



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103254044 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201310191165. 7

(22) 申请日 2013. 05. 22

(73) 专利权人 河南省科学院化学研究所有限公司

地址 450002 河南省郑州市金水区红专路 56 号

(72) 发明人 郭利兵 郝二军 崔风华 陈波  
刘铁良 刘鹏举 侯益民

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 时立新

(51) Int. Cl.

C07C 43/225(2006. 01)

C07C 41/09(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1947275 A, 2007. 04. 11,

CN 1835986 A, 2006. 09. 20,

CN 102775279 A, 2012. 11. 14,

CN 101238756 A, 2008. 08. 06,

CN 1906227 A, 2007. 01. 31,

CN 101511902 A, 2009. 08. 19,

JP 特开平 4-288322 A, 1992. 10. 13,

审查员 平大为

权利要求书1页 说明书4页

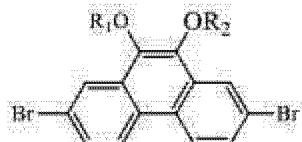
(54) 发明名称

2,7-二溴-9,10取代-菲衍生物

(57) 摘要

本发明公开了一系列具有如下结构式的 2,7-二溴-9,10取代-菲衍生物及其制备方法,属于有机化学合成领域。其合成通过 2,7-二溴-9,10-二羟基菲与醇类化合物在催化剂存在下反应实现。此类菲衍生物由于在 2,7,9,10 上取代,能有效降低分子间的堆积作用,具有优异的电化学性能和高的热稳定性,改善其蓝色发光性能,分子的溶解性能也得到提高。制备工艺简单,原料易得,收率高,易于纯化,有望工业化用于有机电

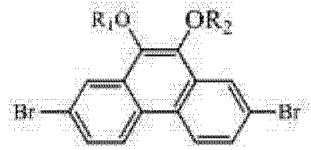
致发光材料。



通式中:

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C1-C3 烷基,且取代基相同。

1. 一类 2,7-二溴-9,10-取代-菲衍生物,其特征在于,它具有如下结构通式:



通式中:R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C1-C3 烷基,且取代基相同。

2. 如权利要求 1 所述的一类 2,7-二溴-9,10-菲衍生物,其特征在于,优选 2,7-二溴-9,10-二乙氧基菲或 2,7-二溴-9,10-二丙氧基菲。

## 2,7-二溴-9,10取代-菲衍生物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及菲类衍生物及其制备方法,尤其涉及一类2,7-二溴-9,10取代-菲衍生物及其生产方法,属有机合成领域。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光材料由于具有材料选择范围广、能耗低、效率和发光亮度高、超薄、全固化、响应速度快、主动发光以及可大面积柔性显示等特点,而有望成为新一代平板显示技术的核心部件,因而成为有机电子学和光电信息领域的研究热点之一。在有机电致发光二极管中,要实现大面积全彩色显示,必须有稳定的红、绿和蓝三基色。但是目前只有红色和绿色具有商业开发所必需的发光效率和寿命,实现材料蓝光发射的高稳定、高效率目前还是一个难题。

[0003] 为了实现稳定高效的蓝光发射,近年来,人们进行了大量的研究工作,文献表明,菲衍生物是最有应用前景的一大类蓝光材料;当然,已有的菲衍生物仍存在相当大的需要迫切改进的问题。例如:W004/016575中描述了3,6-二萘基菲以及其它的化合物作为蓝色OLEDs的基质材料。然而,该化合物在3,6-位取代而在9,10-位缺少取代,从而导致浅蓝的发光,因此该化合物作为基质材料不是优选的。

[0004] JP2001 / 332384描述了用于OLEDs的芳基取代的菲。此处详述的化合物包括3,6,9,10-四苯基取代的菲,尽管它们相对于在9,10-位取代的化合物是优选的,但它们仍存在3,6-取代的缺点,因此发光是浅蓝的。

[0005] JP2003 / 055276描述了用于发蓝色光OLEDs的菲衍生物,所述的菲衍生物包含在9,10-位稠和的二环脂基,也可以在2,7-位取代,然而这些化合物的缺点是稠和的二环体系必须以复杂的方式合成。

[0006] 为改善菲类材料的综合发光性能,在菲的2,7或9,10位上引入大的基团或者有空位阻效应的侧链是一种有效的减低链间互相作用阻止复合物产生以改善菲类化合物的热稳定和光谱稳定性的方法。因此,探讨在菲类化合物2,7或9,10位上引入大的基团,改善其蓝色发光性能,对有机电致发光材料的工业化应用具有很好的应用价值。

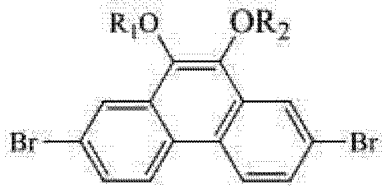
[0007] 本发明人前期申请的发明专利201210287739.6公开了2,7-二溴-9-羟基菲衍生物,其虽然具有较好的热稳定和光谱稳定性,但在使用过程中发现其溶解性较差,溶剂消耗大,而且由于分子结构中存在羟基活性氢,不利于进一步在2,7位引入其他基团,限制了其应用。

### 发明内容

[0008] 本发明目的在于在菲类化合物的2,7,9,10位上引入大的取代基团,合成一种新的菲类化合物,提高其溶解性,拓展其应用。

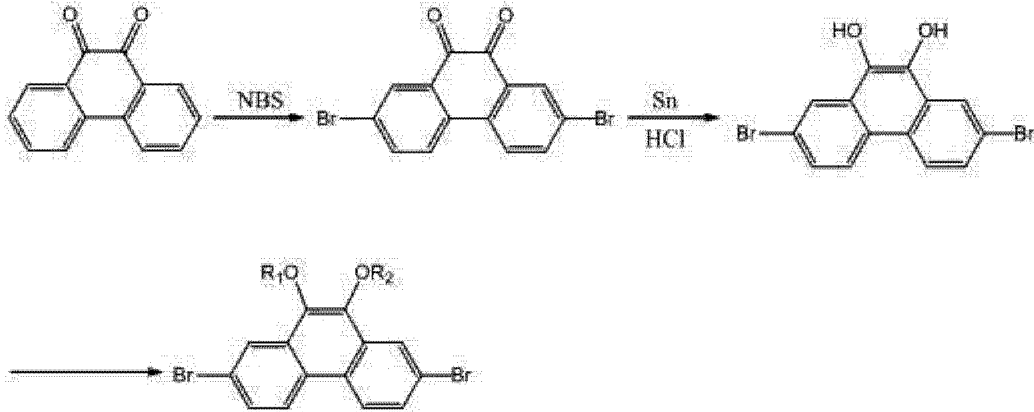
[0009] 为实现本发明目的,本发明所述的菲类化合物具有下列结构通式:

[0010]

[0011] 通式中： $R_1=R_2=C1-C3$  烷基，且取代基相同。

[0012] 此类化合物采用下列合成路线：

[0013]



[0014] 本发明所述的菲类化合物可通过下述方法制备：

[0015] 1)、将 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)加入到含有 9, 10- 二菲醌的浓硫酸中, 搅拌反应, 得到 2, 7- 二溴菲醌 ; 回流状态下, 将浓盐酸分批加入含有 2, 7- 二溴菲醌和 Sn 的冰乙酸溶液中, 继续回流反应, 得到 2, 7- 二溴 9-10- 二羟基菲。

[0016] 2)、2, 7- 二溴 -9, 10- 二羟基菲与醇类化合物在催化剂存在下反应, 生成 2, 7- 二溴 -9, 10- 菲衍生物。所述催化剂为浓硫酸、三氟甲磺酸等, 优选为三氟甲磺酸。所述反应温度为 30-150 °C, 优选为 60-120 °C。所述醇类化合物为 C1-3 烷基醇。

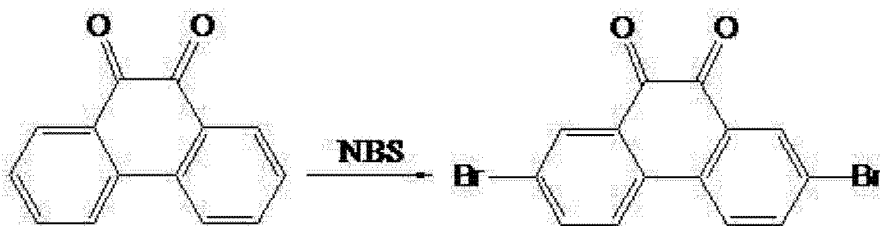
[0017] 有益效果: 本发明所述的 2, 7- 二溴 -9, 10- 菲衍生物由于在 9, 10 位上取代, 消除了活性氢, 为下一步在 2, 7 位引入适宜基团, 提高电化学性能和热稳定性, 改善其蓝色发光性能, 降低分子间的堆积作用, 提供了优越的化学环境, 此外, 本发明所述的 2, 7- 二溴 -9, 10- 菲衍生物分子的溶解性能得到提高, 与芳香基取代衍生物相比, 溶解性更好, 利于使用。此类衍生物制备工艺简单, 原料易得, 收率高, 易于纯化 ; 有望工业化用于有机电致发光材料。

[0018] 具体实施方法

[0019] 实例 1 : 2, 7- 二溴 -9, 10- 二乙氧基菲的合成

[0020] (1) 2, 7- 二溴菲醌

[0021]



[0022] 充分搅拌状态下, 将 17.95 g NBS 加入含有 10 g 9, 10- 二菲醌的质量百分比 98

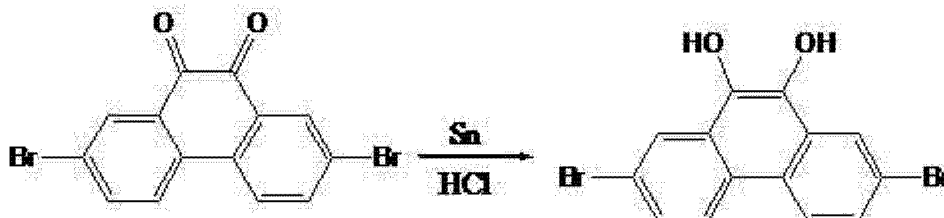
% 浓硫酸中,室温下继续搅拌 3 h,然后混合物倾倒在冰块上,有机物过滤,冷水洗涤,粗产品用 DMSO 重结晶,得到 13 g 橘红色 2,7-二溴菲醌,收率:75 %。

[0023]  $^1\text{H NMR}$  ( 300 MHz, DMSO ),  $\delta$  /ppm: 8.30-8.21 ( 2H ), 8.13-8.04 ( 2H ), 8.03-7.81 ( 2H ).

[0024] Ms ( m/z ): 366 (  $\text{M}^+$  )

[0025] (2) 2,7-二溴 9,10-二羟基菲

[0026]



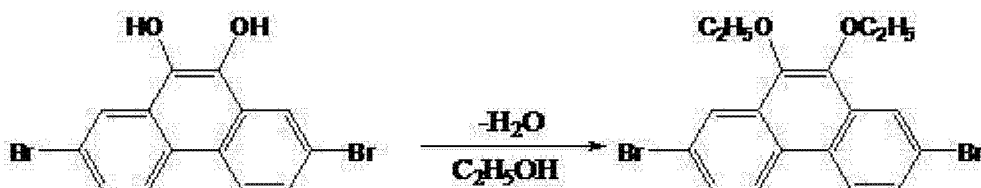
[0027] 回流状态下,将 10 mL 浓盐酸分批加入含有 3.66 g 2,7-二溴菲醌,4 g Sn 的 50 mL 冰乙酸溶液中,继续回流 1 h,蒸出大部分冰乙酸,剩余物倒入水中,过滤,水洗,干燥,得到 3.50 g 肉红色 2,7-二溴 9,10-二羟基菲,纯度大于 98 %,收率 96 %。

[0028]  $^1\text{H NMR}$  ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ),  $\delta$  /ppm: 8.32-8.31 ( 2H ), 7.85-7.84 ( 4H ).

[0029] Ms ( m/z ): 368 (  $\text{M}^+$  ) .

[0030] (3) 2,7-二溴 -9,10-二乙氧基菲

[0031]



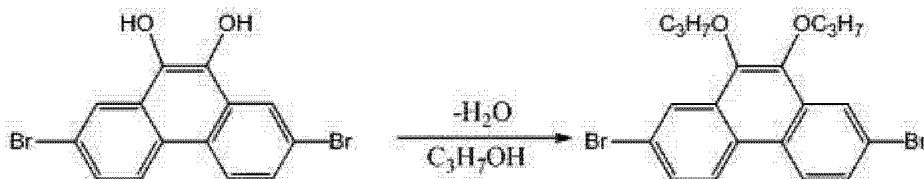
[0032] 以 20 mL 乙醇为溶剂加入 2,7-二溴 9,10-二羟基菲 (3.0 g, 8.2 mmol), 催化量三氟甲磺酸,加热回流 2 h,蒸除部分溶剂浓缩反应混合物,然后水洗,甲醇重结晶,得到 2.9 g 灰色固体, M. P. , 102.0 °C (by DSC), 纯度大于 98 %,收率 83 %。

[0033]  $^1\text{H NMR}$  ( 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ),  $\delta$  /ppm: 8.33-8.29 (m, 2H), 7.88-7.74 (m, 4H), 3.37 - 3.57 (dd, 4H, J=2.7, 0.11Hz), 1.62 (t, 6H, J=8.06 Hz).  $^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, ppm)  $\delta$  142.1, 133.5, 129.4, 126.9, 123.2, 121.7, 119.8, 65.3, 14.8.

[0034] Ms(m/z) :425 (  $\text{M}^+$  ) .

[0035] 实例 2 :2,7-二溴 -9,10-二丙氧基菲的合成

[0036]



[0037] 以 20 mL 丙醇为溶剂加入 2,7-二溴 9,10-二羟基菲 (2.0 g, 5.4 mmol), 催化量三氟甲磺酸,加热回流 2 h,蒸除部分溶剂浓缩反应混合物,然后水洗,甲醇重结晶,得到 1.9 g 灰色固体, M. P. , 124.9 °C (by DSC), 纯度大于 95 %,收率 78 %。

[0038]  $^1\text{H NMR}$  ( 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ),  $\delta$  /ppm: 8.43-8.40 (m, 2H ), 7.71-7.64 (m, 4H ), 3.37 - 3.57 (m, 4H), 1.60 - 1.55 (m, 4H), 0.87 (t, 6H,  $J=7.36$  Hz ).  $^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, ppm)  $\delta$  143.0, 131.6, 130.5, 125.9, 124.6, 122.6, 120.9, 77.1, 22.6, 10.4.

[0039]  $\text{Ms(m/z)}$  :453 ( $\text{M}^+$ ) 。

[0040] 实例 3 :溶解性实验

[0041] 对比专利 201210287739.6 中 2,7- 二溴 -9- 羟基菲衍生物与本专利中 2,7- 二溴 -9,10- 菲衍生物在 THF 中的溶解度,结果如下表 :

[0042]

化合物	溶解度 (g/mL)
2,7- 二溴 -9- 羟基 -10- 对甲苯菲	0.7
2,7- 二溴 -9- 羟基 -10- 苯菲的合成	0.4
2,7- 二溴 -9- 羟基 -10- 对邻二甲苯菲	0.8
2,7- 二溴 -9- 羟基 -10- 对联苯菲的合成	0.2
2,7- 二溴 -9,10- 二乙氧基菲	2
2,7- 二溴 -9,10- 二丙氧基菲	3