



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107805494 A

(43)申请公布日 2018.03.16

(21)申请号 201711023886.1

(22)申请日 2017.10.27

(71)申请人 广州工程技术职业学院

地址 510725 广东省广州市环市东路465号

(72)发明人 谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英

(74)专利代理机构 北京国坤专利代理事务所

(普通合伙) 11491

代理人 赵红霞

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 2/88(2006.01)

C07C 13/573(2006.01)

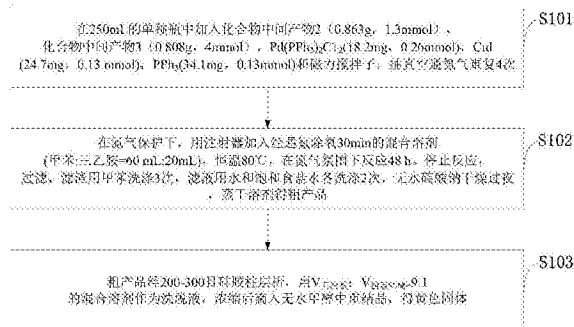
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

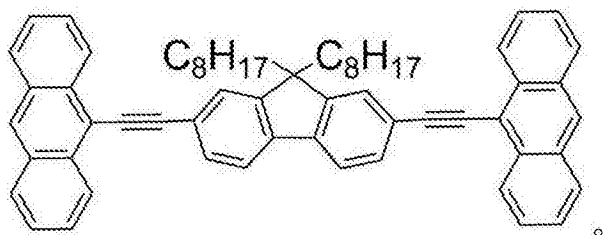
一种由乙炔桥联茈和蒽衍生物蓝光材料及制备方法

(57)摘要

本发明属于蓝光材料制备技术领域,公开了一种由乙炔桥联茈和蒽衍生物蓝光材料及制备方法,在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2,化合物中间产物3,Pd(PPh3)2Cl2,CuI,PPh3和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次;在氮气保护下,用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂,在氮气氛围下反应48h;停止反应,过滤,滤渣用甲苯洗涤3次,滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂得粗产品;粗产品经硅胶柱层析,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶,得黄色固体。茈上的两个正辛基长脂肪链能增加材料在有机溶剂中的溶解性,乙炔连接的茈和蒽结构能增加材料的共轭性和刚性。



1. 一种由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料,其特征在於,所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料分子式为 $C_{61}H_{58}$:



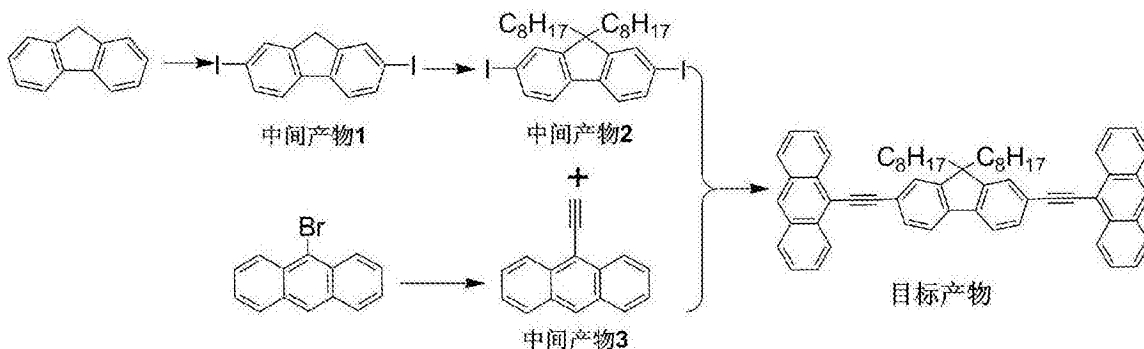
2. 一种如权利要求1所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在於,所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法包括以下步骤:

步骤一,在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2 (0.863g, 1.3mmol), 化合物中间产物3 (0.808g, 4mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (18.2mg, 0.26mmol), CuI (24.7mg, 0.13mmol), PPh_3 (34.1mg, 0.13mmol) 和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次;

步骤二,在氮气保护下,用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂(甲苯:三乙胺=60mL:20mL),恒温80℃,在氮气氛围下反应48h;停止反应,过滤,滤渣用甲苯洗涤3次,滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂得粗产品;

步骤三,粗产品经200-300目硅胶柱层析,用 $V_{石油醚}:V_{四氢呋喃}=9:1$ 的混合溶剂作为洗脱液,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶,得黄色固体。

3. 如权利要求2所述的由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在於,所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法的合成路线为:



4. 如权利要求2所述的由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在於,所述中间产物1的合成方法包括:

在100mL的单颈瓶中加入芴2.004g, 12mmol, $CH_3COOH:H_2O:H_2SO_4=40mL:8mL:1.2mL$ 的混合溶液,加热至120℃使芴完全溶解;冷却至65℃,加入高碘酸 H_5IO_6 1.38g, 6mmol, 碘3.05g, 12mmol, 100℃反应2h;停止反应,反应混合物冷却至常温,过滤,滤渣用饱和碳酸氢钠和水洗涤,得棕色的粗产物,用THF加热下溶解,滴入无水甲醇中重结晶,得浅黄色粉末。

5. 如权利要求2所述的由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法,其特征在於,所述中间产物2的合成方法包括:

在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物13.35g, 8mmol, N,N -二甲基甲酰胺60mL和磁力搅拌子,搅拌溶解;加入2.24g粉状氢氧化钾,慢慢滴加1-溴正辛烷3.5mL 20mmol,滴加半小时,常温下反应过夜;结束反应,将反应混合物倒入饱和氯化铵溶液中,用乙酸乙酯萃取,合并有机相,用蒸馏水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂,得粗产

品；用石油醚作洗脱液，粗产品经200-300目硅胶柱层析，浓缩后滴入无水甲醇中重结晶。

6. 如权利要求2所述的由乙炔桥联茆和葱衍生物蓝光材料的制备方法，其特征在于，所述中间产物3的合成方法包括：

在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物22.08g, 8mmol, KOH0.89g, 16mmol和磁力搅拌子，抽真空通氮气重复4次，在氮气保护下用注射器加入60mL经通氮除氧半小时的新蒸甲苯，115℃反应1h；停止反应，反应混合物自然冷却至室温后过滤，滤渣用乙酸乙酯洗3次，蒸干滤液的溶剂，用石油醚作洗脱液，粗产品经200-300目硅胶柱层析，得浅黄色固体。

一种由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于蓝光材料制备技术领域,尤其涉及一种由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料及制备方法。

背景技术

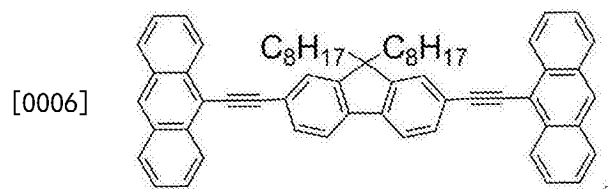
[0002] 在OLEDs的研究中,蓝光材料有着非常重要的地位,其本身不但是全色显示所必需的三基色之一,同时还可以作为主体材料,将其它发光材料掺杂到蓝色发光材料中可以得到绿光、红光或白光器件。目前,蓝光材料的研究进展相对于绿光和红光材料较慢,用于OLED的红光和绿光材料已经实现了商业化大规模应用,而蓝光材料要求带隙较宽,而且其电子亲和势(EA)和第一电离能(IP)要匹配,在分子设计上要求材料的化学结构具有一定程度的共扼结构,但分子偶极矩不能太大。1963年,Pope等人首次在蒽单晶上施加几百伏的直流电,观察到了微弱的蓝光以后,科研工作者围绕提高蒽及其衍生物的发光亮度和产率以获得良好性能蓝色发光材料的研究不断进行,并取得了良好的效果,但由于蒽分子的平面结构,分子之间容易产生结晶,其器件性能与红光和绿光器件相比仍有较大差距,从而大大降低了蒽在OLEDs的实际应用价值。芴可以在分子的2,7和9位进行选择性的修饰,容易调控其发光性能!溶解性、热稳定性等诸多性质,因此,芴(包括螺芴和多芴)作为一类非常有希望的蓝色发光材料被广泛研究。将芴与蒽环适当结合可以得到高热稳定性的蓝光化合物将成为研究的热点。

[0003] 综上所述,现有技术存在的问题是:由于蒽分子的平面结构,分子之间容易产生结晶,其器件性能与红光和绿光器件相比仍有较大差距,从而大大降低了蒽在OLEDs的实际应用价值。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料及制备方法。

[0005] 本发明是这样实现的,一种由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料,所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料分子式为 $C_{61}H_{58}$:



[0007] 本发明的另一目的在于提供一种所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法,所述由乙炔桥联芴和蒽衍生物蓝光材料的制备方法包括以下步骤:

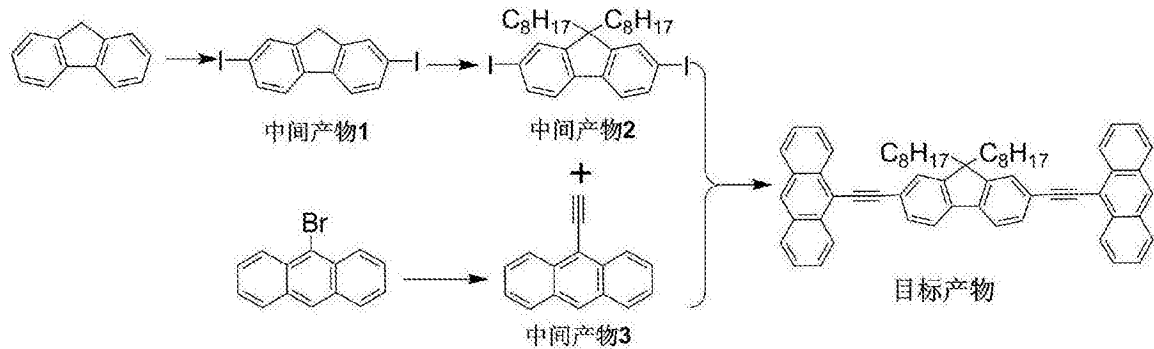
[0008] 步骤一,在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2(0.863g,1.3mmol),化合物中间产物3(0.808g,4mmol),Pd(PPh₃)₂Cl₂(18.2mg,0.26mmol),CuI(24.7mg,0.13mmol),PPh₃(34.1mg,0.13mmol)和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次;

[0009] 步骤二,在氮气保护下,用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂(甲苯:三乙胺=60mL:20mL),恒温80℃,在氮气氛围下反应48h;停止反应,过滤,滤渣用甲苯洗涤3次,滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂得粗产品;

[0010] 步骤三,粗产品经200-300目硅胶柱层析,用 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{四氢呋喃}}=9:1$ 的混合溶剂作为洗脱液,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶,得黄色固体。

[0011] 进一步,所述由乙炔桥联茈和蒽衍生物蓝光材料的制备方法的合成路线为:

[0012]



[0013] 进一步,所述中间产物1的合成方法包括:

[0014] 在100mL的单颈瓶中加入茈2.004g,12mmol,CH₃COOH:H₂O:H₂SO₄=40mL:8mL:1.2mL的混合溶液,加热至120℃使茈完全溶解;冷却至65℃,加入高碘酸H₅IO₆1.38g,6mmol,碘3.05g,12mmol,100℃反应2h;停止反应,反应混合物冷却至常温,过滤,滤渣用饱和碳酸氢钠和水洗涤,得棕色的粗产物,用THF加热下溶解,滴入无水甲醇中重结晶,得浅黄色粉末。

[0015] 进一步,所述中间产物2的合成方法包括:

[0016] 在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物13.35g,8mmol,N,N-二甲基甲酰胺60mL和磁力搅拌子,搅拌溶解;加入2.24g粉状氢氧化钾,慢慢滴加1-溴正辛烷3.5mL20mmol,滴加半小时,常温下反应过夜;结束反应,将反应混合物倒入饱和氯化铵溶液中,用乙酸乙酯萃取,合并有机相,用蒸馏水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂,得粗产品;用石油醚作洗脱液,粗产品经200-300目硅胶柱层析,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶。

[0017] 进一步,所述中间产物3的合成方法包括:

[0018] 在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物22.08g,8mmol,KOH0.89g,16mmol和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次,在氮气保护下用注射器加入60mL经通氮除氧半小时的新蒸甲苯,115℃反应1h;停止反应,反应混合物自然冷却至室温后过滤,滤渣用乙酸乙酯洗3次,蒸干滤液的溶剂,用石油醚作洗脱液,粗产品经200-300目硅胶柱层析,得浅黄色固体。

[0019] 本发明的优点及积极效果为:茈上的两个正辛基长脂肪链能增加材料在有机溶剂中的溶解性,乙炔连接的茈和蒽结构能增加材料的共轭性和刚性。

[0020] 本发明产物的发射光谱为带肩峰的单峰,产物的发射波长为454nm,位于深蓝光区域,具有较高的量子产率,达到96%,其荧光量子效率甚至比标准物9,10-二苯基蒽(DPA)高,达到0.96,发明产物具有明显的分解温度为436℃,相对于已报道的9,10-二-(9-蒽基)蒽的明显分解温度(432.3℃)高出近4℃,说明发明产物具有高的热稳定性,是一种高热稳定性和高发光效率的蓝光材料。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例提供的由乙炔桥联茛和蒽衍生物蓝光材料的制备方法流程图。

[0022] 图2是本发明实施例提供的热性能测试示意图。

[0023] 图3是本发明实施例提供的目标产物的紫外吸收光谱图。

[0024] 图4是本发明实施例提供的目标产物的荧光光谱图。

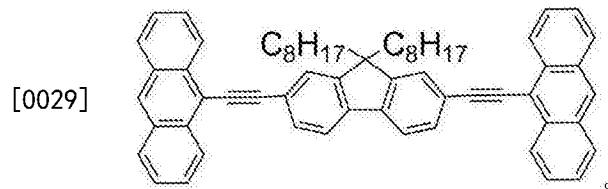
[0025] 图5是本发明实施例提供的目标化合物的电化学性能示意图。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 下面结合附图对本发明的应用原理作详细的描述。

[0028] 本发明实施例提供的由乙炔桥联茛和蒽衍生物蓝光材料分子式为 $C_{61}H_{58}$ ：



[0030] 如图1所示,本发明实施例提供的由乙炔桥联茛和蒽衍生物蓝光材料的制备方法包括以下步骤:

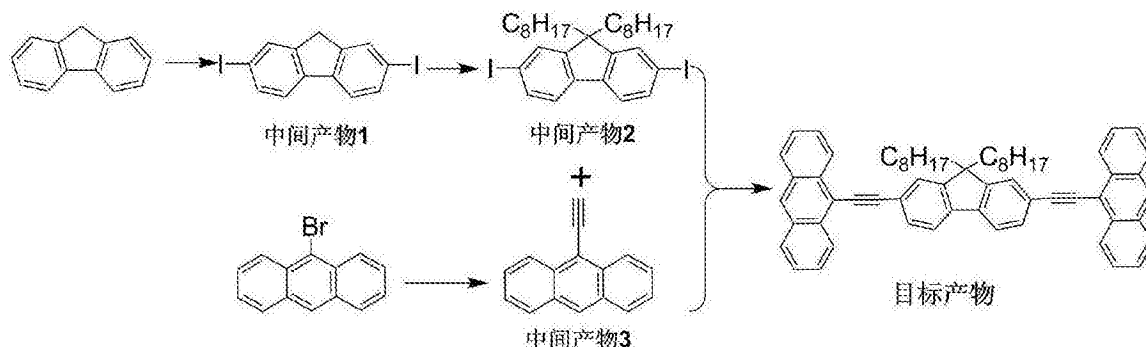
[0031] S101:在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2 (0.863g, 1.3mmol), 化合物中间产物3 (0.808g, 4mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (18.2mg, 0.26mmol), CuI (24.7mg, 0.13mmol), PPh_3 (34.1mg, 0.13mmol) 和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次;

[0032] S102:在氮气保护下,用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂(甲苯:三乙胺=60mL:20mL),恒温80°C,在氮气氛围下反应48h。停止反应,过滤,滤渣用甲苯洗涤3次,滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂得粗产品;

[0033] S103:粗产品经200-300目硅胶柱层析,用 $V_{石油醚}:V_{四氢呋喃}=9:1$ 的混合溶剂作为洗脱液,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶,得黄色固体。

[0034] 本发明实施例提供的由乙炔桥联茛和蒽衍生物蓝光材料的制备方法的合成路线为:

[0035]



[0036] 下面结合具体实施例对本发明的应用原理作进一步的描述。

[0037] 中间产物1的合成

[0038] 在100mL的单颈瓶中加入芴(2.004g, 12mmol), CH₃COOH:H₂O:H₂SO₄=40mL:8mL:1.2mL的混合溶液, 加热至120℃使芴完全溶解, 然后冷却至65℃, 加入高碘酸H₅I₀6(1.38g, 6mmol), 碘(3.05g, 12mmol), 100℃反应2h。停止反应, 反应混合物冷却至常温, 过滤, 滤渣用饱和碳酸氢钠和水洗涤, 得棕色的粗产物, 用少量THF加热下溶解, 滴入无水甲醇中重结晶, 得浅黄色粉末4.537g, 产率约为90%, 熔点为183.185℃。

[0039] ¹HNMR (300MHz, CDCl₃): d (ppm) 7.87 (s, 2H), 7.70 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.49 (d, J=8.1Hz, 2H), 3.84 (s, 2H)。

[0040] 中间产物2的合成

[0041] 在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物1(3.35g, 8mmol), N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 60mL和磁力搅拌子, 搅拌溶解, 然后加入2.24g(40mmol) 粉状氢氧化钾, 慢慢滴加1-溴正辛烷(3.5mL, 约20mmol), 滴加了约半小时, 常温下反应过夜。结束反应, 将反应混合物倒入饱和氯化铵溶液中, 用乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 用蒸馏水和饱和食盐水各洗涤2次, 无水硫酸钠干燥过夜, 蒸干溶剂, 得粗产品。用石油醚作洗脱液, 粗产品经200-300目硅胶柱层析, 浓缩后滴入无水甲醇中重结晶, 白色固体3.75g, 产率约为73%, 熔点为51-52℃。

[0042] ¹HNMR (300MHz, CDCl₃): d (ppm) 7.61-7.66 (m, 4H), 7.40 (d, J=8.1Hz, 2H), 1.85-1.94 (m, 4H), 1.00-1.30 (m, 20H), 0.84 (t, J=7.2Hz, 6H), 0.47-0.65 (m, 4H);

[0043] EIMS (m/z) 642 (M⁺)。

[0044] 中间产物3的合成

[0045] 在100mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2(2.08g, 8mmol), KOH(0.89g, 16mmol) 和磁力搅拌子, 抽真空通氮气重复4次, 在氮气保护下用注射器加入60mL经通氮除氧半小时的新蒸甲苯, 115℃反应1h。停止反应, 反应混合物自然冷却至室温后过滤, 滤渣用乙酸乙酯洗3次, 蒸干滤液的溶剂, 用石油醚作洗脱液, 粗产品经200-300目硅胶柱层析, 得浅黄色固体1.089g, 产率约为67%, 熔点为52-53℃。

[0046] ¹HNMR (300MHz, CDCl₃): d (ppm) 8.71 (d, J=8.7Hz, 2H), 8.45 (s, 1H), 8.01 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.46-7.62 (m, 4H), 3.9 (s, 1H)。

[0047] 目标产物的合成

[0048] 在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2(0.863g, 1.3mmol), 化合物中间产物3(0.808g, 4mmol), Pd(PPh₃)₂C₁₂(18.2mg, 0.26mmol), CuI(24.7mg, 0.13mmol), PPh₃(34.1mg,

0.13mmol) 和磁力搅拌子,抽真空通氮气重复4次,在氮气保护下,用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂(甲苯:三乙胺=60mL:20mL),恒温80℃,在氮气氛围下反应48h。停止反应,过滤,滤渣用甲苯洗涤3次,滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次,无水硫酸钠干燥过夜,蒸干溶剂得粗产品,粗产品经200-300目硅胶柱层析,用 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{四氢呋喃}}=9:1$ 的混合溶剂作为洗脱液,浓缩后滴入无水甲醇中重结晶,得黄色固体0.770g,产率约为76%,熔点为131-133℃。

[0049] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : d (ppm) 8.73 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 4H), 8.46 (s, 2H), 8.05 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 7.77-7.84 (m, 4H), 7.74 (s, 2H), 7.65 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 7.54 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.09-2.19 (m, 4H), 1.05-1.30 (m, 20H), 0.65-0.94 (m, 10H); EIMS (m/z): 790 (M^+); 元素分析实测值(%计算值 $\text{C}_{61}\text{H}_{58}$) C: 92.59 (92.61), H: 7.36 (7.39)。

[0051] 图2是本发明实施例提供的热性能测试示意图。样品预先在40℃真空干燥12小时,热重分析(TG)和差热扫描量热分析(DSC)实验均在 N_2 气氛下进行,热重分析升温速率为20℃/min,差热扫描量热分析升温速率为10℃/min, TG测试的温度范围为50-700℃, DSC测试的温度范围为50-300℃。从图可以看出,在 N_2 气氛中,发明产物在395℃左右开始失重,失重5%和10%时的温度分别为424℃和436℃。从热重分析可知2种化合物都具有高的热分解温度。

[0052] 图3是本发明实施例提供的目标产物的紫外吸收光谱图。在室温下,用四氢呋喃作溶剂,测定了发明产物在溶液状态下的紫外吸收光谱。发明产物在443nm、419nm、385nm和346nm出现四个吸收峰,表现为蒽基团的特征吸收。

[0053] 图4是本发明实施例提供的目标产物的荧光光谱图。在室温下四氢呋喃溶液中测定了发明产物的荧光光谱。发射光谱为带肩峰的单峰,最大发射波长 λ_{max} 为454nm,在深蓝色发光区域。

[0054] 图5是本发明实施例提供的目标化合物的电化学性能示意图。循环伏安(CV)实验所用仪器为北京中腐防蚀工程技术有限公司的PS-268A电化学测量仪,以玻碳电极为工作电极, Ag/Ag^+ (0.1M的乙腈溶液) 为参比电极(RE), 铂丝电极为辅助电极(AE) 构成三电极系统,扫描速度为20mV/s, 二氯甲烷作溶剂, 四丁基六氟磷酸胺(0.1M) 为支持电解质,对合成的发光材料的电化学性能进行了分析,利用下面有公式对发明发物进行了能级计算。

[0055] $E_{\text{HOMO}} = -4.71 - E_{\text{pa}(\text{onset})}$, $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{g}} - |E_{\text{HOMO}}|$, $E_{\text{g}} = 1240/\lambda_{\text{abs}}$

[0056] 其中, $E_{\text{pa}(\text{onset})}$ 为起始氧化电势, E_{LUMO} 为LUMO能级, E_{g} 为HOMO和LUMO间带隙, λ_{abs} 为UV-Vis吸收长波方向曲线段切线基线的交点。通过以紫外光谱及测得的循环伏安(CV)可计算得到发明产物的 E_{g} 、HOMO和LUMO分别为2.68eV, -5.26eV和-2.58eV。

[0057] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

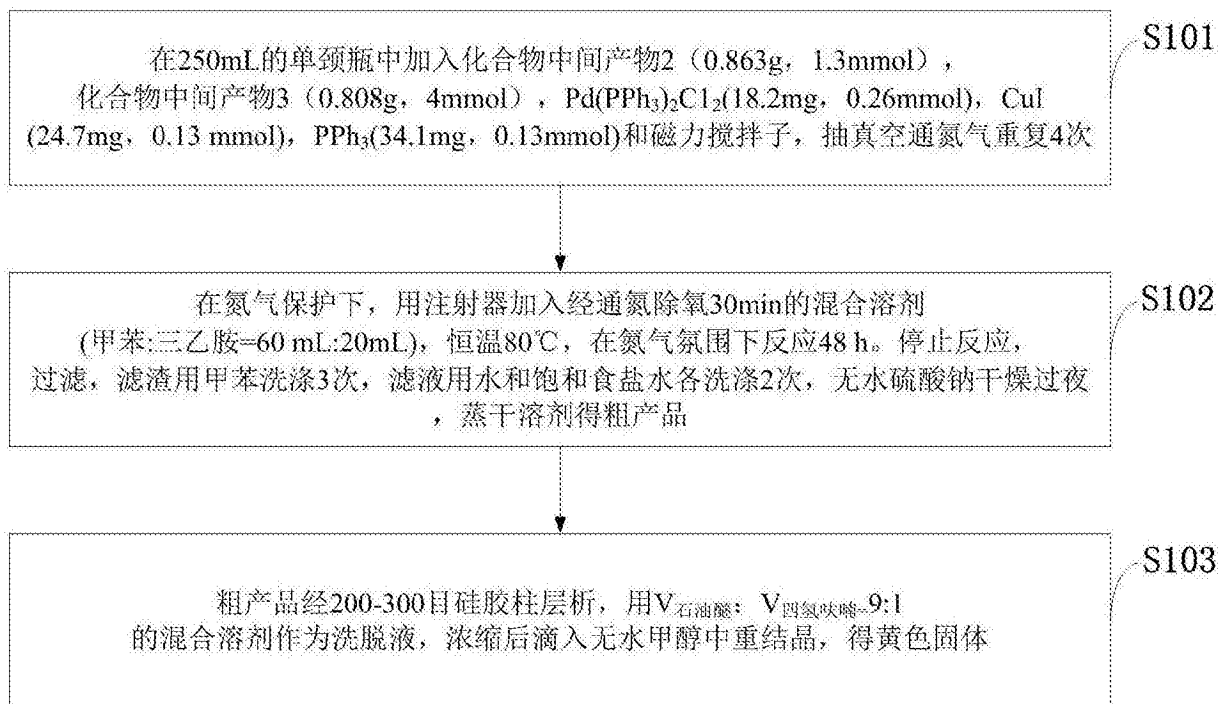


图1

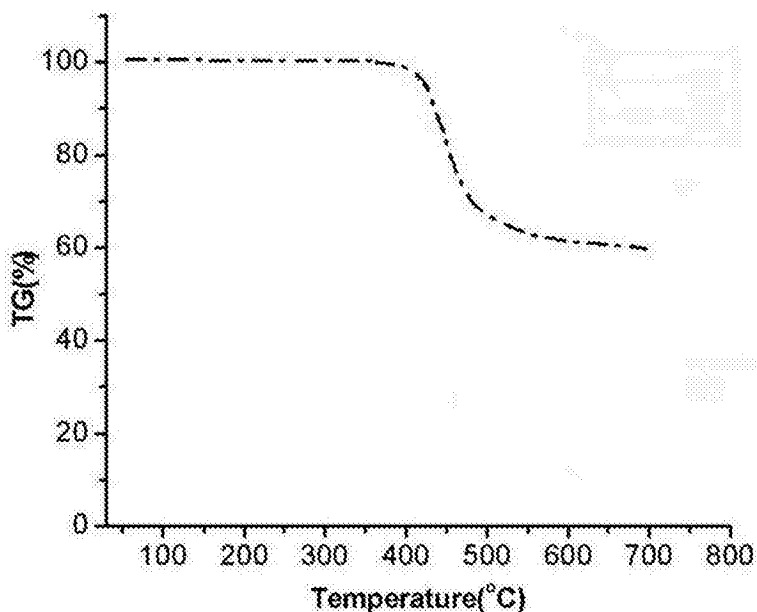


图2

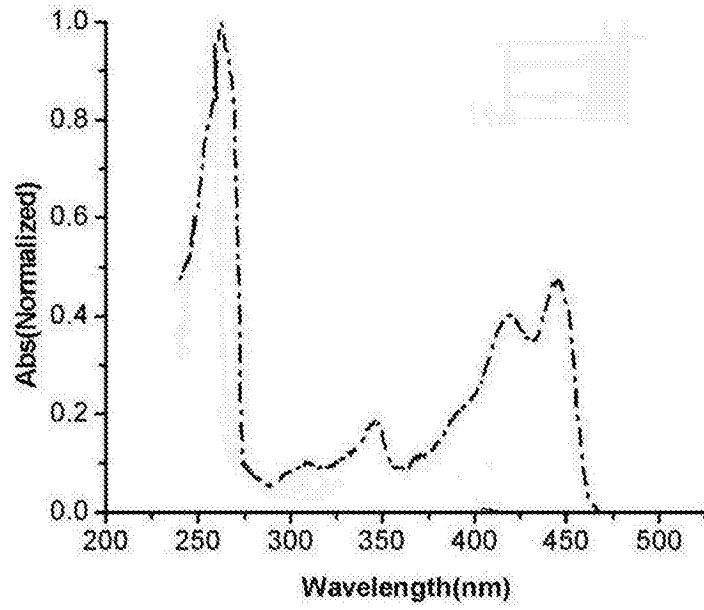


图3

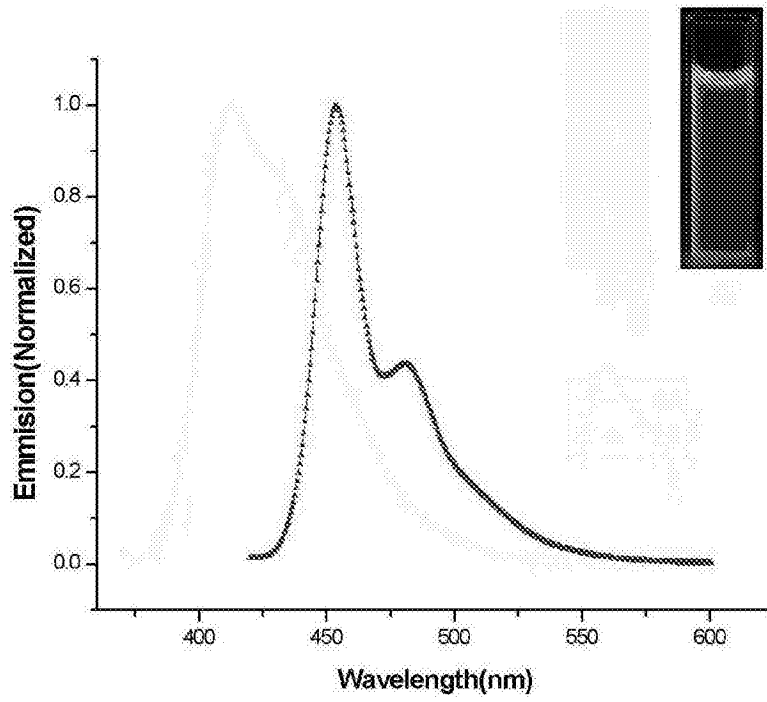


图4

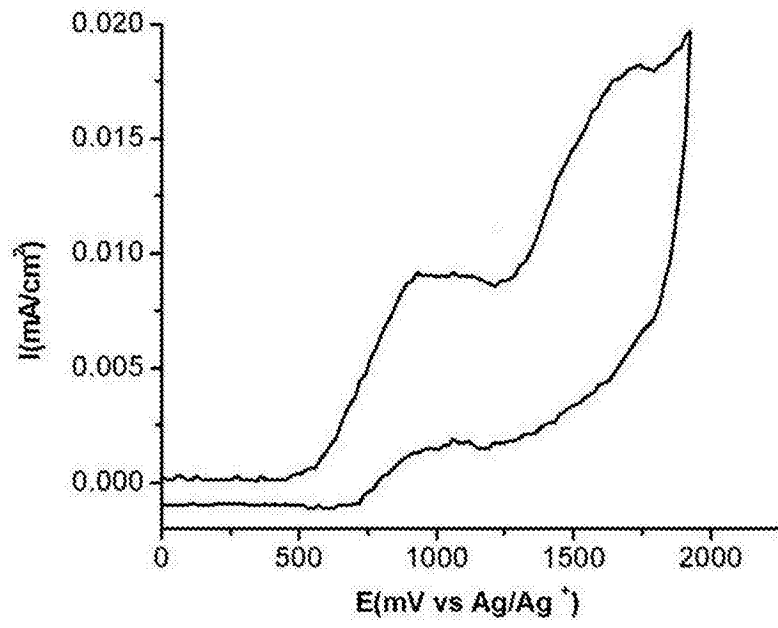


图5

专利名称(译)	一种由乙炔桥联茆和萸衍生物蓝光材料及制备方法		
公开(公告)号	CN107805494A	公开(公告)日	2018-03-16
申请号	CN201711023886.1	申请日	2017-10-27
[标]申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
当前申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
[标]发明人	谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英		
发明人	谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英		
IPC分类号	C09K11/06 C07C2/88 C07C13/573		
CPC分类号	C07C1/26 C07C2/88 C07C13/573 C07C17/12 C07C17/269 C09K11/06 C09K2211/1011 C07C15/28 C07C25/22		
代理人(译)	赵红霞		
其他公开文献	CN107805494B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于蓝光材料制备技术领域，公开了一种由乙炔桥联茆和萸衍生物蓝光材料及制备方法，在250mL的单颈瓶中加入化合物中间产物2，化合物中间产物3，Pd(PPh₃)₂C1₂，CuI，PPh₃和磁力搅拌子，抽真空通氮气重复4次；在氮气保护下，用注射器加入经通氮除氧30min的混合溶剂，在氮气氛围下反应48h；停止反应，过滤，滤渣用甲苯洗涤3次，滤液用水和饱和食盐水各洗涤2次，无水硫酸钠干燥过夜，蒸干溶剂得粗产品；粗产品经硅胶柱层析，浓缩后滴入无水甲醇中重结晶，得黄色固体。茆上的两个正辛基长脂肪链能增加材料在有机溶剂中的溶解性，乙炔连接的茆和萸结构能增加材料的共轭性和刚性。

