



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102925139 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210468987. 0

C07C 209/68 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 20

C07C 13/66 (2006. 01)

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 赵云霄 崔超

(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 277/66 (2006. 01)

C07C 211/54 (2006. 01)

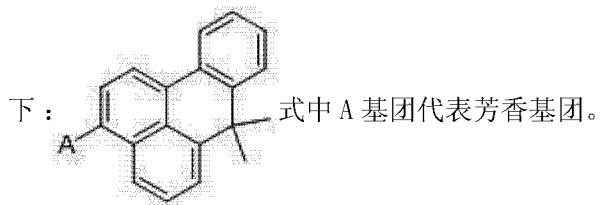
权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种性能优良的有机发光材料及其制备方法

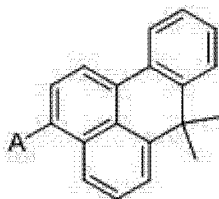
(57) 摘要

一种性能优良的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:

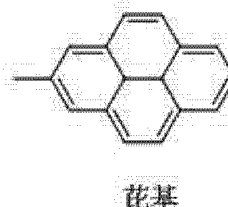
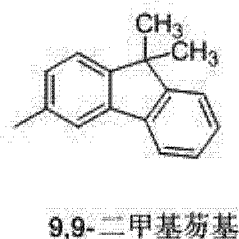
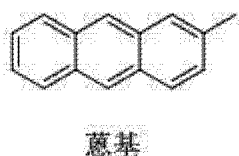
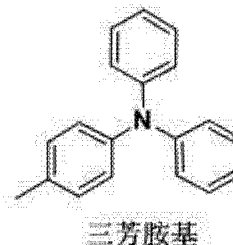
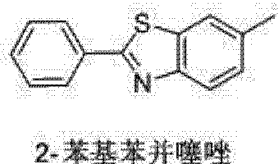
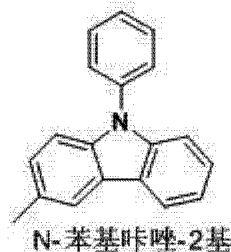


其制备方法是将 3- 溴 -7, 7- 二甲基 -7H- 苯并蒽、不同取代基的硼酸、碱和溶剂加入反应瓶, 利用氮气鼓泡对反应体系脱气, 加入催化剂, 升温进行反应。本发明产品衍生物共轭体系大, 材料溶解性好, 成膜性能良好, 容易用作 OLED 器件。

1. 一种性能优良的有机发光材料,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



其中 - 为和苯环相连的位点。

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

将 3-溴-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 10-30 小时;

所述步骤中,3-溴-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,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 2~8:1,所述溶剂的用量为 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽重量的 15~30 倍,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 1:20~1000,所述碱与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 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 所述的有机发光材料的制备方法,其特征包括以下步骤完成:

将 3-溴-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 80-90℃,反应 10-20 小时;

所述步骤中,3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸的摩尔比为 1:1.7,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 5:1,所述溶剂的用量为 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽重量的 20 倍,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 1:500,所述碱优选为碳酸钠,碳酸钠与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 3:1。

一种性能优良的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急。

[0005]

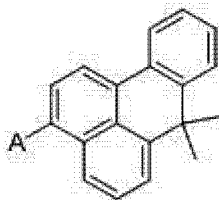
发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种性能优良的有机发光材料及其制备方法。

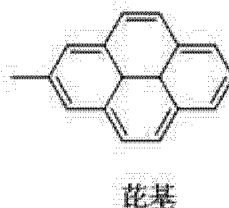
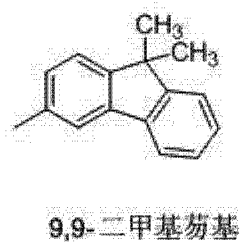
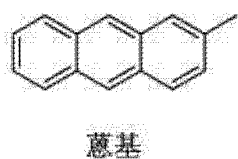
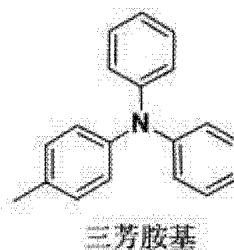
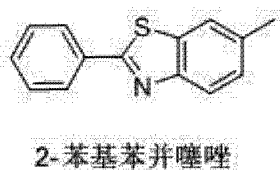
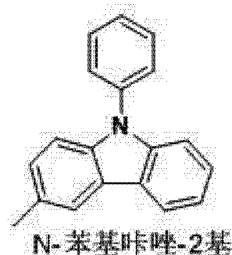
[0007] 本发明还同时公开了这种有机发光材料的制备方法。

[0008] 本发明的技术方案如下:

本发明提供了一种苯并蒽类有机发光材料。这种有机发光材料的结构通式如下:

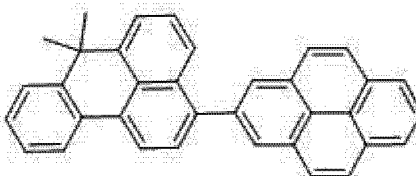
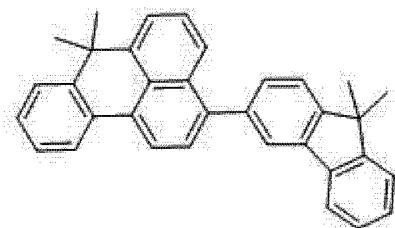
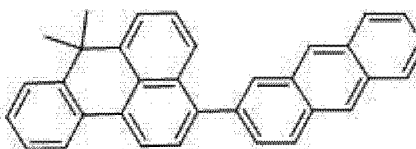
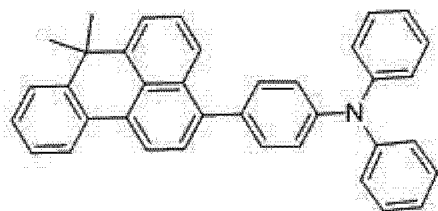
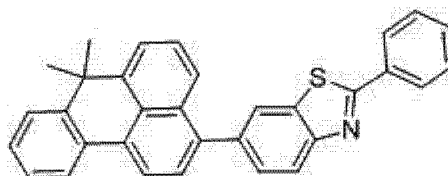
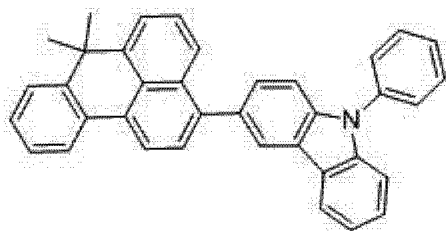


式中 A 基团代表芳香基团,可以是取代或无取代的形成环的碳数为 6-30 的芳基, A 基团选自其中几个有代表性的取代基作为说明,但不局限于下面所给出的芳香基团,具体结构如下:



其中 - 为和苯环相连的位点。

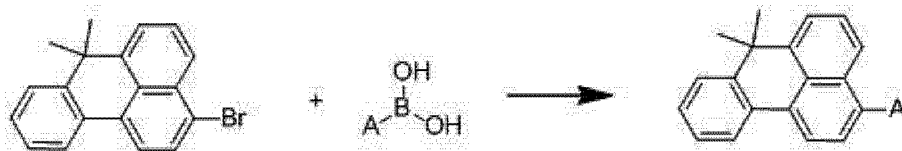
[0009] 本发明的结构式表示的发光材料的具体如下所示,但是不局限于以下实例所给出的这些化合物:



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,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。将含有 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并芴与不同取代基的硼酸通过 Suzuki 偶联反应得到上述结构式类化合物。

[0011] 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-溴-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 10-30 小时;

所述步骤中,3-溴-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,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 2~8:1,所述溶剂的用量为 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽重量的 15~30 倍,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 1:20~1000,所述碱与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 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。

[0012] 优选步骤如下:

将 3-溴-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 80-90℃,反应 10-20 小时;

所述步骤中,3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽与不同取代基的硼酸的摩尔比为 1:1.7,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 5:1,所述溶剂的用量为 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽重量的 20 倍,所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯,催化剂与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 1:500,所述碱优选为碳酸钠,碳酸钠与 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽的摩尔比为 3:1。

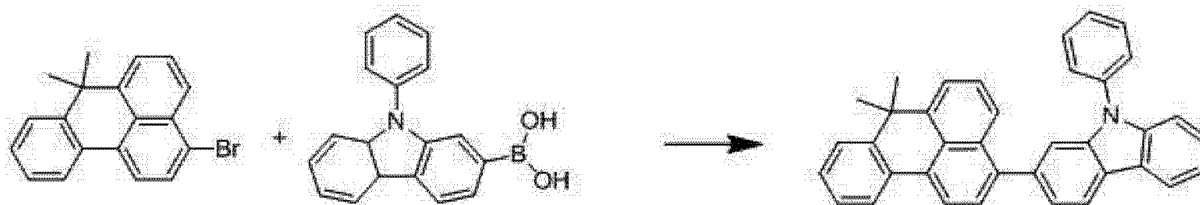
[0013] 本发明产品衍生物共轭体系大,可以形成较大的大 π 共轭体系,材料溶解性好,成膜性能良好,容易用作 OLED 器件,特别是通过不同取代基团的引入,调节电子跃迁,满足了发光材料的需求,特别是现在所需要的浅蓝发光材料。同时这类材料的合成和提纯比较简单,材料容易提纯,成本低廉,可以满足工业化发展需求。可以实现材料的效能方面的调节,并且能够实现效率的显著提高,在成膜性能,寿命的方面都有明显的提高,而且合成简便,用途广泛,可以用作器件的多种材料中,前景广阔。

具体实施方式

[0014] 实施案例:

实施例 1:化合物 001 的合成

具体合成路线如下所示:

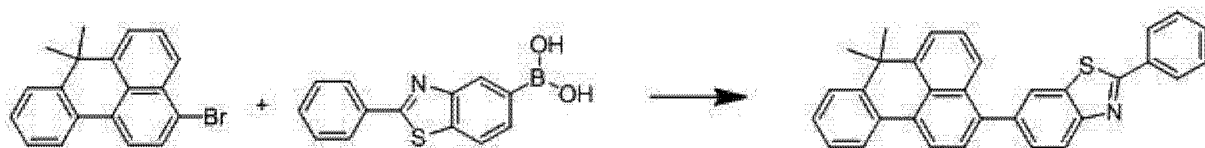


将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), N-苯基咔唑基硼酸 21.69g (75mmol), 碳酸钠 10.60g (100mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶,脱气,加入

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 21.85g, 产率 90% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 485.62; 测试值为 485.60。元素分析: 计算值为 C:91.51%; H:5.60%; N:3.88%; 测试值为 C:91.53%; H:5.61%; N:3.86%。

[0015] 实施例 2: 化合物 002 的合成

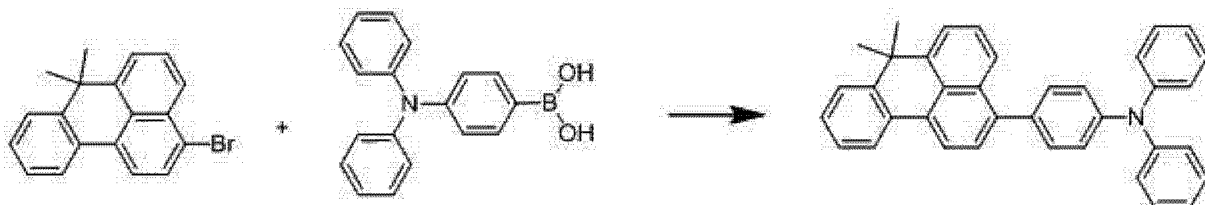
具体合成路线如下所示:



将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), 2-苯基苯并噻唑硼酸 20.41g (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 20.63g, 产率 91% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 453.60; 测试值为 453.58。元素分析: 计算值为 C:84.73%; H:5.11%; O:3.09%; S:7.07; 测试值为 C:84.72%; H:5.12%; O:3.08%; S:7.08%。

[0016] 实施例 3: 化合物 003 的合成

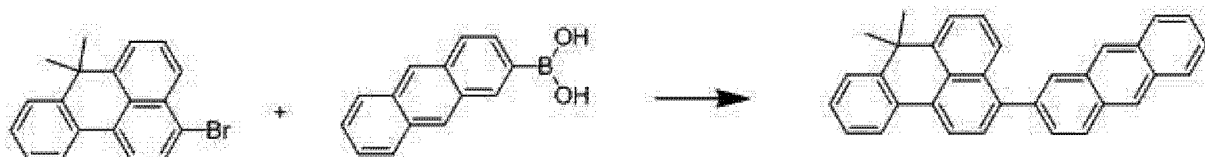
具体合成路线如下所示:



将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), 三芳胺基硼酸 24.58g (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 22.67g, 产率 93% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 487.63; 测试值为 487.62。元素分析: 计算值为 C:91.13%; H:5.99%; N:2.87%; 测试值为 C:91.12%; H:5.98%; N:2.89%。

[0017] 实施例 4: 化合物 004 的合成

具体合成路线如下所示:

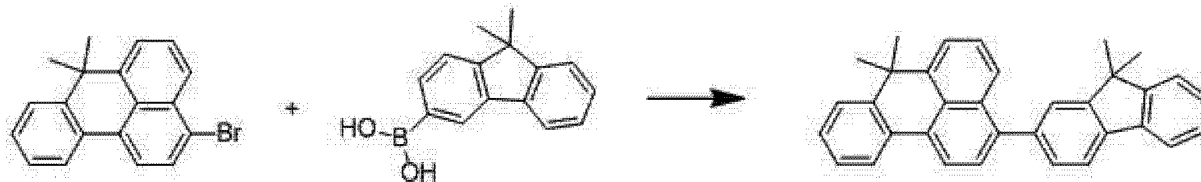


将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), 蒽基硼酸 19.98g (90mmol), 碳酸钠 15.90g (150mmol), 四氢呋喃 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.92g (0.8mmol), 升温至 90℃, 反应 21 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水

洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到不对称的苯并蒽类衍生物 19.13g,产率 91% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 420.54;测试值为 420.52。元素分析:计算值为 C:94.25%;H:5.75%;测试值为 C:94.24%;H:5.76%。

实施例 5:化合物 005 的合成

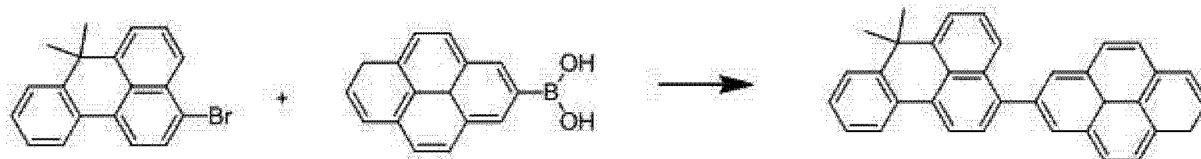
具体合成路线如下所示:



将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), 9,9-二甲基芴基硼酸 22.62g (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 20.30g, 产率 93% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 436.59;测试值为 436.58。元素分析:计算值为 C:93.54%;H:6.46%;测试值为 C:93.53%;H:6.47%。

[0018] 实施例 6:化合物 006 的合成

具体合成路线如下所示:



将 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g (50mmol), 芴基硼酸 24.81g (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 20.32g, 产率 91% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 446.58;测试值为 446.56。元素分析:计算值为 C:94.13%;H:5.87%;测试值为 C:94.14%;H:5.86%。

[0019] 应用实施案例 1

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。

[0020] 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。

[0021] 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:0.16, 得到一个蓝色器件, 器件的半衰期寿命为 20000h。

[0022] 表 1 实施例中获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%	54%
002	95%	59%
003	92%	60%
004	93%	59%
005	94%	62%
006	97%	58%

从上述数据可以看出,实施例中新式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。

[0023] 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)	一种性能优良的有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102925139A	公开(公告)日	2013-02-13
申请号	CN201210468987.0	申请日	2012-11-20
[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 赵云霄 崔超		
发明人	马晓宇 赵云霄 崔超		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D277/66 C07C211/54 C07C209/68 C07C13/66 C07C1/32		
代理人(译)	余岩		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种性能优良的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。其制备方法是将3-溴-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，升温进行反应。本发明产品衍生物共轭体系大，材料溶解性好，成膜性能良好，容易用作OLED器件。

