

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102191042 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 21

(21) 申请号 201110063962. 8

(22) 申请日 2011. 03. 17

(71) 申请人 河北德隆泰化工有限公司

地址 051430 河北省石家庄市栾城县医药工业区

(72) 发明人 刘宝军 孙英杰

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

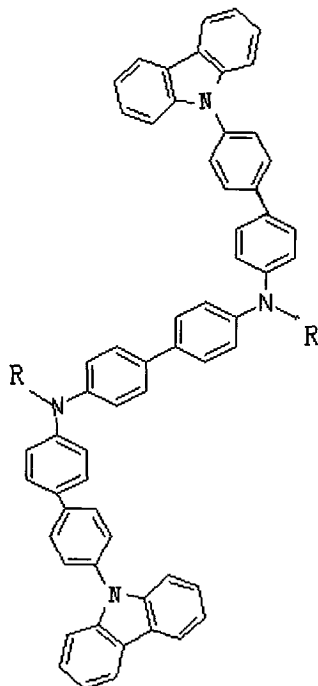
(54) 发明名称

三芳胺类空穴传输材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种稳定性好、能够提供器件的亮度效率和寿命的三芳胺类空穴传输材料及其制备方法。本发明目的三芳胺类空穴传输材料,包括化合物 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-(9H-咪唑)联苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。本发明的三芳胺类空穴传输,由于其材料内部不含有高对称性结构,可以提高薄膜无定形态的稳定性,因此,作为空穴传输层应用于有机电致发光器件,可以提高空穴在器件中的传输速率,并有效地将电子阻挡在发光层内,实现载流子的最大复合,同时降低空穴在注入过程中的能量势垒,从而提高器件的亮度效率和寿命。

1. 一种三芳胺类空穴传输材料,包括如下化合物:



其中 N 位置上的 R 基为苯或者烷基苯。

2. 一种三芳胺类空穴传输材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 以 N,N-二苯基胺为原料,和对溴碘苯在一定条件下进行乌尔曼反应合成 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

(2) 以咪唑为主原料,先和对二溴苯反应生成 4-(9H-咪唑)溴苯,在进行丁基锂反应生成 4-(9H-咪唑)苯硼酸。

(3) 将步骤 (1) 的最终产物 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺和步骤 (2) 的最终产物 4-(9H-咪唑)苯硼酸,发生铃木反应生成 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-(9H-咪唑)联苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

3. 根据权利要求 2 所述的一种三芳胺类空穴传输材料的制备方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的原料 N,N-二苯基胺用烷基苯联苯二胺替代。

三芳胺类空穴传输材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机放光材料及其制备方法,尤其是一种三芳胺类空穴传输材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,有机电致发光器件在平板彩色显示方面应用越来越广泛,自从Kodak公司的Tang C.W. 利用双层有机器件成功实现低驱动发光以后,研究人员在有机电致发光材料领域取得了大量的进展,可以说发光器件已经步入大屏幕显示的商业化前夜。

[0003] 目前空穴材料研究的焦点集中在提高发光效率和增加器件的稳定性,而降低空穴传输材料的空穴注入势垒,提高载流子迁移率则是提高发光效率的一个重要手段,同时,大量研究揭示,空穴传输层在热作用下失效是器件失效的一个重要原因,而提高空穴传输材料的载流子迁移率可以有效的防止这种失效发生。

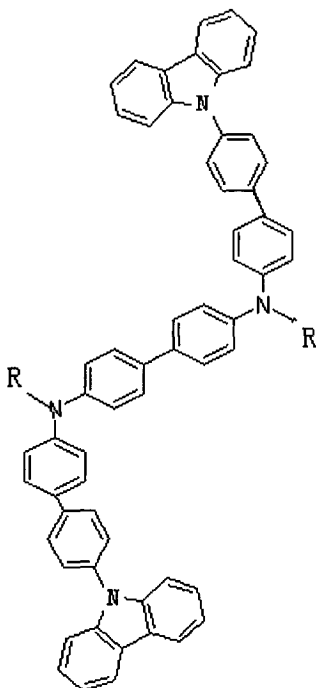
[0004] 由于芳胺类材料具有低的离子化倾向,容易形成阳离子自由基(空穴),而且可以通过真空蒸发成膜,因此是一类具有优良载流子迁移性能的空穴传输材料,但是现有的芳胺类材料大多具有高对称性的结构,使得薄膜的形态稳定性很低,容易结晶,从而影响器件的寿命和性能。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种稳定性好、能够提供器件的亮度效率和寿命的三芳胺类空穴传输材料及其制备方法。

[0006] 实现本发明目的之一的三芳胺类空穴传输材料,包括如下化合物:

[0007]



[0008] 其中 N 位置上的 R 基为苯或者烷基苯。

[0009] 实现本发明目的之二的三芳胺类空穴传输材料的制备方法,步骤如下:

[0010] (1) 以 N, N'-二苯基胺为原料,和对溴碘苯在一定条件下进行乌尔曼反应合成 N, N'-二苯基-N, N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

[0011] (2) 以咪唑为主原料,先和对二溴苯反应生成 4-(9H-咪唑)溴苯,在进行丁基锂反应生成 4-(9H-咪唑)苯硼酸。

[0012] (3) 将步骤 (1) 的最终产物 N, N'-二苯基-N, N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺和步骤 (2) 的最终产物 4-(9H-咪唑)苯硼酸,发生铃木反应生成 N, N'-二苯基-N, N'-二(4-(9H-咪唑)联苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

[0013] 所述步骤 (1) 中的原料 N, N'-二苯基胺用烷基苯联苯二胺替代。

[0014] 本发明的三芳胺类空穴传输材料,由于其材料内部不含有高对称性结构,可以提高薄膜无定形态的稳定性,因此,作为空穴传输层应用于有机电致发光器件,可以提高空穴在器件中的传输速率,并有效地将电子阻挡在发光层内,实现载流子的最大复合,同时降低空穴在注入过程中的能量势垒,从而提高器件的亮度效率和寿命。

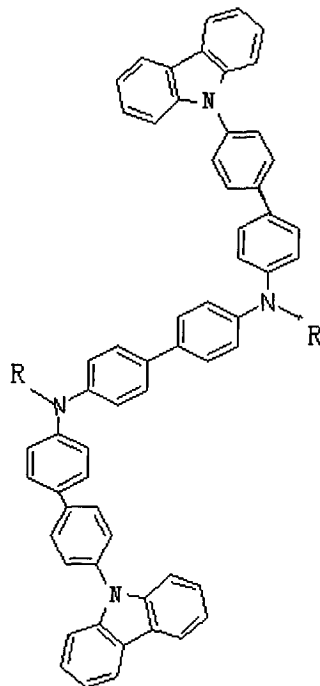
具体实施方式

[0015] 本发明的三芳胺类空穴传输材料的制备方法实施例如下:

[0016] 实施例 1

[0017] 本发明的三芳胺类空穴传输材料化合物:

[0018]



[0019] N 位置上的 R 基为苯基的制备方法,步骤如下:

[0020] (1) 以 N, N'-二苯基胺为原料,和对溴碘苯在一定条件下进行乌尔曼反应合成 N, N'-二苯基-N, N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

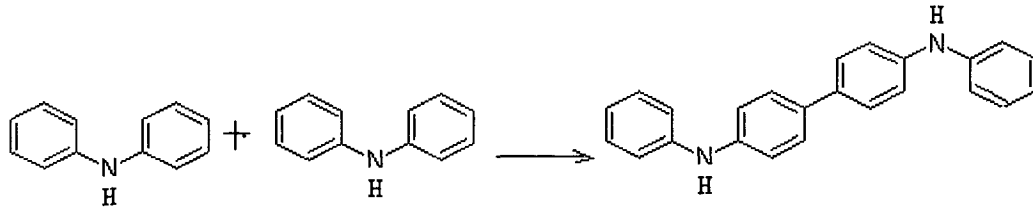
[0021] 具体制备方法是:

[0022] a) 在 1L 四口瓶中,加入乙酸 200 克,水 400 毫升,硫酸 150 克,二苯胺 0.4mol。搅

拌降温到 5 度,慢慢滴加 0.2mol 的重铬酸钾饱和的水溶液,滴加完毕,在此温度下搅拌半小时,然后过滤水洗,粗品用二甲基甲酰胺和甲苯重结晶的到类白色精品化合物 N,N'-二苯基胺 20 克 (HPLC :98.5%)。

[0023] 具体合成路线如下:

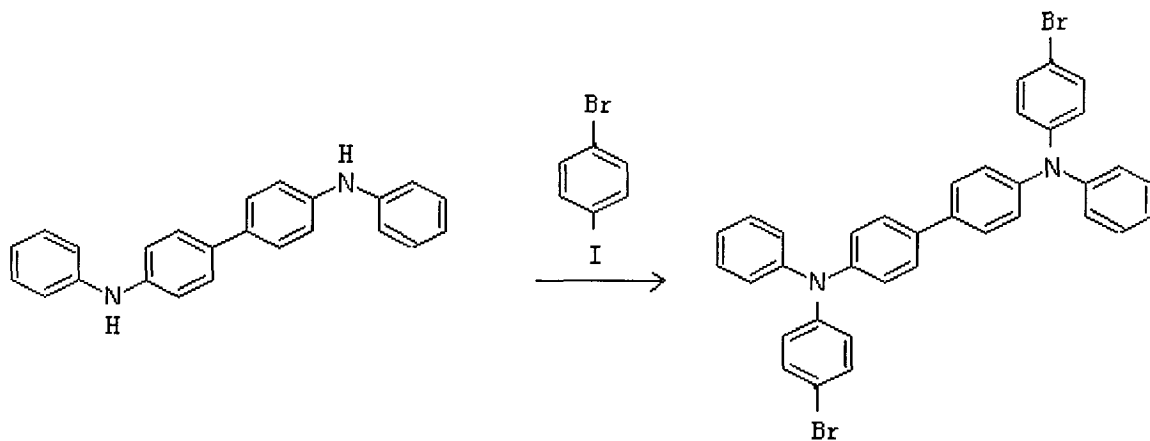
[0024]



[0025] b) 在氮气保护下,将 20 克化合物 N,N'-二苯基胺,50 克对溴碘苯,KOH9 克和邻二氯苯 100 毫升及 1,10-菲啰啉 0.2 克,氯化亚铜 0.3 克,加热回流 8 个小时,冷却过滤,过柱子(柱层析分离)得到化合物 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 22 克,其中,层析溶剂为二氯甲烷和石油迷 1 : 6。

[0026] 具体反应路线如下:

[0027]



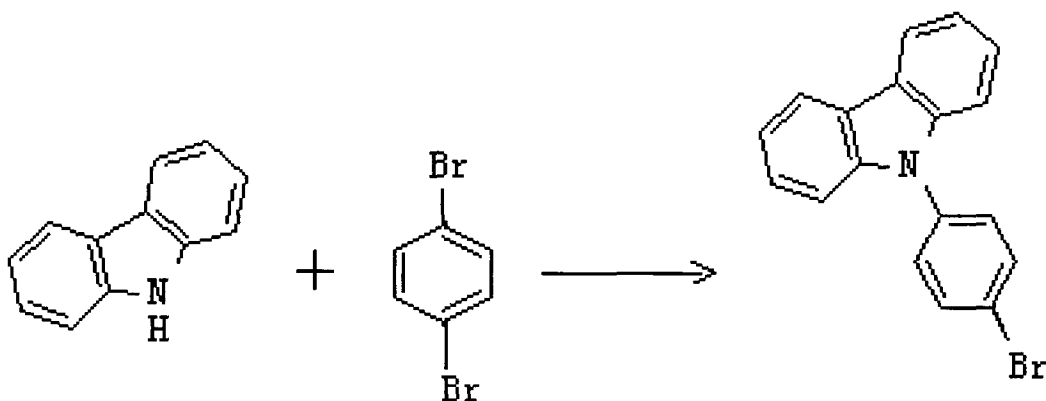
[0028] (2) 以咪唑为主原料,先和对二溴苯反应生成 4-(9H-咪唑) 溴苯,在进行丁基锂反应生成 4-(9H-咪唑) 苯硼酸。

[0029] 具体制备方法是:

[0030] a) 在氮气保护下,将 0.5mol 的咪唑,和 0.7mol 的对二溴苯,十氢萘 800 毫升,K₂CO₃ 0.7mol 加热回流 10 小时,降温,过滤,减压去溶剂,残留物用 1 : 3 的二氯甲烷和石油迷过硅胶柱,得到精品 4-(9H-咪唑) 溴苯 110 克 (HPLC :98.4%)。

[0031] 具体反应路线如下:

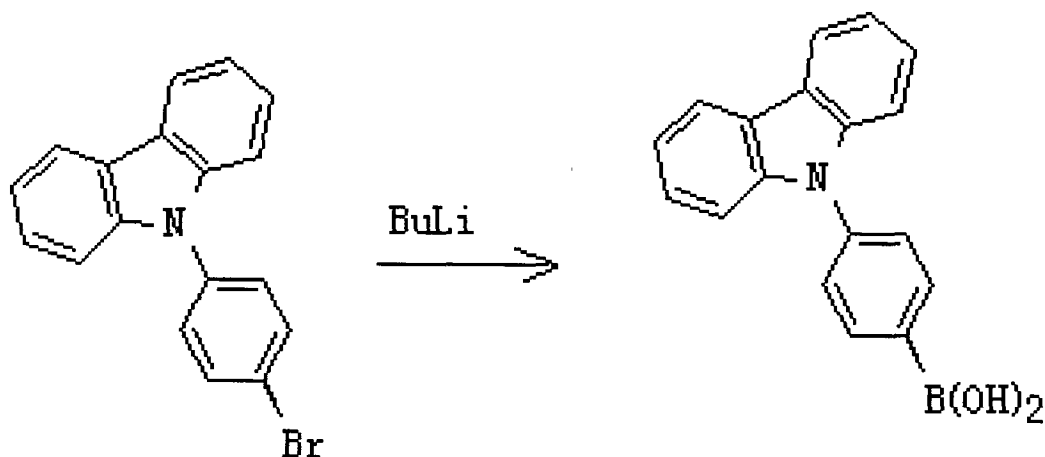
[0032]



[0033] b) 在氮气保护下,将 0.2mol 化合物 4-(9H-吡啶) 溴苯,THF1000ml 加入到 3000ml 四口瓶中,降温到 -80 度,30 分钟内滴加 2.5L/mol 的正丁基锂正己烷溶液 85 毫升,滴加完毕,保温搅拌 30 分钟,在 -80 度再滴加 0.25mol 硼酸三异丙酯和 100ml 的四氢呋喃混合溶液,滴加时间约 30 分钟,滴完保温搅拌 1 小时,然后 2N 盐酸水解 $\text{PH} = 5-6$,静止分层,水相用乙醚萃取两次合并有机相,用饱和盐水洗两次,然后减压去溶剂,得到粗品,用乙醇水重结晶,得到产品化合物 4-(9H-吡啶) 苯硼酸 38.2 克。

[0034] 具体反应路线如下:

[0035]



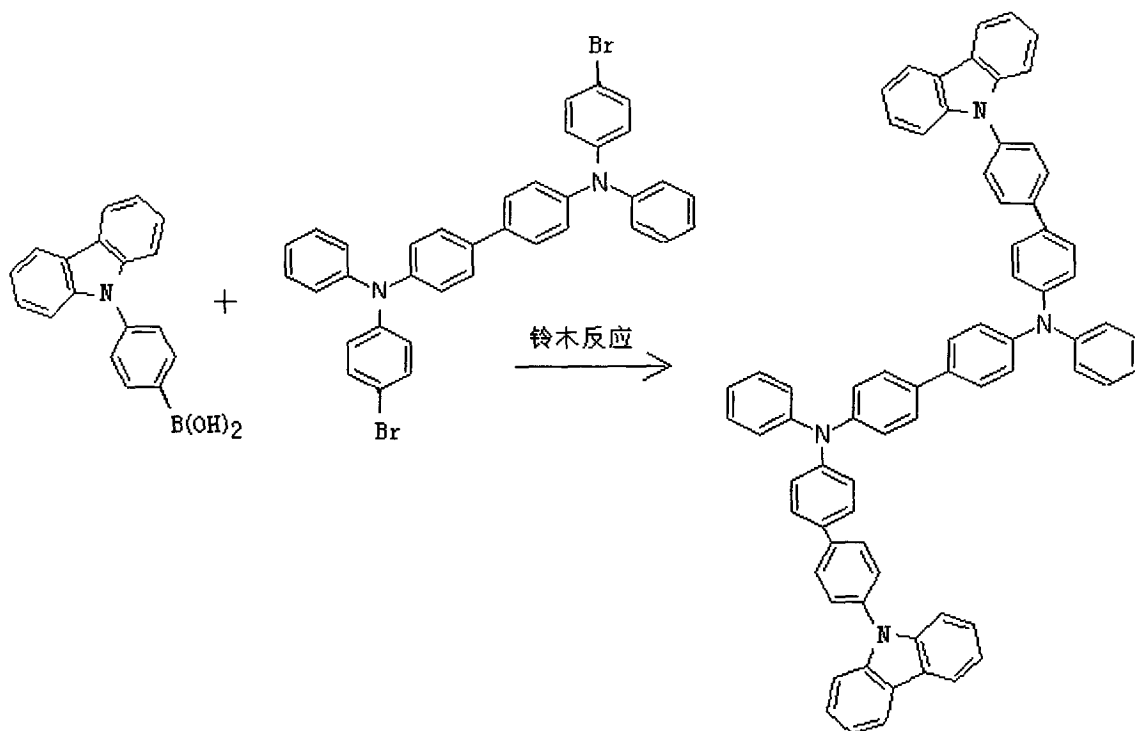
[0036] (3) 将步骤 (1) 的最终产物 N,N' -二苯基 $-N,N'$ -二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺和步骤 (2) 的最终产物 4-(9H-吡啶) 苯硼酸,发生铃木反应生成 N,N' -二苯基 $-N,N'$ -二(4-(9H-吡啶) 联苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺。

[0037] 具体制备方法如下:

[0038] 在氮气保护下,向 2000ml 四口瓶中加入 0.1mol 化合物 N,N' -二苯基 $-N,N'$ -二(4-溴苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺,0.05mol 的化合物 4-(9H-吡啶) 苯硼酸,0.3mol K_2CO_3 ,甲苯 800ml,水 200ml,1.5 克四(三苯基磷) 钯加热回流 10 个小时,降温分层,去水相,有机相用水洗两次 $200\text{ml} \times 2$,无水硫酸钠干燥,蒸去甲苯,残留物用 1 : 4 的二氯甲烷石油醚过硅胶柱,得到浅黄色固体化合物 N,N' -二苯基 $-N,N'$ -二(4-(9H-吡啶) 联苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 22 克 (HPLC :99%)。

[0039] 具体反应路线如下:

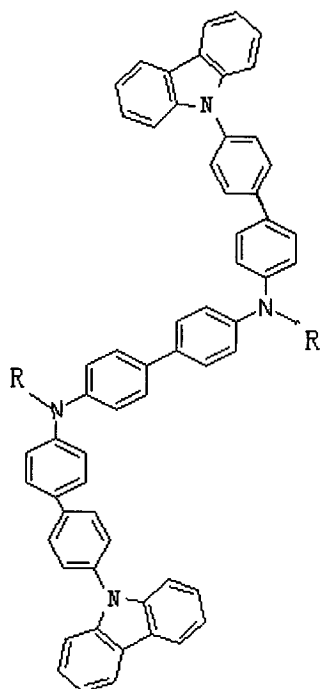
[0040]



[0041] 实施例 2

[0042] 本发明的三芳胺类空穴传输材料化合物：

[0043]



[0044] N位置上的R基为烷基苯的制备方法,与实施例1的制备方法基本相同,不同的是:将步骤(1)中的原料N,N-二苯基胺用烷基苯联苯二胺替代。

[0045] 本发明的三芳胺类空穴传输材料及其制备方法优点如下：

[0046] 1、本发明的三芳胺类空穴传输材料改变了以往的空穴传输材料的结晶度低,材料不利于结晶的缺点,在蒸镀过程中能形成较好的非结晶状态,有利于薄膜形貌平整,提高了镀膜成品率,降低成本。

[0047] 2、本发明的三芳胺类空穴传输材料的制备方法所使用的催化剂是由金属卤化物/1,10-菲罗啉/无机碱,氯化亚铜,按一定比例配制而成,使得反应条件温和,反应时间缩短,收率提高。而目前合成方法中用到的催化剂为金属钪、氯化钪或者醋酸钪为催化剂,不仅价格昂贵,而且反应条件必须无水、无氧体系,不适合工业化。

[0048] 3、本发明的三芳胺类空穴传输材料的制备方法中的反应原料和催化剂较易得,而且价格较低,纯化方法简单,从而大大降低了生产成本,在规模化生产中是一个突破,适合于大规模生产和应用。

专利名称(译)	三芳胺类空穴传输材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102191042A	公开(公告)日	2011-09-21
申请号	CN201110063962.8	申请日	2011-03-17
[标]发明人	刘宝军 孙英杰		
发明人	刘宝军 孙英杰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/50 H01L51/54		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种稳定性好、能够提供器件的亮度效率和寿命的三芳胺类空穴传输材料及其制备方法。本发明目的三芳胺类空穴传输材料，包括化合物N，N'-二苯基-N，N'-二(4-(9H-咔唑)联苯基)-1，1'-联苯-4，4'-二胺。本发明的三芳胺类空穴传输，由于其材料内部不含有高对称性结构，可以提高薄膜无定形态的稳定性，因此，作为空穴传输层应用于有机电致发光器件，可以提高空穴在器件中的传输速率，并有效地将电子阻挡在发光层内，实现载流子的最大复合，同时降低空穴在注入过程中的能量势垒，从而提高器件的亮度效率和寿命。

