(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102911656 A
(43)申请公布日 2013.02.06

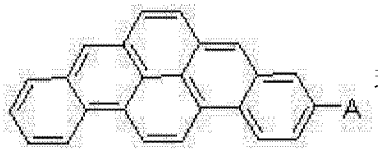
(21)申请号 201210415888.6
(22)申请日 2012.10.26
(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司
地址 130012 吉林省长春市繁荣路 5299 号
(72)发明人 马晓宇 王辉 李文军
(74)专利代理机构 长春众益专利商标事务所（普通合伙）22211
代理人 余岩
(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 209/86(2006.01)
C07C 15/24(2006.01)
C07C 15/38(2006.01)
C07C 15/28(2006.01)
C07C 15/30(2006.01)
C07C 15/20(2006.01)
C07C 1/32(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

衍生物共轭体有机发光材料及其制备方法

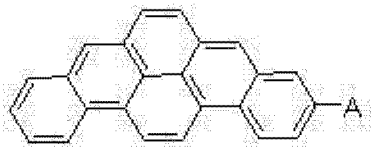
(57)摘要

一种衍生物共轭体有机发光材料及其制备方法，涉及有机光电材料及制备方法。结构通式如下： 

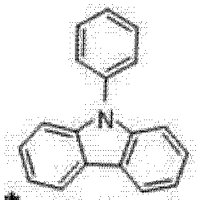
式中 A 基团代表芳香基团。其制备方法是加入含有芳基卤化物 A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂完成反应。本发明产品可以形成较大的大 π 共轭体系，成膜性能良好，适合用作 OLED 器件，满足对发光材料的需求。

CN 102911656 A

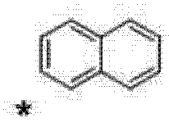
1. 一种衍生物共轭体有机发光材料，其特征在于；结构通式如下：



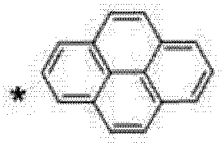
式中 A 基团代表芳香基团，具体如下结构



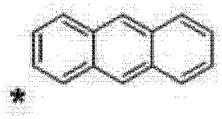
N-苯基咔唑-2基



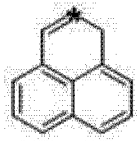
萘基



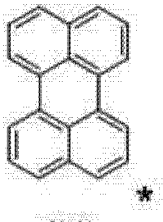
芘基



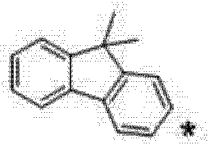
蒽基



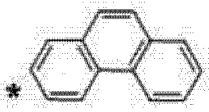
非那烯基



苝基



芴基



菲基

其中 * 为和苯环相连的位点。

2. 根据权利要求 1 所述的衍生物共轭体有机发光材料的制备方法，其特征包括以下步骤完成：

加入含有芳基卤化物 A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂，升温至 70-100℃，反应 24-30 小时；

所述步骤中，芳基卤化物 A-Br 与芳基硼酸摩尔比为 2.5~2.9:1，所述溶剂为有机溶剂和水。所述有机溶剂可以选用四氢呋喃、甲苯或二甲苯等，有机溶剂与水的体积比为 4~8:1，所述溶剂的用量为芳基卤化物重量的 20~35 倍，所述催化剂优选为四、三苯基磷钯，催化剂与芳基卤化物的摩尔比为 1:20~1000，所述碱优选为碳酸钠，碱与芳基卤化物的摩尔比为 1~4:1；

所述结构式类化合物合成后处理主要包括抽滤，洗涤和烘干。

3. 根据权利要求 2 所述的衍生物共轭体有机发光材料的制备方法，其特征包括以下步骤完成：

加入含有芳基卤化物 A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂，升温至 80-90℃，反应 26-28 小时；

所述步骤中，芳基卤化物 A-Br 与芳基硼酸摩尔比为 2.7:1，所述溶剂为有机溶剂和水，所述有机溶剂选用四氢呋喃，有机溶剂与水的体积比为 6:1，所述溶剂的用量为芳基卤化物重量的 25 倍，所述催化剂为四、三苯基磷钯，催化剂与芳基卤化物的摩尔比为 1:500，所述碱优选为碳酸钠，碱与芳基卤化物的摩尔比为 3:1。

衍生物共轭体有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域，涉及有机光电材料及制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光技术是最新一代平板显示技术，可用于平板显示器和照明光源，目前商品化的平板显示器已投入市场。照明光源由于其自身的绝对优势也很快将产业化。电致发光器件具有全固态结构，有机电致发光材料是构成该器件的核心和基础。新材料的开发是推动电致发光技术不断进步的源动力。对原有材料制备和器件优化也是现在有机电致发光产业的研究热点。

[0003] 目前对 OLED（有机电致发光器件）的开发取得了非常巨大的发展，但是随着应用开发的进步，对材料的要求也越来越高，特别是一些能够提高效能的有机发光材料，由于现在合成技术比较困难，提纯困难，有些化合物的合成过程可能还涉及到比较有毒性的原料或加工过程，使得 OLED 在产业化发展方面进展缓慢。

[0004] OLED 现象就是从发现单晶蒽发光开始的，OLED 引发了科学研究的热潮，同时人们也把绝大多数经历放在了蒽结构衍生物的开发中去，现在已经开发出许多系列的有机电致发光材料体系，得到一定的效果。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，现在很多 OLED 工业化发展也都采用的是这些基本结构。但是现有材料还存在着应用的难题，比如寿命，亮度，效率等都存在一定的问题，如何开发性能优良的材料就是当务之极。

[0005]

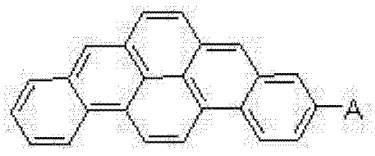
发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种高效的衍生物共轭体有机发光材料。

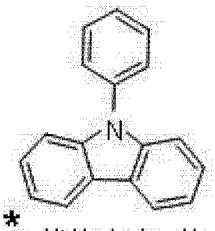
[0007] 本发明还同时公开了这种有机发光材料的制备方法。

[0008] 本发明的技术方案如下：

本发明开发提供新型含有大 π 共轭的芳香烃有机发光材料，含有苯并芘结构，同时给出了相应的合成方法和在有机电致发光器件中的应用。这种有机发光材料的结构通式如下：

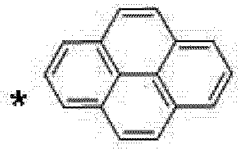


式中 A 基团代表芳香基团，具体结构如下：

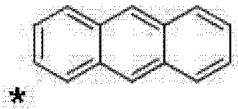


N-苯基咔唑-2基

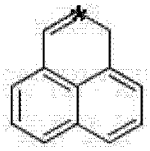
萘基



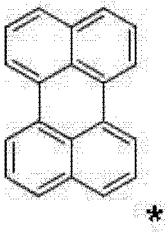
芘基



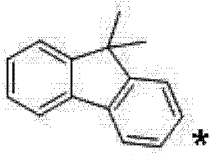
蒽基



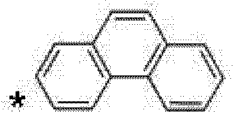
非那烯基



苝基



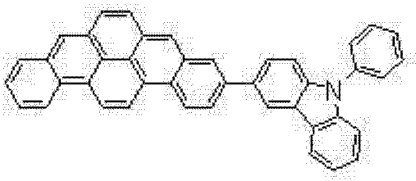
芴基



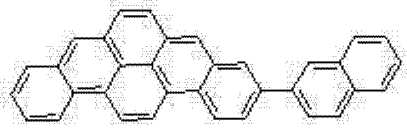
菲基

其中＊为和苯环相连的位点。

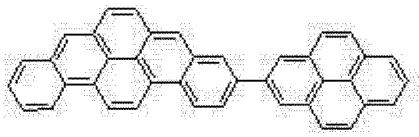
[0009] 本发明的结构式表示的有机电致发光材料的具体如下所示，但是不局限于以下实例所给出的这些化合物：



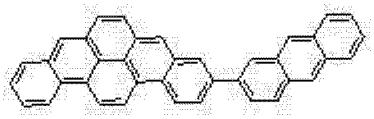
B101



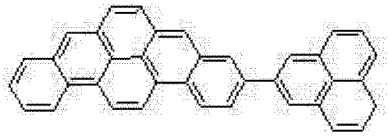
B102



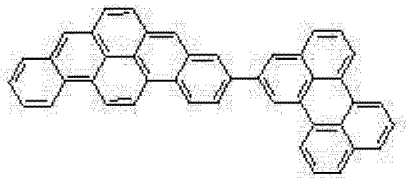
B103



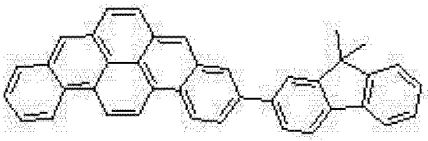
B104



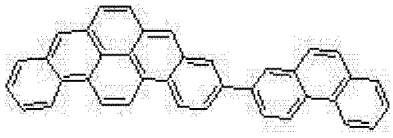
B105



B106



B107

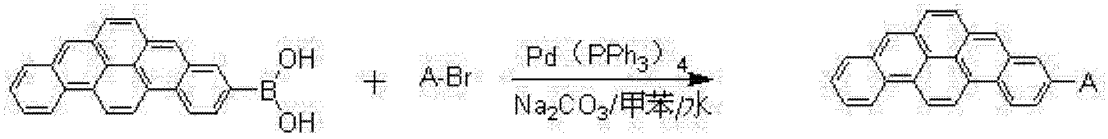


B108

列的这些化学结构。凡是以上述结构通式为基础，A 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和取代位置的简单变换的化合物都应该包含在内。

[0010] 本发明还提供优化了的上述新型结构的有机发光材料的合成路线，并且给出了制

备方法。其结构式的合成路线如下所示：



步骤为：

加入含有芳基卤化物 A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂，升温至 70-100℃，反应 24-30 小时；

所述步骤中，芳基卤化物 A-Br 与芳基硼酸摩尔比为 2.5~2.9:1。所述溶剂为有机溶剂和水。所述有机溶剂可以选用四氢呋喃、甲苯或二甲苯等，有机溶剂与水的体积比为 4~8:1，所述溶剂的用量为芳基卤化物重量的 20~35 倍，所述催化剂优选为四、三苯基磷钯，催化剂与芳基卤化物的摩尔比为 1:20~1000。所述碱优选为碳酸钠，碱与芳基卤化物的摩尔比为 1~4:1。

[0011] 所述结构式类化合物合成后处理主要包括抽滤，洗涤和烘干。

[0012] 本发明优选步骤为；

加入含有芳基卤化物 A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂，升温至 80-90℃，反应 26-28 小时；

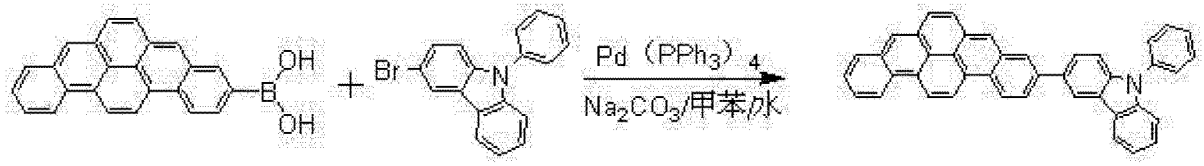
所述步骤中，芳基卤化物 A-Br 与芳基硼酸摩尔比为 2.7:1，所述溶剂为有机溶剂和水，所述有机溶剂选用四氢呋喃，有机溶剂与水的体积比为 6:1，所述溶剂的用量为芳基卤化物重量的 25 倍，所述催化剂为四、三苯基磷钯，催化剂与芳基卤化物的摩尔比为 1:500，所述碱优选为碳酸钠，碱与芳基卤化物的摩尔比为 3:1。

[0013] 本发明产品衍生物共轭体系大，可以形成较大的大 π 共轭体系，成膜性能良好，适合用作 OLED 器件，特别是通过取代 F 原子的引入，可以调节电子跃迁，可以形成蓝光从浅蓝到深蓝不同材料的发射范围，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。同时这类材料的合成和提纯比较简单，材料容易提纯，成本低廉，可以满足工业化发展需求。可以实现材料的效能方面的调节，并且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，而且合成简便，用途广泛，可以用作器件的多种材料中，前景广阔。

具体实施方式

[0014] 实施案例：

实施例 1 化合物 B101 的合成



在氮气保护体系下，称取 9- 溴 -N- 苯基咔唑 35.31g，芳基硼酸 17.3g 放入反应体系中，加入无水 Na_2CO_3 固体 23.32g，体系中加入水 110ml，加入的甲苯 220ml，在氮气保护下，催化剂 Pd（PPh_3）$_4$ 5.77g，氮气保护下 90℃恒温反应 8-12 小时，反应完冷却，抽滤，洗涤，萃取，浓缩，二氯甲烷作溶剂，过硅胶做柱层析，浓缩，得到类白色最终产品 23.2g，产率为 85%，HPLC 纯度大于 98%。 质谱：计算值为 543.20；测试值为 543.17。元素分析：计算

值 C:92.79% ;H:4.64% ;N:2.58% ;测试值为 :C:92.76% ;H:4.62% ;N:2.55%。

[0015] 实施例 2 化合物 B104 的合成

在氮气保护体系下,称取 2- 溴蒽 30.40g,芳基硼酸 19.5g 放入反应体系中,加入无水 Na_2CO_3 固体 20.6g,体系中加入水 100ml,加入的甲苯 220ml,在氮气保护下,催化剂 $Pd(PPh_3)_4$ 5.77g,氮气保护下 90℃恒温反应 8-12 小时,反应完冷却,抽滤,洗涤,萃取,浓缩,二氯甲烷作溶剂,过硅胶做柱层析,浓缩,得到类白色最终产品 23.14g,产率为 89%, HPLC 纯度大于 98%。质谱 :计算值为 478.17 ;测试值为 478.15。元素分析 :计算值 C:95.37% ;H:4.63% ;测试值为 : C:95.35% ;H:4.60%。

[0016] 实施例 3 化合物 B108 的合成

在氮气保护体系下,称取 6- 菲基 26. g,芳基硼酸 19.5g 放入反应体系中,加入无水 Na_2CO_3 固体 21.2g,体系中加入水 100ml,加入的甲苯 210ml,在氮气保护下,催化剂 $Pd(PPh_3)_4$ 5.77g,氮气保护下 90℃恒温反应 8-12 小时,反应完冷却,抽滤,洗涤,萃取,浓缩,二氯甲烷作溶剂,过硅胶做柱层析,浓缩,得到类白色最终产品 21.61g,产率在 85% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱 :计算值为 478.17 ;测试值为 478.15。元素分析 :计算值 C:95.37% ;H:4.63% ;测试值为 : C:95.35% ;H:4.60%。

[0017] B 系列化合物的合成方法同 B101 相同,只是反应原料卤代芳烃不同,得到产品对应不同,产品结果如下 :

化合物 B102 :与 B101 的合成方法相似,不同点在于用 2- 萘基 21.87g 作为初始原料参与反应,生成目标产物 20.85g。产率为 82%, HPLC 纯度大于 99%。质谱 :计算值为 428.16 ;测试值为 428.15。元素分析 :计算值 C:95.30% ;H:4.70% ;测试值为 : C:95.27% ;H:4.68%。

[0018] 化合物 B103 :与 B101 的合成方法相似,不同点在于用 2- 溴芘 28.73g 作为初始原料参与反应,生成目标产物 27.52g。产率为 84%, HPLC 纯度大于 99%。质谱 :计算值为 502.17 ;测试值为 502.15。元素分析 :计算值 C:95.59% ;H:4.41% ;测试值为 : C:95.56% ;H:4.38%。

[0019] 化合物 B105 :与 B101 的合成方法相似,不同点在于用 5- 溴非那烯 27.00g 作为初始原料参与反应,生成目标产物 25.17g。产率为 83%, HPLC 纯度大于 99%。质谱 :计算值为 466.17 ;测试值为 466.15。元素分析 :计算值 C:95.25% ;H:4.75% ;测试值为 : C:95.23% ;H:4.72%。

[0020] 化合物 B106 :与 B101 的合成方法相似,不同点在于用 2- 溴苉 36.43g 作为初始原料参与反应,生成目标产物 33.81g。产率为 84%, HPLC 纯度大于 99%。质谱 :计算值为 552.19 ;测试值为 552.17。元素分析 :计算值 C:95.62% ;H:4.38% ;测试值为 : C:95.60% ;H:4.36%。

[0021] 化合物 B107 :与 B101 的合成方法相似,不同点在于用 3- 溴 -9,9- 二甲基芴 29.30g 作为初始原料参与反应,生成目标产物 28.24g。产率为 85%, HPLC 纯度大于 99%。质谱 :计算值为 494.20 ;测试值为 494.17。元素分析 :计算值 C:94.70% ;H:5.30% ;测试值为 :C:94.68% ;H:5.27%。

[0022] 应用实施案例 1

实施案例 1 的器件结构和制作方法相同是用合成实施方法 B101 的材料做为发光材料。制作的器件结构为 [ITO/NPB(20nm)/B101 (30nm)/AlQ(20nm)/LiF(5nm)/Al(10nm)],

蒸发速度为有机物为 1Å/s，LiF 的蒸发速度为 0.5Å/s，Al 的蒸发速度为 2Å/s，真空度保持为 10-5pa 大气压以下的真空度。

[0023] 器件的测试结果为开启电压 6v，最大亮度为 3800cd/m2，10v 电压下观察到效率为 26lm/w，色坐标（CIE）值为 x :0.18 ;y :0.16，得到一个蓝色器件，器件的半衰期寿命为 28000h。

[0024] 其他材料做成器件，器件结构相同，只是用不同的材料做成主体材料，测试结果如下：

样品	开启电压（v）	最大亮度（cd/m2）	效率（Lm/w）	CIE（x）	CIE（y）	半衰期（小时）
B102	6	3300	28	0.17	0.18	18000
B103	6	3200	24	0.17	0.19	18000
B104	5	3000	26	0.15	0.17	18000
B105	4	2800	28	0.19	0.18	18000
B106	4	2600	26	0.13	0.18	16000
B107	6	2600	18	0.16	0.19	15000
B108	4	2300	28	0.18	0.17	17000

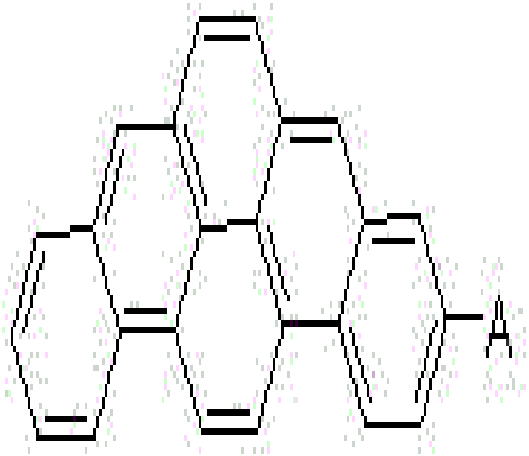
表 1 实施例中所得化合物的发光效率

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
B101	98%	55%
B102	97%	58%
B103	98%	60%
B104	97%	58%
B105	97%	60%
B106	96%	62%
B107	96%	56%
B108	95%	52%

从表 1 的数据可以看出，实施例中新型的有机电致发光材料具有高的发光效率，高的发光效率表明该化合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 1-4，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。

[0025] 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)	衍生物共轭体有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102911656A	公开(公告)日	2013-02-06
申请号	CN201210415888.6	申请日	2012-10-26
[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 C07C15/24 C07C15/38 C07C15/28 C07C15/30 C07C15/20 C07C1/32		
代理人(译)	余岩		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种衍生物共轭体有机发光材料及其制备方法，涉及有机光电材料及制备方法。结构通式如下：式中A基团代表芳香基团。其制备方法是加入含有芳基卤化物A-Br、芳基硼酸、碱和溶剂，对反应体系脱气，加入催化剂完成反应。本发明产品可以形成较大的大π共轭体系，成膜性能良好，适合用作OLED器件，满足对发光材料的需求。