



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629718 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310551471. 7

(22) 申请日 2013. 11. 09

(71) 申请人 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 王辉 赵贺 李文军

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07C 211/61(2006. 01)

C07C 209/60(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

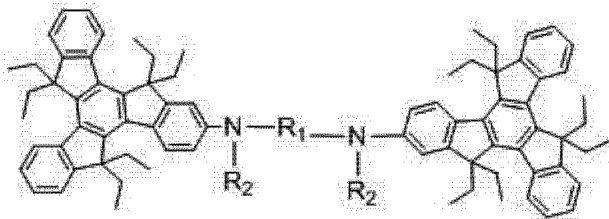
(54) 发明名称

一种新型电致发光材料及其应用

(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茚并芴类化合物为基础,通过含有不同取代基的二胺类化合物,将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能,并且,取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。该材料在稀溶液中的发光效率为 97%,在薄膜中的发光效率为 81%,表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。与 2- 溴 -5, 5, 10, 10, 15, 15- 六 乙 基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴相比,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。

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)

其中, R₁、R₂ 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。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于, R₁、R₂ 各自独立地选苯基、联苯基、萘基、邻甲基苯基。

3. 根据权利要求1、2所述的有机电致发光材料,其特征在于, R₁ 为苯基、R₂ 为苯基; R₁ 为连苯基、R₂ 为苯基; R₁ 为萘基、R₂ 为苯基; R₁ 为连萘基、R₂ 为苯基; R₁ 为邻甲基苯基、R₂ 为苯基。

4. 根据权利要求1、2或3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) 称取镁条若干,加碘引发,加入含 2- 溴 -5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴的四氢呋喃溶液,在 40℃ 条件下,回流反应 1 小时,冷却至室温,在 -78℃ 条件下,按摩尔比为 1:1 称取硼酸三丁酯和 2- 溴 -5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴,反应 12 小时,经分液、洗涤、萃取、干燥、浓缩,得到 5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴基硼酸;

(2) 按摩尔比为 1:3.0~3.5 称取含有 R₁ 取代基的二胺类化合物和含有 R₂ 取代基的卤代物,再加入三(二苄叉丙酮)二钯、2, 2'- 双(二苯基膦) -1, 1'- 联萘基(BINAP)和叔丁醇钾,用甲苯溶剂,氮气保护条件下,反应温度为 85℃ ~90℃,反应 6~7 个小时,经冷却,过滤,柱层析,干燥后,得到含有 R₁ 和 R₂ 取代基的二胺类中间体;

(3) 按摩尔比为 1:3.0~3.5 称取含有 R₁ 和 R₂ 取代基的二胺类中间体与 5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴基硼酸,用溶剂溶解,再加入叔丁醇钾、乙酸钯、三叔丁基磷,叔丁醇钾与含有 R₁ 和 R₂ 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 2.0~2.5:1,乙酸钯与含有 R₁ 和 R₂ 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 1:20~15,三叔丁基磷与含有 R₁ 和 R₂ 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 1:20~15,氮气保护条件下,反应温度为 85℃ ~90℃,反应 10-15 小时,经冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述茚并芴类有机发光材料。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

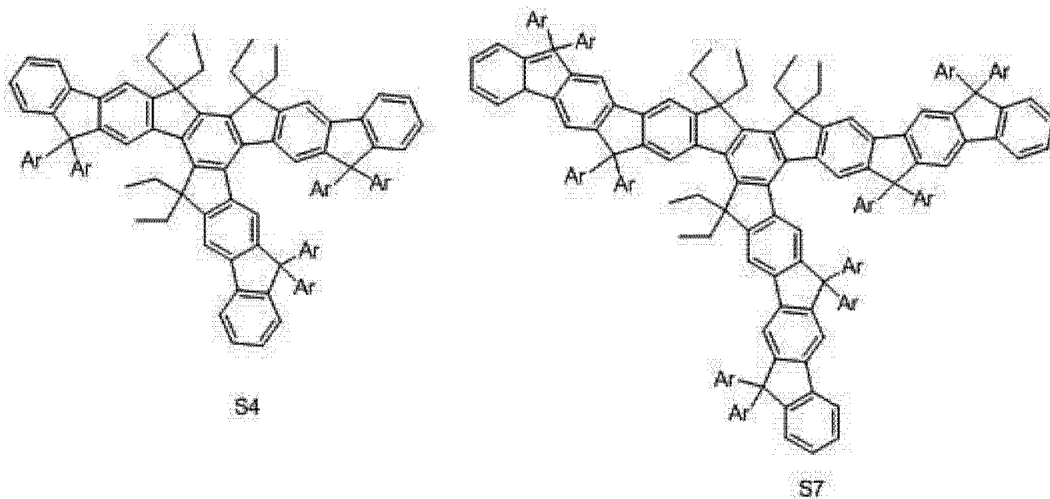
[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,具体涉及一种茚并芴类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

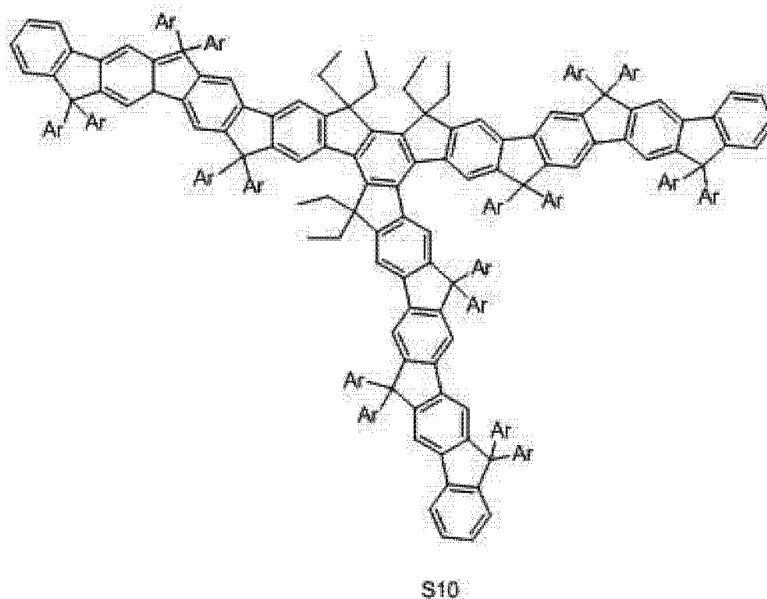
[0002] 在众多的有机电致发光材料中,含茚并芴结构的化合物是重要的组成部分,茚并芴类化合物和芴一样,均具有较刚性的结构,此外,这类化合物还具有热稳定性好、发光效率高等优点,因此,无论是热稳定性还是荧光量子效率都较好,是开发新型 OLED 材料的理想前驱物。

[0003] 异三聚茚是三聚茚的同分异构体,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,限制了其研究和展利用。

[0004] 2009 年台湾大学杨吉水课题组报道了新型星状异三聚茚并茚并芴系列衍生物;以全烷基取代的异三聚茚为核心、芳基取代的茚并芴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]



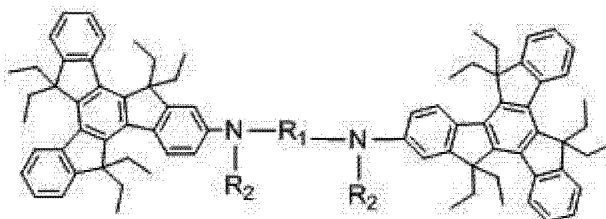
茚并芴类小分子发光材料具有较高的荧光量子效率,化学修饰性强,易于提纯,颜色范围宽等优点。目前对茚并芴类发光材料的研究工作主要是集中在,通过对茚并芴进行取代修饰,或是将茚并芴衍生物单元引入高分子材料等途径以提高发光材料的发光性能。但是现有的茚并芴类小分子发光材料仍不能满足 OLED 对使用寿命与发光效率的要求。

发明内容

[0006] 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。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

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:



式(1)

其中, R_1 、 R_2 独立地选自 C_6-C_{20} 苯基、 C_6-C_{20} 取代苯基、 C_6-C_{20} 芳族杂环基、 C_6-C_{20} 取代的芳族杂环基。

[0008] 优选本发明的化合物是: R_1 、 R_2 各自独立地选苯基、联苯基、萘基、邻甲基苯基。

[0009] 更优选本发明的化合物是:

R_1 为苯基、 R_2 为苯基;

R_1 为连苯基、 R_2 为苯基;

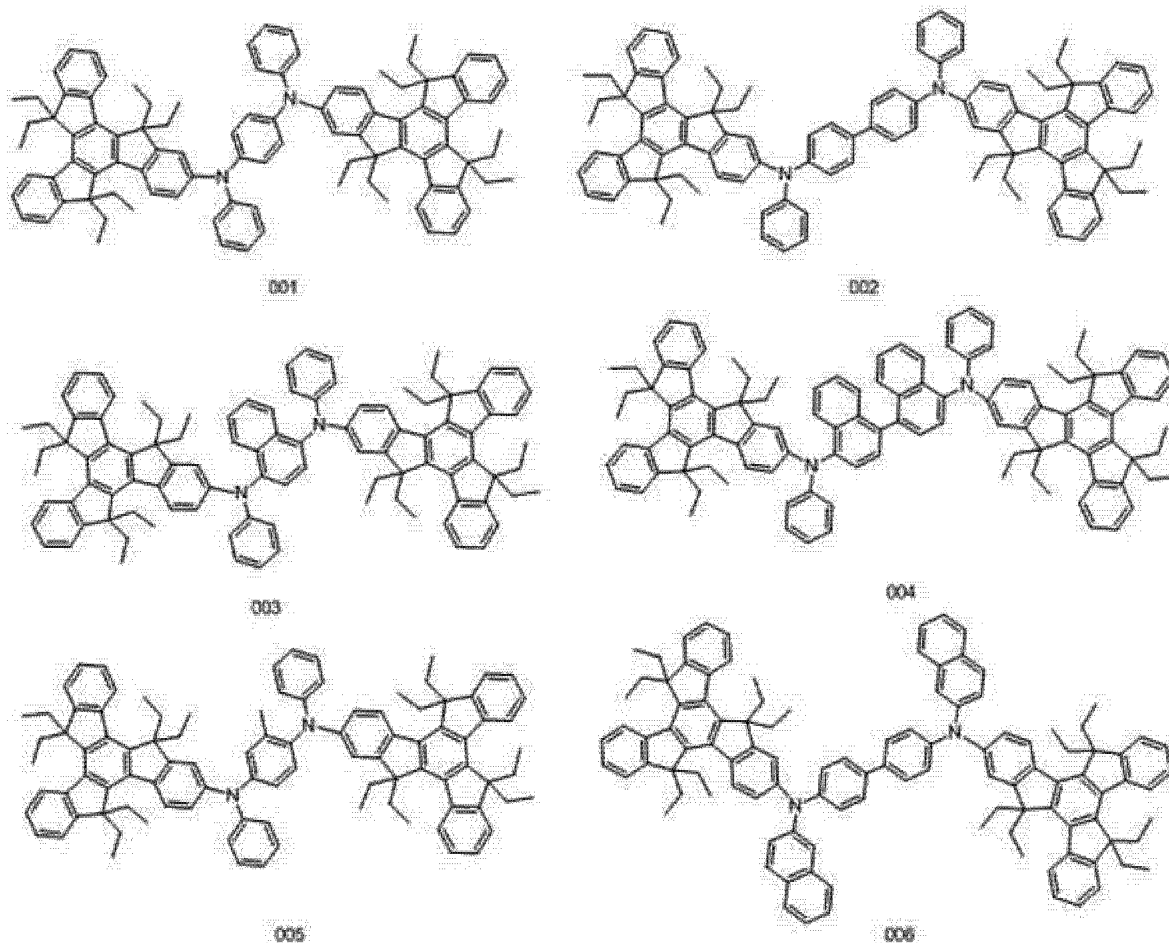
R_1 为萘基、 R_2 为苯基;

R_1 为连萘基、 R_2 为苯基;

R_1 为邻甲基苯基、 R_2 为苯基;

R_1 为连苯基、 R_2 为萘基。

[0010] 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:



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, R_1 和 R_2 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。

[0011] 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:

(1) 称取镁条若干, 加碘引发, 加入含 2-溴-5, 5, 10, 10, 15, 15-六乙基-10, 15-二氢-5H-茚并芴的四氢呋喃溶液, 在 40°C 条件下, 回流反应 1 小时, 冷却至室温, 在 -78°C

条件下,按摩尔比为 1:1 称取硼酸三丁酯和 2- 溴 -5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴,反应 12 小时,经分液、洗涤、萃取、干燥、浓缩,得到 5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴基硼酸;

(2) 按摩尔比为 1:3.0~3.5 称取含有 R_1 取代基的二胺类化合物和含有 R_2 取代基的卤代物,再加入三(二苄叉丙酮)二钯、2, 2'- 双(二苯基膦) -1, 1'- 联萘基(BINAP) 和叔丁醇钾,用甲苯溶剂;在氮气保护条件下,反应温度为 85℃ ~90℃,反应 6~7 个小时;冷却,过滤,柱层析,干燥后,得到含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体;

(3) 按摩尔比为 1:3.0~3.5 称取含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体与 5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴基硼酸,用溶剂溶解;再加入叔丁醇钾、乙酸钯、三叔丁基磷,叔丁醇钾与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 2.0~2.5:1,乙酸钯与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 1:20~15,三叔丁基磷与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为 1:20~15;在氮气保护条件下,反应温度为 85℃ ~90℃,反应 10-15 小时;冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述茚并芴类有机发光材料。

[0012] 本发明的有益效果是:

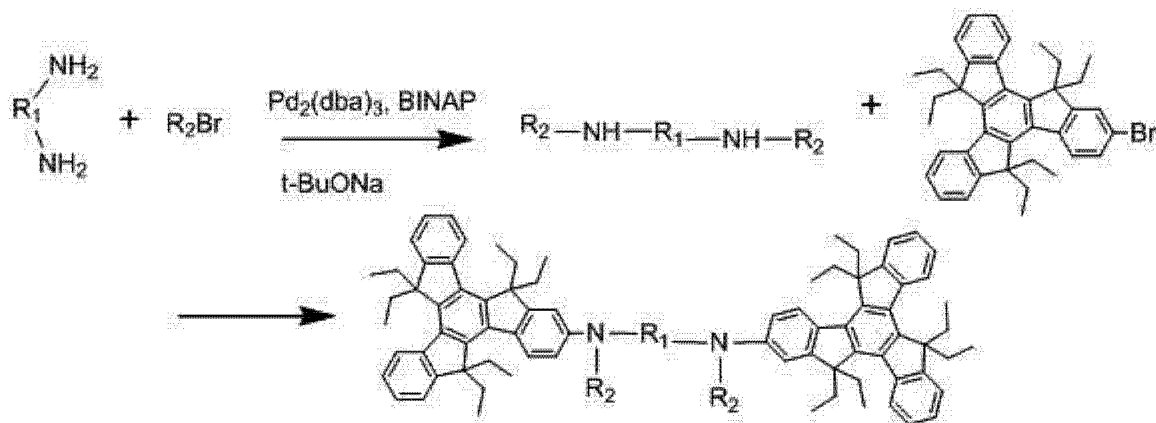
1、本发明提供的茚并芴类有机发光材料是以茚并芴类化合物为基础,通过含有不同取代基的二胺类化合物,将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能,并且,取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。相比单纯的茚并芴类衍生物,本发明的材料具有更好的平面结构和共轭体系,可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位,得到所需的蓝色有机发光材料。该材料在稀溶液中的发光效率为 97%,在薄膜中的发光效率为 81%,表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。

[0013] 2、本发明提供的茚并芴类有机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,可以达到 85%,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。

[0014]

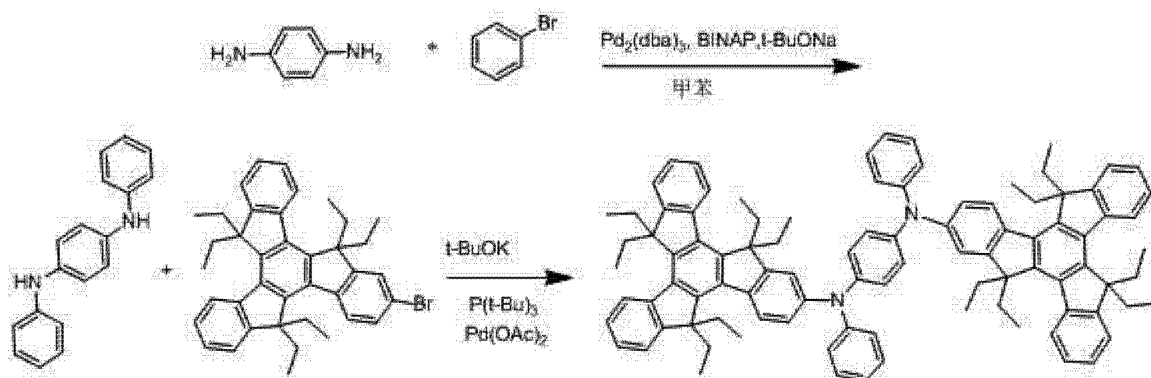
具体实施方式

[0015] 本发明提供的茚并芴类机电致发光材料,是以 R_1 、 R_2 取代基的胺类化合物和 2- 溴 -5, 5, 10, 10, 15, 15- 六乙基 -10, 15- 二氢 -5H- 茚并芴为原料,反应得到含有 R_1 取代基和 R_2 取代基的茚并芴类化合物,其具体合成路线如下:



实施例 1 : 化合物 001 的合成

具体合成路线如下式所示：

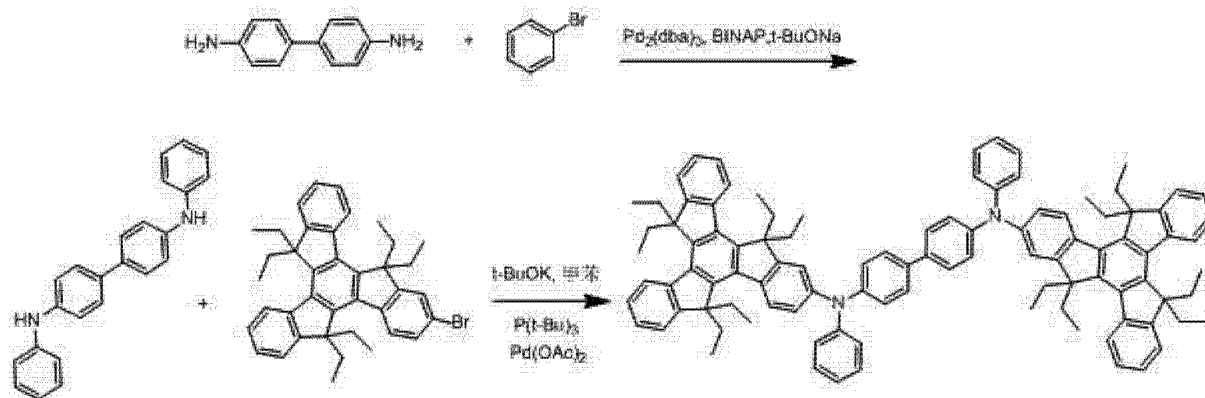


在氮气保护条件下, 300ml 单口瓶, 加入苯二胺 10.81g, 溴苯 47.10g, 三(二苄叉丙酮)二钯 0.75g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 1.05g、叔丁醇钾 10.5g、脱水甲苯 200ml, 在 85℃ 反应 6 个小时。冷却后, 过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗生成物, 减压干燥得到 24.73g 白色固体中间体。

[0016] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 168.05g, 白色固体中间体 24.73g, 叔丁醇钾 21.32g, 乙酸钯(II) 1.02g, 三叔丁基磷 0.97g, 脱水甲苯 250ml 在 85℃ 反应 10 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精致得到的粗生成物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 减压得到干燥的固体, 得到 108.61g 黄白色固体, 产率 85% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 1276.76; 测试值为 1276.74。元素分析: 计算值为 C:90.24%; H:7.57%; N:2.19%; 测试值为 C:90.25%; H:7.58%; N:2.17%。

[0017] 实施例 2 : 化合物 002 的合成

具体合成路线如下式所示：

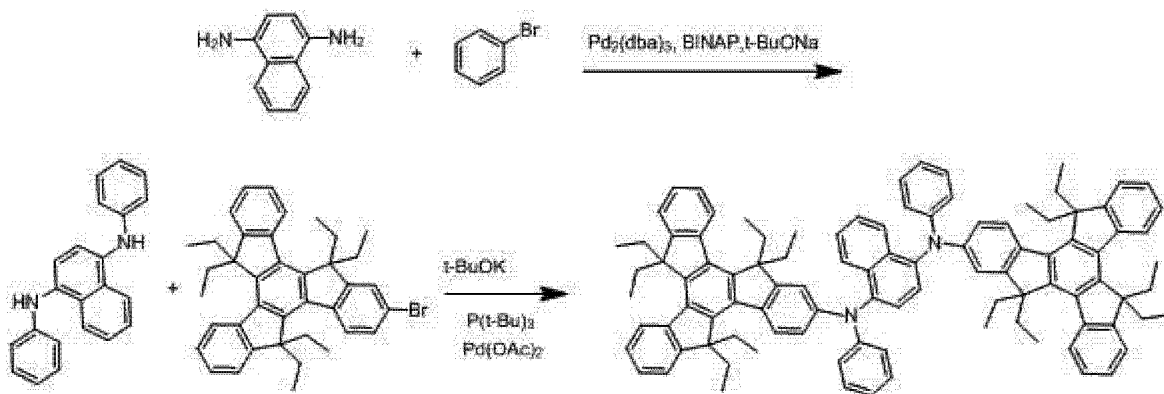


在氮气保护条件下,300ml 单口瓶,加入连苯二胺 18.40g,溴苯 47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯 1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 2.1g、叔丁醇钾 21.1g、脱水甲苯 200ml,在 86℃ 反应 7 个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到 30.27g 的白色中间体。

[0018] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 173.65g,30.27g 白色中间体,叔丁醇钾 22.44g,乙酸钯(II) 1.08g,三叔丁基磷 1.01g,脱水甲苯 250ml 在 86℃ 反应 11 小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到 112.37g 黄白色固体,产率 83% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 1353.90;测试值为 1353.88。元素分析:计算值为 C:90.49%;H:7.44%;N:2.07%;测试值为 C:90.47%;H:7.45%;N:2.08%。

[0019] 实施例 3:化合物 003 的合成

具体合成路线如下式所示:



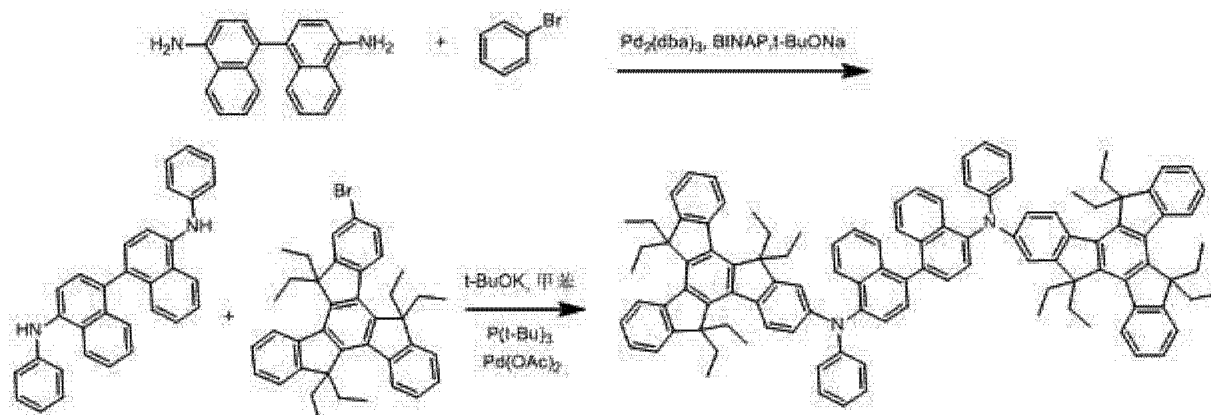
在氮气保护条件下,300ml 单口瓶,加入萘二胺 15.82g、溴苯 47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯 1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 2.1g、叔丁醇钾 21.1g、脱水甲苯 200ml,在 86℃ 反应 6 个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到 28.56g 的白色中间体。

[0020] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 179.25g,白色中间体 28.56g,叔丁醇钾 23.56g,乙酸钯(II) 1.14g,三叔丁基磷 1.06g,脱水甲苯 250ml 在 87℃ 反应 12 小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到 111.54g 黄白色固体,产率 84% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 1327.86;测试值为 1327.84。元素分析:计算值为 C:90.45%;H:7.44%;

N:2.11%;测试值为 C:90.46%;H:7.45%;N:2.09%。

[0021] 实施例 4:化合物 004 的合成

具体合成路线如下式所示:

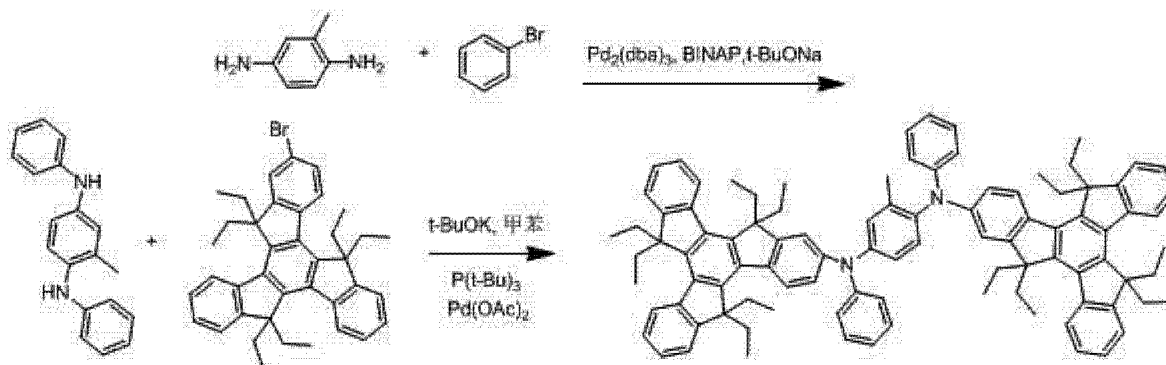


在氮气保护条件下,300ml 单口瓶,加入连苯二胺 28.43g、溴苯 47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯 1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 2.1g、叔丁醇钾 21.1g、脱水甲苯 200ml,在 89℃反应 7 个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到 39.72g 的白色中间体。

[0022] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 184.85g,39.72g 的白色中间体,叔丁醇钾 24.68g,乙酸钯(II) 1.21g,三叔丁基磷 1.11g,脱水甲苯 250ml 在 90℃反应 13 小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到 120.68g 黄白色固体,产率 83%以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 1454.02;测试值为 1454.01。元素分析:计算值为 C:90.86%;H:7.21%;N:1.93%;测试值为 C:90.85%;H:7.20%;N:1.95%。

[0023] 实施例 5:化合物 005 的合成

具体合成路线如下式所示:



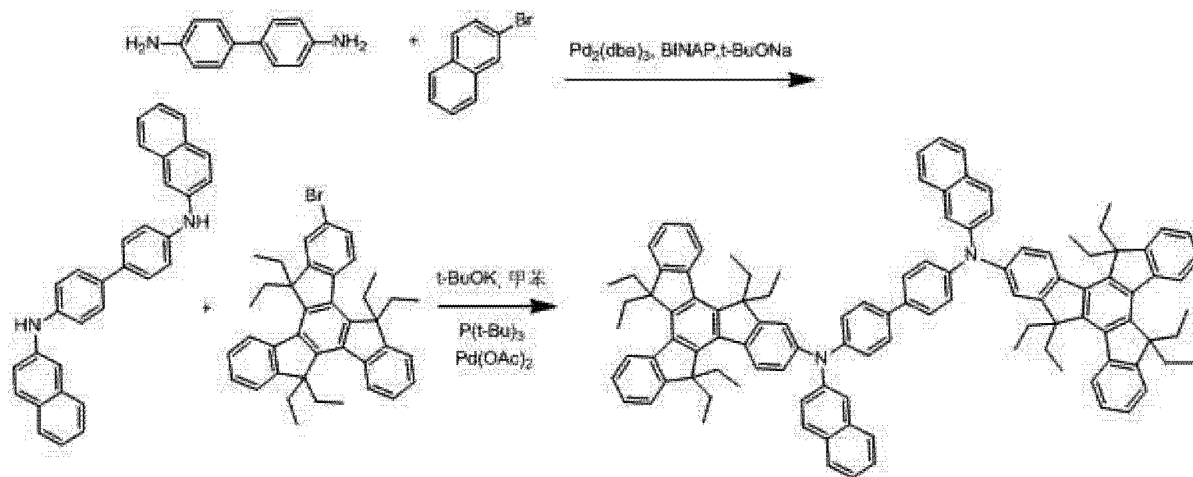
在氮气保护条件下,300ml 单口瓶,加入邻甲基苯二胺 12.21g、溴苯 47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯 1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 2.1g、叔丁醇钾 21.1g、脱水甲苯 200ml,在 89℃反应 7 个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到 25.24g 的白色中间体。

[0024] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 190.45g,25.24g

的白色中间体,叔丁醇钾 25.80g,乙酸钡(II) 1.28g,三叔丁基磷 1.16g,脱水甲苯 250ml 在 85℃反应 14 小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到 105.93g 黄白色固体,产率 82% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 1291.83;测试值为 1291.81。元素分析:计算值为 C:90.19%;H:7.65%;N:2.17%;测试值为 C:90.18%;H:7.64%;N:2.19%。

[0025] 实施例 6:化合物 006 的合成

具体合成路线如下式所示:



在氮气保护条件下,300ml 单口瓶,加入连苯二胺 18.40g、2-溴萘 66.21g,三(二苄叉丙酮)二钯 1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP) 2.1g、叔丁醇钾 21.1g、脱水甲苯 200ml,在 88℃反应 6 个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到 39.28g 的白色中间体。

[0026] 将 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴 196.05g,39.28g 的白色中间体,叔丁醇钾 26.65g,乙酸钡(II) 1.35g,三叔丁基磷 1.21g,脱水甲苯 250ml 在 89℃反应 15 小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到 119.24g 黄白色固体,产率 82% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 1454.02;测试值为 1454.04。元素分析:计算值为 C:90.86%;H:7.21%;N:1.93%;测试值为 C:90.84%;H:7.22%;N:1.94%。

[0027] 应用实施案例

我们将对比样品 2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-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。

[0028] 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
对比样品 S	79%	60%
001	92%	79%
002	93%	72%
003	94%	72%
004	93%	74%
005	97%	81%
006	94%	76%

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。

[0029] 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)	一种新型电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104629718A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310551471.7	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 王辉 赵贺 李文军		
发明人	马晓宇 王辉 赵贺 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/61 C07C209/60		
其他公开文献	CN104629718B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

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茚并芴类化合物为基础，通过含有不同取代基的二胺类化合物，将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能，并且，取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。该材料在稀溶液中的发光效率为97%，在薄膜中的发光效率为81%，表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。与2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴相比，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。

