



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103834381 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201210476615. 2

(22) 申请日 2012. 11. 21

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司
地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路
5299 号

(72) 发明人 马晓宇 王辉 李文军

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 7/10 (2006. 01)

C07F 7/08 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

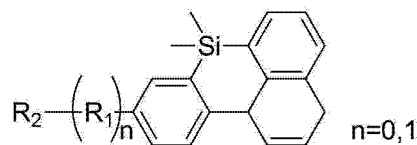
(54) 发明名称

含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用。解决现有蓝光材料无法满足工业化生产的问题。本发明提供的有机发光材料是一种基本骨架为苯并蒽类化合物,含硅的苯并蒽类溴代物与含 R_1 和 R_2 取代基的硼酸为原料,通过 Suzuki 偶联反应得到的,是一类成膜性能好,发光效率高的有机发光材料。该类有机发光材料的制备方法,反应溶剂改为常见的溶剂,便于操作,容易提纯,产率大幅度提高,降低了成本,使这系列化合物有了进一步开发应用的可能,能够满足工业化生产的需求。该类材料可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上。

1. 含硅的苯并蒽类的有机发光材料,其特征在于,该有机发光材料的结构通式如式(1)所示:



式(1);

其中, R_1 基团为 C_6-C_{14} 芳基或稠环芳基, R_2 基团为 C_8-C_{18} 芳族杂环基、 C_9-C_{15} 稠环芳基或三芳胺基。

2. 如权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类的有机发光材料,其特征在于 R_1 为无取代基、苯基、萘基或蒽基; R_2 基团为 N- 苯基-3- 咪唑基、3- 吡罗啉基、三芳胺基、2- 蒽基、2- 菲基、9,9- 二甲基-2- 芴基、2- 萘基或苯基等。

3. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 无取代基, R_2 为 N- 苯基-3- 咪唑基。

4. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 为萘基, R_2 为 3- 吡罗啉基。

5. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 为萘基, R_2 为三芳胺基。

6. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 为蒽基, R_2 为 2- 蒽基。

7. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 为蒽基, R_2 为 2- 萘基;

8. 根据权利要求 1 所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料,其特征在于, R_1 为苯基, R_2 为 9,9- 二甲基-2- 芴基。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的苯并蒽类有机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) 按摩尔比为 1:1.5~2.5 称取含硅的苯并蒽类溴代物和含 R_1 和 R_2 取代基的硼酸;

(2) 加入碳酸钠和溶剂;碳酸钠与含硅苯并蒽类溴代物的摩尔比为 3~4:1;溶剂为甲苯和水;甲苯与水的体积比为 2:1。

(3) 对反应体系脱气;

(4) 加入催化剂四(三苯基磷)钯,四(三苯基磷)钯与含硅苯并蒽类溴代物的摩尔比为 1:50~100,

(5) 将反应体系的温度升至回流,反应 24~30 小时;

(6) 冷却,抽滤,洗涤,干燥后,得到所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料。

10. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机发光材料的应用,其特征在于,该材料可作为发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上。

含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,具体涉及一种含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 新型有机及高分子光电材料的制备与器件设计是目前国际上一个十分活跃的领域。与液晶平面显示器相比,有机和高分子电致发光平面显示器(OLED和PLED)具有主动发光、无角度依赖性、对比度好、轻、薄、能耗低等显著特点,具有广阔的应用前景。红、绿、蓝三原色是实现有效全色显示的必备条件。其中蓝光材料由于较宽的能隙,可以作为红光和绿光材料的掺杂主体材料。此外,蓝光通过色转换介质技术(CCM),还可以获得红光和绿光,实现全显色。

[0003] 目前蓝光材料主要包括含碳和氢的芳香型蓝光材料、芳胺类蓝光材料、有机硼类蓝光材料,有机硅类蓝光材料等。其中,有机硅蓝光材料在电致发光器件中得到很大的发展。但在OLED的发展过程中,有机硅蓝光材料由于发光效率低,使其在电致发光器件中的应用又受到一定的限制。并且,现有的有机硅蓝光材料的制备方法复杂,成本高,产率及纯度也不高。因此,现有的有机硅蓝光材料还无法满足产业化的需求。最早应用于电致发光的材料蒽就是蓝光材料。但是,蒽容易结晶,不易形成无定形膜,同时,蒽蓝光材料发光效率也较低。用该材料制作的蓝光器件发光效率也不高。并且蒽蓝光材料的制备方法成本高,产率及纯度不高,合成过程中还会用到比较有毒性的原料,难以进行工业化生产。因此,研发高效的蓝光材料以使蓝光器件能够工业化生产,具有重要的意义。

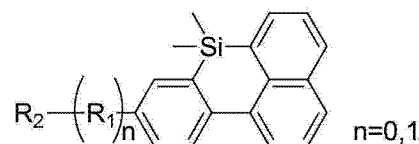
发明内容

[0004] 本发明为了解决现有蓝光材料无法满足工业化生产的问题,提供了一种具有较高发光效率,成本低,产率及纯度高的含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 含硅的苯并蒽类有机发光材料,该材料的结构通式如式(1)所示:

[0007]



[0008] 式(1);

[0009] 其中, R_1 基团为 C_6-C_{14} 芳基或稠环芳基, R_2 基团为 C_8-C_{18} 芳族杂环基、 C_9-C_{15} 稠环芳基或三芳胺基。

[0010] 优选 R_1 基团为无取代基、苯基、萘基或蒽基;优选 R_2 基团为 N-苯基-3-咪唑基、3-啡罗啉基、三芳胺基、2-蒽基、2-菲基、9,9-二甲基-2-芴基、2-萘基或苯基等。

[0011] 更优选的本发明含硅的苯并蒽类有机发光材料是:

[0012] R_1 无取代基, R_2 为 N- 苯基 -3- 咪唑基;

[0013] R_1 为萘基, R_2 为 3- 吡罗啉基;

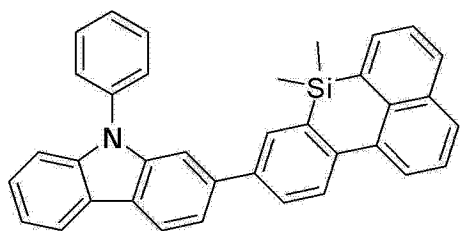
[0014] R_1 为萘基, R_2 为三芳胺基;

[0015] R_1 为蒽基, R_2 为 2- 蒽基;

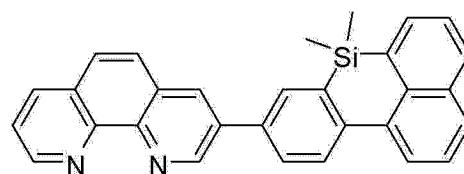
[0016] R_1 为蒽基, R_2 为 2- 萘基;

[0017] R_1 为苯基, R_2 为 9,9- 二甲基 -2- 芴基。

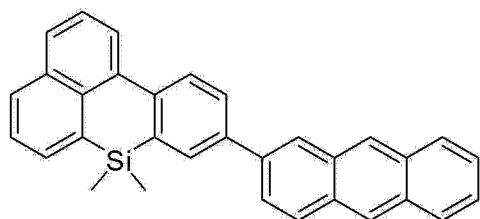
[0018] 含硅的苯并蒽类有机发光材料, 其为如下 A101-108, B101-108, C101-108, D101-108 化学结构式中任意一个:



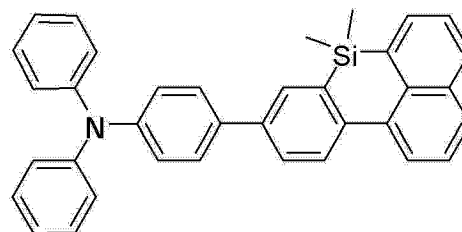
A101



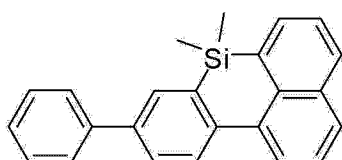
A102



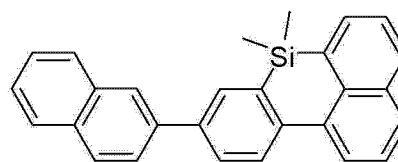
A103



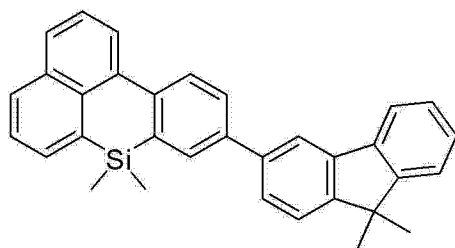
A104



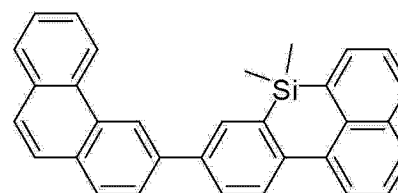
A105



A106

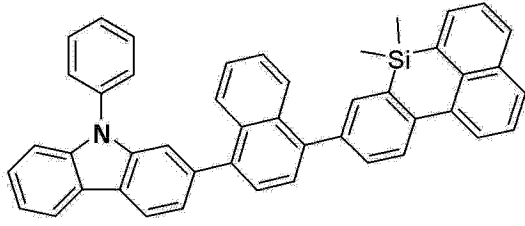


A107

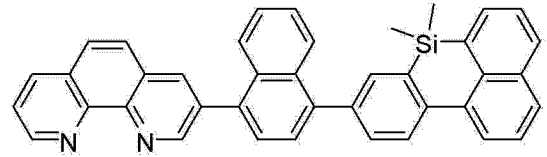


A108

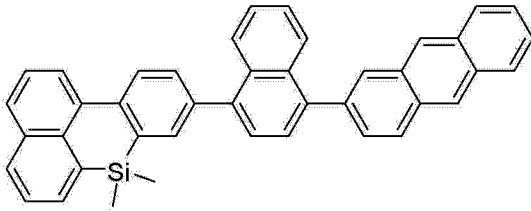
[0019]



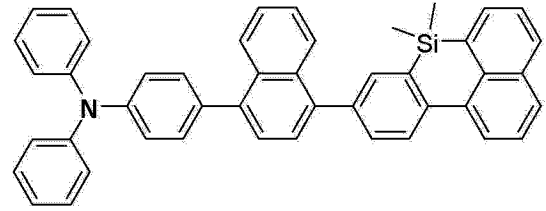
B101



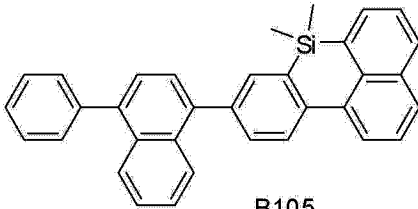
B102



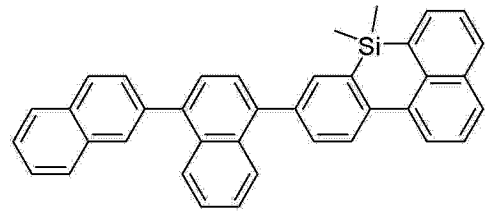
B103



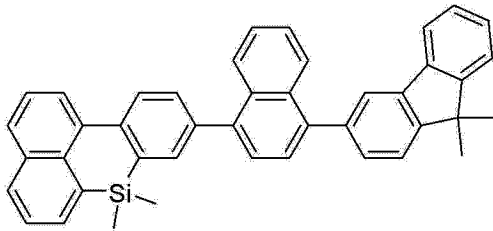
B104



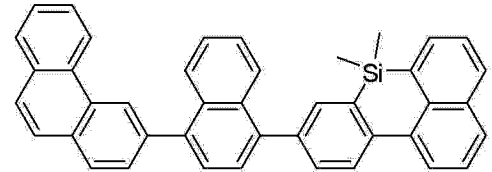
B105



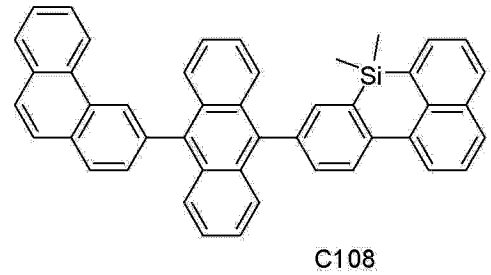
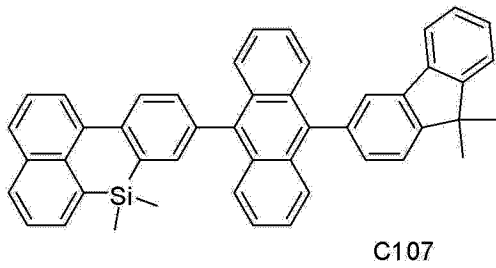
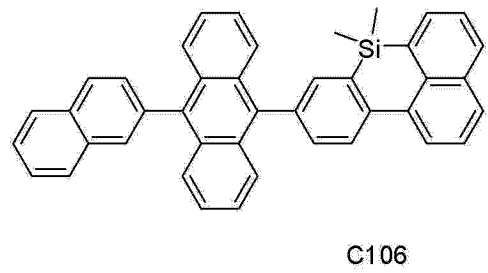
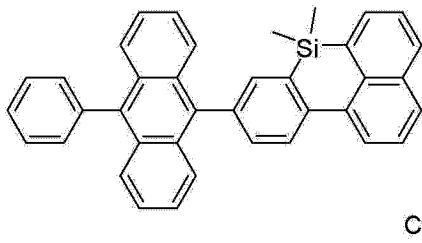
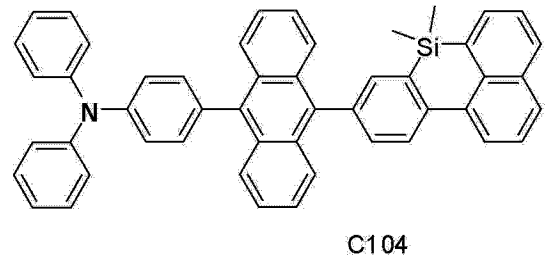
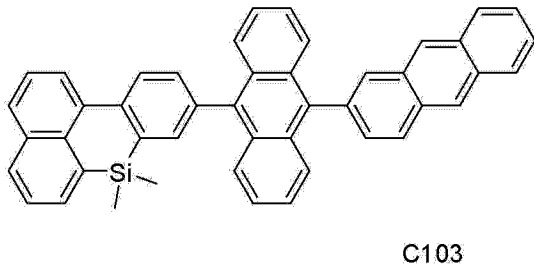
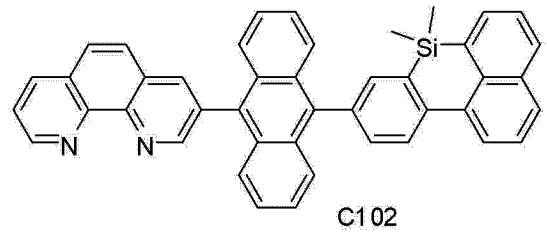
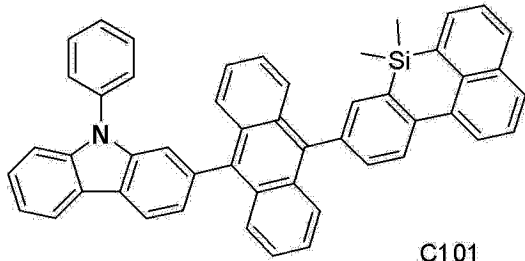
B106



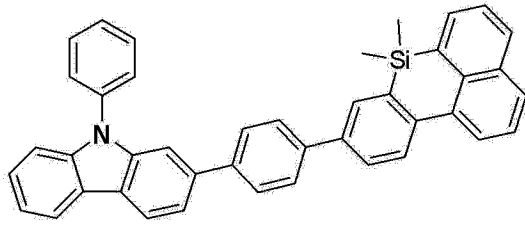
B107



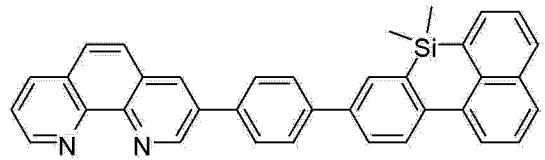
B108



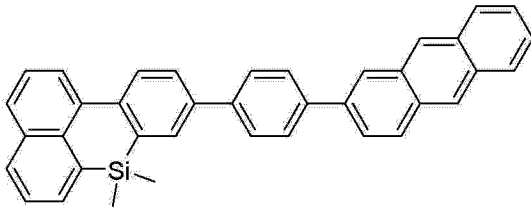
[0020]



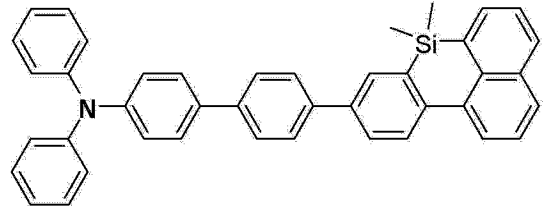
D101



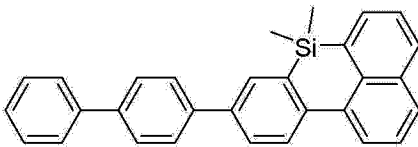
D102



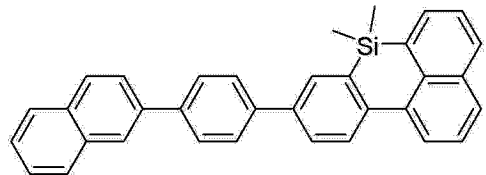
D103



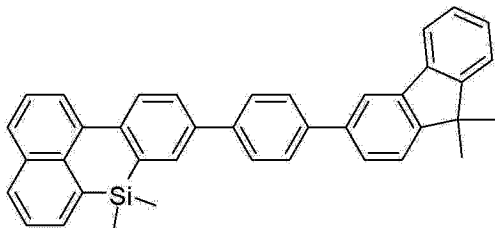
D104



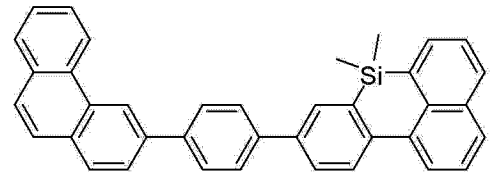
D105



D106



D107



D108

[0021] 以上一些就是具体的结构形式,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, R_2 基团分别为定义的所有范围内基团的简单变换的化合物都应该包含在内。

[0022] 含硅的苯并蒽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:

[0023] (1) 按摩尔比为 1:1.5~2.5 称取含硅的苯并蒽类溴代物和含 R_1 和 R_2 取代基的硼酸;

[0024] (2) 加入碳酸钠和溶剂;碳酸钠与含硅苯并蒽类溴代物的摩尔比为 3~4:1;溶剂为甲苯和水;甲苯与水的体积比为 2:1。

[0025] (3) 对反应体系脱气;

[0026] (4) 加入催化剂四(三苯基磷)钯,四(三苯基磷)钯与含硅苯并蒽类溴代物的摩尔比为 1:50~100,

[0027] (5) 将反应体系的温度升至回流,反应 24~30 小时;

[0028] (6) 冷却,抽滤,洗涤,干燥后,得到所述的含硅的苯并蒽类有机发光材料。

[0029] 本发明的有益效果是:

[0030] 1、本发明提供的含硅的苯并蒽类化合物有机发光材料,由于引进了甲基,

可以增加该类有机发光材料的溶解性,更容易加工,成膜性能好;同时,该类有机发光材料由于不同取代基的引入,能改变电子跃迁,使其发光峰位可以调节,该材料能够发射蓝色的光,并且发光效率高;用本发明的材料制作成的蓝光器件能够满足工业化生产的需求。

[0031] 特别是当 R_1 无取代基, R_2 为 N-苯基-3-咪唑基; R_1 为萘基, R_2 为 3-啡罗啉基; R_1 为萘基, R_2 为三芳胺基; R_1 为蒽基, R_2 为 2-蒽基; R_1 为蒽基, R_2 为 2-萘基; R_1 为苯基, R_2 为 9,9-二甲基-2-芴基时,制备得到的该类有机发光材料在稀溶液中的发光效率可达到 96.5%,在薄膜中的发光效率可达到 57.2%。

[0032] 2、本发明提供的含硅的苯并蒽类化合物有机发光材料的制备方法,通过严格控制反应温度,反应时间等条件,可以制备得到发光效率较高的有机发光材料;并且,该方法产率高,其产率可以达到 93%;纯度高,经纯化后 HPLC 纯度大于 98%;合成步骤简单,成本较低,能够适应大规模产业化需要。

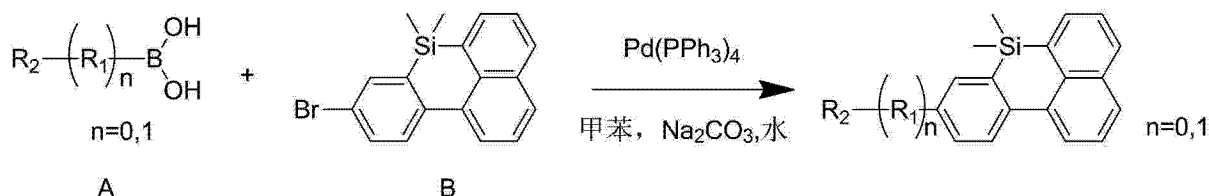
[0033] 特别是,当含硅的苯并蒽类溴代物和含 R_1 和 R_2 取代基的硼酸摩尔比为 1:2.1 时,回流反应时间控制在 27 小时,制备得到的含硅的有机发光材料,其在稀溶液中的发光效率可达到 98%,在薄膜中的发光效率可达到 62%。

[0034] 3、本发明的含硅的苯并蒽类有机发光材料由于具有较高的发光效率,可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上,通过应用实施例 1 的数据显示,用本发明的材料制作的蓝光器件,其发光效率,亮度,驱动电压,寿命和稳定性方面都有良好的表现,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

具体实施方式

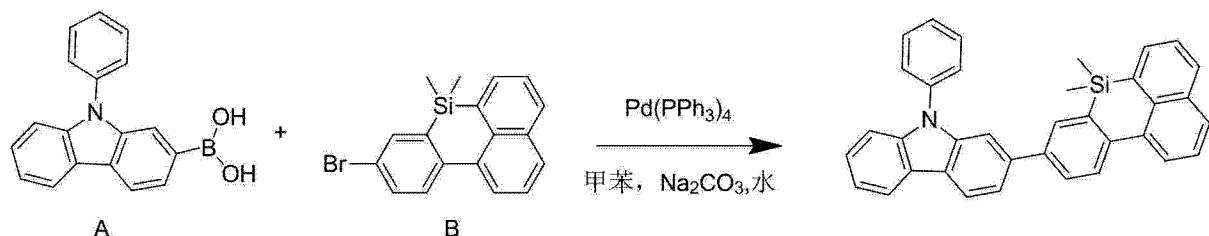
[0035] 本发明提供的含硅的苯并蒽类有机发光材料的是将含硅的苯并蒽类溴代物和含 R_1 和 R_2 取代基的硼酸通过 Suzuki 偶联反应得到结构式(1)类化合物。其合成路线如下:

[0036]



[0037] 实施例 1:化合物 A101 的合成

[0038] 具体合成路线如下式所示:



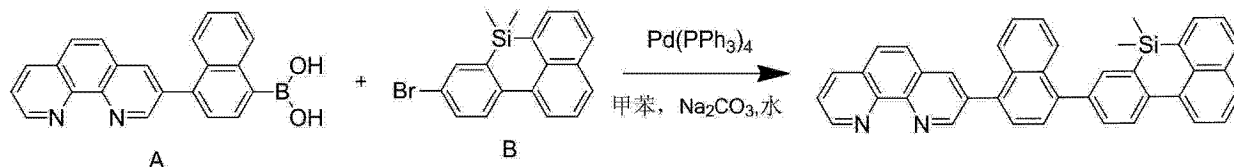
[0039] 将含硅苯并蒽类溴代物(B) 17.50(50mol) g, N-苯基-3-咪唑基硼酸(A) 21.53(75mol)g,碳酸钠 15.90(150mol)g,甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶,脱气,加入四(三苯基磷)钯 0.57(0.5mol)g,升温至回流,反应 24 小时,冷却至室温,析出固体后,抽滤,滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后,烘干得到 A101 产品 23.30g,产率 93% 以上,HPLC 纯度大于

98%。质谱:计算值为 501.19;测试值为 501.15。元素分析:计算值为 C:86.19%;H:5.42%;N:2.79%;Si:5.60%;测试值为 C:86.14%;H:5.40%;N:2.75%;Si:5.58%。

[0040] 实施例 2:化合物 B102 的合成

[0041] 具体合成路线如下式所示:

[0042]

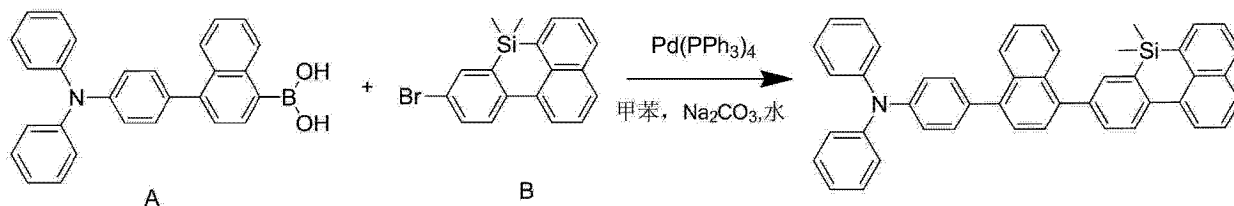


[0043] 将含硅苯并蒽类溴代物(B) 17.50g(50mol), 4-(1,10-菲咯啉)萘基硼酸(A) 31.52g(90mol), 碳酸钠 16.56g(160mol), 甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.69g(0.6mol), 升温至回流, 反应 25 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到 B102 产品 25.3g, 产率 90% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 564.20;测试值为 564.18。元素分析:计算值为 C:85.07%;H:5.00%;N:4.96%;Si:4.97%;测试值为 C:85.05%;H:4.98%;N:4.94%;Si:4.95%。

[0044] 实施例 3:化合物 B104 的合成

[0045] 具体合成路线如下式所示:

[0046]

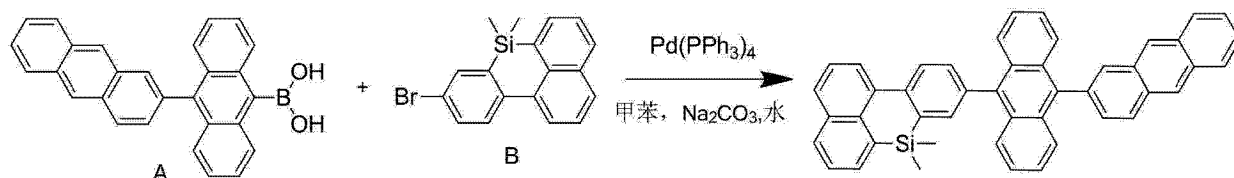


[0047] 将含硅苯并蒽类溴代物(B) 17.50g(50mol), 4-(4-三苯胺)萘基硼酸(A) 41.52g(100mol), 碳酸钠 18.02g(170mol), 甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.80g(0.7mol), 升温至回流, 反应 26 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到 B104 产品 28.34g, 产率 90% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 629.86;测试值为 629.84。元素分析:计算值为 C:87.72%;H:5.60%;N:2.22%;Si:4.99%;测试值为 C:87.73%;H:5.61%;N:2.21%;Si:4.98%。

[0048] 实施例 4:化合物 C103 的合成

[0049] 具体合成路线如下式所示:

[0050]



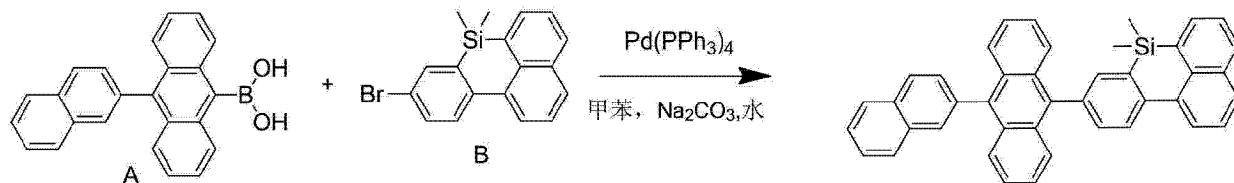
[0051] 将含硅苯并蒽类溴代物(B) 17.50g(50mol), 10-(2-萘基)-萘基硼酸(A) 41.80g(105mol), 碳酸钠 19.08g(180mol), 甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 0.92g(0.8mol), 升温至回流, 反应 27 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到 C103 产品 27.85g, 产率 91% 以上, HPLC 纯度大于

98%。质谱:计算值为 612.23;测试值为 612.25。元素分析:计算值为 C:90.15%;H:5.26%;Si:4.58%;测试值为 C:90.13%;H:5.27%;Si:4.59%。

[0052] 实施例 5:化合物 C106 的合成

[0053] 具体合成路线如下式所示:

[0054]

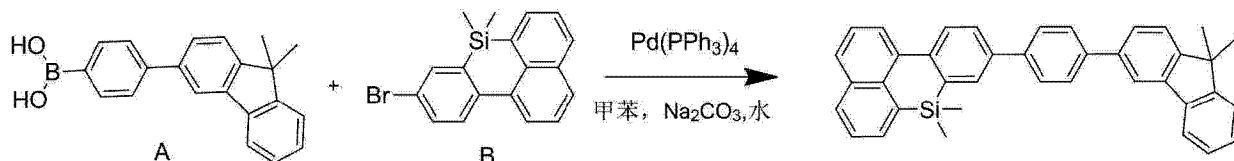


[0055] 将含硅苯并萘类溴代物(B) 17.50g(50mol), 10-(2-萘基)萘基硼酸(A) 40.40g(115mol), 碳酸钠 20.13g(190mol), 甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 1.04g(0.9mol), 升温至回流, 反应 28 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到 C106 产品 25.88g, 产率 92% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 562.77;测试值为 562.75。元素分析:计算值为 C:89.64%;H:5.37%;Si:4.99%;测试值为 C:89.60%;H:5.35%;Si:4.96%。

[0056] 实施例 6:化合物 D107 的合成

[0057] 具体合成路线如下式所示:

[0058]



[0059] 将含硅苯并萘类溴代物(B) 17.50g(50mol), 4-(9,9-二甲基芴-2-基)-苯基硼酸(A) 39.36g(125mol), 碳酸钠 21.20g(200mol), 甲苯 250ml 和水 125ml 加入三口瓶, 脱气, 加入四(三苯基磷)钯 1.15g(1.0mol), 升温至回流, 反应 30 小时, 冷却至室温, 析出固体后, 抽滤, 滤饼经水洗、乙醇洗和乙醚洗后, 烘干得到 D107 产品 25.11g, 产率 95% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱:计算值为 528.76;测试值为 528.74。元素分析:计算值为 C:88.59%;H:6.10%;Si:5.31%;测试值为 C:88.57%;H:6.08%;Si:5.28%。

[0060] 应用实施案例 1

[0061] 将其在上面形成有 1000 Å 厚度的 ITO 玻璃基板, 放在有洗涤液的超声中清洗 30 分钟, 然后用蒸馏水超声清洗 10 分钟两次。蒸馏水洗涤完毕后, 分别用异丙醇, 甲苯, 丙酮, 乙醇分别超声清洗 30 分钟, 然后干燥。最后放入等离子清洗机, 用氧等离子清洗基板 5 分钟, 送入真空蒸镀设备进行加工。

[0062] 将 NPB, 合成材料, AlQ, LiF, Al 分别蒸镀到器件上, 行成目标结构器件:[ITO/NPB(20nm)/AlQ(30nm)/AlQ(20nm)/LiF(5nm)/Al(10nm)], 蒸发速度为有机物为 1Å/s, LiF 的蒸发速度为 0.5Å/s, Al 的蒸发速度为 2Å/s, 真空度保持为 10^{-5} pa 大气压以下的真空度。

[0063] 器件 001 的测试结果为开启电压 4v, 最大亮度为 3600cd/m², 10v 电压下观察到效率为 28lm/w, 色坐标(CIE)值为 x:0.15; y:0.17, 得到一个蓝色器件, 器件的半衰期寿命为 20000h。

[0064] 表 1 实施例中获得化合物的发光效率

[0065]

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
A101	98%	52%
B102	96%	55%
B104	95%	58%
C103	98%	62%
C106	95%	56%
D107	97%	60%

[0066] 从表 1 的数据可以看出, 实施例中新式的有机电致发光材料具有高的发光效率, 高的发光效率表明该化合物可作为发光材料或发光主体材料和传输材料, 应用在电致发光器件中。同时根据应用实例 1, 我们将材料应用到有机电致发光器件中, 通过数据测试与比较, 我们确实发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料, 特别是性能比较好的发光主体材料和传输材料。是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0067] 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)	含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103834381A	公开(公告)日	2014-06-04
申请号	CN201210476615.2	申请日	2012-11-21
[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 李文军		
发明人	马晓宇 王辉 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/10 C07F7/08 H01L51/54		
其他公开文献	CN103834381B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含硅的苯并蒽类有机发光材料及其制备方法和应用。解决现有蓝光材料无法满足工业化生产的问题。本发明提供的有机发光材料是一种基本骨架为苯并蒽类化合物，含硅的苯并蒽类溴代物与含R1和R2取代基的硼酸为原料，通过Suzuki 偶联反应得到的，是一类成膜性能好，发光效率高的有机发光材料。该类有机发光材料的制备方法，反应溶剂改为常见的溶剂，便于操作，容易提纯，产率大幅度提高，降低了成本，使这系列化合物有了进一步开发应用的可能，能够满足工业化生产的需求。该类材料可作为有机发光材料、发光主体材料或传输材料，应用在电致发光器件上。

