

文章编号:1007-2780(2016)12-1105-07

芳基取代蒽衍生物的合成及发光性能研究

吕宏飞, 张 惠, 杨 杰, 吴绵园, 李 猛, 徐 虹, 白雪峰*

(黑龙江省科学院 石油化学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:为提高有机电致发光材料热稳定性和发光效率,设计合成了新型萘基蒽类蓝光材料。以 9-溴-10-(2-萘基)蒽为原料,分别同 4-(1-萘基)苯硼酸和 4-(2-萘基)苯硼酸在四(三苯基膦)钯催化下进行 Suzuki 偶联,合成 10-(2-萘基)-9-(4-(1-萘基)苯基)蒽(NPNA-1)和 10-(2-萘基)-9-(4-(2-萘基)苯基)蒽(NPNA-2)。采用红外、核磁对其结构进行表征,通过 TG、DSC 分析对其热稳定性进行研究,采用紫外和荧光光谱对其光谱性能进行表征。在波长 378 nm 波长光激发下,二者均显现出了强发光性能,NPNA-1 的 $\lambda_{\max}$ 为 424 nm,NPNA-2 的 $\lambda_{\max}$ 为 428 nm,均为优秀的蓝光材料。

关键词:有机电致发光;芳基蒽;铃木偶联;蓝光材料

中图分类号:TN383.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163112.1105

Synthesis and properties of anthracene derivatives using as electroluminescent materials in OLEDs

LV Hong-fei, ZHANG Hui, YANG Jie, WU Mian-yuan,
LI Meng, XU Hong, BAI Xue-feng*(Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Sciences,
Harbin 150040, China)

Abstract: 9-(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)-10-(naphthalen-2-yl)anthracene (NAPA-1) and 9-(naphthalen-2-yl)-10-(4-(naphthalen-2-yl)phenyl)anthracene(NAPA-2) are synthesized starting from 9-bromo-10-(naphthalen-2-yl)anthracene, 4-(naphthalene-1-yl)phenylboronic acid and 4-(naphthalen-2-yl)phenylboronic acid by Suzuki coupling reaction. Structures of the target compounds are characterized by IR, NMR. Results of TG and DSC analysis show the compounds have good thermal stability. The PL spectra of NAPA-1 and NAPA-2 in solution were found to exhibit excellent blue emission with the peak maxima at $\lambda_{\max} = 424$ nm, 428 nm respectively. NAPA-1 and NAPA-2 have excellent light emitting performance and could be used as materials for organic light emitting diodes (OLEDs).

Key words: organic electroluminescent; arylanthracene; Suzuki coupling; Blue light-emitting materials

收稿日期:2016-06-22;修订日期:2016-09-12.

基金项目:黑龙江省哈尔滨市科技攻关项目(No.2011AA4AG066)

Supported by Harbin Programs for Science and Technology Development(No.2011AA4AG066)

* 通信联系人, E-mail: maillhf@163.com

1 引言

自从 1987 年邓青云等人在有机电致发光器件制备领域的开创性工作^[1]发表以来,有机电致发光显示技术因其具有高亮度、广视角、对比度和色饱和度高、可柔性化等优点,已经成为最新一代的平板显示技术。经过近 30 年的发展,有机电致发光显示技术在发光机理、器件结构设计、制备工艺等方面取得了重大进展,已经在照明及显示领域取得了广泛的应用,尤其是手机等小尺寸显示应用领域^[2-4]。目前阻碍其在更大尺寸显示领域应用的问题还有很多,包括材料性能、器件制程等。和绿光、红光材料相比,蓝光材料一直是制约其发光效率及寿命的瓶颈,蓝光材料的本征宽带系特性使得器件构建十分困难^[5-7]。因此,设计、合成具有高荧光量子产率、高热稳定性、低驱动电压、高亮度的蓝光发光材料对 OLED 显示技术的广泛应用十分重要。

2 实验部分

萘基蒽类化合物具有良好的热稳定性和发光性能,一直是科研工作者关注的焦点。本研究设

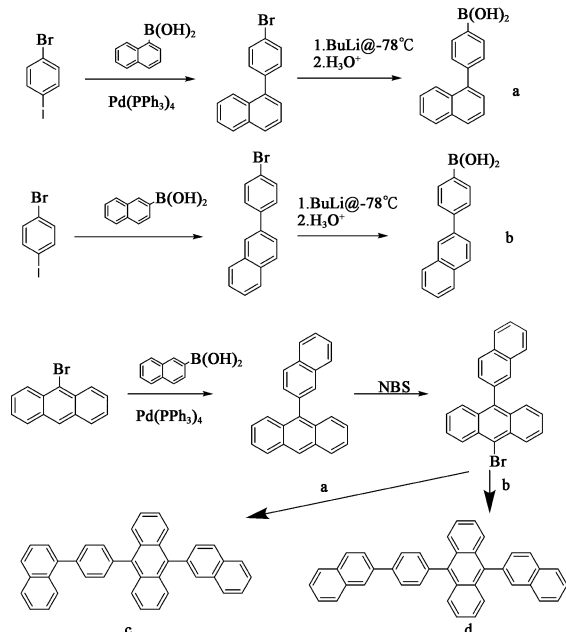


图 1 目标化合物的合成路线

Fig.1 Synthesis route for the target compounds

计合成了芳基取代蒽类发光材料,具有极佳的热稳定性和较高的发光效率,具有潜在的应用前景,其合成路线见图 1。

2.1 仪器与试剂

Agilent 7820 气相色谱仪;Waters E2695 液相色谱仪,紫外检测器;Nicolet IN10 傅里叶变换显微红外光谱仪;Agilent 5977A-7890B 气质联用分析仪;德国 Bruker 公司 Avance-300 型超导核磁共振仪;岛津 UV-2450 紫外分析仪;日立 FL-7000 荧光光谱仪;海能 MP-480 熔点仪;美国 TA 公司 Q50 热重分析仪;日本精工 DSC6200 示差扫描量热仪分析。

所用对溴碘苯、萘硼酸、9-溴蒽均为实验室自制,含量大于 99%;其他试剂均购自国药试剂;四氢呋喃在使用前除水,水含量小于 60 ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6}$)。

2.2 化合物的合成

2.2.1 4-(1-萘基)苯硼酸(1NPB)的合成

4-(1-萘基)溴苯的合成:对溴碘苯 2.0 g (7.07 mmol)、1-萘硼酸 1.22 g (7.07 mmol)、四(三苯基膦)钯 245.09 mg (0.212 mmol)、碳酸钾 2.15 g (15.55 mmol)、甲苯 20 mL、水 10 mL 置于三口瓶中,氮气保护,回流反应 8 h, HPLC 监控至 1-萘硼酸反应完毕。静置、分液、有机相水洗数次,无水硫酸镁干燥,脱除溶剂,得到 4-(1-萘基)溴苯粗品。无水乙醇重结晶,得到产品 1.6 g, 收率 80.0%, HPLC 纯度 99.3%。m. p. $42.4 \sim 43.1^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{Chloroform-}d$) δ 7.98 (m, 3H), 7.70 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 (m, 3H), 7.45 (m, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, $\text{Chloroform-}d$) δ 139.73, 138.99, 133.91, 131.77, 131.53, 131.46, 128.47, 128.12, 126.96, 126.36, 126.01, 125.73, 125.44, 121.59. IR ν : 3 061, 3 042, 1 592, 1 503, 1 485, 1 393, 1 249, 1 182, 1 070, 1 010, 961, 839, 822, 800, 781, 721, 709 cm^{-1} .

4-(1-萘基)苯硼酸的合成:4-(1-萘基)溴苯 2.0 g (7.06 mmol)溶于 20 mL 干燥的四氢呋喃溶液中,氮气保护下降温至 -80°C ,滴加 2.5 mol/L 丁基锂 3.39 mL (8.48 mmol),滴加完毕后继续反应 30 min。自然升至室温,搅拌反应 1 h;重新降温至 -80°C ,滴加硼酸三甲酯 1.10 g

(10.59 mmol),继续反应 2 h,然后升至室温,滴加稀盐酸,调节 pH 为 2~3。反应液浓缩,析出大量白色固体,过滤,得到 4-(1-萘基)苯硼酸粗品,甲苯分散,得到 4-(1-萘基)苯硼酸,干燥称重 1.34 g,收率 75.47%,HPLC 纯度 99.6%。m. p. 205.2~208.6℃。 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.46 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.95 (q, J = 9.0 Hz, 3H), 7.71 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.63~7.45 (m, 4H). ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 145.44, 140.15, 135.85, 134.00, 131.60, 130.00, 129.19, 128.51, 128.18, 127.09, 126.37, 126.05, 125.56, 100.13。 IR ν : 3 209, 3 075, 3 057, 1 607, 1 548, 1 506, 1 402, 1 370, 1 307, 1 183, 1 107, 846, 791, 770, 695 cm^{-1} 。

2.2.2 4-(2-萘基)苯硼酸(2NPB)的合成

4-(2-萘基)溴苯的合成:对溴碘苯 2.0 g (7.07 mmol)、2-萘硼酸 1.22 g (7.07 mmol)、四(三苯基膦)钯 245.09 mg (0.212 mmol)、碳酸钾 2.15 g (15.55 mmol)、甲苯 20 mL、水 10 mL 置于三口瓶中,氮气保护,搅拌回流反应 8 h,HPLC 监控至 2-萘硼酸反应完毕。后处理同 2.2.1,得到产品 1.72 g,收率 85.9%,HPLC 纯度 98.9%。m. p. 121.3~121.8℃。 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.02 (s, 1H), 7.95~7.85 (m, 3H), 7.70 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.60 (m, 4H), 7.56~7.47 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 140.19, 137.45, 133.77, 132.88, 132.10, 129.12, 128.77, 128.33, 127.82, 126.62, 126.32, 125.87, 125.28, 121.79。 IR ν : 3 054, 1 597, 1 488, 1 434, 1 394, 1 359, 1 339, 1 273, 1 253, 1 130, 1 099, 1 071, 1 010, 972, 959, 904, 866, 832, 817, 748 cm^{-1} 。

4-(2-萘基)苯硼酸的合成:4-(2-萘基)溴苯 2.0 g (7.06 mmol)溶于 20 mL 干燥的四氢呋喃溶液中,氮气保护下降温至 -80°C ,滴加 2.5 mol/L 丁基锂 3.39 mL (8.48 mmol),滴加完毕后继续反应 30 min。自然升至室温,搅拌反应 1 h;重新降温至 -80°C ,滴加硼酸三甲酯 1.10 g (10.59 mmol),继续反应 2 h,然后升至室温,滴加稀盐酸,调节 pH 为 2~3。后处理同 2.2.1,得到 4-(2-萘基)苯硼酸

1.54 g,收率 87.9%,HPLC 纯度 99.4%。m. p. 247.8~253.1℃。 ^1H NMR (300 MHz, DM-SO- d_6) δ 8.26 (s, 1H), 8.07~7.91 (m, 5H), 7.88 (dd, J = 8.6, 3.0 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.53 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 141.33, 137.41, 134.85, 133.31, 132.30, 128.42, 128.20, 127.45, 126.37, 126.12, 125.90, 125.27, 125.04。 IR ν : 3 402, 3 051, 1 607, 1 598, 1 434, 1 407, 1 353, 1 128, 1 031, 1 009, 866, 816, 750 cm^{-1} 。

2.2.3 9-溴-10-(2-萘基)蒽(BNA)的合成

10-(2-萘基)蒽的合成:9-溴蒽 5.0 g (19.45 mmol)、2-萘硼酸 4.01 g (23.33 mmol)、四(三苯基膦)钯 112.35 mg (0.097 mmol)、碳酸钾 5.91 g (42.78 mmol)、甲苯 50 mL、水 25 mL 置于 250 mL 三口瓶中,氮气保护下回流反应 8 h,HPLC 监控至 9-溴蒽反应完毕。降至室温后分出水相,有机相水洗数次,无水硫酸镁干燥后浓缩得到 10-(2-萘基)蒽粗品,苯重结晶,得到产品 5.20 g,收率 87.85%,HPLC 纯度 98.6%。m. p. 202.4~205.1℃。 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.54 (s, 1H), 8.11~7.99 (m, 4H), 7.96~7.88 (m, 2H), 7.74~7.65 (m, 2H), 7.58 (m, 3H), 7.51~7.43 (m, 2H), 7.38~7.30 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 136.98, 136.48, 133.56, 132.92, 131.56, 130.54, 130.29, 129.65, 128.53, 128.23, 128.05, 128.03, 127.03, 126.84, 126.83, 126.54, 126.34, 125.56, 125.27。 IR ν : 3 075, 3 052, 3 033, 1 947, 1 820, 1 711, 1 691, 1 597, 1 518, 1 503, 1 441, 1 380, 1 350, 1 269, 1 165, 1 015, 954, 898, 879, 866, 844, 821, 738 cm^{-1} 。

9-溴-10-(2-萘基)蒽的合成:10-(2-萘基)蒽 5.0 g (16.43 mmol)、N-溴代丁二酰亚胺(NBS) 3.51 g (19.71 mmol)、苯 50 mL 置于三口瓶中,加热回流 2 h,HPLC 监控至 10-(2-萘基)蒽反应完毕。然后分出有机层,水洗数次,无水硫酸镁干燥浓缩,得到粗品,苯重结晶,得到产品 5.6 g,收率 88.9%,HPLC 纯度 99.1%。m. p. 172.8~173.7℃。 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.66 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.04 (m, 2H),

7.91 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.66~7.56 (m, 4H), 7.54 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.36 (m, 2H). ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 137.75, 136.03, 133.45, 132.98, 131.34, 130.42, 130.28, 129.36, 128.23, 128.18, 128.05, 128.04, 127.59, 127.11, 126.72, 126.54, 125.77, 123.01. IR ν : 3 073, 3 052, 1 952, 1 916, 1 828, 1 805, 1 712, 1 596, 1 518, 1 503, 1 440, 1 357, 1 343, 1 328, 1 258, 1 141, 1 029, 930, 896, 855, 823, 758, 745 cm^{-1} .

2.2.4 10-(2-萘基)-9-(4-(1-萘基)苯基)蒽(NP NA-1)的合成

将 9-溴-(10-(2-萘基)蒽 4g(10.44 mmol)、4-(1-萘基)苯硼酸 3.37 g(13.57 mmol)、四(三苯基磷)钯 60.3 mg(0.052 mmol)、碳酸钾 3.17 g(22.96 mmol)、甲苯 60 mL、水 15 mL 置于三口瓶中,氮气保护下回流反应,HPLC 分析,溴代物反应完毕即结束,冷却后有固体析出,过滤得粗品,甲苯重结晶,得到产品 4.16 g,收率 78.68%,HPLC 纯度 99.9%。 ^1H NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 8.30~8.19 (m, 1H), 8.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.09~7.91 (m, 7H), 7.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.69~7.58 (m, 9H), 7.50~7.33 (m, 4H). ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 140.20, 140.10, 138.16, 137.18, 136.77, 134.11, 133.60, 132.95, 131.86, 131.44, 130.42, 130.29, 130.19, 129.73, 128.56, 128.26, 128.13, 128.06, 127.97, 127.34, 127.23, 126.59, 126.25, 126.03, 125.64, 125.32. IR ν : 3 053, 1 935, 1 822, 1 710, 1 627, 1 597, 1 504, 1 438, 1 394, 1 374, 1 269, 1 214, 1 198, 1 134, 1 103, 1 022, 961, 935, 818, 801, 769 cm^{-1} .

2.2.5 10-(2-萘基)-9-(4-(2-萘基)苯基)蒽(NP NA-2)的合成

将 9-溴-(10-(2-萘基)蒽 4 g(10.44 mmol)、4-(2-萘基)苯硼酸 3.37 g(13.57 mmol)、四三苯基磷钯 60.3 mg(0.052 mmol)、碳酸钾 3.17 g(22.96 mmol)、甲苯 60 mL、水 15 mL 置于三口瓶中回流反应至溴代物反应完毕,后处理同 1.2.4。得到产品 3.59 g,收率 67.90%,HPLC 纯度 99.4%。 ^1H

NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 8.26 (s, 1H), 8.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.07~7.90 (m, 9H), 7.86 (dd, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.76 (dd, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.68~7.59 (m, 5H), 7.59~7.50 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 4H). ^{13}C NMR (300 MHz, Chloroform- d) δ 140.38, 138.38, 138.36, 137.19, 137.05, 133.97, 133.60, 132.90, 132.93, 132.08, 130.41, 130.27, 130.14, 129.73, 128.75, 128.44, 128.26, 128.14, 128.07, 127.88, 127.56, 127.24, 127.19, 126.59, 126.54, 126.39, 126.19, 126.07, 125.72, 125.30. IR ν : 3 057, 1 917, 1 803, 1 712, 1 628, 1 598, 1 518, 1 502, 1 439, 1 394, 1 371, 1 269, 1 200, 1 134, 1 030, 936, 897, 855, 812, 764, 741 cm^{-1} .

2.3 光谱性能及热稳定性测试

紫外分析采用岛津紫外分析仪分析,样品配置成 1×10^{-5} mol/L 氯仿稀溶液,扫描波长范围 200~600 nm;荧光光谱分析采用日立 FL-7000 荧光光谱仪测试,样品配置成 1×10^{-5} mol/L 氯仿稀溶液,扫描波长范围 200~600 nm;采用 TA 热重分析仪进行热失重分析,氮气保护,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,室温升至 450 $^{\circ}\text{C}$;采用日本精工 DSC6200 示差扫描量热仪进行 DSC 分析,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,室温升至 450 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 化合物的合成

3.1.1 Suzuki-Miyaura(S-M)偶联反应

自 1979 年 Suzuki 发现有机硼酸及其衍生物可以作为亲核试剂参与过渡金属钯催化的交叉偶联反应以来,作为一种有效的构建 C—C 键的方式,Suzuki-Miyaura(S-M)偶联反应的应用越来越广泛^[8-9]。相比于以往的格氏试剂等有机金属化合物作为亲核试剂参与的 C—C 键偶联反应,硼酸及其衍生物在空气及潮湿的环境中稳定,廉价易得,可以满足工业生产的需要,另外 S-M 反应还具有反应条件温和、官能团兼容性好、收率高等诸多优点^[10-11]。

影响 Suzuki 偶联反应的因素包括溶剂、碱、反应温度以及催化剂等。本研究采用甲苯/水溶剂体系,着重考察了不同的碱对偶联反应的影响。以 9-溴-10-(2-萘基)蒽同 4-(1-萘基)苯硼酸偶联为例,

考察了碱对 Suzuki 偶联反应的影响,见表 1。

表 1 碱对 Suzuki 偶联反应的影响

Tab.1 Effect of base on the Suzuki coupling reaction

Entry	Base	Yield/%
1	K ₂ CO ₃	96.11
2	NaOH	93.28
3	AcOK	88.27
4	KF	67.40

反应条件:将 BNA 4 g (10.44 mmol)、1NPB3.37 g (13.57 mmol)、四(三苯基膦)钯 60.3 mg (0.052 mmol)、碱 22.96 mmol、甲苯 60 mL、水 15 mL 置于三口瓶中,氮气保护下回流反应 8 h, HPLC 监控反应。

从表 1 中可以看出 K₂CO₃、KOH、NaOH 等无机碱均对该催化体系具有较好的促进作用,底物基本转化完全,其中以 K₂CO₃为碱时,反应 8 h,体系中目标产物含量 96.11%;采用氟化钾等较弱的无机碱时反应速度慢,反应 8 h,体系中目标产物仅为 67.40%。

Pd 催化剂的种类和用量是影响 Suzuki 偶联反应速度的重要因素。目前常用的催化剂为配体型催化剂,如四(三苯基膦)钯、二苯基膦二茂铁二氯化钯(PdCl₂dppf)、三(二亚苄基丙酮)二钯(Pd₂dba₃)等。在本研究中采用四(三苯基膦)钯催化剂,考察了其用量对反应速度的影响。催化剂用量摩尔分数分别为 0.5mol%、0.3mol%、0.1mol%、0.07mol%(以溴代物为基准)时,对反应速度的影响。反应结果见表 2。

表 2 催化剂用量对反应速度的影响

Tab.2 Effect of Pd Catalyst amount on the Suzuki coupling reaction

催化剂用量 (mol%,以 BNA 为基准)	反应液中 溴代物含量/%
0.5	0.23
0.3	1.17
0.1	3.45
0.07	11.2

反应条件:将 BNA 4 g (10.44 mmol)、1NPB 3.37 g (13.57 mmol)、碳酸钾 3.17 g (22.96 mmol)、甲苯 60 mL、水 15 mL 置于三口瓶中,氮气保护下回流反应 6 h,取有机相 HPLC 分析。

由表 2 中可以看出,当催化剂用量为 0.5% 时,6 h 基本反应完全,用量为 0.3% 时,还有 1.17% 的原料未反应完。实验证明,当采用 0.1 mol% 催化剂用量时,反应时间延长至 24 h,反应液中 BNA 的含量可降至 0.2% 以下。

3.1.2 硼酸的合成

合成芳基硼酸常用方法有格氏试剂法和丁基锂法。前者成本较低,适用于易于制备格氏试剂的卤代物;后者适用于难于制备格氏试剂的卤代芳烃,收率一般较格氏试剂法高。本文采用丁基锂法制备了 1NPB 和 2NPB。加料比例、反应时间、溶剂比例、反应温度对硼酸收率均有影响,其中反应温度的影响尤其显著。本研究中主要考察了-40℃、-50℃、-60℃、-70℃、-80℃温度条件下对反应收率的影响。当反应温度为-40℃时,硼酸收率仅为 37%,副产物主要为脱卤产物;当温度降至-80℃时,收率可达 82%。在合成硼酸时应采用尽可能低的温度。

3.2 化合物的合成热稳定性及的光谱性能

NAPA-1 和 NAPA-2 的热稳定性采用热重分析(TG)和示差扫描量热(DSC)表征。测试均在 N₂气氛下进行,升温速率 10℃/min。从图 2 中可以看出二者起始分解温度(T_d),即失重 5% 时的温度为 344℃,在 320℃以前化合物稳定,失重较少,因此具有较好热稳定性。DSC 分析结果表明,NAPA-2 具有较高熔点(T_m),为 328.3℃,NAPA-1 熔点较低,为 256.3℃,二者均无显著的玻璃化转变温度(T_g),见图 3。因此,从化合物的热稳定性方面考虑,NAPA-2 具有更好的热稳定性。

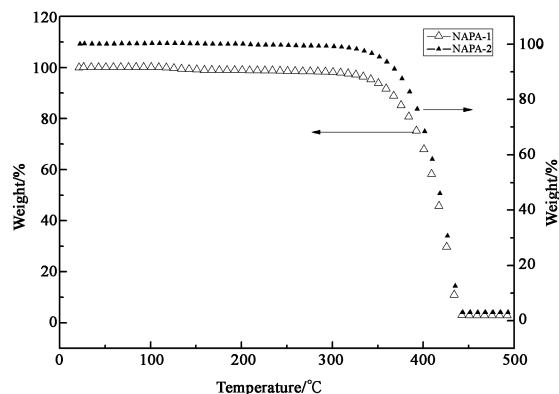


图 2 NAPA-1 和 NAPA-2 热失重随温度变化

Fig.2 Weight loss of NAPA-1 和 NAPA-2 with change of temperature

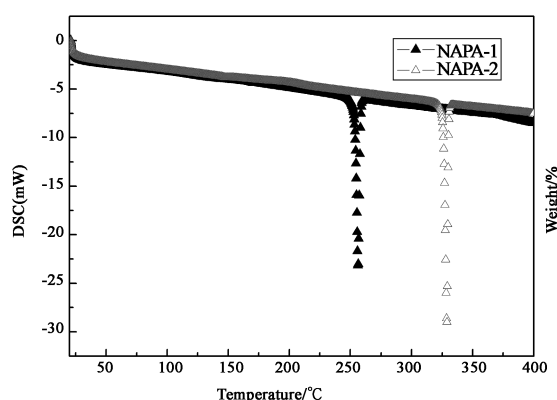


图3 NAPA-1 和 NAPA-2 的 DSC 分析谱图

Fig.3 DSC analysis of NAPA-1 and NAPA-2

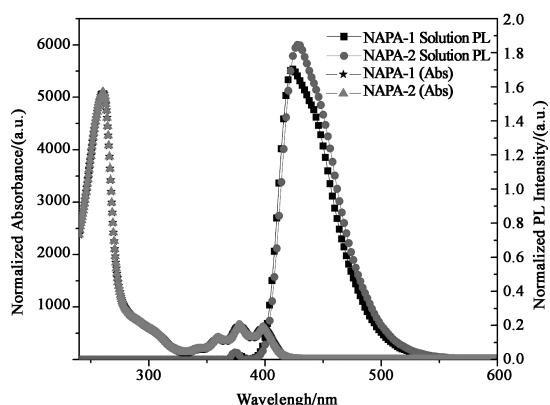


图4 NAPA-1 和 NAPA-2 的紫外吸收光谱及荧光发射光谱

Fig.4 Absorption and PL spectra of NAPA-1 and NAPA-2

NAPA-1 和 NAPA-2 的氯仿溶液吸收光谱和发射光谱见图 4, 样品浓度为 1×10^{-5} mol/L。在 250~450 nm 区间, 二者具有极其相似的吸收光谱。其中 350~450 nm 归属为蒽核的 π - π^* 跃迁。此外 250~300 nm 区间的吸收带归属为萘环和苯环的 π - π^* 。在波长 378 nm 波长光激发下, 二者均显现出了强发光性能, NAPA-1 的 $\lambda_{\max}$ 为 424 nm, NAPA-2 的 $\lambda_{\max}$ 为 428 nm, 均为优秀的蓝光材料。

4 结 论

本研究采用萘基苯硼酸同 9-溴蒽进行 Suzuki 偶联, 合成了 10-(2-萘基)-9-(4-(1-萘基)苯基)蒽和 10-(2-萘基)-9-(4-(2-萘基)苯基)蒽两种芳基蒽类蓝光有机电致发光材料, 合成方法简单易行、收率高、产品纯度均在 99% 以上。NAPA-2 具有较高熔点 (T_m), 为 328.3 °C, NAPA-1 熔点较低, 为 256.3 °C, 二者均无显著的玻璃化转变温度 (T_g), 从化合物的热稳定性方面考虑, NAPA-2 具有更好的热稳定性。这两种材料均表现出了强发光性能, NAPA-1 的 $\lambda_{\max}$ 为 424 nm, NAPA-2 的 $\lambda_{\max}$ 为 428 nm, 为蓝光材料。其电化学性能及电致发光性能正在研究中。

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] CHUNG Y H, SHENG L, XING X. A pure blue emitter (CIEy $\approx$ 0.08) of chrysene derivative with high thermal stability for OLED [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(8): 1794-1798.
- [3] LYU Y Y, KWAK J, KWON O, *et al.* Silicon-Cored anthracene derivatives as host materials for highly efficient blue organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(14): 2720-2729.
- [4] HOU L T, WANG P, WANG B, *et al.* High efficiency tandem organic light-emitting diodes with effective charge generation layer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(2): 142-146.
- [5] GAO C H, CAI S D, GU W, *et al.* Enhanced hole injection in phosphorescent organic light-emitting diodes by thermally evaporating a thin indium trichloride layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4(10): 5211-5216.
- [6] XIA Z Y, ZHANG Z Y, SU J H, *et al.* Robust and highly efficient blue light-emitting hosts based on indene-substituted anthracene [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(18): 3768-3774.
- [7] 李青, 于军胜, 黎威志, 等. 基于 NPB 的蓝色有机电致发光器件的制备和表征 [J]. *发光学报*, 2007, 28(2): 184-188.
- [7] LI Q, YU J S, LI W Z, *et al.* Fabrication and characterization of blue organic light-emitting diodes based on N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, 28(2): 184-188. (in Chinese)

- [8] MIYAURA N, YAMADA K, SUZUKI A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium - catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1979, 20(36): 3437-3440.
- [9] MIYAURA N, SUZUKI A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds [J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(7): 2457-2483.
- [10] SUZUKI A. Recent Advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998 [J]. *J. Organomet. Chem.*, 1999, 576(1/2): 147-168.
- [11] SUZUKI A. Cross-coupling reactions via organoboranes [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 653(1/2): 83-90.

作者简介:吕宏飞(1975—),男,吉林榆树人,博士,研究员,主要从事有机电致发光材料合成及表征工作。E-mail:maillhf@163.com

通讯作者:白雪峰(1965—),男,内蒙古赤峰人,博士,研究员,主要从事有机电致发光材料制备及工业催化领域研究工作。E-mail:tommybai@126.com