

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710016308.5

[43] 公开日 2008 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 101117575A

[22] 申请日 2007.7.20

[74] 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

[21] 申请号 200710016308.5

代理人 许德山

[71] 申请人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号

[72] 发明人 陶绪堂 刘 阳 蒋民华

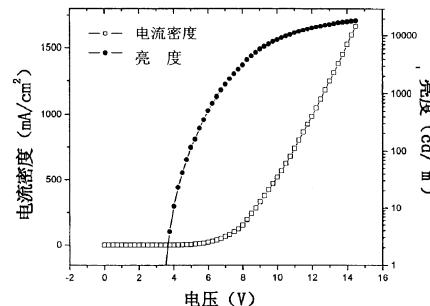
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

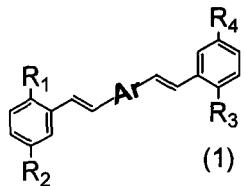
H - 型分子有机电致发光材料

[57] 摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料，是一种具有 H - 型构造的多枝共轭有机化合物，如化学式 (1) 所示：其中，Ar, R₁, R₂, R₃, R₄ 选自取代或未取代的芳基或杂芳基。本发明的化合物合成方法简单，是有机电致发光的一类新材料，用于机电致发光器件中。

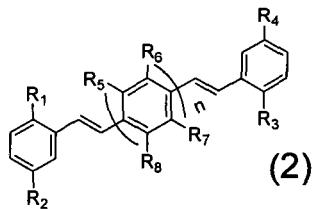


1. 结构如下式所示的化合物，具有 H-型共轭骨架，



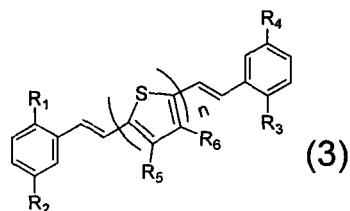
其中，Ar，R₁，R₂，R₃，R₄为取代或未取代的芳基或杂芳基。

2. 如权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(2)所代表的化合物：



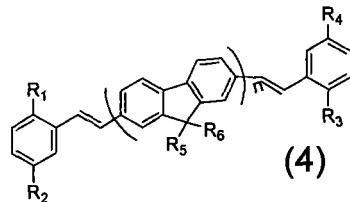
其中，n=1-4；R₁，R₂，R₃，R₄选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆，R₇，R₈独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基。

3. 如权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(3)所代表的化合物：



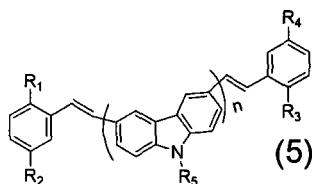
其中，n=1-4；R₁，R₂，R₃，R₄选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C1—C30烷氧基。

4. 如权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(4)所代表的化合物：



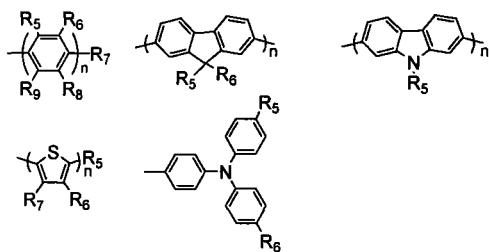
其中，n=1-3；R₁，R₂，R₃，R₄选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C6—C30芳基。

5. 如权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(5)所代表的化合物：



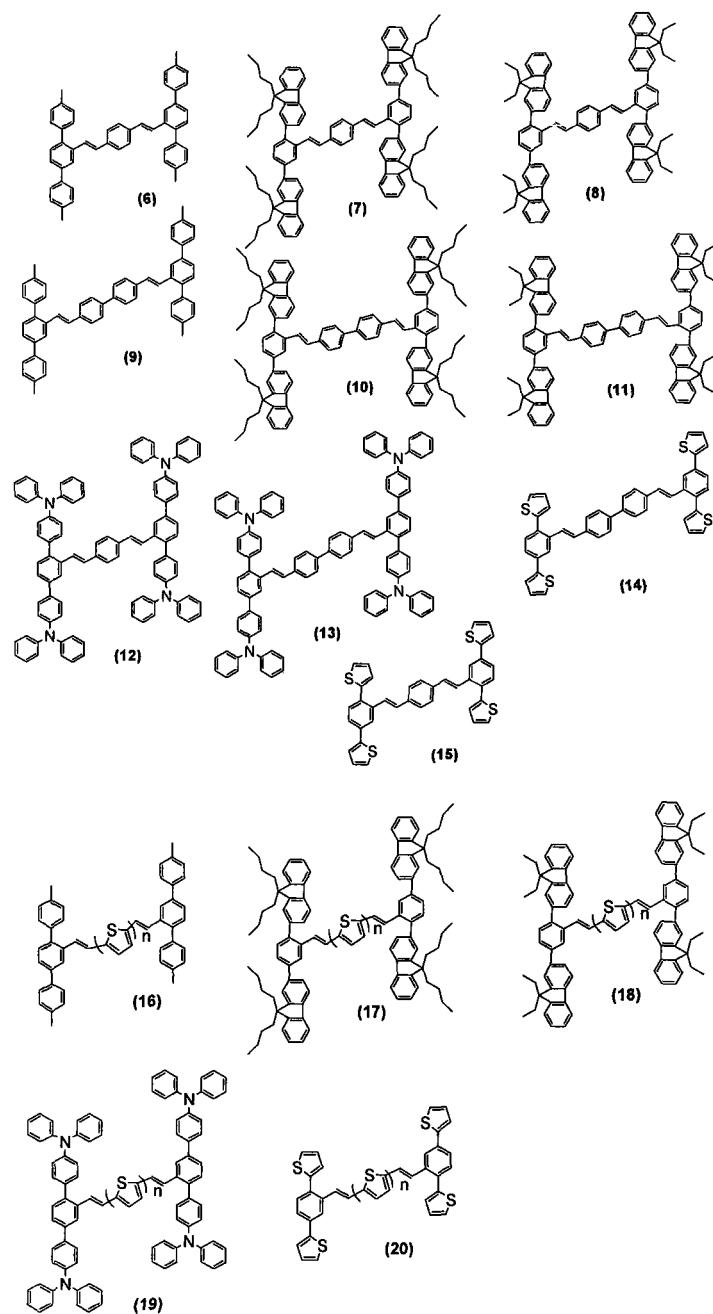
其中，n=1-3；R₁，R₂，R₃，R₄选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅为氢原子、氟原子、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C6—C30芳基。

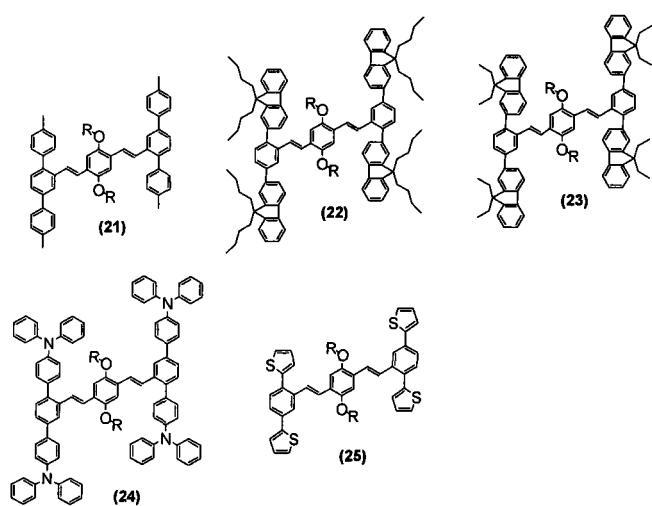
6. 如权利要求2-5所述的任一化合物，其中，R₁，R₂，R₃，R₄选自以下取代基：



其中，n=1-3；R₅，R₆，R₇，R₈，R₉独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的C1—C30烷基、取代或未取代的C6—C30芳基。

7. 如权利要求2-5所述的任一化合物，其中，R₁，R₂，R₃，R₄选自以下取代基：其中所述化合物选自式(6) — (25)所代表的化合物：n=1-3；R为取代或未取代的C1—C30烷基：





8. 权利要求 1-7 中的化合物在有机电致发光器件中的应用。

H-型分子有机电致发光材料

技术领域

本发明涉及一类高亮度、高效率 H-型分子有机电致发光材料，属于有机电致发光材料技术领域。

背景技术

OLED(Organic light- emitting diode, 有机发光二极管)是一种极具发展前途的新概念显示技术，也是当前显示技术界最为热衷的研究对象。与PDP技术(等离子体显示器 Plasma Display Panel, 简称PDP)只能用于大屏幕场合不同，OLED适应性相当强，小到手机、掌上电脑、数码相机的彩色屏幕，大到计算机显示器、数字电视乃至其他超大屏显示场合，OLED都可以一展身手。更富魅力的是，OLED显示器可以做成超薄、半透明甚至卷曲的形状，完全能带来一场应用上的革命，被认为是继LCD之后的第三代显示技术。目前，OLED初步进入商业化阶段，主要应用于掌上电脑、手机、数码相机等小屏幕场合，但使用寿命方面还存在缺陷，无法作为商业化的计算机显示器和电视屏幕，需要材料和器件的进一步完善。

OLED 显示技术的概念可以追溯到 1979 年，柯达公司的邓青云博士 (Ching W Tang) 在一次偶然机会中发现某些小分子有机材料在电场作用下会出现发光现象。1987 年，柯达公司成功地将这种想法变成现实，他们制造出一种低电压、高效率的有机发光器件。

有机 OLEDs 具有以下优点：

- 1) 有机物选择范围宽，可实现从蓝光到红光显示；
- 2) 驱动电压低，只需要 3~10V 的直流电压，发光亮度和发光效率高；
- 3) 全固化的主动发光，视角宽，响应速度快；
- 4) 制作工艺简单，可以通过蒸镀、自组装、旋转涂膜等方式制成大面积的薄膜，成本低；
- 5) 超薄膜，重量轻，机械性能良好，坚固抗震。
- 6) 可制作在柔软的衬底上，器件可弯曲、折叠。

因此，有机 EL 可用在室内和野外照明；可制成光电偶合器，用于光通讯，即用作集成电路上的芯片与芯片之间通讯的单片光源；可制成可折叠的“电子报纸”；可应用于飞机、坦克的数字、图像处理和移动通信装置的显示，它在彩色大屏幕平板显示技术方面已经显示出了广阔的应用前景。它能克服液晶显示视角小、相应速度慢、等离子显示的高电压以及无机 EL 的发光品种少的缺点，这也使它成为最有发展前途的平板显示方式之一。目前 OLEDs 屏主要用于移动电话、汽车、数码相机等小型的显示屏。

目前 OLEDs 还存在许多问题，有机 EL 材料的性能还较差；有机 EL 器件的制造工艺、设备还不够完善；寿命不够长、容易失效。用于大屏幕显示在技术上还不够成熟，成本也过高，急需进一步解决。

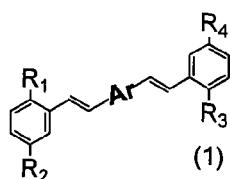
目前对于有机 EL 的基础研究主要集中在提高器件的效率和寿命等性能以及寻找新的、改进的材料。

发光材料是有机电致发光器件中的核心部分。研究表明，具有较大共轭的有机化合物

一般拥有较强的荧光，然而，此类化合物在固态下由于强的 $\pi - \pi$ 相互作用而使得其荧光大大淬灭；特别是对于一维链状的共轭有机分子，固态时极易形成面对面排布的 H-聚集，增多了激发态能量非辐射耗散的途径，从而显著的减弱了其固态下的荧光。但是，在有机电致发光器件中，发光材料都是以薄膜的状态使用，所以，寻找固态下不易荧光淬灭的有机物，成为提高有机电致发光器件性能的重要途径。

发明内容

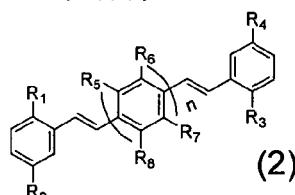
针对现有技术的不足，本发明提供了一种有机电致发光材料，是一种具有 H-型构造的多枝共轭有机化合物，如化学式（1）所代表的一种化合物：



其中，Ar 为取代或未取代的芳基或杂芳基；R₁，R₂，R₃，R₄ 选自取代或未取代的芳基或杂芳基。

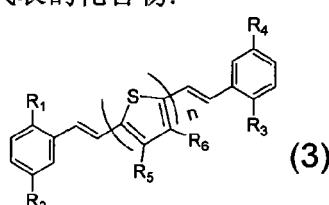
本发明提供如下优选的化合物。

所述化合物是式（2）所代表的化合物：



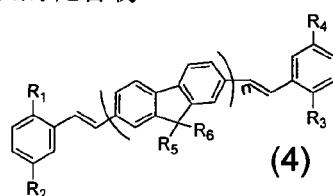
其中，n=1-4；R₁，R₂，R₃，R₄ 选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆，R₇，R₈ 独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基。

所述化合物是式（3）所代表的化合物：



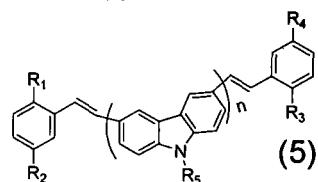
其中，n=1-4；R₁，R₂，R₃，R₄ 选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆ 独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基。

所述化合物是式（4）所代表的化合物：



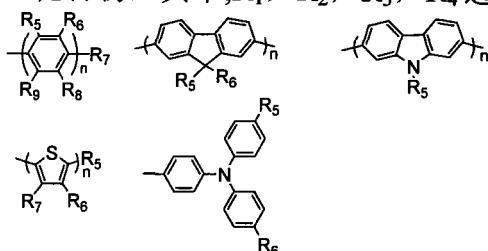
其中，n=1-3；R₁，R₂，R₃，R₄ 选自取代或未取代的芳基或杂芳基，R₅，R₆ 独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C6—C30 芳基。

所述化合物是式(5)所代表的化合物:



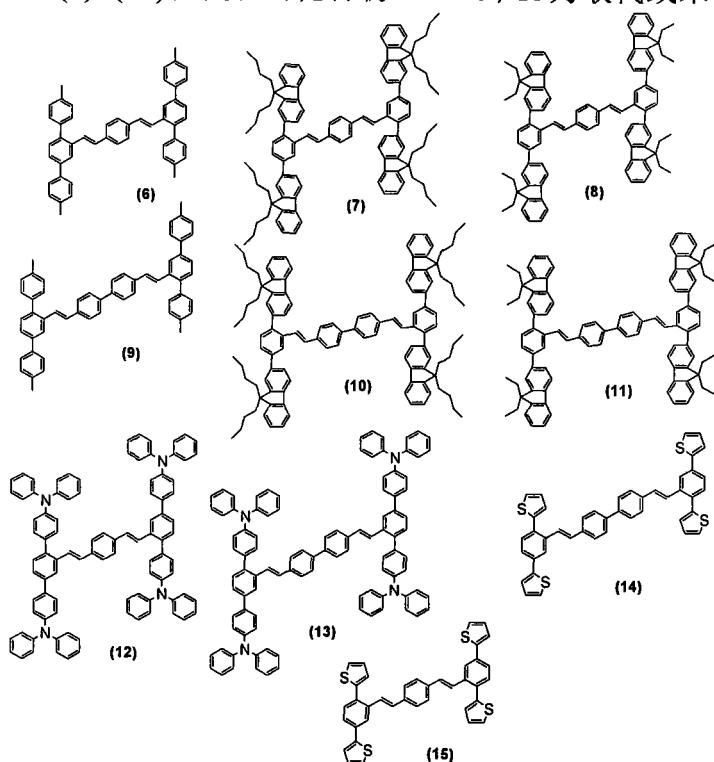
其中, $n=1-3$; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 选自取代或未取代的芳基或杂芳基, R_5 为氢原子、氟原子、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C6—C30 芳基。

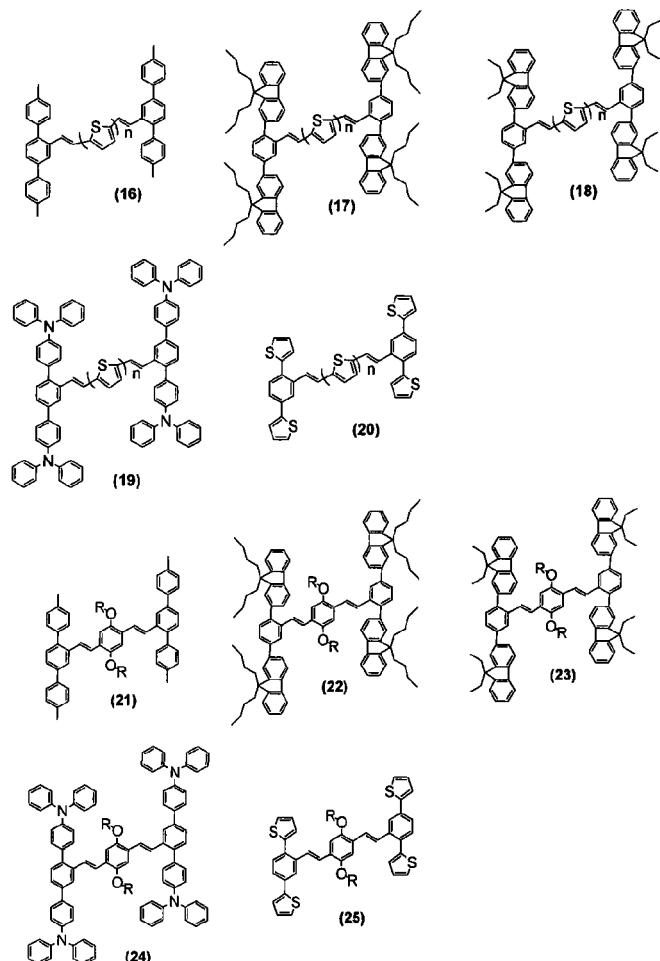
上述的式(1)~(5)任一化合物, 其中, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 选自以下取代基:



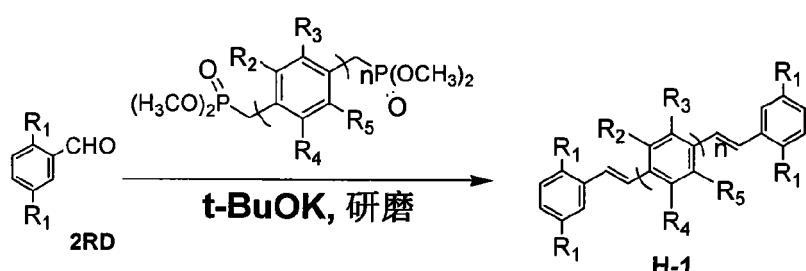
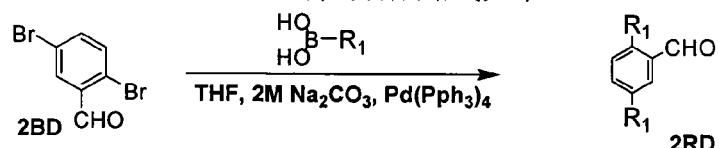
其中, $n=1-3$; R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C6—C30 芳基。

所述化合物选自式(6)~(25)所代表的化合物: $n=1-3$; R 为取代或未取代的 C1-C30 烷基:





本发明的有机电致发光材料化合物的合成路线如下：



其中， $n=1-3$ ； R_1 为取代或未取代的芳基，取代或未取代的杂芳基； $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 独立的为氢原子、氟原子、腈基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基。反应条件：THF 是四氢呋喃， $t\text{-BuOK}$ 是叔丁醇钾。

制备方法：参照合成路线，50 毫升圆底烧瓶中，加入 2 mmol 的 2BD，5 mmol 的 R_1 基硼酸，10 毫升四氢呋喃，5 毫升 2M 的 Na_2CO_3 水溶液，氮气保护下，加入 5 毫克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，

搅拌回流 10 小时。冷却至室温后，倒入 70 毫升水中，用二氯甲烷萃取三次，水洗两次，无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂后柱层析纯化，得到中间产物 2RD。第二步，在干燥的研钵中，加入 3 mmol 的 2RD，1 mmol 的芳基双磷脂，0.5 克叔丁醇钾，空气中研磨 10 分钟，产物倒入水中，超声，过滤，固体用甲醇洗涤两次，氯仿或乙酸乙酯重结晶得最终产品。

不同化合物的更为详细的制备方法在下面的实施例中进一步说明，实施例中未详加说明的，均按现有技术。

本发明的化合物作为有机电致发光材料，应用于机电致发光器件中。

常见的一维链状的共轭有机分子，固态时极易形成面对面排布的 H-聚集，增多了激发态能量非辐射耗散的途径，从而显著的减弱了其固态下的荧光。但是，在有机电致发光器件中，发光材料都是以薄膜的状态使用，这种 H-型的化合物既具有大的共轭体系，又可以有效地杜绝固态下荧光淬灭问题，并且合成方法简单，是适用于有机光电领域，特别是有机电致发光的一类新材料。

附图说明

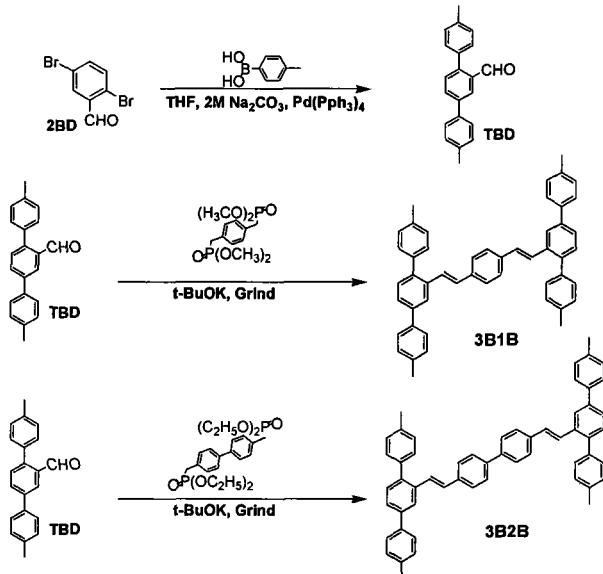
图 1 为利用本发明的 H-型有机发光材料所制作的有机电致发光器件的光谱图。

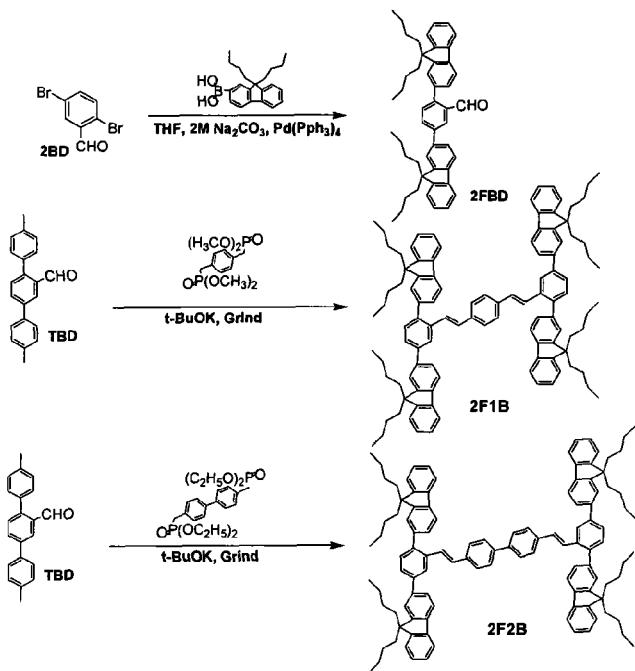
图 2 为利用本发明的 H-型有机发光材料所制作的有机电致发光器件的电流-电压-亮度谱图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例详细说明本发明的具体实施方式。

实施例合成路线：





实施例 1：化合物 3B1B 的合成

化合物 TBD 的合成

50 毫升圆底烧瓶中，加入 1.32 克的 2BD，2.72 克的 4-甲基-苯硼酸，10 毫升四氢呋喃，5 毫升 2M 的 Na₂CO₃ 水溶液，氮气保护下，加入 5 毫克 Pd(PPh₃)₄，搅拌回流 10 小时。冷却至室温后，倒入 70 毫升水中，用二氯甲烷萃取三次，水洗两次，无水硫酸钠干燥，蒸除溶剂后柱层析纯化，得白色固体 1.32 克。产率 92%。

化合物 3B1B 的合成

干燥的研钵中，加入 0.573 克 TBD，0.214 克苯-1, 4-二磷酸甲酯，0.5 克叔丁醇钾，空气中研磨 10 分钟，产物倒入水中，超声，过滤，固体用乙醇洗涤两次，氯仿重结晶，得微黄色微晶 0.31 克。（产率 73%）¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 2.431 (d, 6H, J = 5.0), 7.138 (m, 6H), 7.295 (m, 20H), 7.394 (d, 2H, J = 7.9), 7.541 (dd, 2H, J = 7.9, J = 1.8), 7.590 (d, 4H, J = 8.1), 7.929 (d, 2H, J = 1.7). ¹³C NMR (CDCl₃, 100.57 MHz, ppm) δ: 20.675, 20.754, 123.901, 125.760, 126.397, 126.541, 127.493, 128.435, 128.613, 129.070, 129.312, 130.273, 135.226, 136.386, 136.434, 136.739, 137.106, 137.546, 139.377, 139.791.

实施例 2：化合物 3B2B 的合成

干燥的研钵中，加入 0.573 克 TBD，0.302 克 4, 4'-二磷酸乙酯联苯，0.5 克叔丁醇钾，空气中研磨 10 分钟，产物倒入水中，超声，过滤，固体用乙醇洗涤两次，氯仿重结晶，得微黄色微晶 0.37 克。（产率 77%）¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 2.438 (d, 6H, J = 5.6), 7.195 (m, 6H), 7.314 (m, 16H), 7.412 (d, 2H, J = 7.9), 7.476 (d, 4H, J = 8.3), 7.580 (m, 10H), 7.955 (d, 2H, J = 1.6). ¹³C NMR (CDCl₃, 100.57 MHz, ppm) δ: 20.690, 20.772, 123.989, 125.815, 126.556, 126.582, 127.717, 128.459, 128.528, 129.085, 129.334, 130.297, 135.230, 136.260, 136.417, 136.761, 137.105, 137.538, 139.151, 139.375, 139.807.

实施例 3：化合物 2F1B 的合成

化合物 2FBD 的合成

50 毫升圆底烧瓶中, 加入 1.32 克的 2BD, 6.45 克的 9, 9-二丁基芴-2-硼酸, 10 毫升四氢呋喃, 5 毫升 2M 的 Na_2CO_3 水溶液, 氮气保护下, 加入 5 毫克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 搅拌回流 10 小时。冷却至室温后, 倒入 70 毫升水中, 用二氯甲烷萃取三次, 水洗两次, 无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂后柱层析纯化, 得白色固体 2.70 克。(产率 82%)

化合物 2F1B 的合成

干燥的研钵中, 加入 1.32 克 2FBD, 0.214 克苯-1, 4-二磷酸甲酯, 0.5 克叔丁醇钾, 空气中研磨 10 分钟, 产物倒入水中, 超声, 过滤, 固体用甲醇洗涤两次, 氯仿重结晶, 得近白色微晶 0.60 克。(产率 65%) $^1\text{H}\text{NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 0.665 (m, 40H), 1.011 (m, 8H), 1.102 (m, 8H), 1.939 (m, 8H), 2.051 (m, 8H), 7.180 (m, 4H), 7.365 (m, 20H), 7.519 (d, 2H, J = 7.9), 7.732 (m, 14H), 8.035 (d, 2H, J = 1.5). $^{13}\text{C}\text{NMR}$ (CDCl_3 , 100.57 MHz, ppm) δ : 13.342, 13.376, 22.582, 25.543, 25.622, 39.635, 39.726, 54.523, 54.640, 118.960, 119.289, 119.495, 121.134, 122.480, 124.042, 124.277, 125.516, 126.337, 126.609, 127.319, 128.015, 128.992, 139.258, 140.272, 150.530, 151.003.

实施例 4: 化合物 2F2B 的合成

干燥的研钵中, 加入 1.32 克 2FBD, 0.302 克 4, 4'-二磷酸乙酯联苯, 0.5 克叔丁醇钾, 空气中研磨 10 分钟, 产物倒入水中, 超声, 过滤, 固体用甲醇洗涤两次, 氯仿重结晶, 得近白色微晶 0.67 克。(产率 69%) $^1\text{H}\text{NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 0.669 (m, 40H), 1.019 (m, 8H), 1.105 (m, 8H), 1.949 (m, 8H), 2.052 (m, 8H), 7.250 (m, 4H), 7.361 (m, 12H), 7.434, (m, 8H), 7.515 (m, 6H), 7.673 (m, 6H), 7.756, (m, 4H), 7.807 (m, 4H), 8.053 (d, 2H, J = 1.5). $^{13}\text{C}\text{NMR}$ (CDCl_3 , 100.57 MHz, ppm) δ : 13.852, 13.873, 23.066, 23.083, 26.023, 26.116, 40.113, 40.223, 55.007, 55.121, 119.534, 119.778, 119.991, 121.605, 122.926, 122.977, 124.619, 124.868, 125.996, 126.520, 126.827, 126.950, 127.019, 127.107, 127.975, 128.461, 129.416, 131.046, 135.904, 136.617, 139.353, 139.661, 139.707, 140.208, 140.558, 140.627, 140.735, 141.001, 150.667, 151.002, 151.485. Anal. Cal. For $\text{C}_{112}\text{H}_{118}$: C, 91.88; H, 8.12. Found: C, 91.51; H, 7.960.

实施例 5: 本发明所得的化合物 3B1B 用于有机电致发光器件

- 1) 将通过清洗剂、有机溶剂清洗, 紫外臭氧预处理之后的 ITO 玻璃置于真空蒸镀装置的样品台上, 抽真空至 5×10^{-5} 帕。
- 2) 蒸镀空穴传输层 NPB 40 nm。
- 3) 蒸镀发光层 3B1B 30 nm。
- 4) 蒸镀电子传输层 Alq (8-羟基喹啉铝) 30 nm。
- 5) 蒸镀电子注入层氟化锂 1 nm。
- 6) 蒸镀阴极铝 80 nm。

从附图 2 中可以看出, 用本发明所得的 H-型化合物所制作的有机电致发光器件具有启动电压低、亮度高等优点, 在 10V 电压下, 器件亮度即可达到 $10000\text{cd}/\text{m}^2$, 性能远高于具有相似组成的一维链状共轭分子。图 1 为利用本发明的 H-型有机发光材料所制作的有机电致发光器件的光谱图。从图 1 可以看出, 使用本化合物作为发光层所制备的器件发出纯正的蓝光。

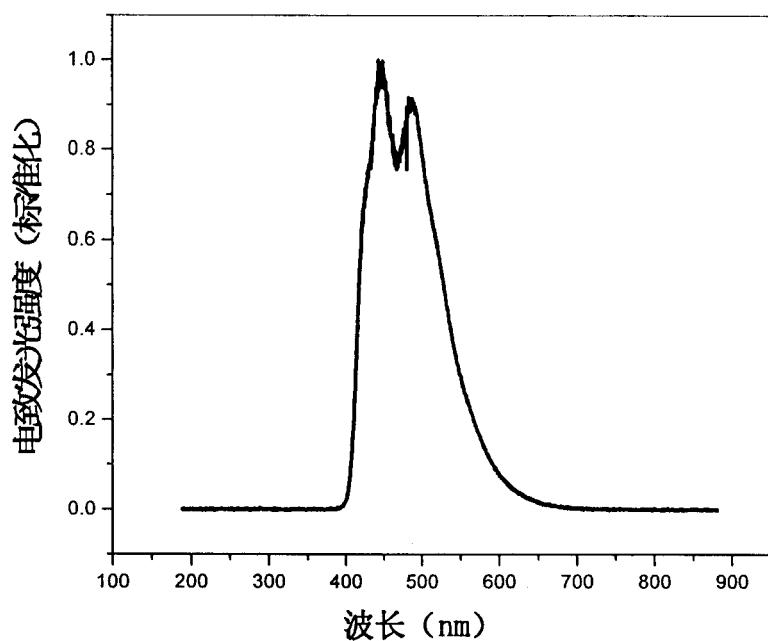


图 1

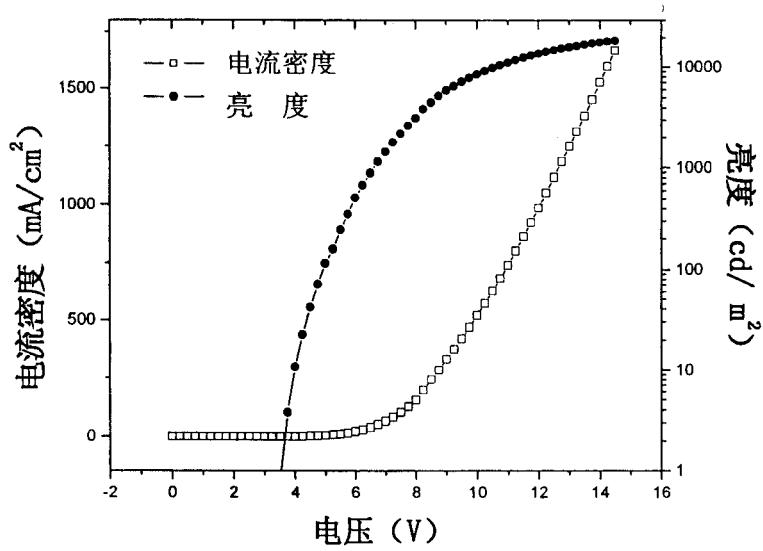


图 2

专利名称(译)	H - 型分子有机电致发光材料		
公开(公告)号	CN101117575A	公开(公告)日	2008-02-06
申请号	CN200710016308.5	申请日	2007-07-20
[标]申请(专利权)人(译)	山东大学		
申请(专利权)人(译)	山东大学		
当前申请(专利权)人(译)	山东大学		
[标]发明人	陶绪堂 刘阳 蒋民华		
发明人	陶绪堂 刘阳 蒋民华		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	许德山		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料，是一种具有H-型构造的多枝共轭有机化合物，如化学式(1)所示：其中，Ar，R₁，R₂，R₃，R₄选自取代或未取代的芳基或杂芳基。本发明的化合物合成方法简单，是有机电致发光的一类新材料，用于机电致发光器件中。

