



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103525400 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201310422629. 0

(22) 申请日 2013. 09. 17

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130012 吉林省长春市繁荣路 5299 号

(72) 发明人 李贺 彭勃 姜晓晨

(74) 专利代理机构 长春众益专利商标事务所

(普通合伙) 22211

代理人 余岩

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C07C 15/60 (2006. 01)

C07C 1/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种苯乙烯基衍生物类机电致发光材料及其制备方法

(57) 摘要

一种苯乙烯基衍生物类机电致发光材料，
该材料的结构通式如下：
$$\text{R}_2 \sim \text{R}_1 \sim \text{R}_2$$
其中， R_1 基团为 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 的芳香基团， R_2 基团为 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ 芳族杂环基、 $\text{C}_9\text{--C}_{15}$ 稠环芳基。本发明提供的苯乙烯基类衍生物，在分子设计上，化学结构对称，形成一定程度的共轭，咔唑基团，芴、蒽都是很好的助色基团，实现对性能的改善，用本发明的材料制作成的蓝光器件能够满足工业化生产的需求。由于具有较高的发光效率，可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料，应用在电致发光器件上，通过应用实施例的数据结果显示，与对比材料相比有明显提高，是非常有前景的一类机电致发光材料。

1. 一种苯乙烯基衍生物类有机电致发光材料,其特征在于:该材料的结构通式如式(1)所示:



式(1);

其中, R_1 基团为 C_6-C_{12} 的芳香基团, R_2 基团为 C_8-C_{18} 芳族杂环基、 C_9-C_{15} 稠环芳基。

2. 根据权利要求1所述的一种苯乙烯基衍生物类有机电致发光材料,其特征在于: R_1 基团为苯基或联苯基; R_2 基团为 N-苯基-3-吡啶基、4-(9,10-二(2-萘基)蒽基)苯。

3. 根据权利要求1或2所述的一种苯乙烯基衍生物类有机电致发光材料的制备方法,其特征在于:按摩尔比为 1:2~3.5 称取含 R_1 取代基的 4,4'-二苄基磷酸二乙酯和 R_2 取代基的醛类化合物;加入叔丁醇钾,叔丁醇钾与含 R_1 取代基的 4,4'-二苄基磷酸二乙酯 1:2~2.5;反应温度为 $25^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$,反应时间为 10~20 小时;反应完毕后,反应液冷却至室温,重结晶,静置,过滤,得到的滤饼,用甲苯重结晶,得到所述苯乙烯基类衍生物。

一种苯乙烯基衍生物类有机电致发光材料及其制备方法

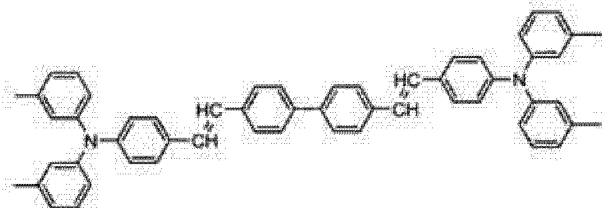
技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,具体涉及一种苯乙烯基衍生物类有机发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 联苯乙烯衍生物被认为是一类较好的蓝色发光材料,分子因为空间位阻效应而呈非平面结构,发光颜色与它们的取代基有关,电致发光峰多在 440-490nm 间。为了提高发光器件的色纯度和发光效率,通常在主体发光材料中加入少量掺杂材料,主体的波长根据掺杂材料的波长而改变,因此根据掺杂材料的种类可以获得具有所需波长的光。本研究尝试将咔唑环引入联苯乙烯中,希望通过咔唑基团的引入,改善材料的热稳定性,提高器件的稳定性和寿命,咔唑基团的引入还有可能改变材料的刚性、位阻,改善其溶解性、成膜性等等。

[0003] 美国专利 US20080001123 公开了一系列可用作蓝光掺杂材料的苯乙烯类衍生物,其中包括 4,4'-双[4-(二间甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯。其结构式如下所示:



但是该专利并没有该类化合物的合成方法进行细致研究报道,也没有对其应用做进一步探讨。

发明内容

[0004] 本发明为了解决现有蓝光材料无法满足工业化生产的问题,提供了一种具有较高发光效率,成本低,产率及纯度高的一种苯乙烯基衍生物类有机发光材料及其制备方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种苯乙烯基衍生物类有机发光材料,该材料的结构通式如下:



其中, R_1 基团为 C_6-C_{12} 的芳香基团, R_2 基团为 C_8-C_{18} 芳族杂环基、 C_9-C_{15} 稠环芳基。

[0006] 优选 R_1 基团为苯基或联苯基;优选 R_2 基团为 N-苯基-3-咔唑基、4-(9,10-二(2-萘基)蒽基)苯。

[0007] 更优选的本发明苯乙烯基衍生物类有机发光材料是:

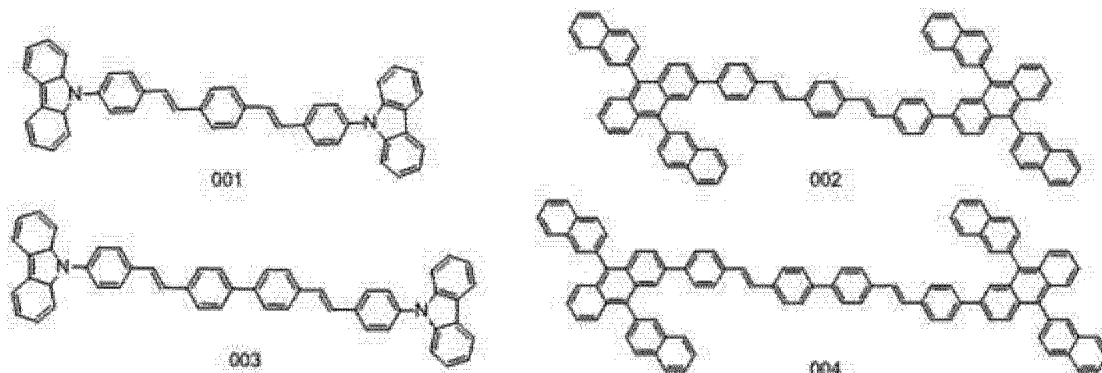
R_1 为苯基, R_2 为 N-苯基-3-咔唑基;

R_1 为联苯基, R_2 为 N-苯基-3-咔唑基;

R_1 为苯基, R_2 为 4-(9,10-二(2-萘基)蒽基)苯;

R_1 为联苯基, R_2 为 4-(9,10-二(2-萘基)蒽基)苯。

[0008] 苯乙烯基衍生物类有机发光材料,其为如下 001-004 化学结构式中任意一个:



以上一些就是具体的结构形式,但是这系列化合物不局限于所列的这些化学结构。凡是以结构式(1)为基础, R_1 , R_2 基团分别为定义的所有范围内基团的简单变换的化合物都应该包含在内。

[0009] 本发明中还提供所述苯乙烯基类有机发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

按摩尔比为 1:2~3.5 称取含 R_1 取代基的 4,4'-二苄基磷酸二乙酯和 R_2 取代基的醛类化合物;加入叔丁醇钾,叔丁醇钾与含 R_1 取代基的 4,4'-二苄基磷酸二乙酯 1:2~2.5;反应温度为 25℃~30℃,反应时间为 10~20 小时;反应完毕后,反应液冷却至室温,重结晶,静置,过滤,得到的滤饼,用甲苯重结晶,得到所述苯乙烯基类衍生物。

[0010] 本发明的有益效果是:

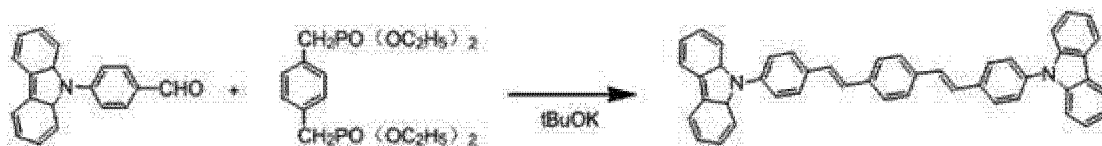
1、本发明提供的苯乙烯基类衍生物,在分子设计上,化学结构对称,形成一定程度的共轭,咔唑基团,苄、苊都是很好的助色基团,实现对性能的改善,用本发明的材料制作成的蓝光器件能够满足工业化生产的需求。

[0011] 特别是当 R 为 N-苄基咔唑基时,制备得到的该类有机发光材料在稀溶液中的发光效率可达到 97%,在薄膜中的发光效率可达到 61%。

[0012] 2、本发明的苯乙烯基类衍生物由于具有较高的发光效率,可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上,通过应用实施例的数据结果显示,与对比材料相比有明显提高,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

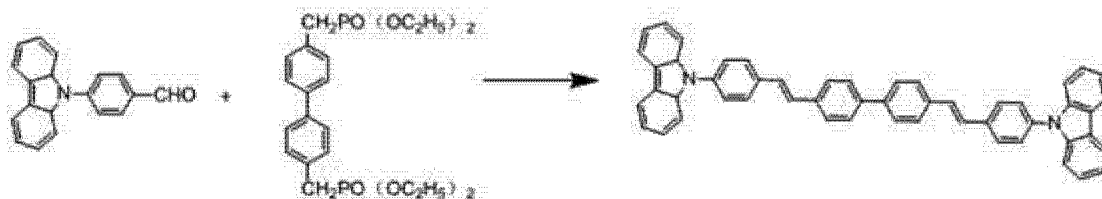
具体实施方式

[0013] 实施例 1 化合物 001 的合成路线如下:



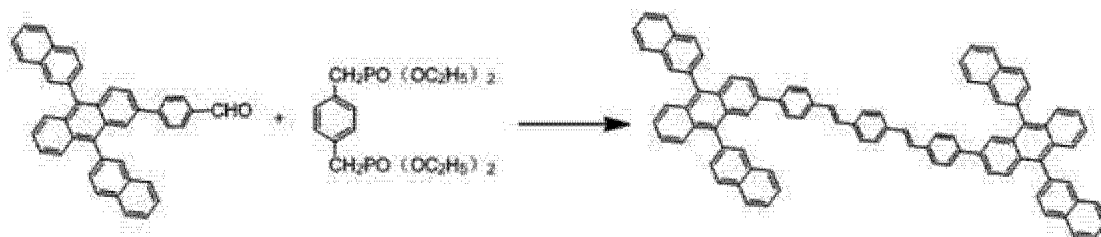
在常温下将 3.78g (10mmol) 4,4'-二苄基磷酸二乙酯苯, 5.47g (20mmol) 4-(8H-咔唑-9(9H)-基)苯甲醛, 2.24g (20mmol) 叔丁醇钾以及 50mL 四氢呋喃溶液, 搅拌溶解后加入到 250mL 反应瓶中, 设定反应温度为 25℃, 反应时间为 12 小时, 反应结束后, 反应液冷却至室温, 将反应产物倒入 100mL 乙醇中搅拌, 静置析出黄绿色固体, 过滤, 得到的滤饼用甲苯重结晶后得到亮黄色固体粉末, 干燥后得到 5.35g, 收率为 87%, 纯度为 99.0%。元素分析: 质谱: 计算值为 614.78; 测试值为 614.76。元素分析: 计算值为 C: 89.87%; H: 5.57%; N: 4.56%; 测试值为 C: 89.86%; H: 5.56%; N: 4.58%。

[0014] 实施例 2 化合物 002 的合成路线如下：



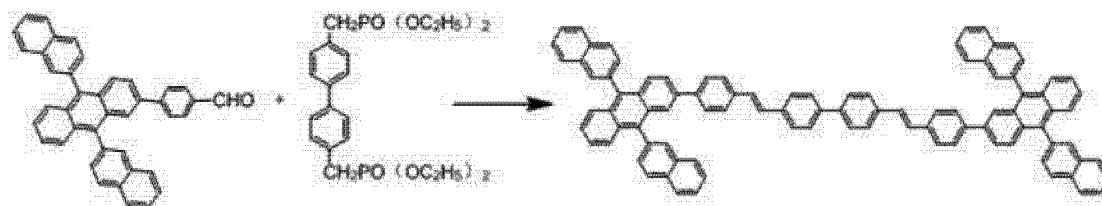
在常温下将 4.54g(10mmol)4,4'-二苄基磷酸二乙酯联苯,6.83g(25mmol)4-(8H-咔唑-9(9H)-基)苯甲醛,2.47g(22mmol)叔丁醇钾以及 50mL 四氢呋喃溶液,搅拌溶解后加入到 250mL 反应瓶中,设定反应温度为 26℃,反应时间为 14 小时,反应结束后,反应液冷却至室温,将反应产物倒入 100mL 乙醇中搅拌,静置析出黄绿色固体,过滤,得到的滤饼用甲苯重结晶后得到亮黄色固体粉末,干燥后得到 6.15g,收率为 89%,纯度为 99.0%。元素分析:质谱:计算值为 690.87;测试值为 690.85。元素分析:计算值为 C: 90.40%;H: 5.54%;N: 4.05%;测试值为 C: 90.41%;H: 5.56%;N: 4.02%。

[0015] 实施例 3 化合物 003 的合成路线如下：



在常温下将 3.78g(10mmol)4,4'-二苄基磷酸二乙酯苯,16.04g(30 mmol)4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯甲醛,2.69g(24mmol)叔丁醇钾以及 50mL 四氢呋喃溶液,搅拌溶解后加入到 250mL 反应瓶中,设定反应温度为 27℃,反应时间为 16 小时,反应结束后,反应液冷却至室温,将反应产物倒入 100mL 乙醇中搅拌,静置析出黄绿色固体,过滤,得到的滤饼用甲苯重结晶后得到亮黄色固体粉末,干燥后得到 9.80g,收率为 86%,纯度为 99.0%。元素分析:质谱:计算值为 1139.42;测试值为 1139.43。元素分析:计算值为 C:94.87%;H: 5.13%;测试值为 C: 94.88%;H: 5.12%。

[0016] 实施例 4 化合物 004 的合成路线如下：



在常温下将 4.54g(10mmol)4,4'-二苄基磷酸二乙酯联苯,18.71g(35mmol)4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯甲醛,2.81g(25mmol)叔丁醇钾以及 50mL 四氢呋喃溶液,搅拌溶解后加入到 250mL 反应瓶中,设定反应温度为 28℃,反应时间为 18 小时,反应结束后,反应液冷却至室温,将反应产物倒入 100mL 乙醇中搅拌,静置析出黄绿色固体,过滤,得到的滤饼用甲苯重结晶后得到亮黄色固体粉末,干燥后得到 5.35g,收率为 84%,纯度为 99.0%。元素分析:质谱:计算值为 1215.52;测试值为 1215.54。元素分析:计算值为 C: 94.86%;H: 5.14%;测试值为 C: 94.85%;H: 5.15%。

[0017] 应用实施案例

我们分别将样品配制成浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的溶液,使用 Edinburdh-FLS920 设备,旋涂法制作成薄膜,分别测试了它们的发光效率,具体数据如下表。

[0018] 表 1 实施例中获得化合物的发光效率

化合物	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
101	95%	53%
102	97%	61%
103	96%	58%
104	92%	51%

从表 1 的数据可以看出,新合成的四种化合物在稀溶液中发光效率和薄膜中的发光效率较高,根据应用实例,我们将材料应用到有机电致发光器件中,通过数据测试与比较,我们确实发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料,特别是性能比较好的发光主体材料和传输材料,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0019] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	一种苯乙烯基衍生物类机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103525400A	公开(公告)日	2014-01-22
申请号	CN201310422629.0	申请日	2013-09-17
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	李贺 彭勃 姜晓晨		
发明人	李贺 彭勃 姜晓晨		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07C15/60 C07C1/34		
代理人(译)	余岩		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种苯乙烯基衍生物类机电致发光材料，该材料的结构通式如下：其中，R1基团为C6-C12的芳香基团，R2基团为C8-C18芳族杂环基、C9-C15稠环芳基。本发明提供的苯乙烯基类衍生物，在分子设计上，化学结构对称，形成一定程度的共轭，唑基团，苄、蒽都是很好的助色基团，实现对性能的改善，用本发明的材料制作成的蓝光器件能够满足工业化生产的需求。由于具有较高的发光效率，可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料，应用在电致发光器件上，通过应用实施例的数据结果显示，与对比材料相比有明显提高，是非常有前景的一类机电致发光材料。

