

[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 200810055545.7

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 471/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101323782A

[22] 申请日 2008.8.5

[21] 申请号 200810055545.7

[71] 申请人 王志军

地址 046011 山西省长治市城北东街 73 号

[72] 发明人 王志军 赵三虎 辛先荣 石玉芳

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所（有限公司）

代理人 李 毅

权利要求书 2 页 说明书 8 页

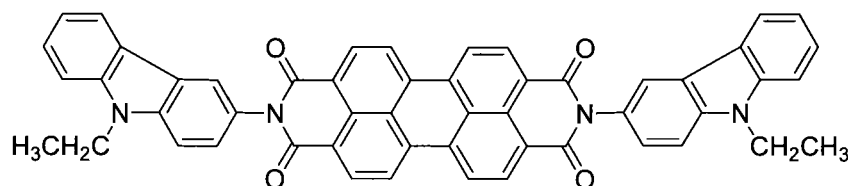
[54] 发明名称

含有空穴传输基团的花电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

含有空穴传输基团的花电致发光材料，化学名称为 N，N' - (N'' - 乙基 - 3'' - 咪唑基) 花二酰胺，是将咪唑加入到 DMF 与 KOH 的混合糊状液体中，滴加溴乙烷，反应得到 N - 乙基咪唑；再向 N - 乙基咪唑的 1，2 - 二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸，反应得到 3 - 硝基 - N - 乙基咪唑；将 3 - 硝基 - N - 乙基咪唑溶于无水甲醇中，加入氯化铵固体，以锌粉为还原剂，反应制得 3 - 氨基 - N - 乙基咪唑；氮气保护下，以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂，花二酸酐与 3 - 氨基 - N - 乙基咪唑反应制得 N，N' - (N'' - 乙基 - 3'' - 咪唑基) 花二酰胺。本发明将空穴传输基、电子传输基及发光基纳入同一个分子中，得到了一种同时具有空穴传输和电子传输性能的花电致发光材料，可以更大程度地调节电致发光材料的载流子传输性能，降低器件的薄膜厚度。

1、一种含有空穴传输基团的花电致发光材料，其化学名称为 N, N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)花二酰胺，具有以下结构式：



2、权利要求 1 所述含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法，包括以下步骤：

1)、将咔唑加入到 DMF 与 KOH 的混合糊状液体中，滴加溴乙烷，反应得到 N-乙基咔唑；再向 N-乙基咔唑的 1,2-二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸，反应得到 3-硝基-N-乙基咔唑；

2)、将 3-硝基-N-乙基咔唑溶于无水甲醇中，加入氯化铵固体，以锌粉为还原剂，反应制得 3-氨基-N-乙基咔唑；

3)、在氮气保护下，以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂，花二酸酐与 3-氨基-N-乙基咔唑反应制得 N, N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)花二酰胺。

3、根据权利要求 2 所述的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法，其特征是具体包括以下步骤：

1)、向 DMF 与 KOH 的混合糊状液体中加入咔唑，室温搅拌 30~90min，滴加溴乙烷，室温搅拌反应 30~60min，升温至 70~100℃搅拌反应 2~3h，得到 N-乙基咔唑；在 10℃下向 N-乙基咔唑的 1,2-二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸，搅拌反应 2~4h，制得 3-硝基-N-乙基咔唑；

2)、将 3-硝基-N-乙基咔唑溶于无水甲醇中，加入氯化铵固体，以锌粉为还原剂，在 50~60℃下反应 15~24h，制得 3-氨基-N-乙基咔唑；

3)、以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂，氮气保护下，将花二酸酐与 3-氨基-N-乙基咔唑在微波辐射下反应制得 N, N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)花二酰胺。

4、根据权利要求 3 所述的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法，

其特征是步骤 1) 中各反应物的物质的量比为: N-乙基咔唑: 浓硝酸: 溴乙烷 = 1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 ~ 1.2。

5、根据权利要求 3 所述的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法, 其特征是步骤 2) 中各反应物的物质的量比为 3-硝基-N-乙基咔唑: 氯化氨: 锌粉 = 1 : 10 ~ 15 : 8 ~ 11。

6、根据权利要求 3 所述的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法, 其特征是步骤 3) 中各反应物的物质的量比为花二酸酐: 3-氨基-N-乙基咔唑 = 1 : 2.0 ~ 5.0。

7、根据权利要求 3 所述的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法, 其特征是所述的微波辐射条件为辐射功率 100 ~ 200W, 辐射时间 0.5 ~ 1h。

含有空穴传输基团的茚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领域，涉及一种茚电致发光材料，尤其涉及一种同时具有空穴传输和电子传输性能的茚电致发光材料。本发明还涉及该茚电致发光材料的制备方法。

背景技术

有机电致发光材料 (Organic Electroluminescence) 是二十一世纪材料科学、信息科学、生命科学学科交叉的光子电子学材料中作为光信息显示材料的一种新材料，与其它常见显示材料相比，该材料具有主动发光、平板显示、体积小、低电压直流驱动、全固化、视角宽等一系列优点，成为目前研究的热点之一，在光信息显示、航天仪表、军事、生命体系、安全检测、医学诊断等领域得到了广泛的应用和发展。

从目前的发展趋势看，性能优良的有机电致发光材料应该需要同时具有以下特性：

- 1)、具有高的发光效率和亮度，热稳定性好，易成膜。
- 2)、具有良好的载流子传输性能，即电子和空穴在该材料中的传输最好能达到一定的平衡 ($p-n$ 型)。

有机小分子化合物具有化学结构易于调整、载流子迁移率高和化合物纯度高、可获得较纯的色光等优点，然而，由于大多数有机小分子电致发光材料是单极性的，只具有电子传输或者空穴传输的性质之一，具有均等的空穴和电子传输性质的有机小分子很少。如果以这种单极性的有机物作为单层器件的发光材料，将会导致载流子传输的猝灭，降低器件的发光效率和亮度。因此，一般有机电致发光器件大多需要两层以上的薄膜组成，它们分别具有电子和空穴传输能力。但是，通过简单的将电子和空穴传输化合物混合制得的器件薄膜，虽然在载流子传输性能上有一定的改善，但是增加了薄膜器件的厚度，而且均匀度不够，降低了器件的发光效率和亮度。

所以,设计和制备在分子结构中同时具有电子和空穴传输单元的发光材料化合物,是目前国内外信息显示领域的研究热点和发展趋势。

含多个苯环或杂环的有机共轭分子如亚苯基亚乙烯基多聚物、聚噻吩、聚吡咯、聚苯及芴、茚衍生物等具有电子传输性能,其载流子的传输特性与分子的共轭体系有关,均具有良好的发光性质。

茚四酸二酰亚胺(简称茚二酰亚胺)作为一种着色剂,在基础理论及工业染料研究中受到广泛的关注。茚二酰亚胺在工业上最初被用作红色染料。由于茚二酰亚胺类衍生物具有优越的从红到紫的染色性能、不溶性、对光、空气和热的稳定性以及化学惰性,被广泛应用于染料和涂料工业。同时,茚二酰亚胺也被应用于电子材料领域。茚酰亚胺具有电子传输的功能,是一类很好的 n -型有机半导体材料,最有希望应用在场效应管上。另外,由于其具有宽的吸收光谱范围、高的光稳定性、好的荧光性能和光电性能,在静电复印、有机太阳能转换、光导体、电致发光、有机-无机复合半导体材料、光放大、激光染料及生物荧光探针等功能方面都有广泛的应用。

咔唑及其衍生物由于具有特殊的共轭体系和优良的传输性能,卓越的热稳定性和光电性能,作为 p -型空穴传输材料在光信息显示材料方面倍受青睐。

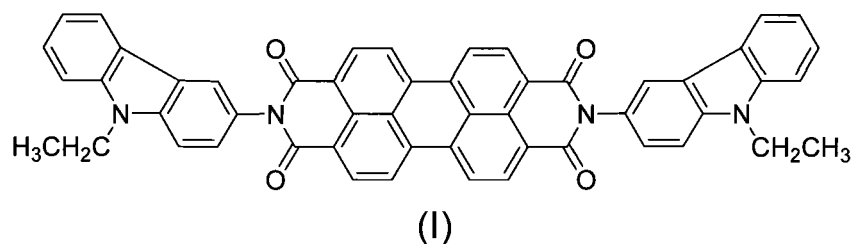
因此,将具有优良发光性能的咔唑 p -型空穴传输单元纳入茚二酰亚胺 n -型电子传输分子中,得到一种 p - n 型匹配的,同时具有电子传输、空穴传输及发色团等功能团的有机电致发光材料,将可以最大程度地调节材料的载流子传输比例,降低器件薄膜厚度,提高发光效率和亮度。

发明内容

本发明的目的就是提供一种同时具有空穴传输和电子传输性能的茚电致发光材料。

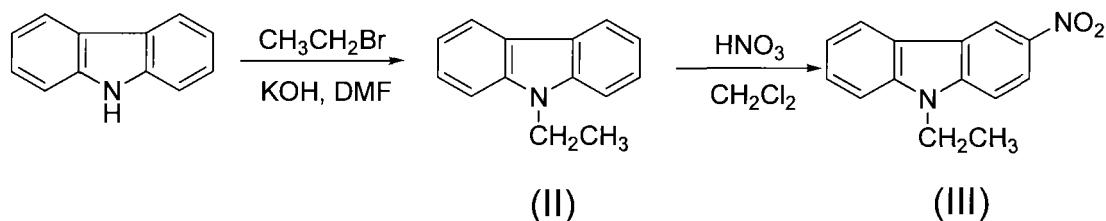
提供上述茚电致发光材料的制备方法,是本发明的另一发明目的。

本发明提供的一种含有空穴传输基团的茚电致发光材料的化学名称为 $N, N'-(N''\text{-乙基-3''-咔唑基})$ 茚二酰胺,其结构式如下:

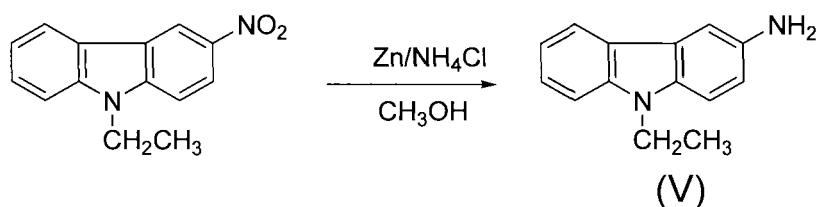


本发明的含有空穴传输基团的花电致发光材料的制备方法包括以下步骤:

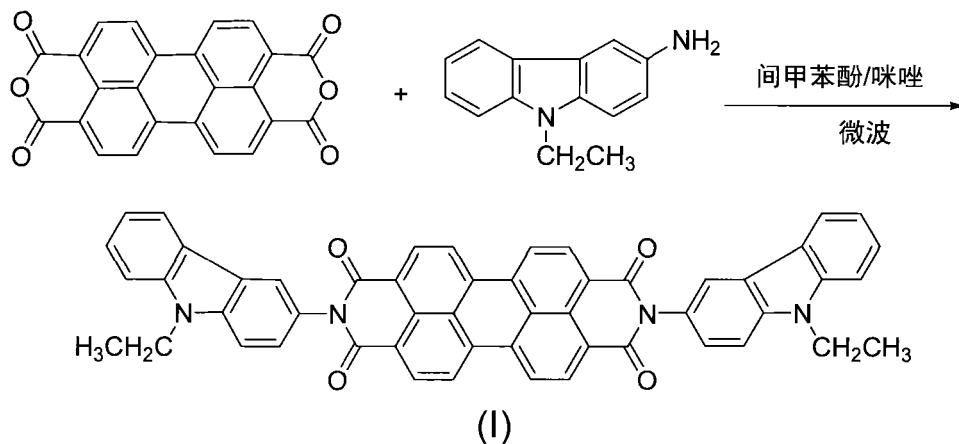
1)、将咔唑加入到 DMF 与 KOH 的混合糊状液体中,滴加溴乙烷,反应得到 N-乙基咔唑 (II);再向 N-乙基咔唑的 1,2-二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸,反应得到 3-硝基-N-乙基咔唑 (III),反应方程式如下:



2)、将 3-硝基-N-乙基咔唑 (III) 溶于无水甲醇中,加入氯化铵固体,以锌粉为还原剂,反应制得 3-氨基-N-乙基咔唑 (V),反应方程式如下:



3)、在氮气保护下,以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂,花二酸酐与 3-氨基-N-乙基咔唑 (V) 反应制得 N,N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)花二酰胺 (I),反应方程式如下:



所述步骤 1) 中, 是向 DMF 与 KOH 的混合糊状液体中加入咔唑, 室温搅拌 30 ~ 90min 后, 滴加溴乙烷, 室温搅拌反应 30 ~ 60min, 升温至 70 ~ 100℃搅拌反应 2 ~ 3h, 乙醇重结晶得到 N-乙基咔唑; 然后在 10℃下向 N-乙基咔唑的 1, 2-二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸, 搅拌反应 2 ~ 4h, 减压除去 1, 2-二氯乙烷, 倒入水中过滤得粗品, 经乙醇重结晶制得 3-硝基-N-乙基咔唑。

其中, 各反应物的物质的量比为: N-乙基咔唑: 浓硝酸: 溴乙烷 = 1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 ~ 1.2。

所述步骤 2) 中, 是将 3-硝基-N-乙基咔唑溶于无水甲醇中, 加入氯化铵固体, 以锌粉为还原剂, 在 50 ~ 60℃下反应 15 ~ 24h, 乙醇重结晶制得 3-氨基-N-乙基咔唑。

其中, 各反应物的物质的量比为 3-硝基-N-乙基咔唑: 氯化铵: 锌粉 = 1 : 10 ~ 15 : 8 ~ 11。

所述步骤 3) 中, 是以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂, 氮气保护下, 将茱二酸酐与 3-氨基-N-乙基咔唑在微波辐射条件下反应制得 N, N'-(N''-乙基-3'''-咔唑基)茱二酰胺有机化合物。

其中, 反应物的物质的量比为茱二酸酐: 3-氨基-N-乙基咔唑 = 1 : 2.0 ~ 5.0, 微波辐射条件为辐射功率 100 ~ 200W, 辐射时间 0.5 ~ 1h。

与现有技术相比, 本发明具有如下特点:

1、本发明得到并实现了将空穴传输基、电子传输基及发光基纳入同一个分子中, 突破了以往对茱主体材料化合物的简单修饰, 可以更大程度地调节电致发光材料的载流子传输性能, 降低器件的薄膜厚度。

2、在 3-硝基-N-乙基咔唑的还原反应中, 以锌粉和氯化铵作为催化剂, 反应条件温和, 反应物后处理简单, 无需使用柱色谱进行分离纯化, 反应物产率可达 90%以上。

3、N, N'-(N''-乙基-3'''-咔唑基)茱二酰胺有机化合物的合成反应在微波条件下进行, 只需 1h 就可以完成反应, 与其它反应方法 (至少需要 24h) 相比, 大

大缩短了反应时间，降低了原料成本，产率可达 40%。

具体实施方式

实施例 1

在 250mL 三口烧瓶中加入 14g (0.25mol) KOH 和 80mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，室温下搅拌 30min 得到糊状液体。向上述糊状液体中加入 6.6g (0.04mol) 咪唑，室温下搅拌 1h 后，将溶有 4.36g (0.04mol) 溴乙烷的 DMF 溶液滴加入上述溶液中，室温下搅拌反应 30min，再升温至 70℃ 搅拌反应 2h。反应完毕后，将反应液倒入 1000mL 蒸馏水中，析出白色沉淀，静置、抽滤、水洗、干燥后，再经乙醇重结晶，得到 N-乙基咪唑纯品，产率 74.6%，m. p. 69 ~ 71℃。

$^1\text{H-NMR}$ (d6- CDCl_3 , ppm) δ : 7.72–7.21 (m, 8H), 3.65 (q, 2H), 1.44 (t, 3H);

元素分析 (按 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ 计算),

理论值: C, 86.12; H, 6.71;

实测值: C, 85.96; H, 6.53。

于 100mL 的三口瓶中加入 2.6g (0.013mol) N-乙基咪唑和 25mL 1,2-二氯乙烷，控制温度在 10℃，搅拌下缓慢滴加入 1mL 65% 浓硝酸 (0.013mol)，搅拌反应 2h。反应完毕，减压旋转蒸馏除去 1,2-二氯乙烷，抽滤，乙醇重结晶，得到 3-硝基-N-乙基咪唑黄色固体纯品，产率 58.2%，m. p. 124 ~ 125℃。

$^1\text{H-NMR}$ (d6- CDCl_3 , ppm) δ : 8.13 (m, 2H), 7.56–7.14 (m, 5H), 3.75 (q, 2H), 1.51 (t, 3H);

元素分析 (按 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ 计算),

理论值: C, 69.99; H, 5.03; N, 11.66;

实测值: C, 70.12; H, 5.11; N, 10.94。

在装有回流冷凝管和磁力搅拌的 250mL 三口瓶中加入 5.2g (0.026mol) 3-硝基-N-乙基咪唑、100mL 无水甲醇以及 13.91g (0.26mol) 氯化铵，控制温度在 25℃ 以下，搅拌下缓慢加入 13.52g (0.208mol) 锌粉，搅拌反应 2h，再加热到 50℃ 反应 15h，反应完毕后，冷却至室温，过滤，并以无水甲醇洗涤固体，合并

洗涤液，浓缩后倒入 200mL 冰水中，析出固体，过滤，经乙醇重结晶得到 3-氨基-N-乙基咔唑，产率约 90.5%，m. p. 109 ~ 110℃。

$^1\text{H-NMR}$ (d6-CDCl_3 , ppm) δ : 7.42–7.08 (m, 5H), 6.89 (m, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.64 (q, 2H), 1.53 (t, 3H);

元素分析 (按 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 计算),

理论值: C, 79.97; H, 6.71;

实测值: C, 80.08; H, 6.65。

在装有回流冷凝管和温度计的 100mL 三口瓶中加入 25mL 间甲苯酚和少量咪唑，氮气保护下加入 0.11g (0.52mmol) 3-氨基-N-乙基咔唑、0.1g (0.26mmol) 茱二酸酐，置于微波反应器中，于 100W 功率下辐射 30min。反应完毕后，冷却至室温，加入 100mL 无水甲醇以析出沉淀，过滤后得到紫红色固体。于 60℃ 下用 1%KOH 溶液反复洗涤所得固体，直至洗涤液无色，再分别以无水乙醇和氯仿洗涤所得固体，得到紫红色的 N,N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)茱二酰胺固体，产率约为 29.8%，m. p. > 300℃。

元素分析 (按 $\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ 计算),

理论值: C, 83.70; H, 4.42; N, 3.62;

实测值: C, 82.86; H, 4.92; N, 3.45。

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3455, 1695, 1662, 1575, 1518, 1446, 1375, 1240, 1132, 812, 738, 728。

实施例 2

在 250mL 三口烧瓶中加入 14g (0.25mol) KOH 和 80mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，室温下搅拌 60min 得到糊状液体。向上述糊状液体中加入 6.6g (0.04mol) 咔唑，室温下搅拌 1h，将溶有 5.45g (0.05mol) 溴乙烷的 DMF 溶液滴加入上述溶液中，室温下搅拌反应 50min，再升温至 80℃ 搅拌反应 2.5h。反应完毕后，将反应液倒入 1000mL 蒸馏水中，析出白色沉淀，静置、抽滤、水洗、干燥后，再经乙醇重结晶，得到 N-乙基咔唑纯品，产率 80.2%。

于 100mL 的三口瓶中加入 2.6g (0.013mol) N-乙基咔唑和 25mL 1,2-二氯乙烷, 控制温度在 10℃, 搅拌下缓慢滴加入 1.23mL 65% 浓硝酸 (0.016mol), 搅拌反应 3h。反应完毕, 减压旋转蒸馏除去 1,2-二氯乙烷, 抽滤, 乙醇重结晶, 得到 3-硝基-N-乙基咔唑黄色固体纯品, 产率 59.4%。

在装有回流冷凝管和磁力搅拌的 250mL 三口瓶中加入 5.2g (0.026mol) 3-硝基-N-乙基咔唑、150mL 无水甲醇以及 16.69g (0.312mol) 氯化铵, 控制温度在 25℃ 以下, 搅拌下缓慢加入 16.9g (0.26mol) 锌粉, 搅拌反应 2h, 再加热到 55℃ 反应 20h, 反应完毕后, 冷却至室温, 过滤, 并以无水甲醇洗涤固体, 合并洗涤液, 浓缩后倒入 200mL 冰水中, 析出固体, 过滤, 经乙醇重结晶得到 3-氨基-N-乙基咔唑, 产率约 92.7%。

在装有回流冷凝管和温度计的 100mL 三口瓶中加入 25mL 间甲苯酚和少量咪唑, 氮气保护下加入 0.22g (1.04mmol) 3-氨基-N-乙基咔唑、0.1g (0.26mmol) 茚二酸酐, 置于微波反应器中, 于 150W 功率下辐射 40min。反应完毕后, 冷却至室温, 加入 100mL 无水甲醇以析出沉淀, 过滤后得到紫红色固体。于 60℃ 下用 1% KOH 溶液反复洗涤所得固体, 直至洗涤液无色, 再分别以无水乙醇和氯仿洗涤所得固体, 得到紫红色的 N,N'-(N''-乙基-3''-咔唑基) 茚二酰胺固体, 产率约 34.3%。

实施例 3

在 250mL 三口烧瓶中加入 14g (0.25mol) KOH 和 80mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 室温下搅拌 90min 得到糊状液体。向上述糊状液体中加入 6.6g (0.04mol) 咔唑, 室温下搅拌 1h 后, 将溶有 6.54g (0.06mol) 溴乙烷的 DMF 溶液滴加入上述溶液中, 室温下搅拌反应 30min, 再升温至 100℃ 搅拌反应 3h。反应完毕后, 将反应液倒入 1000mL 蒸馏水中, 析出白色沉淀, 静置、抽滤、水洗、干燥后, 再经乙醇重结晶, 得到 N-乙基咔唑纯品, 产率 84.3%。

于 100mL 的三口瓶中加入 2.6g (0.013mol) N-乙基咔唑和 25mL 1,2-二氯乙烷, 控制温度在 10℃, 搅拌下缓慢滴加入 1.5mL 65% 浓硝酸 (0.0195mol), 搅拌

反应 4h。反应完毕，减压旋转蒸馏除去 1,2-二氯乙烷，抽滤，乙醇重结晶，得到 3-硝基-N-乙基咔唑黄色固体纯品，产率 60.4%。

在装有回流冷凝管和磁力搅拌的 250mL 三口瓶中加入 5.2g (0.026mol) 3-硝基-N-乙基咔唑、150ml 无水甲醇以及 20.86g (0.39mol) 氯化铵，控制温度在 25℃ 以下，搅拌下缓慢加入 18.59g (0.286mol) 锌粉，搅拌反应 2h，再加热到 60℃ 反应 24h，反应完毕后，冷却至室温，过滤，并以无水甲醇洗涤固体，合并洗涤液，浓缩后倒入 200mL 冰水中，析出固体，过滤，经乙醇重结晶得到 3-氨基-N-乙基咔唑，产率约 93.7%。

在装有回流冷凝管和温度计的 100mL 三口瓶中加入 25mL 间甲苯酚和少量咪唑，氮气保护下加入 0.275g (1.3mmol) 3-氨基-N-乙基咔唑、0.1g (0.26mmol) 茚二酸酐，置于微波反应器中，于 200W 功率下辐射 60min。反应完毕后，冷却至室温，加入 100mL 无水甲醇以析出沉淀，过滤后得到紫红色固体。于 60℃ 下用 1%KOH 溶液反复洗涤所得固体，直至洗涤液无色，再分别以无水乙醇和氯仿洗涤所得固体，得到紫红色的 N,N'-(N''-乙基-3''-咔唑基)茚二酰胺固体，产率约 41.8%。

专利名称(译)	含有空穴传输基团的花电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101323782A	公开(公告)日	2008-12-17
申请号	CN200810055545.7	申请日	2008-08-05
[标]申请(专利权)人(译)	王志军		
申请(专利权)人(译)	王志军		
当前申请(专利权)人(译)	长治学院		
[标]发明人	王志军 赵三虎 辛先荣 石玉芳		
发明人	王志军 赵三虎 辛先荣 石玉芳		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/06 H05B33/14		
代理人(译)	李毅		
其他公开文献	CN101323782B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

含有空穴传输基团的花电致发光材料，化学名称为N，N' - (N'' - 乙基 - 3'' - 咔唑基)花二酰胺，是将咔唑加入到DMF与KOH的混合糊状液体中，滴加溴乙烷，反应得到N - 乙基咔唑；再向N - 乙基咔唑的1，2 - 二氯乙烷溶液中滴加浓硝酸，反应得到3 - 硝基 - N - 乙基咔唑；将3 - 硝基 - N - 乙基咔唑溶于无水甲醇中，加入氯化铵固体，以锌粉为还原剂，反应制得3 - 氨基 - N - 乙基咔唑；氮气保护下，以间甲苯酚和咪唑为混合溶剂，花二酸酐与3 - 氨基 - N - 乙基咔唑反应制得N，N' - (N'' - 乙基 - 3'' - 咔唑基)花二酰胺。本发明将空穴传输基、电子传输基及发光基纳入同一个分子中，得到了一种同时具有空穴传输和电子传输性能的花电致发光材料，可以更大程度地调节电致发光材料的载流子传输性能，降低器件的薄膜厚度。

