



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102690649 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201210147975. 8

C07C 22/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 14

C07C 17/263 (2006. 01)

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210046 江苏省南京市新模范马路 66 号

(72) 发明人 赖文勇 李喆 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)

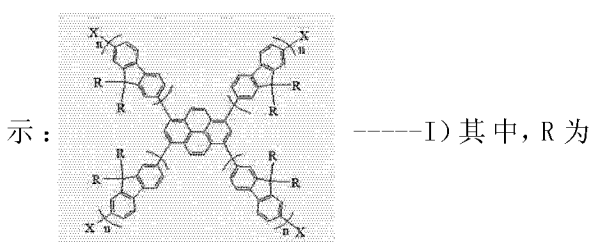
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

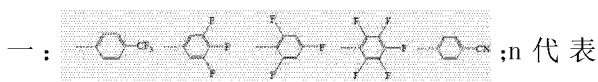
一种拉电子端基修饰的芴-茈萘衍生物蓝光材料

(57) 摘要

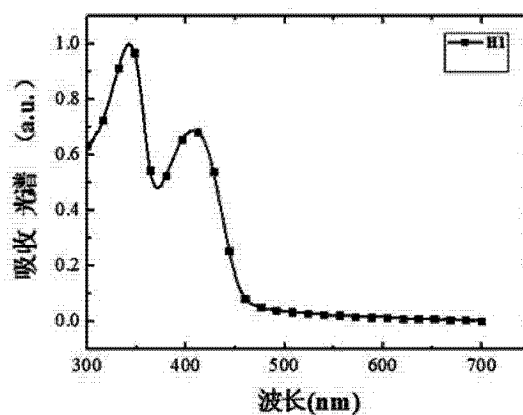
本发明涉及一种蓝光材料,更具体地涉及一种基于茈萘的多臂结构芴基蓝光材料,它是以茈萘为核、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的多臂结构芴基衍生物,其通式结构如下式 I 所示:



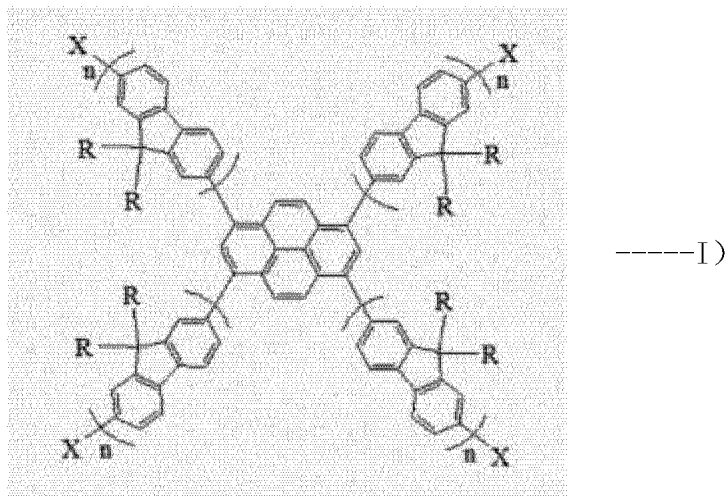
C1-C20 的烷基;X 为封端基团,选自以下基团之一:



9, 9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。该类材料表现出优异的光发射性能、热稳定性能、无定形性能、成膜稳定性能以及光谱热稳定性能;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器件。

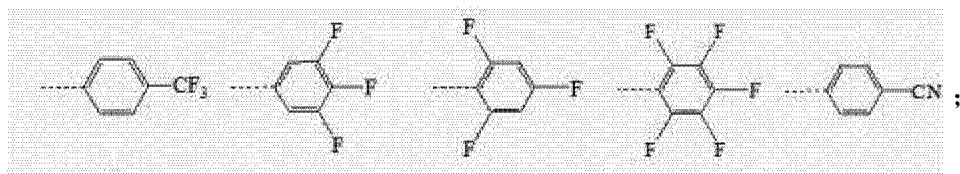


1. 一种拉电子端基修饰的芴-芘衍生物蓝光材料,其特征在于该材料是以芘为核、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的多臂结构芴基衍生物,其通式结构如下式 I 所示:

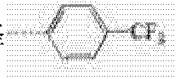


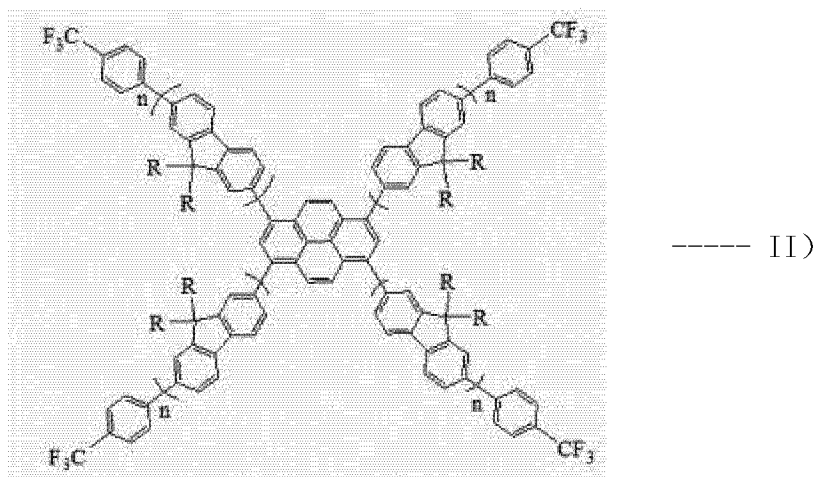
其中, R 为 C1C20 的烷基;

X 为封端基团,选自以下基团之一:



n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。

2. 根据权利要求 1 所述的拉电子端基修饰的芴-芘衍生物蓝光材料,其特征在于,该材料中的 X 选择  时,该材料具有如通式 II 的结构:



其中, R 为 C1C20 的烷基 ;n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。

一种拉电子端基修饰的芴-芘衍生物蓝光材料

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,它以芘为核心、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的多臂结构芴基衍生物,属于电致发光材料技术领域。

[0002]

技术背景

[0003] 未来新型信息显示技术是 OLEDs 技术,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。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,而高性能的蓝色电致发光器件对于实现大屏幕全彩色显示至关重要。由于蓝光材料的能隙比较大,蓝光可以通过能量转移的方式实现绿光和红光。所以,目前有机电致发光研究的重点之一就是实现蓝光材料。

[0004] 芘是一种 π -共轭大平面稠环芳烃。它具有刚性的大平面结构,表现出很强的 π 电子离域能和较高的荧光量子效率。但是由于芘分子刚性的大平面效应,它的衍生物在固体状态下时通常表现出明显的分子间 π - π 相互作用,使在稀溶液状态下比较好的蓝光发射退化为在固体薄膜状态下的蓝绿光发射甚至是黄光发射,极大地限制了它作为有机电致发光材料的广泛应用。具有多臂结构单分散大分子是实现优良蓝光材料的最具前景的材料。构建的多臂结构不仅能够增加材料的三维立体结构和空间位阻,防止材料的聚集,提高发射性能,而且能够提高加工性能和材料的纯度,实现光电性能的最大化。其具有独特且稳定的电化学和光物理性质而被普遍应用于有机发光二极管(OLED)等领域。

[0005] 我们在前期的研究工作开发了一类基于芘为核的单分散芴基衍生物,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。将芘引入到空间位阻比较大的分子结构中,可以有效地提高材料的载流子迁移率和空穴注入能力,得到了改善的器件性能,构建的多臂结构可以有效地抑制分子间相互作用,可以改善芘在固态时的光物理行为。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。

[0006] 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。

[0007] 芴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。一个缺陷就是芴结构单元的 9 位容易被氧化而产生芴酮缺陷,导致材料的发光强度和色纯度的显著变化;同时线形芴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。

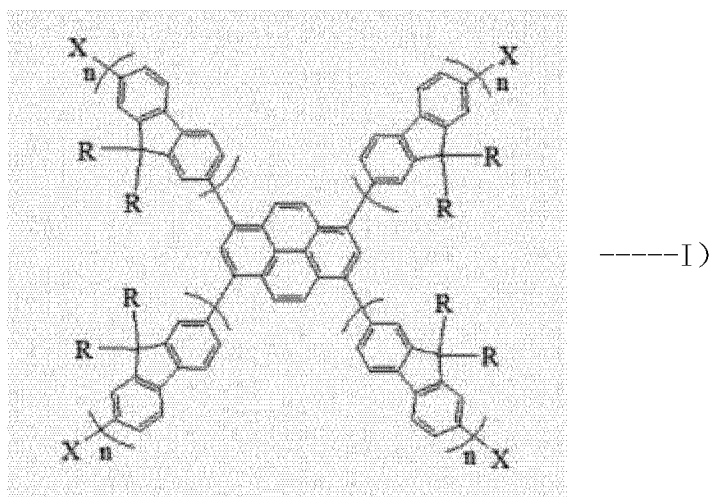
[0008]

发明内容

[0009] 技术问题：本发明的目的是提供一种拉电子端基修饰的芴-茚衍生物蓝光材料，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。

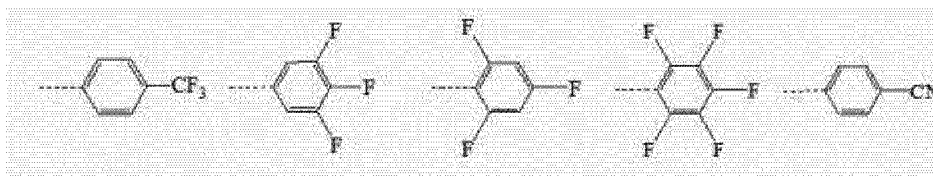
技术方案：本发明提出一种是以茚为核、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的多臂结构芴基衍生物作为高性能蓝光材料的应用。

[0010] 本发明提供的基于茚的多臂结构芴基蓝光材料，它以茚为核心、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的多臂结构化合物，其通式结构如下式 I 所示：

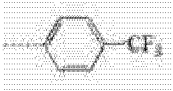


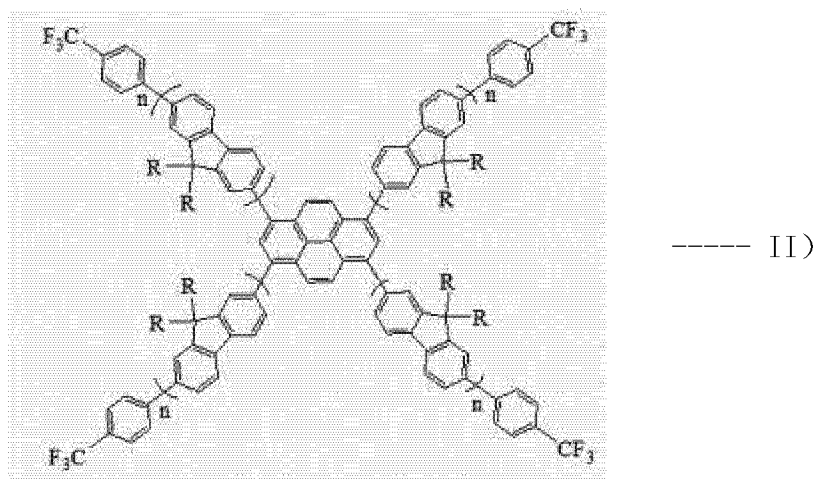
其中，R 为 C1C20 的烷基；

X 为封端基团，选自以下基团之一：



n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目，具体为 1, 2, 3。

[0011] 所述的 X 选为  时，该材料具有如通式 II 的结构：



其中，R 为 C1C20 的烷基；

n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。

[0012] 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。同时由于拉电子基团的引入可有效提高目标多臂结构材料的电子注入和传输性能,以及得到色纯度更好的蓝光发射性能。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器件。

附图说明

[0013] 图 1 为合成实施例 1 中得到的芴-芴多臂结构材料 H1 的 ^1H NMR 图。

[0014] 图 2 为合成实施例 2 中得到的芴-芴多臂结构材料 H1 的 MALDI-TOF 质谱图。

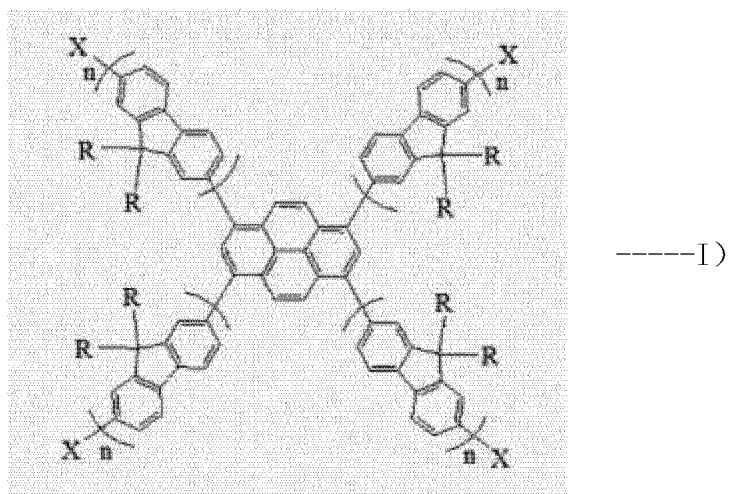
[0015] 图 3 为芴-芴多臂结构材料 H1 的在薄膜状态下的紫外吸收光谱图。

[0016] 图 4 为芴-芴多臂结构材料 H1 的在薄膜状态下的荧光发射光谱图。

[0017]

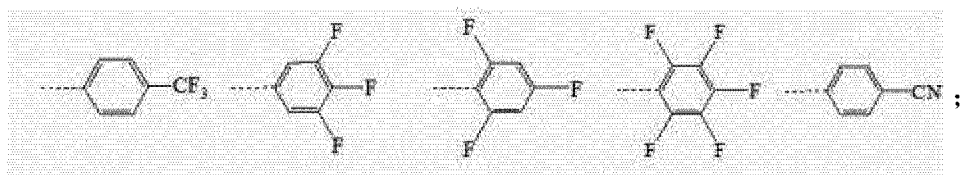
具体实施方式

[0018] 基于芴的多臂结构芴基蓝光材料以芴为核心、以拉电子端基修饰的寡聚芴为枝臂的化合物,其通式结构如下式 I 所示:

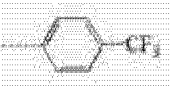


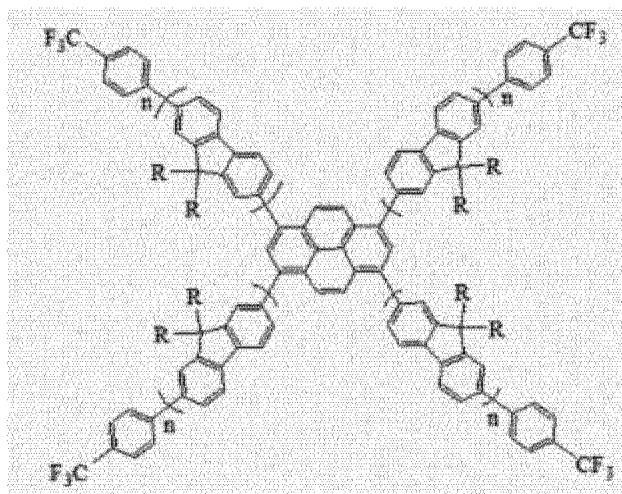
其中, R 为 C1-C20 的烷基;

X 为封端基团,选自以下基团之一:



n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。

[0019] 所述的 X 选为 , 该材料具有如通式 II 的结构:

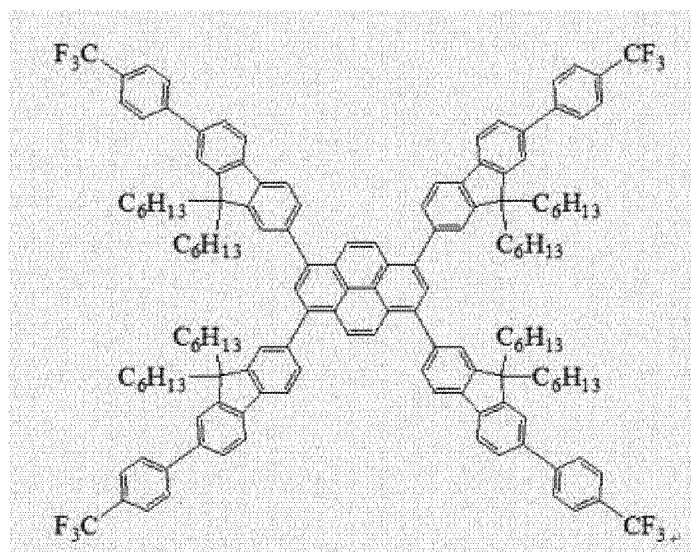


----- II)

其中, R 为 C1-C20 的烷基; n 代表 9,9-二烷基取代芴的数目,具体为 1, 2, 3。

[0020] 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:

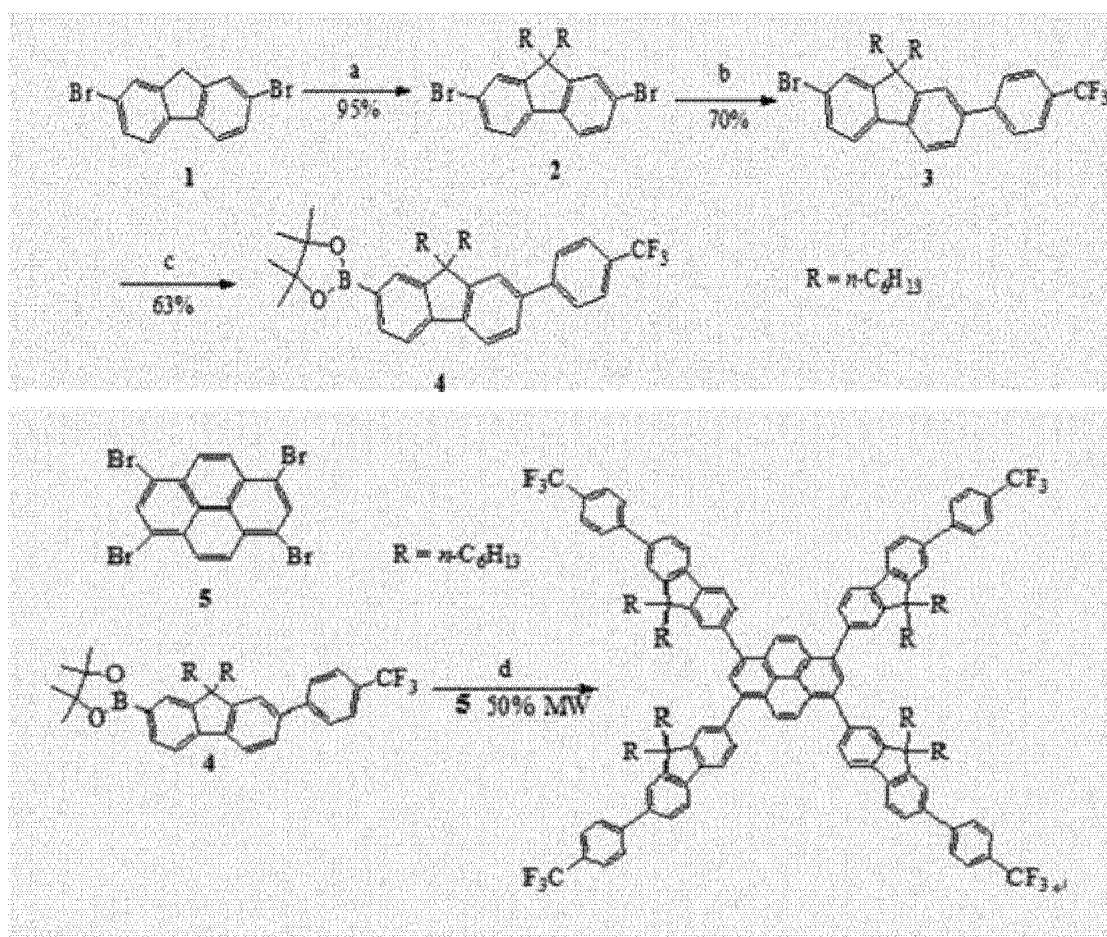
实施例 1:



目标化合物 H1

根据反应路线 1, 化合物 1 溶于 DMSO 溶剂中, 在室温的条件下与溴己烷反应后, 得到化合物 2。化合物 2 溶于甲苯溶剂中, 化合物 2 与化合物 4-(三氟甲基)苯硼酸, 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 3。最后, 化合物 3 与化合物 4 溴芴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 H1。

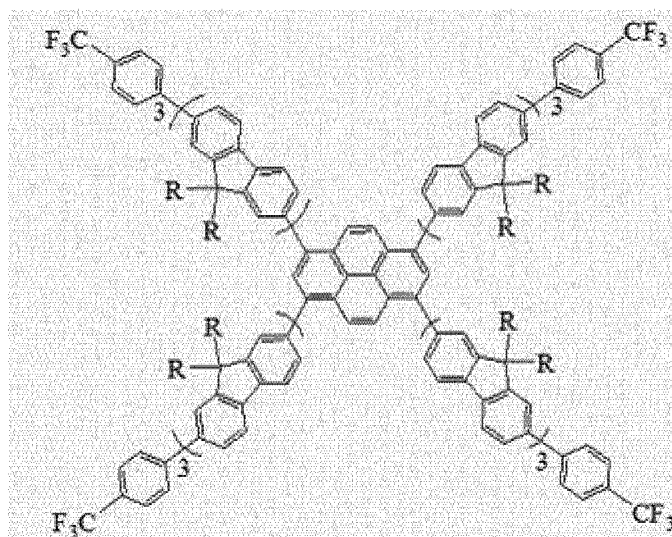
[0021] 【反应路线 1】



(a) 溴己烷, KOH(研磨), KI, DMSO, 室温; (b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2 M $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, 甲苯;

(c) $n\text{-BuLi}$, -78°C to rt, 12 h; (d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2 M $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, 甲苯, 微波。

[0022] 实施例 2:

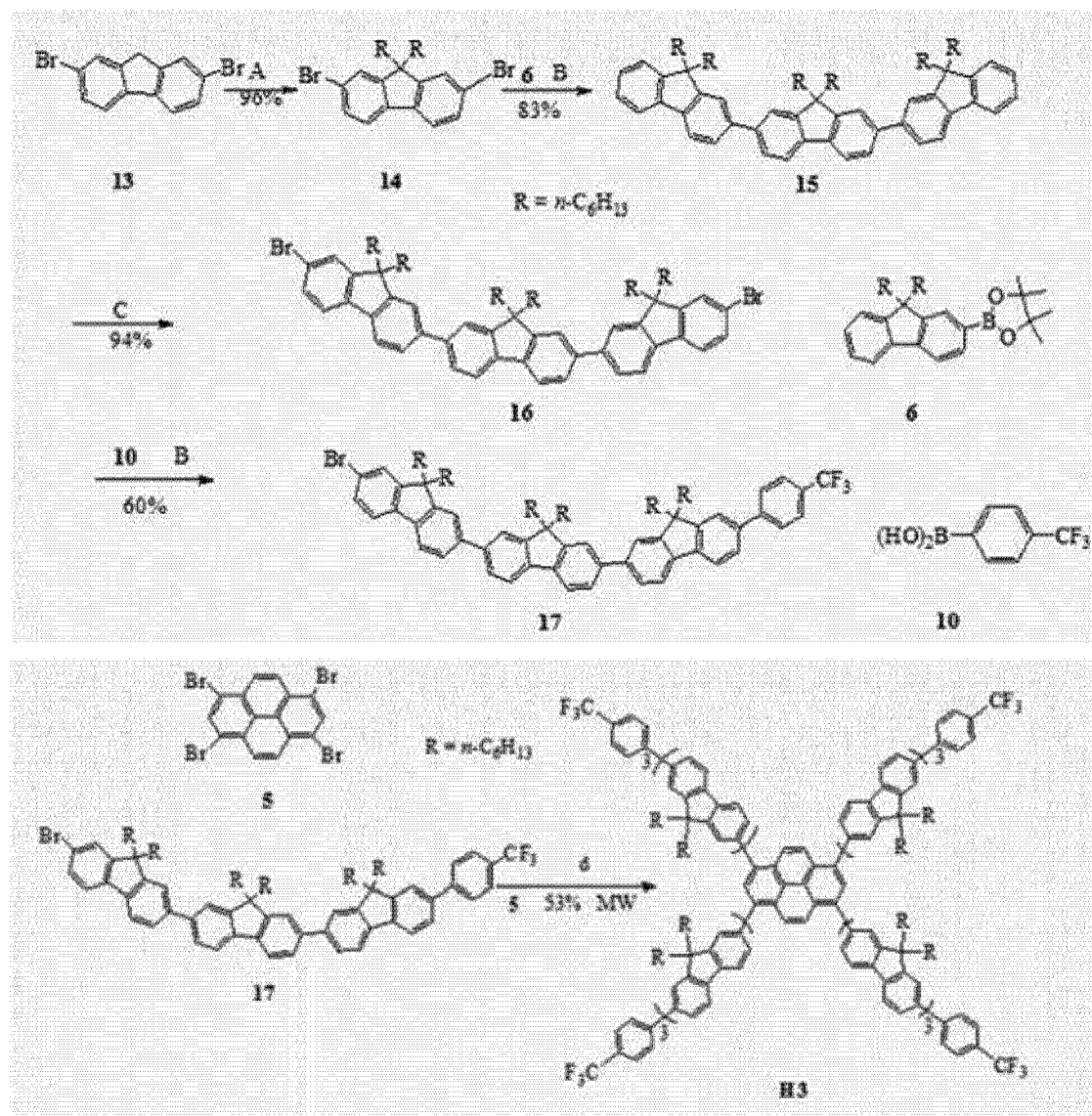


目标化合物 H3

根据反应路线 2, 化合物 13 溶于 DMSO 溶剂中, 在室温的条件下与溴己烷反应后, 得到化合物 14。化合物 14 溶于甲苯溶剂中, 与化合物 6 在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联反应制得, 得到化合物 15。向化合物 15 中缓慢滴加用二氯甲烷稀释的液溴, 反应得化合物 16。化合物 10 与化合物 16 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 17。最后,化合物 5 与化合物 17 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 H3。

【0023】【反应路线 2】



(b) 溴己烷, KOH(研磨), KI, DMSO, 室温; (b) Pd(PPh₃)₄, 2 M K₂CO₃/H₂O, 甲苯;

(c) n-BuLi, -78 °C to rt, 12 h; (d) Pd(PPh₃)₄, 2 M K₂CO₃/H₂O, 甲苯, 微波;

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。

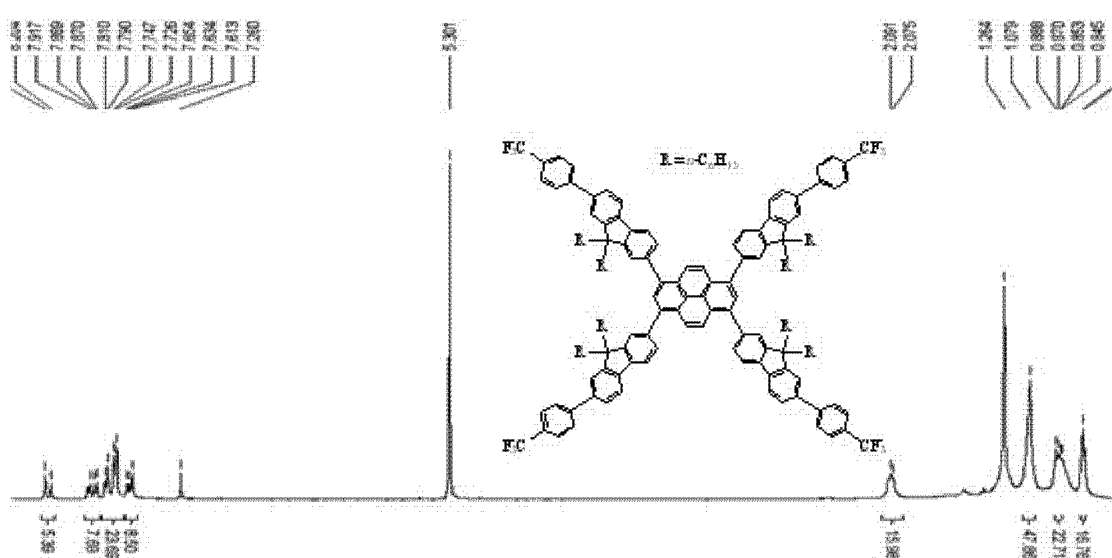


图 1

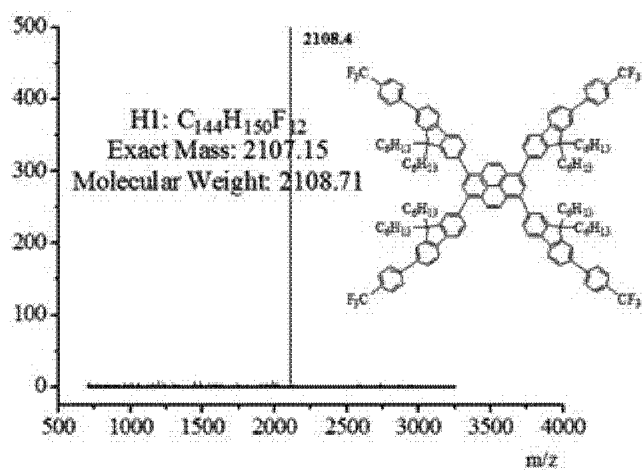


图 2

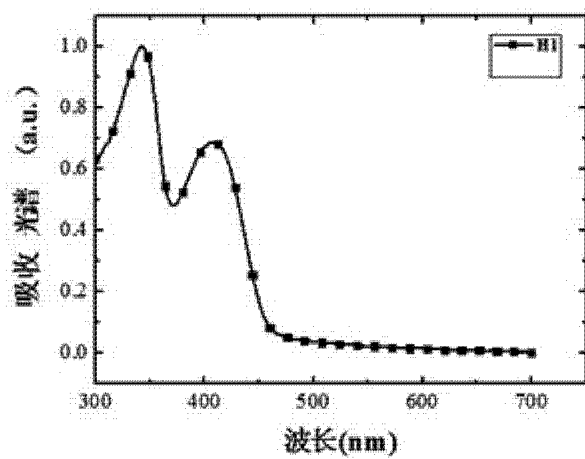


图 3

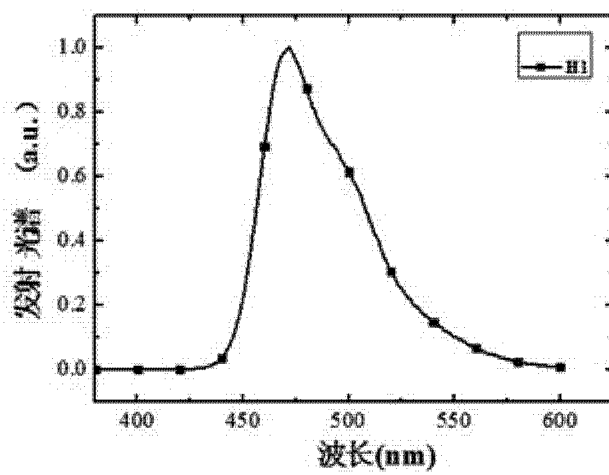


图 4

专利名称(译)	一种拉电子端基修饰的苝-苴衍生物蓝光材料		
公开(公告)号	CN102690649A	公开(公告)日	2012-09-26
申请号	CN201210147975.8	申请日	2012-05-14
[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 李喆 黄维		
发明人	赖文勇 李喆 黄维		
IPC分类号	C09K11/06 C07C22/08 C07C17/263		
代理人(译)	叶连生		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种蓝光材料，更具体地涉及一种基于苝的多臂结构苝基蓝光材料，它是以苝为核、以拉电子端基修饰的寡聚苝为枝臂的多臂结构苝基衍生物，其通式结构如下式I所示：-----I) 其中，R为C1-C20的烷基；X为封端基团，选自以下基团之一：；n代表9,9-二烷基取代苝的数目，具体为1,2,3。该类材料表现出优异的光发射性能、热稳定性能、无定形性能、成膜稳定性能以及光谱热稳定性能；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器件。

