



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104629722 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201310551489.7

(22)申请日 2013.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104629722 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(73)专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130000 吉林省长春市高新开发区繁荣路5299号

(72)发明人 马晓宇 李文军 李贺 张英

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 13/62(2006.01)

C07C 1/32(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07C 211/54(2006.01)

C07C 209/68(2006.01)

(56)对比文件

JP 2003261473 A,2003.09.16,

CN 101219921 A,2008.07.16,

KR 20120095765 A,2012.08.29,

Si-Chun Yuan等.Rigid Linear and Star-

Shaped π -Conjugated 2,2':6',2''-

Terpyridine Ligands with Blue Emission.

《Org. Lett.》.2006,

Qingdong Zheng等. π -Conjugated

Dendritic Nanosized Chromophore with

Enhanced Two-Photon Absorption.《Chem.

Mater.》.2005,

Guang S. He等.Stimulated Rayleigh-

Bragg scattering in a three-photon

absorbing medium and its phase-

conjugation property.《J. Opt. Soc. Am.

B》.2007,

审查员 周劼聪

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

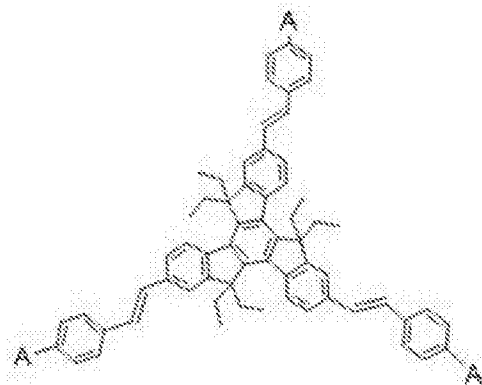
一种茈类有机电致发光材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法,解决现有发光材料的发光效率仍不能满足OLED的要求的技术问题。有机电致发光材料是以以茈并茈类化合物为基础,在此基础上引入取代基合成的一类新型有机电致发光材料。不同取代基的引入,使该材料相比单纯的茈并茈类有更好的平面结构和共轭体系,可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位,得到所需的浅蓝色有机电致发光材料。该材料在稀溶液中的发光效率为96%,在薄膜中的发光效率为83%,表明该茈并茈类化合物具有高的发光效率。与5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茈并茈相比,本发明提供的茈并茈类有机电致发光材料的制备方法,其合成和提纯比较简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高,纯度高,HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料能够实

现效率的显著提高,在成膜性能,寿命的方面都有明显的提高。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,该材料的具体结构通式如式(1)所示:



式(1)

式中,A独立地选自2-萘基、2-蒎基、N-苯基-2-呋唑基、三芳胺基、2-茚基、2-非那烯基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

(1) 按摩尔比为2:1称取二甲基甲酰胺和三氯氧磷,冰水浴反应1小时,室温搅拌1小时,按摩尔比为1:1称取三氯氧磷和5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴; 90℃搅拌2个小时,调节pH值在6-8范围内,经过萃取,干燥,旋转蒸,重结晶,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛固体;

(2) 按摩尔比为2:1称取4-溴苄基磷酸二乙酯,加入叔丁醇钾,低温搅拌3个小时,向反应液中滴加5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛的四氢呋喃溶液,反应2小时,室温反应2小时,经分液,萃取,干燥,浓缩,重结晶,对所得的固体进行减压干燥,得到,三(4-溴苄烯基)-二茚并芴类衍生物固体;

(3) 按摩尔比为1:4.0~6.5称取茚并芴类溴取代物与含A取代基的硼酸类化合物,用溶剂溶解;加入碳酸钠和溶剂;碳酸钠与茚并芴类溴取代物的摩尔比为3~4:1;溶剂为四氢呋喃和水;四氢呋喃与水的体积比为2:1;对反应体系脱气;加入催化剂四(三苯基磷)钯,四(三苯基磷)钯与茚并芴类溴取代物的摩尔比为1:50~100;将反应体系的温度升温到70-80℃,反应24~30小时;冷却,抽滤,洗涤,干燥后,得到所述的星状茚并芴类衍生物。

一种茈类有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

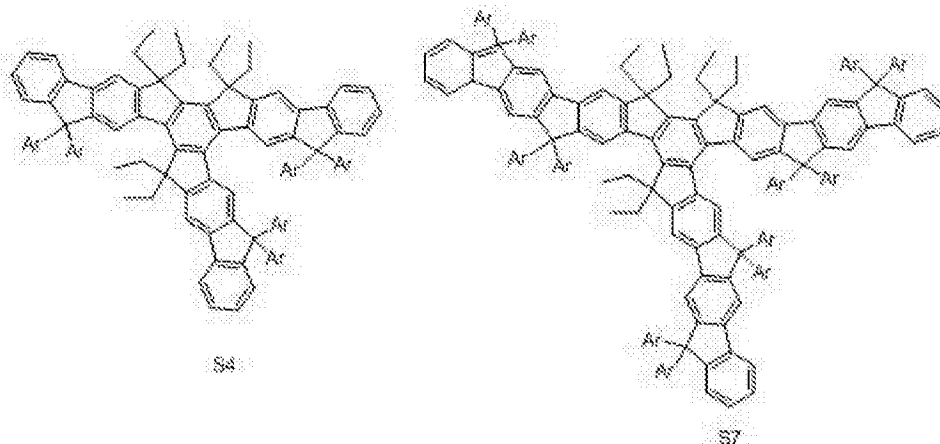
[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,具体涉及一种茈并茈类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

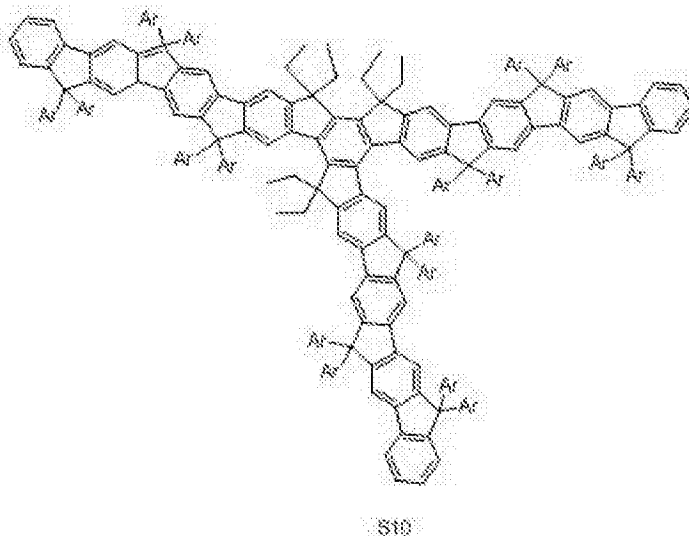
[0002] 在众多的有机电致发光材料中,含茈并茈结构的化合物是重要的组成部分,茈并茈类化合物和茈一样,均具有较刚性的结构,此外,这类化合物还具有热稳定性好、发光效率高等优点,因此,无论是热稳定性还是荧光量子效率都较好,是开发新型OLED材料的理想前驱物。

[0003] 异三聚茈是三聚茈的同分异构体,由于结构的不同而致使两个化合物苯环直接相互共轭作用及命名不同。传统的合成方法调节繁琐苛刻,而且收率较低,限制了其研究和开发利用。

[0004] 2009年台湾大学杨吉水课题组报道了新型星状异三聚茈并茈并茈系列衍生物;以全烷基取代的异三聚茈为核心、芳基取代的茈并茈为拓展共轭结构单元。研究显示:该类化合物拥有较好的稳定性和蓝光发光性能,普遍拥有较高的荧光量子效率(70%以上)(J.-S. Yang, H.-H. Huang, Y.-H. Liu, S.-M. peng. Org. , 2009, 11, 4942)。



[0005]



[0006] 茚并芴类小分子发光材料具有较高的荧光量子效率,化学修饰性强,易于提纯,颜色范围宽等优点。目前对茚并芴类发光材料的研究工作主要是集中在,通过对茚并芴进行取代修饰,或是将茚并芴衍生物单元引入高分子材料等途径以提高发光材料的发光性能。但是现有的茚并芴类小分子发光材料仍不能满足OLED对使用寿命与发光效率的要求。

发明内容

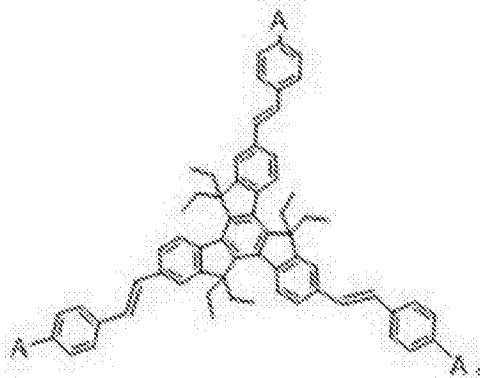
[0007] 本发明为解决现有技术中茚并芴类发光材料不能够满足OLED的使用要求的技术问题,而提供了一种制备方法简单,发光效率高,寿命长的茚并芴类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0009] 一种茚并芴类有机电致发光材料,该材料的具体结构通式如式(1)所示:

[0010]

式(1)



[0011] 其中,A独立地选自C₆-C₂₀苯基、C₆-C₂₀取代苯基、C₆-C₂₀芳族杂环基、C₆-C₂₀取代的芳族杂环基。

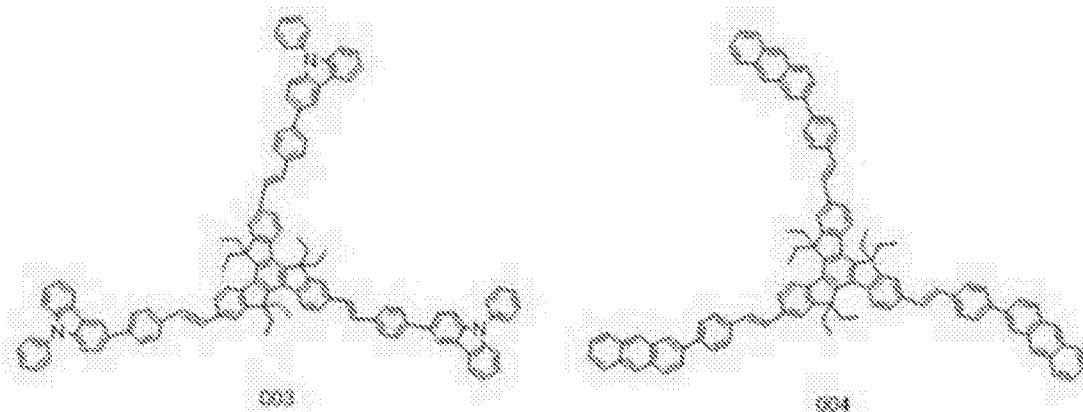
[0012] 优选本发明的化合物是:A各自独立地选自2-萘基、2-蒽基、N-苯基-2-呋唑基、三芳胺基、2-苊基、2-菲那烯基。

[0013] 上述优选本发明的茚并芴类有机电致发光材料,具体的结构式分别对应为如下001-006的化学结构式:

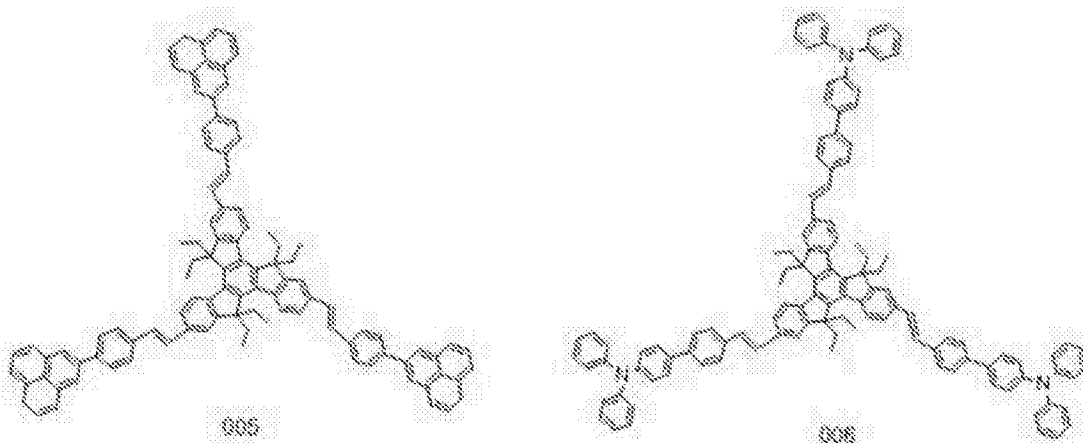
[0014]



[0015]



[0016]



[0017] 以上一些就是该化合物的具体的结构形式,但是这系列化合物不局限与所列的这些化学结构。凡是以结构式(1)为基础,A基团分别为之前给出的具体结构的任意组合都应该包含在内。

[0018] 茚并芴类有机电致发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

[0019] 按摩尔比为2:1称取二甲基甲酰胺和三氯氧磷,按摩尔比为1:1称取三氯氧磷和5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴。冰水浴反应1小时,室温搅拌1小时,90℃搅拌2个小时,调节pH值在6-8范围内,经过萃取,干燥,旋转蒸,重结晶,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛固体。

[0020] 按摩尔比为2:1称取4-溴苄基磷酸二乙酯和5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛,低温反应2小时,室温反应2小时。经分液,萃取,干燥,浓缩,,重结晶,对所得的固体进行减压干燥,,得到,三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物固体。

[0021] 按摩尔比为1:4.0~6.5称取茚并芴类溴取代物与含A取代基的硼酸类化合物,用溶剂溶解;加入碳酸钠和溶剂;碳酸钠与茚并芴类溴取代物的摩尔比为3~4:1;溶剂为四氢呋喃和水;四氢呋喃与水的体积比为2:1。对反应体系脱气;加入催化剂四(三苯基磷)钯,四(三苯基磷)钯与茚并芴类溴取代物的摩尔比为1:50~100;将反应体系的温度升温到70-80℃,反应24~30小时;冷却,抽滤,洗涤,干燥后,得到所述的星状茚并芴类衍生物。

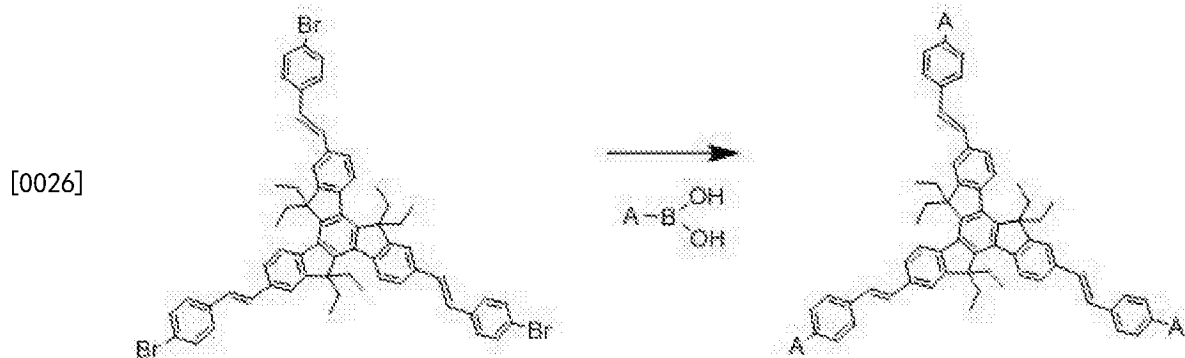
[0022] 本发明的有益效果是:

[0023] 1、本发明提供的异三聚茚类有机电致发光材料是以5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴为基础,在此基础上引入双键,合成的一类新型烯烃类有机电致发光材料。不同取代基的引入,使该材料相比单纯的茚并芴类有更好的平面结构和共轭体系。该材料在稀溶液中的发光效率为96%,在薄膜中的发光效率为83%,表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。

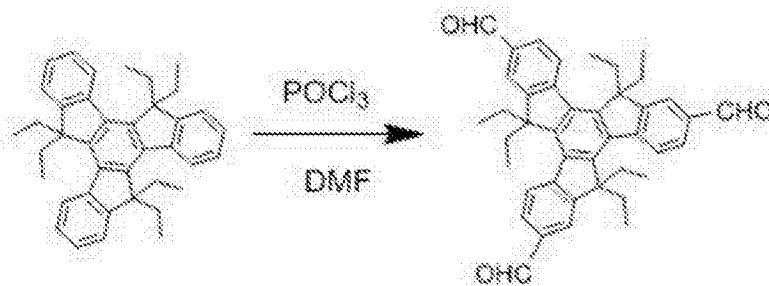
[0024] 2、本发明提供的茚并芴类有机电致发光材料的制备方法,其合成和提纯比较简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高,纯度高,HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料能够实现效率的显著提高,在成膜性能,寿命的方面都有明显的提高。

具体实施方式

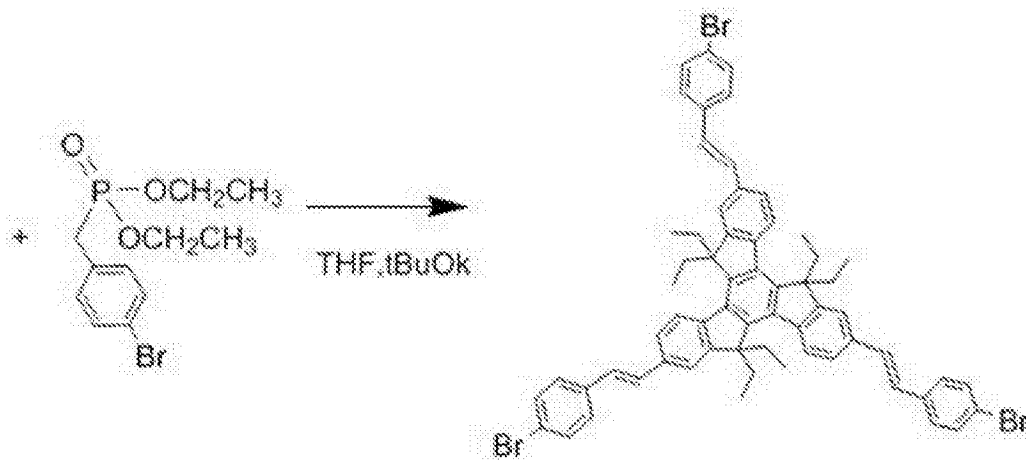
[0025] 本发明提供的茚并芴类有机电致发光材料,是2,8,13-三溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴为原料,反应得到星状茚并芴类衍生物,其具体合成路线如下:



[0027] 2,8,13-三溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴的合成方法:



[0028]



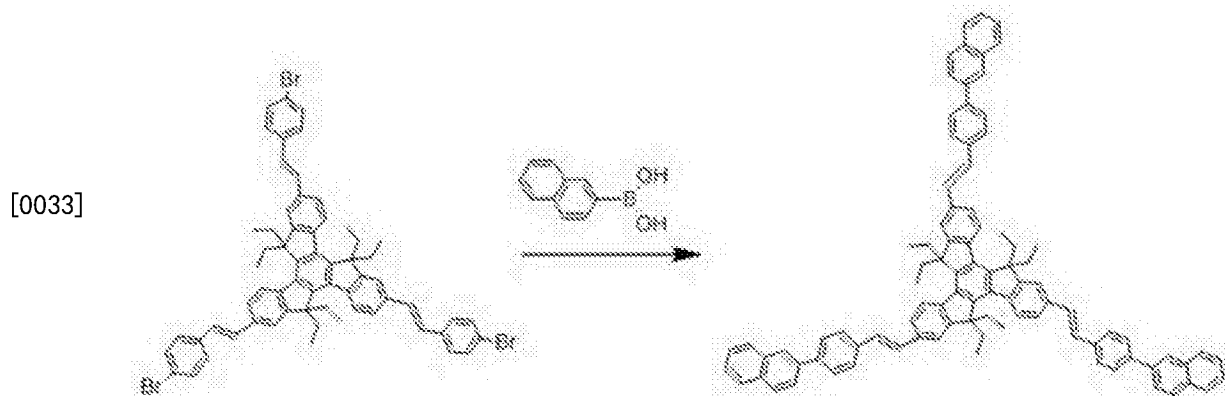
[0029] 在有干燥管的三口瓶中,加入干燥的二甲基甲酰胺6.2mL(0.08mol)和三氯氧磷3.8mL(0.04mol),冰水浴搅拌1小时,室温搅拌1小时。加入5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴10g(0.04mol)和二甲基甲酰胺20mL,混合物在90℃搅拌2个小时,适当冷却后,加入碎冰或冷水5g,强烈搅拌条件下,先加入质量分数为40%的氢氧化钠溶液,再加入饱和醋酸钠溶液中,调节pH在6-8范围内,最后用氯仿萃取。萃取物用大量的盐水连续冲洗,无水硫酸镁干燥,过夜,旋转蒸发抽干,乙酸乙酯重结晶,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛50.56g微黄色固体。

[0030] 在氮气保护条件下,加入4-溴苄基磷酸二乙酯104.42g及四氢呋喃100ml,冷却到-65℃后,加入叔丁醇钾50.00g,低温搅拌3小时后,向反应液中滴加5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茚并芴-2,8,13-三醛的四氢呋喃溶液180ml,反应2小时,边搅拌边升

温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到80.09g的黄白色固体三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物有机发光材料。HPLC纯度大于98%。

[0031] 实施例1:化合物001的合成

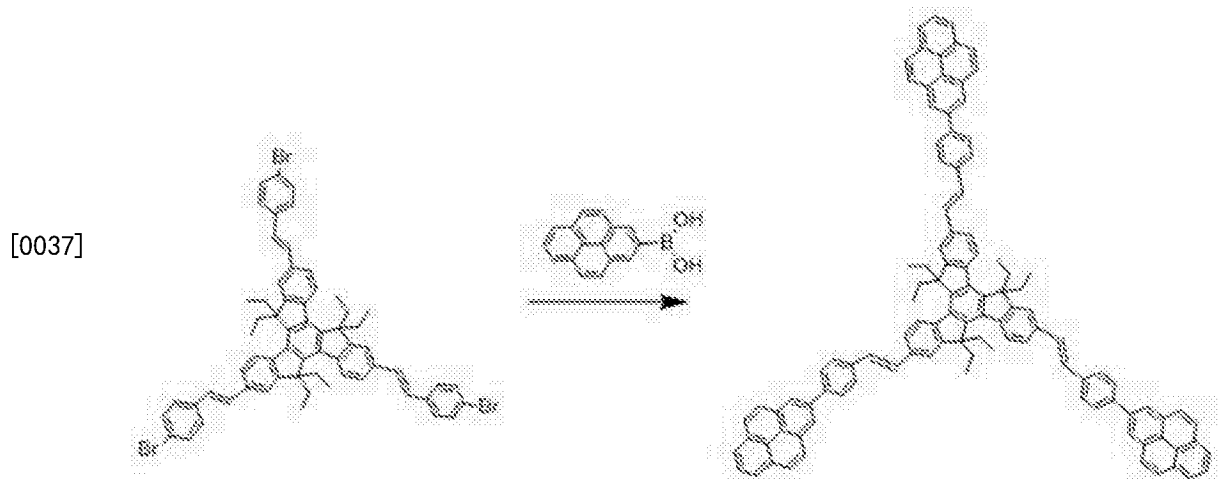
[0032] 具体合成路线如下式所示:



[0034] 将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g(10mmol),2-萘硼酸6.88g(40mmol),碳酸钠3.18g(30mmol),四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶,脱气,加入四(三苯基磷)钯0.12g(0.10mmol),升温至70℃,反应24小时,冷却至室温,析出固体后,抽滤,滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴烯炔类衍生物8.96g,产率75%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1195.61;测试值为1195.62。元素分析:计算值为C:93.42%;H:6.58%;测试值为 C:93.41%;H:6.59%。

[0035] 实施例2:化合物002的合成

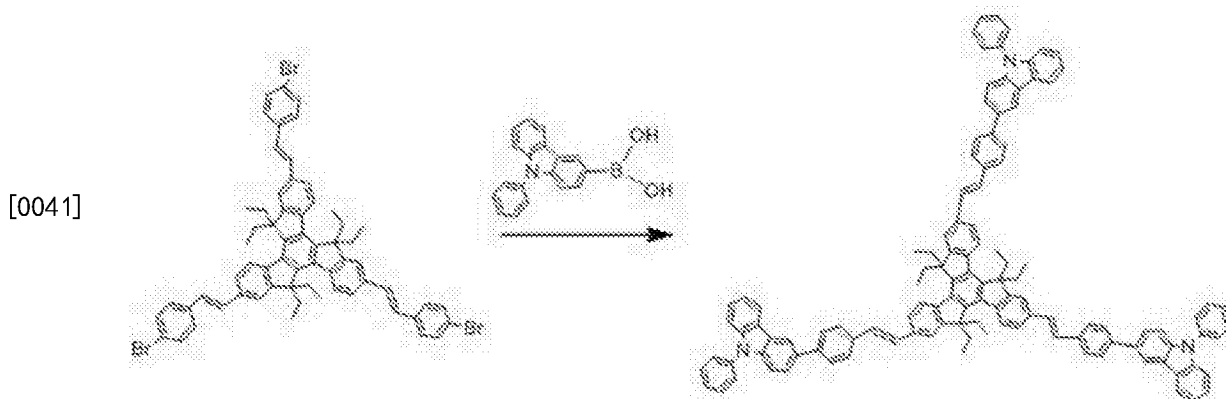
[0036] 具体合成路线如下式所示:



[0038] 将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g(10mmol),2-萘基硼酸11.07g(45mmol),碳酸钠3.39g(32mmol),四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶,脱气,加入四(三苯基磷)钯0.14g(0.12mmol),升温至72℃,反应25小时,冷却至室温,析出固体后,抽滤,滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到星状茚并芴烯炔类衍生物10.77g,产率76%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1417.85;测试值为1417.83。元素分析:计算值为C:94.03%;H:5.97%;测试值为 C:94.04%;H:5.96%。

[0039] 实施例3:化合物003的合成

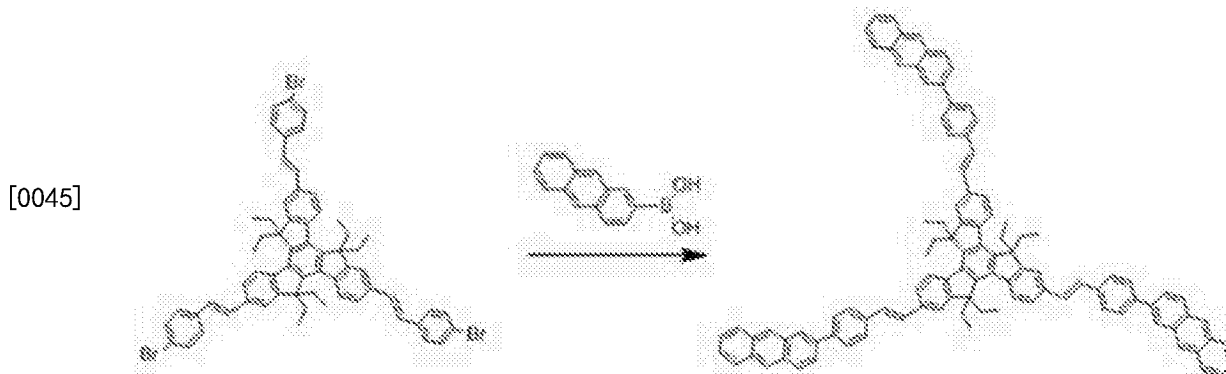
[0040] 具体合成路线如下式所示:



[0042] 将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g (10mmol), N-苯基咔唑基硼酸14.35g (50mmol), 碳酸钠3.60g (34mmol), 四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯0.16g (0.14mmol), 升温至74℃, 反应26小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到星状茚并芴烯烃类衍生物11.56g, 产率75%以上, HPLC纯度大于98%。质谱: 计算值为1541.01; 测试值为1541.03。元素分析: 计算值为C: 91.19%; H: 6.08%; N: 2.73%; 测试值为 C: 91.18%; H: 6.09%; N: 2.73%。

[0043] 实施例4:化合物004的合成

[0044] 具体合成路线如下式所示:

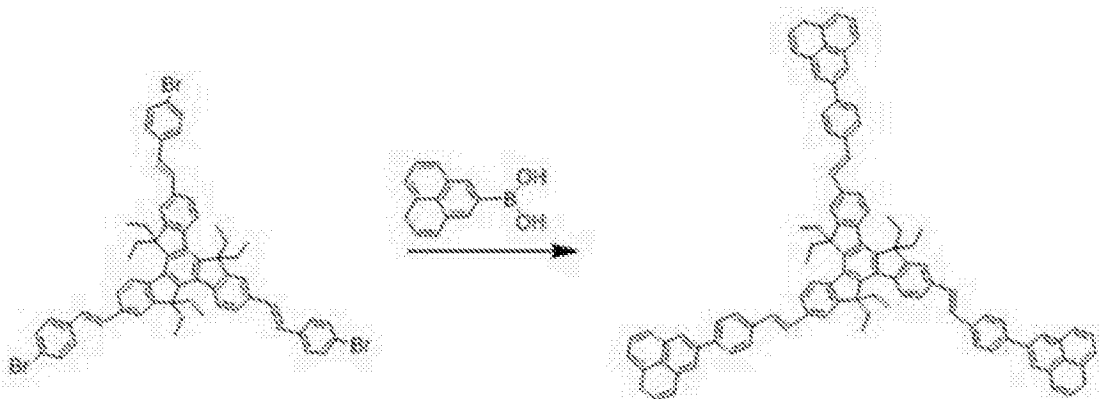


将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g (10mmol), 2-萘基硼酸12.21g (55mmol), 碳酸钠3.81g (36mmol), 四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯0.18g (0.16mmol), 升温至76℃, 反应27小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到星状茚并芴烯烃类衍生物10.22g, 产率76%以上, HPLC纯度大于98%。质谱: 计算值为1345.79; 测试值为1345.78。元素分析: 计算值为C: 93.71%; H: 6.29%; 测试值为 C: 93.73%; H: 6.27%。

[0046] 实施例5:化合物005的合成

[0047] 具体合成路线如下式所示:

[0048]

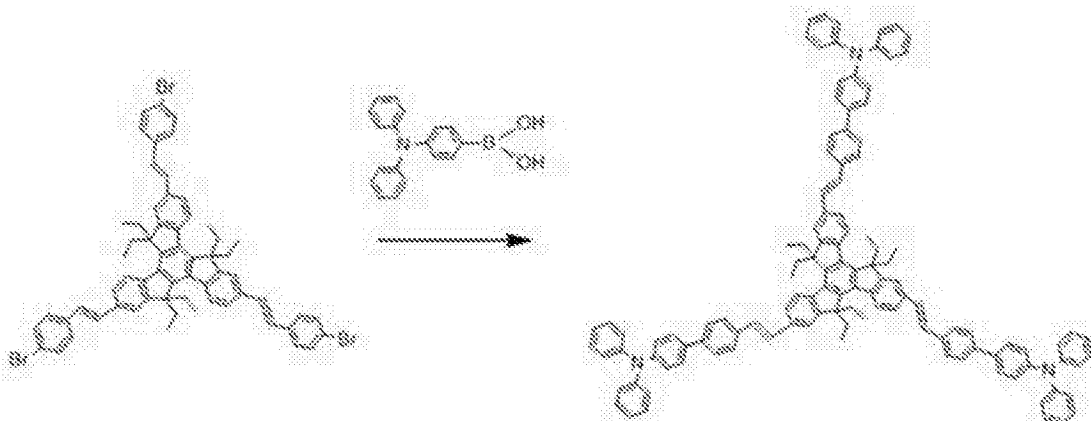


[0049] 将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g (10mmol), 2-萘烯基硼酸12.60g (60mmol), 碳酸钠4.02g (38mmol), 四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯0.20g (0.18mmol), 升温至78℃, 反应28小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到星状茚并芴烯炔类衍生物10.34g, 产率79%以上, HPLC纯度大于98%。质谱: 计算值为1309.76; 测试值为1309.75。元素分析: 计算值为C: 93.54%; H: 6.46%; 测试值为 C: 93.55%; H: 6.45%。

[0050] 实施例6: 化合物006的合成

[0051] 具体合成路线如下式所示:

[0052]



[0053] 将三(4-溴苯乙烯基)-二茚并芴类衍生物10.54g (10mmol), 4-(二苯基氨基)苯基硼酸18.79g (65mmol), 碳酸钠4.23g (40mmol), 四氢呋喃200ml和水100ml加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯0.23g (0.20mmol), 升温至80℃, 反应30小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到星状茚并芴烯炔类衍生物12.06g, 产率78%以上, HPLC纯度大于98%。质谱: 计算值为1547.06; 测试值为1547.04。元素分析: 计算值为C: 90.83%; H: 6.45%; N: 2.72%; 测试值为 C: 90.82%; H: 6.46%; N: 2.70%。

[0054] 应用实施案例

[0055] 我们将对比样品5, 5, 10, 10, 15, 15-六乙基-10, 15-二氢-5H-二茚并芴(S)、产物001-006分别配制成浓度为 1×10^{-6} 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。

[0056] 表1 实施例中所得到化合物的发光效率

[0057]

化合物	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
对比样品 S	79%	60%
001	92%	78%
002	93%	70%
003	93%	71%
004	93%	73%
005	94%	76%
006	96%	83%

[0058] 从表1的数据可以看出,目标产物001-006与对比样品比较,在稀溶液中的发光效率、薄膜中的发光效率都有明显提高。通过数据比较,我们发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0059] 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)	一种茆类机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104629722B	公开(公告)日	2017-05-24
申请号	CN201310551489.7	申请日	2013-11-09
[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	马晓宇 李文军 李贺 张英		
发明人	马晓宇 李文军 李贺 张英		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/62 C07C1/32 C07D209/86 C07C211/54 C07C209/68		
其他公开文献	CN104629722A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种机电致发光材料及其制备方法，解决现有发光材料的发光效率仍不能满足OLED的要求的技术问题。机电致发光材料是以以茆并茆类化合物为基础，在此基础上引入取代基合成的一类新型机电致发光材料。不同取代基的引入，使该材料相比单纯的茆并茆类有更好的平面结构和共轭体系，可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位，得到所需的浅蓝色机电致发光材料。该材料在稀溶液中的发光效率为96%，在薄膜中的发光效率为83%，表明该茆并茆类化合物具有高的发光效率。与5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-二茆并茆相比，本发明提供的茆并茆类机电致发光材料的制备方法，其合成和提纯比较简单，成本低廉，可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高，纯度高，HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料能够实现效率的显著提高，在成膜性能，寿命的方面都有明显的提高。

