



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106566533 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201610942797.6

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2016.10.26

G01N 21/64(2006.01)

(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 唐本忠 赵祖金 郭晶晶 陈斌
甄士杰 秦安军 胡蓉蓉

(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 罗观祥

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 333/54(2006.01)

C07D 333/58(2006.01)

C07D 495/04(2006.01)

权利要求书4页 说明书9页

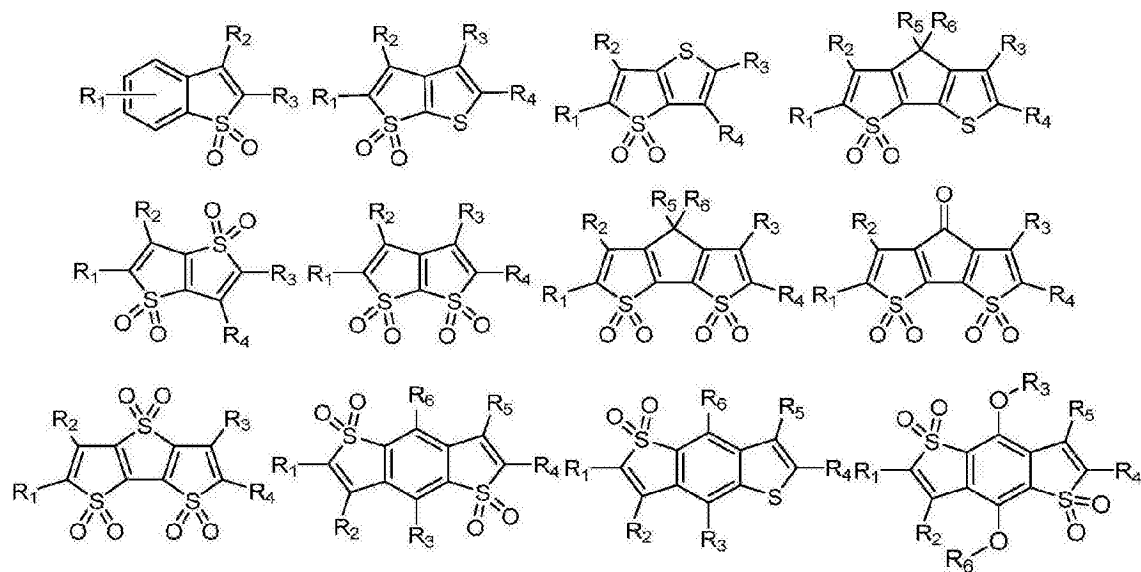
(54)发明名称

基于稠环氧化噻吩有机发光材料及其制备
方法和应用

(57)摘要

本发明属于有机发光材料技术领域,公开了基于稠环氧化噻吩有机发光材料及其制备方法和应用。本发明的有机发光材料是以稠环氧化噻吩或溴代稠环噻吩化合物和芳基硼酸或硼酸酯在氧化剂、溴化剂、催化剂的作用下经过Suzuki交叉偶联反应得到。本发明中合成的基于稠环氧化噻吩的有机发光材料结构新颖、光谱可调、量子产率高、热稳定性好,其在有机发光二极管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测等领域具有巨大的潜在应用价值。

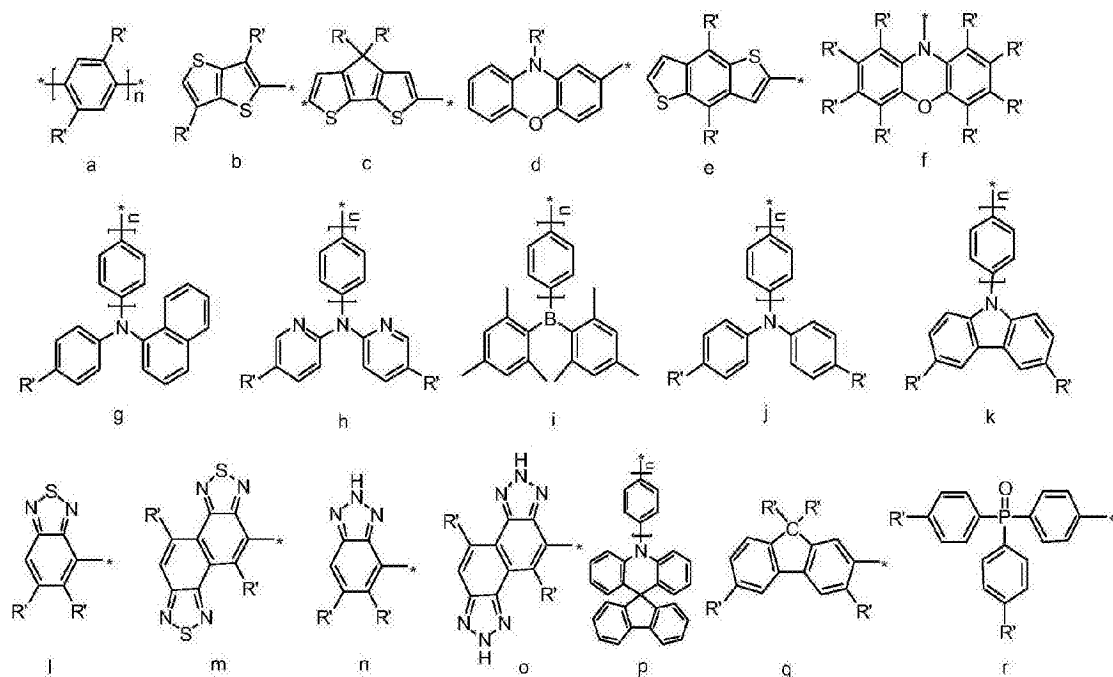
1. 基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,其特征在于:其结构式为如下结构式的一种:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 为独立的氢,取代或未取代的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,取代或未取代的芳基; R_1 ~ R_6 相同或者不同。

2. 根据权利要求1所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,其特征在于:所述取代或未取代的芳基为:苯基、联苯基、苊基、茚基、蒽基、咔唑苯基、咔唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡啶胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-茚]基。

3. 根据权利要求1所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,其特征在于:所述取代或未取代的芳基为下述式a~r所示结构中的一种:



其中, n 为自然数, R' 为氢原子或者为相同或不同的,对称或者不对称的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,或者烷基上的一个或多个碳被氧原子、烯基、炔基、芳

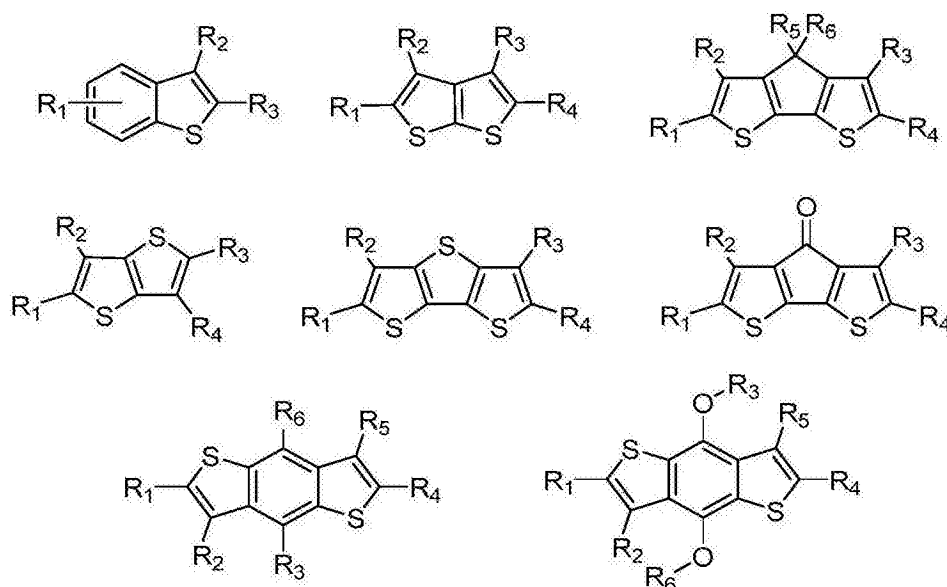
基、羰基、羟基、氨基、羧基、氰基、硝基或酯基取代,氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、咔唑苯基、咔唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡啶胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-茚]基取代。

4. 根据权利要求1~3任一项所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 所制备的材料为对称化合物时

以稠环噻吩化合物为原料,首先以液溴作为溴化剂,通过溴化反应得到溴代稠环噻吩化合物;然后以间氯过氧苯甲酸作为氧化剂,通过氧化反应得到溴代稠环氧化噻吩化合物;最后以四(三苯基膦)钯为催化剂,以溴代稠环氧化噻吩和芳基硼酸或硼酸酯为原料,通过Suzuki交叉偶联反应得到相应的最终产物;

所述稠环噻吩化合物为以下结构式的一种:

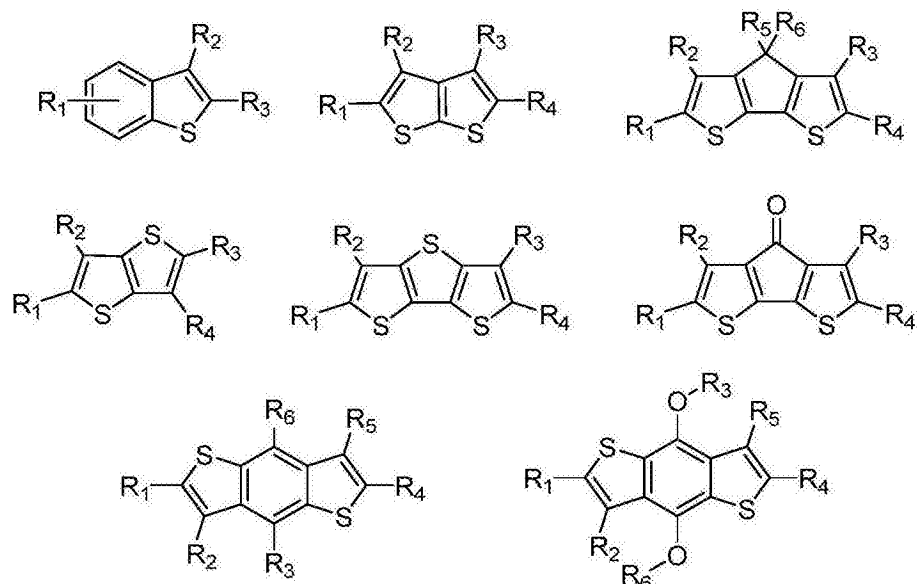


其中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆为独立的氢,取代或未取代的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,取代或未取代的芳基;R₁~R₆相同或者不同;

(2) 所制备的材料为非对称化合物时

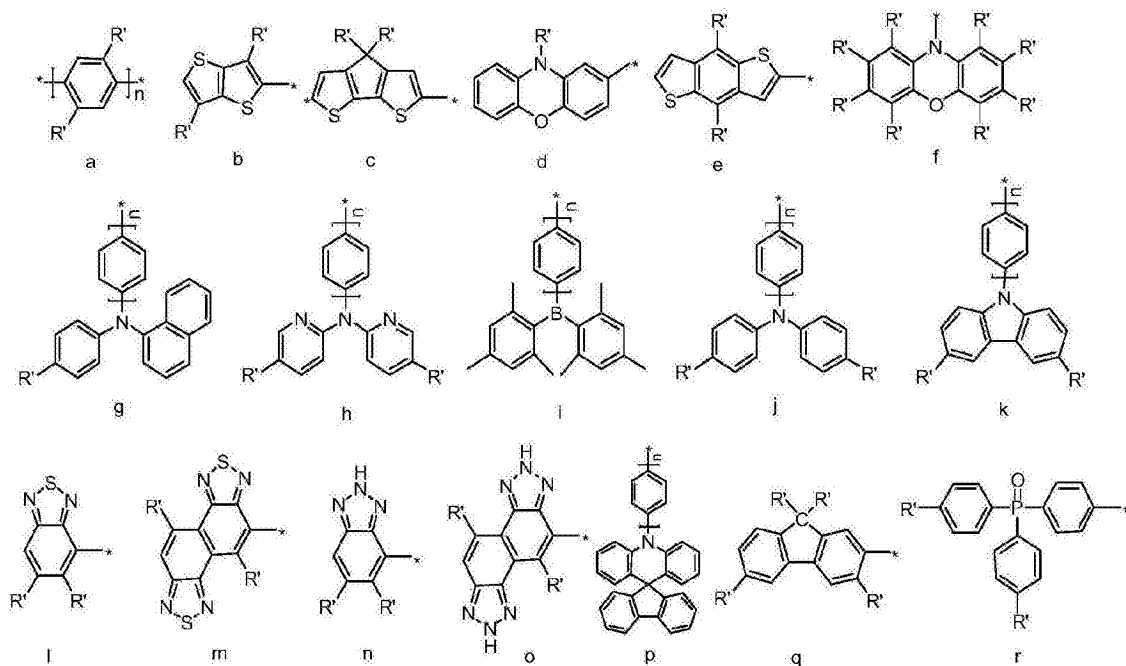
以溴代稠环噻吩化合物和芳基硼酸或硼酸酯为原料,以四(三苯基膦)钯为催化剂,通过Suzuki交叉偶联反应得到相应芳基稠环噻吩化合物;然后以N-溴代丁二酰亚胺作为溴化剂,通过溴化反应得到溴代芳基稠环噻吩化合物;再以间氯过氧苯甲酸作为氧化剂,通过氧化反应得到溴代芳基稠环氧化噻吩化合物;最后以四(三苯基膦)钯和碳酸钾为催化剂,以溴代芳基稠环氧化噻吩化合物和另一不同的芳基硼酸或芳基硼酸酯为单体,通过Suzuki交叉偶联反应得到相应的最终产物;

所述溴代稠环噻吩化合物为以下结构式中一种:



其中, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 为独立的氢或溴, $R_1 \sim R_6$ 相同或者不同, 但不同时为溴或氢。

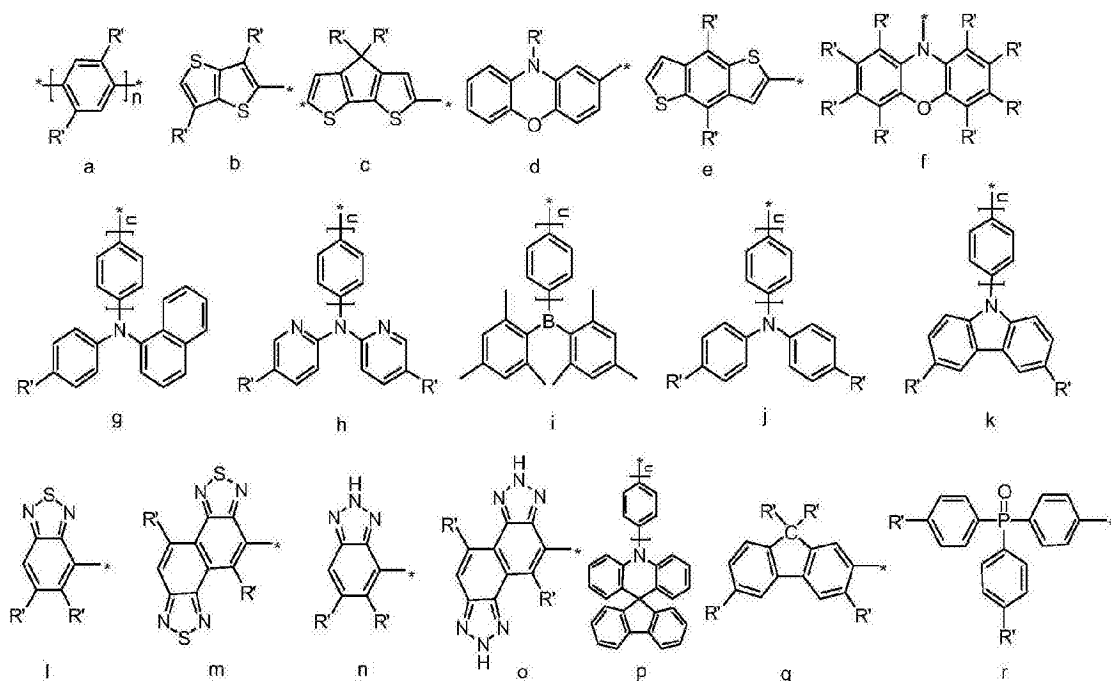
5. 根据权利要求4所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的制备方法, 其特征在于: 所制备的材料为对称化合物时, 所述芳基硼酸或硼酸酯中芳基为下述式a~r所示结构中的一种:



其中, n 为自然数, R' 为氢原子或者为相同或不同的, 对称或者不对称的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链, 或者烷基上的一个或多个碳被氧原子、烯基、炔基、芳基、羰基、羟基、氨基、羧基、氰基、硝基或酯基取代, 氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、苯基、联苯基、苄基、苊基、蒽基、咔唑苯基、咔唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡啶胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-苄]基取代。

6. 根据权利要求4所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的制备方法, 其特征在于: 所

制备的材料为非对称化合物时,所述芳基硼酸或硼酸酯中芳基为下述式a~r所示结构中的一种:



其中,n为自然数,R'为氢原子或者为相同或不同的,对称或者不对称的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,或者烷基上的一个或多个碳被氧原子、烯基、炔基、芳基、羰基、羟基、氨基、羧基、氰基、硝基或酯基取代,氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、苯基、联苯基、苄基、苊基、蒽基、呋喃基、咪唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡啶胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-茚]基取代。

7. 根据权利要求1~3任一项所述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的应用,其特征在于:所述基于稠环氧化噻吩的发光材料在有机发光二极管、有机分子导线、有机电致发光、有机场效应晶体管和有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测领域的应用。

基于稠环氧化噻吩有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及一类基于稠环氧化噻吩的有机发光材料及其制备方法和在有机光电器件中的应用。

背景技术

[0002] 随着有机电子产业的兴起和蓬勃发展,有机光电材料在有机电致发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机激光器和化学传感器等领域得到广泛应用,由于其重要的科学研究价值和广阔的商业应用前景,目前已成为材料科学中一个快速增长的领域。探索 and 开发性能更优(发光效率高,发射波长更宽)的有机发光材料是摆在科研人员面前的紧迫任务。

发明内容

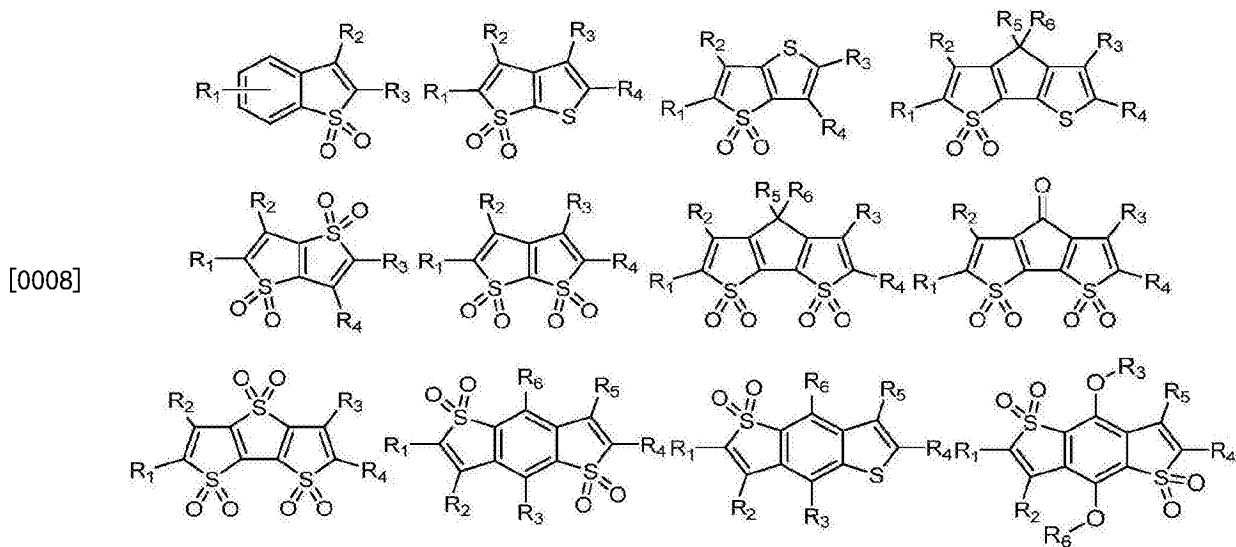
[0003] 本发明的首要目的是为了提供一类基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,该类材料具有合成简单、产率较高、机理明确、便于衍生化合物的制备等优点。

[0004] 本发明的另一目的在于提供上述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的制备方法。

[0005] 本发明的再一目的在于提供上述基于稠环氧化噻吩的有机发光材料的应用。这类材料可以在有机发光二极管、有机分子导线、有机电致发光、有机场效应晶体管和有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测等领域得到广泛的应用。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0007] 基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,其结构式为如下结构式的一种:

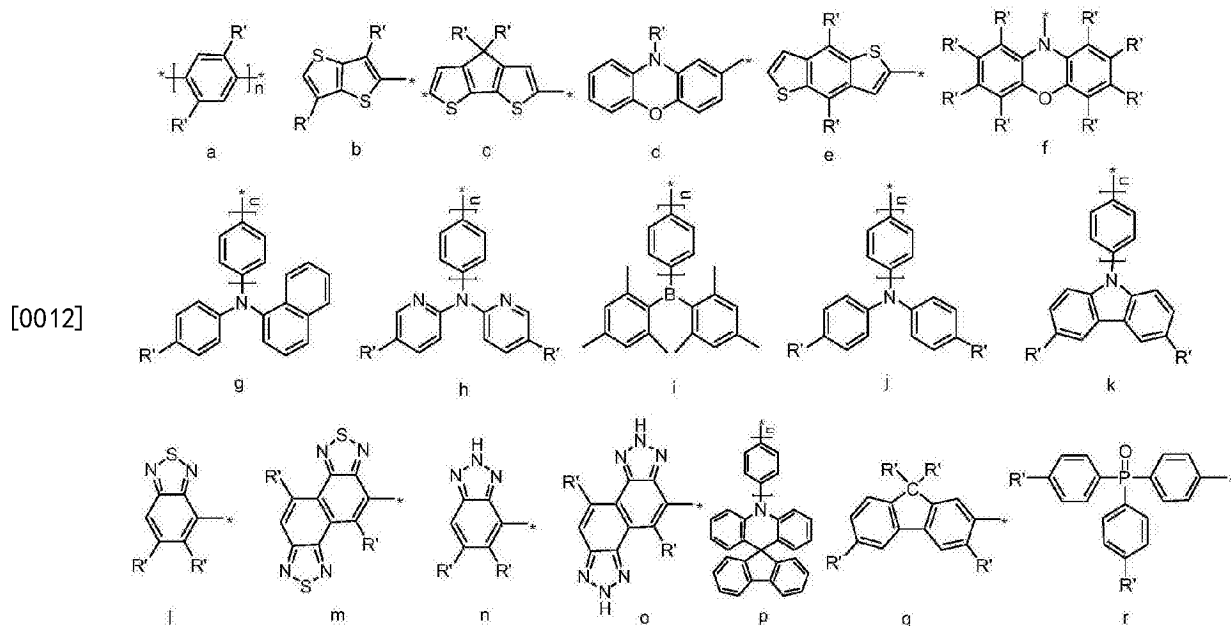


[0009] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 为独立的氢,取代或未取代的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,取代或未取代的芳基; $R_1 \sim R_6$ 相同或者不同。

[0010] 所述取代或未取代的芳基为:苯基、联苯基、苊基、芘基、蒽基、咔唑苯基、咔唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡

啉胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-芴]基。

[0011] 所述取代或未取代的芳基为下述式a~r所示结构中的一种：



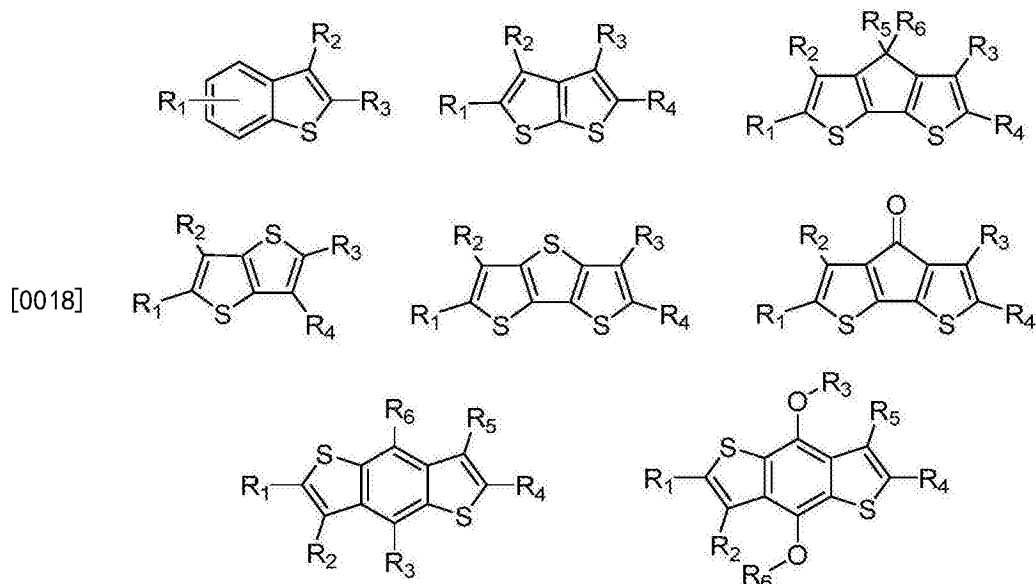
[0013] 其中,n为自然数,R'为氢原子或者为相同或不同的,对称或者不对称的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,或者烷基上的一个或多个碳被氧原子、烯基、炔基、芳基、羰基、羟基、氨基、羧基、氰基、硝基或酯基取代,氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、苯基、联苯基、苄基、苊基、蒽基、咔唑苯基、咔唑基、噻吩基、联噻吩基、稠噻吩基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噻吩并环戊二烯基、萘氨基苯基或二吡啶胺基、苯并三唑、米基硼、三苯基氧化膦、二苯胺基、三苯胺基、二苯并噻吩基、苯并双噻吩基、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶基、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶基或10-H-螺[吡啶-9,9'-芴]基取代。

[0014] 所述基于稠环氧化噻吩的发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 所制备的材料为对称化合物时

[0016] 以稠环噻吩化合物为原料,首先以液溴作为溴化剂,通过溴化反应得到溴代稠环噻吩化合物;然后以间氯过氧苯甲酸作为氧化剂,通过氧化反应得到溴代稠环氧化噻吩化合物;最后以四(三苯基膦)钯为催化剂,以溴代稠环氧化噻吩和上述a~r结构的芳基硼酸或硼酸酯为原料,通过Suzuki交叉偶联反应得到相应的最终产物;

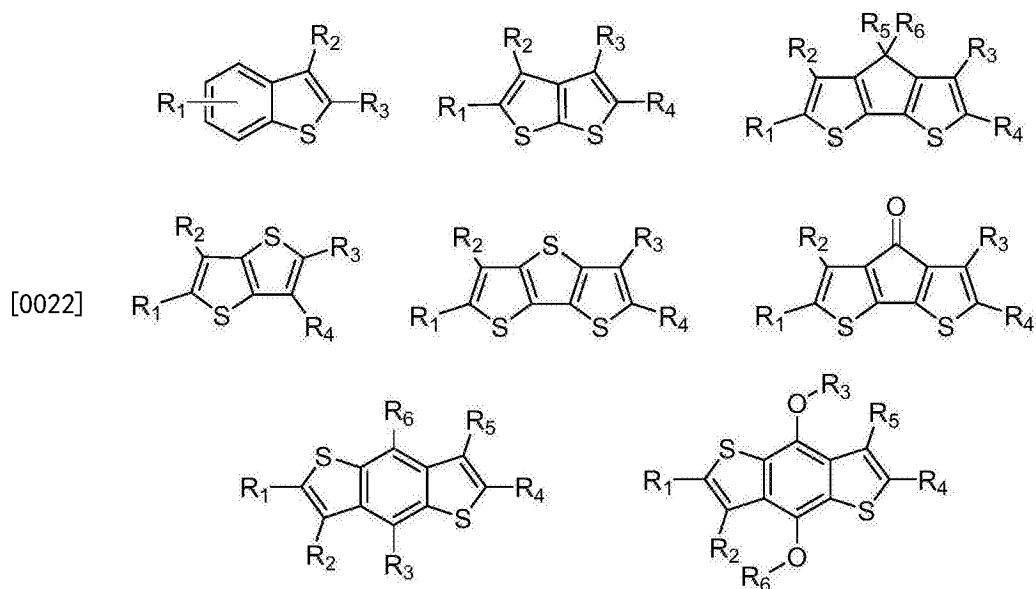
[0017] 所述稠环噻吩化合物为以下结构式的一种:



[0019] 其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆为独立的氢, 取代或未取代的具有1~20个碳原子的直链、支链或者环状烷基链, 取代或未取代的芳基; R₁~R₆相同或者不同; (2) 所制备的材料为非对称化合物时

[0020] 以溴代稠环噻吩化合物和上述a~r结构的芳基硼酸或硼酸酯为原料, 以四(三苯基膦)钯为催化剂, 通过Suzuki交叉偶联反应得到相应芳基稠环噻吩化合物; 然后以N-溴代丁二酰亚胺作为溴化剂, 通过溴化反应得到溴代芳基稠环噻吩化合物; 再以间氯过氧苯甲酸作为氧化剂, 通过氧化反应得到溴代芳基稠环氧化噻吩化合物; 最后以四(三苯基膦)钯和碳酸钾为催化剂, 以溴代芳基稠环氧化噻吩化合物和另一不同芳基硼酸或芳基硼酸酯为单体, 通过Suzuki交叉偶联反应得到相应的最终产物。

[0021] 所述溴代稠环噻吩化合物为以下结构式中一种:



[0023] 其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆为独立的氢或溴, R₁~R₆相同或者不同, 但不同时为溴或氢。

[0024] 所述基于稠环氧化噻吩的发光材料在有机发光二极管、有机分子导线、有机电致发光、有机场效应晶体管和有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测领域的应用。

[0025] 本发明以2,3-二(三苯胺)苯并氧化噻吩(DTPA-BTO)作为发光层制备了一类有机电致发光器件,并详细分析了器件的光电性质数据。

[0026] 相对于现有技术,本发明具有如下优点及有益效果:

[0027] (1) 本发明中合成的有机发光材料是基于稠环氧化噻吩单元的系列分子,其具有合成简单、结构新颖、高量子产率和高热稳定性等特性。

[0028] (2) 本发明中合成的基于稠环氧化噻吩的有机发光材料,能通过改变芳基单元的结构来实现其吸收与发射光谱的调节。

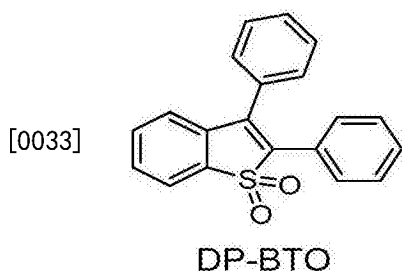
[0029] (3) 本发明能极大地丰富有机发光材料的种类,并且本发明中的有机发光材料光电性能优异,在有机发光二极管、有机场效应晶体管和有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测等领域具有巨大的潜在应用价值。

具体实施方式

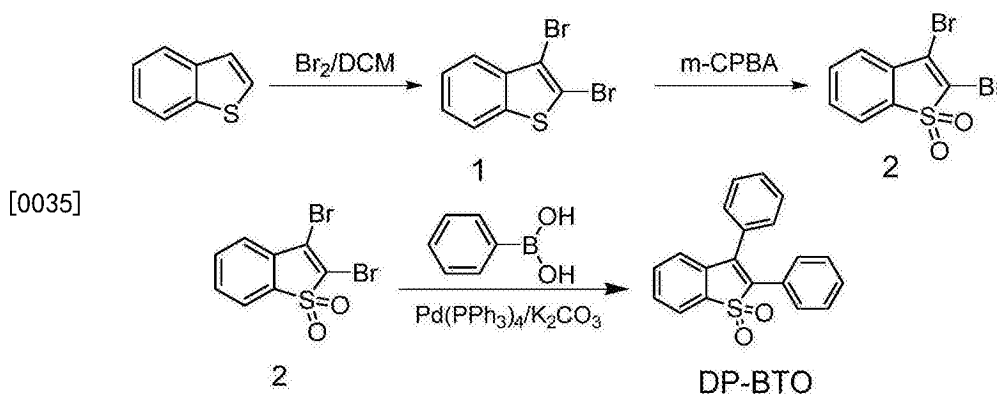
[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。实施例中所用药品和试剂可在化学药品公司购得,或可通过本领域内已公开方法制备获得。

[0031] 实施例1

[0032] 基于苯并氧化噻吩的发光材料DP-BTO的制备:



[0034] 合成路线如下:



[0036] (1) 中间体1的合成

[0037] 将苯并噻吩(6.7g, 50mmol)加入至反应瓶中,用适量二氯甲烷溶解,对反应瓶进行冰水浴,将液溴(125ml, 1mmol/ml)逐滴加入反应瓶中,滴加完毕后常温反应3h,反应后用NaOH(或Na₂S₂O₃)水溶液将过量的溴淬灭,然后萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到白色固体产物,产率92%;

[0038] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.76–7.70 (m, 2H), 7.44–7.36 (m, 2H) .

[0039] (2) 中间体2的合成

[0040] 将中间体1 (6g, 20.55mmol) 加入至反应瓶中, 用二氯甲烷溶解, 对反应瓶进行冰水浴, 将间氯过氧苯甲酸 (14.20g, 82.80mmol) 逐滴加入反应瓶中, 滴加完毕后搅拌过夜, 用饱和硫代硫酸钠溶液进行还原, 然后萃取、浓缩、做粉, 用柱层层析法分离提纯得到白色固体产物, 产率90%;

[0041] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.10–8.08 (m, 1H), 7.87–7.83 (m, 1H), 7.77–7.70 (m, 2H).

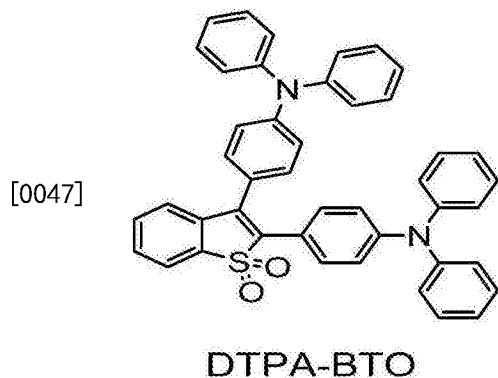
[0042] (3) DP-BTO的合成

[0043] 将中间体2 (1g, 3.45mmol)、苯硼酸 (1.26g, 10.35mmol)、四(三苯基磷) 钯 (0.40g, 0.345mmol)、碳酸钾 (1.95g, 13.80mmol) 加入反应瓶中, 抽换氮气三次; 在氮气保护下注入溶剂 (甲苯: 乙醇: 水 = 8:1:1), 注入完毕后 110°C 反应回流12h; 萃取、浓缩、做粉, 用柱层层析法分离提纯得到白色固体产物, 反应产率76%, 固态荧光量子产率为22.6%。

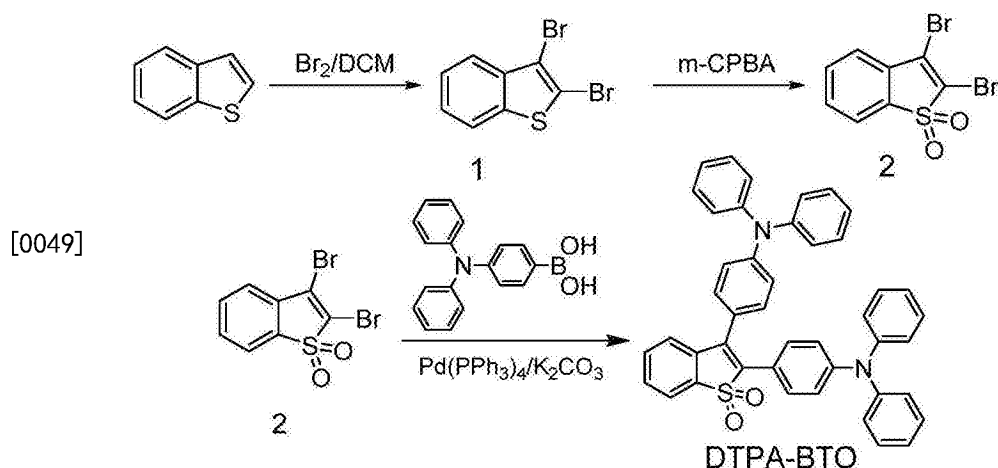
[0044] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.88–7.84 (m, 1H), 7.56–7.53 (m, 2H), 7.49–7.43 (m, 5H), 7.36–7.27 (m, 6H). HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$): m/z 319.0779 [$\text{M}+\text{H}^+$, calcd 319.0715].

[0045] 实施例2

[0046] 基于苯并噻吩的有机发光材料DTPA-BTO的制备



[0048] 合成路线如下:



[0050] (1) 同实施例1

[0051] (2) 同实施例1

[0052] (3) DTPA-BTO的合成

[0053] 合成路线如上所示, 将中间体2 (0.5g, 1.55mmol)、4-硼酸三苯胺 (3.03g, 4.65mmol)、四(三苯基磷) 钯 (0.16g, 0.155mmol)、碳酸钾 (0.80g, 6.20mmol) 加入反应瓶中,

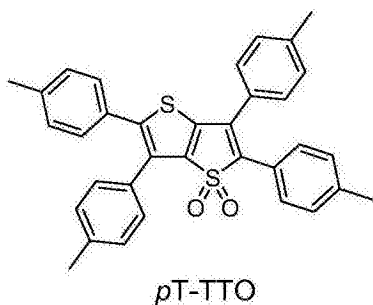
抽换氮气三次;在氮气保护下注入溶剂(甲苯:乙醇:水=8:1:1),注入完毕后110℃反应回流12h;萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到黄色固体产物,反应产率60%,固态荧光量子产率为83.3%。

[0054] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2), δ (ppm): 7.80-7.78 (m, 1H), 7.59-7.51 (m, 2H), 7.42-7.40 (m, 1H), 7.37-7.34 (m, 2H), 7.32-7.28 (m, 8H), 7.23-7.21 (m, 2H), 7.15-7.06 (m, 14H), 6.94-6.93 (m, 2H). HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$): m/z 652.2184 [M^+ , calcd 652.2217]。

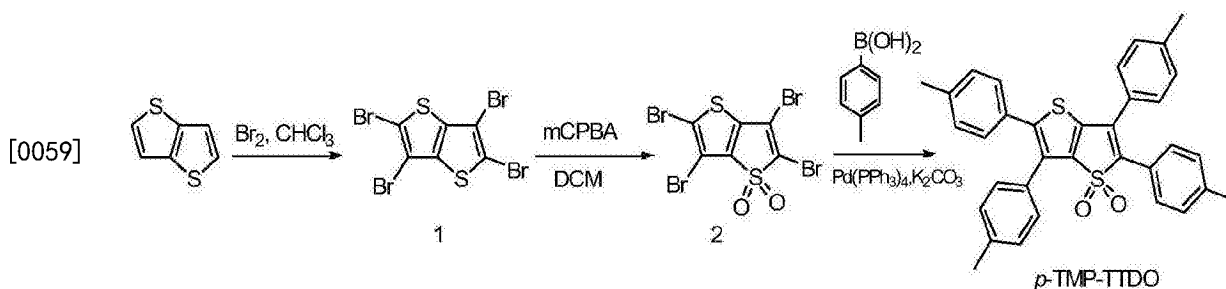
[0055] 实施例3

[0056] 基于氧化噻吩 [3,2-b] 并噻吩的有机发光材料p-TMP-TTDO的制备

[0057]



[0058] 合成路线如下:



[0060] (1) 中间体1的合成

[0061] 合成路线如上所示,将噻吩 [3,2-b] 并噻吩 (7.01g, 50mmol) 加入250mL两口瓶中,用80mL氯仿溶解,用恒压滴液漏斗将液溴 (25.6mL, 0.5mol) 逐滴加入反应瓶中,滴加完毕后常温反应3h;反应结束后倒入氢氧化钾的冰水浴中,继续搅拌2小时后,抽滤得到固体,用氯仿和乙醇对其进行重结晶,得到中间体1,产率90%。

[0062] (2) 中间体2的合成

[0063] 合成路线如上所示,将中间体1 (4.55g, 10mmol) 加入250mL的单口瓶中,用100mL二氯甲烷溶解,将间氯过氧苯甲酸 (13.56g, 55mmol) 加入到反应瓶中,滴加完毕后搅拌过夜;用饱和硫代硫酸钠溶液进行还原,然后萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到中间体2,产率65%。

[0064] (3) p-TMP-TTDO的合成

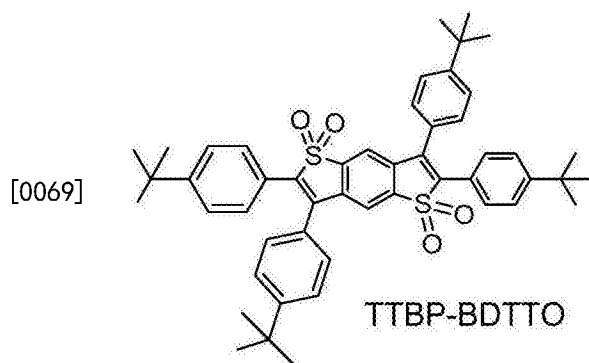
[0065] 合成路线如上所示,将中间体2 (0.48g, 1mmol)、对甲基苯硼酸 (0.54g, 4mmol)、四(三苯基磷)钯 (58mg, 0.05mmol)、碳酸钾 (276mg, 2mmol) 加入100mL的两口瓶中,抽换氮气三次;在氮气保护下注入THF (80mL) 和 H_2O (20mL),注入完毕后80℃反应回流24h;加水淬灭反应,萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到最终产物p-TMP-TTDO,反应产率78%,固态荧光量子产率为62.0%。

[0066] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.44-7.40 (m, 4H), 7.39-7.35 (m, 2H), 7.21 (d, J=

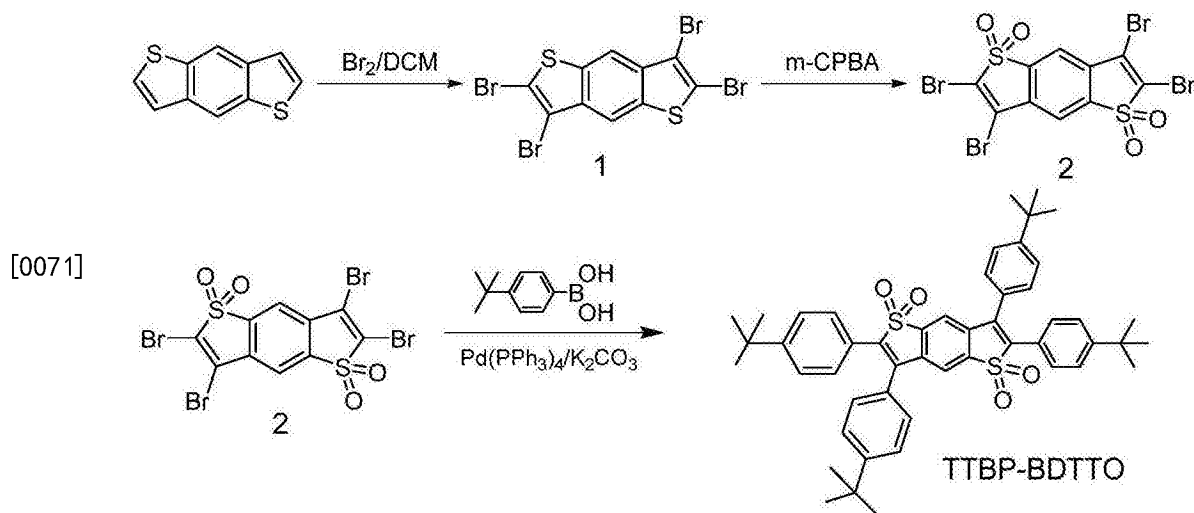
7.9Hz, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.12 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.08 (d, J=7.9Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 6H). HRMS (C₃₄H₂₈O₂S₂): m/z 532.0556 [M⁺, calcd 532.1531].

[0067] 实施例4

[0068] 基于氧化苯并二噻吩的有机发光材料TTBP-BDTTO的制备



[0070] 合成路线如下:



[0072] (1) 中间体1的合成

[0073] 合成路线如上所示,将苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(9.50g, 50mmol)加入250mL两口瓶中,用80mL氯仿溶解,用恒压滴液漏斗将液溴(25.6mL, 0.5mol)逐滴加入反应瓶中,滴加完毕后常温反应3h;反应结束后倒入氢氧化钾的冰水浴中,继续搅拌2小时后,抽滤得到固体,用氯仿和乙醇对其进行重结晶,得到中间体1,产率70%。

[0074] (2) 中间体2的合成

[0075] 合成路线如上所示,将中间体1(5.05g, 10mmol)加入250mL的单口瓶中,用100mL二氯甲烷溶解,将间氯过氧苯甲酸(13.56g, 55mmol)加入到反应瓶中,滴加完毕后搅拌过夜;用饱和硫代硫酸钠溶液进行还原,然后萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到中间体2,产率60%。

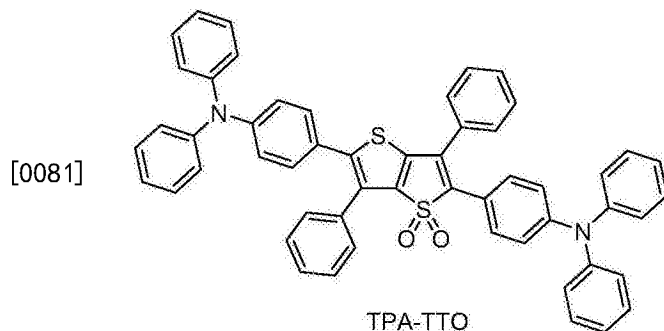
[0076] (3) TTBP-BDTTO的合成

[0077] 合成路线如上所示,将中间体2(0.57g, 1mmol)、对叔丁基苯硼酸(0.72g, 4mmol)、四(三苯基磷)钯(58mg, 0.05mmol)、碳酸钾(276mg, 2mmol)加入100mL的两口瓶中,抽换氮气三次;在氮气保护下注入甲苯(80mL)和H₂O(20mL),注入完毕后80℃反应回流24h;加水淬灭反应,萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到最终产物TTBP-BDTTO,产率65%。

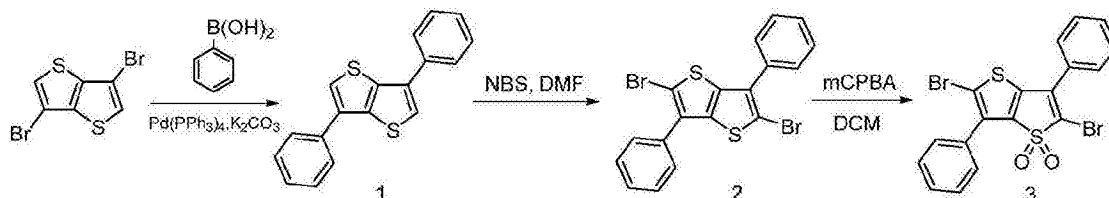
[0078] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.71 (s, 2H), 7.54–7.53 (d, $J=5\text{Hz}$, 4H), 7.45–7.43 (d, $J=5\text{Hz}$, 4H), 7.33–7.29 (m, $J=20\text{Hz}$, 8H), 1.41 (s, 18H), 1.28 (s, 18H). HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{S}_2$): m/z 805.2036 [M^+ , calcd 805.3361].

[0079] 实施例5

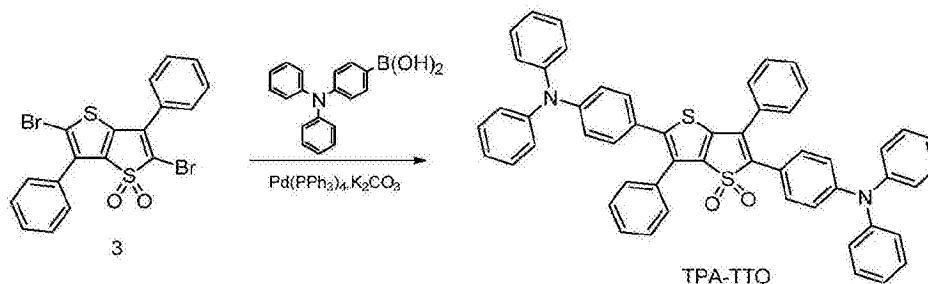
[0080] 基于氧化噻吩 [3,2-b] 并噻吩的有机发光材料TPA-TTO的制备



[0082] 合成路线如下:



[0083]



[0084] (1) 中间体1的合成

[0085] 将3,6-二溴噻吩 [3,2-b] 并噻吩 (1.49g, 5mmol)、苯硼酸 (2.44g, 20mmol)、四(三苯基膦) 钯 (0.58g, 0.5mmol) 和碳酸钾 (3.45g, 20mmol), 加入250mL两口瓶中, 抽换氮气三次, 在氮气保护下注入THF (80mL) 和 H_2O (20mL), 注入完毕后80℃反应回流24h; 加水淬灭反应, 萃取、浓缩、做粉, 用柱层层析法分离提纯得到中间产物1, 产率75%。

[0086] (2) 中间体2的合成

[0087] 将中间体1 (5.84g, 20mmol) 加入到250mL的单口瓶中, 用100mL的N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 进行溶解, 将N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) (7.12g, 40mmol) 加入到反应瓶中, 搅拌过夜, 加水淬灭反应, 萃取、浓缩、做粉, 用柱层层析法分离提纯得到中间产物2, 产率90%。

[0088] (3) 中间体3的合成

[0089] 合成路线如上所示, 将中间体2 (4.51g, 10mmol) 加入到250mL的单口瓶中, 用100mL的二氯甲烷进行溶解, 将间氯过氧苯甲酸 (13.56g, 55mmol) 加入到反应瓶中, 搅拌过夜; 用饱和硫代硫酸钠溶液进行还原, 然后萃取、浓缩、做粉, 用柱层层析法分离提纯得到中间产物3, 产率67%。

[0090] (4) TPA-TTO的合成

[0091] 合成路线如上所示,将中间体3 (0.18g, 0.38mmol)、4-硼酸三苯胺 (0.33g, 1.14mmol)、四 (三苯基膦) 钯 (37mg, 0.05mmol) 和碳酸钾 (208mg, 1.51mmol) 加至100mL的两口瓶中,抽换氮气三次,在氮气保护下注入THF (40mL) 和H₂O (10mL),注入完毕后80℃反应回流24h;加水淬灭反应,萃取、浓缩、做粉,用柱层层析法分离提纯得到最终产物TPA-TTO,产率89%。

[0092] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.60–7.57 (m, 2H), 7.54–7.51 (m, 2H), 7.45–7.41 (m, 3H), 7.40–7.31 (m, 5H), 7.30–7.23 (m, 9H), 7.15–7.01 (m, 13H), 6.92–6.87 (m, 4H). HRMS (C₅₄H₃₈N₂O₂S₂): m/z 810.1033 [M⁺, calcd 810.2375]。

[0093] 实施例6

[0094] 基于稠环氧化噻吩的发光材料DTPA-BTO的OLEDs器件性能

[0095] 利用实施例3制备得到的基于稠环氧化噻吩的发光材料DTPA-BTO (固态量子产率=83.8%) 作为发光层,制备得到三层器件,并对其光电性能进行测试表征。

[0096] 器件结构:ITO/NPB (20nm) /DTPA-BTO (20nm) /TPBi (40nm) /Li (1nm

[0097]) /Al (三层结构)。

[0098] 在对器件的J-V-L曲线图进行分析后可以得出,基于DTPA-BTO的三层器件的最大亮度为61.09cd/m²,启动电压为5V。在对器件的效率随亮度变化的曲线图进行分析后可以得出,基于DTPA-BTO的三层器件的最大电流效率为1.23cd/A,外量子效率为0.38%。其具体器件性能数据如下表:

[0099] 表1:基于稠环氧化噻吩的发光材料DTPA-BTO的OLEDs器件性能

[0100]

最大亮度	启动电压	最大电流效率	外量子效率
61.09cd/m ²	5V	1.23cd/A	0.38%

[0101] 上述结果表明,本发明中通过将稠环噻吩化合物氧化之后接上不同的修饰基团,可以得到一类结构新颖、合成简单、利于修饰的发光材料,且这类材料可以成功运用在有机电致发光材料当中。当然,在荧光传感器和生物检测领域中也具有巨大的运用前景。

[0102] 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,其他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。

专利名称(译)	基于稠环氧化噻吩有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106566533A	公开(公告)日	2017-04-19
申请号	CN201610942797.6	申请日	2016-10-26
[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	唐本忠 赵祖金 郭晶晶 陈斌 甄士杰 秦安军 胡蓉蓉		
发明人	唐本忠 赵祖金 郭晶晶 陈斌 甄士杰 秦安军 胡蓉蓉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/54 C07D333/58 C07D495/04 H01L51/54 G01N21/64		
CPC分类号	C09K11/06 C07D333/54 C07D333/58 C07D495/04 C09K2211/1022 C09K2211/1092 G01N21/64 H01L51/0074		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，公开了基于稠环氧化噻吩有机发光材料及其制备方法和应用。本发明的有机发光材料是以稠环氧化噻吩或溴代稠环噻吩化合物和芳基硼酸或硼酸酯在氧化剂、溴化剂、催化剂的作用下经过Suzuki交叉偶联反应得到。本发明中合成的基于稠环氧化噻吩的有机发光材料结构新颖、光谱可调、量子产率高、热稳定性好，其在有机发光二极管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、荧光传感器和生物检测等领域具有巨大的潜在应用价值。

