

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710062833.0

[43] 公开日 2008 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 101225298A

[22] 申请日 2007.1.18

[21] 申请号 200710062833.0

[71] 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

共同申请人 北京科技大学

[72] 发明人 于 贵 矫士博 徐新军 王丽萍
狄重安 刘云圻 朱道本

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 周长兴

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 4 页

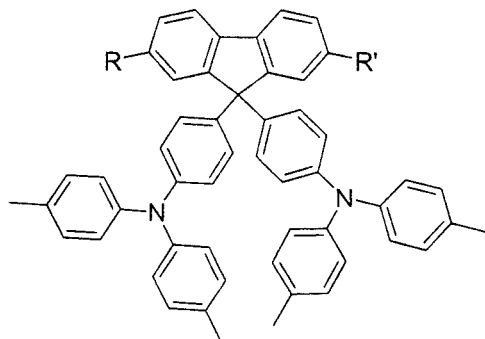
[54] 发明名称

空穴传输型蓝色发光材料及制备和应用

[57] 摘要

一种空穴传输型蓝光化合物，为基于 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物，其制备方法为：将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴与共轭基团的硼酸频哪酯混合，或将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯与共轭基团的溴化物混合；加入甲苯、碳酸钾溶液、aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯，在氮气氛围下加热回流 10-30 小时；反应结束后，减压除去溶剂得到目标产物单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物；该类化合物应用于电致发光器件中时，它们作为空穴传输层兼发光层。

1、一种空穴传输型蓝光化合物，为基于9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物，其结构如式1所示：



式1

其中 R、R'基团为氢原子或具有较大共轭度的共轭基团，R、R'基团可以相同也可以不同；

当 R'和 R 中有一个基团为-H 时，称之为单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物；当 R'和 R 都不为-H 时，称之为双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物。

2、如权利要求 1 所述的空穴传输型蓝光化合物，其中共轭基团为苯基、蒽基、芘基、芳香胺基、或它们的组合。

3、一种制备权利要求 1 所述空穴传输型蓝光化合物中单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物的合成方法：

将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴与共轭基团的硼酸频哪酯按摩尔比 1~2:1 混合，加入甲苯 50~100mL、浓度 2.0M 碳酸钾溶液 10~30mL、0.05~0.5mL 的 aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯，在氮气氛围下加热回流 10-30 小时；反应结束后，减压除去溶剂得到目标产物单边共

轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中共轭基团的硼酸频哪酯为：茚硼酸频哪酯、10-苯蒽-9-硼酸频哪酯、或 10-(4-二苯胺基苯基)蒽-9-硼酸频哪酯。

5、如权利要求 3 所述的方法，其中，目标产物用二氯甲烷:石油醚=1:9 作洗提液，硅胶柱层析提纯。

6、一种制备权利要求 1 所述空穴传输型蓝光化合物中双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物的合成方法：

将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯与共轭基团的溴化物按摩尔比 2~3:1 混合，加入甲苯 50~100mL、浓度 2.0M 碳酸钾溶液 5~30mL、0.05~0.5mL Aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钼，在氮气氛围下加热回流 10-30 小时；反应结束后，减压除去溶剂得到目标产物双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴衍生物。

7、如权利要求 6 所述的方法，其中，共轭基团的溴化物为：溴基茚、9-溴-10-苯蒽，或 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺。

8、如权利要求 6 所述的方法，其中，目标产物加入二氯甲烷溶解，用饱和 NaCl 溶液萃取除去无机盐，有机相用无水硫酸镁干燥，过滤后的滤液用旋转蒸发除去溶剂，用二氯甲烷:石油醚=1:9 作洗提液，硅胶柱层析提纯。

9、权利要求 1 所述的空穴传输型蓝光化合物在制备发光器件中的应用，按如下结构制备发光器件：

ITO/化合物/TNS/Alq₃/LiF/Al

其中阳极用锡铟氧化物 (ITO) 玻璃, 阴极用铝 (Al), 化合物是指权利要求 1 的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物, TNS是指 β -四萘基硅烷用作空穴阻挡层, Alq₃是指 8-羟基喹啉铝用作电子传输层, 氟化锂 (LiF) 用来修饰阴极。

10、如权利要求 9 所述的应用, 其中化合物用真空蒸镀或溶液旋涂的方法成膜, 其它材料均用真空蒸镀的方法成膜。

空穴传输型蓝色发光材料及制备和应用

技术领域

本发明涉及一种空穴传输型蓝色发光材料。

本发明还涉及上述发光材料的制备方法。

本发明还涉及上述发光材料在电致发光领域的应用。

背景技术

有机发光二极管 (OLEDs) 自 1987 年报道以来 (C. W. Tang, S.A.VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), 至今已取得了迅猛的发展。作为显示和照明需要有红绿蓝三色发光材料, 其中蓝光材料尤为重要, 因为其它颜色的光可以通过蓝光的下转换得到。性能优良的绿光和红光材料已被广泛报道, 但性能优良的蓝光材料仍有待开发。蓝光材料的能隙宽度较大, 通常在制备蓝色发光器件时需要把蓝光材料掺杂到一些主体材料中来改善其载流子注入和传输差的缺点, 但这样会使器件的制备复杂化。为了简化制备过程, 迫切需要使用便于载流子注入和传输的蓝光材料来制备非掺杂型的蓝色发光器件。三苯胺基团具有很好的空穴注入和传输能力, 苄基团 also 具有很好的空穴传输能力 (Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* 1993, 3, 319; Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7416.), 基于上述因素我们通过改变取代基制备了一类有较好空穴注入和传输能力蓝色

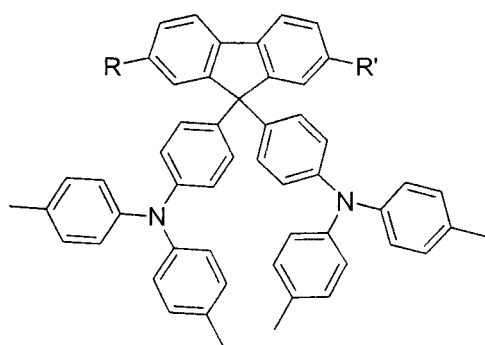
发光材料。

发明内容

本发明的目的在于提供一种空穴传输型蓝色发光材料。

本发明的又一目的在于提供一种制备上述发光材料的方法。

为实现上述目的，本发明提供的空穴传输型蓝光化合物，为基于9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物，其结构如式1所示：



式1

其中 R、R'基团为氢原子或具有较大共轭度的共轭基团，R、R'基团可以相同也可以不同；

当 R'和 R 中有一个基团为-H 时，称之为单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物；当 R'和 R 都不为-H 时，称之为双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物。

所述的空穴传输型蓝光化合物，其中共轭基团为苯基、蒽基、茈基、芳香胺基、或它们的组合。

本发明提供的制备上述空穴传输型蓝光化合物中单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物的方法：

将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴与共轭基团的硼酸频哪

酯按摩尔比 1~2:1 混合,加入甲苯 50~100mL、浓度为 2.0M 的碳酸钾溶液 10~30mL、0.05~0.5mL 的 aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯,在氮气氛围下加热回流 10-30 小时;反应结束后,减压除去溶剂得到目标产物单边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物。

所述的方法,其中共轭基团的硼酸频哪酯为:苊硼酸频哪酯、10-苯蒽-9-硼酸频哪酯、或 10-(4-二苯胺基苯基)蒽-9-硼酸频哪酯。

所述的方法,其中,目标产物用二氯甲烷:石油醚=1:9 作洗提液,硅胶柱层析提纯。

本发明提供的制备上述空穴传输型蓝光化合物中双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物的方法:

将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯与共轭基团的溴化物按摩尔比 2~3:1 混合,加入甲苯 50~100mL、浓度为 2.0M 的碳酸钾溶液 5~30mL、0.05~0.5mL 的 aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯,在氮气氛围下加热回流 10-30 小时;反应结束后,减压除去溶剂得到目标产物双边共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴衍生物。

所述的方法,其中,共轭基团的溴化物为:溴基苊、9-溴-10-苯蒽,或 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺。

所述的方法,其中,目标产物加入二氯甲烷溶解,用饱和 NaCl 溶液萃取除去无机盐,有机相用无水硫酸镁干燥,过滤后的滤液用旋转蒸发除去溶剂,用二氯甲烷:石油醚=1:9 作洗提液,硅胶柱层析提纯。

本发明提供的空穴传输型蓝光化合物在制备发光器件中的应用,按如下结构制备发光器件:

ITO/化合物/TNS/Alq₃/LiF/Al

其中阳极用锡铟氧化物 (ITO) 玻璃, 阴极用铝 (Al), 化合物是指权利要求 1 的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物, TNS是指 β -四萘基硅烷用作空穴阻挡层, Alq₃是指 8-羟基喹啉铝用作电子传输层, 氟化锂 (LiF) 用来修饰阴极。

所述的应用, 其中化合物用真空蒸镀或溶液旋涂的方法成膜, 其它材料均用真空蒸镀的方法成膜。

本发明的制备方法中, 所采用的两种前体: 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴, 及 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯, 其制备方法如下:

a)前体 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴的制备:

2-溴芴酮与 4,4'-二甲基三苯胺混合 (摩尔比 1: 3~5), 在氮气氛围下加热, 混合物完全熔化后, 滴加催化剂三氟甲基磺酸 (0.75mL)。反应结束后, 加入二氯甲烷溶解所有未反应的原料及其它杂质, 过滤得到白色固体为 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴。

b)前体 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯的制备:

2,7-二溴芴酮与 4,4'-二甲基三苯胺混合 (摩尔比 1: 3~5), 在氮气氛围下加热, 混合物完全熔化后, 滴加催化剂三氟甲基磺酸 (1mL)。反应结束后, 将粗产物用二氯甲烷溶解, 减压除去部分溶剂后, 倒入大量丙酮中沉析, 过滤后得到白色固体为 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二溴芴。

将 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯氨基)苯基]-2,7-二溴芴溶解于四氢呋喃中，氮气氛围下低温下加入正丁基锂，加入异丙氧基硼酸频哪酯，升温至室温。反应结束后，减压除去溶剂，用二氯甲烷/石油醚作洗提液，硅胶柱层析得到白色固体产物 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯氨基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯。

本发明制备方法中采用的取代基团：

i)苯基的溴化物、蒽基的溴化物、芘基的溴化物、及三苯胺基的溴化物由商品购得。

ii)苯基的硼酸频哪酯、蒽基的硼酸频哪酯、芘基的硼酸频哪酯、及三苯胺基的硼酸频哪酯由共轭基团的相应溴化物在低温、催化剂作用下与异丙氧基硼酸频哪酯反应制得。

iii)共轭基团的组合的溴化物的制备可由共轭基团的溴化物经低温、催化剂作用反应生成相应的硼酸频哪酯后，再与另一种共轭基团的二溴化物反应制得，如：取代基团为三苯胺与蒽基的组合的溴化物[4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺]时，它是由 4-溴三苯胺在低温、正丁基锂催化下加入异丙氧基硼酸频哪酯反应生成 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯后，再与蒽的二溴化物反应后制得。

iv)共轭基团的组合的硼酸频哪酯是由共轭基团的组合的相应溴化物在低温、催化剂作用下与异丙氧基硼酸频哪酯反应制得。

以上所述为公知技术，且不是本发明讨论的重点，在此不作详细描述。

本发明制备的化合物，可按如下结构制备发光器件：

ITO/化合物/TNS/Alq₃/LiF/Al

其中阳极用锡铟氧化物（ITO）玻璃，阴极用铝（Al），化合物是指本

发明提供的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物, TNS是指 β -四萘基硅烷用作空穴阻挡层, Alq₃是指 8-羟基喹啉铝用作电子传输层, 氟化锂 (LiF) 用来修饰阴极。化合物可用真空蒸镀或溶液旋涂的方法成膜, 其它材料均用真空蒸镀的方法成膜。

本发明具有以下特征:

- 1) 化合物均以 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴为核, 该核含有具有三苯胺基和芴基, 便于空穴的注入和传输。
- 2) 以 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴为核, 可以在芴基团的 2 和 7 位上进行单边或双边的共轭基团取代, 通过取代基可调控其光电性能。
- 3) 作为取代基的共轭基团有着较大的共轭程度, 可以通过 π - π 或 p - π 共轭增强化合物分子的共轭程度, 调节化合物的发光颜色得到蓝光发射 (核的发光颜色为紫色)。
- 4) 把该类化合物应用于电致发光器件中时, 它们作为空穴传输层兼发光层。

本发明具有以下优点:

- 1) 该类化合物的发光都在蓝光区域, 且有着很高的荧光量子产率。
- 2) 该类化合物具有良好的热稳定性, 其分解温度和玻璃化转变温度都很高。
- 3) 该类化合物具有较好的给电子能力, 可逆的氧化还原性质, 较低的氧化潜势, 较高的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级, 便于空穴的注入和传输。
- 4) 该类化合物在 OLED 方面有着良好的应用前景。

附图说明

图 1 为化合物 A-E 在甲苯溶液中的荧光发射光谱。

图 2 为化合物 A-E 在薄膜中的荧光发射光谱。

图 3 为化合物 A-E 的循环伏安曲线。

图 4 为化合物A-E的电致发光光谱,器件结构为ITO/HIL/EML(40 nm) / TNS (25 nm) /Alq₃ (20 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm), 其中EML为化合物A,B,C,D或E; 对于EML为化合物A, B, D, 或E时, HIL为PEDOT:PSS (30 nm); 对于EML为化合物C时HTL为F₁₆CuPc (5 nm)。

图 5 为基于该类化合物 (A-E) 的蓝光器件的电压-电流-亮度性能曲线, a)电流密度-电压曲线; b)亮度-电压曲线。器件结构为ITO/HIL/EML (40 nm) /TNS (25 nm) /Alq₃ (20 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm), 其中EML为化合物A,B,C,D或E; 对于EML为化合物A, B, D, 或E时, HIL为PEDOT:PSS (30 nm); 对于EML为化合物C时HTL为F₁₆CuPc (5 nm)。

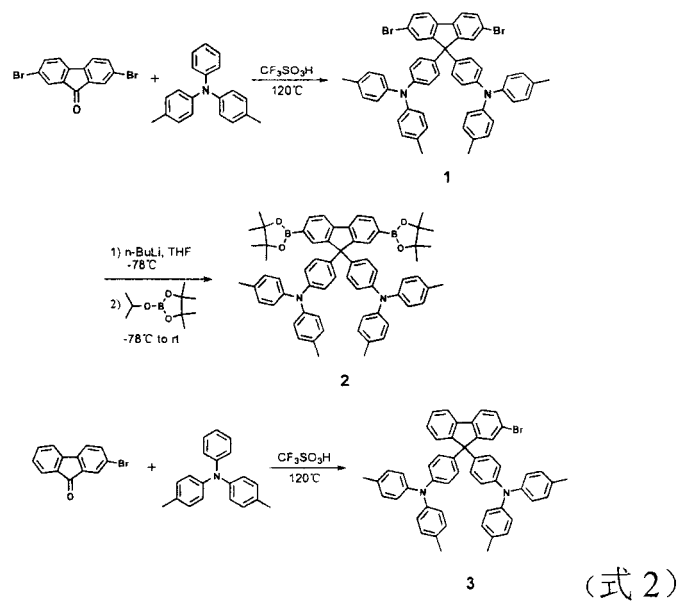
图 6 为基于该类化合物 (A-E) 的蓝光器件的发光效率曲线。器件结构为ITO/HIL/EML (40 nm) / TNS (25 nm) /Alq₃ (20 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm), 其中EML为化合物A,B,C,D或E; 对于EML为化合物A, B, D, 或E时, HIL为PEDOT:PSS (30 nm); 对于EML为化合物C时HTL为F₁₆CuPc (5 nm)。

具体实施方式

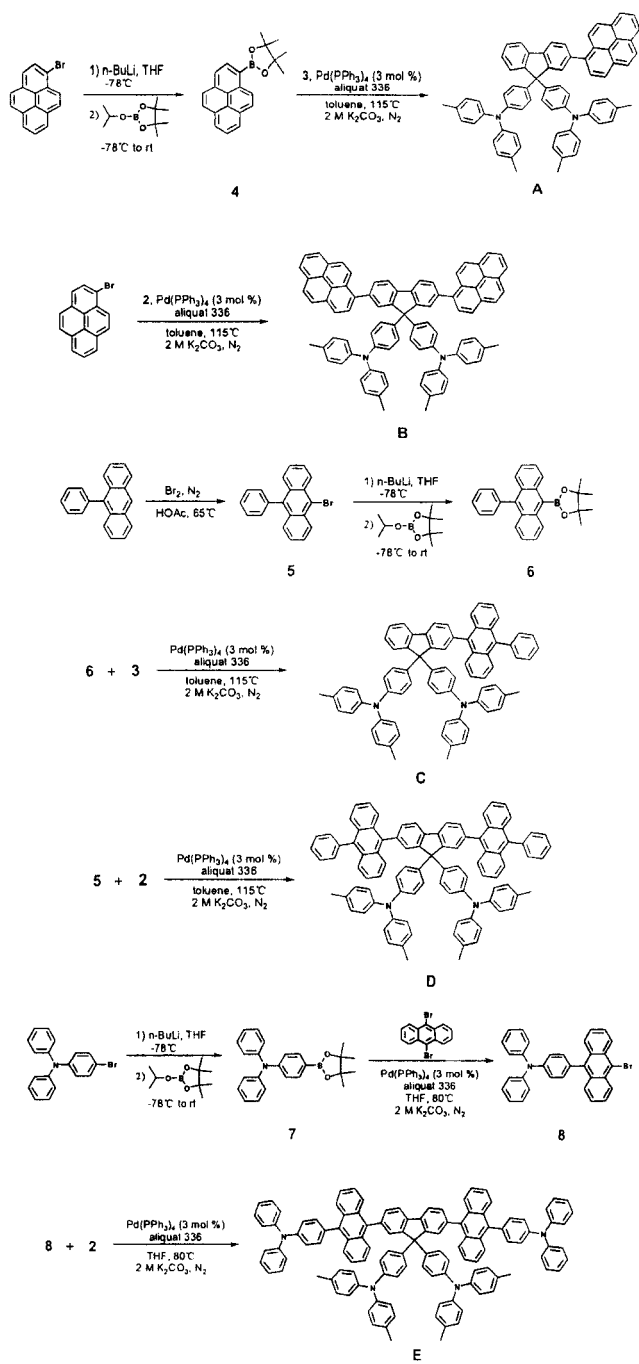
下面结合附图/表和实例对本发明进行详细说明。

式 2 中展示了前体 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴及 9,9-

二[4-(N,N-二对甲苯基)苯基]芴-2,7-二硼酸频哪酯的合成方法。



式 3 中展示了各共轭基团取代的 9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物合成路线。



式 3

实施例 1:

前体 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴芴(化合物 3)的合成。

2-溴苄酮 (4g, 15.4mmol) 与 4,4'-二甲基三苯胺 (15g, 55mmol) 混合, 在氮气氛围下加热至 120℃, 混合物完全熔化后, 滴加催化剂三氟甲基磺酸 1mL, 保持加热过夜。反应结束后, 加入二氯甲烷溶解所有未反应的原料及其它杂质, 过滤得到白色固体为 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-溴苄 (式 3) 11.0g, 产率 90%。质谱: m/z 786.7 ($M^+ + 1$); 元素分析(%) $C_{53}H_{43}BrN_2$: 理论值 C 80.80, H 5.50, N 3.56; 实测值 C 80.05, H 5.64, N 3.57。

实施例 2:

前体 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]苄-2,7-二硼酸频哪酯(化合物2)的合成。

2,7-二溴苄酮 (4g, 12mmol) 与 4,4'-二甲基三苯胺 (15g, 55mmol) 混合, 在氮气氛围下加热至 120℃, 混合物完全熔化后, 滴加催化剂三氟甲基磺酸 0.75mL, 保持加热过夜。反应结束后, 将粗产物用二氯甲烷溶解, 减压除去部分溶剂后, 倒入大量丙酮中沉析, 过滤后得到白色固体为 9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二溴苄 (化合物 1) 8.7g, 产率 83%。

质谱: m/z 864.9 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 7.57 (d, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.06-6.92 (m, 20H), 6.86 (d, 2H), 2.29 (s, 12H); 元素分析(%) $C_{53}H_{42}Br_2N_2$: 理论值 C 73.45, H 4.88, N 3.23; 实测值 C 73.39, H 4.86, N 3.28。

将化合物1 (6.067g, 7mmol) 溶解于四氢呋喃 (150mL) 中, 氮气氛围下降温至 -78℃, 加入正丁基锂 (6.72mL, 16.8mmol), 保持低温约1小时, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 (3.43mL, 16.8mmol), 升温至室温搅拌过

夜。反应结束后，减压除去溶剂，用二氯甲烷/石油醚(1:4)作洗提液，硅胶柱层析得到白色固体产物9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基] 芴-2,7-二硼酸频哪酯（化合物2）1.7g，产率25%。

质谱: m/z 959.9 ($M^+ + 1$); 元素分析(%) $C_{65}H_{66}B_2N_2O_4$: 理论值 C 81.25, H 6.92, N 2.92; 实测值 C 81.59, H 7.47, N 2.71。

实施例 3:

共轭基团的组合的溴化物: 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺(化合物8)的合成。

4-溴三苯胺 (3.24g, 10mmol) 溶解于四氢呋喃 (30mL) 中，氮气氛围下降温至 -78°C ，加入正丁基锂 (4.8mL, 12mmol)，保持低温约 1 小时，加入异丙氧基硼酸频哪酯 (2.45mL, 12mmol)，升温至室温搅拌过夜。反应结束后，旋转蒸发除去溶剂，用石油醚作洗提液，硅胶柱层析得到白色固体产物 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯（化合物 7）2.2g，产率 59%。质谱: m/z 371 ($M^+ + 1$); 元素分析(%) $C_{24}H_{26}BNO_2$: 理论值C 77.64, H 7.06, N 3.77; 实测值 C 77.42, H 7.18, N 3.75。

化合物7 (1.86g, 5mmol)、9,10-二溴蒽 (5.04g, 15mmol)、四氢呋喃 (100mL)、碳酸钾水溶液 (2.0M, 30mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯 (174mg) 加入三口瓶中，在氮气氛围下升温至 80°C 加热回流48小时。反应结束后，过滤除去部分过量的原料9,10-二溴蒽及其它杂质，滤液用四氢呋喃重结晶再除去部分9,10-二溴蒽，剩余母液减压除去溶剂，用石油醚作洗提液，硅胶柱层析得到黄绿色固体4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺（化合物8）2.1g，产率84%。质谱: m/z 499.4 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [^1H

NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.54 (d, 2H), 7.78-7.68 (m, 4H), 7.57 (t, 2H), 7.40 (t, 4H), 7.32 (d, 2H), 7.27-7.08 (m, 8H); 元素分析(%) C₃₂H₂₂BrN: 理论值 C 76.80, H 4.43, N 2.80; 实测值 C 76.77, H 4.54, N 3.13。

实施例 4:

共轭基团的硼酸频哪酯: 茚硼酸频哪酯(化合物4)的制备。

1-溴茚 (1.41g, 5mmol) 溶解于四氢呋喃 (30mL) 中, 氮气氛围下降温至 -78℃, 加入正丁基锂 (2.4mL, 6mmol), 保持低温约 1 小时, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 (1.22mL, 6mmol), 升温至室温搅拌过夜。反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 用石油醚作洗提液, 硅胶柱层析得到黄色固体产物茚硼酸频哪酯 (化合物4) 0.55g, 产率 33%。

质谱: m/z 328 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)]: δ = 9.09 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 7.47 (d, 2H), 8.21-8.12 (m, 4H), 8.08-7.96 (m, 3H), 1.48 (s, 12H); 元素分析(%) C₂₂H₂₁BO₂: 理论值 C 80.51, H 6.45; 实测值 C 80.31, H 6.62。

实施例 5:

共轭基团的硼酸频哪酯: 10-苯萘-9-硼酸频哪酯(化合物6)的制备。

9-苯萘 (1.5g, 5.9mmol) 溶解于醋酸 (80mL) 中, 加热至 65℃ 回流, 将溴 (0.34mL, 6.5mmol) 溶于 20mL 醋酸中, 逐渐滴加。当溴滴加完后, 降至室温, 过滤得到有光泽的黄色固体, 滤液在减压条件下除去溶剂, 得到黄色固体, 用醋酸重结晶提纯。两部分固体合并, 即为 9-溴-10-苯萘 (化合物 5) 1.8g, 产率 93%。质谱: m/z 334 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)]: δ = 8.65 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.60 (d, 4H), 7.44-7.38

(m, 4H); 元素分析(%) $C_{20}H_{13}Br$: 理论值C 72.09, H 3.93; 实测值 C 71.95, H 3.99。

化合物5 (1g, 3mmol) 溶解于四氢呋喃 (30mL) 中, 氮气氛围下降温至 $-78^{\circ}C$, 加入正丁基锂 (1.5mL, 3.6mmol), 保持低温约1小时, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 (0.74mL, 3.6mmol), 升温至室温搅拌过夜。反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 用石油醚作洗提液, 硅胶柱层析得到淡黄色固体产物10-苯蒽-9-硼酸频哪酯 (化合物6) 0.67g, 产率59%。质谱: m/z 380 ($M^{+}+1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 8.45 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.57-7.52 (m, 3H), 7.47 (t, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 1.60 (s, 12H); 元素分析(%) $C_{26}H_{25}BO_2$: 理论值C 82.12, H 6.63; 实测值 C 82.00, H 6.75。

实施例6:

单边共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物:
9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-萘基芴(化合物A)的合成。

首先按照实施例1的方法合成化合物3, 实施例4的方法合成化合物4。化合物4 (656mg, 2mmol)、化合物3 (1.887g, 2.4mmol) 混合于三口瓶中, 加入甲苯 (100mL)、碳酸钾溶液 (2.0M, 20mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯 (100mg), 在氮气氛围下 $115^{\circ}C$ 加热回流48小时。反应结束后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:9) 作洗提液, 硅胶柱层析得到浅黄绿色固体9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-萘基芴 (化合物A) 1.22g, 产率67%。

质谱: m/z 908.8 ($M^{+}+1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 8.20 (t, 2H), 8.13-8.09 (m, 4H), 8.04 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.73 (s,

1H), 7.66 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.12 (d, 4H), 7.02-6.93 (m, 16H), 6.89 (d, 4H), 2.27 (s, 12H); 元素分析(%) $C_{69}H_{52}N_2$: 理论值 C 91.15, H 5.76, N 3.08; 实测值 C 90.79, H 5.75, N 3.34。

实施例7:

单边共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物:
9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-(10-苯基蒽-9-基)芴(化合物C)的合成。

首先按照实施例1的方法合成化合物3, 实施例5的方法合成化合物6。
化合物6 (456mg, 1.2mmol)、化合物3 (1.13g, 1.44mmol) 混合于三口瓶中, 加入甲苯 (80mL)、碳酸钾溶液 (2.0M, 10mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯 (70mg), 在氮气氛围下115℃加热回流48小时。反应结束后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:5) 作洗提液, 硅胶柱层析得到黄色固体9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-(10-苯基蒽-9-基)芴(化合物C) 0.68g, 产率59%。质谱: m/z 960.5 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 7.99 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.75-7.66 (m, 4H), 7.61-7.57 (m, 4H), 7.56-7.39 (m, 5H), 7.38-7.29 (m, 4H), 7.13 (d, 4H), 7.05-6.88 (m, 17H), 6.85 (d, 4H), 2.27 (s, 12H); 元素分析(%) $C_{73}H_{56}N_2$: 理论值 C 91.21, H 5.87, N 2.91; 实测值 C 90.80, H 5.86, N 3.34。

实施例8:

双边共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物:
9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二苊基芴(化合物B)的合成。

首先按照实施例2的方法合成化合物2。1-溴苊 (478mg, 1.7mmol)、

化合物2 (672mg, 0.7mmol) 混合于三口瓶中, 加入甲苯 (50mL)、碳酸钾溶液 (2.0M, 5mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯 (30mg), 在氮气氛围下115℃加热回流36小时。反应结束后, 减压除去溶剂, 加入二氯甲烷溶解, 用NaCl溶液萃取除去无机盐, 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤后的滤液用旋转蒸发除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:5) 作洗提液, 硅胶柱层析得到黄色固体产物9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二萘基苄 (化合物B) 0.57g, 产率73%。质谱: m/z 1108.8 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 8.26-7.97 (m, 20H), 7.80 (s, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.21 (d, 4H), 7.03-6.89 (m, 20H); 元素分析(%) $C_{85}H_{60}N_2$: 理论值C 92.02, H 5.45, N 2.53; 实测值 C 91.22, H 5.74, N 2.52。

实施例9:

双边共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)苄的衍生物:
9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二(10-苯基蒽-9-基)苄(化合物D)。

首先按照实施例5的方法合成化合物5, 实施例2的方法合成化合物2。化合物5 (766mg, 2.3mmol)、化合物2 (960mg, 1mmol) 加入三口瓶中, 再加入甲苯 (50mL)、碳酸钾溶液 (2.0M, 10mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯 (70mg), 在氮气氛围下115℃加热回流48小时。反应结束后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:8) 作洗提液, 硅胶柱层析得到浅黄色固体9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二(10-苯基蒽-9-基)苄 (化合物D) 0.66g, 产率54%。质谱: m/z 1212.4 ($M^+ + 1$); 核磁氢谱 [1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)]: δ = 8.12 (d, 2H), 7.88-7.76 (br, 4H), 7.76-7.42 (m, 18H), 7.41-7.38 (br, 8H), 7.20 (d, 4H), 7.03-6.78 (m, 20H), 2.25 (s, 12H); 元素

分析(%) $C_{93}H_{68}N_2$: 理论值C 92.04, H 5.65, N 2.31; 实测值 C 92.04, H 5.65, N 2.79。

实施例10:

双边共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物:
9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二[10-(4-二苯胺基苯基)蒽-9-基]芴
(化合物E)。

首先按照实施例2的方法合成化合物2, 实施例3的方法合成化合物8。
化合物8 (1g, 2mmol)、化合物2 (769mg, 0.8mmol)、四氢呋喃 (100mL)、碳酸钾水溶液 (2.0M, 30mL)、几滴aliquat336、催化剂四(三苯基磷)钯 (85mg) 加入三口瓶中, 在氮气氛围下升温至80℃加热回流48小时。反应结束后, 减压除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:5) 作洗提液, 硅胶柱层析初步提纯, 然后将混合物溶解于二氯甲烷, 滴加到石油醚中沉析, 过滤得到黄绿色固体9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二[10-(4-二苯胺基苯基)蒽-9-基]芴 (化合物E) 0.79g, 产率64%。质谱: m/z 1548.0 ($M^+ + 1$)。

实施例11:

基于化合物A的电致发光器件的制备及性能测试。

ITO玻璃依次经过洗涤剂, 去离子水, 丙酮, 乙醇洗涤后烘干。洗干净的ITO玻璃经过UVO (40W) 处理10分钟后, 向其上旋涂PEDOT:PSS水溶液 (Baytron P4083), 甩得的膜厚控制为30 nm。将涂有PEDOT:PSS的ITO玻璃置于烘箱中, 100℃下烘烤2小时。待冷却至室温后, 向其上旋涂化合物A的甲苯溶液, 控制膜厚为40nm, 作为空穴传输兼发光层。再于真空腔中, 5×10^{-4} Pa真空度下依次向其上蒸镀TNS (25nm), Alq₃ (20nm), LiF

(1nm), Al (100nm)。

将上述器件于室温、大气环境下测试：电流-电压曲线由 HP4140B 半导体测试仪测得；光功率由 NewPort2835C 光功率计测得，经转换可得到发光亮度值；色坐标由 PR-650 色度计测得，电致发光光谱由 Hitachi-F4500 光谱仪测得。

实施例12：

基于化合物B的电致发光器件的制备及性能测试。

按实施例11的方法制备器件与测试器件，所不同的是空穴传输兼发光材料用化合物B。

实施例13：

基于化合物C的电致发光器件的制备及性能测试。

ITO玻璃依次经过洗涤剂，去离子水，丙酮，乙醇洗涤后烘干。把洗净的ITO玻璃置于真空腔中，于 5×10^{-4} Pa真空度下先向其上蒸镀一薄层全氟取代的酞菁铜 ($F_{16}CuPc$, 5nm) 用来修饰ITO阳极。接着向其上真空蒸镀化合物C形成40 nm的空穴传输兼发光层。再于真空腔中， 5×10^{-4} Pa真空度下依次向其上蒸镀TNS (25nm), Alq_3 (20nm), LiF (1nm), Al (100nm)。

所制得的器件的测试手段与实施例11相同。

实施例14：

基于化合物D的电致发光器件的制备及性能测试。

按实施例11的方法制备器件与测试器件，所不同的是空穴传输兼发光材料用化合物D。

实施例15:

基于化合物E的电致发光器件的制备及性能测试。

按实施例11的方法制备器件与测试器件，所不同的是空穴传输兼发光材料用化合物E。

合成的共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物A-E的名称及相应得取代基团汇总于表1中。

化合物A-E的合成路线如图2所示。

所合成的共轭基团取代的9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物A-E，在甲苯溶液中的发射峰为406-456 nm，均在蓝光区域(如图3所示)。化合物A-E在薄膜状态下的荧光发射峰也均在蓝光区域，但相对于它们在溶液中的发射峰有了一些红移(见图4)。其中化合物A在薄膜状态下的发射峰较其在甲苯溶液中的发射峰红移量最大，有53nm；化合物E在薄膜状态下的发射峰较其在甲苯溶液中的发射峰红移量最小，有13nm。基于化合物A-E的OLED器件的电致发光谱与其各自的薄膜状态下的荧光光谱基本一致，如图6所示发光都在蓝光区域，其电致发光峰位和色坐标列于表3中。化合物A-E的热学和电化学数据汇总于表2中，从表中可看出这些化合物有很好的热稳定性，其分解温度和玻璃化转变温度都很高。这些化合物有较高的HOMO能级，及可逆的氧化还原过程(见图5)，表明这些化合物利于空穴的注入和传输。

图7、图8展示了基于化合物A-E的电致发光器件的性能。它们都有较高的发光亮度和效率。其中基于化合物C的器件有着最高的亮度3150 cd/m²(在14.5V时)，基于化合物E的器件有着最高的发光效率3.1 cd/A(在2.33

mA/cm²时)。

表1.

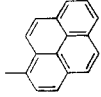
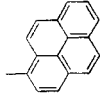
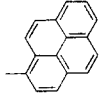
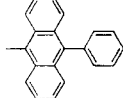
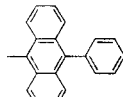
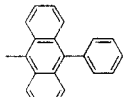
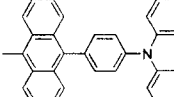
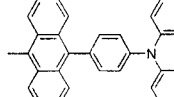
化合物	名称	R	R'
A	9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)-2-芘基芴		-H
B	9,9-二(4-(二-对甲苯基)氨基苯基)-2,7-二芘基芴		
C	9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2-(10-苯基蒽-9-基)芴		-H
D	9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二(10-苯基蒽-9-基)芴		
E	9,9-二[4-(N,N-二对甲苯胺基)苯基]-2,7-二[10-(4-二苯胺基苯基)蒽-9-基]芴		

表2

化合物	T_g (°C)	T_d (°C)	$E_{1/2}$ (V)	E^{onset} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
A	/	453	0.88	0.78	-5.18	-2.02
B	165	535	0.92	0.81	-5.22	-2.14
C	159	487	0.88	0.76	-5.18	-2.20
D	/	496	0.94	0.79	-5.24	-2.29
E	/	/	0.93	0.76	-5.23	-2.34

表3.

化合物	CIE 坐标 (x,y)	电致发光峰位 (nm)
A	(0.18, 0.20)	455
B	(0.15, 0.16)	457
C	(0.18, 0.20)	454
D	(0.19, 0.22)	449
E	(0.15, 0.24)	471

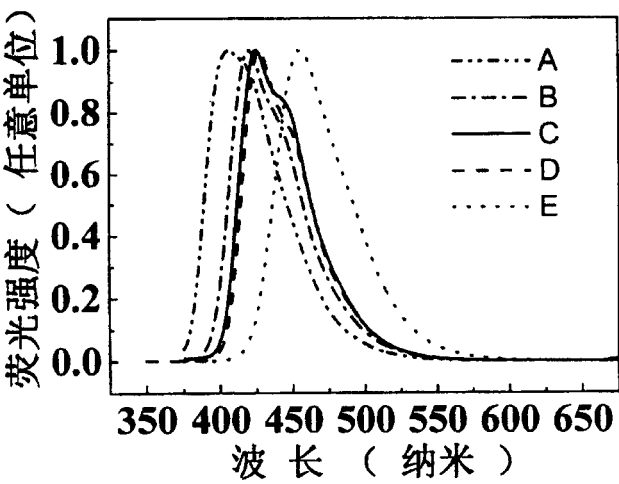


图 1

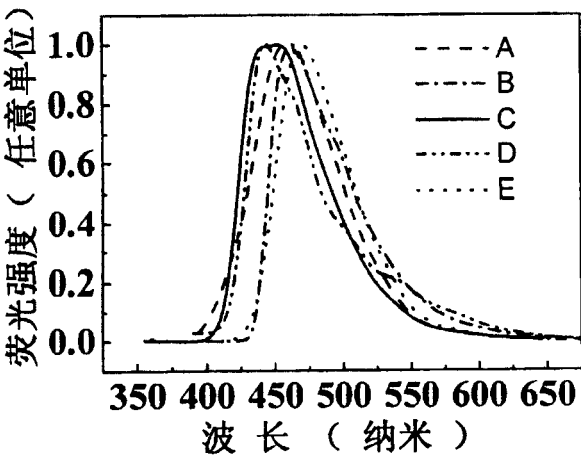


图 2

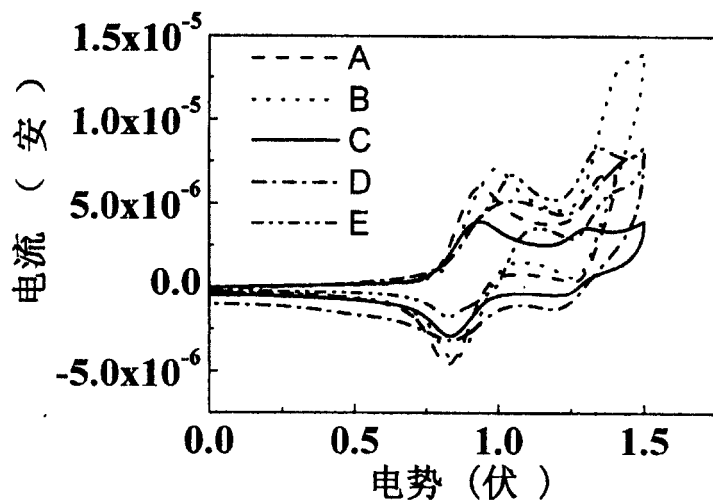


图 3

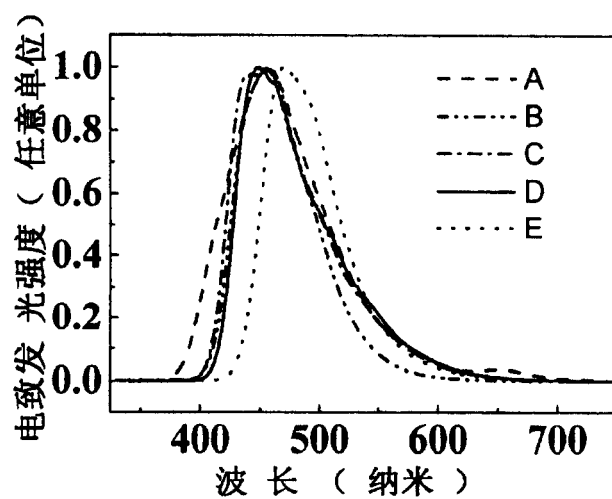
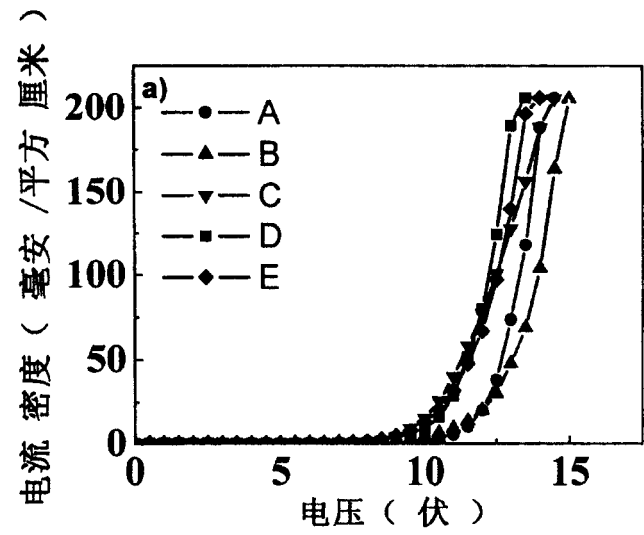
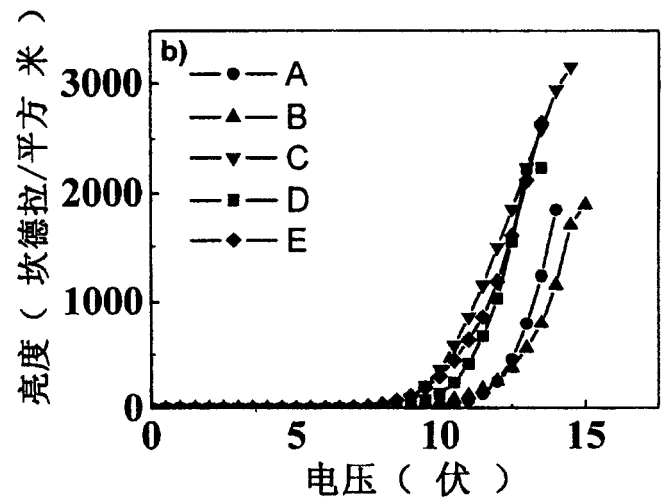


图 4



(a)



(b)

图 5

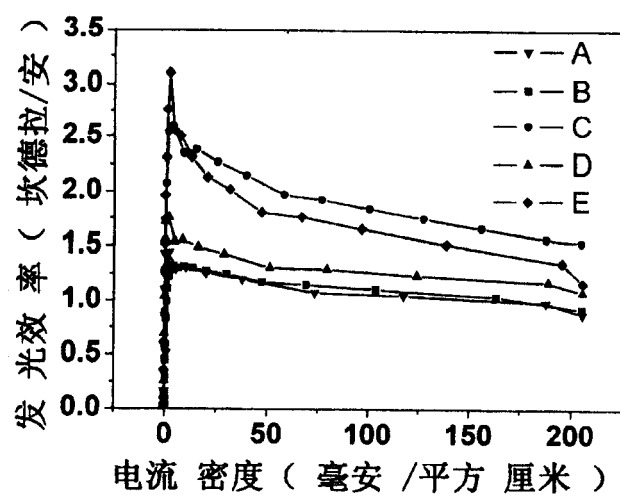


图 6

专利名称(译)	空穴传输型蓝色发光材料及制备和应用		
公开(公告)号	CN101225298A	公开(公告)日	2008-07-23
申请号	CN200710062833.0	申请日	2007-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所 北京大学		
申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所 北京大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院化学研究所 北京大学		
[标]发明人	于贵 矫士博 徐新军 王丽萍 狄重安 刘云圻 朱道本		
发明人	于贵 矫士博 徐新军 王丽萍 狄重安 刘云圻 朱道本		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	周长兴		
其他公开文献	CN101225298B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种空穴传输型蓝光化合物，为基于9，9 - 二(4 - (二 - 对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物，其制备方法为：将9，9 - 二[4 - (N，N - 二对甲苯胺基)苯基] - 2 - 溴芴与共轭基团的硼酸频哪酯混合，或将9，9 - 二[4 - (N，N - 二对甲苯胺基)苯基]芴 - 2，7 - 二硼酸频哪酯与共轭基团的溴化物混合；加入甲苯、碳酸钾溶液、aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯，在氮气氛围下加热回流10 - 30小时；反应结束后，减压除去溶剂得到目标产物单边共轭基团取代的9，9 - 二(4 - (二 - 对甲苯基)氨基苯基)芴的衍生物；该类化合物应用于电致发光器件中时，它们作为空穴传输层兼发光层。

