

[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 200610111349.8

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 409/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 2 月 7 日

[11] 公开号 CN 1908113A

[22] 申请日 2006.8.24

[21] 申请号 200610111349.8

[71] 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路
168 号

[72] 发明人 柴生勇 别国军 刘 波 周 瑞
刘琼妮

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心
代理人 王松山

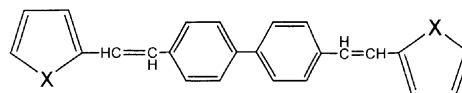
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

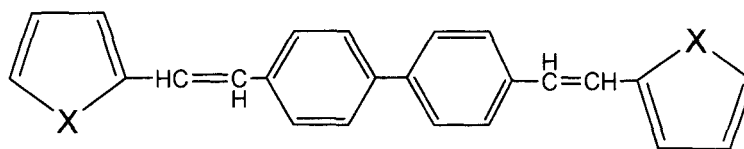
有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物

[57] 摘要

本发明是有机电致发蓝光的五元杂环联苯基乙烯类化合物，属于有机电致发光材料。是为了解决联苯乙烯类化合物熔点低的问题。将五元杂环引入联苯乙烯主链结构，其结构式如上图。本发明的化合物主要用于有机电致发光显示器，可以单独用作发光层，也可以作为掺杂体用于发光层。

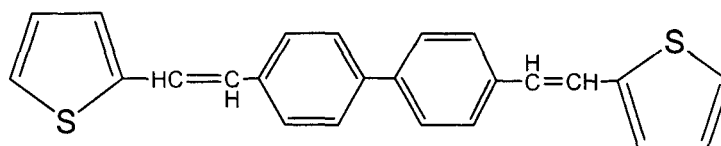


1、一种有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物，其特征在于结构式如下：



其中 X 是 S、O、N 原子。

2、根据权利要求 1 所述的有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物，其特征在于结构式如下：



有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物

技术领域

本发明是有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物，属于有机电致发蓝光材料，主要用于显示器制造。

背景技术

对有机物施加电压导入电流而发光的现象叫有机电致发光(OEL),该有机物称作有机电致发光材料，采用这种材料制作的显示器件称有机电致发光显示器(OLED)。发光材料薄膜加在平板电极中间制作成平板显示屏。

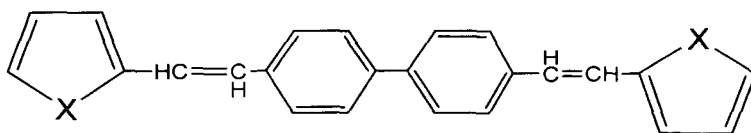
有机电致发光显示器中所用的有机电致发光材料，按分子类型可分为高分子和小分子材料；按发光颜色可分蓝光、绿光、红光、黄光、橙光等材料，并以蓝光、绿光、红光三种材料为主。在已经开发成功的有机电致发光材料中，蓝光材料品种少。美国专利 USP5516577 公开了一类芳基乙烯类化合物的有机电致发蓝光材料，代表化合物为 DPVBi，但该化合物的熔点低 (mp:204℃)，限制了其应用效果/范围。

发明内容

本发明的目的就是为了解决背景技术的不足，设计一种既能在电能作用下发射蓝光，又能提高熔点的有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物。

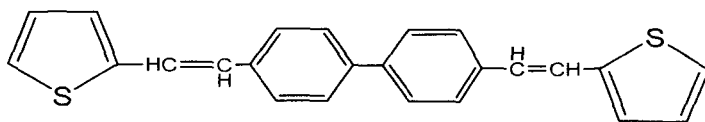
本发明的构思：为了实现上述目的，将五元杂环引入主链结构中。五元杂环本身具有芳香性，能与联苯乙烯类结构形成大 π 键而易于发射蓝光；另一方面，利用五元杂环 α 位上氢的极化而形成氢键，使化合物分子之间的缔合作用加强，提高了化合物的熔点。

本发明是一种有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物,其特点在于结构式如下：

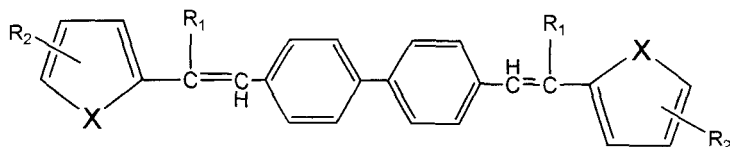


其中 X 是 S、O、N 原子。

本发明优选的有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物其特点在于结构式如下：



本发明还可以合成一系列的上述化合物的衍生物，其结构式如下：



其中，X 为 S、O、N 原子。

R_1 可以是氢原子、含 N、S、O 的芳香性五元杂环基、含 1—6 个碳原子的烷基、7—8 个碳原子的芳基取代的烷基、含 6—18 个碳原子的芳基、环己基、含 6—18 个碳原子的芳氧基或者含 1—6 个碳原子的烷氧基。

R_2 可以是氢、氰基、卤素取代基、硝基、胺基、1—6 个碳的烷基，1—6 个碳的烷氧基、7—8 个碳的芳烷基、1—3 个碳的酯酰基、7—10 个碳的芳酰基。

而且， R_1 中所说的芳基、环己基、芳氧基可以带有各种 R_2 取代基。

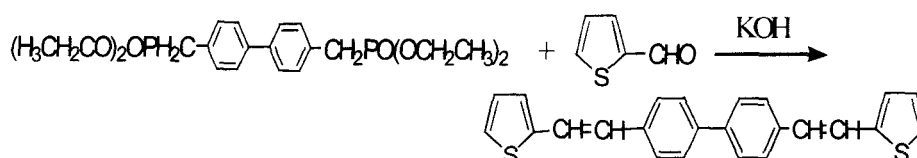
本发明的优点如下：

- 1、 本发明的熔点提高，可以在化合物升华提纯工艺中采用较高的温度，使升华速率提高，有利于提高产量。
- 2、 本发明的熔点提高，增强了材料的稳定性。
- 3、 本发明的熔点提高，延长了产品的使用寿命。
- 4、 本发明的熔点提高，改善其应用效果。

具体实施方式

实施例 1：

1.1 本发明参照如下的反应实施



1.2 4, 4'-双[2-(2-噻吩基)-乙烯基]-1, 1'-联苯 (TVBi) 的合成

1000ml 四口瓶中，分别加入联苯膦酰酯 68g、KOH50g，THF300ml，搅拌、加热至 65℃，回流 30min。当溶液的颜色由无色变为浅红色时。将溶有 28ml 噻

吩甲醛的 100ml THF，缓慢滴入反应体系中。滴加约 30min，加热升温至回流。溶液由白色变为灰色，最后变为灰绿色液。继续回流 2h 后，停止反应。冷却至室温，将反应溶液倒入冰水中，搅拌，过滤，滤饼用 80ml 甲醇洗涤，3 次，得到米黄色固体 40g，即 TVBi 粗品。在 210°C ， $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 升华纯化得 25g TVBi。

结构鉴定：

熔点： 335°C (DSC 法)。

元素分析： $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2$

理论值：C 77.86%，H 4.91%，S 17.3%；

实测值：C 77.87%，H 4.89%

红外光谱：3010(=C-H)；1660(C=C)；1619, 1515, 1492(苯环)；827, 692。

核磁共振： δ 7.022-7.0214(d, 4H)； δ 7.376-7.503(q, 4H)；

δ 6.641-7.651(s, 2H)； δ 7.667-7.680(d, 4H)；

δ 7.697-7.726(d, 4H)

1.3 光学性能测试

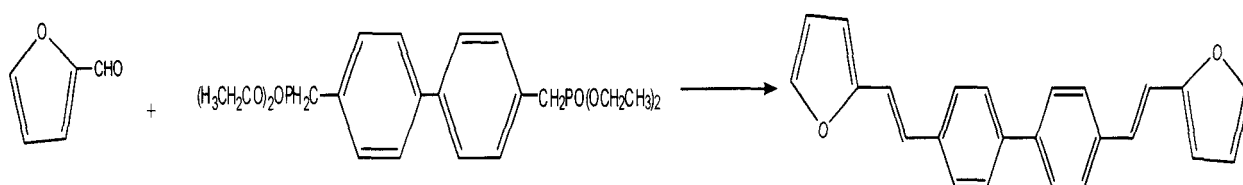
测定仪器为 UNIC UV-2102 P C S 型紫外可见分光光度计测定和荧光光谱用 FLS 920 型荧光光谱仪。

将 TVBi 溶于二氯甲烷，配制成 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 稀溶液

测得紫外可见吸收光谱峰值波长是 345nm；荧光光谱峰值波长为 448nm。

实施例 2：

2.1 本发明参照如下的反应实施



2.2 4, 4'-双[2-(2-呋喃基)-乙烯基]-1, 1'-联苯 (FVBi) 的合成

250ml 四口瓶中分别加入 100ml THF、23g 联苯膦酰乙酯和 5g 叔丁醇钾，搅拌，溶液为灰色悬浊液。将溶有 10ml 糠醛的 30ml THF，搅拌下滴加到反应瓶中。加热升温至回流，溶液由灰色悬浊液变为黄色悬浊液。待层色谱板显示原料消失反应到终点，停止反应。减压蒸馏除去溶剂 THF，冷却至室温，过滤，滤饼用 80ml 甲醇洗涤，三次后，用蒸馏水洗涤滤饼至中性，再用甲醇洗涤一次，得黄色固体 12g 粗品。在 260°C ， $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 升华纯化得到 8.5g FVBi。

结构鉴定：

熔点：275℃ (DSC 法)。

元素分析：C₂₄H₁₈O₂

理论值：C 85.18%，H 5.36%，O 9.46%；

实测值：C85.10%，H5.38%

红外光谱：3031(=C-H)；2924(C-H)；1633(C=C)；1582, 1479, 1404(苯环)；1256,1149(C-O)；1013,969,814,745。

核磁共振谱：δ 6.521-6.524(d, 4H)；δ 7.081-7.178(q, 4H)；δ 7.593(s, 2H)；δ 7.660-7.677(d, 4H)；δ 7.719-7.736(d, 4H)

2.3 光学性能测试

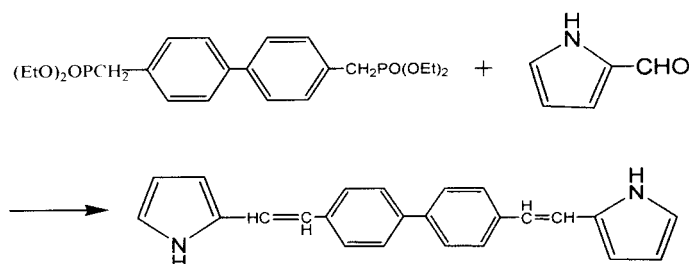
测定仪器为 UNIC UV-2102 P C S 型紫外可见分光光度计测定和荧光光谱。

将 FVB_i 溶于二氯甲烷，配制成 5×10^{-4} M 稀溶液。

紫外可见吸收光谱峰值波长是 363nm；荧光光谱峰值波长为 436nm。

实施例 3：

3.1 本发明参照如下的合成路线实施



3.2 4, 4'-双[2-(2-吡咯基)-乙烯基]-1, 1'-联苯 (PVB_i) 的合成

500ml 四口瓶中加入 150ml THF，联苯膦酰乙酯 24g 和 15g 叔丁醇钾，搅拌，溶液为灰色悬浊液，再滴入 2-吡咯甲醛 22g 和 20ml THF 配制的溶液。常温搅拌 30min 后，缓慢加热升温至回流，反应溶由灰色悬浊液变为黑色悬浊液。待薄层色谱板显示原料消失，反应到终点。停止反应，将其冷却至室温，搅拌下将反应液倒入冰水中，析出黄色粘稠固体后，过滤。滤饼用 80ml 甲醇洗涤，三次后，再用蒸馏水洗涤至中性，真空干燥，得褐色固体 21g 粗品，在 280℃， 6×10^{-3} Pa 升华纯化得 16g PVB_i。

结构鉴定：

熔点：345℃ (DSC 法)。

元素分析：C₂₄H₂₀N₂

理论值：C 85.68%，H 5.99%，N8.33%；

实测值：C 85.58%，H 6.01%

红外光谱： 3410 (=N-H) ; 3021(=C-H); 2920 (C-H); 1665(C=C);
1620,1590,1506,1492(苯环);1340(C-N); 1010, 824,710。

核磁波谱： δ 6.152-6.224(t, 2H); δ 6.512-6.617 (d, 2H); δ 6.851-6.921
(d, 2H); δ 6.952-6.998(q, 4H); δ 7.443-7.502(d, 4H);
 δ 7.590-7.677(d, 4H); δ 11.3(s, 2H)

3.3 光学性能测试

测定仪器为 UNIC UV-2102 P C S 型紫外可见分光光度计测定和荧光光谱。

将 PVBi 溶于二氯甲烷，配制成 5×10^{-4} M 稀溶液。

紫外可见吸收光谱峰值波长是 351nm; 荧光光谱峰值波长为 440nm。

专利名称(译)	有机电致发蓝光的五元杂环联苯乙烯类化合物		
公开(公告)号	CN1908113A	公开(公告)日	2007-02-07
申请号	CN200610111349.8	申请日	2006-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
[标]发明人	柴生勇 别国军 刘波 周瑞 刘琼妮		
发明人	柴生勇 别国军 刘波 周瑞 刘琼妮		
IPC分类号	C09K11/06 C07D409/08		
代理人(译)	王松山		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明是有机电致发蓝光的五元杂环联苯基乙烯类化合物，属于有机电致发光材料。是为了解决联苯乙烯类化合物熔点低的问题。将五元杂环引入联苯乙烯主链结构，其结构式如上图。本发明的化合物主要用于有机电致发光显示器，可以单独用作发光层，也可以作为掺杂体用于发光层。

