



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101851505 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 201010195474.8

页第 1 段 - 第 7 页第 1 段、一般式 1、化学式 1.

(22) 申请日 2010.06.09

审查员 张晓默

(73) 专利权人 深圳丹邦投资集团有限公司

地址 518057 广东省深圳市高新技术产业园
北区郎山一路 8 号

(72) 发明人 刘萍

(74) 专利代理机构 深圳新创友知识产权代理有
限公司 44223

代理人 江耀纯

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 491/16 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 02/062802 A1, 2002.08.15, 说明书第 6
页第 1 段 - 第 7 页第 1 段、一般式 1、化学式 1.

W0 02/062802 A1, 2002.08.15, 说明书第 6

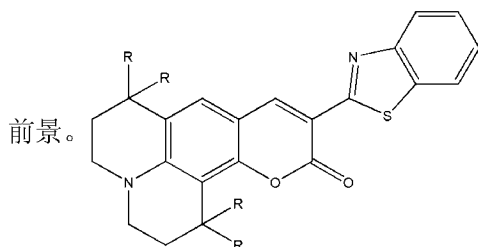
权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种香豆素类机电致荧光材料及其合成方
法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型香豆素类电致荧光材料,这类荧光材料是具有以下结构,如式所示。这类材料应用与电致发光器件时,可以获得高纯度的绿色发光,具有很好的器件效率,有极大的应用



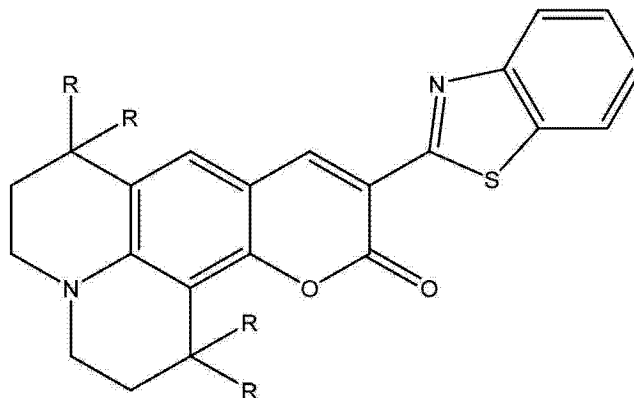
1. 一种香豆素类机电致荧光材料的合成方法,其特征是包括如下步骤:

A、制备中间体 I :N, N-3, 3- 二(R)-2- 烯丙基胺基苯酚;

B、利用上述中间体 I 制备中间体 II :8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四 R 久洛尼定;

C、利用上述中间体 II 制备中间体 III :9- 醛基 -8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四 R 久洛尼定;

D、利用上述中间体 III 制备如下式所示的香豆素类机电致荧光材料:



其中, R 为取代基, R 为下述取代基之一:三氟甲基 CF_3 、异丙基 i-Pr、叔丁基 t-Bu。

2. 如权利要求 1 所述的香豆素类机电致荧光材料的合成方法,其特征是:步骤 A 包括如下步骤:将间氨基苯酚、1- 溴 -3, 3- 二 R-2- 丙烯、碳酸钠、DMF 依次加入到反应容器中,在室温下反应至反应结束,抽滤;用母液冲洗滤饼;将粗品加入到另一反应容器,加入乙酸乙酯,搅拌回流;静置降温到室温后,抽滤,即得到中间体 I。

3. 如权利要求 1 所述的香豆素类机电致荧光材料的合成方法,其特征是:步骤 B 包括如下步骤:将甲磺酸加入到反应容器中,用固体加料漏斗分批加入中间体 I,加热反应至结束,加水稀释后,加入氢氧化钠,调节体系的 pH 为强碱性,抽滤,母液加入乙酸乙酯萃取,合并有机层;无水硫酸镁干燥,过滤,除去乙酸乙酯后得到灰白色的固体。

4. 如权利要求 1 所述的香豆素类机电致荧光材料的合成方法,其特征是:步骤 C 包括如下步骤:在冰浴中,将三氯氧磷滴加到装有 DMF 反应容器中,反应后,将中间体 II 的 DMF 溶液滴加入上述的三氯氧磷 DMF 的溶液中,滴加后,于室温下反应至结束,加入醋酸钠溶液调节体系的 pH,用氯仿提取,分液;有机层用水洗至无色后,无水硫酸镁干燥,除去溶剂,得到深黄色的油状物产品,直接用于下一步反应。

5. 如权利要求 1 所述的香豆素类机电致荧光材料的合成方法,其特征是:步骤 D 包括如下步骤:将中间体 III、2- 苯并噻唑乙腈、乙醇、哌啶加入到反应容器中,搅拌至反应结束,加入浓盐酸继续反应,慢慢倾倒入冰水中,静置后抽滤,固体干燥后得到橙红色固体,即为所述的香豆素类机电致荧光材料。

一种香豆素类机电致荧光材料及其合成方法

技术领域

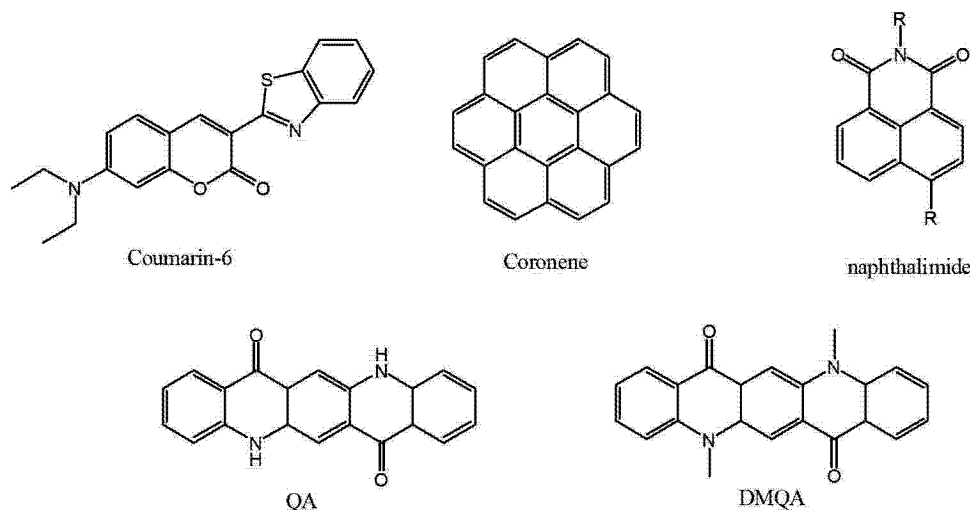
[0001] 本发明属于机电致发光材料合成领域,特别涉及一类香豆素类电致荧光材料及其合成方法。

背景技术

[0002] 机电致发光器件(OLED)由于具有发光亮度高、驱动电压低、响应速度快、无视角、能效高、超轻超薄等优点,在平板显示器、平板光源、光电耦合器等领域具有巨大的应用前景。1997年,日本 Pioneer 公司推出了世界上第一个商品化绿光 OLED 产品——车载 FM 音响显示屏;2007年12月1日,日本 Sony 公司在日本市场投放了世界上第一款 11 英寸主动矩阵 OLED(AM-OLED)电视机产品(寿命 3 万小时),并于 2008 年 1 月的国际消费类电子产品展览会上展出了 20 英寸 OLED TV 样机。在短短十年里,OLED 技术便已完成了从单色小屏到全彩大屏显示器的研制,被普遍认为是下一代显示器的主流技术,产业化势头异常迅猛。

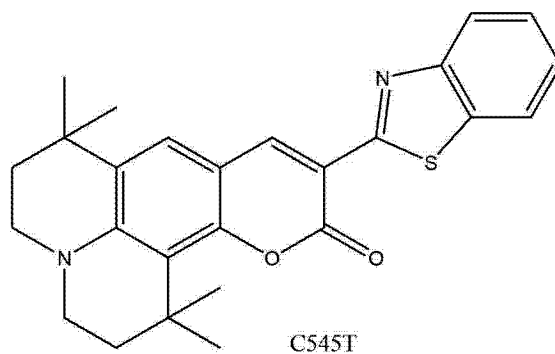
[0003] 为了实现彩色显示,必须研发一系列发光高效、性能优良的红绿蓝各色发光材料。常见的绿色有机荧光材料(如下式所示)主要是香豆素类染料和喹丫啉酮类材料。香豆素类染料是很好的一类高效激光染料。Coumarin 6 的发射峰在 500nm,荧光量子效率几乎达到 100%。但是在高浓度时有严重的自淬灭现象。Kodak 公司第一次将这种激光染料 Coumarin 6 以 1%

[0004]



[0005] 浓度掺杂在 AIQ 中,获得了器件量子效率为 2.5%,发射峰在 500nm。这类荧光分子由于是平面分子很容易由于分子间作用力而形成堆积、结晶,从而产生相分离导致荧光材料的浓度淬灭。增加发光染料分子的体积,降低染料分子间的相互作用从而防止浓度淬灭是提高电致发光器件性能的有效方法。Kodak 公司后续报道了具有更大空间位阻的 C545T (结构如下式所示),其性能更加优异,是现在性能优异的绿色掺杂荧光材料之一。

[0006]



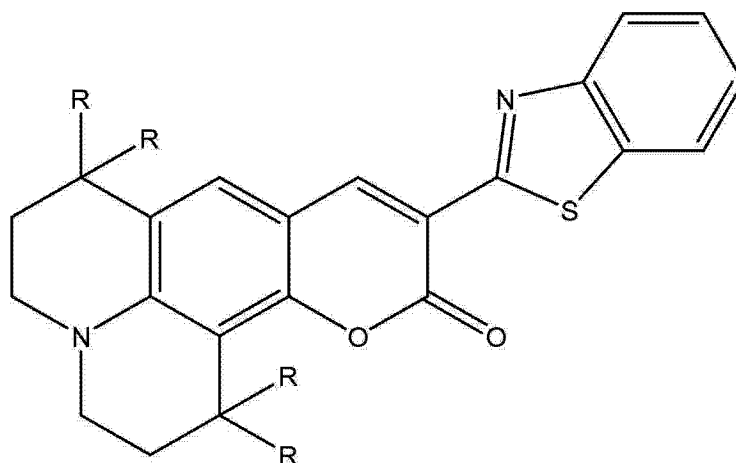
[0007] 但是这个掺杂材料仍然有一定缺陷。在高浓度掺杂时(大于 1%),器件效率急剧降低,阻止了其更广范围的使用。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一类新型的香豆素类发光材料及其合成方法,此类发光材料具有高荧光光致发光效率和高电致荧光发光效率。

[0009] 该香豆素类有机电致荧光材料具有如下式所示的结构:

[0010]

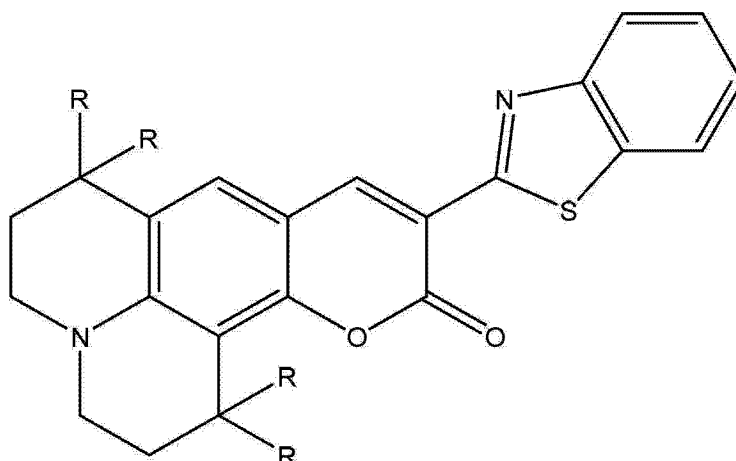


[0011] 其中, R 为取代基。

[0012] 其中 R 为下述取代基之一:三氟甲基 CF_3 、异丙基 i-Pr、叔丁基 t-Bu。

[0013] 该香豆素类有机电致荧光材料的合成方法包括如下步骤:A、制备中间体 I:N, N-3, 3-二(R)-2-烯丙基胺基苯酚;B、利用上述中间体 I 制备中间体 II:8-羟基-1, 1, 7, 7-四 R 久洛尼定;C、利用上述中间体 II 制备中间体 III:9-醛基-8-羟基-1, 1, 7, 7-四 R 久洛尼定;D、利用上述中间体 III 制备如下式所示的香豆素类有机电致荧光材料:

[0014]



[0015] 其中,R 为取代基。

[0016] 其中 R 为下述取代基之一:三氟甲基 CF₃、异丙基 i-Pr、叔丁基 t-Bu。

[0017] 步骤A包括如下步骤:将间氨基苯酚、1-溴-3,3-二R-2-丙烯、碳酸钠、DMF依次加入到反应容器中,在室温下反应至反应结束,抽滤;用母液冲洗滤饼;将粗品加入到另一反应容器,加入乙酸乙酯,搅拌回流;静置降温到室温后,抽滤,即得到中间体I。

[0018] 步骤 B 包括如下步骤:将甲磺酸加入到反应器中,用固体加料漏斗分批加入中间体 I,加热反应至结束,加水稀释后,加入氢氧化钠,调节体系的 pH 为强碱性,抽滤,母液加入乙酸乙酯萃取,合并有机层;无水硫酸镁干燥,过滤,除去乙酸乙酯后得到灰白色的固体。

[0019] 步骤C包括如下步骤:在冰浴中,将三氯氧磷滴加到装有DMF反应容器中,反应后,将中间体II的DMF溶液滴加入上述的三氯氧磷DMF的溶液中,滴加后,于室温下反应至结束,加入醋酸钠溶液调节体系的pH,用氯仿提取,分液;有机层用水洗至无色后,无水硫酸镁干燥,除去溶剂,得到深黄色的油状物产品,直接用于下一步反应。

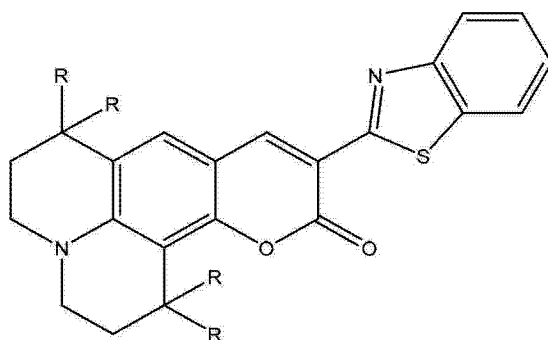
[0020] 步骤D包括如下步骤:将中间体III、2-苯并噻唑乙腈、乙醇、哌啶加入到反应容器中,搅拌至反应结束,加入浓盐酸继续反应,慢慢倾倒入冰水中,静置后抽滤,固体干燥后得到橙红色固体,即为所述的香豆素类有机电致荧光材料。

[0021] 本发明采用在典型的香豆素发光染料分子中引入更大的空间位阻取代基的办法,增加了染料分子的体积,降低了染料分子的相互作用,避免了发光材料的聚集和结晶,使功能膜更加稳定并可降低浓度淬灭对发光效率的影响,提高电致发光器件的发光效率。

具体实施方式

[0022] 本实施例的基本构思是：把久罗尼定衍生物引入香豆素类化合物母核，通过调控久罗尼定分子的结构来实现香豆素分子空间结构的控制。所合成出的新型有机电致荧光发光材料的结构如下：

[0023]



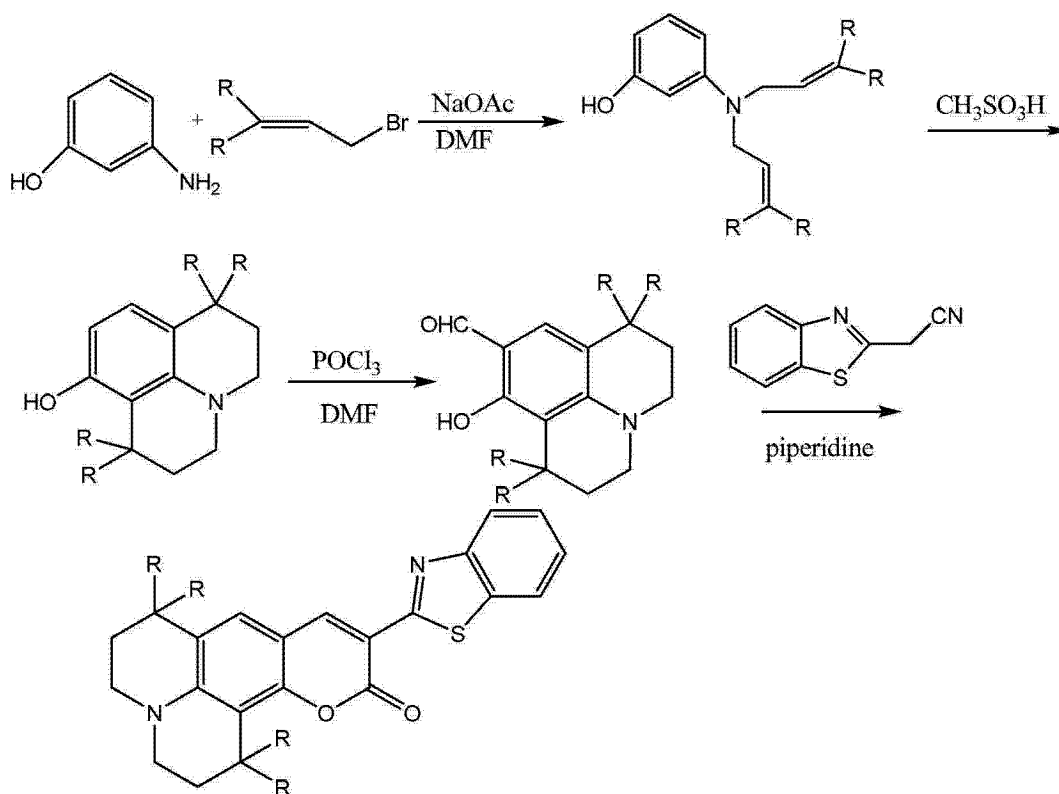
[0024] 上述结构式中, R 为取代基, 其中 R 为三氟甲基(CF₃)时, 代号为 C545-CF₃

[0025] R 为异丙基(i-Pr)时, 代号为 C545-iPr

[0026] R 为叔丁基(t-Bu)时, 代号为 C545-tBu

[0027] 上述结构的有机电致荧光材料, 其制备工艺如下式所示: 各种久罗尼定衍生物与苯并噻唑缩合得到香豆素分子。上述工艺均在常压下进行, 具体操作及工艺条件通过下文予说明。

[0028]

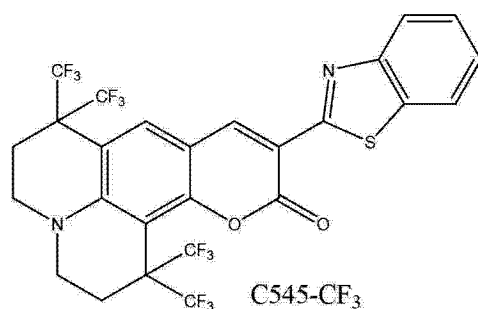


[0029] 本发明所述的香豆素荧光材料主要用于制作有机电致荧光器件, 其制作工艺为公知的、成熟的工艺, 故在此不作介绍。

[0030] 实施例 1:

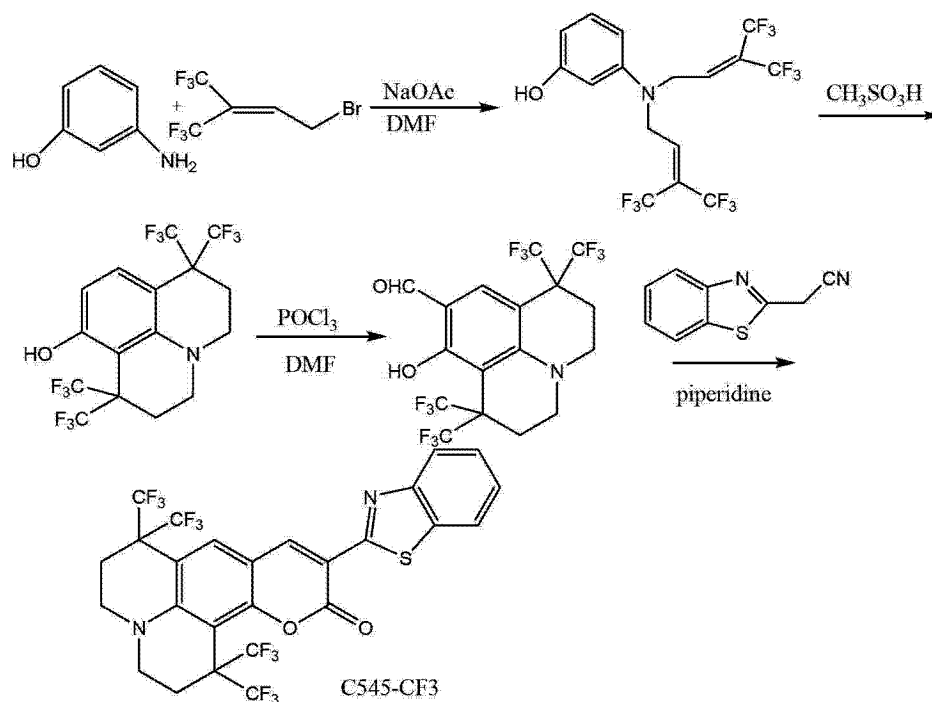
[0031] 本实施例中的有机电致荧光材料 C545-CF₃ 为绿色发光染料, 其结构式如下:

[0032]



[0033] 其合成化学式如下式所示：

[0034]



[0035] 制备工艺为：

[0036] 1. N, N-3, 3- 二(三氟甲基) -2- 烯丙基胺基苯酚的制备

[0037] 将 0.1mol 间氨基苯酚、0.2mol 1- 溴 -3, 3- 二(三氟甲基) -2- 丙烯、0.2mol 碳酸钠、500mLDMF 依次加入到 1L 的三口瓶中, 在室温下反应至反应结束, 抽滤 ; 用母液冲洗滤饼 3 次。将粗品加入到 500ml 的单口瓶, 加入 475ml 的乙酸乙酯, 搅拌回流 2h ; 静置降温到室温后, 抽滤, 得到中间体 1, 产率 83%, 含量大于 98%。

[0038] 2. 8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四(三氟甲基) 久洛尼定的制备

[0039] 将甲磺酸 145ml 加入到 1000ml 的四口瓶中, 用固体加料漏斗分批加入 175g 中间体 1, 加热到 100℃ 反应至结束, 加水稀释后, 加入氢氧化钠, 调节体系的 pH 为强碱性 12 左右, 抽滤, 母液加入乙酸乙酯 200ml*4 萃取, 合并有机层 ; 无水硫酸镁干燥, 过滤, 除去乙酸乙酯后得到灰白色的固体, 产率 75%, 含量大于 98%。

[0040] 3. 9- 醛基 -8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四(三氟甲基) 久洛尼定的制备

[0041] 在冰浴中, 将 0.1mol 三氯氧磷滴加到装有 160ml 的 DMF 三口瓶中, 反应 1 小时后, 将 0.1mol 的中间体 11 的 DMF (10% 浓度) 溶液滴加入上述的三氯氧磷 DMF 的溶液中, 滴加 1h 后, 于室温下反应 15h 至结束, 加入醋酸钠溶液调节体系的 pH 为 7-8, 用氯仿提取, 分液。有机层用水洗至无色后, 无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 得到深黄色的油状物产品, 产率 65%,

含量大于 95%，不需要进一步的纯化，直接用于下一步反应。

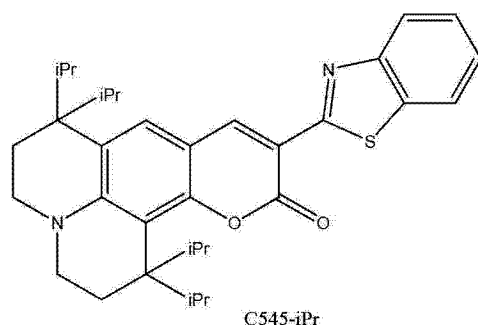
[0042] 4. C545-CF₃ 的制备

[0043] 将 0.1mol 中间体 111、0.1mol 2- 苯并噻唑乙腈、500ml 乙醇、10ml 哌啶加入到 1L 的三颈瓶中，搅拌至反应结束，加入 250ml 的浓盐酸继续反应过夜，慢慢倾倒入冰水中，3；静置后抽滤，固体干燥后得到橙红色固体，即为产品 C545-CF₃，收率 65%，含量大于 98%。

[0044] 实施例 2：

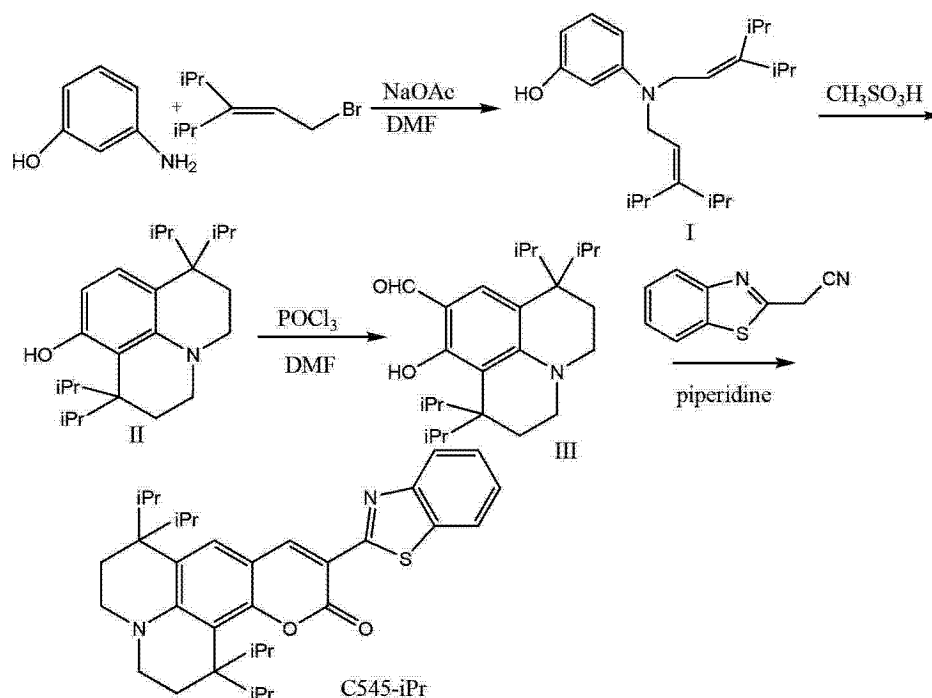
[0045] 本实施例中的有机电致荧光材料 C545-iPr 为绿色发光染料，其结构式如下：

[0046]



[0047] 其合成化学式如下式所示：

[0048]



[0049] 制备工艺为：

[0050] 1. N, N-3, 3- 二(异丙基) -2- 烯丙基胺基苯酚的制备

[0051] 将 0.1mol 间氨基苯酚、0.2mol 1- 溴 -3, 3- 二异丙基 -2- 丙烯、0.2mol 碳酸钠、500ml DMF 依次加入到 1L 的三口瓶中，在室温下反应至反应结束，抽滤；用母液冲洗滤饼 3 次。将粗品加入到 500ml 的单口瓶，加入 475ml 的乙酸乙酯，搅拌回流 2h；静置降温到室温后，抽滤，得到产品，产率 85%，含量大于 98%。

[0052] 2. 8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四异丙基久洛尼定的制备

[0053] 将甲磺酸 145ml 加入到 1000ml 的四口瓶中，用固体加料漏斗分批加入 230g 前步

所得中间体,加热到 100℃反应至结束,加水稀释后,加入氢氧化钠,调节体系的 pH 为强碱性 12 左右,抽滤,母液加入乙酸乙酯 200ml*4 萃取,合并有机层;无水硫酸镁干燥,过滤,除去乙酸乙酯后得到灰白色的固体,产率 75%,含量大于 98%。

[0054] 3. 9-醛基-8-羟基-1,1,7,7-四异丙基久洛尼定的制备

[0055] 在冰浴中,将 0.1mol 三氯氧磷滴加到装有 160ml 的 DMF 三口瓶中,反应 1 小时后,将 0.1mol 的中间体 11 的 DMF (10% 浓度) 溶液滴加入上述的三氯氧磷 DMF 的溶液中,滴加 1h 后,于室温下反应 15h 至结束,加入醋酸钠溶液调节体系的 pH 为 7-8,用氯仿提取,分液。有机层用水洗至无色后,无水硫酸镁干燥,除去溶剂,得到深黄色的油状物产品,产率 65%,含量大于 95%,不需要进一步的纯化,直接用于下一步反应。

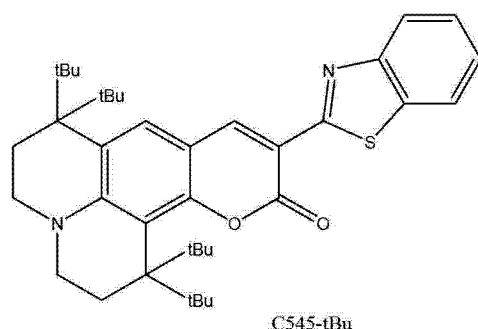
[0056] 4. C545-iPr 的制备

[0057] 将 0.1mol 中间体 111、0.1mol 2-苯并噻唑乙腈、500ml 乙醇、10ml 哌啶加入到 1L 的三颈瓶中,搅拌至反应结束,加入 250ml 的浓盐酸继续反应过夜,慢慢倾倒入冰水中,3; 静置后抽滤,固体干燥后得到橙红色固体,即为产品 C545-iPr,收率 65%,含量大于 98%。

[0058] 实施例 3:

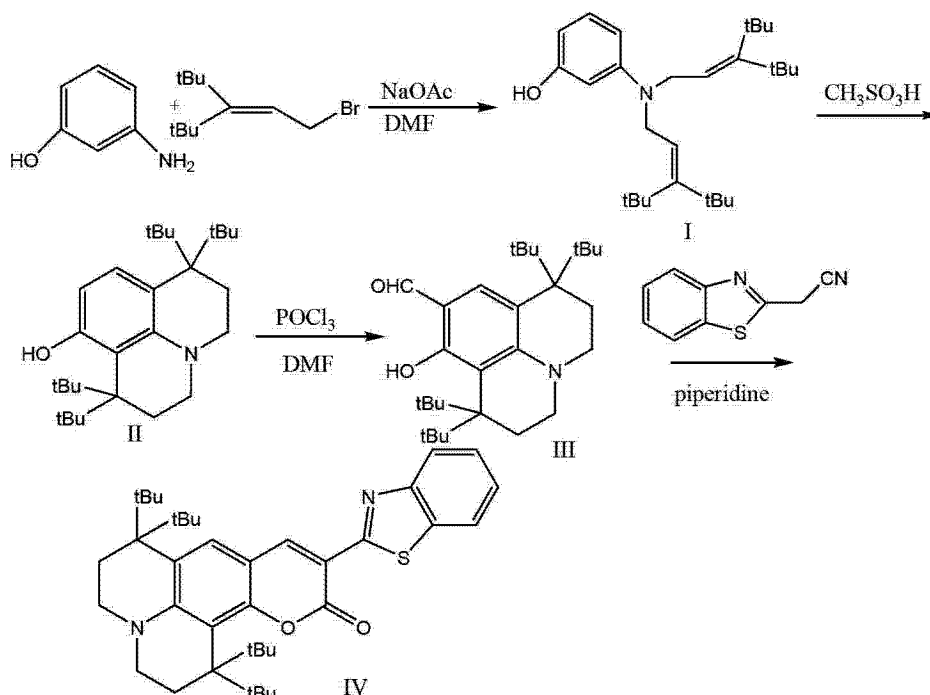
[0059] 本实施例中的有机电致荧光材料 C545-tBu 为绿色发光染料,其结构式如下:

[0060]



[0061] 其合成化学式如下式所示:

[0062]



[0063] 制备工艺为：

[0064] 1. N, N-3, 3- 二(叔丁基) -2- 烯丙基胺基苯酚(中间体 1) 的制备

[0065] 将 0.1mol 间氨基苯酚、0.2mol 1- 溴 -3, 3- 二叔丁基 -2- 丙烯、0.2mol 碳酸钠、500mLDMF 依次加入到 1L 的三口瓶中, 在室温下反应至反应结束, 抽滤; 用母液冲洗滤饼 3 次。将粗品加入到 500ml 的单口瓶, 加入 475ml 的乙酸乙酯, 搅拌回流 2h; 静置降温到室温后, 抽滤, 得到中间体 1, 产率 83%, 含量大于 98%。

[0066] 2. 8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四叔丁基久洛尼定中间体 11 的制备

[0067] 将甲磺酸 145ml 加入到 1000ml 的四口瓶中, 用固体加料漏斗分批加入 175g 中间体 1, 加热到 100℃ 反应至结束, 加水稀释后, 加入氢氧化钠, 调节体系的 pH 为强碱性 12 左右, 抽滤, 母液加入乙酸乙酯 200ml*4 萃取, 合并有机层; 无水硫酸镁干燥, 过滤, 除去乙酸乙酯后得到灰白色的固体, 产率 75%, 含量大于 98%。

[0068] 3. 9- 醛基 -8- 羟基 -1, 1, 7, 7- 四叔丁基久洛尼定中间体 111 的制备

[0069] 在冰浴中, 将 0.1mol 三氯氧磷滴加到装有 160ml 的 DMF 三口瓶中, 反应 1 小时后, 将 0.1mol 的中间体 11 的 DMF (10% 浓度) 溶液滴加入上述的三氯氧磷 DMF 的溶液中, 滴加 1h 后, 于室温下反应 15h 至结束, 加入醋酸钠溶液调节体系的 pH 为 7-8, 用氯仿提取, 分液。有机层用水洗至无色后, 无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 得到深黄色的油状物产品, 产率 65%, 含量大于 95%, 不需要进一步的纯化, 直接用于下一步反应。

[0070] 4. C545-tBu 的制备

[0071] 将 0.1mol 中间体 111、0.1mol 2- 苯并噻唑乙腈、500ml 乙醇、10ml 哌啶加入到 1L 的三颈瓶中, 搅拌至反应结束, 加入 250ml 的浓盐酸继续反应过夜, 慢慢倾倒入冰水中, 3; 静置后抽滤, 固体干燥后得到橙红色固体, 即为产品 C545-tBu, 收率 65%, 含量大于 98%。

[0072] 上述实施例中所得香豆素类电致荧光材料具有以下优点和有益效果：

[0073] 1、目标化合物具有高的荧光光致发光效率

[0074] 2、用这类新型的香豆素材料作为掺杂材料制作器件时, 所采用的器件层状结构为 IT0/CuPc/NPD/C545T 衍生物 +A1Q(不同浓度掺杂)/A1Q/LiF/A1, 得到了性能优异的电致荧光器件。

[0075] 3、制备工艺简单, 原料容易获取。

[0076] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明, 不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换, 都应当视为属于本发明的保护范围。

专利名称(译)	一种香豆素类机电致荧光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN101851505B	公开(公告)日	2013-02-27
申请号	CN201010195474.8	申请日	2010-06-09
[标]申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
[标]发明人	刘萍		
发明人	刘萍		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/16		
其他公开文献	CN101851505A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型香豆素类电致荧光材料，这类荧光材料是具有以下结构，如式所示。这类材料应用与电致发光器件时，可以获得高纯度的绿色发光，具有很好的器件效率，有极大的应用前景。

