



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102464978 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201010547904. 8

第 3 段至第 5 页第 2 段。

(22) 申请日 2010. 11. 17

CN 101139319 A, 2008. 03. 12, 说明书第 3

页。

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

JP 2003-261473 A, 2003. 09. 16, 全文。

地址 518052 广东省深圳市南山区南海大道

海王大厦 A 座 22 层

审查员 张慧慧

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)

C07D 333/08 (2006. 01)

C07D 333/16 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

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

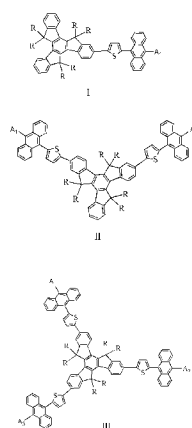
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 3 页

(54) 发明名称

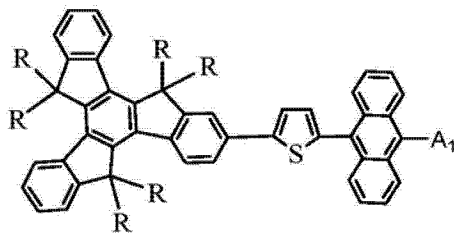
传导空穴型蓝色电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

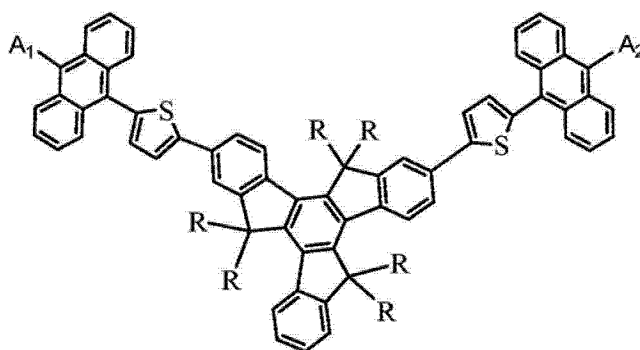
本发明涉及有机半导体材料技术领域, 提供一种传导空穴型蓝色电致发光材料, 其为结构式 I-III 表示的任意一种的化合物, 式中, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的取代的官能团, 选自 H 和给电子基团中的任意一种, 且 A_1 、 A_2 和 A_3 中至少有一个为给电子基团, R 为 C_1 - C_{12} 的烷基。本发明还提供该传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法和应用。上述传导空穴型蓝色电致发光材料具有良好的空穴传输性能, 荧光发射强度高, 溶解性和成膜性好, 在光电领域有着巨大的应用前景。



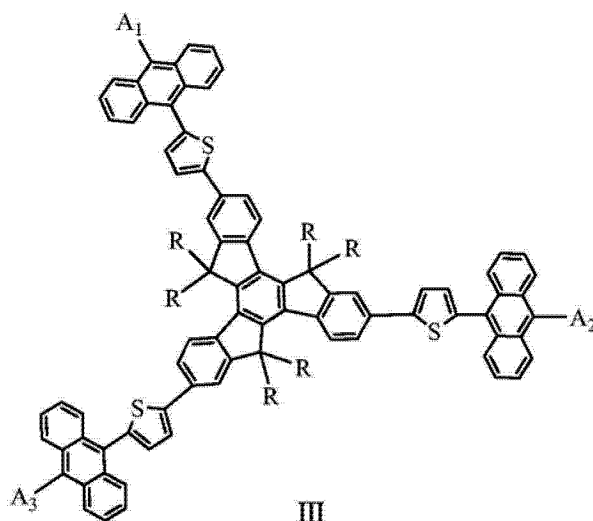
1. 一种传导空穴型蓝色电致发光材料,其为如下结构式 I-III 中任意一种表示的化合物:



I



II



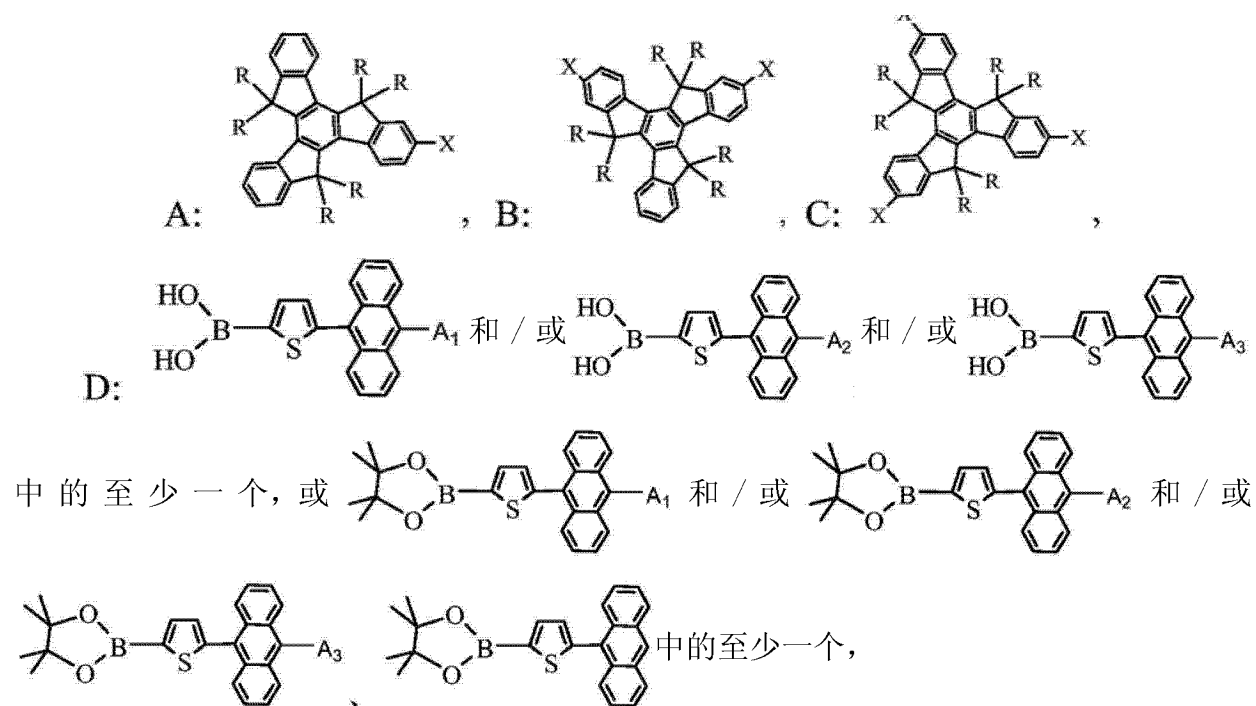
III

式中, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同的给电子基团,其中, R 为 C_1 - C_{12} 的烷基,所述给电子为氨基。

2. 如权利要求 1 所述的传导空穴型蓝色电致发光材料,其特征在于,所述 R 为 C_2 - C_8 的烷基。

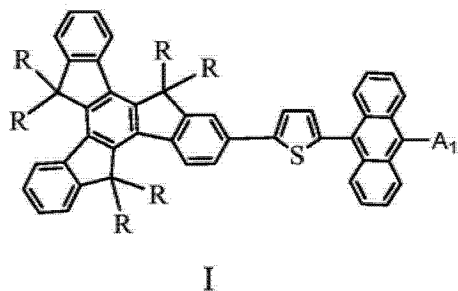
3. 一种传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法,其包括如下步骤:

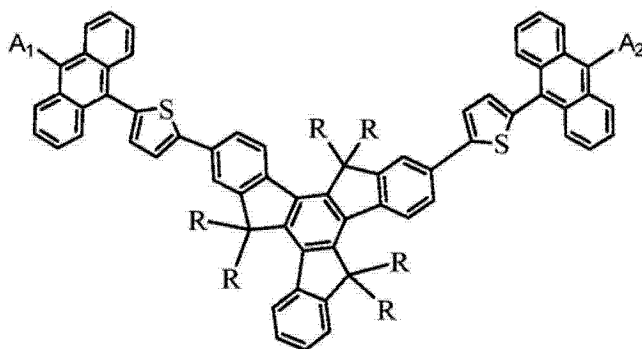
选取如下结构式表示的化合物 A、B、C、D,



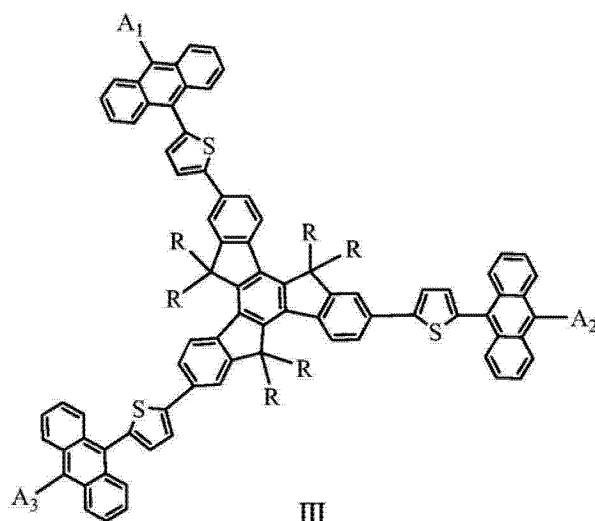
其中, X 为 I 或 Br, R 为 C_1-C_{12} 的烷基, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同的给电子基团, 其中, 所述给电子为氨基;

在惰性气体氛围和有机金属催化剂的条件下, 将化合物 A 或 B 或 C 分别与 D 进行 Suzuki 反应, 生成化合物 I、化合物 II 或化合物 III, 其结构式分别如下所示:





II



III

4. 如权利要求 3 所述的传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机金属催化剂为有机钯金属催化剂体系。

5. 如权利要求 4 所述的传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 Suzuki 反应的温度为 60℃~130℃。

6. 如权利要求 4 所述的传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚、苯、氯苯和甲苯中的至少一种。

7. 如权利要求 1-2 任一项所述的传导空穴型蓝色电致发光材料在有机光电材料、有机太阳能电池器件、有机场效应晶体管器件、有机电致发光器件、有机光存储器件或有机激光器件中的应用。

传导空穴型蓝色电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机半导体材料技术领域,具体涉及一种传导空穴型蓝色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。OLED 技术被全球的科学家关注,相关的企业和实验室都在进行这项技术的研发。作为一种新型的 LED 技术,具有主动发光、轻、薄、对比度好、能耗低等特点的有机电致发光器件对材料提出了较高的要求。

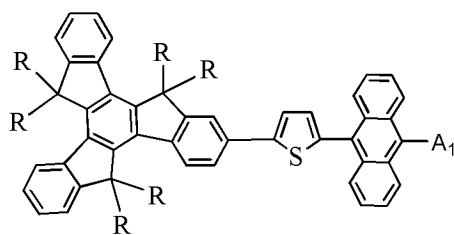
[0003] 1987 年,美国 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 VanSlyke 报道了有机电致发光研究中的突破性进展。由于蓝光能量最高,只要有较好的材料就可以通过多种方法得到绿光与红光。所以,如果实现全色显示及照明等应用目的,三基色中蓝光材料尤其重要。蒽单晶是最早使用的蓝色有机电致发光材料,但由于其易结晶而使器件不稳定。由于蓝光的能量高,能隙宽,效率和稳定性没有绿光和红光材料好,因此提高蓝光的发光性能对实现有机电致发光全色显示及固体发光具有重要意义。

发明内容

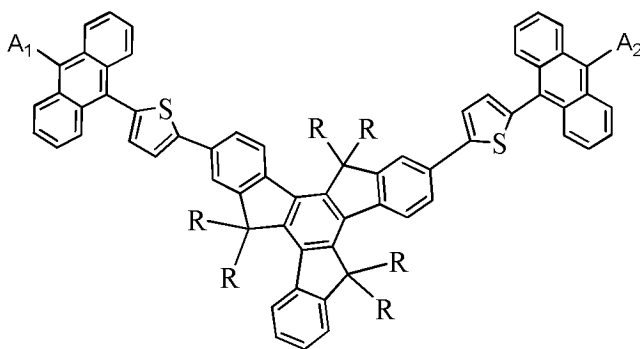
[0004] 本发明实施例提供一种传导空穴型蓝色电致发光材料及其制备方法和应用,旨在解决现有技术中有机光电器件中蓝光的能量高,能隙宽,效率低和稳定性欠佳的技术问题。

[0005] 本发明的实施例是这样实现的,一种传导空穴型蓝色电致发光材料,其为如下结构式 I-III 中任意一种表示的化合物:

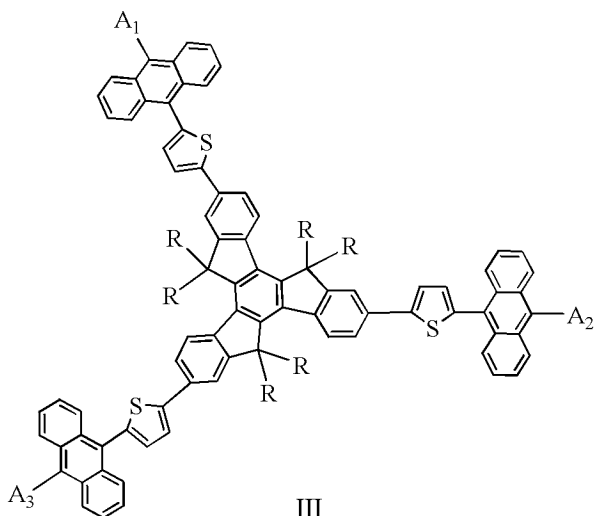
[0006]



I



II



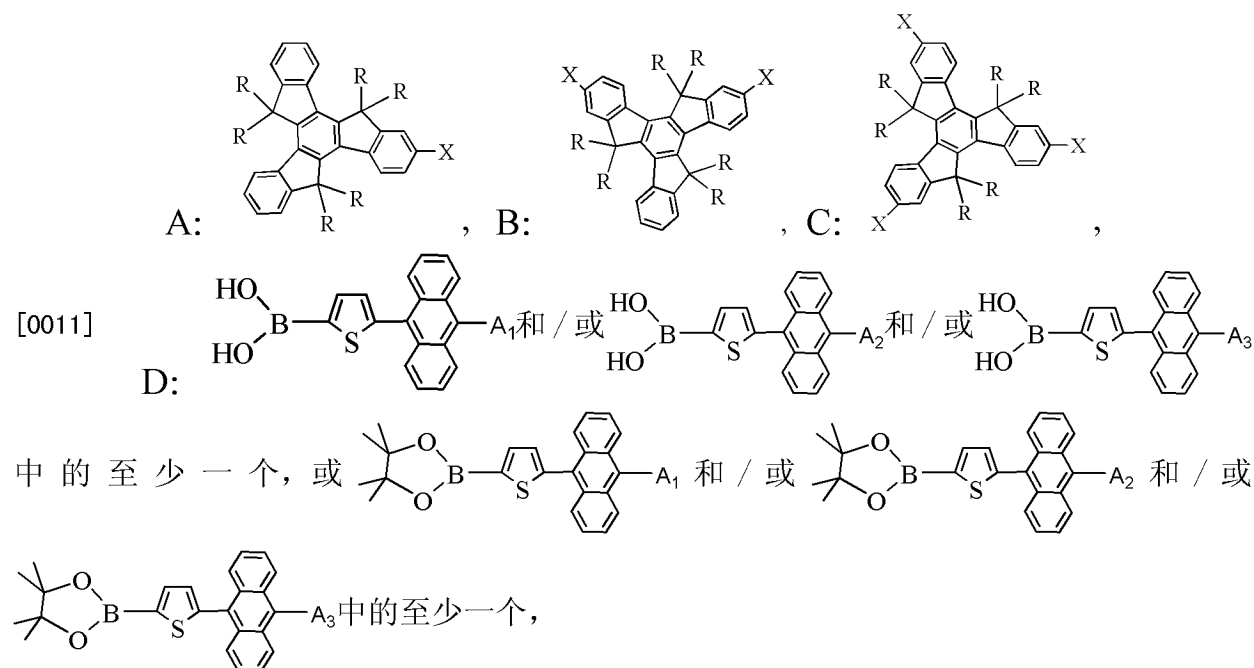
III

[0007] 式中, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的官能团,选自 H 和给电子基团中的任意一种,且 A_1 、 A_2 和 A_3 中至少有一个为给电子基团, R 为 C_1 - C_{12} 的烷基。

[0008] 一种合成路线简单、成本低的传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0009] 选取如下结构式表示的化合物 A、B、C 和 D,

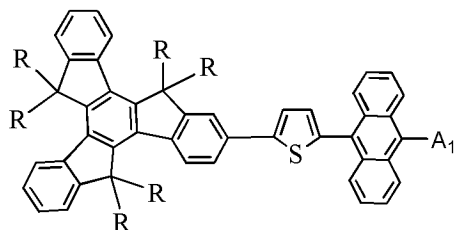
[0010]



[0012] 其中, X 为 I 或 Br, R 为 C_1-C_{12} 的烷基, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的官能团, 选自 H 和给电子基团中的任意一种, 且 A_1 、 A_2 和 A_3 中至少有一个为给电子基团;

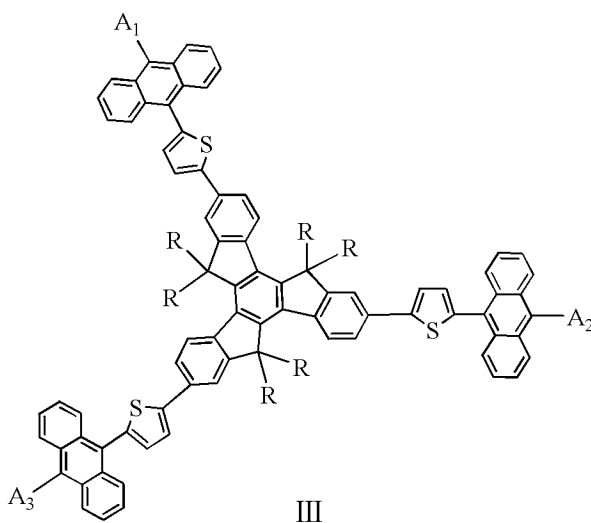
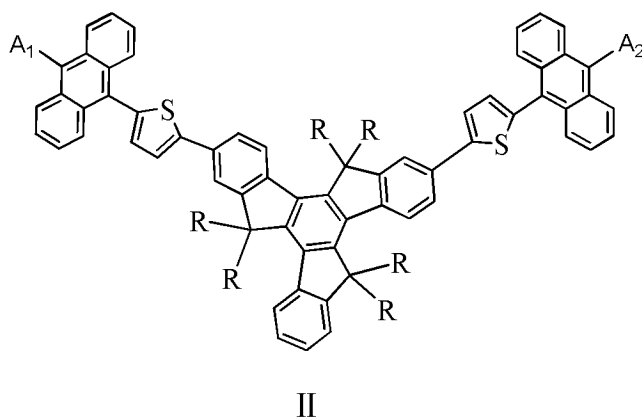
[0013] 在惰性气体氛围和有机金属催化剂的条件下, 将化合物 A 或 B 或 C 分别与 D 进行 Suzuki 反应, 生成化合物 I、化合物 II 或化合物 III, 其结构式如下所示:

[0014]



I

[0015]



[0016] 以及,上述传导空穴型蓝色电致发光材料在有机电致发光器件,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中的应用。

[0017] 本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料,含有蒽结构单元,为了防止其再结晶,在蒽上引入噻吩三聚茚,改善发光材料的稳定性。噻吩是五元杂环化合物,在环上有6个 π 电子,符合休克尔规则,具有芳香性,环境稳定性好;同时噻吩的电子云密度高,具有良好的光学、电学性质,其大的电子密度使其最高已占轨道(HOMO)能级降低,有利于空穴传输,可产生蓝-绿光。三聚茚是一个高度对称的稠环芳烃,具有刚性结构。将三聚茚进行适当的化学修饰,并作为结构基元构筑新型有机共轭功能材料,将会产生独特的光学和光电子学行为。此外,含蒽、噻吩、三聚茚的有机半导体材料引入吸电子基团,有利于使发光光谱蓝移,同时给电子基团的引入有利于提高化合物的空穴迁移率,增强荧光发射,有利于增加化合物的溶解性及成膜性,具有广泛应用,例如此类材料应用于有机电致发光平板显示器表现出高效、稳定的蓝色电致发光性能。

附图说明

[0018] 图1是本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料的结构式;

[0019] 图2是本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料制备方法的流程图;

[0020] 图3是采用本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料的光谱图;

[0021] 图4是采用本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料的有机电致发光器件

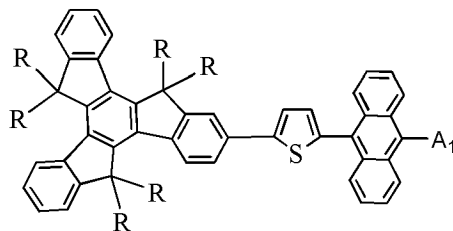
的结构示意图。

具体实施方式

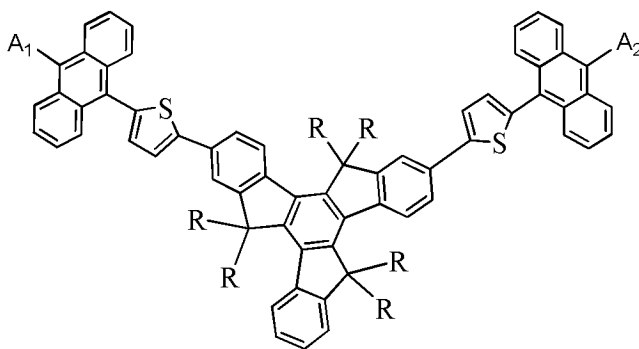
[0022] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明作进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0023] 请参阅图 1，所示为本发明实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料的结构式，具体结构式如下所述：

[0024]

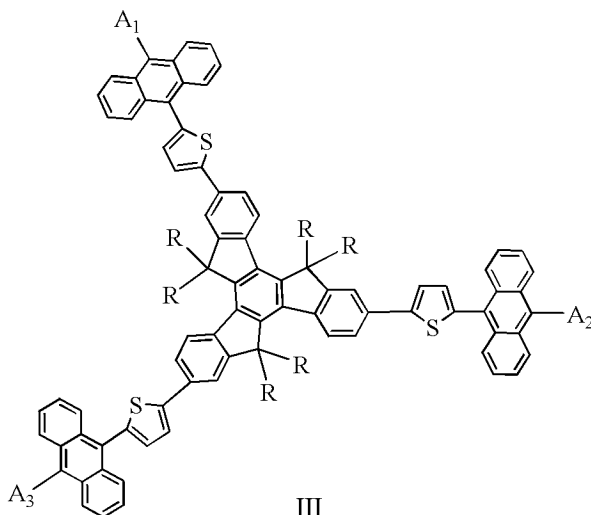


I



II

[0025]



III

[0026] 式中， A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的官能团，选自 H 和给电子基团中的任意一种，且 A_1 、 A_2 和 A_3 中至少有一个为给电子基团，R 为 C_1 - C_{12} 的烷基。

[0027] 优选的， A_1 、 A_2 、 A_3 都为给电子基团，更优选地， A_1 、 A_2 、 A_3 为相同的给电子基团。 A_1 、

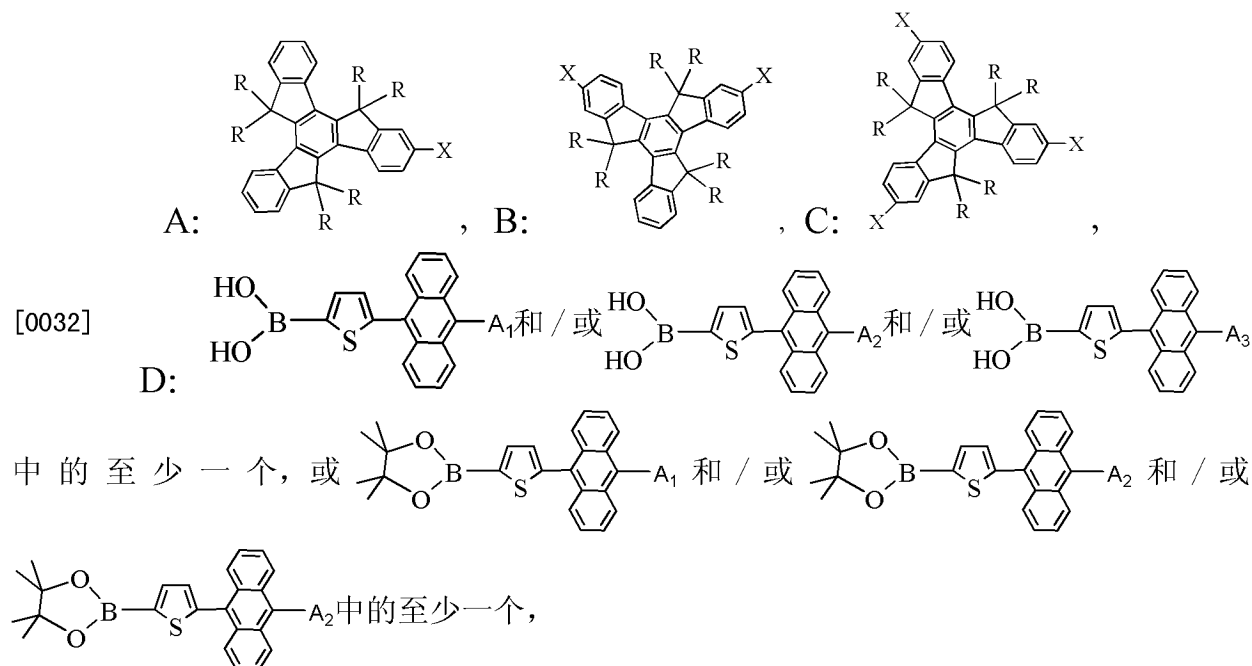
A_2 、 A_3 可以为苯基、烷基、烷氧基、烷基苯基、烷氧基苯基、氨基等给电子基团。由于给电子基团的引入,材料的空穴传输性能得到提高,也增加材料的溶解性和成膜性能,同时,相同的给电子基团有助于简化制备工艺,降低生产成本。具体地,R 可以是选自 C_1 - C_{12} 的烷基,优选地,R 为 C_2 - C_8 的烷基。上述烷基可以是直链烷基或支链烷基。

[0028] 在上述结构式 I-III 表示的有机化合物中,包括蒽、噻吩和三聚茚。其中,蒽上引入大的取代基,改善发光材料的稳定性。噻吩是五元杂环化合物,在环上有 6 个 π 电子,符合休克尔规则,具有芳香性,环境稳定性好;同时噻吩的电子云密度高,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。三聚茚是一个高度对称的稠环芳烃,是制备液晶材料、富勒烯衍生物及 C3 型不对称催化材料等的理想化合物之一。将三聚茚进行适当的化学修饰,并作为结构基元构筑新型有机共轭功能材料,将会产生独特的光学和光电子学行为。引入给电子基团,有利于增强荧光发射,提高溶解性和成膜性。R 选自 C_1 - C_{12} 的烷基,通过引入烷基链能更进一步提高材料的溶解性能,有利于成膜加工,扩大其应用范围。

[0029] 请参阅图 2,上述传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法包括如下步骤:

[0030] S01:分别提供如下结构式表示的化合物 A、B、C 和 D

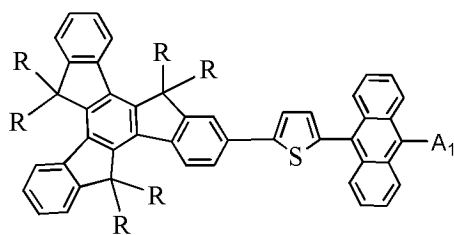
[0031]



[0033] 其中,X 为 I 或 Br,R 为 C_1 - C_{12} 的烷基, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的官能团,选自 H 和给电子基团中的任意一种,且 A_1 、 A_2 和 A_3 中至少有一个为给电子基团;

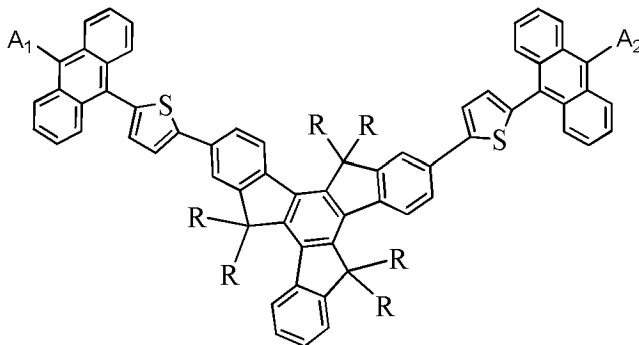
[0034] S02:惰性气体氛围和有机金属催化剂的条件下,将化合物 A 或 B 或 C 分别与 D 进行 Suzuki 反应,生成化合物 I、化合物 II 或化合物 III,其结构式如下所示:

[0035]

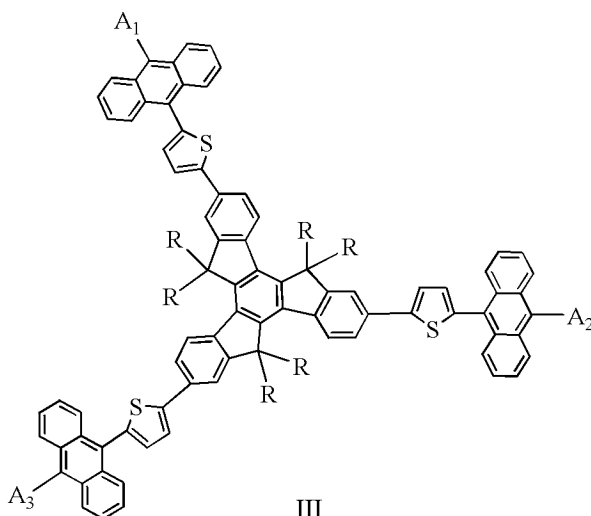


I

[0036]



II



III

[0037] 在步骤 S01 中,化合物 A、B、C 和 D 可直接从市场上购得或者通过现有的合成方法制备。其中,X 为 I 或 Br,R 可以是选自 C_1-C_{12} 的烷基。上述烷基可以是直链烷基或支链烷基。 A_1 、 A_2 、 A_3 为相同或者不相同的官能团,选给电子基团中的任意一种。优选地, A_1 、 A_2 、 A_3 为相同的给电子基团。由于给电子基团的引入,使得材料的空穴传输性能得到提高,荧光发射增强,同时,相同的给电子基团有助于简化制备工艺,降低生产成本。

[0038] 本实施例中,化合物 A、B、C 分别制备而得,具体如下:

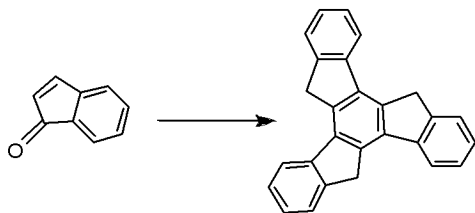
[0039] 1、化合物 A 的制备

[0040] 化合物 A 的制备包括以下步骤:

[0041] 第一步,由 1- 茚酮为原料合成三聚茚,具体步骤如下:将 1- 茚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茛。其反应路线如下:

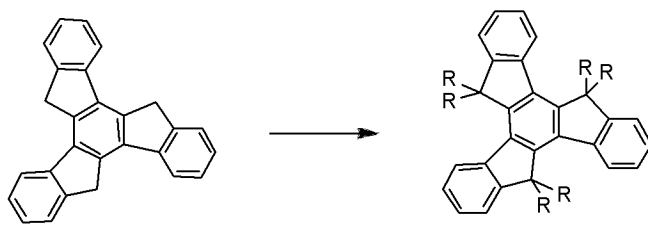
[0042]



[0043] 三聚茛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。

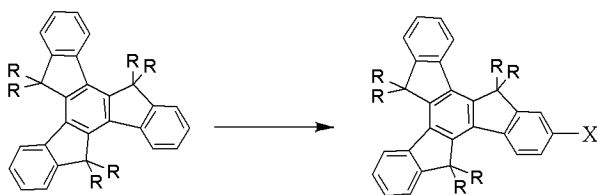
[0044] 第二步,将三聚茛溶于四氢呋喃中在无氧状态下冷却到 -78°C ,缓慢滴加入正丁基锂的正己烷溶液,体系自然回到室温后反应 0.5h。再次冷却到 -78°C 后,滴加卤代烷烃到该反应体系中,并且在室温下反应 3h。待反应就结束后,加入大量水以猝灭反应,然后用二氯甲烷萃取,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,得烷基三聚茛。其反应路线如下:

[0045]



[0046] 第三步,将烷基三聚茛加入到由 CH_3COOH , H_2SO_4 , H_2O , CCl_4 四种化合物混合而成的溶液中,加热到 40°C 。例如加入 HIO_3 和 I_2 到前混和反应体系中,加热到 80°C ,并搅拌反应 4.5h。反应结束后,混合液冷却到室温,抽滤,水洗。得到的沉淀在甲醇中回流 2h,冷却到室温,抽滤,最后得到白色粉末卤代烷基三聚茛。其反应路线如下:

[0047]



[0048] 2、化合物 B 的制备

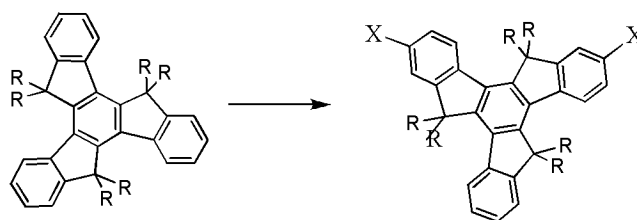
[0049] 化合物 B 的制备包括以下步骤:

[0050] 第一步,由 1-茛酮为原料合成三聚茛,具体方法参照化合物 A 制备步骤的第一步。三聚茛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。

[0051] 第二步,烷基三聚茛的制备可参照化合物 A 制备步骤的第二步。

[0052] 第三步,将烷基三聚茛溶解在二氯甲烷中,同时将卤化物如 n-溴代丁二酰亚胺溶于二氯甲烷中,在 0°C 条件下将 n-溴代丁二酰亚胺的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有烷基三聚茛的反应体系中,滴加完毕后,体系自然回到室温,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取回收底层有机液,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,在正己烷和二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到化合物 B。其反应路线如下:

[0053]



[0054] 3、化合物 C 的制备

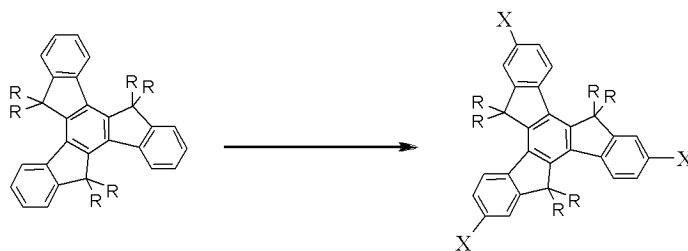
[0055] 化合物 C 的制备包括以下步骤：

[0056] 第一步，由 1-茚酮为原料合成三聚茚，具体方法参照化合物 A 制备步骤的第一步。三聚茚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。

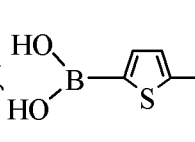
[0057] 第二步，烷基三聚茚的制备可参照化合物 A 制备步骤的第二步。

[0058] 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，旋转蒸发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：

[0059]



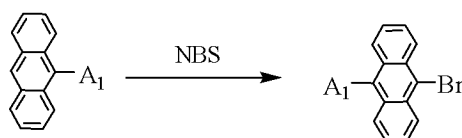
[0060] 4、化合物 D 的制备

[0061] 化合物 D 的制备，以  为例，包括以下步骤：

[0062] 第一步，制备 10-A₁-9- 溴蒽

[0063] 将 10-A₁- 蒽溶解在有机溶剂中，同时将 NBS 溶于有机溶剂中，在 0℃ 条件下将 n-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 溶液缓慢滴入含有 10-A₁- 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，旋转蒸发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：

[0064]

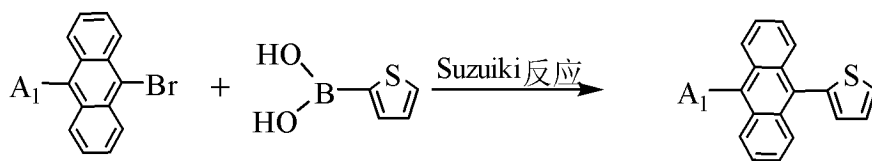


[0065] 第二步，制备 10-A₁-9-(噻吩 -2- 基) 蒽

[0066] 将 10-A₁-9- 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- 噻吩硼酸、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，旋转蒸发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:

[0067]



[0068] 第三步,制备 10-A₁-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽

[0069] 将 10-A₁-9-(噻吩-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-A₁-9-(噻吩-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,旋转蒸发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:

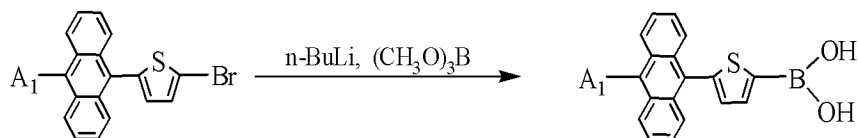
[0070]



[0071] 第四步,制备 5-(10-A₁基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸

[0072] 将 10-A₁-9-(5-溴噻吩-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℃,缓慢滴加入正丁基锂的正己烷溶液,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,旋转蒸发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:

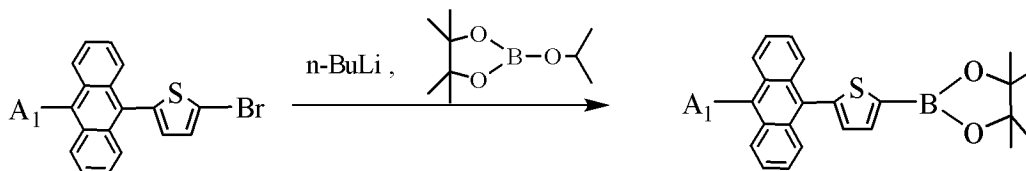
[0073]



[0074] 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-A₁基蒽-9-基)噻吩的制备:

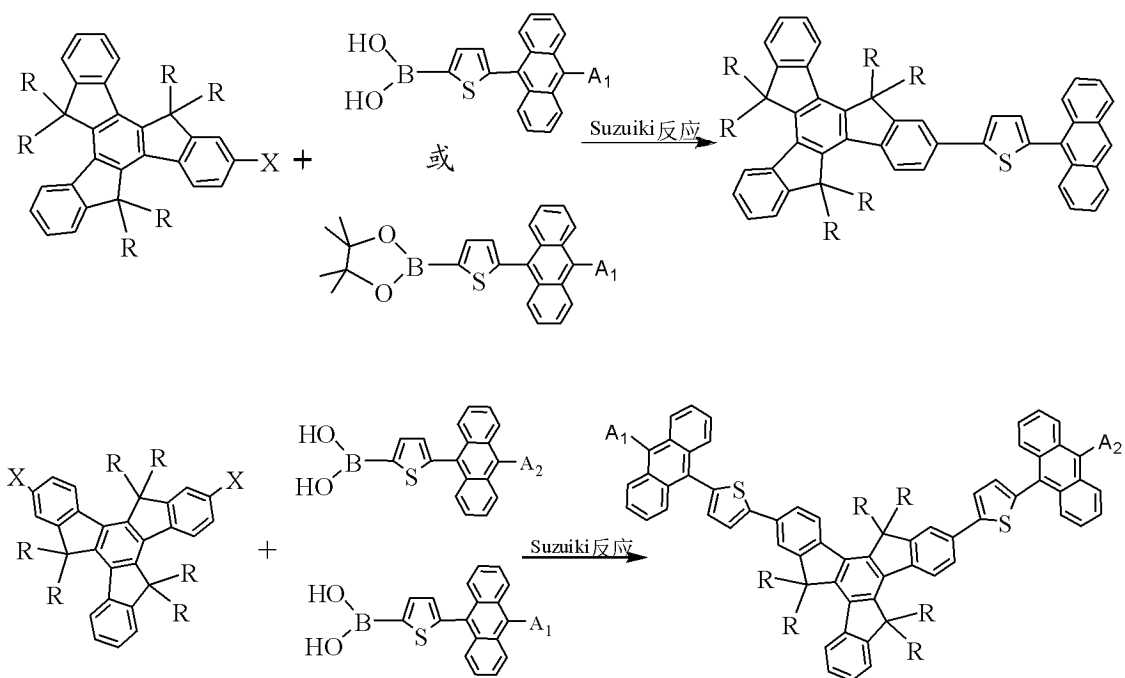
[0075] 抽真空、通惰性气体循环后,使反应体系处于无氧状态,惰性气体保护下往反应瓶中加入 10-A₁-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽,注入无水四氢呋喃用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入正丁基锂的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃ 条件下用注入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。反应结束后,加入饱和 NaCl 水溶液,氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,抽滤,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物。经过硅胶柱层析分离提纯,得反应产物。其反应路线如下所示:

[0076]

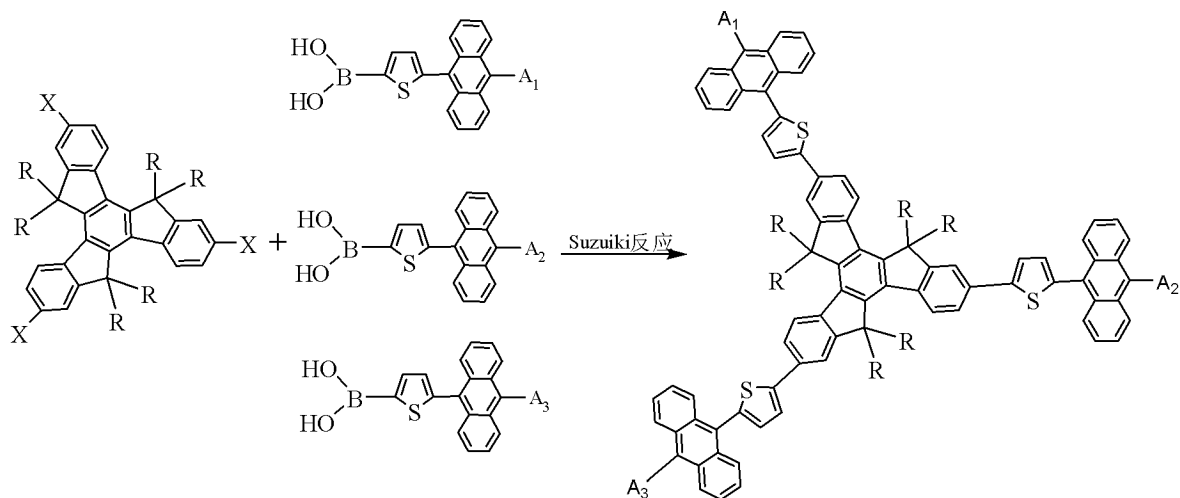


[0077] 在步骤 S02 中, 惰性气体可以为氮气、氩气等不活泼气体, 有机金属催化剂优选为有机钯金属催化剂体系, 如可以采用有机钯催化剂或者有机钯和有机膦配体的混合物。有机溶剂可以采用四氢呋喃、乙二醇二甲醚、苯、氯苯或者甲苯等有机溶剂。Suzuki 反应的温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$, 反应时间通常为 20-40h。其中, B 与两种不同的 D 进行反应, 可以得到 A_1 与 A_2 不同的化合物 II, C 与三种不同的 D 进行反应, 可以得到 A_1 、 A_2 和 A_3 不同的化合物 III。优选地, 为节省成本, 得到高产率的传导空穴型蓝色电致发光材料, 通常选用相同的化合物 D 进行反应。其反应式如下所示:

[0078]



[0079]



[0080] 在上述方法中, 化合物 A、B、C、D 单体的合成路线比较简单且成熟, 从而减少工艺流程, 降低制造成本。而且 Suzuki 耦合反应是一种非常成熟的有机偶联反应, 产率高、条件

温和,易于控制。

[0081] 通过差热分析扫描对本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料进行热性能分析表征,结果表明其具有优异的热稳定性。此外,本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料具有良好的溶解性。其发光波长为 $460 \pm 20\text{nm}$,属于蓝光范围。

[0082] 本实施例的传导空穴型蓝色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,上述传导空穴型蓝色电致发光材料,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葱、噻吩、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。

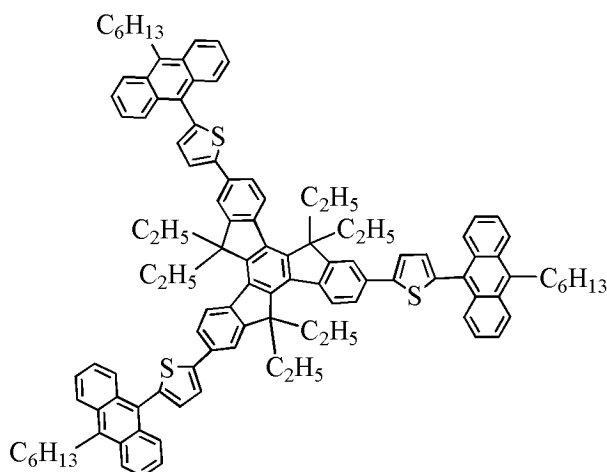
[0083] 请参阅图 3,显示采用上述实施例中传导空穴型蓝色电致发光材料的有机电致发光器件,其包括依次层叠设置的玻璃基层 31、阳极 32、空穴传输层 33、发光层 34、空穴阻挡层 35、电子传输层 36、缓冲层 37 和阴极 38。阳极 32 可采用氧化铟锡(简称为 ITO),优选为方块电阻为 $10\text{--}20\Omega/\square$ 的氧化铟锡;空穴传输层 33 可以为 N, N' - 二(α -萘基)-N, N' - 二苯基-4,4' - 二胺(NPB);发光层 34 包含上述实施例中的传导空穴型蓝色电致发光材料;空穴阻挡层 35 可以为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-9,10-菲咯啉(BCP);电子传输层 36 可以为 8-羟基喹啉铝;缓冲层 37 可采用 LiF 等,但不限于此。阴极 38 可以是但不限于金属 Al 或 Ba 等。因而,在一个具体实施例中,有机电致发光器件结构表示为:玻璃/ITO/NPB/传导空穴型蓝色电致发光材料/BCP/8-羟基喹啉铝/LiF/Al。各层可采用现有方法形成。对于给电子取代的传导空穴型蓝色电致发光材料,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蓝色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。

[0084] 以下通过具体实施例来举例说明传导空穴型蓝色电致发光材料以及其性能等方面。下面实施例中的 A、B、C、D 可分别按照上述方法直接制备而得,当然,在其它实施例中也可以直接从市场上购得,并不限于此。

[0085] 实施例一:

[0086] 本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正己基葱-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(HATET)中, A_1 、 A_2 、 A_3 同为 C_6H_{13} ,R 为 C_2H_5 ,其结构式如下:

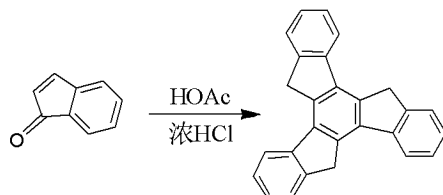
[0087]



[0088] 上述 HATET 有机半导体材料的制备步骤如下：

[0089] 步骤一、三聚茚的制备，反应式如下所示：

[0090]

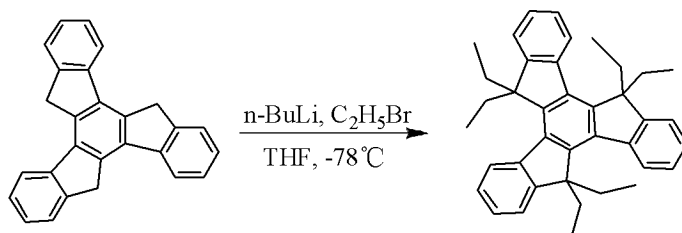


[0091] 具体制备过程如下：将 1-茚酮 10mmol 加入到含乙酸 8mL 和浓盐酸 4mL 的混合溶液中，加热到 100℃，搅拌回流 20h。反应结束后，将反应液倒入装有冰水的烧杯中，立即有大量固体沉淀产生。沉淀依次用水、丙酮和二氯甲烷洗涤后，得到白色固体粉末三聚茚，产率：91%。

[0092] 测试结果为：EI-MS： m/z 342 (M^+)。

[0093] 步骤二、5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚的制备，反应式如下所示：

[0094]

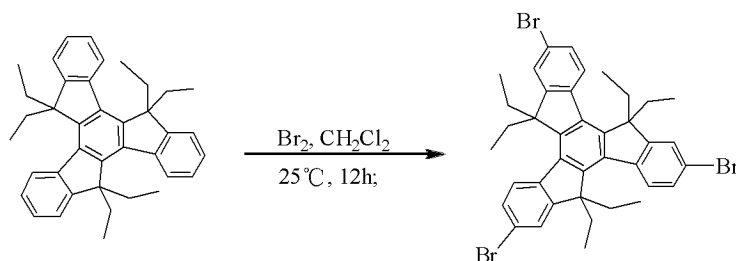


[0095] 具体过程如下：将三聚茚 8mmol 加入反应瓶中，抽真空、通氮气循环 3 次后，使反应体系处于无氧状态，氮气保护下注入无水四氢呋喃 50mL，用干冰 / 丙酮浴将体系冷却到 -78℃，缓慢滴加入正丁基锂 56mmol 的正己烷溶液，三聚茚固体完全溶解，约 0.5h 后，体系自然回到室温，再反应 0.5h。再次冷却到 -78℃后，滴加 1-溴代乙烷 53.8mmol 到该反应体系中，并且在室温下反应 3h。待反应就结束后，加入大量水以猝灭反应并用二氯甲烷萃取，旋转蒸发除去溶剂，得到粗产物，经过硅胶柱层析分离提纯，洗脱剂为石油醚，最后得到淡黄色晶体 5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚，产率：72%。

[0096] 测试结果为：EI-MS： m/z 510 (M^+)。

[0097] 步骤三、2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚的制备，反应式如下所示：

[0098]

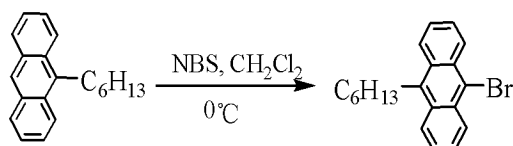


[0099] 具体过程如下:将 5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚 5mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将液溴 1mL 溶于 10mL 二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将液溴的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚的反应体系中,液溴滴加完后,体系自然回到室温,避光反应 12h。反应结束后,混合液用饱和硫代硫酸钠水溶液和饱和食盐水洗涤除去多余的溴,干燥,旋转蒸发除去溶剂,得到粗产物,在乙醇中重结晶,得到黄色晶体 2,7,12- 三溴 -5,5',10,10',15,15' - 六乙基三聚茚。产率 :91%。

[0100] 测试结果为 :MALDI-TOF :m/z 744 (M^+)。

[0101] 步骤四、10- 正己基 -9- 溴蒽的制备,反应式如下所示 :

[0102]

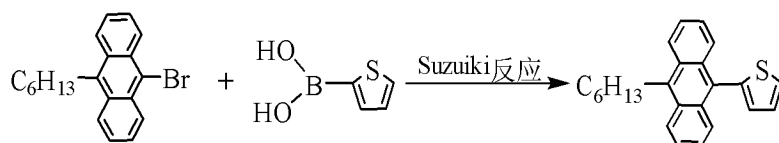


[0103] 具体过程如下:将 10- 正己基蒽 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将 NBS 15mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10- 正己基蒽的反应瓶中,滴入 1mL 冰醋酸,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,在正己烷 / 二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体 10- 正己基 -9- 溴蒽。产率 :93%。

[0104] 测试结果为 :EI-MS :m/z 340 (M^+)。

[0105] 步骤五、10- 正己基 -9-(噻吩 -2- 基) 蒽的制备,反应式如下所示 :

[0106]

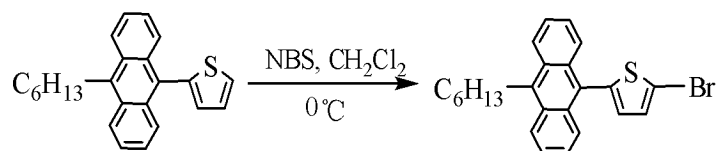


[0107] 具体过程如下:将 10- 正己基 -9- 溴蒽 10mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 2- 噻吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基膦钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL,将混合液加热到 65-70℃ 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚) : V(二氯甲烷) = 12 : 1,最后得到白色固体 10- 正己基 -9-(噻吩 -2- 基) 蒽。产率 :95%。

[0108] 测试结果为 :EI-MS :m/z 344 (M^+)。

[0109] 步骤六、10- 正己基 -9-(5- 溴噻吩 -2- 基) 蒽的制备,反应式如下所示 :

[0110]

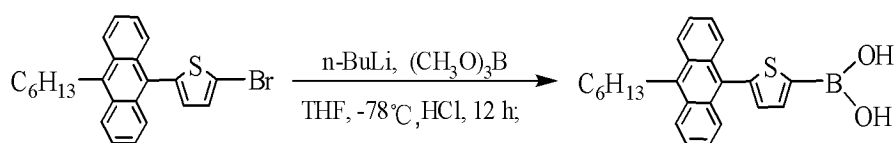


[0111] 具体过程如下：将 10-正己基-9-(噻吩-2-基)蒽 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中，同时将 NBS 8.5mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中，在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(噻吩-2-基)蒽的反应瓶中，滴入 1mL 冰醋酸，避光反应 12h。反应结束后，混合液用稀盐酸洗涤，萃取得底层有机液，干燥，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物，在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶，得到黄色固体 10-正己基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽。产率：91%。

[0112] 测试结果为：EI-MS :m/z 422 (M^+)。

[0113] 步骤七、5-(10-正己基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸的制备，反应式如下所示：

[0114]

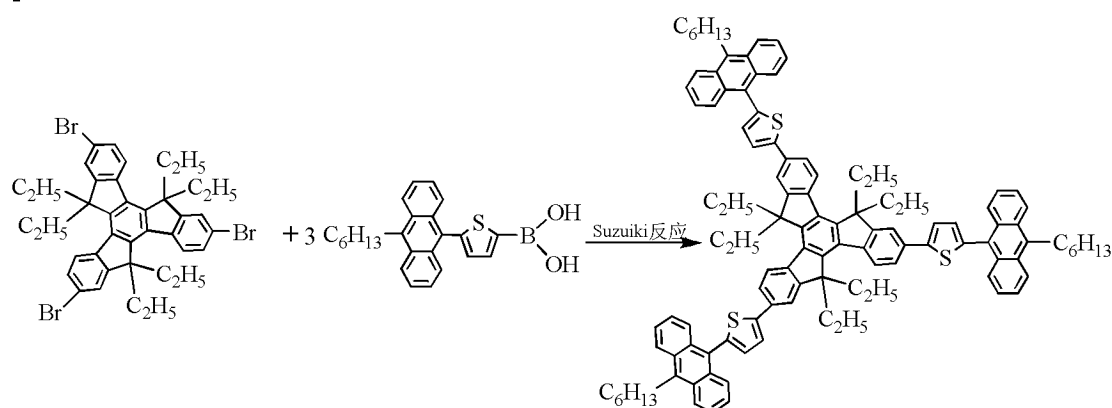


[0115] 具体过程如下：将 10-正己基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽 7mmol 加入到反应瓶中，抽真空、通氮气循环 3 次后，使反应体系处于无氧状态，氮气保护下注入无水四氢呋喃 (50mL)，用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃，缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液，固体完全溶解，在同样温度下搅拌该混合物 1h，向反应混合物中迅速滴加硼酸三甲酯，反应温度缓缓升高至室温，搅拌该反应混合物 12h。当反应完成时，在其中加入 1M 盐酸溶液 500mL，搅拌形成的混合物 3.5h。用冰水淬灭反应，氯化钠水洗，乙酸乙酯萃取，干燥，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物。在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶，得到白色固体 5-(10-正己基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸，产率：75%。

[0116] 测试结果为：EI-MS :m/z 388 (M^+)。

[0117] 步骤八：、2,7,12-三(5-(10-正己基蒽-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚 (HATET) 的制备，反应式如下所示：

[0118]



HATET

[0119] 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

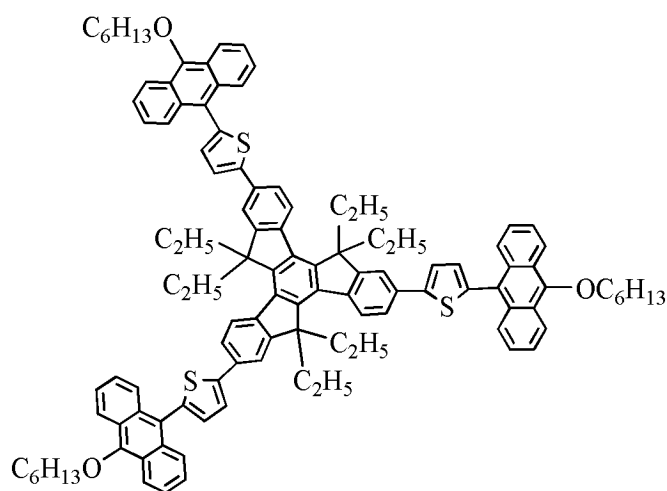
5-(10-正己基萸-9-基)噻吩-2-基硼酸 9.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 60mL、四三苯基磷钼 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 40ml, 将混合液加热到 65-70℃ 回流反应 20h。反应结束后, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 乙酸乙酯萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 洗脱剂为洗脱剂为 V(石油醚): V(二氯甲烷) = 9:1, 最后得到黄色固体 2,7,12-三(5-(10-正己基萸-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率: 74%。

[0120] 测试结果为: MALDI/TOF-MS: m/z 1537 (M^+)。

[0121] 实施例二:

[0122] 本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正己氧基萸-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚 (HOATET) 的制备中, A_1 、 A_2 、 A_3 同为 OC_6H_{13} , R 为 C_2H_5 , 其结构式如下:

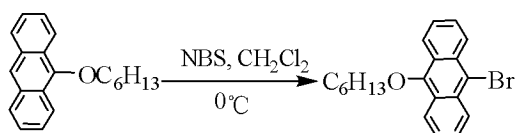
[0123]



[0124] 上述 HOATET 有机半导体材料的制备步骤如下:

[0125] 步骤一、10-正己氧基-9-溴萸的制备, 反应式如下所示:

[0126]

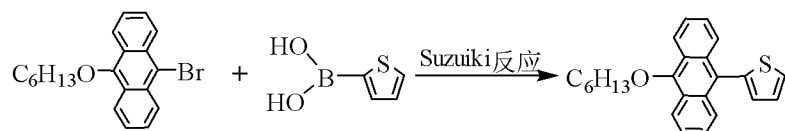


[0127] 具体过程如下: 将 10-正己氧基萸 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中, 同时将 NBS 16mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中, 在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10-正己氧基萸的反应瓶中, 滴入 1mL 冰醋酸, 避光反应 12h。反应结束后, 混合液用稀盐酸洗涤, 萃取得底层有机液, 干燥, 旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物, 在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶, 得到黄色固体 10-正己氧基-9-溴萸。产率: 94%。

[0128] 测试结果为: EI-MS: m/z 356 (M^+)。

[0129] 步骤二、10-正己氧基-9-(噻吩-2-基)萸的制备, 反应式如下所示:

[0130]

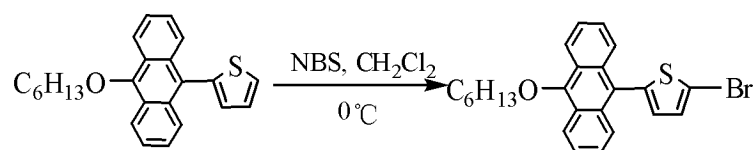


[0131] 具体过程如下:将 10-正己氧基-9-溴噻吩 10mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 2-噻吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34ml,将混合液加热到 65-70℃ 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷)=11:1,最后得到白色固体 10-正己氧基-9-(噻吩-2-基)噻吩。产率:94%。

[0132] 测试结果为:EI-MS:m/z 360(M⁺)。

[0133] 步骤三、10-正己氧基-9-(5-溴噻吩-2-基)噻吩的制备,反应式如下所示:

[0134]

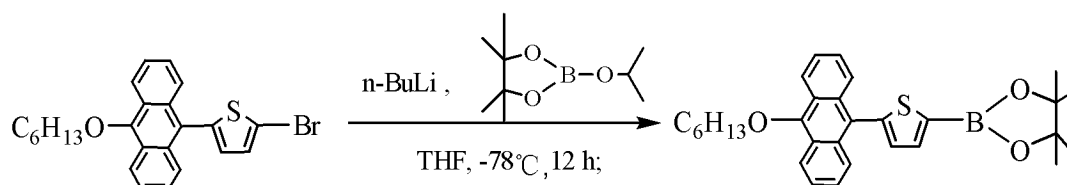


[0135] 具体过程如下:将 10-正己氧基-9-(噻吩-2-基)噻吩 8.2mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将 NBS 8.5mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(噻吩-2-基)噻吩的反应瓶中,滴入 1mL 冰醋酸,避光反应 12h。反应结束后,混合液用稀盐酸洗涤,萃取得底层有机液,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到黄色固体 10-正己氧基-9-(5-溴噻吩-2-基)噻吩。产率:93%。

[0136] 测试结果为:EI-MS:m/z 438(M⁺)。

[0137] 步骤四、2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)-5-(10-正己氧基噻吩-9-基)噻吩的制备,反应式如下所示:

[0138]

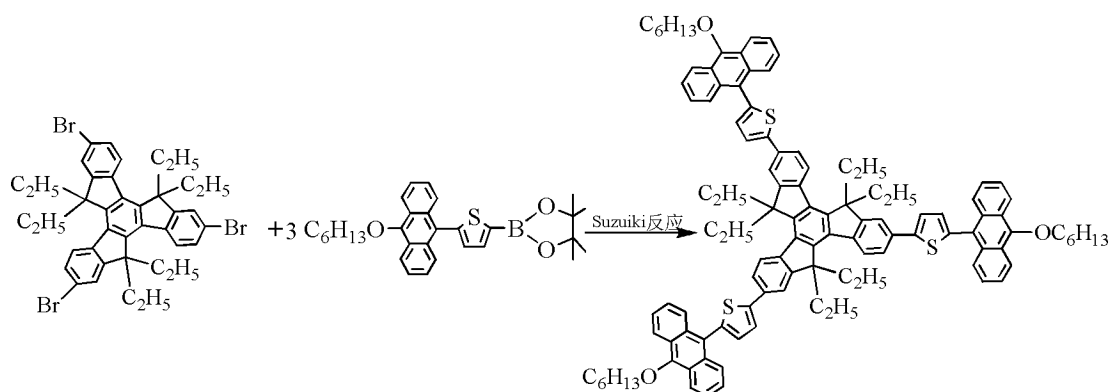


[0139] 具体过程如下:抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下往反应瓶中加入 10-正己氧基-9-(5-溴噻吩-2-基)噻吩 7mmol,注入无水四氢呋喃(80mL),用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃,缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃ 条件下用注入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷 12mmol,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。反应结束后,加入饱和 NaCl 水溶液,氯仿萃取,无水硫酸钠干燥,抽滤,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物。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-正己氧基噻吩-9-基)噻吩。产率:68%。

[0140] 测试结果为:EI-MS:m/z 486(M⁺)。

[0141] 步骤五、2,7,12-三(5-(10-正己氧基噻吩-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(HOATET)的制备,反应式如下所示:

[0142]



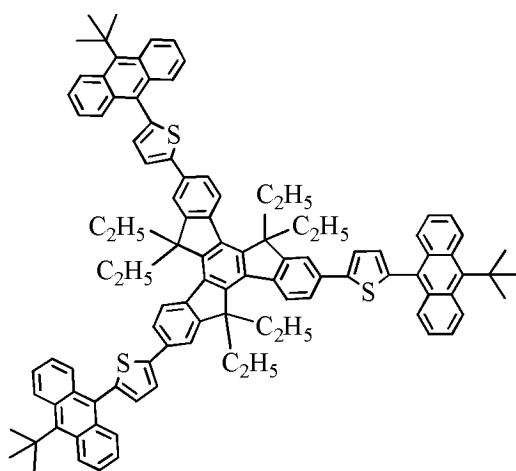
[0143] 具体过程如下:将 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚 3mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 5-(10-正己氧基苄-9-基)噻吩-2-基硼酸 9.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 60mL、四三苯基膦钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 40ml,将混合液加热到 65-70℃回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷)=10:1,最后得到黄色固体 2,7,12-三(5-(10-正己氧基苄-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率:70%。

[0144] 测试结果为:MALDI/TOF-MS: m/z 1585 (M^+)。

[0145] 实施例三:

[0146] 本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-叔丁基苄-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(tBuATET)的制备中, A_1 、 A_2 、 A_3 同为 C_6H_9 , R 为 C_2H_5 ,其结构式如下:

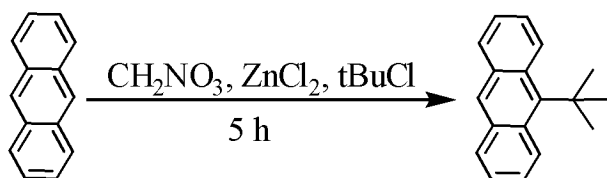
[0147]



[0148] 上述 tBuATET 有机半导体材料的制备步骤如下:

[0149] 步骤一、10-叔丁基苄的制备,反应式如下所示:

[0150]

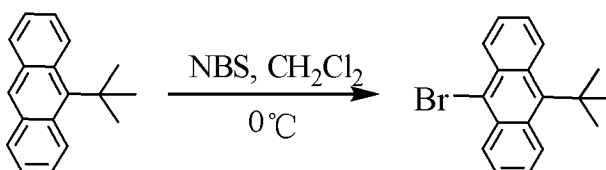


[0151] 具体过程如下：取蒽 20mmol，100mL CH_2NO_3 和氯化锌 60mmol 混合在三颈瓶中，在氮气的条件下，将叔丁基氯 60mmol 滴加到反应瓶中，常温反应 5h 后，加入 200mL 水淬灭反应，二氯甲烷抽提，干燥，旋转蒸发除去溶剂，获得白色产物，产率 93%。

[0152] 测试结果如下：EI-MS： m/z 234 (M^+)。

[0153] 步骤二、10-叔丁基-9-溴蒽的制备，反应式如下所示：

[0154]

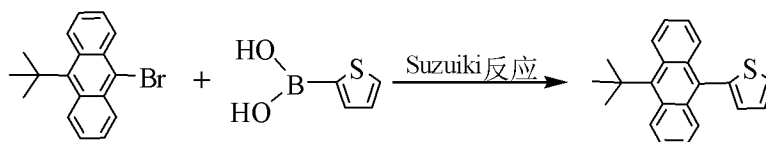


[0155] 具体过程如下：将 10-叔丁基蒽 15mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中，同时将 NBS 15.5mmol 溶于 15mL 二氯甲烷中，在 0°C 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10-叔丁基蒽的反应瓶中，滴入 1mL 冰醋酸，避光反应 12h。反应结束后，混合液用稀盐酸洗涤，萃取得底层有机液，干燥，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物，在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶，得到黄色固体 10-叔丁基-9-溴蒽。产率：91%。

[0156] 测试结果为：EI-MS： m/z 312 (M^+)。

[0157] 步骤三、10-叔丁基-9-(噻吩-2-基)蒽的制备，反应式如下所示：

[0158]

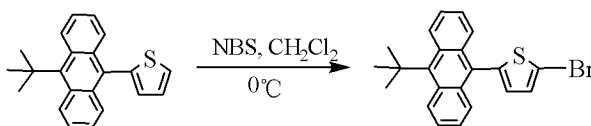


[0159] 具体过程如下：将 10-叔丁基-9-溴蒽 10mmol 加入到反应瓶中，抽真空、通氮气循环 3 次后，使反应体系处于无氧状态，氮气保护下加入溶解有 2-噻吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL，将混合液加热到 65-70°C 回流反应 20h。反应结束后，将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中，乙酸乙酯萃取三次，有机相用氯化钠水溶液洗，干燥，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物，经过硅胶柱层析分离提纯，洗脱剂为 V(石油醚)：V(二氯甲烷) = 10：1，最后得到白色固体 10-叔丁基-9-(噻吩-2-基)蒽。产率：90%。

[0160] 测试结果为：EI-MS： m/z 316 (M^+)。

[0161] 步骤四、10-叔丁基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽的制备，反应式如下所示：

[0162]



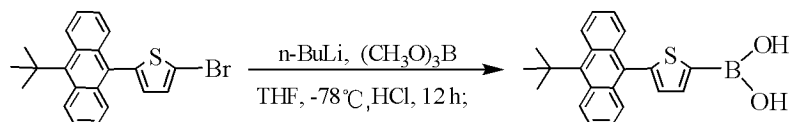
[0163] 具体过程如下：将 10-叔丁基-9-(噻吩-2-基)蒽 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中，同时将 NBS 8.3mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中，在 0°C 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴

入含有 9-(噻吩-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,旋转蒸发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-溴噻吩-2-基)蒽。产率:93%。

[0164] 测试结果为:EI-MS :m/z 394 (M^+)。

[0165] 步骤五、5-(10-叔丁基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸的制备,反应式如下所示:

[0166]

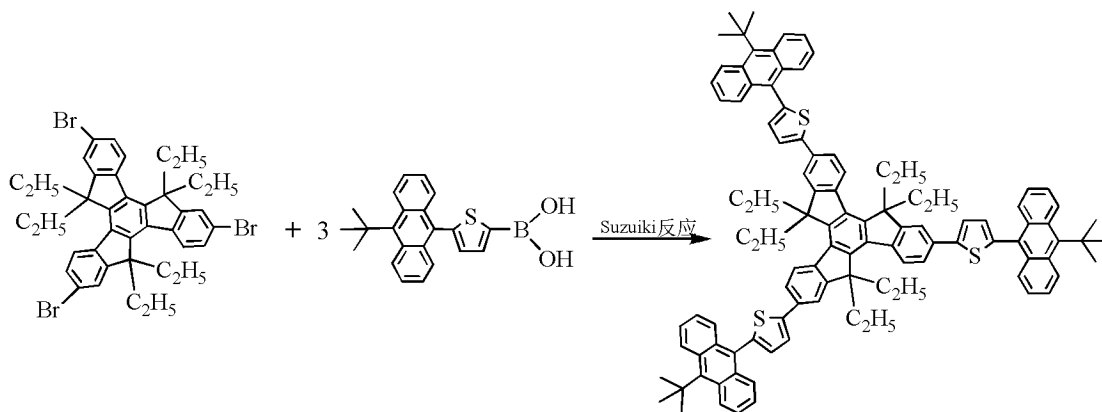


[0167] 具体过程如下:将 10-叔丁基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽 7mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下注入无水四氢呋喃 (50mL),用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78°C ,缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液,固体完全溶解,在同样温度下搅拌该混合物 1h,向反应混合物中迅速滴加硼酸三甲酯,反应温度缓缓升高至室温,搅拌该反应混合物 12h。当反应完成时,在其中加入 1M 盐酸溶液 500mL,搅拌形成的混合物 3.5h。用冰水淬灭反应,氯化钠水洗,乙酸乙酯萃取,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物。在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶,得到白色固体 5-(10-叔丁基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸,产率:77%。

[0168] 测试结果为:EI-MS :m/z 360 (M^+)。

[0169] 步骤六、2,7,12-三(5-(10-叔丁基蒽-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚(tBuATET)的制备,反应式如下所示:

[0170]



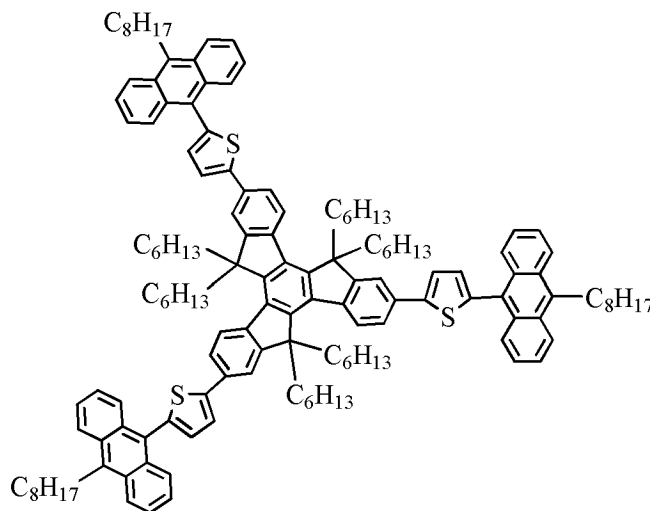
[0171] 具体过程如下:将 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚 3.2mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 5-(10-叔丁基蒽-9-基)噻吩-2-基硼酸 10mmol 的无水四氢呋喃溶液 60mL、四三苯基膦钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 40mL,将混合液加热到 $65-70^{\circ}\text{C}$ 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷)=8:1,最后得到黄色固体 2,7,12-三(5-(10-叔丁基蒽-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六乙基三聚茚。产率:72%。

[0172] 测试结果为:MALDI/TOF-MS :m/z 1453 (M^+)。

[0173] 实施例四：

[0174] 本实施例的传导空穴型蓝色电致发光材料 2,7,12-三(5-(10-正辛基萆-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚(OATHT)的制备中, A_1 、 A_2 、 A_3 同为 C_8H_{17} , R 为 C_6H_{13} , 其结构式如下：

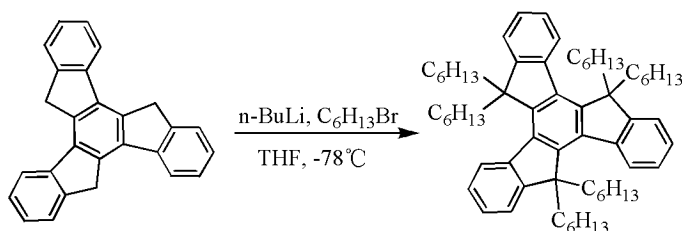
[0175]



OATHT

[0176] 步骤一、5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的制备,反应式如下所示：

[0177]

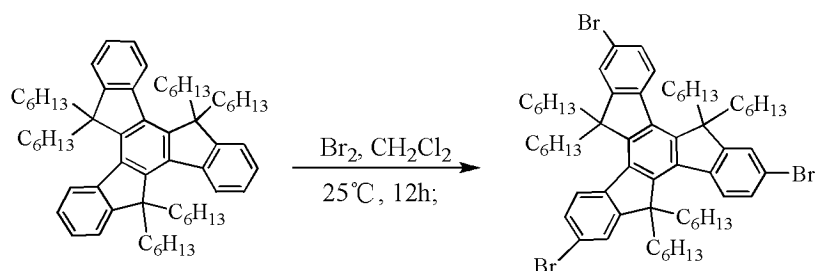


[0178] 具体过程如下：将三聚茚 8mmol 加入反应瓶中，抽真空、通氮气循环 3 次后，使反应体系处于无氧状态，氮气保护下注入无水四氢呋喃 50mL，用干冰 / 丙酮浴将体系冷却到 -78°C ，缓慢滴加入正丁基锂 56mmol 的正己烷溶液，三聚茚固体完全溶解，约 0.5h 后，体系自然回到室温，再反应 0.5h。再次冷却到 -78°C 后，滴加 1-溴代正己烷 54mmol 到该反应体系中，并且在室温下反应 3h。待反应就结束后，加入大量水以猝灭反应并用二氯甲烷萃取，旋转蒸发除去溶剂，得到粗产物，经过硅胶柱层析分离提纯，洗脱剂为石油醚，最后得到黄色固体 5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚。产率：74%。

[0179] 测试结果为：MALDI-TOF :m/z 847 (M^+)。

[0180] 步骤二、2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚的制备,反应式如下所示：

[0181]

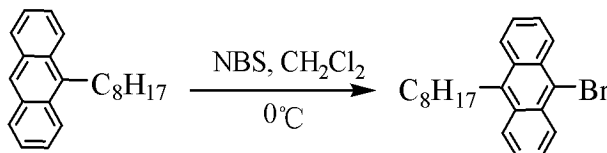


[0182] 具体过程如下:将 5,5',10,10',15,15' - 六正己基三聚茚 5mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中,同时将液溴 1mL 溶于 10mL 二氯甲烷中,在 0℃ 条件下将液溴的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 5,5',10,10',15,15' - 六正己基三聚茚的反应体系中,液溴滴加完后,体系自然回到室温,避光反应 12h。反应结束后,混合液用饱和硫代硫酸钠水溶液和饱和食盐水洗涤除去多余的溴,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,在乙醇中重结晶,得到黄色晶体 2,7,12- 三溴 -5,5',10,10',15,15' - 六正己基三聚茚。产率:93%。

[0183] 测试结果为:MALDI-TOF :m/z 1081 (M^+)。

[0184] 步骤三、10- 正辛基 -9- 溴蒽的制备,反应式如下所示:

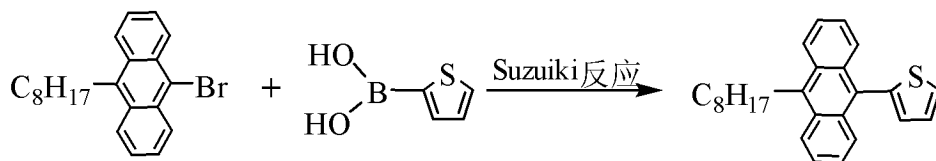
[0185]



[0186] 具体过程如下:将 10- 正辛基蒽 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℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 10- 正辛基蒽的反应瓶中,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,旋转蒸发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- 溴蒽。产率:92%。测试结果为:EI-MS :m/z 368 (M^+)。

[0187] 步骤四、10- 正辛基 -9- (噻吩 -2- 基) 蒽的制备,反应式如下所示:

[0188]

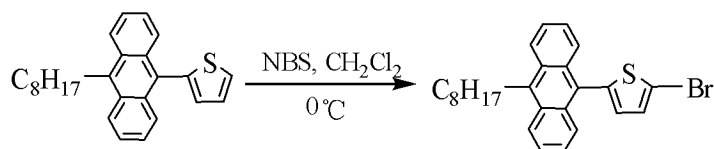


[0189] 具体过程如下:将 10- 正辛基 -9- 溴蒽 10mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 2- 噻吩硼酸 10.5mmol 的无水四氢呋喃溶液 50mL、四三苯基磷钯 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 34mL,将混合液加热到 65-70℃ 回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷) = 12:1,最后得到白色固体 10- 正辛基 -9- (噻吩 -2- 基) 蒽。产率:90%。

[0190] 测试结果为:EI-MS :m/z 372 (M^+)。

[0191] 步骤五、10- 正辛基 -9- (5- 溴噻吩 -2- 基) 蒽的制备,反应式如下所示:

[0192]

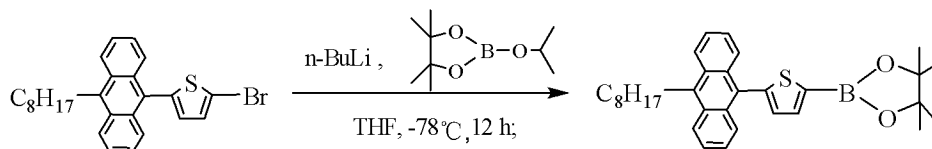


[0193] 具体过程如下：将 10-正辛基-9-(噻吩-2-基)蒽 8mmol 溶解在 25mL 二氯甲烷中，同时将 NBS 8.3mmol 溶于 10mL 二氯甲烷中，在 0℃ 条件下将 NBS 的二氯甲烷溶液缓慢滴入含有 9-(噻吩-2-基)蒽的反应瓶中，滴入 1mL 冰醋酸，避光反应 12h。反应结束后，混合液用稀盐酸洗涤，萃取得底层有机液，干燥，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物，在正己烷/二氯甲烷的混合溶剂中重结晶，得到黄色固体 10-正辛基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽。产率：91%。

[0194] 测试结果为：EI-MS m/z 450 (M^+)。

[0195] 步骤六、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)噻吩的制备，反应式如下所示：

[0196]

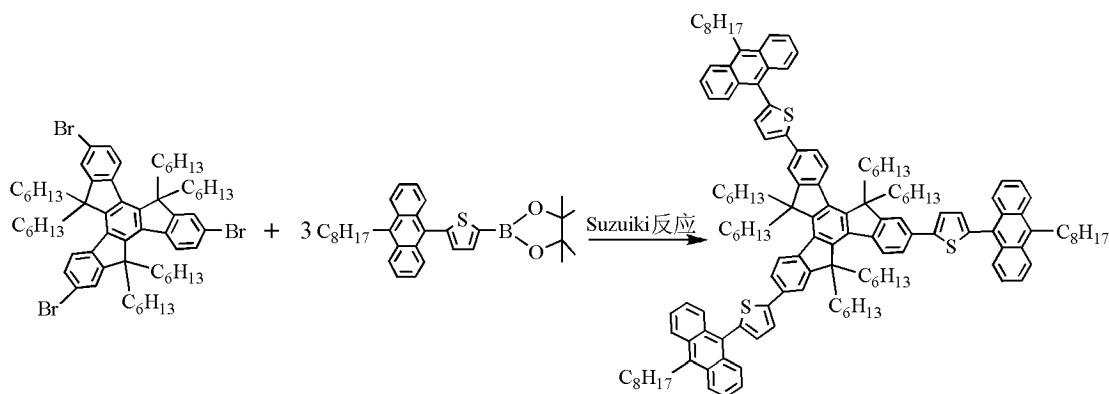


[0197] 具体过程如下：抽真空、通氮气循环 3 次后，使反应体系处于无氧状态，氮气保护下往反应瓶中加入 10-正辛基-9-(5-溴噻吩-2-基)蒽 7mmol，注入无水四氢呋喃 (80mL)，用干冰/丙酮浴将体系冷却到 -78℃，缓慢滴加入正丁基锂 10.5mmol 的正己烷溶液，固体完全溶解，在同样温度下搅拌该混合物 1.5h。然后在 -78℃ 条件下用注入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷 12mmol，反应温度缓缓升高至室温，搅拌该反应混合物 12h。反应结束后，加入饱和 NaCl 水溶液，氯仿萃取，无水硫酸钠干燥，抽滤，旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物。经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)噻吩。产率：65%。

[0198] 测试结果为：EI-MS m/z 498 (M^+)。

[0199] 步骤七、2,7,12-三(5-(10-正辛基蒽-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚 (OATHT) 的制备，反应式如下所示：

[0200]

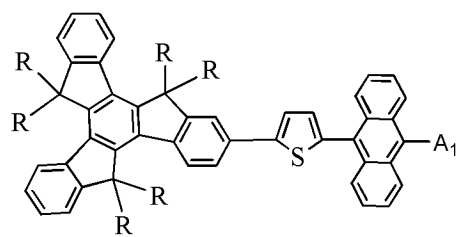


[0201] 具体过程如下：将 2,7,12-三溴-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚

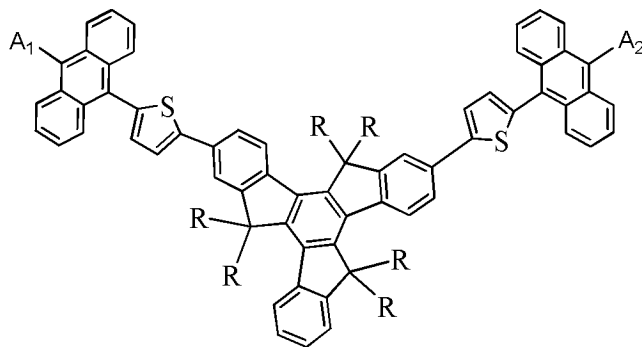
3mmol 加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入溶解有 5-(10-正辛基萘-9-基)噻吩-2-基硼酸 10mmol 的无水四氢呋喃溶液 60mL、四三苯基磷钨 0.01mmol、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 40ml,将混合液加热到 65-70℃回流反应 20h。反应结束后,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,乙酸乙酯萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋转蒸发除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂为 V(石油醚):V(二氯甲烷)=11:1,最后得到黄色固体 2,7,12-三(5-(10-正辛基萘-9-基)噻吩-2-基)-5,5',10,10',15,15'-六正己基三聚茚。产率:72%。

[0202] 测试结果为:MALDI/TOF-MS:m/z 1957 (M^+)。

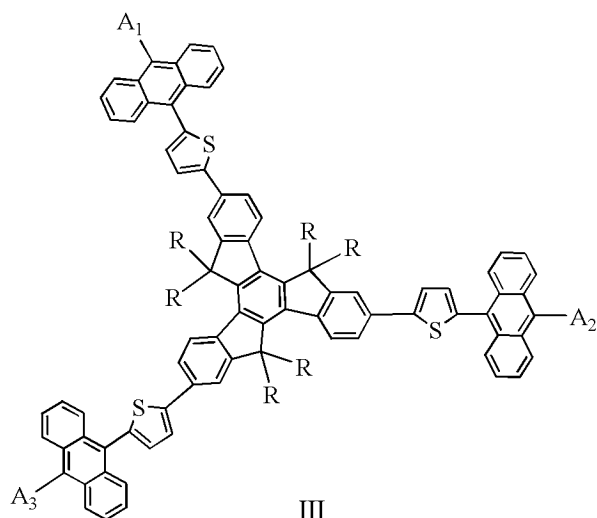
[0203] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



I



II



III

图 1

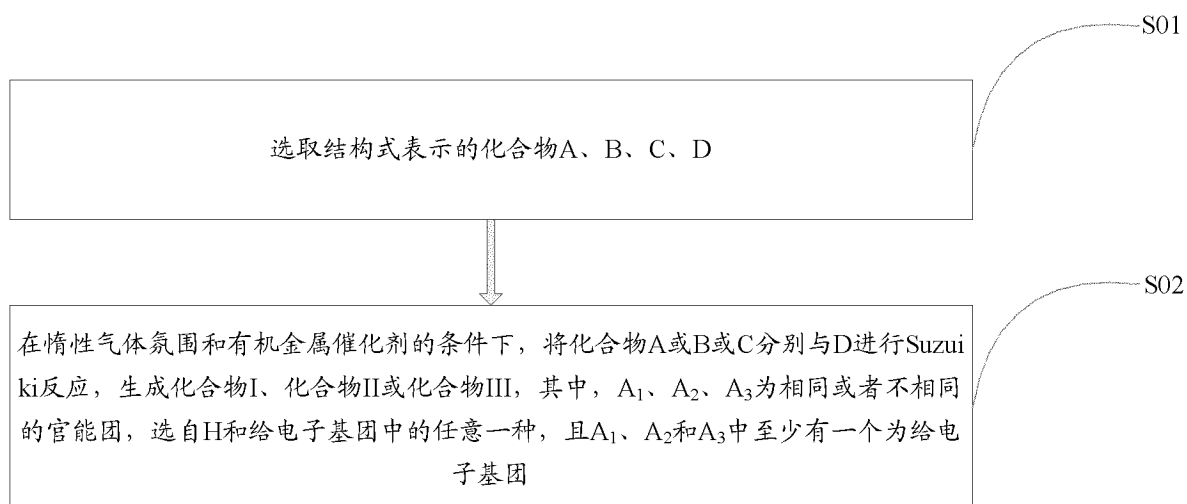


图 2

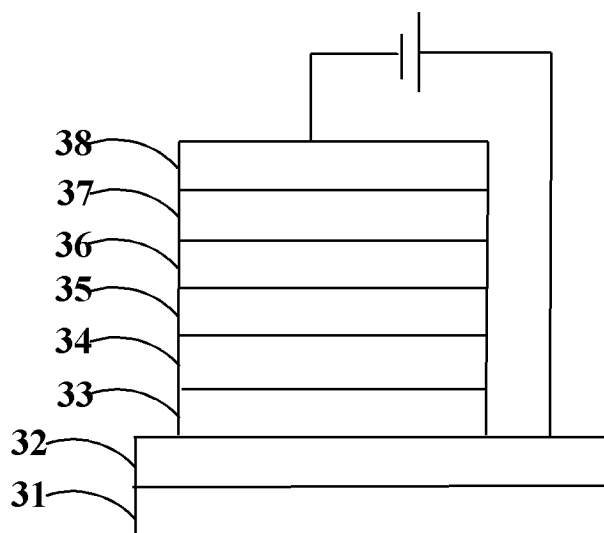


图 3

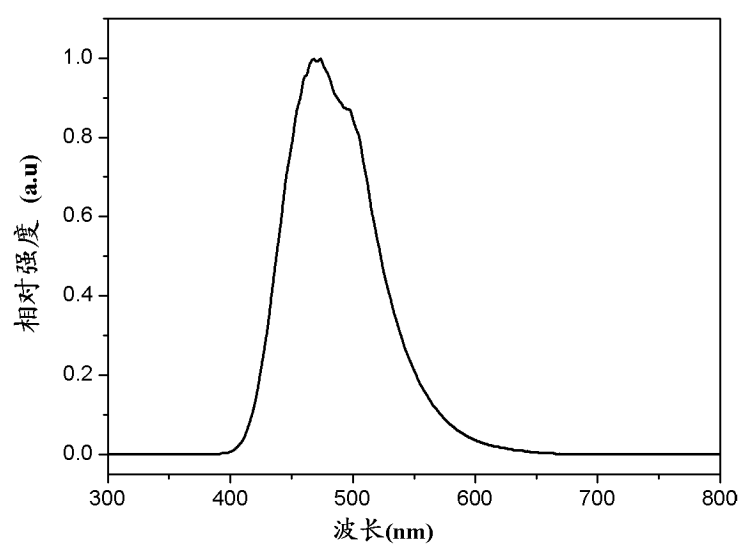


图 4

专利名称(译)	传导空穴型蓝色电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN102464978B	公开(公告)日	2014-06-11
申请号	CN201010547904.8	申请日	2010-11-17
[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 C07D333/08 C07D333/16 H01L51/00 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0058 H01L51/0068 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1066 Y02E10/549		
代理人(译)	张全文		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN102464978A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机半导体材料技术领域，提供一种传导空穴型蓝色电致发光材料，其为结构式I-III表示的任意一种的化合物，式中，A1、A2、A3为相同或者不相同的取代的官能团，选自H和给电子基团中的任意一种，且A1、A2和A3中至少有一个为给电子基团，R为C1-C12的烷基。本发明还提供该传导空穴型蓝色电致发光材料的制备方法和应用。上述传导空穴型蓝色电致发光材料具有良好的空穴传输性能，荧光发射强度高，溶解性和成膜性好，在光电领域有着巨大的应用前景。

