



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106867518 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(21)申请号 201710044923.0

(22)申请日 2017.01.21

(71)申请人 亳州学院

地址 236800 安徽省亳州市南部新区汤王  
大道2266号

(72)发明人 夏友付 李涛 沈悦 杨永建  
张晴晴 葛笑兰

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通  
合伙) 34115

代理人 金凯

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 285/14(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

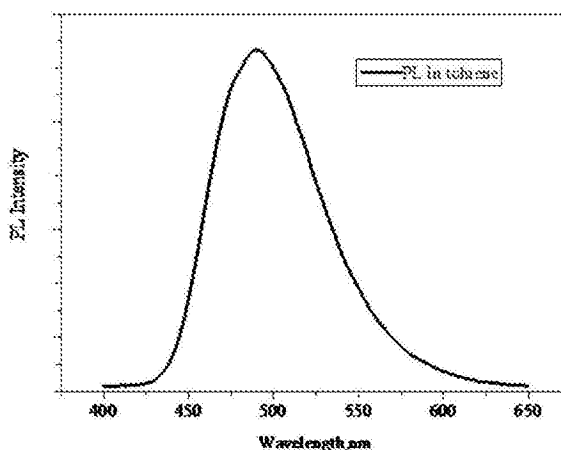
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

### (54)发明名称

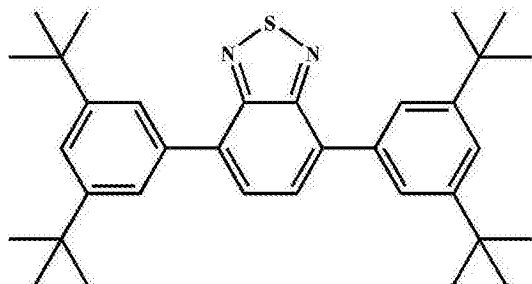
一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法

### (57)摘要

本发明提供一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法,涉及有机发光材料技术领域。本发明所述有机发光材料为4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑。本发明发射绿光的有机发光材料是一种色度纯、结构简单、荧光量子产率较高、溶解性好的绿光材料,是理想的绿光发光材料,在有机电致显示领域有潜在的应用,且制备方法操作过程简单,反应条件比较温和,产物分离提纯简单,产率较高。



1. 一种发射绿光的有机发光材料,其特征在于:所述有机发光材料为4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑,具有式(I)所示的结构:



(I)。

2. 一种如权利要求1所述的有机发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将2,1,3-苯并噻二唑加入装有40-60mI HBr溶液的烧瓶中,再向烧瓶中滴加25-35mI HBr溶液,边滴加边搅拌,滴加完后加热至100-200℃回流4-8h,冷却,加入饱和的亚硫酸钠溶液,再过滤、重结晶即得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑;

S2、在氮气氛围下,向装有甲苯、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液的烧瓶中加入4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、3,5-二叔丁基苯硼酸、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、四三苯基膦钯,加热至温度为100-150℃,反应10-36h,冷却,得到反应混合物;

S3、将步骤S2制得的反应混合物萃取2-4次,再洗涤、干燥、减压蒸馏,得到粗产物,再洗脱、提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2所述4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与3,5-二叔丁基苯硼酸的摩尔比为1:2-4。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2所述4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与四三苯基膦钯的摩尔比为1:0.02-0.05。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2所述加热至温度为120-140℃。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2所述反应时间为20-30h。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S1、步骤S2所述冷却均冷却至室温。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述步骤S3将制得的反应混合物用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取三次,有机层用盐水洗涤之后得到的粗产物,再将粗产物用二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂洗脱,再进行硅胶层析柱提纯,即可。

## 一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,涉及一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管由于其自发光、全固态、宽视角、响应速度快、驱动电压低、低能耗、效率高、可弯曲等诸多优点,成为研究的热点。为实现全彩的荧光发射,红、绿、蓝三基色的荧光材料在有机发光器件领域必不可少。

[0003] 2,1,3-苯并噻二唑作为电子给体常被应用于光电材料领域,由于在新型光学以及电子学材料中的潜在应用,使得这个物质在光电学和有机电致发光材料方面受到广泛的关注,基于此结构涌现出较多的红色发光材料。另外D- $\pi$ -A构型的有机分子由于其分子内电荷转移(ICT)能产生量子效率较高的化合物,正被广泛应用于有机发光材料方面。

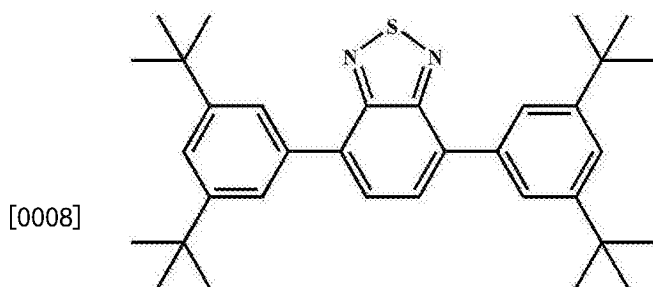
[0004] 从目前研究的情况来看,蓝光材料、红光材料研究众多,但是高效率、色度纯、结构简单的绿光材料较少,这在一定程度上限制了有机发光器件的发展。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术不足,本发明提供一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法,解决了现有技术中高效率、色度纯、结构简单的绿光材料较少的技术问题。

[0006] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:

[0007] 一种发射绿光的有机发光材料,所述有机发光材料为4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑,具有式(I)所示的结构:



(I)。

[0009] 一种发射绿光的有机发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] S1、将2,1,3-苯并噻二唑加入装有40-60mI HBr溶液的烧瓶中,再向烧瓶中滴加25-35mI HBr溶液,边滴加边搅拌,滴加完后加热至100-200℃回流4-8h,冷却,加入饱和的亚硫酸钠溶液,再过滤、重结晶即得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑;

[0011] S2、在氮气氛围下,向装有甲苯、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液的烧瓶中加入4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、3,5-二叔丁基苯硼酸、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、四三苯基磷钨,加热至温度为100-150℃,反应10-

36h,冷却,得到反应混合物;

[0012] S3、将步骤S2制得的反应混合物萃取2-4次,再洗涤、干燥、减压蒸馏,得到粗产物,再洗脱、提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑。

[0013] 优选的,步骤S2所述4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与3,5-二叔丁基苯硼酸的摩尔比为1:2-4。

[0014] 优选的,步骤S2所述4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与四三苯基膦钯的摩尔比为1:0.02-0.05。

[0015] 优选的,步骤S2所述加热至温度为120-140℃。

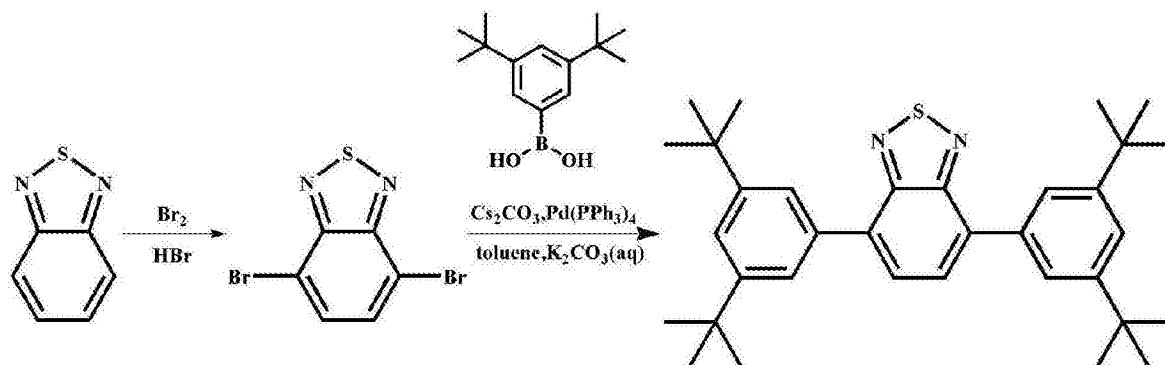
[0016] 优选的,步骤S2所述反应时间为20-30h。

[0017] 优选的,步骤S1、步骤S2所述冷却均冷却至室温。

[0018] 优选的,所述步骤S3将制得的反应混合物用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取三次,有机层用盐水洗涤之后得到的粗产物,再将粗产物用二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂洗脱,再进行硅胶层析柱提纯,即可。

[0019] 本发明4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的合成路线如下:

[0020]



[0021] 本发明提供一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法,与现有技术相比优点在于:

[0022] 本发明发射绿光的有机发光材料为4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑,该材料是一种色度纯、结构简单、荧光量子产率较高、溶解性好的绿光材料,是理想的绿光发光材料,在有机电致显示领域有潜在的应用;

[0023] 本发明发射绿光的有机发光材料的制备方法操作过程简单,反应条件比较温和,产物分离提纯简单,产率较高,产率能够达到90%,所制备的绿光材料属于小分子发光材料,在发光器件中具有很好的应用前景。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明绿光材料4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑在甲苯中的荧光发射光谱图;

[0025] 图2为本发明绿光材料4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的核磁共振氢谱图。

## 具体实施方式

[0026] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合本发明实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 实施例1:

[0028] 本实施例4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备方法,包括以下步骤:

[0029] S1、在250mI的圆底烧瓶中装有50mI HBr溶液(48%),再加入3g(22.00mmol) 2,1,3-苯并噻二唑,在恒压漏斗中将10g(65.00mmol) Br<sub>2</sub>溶于30mI HBr溶液(48%),滴加至的圆底烧瓶中,边滴加边剧烈搅拌,全部滴加完后加热至150℃回流6小时,反应结束后冷却至室温,加入饱和的亚硫酸钠溶液,将析出的固体过滤,得到淡黄色的粗产物,将此粗产物在活性炭存在的条件下用正己烷重结晶得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑6.08g,白色固体,计算产率为94%;

[0030] S2、在氮气保护下,向装有50mI 甲苯,25mI K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液(8.0g,57.9mmol)的250mI 的两口圆底烧瓶中加入1.94g(6.6mmol) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、3.096g(13.2mmol) 3,5-二叔丁基苯硼酸、2g(6.1mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、0.289g(0.25mmol) 四三苯基膦钯,加热至温度为100℃,反应24h,冷却,得到反应混合物;

[0031] S3、将步骤S2制得的反应混合物倒入水中,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取3次,将得到的有机层用盐水洗涤之后,再用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>进行干燥,之后减压蒸馏除去溶剂,得到粗产物,将粗产物用二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂的溶剂进行洗脱,硅胶层析柱提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑2.98g。制得的4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑为绿色固体。产率88%。<sup>1</sup>HNMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]: 7.81-7.78(m, 6H), 7.55-7.52(t, 2H), 1.42(s, 36H)。

[0032] 将本实施例制得的4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑做荧光发射光谱实验和核磁共振实验,结果如图1和图2所示。

[0033] 实施例2:

[0034] 本实施例4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备方法,包括以下步骤:

[0035] S1、在250mI的圆底烧瓶中装有60mI HBr溶液(48%),再加入3g(22.00mmol) 2,1,3-苯并噻二唑,在恒压漏斗中将10g(65.00mmol) Br<sub>2</sub>溶于35mI HBr溶液(48%),滴加至的圆底烧瓶中,边滴加边剧烈搅拌,全部滴加完后加热至200℃回流8小时,反应结束后冷却至室温,加入饱和的亚硫酸钠溶液,将析出的固体过滤,得到淡黄色的粗产物,将此粗产物在活性炭存在的条件下用正己烷重结晶得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑6.08g,白色固体,计算产率为92%;

[0036] S2、在氮气保护下,向装有50mI 甲苯,25mI K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液(8.0g,57.9mmol)的250mI 的两口圆底烧瓶中加入1.94g(6.6mmol) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、6.192g(26.4mmol) 3,5-二叔丁基苯硼酸、2g(6.1mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、0.587g(0.50mmol) 四三苯基膦钯,加热至温度为120℃,反应30h,冷却,得到反应混合物;

[0037] S3、将步骤S2制得的反应混合物倒入水中,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取2次,将得到的有机层用盐

水洗涤之后,再用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 进行干燥,之后减压蒸馏除去溶剂,得到粗产物,将粗产物用二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂的溶剂进行洗脱,硅胶层析柱提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑2.88g。制得的4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑为绿色固体。产率85%。 $^1\text{H}$ NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.81-7.78 (m, 6H), 7.55-7.52 (t, 2H), 1.42 (s, 36H)。

[0038] 实施例3:

[0039] 本实施例4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备方法,包括以下步骤:

[0040] S1、在250mL的圆底烧瓶中装有40mL HBr溶液(48%),再加入3g (22.00mmol) 2,1,3-苯并噻二唑,在恒压漏斗中将10g (65.00mmol)  $\text{Br}_2$ 溶于25mL HBr溶液(48%),滴加至的圆底烧瓶中,边滴加边剧烈搅拌,全部滴加完后加热至100℃回流4小时,反应结束后冷却至室温,加入饱和的亚硫酸钠溶液,将析出的固体过滤,得到淡黄色的粗产物,将此粗产物在活性炭存在的条件下用正己烷重结晶得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑6.08g,白色固体,计算产率为95%;

[0041] S2、在氮气保护下,向装有50mL 甲苯,25mL  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液(8.0g, 57.9mmol)的250mL的两口圆底烧瓶中加入1.94g (6.6mmol) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、3.87g (16.5mmol) 3,5-二叔丁基苯硼酸、2g (6.1mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、0.289g (0.25mmol) 四三苯基磷钨,加热至温度为130℃,反应24h,冷却,得到反应混合物;

[0042] S3、将步骤S2制得的反应混合物倒入水中,用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取3次,将得到的有机层用盐水洗涤之后,再用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 进行干燥,之后减压蒸馏除去溶剂,得到粗产物,将粗产物用二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂的溶剂进行洗脱,硅胶层析柱提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑3.05g。制得的4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑为绿色固体。产率90%。 $^1\text{H}$ NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 7.81-7.78 (m, 6H), 7.55-7.52 (t, 2H), 1.42 (s, 36H)。

[0043] 实施例4:

[0044] 本实施例4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备方法,包括以下步骤:

[0045] S1、在250mL的圆底烧瓶中装有50mL HBr溶液(48%),再加入3g (22.00mmol) 2,1,3-苯并噻二唑,在恒压漏斗中将10g (65.00mmol)  $\text{Br}_2$ 溶于30mL HBr溶液(48%),滴加至的圆底烧瓶中,边滴加边剧烈搅拌,全部滴加完后加热至150℃回流6小时,反应结束后冷却至室温,加入饱和的亚硫酸钠溶液,将析出的固体过滤,得到淡黄色的粗产物,将此粗产物在活性炭存在的条件下用正己烷重结晶得到4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑6.08g,白色固体,计算产率为94%;

[0046] S2、在氮气保护下,向装有50mL 甲苯,25mL  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液(8.0g, 57.9mmol)的250mL的两口圆底烧瓶中加入1.94g (6.6mmol) 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、4.644g (19.8mmol) 3,5-二叔丁基苯硼酸、2g (6.1mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、0.3468g (0.30mmol) 四三苯基磷钨,加热至温度为140℃,反应36h,冷却,得到反应混合物;

[0047] S3、将步骤S2制得的反应混合物倒入水中,用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取3次,将得到的有机层用盐水洗涤之后,再用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 进行干燥,之后减压蒸馏除去溶剂,得到粗产物,将粗产物用二

氯甲烷和石油醚作为洗脱剂的溶剂进行洗脱,硅胶层析柱提纯,得到4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑2.78g。制得的4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑为绿色固体。产率82%。<sup>1</sup>HNMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>), $\delta$ [ppm]:7.81-7.78(m,6H),7.55-7.52(t,2H),1.42(s,36H)。

[0048] 综上所述,本发明发射绿光的有机发光材料为4,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-2,1,3-苯并噻二唑,该材料是一种色度纯、结构简单、荧光量子产率较高、溶解性好的绿光材料,是理想的绿光发光材料,在有机电致显示领域有潜在的应用;

[0049] 本发明发射绿光的有机发光材料的制备方法操作过程简单,反应条件比较温和,产物分离提纯简单,产率较高,所制备的绿光材料属于小分子发光材料,在发光器件中具有很好的应用前景。

[0050] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

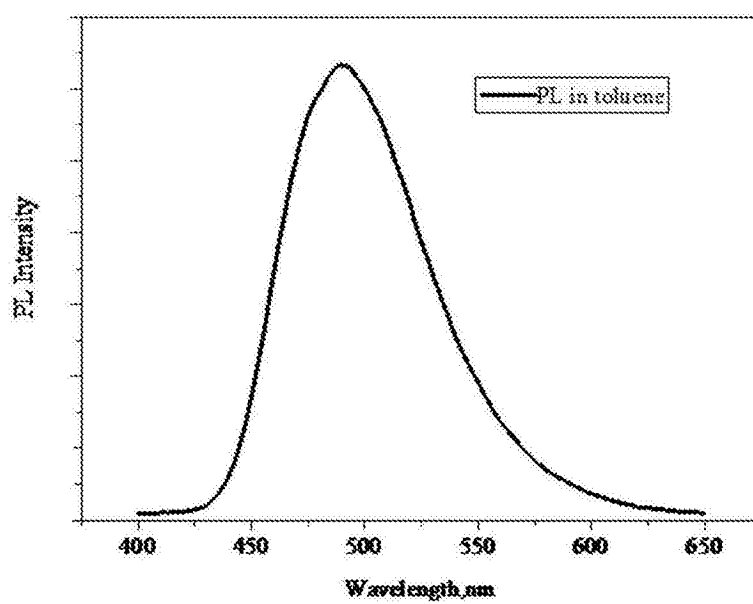


图1

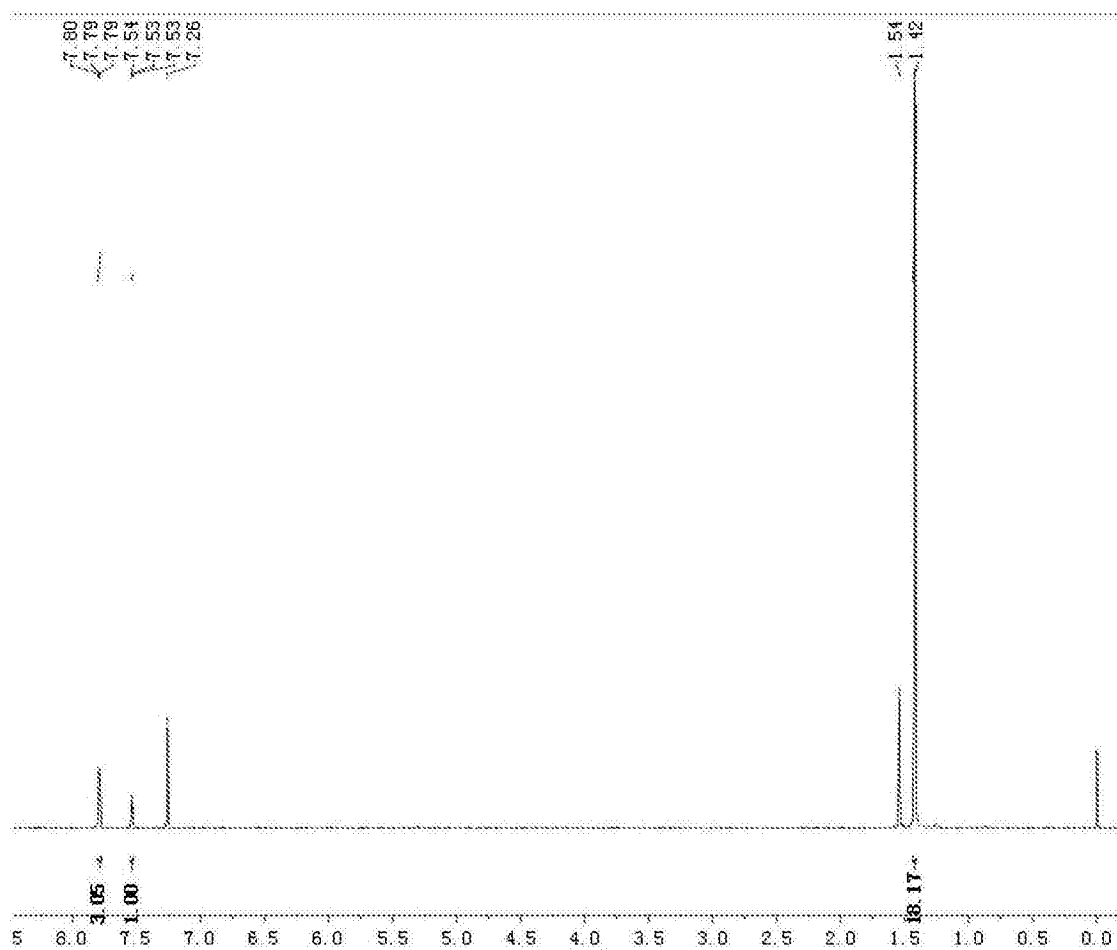


图2



专利名称(译)	一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN106867518A</a>	公开(公告)日	2017-06-20
申请号	CN201710044923.0	申请日	2017-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	亳州学院		
申请(专利权)人(译)	亳州学院		
当前申请(专利权)人(译)	亳州学院		
[标]发明人	夏友付 李涛 沈悦 杨永建 张晴晴 葛笑兰		
发明人	夏友付 李涛 沈悦 杨永建 张晴晴 葛笑兰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D285/14 H01L51/54		
CPC分类号	C07D285/14 C09K11/06 C09K2211/1059 H01L51/0072		
代理人(译)	金凯		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种发射绿光的有机发光材料及其制备方法，涉及有机发光材料技术领域。本发明所述有机发光材料为4，7-二(3，5-二叔丁基苯基)-2，1，3-苯并噻二唑。本发明发射绿光的有机发光材料是一种色度纯、结构简单、荧光量子产率较高、溶解性好的绿光材料，是理想的绿光发光材料，在有机电致显示领域有潜在的应用，且制备方法操作过程简单，反应条件比较温和，产物分离提纯简单，产率较高。

