



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102719236 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201110077035. 1

(22) 申请日 2011. 03. 29

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张振华 梁禄生

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 9/572(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101460588 A, 2009. 06. 17, 说明书的第 2
页第 3 段, 第 24 页, 第 7 页的倒数第 2 段, 第 10 页
第 2 段, 实施例 5.

CN 101460588 A, 2009. 06. 17, 说明书的第 2

页第 3 段, 第 24 页, 第 7 页的倒数第 2 段, 第 10 页
第 2 段, 说明书第 27 页第 4-5 段, .

CN 1490312 A, 2004. 04. 21, 全文.

KR 100846221 B1, 2008. 07. 15, 全文.

CN 1634864 A, 2005. 07. 06, 全文.

JP 2007153776 A, 2007. 06. 21, 全文.

CN 101225298 A, 2008. 07. 23, 全文.

Fang-Ming Hsu 等. A Bipolar Host
Material Containing Triphenylamine
and Diphenylphosphoryl-Substituted
Fluorene Units for Highly Efficient Blue
Electrophosphorescence. 《Adv. Funct.
Mater. 》. 2009, 第 19 卷 2734-2843.

Xin Gu 等. Bipolar Host Molecules for
Efficient Blue Electrophosphorescence: A
Quantum Chemical Design. 《J. Phys. Chem.
A 》. 2009, 第 114 卷 (第 2 期), 965-972.

审查员 陈雅清

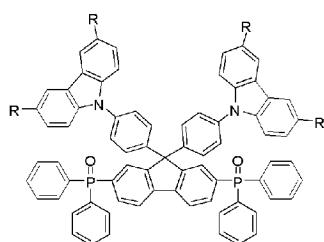
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

双极性蓝光主体材料及其制备方法与有机电
致发光器件

(57) 摘要

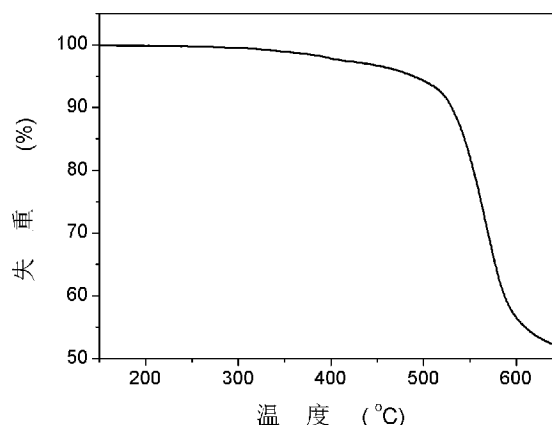
本发明属于光电子材料领域, 其公开了
一种双极性蓝光主体材料及其制备方法和有
机电致发光器件, 该材料具有以下通式 (I) :



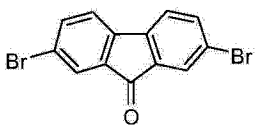
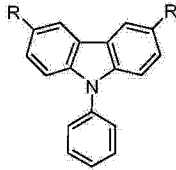
式中, R 为 H 或 C_{1-12}

(I);

~ C_{12} 的烷基。本发明的双极性蓝光主体材料具有
很好的电子注入和空穴阻挡及激子阻挡能力、较
高三线态能级 (ET) 及优良的热稳定性能。

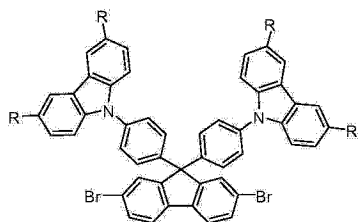


1. 一种双极性蓝光主体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

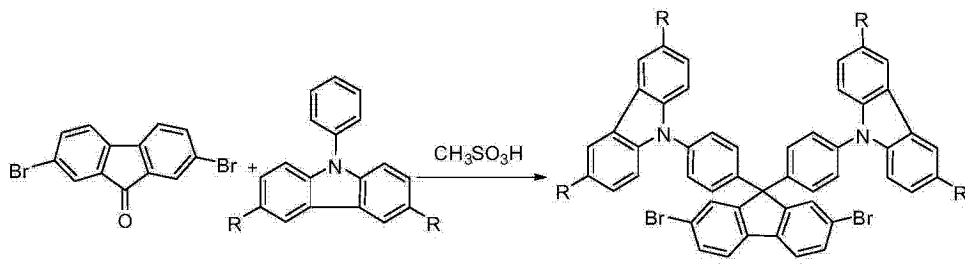
步骤 S1、提供结构式为  的 2,7-二溴芴酮以及结构式为 

的 3,6-二烷基-N-苯基咔唑;式中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基;

步骤 S2:无氧环境中,将摩尔比为 1:14:1 的 2,7-二溴芴酮、3,6-二烷基-N-苯基咔唑以及甲基磺酸置于反应器中,于 140°C 下搅拌反应 6h 后冷却至室温,制得结构式为

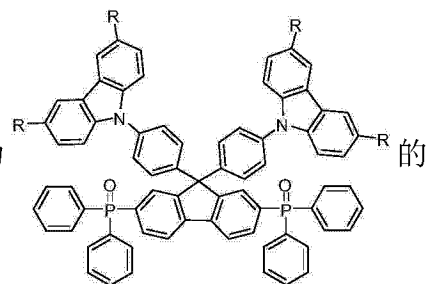


反应式如下:

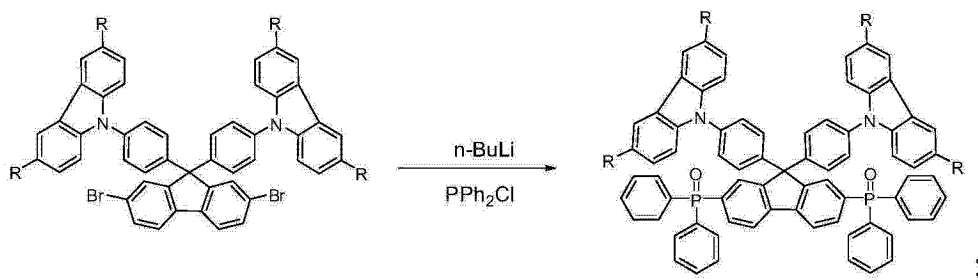


步骤 S3:将步骤 S2 中制得的 2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴溶于有机溶剂中,随后滴加正丁基锂,于 -78°C 下搅拌反应 1 ~ 5h 后再添加二苯基氯化

磷并升温至室温继续进行反应 3 ~ 12h 后,制得结构式为



2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴;其中,正丁基锂、2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴、二苯基氯化磷的摩尔比为 2.5:1:2.5,有机溶剂为四氢呋喃、乙醚中的一种;反应式如下:



上述制备方法步骤 S2 中,待反应完成制得 2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二

烷基咪唑] 苄后, 此时得到是 2, 7- 二溴 -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄混合溶液, 需对其进行纯化处理, 处理过程如下:

S21、先用二氯甲烷萃取 2, 7- 二溴 -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄, 再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗, 浓缩有机层, 得到蓝色固体粗产物;

S22、蓝色固体粗产物采用摩尔比为 3:1 的石油醚和二氯甲烷混合液作为淋洗液, 经过硅胶层析柱分离提纯后, 再用丙酮重结晶得到白色固体产物, 即 2, 7- 二溴 -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄;

上述制备方法步骤 S3 中, 待反应完成制得 2, 7- 二 (二苯基氧膦基) -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄, 即双极性蓝光主体材料后, 此时得到是 2, 7- 二 (二苯基氧膦基) -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄混合溶液, 需对其进行纯化处理, 处理过程如下:

S31、将 2, 7- 二 (二苯基氧膦基) -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄过夜, 接着用水淬灭反应, 采用乙酸乙酯萃取, 浓缩有机层, 用无水硫酸镁干燥, 得到固体粗产物;

S32、固体粗产物采用摩尔比为 3:1 的石油醚和二氯甲烷混合液作为淋洗液, 经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物;

S33、用二氯甲烷溶解白色固体产物, 加入 30% 的双氧水, 室温下搅拌反应过夜; 分离有机层, 分别用饱和食盐水和蒸馏水洗; 旋蒸溶剂, 得到白色固体采用乙酸乙酯 / 甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物, 即 2, 7- 二 (二苯基氧膦基) -9, 9- 二 [N-(p- 苯基) -3', 6' - 二烷基咪唑] 苄。

双极性蓝光主体材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种共聚物,更具体的涉及一种用于半导体材料方面的双极性蓝光主体材料及其制备方法。

[0002] 本发明还涉及一种应用双极性蓝光主体材料作为发光层的有机电致发光器件。

背景技术

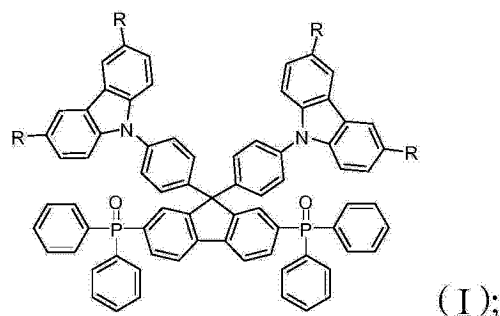
[0003] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21 世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现 100% 的内量子效率。然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致不需要的三线态-三线态 (T_1-T_1) 在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。一种理想的主体材料必须满足下列要求:(i) 主体材料的三线态能级 (E_T) 大于客体的三线态能级,目的是为了防止能量从客体重新返回到主体;(ii) 具有良好的载流子传输性能,这样可以平衡电荷通量及降低驱动电压;(iii) 具有良好的热稳定性和形态稳定性,这样可以延长器件的工作寿命。近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少,主要原因是缺乏同时具有较好的电荷传输性能和较高的三线态能级 (E_T) 的主体材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种电荷传输性能、三线态能级 (E_T) 高的双极性蓝光主体材料。

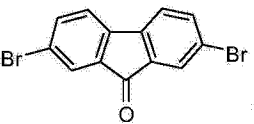
[0005] 本发明的一种双极性蓝光主体材料,具有以下通式 (I) :

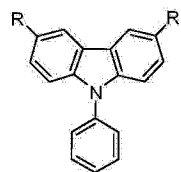
[0006]



[0007] 式中, R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基;优选 R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链烷基。

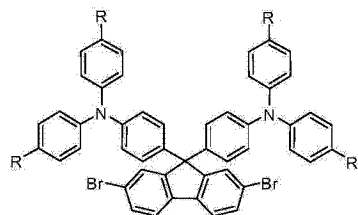
[0008] 上述双极性蓝光主体材料,其制备方案如下:

[0009] 步骤 S1、提供结构式为  的 2,7-二溴茚酮以及结构式为



的 3,6-二烷基-N-苯基咔唑衍生物；式中，R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基；

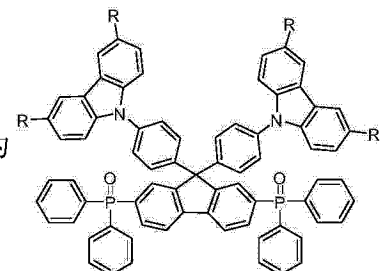
[0010] 步骤 S2、在无氧环境中，将摩尔比为 1:14:1 的 2,7-二溴茚酮、3,6-二烷基-N-苯基咔唑衍生物以及甲基磺酸置于反应器中进行合成反应，制得结构式为



的 2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]衍生

物；

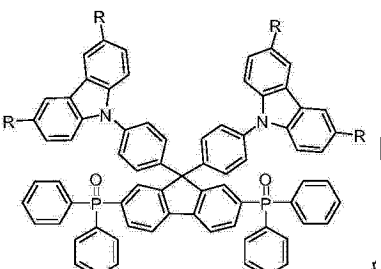
[0011] 步骤 S3、无氧环境中，将步骤 S2 中制得的 2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]衍生物溶于有机溶剂中，随后滴加正丁基锂，搅拌反应后再添加

二苯基氯化磷，继续进行反应后，制得结构式为  的所述双极性

蓝光主体材料，即 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]衍生物；其中，正丁基锂、2,7-二溴-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]衍生物、二苯基氯化磷的摩尔比为 2.5:1:2.5；

[0012] 上述制备方法的步骤 S3 中，有机溶剂为四氢呋喃、乙醚中的一种。

[0013] 本发明还提供一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件为层状结构，该层状结构设置依次为基体、导电层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡-电子传输层以

及金属层；其中，发光层采用结构式为  的双极性蓝光主体材料，

即 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9'-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]衍生物。

[0014] 本发明提供的双极性蓝光主体材料具有的有益效果为：该主体材料具有很好的电子注入和空穴阻挡及激子阻挡能力、较高三线态能级 (ET) 及优良的热稳定性能。

附图说明

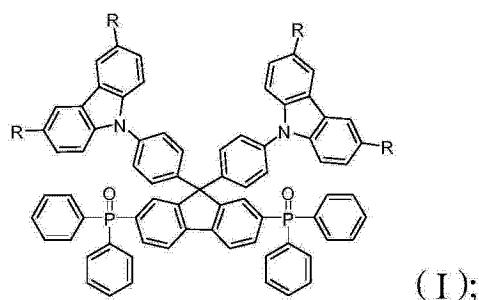
[0015] 图 1 是本发明的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴的热失重分析图。

[0016] 图 2 为本发明的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴的蓝色磷光主体材料为发光层的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0017] 本发明提供一种双极性蓝光主体材料,具有以下通式(I):

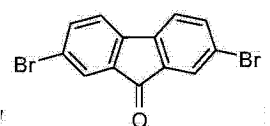
[0018]

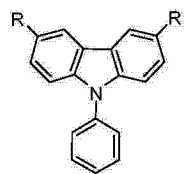


[0019] 式中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基;优选 R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链烷基。

[0020] 图 1 为该双极性蓝光主体材料的热失重(TGA)曲线,表明该类化合物具有较好的热稳定性,其中,当 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)咔唑]芴 5% 的热失重温度为 479℃,显然,该类化合物热稳定性能够满足制备光电器件的条件。

[0021] 上述一种双极性蓝光主体材料的制备方案如下:

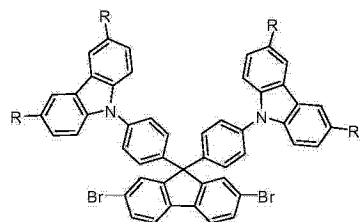
[0022] 步骤 S1、提供结构式为  的 2,7-二溴芴酮以及结构式为



的 3,6-二烷基-N-苯基咔唑;式中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基,优选 R 为 $C_1 \sim$

C_{12} 的直链或支链烷基;

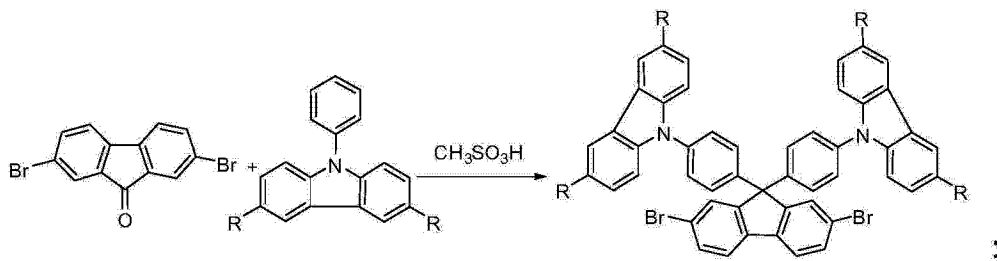
[0023] 步骤 S2:无氧环境(由惰性气体构成,如氮气,氩气等)中,将摩尔比为 1:14:1 的 2,7-二溴芴酮、3,6-二烷基-N-苯基咔唑以及甲基磺酸(CH_3SO_3H ,用于实现酸性的反应环境)置于反应器中,于 140℃ 下搅拌反应 6h 后冷却至室温,制得结构式为



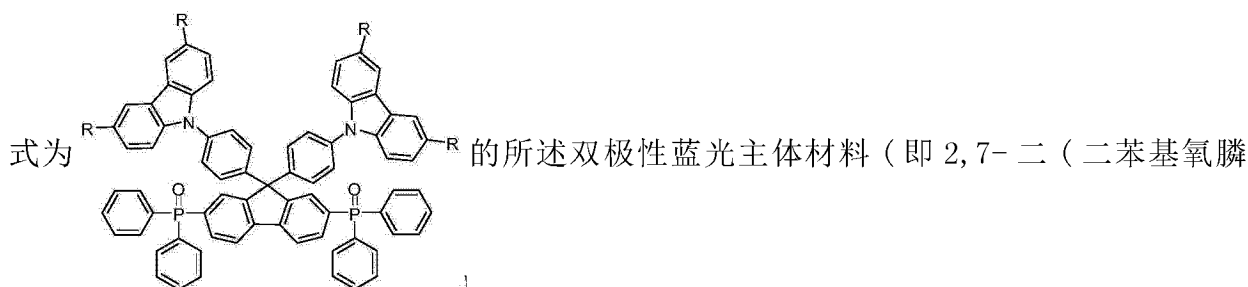
的 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴;

反应式如下:

[0024]

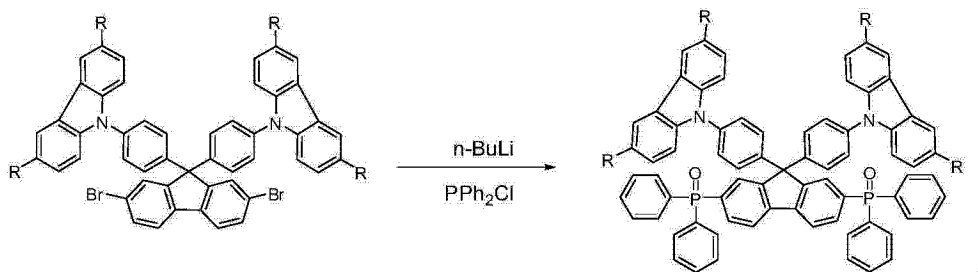


[0025] 步骤 S3: 将步骤 S2 中制得的 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]溶于有机溶剂中,随后滴加正丁基锂(n-BuLi),于-78℃下搅拌反应1~5h后再添加二苯基氯化磷(PPh₂Cl,下同)并升温至室温继续进行反应3~12h后,制得结构



基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴;其中,正丁基锂、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴、二苯基氯化磷的摩尔比为2.5:1:2.5,有机溶剂为四氢呋喃、乙醚中的一种;反应式如下:

[0026]



[0027] 上述制备方法步骤 S2 中,待反应完成制得 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴后,此时得到是 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴混合溶液,需对其进行纯化处理,处理过程如下:

[0028] S21、先用二氯甲烷萃取 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴,再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗,浓缩有机层,得到蓝色固体粗产物;

[0029] S22、蓝色固体粗产物采用摩尔比为 3:1 的石油醚和二氯甲烷混合液作为淋洗液,经过硅胶层析柱分离提纯后,再用丙酮重结晶得到白色固体产物,即 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴。

[0030] 上述制备方法步骤 S3 中,待反应完成制得 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴,即双极性蓝光主体材料后,此时得到是 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴混合溶液,需对其进行纯化处理,处理过程如下:

[0031] S31、将 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴

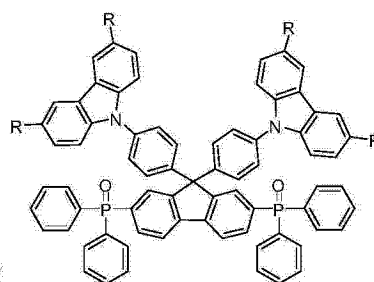
芴过夜,接着用水淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取,浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,得到固体粗产物;

[0032] S32、固体粗产物采用石摩尔比为 3:1 的石油醚和二氯甲烷混合液作为淋洗液,经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物;

[0033] S33、用二氯甲烷溶解白色固体产物,加入 30% 的双氧水,室温下搅拌反应过夜;分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗;旋蒸溶剂,得到白色固体产物采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物,即 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴。

[0034] 本发明的有机电致发光器件,该有机电致发光器件为层状结构,该层状结构设置依次为基体、导电层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡-电子传输层以及金属层

(如,Mg/Ag 合金);其中,发光层采用结构式为



的双极性蓝光主体材料,即 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二烷基咔唑]芴;式中

中,R 为 H 或 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基。

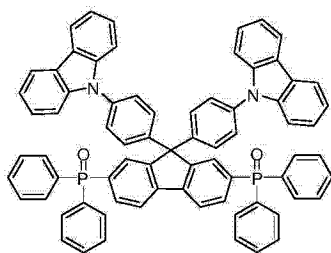
[0035] 基于此,本发明采用 9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二取代基咔唑]芴为核,咔唑基具有很好的空穴传输性,二苯基氧磷基为两臂,二苯基氧磷基具有很好的电子传输性能,合成一类新型双极性主体材料,以期制备高效的蓝色磷光有机电致发光器件。

[0036] 下面结合附图,对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0037] 实施例 1

[0038] 本实施例公开了结构式如下的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)咔唑]芴(R 为 H):

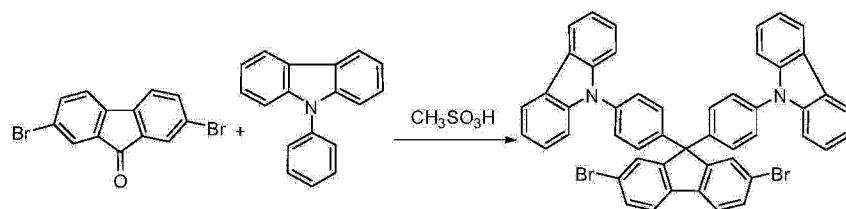
[0039]



[0040] 上述目标分子的制备如下:

[0041] 一、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)咔唑]芴

[0042]

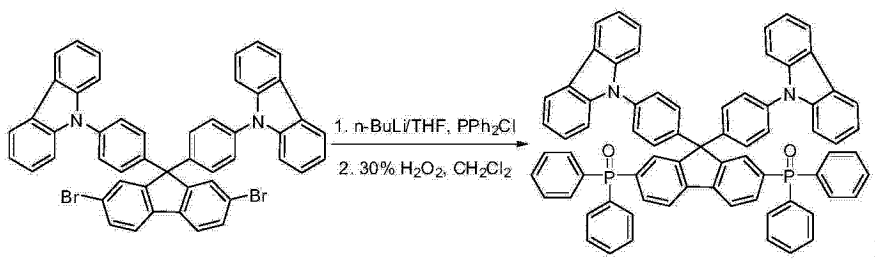


[0043] 氩气保护下,在 100mL 的三口烧瓶中,分别加入 2,7-二溴茚酮 (3.38g, 10mmol), N-苯基咔唑 (34.0g, 140mmol), 甲基磺酸 (0.96g, 10mmol)。在 140℃ 下搅拌反应 6h, 停止反应并冷却至室温,用二氯甲烷萃取,再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗。浓缩有机层,得到蓝色固体。粗产物采用石油醚/二氯甲烷 (3:1) 作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯后,再用丙酮重结晶得到白色的 2,7-二溴-9,9'-二 [N-(p-苯基) 咔唑] 茚固体产物。产率 78%。

[0044] Elem. Anal. Calcd. For $C_{49}H_{30}N_2Br_2$: C, 72.97% ; H, 3.75% ; N, 3.47% ; Br, 19.81% . Found: C, 72.98% ; H, 3.71% ; N, 3.49% ; Br, 19.80% . GC-MS (EI-m/z) : 806.1 (M^+).

[0045] 二、2,7-二 (二苯基氧磷基)-9,9'-二 [N-(p-苯基) 咔唑] 茚 (R 为 H)

[0046]



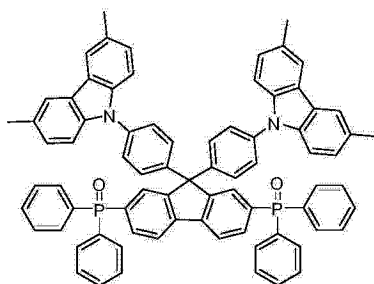
[0047] 无氧无水及 -78℃ 乙醇浴下,将正丁基锂 (2.5M in hexane) (1.3mL, 3.2mmol) 滴加到 2,7-二溴-9,9'-二 [N-(p-苯基) 咔唑] 茚 (1.20g, 1.5mmol) 的四氢呋喃 (75mL) 溶液中,在 -78℃ 下搅拌 3h,再将二苯基氯化磷 (0.6mL, 3.22mmol) 通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。用水 (100mL) 淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取,浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。用二氯甲烷 (70mL) 溶解,加入 30% 的双氧水 (8mL),室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗。旋蒸溶剂,得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色的 2,7-二 (二苯基氧磷基)-9,9'-二 [N-(p-苯基) 咔唑] 茚固体产物;产率为 35%。

[0048] Elem. Anal. Calcd. For $C_{73}H_{50}N_2P_2O_2$: C, 83.57% ; H, 4.80% ; N, 2.67% ; P, 5.90% ; O, 3.05% . Found: C, 83.53% ; H, 4.85% ; N, 2.66% ; P, 5.89% ; O, 3.02% . GC-MS (EI-m/z) : 1048.3 (M^+).

[0049] 实施例 2

[0050] 本实施例公开了结构式如下的 2,7-二 (二苯基氧磷基)-9,9'-二 [N-(p-苯基)-3',6'-二甲基咔唑] 茚 (R 为甲基) :

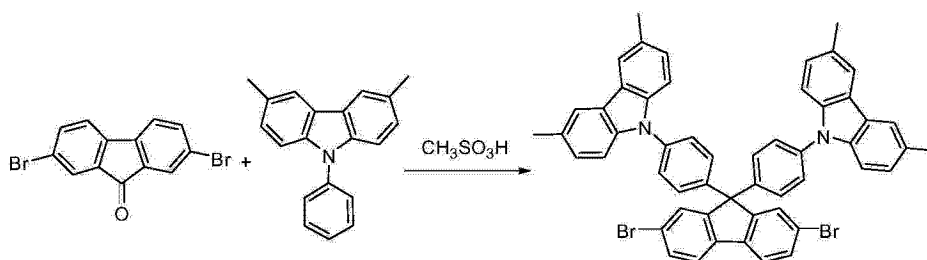
[0051]



[0052] 上述目标分子的制备如下：

[0053] 一、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二甲基咪唑]芴

[0054]

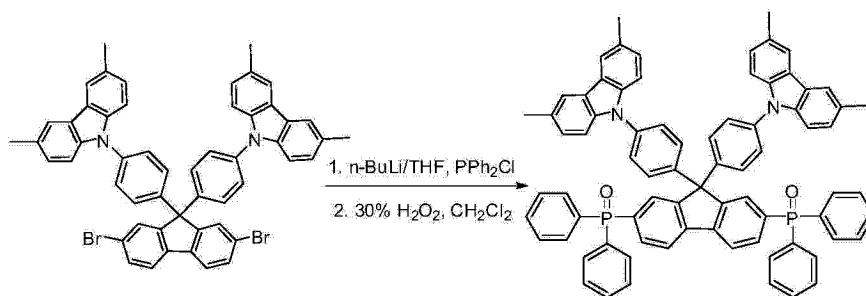


[0055] 氩气保护下,在 100mL 的三口烧瓶中,分别加入 2,7-二溴芴酮 (3.303g, 9mmol), 3,6-二甲基-N-苯基咪唑 (34.1g, 126mmol), 甲基磺酸 (0.9g, 9mmol)。在 140℃ 下搅拌反应 6h, 停止反应并冷却至室温,用二氯甲烷萃取,再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗。浓缩有机层,得到蓝色固体。粗产物采用石油醚/二氯甲烷 (3:1) 作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯后,再用丙酮重结晶得到白色固体产物。产率 75%。

[0056] Elem. Anal. Calcd. For $C_{53}H_{38}N_2Br_2$: C, 73.78 % ; H, 4.41 % ; N, 3.25 % . Found: C, 73.75 % ; H, 4.40 % ; N, 3.28 % . GC-MS (EI-m/z): 862 (M^+).

[0057] 二、2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二甲基咪唑]芴

[0058]



[0059] 无氧无水及 -78℃ 乙醇浴下,将正丁基锂 (2.5M in hexane) (1.7mL, 4.3mmol) 滴加到 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二甲基咪唑]芴 (1.72g, 2mmol) 的四氢呋喃 (100mL) 溶液中,在 -78℃ 下搅拌 3h,再将二苯基氯化磷 (0.8mL, 4.3mmol) 通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。用水 (100mL) 淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取,浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。用二氯甲烷 (70mL) 溶解,加入 30% 的双氧水 (8mL),室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗。旋蒸溶剂,得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固

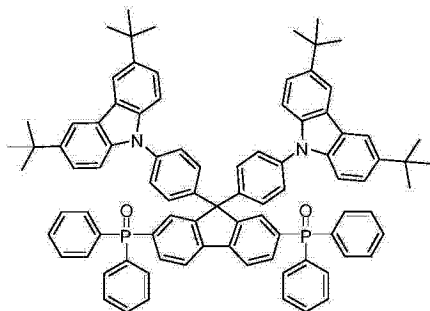
体产物；产率为 30%。

[0060] Elem. Anal. Calcd. For $C_{77}H_{58}N_2P_2O_2$: C, 83.68 % ; H, 5.29 % ; P, 5.60 % . Found: C, 83.65% ; H, 5.30% ; P, 5.67% . GC-MS (EI-m/z) : 1104.4 (M^+).

[0061] 实施例 3

[0062] 本实施例公开了结构式如下的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(叔丁基)咪唑]芴(R为叔丁基):

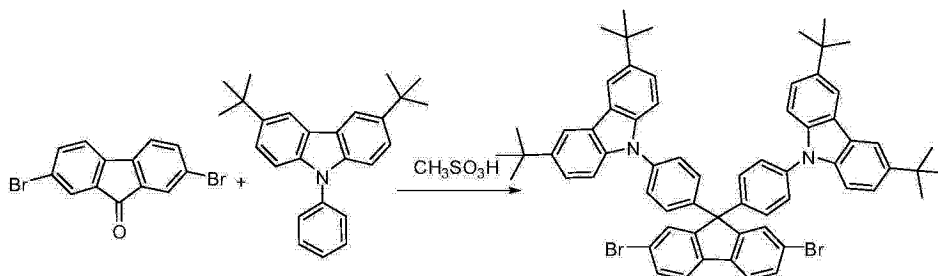
[0063]



[0064] 上述目标分子的制备如下:

[0065] 一、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(叔丁基)咪唑]芴(R为叔丁基)

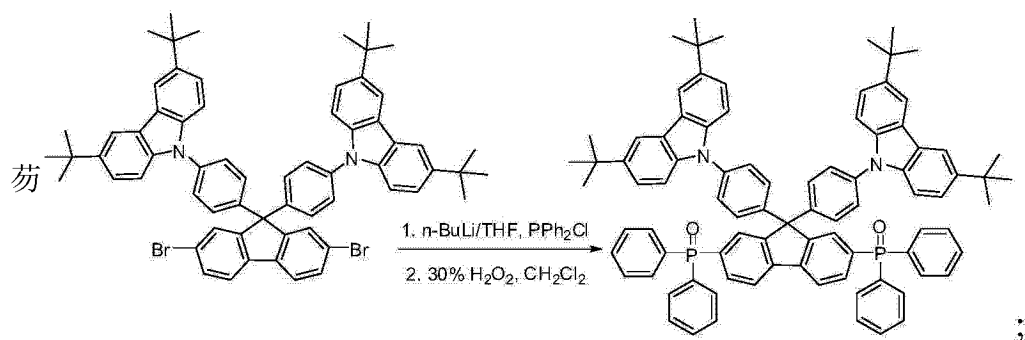
[0066]



[0067] 氩气保护下,在 100mL 的三口烧瓶中,分别加入 2,7-二溴芴酮 (3.303g, 9mmol), N-苯基-3,6-二叔丁基咪唑 (53.25g, 150mmol), 甲烷磺酸 (0.9g, 9mmol)。在 140℃ 下搅拌反应 6h, 停止反应并冷却至室温,用二氯甲烷萃取,再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗。浓缩有机层,得到蓝色固体。粗产物采用石油醚/二氯甲烷 (3:1) 作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯后,再用丙酮重结晶得到白色固体产物。产率 62%。

[0068] Elem. Anal. Calcd. For $C_{65}H_{62}N_2Br_2$: C, 75.73 % ; H, 6.02 % ; Br, 15.53 % . Found: C, 75.79% ; H, 5.98% ; Br, 15.54% . GC-MS (EI-m/z) : 1031 (M^+).

[0069] 二、2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(叔丁基)咪唑]



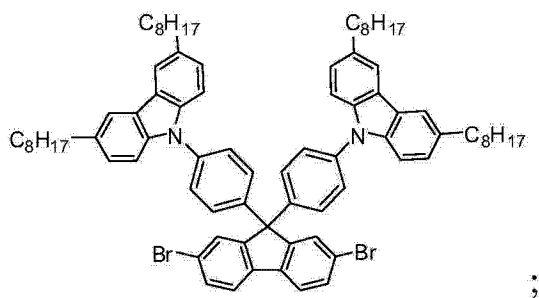
[0070] 无氧无水及 -78°C 乙醇浴下, 将正丁基锂 (2.5M in hexane) (1.7mL, 4.3mmol) 滴加到 9,9-二[3'-(N-苯基咔唑基)]-2,7-二溴芴 (2.06g, 2mmol) 的四氢呋喃 (100mL) 溶液中, 在 -78°C 下搅拌 3h, 再将二苯基氯化磷 (0.8mL, 4.3mmol) 通过注射器迅速注入其中, 得到透明的浅黄色溶液, 自然升温至室温后搅拌反应过夜。用水 (100mL) 淬灭反应, 采用乙酸乙酯萃取, 浓缩有机层, 用无水硫酸镁干燥, 粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。用二氯甲烷 (70mL) 溶解, 加入 30% 的双氧水 (8mL), 室温下搅拌反应过夜。分离有机层, 分别用饱和食盐水和蒸馏水洗。旋蒸溶剂, 得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为 28%。

[0071] Elem. Anal. Calcd. For $\text{C}_{89}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2$: C, 83.89 % ; H, 6.45 % ; P, 4.87 % . Found: C, 83.85% ; H, 6.44% ; P, 4.90% . GC-MS (EI-m/z): 1273 (M^+).

[0072] 实施例 4

[0073] 本实施例公开了结构式如下的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二辛基咔唑]芴 (R 为辛烷基, 直链):

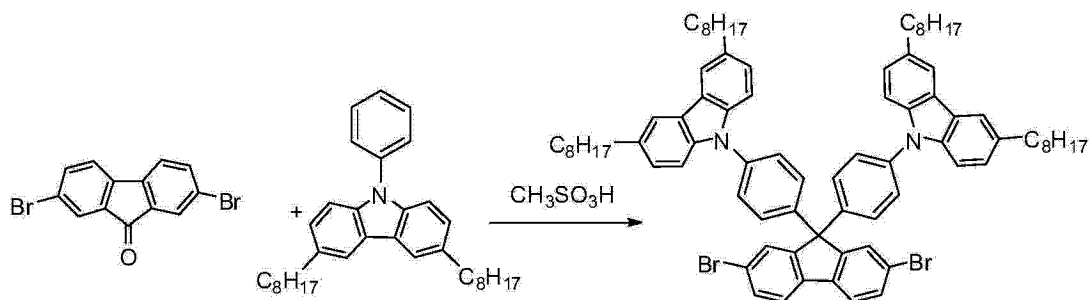
[0074]



[0075] 上述目标分子的制备如下:

[0076] 一、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二辛基咔唑]芴

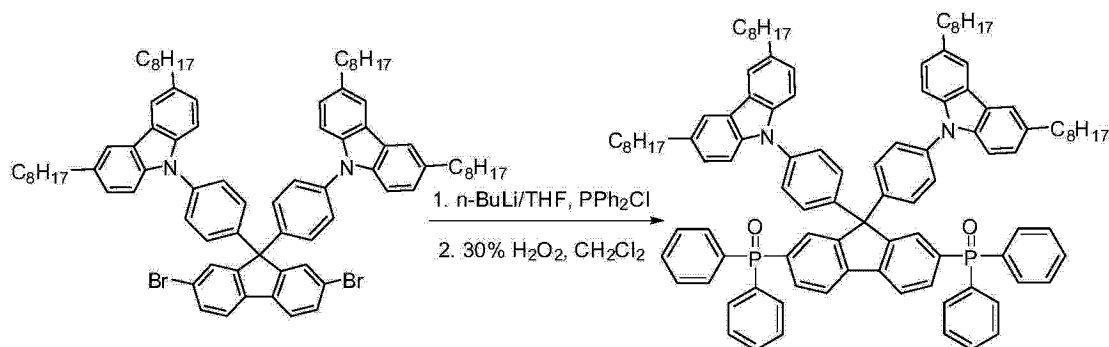
[0077]



[0078] 氩气保护下,在 100mL 的三口烧瓶中,分别加入 2,7-二溴芴酮 (3.303g, 9mmol), 3,6-二辛基-N-苯基吡唑 (58.8g, 126mmol), 甲基磺酸 (0.9g, 9mmol)。在 140℃ 下搅拌反应 6h, 停止反应并冷却至室温,用二氯甲烷萃取,再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗。浓缩有机层,得到蓝色固体。粗产物采用石油醚/二氯甲烷 (3:1) 作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯后,再用丙酮重结晶得到白色固体产物。产率 75%。

[0079] Elem. Anal. Calcd. For $C_{81}H_{94}N_2Br_2$: C, 77.49 % ; H, 7.55 % ; Br, 12.73 % . Found: C, 77.46% ; H, 7.55% ; Br, 12.71% . GC-MS (EI-m/z): 1254.5 (M^+).

[0080] 二、2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二辛基吡唑]芴
[0081]



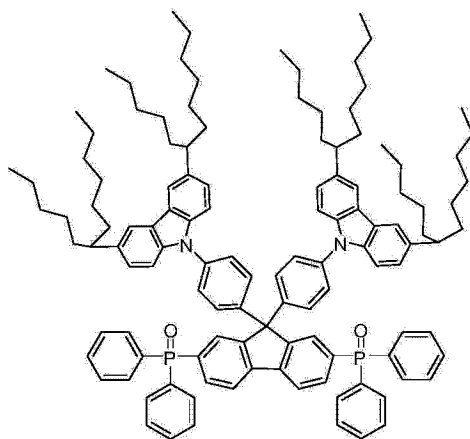
[0082] 无氧无水及 -78℃ 乙醇浴下,将正丁基锂 (2.5M in hexane) (1.7mL, 4.3mmol) 滴加到 2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二辛基吡唑]芴 (2.51g, 2mmol) 的四氢呋喃 (100mL) 溶液中,在 -78℃ 下搅拌 3h,再将二苯基氯化磷 (0.8mL, 4.3mmol) 通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。用水 (100mL) 淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取,浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。用二氯甲烷 (70mL) 溶解,加入 30% 的双氧水 (8mL),室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗。旋蒸溶剂,得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为 30%。

[0083] Elem. Anal. Calcd. For $C_{105}H_{114}N_2P_2O_2$: C, 84.19 % ; H, 7.67 % ; P, 4.14 % . Found: C, 84.20.20% ; H, 7.65% ; P, 4.18% . GC-MS (EI-m/z): 1497.8 (M^+).

[0084] 实施例 5

[0085] 本实施例公开了结构式如下的 2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(6-十二烷基苯)吡唑]芴 (R 为 6-十二烷基,支链):

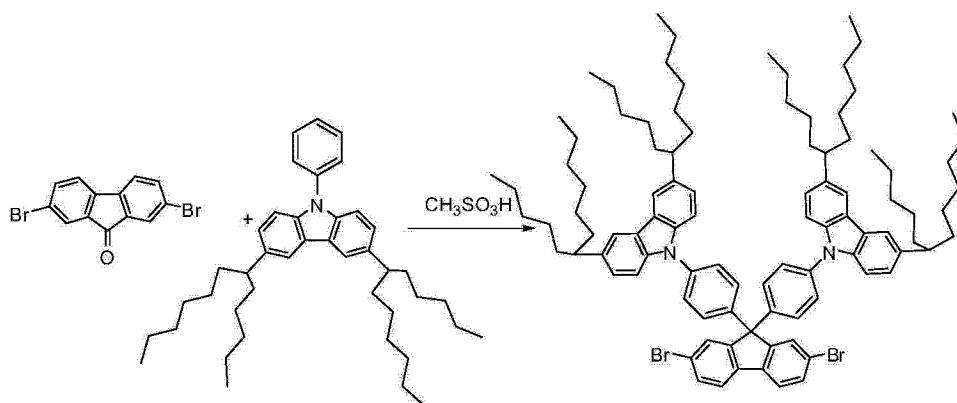
[0086]



[0087] 上述目标分子的制备如下：

[0088] 一、2,7-二溴-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(6-十二烷基)咔唑]芴

[0089]

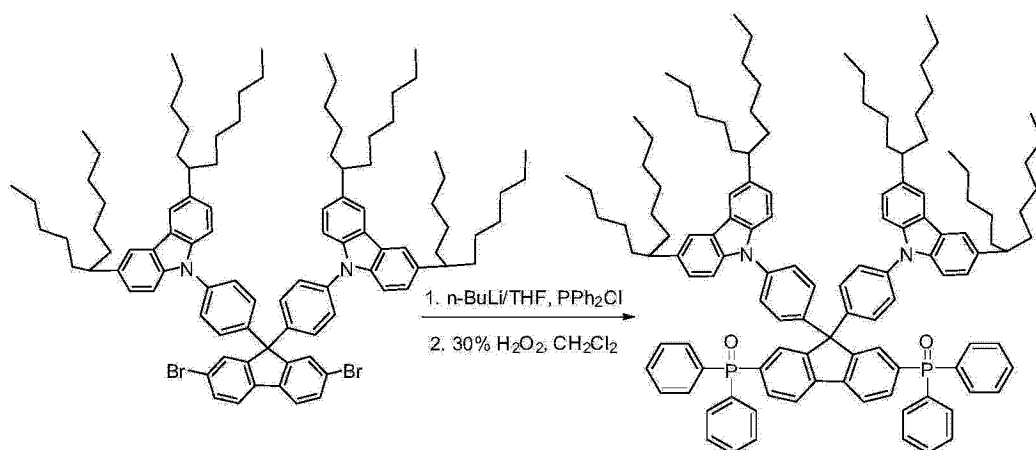


[0090] 氩气保护下，在 100mL 的三口烧瓶中，分别加入 2,7-二溴芴酮 (3.303g, 9mmol)，N-苯基-3,6-二(6-十二烷基)咔唑 (72.9g, 126mmol)，甲基磺酸 (0.9g, 9mmol)。在 140℃ 下搅拌反应 6h，停止反应并冷却至室温，用二氯甲烷萃取，再分别用饱和碳酸氢钠溶液和蒸馏水洗。浓缩有机层，得到蓝色固体。粗产物采用石油醚 / 二氯甲烷 (3:1) 作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯后，再用丙酮重结晶得到白色固体产物。产率 75%。

[0091] Elem. Anal. Calcd. For $C_{97}H_{126}N_2Br_2$: C, 78.73 % ; H, 8.58 % ; Br, 4.14 % . Found: C, 84.20.20 % ; H, 7.65 % ; P, 4.18 % . GC-MS (EI-m/z): 1479.8 (M^+).

[0092] 二、2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二(6-十二烷基苯)咔唑]芴

[0093]



[0094] 无氧无水及 -78°C 乙醇浴下,将正丁基锂(2.5M in hexane)(1.7mL, 4.3mmol)滴加到9,9-二[3'-(N-p-辛基吡唑基)]-2,7-二溴芴(2.96g, 2mmol)的四氢呋喃(100mL)溶液中,在 -78°C 下搅拌3h,再将二苯基氯化磷(0.8mL, 4.3mmol)通过注射器迅速注入其中,得到透明的浅黄色溶液,自然升温至室温后搅拌反应过夜。用水(100mL)淬灭反应,采用乙酸乙酯萃取,浓缩有机层,用无水硫酸镁干燥,粗产物采用石油醚/二氯甲烷作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。用二氯甲烷(70mL)溶解,加入30%的双氧水(8mL),室温下搅拌反应过夜。分离有机层,分别用饱和食盐水和蒸馏水洗。旋蒸溶剂,得到白色固体采用乙酸乙酯/甲醇作为淋洗液经过硅胶层析柱分离提纯得到白色固体产物。产率为30%。

[0095] Elem. Anal. Calcd. For $\text{C}_{121}\text{H}_{146}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$: C, 84.38 % ; H, 8.54 % ; P, 3.60 % . Found: C, 84.37 % ; H, 8.52 % ; P, 3.66 % . GC-MS(EI-m/z): 1722.1 (M^+).

[0096] 实施例6

[0097] 本实施例有机电致发光器件,采用实施例2中的2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二甲基吡唑]芴(R为甲基)蓝色磷光主体材料作为其发光层。本实施例中,基体为玻璃,导电层为ITO,金属层采用Mg:Ag合金层。

[0098] 有机电致发光器件,如图2所示,其结构依次排列为:玻璃11/ITO导电层12/空穴注入层13/传输层14/发光层15/空穴阻挡-电子传输层16/Mg:Ag金属层17;其中,Mg与Ag的摩尔比为10:1。

[0099] 有机电致发光器件的制备工艺为:

[0100] 对所有材料都经升华提纯后进行器件制备;

[0101] ITO玻璃依次经清洁剂,去离子水,丙酮,及乙醇清洗后于烘箱中干燥;

[0102] 向清洗干净的ITO玻璃上蒸镀一层空穴注入层m-MTDATA,然后蒸镀空穴传输层NPB,然后蒸镀发光层,发光层为本发明的2,7-二(二苯基氧磷基)-9,9-二[N-(p-苯基)-3',6'-二甲基吡唑]芴(R为甲基)主体材料掺杂不同比例的FIrpic磷光材料,再蒸镀上一层约40nm厚的TPBI作为空穴阻挡-电子传输层,加以1nm厚的氟化锂增强电子注入,阴极为金属镁银合金。有机层和电极是在空腔中于 $3 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 的真空度下蒸镀而得的,有机层的蒸镀速率为 $1 \text{ \AA/s}$,氟化锂的蒸镀速率为 $0.1 \text{ \AA/s}$,金属银的蒸镀速率为 $1 \text{ \AA/s}$ 。

所有性能的测试都是在常压、室温的环境氛围中测得的。蒸镀过程中膜厚是由位于基片附近的石英晶振片监控,并经过XP-2台阶仪(Ambios公司)校正。制得的有机电致发光器件

的发光面积为 2mm^2 。

[0103] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

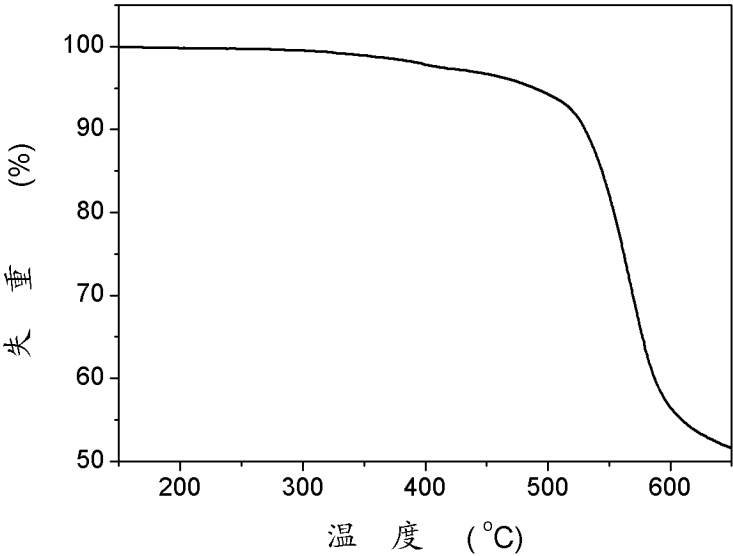


图 1



图 2

专利名称(译)	双极性蓝光主体材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN102719236B	公开(公告)日	2015-07-08
申请号	CN201110077035.1	申请日	2011-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张振华 梁禄生		
发明人	周明杰 王平 张振华 梁禄生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/572 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN102719236A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电子材料领域，其公开了一种双极性蓝光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件，该材料具有以下通式(I)：式中，R为H或C1~C12的烷基。本发明的双极性蓝光主体材料具有很好的电子注入和空穴阻挡及激子阻挡能力、较高三线态能级(ET)及优良的热稳定性能。

