



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102653678 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201110051078. 2

(22) 申请日 2011. 03. 03

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 梁禄生 张娟娟

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

代理人 张全文

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

H01L 51/42 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

H01S 5/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0303000 A1, 2008. 12. 11, 说明书第
1 页第 10-12 段, 18 段.

CN 101139319 A, 2008. 03. 12, 全文.

CN 101333439 A, 2008. 12. 31, 说明书第 2 页

第 3 段至第 5 页第 2 段, 第 11 页实施例 1.

JP 2003-261473 A, 2003. 09. 16, 全文.

Jian Pei 等. Star-Shaped

Polycyclic Aromatics Based on

Oligothiophene-Functionalized Truxene:

Synthesis, Properties, and Facile Emissive
Wavelength Tuning. 《J. AM. CHEM. SOC. 》. 2003,
第 125 卷 9944-9945.

Alexander L. Kanibolotsky

等. Star-shaped p-conjugated oligomers and
their applications in organic electronics
and photonics. 《Chem. Soc. Rev. 》. 2010, 第 39
卷 2695 - 2728.

审查员 张慧慧

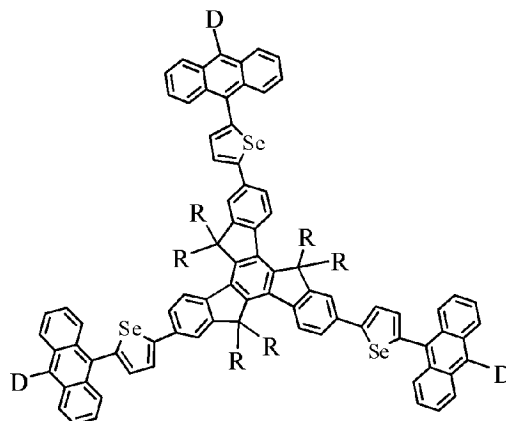
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

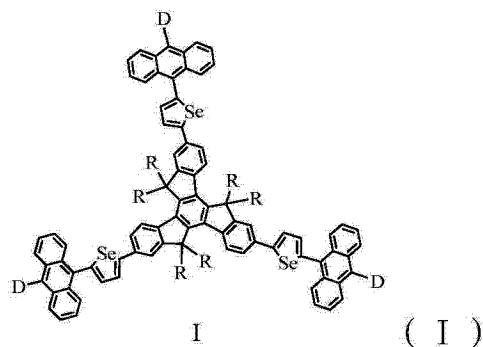
传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用, 其分子结构通式为下述 (I), 式中, D 为给电子基团; R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基。本发明传导空穴型电致发光材料通过将蒽结构单元、硒吩结构单元、三聚茚结构单元共聚而成, 使得该传导空穴型电致发光材料结构稳定, 热稳定性能、空穴传输性能优良, 增强了荧光发射强, 在光电领域有着巨大的应用前景。该传导空穴型电致发光材料制备工艺简单, 易于操作和控制, 降低了生产成本, 适合于工业化生产。



1. 一种传导空穴型电致发光材料,其分子结构通式为下述 (I):

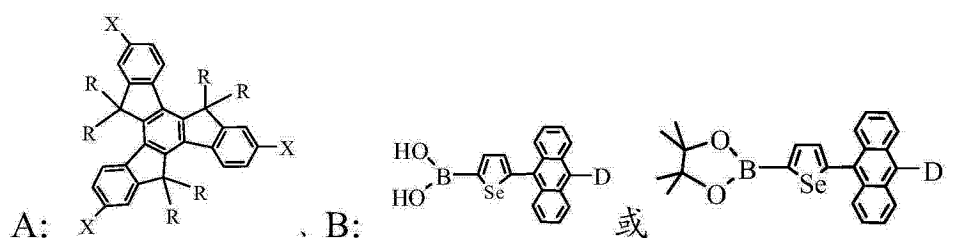


式中, D 为给电子基团; R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基,且 R 不包含 $C_1 \sim C_2$ 带支链的烷基;所述给电子基团为 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{R}'$ 、 $-\text{Ph}-\text{OR}'$ 、 $-\text{NH}_2$ 中的任一种,其中, R' 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或带支链的烷基,且 R' 不包含 $C_1 \sim C_2$ 带支链的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的传导空穴型电致发光材料,其特征在于: R 为 $C_2 \sim C_8$ 的直链或带支链的烷基,且 R 不包含 C_2 带支链的烷基。

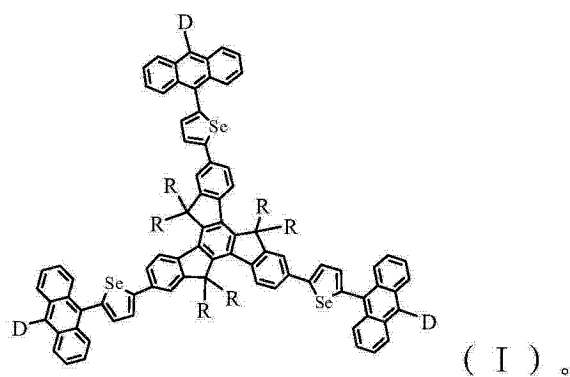
3. 一种传导空穴型电致发光材料制备方法,包括如下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物 A、B,



其中, X 为 Br 或 I; D 为给电子基团; R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基,且 R 不包含 $C_1 \sim C_2$ 带支链的烷基;所述给电子基团为 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{Ph}-\text{R}'$ 、 $-\text{Ph}-\text{OR}'$ 、 $-\text{NH}_2$ 中的任一种,其中, R' 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或带支链的烷基,且 R' 不包含 $C_1 \sim C_2$ 带支链的烷基;

在无氧环境中和有机金属催化剂、有机溶剂存在的条件下,将化合物 A 和化合物 B 进行 Suzuki 耦合反应,得到如下结构通式为 (I) 表示的化合物,



4. 根据权利要求 3 所述的传导空穴型电致发光材料制备方法,其特征在于:所述 Suzuki 耦合反应的温度为 $60 \sim 130^\circ\text{C}$,时间为 $20 \sim 40$ 小时。

5. 根据权利要求 3 所述的传导空穴型电致发光材料制备方法,其特征在于:所述有机金属催化剂添加量为化合物 A 摩尔用量的 $0.001 \sim 0.1$ 倍。

6. 根据权利要求 3 所述的传导空穴型电致发光材料制备方法,其特征在于:所述有机

金属催化剂为有机钯催化剂。

7. 根据权利要求 3 所述的传导空穴型电致发光材料制备方法,其特征在于:所述化合物 A 与化合物 B 的摩尔比小于或等于 1:3;

所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚、苯、氯苯、甲苯中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 至 2 任一项所述的传导空穴型电致发光材料在有机电致发光器件、有机场效应晶体管中的应用。

传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机化合物合成技术领域,具体的说是涉及一种传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着信息时代的发展,具有高效、节能、轻质的有机电致发光平板显示器(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)及大面积白光照明越来越受到人们的关注。作为一种新型的LED技术,具有自发光、结构简单、响应速度快、可制成柔性器件等特点的有机电致发光器件对材料提出了较高的要求。

[0003] 1987年,美国Eastman Kodak公司的Tang和VanSlyke报道了有机电致发光研究中的突破性进展。而要实现全色显示及照明等应用目的,在三基色中蓝光是必不可少的。同时,由于蓝光能量最高,蓝光有机材料不仅自身能发射全彩显示中必备的蓝光,而且还可作为主体发光材料将吸收的能量转移到窄带隙的客体发光单元,从而得到绿光、红光等其它光色。因此提高蓝光的发光性能对实现有机电致发光全色显示及固体发光照明具有重要意义。但由于蓝光的能量高,带隙宽,效率和稳定性没有绿光和红光材料好,同时材料的载流子传输性能也较差。蒽单晶是最早使用的蓝色有机电致发光材料,但由于其易结晶而使器件不稳定,而且该材料的成膜性、热稳定性、溶解性能低。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术的缺陷,提供一种通过将蒽结构单元、硒吩结构单元、三聚茛结构单元共聚而成的传导空穴型电致发光材料,该传导空穴型电致发光材料热稳定性能、空穴传输性能、溶解性和成膜性能优良,增强了荧光发射强度。

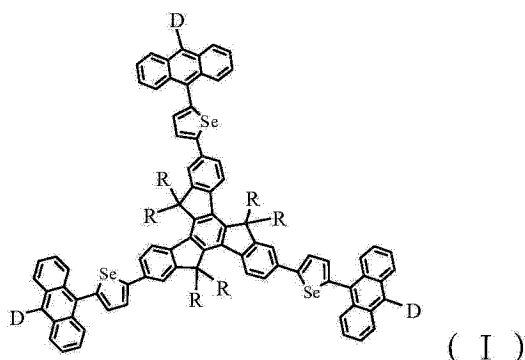
[0005] 本发明的另一目的在于提供一种工艺简单、产率高、易于操作和控制的传导空穴型电致发光材料的制备方法。

[0006] 本发明进一步的目的在于提供上述传导空穴型电致发光材料在有机非线性材料、有机太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件或/和有机激光器件中的应用。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种传导空穴型电致发光材料,其分子结构通式为下述(I):

[0009]

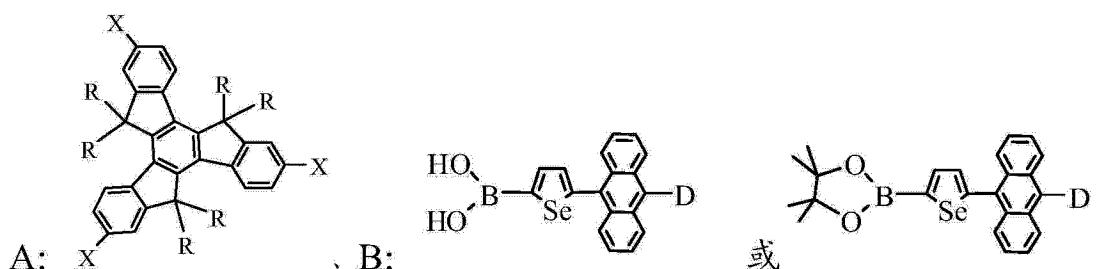


[0010] 式中, D 为给电子基团 ;R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基。

[0011] 以及,一种传导空穴型电致发光材料制备方法,包括如下步骤:

[0012] 分别提供如下结构式表示的化合物 A、B,

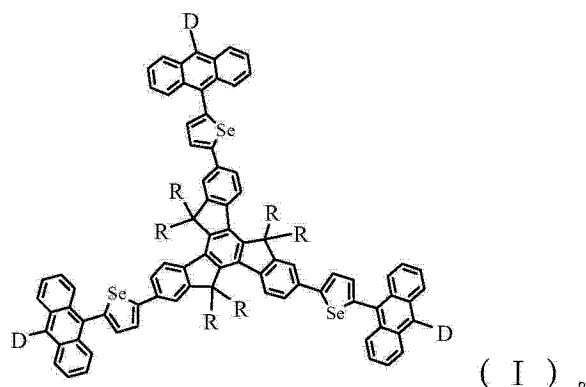
[0013]



[0014] 其中, X 为 Br 或 I ;D 为给电子基团 ;R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基 ;

[0015] 在无氧环境中和有机金属催化剂、有机溶剂存在的条件下,将化合物 A、B 进行 Suzuki 耦合反应,得到如下结构通式为 (I) 表示的传导空穴型电致发光材料,

[0016]



[0017] 进一步,本发明传导空穴型电致发光材料在有机非线性材料、有机太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件或 / 和有机激光器件中的应用。

[0018] 本发明至少具备以下有益效果:

[0019] 1. 本发明传导空穴型电致发光材料通过将蒽结构单元、硒吩结构单元、三聚茚结构单元共聚而成,使得该传导空穴型电致发光材料结构稳定,热稳定性能、空穴传输性能优良,增强了荧光发射强度;

[0020] 2. 传导空穴型电致发光材料中含有硒吩结构单元,该硒吩结构单元作为最简单的五元芳香杂环之一,其性质与噻吩相似,可进行卤化、硝化、磺化、酰基化等反应;硒吩结构单元中的硒原子与硫原子相比,硒原子的原子半径大,电负性小,且硒原子比硫原子更易极

化,促使其起始氧化电位降低,有利于材料的空穴传输。同时聚噻吩具有比聚噻吩更好的热稳定性,因此噻吩结构单元的引入提高了传导空穴型电致发光材料的热稳定性;

[0021] 3. 传导空穴型电致发光材料中含有三聚茛结构单元,该三聚茛是一个高度对称的稠环芳烃,其较大的芳环骨架使其具有较高的热稳定性,因此,三聚茛结构单元引入提高了传导空穴型电致发光材料的热稳定性;同时,含有的烷基 R 对该三聚茛结构单元进行了适当的化学修饰,使得传导空穴型电致发光材料具有独特的光学和光电子学性能;

[0022] 4. 传导空穴型电致发光材料含有的给电子基团,使得该传导空穴型电致发光材料具有优良的空穴传输性能,有利于空穴传输,实现高的发光效率;同时,还使得该传导空穴型电致发光材料具有优良的溶解性和成膜性能,拓宽了传导空穴型电致发光材料的应用领域;

[0023] 5. 传导空穴型电致发光材料通过将有限的反应物在适当的反应环境中,通过控制温度就能发生反应从而制得目标产物,因此,制备工艺简单,易于操作和控制,降低了生产成本,适合于工业化生产。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明实施例传导空穴型电致发光材料分子结构通式的示意图;

[0025] 图 2 是本发明实施例传导空穴型电致发光材料制备方法的流程图;

[0026] 图 3 是以本发明实施例传导空穴型电致发光材料作为活性层的聚合物太阳能电池器件的结构示意图;

[0027] 图 4 是以本发明实施例传导空穴型电致发光材料作为做发光层的有机电致发光器件的结构示意图;

[0028] 图 5 是图 4 所示的有机电致发光器件中的发光层的荧光发光光谱图;

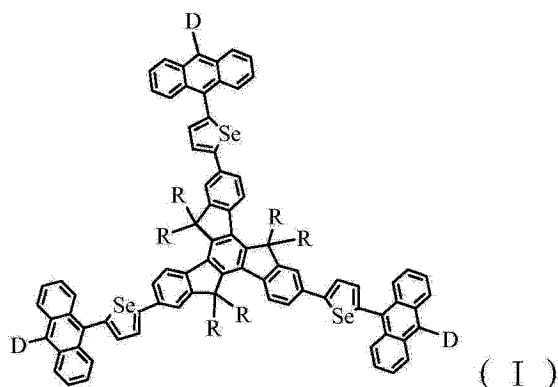
[0029] 图 6 是以本发明实施例传导空穴型电致发光材料作为有机半导体层的有机场效应晶体管器件的结构示意图。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 请参阅图 1,显示本发明实施例的一种传导空穴型电致发光材料分子结构通式,其为下述(I):

[0032]



[0033] 式中, D 为给电子基团; R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基。

[0034] 这样, 本发明实施例传导空穴型电致发光材料通过将蒽结构单元、硒吩结构单元、三聚茚结构单元共聚而成, 使得该传导空穴型电致发光材料结构稳定, 热稳定性能、空穴传输性能优良, 增强了荧光发射强度。其中, 蒽上引入大的取代基, 改善传导空穴型电致发光材料的稳定性。硒吩结构单元作为最简单的五元芳香杂环之一, 在其环上具有 6 个 π 电子, 符合休克尔规则, 具有芳香性, 环境稳定性好; 同时其电子云密度高, 具有良好的光学、电学性质, 其大的电子密度使其 HOMO 轨道能级降低, 有利于空穴传输, 可产生蓝-绿光, 其性质与噻吩相似, 可进行卤化、硝化、磺化、酰基化等反应; 但硒吩结构单元中的硒原子与硫原子相比, 硒原子的原子半径大, 电负性小, 且硒原子比硫原子更易极化, 促使其起始氧化电位降低, 更有利于材料的空穴传输; 另外, 聚硒吩具有比聚噻吩更好的热稳定性, 因此硒吩结构单元的引入, 提高了传导空穴型电致发光材料的热稳定性。三聚茚结构单元是一个高度对称的稠环芳烃, 其较大的芳环骨架使其具有较高的热稳定性, 因此, 三聚茚结构单元引入提高了传导空穴型电致发光材料的热稳定性。含有的 R 烷基对该三聚茚结构单元进行了适当的化学修饰, 使得传导空穴型电致发光材料具有独特的光学和光电子学性能, 以及良好的溶解性能。给电子基团使得该传导空穴型电致发光材料具有优良的空穴传输性能, 有利于空穴传输, 实现高的发光效率; 同时, 还使得该传导空穴型电致发光材料具有优良的溶解性和成膜性能, 拓宽了传导空穴型电致发光材料的应用领域。

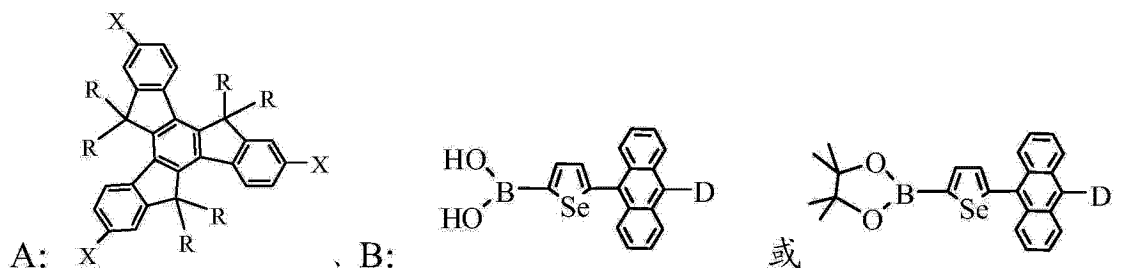
[0035] 具体地, 上述给电子基团优选为 $-\text{Ph}$ (苯基)、 $-\text{R}'$ (烷基)、 $-\text{OR}'$ (烷氧基)、 $-\text{Ph-R}'$ (烷基苯基)、 $-\text{Ph-OR}'$ (烷氧基苯基)、 $-\text{NH}_2$ (氨基) 中的任一种, 其中, R' 为 $C_1 \sim C_8$ 直链或带支链的烷基。该优选的电子基团能进一步提高传导空穴型电致发光材料的空穴传输性能, 更有利于空穴传输, 提高其发光效率。

[0036] 具体地, 上述 R 优选为 $C_2 \sim C_8$ 的直链或带支链的烷基。该优选的烷基能进一步的对该三聚茚结构单元进行适当的化学修饰, 提高传导空穴型电致发光材料具有独特的光学和光电子学性能, 同时能提高传导空穴型电致发光材料的溶解性和成膜性能。

[0037] 本发明实施例还提供了上述传导空穴型电致发光材料制备方法, 请参阅图 2, 该传导空穴型电致发光材料制备方法包括如下步骤:

[0038] S1: 分别提供如下结构式表示的化合物 A、B,

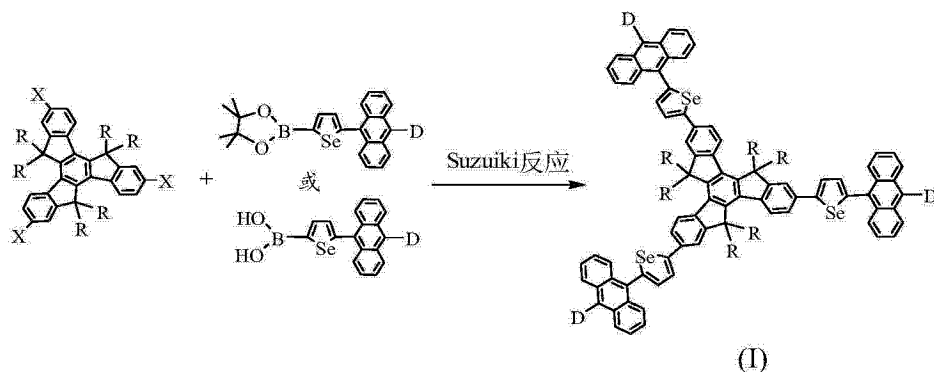
[0039]



[0040] 其中, X 为 Br 或 I ;D 为给电子基团 ;R 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或带支链的烷基 ;

[0041] S2: 在无氧环境中有机金属催化剂体系、有机溶剂存在的条件下,将化合物 A、B 进行 Suzuki 耦合反应,得到如下结构通式为 (I) 表示的传导空穴型电致发光材料,该步骤 S2 的 Suzuki 耦合反应式可表示如下 :

[0042]

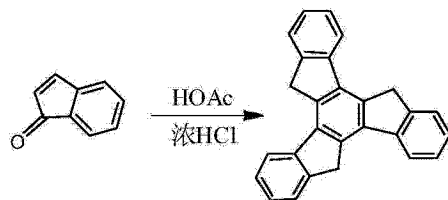


[0043] 具体地,上述传导空穴型电致发光材料制备方法的步骤 S1 中,化合物 A、B 可直接从市场上购得或者通过现有的合成方法制备。其中,化合物 A 中的 R 优选为 $C_2 \sim C_8$ 的直链或带支链的烷基。化合物 B 中的给电子基团 D 如上所述,优选为 -Ph (苯基)、-R' (烷基)、-OR' (烷氧基)、-Ph-R' (烷基苯基)、-Ph-OR' (烷氧基苯基)、-NH₂ (氨基) 中的任一种,其中, R' 为 $C_1 \sim C_8$ 直链或带支链的烷基。

[0044] 上述化合物 A 可以按如下的方法制备 :

[0045] 第一步,由 1-萘酮为原料合成三聚萘,具体步骤如下:将 1-萘酮加入到乙酸和浓盐酸的混合溶液中,加热搅拌回流。反应结束后,将反应液倒入装有冰水的烧杯中,立即有大量固体沉淀产生。沉淀依次用水、丙酮和二氯甲烷洗涤,干燥得到白色固体粉末三聚萘。其反应路线如下 :

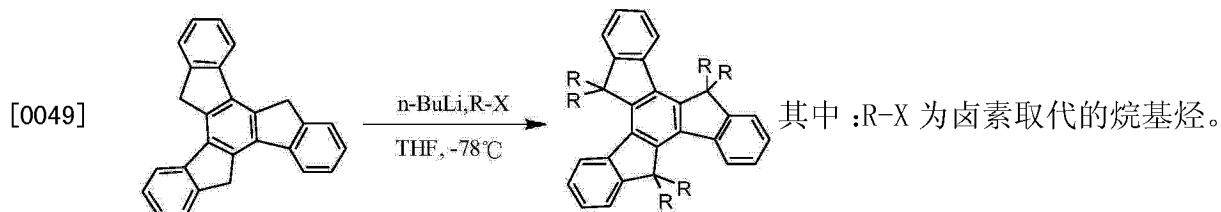
[0046]



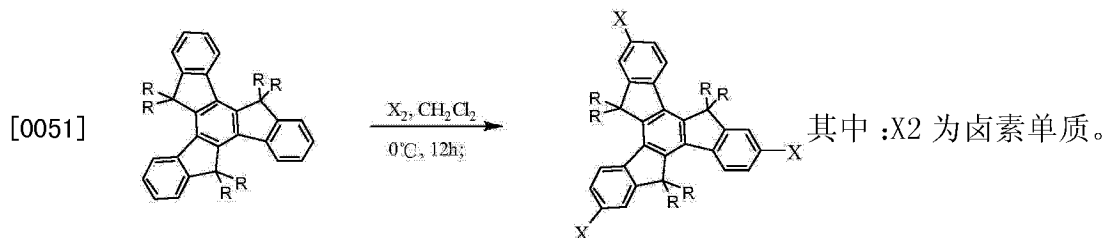
[0047] 三聚萘的制备不限于此种方法,也可由苯丙酸和多聚磷酸制备或从市场购得。

[0048] 第二步,将三聚萘溶于四氢呋喃中在无氧环境中冷却到 -78°C ,缓慢滴加入含锂的烷基衍生物的正己烷溶液,体系自然回到室温后反应 0.5h。再次冷却到 -78°C 后,滴加卤代烷烃到该反应体系中,并且在室温下反应 3h。待反应结束后,加入大量水以猝灭反应,然后

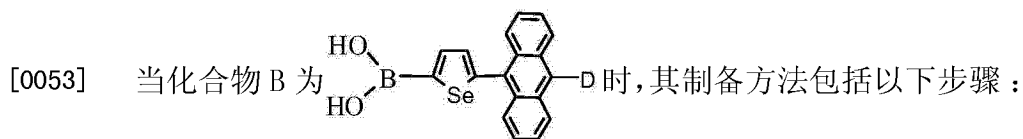
用二氯甲烷萃取,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,得烷基三聚茚。其中,锂的烷基衍生物优选为正丁基锂、叔丁基锂、甲基锂、苯基锂中的至少一种。其反应路线如下:



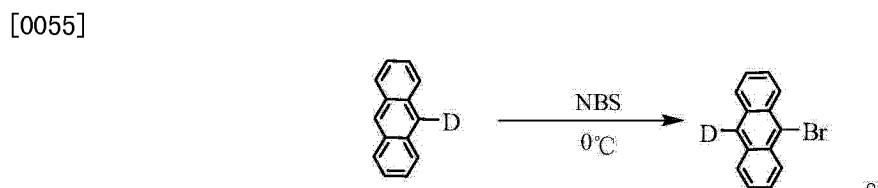
[0050] 第三步,将烷基三聚茚溶解在二氯甲烷中,同时将卤素单质,如溴,溶于二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将卤素单质的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有烷基三聚茚的反应体系中,液溴滴加完后,体系自然回到室温,避光反应 12h。反应结束后,混合液用饱和硫代硫酸钠水溶液和饱和食盐水洗涤除去多余的溴,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在乙醇重结晶,得到黄色晶体产物;其反应路线如下:



[0052] 上述化合物 B 可以按如下的方法制备:

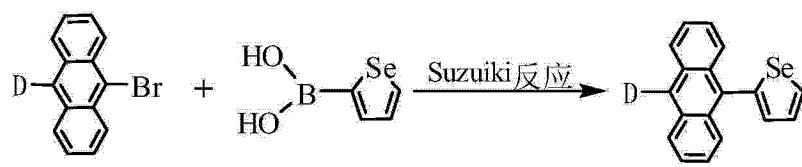


[0054] 第一步,制备 10-D-9-溴蒽:将 10-D-蒽溶解在有机溶剂中,同时将 n-溴代丁二酰亚胺(NBS)溶于有机溶剂中,在 0℃ 条件下将 NBS 溶液缓慢滴入含有 10-D-蒽的反应容器中,滴入冰醋酸,避光反应。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体。其反应路线如下:



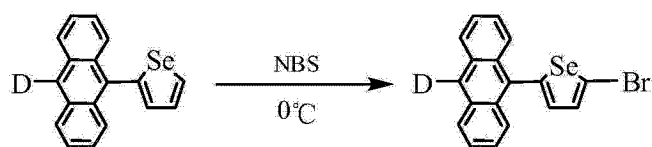
[0056] 第二步,制备 10-D-9-(硒吩-2-基)蒽:将 10-D-9-溴蒽加入到反应容器中,抽真空、通惰性气体循环后,使反应体系处于无氧状态,惰性气体保护下加入溶于有机溶剂的有 2-硒吩硼酸、有机钯催化剂和碱性水溶液,将混合液加热到 65-70℃ 回流反应。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,得到白色固体产物。其反应路线如下:

[0057]



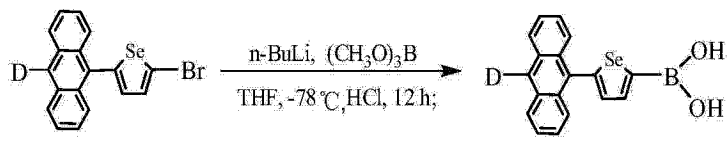
[0058] 第三步,制备 10-D-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽:将 10-D-9-(硒吩-2-基)蒽溶解在有机溶剂中,在 0℃条件下将溶于有机溶剂的 NBS 缓慢滴入含 10-D-9-(硒吩-2-基)蒽的反应容器中,滴入冰醋酸,避光反应。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到产物。其反应路线如下所示:

[0059]

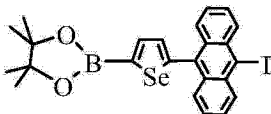


[0060] 第四步,制备 5-(10-D 基蒽-9-) 基硒吩-2-基硼酸:将 10-D-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽加入到反应瓶中,抽真空、通惰性气体循环,使反应体系处于无氧状态,惰性气体保护下注入无水四氢呋喃,用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入锂的烷基衍生物的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1h,向反应混合物中迅速滴加硼酸三甲酯,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。当反应完成时,在其中加入 1M 盐酸溶液 500ml,搅拌形成的混合物 3.5h。用冰水淬灭反应,氯化钠水洗,乙酸乙酯萃取,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物。在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到白色固体产物。其反应路线如下所示:

[0061]



[0062]

当化合物 B 为  时,其制备方法包括以下步骤:

[0063] 第一步,制备 10-D-9-溴蒽:制备方法如同上述的第一步。

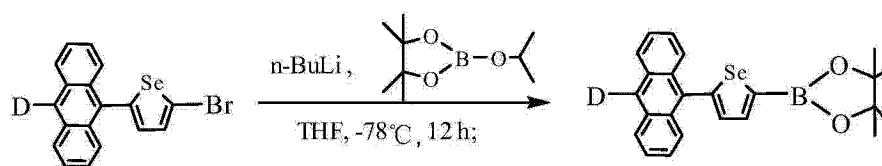
[0064] 第二步,制备 10-D-9-(硒吩-2-基)蒽:制备方法如同上述的第二步。

[0065] 第三步,制备 10-D-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽:制备方法如同上述的第三步。

[0066] 第四步,制备 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-D 基蒽-9-基)硒吩的制备:抽真空、通惰性气体循环后,使反应体系处于无氧状态,惰性气体保护下往反应瓶中加入 10-D-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽,注入无水四氢呋喃用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入锂的烷基衍生物的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃条件下注入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。反应结束后,加入饱和 NaCl 水溶液,氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,抽滤,旋蒸除去溶剂后得到粗产物。经过硅胶柱层析分离提

纯,得反应产物。其反应路线如下所示:

[0067]



[0068] 具体地,上述传导空穴型电致发光材料制备方法的步骤 S2 中,Suzuki 耦合反应需要有机金属催化剂,该有机金属催化剂优选为有机钯催化剂,或者有机钯催化剂与有机膦配体的混合物。其中,有机钯催化剂如 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 等,有机膦配体如 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 等。该有机金属催化剂添加量优选为化合物 A 摩尔用量的 0.001 ~ 0.1 倍。

[0069] 上述步骤 S2 中,Suzuki 耦合反应中的有机溶剂优选为四氢呋喃、乙二醇二甲醚、苯、氯苯、甲苯中的一种或多种,其用量至少应保证 Suzuki 耦合反应的顺利进行。Suzuki 耦合反应的温度优选为 60 ~ 130°C,时间优选为 20 ~ 40 小时。

[0070] 上述步骤 S2 中,化合物 A 和化合物 B 用量摩尔比优选小于或等于 3:1。这样,在 Suzuki 耦合反应中,能够保证化合物 A 和化合物 B 反应充分,从而提高产率。

[0071] 上述步骤 S2 中,Suzuki 耦合反应还需要在无氧环境中进行,这是为了防止 Suzuki 耦合反应中的有机金属催化剂与氧气反应,保证催化剂的活性。该无氧环境可以采用真空或充满惰性气体来实现,优选充满惰性气体来实现无氧环境,该惰性气体是本技术领域常用的惰性气体,如氮气、氩气等。

[0072] 在上述传导空穴型电致发光材料制备方法中,只需将反应物按比率添加,无需特殊的设备要求,其制备方法工艺简单,产率高,且条件温和,易于操作和控制,降低了生产成本,适合于工业化生产。将上述传导空穴型电致发光材料激发发光,对发光进行光谱分析可知,本实施例的传导空穴型电致发光材料最大发光波长属于蓝光范围。

[0073] 本实施例的传导空穴型电致发光材料可应用于有机电致发光,有机太阳能电池,有机场效应晶体管,有机光存储,有机非线性材料和有机激光等领域。其中,上述传导空穴型电致发光材料,用作有机电致发光器件时,可以用作发光层。下面以有机电致发光器件为例进行说明。其它如有机光存储器件,有机非线性材料和有机激光器件与下面类似,都是以本实施例的含蒽、硒吩、三聚茚的有机半导体材料作为其的光存储材料、非线性材料、激光材料或半导体材料等。

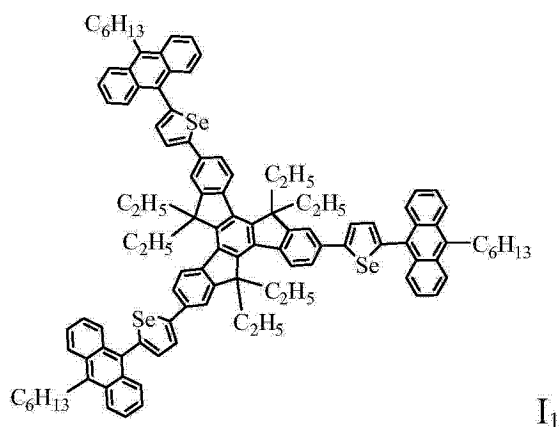
[0074] 上述提供的传导空穴型电致发光材料由于具有上述优良的性能优势,例如优良的热稳定性能、空穴传输性能、溶解性和成膜性能,从而有效扩展了该传导空穴型电致发光材料在有机非线性材料、有机太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件或 / 和有机激光器件中的应用。

[0075] 现结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0076] 实施例 1

[0077] 本实施例的传导空穴型电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(HSTET)的制备,其结构式如下 I₁ 所示:

[0078]

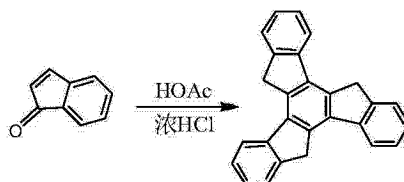


[0079] 其制备步骤如下：

[0080] 1) 化合物 2, 7, 12- 三溴 -5, 5' , 10, 10' , 15, 15' - 六乙基三聚茚的制备, 具体制备步骤如下：

[0081] 1. 1) 化合物三聚茚的制备, 其化学反应式如下：

[0082]

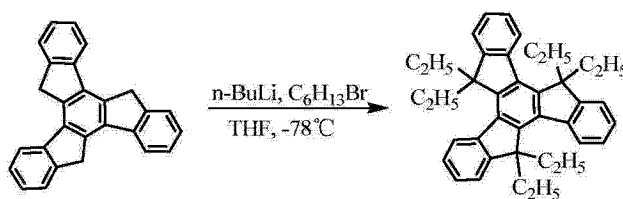


[0083] 具体制备过程为：将 1- 茚酮 10mmol 加入到含乙酸 8mL 和浓盐酸 4mL 的混合溶液中, 加热到 100℃, 搅拌回流 20h。反应结束后, 将反应液倒入装有冰水的烧杯中, 立即有大量固体沉淀产生。沉淀依次用水、丙酮和二氯甲烷洗涤后, 得到白色固体粉末三聚茚, 产率：91%。

[0084] 该化合物三聚茚的测试结果为：EI-MS:m/z342 (M^+)。

[0085] 1. 2) 化合物 5, 5' , 10, 10' , 15, 15' - 六乙基三聚茚的制备, 其化学反应式如下：

[0086]



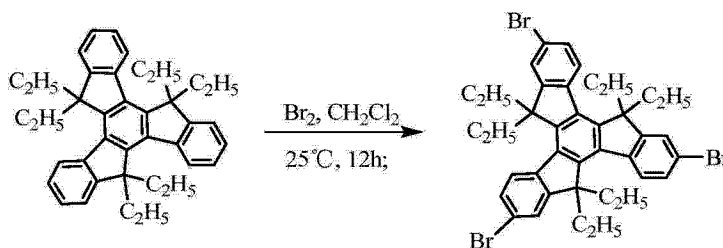
[0087] 具体制备过程为：将三聚茚 8mmol 加入反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下注入无水四氢呋喃 50mL, 用干冰 / 丙酮浴将体系冷却到 -78℃, 缓慢滴加入正丁基锂 56mmol 的正己烷溶液, 三聚茚固体完全溶解, 约 0. 5h 后, 体系自然回到室温, 再反应 0. 5h。再次冷却到 -78℃后, 滴加 1- 溴代乙烷 53. 8mmol 到该反应体系中, 并且在室温下反应 3h。待反应就结束后, 加入大量水以猝灭反应并用二氯甲烷萃取, 旋蒸除去溶剂, 得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为石油醚, 最后得到淡黄色晶体 5, 5' , 10, 10' , 15, 15' - 六乙基三聚茚, 产率：72%。

[0088] 该化合物 5, 5' , 10, 10' , 15, 15' - 六乙基三聚茚的测试结果为：EI-MS:m/

z510 (M^+)。

[0089] 1.3) 化合物 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六乙基三聚茚的制备, 其化学反应式如下:

[0090]

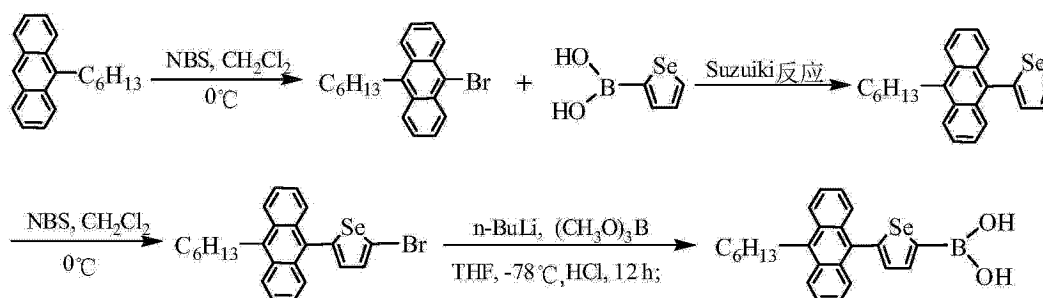


[0091] 具体制备过程为: 将 5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六乙基三聚茚 5mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将液溴 1mL 溶于 10mL 二氯甲烷中, 在 0°C 条件下将液溴的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六乙基三聚茚的反应体系中, 液溴滴加完后, 体系自然回到室温, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用饱和硫代硫酸钠水溶液和饱和食盐水洗涤除去多余的溴, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在乙醇重结晶, 得到黄色晶体 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六乙基三聚茚。产率: 91%。

[0092] 该化合物 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六乙基三聚茚的测试结果为: MALDI-TOF: m/z 744 (M^+)。

[0093] 2) 化合物 5-(10- 正己基萘 -9- 基) 硒吩 -2- 基硼酸的制备, 其化学反应式如下:

[0094]



[0095] 2.1) 化合物 10- 正己基 -9- 溴萘的制备: 将 10- 正己基萘 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS (N- 溴代丁二酰亚胺) 15mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中, 在 0°C 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10- 正己基萘的反应瓶中, 滴入 1ml 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10- 正己基 -9- 溴萘。产率: 93%。

[0096] 该化合物 10- 正己基 -9- 溴萘的测试结果为: EI-MS: m/z 340 (M^+)。

[0097] 2.2) 化合物 10- 正己基 -9-(硒吩 -2- 基) 萘的制备: 将 10- 正己基 -9- 溴萘 10mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下加入溶解有 2- 硒吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34ml, 将混合液加热到 65 ~ 70°C 回流反应 20h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V (石油醚): V (二氯甲

烷) = 12 : 1, 最后得到白色固体 10-正己基-9-(硒吩-2-基)蒽, 产率: 95%。

[0098] 该化合物 10-正己基-9-(硒吩-2-基)蒽的测试结果为: EI-MS: m/z 392 (M^+)。

[0099] 2.3) 化合物 10-正己基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽的制备: 将 10-正己基-9-(硒吩-2-基)蒽 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS 8.5mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中, 在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(硒吩-2-基)蒽的反应瓶中, 滴入 1ml 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10-正己基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽。产率: 91%。

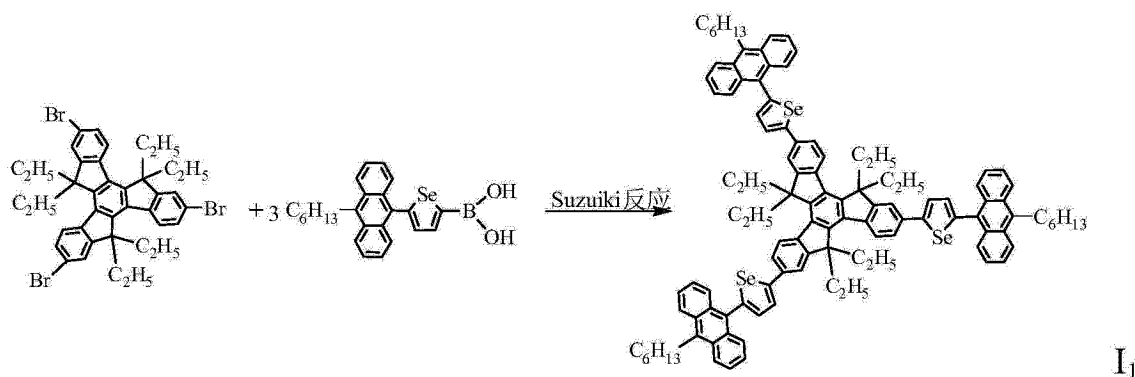
[0100] 该化合物 10-正己基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽的测试结果为: EI-MS: m/z 470 (M^+)。

[0101] 2.4) 化合物 5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基硼酸的制备: 将 10-正己基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽 7mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下注入无水四氢呋喃 (50mL), 用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃, 缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液, 固体完全溶解, 在同样温度下搅拌该混合物 1h, 向反应混合物中迅速滴加硼酸三甲酯, 反应温度缓缓升高至室温, 搅拌该反应混合物 12h。当反应完成时, 在其中加入 1M 盐酸溶液 500ml, 搅拌形成的混合物 3.5h。用冰水淬灭反应, 氯化钠水洗, 乙酸乙酯萃取, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物。在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到白色固体 5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基硼酸, 产率: 75%。

[0102] 该化合物 5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基硼酸的测试结果为: EI-MS: m/z 436 (M^+)。

[0103] 3) 化合物 2, 7, 12-三(5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基)-5, 5', 10, 10', 15, 15'-六乙基三聚茚 (HSTET) I_1 的制备, 其化学反应式如下:

[0104]



[0105] 具体制备过程为: 将 2, 7, 12-三溴-5, 5', 10, 10', 15, 15'-六乙基三聚茚 3mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下加入溶解有 5-(10-正己基蒽-9-基)硒吩-2-基硼酸 9.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 60mL、四三苯基膦铑 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 40ml, 将混合液加热到 65~70℃ 回流反应 20h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V (石油醚): V (二氯甲烷) = 9 : 1, 最后得到黄色固体 2, 7, 12-三(5-(10-正己基蒽-9-基))

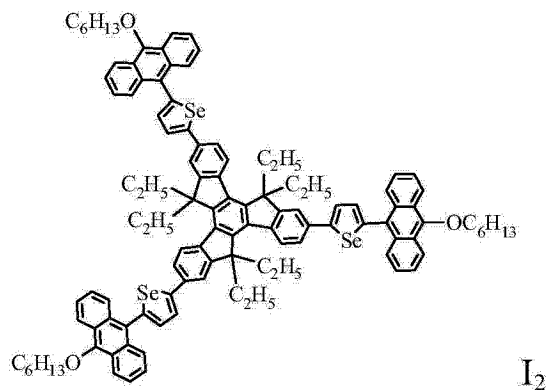
吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率:74%。

[0106] 该化合物 HSTET 的测试结果为: MALDI/TOF-MS: m/z 1680 (M^+)。

[0107] 实施例 2

[0108] 本实施例的传导空穴型电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正己氧基萸-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(HOSTET)的制备,其结构式如下 I₂ 所示:

[0109]

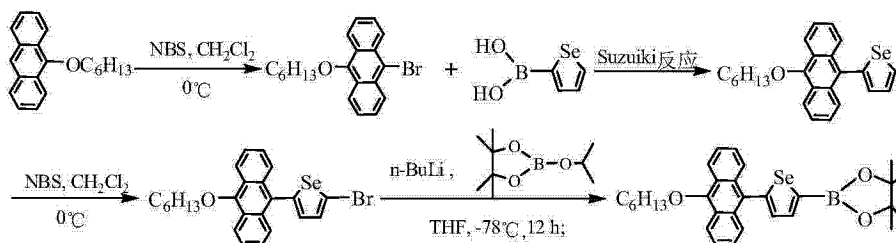


[0110] 其制备步骤如下:

[0111] 1) 化合物 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚的制备:其制备方法请参见实施例 1 中的步骤(1)。

[0112] 2) 化合物 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正己氧基萸-9-基)硒吩的制备,其化学反应式如下:

[0113]



[0114] 2.1) 化合物 10-正己氧基-9-溴萸的制备:将 10-正己氧基萸 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将 NBS 16mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中,在 0°C 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10-正己氧基萸的反应瓶中,滴入 1mL 冰醋酸,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体 10-正己氧基-9-溴萸。产率:94%。

[0115] 该化合物 10-正己氧基-9-溴萸测试结果为: EI-MS: m/z 356 (M^+)。

[0116] 2.2) 化合物 10-正己氧基-9-(硒吩-2-基)萸的制备:将 10-正己氧基-9-溴萸 10mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 2-硒吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL,将混合液加热到 65 ~ 70°C 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚): V(二氯甲

烷) = 11 : 1, 最后得到白色固体 10-正己氧基-9-(硒吩-2-基)蒽。产率: 94%。

[0117] 该化合物 10-正己氧基-9-(硒吩-2-基)蒽的测试结果为: EI-MS: m/z 408 (M^+)。

[0118] 2.3) 化合物 10-正己氧基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽的制备: 将 10-正己氧基-9-(硒吩-2-基)蒽 8.2mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS 8.5mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中, 在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(硒吩-2-基)蒽的反应瓶中, 滴入 1mL 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10-正己氧基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽。产率: 93%。

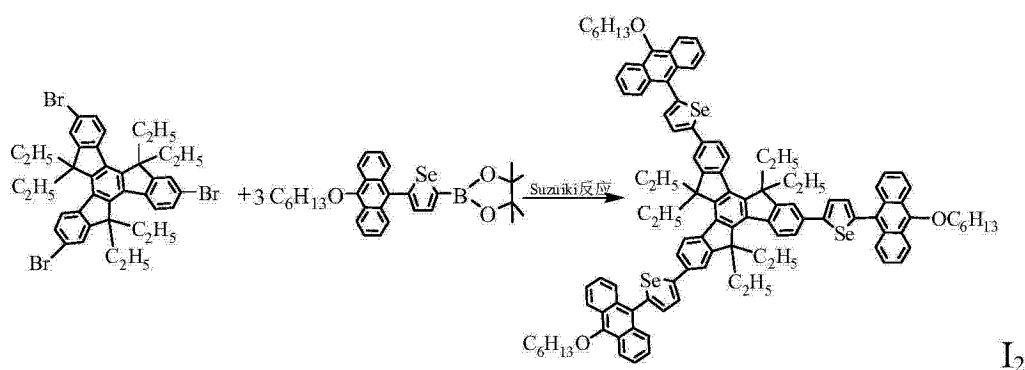
[0119] 该化合物 10-正己氧基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽的测试结果为: EI-MS: m/z 486 (M^+)。

[0120] 2.4) 化合物 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正己氧基蒽-9-基)硒吩的制备: 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下往反应瓶中加入 10-正己氧基-9-(5-溴硒吩-2-基)蒽 7mmol, 注入无水四氢呋喃 (80mL), 用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃, 缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液, 固体完全溶解, 在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃ 条件下用注入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷 12mmol, 反应温度缓缓升高至室温, 搅拌该反应混合物 12h。反应结束后, 加入饱和 NaCl 水溶液, 氯仿萃取, 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物。经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 14 : 1, 最后得到粉末状固体 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正己氧基蒽-9-基)硒吩。产率: 68%。

[0121] 该化合物 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正己氧基蒽-9-基)硒吩的测试结果为: EI-MS: m/z 534 (M^+)。

[0122] 3) 化合物 2,7,12-三(5-(10-正己氧基蒽-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(HOSTET)I₂ 的制备, 其化学反应式如下:

[0123]



[0124] 具体制备过程为: 将 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚 3mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下加入溶解有 5-(10-正己氧基蒽-9-基)硒吩-2-基硼酸 9.5mmol 的无水乙二醇二甲醚溶液 60mL、Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.01mmol、2mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液 40mL, 将混合液加热到 65 ~ 70℃ 回流反应 40h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机

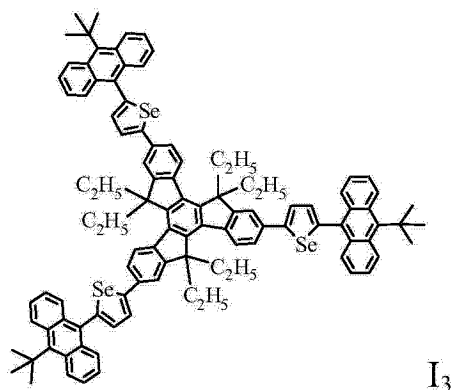
相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷)=10:1,最后得到黄色固体 2,7,12-三(5-(10-正己氧基萸-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率:70%。

[0125] 该 HOSTET 的测试结果为:MALDI/TOF-MS: m/z 1728(M^+)。

[0126] 实施例 3

[0127] 本实施例的传导空穴型电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-叔丁基萸-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(tBuSTET),其结构式如下 I₃ 所示:

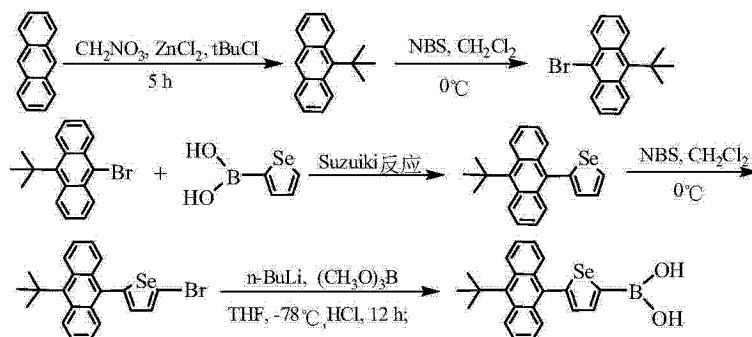
[0128]



[0129] 1) 化合物 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚的制备:其制备方法请参见实施例 1 中的步骤(1)。

[0130] 2) 化合物 5-(10-叔丁基萸-9-基)硒吩-2-基硼酸的制备,其化学反应式如下:

[0131]



[0132] 2.1) 化合物 10-叔丁基萸的制备:取萸 20mmol, 100ml CH_3NO_2 和氯化锌 60mmol 混合在三颈瓶中,在氮气的条件下,将叔丁基氯 60mmol 滴加到反应瓶中,常温反应 5h 后,加入 200ml 水淬灭反应,二氯甲烷抽提,干燥,旋蒸除去溶剂,获得白色产物,产率 93%。

[0133] 该化合物 10-叔丁基萸的测试结果为:EI-MS: m/z 234(M^+)。

[0134] 2.2) 化合物 10-叔丁基-9-溴萸的制备:将 10-叔丁基萸 15mmol 溶解在 25ml 二氯甲烷中,同时将 NBS 15.5mmol 溶于 15ml 二氯甲烷中,在 0°C 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10-叔丁基萸的反应瓶中,滴入 1ml 冰醋酸,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体 10-叔丁基-9-溴萸。产率:91%。

[0135] 该化合物 10-叔丁基-9-溴萸的测试结果为:EI-MS: m/z 312(M^+)。

[0136] 2.3) 化合物 10-叔丁基-9-(硒吩-2-基)萸的制备:将 10-叔丁基-9-溴萸

10mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 2- 硒吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL,将混合液加热到 65 ~ 70℃ 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚) : V(二氯甲烷) = 10 : 1,最后得到白色固体 10- 叔丁基 -9-(硒吩 -2- 基) 蒽。产率 :90%。

[0137] 该化合物 10- 叔丁基 -9-(硒吩 -2- 基) 蒽的测试结果为 :EI-MS:m/z364 (M^+)。

[0138] 2.4) 化合物 10- 叔丁基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽的制备 :将 10- 叔丁基 -9-(硒吩 -2- 基) 蒽 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将 NBS8.3mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(硒吩 -2- 基) 蒽的反应瓶中,滴入 1ml 冰醋酸,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体 10- 叔丁基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽。产率 :93%。

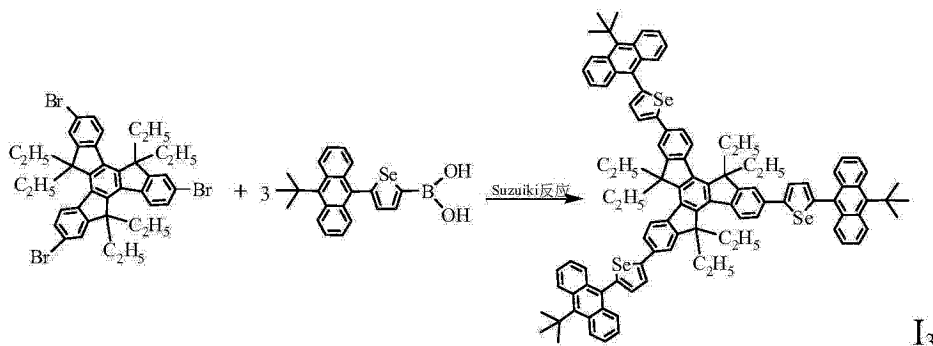
[0139] 该化合物 10- 叔丁基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽的测试结果为 :EI-MS:m/z442 (M^+)。

[0140] 2.5) 化合物 5-(10- 叔丁基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基硼酸的制备 :将 10- 叔丁基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽 7mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下注入无水四氢呋喃 (50mL),用干冰 / 丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1h,向反应混合物中迅速滴加硼酸三甲酯,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。当反应完成时,在其中加入 1M 盐酸溶液 500ml,搅拌形成的混合物 3.5h。用冰水淬灭反应,氯化钠水洗,乙酸乙酯萃取,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物。在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到白色固体 5-(10- 叔丁基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基硼酸,产率 :77%。

[0141] 该化合物 10- 叔丁基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽的测试结果为 :EI-MS:m/z408 (M^+)。

[0142] 3) 化合物 2,7,12- 三 (5-(10- 叔丁基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基) -5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚 (tBuSTET) I_3 的制备,其化学反应式如下 :

[0143]



[0144] 具体制备过程为 :将 2,7,12- 三溴 -5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚 3.2mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 5-(10- 叔丁基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基硼酸 10mmol 的无水四体积比为 1:1 的

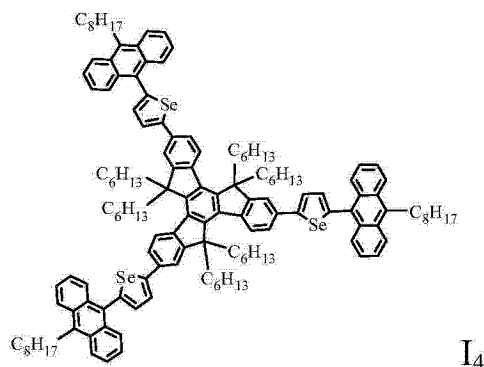
氯苯或甲苯混合溶剂60mL、摩尔比为1:2的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 0.01mmol、2mol/L的 Na_2CO_3 水溶液40ml,将混合液加热到130℃回流反应20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=8:1$,最后得到黄色固体2,7,12-三(5-(10-叔丁基萆-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率:72%。

[0145] 该化合物 tBuSTET 的测试结果为: MALDI/TOF-MS: m/z 1596 (M^+)。

[0146] 实施例 4

[0147] 本实施例的传导空穴型电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正辛基萆-9-基)硒吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚(OSTHT),其结构式如下 I_4 所示:

[0148]

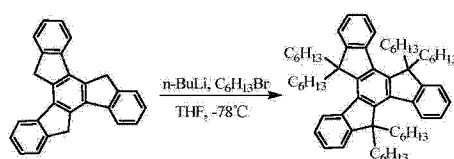


[0149] 1) 化合物 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的制备,具体制备步骤如下:

[0150] 1.1) 化合物三聚茚的制备,其制备方法请参见实施例 1 中的步骤 (1.1)。

[0151] 1.2) 化合物 5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的制备,其化学反应式如下:

[0152]



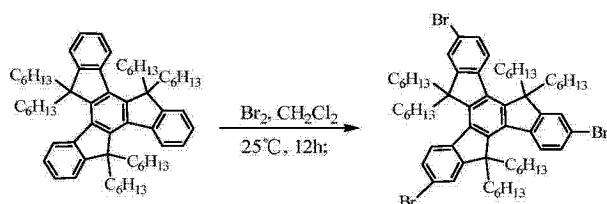
[0153] 具体制备过程为:将三聚茚 8mmol 加入反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下注入无水四氢呋喃 50mL,用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入正丁基锂 56mmol 的正己烷溶液,三聚茚固体完全溶解,约 0.5h 后,体系自然回到室温,再反应 0.5h。再次冷却到 -78℃后,滴加 1-溴代正己烷 54mmol 到该反应体系中,并且在室温下反应 3h。待反应就结束后,加入大量水以猝灭反应并用二氯甲烷萃取,旋蒸除去溶剂,得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为石油醚,最后得到黄色固体 5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚。产率:74%。

[0154] 该化合物 5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的测试结果为: MALDI-TOF: m/z 847 (M^+)。

[0155] 1.3) 化合物 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的制备,

其化学反应式如下：

[0156]

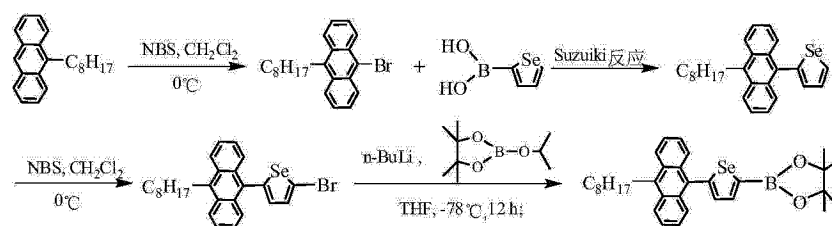


[0157] 具体制备过程为：将 5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚 5mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将液溴 1mL 溶于 10mL 二氯甲烷中, 在 0℃ 条件下将液溴的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚的反应体系中, 液溴滴加完后, 体系自然回到室温, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用饱和硫代硫酸钠水溶液和饱和食盐水洗涤除去多余的溴, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在乙醇中重结晶, 得到黄色晶体 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚。产率 :93%。

[0158] 该化合物 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚的测试结果为 :MALDI-TOF:m/z1081 (M^+)。

[0159] 2) 化合物 2-(4, 4, 5, 5-四甲基 -1, 3, 2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正辛基萸 -9-基) 硒吩的制备, 其化学反应式如下：

[0160]



[0161] 2.1) 化合物 10-正辛基 -9- 溴萸的制备 : 将 10-正辛基萸 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS15.5mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中, 在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10-正辛基萸的反应瓶中, 滴入 1mL 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10-正辛基 -9- 溴萸。产率 :92%。

[0162] 该化合物 10-正辛基 -9- 溴萸的测试结果为 :EI-MS:m/z368 (M^+)。

[0163] 2.2) 化合物 10-正辛基 -9-(硒吩 -2- 基) 萸的制备 : 将 10-正辛基 -9- 溴萸 10mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下加入溶解有 2- 硒吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钾 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL, 将混合液加热到 65 ~ 70℃ 回流反应 20h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V(石油醚) : V(二氯甲烷) = 12 : 1, 最后得到白色固体 10-正辛基 -9-(硒吩 -2- 基) 萸。产率 :90%。

[0164] 该化合物 10-正辛基 -9-(硒吩 -2- 基) 萸的测试结果为 :EI-MS:m/z420 (M^+)。

[0165] 2.3) 化合物 10-正辛基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 萸的制备 : 将 10-正辛基 -9-(硒吩 -2- 基) 萸 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS8.3mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中,

在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(硒吩 -2- 基) 蒽的反应瓶中, 滴入 1ml 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10- 正辛基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽。产率 :91%。

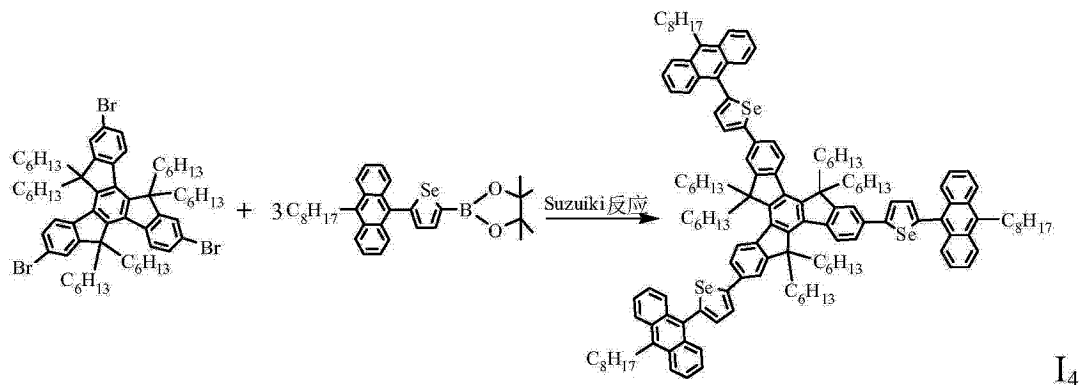
[0166] 该化合物 10- 正辛基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽的测试结果为 :EI-MS:m/z498 (M^+)。

[0167] 2.4) 化合物 2-(4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二杂氧戊硼烷)-5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩的制备 :抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下往反应瓶中加入 10- 正辛基 -9-(5- 溴硒吩 -2- 基) 蒽 7mmol, 注入无水四氢呋喃 (80mL), 用干冰 / 丙酮浴将体系冷却到 -78℃, 缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液, 固体完全溶解, 在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃ 条件下用注入 2- 异丙氧基 -4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二杂氧戊硼烷 12mmol, 反应温度缓缓升高至室温, 搅拌该反应混合物 12h。反应结束后, 加入饱和 NaCl 水溶液, 氯仿萃取, 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物。经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V(石油醚) : V(乙酸乙酯) = 15 : 1, 最后得到粉末状固体 2-(4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二杂氧戊硼烷)-5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩。产率 :65%。

[0168] 该化合物 2-(4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二杂氧戊硼烷)-5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩的测试结果为 :EI-MS:m/z546 (M^+)。

[0169] 3) 化合物 2, 7, 12- 三 (5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基)-5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚 (OSTHT) I_4 的制备, 其化学反应式如下 :

[0170]



[0171] 具体制备过程为 :将 2, 7, 12- 三溴 -5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚 3mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下加入溶解有 5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基硼酸 10mmol 的无水苯溶剂 60mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液 40ml, 将混合液加热到 100℃ 回流反应 35h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为 V(石油醚) : V(二氯甲烷) = 11 : 1, 最后得到黄色固体 2, 7, 12- 三 (5-(10- 正辛基蒽 -9- 基) 硒吩 -2- 基)-5, 5', 10, 10', 15, 15' - 六正己基三聚茚。产率 :72%。

[0172] 该 OSTHT 的测试结果为 :MALDI/TOF-MS:m/z2100 (M^+)。

[0173] 应用实施例 5

[0174] 以本发明实施例传导空穴型电致发光材料作为活性层的太阳能电池器件的制备：

[0175] 请参阅图 3, 该太阳能电池器件包括依次层叠的玻璃基层 11、透明阳极 12、中间辅助层 13、活性层 14、阴极 15, 中间辅助层 13 采用聚乙烯二氧基噻吩:聚苯乙烯-磺酸复合材料(简称为 PEDOT:PSS), 活性层 14 包括电子给体材料和电子受体材料, 电子给体材料采用传导空穴型电致发光材料, 电子受体材料可以是 [6, 6] 苯基-C₆₁-丁酸甲酯(简称为 PCBM)。透明阳极 12 可采用氧化铟锡(简称为 ITO), 优选为方块电阻为 10-20 Ω/\square 的氧化铟锡。阴极 15 可采用铝电极或者双金属层电极, 例如 Ca/Al 或 Ba/Al 等。其中, 玻璃基层 11 可作为底层, 制作时, 选取 ITO 玻璃, 并经超声波清洗后, 用氧-Plasma 处理, 在 ITO 玻璃上涂覆中间辅助层 13, 再将实施例 1 制备的聚合物和电子受体材料通过共混后涂覆于中间辅助层 13 上, 形成活性层 14, 然后再通过真空蒸镀技术在活性层 14 上沉积阴极 15, 获得上述太阳能电池器件。在一个优选的实施例中, 透明阳极 12、中间辅助层 13、活性层 14、双金属层 Ca 和 Al 层的厚度分别为 170、40、150、70nm。

[0176] 如图 3 所示, 在光照下, 光透过玻璃基层 11 和 ITO 电极 12, 活性层 14 中的传导空穴型电致发光材料吸收光能, 并产生激子, 这些激子再迁移到电子给体/受体材料的界面处, 并将电子转移给电子受体材料, 如 PCBM, 实现电荷的分离, 从而形成自由的载流子, 即自由的电子和空穴。这些自由的电子沿电子受体材料向金属阴极传递并被阴极所收集, 自由的空穴沿电子给体材料向 ITO 阳极传递并被阳极所收集, 从而形成光电流和光电压, 实现光电转换, 外接负载 16 时, 可对其进行供电。在此过程中, 传导空穴型电致发光材料由于其是富电子体系, 其能够较好地作为给体材料与受体材料形成 p-n 异质结, 同时由于其具有一定的光谱响应范围, 能够利用太阳光, 并通过光电转换产生电能。而且这种有机材料还能减轻太阳能电池器件的质量, 并通过旋涂等技术即可制作, 便于大批量的制备。

[0177] 应用实施例 6

[0178] 以传导空穴型电致发光材料作为做发光层的有机电致发光器件的制备：

[0179] 请参阅图 4, 显示采用上述实施例中传导空穴型电致发光材料的有机电致发光器件, 其包括依次层叠设置的玻璃基层 21、阳极 22、空穴传输层 23、发光层 24、空穴阻挡层 25、电子传输层 26、缓冲层 27 和阴极 28。阳极 22 可采用氧化铟锡(简称为 ITO), 优选为方块电阻为 10-20 Ω/\square 的氧化铟锡; 空穴传输层 23 可以为 N, N'-二(α -萘基)-N, N'-二苯基-4, 4'-二胺(NPB); 发光层 24 包含上述实施例 2 制备的 HOSTET 传导空穴型电致发光材料; 空穴阻挡层 25 可以为 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-9, 10-菲咯啉(BCP); 电子传输层 26 可以为 8-羟基喹啉铝; 缓冲层 27 可采用 LiF 等, 但不限于此。阴极 28 可以是但不限于金属 Al。因而, 本实施例有机电致发光器件结构表示为: 玻璃/ITO/NPB/传导空穴型电致发光材料/BCP/8-羟基喹啉铝/LiF/Al。各层可采用现有方法形成。将本实施例中的发光层进行光谱测试, 测试结果如图 5 所示。由图 5 可知, 本发明实施例给电子取代的传导空穴型电致发光材料, 具备良好的空穴传输性能, 在发光层复合, 可以取得高的发光效率。因此本发明实施例的传导空穴型电致发光材料组成的电致发光器件可以表现为高效的、稳定的蓝色电致发光器件, 有利于下一代性能优越的平板显示器以及照明器件。

[0180] 应用实施例 7

[0181] 含传导空穴型电致发光材料有机场效应晶体管的制备：

[0182] 请参阅图 6,该有机场效应晶体管包括依次层叠设置的衬底 31、绝缘层 32、修饰层 33、有机半导体层 34 以及设于有机半导体层 34 上的源电极 35 和漏电极 36。其中,衬底 31 可以是但不限于高掺杂的硅片(Si),绝缘层 32 可以是但不限于微纳米(如 450nm)厚的 SiO_2 。有机半导体层 34 采用上述实施例中传导空穴型电致发光材料。源电极 35 和漏电极 36 均可采用但不限于金。修饰层 33 可以是但不限于十八烷基三氯硅烷(OTS)。衬底 31、绝缘层 32、修饰层 33 以及源电极 35 和漏电极 36 都可采用现有的方法形成。有机半导体层 34 可以是上述实施例中传导空穴型电致发光材料旋涂于由修饰层 33 修饰的绝缘层 32 上。

[0183] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

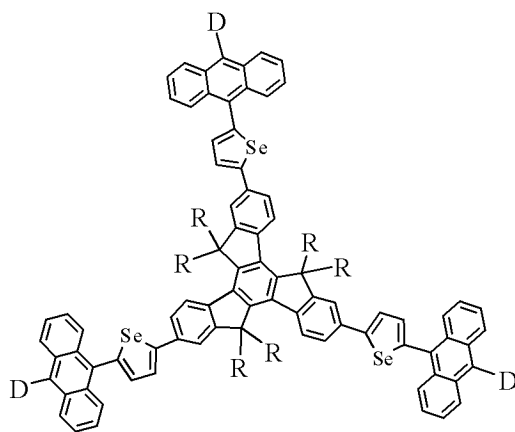


图 1

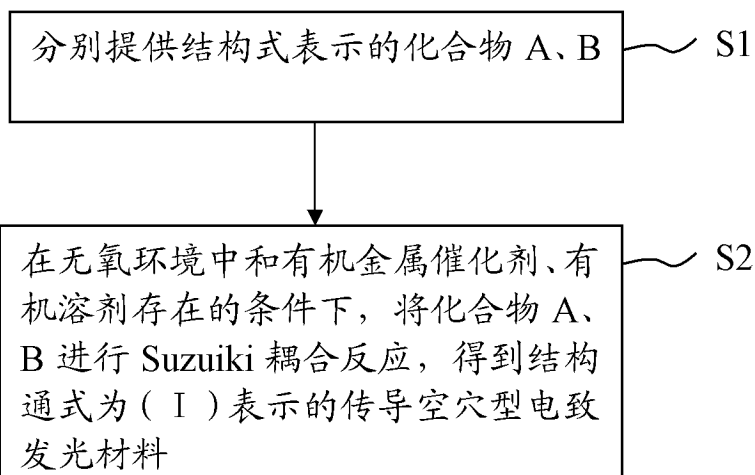


图 2

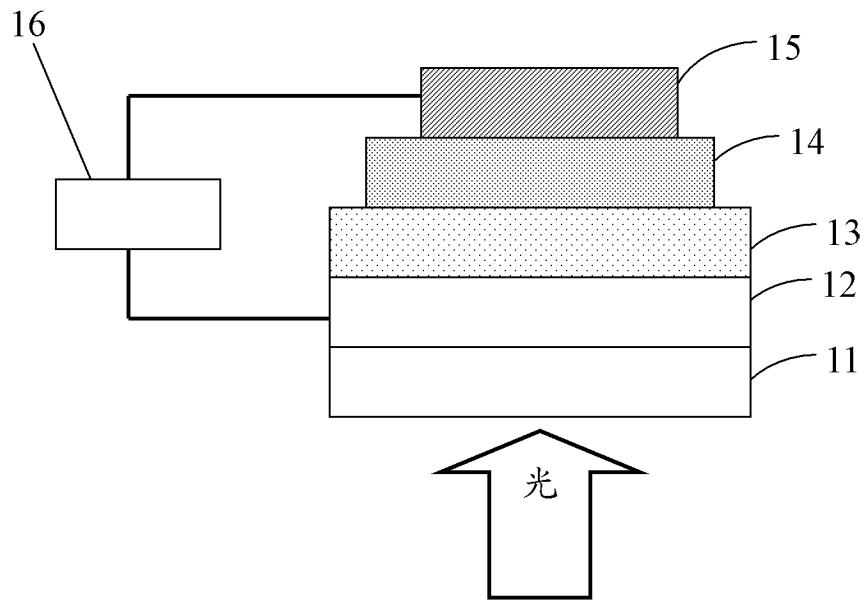


图 3

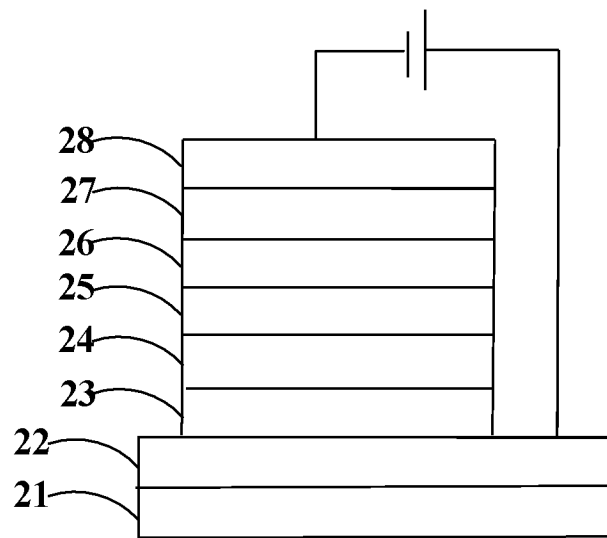


图 4

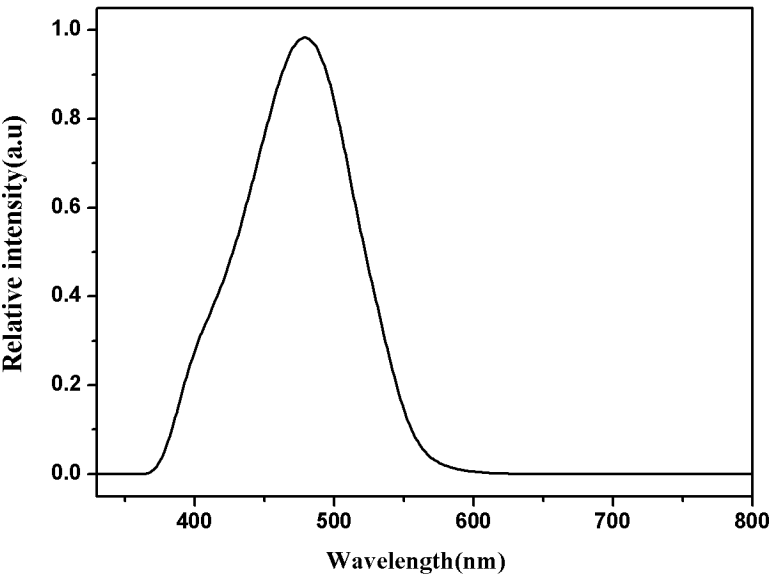


图 5

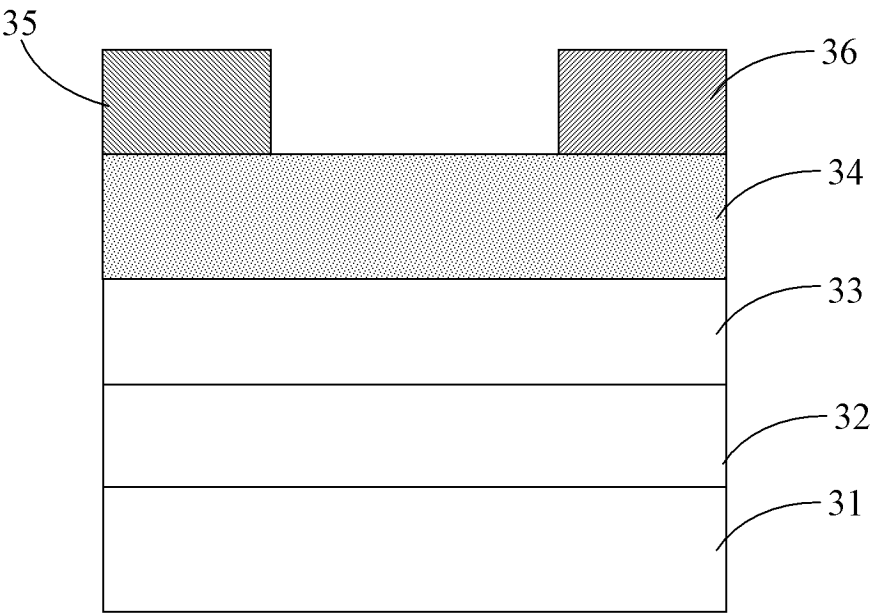


图 6

专利名称(译)	传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN102653678B	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN201110051078.2	申请日	2011-03-03
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 梁禄生 张娟娟		
发明人	周明杰 王平 梁禄生 张娟娟		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/42 H01L51/46 H01S5/36		
CPC分类号	H01L51/0056 H01L51/0058 Y02E10/549 Y02P70/521		
代理人(译)	张全文		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN102653678A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种传导空穴型电致发光材料及其制备方法和应用，其分子结构通式为下述(I)，式中，D为给电子基团；R为C₁~C₁₂的直链或带支链的烷基。本发明传导空穴型电致发光材料通过将蒽结构单元、硒吩结构单元、三聚茚结构单元共聚而成，使得该传导空穴型电致发光材料结构稳定，热稳定性能、空穴传输性能优良，增强了荧光发射强，在光电领域有着巨大的应用前景。该传导空穴型电致发光材料制备工艺简单，易于操作和控制，降低了生产成本，适合于工业化生产。

