



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101987956 A

(43) 申请公布日 2011. 03. 23

(21) 申请号 201010505445. 7

C07C 43/21 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 12

C07C 41/30 (2006. 01)

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市新模范马路 66 号

(72) 发明人 赖文勇 刘东 黄维

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

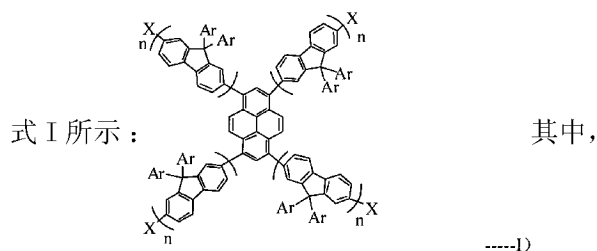
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

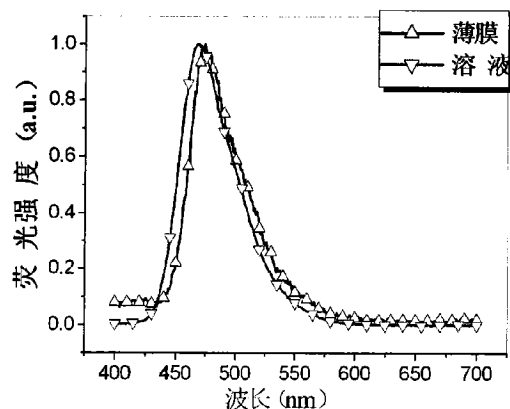
一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料

(57) 摘要

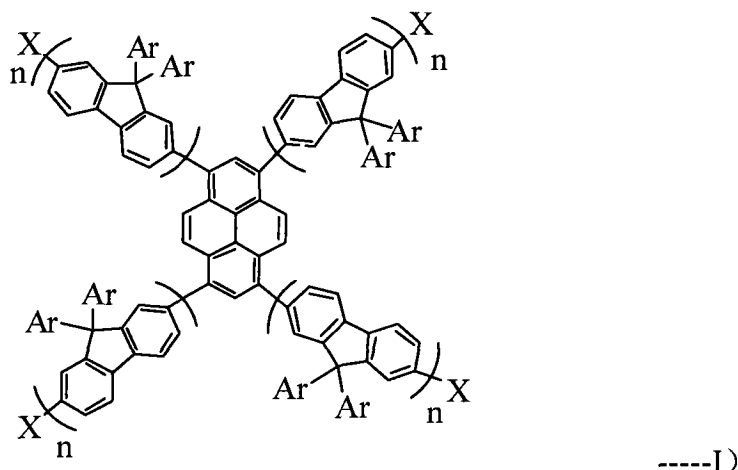
本发明涉及一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料,更具体地涉及一种蓝光材料,它是以芘为核、以芳基取代的寡聚苝为枝臂的多臂结构苝基衍生物。该材料以芘为核心、以 9 位上芳基取代的苝的寡聚物为枝臂的化合物,其通式结构如下



Ar 是选自 C6-C30 的亚芳基和 C2-C30 的杂亚芳基之一;X 为封端基团,选自氢、羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基、氨基;n 代表 9,9-二芳基取代苝的数目,具体为 1-5。该类材料表现出优异的光发射性能、优良的热稳定性能和无定形性能、成膜稳定性能、光谱热稳定性能;可作为发光材料广泛应用于有机发光器件,特别是稳定高效蓝色有机电致发光薄膜器件。



1. 一种基于芘的多臂结构茚基蓝光材料,其特征在于该材料以芘为核心、以 9 位上芳基取代的茚的寡聚物为枝臂的化合物,其通式结构如下式 I 所示:



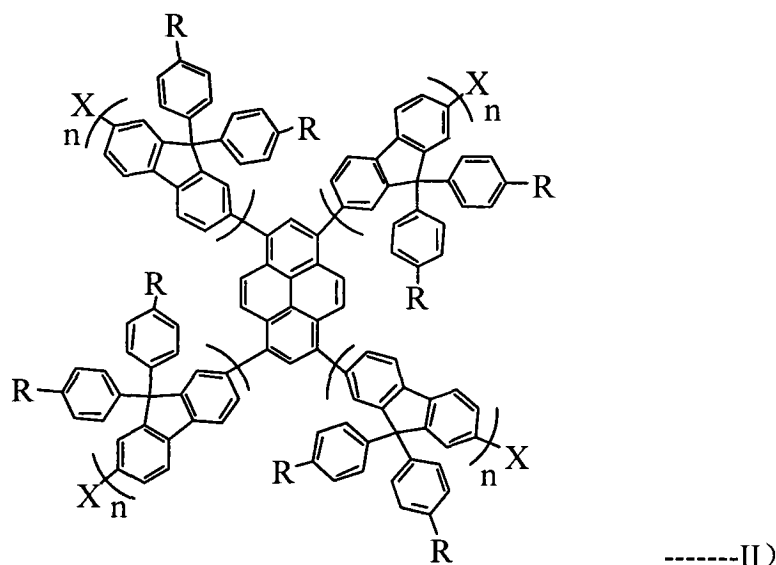
其中,

Ar 是选自 C6-C30 的亚芳基和 C2-C30 的杂亚芳基之一;

X 为封端基团,选自氢、羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基、氨基;

n 代表 9,9-二芳基取代茚的数目,具体为 1-5。

2. 根据权利要求 1 所述的基于芘的多臂结构茚基蓝光材料,其特征在于所述的 Ar 为苯基衍生物,该材料具有如通式 II 的结构:



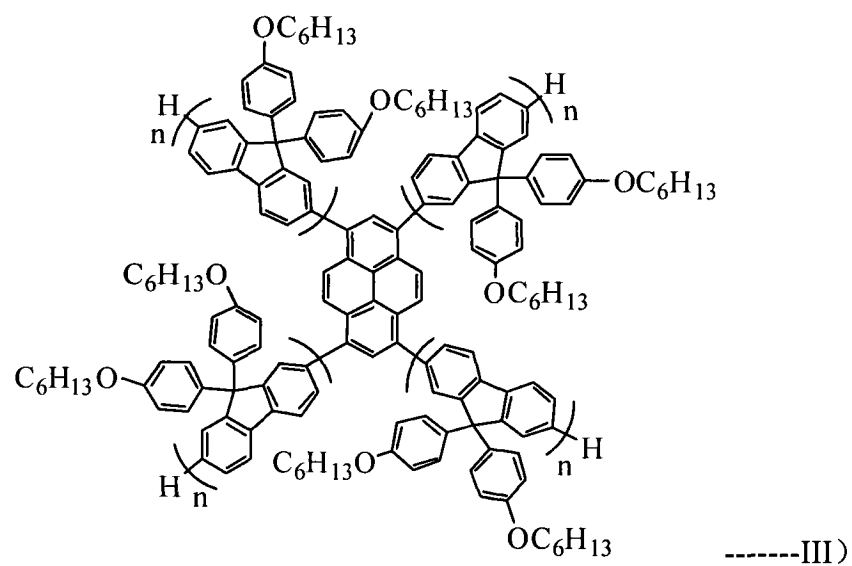
其中,

R 为氢、烷基、烷氧基、C6-C30 的芳基、C2-C30 的杂芳基、C6-C30 的芳烷基、C2-C30 的杂芳烷基、C5-C30 的芳氧基、C2-C30 的杂芳氧基、C3-C30 的环烷基或 C2-C30 的杂环烷基中之一;

X 为封端基团,选自氢、氰基、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基;

n 代表 9,9-二芳基取代茚的数目,具体为 1-5。

3. 根据权利要求 1 所述的基于芘的多臂结构茚基蓝光材料,其特征在于该材料还可具有下式 III 的结构:



式中, n 代表 9,9-二芳基取代茚的数目, 具体为 1-5。

一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光材料,更具体地涉及一种蓝光材料,它以芘为核、以芳基取代的寡聚苝为枝臂的多臂结构苝基衍生物,属于电致发光材料技术领域。

技术背景

[0002] 有机/高分子电致发光器件 (Organic/Polymer Light-Emitting Device, OLED/PLED) 是当前科学研究的热点前沿之一,以它制成的显示器具有高画质、能耗低、大屏幕、可折叠、质轻而薄、加工成本低等优点,代表了未来显示技术的发展趋势。在有机电致发光显示器中,要实现大面积全彩色显示,必须有稳定的红、绿和蓝三基色。但是目前只有绿光和红光材料可以很好地达到商业应用所必需的发光效率和寿命,实现蓝光材料的高稳定、高效率电致发光仍然是备受关注而具有挑战性的课题。

[0003] 在有机电致发光材料领域,为解决蓝光发射问题,人们开展了很多的研究工作。这主要集中在线性聚合物的研究开发上。常见的结构单元包括苯、苝、呋喃、对苯乙炔撑、噻吩以及它们的衍生物等。苝是一种具有刚性平面联苯单元结构的化合物,具有高的荧光量子效率、优良的光、热稳定性,而且易于化学修饰,得到人们的广泛关注和研究。比如美国专利 6,169,163 描述了一种含苝聚合物的共聚方法得到了高分子量的聚合物蓝光材料,得到改良的有机电致发光特性。尽管如此,目前的研究结果在稳定蓝光发射方面还没有达到令人满意的程度。

[0004] 另一方面,我们在前期的研究工作开发了一类基于芘为核的单分散苝基衍生物,实现了高效稳定的蓝光电致发光和激光器件 (Macromol. Rapid Commun. 2008, 29, 659; Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 2844)。初步的研究结果显示这些化合物材料是一类非常具有应用潜力的蓝光材料。它们具有明确的化学结构、具有适中的分子量和高度支化的分子结构,可以得到相当高的化学纯度、具有高度的无定形性能、可以通过简易的溶液成膜方式制备高性能的薄膜器件。这些独特的特性使这类多臂结构材料在实现稳定高效的有机薄膜光电器件如有机电致发光器件 (OLEDs) 和有机激光等方面具有相当可观的应用前景。

[0005] 为了进一步提高这一类材料的光、热、电稳定性,有必要优化其分子结构设计,以更好地满足实用化的要求。

[0006] 苝基材料具有一系列的显著优势如优异的蓝光发射性能等,得到广泛研究。一个缺陷就是苝结构单元的 9 位容易被氧化而产生苝酮缺陷,导致材料的发光强度和色纯度的显著变化;同时线形苝基聚合物材料存在明显的分子间相互作用,容易受到聚集的影响;另外聚合物材料的化学纯度不容易得到提高。这些因素严重制约了高性能蓝光聚合物材料的开发和应用,需要得到克服。

发明内容

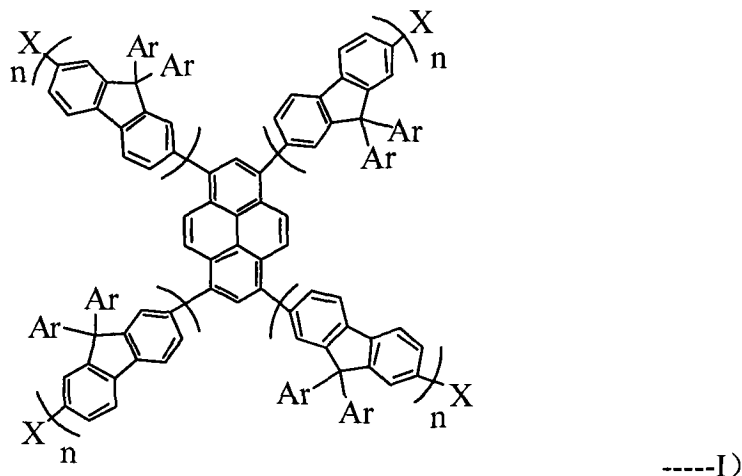
[0007] 技术问题:本发明的目的是提供一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料,该多臂结构材料可作为发光材料广泛应用于有机发光器件,特别是稳定高效蓝色有机电致发光薄膜

器件。

[0008] 技术方案：本发明提出一种是以芘为核、以芳基取代的寡聚芴为枝臂的多臂结构芴基衍生物作为高性能蓝光材料的应用。

[0009] 本发明提供的基于芘的多臂结构芴基蓝光材料，以芘为核心、以 9 位上芳基取代的芴的寡聚物为枝臂的化合物，其通式结构如下式 I 所示：

[0010]



[0011] 其中，

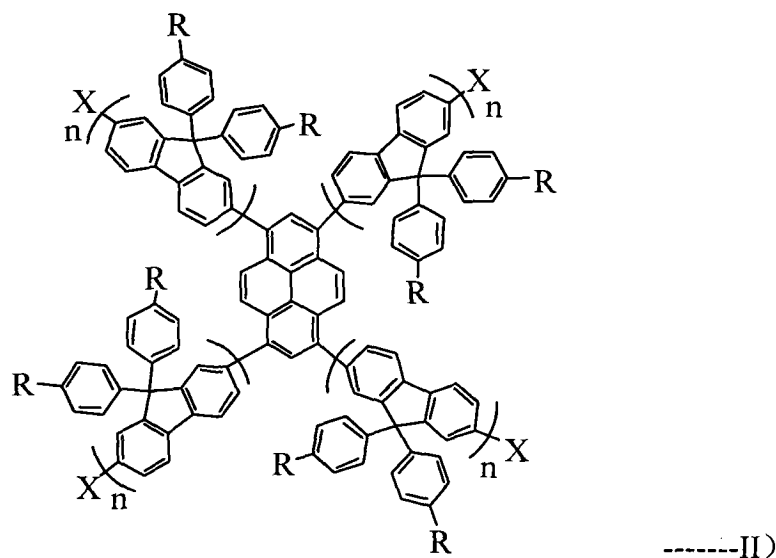
[0012] Ar 是选自 C6-C30 的亚芳基和 C2-C30 的杂亚芳基之一；

[0013] X 为封端基团，选自氢、羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基、氨基；

[0014] n 代表 9,9-二芳基取代芴的数目，具体为 1-5。

[0015] 所述的 Ar 为苯基衍生物，该材料具有如通式 II 的结构：

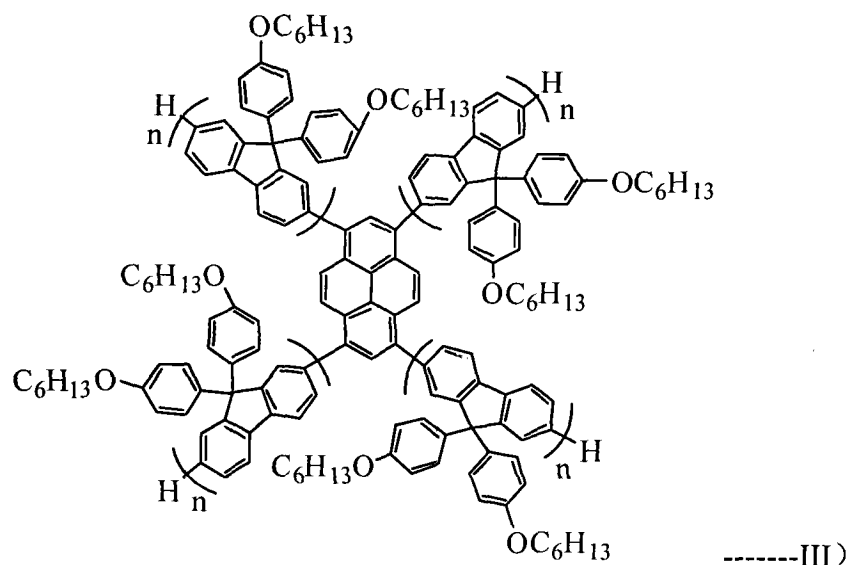
[0016]



[0017] 其中，

[0018] R 为氢、烷基、烷氧基、C6-C30 的芳基、C2-C30 的杂芳基、C6-C30 的芳烷基、C2-C30 的杂芳烷基、C5-C30 的芳氧基、C2-C30 的杂芳氧基、C3-C30 的环烷基或 C2-C30 的杂环烷基中之一；

- [0019] X 为封端基团,选自氢、氰基、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基 ;
- [0020] n 代表 9,9- 二芳基取代芴的数目,具体为 1-5。
- [0021] 基于芴的多臂结构芴基蓝光材料材料还可以具有下式 III 的结构 :
- [0022]



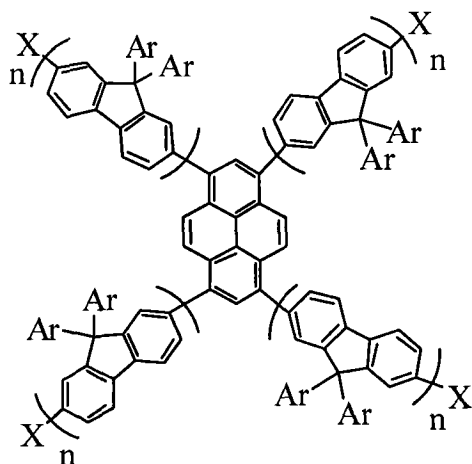
- [0023] 式中, n 代表 9,9- 二芳基取代芴的数目,具体为 1-5。
- [0024] 有益效果:本发明提出的芴-芴多臂结构材料具有明确的化学结构、具有适中的分子量,可以通过常规的柱层析方法提纯得到相当高的化学纯度。由于芴结构单元 9 位上刚性芳基基团的引入,进一步提高了目标材料的热力学稳定性能和光谱热稳定性能。高度支化的分子结构,显著增加了目标材料的三维空间位阻效应,使得得到的刚性分子链之间的相互作用和堆积受到限制,有效地抑制了材料的结晶性,提高了无定形性能和成膜性能,同时降低了材料在固态时的淬灭作用,显著增强了目标材料的固态光发射性能。这一类分子材料融合了小分子材料和高分子聚合物材料各自的优势,可以通过简易的溶液成膜方式制备高性能的薄膜器件,有效地克服了聚合物材料所固有的一些缺陷。这些独特的特性使得这一类新颖多臂结构材料可作为发光材料广泛应用于有机发光器件,特别是稳定高效蓝色有机电致发光薄膜器件。

附图说明

- [0025] 图 1 为合成实施例 1 中得到的芴-芴多臂结构材料 P1 的 ^1H NMR 图。
- [0026] 图 2 为合成实施例 2 中得到的芴-芴多臂结构材料 P2 的 MALDI-TOF 质谱图。
- [0027] 图 3 为芴-芴多臂结构材料 P2 的在 THF 溶液和薄膜状态下的荧光发射光谱图。

具体实施方式

- [0028] 基于芴的多臂结构芴基蓝光材料以芴为核心、以 9 位上芳基取代的芴的寡聚物为枝臂的化合物,其通式结构如下式 I 所示 :
- [0029]



-----I)

[0030] 其中，

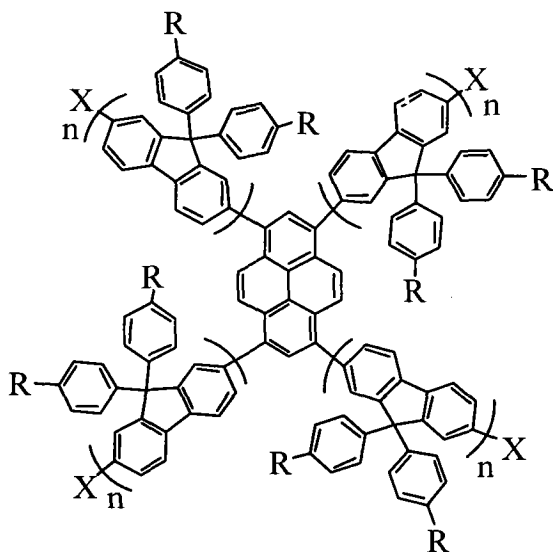
[0031] Ar 是选自 C6-C30 的亚芳基和 C2-C30 的杂亚芳基之一；

[0032] X 为封端基团，选自氢、羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基、氨基；

[0033] n 代表 9,9-二芳基取代茚的数目，具体为 1-5。

[0034] 所述的 Ar 为苯基衍生物，该材料具有如通式 II 的结构：

[0035]



-----II)

[0036] 其中，

[0037] R 为氢、烷基、烷氧基、C6-C30 的芳基、C2-C30 的杂芳基、C6-C30 的芳烷基、C2-C30 的杂芳烷基、C5-C30 的芳氧基、C2-C30 的杂芳氧基、C3-C30 的环烷基或 C2-C30 的杂环烷基中之一；

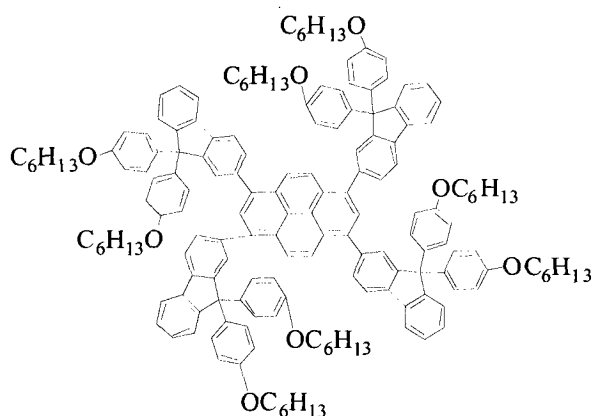
[0038] X 为封端基团，选自氢、氰基、C1-C30 的烷基、C1-C30 的烷氧基；

[0039] n 代表 9,9-二芳基取代茚的数目，具体为 1-5。

[0040] 以下通过若干实施例对本发明做进一步说明，但实施例不限制本发明的涵盖范围：

[0041] 实施例 1：

[0042]

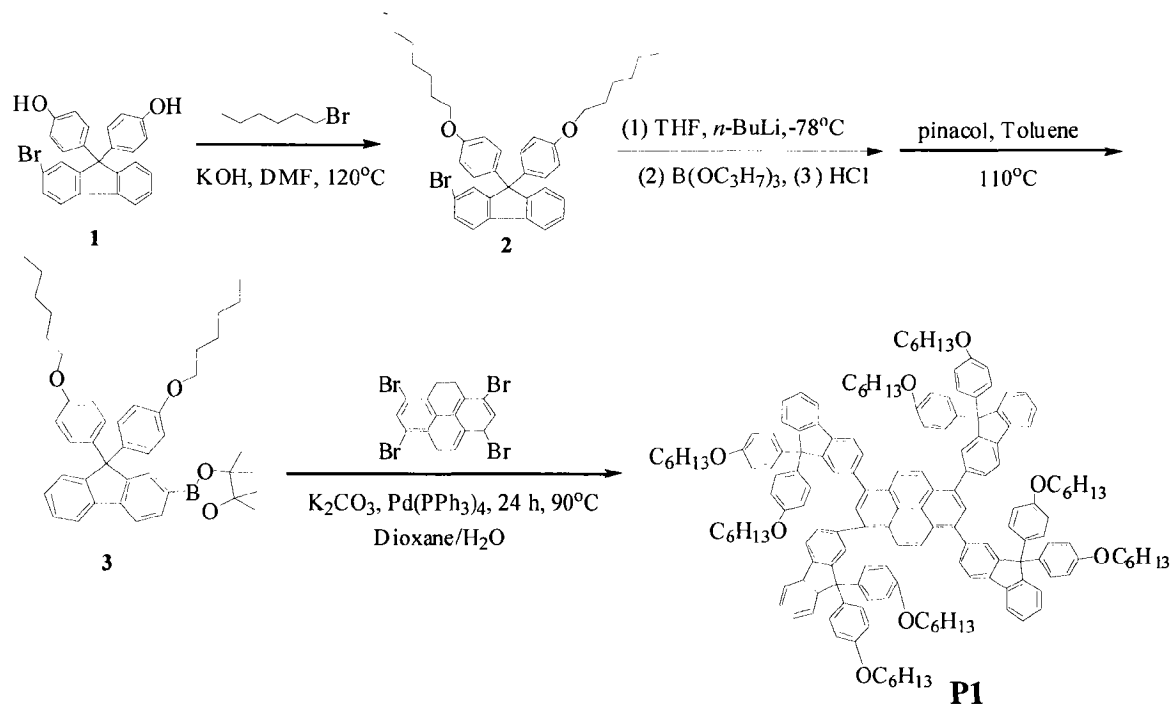


[0043] 目标化合物 P1

[0044] 根据反应路线 1, 化合物 1 与溴代己烷及氢氧化钾在 N,N 二甲基甲酰胺溶剂中混合, 120°C 下反应, 得到化合物 2。将所得产物 2 溶于新蒸的四氢呋喃溶剂中, 在 -78°C 的条件下与丁基锂反应后, 加入硼酸酯, 经盐酸酸化, 再与频那醇在甲苯中回流得到化合物 3。最后, 3 与 1,3,6,8-四溴苝在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得目标化合物 P1。

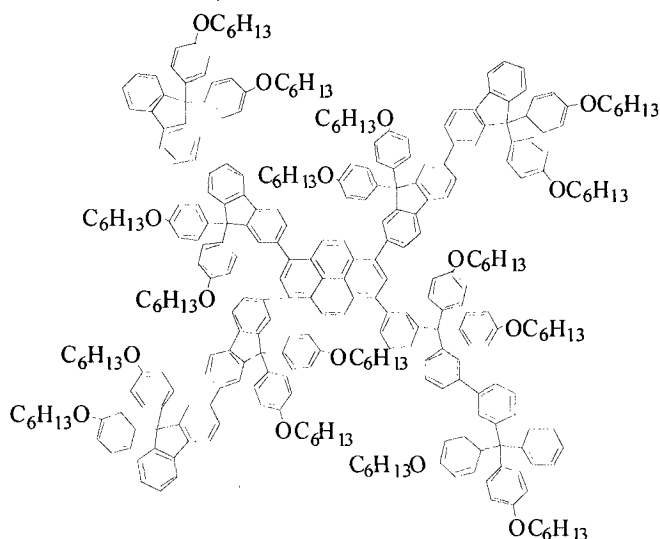
[0045] 【反应路线 1】

[0046]



[0047] 实施例 2

[0048]

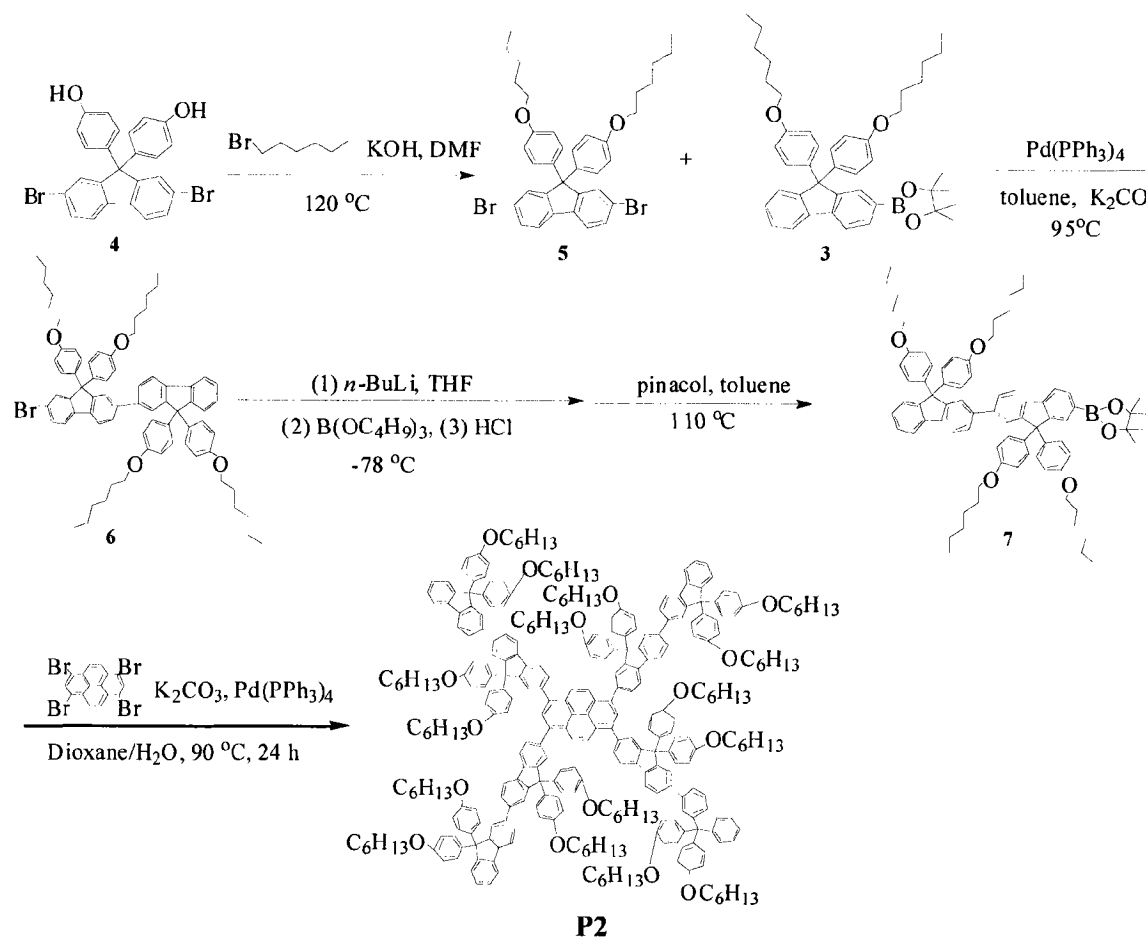


[0049] 目标化合物 P2

[0050] 根据反应路线 2, 化合物 4 与溴代己烷及氢氧化钾在 N,N 二甲基甲酰胺溶剂中 混合, 120°C 下反应, 得到化合物 5。将所得产物 5 与化合物 3 混合发生 Suzuki 偶联, 制得化合物 6, 实现寡聚苄臂长的增加。将化合物 6 溶于新蒸的四氢呋喃溶剂中, 在 -78°C 的条件下与丁基锂反应后, 加入硼酸酯, 经盐酸酸化, 再与频那醇在甲苯中回流得到化合物 7。最后, 7 与 1,3,6,8- 四溴苝在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得目标化合物 P2。

[0051] 【反应路线 2】

[0052]



[0053] 尽管我们结合示例性的实施方式，具体地描述了本发明，但是本领域技术人员应当理解，在不脱离上述权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下，可以在形式和细节上做出各种修饰和改变。

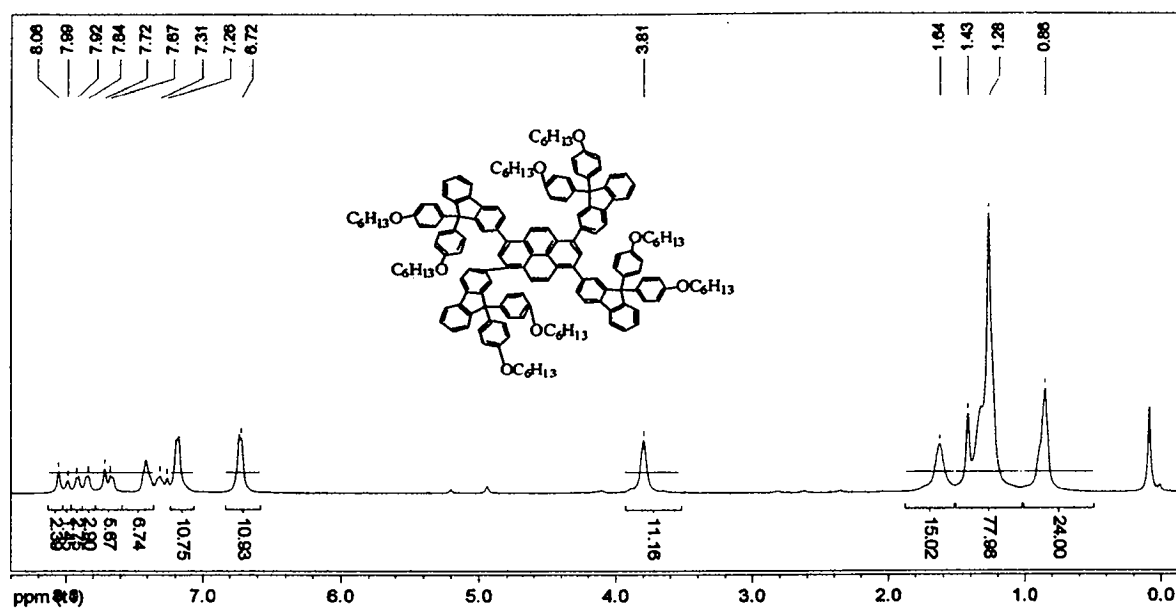


图 1

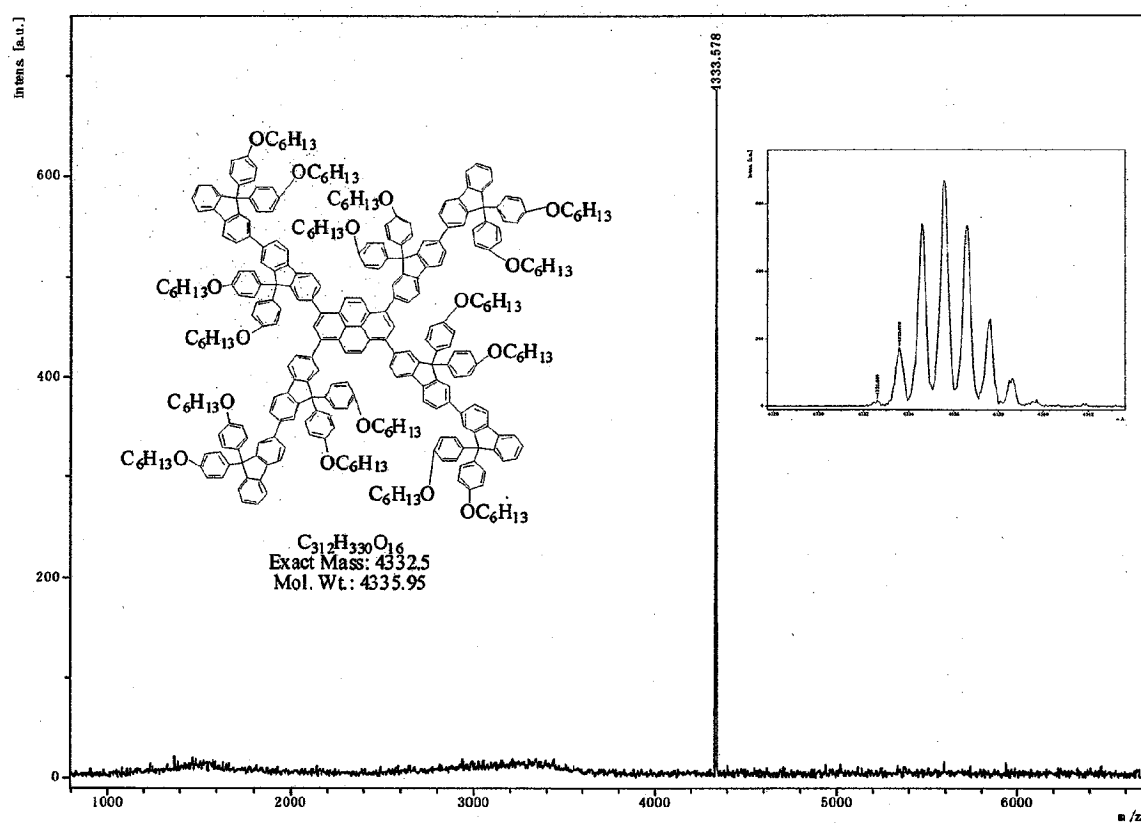


图 2

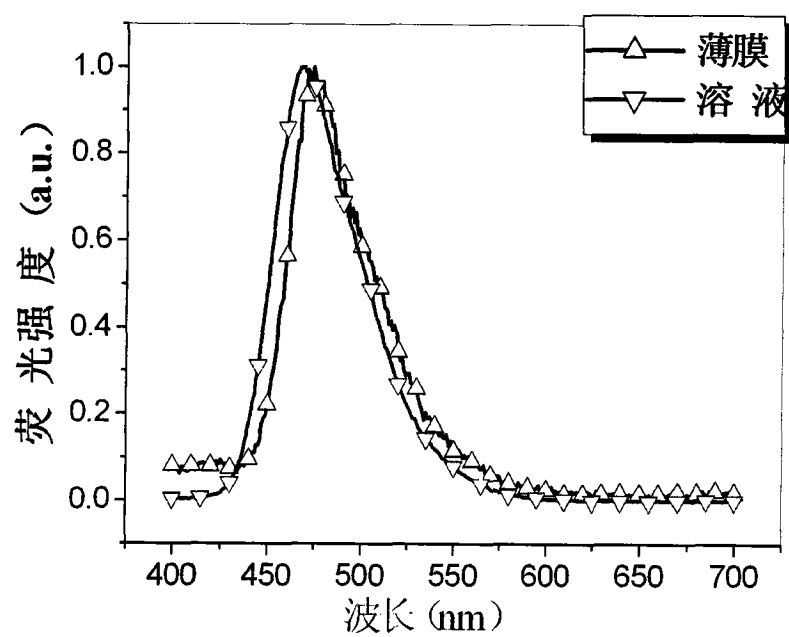


图 3

专利名称(译)	一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料		
公开(公告)号	CN101987956A	公开(公告)日	2011-03-23
申请号	CN201010505445.7	申请日	2010-10-12
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	赖文勇 刘东 黄维		
发明人	赖文勇 刘东 黄维		
IPC分类号	C09K11/06 C07C43/21 C07C41/30		
代理人(译)	叶连生		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种基于芘的多臂结构苝基蓝光材料，更具体地涉及一种蓝光材料，它是以芘为核、以芳基取代的寡聚苝为枝臂的多臂结构苝基衍生物。该材料以芘为核心、以9位上芳基取代的苝的寡聚物为枝臂的化合物，其通式结构如下式I所示：其中，Ar是选自C6-C30的亚芳基和C2-C30的杂亚芳基之一；X为封端基团，选自氢、羟基、羧基、醛基、氰基、卤原子、C1-C30的烷基、C1-C30的烷氧基、氨基；n代表9，9-二芳基取代苝的数目，具体为1-5。该类材料表现出优异的光发射性能、优良的热稳定性和无定形性能、成膜稳定性能、光谱热稳定性能；可作为发光材料广泛应用于有机发光器件，特别是稳定高效蓝色有机电致发光薄膜器件。

