



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105038764 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510339101. 6

C07D 413/14(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 17

C07D 417/14(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

(72) 发明人 许炳佳 穆英啸 毛竹 谢宗良

池振国 张艺 许家瑞 金崇君

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有

限公司 44100

代理人 周端仪

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 413/12(2006. 01)

C07D 265/38(2006. 01)

C07D 417/12(2006. 01)

C07D 487/04(2006. 01)

权利要求书3页 说明书18页 附图1页

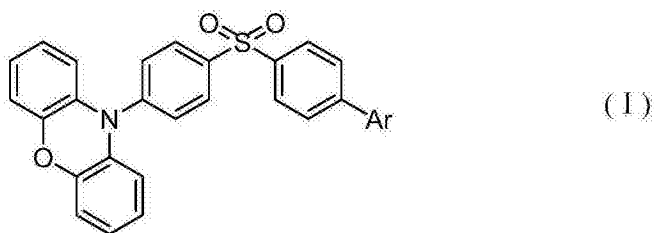
(54) 发明名称

基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料及其合成方法和应用

(57) 摘要

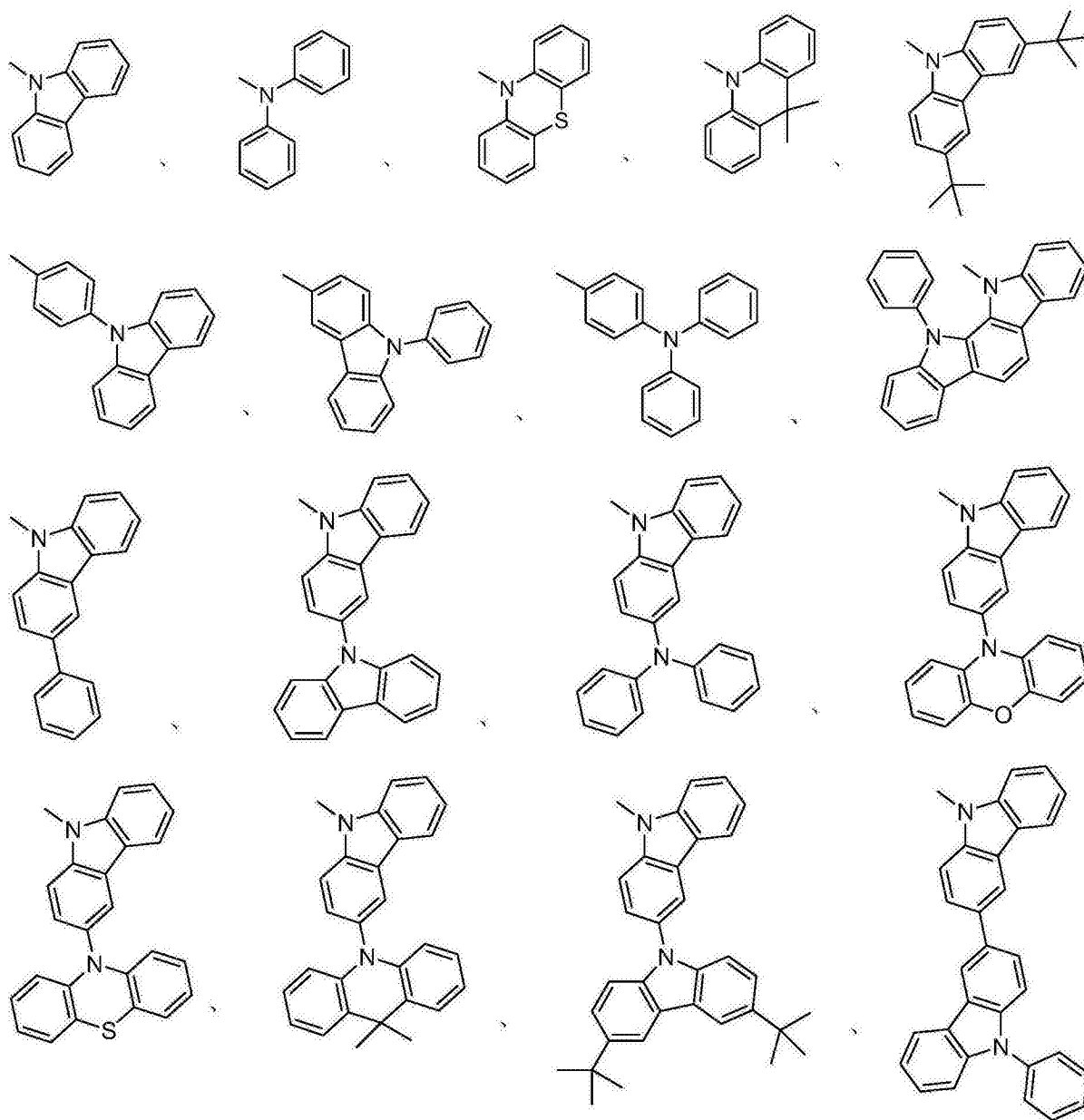
本发明公开了一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料及其合成方法和应用,其核心结构为二苯砜单元和吩噻嗪基团,还含有除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。本发明材料的合成方法和纯化工艺简单,并可通过连接不同基团调节终产物的热性能和发光性能等,所得发光材料同时具有热激活延迟荧光和聚集诱导发光性质,其热稳定性好、玻璃化转变温度较高、发光性能优异。以本发明发光材料为发光层制备的非掺杂 OLED 器件发光亮度高、稳定性好,从而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

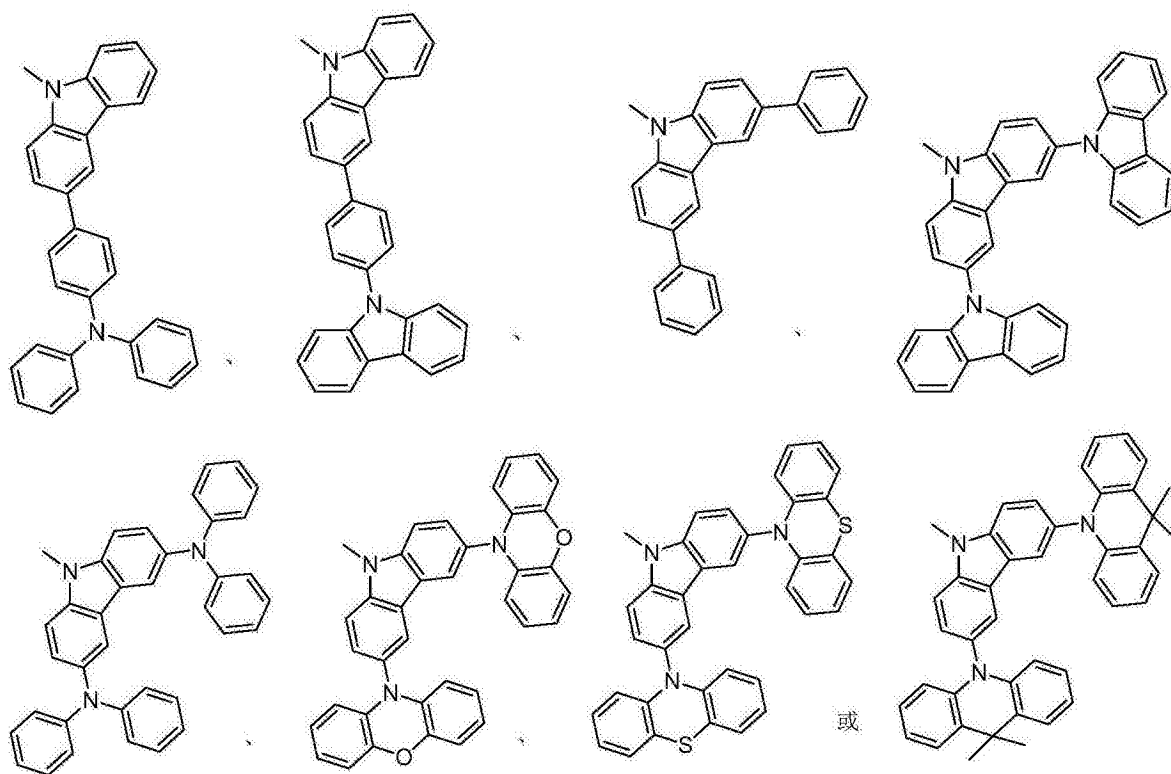
1. 一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料, 其结构式如 (I) 所示:



其核心结构为吩噻嗪取代的二苯砜, 其中, Ar 为除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。

2. 根据权利要求 1 所述的基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料, 其特征在于: 所述 Ar 基团选自以下结构:



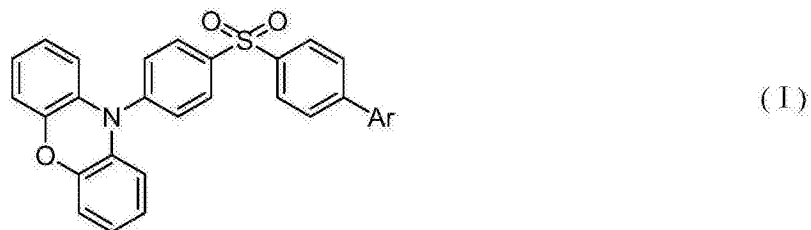


3. 权利要求 1 或 2 所述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法, 包括以下步骤:

(1) 把氟苯通过傅-克反应连接到 4-碘苯磺酰上, 得到第一中间体 1-(4-氟苯磺酰基)-4-碘苯;

(2) 把吩噻嗪通过偶联反应连接到步骤 (1) 制备得到的第一中间体上, 得到第二中间体;

(3) 把苯硼酸、咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻酮、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或 N-苯基咔唑-3-硼酸中的一种通过偶联反应连接到别的咔唑上, 得到第三中间体, 取步骤 (2) 制备的第二中间体和第三中间体反应得到终产物; 或者, 取步骤 (2) 制备的第二中间体和咔唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、11-苯基吡啶并 [2,3-a] 咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸、N-苯基咔唑-3-硼酸反应得到终产物; 所述终产物结构通式如 (I) 所示:



其中, Ar 为除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。

4. 根据权利要求 3 所述的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法, 其特征在于: 所述合成第二中间体的偶联反应由以下方法实现: 在叔丁醇钾作用下利用所述第一中间体与吩噻嗪进行反应, 合成得到第二中间体。

5. 根据权利要求 3 所述的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法, 其特征

在于：所述合成第三中间体的偶联反应由以下方法实现：提供 3-溴咔唑、3,6-二溴咔唑、对甲基苯磺酰氯、苯硼酸、咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噁嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或 N-苯基咔唑-3-硼酸，先将 3-溴咔唑或 3,6-二溴咔唑与对甲基苯磺酰氯反应，得到第四中间体：对甲苯磺酰基保护的单溴或双溴代咔唑，然后在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第四中间体与咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噁嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、苯硼酸、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或 N-苯基咔唑-3-硼酸进行 Ulmann 或 Suzuki 偶联反应，再在强碱性条件下水解脱去对甲苯磺酰基，合成得到相应的第三中间体。

6. 根据权利要求 3 所述的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法，其特征在于：所述合成终产物的偶联反应由以下方法实现：在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第二中间体与咔唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、11-苯基吲哚并[2,3-a]咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸、N-苯基咔唑-3-硼酸或所述第三中间体进行 Ulmann 或 Suzuki 偶联反应，得到终产物。

7. 权利要求 1 或 2 所述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料应用于非掺杂 OLED 器件的制备。

8. 一种非掺杂 OLED 器件，包括：基板、形成于基板上的透明导电层、形成于透明导电层上的空穴传输层、形成于空穴传输层上的发光层、形成于发光层上的电子传输层及形成于电子传输层上的金属层，其特征在于：所述发光层为权利要求 1 或 2 所述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料制成。

基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料及其合成方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及热激活延迟荧光材料领域,特别涉及一种具有不对称分子结构的聚集诱导发光(AIE)性质的热激活延迟荧光(TADF)材料、其合成方法及使用该具有AIE性质的不对称型TADF材料的非掺杂OLED器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)由于具有驱动电压低、响应速度快、色彩丰富、视角宽、可挠曲等诸多优点而受到了科学界和产业界的高度重视,并被誉为继液晶显示后的新一代显示技术,具有巨大的潜在应用。

[0003] 然而,目前OLED技术在发展过程中却遇到了不少难题,譬如器件的发光效率、使用寿命以及工业化生产所需的制备工艺等均难以达到实用化要求,导致期待中的大面积OLED显示器至今不能进入工业规模应用,尚无法取代液晶显示器在市场上的主导地位。总的来讲,OLED器件的发光效率和使用寿命等主要取决于所用的发光材料的发光效率和稳定性。利用三线态发光的磷光材料具有高的发光效率,但是目前大多数的磷光材料都是基于Ir和Pt等贵金属离子所形成的配合物,其高昂的价格使得器件的生产成本大幅度上涨,而且由于金属配合物特殊的电子结构特征,导致其蓝光材料无法达到使用要求;此外,其生产过程还存在由重金属离子所导致的环境污染的隐患。

[0004] 近来,纯有机热激活延迟荧光(TADF)材料的出现同时弥补了磷光 and 传统荧光材料的不足。该类材料不仅发光颜色可调、制备工艺简单,还具有可媲美磷光材料的发光效率。纵观文献报道,目前大多数的TADF发光材料在稀溶液状态下都具有较高的发光量子产率,发光很强,但在固体状态其发光则往往变得很弱甚至不发光,这是由于聚集导致了发光的猝灭(ACQ)。在实际应用中OLED发光材料必须在固体薄膜状态下使用,而随着TADF材料固体薄膜的形成,聚集发光猝灭效应却往往使之失去实用意义。

[0005] 目前绝大多数TADF发光材料均采用物理掺杂的方法进行OLED器件制备以降低发光材料的浓度,解决聚集发光猝灭问题。这种掺杂的方法缺点较多,例如在真空蒸镀过程中主客体之间的配比很难控制;主客体之间存在相分离问题;加工工艺复杂等。倘若存在越是聚集发光越强、发光量子产率越高的材料,那就有可能解决TADF材料聚集荧光猝灭这个难题。而聚集诱导发光(AIE)则为其提供了一个很好的途径。自从2001年唐本忠等报道硅杂环戊二烯(Silole)衍生物具有AIE性质以来,AIE便引起了人们的高度重视。由于AIE材料在固体状态的发光效率要远远高于溶液状态,故而能克服发光材料的ACQ效应。

[0006] 因此,把AIE性质和TADF性质相结合,开发出具有AIE性质的TADF材料,将能解决TADF材料的ACQ问题,有望制备出成本低效率高的非掺杂OLED。

发明内容

[0007] 本发明旨在提供一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发

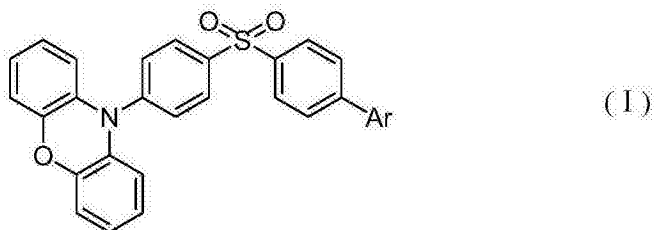
光材料,利用其聚集诱导发光性质克服热激活延迟荧光材料的 ACQ 效应,从而使材料在固体状态下具有优异的发光性能。

[0008] 本发明的另一个目的在于提供上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法,其工艺简单,纯化容易,产率高,并可通过引入不同基团调节终产物的热性能和发光性能等。

[0009] 本发明的第三个目的在于提供一种应用有上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的非掺杂 OLED 器件,其发光层的发光亮度高、稳定性好,使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0010] 本发明的目的是这样实现的:一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料,其结构式如(I)所示:

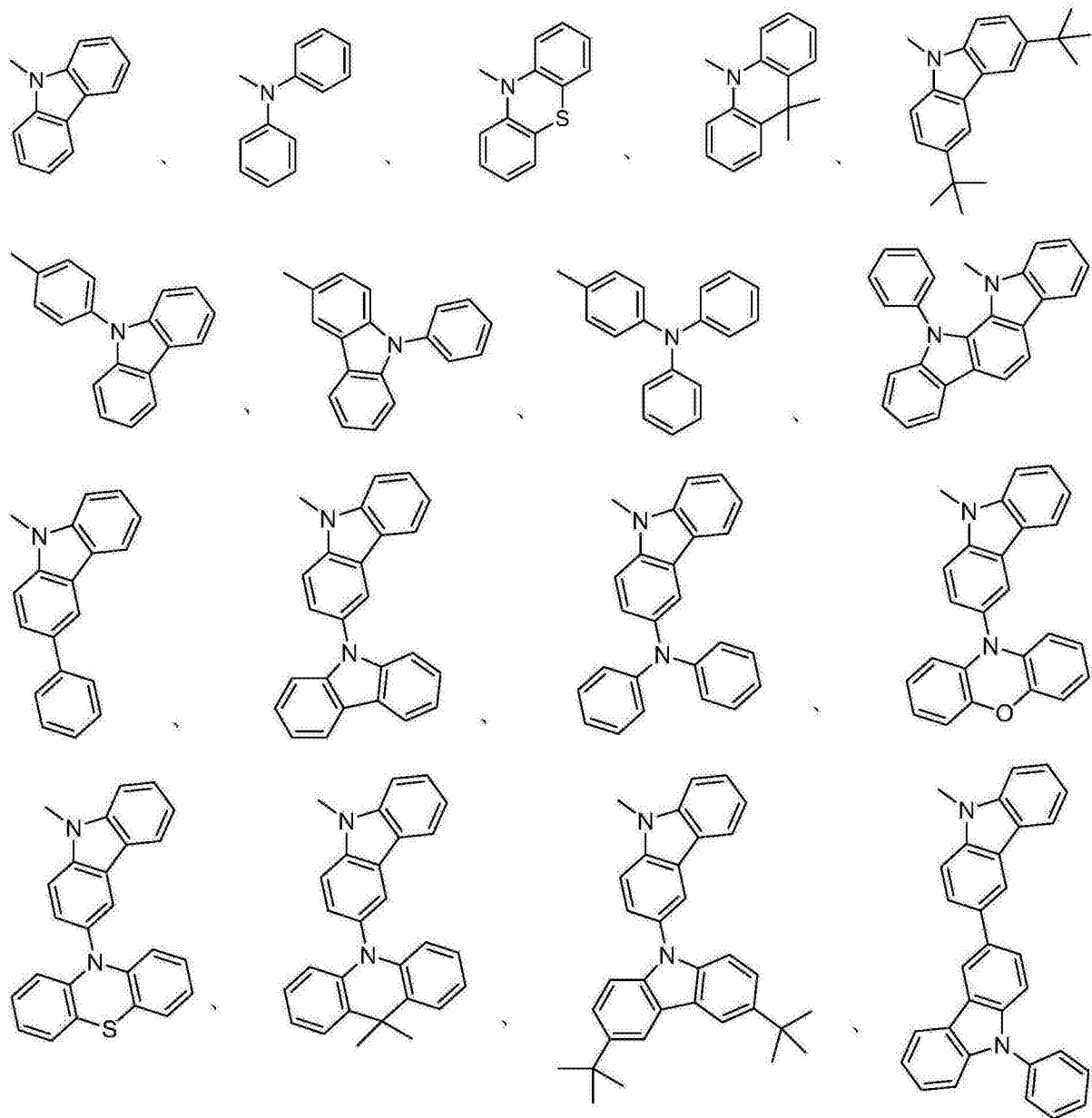
[0011]



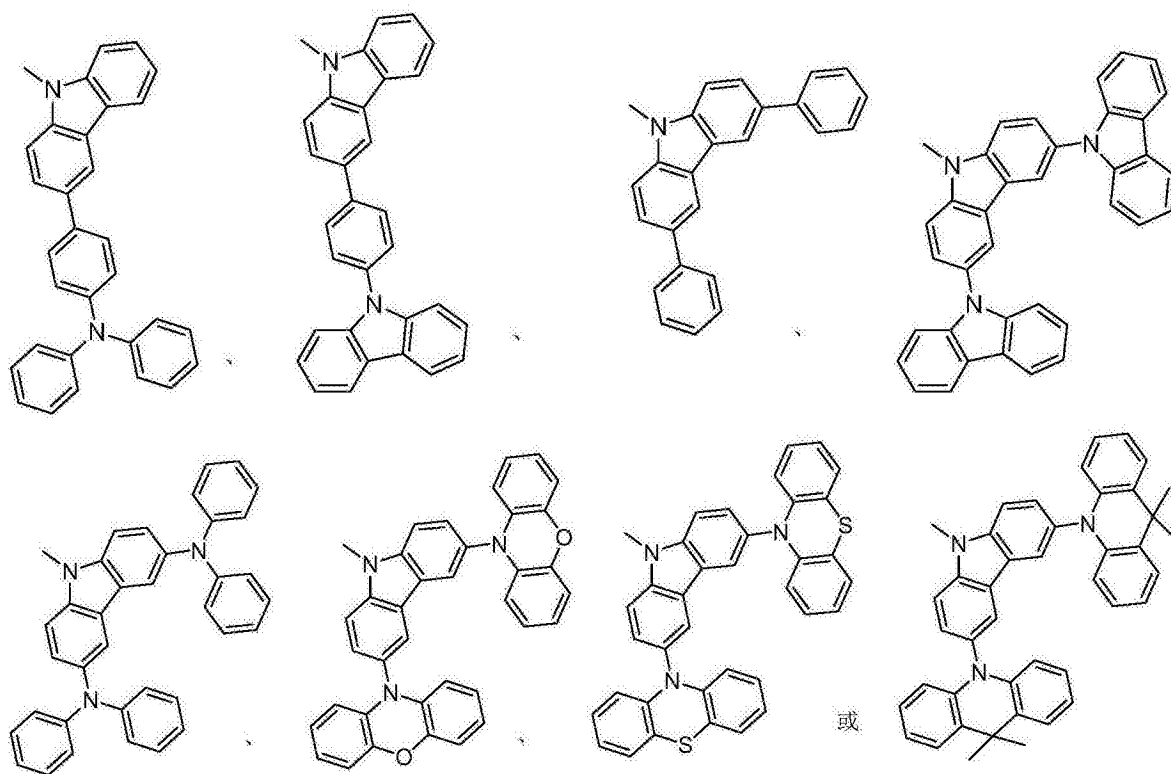
[0012] 其核心结构为吩噻嗪取代的二苯砜,其中,Ar 为除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。

[0013] 所述 Ar 基团选自以下结构:

[0014]



[0015]



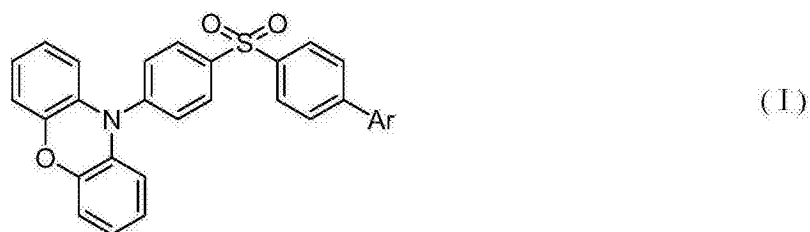
[0016] 上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的合成方法,包括以下步骤:

[0017] (1) 把氟苯通过傅-克反应连接到 4-碘苯磺酰基上,得到第一中间体 1-(4-氟苯磺酰基)-4-碘苯;

[0018] (2) 把吩噻嗪通过偶联反应连接到步骤(1)制备得到的第一中间体上,得到第二中间体;

[0019] (3) 把苯硼酸、咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或 N-苯基咔唑-3-硼酸中的一种通过偶联反应连接到别的咔唑上,得到第三中间体,取步骤(2)制备的第二中间体和第三中间体反应得到终产物;或者,取步骤(2)制备的第二中间体和咔唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、11-苯基吲哚并[2,3-a]咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸、N-苯基咔唑-3-硼酸反应得到终产物;所述终产物结构通式如(I)所示:

[0020]



[0021] 其中,Ar 为除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。

[0022] 所述合成第二中间体的偶联反应由以下方法实现:在叔丁醇钾作用下利用所述第一中间体与吩噻嗪进行反应,合成得到第二中间体。

[0023] 所述合成第三中间体的偶联反应由以下方法实现:提供 3-溴咔唑、3,6-二溴咔唑、对甲基苯磺酰氯、苯硼酸、咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、

唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或N-苯基咔唑-3-硼酸,先将3-溴咔唑或3,6-二溴咔唑与对甲基苯磺酰氯反应,得到第四中间体:对甲苯磺酰基保护的单溴或双溴代咔唑,然后在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第四中间体与咔唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、苯硼酸、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸或N-苯基咔唑-3-硼酸进行Ulmann或Suzuki偶联反应,再在强碱性条件下水解脱去对甲苯磺酰基,合成得到相应的第三中间体。

[0024] 所述合成终产物的偶联反应由以下方法实现:在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第二中间体与咔唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基咔唑、11-苯基吲哚并[2,3-a]咔唑、硼酸三苯胺、4-(9-咔唑基)苯硼酸、N-苯基咔唑-3-硼酸或所述第三中间体进行Ulmann或Suzuki偶联反应,得到终产物。

[0025] 应用上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的非掺杂OLED器件,包括:基板、形成于基板上的透明导电层、形成于透明导电层上的空穴传输层、形成于空穴传输层上的发光层、形成于发光层上的电子传输层及形成于电子传输层上的金属层,所述发光层为上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料。

[0026] 本发明的有益效果:本发明的热激活延迟荧光材料具有聚集诱导发光性质,因克服了传统热激活延迟荧光材料的ACQ效应故能获得优异的发光性能,该种材料还具有较高的热分解温度和玻璃化转变温度;其合成方法和纯化工艺简单,产率高,并可通过连接不同基团调节终产物的热性能和发光性能等;本发明使用上述热激活延迟聚集诱导发光材料所制备的非掺杂OLED器件,其发光层的发光亮度高和稳定性好,从而使得OLED器件的发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0027] 为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容,请参阅以下有关本发明的详细说明与附图,但附图仅提供参考与说明用,并非用于对本发明加以限制。

附图说明

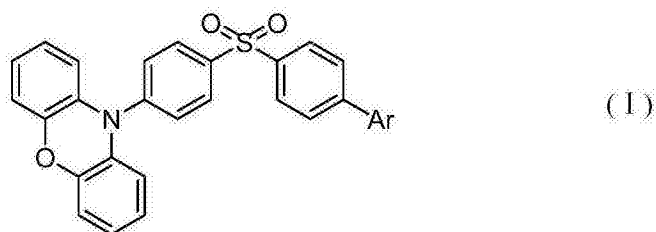
[0028] 图1为本发明应用不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的非掺杂OLED器件的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

[0030] 本发明提供一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料,其结构式如(I)所示:

[0031]

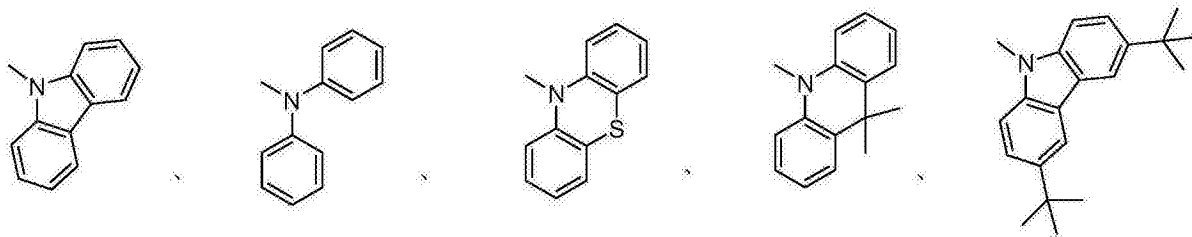


[0032] 其核心结构为吩噻嗪取代的二苯砜,其中,Ar为除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基

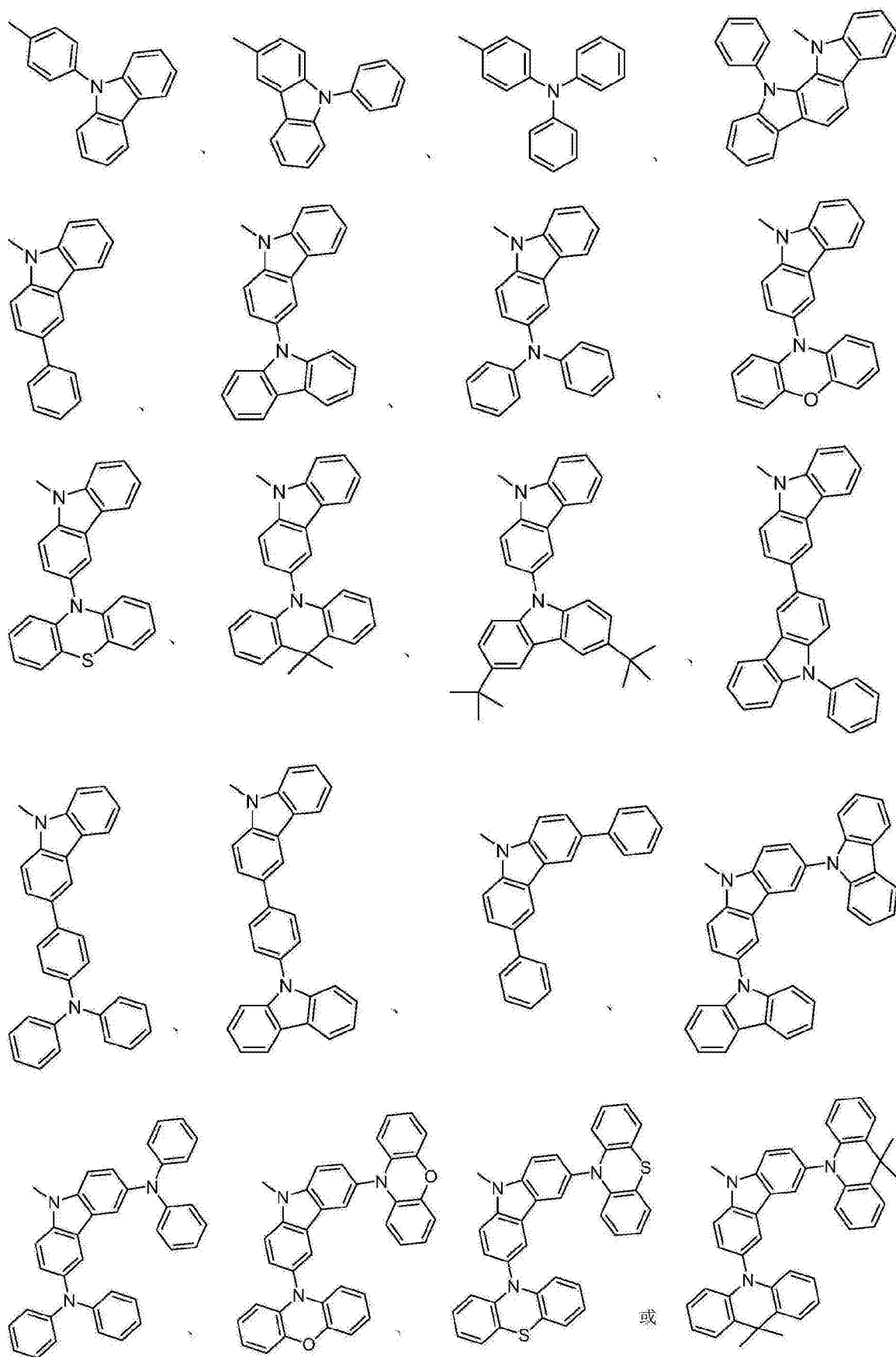
给电子结构单元。

[0033] 优选的,所述 Ar 基团选自以下结构:

[0034]



[0035]



[0036] 由于多个咔唑、吩噻嗪、吩噻酮等刚性基团的组合有利于材料热稳定性的提高,因此本发明所述热激活延迟聚集诱导发光材料与普通的热激活延迟荧光材料相比,热稳定性

也有一定的提高。

[0037] 本发明的热激活延迟荧光材料的合成方法包括以下步骤：

[0038] (1) 把氟苯通过傅-克反应连接到 4-碘苯磺酰基上,得到第一中间体 1-(4-氟苯磺酰基)-4-碘苯。

[0039] (2) 把吩噻嗪通过偶联反应连接到步骤(1)制备得到的第一中间体上,得到第二中间体。具体的,合成第二中间体的偶联反应由以下方法实现:在叔丁醇钾作用下利用所述第一中间体与吩噻嗪进行反应,合成得到第二中间体。

[0040] (3) 把苯硼酸、呋唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基呋唑、硼酸三苯胺、4-(9-呋唑基)苯硼酸或 N-苯基呋唑-3-硼酸中的一种通过偶联反应连接到别的呋唑上,得到第三中间体,取步骤(2)制备的第二中间体和第三中间体反应得到终产物;或者,取步骤(2)制备的第二中间体和呋唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基呋唑、11-苯基吡啶并[2,3- α]呋唑、硼酸三苯胺、4-(9-呋唑基)苯硼酸、N-苯基呋唑-3-硼酸反应得到终产物;所述终产物结构通式如(I)所示。

[0041] 具体的,合成第三中间体的偶联反应由以下方法实现:提供 3-溴呋唑、3,6-二溴呋唑、对甲基苯磺酰氯、苯硼酸、呋唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基呋唑、硼酸三苯胺、4-(9-呋唑基)苯硼酸或 N-苯基呋唑-3-硼酸,先将 3-溴呋唑或 3,6-二溴呋唑与对甲基苯磺酰氯反应,得到第四中间体:对甲苯磺酰基保护的单溴或双溴代呋唑,然后在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第四中间体与呋唑、二苯胺、吩噻嗪、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基呋唑、苯硼酸、硼酸三苯胺、4-(9-呋唑基)苯硼酸或 N-苯基呋唑-3-硼酸进行 Ullmann 或 Suzuki 偶联反应,再在强碱性条件下水解脱去对甲苯磺酰基,合成得到相应的第三中间体。

[0042] 具体的,合成终产物的偶联反应由以下方法实现:在碘化亚铜或四(三苯基膦)钯催化下利用所述第二中间体与呋唑、二苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、3,6-二叔丁基呋唑、11-苯基吡啶并[2,3- α]呋唑、硼酸三苯胺、4-(9-呋唑基)苯硼酸、N-苯基呋唑-3-硼酸或所述第三中间体进行 Ullmann 或 Suzuki 偶联反应,得到终产物。

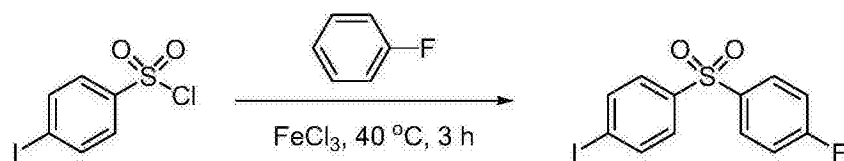
[0043] 显然,式(I)中的 Ar 为含二苯胺、三苯胺、吩噻嗪、二甲基吡啶、11-苯基吡啶并[2,3- α]呋唑和/或呋唑等芳香杂环给电子结构单元,通过上述反应,可以得到分子结构不对称的终产物。在实际制备过程中,可根据需要选取 Ar 的结构,通过连接不同基团调节终产物的热性能和发光性能等,以适应实际应用要求。

[0044] 以下通过实施例 1-5 对该方法作进一步的阐述,但本发明并不限于此特定例子。

[0045] 实施例 1:10-(4-((4'-(9H-呋唑-9-基)-[1,1'-联苯基]-4-基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪的合成

[0046] (1) 合成第一中间体 1-(4-氟苯磺酰基)-4-碘苯:

[0047]

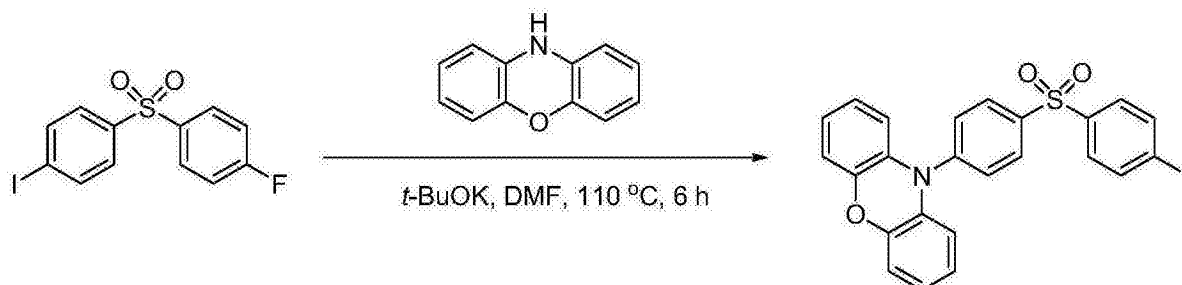


[0048] 把 4-碘苯磺酰氯 (5.91g, 19.53mmol) 和氟苯 (2.81g, 29.30mmol) 加入到 250mL

三口烧瓶中,加入三氯化铁 (7.91g, 48.83mmol) 后将反应液加热到 40℃并搅拌反应 3h。反应液冷却至室温,先后加入 30mL 二氯甲烷和 50mL 1M 的稀盐酸并搅拌 10min,把混合溶液倒入分液漏斗中,取有机层溶液,并用无水硫酸钠干燥,抽滤,所得滤液利用旋转蒸发仪把溶剂旋干,所剩固体经真空干燥后得黄白色粉末 6.72g,产率 95%。

[0049] (2) 合成第二中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪:

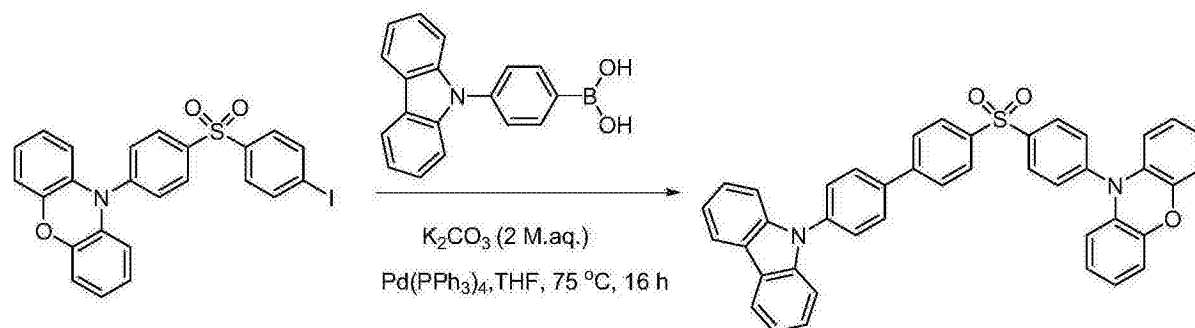
[0050]



[0051] 把吩噻嗪 (3.63g, 19.83mmol) 加入到三口烧瓶中,加入 30mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、叔丁醇钾 (4.44g, 39.66mmol),通氩气并搅拌 20min,加入第一中间体 (5.74g, 15.86mmol) 后加热到 110℃反应 6h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 饱和食盐水中析出固体,抽滤,所得粗产物以二氯甲烷 / 丙酮重结晶,产物经真空干燥后为黄绿色粉末 6.08g,产率 73%。

[0052] (3) 合成目标产物 10-(4-((4'-(9H-吡啶-9-基)-[1,1'-联苯基]-4-基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪:

[0053]

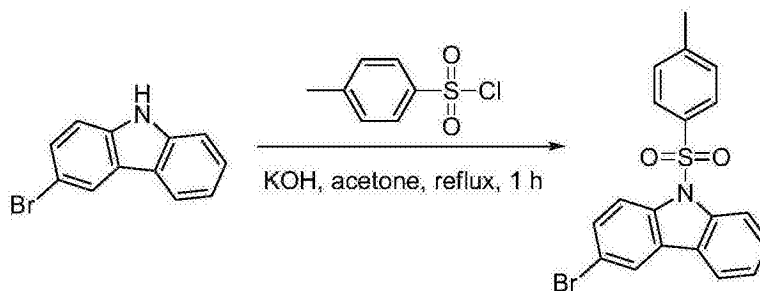


[0054] 把第二中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪 (0.55g, 1.05mmol) 和对吡啶苯硼酸 (0.33g, 1.15mmol) 加入到三口瓶中,用 30mL 四氢呋喃 (THF) 溶解,加入 2M K_2CO_3 水溶液 1.3mL,通氩气并搅拌 30min,加入 0.01g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 后,加热到 75℃反应 16h。反应液冷却至室温后,加入 20mL 乙醇并于旋转蒸发仪中真空旋干。粗产物以体积比为 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为黄绿色粉末,质量为 0.54g,产率为 80%。

[0055] 实施例 2:10-(4-((4-(9H-[3,9'-二吡啶]-9-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪的合成

[0056] (1) 合成中间体 3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-吡啶:

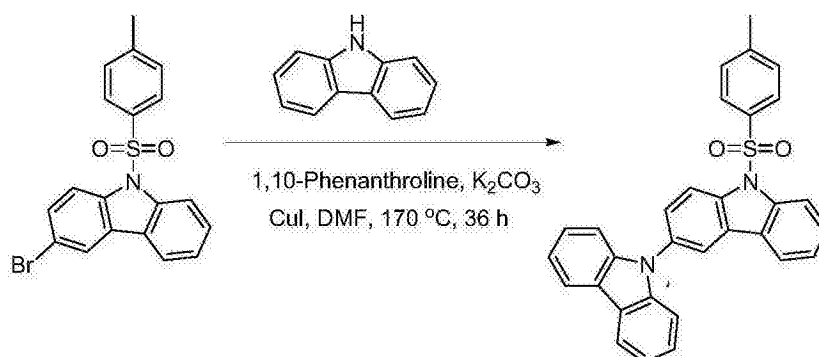
[0057]



[0058] 把 3-溴咔唑 (5.00g, 20.32mmol)、氢氧化钾 (3.41g, 60.95mmol) 和 50mL 丙酮加入 250mL 三口瓶中搅拌 10min, 加入对甲苯磺酰氯 (11.62g, 60.95mmol), 加热回流 1h, 可以看见析出大量白色固体, 抽滤, 固体用少量乙醇洗涤 2 次后真空干燥, 得白色粉末 7.48g, 产率为 92%。

[0059] (2) 合成中间体 3-(9H-咔唑-9-基)-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑:

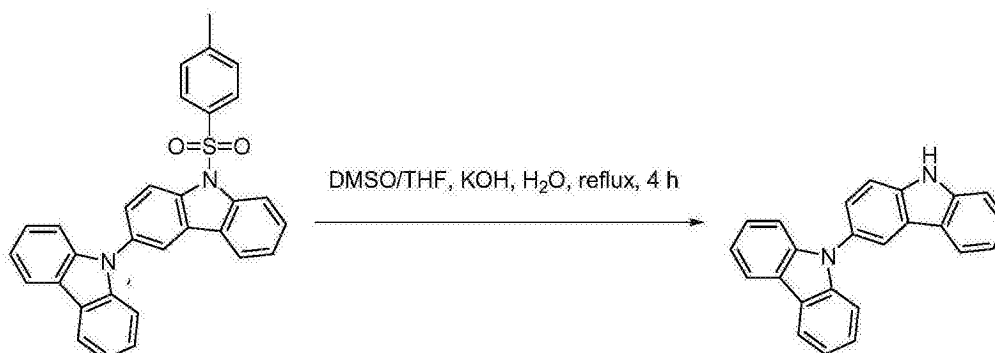
[0060]



[0061] 把中间体 3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑 (1.00g, 2.50mmol)、咔唑 (0.63g, 3.75mmol)、K₂CO₃ (1.03g, 7.49mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中, 在氩气保护下加热到 170℃ 反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中, 抽滤, 固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯, 所得固体经真空干燥后为白色粉末, 质量为 0.75g, 产率为 62%。

[0062] (3) 合成中间体 9-(9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑:

[0063]

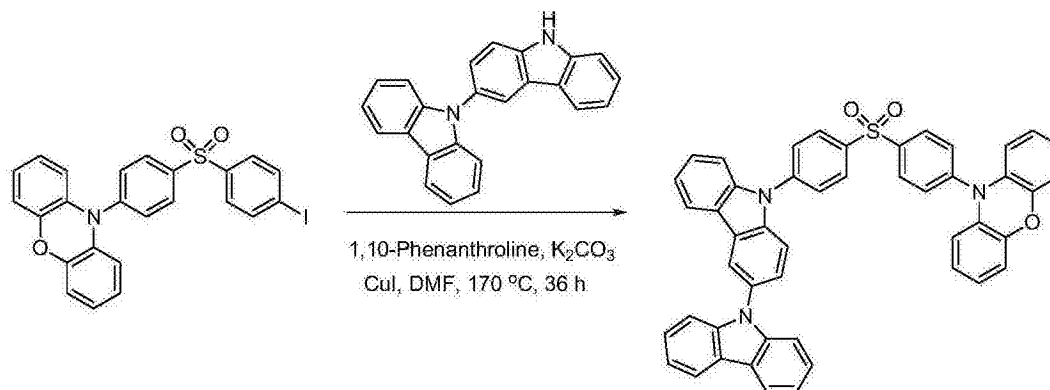


[0064] 把中间体 3-(9H-咔唑-9-基)-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑 (0.75g, 1.54mmol)、KOH (3.45g, 61.65mmol)、20mL 二甲基亚砷 (DMSO)、10mL THF 和 3mL H₂O 加入 250mL 三口瓶中, 在 80℃ 下加热搅拌反应 4h。反应液冷却至室温并以稀盐酸中和至中性, 蒸出 THF 后倒

入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以丙酮重结晶,得白色固体,经真空干燥后质量为 0.49g,产率为 96%。

[0065] (4) 合成目标产物 10-(4-((4-(9H-[3,9'-二咔唑]-9-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪:

[0066]

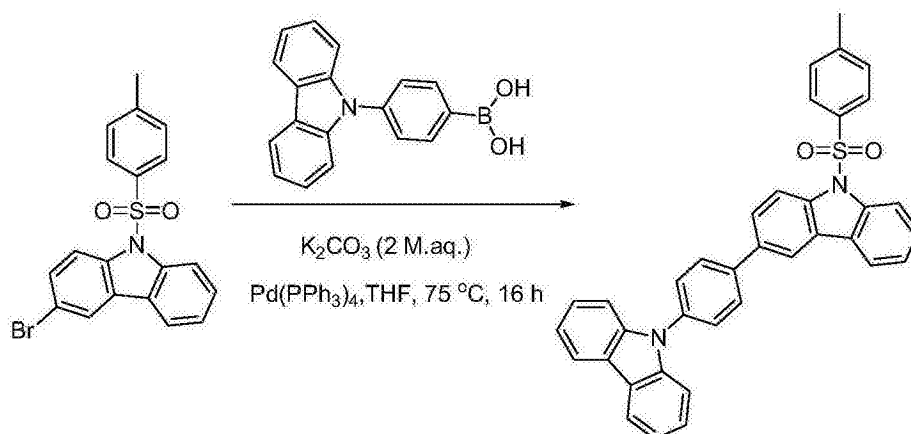


[0067] 把实施例 1 的步骤 (2) 合成的中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪 (0.55g, 1.05mmol)、9-(9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑 (0.43g, 1.31mmol)、 K_2CO_3 (0.36g, 2.61mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中,在氩气保护下加热到 170°C 反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为黄绿色粉末,质量为 0.49g,产率为 65%。

[0068] 实施例 3:10-(4-((4-(3-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪

[0069] (1) 合成中间体 3-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑:

[0070]

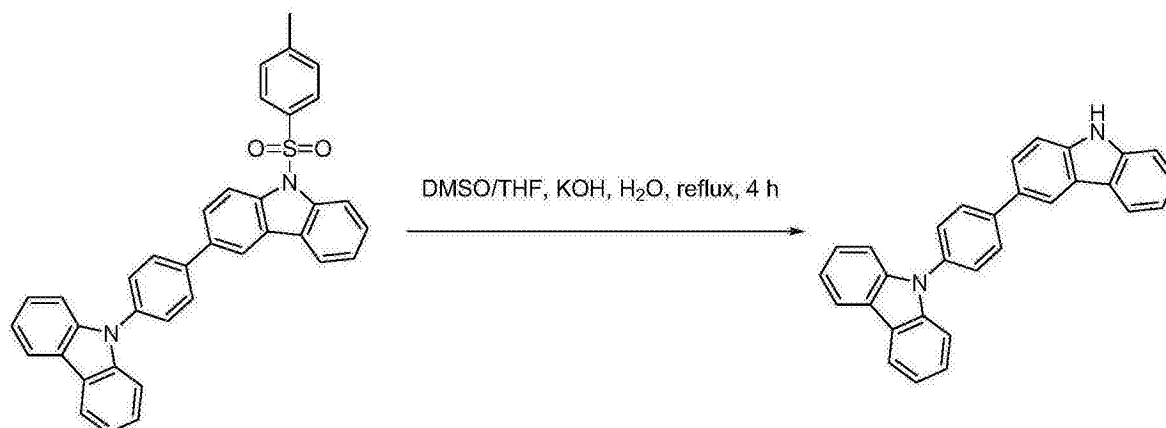


[0071] 把中间体 3-溴-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑 (1.00g, 2.50mmol) 和对咔唑苯硼酸 (0.90g, 3.12mmol) 加入到三口瓶中,用 30mL THF 溶解,加入 2M K_2CO_3 水溶液 3.0mL,通氩气并搅拌 30min,加入 0.01g $Pd(PPh_3)_4$ 后,加热到 75°C 反应 16h。反应液冷却至室温后,加入 20mL 乙醇并于旋转蒸发仪中真空旋干。粗产物以体积比为 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为白色粉末,质量为 1.17g,

产率为 83%。

[0072] (2) 合成中间体 9-(4-(9H-咔唑-3-基)苯基)-9H-咔唑：

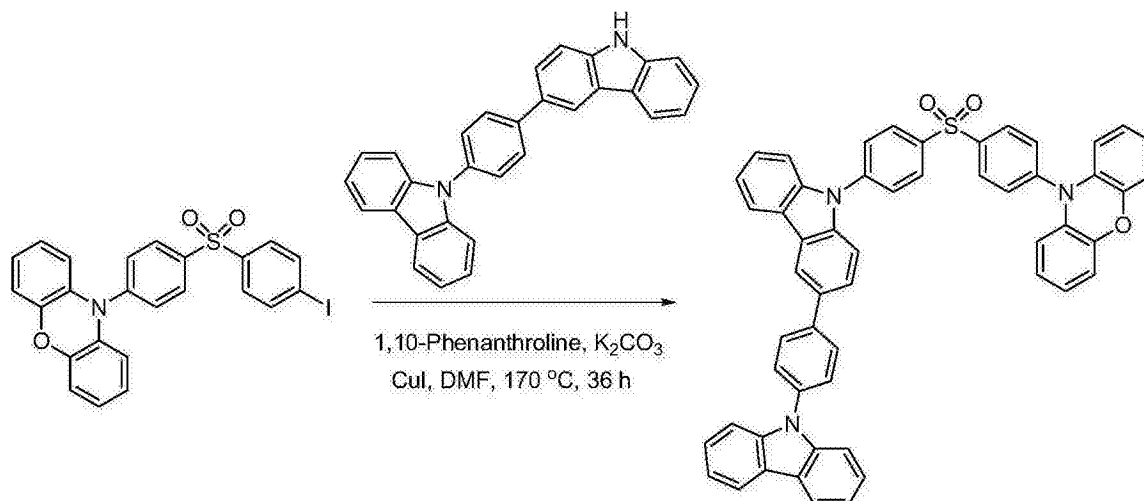
[0073]



[0074] 把中间体 3-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑 (1.00g, 1.78mmol)、KOH(3.98g, 71.09mmol)、20mL DMSO、10mL THF 和 3.0mL H₂O 加入 250mL 三口瓶中,在 80℃下加热搅拌反应 4h。反应液冷却至室温并以稀盐酸中和至中性,蒸出 THF 后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以丙酮重结晶,得白色固体,经真空干燥后质量为 0.66g,产率为 90%。

[0075] (3) 合成目标产物 10-(4-((4-(3-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9H-咔唑-9-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪：

[0076]



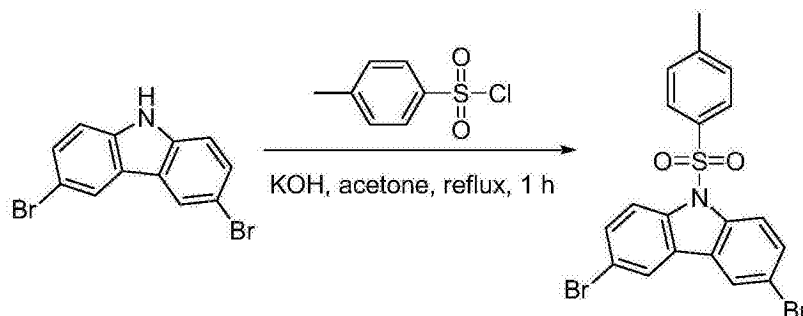
[0077] 把实施例 1 的步骤 (2) 合成的中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪 (0.55g, 1.05mmol)、9-(4-(9H-咔唑-3-基)苯基)-9H-咔唑 (0.53g, 1.31mmol)、K₂CO₃(0.36g, 2.61mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g)、18-冠醚-6 (0.10g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中,在氩气保护下加热到 170℃反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为黄绿色粉末,质量为 0.57g,产率为 68%。

[0078] 实施例 4:10-(4-((4-(9'-H-[9,3':6',9''-三咔唑]-9'-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪：

基)-10H-吩噻嗪的合成

[0079] (1) 合成中间体 3,6-二溴-9-苯磺酰基-9H-咔唑:

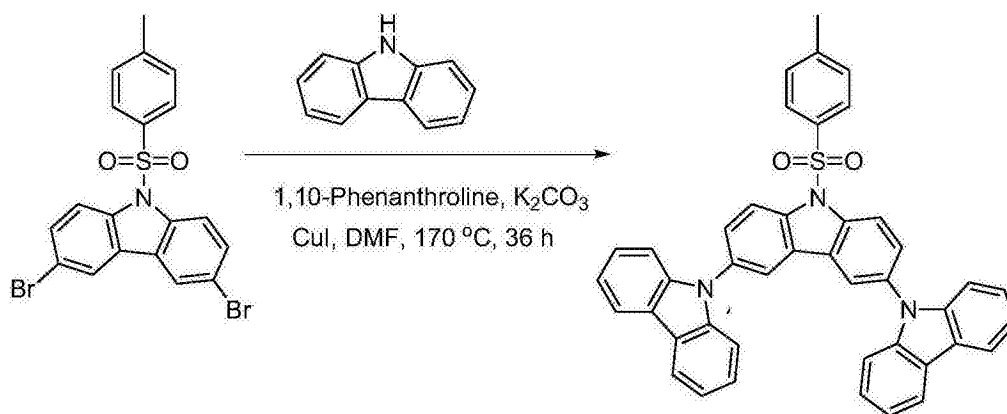
[0080]



[0081] 把 3,6-二溴咔唑 (5.00g, 15.38mmol)、氢氧化钾 (2.58g, 46.15mmol) 和 50mL 丙酮加入 250mL 三口瓶中搅拌 10min, 加入对甲苯磺酰氯 (8.80g, 46.15mmol), 加热回流 1h, 析出大量白色固体, 抽滤, 固体用少量乙醇洗涤 2 次后真空干燥, 得白色粉末 7.00g, 产率为 95%。

[0082] (2) 合成中间体 3,6-二(9H-咔唑-9-基)-9-苯磺酰基-9H-咔唑:

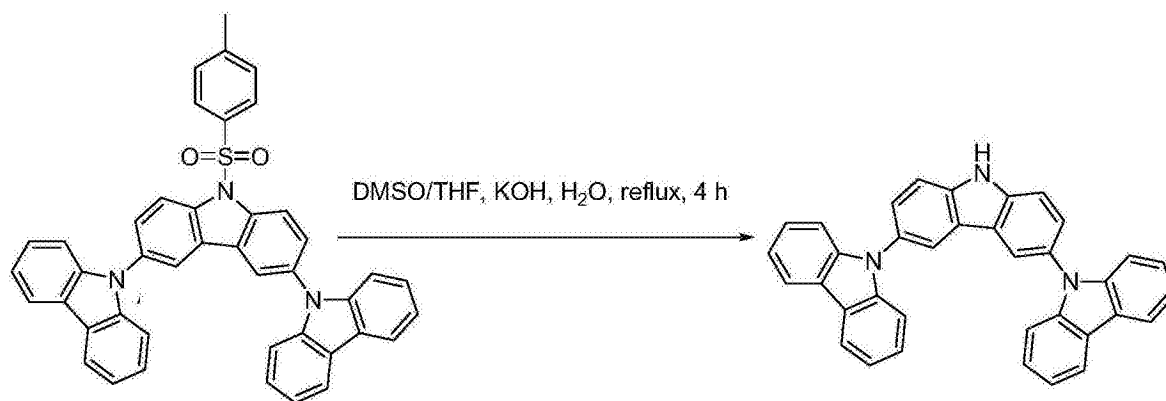
[0083]



[0084] 把中间体 3,6-二溴-9-苯磺酰基-9H-咔唑 (1.00g, 2.09mmol)、咔唑 (1.05g, 6.26mmol)、K₂CO₃ (1.30g, 9.39mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中, 在氩气保护下加热到 170℃ 反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中, 抽滤, 固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯, 所得固体经真空干燥后为白色粉末, 质量为 0.88g, 产率为 65%。

[0085] (3) 合成中间体 9-(6-(9H-咔唑-9-基)-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑:

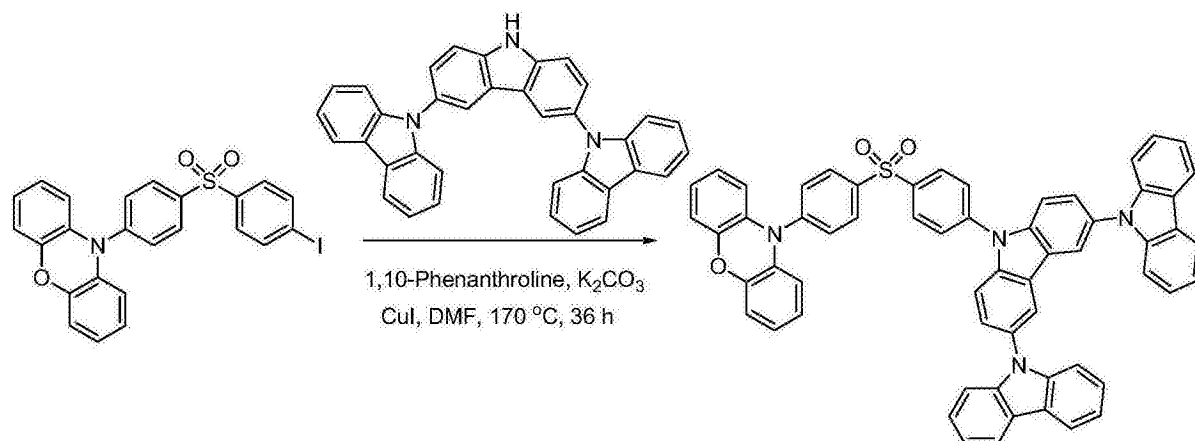
[0086]



[0087] 把中间体 3,6-二(9H-咔唑-9-基)-9-苯磺酰基-9H-咔唑 (0.85g, 1.30mmol)、KOH(2.92g, 52.17mmol)、10mL THF、20mL DMSO 和 3.0mL H₂O 加入 250mL 三口瓶中,在 80℃ 下加热搅拌反应 4h。反应液冷却至室温并以稀盐酸中和至中性,蒸出 THF 后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以丙酮重结晶,得白色固体,经真空干燥后质量为 0.60g,产率为 93%。

[0088] (4) 合成目标产物 10-(4-((4-(9'-H-[9,3':6',9''-三咔唑]-9'-基)苯基)磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪:

[0089]

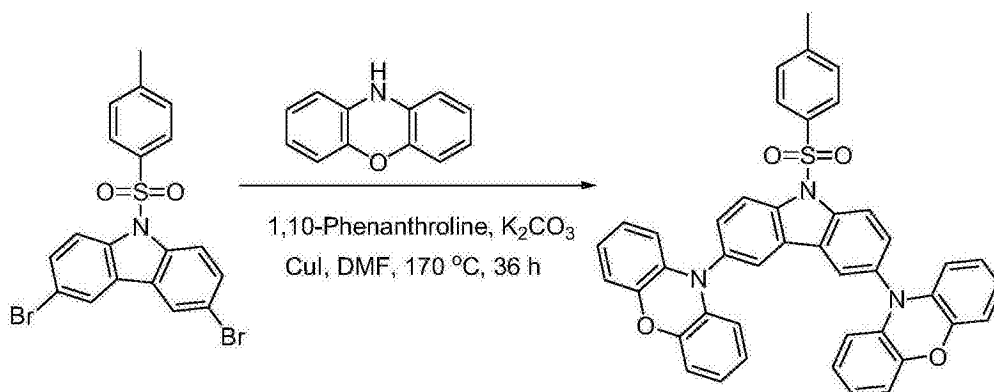


[0090] 把实施例 1 的步骤 (2) 合成的中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪 (0.44g, 0.84mmol)、9-(6-(9H-咔唑-9-基)-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑 (0.52g, 1.05mmol)、K₂CO₃ (0.29g, 2.09mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中,在氩气保护下加热到 170℃ 反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为黄色粉末,质量为 0.46g,产率为 61%。

[0091] 实施例 5:10,10'-(9-(4-((4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)磺酰基)苯基)-9H-咔唑-3,6-二基)双(10H-吩噻嗪)的合成

[0092] (1) 合成中间体 10-(6-(10H-吩噻嗪-10-基)-9-甲磺酰基-9H-咔唑-3-基)-10H-吩噻嗪

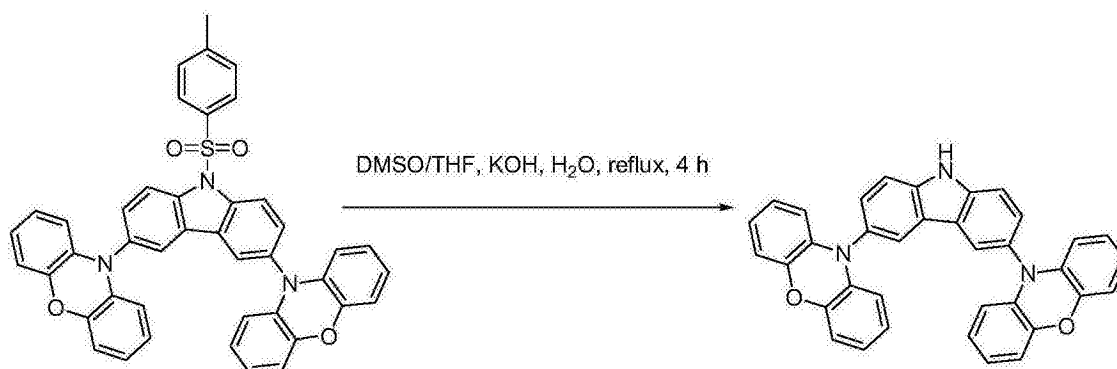
[0093]



[0094] 把实施例 4 的步骤 (1) 合成的中间体 3,6-二溴-9-苯磺酰基-9H-咔唑 (1.00g, 2.09mmol)、吩噻嗪 (0.48g, 2.61mmol)、 K_2CO_3 (0.72g, 5.22mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中,在氩气保护下加热到 170℃反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为黄色粉末,质量为 0.89g,产率为 62%。

[0095] (2) 合成中间体 10-(6-(10H-吩噻嗪-10-基)-9H-咔唑-3-基)-10H-吩噻嗪:

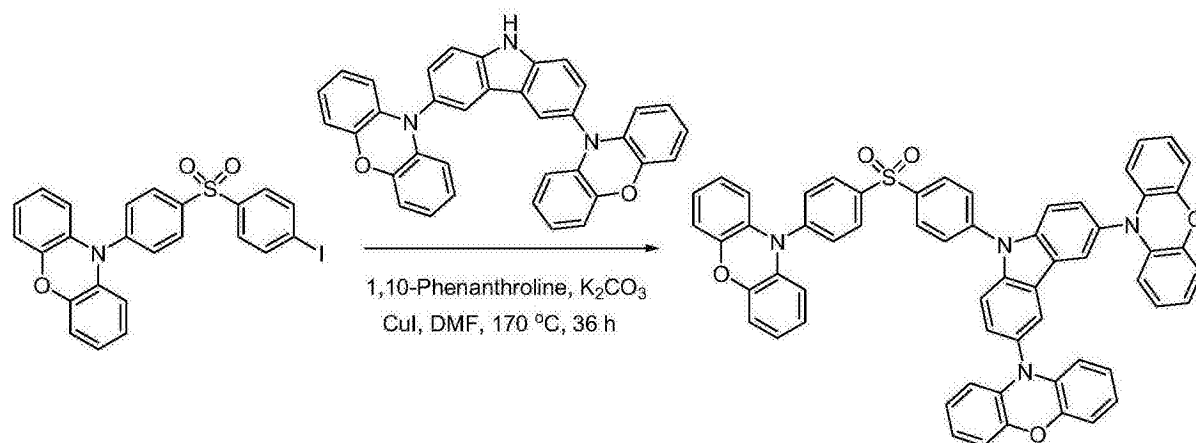
[0096]



[0097] 把中间体 10-(6-(10H-吩噻嗪-10-基)-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑-3-基)-10H-吩噻嗪 (0.85g, 1.24mmol)、KOH (2.78g, 49.72mmol)、10mL THF、20mL DMSO 和 3.0mL H_2O 加入 250mL 三口瓶中,在 80℃下加热搅拌反应 4h。反应液冷却至室温并以稀盐酸中和至中性,蒸出 THF 后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以丙酮重结晶,得黄色固体,经真空干燥后质量为 0.61g,产率为 92%。

[0098] (4) 合成目标产物 10,10'-(9-(4-((4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)磺酰基)苯基)-9H-咔唑-3,6-二基)双(10H-吩噻嗪):

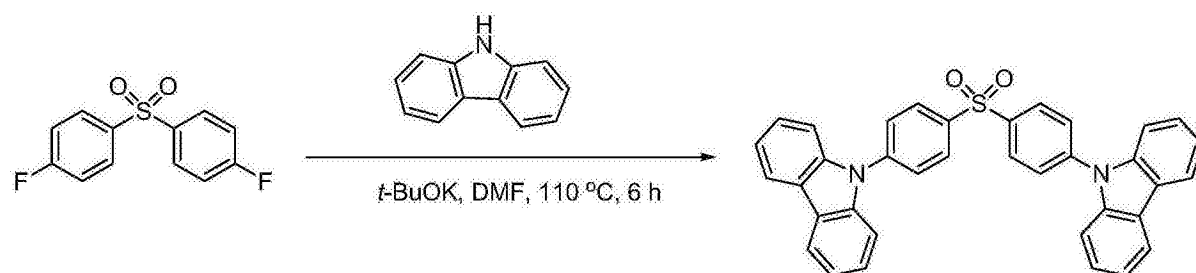
[0099]



[0100] 把实施例 1 的步骤 (2) 合成的中间体 10-(4-(4-碘苯磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪 (0.44g, 0.84mmol)、10-(6-(10H-吩噻嗪-10-基)-9H-吡唑-3-基)-10H-吩噻嗪 (0.55g, 1.05mmol)、 K_2CO_3 (0.29g, 2.09mmol)、1,10-菲罗啉 (0.10g)、18-冠醚-6 (0.10g)、碘化亚铜 (0.20g) 和 30mL DMF 加入 250mL 三口瓶中,在氩气保护下加热到 170℃ 反应 36h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 冰盐水中,抽滤,固体用蒸馏水洗涤 3 次。粗产物以体积比为 3:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶液为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,所得固体经真空干燥后为橙色粉末,质量为 0.50g,产率为 64%。

[0101] 对比实施例 1: 9-(4-(4-(9H-吡唑-9-基)苯磺酰基)苯基)-9H-吡唑的合成:

[0102]

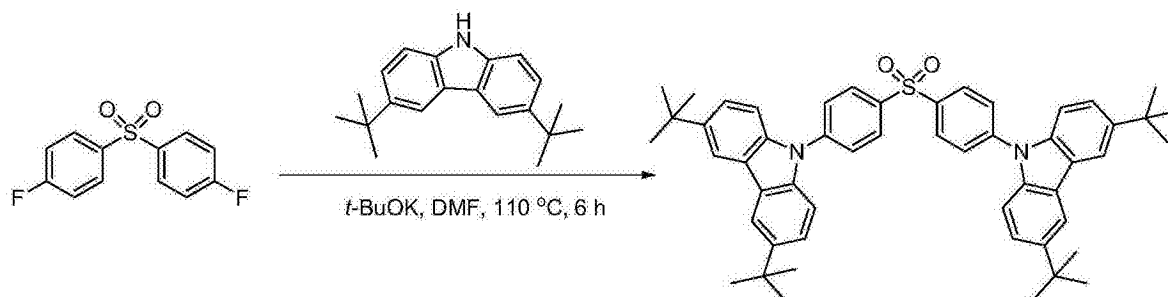


[0103] 把吡唑 (0.82g, 4.92mmol) 加入到三口烧瓶中,先后加入 30mL DMF 和叔丁醇钾 (1.10g, 9.83mmol),通氩气并搅拌 20min,加入二氟二苯砜 (0.50g, 1.97mmol) 后加热到 110℃ 反应 6h。反应液冷却至室温后倒入 200mL 饱和食盐水中析出固体,抽滤,所得粗产物以体积比为 5:4 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂为洗脱液进行硅胶柱层析分离提纯,产物经真空干燥后得白色粉末 0.87g,产率 81%。

[0104] 对比实施例 2: 3,6-二-叔丁基-9-(4-(4-(3,6-二-叔丁基-9H-吡唑-9-基)苯磺酰基)苯基)-9H-吡唑的合成

[0105] 参照对比实施例 1 的合成方法,产率为 83%:

[0106]



[0107] 为了更好地说明本发明热激活延迟聚集诱导发光材料的性能,对实施例 1-5 和对比实施例 1-2 合成的目标产物进行了性能测试,主要考察了其热性能和发光性能,其结果如表 1 所示。

[0108] 表 1.

[0109]

化合物	T_g (°C)	$T_{d,1\%}$ (°C)	$\lambda_{em,max}$ (nm)	$\Phi_{F,s}$ (%)	是否有 AIE 性能
实施例 1	136	432	535	62	有
实施例 2	152	454	541	68	有
实施例 3	168	464	545	77	有
实施例 4	188	480	554	79	有
实施例 5	193	485	578	91	有
对比实施例 1	125	321	419	33	否
对比实施例 2	130	332	408	25	否

[0110] 其中, T_g 为玻璃化转变温度,通过差示扫描量热法 (DSC, 德国耐驰公司 DSC 204F1 差示扫描量热仪) 测定,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 热失重温度 $T_{d,1\%}$ 是在氮气气氛中失重 1% 时的温度,在日本岛津公司的 TGA-50H 热重分析仪上进行测定,氮气流量为 $20\text{mL}/\text{min}$; $\lambda_{em,max}$ 是利用日本岛津公司的 RF-5301PC 荧光分光光度计测定的样品固体粉末的最大荧光发射波长; $\Phi_{F,s}$ 是固体粉末的荧光量子效率 (利用美国海洋光学的 Maya2000Pro 光纤光谱仪、美国蓝菲公司的 C-701 积分球和海洋光学 LLS-LED 光源组成的固体荧光量子效率测试系统,参照文献 Adv. Mater. 1997, 9, 230-232 的方法进行测定)。

[0111] 由表 1 数据可知,本发明的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的热稳定性和形态稳定性都较好,荧光量子产率均较高。故所述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料非常适合用作有机电致发光二极管 (OLED) 中的发光层材料。

[0112] 因此,本发明还提供一种使用上述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,如图 1 所示, OLED 器件一般包括:基板 10、形成于基板 10 上的透明导电层 20、形成于透明导电层 20 上的空穴传输层 30、形成于空穴传输层 30 上的发光层 40、形成于发光层 40 上的电子传输层 50 及形成于电子传输层 50 上的金属层 60,所述发光层 40 采用上述不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料,其作为发光层 40 的发光层材料。

[0113] 由于该发光层 40 中不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料的荧光量子产率高、热稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0114] 综上所述,本发明的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料结合了吩噻嗪和咔唑

/ 多吡唑等的优点,具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能;其合成方法和纯化工艺简单,并可通过连接不同基团调节终产物的热性能和发光性能等;本发明以上述所得不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料为发光层制备的非掺杂 OLED 器件发光亮度高、稳定性好,从而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0115] 以上所述,对于本领域的普通技术人员来说,可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其它各种相应的改变和变形,而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

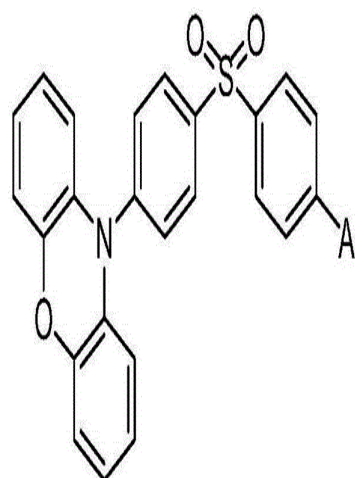
60
50
40
30
20
10

图 1

专利名称(译)	基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料及其合成方法和应用		
公开(公告)号	CN105038764A	公开(公告)日	2015-11-11
申请号	CN201510339101.6	申请日	2015-06-17
[标]申请(专利权)人(译)	中山大学		
申请(专利权)人(译)	中山大学		
当前申请(专利权)人(译)	中山大学		
[标]发明人	许炳佳 穆英啸 毛竹 谢宗良 池振国 张艺 许家瑞 金崇君		
发明人	许炳佳 穆英啸 毛竹 谢宗良 池振国 张艺 许家瑞 金崇君		
IPC分类号	C09K11/06 C07D413/12 C07D265/38 C07D417/12 C07D487/04 C07D413/14 C07D417/14 H01L51/54		
其他公开文献	CN105038764B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于二苯砜吩噻嗪结构的不对称型热激活延迟聚集诱导发光材料及其合成方法和应用，其核心结构为二苯砜单元和吩噻嗪基团，还含有除吩噻嗪取代基外的芳香杂环基给电子结构单元。本发明材料的合成方法和纯化工艺简单，并可通过连接不同基团调节终产物的热性能和发光性能等，所得发光材料同时具有热激活延迟荧光和聚集诱导发光性质，其热稳定性好、玻璃化转变温度较高、发光性能优异。以本发明发光材料为发光层制备的非掺杂OLED器件发光亮度高、稳定性好，从而使得OLED器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。



(I)