

[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] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510015129.0

[43] 公开日 2006 年 3 月 1 日

[11] 公开号 CN 1740267A

[22] 申请日 2005.9.21

[21] 申请号 200510015129.0

[71] 申请人 天津理工大学

地址 300191 天津市南开区红旗南路 263 号

[72] 发明人 印寿根 杨利营 华玉林 徐 峰

王 辰 陆 燕 邓家春

[74] 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司

代理人 侯 力 刘书元

权利要求书 2 页 说明书 7 页

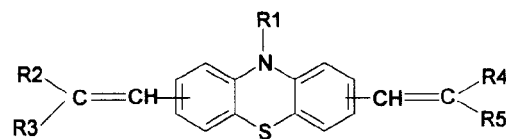
[54] 发明名称

吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法。本发明以吩噻嗪为基本单元，通过改变吩噻嗪芳烃的共轭性和侧链的供或拉电子基团来减小或增加材料的带隙，从而构建发光材料的结构。具体制备方法包括三个步骤：①N-烷基吩噻嗪基双醛单体的合成；②芳香磷盐单体的合成；③将两种单体通过 Witting 缩合反应获得所需的吩噻嗪有机小分子电致发光材料。此类有机电致发光材料可产生绿色光。该类电致发光材料易溶于普通溶剂。可采用热蒸发或旋涂方法制备发光器件。

1. 一种吩噻嗪有机小分子电致发光材料，其特征在于具有如下结构：



上述结构式中： R_1 为烷基，烷基链长为1-18； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 为氢原子、苯基、对硝基苯基，取代基可以相同，也可以不同。

2. 一种权利要求1所述的吩噻嗪有机小分子电致发光材料的制备方法，其特征在于该方法包括三个步骤：①N-烷基吩噻嗪双醛单体的合成；②芳香膦盐单体的合成；③将两种单体通过Witting缩合反应获得所需的吩噻嗪有机小分子电致发光材料。

3. 根据权利要求2所述的发光材料的制备方法，其特征在于N-烷基吩噻嗪双醛单体的合成为：在0-55℃的温度下，在氮气保护下将N-烷基吩噻嗪与三氯氧磷按摩尔比为（1：2-40）加入到二甲基甲酰胺中，逐渐升温至130℃，电磁搅拌下反应2—10小时后停止反应；反应产物冷却至100℃后，倒入冰中，搅拌，静置过夜，用氯仿重复多次萃取，硫酸钠干燥，过滤，将下层黑色油状液体旋蒸除去氯仿，用硅胶柱色谱（石油醚：乙酸乙酯=3：1）精制，获得吩噻嗪基双醛。

4. 根据权利要求2所述的发光材料的制备方法，其特征在于芳香膦盐单体的合成为：分别将溴甲基苯、二苯氯甲烷、4-氯甲基硝基苯与亚磷酸三甲酯按摩尔比为（1：2-3）加入到二甲基甲酰胺中，在氮气保护下于120-140℃下反应1-24小时，减压除去过量的亚磷酸三甲酯，残余物用硅胶柱色谱（洗脱剂：乙酸乙酯或石油醚：乙酸乙酯=10:1的混合溶剂）精制，得到三种芳香膦盐单体。

5. 根据权利要求2所述的发光材料的制备方法，其特征在于Witting缩合反应

为：在氮气保护下将权利要求3中制备的N-烷基吩噻嗪双醛单体和权利要求4中制备的芳香磷盐单体按摩尔比为（1：2.2）溶于无水四氢呋喃中，然后滴加摩尔比为2-6倍量（与N-烷基吩噻嗪双醛单体相比）的甲醇钠的甲醇溶液，室温下搅拌反应1-24小时，然后停止反应，蒸干甲醇溶剂，水洗，采用氯仿萃取分离，用蒸馏水反复洗涤有机相，最后用无水硫酸钠干燥，旋转蒸发浓缩，用硅胶柱色谱（洗脱剂：石油醚：乙酸乙酯=6:1-10:1的混合溶剂）精制，获得吩噻嗪有机小分子电致发光材料。

吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法

【技术领域】： 本发明专利涉及一种新型吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法。

【背景技术】：

作为平板显示技术领域的生力军，有机电致发光（OLED）涉及了材料学、发光学及微电子学等不同的学科领域，在便携、平板与柔性显示方面具有突出的优越性能。因此，OLED 的研究不仅能带动相关学科的发展，而且在平板领域显示具有潜在的巨大的市场。有机电致发光材料主要为某些共轭的有机小分子或高分子。有机小分子的特点是其化学结构的可调范围宽，在小分子中引入烯、炔、芳环等可以改变体系的共轭程度，从而调节化合物的发光颜色；在共轭体系中引入不同的生色团或有不同的推、拉电子效应的基团，可以对 π 共轭体系的电子结构(能带结构)进行微调，进而使化合物的光电性能发生变化。

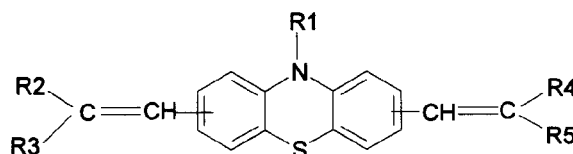
吩噻嗪是一类富电子的杂环化合物，吩噻嗪分子中含有氮和硫两个杂原子，其孤对电子易与苯环形成离域结构，使其具有很强的荧光特性和结构调控性。吩噻嗪及其衍生物具有较低的电离势，易失去一个电子形成相应的自由基正离子，是较强的电子给体基团，可用于电致发光和非线性光学材料。吩噻嗪分子具有较强的刚性和非共平面构型，由于吩噻嗪分子的扭曲能够阻止 π 键堆积和链间激基复合物的形成，因而有可能提高 EL 材料的效率。

【发明内容】： 本发明的目的是在吩噻嗪类分子共轭体系中引入不同的生色团或有不同的推、拉电子效应的基团，以便对 π 共轭体系的电子结构(能带结构)进行微调，进而使吩噻嗪类材料所构器件的发光性能发生变化，获得一种吩噻嗪类有机小分子电致发光材料和制备方法，以及器件的发光性能，以增加有机

电致发光材料的种类，满足新型发光器件的需要。

本发明的技术方案是：

以吩噻嗪为基本单元，通过改变吩噻嗪芳烃的共轭性和侧链的供或拉电子基团来减小或增加材料的带隙，从而构建发光材料的结构，这种构思形成的吩噻嗪有机小分子电致发光材料，具有如下结构：



上述结构式中： R_1 为烷基，烷基链长为 1-18； R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 为氢原子、苯基、对硝基苯基，取代基可以相同，也可以不同。

本发明提供的吩噻嗪有机小分子电致发光材料的制备方法包括三个步骤：

①N-烷基吩噻嗪基双醛单体的合成；②芳香膦盐单体的合成；③将两种单体通过Witting缩合反应获得所需的聚合物。其中：

（一）N-烷基吩噻嗪基双醛的合成成为：

在 0-55℃ 的温度下，将 N-烷基吩噻嗪与三氯氧磷按摩尔比为（1：2-40）加入到二甲基甲酰胺中，逐渐升温至 130℃，电磁搅拌下反应 2—10 小时后停止反应；反应产物冷却后，经萃取、洗涤、干燥、用硅胶柱色谱（石油醚：乙酸乙酯=3：1）精制，获得吩噻嗪基双醛。

（二）芳香膦盐单体的合成成为分别将溴甲基苯、二苯氯甲烷、4-氯甲基硝基苯与亚磷酸三甲酯按摩尔比为（1：2-3）加入到二甲基甲酰胺中，在氮气保护下于 120-140℃ 下反应 1-24 小时，减压除去过量的亚磷酸三甲酯。残余物用硅胶柱色谱（洗脱剂：乙酸乙酯或石油醚：乙酸乙酯=10:1 的混合溶剂）精制，得到三种芳香膦盐单体。

(三) 通过Witting缩合反应获得吩噻嗪有机小分子电致发光材料:

在氮气保护下将上述(一)(二)步中制备的N-烷基吩噻嗪双醛单体和芳香膦盐单体按摩尔比为(1: 2.2)溶于无水四氢呋喃中, 然后滴加摩尔比为2-6倍量(与N-烷基吩噻嗪双醛单体相比)的甲醇钠的甲醇溶液, 室温下搅拌反应1-24小时, 然后停止反应。蒸干甲醇溶剂, 水洗, 采用氯仿萃取分离, 用蒸馏水反复洗涤有机相, 最后用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发浓缩, 用硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯=6:1-10:1的混合溶剂)精制, 获得吩噻嗪有机小分子电致发光材料。

本发明的优点和积极效果: 以共轭性的吩噻嗪分子为模板, 通过侧链的供或拉电子基团来减小或增加材料的带隙, 阐明材料的结构对器件发光性能的影响。

【具体实施方式】:

实施例 1

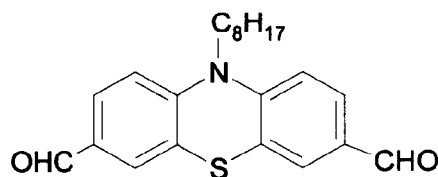
(一) N-正辛基-3,7-二醛基吩噻嗪的合成

在 0-55℃ 的温度下, 在氮气保护下将 N-烷基吩噻嗪 9.3445g (30mmol) 与三氯氧磷 70ml (750 mmol) 按摩尔比为(1: 25)加入到 60ml 二甲基甲酰胺中, 逐渐升温至 130℃, 电磁搅拌下反应 6 小时后停止反应; 反应产物冷却至 100℃ 后, 倒入 350g 冰中, 搅拌, 静置过夜。用氯仿重复多次萃取, 硫酸钠干燥, 过滤。将下层黑色油状液体旋蒸除去氯仿, 用硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯=3: 1)精制, 获得 N-正辛基-3,7-二醛基吩噻嗪。熔点: 114.0-115.0 °C

¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 9.81(2H, s, CHO), 7.64-7.66(2H, d, 2,8-Ar-H), 7.57(2H, s, 4,6-Ar-H), 6.93-6.95(2H, d, 1,9-Ar-H), 3.90-3.93(2H, t, ArN-CH₂), 1.78-1.85(2H, m,

β -CH₂), 1.24-1.45(10H, m, CH₂), 0.84-0.87(3H, t, CH₃)。

由此可以证实具有如下结构:



(二) 苯甲基磷酸二甲酯的合成

将 5.1311g (0.03mol) 溴甲基苯与 8.5636 g (0.069mol) 的亚磷酸三甲酯加入到二甲基甲酰胺中, 在氮气保护下于 140℃下反应 8 小时, 减压除去过量的亚磷酸三甲酯。残余物用硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯=1: 2)精制。得到苯甲基磷酸二甲酯。金黄色液体, 收率 71.4%。

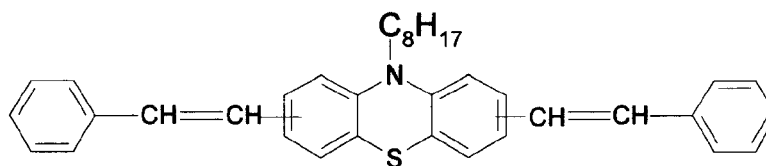
(三) Wittig 缩合反应合成 3,7-双-(苯基-乙烯基)-10-辛基-吩噻嗪(简称为 PTH-I)

在氮气保护下将 1.1026g (3mmol) N-辛基吩噻嗪双醛和 1.2611g (6.3mmol) 苯甲基磷酸二甲酯溶于 50ml 无水四氢呋喃中, 然后滴加含有 0.5 g(9.0 mmol) 甲醇钠的甲醇溶液, 室温下搅拌反应 12 小时, 然后停止反应。蒸干甲醇溶剂, 水洗, 采用氯仿萃取分离, 用蒸馏水反复洗涤有机相, 最后用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发浓缩, 用硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯=10: 1)精制, 得黄绿色固体, 产率 47.8 %。熔点 123-124℃。

核磁分析: ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.96 (3H, t, CH₃), 1.33 (2H, m, CH₂CH₃), 1.29 (8H, m, NCH₂CH₂(CH₂)₄), 1.52 (2H, m, NCH₂CH₂), 3.06 (2H, t, NCH₂), 6.99 (4H,s,Ar-CH=CH), 7.07-7.42 (16H, m, ArH) ppm

红外分析: IR (KBr, cm⁻¹): 3023(m, Ar-H), 2955(s, -CH₃), 2922(s, aliphatic CH), 2852(m, >N-CH₂-), 1195(m, C-N), 1295、963(s, -CH=CH-)

由此可以证实具有如下结构:



性能: 固体荧光发射为 528 nm, 结构为 ITO/聚乙烯基咔唑掺杂:PTH-I (2:1)/Ca/Al 单层电致发光器件发绿光, 发射峰 $\lambda_{\max}=520$ nm, 启亮电压为 7 V; 最大亮度为 3.6 cd/m^2 (15 V)

实施例 2

(一) N-正辛基-3,7-二醛基吩噻嗪的合成

同实施例 1

(二) 二苯甲基磷酸二甲酯的合成

将 2.0268 g(10mmol)二苯氯甲烷与 2.4487 g(19.73 mmol)的亚磷酸三甲酯加入到二甲基甲酰胺中, 在氮气保护下于 140℃下反应 14 小时, 减压除去过量的亚磷酸三甲酯。残余物用硅胶柱色谱(乙酸乙酯)精制。得乳白色固体二苯甲基磷酸二甲酯, 产率 65 %。熔点 98-99℃。

(三) Wittig 缩合反应合成 N-辛基-3,7-双-(2,2-二苯基-乙烯基)-吩噻嗪(简称为 PTH-II)

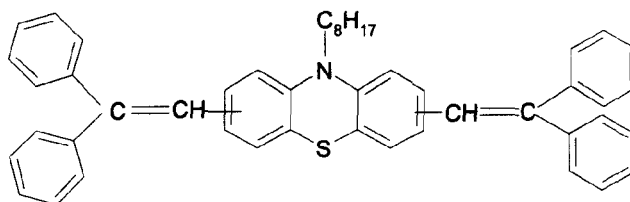
在氮气保护下将 0.62g(1.6326mmol)N-辛基吩噻嗪双醛和 1g(3.6196mmol)二苯甲基磷酸二甲酯溶于 45ml 无水四氢呋喃中, 然后滴加含有 0.44 g (8.163mmol)甲醇钠的甲醇溶液, 室温下搅拌反应 12 小时, 然后停止反应。蒸干甲醇溶剂, 水洗, 采用氯仿萃取分离, 用蒸馏水反复洗涤有机相, 最后用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发浓缩, 用硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯=10: 1)精

制，得黄色固体。产率：36.48 %。熔点：82—84 °C。

核磁分析： ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.96 (3H, t, CH_3), 1.33 (2H, m, CH_2CH_3), 1.29 (8H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 1.52 (2H, m, NCH_2CH_2), 3.06 (2H, t, NCH_2), 6.92 (2H, s, $\text{Ar-C}(\text{Ar})=\text{CH}$), 7.07-7.42 (26H, m, ArH) ppm

红外分析：IR (KBr, cm^{-1}): 3055(m, $-\text{C}=\text{CH}-$), 3023(m, Ar-H), 2952(s, $-\text{CH}_3$), 2924(s, aliphatic CH), 2853(m, $>\text{N}-\text{CH}_2-$), 1212(m, $\text{C}-\text{N}$), 807(s, $-\text{C}=\text{CH}-$)

由此可以证实具有如下结构：



性能：器件结构为 ITO/聚乙烯基咔唑掺杂:PTH-II (2:1)/Ca/Al 单层电致发光器件发绿光，发射峰 $\lambda_{\text{max}}=528\text{ nm}$ ，启亮电压为 6 V；最大发光亮度为 8.2 cd/m^2 (15 V)；器件结构为 ITO/PTH-II/PBD/Mg:Ag/Ag 双层电致发光器件的发射峰 $\lambda_{\text{max}}=557\text{ nm}$ ，发光亮度为 10.7 cd/m^2 (9 V)。

实施例 3

(一) N-正辛基-3,7-二醛基吩噻嗪的合成

同实施例 1

(二) 4-硝基苯甲基磷酸二甲酯的合成

将 5.147 g (0.03 mol) 的 4-氯甲基硝基苯与 11.1668 g (0.09 mol) 的亚磷酸三甲酯加入到二甲基甲酰胺中，在氮气保护下于 140°C 下反应 12 小时，减压除去过量的亚磷酸三甲酯。残余物用硅胶柱色谱（洗脱剂：乙酸乙酯）精制。得到 4-硝基苯甲基磷酸二甲酯。红棕色液体，产率 41 %。

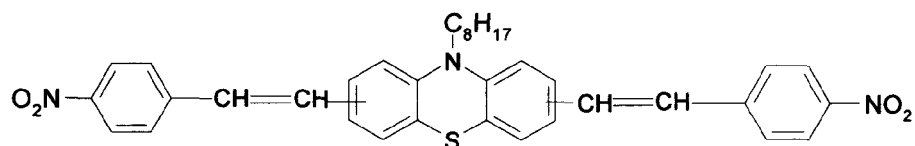
(三) Wittig 缩合反应合成 3,7-双-((4-硝基)-苯基-乙烯基)-10-辛基-吩噻嗪 (简称为 PTH-III)

在氮气保护下将 0.3675 g(1.0 mmol)N-辛基吩噻嗪双醛和 0.5394 g(2.2 mmol) 4-硝基苯甲基磷酸二甲酯溶于 30ml 无水四氢呋喃中,然后滴加含有 0.22 g(4.0 mmol)甲醇钠的甲醇溶液,室温下搅拌反应 12 小时,然后停止反应。蒸干甲醇溶剂,水洗,采用氯仿萃取分离,用蒸馏水反复洗涤有机相,最后用无水硫酸钠干燥,旋转蒸发浓缩,用硅胶柱色谱(石油醚:乙酸乙酯=6:1)精制,得红棕色固体。产率 36.82 %。熔点: 61-62 °C

核磁分析: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.96 (3H, t, CH_3), 1.33 (2H, m, CH_2CH_3), 1.29 (8H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$), 1.52 (2H, m, NCH_2CH_2), 3.06 (2H, t, NCH_2), 7.13 (1H, m, $\text{NO}_2\text{Ar-CH}$), 7.28 (1H, m, ArCH=CH), 7.68–8.19 (14H, m, ArH) ppm

红外分析: IR (KBr , cm^{-1}): 3400(m, Ar-H), 2955(s, $-\text{CH}_3$), 2922(s, aliphatic CH), 2852(m, $>\text{N}-\text{CH}_2-$), 1555~1487, 1357~1318(s, $\text{C}-\text{NO}_2$), 1195(m, $\text{C}-\text{N}$), 675(s, $-\text{CH}=\text{CH}-$)

由此可以证实具有如下结构:



性能: 器件结构为 ITO/聚乙烯基咔唑掺杂 PTH-III(2:1)/PBD/Mg:Ag/Ag 掺杂双层电致发光器件的最大发光峰位 532 nm。器件发绿光; 器件的启亮电压为 10 V; 最大发光亮度为 2.2 cd/m^2 (20 V)。

专利名称(译)	吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1740267A	公开(公告)日	2006-03-01
申请号	CN200510015129.0	申请日	2005-09-21
[标]申请(专利权)人(译)	天津理工大学		
申请(专利权)人(译)	天津理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	天津理工大学		
[标]发明人	印寿根 杨利营 华玉林 徐峰 王辰 陆燕 邓家春		
发明人	印寿根 杨利营 华玉林 徐峰 王辰 陆燕 邓家春		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	侯力 刘书元		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

吩噻嗪有机小分子电致发光材料及其制备方法。本发明以吩噻嗪为基本单元，通过改变吩噻嗪芳烃的共轭性和侧链的供或拉电子基团来减小或增加材料的带隙，从而构建发光材料的结构。具体制备方法包括三个步骤：①N - 烷基吩噻嗪基双醛单体的合成；②芳香膦盐单体的合成；③将两种单体通过Witting缩合反应获得所需的吩噻嗪有机小分子电致发光材料。此类有机电致发光材料可产生绿色光。该类电致发光材料易溶于普通溶剂。可采用热蒸发或旋涂方法制备发光器件。

