



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108359443 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201810372278.X

(22)申请日 2018.04.24

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 应磊 郭婷 胡黎文 彭俊彪

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍 冯振宁

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 495/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

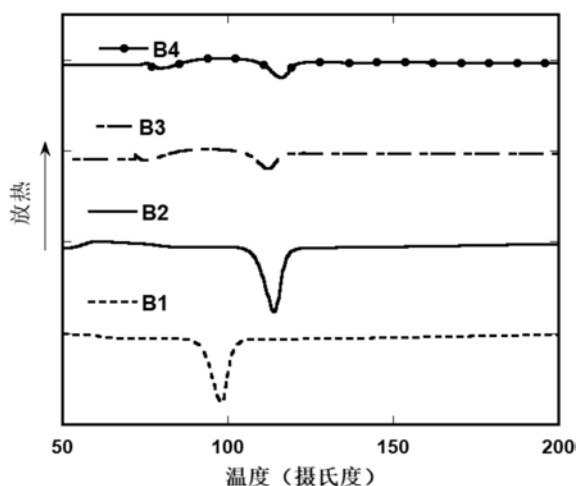
权利要求书5页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

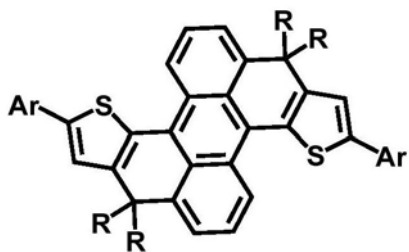
一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用。该基于蒽衍生物的电致发光材料为七元稠环结构,其较好的平面性有利于载流子的注入与传输,提高材料的光电性能;并环结构使得蒽衍生物具有较好的刚性,有利于提高材料的抗热能力,满足材料实用化需求。本发明通过Suzuki偶联反应、乌尔曼偶联反应、still偶联反应等得到所述的基于蒽衍生物的电致发光材料,该电致发光材料具有较好的溶解性,可采用常见有机溶剂溶解,通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜,制备得到发光二极管的发光层。

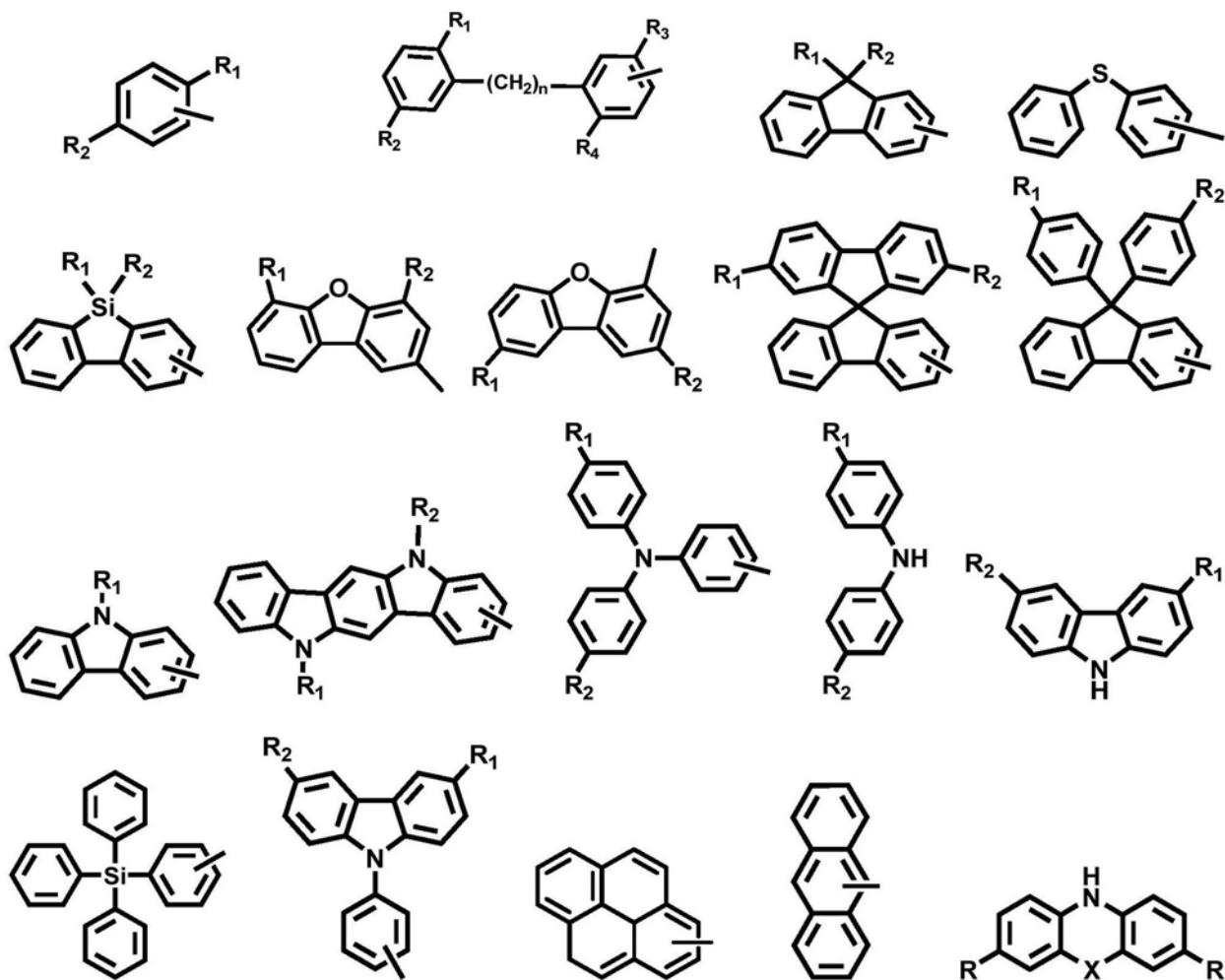


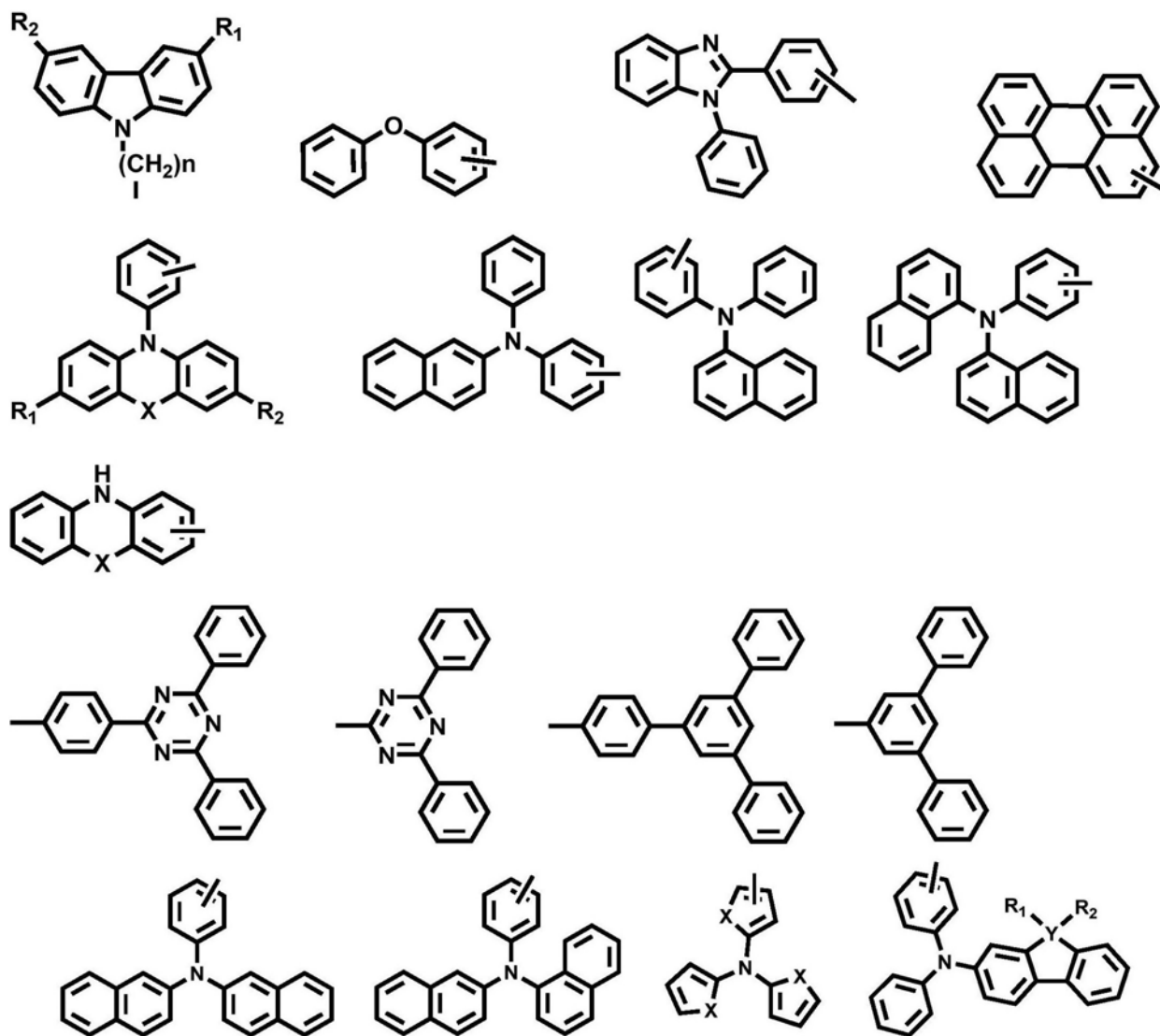
1. 一种基于蒽衍生物的电致发光材料,其特征在于,该材料的结构式如下:

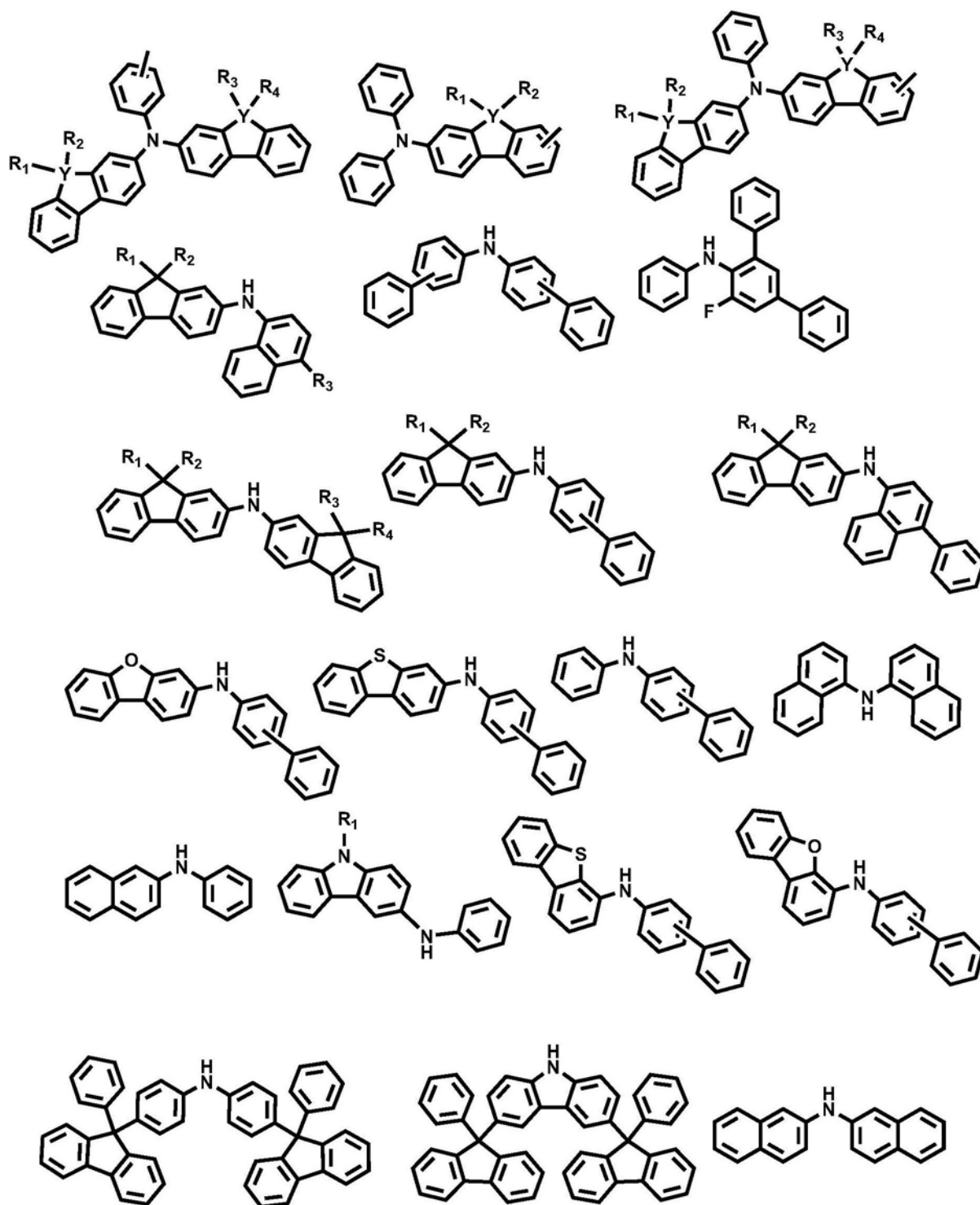


式中,R为具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基或烷氧基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烯基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的炔基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基羰基,具有4~20个环原子的芳基或杂芳基,具有4~20个环原子的芳烷基或杂芳基烷基,具有4~20个环原子的芳氧基或者杂芳氧基,具有4~20个环原子的芳基烷氧基或者杂芳基烷氧基;

结构单元Ar相同或不同,为如下共轭或非共轭结构单元之一:







其中,

$X=O, S, Se, Te, N-R$;

$Y=C, Si, Ge$;

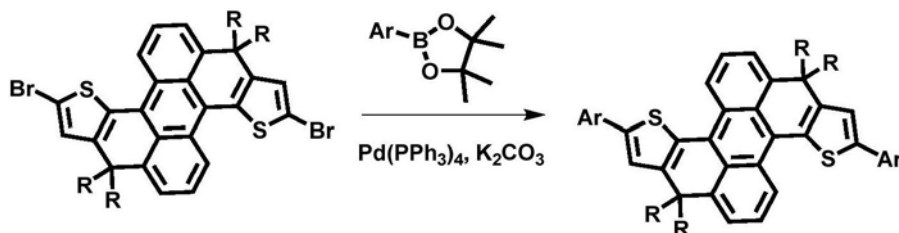
$n=1\sim 10$;

R_1, R_2, R_3, R_4 分别独立表示为氢、氘、氟、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、芳基、三苯胺基、吡唑基、碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为3~30的环烷基、碳原子数为6~60的芳香族烃基或碳原子数为3~60的芳香族杂环基。

2. 制备权利要求1所述的一种基于蒽衍生物的电致发光材料的方法, 其特征在于, 通过

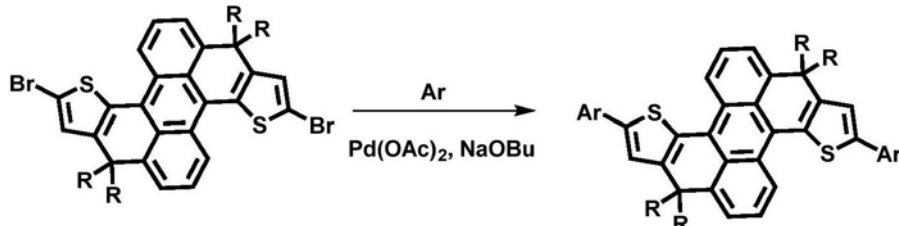
C-C偶联或C-N偶联反应得到,包括如下步骤:

(1) C-C偶联反应



惰性气体环境下,将2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于四氢呋喃中,加入芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾水溶液以及四(三苯基膦)钯,进行Suzuki偶联反应,纯化后得到所述基于茚衍生物的电致发光材料;

(2) C-N偶联反应

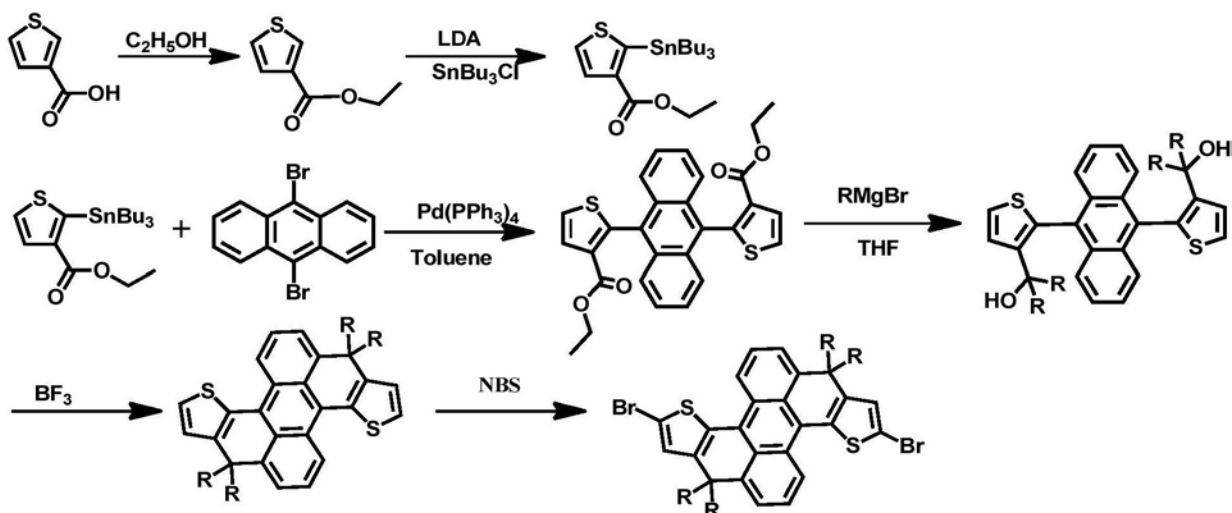


惰性气体环境下,将2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于甲苯中,加入芳胺类单体、叔丁基醇钠、醋酸钯以及三叔丁基膦,进行C-N偶联反应,纯化后得到所述基于茚衍生物的电致发光材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,C-C偶联反应中,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩、芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾以及四(三苯基膦)钯的摩尔比为1:2~6:5~10:0.02~0.1;C-N偶联反应中,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩、芳胺类单体、叔丁基醇钠以及醋酸钯的摩尔比为1:1~12:4.1~10:0.02~0.1;醋酸钯与三叔丁基膦的摩尔比为1:1~4。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述C-C偶联反应是在50~120℃下反应8~48小时;所述C-N偶联反应是在50~120℃下反应8~48小时。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩的合成,包括如下步骤:



(1) 噻吩-3-甲酸与乙醇发生酯化反应,脱水得到乙基噻吩-3-甲酸酯,然后完全溶解于无水四氢呋喃中,在惰性气体环境下,加入二异丙基氨基锂和三丁基氯化锡,-78~-20℃反应,得到乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯;

(2) 惰性气体环境下,9,10-二溴蒽与乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯通过suzuki偶联,得到二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯);

(3) 将二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯)完全溶解于无水四氢呋喃中,在常温条件下,加入烷基格式试剂,加热至50~80℃反应8~16h,得到2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-2,3-二基)二烷基-2-二烷基醇;

(4) 将2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-2,3-二基)二烷基-2-二烷基醇溶于二氯甲烷中,加入三氟化硼乙醚溶液,反应1~3h,纯化后得到黄色固体7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩;

(5) 将7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于四氯化碳中,在-20~25℃下,加入溴代琥珀酰亚胺进行溴化,纯化后得到黄色固体2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩;所述7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩与溴代琥珀酰亚胺的摩尔比为1:2~4。

6. 根据权利要求2或5所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氩气。

7. 权利要求1所述的一种基于蒽衍生物的电致发光材料应用于制备发光二极管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述发光二极管的结构包括依次层叠的衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层,或包括依次层叠的衬底、阴极层、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极层。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述发光层的制备包括如下步骤:将基于蒽衍生物的电致发光材料用有机溶剂溶解,再通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述有机溶剂为氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃和氯仿中的一种或多种;所述发光层的厚度为10~1000nm。

一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电技术领域,特别涉及一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 有机材料发光二极管,有机场效应晶体管,有机太阳能电池等电子或光电子产业迅猛发展,其中,基于有机发光二极管(OLED)的产品早已问世,但由于目前制备OLED器件采用的是真空蒸镀工艺,仪器设备昂贵。材料利用率低(~20%),使得OLED产品价格居高不下。溶液加工工艺可弥补真空蒸镀的不足,逐渐吸引科研机构和公司厂商的关注。材料具有良好成膜性、机械加工性等优点,适合溶液加工,因此开发新型高效稳定的可溶液加工的材料成为关键。

[0003] 蒽较高的荧光效率,是最早被发现具有电致发光性能的有机材料。1999年,美国Kodak公司在美国专利(Shi J.M.,Tang C.W.,Chen C.H.Blue Emitting Internal Junction Organic Electroluminescent Device(I).US:5.935.721,1999.)第一次发表了蓝光材料9,10-二(2-萘基)蒽17(ADN)及其衍生物。并在2002年报道了基于该材料作为发光材料及主体材料的蓝光器件,最好的电流效率为3.5cd/A,CIE坐标(0.15,0.23)(Shi J.M.,Tang C.W.Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices.Appl.Phys.Lett.2002,80:3201-3203)。但蒽的小分子材料容易结晶,不易形成无定型薄膜;而且蒽单元平面性容易发生分子堆积造成荧光淬灭,从而降低器件的光电性能,限制了其在光电领域的进一步发展。因此,开发研究能形成致密薄膜且具有一定空间结构的蒽衍生物光电材料十分必要。

[0004] 本发明合成的稠环结构-蒽衍生物单体,在蒽的9,10位引入并环结构,在保存蒽单元优点的同时,增大了平面结构,分子结构更稳定,热稳定性更好,使得材料不易结晶,有利于提高材料的载流子的传输性能;蒽衍生物的单体可修饰的位点更多,增溶性基团的引入能明显改善蒽衍生物新单体的溶解性。通过选择合适的具有空间位阻的单元与蒽衍生物单体偶联得到所述的电致发光材料,能有效地避免了固态时分子间聚集引起的荧光淬灭获得高效稳定的蓝光器件性能,可以同时实现器件的发光效率和使用寿命的提高,可以满足全彩显示的要求。所以在有机电子显示领域有巨大的发展潜力和前景。

发明内容

[0005] 本发明的首要目的在于针对目前有机/聚合物发光二极管(O/PLED),提供一种基于蒽衍生物的电致发光材料。该电致发光材料具有较好的空间位阻,有效地避免了固态时分子间聚集引起的荧光淬灭获得高效稳定器件性能,适合于溶液加工、喷墨打印以及真空蒸镀,具有巨大的应用潜力。

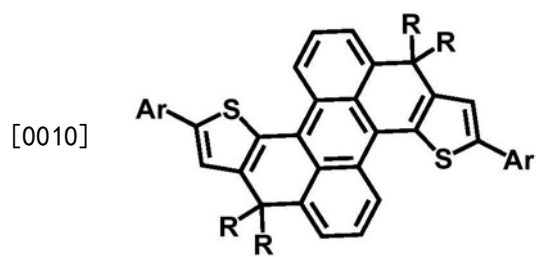
[0006] 本发明的另一目的在于提供所述基于蒽衍生物的电致发光材料的制备方法。

[0007] 本发明的再一目的在于提供所述基于蒽衍生物的电致发光材料可用于发光二极

管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机激光二极管等,优选用于制备发光二极管器件的发光层。

[0008] 本发明的目的通过下述方案实现。

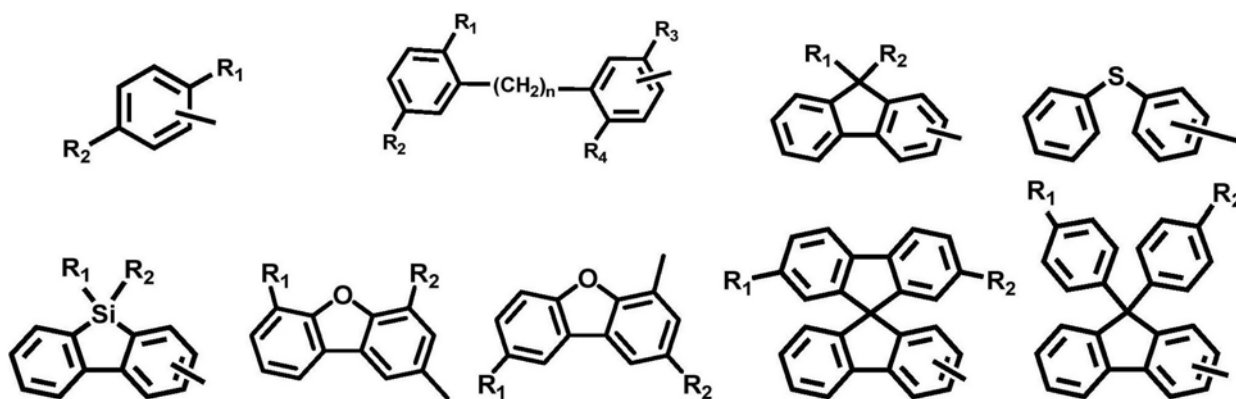
[0009] 一种基于蒽衍生物的电致发光材料,该材料的结构式如下:



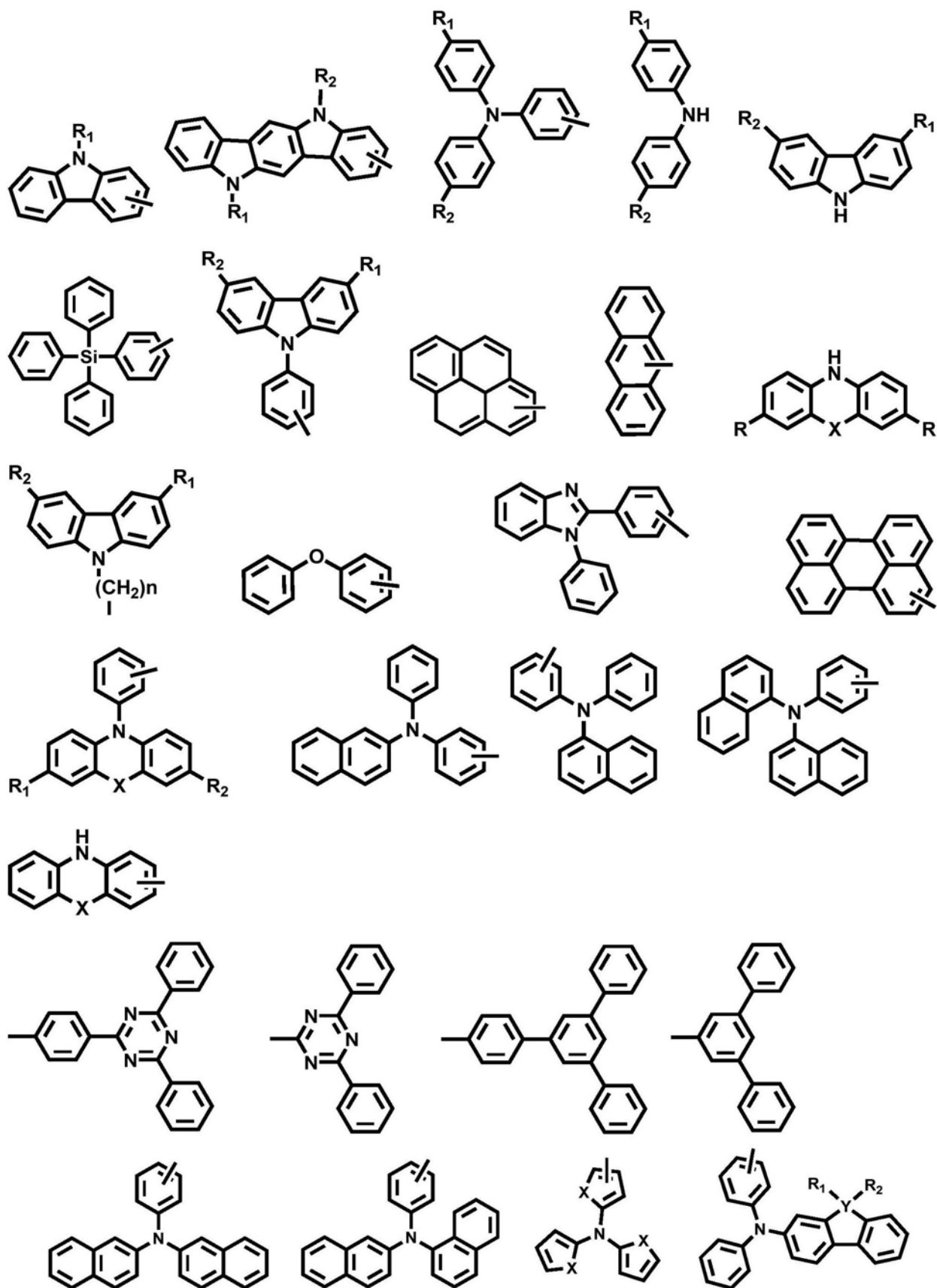
[0011] 式中,R为具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基或烷氧基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烯基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的炔基,具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基羰基,具有4~20个环原子的芳基或杂芳基,具有4~20个环原子的芳烷基或杂芳基烷基,具有4~20个环原子的芳氧基或者杂芳氧基,具有4~20个环原子的芳基烷氧基或者杂芳基烷氧基;

[0012] 结构单元Ar相同或不同,为如下共轭或非共轭结构单元之一:

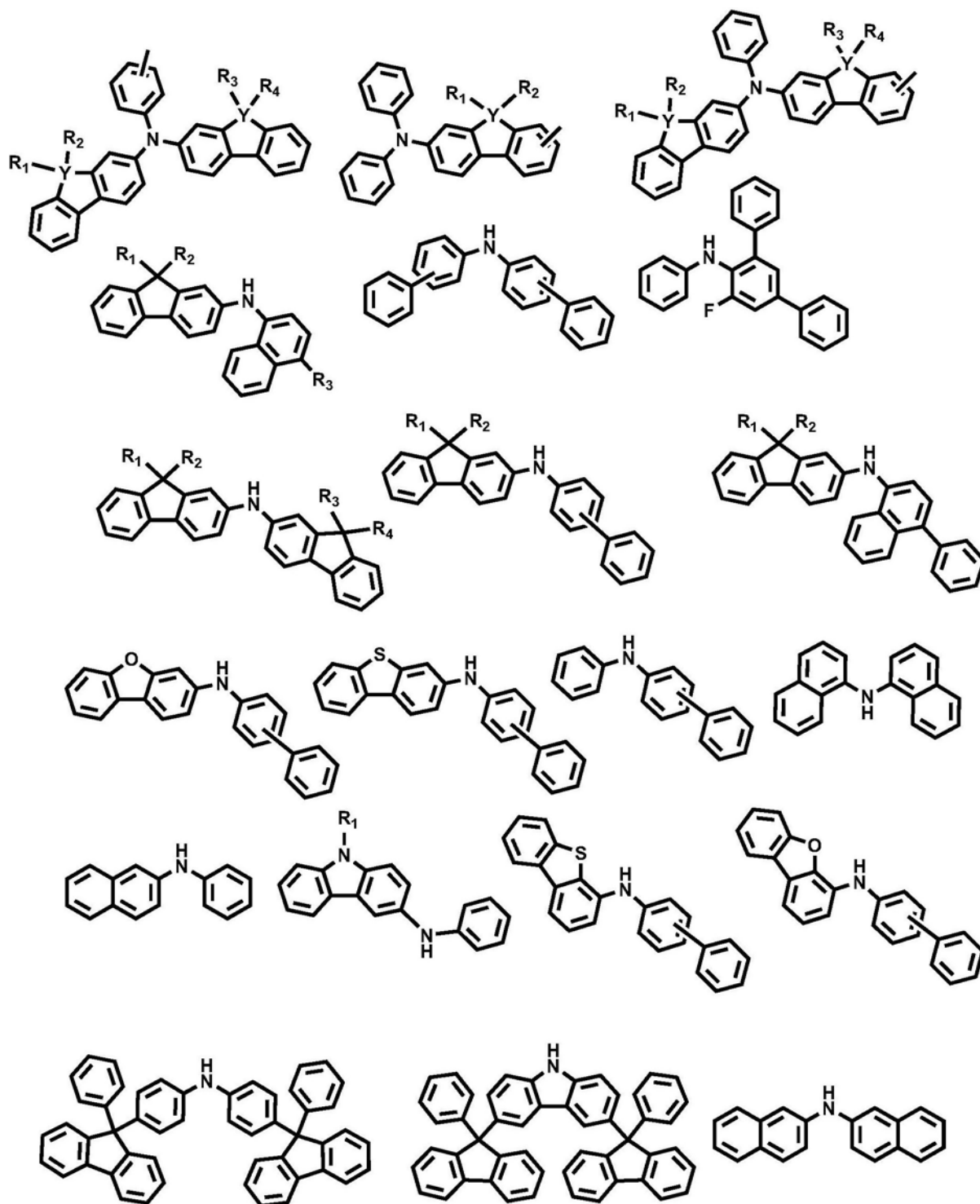
[0013]



[0014]



[0015]



[0016] 其中,

[0017] X=O,S,Se,Te,N-R;

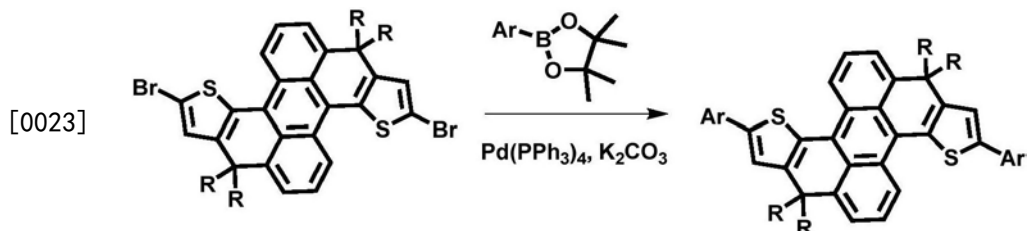
[0018] Y=C,Si,Ge;

[0019] n=1~10;

[0020] R₁、R₂、R₃、R₄分别独立表示为氢、氘、氟、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、酮基、芳基、三苯胺基、咪唑基、碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为3~30的环烷基、碳原子数为6~60的芳香族烃基或碳原子数为3~60的芳香族杂环基。

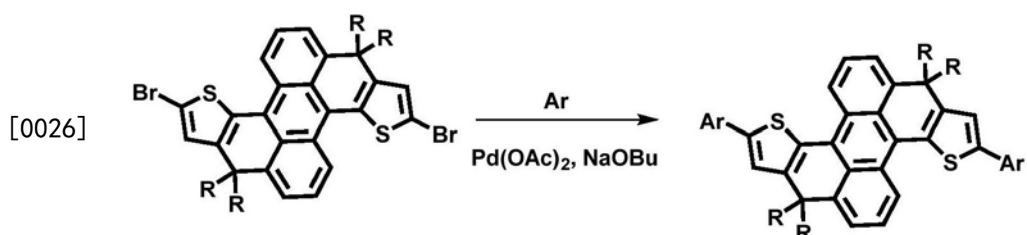
[0021] 制备以上所述的一种基于蒽衍生物的电致发光材料的方法,通过C-C偶联或C-N偶联反应得到,包括如下步骤:

[0022] (1) C-C偶联反应



[0024] 惰性气体环境下,将2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于四氢呋喃中,加入芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾水溶液以及四(三苯基膦)钯,进行Suzuki偶联反应,纯化后得到所述基于蒽衍生物的电致发光材料;

[0025] (2) C-N偶联反应



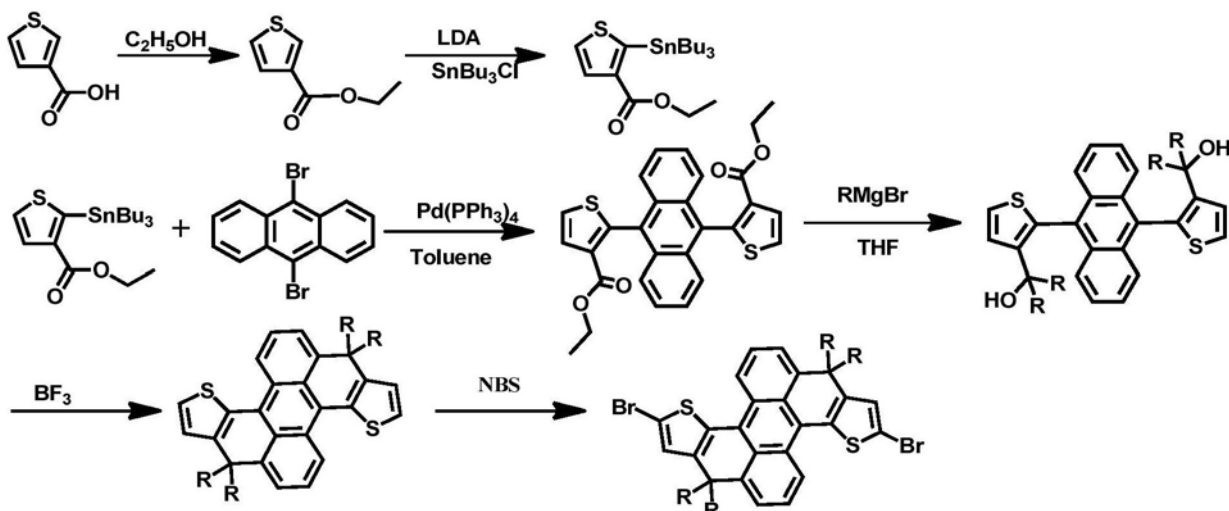
[0027] 惰性气体环境下,将2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于甲苯中,加入芳胺类单体、叔丁基醇钠、醋酸钯以及三叔丁基膦,进行C-N偶联反应,纯化后得到所述基于蒽衍生物的电致发光材料。

[0028] 优选的,C-C偶联反应中,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩、芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾以及四(三苯基膦)钯的摩尔比为1:2~6:5~10:0.02~0.1;C-N偶联反应中,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩、芳胺类单体、叔丁基醇钠以及醋酸钯的摩尔比为1:1~12:4.1~10:0.02~0.1;醋酸钯与三叔丁基膦的摩尔比为1:1~4,最佳比例为1:2;。

[0029] 优选的,所述C-C偶联反应是在50~120℃下反应8~48小时;所述C-N偶联反应是在50~120℃下反应8~48小时。

[0030] 优选的,所述2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩的合成,包括如下步骤:

[0031]



[0032] (1) 噻吩-3-甲酸与乙醇发生酯化反应,脱水得到乙基噻吩-3-甲酸酯,然后完全溶解于无水四氢呋喃中,在惰性气体环境下,加入二异丙基氨基锂和三丁基氯化锡,-78~-20℃反应,得到乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯;

[0033] (2) 惰性气体环境下,9,10-二溴蒽与乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯通过suzuki偶联,得到二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯);

[0034] (3) 将二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯)完全溶解于无水四氢呋喃中,在常温条件下,加入烷基格式试剂,加热至50~80℃反应8~16h,得到2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-2,3-二基)二烷基-2-二烷基醇;

[0035] (4) 将2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-2,3-二基)二烷基-2-二烷基醇溶于二氯甲烷中,加入三氟化硼乙醚溶液,反应1~3h,纯化后得到黄色固体7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩;

[0036] (5) 将7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩溶于四氯化碳中,在低温条件下,加入溴代琥珀酰亚胺进行溴化,纯化后得到黄色固体2,9-二溴-7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩。

[0037] 优选的,所述惰性气体为氩气。

[0038] 进一步优选的,步骤(5)中,所述低温的温度为-20~25℃。

[0039] 进一步优选的,所述7,7,14,14-四烷基-7,14-二氢茈并[1,2-b:7,8-b']二噻吩与溴代琥珀酰亚胺的摩尔比为1:2~4。

[0040] 以上所述的一种基于蒽衍生物的电致发光材料应用于制备发光二极管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管等,优选用于制备发光二极管器件的发光层。

[0041] 优选的,所述发光二极管的结构包括依次层叠的衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层,或包括依次层叠的衬底、阴极层、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极层。

[0042] 优选的,所述发光层的制备包括如下步骤:将基于蒽衍生物的电致发光材料用有机溶剂溶解,再通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜。或通过真空蒸镀:将基于蒽衍生物电致发光材料通过在高真空($<5 \times 10^{-4}$ Pa)条件下的热蒸发而沉积在ITO玻璃基片上。

[0043] 进一步优选的,所述有机溶剂为氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃和氯仿中的

一种或多种;所述发光层的厚度为10~1000nm。

[0044] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0045] (1) 本发明的基于蒽衍生物的电致发光材料,具有一定的空间结构,有效地避免了固态时分子间聚集引起的荧光淬灭获得高效稳定器件性能。

[0046] (2) 本发明的基于蒽衍生物的电致发光材料, 由于蒽衍生物的共平面刚性结构, 热稳定性好, 使得材料的抗热能力强, 不易结晶, 能满足材料实用化需求。

[0047] (3) 本发明的基于蒽衍生物的电致发光材料,由于蒽衍生物的多元稠环结构,可修饰活性位点多,化学修饰性更强,可引入长烷基链等增溶基团改善其溶解性,基于该材料的发光层在制备电致发光器件时,制备工艺多样化。

附图说明

[0048] 图1为化合物B1~B4的差式扫描量热曲线(DSC)图:

[0049] 图2为化合物B1~B4在薄膜状态下的紫外可见光吸收光谱图:

[0050] 图3为化合物B4在薄膜状态下的荧光光谱图。

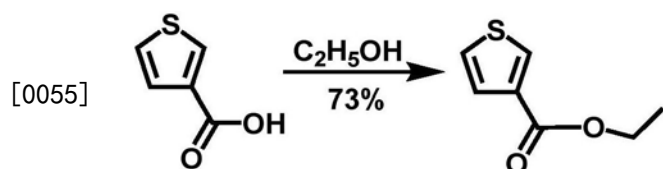
具体实施方式

[0051] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0052] 一萘衍生物单体的制备

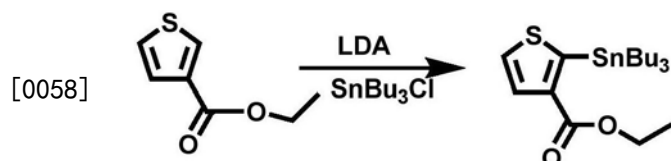
[0053] 乙基噻吩-3-甲酸酯的制备

[0054] 在500mL三口瓶中,噻吩-3-甲酸(12.8g,0.1mol)溶于200mL甲醇中,并往反应液中滴加入20mL的浓硫酸(98wt%),常温下搅拌12小时后,停止反应,用水淬灭反应,用二氯甲烷进行萃取并用无水硫酸镁进行干燥,溶液浓缩后得黄色液体,通过硅胶柱层析提纯,石油醚/二氯甲烷的混合溶剂(5/1,v/v)为淋洗剂,产率73%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



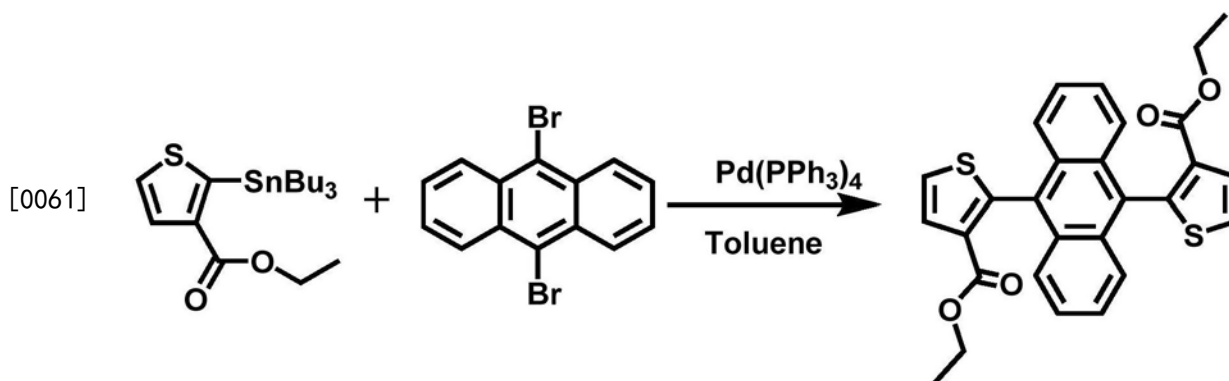
[0056] 乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯的制备

[0057] 在惰性气体保护下,乙基噻吩-3-甲酸酯(11.9g,75.3mmol)溶于250mL无水四氢呋喃中,降温至-78℃后,缓慢滴加浓度为1.0mol/L的二异丙基氨基锂(LDA)的四氢呋喃溶液(82.8mL,82.8mmol),常温下搅拌1小时后,向反应体系中加入三丁基氯化锡(26.6mL,97.9mmol),停止反应,用水淬灭反应,用二氯甲烷进行萃取并用无水硫酸镁进行干燥,溶液浓缩后得土黄色液体,通过硅胶柱层析提纯,石油醚/二氯甲烷的混合溶剂(5/1,v/v)为淋洗剂,得到无色液体,产率95%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



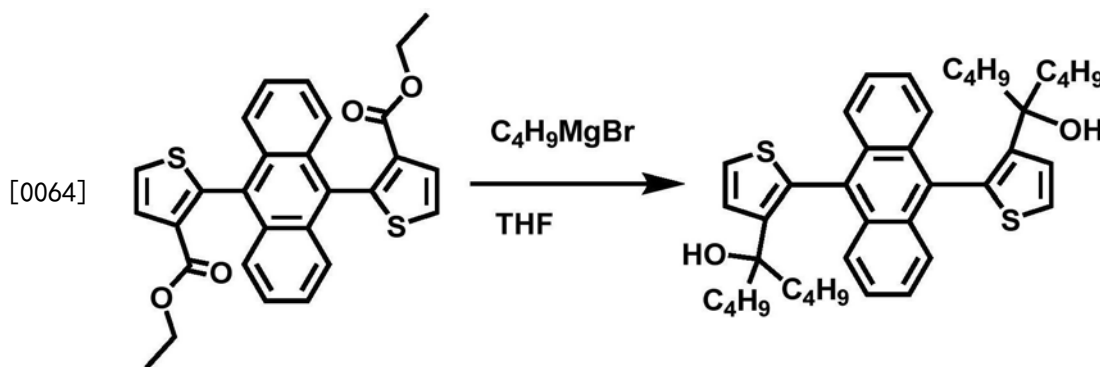
[0059] 二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯)的制备

[0060] 在氩气气氛下,向500mL三口烧瓶中,加入乙基2-(三丁基锡)噻吩-3-甲酸酯(13.5g,30.4mmol),9,10-二溴蒽(4.64g,13.8mmol),四丁基溴化铵(0.22g,0.69mmol),催化剂四三苯基膦钯(0.80g,0.69mmol)及200mL甲苯,搅拌加热,待温度稳定在110℃时,加入K₂CO₃(9.52g,69mmol,50wt%)水溶液9.6mL,反应12h。将反应液浓缩后,通过硅胶柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(3/1,v/v)为淋洗剂,得到黄色固体,产率75%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



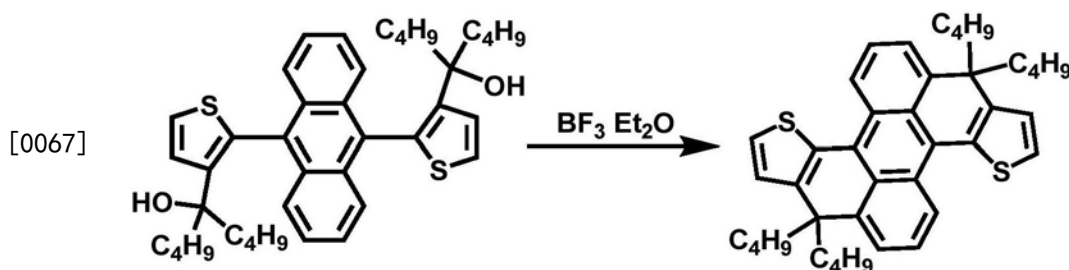
[0062] 5,5'-(蒽-9,10-二基双(噻吩-2,3-基))双(2-壬基-5-醇)的制备

[0063] 在氩气气氛下,将二乙基2,2'-(蒽-9,10-二基)双(噻吩-3-甲酸乙酯)(6.81g,14.0mmol)溶解于80ml精制的无水THF中,逐滴滴加1.0mol L⁻¹正丁烷基溴化镁(70ml,70mmol),升温至80℃加热回流,反应16h。冷却至室温,将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,用无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,直接进行下一步反应。



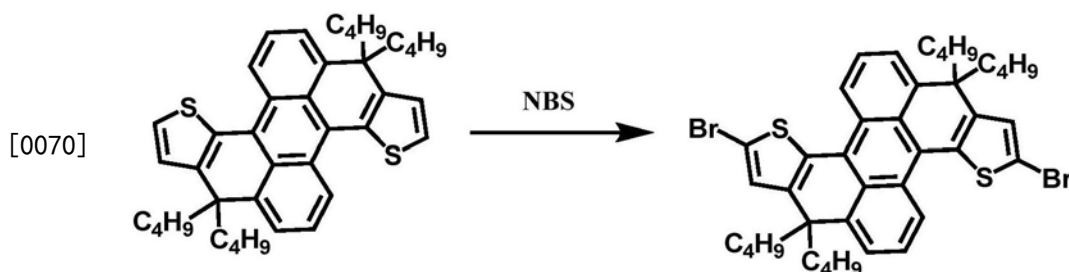
[0065] 7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩的制备

[0066] 将5,5'-(蒽-9,10-二基双(噻吩-2,3-基))双(2-壬基-5-醇)(4.15g,6.62mmol)溶于20mL无水二氯甲烷中,滴加46.5wt%的三氟化硼乙醚溶液(3.76ml,29.8mmol)反应1h。溶液浓缩后,用硅胶柱层析方法提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(8/1,v/v)为淋洗剂。粗品用乙醇重结晶,得黄色晶体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0068] 2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩的制备

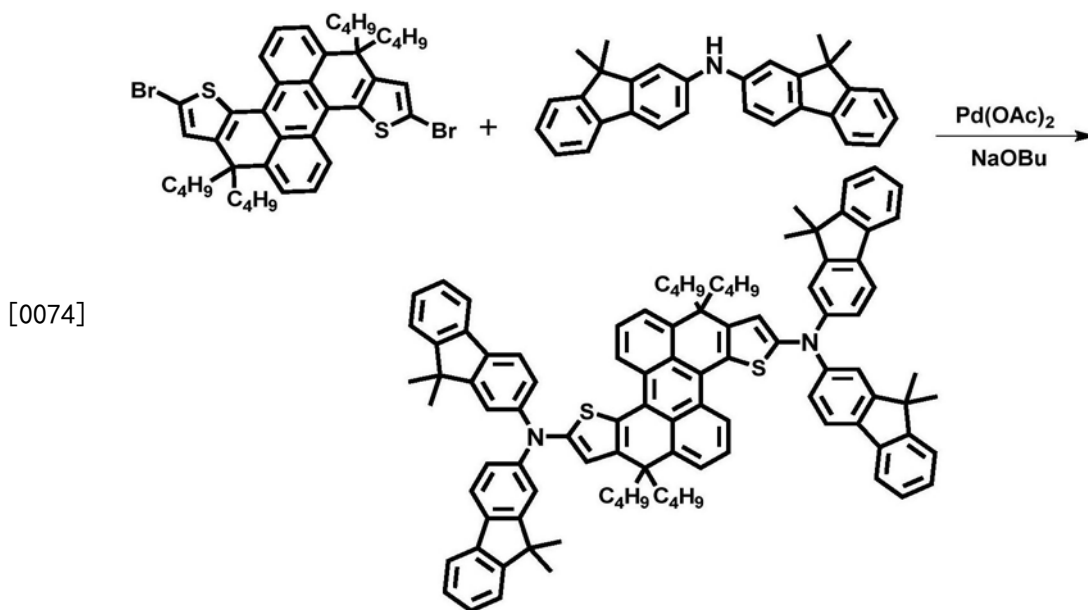
[0069] 将7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩 (3.47g, 5.87mmol) 溶解于20ml四氢呋喃溶剂中,在0℃条件下,加入N-溴代琥珀酰亚胺(NBS) (2.30g, 12.33mmol),反应6小时后停止反应,旋干溶剂,并用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥后,用硅胶柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,得到黄色固体。产率: 86%。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0071] 二、基于蒽衍生物电致发光材料的制备

[0072] 实施例1化合物B1的制备

[0073] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩 (1.80g, 2.4mmol)、双(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺 (2.02g, 5.0mmol)、叔丁基醇钠 (1.84g, 19.2mmol)、醋酸钯 (27mg, 0.12mmol) 及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.24mmol, 2mol/L),反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(2/1,v/v)为淋洗剂,终得绿色固体,命名为化合物B1。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



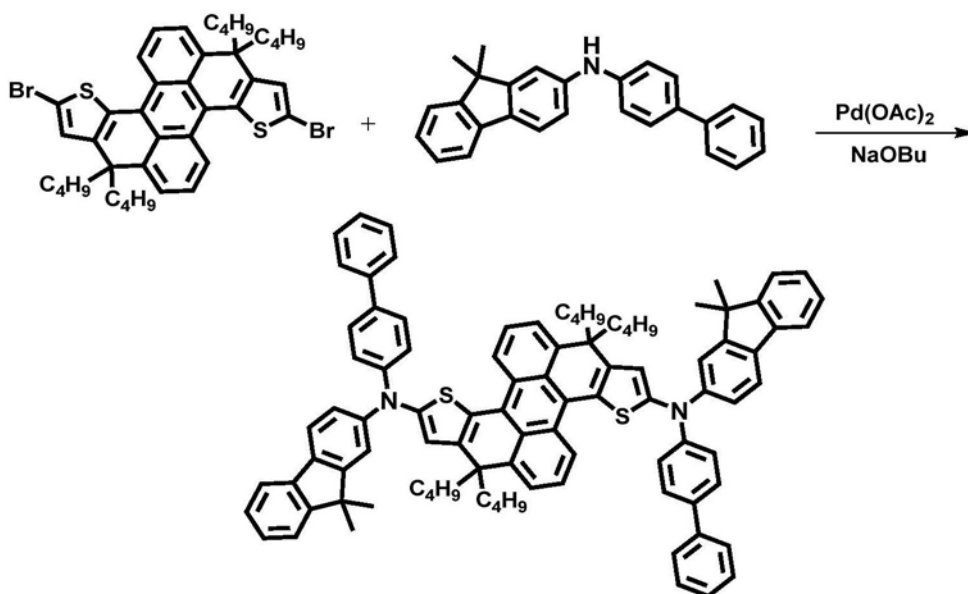
[0075] 化合物B1的差示扫描量热 (DSC) 曲线如图1所示。从图中可知,化合物B1在整个加热过程中,没有出现熔融峰和结晶峰,只出现玻璃化转变峰,这说明化合物B1在固态条件下是能形成无定型态,在制备有机发光二极管的发光层时不易结晶,有利于器件的正常使用。从DSC曲线中可知,化合物B1的玻璃化转变温度为97℃。

[0076] 化合物B1在薄膜状态下的紫外可见吸收光谱如图2所示,由图2可知,B1在薄膜状态下的最大吸收峰位于375nm,归属于化合物B1共轭主链的吸收。化合物B1在薄膜状态最大的吸收边(λ_{max})为426nm,根据经验公式有,化合物的光学带隙 $E_g = 1240/\lambda_{\text{max}} = 1240/426\text{eV} = 2.91\text{eV}$,具有较宽的带隙。

[0077] 化合物B1在薄膜状态下的荧光发射光谱如图3所示,由图3可知,化合物B1在薄膜状态下的最大发射峰位于485nm,实现了蓝光发射,半峰宽较窄,为62nm,在制备器件中能实现色纯度较佳的蓝光发射。

[0078] 实施例2化合物B2的合成

[0079] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mmol)、N-[1,1'-联苯]-4-基-9,9-二甲基-9H-芴-3-胺(1.81g,5.0mmol)、叔丁基醇钠(1.84g,19.2mmol)、醋酸钯(27mg,0.12mmol)及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液(0.24mmol,2mol/L),反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(3/1,v/v)为淋洗剂,终得绿色固体,命名为化合物B2。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0080]

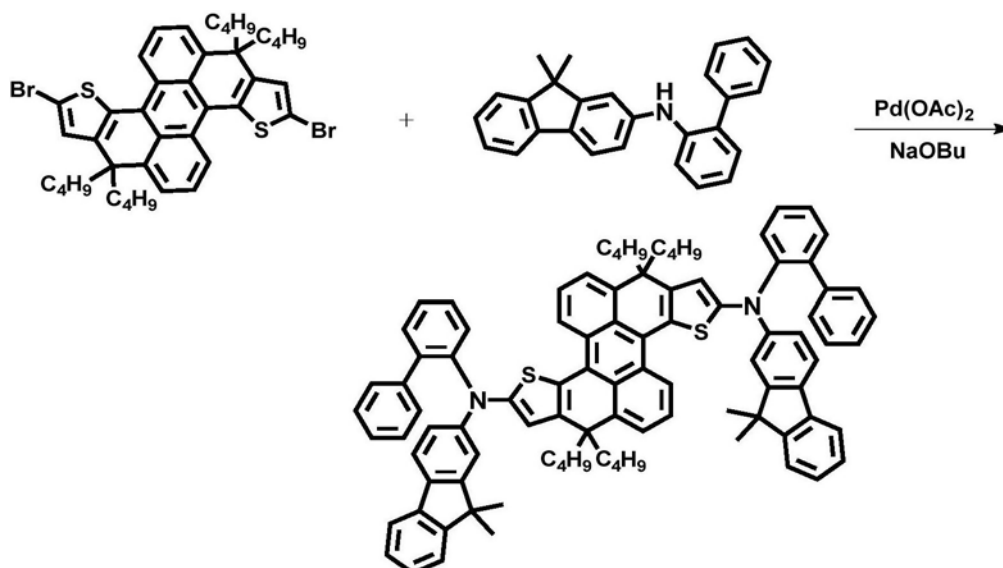
[0081] 化合物B2的差示扫描量热 (DSC) 曲线如图1所示。从图中可知,化合物B2在整个加热过程中,没有出现熔融峰和结晶峰,只出现玻璃化转变峰,这说明化合物B2在固态条件下是能形成无定型态。从DSC曲线中可知,化合物B1~B4的玻璃化转变温度依次为113℃。

[0082] 化合物B2在薄膜状态下的紫外可见吸收光谱如图2所示,由图2可知,B2在薄膜状态下的最大吸收峰位于362nm,归属于化合物B2共轭主链的吸收。化合物B2在薄膜状态最大的吸收边 ($\lambda_{\max}$) 为414nm,根据经验公式有,化合物的光学带隙 $E_g = 1240/\lambda_{\max} = 1240/426\text{eV} = 3.00\text{eV}$,具有较宽的带隙。

[0083] 实施例3化合物B3的合成

[0084] 2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩 (1.80g, 2.4mmol)、N-[1,1'-联苯]-2-基-9,9-二甲基-9H-茚-2-胺 (1.81g, 5.0mmol)、叔丁基醇钠 (1.84g, 19.2mmol)、醋酸钯 (27mg, 0.12mmol) 及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.24mmol, 2mol/L), 反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂 (2/1, v/v) 为淋洗剂,终得绿色固体,命名为化合物B3。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

[0085]

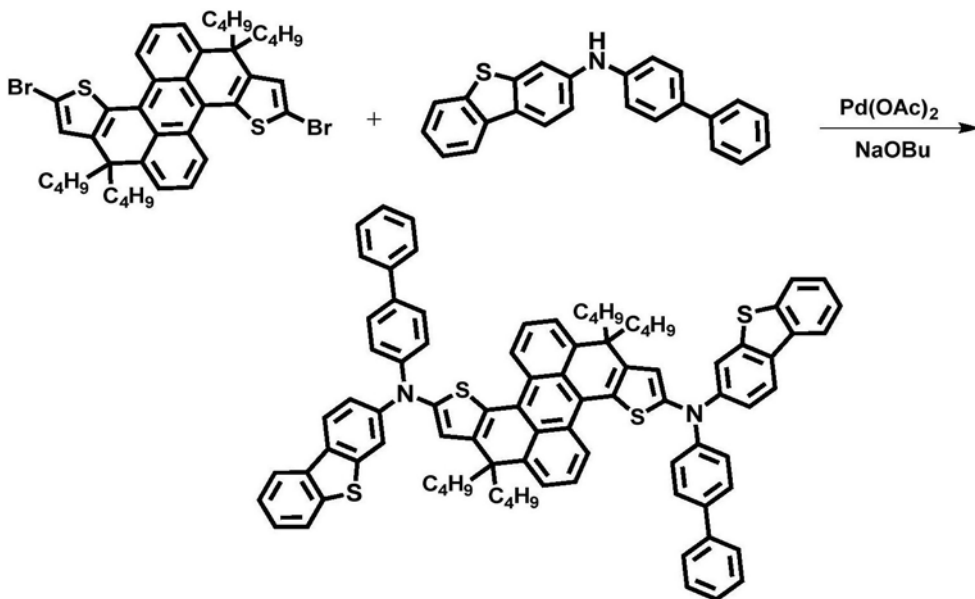


[0086] 化合物B3的差示扫描量热 (DSC) 曲线如图1所示。从图中可知,化合物B3在整个加热过程中,没有出现熔融峰和结晶峰,只出现玻璃化转变峰,这说明化合物B3在固态条件下是能形成无定型态。从DSC曲线中可知,化合物B3的玻璃化转变温度为109℃。

[0087] 化合物B3在薄膜状态下的紫外可见吸收光谱如图2所示,由图2可知,B3在薄膜状态下的最大吸收峰位于389nm,归属于化合物B3共轭主链的吸收。化合物B3在薄膜状态最大的吸收边 ($\lambda_{\max}$) 为440nm,根据经验公式有,化合物的光学带隙 $E_g = 1240/\lambda_{\max} = 1240/440\text{eV} = 2.82\text{eV}$ 。

[0088] 实施例4化合物B4的合成

[0089] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩 (1.80g, 2.4mmol)、N-(1,1-联苯-4-基) 苯并[b,d]噻吩-4-胺 (1.76g, 5.0mmol)、叔丁基醇钠 (1.84g, 19.2mmol)、醋酸钯 (27mg, 0.12mmol) 及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.24mmol, 2mol/L), 反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂 (2/1, v/v) 为淋洗剂,终得翠绿色固体,命名为化合物B4。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

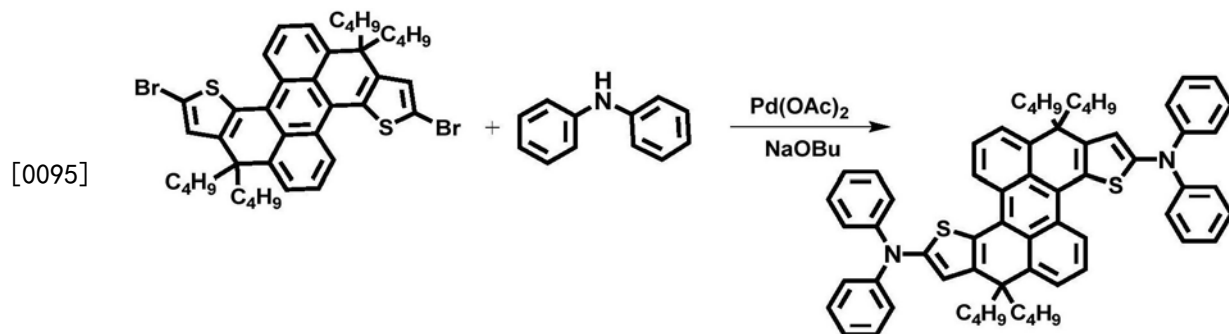


[0091] 化合物B4的差示扫描量热 (DSC) 曲线如图1所示。从图中可知,化合物B4在整个加热过程中,没有出现熔融峰和结晶峰,只出现玻璃化转变峰,这说明化合物B4在固态条件下是能形成无定型态。从DSC曲线中可知,化合物B4的玻璃化转变温度为115℃。

[0092] 化合物B4在薄膜状态下的紫外可见吸收光谱如图2所示,由图2可知,B4在薄膜状态下的最大吸收峰位于341nm,归属于化合物B4共轭主链的吸收。化合物B4在薄膜状态最大的吸收边 ($\lambda_{\max}$) 为405nm,根据经验公式有,化合物的光学带隙 $E_g = 1240/\lambda_{\max} = 1240/405\text{eV} = 3.06\text{eV}$,具有较宽的带隙。

[0093] 实施例5化合物B5的合成

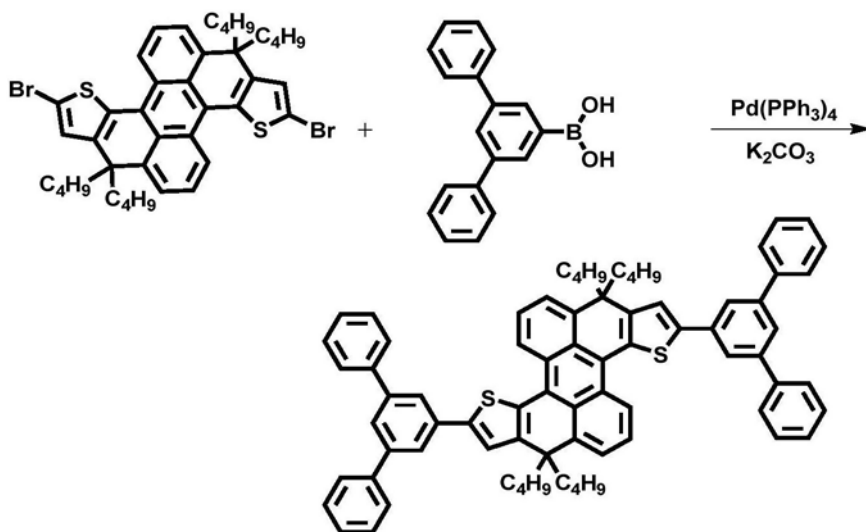
[0094] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mmol)、二苯胺(0.87g,5.0mmol)、叔丁基醇钠(1.84g,19.2mmol)、醋酸钯(27mg,0.12mmol)及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液(0.24mmol,2mol/L),反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,终得翠绿色固体,命名为化合物B5。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0096] 实施例6化合物B6的合成

[0097] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mmol)、(3,5-二苯基苯)硼酸(1.19g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基膦钯(139mg,0.12mmol)

及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,终得翠绿色固体,命名为化合物B6。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

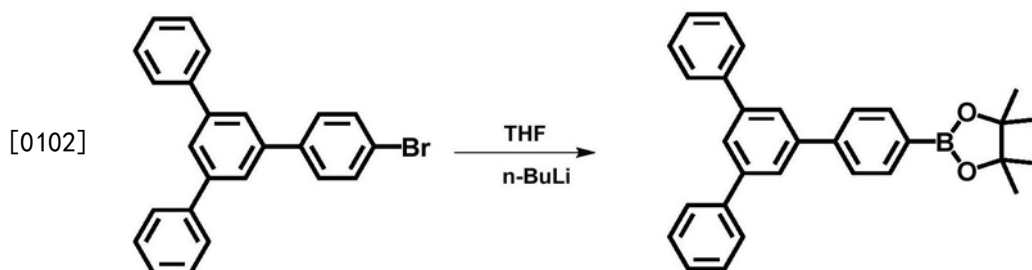


[0098]

[0099] 实施例7化合物B7的合成

[0100] 4,4,5,5-四甲基-2-(5'-苯基-[1,1':3',1''-三联苯]-4-基)-1,3,2-二氧杂硼烷的制备

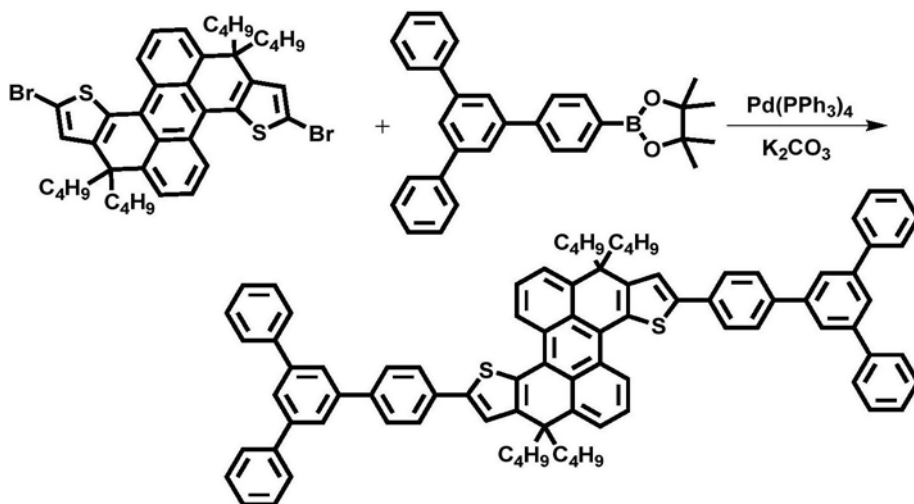
[0101] 在氩气气氛下,4-溴-5'-苯基-1,1':3',1''-三联苯(2.94g,7.64mmol)溶于100ml无水四氢呋喃中,并缓慢滴加浓度为2.4mol/L的正丁基锂的正己烷溶液(3.82ml,9.17mmol),常温下搅拌1小时后,向反应体系中加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷(2.56g,14mmol),停止反应,用水淬灭反应,用二氯甲烷进行萃取并用无水硫酸镁进行干燥,溶液浓缩后得土黄色液体,通过硅胶柱层析提纯,石油醚/二氯甲烷的混合溶剂(5/1,v/v)为淋洗剂,得到白色固体,产率87%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0102]

[0103] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mol)、4,4,5,5-四甲基-2-(5'-苯基-[1,1':3',1''-三联苯]-4-基)-1,3,2-二氧杂硼烷(2.16g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基磷钯(139mg,0.12mmol)及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,终得翠绿色固体,命名为化合物B7。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

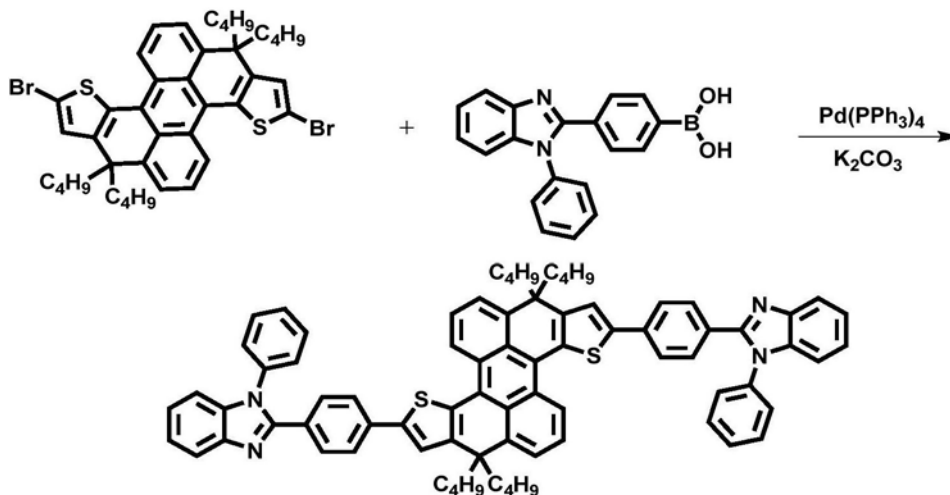
[0104]



[0105] 实施例8化合物B8的合成

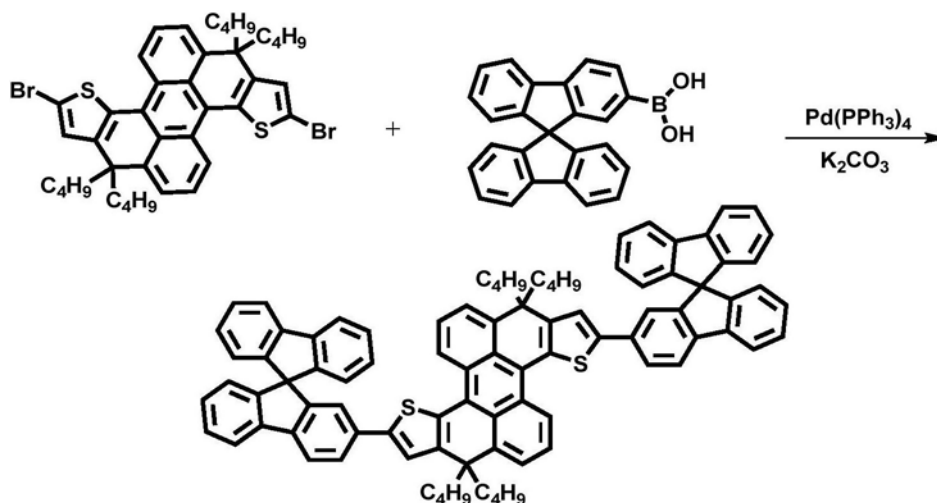
[0106] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mmol)、苯并咪唑硼酸(1.57g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基膦钯(139mg,0.12mmol)及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(3/1,v/v)为淋洗剂,终得米白色固体,命名为化合物B8。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

[0107]



[0108] 实施例9化合物B9的合成

[0109] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,9-二溴-7,7,14,14-四丁基-7,14-二氢茚并[1,2-b:7,8-b']二噻吩(1.80g,2.4mmol)、9,9'-螺二[9H-芴]-2-硼酸(1.81g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基膦钯(139mg,0.12mmol)及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(3/1,v/v)为淋洗剂,终得翠绿色固体,命名为化合物B9。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0111] 实施例10

[0112] 有机电致发光器件的制备

[0113] (1) 溶液加工工艺

[0114] 1) IT0导电玻璃的清洗:将IT0玻璃基片放置在洗片架上,使用超声器超声清洗,洗涤液使用顺序为丙酮、异丙醇、洗洁精、去离子水和异丙醇,其目的是充分除掉IT0玻璃基片表面可能残留的污渍(如光刻胶)及改善界面接触,然后在真空烘箱中烘干;

[0115] 2) 将IT0置于氧等离子体刻蚀仪中,使用氧等离子体(O_2 Plasma)进行二十分钟的轰击,彻底清除IT0玻璃基片表面可能的残存有机物;

[0116] 3) 在IT0上旋涂40nm厚的空穴注入层PEDOT:PSS (Baytron P4083),然后80℃下在真空烘箱中干燥12小时;

[0117] 4) 在氮气氛围的手套箱中,将化合物B1~B4溶解于二甲苯中,然后旋涂在PEDOT:PSS层上,发光层厚度为60nm,在加热台上80℃温度下加热退火20分钟,以除去残留溶剂及改善发光层膜的形貌;

[0118] 5) 在真空蒸镀仓中在低于 3×10^{-4} Pa的真空度下在有机物薄膜上先蒸镀一层1.5nm厚的氟化铯(CsF),有助于电子注入。然后在CsF上蒸镀一层110nm厚的铝阴极(Al),其中氟化铯和铝层是经过掩模板进行真空沉积的。

[0119] 器件的有效面积为 0.10cm^2 。用石英晶体监控厚度仪测定有机层的厚度。器件制备后用环氧树脂和薄层玻璃在紫外光中极性固化和封装。单层器件结构为(IT0/PEDOT:PSS/EMITTER (80nm)/CsF (1.5nm)/Al (110nm))。

[0120] 对得到的电致发光器件分别进行光电性能测试,测试结果如表1所示。

[0121]

项目	最大流明效率 (坎德拉每安培)	最大亮度 (坎德拉每平米)	色坐标	启亮电压 (伏特)
B1	4.09	24889	(0.17,0.18)	3.30
B2	3.50	10370	(0.16,0.18)	3.20
B3	2.78	8869	(0.18,0.19)	3.80
B4	3.96	10252	(0.14,0.16)	3.40

[0122] 表1

[0123] 以化合物B1~B4为发光层制备结构为ITO/PEDOT:PSS/Emitter/CsF/Al单层器件,其最大流明效率分别为4.09cd/A、3.50cd/A、2.78cd/A、3.96cd/A。其中基于化合物B1的器件的最大亮度能高达24889cd/m²。化合物B1~B4表现出较佳的光电性能,且均能实现色纯度较好的蓝光发射,有实际应用的潜力。

[0124] (2) 真空蒸镀工艺

[0125] 有机活性层均是通过在高真空($<5 \times 10^{-4}$ Pa)条件下的热蒸发而沉积在ITO玻璃基片上。首先,为了提高空穴从阳极的注入能力,5nm厚的空穴注入材料2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HATCN)被沉积在ITO玻璃基片上。然后,沉积30nm厚的空穴传输材料N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)。接着,发光材料(B5~B9)被沉积形成50nm厚的发光层。最后,电子传输材料1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)被沉积成30nm厚的电子传输层。阴极是由厚度为1nm的氟化锂(LiF)和厚度为90nm的Al组成,并由具有3mm×3mm筛孔阵列的掩模板绘制而成。器件的有效面积为0.09cm²,材料的沉积速率分别为,有机层1~2 Å/s,LiF0.1 Å/s,Al6 Å/s。

[0126]

项目	最大流明效率 (坎德拉每安培)	最大亮度 (坎德拉每平米)	色坐标	启亮电压 (伏特)
B5	8.96	54013	(0.18,0.18)	2.90
B6	9.50	59424	(0.16,0.19)	3.00
B7	8.78	50165	(0.19,0.19)	2.80
B8	11.32	67343	(0.15,0.18)	2.90
B9	9.84	61764	(0.17,0.18)	3.00

[0127] 表2

[0128] 以化合物B5~B9为发光层制备结构为ITO/HATCN/NPB/EML(B5~B9)/TPBI/LiF/Al的蒸镀型器件,其最大流明效率分别为8.96cd/A、9.50cd/A、8.78cd/A、11.32cd/A、9.84cd/A。

A;最大亮度分别为 54013cd/m^2 、 59424cd/m^2 、 50165cd/m^2 、 67343cd/m^2 、 61764cd/m^2 。基于化合物B5~B9的器件亮度高,电流效率较高,表现出优异的光电性能,且均能实现色纯度较好的蓝光发射,有实际应用的潜力。

[0129] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

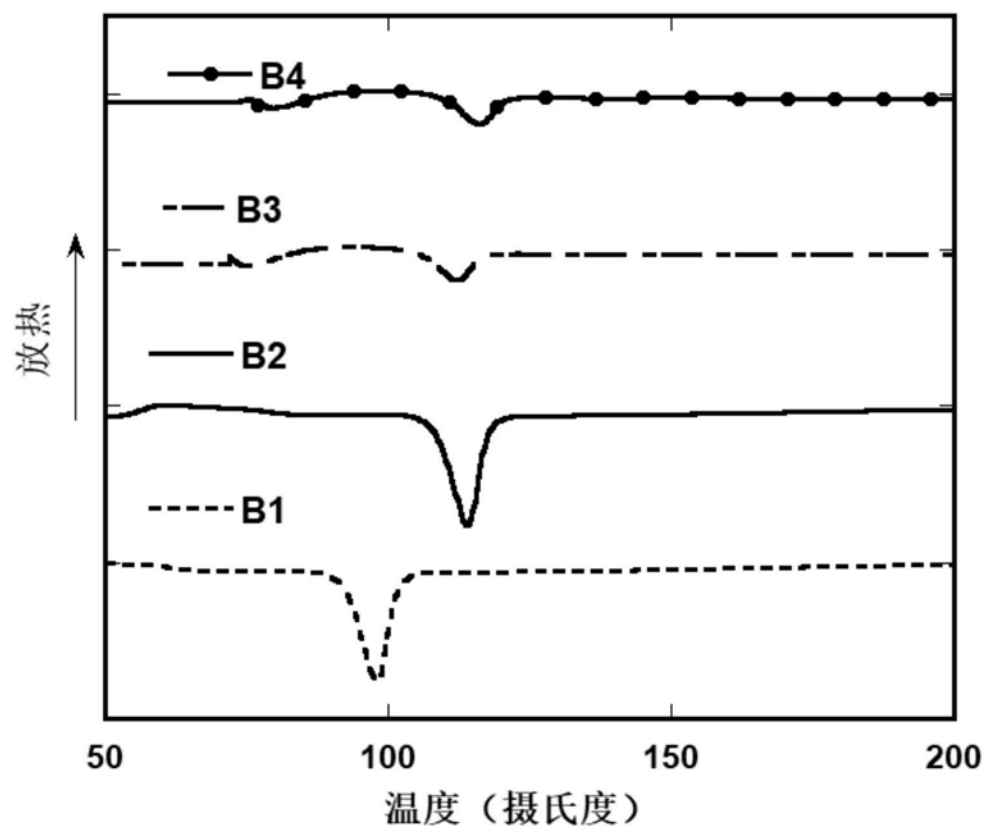


图1

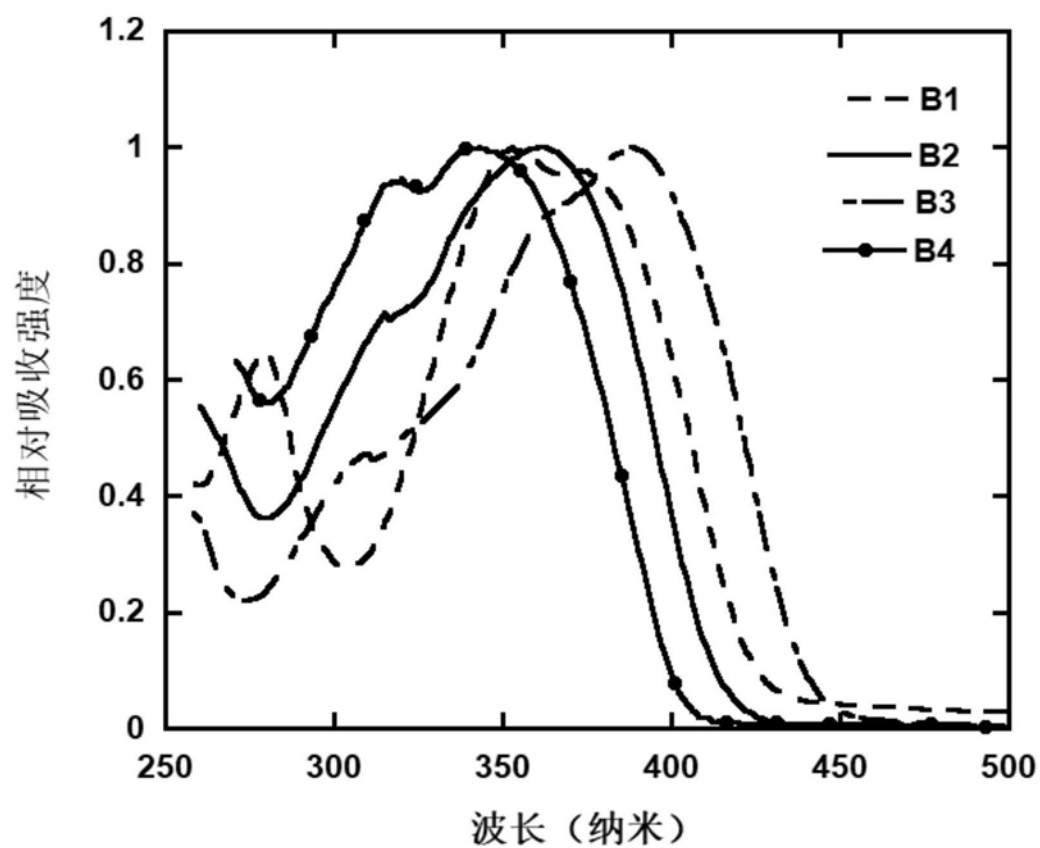


图2

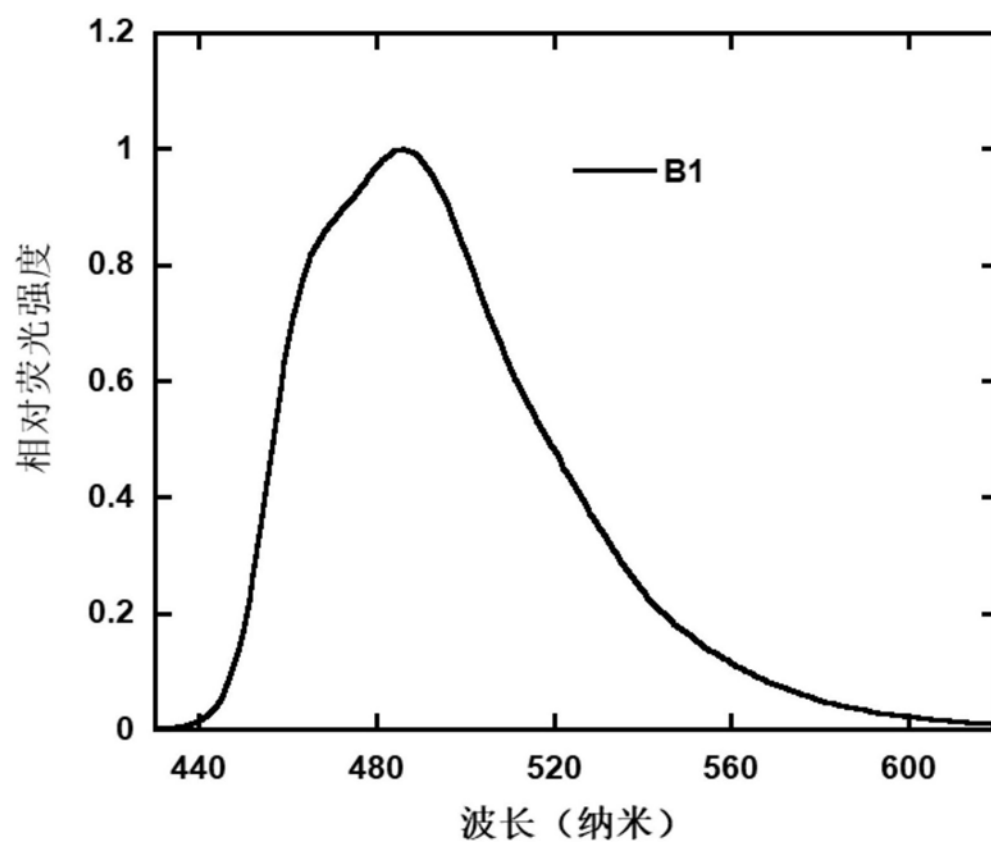


图3

专利名称(译)	一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN108359443A	公开(公告)日	2018-08-03
申请号	CN201810372278.X	申请日	2018-04-24
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	应磊 郭婷 胡黎文 彭俊彪		
发明人	应磊 郭婷 胡黎文 彭俊彪		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/06 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D495/06 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5012		
代理人(译)	何淑珍 冯振宁		
其他公开文献	CN108359443B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于蒽衍生物的电致发光材料及其制备方法与应用。该基于蒽衍生物的电致发光材料为七元稠环结构，其较好的平面性有利于载流子的注入与传输，提高材料的光电性能；并环结构使得蒽衍生物具有较好的刚性，有利于提高材料的抗热能力，满足材料实用化需求。本发明通过Suzuki偶联反应、乌尔曼偶联反应、still偶联反应等得到所述的基于蒽衍生物的电致发光材料，该电致发光材料具有较好的溶解性，可采用常见有机溶剂溶解，通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜，制备得到发光二极管的发光层。

