



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109837082 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201711186890.X

(22)申请日 2017.11.24

(71)申请人 华南协同创新研究院

地址 523808 广东省东莞市松山湖高新技术
产业开发区生产力大厦168室

(72)发明人 应磊 胡黎文 黄飞 曹镛

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 李卫东

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 333/78(2006.01)

C07D 409/14(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

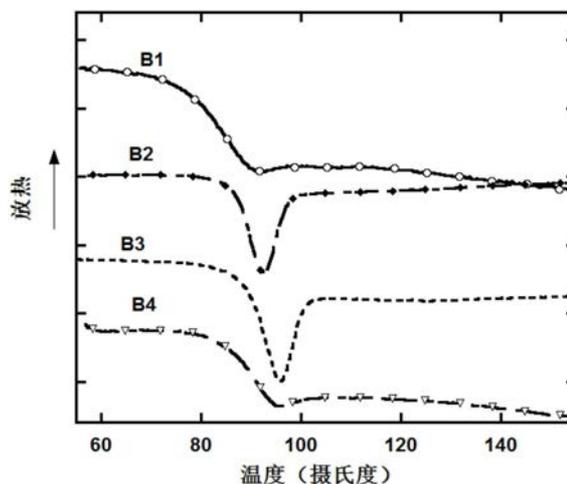
权利要求书4页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

一种电致发光材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一类电致发光材料及其制备方法与应用。其中硫氧茈并苯单元为七元稠环结构,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;并环结构使得硫氧茈并苯单元具有较好的刚性,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硫氧茈并苯单元的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。



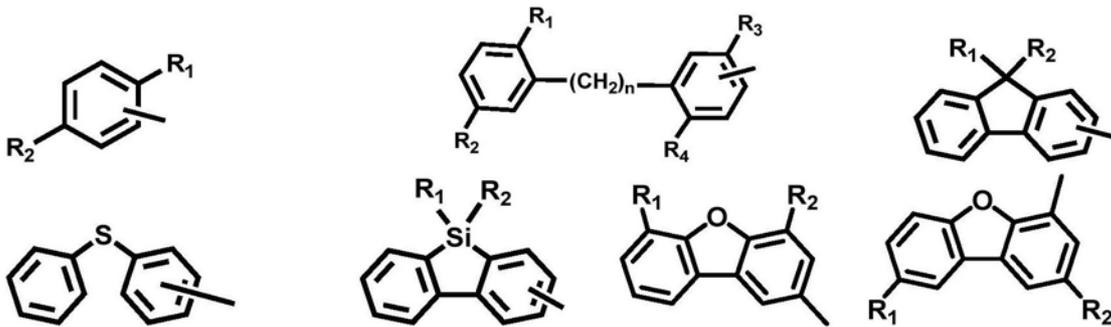
1. 一类电致发光材料,其特征在于,所述材料包括以下结构式:

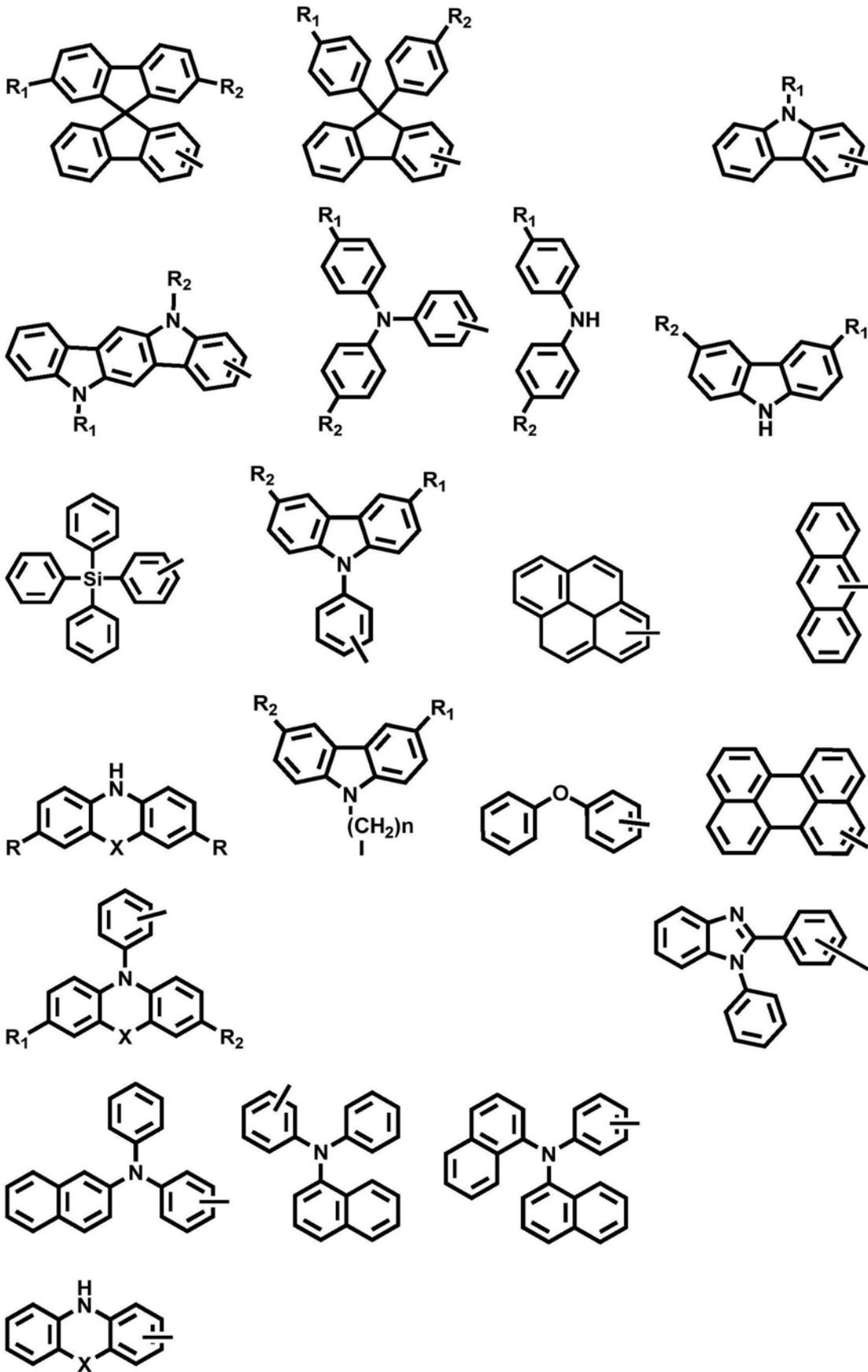


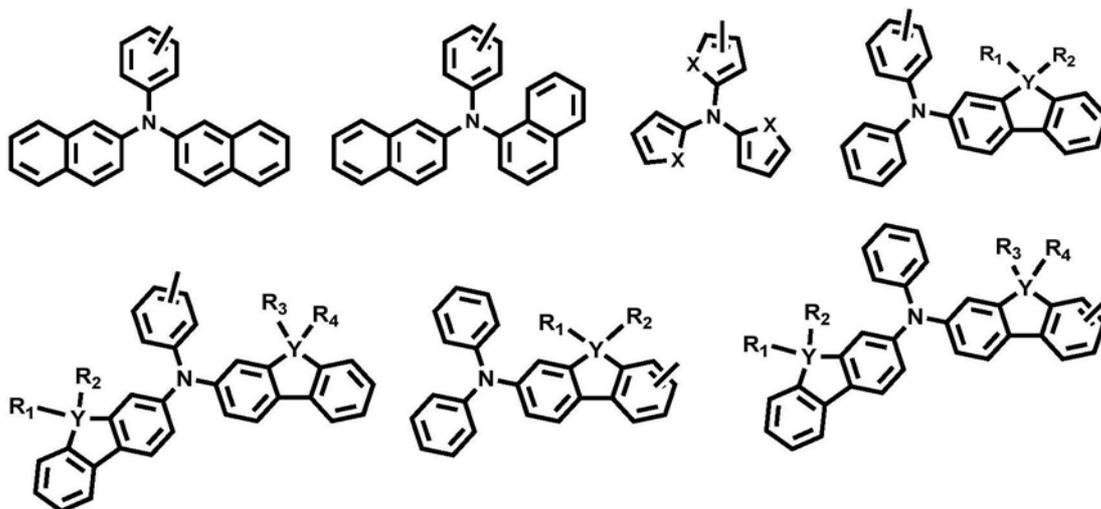
式中,R为具有空穴或电子注入或传输性能基团或增溶性基团。

2. 根据权利要求1所述的电致发光材料,其特征在于,R为具有1~2个碳原子的烷基或烷氧基、或3~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基或烷氧基,或具有2个碳原子的烯基、或3~20个碳原子的直链、支链或者环状的烯基,或具有2个碳原子的炔基,或3~20个碳原子的直链、支链或者环状的炔基,或具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基羰基,或具有4~20个环原子的芳基或杂芳基,或具有4~20个环原子的芳烷基或杂芳基烷基,或具有4~20个环原子的芳氧基或杂芳氧基,或具有4~20个环原子的芳基烷氧基或杂芳基烷氧基;或三苯胺及其衍生物、咪唑及其衍生物、吩噻嗪及其衍生物、吩噻嗪及其衍生物;或吡啶及其衍生物、噁二唑及其衍生物、苯并咪唑及其衍生物。

3. 根据权利要求1所述的电致发光材料,其特征在于,结构单元Ar₁至Ar₁₂是氢或以下结构单元之一:







其中,

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

Y=C,Si,Ge;

R₁、R₂、R₃、R₄是H、氘、F、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、芳基、三苯胺、咪唑、碳原子数1~30的烷基、碳原子数3~30的环烷基、碳原子数为6~60芳香族烃基或碳原子数为3~60的芳香族杂环基。

4. 权利要求1~3任一项所述的电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 邻溴苯甲酸与乙醇发生酯化反应,脱水得到邻溴苯甲酸乙酯,然后完全溶解于精制无水四氢呋喃中,在惰性气体环境下,加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,-78℃反应,得到乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯;

(2) 惰性气体环境下,3,7-二溴-S,S-二氧二苯并噻吩与乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯通过Suzuki偶联,得到化合物二乙基2,2'-(5,5-二氧二苯[b,d]并噻吩-3,7-基)萘甲酸乙酯;

(3) 将化合物二乙基2,2'-(5,5-二氧二苯[b,d]并噻吩-3,7-基)萘甲酸乙酯完全溶解于精制无水四氢呋喃中,在常温条件下,加入烷基格式试剂,加热至80℃,反应16h,得到化合物3,7-二(2-(2-二烷基醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物;

(4) 将化合物3,7-二(2-(2-二烷基醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物溶于无水二氯甲烷中,加入冰醋酸,反应1h,纯化后得到白色固体12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物;

(5) 将化合物12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物溶于无水三氯甲烷中,在低温条件下,加入液溴进行溴化,纯化后得到白色固体溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物;

(6) C-C偶联反应或C-N偶联反应

(i) C-C偶联反应:惰性气体环境下,将溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物溶于四氢呋喃中,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硫氧茈苳并苯单元的电致发光材料;

(ii) C-N偶联反应:惰性气体环境下,将溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并

[3,2-b:2' 3' -d]噻吩6,6-二氧化物溶于甲苯溶液中,加入芳胺类单体、叔丁基醇钠、醋酸铯以及三叔丁基膦,进行C-N偶联反应,纯化后得到所述基于硫氧茈苳苯单元的电致发光材料。

5. 根据权利要求4的方法,其特征在于,合成步骤中,所述惰性气体是氩气;所述步骤(5)中,所述低温的温度为-20~25℃,所述12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苳并[3,2-b:2' 3' -d]噻吩6,6-二氧化物与液溴的摩尔比为1:1~12。

6. 根据权利要求4的方法,其特征在于,所述步骤(6)的C-C偶联反应中,所述溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苳并[3,2-b:2' 3' -d]噻吩6,6-二氧化物、芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾以及四(三苳基膦)铯的摩尔比为1:2~6:5~10:0.02~0.1,C-C偶联反应是在50~120℃,反应8~48小时。

7. 根据权利要求4的方法,其特征在于,所述步骤(6)的C-N偶联反应中,所述溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苳并[3,2-b:2' 3' -d]噻吩6,6-二氧化物、芳胺类单体、叔丁基醇钠以及醋酸铯的摩尔比为1:1~12:4.1~10:0.02~0.1;醋酸铯与三叔丁基膦的摩尔比为1:1~4,醋酸铯与三叔丁基膦的摩尔比为1:2,所述C-N偶联反应是在50~120℃,反应8~48小时。

8. 权利要求1的电致发光材料的应用,其特征在于:所述电致发光材料用于发光二极管、发光二极管的发光层、有机场效应晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,包括以下步骤,将所述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,所述有机溶剂是氯苳、二氯苳、甲苳、二甲苳、四氢呋喃、氯仿中至少一种。

10. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述发光二极管器件的结构依次包括层叠的衬底、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,或者依次包括层叠的衬底、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。

一种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,特别涉及一类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] S,S-二氧-二苯并苯单元是一类性能优异的蓝光明星单元,其具有较高的荧光量子产率;结构中砜基提高了分子的电子亲和势和电子迁移率;硫原子具有较好的抗氧化性等,其中含3,7取代-S,S-二氧-二苯并苯单元的聚合物表现出优越的光电性能。“材料化学C”(Journal of Materials Chemistry C)报道了以聚芴主链中引入3,7-S,S-二氧-二苯并苯单元的聚合物为发光层的单层器件的最大流明效率高达7.1cd/A,色坐标为(0.16, 0.18),是目前效率最高的蓝光聚合物。但S,S-二氧-二苯并噻吩单元的吸电子能力强,含S,S-二氧-二苯并噻吩单元的有机电致发光材料会发生明显的分子内相互作用,造成光谱红移,得不到预期色坐标的材料。因此,研究兼具S,S-二氧-二苯并噻吩优点但吸电子能力稍弱的新型蓝光单元十分必要。

发明内容

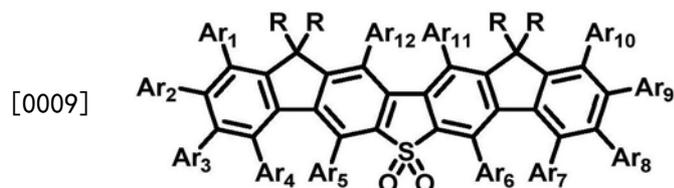
[0004] 本发明的首要目的在于针对目前有机/聚合物发光二极管(O/PLED),提供一类电致发光材料。该电致发光材料具有较好的溶解性,较优异的光电性能,适合于溶液加工和喷墨打印,具有巨大的应用潜力。

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述电致发光材料的制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于提供所述电致发光材料的应用。

[0007] 本发明的目的通过下述方案实现:

[0008] 一类电致发光材料,所述材料包括以下结构式:

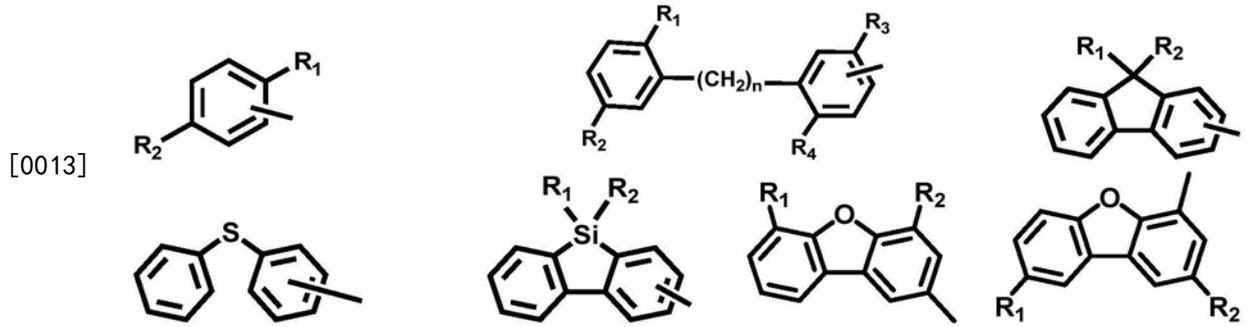


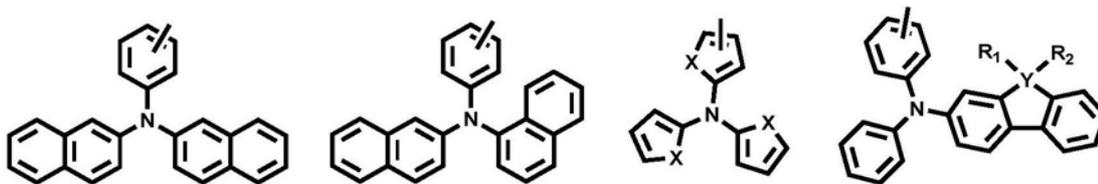
[0010] 式中,R为具有空穴或电子注入或传输性能基团或增溶性基团。

[0011] 优选的,R为具有1~2个碳原子的烷基或烷氧基、或3~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基或烷氧基,或具有2个碳原子的烯基、或3~20个碳原子的直链、支链或者环状

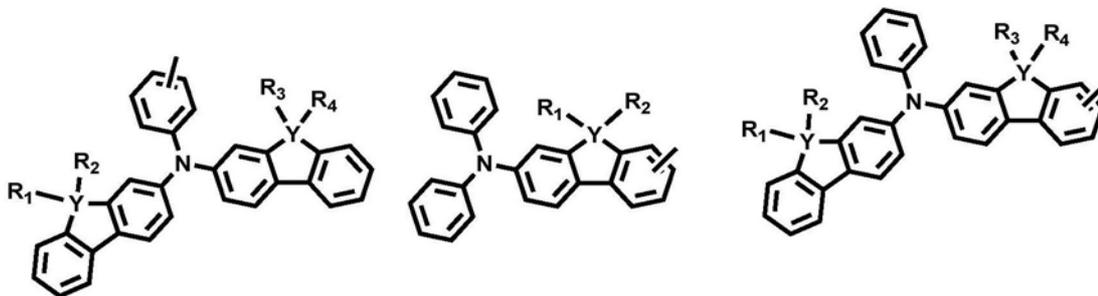
的烯基,或具有2个碳原子的炔基,或3~20个碳原子的直链、支链或者环状的炔基,或具有2~20个碳原子的直链、支链或者环状的烷基羰基,或具有4~20个环原子的芳基或杂芳基,或具有4~20个环原子的芳烷基或杂芳基烷基,或具有4~20个环原子的芳氧基或杂芳氧基,或具有4~20个环原子的芳基烷氧基或杂芳基烷氧基;或三苯胺及其衍生物、咪唑及其衍生物、吩噻嗪及其衍生物、吩噻嗪及其衍生物、吡啶及其衍生物;或吡啶及其衍生物、噁二唑及其衍生物、苯并咪唑及其衍生物、三唑及其衍生物、三嗪及其衍生物、喹啉及其衍生物。

[0012] 优选的,结构单元Ar₁至Ar₁₂是氢或以下结构单元之一:





[0015]



[0016] 其中,

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

[0018] Y=C,Si,Ge;

[0019] R₁、R₂、R₃、R₄是H、氘、F、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、芳基、三苯胺、咪唑、碳原子数1~30的烷基、碳原子数3~30的环烷基、碳原子数为6~60芳香族烃基或碳原子数为3~60的芳香族杂环基。

[0020] 电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0021] (1) 邻溴苯甲酸与乙醇发生酯化反应,脱水得到邻溴苯甲酸乙酯,然后完全溶解于精制无水四氢呋喃中,在惰性气体环境下,加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷,-78℃反应,得到乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯;

[0022] (2) 惰性气体环境下,3,7-二溴-S,S-二氧二苯并噻吩与乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯通过Suzuki偶联,得到化合物二乙基2,2'-(5,5-二氧二苯[b,d]并噻吩-3,7-基)萘甲酸乙酯;

[0023] (3) 将化合物二乙基2,2'-(5,5-二氧二苯[b,d]并噻吩-3,7-基)萘甲酸乙酯完全溶解于精制无水四氢呋喃中,在常温条件下,加入烷基格式试剂,加热至80℃,反应16h,得到化合物3,7-二(2-(2-二烷基醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物;

[0024] (4) 将化合物3,7-二(2-(2-二烷基醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物溶于无水二氯甲烷中,加入冰醋酸,反应1h,纯化后得到白色固体12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物;

[0025] (5) 将化合物12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物溶于无水三氯甲烷中,在低温条件下,加入液溴进行溴化,纯化后得到白色固体溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物;

[0026] (6) C-C偶联反应或C-N偶联反应

[0027] (i) C-C偶联反应:惰性气体环境下,将溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物溶于四氢呋喃中,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硫氧茈苳苯单元的电致发光材料;

[0028] (ii) C-N偶联反应:惰性气体环境下,将溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二

苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物溶于甲苯溶液中,加入芳胺类单体、叔丁基醇钠、醋酸钡以及三叔丁基膦,进行C-N偶联反应,纯化后得到所述基于硫氧茱并苯单元的电致发光材料。

[0029] 优选的,合成步骤中,所述惰性气体是氩气;所述步骤(5)中,所述低温的温度为-20~25℃,所述12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物与液溴的摩尔比为1:1~12。

[0030] 优选的,所述步骤(6)的C-C偶联反应中,所述溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物、芳基硼酸酯或芳基硼酸、碳酸钾以及四(三苯基膦)钡的摩尔比为1:2~6:5~10:0.02~0.1,C-C偶联反应是在50~120℃,反应8~48小时。

[0031] 优选的,所述步骤(6)的C-N偶联反应中,所述溴化-12,12,15,15-四烷基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物、芳胺类单体、叔丁基醇钠、醋酸钡的摩尔比为1:1~12:4.1~10:0.02~0.1,醋酸钡与三叔丁基膦的摩尔比为1:1~4,优选的醋酸钡与三叔丁基膦的摩尔比为1:2,所述C-N偶联反应是在50~120℃,反应8~48小时。

[0032] 电致发光材料的应用,所述电致发光材料用于发光二极管、发光二极管的发光层、有机场效应晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

[0033] 优选的,包括以下步骤,将所述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,所述有机溶剂是氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、氯仿中至少一种。

[0034] 优选的,所述发光二极管器件的结构依次包括层叠的衬底、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,或者依次包括层叠的衬底、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。

[0035] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0036] (1) 本发明涉及的硫氧茱并苯单元,弱极性苯基的引入使得硫氧茱并苯新单元分子内D-A作用较弱,削弱了分子内电荷转移作用,避免了光谱的红移,保证硫氧茱并苯单元仍为蓝光单元。

[0037] (2) 本发明是基于硫氧茱并苯的电致发光材料,硫氧茱并苯单元的稠环结构相比单个S,S-二氧-二苯并苯单元,有共平面刚性结构,可修饰的位点更多,增溶性基团的引入能明显改善新单元的溶解性,分子结构更稳定,热稳定性更好。从结构上明显看出,该硫氧茱并苯单元有四条烷基链,单个S,S-二氧-二苯并噻吩最多只有两条烷基链,前者溶解性当然好。硫氧茱并苯是多元稠环结构,共平面性,单双键交替,是稳定结构,刚性比单个S,S-二氧-二苯并噻吩好,热稳定与刚性成正比关系。

[0038] (3) 本发明的基于硫氧茱并苯的电致发光材料,由于硫氧茱并苯单元的七元稠环结构,可修饰活性位点多,化学修饰性更强,可引入长烷基链改善其溶解性,材料具有较好的溶解性,基于该材料的发光层在制备电致发光器件时无需退火处理,使得制备工艺更简单。

[0039] (4) 本发明合成的新型稠环结构-硫氧茱并苯单元在保存S,S-二氧-二苯并噻吩单元优点的同时,增大了平面结构,有利于提高材料的电子传输性能。

[0040] (5) 本发明涉及到的基于硫氧茱并苯单元的电致发光材料,因为具有较好的溶解性能,适用于溶液加工,以及较好的荧光量子产率,有利于发光器件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。

附图说明

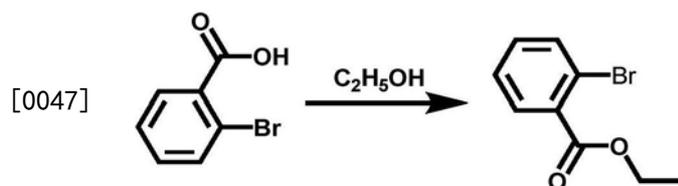
- [0041] 图1化合物B1~B4的差式扫描量热曲线。
 [0042] 图2化合物B1在薄膜状态下的紫外可见光吸收光谱。
 [0043] 图3化合物B1在薄膜状态下的荧光光谱。

具体实施方式

[0044] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

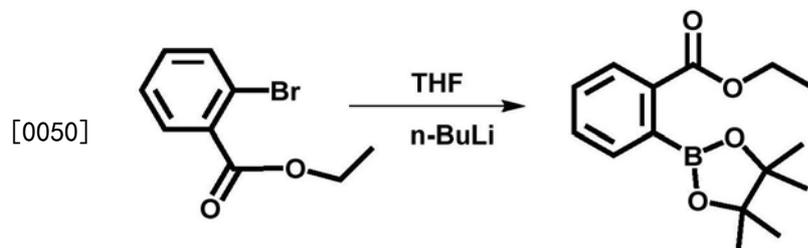
[0045] 实施例1 2-溴苯甲酸乙酯的制备

[0046] 在500mL三口瓶中,2-溴苯甲酸(20.1g,0.1mol)溶于200ml乙醇中,并往反应液中滴加入20ml的浓硫酸,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(7/1,v/v)为淋洗剂,产率84%。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:



[0048] 实施例2 乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯的制备

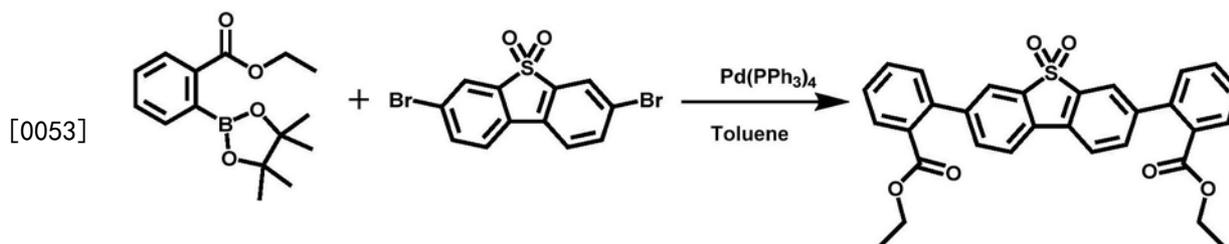
[0049] 在惰性气体保护下,2-溴苯甲酸乙酯(17.5g,76.4mmol)溶于250ml无水四氢呋喃中,并缓慢滴加浓度为2.4mol/L的正丁基锂的正己烷溶液(38.2ml,91.7mmol),常温下搅拌1小时后,向反应体系中加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷(25.6g,0.14mol),停止反应,用水淬灭反应,用二氯甲烷进行萃取并用无水硫酸镁进行干燥,溶液浓缩后得土黄色液体,通过硅胶柱层析提纯,石油醚/二氯甲烷的混合溶剂(5/1,v/v)为淋洗剂,得到白色固体,产率87%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0051] 实施例3 二乙基2,2'-(5,5-二氧二苯[b,d]苯基-3,7-基)二(苯-3-甲酸酯)的制备

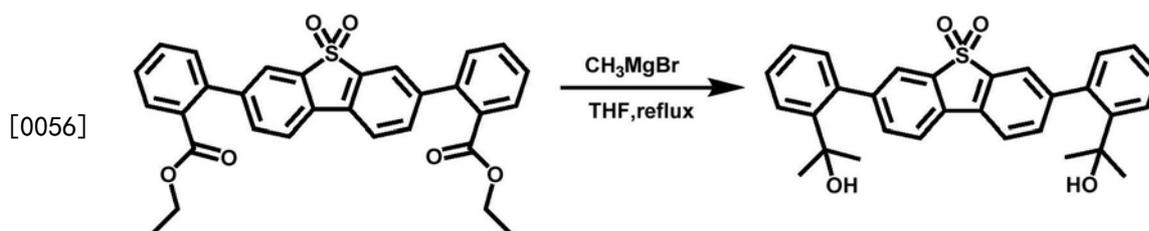
[0052] 在氩气氛下,向500mL三口烧瓶中,加入乙基2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯甲酸乙酯(8.4g,30.4mmol),2,7-二溴-S,S-二氧二苯并苯(20.0g,45.6mmol),四丁基溴化胺(0.49g,1.52mmol),催化剂三苯基膦二氯化钯(1.76g,1.52mmol)

及200mL甲苯,搅拌加热,待温度稳定在110℃时,加入有机碱(20mL)及K₂CO₃(41.95g, 0.30mol)水溶液42mL,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,得到淡黄色固体,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:



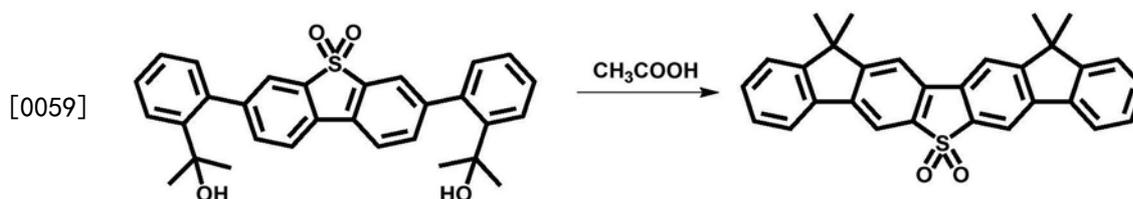
[0054] 实施例4 3,7-二(2-(2-二丙醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物的制备

[0055] 在惰性气体保护下,将二乙基2,2'-(5,5-二氧化二苯[b,d]苯基-3,7-基)二(苯-3-甲酸酯)(7.2g,14mmol)溶解于80ml精制的无水THF中,逐滴滴加1.0mol L⁻¹辛烷基溴化镁(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。



[0057] 实施例5 12,12,15,15-四甲基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物的制备

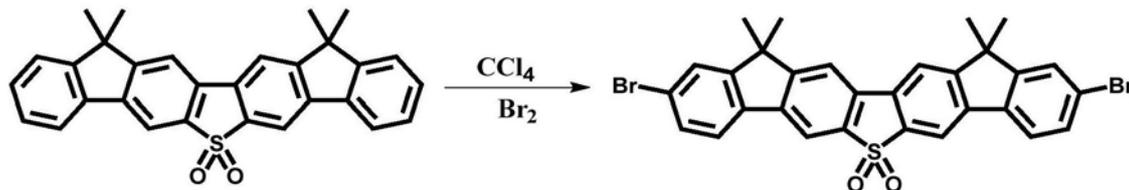
[0058] 将3,7-二(2-(2-二丙醇-2-基)二苯并[b,d]噻吩)5,5-二氧化物(3.2g,6.6mmol)溶于冰醋酸80mL中,反应1h。溶液浓缩后,用硅胶柱层析方法提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(8/1,v/v)为淋洗剂。粗品用乙醇重结晶,得白色晶体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0060] 实施例6 2,10-二溴-12,12,15,15-四甲基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物的制备

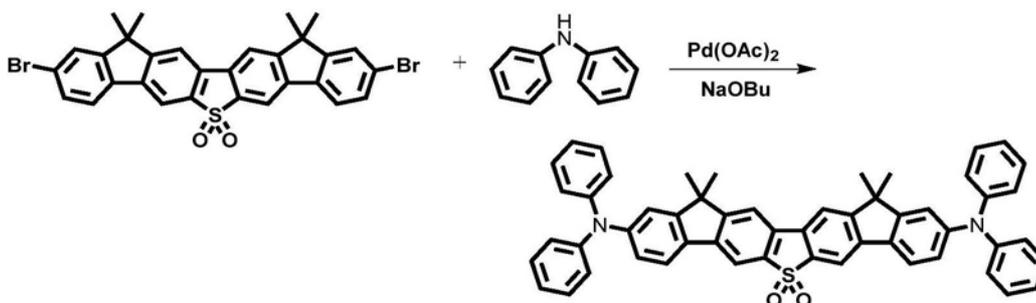
[0061] 将12,12,15,15-四甲基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物(2.5g,5.6mmol)溶解于10ml四氯化碳中,在冰浴条件下,加入液溴(1.0g,6.2mmol),反应24小时后用饱和亚硫酸氢钠淬灭反应,并用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥后,用硅胶柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(8/1,v/v)为淋洗剂,得到白色固体。产率:86%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:

[0062]



[0063] 实施例7 化合物B1的合成

[0064] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,10-二溴-12,12,15,15-四甲基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物(1.44g,2.4mol)、二苯胺(0.85g,5.0mmol)、叔丁基醇钠(1.84g,19.2mmol)、醋酸钡(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(浓度为2.0mol/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。 ^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:



[0065]

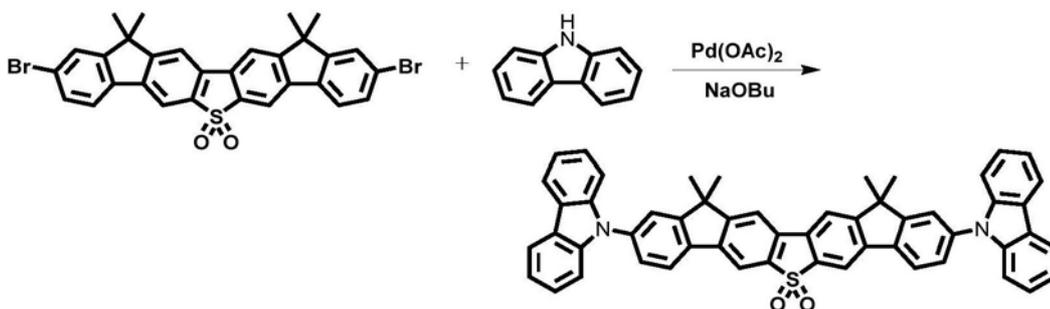
[0066] 化合物B1的差示扫描量热(DSC)曲线如图1所示。从图中可知,化合物B1在整个加热过程中,没有出现熔融峰和结晶峰,只出现玻璃化转变峰,这说明化合物B1在固态条件下是能形成无定型态,在制备有机发光二极管的发光层时不易结晶,有利于器件的正常使用。从DSC曲线中可知,化合物B1的玻璃化转变温度依次为90℃。

[0067] 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382nm,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430nm,根据经验公式有,化合物的光学带隙 $E_g = 1240/\lambda_{\text{max}} = 1240/430\text{eV} = 2.88\text{eV}$,具有较宽的带隙。

[0068] 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,B1在薄膜状态下的最大发射峰位于470nm,实现了蓝光发射,半峰宽较窄,为59nm,在制备器件中能够实现色纯度较佳的蓝光发射。

[0069] 实施例8 化合物B2的合成

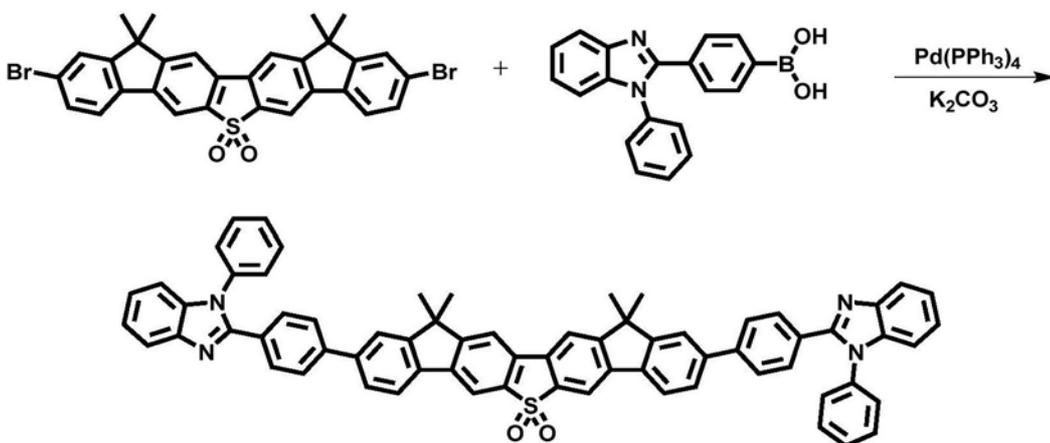
[0070] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,10-二溴-12,12,15,15-四甲基-12,15-二氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物(1.44g,2.4mol)、喹唑(0.84g,5.0mmol)、叔丁基醇钠(1.84g,19.2mmol)、醋酸钡(27mg,0.12mmol)及50ml甲苯。加热搅拌至85℃,加入0.12ml三叔丁基膦的甲苯溶液(浓度为2.0mol/L),反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,终得米白色固体。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果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:



[0072] 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92℃。

[0073] 实施例9 化合物B3的合成

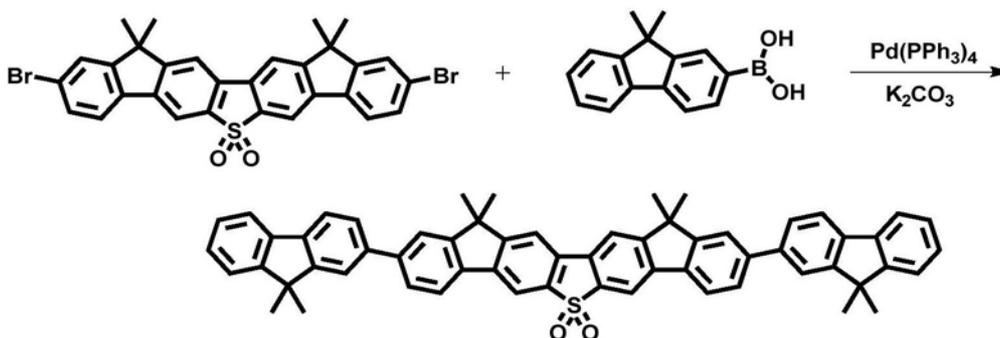
[0074] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,10-二溴-12,12,15,15-四甲基-2,3,9,10-四氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物(1.44g,2.4mol)、苯并咪唑硼酸(1.57g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基膦钯(139mg,0.12mmol)及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(3/1,v/v)为淋洗剂,终得米白色固体。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0076] 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96℃。

[0077] 实施例10 化合物B4的合成

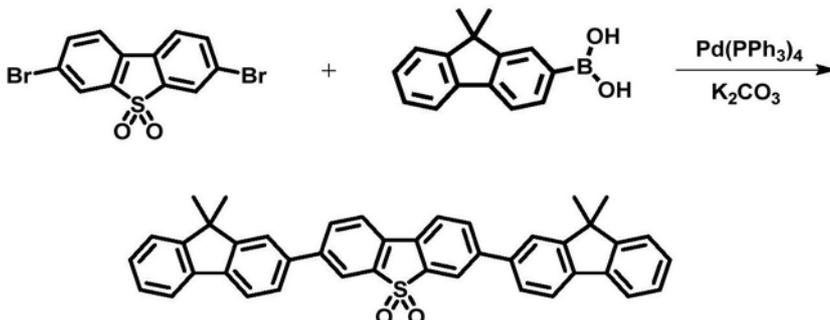
[0078] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入2,10-二溴-12,12,15,15-四甲基-2,3,9,10-四氢二苯并[3,2-b:2'3'-d]噻吩6,6-二氧化物(1.44g,2.4mol)、9,9-二甲基-2苄基硼酸(1.19g,5.0mmol)、碳酸钾的水溶液(2mol/L,2.65g/9.6ml去离子水,19.2mmol)、四三苯基膦钯(139mg,0.12mmol)及50ml四氢呋喃。加热搅拌至85℃,反应12h。停止反应后,浓缩溶剂,粗产物通过柱层析提纯,石油醚和二氯甲烷混合溶剂(4/1,v/v)为淋洗剂,终得翠绿色固体。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果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:



[0080] 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,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B4的玻璃化转变温度为94℃。

[0081] 实施例11 化合物B5的合成

[0082] 在氩气氛围下,在100mL三口瓶中,加入3,7-二溴-S,S-二氧二苯并噻吩(0.90g, 2.4mmol)、9,9-二甲基-2萘基硼酸(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40ml四氢呋喃。加热搅拌至75℃, 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。 ^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:



[0084] 实施例12

[0085] 有机电致发光器件的制备

[0086] 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等,及改善界面接触。然后在真空烘箱中烘干;

[0087] 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;

[0088] 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;

[0089] 4) 在氮气氛围的手套箱中,在PEDOT:PSS层上旋涂一层80nm厚的发光有机物薄膜后,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;

[0090] 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膜板进行真空沉积的。

[0091] 器件的有效面积为 0.16cm^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(ITO/PEDOT:PSS/EMITTER (80nm)/CsF (1.5nm)/Al (110nm))。

[0092] 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。

[0093] 表1 化合物的电致发光性能数据

[0094]

项目	最大流明效率 (坎德拉每安培)	最大亮度 (坎德拉每平方米)	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
B5	1.25	3957	(0.16,0.10)	3.70

[0095] 以化合物B1~B5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 、 0.65cd/A 。其中基于化合物B1的器件的最大亮度能高达 24889cd/m^2 。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。

[0096] 对比化合物B4和B5,在结构上,二者区别在于核不同:化合物B4是硫氧茈并苯单元链接茈单元;化合物B5是单个S,S-二氧-二苯并苯单元链接茈单元。在相同的器件结构下,二者电致发光性能有明显差异。从表1中数据可知,基于化合物B5的器件的最大流明效率仅为 1.25cd/A ,最大亮度为 3957cd/m^2 ;基于化合物B4的器件的最大流明效率为 3.96cd/A ,比前者的性能提高了二倍多;最大亮度为 10252cd/m^2 ,是前者的2.6倍,光电性能有明显改善。由于化合物B4的共轭程度比B5大,光谱有所红移,色坐标由(0.16,0.10)增大到(0.14,0.16),但仍在深蓝光区域。(深蓝光区域($x+y\leq 0.3$))。通过对比可知,基于硫氧茈并苯单元的电致发光材料是一类性能优异的有应用潜力的材料。

[0097] 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。

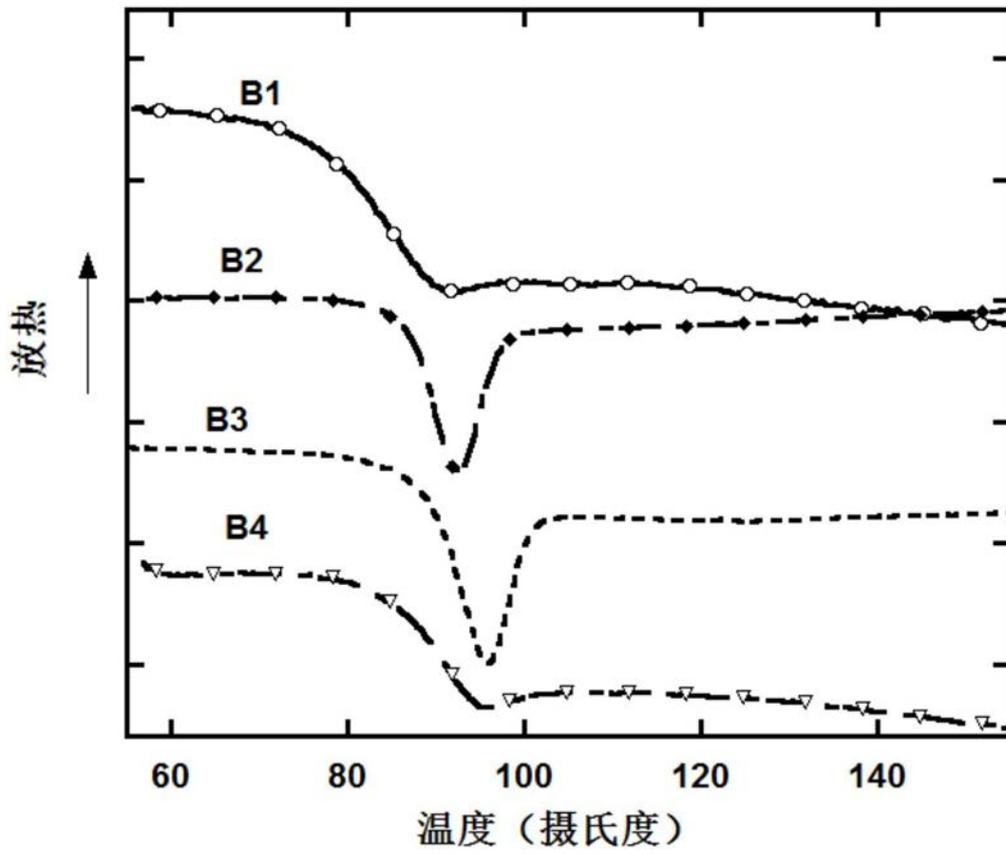


图1

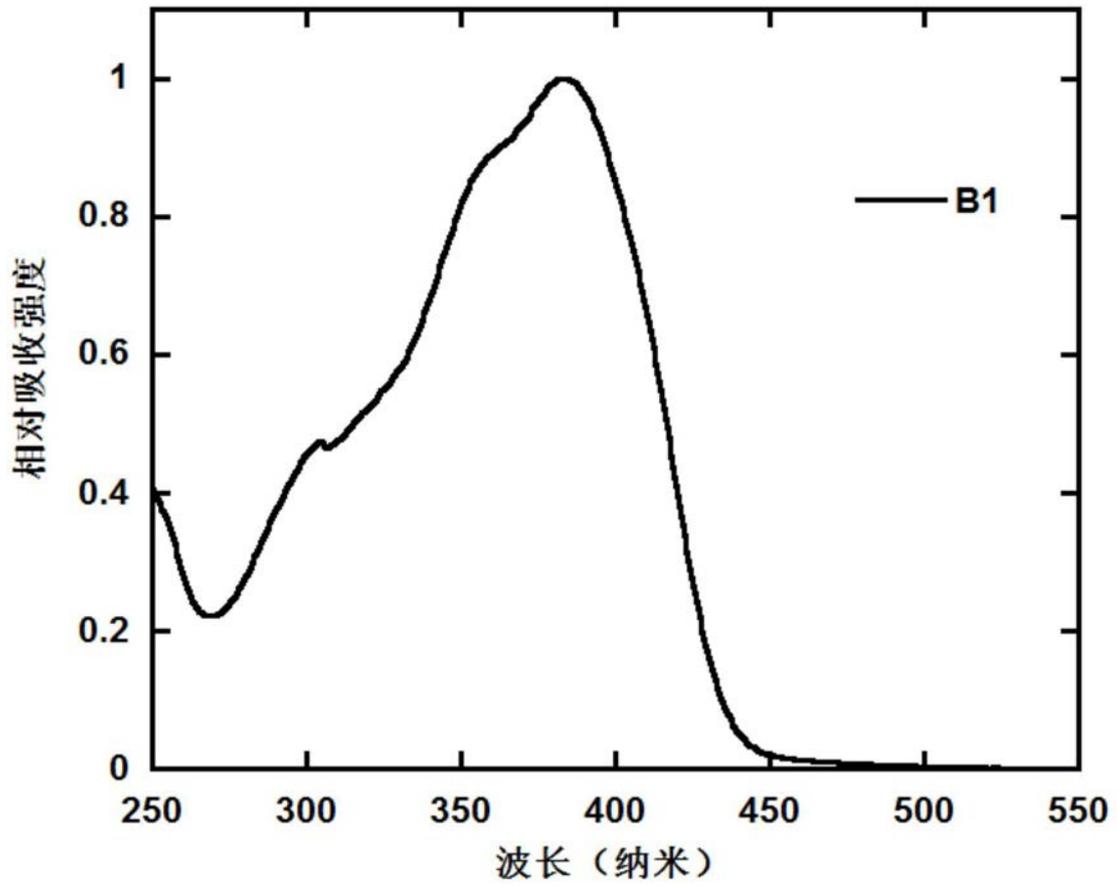


图2

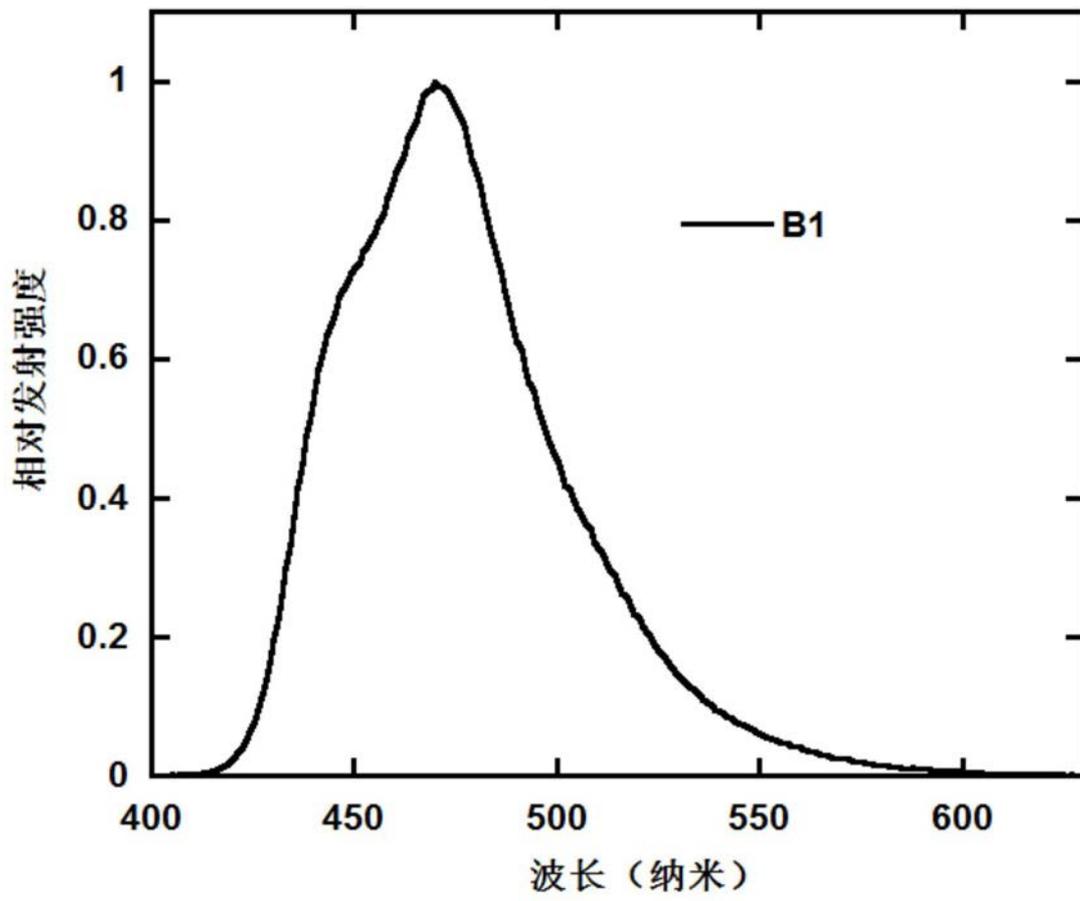


图3

专利名称(译)	一种电致发光材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN109837082A	公开(公告)日	2019-06-04
申请号	CN201711186890.X	申请日	2017-11-24
[标]申请(专利权)人(译)	华南协同创新研究院		
申请(专利权)人(译)	华南协同创新研究院		
当前申请(专利权)人(译)	华南协同创新研究院		
[标]发明人	应磊 胡黎文 黄飞 曹镛		
发明人	应磊 胡黎文 黄飞 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/78 C07D409/14 H01L51/54 H01L51/50		
代理人(译)	李卫东		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一类电致发光材料及其制备方法与应用。其中硫氧茚并苯单元为七元稠环结构，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；并环结构使得硫氧茚并苯单元具有较好的刚性，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硫氧茚并苯单元的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。

