



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103045232 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201210397673. 6

C07C 13/62 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 18

C07C 1/32 (2006. 01)

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

C07C 43/215 (2006. 01)

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路
5299 号

C07C 41/30 (2006. 01)

C07C 35/44 (2006. 01)

C07C 29/32 (2006. 01)

(72) 发明人 马晓宇 王辉 李文军

C07C 43/23 (2006. 01)

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

H01L 51/54 (2006. 01)

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C07D 471/04 (2006. 01)

C07C 211/54 (2006. 01)

C07C 209/68 (2006. 01)

C07C 217/80 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

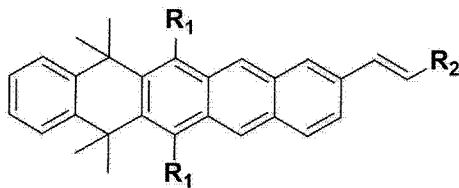
(54) 发明名称

二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法
和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法和应用。解决现有蓝光有机发光材料发光效率及寿命低的技术问题。该材料是以二氢并五苯化合物为基础, 相比蒽类衍生物有更大的平面结构和共轭体系, 并且由于引进了甲基和其他稠环类的芳基取代基, 使二氢并五苯烯炔类有机发光材料的性能有了很大的改善, 是一类新型的高性能的电致发光材料。本发明还提供了二氢并五苯烯炔类有机发光材料的制备方法, 通过优化反应条件, 使反应溶剂改为常见的溶剂, 便于操作, 容易提纯, 大幅度提高产率, 并降低了成本。本发明的二氢并五苯烯炔类有机发光材料应用到有机电致发光材料上, 具有高的发光效率。

1. 二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于,该材料的结构通式如式(1)所示:



式(1)

其中, R_1 为芳胺基、 C_{10} - C_{19} 稠环芳基、 C_{11} - C_{31} 取代的稠环芳基、 C_4 - C_{12} 芳族杂环基或 C_5 - C_{18} 取代的芳族杂环基; R_2 为苯基、对甲基苯基或对甲氧基苯基。

2. 如权利要求 1 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为:N-苯基-3-吡啶基、3-吡啶基、三芳胺基、10-苯基-2-萘基、9,9-二甲基-2-萘基或 2-萘基。

3. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为 N-苯基-3-吡啶基, R_2 为苯基。

4. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为 3-吡啶基, R_2 为苯基。

5. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为三芳胺基, R_2 为苯基。

6. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为 10-苯基-2-萘基, R_2 为苯基。

7. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为 9,9-二甲基-2-萘基, R_2 为对甲氧基苯基。

8. 如权利要求 2 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料,其特征在于, R_1 为 2-萘基, R_2 为对甲基苯基。

9. 如权利要求 1 所述的二氢并五苯烯炔类有机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 1:2.2~2.5 称取 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮和含 R_1 取代基的卤化物,分别用四氢呋喃溶解;在丙酮浴条件下,向含 R_1 取代基的卤化物的四氢呋喃溶液中滴加正丁基锂,正丁基锂与含 R_1 取代基的卤化物摩尔比为 1:1.05~1.1,反应 2~6 小时,滴加 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 8~10 小时,经萃取、分液、浓缩、重结晶后,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯醇类衍生物;

(2) 称取含 R_1 取代基的二氢并五苯醇类衍生物,加入浓硫酸中,室温反应 9~11 个小时,经水解、重结晶、抽滤、洗涤、烘干,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯类衍生物;

(3) 称取镁条若干,加碘引发,加入含 R_1 取代基的二氢并五苯类衍生物的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应 2~2.5 小时,继续滴加 N,N-二甲基甲酰胺,然后慢慢地升至室温,继续反应 3~4 小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯醛类衍生物;

(4) 按摩尔比为 1:2.0~2.2 称取含 R_1 取代基的二氢并五苯醛类衍生物和含 R_2 取代基的磷酸二乙酯;在氮气保护条件下,加入苄基磷酸二乙酯和四氢呋喃,冷却到 $-65^{\circ}\text{C} \sim -70^{\circ}\text{C}$

后,加入叔丁醇钾,反应 2~2.5 小时,向反应液中滴加二氢并五苯醛类衍生物的溶液,继续反应 2~2.5 小时,升至室温,继续反应 2~2.5 小时后,经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶,得到二氢并五苯烯炔类有机发光材料;

其中,所述的 R_1 为芳胺基、 C_{10} - C_{19} 稠环芳基、 C_{11} - C_{31} 取代的稠环芳基、 C_4 - C_{12} 芳族杂环基或 C_5 - C_{18} 取代的芳族杂环基; R_2 为苯基、对甲基苯基或对甲氧基苯基。

10. 如权利要求 1 所述的二氢并五苯烯炔类有机发光材料的应用,其特征在于,该材料可作为发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上。

二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,特别涉及一种二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件作为一种平板显示技术,具有诸如自发光、高亮度、宽视角、超薄、低能耗、响应速度快、可卷曲、可实现全色发光等众多优点,而备受人们的关注。通过采用适当的器件结构、器件制作技术和有机材料,使有机电致发光器件的性能得到明显提高。比如,在全色显示方面,高效率、稳定的绿色有机电致发光器件已达实用化程度,与绿色有机电致发光器件相比,蓝色有机电致发光器件还不能够完全满足全色显示的要求,其效率和色纯度尤其需要提高。然而,制作蓝色有机电致发光器件必然用到蓝光有机发光材料,但是,由于蓝光有机发光材料发光效率及亮度不高,寿命很低等问题,而使蓝色有机电致发光器件在全色显示方面的应用受到一定的限制。目前,蓝光有机发光材料主要集中在三芳胺体系,蒽类衍生物,咔唑衍生物,金属配合物等一些经典化合物体系,但是,现有这些蓝光有机发光材料还纯在着应用的难题,比如寿命,亮度,效率较低,无法满足产业化的需求;并且,这些材料的合成方法复杂,提纯困难,合成过程中还会用到比较有毒性的原料。因此,如何开发性能优良的蓝光有机发光材料就是当务之急。

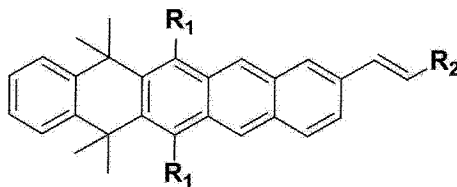
发明内容

[0003] 本发明为解决现有蓝光有机发光材料发光效率低及寿命短的技术问题,而提供一种发光效率高,寿命长的二氢并五苯烯炔类有机发光材料;还提供了一种二氢并五苯烯炔类有机发光材料的制备方法及其应用。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0005] 二氢并五苯烯炔类有机发光材料,该材料的结构通式如式(1)所示:

[0006]



[0012] R_1 为三芳胺基, R_2 为苯基;

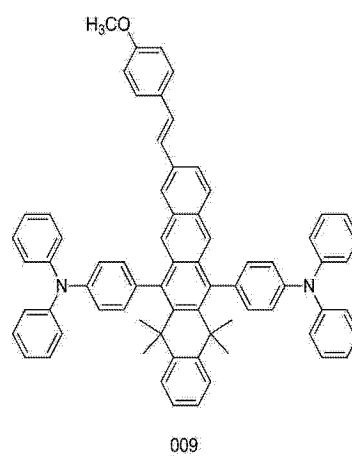
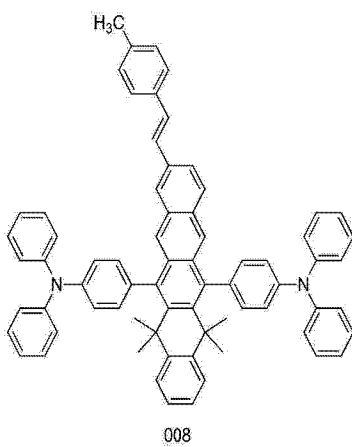
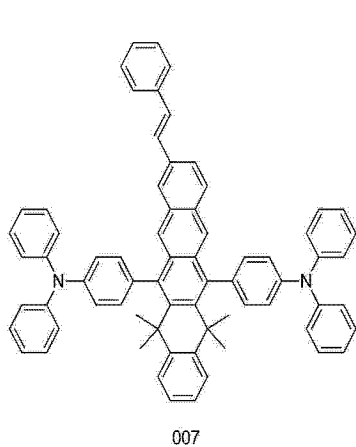
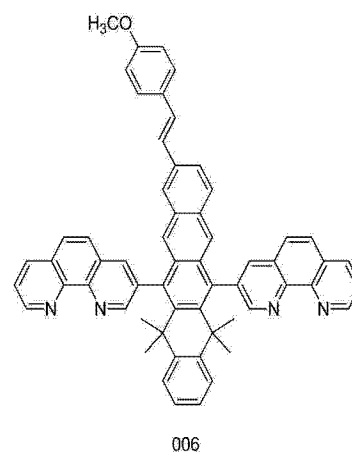
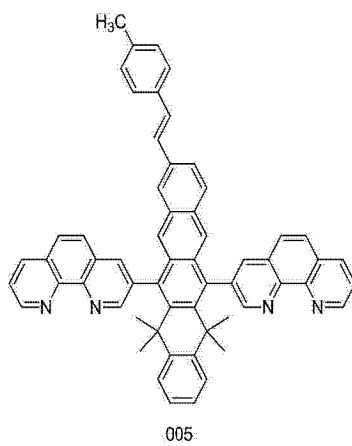
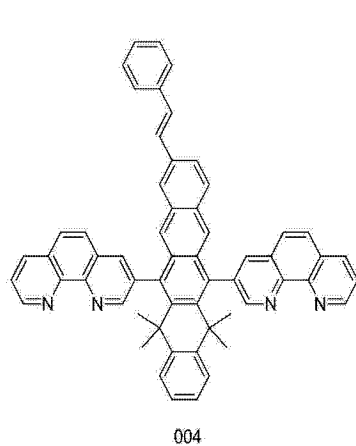
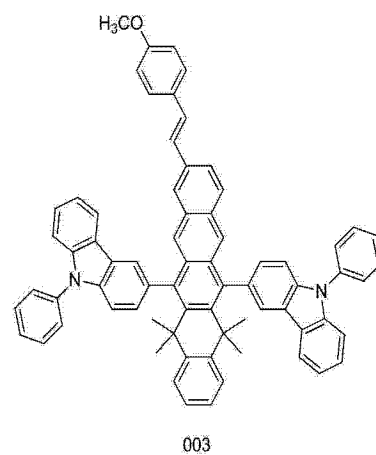
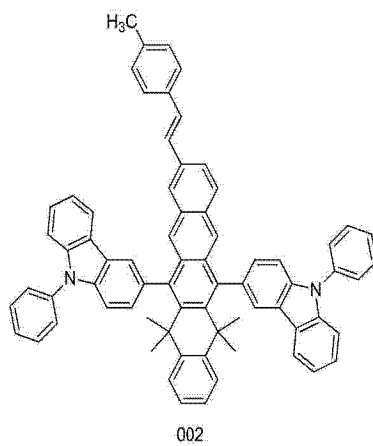
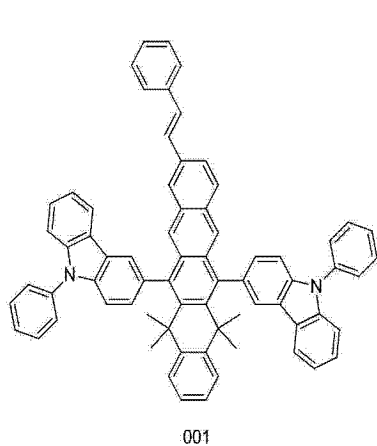
[0013] R_1 为 10- 苯基 -2- 萘基, R_2 为苯基;

[0014] R_1 为 9,9- 二甲基 -2- 萘基, R_2 对甲氧基苯基;

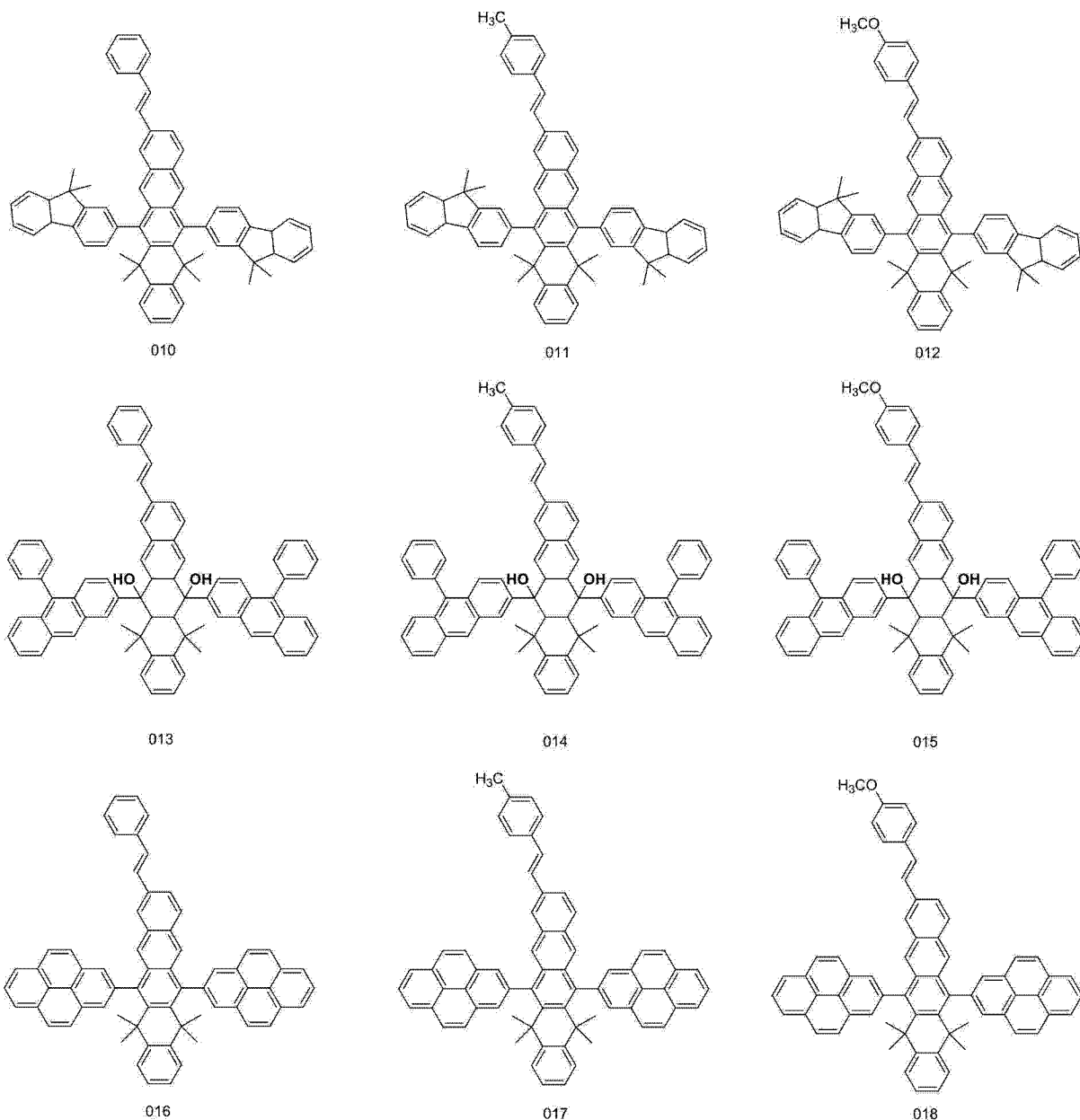
[0015] R_1 为 2- 萘基, R_2 为对甲基苯基。

[0016] 二氢并五苯烯炔类有机发光材料, 其为如下化学结构式 001-018 中的任意一个:

[0017]



[0018]



[0019] 以上一些就是具体的结构形式,但是这系列化合物不局限与所列的这些化学结构。凡是式(1)为基础, R_1 和 R_2 基团分别为之前给出的具体结构的任意结构,凡是这些基团及其取代的这些基团的简单变换的化合物都应该包含在内。

[0020] 二氢并五苯烯炔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:

[0021] (1)按摩尔比为 1:2.2~2.5 称取 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮和含 R_1 取代基的卤化物,分别用四氢呋喃溶解;在丙酮浴条件下,向含 R_1 取代基的卤化物的四氢呋喃溶液中滴加正丁基锂,正丁基锂与含 R_1 取代基的卤化物摩尔比为 1:1.05~1.1,反应 2~6 小时,滴加 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 8~10 小时,经萃取、分液、浓缩、重结晶后,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯醇类衍生物;

[0022] (2)称取含 R_1 取代基的二氢并五苯醇类衍生物,加入浓硫酸中,室温反应 9~11 个小时,经水解、重结晶、抽滤、洗涤、烘干,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯类衍生物;

[0023] (3)称取镁条若干,加碘引发,加入含 R_1 取代基的二氢并五苯类衍生物的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应 2~2.5 小时,继续滴加 N,N-二甲基甲酰胺,然后慢慢地升至室温,继续反应 3~4 小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含 R_1 取代基的二氢并五苯醛类衍生物;

[0024] (4)按摩尔比为 1:2.0~2.2 称取含 R_1 取代基的二氢并五苯醛类衍生物和含 R_2 取代基的磷酸二乙酯;在氮气保护条件下,加入苄基磷酸二乙酯和四氢呋喃,冷却到 $-65^{\circ}\text{C} \sim -70^{\circ}\text{C}$ 后,加入叔丁醇钾,反应 2~2.5 小时,向反应液中滴加二氢并五苯醛类衍生物溶液,继续反应 2~2.5 小时,升至室温,继续反应 2~2.5 小时后,经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶,得到二氢并五苯烯烃类有机发光材料;

[0025] 其中,所述的 R_1 为芳胺基、 $C_{10}\text{--}C_{19}$ 稠环芳基、 $C_{11}\text{--}C_{31}$ 取代的稠环芳基、 $C_4\text{--}C_{12}$ 芳族杂环基或 $C_5\text{--}C_{18}$ 取代的芳族杂环基; R_2 为苯基、对甲基苯基或对甲氧基苯基。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 本发明制备得到的二氢并五苯烯烃类有机发光材料,该系列衍生物是以二氢并五苯化合物为基础,相比蒽类衍生物有更大的平面结构和共轭体系,同时相对单纯并五苯化合物,由于引进了甲基和其他稠环类的芳基取代基,能够改变该系列衍生物的最低空轨道(LUMO)和最高占有轨道(HOMO),即改变电子跃迁能级,从而改变了发光光谱,使二氢并五苯烯烃类有机发光材料的性能有了很好的改善,是一类新型的高性能的电致发光材料。

[0028] 本发明的二氢并五苯烯烃类有机发光材料的制备方法,通过优化反应条件,使反应溶剂改为常见的溶剂,便于操作,容易提纯,大幅度提高产率,并降低了成本,使制备得到的二氢并五苯烯烃类有机发光材料用于 OLED 器件的制作成为可能,由于该方法制备得到的二氢并五苯烯烃类有机发光材料发光效率比较高,在有机发光器件的应用中有比较好的应用价值。

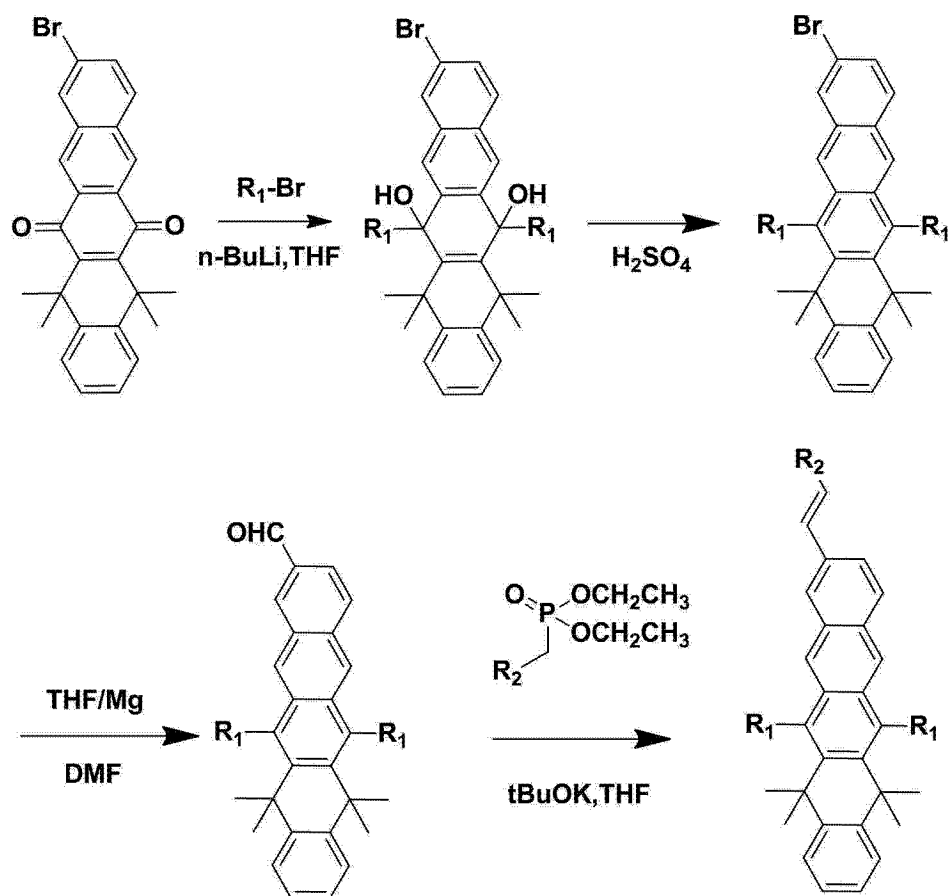
[0029] 本发明制备得到的二氢并五苯烯烃类有机发光材料可以用作有机电致发光器件结构中,由于在二氢并五苯上引入甲基,材料溶解性好,成膜性能良好,容易用作 OLED 器件,特别是通过芳胺基,取代或无取代的稠环芳基,取代或无取代的芳族杂环基等取代基团的引入,可以调节电子跃迁,满足对发光材料的需求,特别是现在所需要的浅蓝发光材料,该类材料具有很高的发光效率,在稀溶液中的发光效率为 97% 左右,在薄膜中的发光效率可达到 60% 左右。

[0030] 具体实施方式

[0031] 本发明提供的二氢并五苯烯烃类有机发光材料,是以 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮、芳基卤化物 $R_1\text{--Br}$ 和含 R_2 取代基的磷酸二乙酯为原料,经过多步反应,得到含 R_1 取代基和 R_2 取代基的二氢并五苯烯烃类有机发光材料。

[0032] 合成路线如下:

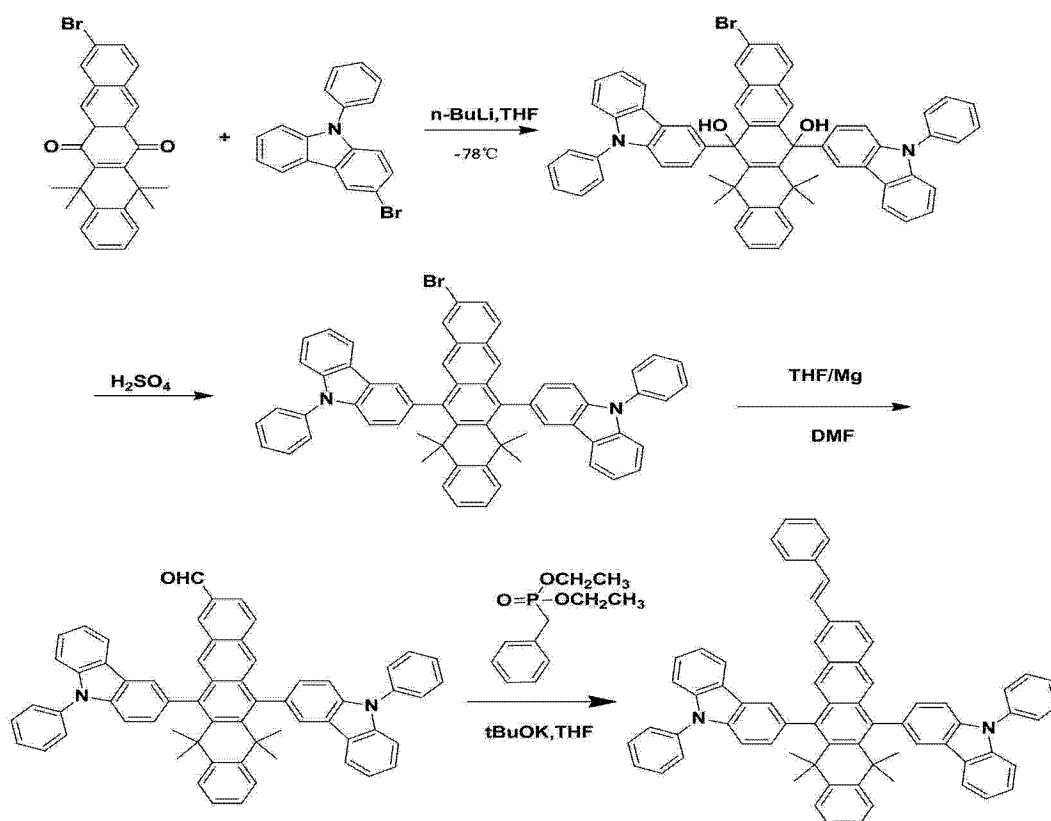
[0033]



[0034] 实施例 1 :化合物 001 的合成

[0035] 具体合成路线如下结构式所示：

[0036]



[0037] (1)在氮气保护体系下,称取 3-溴-N-苯基咪唑 110mmol (49.3g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78℃条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 2 小时,然后滴加 200ml 含 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮 50mmol (22.4g)的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 8 小时后,加入 1M 稀盐酸 100ml,用乙醚 100ml 萃取 3 次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3 重结晶,得到 41.2g 类白色中间体 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯醇类衍生物。

[0038] (2)取 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯醇类衍生物,加入 300ml 浓硫酸中,室温反应 9 小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到 40.7g 类白色 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯类衍生物。

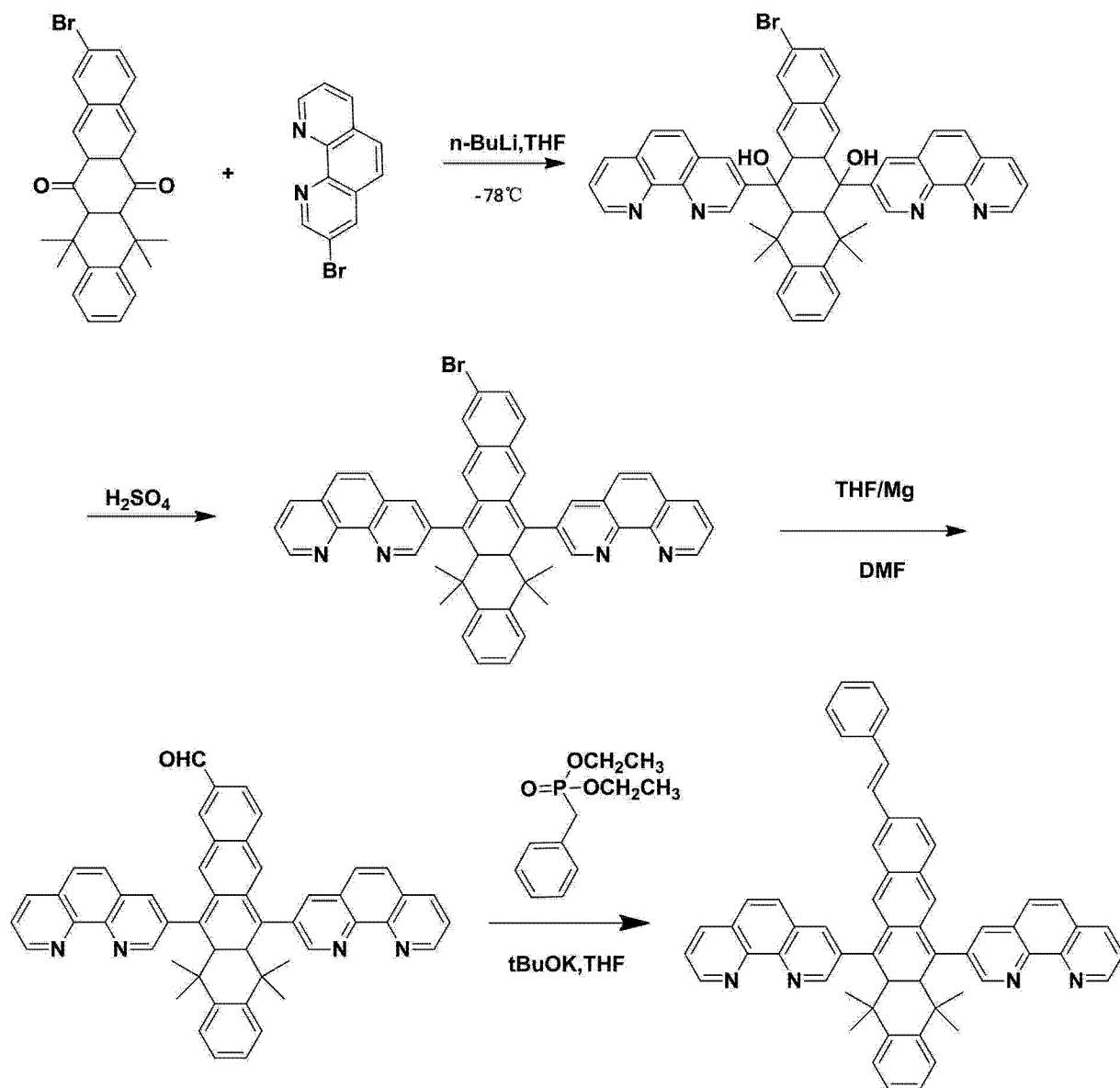
[0039] (3)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml,镁条 1.5g,碘 1 粒,格氏试剂引发后,加入含有 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯类衍生物的四氢呋喃溶液 200ml,在冰水浴条件下,反应 2 小时,向该反应液中滴加 18ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入几滴 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用饱和食盐水清洗有机层,用无水硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 35.7g 白色固体 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯醛类衍生物。

[0040] (4)在氮气保护条件下,加入苄基磷酸二乙酯 17.3g 及四氢呋喃 100ml,冷却到 -65℃后,加入叔丁醇钾 9.1g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml,继续反应 2 小时后,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 30.5g 的黄白色固体 N-苯基-3-咪唑基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 922.43;测试值为 922.40。元素分析:计算值 C:91.07%;H:5.90%;N:3.03%;测试值为: C:91.05%;H:5.91%;N:3.04%。

[0041] 实施例 2:化合物 004 的合成

[0042] 具体合成路线如下结构式所示:

[0043]



[0044] (1)在氮气保护体系下,称取 3- 溴 - 啡罗啉基 110mmol (28.5g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78°C 条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 6 个小时,然后滴加 200ml 含 9- 溴 -5,5,14,14- 四甲基 -4a,5,13a,14- 二氢并五苯 -6,13(4aH,13aH) 二酮 50mmol (22.4g)的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 9 小时后,加入 1M 稀盐酸 100ml,用乙醚 100ml 萃取 3 次,分液,浓缩,用二氯甲烷 :石油醚 =1:3 重结晶,得到 39.4g 类白色中间体 3- 啡罗啉基二氢并五苯醇类衍生物。

[0045] (2)取 3- 啡罗啉基二氢并五苯醇类衍生物,加入 300ml 浓硫酸中,室温反应 10 小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到 37.68g 白色 3- 啡罗啉基二氢并五苯类衍生物。

[0046] (3)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml,镁条 1.5g,碘 1 粒,格氏试剂引发后,加入 3- 啡罗啉基二氢并五苯类衍生物的无水四氢呋喃溶液 200ml,在冰水浴条件下,反应 2.5 小时,向反应液中滴加 18 ml 无水 N,N- 二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 4 小时。加入几滴 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用净水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 =2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 35.7g 白色固体 3- 啡罗啉基二氢并五苯醛类

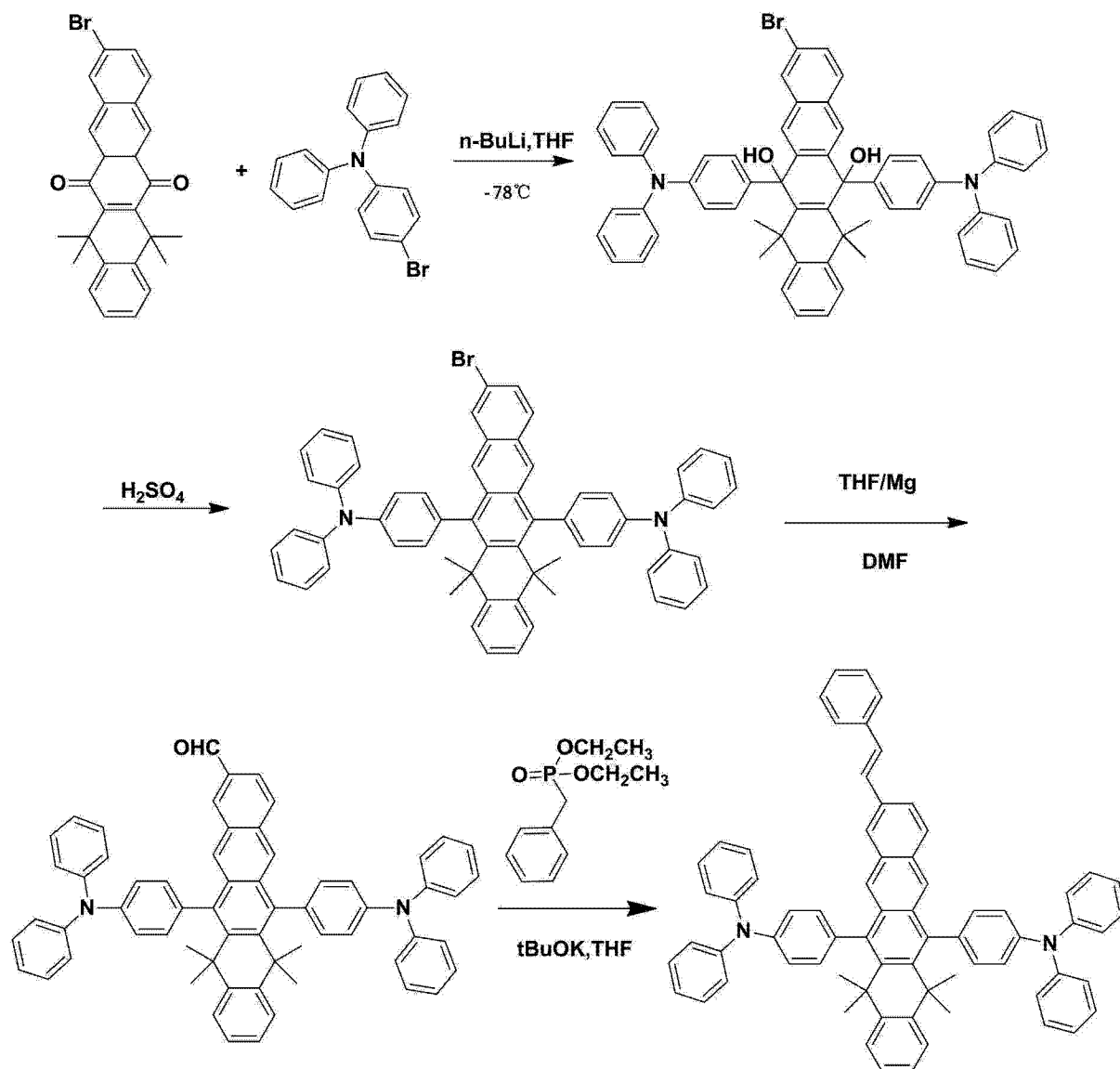
衍生物。

[0047] (4) 在氮气保护条件下,加入对苄基磷酸二乙酯 19.3g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -70°C 后,加入叔丁醇钾 9.1g,反应 2.5 小时后,向反应液中滴加 3- 啡罗啉基二氢并五苯醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2.5 个小时。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,用蒸馏水、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 33.9g 黄白色固体 3- 啡罗啉基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 797.00;测试值为 796.98。元素分析:计算值 C:87.41%;H:5.56%;N:7.03%;测试值为: C:87.42%;H:5.57%;N:7.031%。

[0048] 实施例 3:化合物 007 的合成

[0049] 具体合成路线如下结构式所示:

[0050]



[0051] (1) 在氮气保护条件下,称取 4- 溴 - 三芳胺基 110mmol (35.5g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78°C 条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 4 小时,然后滴加 200ml

含 9- 溴 -5, 5, 14, 14- 四甲基 -4a, 5, 13a, 14- 二氢并五苯 -6, 13(4aH, 13aH) 二酮 50mmol (22. 4g) 的四氢呋喃溶液, 滴加完毕后, 在氮气保护条件下, 室温反应 9 小时后, 加入 1M 稀盐酸 100ml, 用乙醚 100ml 萃取 3 次, 分液, 浓缩, 用二氯甲烷 : 石油醚 = 1 : 3 重结晶, 得到 41. 6g 类白色中间体三芳胺基二氢并五苯醇类衍生物。

[0052] (2) 取三芳胺基二氢并五苯醇类衍生物, 加入 300ml 浓硫酸中, 室温反应 11 小时, 经水解、萃取、分液、重结晶, 得到 40. 2g 类白色三芳胺基二氢并五苯类衍生物。

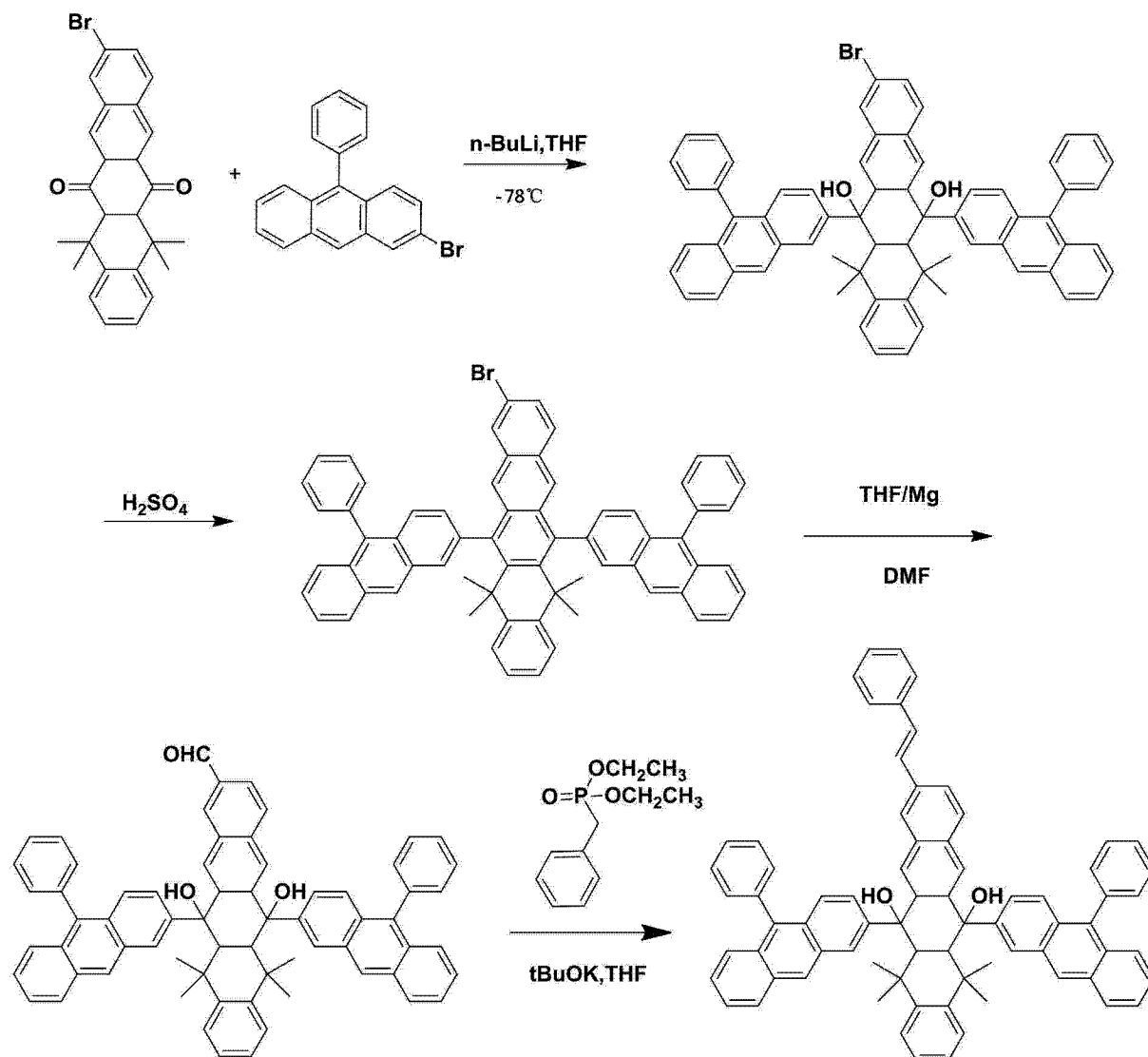
[0053] (3) 在氮气保护条件下, 向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml, 镁条 1. 5g, 碘 1 粒, 格氏试剂引发后, 加入含有三芳胺基二氢并五苯类衍生物的无水四氢呋喃溶液 200ml, 在冰水浴条件下, 反应 2. 3 个小时, 向该反应液中滴加 18ml 无水 N, N- 二甲基甲酰胺后, 然后慢慢地升至室温, 继续反应 3. 5 小时。加入几滴 1M 盐酸, 150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层, 用硫酸钠干燥, 浓缩, 将所得的粗产物柱层析 (环己烷 / 二氯甲烷 = 2/1), 将所得液体旋蒸、干燥, 结果得到 35. 9g 白色固体三芳胺基二氢并五苯醛类衍生物。

[0054] (4) 在氮气保护条件下, 加入苄基磷酸二乙酯 17. 5g 及四氢呋喃 溶液 100ml, 冷却到 -65℃ 后, 加入叔丁醇钾 9. 1g, 反应 2. 5 小时后, 向反应液中滴加三芳胺基二氢并五苯醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml, 反应 2. 5 个小时后, 边搅拌边升温至室温, 继续反应 2. 5 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, 用蒸馏水、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 30. 9g 黄白色固体三芳胺基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱 : 计算值为 926. 46 ; 测试值为 926. 40。元素分析 : 计算值 C: 90. 67% ; H: 6. 70% ; N: 3. 02% ; 测试值为 : C: 90. 65% ; H: 6. 71% ; N: 3. 03%。

[0055] 实施例 4 : 化合物 013 的合成

[0056] 具体合成路线如下结构式所示 :

[0057]



[0058] (1) 在氮气保护条件下,称取 2-溴-10-苯基蒽 110mmol (36.7g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78°C 条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 2 小时,然后滴加用 200ml 含 9-溴-5,5,14,14-四甲基-4a,5,13a,14-二氢并五苯-6,13(4aH,13aH)二酮 50mmol (22.4g) 的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 10 小时后,加入 1M 稀盐酸 100ml,用乙醚 100ml 萃取 3 次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3 重结晶,得到 46.9g 类白色中间体 10-苯基-2-蒽基二氢并五苯醇类衍生物。

[0059] (2) 取 10-苯基-2-蒽基二氢并五苯醇类衍生物,加入 300ml 浓硫酸中,室温反应 9 小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到 45.9g 类白色 10-苯基-2-蒽基二氢并五苯类衍生物。

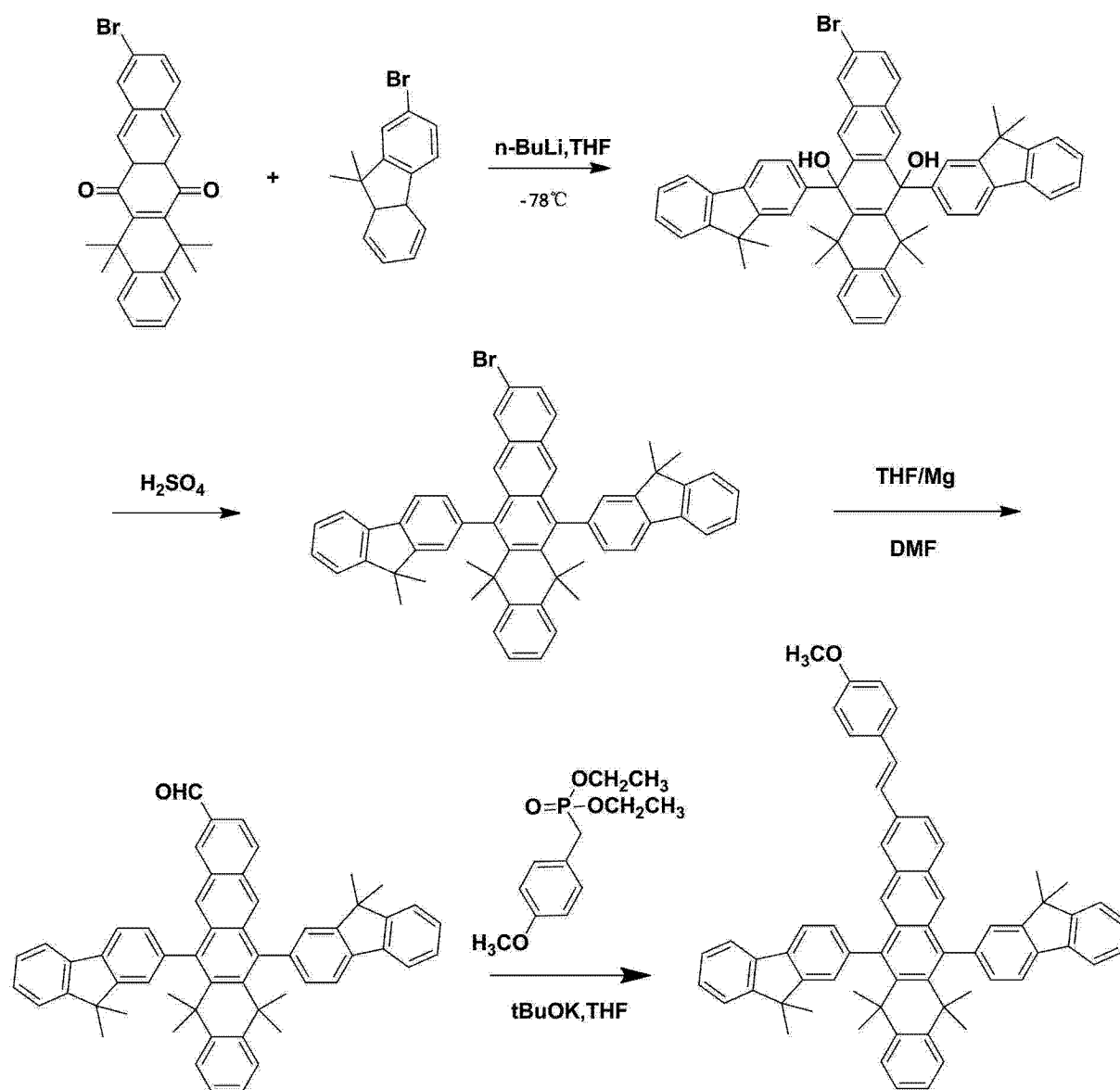
[0060] (3) 在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml,镁条 1.5g,碘 1 粒,格氏试剂引发后,加入含有 10-苯基-2-蒽基二氢并五苯类衍生物的无水四氢呋喃溶液 200ml,在冰水浴条件下,反应 2.1 小时,向该反应液中滴加 18ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 4 个小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 42.35g 白色固体 10-苯基-2-蒽基二氢并五苯醛类衍生物。

[0061] (4) 在氮气保护条件下,加入对苄基磷酸二乙酯 19.3g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -65°C 后,加入叔丁醇钾 9.1g,反应 2.2 小时后,向反应液中滴加 10- 苄基 -3- 蒽基二氢并五苯类醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml,反应 2.5 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2.5 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,用蒸馏水、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 41.71g 黄白色固体 10- 苄基 -2- 蒽基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 981.27;测试值为 981.25。元素分析:计算值 C:90.58%;H:6.16%;O:3.26%;测试值为: C:90.60%;H:6.15%;O:3.27%。

[0062] 实施例 5:化合物 012 的合成

[0063] 具体合成路线如下结构式所示:

[0064]



[0065] (1) 在氮气保护体系下,称取 2- 溴 -9,9- 二甲基芴 110mmol(49.3g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78°C 条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 2 小时,然后滴加用 200ml

含 9- 溴 -5, 5, 14, 14- 四甲基 -4a, 5, 13a, 14- 二氢并五苯 -6, 13(4aH, 13aH) 二酮 50mmol (22. 4g) 的四氢呋喃溶液, 滴加完毕后, 在氮气保护条件下, 室温反应 10 小时后, 加入 1M 稀盐酸 100ml, 用乙醚 100ml 萃取 3 次, 分液, 浓缩, 用二氯甲烷 : 石油醚 =1:3 重结晶, 得到类白色 41. 2g 中间体 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯醇类衍生物。

[0066] (2) 取 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯醇类衍生物, 加入 300ml 浓硫酸中, 室温反应 9 小时, 经水解、萃取、分液、重结晶, 得到 40. 7g 类白色 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯类衍生物。

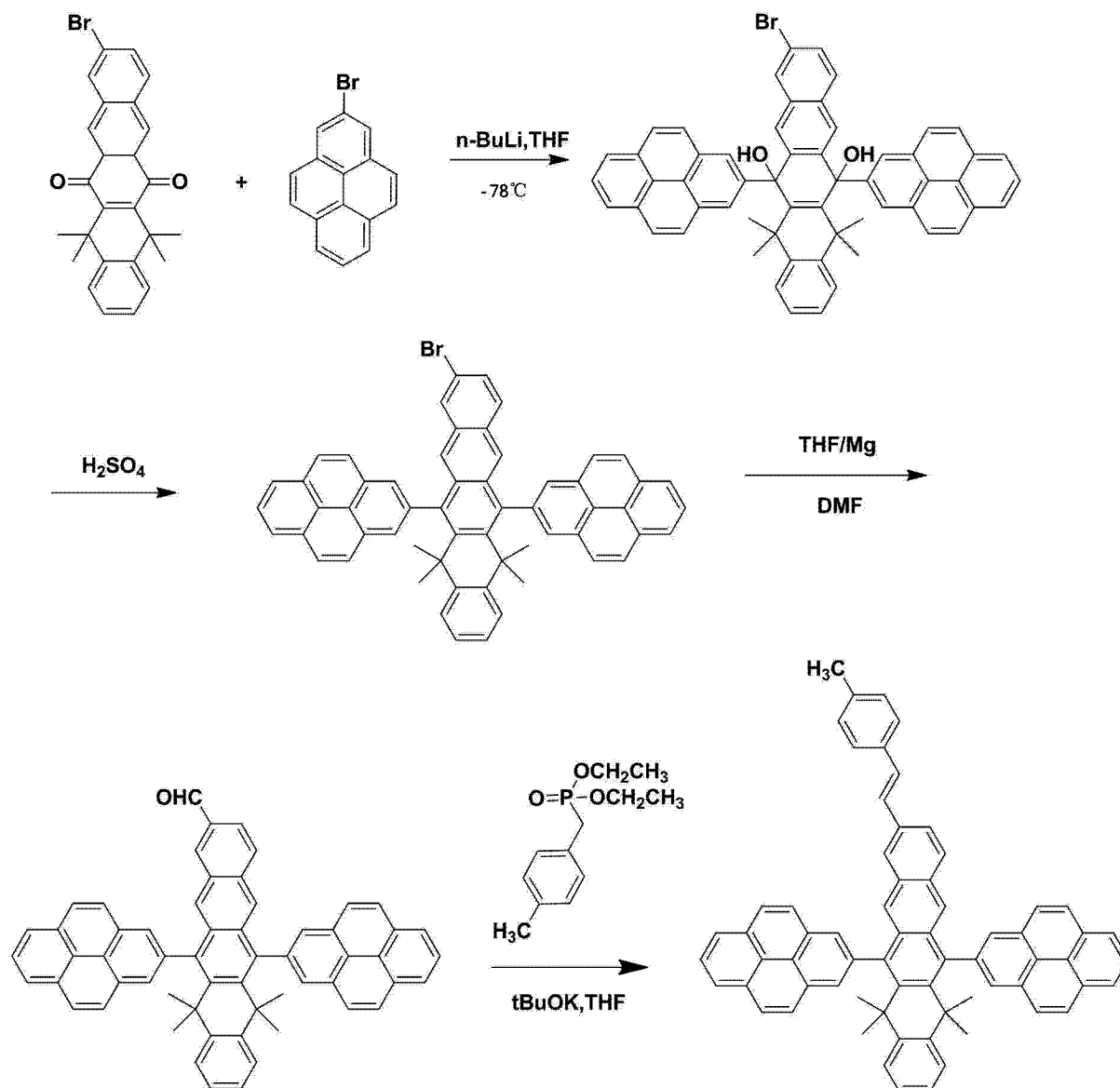
[0067] (3) 在氮气保护条件下, 向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml, 镁条 1. 5g, 碘 1 粒, 格氏试剂引发后, 加入含有 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯类衍生物的四氢呋喃溶液 200ml, 在冰水浴条件下, 反应 2. 2 小时, 向该反应液中滴加 18ml 无水 N, N- 二甲基甲酰胺后, 然后慢慢地升至室温, 继续反应 4 小时。加入几滴 1M 盐酸, 150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层, 用硫酸钠干燥, 浓缩, 将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 =2/1), 将所得液体旋蒸、干燥, 结果得到 35. 7g 白色固体 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯醛类衍生物。

[0068] (4) 在氮气保护条件下, 加入对甲氧基苄基磷酸二乙酯 25. 1g 及四氢呋喃 100ml, 冷却到 -65℃ 后, 加入叔丁醇钾 9. 1g, 反应 2 小时后, 向反应液中滴加 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml, 继续反应 2 小时后, 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, 用蒸馏水、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 31. 7g 黄白色固体 9, 9- 二甲基 -2- 苄基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱 : 计算值为 852. 43. ; 测试值为 852. 40。元素分析 : 计算值 C:91. 51% ;H:6. 62% ;O:1. 18% ;测试值为 : C:91. 50% ;H:6. 61 ;O:1. 20%。

[0069] 实施例 6 : 化合物 016 的合成

[0070] 具体合成路线如下结构式所示 :

[0071]



[0072] (1) 在氮气保护条件下,称取 2- 溴苣 110mmol (28.5g),加入新蒸过的四氢呋喃溶液 300ml,在 -78°C 条件下,滴加正丁基锂 7.19g,反应 2 小时,然后滴加 200ml 含 9- 溴 -5,5,14,14- 四甲基 -4a,5,13a,14- 二氢并五苯 -6,13(4aH,13aH) 二酮 50mmol (22.4g)的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应 9 小时后,加入 1M 稀盐酸 100ml,用乙醚 100ml 萃取 3 次,分液,浓缩,用二氯甲烷 :石油醚 =1:3 重结晶,得到类白色 41.2g 中间体 2- 苣基二氢并五苯醇类衍生物。

[0073] (2)取 2- 苣基二氢并五苯醇类衍生物,加入 300ml 浓硫酸中,室温反应 10 小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到 40.7g 类白色 2- 苣基二氢并五苯类衍生物。

[0074] (3)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 10ml,镁条 1.5g,碘 1 粒,格氏试剂引发后,加入含 2- 苣基二氢并五苯类衍生物的无水四氢呋喃溶液 200ml,在冰水浴条件下,反应 2.2 小时,向该反应液中滴加 18ml 无水 N,N- 二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3.5 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 =2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 35.7g 白色固体 2- 苣基二氢并五苯醛类衍生物。

物。

[0075] (4) 在氮气保护条件下,加入对苄基磷酸二乙酯 19.3g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -65°C 后,加入叔丁醇钾 9.1g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 2- 萘基二氢并五苯醛类衍生物的四氢呋喃溶液 180ml,继续反应 2 小时后,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,用蒸馏水、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 30.5g 黄白色固体 2- 萘基二氢并五苯烯炔类有机发光材料。HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 854.39;测试值为 854.30。元素分析:计算值 C:94.11%;H:5.89%;测试值为: C:94.09%;H:5.91%。

[0076] 应用实施案例 1

[0077] 将其在上面形成有 1000 Å 厚度的 ITO 玻璃基板,放在有洗涤液的超声中清洗 30 分钟,然后用蒸馏水超声清洗 10 分钟两次。蒸馏水洗涤完毕后,分别用异丙醇,甲苯,丙酮,乙醇分别超声清洗 30 分钟,然后干燥。最后放入等离子清洗机,用氧等离子清洗基板 5 分钟,送入真空蒸镀设备进行加工。

[0078] 将 NPB,二氢并五苯烯炔类有机发光材料,AlQ, LiF, Al 分别蒸镀到器件上,行成目标结构器件:[ITO/NPB(20nm)/001(30nm)/AlQ(20nm)/LiF(5nm)/Al(10nm)],蒸发速度为有机物为 $1\text{\AA}/\text{s}$, LiF 的蒸发速度为 $0.5\text{\AA}/\text{s}$, Al 的蒸发速度为 $2\text{\AA}/\text{s}$,真空度保持为 10-5pa 大气压以下的真空度。

[0079] 器件 001 的测试结果为开启电压 4v,最大亮度为 $3600\text{cd}/\text{m}^2$,10v 电压下观察到效率为 $27\text{lm}/\text{w}$,色坐标(CIE)值为 x:0.19;y:0.14,得到一个蓝色器件,器件的半衰期寿命为 19000h。

[0080] 表 1 实施例中获得化合物的发光效率

[0081]

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
001	97%	56%
007	98%	59%
012	97%	57%
016	96%	58%

[0082] 从表 1 的数据可以看出,实施例制备得到的二氢并五苯烯炔类有机发光材料具有高的发光效率,表明该类衍生物可作为发光材料或发光主体材料和传输材料,应用在电致发光器件中。同时根据应用实例 1,我们将该类衍生物应用到有机电致发光器件中,通过数据测试与比较,我们确实发现这类化合物是性能优良的有机电致发光材料,特别是,作为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。

[0083] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

专利名称(译)	二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103045232A	公开(公告)日	2013-04-17
申请号	CN201210397673.6	申请日	2012-10-18
[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 王辉 李文军		
发明人	马晓宇 王辉 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D471/04 C07C211/54 C07C209/68 C07C217/80 C07C13/62 C07C1/32 C07C43/215 C07C41/30 C07C35/44 C07C29/32 C07C43/23 H01L51/54		
其他公开文献	CN103045232B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种二氢并五苯烯炔类有机发光材料及其制备方法和应用。解决现有蓝光有机发光材料发光效率及寿命低的技术问题。该材料是以二氢并五苯化合物为基础，相比蒽类衍生物有更大的平面结构和共轭体系，并且由于引进了甲基和其他稠环类的芳基取代基，使二氢并五苯烯炔类有机发光材料的性能有了很好的改善，是一类新型的高性能的电致发光材料。本发明还提供了二氢并五苯烯炔类有机发光材料的制备方法，通过优化反应条件，使反应溶剂改为常见的溶剂，便于操作，容易提纯，大幅度提高产率，并降低了成本。本发明的二氢并五苯烯炔类有机发光材料应用到有机电致发光材料上，具有高的发光效率。

