



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103289676 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201310141983. 6

(22) 申请日 2013. 04. 22

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市鼓楼区新模范马路 66 号

(72) 发明人 赖文勇 赵玲玲 黄维 酒元达
王建云 范晓春

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 417/14 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

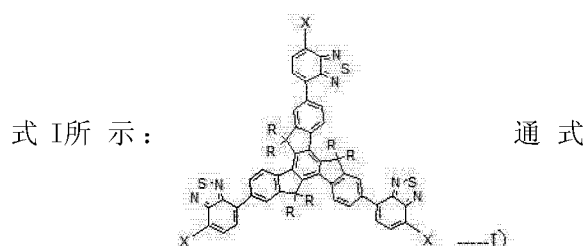
权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

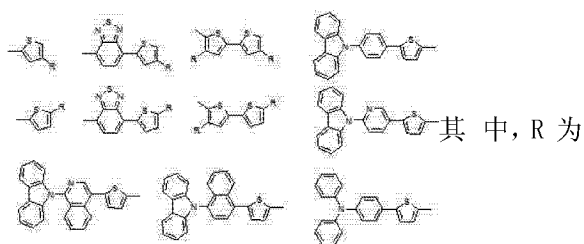
一种红光材料及其应用

(57) 摘要

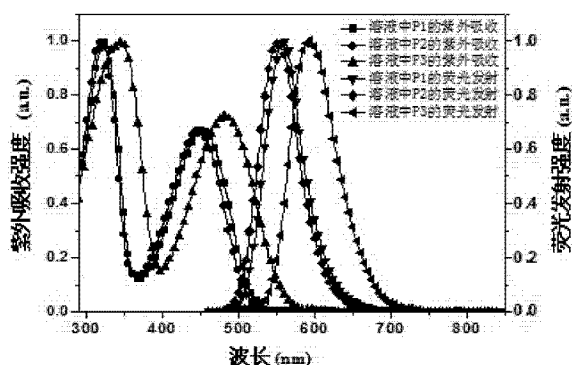
本发明涉及一种红光材料及应用, 该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的星型多取代化合物, 其通式结构如下



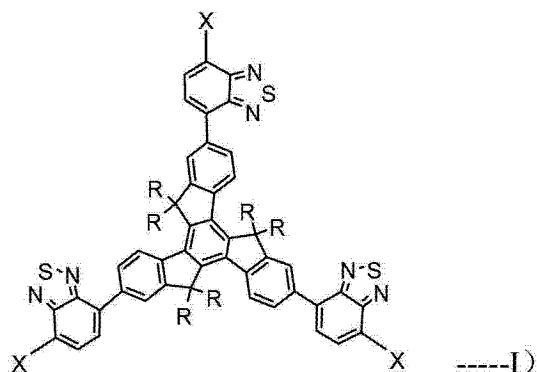
I 中, X 为噻吩衍生物, 其具体如下列结构:



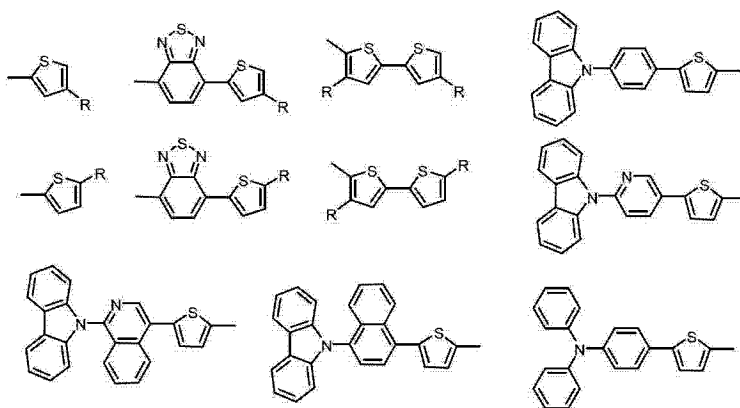
C_1-C_{12} 的烷基, C_1-C_{12} 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。该材料具有能级可调、带隙窄、热稳定性好、玻璃化转变温度高、易于形成均匀的无定形性薄膜等特点, 可以采用简易的溶液成膜方式制备薄膜器件, 在有机光电子领域有重要的应用潜力, 特别地, 可以用于制作红光有机电致发光器件。



1. 一种红光材料,其特征在于该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的多取代化合物组成星型多臂结构材料,其通式结构如下式 I 所示:

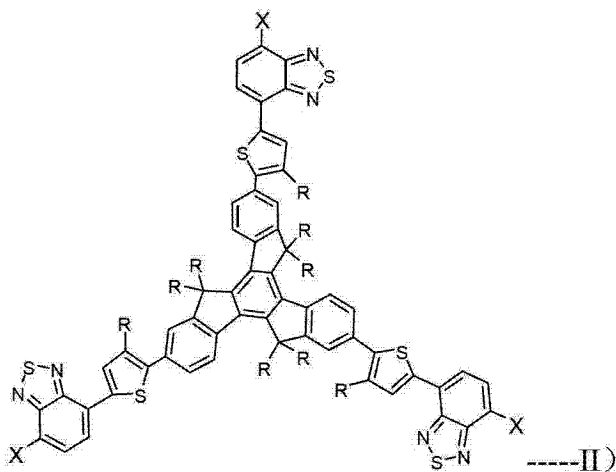


通式 I 中, X 为噻吩衍生物,其具体如下列结构:

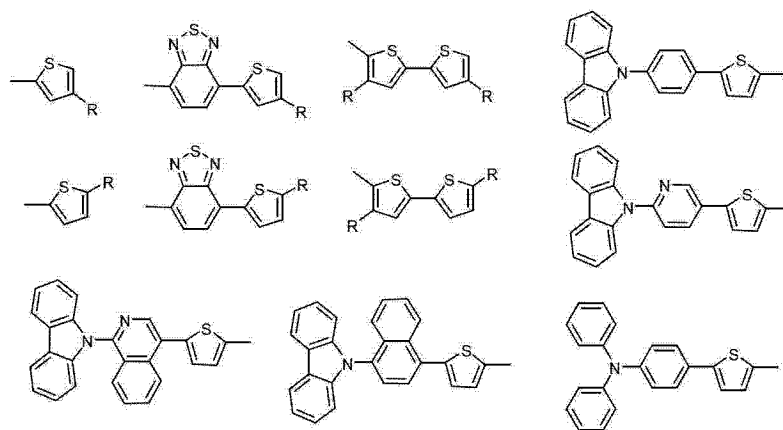


其中, R 为 C_1 - C_{12} 的烷基, C_1 - C_{12} 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

2. 一种红光材料,其特征在于该材料为星型多臂结构材料,具有如通式 II 的结构:



通式 II 中, X 为噻吩衍生物,其具体如下列结构:



其中, R 为 C_1-C_{12} 的烷基, C_1-C_{12} 烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的红光材料的应用, 其特征在于该材料应用于有机电致发光器件, 器件结构为阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极, 其中星型多臂结构材料作为发光层。

一种红光材料及其应用

技术领域：

[0001] 本发明属光电材料与应用技术领域，具体涉及一种有机电致发光材料，更具体地涉及一种星型多臂结构材料及其制备方法与应用；该材料是以三并茚为核，以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的星型多取代化合物，可作为发光材料广泛应用于有机发光器件，特别是稳定高效红色有机电致发光薄膜器件。

背景技术：

[0002] 有机发光二极管(OrganicLight-EmittingDiodes, OLED)在平板显示和固体照明方面有重要应用前景，引起了人们的广泛关注。红、绿、蓝三基色对于实现全色显示至关重要。目前绿光材料已达到实用化要求，而红光和蓝光材料的发展相对滞后，其发光效率和荧光寿命较低。而要实现高效率、高荧光寿命的红光材料及其器件仍然是有机电致发光领域具有挑战性的课题。

[0003] 目前使用的红光有机电致发光材料大多是卟啉类化合物、吡喃类染料，这些材料具有较大的偶极距和较长的共轭结构，分子间存在较强的 $\pi - \pi$ 相互作用，会加剧分子聚集，导致荧光淬灭。在器件制备中，红光材料多掺杂到主体材料中使用以避免淬灭，但是掺杂会影响器件的寿命和性能。集发光和电荷传输功能于一体的主体型红光材料可用于制备非掺杂型 OLED，是目前红光材料的重要研究趋势。

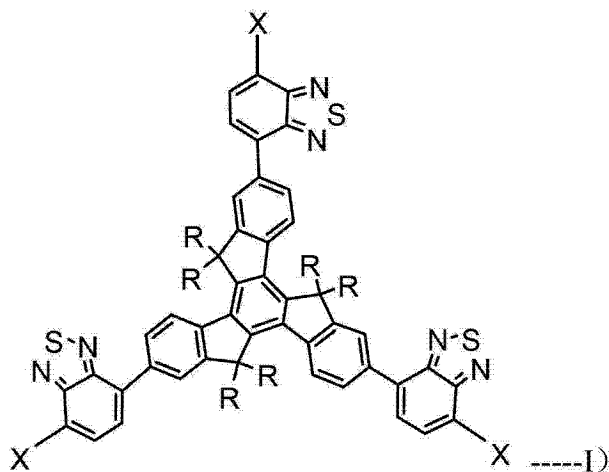
[0004] 对于有机电致发光材料而言，将分子设计成星型结构，不仅增加目标材料的空间位阻效应，使得得到的刚性分子链之间的相互作用和堆积受到限制，有效地抑制材料的结晶性，提高无定形性能，同时降低材料在固态时的淬灭作用，而且可以显著增强目标材料的固态光发射性能。在前期工作的基础上，本发明设计合成了一种以三并茚为核，噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的星型多臂结构主体型红光材料。其中三并茚单元是刚性平面结构，具有溶解性好，光、热稳定性高，易于化学修饰等优点；苯噻唑是典型的 n 型受体单元；噻吩和三并茚是常见的 p 型给电子单元。这类星型多支化 p-n 结构窄带隙共轭分子材料可以通过简易的溶液成膜方式制备有机电子薄膜器件，在实现稳定高效的有机薄膜光电器件如有机电致发光器件等方面具有可观的应用前景。

发明内容：

[0005] 技术问题：本发明的目的在于提供一种红色有机电致发光材料及其制备方法与应用，使红光材料的发光强度、发光效率、色纯度等得到大幅提升。可作为活性材料应用于有机发光器件、有机太阳能电池器件和有机存储器件等方面，特别是应用于制备稳定高效的红光有机电致发光薄膜器件。

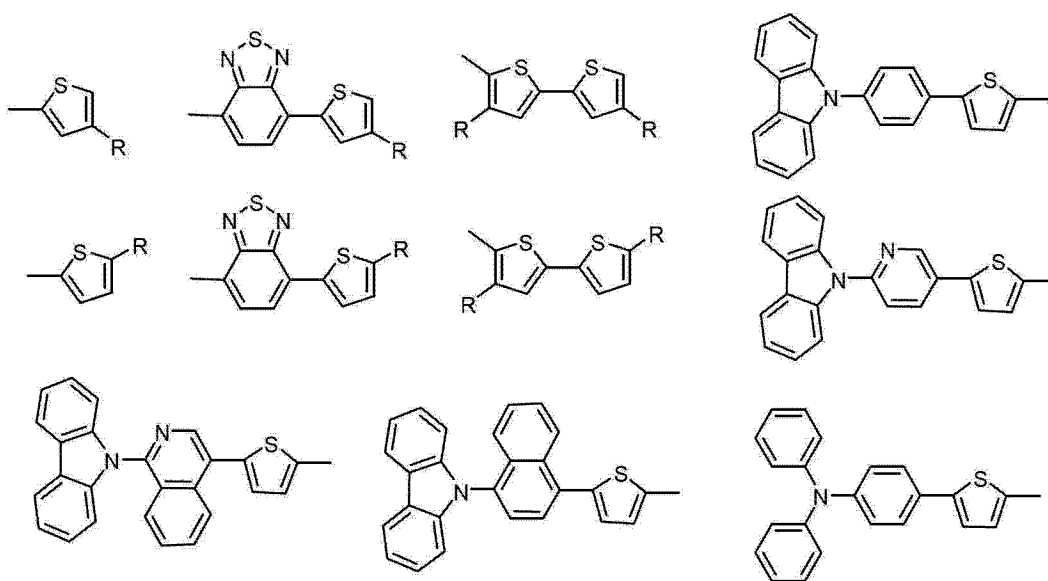
[0006] 技术方案：本发明提出一种基于星型多臂结构窄带隙材料，是以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的多取代化合物，其通式结构如下式 I 所示：

[0007]



[0008] 通式 I 中, X 为噻吩衍生物, 其具体如下列结构:

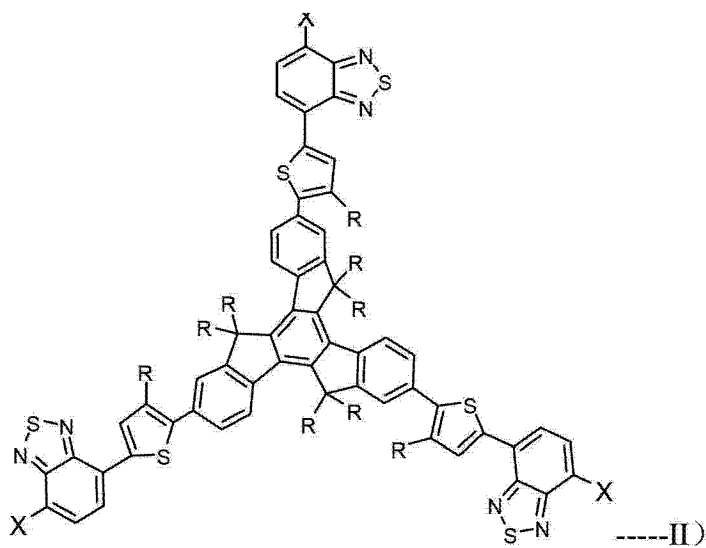
[0009]



[0010] 其中, R 为 C_1-C_{12} 的烷基; C_1-C_{12} 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

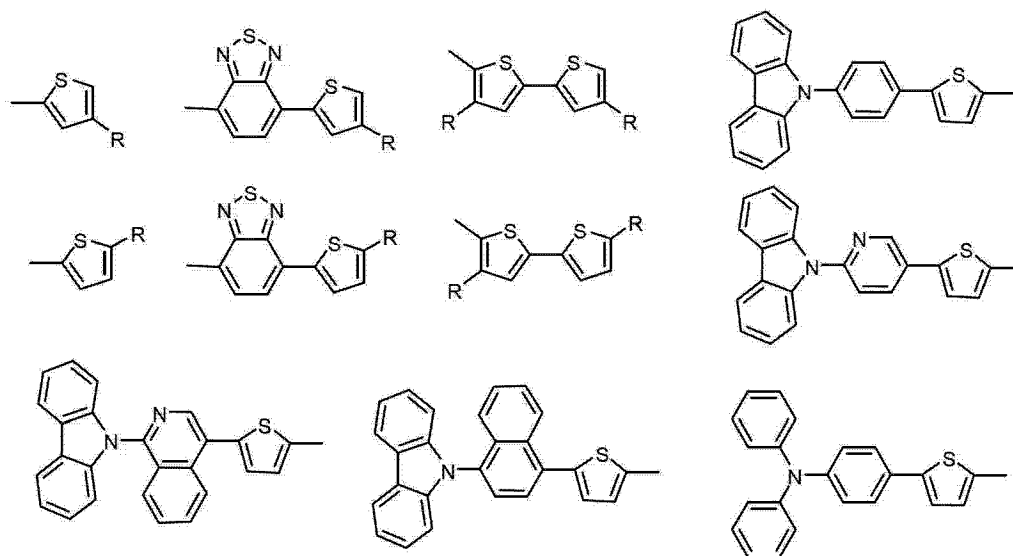
[0011] 基于星型多臂结构窄带隙材料还可以具有下式 II 的结构:

[0012]



[0013] 通式 II 中, X 为噻吩衍生物, 其具体如下列结构:

[0014]



[0015] 其中,R 为 C_1-C_{12} 的烷基; C_1-C_{12} 的烷氧基;N 是氮原子,S 是硫原子。

[0016] 基于星型多臂结构窄带隙材料的应用, 该材料应用于有机电致发光器件, 器件结构为阳极 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极, 其中星型多臂结构噻吩苯噻唑衍生物作为发光层。

[0017] 有益效果：本发明提出的星型多臂结构噻吩衍生物红光材料具有以下特点：(1) 星型的分子结构，显著增加了目标材料的空间位阻效应，使得得到的刚性分子链之间的相互作用和堆积受到限制，同时降低了材料在固态时的淬灭作用，显著增强了目标材料的固态光发射性能；(2) 苯噻唑的引入增强分子的发光强度；(3) 玻璃化温度高、能形成热稳定性高、均匀性好的无定型薄膜；(4) 可以通过简易的溶液成膜方式制备薄膜器件。因此，使用该材料作为发光层的有机电致发光器件可以获得高效的红光发射、优异的光谱及稳定器件性能，是一种具有重要应用前景的红光有机电致发光材料。

附图说明

[0018] 图1为星型多臂结构材料Tr2RT的¹H NMR图。

[0019] 图2为星型多臂结构材料Tr2RT的 ^{13}C NMR图。

[0020] 图3为星型多臂结构材料Tr3RT的¹H NMR图。

[0021] 图4为星型多臂结构材料Tr3RT的 ^{13}C NMR图。

[0022] 图5为星型多臂结构材料Tr6RT的¹H NMR图。

[0023] 图6为星型多臂结构材料Tr6RT的 ^{13}C NMR图。

[0024] 图7为星型多臂结构材料分别在THF (10^{-5}M)下的UV和PL曲线。

[0025] 图8为红光器件A-C在电压9V下EL曲线。

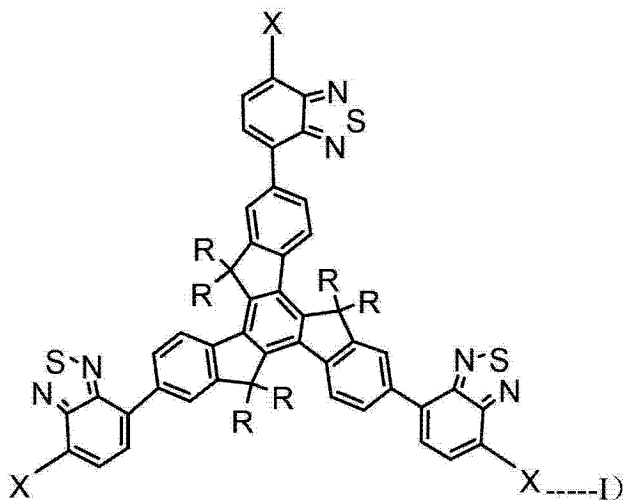
[0026] 图9为红光器件A-C亮度-电压-电流密度曲线。

[0027] 图 10 为红光器件 A-C 电流效率-电流密度曲线。

具体实施方式

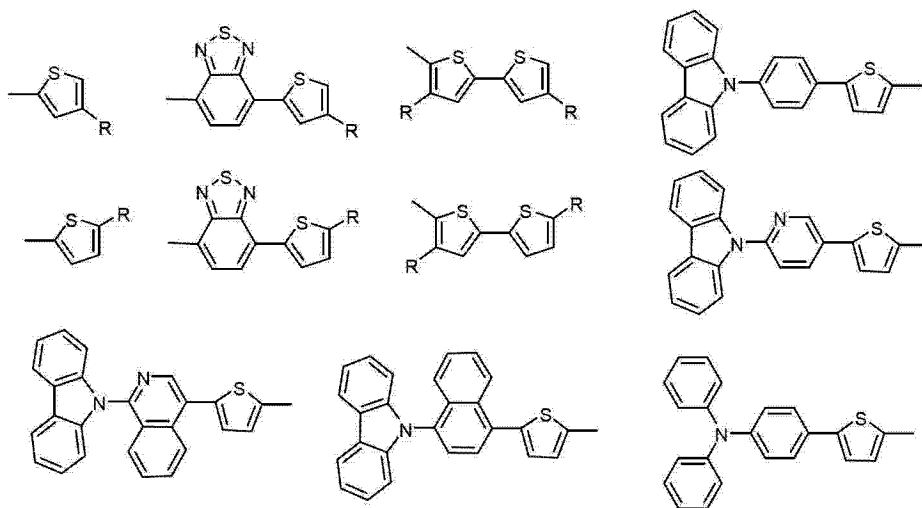
[0028] 一种星型多臂结构材料,是以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的多取代化合物,其通式结构如下式 I 所示:

[0029]



[0030] 通式 I 中, X 为噻吩衍生物,其具有如下列结构:

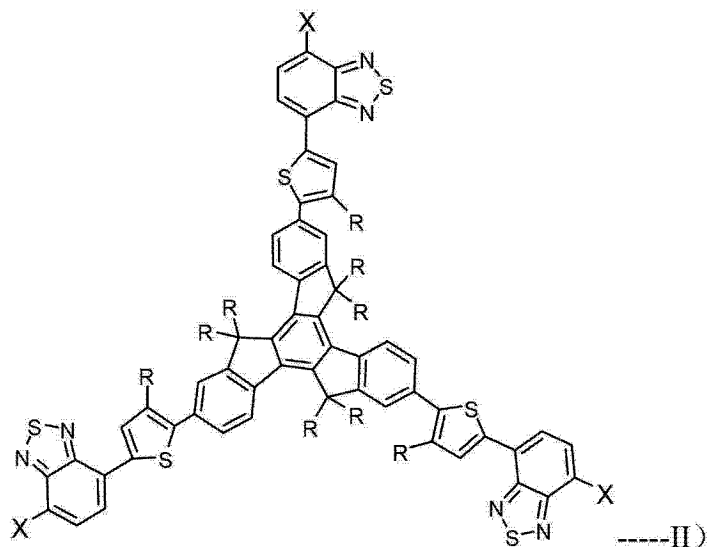
[0031]



[0032] 其中, R 为 C1-C12 的烷基, C1-C12 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

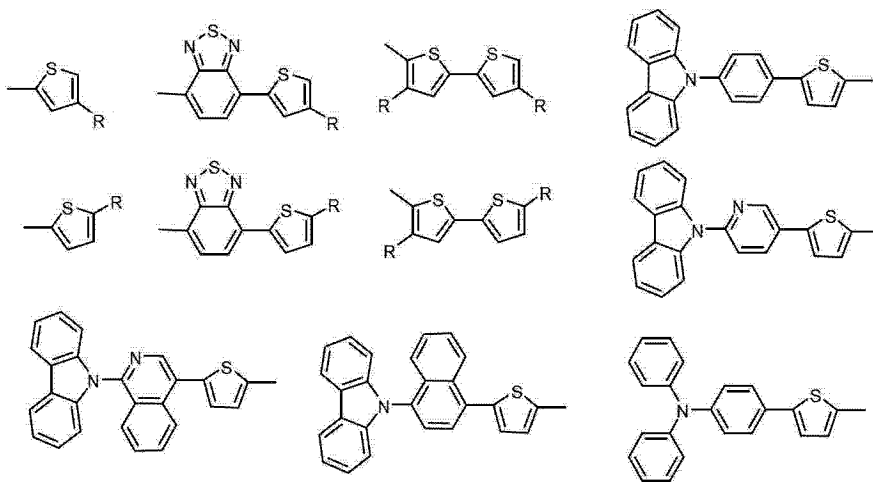
[0033] 基于星型多臂结构窄带隙材料还可以具有下式 II 的结构:

[0034]



[0035] 通式 II 中, X 为噻吩衍生物, 其具体如下列结构:

[0036]

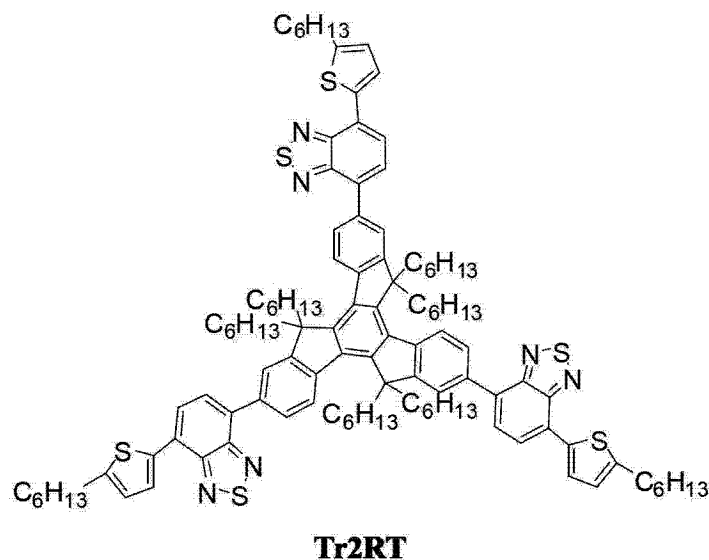


[0037] 其中,R 为 C_1-C_{12} 的烷基; C_1-C_{12} 的烷氧基;N 是氮原子,S 是硫原子。

[0038] 以下通过若干实施例对本发明做进一步说明,但实施例不限制本发明的涵盖范围:

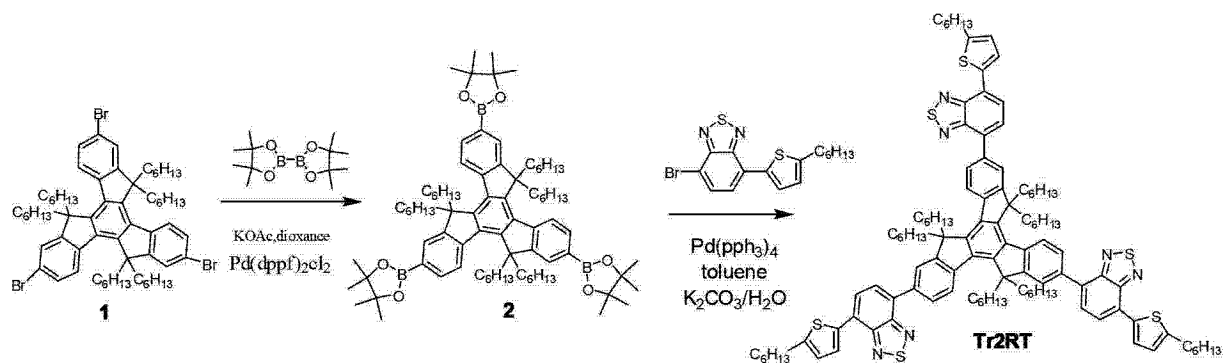
[0039] 实施例 1 :

[0040]



[0041] 反应式

[0042]

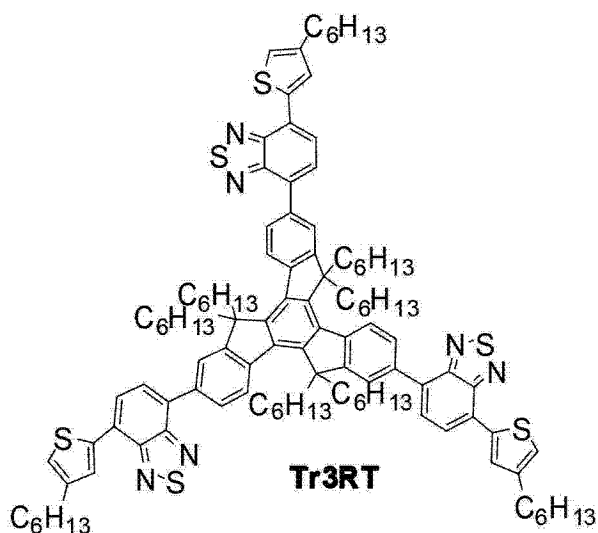


[0043] 根据反应式, 化合物 1 与双联频哪醇硼酸酯, 醋酸钾在 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得化合物 2。将所得产物 2 与 4-溴-7-(5-己基噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻唑在 $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得目标化合物 Tr2RT, 产率 61%。

[0044] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 8.56-8.58 (d, 3H), 8.15-8.17 (d, 6H), 8.01-8.02 (d, 3H), 7.95-7.97 (d, 3H), 7.89-7.91 (d, 3H), 3.05-3.12 (m, 6H), 2.91-2.95 (t, 6H), 2.24-2.31 (m, 6H), 1.75-1.83 (m, 6H), 1.35-1.48 (m, 18H), 0.87-1.01 (m, 48H), 0.61-0.71 (m, 27H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): δ 154.17, 154.12, 153.01, 147.93, 146.02, 140.51, 138.17, 136.94, 135.32, 132.39, 127.98, 127.54, 126.58, 125.30, 125.25, 124.76, 122.95, 56.00, 37.13, 31.94, 31.66, 31.60, 30.36, 29.71, 29.63, 29.37, 28.88, 24.15, 22.70, 22.62, 22.37, 14.14, 13.96.

[0045] 实施例 2:

[0046]

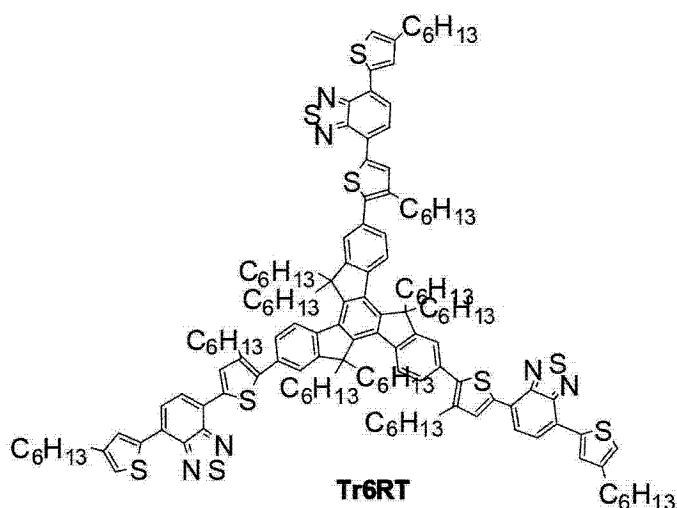


[0047] 根据反应式, 化合物 1 与双联频哪醇硼酸酯, 醋酸钾在 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得化合物 2。将所得产物与 4-溴-7-(4-己基噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑在 $\text{Pd}(\text{pPh}_3)_4$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得目标化合物 Tr3RT, 产率 57%。

[0048] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 8.56-8.59 (d, 3H), 8.15-8.17 (m, 6H), 8.06 (s, 3H), 7.99-8.01 (d, 3H), 7.90-7.92 (d, 3H), 7.09 (s, 3H), 3.07-3.11 (m, 6H), 2.72-2.76 (t, 6H), 2.25-2.32 (m, 6H), 1.71-1.79 (m, 6H), 1.26-1.38 (m, 18H), 0.91-1.00 (m, 48H), 0.61-0.72 (m, 27H).
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): δ 154.17, 154.13, 153.01, 146.07, 144.41, 140.57, 139.19, 138.17, 135.28, 132.80, 129.10, 127.90, 127.27, 126.46, 125.76, 124.77, 123.02, 121.51, 56.00, 37.75, 31.750, 31.60, 30.73, 30.53, 29.10, 22.67, 22.38, 14.14, 13.96.

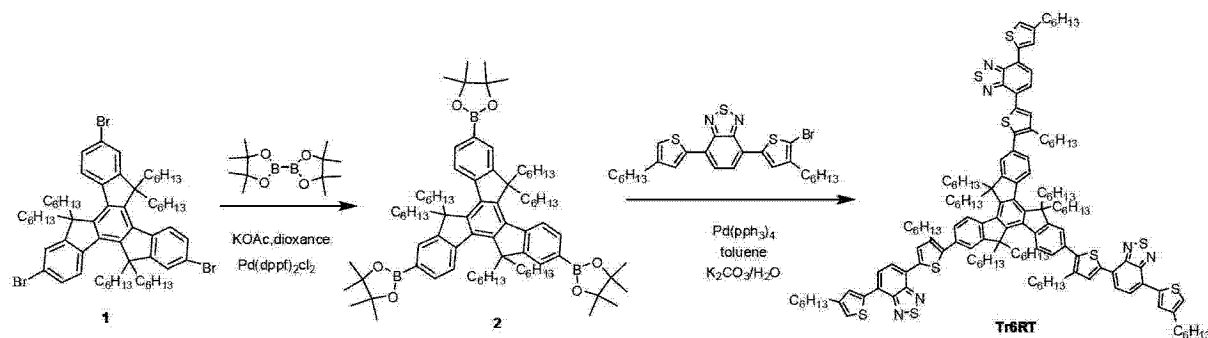
[0049] 实施例 3:

[0050]



[0051] 反应式

[0052]



[0053] 根据反应式, 化合物 1 与双联频哪醇硼酸酯, 醋酸钾在 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得化合物 2。将所得产物 2 与 4-(5-溴-4-己基噻吩-2-基)-7-(4-己基噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑在 $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ 做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得目标化合物 Tr6RT, 产率 85%。

[0054] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 8.44–8.46 (d, 3H), 8.10 (s, 3H), 8.02 (s, 3H), 7.87–7.93 (m, 6H), 7.61–7.64 (t, 6H), 7.06 (s, 3H), 3.02–3.09 (m, 6H), 2.87–2.91 (t, 6H), 2.70–2.74 (t, 6H), 2.15–2.19 (m, 6H), 1.80–1.84 (m, 6H), 1.71–1.74 (t, 6H), 1.57 (s, 6H), 1.26–1.44 (m, 36H), 0.91–1.01 (m, 46H), 0.63–0.67 (m, 32H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz): δ 153.93, 152.74, 152.71, 145.45, 144.42, 140.23, 139.90, 139.71, 139.10, 138.13, 137.09, 132.56, 130.52, 129.01, 127.36, 127.34, 125.96, 125.90, 125.65, 125.24, 124.78, 124.75, 122.72, 121.56, 55.83, 37.10, 31.94, 31.77, 31.74, 31.56, 31.20, 30.70, 30.51, 29.71, 29.67, 29.55, 29.44, 29.38, 29.35, 29.08, 24.04, 22.70, 22.66, 22.33, 24.15, 22.70, 22.62, 22.37, 14.14, 13.96.

[0055] 实施例 4:

[0056] 作为发光层的有机电致发光器件的器件结构:

[0057] 一种红光器件 A, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (50nm)/Tr2RT (82nm)/TPBi (30nm)/LiF (1.3nm)/Al (80nm); 其中 Tr2RT 为三并茚的多臂结构噻吩衍生物红光材料, 作为发光层, 且为旋涂法制备。

[0058] 实施例 5:

[0059] 作为发光层的有机电致发光器件的制备器件结构:

[0060] 一种红光器件 B, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (50nm)/Tr3RT (82nm)/TPBi (30nm)/LiF (1.3nm)/Al (80nm); 其中 Tr3RT 为三并茚-噻吩的多臂结构衍生物, 作为发光层, 且为旋涂法制备。

[0061] 实施例 6:

[0062] 作为发光层的有机电致发光器件的制备器件结构:

[0063] 一种红光器件 C, 器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (25nm)/Tr6RT (74nm)/TPBi (25nm)/LiF (1nm)/Al (100nm); 其中 Tr6RT 为三并茚的多臂结构噻吩衍生物红光材料, 作为发光层, 且为旋涂法制备。

[0064] 尽管我们结合示例性的实施方式, 具体地描述了本发明, 但是本领域技术人员应当理解, 在不脱离上述权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下, 可以在形式和细节上做出各种修饰和改变。

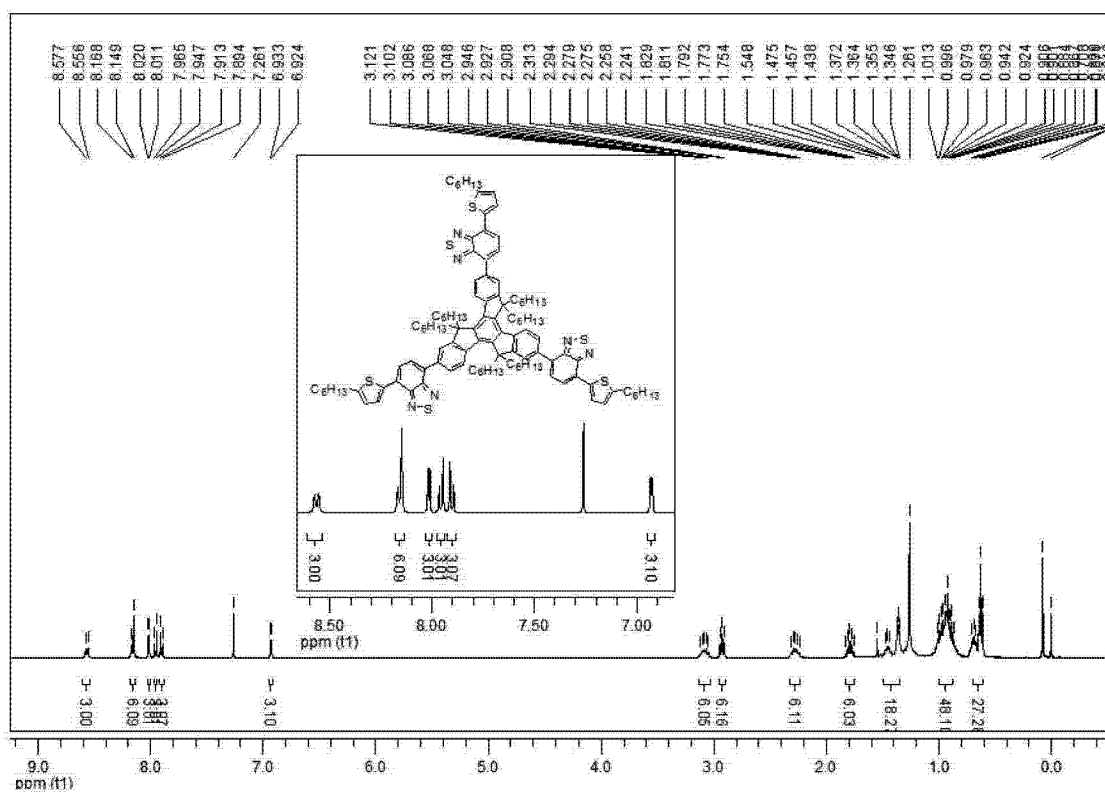


图 1

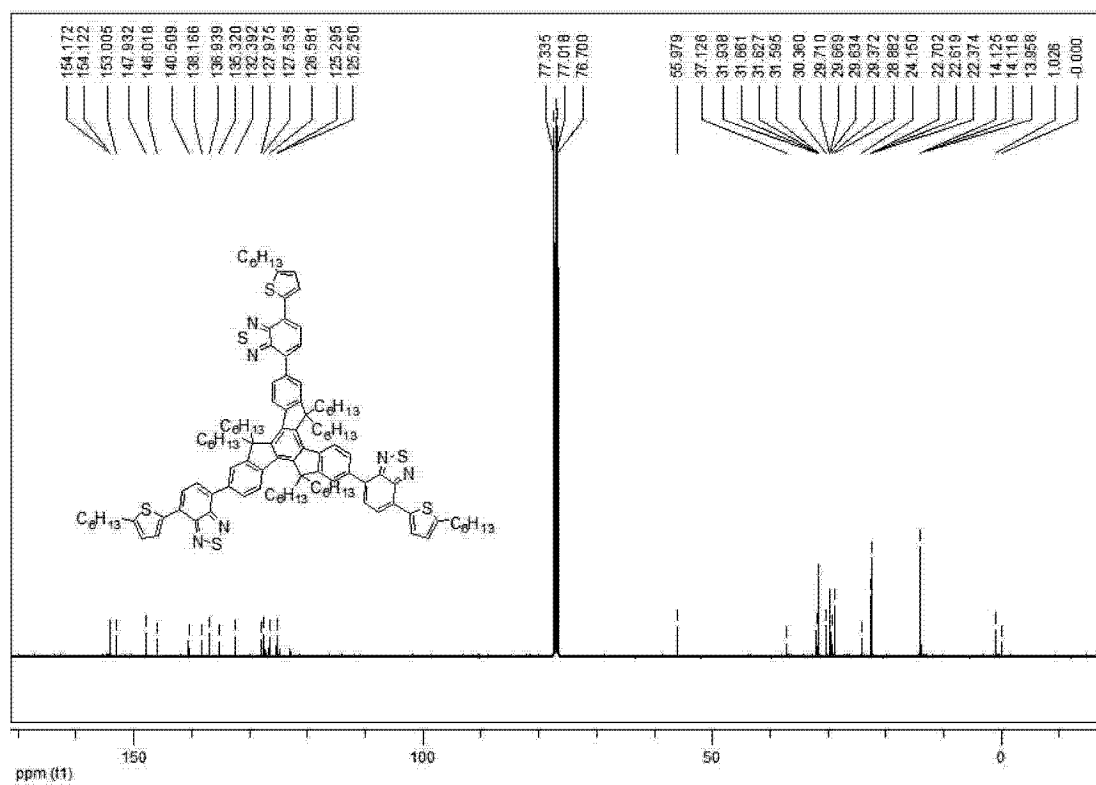
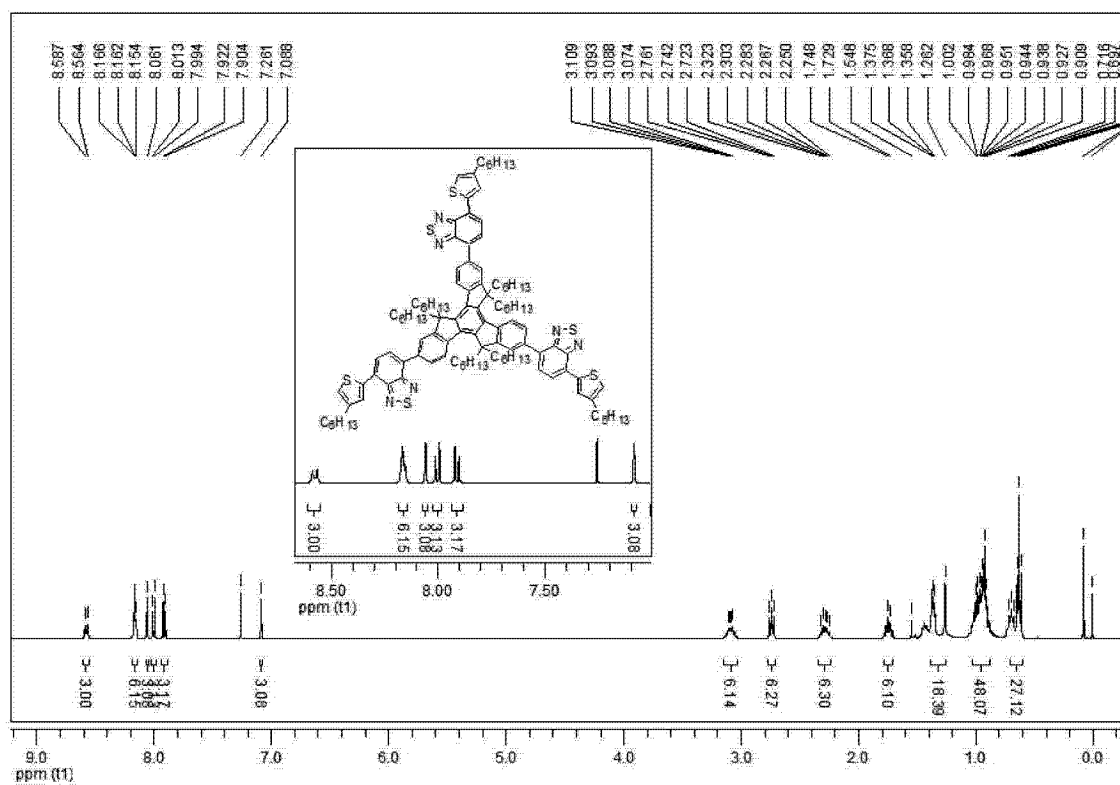


图 2



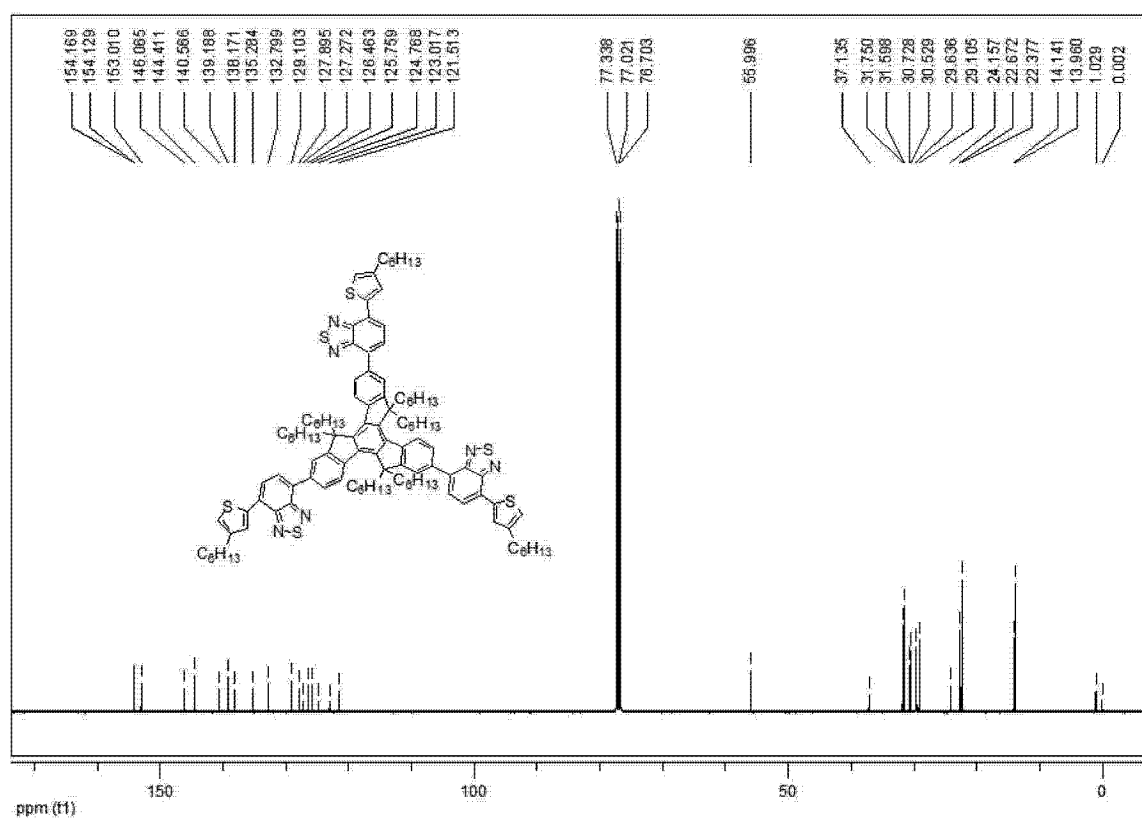


图 4

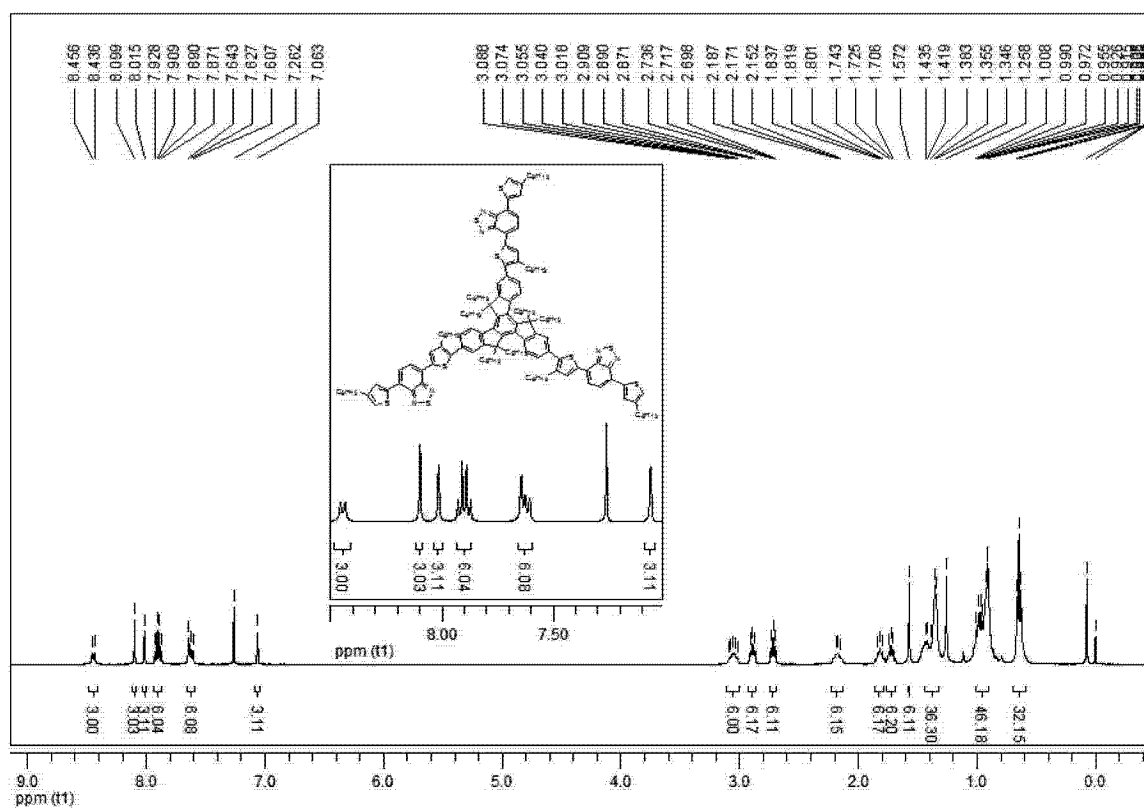


图 5

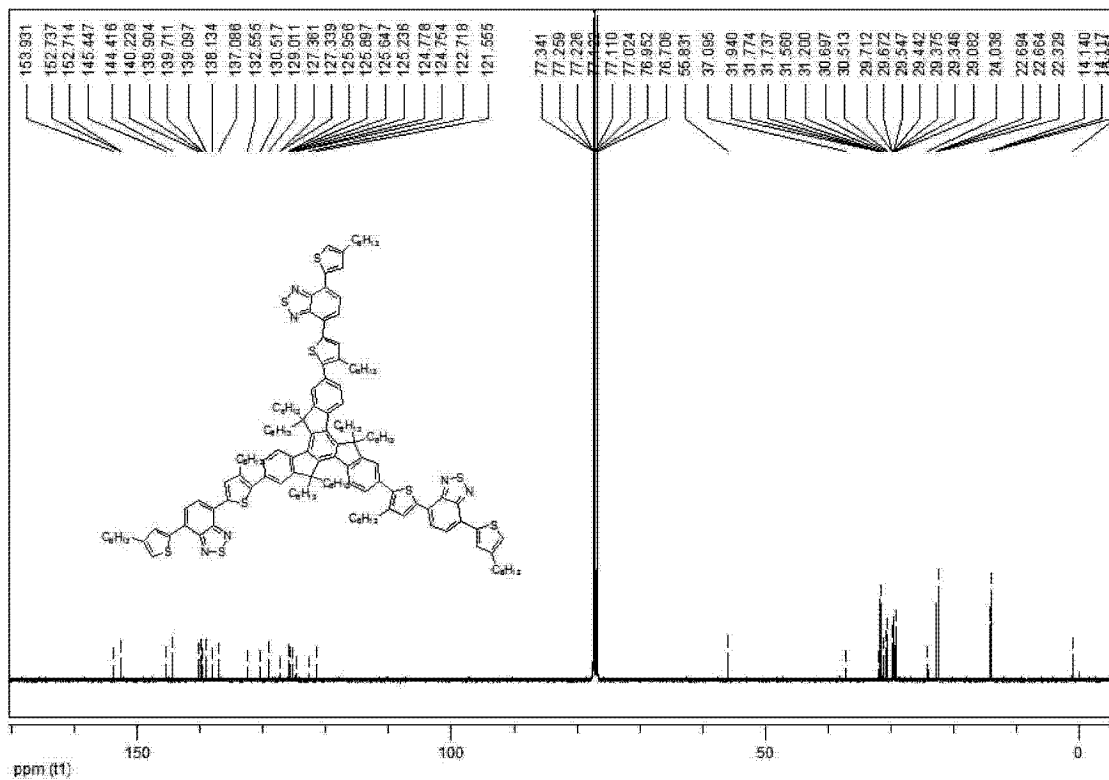


图 6

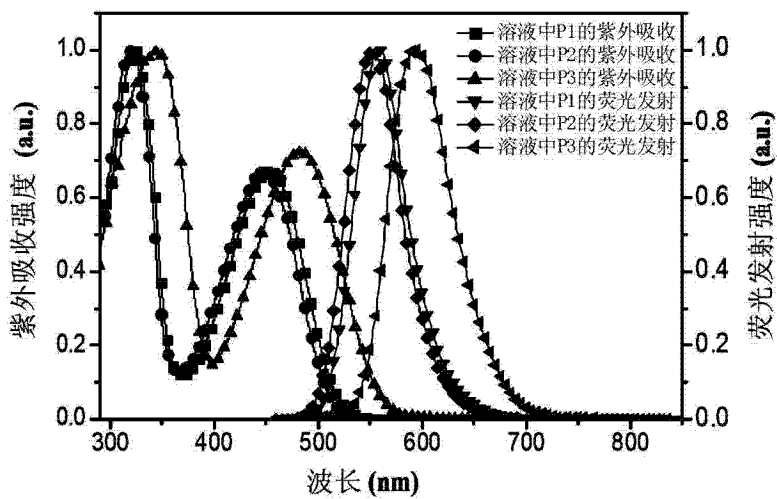


图 7

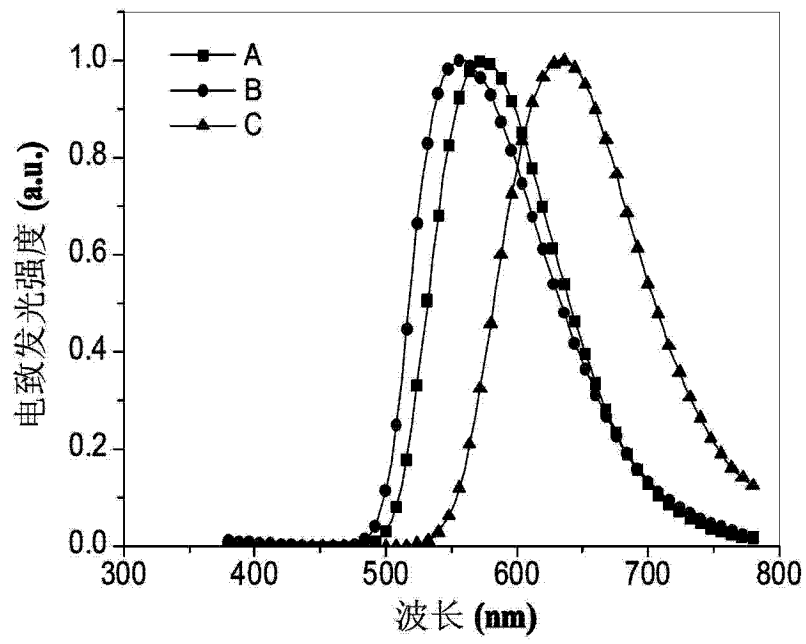


图 8

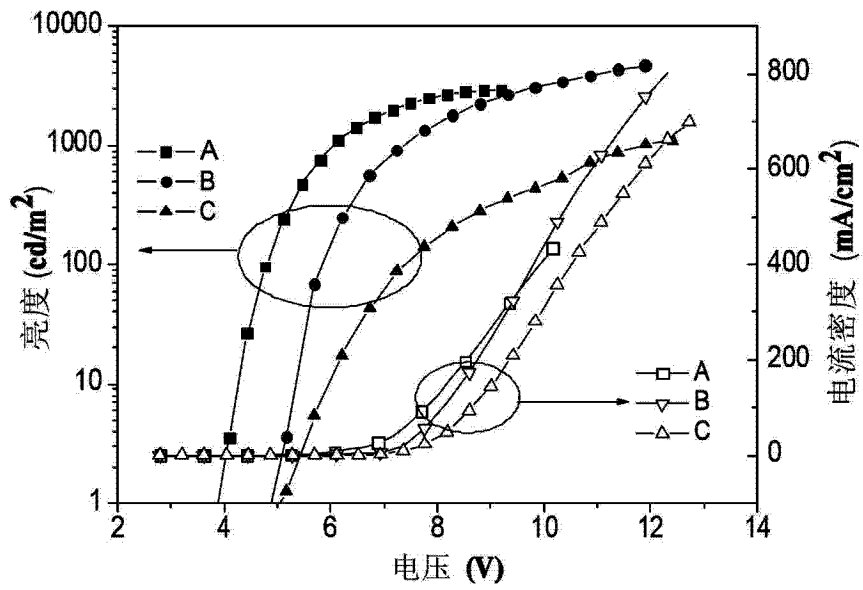


图 9

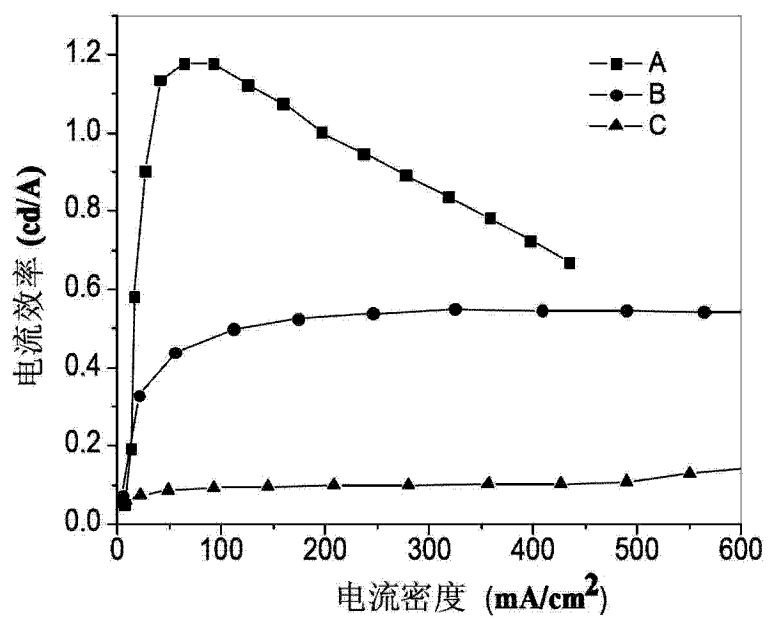


图 10

专利名称(译)	一种红光材料及其应用		
公开(公告)号	CN103289676A	公开(公告)日	2013-09-11
申请号	CN201310141983.6	申请日	2013-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	赖文勇 赵玲玲 黄维 酒元达 王建云 范晓春		
发明人	赖文勇 赵玲玲 黄维 酒元达 王建云 范晓春		
IPC分类号	C09K11/06 C07D417/14 H01L51/54		
代理人(译)	叶连生		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种红光材料及应用，该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂的星型多取代化合物，其通式结构如下式I所示：通式I中，X为噻吩衍生物，其具体如下列结构：其中，R为C1-C12的烷基，C1-C12的烷氧基；N是氮原子，S是硫原子。该材料具有能级可调、带隙窄、热稳定性能好、玻璃化转变温度高、易于形成均匀的无定形性薄膜等特点，可以采用简易的溶液成膜方式制备薄膜器件，在有机光电子领域有重要的应用潜力，特别地，可以用于制作红光有机电致发光器件。

