

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510030678.5

[43] 公开日 2006 年 5 月 10 日

[11] 公开号 CN 1769369A

[22] 申请日 2005.10.20

[21] 申请号 200510030678.5

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 吕银祥 徐 伟

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 9 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

三芳胺类空穴传输材料的制备新方法

[57] 摘要

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及三芳胺类空穴传输材料的制备方法。本发明的制备方法中使用一种新型催化体系——金属卤化物/1, 10-菲啰啉(1, 10-Phenanthroline)/碱，使得芳香仲胺与芳香性碘代物的反应条件更温和，反应时间缩短，反应收率提高，从而极大的降低了生产成本，适用于大规模生产和应用。

1. 一种三芳胺类空穴传输材料的制备方法，其特征在于：在氮气保护下，在三颈瓶中加入芳香仲胺，芳香性碘代物，碱，金属卤代物，1,10-菲啰啉以及溶剂，加热至 100~140℃，反应 2~6 小时，反应结束后，冷却，减压蒸除溶剂，固体用二氯甲烷提取，浓缩，粗产物重结晶纯化。

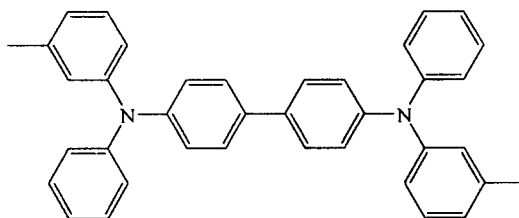
2、根据权利要求1所述的三芳胺类空穴传输材料的制备方法，其特征在于所用的碱为 K_2CO_3 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 之一或几种。

3、根据权利要求1所述的三芳胺类空穴传输材料的制备方法，其特征在于所用的金属卤代物为 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 CuI 、 $NiCl_2$ 和 $HgCl$ 之一。

4、根据权利要求1所述的三芳胺类空穴传输材料的制备方法，其特征在于所用的溶剂为二甲亚砜、 N,N -二甲基甲酰胺、正辛烷、甲苯、二甲苯、邻二氯苯和硝基苯之一。

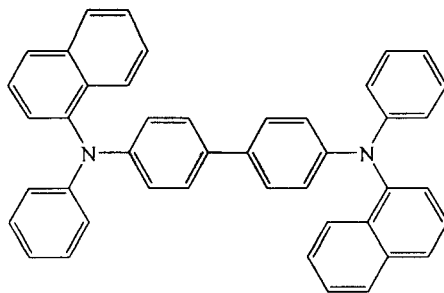
5、根据权利要求1所述的三芳胺类空穴传输材料的制备方法，其特征在于所用芳香仲胺和芳香性碘代物为如下组合之一种：

(1)芳香仲胺为 N,N' -二苯基联苯胺，芳香性碘代物为间碘甲苯，间碘甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与 N,N' -二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，得到 N,N' -双(3-甲基苯基)- N,N' -二苯基联苯胺，结构式如下所示：



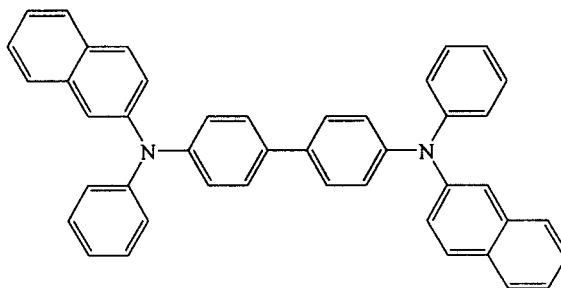
(A)

(2)芳香仲胺为 N,N' -二苯基联苯胺，芳香性碘代物为1-碘代萘，1-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与 N,N' -二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，得到 N,N' -双(1-萘基)- N,N' -二苯基联苯胺，结构式如下所示：



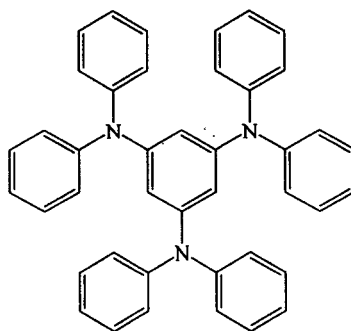
(B)

(3)芳香仲胺为N,N'-二苯基联苯胺，芳香性碘代物为2-碘代萘，2-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与N,N'-二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，得到N,N'-双(2-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺，结构式如下所示：



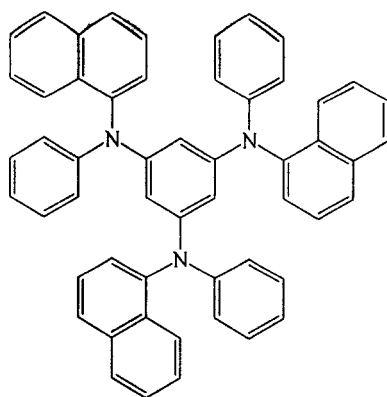
(C)

(4)芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯，芳香性碘代物为碘代苯，碘代苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到1,3,5-三(二苯胺基)苯，结构式如下所示：



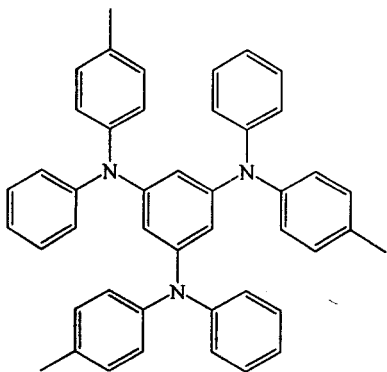
(D)

(5)芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯，芳香性碘代物为1-碘代萘，1-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到1,3,5-三(N-(1-萘基)苯胺基)苯，结构式如下所示：



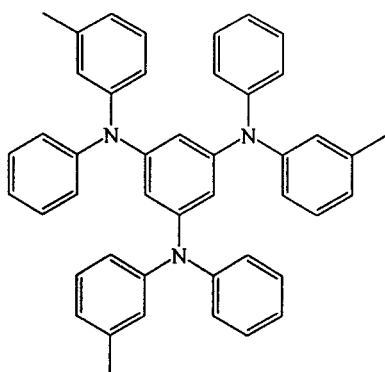
(E)

(6)芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯, 芳香性碘代物为4-碘代甲苯, 4-碘代甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 得到1,3,5-三((4-甲基苯基)苯胺基)苯, 结构式如下所示:



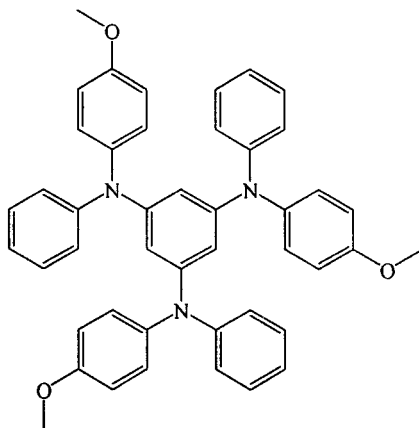
(F)

(7)芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯, 芳香性碘代物为3-碘代甲苯, 3-碘代甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 得到1,3,5-三((3-甲基苯基)苯胺基)苯, 结构式如下所示:



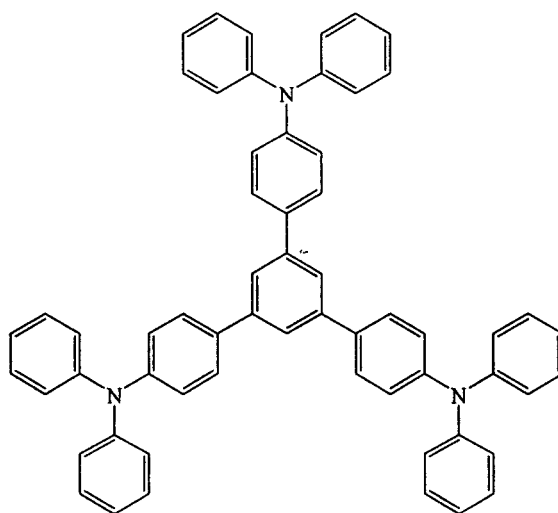
(G)

(8)芳香仲胺为1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯, 芳香性碘代物为碘代苯, 碘代苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 得到1,3,5-三(N-(4-甲氧基苯基)苯胺基)苯, 结构式如下所示:



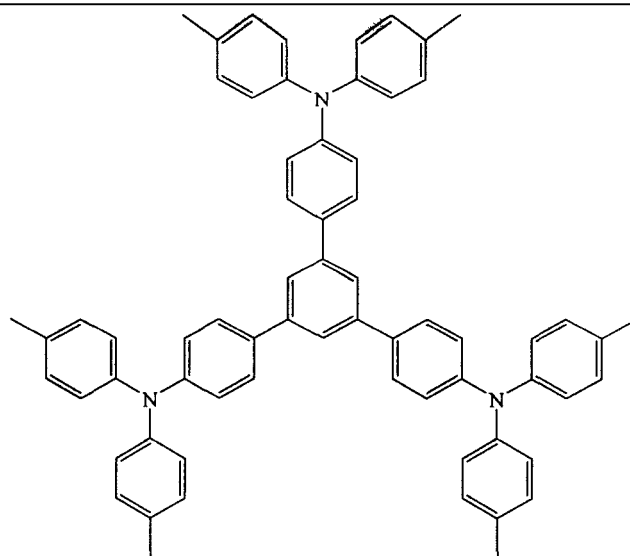
(H)

(9)芳香仲胺为二苯胺, 芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯, 二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 得到1,3,5-三[4-(二苯胺基)苯基]苯, 结构式如下所示:



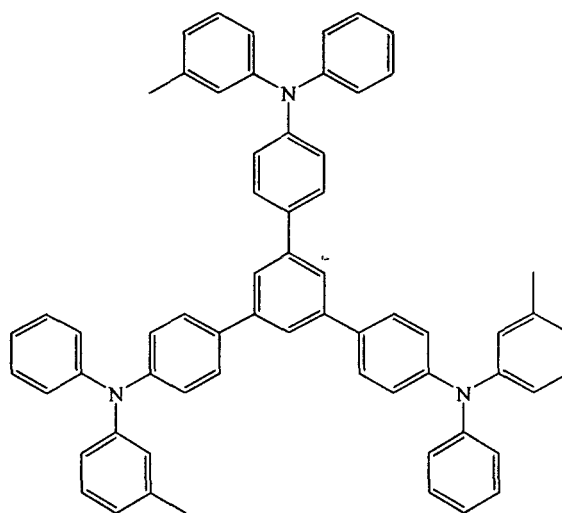
(I)

(10)芳香仲胺为4,4'-二甲基二苯胺, 芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯, 4,4'-二甲基二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 得到1,3,5-三[4-(4,4'-二甲基二苯胺基)苯基]苯, 结构式如下所示:



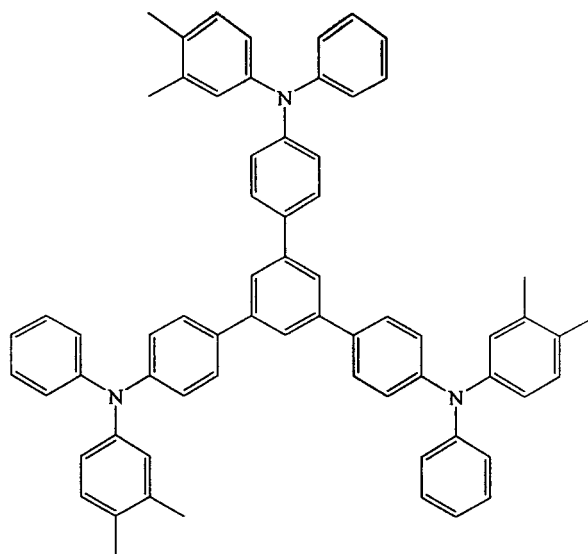
(J)

(11)芳香仲胺为N-(3-甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯，N-(3-甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到1,3,5-三[4-((3-甲基苯基)苯胺基)苯基]苯，结构式如下所示：



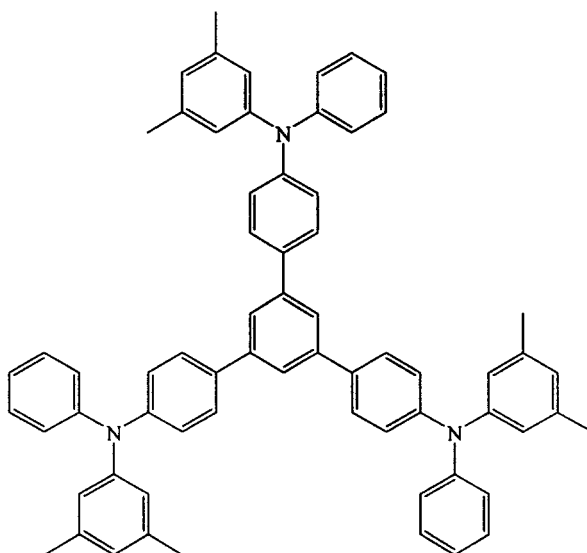
(K)

(12)芳香仲胺为N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯，N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到1,3,5-三[4-((3,4-二甲基苯基)苯胺基)苯基]苯，结构式如下所示：



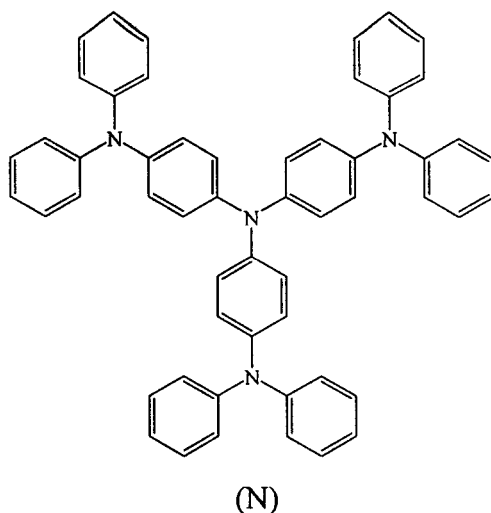
(L)

(13)芳香仲胺为N-(3,5-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯，N-(3,5-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到1,3,5-三[4-((3,5-二甲基苯基)苯胺基)苯基]苯，结构式如下所示：

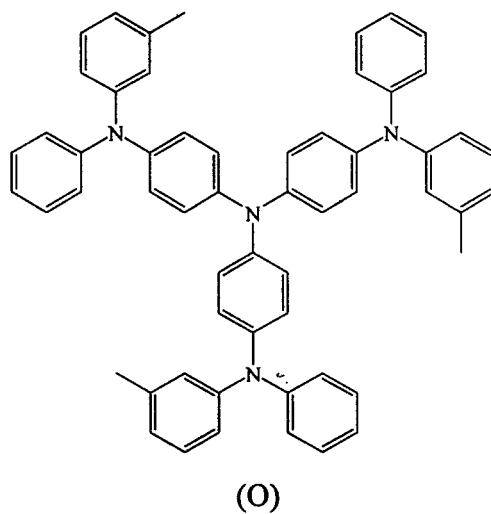


(M)

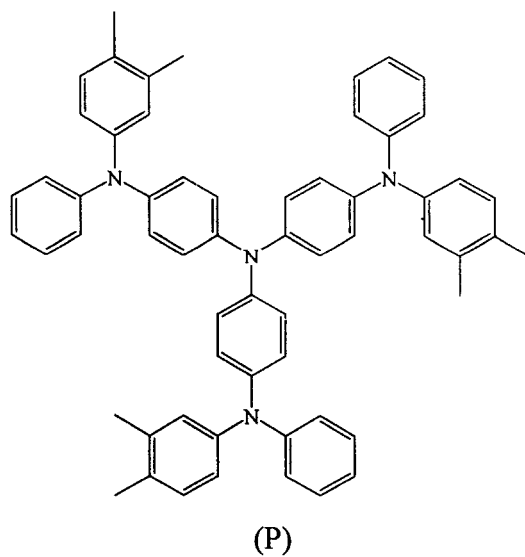
(14)芳香仲胺为二苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到4,4',4''-三[N,N'-二苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



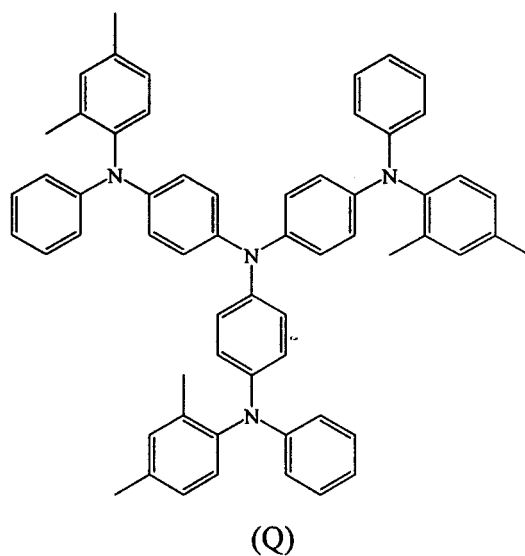
(15)芳香仲胺为N-(3-甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，N-(3-甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



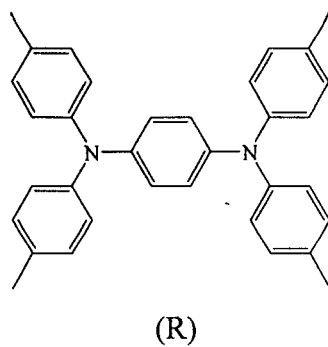
(16)芳香仲胺为N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到4,4',4''-三[N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



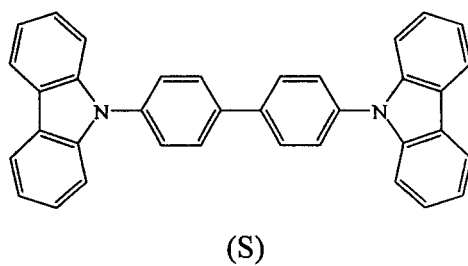
(17)芳香仲胺为N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，得到4,4',4''-三[N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



(18)芳香仲胺为4,4'-二甲基二苯胺，芳香性碘代物为1,4-二碘苯，4,4'-二甲基二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,4-二碘苯的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，得到N,N,N',N'-四-4-甲基-对-苯撑二胺，结构式如下所示：



(19)芳香仲胺为咔唑，芳香性碘代物为4,4'-二碘联苯，咔唑、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4'-二碘联苯的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，得到4,4'-二咔唑基-1,1'-联苯，结构式如下所示：



三芳胺类空穴传输材料的制备新方法

技术领域

本发明属于有机发光材料领域，具体涉及三芳胺类空穴传输材料的制备新方法。

技术背景

三芳胺类材料具有低的离子化倾向，容易形成阳离子自由基(空穴)，而且可以通过真空蒸发成膜，因此是一类很好的空穴传输材料 (Hung, L.S.; Chen, C.H. *Materials Science and Engineering R*, 2002, 39, 143.)。

目前这类材料的制备方法主要有：以金属钯，氯化钯或者醋酸钯为催化剂，与三叔丁基磷及叔丁醇钠共同作用，促使芳香性卤代物与芳香仲胺反应，得三芳胺 (Yamamoto, T.; Nishiyama, M.; Koie, Y. *Tetrahedron Letters*, 1998, 39, 2367.); 此方法最大的缺点在于催化剂十分昂贵，要求在绝对无水、无氧的体系中进行，不适合于工业化生产及应用。第二种方法是用活化铜粉及 18-冠-6 作催化剂，在碱性条件下，使芳香性碘代物与芳香仲胺在超过 170℃ 以上的高温下反应，得三芳胺 (Low, P.J.; Paterson, M.A.J.; Yufit, D.S. et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, 2304); 此方法最大的缺点在于反应温度过高，副产物比较多，且难于分离纯化(需用柱层析或者升华的方法纯化)，同样无法广泛的推广。

发明内容

本发明的目的在于提出三芳胺类空穴传输材料的制备新方法。

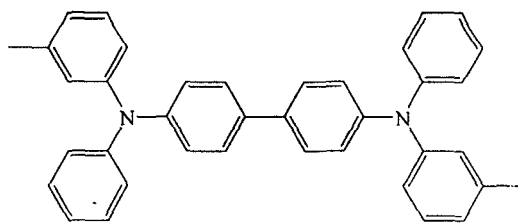
本发明提出制备新方法是：在氮气保护下，在三颈瓶中加入芳香仲胺，芳香性碘代物，无机碱，金属卤代物，1,10-菲啰啉以及溶剂，加热至 100~140℃，反应 2~6 小时，反应结束后，冷却，减压蒸除溶剂，固体用二氯甲烷提取，浓缩，粗产物重结晶纯化。

本发明中，所用的碱为 K_2CO_3 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 之一或几种。

本发明中，所用的金属卤代物为 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 CuI 、 $NiCl_2$ 和 $HgCl$ 之一。

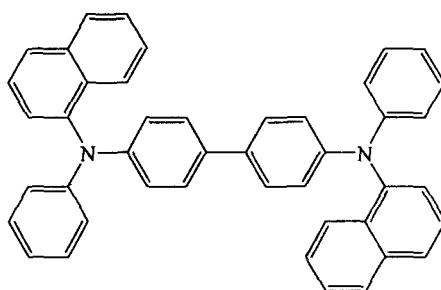
本发明中，所用的溶剂为二甲亚砜、 N,N -二甲基甲酰胺、正辛烷、甲苯、二甲苯、邻二氯苯和硝基苯之一。

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为 N,N' -二苯基联苯胺，芳香性碘代物为间碘甲苯，间碘甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与 N,N' -二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为 2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，则得到 N,N' -双(3-甲基苯基)- N,N' -二苯基联苯胺，结构式如下所示：



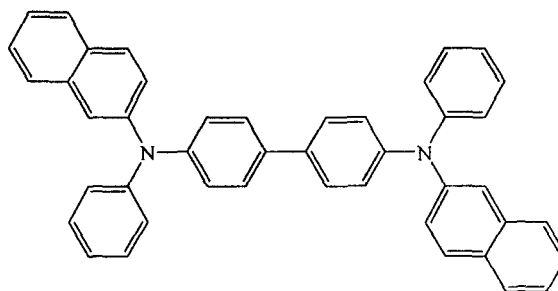
(A)

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N,N'-二苯基联苯胺，芳香性碘代物为1-碘代萘，1-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与N,N'-二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，则得到N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺，结构式如下所示：



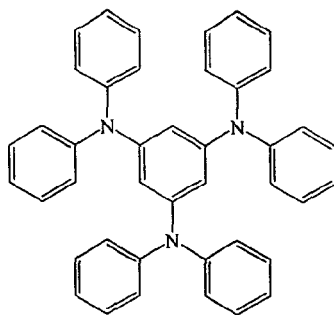
(B)

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N,N'-二苯基联苯胺，芳香性碘代物为2-碘代萘，2-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与N,N'-二苯基联苯胺的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，则得到N,N'-双(2-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺，结构式如下所示：



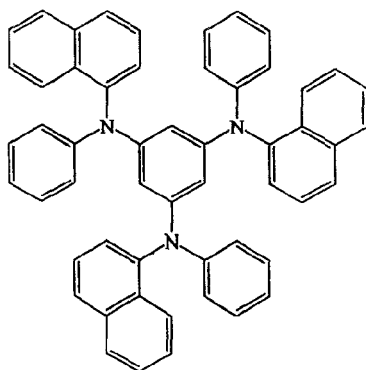
(C)

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯，芳香性碘代物为碘代苯，碘代苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，则得到1,3,5-三(二苯胺基)苯，结构式如下所示：



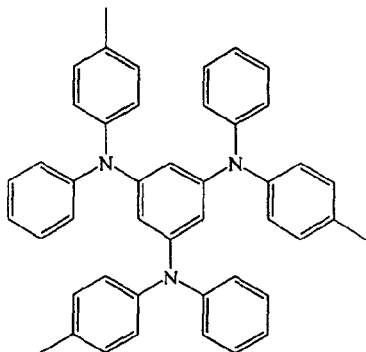
(D)

在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯,芳香性碘代物为1-碘代萘,1-碘代萘、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到1,3,5-三(N-(1-萘基)苯胺基)苯,结构式如下所示:



(E)

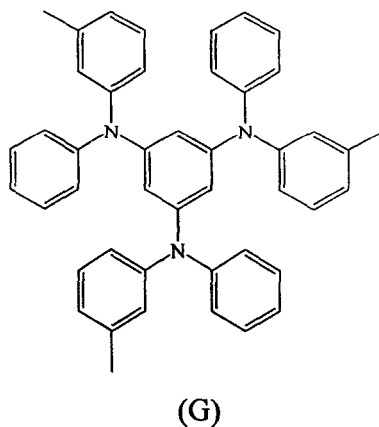
在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯,芳香性碘代物为4-碘代甲苯,4-碘代甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到1,3,5-三((4-甲基苯基)苯胺基)苯,结构式如下所示:



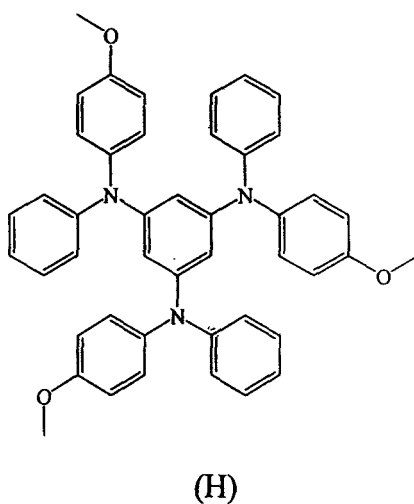
(F)

在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为1,3,5-三(苯胺基)苯,芳香性碘代物为3-碘代甲

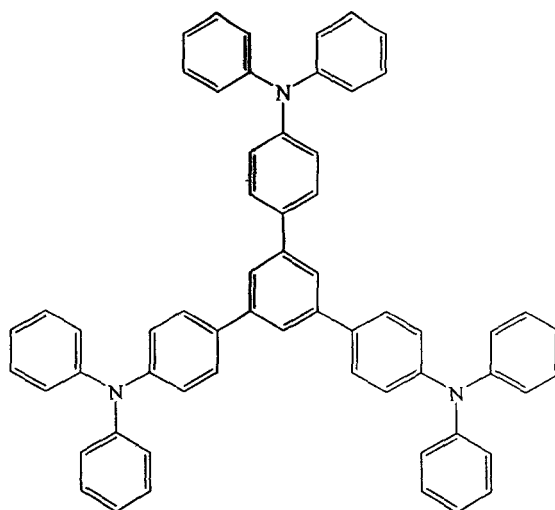
苯, 3-碘代甲苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 则得到1,3,5-三((3-甲基苯基)苯胺基)苯, 结构式如下所示:



在上述方法中, 如果所用的芳香仲胺为1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯, 芳香性碘代物为碘代苯, 碘代苯、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯的用量摩尔比分别为3~5、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 则得到1,3,5-三(N-(4-甲氧基苯基)苯胺基)苯, 结构式如下所示:

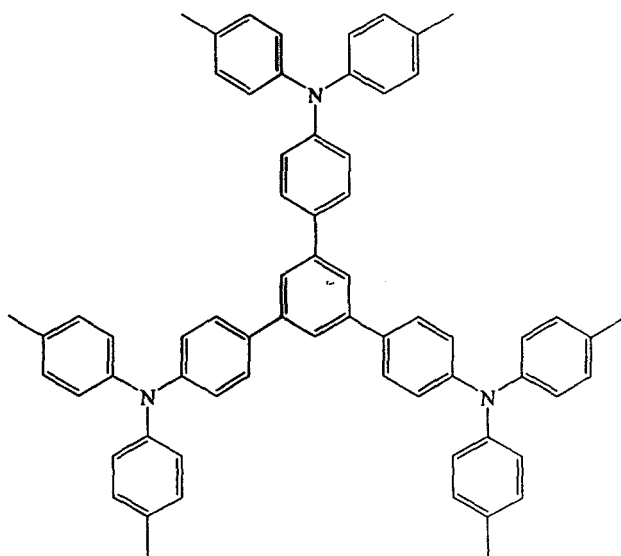


在上述方法中, 如果所用的芳香仲胺为二苯胺, 芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯, 二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12, 则得到1,3,5-三[4-(二苯胺基)苯基]苯, 结构式如下所示:



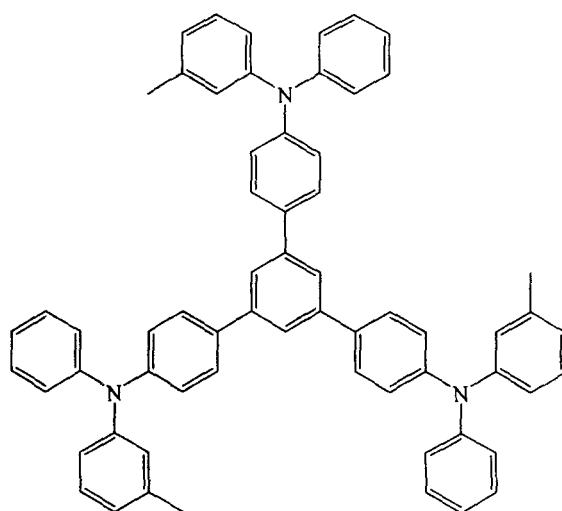
(I)

在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为4,4'-二甲基二苯胺,芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯,4,4'-二甲基二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到1,3,5-三[4-(4,4'-二甲基二苯胺基)苯基]苯,结构式如下所示:



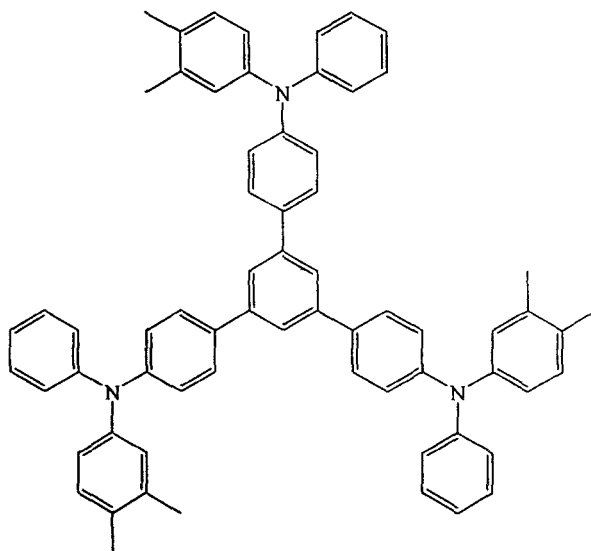
(J)

在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为N-(3-甲基苯基)-N-苯胺,芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯,N-(3-甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到1,3,5-三[4-((3-甲基苯基)苯胺基)苯基]苯,结构式如下所示:



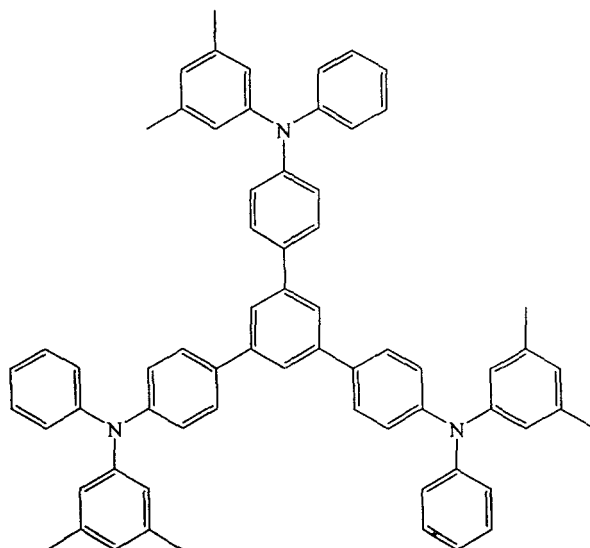
(K)

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯，N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，则得到1,3,5-三[4-((3,4-二甲基苯基)苯胺基)苯基]苯，结构式如下所示：



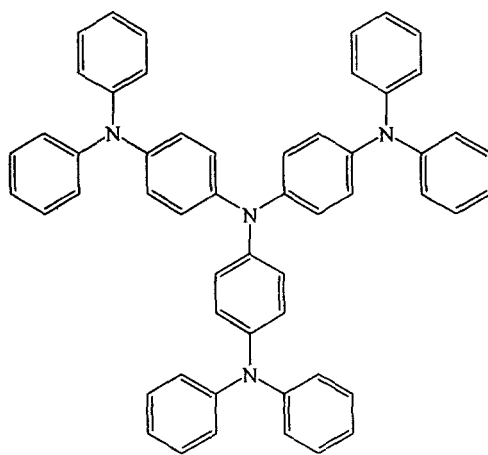
(L)

在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N-(3,5-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为1,3,5-三(4-碘苯基)苯，N-(3,5-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,3,5-三(4-碘苯基)苯的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，则得到1,3,5-三[4-((3,5-二甲基苯基)苯胺基)苯基]苯，结构式如下所示：



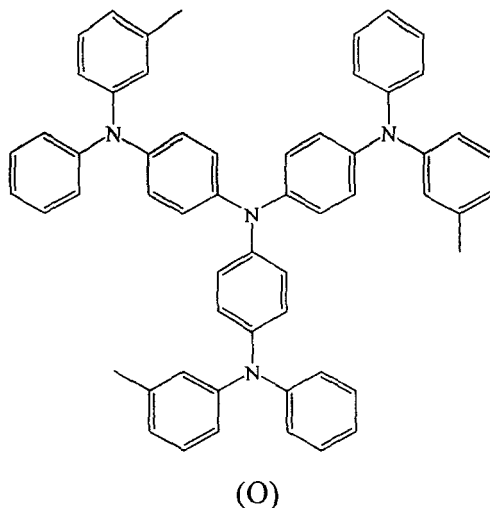
(M)

在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为二苯胺,芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺,二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到4,4',4''-三[N,N'-二苯胺基]三苯胺,结构式如下所示:

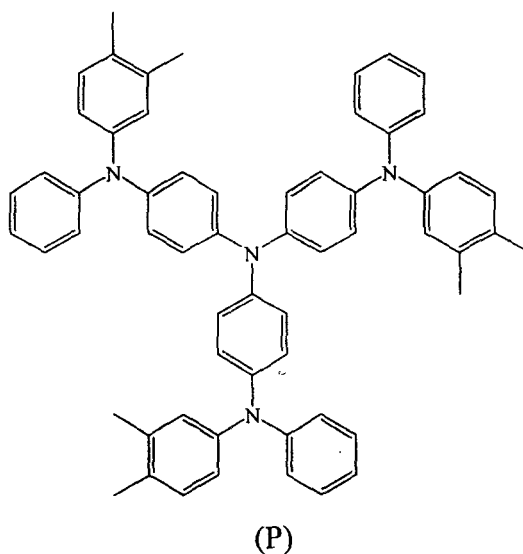


(N)

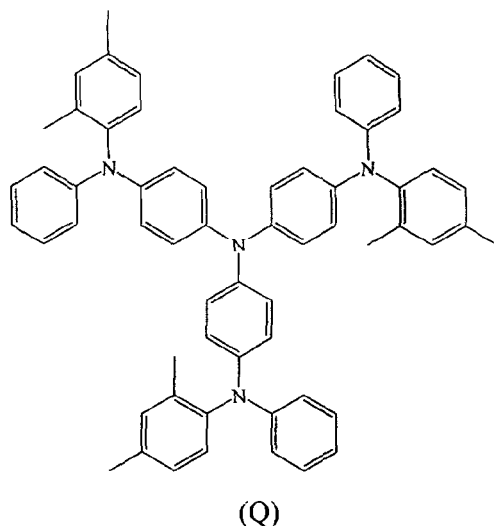
在上述方法中,如果所用的芳香仲胺为N-(3-甲基苯基)-N-苯胺,芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺,N-(3-甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12,则得到4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺,结构式如下所示:



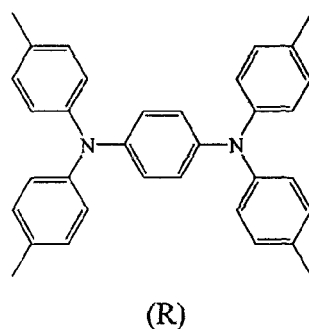
在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，则得到4,4',4''-三[N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



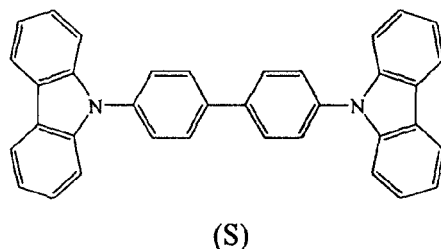
在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺，芳香性碘代物为4,4',4''-三碘代三苯胺，N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4',4''-三碘代三苯胺的用量摩尔比分别为4~6、4~6、0.3~0.6、0.08~0.12，则得到4,4',4''-三[N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺基]三苯胺，结构式如下所示：



在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为4,4'-二甲基二苯胺，芳香性碘代物为1,4-二碘苯，4,4'-二甲基二苯胺、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与1,4-二碘苯的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，则得到N,N,N',N'-四-4-甲基基-对-苯撑二胺，结构式如下所示：



在上述方法中，如果所用的芳香仲胺为咔唑，芳香性碘代物为4,4'-二碘联苯，咔唑、碱、金属卤代物、1,10-菲啰啉与4,4'-二碘联苯的用量摩尔比分别为2~3、3~5、0.2~0.5、0.05~0.1，则得到4,4'-二咔唑基-1,1'-联苯，结构式如下所示：



本发明采用了一种新的催化体系——金属卤化物/1,10-菲啰啉(1,10-Phenanthroline)/碱，使得芳香仲胺与芳香性碘代物的反应条件更温和，反应时间缩短，反应收率提高，本发明反应原料及催化剂均较易得，纯化方法简单，从而极大的降低了生产成本，适合

于大规模的生产及应用。

具体实施方式

下面通过实施例进一步描述本发明

实施例 1、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中，依次加入 N,N'-二苯基联苯胺(10 mmol)、正辛烷(50 mL)、间碘甲苯(25 mmol)、CuCl (3 mmol)、无水碳酸钾粉末(40 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.5 mmol)。在氮气保护下，升温至 130 °C，反应 4 h，至薄层层析检测无 N,N'-二苯基联苯胺，停止搅拌，冷却至 70 °C，减压浓缩，加入甲醇 20 mL，过滤，固体用二氯甲烷提取五次，每次 50 mL，合并二氯甲烷层，浓缩，粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶，活性炭脱色，得白色固体，即化合物(A)，产率 85 %，熔点 170~171 °C。

实施例 2、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中，依次加入 N,N'-二苯基联苯胺(10 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(50 mL)、1-碘代苯 (30 mmol)、CuCl (3.5 mmol)、无水碳酸钠粉末(40 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.6 mmol)。在氮气保护下，升温至 140 °C，反应 6 h，至薄层层析检测无 N,N'-二苯基联苯胺，停止搅拌，冷却至 70 °C，减压浓缩，加入甲醇 20 mL，过滤，固体用二氯甲烷提取五次，每次 50 mL，合并二氯甲烷层，浓缩，粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶，活性炭脱色，得淡黄色固体，即化合物(B)，产率 78 %，熔点 280~282 °C。

实施例 3、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中，依次加入 N,N'-二苯基联苯胺(10 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(50 mL)、2-碘代苯 (30 mmol)、CuBr (3.5 mmol)、无水碳酸钙粉末(40 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.6 mmol)。在氮气保护下，升温至 140 °C，反应 4 h，至薄层层析检测无 N,N'-二苯基联苯胺，停止搅拌，冷却至 70 °C，减压浓缩，加入甲醇 20 mL，过滤，固体用二氯甲烷提取五次，每次 50 mL，合并二氯甲烷层，浓缩，粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶，活性炭脱色，得淡黄色固体，即化合物(C)，产率 80 %，熔点 174~176 °C。

实施例 4、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中，依次加入 1,3,5-三(苯胺基)苯(10 mmol)、二甲亚砜(50 mL)、碘代苯 (40 mmol)、HgCl (4 mmol)、KOH (40 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下，升温至 130 °C，反应 6 h，至薄层层析检测无 1,3,5-三(苯胺基)苯，停止搅拌，冷却至 70 °C，减压浓缩，加入甲醇 20 mL，过滤，固体用二氯甲烷提取五次，每次 50 mL，合并二氯甲烷层，浓缩，粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶，活性炭脱色，得白色固体，即化合物(D)，产率 70 %，熔点 259~260 °C。

实施例 5、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中，依次加入 1,3,5-

三(苯胺基)苯(10 mmol)、甲苯 (50 mL)、1-碘代萘 (45 mmol)、CuCl (4 mmol)、KOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (1 mmol)。在氮气保护下,加热至回流,反应 4.5 h,至薄层层析检测无 1,3,5-三(苯胺基)苯,停止搅拌,冷却至 50 °C,减压浓缩,加入甲醇 20 mL,过滤,固体用二氯甲烷提取五次,每次 50 mL,合并二氯甲烷层,浓缩,粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶,活性炭脱色,得白色固体,即化合物(E),产率 75 %,熔点 249~250 °C。

实施例 6、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中,依次加入 1,3,5-三(苯胺基)苯(10 mmol)、二甲苯 (50 mL)、4-碘代甲苯 (45 mmol)、CuCl (4 mmol)、NaOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下,加热至回流,反应 3 h,至薄层层析检测无 1,3,5-三(苯胺基)苯,停止搅拌,冷却至 50 °C,减压浓缩,加入甲醇 20 mL,过滤,固体用二氯甲烷提取五次,每次 50 mL,合并二氯甲烷层,浓缩,粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶,活性炭脱色,得白色固体,即化合物(F),产率 68 %,熔点 214~216 °C。

实施例 7、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中,依次加入 1,3,5-三(苯胺基)苯(10 mmol)、甲苯 (50 mL)、3-碘代甲苯 (45 mmol)、CuCl (4 mmol)、NaOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下,加热至回流,反应 3 h,至薄层层析检测无 1,3,5-三(苯胺基)苯,停止搅拌,冷却至 50 °C,减压浓缩,加入甲醇 20 mL,过滤,固体用二氯甲烷提取五次,每次 50 mL,合并二氯甲烷层,浓缩,粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶,活性炭脱色,得白色固体,即化合物(G),产率 75 %,熔点 184~185 °C。

实施例 8、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中,依次加入 1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯 (10 mmol)、甲苯 (50 mL)、碘代苯 (45 mmol)、CuCl (4 mmol)、NaOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下,加热至回流,反应 3 h,至薄层层析检测无 1,3,5-三(4-甲氧基苯胺基)苯,停止搅拌,冷却至 50 °C,减压浓缩,加入甲醇 20 mL,过滤,固体用二氯甲烷提取五次,每次 50 mL,合并二氯甲烷层,浓缩,粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶,活性炭脱色,得白色固体,即化合物(H),产率 78 %,熔点 196~198 °C。

实施例 9、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中,依次加入 1,3,5-三(4-碘苯基)苯 (10 mmol)、二甲苯 (50 mL)、二苯胺 (45 mmol)、CuI (4 mmol)、KOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下,加热至回流,反应 6 h,至薄层层析检测无 1,3,5-三(4-碘苯基)苯,停止搅拌,冷却至 50 °C,减压浓缩,加入甲醇 20 mL,过滤,固体用二氯甲烷提取五次,每次 50 mL,合并二氯甲烷层,浓缩,粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶,活性炭脱色,得白色固体,即化合物(I),产率 70 %,熔点 270~272 °C。

实施例 10、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中,依次加入 1,3,5-

三(4-碘苯基)苯 (10 mmol)、硝基苯 (50 mL)、4,4'-二甲基二苯胺 (45 mmol)、CuI (4 mmol)、NaOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (1 mmol)。在氮气保护下, 加热至 140 °C, 反应 6 h, 至薄层层析检测无 1,3,5-三(4-碘苯基)苯, 停止搅拌, 减压浓缩, 加入甲醇 20 mL, 过滤, 固体用二氯甲烷提取五次, 每次 50 mL, 合并二氯甲烷层, 浓缩, 粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶, 活性炭脱色, 得白色固体, 即化合物(J), 产率 65 %, 熔点 272~273 °C。

实施例 11、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中, 依次加入 1,3,5-三(4-碘苯基)苯 (10 mmol)、二甲苯 (50 mL)、N-(3-甲基苯基)-N-苯胺 (45 mmol)、CuBr (4 mmol)、K₂CO₃ (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (1 mmol)。在氮气保护下, 加热至 140 °C, 反应 6 h, 至薄层层析检测无 1,3,5-三(4-碘苯基)苯, 停止搅拌, 减压浓缩, 加入甲醇 20 mL, 过滤, 固体用二氯甲烷提取五次, 每次 50 mL, 合并二氯甲烷层, 浓缩, 粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶, 活性炭脱色, 得白色固体, 即化合物(K), 产率 70 %, 熔点 235~236 °C。

实施例 12、实施例 11 方法中, 以 N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺取代 N-(3-甲基苯基)-N-苯胺, 则得白色固体化合物(L), 产率 65 %, 熔点 232~233 °C。

实施例 13、实施例 11 方法中, 以 N-(3,5-二甲基苯基)-N-苯胺取代 N-(3-甲基苯基)-N-苯胺, 则得白色固体化合物(M), 产率 68 %, 熔点>300 °C。

实施例 14、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中, 依次加入 4,4',4''-三碘代三苯胺 (10 mmol)、二甲苯 (50 mL)、二苯胺 (45 mmol)、CuCl (4 mmol)、KOH (45 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.8 mmol)。在氮气保护下, 加热至回流, 反应 6 h, 至薄层层析检测无 4,4',4''-三碘代三苯胺, 停止搅拌, 冷却至 50 °C, 减压浓缩, 固体用二氯甲烷提取五次, 每次 50 mL, 合并二氯甲烷层, 浓缩, 粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶, 活性炭脱色, 得白色固体, 即化合物(N), 产率 65 %, 熔点 239~240 °C。

实施例 15、实施例 14 方法中, 以 N-(3-甲基苯基)-N-苯胺取代二苯胺, 则得白色固体化合物(O), 产率 75 %, 熔点 207~209 °C。

实施例 16、实施例 14 方法中, 以 N-(3,4-二甲基苯基)-N-苯胺取代二苯胺, 则得淡黄色固体化合物(P), 产率 55 %, 熔点 263~265 °C。

实施例 17、实施例 14 方法中, 以 N-(2,4-二甲基苯基)-N-苯胺取代二苯胺, 则得淡黄色固体化合物(Q), 产率 50 %, 熔点 216~218 °C。

实施例 18、在装有搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器的三口烧瓶中, 依次加入 1,4-二碘苯 (10 mmol)、正辛烷(50 mL)、4,4'-二甲基二苯胺 (25 mmol)、CuCl (3 mmol)、无水碳酸钾粉末(40 mmol)和 1,10-菲啰啉 (0.5 mmol)。在氮气保护下, 升温至 130 °C, 反应 4 h, 至薄层层析检测无 1,4-二碘苯, 停止搅拌, 冷却至 70 °C, 减压浓缩, 固体用二氯甲烷

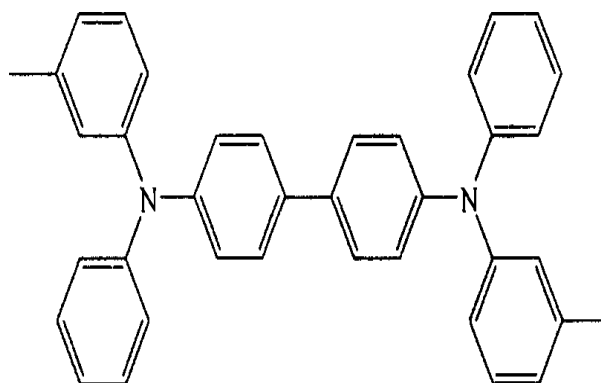
提取五次，每次 50 mL，合并二氯甲烷层，浓缩，粗产物用二氯甲烷/甲醇重结晶，活性炭脱色，得白色固体，即化合物(R)，产率 50 %，熔点 270~271 °C。

实施例 19、实施例 18 方法中，以 4,4'-二碘联苯取代 1,4-二碘苯，以咪唑取代 4,4'-二甲基二苯胺，则得淡黄色固体化合物(S)，产率 70 %，熔点 270~272 °C。

专利名称(译)	三芳胺类空穴传输材料的制备新方法		
公开(公告)号	CN1769369A	公开(公告)日	2006-05-10
申请号	CN200510030678.5	申请日	2005-10-20
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	吕银祥 徐伟		
发明人	吕银祥 徐伟		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞		
其他公开文献	CN100345933C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及三芳胺类空穴传输材料的制备方法。本发明的制备方法中使用一种新型催化体系——金属卤化物/1，10-菲咯啉(1，10-Phenanthroline)/碱，使得芳香仲胺与芳香性碘代物的反应条件更温和，反应时间缩短，反应收率提高，从而极大的降低了生产成本，适用于大规模生产和应用。



(A)