

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016768.9

C07C211/54

C07C211/57

C07C209/10

C07D209/86

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696107A

[22] 申请日 2005. 4. 30

[21] 申请号 200510016768.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 杨继华 逢束芬 王兴东
程延祥 吕剑虹 耿延候 谢志元

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 宋天平

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 三芳胺类衍生物的低温制备方法及应用

[57] 摘要

本发明是一种用于电致发光器件的空穴传输和注入材料——三芳胺类衍生物的低温制备方法，属于电子技术材料领域。采用铜粉和邻菲咯啉为催化剂，在氢氧化钾存在下，普通芳烃为溶剂，以卤代芳烃为原料，与二芳胺或咪唑在较低温度下(120 - 150℃)反应 5 小时，通过适当的后处理过程获得三芳胺类衍生物。利用该方法获得的这类产物为粉末状，纯度较高，可以不经色谱柱分离，而直接采用升华方法完成产物的纯化精制。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种三芳胺类衍生物的低温制备方法，采用改进的乌尔曼反应，其特征在于该制备方法具有下列过程：

在惰性气氛下，将反应原料、溶剂、碱、催化剂按一定比例混匀后，加热至适当温度，搅拌反应5小时。经后处理获得粗产物，通过升华精制得到符合光电材料使用要求的三芳胺衍生物；

1) 反应原料之一选自卤代芳烃，包括单卤代芳烃、多卤代芳烃、多卤代芳香叔胺中的一种；另一反应原料选自芳香仲胺，包括取代芳香仲胺、咪唑、取代咪唑中的一种；

2) 催化剂由主催化剂铜粉和助催化剂邻菲咯啉组成，并在氢氧化钾存在下进行反应；

3) 适当温度是指保持反应处于回流状态下的温度范围(120-150°C)。

4) 后处理是指使用醇类溶剂进行反复洗涤粗产物；

5) 升华是指在真空体系下纯化粗产物的过程；

2、如权利要求1的制备方法，所述的催化剂同时由主催化剂铜粉和助催化剂邻菲咯啉组成。

3、如权利要求1的制备方法，所述的溶剂为甲苯或二甲苯。

4、如权利要求1的制备方法，所述的反应原料、碱、催化剂的比例如下：当以二卤联苯为反应原料之一时，二卤联苯1摩尔份；芳香仲胺2-4摩尔份，优选3摩尔份；氢氧化钾7-10摩尔份，优选8摩尔份；铜粉0.5-2摩尔份，优选1摩尔份；邻菲咯啉0.05-0.15摩尔份，优选0.1摩尔

份。当以三卤苯胺为反应原料之一时，三卤苯胺 1 摩尔份；芳香仲胺 3-6 摩尔份，优选 5 摩尔份；氢氧化钾 7-10 摩尔份，优选 8 摩尔份；铜粉 0.5-2 摩尔份，优选 1 摩尔份；邻菲咯啉 0.05-0.15 摩尔份，优选 0.1 摩尔份。

5、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)的制备。

6、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPD)的制备。

7、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 4,4'-二(9-咔唑基)-联苯(CBP)的制备。

8、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基胺基)-三苯胺(α -TNATA)的制备。

9、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基胺基)-三苯胺(β -TNATA)的制备。

10、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基胺基)-三苯胺(MTDATA)的制备。

11、如权利要求 1 所述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于 4,4',4''-三(9-咔唑基)-三苯胺(CBTNATA)的制备。

三芳胺类衍生物的低温制备方法及应用

技术领域:

本发明涉及三芳胺类衍生物的制备方法，具体涉及利用铜粉为催化剂、邻菲咯啉为助催化剂在氢氧化钾存在下，甲苯或二甲苯为反应溶剂、低温下高产率、高纯度制备三芳胺类衍生物的方法，属于电子材料技术领域。

背景技术:

随着有机电致发光显示器(OLED)的实用化，与之相关的材料得到了迅速的发展。三芳胺类衍生物作为良好的空穴传输材料，如：N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)、或N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPD)等，在OLED器件的制作中起着重要的作用。这类化合物的制备方法主要是利用乌尔曼(Ullman)或改进的乌尔曼反应，参见文献Chem. Ber., 1903, 36, 2382; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1907, 40, 2451; J. Org. Chem. 1972, 37, 4440; J. Synthesis, 1987, 383等。这类方法多是在碱(碳酸钾)性环境中，用铜粉作为催化剂、高温(200°C)、长时间反应(20小时)，使得操作麻烦、具体实施困难。因此，专利EP034425提出用氢氧化钾代替碳酸钾以缩短反应时间(5小时，使用特定溶剂Soltrol 170，反应温度160°C)；专利US5648539提出使用氯化亚铜等铜盐和邻菲咯啉为配体催化剂以进一步

降低反应温度、缩短反应时间(甲苯作溶剂 125°C, 5 小时), 但该专利明确将铜粉排除在外。此外, 还有其它文献和专利提出使用特殊溶剂, 如 Soltrol 170、p-Cymene 等以改进反应工艺。

上述文献和专利在不同方面对三芳胺及其衍生物的制备方法进行了改进, 使得乌尔曼反应更加易于可行, 但由于没有综合考虑各种因素的影响, 使得这类制备方法仍然存在缺陷, 产物的产率、纯度较低, 不易批量制备, 成本较高。

发明内容:

本发明针对现有制备方法的不足, 提供一种高纯度及高产率制备三芳胺及其衍生物的合成方法, 使得乌尔曼反应可以在短时间、低温下进行, 低成本大批量地制备用于电致发光器件的空穴传输和注入材料--三芳胺类衍生物。

本发明的制备方法是以卤代芳烃(包括多卤代芳烃、多卤代芳香叔胺)和芳香仲胺(包括取代芳香仲胺)或咪唑(包括取代咪唑)为原料实现的, 其技术特征: 一是提出以铜粉和邻菲咯啉为催化剂, 普通芳烃甲苯或二甲苯为溶剂; 二是反应产物经醇类溶剂处理后得到粉末状产物, 可直接升华精制, 避免柱分离等繁琐操作。基本制备过程为:

在惰性气氛下, 将反应原料、溶剂、碱、催化剂按一定比例混匀后, 加热至适当温度, 搅拌反应 5 小时。经后处理获得粉末状粗产物, 通过升华精制得到符合光电材料使用要求的三芳胺衍生物。

1) 反应原料之一选自卤代芳烃, 包括单卤代芳烃、多卤代芳烃、多卤代芳香叔胺中的一种; 另一反应原料选自芳香仲胺, 包括取代芳香仲胺、

唑、取代唑中的一种。

2) 催化剂由主催化剂铜粉和助催化剂邻菲咯啉组成,并在氢氧化钾存在下进行反应。

3) 适当温度是指保持反应处于回流状态下的温度范围(120-150°C)

4) 后处理是指使用醇类溶剂进行反复洗涤粗产物。

5) 升华是指在真空体系下纯化粗产物的过程。

6) 当以二卤联苯为反应原料之一时,二卤联苯 1 摩尔份;芳香仲胺 2-4 摩尔份,优选 3 摩尔份;氢氧化钾 7-10 摩尔份,优选 8 摩尔份;铜粉 0.5-2 摩尔份,优选 1 摩尔份;邻菲咯啉 0.05-0.15 摩尔份,优选 0.1 摩尔份。当以三卤苯胺为反应原料之一时,三卤苯胺 1 摩尔份;芳香仲胺 3-6 摩尔份,优选 5 摩尔份;氢氧化钾 7-10 摩尔份,优选 8 摩尔份;铜粉 0.5-2 摩尔份,优选 1 摩尔份;邻菲咯啉 0.05-0.15 摩尔份,优选 0.1 摩尔份。

具体步骤如下:

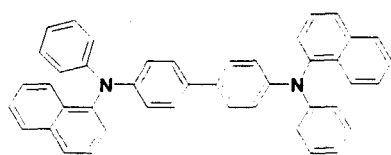
1、原料的选择:反应原料有两种,其一为卤代芳烃,包括单卤代芳烃、多卤代芳烃、多卤代芳香叔胺等。考虑取代基的空间位阻,卤素应位于对位。不同卤素的反应活性不同,优先选择碘代物;其二为芳香仲胺,包括取代芳香仲胺、唑、取代唑等;催化剂由铜粉和邻菲咯啉组成;强碱有利于该反应的进行,本发明选择氢氧化钾提供碱性环境;溶剂采用甲苯或二甲苯。

2、制备基本过程：在惰性气氛下，将反应原料、溶剂、碱、催化剂按一定比例混匀后，加热至适当温度，开动搅拌，继续升温至回流，反应5小时。此过程中，应使用分水器将反应生成的水除去，促使反应进行的更完全。

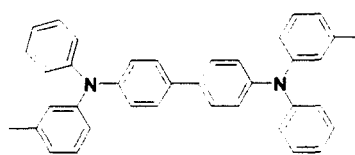
3、粗产物的后处理：反应结束后，应在搅拌下、物料温度冷至50-100℃时加入适量甲苯和水，以利于减压过滤。有机相减压蒸除溶剂后获得的黑色胶状物，用乙醇多次洗涤即可得粉末状产物，必要时用热乙醇处理。

4、升华：将粗产物置于升华系统内，缓慢抽气以防止物料飞出，真空度为 10^{-2} 托时，调节进气阀，保持真空度为1托左右，开始加热升华。升华完成后，在惰性气体保护下，取出产品进行分装。

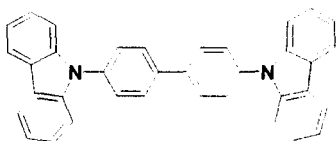
本发明上述的三芳胺衍生物的低温制备方法，用于N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPD)；N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-二(9-吡唑基)-联苯(CBP)；4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基胺基)-三苯胺(α -TNATA)；4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基胺基)-三苯胺(β -TNATA)；4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基胺基)-三苯胺(MTDATA)；4,4',4''-三(9-吡唑基)-三苯胺(CBTNATA)的制备。其中产物的缩写符号所代表的结构如下：



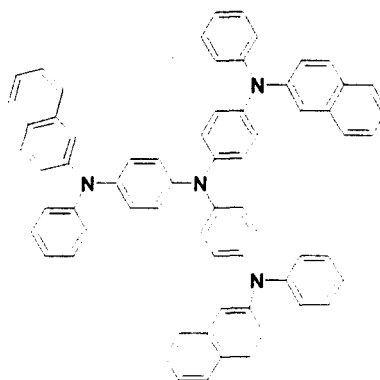
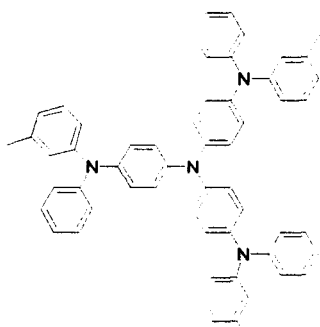
NPD



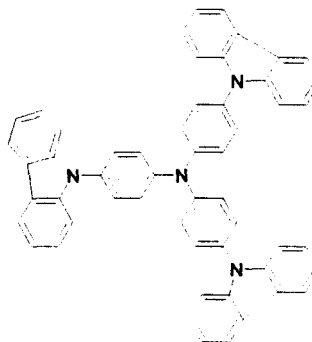
TPD



CBP

 β -TNATA

MTDATA



CBTNATA

利用本方法获得的这类产物为粉末状，纯度较高，可以不经过色谱柱分离，而直接采用升华方法完成产物的纯化精制。因而本方法具有突出的实质性特点和显著的技术进步。

具体实施方式

以下介绍本发明的实施例，但本发明并不局限于所述的实施例，而是覆盖了所附权利要求书的范围。

实例一 NPD 的合成

向一配有机械搅拌、温度计、带分水器的冷凝管和氮气通口的 1000ml

三口圆底烧瓶依次加入甲苯 (340ml)、二碘联苯 (162.4 克, 0.4mol)、苯基- α -萘胺 (350.9 克、1.6mol)、片状氢氧化钾 (180 克, 3.2mol)、铜粉 (25.4 克, 0.4mol) 和 1,10-菲咯啉 (7.92 克, 0.04mol)。将物料大致搅拌均匀后, 以氮气置换反应装置并在而后过程中一直保持惰性气氛下;

打开热源加热, 待内温达 105-110 $^{\circ}$ C后可开动搅拌, 内容物很快变成棕红色; 当内温达 125-130 $^{\circ}$ C, 内容物达稳定回流, 维持此状态下反应 5 小时, 期间可观察到有水不断在分水器中冷凝。反应结束后, 内温冷到 100 $^{\circ}$ C以下时, 搅拌下加入 200ml 甲苯和 200ml 去离子水, 趁热将反应物减压过滤, 滤除少量未反应之铜粉和黑色不溶沉淀物, 将滤液移至分液漏斗分除碱性水层, 得到 500ml 甲苯相, 每次以 200ml 去离子水振荡洗涤三次近中性, 减压蒸除大部分甲苯, 剩余物以工业乙醇沉出黑色胶状物, 该物再经热乙醇洗涤处理三次, 得到黄绿色固体, 于 60 $^{\circ}$ C下减压干燥 24 小时得到 188 克流动性黄绿色粉末, 收率 80.0%。经 NMR、高效液相色谱分析为纯度达 95%的 NPD, 该产物可直接上升华装置进行进一步精制得到纯度达 99.99%符合光电材料使用要求的 NPD。

实例二 TPD 的合成

向一配有机机械搅拌、温度计、带分水器的冷凝管和氮气通口的 250ml 三口圆底烧瓶依次加入甲苯 (65ml)、二碘联苯 (30.45 克, 0.075mol)、间甲基二苯胺 (30.24 克、0.165mol)、片状氢氧化钾 (33.67 克, 0.6mol)、铜粉 (4.76 克, 0.075mol) 和 1,10-菲咯啉 (1.49 克, 0.0075mol)。将物料大致搅拌均匀后, 以氮气置换反应装置并在而后过程中一直保持惰性气氛下;打开热源加热, 待内温达 105-110 $^{\circ}$ C后可开动搅拌, 内容物很快变成紫

黑色；当内温达 125-130℃，内容物达稳定回流，维持此状态下反应 5 小时，期间可观察到有水不断在分水器中冷凝。反应结束后，内温冷到 100℃以下时，加入 100ml 去离子水，趁热将反应物减压过滤，滤除少量未反应之铜粉和黑色不溶沉淀物，将滤液移至分液漏斗分除碱性水层，得到 65ml 甲苯相，每次以 100ml 去离子水振荡洗涤三次近弱碱性，减压蒸除大部分甲苯后，以工业乙醇沉出黑色固体物，再经热乙醇洗涤处理三次，得到土褐色固体粉末，于 60℃下减压干燥 24 小时得到 29.0 克流动性土褐色粉末，收率 75.0%。经 NMR、高效液相色谱分析为纯度达 95%的 TPD，该产物可直接上升华装置进行进一步精制得到纯度达 99.99%符合光电材料使用要求的 TPD。

实例三 CBP 的合成

向如实例二装置的 250ml 三口圆底烧瓶依次加入二甲苯（60ml）、二碘联苯（20.3 克，0.05mol）、咪唑（25.1 克、0.15mol）、片状氢氧化钾（19.7 克，0.35mol）、铜粉（3.2 克，0.05mol）和 1,10-菲咯啉（0.99 克，0.005mol）。经 145℃、5 小时反应，如实例二类似反应条件和后处理过程，得到 19.5 克淡土褐色粉末，收率为 80.0%。经检测表明主要为产物 CBP，该产物可直接上升华装置进行进一步精制。

实例四 β -TNATA

向如实例三装置的 250ml 三口圆底烧瓶依次加入二甲苯（100ml）、三碘苯胺（24.92 克，0.04mol）、苯基- β -萘胺（43.86 克、0.2mol）、片状氢氧化钾（18 克，0.32mol）、铜粉（2.55 克，0.04mol）和 1,10-菲咯啉（0.79 克，0.004mol）。经 145℃、5 小时反应，如实例二相同反应条件和

后处理过程，最终得到 27.3 克浅绿色固体粉末，收率 76.3%。经 NMR 分析主要为 β -TNATA，该产物可直接上升华装置进行进一步精制。

实例五 MTDATA

向如实例二装置的 250ml 三口圆底烧瓶依次加入甲苯 (50ml)、三碘苯胺 (37.4 克, 0.06mol)、3-甲基二苯胺 (44.0 克, 0.24mol)、片状氢氧化钾 (26.9 克, 0.48mol)、铜粉 (3.8 克, 0.06mol) 和 1,10-菲咯啉 (1.19 克, 0.006mol)。经 125℃、5 小时反应，如实例二相同反应条件和后处理过程 (除反应后加入 50ml 甲苯和 100ml 去离子水外)，最终得到 37.2 克浅褐色固体粉末，收率 79.0%。经 NMR 分析主要为 MTDATA，该产物可直接上升华装置进行进一步精制。

实例六 CBTNATA

向如实例三装置的 250ml 三口圆底烧瓶依次加入二甲苯 (50ml)、三碘苯胺 (12.46 克, 0.02mol)、咪唑 (15.05 克, 0.09mol)、片状氢氧化钾 (7.86 克, 0.14mol)、铜粉 (1.27 克, 0.02mol) 和 1,10-菲咯啉 (0.40 克, 0.002mol)。经 145℃、5 小时反应，如实例二相同反应条件和后处理过程，最终得到 11.0 克固体粉末，收率 74.0%。经 NMR 分析主要为 CBTNATA，该产物可直接上升华装置进行进一步精制。

NPD 合成对比实例一

如实例一装置的 1000ml 三口圆底烧瓶依次加入甲苯 (340ml)、二碘联苯 (162.4 克, 0.4mol)、苯基- α -萘胺 (350.9 克, 1.6mol)、片状氢氧化钾 (180 克, 3.2mol)、铜粉 (25.4 克, 0.4mol)，但不加入 1,10-菲咯啉。经 125℃、5 小时反应，如实例一相同反应条件和后处理过程，仅得到 90.4

克产物，收率 38.4%。经 NMR 分析含较多杂质的 NPD。

上述对比实例一和实例一表明：铜粉为催化剂时，使用邻菲咯啉对反应有明显的加速和促进作用。

NPD 合成对比实例二

如实例一装置的 1000ml 三口圆底烧瓶依次加入甲苯 (340ml)、二碘联苯 (162.4 克, 0.4mol)、苯基- α -萘胺 (350.9 克、1.6mol)、片状氢氧化钾 (180 克, 3.2mol)、氯化亚铜 (3.96 克, 0.04mol) 和 1,10-菲咯啉 (7.92 克, 0.04mol)。经 125℃、5 小时反应，如实例一相同反应条件和后处理过程，得到 187.2 克流动性黄绿色粉末，收率 79.5%。经分析主要为 NPD，该产物可直接上升华装置进行进一步精制。

上述对比实例二和实例一表明：在同样条件下，氯化亚铜与铜粉对反应的完成具有相近的作用，但铜粉易于回收再利用，有利于环保。本专利的铜粉用量较专利 EP034425 中铜粉用量减少 5 倍以上。