



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102079974 A

(43) 申请公布日 2011.06.01

(21) 申请号 200910154318.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.11.26

C09K 11/06 (2006.01)

(71) 申请人 宁波大学

C07C 211/56 (2006.01)

地址 315211 浙江省宁波市镇海区风华路
818 号宁波大学材料科学与化学工程
学院

C07C 209/12 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(72) 发明人 徐清 熊威 王清琪 干宁
刘新才 潘晶

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务有限公
司 33102

代理人 袁忠卫

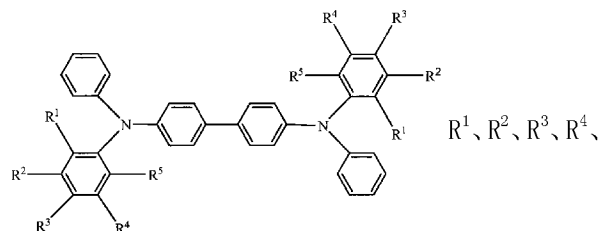
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

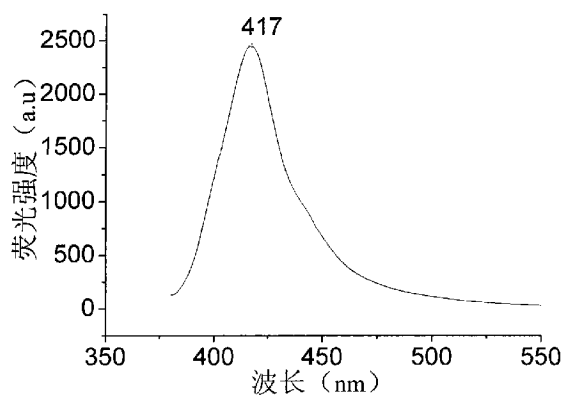
一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料及其制备方法

(57) 摘要

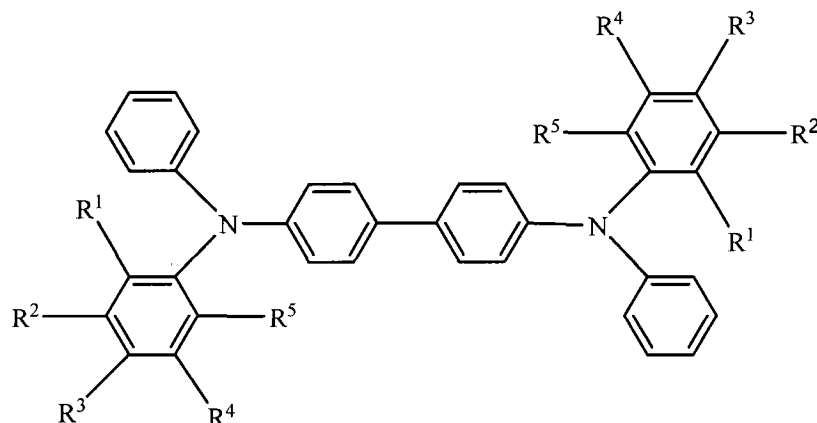
本发明涉及一类氟取代的三苯胺衍生物及其制备方法,它通过多氟代苯衍生物与 N, N' - 二苯基 - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺在催化剂作用下反应获得,其结构如下所示,本发明在空穴传输材料三苯胺类化合物基础上,引入了氟原子取代,获得了一类具有平衡的空穴 / 电子传输性能的氟代三芳胺衍生物蓝光有机电致发光材料,并可以通过改变多氟代苯衍生物的种类对材料的性能进行调节。本发明可用于有机电致发光领域,特别是有机电致发光二极管的制备中。



R⁵选自 H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基,其中,至少 2 个或 2 个以上为 F。



1. 一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料,其特征在于:结构式为



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基,其中,至少 2 个或 2 个以上为 F。

2. 一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:在催化剂、适当的碱和惰性气体存在下,将多氟代苯衍生物与 N, N' - 二苯基-[1,1' - 联苯]-4,4' - 二胺在惰性有机溶剂中反应,反应温度为 60-200℃,反应完毕冷却后,再加入水,将产物萃取分液后干燥,经柱层析或重结晶提纯得到氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料;

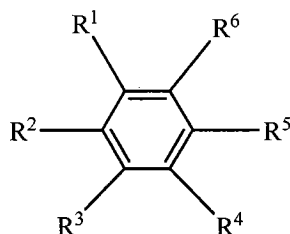
所述的催化剂为一种钯盐和一种配体的混合物,其中钯盐选自氯化钯、乙酸钯、二(二亚苺基丙酮)钯、三(二亚苺基丙酮)二钯、1,1' - 双(二苺基)二茂铁二氯化钯、双(三苺基)二氯化钯、或者四(三苺基)钯,配体选自三叔丁基苺、1,1' - 双(二苺基)二茂铁、2,2' - 双(二苺基)-1,1' - 联萘、三(邻甲苺基)苺、1,1' - 双(二对甲氧基苺基苺基)二茂铁、1,1' - 双(二对三氟甲基苺基苺基)二茂铁、1,1' - 双(二甲苺基苺基)二茂铁、或者 2,2' - 双(二苺基)二苺基醚,两者的摩尔比为 1 : 1-10;

所述的碱为碱金属和碱土金属的醇盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、乙酸盐、或者叔丁基锂之一或几种;

所述的惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一或几种;

所述的惰性有机溶剂为苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二氯苯、硝基苯、二甲亚砜、N, N- 二甲基甲酰胺、正辛烷之一或几种。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述的多氟代苯衍生物的结构通式如下:



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 选自 H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基,其中,至少 2 个或 2 个以上为 F ; R^6 选自 Br 或 I。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述的 N, N' - 二苯基-[1,1' - 联苯]-4,4' - 二胺:多氟代苯衍生物:碱的摩尔比= 1 : 2-10 : 2-10。

一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料技术和制备方法领域,具体是一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料和相关的制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管 (OLED) 因其在低成本、全彩色显示方面的潜在的应用价值得到广泛的关注。为了得到全彩显示,必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。目前有机电致发光材料研究中,蓝光材料的性能还不尽人意。一个问题是目前开发的蓝光材料其寿命较红、绿光材料短很多,成为了限制全彩色器件发展的一个瓶颈。另外一个问题就是宽禁带的蓝光材料在制备多层器件的时候传输层材料选择面比较窄。一个解决的办法是合成兼具载流子传输和发光复合功能的材料,如 Lars J. Lindgren 等人 (Journal of Luminescence, 2007, 122-123, 610-613) 合成了一组侧链带有三苯胺基团的苄类聚合物,以这些材料制备的单层发光器件,能实现载流子的平衡注入和传输,发光效率和寿命有很大提高。

[0003] 三苯胺类化合物,尤其是四苯基联苯二胺的衍生物,属于典型的 P 型材料,而且具有良好的发光性能,近年来受到了广泛关注,已被作为空穴传输材料或发光材料用于制备 OLED 器件。众多研究表明,在有机材料分子中引入氟取代基,可以对材料的光电性能进行调控。如于军胜等人 (科学通报, 2008, 53, 1523-1527) 报道了氟取代基对苄类电致发光材料的光电性能影响,结果发现由于随着氟取代基增多,材料的吸收光谱、荧光光谱和电致发光光谱均发生红移,其制得的 OLED 器件启动电压降低、发光亮度和效率相应地提高。

[0004] 本发明在空穴传输材料三苯胺类化合物基础上,引入了氟原子取代,获得了一类新型蓝光材料。选择氟原子进行化学修饰,是基于以下考虑:氟原子具有孤对电子,其取代苯基时,形成 $p-\pi$ 共轭,使电子的活动范围增大,发光强度增强;大多数有机材料的空穴迁移率比电子迁移率高出两个数量级,吸电子性氟原子引入会使原 P 型三苯胺类材料的空穴迁移率适当降低,而电子迁移率适当提高,可能使材料的空穴/电子传输速率更加匹配,进而提高器件的发光效率;氟原子的引入可以改善材料的热性能和化学稳定性;C-F 键取代 C-H 键可以提高材料的溶解性和成膜性;氟原子取代有望改变材料的聚集态结构,提高荧光发射效率。本发明希望通过合理的分子设计,得到一类具有平衡的空穴/电子传输性能的氟代三芳胺衍生物蓝光有机电致发光材料,简化器件的结构。

发明内容

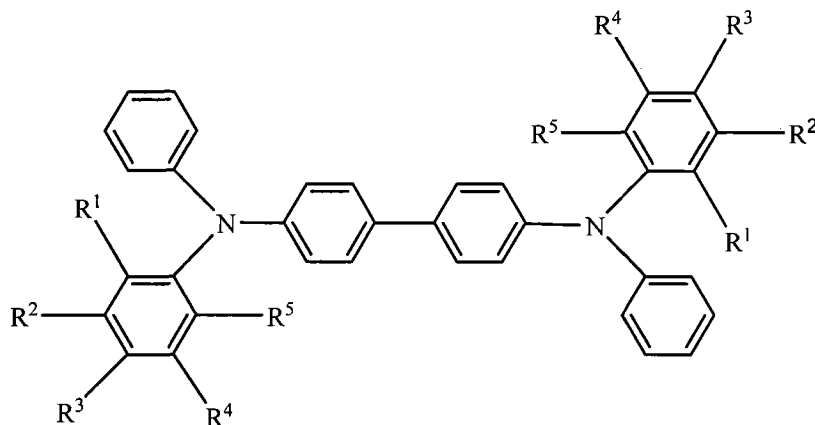
[0005] 本发明所要解决的首要问题是针对上述现有技术提供一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料,它通过氟原子与苯基的 $p-\pi$ 共轭使电子的活动范围增大,发光强度增强;强吸电子性氟原子的引入会使原 P 型材料的空穴迁移率适当降低,而电子迁移率适当提高,可能使材料的空穴/电子传输速率更加匹配,进而提高器件的发光效率;氟原子的引入可以改善材料的热性能和化学稳定性;C-F 键取代 C-H 键可以提高材料的溶解性和成膜性;氟

原子取代有望改变材料的聚集态结构,提高荧光发射效率。

[0006] 本发明所要解决的另一个问题是针对上述现有技术提供一种简单、实用的氟代三芳胺衍生物蓝光材料的制备方法。

[0007] 本发明解决上述首要技术问题所采用的技术方案为:一种氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料,其特征在于:结构式为

[0008]



[0009] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 选自 H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基,其中,至少 2 个或 2 个以上为 F。

[0010] 本发明解决上述另一个技术问题所采用的技术方案为:一种氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:在催化剂、适当的碱和惰性气体存在下,将多氟代苯衍生物与 N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺在惰性有机溶剂中反应,反应温度为 60-200℃,反应完毕冷却后,再加入水,将产物萃取分液后干燥,经柱层析或重结晶提纯得到氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料。反应时间控制在 4-72 小时左右。

[0011] 作为优选,所述的催化剂为一种钯盐和一种配体的混合物,其中钯盐选自氯化钯($PdCl_2$)、乙酸钯($Pd(OAc)_2$)、二(二亚苺基丙酮)钯($Pd(dba)_2$)、三(二亚苺基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)、1,1'-双(二苺基)二茂铁二氯化钯($PdCl_2(dppf)$)、双(三苺基)二氯化钯、或者四(三苺基)钯,配体选自三叔丁基膦、1,1'-双(二苺基)二茂铁(dppf)、2,2'-双(二苺基)-1,1'-联萘、三(邻甲苺基)膦、1,1'-双(二对甲氧基苺基)二茂铁、1,1'-双(二对三氟甲基苺基)二茂铁、1,1'-双(二甲苺基)二茂铁、或者 2,2'-双(二苺基)二苺基醚,两者的摩尔比为 1:1-10。

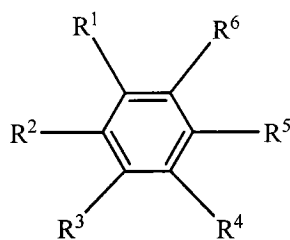
[0012] 作为优选,所述的碱为碱金属和碱土金属的醇盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、乙酸盐、或者叔丁基锂之一或几种。

[0013] 作为优选,所述的惰性气体为氮气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气之一或几种。

[0014] 作为优选,所述的惰性有机溶剂为苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二氯苯、硝基苯、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、正辛烷之一或几种。

[0015] 作为优选,所述的多氟代苯衍生物的结构通式如下:

[0016]



[0017] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 选自 H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基, 其中, 至少 2 个或 2 个以上为 F; R^6 选自 Br 或 I。

[0018] 作为优选, 反应物用量摩尔比 N, N' - 二苯基 - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺 : 多氟代苯衍生物 : 碱 = 1 : 2-10 : 2-10。

[0019] 与现有技术相比, 本发明的优点在于: 本发明在空穴传输材料三苯胺类化合物基础上基础上, 引入了氟原子取代, 获得了一类具有平衡的空穴 / 电子传输性能的氟代三芳胺衍生物蓝光有机电致发光材料, 并可以通过改变多氟代苯衍生物的种类对材料的性能进行调节; 本发明的制备方法简单、实用, 操作方便, 价格合理。本发明可用于有机电致发光领域, 特别是有机电致发光二极管的制备中。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明化合物的通式结构;

[0021] 图 2 为实施例 1 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (3, 4- 二氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的合成路径;

[0022] 图 3 为实施例 1 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (3, 4- 二氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的光致发光光谱图;

[0023] 图 4 为实施例 2 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (2, 4- 二氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的合成路径;

[0024] 图 5 为实施例 3 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (2, 3- 二氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的合成路径;

[0025] 图 6 为实施例 4 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (2, 5- 二氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的合成路径。

[0026] 图 7 为实施例 5 的 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 (2, 4, 5- 三氟苯基) - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺的合成路径。

具体实施方式

[0027] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0028] 本发明由通过多氟代苯衍生物与 N, N' - 二苯基 - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺在催化剂作用下反应获得, 可以用作蓝光有机电致发光材料。

[0029] 实施例 1:

[0030] 合成路径如图 2 所示。在 150mL 的烧瓶中依次加入 2.016g (6mmol) N, N' - 二苯基 - [1, 1' - 联苯] - 4, 4' - 二胺、5.9mg (0.026mmol) 乙酸钼、1.382g (14.4mmol) 叔丁醇钠, 再加入 60mL 邻二甲苯、1.7mL (14.4mmol) 3, 4- 二氟 - 1- 碘苯、21mg (0.104mmol) 三叔丁基膦, 在氮气保护、135℃下恒温反应 12 个小时。反应完毕冷却后, 再加入 60mL 蒸馏水, 搅拌

30 分钟,滤去不溶物,然后用分离漏斗将水层和有机层分离,有机层经无水 MgSO_4 干燥后蒸去溶剂得到粗产物。粗产物经柱层析纯化,再用乙醇重结晶得到 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3,4-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,产率为 73%。固体光致发光(薄膜,激发波长 380nm):峰值波长 417nm(具体见图 3)。

[0031] $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3,4-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺的红外光谱为:IR(KBr):3030,1593,1509,1495,1286,1259,813,773,747 和 696cm^{-1} 。

[0032] 核磁共振谱为:7.465-7.445(d,4H, $J = 8\text{Hz}$),7.303-7.255(t,4H),7.105-6.996(m,12H),6.938-6.891(t,2H),6.822-6.800(d,2H, $J = 8.8\text{Hz}$)。

[0033] 元素分析为: $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2$ 的理论值:C,77.13;H,4.32;N,5.00。实测值:C,77.01;H,4.21;N,5.22。

[0034] 实施例 2:

[0035] 合成路径如图 4 所示。其他同实施例 1,所用多氟代苯衍生物为 2,4-二氟-1-碘苯,所用催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)和 1,1'-双(二苯膦基)二茂铁(dppf)的混合物,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(2,4-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 61%。

[0036] 实施例 3:

[0037] 合成路径如图 5 所示。其他同实施例 1,所用多氟代苯衍生物为 2,3-二氟-1-碘苯,所用催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)和三叔丁基膦的混合物,所用惰性气体为氩气,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(2,3-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 68%。

[0038] 实施例 4:

[0039] 合成路径如图 6 所示。其他同实施例 1,所用多氟代苯衍生物为 2,5-二氟-1-碘苯,所用碱为叔丁醇钾,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(2,5-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 70%。

[0040] 实施例 5:

[0041] 合成路径如图 7 所示。其他同实施例 1,所用多氟代苯衍生物为 2,4,5-三氟-1-碘苯,所用溶剂为甲苯,反应温度为 110°C ,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(2,4,5-三氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 49%。

[0042] 实施例 6:

[0043] 合成路径如图 2 所示。其他同实施例 1,反应物用量摩尔比 $\text{N,N}'$ -二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺:多氟代苯衍生物:碱 = 1:10:5,所用惰性气体为氩气,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3,4-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 75%。

[0044] 实施例 7:

[0045] 合成路径如图 2 所示。其他同实施例 1,催化剂用量摩尔比乙酸钯:三叔丁基膦 = 1:6,所用溶剂为甲苯,反应温度为 110°C ,合成了氟取代的三苯胺衍生物 $\text{N,N}'$ -二苯基- $\text{N,N}'$ -双(3,4-二氟苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺,其它与实施例 1 是类似的。产率为 71%。

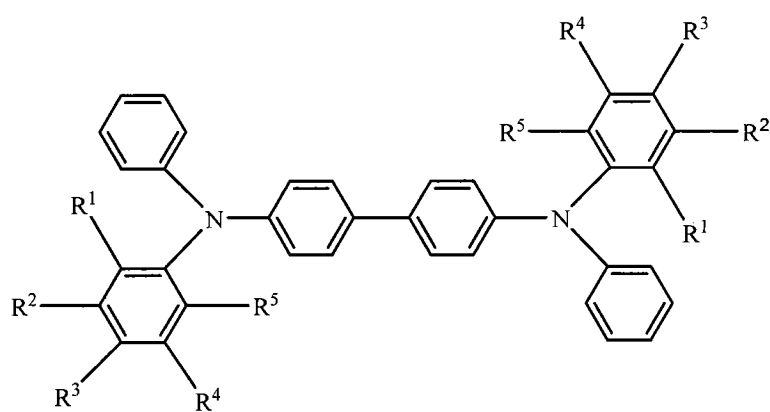


图 1

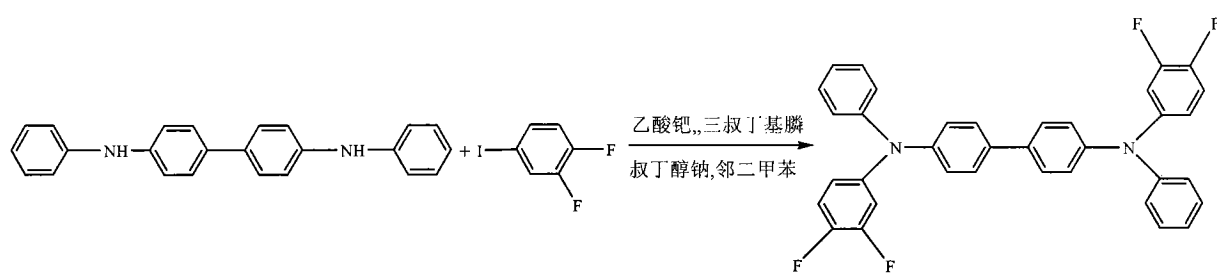


图 2

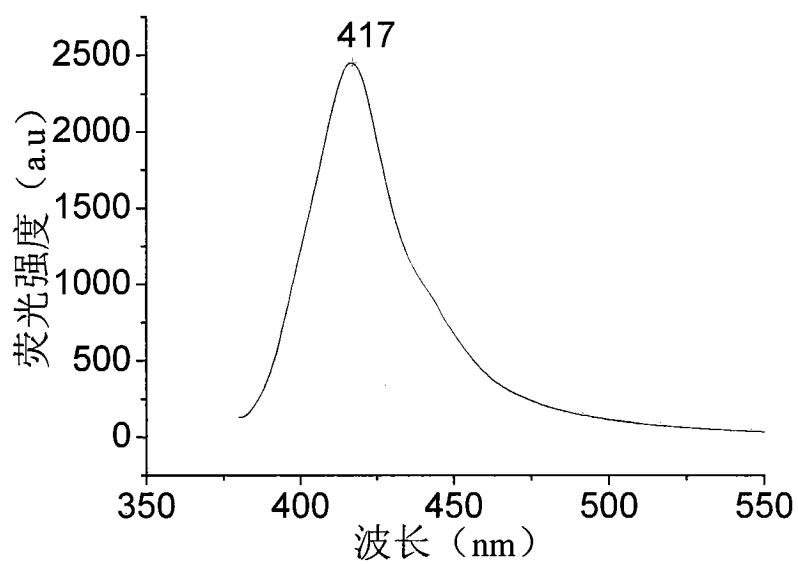


图 3

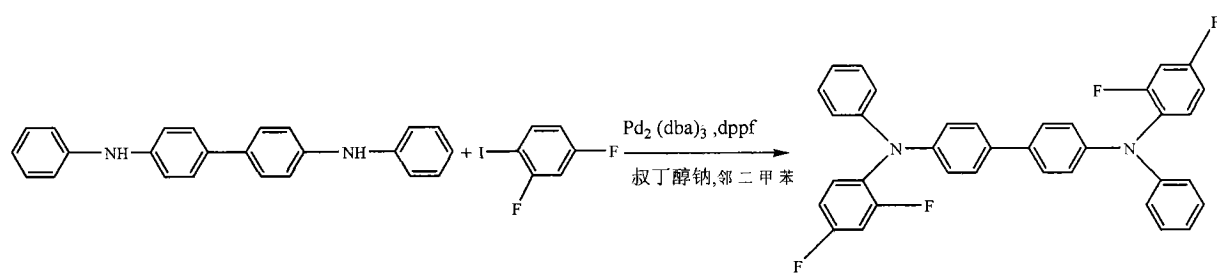


图 4

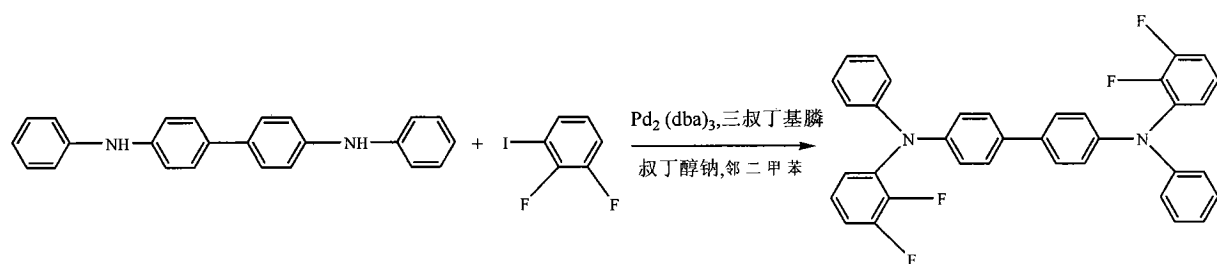


图 5

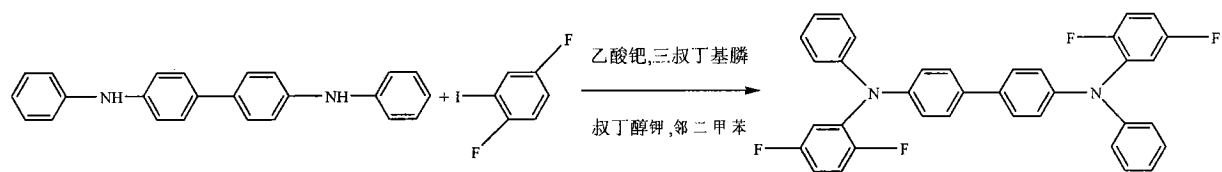


图 6

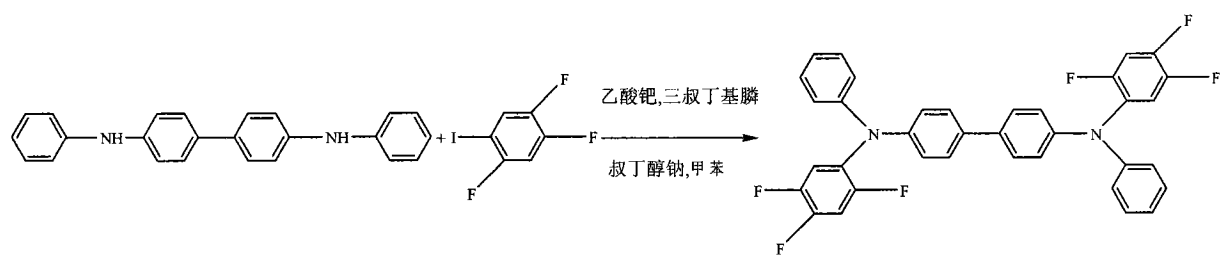


图 7

专利名称(译)	一类氟取代的三苯胺衍生物蓝光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102079974A	公开(公告)日	2011-06-01
申请号	CN200910154318.4	申请日	2009-11-26
[标]申请(专利权)人(译)	宁波大学		
申请(专利权)人(译)	宁波大学		
当前申请(专利权)人(译)	宁波大学		
[标]发明人	徐清 熊威 王清琪 干宁 刘新才 潘晶		
发明人	徐清 熊威 王清琪 干宁 刘新才 潘晶		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/56 C07C209/12 H01L51/54 H01L51/56		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一类氟取代的三苯胺衍生物及其制备方法，它通过多氟代苯衍生物与N，N'-二苯基-[1，1'-联苯]-4，4'-二胺在催化剂作用下反应获得，其结构如下所示，本发明在空穴传输材料三苯胺类化合物基础上，引入了氟原子取代，获得了一类具有平衡的空穴/电子传输性能的氟代三芳胺衍生物蓝光有机电致发光材料，并可以通过改变多氟代苯衍生物的种类对材料的性能进行调节。本发明可用于有机电致发光领域，特别是有机电致发光二极管的制备中。R1、R2、R3、R4、R5选自H、烷基、环烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或者三氟甲基，其中，至少2个或2个以上为F。

