



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105154067 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201510553458. 4

(22) 申请日 2015. 09. 01

(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 苏仕健 刘坤坤 陈东成 彭俊彪  
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 罗啸秋

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 495/10(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

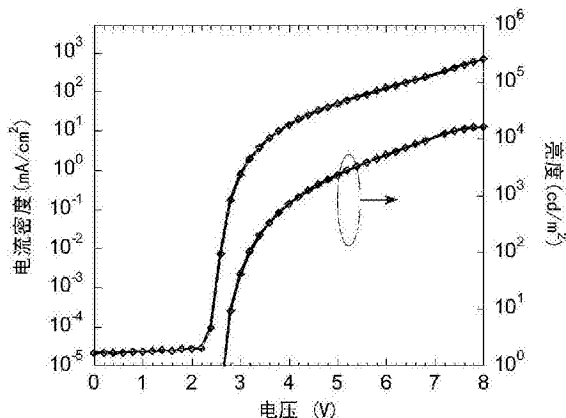
权利要求书6页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

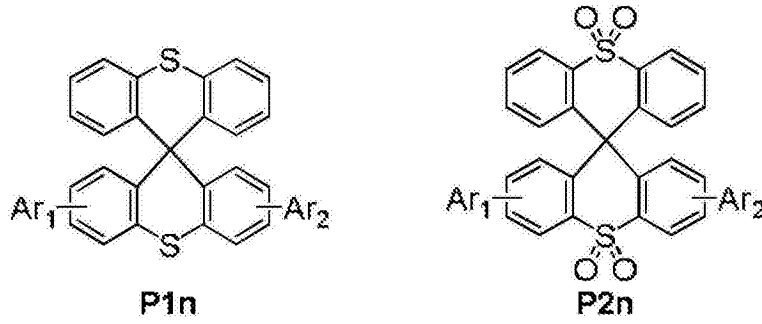
一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料及制备与应用

(57) 摘要

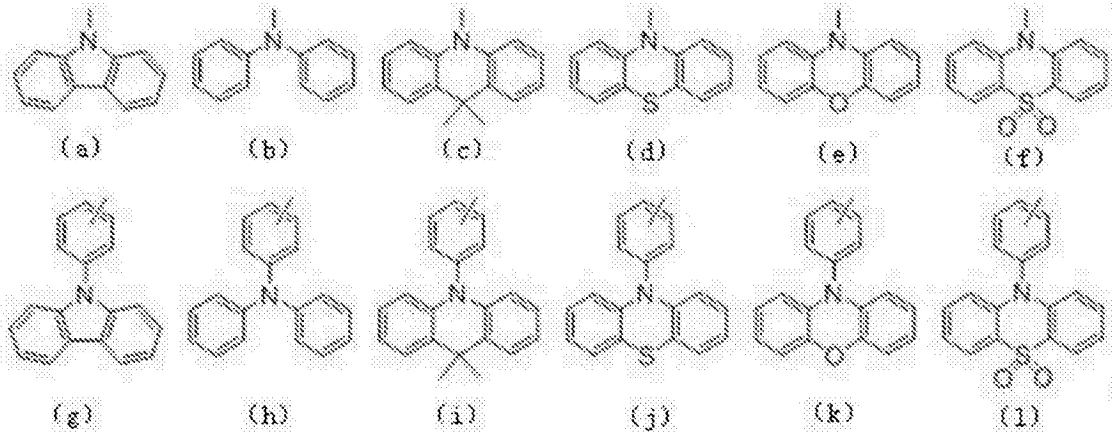
本发明属于有机光电材料技术领域,公开了一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料及制备与应用。本发明的小分子发光材料以螺式双硫杂蒽核为骨架单元,通过改变其两侧连接单元及其数量,可以调节材料的分子量、 $\pi$  共轭性及分子内电荷转移的性质。其中的螺式结构可以调节分子间的堆积方式。本发明材料的制备方法是二苯硫醚和噻吨酮作为最初的反应原料,通过一系列的简单反应得到目标化合物。材料结构单一,分子量确定,在常用溶剂中具有良好的溶解性及成膜性。可以作为空穴传输材料、电子传输材料、以及发光材料应用于 OLED 器件中,从而提高器件性能,对高效能器件的开发具有深远的意义。



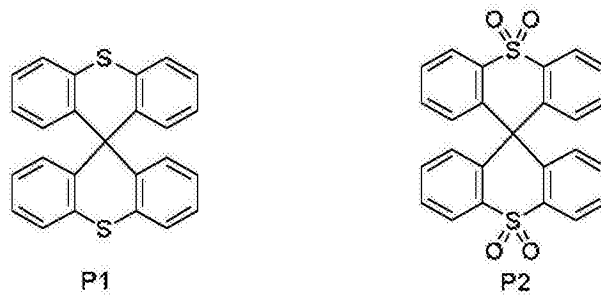
1. 一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料,其特征在於:所述发光材料的分子结构式如 P1n 或 P2n 所示:

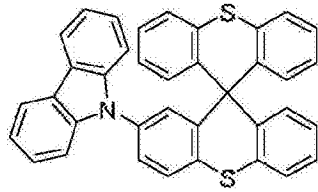


其中:Ar<sub>1</sub>和 Ar<sub>2</sub>为相同或者不相同的氢原子或如下 (a) ~ (l) 式中任一项所示的芳香胺类基团:

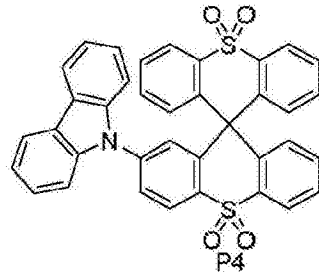


2. 根据权利要求 1 所述的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料,其特征在於:所述的发光材料具有如下 P1 ~ P50 中任一项所示的分子结构式:

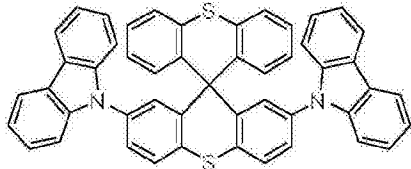




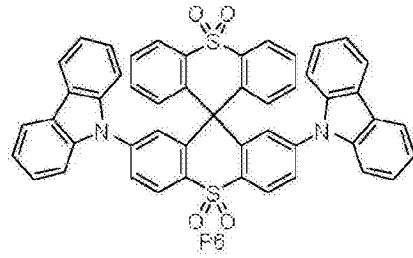
P3



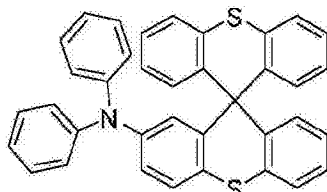
P4



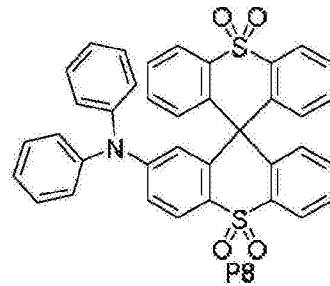
P5



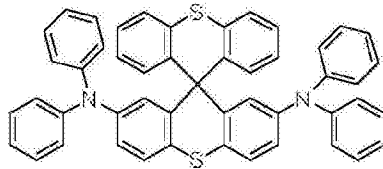
P6



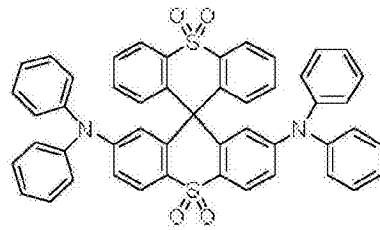
P7



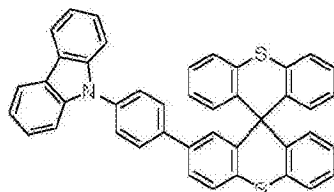
P8



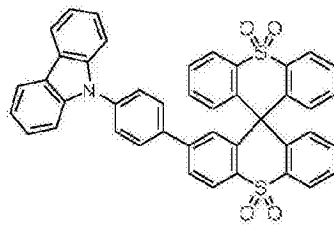
P9



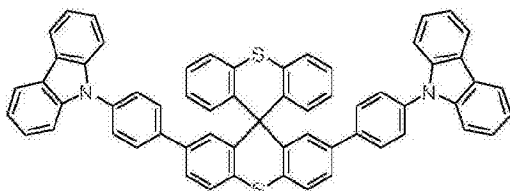
P10



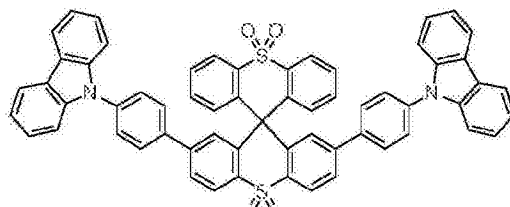
P11



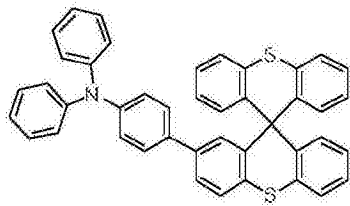
P12



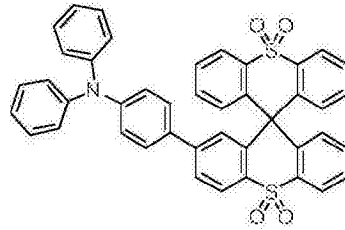
P13



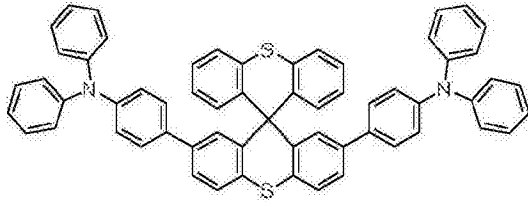
P14



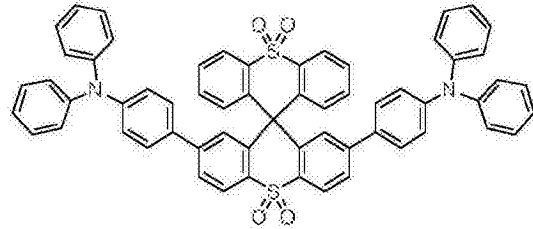
P15



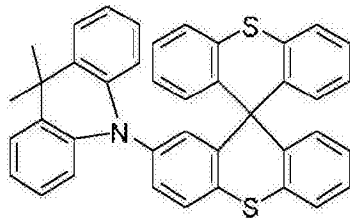
P16



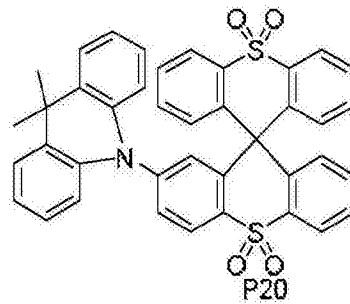
P17



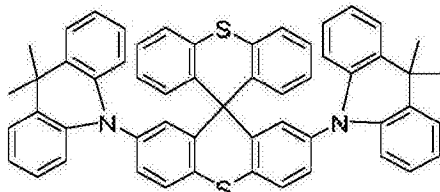
P18



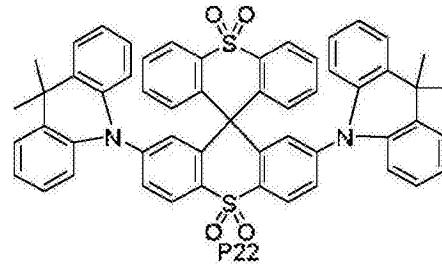
P19



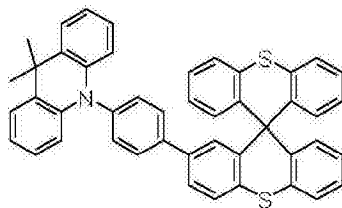
P20



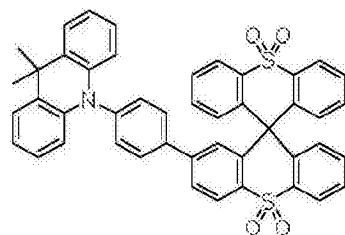
P21



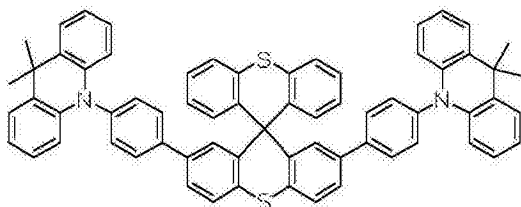
P22



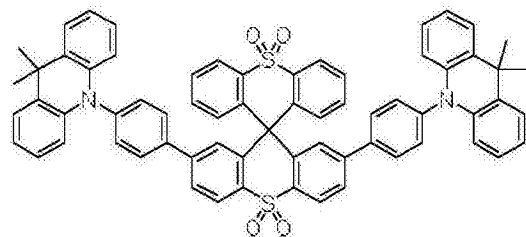
P23



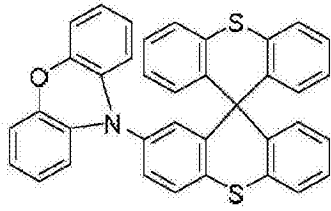
P24



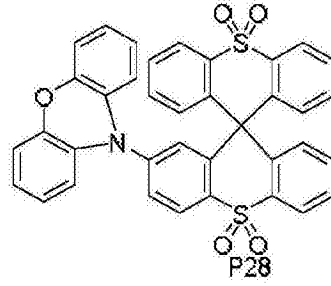
P25



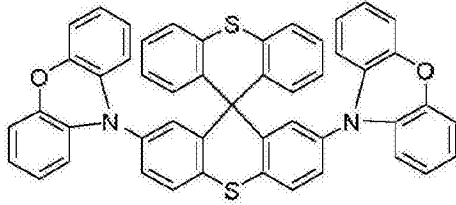
P26



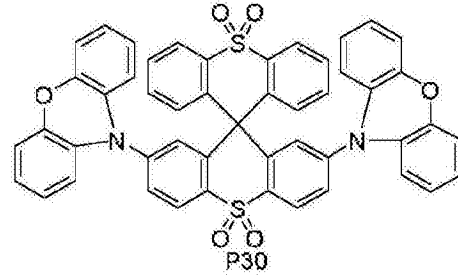
P27



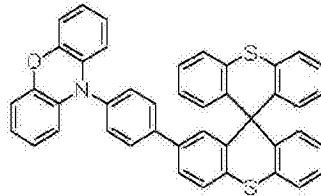
P28



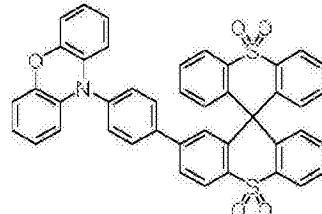
P29



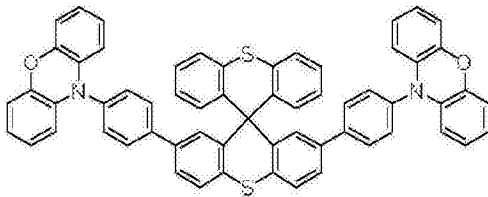
P30



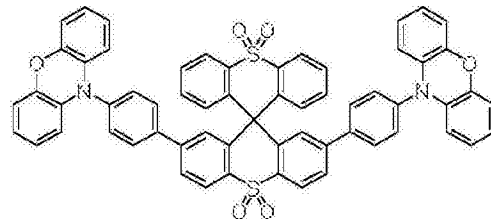
P31



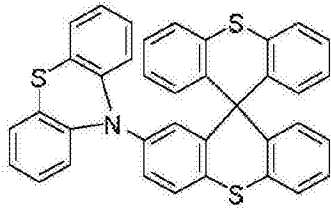
P32



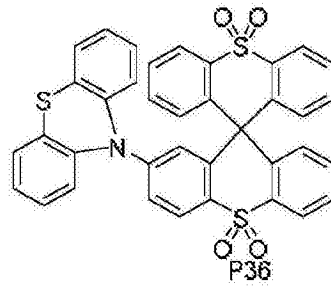
P33



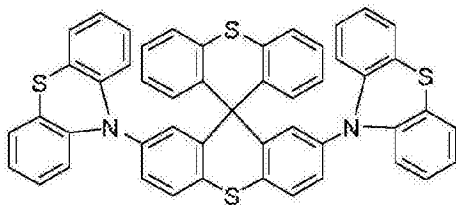
P34



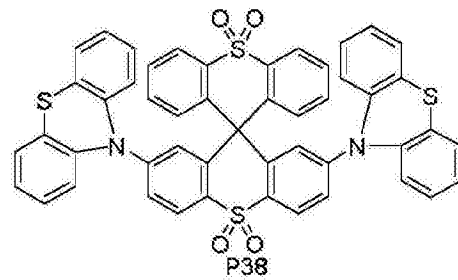
P35



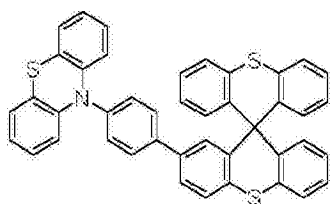
P36



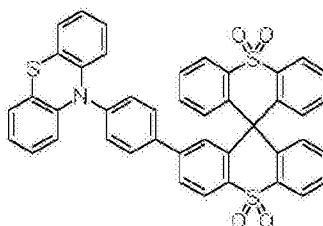
P37



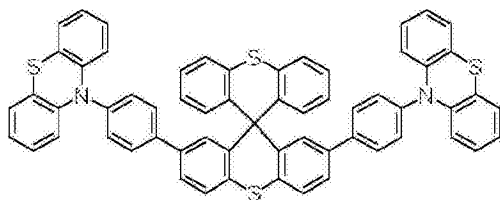
P38



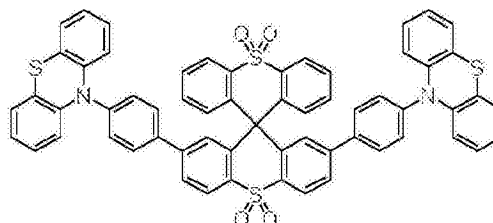
P39



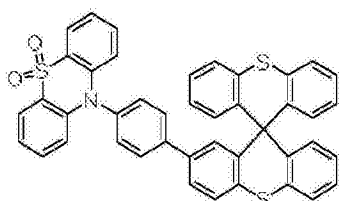
P40



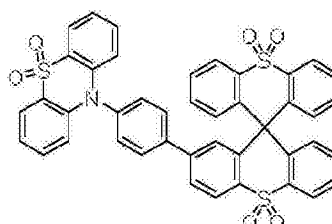
P41



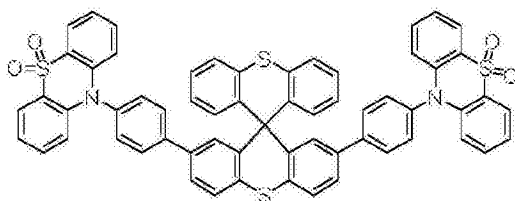
P42



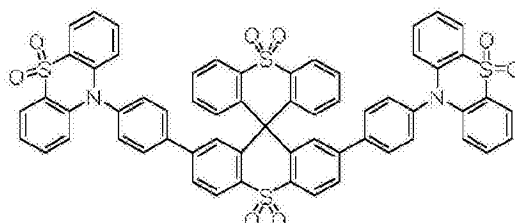
P43



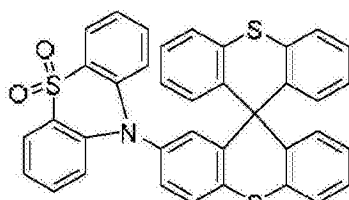
P44



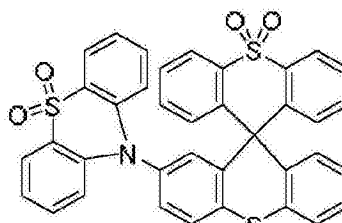
P45



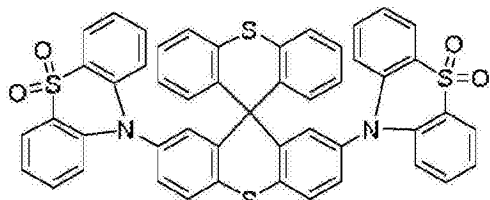
P46



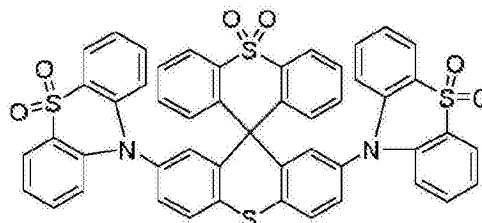
P47



P48



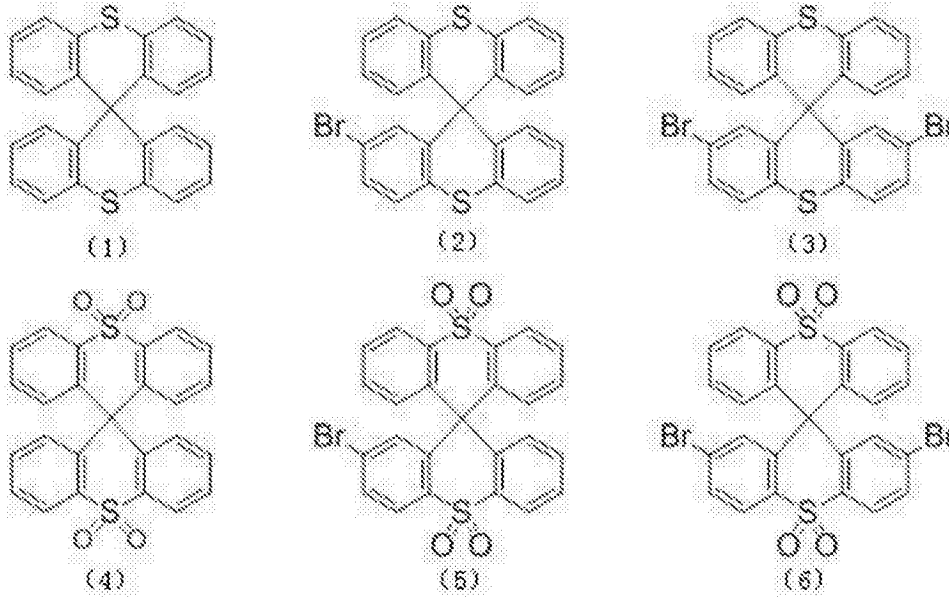
P49



P50

3. 权利要求 1 或 2 所述的一种基于螺式双硫杂萘的小分子发光材料的制备方法, 其特征在于: 所述制备方法是以下 (1) ~ (6) 任一项所示结构式的中间体通过 Suzuki 偶联、

Buchwald-Hartwig 偶联或者铜催化卤代芳烃氨基化反应进行制备；



4. 权利要求1或2所述的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料在有机光电器件中的应用,所述有机光电器件包括基板,以及依次形成在基板上的阳极层、至少一个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、至少一个发光层和电子传输层;其特征在于:所述的空穴传输层、发光层或电子传输层中至少含有一种上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料。

## 一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料及制备与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料技术领域,具体涉及一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料及制备与应用。

### 背景技术

[0002] 为了改善有机电致发光器件的效率和寿命,相比于聚合物而言,发光小分子由于制备步骤少,结构稳定,且不存在多分散的缺点,因而更有可能得到商业化应用。利用小分子进行蒸镀或者溶液加工,制备多层器件已经得到了极大的关注并且取得了巨大的进展。

[0003] 至今有机发光二极管已经取得了长足的进展,通过荧光磷光杂化,我们可以获得器件结构简单效率很高的白光器件。而这种荧光磷光杂化器件的效率很大程度上依赖于荧光的效率,因此发展高效的荧光材料依然具有举足轻重的意义。同时,通过提高空穴、电子迁移率,可以有效的提高器件性能。截止目前,用于有机电致发光器件的发光材料虽然已有很多报道,但是以螺式双硫杂蒽结构为核的有机发光小分子却鲜有报道。

### 发明内容

[0004] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料。

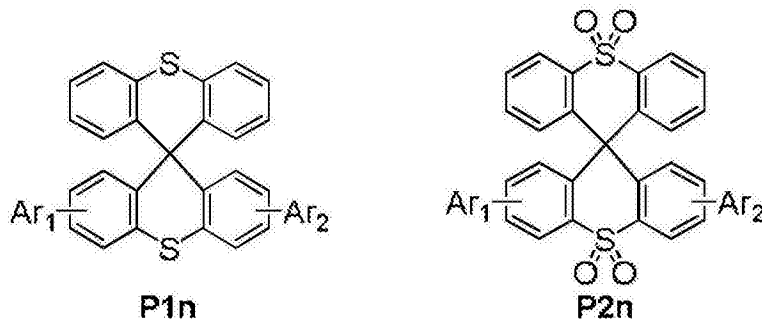
[0005] 本发明的另一目的在于提供上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料的制备方法。

[0006] 本发明的又一目的在于提供上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料在有机光电器件中的应用。

[0007] 本发明目的通过以下技术方案实现:

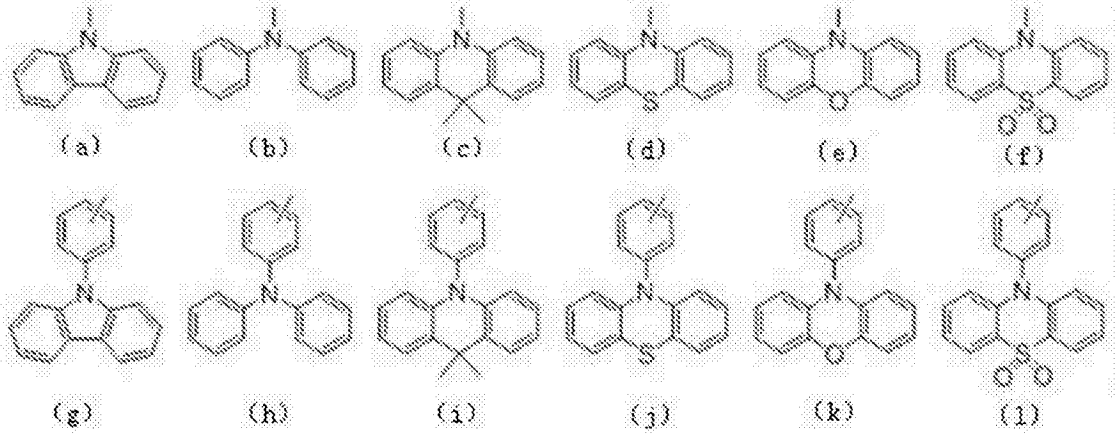
[0008] 一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料,所述发光材料的分子结构式如 P1n 或 P2n 所示:

[0009]



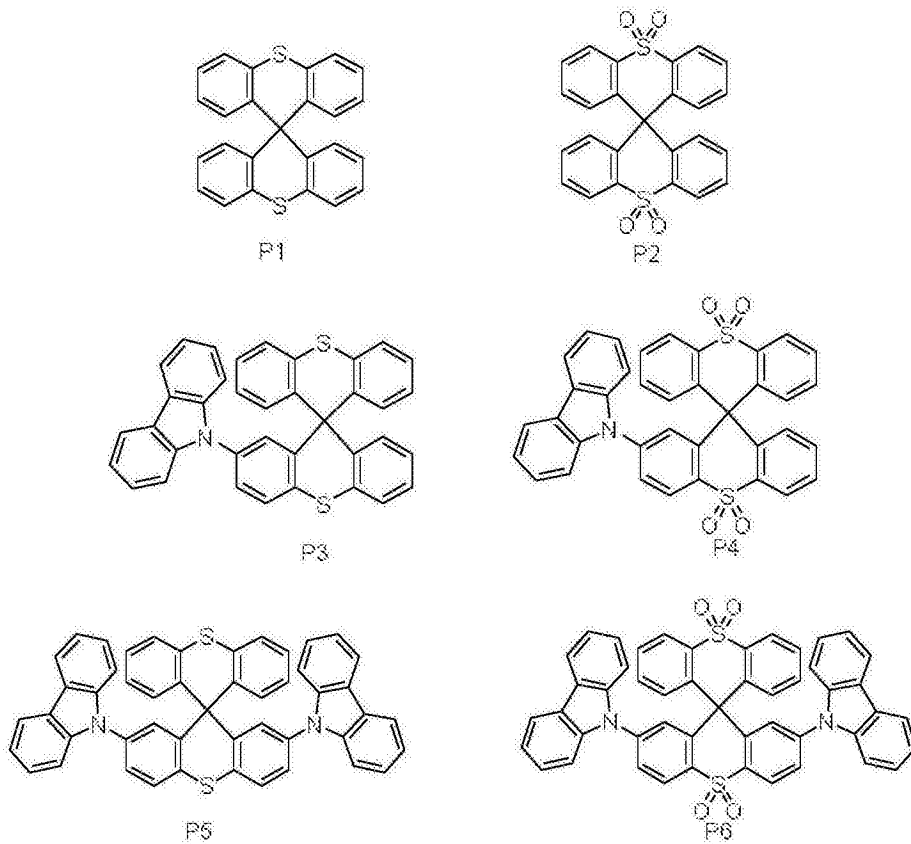
[0010] 其中:Ar<sub>1</sub>和 Ar<sub>2</sub>为相同或者不相同的氢原子或如下(a)~(1)式中任一项所示的芳香胺类基团:

[0011]

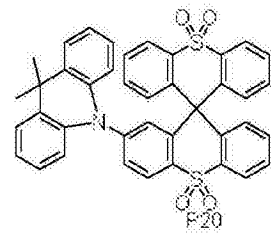
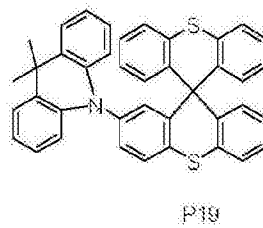
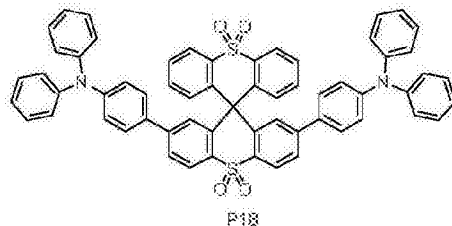
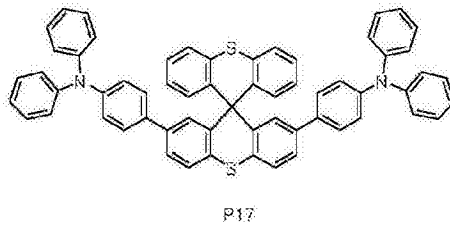
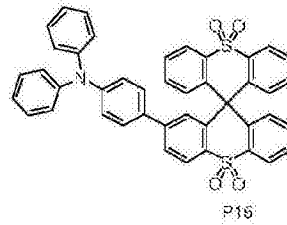
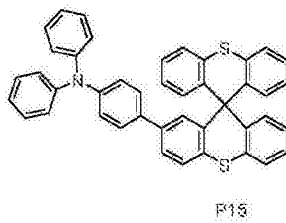
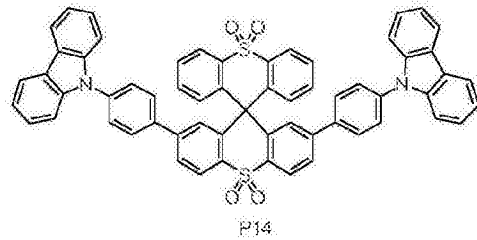
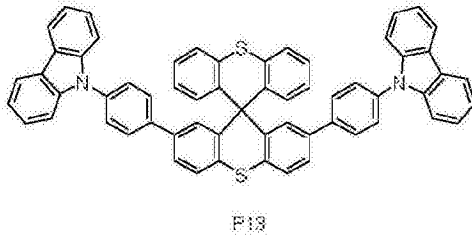
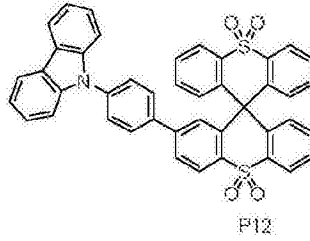
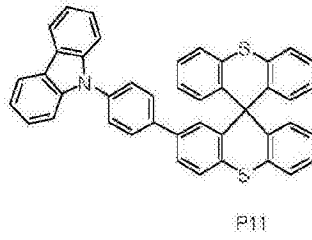
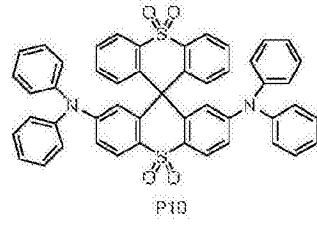
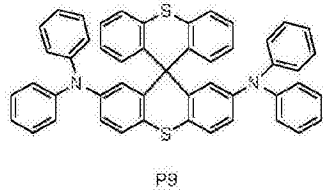
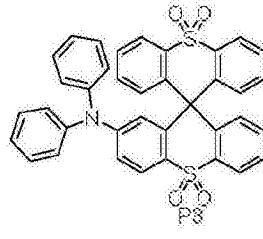
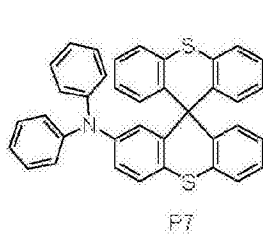


[0012] 优选地,所述的发光材料具有如下 P1 ~ P50 中任一项所示的分子结构式:

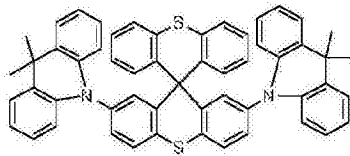
[0013]



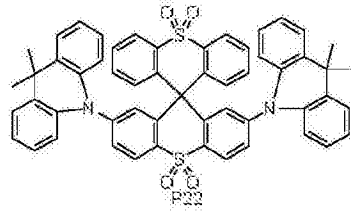
[0014]



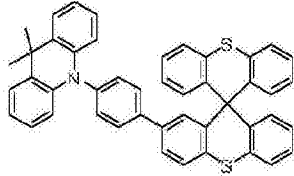
[0015]



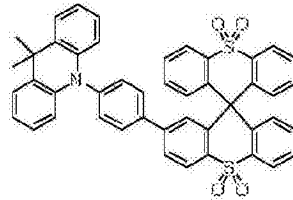
P21



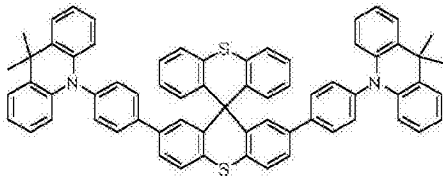
P22



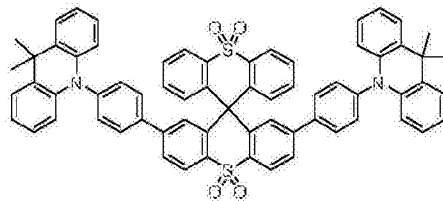
P23



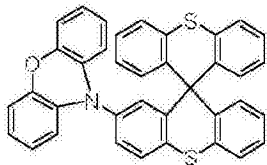
P24



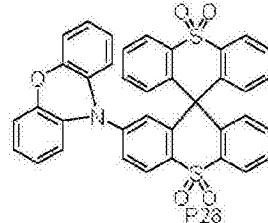
P25



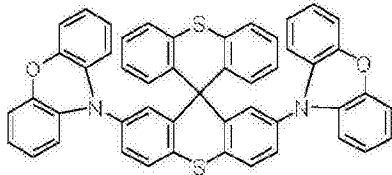
P26



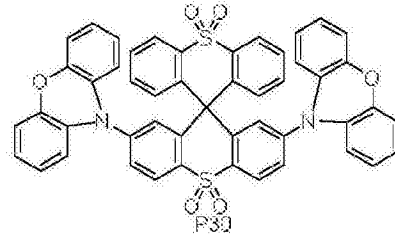
P27



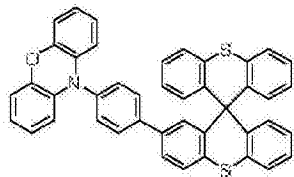
P28



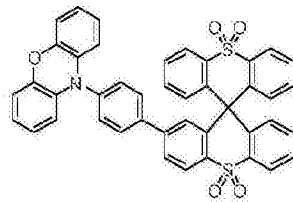
P29



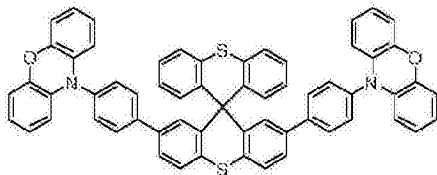
P30



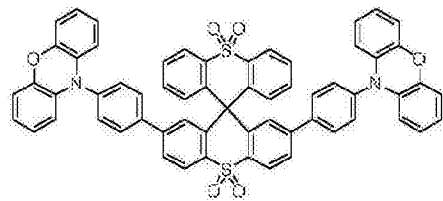
P31



P32

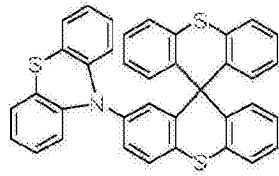


P33

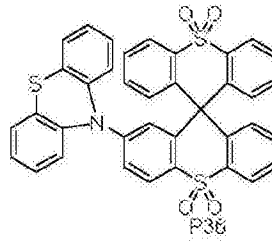


P34

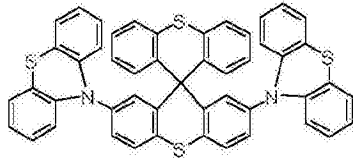
[0016]



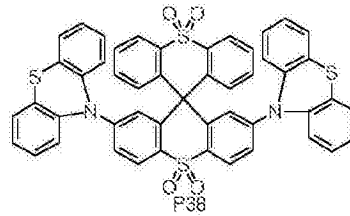
P35



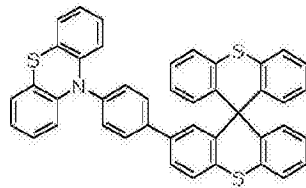
P36



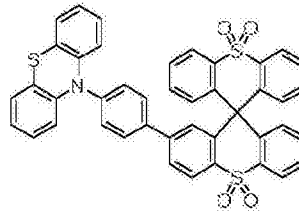
P37



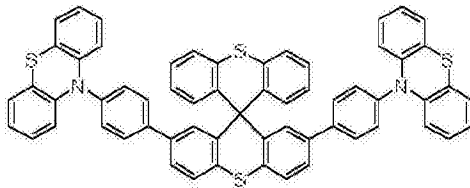
P38



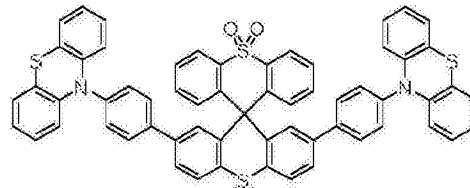
P39



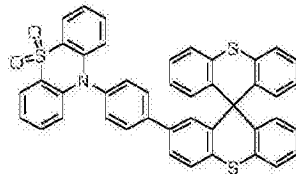
P40



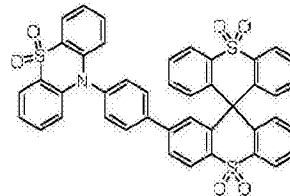
P41



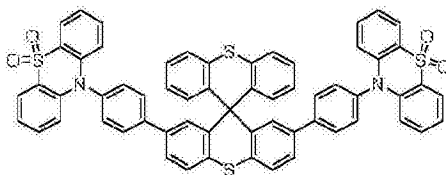
P42



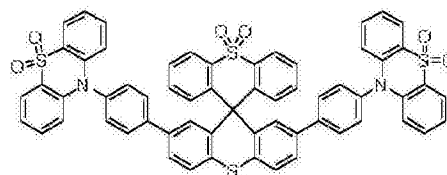
P43



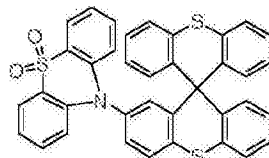
P44



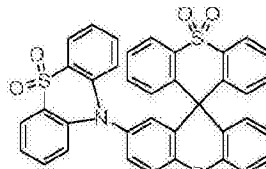
P45



P46

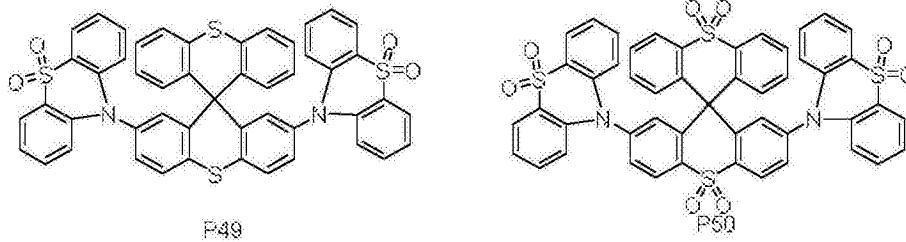


P47



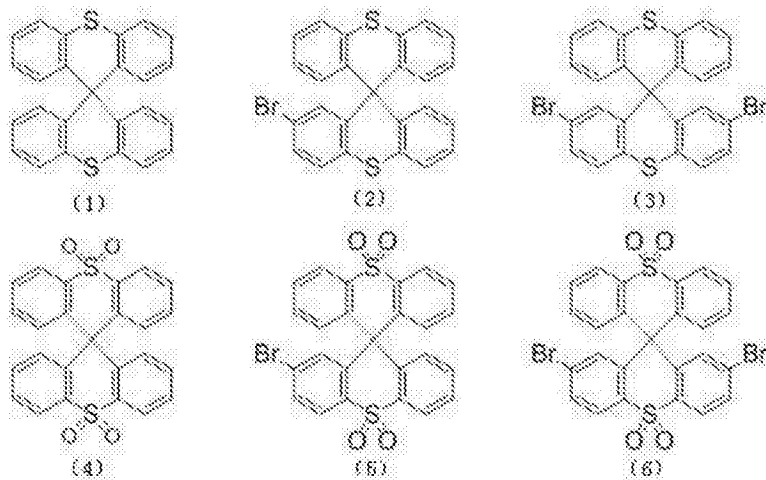
P48

[0017]



[0018] 上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料的制备方法,所述制备方法是以下(1)~(6)任一项所示结构式的中间体通过 Suzuki 偶联、Buchwald-Hartwig 偶联或者铜催化卤代芳烃氨基化反应进行制备;

[0019]



[0020] 上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料在有机光电器件中的应用,所述有机光电器件包括基板,以及依次形成在基板上的阳极层、至少一个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、至少一个发光层和电子传输层;所述的空穴传输层、发光层或电子传输层中至少含有一种上述基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料。

[0021] 本发明的原理为:以螺式双硫杂蒽结构为核的小分子发光材料作为有机光电器件的空穴传输层、发光层或电子传输层材料,并借以硫原子价态的改变进一步改善该材料平衡载流子的能力,从而提高器件的效率及稳定性。

[0022] 本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果:

[0023] (1) 本发明含螺式双硫杂蒽结构的材料结构单一,分子量确定,便于提纯,多次合成再现性好,且便于研究结构-性能的关系;

[0024] (2) 本发明含螺式双硫杂蒽结构的小分子材料具有较好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性;

[0025] (3) 本发明含螺式双硫杂蒽结构的小分子材料可通过改变连接的化学结构有效地调控该材料的共轭长度、亲电性和成膜性;

[0026] (4) 本发明含螺式双硫杂蒽结构的小分子材料可通过改变芳香结构上的修饰基团,进一步改善该材料的载流子传输特性以及基于其的光电器件性能。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明的基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料P18在薄膜状态下的吸收和

发射谱图；

[0028] 图 2 和图 3 分别为本发明实施例 27 所得器件 1 的电流密度 - 电压 - 亮度关系曲线图和电流效率 - 亮度 - 功率效率关系曲线图；

[0029] 图 4 为本发明实施例 27 器件 2 所使用的材料 P2、m-MTDATA、PL-TBRb、PL-m-MTDATA:P2 的薄膜以及 m-MTDATA:P2 (1:1) 掺杂膜的吸收发射谱图；

[0030] 图 5 和图 6 分别为本发明实施例 27 所得器件 2 的电流密度 - 电压 - 亮度关系曲线图和电流效率 - 亮度 - 外量子效率关系曲线图。

## 具体实施方式

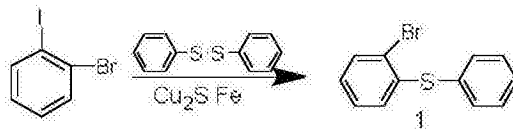
[0031] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

### [0032] 实施例 1

[0033] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P1 的制备：

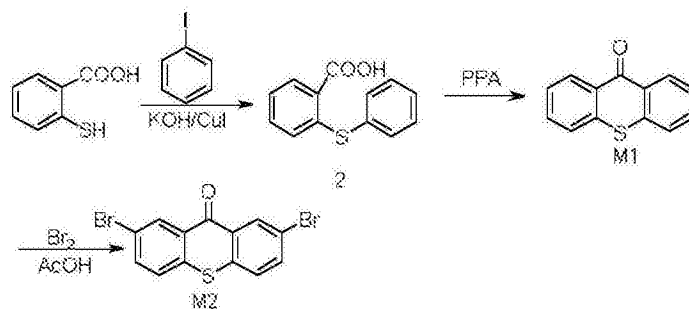
[0034] 2-溴二苯硫醚的合成：将邻溴碘苯 (50mmol, 14.3g)，二苯二硫醚 (16.625mmol, 3.40g)，Cu<sub>2</sub>S (1.194g)，Fe (1.05g)，K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.625g) 溶于 125ml 的 DMSO 中，加热至 120℃，过夜，得到 2-溴二苯硫醚 (3.84g)，产率 93%。<sup>1</sup>H NMR : 7.55-7.59 (m, 1H), 7.36-7.48 (m, 5H), 7.13-7.18 (m, 1H), 7.01-7.07 (m, 1H), 6.92-6.96 (m, 1H)。反应方程式如下：

[0035]



[0036] 2,7-二溴噻吨酮的合成参考发明专利申请公布说明书 (CN 200910048908.9)，其结构式和合成路线如下式所示，中间体 M2 的合成，其结构式和合成路线如下式所示：

[0037]



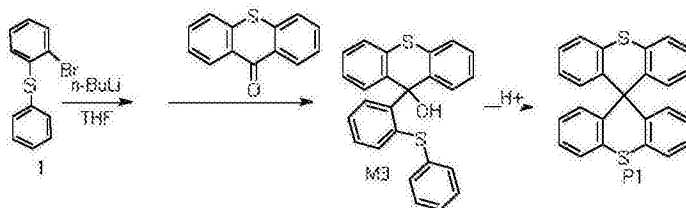
[0038] 上述化合物 2 的制备：将 KOH (5.45g, 97.3mmol) 和 60ml 水配成溶液冷却至室温。氮气保护下，加入巯基水杨酸 (3.0g, 19.6mmol)，加入到 250ml 三口烧瓶中，加入溴化亚铜 (0.167g, 1.16mmol) 室温下搅拌 0.5 小时。然后加反应液加热到 60℃，通过注射器缓慢滴加碘苯 (6.68g, 29.8mmol)，升温至回流，反应 20h。冷却至室温，然后滴加 10ml 浓盐酸滴加完毕后，反应液有大量固体析出，抽滤得黄色固体，水洗的白色固体。少量甲醇洗，真空干燥。产物不纯，不影响下一步，直接进行下一步反应。

[0039] 上述化合物 M1 的制备：氮气保护下，将式 2 所示化合物 (6.53g, 328.4mmol) 和 30ml 多聚磷酸混匀。加热到 150℃，反应 8h，冷却至室温，小心倒入碎冰中，抽滤，100ml 水

洗。烘干,用 2×100ml 二氯甲烷萃取两次,旋干得到灰色固体。烘干 5.55g,产率 95.5%。<sup>1</sup>H NMR :7.4-7.5(m, 2H), 7.6-7.7(m, 4H), 8.6-8.7(m, 2H)。

[0040] 上述 M2 的制备:在氮气气氛下,在 100ml 三颈烧瓶中加入式 M1 所示化合物 9-噻吨酮 (1.0g, 4.72mmol), 加入 20ml 醋酸作为溶剂,于 30min 内滴加溴水 (2.5ml), 回流反应 20 小时。冷却至室温,倒入冰水中,加入亚硫酸钠,搅拌,抽滤,干燥。用柱色谱分离得 0.83g 黄绿色固体。收率为 47%。<sup>1</sup>H NMR:8.70-8.73(s, 2H), 7.67-7.79(dd, 2H), 7.45-7.54(dd, 2H)。

[0041]



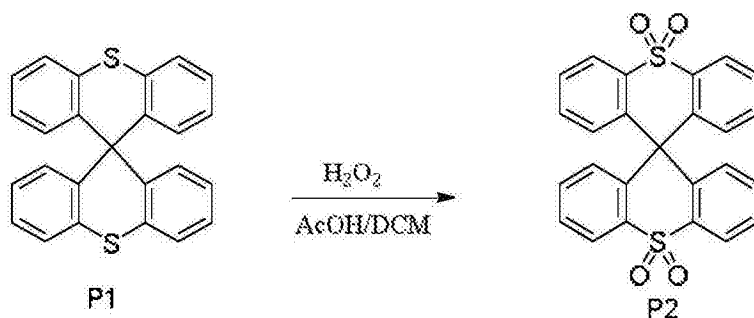
[0042] P1 的制备:于低温反应瓶中,加入化合物 1 (2.65g, 100mmol), 用 60ml THF 溶解,通氮气保护,密封装置后,加液氮冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ , 于 30min 内滴加丁基锂 (1.6M in hexanes, 70ml, 110mmol), 保温 40min, 然后一次性加入 2.2g 噻吨酮的 THF 溶液,之后室温反应过夜。反应完,用旋转蒸发器除去 THF, 二氯甲烷萃取,柱分离出产物醇 M3。将该产物 M3 加入 20ml 醋酸和适量的盐酸,氮气保护,  $80^{\circ}\text{C}$  搅拌过夜,柱分离得到白色固体 22.0g, 产率 82%。<sup>1</sup>H NMR :7.22-7.18(m, 1H), 7.04(dd,  $J = 11.7, 4.4\text{Hz}$ , 2H), 6.92(td,  $J = 7.9, 1.3\text{Hz}$ , 1H)。

[0043] 实施例 2

[0044] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P2 的制备:

[0045] P2 的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0046]



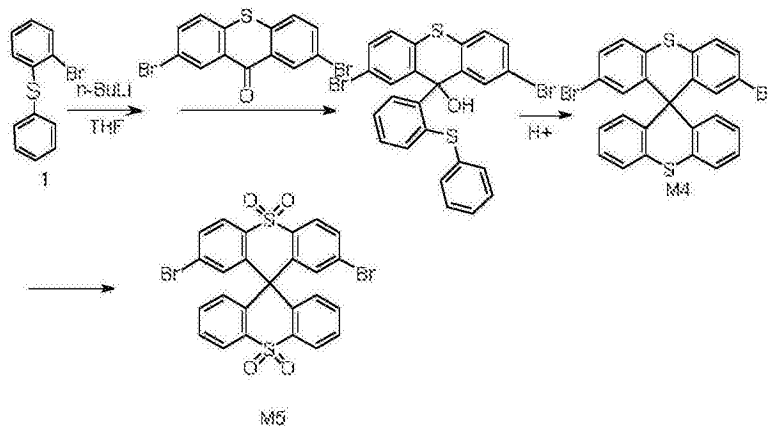
[0047] 将 2.2g P1 用 30ML 二氯甲烷溶解,加入 12ML 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水,  $80^{\circ}\text{C}$  反应过夜,反应完全后,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,固体发上样,石油醚:二氯甲烷 = 2:1 过柱,分离得白色固体 2.3g。产率 88%。<sup>1</sup>H NMR :8.22(dd,  $J = 8.1, 1.1\text{Hz}$ , 1H), 7.54-7.46(m, 1H), 7.42-7.34(m, 1H), 7.04(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 1H)。

[0048] 实施例 3

[0049] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P5 和 P6 的制备:

[0050] 中间产物 M4, M5 的合成:

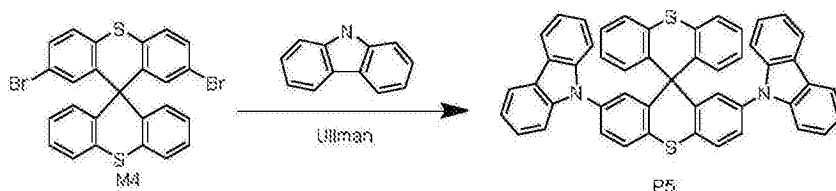
[0051]



[0052] M4 合成方法如实施例 1, 于低温反应瓶中, 加入化合物 1 (2.65g, 100mmol), 用 60ml THF 溶解, 通氮气保护, 密封装置后, 加液氮冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ , 于 30min 内滴加丁基锂 (1.6M in hexanes, 70mL, 110mmol), 保温 40min, 然后一次性加入 2.21g 3,7-二溴噻吨酮的 THF 溶液, 之后室温反应过夜。反应完, 用旋转蒸发仪除去 THF, 二氯甲烷萃取, 柱分离出产物醇 M3。将该产物 M3 加入 20ml 醋酸和适量的盐酸, 氮气保护,  $80^{\circ}\text{C}$  搅拌过夜, 柱分离得到白色固体 0.83g, 产率 81%。 $^1\text{H NMR}$ : 7.22 - 7.18(m, 4H), 7.04(dd,  $J = 11.7, 4.4\text{Hz}$ , 8H), 6.92(td,  $J = 7.9, 1.3\text{Hz}$ , 2H)。

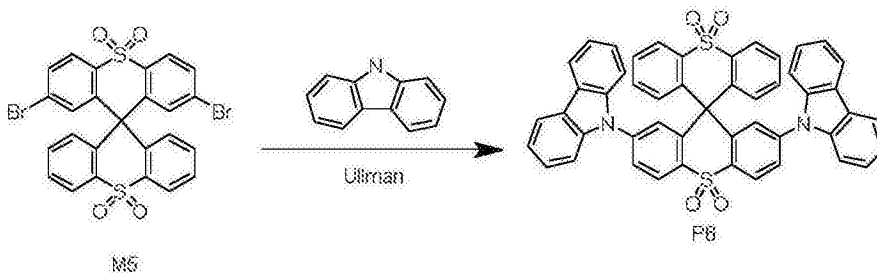
[0053] M5 合成方法如实施例 2, 将 2.0g M4 用 30ML 二氯甲烷溶解, 加入 12ML 醋酸和 3.0ml 30% 双氧水,  $80^{\circ}\text{C}$  反应过夜, 反应完全后, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 固体发上样, 石油醚:二氯甲烷 = 2:1 过柱, 分离得白色固体 2.0g。产率 90%。 $^1\text{H NMR}$ : 8.22(dd,  $J = 8.1, 1.1\text{Hz}$ , 2H), 7.54 - 7.46(m, 4H), 7.42 - 7.34(m, 4H), 7.04(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 4H)。

[0054]



[0055] P5 的合成: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入中间体 M4 (1.02g, 2mmol), 15ml N,N-二甲基丙基脒 (DMPU), 碘化亚铜 (0.31g) 碳酸钾 (0.800g, ) 咪唑 (1.5g, 2.4equ), 18-冠-60.21g, 通气 5min,  $160^{\circ}\text{C}$  下反应 24h。二氯甲烷萃取, 分液, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂, 真空干燥。柱分离得到产物白的固体 0.366g, 产率 27%。

[0056]



[0057] P6 的合成: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入中间体 M5 (1.04g, 2mmol), 15ml

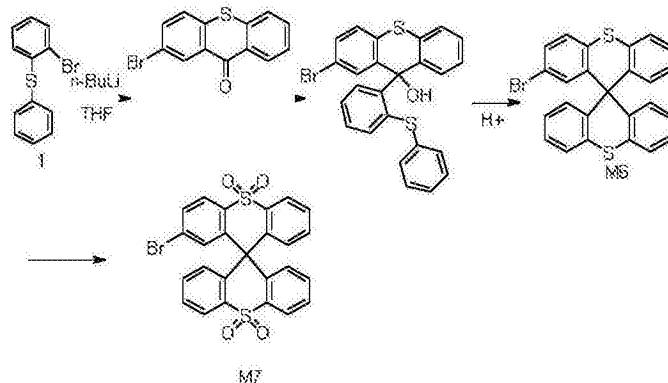
N, N- 二甲基丙烯基脒 (DMPU), 碘化亚铜 (0.31g) 碳酸钾 (0.800g, ) 咪唑 (1.5g, 2.4equ), 18-冠-60.21g, 通气5min, 160℃下反应24h。二氯甲烷萃取, 分液, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂, 真空干燥。柱分离得到产物白的固体0.37g, 产率30%。

[0058] 实施例4

[0059] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料P3和P4的合成。

[0060] 中间产物M6, M7的合成

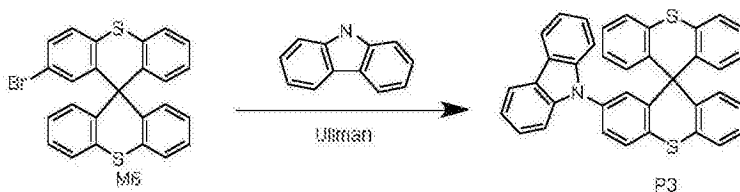
[0061]



[0062] M6合成方法如实施例1, 于低温反应瓶中, 加入化合物1(2.65g, 100mmol), 用60ml THF溶解, 通氮气保护, 密封装置后, 加液氮冷却至-78℃, 于30min内滴加丁基锂(1.6M in hexanes, 70mL, 110mmol), 保温40min, 然后一次性加入1.86g 3-溴噻吨酮的THF溶液, 之后室温反应过夜。反应完, 用旋转蒸发仪除去THF, 二氯甲烷萃取, 柱分离出产物醇M3。将该产物M3加入20ml醋酸和适量的盐酸, 氮气保护, 80℃搅拌过夜, 柱分离得到白色固体0.65g, 产率81%。

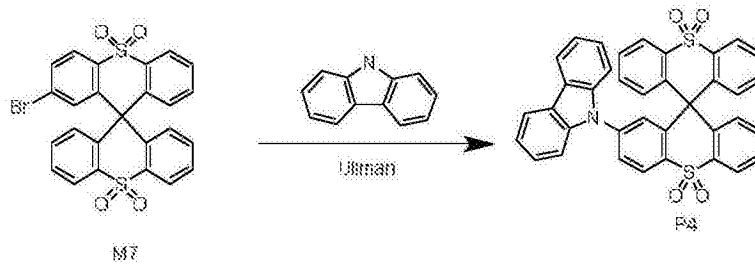
[0063] M7合成方法如实施例2, 将2.0g M6用30ML二氯甲烷溶解, 加入12ML醋酸和3.0ml30%双氧水, 80℃反应过夜, 反应完全后, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 固体发上样, 石油醚:二氯甲烷=2:1过柱, 分离得白色固体2.0g。产率91%。

[0064]



[0065] P3的合成: 在氮气气氛下, 往100ml烧瓶中加入中间体M6(1.02g, 2mmol), 15ml N, N-二甲基丙烯基脒 (DMPU), 碘化亚铜 (0.31g), 碳酸钾 (0.800g), 咪唑 (0.735g, 1.2equ), 18-冠-60.21g, 通气5min, 160℃下反应24h。二氯甲烷萃取, 分液, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂, 真空干燥。柱分离得到产物白的固体0.40g, 产率30%。

[0066]

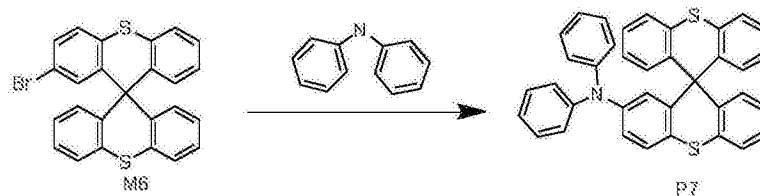


[0067] P4的合成方法如P3:在氮气气氛下,往100ml烧瓶中加入中间体M7(1.02g, 2mmol), 15ml N,N-二甲基丙烯基脲(DMPU), 碘化亚铜(0.31g), 碳酸钾(0.800g), 咔唑(0.735g, 1.2equ), 18-冠-60.21g, 通气5min, 160°C下反应24h。二氯甲烷萃取, 分液, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 所得的滤液在减压下除去溶剂, 真空干燥。柱分离得到产物白色固体0.60, 产率40%。

[0068] 实施例5

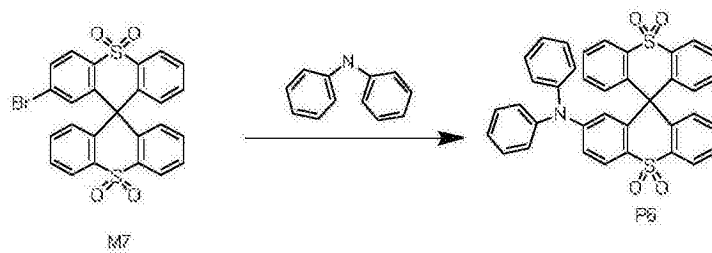
[0069] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料P7和P8的合成:

[0070]



[0071] P7的合成:在氮气保护下,向三口烧瓶中加入100ml甲苯,0.90g中间体M6(2mmol), 0.42g二苯胺(2.5mmol), 在搅拌下加入0.3g叔丁基醇钠, 再加入20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (双二苄基丙酮钯), 再加入10%三叔丁基正己烷溶液, 加热回流, 反应过夜。降温, 用二氯甲烷萃取有机相, 旋干, 过柱。得白色固体产物0.83g, 产率78%。

[0072]

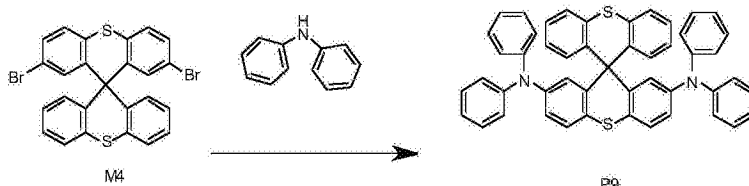


[0073] P8的合成:在氮气保护下,向三口烧瓶中加入100ml甲苯,0.93g中间体M7(2mmol), 0.42g二苯胺(2.5mmol), 在搅拌下加入0.3g叔丁基醇钠, 再加入20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (双二苄基丙酮钯), 再加入10%三叔丁基正己烷溶液, 加热回流, 反应过夜。降温, 用二氯甲烷萃取有机相, 旋干, 过柱。得白色固体产物0.85g, 产率80%。

[0074] 实施例6

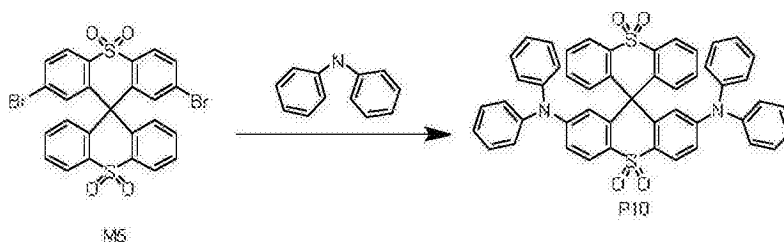
[0075] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料P9和P10的合成:

[0076]



[0077] P9 的合成：在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，0.90g 中间体 M4 (2mmol)，0.84g 二苯胺 (5mmol)，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 1.3g，产率 78%。

[0078]

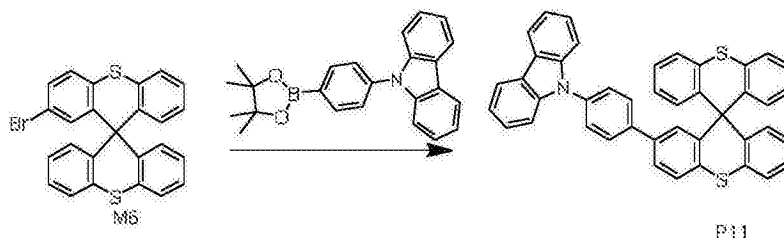


[0079] P10 的合成：在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，0.90g 中间体 M5 (2mmol)，0.42g 二苯胺 (5mmol)，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得白色固体产物 1.32g，产率 80%。

[0080] 实施例 7

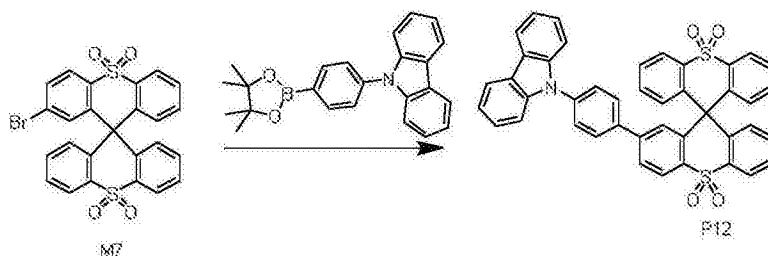
[0081] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P11 和 P12 的合成：

[0082]



[0083] P11 的合成：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml，乙醇 8ml，2M 的碳酸钾水溶液 5ml，M6 (0.50g, 1.5mmol)，咪唑苯硼酸酯 0.73g (1.2equ)，室温搅拌，然后加入三苯基磷钯催化剂，96℃ 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，分离得白色固体 0.70g，产率 80%。

[0084]



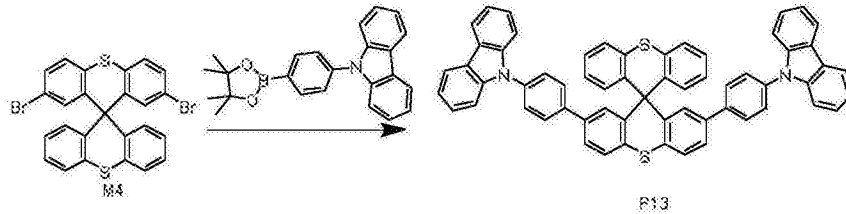
[0085] P12 的合成：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml，乙醇 8ml，2M 的碳酸钾

水溶液 5ml, M6 (0.50g, 1.5mmol), 咪唑苯硼酸酯 0.73g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 分离得白色固体 0.70g, 产率 80%。

[0086] 实施例 8

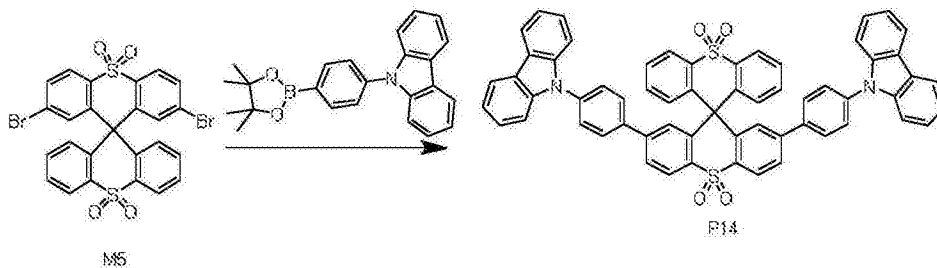
[0087] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P13 和 P14 的合成:

[0088]



[0089] P13 合成方法如 P11: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 咪唑苯硼酸酯 1.43g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 得到白色固体 1.05g, 产率 81%。

[0090]

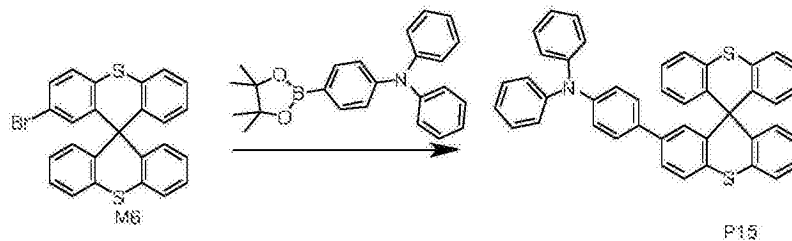


[0091] P14 的合成方法如 P12, 得到白色固体 1.08g, 产率 80%。

[0092] 实施例 9

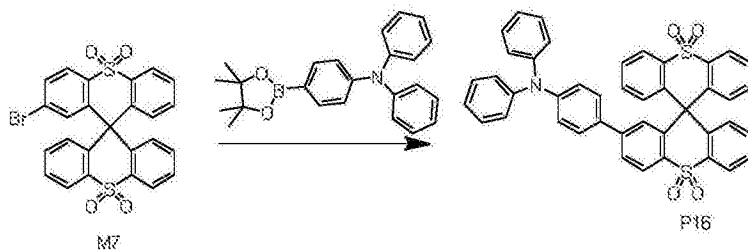
[0093] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P15 和 P16 的合成:

[0094]



[0095] P15 的合成: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M6 (0.50g, 1.5mmol), 三苯胺硼酸酯 0.73g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 分离得白色固体 0.70g, 产率 80%。

[0096]

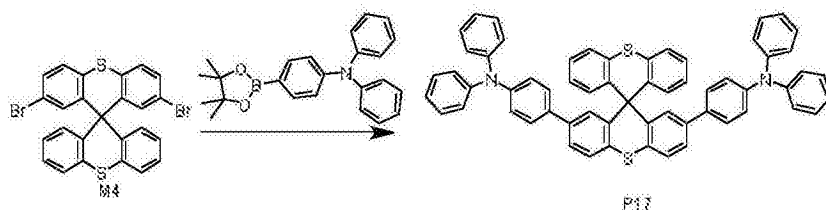


[0097] P16 的合成方法如 P15, 得到白色固体 1.00g, 产率 80%。

[0098] 实施例 10

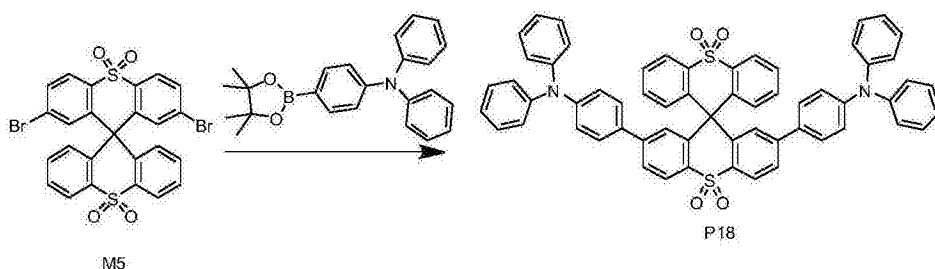
[0099] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P17 和 P18 的合成：

[0100]



[0101] P17 的合成方法如 P15: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 三苯胺硼酸酯 1.40g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃ 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 得到白色固体 1.10g, 产率 85%。

[0102]

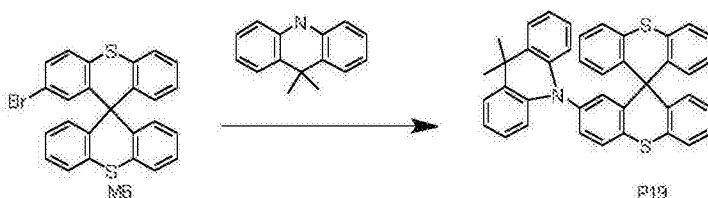


[0103] P18 的合成方法如 P15, 得到白色固体 1.00g, 产率 85%。

[0104] 实施例 11

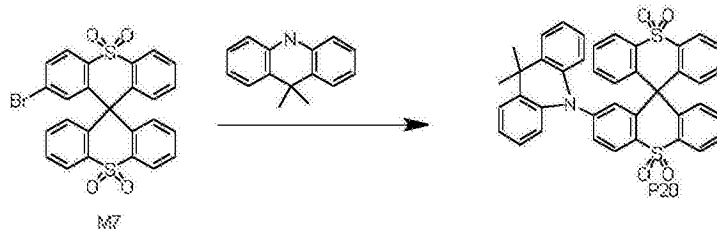
[0105] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P19 和 P20 的合成：

[0106]



[0107] P19 的合成如 P7: 在氮气保护下, 向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯, 0.90g 中间体 M6 (2mmol), 0.42g 吡啶 (2.5mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠, 再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苯基丙酮钯), 再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液, 加热回流, 反应过夜。降温, 用二氯甲烷萃取有机相, 旋干, 过柱。得到白色固体 0.65g, 产率 70%。

[0108]

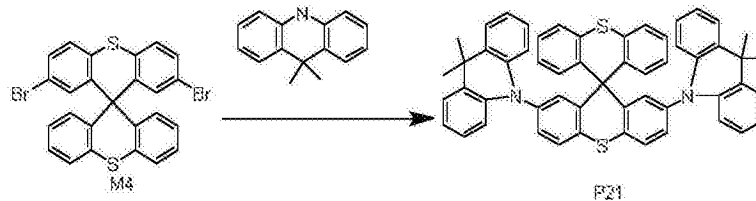


[0109] P20 的合成如 P19, 得到白色固体 0.68g, 产率 74%。

[0110] 实施例 12

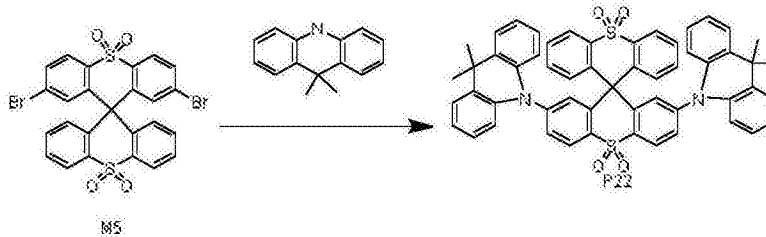
[0111] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P21 和 P21 的合成：

[0112]



[0113] P21 的合成如 P19: 在氮气保护下, 向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯, 0.90g 中间体 M6 (2mmol), 0.84g 吡啶 (2.5mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠, 再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯), 再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液, 加热回流, 反应过夜。降温, 用二氯甲烷萃取有机相, 旋干, 过柱。得到白色固体 1.00g, 产率 84%。

[0114]

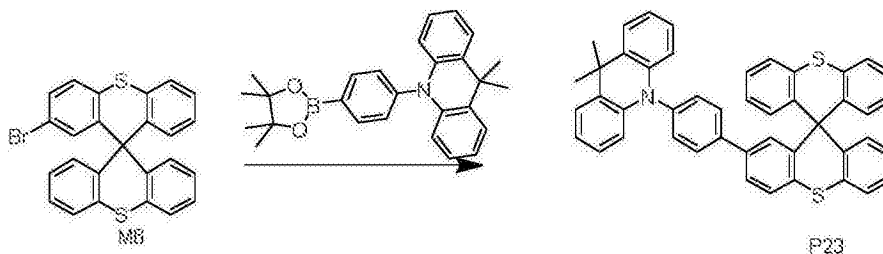


[0115] P22 的合成如 P19, 得到白色固体 1.03g, 产率 86%。

[0116] 实施例 13

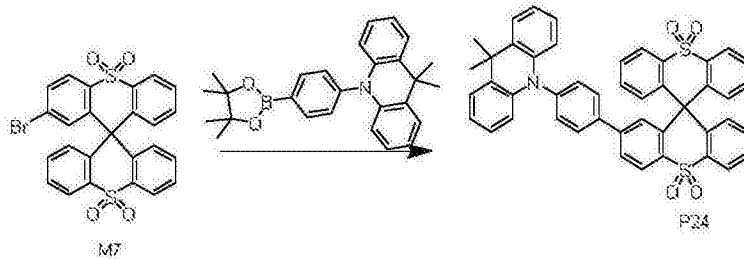
[0117] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P23 和 P24 的合成：

[0118]



[0119] P23 的合成: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M6 (0.50g, 1.5mmol), 吡啶硼酸酯 0.73g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃ 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 分离得白色固体 0.70g, 产率 80%。

[0120]

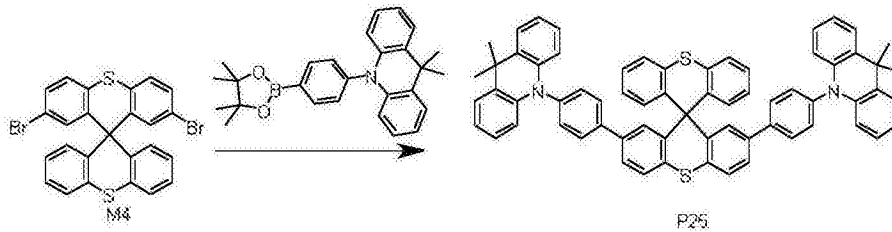


[0121] P24 合成方法如 P23, 得到白色固体 0.70g, 产率 79%。

[0122] 实施例 14

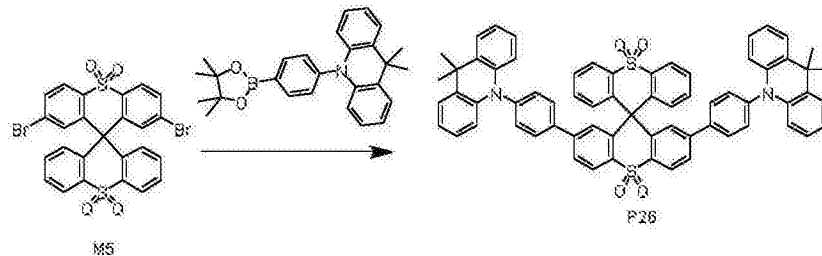
[0123] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P25 和 P26 的合成：

[0124]



[0125] P25 的合成方法：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 吡啶硼酸酯 1.40g (1.2equ), 室温搅拌，然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃ 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，得到白色固体 1.00g, 产率 84%。

[0126]

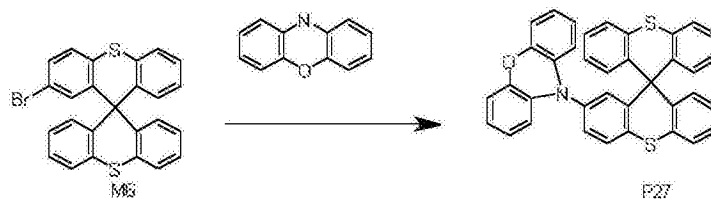


[0127] P26 的合成如 P25, 得到白色固体 1.03g, 产率 86%。

[0128] 实施例 15

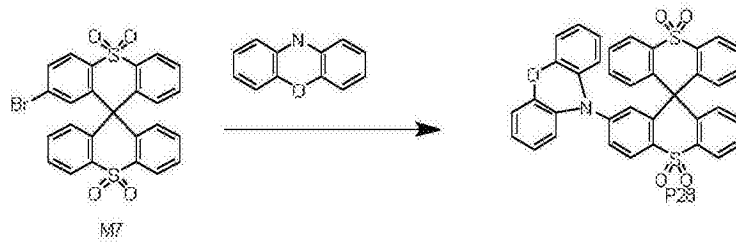
[0129] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P27 和 P28 的合成：

[0130]



[0131] P27 的合成：在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯, 0.90g 中间体 M6 (2mmol), 0.40g 吩恶嗪 (2.5mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得到白色固体 0.65g, 产率 60%。

[0132]

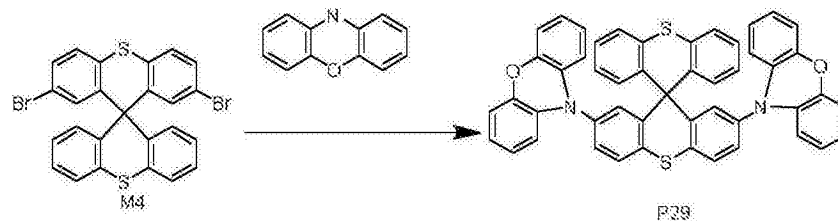


[0133] P28 的合成如 P27, 得到白色固体 0.68g, 产率 63%。

[0134] 实施例 16

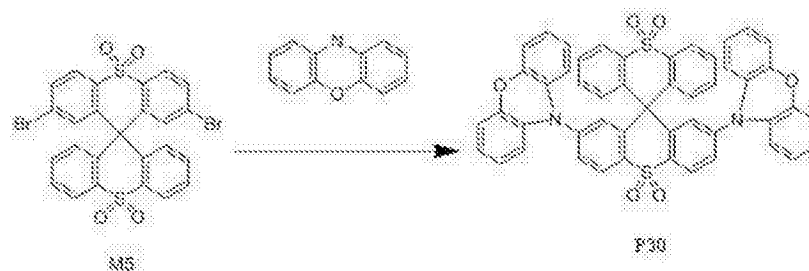
[0135] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P29 和 P30 的合成：

[0136]



[0137] P29 的合成：在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯，0.90g 中间体 M6(2mmol)，0.84g 吩恶嗪 (2.5mmol)，在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得到白色固体 1.00g，产率 62%。

[0138]

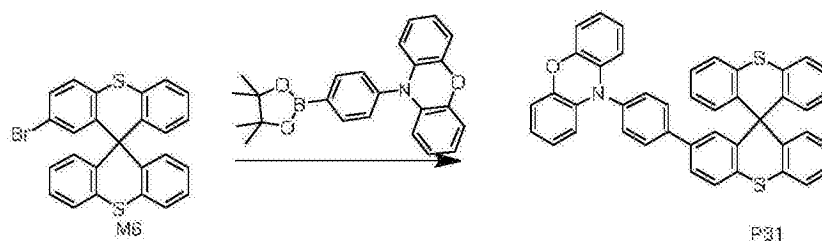


[0139] P30 的合成如 P29, 得到白色固体 1.02g, 产率 58%。

[0140] 实施例 17

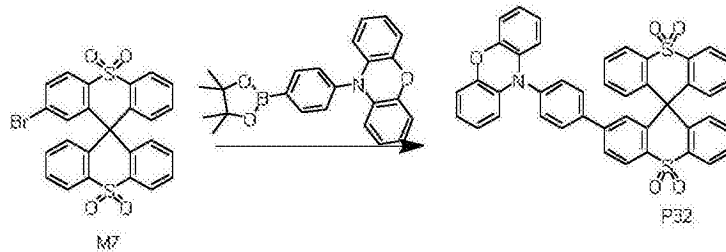
[0141] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P31 和 P32 的合成：

[0142]



[0143] P31 的合成：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml，乙醇 8ml，2M 的碳酸钾水溶液 5ml，M6(0.50g, 1.5mmol)，吩恶嗪硼酸酯 0.73g(1.2equ)，室温搅拌，然后加入三苯基磷钯催化剂，96℃ 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，分离得白色固体 0.70g，产率 80%。

[0144]

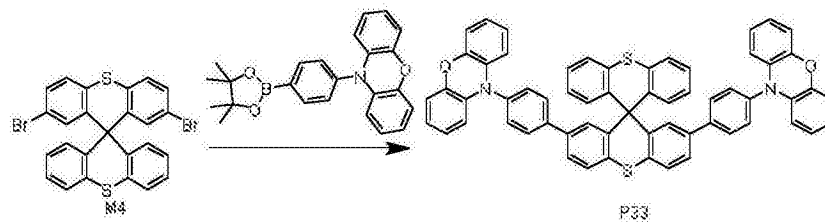


[0145] P32 合成方法如 P31, 得到白色固体 0.70g, 产率 79%。

[0146] 实施例 18

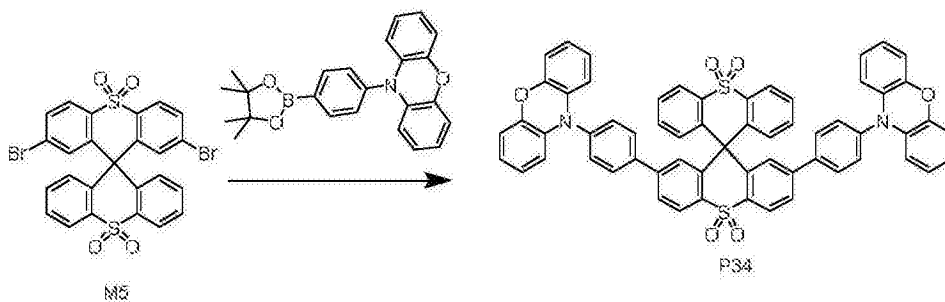
[0147] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P33 和 P34 的合成：

[0148]



[0149] P33 的合成方法：在氮气气氛下，往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 吩恶嗪硼酸酯 1.40g (1.2equ), 室温搅拌，然后加入三苯基磷钯催化剂, 96℃ 回流 24 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥，得到白色固体 1.00g, 产率 84%。

[0150]

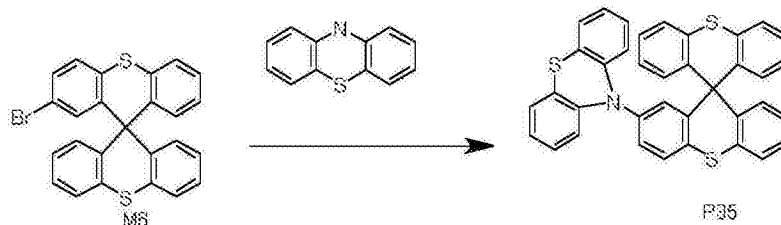


[0151] P34 的合成如 P33, 得到白色固体 1.03g, 产率 86%。

[0152] 实施例 19

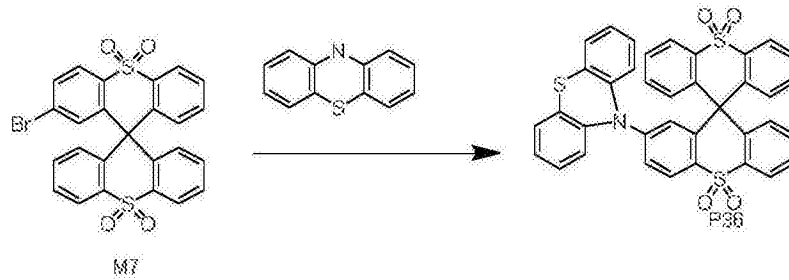
[0153] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P35 和 P36 的合成：

[0154]



[0155] P35 的合成：在氮气保护下，向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯, 0.90g 中间体 M6 (2mmol), 0.40g 吩噻嗪 (2.5mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠，再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯)，再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液，加热回流，反应过夜。降温，用二氯甲烷萃取有机相，旋干，过柱。得到白色固体 0.68g, 产率 60%。

[0156]

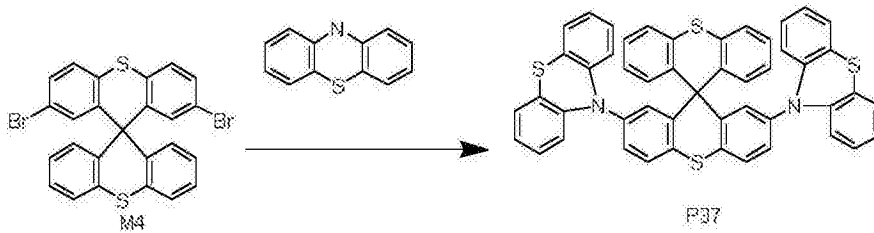


[0157] P36 的合成如 P35, 得到白色固体 0.70g, 产率 62%。

[0158] 实施例 20

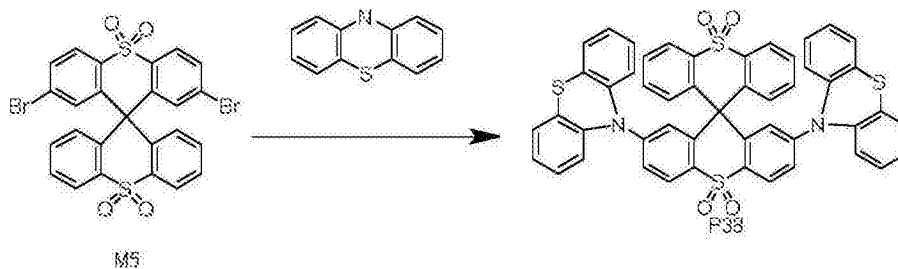
[0159] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P37 和 P38 的合成：

[0160]



[0161] P37 的合成在氮气保护下, 向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯, 0.90g 中间体 M6 (2mmol), 0.84g 吩噻嗪 (2.5mmol), 在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠, 再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯), 再加入 10% 三叔丁基正己烷溶液, 加热回流, 反应过夜。降温, 用二氯甲烷萃取有机相, 旋干, 过柱。得到白色固体 1.00g, 产率 62%。

[0162]

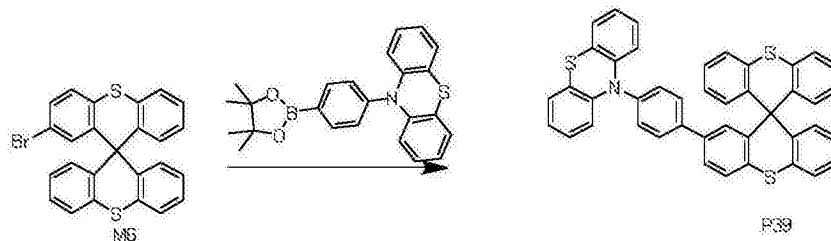


[0163] P38 的合成如 P38, 得到白色固体 1.02g, 产率 58%。

[0164] 实施例 21

[0165] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P39 和 P40 的合成：

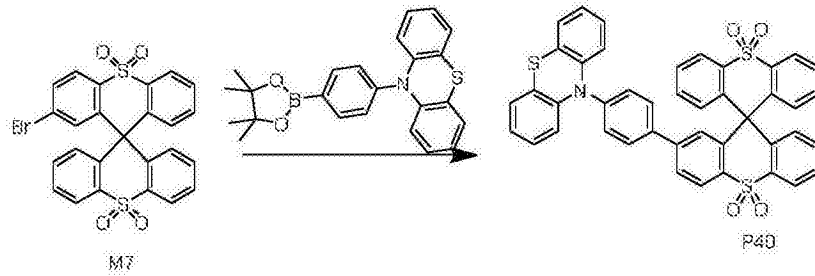
[0166]



[0167] P39 的合成: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M6 (0.50g, 1.5mmol), 吩噻嗪硼酸酯 0.73g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯

基磷钯催化剂, 96°C 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 分离得白色固体 0.73g, 产率 80%。

[0168]

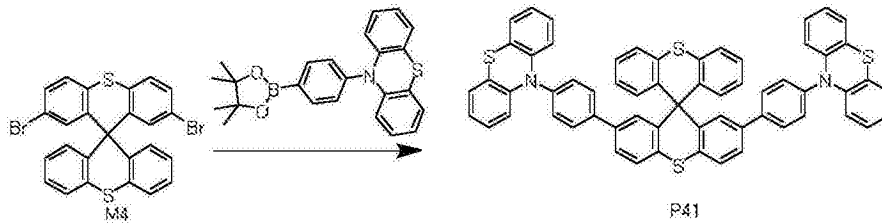


[0169] P40 的合成方法如 P39, 得到白色固体 0.70g, 产率 79%。

[0170] 实施例 22

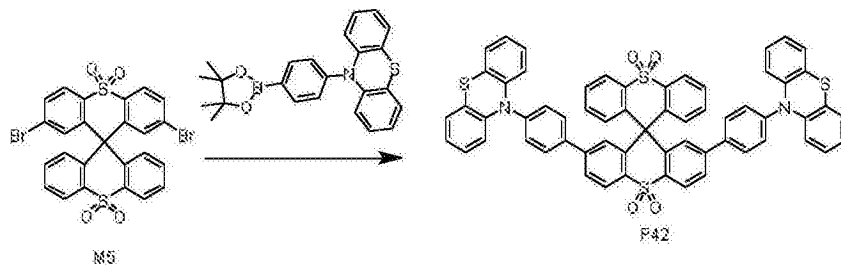
[0171] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P41 和 P42 的合成:

[0172]



[0173] P41 的合成方法: 在氮气气氛下, 往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml, 乙醇 8ml, 2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 吩噻嗪硼酸酯 1.40g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂, 96°C 回流 24 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 得到白色固体 1.02g, 产率 84%。

[0174]

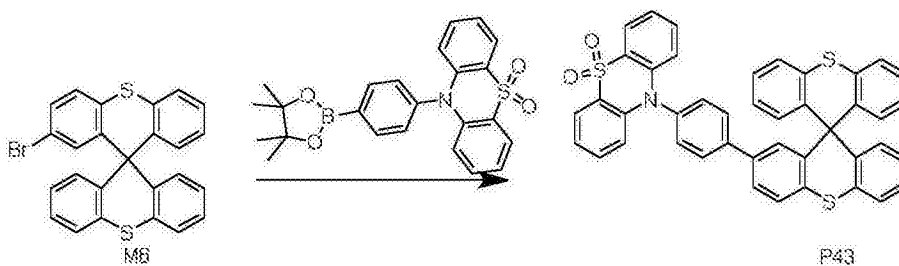


[0175] P42 的合成如 P41, 得到白色固体 1.05g, 产率 86%。

[0176] 实施例 23

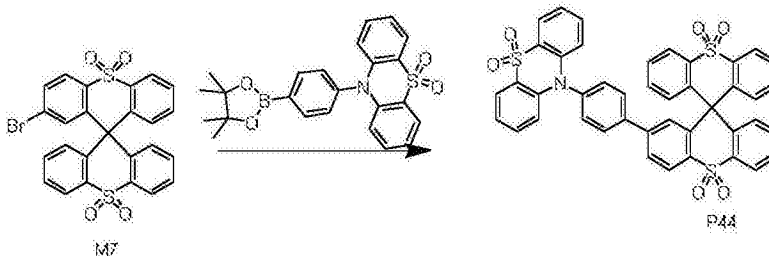
[0177] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P43 和 P44 的合成:

[0178]



[0179] P43 的合成:在氮气气氛下,往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml,乙醇 8ml,2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M6 (0.50g, 1.5mmol), 苯代吩噻嗪二氧化物硼酸酯 0.76g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,分离得白色固体 0.73g,产率 80%。

[0180]

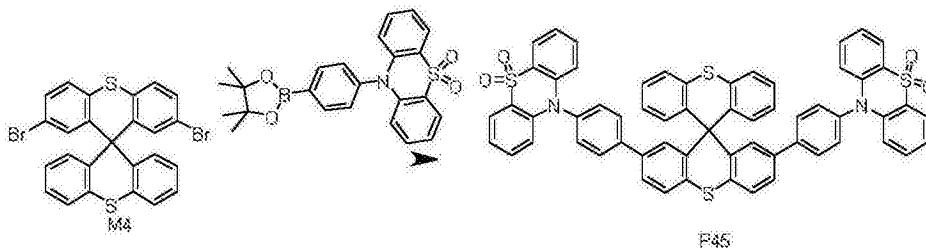


[0181] P44 合成方法如 P43,得到白色固体 0.73g,产率 79%。

[0182] 实施例 24

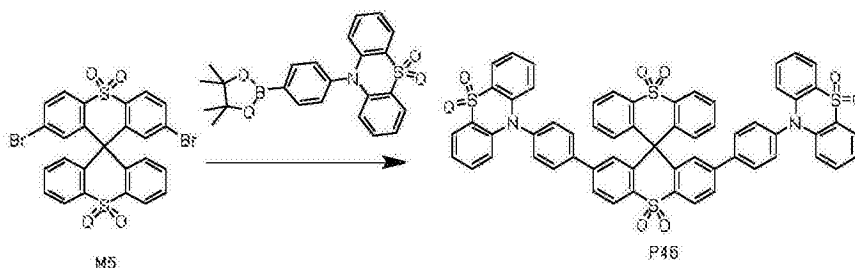
[0183] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P45 和 P46 的合成:

[0184]



[0185] P45 的合成方法:在氮气气氛下,往 100ml 烧瓶中加入甲苯 24ml,乙醇 8ml,2M 的碳酸钾水溶液 5ml, M4 (0.50g, 1.5mmol), 苯代吩噻嗪二氧化物硼酸酯 1.47g (1.2equ), 室温搅拌, 然后加入三苯基磷钯催化剂,96℃回流 24 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,得到白色固体 1.07g,产率 82%。

[0186]

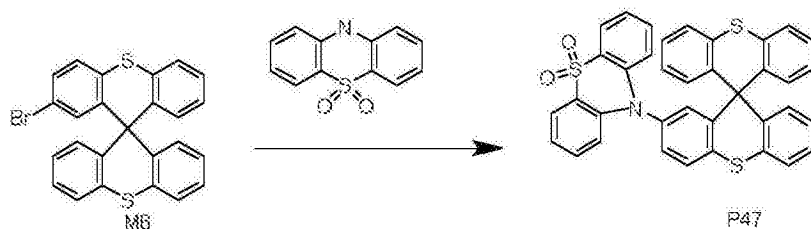


[0187] P46 的合成如 P45,得到白色固体 1.05g,产率 86%。

[0188] 实施例 25

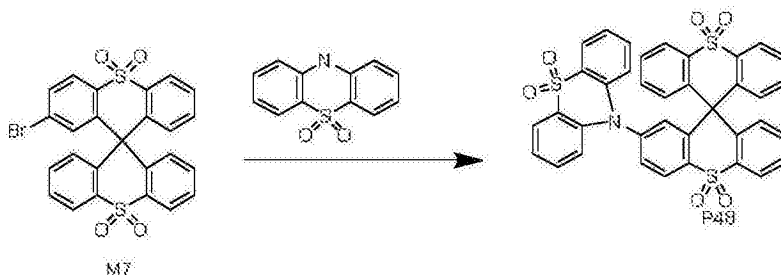
[0189] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P47 和 P48 的合成:

[0190]



[0191] P47 的合成:在氮气保护下,向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯,0.90g 中间体 M6 (2mmol),0.43g 吩噻嗪二氧化物 (2.5mmol),在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠,再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯),再加入 10%三叔丁基正己烷溶液,加热回流,反应过夜。降温,用二氯甲烷萃取有机相,旋干,过柱。得到白色固体 0.69g,产率 60%。

[0192]

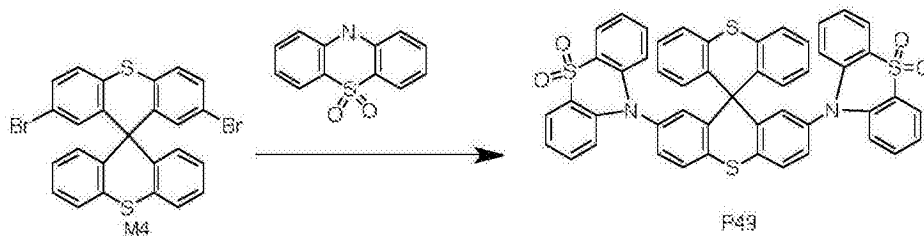


[0193] P48 的合成如 P47,得到白色固体 0.72g,产率 61%。

[0194] 实施例 26

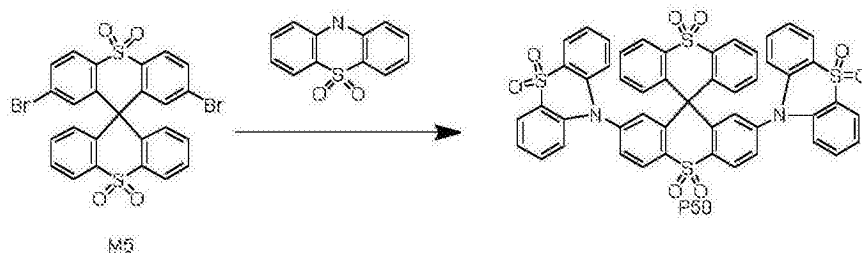
[0195] 本实施例的一种基于螺式双硫杂蒽的小分子发光材料 P49 和 P50 的合成:

[0196]



[0197] P49 的合成:在氮气保护下,向三口烧瓶中加入 100ml 甲苯,0.90g 中间体 M6 (2mmol),0.86g 吩噻嗪二氧化物 (2.5mmol),在搅拌下加入 0.3g 叔丁基醇钠,再加入 20mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (双二苄基丙酮钯),再加入 10%三叔丁基正己烷溶液,加热回流,反应过夜。降温,用二氯甲烷萃取有机相,旋干,过柱。得到白色固体 1.01g,产率 60%。

[0198]



[0199] P50 的合成如 P49,得到白色固体 1.00g,产率 57%。

[0200] 实施例 27

[0201] 本实施例的一种有机发光二极管,器件结构分别如下

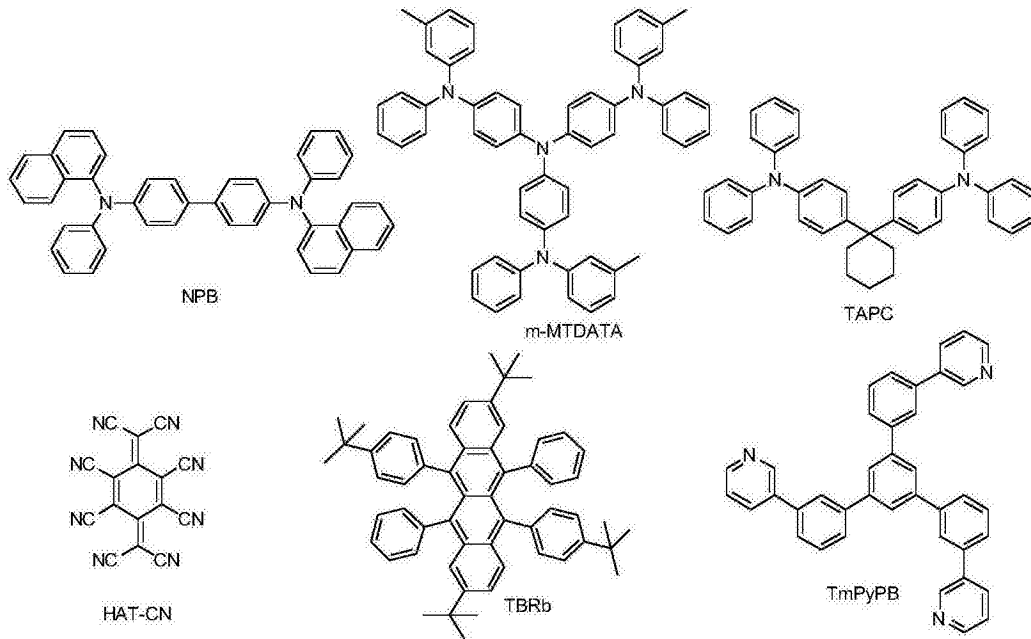
[0202] 器件 1 :ITO (95nm)/HATCN (5nm)/TAPC (30nm)/P18 (20nm)/TmPyPB (30nm)/LiF (1nm)/Al (80nm)

[0203] 器件 2 :ITO (95nm)/HATCN (5nm)/m-MTDATA/EML/TmPyPB (30nm)/LiF (1nm)/Al (80nm)

[0204] 其中, EML 表示 m-MTDATA:P2:TBRb (1:1:0.04, 质量比)。

[0205] 所用材料的结构式如下:

[0206]



[0207] 器件制备过程如下:将 ITO 透明导电玻璃在清洗剂中超声处理,再用去离子水清洗,在丙酮:乙醇的混合溶剂中超声除油,在洁净的环境下烘烤至完全除去水分,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子轰击。

[0208] 把上所述带有阳极 ITO 的玻璃置于真空腔内,抽真空至  $1 \times 10^{-5}$  Pa,在上述阳极膜上依次蒸镀器件所需的材料,得到有机发光二极管器件。

[0209] 本实施例器件 1 所使用的材料 P18 在薄膜状态下的吸收和发射谱图如图 1 所示。从薄膜的吸收边波长  $\lambda = 520\text{nm}$ ,根据公式光学带隙  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda$  得知,  $E_g^{\text{opt}} = 2.38\text{eV}$ 。通过循环伏安法测得该化合物在薄膜状态下的 HOMO 能级为  $-5.65\text{eV}$ ,结合光学带隙,得 LUMO 能级为  $-3.27\text{eV}$ ,如此低的 LUMO 能级有助于电子的注入,从而提高器件的效率。

[0210] 本实施例所得器件 1 的电流密度-电压-亮度关系曲线图和电流效率-亮度-功率效率关系曲线图分别如图 2 和图 3 所示。

[0211] 本实施例器件 2 所使用的材料 P2、m-MTDATA、PL-TBRb、PL-m-MTDATA:P2 的薄膜以及 m-MTDATA:P2 (1:1) 掺杂膜的吸收发射谱图如图 4 所示。

[0212] 本实施例发光层为 m-MTDATA:P2:TBRb (1:1:0.04, 质量比) 的器件 2 的电流密度-电压-亮度关系曲线图和电流效率-亮度-外量子效率关系曲线图分别如图 5 和图 6 所示。

[0213] 由以上结构可知,本发明的基于螺式双硫杂萘的小分子发光材料应用于有机发光二极管具有良好的光电性能。

[0214] 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,其它的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。

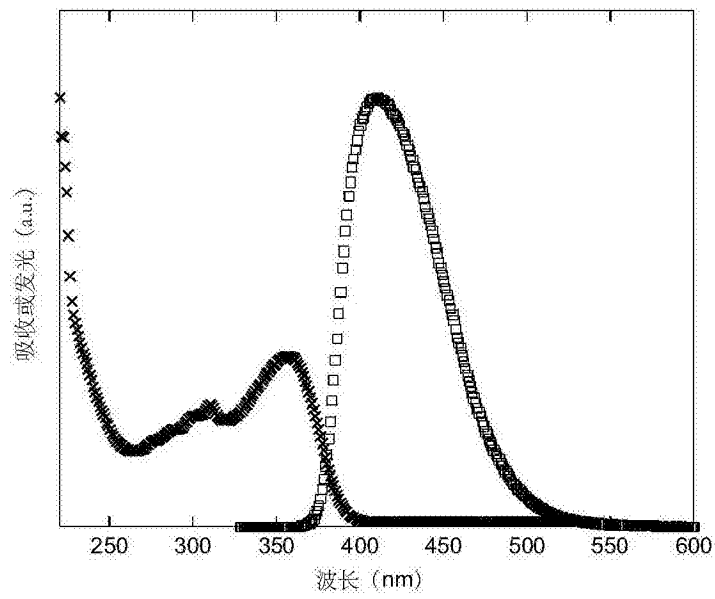


图 1

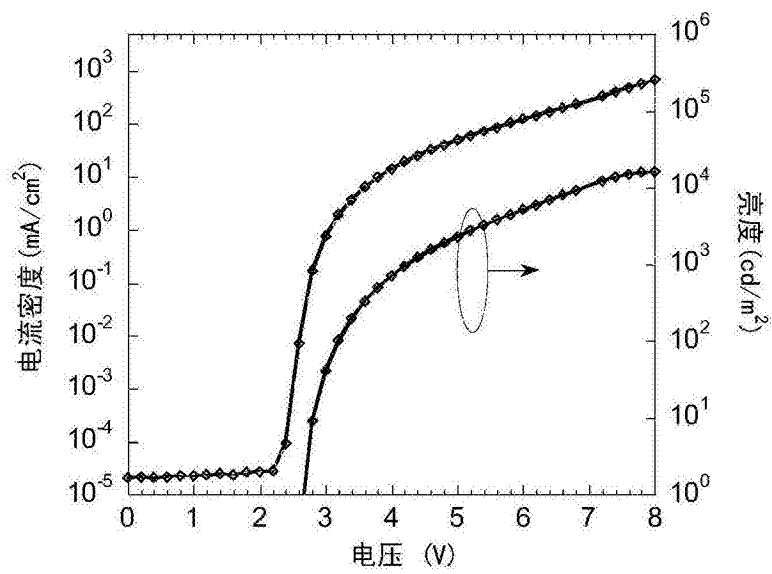


图 2

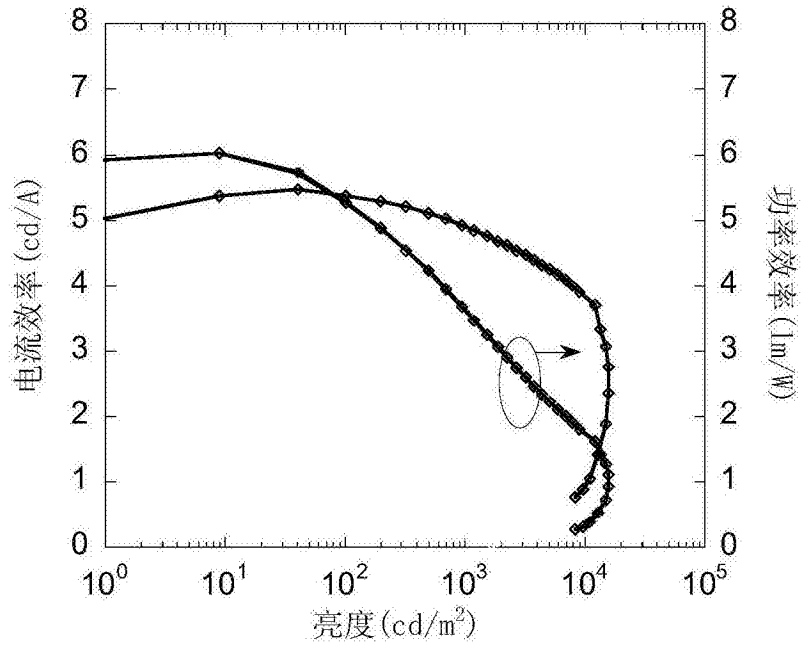


图 3

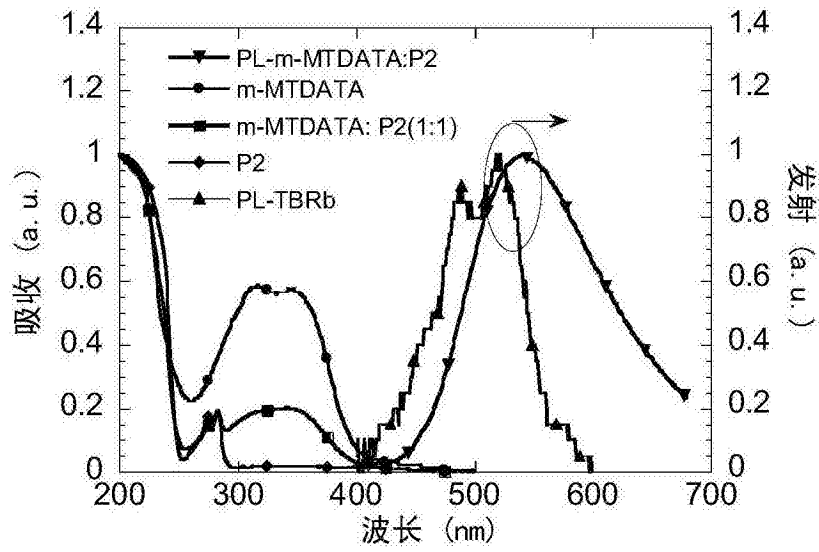


图 4

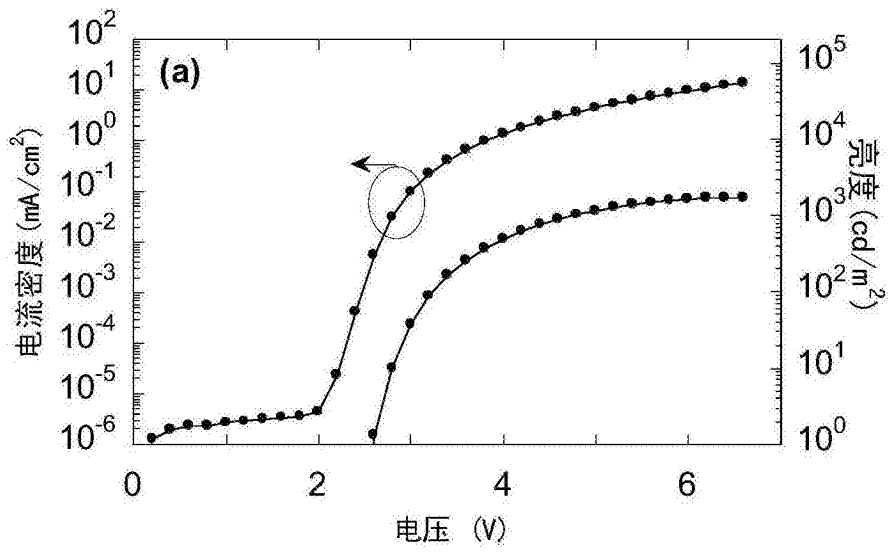


图 5

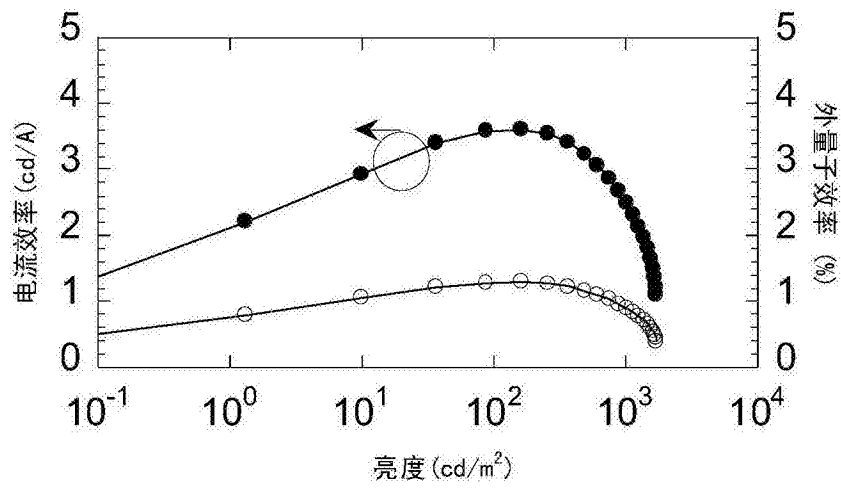


图 6

专利名称(译)	一种基于螺式双硫杂萘的小分子发光材料及制备与应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN105154067A</a>	公开(公告)日	2015-12-16
申请号	CN201510553458.4	申请日	2015-09-01
[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	苏仕健 刘坤坤 陈东成 彭俊彪 曹镛		
发明人	苏仕健 刘坤坤 陈东成 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/10 H01L51/54		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明属于有机光电材料技术领域，公开了一种基于螺式双硫杂萘的小分子发光材料及制备与应用。本发明的小分子发光材料以螺式双硫杂萘核为骨架单元，通过改变其两侧连接单元及其数量，可以调节材料的分子量、 $\pi$ 共轭性及分子内电荷转移的性质。其中的螺式结构可以调节分子间的堆积方式。本发明材料的制备方法是二苯硫醚和噻吨酮作为最初的反应原料，通过一系列的简单反应得到目标化合物。材料结构单一，分子量确定，在常用溶剂中具有较好的溶解性及成膜性。可以作为空穴传输材料、电子传输材料、以及发光材料应用于OLED器件中，从而提高器件性能，对高效能器件的开发具有深远的意义。

