



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104629718 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201310551471.7

(22)申请日 2013.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104629718 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(73)专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130000 吉林省长春市高新开发区繁荣路5299号

(72)发明人 马晓宇 王辉 赵贺 李文军

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 211/61(2006.01)

C07C 209/60(2006.01)

审查员 张亚平

权利要求书1页 说明书8页

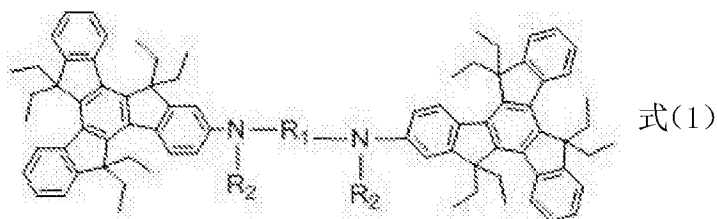
(54)发明名称

一种新型电致发光材料及其应用

(57)摘要

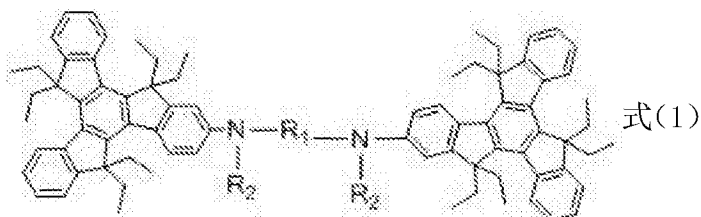
本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法,解决现有发光材料的发光效率仍不能满足OLED的要求的技术问题。有机电致发光材料是以茚并芴类化合物为基础,通过含有不同取代基的二胺类化合物,将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能,并且,取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。该材料在稀溶液中的发光效率为97%,在薄膜中的发光效率为81%,表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。与2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴相比,本发明提供的茚并芴类有机电致发光材料的制备方法,其合成和提纯比较简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高,纯度高,HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料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。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,该材料的具体结构通式如式(1)所示:



其中, R_1 、 R_2 独立地选自苯基、联苯基、萘基、邻甲基苯基。

2. 一种有机电致发光材料,其特征在于,该材料的具体结构通式如式(1)所示:



其中, R_1 为苯基、 R_2 为苯基; R_1 为联苯基、 R_2 为苯基; R_1 为萘基、 R_2 为苯基; R_1 为联萘基、 R_2 为苯基; R_1 为邻甲基苯基、 R_2 为苯基。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

(1)称取镁条若干,加碘引发,加入含2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴的四氢呋喃溶液,在40℃条件下,回流反应1小时,冷却至室温,在-78℃条件下,按摩尔比为1:1称取硼酸三丁酯和2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴,反应12小时,经分液、洗涤、萃取、干燥、浓缩,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴基硼酸;

(2)按摩尔比为1:3.0~3.5称取含有 R_1 取代基的二胺类化合物和含有 R_2 取代基的卤代物,再加入三(二苄叉丙酮)二钯、2,2-双(二苯基膦)-1,1-联萘基(BINAP)和叔丁醇钾,用甲苯溶剂,氮气保护条件下,反应温度为85℃~90℃,反应6~7个小时,经冷却,过滤,柱层析,干燥后,得到含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体;

(3)按摩尔比为1:3.0~3.5称取含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体与5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴基硼酸,用溶剂溶解,再加入叔丁醇钾、乙酸钡、三叔丁基磷,叔丁醇钾与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为2.0~2.5:1,乙酸钡与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为1:20~15,三叔丁基磷与含有 R_1 和 R_2 取代基的二胺类中间体的摩尔比为1:20~15,氮气保护条件下,反应温度为85℃~90℃,反应10~15小时,经冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述有机发光材料。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

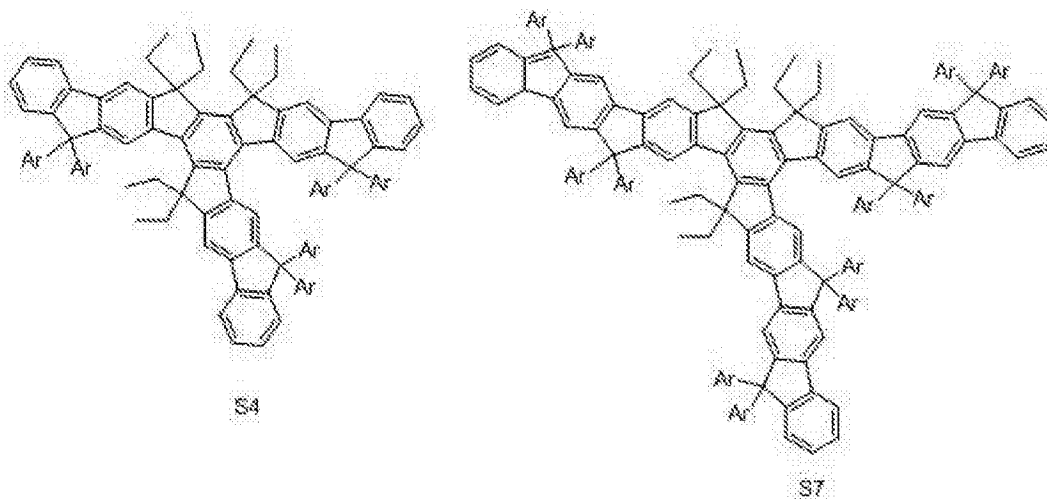
[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,具体涉及一种茚并芴类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

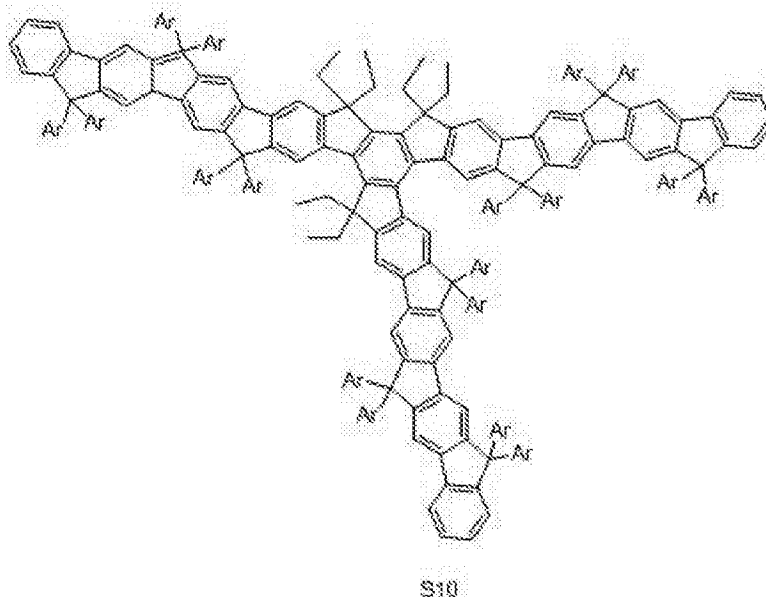
[0002] 在众多的有机电致发光材料中,含茚并芴结构的化合物是重要的组成部分,茚并芴类化合物和芴一样,均具有较刚性的结构,此外,这类化合物还具有热稳定性好、发光效率高等优点,因此,无论是热稳定性还是荧光量子效率都较好,是开发新型OLED材料的理想前驱物。

[0003] 异三聚茚是三聚茚的同分异构体,由于结构的不同而致使两个化合物苯环直接相互共轭作用及命名不同。传统的合成方法调节繁琐苛刻,而且收率较低,限制了其研究和开发利用。

[0004] 2009年台湾大学杨吉水课题组报道了新型星状异三聚茚并茚并芴系列衍生物;以全烷基取代的异三聚茚为核心、芳基取代的茚并芴为拓展共轭结构单元。研究显示:该类化合物拥有较好的稳定性和蓝光发光性能,普遍拥有较高的荧光量子效率(70%以上)(J.-S. Yang, H.-H. Huang, Y.-H. Liu, S.-M. peng. Org. , 2009, 11, 4942)。



[0005]



[0006] 茚并芴类小分子发光材料具有较高的荧光量子效率,化学修饰性强,易于提纯,颜色范围宽等优点。目前对茚并芴类发光材料的研究工作主要是集中在,通过对茚并芴进行取代修饰,或是将茚并芴衍生物单元引入高分子材料等途径以提高发光材料的发光性能。但是现有的茚并芴类小分子发光材料仍不能满足OLED对使用寿命与发光效率的要求。

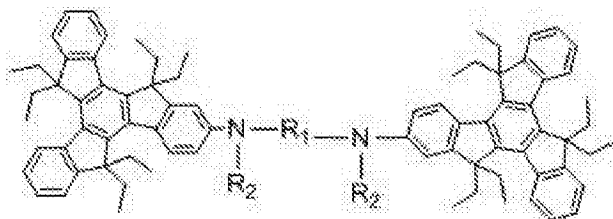
发明内容

[0007] 本发明为解决现有技术中茚并芴类发光材料不能够满足OLED的使用要求的技术问题,而提供了一种制备方法简单,发光效率高,寿命长的茚并芴类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0009] 一种茚并芴类有机电致发光材料,该材料的具体结构通式如式(1)所示:

[0010]



[0011] 式(1)

[0012] 其中, R_1 、 R_2 独立地选自 C_6-C_{20} 苯基、 C_6-C_{20} 取代苯基、 C_6-C_{20} 芳族杂环基、 C_6-C_{20} 取代的芳族杂环基。

[0013] 优选本发明的化合物是: R_1 、 R_2 各自独立地选苯基、联苯基、萘基、邻甲基苯基。

[0014] 更优选本发明的化合物是:

[0015] R_1 为苯基、 R_2 为苯基;

[0016] R_1 为连苯基、 R_2 为苯基;

[0017] R_1 为萘基、 R_2 为苯基;

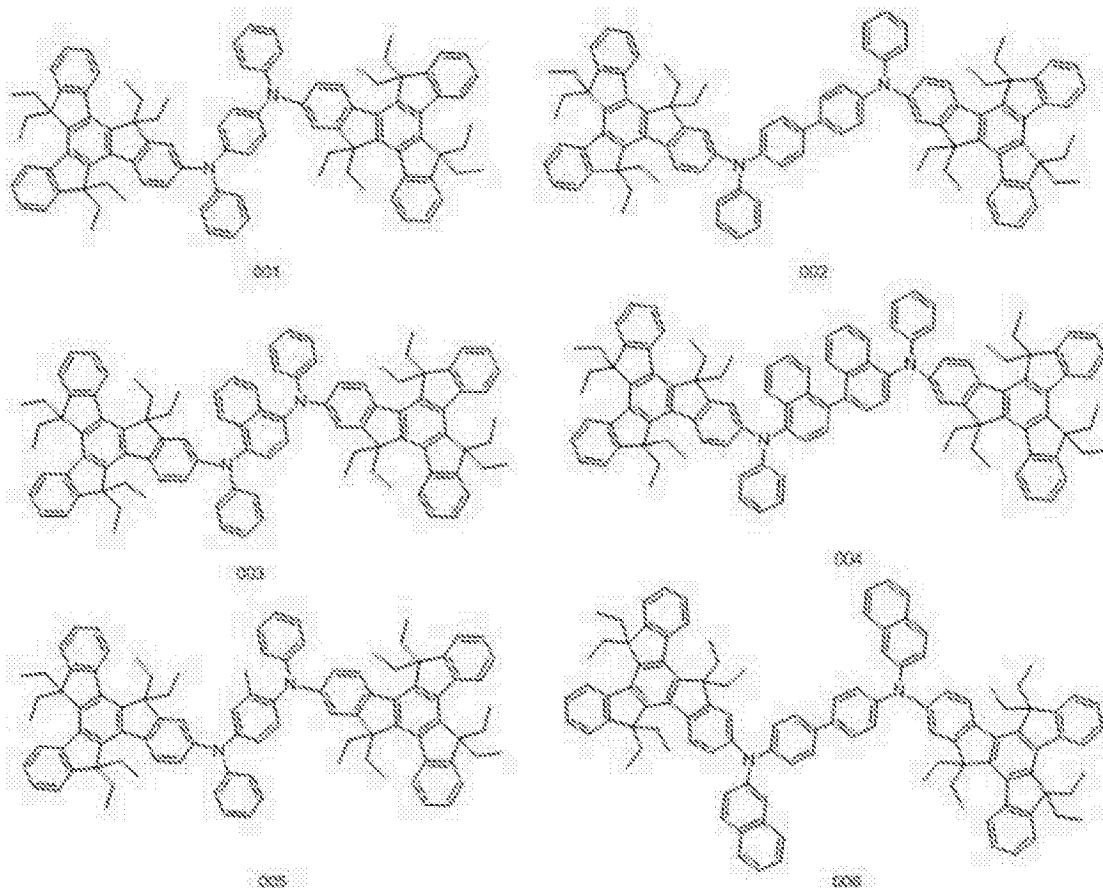
[0018] R_1 为连萘基、 R_2 为苯基;

[0019] R_1 为邻甲基苯基、 R_2 为苯基;

[0020] R_1 为连苯基、 R_2 为萘基。

[0021] 上述优选本发明的茇并芴类机电致发光材料,具体的结构式分别对应为如下001-006的化学结构式:

[0022]



[0023] 以上一些就是该化合物的具体的结构形式,但是这系列化合物不局限与所列的这些化学结构。凡是以结构式(1)为基础, R_1 和 R_2 基团分别为之前给出的具体结构的任意组合

都应该包含在内。

[0024] 茚并芴类有机电致发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

[0025] (1)称取镁条若干,加碘引发,加入含2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴的四氢呋喃溶液,在40℃条件下,回流反应1小时,冷却至室温,在-78℃条件下,按摩尔比为1:1称取硼酸三丁酯和2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴,反应12小时,经分液、洗涤、萃取、干燥、浓缩,得到5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴基硼酸;

[0026] (2)按摩尔比为1:3.0~3.5称取含有R₁取代基的二胺类化合物和含有R₂取代基的卤代物,再加入三(二苄叉丙酮)二钯、2,2-双(二苯基膦)-1,1-联萘基(BINAP)和叔丁醇钾,用甲苯溶剂;在氮气保护条件下,反应温度为85℃~90℃,反应6~7个小时;冷却,过滤,柱层析,干燥后,得到含有R₁和R₂取代基的二胺类中间体;

[0027] (3)按摩尔比为1:3.0~3.5称取含有R₁和R₂取代基的二胺类中间体与5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴基硼酸,用溶剂溶解;再加入叔丁醇钾、乙酸钯、三叔丁基磷,叔丁醇钾与含有R₁和R₂取代基的二胺类中间体的摩尔比为2.0~2.5:1,乙酸钯与含有R₁和R₂取代基的二胺类中间体的摩尔比为1:20~15,三叔丁基磷与含有R₁和R₂取代基的二胺类中间体的摩尔比为1:20~15;在氮气保护条件下,反应温度为85℃~90℃,反应10~15小时;冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述茚并芴类有机发光材料。

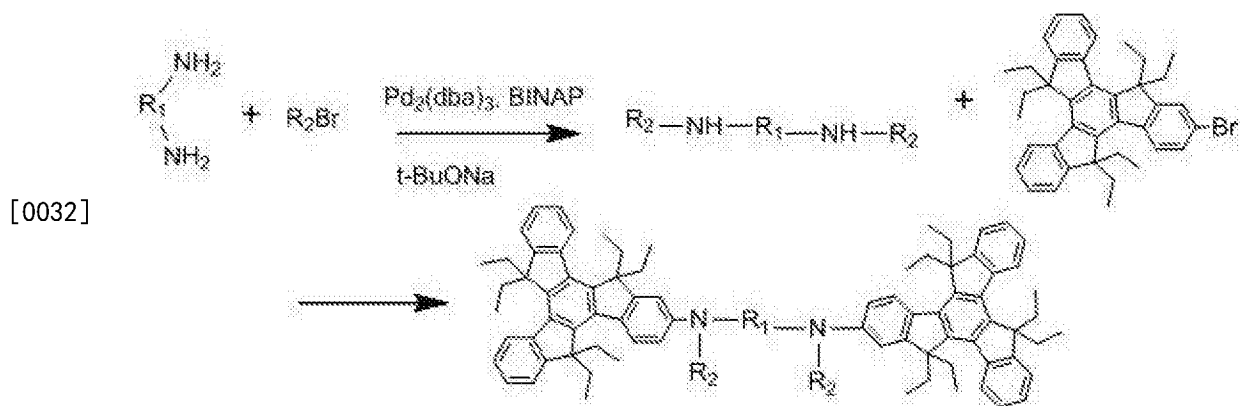
[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 1、本发明提供的茚并芴类有机发光材料是以茚并芴类化合物为基础,通过含有不同取代基的二胺类化合物,将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能,并且,取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。相比单纯的茚并芴类衍生物,本发明的材料具有更好的平面结构和共轭体系,可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位,得到所需的蓝色有机发光材料。该材料在稀溶液中的发光效率为97%,在薄膜中的发光效率为81%,表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。

[0030] 2、本发明提供的茚并芴类有机发光材料的制备方法,其合成和提纯比较简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高,可以达到85%,纯度高,HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料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。

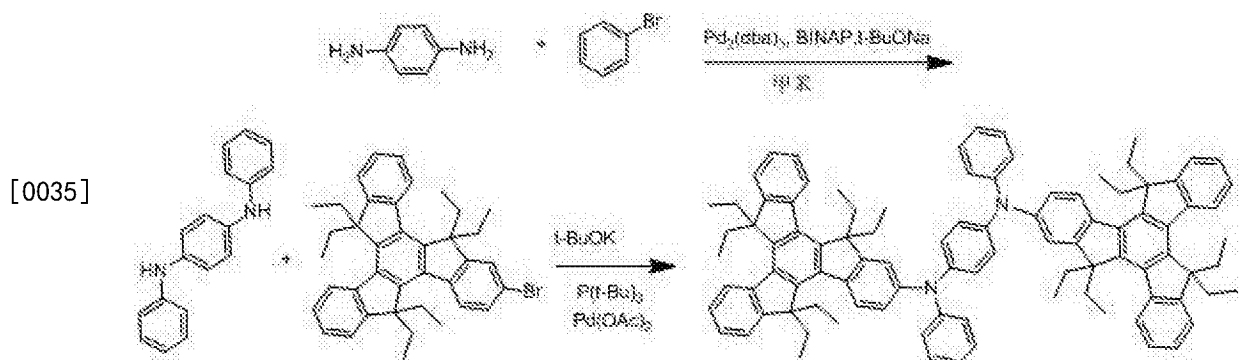
具体实施方式

[0031] 本发明提供的茚并芴类有机电致发光材料,是以R₁、R₂取代基的二胺类化合物和2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴为原料,反应得到含有R₁取代基和R₂取代基的茚并芴类化合物,其具体合成路线如下:



[0033] 实施例1:化合物001 的合成

[0034] 具体合成路线如下式所示:

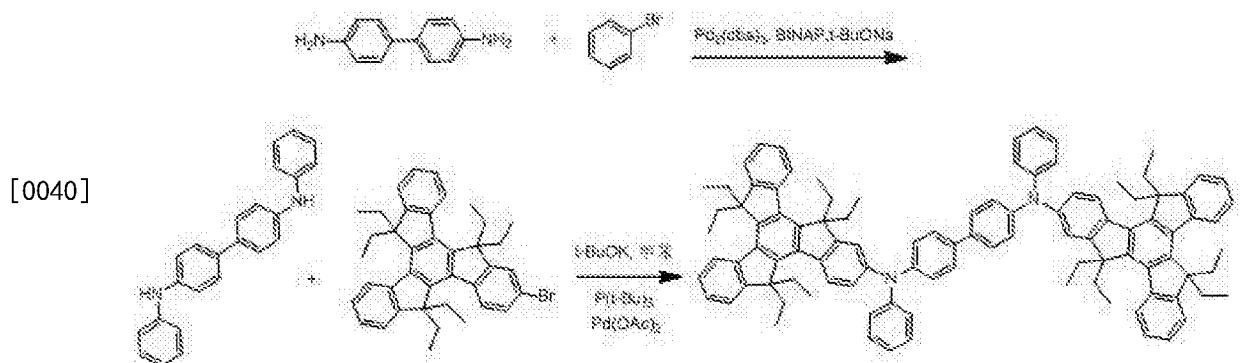


[0036] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入苯二胺10.81g,溴苯47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯0.75g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)1.05g、叔丁醇钾10.5g、脱水甲苯200mI,在85℃反应6个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到24.73g白色固体中间体。

[0037] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴168.05g,白色固体中间体24.73g,叔丁醇钾21.32g,乙酸钯(II)1.02g,三叔丁基磷0.97g,脱水甲苯250mI在85℃反应10小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到108.61g黄白色固体,产率85%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1276.76;测试值为1276.74。元素分析:计算值为C:90.24%;H:7.57%;N:2.19%;测试值为C:90.25%;H:7.58%;N:2.17%。

[0038] 实施例2:化合物002的合成

[0039] 具体合成路线如下式所示:



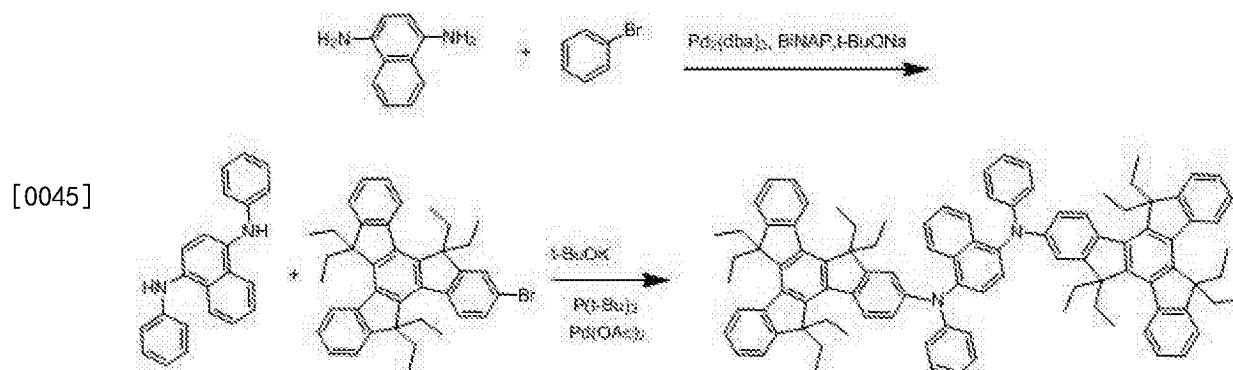
[0041] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入连苯二胺18.40g,溴苯47.10g,三(二苄叉

丙酮)二钯1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)2.1g、叔丁醇钾21.1g、脱水甲苯200mI,在86℃反应7个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到30.27g的白色中间体。

[0042] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴173.65g,30.27g白色中间体,叔丁醇钾22.44g,乙酸钯(II)1.08g,三叔丁基磷1.01g,脱水甲苯250mI在86℃反应11小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到112.37g黄白色固体,产率83%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1353.90;测试值为1353.88。元素分析:计算值为C:90.49%;H:7.44%;N:2.07%;测试值为C:90.47%;H:7.45%;N:2.08%。

[0043] 实施例3:化合物003的合成

[0044] 具体合成路线如下式所示:

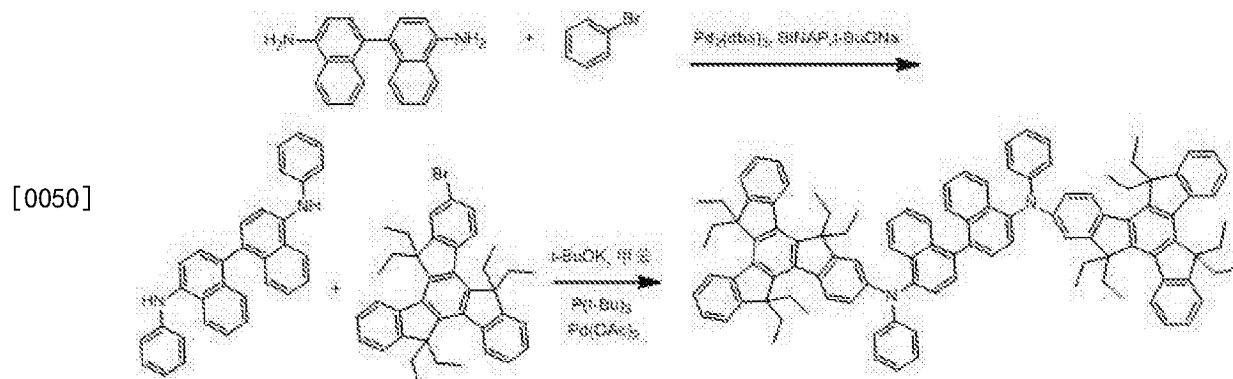


[0046] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入萘二胺15.82g、溴苯47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)2.1g、叔丁醇钾21.1g、脱水甲苯200mI,在86℃反应6个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到28.56g的白色中间体。

[0047] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴179.25g,白色中间体28.56g,叔丁醇钾23.56g,乙酸钯(II)1.14g,三叔丁基磷1.06g,脱水甲苯250mI在87℃反应12小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到111.54g黄白色固体,产率84%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1327.86;测试值为1327.84。元素分析:计算值为C:90.45%;H:7.44%;N:2.11%;测试值为C:90.46%;H:7.45%;N:2.09%。

[0048] 实施例4:化合物004的合成

[0049] 具体合成路线如下式所示:

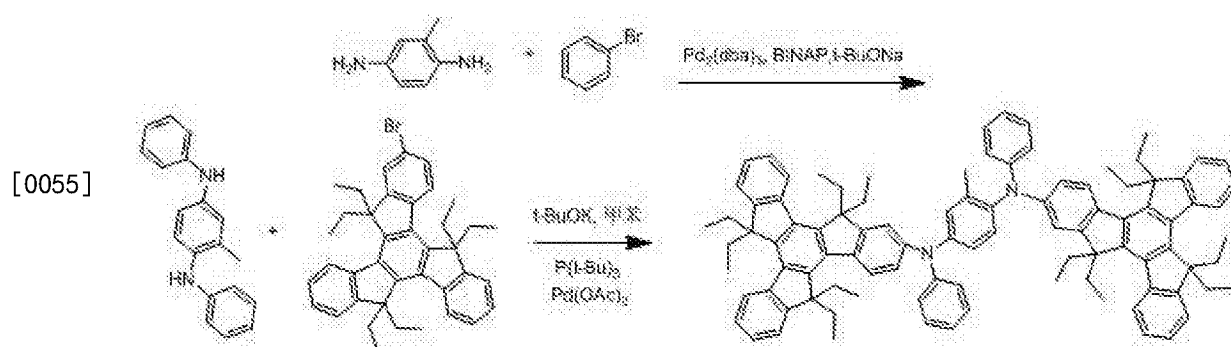


[0051] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入连苯二胺28.43g、溴苯47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)2.1g、叔丁醇钾21.1g、脱水甲苯200mI,在89℃反应7个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到39.72g的白色中间体。

[0052] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴184.85g,39.72g的白色中间体,叔丁醇钾24.68g,乙酸钯(II)1.21g,三叔丁基磷1.11g,脱水甲苯250mI在90℃反应13小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到120.68g黄白色固体,产率83%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1454.02;测试值为1454.01。元素分析:计算值为C:90.86%;H:7.21%;N:1.93%;测试值为C:90.85%;H:7.20%;N:1.95%。

[0053] 实施例5:化合物005的合成

[0054] 具体合成路线如下式所示:

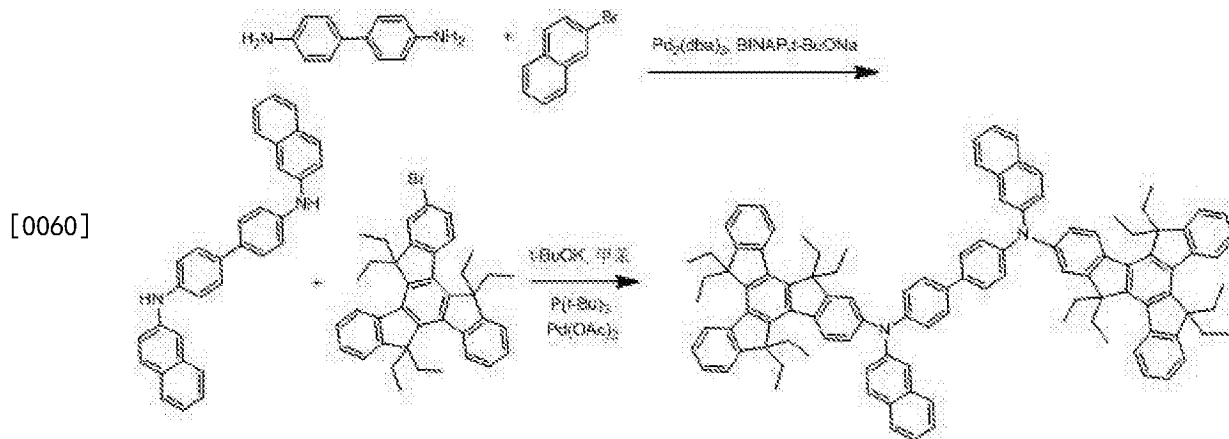


[0056] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入邻甲基苯二胺12.21g、溴苯47.10g,三(二苄叉丙酮)二钯1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)2.1g、叔丁醇钾21.1g、脱水甲苯200mI,在89℃反应7个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到25.24g的白色中间体。

[0057] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴190.45g,25.24g的白色中间体,叔丁醇钾25.80g,乙酸钯(II)1.28g,三叔丁基磷1.16g,脱水甲苯250mI在85℃反应14小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到105.93g黄白色固体,产率82%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1291.83;测试值为1291.81。元素分析:计算值为C:90.19%;H:7.65%;N:2.17%;测试值为C:90.18%;H:7.64%;N:2.19%。

[0058] 实施例6:化合物006的合成

[0059] 具体合成路线如下式所示:



[0061] 在氮气保护条件下,300mI单口瓶,加入连苯二胺18.40g、2-溴萘66.21g,三(二苄叉丙酮)二钯1.50g、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘基(BINAP)2.1g、叔丁醇钾21.1g、脱水甲苯200mI,在88℃反应6个小时。冷却后,过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗生成物,减压干燥得到39.28g的白色中间体。

[0062] 将2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴196.05g,39.28g的白色中间体,叔丁醇钾26.65g,乙酸钯(II)1.35g,三叔丁基磷1.21g,脱水甲苯250mI在89℃反应15小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精致得到的粗生成物,用甲苯对得到的固体进行重结晶,减压得到干燥的固体,得到119.24g黄白色固体,产率82%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1454.02;测试值为1454.04。元素分析:计算值为C:90.86%;H:7.21%;N:1.93%;测试值为C:90.84%;H:7.22%;N:1.94%。

[0063] 应用实施案例

[0064] 我们将对比样品2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴(S)、产物001-006分别配制成浓度为 1×10^{-6} mol/L的溶液,使用Edinburdh-FLS920设备,旋涂法制作成薄膜,分别测试了它们的发光效率,具体数据如下表。

[0065] 表1 实施例中所得化合物的发光效率

化合物	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
对比样品 S	79%	60%
001	92%	79%
002	93%	72%
003	94%	72%
004	93%	74%
005	97%	81%
006	94%	76%

[0067] 从表1的数据可以看出,目标产物001-006与对比样品比较,在稀溶液中的发光效率、薄膜中的发光效率都有明显提高。通过数据比较,我们发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0068] 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)	一种新型电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104629718B	公开(公告)日	2017-01-04
申请号	CN201310551471.7	申请日	2013-11-09
[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 王辉 赵贺 李文军		
发明人	马晓宇 王辉 赵贺 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/61 C07C209/60		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN104629718A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法，解决现有发光材料的发光效率仍不能满足OLED的要求的技术问题。有机电致发光材料是以茚并芴类化合物为基础，通过含有不同取代基的二胺类化合物，将茚并芴类化合物分子连接到一起合成的一类新型有机发光材料。利用引入的取代基的空间位阻阻止了分子在空间的靠近而改善成膜性能，并且，取代基的引入使该类材料的溶解性能也提高了。该材料在稀溶液中的发光效率为97%，在薄膜中的发光效率为81%，表明该茚并芴类化合物具有高的发光效率。与2-溴-5,5,10,10,15,15-六乙基-10,15-二氢-5H-茚并芴相比，本发明提供的茚并芴类有机电致发光材料的制备方法，其合成和提纯比较简单，成本低廉，可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高，纯度高，HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料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。

