

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 209/88 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610117983.2

[43] 公开日 2008年5月7日

[11] 公开号 CN 101172963A

[22] 申请日 2006.11.3

[21] 申请号 200610117983.2

[71] 申请人 上海拓引数码技术有限公司

地址 200234 上海市桂林路 100 号上海师范大学九号楼 319 室

[72] 发明人 李 恒 王 健 徐 宁

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 吴林松

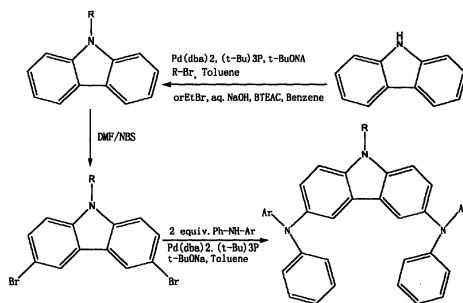
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

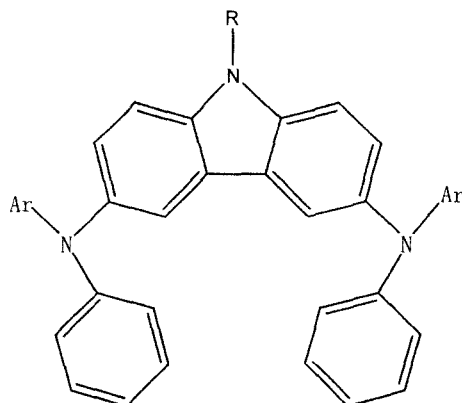
一类用于有机发光材料的化合物及其制备方法

[57] 摘要

一类用于有机发光材料的化合物，其含有芳胺取代的咪唑衍生物结构。该类化合物有很高的玻璃化温度， T_g 在 120 - 200°C 之间，热分解温度也很高， T_d 大于 450°C。其具有较好的载流子传输性能，发光波长的范围从绿光到蓝光 400 - 560nm 变化。



1. 一类用于有机发光材料的化合物，其特征在于含有芳胺取代的咪唑衍生物结构，结构通式表示如下：



其中 R 选自： C_1-C_{14} 烷基、苯基、 C_1-C_{14} 烷基取代苯基、 C_1-C_{14} 烷氧基取代苯基、苯氰基、 C_1-C_{14} 烷基取代苯氰基；Ar 选自：烷基取代萘基、萘基、烷基取代咪唑、咪唑、烷基取代苕基、苕基、烷基取代茚基、茚基。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于其中 R 基团选自甲基、乙基、苯基、甲苯基、甲氧基苯基、苯氰基；Ar 基团选自萘基、茚基、9,9'-二乙基苕基。
3. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于分子结构具有对称性。
4. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于玻璃化转变温度在 $120-200^{\circ}\text{C}$ 之间；热分解温度大于 450°C 。
5. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于发光波长范围在 $400-560\text{nm}$ 之间。
6. 权利要求 1-5 所述化合物的制备过程，具体步骤和试剂的摩尔份数如下：

(1) N-取代咪唑衍生物的制备：

将 1 份咪唑、1-3 份叔丁醇钠、0.020-0.04 份叔丁基膦、1 份有机溴代物，0.005-0.01 份钯催化剂加入干燥的充满氮气反应体系中，加入 10 份二甲苯，加热至 $100-120^{\circ}\text{C}$ ，充分搅拌反应 2-3 小时；降温至室温，加入 10-30 份二甲苯稀释，用水充分洗涤有机层，分层，干燥，过滤，减压浓缩，得产物；

(2) N-取代-3,6-二溴咪唑衍生物的制备：

将 2.2 份 N-溴代丁二酰亚胺、10-30 份 N,N-二甲基甲酰胺、1 份 N-取代咪唑衍生物加入反应器中，通氮保护搅拌室温反应三小时；用 5% 的氯化钠溶液洗涤反应液，分液，干燥，过滤，减压浓缩，得产物；

(3) 二芳胺取代咪唑衍生物的制备：

相应的 1 份 N-取代-3,6-二溴咪唑衍生物、2 份仲胺、0.005-0.01 份双(二亚苄基丙酮酸)钯 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、0.02-0.04 份叔丁基膦、1-3 份叔丁醇钠、10 份甲苯混合并且加热至 80°C ，通氮保护反应 4-6 小时；反应用水淬灭，静置分层，有机层加入 20 份乙醚，用 5% 氯化钠溶液洗，干燥；除去溶剂得到黄色固体。

7. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于步骤 1 中所述的有机溴代物包括溴代烷烃、溴苯、取代溴苯，优选溴乙烷、溴苯、氰基溴苯、溴甲苯、甲氧基溴苯。
8. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于步骤 1 中所述的钯催化剂包括氯化钯、醋酸钯。
9. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于步骤 3 中所述的仲胺的通式为 Ph-NH-Ar ，其中 Ar 选自烷基取代萘基、萘基、烷基取代咪唑、咪唑、烷基取代茚基、茚基、烷基取代茚基、茚基；优选萘基、茚基、9,9'-二乙基茚基。
10. 一种有机电致发光或空穴传输材料，其中含有至少 50wt% 权利要求 1-4 所述的化合物及其衍生物。

一类用于有机发光材料的化合物及其制备方法

技术领域

本发明属于有机发光材料技术领域，涉及含有取代咪唑基的有机电致发光材料及其制备方法。

背景技术

有机发光显示器（即 Organic Light Emitting Display，简称 OLED），它在手机屏、MP3、MP4 屏上属于新崛起的种类，被誉为“梦幻显示器”。OLED 显示技术与传统的 LCD 显示方式不同，无需背光灯，采用非常薄的有机材料涂层和玻璃基板，当有电流通过时，这些有机材料就会发光，因此 OLED 屏可做得更轻更薄，可视角度更大，并且能够显著节省电能。

目前 OLED 材料存在以下不足：

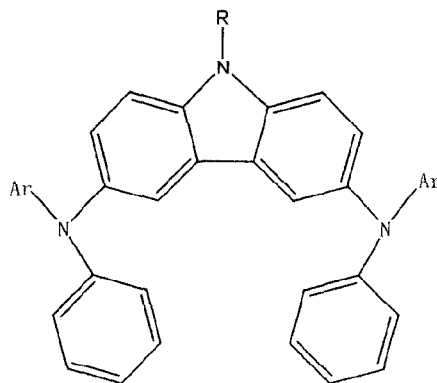
1. 玻璃化温度低；
2. 热分解温度低；
3. 载流子传输性能差导致发光性能降低；

通常情况下理想的无定形膜需要有高的玻璃化温度 T_g ，低 T_g 的材料易结晶从而导致器件发光寿命降低。而在材料中引入了咪唑类化合物可以大大提高有机化合物的玻璃化温度和热稳定性，而多芳胺类化合物也是一类较好的发光材料和空穴传输材料，因此，可以通过利用具有热稳定和形态稳定的咪唑类化合物作为核心材料，将其与多芳胺类化合物相连，这些材料具有双重功能：同时具有较高的玻璃化温度和较好的载流子传输性能。

发明内容

针对目前 OLED 材料存在的问题，比如玻璃化温度低，分解温度低等等，本发明的目的在于提供一种有很高的玻璃化温度（ T_g , 120-200°C）、很高的热分解温度（ $T_d > 450^\circ\text{C}$ ）、较好的载流子传输性能，发光波长的范围从绿光到蓝光变化的芳胺基取代的咪唑衍生物，其可以作为电致发光器件的发光材料，亦可以作为空穴传输材料。

1、一种芳胺取代的咪唑衍生物，可以用作 OLED 的发光材料或空穴传输材料，其结构通式如下表示：



其中 R 选自： C_1 - C_{14} 烷基、苯基、 C_1 - C_{14} 烷基取代苯基、 C_1 - C_{14} 烷氧基取代苯基、苯氰基、 C_1 - C_{14} 烷基取代苯氰基；其中优选甲基、乙基、苯基、甲苯基、甲氧基苯基、苯氰基；Ar 选自：烷基取代萘基、萘基、烷基取代咪唑、咪唑、烷基取代苄基、苄基、烷基取代茚基、茚基；其中优选萘基、茚基、9,9'-二乙基苄基。

2、上述芳胺基取代的咪唑衍生物的制备过程如附图 1 所示：（试剂比例以摩尔份数表示）

（1）N-取代咪唑衍生物的制备：

将咪唑(1mol 份)、叔丁醇钠(1-3mol 份)、叔丁基膦(0.02-0.04mol 份)、有机溴代物 (1mol 份)、钯催化剂(0.005-0.01mol 份)加入干燥的充满氮气反应体系中，加入二甲苯(10mol 份)，加热至 100-120℃，充分搅拌反应 2-3 小时；降温至室温，加入适量的二甲苯(10-30mol 份)稀释，用水充分洗涤有机层，分层，无水硫酸镁干燥，过滤，减压浓缩，得产物；

（2）N-取代-3,6-二溴咪唑衍生物的制备：

将 N-溴代丁二酰亚胺 NBS (2.2mol 份)、N,N-二甲基甲酰胺(10-30mol 份)、N-取代咪唑衍生物(1mol 份)加入反应器中，通氮保护搅拌室温反应三小时；后处理：用 5%的氯化钠溶液洗涤反应液，分液，无水硫酸镁干燥，过滤，减压浓缩，得产物；

（3）二芳胺取代咪唑衍生物的制备：

相应的 N-取代-3,6-二溴咪唑衍生物(1mol 份)、仲胺 (2mol 份)、双(二亚苄基丙酮酸)钯 ($Pd(dba)_2$) (0.005-0.01mol 份)、叔丁基膦(0.02-0.04mol 份)、叔丁醇钠(1-3mol 份)、甲苯(10mol 份)混合并且加热至 80℃，通氮保护反应 4-6 小时；反应用水淬灭，静置分层，有机层加入乙醚(20mol 份)，用 5%氯化钠溶液洗，无水硫酸镁干燥；减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体；用二氯甲烷/正己烷作为洗脱剂，硅胶作为吸附用柱色谱来分离提纯的产物。

步骤 1 中所述的有机溴代物包括溴代烷烃、溴苯、取代溴苯，优选溴乙烷、溴苯、氰基溴苯、溴甲苯、甲氧基溴苯。

步骤 1 中所述的钯催化剂包括氯化钯、醋酸钯。

步骤3中所述的仲胺的通式为 Ph-NH-Ar, 其中 Ar 选自 C₁-C₁₄ 烷基、苯基、C₁-C₁₄ 烷基取代苯基、C₁-C₁₄ 烷氧基取代苯基、苯氰基、C₁-C₁₄ 烷基取代苯氰基; 优选萘基、茈基、9,9'-二乙基茈基。

3、本发明的优点在于: 所制备的咪唑类化合物有很高的玻璃化温度 (T_g , 120-200°C); 很高的热分解温度 ($T_d > 450^\circ\text{C}$), 较好的载流子传输性能, 发光波长的范围从绿光到蓝光变化 (400-560nm)。

附图说明

图1是本发明的化学反应过程示意图

具体实施方式

除非特殊情况, 所有的反应都需要氮气保护的, 甲苯必须用金属钠蒸馏, 二氯甲烷必须在氢化钙和氮气的存在下蒸馏而来。所有的色谱分离的办法必须用60目的硅胶来分离提纯。

产品性能测试项目及测试仪器: T_g 由CRY-1P差热分析仪测得, 吸收光谱由Hitachi 330紫外可见吸收光谱仪测定; 荧光光谱和荧光量子产率由Hitachi F-4500型荧光分光光度计测定。

实施例1

(1) N-取代咪唑的制备:

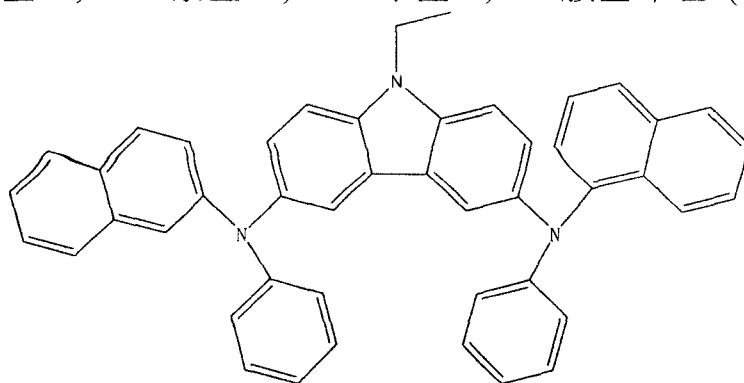
将咪唑(1mmol, 0.167g), 叔丁醇钠(1mmol, 0.96g), 叔丁基膦(0.02mmol, 0.0011g), 溴乙烷(1mmol, 0.11g), Pd(dba)₂ (0.005mmol, 0.0028g)加入干燥的充满氮气反应体系当中, 加入30ml二甲苯, 加热至100-120°C, 充分搅拌反应2-3小时。降温至室温, 加入适量的二甲苯稀释, 用水充分洗涤有机层, 分层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压浓缩, 得产物。

(2) N-取代-3,6-二溴咪唑的制备:

将NBS(2mmol, 0.356g), N,N-二甲基甲酰胺(10mmol, 0.73g), N-取代咪唑(1mmol, 0.195g)加入反应器中, 室温反应三小时。后处理: 用盐水洗涤反应液, 分液, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压浓缩, 得产物。

(3) 咪唑二胺的制备:

相应的N-取代-3,6-二溴咪唑(1.0mmol, 0.353g)、苯基萘基胺(2.0mmol, 0.44g)、Pd(dba)₂ (0.022g, 0.04mmol)、叔丁基膦(0.008g, 0.04mmol)、叔丁醇钠(0.288g, 3.0mmol)、甲苯(20ml)混合并且加热至80°C, 反应4-6小时。反应用30ml水淬灭, 有机层加入100ml乙醚, 用盐水洗, 无水硫酸镁干燥。减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体。用二氯甲烷/正己烷作为洗脱剂, 硅胶作为吸附用柱色谱来分离提纯。得到化合物1, 结构式和物化参数如下所示:

9-乙基-*N,N'*-二萘基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咔唑 (1):

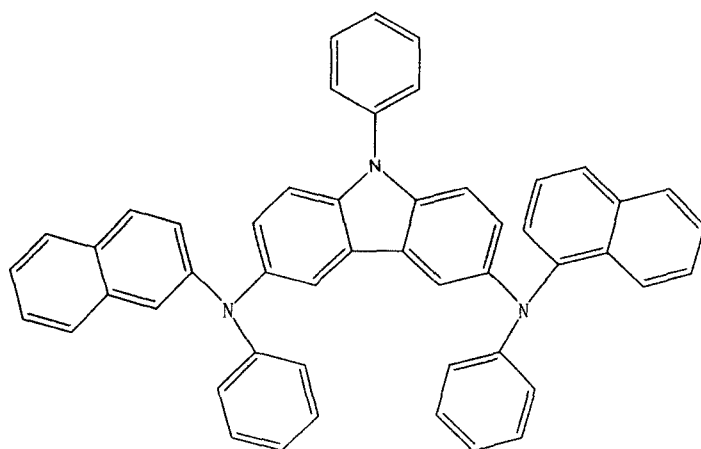
(1)

玻璃化温度:120℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=351\text{nm}$;

荧光光谱 $\lambda_{\max}=497\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.05$;

实施例 2

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤 (1) 中使用的溴乙烷替换为溴苯, 反应温度 70℃ 时, 得到化合物 (2), 其结构式和物化参数如下所示:

9-苯基-*N,N'*-二萘基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咔唑 (2)

(2)

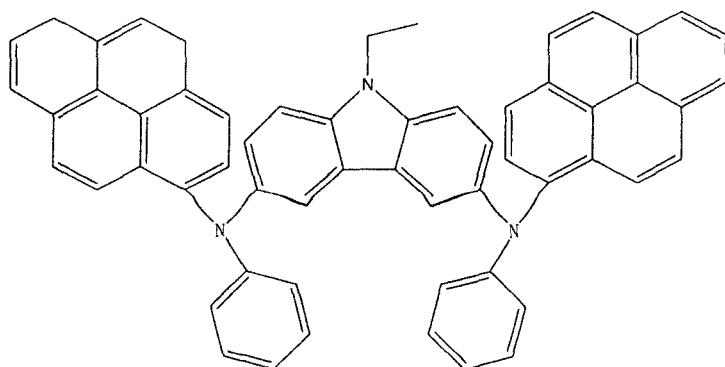
玻璃化温度:123℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=351\text{nm}$;

荧光光谱 $\lambda_{\max}=487\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.07$

实施例 3

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤 (3) 中使用的苯基萘基胺替换为苊基苯基胺 (0.586g, 2.0mmol), 反应温度 90℃ 得到化合物 (3), 结构式和物化参数如下所示:

9-乙基-*N,N'*-二苊基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咔唑 (3)



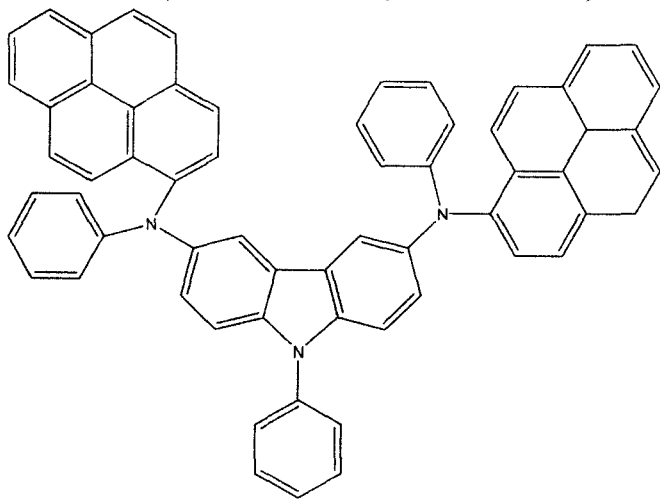
(3)

玻璃化温度:174℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=408\text{nm}$;
 荧光光谱 $\lambda_{\max}=548\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.03$

实施例 4

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤 (1) 中使用的溴乙烷替换为溴苯, 步骤 (3) 使用的苯基萘基胺替换为苊基苯基胺 (2.0mmol, 0.59g), 反应温度 90℃ 得到化合物 (4), 结构式和物化参数如下所示:

9-苯基-*N,N'*-二苊基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咔唑 (4)



(4)

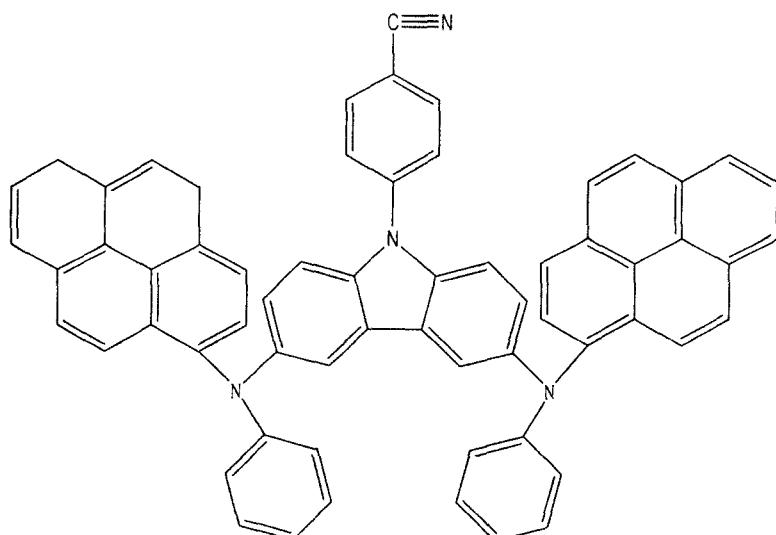
其中 (4) 的主要参数如下:

玻璃化温度:180℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=408\text{nm}$;
 荧光光谱 $\lambda_{\max}=539\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.12$

实施例 5

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤 (1) 中使用的溴乙烷替换为 4-氰基溴苯, 步骤 (3) 使用的苯基萘基胺替换为苊基苯基胺 (2.0mmol, 0.59g), 反应温度 90℃ 得到化合物 (5), 结构式和物化参数如下所示:

9-对氰苯基-*N,N'*-二苊基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咔唑 (5)



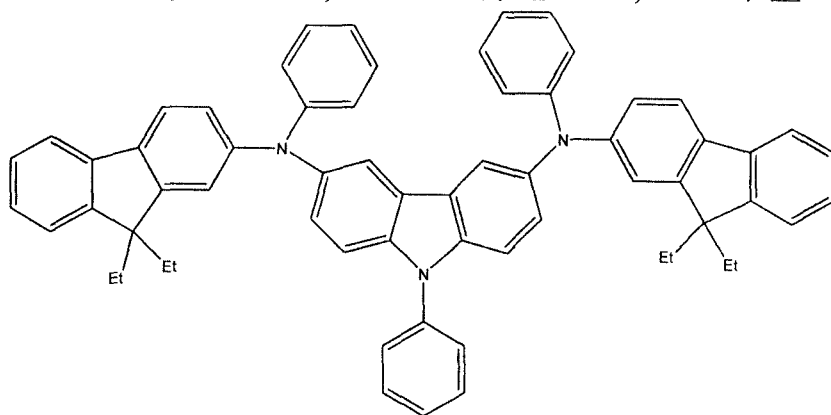
(5)

玻璃化温度:194℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=385\text{nm}$;
 荧光光谱 $\lambda_{\max}=515\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.18$

实施例 6

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤(1)中使用的溴乙烷替换为 4-氰基溴苯, 步骤(3)使用的萘基苯基仲胺替换为 9,9'-二乙基芴基苯基仲胺(2.0mmol, 0.63g), 反应温度 90℃ 得到化合物 (6), 结构式和物化参数如下所示:

9-苯基-*N,N'*-二(9,9'-二乙基芴基)-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咪唑 (6)



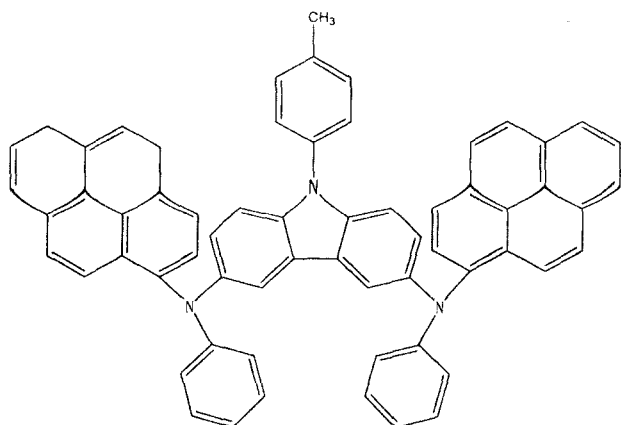
(6)

玻璃化温度:132℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=352\text{nm}$;
 荧光光谱 $\lambda_{\max}=439\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.08$

实施例 7

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤(1)中使用的溴乙烷替换为 4-甲基溴苯, 步骤(3)使用的苯基萘基胺替换为为苊基苯基胺(2.0mmol, 0.59g), 反应温度 90℃ 得到化合物 (7), 结构式和物化参数如下所示:

9-对甲苯基-*N,N'*-二苊基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咪唑 (7)



(7)

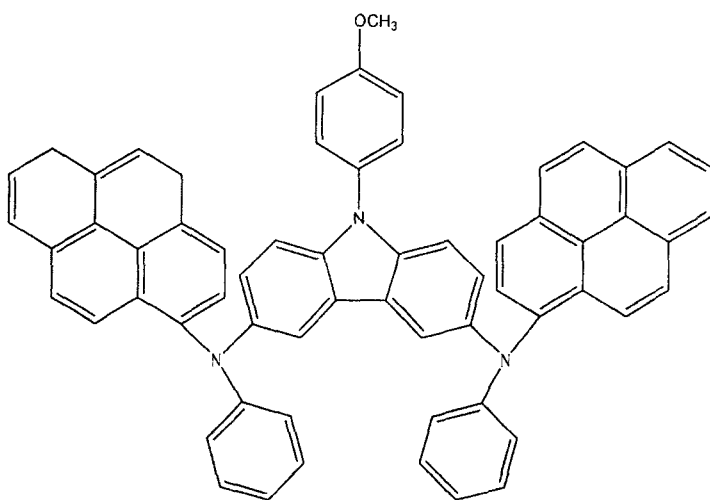
玻璃化温度:184℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=420\text{nm}$;

荧光光谱 $\lambda_{\max}=543\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.11$

实施例 8

如实施例 1 的其它操作不变, 步骤 (1) 中使用的溴乙烷替换为 4-甲氧基溴苯, 步骤 (3) 使用的苯基萘基胺替换为为苊基苯基胺 (2.0mmol,0.59g), 反应温度 90℃ 得到化合物 (7), 结构式和物化参数如下所示:

9-对甲氧苯基-*N,N'*-二苊基-*N,N'*-二苯基-3,6-二胺基咪唑 (8)



(8)

玻璃化温度:183℃ ; 吸收光谱 $\lambda_{\max}=424\text{nm}$;

荧光光谱 $\lambda_{\max}=546\text{nm}$; 溶液荧光量子产率 $\Phi=0.13$

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改, 并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此, 本发明不限于这里的实施例, 本领域技术人员根据本发明的揭示, 对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

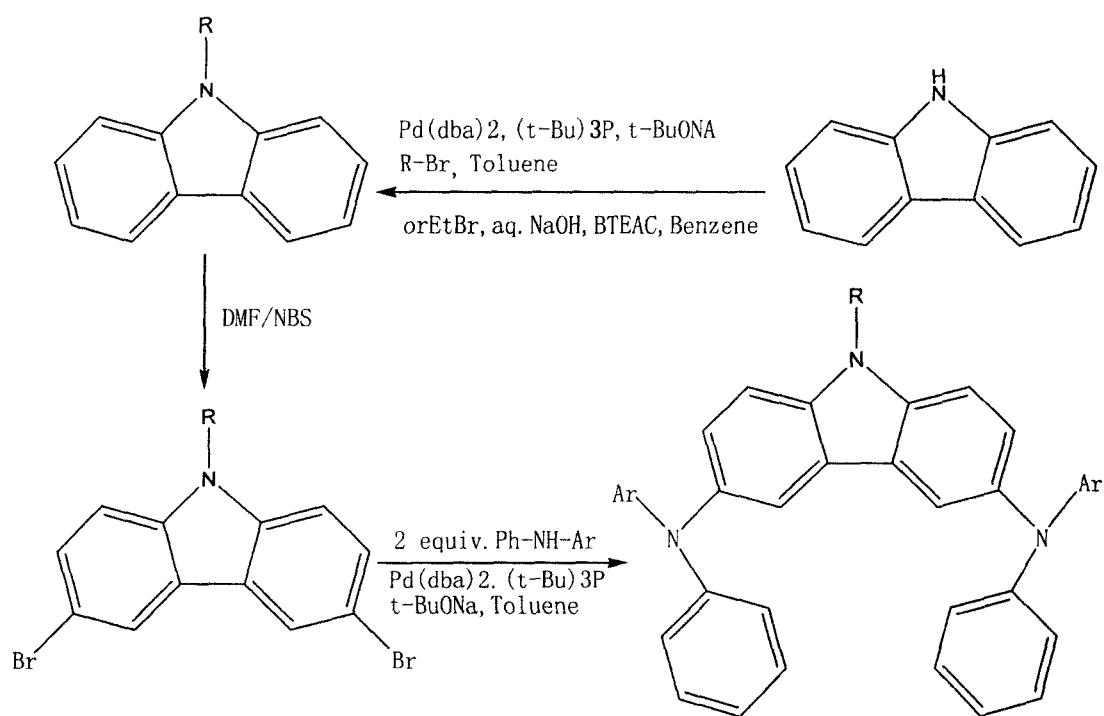


图 1