

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810150972.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 211/54 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 101353574A

[22] 申请日 2008.9.16

[21] 申请号 200810150972.3

[71] 申请人 彩虹集团公司

地址 712021 陕西省咸阳市彩虹路 1 号

[72] 发明人 矫士博

[74] 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公
司

代理人 朱海临

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 1 页

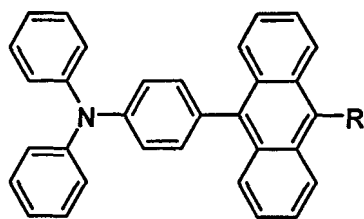
[54] 发明名称

单蒽衍生物蓝色电致发光材料、制备方法及
在制备电致发光器件中的应用

[57] 摘要

本发明公开了一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料、制备方法及在制备电致发光器件中的应用，由于三苯胺基团具有很好的空穴注入和传输能力，本发明通过改变取代基并通过预先合成中间化合物的制备方法获得了一种基于 9-(4-二苯胺基苯基)蒽的衍生物系列蓝色电致发光材料，并应用其制备出了发光性能优良的蓝色电致发光器件。

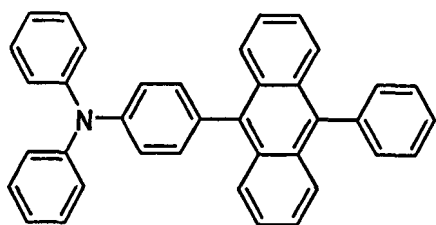
1、一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料，其特征在于，该发光材料为基于 9-(4-二苯胺基苯基)蒽的衍生物，其结构如通式 1 所示：



通式 1 ;

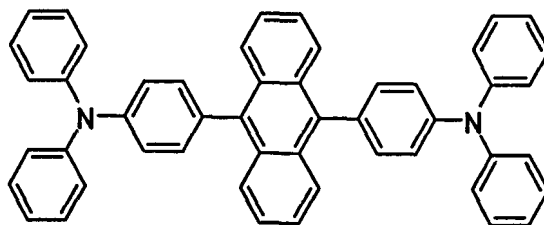
其中 R 基团可为氢原子、具有 6 至 30 个碳原子的有取代或未取代的芳香基、具有 7 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳烷基基团、具有 5 至 30 个碳原子的取代的或未取代的杂环基团或具有 10 至 30 个碳原子的取代或未取代的稠合多环状基团之一。

2、如权利要求 1 所述的单蒽衍生物蓝色电致发光材料，其特征在于，所述的 R 基团为苯基或 4-二苯胺基苯基，从而构成的单蒽衍生物的结构式为



化合物 2

或

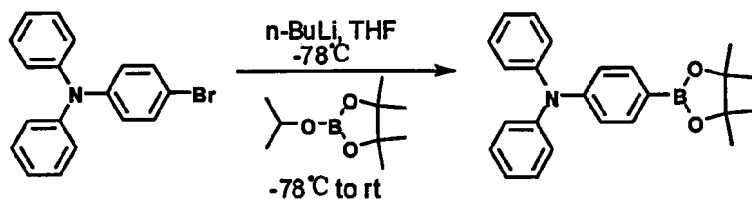


化合物 3

其中，化合物 2 为 9-苯基-10-(4-二苯胺基苯基)蒽；化合物 3 为 9,10-二(4-二苯胺基苯基)蒽。

3、如权利要求 1 所述单蒽衍生物蓝色电致发光材料的制备方法，其特征在于，包括下述步骤：

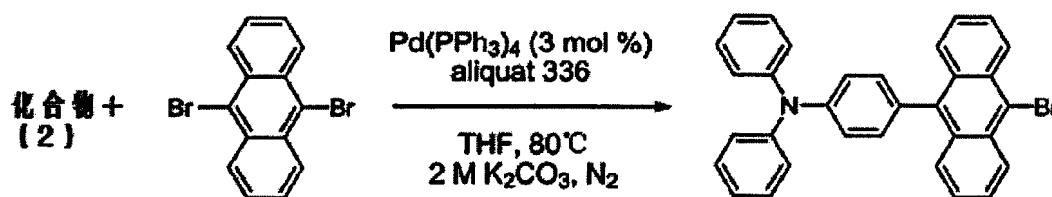
第一步：按以下反应式合成化合物 (2)：



(2)

将 10 mmol 4-溴三苯胺溶解于 30 mL 重蒸四氢呋喃中, 氮气氛围下降温至 -78 °C, 加入 12 mmol 正丁基锂, 保持低温约 1 h, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 12 mmol, 升温至室温搅拌过夜; 反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 硅胶柱层析得到白色固体产物 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯, 即化合物(2);

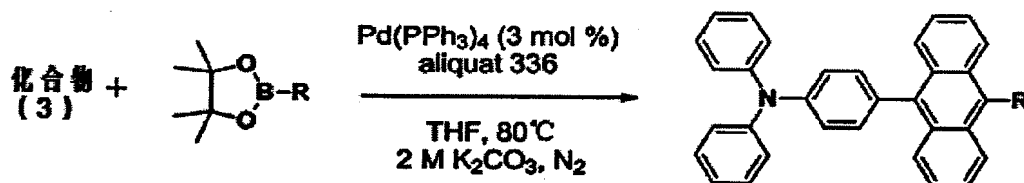
第二步: 按以下反应式合成化合物 (3):



(3)

将 5 mmol 化合物 (2)、15 mmol 9,10-二溴蒽、100 mL 四氢呋喃、2.0 M 碳酸钾水溶液、几滴 aliquat336、174 mg 催化剂四(三苯基膦)钯加入三口瓶中, 在氮气氛围下升温至 80 °C 加热回流 48 h, 反应结束后, 过滤除去部分过量的原料 9,10-二溴蒽及其它杂质, 滤液用四氢呋喃重结晶再除去部分 9,10-二溴蒽, 剩余母液减压除去溶剂, 用石油醚作洗提液, 硅胶柱层析得到黄绿色固体 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺, 即化合物(3);

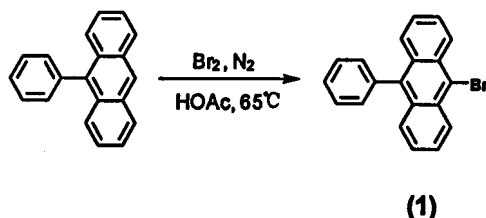
第三步: 按以下反应式合成通式 1 的化合物:



取等摩尔化合物 (3) 与 R 基团对应的硼酸频哪酯加入三口瓶, 再加入相应的四氢呋喃、2.0M 碳酸钾水溶液、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯, 在氮气氛围下升温至 80 °C 加热回流 48 h, 反应结束后, 减压除去部分溶剂, 再用柱层析分离, 得到最终化合物。

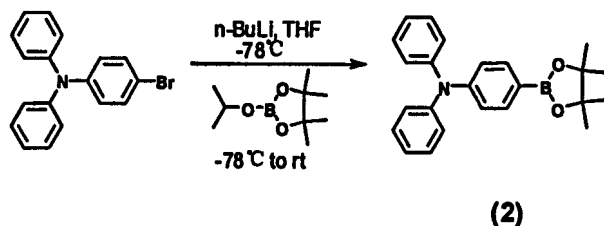
4、如权利要求 1 所述单蒽衍生物蓝色电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括下述步骤:

第一步: 按以下反应式合成化合物 (1):



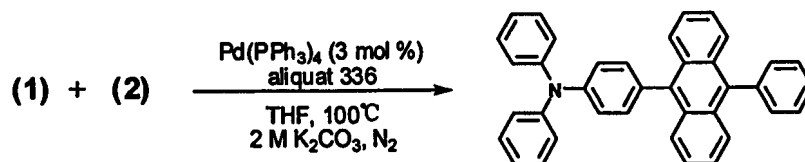
将 5.9 mmol 9-苯蒽溶解于 80 mL 醋酸中, 加热至 65 °C 回流, 将 6.5 mmol 溶于 20 mL 醋酸中, 逐渐滴加, 当溴滴加完后, 降至室温, 过滤得到有光泽的黄色固体, 滤液在减压条件下除去溶剂, 得到黄色固体, 用醋酸重结晶提纯, 两部分固体合并, 即为 9-溴-10-苯蒽;

第二步: 按以下反应式合成化合物 (2):



将 10 mmol 4-溴三苯胺溶解于 30 mL 重蒸四氢呋喃中, 氮气氛围下降温至 -78 °C, 加入 12 mmol 正丁基锂, 保持低温约 1 h, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 12 mmol, 升温至室温搅拌过夜; 反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 硅胶柱层析得到白色固体产物 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯, 即化合物(2);

第三步: 按以下反应式合成化合物 2:



将 3 mmol 化合物(1)、3 mmol 化合物(2)混合于三口瓶中，加入 50 mL 重蒸四氢呋喃、30 mL 2.0 M 碳酸钾溶液、几滴 aliquat336、100 mg 催化剂四(三苯基膦)钯，在氮气氛围下 100 °C 加热回流 48 h，反应结束后，减压除去溶剂，重结晶得到浅黄色固体 9-苯基-10-(4-二苯胺基苯基)蒽，即化合物 2。

5、如权利要求 1 所述单蒽衍生物蓝色电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用：包括下述步骤：

- 1) 将 ITO 玻璃依次经过洗涤剂、去离子水、丙酮、乙醇洗涤后烘干；
- 2) 把洗干净的 ITO 玻璃置于真空腔中，于 5×10^{-4} Pa 真空度下先向其上蒸镀一薄层全氟取代的酞菁铜用来修饰 ITO 阳极；接着向其上真空蒸镀通式 1 的化合物形成 50 nm 的空穴传输兼发光层；

3) 再于真空腔中，于 5×10^{-4} Pa 真空度下依次向发光层上蒸镀 TPBI、LiF、Al。

单蒽衍生物蓝色电致发光材料、制备方法以及在制备电致发光器件中的应用

技术领域

本发明涉及一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料、制备方法、以及在制备有机电致发光器件中的应用

背景技术

有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode, OLED)自从 1987 年报道以来(C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913), 至今已经获得了突飞猛进的发展。它具有自主发光、驱动电压低、亮度高、成本低、发光可调节、色彩丰富等一系列优点, 与现在流行的液晶显示器相比, OLED 不需要背光源, 视角更宽阔, 耗能更小, 响应速度更快, 因此, OLED 显示技术必将拥有广阔的应用前景。

作为三基色的红绿蓝发光材料是 OLED 显示技术的基础, 目前, 性能优良的绿光和红光材料已被广泛报道, 但性能优良的蓝光材料仍有待开发。蓝光材料的重要性不仅在于它本身可以作为发光材料, 而且它可以通过以下转换得到红色和绿色发光。

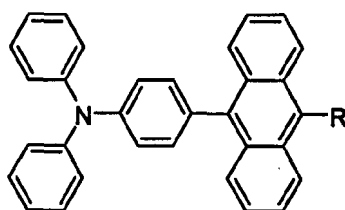
蒽(anthracene)已被用作空穴传输层和发光层材料, 如美国专利第 6465115 号中就报道了一种作为空穴传输层的有机蒽物质。但该有机蒽物质在色纯度、发光效率、发光寿命等方面需要进一步的提高。

发明内容

本发明基于三苯胺基团具有很好的空穴注入和传输能力,通过改变取代基提供一种空穴传输型单蒽衍生物发光材料及制备方法;并提供一种该发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

为达到以上目的,本发明是采取如下技术方案予以实现的:

一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料,其特征在于,该发光材料为基于 9-蒽(4-二苯胺基苯基)的衍生物,其结构如通式 1 所示:

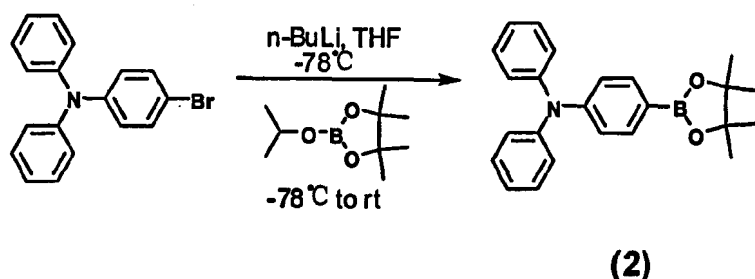


通式 1 ;

其中 R 基团可为氢原子、具有 6 至 30 个碳原子的有取代或未取代的芳香基、具有 7 至 30 个碳原子的取代或未取代的芳烷基基团、具有 5 至 30 个碳原子的取代的或未取代的杂环基团或具有 10 至 30 个碳原子的取代或未取代的稠合多环状基团之一。

一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

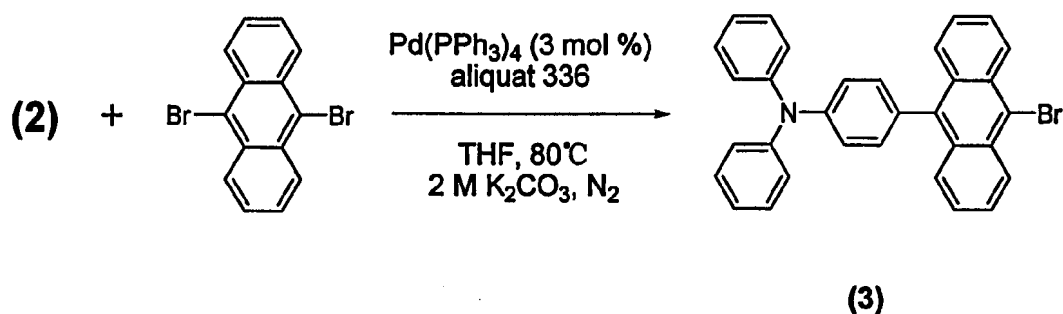
第一步:按以下反应式合成化合物 (2):



将 10 mmol 4-溴三苯胺溶解于 30 mL 重蒸四氢呋喃中,氮气氛围下降温至 -78 °C, 加入 12 mmol 正丁基锂, 保持低温约 1 h, 加入异丙氧基硼酸频哪酯 12 mmol, 升温至室温搅拌过夜; 反应结束后, 旋转蒸发除去溶剂, 硅

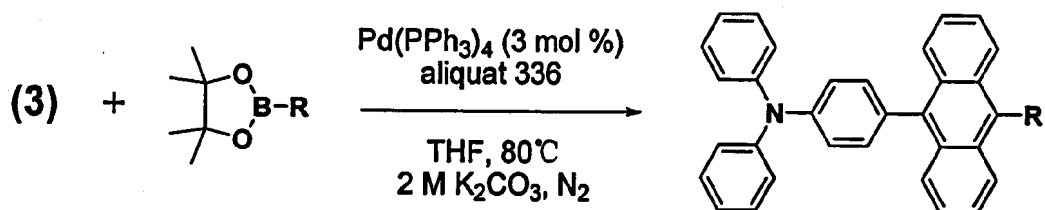
胶柱层析得到白色固体产物 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯，即化合物(2)；

第二步：按以下反应式合成化合物 (3)：



将 5 mmol 化合物 (2)、15 mmol 9,10-二溴蒽、100 mL 四氢呋喃、2.0 M 碳酸钾水溶液、几滴 aliquat336、174 mg 催化剂四(三苯基膦)钯加入三口瓶中，在氮气氛围下升温至 80 °C 加热回流 48 h，反应结束后，过滤除去部分过量的原料 9,10-二溴蒽及其它杂质，滤液用四氢呋喃重结晶再除去部分 9,10-二溴蒽，剩余母液减压除去溶剂，用石油醚作洗提液，硅胶柱层析得到黄绿色固体 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺，即化合物(3)；

第三步：按以下反应式合成通式 1 的化合物：



取等摩尔化合物 (3) 与 R 基团对应的硼酸频哪酯加入三口瓶，再加入相应的四氢呋喃、2.0M 碳酸钾水溶液、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯，在氮气氛围下升温至 80 °C 加热回流 48 h，反应结束后，减压除去部分溶剂，再用柱层析分离，得到最终化合物。

本发明通式 1 的化合物在制备有机电致发光器件中的应用：包括下述步骤：

1) ITO 玻璃依次经过洗涤剂，去离子水，丙酮，乙醇洗涤后烘干；

2) 把洗干净的 ITO 玻璃置于真空腔中, 于 5×10^{-4} Pa 真空度下先向其上蒸镀一薄层全氟取代的酞菁铜用来修饰 ITO 阳极; 接着向其上真空蒸镀通式 1 的化合物形成 50 nm 的空穴传输兼发光层;

3) 再于真空腔中, 5×10^{-4} Pa 真空度下依次向发光层上蒸镀 TPBI, LiF, Al。

本发明的单蒽衍生物为发光材料, 特别是在具体结构式中为蓝光, 或可作为蓝光母体材料。由于含有具备较好空穴注入和传输能力的三苯胺基团, 除了作为发光基团外, 还可以使该材料在电致发光器件中充分发挥三苯胺基团空穴注入和空穴传输能力好的优势, 具有结构新颖、发光性能优良的特点。例如采用本发明方法合成的具体化合物 2、3, 发光亮度高达 2660 cd/m^2 , 发光效率高达 2.0 cd/A 。因此, 此类材料可有效的应用于有机电致发光器件中作为空穴传输型蓝色发光材料。

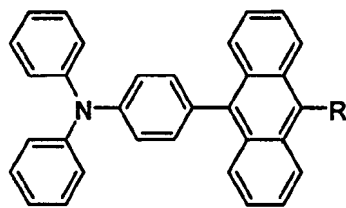
附图说明

图 1 为本发明化合物 2、3 的电致发光光谱图。

具体实施方式

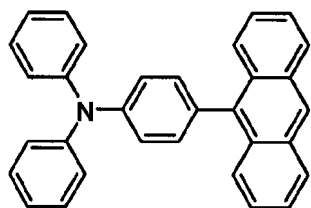
以下结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

一种单蒽衍生物蓝色电致发光材料, 为基于 9-蒽(4-二苯胺基苯基)的衍生物, 其结构如通式 1 所示:

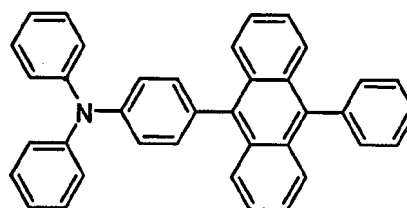


通式 1 ;

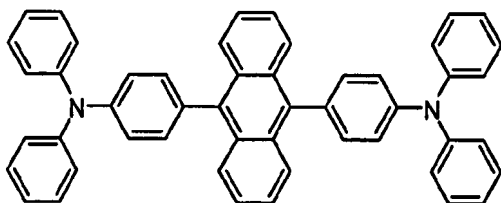
表示为通式 1 的化合物的典型例子用以下化合物给出，但本发明的新型化合物不限于以下实施例的化合物。



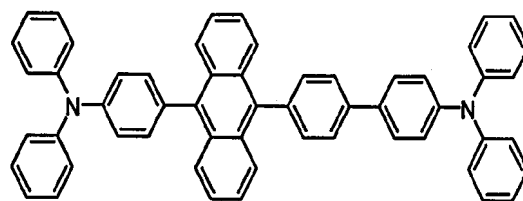
化合物 1



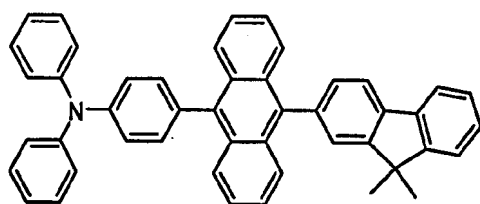
化合物 2



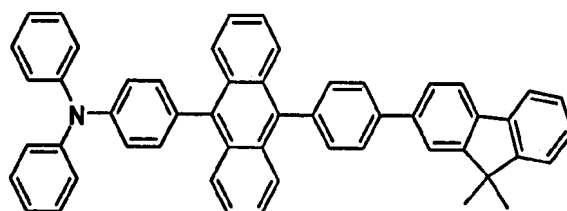
化合物 3



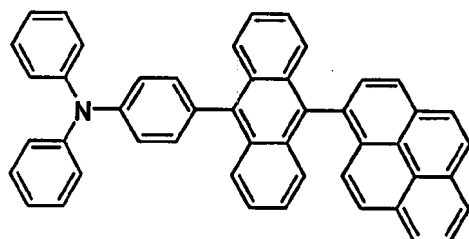
化合物 4



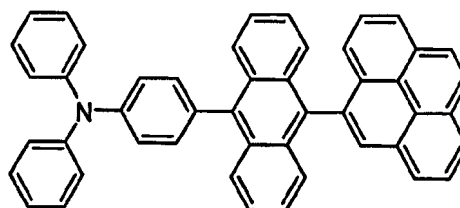
化合物 5



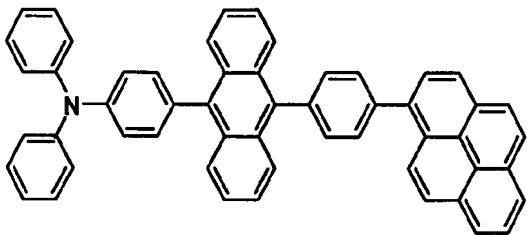
化合物 6



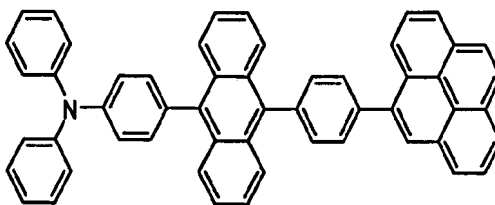
化合物 7



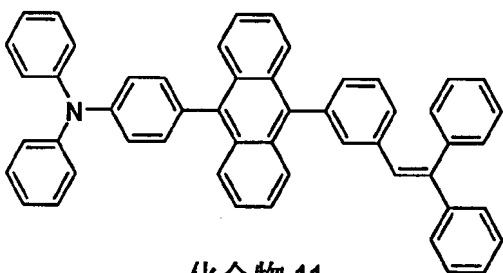
化合物 8



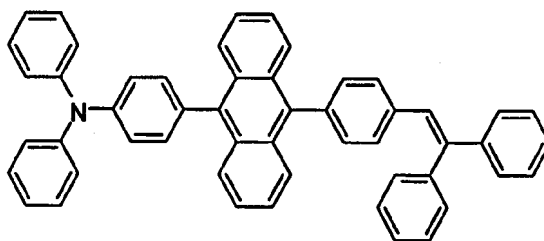
化合物 9



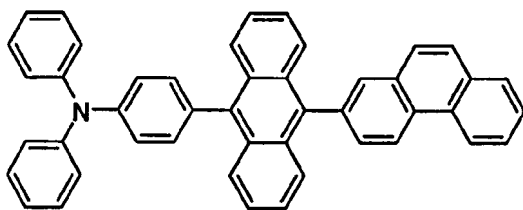
化合物 10



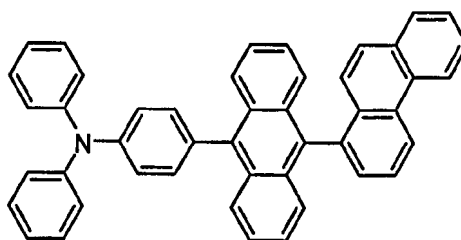
化合物 11



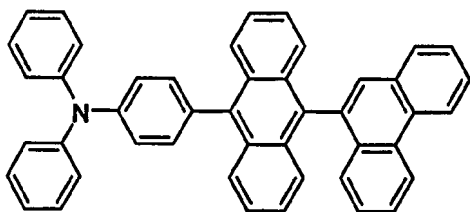
化合物 12



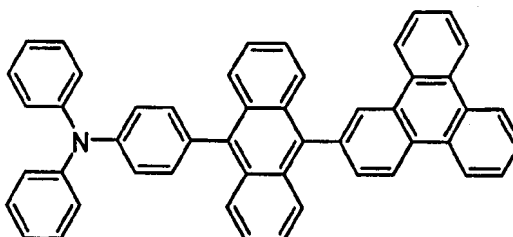
化合物 13



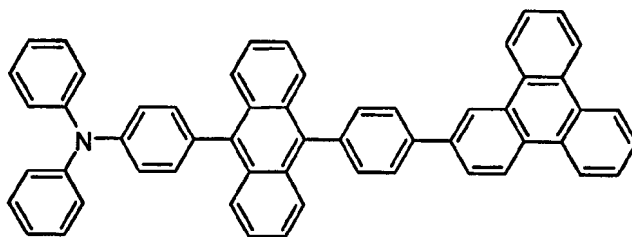
化合物 14



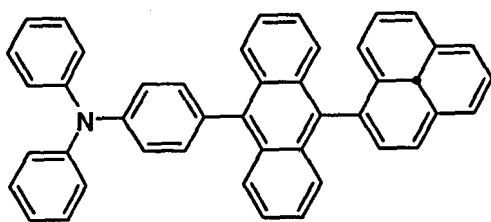
化合物 15



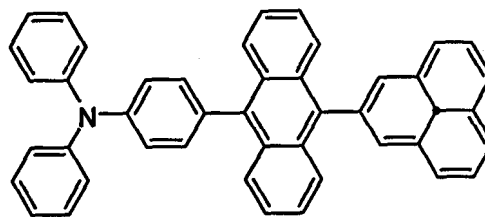
化合物 16



化合物 17



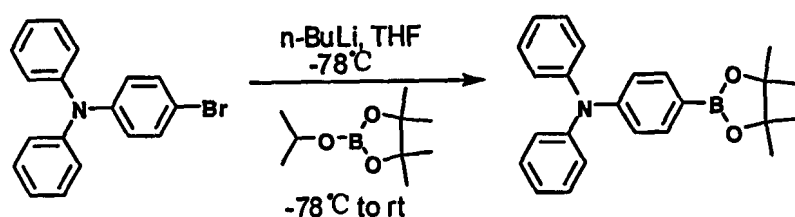
化合物 18



化合物 19

本发明发光材料的制备方法；包括下述步骤：

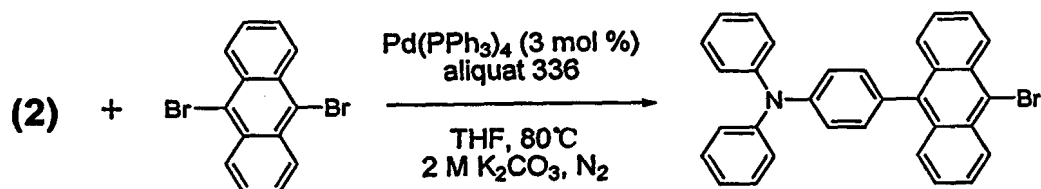
第一步：按以下反应式合成化合物 (2)：



(2)

将 4-溴三苯胺 (3.24 g, 10 mmol) 溶解于重蒸四氢呋喃 (30 mL) 中，氮气氛围下降温至 -78°C ，加入正丁基锂 (4.8 mL, 12 mmol)，保持低温约 1 h，加入异丙氧基硼酸频哪酯 (2.45 mL, 12 mmol)，升温至室温搅拌过夜。反应结束后，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱层析得到白色固体产物，即中间化合物(2)的 4-二苯胺基苯硼酸频哪酯 2.2 g。

第二步：按以下反应式合成化合物 (3)：

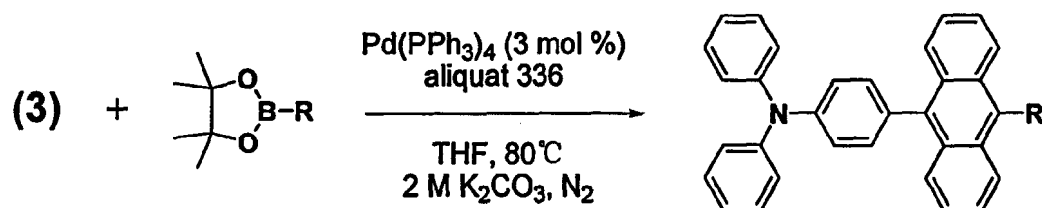


(3)

将化合物 (2) (1.86 g, 5 mmol)、9,10-二溴蒽 (5.04 g, 15 mmol)、四氢呋喃 (100 mL)、碳酸钾水溶液 (2.0 M, 30 mL)、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯 (174 mg) 加入三口瓶中，在氮气氛围下升温至 80°C 加热回流 48 h，反应结束后，过滤除去部分过量的原料 9,10-二溴蒽及其它

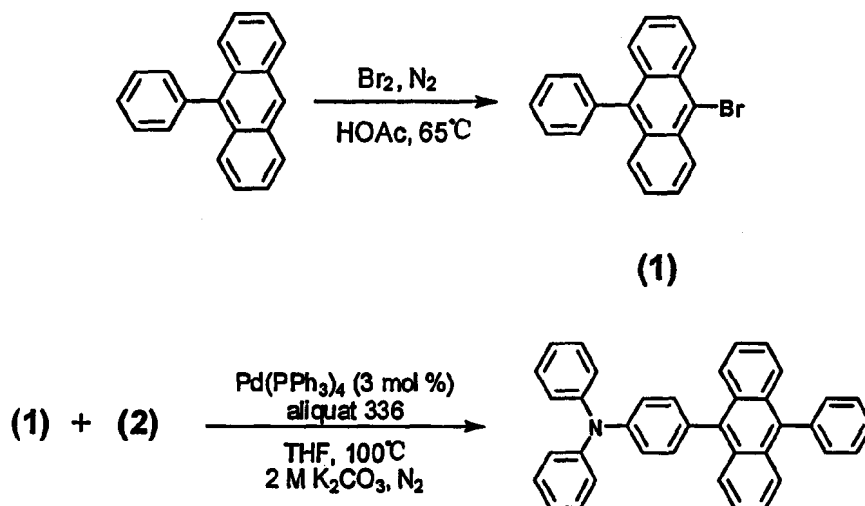
杂质，滤液用四氢呋喃重结晶再除去部分 9,10-二溴蒽，剩余母液减压除去溶剂，用石油醚作洗提液，硅胶柱层析得到黄绿色固体 4-(10-溴蒽-9-基)-N,N-二苯基苯胺，即化合物(3) 2.1 g，产率 84%。

第三步：按以下反应式合成通式 1 的化合物：



取等摩尔化合物 (3) 与 R 基团对应的硼酸频哪酯加入三口瓶，再加入相应的四氢呋喃、碳酸钾水溶液 (2.0M)、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯，在氮气氛围下升温至 80 °C 加热回流 48 h。反应结束后，减压除去部分溶剂，再用柱层析分离，得到最终化合物。

实施例 1：化合物 2 的合成，合成路线如下：



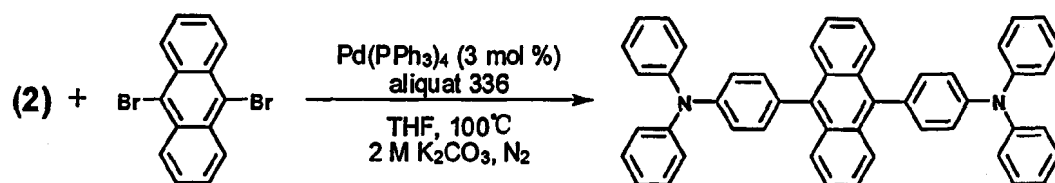
将 9-苯蒽 (1.5 g, 5.9 mmol) 溶解于醋酸 (80 mL) 中，在氮气下加热至 65 °C 回流，将溴 (0.34 mL, 6.5 mmol) 溶于 20 mL 醋酸中，逐渐滴加。当溴滴加完后，降至室温，过滤得到有光泽的黄色固体，滤液在减压条件下除去溶剂，得到黄色固体，用醋酸重结晶提纯。两部分固体合并，即得化合

物(1), 9-溴-10-苯蒽 1.8 g。

将化合物(1) (1 g, 3 mmol)、化合物(2) (1.655 g, 3 mmol) 混合于三口瓶中, 加入重蒸四氢呋喃 (50 mL)、碳酸钾溶液 (2.0 M, 30 mL)、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯 (100 mg), 在氮气氛围下 100 °C 加热回流 48 h。反应结束后, 减压除去溶剂, 重结晶得到浅黄色固体 9-苯基-10-(4-二苯胺基苯基)蒽 (化合物 2) 1.10 g, 产率 73.5%。

测试结果: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.84 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.62-7.53 (m, 3H), 7.48 (d, 2H), 7.40-7.28 (m, 15H), 7.25 (s, 1H), 7.08 (t, 2H)。

实施例 2: 化合物 3 的合成, 合成路线如下:



将化合物(2) (3 g, 5.5 mmol)、9,10-二溴蒽 (845 mg, 2.5 mmol)、重蒸四氢呋喃 (100 mL)、碳酸钾水溶液 (2.0 M, 50 mL)、几滴 aliquat336、催化剂四(三苯基膦)钯 (100 mg) 加入三口瓶中, 在氮气氛围下升温至 100 °C 加热回流 48 h。反应结束后, 分液, 并用四氢呋喃洗涤水相两次, 将有机相合并, 减压条件下浓缩, 溶液中析出沉淀, 过滤后得到黄绿色固体 9,10-二(4-二苯胺基苯基)蒽 (化合物 3) 1.18 g, 产率 71.0%。

本发明通式 1 化合物在制备有机电致发光器件中的应用:

ITO 玻璃依次经过洗涤剂, 去离子水, 丙酮, 乙醇洗涤后烘干。把洗净的 ITO 玻璃置于真空腔中, 于 5×10^{-4} Pa 真空度下先向其上蒸镀一薄层全氟取代的酞菁铜 (F_{16}CuPc , 5nm) 用来修饰 ITO 阳极。接着向其上真空蒸镀通式 1 的化合物形成 50 nm 的空穴传输兼发光层, 优选蒸镀化合物 2 或化合

物 3；再于真空腔中， 5×10^{-4} Pa 真空度下依次向其上蒸镀 TPBI【1,3,5-三(1-苯基苯并咪唑-2-基)苯】(40nm)，LiF (1nm)，Al (100nm)。

将上述蒸镀化合物 2 或化合物 3 的器件于室温、大气环境下测试，使用电流密度 200 mA/cm^2 的直流电通过上述有机电致发光器件，测得亮度为 2660 cd/m^2 及色坐标为(0.14, 0.23)的蓝色发光，最大发光效率为 2.0 cd/A 。

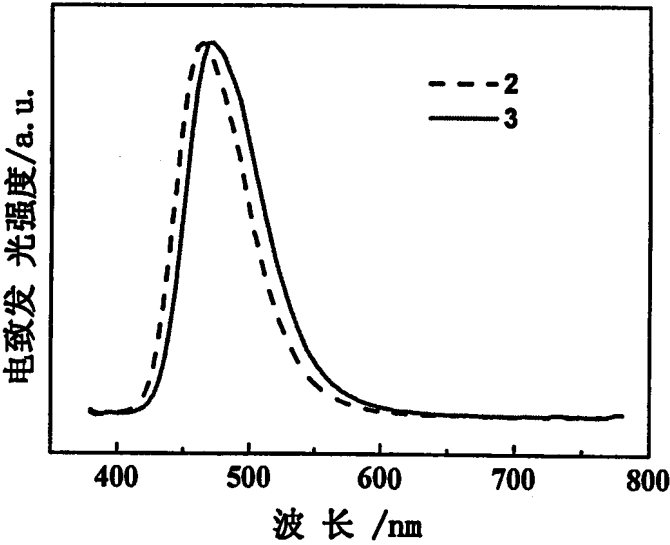


图 1

专利名称(译)	单萘衍生物蓝色电致发光材料、制备方法及其在制备电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN101353574A	公开(公告)日	2009-01-28
申请号	CN200810150972.3	申请日	2008-09-16
[标]申请(专利权)人(译)	彩虹集团公司		
申请(专利权)人(译)	彩虹集团公司		
当前申请(专利权)人(译)	彩虹集团公司		
[标]发明人	矫士博		
发明人	矫士博		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C209/68 H01L51/54 H01L51/56		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种单萘衍生物蓝色电致发光材料、制备方法及其在制备电致发光器件中的应用，由于三苯胺基团具有很好的空穴注入和传输能力，本发明通过改变取代基并通过预先合成中间化合物的制备方法获得了一种基于9 - (4 - 二苯胺基苯基)萘的衍生物系列蓝色电致发光材料，并应用其制备出了发光性能优良的蓝色电致发光器件。

