



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106609137 A

(43)申请公布日 2017.05.03

(21)申请号 201510707563.9

C07C 319/20(2006.01)

(22)申请日 2015.10.27

C07C 213/08(2006.01)

(71)申请人 北京大学深圳研究生院

C07C 213/02(2006.01)

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深
圳大学城北大园区H栋208室

H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 孟鸿 李珂 贺耀武 余洪涛
闫丽佳 黄维

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 217/92(2006.01)

C07C 323/36(2006.01)

C07C 323/38(2006.01)

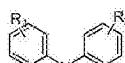
权利要求书12页 说明书29页 附图3页

(54)发明名称

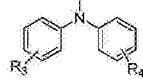
深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用

(57)摘要

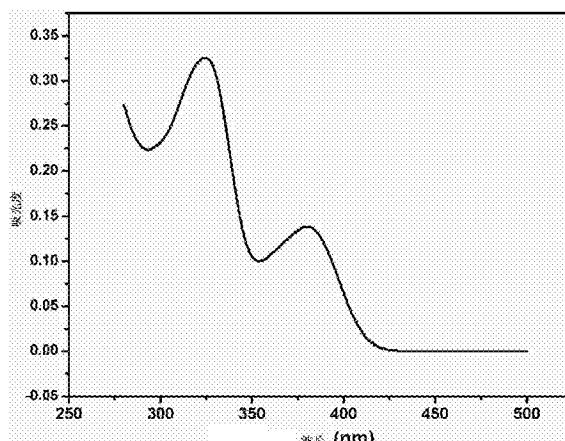
本发明公开深蓝色有机发光材料及其制备
方法和应用。深蓝色有机发光材料其分子结构式



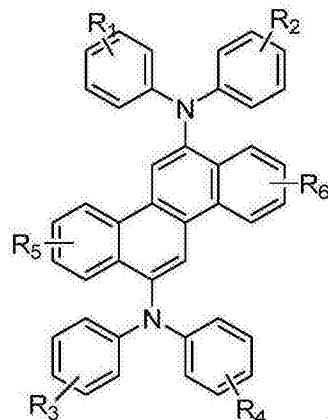
如下：



其中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆为—
H或—OCF₃或—SCF₃。本发明所制备的深蓝色有机
发光材料，其制备工艺简单，热稳定性好，纯度
高，解决了现有蓝光荧光材料因溶解度不够、量
子产率和稳定性较低引起的器件性能难以提高
的问题。



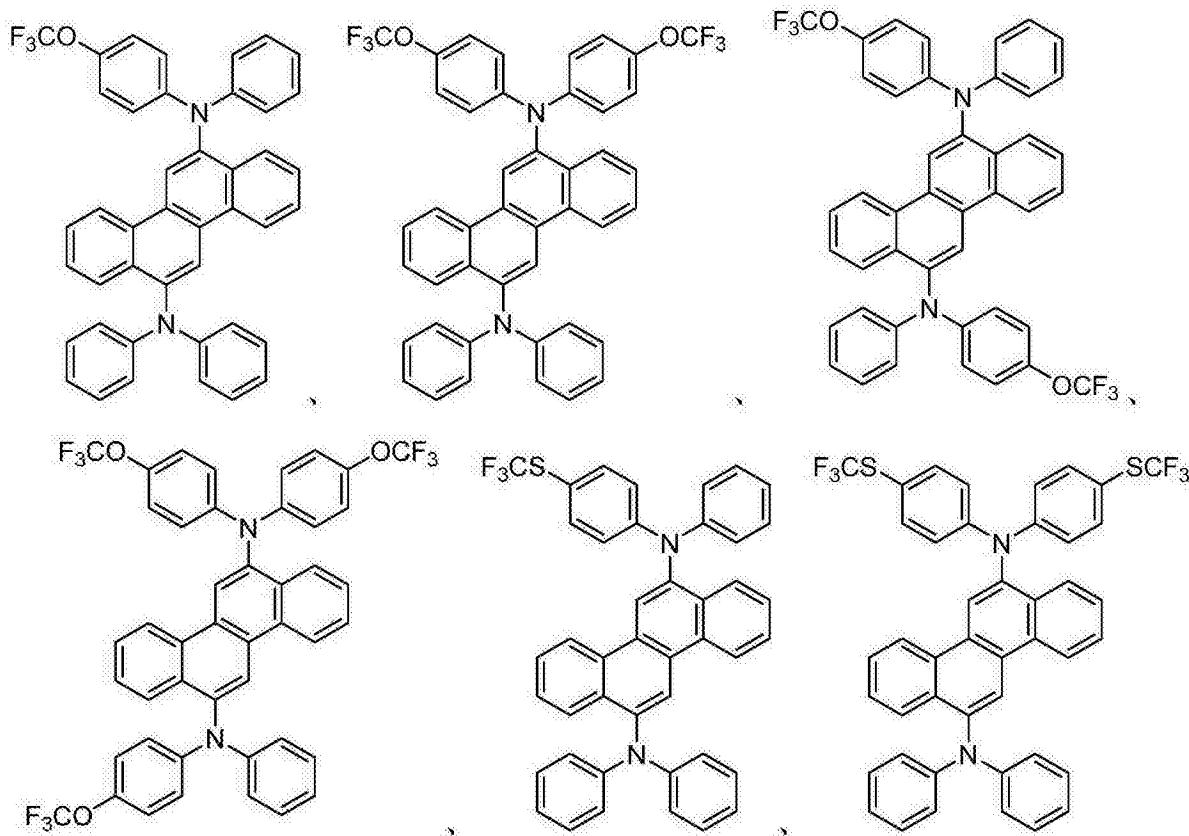
1. 一种深蓝色有机发光材料，其特征在于，其分子结构式如下：

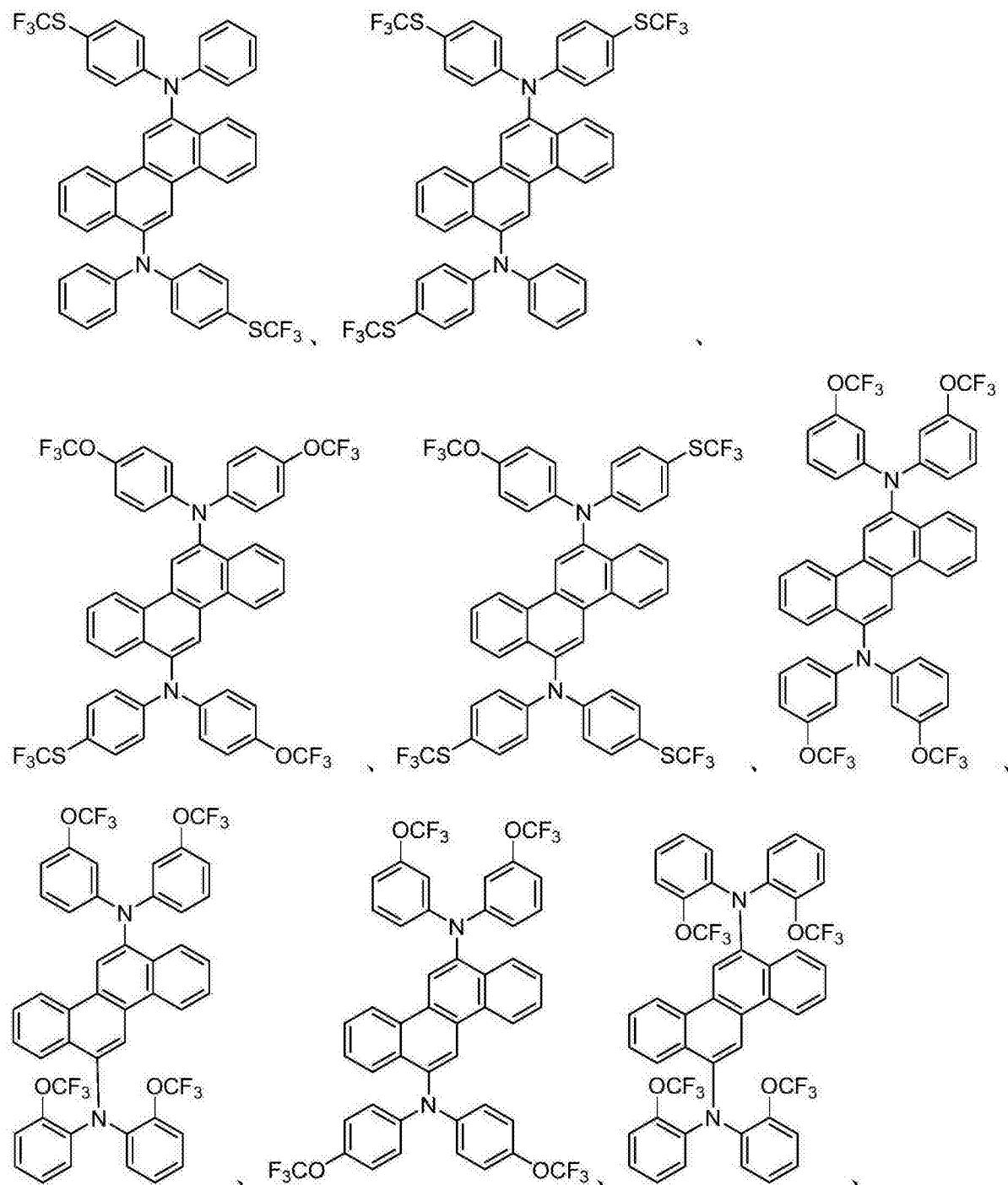


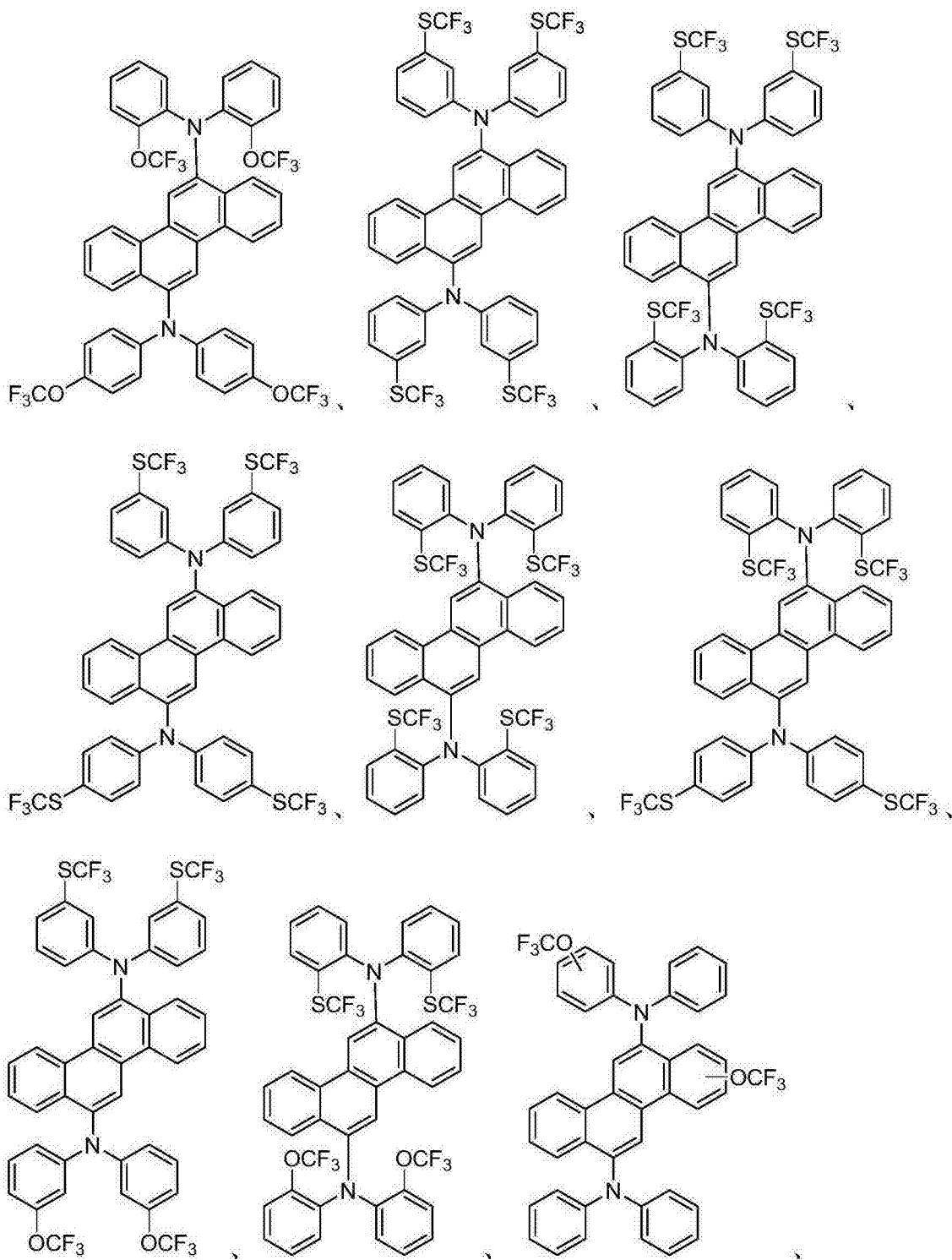
其中，R₁，R₂，R₃，R₄，R₅，R₆为-H或-OCF₃或-SCF₃。

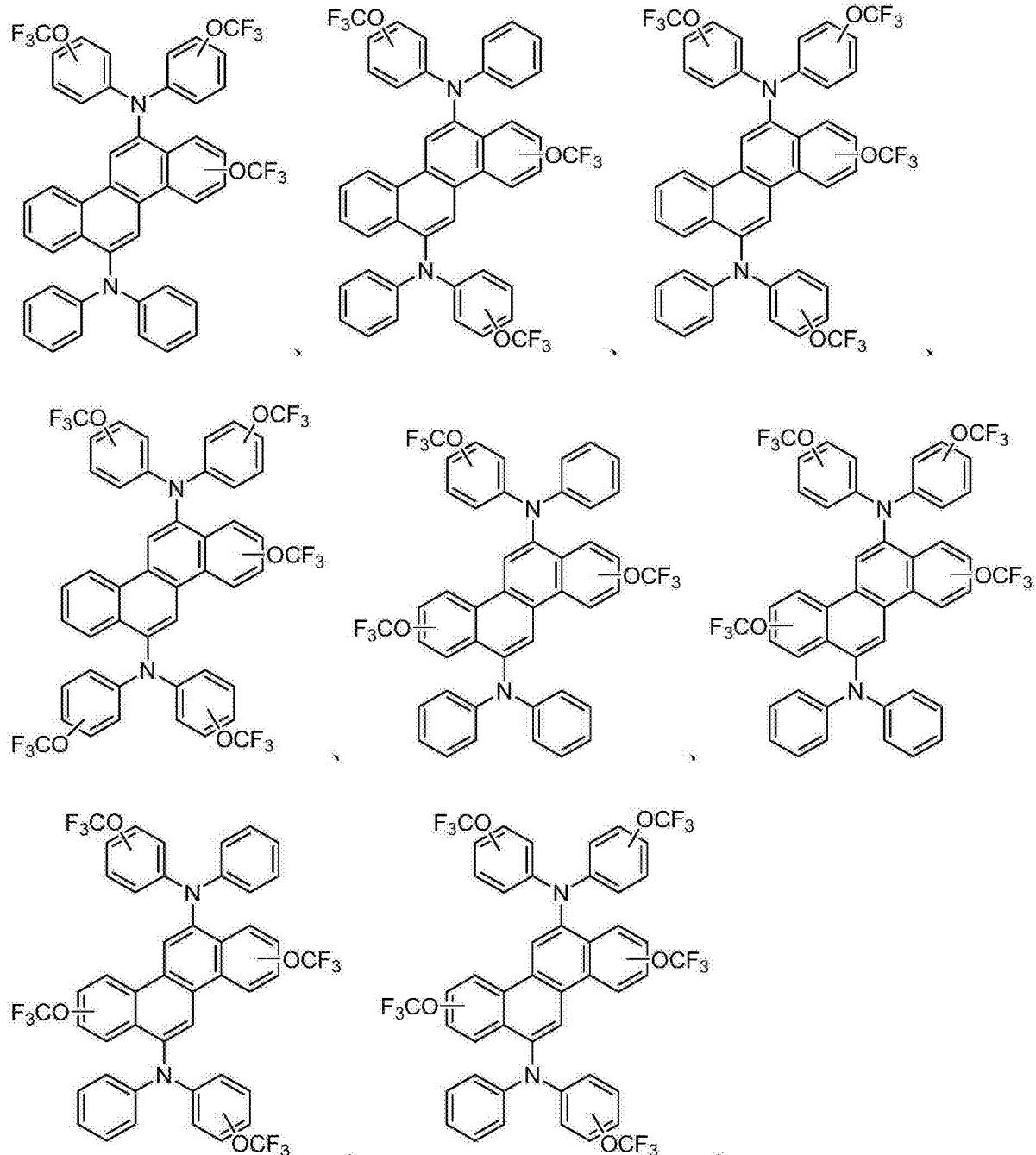
2. 根据权利要求1所述的深蓝色有机发光材料，其特征在于，所述R₅，R₆均为-H，所述R₁，R₂，R₃，R₄为-OCF₃或者-SCF₃。

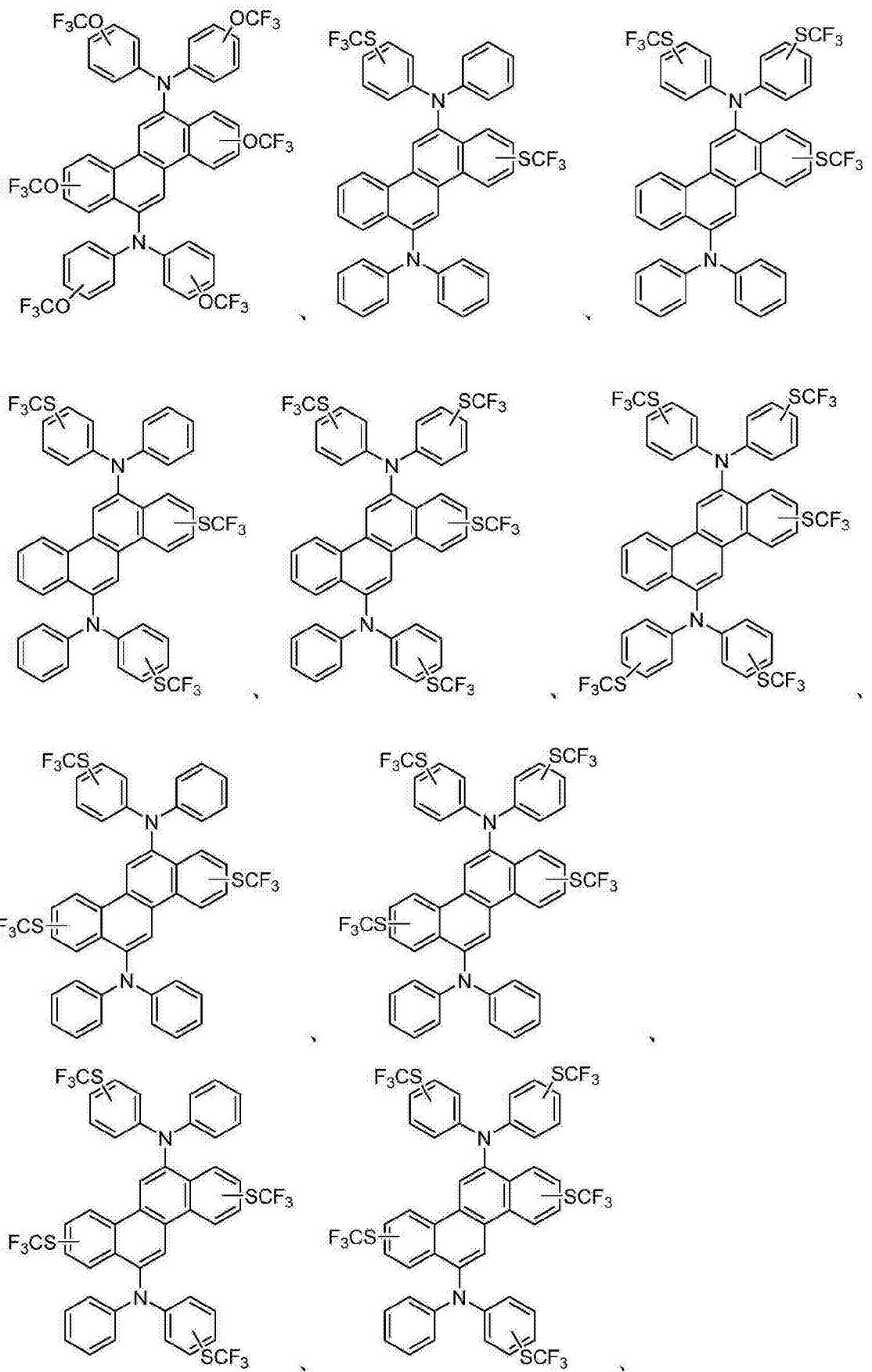
3. 根据权利要求1所述的深蓝色有机发光材料，其特征在于，所述深蓝色有机发光材料，其分子结构式如下：

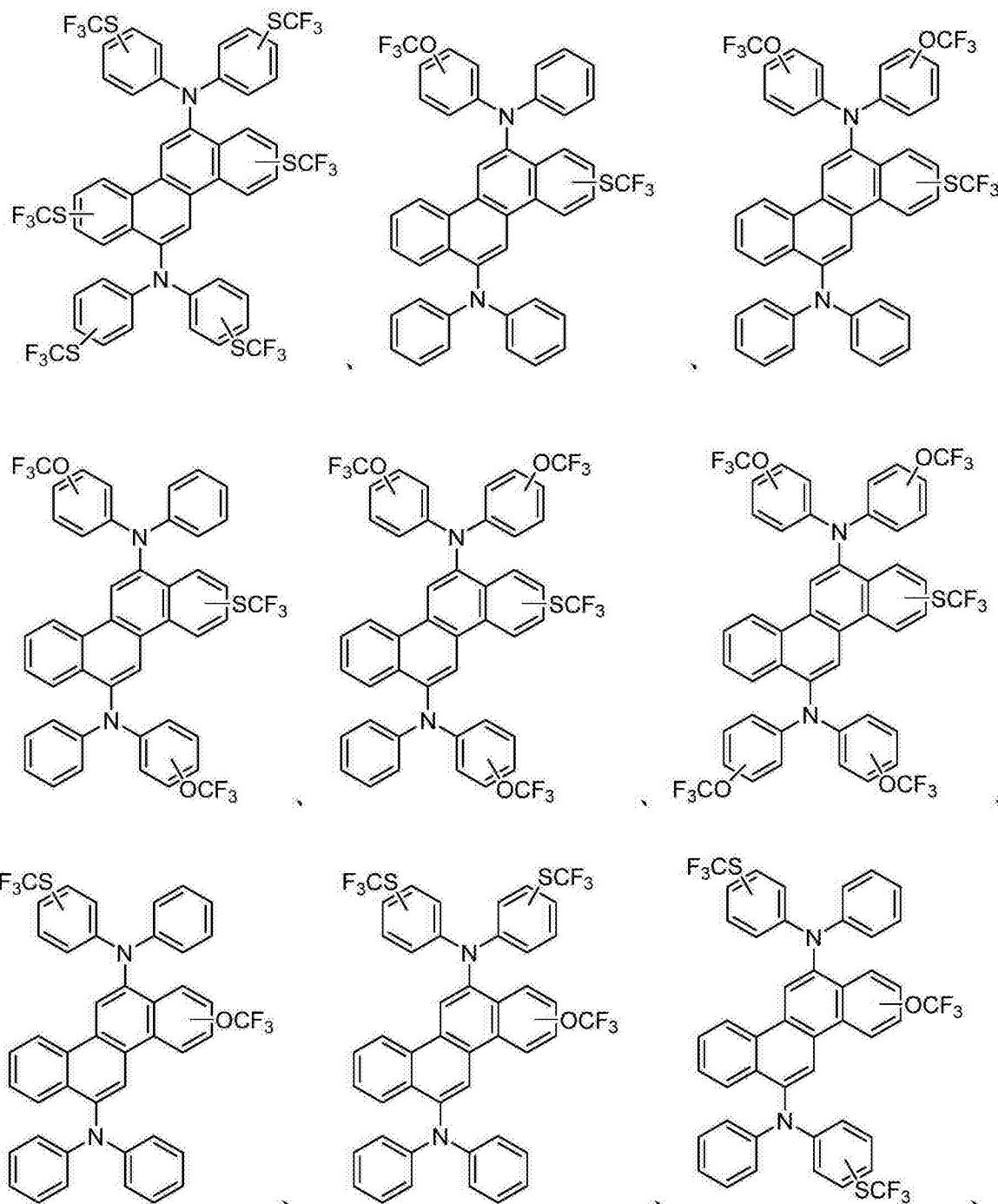


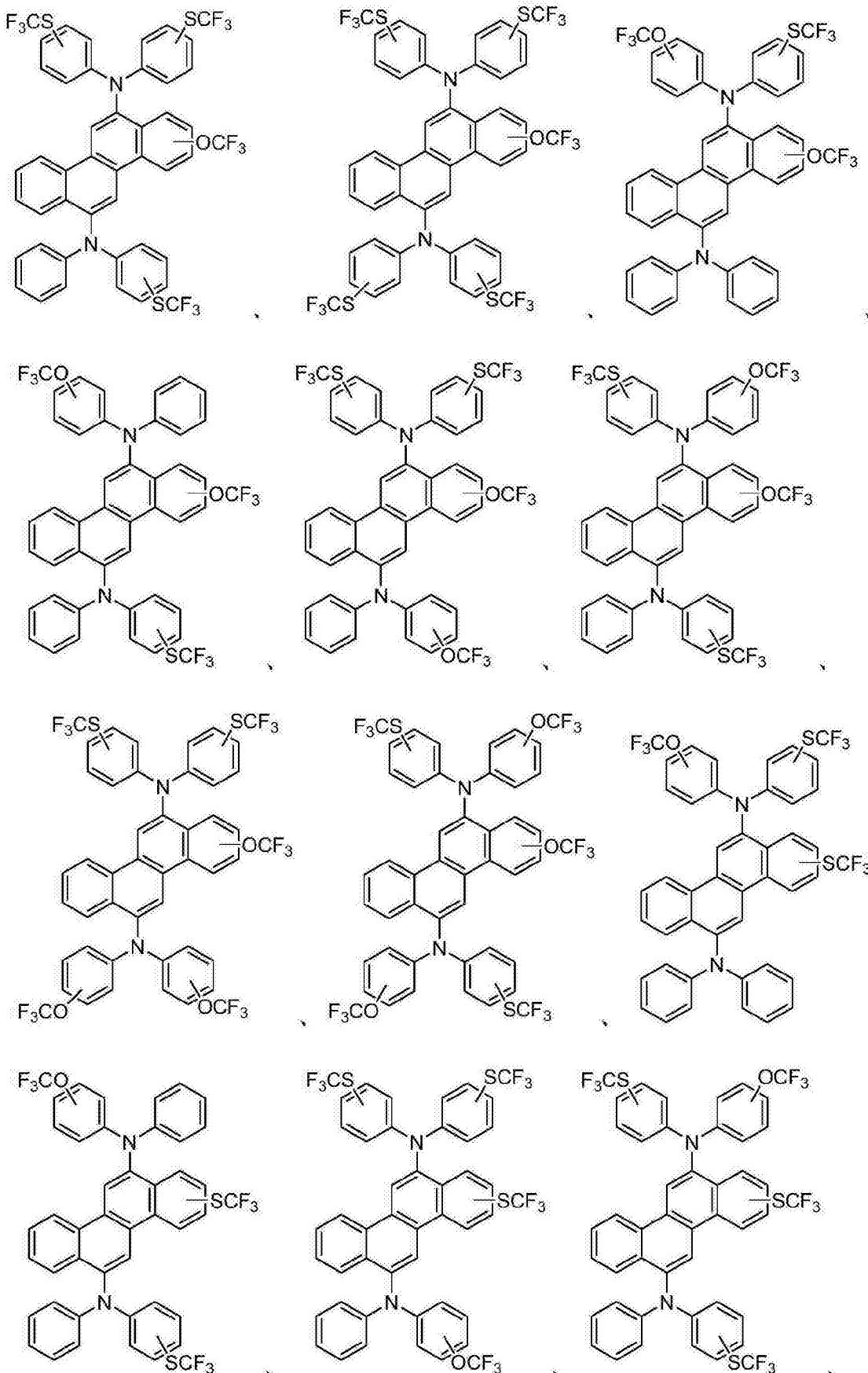


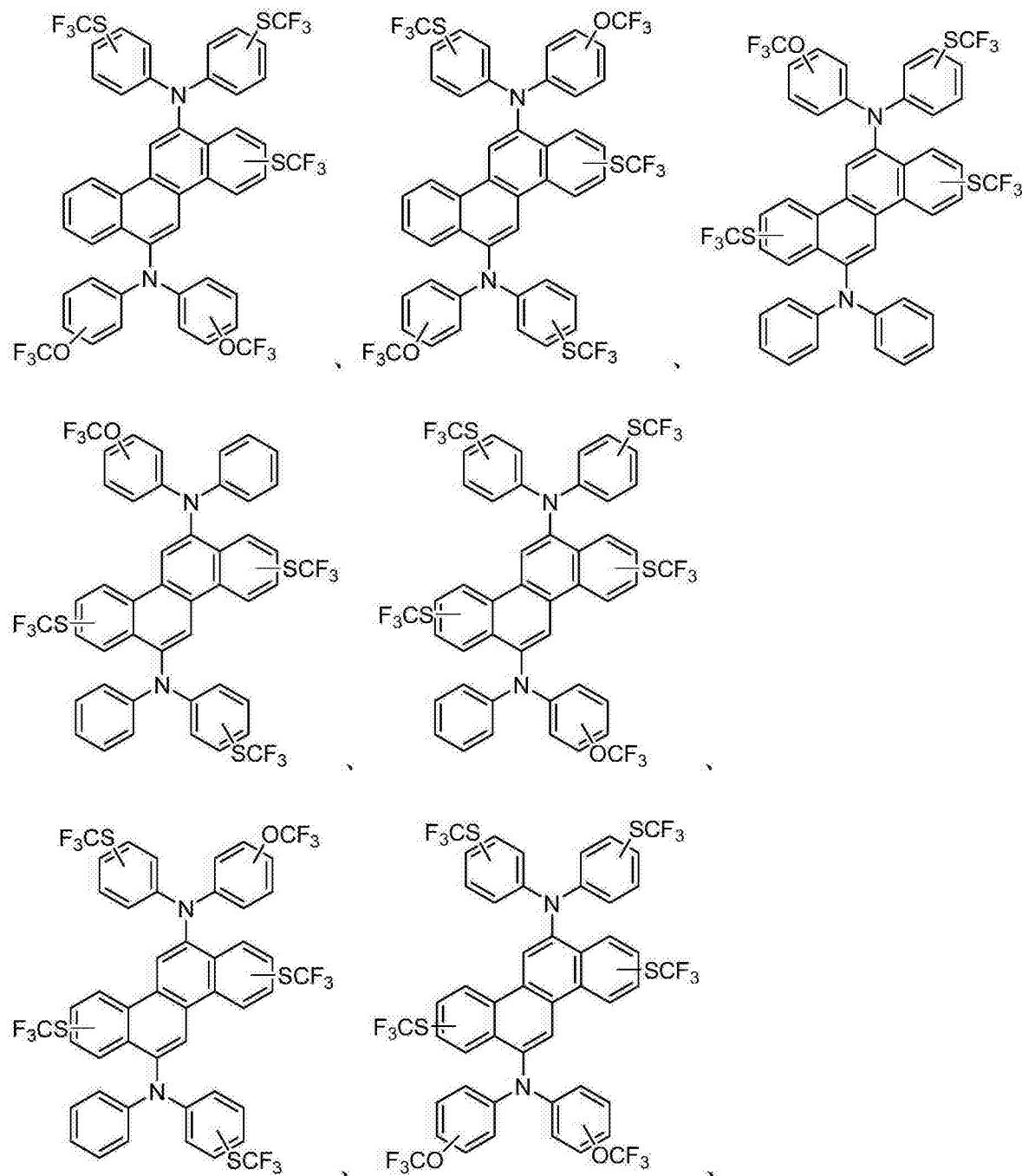


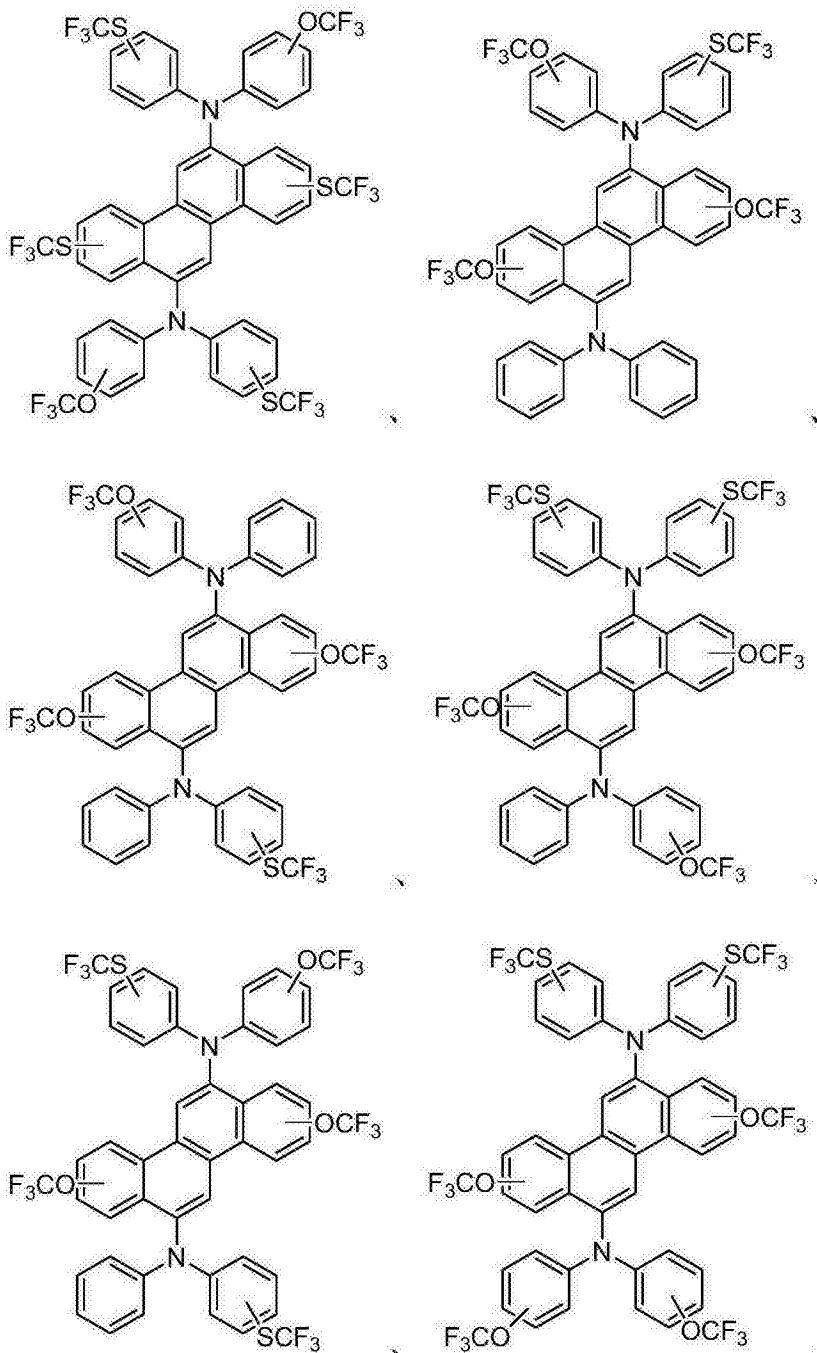


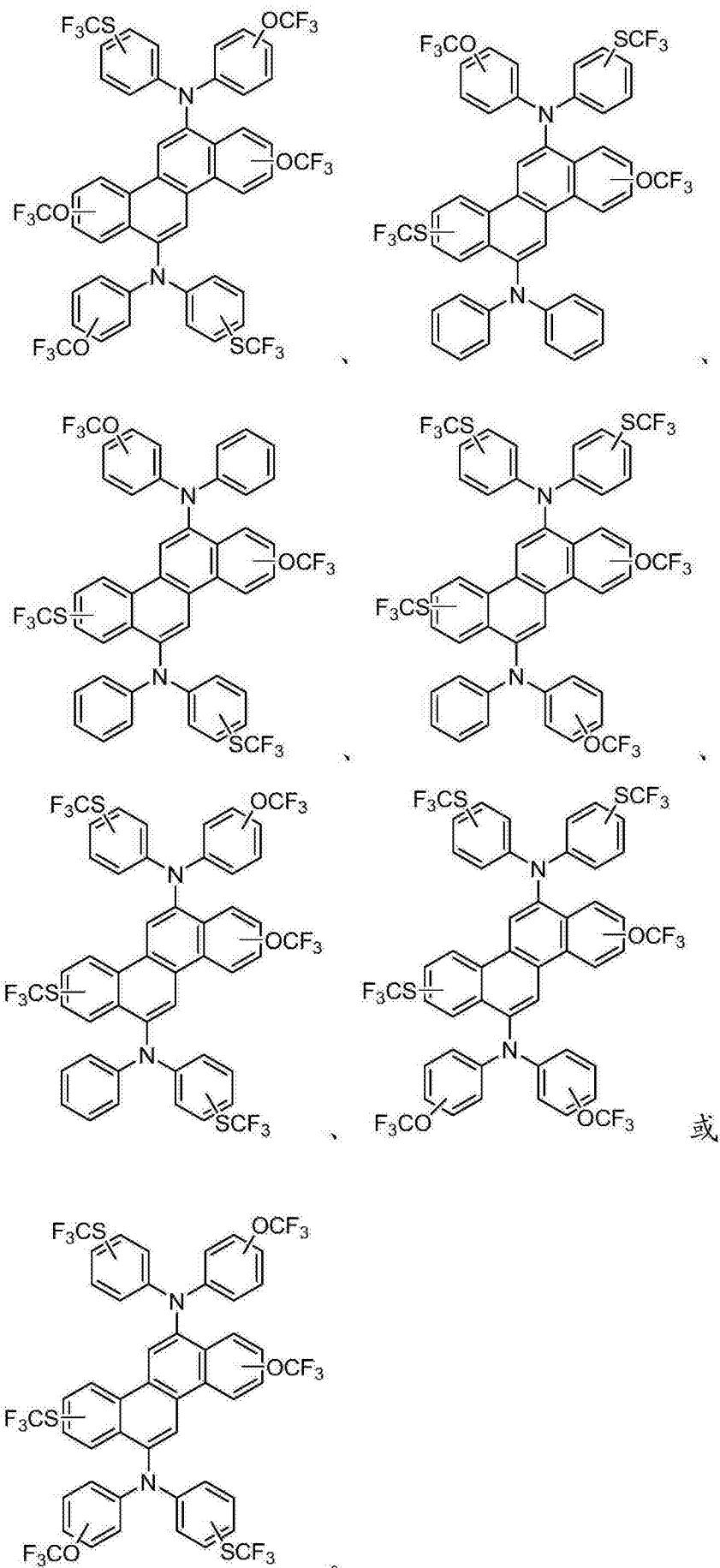












4. 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

a、将氨基取代苯三氟甲氧（硫）基和溴代苯三氟甲氧（硫）基溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得中间目标产物；

b、将 a 步骤得到的中间目标产物和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得最终产物。

5. 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

a、将 4-溴三氟甲氧基苯、4-氨基三氟甲氧基苯溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二(4-三氟甲氧基苯基)胺；

b、将二(4-三氟甲氧基苯基)胺和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 6,12-二(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)蒽。

6. 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

a、将 4-溴茴香三氟硫醚和 4-氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二(4-三氟甲硫基苯基)胺；

b、将二(4-三氟甲硫基苯基)胺和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 6,12-二(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽。

7. 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

a、将 4-溴三氟甲氧基苯、4-氨基三氟甲氧基苯溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二(4-三氟甲氧基苯基)胺；

b、将二(4-三氟甲氧基苯基)胺和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂得到粗产物，用柱层析方法分离取得 6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴

蒽纯品；或者将得到的粗产物经升华的方式分离得到单边取代的 6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴蒽和双边取代的 6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽纯品；

c、再将单边取代的 6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴蒽与二(4-三氟甲硫基苯基)胺溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 $Pd_2(dba)_3$ 、 $P(tBu)_3$ 和叔丁醇钾，加热至 $100 \sim 140^\circ C$ 避光反应回流 $40 \sim 60$ 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂得到粗产物，用柱层析方法分离取得 6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽。

8. 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

a、将 4-溴三氟甲氧基苯和 4-氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 $(DPPF)PdCl_2 \cdot CH_2Cl_2$ ，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 $100 \sim 140^\circ C$ 避光反应回流 $16 \sim 24$ 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺；

b、将 4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 $Pd_2(dba)_3$ 、 $P(tBu)_3$ 和叔丁醇钾，加热至 $100 \sim 140^\circ C$ 避光反应回流 $40 \sim 60$ 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 6,12-二(4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺)蒽。

9. 一种如权利要求 1 所述的深蓝色有机发光材料的应用，其特征在于，将所述深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,尤其涉及深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)被发现以来,发展一直很缓慢。主要制约因素是核心材料的生产成本高,稳定性和耐受性差。其中OLED三基色发光材料的发展很不平衡,绿光材料发展最快,目前研发的材料已满足实用化需要;相比之下,红光材料的量子效率较低,色饱和度较差;蓝光材料的问题最大,不仅量子效率偏低,稳定性也很差。

[0003] 目前已经商业化并且使用最为广泛的蓝光材料6,12-二(二苯氨基)蒽(结构式如图1所示)具备溶解度高和合成重复性好的优点,可采用旋涂工艺制备有机发光器件,节约成本。但该化合物的稳定性较差,蓝色色纯度不够,荧光亮度较低。从该化合物在溶液条件下的UV曲线(如图2所示)可以计算出该化合物的Band gap(带隙)为2.89eV,可知该化合物发天蓝色光,色纯度不够,离标准蓝光色坐标(0.14, 0.08)仍有一定距离。

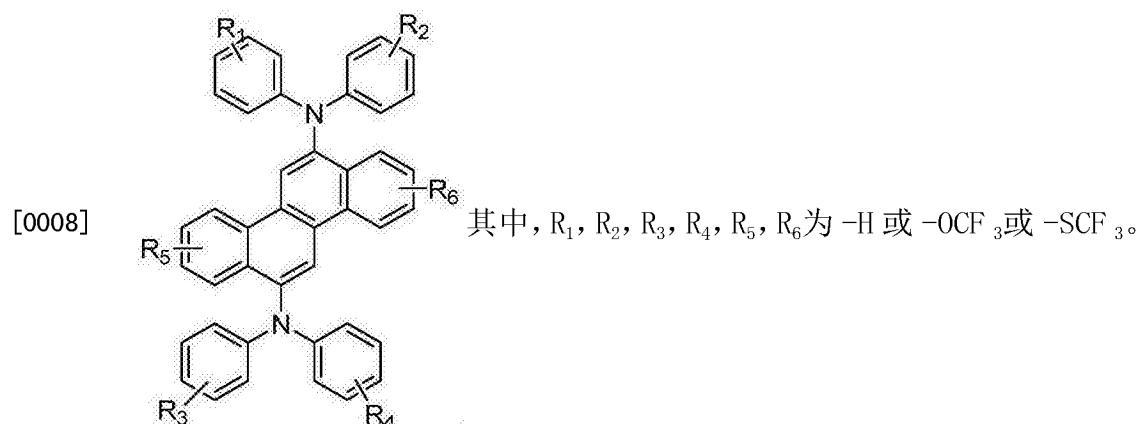
[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用,旨在解决现有蓝光材料色纯度不够、荧光亮度低、稳定性差、量子效率低的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

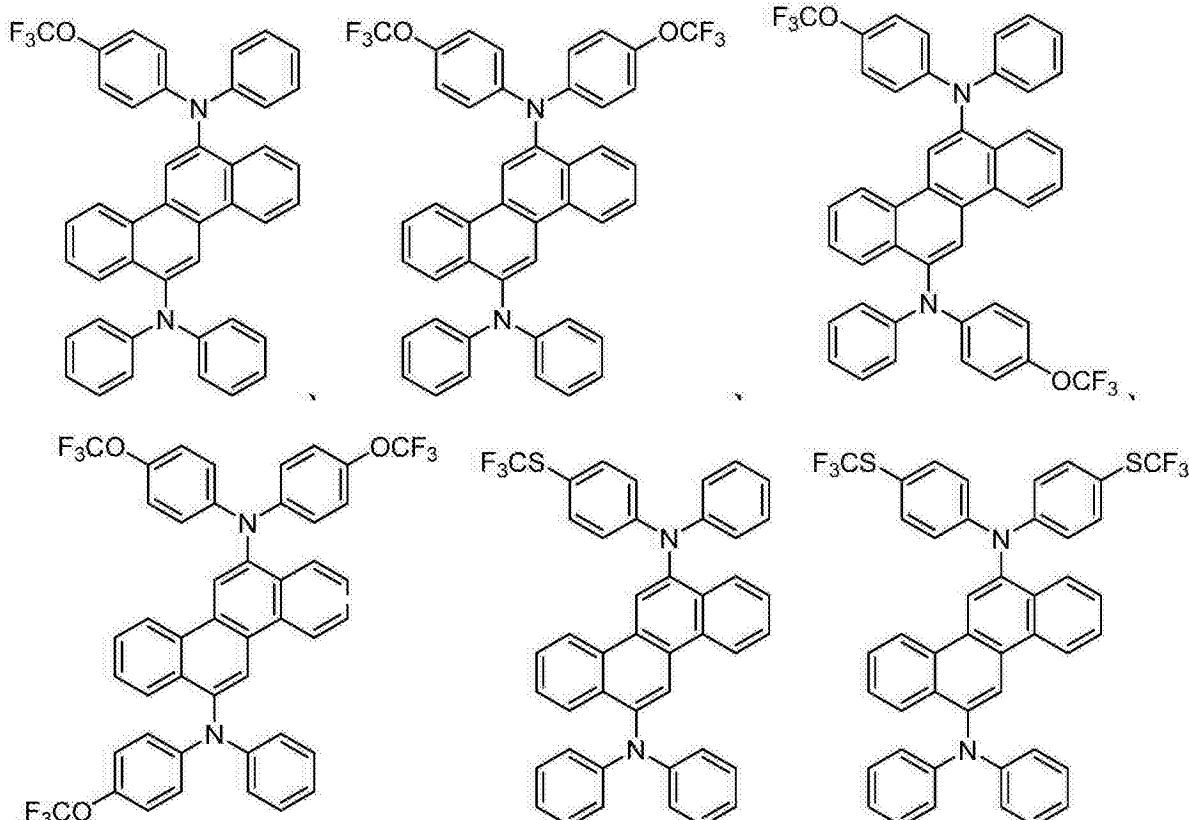
[0007] 一种深蓝色有机发光材料,其中,其分子结构式如下:



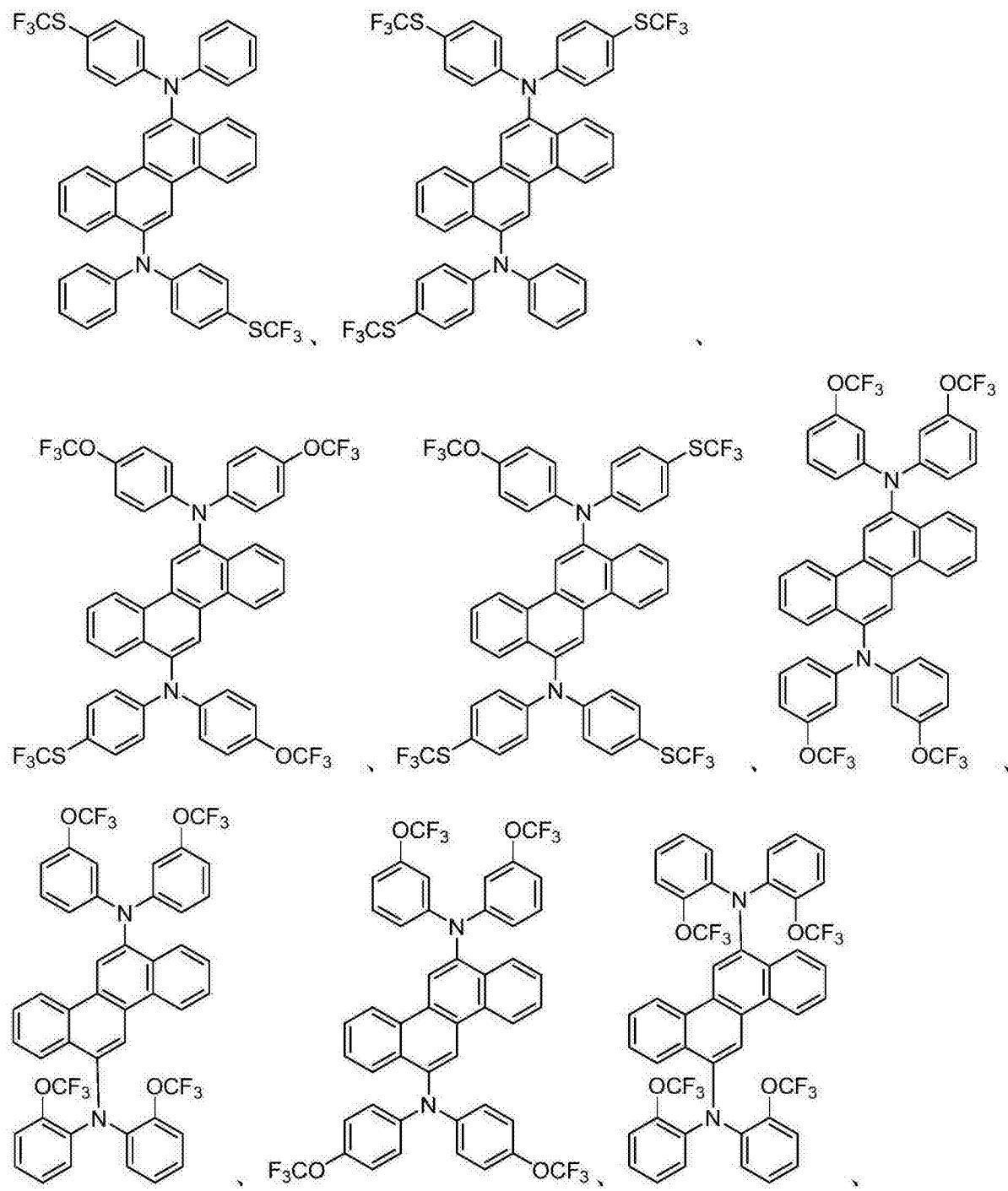
[0009] 所述的深蓝色有机发光材料,其中,所述R₅, R₆均为-H,所述R₁, R₂, R₃, R₄为-OCF₃或者-SCF₃。

[0010] 所述的深蓝色有机发光材料,其中,所述深蓝色有机发光材料,其分子结构式如下:

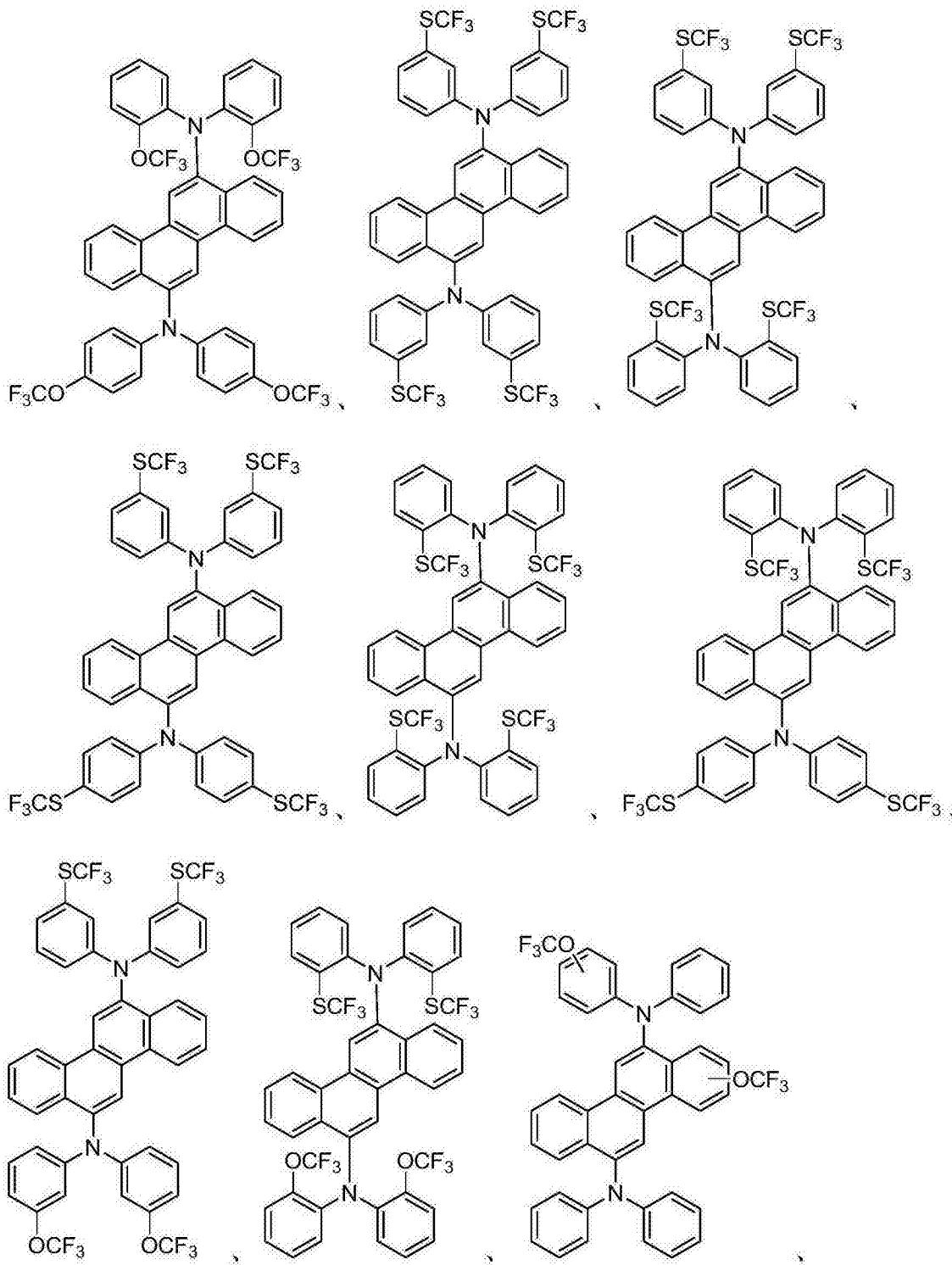
[0011]



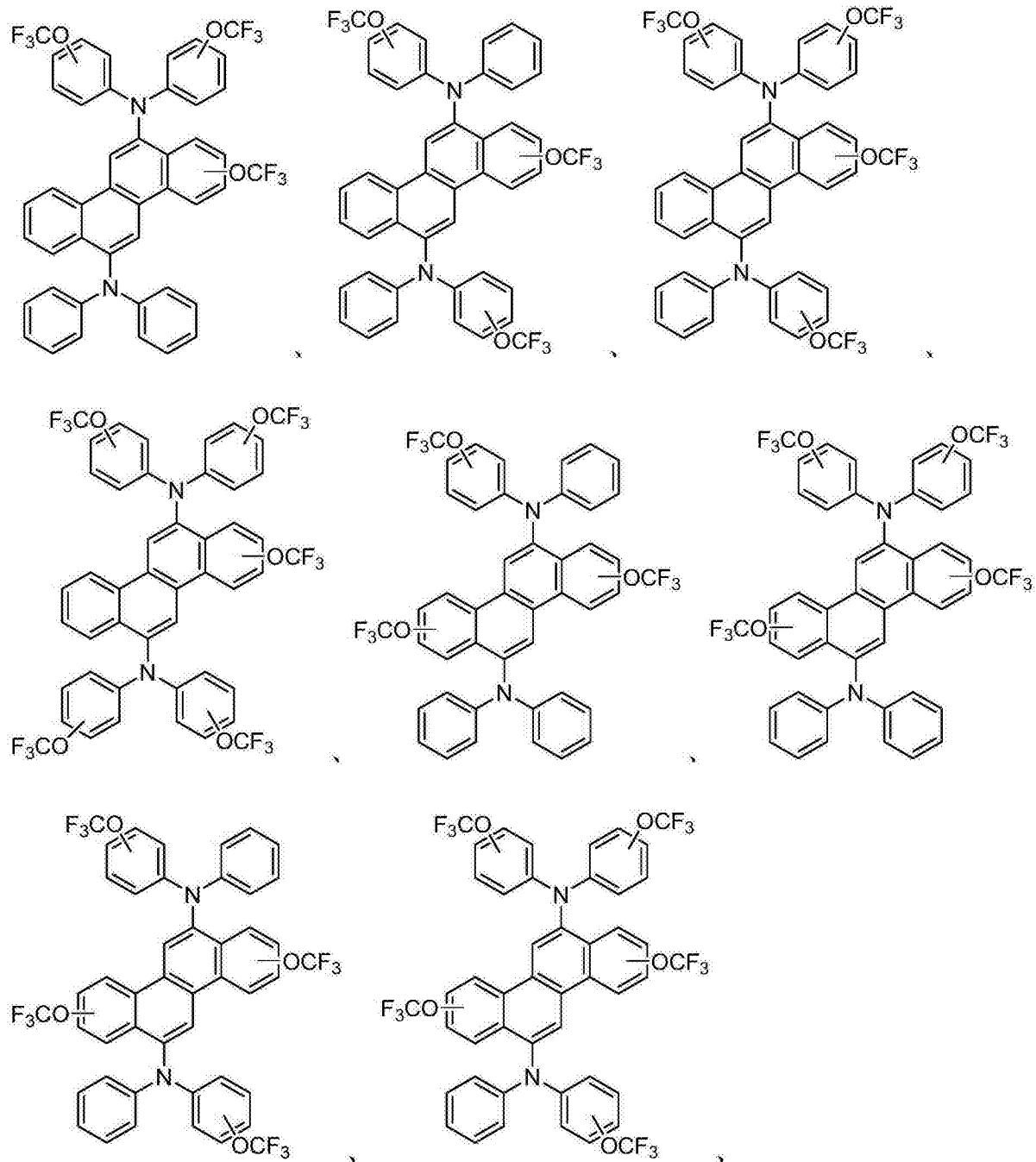
[0012]

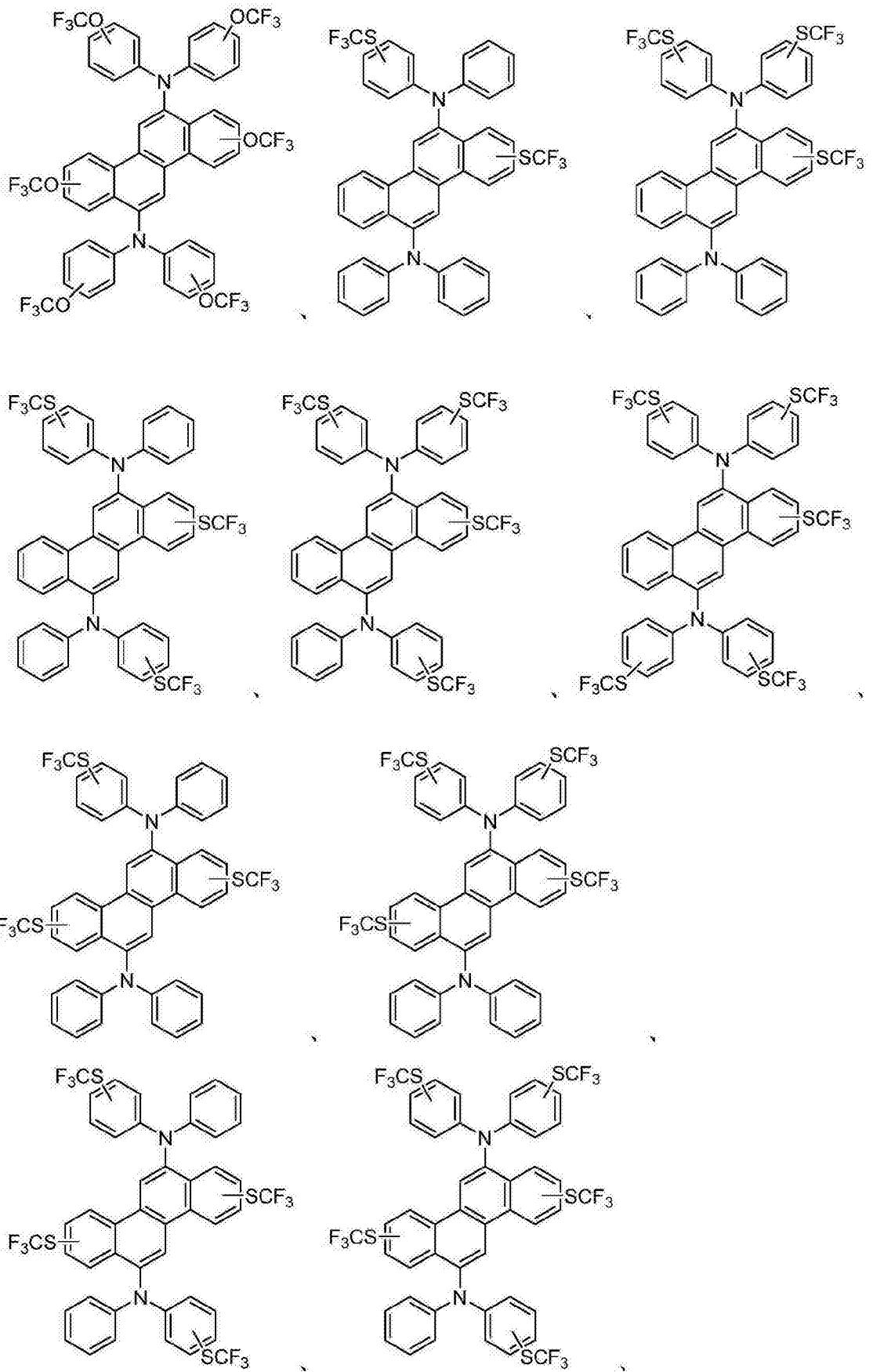


[0013]

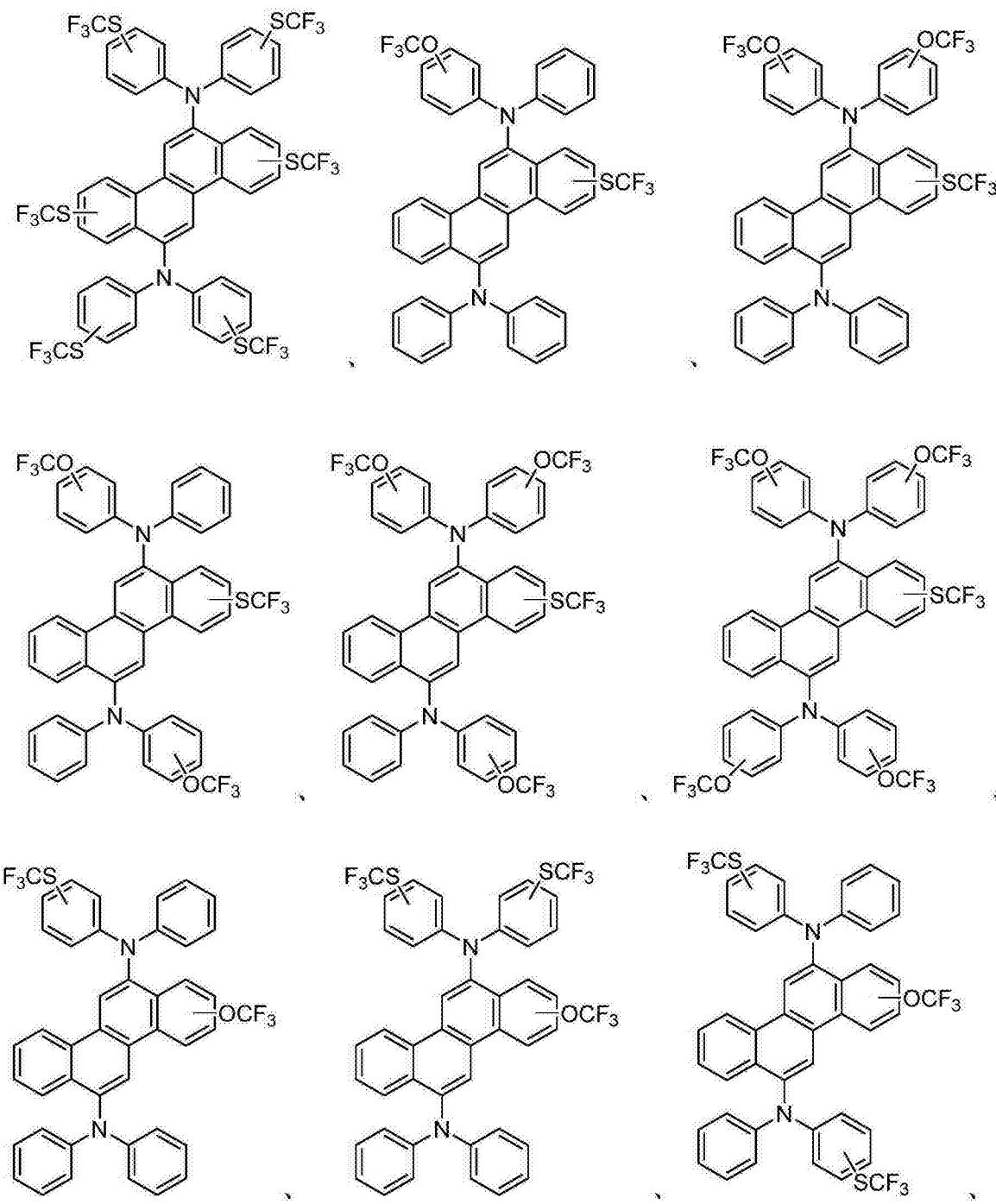


[0014]

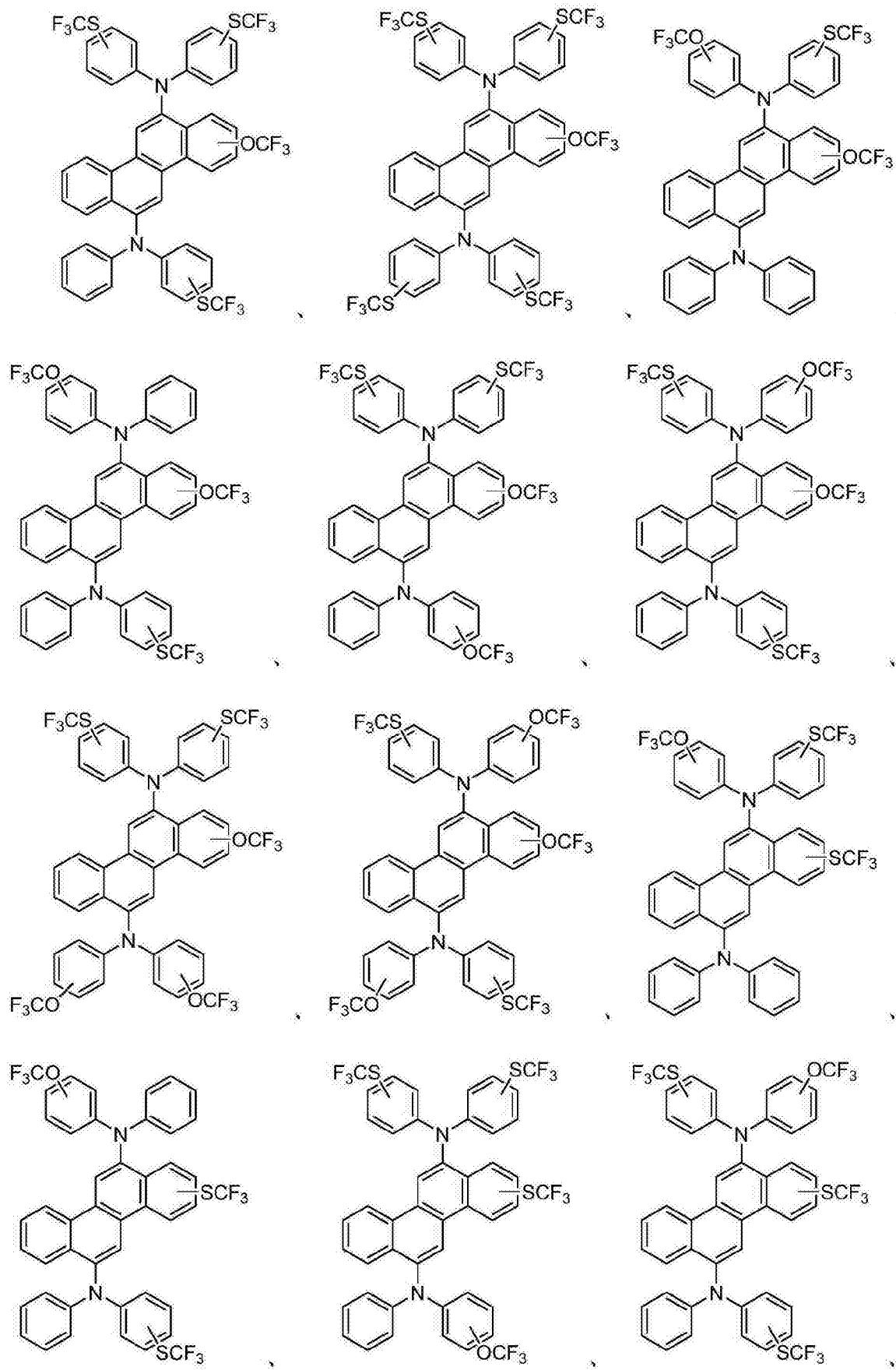




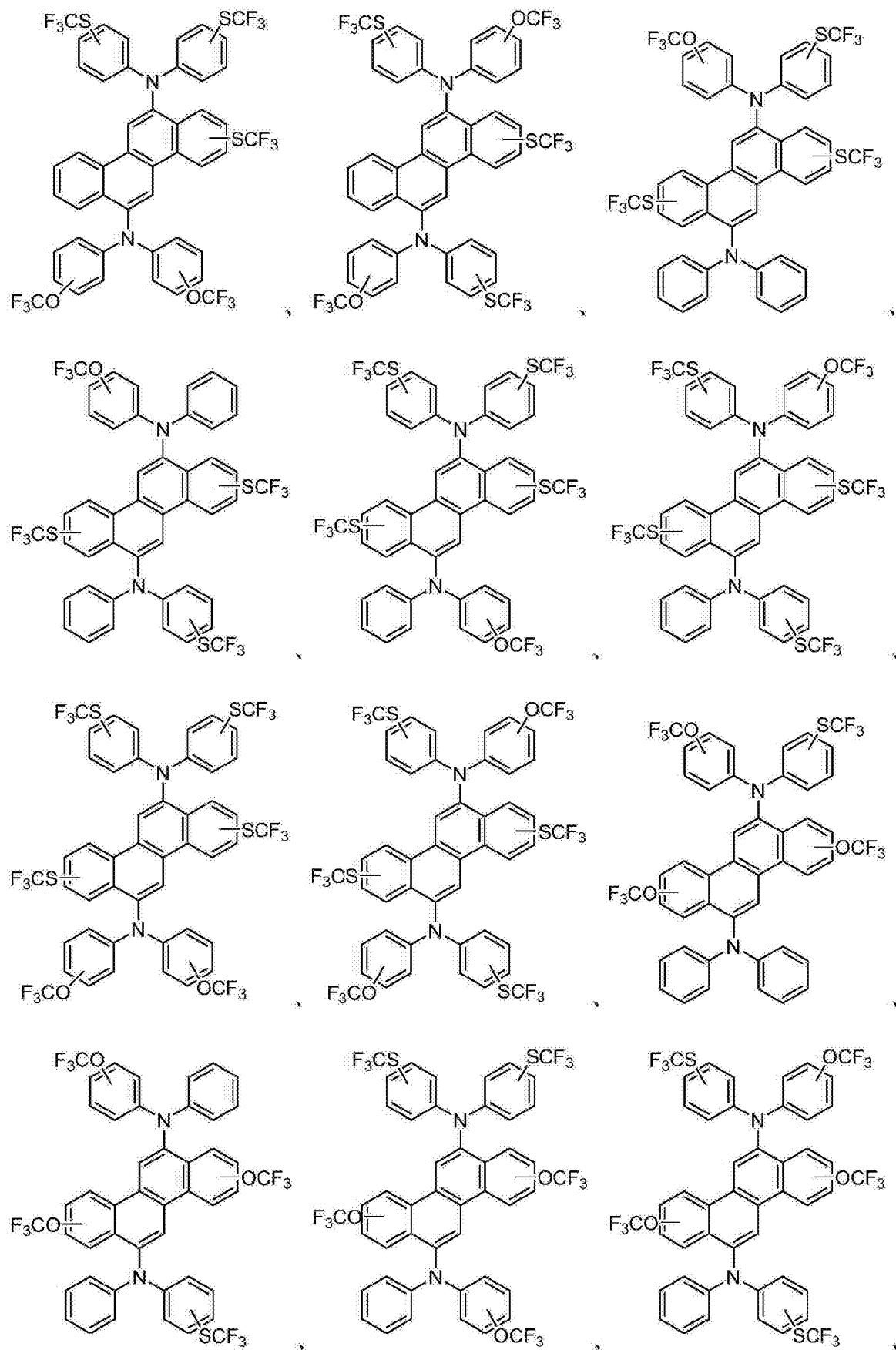
[0016]



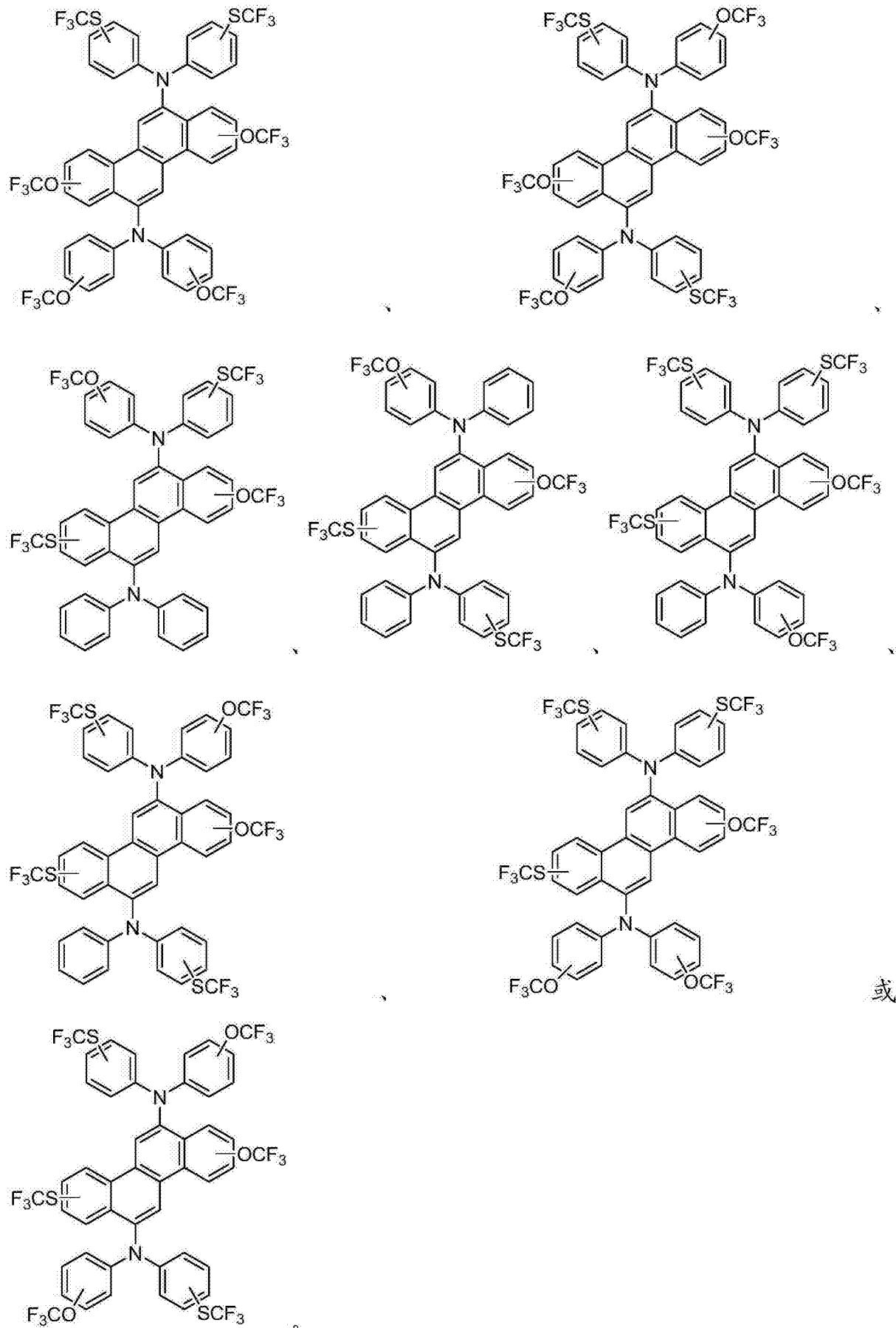
[0017]



[0018]



[0019]



[0020] 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其中，包括步骤：

[0021] a、将氨基取代苯三氟甲氧（硫）基和溴代苯三氟甲氧（硫）基溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得中间目标产物；

[0022] b、将 a 步骤得到的中间目标产物和 6, 12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得最终产物。

[0023] 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其中，包括步骤：

[0024] a、将 4- 溴三氟甲氧基苯、4- 氨基三氟甲氧基苯溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胺；

[0025] b、将二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胺和 6, 12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 6, 12- 二 (二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胺) 蒽。

[0026] 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其中，包括步骤：

[0027] a、将 4- 溴茴香三氟硫醚和 4- 氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺；

[0028] b、将二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺和 6, 12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得 6, 12- 二 (二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胺) 蒽。

[0029] 一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其中，包括步骤：

[0030] a、将 4- 溴三氟甲氧基苯、4- 氨基三氟甲氧基苯溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胺；

[0031] b、将二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胺和 6, 12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 40 ~ 60 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，

除去有机溶剂得到粗产物,用柱层析方法分离取得6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴蒽纯品;或者将得到的粗产物经升华的方式分离得到单边取代的6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴蒽和双边取代的6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽纯品;

[0032] c、再将单边取代的6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-溴蒽与二(4-三氟甲硫基苯基)胺溶于无水甲苯中,并同时在氮气环境中加入催化剂Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃和叔丁醇钾,加热至100~140℃避光反应回流40~60小时;然后冷却至室温,依次加水洗涤,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,除去有机溶剂得到粗产物,用柱层析方法分离取得6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽。

[0033] 一种深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0034] a、将4-溴三氟甲氧基苯和4-氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中,同时加入催化剂DPPF和(DPPF)PdCl₂·CH₂Cl₂,待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾,在氮气环境中加热至100~140℃避光反应回流16~24小时;然后冷却至室温,依次加水洗涤,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,除去有机溶剂,用柱层析方法取得4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺;

[0035] b、将4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺和6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中,并同时在氮气环境中加入催化剂Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃和叔丁醇钾,加热至100~140℃避光反应回流40~60小时;然后冷却至室温,依次加水洗涤,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,除去有机溶剂,用柱层析方法取得6,12-二(4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺)蒽。

[0036] 一种如上所述的深蓝色有机发光材料的应用,其中,将所述深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0037] 有益效果:本发明所制备的深蓝色有机发光材料,其制备工艺简单,热稳定性好,纯度高,解决了现有蓝光荧光材料因溶解度不够、量子产率和稳定性较低引起的器件性能难以提高的问题。

附图说明

[0038] 图1为现有技术中蓝光材料6,12-二(二苯氨基)蒽的分子结构式。

[0039] 图2为现有技术中蓝光材料6,12-二(二苯氨基)蒽的紫外吸收曲线。

[0040] 图3为本发明的化合物与现有技术中的6,12-二(二苯氨基)蒽的荧光强度曲线对比示意图。

[0041] 图4为本发明实施例1得到的产物的紫外吸收曲线。

[0042] 图5为本发明实施例1得到的产物的伏安特性曲线。

[0043] 图6为本发明实施例2得到的产物的紫外吸收曲线。

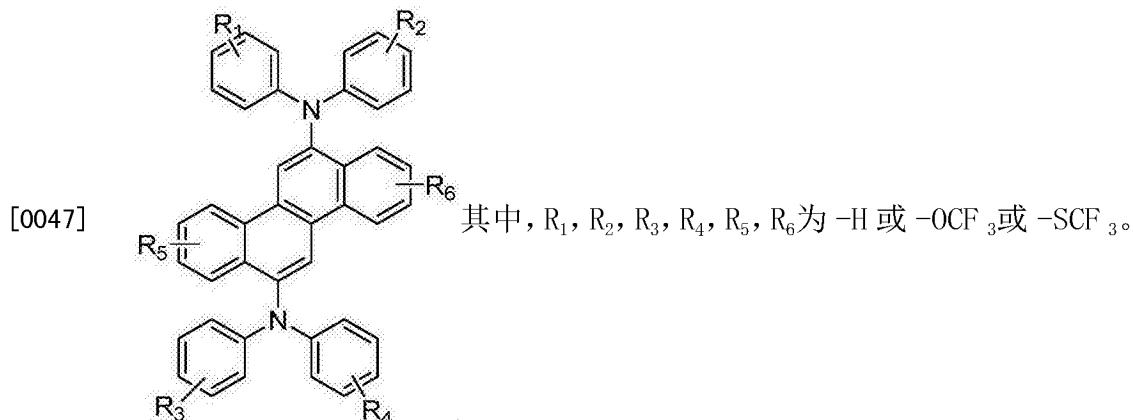
[0044] 图7为本发明实施例2得到的产物的伏安特性曲线。

具体实施方式

[0045] 本发明提供深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用,为使本发明的目的、技术

方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0046] 本发明所提供的一种深蓝色有机发光材料,其结构式如下:



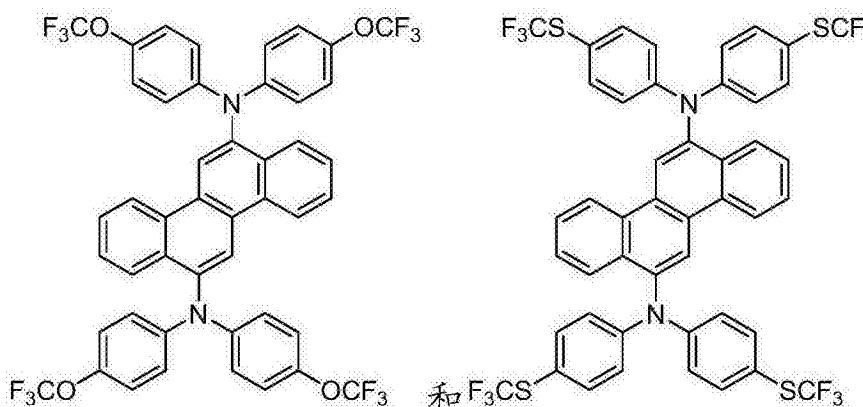
[0048] 上述化合物又称 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物。所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物在二苯氨基的苯环上均含有不同强度的吸电子基团可以使发光波长蓝移,所以所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物均可用作蓝光荧光发光材料。

[0049] 其中,所述 R_5, R_6 均为 $-H$,所述 R_1, R_2, R_3, R_4 为 $-OCF_3$ 或者 $-SCF_3$ 。

[0050] 具体地,本发明将具有特殊吸电子基团 $-OCF_3$ 或 $-SCF_3$ 引入到 6,12-二(二苯氨基)蒽上,由于 6,12-二(二苯氨基)蒽的二苯氨基上被吸电子基团包覆,整个分子的电子云密度降低,使发光分子的能级进一步劈裂,带隙变宽,发光波长蓝移,并且引入的吸电子基团可使得所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物在常规溶剂中的溶解度增强,同时引入的基团又是憎水基,通过旋涂法制成的薄膜具有很强的抗水氧能力,用所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物制成的荧光发光器件的稳定性大大提升。另外,所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物上的吸电子基还可以很好地抑制所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物分子之间的 $\pi-\pi$ 堆积,使所述 6,12-二(二苯氨基)蒽荧光量子产率升高。本发明经过大量的实验表明,所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物均可用作蓝光荧光发光材料,具有高量子效率及高热稳定性的优点,而且可通过旋涂的方法制成长致发光器件。

[0051] 本发明通过对 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物进行 NMR, MS, UV, CV, PL 等表征。从各个方面都可以明显看出本发明中新型深蓝光发光材料的优势。

[0052] 具体地,以



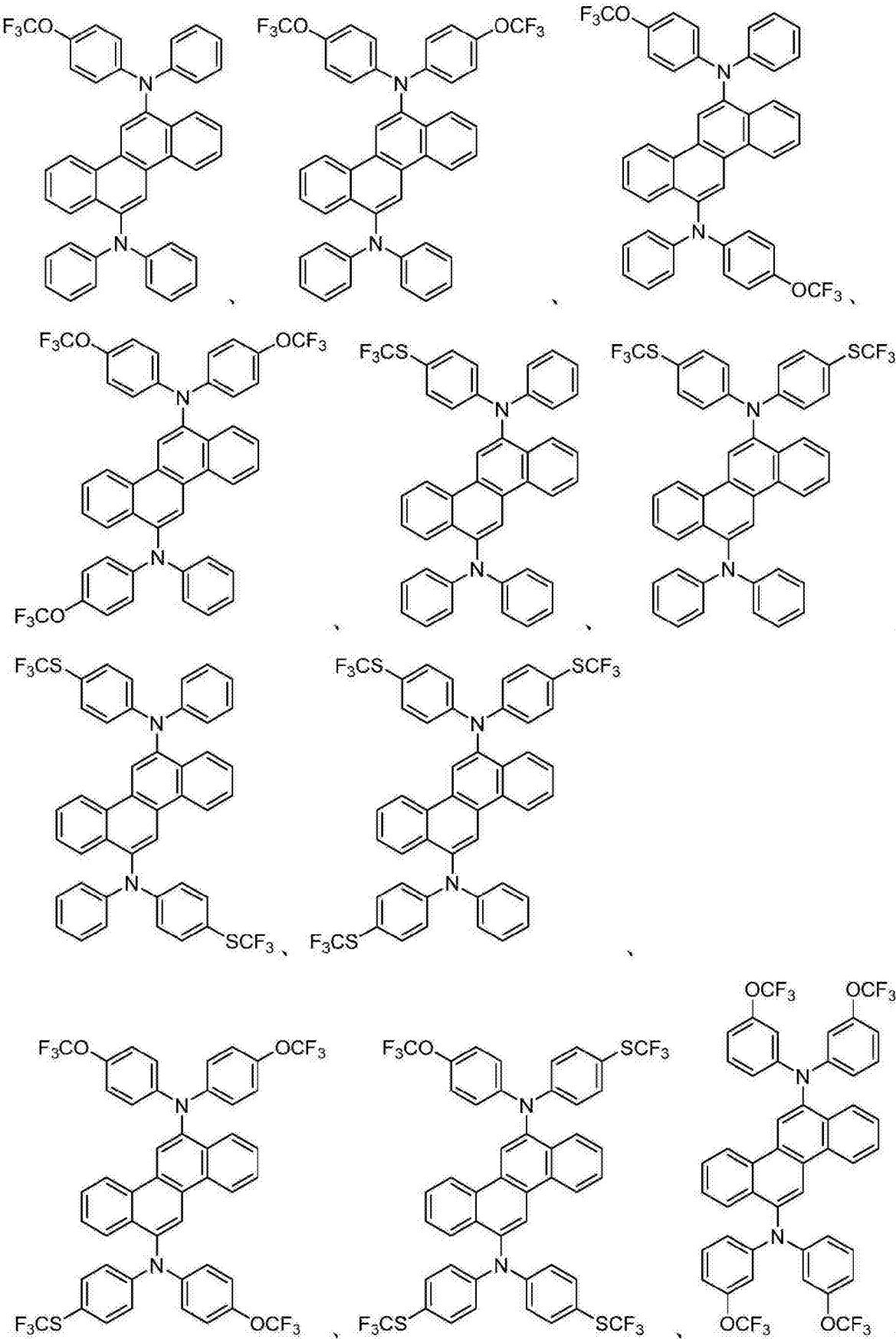
进行说明,以已报道的 6,12-二(二苯氨基)蒽作为标准品(ST) 进行性能对比。将三种化

合物的荧光强度曲线 (Fluorescence Intensity) (如图 3 所示) 进行对比, 可以明显看出 : 1) 本发明的化合物明显蓝移, $-SCF_3$ 比 $-OCF_3$ 取代的更蓝 ; 2) 从标准化合物 (ST) 到 $-OCF_3$, 再到 $-SCF_3$ 的半峰宽也逐渐减小, 这表明本发明的化合物不仅更蓝, 而且色纯度高。从化合物的荧光量子效率的角度来分析, 引入 $-OCF_3$ 和 $-SCF_3$ 对 6, 12- 二 (二苯氨基) 萘的影响。通过测试不同浓度的化合物的紫外吸收曲线, 取同一波长下的吸收值。测试其荧光强度曲线并对曲线进行积分, 得到的荧光强度积分结果与紫外吸收呈一次函数关系, 得到的斜率大小与已知荧光量子产率的 2- 氨基吡啶进行对比, 就可以得出 ST 的量子效率 $\Phi = 49\%$, $-OCF_3$ 的量子产率 $\Phi = 50\%$, $-SCF_3$ 的量子产率 $\Phi = 42\%$ 。

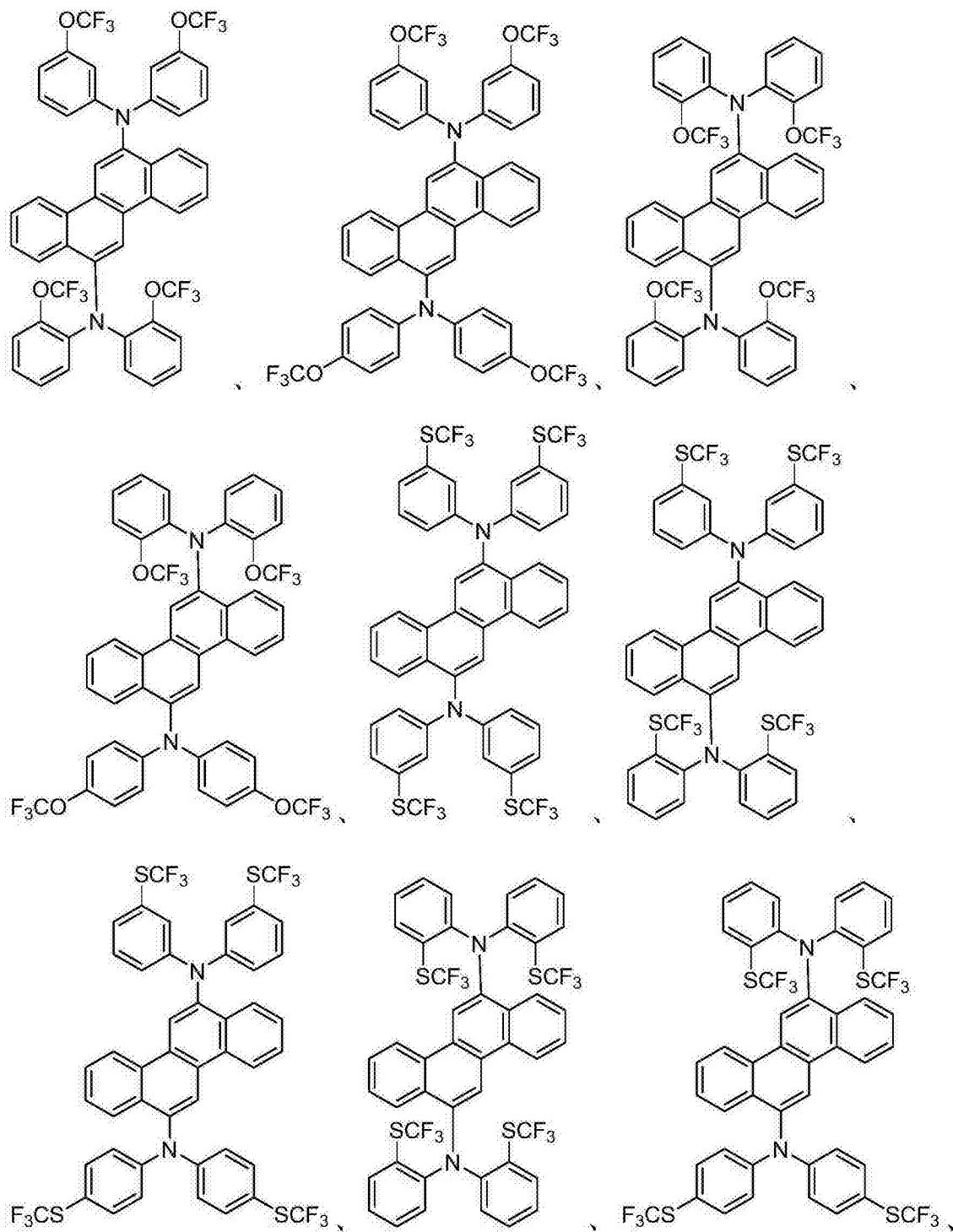
[0053] 通过这些数据表征, 可以看出本发明的化合物是一类具有高量子效率的深蓝光荧光发光材料。此类化合物的制备工艺简便, 热稳定性好, 可以直接通过升华的方式提纯, 本发明中化合物的纯度可以达到 99. 99% 以上, 可通过旋涂法制成电致荧光发光器件, 可解决现有蓝光荧光材料因溶解度不够、量子产率和稳定性较低引起的器件性能难以提高的问题。

[0054] 具体地, 本发明的 6, 12- 二 (二苯氨基) 萘衍生物, 其分子结构式如下 :

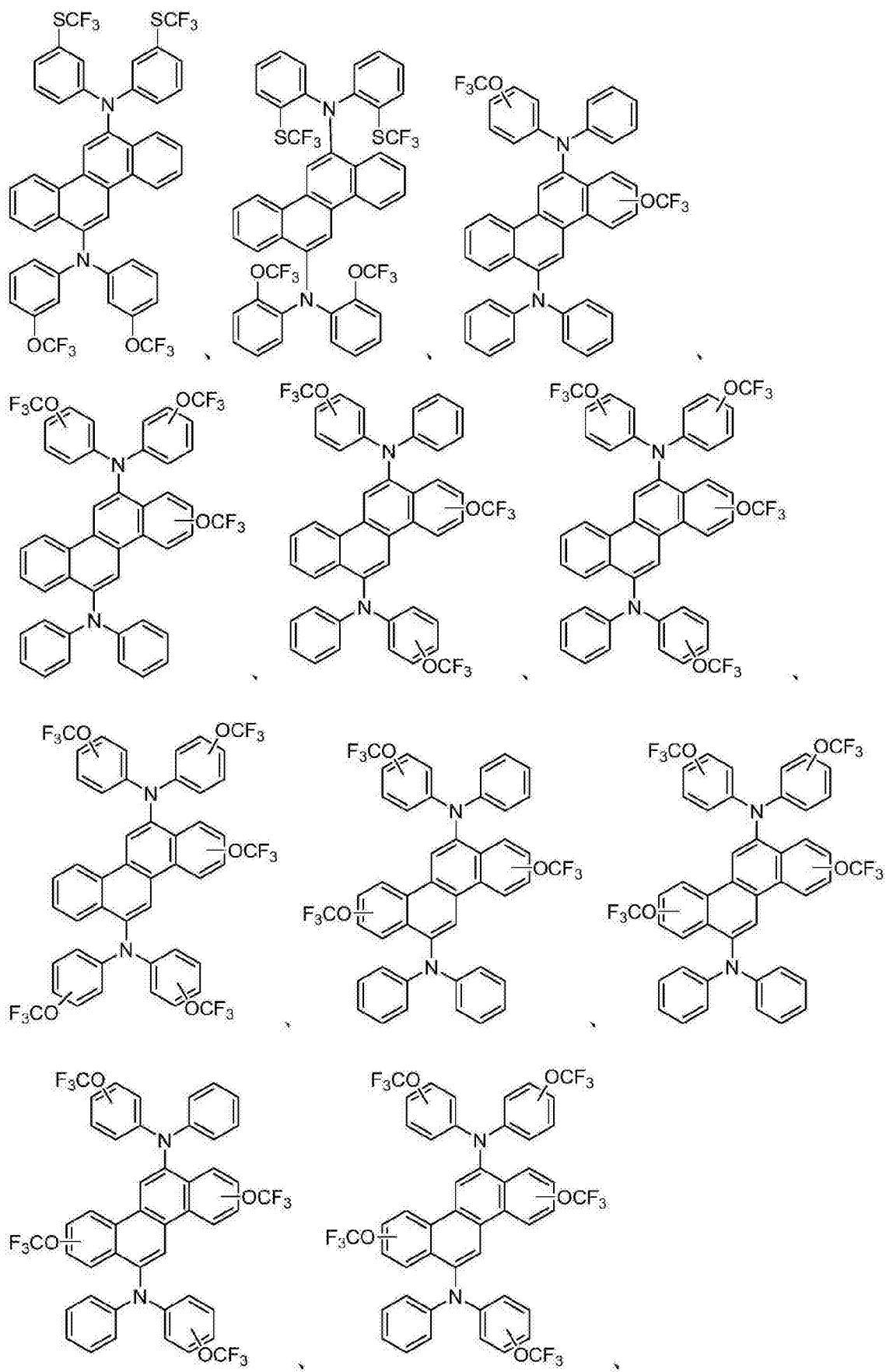
[0055]



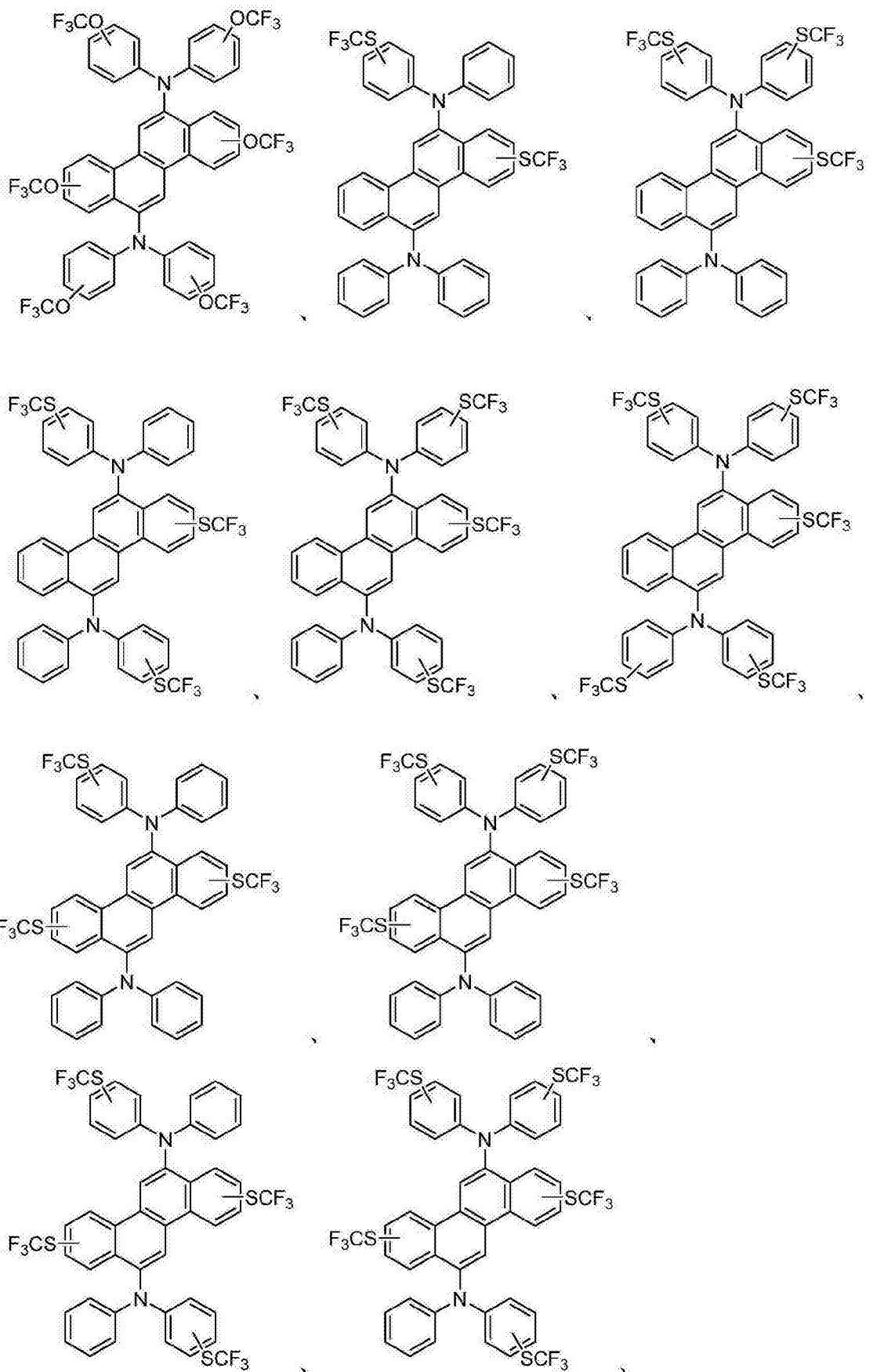
[0056]



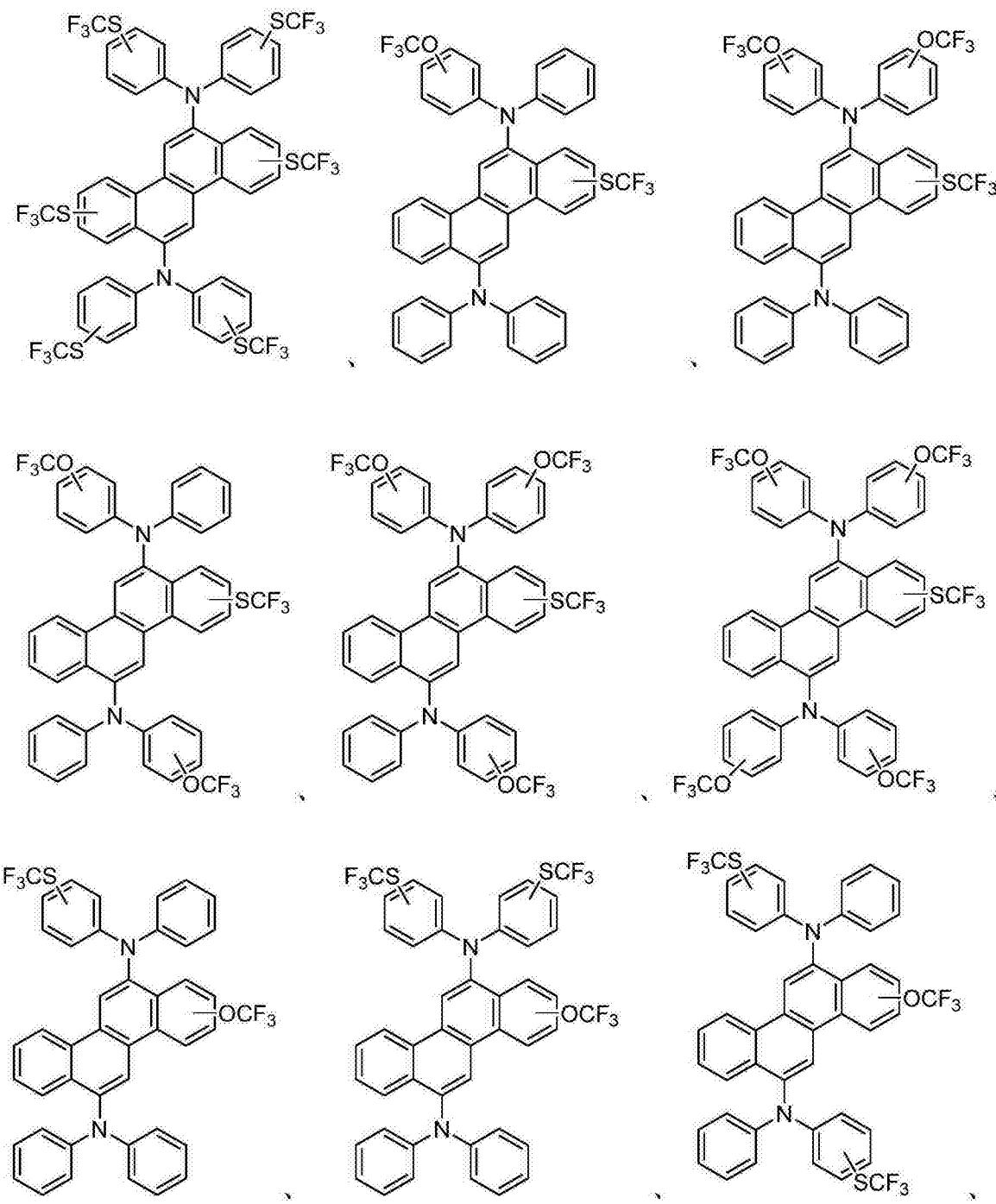
[0057]



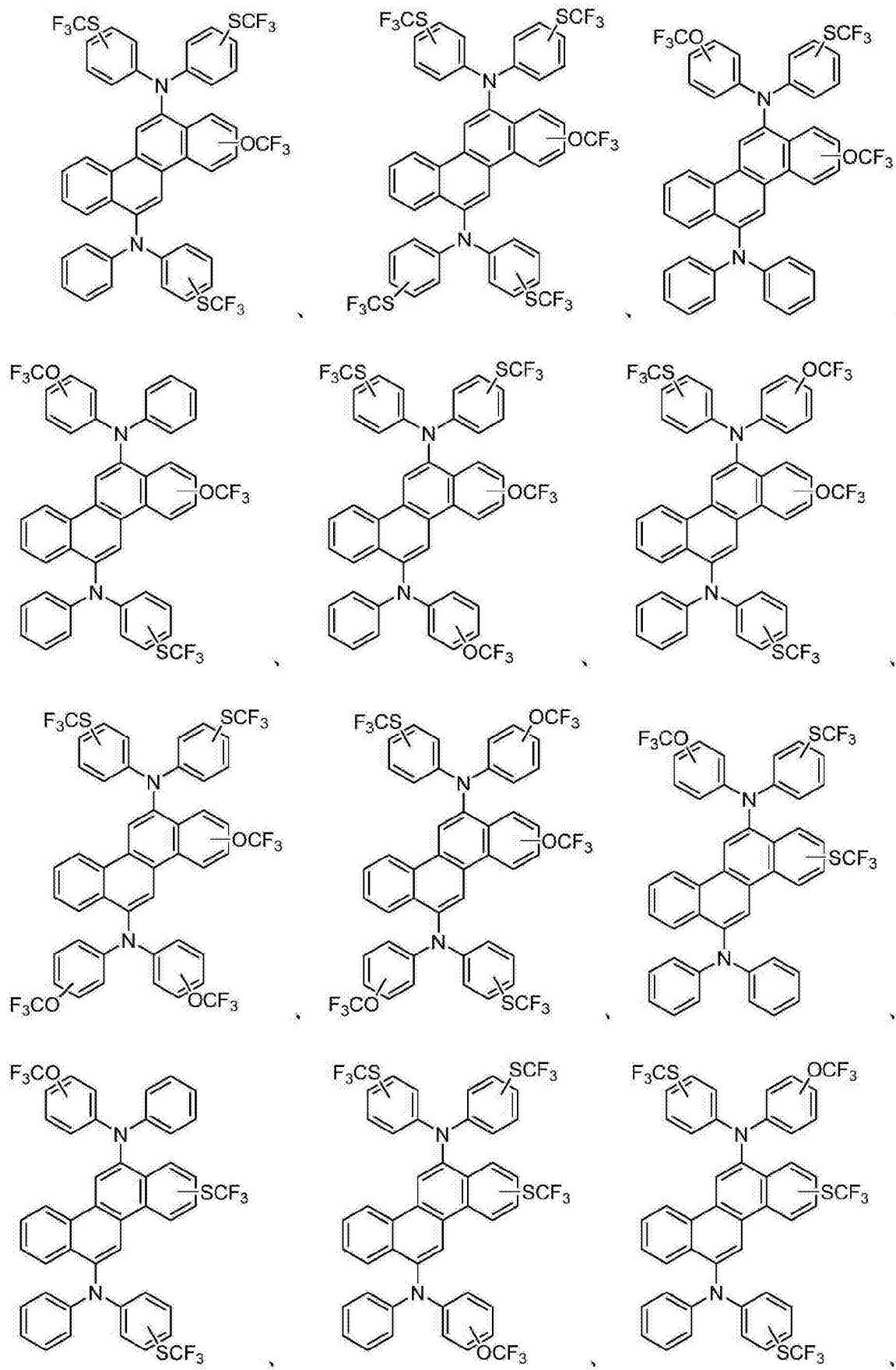
[0058]



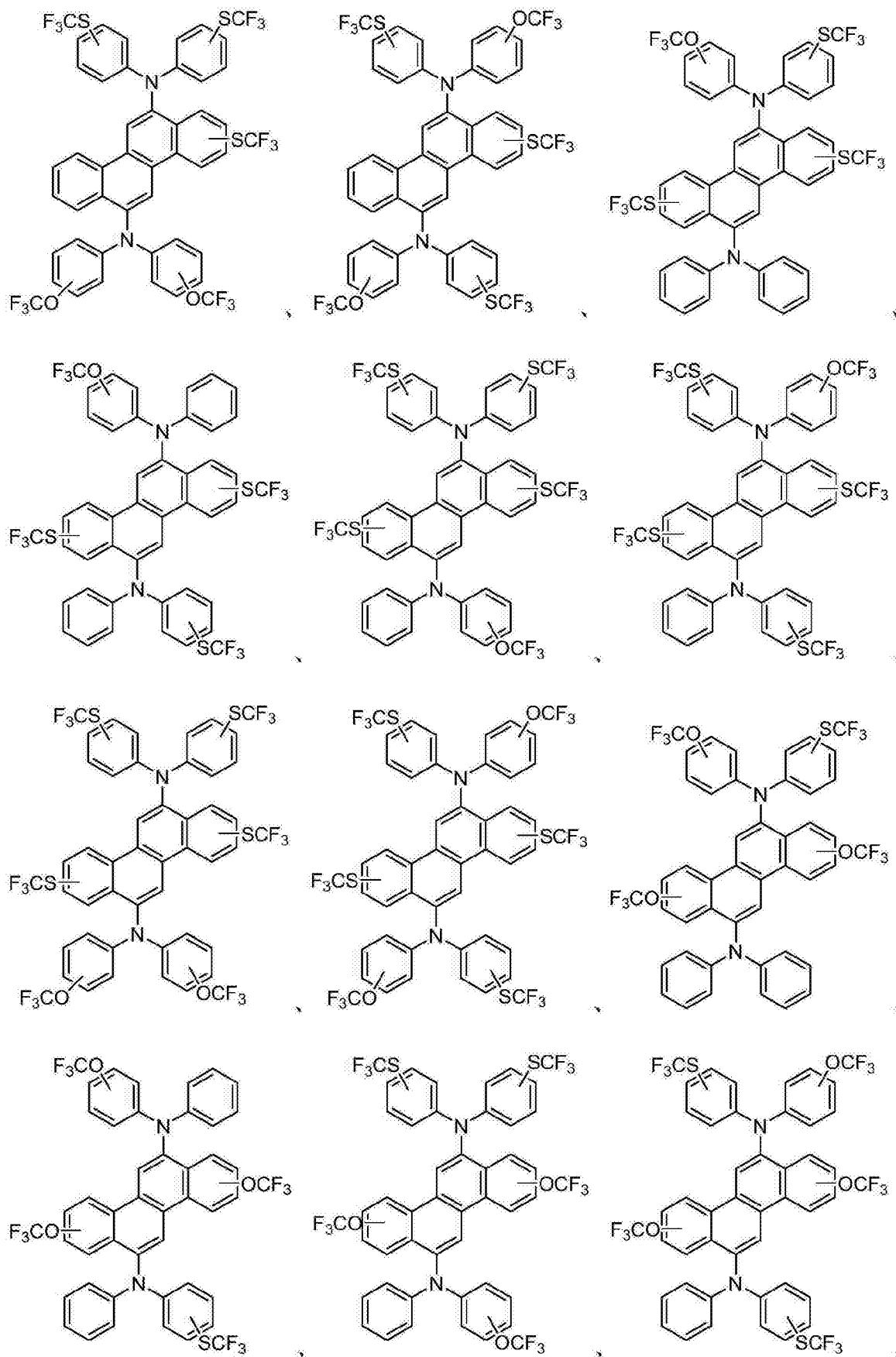
[0059]



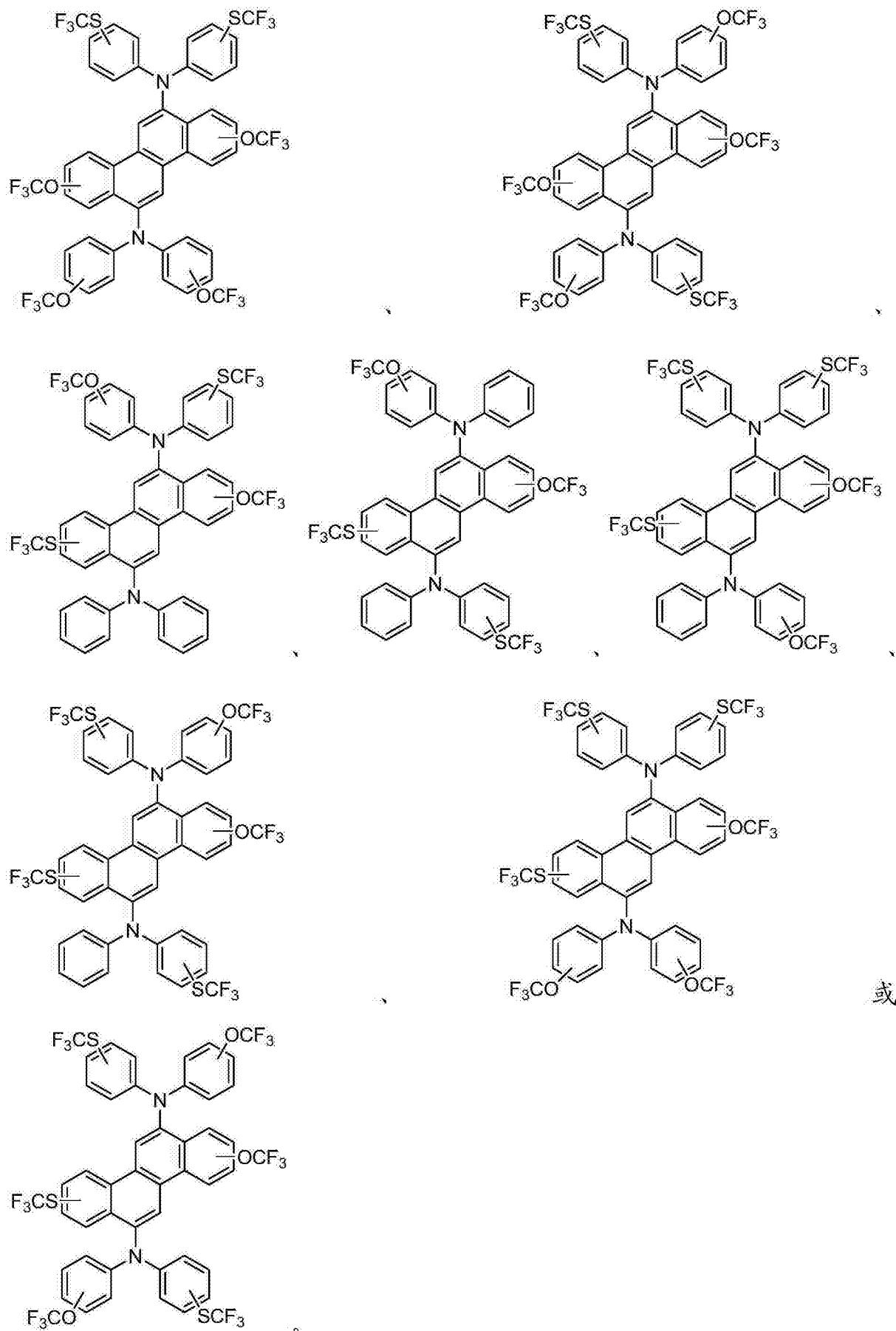
[0060]



[0061]

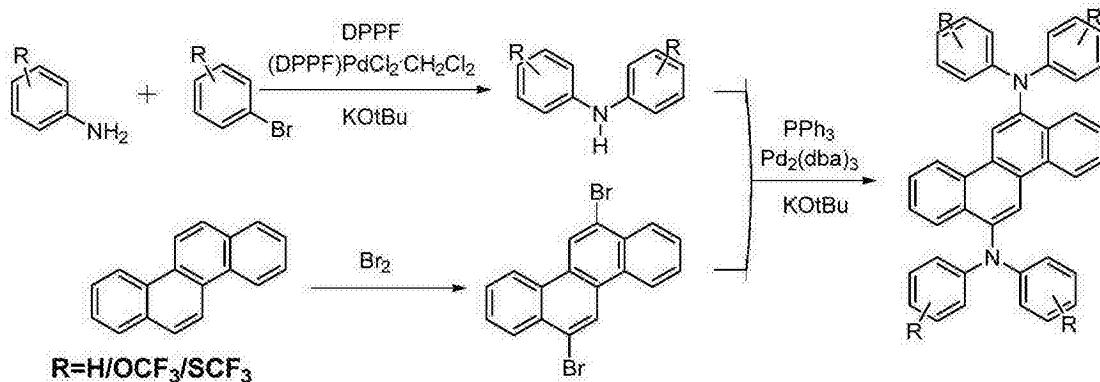


[0062]



[0063] 本发明还提供一种深蓝色有机发光材料的制备方法，其合成路线如下所示：

[0064]



[0065] 具体地，该制备方法包括步骤：

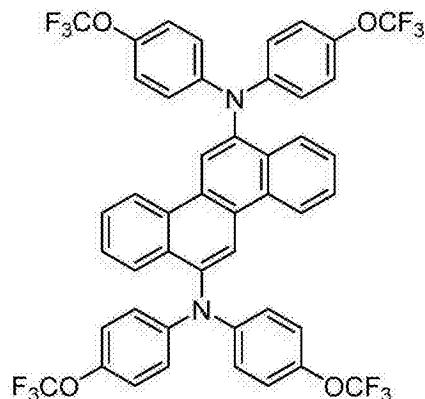
[0066] a、氨基取代苯三氟甲氧（硫）基（即氨基取代苯三氟甲氧基或氨基取代苯三氟甲硫基）和溴代苯三氟甲氧（硫）基（即溴代苯三氟甲氧基或溴代苯三氟甲硫基）溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 $(\text{DPPF})\text{PdCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，待除尽烧瓶内的水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ （如 120°C ）避光反应回流 $16 \sim 24$ 小时（如 20 小时）；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得中间目标产物，产率 71.36%；

[0067] b、将 a 步骤得到的中间目标产物和 6,12-二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{P}(\text{tBu})_3$ （即 PPh_3 ）和叔丁醇钾，加热至 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ （如 120°C ）避光反应回流 $40 \sim 60$ 小时（如 48 小时）；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得淡黄色固体粉末，即本发明的 6,12-二苯胺蒽衍生物，产率 37.94%。

[0068] 实施例 1

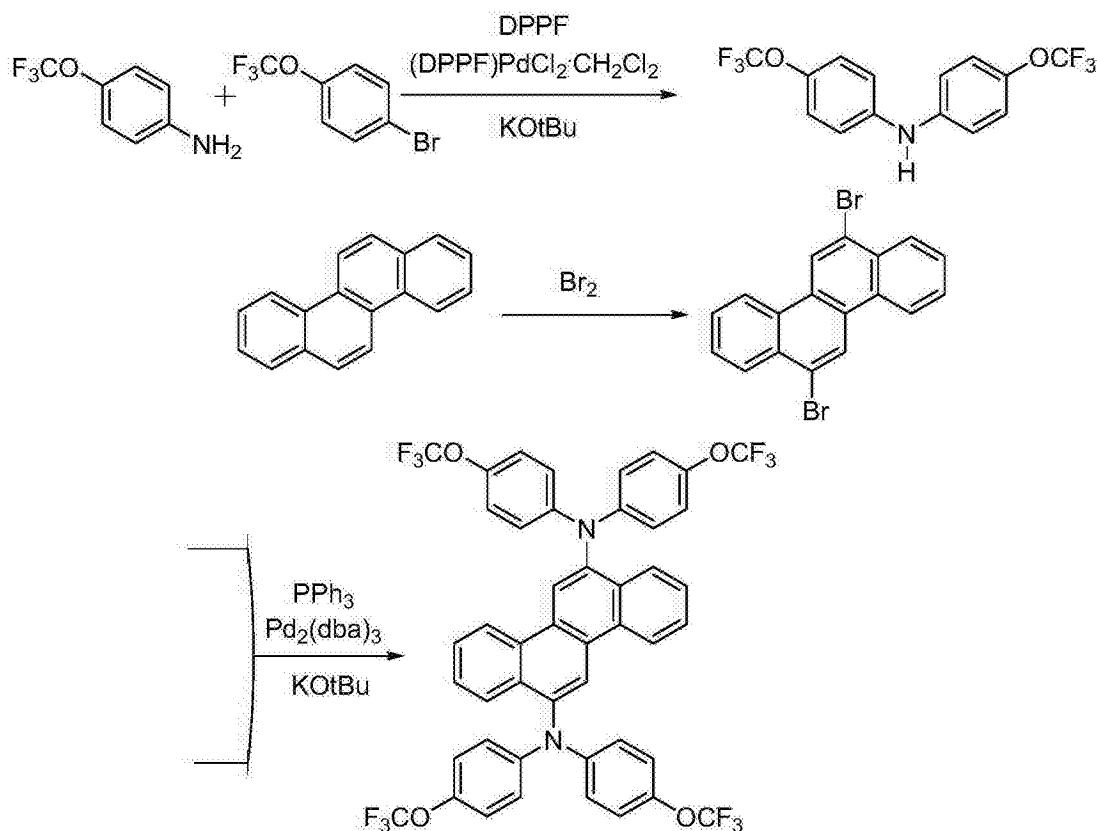
[0069] 当 $\text{R} = -\text{OCF}_3$ 时，吸电子取代基在对位时，所述 6,12-二（二苯氨基）蒽衍生物为 6,12-二（二苯基（4-三氟甲氧基）胺）蒽，其分子结构式如下所示：

[0070]



[0071] 其合成路线如下所示：

[0072]



[0073] 具体包括步骤：

[0074] a、将4-溴三氟甲氧基苯(24.1g, 0.1mol)、4-氨基三氟甲氧基苯(17.71g, 0.1mol)溶于300ml无水甲苯中，同时加入催化剂DPPF(6.65g, 0.012mol)和(DPPF) $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.33g, 0.0004mol)，待除尽烧瓶内的水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾(9.61g, 0.1mol)，在氮气环境中加热至120℃避光反应回流20小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得暗红色油状液滴，即为二(4-三氟甲氧基苯基)胺，产率71.36%。

[0075] b、将上面所得到的固体二(4-三氟甲氧基苯基)胺(10.17g, 30.20mmol)和6,12-二溴蒽(5.32g, 13.71mmol)溶于150ml无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.25g, 0.27mmol)、 $\text{P}(\text{tBu})_3$ (0.11g, 0.55mmol)和叔丁醇钾(3.78g, 39.30mmol)，加热至120℃避光反应回流48小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得淡黄色固体粉末，即本发明的6,12-二(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)蒽，产率36.54%。

[0076] 其中，步骤a中，4-溴三氟甲氧基苯、4-氨基三氟甲氧基苯，催化剂DPPF、(DPPF) $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、叔丁醇钾的摩尔质量比例为1:0.735:2.300:3.388:0.466；反应摩尔比为1:1:0.012:0.002:2。步骤b中，二(4-三氟甲氧基苯基)胺、6,12-二溴蒽、催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{P}(\text{tBu})_3$ 和叔丁醇钾的摩尔质量比1:1.420:2.716:0.0.861:0.333；反应摩尔比为1:0.417:0.004:0.024:1.25。二(4-三氟甲氧基苯基)胺的定性分析数据：¹H NMR(300MHz, Chloroform-d) $\delta = 7.19 - 7.10$ (m, 4H), 7.10 - 7.00 (m, 4H), 5.73 (s, 1H)。6,12-二(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)蒽的定性分析数据：¹H NMR(300MHz, Chloroform-d) $\delta = 8.62 - 8.53$ (m, 4H), 8.04 (dd, J = 8.3, 1.3Hz, 2H), 7.67 (ddd, J =

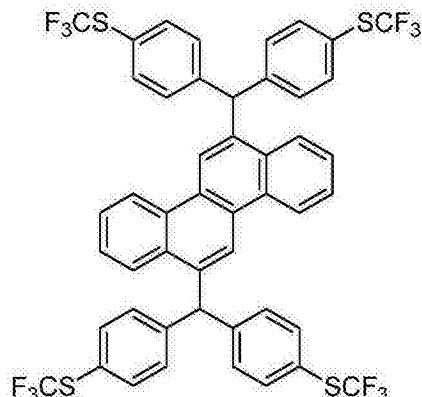
8.4, 6.9, 1.4Hz, 2H), 7.54 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 2H), 7.17 - 7.05 (m, 16H). 13C NMR (75MHz, Chloroform-d) $\delta = 146.63, 143.99, 142.22, 132.06, 130.17, 128.14, 127.67, 127.62, 124.75, 123.91, 122.74, 122.64, 122.40, 118.97$. TOFMS (APCI) : m/z [C₄₆H₂₇F₁₂O₄N₂] +calcd for 899.1774; found 899.0159.

[0077] 所制得的 6,12-二(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)蒽，其紫外吸收曲线如图4所示，荧光强度图谱如图5所示。

[0078] 实施例 2

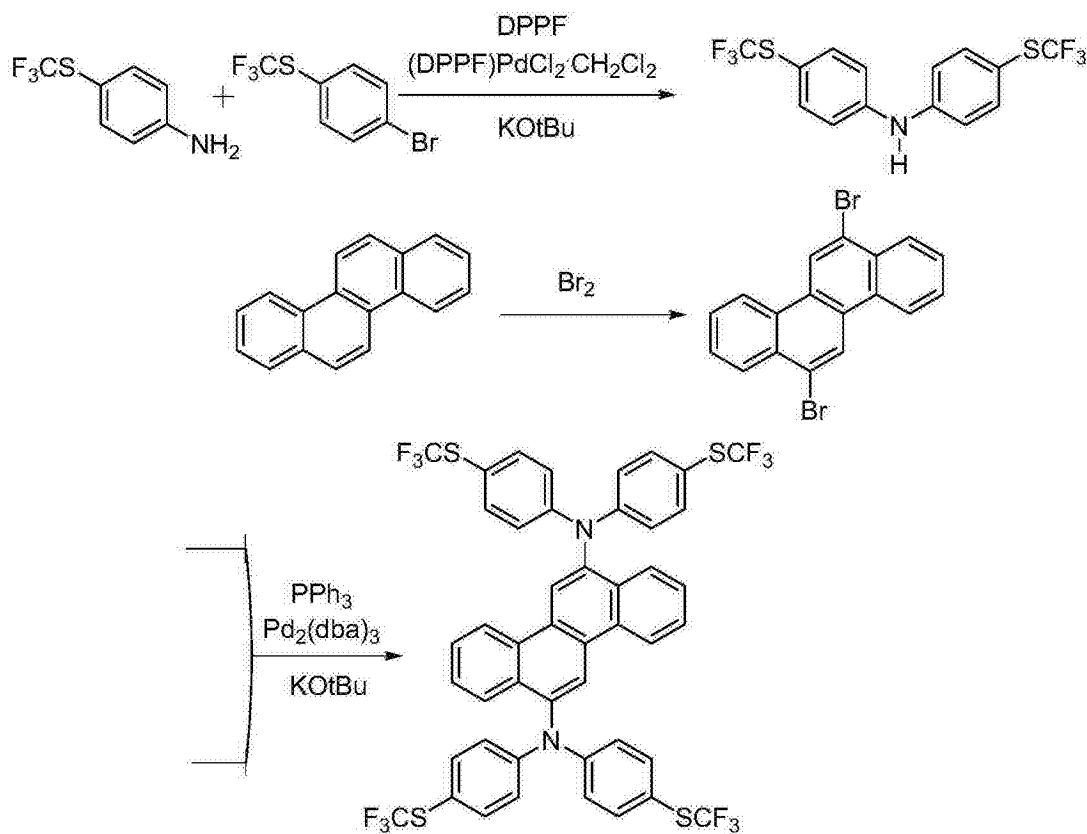
[0079] 当 R = -SCF₃时，吸电子取代基在对位时，所述 6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物为 6,12-二(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽，其分子结构式如下所示：

[0080]



[0081] 其合成路线如下所示：

[0082]



[0083] 具体包括以下步骤：

[0084] a、将 4- 溴茴香三氟硫醚和 4- 氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中，同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂，待除尽烧瓶内的水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾，在氮气环境中加热至 120℃ 避光反应回流 20 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得白色片状晶体，即为二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺；

[0085] b、将上面所得到的固体二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺和 6,12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃ 和叔丁醇钾，加热至 120℃ 避光反应回流 48 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得淡黄色固体粉末，即本发明的 6,12- 二 (二苯氨基) 蒽衍生物 --6,12- 二 (二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胺) 蒽。

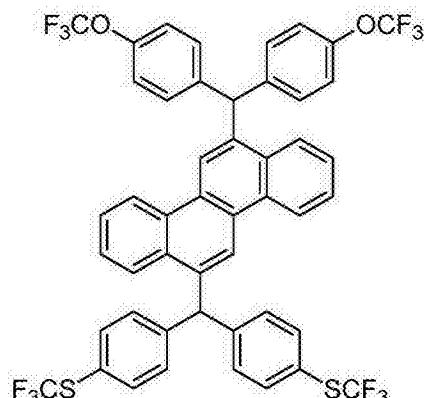
[0086] 其中，步骤 a 中，4- 溴茴香三氟硫醚、4- 氨基茴香三氟硫醚，催化剂 DPPF、(DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂、叔丁醇钾的摩尔质量比例为 1:0.751:2.157:3.177:0.437；反应摩尔比为 1:1:0.012:0.002:2。步骤 b 中，二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺、6,12- 二溴蒽、催化剂 Pd₂(dba)₃、P(tBu)₃、叔丁醇钾的摩尔质量比 1:1.051:2.481:0.786:0.304；反应摩尔比为 1:0.417:0.004:0.024:1.25。二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胺的定性分析数据：¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ = 7.63 - 7.52 (m, 4H), 7.20 - 7.07 (m, 4H), 6.08 (s, 1H)。6,12- 二 (二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胺) 蒽的定性分析数据：¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ = 8.68 - 8.58 (m, 4H), 7.98 (dd, J = 8.3, 1.3Hz, 2H), 7.69 (ddd, J = 8.4, 6.9, 1.4Hz, 2H), 7.60 - 7.55 (m, 2H), 7.55 - 7.47 (m, 8H), 7.24 - 7.14 (m, 8H)。¹³C NMR (75MHz, Chloroform-d) δ = 149.31, 141.29, 137.84, 131.93, 128.29, 127.82, 127.73, 124.29, 123.83, 123.11, 121.94, 116.68. TOFMS (APCI) : m/z [C₄₆H₂₇F₁₂N₂S₄] +calcd for 963.0860; found: 963.8682。

[0087] 所制得的 6,12- 二 (二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胺) 蒽，其紫外吸收曲线如图 6 所示，荧光强度图谱如图 7 所示。

[0088] 实施例 3

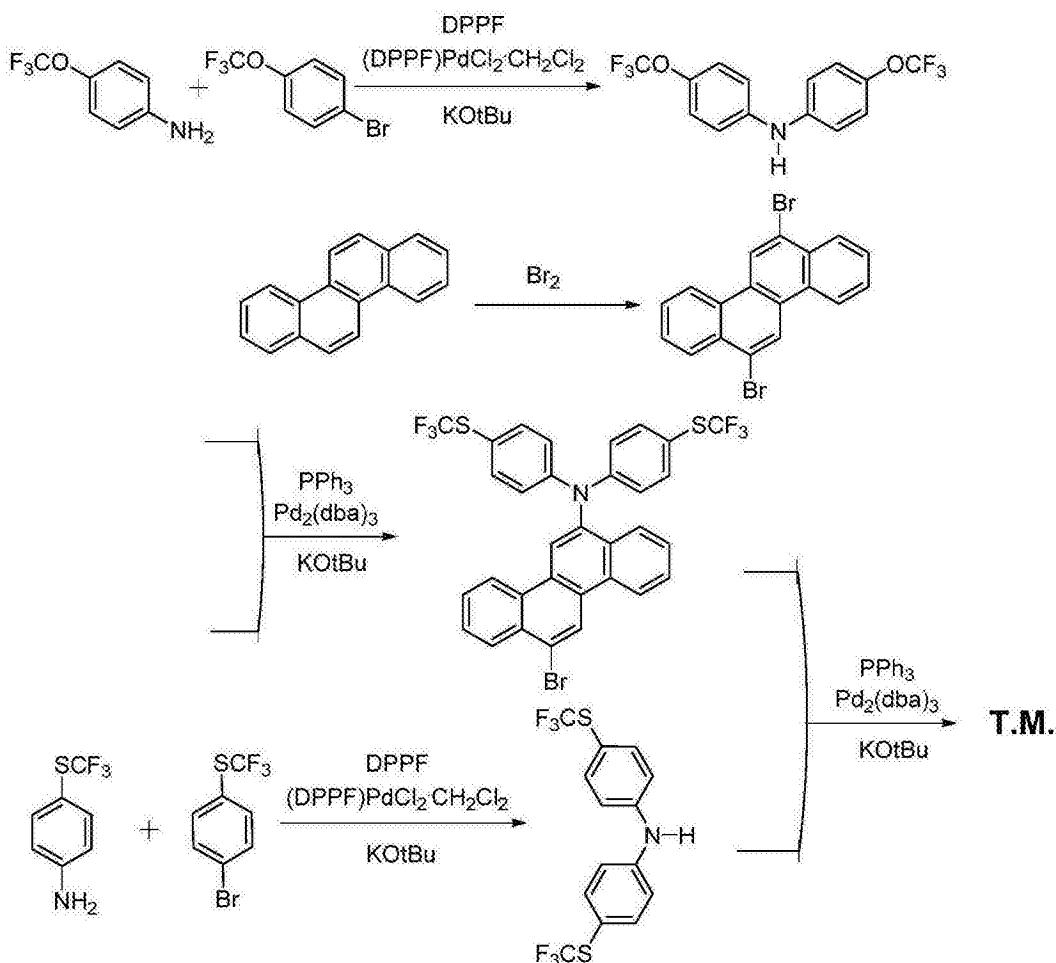
[0089] 当蒽的两侧取代基分别含有 -OCF₃ 和 -SCF₃ 时，所述 6,12- 二 (二苯氨基) 蒽衍生物为 6-(二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胺)-12-(二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胺) 蒽，其分子结构式如下所示：

[0090]



[0091] 其合成路线如下所示, TM 为最终产物 :

[0092]



[0093] 其制备方法包括如下步骤 :

[0094] a、将 4- 溴三氟甲氧基苯、4- 氨基三氟甲氧基苯溶于无水甲苯中, 同时加入催化剂 DPPF 和 (DPPF)PdCl₂ · CH₂Cl₂, 待除尽水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾, 在氮气环境中加热至 100 ~ 140℃ 避光反应回流 16 ~ 24 小时 ; 然后冷却至室温, 依次加水洗涤, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去有机溶剂, 用柱层析方法取得二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胍

[0095] b、将步骤 a 所得到的固体二 (4- 三氟甲氧基苯基) 胍 (10.17g, 30.20mmol) 和 6, 12- 二溴蒽 (5.32g, 13.71mmol) 溶于 150ml 无水甲苯中, 并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃ (0.25g, 0.27mmol) 、 P(tBu)₃ (0.11g, 0.55mmol) 、 叔丁醇钾 (3.78g, 39.30mmol) , 加热至 120℃ 避光反应回流 48 小时 ; 然后冷却至室温, 依次加水洗涤, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去有机溶剂, 用柱层析方法可以分离取得淡黄色固体粉末, 即为 6-(二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胍) -12- 溴蒽纯品。也可以将粗略分离得到的粗产物经升华的方式分离得到单边取代的 6-(二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胍) -12- 溴蒽和双边取代的 6-(二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胍) -12-(二苯基 (4- 三氟甲硫基) 胍) 荘化合物纯品。

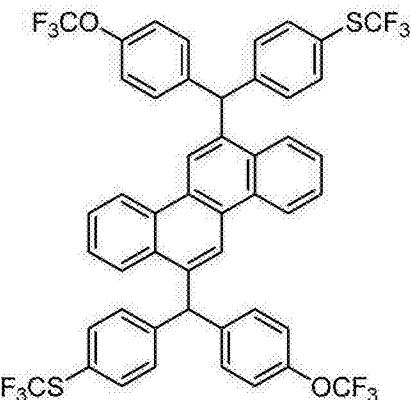
[0096] c、再将单边取代的 6-(二苯基 (4- 三氟甲氧基) 胍) -12- 溴蒽与实施例 2 制备的二 (4- 三氟甲硫基苯基) 胍同上反应条件反应, 并同时在氮气环境中加入催化剂 Pd₂(dba)₃ 、

P(tBu)₃和叔丁醇钾,加热至100~140℃避光反应回流40~60小时;然后冷却至室温,依次加水洗涤,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,除去有机溶剂得到粗产物,用柱层析方法分离即可制得6-(二苯基(4-三氟甲氧基)胺)-12-(二苯基(4-三氟甲硫基)胺)蒽。至于详细反应比例和条件可参考实施例1和实施例2。

[0097] 实施例4

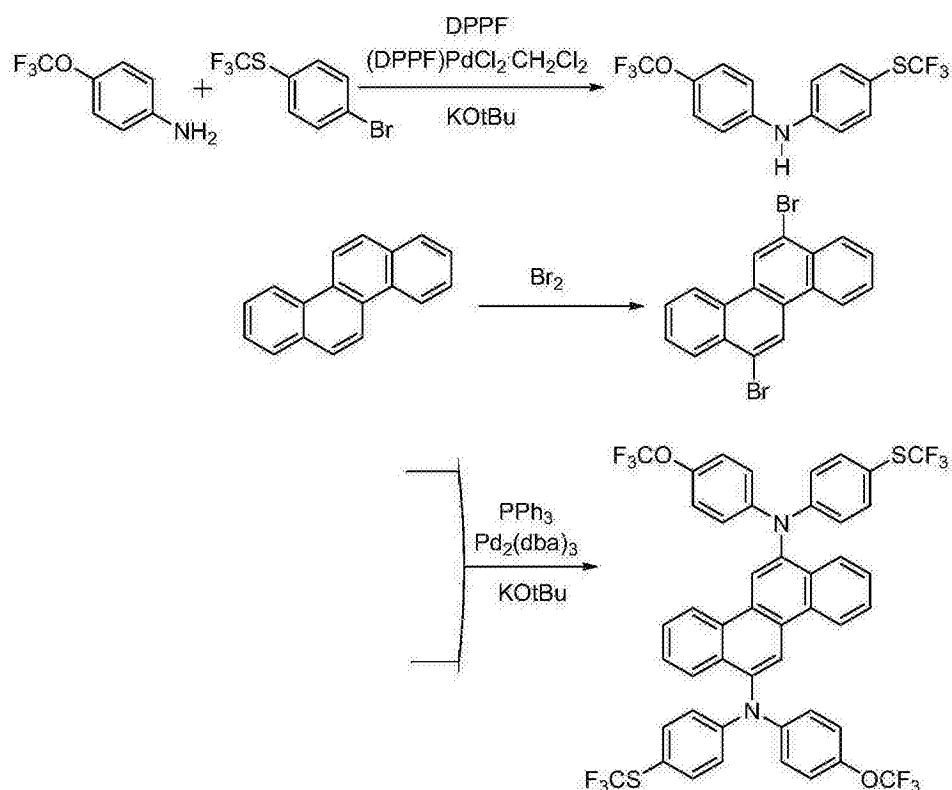
[0098] 当蒽的二苯胺取代基上分别含有-OCF₃和-SCF₃时,所述6,12-二(二苯氨基)蒽衍生物为6,12-(4-三氟甲氧基苯-4'-三氟甲硫基苯胺)蒽,其分子结构式下所示:

[0099]



[0100] 其合成路线如下所示:

[0101]



[0102] 具体包括以下步骤:

[0103] a、将4-溴三氟甲氧基苯和4-氨基茴香三氟硫醚溶于无水甲苯中,同时加入催化剂(DPPF)PdCl₂·CH₂Cl₂,待除尽烧瓶内的水氧之后再加入催化剂叔丁醇钾,在氮气环境中加

热至 120℃避光反应回流 20 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得片状晶体，即为 4-三氟甲氧基苯 -4' - 三氟甲硫基苯胺；

[0104] b、将上面所得到的固体 4-三氟甲氧基苯 -4' - 三氟甲硫基苯胺和 6, 12- 二溴蒽溶于无水甲苯中，并同时在氮气环境中加入催化剂 $Pd_2(dba)_3$ 、 $P(tBu)_3$ 和叔丁醇钾，加热至 120℃避光反应回流 48 小时；然后冷却至室温，依次加水洗涤，乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，除去有机溶剂，用柱层析方法取得淡黄色固体粉末，即本发明的 6, 12- 二 (4- 三氟甲氧基苯 -4' - 三氟甲硫基苯胺) 蒽。至于详细反应比例和条件可参考实施例 1 和实施例 2。

[0105] 本发明还提供一种如上所述的深蓝色有机发光材料的应用，即将所述深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0106] 综上所述，本发明引入特殊的吸电子基团三氟甲氧基和三氟甲硫基，其较强的拉电子能力，有利于电子传输速率的提高，进一步调整化合物的 HOMO 与 LUMO 能级，同时还增加分子在常规有机溶剂中的溶解度，因此有利于发光器件的稳定和使其获得优良的电致发光性能，有利于开发高效全彩显示器，同时由于采用旋涂成膜工艺制备发光器件，节省材料，可以大幅度地降低成本。

[0107] 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。

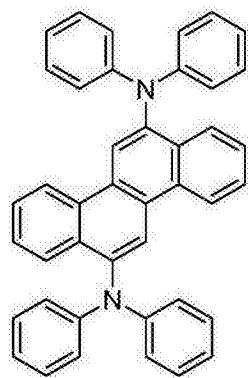


图 1

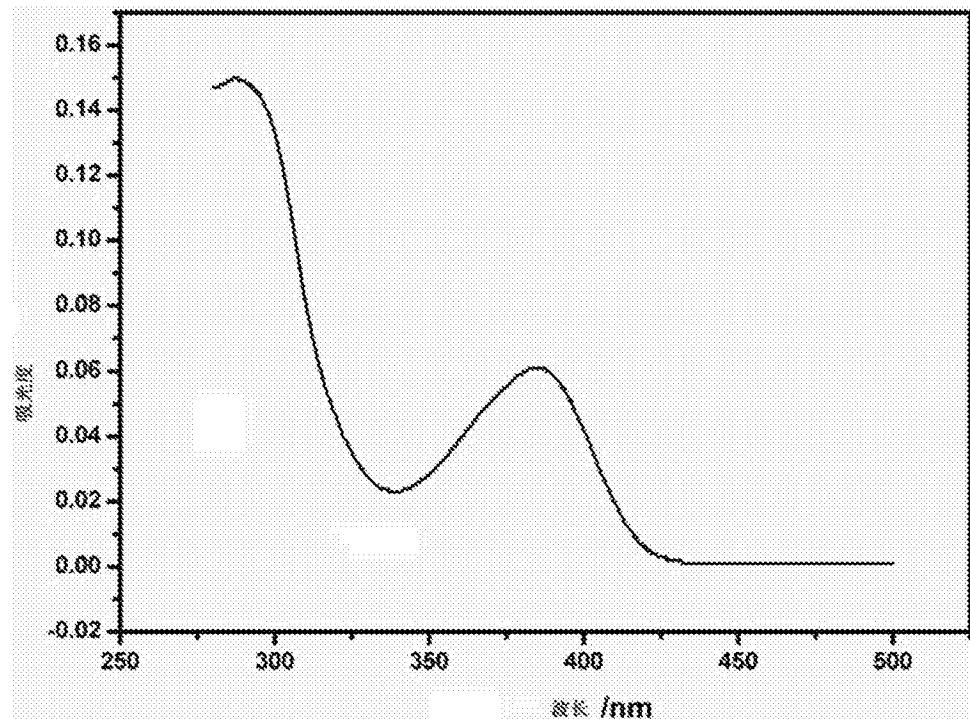


图 2

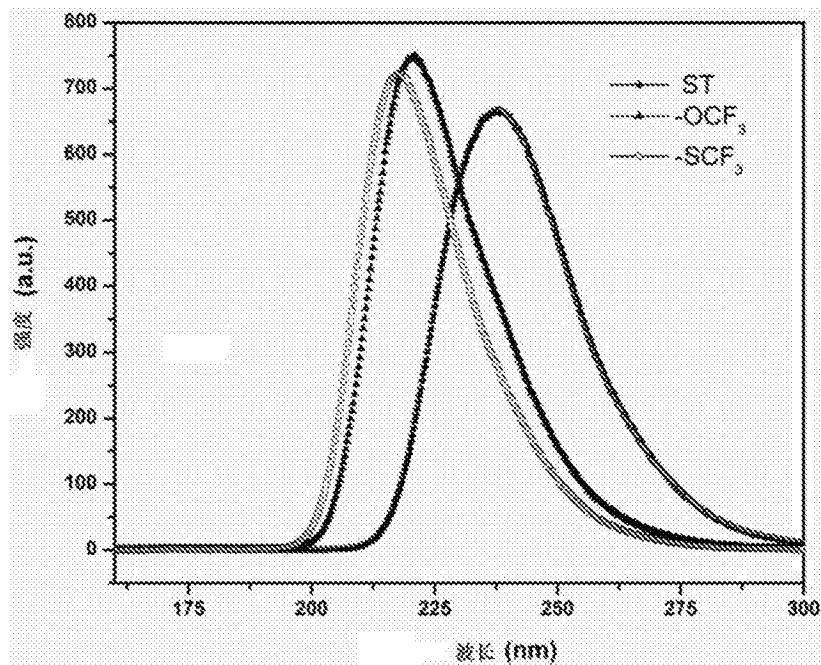


图 3

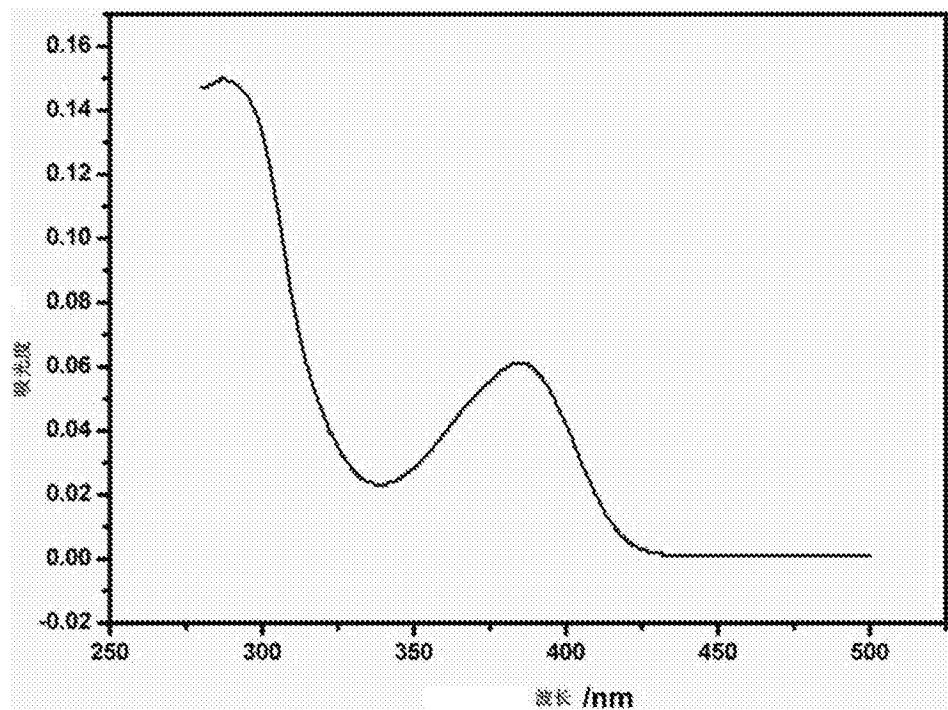


图 4

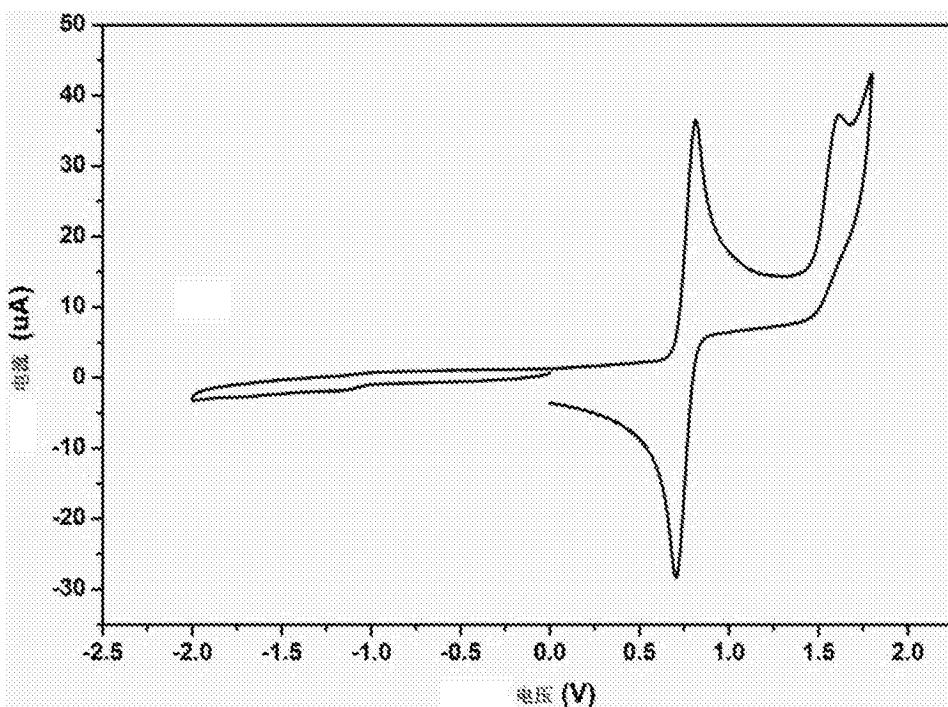


图 5

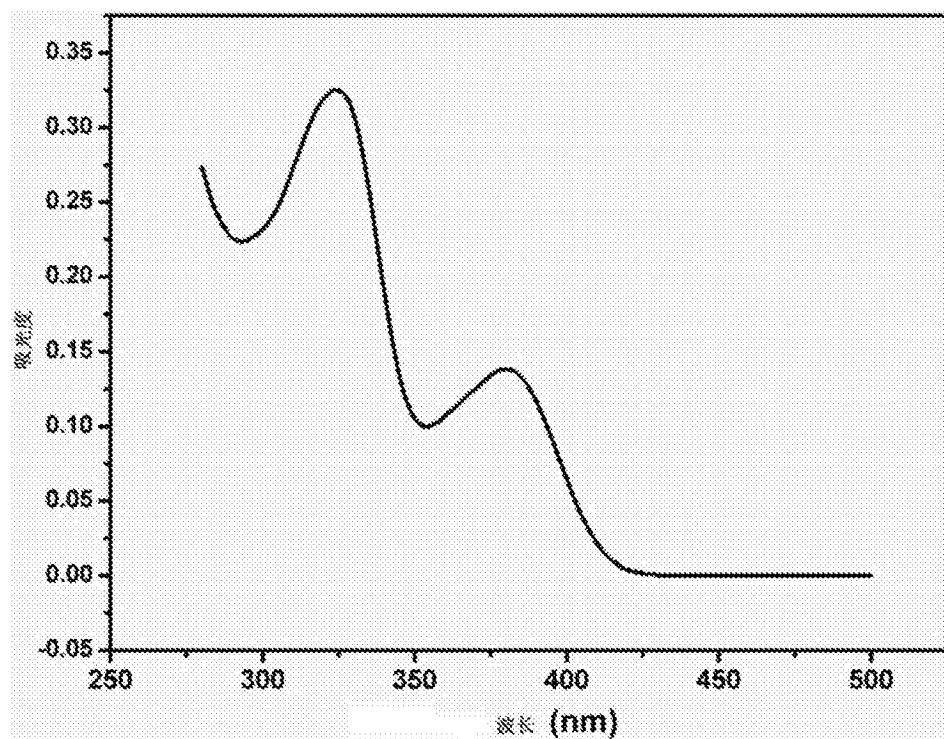


图 6

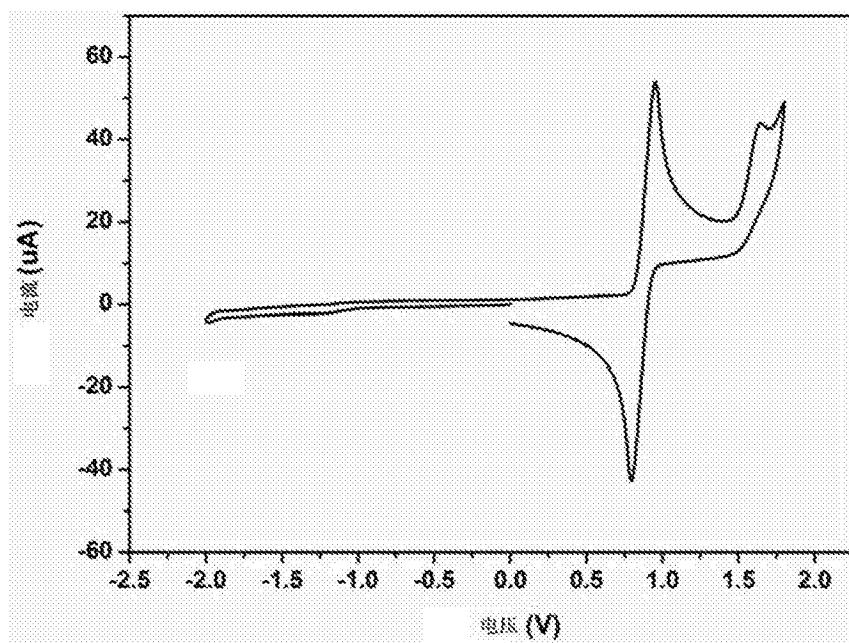


图 7

专利名称(译)	深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106609137A	公开(公告)日	2017-05-03
申请号	CN201510707563.9	申请日	2015-10-27
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
[标]发明人	孟鸿 李珂 贺耀武 余洪涛 闫丽佳 黄维		
发明人	孟鸿 李珂 贺耀武 余洪涛 闫丽佳 黄维		
IPC分类号	C09K11/06 C07C217/92 C07C323/36 C07C323/38 C07C319/20 C07C213/08 C07C213/02 H01L51/54		
代理人(译)	王永文		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明公开深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用。深蓝色有机发光材料其分子结构式如下：其中，R1，R2，R3，R4，R5，R6为-H或-OCF₃或-SCF₃。本发明所制备的深蓝色有机发光材料，其制备工艺简单，热稳定性好，纯度高，解决了现有蓝光荧光材料因溶解度不够、量子产率和稳定性较低引起的器件性能难以提高的问题。

