



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110003889 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910296067.7

C07D 221/20(2006.01)

(22)申请日 2019.04.12

C07D 491/107(2006.01)

(71)申请人 华南理工大学

C07D 471/10(2006.01)

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 苏仕健 李伟 李彬彬

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍 冯振宁

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 495/10(2006.01)

C07D 401/10(2006.01)

C07D 411/04(2006.01)

C07D 409/04(2006.01)

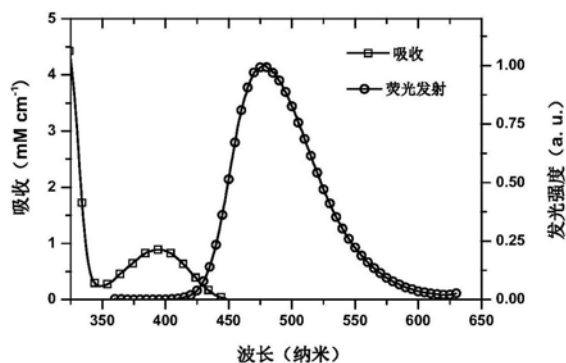
权利要求书6页 说明书34页 附图10页

(54)发明名称

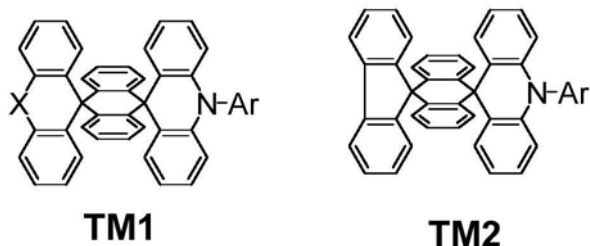
一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及其制备方法与应用

(57)摘要

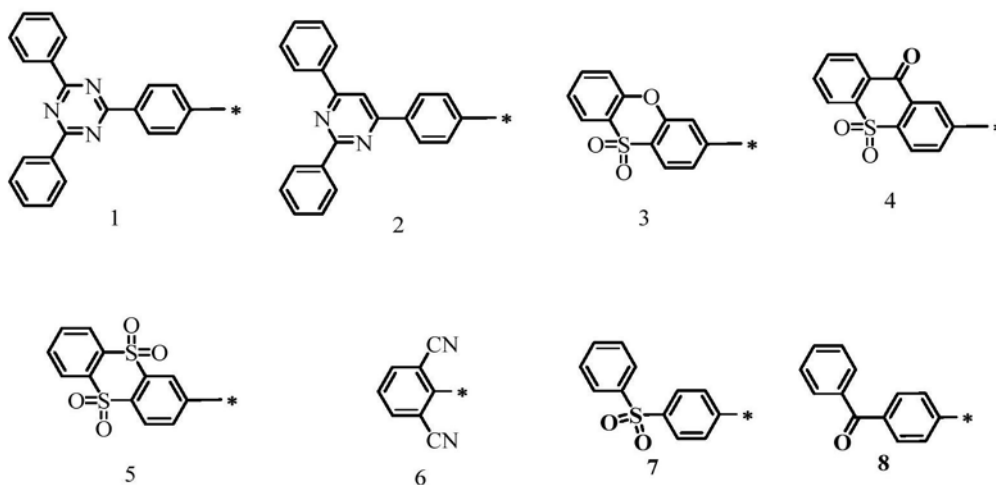
本发明公开了一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及其制备方法与应用,属于有机光电材料技术领域。本发明的发光材料含三螺环吡啶给体单元,材料结构单一,材料量确定,便于提纯,多次合成再现性好,具有非常高的热稳定性以及形态稳定性。将本发明的基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料应用于有机光电器件中,与双螺环吡啶给体组成的小分子电致发光材料相比,基于三螺环吡啶给体的材料能够获得更高的水平偶极取向、更高的器件效率和更蓝的光色,在更宽的掺杂比例中均获得了更高的器件效率,从而具有更广泛的应用前景,例如可以在非掺杂器件中获得更高的效率,可以应用于纯延迟荧光白光器件等。



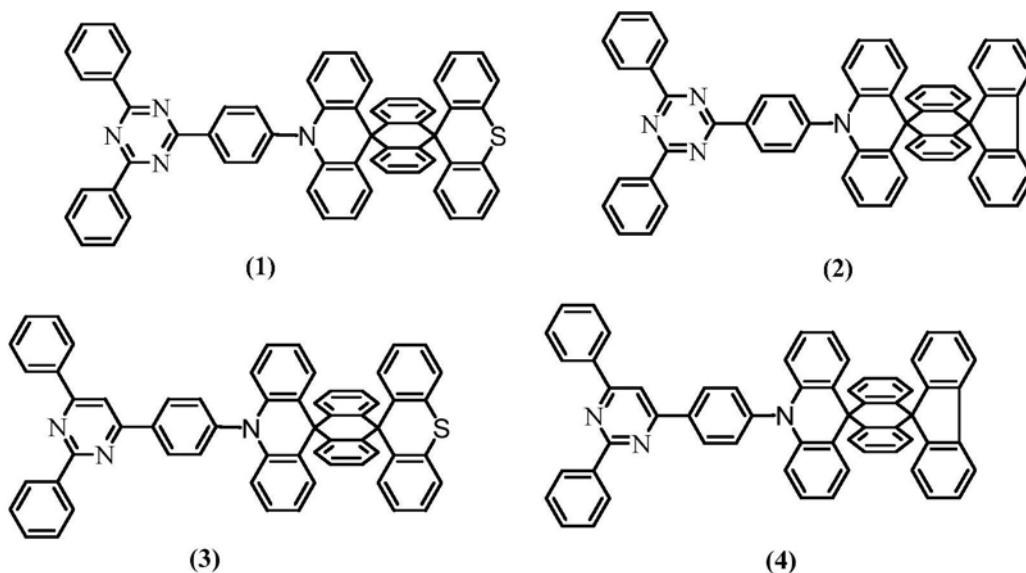
1. 一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料,其特征在于,该发光材料的分子结构式如TM1或TM2所示:

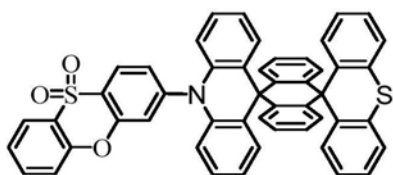


其中,X为S、SO₂、O、N(Ph)、C(CH₃)₂、PO₂(Ph)或Si(Ph)₂;Ar为如下1~8式中任一项所示的芳香类基团或者为均三甲腈、吡啶、1-氰基吡啶、2-氰基吡啶、3-氰基吡啶、呋喃、噻啉或二苯磷酰基;

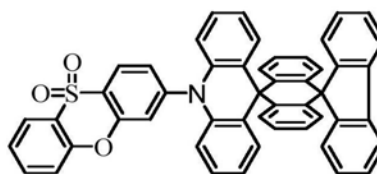


2. 根据权利要求1所述的一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料,其特征在于,所述的发光材料为如下(1)~(48)中任一项所示的结构式:

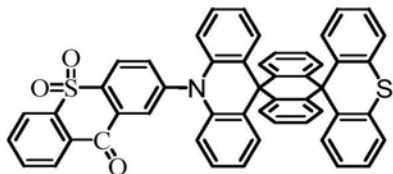




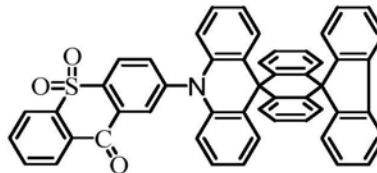
(5)



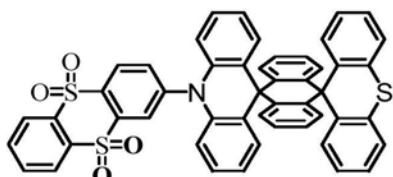
(6)



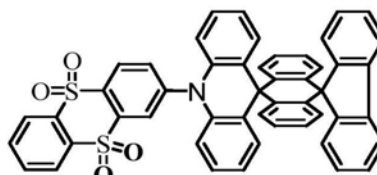
(7)



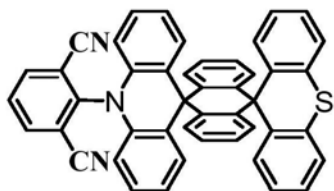
(8)



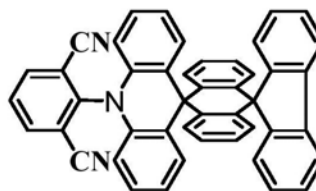
(9)



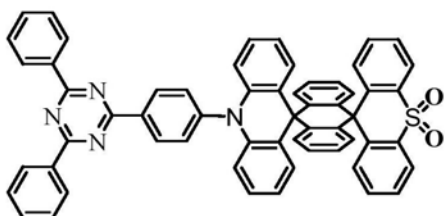
(10)



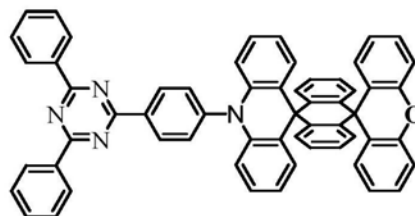
(11)



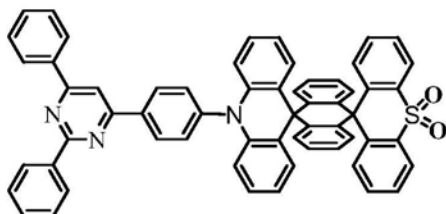
(12)



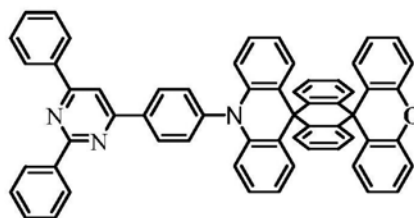
(13)



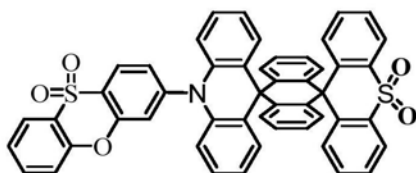
(14)



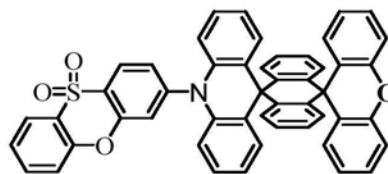
(15)



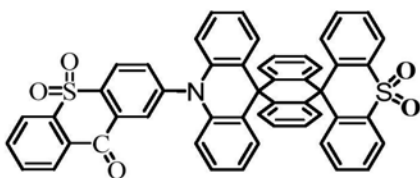
(16)



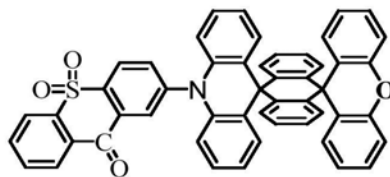
(17)



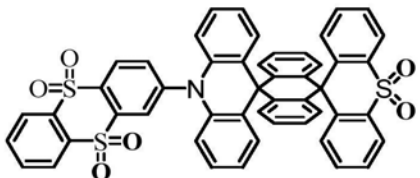
(18)



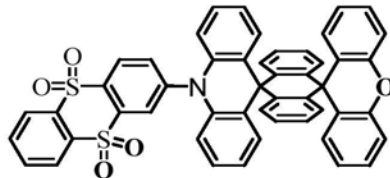
(19)



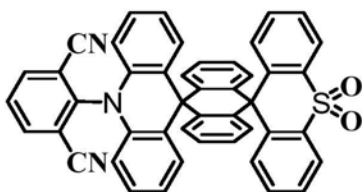
(20)



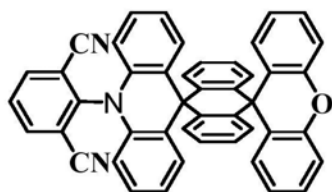
(21)



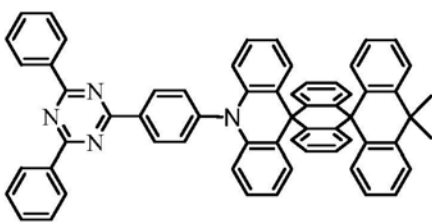
(22)



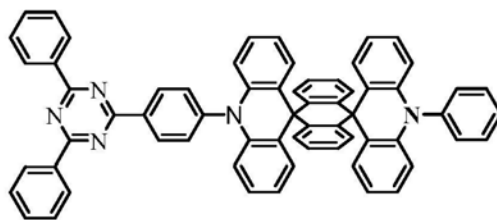
(23)



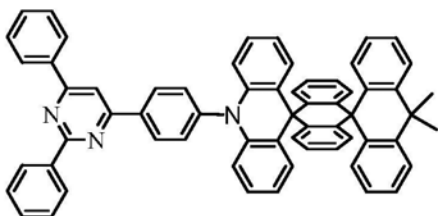
(24)



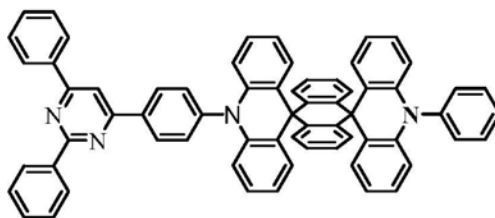
(25)



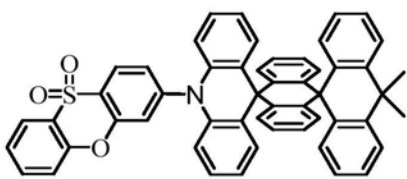
(26)



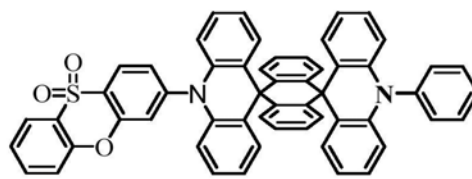
(27)



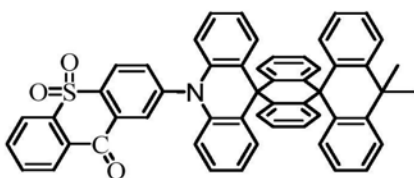
(28)



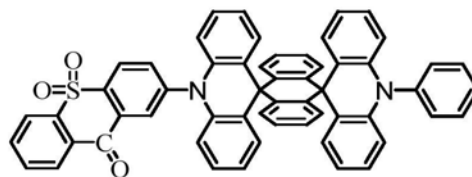
(29)



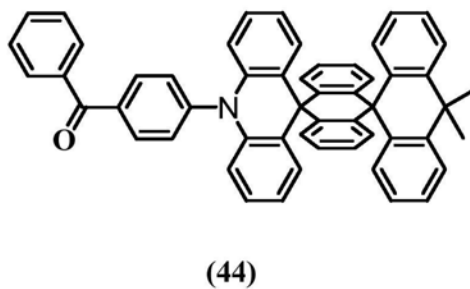
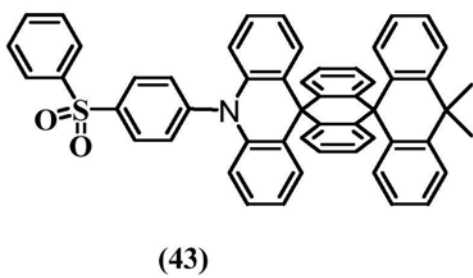
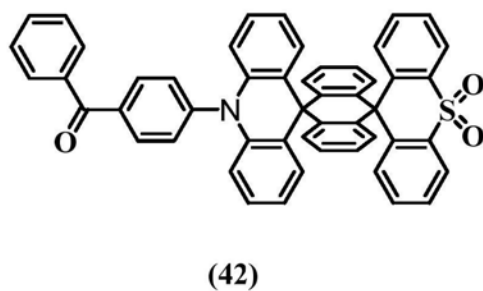
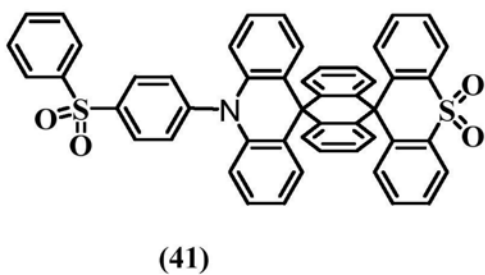
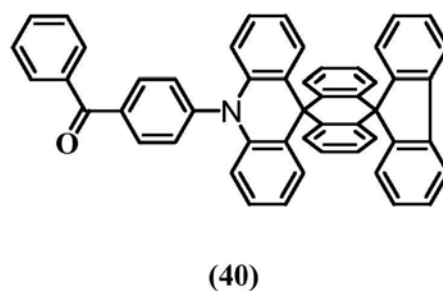
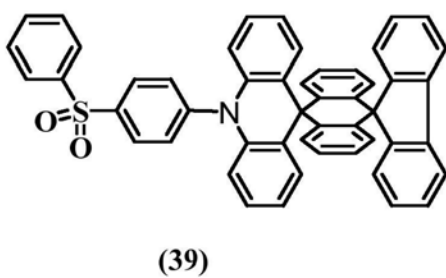
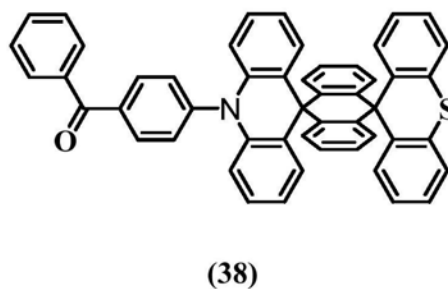
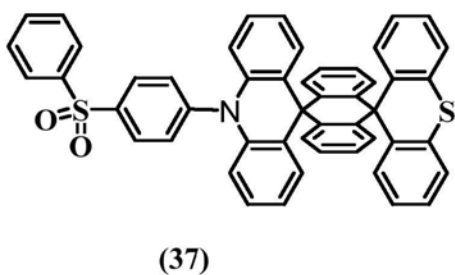
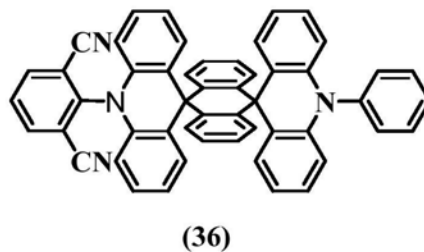
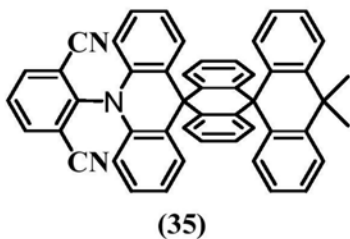
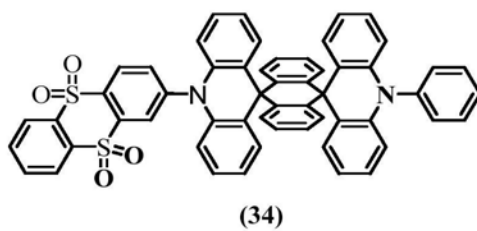
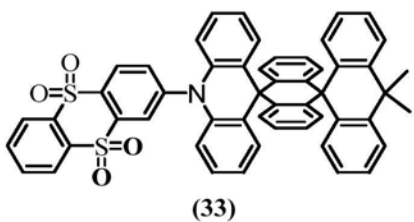
(30)

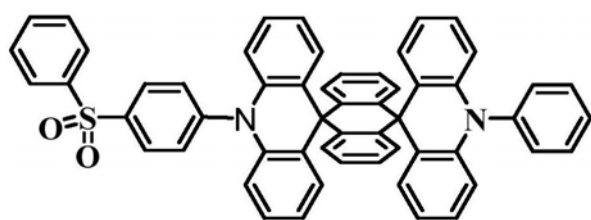


(31)

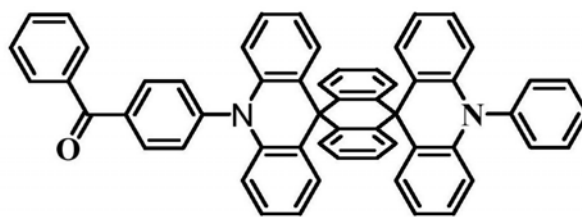


(32)

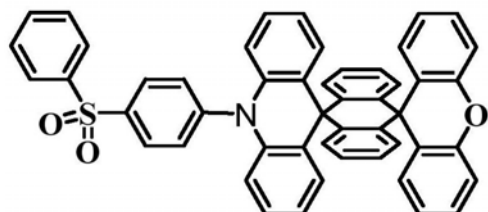




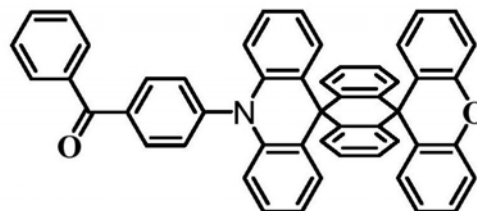
(45)



(46)

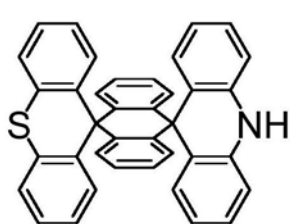


(47)

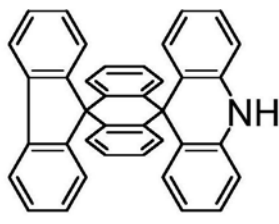


(48)

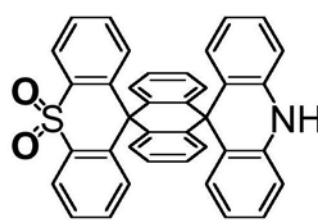
3. 根据权利要求1所述的一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料,其特征在
于,所述发光材料中三螺环吡啶给体具有如下(a)-(f)中任一项所示的分子结构式:



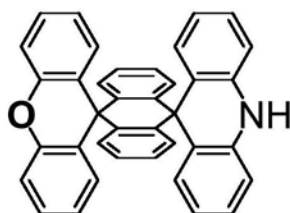
(a)



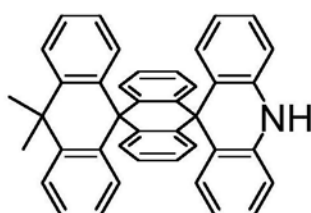
(b)



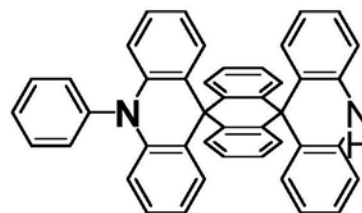
(c)



(d)



(e)



(f)

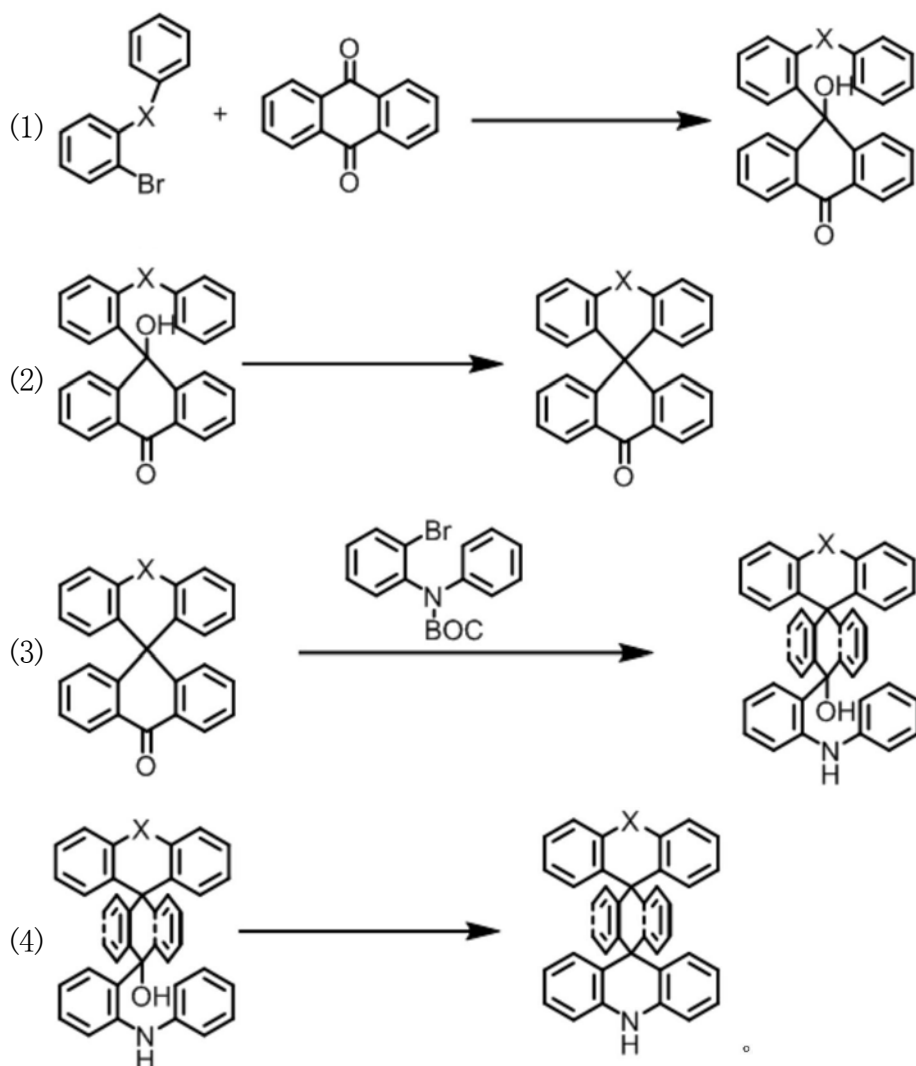
4. 制备权利要求3所述的三螺环吡啶给体的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 无水无氧低温反应: 锂化试剂正丁基锂与溴代芳香烃反应生成芳基锂化试剂,然后
与蒽醌反应,生成芳基叔醇,反应试剂为无水四氢呋喃,反应温度控制为-65℃—-78℃;

(2) 高温亲核关环反应: 将步骤(1)反应生成的芳基叔醇与浓盐酸反应,温度控制在100
℃—110℃;

(3) 无水无氧低温反应: 将锂化试剂正丁基锂与叔丁基-(2-溴苯基)(苯基)氨基甲酸酯
形成芳基锂化试剂,然后与步骤(2)所得蒽-9,10-二酮反应,生成芳基叔醇,反应试剂为无
水四氢呋喃,反应温度控制为-65℃—-78℃;

(4) 高温亲核关环反应: 将步骤(3)反应生成的芳基叔醇与盐酸反应,温度控制为100
℃—110℃,合成路线如下所示:



5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)、步骤(3)所述反应的时间为4-8小时。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)、步骤(4)所述反应的时间为8-16小时。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)、步骤(4)中所用溶剂为乙酸。

8. 制备权利要求1或2所述的一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料的方法,其特征在于,所述制备方法是以权利要求3所述的任一个三螺环吡啶给体的中间体通过Buchwald-Hartwig偶联卤代芳烃氨基化反应进行制备。

9. 权利要求1或2所述的一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料在有机光电器件中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述有机光电器件包括基板、以及依次形成在基板上的阳极层、至少一个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、至少一个发光层和电子传输层;所述的空穴传输层、发光层或电子传输层中至少含有一种所述基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料。

一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料技术领域,具体涉及一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及制备与应用。

背景技术

[0002] 传统的有机小分子荧光材料,由于75%的三线态激子是自旋禁阻的,不能发生辐射发光,因而只有25%的单线态激子能够发光,发光效率较低。相比而言,基于铱、铂等金属配合物的有机磷光材料通过自旋轨道耦合,能够实现100%的内量子效率。但是铱、铂等金属由于资源有限,价格昂贵以及蓝色磷光材料色纯度不高、寿命较短的问题长期不能得到解决,使有机磷光材料的应用受到限制。因而,对有机发光领域的长期发展而言,开发出高效、廉价的发光材料特别是蓝光材料成为一个亟需解决的问题。

[0003] 高效率的热活化延迟荧光材料在2012年被Adachi教授报道。作为一种能够实现100%内量子效率、低成本、没有毒性的纯有机分子体系,热活化延迟荧光材料在有机电致发光器件中具有非常光明的应用前景。作为一种新型显示和照明技术,有机电致发光器件的外量子效率、电流效率、功率效率等等受到了研究者较多的关注。然而超高效率的热活化延迟荧光材料依然很少,特别是高效的蓝光以及深蓝光材料就更加缺乏。同时,所有取得超高效率的热活化延迟荧光材料均采用了共蒸镀技术,同时适用于掺杂和非掺杂制备工艺的热活化延迟荧光蓝光材料少之又少。为了进一步地提高热活化延迟荧光电致发光器件的效率,热活化延迟荧光分子的水平偶极取向度的问题同样需要引起重视,这是因为发光分子高的水平偶极取向度可以提高光输出耦合常数。因此,近年来研究者也加强了对这方面的研究,比如将分子设计得更加平整,实现更长的分子结构,或者降低器件制备时基底的温度等。

发明内容

[0004] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料,区别于传统荧光材料25%的最大内量子效率,本发明的发光材料可以实现100%的内量子效率。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料的制备方法。

[0006] 本发明通过改变三螺环吡啶给体单元非共轭端基的种类或价态,或者同一种三螺环吡啶给体单元引入不同吸电子强度的受体单元来调节材料的分子内电荷转移的特性,从而调节材料的发光波长范围,提高材料的电致发光性能。提供一种简单且可显著提高发光分子水平偶极取向度的方法,并验证水平偶极取向度对有机光电器件效率的促进作用。同时提供一种降低非掺杂条件下抑制浓度淬灭的方法,并验证该方法对提高光致发光条件下的光致发光量子产率和电致发光条件下的外量子效率的有效性。

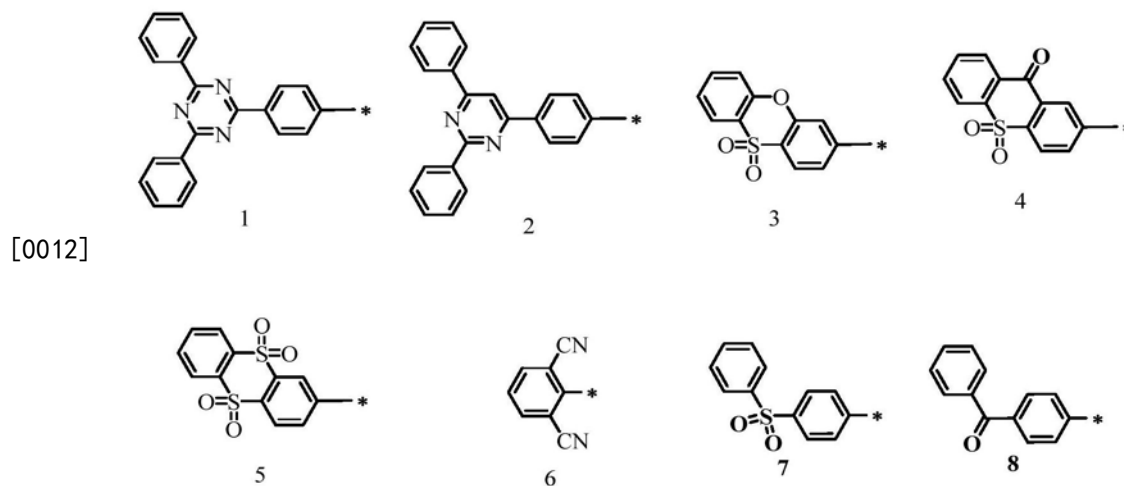
[0007] 本发明的又一目的在于提供含上述三螺环吡啶给体的给受体型有机小分子发光材料在有机光电器件中的应用,与双螺环吡啶给体组成的小分子电致发光材料相比,基于三螺环吡啶给体的材料能够获得更高的水平偶极取向、更高的器件效率和更蓝的光色,在更宽的掺杂比例中均获得了更高的器件效率,从而具有更广泛的应用前景,例如可以在非掺杂器件中获得更高的效率,可以应用于纯延迟荧光白光器件等。

[0008] 本发明目的通过以下技术方案实现。

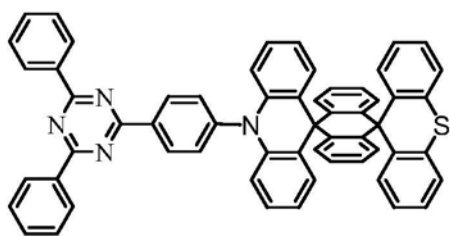
[0009] 一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料,所述发光材料的分子结构式如TM1或TM2所示:



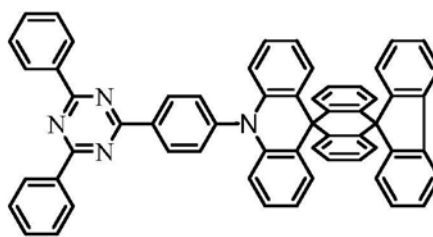
[0011] 其中:X为S、SO₂、O、N(Ph)或C(CH₃)₂等其中的任一种或其他的杂原子,如PO₂(Ph)、Si(Ph)₂等;Ar为如下1~8式中任一项所示的芳香类基团或者其他常见的受体单元,如均三甲腈、吡啶、1-氰基吡啶、2-氰基吡啶、3-氰基吡啶、吡啶、喹啉、二苯磷酰基等与之形成的小分子电致发光材料。



[0013] 相应的,所述的发光材料具有如下(1)-(48)中任一项所示的材料结构式:

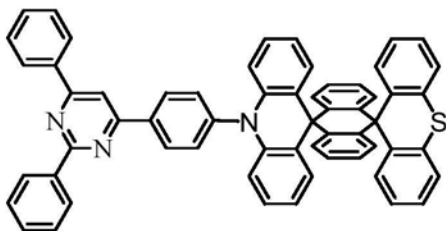


(1)

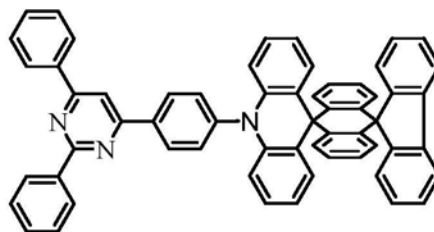


(2)

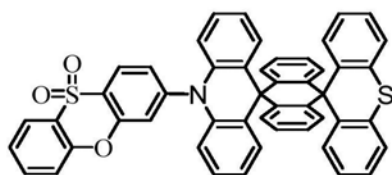
[0014]



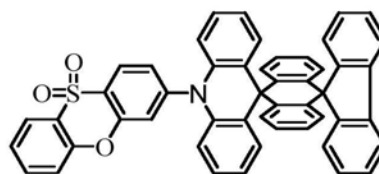
(3)



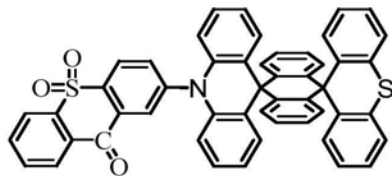
(4)



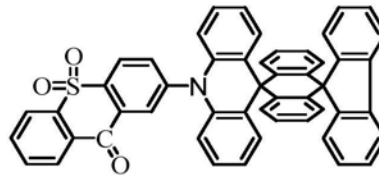
(5)



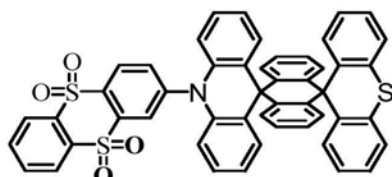
(6)



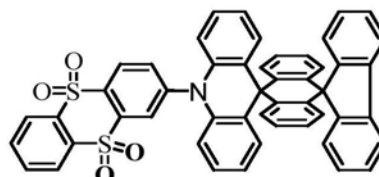
(7)



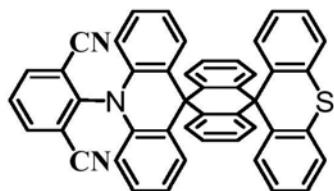
(8)



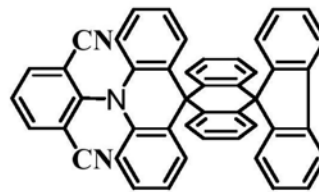
(9)



(10)

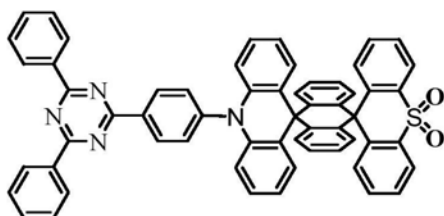


(11)

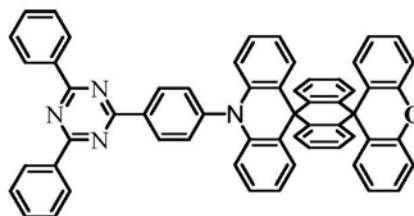


(12)

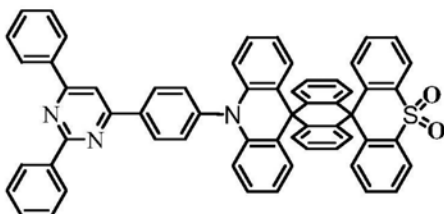
[0015]



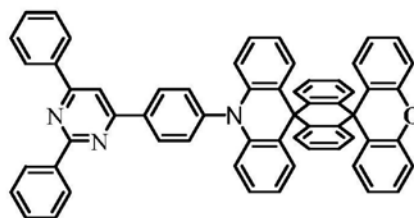
(13)



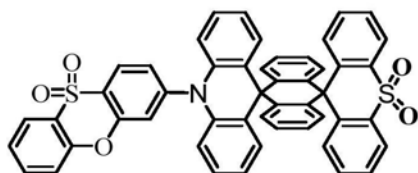
(14)



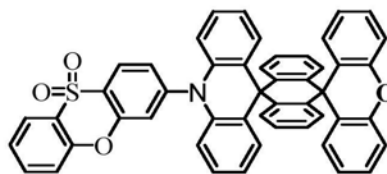
(15)



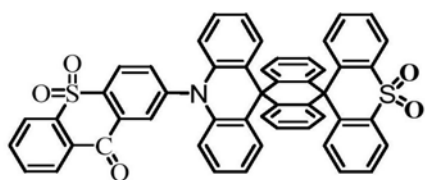
(16)



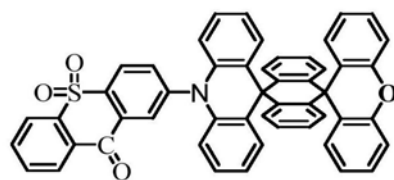
(17)



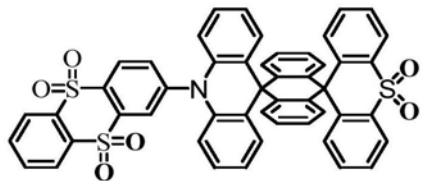
(18)



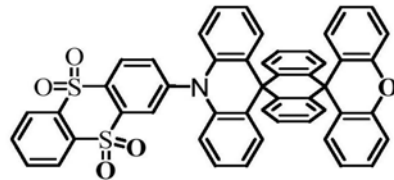
(19)



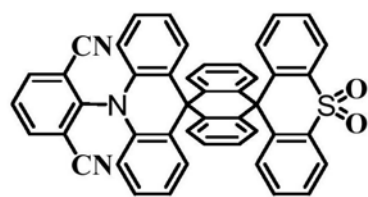
(20)



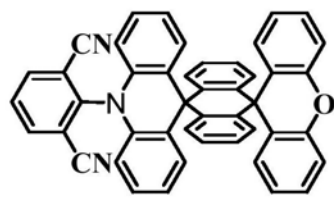
(21)



(22)

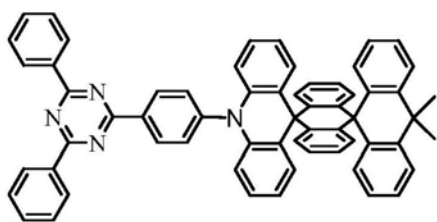


(23)

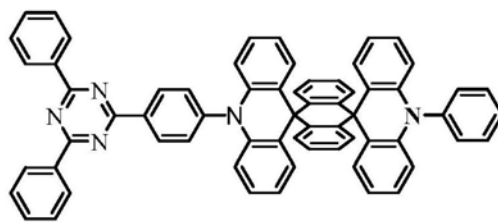


(24)

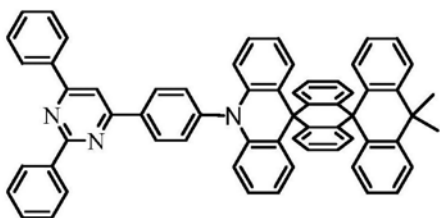
[0016]



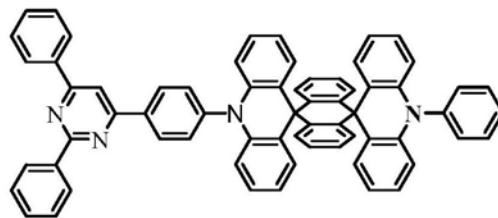
(25)



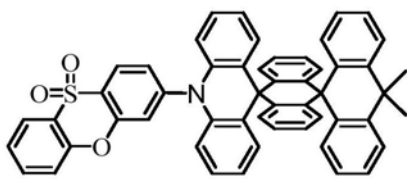
(26)



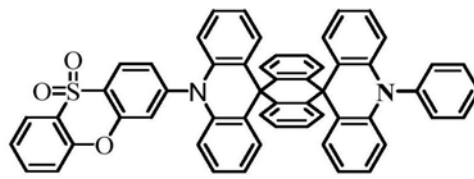
(27)



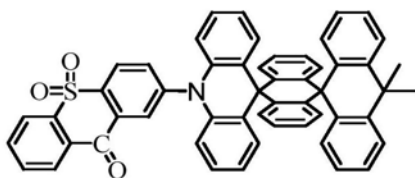
(28)



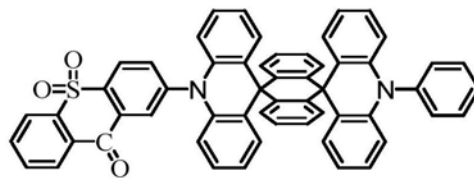
(29)



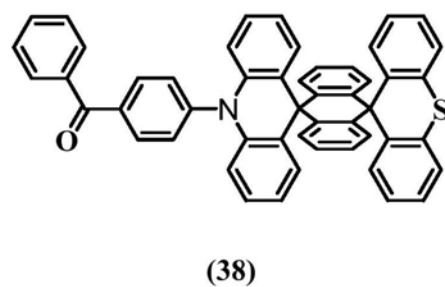
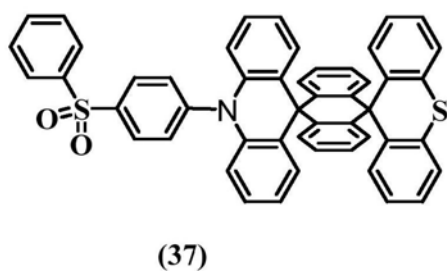
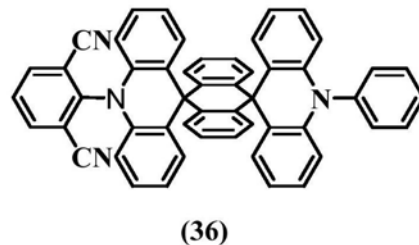
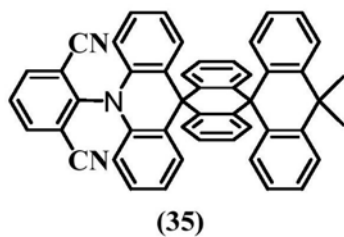
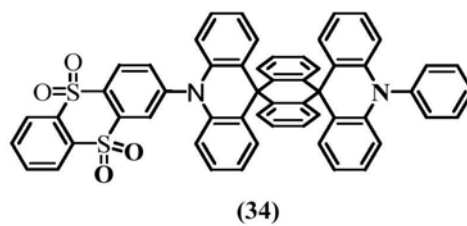
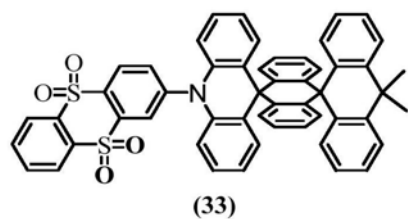
(30)



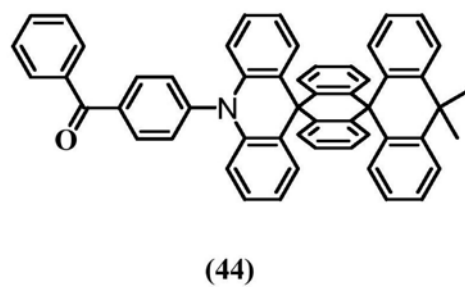
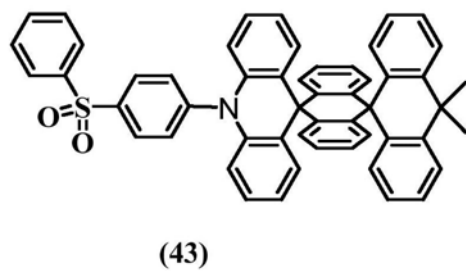
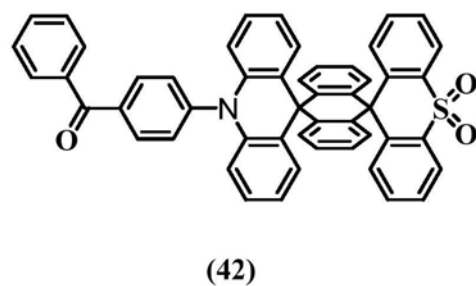
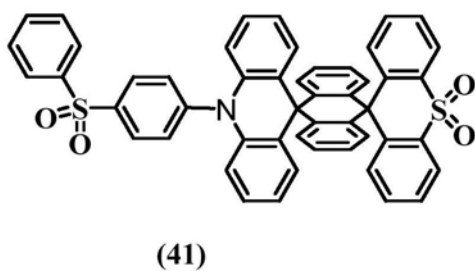
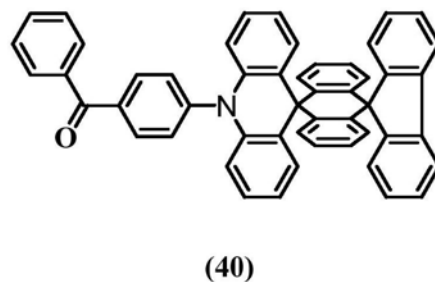
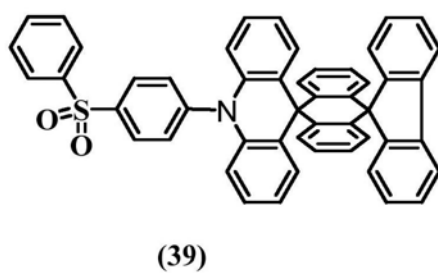
(31)

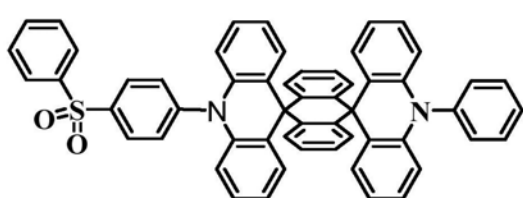


(32)

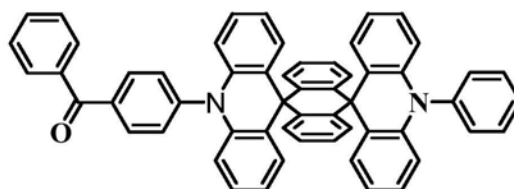


[0017]



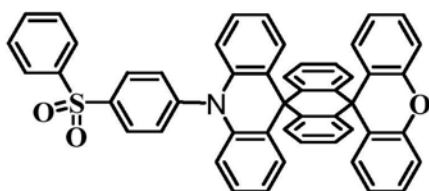


(45)

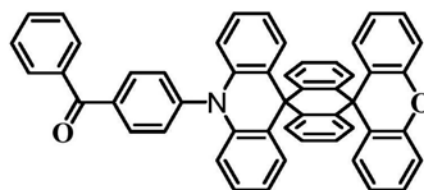


(46)

[0018]

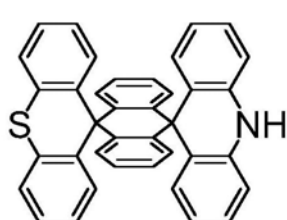


(47)

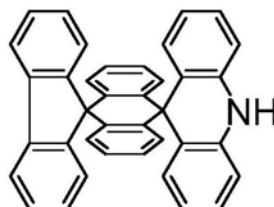


(48)

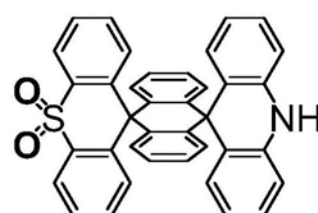
[0019] 上述基于三螺环吡啶给体的小分子发光材料的制备方法,所述制备方法是以下(a)~(f)任一项所示结构式的中间体通过Buchwald-Hartwig偶联卤代芳烃氨基化反应进行制备。



(a)

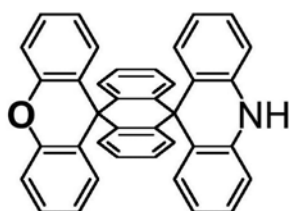


(b)

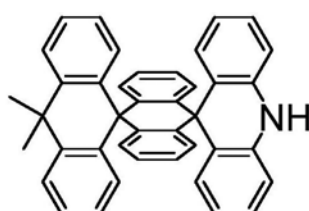


(c)

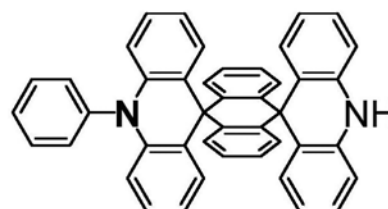
[0020]



(d)



(e)



(f)

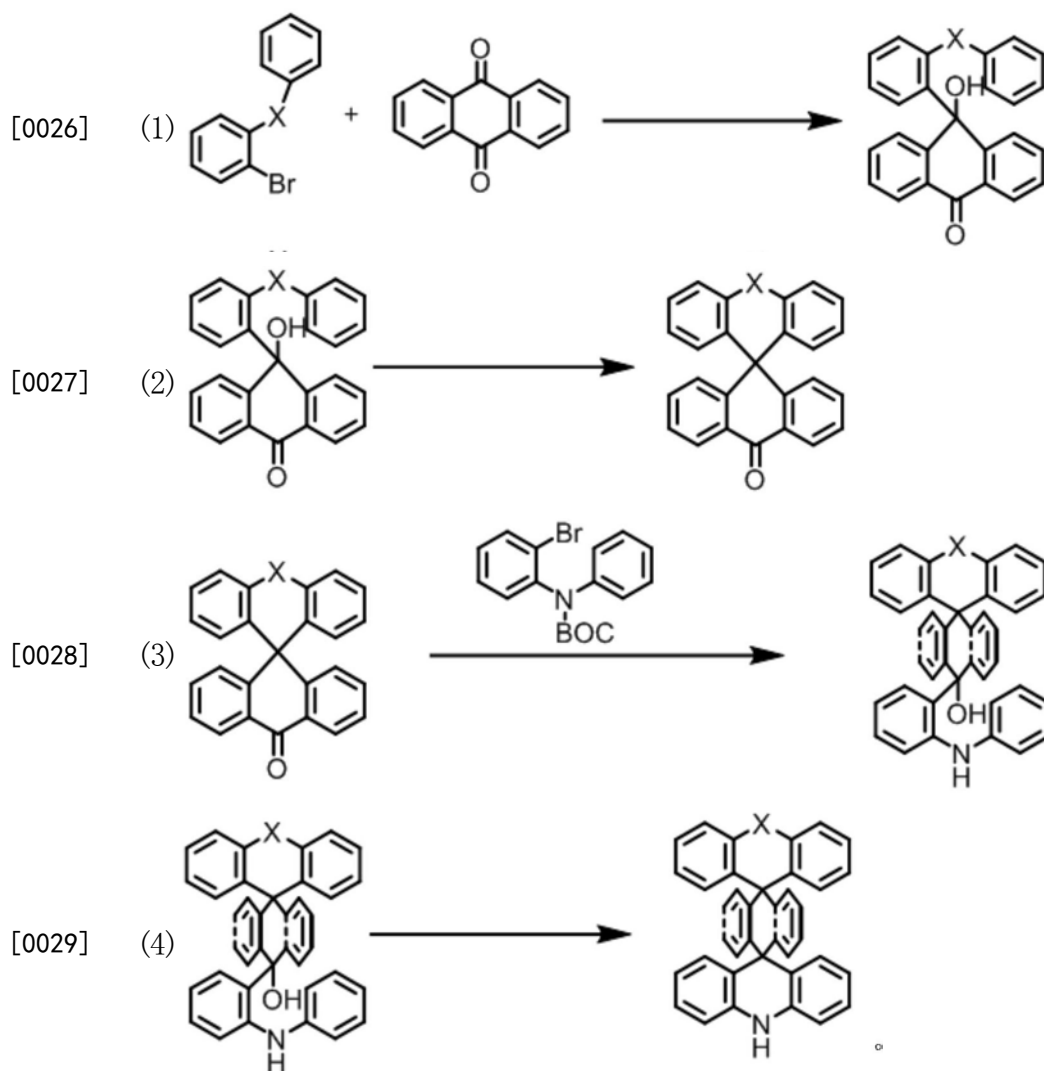
[0021] 优选的,制备以上所述的三螺环吡啶给体的方法,包括以下步骤:

[0022] (1) 无水无氧低温反应:锂化试剂正丁基锂与溴代芳香烃反应生成芳基锂化试剂,然后与葱醌反应,生成芳基叔醇,反应试剂为无水四氢呋喃,反应温度控制为 -65°C — -78°C ;

[0023] (2) 高温亲核关环反应:将步骤(1)反应生成的芳基叔醇与浓盐酸反应,温度控制在 100°C — 110°C ;

[0024] (3) 无水无氧低温反应:将锂化试剂正丁基锂与叔丁基-(2-溴苯基)(苯基)氨基甲酸酯形成芳基锂化试剂,然后与葱-9,10-二酮反应,生成芳基叔醇,反应试剂为无水四氢呋喃,反应温度控制为 -65°C — -78°C ;

[0025] (4) 高温亲核关环反应:将步骤(3)反应生成的芳基叔醇与盐酸反应,温度控制为 100°C — 110°C ,合成路线如下所示:



[0030] 进一步优选的,步骤(1)、步骤(3)所述反应的时间为4-8小时。

[0031] 进一步优选的,步骤(2)、步骤(4)所述反应的时间为8-16小时。

[0032] 进一步优选的,步骤(2)、步骤(4)中所用溶剂为乙酸。

[0033] 制备以上所述的一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料的方法,所述制备方法是以任何一个三螺环吡啶给体的中间体通过Buchwald-Hartwig偶联卤代芳烃氨基化反应进行制备。

[0034] 上述基于三螺环吡啶给体的小分子发光材料在有机光电器件中的应用,所述有机光电器件包括基板、以及依次形成在基板上的阳极层、至少一个发光层单元和阴极层;所述的发光层单元包括空穴注入层、空穴传输层、至少一个发光层和电子传输层;所述的发光层中至少含有一种上述基于三螺环吡啶给体的小分子发光材料。

[0035] 本发明的原理为:三螺环吡啶为给体的给受体型有机小分子发光材料由于其小的单-三线态交换能,可以实现三线态到单线态的反向系间窜越,从而实现对三线态激子的利用,以及100%的器件内量子效率;作为有机光电器件的发光层,并借助长的分子结构提高发光分子在掺杂薄膜或者纯膜中的水平偶极取向比例,从而提高器件的光耦合输出效率;螺式结构非共轭的特点可以增加发光核之间的距离,减小不同掺杂比例对器件性能的影响;通过不同的受体和三螺环吡啶给体,调控分子内电荷转移强度,以及发光材料的光致和

电致发光波长;通过三螺环吡啶给体不同的端基单元调控材料的光电性能。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有如下优点及有益效果:

[0037] (1) 本发明的发光材料含三螺环吡啶给体单元,材料结构单一,材料量确定,便于提纯,多次合成再现性好,且便于研究结构-性能的关系;

[0038] (2) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料具有非常高的热稳定性以及形态稳定性;

[0039] (3) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料可通过改变受体单元的种类调控该材料的分子内电荷转移态的强度,大幅度地调节材料的发光波长范围;

[0040] (4) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料可通过改变芳香结构上的修饰基团,进一步改善该材料的载流子传输特性以及基于其的光电器件性能;

[0041] (5) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料沿供体-受体方向具有较长的分子结构,并且供体-受体与外围的非共轭单元之间形成的较弱的相互作用,非常有利于提高该系列材料沿水平方向排布的比例,从而有利于提高利用该系列材料制备的有机光电器件的光输出耦合常数,获得远高于传统荧光和一般延迟荧光材料的器件性能;

[0042] (6) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料具有内含非共轭的双螺式单元,这会大大增加相邻两个发光核心之间的距离。根据延迟荧光材料非辐射衰减是由短程的Dexter能量传递方式决定的,微小的发光核心的变化都有可能对材料的光电性能造成大幅度的影响,因此提高该距离可以显著地降低该系列材料在不同的掺杂比例下效率的降低,可在掺杂和非掺杂器件中均获得理想的器件性能;

[0043] (7) 本发明基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料可以在非掺杂器件中获得优异的性能的特殊优势,可以同时作为蓝光发光层和辅助主体层制备全有机的白光电致发光器件,极大地简化全荧光白光器件的器件结构,以及器件的制备流程,并同时大幅提高器件的效率。

附图说明

[0044] 图1、图2、图3和图4是实施例7-10基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)-(4)在薄膜状态下的吸收和发射谱图;

[0045] 图5a、图5b和图6a、图6b是实施例7-10基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)-(4)热重分析和差热分析曲线图;

[0046] 图7a、图7b和图8a、图8b是实施例7-10基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)-(4)基于p-波强度的角度依赖曲线图;

[0047] 图9是实施例7、8和9基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)、(2)和(3)的常温瞬态光致发光光谱图;

[0048] 图10是材料(1)在10、20、30和100wt.%的掺杂浓度下的常温瞬态光致发光光谱图;

[0049] 图11是实施例7和实施例9中基于三螺环吡啶给体单元小分子发光材料(1)和(3)在稀的甲苯溶液中的光致发光光谱图;

[0050] 图12是实施例7和实施例8中三螺环吡啶给体单元小分子发光材料(1)和(2)在稀的甲苯溶液中的光致发光光谱图;

[0051] 图13是实施例7中所涉材料(1)和参比材料SpiroAc-TRZ在稀的甲苯溶液中的光致发光光谱图；

[0052] 图14-16是实施例7中所涉材料1和参比材料SpiroAc-TRZ的30wt%掺杂器件的电流效率-电压-亮度关系曲线图、外量子效率-亮度曲线和电致发光光谱曲线图；

[0053] 图17-19是实施例9和10中基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(3)和(4)的30wt%掺杂器件的电流效率-电压-亮度关系曲线图、外量子效率-亮度曲线和电致发光光谱曲线图；

[0054] 图20-22是实施例7和8中基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)和(2)的非掺杂器件的电流效率-电压-亮度关系曲线图、外量子效率-亮度曲线和电致发光光谱曲线图；

[0055] 图23-25是实施例7基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料(1)全荧光白器件的电流效率-电压-亮度关系曲线图、外量子效率-亮度曲线和电致发光光谱曲线图。

具体实施方式

[0056] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

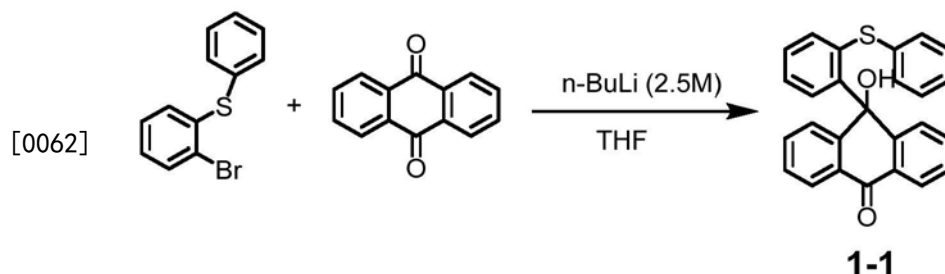
[0057] 实施例1

[0058] 本实施例的一种非共轭端基含杂原子硫的三螺环吡啶给体单元(a)的制备:

[0059] (1) 中间体1-1的制备:

[0060] 在250mL的三口瓶中加入(2-溴苯基)(苯基)硫烷(5.3g, 20mmol)后,加入150mL的干燥四氢呋喃。将混合物溶液冷却到-78℃,然后除气20分钟。后逐滴加入8.8mL的正丁基锂(2.5mmol mL⁻¹),保持-78℃下搅拌1小时,将蒽-9,10-二酮(3.33g, 16mmol)溶解在50mL的无水四氢呋喃中,并用注射器逐滴滴加到上述低温溶液中。滴加完毕继续在此温度下继续搅拌1小时,后升温到室温搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸(1mmol mL⁻¹)淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次(3x 50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得黄色粉末1-1(3.15g, 50% yield)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 8.56 (dd, J=8.0, 1.4Hz, 1H), 8.17 (dd, J=7.8, 1.2Hz, 2H), 7.60-7.48 (m, 2H), 7.48-7.40 (m, 2H), 7.41-7.27 (m, 2H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.14 (dd, J=7.7, 1.2Hz, 1H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.93-6.88 (m, 2H), 6.51-6.42 (m, 2H)。

[0061] 反应方程式如下:

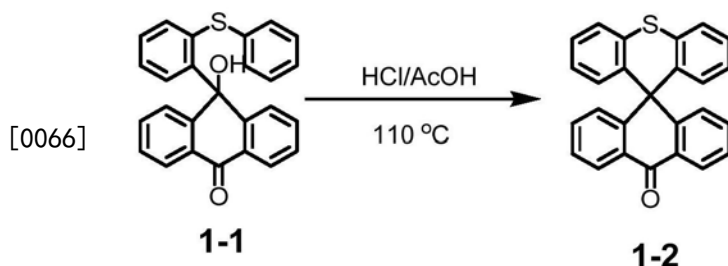


[0063] (2) 中间体1-2的制备:

[0064] 在250mL的三口烧瓶中,将原料1-1(3.15g, 8mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升的12mol L⁻¹的盐

酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂。柱层析获得原料深黄色中间体1-2 (2.86g, 95%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.41-8.36 (m, 2H), 7.43 (ddd, $J=7.9, 7.2, 1.6\text{Hz}$, 2H), 7.39-7.34 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 4H), 7.09-7.04 (m, 2H), 6.82 (ddd, $J=8.4, 7.2, 1.4\text{Hz}$, 2H), 6.52 (dd, $J=8.1, 1.1\text{Hz}$, 2H)。EI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{OS}$ molecular weight: 376.1; found: 376.1, $[\text{M}^+]$ 。

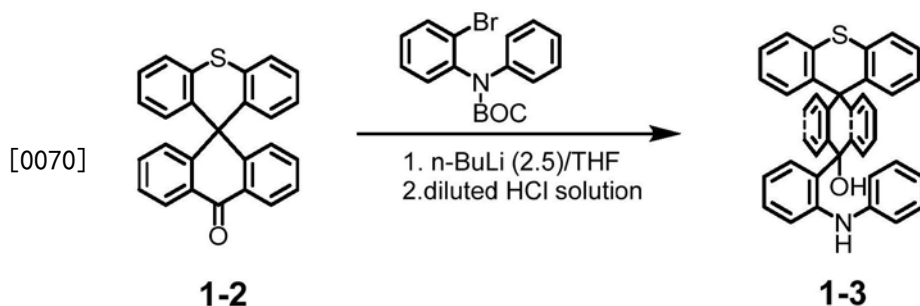
[0065] 反应方程式如下:



[0067] (3) 中间体1-3的制备:

[0068] 在250毫升的三口烧瓶中,将叔丁基(2-溴苯基)(苯基)氨基甲酸酯(5.22g, 15mmol)溶解在120mL的无水四氢呋喃中。将混合物冷却到 -78°C ,通氮气20分钟后逐滴加入正丁基锂(6.6mL, 2.5mol mL^{-1})。此温度下搅拌1小时。将中间体1-2 (3g, 8mmol)溶解在干燥四氢呋喃(50mL)中,并用注射器逐滴加入到低温混合溶液中。完毕后继续搅拌1小时。然后逐渐升温到室温,继续搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀 12mol L^{-1} 的盐酸(1mmol mL^{-1})淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次($3 \times 50\text{mL}$)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得卡其色粉末柱层析(石油醚/二氯甲烷) (1:1) 获得黄色中间体10-(2-(苯胺基)苯基)-10氢-螺[蒽-9,9'-硫杂蒽]-10-环(1-3) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.67-7.61 (m, 2H), 7.54 (dd, $J=10.3, 3.5\text{Hz}$, 3H), 7.46 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 2H), 7.34-7.30 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.23-7.15 (m, 6H), 7.10 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.07-6.88 (m, 5H), 6.65 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 6.55 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H)。

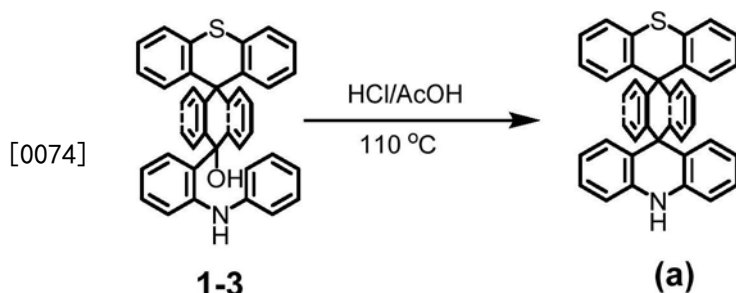
[0069] 反应方程式如下:



[0071] (4) 中间体(a)的制备:

[0072] 中间体1-3 (2.29g, 4.2mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到 120°C ,搅拌30分钟,后加入5毫升的 12mol L^{-1} 的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷(3:1)获得浅黄色固体(a) (2.08g, 94%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.40-7.33 (m, 6H), 7.14-7.09 (m, 4H), 7.00-6.88 (m, 10H), 6.75 (t, $J=13.4\text{Hz}$, 4H)。EI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{NS}$ molecular weight: 527.2; found: 527.5, $[\text{M}^+]$ 。

[0073] 反应方程式如下：



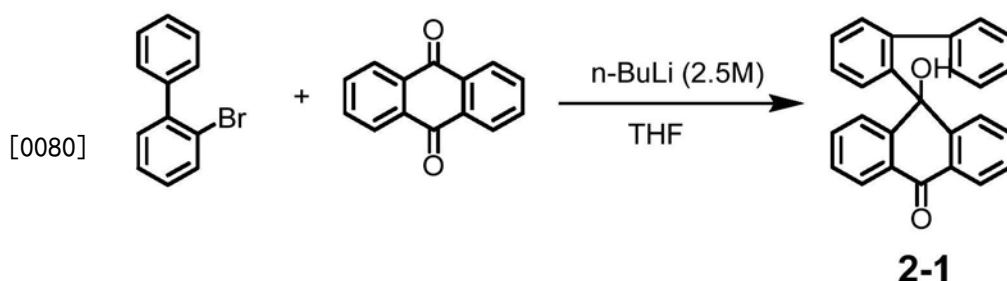
[0075] 实施例2

[0076] 本实施例的一种非共轭端基含苄单元的三螺环吡啶给体单元(b)的制备：

[0077] (1) 中间体2-1的制备：

[0078] 在250mL的三口瓶中加入2-溴-1,1'-联苯(4.7g, 20mmol)后,加入150mL的干燥四氢呋喃。将混合物溶液冷却到-78℃,然后除气20分钟。后逐滴加入8.8mL的正丁基锂(2.5mmol mL⁻¹),保持-78℃下搅拌1小时,将蒽-9,10-二酮(3.33g, 16mmol)溶解在50mL的无水四氢呋喃中,并用注射器逐滴滴加到上述低温溶液中。滴加完毕继续在此温度下继续搅拌1小时,后升温到室温搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸(1mmol mL⁻¹)淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次(3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得黄色粉末10-(1,1'-联苯基)-10-羟基蒽-9(10H)(2-1)(3.25g, 56% yield)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ8.60 (dd, J=8.0, 0.8Hz, 1H), 7.94-7.83 (m, 2H), 7.59 (td, J=7.9, 1.3Hz, 1H), 7.54-7.44 (m, 2H), 7.40-7.28 (m, 4H), 7.16-7.08 (m, 1H), 7.00-6.79 (m, 3H), 6.60 (t, J=7.7Hz, 2H), 5.74 (d, J=7.0Hz, 2H)。

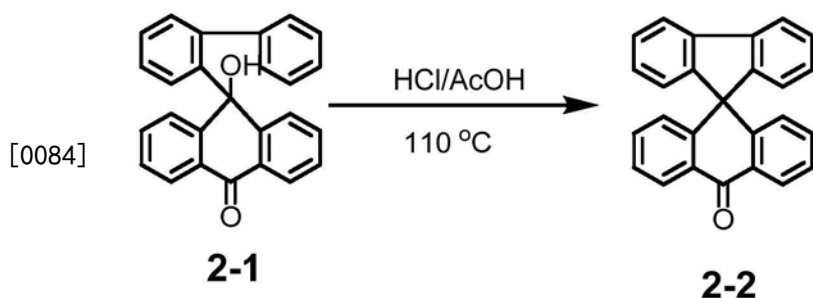
[0079] 反应方程式如下：



[0081] (2) 中间体2-2的制备：

[0082] 在250的三口烧瓶中,将原料2-1(3.00g, 8.3mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升的12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂。柱层析获得原料深黄色中间体(2-2)(2.72g, 95%)。 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ8.42 (dd, J=7.9, 1.2Hz, 2H), 8.09 (t, J=6.3Hz, 1H), 7.91 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.87 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.39 (dd, J=7.5, 0.9Hz, 3H), 7.17 (td, J=7.5, 1.1Hz, 2H), 6.90-6.86 (m, 2H), 6.56 (dd, J=8.0, 0.7Hz, 2H), 6.41-6.37 (m, 1H)。EI-MS (m/z): calcd for C₂₆H₁₆O molecular weight: 344.1; found: 344.4, [M⁺]。

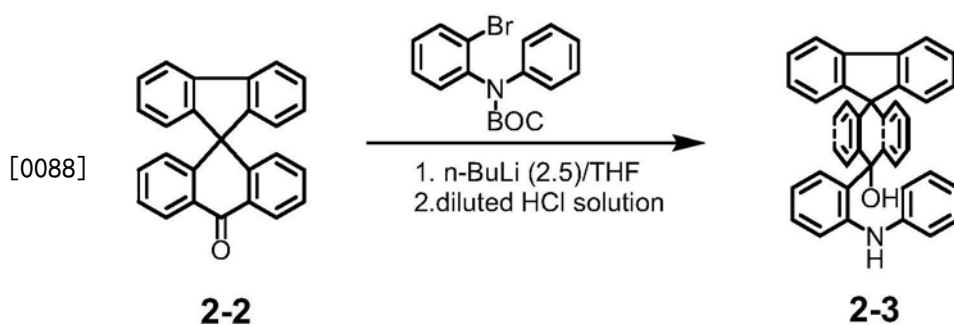
[0083] 反应方程式如下：



[0085] (3) 中间体2-3的制备:

[0086] 在250毫升的三口烧瓶中,将叔丁基(2-溴苯基)(苯基)氨基甲酸酯(5.22g, 15mmol)溶解在120mL的无水四氢呋喃中。将混合物冷却到 -78°C ,通氮气20分钟后逐滴加入正丁基锂(6.6mL, 2.5mol mL^{-1})。此温度下搅拌1小时。将中间体2-2(2.76g 8mmol)溶解在干燥四氢呋喃(50mL)中,并用注射器逐滴加入到低温混合溶液中。完毕后继续搅拌1小时。然后逐渐升温到室温,继续搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸(1mol mL^{-1})淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次($3\times 50\text{mL}$)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得卡其色粉末柱层析(石油醚/二氯甲烷(1:1)获得黄色中间体10-(2-(phenylamino)phenyl)-10H-spiro[anthracene-9,9'-fluorene]-10-ol (2-3) as yellow power (2.26g, 55%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.83 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.64 (t, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.58-7.52 (m, 3H), 7.50-7.44 (m, 3H), 7.40 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 1H), 7.33 (td, $J=7.5, 1.0\text{Hz}$, 1H), 7.28 (dt, $J=3.9, 2.0\text{Hz}$, 1H), 7.23-7.15 (m, 4H), 7.06-7.00 (m, 4H), 6.95 (dd, $J=7.7, 1.4\text{Hz}$, 1H), 6.54 (dt, $J=9.9, 4.9\text{Hz}$, 1H), 6.50 (dd, $J=8.1, 1.0\text{Hz}$, 2H).

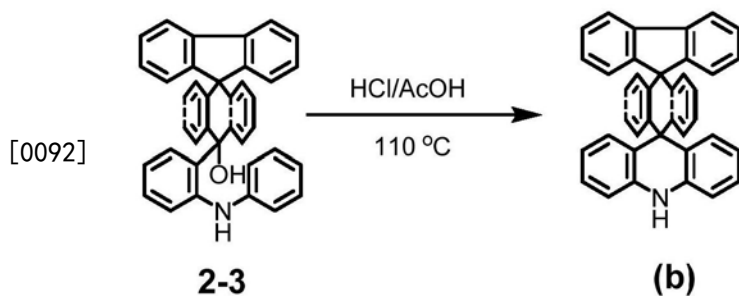
[0087] 反应方程式如下:



[0089] (4) 中间体(b)的制备:

[0090] 中间体2-3(2.16g, 4.2mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到 120°C ,搅拌30分钟,后加入5毫升的 12mol L^{-1} 的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷(2:1)获得浅黄色固体 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 7.89 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.41 (dd, $J=7.6, 6.7\text{Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.25-7.21 (m, 4H), 7.13-7.08 (m, 2H), 7.02 (dd, $J=7.9, 1.3\text{Hz}$, 2H), 6.95 (ddd, $J=8.2, 7.0, 1.4\text{Hz}$, 2H), 6.87 (dd, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 6.83-6.74 (m, 4H), 6.35 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H). EI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{N}$ molecular weight: 495.6; found: 495.6, $[\text{M}^+]$.

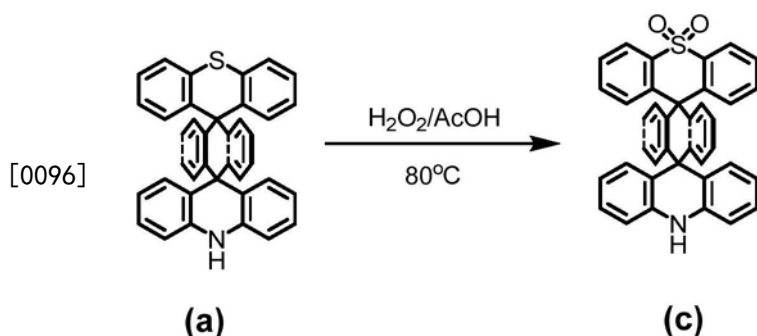
[0091] 反应方程式如下:



[0093] 实施例3

[0094] 本实施例的一种端基含非共轭硫磺基团的三螺环吡啶给体单元 (c) 的制备:

[0095] 反应方程式如下:



[0097] 中间体 (a) (1.05g, 2mmol) 溶解于150毫升的冰乙酸中, 并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到80℃, 搅拌10分钟, 后加入5毫升的双氧水。该温度下反应8小时。停止反应, 减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷 (2:1) 获得浅黄色固体EI-MS (m/z): calcd for $C_{38}H_{25}NSO_2$; Molecular weight: 559.16; found: 559.32, $[M^+]$.

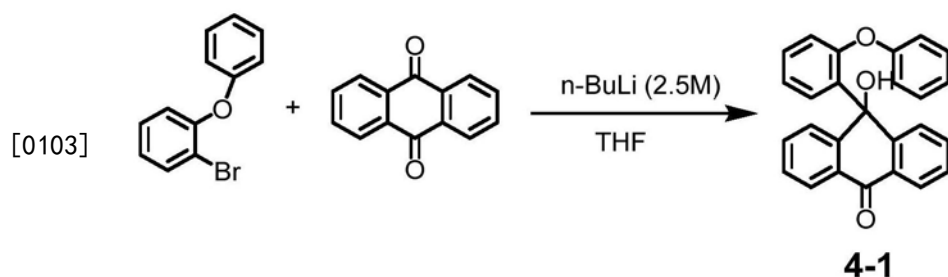
[0098] 实施例4

[0099] 本实施例的一种端基含氧元素的三螺环吡啶给体单元 (d) 的制备:

[0100] (1) 中间体4-1的制备:

[0101] 在250mL的三口瓶中加入1-溴-2-苯氧基苯 (4.96g, 20mmol) 后, 加入150mL的干燥四氢呋喃。将混合物溶液冷却到-78℃, 然后除气20分钟。后逐滴加入8.8mL的正丁基锂 (2.5mmol mL^{-1}), 保持-78℃下搅拌1小时, 将蒽-9,10-二酮 (3.33g, 16mmol) 溶解在50mL的无水四氢呋喃中, 并用注射器逐滴滴加到上述低温溶液中。滴加完毕继续在此温度下继续搅拌1小时, 后升温到室温搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸 (1mmol mL^{-1}) 淬灭, 然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次 ($3 \times 50\text{mL}$)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤, 无水磷酸镁干燥, 并减压蒸馏获得黄色粉末10-hydroxy-10-(2-phenoxyphenyl) anthracen-9(10H)-one (4-1) (4.54g, 60% yield). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 8.56 (dd, $J=8.0, 1.4\text{Hz}$, 1H), 8.17 (dd, $J=7.8, 1.2\text{Hz}$, 2H), 7.60-7.48 (m, 2H), 7.48-7.40 (m, 2H), 7.41-7.27 (m, 2H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.14 (dd, $J=7.7, 1.2\text{Hz}$, 1H), 6.99-6.94 (m, 1H), 6.93-6.88 (m, 2H), 6.51-6.42 (m, 2H)。

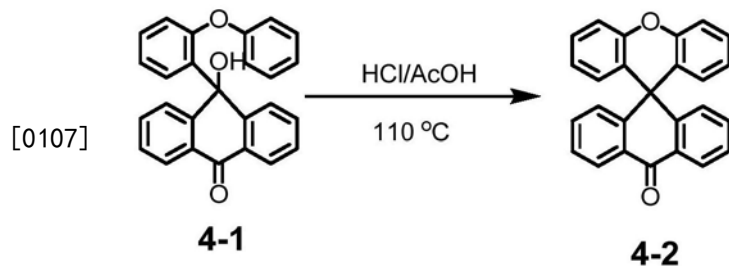
[0102] 反应方程式如下:



[0104] (2) 中间体4-2的制备:

[0105] 在250的三口烧瓶中,将原料4-1 (3.02g, 8mmol) 溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升的12mol L⁻¹盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂。柱层析获得原料深黄色中间体4-2 (2.59g, 90%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ8.41-8.36 (m, 2H), 7.43 (ddd, J=7.9, 7.2, 1.6Hz, 2H), 7.39-7.34 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 4H), 7.09-7.04 (m, 2H), 6.82 (ddd, J=8.4, 7.2, 1.4Hz, 2H), 6.52 (dd, J=8.1, 1.1Hz, 2H)。EI-MS (m/z): calcd for C₂₆H₁₆O₂ molecular weight: 360.41; found: 360.50, [M⁺].

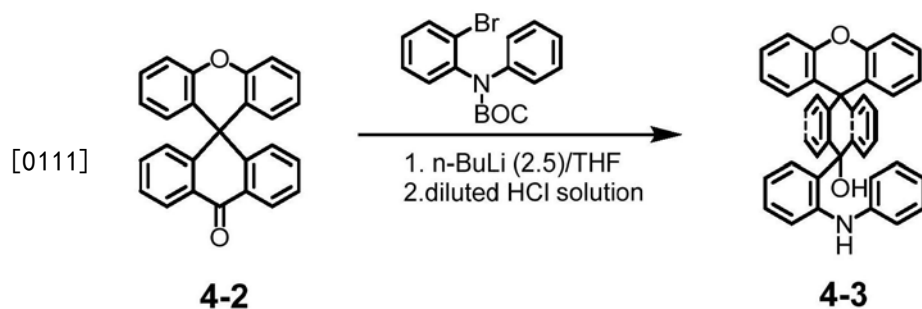
[0106] 反应方程式如下:



[0108] (3) 中间体4-3的制备:

[0109] 在250毫升的三口烧瓶中,将叔丁基 (2-溴苯基) (苯基) 氨基甲酸酯 (5.22g, 15mmol) 溶解在120mL的无水四氢呋喃中。将混合物冷却到-78℃,通氮气20分钟后逐滴加入正丁基锂 (6.6mL, 2.5mol mL⁻¹)。此温度下搅拌1小时。将中间体4-2 (2.88g, 8mmol) 溶解在干燥四氢呋喃 (50mL) 中,并用注射器逐滴加入到低温混合溶液中。完毕后继续搅拌1小时。然后逐渐升温到室温,继续搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸 (1mmol mL⁻¹) 淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次 (3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得卡其色粉末柱层析 (石油醚/二氯甲烷) (1:1) 获得黄色中间体 (4-3) ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ7.67-7.61 (m, 2H), 7.54 (dd, J=10.3, 3.5Hz, 3H), 7.46 (t, J=6.5Hz, 2H), 7.34-7.30 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.23-7.15 (m, 6H), 7.10 (t, J=7.5Hz, 1H), 7.07-6.88 (m, 5H), 6.65 (d, J=8.1Hz, 1H), 6.55 (d, J=8.3Hz, 1H)。

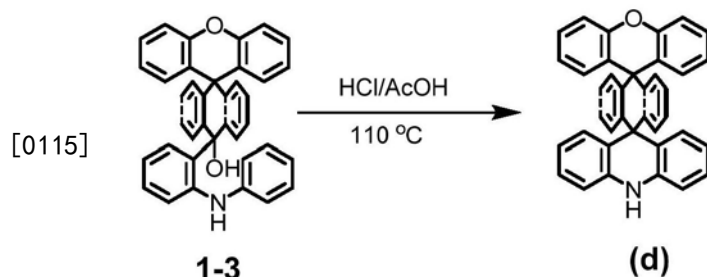
[0110] 反应方程式如下:



[0112] (4) 中间体 (d) 的制备:

[0113] 中间体4-3 (212g, 4mmol) 溶解于150毫升的冰乙酸中, 并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃, 搅拌30分钟, 后加入5毫升的12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应, 减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷 (3:1) 获得浅黄色固体 (d) (1.98g, 96.8%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ7.40-7.33 (m, 6H), 7.14-7.09 (m, 4H), 7.00-6.88 (m, 10H), 6.75 (t, J=13.4Hz, 4H)。EI-MS (m/z): calcd for C₃₈H₂₅NS molecular weight: 511.6; found: 511.6, [M⁺].

[0114] 反应方程式如下:



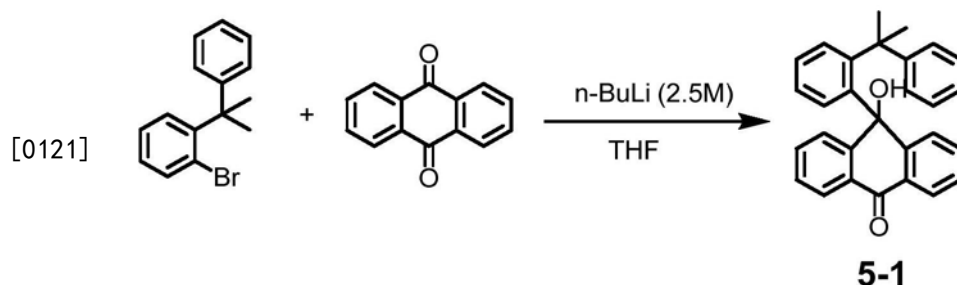
[0116] 实施例5

[0117] 本实施例的一种基于端基含二甲基亚甲基的三螺环吡啶给体单元 (e) 的制备:

[0118] (1) 中间体5-1的制备:

[0119] 在250mL的三口瓶中加入1-溴-2-(2-苯基丙基)苯 (5.5g, 20mmol) 后, 加入150mL的干燥四氢呋喃。将混合物溶液冷却到-78℃, 然后除气20分钟。后逐滴加入8.8mL的正丁基锂 (2.5mmol mL⁻¹), 保持-78℃下搅拌1小时, 将蒽-9,10-二酮 (3.33g, 16mmol) 溶解在50mL的无水四氢呋喃中, 并用注射器逐滴滴加到上述低温溶液中。滴加完毕继续在此温度下继续搅拌1小时, 后升温到室温搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸 (1mmol mL⁻¹) 淬灭, 然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次 (3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤, 无水磷酸镁干燥, 并减压蒸馏获得黄色粉末 (5-1) (4.69g, 58% yield)。EI-MS (m/z): calcd for C₂₉H₂₄O₂ molecular weight: 404.51; found: 404.45, [M⁺].

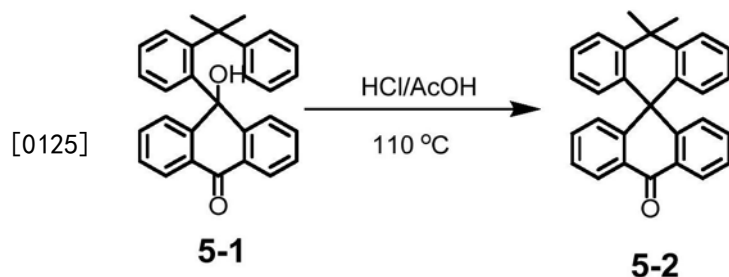
[0120] 反应方程式如下:



[0122] (2) 中间体5-2的制备:

[0123] 在250的三口烧瓶中,将原料5-1 (3.24g, 8mmol) 溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂。柱层析获得原料深黄色中间体5-2 (2.78g, 90%)。EI-MS (m/z): calcd for C₂₉H₂₂O molecular weight: 386.17; found: 386.20, [M⁺].

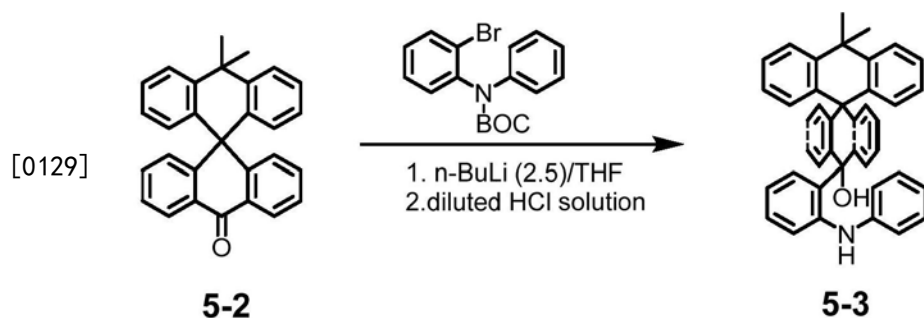
[0124] 反应方程式如下:



[0126] (3) 中间体5-3的制备:

[0127] 在250毫升的三口烧瓶中,将叔丁基 (2-溴苯基) (苯基) 氨基甲酸酯 (5.22g, 15mmol) 溶解在120mL的无水四氢呋喃中。将混合物冷却到-78℃,通氮气20分钟后逐滴加入正丁基锂 (6.6mL, 2.5mol mL⁻¹)。此温度下搅拌1小时。将中间体5-2 (2.29g, 6mmol) 溶解在干燥四氢呋喃 (50mL) 中,并用注射器逐滴加入到低温混合溶液中。完毕后继续搅拌1小时。然后逐渐升温到室温,继续搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸 (1mmol mL⁻¹) 淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次 (3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得卡其色粉末柱层析 (石油醚/二氯甲烷 (1:1)) 获得黄色中间体 (5-3)。EI-MS (m/z): calcd for C₂₉H₂₂O molecular weight: 386.17; found: 386.20, [M⁺].

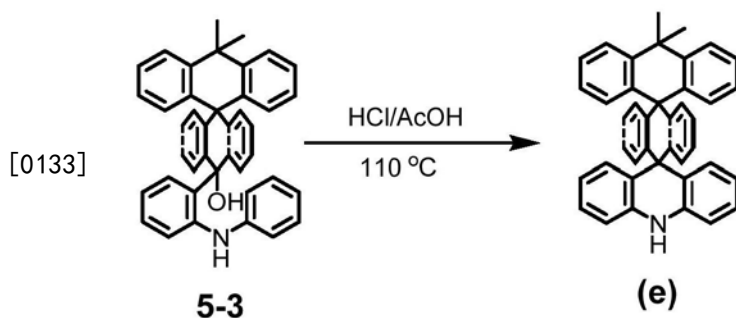
[0128] 反应方程式如下:



[0130] (4) 中间体 (d) 的制备:

[0131] 中间体5-3 (1.54g, 4mmol) 溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷 (3:1) 获得浅黄色固体 (e)。EI-MS (m/z): calcd for C₄₁H₃₁N molecular weight: 537.25; found: 537.31, [M⁺].

[0132] 反应方程式如下:



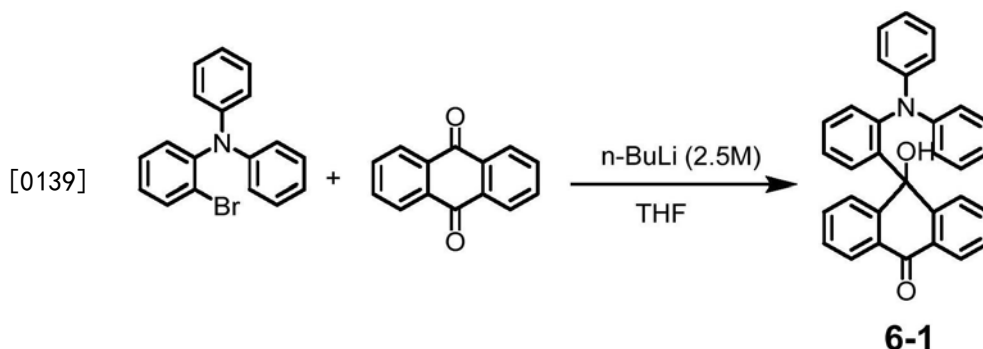
[0134] 实施例6

[0135] 本实施例的一种端基含N-苯基的三螺环吡啶给体单元(f)的制备:

[0136] 中间体6-1的制备:

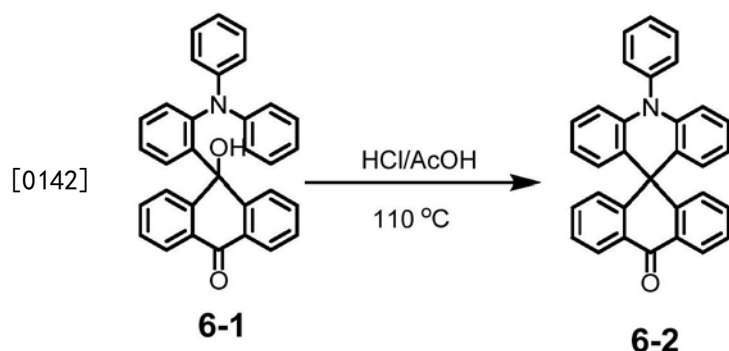
[0137] 在250mL的三口瓶中加入2-溴-N,N-二苯基胺(6.48g, 20mmol)后,加入150mL的干燥四氢呋喃。将混合物溶液冷却到-78℃,然后除气20分钟。后逐滴加入8.8mL的正丁基锂(2.5mmol mL⁻¹),保持-78℃下搅拌1小时,将蒽-9,10-二酮(3.33g, 16mmol)溶解在50mL的无水四氢呋喃中,并用注射器逐滴滴加到上述低温溶液中。滴加完毕继续在此温度下继续搅拌1小时,后升温到室温搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸(1mmol mL⁻¹)淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次(3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得黄色粉末(6-1)(5.44g, 60%yield)。EI-MS(m/z):calcd for C₃₂H₂₃N₂O₂molecular weight:453.5;found:453.5, [M⁺].

[0138] 反应方程式如下:



[0140] (2) 中间体6-2的制备:在250的三口烧瓶中,将原料6-1(4.53g, 10mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂。柱层析获得原料深黄色中间体6-2(4.13g, 95%)。EI-MS(m/z):calcd fo C₃₂H₂₁N₂O;molecular weight:435.5;found:435.4, [M⁺].

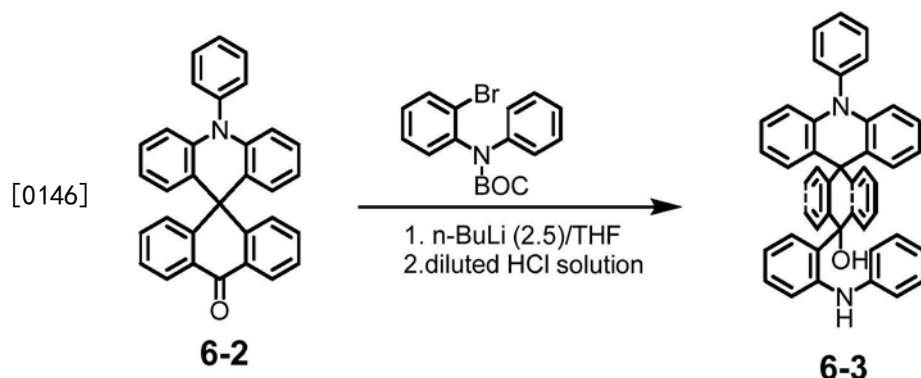
[0141] 反应方程式如下:



[0143] (3) 中间体6-3的制备:

[0144] 在250毫升的三口烧瓶中,将叔丁基(2-溴苯基)(苯基)氨基甲酸酯(5.22g, 15mmol)溶解在120mL的无水四氢呋喃中。将混合物冷却到-78℃,通氮气20分钟后逐滴加入正丁基锂(6.6mL, 2.5mol L⁻¹)。此温度下搅拌1小时。将中间体1-2(3.48g, 8mmol)溶解在干燥四氢呋喃(50mL)中,并用注射器逐滴加入到低温混合溶液中。完毕后继续搅拌1小时。然后逐渐升温到室温,继续搅拌4小时。然后该混合物溶液利用5mL甲醇和10mL稀盐酸(1mmol mL⁻¹)淬灭,然后加入100毫升去离子水。并用二氯甲烷萃取三次(3x50mL)。混合溶液依次利用饱和食盐水洗涤,无水磷酸镁干燥,并减压蒸馏获得卡其色粉末柱层析(石油醚/二氯甲烷)(1:1)获得黄色中间体6-3(1.45g, 30%)。EI-MS (m/z): calcd for C₄₄H₃₂N₂O; molecular weight: 604.3; found: 604.2, [M⁺].

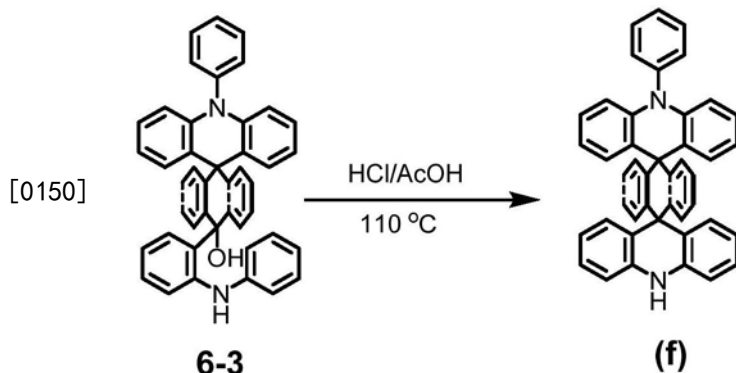
[0145] 反应方程式如下:



[0147] (4) 中间体(f)的制备:

[0148] 中间体6-3(1.4g, 2.3mmol)溶解于150毫升的冰乙酸中,并通氮气20分钟。后将混合物溶液加热到120℃,搅拌30分钟,后加入5毫升12mol L⁻¹的盐酸。该温度下反应8小时。停止反应,减压蒸馏除掉冰乙酸溶剂柱层析石油醚/二氯甲烷(3:1)获得浅黄色固体(f)(1.26g, 94%)。EI-MS (m/z): calcd for C₄₄H₃₀N₂; molecular weight: 586.2; found: 586.4, [M⁺].

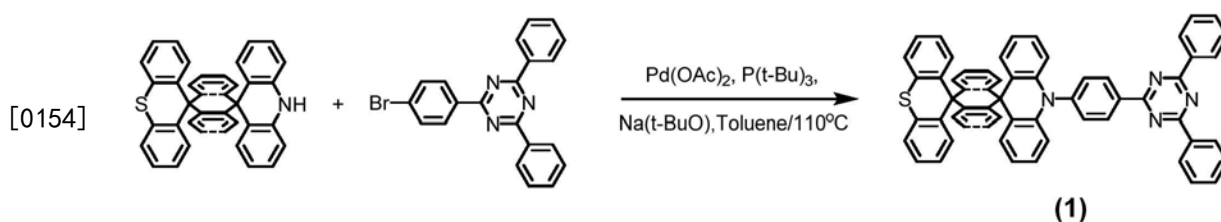
[0149] 反应方程式如下:



[0151] 实施例7

[0152] 本实施例的一种三螺环吡啶给体单元(a)的小分子发光材料(1)的制备:

[0153] (1)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:



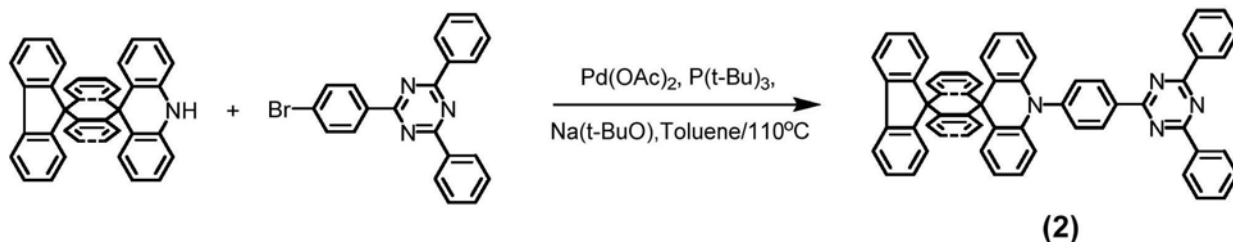
[0155] 在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a) (0.792g, 1.5mmol) 与TRZ-Br (0.700g, 1.8mmol), 然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol) 和叔丁醇钠(720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状(1) (876mg, 70%yield)。图(1)是分子(1)在薄膜中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.15 (t, J=6.8Hz, 2H), 8.90-8.81 (m, 4H), 7.78 (dd, J=8.5, 2.3Hz, 2H), 7.71-7.60 (m, 6H), 7.57 (dd, J=8.0, 1.2Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 1H), 7.42 (ddd, J=16.2, 10.8, 4.4Hz, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.18-7.06 (m, 4H), 7.06-6.94 (m, 7H), 6.90-6.82 (m, 2H), 6.75 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.53 (dd, J=13.4, 8.1Hz, 2H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 171.96, 162.27, 150.84, 149.51, 147.07, 144.37, 142.68, 141.76, 139.81, 136.07, 134.96, 132.79, 131.94, 131.62, 131.21, 130.84, 129.07, 128.78, 127.49, 127.21, 126.99, 126.50, 125.95, 125.60, 120.96, 120.88, 120.25, 114.70, 51.96, 48.99. MALDI-TOF: calc: 834.2817; found: 834.2103.

[0156] 实施例8

[0157] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(b)的小分子发光材料(2)的制备:

[0158] (2)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0159]



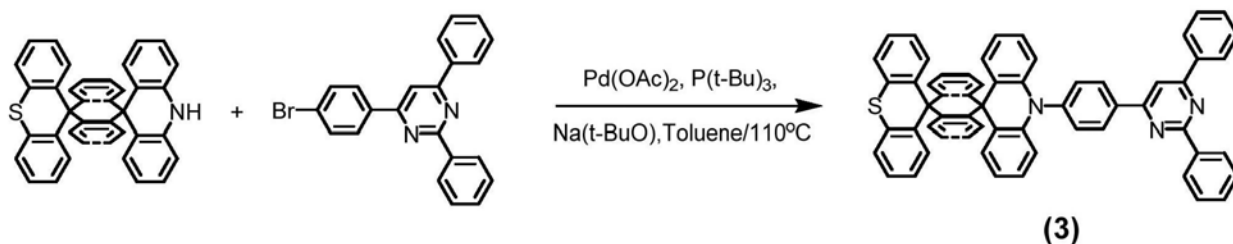
[0160] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(b) (0.743g,1.5mmol)与TRZ-Br (0.700g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(2) (963mg,80%yield)。图(2)是分子(2)在薄膜中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ9.15 (d,J=8.4Hz,2H),8.86 (dd,J=8.0,1.6Hz,4H),7.92 (d,J=7.6Hz,2H),7.78 (d,J=8.4Hz,2H),7.69-7.57 (m,6H),7.55-7.47 (m,2H),7.43 (ddd,J=11.7,7.0,4.1Hz,2H),7.30-7.27 (m,4H),7.15 (dd,J=7.8,1.4Hz,2H),7.10-7.03 (m,2H),7.01-6.93 (m,2H),6.88-6.77 (m,4H),6.51 (dd,J=8.3,0.9Hz,2H),6.40 (dd,J=8.0,1.1Hz,2H)。¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ171.96,157.81,145.01,140.53,139.48,136.08,134.48,132.77,132.05,131.97,131.93,131.75,131.31,129.07,128.81,128.77,128.59,128.11,127.55,127.39,126.81,126.44,125.46,124.20,120.96,120.04,114.64,58.08,48.74.MALDI-TOF:calc:802.9810;found:802.9838。

[0161] 实施例9

[0162] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(a)的小分子发光材料(3)的制备:

[0163] (3)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0164]



[0165] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a) (0.792g,1.5mmol)与4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基嘧啶(0.697g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(3) (963mg,80%yield)。图(3)是分子(3)在薄膜中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ9.15 (t,J=6.8Hz,2H),9.01 (s,1H),8.80-8.79 (m,4H),7.78 (dd,J=8.5,2.3Hz,2H),7.71-7.60 (m,6H),7.57 (dd,J=8.0,1.2Hz,1H),7.52-7.47 (m,1H),7.42 (ddd,J=16.2,10.8,4.4Hz,4H),7.29 (s,

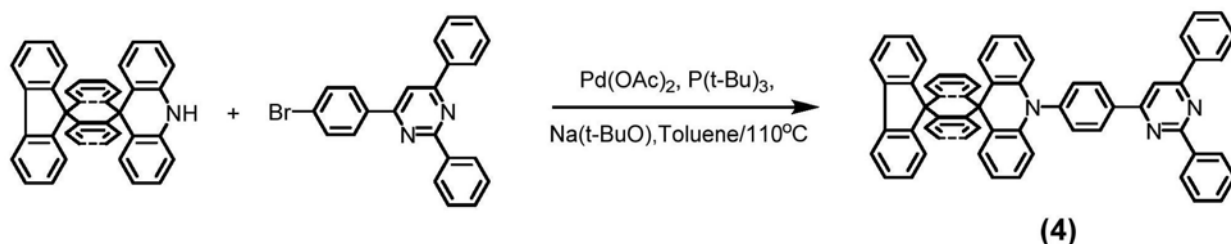
¹H), 7.18-7.06 (m, 4H), 7.06-6.94 (m, 7H), 6.90-6.82 (m, 2H), 6.75 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.53 (dd, J=13.4, 8.1Hz, 2H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 171.96, 162.27, 150.84, 149.51, 147.07, 144.37, 142.68, 141.76, 139.81, 136.07, 134.96, 132.79, 131.94, 131.62, 131.21, 130.84, 129.07, 128.78, 127.49, 127.21, 126.99, 126.50, 125.95, 125.60, 122.16, 120.96, 120.88, 120.25, 114.70, 51.96, 48.99. MALDI-TOF: calc: 833.2865; found: 833.2851.

[0166] 实施例10

[0167] 本实施例的一种三螺环吡啶给体单元 (b) 的小分子发光材料 (4) 的制备:

[0168] (4) 的合成, 其结构式和合成路线如下式所示:

[0169]



[0170] 合成方法如实施例7, 在150毫升的三口烧瓶中, 加入中间体 (b) (0.743g, 1.5mmol) 与4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基嘧啶 (0.697g, 1.8mmol), 然后通氮气10分钟, 加入醋酸钯 (17mg 0.075mmol) 和叔丁醇钠 (720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯 (100mL)。通氮气30分钟后, 加入特丁基膦 (0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110°C, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次 (3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷 (4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状 (4) (913mg, 76% yield)。图 (4) 是分子 (4) 在薄膜中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.15 (d, J=8.4Hz, 2H), 9.03 (s, 1H), 8.86 (dd, J=8.0, 1.6Hz, 4H), 7.92 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.78 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.69-7.57 (m, 6H), 7.55-7.47 (m, 2H), 7.43 (ddd, J=11.7, 7.0, 4.1Hz, 2H), 7.30-7.27 (m, 4H), 7.15 (dd, J=7.8, 1.4Hz, 2H), 7.10-7.03 (m, 2H), 7.01-6.93 (m, 2H), 6.88-6.77 (m, 4H), 6.51 (dd, J=8.3, 0.9Hz, 2H), 6.40 (dd, J=8.0, 1.1Hz, 2H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 171.96, 166.32, 157.81, 145.01, 140.53, 139.48, 136.08, 134.48, 132.77, 132.05, 131.97, 131.93, 131.75, 131.31, 129.07, 128.81, 128.77, 128.59, 128.11, 127.55, 127.39, 126.81, 126.44, 125.46, 124.20, 120.96, 120.04, 114.64, 58.08, 48.74. MALDI-TOF: calc: 801.3144; found: 801.3134.

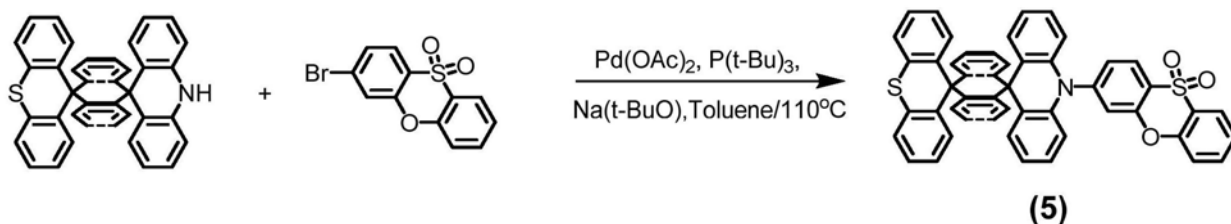
[0171] 实施例7-10基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料 (1)-(4) 在薄膜状态下的吸收和发射谱图如图1、图2、图3和图4所示。

[0172] 实施例11

[0173] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元 (a) 的小分子发光材料 (5) 的制备:

[0174] (5) 的合成, 其结构式和合成路线如下式所示:

[0175]



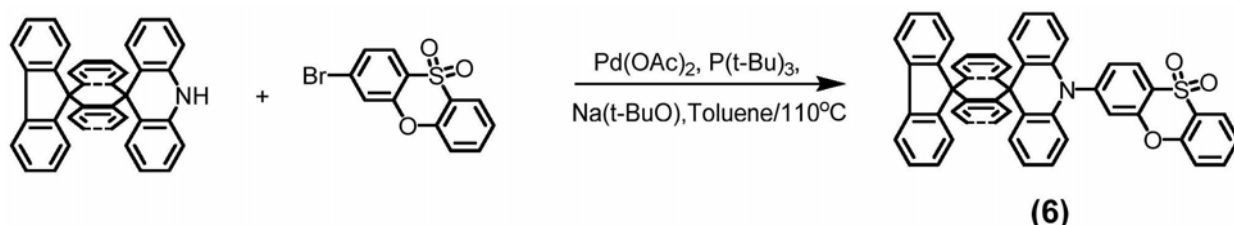
[0176] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a) (0.792g,1.5mmol)与3-溴诺西酮10,10-二氧化物(0.560g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(5) (920mg,81%yield)。¹H NMR (500MHz,CDCl₃) δ8.46 (d,J=8.2Hz,1H),8.17 (d,J=7.8Hz,1H),7.74 (t,J=7.8Hz,1H),7.69-7.61 (m,2H),7.55-7.42 (m,6H),7.39 (d,J=7.8Hz,2H),7.14 (t,J=7.2Hz,2H),7.07 (t,J=7.3Hz,2H),7.04-6.95 (m,6H),6.90 (dd,J=21.2,7.8Hz,4H),6.77 (t,J=7.3Hz,2H),6.42 (d,J=8.2Hz,2H)。¹³C NMR (126MHz,CDCl₃) δ153.80,151.49,146.80,142.66,142.43,142.35,139.15,134.54,133.16,131.94,131.90,130.71,130.41,128.96,128.24,127.50,127.30,127.12,126.60,126.55,125.96,125.67,125.43,125.18,125.05,123.61,122.22,121.50,119.08,114.49,51.95,48.88.MALDI-TOF:calc:757.9220;found:757.1085。

[0177] 实施例12

[0178] 本实施例的一种三螺环吡啶给体单元(b)的小分子发光材料(6)的制备:

[0179] (6)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0180]



[0181] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(b) (0.743g,1.5mmol)与3-溴诺西酮10,10-二氧化物(0.560g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(6) (837mg,77%yield)。¹H NMR (500MHz,Chloroform-d) ¹H NMR (500MHz,CDCl₃) δ8.46 (d,J=8.3Hz,1H),8.17 (d,J=8.0Hz,1H),7.91 (d,J=7.6Hz,2H),7.73 (t,J=7.9Hz,1H),7.69-7.60 (m,2H),7.51 (t,J=7.7Hz,1H),7.47 (d,J=8.3Hz,1H),7.45-7.41 (m,2H),7.38 (d,J=8.0Hz,2H),7.26 (d,J=5.2Hz,4H),7.15 (d,J=7.8Hz,2H),7.01 (dt,J=15.4,7.5Hz,4H),6.84 (dt,J=15.0,7.3Hz,4H),6.40 (dd,J=8.0,4.7Hz,4H)。¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ157.70,153.83,151.50,146.90,144.73,140.53,

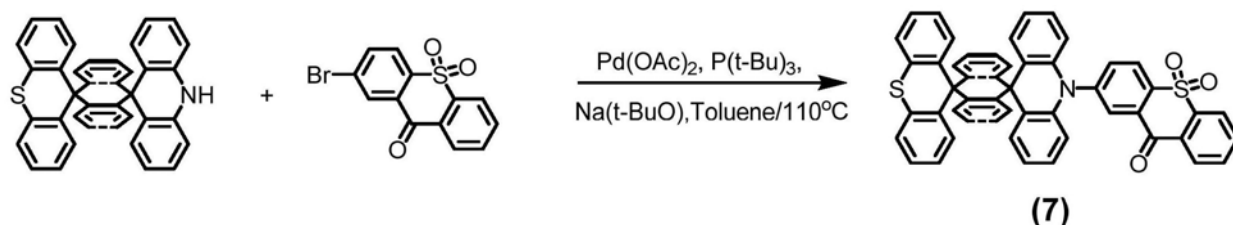
138.80, 134.58, 134.53, 132.27, 131.84, 131.35, 128.59, 128.40, 128.22, 127.61, 127.39, 126.94, 126.57, 126.54, 125.39, 125.15, 125.05, 123.60, 122.33, 121.57, 120.08, 119.07, 114.42, 58.04, 48.62. MALDI-TOF: calc: 725.2025; found: 725.1335.

[0182] 实施例13

[0183] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(a)小分子发光材料(7)的制备:

[0184] (7)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0185]



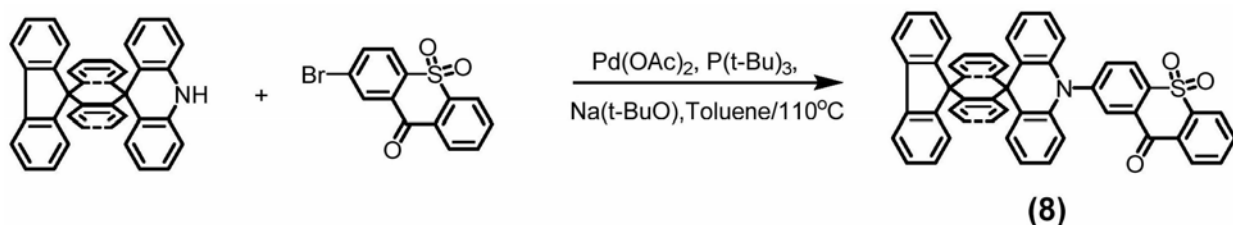
[0186] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a) (0.792g, 1.5mmol) 与2-溴-9H-噻吨酮-10,10-二氧化物(0.560g, 1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg, 7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110°C,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(7) (900mg, 78% yield)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 8.46 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.17 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.74 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.79-7.81 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 7.49 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.14 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.07 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.04-6.95 (m, 6H), 6.90 (dd, J=21.2, 7.8Hz, 4H), 6.77 (t, J=7.3Hz, 2H), 6.42 (d, J=8.2Hz, 2H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ 153.80, 151.49, 146.80, 142.66, 142.43, 142.35, 139.15, 134.54, 133.16, 131.94, 131.90, 130.71, 130.41, 128.96, 128.24, 127.50, 127.30, 127.12, 126.60, 126.55, 125.96, 125.67, 125.43, 125.18, 125.05, 123.61, 122.22, 121.50, 119.08, 114.49, 51.95, 48.88. MALDI-TOF: calc: 769.1745; found: 769.1760.

[0187] 实施例14

[0188] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(b)的小分子发光材料(8)的制备:

[0189] (8)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0190]



[0191] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(b) (0.743g, 1.5mmol) 与2-溴-9H-噻吨酮-10,10-二氧化物(0.560g, 1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg, 7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110°C,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/

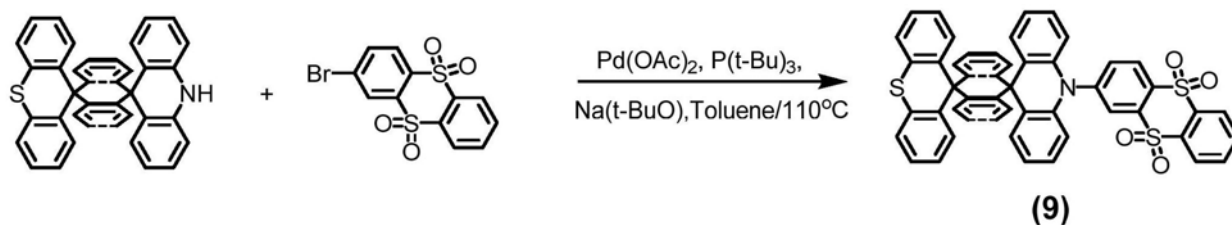
二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(8)(829mg,75%yield)。¹H NMR(500MHz, Chloroform-d) ¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ8.46(d,J=8.3Hz,1H),8.17(d,J=8.0Hz,1H),7.91(d,J=7.6Hz,2H),7.73(t,J=7.9Hz,1H),7.39-7.30(m,2H),7.51(t,J=7.7Hz,1H),7.47(d,J=8.3Hz,1H),7.35-7.31(m,2H),7.38(d,J=8.0Hz,2H),7.26(d,J=5.2Hz,4H),7.15(d,J=7.8Hz,2H),7.01(dt,J=15.4,7.5Hz,4H),6.84(dt,J=15.0,7.3Hz,4H),6.40(dd,J=8.0,4.7Hz,4H)。¹³C NMR(101MHz,CDCl₃) δ167.70,153.83,151.50,146.90,144.73,140.53,138.80,134.58,134.53,132.27,131.84,131.35,128.59,128.40,128.22,127.61,127.39,126.94,126.57,126.54,125.39,125.15,125.05,123.60,122.33,121.57,120.08,119.07,114.42,58.04,48.62.MALDI-TOF:calc:737.2025;found:737.2041.

[0192] 实施例15

[0193] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(a)的小分子发光材料(9)的制备:

[0194] (9)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0195]



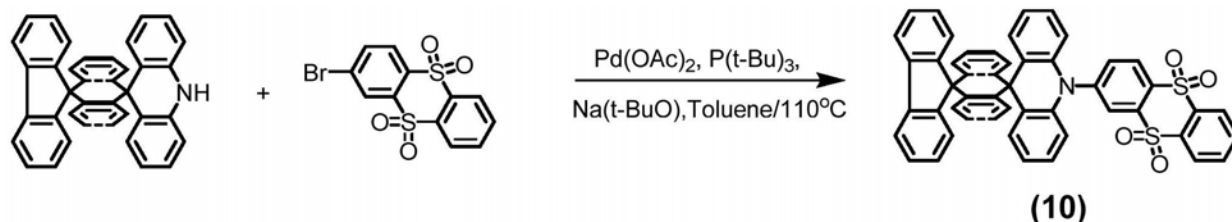
[0196] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a)(0.792g,1.5mmol)与2-溴噻蒽-5,5,10,10-四氧化物(0.647g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(9)(942mg,78%yield)。EI-MS(m/z):calcd for C₅₀H₃₁N₃O₄S₃molecular weight:805.1;found:805.1,[M⁺].

[0197] 实施例16

[0198] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(b)的小分子发光材料(10)的制备:

[0199] (10)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0200]



[0201] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(b)(0.743g,1.5mmol)与2-溴噻蒽-5,5,10,10-四氧化物(0.647g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/

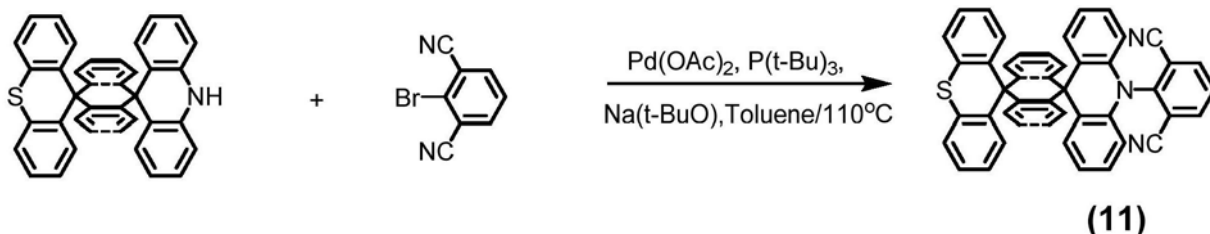
二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(10)(870mg,75%yield)。EI-MS(m/z):calcd for $C_{50}H_{31}NO_4S_2$ molecular weight:773.2;found:773.2, $[M^+]$.Elemental Analysis:C, 77.60;H,4.04;N,1.81;O,8.27;S,8.29.Found:C,77.50;H,4.14;N,1.80;O,8.28;S,8.29.

[0202] 实施例17

[0203] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(a)的小分子发光材料(11)的制备:

[0204] (11)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0205]



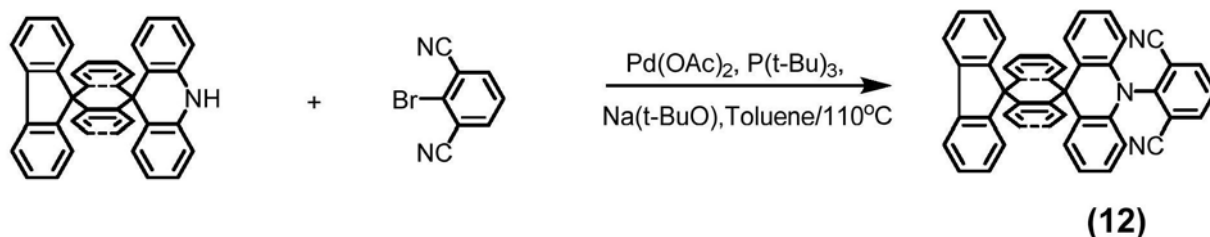
[0206] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(a)(0.792g,1.5mmol)与2-溴间苯二甲腈(0.373g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110°C,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(11)(637mg,65%yield)。EI-MS(m/z):calcd for $C_{46}H_{27}N_3S$ molecular weight:653.2;found:653.2, $[M^+]$.Elemental Analysis:C,84.51;H,4.16;N,6.43;S,4.90;Found:C,84.41;H,4.15;N,6.49;S,4.99.

[0207] 实施例18

[0208] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(b)的小分子发光材料(12)的制备:

[0209] (12)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0210]



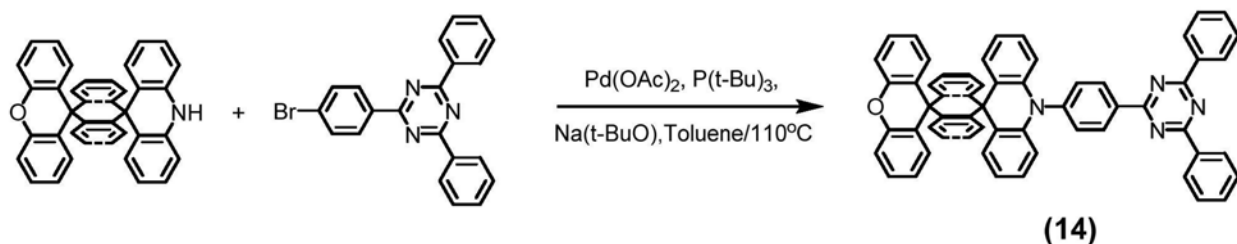
[0211] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(b)(0.743g,1.5mmol)与2-溴间苯二甲腈(0.373g,1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg,7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL,0.15mmol)。混合物加热到110°C,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(12)(637mg,60%yield)。EI-MS(m/z):calcd for $C_{46}H_{27}N_3$ molecular weight:621.2;found:621.2, $[M^+]$.Elemental Analysis:C,88.86;H,4.38;N,6.76;Found:C,88.80;H,4.40;N,6.80.

[0212] 实施例19

[0213] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(d)的小分子发光材料(14)的制备:

[0214] (14)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0215]



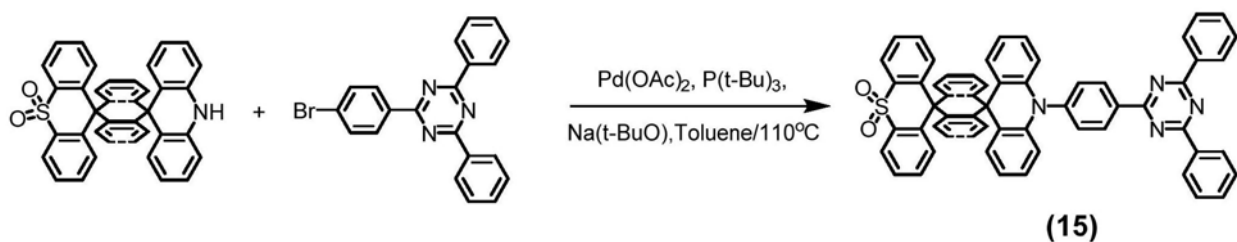
[0216] 在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(d) (0.767g, 1.5mmol) 与TRZ-Br (0.700g, 1.8mmol), 然后通氮气10分钟, 加入醋酸钯 (17mg 0.075mmol) 和叔丁醇钠 (720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯 (100mL)。通氮气30分钟后, 加入特丁基膦 (0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次 (3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷 (4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状 (14) (876mg, 70% yield)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.15 (t, J=6.8Hz, 2H), 8.90-8.81 (m, 4H), 7.78 (dd, J=8.5, 2.3Hz, 2H), 7.71-7.60 (m, 6H), 7.57 (dd, J=8.0, 1.2Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 1H), 7.42 (ddd, J=16.2, 10.8, 4.4Hz, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.18-7.06 (m, 4H), 7.06-6.94 (m, 7H), 6.90-6.82 (m, 2H), 6.75 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.53 (dd, J=13.4, 8.1Hz, 2H)。¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 171.96, 162.27, 150.84, 149.51, 147.07, 144.37, 142.68, 141.76, 139.81, 136.07, 134.96, 132.79, 131.94, 131.62, 131.21, 130.84, 129.07, 128.78, 127.49, 127.21, 126.99, 126.50, 125.95, 125.60, 120.96, 120.88, 120.25, 114.70, 51.96, 48.99. MALDI-TOF: calc: 818.3046; found: 818.3035.

[0217] 实施例20

[0218] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(d)的小分子发光材料(15)的制备:

[0219] (15)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0220]



[0221] 在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(c) (0.839g, 1.5mmol) 与TRZ-Br (0.700g, 1.8mmol), 然后通氮气10分钟, 加入醋酸钯 (17mg 0.075mmol) 和叔丁醇钠 (720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯 (100mL)。通氮气30分钟后, 加入特丁基膦 (0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次 (3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷 (4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状 (15) (845mg, 65% yield)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 9.15 (t, J=6.8Hz, 2H), 8.90-8.81 (m, 4H), 7.78 (dd, J=8.5, 2.3Hz, 2H), 7.71-7.60 (m, 6H), 7.57 (dd, J=8.0, 1.2Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 1H), 7.42 (ddd, J=16.2, 10.8, 4.4Hz, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.18-7.06 (m, 4H),

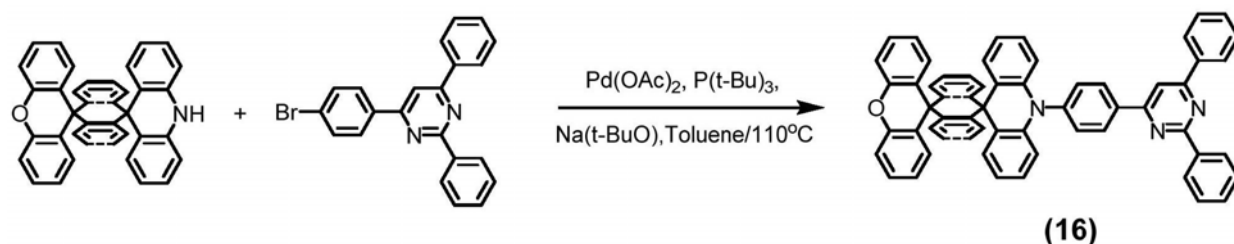
7.06-6.94 (m, 7H), 6.90-6.82 (m, 2H), 6.75 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.53 (dd, J=13.4, 8.1Hz, 2H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 171.96, 162.27, 150.84, 149.51, 147.07, 144.37, 142.68, 141.76, 139.81, 136.07, 134.96, 132.79, 131.94, 131.62, 131.21, 130.84, 129.07, 128.78, 127.49, 127.21, 126.99, 126.50, 125.95, 125.60, 120.96, 120.88, 120.25, 114.70, 51.96, 48.99. MALDI-TOF: calc: 866.2715; found: 866.2716.

[0222] 实施例21

[0223] 实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(d)的小分子发光材料(16)的制备:

[0224] (3)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0225]



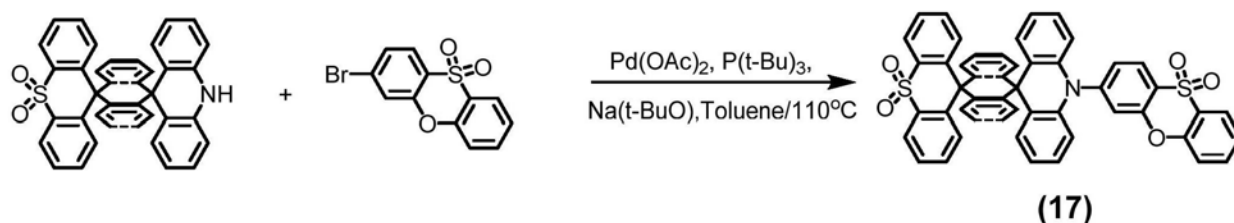
[0226] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(d) (0.767g, 1.5mmol)与4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基嘧啶(0.697g, 1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg 0.075mmol)和叔丁醇钠(720mg, 7.5mmol),干燥甲苯(100mL)。通氮气30分钟后,加入特丁基膦(0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃,在此温度下反应8小时。待冷却到室温,加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次(3x50mL),合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷(4:1),梯次升华,获得黄色粉末状(16) (846mg, 69% yield). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.15 (t, J=6.8Hz, 2H), 9.01 (s, 1H), 8.80-8.79 (m, 4H), 7.78 (dd, J=8.5, 2.3Hz, 2H), 7.71-7.60 (m, 6H), 7.57 (dd, J=8.0, 1.2Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 1H), 7.42 (ddd, J=16.2, 10.8, 4.4Hz, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.18-7.06 (m, 4H), 7.06-6.94 (m, 7H), 6.90-6.82 (m, 2H), 6.75 (t, J=7.5Hz, 2H), 6.53 (dd, J=13.4, 8.1Hz, 2H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 171.96, 162.27, 150.84, 149.51, 147.07, 144.37, 142.68, 141.76, 139.81, 136.07, 134.96, 132.79, 131.94, 131.62, 131.21, 130.84, 129.07, 128.78, 127.49, 127.21, 126.99, 126.50, 125.95, 125.60, 122.16, 120.96, 120.88, 120.25, 114.70, 51.96, 48.99. MALDI-TOF: calc: 817.3093; found: 817.3088.

[0227] 实施例22

[0228] 本实施例的一种基于三螺环吡啶给体单元(c)的小分子发光材料(17)的制备:

[0229] (17)的合成,其结构式和合成路线如下式所示:

[0230]



[0231] 合成方法如实施例7,在150毫升的三口烧瓶中,加入中间体(c) (0.839g, 1.5mmol)与3-溴诺西酮10,10-二氧化物(0.560g, 1.8mmol),然后通氮气10分钟,加入醋酸钯(17mg

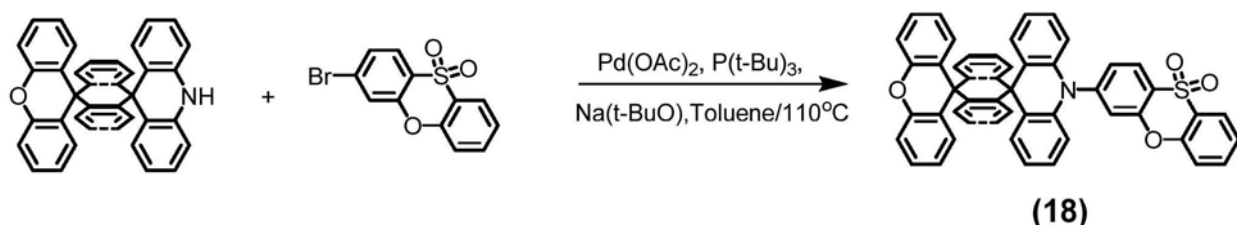
0.075mmol) 和叔丁醇钠 (720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯 (100mL)。通氮气30分钟后, 加入特丁基膦 (0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次 (3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷 (4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状 (17) (959mg, 81% yield)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 8.46 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.17 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.74 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.69-7.61 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 7.39 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.14 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.07 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.04-6.95 (m, 6H), 6.90 (dd, J=21.2, 7.8Hz, 4H), 6.77 (t, J=7.3Hz, 2H), 6.42 (d, J=8.2Hz, 2H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ 153.80, 151.49, 146.80, 142.66, 142.43, 142.35, 139.15, 134.54, 133.16, 131.94, 131.90, 130.71, 130.41, 128.96, 128.24, 127.50, 127.30, 127.12, 126.60, 126.55, 125.96, 125.67, 125.43, 125.18, 125.05, 123.61, 122.22, 121.50, 119.08, 114.49, 51.95, 48.88. MALDI-TOF: calc: 789.1644; found: 789.1632.

[0232] 实施例23

[0233] 本实施例的一种基于基三螺环吡啶给体单元 (d) 的小分子发光材料 (18) 的制备:

[0234] (18) 的合成, 其结构式和合成路线如下式所示:

[0235]



[0236] 合成方法如实施例7, 在150毫升的三口烧瓶中, 加入中间体 (d) (0.767g, 1.5mmol) 与3-溴诺西酮10,10-二氧化物 (0.560g, 1.8mmol), 然后通氮气10分钟, 加入醋酸钯 (17mg 0.075mmol) 和叔丁醇钠 (720mg, 7.5mmol), 干燥甲苯 (100mL)。通氮气30分钟后, 加入特丁基膦 (0.15mL, 0.15mmol)。混合物加热到110℃, 在此温度下反应8小时。待冷却到室温, 加压过滤。剩余物用二氯甲烷洗涤3次 (3x50mL), 合并滤液。加压除去溶剂。柱层析石油醚/二氯甲烷 (4:1), 梯次升华, 获得黄色粉末状 (18) (767mg, 69% yield)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 8.46 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.17 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.74 (t, J=7.8Hz, 1H), 7.69-7.61 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 7.39 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.14 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.07 (t, J=7.3Hz, 2H), 7.04-6.95 (m, 6H), 6.90 (dd, J=21.2, 7.8Hz, 4H), 6.77 (t, J=7.3Hz, 2H), 6.42 (d, J=8.2Hz, 2H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ 153.80, 151.49, 146.80, 142.66, 142.43, 142.35, 139.15, 134.54, 133.16, 131.94, 131.90, 130.71, 130.41, 128.96, 128.24, 127.50, 127.30, 127.12, 126.60, 126.55, 125.96, 125.67, 125.43, 125.18, 125.05, 123.61, 122.22, 121.50, 119.08, 114.49, 51.95, 48.88. MALDI-TOF: calc: 741.1974; found: 741.1966.

[0237] 实施例23

[0238] 本实施例在于验证以三螺式受体 (a) 和 (b) 组成的材料的 (1) 和 (2) 的材料的热稳定性和形态稳定性特征并见图5a、图5b。

[0239] 根据热重分析 (TGA) 的结果可得知它们的分解温度 (T_d) 分别为478.7和478.2℃。如此高的热稳定性质保证了两个材料可应用于制备正空蒸镀器件; 两个材料均没有检测到玻璃化转化温度, 说明这些材料的无定态型态特性。

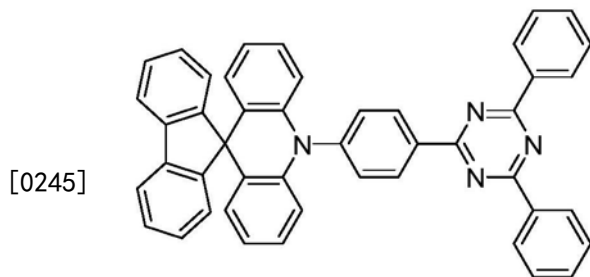
[0240] 实施例24

[0241] 本实施例在于验证基于三螺式受体 (a) 和 (b) 组成的材料的 (3) 和 (4) 的材料的热稳定性和形态稳定性特征, 见图6a、图6b。

[0242] 根据热重分析 (TGA) 的结果可得知它们的分解温度 (T_d) 分别为476.4和466.4℃。如此高的热稳定性质保证了两个材料可应用于制备真空蒸镀器件; 两个材料均没有检测到玻璃化转化温度, 说明这些材料的无定态型态特性。

[0243] 实施例25

[0244] 本实施例在于验证以三螺式吡啶基团 (a) 和 (b), 通过提高材料的长度可以提高材料在水平方向的排布率 (即水平取向值), 见图7a、图7b。



SpiroAc-TRZ

[0246] 由图7a、图7b可以看到材料 (1) 和 (2) 的水平偶极取向值分别达到了惊人的90和88%, 远大于基于双螺环吡啶材料SpiroAc-TRZ的83%水平偶极取向度, 这充分证明了本发明利用三螺式吡啶供体的策略可以显著提高材料的分子水平偶极排布率。

[0247] 实施例26

[0248] 本实施例在于验证以三螺式吡啶基团 (a) 和 (b), 通过提高材料的长度可以提高材料在水平方向的排布率 (即水平偶极取向值), 见图8a、图8b。

[0249] 由图8a、图8b可以看到材料 (3) 和 (4) 的水平偶极取向值分别达到了83%和81%, 这证明了利用三螺式吡啶供体的策略可以显著提高材料的分子水平偶极排布率。

[0250] 实施例27

[0251] 本实施例在于验证基于三螺环吡啶基团 (a) 和 (b) 的材料 (1)、(2) 和 (3) 的延迟荧光特性;

[0252] 由图9可以看出, 材料 (1)、(2) 和 (3) 均是二次衰减的瞬态曲线, 所有动力学常数总结与表1:

[0253] 表1

[0254]

材料	Φ_{PL} [%]	Φ_{PF} [%]	Φ_{TADF} [%]	τ_{PF} [ns]	τ_{DF} [μs]	κ_r^s [10 ⁷ s ⁻¹]	κ_{isc}^s [10 ⁷ s ⁻¹]	κ_{risc}^s [10 ⁵ s ⁻¹]	κ_{TADF} [10 ⁵ s ⁻¹]
(1)	81.6	52.8	28.8	21.42	3.034	2.9	1.7	2.6	1.7
(2)	74.8	52.6	22.2	23.98	4.570	2.2	2.0	1.9	1.0
(3)	50.7	24.1	26.6	19.76	5.747	1.2	3.8	2.5	0.61

[0255] 由表1可以看出, 材料 (1)、(2) 和 (3) 均有一个纳秒的短寿命和一个微米的长寿命, 证明材料 (1)、(2) 和 (3) 均是典型的延迟荧光材料。

[0256] 实施例28

[0257] 本实施例在于验证基于三螺环吡啶单元(a)的材料(1)在降低浓度淬灭方面的有效性。测试了不同的掺杂浓度下的光致发光量子产率以及瞬态光谱。瞬态光谱如图10所示,表2是材料(1)在不同掺杂浓度下的光致发光量子产率以及动力学常数。

[0258] 表2

[0259]

材料	掺杂浓度	Φ_{PL}	Φ_{PF}	Φ_{TADF}	τ_{PF}	τ_{DF}	κ_T^s	κ_{isc}^s	κ_{risc}	κ_{TADF}
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[ns]	[μs]	[$10^7 s^{-1}$]	[$10^7 s^{-1}$]	[$10^5 s^{-1}$]	[$10^5 s^{-1}$]
(1)	10	84.1	61.8	22.3	21.42	3.456	2.9	1.8	2.7	1.7
	20	82.1	56.5	25.6	21.34	3.230	2.6	2.0	2.7	1.5
	30	81.6	52.8	28.8	21.42	3.034	2.9	1.7	2.6	1.7
	100	69.5	56.7	12.8	21.76	2.842	2.6	2.0	1.8	1.0

[0260]

[0261] 由表2可以看出,在高的或者非掺杂条件下,材料(1)的光致发光量子产率的下降幅度非常小,说明基于三螺环吡啶单元(a)的材料(1)在光致条件下可以显著的抑制浓度淬灭。

[0262] 实施例29

[0263] 本实施例在于验证在相同的三螺环吡啶给体单元下,通过引入不同吸电子强度的单元来调节材料的材料内电荷转移强度,来调节材料光致发光波长;

[0264] 由图11可以看出,在稀的甲苯溶液中,材料(3)相较于材料(1),波长蓝移了24nm,说明相同的三螺式吡啶受体单元,通过改变受体单元,调节材料内电荷转移的强度可以显著的调控材料的光致发光波长,这对于显示领域需要不同的发光波长的材料以及普通照明的白光制备均具有非常重要现实意义。

[0265] 实施例30

[0266] 本实施例在于验证在光致条件下,不同的基于不同的非共轭端基的三螺环吡啶受体对材料的发光波长的影响;

[0267] 由图12可以看出,在稀的甲苯溶液中,材料(1)相较于材料(2)波长蓝移了9nm,这是由于非共轭双螺环单元10氢-螺[葱-9,9'-噻吨]相比于10氢-螺[葱-9,9'-茱]单元具有更弱的超共轭供电子作用,这降低的材料(1)的分子内电荷转移的强度,引起了光谱的蓝移,更纯的蓝光对于显示领域和普通照明的白光制备均具有非常重要现实意义。

[0268] 实施例31

[0269] 本实施例在于验证在光致条件下,不同的基于不同的非共轭端基的三螺环吡啶受体与双螺环吡啶受体单元对材料的发光波长的影响;

[0270] 由图13可以看出,在稀的甲苯溶液中,材料(1)相较于材料SpiroAc-TRZ,波长蓝移了10nm,这是由于非共轭双螺环单元10氢-螺[葱-9,9'-噻吨]相比于茱单元具有更弱的超共轭供电子作用,这降低的材料(1)的材料内电荷转移的强度,引起了光谱的蓝移,更纯的蓝光对于显示领域和普通照明的白光制备均具有非常重要现实意义。

[0271] 实施例32

[0272] 本实施例制备一种由实施例7的小分子材料(1)和文献中已经报道的材料SpiroAc-TRZ应用于掺杂有机电致发光器件,具体层叠结构如下:

[0273] 玻璃基板/氧化铟锡(125纳米)/TAPC(40纳米)/MCP(10纳米)/发光层(30纳米)/DPEPO(10纳米)TmPyPB(40纳米)/氟化锂(1纳米)/铝(100纳米)。氧化铟锡为阳极,TAPC作为空穴传输层,发光层为,mCP和DPEPO为激子阻挡层,TmPyPB作为电子传输层,氟化锂作为电子注入层,铝作为阴极。发光层结构为材料(1)或者材料SpiroAc-TRZ,掺杂浓度控制在30wt%。

[0274] 该有机电致发光器件的制备方法如下:透明导电的氧化铟锡玻璃基板依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清理15分钟,以除去衬底表面的污垢。随后放入恒温箱中80℃烘干待用。烘干后的氧化铟锡基板用氧等离子体起辉设备处理4分钟,然后将玻璃基板转移到真空蒸镀腔体里面,待压力下降到 1×10^{-4} Pa以下时开始按照上面的器件结构依次蒸镀各个功能层结构。

[0275] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图,电流效率-亮度关系曲线图和发光光谱图分别如图14、图15和图16所示。其光电性能数据汇总如表3所示。

[0276] 表3

[0277]

材料	掺杂浓度 (%)	V_{on} [V]	最大值		@ 1000 cd m ⁻²		CIE
			外量子效率 [%]	电流效率 [cd A ⁻¹]	外量子效率 [%]	电流效率 [cd A ⁻¹]	
材料 1	30	3.10	33.3	71.1	23.7	50.6	(0.17, 0.33)
SpiroAc-TRZ	30	3.20	27.3	67.9	22.2	55.2	(0.19, 0.41)

[0278] 从以上数据可以看出,在同样的器件条件下,材料(1)的电致发光性能远远高于SpiroAc-TRZ,并且光色更蓝,更有利于实际应用。

[0279] 实施例33

[0280] 本实施例验证由实施例9和10的基于三螺式吡啶受体单元(a)和(b)的深蓝光有机小分子材料(3)和(4)用于掺杂有机电致发光器件,具体层叠结构如下:

[0281] 玻璃基板/氧化铟锡(125纳米)/TAPC(40纳米)/MCP(10纳米)/发光层(30纳米)/DPEPO(10纳米)TmPyPB(40纳米)/氟化锂(1纳米)/铝(100纳米)。氧化铟锡为阳极,TAPC作为空穴传输层,发光层为,mCP和DPEPO为激子阻挡层,TmPyPB作为电子传输层,氟化锂作为电子注入层,铝作为阴极。发光层结构为材料(3)或者材料(4),掺杂浓度控制在30wt%。

[0282] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图,电流效率-亮度关系曲线图和发光光谱图分别如图17,图18和图19所示。其光电性能数据和如表4所示。

[0283] 表4

	材料	掺杂比例	最大外量子效率	色坐标
		%	%	
[0284]	材料 (3)	30	16.8	0.150, 0.131
	材料 (4)	30	12.2	0.152, 0.168

[0285] 以材料 (3) 和 (4) 作为发光材料制作的电致发光器件处于所有已报到深蓝光器件数据的前列。

[0286] 实施例34

[0287] 本实施例验证由实施例7和8的基于三螺式吡啶受体单元 (a) 和 (b) 的有机小分子材料 (1) 和 (2) 用于非掺杂电致发光器件的, 具体层叠结构如下:

[0288] 玻璃基板/氧化铟锡 (125纳米) /TAPC (40纳米) /MCP (10纳米) /材料 (1) 或者 (2) (30纳米) /DPEPO (10纳米) TmPyPB (40纳米) /氟化锂 (1纳米) /铝 (100纳米)。氧化铟锡为阳极, TAPC作为空穴传输层, 发光层为, mCP和DPEPO为激子阻挡层, TmPyPB作为电子传输层, 氟化锂作为电子注入层, 铝作为阴极。

[0289] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图, 电流效率-亮度关系曲线图和发光光谱图分别如图20、图21和图22所示。其光电性能数据汇总如表5所示。

[0290] 表5

[0291]

材料	V _{on}	电流效率/功率效率/外量子效率			最大 亮度	色坐标
		最大值	@100 cd/m ²	@1000 cd/m ²		
材料 (1)	3.3	41.1/35.8/20.0	33.3/26.1/16.2	21.9/14.9/10.6	5119	(0.16, 0.30)
材料 (2)	3.3	39.0/33.5/16.5	36.4/29.1/15.4	22.8/15.8/9.7	9573	(0.18, 0.34)

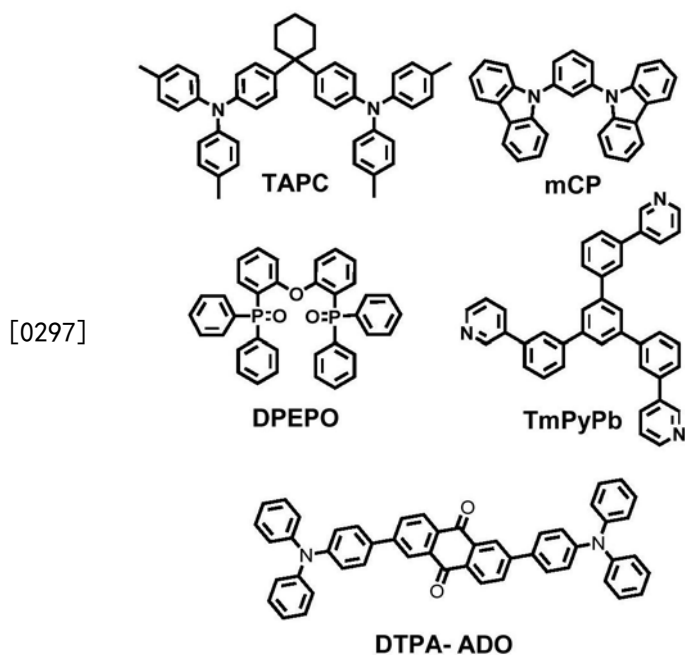
[0292] 从以上数据可以看出, 以材料 (1) 和 (2) 作为发光材料制作的非掺杂电致发光器件同样可以获得非常高的效率, 该数据位于目前已经发表的文章的数据前列。综合看实施例32和34, 材料 (1) 在掺杂和非掺杂器件中的均达到了领先的器件效率, 说明利用三螺环吡啶的材料 (1) 可以显著的浓度淬灭导致的效率降低。

[0293] 实施例35

[0294] 本实施例在于验证由材料 (1) 用于全荧光白光电致发光器件的, 具体层叠结构如下:

[0295] 氧化铟锡 (95纳米) /TAPC (30纳米) /mCP (10纳米) /材料 (1) : 1.2wt.% DTPA-ADO/TspiroS-TRZ (5nm) /DPEPO (10纳米) /TmPyPb (40nm) /氟化锂 (1纳米) /铝 (150纳米)。氧化铟锡为阳极, TAPC作为空穴传输层, 发光层为, mCP和DPEPO为激子阻挡层, TmPyPB作为电子传输层, 氟化锂作为电子注入层, 铝作为阴极。

[0296] 所用材料的结构式如下:



[0298] 本实施例的有机电致发光器件的电流密度-电压-亮度关系曲线图,电流效率-亮度关系曲线图和发光光谱图分别如图23、24和25所示。其光电性能数据汇总如表6所示。

[0299] 表6

[0300]

白光器件	电流效率/功率效率/外量子效率		
	最大值	@100 cd/m ²	@1000 cd/m ²
[0301]	53.0/43.7/22.8/(0.30,0.40)	47.3/32.3/20.5/(0.29,0.39)	33.3/19.4/14.6/(0.28,0.38)

[0302] 从以上数据可以看出,以材料(1)作为发光材料和辅助主体材料制作的全荧光白光电致发光器件同样可以获得非常高的效率,该数据位于目前已经发表的文章的数据前列。该实施例证明基于三螺环吡啶基团(a)的分子具有更广阔的应用前景。

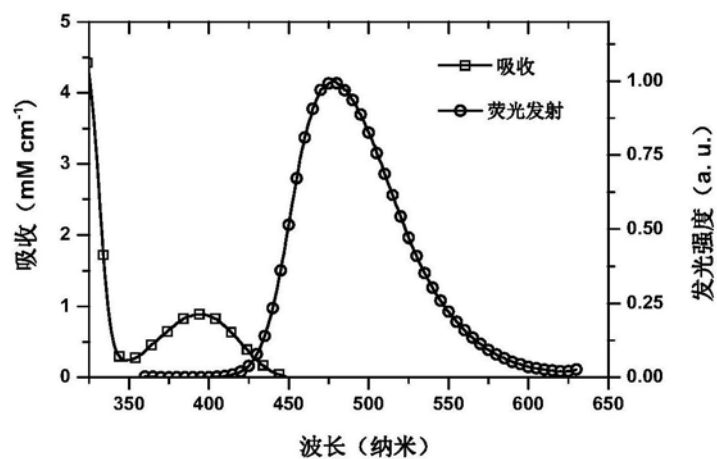


图1

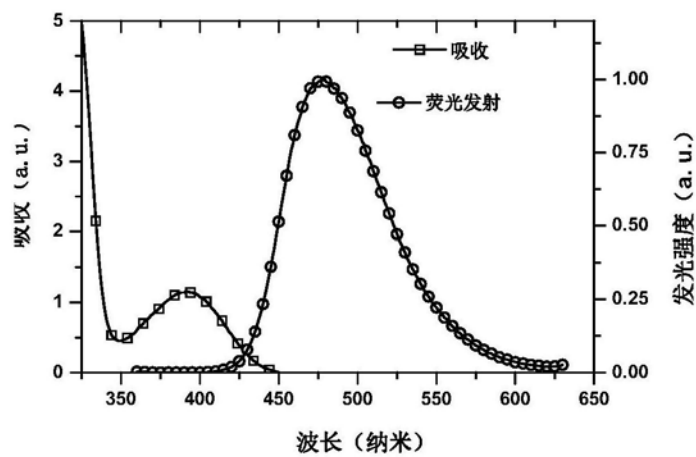


图2

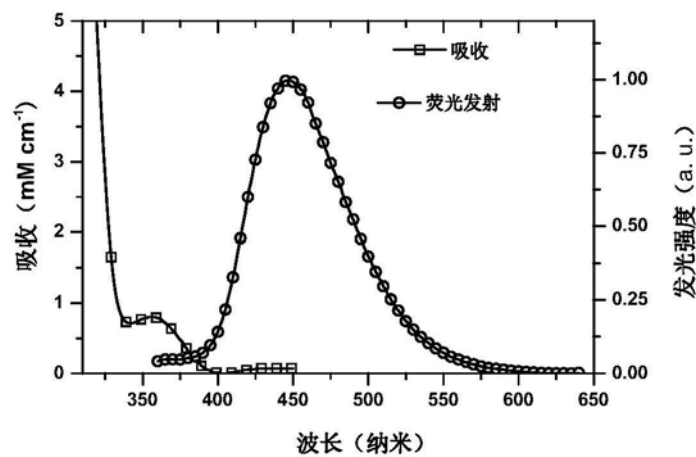


图3

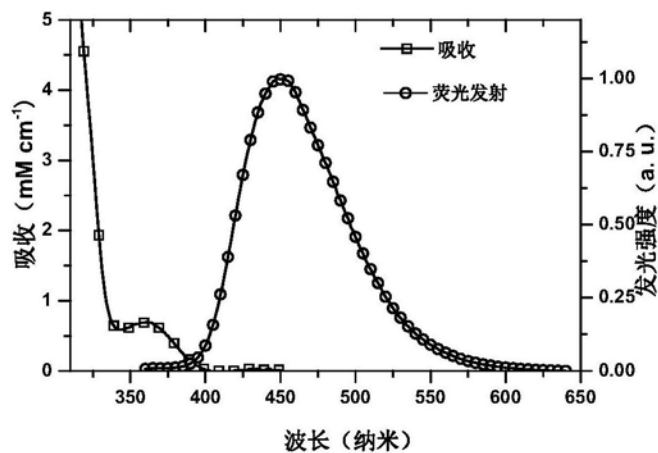


图4

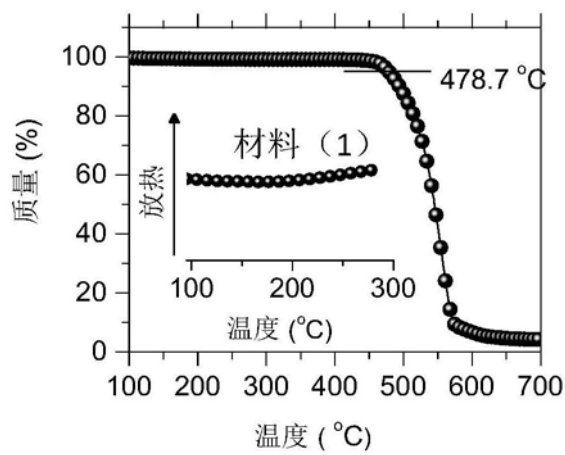


图5a

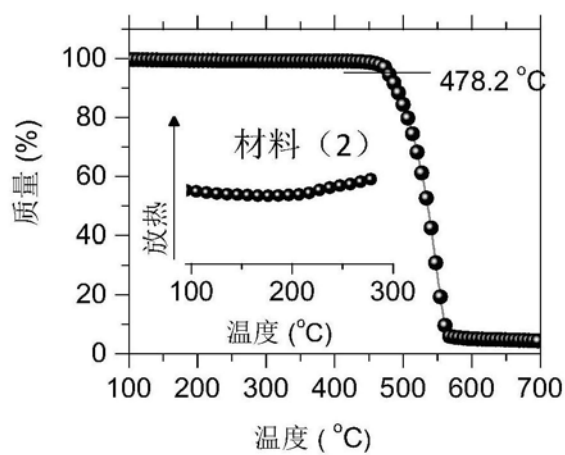


图5b

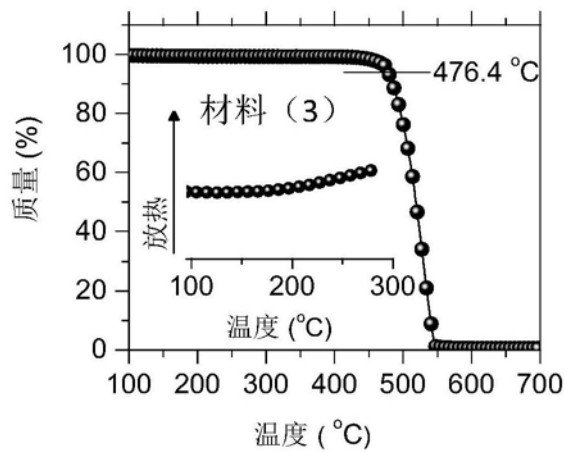


图6a

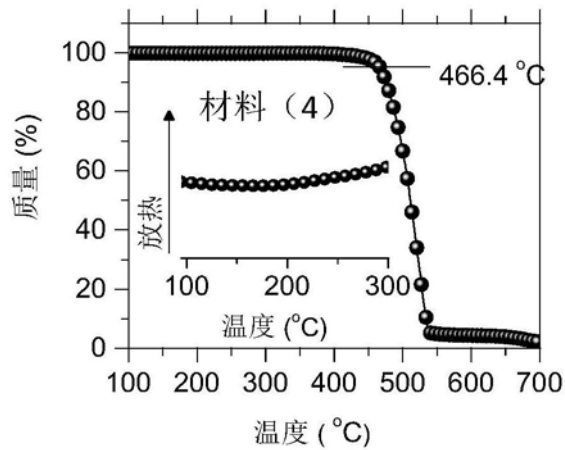


图6b

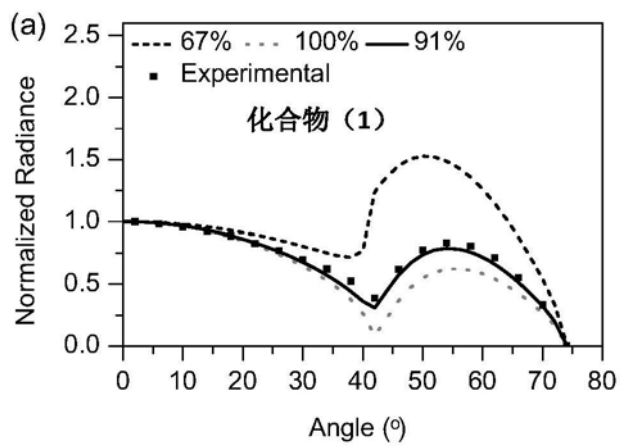


图7a

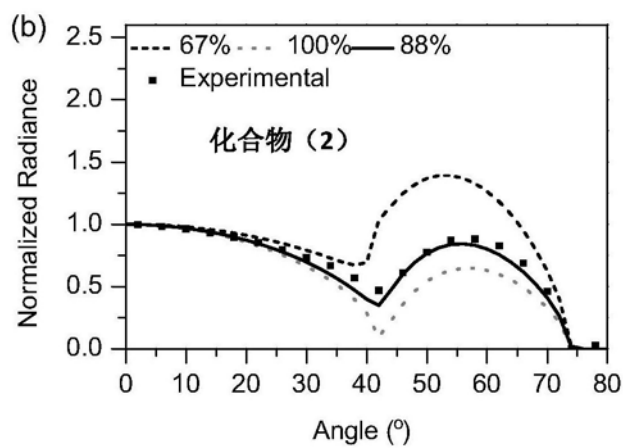


图7b

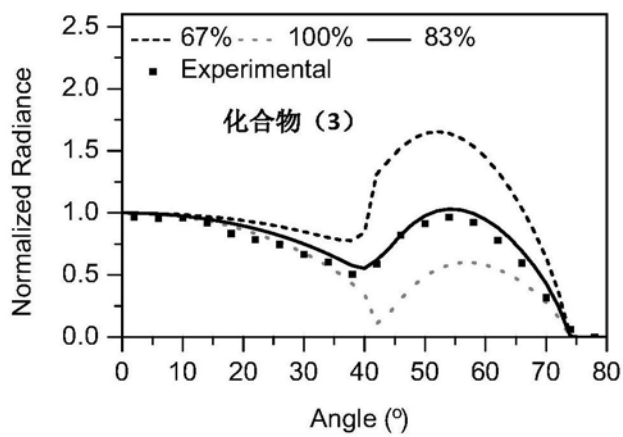


图8a

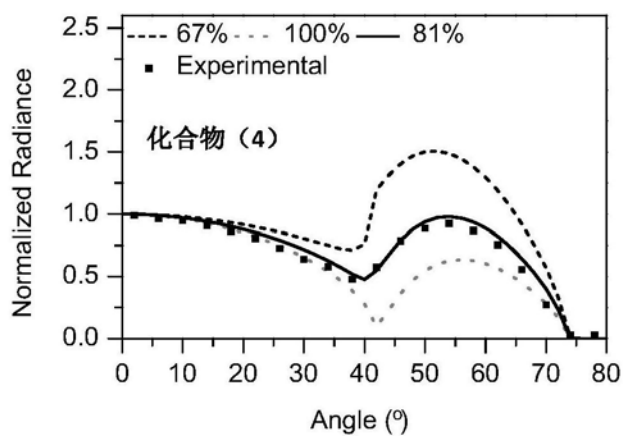


图8b

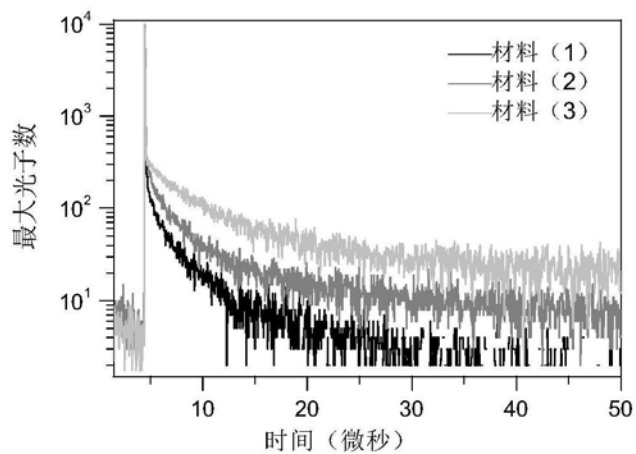


图9

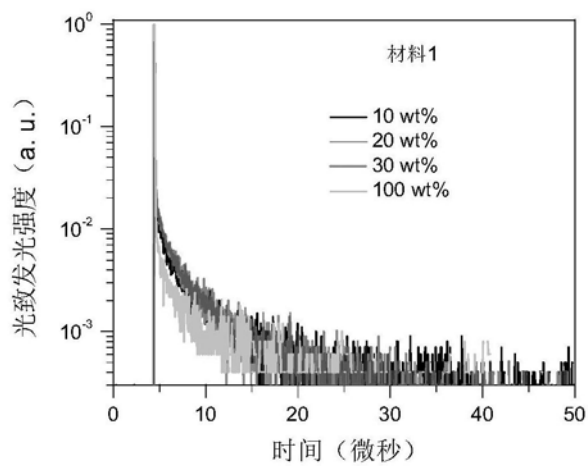


图10

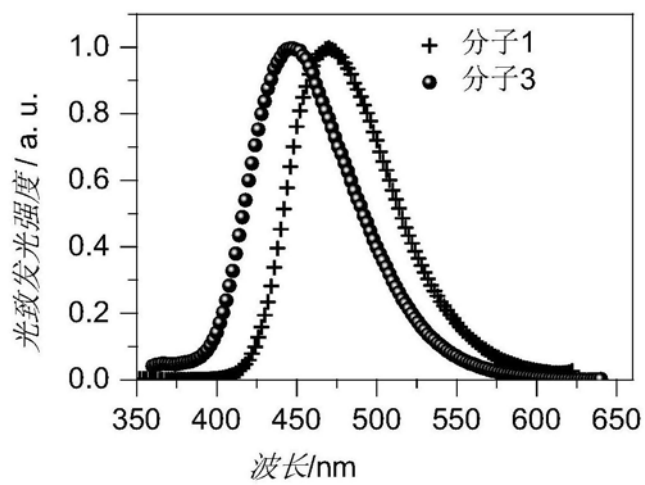


图11

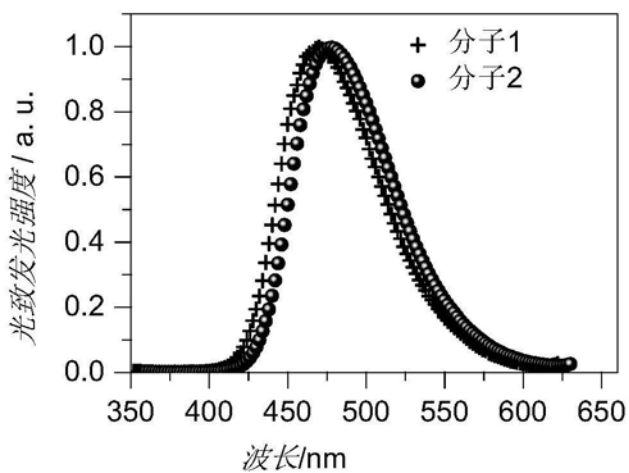


图12

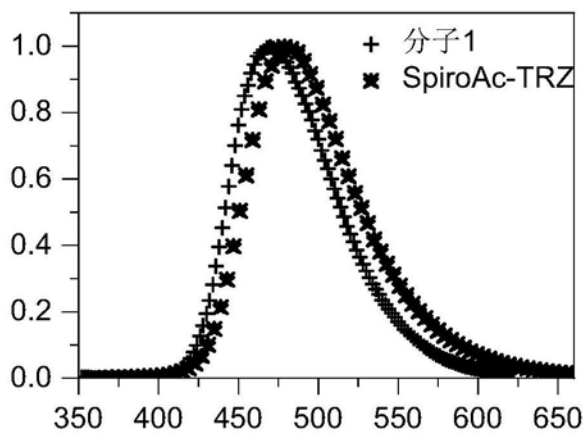


图13

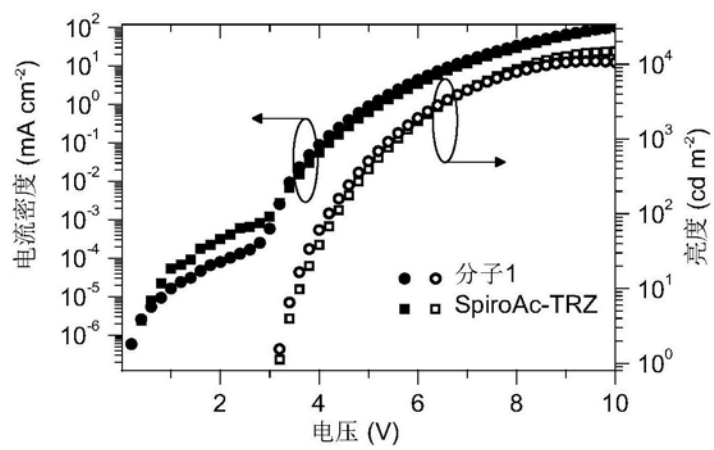


图14

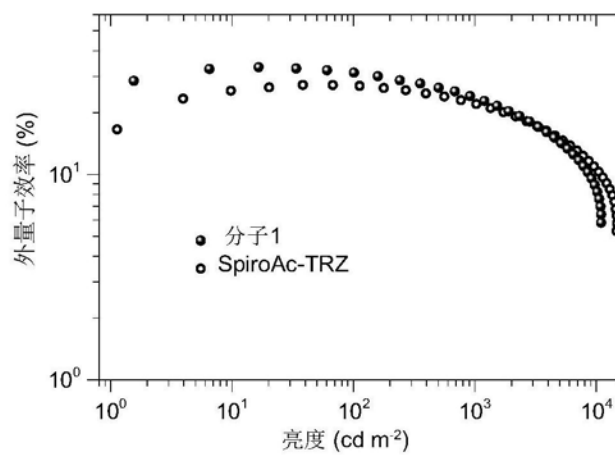


图15

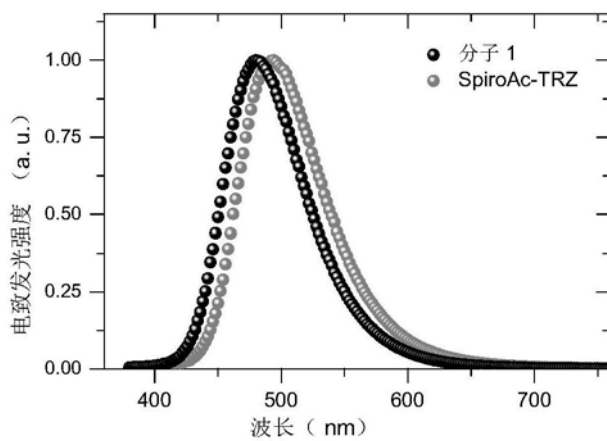


图16

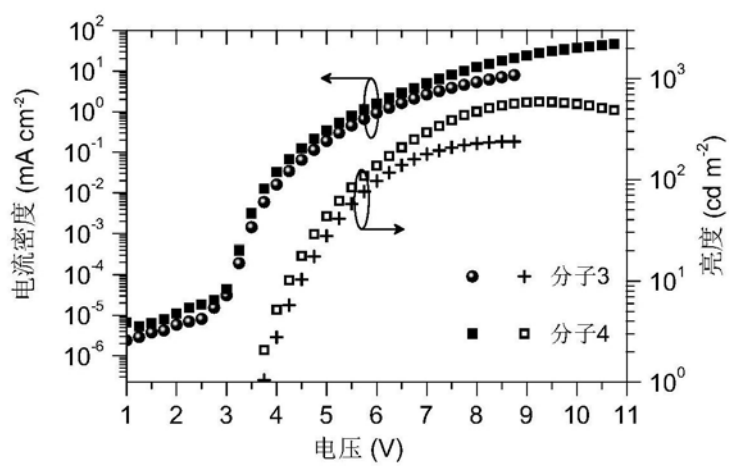


图17

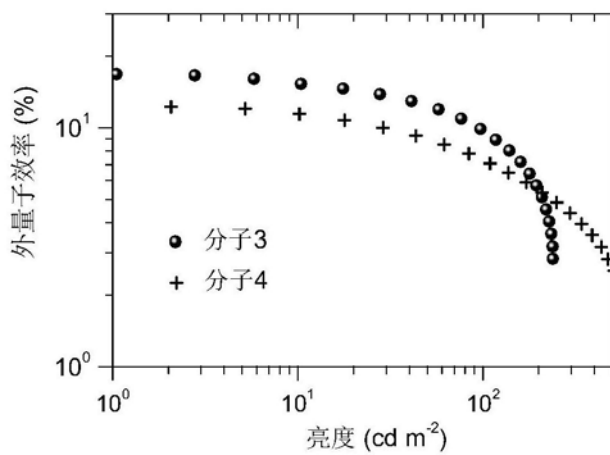


图18

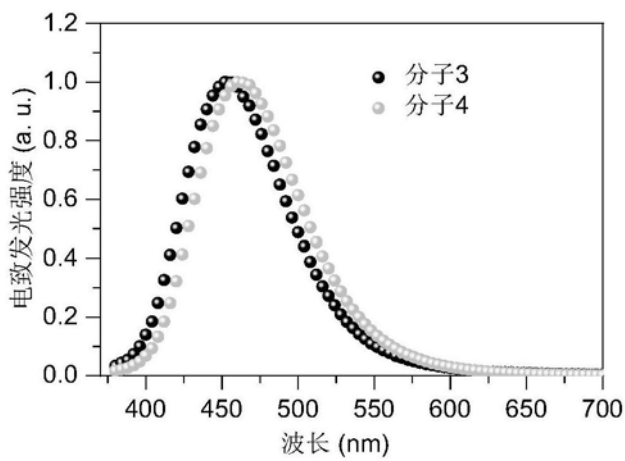


图19

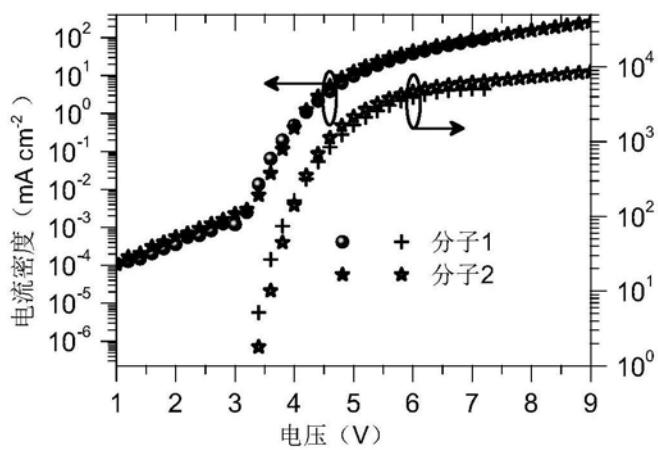


图20

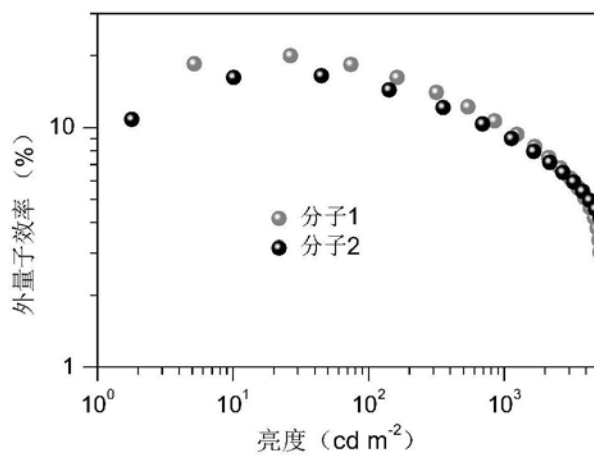


图21

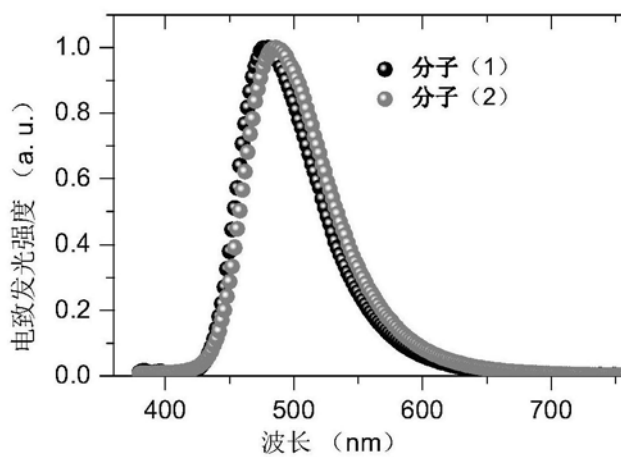


图22

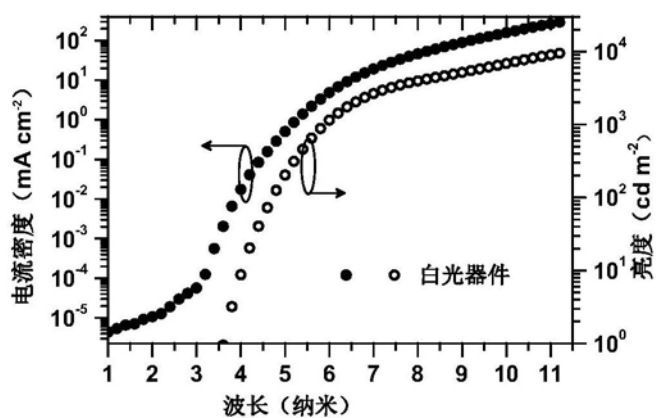


图23

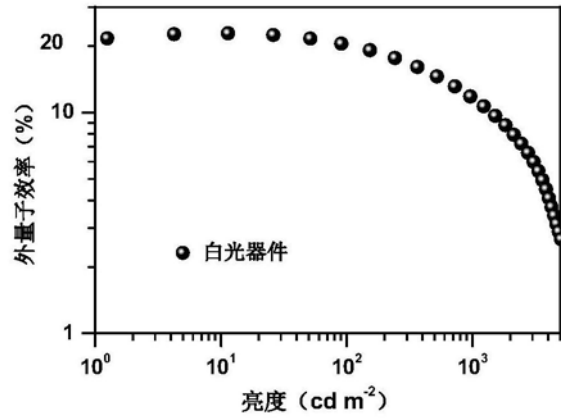


图24

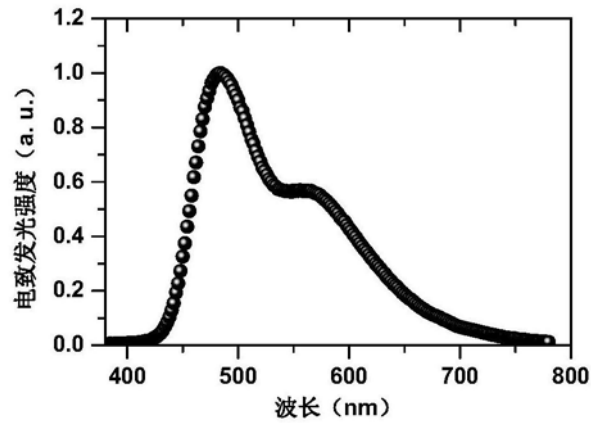


图25

专利名称(译)	一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN110003889A	公开(公告)日	2019-07-12
申请号	CN201910296067.7	申请日	2019-04-12
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	苏仕健 李伟 李彬彬		
发明人	苏仕健 李伟 李彬彬		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/10 C07D401/10 C07D411/04 C07D409/04 C07D221/20 C07D491/107 C07D471/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D221/20 C07D401/10 C07D409/04 C07D411/04 C07D471/10 C07D491/107 C07D495/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/50		
代理人(译)	何淑珍 冯振宁		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料及其制备方法与应用，属于有机光电材料技术领域。本发明的发光材料含三螺环吡啶给体单元，材料结构单一，材料量确定，便于提纯，多次合成再现性好，具有非常高的热稳定性以及形态稳定性。将本发明的基于三螺环吡啶给体单元的小分子发光材料应用于有机光电器件中，与双螺环吡啶给体组成的小分子电致发光材料相比，基于三螺环吡啶给体的材料能够获得更高的水平偶极取向、更高的器件效率和更蓝的光色，在更宽的掺杂比例中均获得了更高的器件效率，从而具有更广泛的应用前景，例如可以在非掺杂器件中获得更高的效率，可以应用于纯延迟荧光白光器件等。

