ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 492-493, с. 104-110

———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 541.64.535.3

СИНТЕЗ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 7'-[7,10-БИС-(4'-ФТОРФЕНИЛ)-ФЛУОРАНТЕН-8-ИЛ](9,9-ДИДОЦИЛ)ФЛУОРЕНА В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ СИНЕГО СВЕЧЕНИЯ

© 2020 г. Д. Ю. Годовский^{1,*}, С. А. Куклин¹, Ю. Зоу (Ү. Zou)², академик РАН А. Р. Хохлов¹, Чж. Се (Zh. Xie)³, М. Л. Кештов¹

> Поступило 04.03.2020 г. После доработки 23.04.2020 г. Принято к публикации 06.05.2020 г.

Синтезирован новый олигомер-люминофор, сочетающий в себе преимущества полициклических ароматических соединений и флуореновых структур. Новое соединение обладает необходимыми пленкообразующими свойствами, легко растворяется в большинстве органических растворителей и излучает в синей области солнечного света с максимумом 465 нм. Оно обладает достаточно высоким квантовым выходом и может выступать как в качестве электролюминесцентного допанта, так и в роли проводящей светоизлучающей матрицы для создания полностью растворимых органических светодиодов с синим и белым спектром излучения, как при струйной печати, так и при нанесении покрытия методом центрифугирования. Новый олигомер-люминофор представляет собой перспективный пример высокофлуоресцентного олигомера — не так часто используемоего класса материалов, в отличие от полимеров и небольших молекул. Такие олигомеры могут быть весьма полезны для будущих полностью растворимых органических светодиодов.

Ключевые слова: растворимость, спектры поглощения, электролюминесцентные свойства, светоизлучающие диоды

DOI: 10.31857/S2686953520030073

введение

В последнее время органические светодиоды (ОСИД) привлекают большое внимание исследователей не только с академической, но и практической точки зрения, благодаря успешному использованию в плоских дисплеях следующего поколения, таких как телевизоры и мобильные телефоны [1]. Голубой цвет является одним из очень важных и основных цветов RGB (красный, зеленый и синий) для ОСИД, поскольку он необходим не только для полноцветных изображений, но также для получения другого цветового излучения [2]. Однако изготовление ОСИД голубого свечения и голубых ОСИД-пикселей затруднено из-за широкой запрещенной зоны (>2.9 эВ) и более низких НОМО и более высоких LUMO, чем у зеленого и красного излучателей, приводящих к большим барьерам, нестабильной инжекции и транспорту зарядов [3]. Синие ОСИД также часто характеризуются отсутствием фотостабильности от собственного излучения при собственных высоких энергиях фотонов. В последние годы ученые сосредоточились на изготовлении высокоэффективных голубых излучающих материалов с высокой внешней квантовой эффективностью (EQE) с использованием фосфоресцирующих [4] или термически активированных флуоресцентных (TADF) материалов [5]. Однако разработка таких материалов пока ограничена. Поэтому исследование синих флуоресцентных материалов является актуальной задачей, и много усилий было посвящено разработке высокоэффективного синего флюоресцентного излучателя для потенциального применения в экранах телевизоров и мобильных телефонов [6].

Производные флуорена являются привлекательными фото- и электролюминесцентными материалами, широко используемыми в молекулярных светодиодах голубого свечения, благодаря

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

² Центральный Южный университет, Чанша, Китай ³ Чанчуньский институт прикладной химии,

Академия наук Китая, Чанчунь, Китай

^{*}e-mail: dmigo@yandex.ru

термической стабильности, хорошей растворимости в обычных органических растворителях, высокому квантовому выходу флуоресценции и привлекательным дырочно-транспортным свойствам [7]. Тем не менее, флуоренам присущ ряд недостатков [8]: длинный путь синтеза конечных продуктов, низкие выходы (например, при синтезе бороновых производных), плохие электронотранспортные свойства, нестабильность чистоты цвета, вызванная образованием агрегатов, эксимеров, а также оксо-групп, что ведет к красному смещению эмиссии и уменьшению ее эффективности [9]. Разрушение, вызванное кристаллизацией и термическим разложением при работе светоизлучающих диодов, происходит быстро изза низкой температуры стеклования [10]. Ранее сообщалось, что введение спиробифлуорена в структуру алкилфлуорена уменьшает кристаллизацию, предотвращает тушение люминесценции, увеличивает температуру стеклования, улучшает растворимость и термическую стабильность [11]. Для подавления межцепных взаимодействий и улучшения термической стабильности в производные флуорена нами был введен флуорантеновый фрагмент, сочетающий высокую термическую стабильность с улучшенными дырочнотранспортными свойствами.

На основании проведенных нами квантовохимических расчетов мы постарались выбрать класс олигомеров, имеющих энергию синглетного экситона в синей области видимого спектра и устойчивых как относительно фотоиндуцированного разложения, так и относительно собственно возбуждения экситона в олигомере. Мы увеличивали количество конденсированных циклов в олигомере, чтобы соблюсти и синий характер эмиссии, и стабильность синглетного экситона.

В этом исследовании мы попытались найти замену флуорену, используя его родственные производные — флуорантены — в качестве излучателей синего света.

Частичная или полная замена алкилфлуорена фенилированными флуорантеновыми производными в флуорене вследствие наличия большого количества боковых объемных групп будет ограничивать агрегацию, полностью подавлять образование эксимеров при сохранении высокой электролюминесценции в пленках. Для получения новых флуорантенсодержащих флуоренов нами разработано и синтезировано новое со-7'-[7,10-бис-(4'-фторфенил)флуоранединение, тен-8-ил](9,9-дидоцил)-флуорен 7, которое показало широкую полосу испускания с синим цветом излучения в твердом состоянии. Для изучения электролюминесцентных свойств мы изготовили ОСИД, используя этот материал в качестве излучающего слоя, и оценили его эффективность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез целевого продукта 7'-[7,10-бис-(4'-фторфенил)флуорантен-8-ил](9.9-дидоцил)флуорена (7) был осуществлен согласно схеме 1, предполагающей превращение (4-фторфенил)уксусной кислоты (1) в 1,3-бис-(4'-фторфенил)-пропанон-2 (2) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (DCC) и N,N-диметиламинопиридина (DMAP) в качестве катализаторов. Выход соединения 2 составил 82%. Взаимодействием эквимолярного количества α-дикетона 2 с аценафтенхиноном получили промежуточное соединение 7,9-бис-(4'-фторфенил)циклопента[а]аценафтиленон-8 (3) в виде желтых кристаллов с высоким выходом 93%. Наконец, конденсация последнего с 2-этинил(9,9дидодецил)флуореном (6) [12] в условиях реакции Дильса-Альдера в α-хлорнафталине привела к получению целевого продукта 7 в виде желтых кристаллов с количественным выходом (97%).

Состав и строение промежуточных соединений и целевого продукта были подтверждены ланными элементного анализа. ИК- и ЯМРспектроскопии. В частности, в ИК-спектрах соединения **3** в области 1700–1710 см⁻¹ присутствует интенсивная полоса поглощения, характерная для группы С=О циклопентадиенонового фрагмента. В спектрах 1 Н ЯМР соединения 7 все ароматические протоны резонируют в интервале $\delta =$ = 7.90 - 6.50 м. д., в котором присутствуют четыре явно выраженных дублета и пять мультиплетов, соответствующих протонам фенильного, флуорантенового и флуоренового фрагментов. В сильнопольной области в интервале 2.00-0.40 м. д. обнаруживаются сигналы, характерные для 42 алифатических протонов. Хотя протонный спектр соединения 7 сложный, отношение интегральных интенсивностей ароматической части к алифатической соответствует предлагаемой структуре. В спектре ¹³С ЯМР соединения 7 в области $\delta =$ = 108-155 м. д. присутствуют 40 сигналов, 18 из которых четвертичные, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. В спектре ¹⁹ F ЯМР целевого продукта при значениях $\delta = -113.90$ и 114.32 м. д. резонируют два пика, принадлежащих двум различным атомам фтора. Спектры ЯМР вместе с элементным анализом полностью подтверждают состав и строение предложенного целевого соединения 7. Термическая стабильность соединения 7 была исследована методом ТГА. Температура потери 5% массы образца равна 362°С, что предполагает высокую термостабильность полученного соединения.

Оптические свойства соединения 7 были исследованы с помощью УФ-спектроскопии, результаты которой приведены в табл. 1, а соответствующие спектры поглощения и флуоресценции представлены на рис. 1. Максимумы спектров поглощения соединения 7 проявляются при 306 и





375 нм соответственно. Интенсивный пик поглошения в области 306 нм может быть отнесен к $\pi - \pi^*$ переходам сопряженных ароматических сегментов, а слабый пик поглощения при 375 нм может быть присущ $n-\pi^*$ переходу для сопряженного молекулярного скелета. Значение оптической ширины запрещенной зоны $(E_g^{\text{опт}})$ соединения 7, найденное из края спектра поглощения $(\lambda_{\text{кр}})$ согласно уравнению $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{кр}}$, равно 2.80 эВ. Нормированный на 1 спектр флуоресценции этого соединения показан на рис. 2. Соединение 7 в толуоле излучает синий свет ($\lambda_{\text{макс}} = 465$ нм). Вдобавок, стоксов сдвиг этого соединения превышает 100 нм и может быть отнесен к образованию стерически смещенных друг относительно друга структур, что делает основное и возбужденное состояние различными. Квантовый выход соединения 7 равный 0.85 ($\lambda_{воз} = 380$ нм) был измерен в разбавленном растворе толуола с использованием 9,10-дифенилантрацена в качестве эталона. Спектр флуоресценции в основном определяется полициклическим ядром и не зависит от длины волны возбуждения. Фторсодержащие заместители лишь незначительно увеличили длину π -сопряжения, что привело к сдвигу полос флуоресценции приблизительно на 20 нм в красную область спектра.

Электрохимические свойства соединения 7 исследовали с помошью циклической вольтамперометрии, результаты которой приведены в табл. 1. а соответствующие кривые представлены на рис. 2. Циклическую вольтамперометрию пленок проводили в 0.1 M ацетонитрильном растворе тетрабутиламмоний гексафторфосфата (Bu₄NPF₆) при скорости сканирования 50 мВ/с. В качестве противоэлектрода использовали платиновый электрод, а в роли внешнего стандарта – F_c/F_{c+} Соединение 7 обладает обратимыми окислительно-восстановительными свойствами благодаря его высокой электроактивности. На циклической вольтамперограмме (рис. 3) наблюдаются один пик восстановления в отрицательной и один пик окисления в положительной областях напряжения. Из начала потенциала окисления (Е_{нач}) и восстановления (Енач) циклической вольтамперограммы (рис. 3) были найдены энергии ВЗМО и НСМО и ширина запрещенной зоны (E_g^{3x}) согласно уравнениям:

$$E^{\text{B3MO}} = -e(E_{\text{Hay}}^{\text{ok}} + 4.4)$$
$$E^{\text{HCMO}} = -e(E_{\text{Hay}}^{\text{BOC}} + 4.4)$$
$$E_{g}^{\text{3X}} = E^{\text{B3MO}} - E^{\text{HCMO}}$$

Таблица 1. Оптические и электрохимические свойства соединения 7

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}*$, нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\phi_{\pi}}$ *, нм	Е ^{ВЗМО} , эВ	<i>Е</i> ^{НСМО} , эВ	$E_g^{\mathrm{ex}**}$, э B	$E_g^{\text{опт}***}, \Im \mathbf{B}$
7	306, 375	465	-5.75	-2.97	2.78	2.8

* Максимумы спектров поглощения и флуоресценции в толуоле (1×10^{-5} M).

** Электрохимическая ширина запрещенной зоны $E_g^{\text{ex}} = E^{\text{B3MO}} - E^{\text{HCMO}}$.

*** Оптическая ширина запрещенной зоны $E_{g}^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{кр}}$.



Рис. 1. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции 7.

Энергии ВЗМО/НСМО и E_g^{3x} соединения 7 равны -5.75/-2.97 эВ и 2.78 эВ соответственно. Соединение 7 имеет хорошую дырочно-инжекционную и дырочно-транспортную способность, поскольку НОМО соединения 7 близок к обычным дырочно-инжекционным материалам, таким как PEDOT:PSS (-5.2 эВ) (H.C. Starck, Германия). Такие благоприятные НОМО/LUMO уровни излучателя способствуют сбалансированной инжекции и транспорту зарядов при электролюминесцентном процессе, а низко лежащий уровень ВЗМО благоприятствует хорошей стабильности на воздухе. Следует отметить, что энергия E_g^{3x} соединения 7, найденная из данных электрохимических исследований, хорошо согласуется со зна-

чением $E_g^{\text{оп}}$, полученным из данных спектров поглощения.

Для исследования электролюминесцентных свойств соединения 7 нами разработаны ОСИД структуры ITO/PEDOT:PSS/HTL/EML/ETL/ LiF/Al. PEDOT: PSS использовали в качестве инжекционно-транспортного слоя. Полимер на основе N,N'-дифенил-N,N'-бис(м-толил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамина использовали в роли дырочно-проводящего слоя (HTL), а 9,10-ди-(нафталин-2-ил)антрацен-2-ил-(4,1-фенилен)-1-фенил-1Н-бензо[d]имидазол как электронотранспортный слой (ETL). Светоизлучающий слой (EML) являлся комбинацией матрицы А или соединения 7 (хозяин) и легирующей добавки П или соединения 7 (6 вес. %) во всех ОСИД-образцах. Матрица А представляет собой производное 9,10-диарилантрацена (LG Chem, Южная Корея), а легирующая добавка П - производное пирена (LG Chem, Южная Корея). Матрицу А, наряду с соединением 7, использовали в качестве хозяина, в то время как соединение 7, наряду с добавкой Π ,



Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма соединения 7.

также использовали в роли допанта. Электролюминесцентные свойства целевого продукта 7 были изучены путем введения его в качестве светоизлучающего слоя в структуру ОСИД, для чего нами были изготовлены следующие структуры: допант П/матрица A (структура 1), допант П/соединение 7 (структура 2), соединение 7/матрица A (структура 3).

Образцы ОСИД были изготовлены совместно с корпорацией LG Chem (Южная Корея), работы велись параллельно. Образцы формировали на стеклянных подложках, покрытых слоем ITO (оксид индия-олова) с поверхностным сопротивлением 10–15 Ом/□. Подложки непосредственно перед использованием были тщательно очищены: механическая обработка батистом в мыльном растворе, обработка в ультразвуковой ванне в различных растворах (щелочное ПАВ, деионированная вода, перегнанный изопропанол), отжиг в кислородной плазме.

Изготовление и измерение характеристик образцов ОСИД производилось в перчаточном боксе MBraun (Германия) в атмосфере аргона (99.998%) с контролем содержания кислорода и воды. Растворы высокомолекулярных материалов 7, PEDOT: PSS наносили методом центрифугирования из раствора. Формирование катодного слоя и слоев низкомолекулярной органики производилось вакуум-термическим способом в вакуумной камере бокса при давлении 5×10^{-4} Па. Контроль скорости напыления и толшины слоев осуществляли с помощью колеблющегося вблизи резонансной частоты кварцевого датчика. Для контроля толщины полимерных пленок использовали микроинтерферометр МИИ-4М (Россия) И атомно-силовой микроскоп EnviroScope (Bruker, США). Измерение вольтамперных и вольтяркостных характеристик (ВАХ, ВЯХ) про-



Рис. 3. Нормализованные электролюминесцентные спектры ОСИД.



Рис. 4. Вольтамперные характеристики ОСИД.

водили при помощи программируемого источника постоянного напряжения (тока) — измерителя тока (напряжения) SoursMeterKeithley 2601 (США), сочлененного с пикоамперметром Keithley 6485 (США) для измерения токов с фотодиода яркомера ТКА-04/3 (Россия). Спектры электролюминесценции регистрировали при помощи волоконного спектрофлуориметра AvaSpec 2048 (Россия).

Структура 1 (Допант П/матрица А) была выбрана нами в качестве устройства сравнения. На рис. 3 представлены спектры электролюминесценции структур 1–3, а основные электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики приведены в табл. 2. Как видно из рис. 3, спектры электролюминесценции всех образцов обнаруживают интенсивное синее излучение с максимумом около 458 нм, слегка сдвинутым в коротковолновую область по сравнению со спектром ФЛ соединения 7. Структуры 2 и 3 излучают интенсивный синий свет с СІЕ координатами цветности (0.164; 0.225) и (0.154; 0.141) соответственно (табл. 2). Структу-

ры 2 и 3 при плотности тока 10 мА/см² показывают напряжения начала свечения 4.71 и 4.15 В, высокие яркости 240.92 и 358.16 кд/м², эффективности 1.6 и 2.71 лм/Вт с внешней квантовой эффективностью 1.41 и 2.96% соответственно (рис. 4). Лучшая эффективность 2.71 лм/Вт получена для структуры 3 при напряжении 4.15 В, плотности тока 10 мА/см⁻² и яркости 358.16 кд/м² (рис. 4).

Контрольный образец 1 (структура 1) оказался удобной исходной структурой для изучения ЭЛ свойств соединения 7. Следует отметить (табл. 2), что структура 3 по своим характеристикам сравнима с контрольной структурой 1. Полученные свойства вместе с термическими характеристиками и хорошей растворимостью (20 мг/мл в толуоле и хлороформе) делают соединение 7 потенциальным кандидатом для электрооптических ОСИД применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3-Бис(4-фторфенил)пропан-2-он (2). В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и вводом для аргона, помещали 22.8 г (110.4 ммоль) дициклогексилкарбодиимида, 3.69 г (30.0 ммоль) 4-диметиламинопиридина, 210 мл дихлорметана. К этой смеси по каплям при 25°С прибавляли раствор 100.0 ммоль (4-фторфенил) уксусной кислоты в 90 мл дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, после чего выпавший осадок мочевины отфильтровывали. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток перекристаллизовывали из гексана, получая кристаллы желтого цвета. Выход 82%. ИК (КВг, ν , см⁻¹): 1680 (CO). ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δН, м. д.): 7.44 (д, 4H, Ar), 7.01 (д, 4H, Ar), 3.67 (с, 4H, CH₂). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, б, м. д.): 204.1 (CO), 132.45 (C), 131.67 (CH), 131.03 (CH), 121.08 (C), 48.28 (СН). Найдено, %: С 48.74; Н 3.21; F 43.28. Для C₁₅H₁₂F₂O вычислено, %: С 48.95; Н 3.28; Br 43.42.

7,9-Бис(4-фторфенил)циклопента[а]аценафтилен-8-он (3). Смесь 2.475 г (13.6 ммоль) аценафтенхинона и 13.6 ммоль соединения **2** в 45 мл этанола нагревали до кипения и добавляли по каплям раствор 0.78 г (13.9 ммоль) КОН в 4 мл этанола, после чего реакционную массу кипятили в течение 2 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом, дистиллированной водой и перекристаллизовывали из этанола. Выход 93%. ИК (KBr, v, см⁻¹): 1705 (CO). ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ H, м. д.): 7.92 (дд, 2H), 7.85 (дд, 2H), 7.69 (т, 2H), 7.62 (дд, 4H), 7.43 (дд, 4H). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ С, м. д.): 198.44 (CO), 170.74 (C),

Параметр ОСИД	Допант П/матрица А (структура 1)	допант П/7 (структура 2)	7/матрица А (структура 3)
Напряжение свечения, В	4.21	4.74	4.15
Эффективность токовая, кд/А	4.08	2.41	3.58
Эффективность, лм/Вт	3.05	1.6	2.71
EQE, %	4.3	1.41	2.96
Светимость, кд/м ²	408.46	240.92	358.16
CIE (x; y)	0.141; 0.103	0.164; 0.225	0.154; 0.141

Таблица 2. Некоторые характеристики ОСИД в сравнении с эталонным устройством (структура 1)*

* Все характеристики измерялись при плотности тока 10 мА/см².

147.62 (С), 136.56 (С), 133.78 (С), 147.62 (С), 131.75 (СН), 131.21 (С), 130.5 (СН), 128.4 (СН), 128.33 (С), 124.04 (СН), 122.96 (С), 118.04 (С). Найдено, %: С 63.10; Н 2.59; F 30.47. Для С₂₇Н₁₄F₂О вычислено, %: С 63.07; Н 2.74; N 31.08.

10-бис-(4'-фторфенил)флуорантен-8-7'-17. ил (9.9 дидоиил) флуорен (7). В трехгорлую колбу емкостью 25 мл. снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали 5.0 ммоль соединения 3, 5.0 ммоль 7-этинил(9,9дидодецил)флуорена и 7.5 мл хлорнафталина. Реакционную смесь перемешивали при 180°С в течение 10 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из толуола, получая желтые кристаллы. Выход 97%, $T_{nn} = 243 -$ 245°С. ¹Н ЯМР (CDCI₃, 400 МГц, δН, м. д.): 8.15 (м, 2Н), 8.08–7.95 (м, 6Н), 7.79 (м, 3Н), 7.65 (м, ÀH), 7.49–7.33 (м, 6H), 7.07 (д, 1H), 7.00 (д, 1H), 6.76 (д, 1Н). ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δС, м. д.): 139.66 (C), 139.28 (C), 138.15 (C), 137.78 (C), 136.52 (C), 136.36 (C), 135.94 (C), 135.63 (C), 135.45 (C), 132.91 (C), 132.88 (CH), 131.77 (CH), 131.65 (CH), 131.5 (CH), 131.22 (C), 131.14 (CH), 130.81 (CH), 130.75 (C).

выводы

Синтезирован новый олигомер (соединение 7), сочетающий в себе преимущества полициклических ароматических соединений и флуореновых структур. Соединение 7 обладает необходимыми пленкообразующими свойствами, легко растворяется в большинстве органических растворителей и излучает в синей области солнечного света с максимумом 465 нм. Оно обладает достаточно высоким квантовым выходом и может выступать как в качестве электролюминесцентного допанта, так и в роли проводящей светоизлучающей матрицы (хозяин) для создания полностью растворимых ОСИД с синим и белым спектром излучения, как при струйной печати, так и при нанесении покрытия методом центрифугирования. Мы считаем, что это перспективный пример высокофлуоресцентного олигомера — не так часто используемоего класса материалов, в отличие от полимеров и небольших молекул. Такие олигомеры могут быть весьма полезны для будущих полностью растворимых ОСИД.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа была поддержана РФФИ (№ 18-53-80066, № 18-53-45028, № 18-29-23004, № 18-53-53031). ЯМР исследования, элементный анализ проводились при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра молекулярно-композиционных исследований ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. D'Andrade B.W., Forrest S.R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting // Adv. Mater. 2004, V. 16. P. 1585–1595.
- Chen B., Liu B., Zheng J., Nie H., Xiong Y., Zou J., Ning H., Wang Z., Zhao Z., Tang B.Z. Efficient Bipolar Blue AIEgens for High-Performance Nondoped Blue OLEDs and Hybrid White OLEDs // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. 1803369.
- Lee K.H., Park J.K., Seo J.H., Park S.W., Kim Y.S., Kim Y.K., Yoon S.S. Efficient deep-blue and white organic light-emitting diodes based on triphenylsilanesubstituted anthracene derivatives // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13640–13648.
- 4. Xiao L., Su S.J., Agata Y., Lan H., Kido J. Nearly 100% Internal Quantum Efficiency in an Organic Blue-Light Electrophosphorescent Device Using a Weak Electron Transporting Material with a Wide Energy Gap // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 1271–1274.
- Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence // Nature 2012. V. 492. P. 234-238.
- *Zhu X.H., Peng J., Cao Y., Roncali J.* Solution-processable single-material molecular emitters for organic light-emitting devices // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3509–3524.
- 7. *Klärner G., Lee J., Davey M.H., Miller R.D.* Exciton migration and trapping in copolymers based on dialkylfluorenes. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 2. P. 115–119.

- 8. *Wu C.-C., Lin Y.-T., Wong K.-T., et al.* Efficiency and Stability of polyfluorene-based OLED emitters // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 61–65.
- Gong X., Iyer P.K., Moses D., Bazan G.C., Heeger A.J., Xiao S.S. Stabilized Blue Emission from Polyfluorene-Based Light-Emitting Diodes: Elimination of Fluorenone Defects // Adv. Funct. Mater. 2003. V. 13. P. 325–330.
- 10. Wu C., Chen Y. Copolyfluorenes containing pendant bipolar groups: Synthesis, optoelectronic properties

and applications $/\!/$ J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 7700–7709.

- Peng Z., Bao Z., Galvin M.E. Polymers with Bipolar Carrier Transport Abilities for Light Emitting Diodes // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2086–2090.
- Matussek M., Filapek M., Gancarz P., Krompiec S., Małecki J.G., Kotowicz S., Siwy M., Maćkowski S., Chrobok A., Schab-Balcerzak E., Słodek A. Synthesis and photophysical properties of new perylene bisimide derivativesfor application as emitting materials in OLEDs. Dyes and Pigments. 2018. V. 159. P. 590–599.

SYNTHESIS, PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES OF 7'-[7,10-BIS-(4'-FLUORO-PHENYL)FLUORANTEN-8-YL](9,9-DIDOCYL) FLUORENE FOR BLUE ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

D. Yu. Godovsky^{*a*,#}, S. A. Kuklin^{*a*}, Y. Zou ^{*b*}, Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{*a*}, Zh. Xie ^{*c*}, and M. L. Keshtov^{*a*}

^a Federal state budgetary institution of science "Institute of Organoelement compounds named after A.N. Nesmeyanov" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ^b Central Southern University, Changsha, China

^c Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, China [#]e-mail: dmigo@yandex.ru

A new oligomer-fluorophore combining the advantages of polycyclic aromatic compounds and fluorene structures has been synthesized. The new oligomer-fluorophore has the acceptable film-forming properties, it is easily soluble in most organic solvents and emits in the blue range of spectrum with a maximum of 465 nm. It has a fairly high quantum yield and can act both as an electroluminescent dopant, and as a conductive light-emitting matrix (host) to create completely soluble OLEDs with a blue and white emission spectra, both using inkjet printing or by spin coating. We believe that this is a perspective example of a highly fluorescent oligomer – a less studied class of materials, unlike polymers and small molecules. Such oligomers can be very useful for future fully soluble OLED device structures.

Keywords: Solubility, absorption spectra, electroluminescent properties, light-emitting diodes

110