



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106867520 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201710110686.3

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2017.02.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106867520 A

US 2011272685 A1,2011.11.10,

CN 106243329 A,2016.12.21,

CN 105001233 A,2015.10.28,

CN 103833727 A,2014.06.04,

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 华南理工大学

Sen Zhao et al.Solution-processable

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

bipolar S,S-dioxide-dibenzothiophene

chromophores for single-layer organic

light-emitting diodes.《New J. Chem.》

.2016,7741--7749.

(72)发明人 应磊 赵森 郭婷 杨伟 彭俊彪
曹镭

Tai-Hsiang Huang et al.Dipolar

Dibenzothiophene S, S-Dioxide Derivatives

Containing Diarylamine: Materials for

Single-Layer Organic Light-Emitting

Devices.《Adv. Mater.》.2006,602-606.

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 495/04(2006.01)

审查员 张慧慧

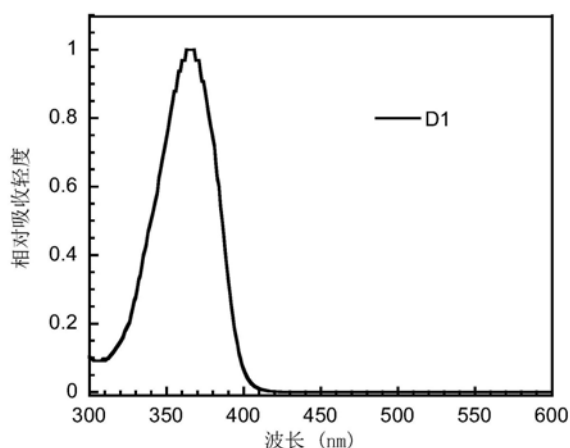
权利要求书3页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

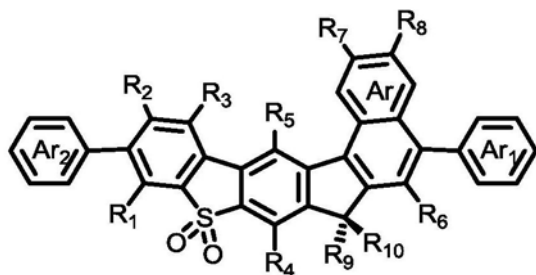
基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元
的双极性小分子发光材料及其制法与应用

(57)摘要

本发明公开了基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料及其制法与应用。本发明将芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体通过Suzuki偶联反应之后,得到所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。本发明的双极性小分子发光材料具有良好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性,同时具有良好的电子和空穴传输性能,可以平衡载流子的注入与传输,使得更多的激子有效地复合,基于该材料的发光层可以避免与空穴/电子传输层界面间的混合现象,从而提高器件的发光效率;基于本发明材料的发光层在制备电致发光器件时不用退火处理,使得制备工艺简单。

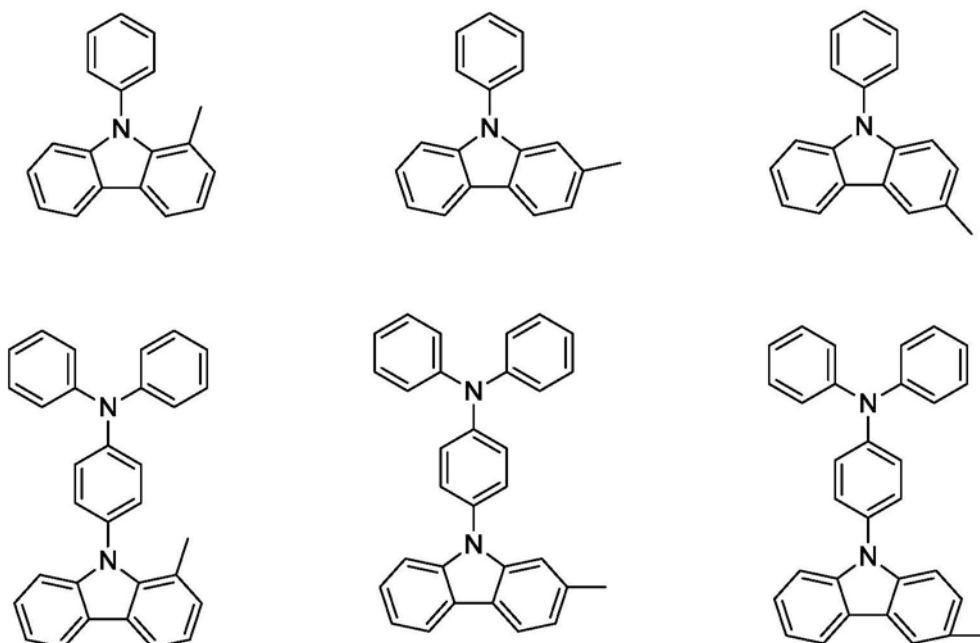


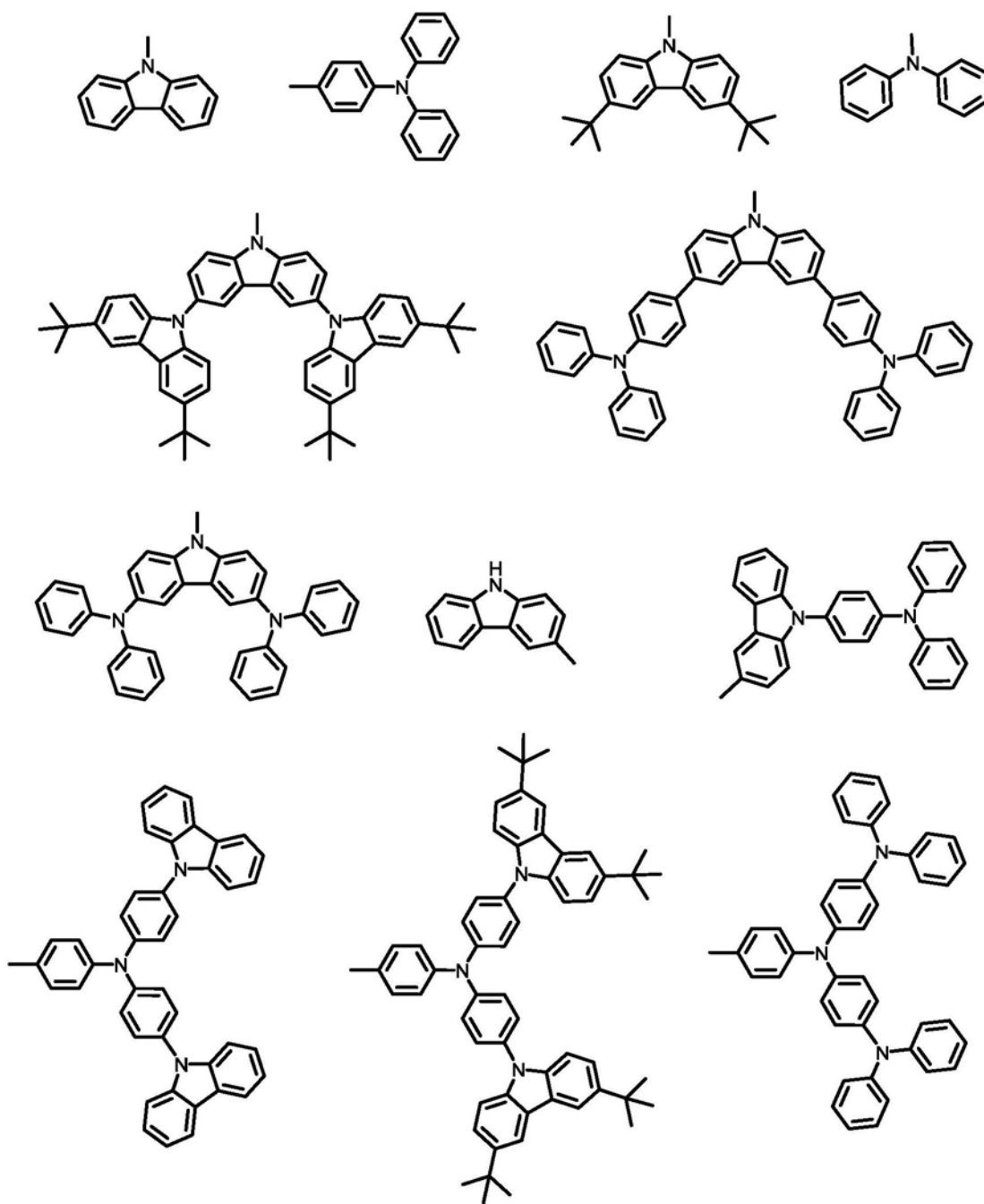
1. 基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料,其特征在于,具有如下结构式:



式中,Ar为芳杂环基团; R_1 - R_{10} 均选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、碳原子数1-20直链烷基、碳原子数1-20烷烃醚基团、碳原子数1-10的烷烃硫醚基团、碳原子数1-20支链烷基、碳原子数1-10环烷基;

Ar_1 和 Ar_2 均为给电子单元, Ar_1 和 Ar_2 均选自如下结构中的任意一种:





2. 制备权利要求1所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

在氩气氛围下,将芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体通过Suzuki偶联反应之后,得到所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。

3. 根据权利要求2所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料的制备方法,其特征在于,所述芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体的摩尔比为1:2~2.1。

4. 根据权利要求2所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料的制备方法,其特征在于,所述Suzuki偶联反应的温度为110~160℃,时间为18~

24小时。

5. 权利要求1所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料在制备发光二极管的发光层中的应用,其特征在于,将所述基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料用有机溶剂溶解,通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜,得到发光二极管的发光层。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述有机溶剂包括氯苯;基于制备的发光层的发光二极管用于制备有机电致发光器件。

基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子 发光材料及其制法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电技术领域,具体涉及一种基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 因具有高效、低电压驱动,易于大面积制备等优点得到人们广泛的关注。OLED的研究始于20世纪50年代,直到1987年美国柯达公司的邓青云博士采用三明治器件结构研制出了OLED器件在10V直流电压驱动下发光亮度可达到 1000cdm^{-2} ,使OLED获得了划时代的发展。

[0003] OLED器件由阴极、阳极和中间的有机层构成,有机层一般包括电子传输层、发光层和空穴传输层,首先电子和空穴分别从阴阳两极注入,并分别在功能层中进行迁移,然后电子和空穴在合适的位置形成激子,激子在一定范围内进行迁移,最后激子发光。

[0004] 为了早日实现有机/高分子电致发光器件的商业化,除了应满足能够实现全色显示、单色纯度高、热化学稳定性好和使用寿命长等要求外,还希望器件具有高的发光效率。目前影响OLED器件效率的主要因素之一是材料本身的电子和空穴传输注入的不平衡。因此,为了获得高效的OLED器件,必须合理调节材料的电子空穴传输与注入的平衡。

[0005] 双极性小分子发光材料,不是聚合物、低聚物、树枝状聚合物,或共混物的分子,特别是小分子中,没有重复结构。小分子的分子量 ≤ 3000 克/摩尔,较优选是 ≤ 2000 克/摩尔,最优选是 ≤ 1500 克/摩尔。近年来,双极性材料因具有平衡的空穴和电子载流子注入和传输,在有机电致发光领域吸引了人们广泛的关注,而且该材料使得器件的结构简化。这种新型的技术不仅在理论研究领域被科学家所青睐,而且正在逐步走向工业化生产,因而开发双极性材料具有实用化价值。

发明内容

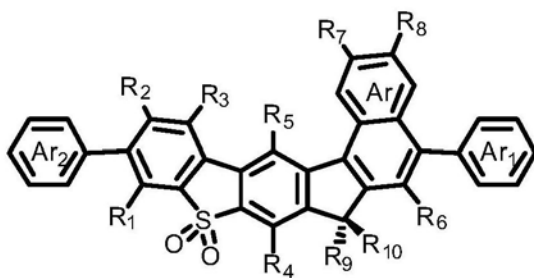
[0006] 本发明的目的在于针对目前有机发光二极管 (OLED) 面临的问题,提供一种基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。该双极性小分子材料具有共轭的结构,可用作发光材料,有利于载流子的注入与传输,且具有较好的溶解性,较高的荧光量子产率,适合于溶液加工和喷墨打印,具有良好的发展前景,可以解决相关的有机电子器件稳定性及器件寿命的问题。

[0007] 本发明的目的还在于提供所述基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料的制备方法。

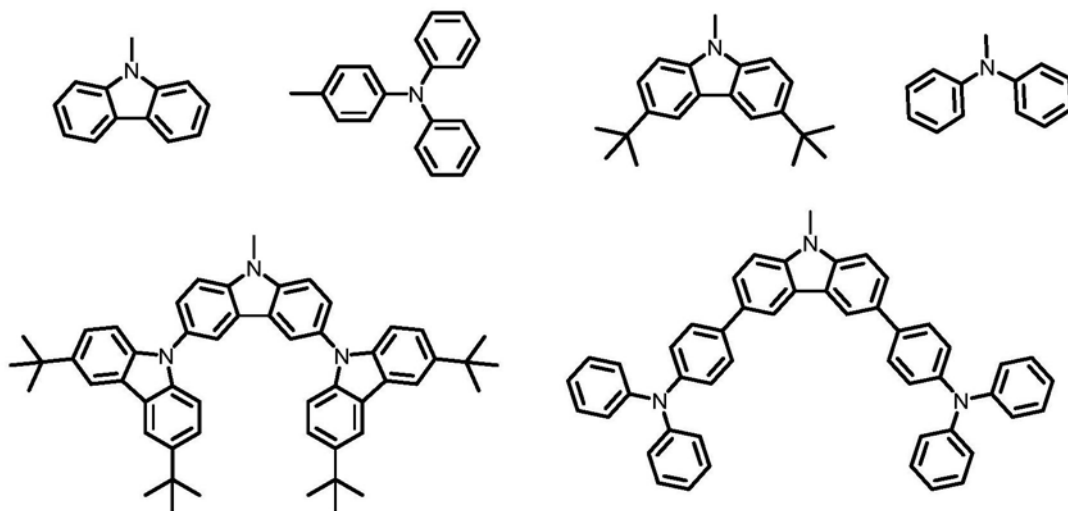
[0008] 本发明的目的还在于提供所述基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料在制备有机发光二极管的发光层中的应用。

[0009] 基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料,具有如下结构式:

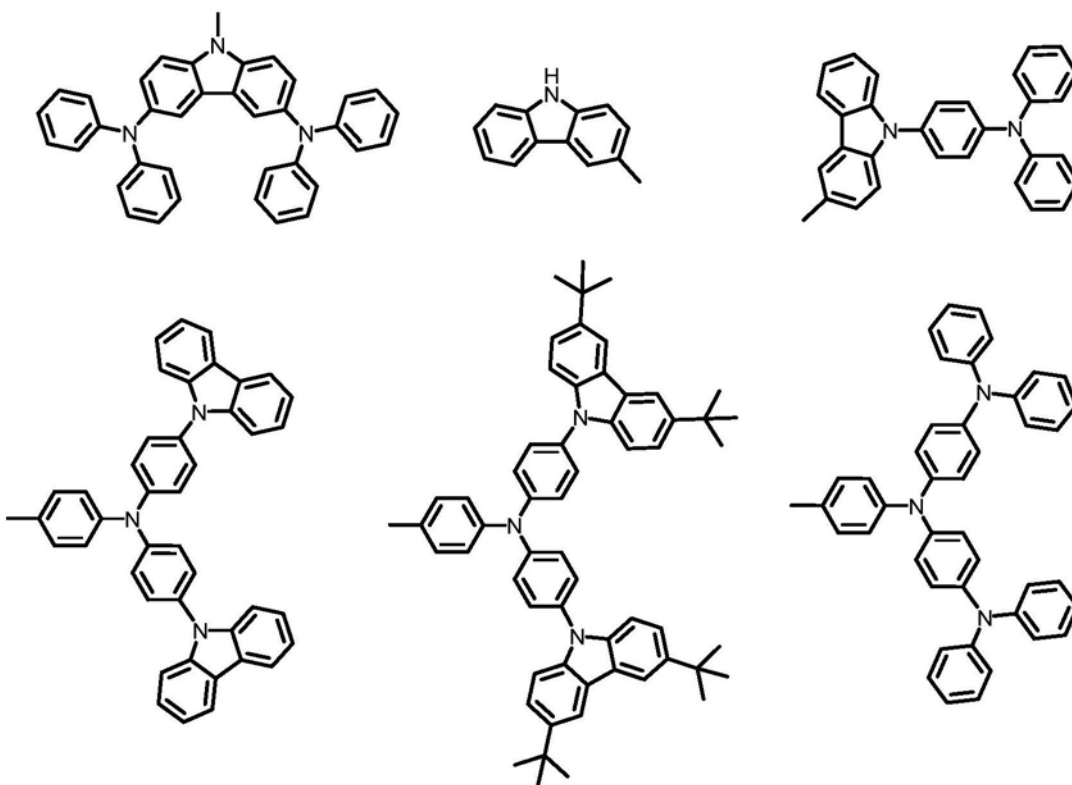
[0010]

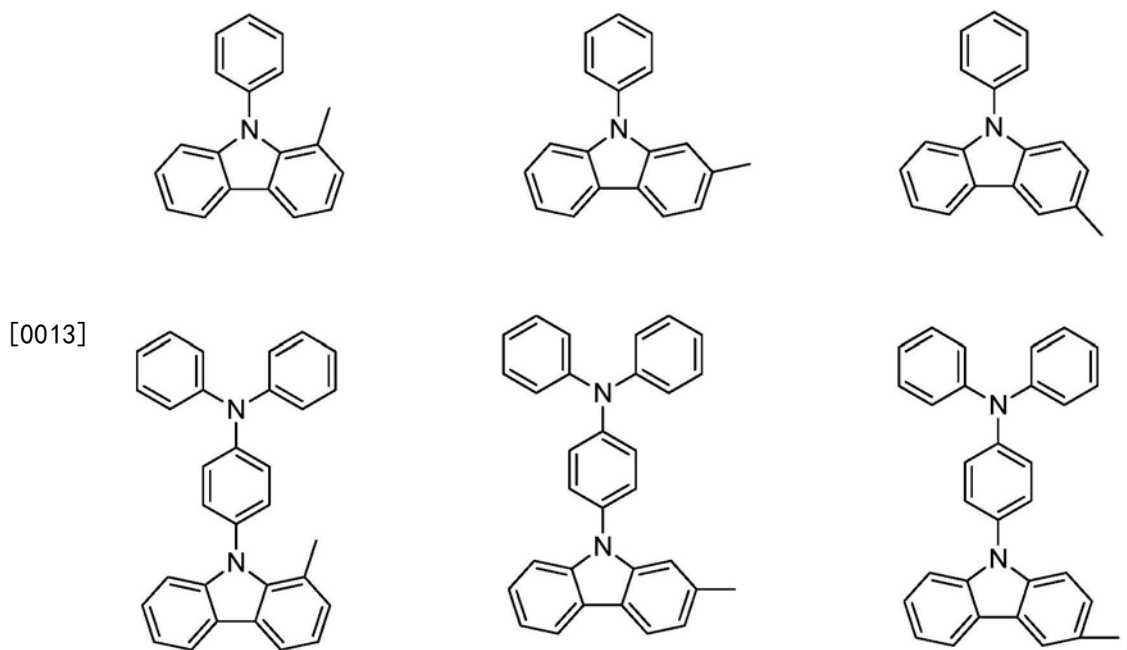


[0011] 式中, Ar为芳杂环基团; R₁-R₁₀均选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、碳原子数1-20直链烷基基、碳原子数1-20烷烃醚基团、碳原子数1-10的烷烃硫醚基团、碳原子数1-20支链烷基基、碳原子数1-10环烷基基; Ar₁和Ar₂均为给电子单元, Ar₁和Ar₂均选自如下结构中的任意一种:



[0012]





[0014] 进一步地,所述 $R_1 \sim R_{10}$ 均选自碳原子数1~20的烷氧基、氨基、碳原子数1~20的烯基、碳原子数1~20的炔基、碳原子数1~10的芳烷基、碳原子数1~10的芳基或碳原子数1~10的杂芳基。

[0015] 制备所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料的方法,包括如下步骤:

[0016] 在氩气氛围下,将芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体通过Suzuki偶联反应之后,得到所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。

[0017] 进一步地,所述芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体的摩尔比为1:2~2.1。

[0018] 进一步地,所述Suzuki偶联反应的温度为110~160℃,时间为18~24小时。

[0019] 所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料在制备发光二极管的发光层中的应用,将所述基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料用有机溶剂溶解,通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜,得到发光二极管的发光层;基于制备的发光层的发光二极管应用于制备有机电子发光器件。

[0020] 所述有机电子发光器件至少包含阴极、阳极及位于阳极与阴极之间的功能层;所述功能层中至少包含一种所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。

[0021] 所述有机电子发光器件包括平板显示器、有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光和有机自旋电子器件的制备;制备的有机电子发光器件的发光波长在300~1000nm之间,优选为350~900nm之间,更优选为400~800nm之间。

[0022] 所述的有机电子发光器件应用于包括显示设备、照明设备、光源或传感器。

[0023] 进一步地,所述有机溶剂包括氯苯。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有一下优点:

[0025] (1) 本发明的双极性小分子发光材料中,共轭的主链结构赋予材料具有丰富的光学和电学等性能,包括光致发光、电致发光、光伏效应、半导体特性、载流子传输特性等;在制备复杂多层光电器件时,可利用共轭聚合物的溶液加工特性,通过喷墨打印、丝网印刷、旋涂等溶液加工工艺,制备基于材料的光电器件;

[0026] (2) 本发明的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料,由于同时具有给体单元和受体单元(芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元为受体单元),具有良好的电子和空穴传输性能,可以平衡载流子的注入与传输,使得更多的空穴和电子有效地复合产生激子,同时基于该材料的发光层可以避免与空穴/电子传输层界面间的混合现象,有利于材料器件效率的提高;

[0027] (3) 本发明的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料具有较好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性,基于该材料的发光层在制备电致发光器件时不用退火处理,使得制备工艺更简单。

附图说明

[0028] 图1为化合物D1薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图;

[0029] 图2为化合物D2薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图;

[0030] 图3为化合物D3薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图;

[0031] 图4为化合物D4薄膜状态下的光致发光光谱图。

具体实施方式

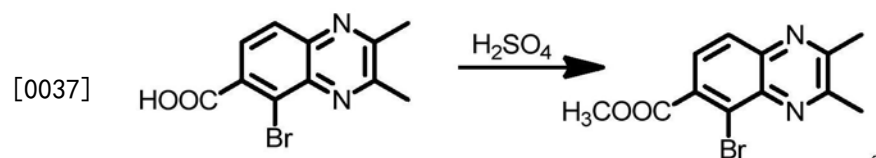
[0032] 下面结合优选实施例对本发明进行说明,但本发明并不局限于下述实施例。应当理解,在本发明构思的引导下,本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例进行的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0033] 具体实施例

[0034] 实施例1

[0035] 1-溴-2-喹啉甲酸甲酯

[0036] 在氩气气氛下,将1-溴-2-喹啉甲酸(10g,39.83mmol)加入两口瓶中,再加入100mL甲醇,然后逐滴加入浓硫酸(39.06mg,398.29 μ mol),加热到110 $^{\circ}$ C,反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1,v/v),产物长时间放置冰箱中得到白色固体,产率85%。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:

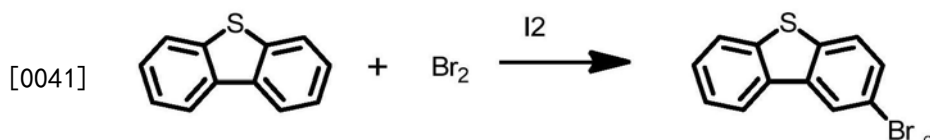


[0038] 实施例2

[0039] 2-溴硫茚的制备

[0040] 在氩气氛围下,将硫茚(20g,108.54mmol)加入到250ml两口瓶中,再加入100ml氯

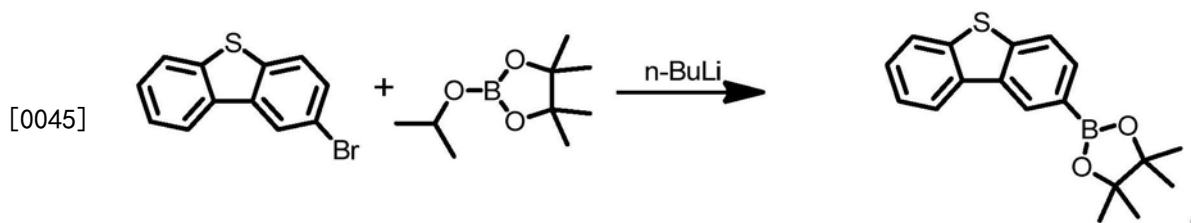
仿进行完全溶解,加入碘单质(275.39mg,1.09mmol),在避光的情况下,逐滴加入液溴(38.16g,108.54mmol),反应液在冰浴下搅拌2小时,然后在室温下搅拌2小时,加入饱和的亚硫酸氢钠淬灭液溴,将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,然后用氯仿重结晶,产率85%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0042] 实施例3

[0043] 2-硼酸酯硫茱

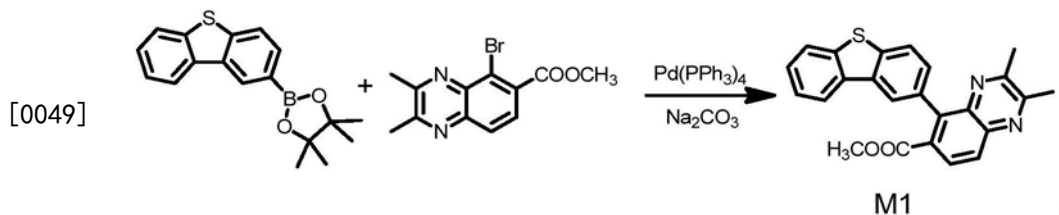
[0044] 在氩气气氛下,将2-溴硫茱(10g,29.24mmol)溶解于180mL精制的四氢呋喃(THF)中,在-78℃下逐渐滴加1.6mol L⁻¹的正丁基锂28mL,反应2小时,然后快速加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧化杂硼烷25mL,在-78℃下继续反应1小时,缓慢升温至室温反应24小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物长时间放置冰箱中得到白色固体,产率70%。¹H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物。其化学反应方程式如下所示:



[0046] 实施例4

[0047] 化合物M1的制备

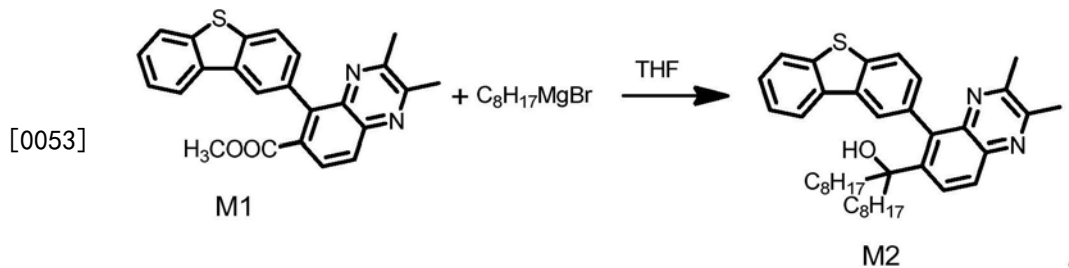
[0048] 在氩气氛围下,将2-硼酸酯硫茱(5g,11.46mmol)和1-溴-2-喹啉甲酸甲酯(7.6g,28.66mmol)加入到两口瓶中,再加入100mL甲苯进行完全溶解,再加入碳酸钠(6.07g,57.32mmol)、四丁基溴化铵(312.01mg,967.86μmol)和四三苯基磷钯(264.93mg,229.26μmol),在110℃下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=7/1,v/v),最终得到白色固体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0050] 实施例5

[0051] 化合物M2的制备

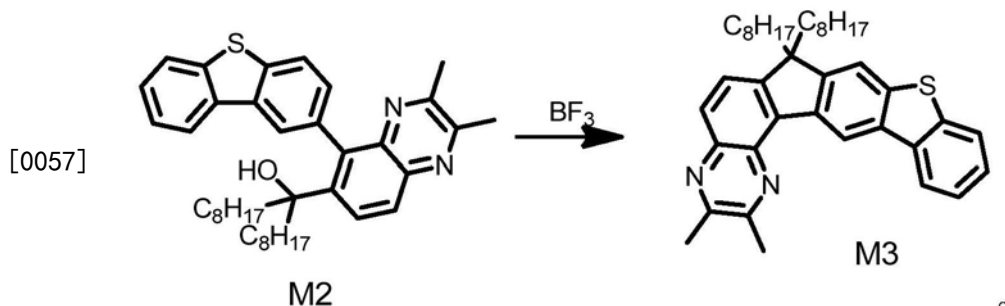
[0052] 在氩气氛围下,将M1 (10g, 18.10mmol) 加入单口瓶中,再加入50ml无水THF直到完全溶解。再将反应液在0℃下反应1h,再逐滴加入正辛基溴化镁 ($C_8H_{17}MgBr$, 16.86g, 77.56mmol), 混合液在室温下反应18h。将水加入到反应液中来淬灭反应,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1, v/v), 产物长时间放置冰箱中得到白色固体,产率80%。 1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0054] 实施例6

[0055] 化合物M3的制备

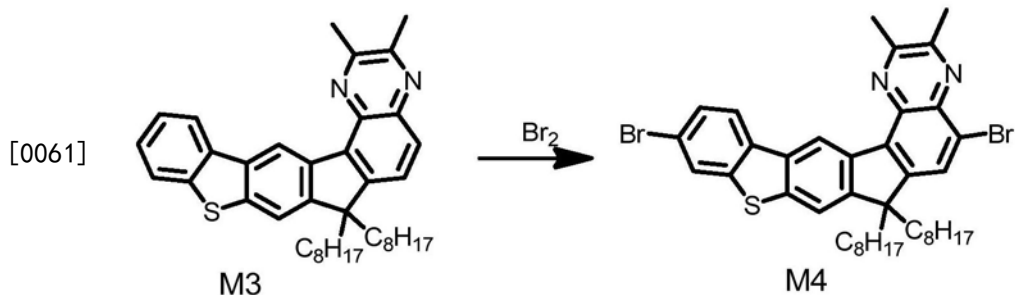
[0056] 在氩气氛围下,将M2 (5g, 5.29mmol) 溶于50ml二氯甲烷中,在室温下逐滴加入三氟化硼乙醚 (439.59mg, 6.48mmol) 溶液,反应18h。用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚), 产物长时间放置冰箱中得到白色固体,产率90%。 1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0058] 实施例7

[0059] 化合物M4的制备

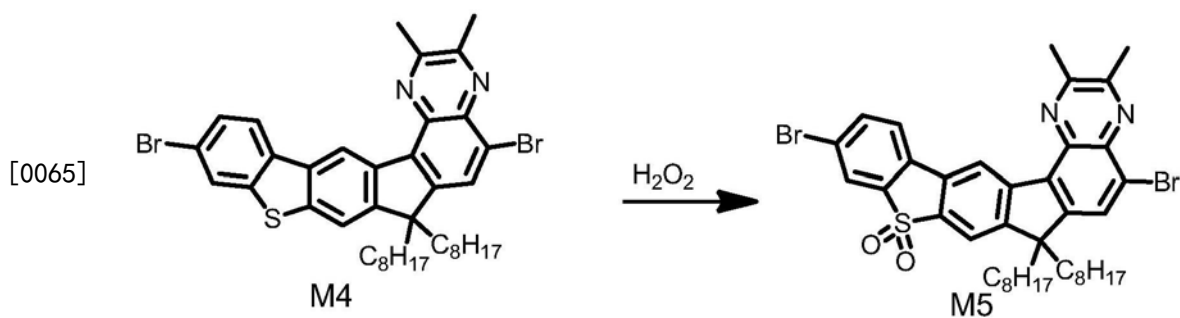
[0060] 在氩气氛围下,将M3 (5g, 5.50mmol) 溶于50mL二氯甲烷中,再加入铁粉 (185.35mg, 3.32mmol), 再逐滴加入液溴 (1.93g, 12.10mmol), 在室温下反应18h。用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚), 产率70%。 1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0062] 实施例8

[0063] 化合物M5的制备

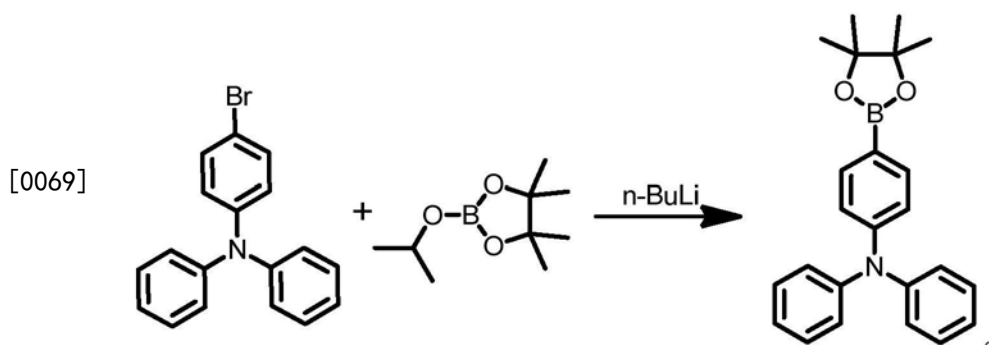
[0064] 在氩气氛围下,将化合物M4 (5g, 6.81mmol) 加入到250ml两口瓶中,加入乙酸进行溶解,再加入双氧水 (H₂O₂, 1.16g, 34.03mmol), 加热到80℃, 反应16小时。用乙酸乙酯萃取, 有机层用食盐水完全洗涤后, 加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后, 用硅胶柱层析提纯 (洗脱剂选择石油醚), 产率75%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物, 其化学反应方程式如下所示:



[0066] 实施例9

[0067] 三苯胺硼酸酯的制备

[0068] 在氩气氛围下,将4-溴三苯胺 (5g, 15.52mmol) 溶解于180mL精制的THF中,在-78℃下逐渐滴加1.6mol L⁻¹的正丁基锂28mL,反应2小时,然后快速加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷25mL,在-78℃下继续反应1小时,缓慢升温至室温反应24小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯 (洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1, v/v), 产物长时间放置冰箱中得到白色固体,产率70%。¹H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物。其化学反应方程式如下所示:

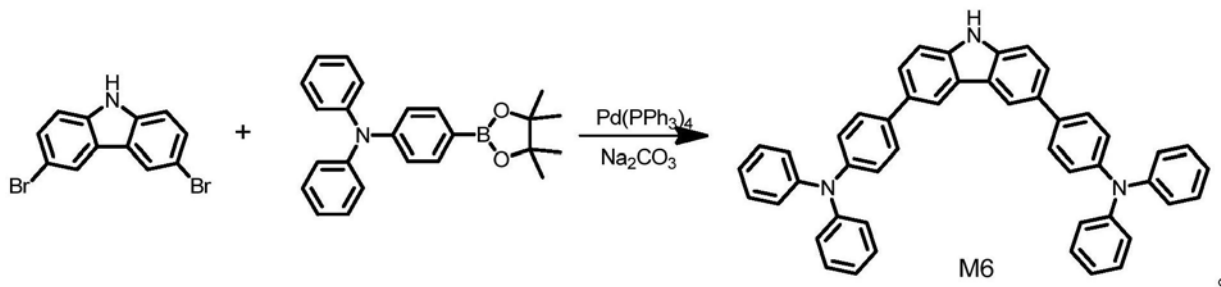


[0070] 实施例10

[0071] 化合物M6的制备

[0072] 在氩气氛围下,将3,6-二溴咔唑(5g,915.38mmol)和三苯胺硼酸酯(17.14g,46.15mmol)加入到两口瓶中,再加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入碳酸钠(8.15g,76.92mmol)、四丁基溴化铵(312.01mg,967.86umol)和四三苯基磷钯(355.56mg,307.69umol),在110℃下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=6/1,v/v),最终得到白色固体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:

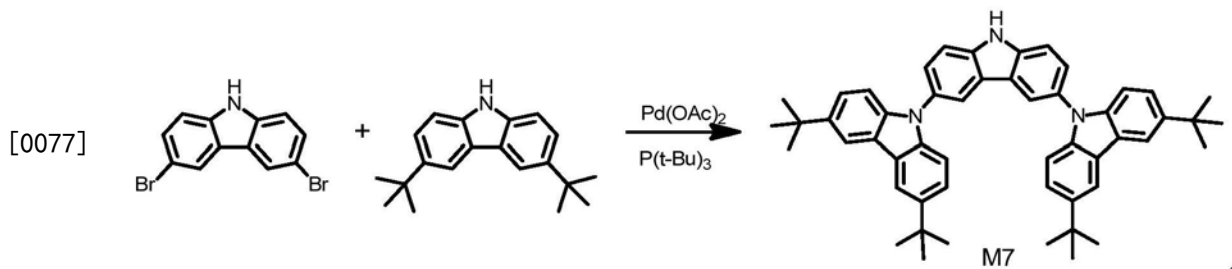
[0073]



[0074] 实施例11

[0075] 化合物M7的制备

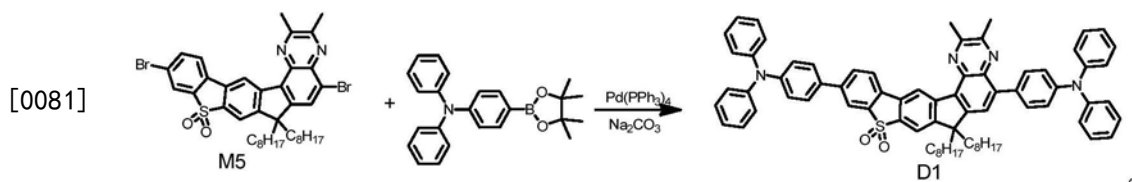
[0076] 在氩气氛围下,将3,6-二溴咔唑(5g,15.38mmol)和3,6-二叔丁基咔唑(12.90g,46.15mmol)加入到100ml两口瓶中,加入甲苯进行完全溶解,再加入醋酸钯(69.08mg,307.69umol)和三叔丁基磷(124.50mg,615.39umol),在110℃下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=4/1,v/v),最终得到白色固体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0078] 实施例12

[0079] 化合物D1的制备

[0080] 在氩气氛围下,将化合物M5(1g,1.3mmol)和三苯胺硼酸酯(968.55mg,2.61mmol)加入到两口瓶中,再加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入碳酸钠(691.20mg,6.52mmol)、四丁基溴化铵(312.01mg,967.86umol)和四三苯基磷钯(75.36mg,65.22umol),在110℃下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=5/1,v/v),最终得到白色固体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:

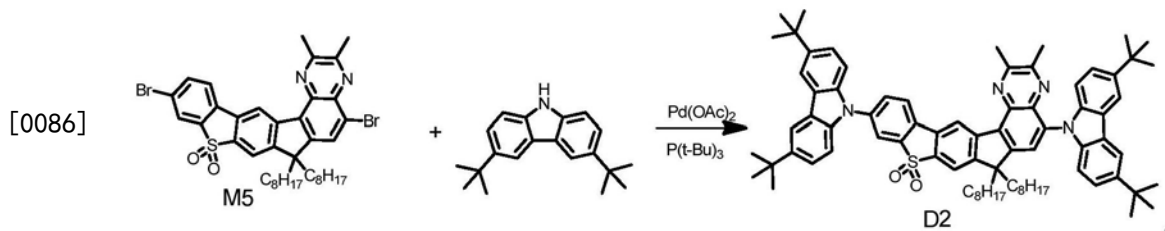


[0082] 化合物D1在薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图如1所示,从图中可以看出,双极性小分子发光材料D1的最大吸收峰位于371nm。

[0083] 实施例13

[0084] 化合物D2的制备

[0085] 在氩气氛围下,将M5 (1g, 1.30mmol) 和3,6-二叔丁基咔唑 (728.92mg, 2.61mmol) 加入到两口瓶中,再加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入醋酸钯 (5.86mg, 26.09 μ mol) 和三叔丁基膦 (10.56mg, 52.17 μ mol), 在110 $^{\circ}$ C下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=6/1, v/v), 最终得到白色固体,产率85%。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:

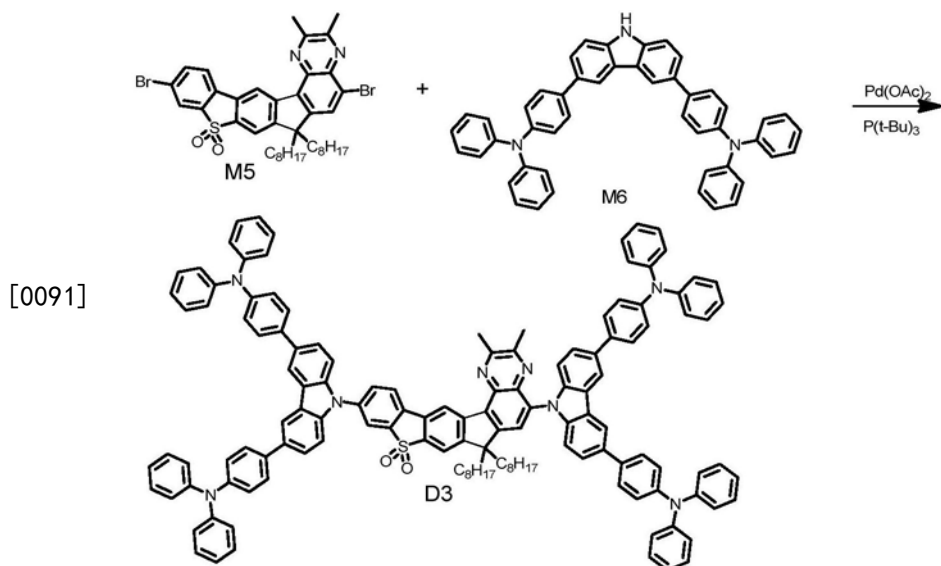


[0087] 化合物D2在薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图如2所示,从图中可以看出,双极性小分子发光材料D2的最大吸收峰位于388nm。

[0088] 实施例14

[0089] 化合物D3的制备

[0090] 在氩气氛围下,将M5 (1g, 1.3mmol) 和M6 (1.98g, 2.73mmol) 加入到两口瓶中,再加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入醋酸钯 (5.86mg, 26.09 μ mol) 和三叔丁基膦 (10.56mg, 52.17 μ mol), 在110 $^{\circ}$ C下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=6/1, v/v), 最终得到白色固体,产率80%。 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:

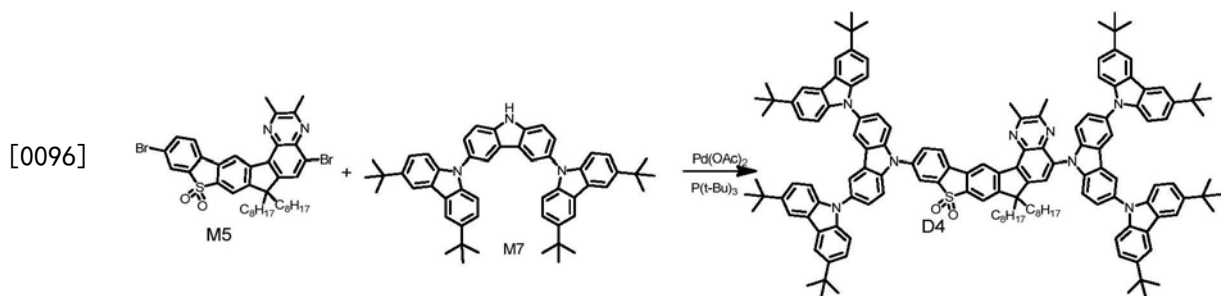


[0092] 化合物D3在薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱图如3所示,从图中可以看出,双极性小分子发光材料D3的吸收峰位于309nm和378nm。

[0093] 实施例15

[0094] 化合物D4的制备

[0095] 在氩气氛围下,将M5 (1g, 1.3mmol) 和M7 (1.68g, 2.73mmol) 加入到两口瓶中,再加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入醋酸钯 (5.86mg, 26.09umol) 和三叔丁基膦 (10.56mg, 52.17umol), 在110℃下反应18h。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=6/1, v/v), 最终得到白色固体,产率80%。¹H NMR、¹³CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,其化学反应方程式如下所示:



[0097] 化合物D4在薄膜状态下的光致发光光谱图如4所示,从图中可以看出,双极性小分子发光材料D4的最大发射峰位于428nm。

[0098] 实施例16

[0099] 基于双极性小分子发光材料的电致发光器件的制备

[0100] 在预先做好的氧化铟锡(ITO)玻璃上,其方块电阻为20Ω/□,先依次用丙酮,洗涤剂,去离子水和异丙醇超声清洗,等离子处理10分钟。在ITO上旋涂参杂有聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(质量比PEDOT:PSS=1:1)膜,厚度为150nm;PEDOT:PSS膜在真空烘箱里80℃下干燥8小时。随后分别将双极性小分子发光材料D1、D2、D3和D4的氯苯溶液(1wt%)旋涂在PEDOT:PSS膜的表面,厚度为80nm,作为发光层;最后在发光层上依次蒸镀一薄层CsF(1.5nm)和120nm厚的金属Al层。

[0101] 基于化合物D1~D4的电致发光器件的光电性能指标测试结果如表1所示。

[0102] 表1 基于化合物D1~D4的电致发光器件的光电性能指标

[0103]

化合物	100cd/m ²		最大效率 (cd/A)	最大亮度 (cd/m ²)	启亮电压 (v)
	亮度	流明效率			
	(cd/m ²)	(cd/A)			
D1	2470	0.55	0.97	3500	3.5
D2	1530	1.06	1.57	2270	4.4
D3	692	0.67	1.04	850	4.3
D4	1523	1.45	1.70	2345	4.1

[0104] 从表1可以看出,基于化合物D1,D2,D3和D4的发光层的器件结构为:ITO/PEDOT/EML/CsF/Al的电致发光器件,其最大流明效率依次为:0.97cd/A,1.57cd/A,1.04cd/A和1.70cd/A。

[0105] 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,其它任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变。

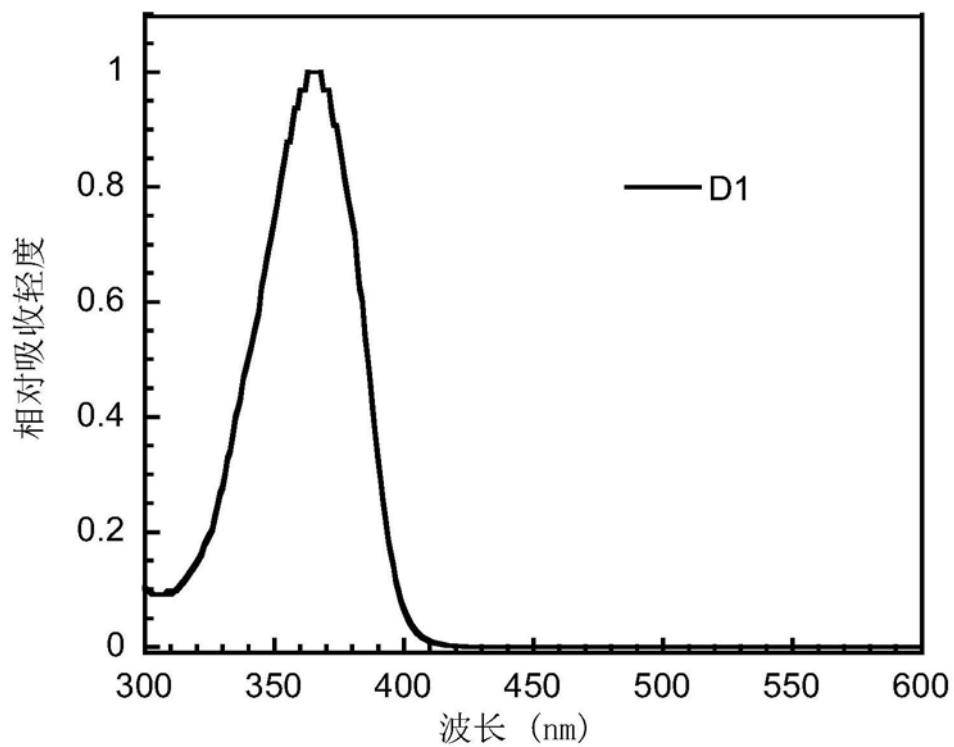


图1

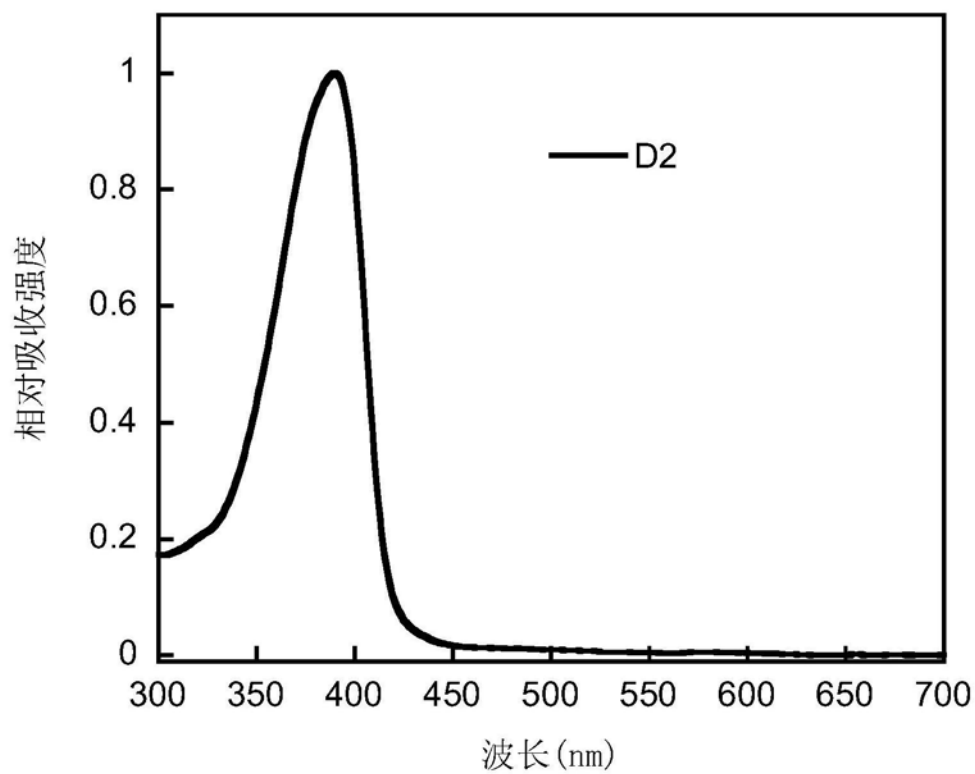


图2

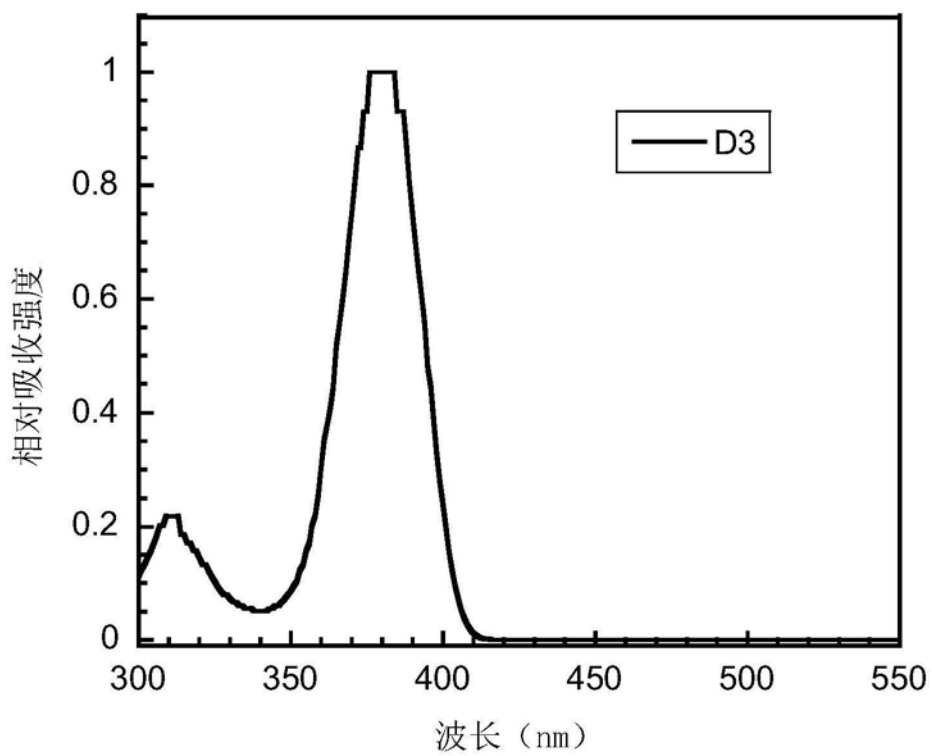


图3

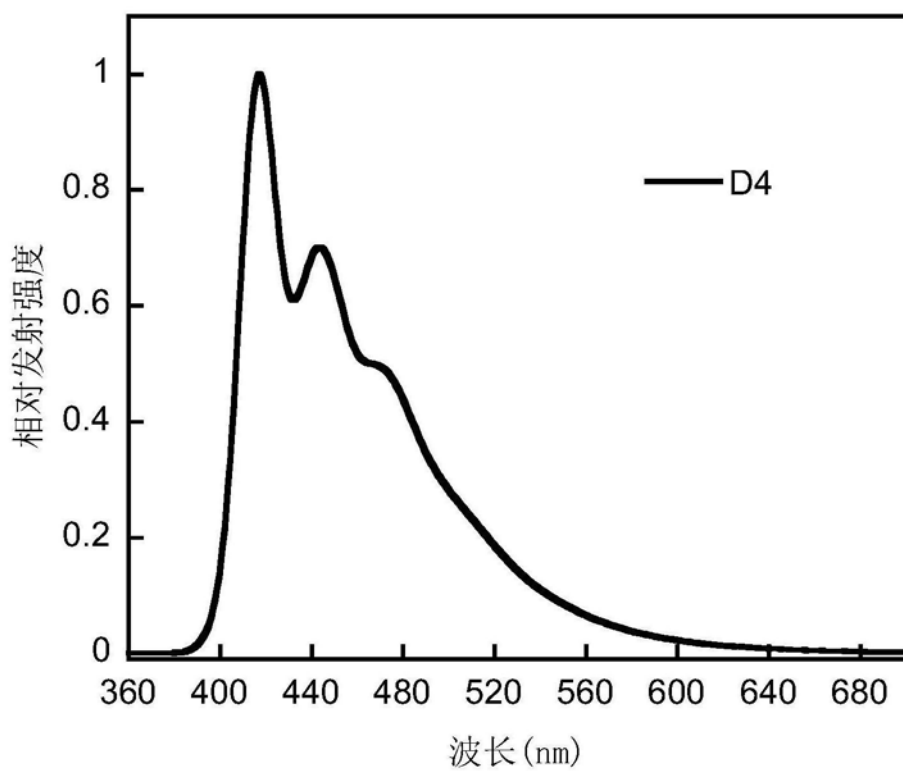


图4

专利名称(译)	基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料及其制法与应用		
公开(公告)号	CN106867520B	公开(公告)日	2019-06-18
申请号	CN201710110686.3	申请日	2017-02-28
[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	应磊 赵森 郭婷 杨伟 彭俊彪 曹镛		
发明人	应磊 赵森 郭婷 杨伟 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 H01L51/54		
CPC分类号	C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/0072		
代理人(译)	何淑珍		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN106867520A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料及其制法与应用。本发明将芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单体与含Ar结构的硼酸酯单体通过Suzuki偶联反应之后，得到所述的基于芳杂环并-2-S,S-二氧二苯并噻吩单元的双极性小分子发光材料。本发明的双极性小分子发光材料具有良好的溶解性、成膜性和薄膜形态稳定性，同时具有良好的电子和空穴传输性能，可以平衡载流子的注入与传输，使得更多的激子有效地复合，基于该材料的发光层可以避免与空穴/电子传输层界面间的混合现象，从而提高器件的发光效率；基于本发明材料的发光层在制备电致发光器件时不用退火处理，使得制备工艺简单。

