13-二羟基五并苯(1.0mmol)的二氧六环(75ml)溶液中加入氯化亚锡(8g, 35.4mmol)的水：醋酸溶液(水：醋酸=1：1.15ml)，50℃下避光搅拌 5 小时。减压蒸除溶剂，紫色固体通过避光柱色谱提纯(洗脱液：氯仿)得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)五并苯，产率 82.6%。

(4) 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)-五并苯的光谱性能

吸收光谱 $\lambda_{\max}=600\text{nm}$.

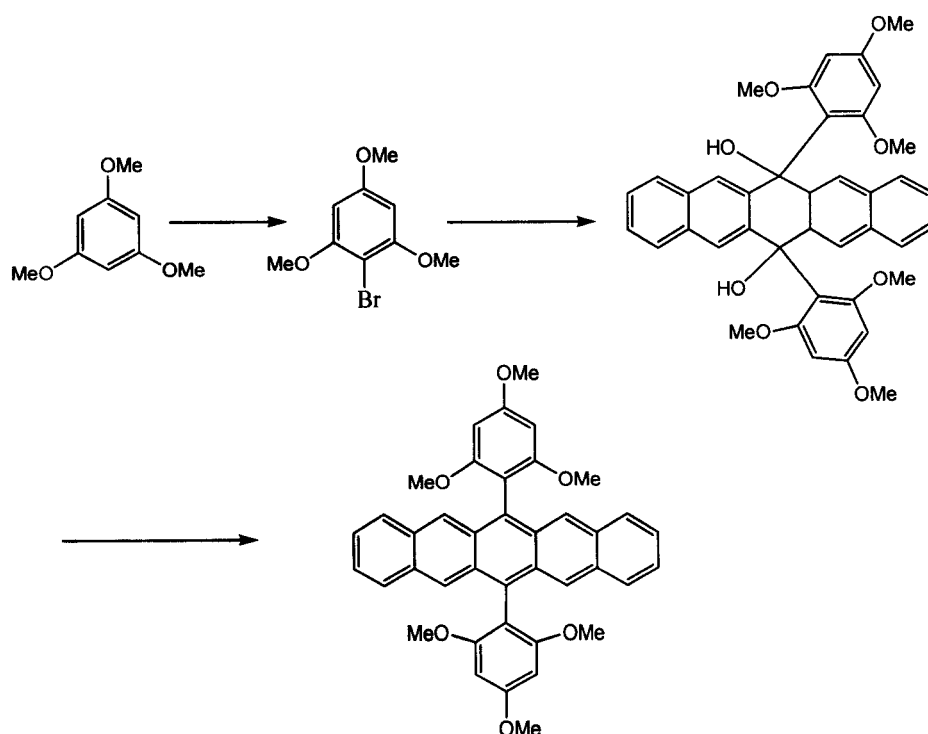
荧光光谱 $\lambda_{\max}=628\text{nm}$

溶液荧光量子产率 $\Phi=0.068$

固态掺杂荧光量子产率 $\Phi=0.60$

实施例 4

6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)五并苯的合成



(1) 2, 4, 6-三甲氧基溴苯的合成

将含有 2, 4, 6-三叔丁基甲苯(20.4mmol)的氯仿(25ml)溶液在氮气氛下冷却至 0℃,缓慢加入 NBS (20.4mmol) 试剂,加完后将温度升至 10℃,搅拌过夜,将反液倒入水中,用乙酸乙酯淬取,无水硫酸镁干燥后将溶液旋干,乙醇中重结晶得 2, 4, 6-三甲氧基溴苯,产率 68.1%。

(2) 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-6, 13-二羟基五并苯的合成

将 13mmol 的 2, 4, 6 三取代溴苯加入 35ml 四氢呋喃中,氮气氛下在干冰/丙酮浴下冷却至 -78℃,加入正丁基锂(8.9ml, 14.3mmol)搅拌 45 分钟。然后在冷却下将其加入至冷却的 6, 13-五并苯醌(0.4g, 1.3mmol)的四氢呋喃(150ml)溶液中。混合溶液升至室温搅拌反应 5 小时后加入 10ml 5%的醋酸溶液将其淬灭。然后将其转移至分液漏斗中,用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥,将溶液旋干后加入 100ml 环己烷,析出白色固体,抽滤得 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-6, 13-二羟基五并苯,产率 70.9%。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-五并苯的合成

在搅拌状态下向含有 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-6, 13-二羟基五并苯(1.0mmol)的二氧六环(75ml)溶液中加入氯化亚锡(8g, 35.4mmol)的水:醋酸溶液(水:醋酸=1:1.15ml), 50℃下避光搅拌 5 小时。减压蒸除溶剂,紫色固体通过避光柱色谱提纯(洗脱液:氯仿)得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-五并苯,产率 88.6%。

(4) 6, 13-二(2, 4, 6-三甲氧基苯基)-五并苯的光谱性能

吸收光谱 $\lambda_{\max}=598\text{nm}$.

荧光光谱 $\lambda_{\max}=625\text{nm}$

溶液荧光量子产率 $\Phi=0.067$

液将其淬灭。然后将其转移至分液漏斗中，用 20ml 的乙酸乙酯淬取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥，将溶液旋干后加入 100ml 环己烷，析出白色固体，抽滤得 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁氧基苯基)-6, 13-二羟基五并苯，产率 70.3%。

(3) 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁氧基苯基)-五并苯的合成

在搅拌状态下向含有 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁氧基苯基)-6, 13-二羟基五并苯(1.0mmol)的二氧六环(75ml)溶液中加入氯化亚锡(8g, 35.4mmol)的水：醋酸溶液(水：醋酸=1：1.15ml)，50℃下避光搅拌 5 小时。减压蒸除溶剂，紫色固体通过避光柱色谱提纯(洗脱液：氯仿)得到深紫色 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁氧基苯基)-五并苯，产率 81.2%。

(4) 6, 13-二(2, 4, 6-三叔丁氧基苯基)-五并苯的光谱性能：

吸收光谱 $\lambda_{\max}=602\text{nm}$.

荧光光谱 $\lambda_{\max}=632\text{nm}$

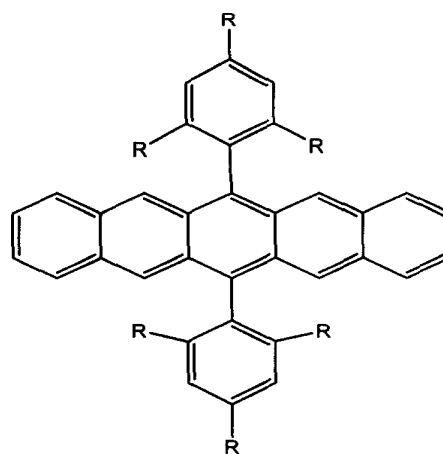
溶液荧光量子产率 $\Phi=0.072$

固态掺杂荧光量子产率 $\Phi=0.68$ 。

专利名称(译)	一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101161764A	公开(公告)日	2008-04-16
申请号	CN200610119523.3	申请日	2006-12-13
[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	王健 徐宁 张永旭		
发明人	王健 徐宁 张永旭		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种取代五并苯类红色有机电致发光材料及其制备方法，它是在五并苯的3，16 - 苯基上引入了惰性的烷基，烷氧基基团；本发明增强了发光分子的不对称性，且增大分子间的空间位阻，降低了分子间的浓度淬灭作用，使其具有较好的发光性能。提高了荧光量子的产率，发光色度更好，而且合成工艺简单，原材料价格便宜，适合大量生产。



R=OH, Me, Et, t-Bu, OMe, O(t-Bu)