



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105176521 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510557243. X

C07D 413/14(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 01

C07D 417/14(2006. 01)

H01L 51/54(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 苏仕健 赵浩彬 李祥龙 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 249/06(2006. 01)

C07D 403/14(2006. 01)

C07D 401/14(2006. 01)

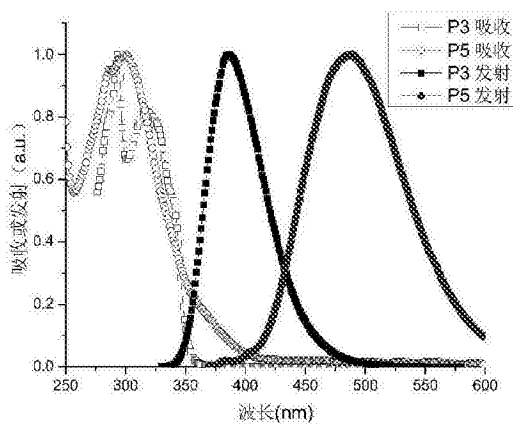
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

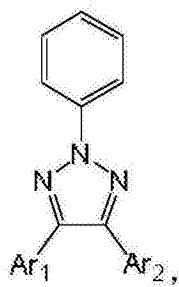
一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料及其应用

(57) 摘要

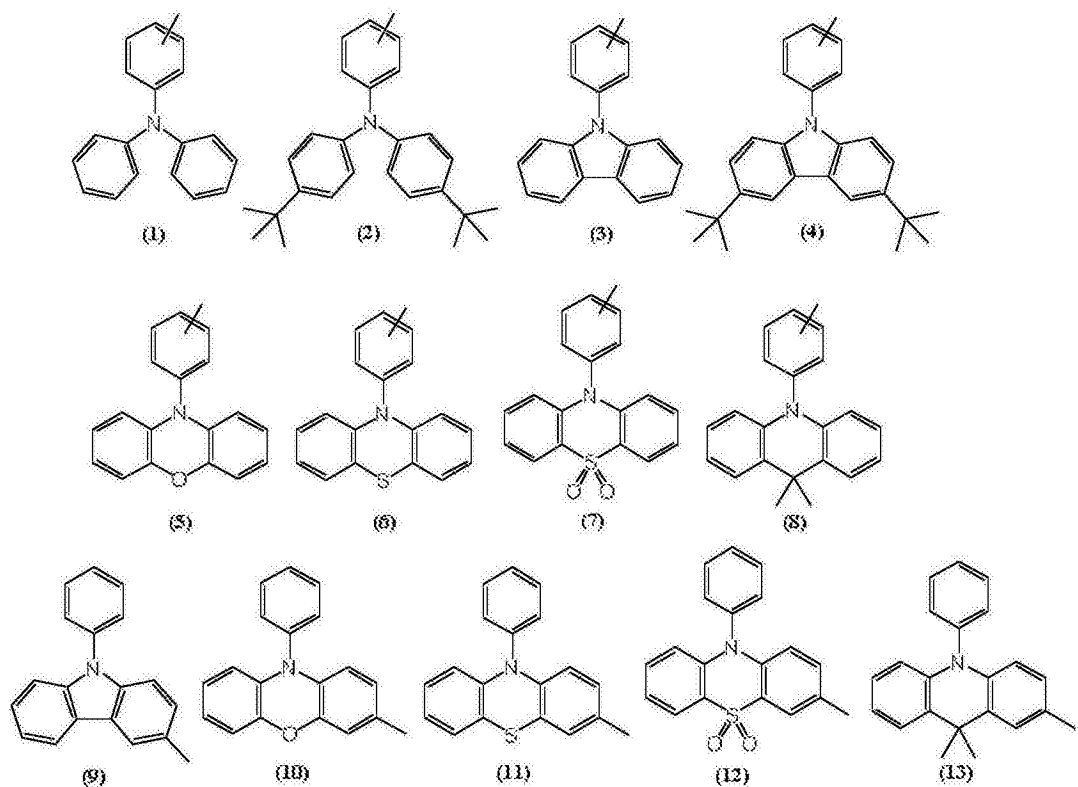
本发明属于有机光电材料技术领域,公开了一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料及其应用。本发明以 1, 2, 3- 三唑为骨架单元,通过改变与其连接单元的种类、位置和数量,实现对材料分子量、 π 电子共轭程度以及分子内电荷转移等性质的调节。这种有机给体-受体相连接的发光材料可以实现分子内电荷转移,以及减小了单极性发光材料载流子不平衡的问题,从而简化了器件结构,以及提高了器件性能。与三唑单元连接的两个相邻单元由于位阻会发生空间扭曲,从而提高了结构的非平面性,降低了材料的堆积程度,从而抑制了材料的聚集淬灭以及激基复合物的发光。可应用于蒸镀型有机小分子电致发光二极管中。



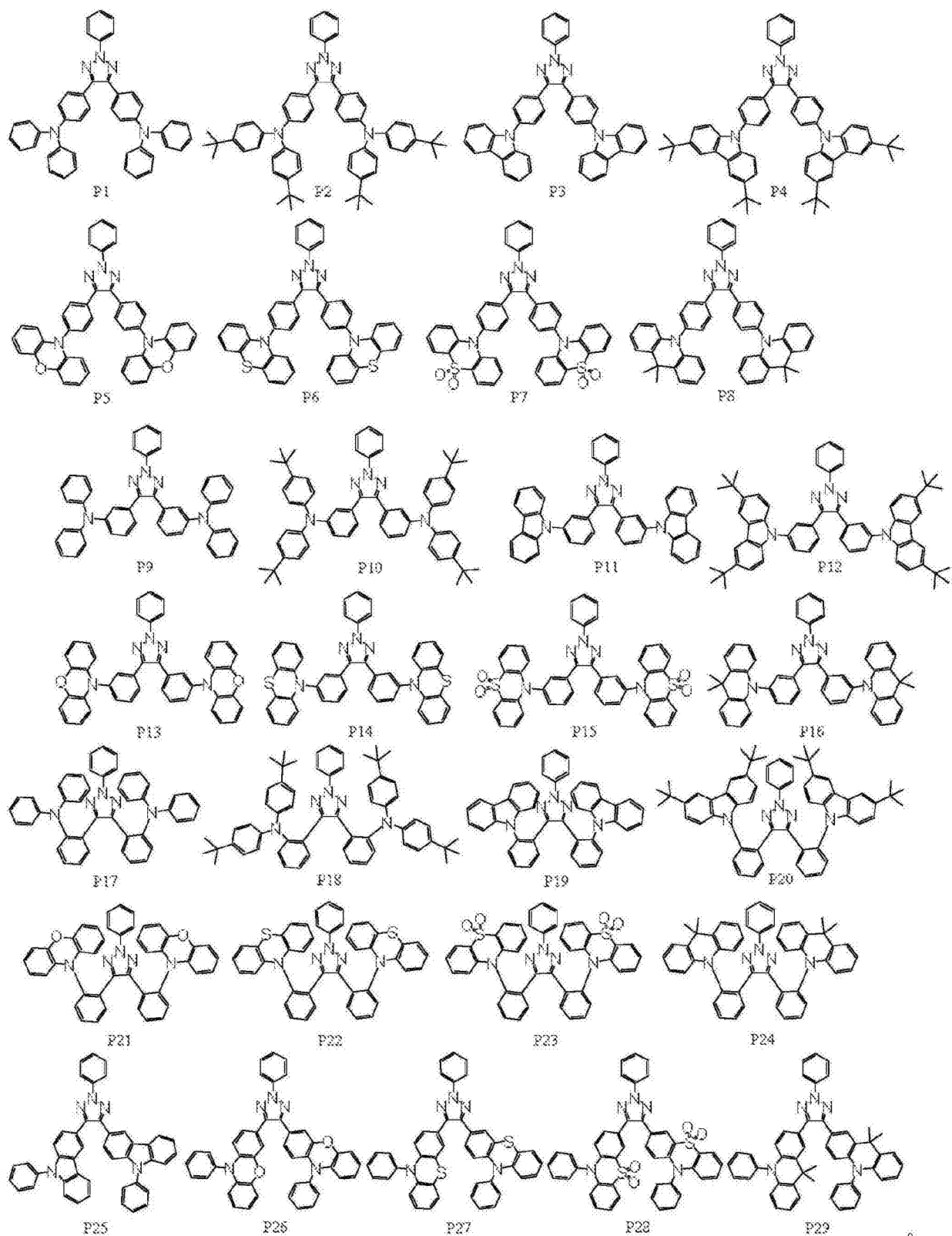
1. 一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料, 其特征在于: 所述发光材料的分子结构如下式所示:



其中, Ar1 和 Ar2 为相同或者不相同的具有如下 (1) ~ (13) 中任意一种结构式的芳香胺类基团:



2. 根据权利要求 1 所述的一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料, 其特征在于: 所述的发光材料具有如下 P1 ~ P29 中任一项所示的分子结构式:



3. 权利要求 1 或 2 所述的基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料在有机光电器件中的应用, 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 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料。

一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料及其应用

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 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料及其应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件目前已经在发光显示领域取得应用。相比聚合物发光材料而言,小分子发光材料具有制备简单,分子量确定,结构单一等优点,因此更有潜力推向更广泛的商业化应用。目前,基于小分子材料进行蒸镀或者溶液加工,制备多层器件的技术正不断地发展和进步,并取得重大的进展。

[0003] 目前对有机电致发光器件的研究已经取得了显著的进展。有机发光材料在电致激发的时候,产生的单线态以及三线态激子的理论比例为 1:3。单线态能级的激子跃迁回基态是允许的,而三线态能级的激子跃迁回基态是禁阻的,因此,普通荧光材料的激子利用率是不高的。但是对单线态能级与三线态能级能差小的材料来说,能量略低的而且寿命较长的三线态激子可以受热激发通过反系间窜越跃迁到单线态能级上,然后发射荧光,这种荧光称为热激发延迟荧光。热激发延迟荧光材料的开发,对提高有机电致发光器件的效率起了关键的作用,而且可以避免使用磷光材料的贵金属,对于更广泛的商业化应用也具有积极意义。

发明内容

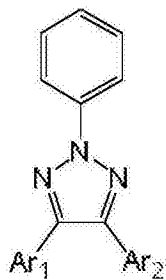
[0004] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料在有机光电器件中的应用。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案实现:

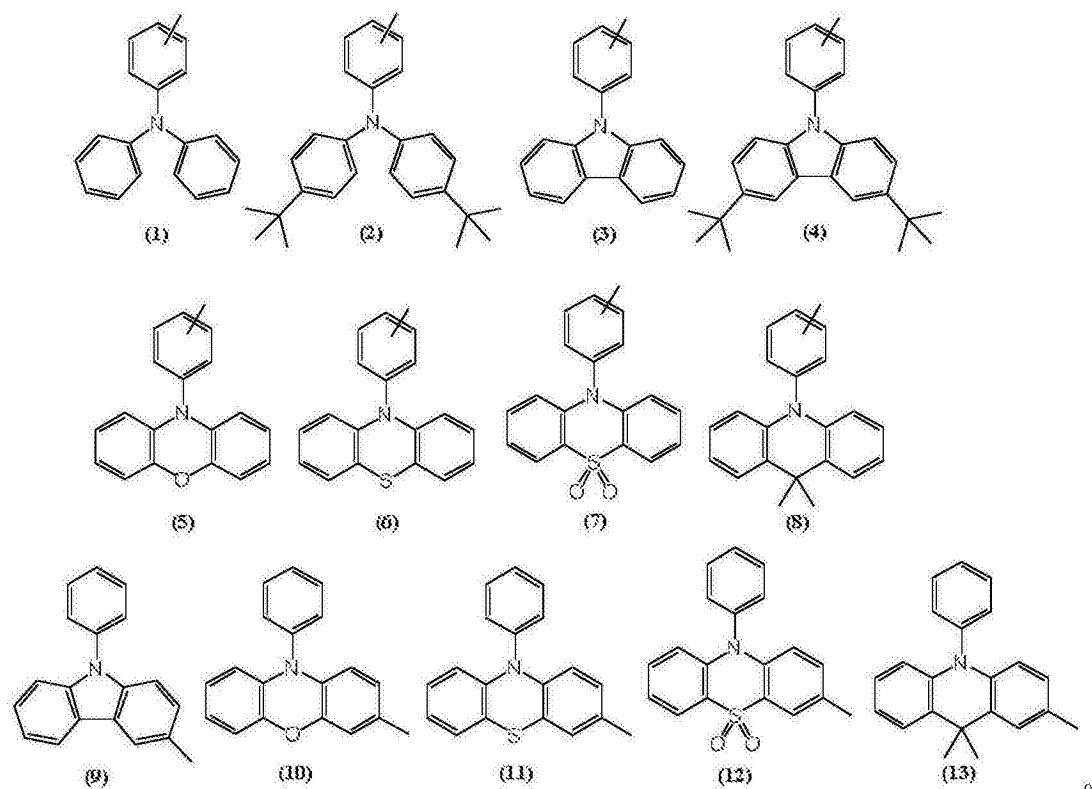
[0007] 一种基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料,所述发光材料的分子结构如下式所示:

[0008]



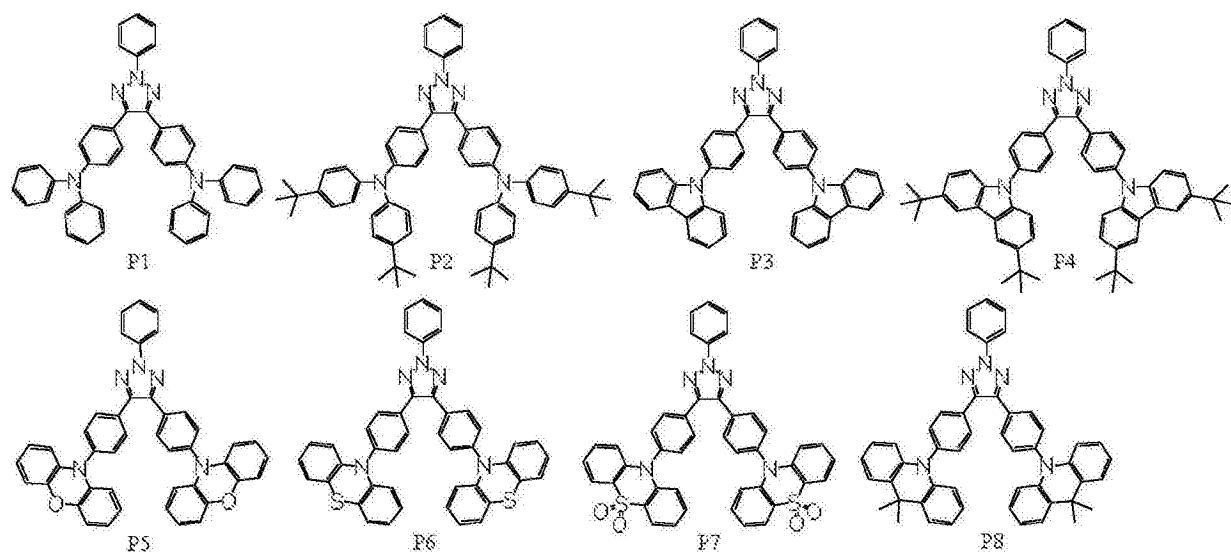
[0009] 其中,Ar1 和 Ar2 为相同或者不相同的具有如下 (1) ~ (13) 中任意一种结构式的芳香胺类基团:

[0010]

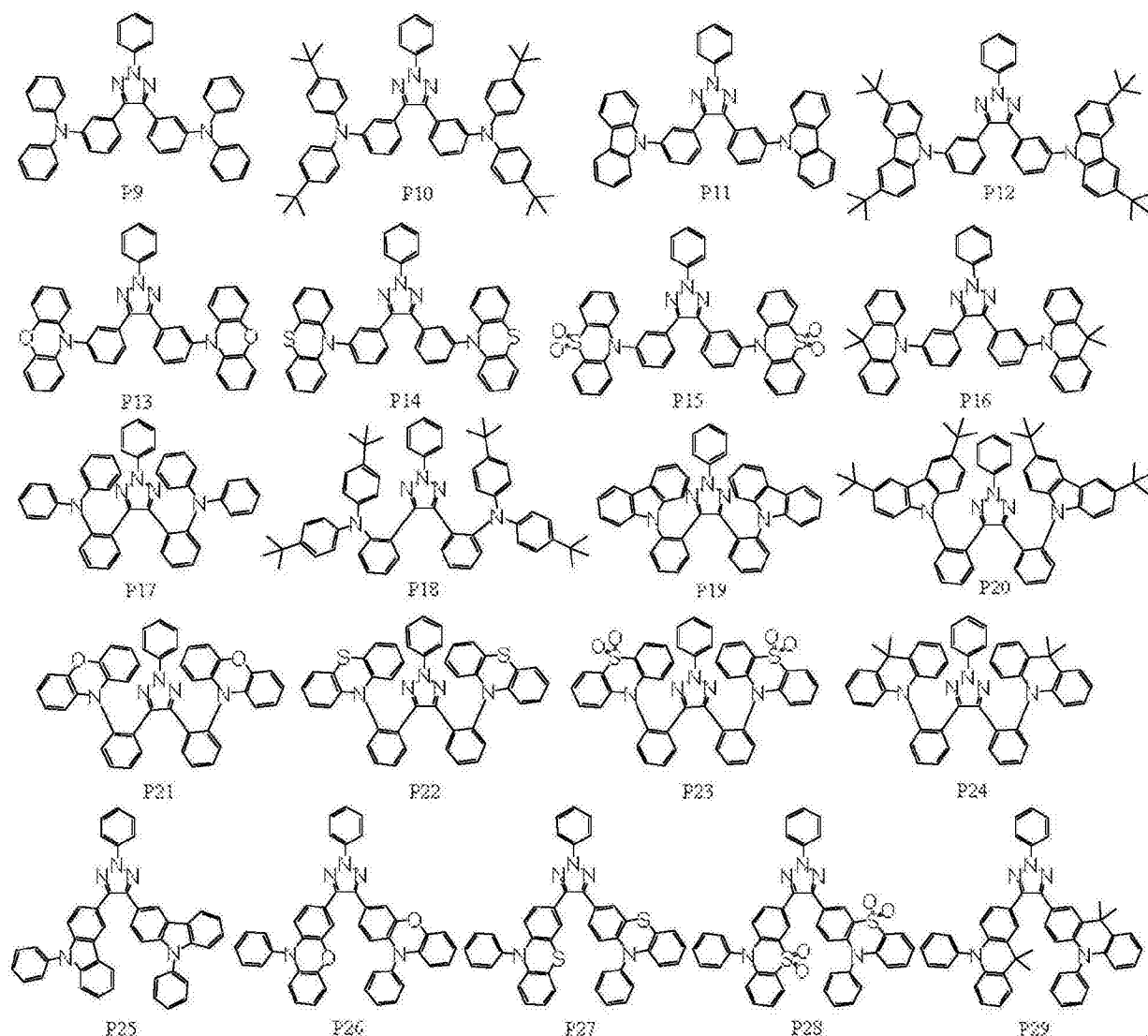


[0011] 优选地,所述的发光材料具有如下 P1 ~ P29 中任一项所示的分子结构式:

[0012]



[0013]



[0014] 上述基于 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料在有机光电器件中的应用,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 1, 2, 3- 三唑单元的小分子发光材料。

[0015] 本发明的原理为:三唑单元的连接方式千变万化,然而目前三唑单元在有机光电领域所利用到的结构单一。因此,本发明以 1, 2, 3- 三唑为骨架单元,通过改变与其连接单元的种类、位置和数量,实现对材料分子量、 π 电子共轭程度以及分子内电荷转移等性质的调节。这种有机给体-受体相连接的发光材料可以实现分子内电荷转移,以及减小了单极性发光材料载流子不平衡的问题,从而简化了器件结构,以及提高了器件性能。与三唑单元连接的两个相邻单元由于位阻会发生空间扭曲,从而提高了结构的非平面性,降低了材料的堆积程度,从而抑制了材料的聚集淬灭以及激基复合物的发光。该类材料的制备简单,以芳香醛与芳香肼作为反应原料,通过一系列简单的反应,得到各种目标产物。

[0016] 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:

[0017] (1) 本发明的新型连接方式的三唑结构的材料,具有结构单一,分子量确定,多次合成重现性好等优点,具有很高的分解温度和较低的升华温度,容易升华成高纯度的发光材料;可应用于蒸镀型有机小分子电致发光二极管中;

[0018] (2) 本发明的新型连接方式的三唑结构的材料具有交加的溶解性、成膜性以及薄膜形态稳定性；

[0019] (3) 本发明的材料结构可以通过改变连接基团的种类，从而调节材料的光色，电荷传输性能等光电器件性能；

[0020] (4) 本发明的材料结构可以通过调整基团连接的位置以及数量，起到调控材料的共轭长度、电子云分布、载流子传输特性和成膜性等。

附图说明

[0021] 图 1 是 P3、P5 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱；

[0022] 图 2 和图 3 分别为 P3 和 P5 的 MALDI-TOF-MS 图；

[0023] 图 4 ~ 6 分别为实施例 30 以 P5 混杂 DPEPO 和 P3 为发光层材料的电致发光器件的电流密度 - 发光亮度 - 电压关系曲线图、电流效率 - 功率效率 - 电流密度关系曲线图和外量子效率 - 电流密度关系曲线图。

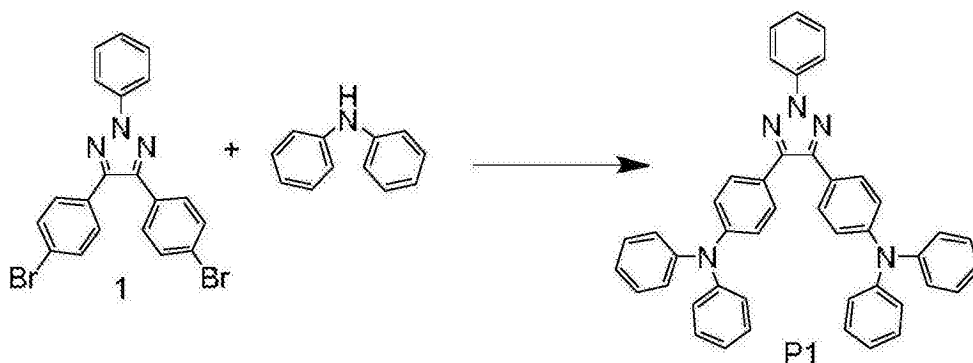
具体实施方式

[0024] 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。

[0025] 实施例 1

[0026] 本实施例制备小分子发光材料 P1，其反应如下式所示：

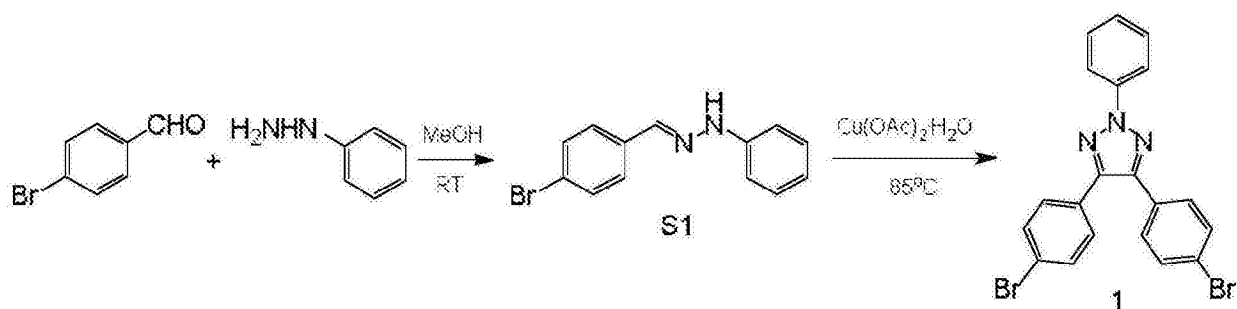
[0027]



[0028] 具体实施步骤为：在氮气气氛下，往 20mL 三口烧瓶中加入中间体 1 (4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑) (1.365g, 3mmol) 和二苯胺 (1.268g, 7.5mmol)，然后加入 15mL 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮，搅拌，待完全溶解后，往其中加入碘化亚砷 (1.433g, 7.5mmol) 碳酸钾 (2.070g, 15mmol)，1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮 1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷 (0.792g, 3mmol)，加热至 190℃，反应 24 小时后，将反应体系降到室温，二氯甲烷萃取，用石油醚：二氯甲烷 = 2:1 比例的洗脱剂进行硅胶柱层析，得白色固体 806mg，产率 42.67%。 $C_{44}H_{33}N_5$ M/S = 631.27 理论值：631.27 (100.0%)，632.28 (48.0%)，633.28 (11.3%)，634.28 (1.9%)，632.27 (1.8%)。C, 83.65；H, 5.27；N, 11.09。

[0029] 4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑的合成方法参考文献 (M. M. Guru, T. Punniyamurthy. J. Org. Chem. 2012, 77, 5063)，其反应如下式所示：

[0030]

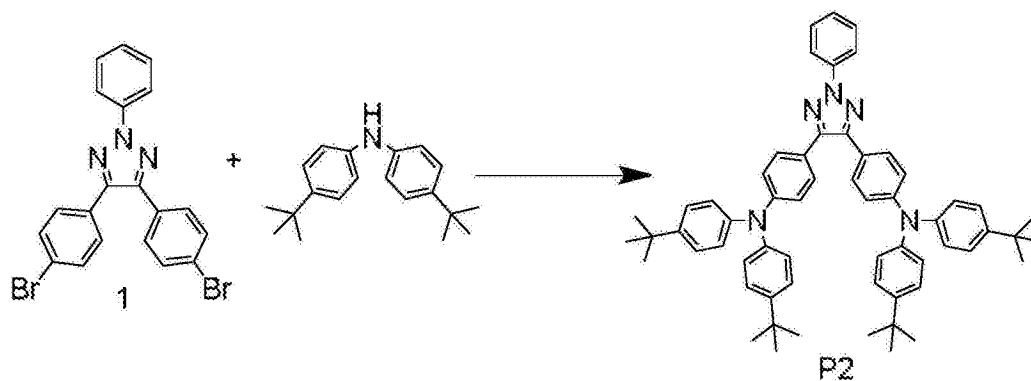


[0031] 具体实施步骤为：在 250mL 三口烧瓶中，将 4-溴苯甲醛 (9.25g, 50mmol) 溶于 100mL 甲醇溶液，在室温下搅拌至 4-溴苯甲醛完全溶解。然后在氮气氛围下，缓慢往溶液中滴加苯肼 (5.91mL, 60mmol)，滴加完毕后，有大量白色固体析出。搅拌 1h 后，通过旋蒸将甲醇与没有反应的苯肼蒸发出来。然后，将得到的固体在甲醇溶液中重结晶，得到产物 S1，产率 92.4%；在 250mL 单口烧瓶中，将 S1 (12.38g, 45mmol) 溶解在 120mL 甲苯溶液中，搅拌溶解，然后加入一水合醋酸铜 (3.60g, 18mmol)，搅拌，并在空气氛围中加热至 85°C，反应一天后停止反应，二氯甲烷萃取，用石油醚：二氯甲烷 = 6:1 比例的洗脱剂进行硅胶柱层析，旋干后得到黄色疏松固体，烘干后得 4.75g，产率为 46.34%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm) : 8.14-8.22 (d, 2H), 7.49-7.60 (m, 10H), 7.37-7.43 (t, 1H)。

[0032] 实施例 2

[0033] 本实施例制备小分子发光材料 P2，其反应如下式所示：

[0034]

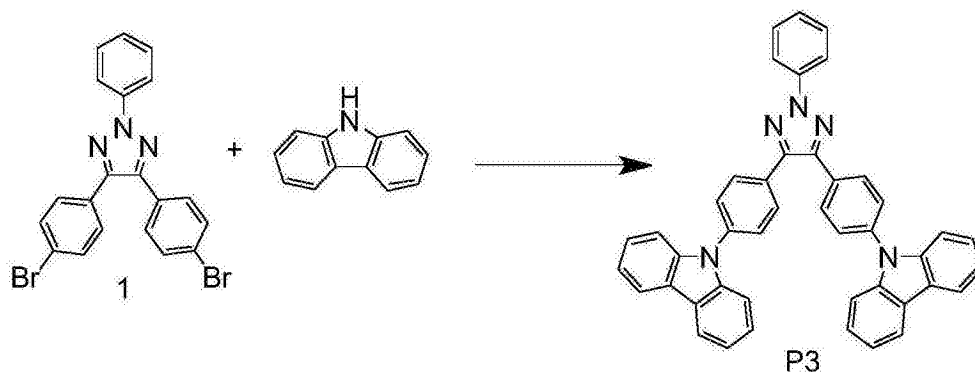


[0035] 具体实施步骤为：实施例 1 中的二苯胺换成等当量的 4,4'-二叔丁基二苯胺，其他原料和步骤均同于实施例 1，得白色固体产物 1345mg，产率 48.87%。 $C_{60}H_{65}N_5M/S = 855.52m/z$: 855.52 (100.0%), 856.53 (65.6%), 857.53 (21.2%), 858.53 (4.7%), 856.52 (1.8%), 857.52 (1.2%) C, 84.17; H, 7.65; N, 8.18。

[0036] 实施例 3

[0037] 本实施例制备小分子发光材料 P3，其反应如下式所示：

[0038]

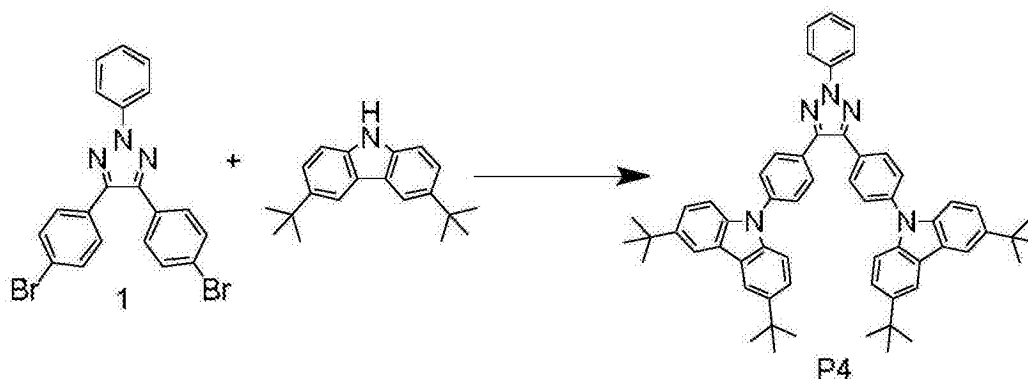


[0039] 具体实施步骤为：实施例 1 中的二苯胺换成等当量的吡唑，其他原料和步骤均同于实施例 1，得白色固体产物 872mg，产率 46.29%。 $C_{44}H_{29}N_5M/S = 627.24$ 理论值：627.24 (100.0%)，628.25 (47.9%)，629.25 (11.2%)，630.25 (1.9%)，628.24 (1.8%)。C, 84.19；H, 4.66；N, 11.16。

[0040] 实施例 4

[0041] 本实施例制备小分子发光材料 P4，其反应如下式所示：

[0042]

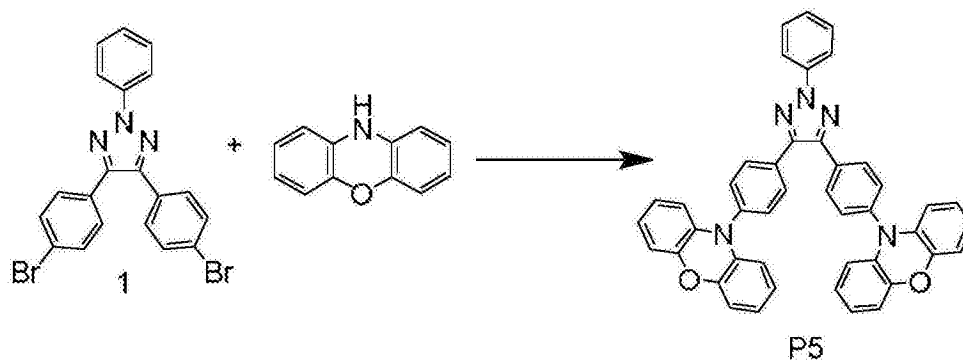


[0043] 具体实施步骤为：实施例 1 中的二苯胺换成等当量的 3,6-二叔丁基吡唑，其他原料和步骤均同于实施例 1，得白色固体产物 1527mg，产率 59.78%。 $C_{60}H_{61}N_5M/S = 851.49$ 理论值：851.49 (100.0%)，852.50 (65.6%)，853.50 (21.2%)，854.50 (4.7%)，852.49 (1.8%)，853.49 (1.2%)。C, 84.57；H, 7.22；N, 8.22。

[0044] 实施例 5

[0045] 本实施例制备小分子发光材料 P5，其反应如下式所示：

[0046]



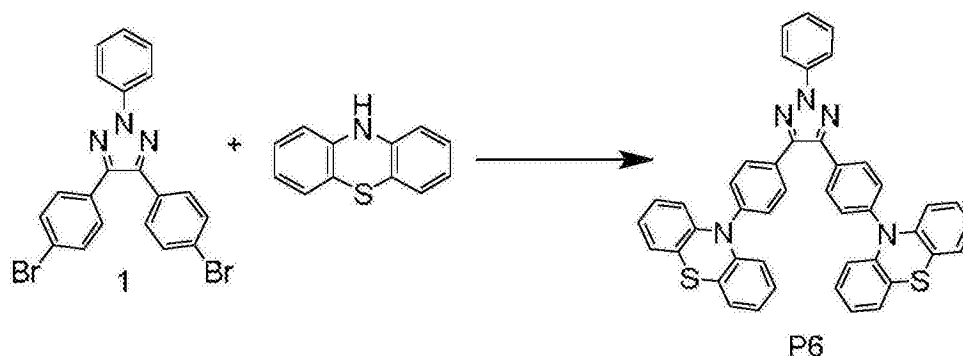
[0047] 具体实施步骤为：在氮气的氛围下，往 100mL 三口烧瓶中，加入中间体 1 (1.365g，

3mmol) 和吩恶嗪 (6.5mmol), 并加入 50mL 甲苯溶解, 然后分别加入叔丁基醇钠、三叔丁基磷、醋酸钨。加热回流 36h。停止反应后, 用二氯甲烷萃取, 然后用石油醚:二氯甲烷=2:1 的混合溶剂作为淋洗剂进行硅胶柱层析, 得到 1450mg 黄色产物, 产率 73.23%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2M/S = 659.23$ 理论值: 659.23(100.0%), 660.24(48.0%), 661.24(11.7%), 662.24(2.1%), 660.23(1.8%)。C, 80.10; H, 4.43; N, 10.62; O, 4.85。

[0048] 实施例 6

[0049] 本实施例制备小分子发光材料 P6, 其反应如下式所示:

[0050]

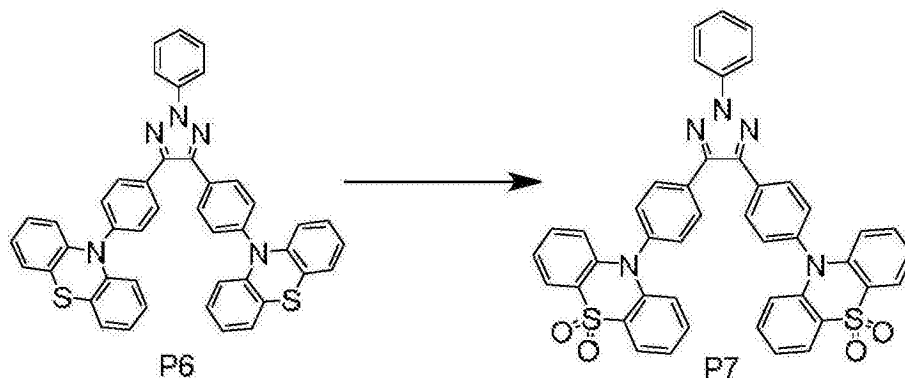


[0051] 具体实施步骤为: 实施例 5 中的吩恶嗪换成等当量的吩噻嗪, 其他原料和步骤均同于实施例 5, 得黄色固体产物 1527mg, 产率 52.19%。 $C_{44}H_{29}N_5S_2M/S = 691.19$ 理论值: 691.19(100.0%), 692.19(49.5%), 693.19(12.7%), 693.18(9.1%), 694.19(4.7%), 692.18(1.8%), 694.20(1.7%), 695.19(1.1%)。C, 76.38; H, 4.23; N, 10.12; S, 9.27。

[0052] 实施例 7

[0053] 本实施例制备小分子发光材料 P7, 其反应如下式所示:

[0054]

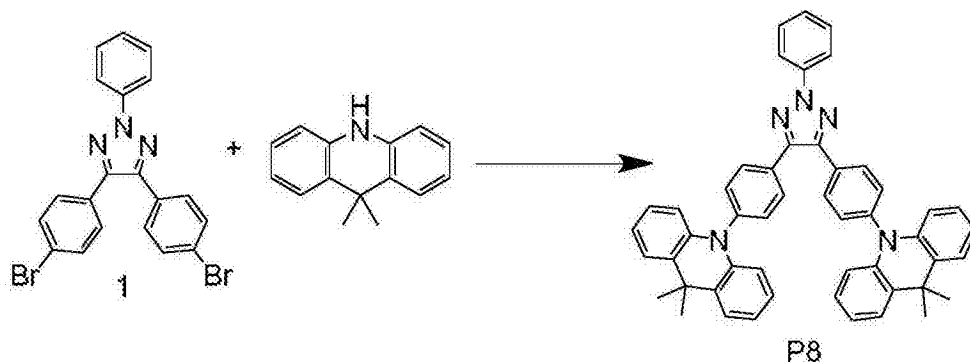


[0055] 具体实施步骤为: 在室温下, 将 1mmol P6 加入到 50mL 单口瓶中, 加入 20mL 醋酸和过量的 30% 双氧水, 氧化 18-24 小时, 抽滤, 水洗, 然后再用少量甲醇冲洗, 干燥后以石油醚:二氯甲烷=2:1 的溶剂作为淋洗剂进行硅胶柱层析, 得到黄色固体产物 689mg, 产率 91.15%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2M/S = 755.17$ 理论值: 755.17(100.0%), 756.17(49.7%), 757.17(13.6%), 757.16(9.1%), 758.17(5.2%), 756.16(1.8%), 758.18(1.7%), 759.17(1.1%)。C, 69.92; H, 3.87; N, 9.27; O, 8.47; S, 8.48。

[0056] 实施例 8

[0057] 本实施例制备小分子发光材料 P8, 其反应如下式所示

[0058]

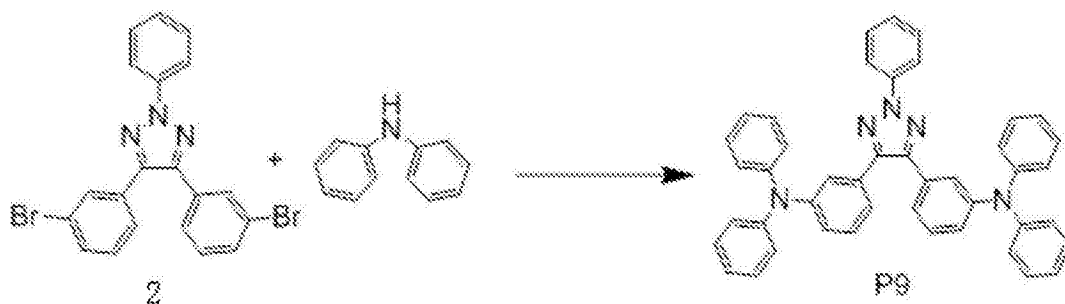


[0059] 具体实施步骤为：实施例 5 中的吩恶嗪换成等当量的 9,9'-二甲基吡啶，其他原料和步骤均同于实施例 6，得黄色固体产物 1184mg，产率 55.44%。 $C_{50}H_{41}N_5M/S = 711.34$ 理论值：711.34(100.0%)，712.34(54.6%)，713.34(15.3%)，714.35(2.5%)，712.33(1.8%)。C, 84.36；H, 5.81；N, 9.84。

[0060] 实施例 9

[0061] 本实施例制备小分子发光材料 P9，其反应如下式所示：

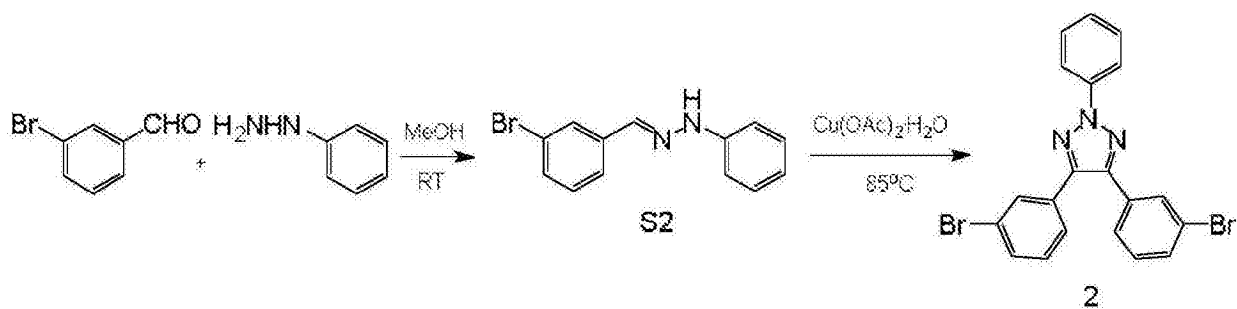
[0062]



[0063] 具体实施步骤为：实施例 1 中的 4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑（中间体 1）换成等当量的 4,5-二(3-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑（中间体 2），其他原料和步骤均同于实施例 1。得白色固体 1037mg，产率 54.76%。 $C_{44}H_{33}N_5M/S = 631.27$ 理论值：631.27(100.0%)，632.28(48.0%)，633.28(11.3%)，634.28(1.9%)，632.27(1.8%)。C, 83.65；H, 5.27；N, 11.09。

[0064] 所示中间体 2 的合成路线如下式所示：

[0065]

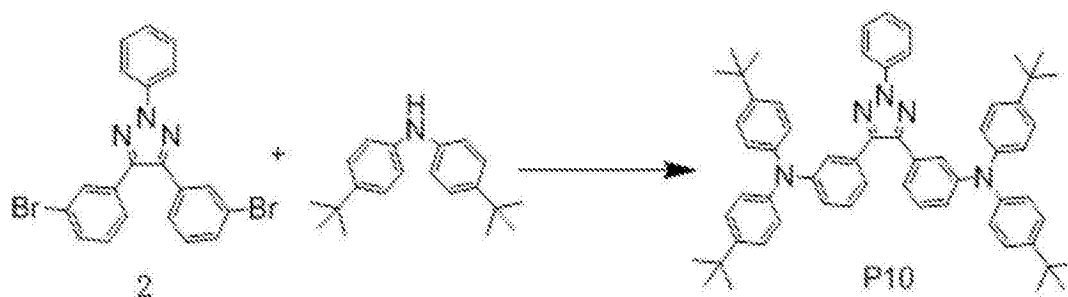


[0066] 具体实施步骤为：实施例 1 中的 4-溴苯甲醛换成等当量的 3-溴苯甲醛，其他原料和步骤均同于实施例 1，得黄色固体产物 4.22g，两步反应最终产率为 37.09%。

[0067] 实施例 10

[0068] 本实施例制备小分子发光材料 P10, 其反应如下式所示:

[0069]

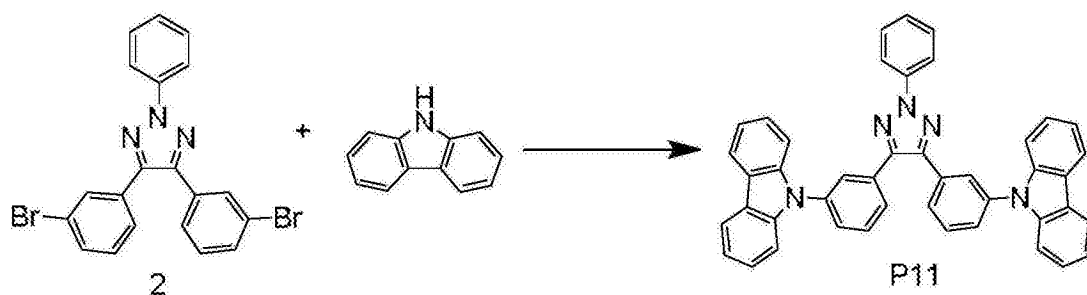


[0070] 具体实施步骤为: 实施例 9 中的二苯胺换成等当量的 4,4'-二叔丁基二苯胺, 其他原料和步骤均同于实施例 9, 得白色固体产物 1444mg, 产率 56.22%。 $C_{60}H_{65}N_5M/S = 856.21m/z$: 855.52 (100.0%), 856.53 (65.6%), 857.53 (21.2%), 858.53 (4.7%), 856.52 (1.8%), 857.52 (1.2%)。C, 84.17; H, 7.65; N, 8.18。

[0071] 实施例 11

[0072] 本实施例制备小分子发光材料 P11, 其反应如下式所示:

[0073]

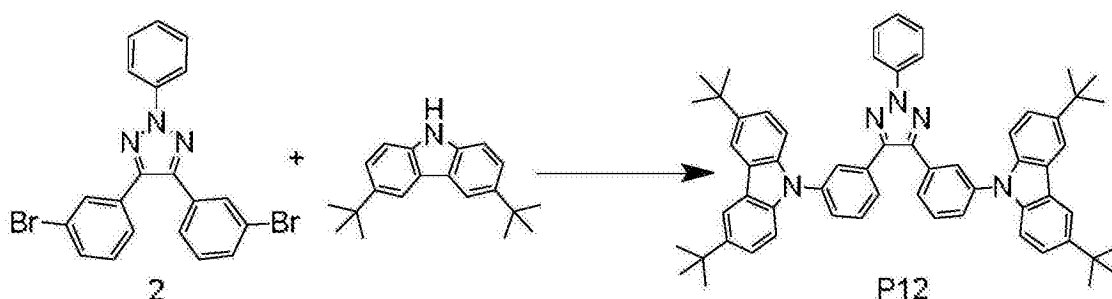


[0074] 具体实施步骤为: 实施例 9 中的二苯胺换成等当量的咔唑, 其他原料和步骤均同于实施例 9, 得白色固体产物 749mg, 产率 39.80%。 $C_{44}H_{29}N_5M/S = 627.24$ 理论值: 627.24 (100.0%), 628.25 (47.9%), 629.25 (11.2%), 630.25 (1.9%), 628.24 (1.8%)。C, 84.19; H, 4.66; N, 11.16。

[0075] 实施例 12

[0076] 本实施例制备小分子发光材料 P12, 其反应如下式所示:

[0077]

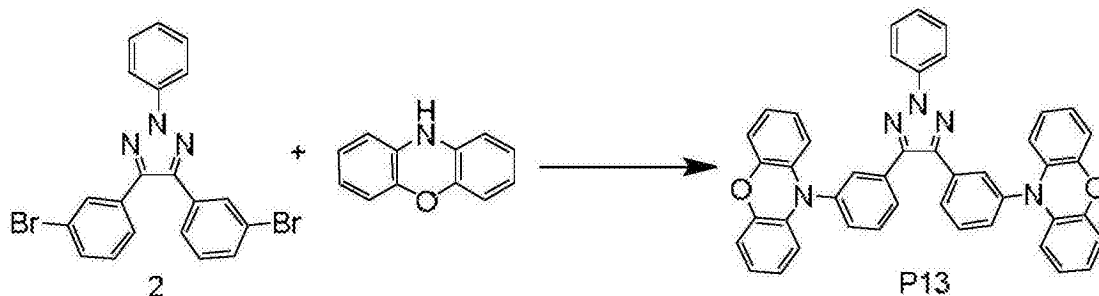


[0078] 具体实施步骤为: 实施例 9 中的二苯胺换成等当量的 3,6-二叔丁基咔唑, 其他原料和步骤均同于实施例 9, 得白色固体产物 1492mg, 产率 58.41%。 $C_{60}H_{61}N_5M/S = 851.49$ 理论值: 851.49 (100.0%), 852.50 (65.6%), 853.50 (21.2%), 854.50 (4.7%), 852.49 (1.8%), 853.49 (1.2%)。C, 84.57; H, 7.22; N, 8.22。

[0079] 实施例 13

[0080] 本实施例制备小分子发光材料P13,其反应如下式所示:

[0081]

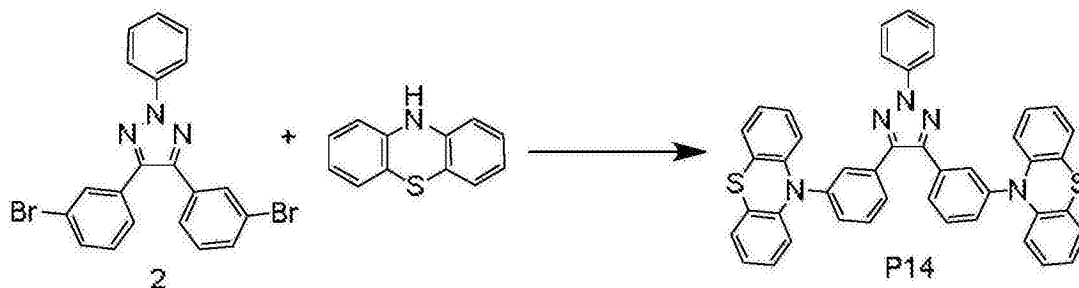


[0082] 具体实施步骤为:实施例 5 中的 4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑换成等当量的 4,5-二(3-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑,其他步骤和原料均同于实施例 5。得到 1169mg 黄色产物,产率 59.11%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2M/S = 659.23$ 理论值:659.23(100.0%),660.24(48.0%),661.24(11.7%),662.24(2.1%),660.23(1.8%)。C,80.10;H,4.43;N,10.62;O,4.85。

[0083] 实施例 14

[0084] 本实施例制备小分子发光材料 P14, 其反应如下式所示:

[0085]

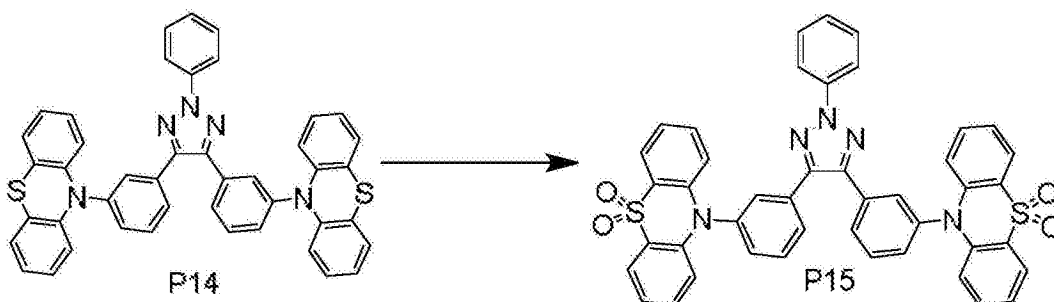


[0086] 具体实施步骤为:实施例 13 中的吩恶嗪换成等当量的吩噻嗪,其他原料和步骤均同于实施例 13,得黄色固体产物 1527mg,产率 52.19%。 $C_{44}H_{29}N_5S_2M/S = 691.19$ 理论值:691.19(100.0%),692.19(49.5%),693.19(12.7%),693.18(9.1%),694.19(4.7%),692.18(1.8%),694.20(1.7%),695.19(1.1%)。C,76.38;H,4.23;N,10.12;S,9.27。

[0087] 实施例 15

[0088] 本实施例制备小分子发光材料P15,其反应如下式所示:

[0089]



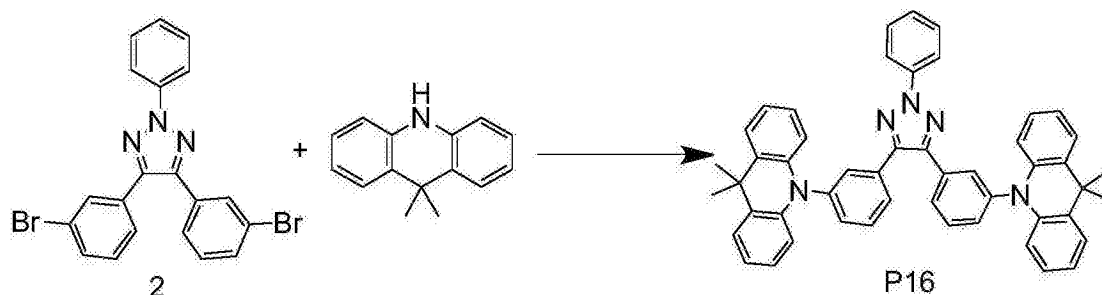
[0090] 具体实施步骤为：实施例 7 中的 P6 换成等当量的 P14，其他原料和步骤均同于实

施例 7。得黄色产物 683mg, 产率 90.44%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2M/S = 755.17$ 理论值: 755.17 (100.0%), 756.17 (49.7%), 757.17 (13.6%), 757.16 (9.1%), 758.17 (5.2%), 756.16 (1.8%), 758.18 (1.7%), 759.17 (1.1%)。C, 69.92; H, 3.87; N, 9.27; O, 8.47; S, 8.48。

[0091] 实施例 16

[0092] 本实施例制备小分子发光材料 P16, 其反应如下式所示:

[0093]

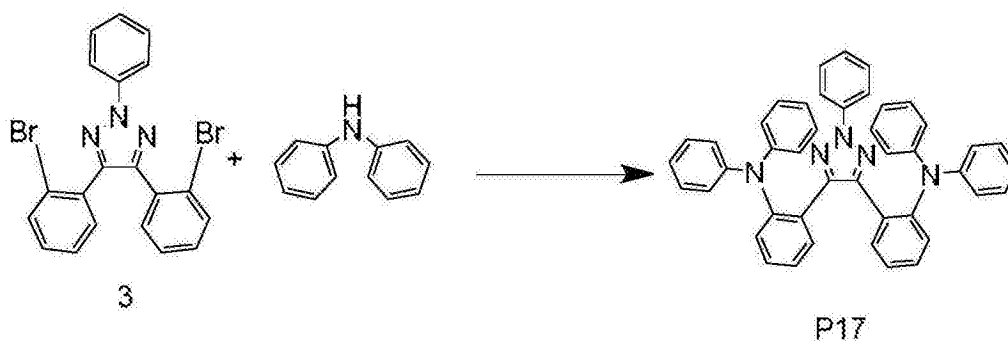


[0094] 具体实施步骤为: 实施例 13 中的吩恶嗪换成等当量的 9,9'-二甲基吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 13, 得黄色固体产物 1331mg, 产率 62.37%。 $C_{50}H_{41}N_5M/S = 711.34$ 理论值: 711.34 (100.0%), 712.34 (54.6%), 713.34 (15.3%), 714.35 (2.5%), 712.33 (1.8%)。C, 84.36; H, 5.81; N, 9.84。

[0095] 实施例 17

[0096] 本实施例制备小分子发光材料 P17, 其反应如下式所示:

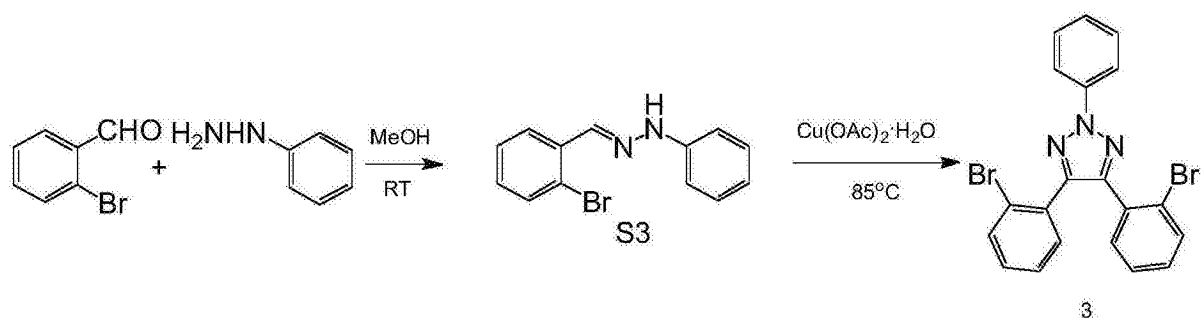
[0097]



[0098] 具体实施步骤为: 实施例 1 中的 4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑 (中间体 1) 换成等当量的 4,5-二(2-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑 (中间体 3), 其他原料和步骤均同于实施例 1。得白色固体 1037mg, 产率 54.76%。 $C_{44}H_{33}N_5M/S = 631.27$ 理论值: 631.27 (100.0%), 632.28 (48.0%), 633.28 (11.3%), 634.28 (1.9%), 632.27 (1.8%)。C, 83.65; H, 5.27; N, 11.09。

[0099] 所述中间体 3 的合成路线如下式所示:

[0100]

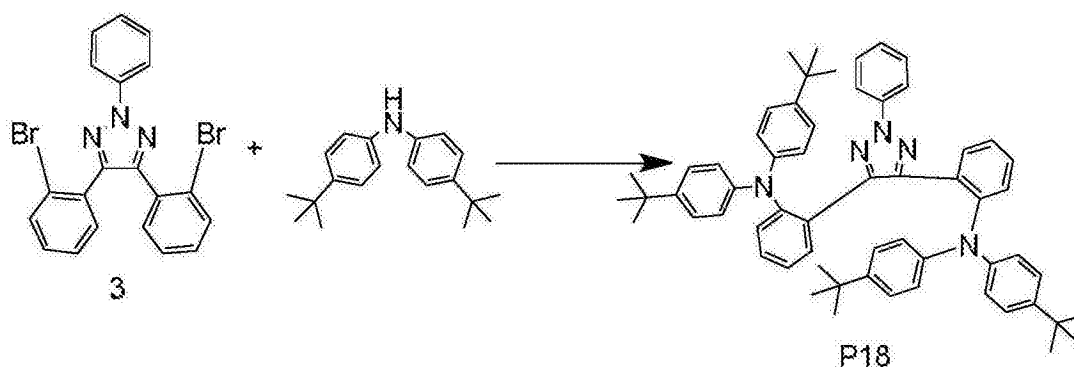


[0101] 具体实施步骤为：实施例 1 中的 4-溴苯甲醛换成等当量的 2-溴苯甲醛，其他原料和步骤均同于实施例 1，得黄色固体产物 4.27g，两步反应最终产率为 37.57%。

[0102] 实施例 18

[0103] 本实施例制备小分子发光材料 P18，其反应如下式所示：

[0104]

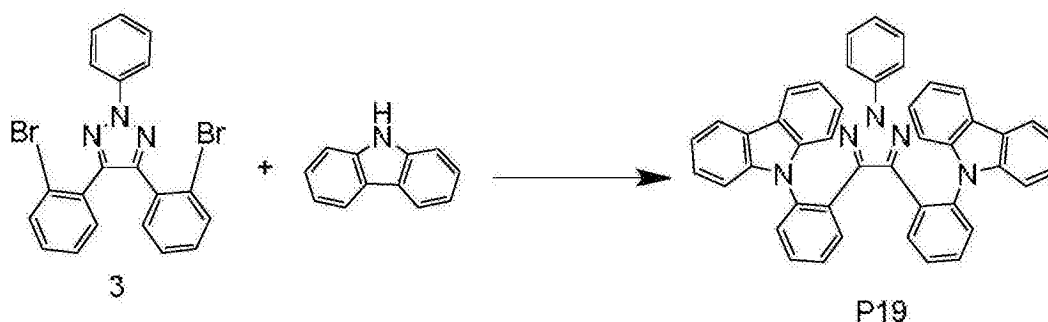


[0105] 具体实施步骤为：实施例 17 中的二苯胺换成等当量的 4,4'-二叔丁基二苯胺，其他原料和步骤均同于实施例 17，得白色固体产物 1444mg，产率 56.22%。 $C_{60}H_{65}N_5M/S = 856.21m/z: 855.52(100.0\%), 856.53(65.6\%), 857.53(21.2\%), 858.53(4.7\%), 856.52(1.8\%), 857.52(1.2\%)$ C, 84.17; H, 7.65; N, 8.18。

[0106] 实施例 19

[0107] 本实施例制备小分子发光材料 P19，其反应如下式所示：

[0108]

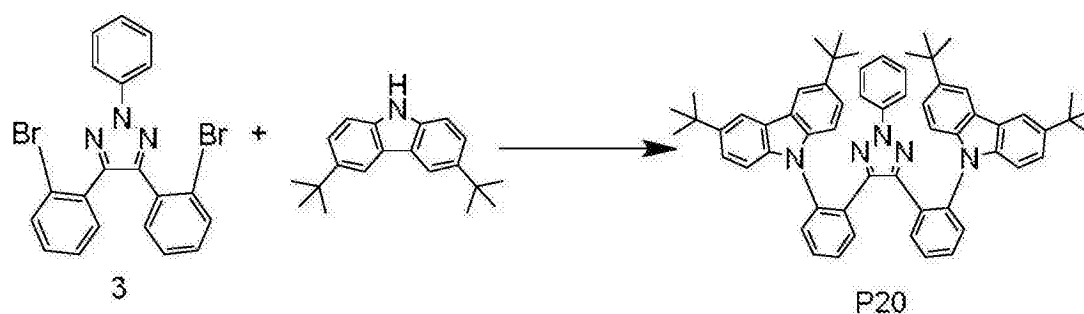


[0109] 具体实施步骤为：实施例 17 中的二苯胺换成等当量的咔唑，其他原料和步骤均同于实施例 17，得白色固体产物 749mg，产率 39.80%。 $C_{44}H_{29}N_5M/S = 627.24$ 理论值：627.24(100.0%), 628.25(47.9%), 629.25(11.2%), 630.25(1.9%), 628.24(1.8%)。C, 84.19; H, 4.66; N, 11.16。

[0110] 实施例 20

[0111] 本实施例制备小分子发光材料 P20, 其反应如下式所示:

[0112]

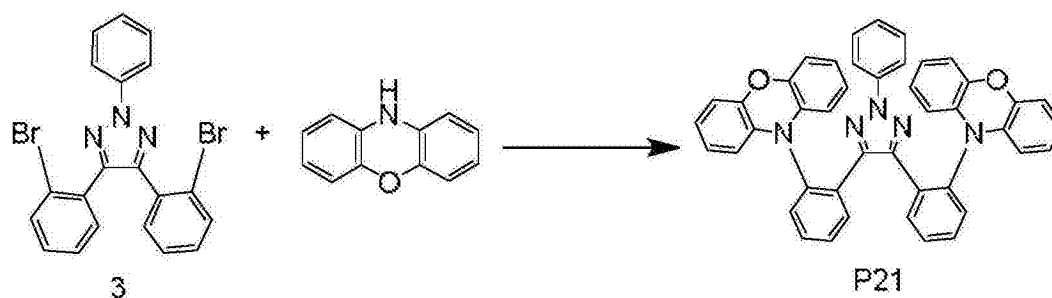


[0113] 具体实施步骤为: 实施例 17 中的二苯胺换成等当量的 3,6-二叔丁基咔唑, 其他原料和步骤均同于实施例 17, 得白色固体产物 1492mg, 产率 58.41%。 $C_{60}H_{61}N_5M/S = 851.49$ 理论值: 851.49 (100.0%), 852.50 (65.6%), 853.50 (21.2%), 854.50 (4.7%), 852.49 (1.8%), 853.49 (1.2%)。C, 84.57; H, 7.22; N, 8.22。

[0114] 实施例 21

[0115] 本实施例制备小分子发光材料 P21, 其反应如下式所示:

[0116]

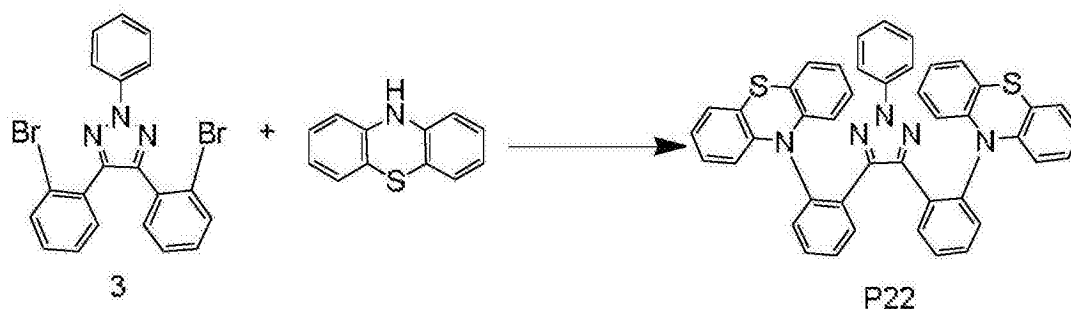


[0117] 具体实施步骤为: 实施例 5 中的 4,5-二(4-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑换成等当量的 4,5-二(2-溴苯基)-2-苯基-2H-1,2,3-三唑, 其他步骤和原料均同于实施例 5。得到 1169mg 黄色产物, 产率 59.11%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2M/S = 659.23$ 理论值: 659.23 (100.0%), 660.24 (48.0%), 661.24 (11.7%), 662.24 (2.1%), 660.23 (1.8%)。C, 80.10; H, 4.43; N, 10.62; O, 4.85。

[0118] 实施例 22

[0119] 本实施例制备小分子发光材料 P22, 其反应如下式所示:

[0120]



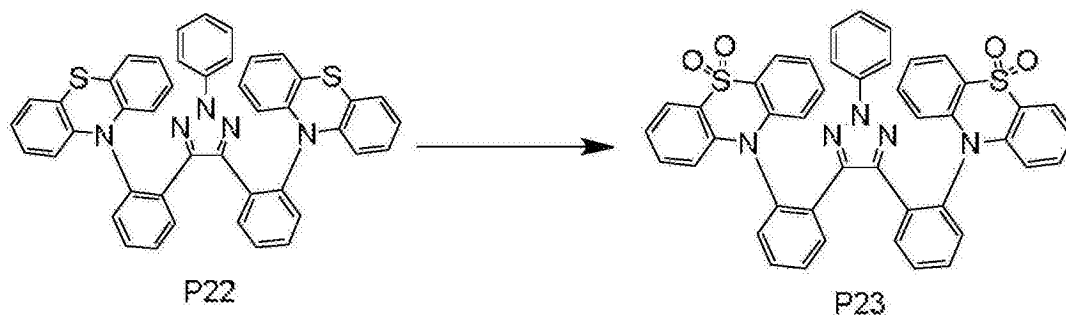
[0121] 具体实施步骤为: 实施例 21 中的吩恶嗪换成等当量的吩噻嗪, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得黄色固体产物 1527mg, 产率 52.19%。 $C_{44}H_{29}N_5S_2M/S = 691.19$ 理论值: 69

1.19(100.0%), 692.19(49.5%), 693.19(12.7%), 693.18(9.1%), 694.19(4.7%), 692.18(1.8%), 694.20(1.7%), 695.19(1.1%)。C, 76.38 ;H, 4.23 ;N, 10.12 ;S, 9.27。

[0122] 实施例 23

[0123] 本实施例制备小分子发光材料 P23, 其反应如下式所示 :

[0124]

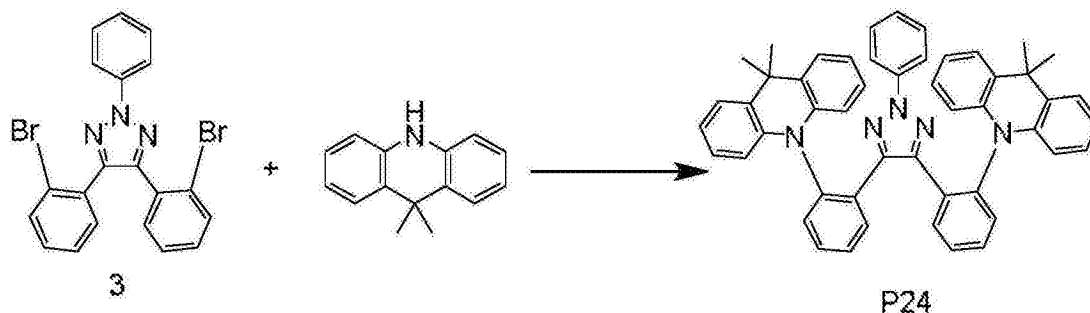


[0125] 具体实施步骤为 : 实施例 7 中的 P6 换成等当量的 P22, 其他原料和步骤均同于实施例 7。得黄色产物 683mg, 产率 90.44%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2M/S = 755.17$ 理论值 : 755.17(100.0%), 756.17(49.7%), 757.17(13.6%), 757.16(9.1%), 758.17(5.2%), 756.16(1.8%), 758.18(1.7%), 759.17(1.1%)。C, 69.92 ;H, 3.87 ;N, 9.27 ;O, 8.47 ;S, 8.48。

[0126] 实施例 24

[0127] 本实施例制备小分子发光材料 P24, 其反应如下式所示 :

[0128]

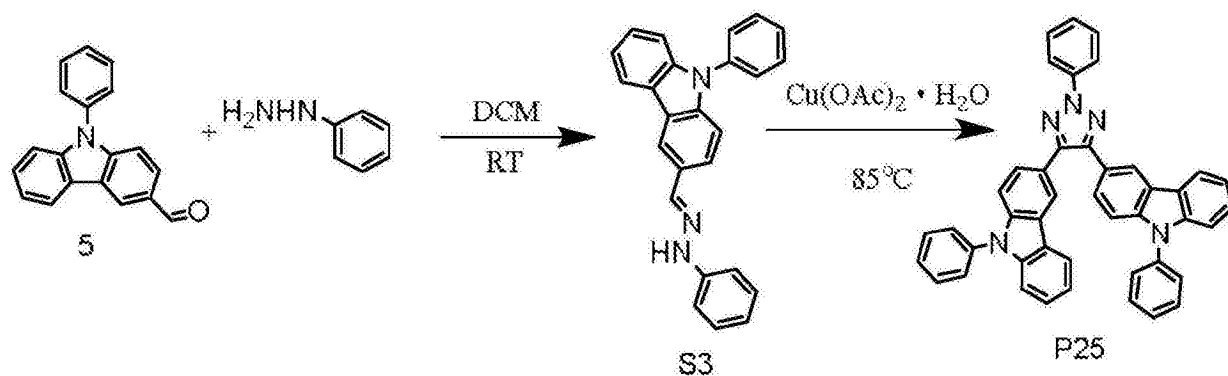


[0129] 具体实施步骤为 : 实施例 21 中的吩恶嗪换成等当量的 9,9'-二甲基吡啶, 其他原料和步骤均同于实施例 21, 得黄色固体产物 1331mg, 产率 62.37%。 $C_{50}H_{41}N_5M/S = 711.34$ 理论值 : 711.34(100.0%), 712.34(54.6%), 713.34(15.3%), 714.35(2.5%), 712.33(1.8%)。C, 84.36 ;H, 5.81 ;N, 9.84。

[0130] 实施例 25

[0131] 本实施例制备小分子发光材料 P25, 其反应如下式所示 :

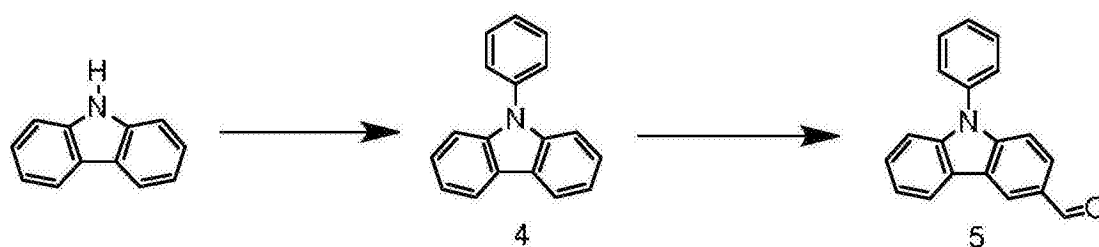
[0132]



[0133] 具体实施步骤为：在氮气氛围下，往三口烧瓶中加入化合物 5 (5.42g, 20mmol) 和苯肼 (2.60g, 24mmol)，用 20mL 二氯甲烷溶解，反应 2h 后，结束反应，将体系在旋转蒸发仪中旋干，得到黄色油状液体 S3，无需提纯，直接进行下一步反应。在单口烧瓶中，加入中间体 S3，用 50mL 甲苯溶解，再加入一水合醋酸铜 (1.20g, 6mmol)，搅拌，在空气氛围下加热到 85℃。反应 24h 后停止加热，冷却到室温，用二氯甲烷萃取，再用石油醚：二氯甲烷 = 2:1 的混合溶剂作淋洗液进行硅胶柱层析，烘干后得到 1.06g 白色固体产物 P25，两步总产率为 8.45%。 $C_{44}H_{29}N_5M/S = 627.24$ 理论值：627.24 (100.0%)，628.25 (47.9%)，629.25 (11.2%)，630.25 (1.9%)，628.24 (1.8%)。C, 84.19；H, 4.66；N, 11.16。

[0134] 所述化合物 5 的合成路线如下式所示：

[0135]

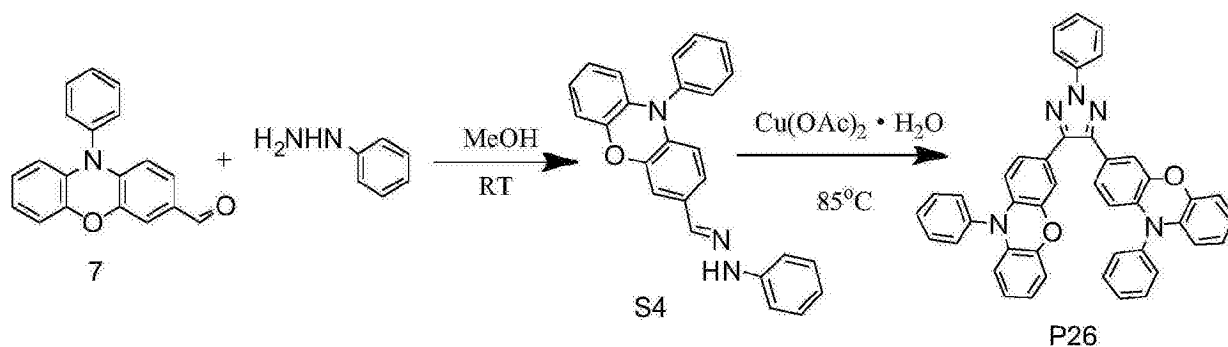


[0136] 具体实施步骤为：在氮气气氛下，往三口烧瓶中加入咪唑 (8.350g, 50mmol)、碘苯 (11.220g, 55mmol)、碳酸钾 (20.7g, 150mmol)、铜粉 (4.48g, 70mmol)，溶解到 100mL 的 DMF 中，搅拌，在 130℃ 下反应 48h，冷却到室温，用二氯甲烷萃取，再用石油醚：二氯甲烷 = 1:1 的混合溶剂作为淋洗液进行硅胶柱层析，烘干后得到 10.88g 白色固体 4，产率 89.2%。 $C_{18}H_{13}N$ M/S = 243.10 理论值：243.10 (100.0%)，244.11 (19.6%)，245.11 (1.9%)。C, 88.86；H, 5.39；N, 5.76。在氮气氛围下，在冰浴的三口烧瓶中加入化合物 4 (10g, 41.14mmol) 和 40mL 的 DMF，搅拌溶解，然后用恒压滴液漏斗缓慢往体系中滴加 15mL 三氯氧磷。滴加完毕后，撤冰浴，并在室温下搅拌 24h。反应完毕后，将体系倒入冰水中淬灭，用二氯甲烷萃取，并用石油醚：二氯甲烷 = 1:1 的混合溶剂作为淋洗液进行硅胶柱层析，烘干后得到 8.70g 白色固体 5，产率 71.49%。 $C_{19}H_{13}NO$ M/S: 271.10 理论值：271.10 (100.0%)，272.10 (21.0%)，273.11 (2.0%)。C, 84.11；H, 4.83；N, 5.16；O, 5.90。

[0137] 实施例 26

[0138] 本实施例制备小分子发光材料 P26，其反应如下式所示：

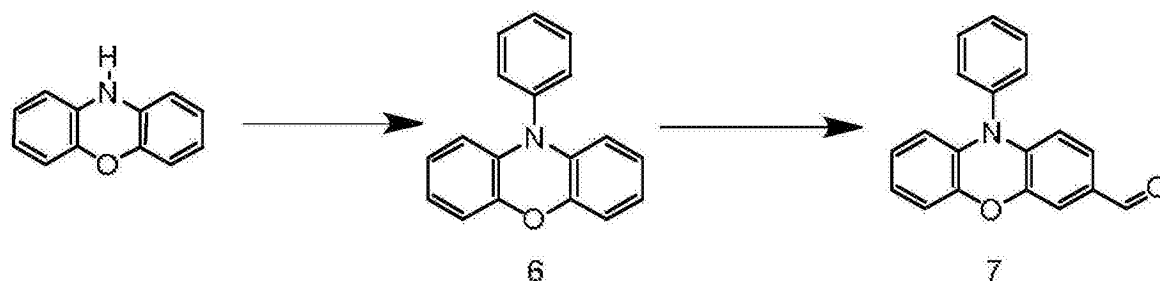
[0139]



[0140] 具体实施步骤为：实施例 25 中的化合物 5 换成等当量的化合物 7，其他原料和步骤均同于实施例 25，得黄色固体产物 P26。38g，两步总产率为 4.19%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2M/S = 659.23$ 理论值：659.23(100.0%)，660.24(48.0%)，661.24(11.7%)，662.24(2.1%)，660.23(1.8%)。C, 80.10；H, 4.43；N, 10.62；O, 4.85。

[0141] 本实施例化合物 7 的合成路线如下式所示：

[0142]

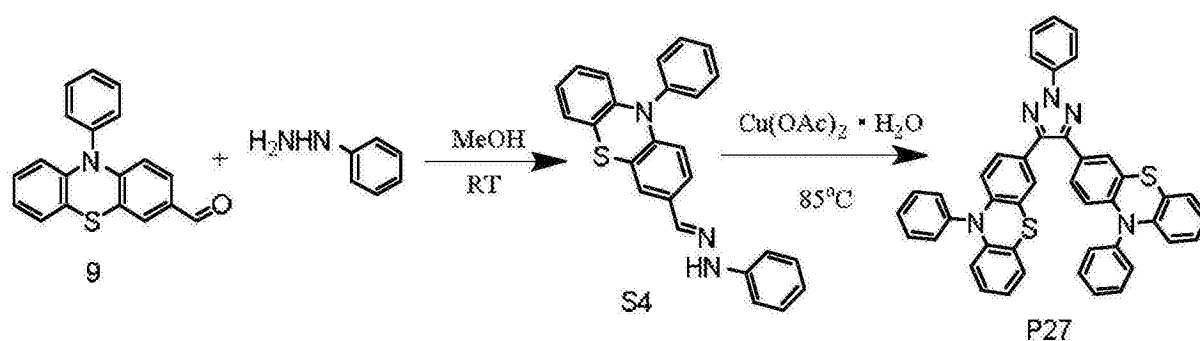


[0143] 具体实施步骤为：实施例 25 中的咪唑换成等当量的吩恶嗪，其他原料和步骤均同于实施例 25，烘干后得 9.83g 白色固体 7，两步总产率为 68.48%。 $C_{19}H_{13}NO_2M/S = 287.09$ 理论值：287.09(100.0%)，288.10(20.8%)，289.10(2.5%)。C, 79.43；H, 4.56；N, 4.88；O, 11.14。

[0144] 实施例 27

[0145] 本实施例制备小分子发光材料 P27，其反应如下式所示：

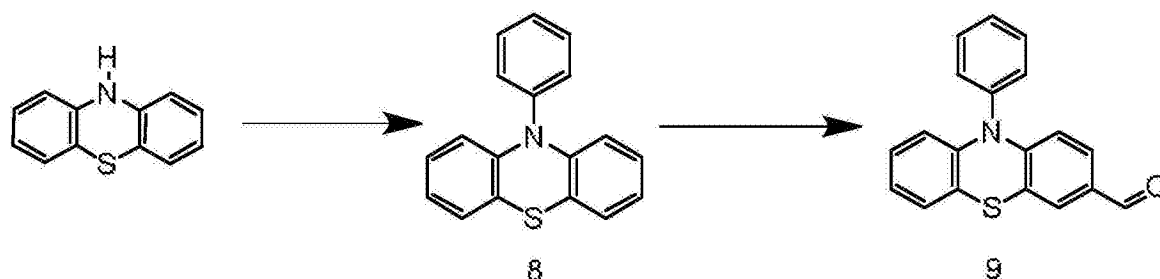
[0146]



[0147] 具体实施步骤为：实施例 25 中的化合物 5 换成等当量的化合物 9，其他原料和步骤均同于实施例 25，得黄色固体产物 P27 共 1.26g，两步总产率为 9.11%。 $C_{44}H_{29}N_5S_2M/S = 691.19$ 理论值：691.19(100.0%)，692.19(49.5%)，693.19(12.7%)，693.18(9.1%)，694.19(4.7%)，692.18(1.8%)，694.20(1.7%)，695.19(1.1%)。C, 76.38；H, 4.23；N, 10.12；S, 9.27。

[0148] 本实施例化合物 9 的合成路线如下式所示：

[0149]

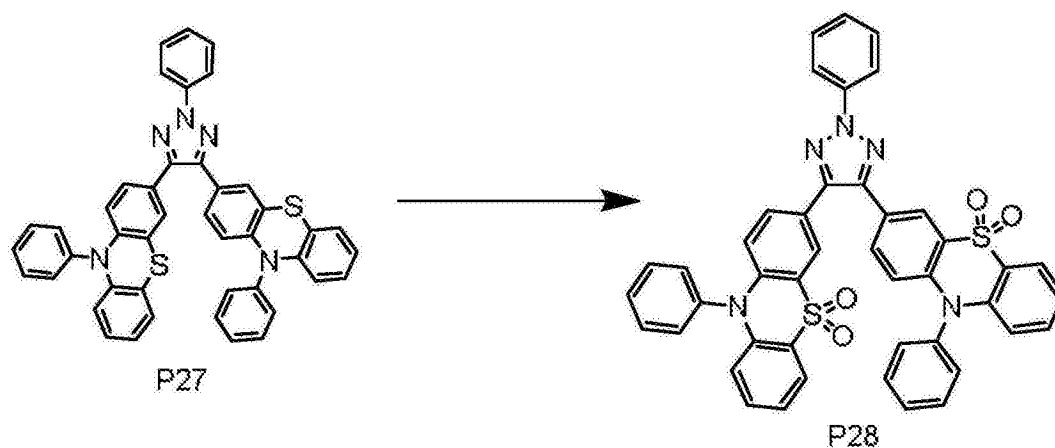


[0150] 具体实施步骤为：实施例 25 中的呋唑换成等当量的吩噻嗪，其他原料和步骤均同于实施例 25，烘干后得 11.46g 白色固体 9，两步总产率为 75.62%。 $C_{19}H_{13}NOS$ M/S = 303.07 理论值：303.07 (100.0%)，304.08 (20.7%)，305.07 (4.8%)，305.08 (2.2%)，304.07 (1.2%)。C, 75.22 ;H, 4.32 ;N, 4.62 ;O, 5.27 ;S, 10.57。

[0151] 实施例 28

[0152] 本实施例制备小分子发光材料 P28，其反应如下式所示：

[0153]

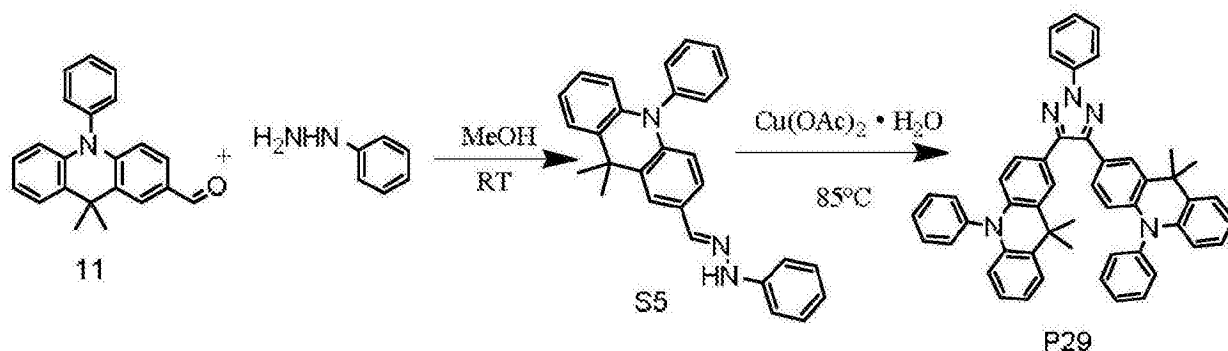


[0154] 具体实施步骤为：在室温下，将 1mmol P27 加入到 50mL 单口瓶中，加入 20mL 醋酸和过量的 30% 双氧水，氧化 24 小时，抽滤，水洗，然后再用少量甲醇冲洗，干燥后以石油醚：二氯甲烷 = 2:1 的溶剂作为淋洗剂进行硅胶柱层析，得到黄色固体产物 703mg，产率 93.09%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2$ M/S = 755.17 理论值：755.17 (100.0%)，756.17 (49.7%)，757.17 (13.6%)，757.16 (9.1%)，758.17 (5.2%)，756.16 (1.8%)，758.18 (1.7%)，759.17 (1.1%)。C, 69.92 ;H, 3.87 ;N, 9.27 ;O, 8.47 ;S, 8.48。

[0155] 实施例 29

[0156] 本实施例制备小分子发光材料 P29，其反应如下式所示：

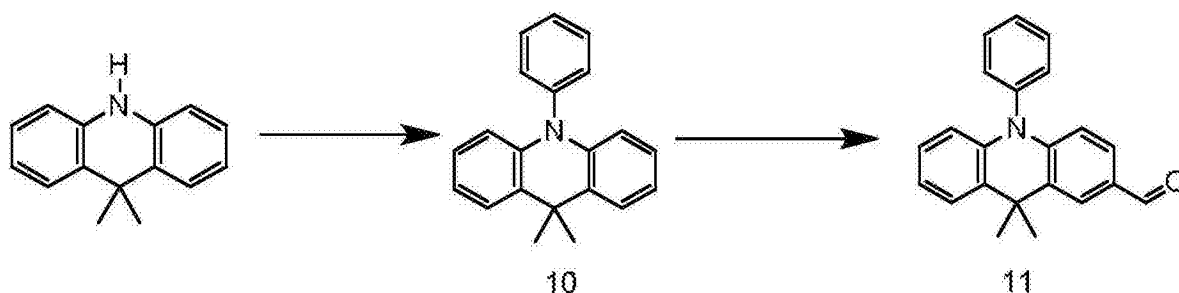
[0157]



[0158] 具体实施步骤为：实施例 25 中的化合物 5 换成等当量的化合物 11，其他原料和步骤均同于实施例 25，得黄色固体产物 P29 共 1.49g，两步总产率为 10.47%。 $C_{50}H_{41}N_5M/S = 711.34$ 理论值：711.34(100.0%)，712.34(54.6%)，713.34(15.3%)，714.35(2.5%)，712.33(1.8%)。C, 84.36 ;H, 5.81 ;N, 9.84。

[0159] 本实施例化合物 11 的合成路线如下式所示：

[0160]



[0161] 具体实施步骤为：实施例 25 中的咔唑换成等当量的二甲基吡啶，其他原料和步骤均同于实施例 25，烘干后得 10.21g 白色固体 11，两步总产率为 65.21%。 $C_{22}H_{19}NO$ M/S = 313.15 理论值：313.15(100.0%)，314.15(24.1%)，315.15(3.0%)。C, 84.31 ;H, 6.11 ;N, 4.47 ;O, 5.10。

[0162] 实施例 30

[0163] 一种有机电致发光器件，分别以 P5 混杂的 P3 和 DPEPO 为发光层材料，所述有机电致发光器件的结构分别如下：

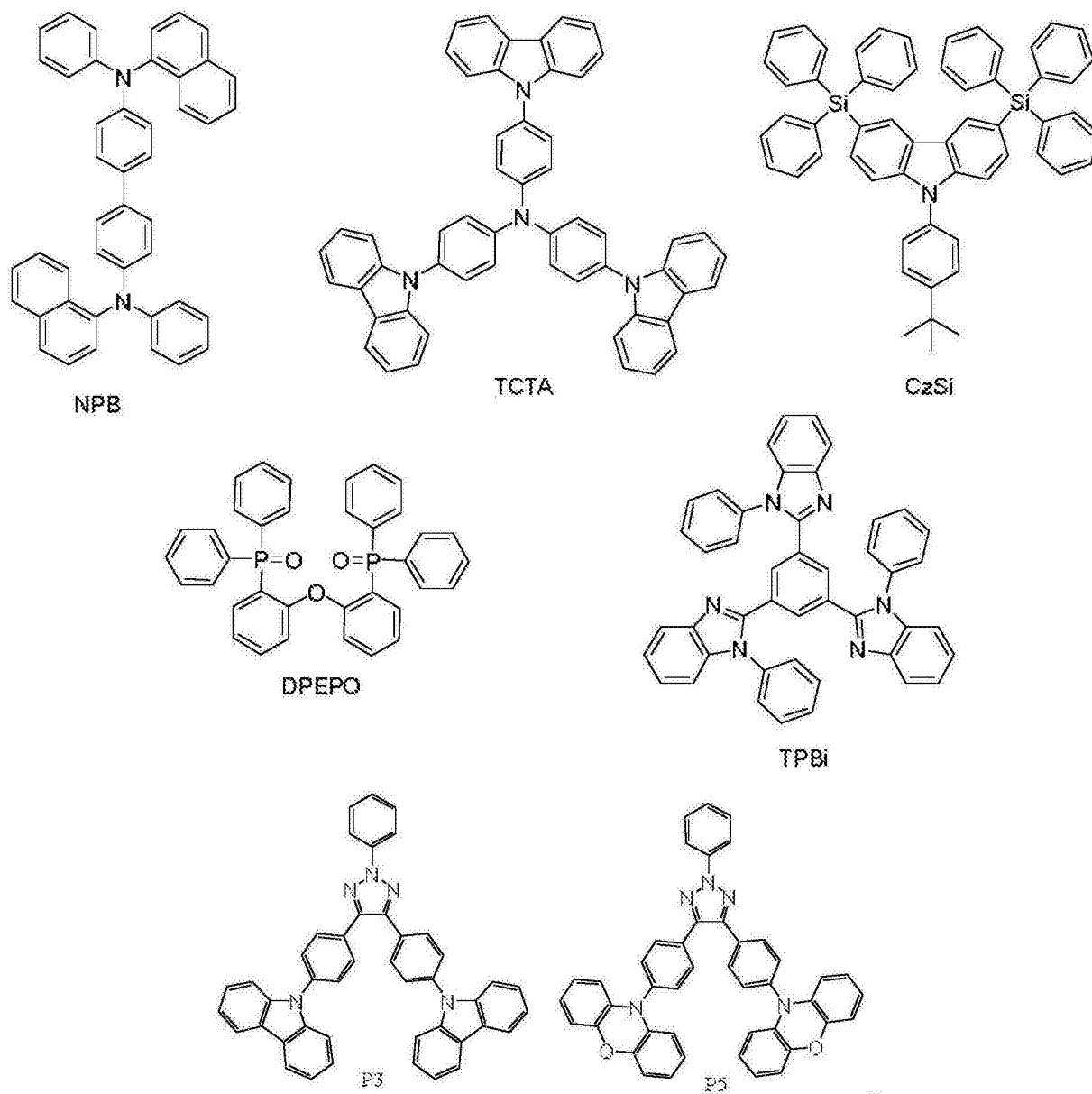
[0164] ITO/NPB(30nm)/TCTA(20nm)/CzSi(10nm)/DPEPO:10wt% P5(20nm)/DPEPO(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al；

[0165] ITO/NPB(30nm)/TCTA(20nm)/CzSi(10nm)/P₃:10wt % P5(20nm)/DPEPO(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al；

[0166] 其中 DPEPO:10wt% P5 和 P₃:10wt% P5 表示混杂有 10% 质量分数的 P5；P3 和 P5 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱图如图 1 所示。P3 和 P5 的 MALDI-TOF-MS 图分别如图 2 和图 3 所示。

[0167] 所用材料结构式如下：

[0168]



[0169] 器件制备过程如下：将 ITO 透明导电玻璃在清洗剂中超声处理，再用去离子水清洗，然后在丙酮：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，并用低能阳离子轰击；把上所述带有阳极 ITO 的玻璃置于真空腔内，抽真空至 1×10^{-5} Pa，在上述阳极膜上依次蒸镀器件所需的材料，得到有机电致发光器件。

[0170] 本实施例分别以 P3 和 DPEPO 为主要发光层材料的有机电致发光器件的电流密度-发光亮度-电压关系曲线图、电流效率-功率效率-电流密度关系曲线图和外量子效率-电流密度关系曲线图分别如图 4、图 5 和图 6 所示。所得器件的光电性能如表 1 所示。

[0171] 表 1 器件光电性能汇总

[0172]

				最高效率			
主体		起亮电 压*(V)		电流效 率(cd/A)	功率效率 (lm/W)	外量子效 率(%)	
DPEPO		4.2		14.23	11.17	9.48	
P3		4.7		1.10	0.78	1.17	

100 cd/m ² 亮度下				300 cd/m ² 亮度下			
电流 效率 (cd/A)	功率效 率 (lm/W)	电压 (V)	色坐标	电流 效率 (cd/A)	功率效 率 (lm/W)	电压 (V)	色坐标
2.70	1.33	6.4	(0.155,0.196)	1.23	0.47	8.2	(0.158,0.184)
0.72	0.34	6.6	(0.154,0.116)	0.63	0.25	8.0	(0.155,0.116)

[0173] * 表示亮度为 1cd/m²时的驱动电压。

[0174] 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。

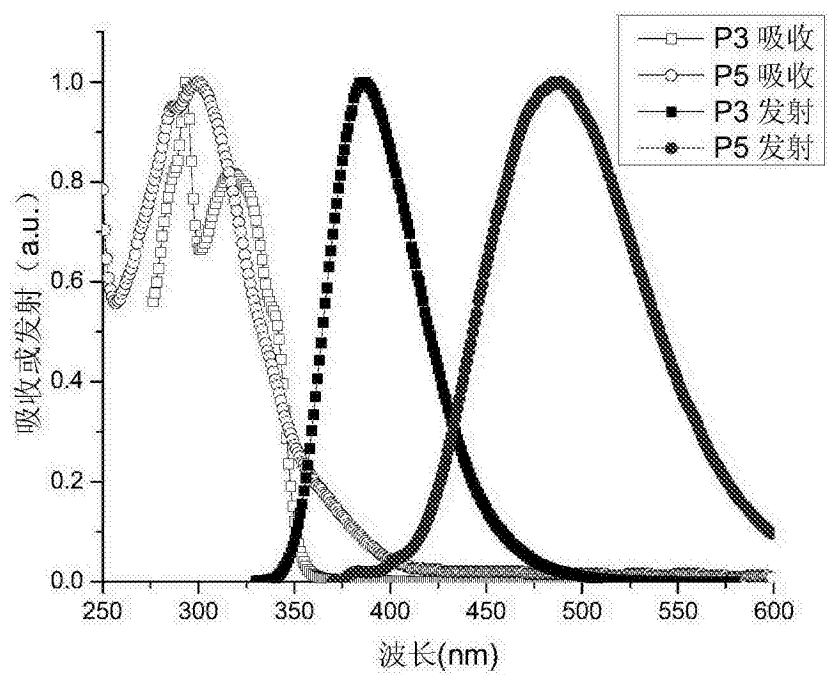


图 1

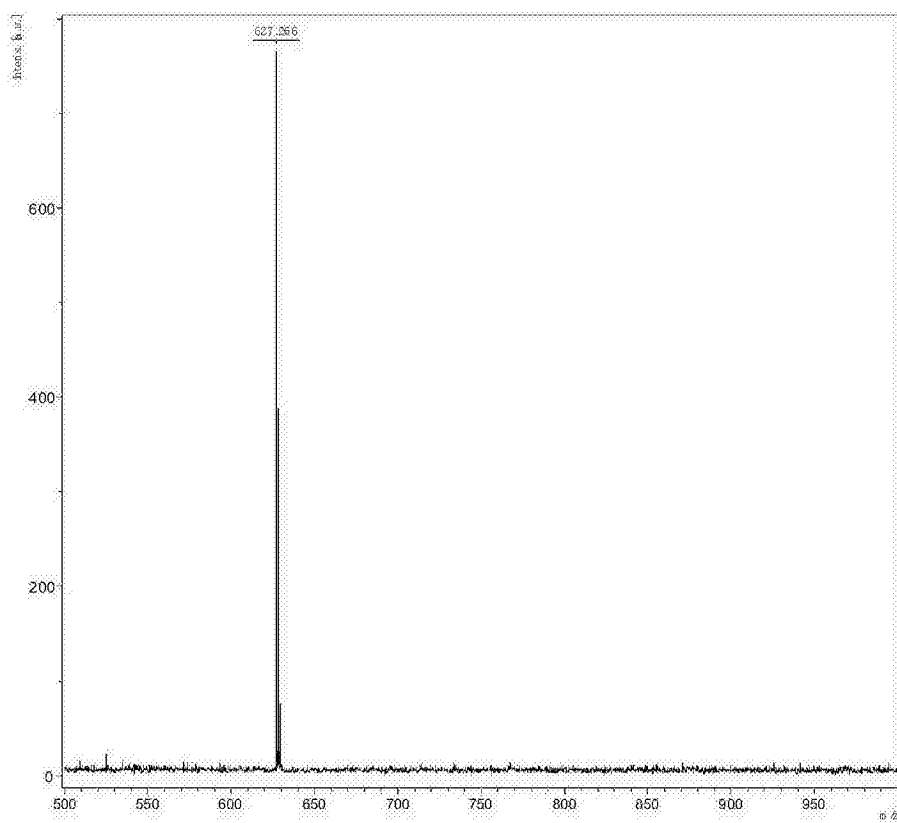


图 2

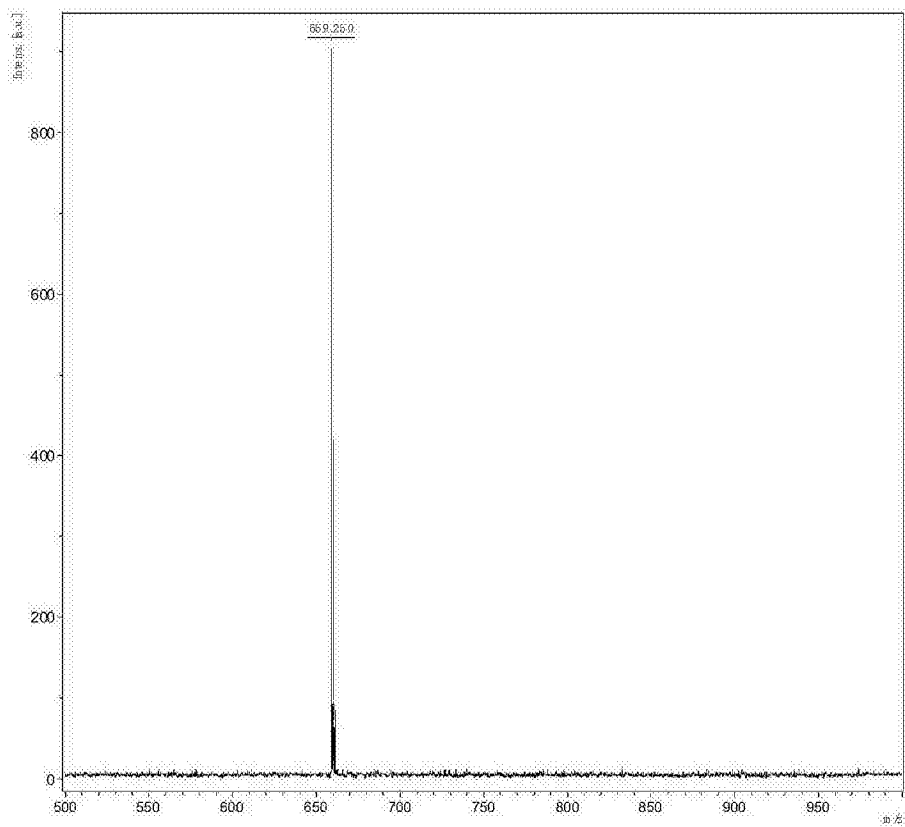


图 3

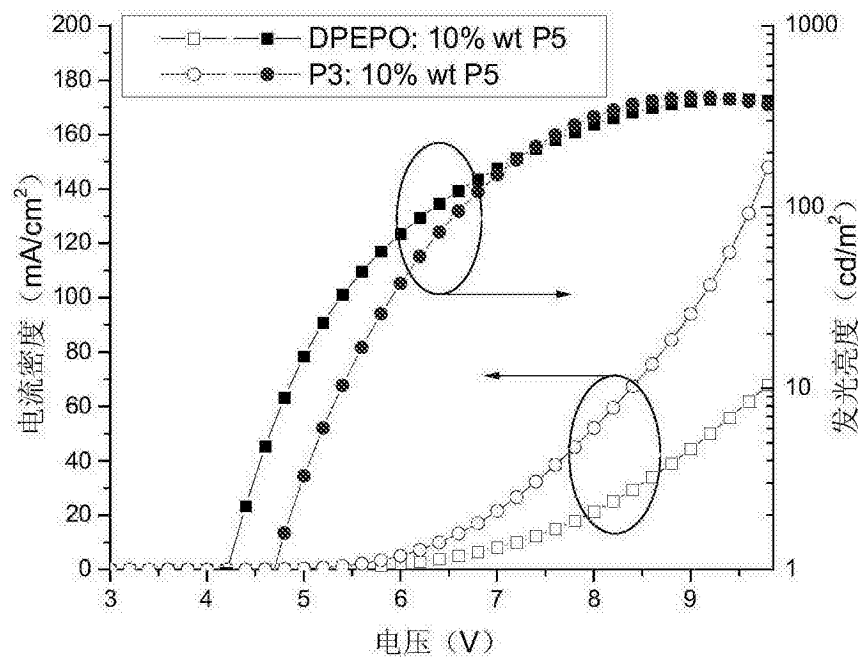


图 4

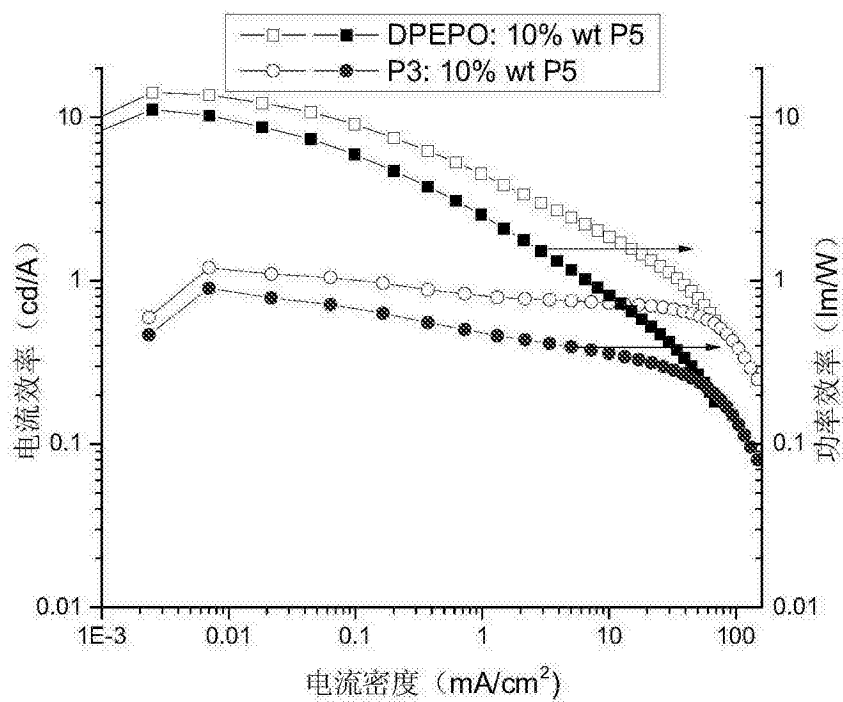


图 5

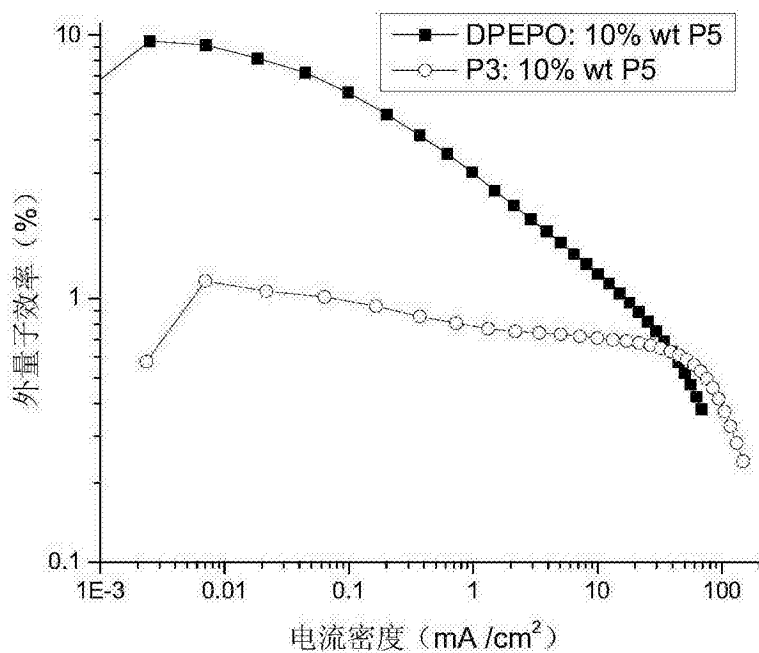


图 6

专利名称(译)	一种基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN105176521A	公开(公告)日	2015-12-23
申请号	CN201510557243.X	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 赵浩彬 李祥龙 彭俊彪 曹镛		
发明人	苏仕健 赵浩彬 李祥龙 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D249/06 C07D403/14 C07D401/14 C07D413/14 C07D417/14 H01L51/54		
其他公开文献	CN105176521B		
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1,2,3-三唑单元的小分子发光材料及其应用。本发明以1,2,3-三唑为骨架单元，通过改变与其连接单元的种类、位置和数量，实现对材料分子量、 π 电子共轭程度以及分子内电荷转移等性质的调节。这种有机给体-受体相连接的发光材料可以实现分子内电荷转移，以及减小了单极性发光材料载流子不平衡的问题，从而简化了器件结构，以及提高了器件性能。与三唑单元连接的两个相邻单元由于位阻会发生空间扭曲，从而提高了结构的非平面性，降低了材料的堆积程度，从而抑制了材料的聚集淬灭以及激基复合物的发光。可应用于蒸镀型有机小分子电致发光二极管中。

