

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 403/10 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710164151.0

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101126022A

[22] 申请日 2007.10.8

[21] 申请号 200710164151.0

[71] 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路  
168号

[72] 发明人 柴生勇 薛云娜 别国军 刘波

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心  
代理人 王松山

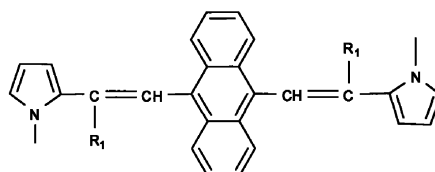
权利要求书1页 说明书4页

## [54] 发明名称

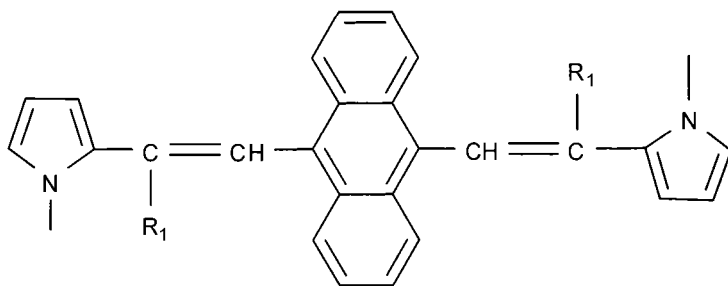
双乙烯基蒽类发光化合物

## [57] 摘要

本发明公开了一种双乙烯基蒽类发光化合物，其结构式通式如下：其中  $R_1$  为氢原子或苯基。本发明的化合物主要用于有机电致发光显示器，可以单独用作发光层，也可以作为掺杂体制作发光层。

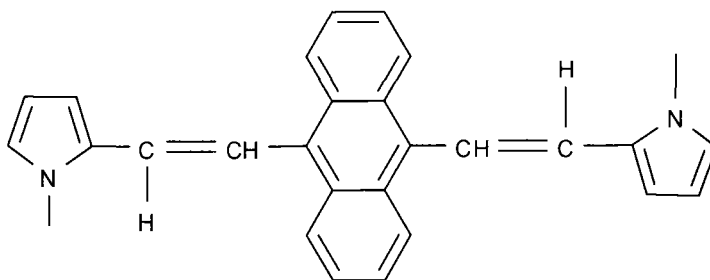


1. 一种双乙烯基蒽类发光化合物,结构式通式如下:



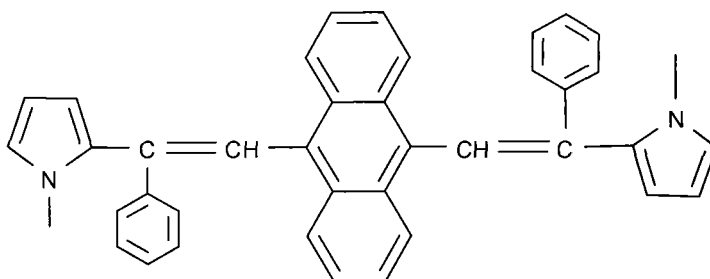
其中 R<sub>1</sub> 是氢原子或苯基。

2. 根据权利要求 1 所述的双乙烯基蒽类发光化合物,其特征在于结构式如下:



其中的 R<sub>1</sub> 为氢原子。

3. 根据权利要求 1 所述的双乙烯基蒽类发光化合物,其特征在于结构式如下:



其中的 R<sub>1</sub> 为苯基。

## 双乙烯基蒽类发光化合物

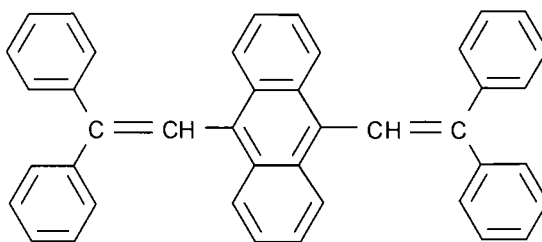
## 技术领域

本发明是一种双乙烯基蒽类发光化合物，属于有机电致发光材料，主要用于有机电致发光显示器。

## 背景技术

对有机物施加电压导入电流而发光的现象叫有机电致发光(OEL),该有机物称作有机电致发光材料，采用这种材料制作的显示器件称有机电致发光显示器(OLED)。发光材料薄膜加在平板电极中间制作成平板显示屏。

有机电致发光显示器中所用的发光材料按类型分高分子和小分子材料；按发光颜色分蓝光、绿光、红光、黄光、橙光等多种材料。蒽类化合物具有较高的量子效率，无论在溶液中还是固态条件下都具有较好的荧光效应，是一类好的发光材料。欧洲专利 EP1724852 公开了 9,10-双(2,2-二苯乙烯基)蒽化合物作为有机电致发光材料，其结构式如下。



9,10-双(2,2-二苯乙烯基)蒽

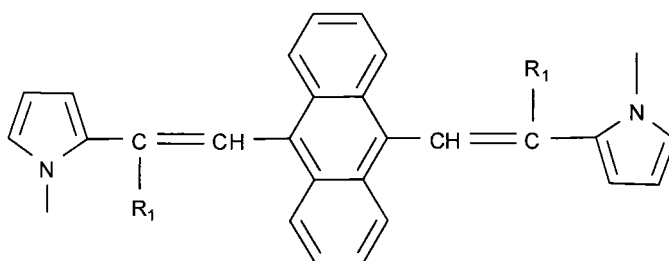
上述专利中的化合物乙烯基上的取代基仅限于苯基，使乙烯基蒽类发光化合物的种类少。

## 发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服了背景技术存在的不足，提供一种单独用作发光层，也可以作为掺杂体制作发光层发光的，扩展了可制备有机电致发光器件的有机化合物种类的双乙烯基蒽类发光化合物。

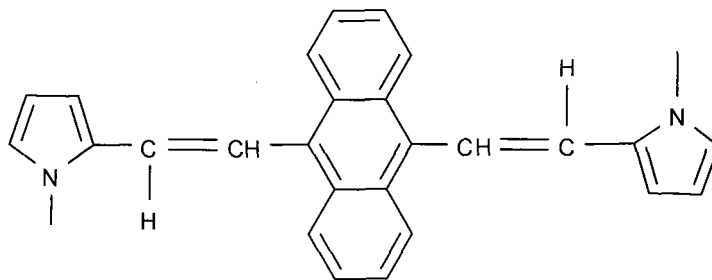
为了实现本发明的目的，将含有氮原子的吡咯基团引入乙烯基蒽中，增加分子孤对电子数量，增强了“ $n-\pi^*$ ”电子跃迁的几率，使分子的电子跃迁与发光谱带种类增加。

本发明的双乙烯基蒽类发光化合物结构式通式如下：



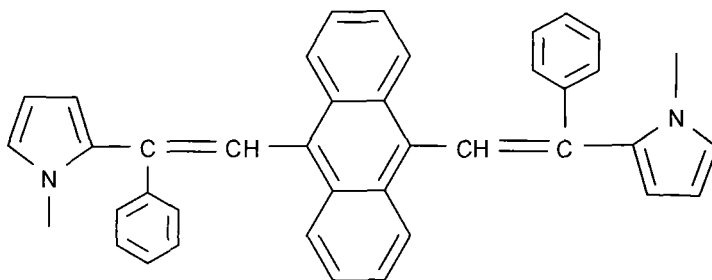
其中  $R_1$  是氢原子或苯基。

本发明优选的化合物，其结构式如下：



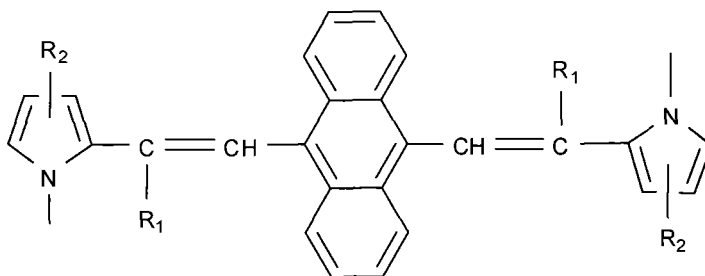
其中  $R_1$  为氢原子。

本发明另一个优选的双乙烯基蒽类发光化合物，其结构式如下：



其中  $R_1$  为苯基。

本发明还可以合成一系列的衍生物，其结构式如下：



$R_1$ ,  $R_2$  可以相同或不同，可以是氢原子、或是含 1—6 个碳原子的烷基、可以是含 7—20 个碳原子的芳基取代的烷基、可以是含 4—18 个碳原子的芳基、环己基、可以是含 6—18 个碳原子的芳氧基以及含 1—6 个碳原子的烷氧基。

$R_2$  可以是一个或多个取代基，包括氢、氰基、卤素取代基、硝基、胺基、1—6 个 C 的烷基，1—6 个碳的烷氧基、7—8 个碳的芳烷基、1—3 个碳的酯酰基、7—10 个碳的芳酰基等而且， $R_1$ ,  $R_3$  中所说的芳基、环己基、芳氧基可以带有各种  $R_2$  取代基。

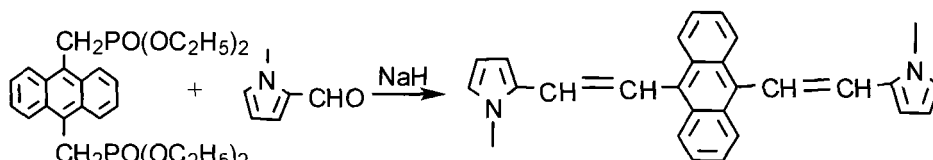
本发明的优点如下：

本发明增加了一种乙烯基蒽类发光化合物，且本发明的化合物溶解性好。

## 具体实施方式

### 实施例 1 9,10-双[2-(2-(N-甲基吡咯基)-乙烯基)]蒽的合成

#### 1.1 本发明参照如下的合成路线实施



## 1.2 9,10-双[2-(2-(N-甲基吡咯基)-乙烯基)]蒽的合成

### 1.2.1 原材料的合成

本发明所用的 9,10-双(二乙氧基磷酰甲基)蒽参照文献[功能材料 2004, 5(35):595-597]中公开的方法合成; N-甲基吡咯醛参照文献[河南化工, 2003, 12: 12-13]中公开的方法合成。

### 1.2.2 产品的合成

在 250ml 四口瓶中, 加入 9,10-双(二乙氧基磷酰甲基)蒽 9.6g, 氢化钠 5g, 四氢呋喃 60ml, 开始搅拌, 加热升温至回流, 回流后开始滴加 N-甲基吡咯基醛 (5.5ml 稀释在 40ml THF 中), 30min 滴完。回流反应 3h 后, 停止反应, 搅拌并自然冷却至室温后, 将其倒入冰水中搅拌, 析出大量固体。过滤后将固体用甲醇洗涤 3 次, 得到产品 9,10-双[2-(2-(N-甲基吡咯基)-乙烯基)]蒽 8g。在 210°C,  $6 \times 10^{-3}$  Pa 升华得到升华品 6.5g。熔点: 276.8°C (DSC)。

结构鉴定:

元素分析:  $C_{28}H_{24}N_2$

理论值: C 86.56%, H 6.23%, N 7.21%;

实测值: C 86.48%, H 6.21%, N 7.18%。

红外光谱(KBr,  $cm^{-1}$ ): 3022, 951(C=C-H); 1621(C=C); 1578, 1506, 1477, 1414, 1363, 763 (蒽环); 1311, 1059, 723(N-甲基吡咯环)。

核磁共振谱 ( $^1H$ -NMR,  $CDCl_3$ , 500MHz):  $\delta$ 3.680(s, 6H);  $\delta$ 6.130-6.142(m, 2H);  $\delta$ 6.782-6.792(m, 2H);  $\delta$ 6.856-6.866(m, 2H);  $\delta$ 6.845(d, 2H,  $J=13$ Hz);  $\delta$ 7.531-7.551(m, 4H);  $\delta$ 7.7315(d, 2H,  $J=13$ Hz);  $\delta$ 8.399-8.419(m, 4H)。

证实上述反应所得到的物质确实是 9,10-双[2-(2-(N-甲基吡咯基)-乙烯基)]蒽。

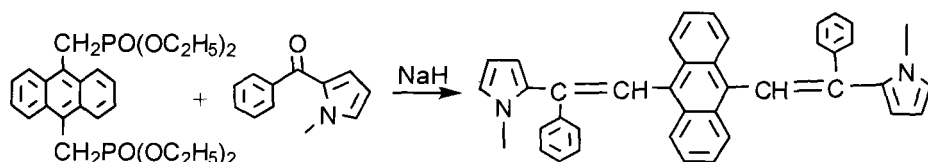
## 1.3 光学性能测试

将 9,10-双[2-(2-(N-甲基吡咯基)-乙烯基)]蒽溶于二氯甲烷, 配制成稀溶液测定其紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。紫外-可见吸收光谱使用 UNICO UV-2102PCS 型紫外可见分光光度计测定; 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定。

吸收光谱峰值波长是 432nm; 荧光光谱峰值波长为 536nm。

## 实施例 2: 9,10-双[2-(2,2-(N-甲基吡咯基)-苯基乙烯基)]蒽的合成

### 2.1 本发明参照如下的合成路线实施



## 2.2 9,10-双[2-(2,2-(N-甲基吡咯基)-苯基乙烯基)]蒽的合成

### 2.2.1 原材料的合成

本发明所用的 9,10-双(二乙氧基磷酰甲基)蒽参照文献[功能材料 2004, 5(35):595-597]中公开的方法合成; N-甲基吡咯苯甲酮参照文献[Organic syntheses Coll. Vol.2, 520; Vol.12, 62]中公开的方法合成。

### 2.2.2 产品的合成

在 250ml 四口瓶中, 加入 9,10-双(二乙氧基磷酰甲基)蒽 5.8g, 氢化钠 2.4g, N-甲基吡咯苯甲酮 4.6g, 四氢呋喃 100ml, 开始搅拌, 加热升温至回流。回流反应 4h 后, 停止反应, 搅拌并自然冷却至室温, 将其倒入冰水中搅拌, 析出大量固体。过滤后将固体用甲醇洗涤 3 次, 得到产品 9,10-双[2-(2,2-(N-甲基吡咯基)-苯基乙烯基)]蒽 4.4g。用硅胶色谱柱纯化得到产品 3.5g。熔点:  $160^\circ\text{C}$ 。

结构鉴定:

元素分析:  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2$

理论值: C 88.85%, H 5.97%, N 5.18%;

实测值: C 88.68%, H 6.01%, N 5.16%。

红外光谱(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3022,910(C=C-H); 1629(C=C); 1598,1575,1546, 1492,1445,761(蒽环);1317,1028,721(N-甲基吡咯环);698,674(单取代苯)。

核磁共振谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$ 3.68 (s,6H);  $\delta$ 6.321-6.423 (m,2H);  $\delta$ 6.681-6.697 (m,2H);  $\delta$ 6.897 (s,2H);  $\delta$ 6.967-7.179 (m,4H);  $\delta$ 7.392-7.682 (m,8H);  $\delta$ 7.834-7.446 (m,4H);  $\delta$ 8.121-8.298 (m,4H)。

证实上述反应所得到的物质确实是 9,10-双[2-(2,2-(N-甲基吡咯基)-苯基乙烯基)]蒽。

### 2.3 光学性能测试

将 9,10-双[2-(2,2-(N-甲基吡咯基)-苯基乙烯基)]蒽溶于二氯甲烷, 配制成稀溶液测定其紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。紫外-可见吸收光谱使用 UNICO UV-2102PCS 型紫外可见分光光度计测定; 荧光光谱用 970CRT 型荧光分光光度计测定。

吸收光谱峰值波长是 414nm; 荧光光谱峰值波长为 495nm。

专利名称(译)	双乙烯基蒽类发光化合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN101126022A</a>	公开(公告)日	2008-02-20
申请号	CN200710164151.0	申请日	2007-10-08
[标]申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	西安近代化学研究所		
[标]发明人	柴生勇 薛云娜 别国军 刘波		
发明人	柴生勇 薛云娜 别国军 刘波		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/10		
代理人(译)	王松山		
其他公开文献	CN101126022B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种双乙烯基蒽类发光化合物，其结构式通式如下：其中R<sub>1</sub>为氢原子或苯基。本发明的化合物主要用于有机电致发光显示器，可以单独用作发光层，也可以作为掺杂体制作发光层。

