



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105176520 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510556468. 3

C07D 241/48(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 01

C07D 219/14(2006. 01)

(71) 申请人 华南理工大学

C07D 265/38(2006. 01)

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

H01L 51/54(2006. 01)

(72) 发明人 苏仕健 蔡欣佚 陈东俊 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 209/86(2006. 01)

C07C 225/22(2006. 01)

C07C 221/00(2006. 01)

C07D 279/22(2006. 01)

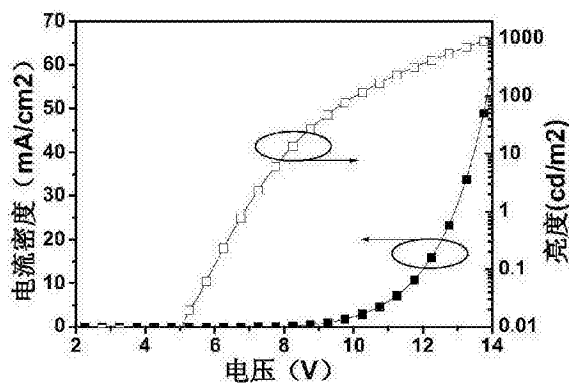
权利要求书3页 说明书14页 附图8页

(54) 发明名称

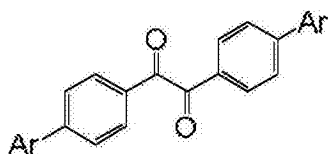
一种基于 4, 4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用

(57) 摘要

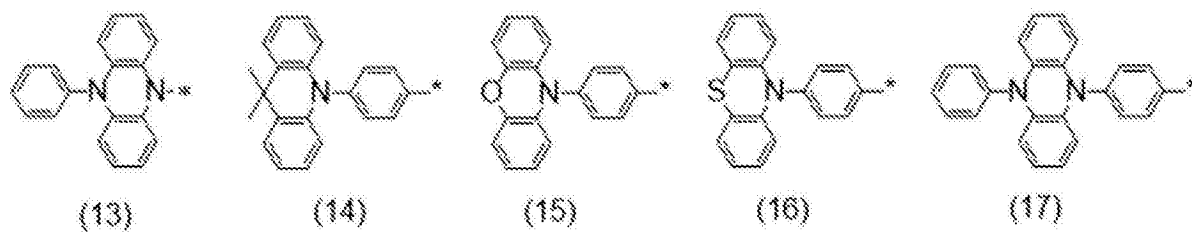
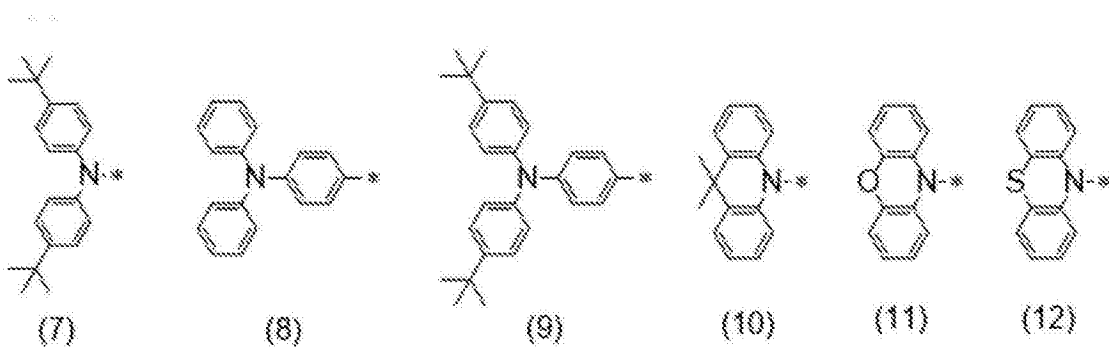
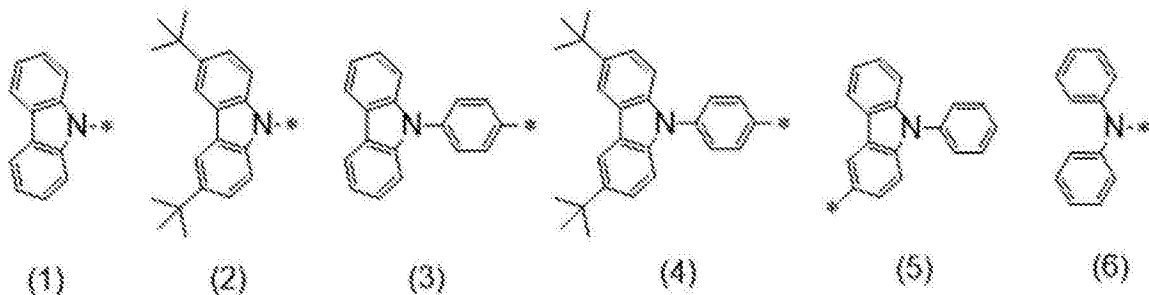
本发明属于有机光电材料技术领域,公开了一种基于 4, 4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用。本发明的发光材料是以 4, 4' - 二溴苯偶酰为起始反应原料,在氮气保护下,通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应制备得到。本发明的发光材料以 4, 4' - 取代苯偶酰为主体结构,通过改变给体的连接方式,可以调节材料的分子量、 π 共轭性及亲电性、电荷传输能力和光色等,并能有效的解决单极性发光材料载流子不平衡的问题。其应用于有机发光二极管,可大幅提高传统荧光有机发光二极管器件的外量子效率。



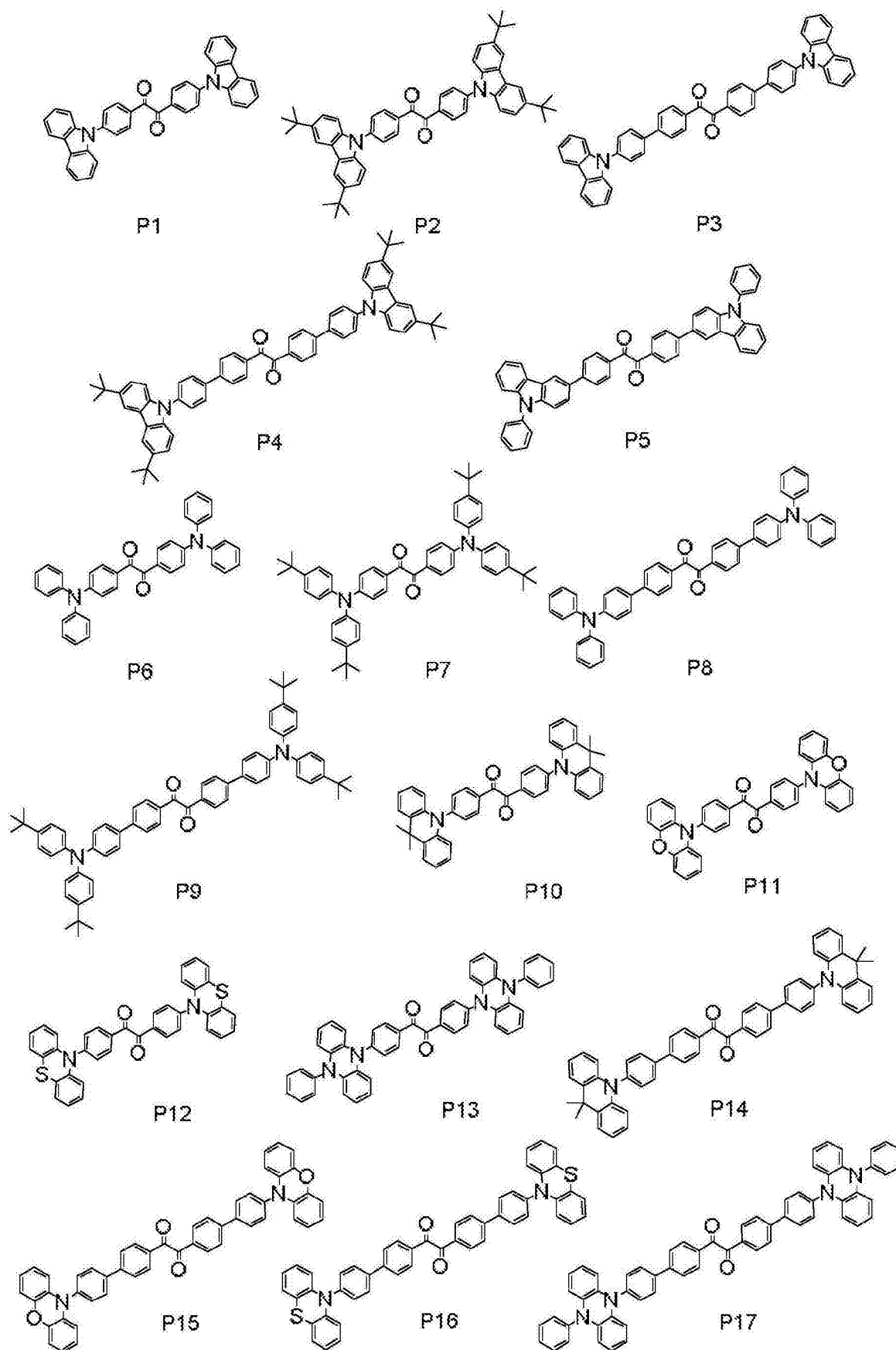
1. 一种基于 4, 4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料, 其特征在于: 所述发光和主体材料的分子结构如下式所示:



其中 Ar 为 (1) ~ (17) 中任一项所示结构式的芳胺基:

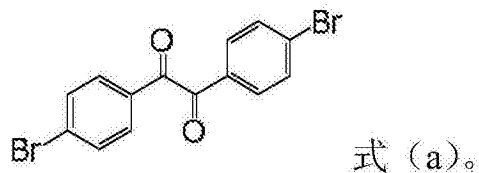


2. 根据权利要求 1 所述的一种基于 4, 4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料, 其特征在于: 所述发光和主体材料具有如下 P1 ~ P17 中任一项所示的分子结构式:



3. 权利要求 1 或 2 所述的一种基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备方法,其特征在于:所述制备方法是指在氮气保护下,以式 (a) 所示结构的中间体通过

Buchwald-Hartwig 偶联反应制备得到,



4. 权利要求 1 或 2 所述的一种基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料在有机电致发光器件中的应用, 所述有机电致发光器件包括基板, 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: 所述的发光层至少含有一种权利要求 1 或 2 所述的基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料。

5. 根据权利要求 4 所述的一种基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料在有机电致发光器件中的应用, 其特征在于: 所述的发光层是指红光发光层或黄光发光层。

一种基于 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用

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 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用。

背景技术

[0002] 为了改善有机光电器件的效率,相比于聚合物材料而言,小分子材料由于结构确定,方便纯化,因而可以获得更高的器件效率,以至于可能得到商业化应用。但是基于传统的有机荧光材料由于通常只能利用 25% 的单线态激子,因此器件的效率受到极大的限制。而近期,由日本人 Adachi 课题组利用热活化延迟荧光机理,是的全有机材料的激子利用率也可以达到 100%,使得有机荧光的器件效率实现了飞跃。然而由于这类材料由于种类,因而拓展这类材料的种类对未来的应用选择具有很重要的意义。基于此机理的小分子红绿蓝三色发光材料并制备柔性器件,对于降低材料的成本 and 商业化应用具有无可比拟的优点,因而新材料的开发和研究显得尤其重要。

[0003] 截止目前,4,4' - 取代苯偶酰为核的有机发光小分子已有一些报道,然而大量工作集中于将其作为有机反应中间体,其在有机发光二极管中的潜力有待挖掘。同时,以此热激发延迟荧光材料作为溶液加工的敏化主体还没有相关报道。

[0004] 至今有机发光二极管已经取得了长足的进展,但是至今为止,结构简单、且兼具良好性能、满足商业化需求的有机小分子发光材料依旧十分有限,开发成本低廉且效率优异的发光材料依然具有举足轻重的意义。

发明内容

[0005] 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 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料。

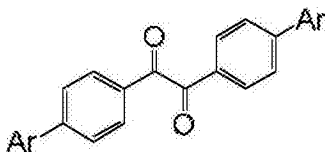
[0006] 本发明的另一目的在于提供一种上述基于 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备方法。

[0007] 本发明的又一目的在于提供上述基于 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料在有机电致发光器件中的应用。

[0008] 本发明目的通过以下技术方案实现:

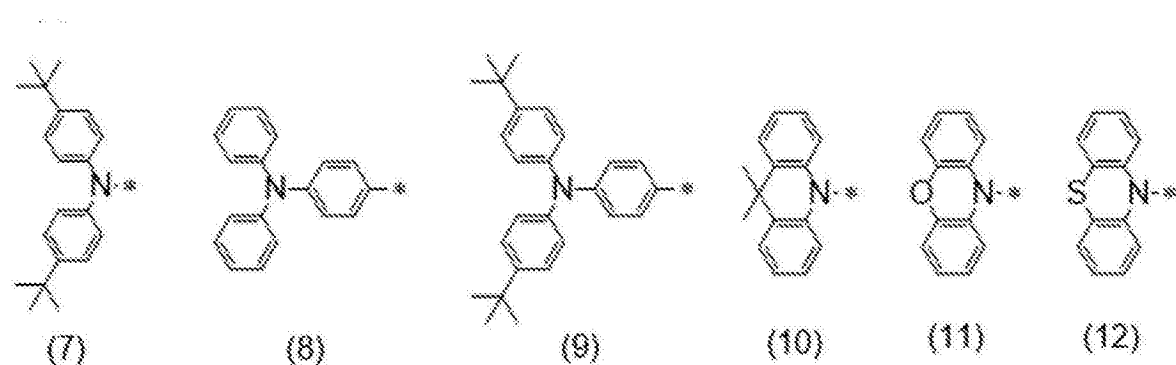
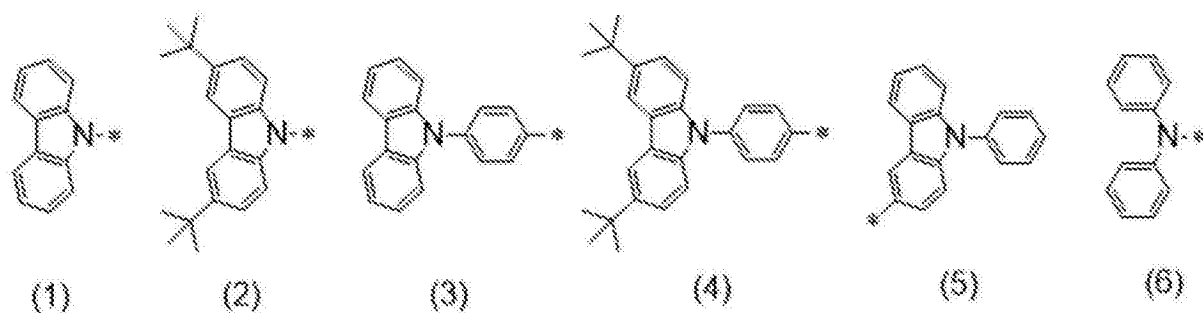
[0009] 一种基于 4,4' - 取代苯偶酰核的发光和主体材料,所述发光和主体材料的分子结构如下式所示:

[0010]

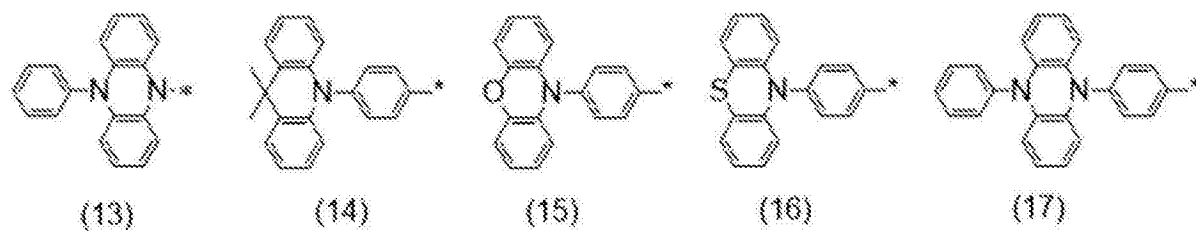


[0011] 其中 Ar 为 (1) ~ (17) 中任一项所示结构式的芳胺基：

[0012]

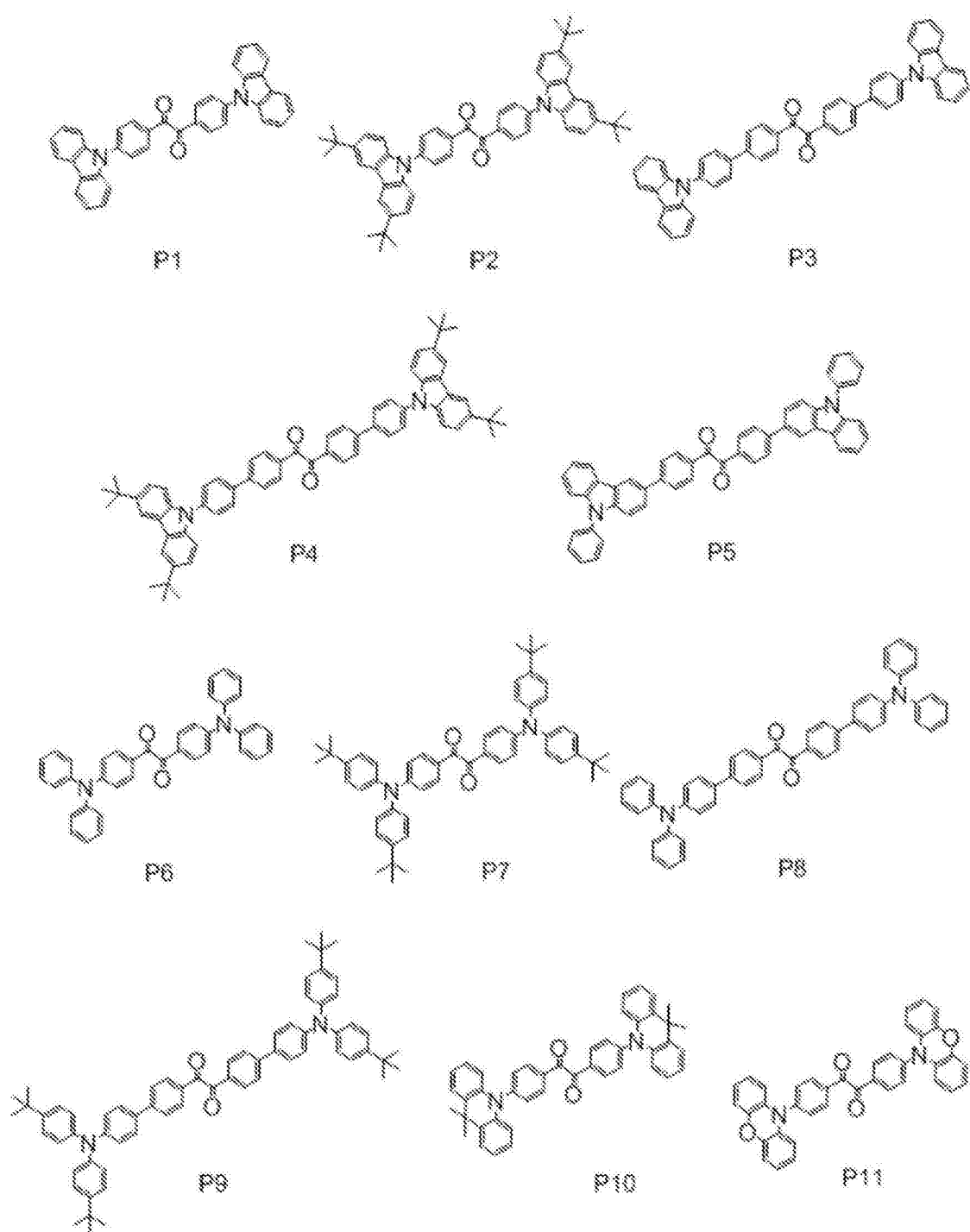


[0013]

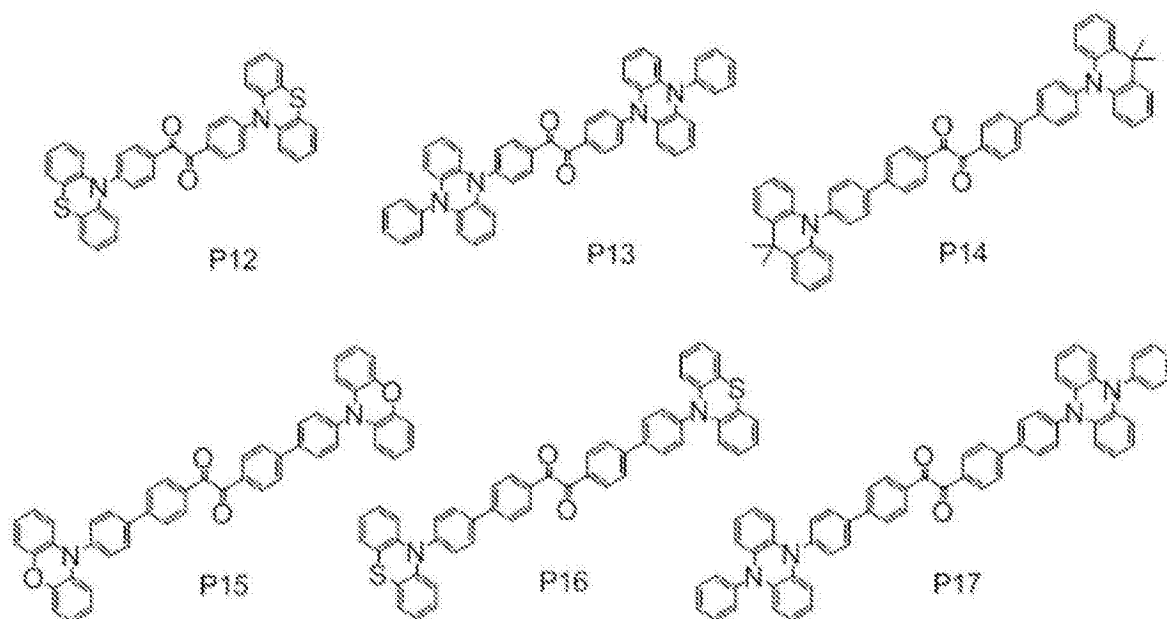


[0014] 优选地,所述发光材料具有如下 P1 ~ P17 中任一项所示的分子结构式：

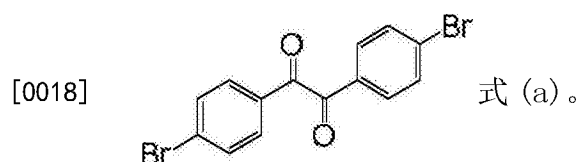
[0015]



[0016]



[0017] 上述基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备方法, 所述制备方法是指在氮气保护下, 以式 (a) 所示结构的中间体通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应制备得到,



[0019] 上述基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料在有机电致发光器件中的应用, 所述有机电致发光器件包括基板, 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; 所述的发光层至少含有一种上述基于 4, 4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料。

[0020] 优选地, 所述的发光层是指红光发光层或黄光发光层。

[0021] 本发明的原理为: 以 4, 4'-取代苯偶酰结构的发光和主体材料, 其苯偶酰基具有很强的吸电子能力, 因而有助于得到强的电荷转移态化合物, 从而得到热活化延迟荧光化合物。

[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) 本发明以市场化销售的 4, 4'-二溴苯偶酰为起始反应原料, 通过简单的一步反应得到最终产物, 因而为工业化应用提供了可能;

[0024] (2) 本发明材料合成简单, 结构单一, 分子量确定; 具有较高的分解温度和比较低的升华温度, 容易升华成高纯度的发光材料或者作为主体材料使用;

[0025] (3) 本发明的材料通过改变给体的连接方式, 可以调节材料的分子量、 π 共轭性及亲电性、电荷传输能力和光色等, 并能有效的解决单极性发光材料载流子不平衡的问题;

[0026] (4) 本发明的材料具有良好的溶解性, 提供了溶液加工的可能, 从而简化了器件制作工艺;

[0027] (5) 本发明的材料可应用于有机发光二极管, 可大幅提高传统荧光有机发光二极管器件的外量子效率。

附图说明

[0028] 图 1 ~ 3 分别为实施例 18 所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图；

[0029] 图 4 ~ 6 分别为实施例 19 所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图；

[0030] 图 7 ~ 9 分别为实施例 20 所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图；

[0031] 图 10 ~ 12 分别为实施例 21 所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图；

[0032] 图 13 ~ 15 分别为实施例 22 所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图。

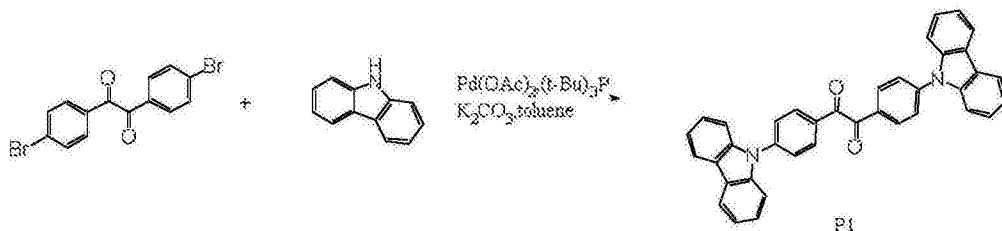
具体实施方式

[0033] 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。

[0034] 实施例 1

[0035] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P1,其反应如下式所示：

[0036]

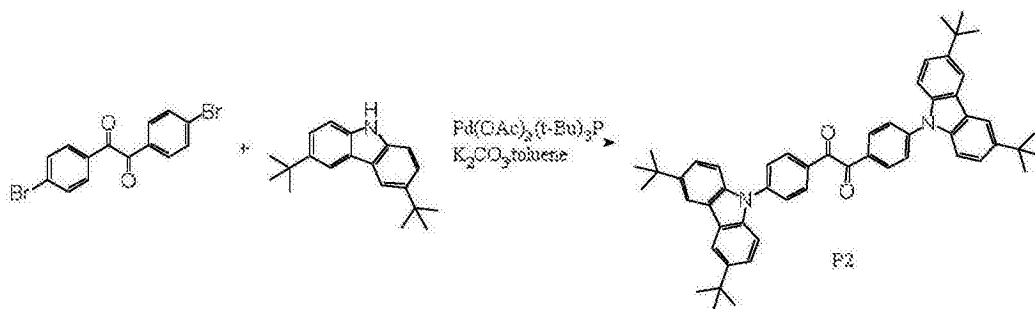


[0037] 具体实施步骤：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和咔唑 (367.4mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中,氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下,加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温,用二氯甲烷萃取,水洗,用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱,得到黄色固体 500mg (产率 90%)。分子式 :C₃₈H₂₄N₂O₂;分子量 :540.62 ;元素分析 :C, 84.42 ;H, 4.47 ;N, 5.18 ;O, 5.92。

[0038] 实施例 2

[0039] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P2,其反应如下式所示：

[0040]

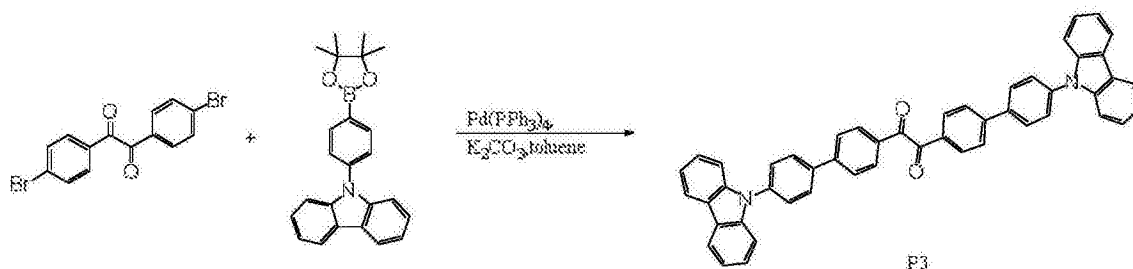


[0041] 具体实施步骤：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和叔丁基咔唑 (614mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中, 氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下, 加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱, 得到黄色固体 700mg (产率 91.5%)。分子式: $C_{54}H_{56}N_2O_2$; 分子量: 765.05; 元素分析: C, 84.78; H, 7.38; N, 3.66; O, 4.18。1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 8.31 - 8.26 (m, 4H), 8.14 (t, $J = 1.2$ Hz, 4H), 7.83 - 7.79 (m, 4H), 7.52 - 7.46 (m, 8H), 1.51 - 1.43 (m, 36H)。

[0042] 实施例 3

[0043] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P3, 其反应如下式所示:

[0044]

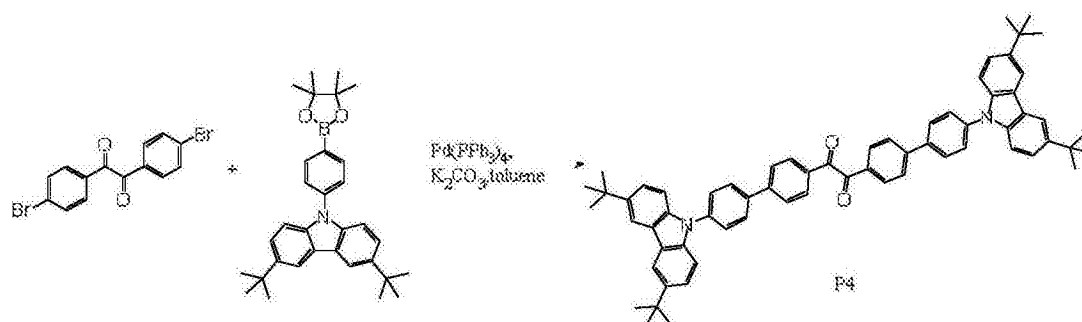


[0045] 具体实施步骤：在氮气气氛下, 往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml, 无水乙醇 30ml, 2M 的碳酸钾水溶液 40ml, 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol), 对咔唑苯硼酸酯 (811mg, 2.2mmol), 然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂, 110℃ 回流 12 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥。柱层析分离得黄色固体 600mg, 产率 86.7%。分子式: $C_{50}H_{32}N_2O_2$; 分子量: 692.82; 元素分析: C, 86.68; H, 4.66; N, 4.04; O, 4.62。

[0046] 实施例 4

[0047] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P4, 其反应如下式所示:

[0048]

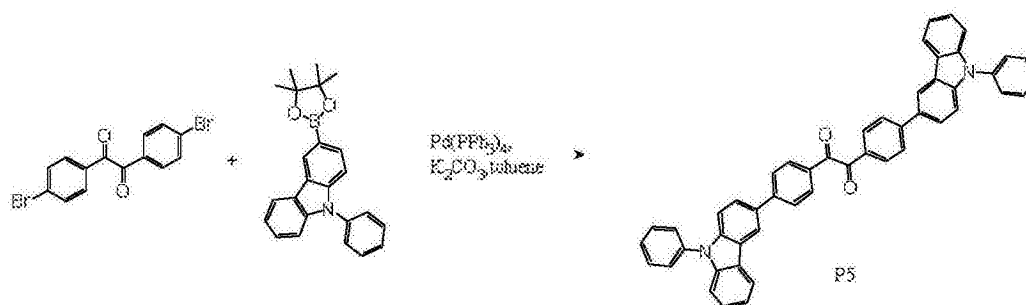


[0049] 具体实施步骤为：在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml，无水乙醇 30ml，2M 的碳酸钾水溶液 40ml，4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol)，对叔丁基咔唑苯硼酸酯 (1.06g, 2.2mmol)，然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂，110℃ 回流 12 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。柱层析分离得黄色固体 850mg，产率 92.7%。分子式： $C_{66}H_{64}N_2O_2$ ；分子量：917.25；元素分析：C, 86.42；H, 7.03；N, 3.05；O, 3.49。

[0050] 实施例 5

[0051] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P5，其反应如下式所示：

[0052]

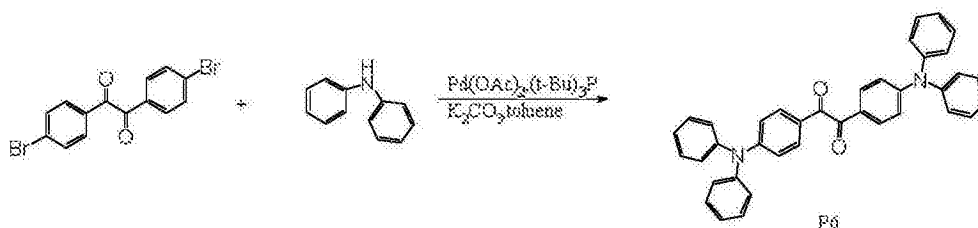


[0053] 具体实施步骤为：在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml，无水乙醇 30ml，2M 的碳酸钾水溶液 40ml，4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol)，对叔丁基咔唑苯硼酸酯 (811mg, 2.2mmol)，然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂，110℃ 回流 12 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。柱层析分离得黄色固体 599mg，产率 86.7%。分子式： $C_{50}H_{32}N_2O_2$ ；分子量：692.82；元素分析：C, 86.68；H, 4.66；N, 4.04；O, 4.62。

[0054] 实施例 6

[0055] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P6，其反应如下式所示：

[0056]



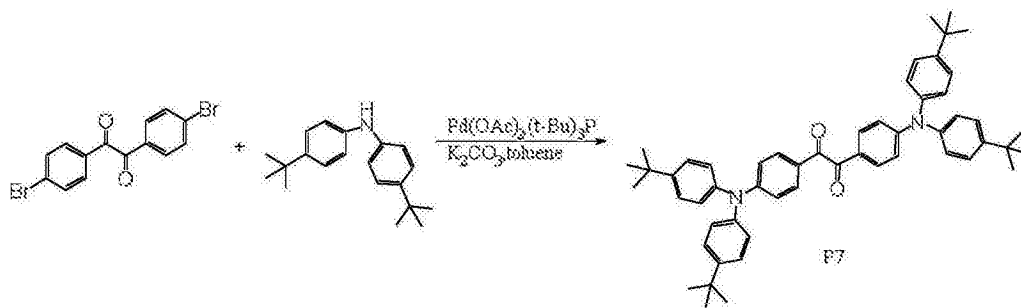
[0057] 具体实施步骤为：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和二苯胺 (614mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中，氮气保护下加

入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下, 加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱, 得到黄色固体 700mg (产率 91.5%)。分子式: $C_{38}H_{28}N_2O_2$; 分子量: 544.65; 元素分析: C, 83.80; H, 5.18; N, 5.14; O, 5.87。

[0058] 实施例 7

[0059] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P7, 其反应如下式所示:

[0060]

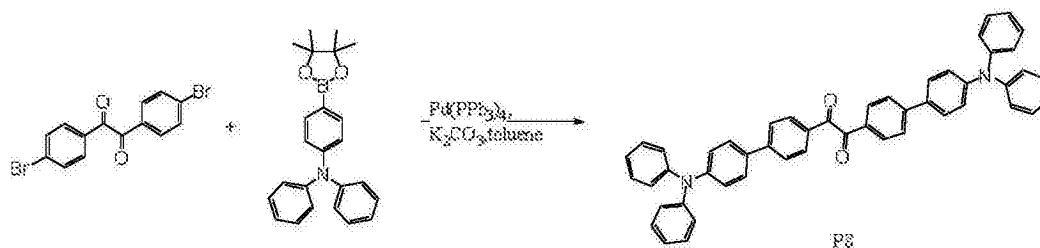


[0061] 具体实施步骤: 于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和叔丁基二苯胺 (614mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中, 氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下, 加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱, 得到橙色固体 700mg (产率 92%)。分子式: $C_{54}H_{60}N_2O_2$; 分子量: 769.09; 元素分析: C, 84.33; H, 7.86; N, 3.64; O, 4.16。

[0062] 实施例 8

[0063] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P8, 其反应如下式所示:

[0064]

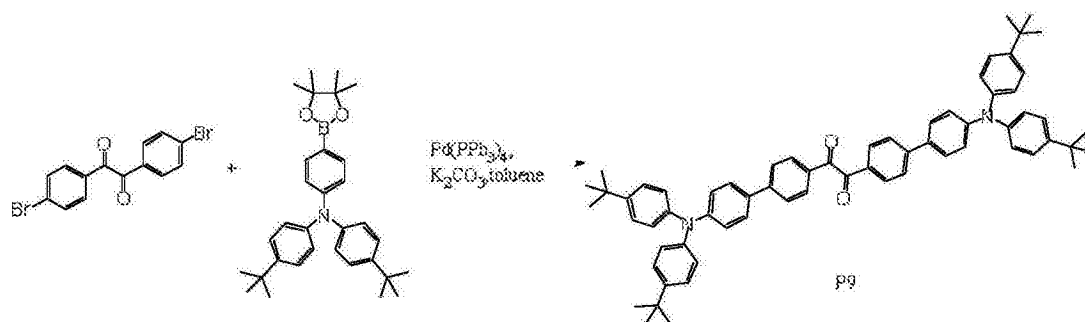


[0065] 具体实施步骤: 在氮气气氛下, 往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml, 无水乙醇 30ml, 2M 的碳酸钾水溶液 40ml, 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol), 对二苯胺苯硼酸酯 (811mg, 2.2mmol), 然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂, 110℃ 回流 12 小时。冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥。柱层析分离得黄色固体 600mg, 产率 86.7%。分子式: $C_{50}H_{36}N_2O_2$; 分子量: 696.85; 元素分析: C, 86.18; H, 5.21; N, 4.02; O, 4.59。

[0066] 实施例 9

[0067] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P9, 其反应如下式所示:

[0068]

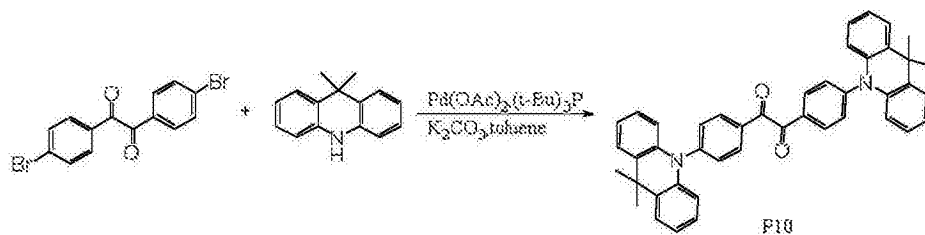


[0069] 具体实施步骤：在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml，无水乙醇 30ml，2M 的碳酸钾水溶液 40ml，4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol)，对咔唑苯硼酸酯 (811mg, 2.2mmol)，然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂，110℃ 回流 12 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。柱层析分离得黄色固体 600mg，产率 86.7%。分子式： $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$ ；分子量：921.28；元素分析：C, 86.05；H, 7.44；N, 3.04；O, 3.47。

[0070] 实施例 10

[0071] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P10，其反应如下式所示：

[0072]

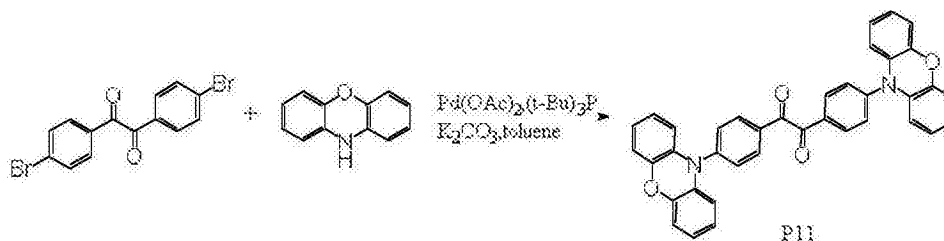


[0073] 具体实施步骤：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和二甲基吡啶 (460mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中，氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol)，然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下，加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温，用二氯甲烷萃取，水洗，用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱，得到橙色固体 500mg (产率 80%)。分子式： $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ ；分子量：624.78；元素分析：C, 84.59；H, 5.81；N, 4.48；O, 5.12。1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.31 - 8.19 (m, 4H), 7.57 - 7.51 (m, 4H), 7.48 (dt, $J = 11.1, 5.4\text{Hz}$, 4H), 7.08 - 6.97 (m, 8H), 6.52 - 6.44 (m, 4H), 1.65 (s, 12H)。

[0074] 实施例 11

[0075] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P11，其反应如下式所示：

[0076]

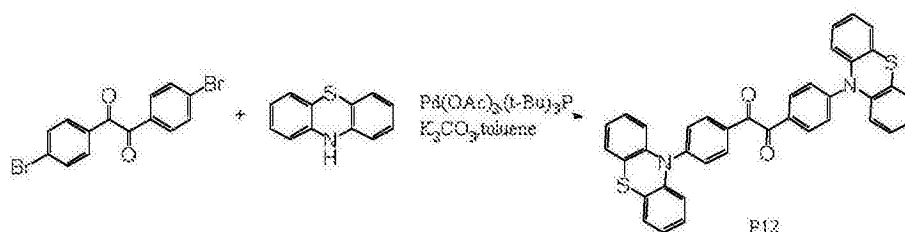


[0077] 具体实施步骤为：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和吩恶嗪 (403mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中, 氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下, 加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱, 得到红色固体 530mg (产率 75%)。分子式: $C_{38}H_{24}N_2O_4$; 分子量: 572.62; 元素分析: C, 79.71; H, 4.22; N, 4.89; O, 11.18。1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 8.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 6.74 (dd, $J = 14.9, 7.2$ Hz, 8H), 6.64 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 6.05 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H)。

[0078] 实施例 12

[0079] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P12, 其反应如下式所示:

[0080]

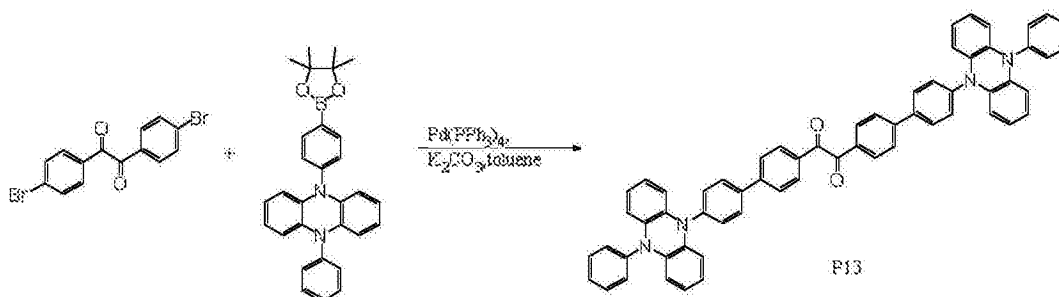


[0081] 具体实施步骤为：于 250ml 三口烧瓶中加入 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol) 和吩噻嗪 (438mg, 2.2mmol) 和碳酸钾 (552mg, 4mmol) 到干燥甲苯中, 氮气保护下加入醋酸钯 (44mg, 0.2mmol), 然后向其中滴加三特丁基膦 (0.73ml, 0.73mmol)。在氮气保护下, 加热回流反应 12h。反应结束后冷却至室温, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 用无水硫酸镁干燥后过硅胶柱, 得到黄色固体 560mg (产率 92.7%)。分子式: $C_{38}H_{24}N_2O_2S_2$; 分子量: 604.74; 元素分析: C, 75.47; H, 4.00; N, 4.63; O, 5.29; S, 10.60。1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.45 - 7.41 (m, 4H), 7.33 - 7.27 (m, 8H), 7.19 (t, $J = 5.9$ Hz, 4H), 7.06 (t, $J = 8.9$ Hz, 4H)。

[0082] 实施例 13

[0083] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P13, 其反应如下式所示:

[0084]



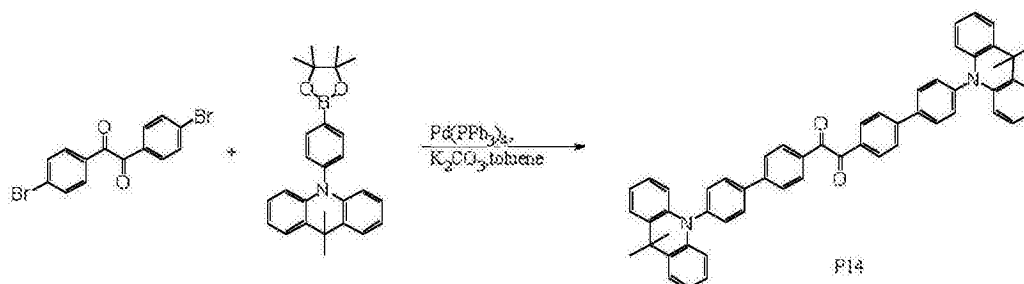
[0085] 具体实施步骤：在氮气气氛下, 往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml, 无水乙醇 30ml, 2M 的碳酸钾水溶液 40ml, 4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol), 对苯代吩噻嗪苯硼酸酯 (1.01g, 2.2mmol), 然后加入三苯基膦钯 200mg 催化剂, 110℃ 回流 12 小时。冷却至室温,

二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥。柱层析分离得橙红色固体 600mg,产率 68.6%。分子式:
 $C_{62}H_{42}N_4O_2$;分子量:875.04;元素分析:C,85.10;H,4.84;N,6.40;O,3.66。

[0086] 实施例 14

[0087] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P14,其反应如下式所示:

[0088]

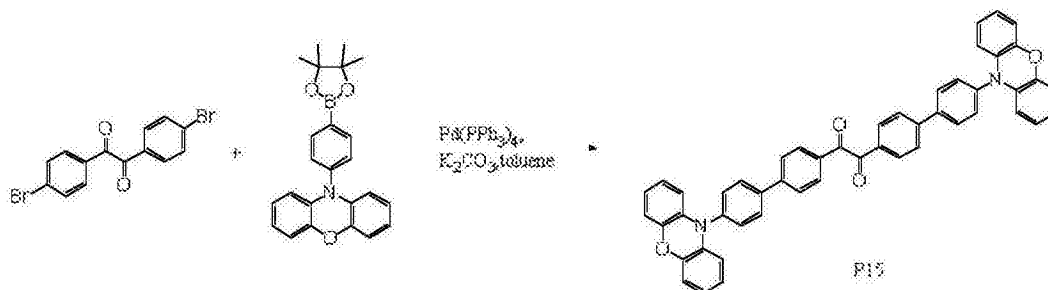


[0089] 具体实施步骤:在氮气气氛下,往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml,无水乙醇 30ml,2M 的碳酸钾水溶液 40ml,4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg,1mmol),二甲基吡啶苯硼酸酯 (905mg,2.2mmol),然后加入三苯基膦钯 200mg 催化剂,110℃回流 12 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥。柱层析分离得橙红色固体 600mg,产率 77.2%。分子式:
 $C_{56}H_{44}N_2O_2$;分子量:776.98;元素分析:C,86.57;H,5.71;N,3.61;O,4.12。

[0090] 实施例 15

[0091] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P15,其反应如下式所示:

[0092]

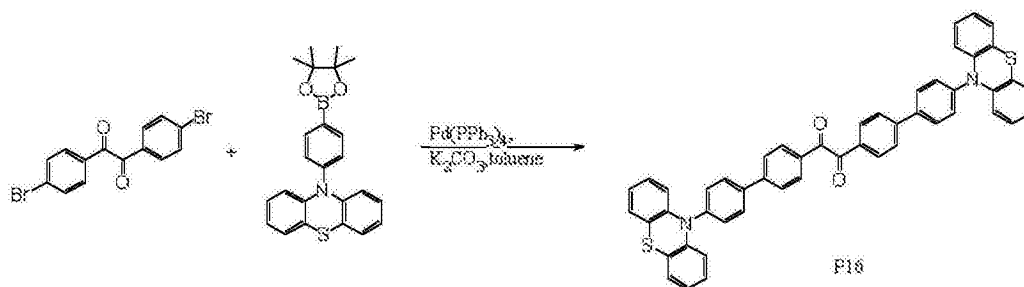


[0093] 具体实施步骤:在氮气气氛下,往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml,无水乙醇 30ml,2M 的碳酸钾水溶液 40ml,4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg,1mmol),二甲基吡啶苯硼酸酯 (845mg,2.2mmol),然后加入三苯基膦钯 200mg 催化剂,110℃回流 12 小时。冷却至室温,二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥。柱层析分离得红色固体 550mg,产率 75.9%。分子式:
 $C_{50}H_{32}N_2O_4$;分子量:724.82;元素分析:C,82.86;H,4.45;N,3.86;O,8.83。

[0094] 实施例 16

[0095] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P16,其反应如下式所示:

[0096]

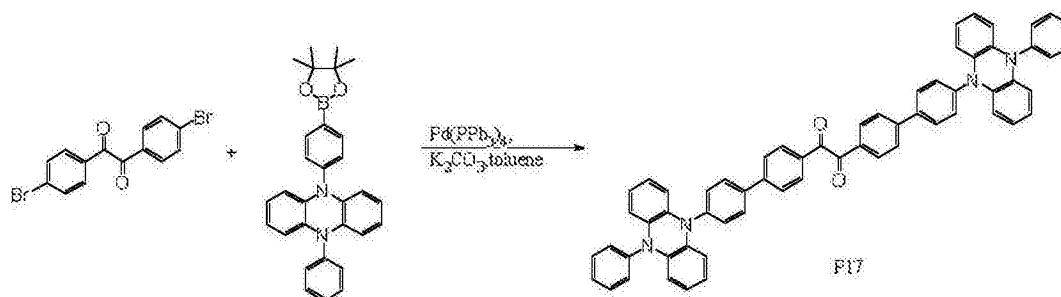


[0097] 具体实施步骤：在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml，无水乙醇 30ml，2M 的碳酸钾水溶液 40ml，4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol)，吩噻嗪苯硼酸酯 (888mg, 2.2mmol)，然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂，110℃回流 12 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。柱层析分离得橙红色固体 610mg，产率 80.7%。分子式： $C_{50}H_{32}N_2O_2S_2$ ；分子量：756.94；元素分析：C, 79.34；H, 4.26；N, 3.70；O, 4.23；S, 8.47。

[0098] 实施例 17

[0099] 本实施例制备基于 4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料 P17，其反应如下式所示：

[0100]



[0101] 具体实施步骤：在氮气气氛下，往 250ml 烧瓶中加入甲苯 100ml，无水乙醇 30ml，2M 的碳酸钾水溶液 40ml，4,4'-二溴取代苯偶酰 (0.368mg, 1mmol)，吩噻嗪苯硼酸酯 (1.01g, 2.2mmol)，然后加入三苯基磷钯 200mg 催化剂，110℃回流 12 小时。冷却至室温，二氯甲烷萃取，无水硫酸镁干燥。柱层析分离得橙红色固体 610mg，产率 80.7%。分子式： $C_{62}H_{42}N_4O_2$ ；分子量：875.04；元素分析：C, 85.10；H, 4.84；N, 6.40；O, 3.66。

[0102] 实施例 18

[0103] 本实施例的一种有机发光二极管，器件结构如下：

[0104] ITO(125nm)/PEDOT:PSS(40)/1wt% DBP:15wt%

[0105] P2:CBP(40nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0106] 具体实施步骤为：

[0107] 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，并用离子轰击。

[0108] 将 40nm 厚的 PEDOT:PSS 以 3000 转/分钟的速度旋涂在预处理的干净的 ITO 玻璃基底上，并在 200 摄氏度下干燥 10min。随后将 DBP、P2 和 CBP 按 1:15:84 的质量百分比共混溶于氯苯中，以 1500 转/分钟的速度旋涂出 40nm 厚的发光层，薄膜随后在氮气下退火 10min。最后 TmPyPB 和 LiF/Al 以蒸镀的方式热沉积在发光层上。

[0109] 本实施例所得有机发光二极管器件的电流密度-电压-亮度曲线图、流明效率-亮度-功率效率图和电致发光谱图分别如图 1、图 2 和图 3 所示。

[0110] 实施例 19

[0111] 本实施例的一种有机发光二极管,器件结构如下:

[0112] ITO(125nm)/PEDOT:PSS(40nm)/1wt% DBP:99wt% P2

[0113] (40nm)/TmPyPB(50)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0114] 具体实施步骤为:

[0115] 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,并用离子轰击。

[0116] 将 40nm 厚的 PEDOT:PSS 以 3000 转/分钟的速度旋涂在预处理的干净的 ITO 玻璃基底上,并在 200 摄氏度下干燥 10min。随后将 DBP 和 P2 以 1:99 的质量百分比共混溶于氯苯,以 1500 转/分钟的速度旋涂出 40nm 厚的发光层,薄膜随后在氮气下退火 10min。最后 TmPyPB 和 LiF/Al 以蒸镀的方式热沉积在发光层上。

[0117] 本实施例所得有机发光二极管器件的电流密度-电压-亮度曲线图、流明效率-亮度-功率效率图和电致发光谱图分别如图 4、图 5 和图 6 所示。

[0118] 实施例 20

[0119] 本实施例的一种有机发光二极管,器件结构如下:

[0120] ITO(125nm)/PEDOT:PSS(40nm)/1wt% DBP:99wt% P10

[0121] (40nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0122] 具体实施步骤为:

[0123] 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,并用离子轰击。

[0124] 将 40nm 厚的 PEDOT:PSS 以 3000 转/分钟的速度旋涂在预处理的干净的 ITO 玻璃基底上,并在 200 摄氏度下干燥 10min。随后将 DBP 和 P10 按 1:99 的质量比共混溶于氯苯,以 1500 转/分钟的速度旋涂出 40nm 厚的发光层,薄膜随后在氮气下退火 10min。最后 TmPyPB 和 LiF/Al 以蒸镀的方式热沉积在发光层上。

[0125] 本实施例所得有机发光二极管器件的电流密度-电压-亮度曲线图、流明效率-亮度-功率效率图和电致发光谱图分别如图 7、图 8 和图 9 所示。

[0126] 实施例 21

[0127] 本实施例的一种有机发光二极管,器件结构如下:

[0128] ITO(125nm)/PEDOT:PSS(40nm)/1wt% DBP:5% P10:94wt% CBP

[0129] (40nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0130] 具体实施步骤为:

[0131] 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,并用离子轰击。

[0132] 将 40nm 厚的 PEDOT:PSS 以 3000 转/分钟的速度旋涂在预处理的干净的 ITO 玻

璃基底上,并在 200 摄氏度下干燥 10min。随后将 DBP、P10 和 CBP 按 1:5:94 的质量百分比共混溶于氯苯,以 1500 转 / 分钟的速度旋涂出 40nm 厚的发光层,薄膜随后在氮气下退火 10min。最后 TmPyPB 和 LiF/Al 以蒸镀的方式热沉积在发光层上。

[0133] 本实施例所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图分别如图 10、图 11 和图 12 所示。

[0134] 实施例 22

[0135] 本实施例的一种有机发光二极管,器件结构如下:

[0136] ITO(125nm)/PEDOT:PSS(40nm)/15% P2 :85wt% CBP

[0137] (40nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0138] 具体实施步骤为:

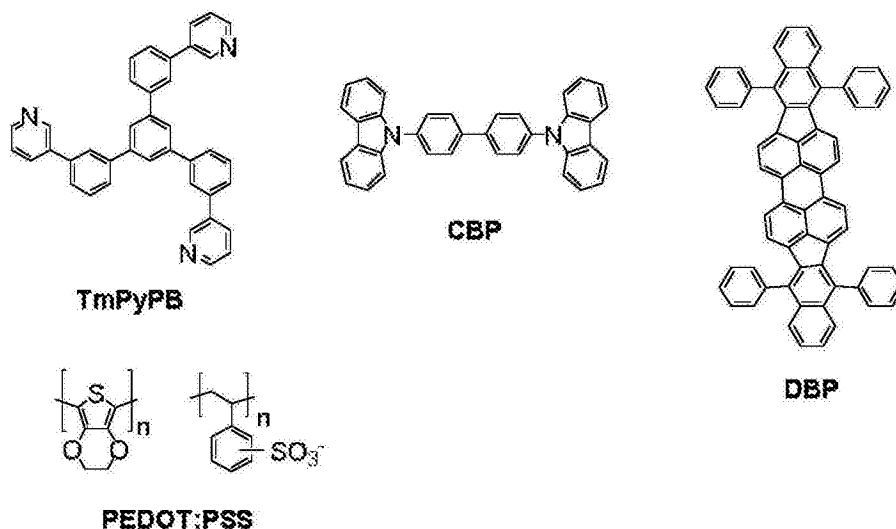
[0139] ITO 透明导电玻璃在清洗剂中超声处理,再用去离子水清洗,在丙酮:乙醇的混合溶剂中超声除油,在洁净的环境下烘烤至完全除去水分,用紫外光和臭氧清洗,并用离子轰击。

[0140] 将 40nm 厚的 PEDOT:PSS 以 3000 转 / 分钟的速度旋涂在预处理的干净的 ITO 玻璃基底上,并在 200 摄氏度下干燥 10min。随后将 P2 和 CBP 按质量百分比为 15:85 共混溶于氯苯,以 1500 转 / 分钟的速度旋涂出 40nm 厚的发光层,薄膜随后在氮气下退火 10min。最后 TmPyPB 和 LiF/Al 以蒸镀的方式热沉积在发光层上。

[0141] 本实施例所得有机发光二极管器件的电流密度 - 电压 - 亮度曲线图、流明效率 - 亮度 - 功率效率图和电致发光谱图分别如图 13、图 14 和图 15 所示。

[0142] 以上实施例所用材料的分子结构式如下:

[0143]



[0144] 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。

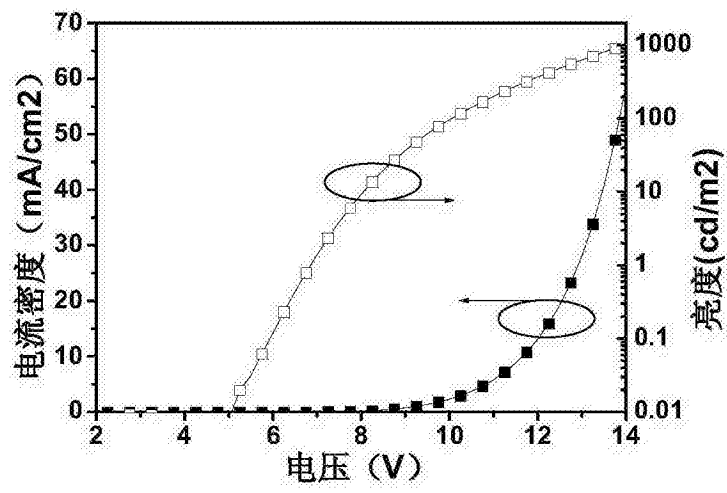


图 1

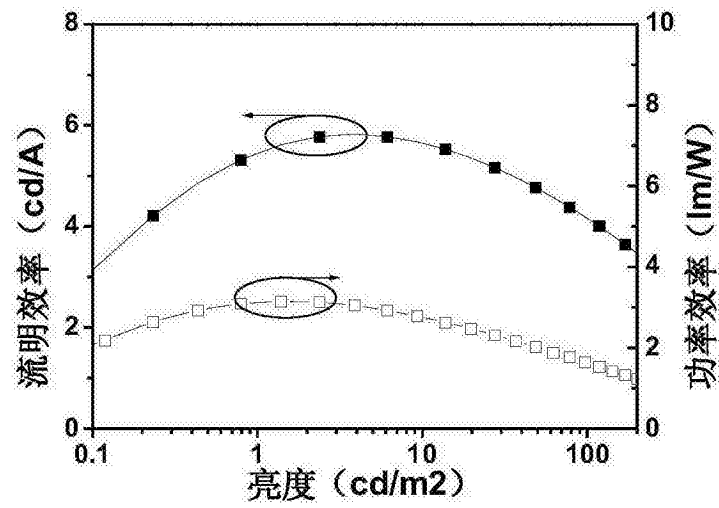


图 2

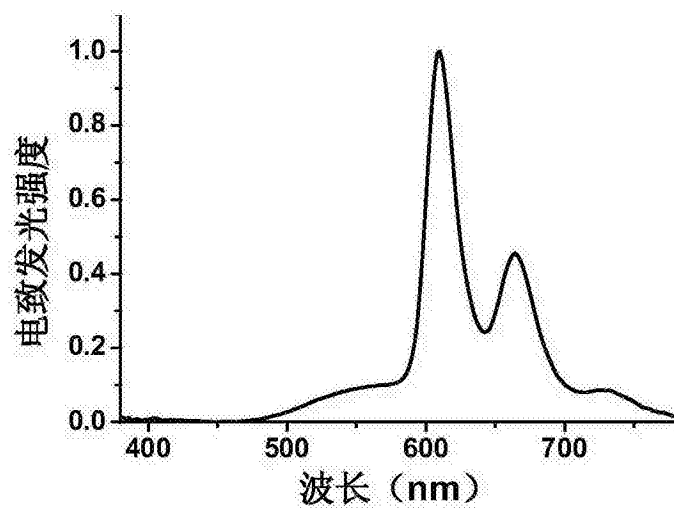


图 3

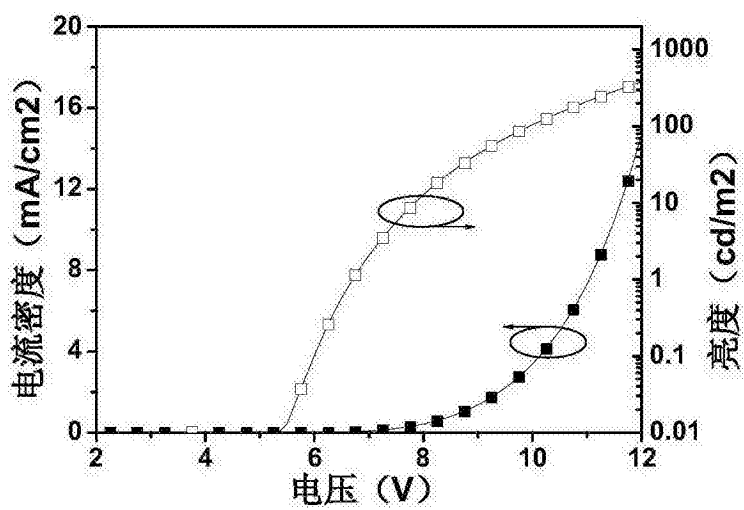


图 4

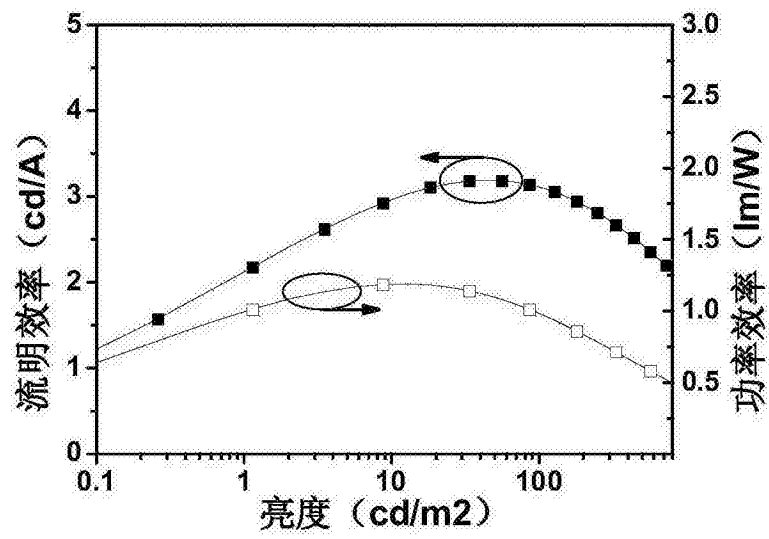


图 5

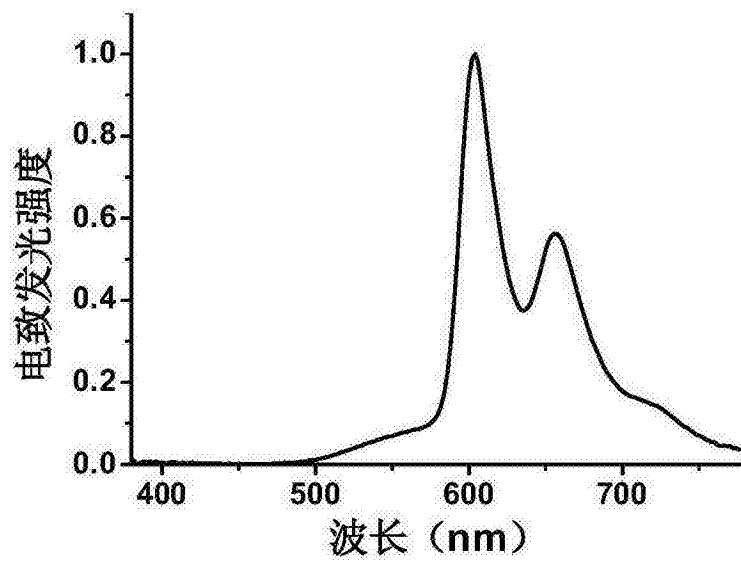


图 6

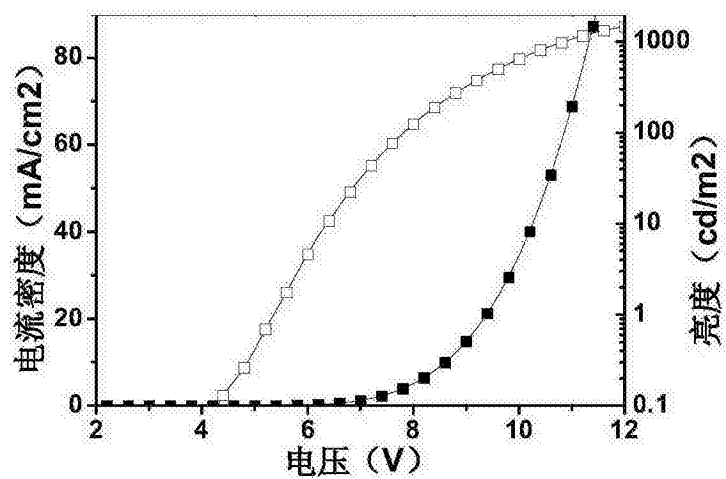


图 7

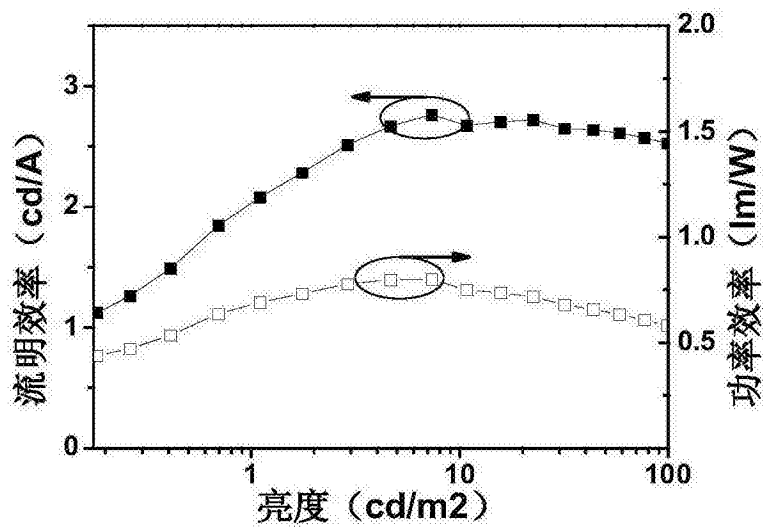


图 8

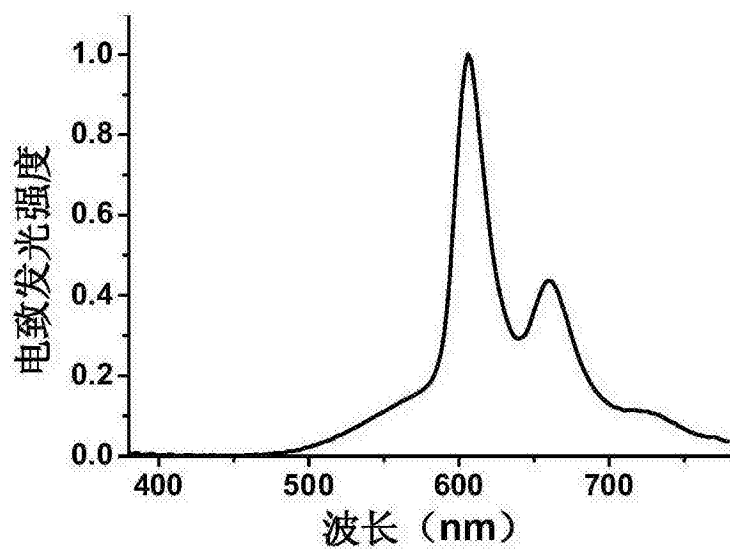


图 9

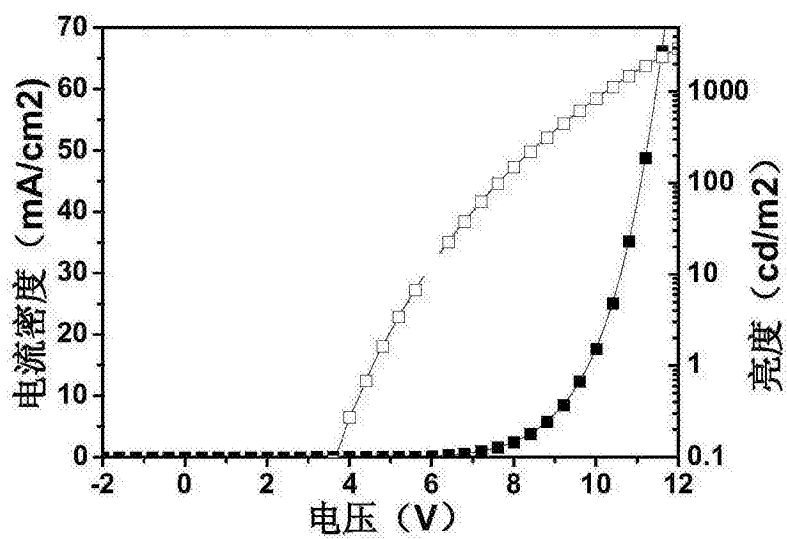


图 10

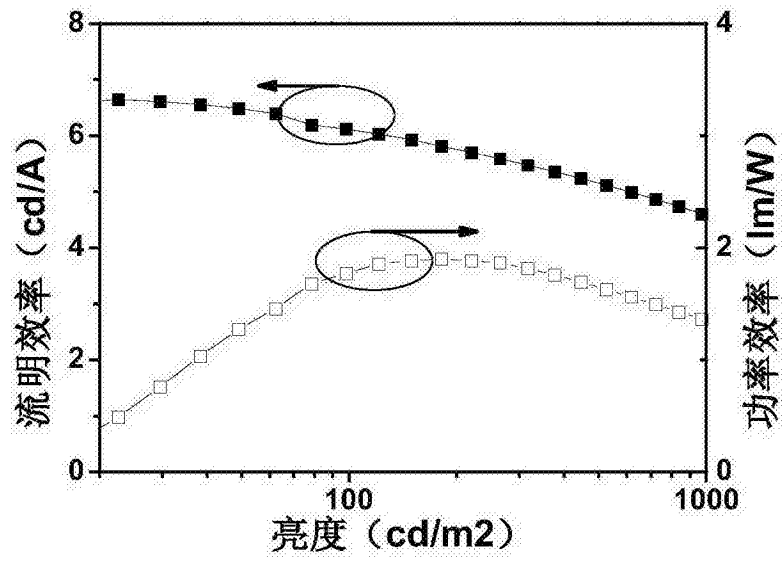


图 11

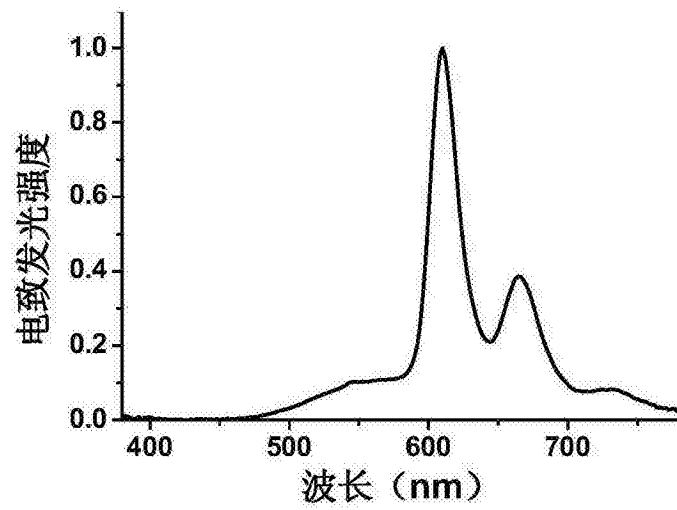


图 12

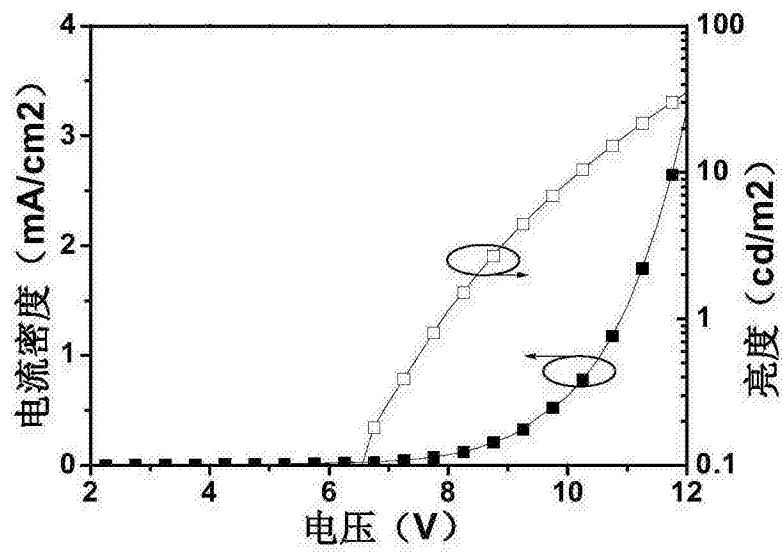


图 13

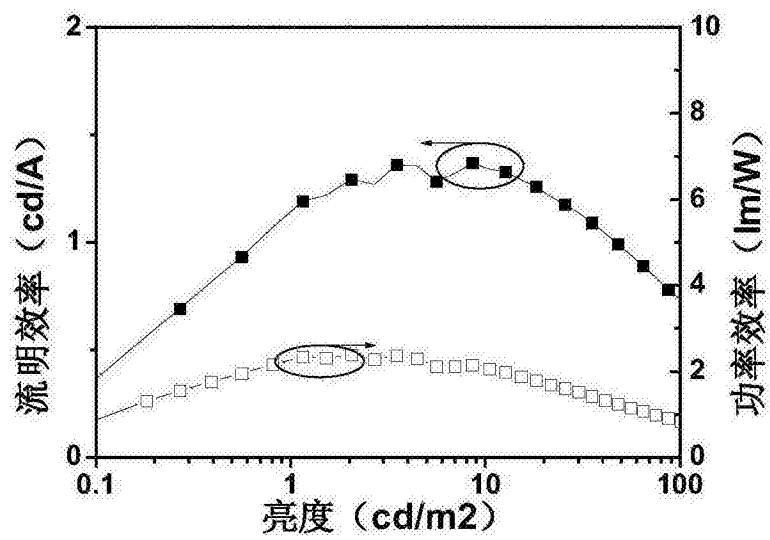


图 14

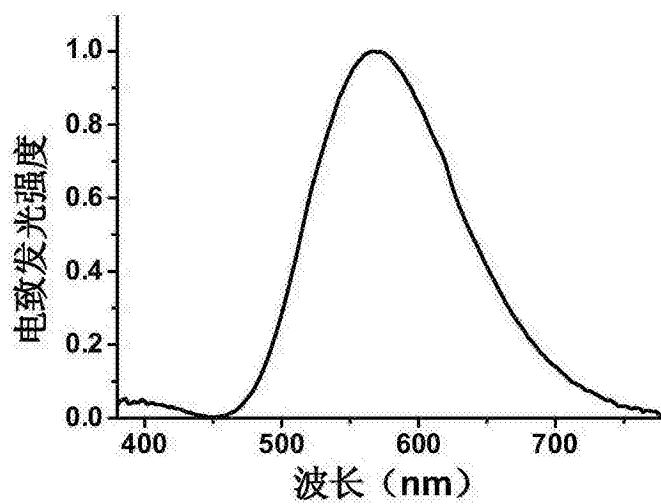


图 15

专利名称(译)	一种基于4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用		
公开(公告)号	CN105176520A	公开(公告)日	2015-12-23
申请号	CN201510556468.3	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 蔡欣佚 陈东俊 彭俊彪 曹镛		
发明人	苏仕健 蔡欣佚 陈东俊 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07C225/22 C07C221/00 C07D279/22 C07D241/48 C07D219/14 C07D265/38 H01L51/54		
其他公开文献	CN105176520B		
外部链接	Espacenet SIPO		

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4,4'-取代苯偶酰核的发光和主体材料的制备与应用。本发明的发光材料是以4,4'-二溴苯偶酰为起始反应原料，在氮气保护下，通过Buchwald-Hartwig偶联反应制备得到。本发明的发光材料以4,4'-取代苯偶酰为主体结构，通过改变给体的连接方式，可以调节材料的分子量、 π 共轭性及亲电性、电荷传输能力和光色等，并能有效的解决单极性发光材料载流子不平衡的问题。其应用于有机发光二极管，可大幅提高传统荧光有机发光二极管器件的外量子效率。

