



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666455 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310636393. 0

C07D 405/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 03

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/30 (2006. 01)

(71) 申请人 方圆环球光电技术盐城有限公司

H01L 51/46 (2006. 01)

地址 224005 江苏省盐城市盐渎路 9000-7

号阜宁高等师范学校 2 号教学楼一层

申请人 未名光电盐城有限公司

(72) 发明人 刘屹东 高涛

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 311/96 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书6页

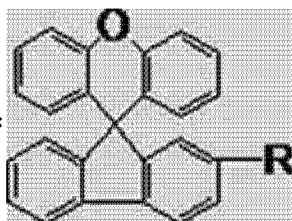
(54) 发明名称

一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备

(57) 摘要

本发明提供一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备, 该材料涉及一类以螺茛氧杂蒽为中心单元的设计合成, 在 2 位连接官能团的设计

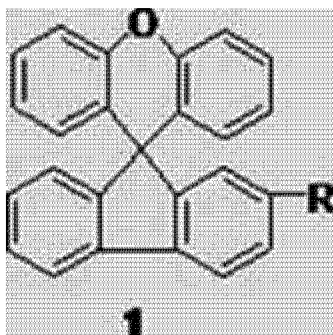
合成, 结构通式如下:



式

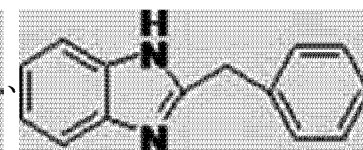
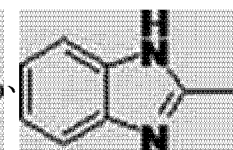
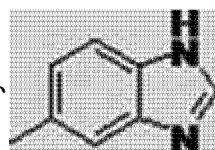
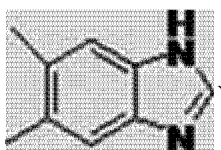
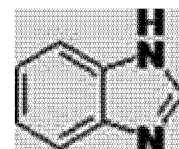
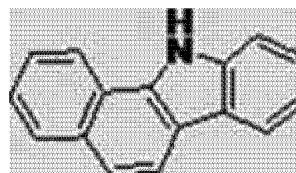
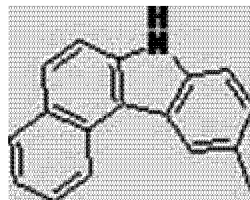
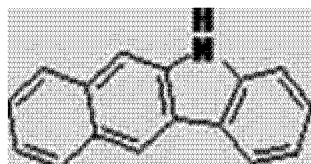
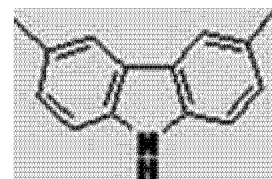
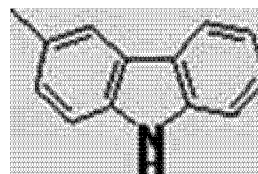
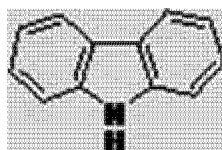
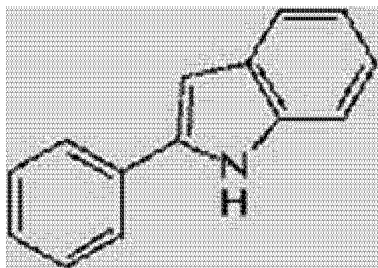
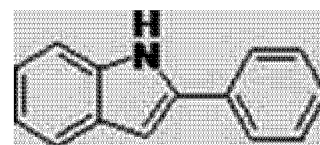
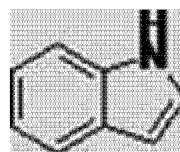
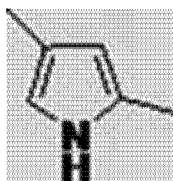
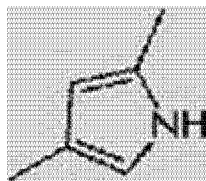
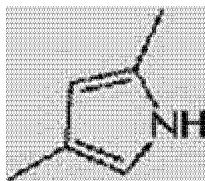
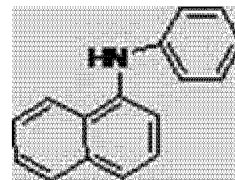
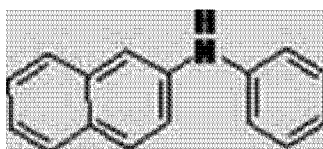
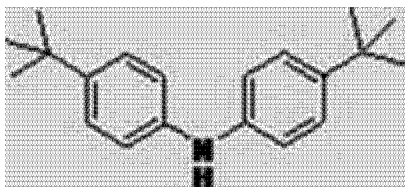
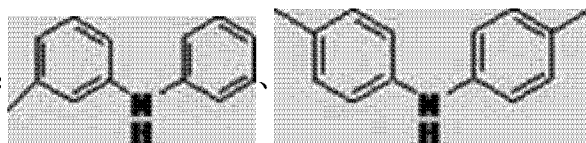
中 R 代表仲胺基、吡咯基、呋喃基、咪唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团。本发明合成方法简单, 易于加工和提纯, 成本低廉。所述的有机电致发光化合物发蓝光, 可以应用于发光材料, 同时, 该类材料可以作为空穴传输材料、电子传输材料, 有望广泛应用于有机发光二极管器件、有机电存储器件、有机太阳能电池、有机激光二极管器件、有机场效应管。

1. 一种新颖螺芴氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于该材料为 2 位取代的螺芴-9,9'-氧杂蒽,具有如化学式 1 结构,

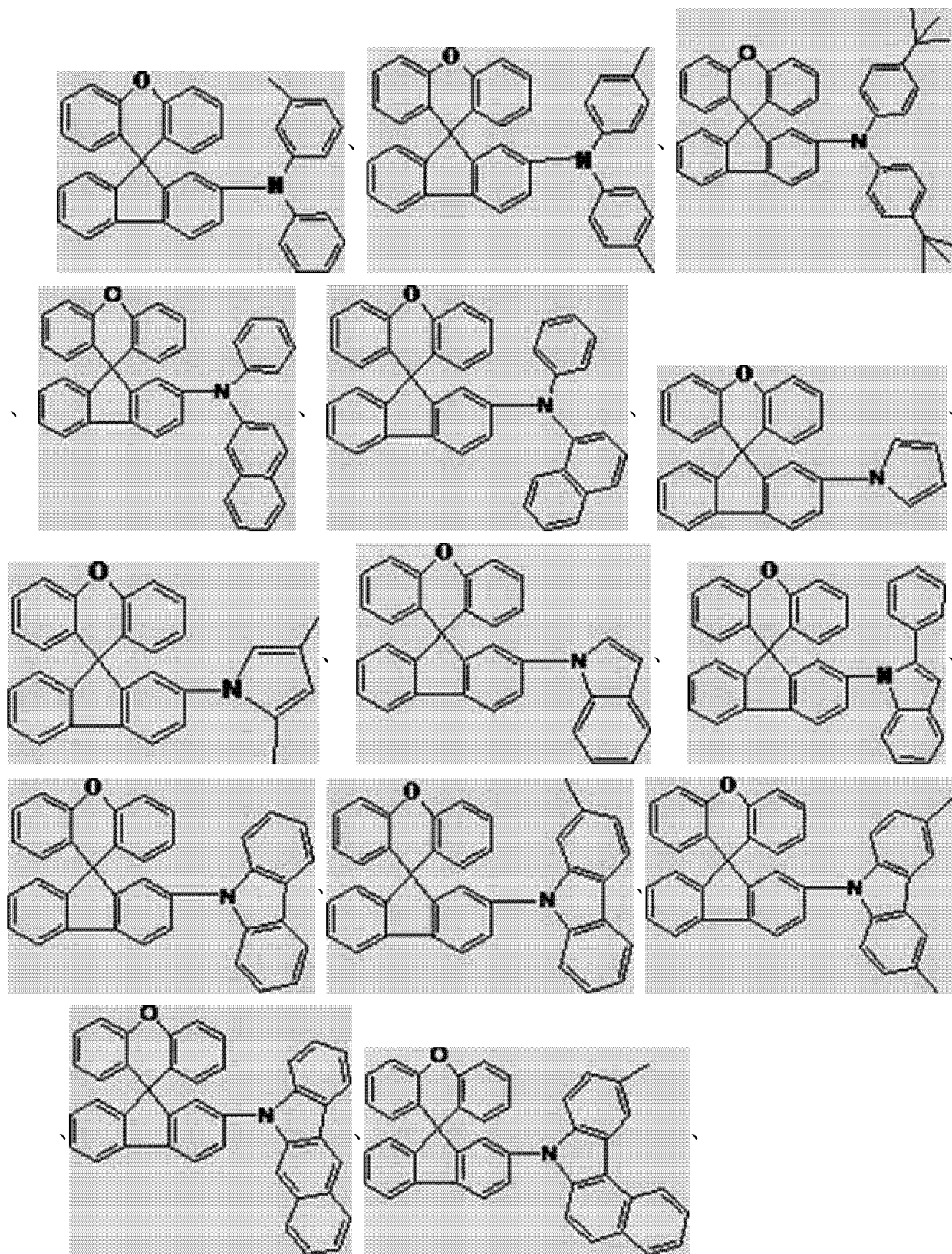


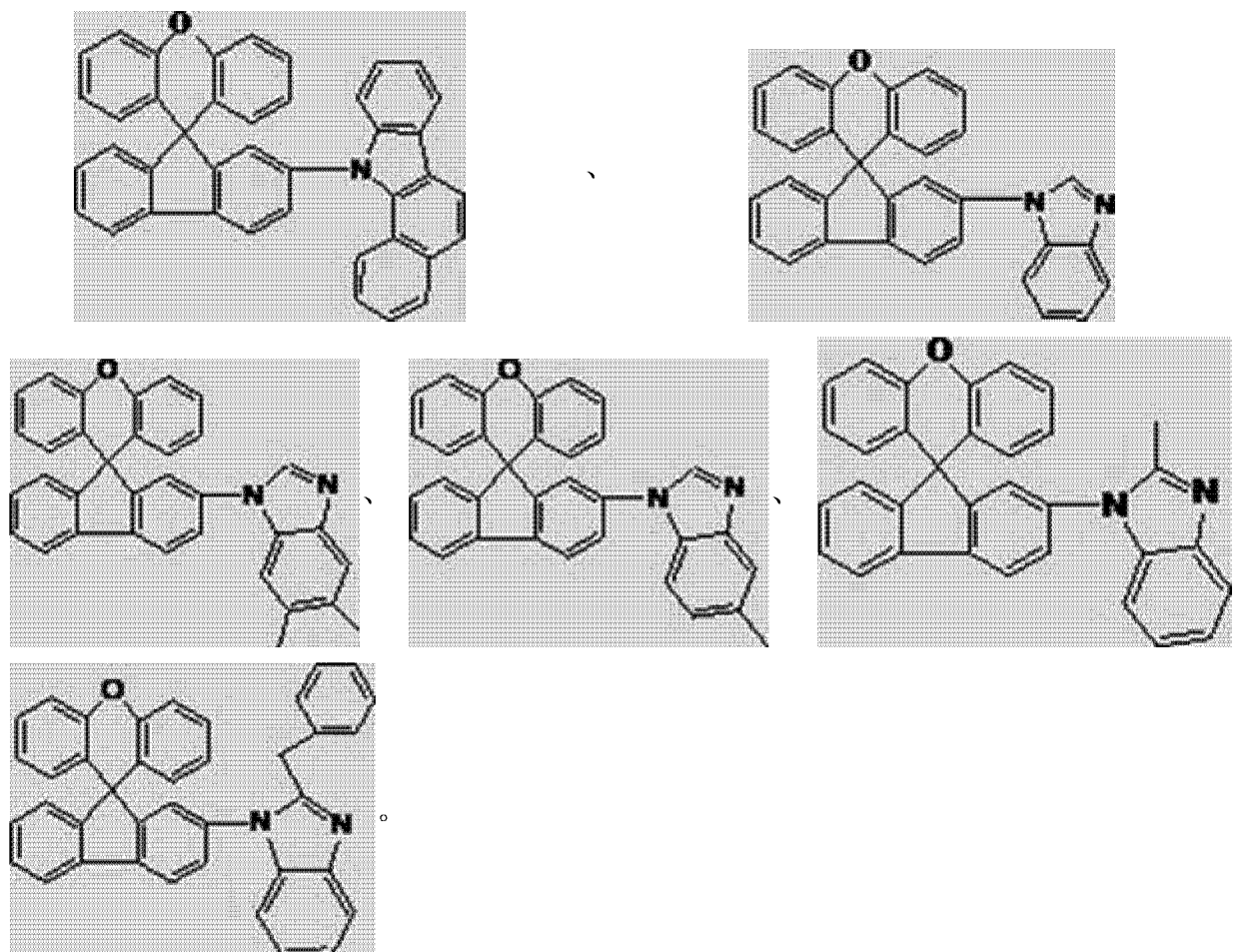
式中:R表示仲胺基、吡咯基、呋喃基、咪唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团。

2. 根据权利要求 1 所述的一种新颖螺茛苣氧杂蒽类有机发光材料及其制备, 其特征在于, 所述的化学式侧基 R 对应原料优选为:



3. 根据权利要求 1 所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备, 其特征在于该化合物具有如下结构:





4. 根据权利要求1所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于所述材料的制备包括如下步骤:

(1) 将化合物 2-溴螺茛-9,9'-氧杂蒽、强碱和化合物 R-H 加入干燥的弱极性溶剂中,室温下搅拌一定时间;

(2) 将有机钯催化剂和有机膦催化剂加入干燥的弱极性溶剂中搅拌;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)溶液混合搅拌回流;

(4) 反应结束,冷却至室温,萃取、水洗涤、干燥、过滤、旋蒸,用淋洗剂进行柱层析,分离出高纯度化合物1。

5. 根据权利要求4所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于所述步骤(1)的强碱为叔丁醇钠、叔丁醇钾、乙醇钠、乙醇钾、正丁醇钠、正丁醇钾;所述步骤(1)的弱极性溶剂为甲苯、THF、DMF、DMSO、DMA的一种或几种的混合物;所述步骤(2)的有机钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$,有机膦催化剂为三甲基膦、三苯基膦、三叔丁基膦;所述步骤(4)的淋洗剂为二氯甲烷与石油醚的混合物。

6. 根据权利要求4所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于所述步骤(1)的强碱与化合物 2-溴螺茛-9,9'-氧杂蒽的物质的量比为 1:1~2:1,化合物 R-H 与 2-溴螺茛-9,9'-氧杂蒽的物质的量比为 0.8:1~2:1。

7. 根据权利要求4所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于所述步骤(1)搅拌时间为 5 min~10 h;步骤(3)的回流时间为 5 h~20 h。

8. 根据权利要求1所述的一种新颖螺茛氧杂蒽类有机发光材料及其制备,其特征在于

所述材料发蓝光。

一种新颖螺芴氧杂蒽类有机发光材料及其制备

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,涉及一种一步法高效合成一种新颖的 2 位取代的螺芴-9,9'-氧杂蒽化合物,使其可以在有机电致发光领域得到应用。

背景技术

[0002] 作为现代科技极其重要的一部分,平板显示技术对人类生活和生产的影响越来越显著,有关的研究也越来越引起人们的重视。单色阴极射线显示器(CRT)、彩色液晶显示器(LCD)、等离子平面显示器件(PDP)、场致发光显示器件(FED)等主流显示技术发生了巨大的变化,但是都存在无法弥补的缺点,已无法满足人们在信息化社会中对更轻巧灵便、性能更加优异的高性能平板显示器的需求。

[0003] 有机电致发光器件(OLED)具有超轻薄、全固化、自发光、颜色丰富、响应快、驱动电压低、低功耗、效率高、生产成本低、温度特性好、材料选择范围宽及可实现柔软显示等诸多突出的性能优点,有望成为新一代平板显示技术的核心部件,从而成为有机电子学和光电子信息领域的研究热点之一。

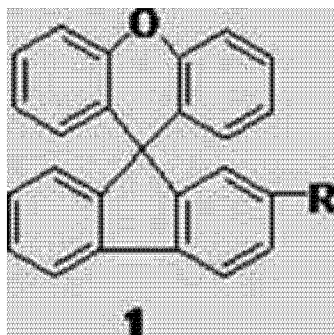
[0004] 早在 20 世纪初,人们就发现了有机电致发光现象。1963 年 Pope 等第一次报导了基于单晶蒽的电致发光器件,但是单晶的厚度达 20 μm ,驱动电压高达 400 V,因此未能引起广泛的研究兴趣。1987 年美国柯达公司的邓青云等人用 8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光层,得到了在较低直流电压(约 10 V)驱动下,高亮度的有机 EL 器件后,引起了各国科学家的极大兴趣,1990 年剑桥大学 Burroughes 等人首次报导了高分子聚对苯乙炔(PPV)的电致发光,1992 年 Uchida 等首次发现蓝光材料聚烷基芴,也是蓝光发光材料领域中的一项重大突破。

[0005] 螺芴氧杂蒽具有较好的发光量子效率和电荷传输性能,较好的热稳定性和形态稳定性。以螺芴氧杂蒽为结构基元作为核构建有机材料有望成为实用有机光电子材料。然而相关专利都是以含酚羟基的螺芴氧杂蒽内核的光电材料,以含仲胺基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物的螺芴氧杂蒽内核的光电材料未见报道。因此,本发明通过简单的一步法合成一系列基于螺芴氧杂蒽为核以仲胺基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团为取代基的材料,发蓝光,在电子或光电材料方面有广泛的应用前景。

发明内容

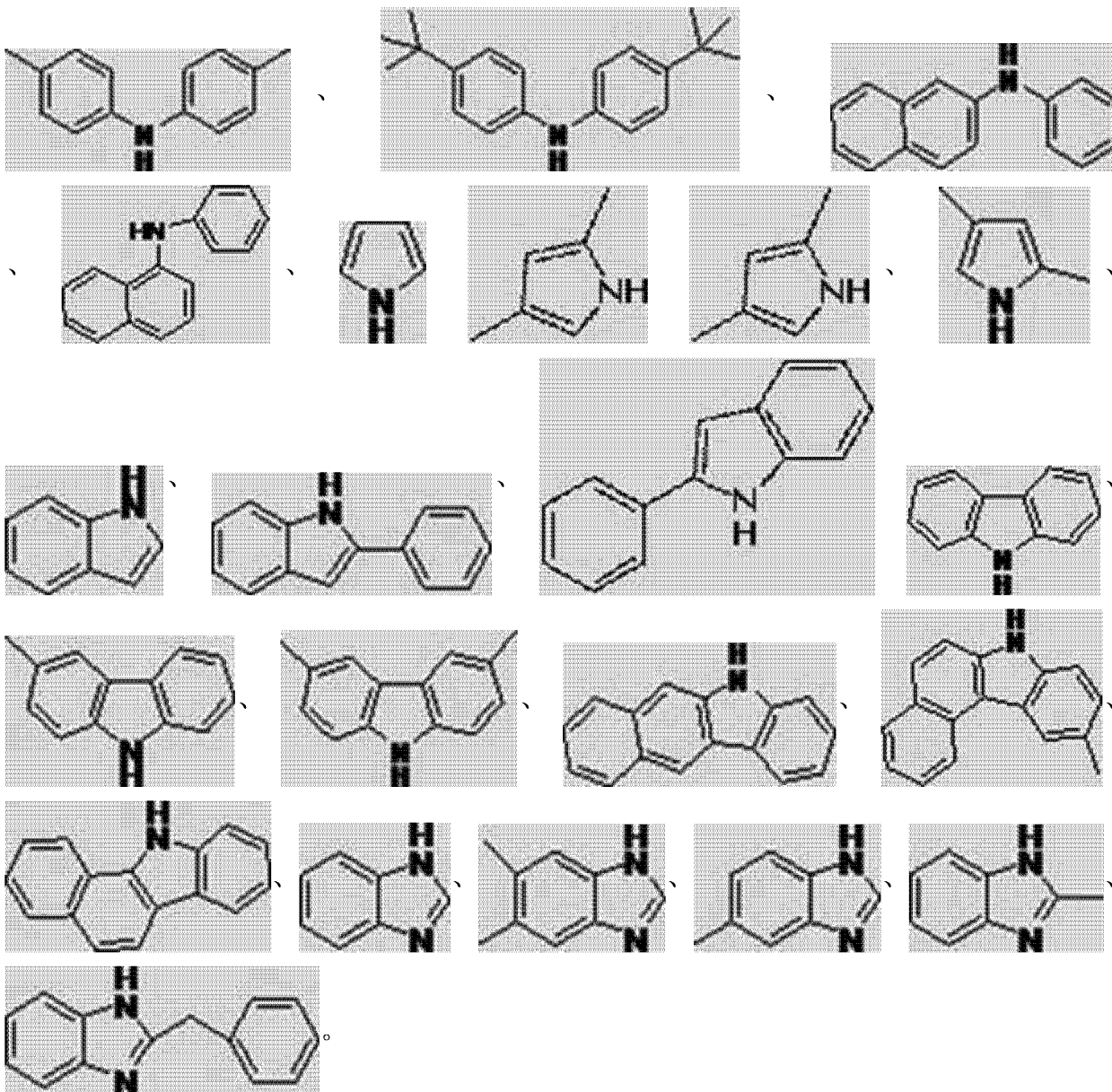
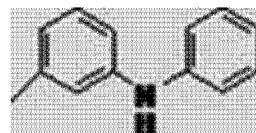
[0006] 技术问题:本发明的目的在于提供一种新颖螺芴氧杂蒽类有机发光材料及其制备,2 位取代的螺芴氧杂蒽,取代基为仲胺基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团。制备系列螺芴氧杂蒽类有机发光材料,可用于有机电致发光器件的发光层。

[0007] 技术方案:本发明是一种新颖螺芴氧杂蒽类有机发光材料及其制备,该材料为 2 位取代的螺芴-9,9'-氧杂蒽,具有如化学式 1 结构,

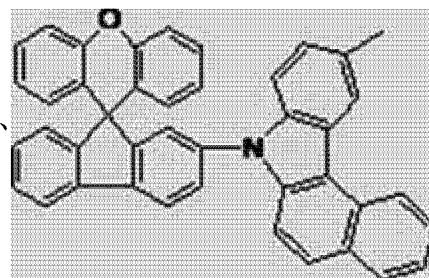
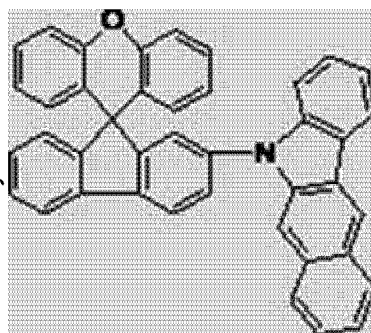
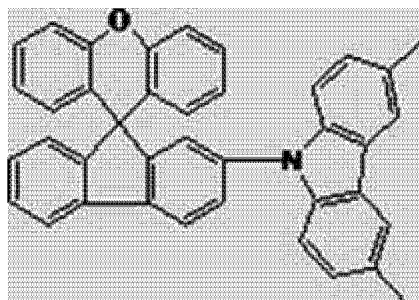
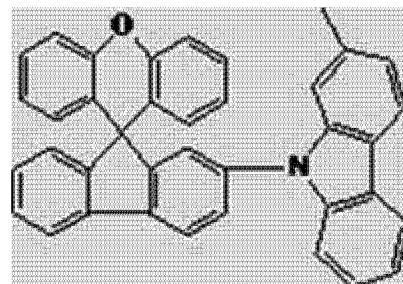
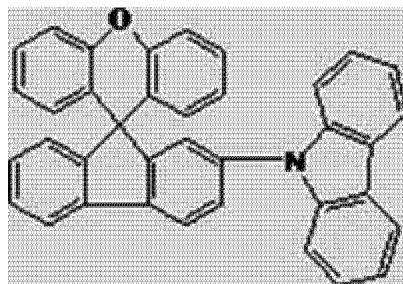
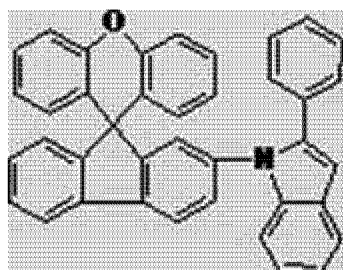
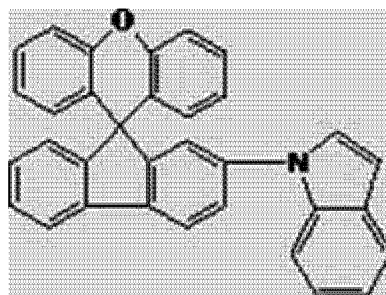
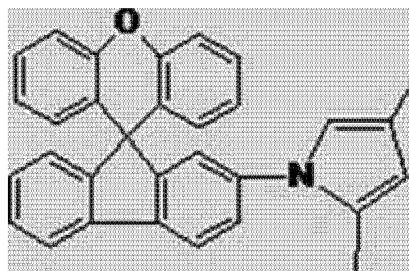
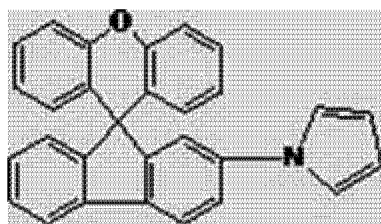
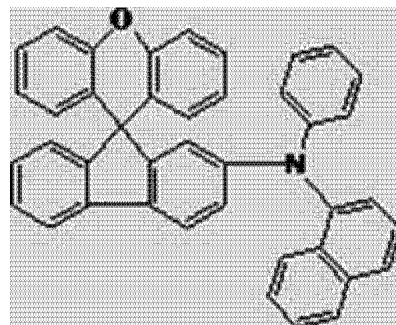
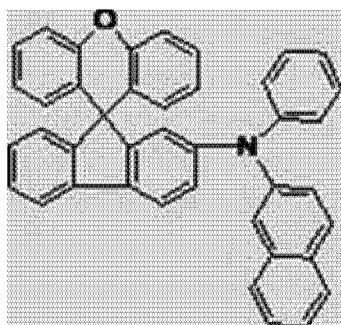
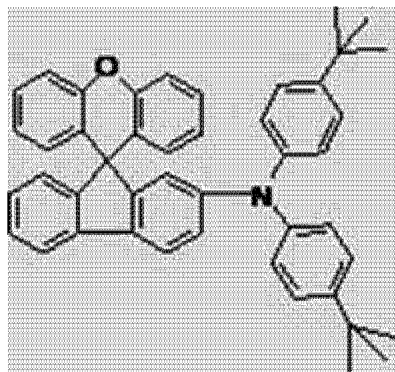
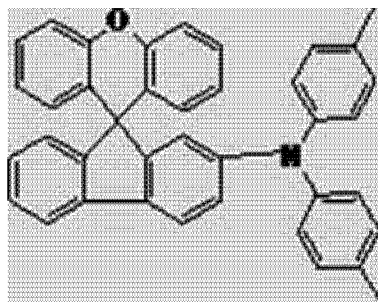
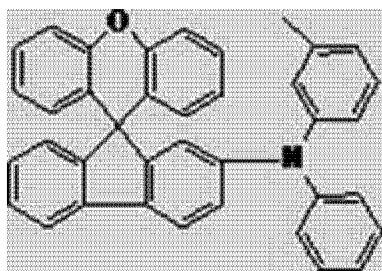


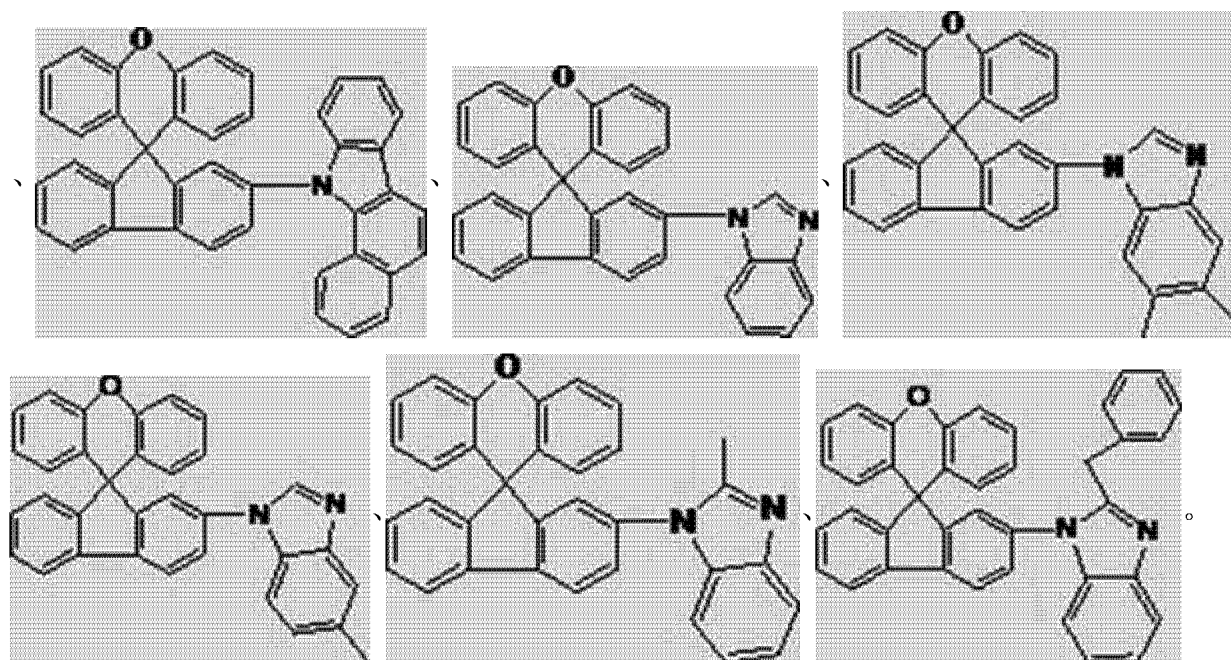
式 1 中 :R 表示仲胺基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团。

[0008] 作为优选, 上述的化学式 1 中 R 对应原料为:



[0009] 作为优选, 上述的化学式 1 具体结构如下:





[0010] 上述的材料的制备方法包括如下步骤：

(1) 将化合物 2-溴螺芴-9,9'-氧杂蒽、强碱和化合物 R-H 加入干燥的弱极性溶剂中，室温下搅拌一定时间；

(2) 将有机钯催化剂和有机膦催化剂加入干燥的弱极性溶剂中搅拌；

(3) 将步骤(1)和步骤(2)溶液混合搅拌回流；

(4) 反应结束，冷却至室温，萃取、水洗涤、干燥、过滤、旋蒸，用淋洗剂进行柱层析，分离出高纯度产物 1。

[0011] 上述的材料的制备方法，所述步骤(1)的强碱为叔丁醇钠、叔丁醇钾、乙醇钠、乙醇钾、正丁醇钠、正丁醇钾；所述步骤(1)的弱极性溶剂为甲苯、THF、DMF、DMSO、DMA 的一种或几种的混合物；所述步骤(2)的有机钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ，有机膦催化剂为三甲基膦、三苯基膦、三叔丁基膦；所述步骤(4)的淋洗剂为二氯甲烷与石油醚的混合物。

[0012] 上述的材料的制备方法，所述步骤(1)的强碱与化合物 2-溴螺芴-9,9'-氧杂蒽的物质的量比为 1:1~2:1，化合物 R-H 与 2-溴螺芴-9,9'-氧杂蒽的物质的量比为 0.8:1~2:1。

[0013] 上述的材料的制备方法，所述步骤(1)搅拌时间为 5 min~10 h；步骤(3)的回流时间为 5h~20 h。

[0014] 上述的材料，其特征在于该材料发蓝光。

[0015] 有益效果：

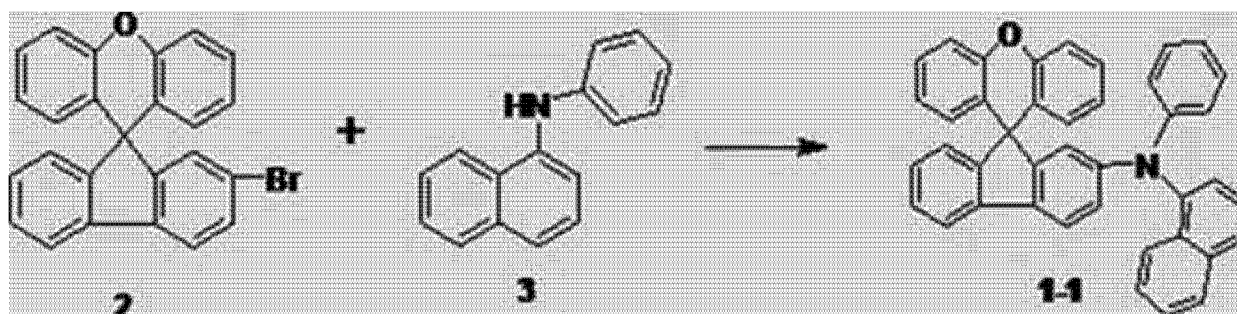
本发明专利通过简单的一步法合成一系列新的化合物，该方法简单，对反应条件温和，易实现工业化大量生产。该类化合物发蓝光，可以应用于发光材料，同时，该类材料可以作为空穴传输材料、电子传输材料等，有望广泛应用于有机发光二极管器件、有机电存储器件、有机太阳能电池、有机激光二极管器件、有机场效应管。

具体实施方式

[0016] 为了更好的理解本发明的内容，下面通过具体的实施来进一步说明本发明的技术

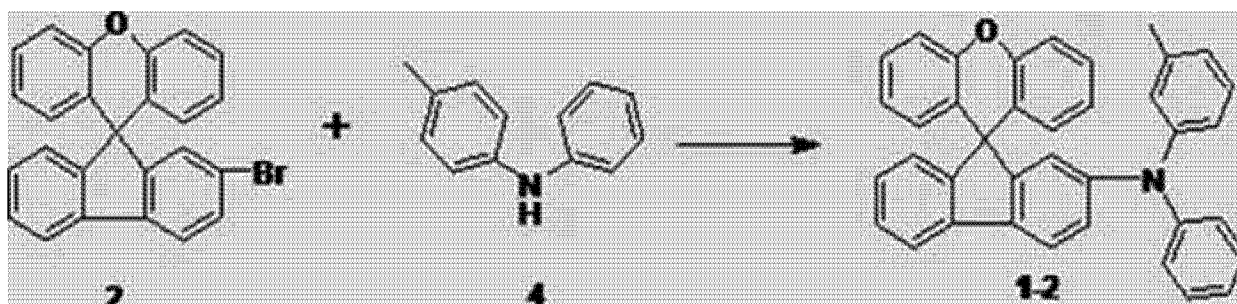
方案,包括具体的合成路线。但这些实施例并不限制本发明。

[0017] 实施例 1:化合物 1-1 的合成



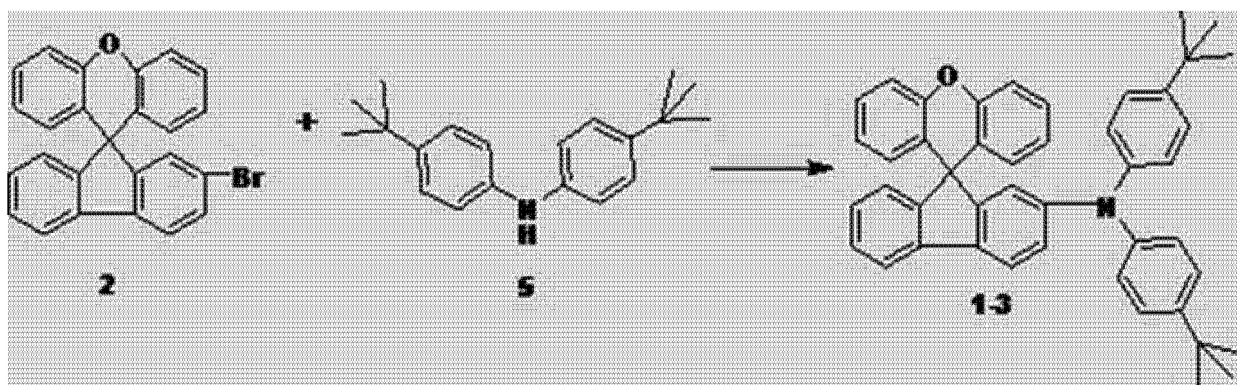
在 50mL 三颈烧瓶中,加入化合物 2 (1.72 g, 4.1 mmol)、化合物 3 (0.90 g, 4.1 mmol) 和叔丁醇钠(0.47 g, 4.9 mmol)于 15 mL 无水甲苯溶液中,室温下搅拌 30 min,配制出溶液 a。在 10 mL 干燥的无水甲苯中加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23 mg, 0.1 mmol)和三叔丁基膦(83 mg, 0.41 mmol),配制出溶液 b。将溶液 b 加入溶液 a 中,回流 10 h。冷却至室温,用甲苯萃取,水洗涤,有机层用干燥的 MgSO_4 除去水分,过滤,旋蒸。10 mL 1:10 的二氯甲烷和石油醚的混合溶剂作为洗脱剂进行柱层析,得到白色固体,产率为 55%,波长为 254 nm 的紫外灯照射发蓝光,HPLC(100% 甲醇), $R_t = 6.18 \text{ min}$;Ms Calcd :549 ;Ms Found :550 $(\text{M}+1)^+$ 。

[0018] 实施例 2:化合物 1-2 的合成



在 50mL 三颈烧瓶中,加入化合物 2 (1.72 g, 4.1 mmol)、化合物 4 (0.75 g, 4.1 mmol) 和叔丁醇钠(0.47 g, 4.9 mmol)于 15mL 无水甲苯溶液中,室温下搅拌 30 min,配制出溶液 a。在 10 mL 干燥的无水甲苯中加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23 mg, 0.1 mmol)和三叔丁基膦(83 mg, 0.41 mmol),配制出溶液 b。将溶液 b 加入溶液 a 中,回流 10 h。冷却至室温,用甲苯萃取,水洗涤,有机层用干燥的 MgSO_4 除去水分,过滤,旋蒸。10 mL 1:10 的二氯甲烷和石油醚的混合溶剂作为洗脱剂进行柱层析,得到白色固体,产率为 55%,波长为 254 nm 的紫外灯照射发蓝光,HPLC(100% 甲醇), $R_t = 6.43 \text{ min}$;Ms Calcd :513 ;Ms Found :514 $(\text{M}+1)^+$ 。

[0019] 实施例 3:化合物 1-3 的合成



在 50mL 三颈烧瓶中,加入化合物 2 (1.72 g,4.1 mmol)、化合物 5 (1.15 g,4.1 mmol) 和叔丁醇钠(0.47 g,4.9 mmol)于 15mL 无水甲苯溶液中,室温下搅拌 30 min,配制出溶液 a。在 10mL 干燥的无水甲苯中加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23 mg,0.1 mmol)和三叔丁基膦(83 mg,0.41 mmol),配制出溶液 b。将溶液 a 加入溶液 b 中,回流 10 h。冷却至室温,用甲苯萃取,水洗涤,有机层用干燥的 MgSO_4 除去水分,过滤,旋蒸。10 mL 1:10 的二氯甲烷和石油醚的混合溶剂作为洗脱剂进行柱层析,得到白色固体,产率为 60%,波长为 254 nm 的紫外灯照射发蓝光,HPLC(100% 甲醇), $R_t=3.37$ min;Ms Calcd :611;Ms Found :612(M+1)⁺。

专利名称(译)	一种新颖螺茚氧杂蒽类有机发光材料及其制备		
公开(公告)号	CN103666455A	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201310636393.0	申请日	2013-12-03
[标]申请(专利权)人(译)	方圆环球光电技术盐城有限公司 未名光电盐城有限公司		
申请(专利权)人(译)	方圆环球光电技术盐城有限公司 未名光电盐城有限公司		
[标]发明人	刘屹东 高涛		
发明人	刘屹东 高涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D311/96 C07D405/04 H01L51/54 H01L51/30 H01L51/46		
CPC分类号	Y02E10/549		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种新颖螺茚氧杂蒽类有机发光材料及其制备，该材料涉及一类以螺茚氧杂蒽为中心单元的设计合成，在2位连接官能团的设计合成，结构通式如下：式中R代表仲胺基、吡咯基、吲哚基、呋唑基、苯并咪唑基或所述基团的衍生物基团。本发明合成方法简单，易于加工和提纯，成本低廉。所述的有机电致发光化合物发蓝光，可以应用于发光材料，同时，该类材料可以作为空穴传输材料、电子传输材料，有望广泛应用于有机发光二极管器件、有机电存储器件、有机太阳能电池、有机激光二极管器件、有机场效应管。

