



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101418002 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200810225454.3

(22) 申请日 2008.10.31

(73) 专利权人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学

(72) 发明人 裴坚 段晓菲

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务所 (普通合伙) 11200

代理人 李稚婷

(51) Int. Cl.

C07D 487/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

(56) 对比文件

Alexander L. Kanibolotsky 等. Synthesis and Properties of Monodisperse Oligofluorene-Functionalized Truxenes:

Highly Fluorescent Star-Shaped Architectures. 《J. AM. CHEM. SOC.》. 2004, 13695-13702.

卫秀成等. 树形分子有机电致发光材料研究. 《功能材料》. 2007, 第 38 卷 (第 12 期), 1921-1927.

孟宪乐等. 树枝状有机电致发光材料. 《化学进展》. 2007, 第 19 卷 (第 11 期), 1671-1680.

Xiao-Fei Duan 等. Nanosized π -Conjugated Molecules Based on Truxene and Porphyrin: Synthesis and High Fluorescence Quantum Yields. 《ORGANIC LETTERS》. 2005, 第 7 卷 (第 19 期), 4071-4074.

审查员 李莎莎

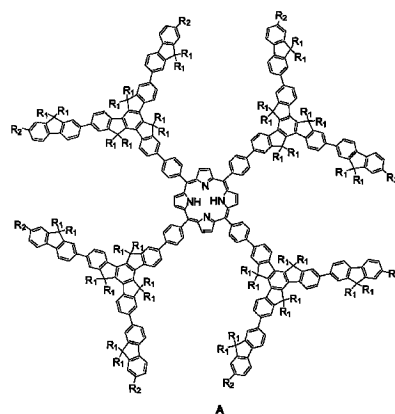
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

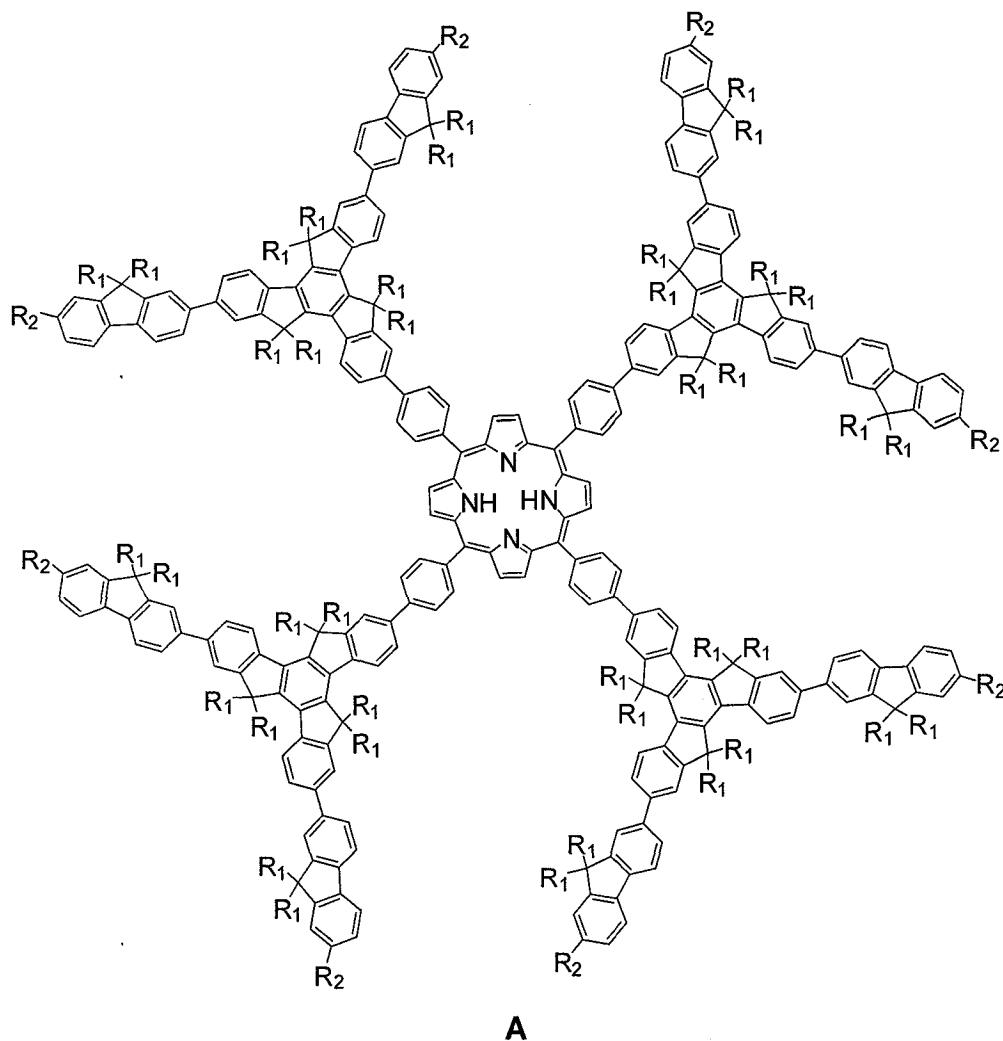
一种共轭树枝状电致纯红光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种共轭树枝状电致纯红光材料及其制备方法和应用, 该材料是一种以卟啉为核、以三聚茚为桥联、以寡居茚为天线分子的共轭树枝状分子, 其结构如式 A 所示, 通过三聚茚的单醛基衍生物与吡咯进行 Lindsey 缩合反应得到。本发明在卟啉分子的间位引入带助溶基团的三聚茚体系, 不仅增加了材料的溶解性, 同时抑制了由于分子的自聚集导致的荧光自淬灭现象, 并且通过对三聚茚的 2, 7, 12- 位衍生化增加分子内和分子间的能量转移, 从而获得高效率的纯红光发射。利用该类共轭树枝状分子作为有机电致发光二极管器件的发光层材料, 使用简单的旋涂工艺制膜, 不需要任何掺杂就可以得到高效纯净的红光电致发光。



1. 下式 A 所示的化合物,是以卟啉为核、以三聚茚为桥联、以寡茚芴为天线分子的共轭树枝状分子:



式 A 中, R_1 代表氢、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 1-20 个碳原子的醚链;

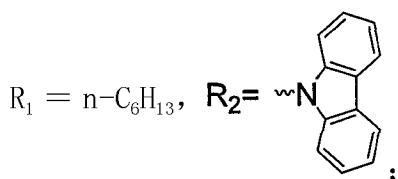
R_2 代表具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 1-20 个碳原子的烷氧基、具有 1-20 个碳原子的醚链、具有 6-15 个碳原子的芳基,以及它们的组合。

2. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于:所述烷基是具有 4-8 个碳原子的直链或支链烷基;所述烷氧基是具有 4-8 个碳原子的直链或支链烷氧基。

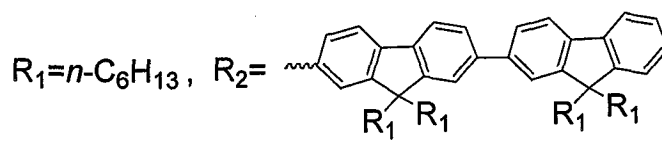
3. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于:所述芳基选自苯基、噻吩基、吡咯基、茚基、呋唑基。

4. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于:该化合物是下列化合物 1 或 2:

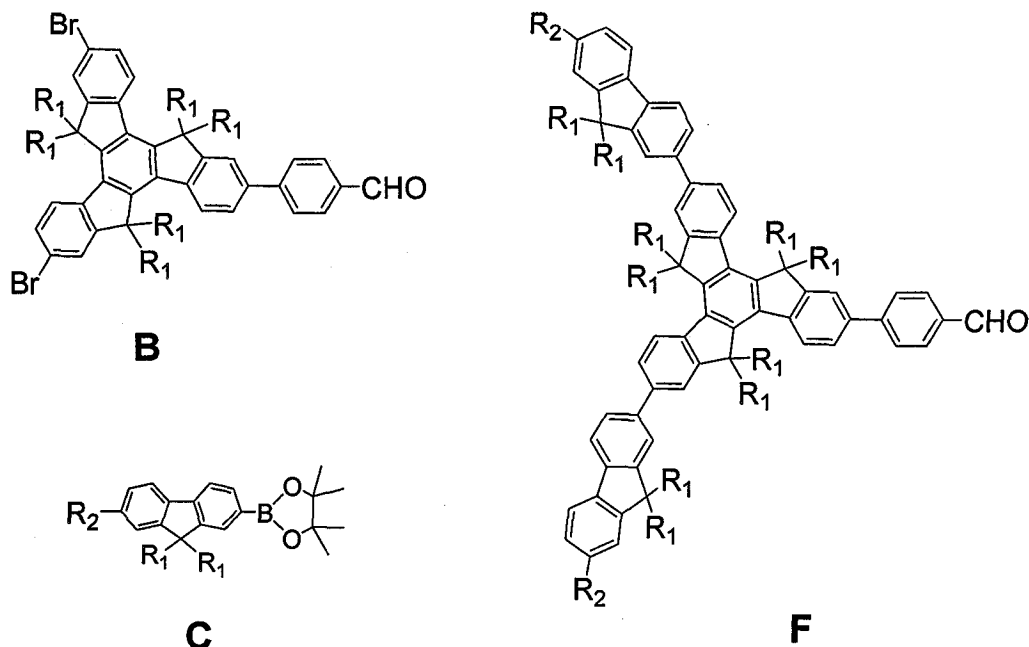
化合物 1:



化合物 2:

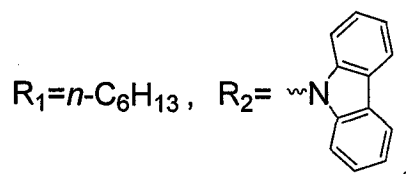


5. 权利要求1所述化合物的制备方法,首先,化合物B与化合物C通过钯催化的 Suzuki 交叉偶联反应得到单醛基化合物F,然后利用 Lindsey 反应使化合物F在三氟化硼的催化下与等当量的吡咯进行关环反应得到权利要求1所述的化合物,



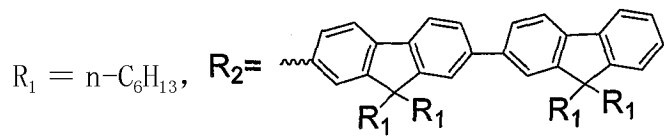
其中 R_1 和 R_2 如权利要求 1 中所定义。

6. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于:



7. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于:在进行 Suzuki 交叉偶联反应前对化合物 B 中的醛基进行保护,Suzuki 交叉偶联反应后再脱去保护基团得到单醛基化合物 F。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于:



9. 一种有机电致发光二极管,包括导电玻璃衬底层、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层和阴极层,其特征在于:所述发光层材料为权利要求1~4中任一权利要求所述的化合物。

一种共轭树枝状电致纯红光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,特别涉及一类新型稳定的共轭树枝状分子材料及其制备方法,它们可以作为纯红光材料应用于有机电致发光二极管(OLED)的发光层。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光二极管(OLED)逐渐成为平面显示领域的重要发展方向,因其无需背景光源,无视角问题,轻便,可柔屏显示,并且工艺简单成本低等特点,受到人们越来越多的重视。OLED器件,是通过电场下从阳极注入空穴和阴极注入电子,在有机发光层复合成激子,最后激子退激发出可见光。通常,好的有机发光材料必须具备高的量子效率,好的成膜性,以及优秀的光、电稳定性。OLED发光材料,按照化合物结构可以分为有机小分子和高分子聚合物两大类,其中小分子为单一化合物,纯度高,易修饰,发光亮度和色纯度较好,但是小分子一般需要蒸镀成膜,成本高,而且小分子材料的玻璃化转变温度低,器件工作时产生的焦耳热易使小分子材料重结晶,降低器件的寿命;与之相比,高分子聚合物的发光材料可以避免这样的晶体析出,而且这类材料可以通过廉价的旋涂或喷墨打印的方式成膜,材料利用率高,另外,旋涂或喷墨打印工艺决定了高分子发光材料可以实现更大尺度的平面显示,但是,高分子材料是多分散的聚合物,纯度不易提高,在颜色和亮度方面不及小分子发光材料;而分子量介于有机小分子和高分子聚合物之间,更接近高分子聚合物尺度的共轭树枝状分子,兼具二者优点,因为树枝状分子是单分散的,纯度高,无结构缺陷,发光亮度和色纯度高,且树枝状分子不易结晶,能够通过旋涂或者喷墨打印成膜,另外,树枝状分子枝化的结构还能够有效的阻止分子内和分子间的聚集,而分子的聚集可能造成荧光的淬灭和/或激基复合物(eximer,会造成长波长的不纯光发射)的形成。因此,共轭树枝状分子在OLED领域受到越来越多的重视。

[0003] OLED器件为了实现全彩显示,必须获得发射红绿蓝三原色的有机发光材料。目前绿光材料的发展最为完善,出现了许多商品化的性能优良的产品,而蓝光材料存在稳定性差的问题,红光材料的发光效率较低。在红光材料领域中,传统方法是采用小分子红光发射材料掺杂在具有较高能量发射的母体材料当中,利用分子内或者分子间能量转移从而获得纯度较高的红光发射。但是此类方法对于掺杂工艺要求较高,在母体材料当中掺杂的小分子材料范围很窄,浓度过高会导致小分子发光材料聚集而发生自淬灭作用,浓度过低又会使得器件整体发光效率降低,同时母体材料的部分能量由于不能完全转移而自身发光,使得器件色纯度降低。同时掺杂工艺使得器件的制作复杂,并不适合工业化的大规模生产。上世纪末,人们开始尝试使用共轭树枝状分子来制备红光材料,合成了以卟啉为核心,以共轭或非共轭树枝状化合物为臂端一类衍生物,但是由于此类材料合成上的难度以及分子本身结构导致分子内和分子间能量转移并不充分,所以并没有典型的OLED器件效率的报道。

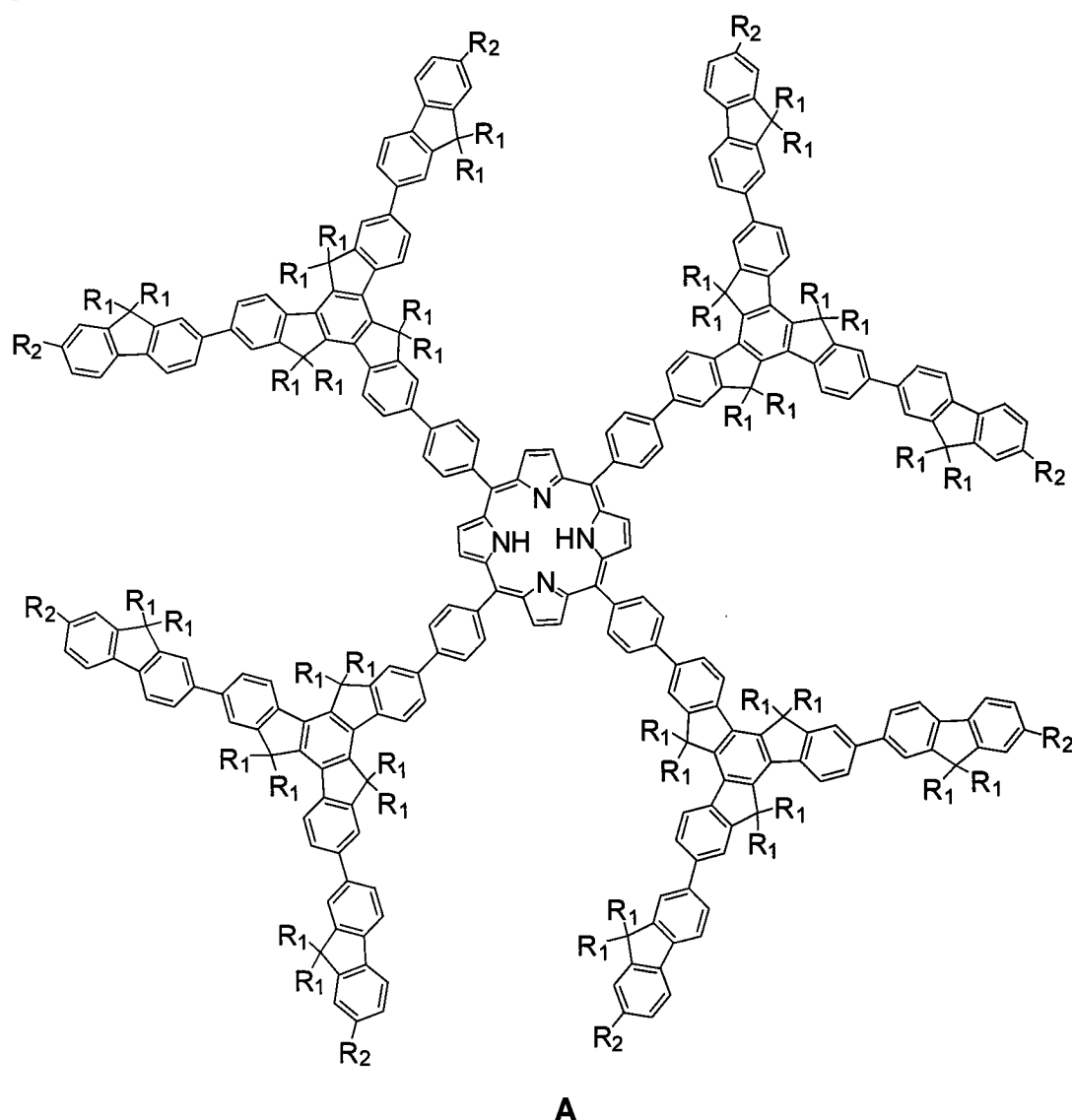
发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高性能的共轭树枝状分子的红光材料,以及一种采用

这种红光材料作为发光层的电致发光器件。

[0005] 本发明的红光材料是一种以卟啉为核、以三聚茚为桥联、以寡茚芴为天线分子的共轭树枝状分子及其衍生物,其结构通式如下式 A 所示:

[0006]



[0007] 上式中, R_1 代表氢、烷基、寡聚醚链。

[0008] R_2 代表非共轭基团、 π -共轭基团,或者是非共轭基团与 π -共轭基团以各种取代方式连接的组合。所述非共轭基团包括烷基、烷氧基、寡聚醚链及其组合;所述 π -共轭基团包括芳基以及芳基的寡聚物。

[0009] 上文所述的烷基一般是指具有 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基,优选具有 4-8 个碳原子的直链或支链烷基,例如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基等。

[0010] 上文所述的烷氧基一般是指具有 1-20 个碳原子的直链或支链的烷氧基,优选具有 4-8 个碳原子的直链或支链烷氧基,例如:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正己氧基等。

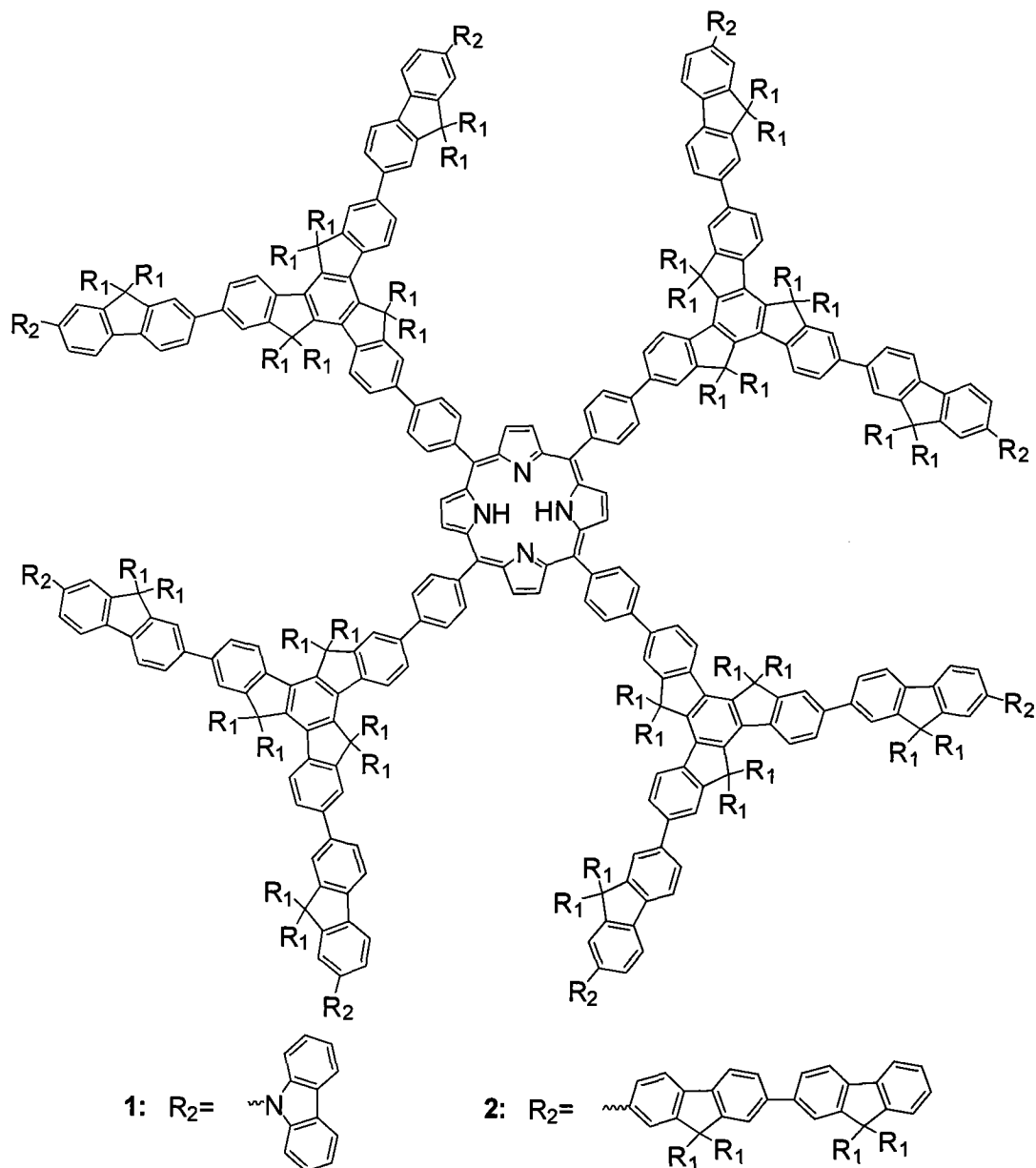
[0011] 上文所述的寡聚醚链一般是指具有 1-20 个碳原子的直链或支链的醚链,例如二

缩乙二醇链、三缩乙二醇链。最优选二缩乙二醇链。

[0012] 上文所述芳基一般指具有 6 ~ 15 个碳原子的芳基, 优选为苯基、噻吩基、吡咯基、茚基、呋唑基等。

[0013] 本发明的纯红光材料例如具有如下 1、2 所示结构的共轭树枝状分子:

[0014]

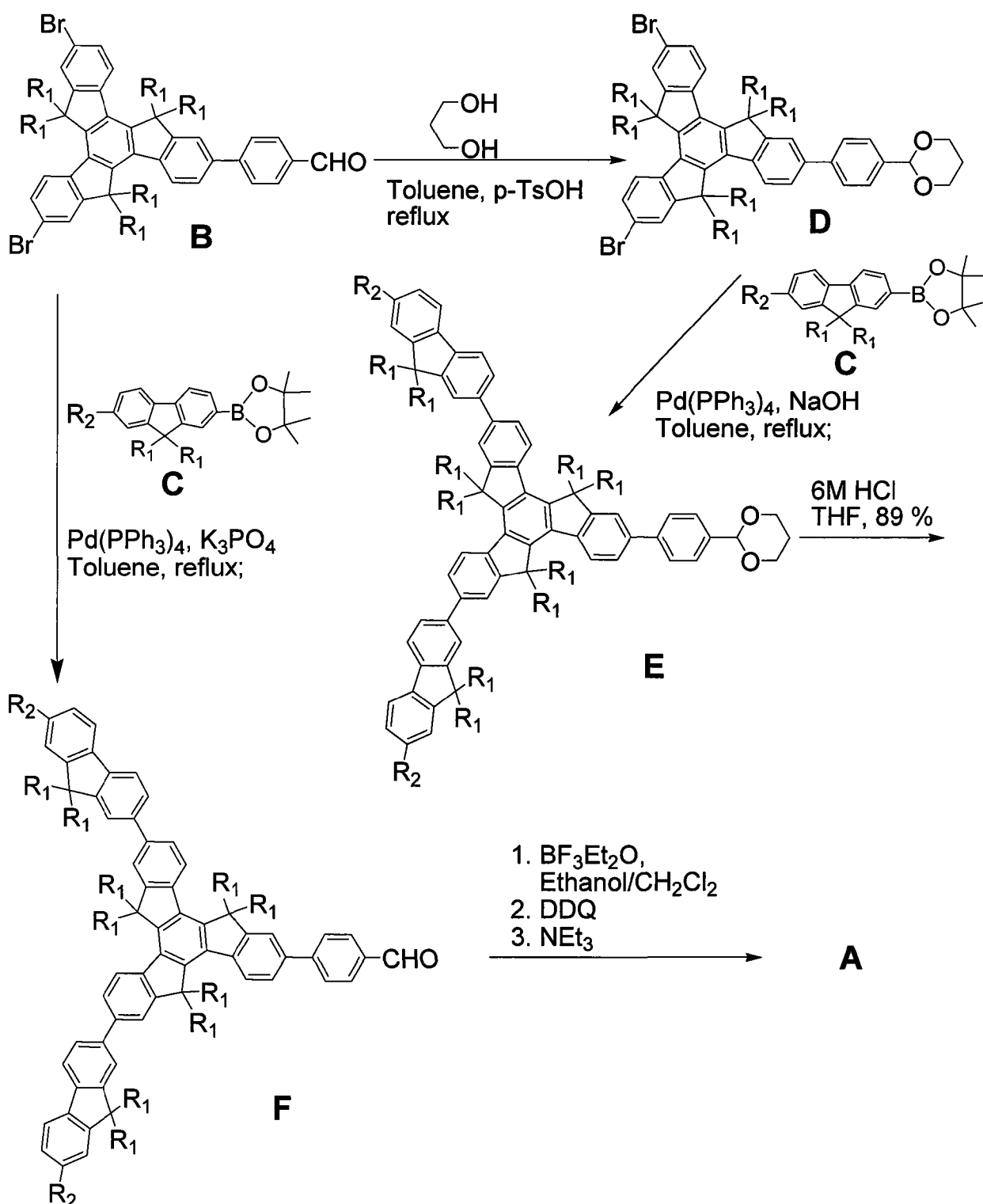


[0015] 上式中, $R_1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ 。

[0016] 本发明的树枝状分子的合成的基本原理都是从下面的反应流程中的化合物 B 出发, 首先与硼酸酯 (化合物 C) 通过钯催化的 Suzuki 交叉偶联反应得到单醛基化合物 F, 然后利用 Lindsey 反应使化合物 F 在三氟化硼的催化下与等当量的吡咯进行关环反应得到式 A 所示化合物。但是, 当化合物 C 中的 R_2 为较大的寡聚茚基团或其类似结构时, 在进行 Suzuki 交叉偶联反应前需要对化合物 B 中的醛基进行保护, Suzuki 交叉偶联反应后再脱去保护基团得到单醛基化合物 F。对化合物 B 中的醛基进行保护和脱保护的方法是本领域的技术人员所悉知的, 如下面的反应流程所示, 化合物 B 与 1,3- 丙二醇反应获得化合物 D, 化合物 D 在强碱的作用下与化合物 C 通过钯催化的 Suzuki 交叉偶联反应得到醛基被保护的

结构 E, E 脱去保护基团得到单醛基化合物 F。

[0017]



[0018] 本发明的共轭树枝状分子的 OLED 纯红光器件包括导电玻璃衬底层、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层和阴极层, 发光层使用上述的共轭树枝状分子的纯红光材料, 使用简单的旋涂工艺制膜即可制得。该 OLED 纯红光器件解决了红光的亮度、色纯度和器件稳定性等问题, 尤其是避免了传统红光器件必须使用掺杂的技术难题。

[0019] 本发明的突破创新之处和体系新颖之处正在于巧妙合理地设计和合成了新型的

基于三聚茛和卟啉的共轭树枝状分子,实现了很好的纯红光发射。这是传统的共轭树枝状分子材料无法比拟的。从分子结构可以看到,由于三聚茛分子作为外围树枝状单元可以有效的将中心发光单元所隔离,从而极大的降低了中心卟啉核由于自聚集导致的荧光淬灭现象。同时,本发明充分利用了三聚茛分子自身的优势,在 5,10,15- 位引入助溶基团,为进一步合成树枝状分子带来方便,同时也增加了其后获得的树枝状分子的溶解性,为 OLED 器件的制备带来便利;另外,对易于修饰的 2,7,12- 位进行衍生化,通过 Suzuki 反应偶联上以茛为单元的臂状化合物,有效的调节了共轭体系的共轭长度,进而调节了树枝冠状部分的发射峰和卟啉部分的吸收峰之间的匹配度,从而极大的提高了分子内和分子间能量转移效率,也大大提高了此类化合物作为有机发光层的发光效率。而且,由于分子量的迅速增大,使得树枝状分子在低代数时就可以通过溶液的旋涂或者喷墨打印的方式成膜,大大节约了器件加工的成本。最重要的是,5,10,15- 位引入的助溶基团和分子的树枝状结构大大减少了固态下卟啉分子间的聚集,减少了荧光的淬灭和激基复合物的形成,提高了红光 OLED 器件的效率和色纯度。多层器件的试验结果表明,本发明的化合物显示出饱和度纯红光发光(色坐标为 0.73,0.27)及高的电场稳定性。

[0020] 本发明的系列树枝状分子材料发光波段处于红光区,在三聚茛部分或者寡聚茛的蓝光区(500nm 以下)没有发射峰(参见图 2、3、4、5)。该系列树枝状分子在稀溶液中和膜状态下的吸收光谱和荧光光谱并没有产生明显的变化,说明由于助溶基团和树枝状结构的阻碍,减小了分子间/内的聚集,保证了不会产生由于卟啉分子自身堆积而导致的荧光淬灭现象。溶液状态下的荧光量子效率最高为 44%,在固态薄膜状态下,也有 0.18% 的绝对量子效率。分子量的迅速增长,使得树枝状分子具有很好的成膜性。

[0021] 利用该系列树枝状分子作为发光层可以制作纯红光 OLED 器件,发光层使用简单的旋涂工艺制膜。不同电压下的 EL 光谱表明,该发明的一系列化合物均在电场下稳定发光,在高电压下器件仍能保持光谱的稳定性,无短波段的蓝绿光发射带,色纯度很好。

[0022] 总之,本发明的一系列以树枝状材料作为主要骨架的红光发射材料由于其结构上的先天优势,利用分子内和分子间的能量转移在溶液和固体薄膜状态获得了目前为止最高的绝对荧光量子效率,从而在 OLED 器件方面可以获得高纯度、高效率的红光发射。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明作为红光材料的共轭树枝状分子的结构通式。

[0024] 图 2 是化合物 1 在四氢呋喃稀溶液(10^{-6} M)中的紫外-可见吸收和荧光光谱。

[0025] 图 3 是化合物 1 在固体薄膜状态下的紫外-可见吸收和荧光光谱。

[0026] 图 4 是化合物 2 在四氢呋喃稀溶液(10^{-6} M)中的紫外-可见吸收和荧光光谱。

[0027] 图 5 是化合物 2 在固体薄膜状态下的紫外-可见吸收和荧光光谱。

[0028] 图 6 是化合物 1、2 在结构为 ITO/PEDOT/ 化合物 1 或者 2/Ba/Al 的器件的电致发光(EL)谱。

[0029] 图 7 是化合物 1、2 在结构为 ITO/PEDOT/PVK/ 化合物 1 或者 2/Ba/Al 的器件的电致发光(EL)谱。

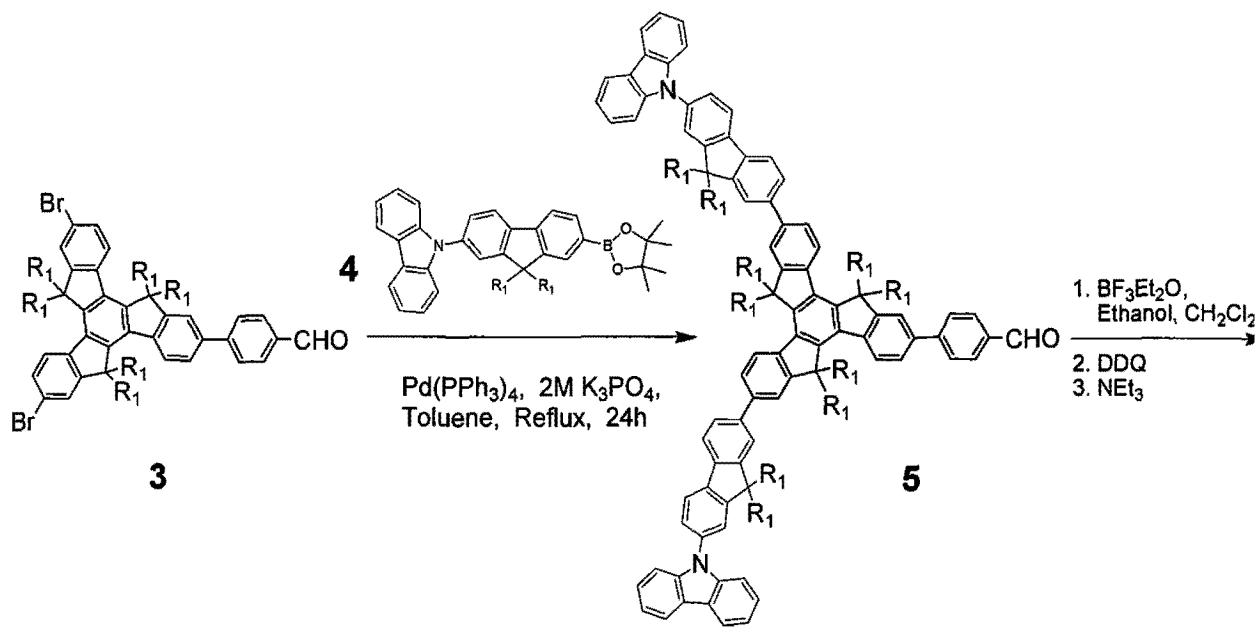
具体实施方式

[0030] 下面通过实施例, 结合附图进一步说明本发明, 但不以任何方式限制本发明的范围。本发明实施例的内容具体分为典型化合物的合成与后期器件制作表征两部分。

[0031] 实施例 1 : 化合物 1 的制备及其性质测定

[0032] 利用下面所示的溴化物 3 与硼酸酯 4 进行 Suzuki 反应得到化合物 5。然后在三氟化硼的催化下得到化合物 1 :

[0033]



[0034] 其中: $\text{R}_1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

[0035] (1) 制备化合物 5 :

[0036] 溴化物 3 (0.15mmol), 硼酸酯 4 (0.90mmol), 磷酸钾 (1.80mmol) 和催化剂 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (5mol%) 加在安装有回流冷凝管的三口反应瓶中, 用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。将鼓泡除气的甲苯和去离子水用针管打入, 再次用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。混合溶液在油浴加热下回流 24 小时。冷却到室温后, 加入饱和氯化铵溶液淬灭反应, 用乙酸乙酯 (3×100mL) 萃取, 有机相用饱和氯化钠溶液 (3×100mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。溶剂旋干得到的混合物用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚: 乙酸乙酯 = 20:1 (体积比, 下同)), 产品 5 为白色固体, 产率: 68%。

[0037] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300Hz, ppm): δ 10.12 (Ar-CHO, 1H, s), 8.56–8.46 (Tr-H, 3H, m), 8.21–8.19 (Ar-H, 4H, d, $J = 8.4\text{Hz}$), 8.05–8.02 (Ar-H, 2H, d, $J = 8.4\text{Hz}$), 7.99–7.96 (Ar-H, 2H, d, $J = 8.4\text{Hz}$), 7.84–7.72 (Ar-H, 12H, m), 7.60–7.30 (Ar-H, 18H, m), 3.18–2.98 (CH_2 , 6H, m), 2.39–2.08 (CH_2 , 14H, m), 1.24–1.06 (CH_2 , 20H, m), 0.99–0.80 (CH_2 , 60H, m), 0.76–0.58 (CH_2 , CH_3 , 30H, m).

[0038] $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75Hz, ppm): δ 154.63, 154.33, 154.10, 152.87, 151.91, 147.36, 145.73, 14.60, 143.21, 141.10, 140.48, 140.19, 139.63, 139.53, 137.55, 136.90, 136.22, 138.34, 136.43, 135.11, 133.07, 130.38, 127.58, 126.31, 125.94, 125.55, 125.23, 123.41, 121.90, 121.32, 120.89, 120.41, 119.91, 109.86, 55.98, 55.62, 40.45, 37.19, 31.57, 29.70, 25.02, 24.03, 22.60, 22.35, 14.06, 13.97.

[0039] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd. 1946.9. Found: 2055 ($[M+Ag]^+$), 1862 (M^+-85).

[0040] 元素分析 (Elemental Analysis): Calcd for $C_{144}H_{172}N_2O$: C, 88.83; H, 8.90; N, 1.44; O, 0.82. Found: C, 88.48; H, 8.88; N, 1.74.

[0041] (2) 制备化合物 1:

[0042] 将化合物 5 (0.45mmol), 吡咯 (0.45mmol) 和乙醇 (1mL) 溶解于重蒸的二氯甲烷当中 (170mL), 混合溶液用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。然后在避光条件鼓氮气泡 45 分钟, 用针管加入 $BF_3 \cdot Et_2O$ 的二氯甲烷溶液 (0.15mmol), 搅拌过夜再次加入 $BF_3 \cdot Et_2O$ 的二氯甲烷溶液 (0.15mmol) 和二氯甲烷 (340mL)。搅拌过夜, 加入 DDQ (二氯二氰基苯醌) (0.45mmol), 混合溶液加热至回流 4 个小时, 最后加入三乙胺 (0.5ml) 淬灭反应并搅拌 45 分钟, 溶剂旋干得到的混合物用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚: 二氯甲烷 = 30 : 1), 产品 1 为紫色固体, 产率 22%。

[0043] 1H NMR ($CDCl_3$, 300Hz, ppm): δ 9.13 (Por-H, 8H, s), 8.65–8.43 (Tr-H, 12H, m), 8.37–8.01 (Ar-H, 24H, m), 7.97–7.63 (Ar-H, 48H, m), 7.44–7.30 (Ar-H, 72H, m), 3.23–3.05 (CH_2 , 24H, m), 2.43–2.01 (CH_2 , 56H, m), 1.44–0.59 (CH_2 , CH_3 , 440H, m). -2.50 (Por-H, 2H, s).

[0044] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75Hz, ppm): δ 154.81, 154.67, 154.52, 153.22, 152.90, 151.89, 150.21, 145.43, 143.25, 141.14, 140.57, 140.22, 139.77, 139.64, 139.43, 138.26, 136.78, 136.39, 135.32, 133.97, 131.32, 128.97, 126.31, 125.93, 125.71, 125.39, 123.42, 121.92, 121.37, 120.87, 120.39, 120.24, 119.87, 119.17, 109.83, 56.07, 55.99, 55.61, 55.47, 40.44, 40.15, 37.25, 31.55, 29.69, 29.62, 24.96, 24.00, 23.84, 22.57, 22.37, 14.01, 13.97.

[0045] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd, 7977.9; Found: 8085 ($[M+Ag]^+$).

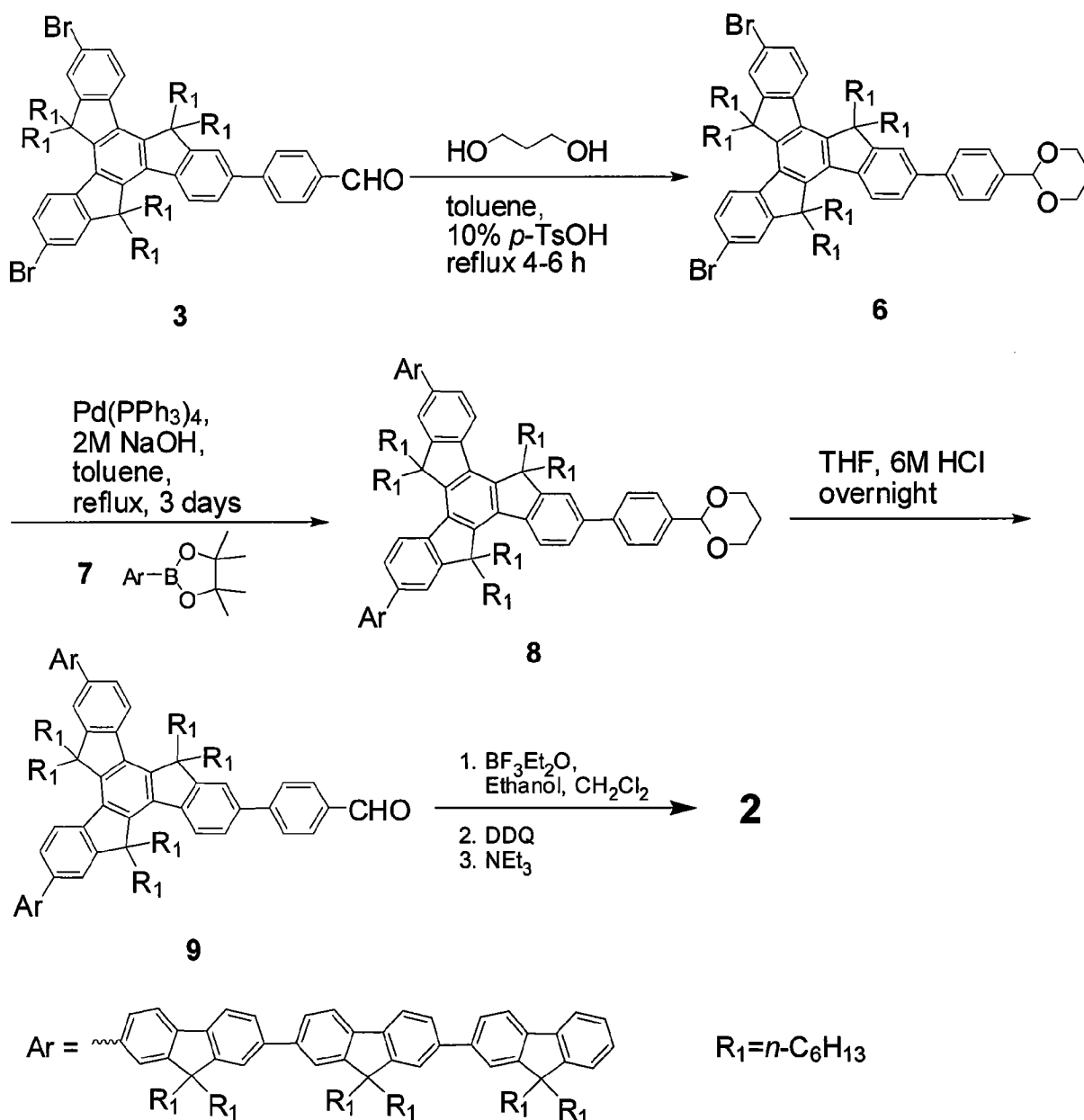
[0046] 元素分析: Calcd for $C_{592}H_{694}N_{12}$: C, 89.13; H, 8.77; N, 2.11. Found: C, 89.34; H, 8.96; N, 1.93.

[0047] 化合物 1 在四氢呋喃稀溶液 ($10^{-6}M$) 下的紫外-可见吸收和荧光光谱如图 2 所示, 薄膜状态下的紫外-可见吸收和荧光光谱如图 3 所示, 其电致荧光发射的主发射峰为 658nm, 无更短波段的发射峰, 其电致发光半峰宽为 40nm 左右。

[0048] 实施例 2: 化合物 2 的制备及其性质测定

[0049] 在制备具有较长寡聚苄单元时, 采用下图所示的合成方法:

[0050]



[0051] (1) 制备化合物 6:

[0052] 化合物 3 (1.0 mmol), 1,3-丙二醇 (2.0 mmol), 对甲苯磺酸 (0.05 mmol) 溶解在甲苯 (50 ml), 混合溶液加热回流至 TLC 检测原料化合物 3 已经消耗完 (大约 4-6 小时), 反应液放置至室温, 去离子水洗, 饱和食盐水洗, 硫酸镁干燥, 旋干溶剂得到的混合物用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚 / 乙酸乙酯 = 30 : 1), 产品 6 为白色固体, 产率: 92%。

[0053] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 Hz, ppm): δ 8.37–8.34 (Ar-H, 1H, d, $J = 8.4$ Hz), 8.24–8.17 (Ar-H, 2H, m), 7.74–7.71 (Ar-H, 2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.65–7.50 (Ar-H, 8H, m), 5.60 (CH, 1H, s), 4.35–4.30 (CH_2 , 2H, m), 4.08–4.01 (CH_2 , 2H, m), 3.01–2.80 (CH_2 , 6H, m), 2.30–2.02 (CH_2 , 8H, m), 1.02–0.79 (CH_2 , 36H, m), 0.64–0.41 (CH_2 , 30H, m)

[0054] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 Hz, ppm): δ 154.4, 151.8, 151.5, 151.0, 145.2, 141.9, 140.8, 140.1, 139.8, 139.5, 138.1, 137.7, 127.0, 126.8, 126.5, 126.2, 125.2, 122.9, 121.5, 121.3, 119.7, 101.6, 67.5, 55.8, 55.4, 55.2, 40.4, 37.1, 31.5, 29.7, 29.6, 24.0, 23.9, 22.6, 22.3, 14.0, 13.9.

[0055] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd. 1164. 6. Found :1165 (M^+), 1080 (M^+-85).

[0056] 元素分析: Calcd for $C_{73}H_{98}Br_{20}$: C, 75. 11 ;H, 8. 46 ;Br, 13. 69. Found :C, 75. 49 ;H, 8. 55.

[0057] (2) 制备化合物 8:

[0058] 化合物 6 (0. 5mmol), 硼酸酯 7 (3. 0mmol), 氢氧化钠 (6. 0mmol) 和新制催化剂 $Pd(PPh_3)_4$ (5mol %) 加在安装有回流冷凝管的三口反应瓶中, 用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。将鼓泡除气的四氢呋喃和去离子水用针管打入, 再次用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。混合溶液在油浴加热下回流 24 小时。冷却到室温后, 加入饱和氯化铵溶液淬灭反应, 用乙酸乙酯 (3×100mL) 萃取, 有机相用饱和氯化钠溶液 (3×100mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥。溶剂旋干得到的混合物用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚/乙酸乙酯=30:1), 产品 8 为白色固体, 产率: 68%。

[0059] 1H NMR ($CDCl_3$, 300Hz, ppm): δ 8. 48–8. 45 (Ar-H, 3H, m), 7. 89–8. 59 (Ar-H, Ar-H, 36H, m), 7. 38–7. 22 (Ar-H, Ar-H, 8H, m), 5. 61 (CH, 1H, s), 4. 36–4. 31 (CH_2 , 2H, m), 4. 10–4. 02 (CH_2 , 2H, m), 3. 17–2. 91 (CH_2 , 6H, m), 2. 28–1. 98 (CH_2 , 32H, m), 1. 14–0. 61 (CH_2 , 198H, m).

[0060] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75Hz, ppm): δ 156. 0, 155. 9, 154. 3, 154. 1, 153. 6, 145. 6, 145. 1, 144. 9, 144. 4, 141. 9, 141. 6, 140. 3, 140. 3, 139. 7, 139. 2, 139. 0, 138. 7, 138. 4, 138. 3, 137. 9, 137. 8, 137. 6, 137. 4, 128. 3, 127. 0, 126. 5, 126. 5, 126. 3, 126. 0, 125. 8, 125. 5, 125. 4, 125. 3, 125. 1, 124. 8, 124. 6, 122. 1, 120. 9, 120. 6, 101. 5, 67. 4, 56. 0, 55. 8, 55. 6, 37. 0, 31. 5, 29. 5, 26. 4, 23. 9, 22. 8, 13. 9.

[0061] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd. 3004. 70. Found :3005 (M^+), 2920 (M^+-85).

[0062] 元素分析: Calcd for $C_{223}H_{292}O_2$: C, 89. 14 ;H, 9. 80. Found :C, 88. 74 ;H, 9. 73.

[0063] (3) 制备化合物 9:

[0064] 在化合物 8 (1mmol) 的四氢呋喃溶液当中缓慢加入盐酸 (6M, 10mmol), 混合溶液在室温下搅拌过夜, 然后加入水淬灭反应, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸钠干燥, 最后通过旋干溶剂得到的粗产品用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚: 乙酸乙酯=40:1), 产品 9 为白色固体, 产率: 89%

[0065] 1H NMR ($CDCl_3$, 300Hz, ppm): δ 10. 12 (Ar-CHO, 1H, s), 8. 52–8. 40 (Ar-H, 3H, m), 8. 04–8. 01 (Ar-H, 2H, d, J = 8. 4Hz), 7. 98–7. 96 (Ar-H, 2H, d, J = 8. 4Hz), 7. 90–7. 61 (Ar-H, 36H, m), 7. 40–7. 31 (Ar-H, 8H, m), 3. 18–2. 95 (CH_2 , 6H, m), 2. 21–2. 02 (CH_2 , 30H, m), 1. 18–1. 08 (CH_2 , 60H, m), 1. 01–0. 78 (CH_2 , 90H, m), 0. 75–0. 59 (CH_2 , 48H, m).

[0066] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75Hz, ppm): δ 154. 6, 154. 4, 154. 3, 153. 6, 153. 5, 151. 8, 151. 5, 151. 0, 147. 4, 145. 7, 145. 5, 145. 4, 145. 2, 141. 0, 140. 8, 140. 5, 140. 5, 140. 3, 140. 1, 140. 0, 140. 0, 139. 6, 139. 5, 138. 3, 138. 2, 137. 7, 137. 4, 130. 4, 128. 8, 127. 6, 127. 0, 126. 8, 126. 2, 125. 3, 125. 1, 122. 9, 122. 2, 121. 5, 121. 4, 121. 3, 120. 8, 120. 5, 120. 0, 119. 9, 119. 7, 55. 9, 55. 9, 55. 7, 55. 4, 55. 3, 55. 1, 40. 4, 37. 1, 31. 9, 31. 6, 31. 5, 29. 7, 29. 6, 29. 5, 23. 8, 22. 6, 22. 3, 22. 3, 14. 0, 13. 9.

[0067] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd. 2946. 6. Found :2947 (M^+), 2862 (M^+-85).

[0068] 元素分析: Calcd for $C_{220}H_{286}O$: C, 89. 67 ;H, 9. 78. Found :C, 89. 28 ;H, 9. 81.

[0069] (4) 制备化合物 2 :

[0070] 将化合物 9 (0.45mmol), 吡咯 (0.45mmol) 和乙醇 (1mL) 溶解于重蒸的二氯甲烷当中 (170mL), 混合溶液用油泵脱气, 鼓入 N_2 , 重复 3 次。然后在避光条件鼓氮气泡 45 分钟, 用针管加入 $BF_3 \cdot Et_2O$ 的二氯甲烷溶液 (0.15mmol), 搅拌过夜再次加入 $BF_3 \cdot Et_2O$ 的二氯甲烷溶液 (0.15mmol) 和二氯甲烷 (340mL)。搅拌过夜, 加入 DDQ (0.45mmol), 混合溶液加热至回流 4 个小时, 最后加入三乙胺 (0.5mL) 淬灭反应并搅拌 45 分钟, 溶剂旋干得到的混合物用柱色谱纯化 (100—200 目硅胶, 展开剂: 石油醚: 二氯甲烷 = 20 : 1), 产品为紫色固体, 产率 18%。

[0071] 1H NMR ($CDCl_3$, 300Hz, ppm) : δ 9.14 (Por-H, 8H, s), 8.67-8.41 (Tr-H, 12H, m), 8.39-8.21 (Ar-H, 8H, d, $J = 8.4$ Hz), 8.02-8.01 (Ar-H, 8H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.97-7.63 (Ar-H, 144H, m), 7.44-7.30 (Ar-H, 32H, m), 3.25-3.03 (CH_2 , 24H, m), 2.45-2.03 (CH_2 , 120H, m), 1.40-0.55 (CH_2 , CH_3 , 912H, m). -2.52 (Por-H, 2H, s).

[0072] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75Hz, ppm) : δ 154.41, 151.74, 151.41, 150.95, 145.31, 140.73, 140.47, 140.26, 140.06, 139.91, 139.55, 138.16, 135.20, 126.73, 126.09, 125.96, 125.29, 122.85, 121.47, 120.60, 119.90, 119.64, 55.88, 55.32, 55.26, 55.10, 40.29, 37.03, 32.69, 31.85, 31.51, 31.39, 29.61, 27.01, 26.65, 23.79, 23.71, 22.51, 22.47, 22.29, 19.65, 13.91.

[0073] MALDI-TOF MS, m/z : Calcd, 11967.6 ; Found : 11967 (M^+).

[0074] 元素分析 : Calcd for $C_{896}H_{1150}N_4$: C, 89.85 ; H, 9.68 ; N, 0.47 Found : C, 89.96 ; H, 9.87 ; N, 0.29.

[0075] 化合物 2 在四氢呋喃稀溶液 ($10^{-6}M$) 下的紫外-可见吸收和荧光光谱如图 4 所示, 薄膜状态下的紫外-可见吸收和荧光光谱如图 5 所示, 其电致荧光发射的主发射峰为 658nm, 无更短波段的发射峰, 其电致发光半峰宽为 40nm 左右。

[0076] 实施例 3 : 器件制作

[0077] 本发明典型的器件制作过程如下 : 将 ITO (铟锡氧化物) 玻璃用丙酮、碱性洗液、纯水 (两次)、异丙醇分别超声十分钟, 然后以臭氧 plasmer 处理 5 分钟。空穴注入层 PEDOT (聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩)) 在处理好的基底上旋涂成 50nm 厚的膜, 在空气中 $160^\circ C$ 加热 6 分钟。在其上旋涂空穴传输层 PVK (聚 (9- 乙烯基咔唑)) (厚度 40nm), 氮气氛加热 15 分钟。然后旋涂上发光层 (化合物 1 或 2, 厚度 60nm), 氮气氛加热 15 分钟。最后 Ba/Al (厚度分别为 4.5nm/150nm) 以真空蒸镀完成器件。器件结构为 ITO/PEDOT (50nm) / 化合物 1 或 2 (60nm) / Ba (4.5nm) / Al (150nm) 或者 ITO/PEDOT (50nm) / PVK (40nm) / 化合物 1 或 2 (60nm) / Ba (4.5nm) / Al (150nm)。它们的电致发光 (EL) 谱如图 6、7 所示 : 化合物 1 的器件启动电压为 8V, 最大亮度达 $29cd/m^2$, 最大外量子效率 0.26%, 能发射出 CIE 色坐标为 (0.73, 0.27) 的纯红光 ; 化合物 2 的器件启动电压为 8V, 最大亮度达 $21cd/m^2$, 最大外量子效率 0.19%, 能发射出 CIE 色坐标为 (0.73, 0.27) 的纯红光。此外, 在不同电压下测定的 EL 光谱表明, 此类材料在电场下稳定发光, 在高电压下器件仍能保持光谱的稳定性, 尤其是由于高效的分子内和分子间能量转移, 在电致发光图谱当中无任何短波段的蓝绿光发射带 (见图 6、7)。

[0078] 尽管为说明目的公开了本发明的具体实施例和附图, 其目的在于帮助理解本发明的内容并据以实施, 但是本领域的技术人员可以理解 : 在不脱离本发明及所附的权利要求

的精神和范围内,各种替换、变化和修改都是可能的。因此,本发明不应局限于最佳实施例和附图所公开的内容。

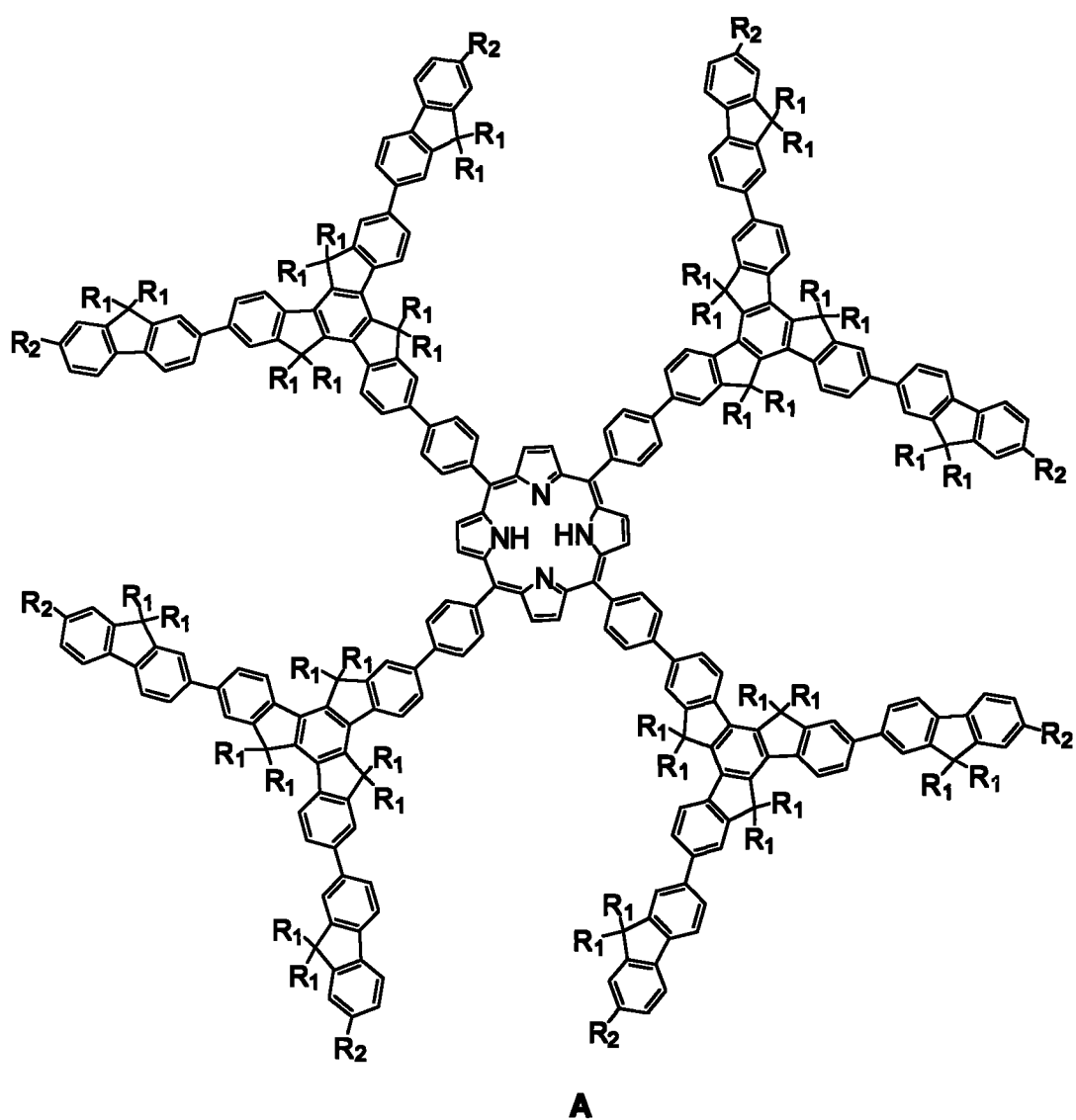


图 1

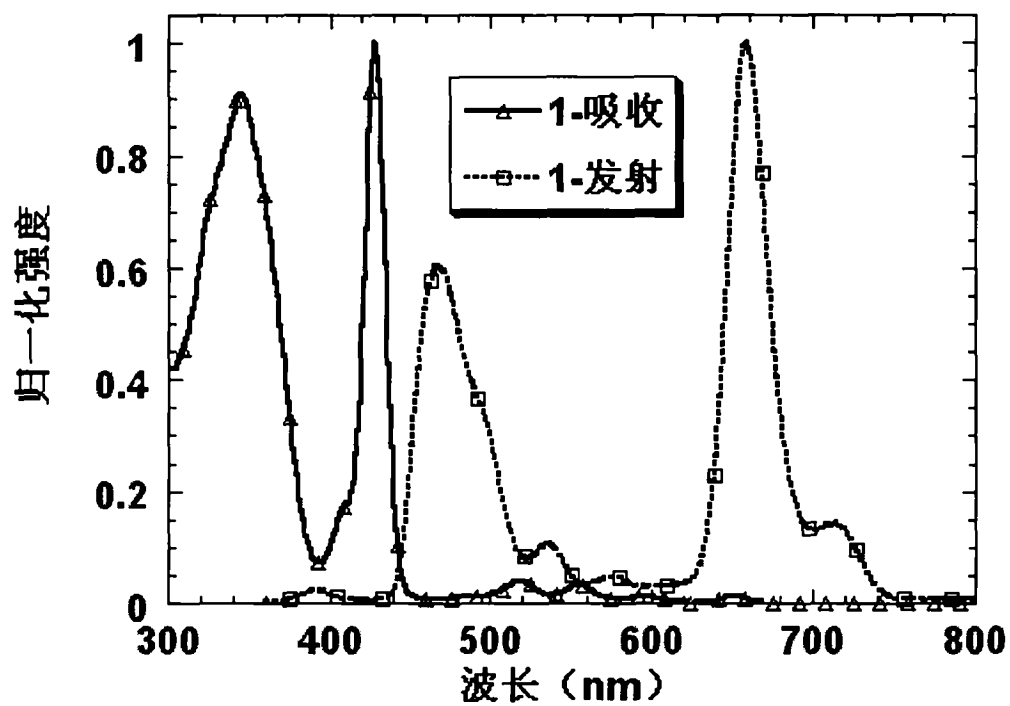


图 2

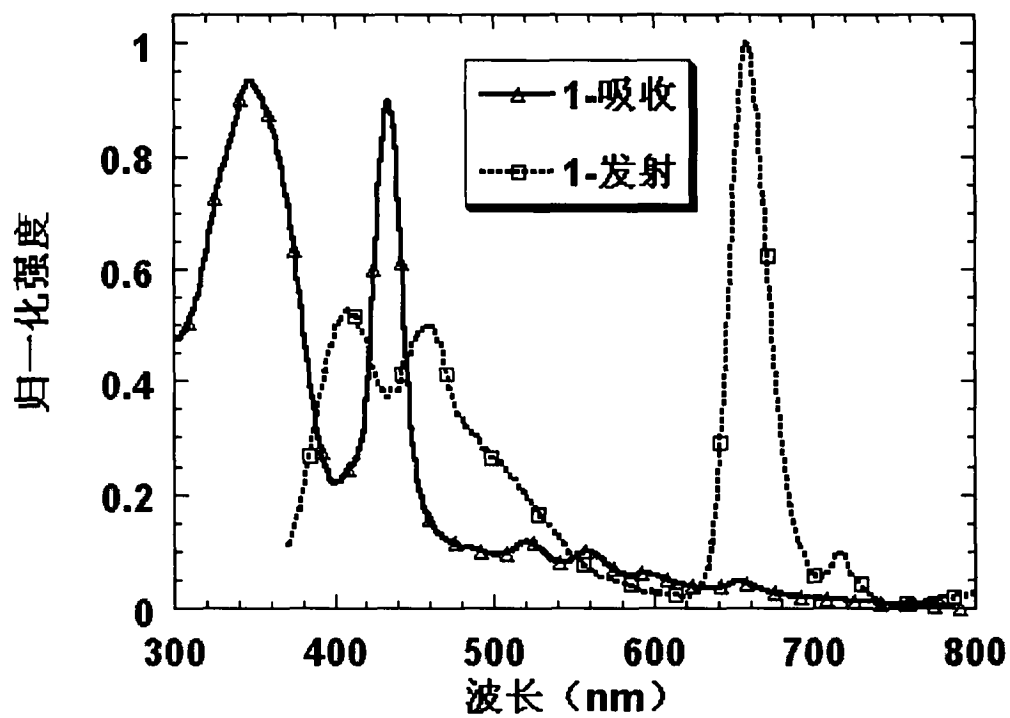


图 3

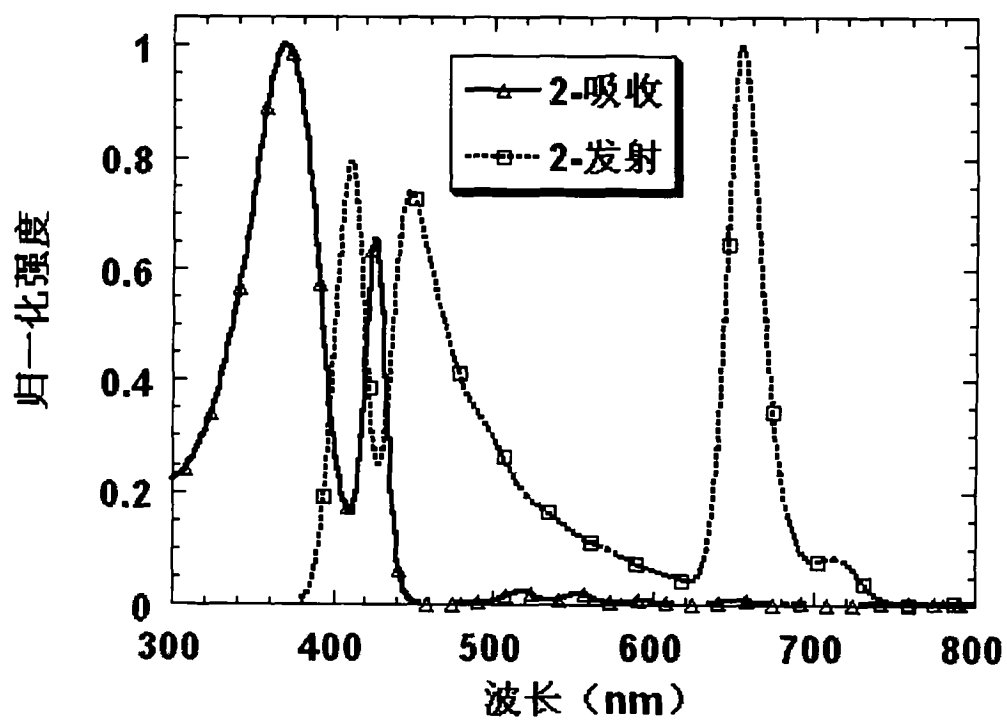


图 4

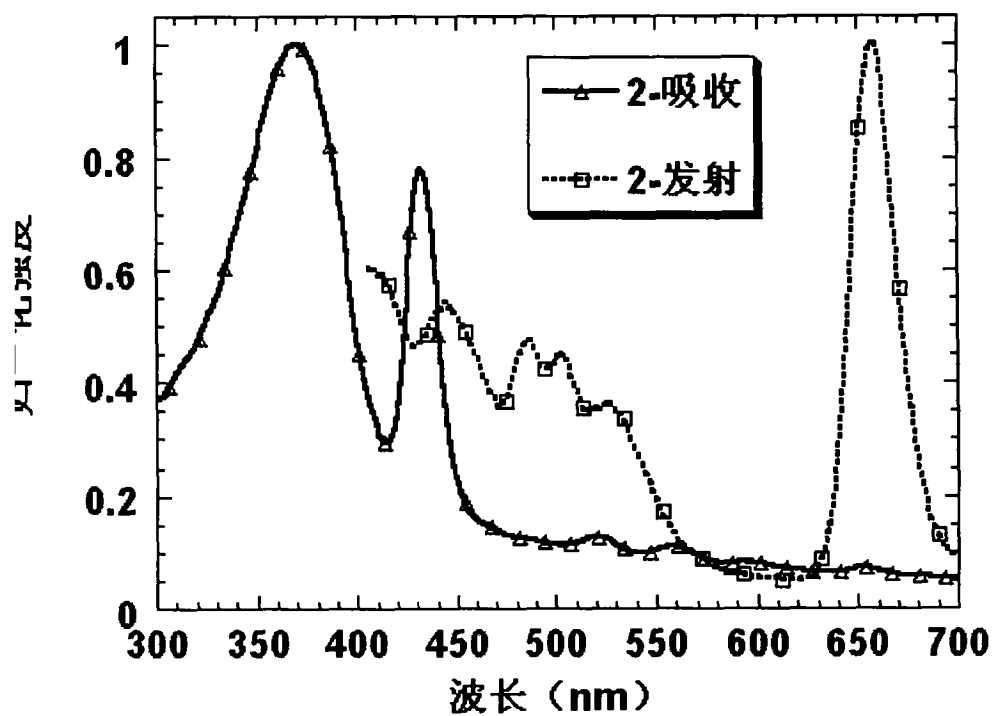


图 5

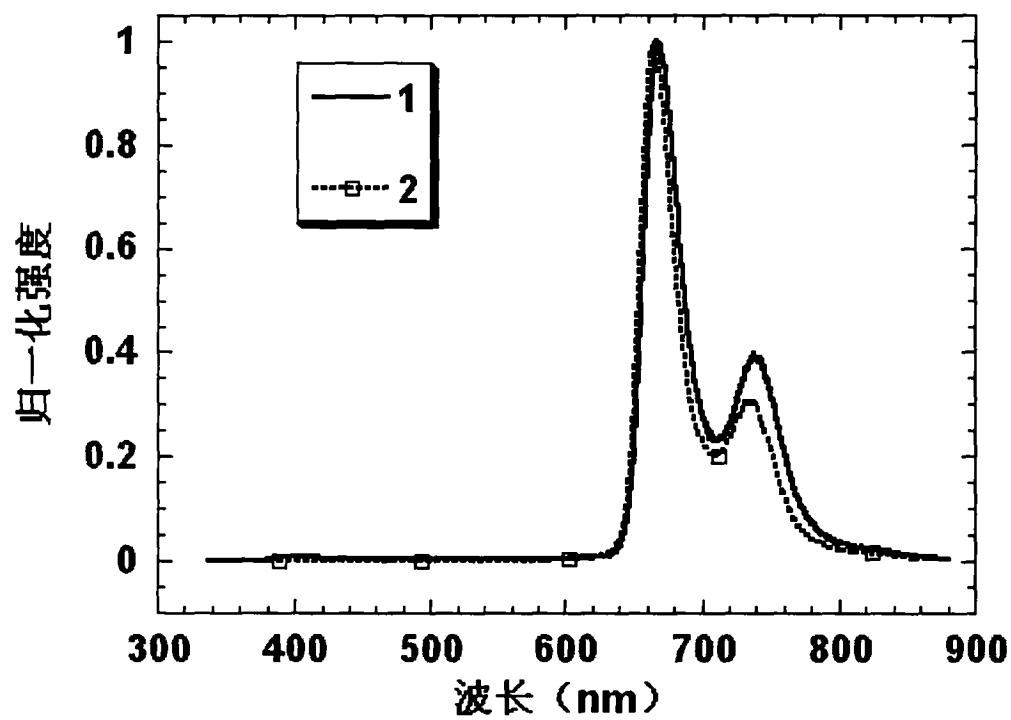


图 6

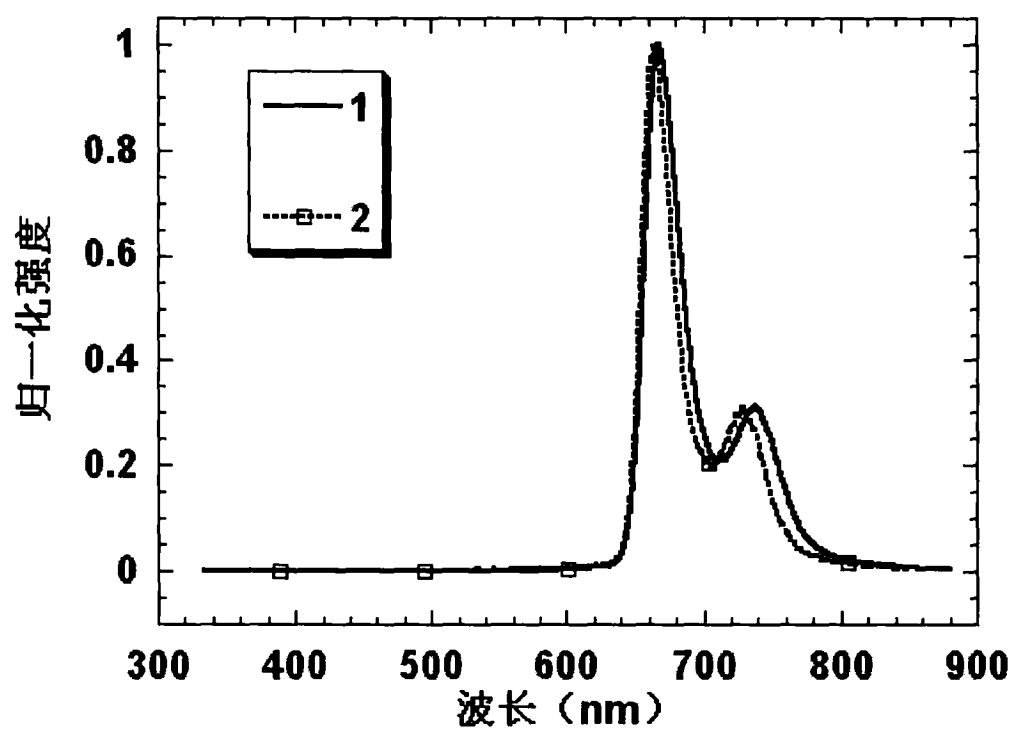


图 7

专利名称(译)	一种共轭树枝状电致纯红光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN101418002B	公开(公告)日	2011-06-15
申请号	CN200810225454.3	申请日	2008-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学		
申请(专利权)人(译)	北京大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学		
[标]发明人	裴坚 段晓菲		
发明人	裴坚 段晓菲		
IPC分类号	H01L51/52 C07D487/22 H01L51/54 C09K11/06		
审查员(译)	李莎莎		
其他公开文献	CN101418002A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种共轭树枝状电致纯红光材料及其制备方法和应用，该材料是一种以卟啉为核、以三聚茚为桥联、以寡居玆为天线分子的共轭树枝状分子，其结构如式A所示，通过三聚茚的单醛基衍生物与吡咯进行 Lindsey 缩合反应得到。本发明在卟啉分子的间位引入带助溶基团的三聚茚体系，不仅增加了材料的溶解性，同时抑制了由于分子的自聚集导致的荧光自淬灭现象，并且通过对三聚茚的2，7，12-位衍生化增加分子内和分子间的能量转移，从而获得高效率的纯红光发射。利用该类共轭树枝状分子作为有机电致发光二极管器件的发光层材料，使用简单的旋涂工艺制膜，不需要任何掺杂就可以得到高效纯净的红光电致发光。

