



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110408383 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201810399103.8

(22)申请日 2018.04.28

(71)申请人 香港科技大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区高新科技园南区粤兴一道9号香港科技大学产学研大楼415室

(72)发明人 唐本忠 熊玉 赵征 林荣业
王志明 赵伟军

(74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 郭伟刚 吴静

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07D 209/88(2006.01)

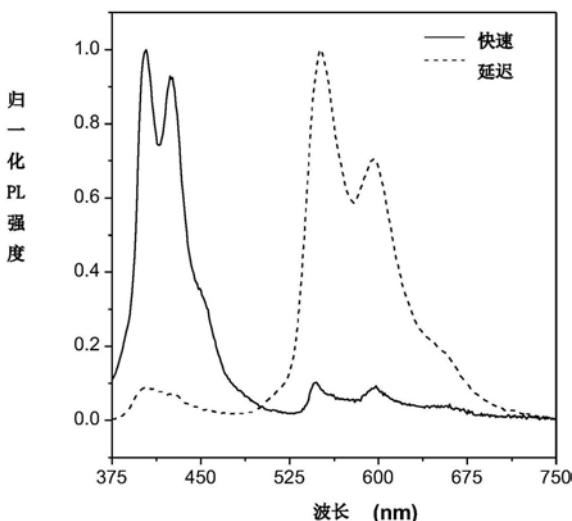
权利要求书2页 说明书10页 附图11页

(54)发明名称

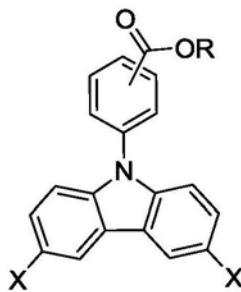
具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用

(57)摘要

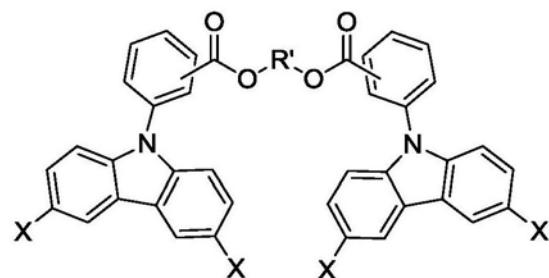
本发明涉及一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。本发明中通过简单地构建具有扭曲给-受体结构的 π -共轭结构,获得了一种发光寿命长且发光效率较高的纯有机室温磷光材料;本发明的制备方法简单、原料价廉易得、反应步骤少、反应条件温和、产率较高、易于实现产业化;本发明的制备方法有利于在烷基侧链末端引入不同的功能基,促进纯有机室温磷光材料在有机电致发光器件、化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面的应用。



1. 一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料, 其特征在于, 所述纯有机室温磷光材料的结构式为以下I和II中的任一种:



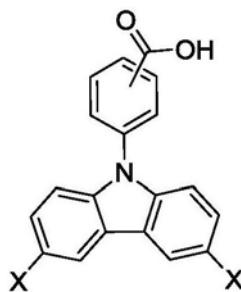
I



II

其中, X为H、F、Cl、Br或I; R为H、1-10个碳的烷基链、1-10个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基或2-吗啉乙基; R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

2. 一种权利要求1所述的纯有机室温磷光材料的制备方法, 其特征在于, 包括:



III

将式III所示的化合物与反应原料、碱性试剂和脱水剂混合, 在极性有机溶剂中进行酯化反应, 得到具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料;

当制备式I所示的纯有机室温磷光材料时, 所述反应原料为ROH; 当制备式II所示的纯有机室温磷光材料时, 所述反应原料为OH-R'-OH; 其中, X为H、F、Cl、Br或I; R为H、1-10个碳的烷基链、1-10个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基或2-吗啉乙基; R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述反应原料为ROH, 且该ROH与式III所示的化合物的摩尔比为1:1。

4. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述反应原料为OH-R'-OH, 且该OH-R'-OH与式III所示的化合物的摩尔比为1:2。

5. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述碱性试剂为二甲氨基吡啶(DMAP)。

6. 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 所述脱水剂为1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)或二环己基碳二亚胺(DCC)。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 所述碱性试剂、脱水剂和式III所示的

化合物的摩尔比为2:2:1。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述极性有机溶剂为二氯甲烷。
9. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述酯化反应的反应温度为室温;所述酯化反应的反应时间为6-24小时。
10. 权利要求1所述的纯有机室温磷光材料基于室温磷光发光寿命的差异在高级数据保密和防伪标记中的应用。

具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法 和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 磷光是一种缓慢发光的光致冷发光现象,即激发停止后,其发光可持续一段时间(如图1所示)。同传统的荧光材料相比,磷光材料的优势主要体现在较长的发光寿命,其较长的发光寿命可消除生物体自发荧光(纳秒级)的干扰和降低背景噪音,从而实现高分辨率和高信噪比的生物成像。另一方面,在电致发光过程中,磷光材料可同时利用单线态和三线态激子发光而突破传统荧光材料25%的内量子效率上限值,在理论上实现内量子效率高达100%的高效有机电致发光二极管器件。因此,发展高效、长寿命的磷光材料以及探索其在前沿科技领域的应用价值引起了科学界和工业界的极大关注。

[0003] 尽管磷光材料在许多高新技术领域诸如光电器件、信息存储、化学传感、光响应开关、分子探针和生物成像等有着广泛的应用前景(Adv. Mater. 2016, 28, 655-660; J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6395-6400; Nat. Mater. 2009, 8, 747-751; Adv. Mater. 2017, 10.1002/adma.201701244)。然而,目前报道的绝大部分磷光材料都是基于无机化合物和有机金属配合物。无机化合物不但种类有限、加工性较差,并且依赖于昂贵稀土金属的掺杂;相比之下,有机金属配合物种类多样且具有良好的加工性,但是也需依赖于昂贵稀土金属,这些缺陷均在一定程度上限制了无机和有机金属配合物类磷光材料的实际应用。针对以上不足之处,不含贵重金属的纯有机磷光材料展示了其独特的优势:(1)纯有机化合物来源广、易修饰、可溶液加工和大面积制备,可在一定程度上降低生产成本;(2)纯有机化合物细胞毒性小且生物相容性好,使其在生命科学领域有着极大的发展潜力;(3)纯有机化合物具有柔韧性好和轻、薄的特点,使其在柔性显示、可穿戴电子设备等领域具有诱人的应用前景。然而,室温磷光(Room Temperature Phosphorescence, RTP)却极少在纯有机化合物中发现,主要原因是:(1)空气中的三线态氧和水汽等会捕获三线态激子而猝灭磷光(J. Phys. Chem. 1977, 81, 1932-1939);(2)分子内振动、旋转等运动会造成激子的非辐射弛豫而猝灭磷光。因此,纯有机化合物的磷光发射通常要在超低温和无水无氧条件下才能实现(J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2160-2163),这种极其苛刻的要求在很大程度上限制了其实际应用。鉴于此,发展发光寿命长且发光效率较高的纯有机RTP材料是当前有机发光材料发展中亟待解决的关键科学问题,更是一个极大的挑战!

[0004] 在2010年发现二苯甲酮及其衍生物的晶体具有RTP发光特性,并首次提出了“结晶诱导磷光(Crystallization Induced Phosphorescence, CIP)”理论(J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 6090-6099)。在CIP理论的指导下,还相继发现一系列二苯基乙二酮衍生物,二苯甲酮衍生物,甚至一些天然产物如淀粉,纤维素和牛血清蛋白都具有RTP发光特性(Sci. China. Chem. 2013, 56, 1183-1186; Sci. China. Chem. 2013, 56, 1178-1182;

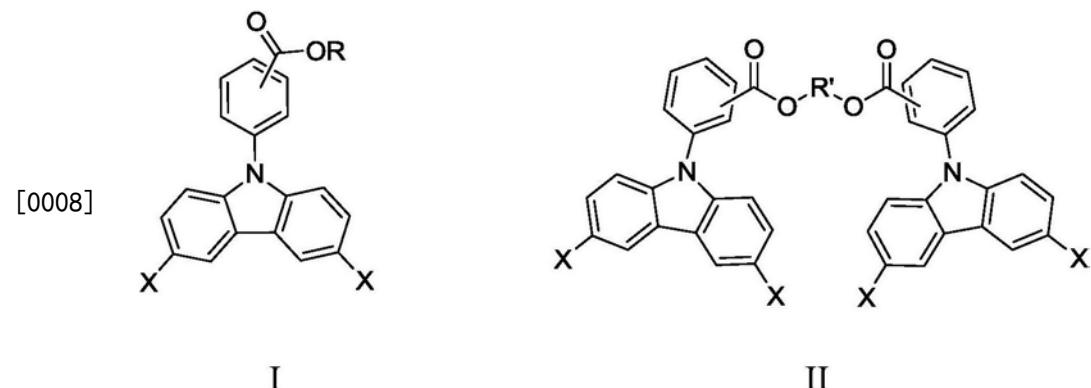
Adv. Optical Mater. 2015, 3, 1184–1190; Adv. Mater. 2015, 27, 6195–6201; Chem. 2016, 1, 592–602)。此外,也相继观察到不同纯有机分子体系的RTP发光现象,并发展了多种纯有机 RTP材料的设计策略,例如共晶诱导、基质辅助、单线态裂分、H-聚集诱导、分子间电子耦合等。

[0005] 尽管纯有机室温磷光材料的发光性能在近五年得到了较大幅度的提升,但是发光寿命长且发光效率较高的纯有机室温磷光材料依旧极度缺乏,材料结构单一,发光性能较差,并且缺乏具有广谱性的分子设计原理。

发明内容

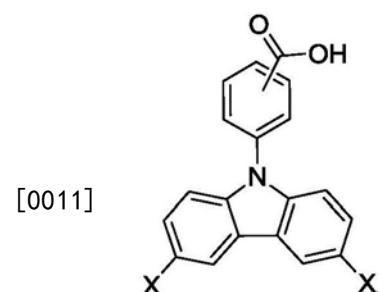
[0006] 本发明的目的是提供一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用,解决现有技术中的纯有机室温磷光材料数量极度缺乏、分子结构单一、发光性能较差等的问题。

[0007] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料,所述纯有机室温磷光材料的结构式为以下I和II 中的任一种:



[0009] 其中,X为H、F、Cl、Br或I;R为H、1-10个碳的烷基链、1-10 个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基或2-吗啉乙基;R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

[0010] 本发明还提供一种上述的纯有机室温磷光材料的制备方法,包括:



[0012] 将式III所示的化合物与反应原料、碱性试剂和脱水剂混合,在极性有机溶剂中进行酯化反应,得到具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料;

[0013] 当制备式I所示的纯有机室温磷光材料时,所述反应原料为ROH;当制备式II所示的纯有机室温磷光材料时,所述反应原料为OH-R'-OH;其中,X为H、F、Cl、Br或I;R为H、1-10

个碳的烷基链、1-10个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、2-吗啉乙基或1-10个碳的烷基或甘醇链；R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

[0014] 在本发明的制备方法中，所述反应原料为ROH，且该ROH与式Ⅲ所示的化合物的摩尔比为1:1。

[0015] 在本发明的制备方法中，所述反应原料为OH-R'-OH，且该OH-R'-OH与式Ⅲ所示的化合物的摩尔比为1:2。

[0016] 在本发明的制备方法中，所述碱性试剂为二甲氨基吡啶(DMAP)。

[0017] 在本发明的制备方法中，所述脱水剂为1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)或二环己基碳二亚胺(DCC)。

[0018] 在本发明的制备方法中，所述碱性试剂、脱水剂和式Ⅲ所示的化合物的摩尔比为2:2:1。

[0019] 在本发明的制备方法中，所述极性有机溶剂为二氯甲烷。

[0020] 在本发明的制备方法中，所述酯化反应的反应温度为室温；所述酯化反应的反应时间为6-24小时。

[0021] 上述的纯有机室温磷光材料基于室温磷光发光寿命的差异在高级数据保密和防伪标记中的应用。

[0022] 实施本发明的具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用，具有以下有益效果：本发明中通过简单地构建具有扭曲给-受体结构的π-共轭结构，获得了一种发光寿命长且发光效率较高的纯有机室温磷光材料，这种设计原理具有简单和普适性的优点；本发明的纯有机室温磷光材料发光寿命长且发光效率高，比现有的绝大部分纯有机室温磷光材料具有更好的发光性能，在有机电致发光器件、化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面实现应用；本发明的制备方法简单、原料价廉易得、反应步骤少、反应条件温和、产率较高、易于实现产业化；本发明的制备方法有利于在烷基侧链末端引入不同的功能基，促进纯有机室温磷光材料在有机电致发光器件、化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面的应用。

附图说明

[0023] 图1是荧光与磷光发光寿命区别示意图；

[0024] 图2是化合物A2的晶体在紫外灯照射下和紫外灯关掉之后的发光照片图；

[0025] 图3是化合物A1在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图；

[0026] 图4是化合物A1在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；

[0027] 图5是化合物A2在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图；

[0028] 图6是化合物A2在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；

[0029] 图7是化合物A3在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图；

[0030] 图8是化合物A3在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；

- [0031] 图9是化合物A4在晶态下的稳态发射光谱和延迟5毫秒后的稳态发射光谱叠加图；
- [0032] 图10是化合物A4在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；
- [0033] 图11是化合物A5在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图；
- [0034] 图12是化合物A5在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；
- [0035] 图13是化合物A6在晶态下的稳态发射光谱和延迟1毫秒后的稳态发射光谱叠加图；
- [0036] 图14是化合物A6在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线；
- [0037] 图15是本发明中涉及的纯有机室温磷光材料应用于高级数据保护和防伪标签的示意图；
- [0038] 图16是化合物A1的¹H NMR图谱；
- [0039] 图17是化合物A2的¹H NMR图谱；
- [0040] 图18是化合物A3的¹H NMR图谱；
- [0041] 图19是化合物A4的¹H NMR图谱；
- [0042] 图20是化合物A5的¹H NMR图谱；
- [0043] 图21是化合物A6的¹H NMR图谱。

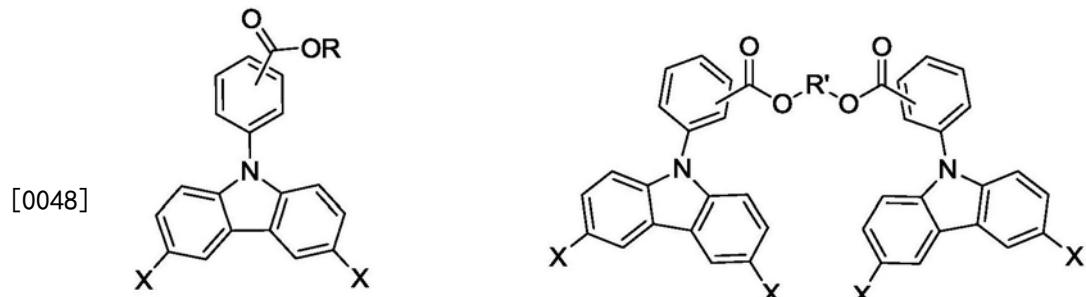
具体实施方式

[0044] 下面结合附图和实施例,对本发明的具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用作进一步说明:

[0045] 本发明通过构建具有扭曲给-受体结构的π-共轭结构,获得了一种发光寿命长且发光效率较高的纯有机室温磷光材料,并且这种设计原理具有较好的普适性。本发明提供了一种简单、具有普适性的设计原理,促进纯有机室温磷光材料在有机电致发光器件,化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面的应用。

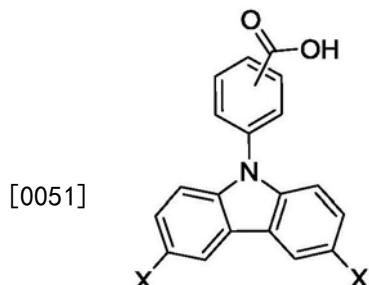
[0046] 本发明通过简单地构建具有扭曲给-受体结构的π-共轭结构,可降低单重激发态和三重激发态之间的能级差,从而增加单重激发态和三重激发态间的系间窜跃速率,提高磷光的发光效率。同时,基于较大的π-共轭结构有利于降低三重激发态的辐射速率,提高磷光的发光寿命,且通过进一步在烷基侧链末端引入不同的功能基,可促进纯有机室温磷光材料在有机电致发光器件、化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面的应用。

[0047] 本发明涉及一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料,该纯有机室温磷光材料的结构式为以下I和II中的任一种:



[0049] 其中,X为H、F、Cl、Br或I;R为H、1-10个碳的烷基链、1-10个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基或2-吗啉乙基;R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

[0050] 本发明还提供一种上述的纯有机室温磷光材料的制备方法,包括:



III

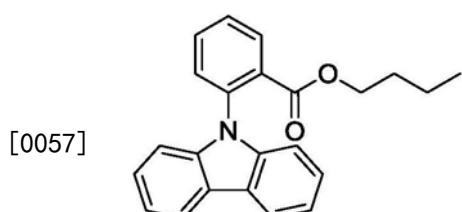
[0052] 将式III所示的化合物与反应原料、碱性试剂和脱水剂混合,在极性有机溶剂中进行酯化反应,得到具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料。酯化反应的反应温度为室温;酯化反应的反应时间为6-24小时。

[0053] 当制备式I所示的纯有机室温磷光材料时,所述反应原料为ROH;当制备式II所示的纯有机室温磷光材料时,所述反应原料为OH-R'-OH;其中,X为H、F、Cl、Br或I;R为H、1-10个碳的烷基链、1-10个碳的甘醇链、苯基、溴代苯基、碘代苯基、烯丙基、2-羟基乙基、2-氨基乙基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、2-吗啉乙基或1-10个碳的烷基或甘醇链;R'为1-10个碳的烷基链或1-10个碳的甘醇链。

[0054] 其中,反应原料为ROH时,且该ROH与式III所示的化合物的摩尔比为1:1。反应原料为OH-R'-OH时,且该OH-R'-OH与式III所示的化合物的摩尔比为1:2。碱性试剂为二甲氨基吡啶(DMAP)。脱水剂为1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)或二环己基碳二亚胺(DCC)。碱性试剂、脱水剂和式III所示的化合物的摩尔比为2:2:1。极性有机溶剂为二氯甲烷。

[0055] 下面通过具体实施例进行详细说明。

[0056] 实施例1:化合物A1的合成



A1

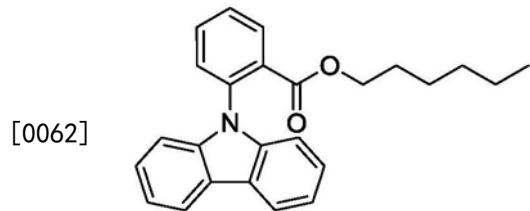
[0058] 分别称取2-(9H-咔唑-9-基)苯甲酸(402.0mg,1.4mmol)、DMAP(324.1mg,2.8mmol)、EDC1(0.55g,2.8mmol)和正丁醇(103.8mg,1.4mmol),溶于二氯甲烷(10mL)中,在氮气保护下于室温搅拌反应24小时。反应结束后,向反应液中加入水,用二氯甲烷萃取3次,有机相合并后用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,硅胶柱层析分离(洗脱剂为石油醚:二氯甲烷=2:1),在正己烷/二氯甲烷混合溶剂中重结晶,得到白色晶状化合物A1(0.3g,产率:62.4%)。图16示出了¹H NMR(400MHz,CDCl₃)δ:8.11-8.15(m,3H),7.75(dt,J₁=7.6Hz,J₂

$=1.2\text{Hz}, 1\text{H}$), 7.55–7.62 (m, 2H), 7.34–7.38 (m, 2H), 7.24–7.27 (m, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 3.60 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 0.68–0.73 (m, 2H), 0.59–0.64 (m, 2H), 0.52 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z): calcd for C₂₃H₂₁N₀2, 343.1572. Found, 343.1589.

[0059] 图3是化合物A1在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟10毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的,说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射,长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

[0060] 图4是化合物A1在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线,采用一次指数拟合可计算出磷光的发光寿命为659.94毫秒。

[0061] 实施例2:化合物A2的合成



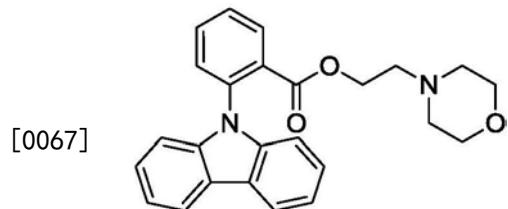
A2

[0063] 化合物A2的合成方法与A1的合成方法相同,反应底物为2-(9H-咔唑-9-基)苯甲酸(574.6mg,2.0mmol)和正己醇(204.3mg,2.0mmol),纯化得到白色晶状化合物A2(0.6g,产率:80.8%)。图17示出了¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.11–8.15 (m, 3H), 7.74 (dt, $J_1=8.0\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$, 1H), 7.55–7.62 (m, 2H), 7.34–7.38 (m, 2H), 7.23–7.27 (m, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 3.58 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 0.87–1.03 (m, 2H), 0.57–0.86 (m, 9H)。 MALDI-TOF, m/z: 371.3.

[0064] 图5是化合物A2在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟10毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的,说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射,长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

[0065] 图6是化合物A2在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线,采用一次指数拟合可计算出磷光的发光寿命为1.02秒。

[0066] 实施例3:化合物A3的合成



A3

[0068] 化合物A3的合成方法与A1的合成方法相同,反应底物为2-(9H-咔唑-9-基)苯甲酸(574.6mg,2.0mmol)和2-吗啉乙醇(262.3mg,2.0mmol),纯化得到白色晶状化合物A3(0.17g,产率:42.5%)。图18示出了¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ : 8.11–8.14 (m, 3H), 7.75 (dt, $J_1=8.0\text{Hz}$, $J_2=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.56–7.62 (m, 2H), 7.34–7.36 (m, 2H), 7.24–7.28 (m, 2H), 7.14

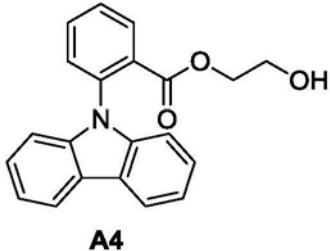
(s, 1H), 7.12 (s, 1H), 3.68 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.40 (t, $J=4.4\text{Hz}$, 4H), 1.90 (t, $J=4.4\text{Hz}$, 4H), 1.65 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 3H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z) : calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_{203}$, 400.1787. Found, 400.1681.

[0069] 图7是化合物A3在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟10毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的,说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射,长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

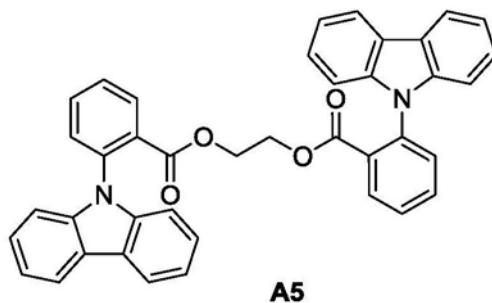
[0070] 图8是化合物A3在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线,采用一次指数拟合可计算出磷光的发光寿命为835.93毫秒。

[0071] 实施例4:一锅法合成化合物A4和A5

[0072]



A4



A5

[0073] 化合物A4和A5采用一锅法合成,合成方法与A1的合成方法相同。反应底物为2-(9H-咔唑-9-基)苯甲酸(2.87g, 10.0mmol)和乙二醇(651.7 mg, 10.5mmol),纯化分别得到白色晶状化合物A4(1.8g,产率:54.3%) 和A5(1.0g,产率:33.3%)。图19示出了化合物A4: ¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 8.17–8.25 (m, 3H), 7.80 (dt, $J_1=7.6\text{Hz}$, $J_2=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.66 (dt, $J_1=7.6\text{Hz}$, $J_2=1.2\text{Hz}$, 1H), 5.8 (dd, $J_1=7.6\text{Hz}$, $J_2=0.04\text{Hz}$, 1H), 7.38–7.42 (m, 2H), 7.28–7.32 (m, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 3.69 (t, $J=4.4\text{Hz}$, 2H), 2.80 (t, $J=4.4\text{Hz}$, 2H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z) : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_{23}$, 331.1208. Found, 331.1228.图20示出了化合物A5: ¹H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 7.95–8.01 (m, 3H), 7.75 (dt, $J_1=7.6\text{Hz}$, $J_2=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.61 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.48 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.11–7.21 (m, 4H), 6.91 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 2.91 (s, 2H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z) : calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_{204}$, 600.2049. Found, 600.2051.

[0074] 图9是化合物A4在晶态下的稳态发射光谱和延迟5毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟5毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的,说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射,长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

[0075] 图10是化合物A4在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线,采用一次指数拟合可计算出磷光的发光寿命为240.64毫秒。

[0076] 图11是化合物A5在晶态下的稳态发射光谱和延迟10毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟10毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的,说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射,长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

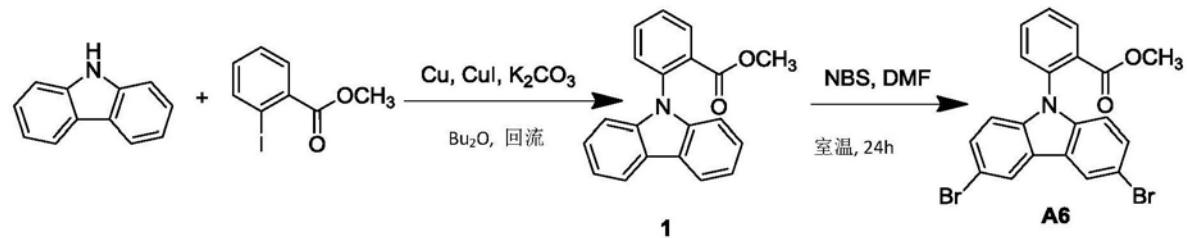
[0077] 图12是化合物A5在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线,采用一次指数拟合可计

算出磷光的发光寿命为871.84毫秒。

[0078] 实施例5:化合物A6的合成

[0079] 化合物A6的合成路线:

[0080]



[0081] 化合物1的合成:分别称取咔唑(1.67g, 10.0mmol), 邻碘苯甲酸甲酯(3.93g, 15.0mmol), 铜粉(127.1mg, 2.0mmol), 碘化亚铜(95.2mg, 0.5mmol) 和碳酸钾(1.8g, 13.0mmol), 溶于正丁醚(10mL)中, 在氮气保护下加热回流, 搅拌反应48小时。反应结束后, 经硅藻土过滤, 二氯甲烷洗涤多次, 滤液减压浓缩, 硅胶柱层析分离(洗脱剂为石油醚:二氯甲烷=2:1), 在正己烷/二氯甲烷混合溶剂中重结晶, 得到白色晶状化合物1(2.12 g, 产率: 70.8%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 8.10–8.14 (m, 3H), 7.73–7.78 (dt, J₁=8.0Hz, J₂=1.2Hz, 1H), 7.58–7.61 (m, 2H), 7.35–7.39 (m, 2H), 7.24–7.28 (m, 2H), 7.14 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 3.19 (s, 3H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z) : calcd for C₂₀H₁₅N₀2, 301.1103. Found, 301.1132.

[0082] 化合物A6的合成:称取化合物1(602.7mg, 2.0mmol), 溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF) (10mL)中, 在氮气保护下搅拌, 分批加入N-溴代丁二酰亚胺(NBS) (373.8mg, 2.1mmol), 在室温下搅拌反应过夜。反应结束后, 向反应液中加入水, 用二氯甲烷萃取3次, 有机相合并后用无水硫酸镁干燥, 减压浓缩, 硅胶柱层析分离(洗脱剂为石油醚:二氯甲烷=2:1), 在正己烷/二氯甲烷混合溶剂中重结晶, 得到白色晶状化合物A6(0.86g, 产率: 93.6%)。图21示出了¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 8.12–8.19 (m, 3H), 7.77 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.63 (t, J=7.6Hz, 1H), 7.51 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.45–7.48 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 3.28 (s, 3H). HR-MS (MALDI-TOF, m/z) : calcd for C₂₀H₁₃Br₂N₀2, 459.1307. Found, 458.9215.

[0083] 图13是化合物A6在晶态下的稳态发射光谱和延迟1毫秒后的稳态发射光谱叠加图。图中显示延迟1毫秒后的稳态发射光谱中发射峰的位置与稳态发射光谱中长波段处发射峰的位置是一致的, 说明稳态发射光谱中短波段处发射峰为短寿命的荧光发射, 长波段处发射峰为长寿命的磷光发射。

[0084] 图14是化合物A6在晶态下的时间分辨磷光发射衰减曲线, 采用一次指数拟合可计算出磷光的发光寿命为4.48毫秒。

[0085] 实施例6:化合物A1-A6的室温磷光发光性质

[0086] 化合物A1-A6在正己烷\二氯甲烷混合溶剂均可析出晶体, 且析出的晶体均具有室温磷光发光性质。以实施例2制备的化合物A2为例, 如图2所示, 化合物A2的晶体在紫外灯照射下发蓝色荧光, 在紫外灯关掉之后, 晶体仍然发肉眼可见黄光, 即磷光。

[0087] 表1. 化合物A1-A6的晶体在室温条件下的发光性质

[0088]

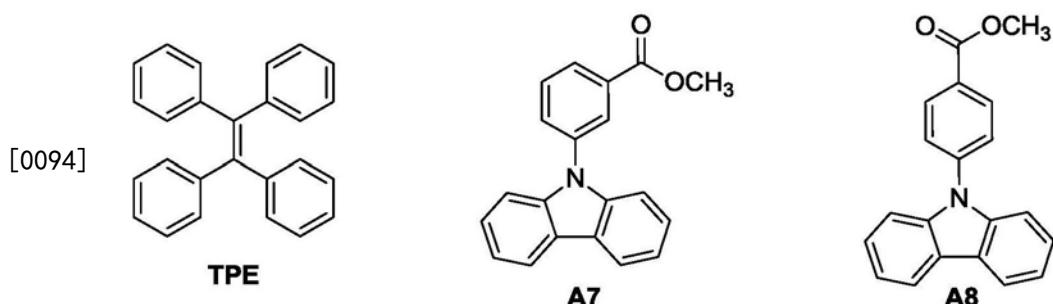
化合物	λ_{em} /nm	λ_{p} /nm	τ_{f} /ns	Φ_{f}	τ_{p} /ms	Φ_{p}
A1	403, 425	550, 595	8.87	3.03%	659.94	0.40%
	550, 595					
A2	405, 420	550, 595	14.49	12.95%	1.02×10^3	0.35%
	550, 595					
A3	403, 424	550, 600	9.57	2.61%	835.93	0.3%
	550, 600					
[0089]						
A4	415, 550, 600	552, 592	6.88	21.32%	240.64	2.32%
A5	404, 426,	550, 600	3.70	5.83%	871.84	1.2%
	545, 560, 595					
A6	426, 577, 625	580, 622	0.86	6.03%	4.48	3.12%

[0090] 注明: λ_{em} : 荧光发射峰; λ_{p} : 磷光发射峰; τ_{f} : 荧光寿命; Φ_{f} : 荧光量子产率; τ_{p} : 磷光寿命; Φ_{p} : 磷光量子产率。

[0091] 从表1可以看出,化合物A1-A6在晶态下都具有室温磷光发光性质,并且它们的发光寿命都在毫秒级别,尤其是化合物A2的发光寿命长达1.02 秒,是目前报道的发光寿命最长的纯有机室温磷光材料之一。化合物A6由于溴原子的重原子效应,导致其发光寿命变短,但是发光效率增强。

[0092] 实施例7:纯有机室温磷光材料在高级数据保护和防伪标签中的应用

[0093] 典型的固态荧光发光材料四苯乙烯以及本发明中涉及的纯有机室温磷光材料A7和A8的结构式如下所示:



[0095] 本发明中涉及的纯有机室温磷光材料具有不同的发光寿命,根据发光寿命的差异可利用时间分辨发光技术实现高级数据保护和防伪标签应用。如图15所示,字母“R”是一种常用的固态荧光材料四苯乙烯,发光寿命在纳秒级别;字母“T”是一种短寿命的室温磷光材料A7,其发光寿命为129.2毫秒;字母“P”是另一种长寿命的室温磷光材料A8,其发光寿命为795.0毫秒。在365nm的紫外等照射下,字母“R”,“T”,“P”均可见,此时的发光形式是短寿命的荧光;当关掉紫外灯之后,字母“R”消失,字母“T”,“P”可见,此时的发光形式是寿命更长

的磷光；当关掉紫外灯500毫秒之后，字母“T”也消失，只剩下字母“P”是可见的，此时的发光形式是长寿命的磷光。

[0096] 本发明通过上述实施例来详细说明具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料的合成方法及发光性质，但本发明并不局限于上述方法，即不意味着本发明必须依赖上述反应条件才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明中反应溶剂、脱水剂的等效替换及反应具体条件的改变等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

[0097] 应当理解的是，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进或变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围之内。

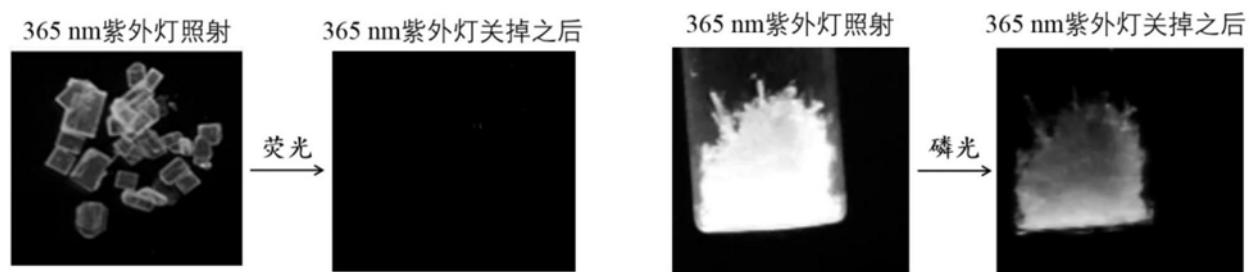


图1

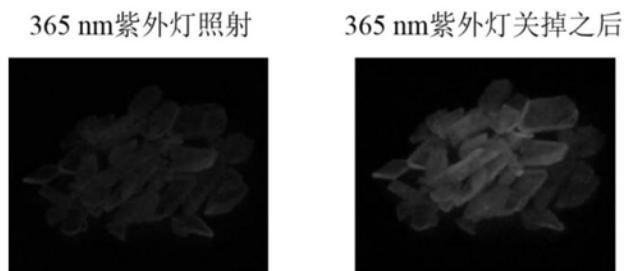


图2

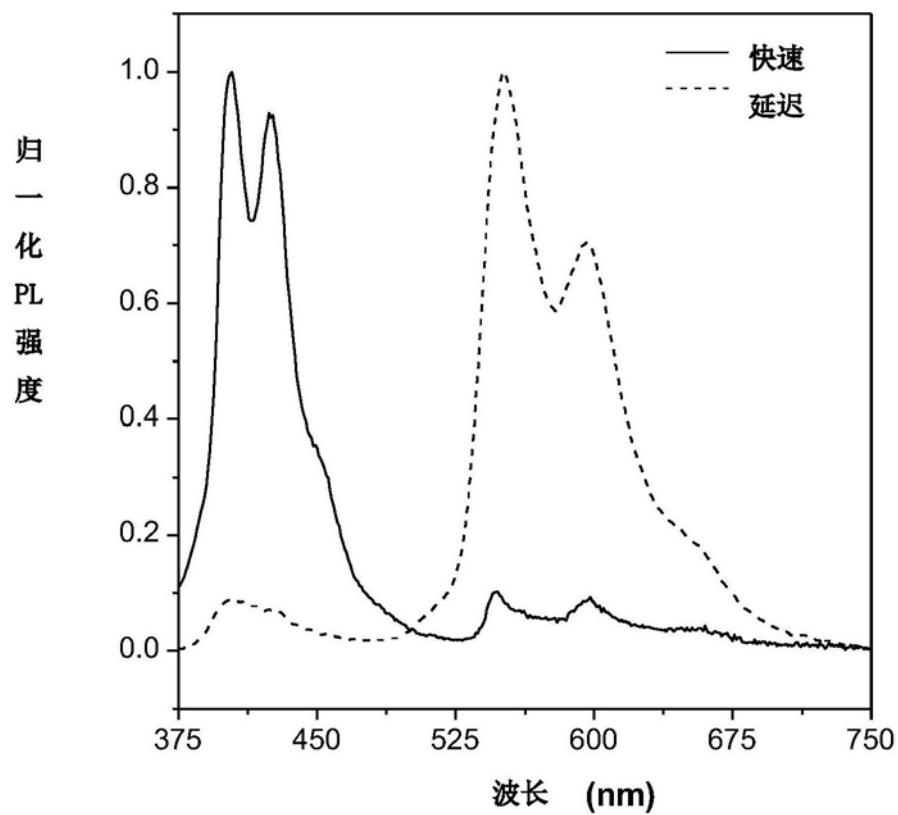


图3

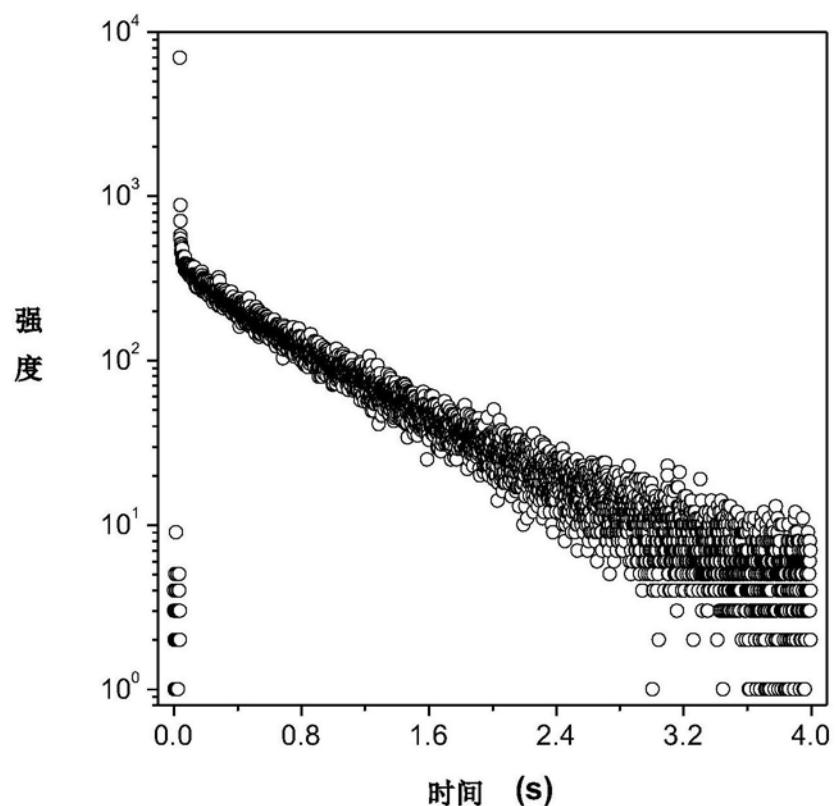


图4

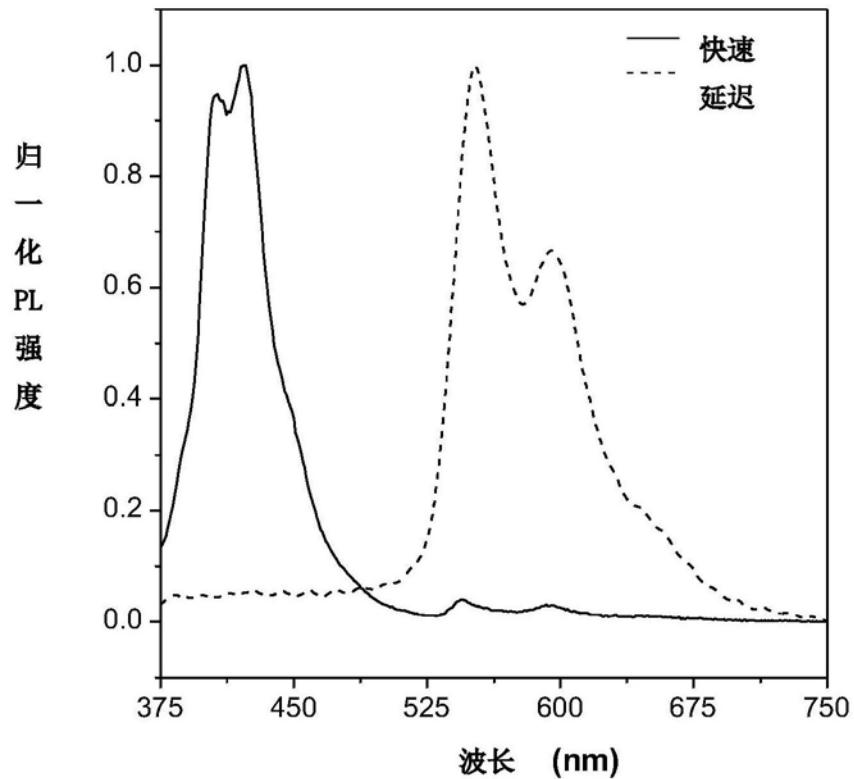


图5

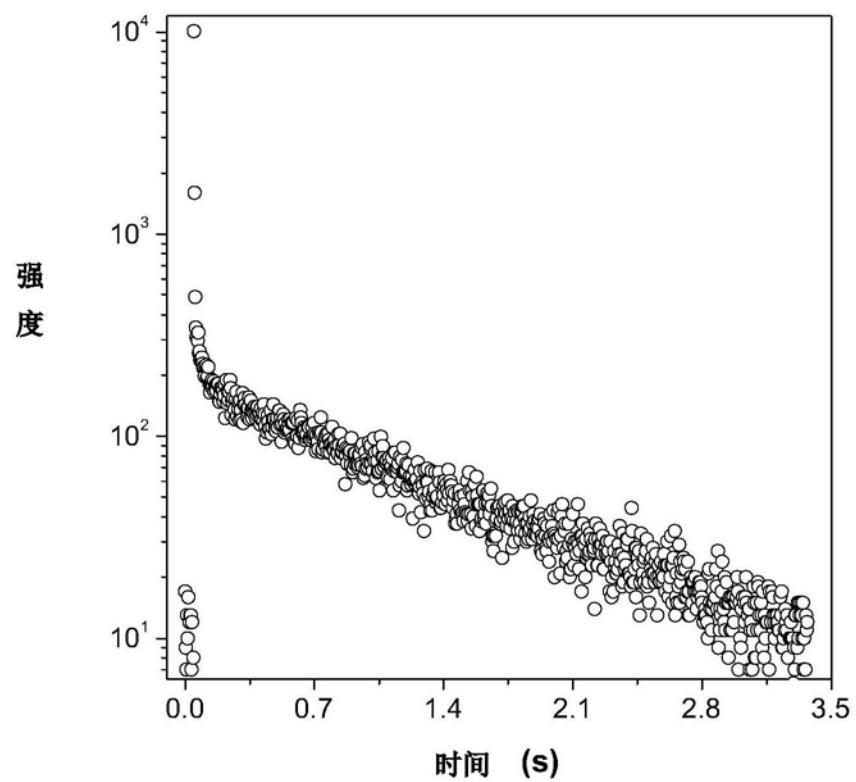


图6

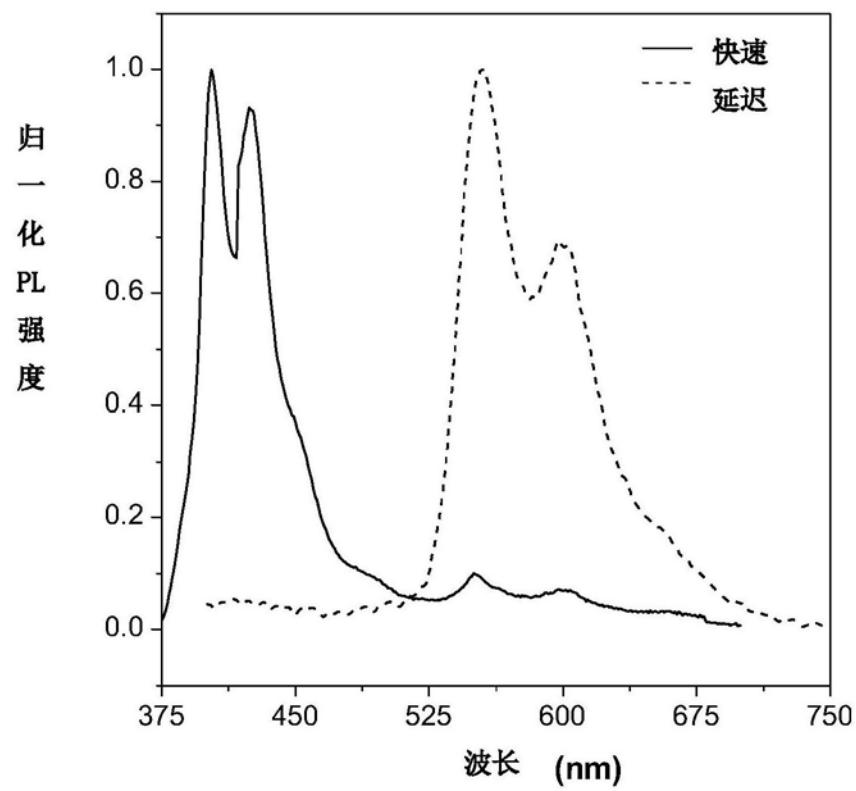


图7

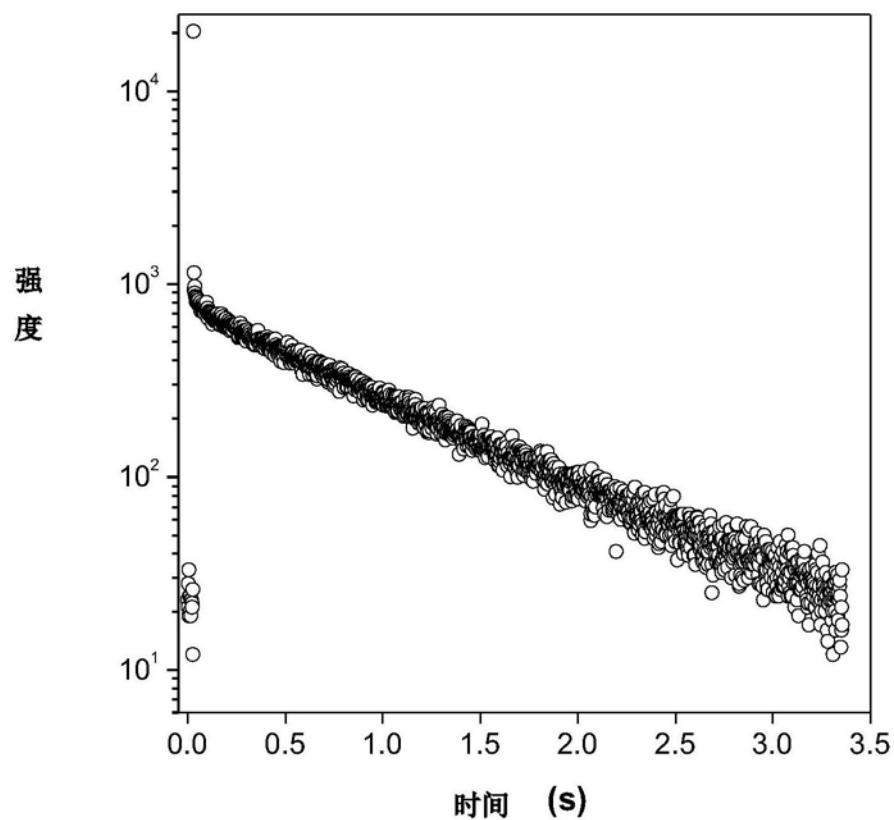


图8

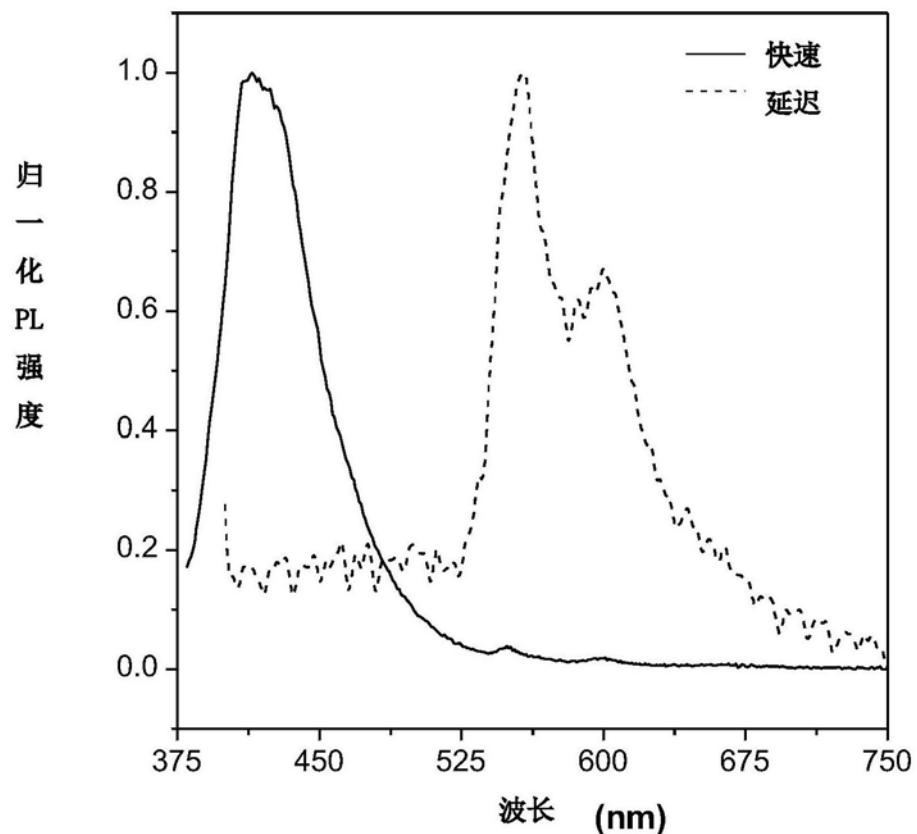


图9

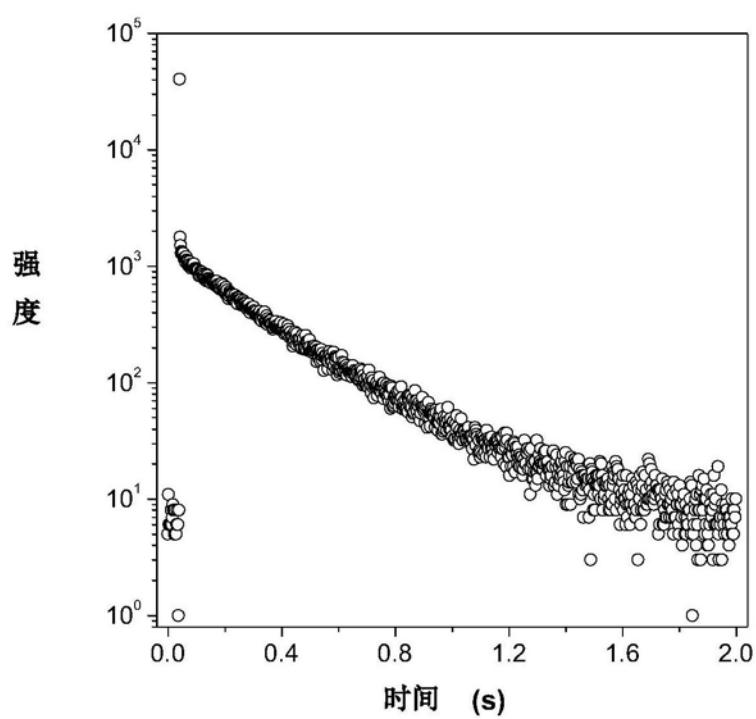


图10

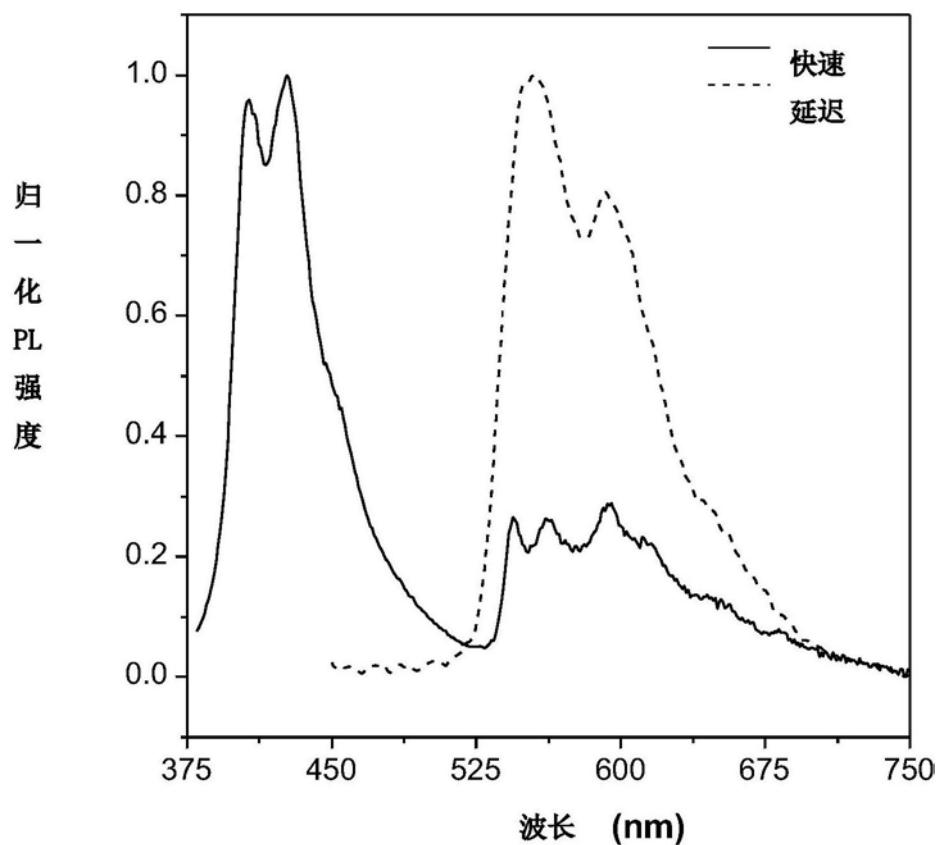


图11

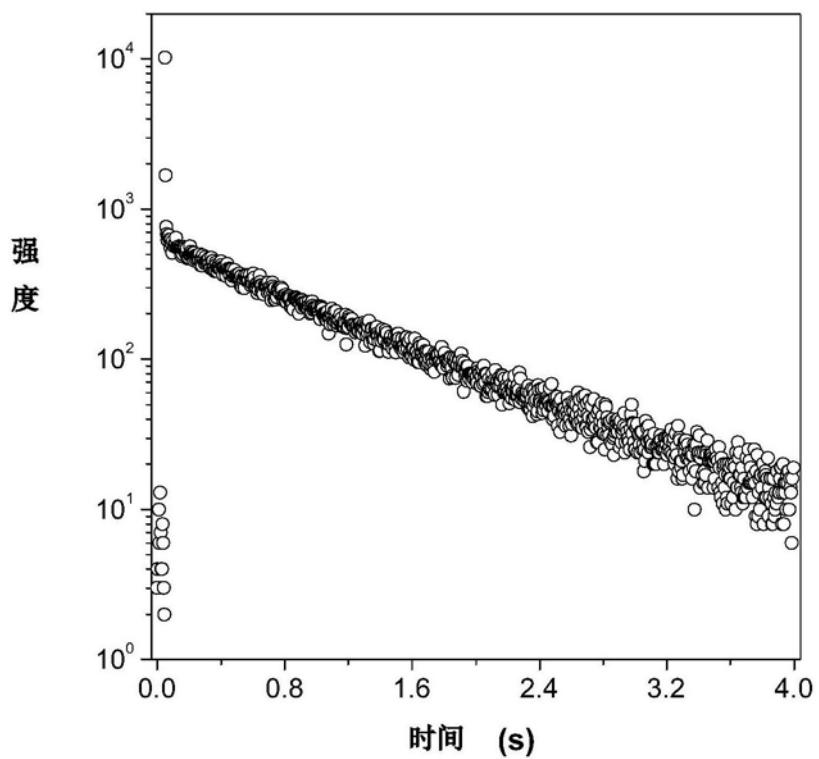


图12

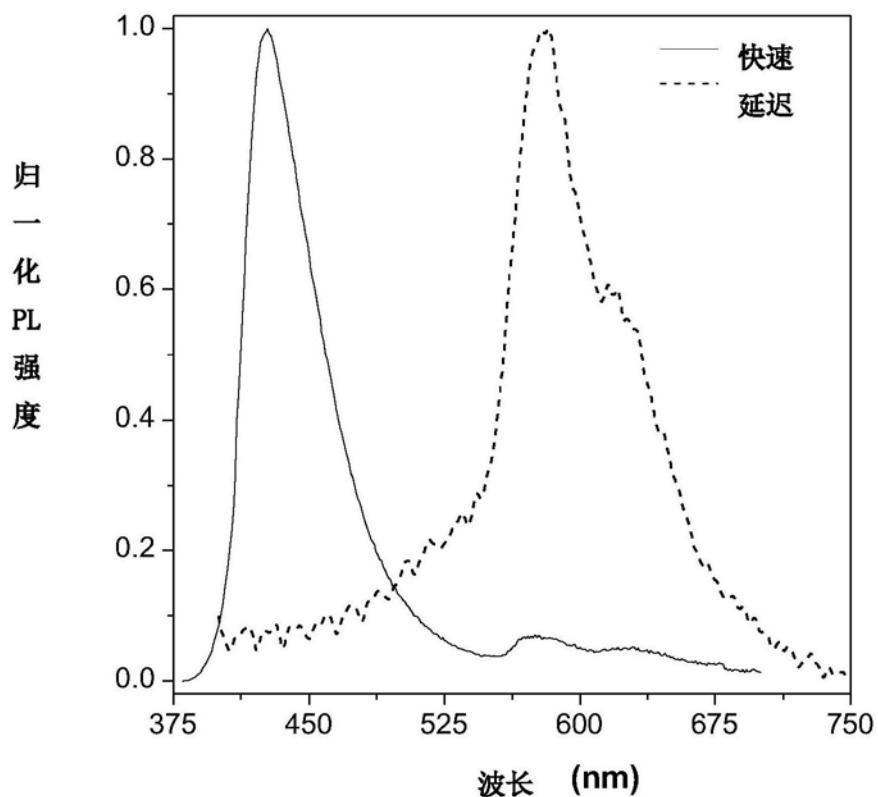


图13

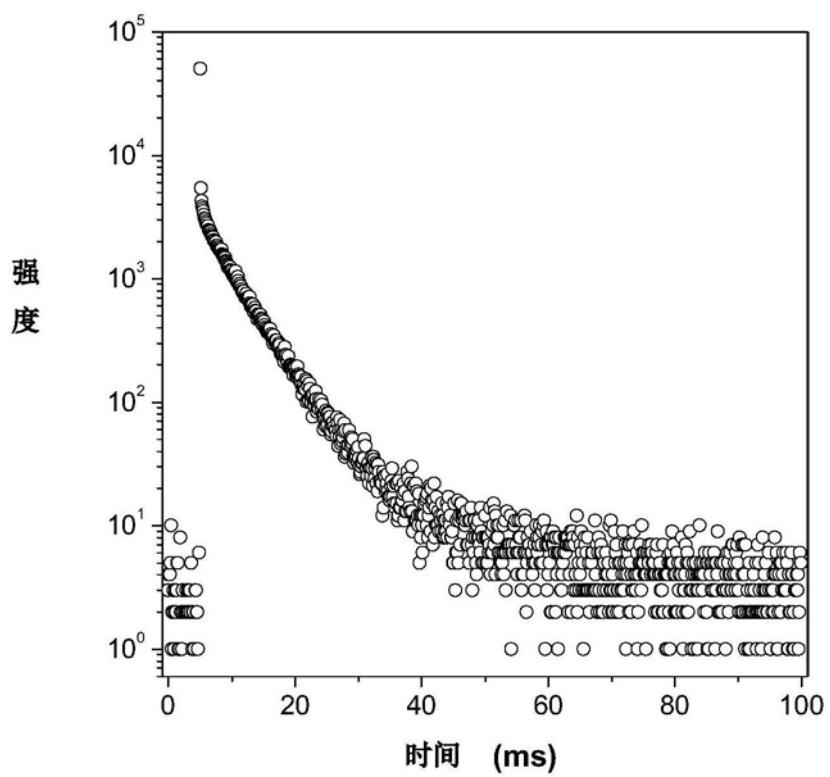


图14

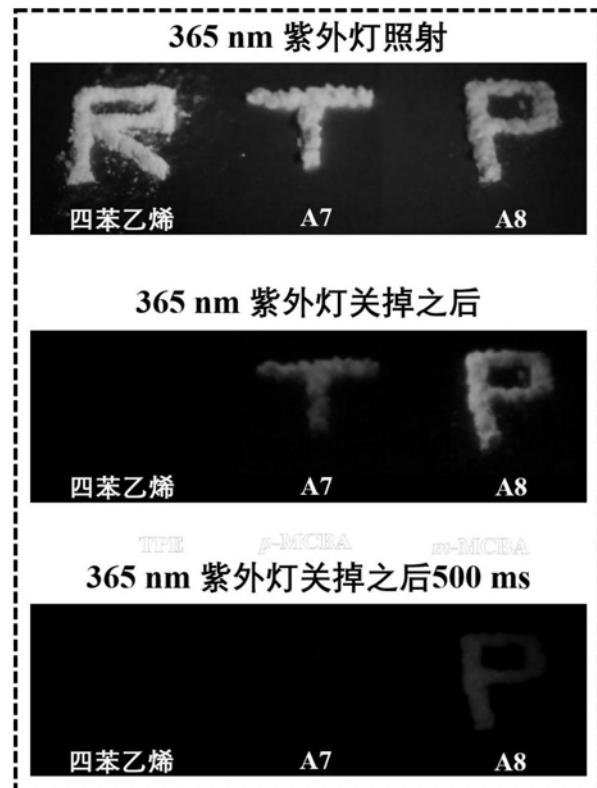


图15

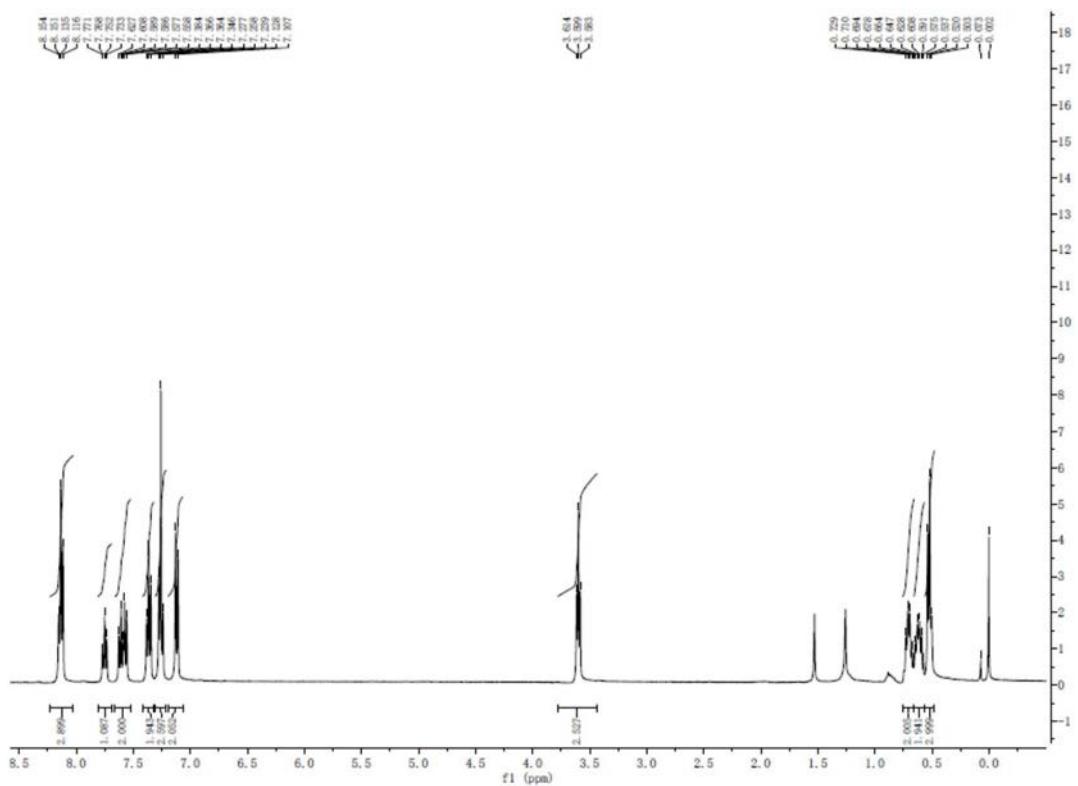


图16

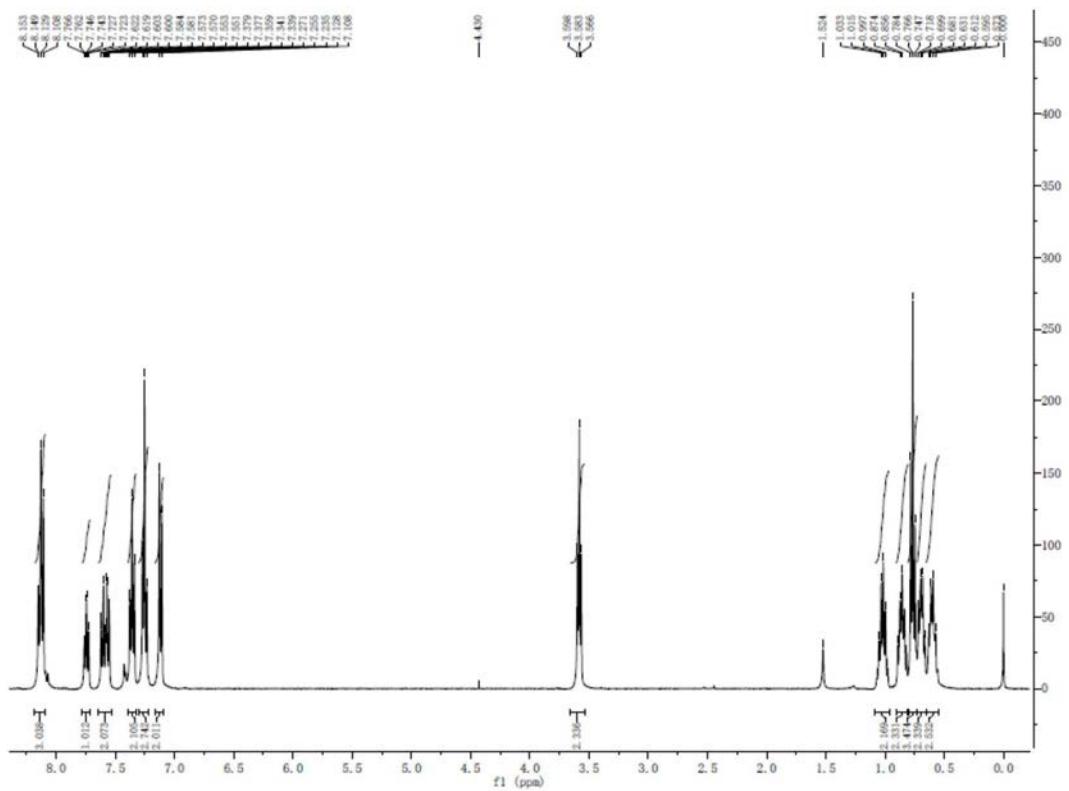


图17

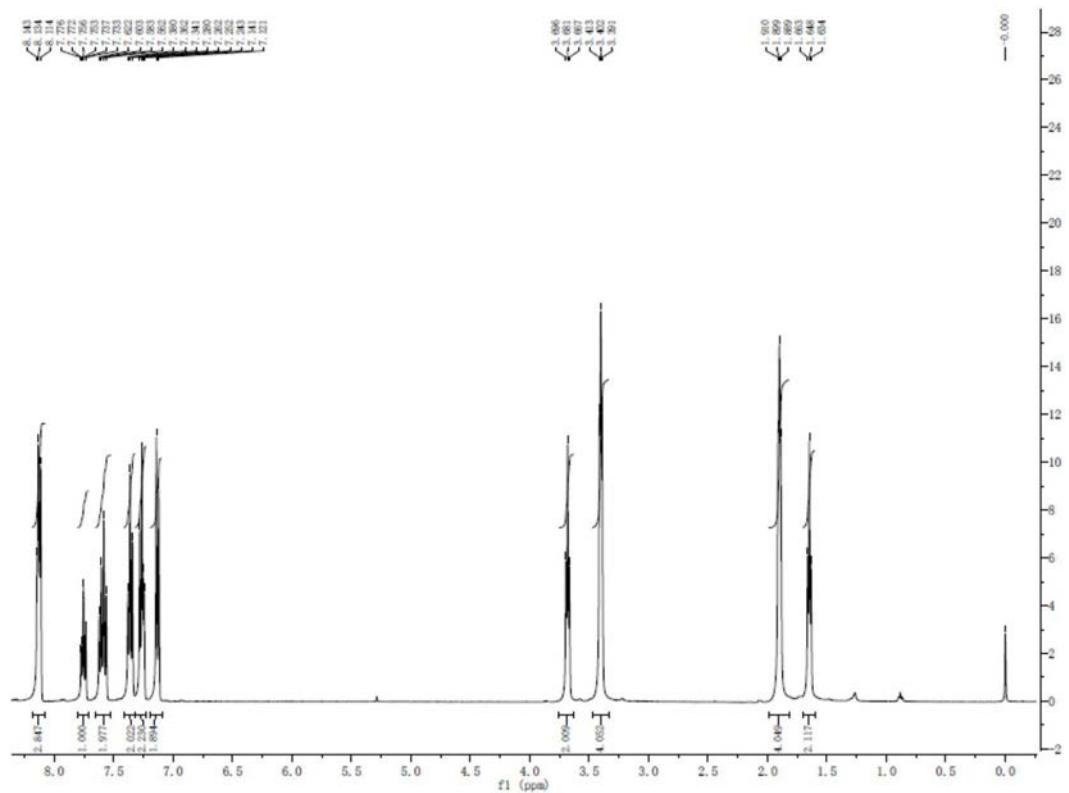


图18

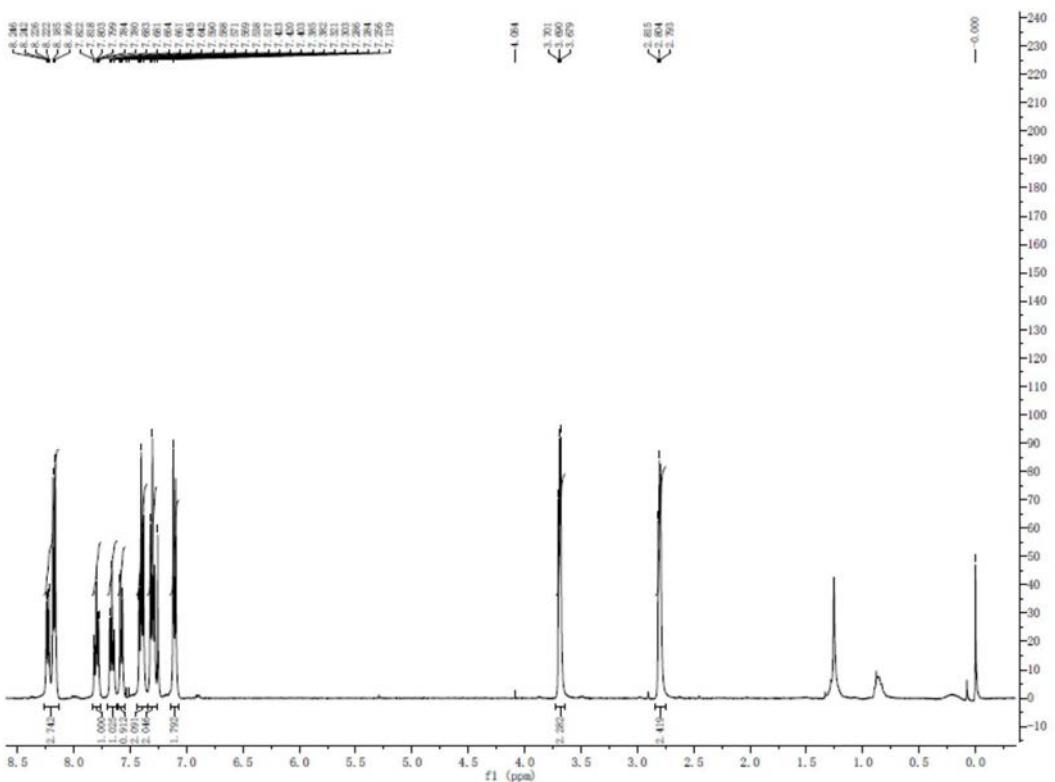


图19

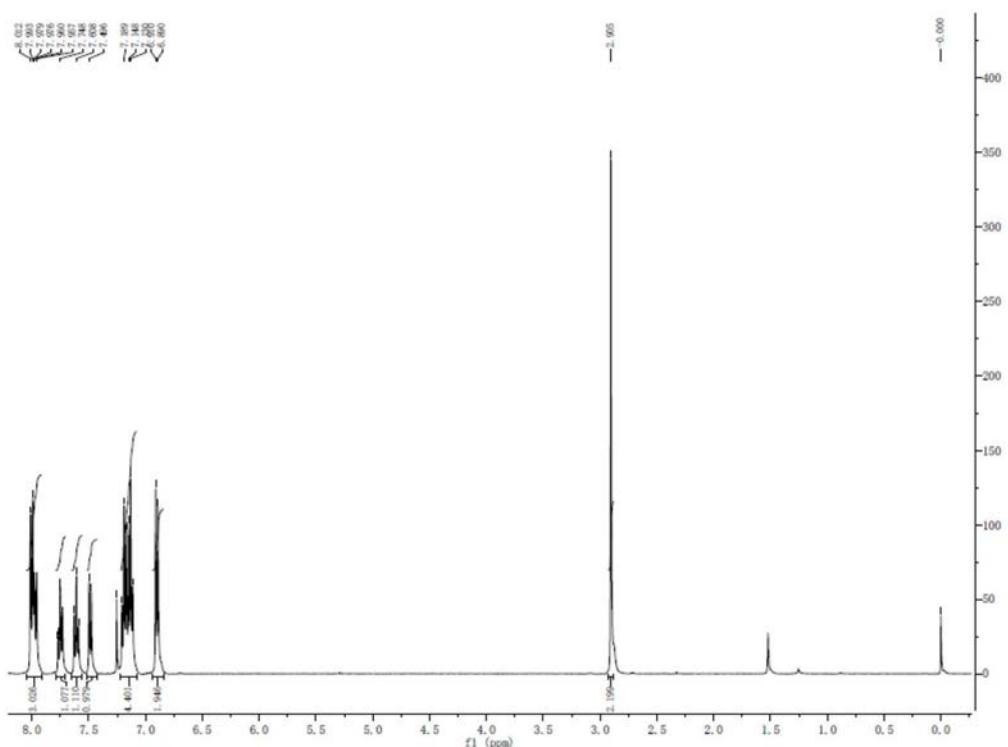


图20

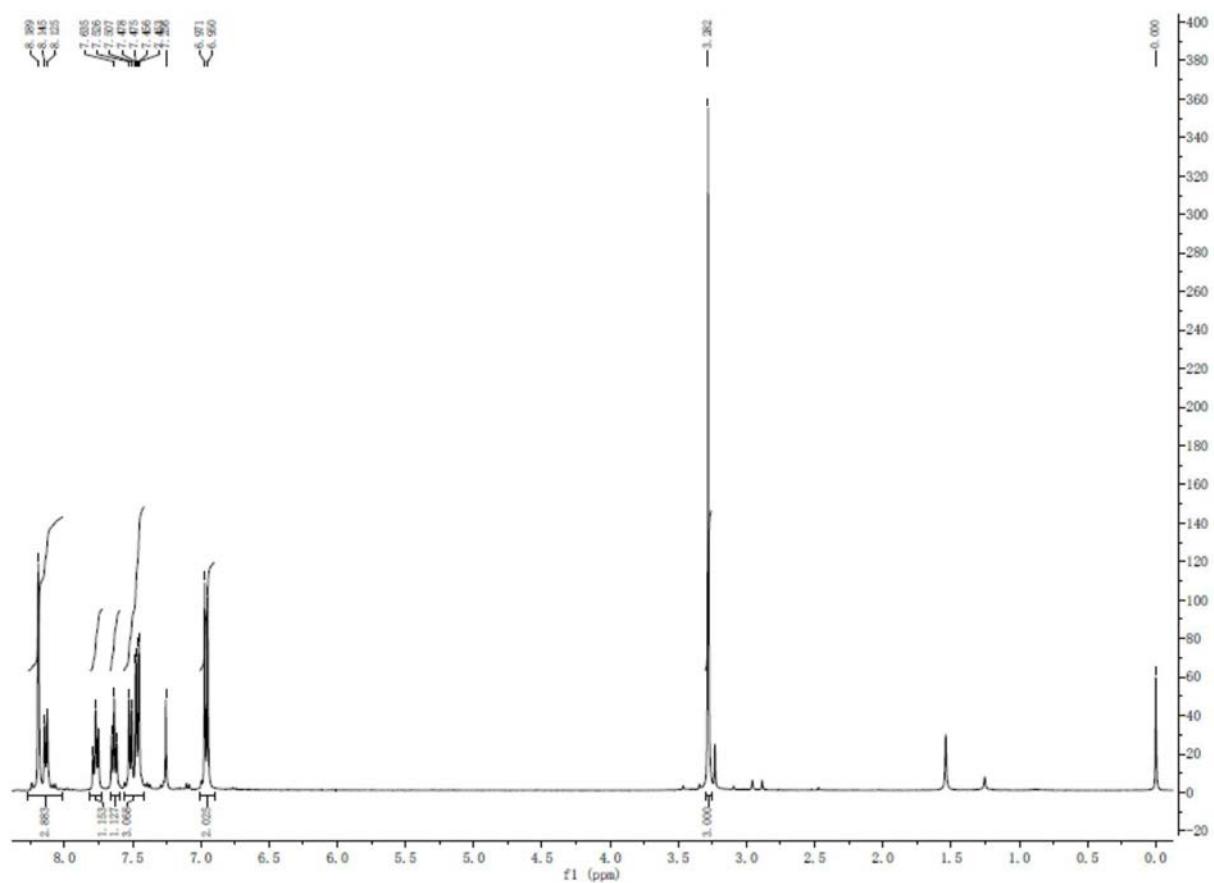


图21

专利名称(译)	具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN110408383A	公开(公告)日	2019-11-05
申请号	CN201810399103.8	申请日	2018-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	香港科技大学深圳研究院		
申请(专利权)人(译)	香港科技大学深圳研究院		
当前申请(专利权)人(译)	香港科技大学深圳研究院		
[标]发明人	唐本忠 熊玉 赵征 林荣业 王志明 赵伟军		
发明人	唐本忠 熊玉 赵征 林荣业 王志明 赵伟军		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D209/88		
CPC分类号	C07D209/86 C07D209/88 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033		
代理人(译)	郭伟刚 吴静		
外部链接	Espacenet	Sipo	

摘要(译)

本发明涉及一种具有扭曲给-受体结构的纯有机室温磷光材料及其制备方法和应用。本发明中通过简单地构建具有扭曲给-受体结构的π-共轭结构，获得了一种发光寿命长且发光效率较高的纯有机室温磷光材料；本发明的制备方法简单、原料价廉易得、反应步骤少、反应条件温和、产率较高、易于实现产业化；本发明的制备方法有利于在烷基侧链末端引入不同的功能基，促进纯有机室温磷光材料在有机电致发光器件、化学传感、生物成像和数据加密与防伪标记等方面的应用。

