



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104629716 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201310545027.4

C07D 209/86(2006.01)

(22)申请日 2013.11.07

C07D 215/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 277/66(2006.01)

申请公布号 CN 104629716 A

C07C 211/58(2006.01)

C07C 209/10(2006.01)

(43)申请公布日 2015.05.20

审查员 张亚平

(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 李贺 彭勃

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 15/56(2006.01)

C07C 13/62(2006.01)

C07C 1/32(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

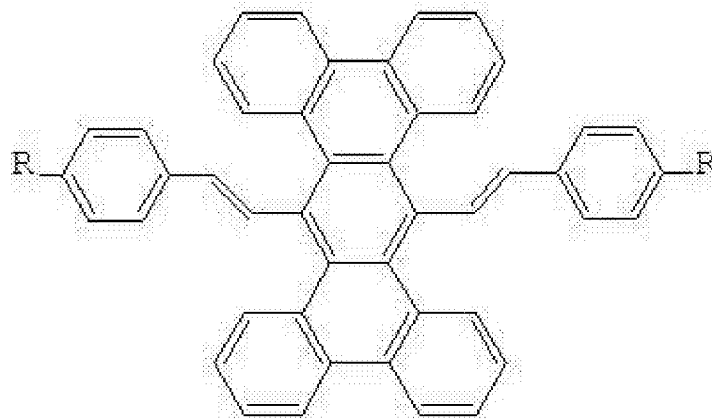
(54)发明名称

一种高效有机发光材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及的四苯并三苯烯烃类有机发光材料,可以用作有机电致发光器件结构中,该系列衍生物是以四苯并三苯类化合物为基础,通过在四苯并三苯上引入烯烃,继续引入芳胺,取代或无取代的稠环芳基,取代或无取代的芳族杂环基等取代基团,可以调节电子跃迁,满足对发光材料的需求,该类材料具有很高的发光效率,在稀溶液中的发光效率为96%左右,在薄膜中的发光效率可达到63%左右,表明该四苯并三苯烯烃类化合物具有高的发光效率。与四苯并三苯相比,本发明提供的四苯并三苯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. 一种结构通式为



的有机电致发

光材料的制备方法,其中,R基团代表由6~50个原子构成的含唑结构基团、芳族杂环基、取代的芳族杂环基或苯胺系列基团,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

将四苯并三苯溴代烯烃类衍生物、R取代基的硼酸或者胺类化合物,按比例放入反应体系中,加入碱和催化剂,保持温度在80~110℃,恒温反应15~25小时,所有的制备原料都要进行严格的脱氧处理,保证所述制备过程在无氧条件下进行,经冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代硼酸的摩尔比为1:2.5~4;所述碱为碳酸钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与碳酸钾的摩尔比为1:1.5~3,溶剂为水和甲苯,甲苯与水的体积比为2:1;所述催化剂为四(三苯基膦)钯,四(三苯基膦)钯与四苯并三苯溴代烯烃类衍生物摩尔量比为0.005~0.02:1;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代胺类化合物的摩尔比为1:2.2~2.4;所述碱为叔丁醇钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与叔丁醇钾的摩尔比为2.2~2.4:1;溶剂为甲苯;所述催化剂为乙酸钯、三叔丁基磷,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与乙酸钯的摩尔比为20~22:1,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与三叔丁基磷的摩尔比为20~22:1。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述四苯并三苯烯烃类衍生物的制备方法为:

(1)称取四苯并三苯类化合物用二氯甲烷溶解,加入NBS,升高温度至40℃,反应24小时,经浓缩、柱层析,得到6,13-二溴四苯并三苯化合物;

(2)称取镁条若干,加碘引发,加入6,13-二溴四苯并三苯的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应2小时,滴加N,N-二甲基甲酰胺,慢慢地升至室温,反应3小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含6,13-四苯并三苯二醛;

(3)按摩尔比为1:2.2称取含6,13-四苯并三苯二醛和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,在-70℃条件下,加入叔丁醇钾和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,反应1.5小时,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的溶液,反应1.5小时,升至室温,反应2小时后,经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶,得到四苯并三苯溴代烯烃类衍生物。

一种高效有机发光材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,特别涉及一种四苯并三苯烯烃类有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(以下简称OLED)及相应的研究早在20世纪60年代就开始了。1963年Pope 等人首先发现了有机物单晶蒽的电致发光现象,但由于技术条件的限制,其驱动电压高达400V,未能引起广泛的关注。1987年美国柯达公司的C.W.Tang等人用蒸镀Alq₃和HTM-2制成了一种非晶膜型器件,将驱动电压降到了20v以内,OLED才引起世人关注(US4356429)。这类器件由于具有高亮度,视角宽,光电响应速度快,电压低,功耗小,色彩丰富,对比度高,结构轻薄,工艺工程简单等优点,可广泛用于平面发光元件如平板显示器和面光源,因此得到了广泛地研究、开发和使用。

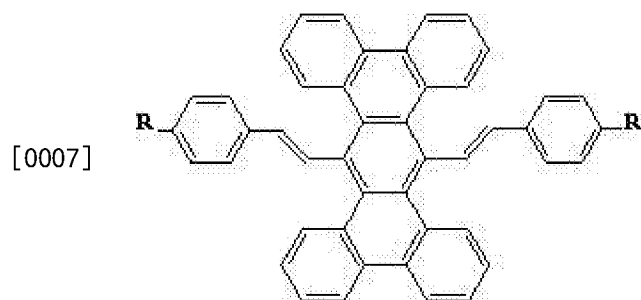
[0003] 与绿色有机电致发光器件相比,蓝色有机电致发光器件还不能够完全满足全色显示的要求。目前,蓝光有机发光材料主要集中在三芳胺体系,蒽类衍生物,咔唑衍生物,金属配合物等一些经典化合物体系,但是,现有这些蓝光有机发光材料还纯在着应用的难题,比如寿命,亮度,效率较低,无法满足产业化的需求;并且,这些材料的合成方法复杂,提纯困难,合成过程中还会用到比较有毒性的原料。因此,如何开发性能优良的蓝光有机发光材料就是当务之急。

发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种四苯并三苯烯烃类化合物、制备方法及其应用,旨在提供一种发光效率高,寿命长的有机发光材料。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种四苯并三苯烯烃类化合物,其中,所述四苯并三苯烯烃类化合物的分子结构通式如下:



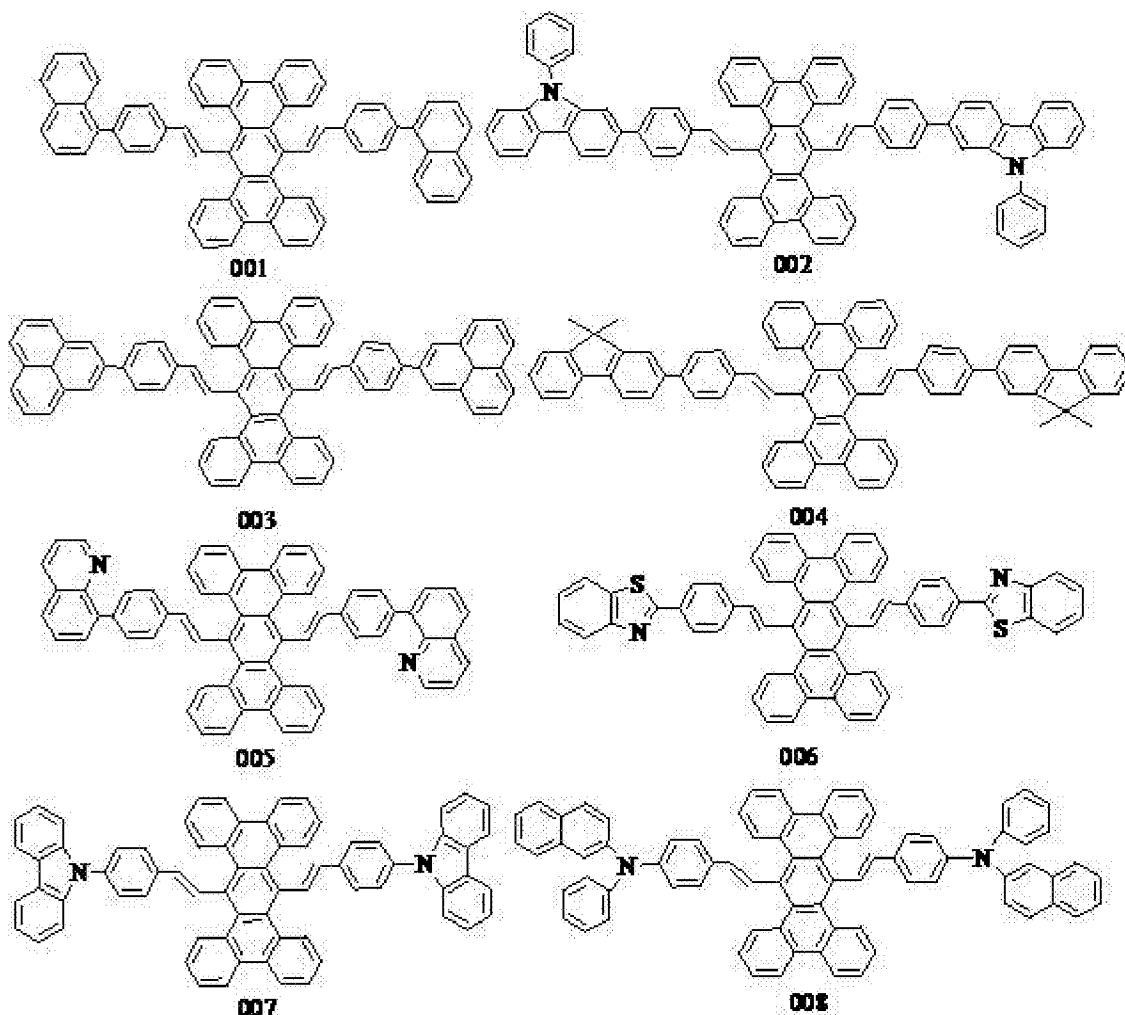
[0008] 其中,R基团代表由6-50个原子构成的苯基、联苯基、萘基、芳香氨基、咔唑、取代咔唑、N-苯基、喹啉、噻唑基、噻吩基、芳香氨基、含唑结构基团、芳族杂环基、取代的芳族杂环基或苯胺系列基团。

[0009] 所述的四苯并三苯烯烃类有机发光材料,其中,所述R基团包括2-萘基、9-苯基-9H-咔唑基、9-非那烯基、9,9-二甲基芴基、2-喹啉基、2-苯并噻唑基、9-咔唑基、苯基萘胺

基。

[0010] 本发明的式(1)表示的四苯并三苯烯烃有机发光材料具体实例如下,但不局限于以下实例给出的这些化合物。

[0011]



[0012] 以上是一些具体化合物的分子结构式,但是本发明所提供的四苯并三苯烯烃类有机发光材料不局限于所列的分子结构式所示的化合物,凡是R基取代的四苯并三苯烯烃的系列化合物都包含在本发明所提供的四苯并三苯烯烃类有机发光材料内。

[0013] 本发明中还提供所述四苯并三苯烯烃类有机发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

[0014] (1)称取四苯并三苯类化合物用二氯甲烷溶解,加入NBS,升高温度至40℃,反应24小时,经浓缩、柱层析,得到6,13-二溴-四苯并三苯化合物;

[0015] (2)称取镁条若干,加碘引发,加入6,13-二溴-四苯并三苯的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应2小时,滴加N,N-二甲基甲酰胺,慢慢地升至室温,反应3小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含6,13-四苯并三苯二醛;

[0016] (3)按摩尔比为1:2.2称取含6,13-四苯并三苯二醛和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,在-70℃条件下,加入叔丁醇钾和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,反应1.5小时,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的溶液,反应1.5小时,升至室温,反应2小时后,经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶,得到四苯并三苯溴代烯烃类衍生物。

[0017] (4)将四苯并三苯溴代烯烃类衍生物、R取代基的硼酸或者胺类化合物,按比例放入反应体系中,加入碱和催化剂,保持温度在80~110℃,恒温反应15~25小时。所有的制备原料都要进行严格的脱氧处理,保证所述制备过程在无氧条件下进行。经冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料;

[0018] 所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代硼酸的摩尔比为1:2.5~4;所述碱为碳酸钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与碳酸钾的摩尔比为1:1.5~3,所述溶剂为水和甲苯,甲苯与水的体积比为2:1;所述催化剂为四(三苯基膦)钯,四(三苯基膦)钯与四苯并三苯溴代烯烃类衍生物摩尔量比为0.005~0.02:1;

[0019] 所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代胺类化合物的摩尔比为1:2.2~2.4;所述碱为叔丁醇钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与叔丁醇钾的摩尔比为2.2~2.4:1;所述溶剂为甲苯;所述催化剂为乙酸钯、三叔丁基磷,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与乙酸钯的摩尔比为20~22:1,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与三叔丁基磷的摩尔比为20~22:1。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 本发明制备得到的四苯并三苯烯烃类有机发光材料,可以用作有机电致发光器件结构中,该系列衍生物是以四苯并三苯类化合物为基础,通过在四苯并三苯上引入烯烷基,取代或无取代的稠环芳基,取代或无取代的芳族杂环基等取代基团,可以调节电子跃迁,满足对发光材料的需求,该类材料具有很高的发光效率,在稀溶液中的发光效率为96%左右,在薄膜中的发光效率可达到63%左右。

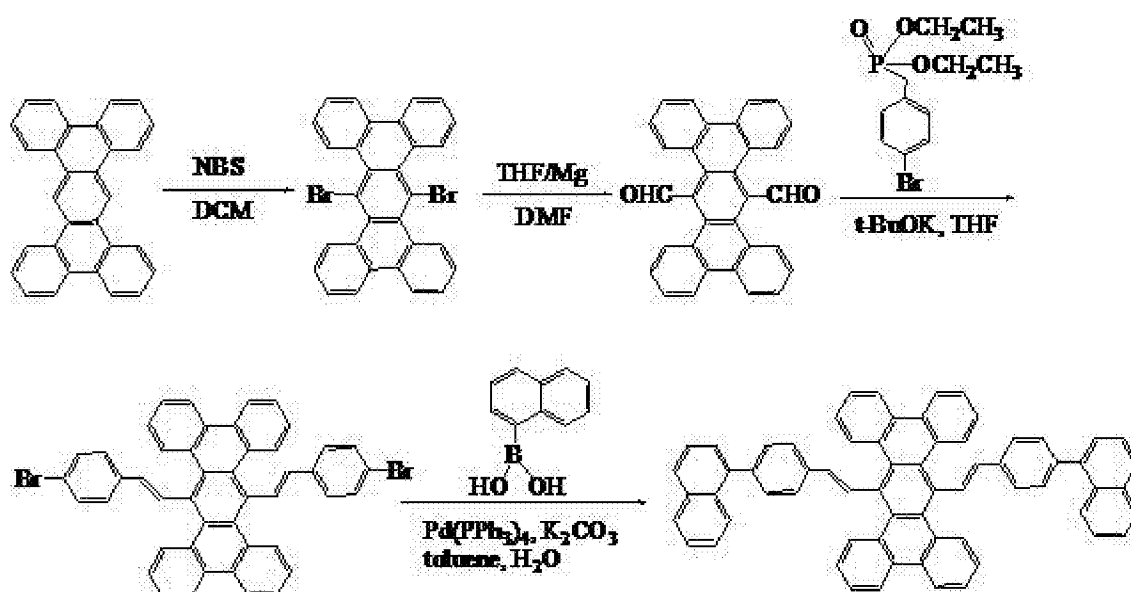
具体实施方式

[0022] 本发明提供的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料,是以四苯并三苯类化合物、4-溴苄基亚磷酸二乙酯及R取代基为原料,反应得到含有R取代基的四苯并三苯烯烃类化合物,其具体合成路线如下:

[0023] 实施例1:化合物001 的合成

[0024] 具体合成路线如下式所示:

[0025]



[0026] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高

到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0027] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

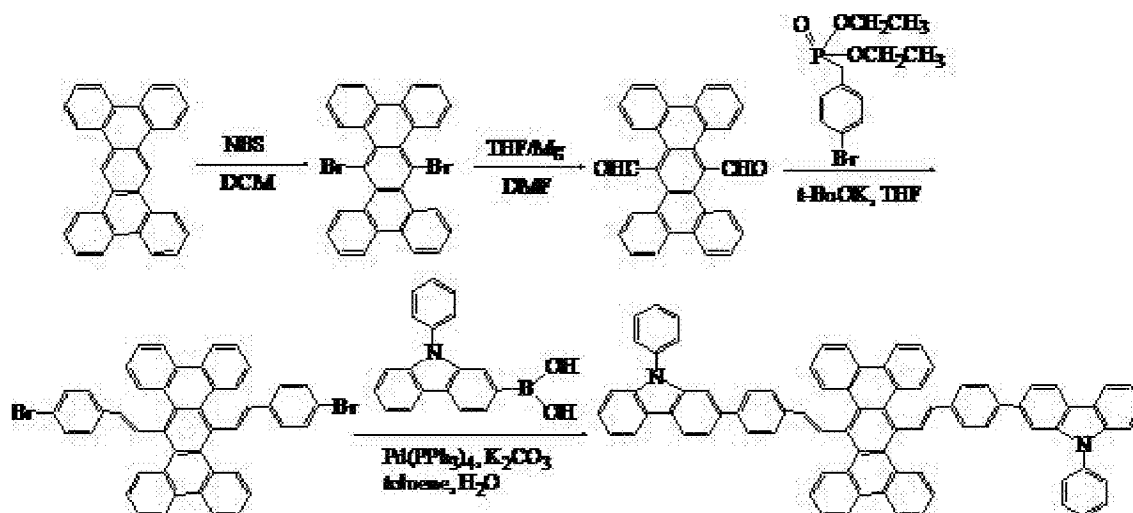
[0028] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0029] (4)将萘硼酸20.12g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾9.70g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯0.27g,反应升温到100℃,反应20小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品29.3g白色固体化合物001,产率大于75%。HPLC纯度大于99%。质谱计算值为835.04;测试值为835.04。元素分析:计算值为C:94.93%;H:5.07%;测试值为C:94.92%;H:5.08%;

[0030] 实施例2:化合物002 的合成

[0031] 具体合成路线如下式所示:

[0032]



[0033] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0034] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰

水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

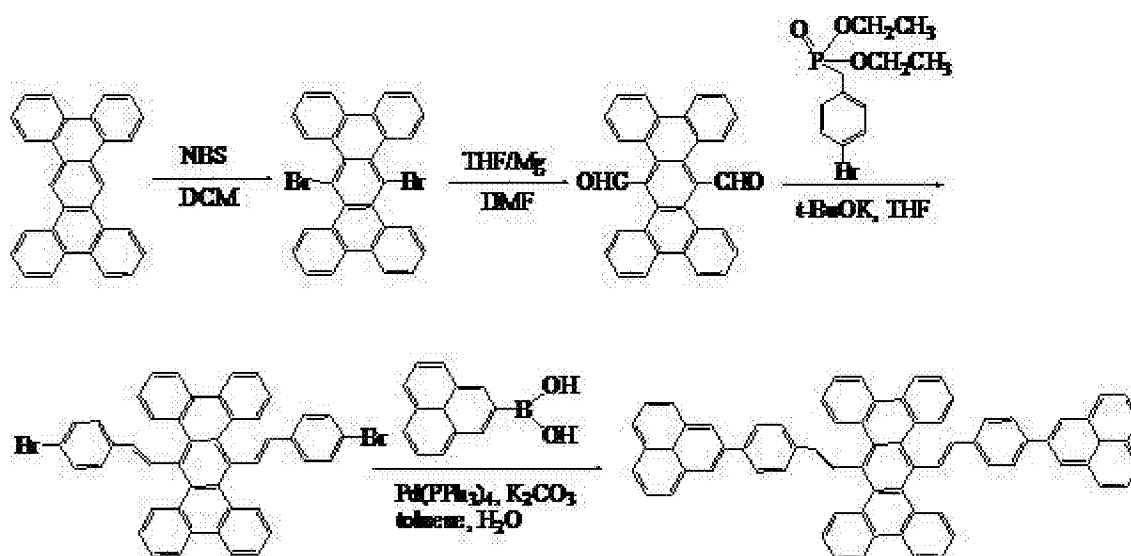
[0035] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0036] (4)将N-苯基吡唑-2-硼酸34.93g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾10.99g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯1.08g,反应升温到100℃,反应28小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品34.89g米白色固体化合物002,产率大于70%。HPLC纯度大于99%。质谱计算值为1065.30;测试值为1065.31。元素分析:计算值为C:92.45%;H:4.92%;N:2.63%。测试值为C:94.44%;H:4.93%;N:2.63%;

[0037] 实施例3:化合物003 的合成

[0038] 具体合成路线如下式所示:

[0039]



[0040] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0041] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食

盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

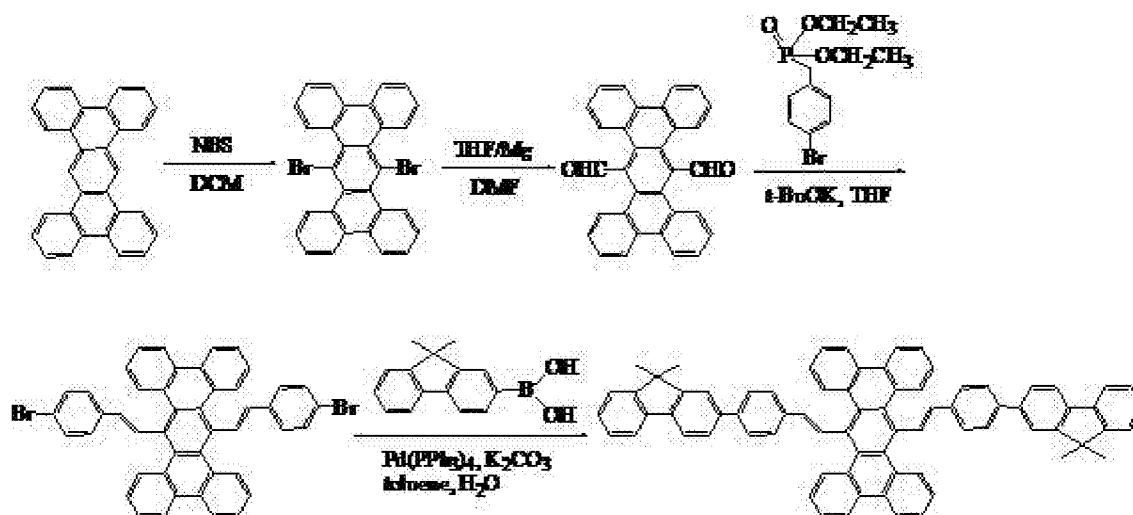
[0042] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0043] (4)将非那烯硼酸29.48g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾12.93g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯0.54g,反应升温到100℃,反应22小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品30.27g米白色固体化合物003,产率大于70%。HPLC纯度大于99%。质谱计算值为911.14;测试值为911.16。元素分析:计算值为C:94.91%;H:5.09%;测试值为C:94.90%;H:5.10%;

[0044] 实施例4:化合物004 的合成

[0045] 具体合成路线如下式所示:

[0046]



[0047] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0048] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

[0049] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三

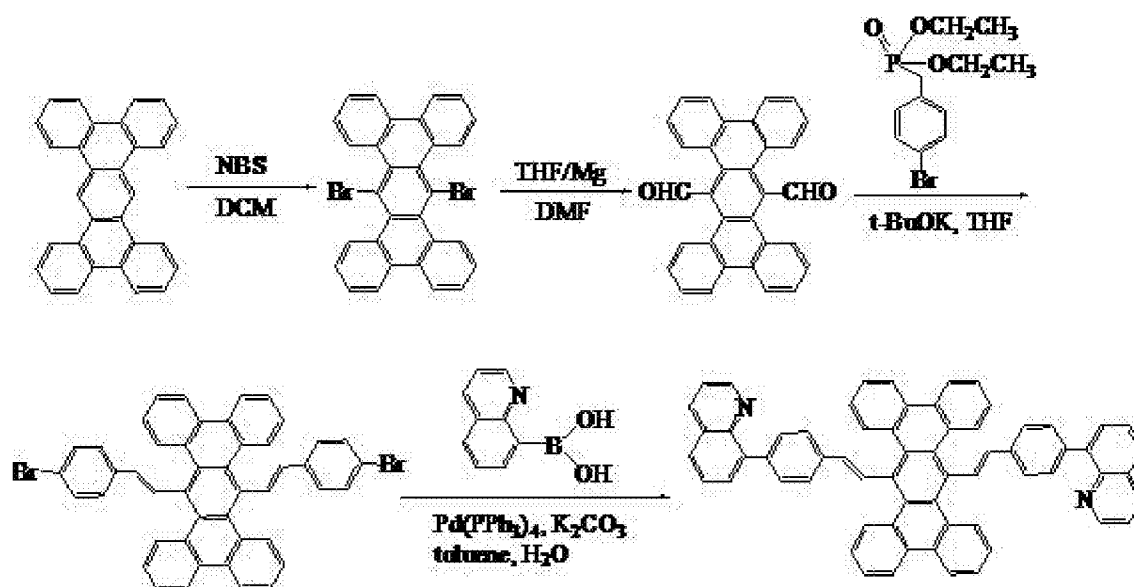
苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0050] (4)将9,9-二甲基芴硼酸37.88g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾15.52g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基膦)钯0.76g,反应升温到100℃,反应24小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品31.68g米白色固体化合物004,产率大于70%。HPLC纯度大于98%。质谱计算值为967.24;测试值为967.22。元素分析:计算值为C:94.37%;H:5.63%;测试值为C:94.38%;H:5.62%;

[0051] 实施例5:化合物005 的合成

[0052] 具体合成路线如下式所示:

[0053]



[0054] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0055] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

[0056] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,

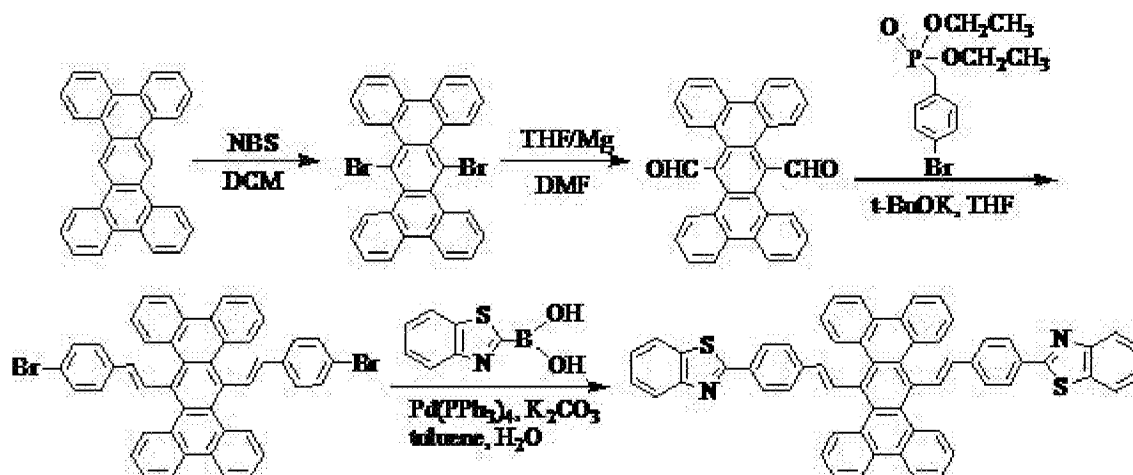
对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0057] (4)将8-喹啉硼酸22.66g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾11.64g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯0.43g,反应升温到100℃,反应20小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品29.37g浅粉色固体化合物005,产率大于75%。HPLC纯度大于99%。质谱计算值为837.02;测试值为837.01。元素分析:计算值为C:91.84%;H:4.82%;N:3.35%;测试值为C:91.84%;H:4.83%;N:3.34%;

[0058] 实施例6:化合物006 的合成

[0059] 具体合成路线如下式所示:

[0060]



[0061] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0062] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

[0063] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

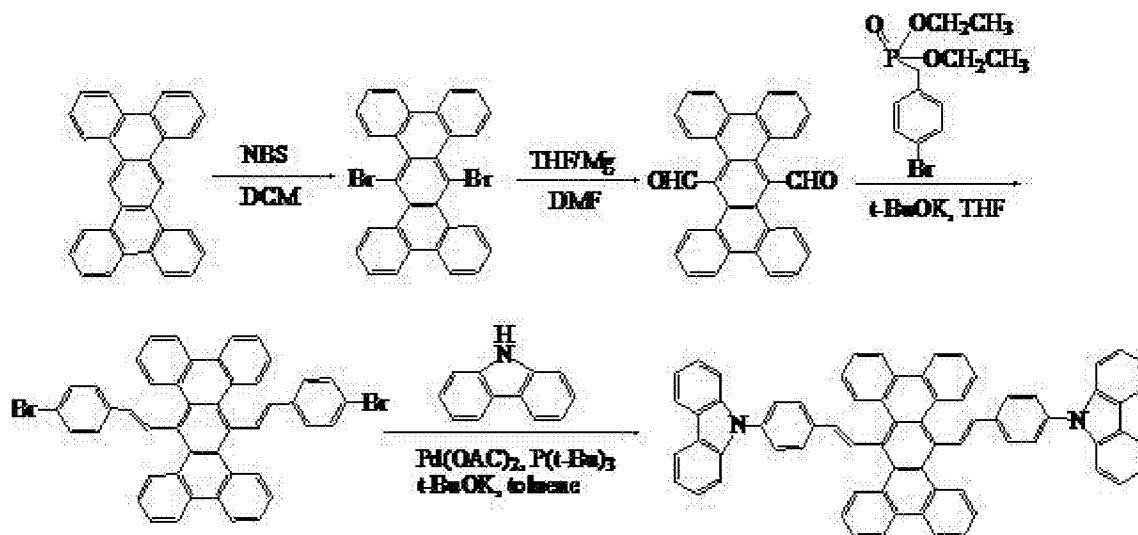
[0064] (4)1,3-苯并噻唑-2-硼酸26.80g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾12.93g放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯

0.65g,反应升温到100℃,反应26小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品29.80g浅黄色固体化合物006,产率大于75%。HPLC纯度大于99%。质谱计算值为849.07;测试值为819.06。元素分析:计算值为C:84.87%;H:4.27%;N:3.30%;S:7.55%;测试值为C:84.86%;H:4.28%;N:3.31%;S:7.54%;

[0065] 实施例7:化合物007 的合成

[0066] 具体合成路线如下式所示:

[0067]



[0068] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0069] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

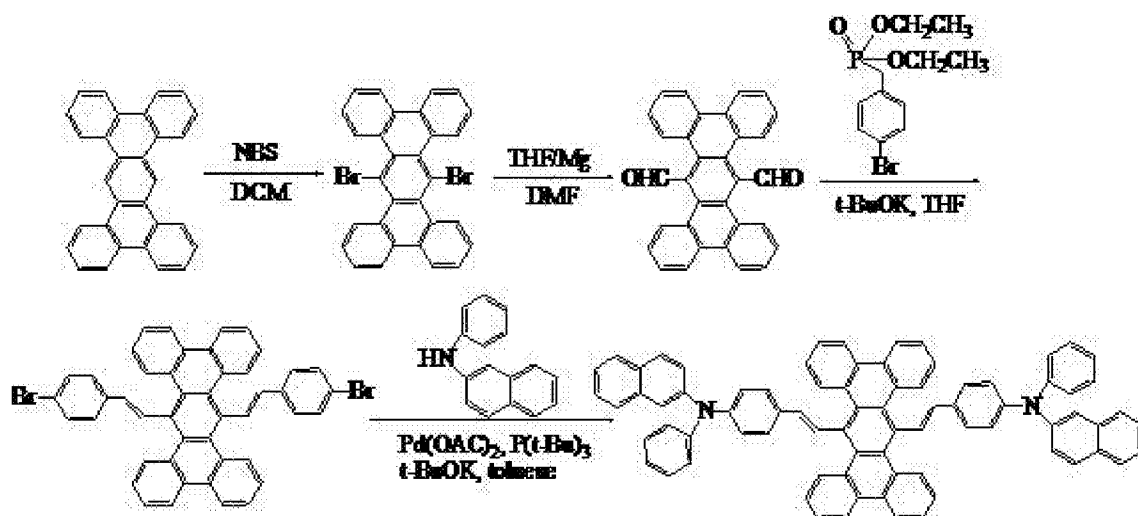
[0070] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0071] (4)将上述中间体及咔唑17.21g,叔丁醇钾11.55g,乙酸钡(II)0.48g,三叔丁基磷0.43g,用150ml甲苯溶解,在氮气保护下,于110℃反应20小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗产物,再用甲苯对得到的固体进行重结晶,干燥,得到31.19g浅黄色固体化合物007,产率70%以上,HPLC纯度大于99%。质谱:计算值为913.11;测试值为913.13。元素分析:计算值为C:92.08%;H:4.86%;N:3.07%;测试值为C:92.06%;H:4.87%;N:3.08%。

[0072] 实施例8:化合物008的合成

[0073] 具体合成路线如下式所示:

[0074]



[0075] (1)称取四苯并三苯37.8g,用200mL二氯甲烷溶解后,加入NBS 39.16g,温度升高到40℃,搅拌反应24小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到41.83g浅黄色固体6,13-二溴四苯并三苯。

[0076] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液30ml,镁条3.74g,碘2粒,格氏试剂引发后,加入41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液100ml,在冰水浴条件下,反应3小时,向该反应液中滴加12ml无水N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应3小时。加入1M盐酸,150ml乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到27.11g米白色固体6,13-四苯并三苯二醛。

[0077] (3)在氮气保护条件下,加入4-溴苄基亚磷酸二乙酯42.16g及四氢呋喃溶液100ml,冷却到-75℃后,加入叔丁醇钾15.4g,反应2小时后,向反应液中滴加6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液20ml,继续反应2小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应2小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到34.65g浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0078] (4)将上述中间体及2-萘基苯基胺24.62g,叔丁醇钾12.60g,乙酸钼(II)0.53g,三叔丁基磷0.47g,用200ml甲苯溶解,在氮气保护下,于120℃反应24小时。过滤反应溶液,用硅胶色谱精制得到的粗产物,再用甲苯对得到的固体进行重结晶,干燥,得到33.32g浅粉色固体化合物008,产率70%以上,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为1017.26;测试值为1017.25。元素分析:计算值为C:92.09%;H:5.15%;N:2.75%;测试值为C:92.10%;H:5.16%;N:2.77%。

[0079] 应用实例

[0080] 分别将对样品四苯并三苯和样品001-008配制成浓度为 1×10^{-6} mol/L的稀溶液,使用Edinburdh-FLS920(稳态/瞬态荧光光谱仪)设备使用旋涂法将溶液制作成薄膜,分别

测试上述稀溶液和薄膜的发光效率,具体数据如表1。

[0081] 表1 实施例中获得化合物001-008的发光率

[0082]

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率	HLPC 纯度
对比样品	91%	55%	>99%
化合物 001	96%	62%	>99%
化合物 002	95%	60%	>99%
化合物 003	96%	58%	>99%
化合物 004	92%	61%	>98%
化合物 005	96%	63%	>99%
化合物 006	95%	62%	>99%
化合物 007	94%	62%	>98%
化合物 008	96%	60%	>99%

[0083] 从表1的数据可以看出,对比样品四苯并三苯在稀溶液中的发光效率为91%,薄膜中的发光效率为55%;而本发明实施例合成的四苯并三苯类化合物在稀溶液中的发光效率最高达到96%,薄膜中的发光效率最高达到63%。即本发明提供的四苯并三苯类化合物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,我们发现本发明提供的有机电致发光材料是一类发光效率较高的材料,能够满足OLED的要求,有非常好的应用前景。

[0084] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

专利名称(译)	一种高效有机发光材料及其制备和应用		
公开(公告)号	CN104629716B	公开(公告)日	2017-01-18
申请号	CN201310545027.4	申请日	2013-11-07
[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 李贺 彭勃		
发明人	马晓宇 李贺 彭勃		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/56 C07C13/62 C07C1/32 C07D209/86 C07D215/06 C07D277/66 C07C211/58 C07C209/10		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN104629716A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及的四苯并三苯烯类有机发光材料，可以用作有机电致发光器件结构中，该系列衍生物是以四苯并三苯烯类化合物为基础，通过在四苯并三苯上引入烯基，继续引入芳胺，取代或无取代的稠环芳基，取代或无取代的芳族杂环基等取代基团，可以调节电子跃迁，满足对发光材料的需求，该类材料具有很高的发光效率，在稀溶液中的发光效率为96%左右，在薄膜中的发光效率可达到63%左右，表明该四苯并三苯烯类化合物具有高的发光效率。与四苯并三苯相比，本发明提供的四苯并三苯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。

