



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102174320 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 07

(21) 申请号 201110064045. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 17

C09K 11/06 (2006. 01)

C07C 25/22 (2006. 01)

(71) 申请人 上海大学

C07C 17/275 (2006. 01)

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

申请人 东莞彩显有机发光科技有限公司

(72) 发明人 王静 万文 赵伟明 蒋海珍
郝健

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所 (普通
合伙) 31205

代理人 陆聪明

权利要求书 1 页 说明书 5 页

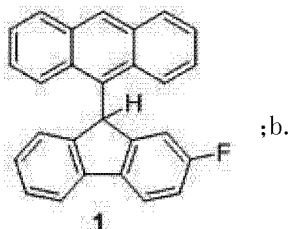
(54) 发明名称

具有扭曲结构的蓝色电致发光材料及其制备方法

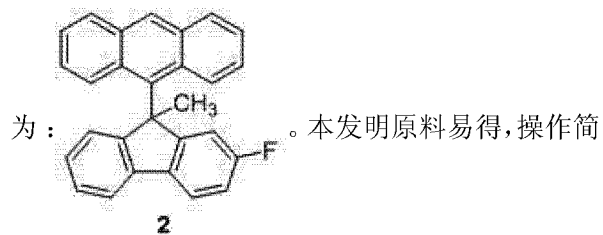
(57) 摘要

本发明涉及具有扭曲结构的蓝色电致发光材料, 该发光材料为 :a. 9-(2- 氟 -9H- 芴 -9- 基)

蒽, 其结构式为 :



9-(2- 氟 -9- 甲基 -9H- 芴 -9- 基) 蒽, 其结构式

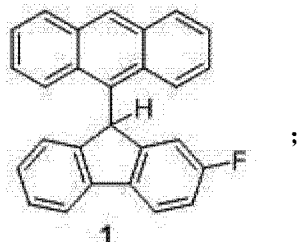


为 : 本发明原料易得, 操作简

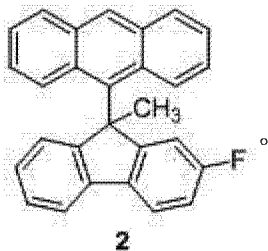
单, 产率中等, 并且本发明所得产物结构稳定、发光效率高, 两种发光材料均具有良好的蓝色发光性能, 并且色纯度好, 易于保存, 适合大规模生产。

1. 一种具有扭曲结构的蓝色电致发光材料，其特征在于该发光材料为：

a. 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽，其结构式为：



b. 9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽，其结构式为：



2. 一种制备根据权利要求 1 所述的具有扭曲结构的蓝色电致发光材料的方法，其特征在于该方法具有如下步骤：将 9-溴-2-氟-9H-芴和蒽按 1:1 ~ 1.3 的摩尔比溶于二硫化碳中，再加入催化剂用量的锌粉，搅拌下回流 12 ~ 30 小时；冷却至室温，经过滤、浓缩后分离纯化，得白色晶体即为 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽。

3. 一种制备根据权利要求 1 所述的具有扭曲结构的蓝色电致发光材料的方法，其特征在于该方法具有如下步骤：

a. 将 9-溴-2-氟-9H-芴和蒽按 1:1 ~ 1.3 的摩尔比溶于二硫化碳中，再加入催化剂用量的锌粉，搅拌下回流 12 ~ 30 小时；冷却至室温，经过滤、浓缩后分离纯化，得白色晶体即为 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽；

b. 将步骤 a 所得 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽溶于无水四氢呋喃中，惰性气氛， $-30^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ 温度条件下，滴加正丁基锂溶液，然后室温下反应 2.5 ~ 3.5 小时；再在 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 下加入碘甲烷，室温反应 10 ~ 20 小时后，淬灭反应，经分离提纯后得白色固体即为 9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽；所述的 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽，正丁基锂以及碘甲烷的摩尔比为：1:1.5 ~ 2.3:1.1 ~ 1.7。

具有扭曲结构的蓝色电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有扭曲结构的蓝色电致发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 21 世纪是信息技术高速发展的时代,信息技术包括信息的采集、处理、存储、传输与显示。信息数据的高效准确采集,快速处理,高密度存储,大容量传输和高清晰度的显示构成了信息技术的主体。其中作为信息系统输出端的显示技术占有举足轻重的地位。它是人们从信息系统最终获取信息的必要手段。伴随着数字化多媒体技术的普及,作为各种信息产品终端的显示器,其重要性日益显现。随着人类社会的不断发展,传统主流显示器件 CRT- 阴极射线管由于体积大,驱动电压高,存在射线污染,已不能满足人们的需求。相比之下,有机电致发光器件 (OLED) 具有可与集成电路相匹配的低直流电流电压驱动、主动发光、体积小、无视角限制、响应速度快、平板弯曲显示等优点;而且同无机电致发光相比具有色彩全、制作工艺简单、加工性能好、成本低廉等多项优点,在手机、数码相机、车载显示、笔记本电脑、电视等领域显示出广阔的应用前景,将会不断取代不能主动发光、响应不快、视角不好的液晶显示器件。成为二十一世纪光电信息技术发展中倍受瞩目的前沿课题之一。

[0003] 在有机小分子发光材料中,蒽类和芴类是两种蓝光发光效率较高的材料。研究表明将蒽和芴环适当结合可以提高材料的热转变温度,是热稳定性提高,同时发光效率不会下降,从而得到更加理想的发光材料。

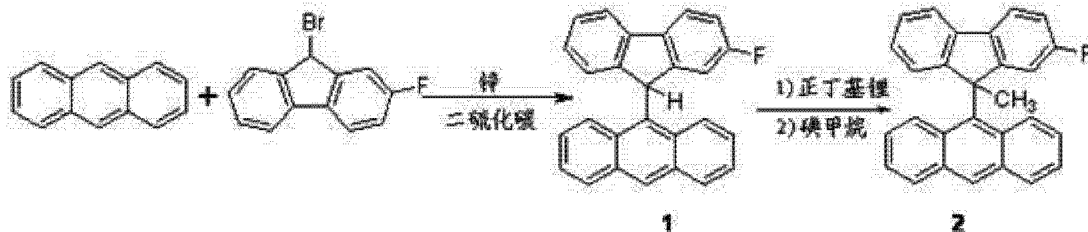
[0004] 在已经报道过的研究中,芴与蒽连接多发生的芴的 2 或 7 位,而芴的 9 位联蒽尚未研究报道,其光学性能有待测试。因此我们创造性的将蒽与芴的 9 位相连,并创造性的在芴环上引入氟原子,以研究氟对材料各种性能的影响。实验表明该类化合物具有高的荧光量子效率和高的热稳定性。此化合物的合成方法,目前尚未有报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种具有扭曲结构的蓝色电致发光材料。

[0006] 本发明的目的之二在于提供该发光材料的制备方法。

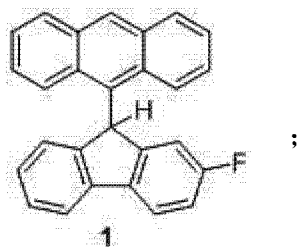
[0007] 为达到上述目的,本发明方法采用了如下反应机理:



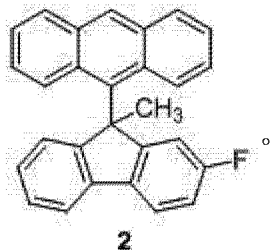
根据上述反应机理,本发明采用如下技术方案:

一种具有扭曲结构的蓝色电致发光材料,其特征在于该发光材料为:

a. 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽,其结构式为:



b. 9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽, 起结构式为:



[0008] 一种制备上述的具有扭曲结构的蓝色电致发光材料的方法,其特征在于该方法具有如下步骤:将9-溴-2-氟-9H-芴和蒽按1:1~1.3的摩尔比溶于二硫化碳中,再加入催化剂用量的锌粉,搅拌下回流12~30小时;冷却至室温,经过滤、浓缩后分离纯化,得白色晶体即为9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽。

[0009] 一种制备上述的具有扭曲结构的蓝色电致发光材料的方法,其特征在于该方法具有如下步骤:

a. 将9-溴-2-氟-9H-芴和蒽按1:1~1.3的摩尔比溶于二硫化碳中,再加入催化剂用量的锌粉,搅拌下回流12~30小时;冷却至室温,经过滤、浓缩后分离纯化,得白色晶体即为9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽;

b. 将步骤a所得9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽溶于无水四氢呋喃中,惰性气氛, -30°C ~ -60°C 温度条件下,滴加正丁基锂溶液,然后室温下反应2.5~3.5小时;再在0°C ~ 10°C 下加入碘甲烷,室温反应10~20小时后,淬灭反应,经分离提纯后得白色固体即为9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽;所述的9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽,正丁基锂以及碘甲烷的摩尔比为:1:1.5~2.3:1.1~1.7。

[0010] 所得9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽化合物的表征参数为:

英文命名:9-(2-fluoro-9H-fluoren-9-yl)anthracene

分子量:360

外观:白色晶体

熔点:178 摄氏度

紫外光谱最大吸收峰所在波长位置:258 纳米

发光最强峰所在波长:436 纳米,蓝光

电致发光器件结构:ITO /NPB (10 nm) /化合物 1 (20 nm) /Bphen (20 nm) /Al (0.7 nm)/Al

电致发光最强峰所在波长:464 纳米

最大发光效率:0.18cd/A (8V)

CIE1931 坐标:x =0.199 , y =0.330

红外光谱(采用 Perkin-Elmer983G 红外光谱仪, KBr 压片法):

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3025, 1630, 1542, 1457, 1323, 1167, 1047, 978, 898, 754.

核磁共振氢谱 (500MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): 8.64 (1H, d, $J=4\text{Hz}$), 8.49(1H, s), 8.14 (1H, dd, $J=3\text{Hz}$), 7.95-7.91 (3H, m), 7.66-7.63 (1H, m), 7.59-7.56 (1H, m), 7.43(1H, t, $J_1=J_2=7.5\text{Hz}$), 7.25-7.23 (1H, m), 7.17-7.14 (2H, m), 7.06 (1H, dd, $J_1=J_2=7.5\text{Hz}$), 6.88-6.74 (1H, m), 6.69 (1H, dd, $J_1=J_2=1\text{Hz}$), 6.64 (1H, d, $J=1\text{Hz}$), 6.49(1H, s).

核磁共振氟谱 (470MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): -114.25 (多重峰)

核磁共振碳谱 (125MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): 163.8, 161.9, 151.2, 148.9, 139.4, 136.3, 132.2, 132.0, 131.8, 130.8, 129.8, 129.6, 129.0, 128.2, 127.3, 127.2, 126.7, 125.5, 124.9, 124.5, 123.7, 121.5, 120.2, 114.4, 112.0, 111.8, 49.0

所得 9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽的表征参数为:

英文命名: 9-(2-fluoro-9-methyl-9H-fluoren-9-yl)anthracene

分子量: 374

外观: 白色晶体

熔点: 163 摄氏度

紫外光谱最大吸收峰所在波长位置: 258 纳米

发光最强峰所在波长: 438 纳米, 蓝光

电致发光器件结构: ITO /NPB (10 nm) /化合物 1 (20 nm) /Bphen (20 nm) /Al (0.7 nm) /Al 电致发光最强峰所在波长: 448 纳米

最大发光效率: 1.17 cd/A (8V)

CIE1931 坐标: $x = 0.153$, $y = 0.126$

红外光谱 (采用 Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪, KBr 压片法):

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3039, 1612, 1546, 1328, 1246, 1307, 1159, 1037, 976, 902, 726.

核磁共振氢谱 (500MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): 8.31 (1H, s), 8.05 (1H, d, $J=7\text{Hz}$),

7.99 (1H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.96-7.92 (2H, m), 7.81 (1H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 7.59-7.55 (1H, dd, $J_1=J_2=7\text{Hz}$), 7.40-7.36 (1H, m), 7.31-7.28 (1H, m), 7.24 (1H, s), 7.19-7.18 (2H, m), 7.13-7.09 (2H, m), 7.07-7.04 (1H, m), 6.74 (1H, dd, $J_1=J_2=2\text{Hz}$), 1.92(3H, s)

核磁共振氟谱 (470MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): -113.42 (多重峰)

核磁共振碳谱 (125MHz, CDCl_3) 化学位移(单位 ppm): 157.3, 157.2, 154.8, 154.7, 138.5, 138.1, 135.4, 135.3, 132.8, 131.0, 130.6, 129.2, 129.1, 128.7, 127.6, 127.4, 127.3, 126.7, 125.5, 125.4, 125.3, 124.8, 124.5, 123.3, 121.7, 121.6, 120.3, 114.5, 114.4, 110.9, 110.8, 55.5, 30.8

本发明具有如下显而易见的突出性特点和优点: 本发明原料易得, 操作简单, 产率中等, 并且本发明所得产物结构稳定、发光效率高, 两种发光材料均具有良好的蓝色发光性能, 并且色纯度好, 易于保存, 适合大规模生产。

具体实施方式

[0011] 实施例一：制备 9-溴 -2-氟 -9H-芴采用如下步骤：①在装有磁力搅拌子、恒压滴液漏斗和冷凝装置及尾气吸收装置的 50 ml 三口圆底烧瓶中，加入 0.2 g 2-氟 -9-芴醇，加入 30 ml 二氯甲烷溶解。②冰水浴下逐滴滴入 0.12 ml 三溴化磷。③滴加完毕后 0℃ 下反应 2 h。④将反应液倒入 100 ml 大烧杯中，冰浴下慢慢加入饱和碳酸氢钠溶液，边加边搅拌，直到不再产生气泡。取有机相用饱和食盐水洗涤数次，无水硫酸镁干燥。过滤，减压蒸去溶剂，所得粗产物以石油醚重结晶得到淡黄色晶体 0.25 g，产率 95.0%。

[0012] 制备 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基) 蒽采用如下步骤：①在 50 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9-溴 -2-氟 -9H-芴 0.51 克，蒽 0.342 克，锌粉 0.12 g，二硫化碳 15 毫升。②反应物在回流下搅拌反应 24 小时后停止反应。③反应完毕后冷却至室温，抽滤除去锌粉，浓缩滤液。④将得到的浓缩液用硅胶层析分离，以石油醚为展开剂，后以石油醚 / 乙酸乙酯重结晶得白色晶体 0.42 克，产率为 60%。

[0013] 制备 9-(2-氟 -9-甲基 -9H-芴 -9-基) 蒽采用如下步骤：①氩气保护下，将 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基) 蒽 0.42 克溶于 20 毫升无水四氢呋喃中，-30 摄氏度下滴加 1.2 毫升 2.5M 正丁基锂溶液，②加完后自然升至室温继续反应 3 小时，③冰水浴下滴加 0.4 毫升碘甲烷，室温反应 6-8 小时后，饱和氯化铵淬灭反应，分液，饱和食盐水洗有机层，干燥浓缩后用硅胶层析分离，以石油醚为展开剂，后以石油醚 / 乙酸乙酯重结晶得白色晶体 0.32 克，产率为 75%

实施例二：制备 9-溴 -2-氟 -9H-芴采用如下步骤：①在装有磁力搅拌子、恒压滴液漏斗和冷凝装置及尾气吸收装置的 250 ml 三口圆底烧瓶中，加入 2.43 g 2-氟 -9-芴醇，加入 150 ml 二氯甲烷溶解。②冰水浴下逐滴滴入 1.2ml 三溴化磷。③滴加完毕后 0℃ 下反应 2h。④将反应液倒入 500 ml 大烧杯中，冰浴下慢慢加入饱和碳酸氢钠溶液，边加边搅拌，直到不再产生气泡。取有机相用饱和食盐水洗涤数次，无水硫酸镁干燥。过滤，减压蒸去溶剂，所得粗产物以石油醚重结晶得到淡黄色晶体 3.04 g，产率 94.8%。

[0014] 制备 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基) 蒽采用如下步骤：①在 250 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9-溴 -2-氟 -9H-芴 4.33 克，蒽 2.9 克，锌粉 1.05g，二硫化碳 100 毫升。②反应物在回流下搅拌反应 24 小时后停止反应。③反应完毕后冷却至室温，抽滤除去锌粉，浓缩滤液。④将得到的浓缩液用硅胶层析分离，以石油醚为展开剂，后以石油醚 / 乙酸乙酯重结晶得白色晶体 3.60 克，产率为 62%。

[0015] 制备 9-(2-氟 -9-甲基 -9H-芴 -9-基) 蒽采用如下步骤：①氩气保护下，将 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基) 蒽 3.60 克溶于 100 毫升无水四氢呋喃中，-30 摄氏度下滴加 10.5 毫升 2.5M 正丁基锂溶液，②加完后自然升至室温继续反应 3 小时，③冰水浴下滴加 3.4 毫升碘甲烷，室温反应 6-8 小时后，饱和氯化铵淬灭反应，分液，饱和食盐水洗有机层，干燥浓缩后用硅胶层析分离，以石油醚为展开剂，后以石油醚 / 乙酸乙酯重结晶得白色晶体 2.75 克，产率为 74%

实施例三：制备 9-溴 -2-氟 -9H-芴采用如下步骤：①在装有磁力搅拌子、恒压滴液漏斗和冷凝装置及尾气吸收装置的 1000 ml 三口圆底烧瓶中，加入 36.2 g 2-氟 -9-芴醇，加入 750 ml 二氯甲烷溶解。②冰水浴下逐滴滴入 20.8 ml 三溴化磷。③滴加完毕后 0℃ 下反应 2h。④将反应液倒入 2000 ml 大烧杯中，冰浴下慢慢加入饱和碳酸氢钠溶液，边加边搅

拌,直到不再产生气泡。取有机相用饱和食盐水洗涤数次,无水硫酸镁干燥。过滤,减压蒸去溶剂,所得粗产物以石油醚重结晶得到淡黄色晶体 44.3 g,产率 93.7%。

[0016] 制备 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基)蒽采用如下步骤:①在 2000 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9-溴 -2-氟 -9H-芴 60.62 克,蒽 40.6 克,锌粉 14.5g,二硫化碳 1200 毫升。②反应物在回流下搅拌反应 24 小时后停止反应。③反应完毕后冷却至室温,抽滤除去锌粉,浓缩滤液。④将得到的浓缩液用硅胶层析分离,以石油醚为展开剂,后以石油醚/乙酸乙酯重结晶得白色晶体 49.6 克,产率为 58%。

[0017] 制备 9-(2-氟 -9-甲基 -9H-芴 -9-基)蒽采用如下步骤:①氩气保护下,将 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基)蒽 49.6 克溶于 500 毫升无水四氢呋喃中,-30 摄氏度下滴加 145 毫升 2.5M 正丁基锂溶液,②加完后自然升至室温继续反应 3 小时,③冰水浴下滴加 47.6 毫升碘甲烷,室温反应 6-8 小时后,饱和氯化铵淬灭反应,分液,饱和食盐水洗有机层,干燥浓缩后用硅胶层析分离,以石油醚为展开剂,后以石油醚/乙酸乙酯重结晶得白色晶体 37.8 克,产率为 73%

备注:化合物 9-(2-氟 -9H-芴 -9-基)蒽和 9-(2-氟 -9-甲基 -9H-芴 -9-基)蒽的紫外吸收光谱、荧光光谱测试方法

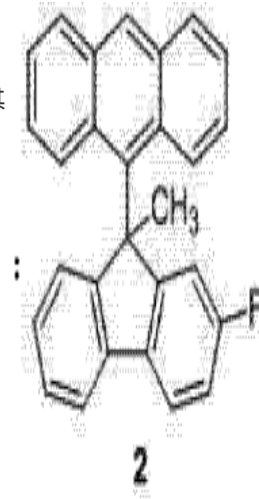
1. 紫外光谱的测试方法:将化合物配制成 1 微克每毫升的二氯甲烷溶液,再取 3 毫升装入截面积为 1 厘米*1 厘米的比色皿,用紫外分光光度计,进行测试,扫描范围从 220 纳米至 600 纳米。

[0018] 2. 发光波长的荧光测试方法:将化合物配制成 1 微克每毫升的二氯甲烷溶液,再取 3 毫升装入截面积为 1 厘米*1 厘米的比色皿,用荧光分光光度计,进行测试,先用 350 纳米波长作为激发波长,测得一个发射曲线,再以该曲线最高峰对应的波长作为发射波长,得到一个激发曲线,最后再用该激发曲线最高峰对应的波长作为激发波长,第二次得到发射曲线,以此曲线的最高峰所对应的波长作为该化合物 1 微克每毫升的二氯甲烷溶液的发光波长。

专利名称(译)	具有扭曲结构的蓝色电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102174320A	公开(公告)日	2011-09-07
申请号	CN201110064045.1	申请日	2011-03-17
[标]申请(专利权)人(译)	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海大学 东莞彩显有机发光科技有限公司		
[标]发明人	王静 万文 赵伟明 蒋海珍 郝健		
发明人	王静 万文 赵伟明 蒋海珍 郝健		
IPC分类号	C09K11/06 C07C25/22 C07C17/275		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有扭曲结构的蓝色电致发光材料,该发光材料为 : a. 9-(2-氟-9H-芴-9-基)蒽, 其结构式为 : ; b. 9-(2-氟-9-甲基-9H-芴-9-基)蒽, 其结构式为 : 。本发明原料易得, 操作简单, 产率中等, 并且本发明所得产物结构稳定、发光效率高, 两种发光材料均具有良好的蓝色发光性能, 并且色纯度好, 易于保存, 适合大规模生产。



。本发明原料易得, 操作简