

新型有机电致发光材料合成工艺的研究

李元勋, 唐先忠, 韩莉坤

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】研究了以苯甲酰肼、间苯二甲酰氯为起始原料制备1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯的合成方法与工艺。总收率为56.1%，经高效液相色谱检测产品纯度为99.9%。通过优化实验，详细探讨了溶剂、提纯方法等因素对合成反应的影响规律。并对产品的结构与性能进行了相关的测试，其光致发光波长(PL峰)为400~472 nm，熔点为247~248。

关键词 有机电致发光材料; 合成; 缩合; 噁二唑

中图分类号 O626.24 文献标识码 A

Synthetic Study of Organic Electroluminescent Materials

LI Yuan-xun, TANG Xian-zhong, HAN Li-kun

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract Starting from benzoylhydrazine and isophthaloyl chloride, synthetic method and technology of (1,3-bis (5-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene are studied in details. The yield of product is 56.1% and the purity is 99.9% by the analysis of HPLC. The affection laws of factors such as solvent and method for purification are discussed. The structure and properties of the material are also tested and its PL peaks are between 400~472 nm with its melting point in the range of 247 ~ 248.

Key words organic electroluminescent material; synthesis; condensation; oxadiazole

新型有机电致发光材料(Electro Luminescence, EL)是继无机EL发展之后国际上新兴发展起来的交叉性前沿研究领域。这种新型的有机显示材料及器件，与无机发光器件相比，具有许多优点：高效率、高亮度、宽视角、低功率、驱动电压低、响应速度快、全色、易制成超薄大面积，能满足当今信息时代对显示设备提出的更高性能和更大信息容量的要求，同时具有优良的性能价格比。因此，它已成为电致发光领域内一个新的研究热点，受到了化学、光学、材料学等相关学科领域的广泛重视^[1-2]。目前有机电致发光材料及器件的研究在国外已经取得了突破性的进展，发展非常迅猛，有的已得到实用化^[3-4]。有机电致发光材料包括有机小分子和聚合物材料两大类。对于有机小分子类化合物的研究有十来年的时间，研究得相对较为广泛与深入。其中作为电子注入材料，吸电子的1,3,4-噁二唑基团具有高的电子亲和能，更是受到了研究工作者的重视。文献[5]等合成了1,3,4-噁二唑基团取代的1,8-萘二酰亚胺类化合物，得到了较好的发光性能。本文通过对该电子注入材料的改进研究，将两个噁二唑杂环通过一个苯环连接成一个分子，合成出1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯，其杂原子组成及芳杂环性质未改变，整个分子的电子亲和能力不变，接受电子的能力即电子注入的能量与噁二唑相当，而化合物的共轭程度和共轭范围却更大了，电子的离域性加大，这样更有利于电子的输运。

收稿日期：2004-01-12

作者简介：李元勋(1979-)，男，硕士，主要从事有机功能材料的合成方面的研究。

1 合成原理

按照有机反应的基本原理和有机合成的一般方法^[6],对于1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯的合成采用以下路线:以苯甲酰肼为原料,使其与间苯二甲酰氯发生缩合反应,得到中间体二苯甲酰基间苯二甲酰肼。然后,用五氧化二磷或三氯氧磷作脱水剂使中间体脱水成环得到目标产物。该路线如图1所示。

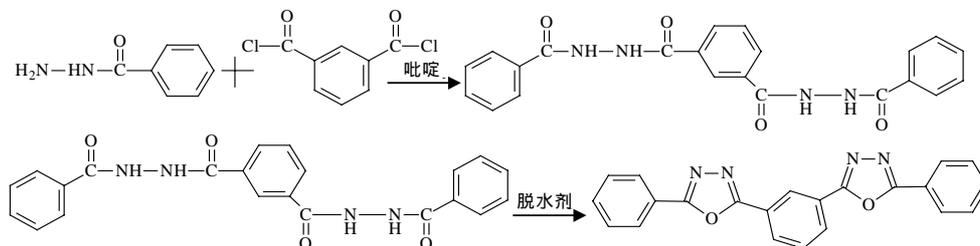


图1 1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯的合成路线

2 实验

2.1 实验试剂

苯甲酰肼、间苯二甲酰氯、四氢呋喃、吡啶、三氯氧磷、乙醇均为市售AR或CP。

2.2 实验步骤

2.2.1 二苯甲酰基间苯二甲酰肼(I)的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器和干燥管的250 mL三口烧瓶中,依次加入28.0 g苯甲酰肼、20.3 g间苯二甲酰氯、100 mL四氢呋喃和18 mL无水吡啶,加热至65℃,回流搅拌8 h,冷却至室温,将反应液倒入1 000 mL冰水混合物中,充分搅拌,静置过滤,反复用冰水和冷乙醇洗涤,真空干燥得白色粉末二苯甲酰基间苯二甲酰肼25.3 g,产率63%。

2.2.2 1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯(II)的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器和干燥管的250 mL三口烧瓶中加入20.1 g二苯甲酰基间苯二甲酰肼和50 mL三氯氧磷,加热至105℃,回流搅拌5 h,冷至室温,将反应液倒入1 000 mL冰水混合物中,充分搅拌,静置过滤,依次用蒸馏去离子水和乙醇洗涤后重结晶。用柱层析法(硅胶H,洗脱剂乙酸乙酯/石油醚=1:1)分离得到了白色片状晶体的纯品,真空干燥得白色粉末1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯16.2 g,产率89%。

3 结果与讨论

3.1 产品的结构表征与性能测试

(1) 元素分析:意大利CARLO ERBA 1106元素分析仪测得样品含氮12.49%,含碳65.05%,含氢5.28%,如表1所示。

(2) 熔点测试:四川大学XRC-1显微熔点测定仪测得样品熔点为247~248℃。

(3) 纯度测试:美国Waters 515 HPLC Pump系列高压液相色谱仪测得样品主成分含量为99.9%。

(4) 红外光谱分析:日本理光200SXV傅里叶红外光谱仪测得样品谱图如图2所示。

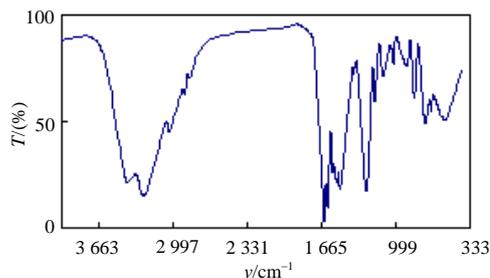


图2 产物的红外吸收光谱图

表1 产物的元素分析结果

元素	理论值/(%)	实验值/(%)
C	65.02	65.05
H	5.41	5.28
N	12.90	12.49

(5) 荧光光谱分析: 日本HITACHI 850荧光光谱仪测得样品光致发光波长(PL峰)400 ~ 472 nm。

3.2 合成反应的影响因素

3.2.1 溶剂的影响

吸收HCl的非质子溶剂显然为该合成反应的有效溶剂^[7]。产物作为酰肼, 故不能使用一般的N,N-二甲基甲酰胺为溶剂。本文使用四氢呋喃, 加以无水吡啶作为溶剂, 得到较高的产率, 并同时确定了它们之间的较佳用量。

3.2.2 试剂用量的影响

在合成反应中, 试剂的用量比例要恰当。苯甲酰肼与间苯二甲酰氯的比例应该稍高于2:1。若是太高, 则反应后产物杂质含量会明显增加。若是低于该比例, 则间苯二甲酰氯只是部分发生反应, 得不到所期望合成的目标产物。

3.2.3 提纯方法的影响

采用有机溶剂与去离子水洗涤, 随后浓缩, 进行重结晶, 从而得到较纯的产品。其优点是既有利于后处理, 又使得产品更易纯化。从反应过程来看, 该法制备目标产物所得到的是双关环和单关环的混合物, 在重结晶时不易分离。为此探索了用柱层析(硅胶H, 洗脱剂乙酸乙酯/石油醚=1:1)法分离得到了白色片状晶体的纯品, 效果很好。所合成的噁二唑衍生物可作为电子传输材料, 用于器件的制作。

4 结 论

在酰肼与酰氯用量比例稍高于2:1、溶剂采用四氢呋喃和无水吡啶这一较佳工艺条件下, 得到了预期结构的具有电子注入功能的1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯, 总收率约为56%, 并采用柱层析法分离提纯, 纯度可达99.9%。收率较低及工艺较复杂是有待于进一步研究的问题。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913-915
- [2] Hosokawa C, Eida M, Matsuura M, et al. Display with fine pixels[J]. Syn Met, 1997, 91: 3-6
- [3] Miyata S, Sakuratani Y, Tao X T. Novel organic EL devices[J]. Optical Materials, 21: 99-107
- [4] Forrest S R, Antoniadis J. The stacked OLED (SOLELED): a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays [J]. Syn Met, 1997, 91: 9-12
- [5] Jiang Xuezhong, Liu Yunqi. An electroluminescent device made with a new fluorescent dye containing 1,3,4-oxadiazole[J]. J Mater Chem, 1997, 7: 1395-1398
- [6] 王葆仁. 有机合成反应[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [7] 李述文, 范如霖. 实用有机化学手册[M]. 上海: 科学技术出版社, 1981

编 辑 漆 蓉