



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103146375 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201210456196. 6

C07C 13/66 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 14

C07C 1/32 (2006. 01)

(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 姜晓晨

(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)

C07D 471/04 (2006. 01)

C07D 263/56 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

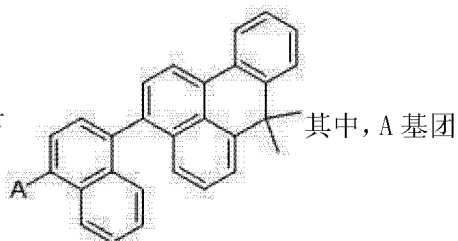
(54) 发明名称

苯并蒽类有机发光材料及制备方法

(57) 摘要

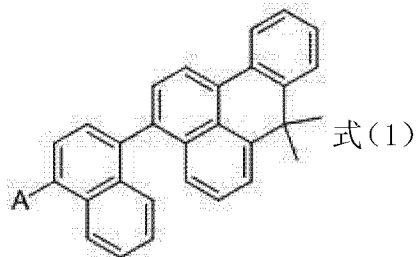
一种苯并蒽类有机发光材料,其特征在于结

构通式如下

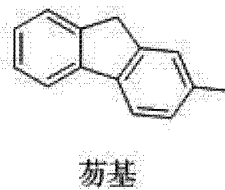
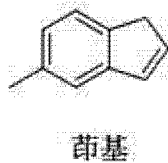
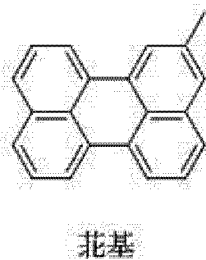
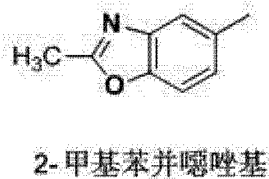
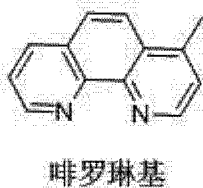
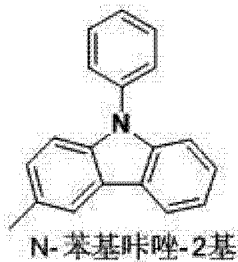


为取代或无取代的形成环的碳数为 6-30 的芳基,本发明合成方法简单,成本低,容易提纯,产率高,在发光效率,亮度,驱动电压,寿命和稳定性方面都有良好的表现,可以更好地制作成显示器件进行应用;同时也可以调节发光峰位。

1. 一种苯并蒽类有机发光材料,其特征在于结构通式如式(1):

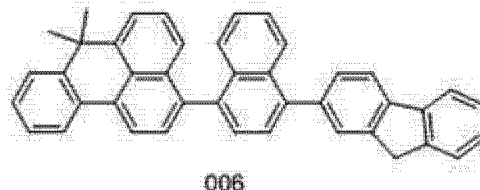
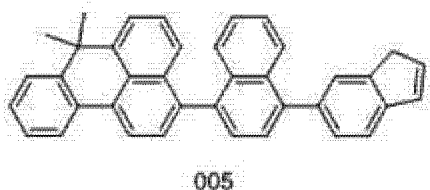
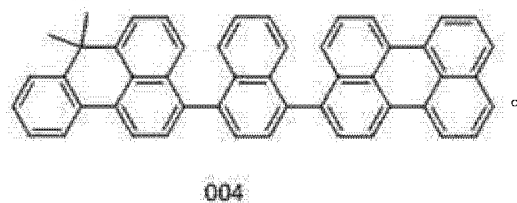
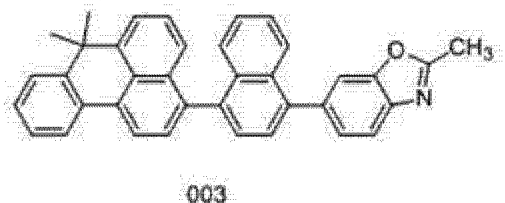
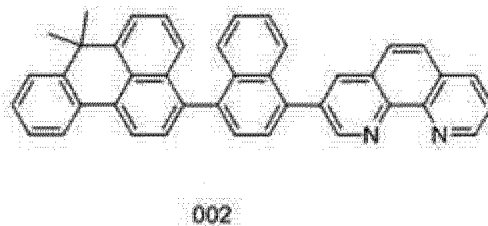
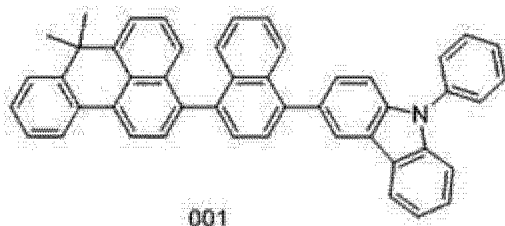


其中,A 基团为取代或无取代的形成环的碳数为 6-30 的芳基,具体结构如下:

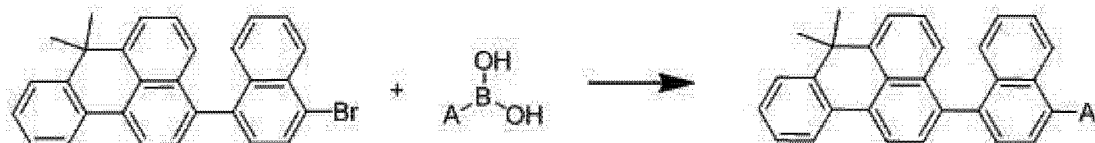


其中-为和苯环相连的位点。

2. 根据权利要求1所述的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于包括下列结构式的化合物:



3. 根据权利要求1或2所述的苯并蒽类有机发光材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:



将3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽、不同取代基的硼酸、碱和溶剂加入反应瓶,利用氮气鼓泡对反应体系脱气,加入催化剂,升温至70-100℃,反应15-30小时;

所述步骤中,3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸的摩尔比为1:1.5~2.0,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,有机溶剂与水的体积比为2:1,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为1:50~100,所述碱优选为碳酸钠,碳酸钠与3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为2~4:1,化合物合成后处理主要包括抽滤,洗涤和烘干。

4. 根据权利要求3所述的苯并蒽类有机发光材料的制备方法,其特征在于:3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸的摩尔比为1:1.5,所述有机溶剂选用四氢呋喃,四氢呋喃与水的体积比为2:1,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与萘基取代的苯并蒽类溴代物的摩尔比为1:100,所述碱优选为碳酸钠,碳酸钠与萘基取代的苯并蒽类溴代物的摩尔比为2:1。

苯并蒽类有机发光材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,尤其涉及含有新型苯并蒽类衍生物的有机电致发光材料。

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。

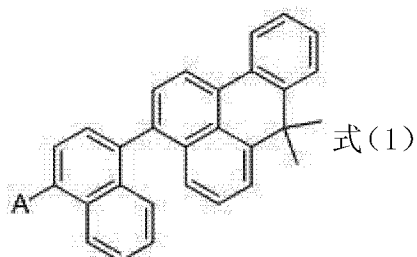
[0003] 目前对 OLED (有机电致发光器件) 的开发取得了非常巨大的发展,但是随着应用开发的进步,对材料的要求也越来越高,特别是一些能够提高效能的有机发光材料,由于现在合成技术比较困难,提纯困难,有些化合物的合成过程可能还涉及到比较有毒性的原料或加工过程,使得 OLED 在产业化发展方面进展缓慢。

[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急。

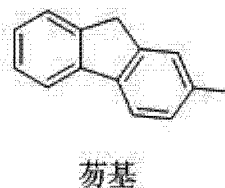
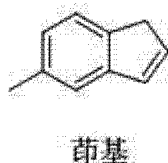
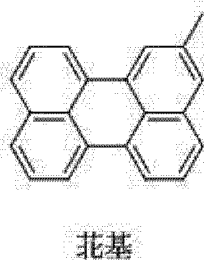
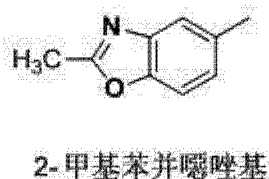
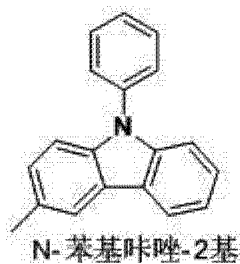
发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种便于操作,容易提纯,产率高,成本低的有机发光材料,由于该系列有机发光材料在发光效率,亮度,驱动电压,寿命和稳定性方面都有良好的表现,因此在有机发光器件中有比较好的应用价值。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供一种苯并蒽类有机发光材料,其特征在于:结构通式如式(1):

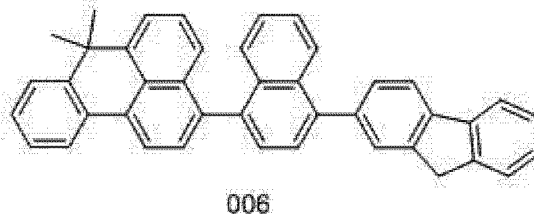
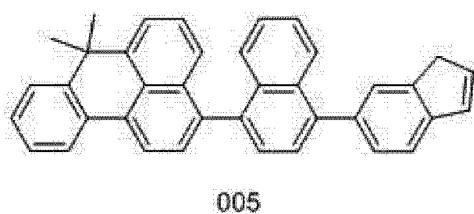
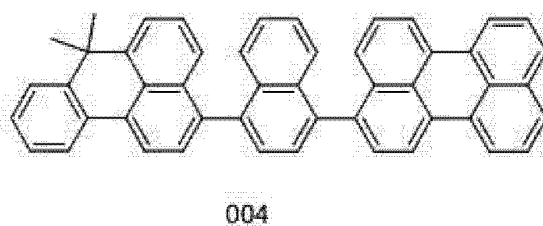
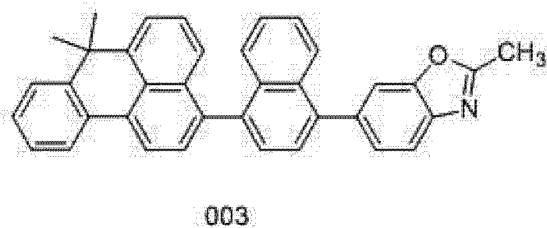
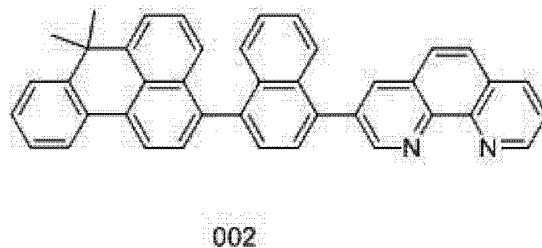
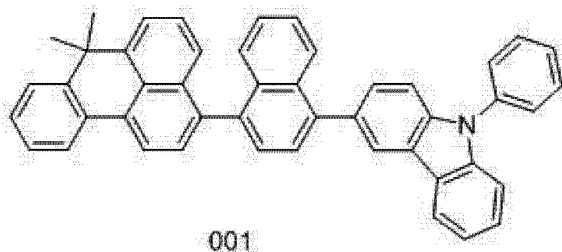


其中, A 基团为取代或无取代的形成环的碳数为 6-30 的芳基,具体结构如下:



其中 - 为和苯环相连的位点。

[0007] 本发明的式(1)表示的新型机电致发光材料的具体实例如下所示,但是不局限于以下实例所给出的这些化合物:



以上一些就是具体的结构形式,但是这系列化合物不局限于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。

[0008] 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。将含有 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸通过

Suzuki 偶联反应得到结构式(1)类化合物。

[0009] 所述的含苯并蒽类衍生物的制备方法,其中,所述步骤具体包括以下步骤:

将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽、不同取代基的硼酸、碱和溶剂加入反应瓶,利用氮气鼓泡对反应体系脱气,加入催化剂,升温至 70-100℃,反应 15-30 小时;

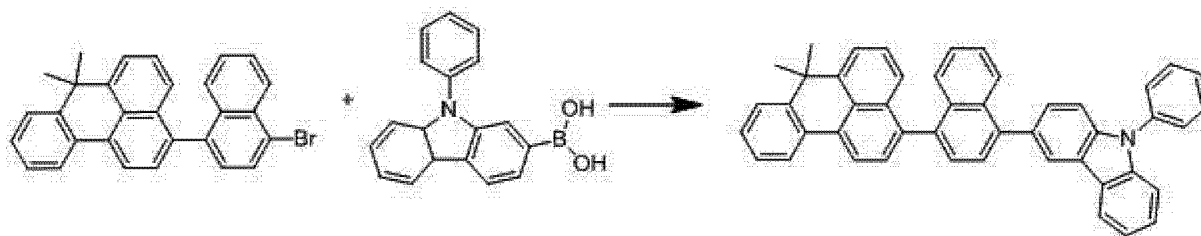
所述步骤中,3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸的摩尔比为 1:1.5~2.0。所述溶剂为有机溶剂和水。所述有机溶剂可以选用四氢呋喃、甲苯或二甲苯,有机溶剂与水的体积比为 2:1。所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 1:50~100。所述碱优选为碳酸钠,碳酸钠与 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 2~4:1。

[0010] 所述结构式(1)类化合物合成后处理主要包括抽滤,洗涤和烘干等。

具体实施方式

[0011] 实施例 1:化合物 001 的合成

具体合成路线如下式所示:

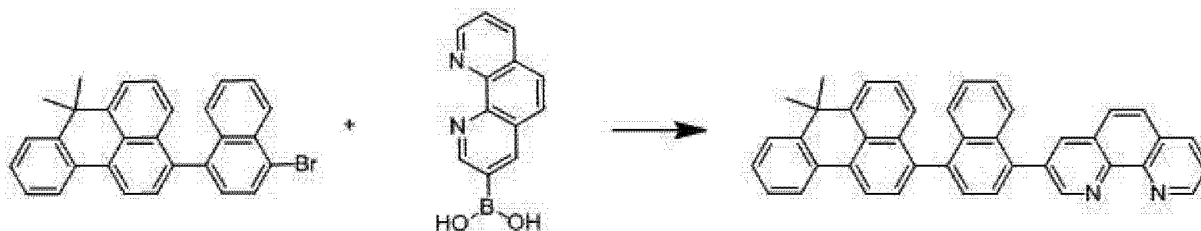


将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), N-苯基咔唑基硼酸 21.69g (75mmol), 碳酸钠 10.60g (100mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶,脱气,加入四(三苯基磷)钯 0.58g (0.5mmol),升温至 70℃,反应 15 小时,冷却至室温,析出固体后,抽滤,滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 28.45g,产率 93% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 611.77;测试值为 611.74。元素分析:计算值为 C:92.27%;H:5.44%;N:2.29%;测试值为 C:92.25%;H:5.45%;N:2.30%。

[0012]

实施例 2:化合物 002 的合成

具体合成路线如下式所示:

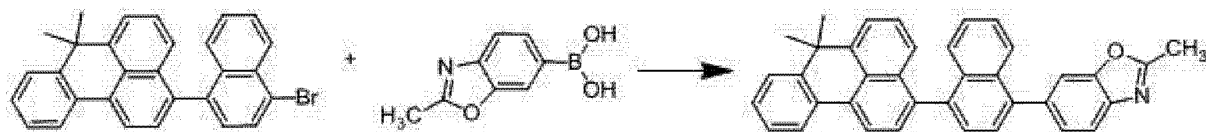


将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), 菲罗琳基硼酸 17.92g (80mmol), 碳酸钠 12.19g (115mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶,脱气,加入四(三苯基磷)钯 0.69g (0.6mmol),升温至 80℃,反应 17 小时,冷却至室温,析出固体后,抽滤,滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 25.51g,产率 93% 以上,HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 548.67;测试值为 548.66。元素分析:计算值为 C:89.75%;H:5.14%;N:5.11%;测试值为 C:89.73%;H:5.15%;N:5.12%。

[0013]

实施例 3: 化合物 003 的合成

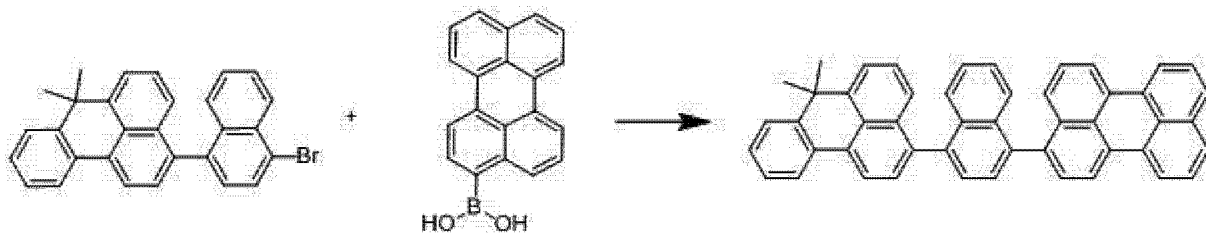
具体合成路线如下式所示:



将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), 2-甲基苯并噁唑基硼酸 15.04g (85mmol), 碳酸钠 13.78g (130mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.81g (0.7mmol), 升温至 85℃, 反应 19 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, 烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 23.14g, 产率 93% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 501.62; 测试值为 501.64。元素分析: 计算值为 C:88.59%; H:5.43%; N:2.79%; O:3.19%; 测试值为 C:88.59%; H:5.42%; N:2.78%; O:3.21%。

[0014] 实施例 4: 化合物 004 的合成

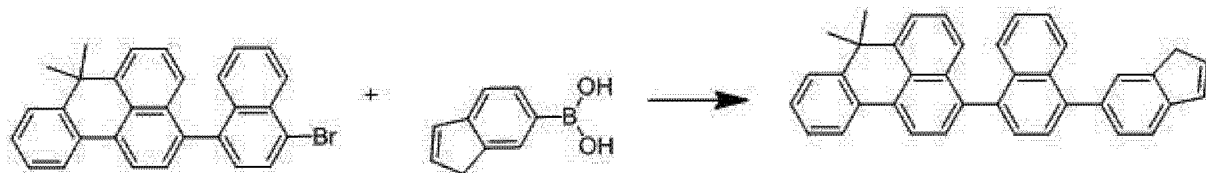
具体合成路线如下式所示:



将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), 茛基硼酸 26.83g (90mmol), 碳酸钠 15.9g (150mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.92g (0.8mmol), 升温至 90℃, 反应 21 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, 烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 28.56g, 产率 92% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 620.78; 测试值为 620.77。元素分析: 计算值为 C:94.80%; H:5.20%; 测试值为 C:94.78%; H:5.22%。

[0015] 实施例 5: 化合物 005 的合成

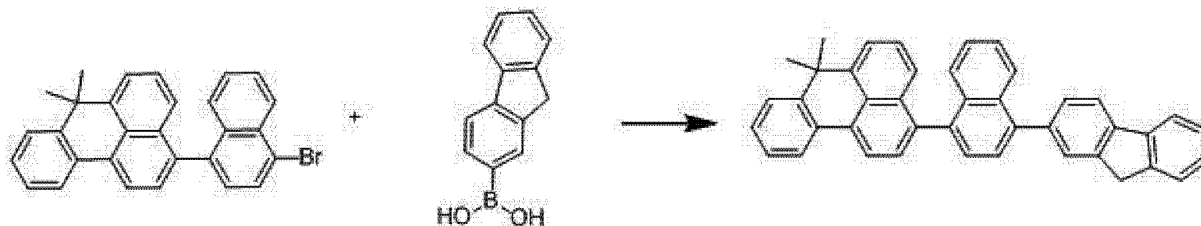
具体合成路线如下式所示:



将 3-(4-溴萘基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), 茛基硼酸 15.20g (95mmol), 碳酸钠 18.55g (175mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 1.04g (0.9mmol), 升温至 95℃, 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, 烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 22.78g, 产率 94% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 484.63; 测试值为 484.63。元素分析: 计算值为 C:94.18%; H:5.82%; 测试值为 C:94.20%; H:5.80%。

[0016]

实施例 6 : 化合物 006 的合成
具体合成路线如下式所示 :



将 3-(4-溴苯基)-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 22.47g (50mmol), 茚基硼酸 21.00g (100mmol), 碳酸钠 21.20g (200mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 1.16g (1.0mmol), 升温至 100℃, 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, 烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 25.13g, 产率 94% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱 : 计算值为 534.69 ; 测试值为 534.68。元素分析 : 计算值为 C:94.34% ; H:5.66% ; 测试值为 C:94.35% ; H:5.65%。

[0017]

应用实施案例

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。

[0018] 将 NPB, 合成材料, 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 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^{-5} pa 大气压以下的真空度。

[0019] 器件 001 的测试结果为开启电压 4v, 最大亮度为 3600cd/m², 10v 电压下观察到效率为 27lm/w, 色坐标(CIE)值为 x :0.14 ; y :0.14, 得到一个蓝色器件, 器件的半衰期寿命为 20000h。

[0020] 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
001	93%	61%
002	92%	57%
003	95%	58%
004	96%	61%
005	97%	62%
006	93%	58%

从上述数据可以看出, 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, 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。

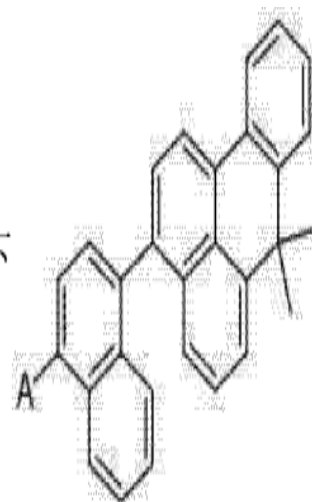
[0021] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	苯并蒽类有机发光材料及制备方法		
公开(公告)号	CN103146375A	公开(公告)日	2013-06-12
申请号	CN201210456196.6	申请日	2012-11-14
[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 姜晓晨		
发明人	马晓宇 王辉 姜晓晨		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D471/04 C07D263/56 C07C13/66 C07C1/32		
代理人(译)	余岩		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种苯并蒽类有机发光材料，其特征在于结构通式如下其中，A基团为取代或无取代的形成环的碳数为6-30的芳基，本发明合成方法简单，成本低，容易提纯，产率高，在发光效率，亮度，驱动电压，寿命和稳定性方面都有良好的表现，可以更好地制作成显示器件进行应用；同时也可以调节发光峰位。

构通式如下



其中，A基团