



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105176521 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201510557243.X

C07D 249/06(2006.01)

(22)申请日 2015.09.01

C07D 403/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 401/14(2006.01)

申请公布号 CN 105176521 A

C07D 413/14(2006.01)

(43)申请公布日 2015.12.23

C07D 417/14(2006.01)

(73)专利权人 华南理工大学

H01L 51/54(2006.01)

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

审查员 张慧慧

(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)

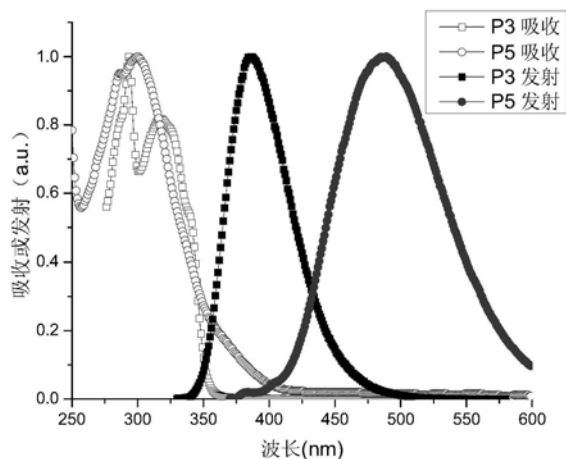
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54)发明名称

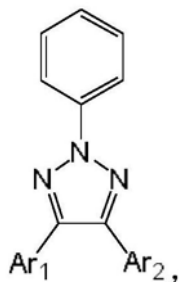
一种基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料及其应用

(57)摘要

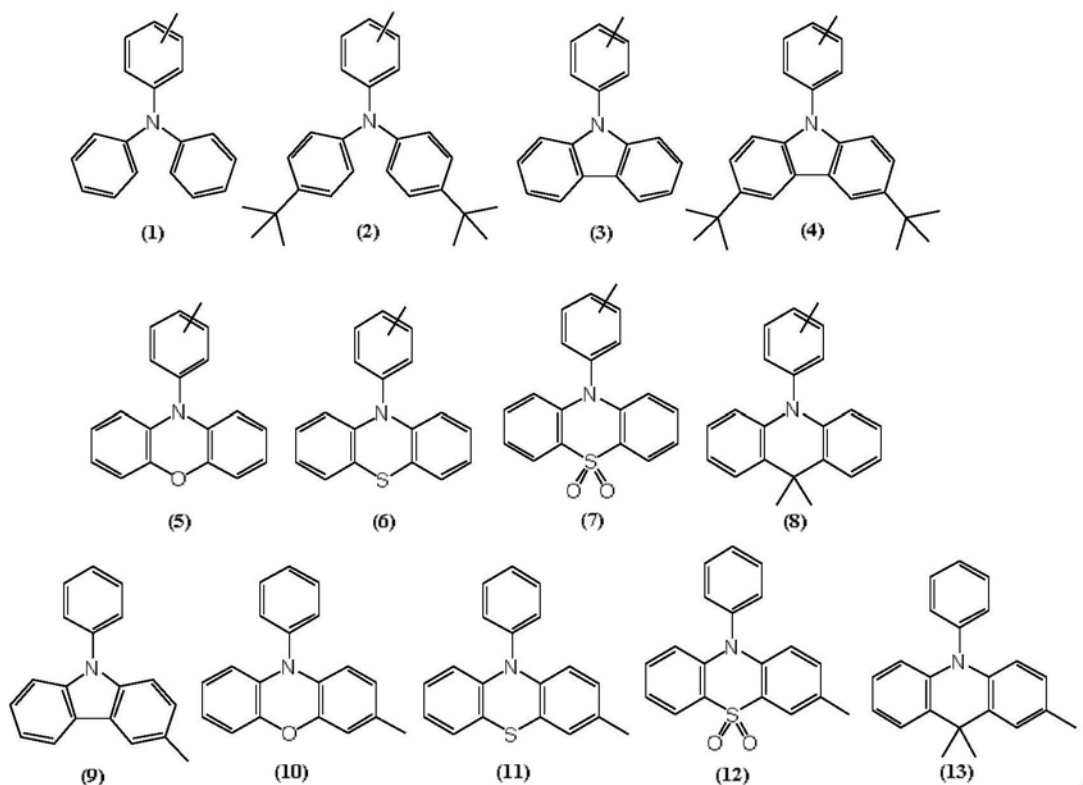
本发明属于有机光电材料技术领域,公开了一种基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料及其应用。本发明以1,2,3-三唑为骨架单元,通过改变与其连接单元的种类、位置和数量,实现对材料分子量、 π 电子共轭程度以及分子内电荷转移等性质的调节。这种有机给体-受体相连接的发光材料可以实现分子内电荷转移,以及减小了单极性发光材料载流子不平衡的问题,从而简化了器件结构,以及提高了器件性能。与三唑单元连接的两个相邻单元由于位阻会发生空间扭曲,从而提高了结构的非平面性,降低了材料的堆积程度,从而抑制了材料的聚集淬灭以及激基复合物的发光。可应用于蒸镀型有机小分子电致发光二极管中。



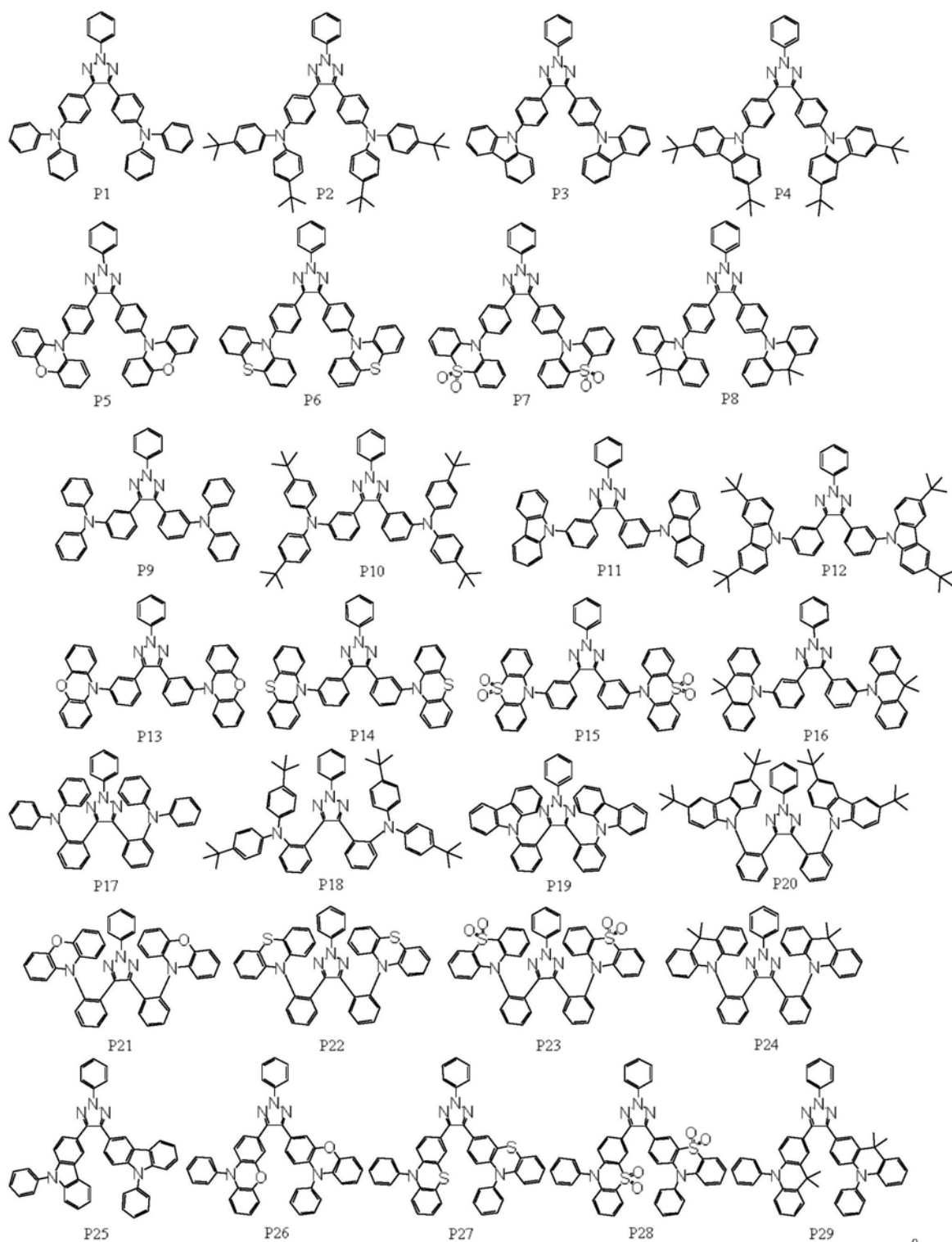
1. 一种基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料,其特征在于:所述发光材料的分子结构如下式所示:



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。

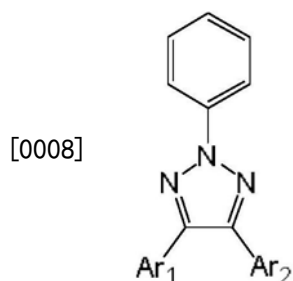
发明内容

[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。

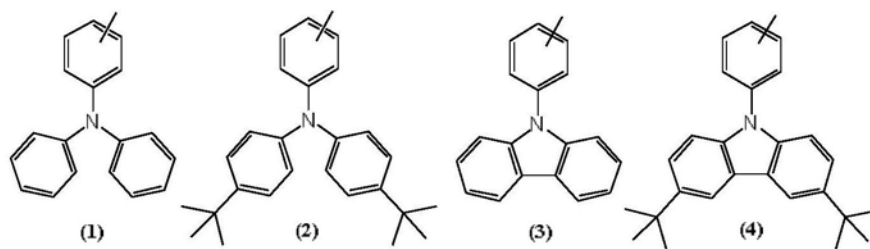
[0005] 本发明的另一目的在于提供上述基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料在有机光电器件中的应用。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案实现:

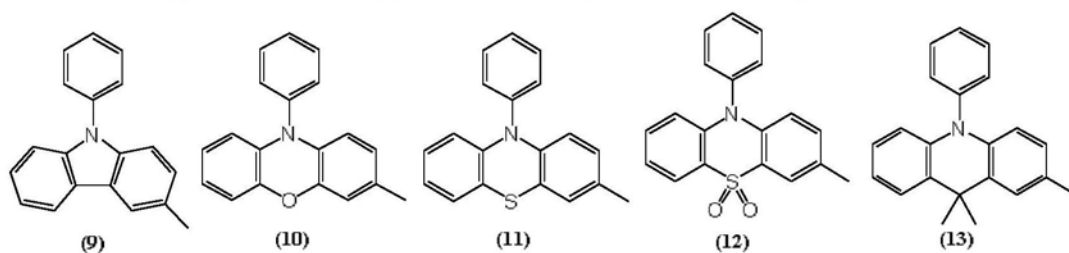
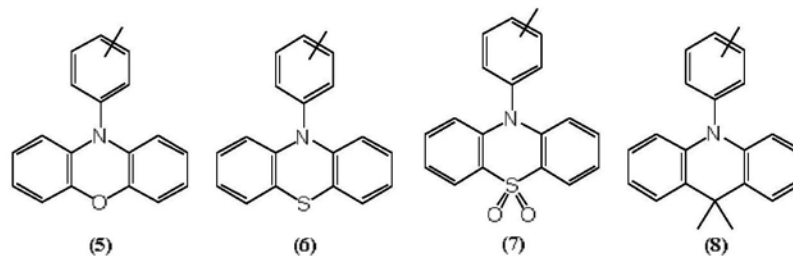
[0007] 一种基于1,2,3-三唑单元的小分子发光材料,所述发光材料的分子结构如下式所示:



[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:

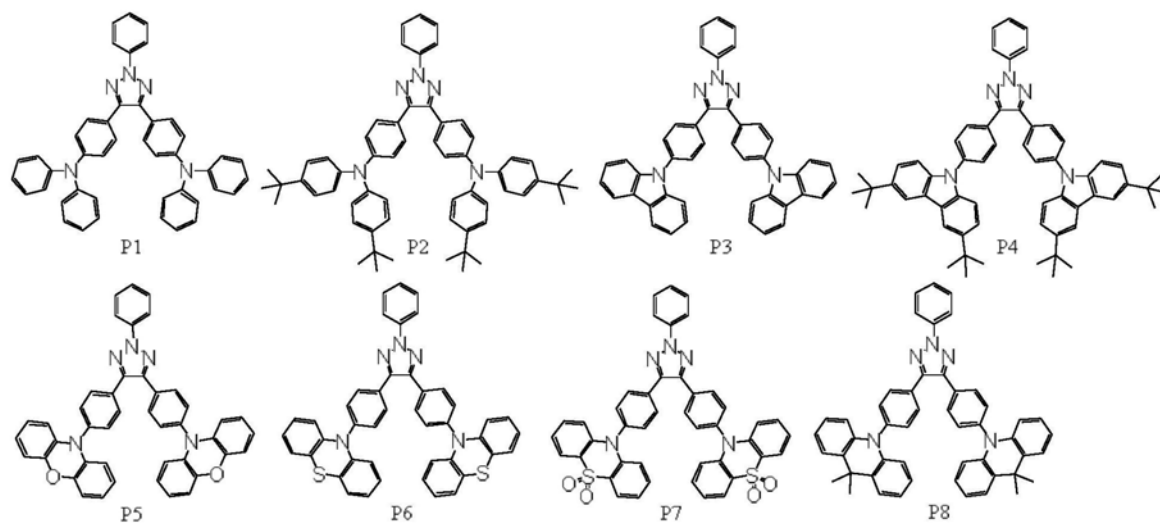


[0010]

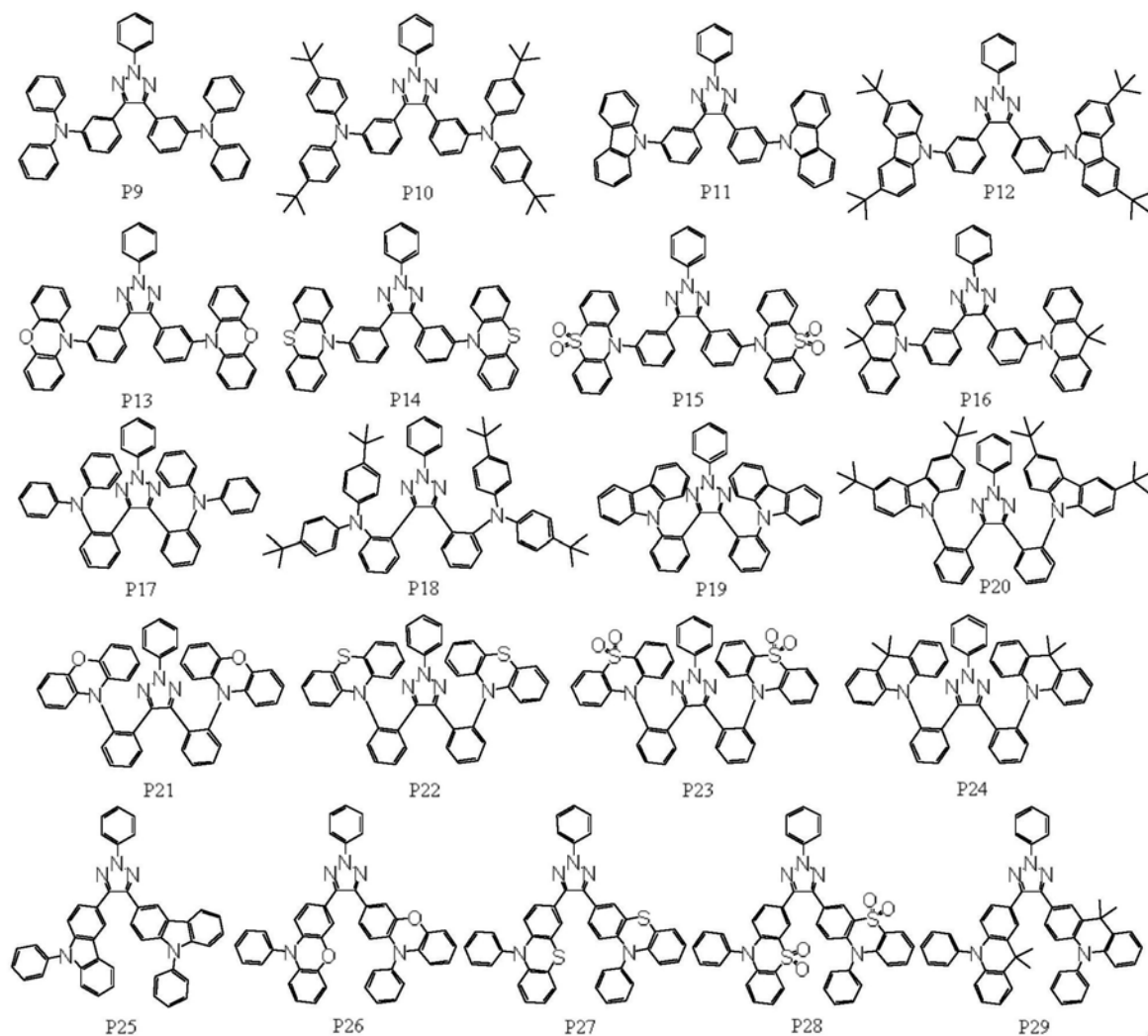


[0011] 优选地,所述的发光材料具有如下P1~P29中任一项所示的分子结构式:

[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；

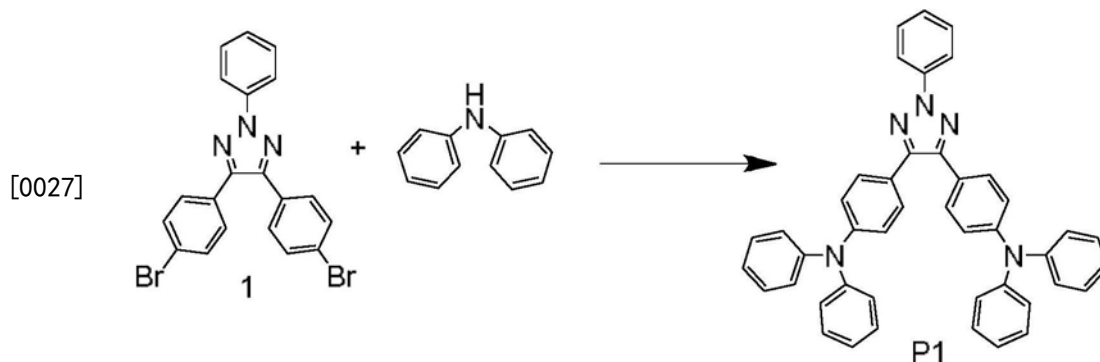
[0023] 图4~6分别为实施例30以P5混杂DPEPO和P3为发光层材料的电致发光器件的电流密度-发光亮度-电压关系曲线图、电流效率-功率效率-电流密度关系曲线图和外量子效率-电流密度关系曲线图。

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

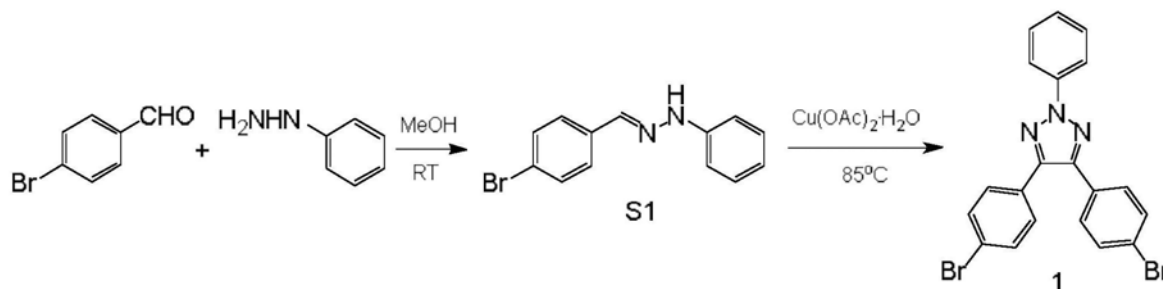
[0026] 本实施例制备小分子发光材料P1，其反应如下式所示：



[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，往其中加入碘化亚酮 (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%。 $C_{44}H_{33}N_5M/S=631.27$ 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。

[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：

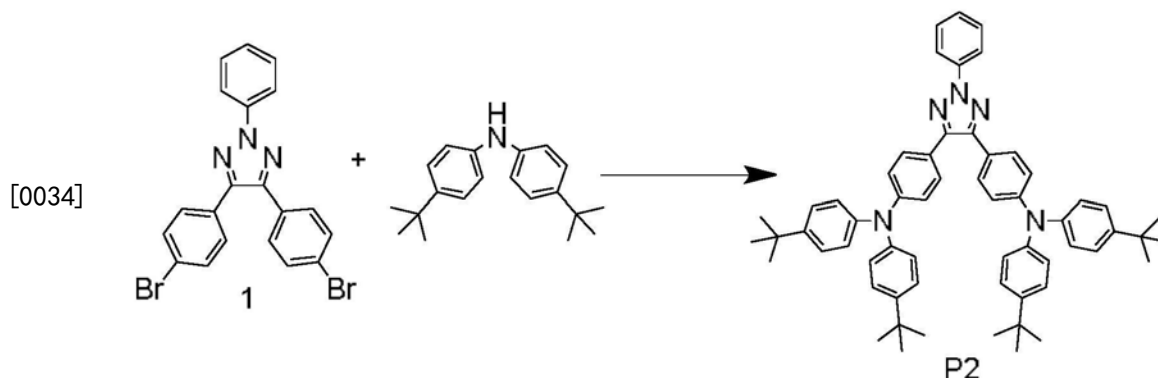
[0030]



[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℃，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

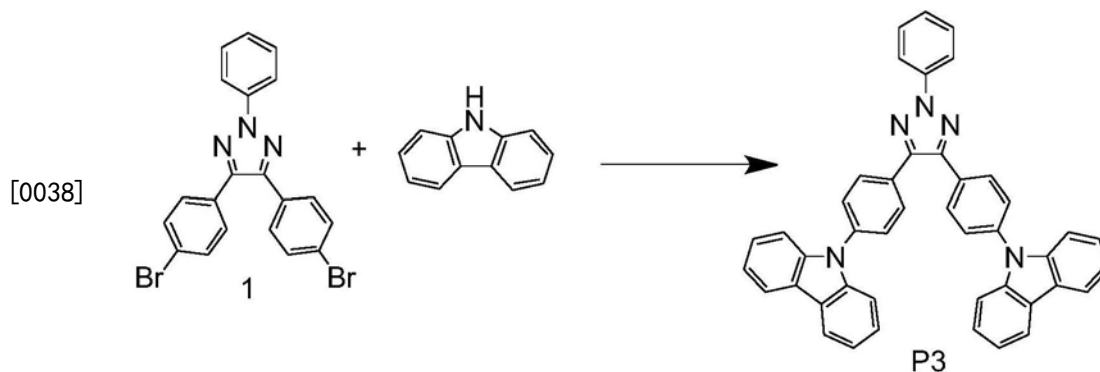
[0033] 本实施例制备小分子发光材料P2，其反应如下式所示：



[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%。¹³C NMR (100MHz, CDCl₃, ppm) : 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

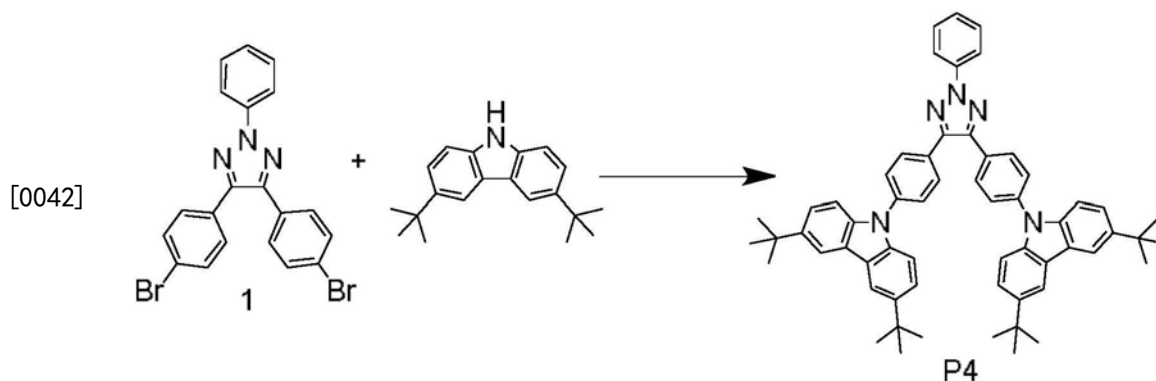
[0037] 本实施例制备小分子发光材料P3，其反应如下式所示：



[0039] 具体实施步骤为:实施例1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

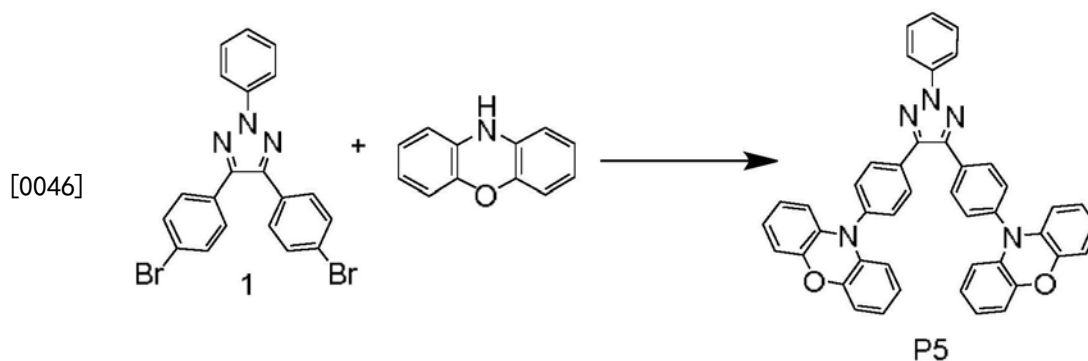
[0041] 本实施例制备小分子发光材料P4,其反应如下式所示:



[0043] 具体实施步骤为:实施例1中的二苯胺换成等当量的3,6-二叔丁基咔唑,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:

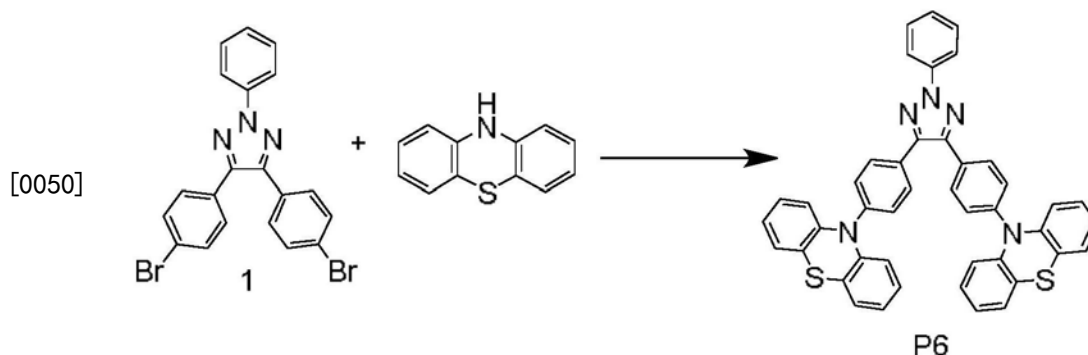


[0047] 具体实施步骤为:在氮气的氛围下,往100mL三口烧瓶中,加入中间体1 (1.365g, 3mmol) 和吩恶嗪 (6.5mmol), 并加入50mL甲苯溶解,然后分别加入叔丁基醇钠、三叔丁基磷、

醋酸钯。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

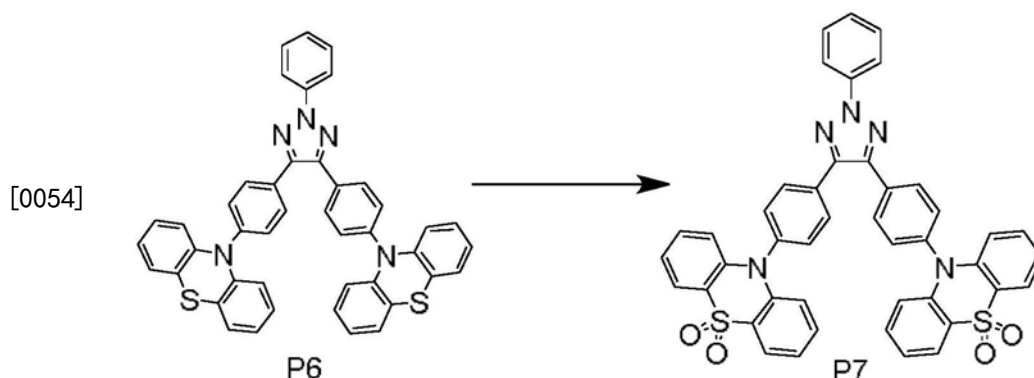
[0049] 本实施例制备小分子发光材料P6,其反应如下式所示:



[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

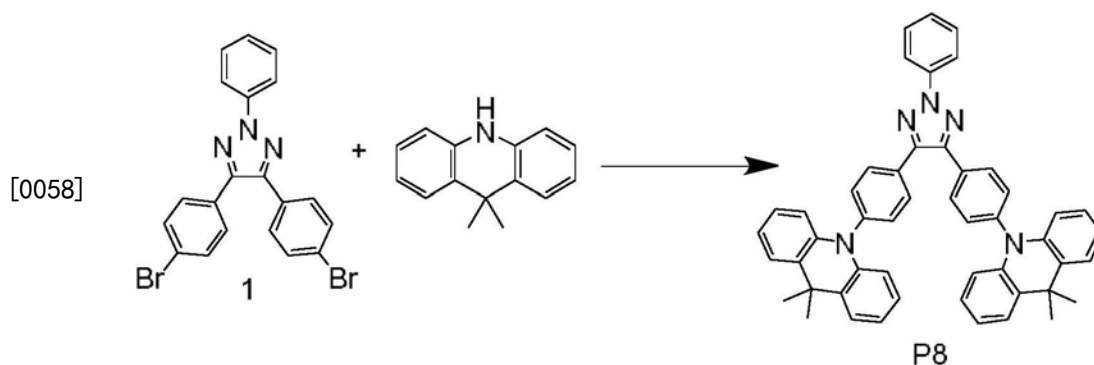
[0053] 本实施例制备小分子发光材料P7,其反应如下式所示:



[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

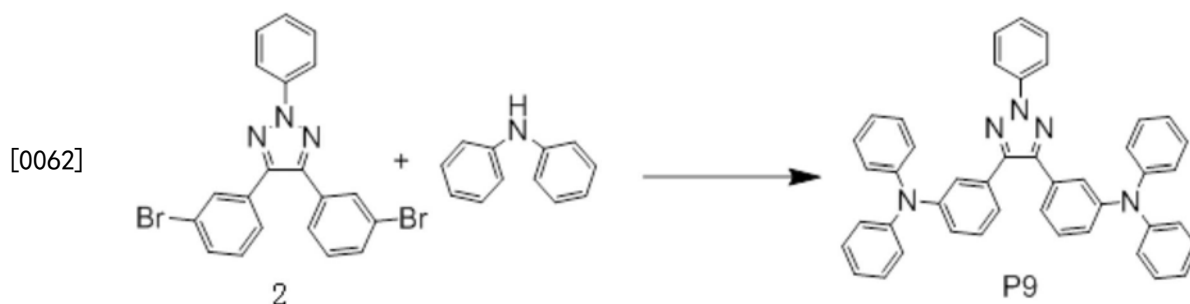
[0057] 本实施例制备小分子发光材料P8,其反应如下式所示



[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'-二甲基吖啶,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。

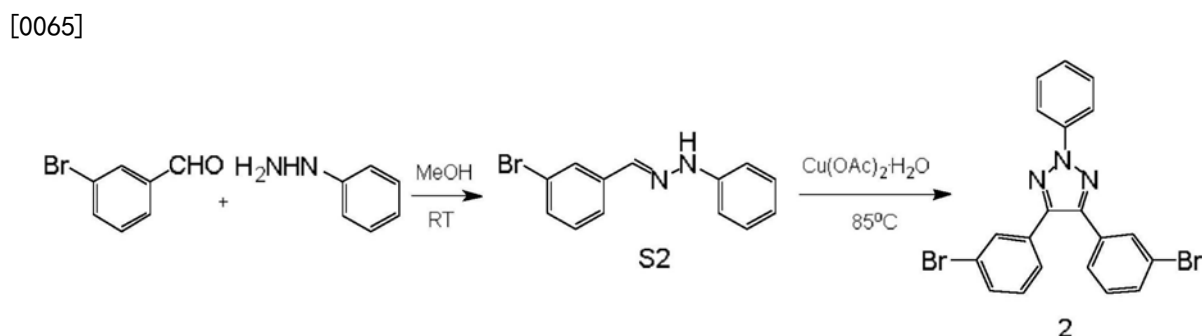
[0060] 实施例9

[0061] 本实施例制备小分子发光材料P9,其反应如下式所示:



[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。

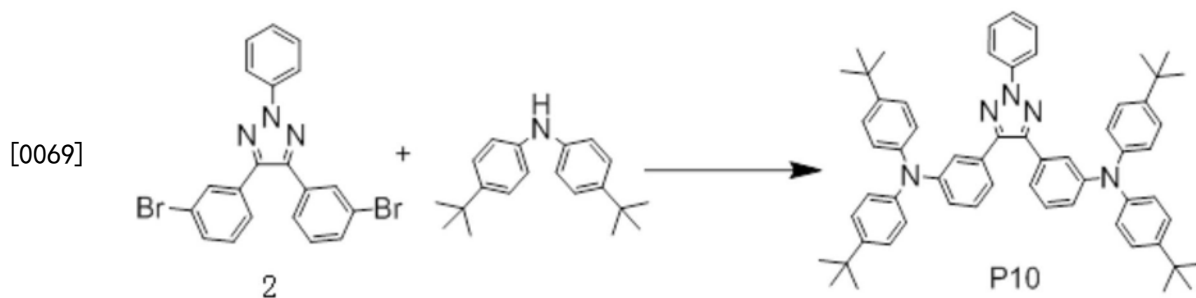
[0064] 所示中间体2的合成路线如下式所示:



[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

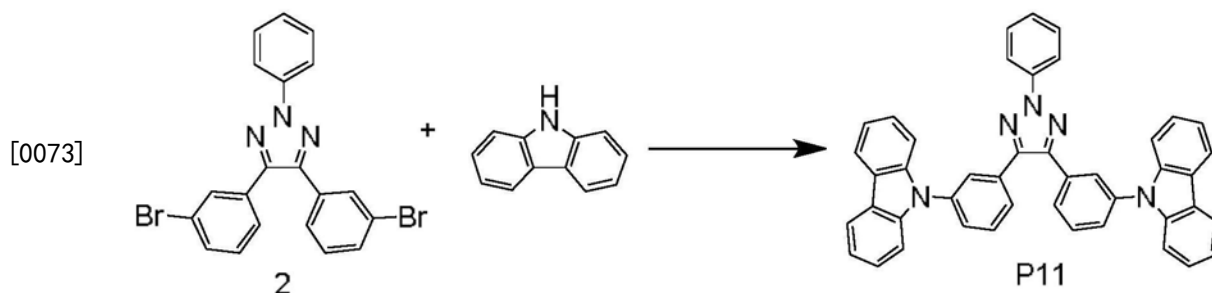
[0068] 本实施例制备小分子发光材料P10,其反应如下式所示:



[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

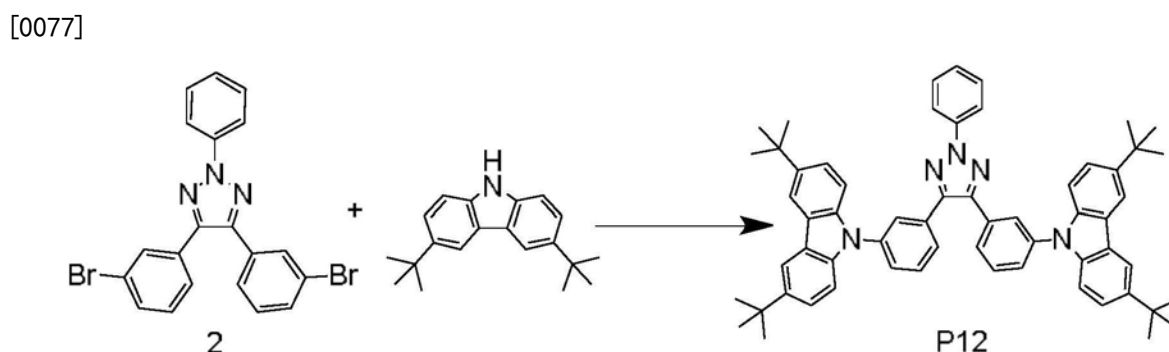
[0072] 本实施例制备小分子发光材料P11，其反应如下式所示：



[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

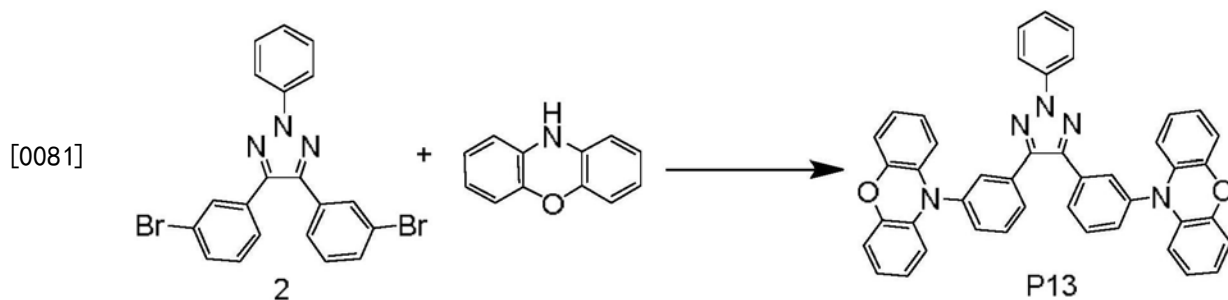
[0076] 本实施例制备小分子发光材料P12，其反应如下式所示：



[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

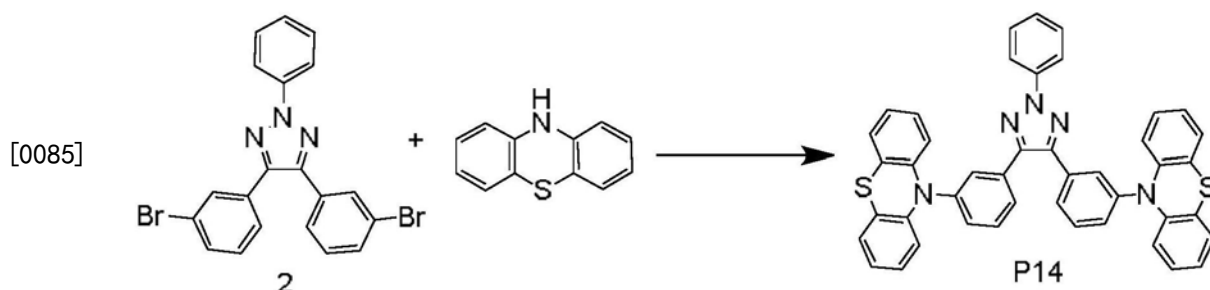
[0080] 本实施例制备小分子发光材料P13，其反应如下式所示：



[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%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2$ M/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

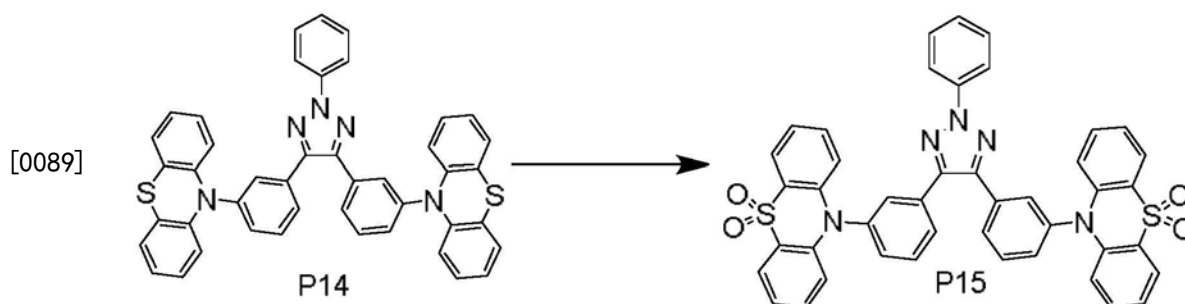
[0084] 本实施例制备小分子发光材料P14,其反应如下式所示:



[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%。 $C_{44}H_{29}N_5S_2$ M/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

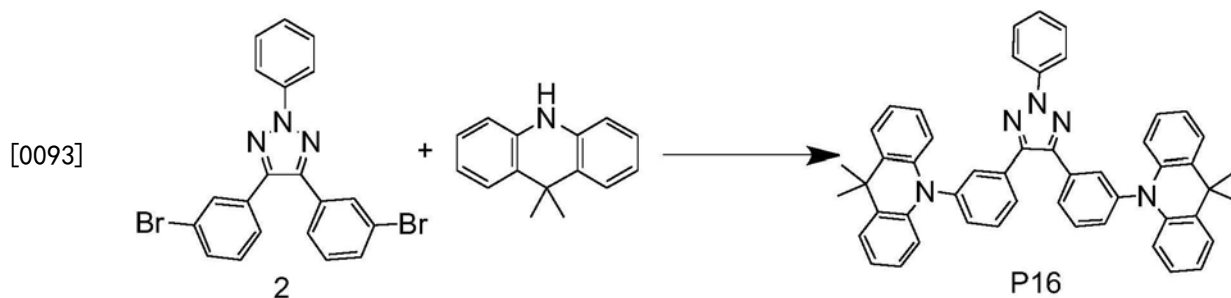
[0088] 本实施例制备小分子发光材料P15,其反应如下式所示:



[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%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2$ 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。

[0091] 实施例16

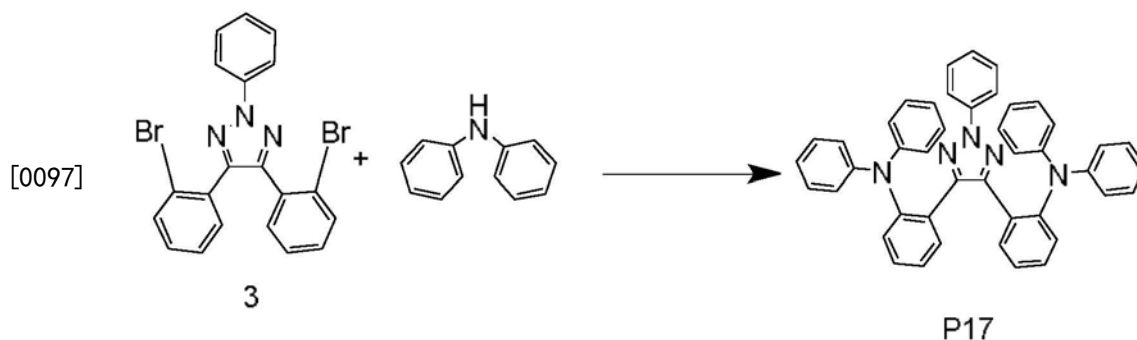
[0092] 本实施例制备小分子发光材料P16,其反应如下式所示:



[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

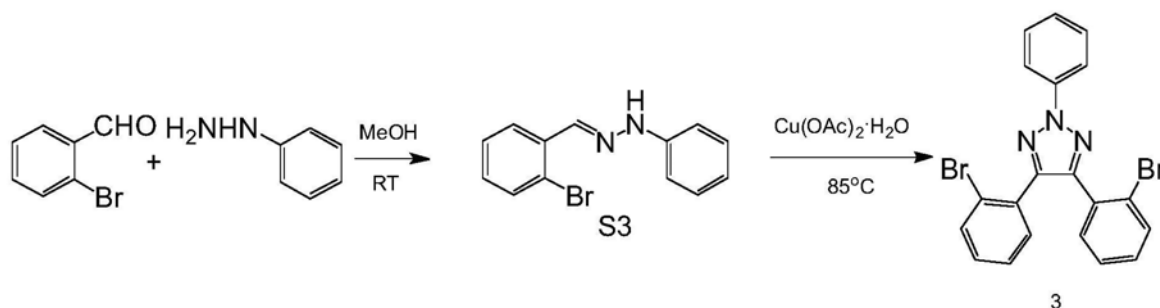
[0096] 本实施例制备小分子发光材料P17,其反应如下式所示:



[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:

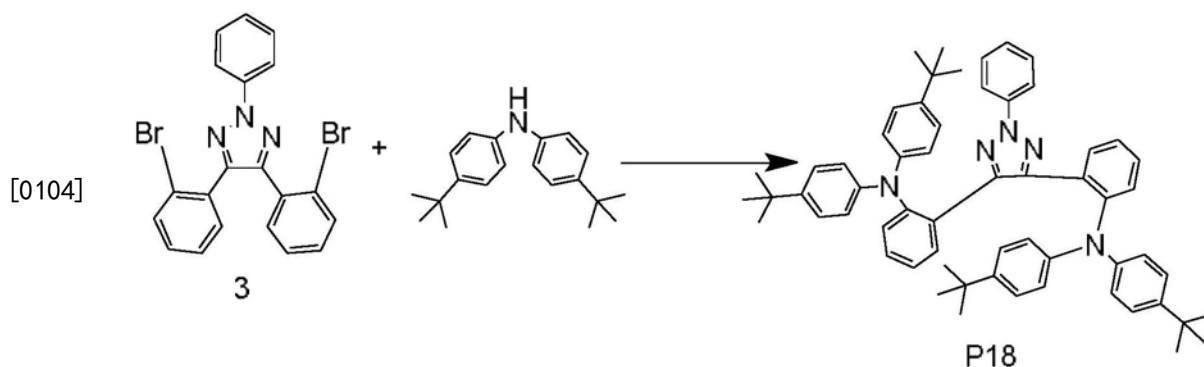
[0100]



[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

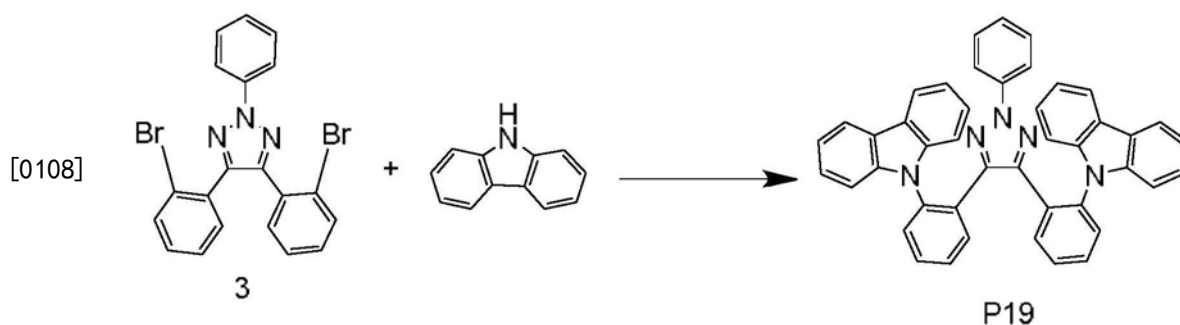
[0103] 本实施例制备小分子发光材料P18,其反应如下式所示:



[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

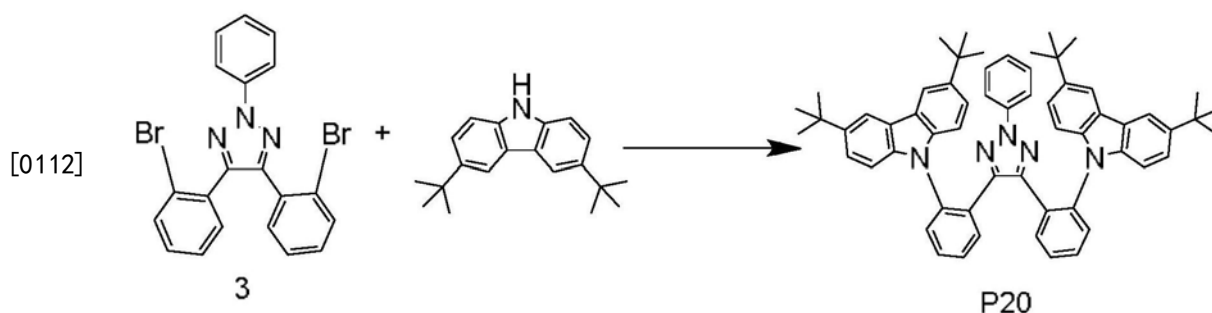
[0107] 本实施例制备小分子发光材料P19，其反应如下式所示：



[0109] 具体实施步骤为：实施例17中的二苯胺换成等当量的咪唑，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

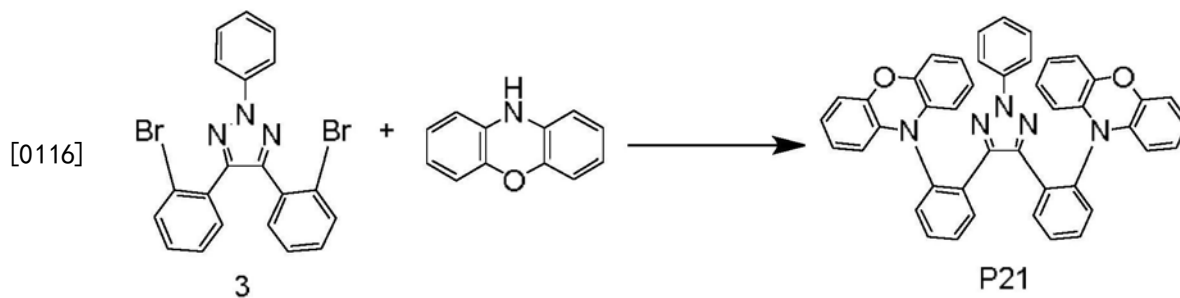
[0111] 本实施例制备小分子发光材料P20，其反应如下式所示：



[0113] 具体实施步骤为：实施例17中的二苯胺换成等当量的3,6-二叔丁基咪唑，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

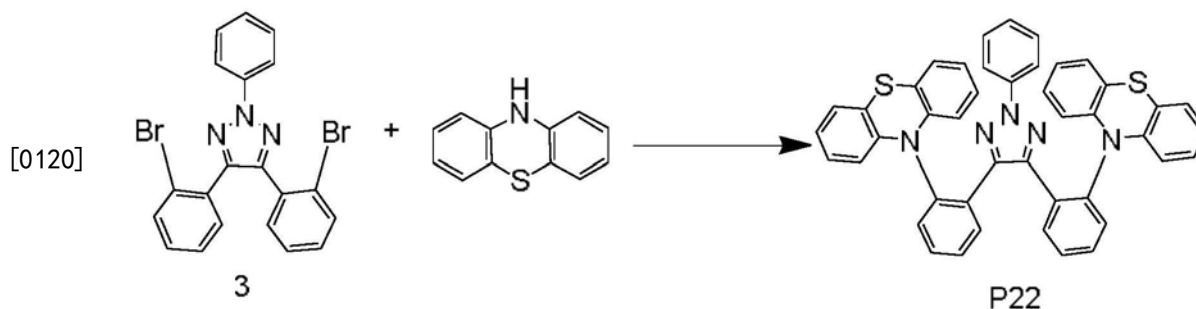
[0115] 本实施例制备小分子发光材料P21,其反应如下式所示:



[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

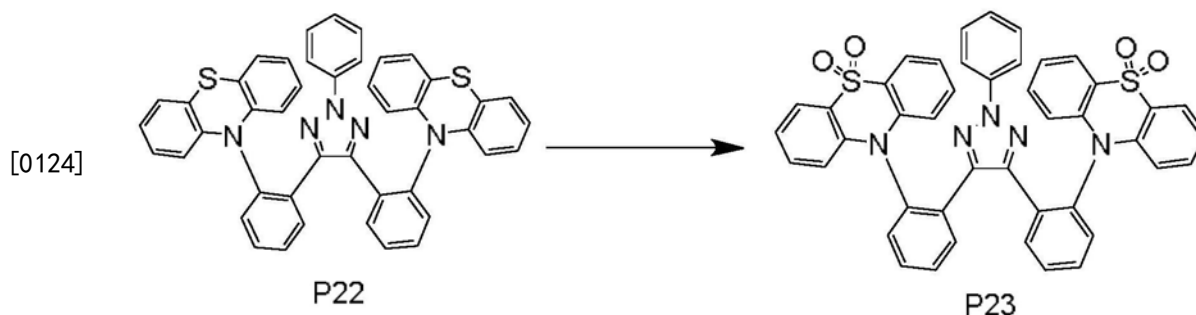
[0119] 本实施例制备小分子发光材料P22,其反应如下式所示:



[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: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。

[0122] 实施例23

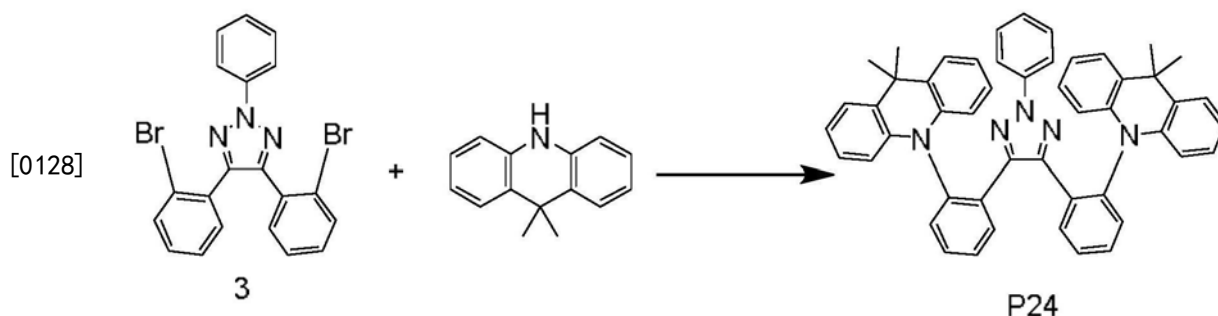
[0123] 本实施例制备小分子发光材料P23,其反应如下式所示:



[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

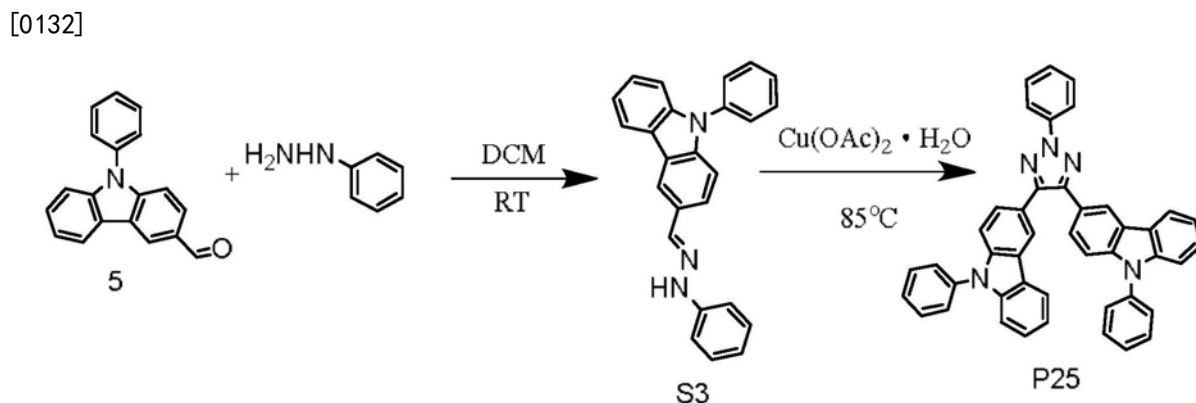
[0127] 本实施例制备小分子发光材料P24,其反应如下式所示:



[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。

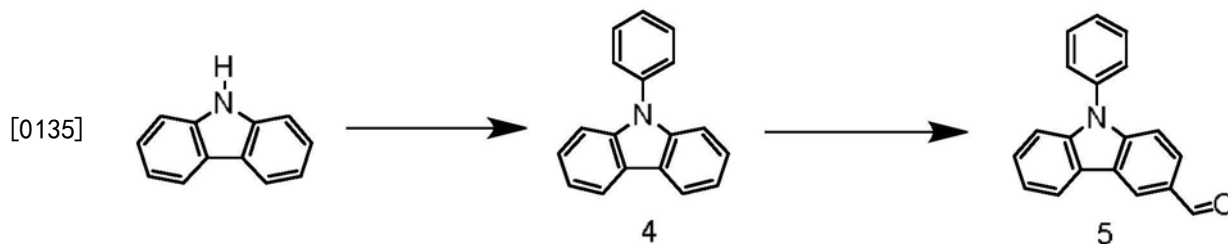
[0130] 实施例25

[0131] 本实施例制备小分子发光材料P25,其反应如下式所示:



[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:



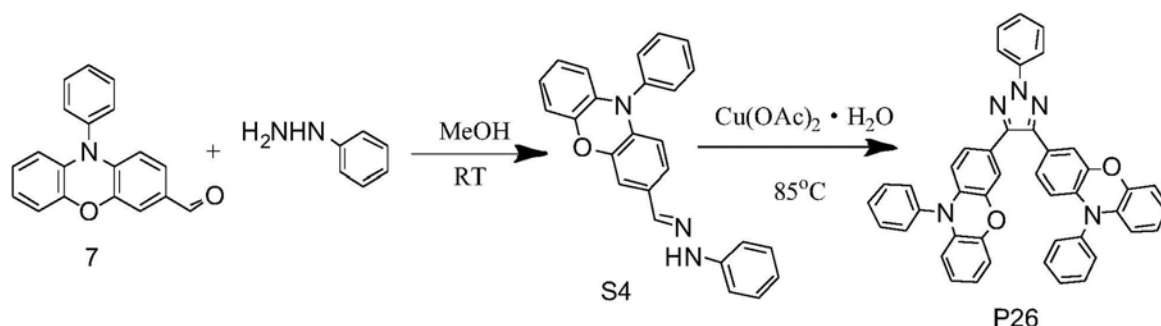
[0136] 具体实施步骤为:在氮气气氛下,往三口烧瓶中加入吡啶(8.350g,50mmol)、碘苯

(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:

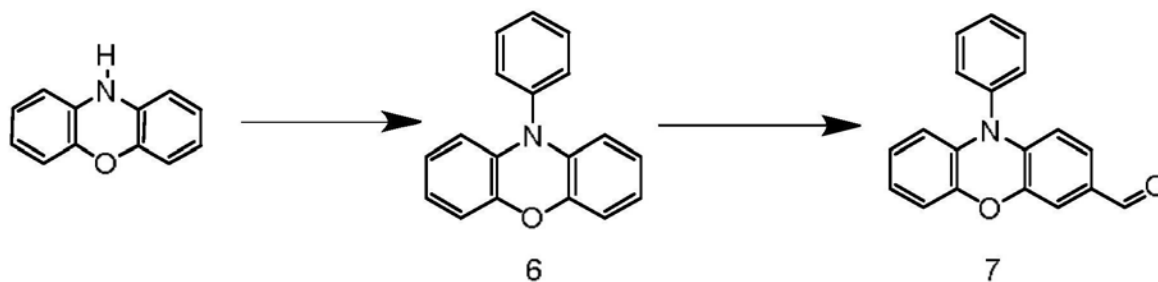
[0139]



[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 1.38g, 两步总产率为4.19%。 $C_{44}H_{29}N_5O_2$ M/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]

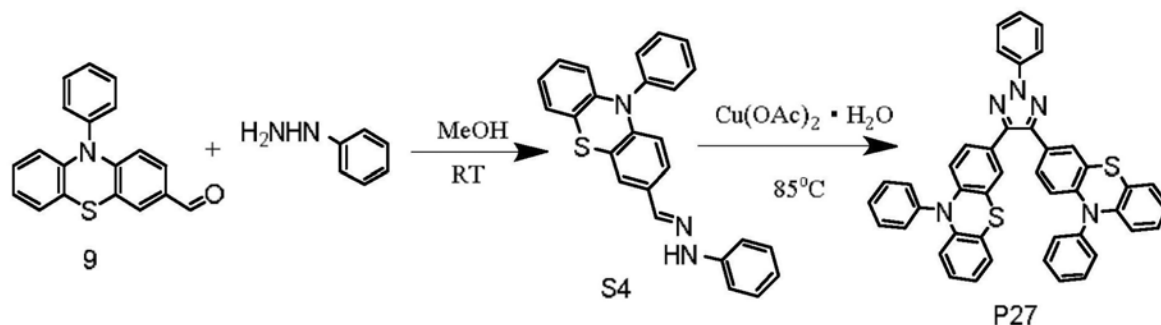


[0143] 具体实施步骤为: 实施例25中的咪唑换成等当量的吩恶嗪, 其他原料和步骤均同于实施例25, 烘干后得9.83g白色固体7, 两步总产率为68.48%。 $C_{19}H_{13}NO_2$ M/S=287.09理论值:287.09(100.0%), 288.10(20.8%), 289.10(2.5%)。C, 79.43; H, 4.56; N, 4.88; O, 11.14。

[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:

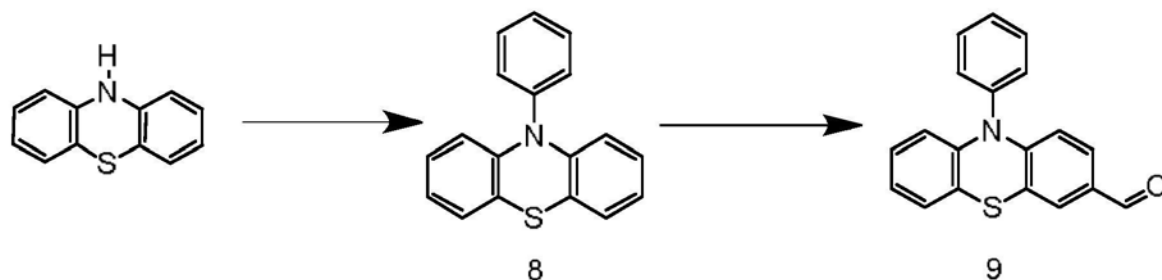
[0146]



[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：

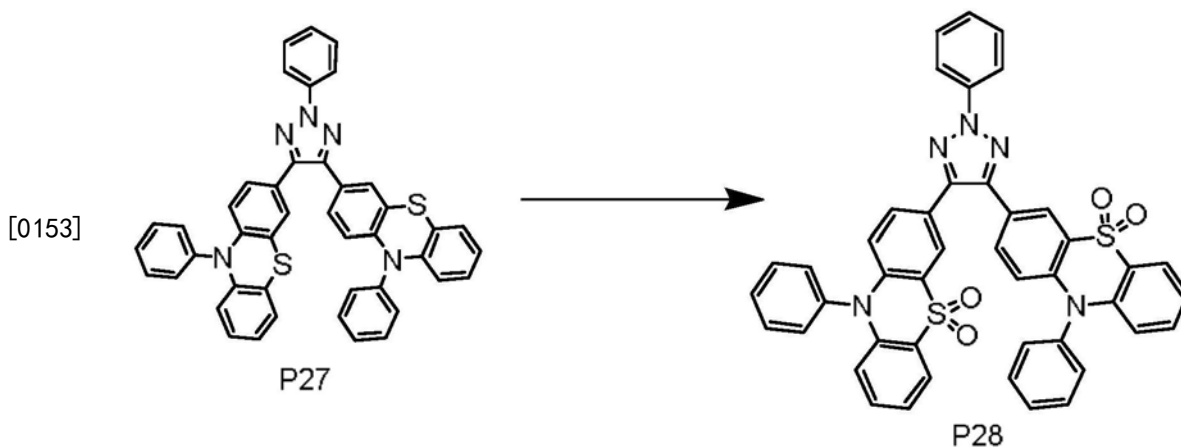
[0149]



[0150] 具体实施步骤为：实施例25中的咔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：



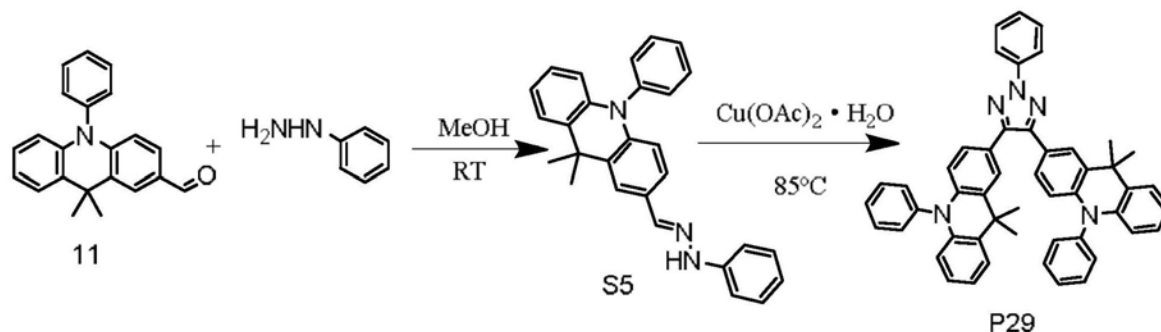
[0154] 具体实施步骤为：在室温下，将1mmol P27加入到50mL单口瓶中，加入20mL醋酸和过量的30%双氧水，氧化24小时，抽滤，水洗，然后再用少量甲醇冲洗，干燥后以石油醚：二

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%。 $C_{44}H_{29}N_5O_4S_2M/S=755.17$ 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。

[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:

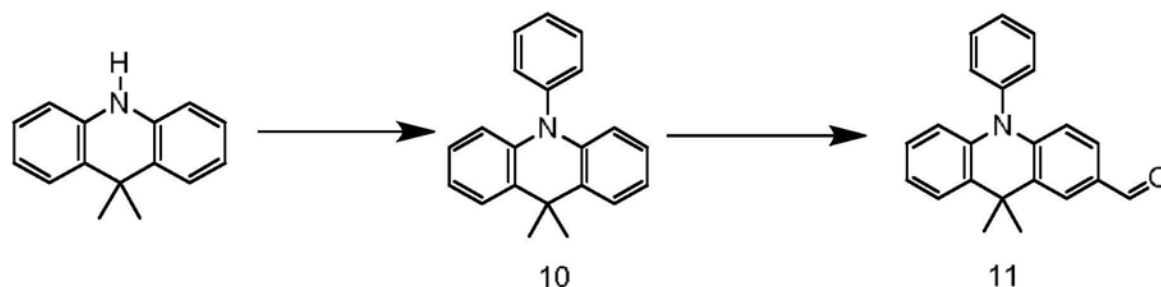
[0157]



[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;

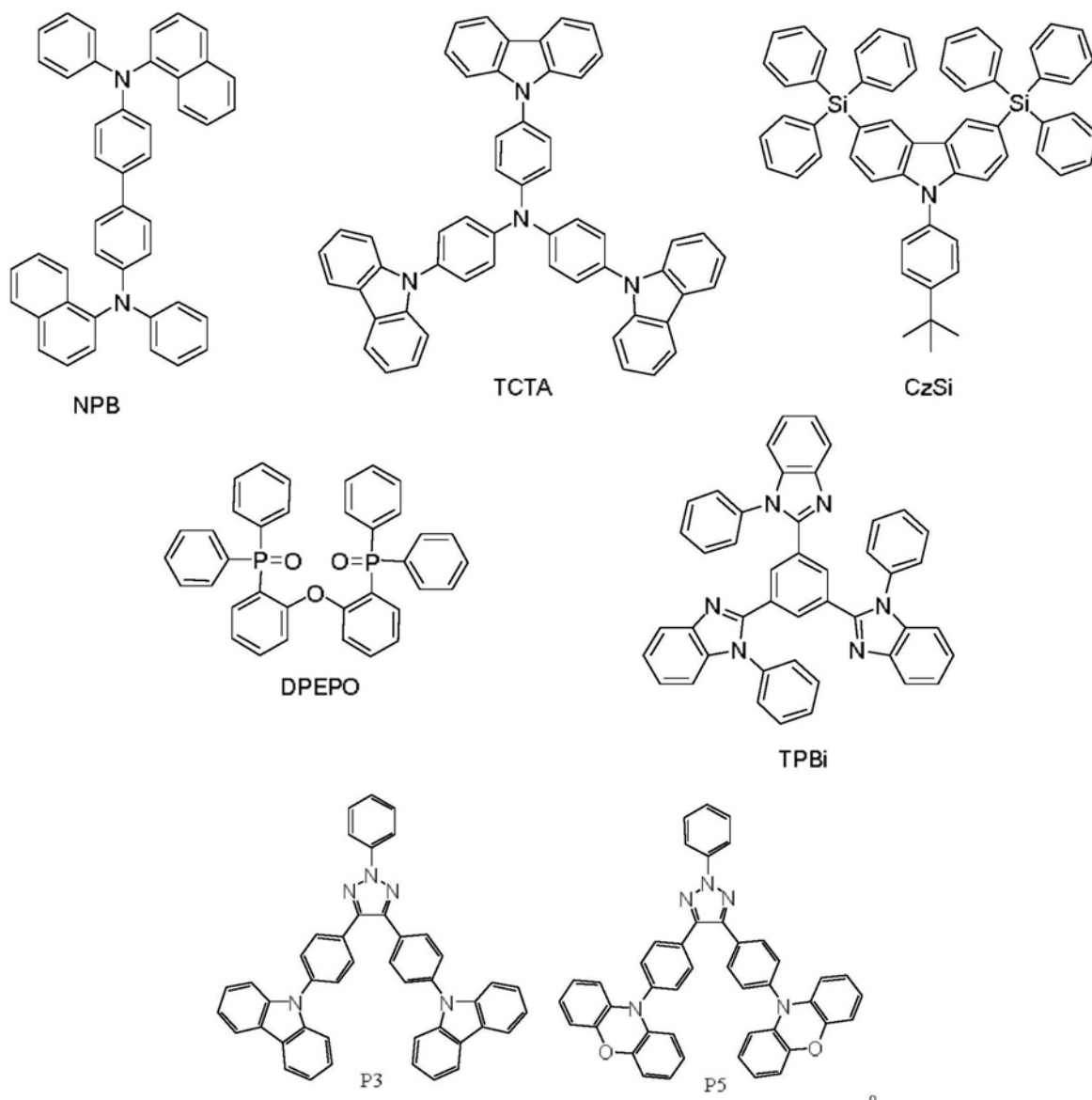
[0165] ITO/NPB (30nm)/TCTA (20nm)/CzSi (10nm)/P₃:10wt%P5 (20nm)/DPEPO (10nm)/TPBi (30nm)/LiF (1nm)/Al;

[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]

主体		起亮电 压*(V)	最高效率		
			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。

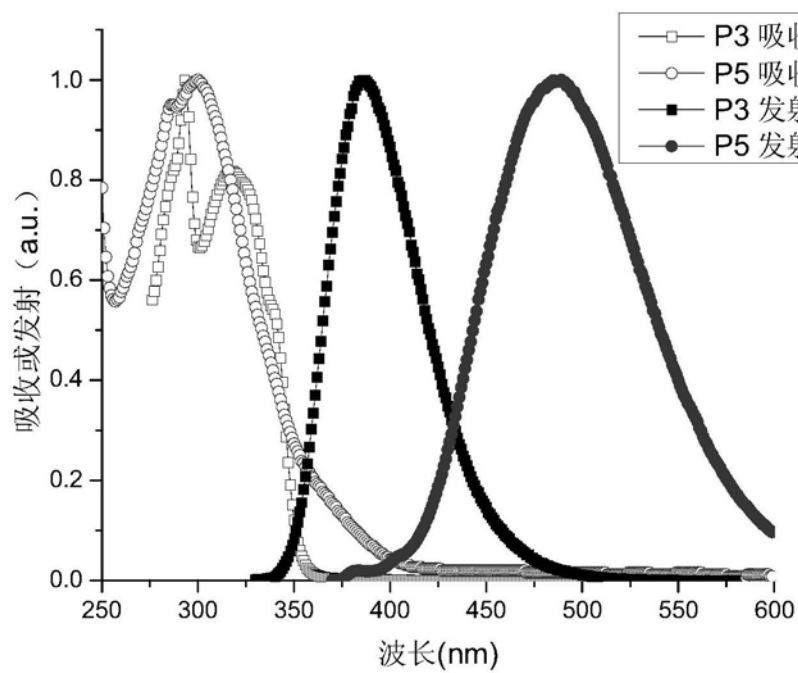


图1

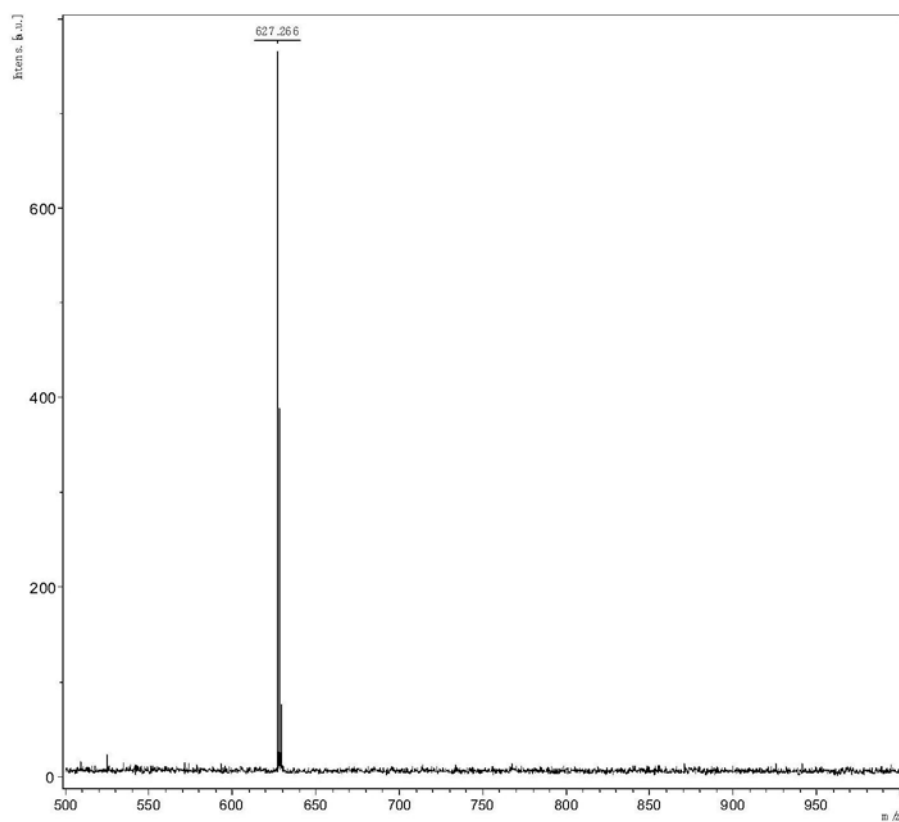


图2

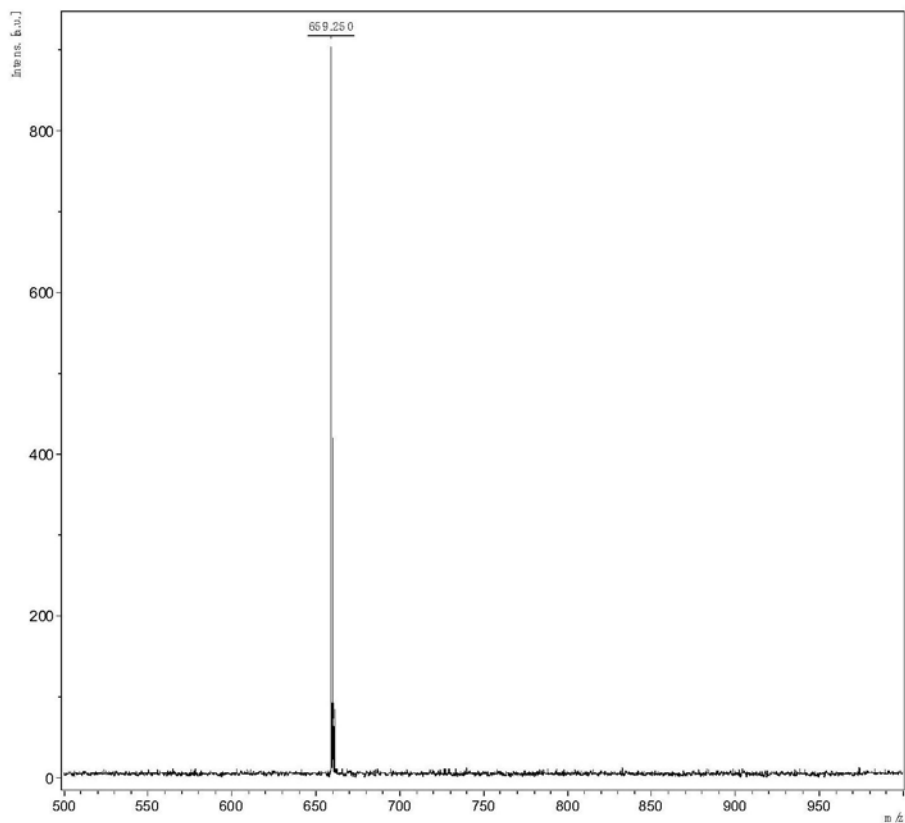


图3

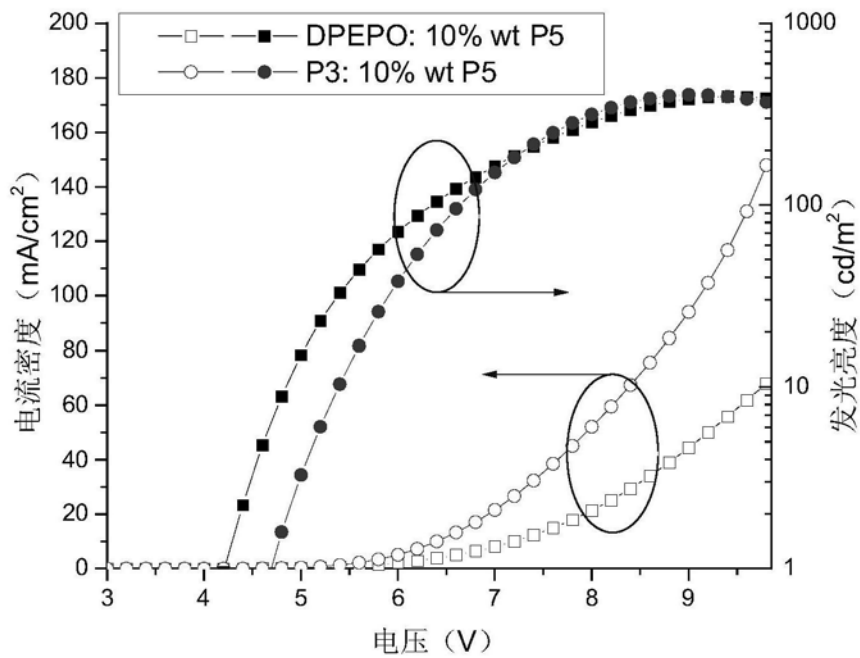


图4

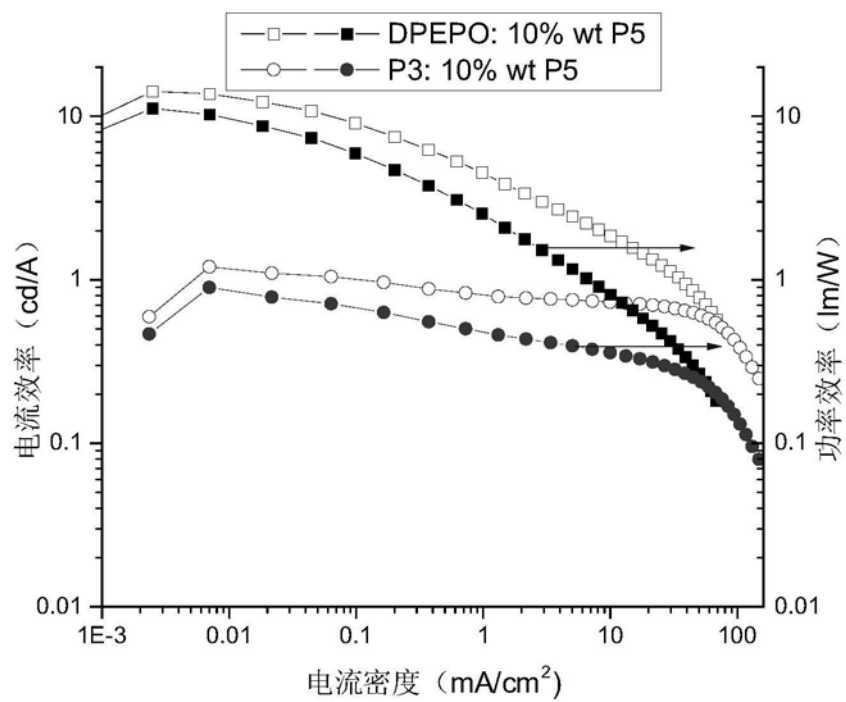


图5

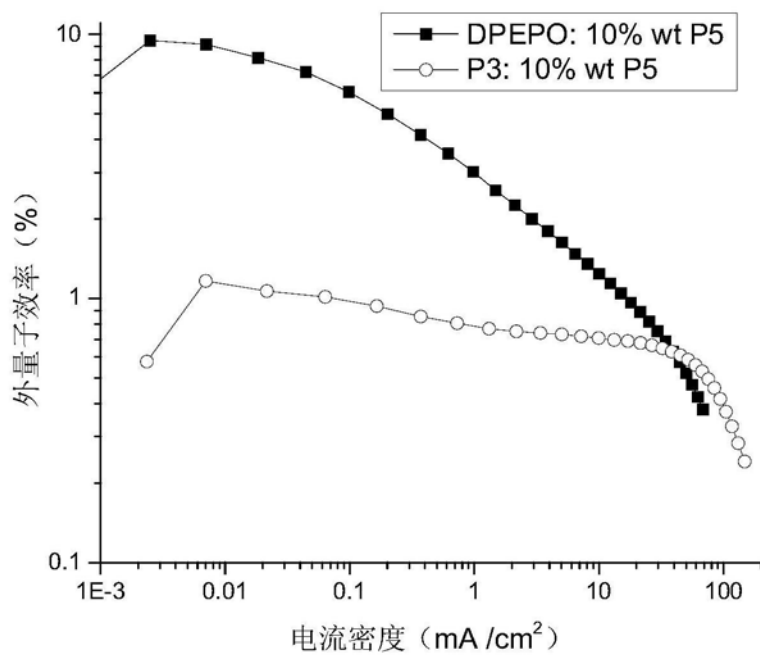


图6

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	CN105176521B	公开(公告)日	2017-08-25
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		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN105176521A		
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。

