



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103484108 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201310472909. 2

(22) 申请日 2013. 10. 11

(71) 申请人 正鑫化学(上海)有限公司

地址 200233 上海市徐汇区桂平路 333 号 6
号楼 602 室

(72) 发明人 沈艳 张立锋

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 郭震中

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07C 13/62 (2006. 01)

C07C 2/76 (2006. 01)

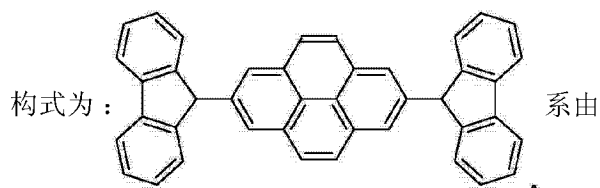
权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

蓝色电致发光材料 2, 7- 二 (9- 芴) 芘及其合
成方法

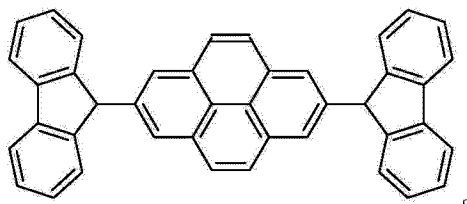
(57) 摘要

本发明涉及一种蓝色电致发光材料 2, 7- 二
(9- 芴) 芘及其合成方法。该化合物具有如下结



芘、9- 溴芴在无水金属溴化物催化剂催化下回流
24-36 小时获得白色固体 2, 7- 二 (9- 芴) 芘。本
发明原料易得, 操作非常简单, 合成方便, 收率为
80 ~ 87%, 该工艺适合工业化生产。

1. 一种蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘化合物,其特征在于该化合物具有如下的结构式:



2. 一种根据权利要求1所述的蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘的合成方法,其特征在于该方法具有如下步骤:在有机溶剂中和回流下,9-溴芴、芘和催化剂反应 24 至 36 小时;所述的 9-溴芴、芘和催化剂的摩尔比为:1-3:1:0.05-0.5;所述的催化剂为三氯化铝、三溴化铁、二氯化锌、氯化亚铁、氯化亚锡、氯化锡或氯化锌。

3. 根据权利要求2所述的蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘的合成方法,其特征在于所述的 9-溴芴、芘和催化剂的摩尔比为:2.1:1:0.2。

4. 根据权利要求2所述的蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘的合成方法,其特征在于所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二硫化碳、甲苯、或 1,2 二氯乙烷。

5. 根据权利要求2所述的蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘的合成方法,其特征在于所述的反应产物经过过滤、浓缩或分离纯化处理。

6. 根据权利要求2所述的蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘的合成方法,其特征在于所述的 9-溴芴是由下述方法获得:在丙酮-水混合体系中和室温下,9-羟基芴和浓氢溴酸反应 6-10 小时,减压蒸去丙酮,分离提纯得到 9-溴芴;所述的 9-羟基芴和浓氢溴酸的摩尔比为 1:2-4。

蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘及其合成方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及高性能蓝色电致发光材料 2,7-二(9-芴)芘及其合成方法。

背景技术：

[0002] 有机电致发光显示技术(OLEDs)是一种新型的平板化全固态显示技术,与目前占主导地位液晶显示技术相比,OLED显示具有视角宽、能耗低、响应速度快、超薄、超轻,成型加工简便等显著优势,可以制备全固化薄膜器件,并且能够实现柔性显示。受到了人们的广泛关注和深入研究,作为新一代显示技术,目前已逐渐进入商品化开发阶段,在平板显示市场中已占据了一席之地。在OLEDs的发展过程中,蓝光材料是实现全彩显示关键因素,不仅因为它是实现全彩色显示的三基色之一,而且蓝光材料的能隙比较宽,实现了蓝光显示就可以通过能量转移等方法实现红光和绿光的显示。但是,由于蓝光材料要求带隙较宽,材料的热稳定性和化学稳定性受到了一定的制约,导致目前的蓝光材料相比较与红光,绿光而言,蓝光材料的发光效率较低、使用寿命较短,严重影响了全彩显示的效果和商品化产品的开发。

[0003] 在有机小分子电致发光材料中,芘类和芴类是两种蓝光发光效率较高的材料。研究表明将芘环和芴环通过适当结合方式起来,常常能够提高发光材料的热转变温度,提高材料的热稳定性,并且,该类化合物芳环结构体系稳定,材料的化学稳定性高。该体系的构建,常常具有较高的发光效率,从而得到更加理想的发光材料。

[0004] 在本发明中,本发明人创造性地在芴的9位上连接芘,使该结构具有良好的空间扭曲构型,克服了其他已报道的相关材料中芴与芘的连接主要发生在芴的2或7位,克服了其平面空间构型的特征,使该材料在OLED器件制作中,具有良好的无定形薄膜结构,从而大大提高材料的热稳定性和使用寿命。

[0005] 此类化合物的合成方法,目前尚未有报道。

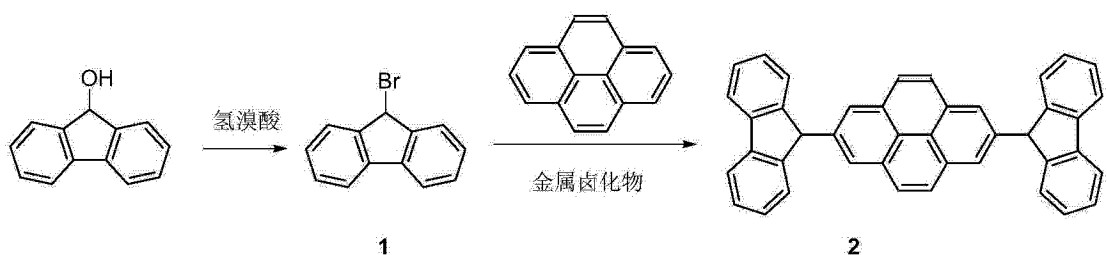
发明内容：

[0006] 本发明的目的之一在于提供一种可用于制作性能优良的有机电致发光器件的蓝色发光的材料的新化合物 2,7-二(9-芴)芘。

[0007] 本发明的目的之二在于提供该化合物的合成方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明方法采用了的反应机理为：

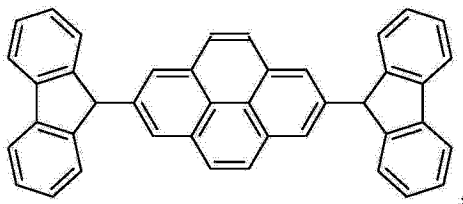
[0009]



[0010] 根据上述反应机理,本发明采用如下技术方案:

[0011] 本发明的 2,7-二(9-芴)芘具有如下的结构式:

[0012]



[0013] 中文命名:2,7-二(9-芴)芘

[0014] 英文命名:2,7-di(9H-fluoren-9-yl)pyrene

[0015] 分子量:530.20

[0016] 外观:白色针状晶体

[0017] 熔点:257 摄氏度。

[0018] 合成上述 2,7-二(9-芴)芘的方法为:

[0019] (1)将市售的 9-羟基芴溶于丙酮-水混合体系中,在冰水浴下,逐渐加入一定量的浓氢溴酸,室温反应 6-10 小时后,停止反应,减压蒸去丙酮,分离提纯后,得到 9-溴芴;所述的 9-羟基芴和浓氢溴酸的摩尔比为 1:2-4。

[0020] (2)将芘与 9-溴芴溶于有机溶剂中,再加入无水金属溴化物催化剂,升温,搅拌下回流 24-36 小时后反应结束,反应产物经过过滤、有机溶剂萃取、浓缩或有机溶剂重结晶分离纯化处理,得白色固体 2,7-二(9-芴)芘。所述的催化剂为三氯化铝、三溴化铁、二氯化锌、氯化亚铁、氯化亚锡、氯化锡或氯化锌。所述的 9-溴芴、芘和催化剂的摩尔比为:1-3:1:0.05-0.5;推荐 9-溴芴、芘和催化剂的摩尔比为:2.1:1:0.2。所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、二硫化碳、甲苯、1,2-二氯乙烷等。

[0021] 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,产率较高等,并且本发明所得产物结构稳定、发光效率高,色纯度好,产品易于储存,适合大规模生产。

具体实施方式:

[0022] 下述实施例将有助于理解本发明,但是不能限制本发明的内容。

[0023] 实施例中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 200 纳米至 800 纳米。

[0024] 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。

[0025] HOMO 与 LUMO 的循环伏安测试与计算方法:测试仪器使用 Base2000CV 电化学工作站,以二氯甲烷为溶剂,六氟磷酸四丁基铵为支持电解质,浓度为 0.1M,样品浓度 10^{-3} M,

玻炭电极为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞为参比电极,经二茂铁校正,扫描速率 50mV/s,扫描范围 -0.2 ~ 1.6V。通过计算得到:最高占有轨道能量 $HOMO = -[(E_{ox} + E_{RE}) / 2] + 4.4 eV$,以及最低空轨道能量 $LUMO = HOMO + E_g$,其中 $E_g = 1241 / \lambda_{onset}$ 。

[0026] ITO 导电玻璃电阻为 50 欧姆,依次用二氯甲烷、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗,120℃烘干。ZHD-500 型高真空热蒸镀仪,通过真空蒸镀法沉积,沉积速度为 1.0 Å/s,真空度为 10^{-7} Torr,获得所需电致发光器件结构。

[0027] 电致发光光谱、亮度和色纯度通过 PR650 光谱光度计测定,电流密度-电压曲线通过 Keithley2400 数字源表测定。

[0028] 实施例一:

[0029] 制备 9- 溴苄采用如下步骤:在 25 毫升的反应瓶中,加入 9- 苄醇 0.150 克,丙酮-水(体积比 30:70)20 毫升,冰水浴下缓慢加入 2 毫升 40% 的氢溴酸,室温反应 6 小时,反应完毕后将溶液转移至 150 毫升烧杯中,冰水浴下缓慢加入饱和碳酸氢钠至体系无气泡产生,减压蒸去丙酮,所得固体用无水乙醇重结晶后,得到白色固体 0.169 克,收率 85%。

[0030] 制备 2,7- 二(9- 苄) 芘采用如下步骤:在 100 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9- 溴苄 0.25 克,芘 0.1 克,氯化锌催化剂 0.01 克,二氯甲烷 20 毫升。反应物在回流下搅拌反应 24 小时后停止反应。反应完毕后冷却至室温,旋干有机溶剂,粗产品用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩滤液。所得粗产品用石油醚-乙酸乙酯混合液重结晶,得到白色针状晶体 0.21 克,产率为 80%。

[0031] 实施例二:

[0032] 制备 9- 溴苄采用如下步骤:在 250 毫升的反应瓶中,加入 9- 苄醇 20 克,丙酮-水(体积比 30:70)100 毫升,冰水浴下缓慢加入 50 毫升 40% 的氢溴酸,室温反应 8 小时,反应完毕后将溶液转移至 1 升的烧杯中,冰水浴下缓慢加入饱和碳酸氢钠溶液至体系无气泡产生,减压回收丙酮,所得固体用无水乙醇重结晶后,得到白色固体 22.3 克,收率 82%。

[0033] 制备 2,7- 二(9- 苄) 芘采用如下步骤:在 500 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9- 溴苄 25 克,芘 10 克,氯化锌催化剂 2g,二氯甲烷 300 毫升。反应物在回流下搅拌反应 24 小时后停止反应。反应完毕后冷却至室温,减压蒸去有机溶剂,回收二氯甲烷,粗产品用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩滤液。所得粗产品用石油醚-乙酸乙酯混合液重结晶,得到白色针状晶体 22.7 克,产率为 87%。

[0034] 实施例三:

[0035] 制备 9- 溴苄采用如下步骤:在 250 毫升的反应瓶中,加入 9- 苄醇 50 克,丙酮-水(体积比 30:70)2.5 升,冰水浴下缓慢加入 500 毫升 40% 的氢溴酸,室温反应 10 小时,反应完毕后将溶液转移至 1 升的烧杯中,冰水浴下缓慢加入饱和碳酸氢钠溶液至体系无气泡产生,减压回收丙酮,所得固体用无水乙醇重结晶后,得到白色固体 57.6 克,收率 85%。

[0036] 制备 2,7- 二(9- 苄) 芘采用如下步骤:在 500 毫升的装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 9- 溴苄 650 克,芘 250 克,氯化锌催化剂 40g,二氯甲烷 3 升。反应物在回流下搅拌反应 36 小时后停止反应。反应完毕后冷却至室温,减压蒸去有机溶剂,回收二氯甲烷,粗产品用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,浓缩滤液。所得粗产品用石油醚-乙酸乙酯混合液重结晶,得到白色针状晶体 542 克,产率为 83%。

[0037] 2,7- 二(9- 苄) 芘:

- [0038] 紫外光谱最大吸收峰所在波长位置 :281 纳米 ;
- [0039] 荧光发射最强峰所在波长 :457 纳米, 蓝光 ;
- [0040] 最高占有轨道能量(HOMO) : -5.67eV ;
- [0041] 最低空轨道能量(LUMO) : -2.63eV ;
- [0042] 电致发光器件结构 :ITO/MoO_x(4nm)/NPB(20nm)/ 发光层 (30nm)/Bphen(20nm)/LiF(0.7nm)/Al ;
- [0043] 电致发光最强发射峰值 :454 纳米 ;
- [0044] 电致发光最大亮 7900cd/m^2 (12V) ;
- [0045] 最大发光效率 2.36cd/A (10V) ;
- [0046] CIE1931 色坐标 CIE ($x=0.162, y=0.093$) ;
- [0047] 红外光谱 (采用 Perkin-Elmer983G 红外光谱仪, KBr 压片法) :
- [0048] $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$:3042, 3007, 2964, 1610, 1483, 877, 814,
- [0049] 核磁共振氢谱 (500MHz, CDCl₃) 化学位移(单位 ppm) 7.83(4H, m), 7.57-7.55(4H, m), 7.38-7.30(4H, m), 7.82-7.80(4H, m), 7.70-7.67(4H, m), 5.51(2H, s),
- [0050] 核磁共振碳谱 (125MHz, CDCl₃) 化学位移(单位 ppm) 128.13, 126.11, 138.17, 1240.11, 128.60, 147.23, 140.98, 125.55, 130.28, 126.70, 122.0, 62.57。

专利名称(译)	蓝色电致发光材料2,7-二(9-芴)芘及其合成方法		
公开(公告)号	CN103484108A	公开(公告)日	2014-01-01
申请号	CN201310472909.2	申请日	2013-10-11
[标]发明人	沈艳 张立锋		
发明人	沈艳 张立锋		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/62 C07C2/76		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种蓝色电致发光材料2,7-二(9-芴)芘及其合成方法。该化合物具有如下结构式为：系由芘、9-溴芴在无水金属溴化物催化剂催化下回流24-36小时获得白色固体2,7-二(9-芴)芘。本发明原料易得，操作非常简单，合成方便，收率为80~87%，该工艺适合工业化生产。

