



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111088036 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201911370407.2

(22)申请日 2019.12.26

(71)申请人 深圳智材有机光电有限公司

地址 518000 广东省深圳市龙华区观湖街道松元厦社区虎地排117号锦绣大地7号楼406

(72)发明人 朱鹏祥 杨楚罗 朱敏荣

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 5/02(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

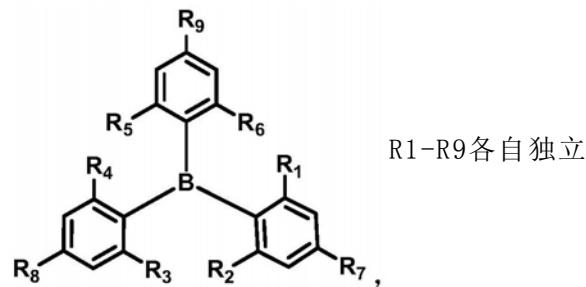
权利要求书8页 说明书22页

(54)发明名称

一种荧光材料、制备方法及应用

(57)摘要

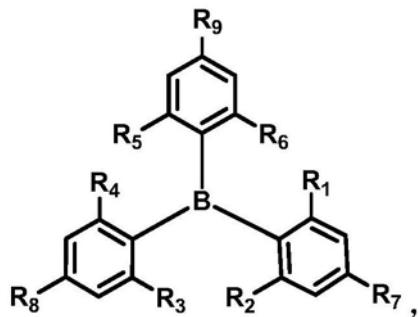
本发明公开了一种荧光材料、制备方法及应用,其中,荧光材料的结构通式如下:



地选自H原子、氘原子、给电子基团或吸电子基团中的一种,所述R1-R9至少有一个是给电子基团。

本发明提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A⁺(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与给电子基团相连,可以增加空间位阻,赋予材料热活化延迟荧光特征,实现100%的内量子效率。将这些材料用于有机电致发光器件中时,其效率可与磷光材料相媲美,且避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属的问题。

1. 一种荧光材料,其特征在于,分子结构通式如下:

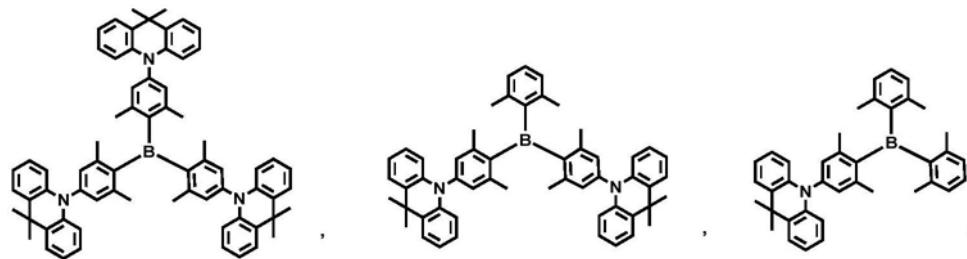


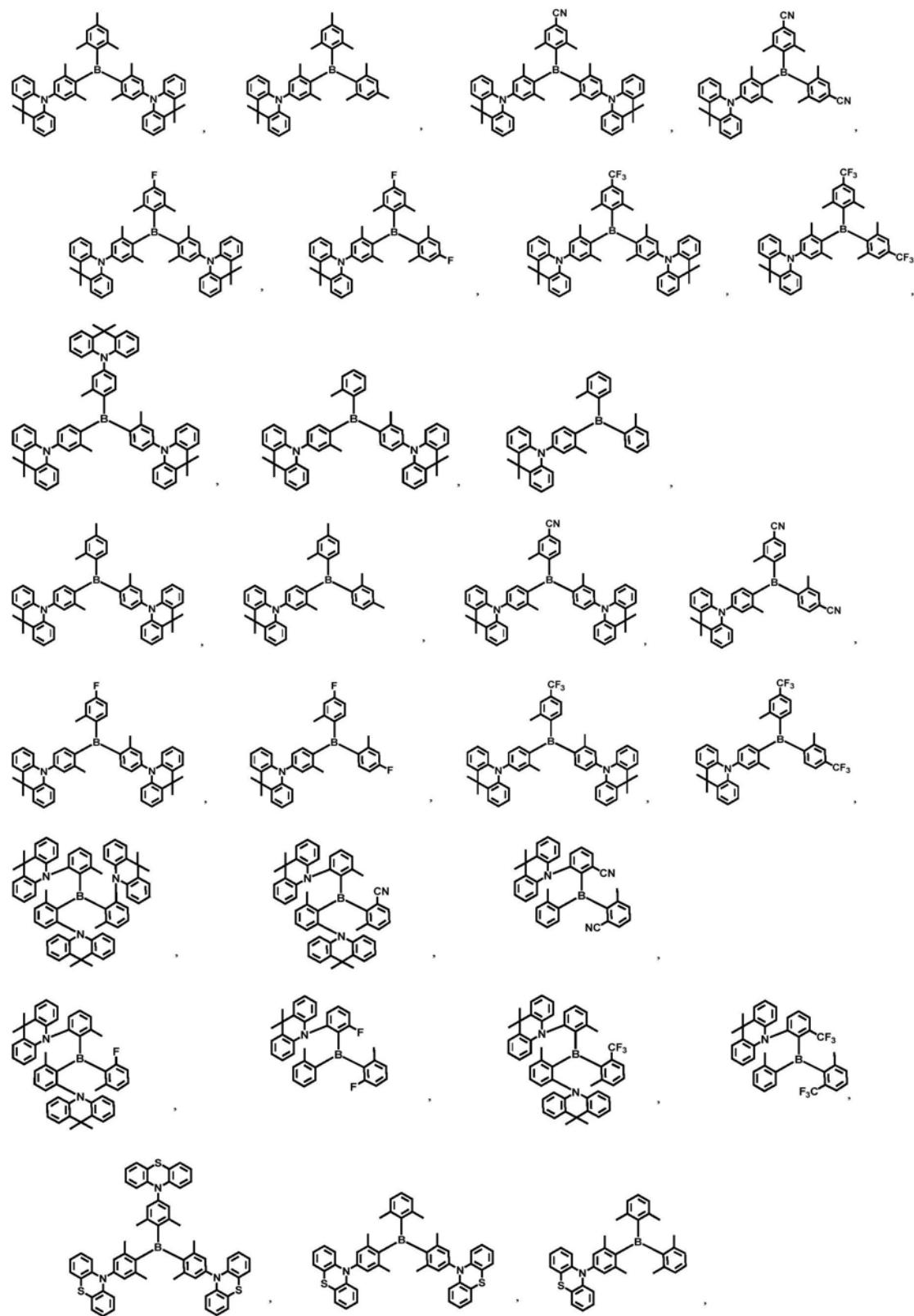
其中,R1-R9各自独立地选自H原子、氘原子、给电子基团或吸电子基团中的一种,所述R1-R9至少有一个是给电子基团。

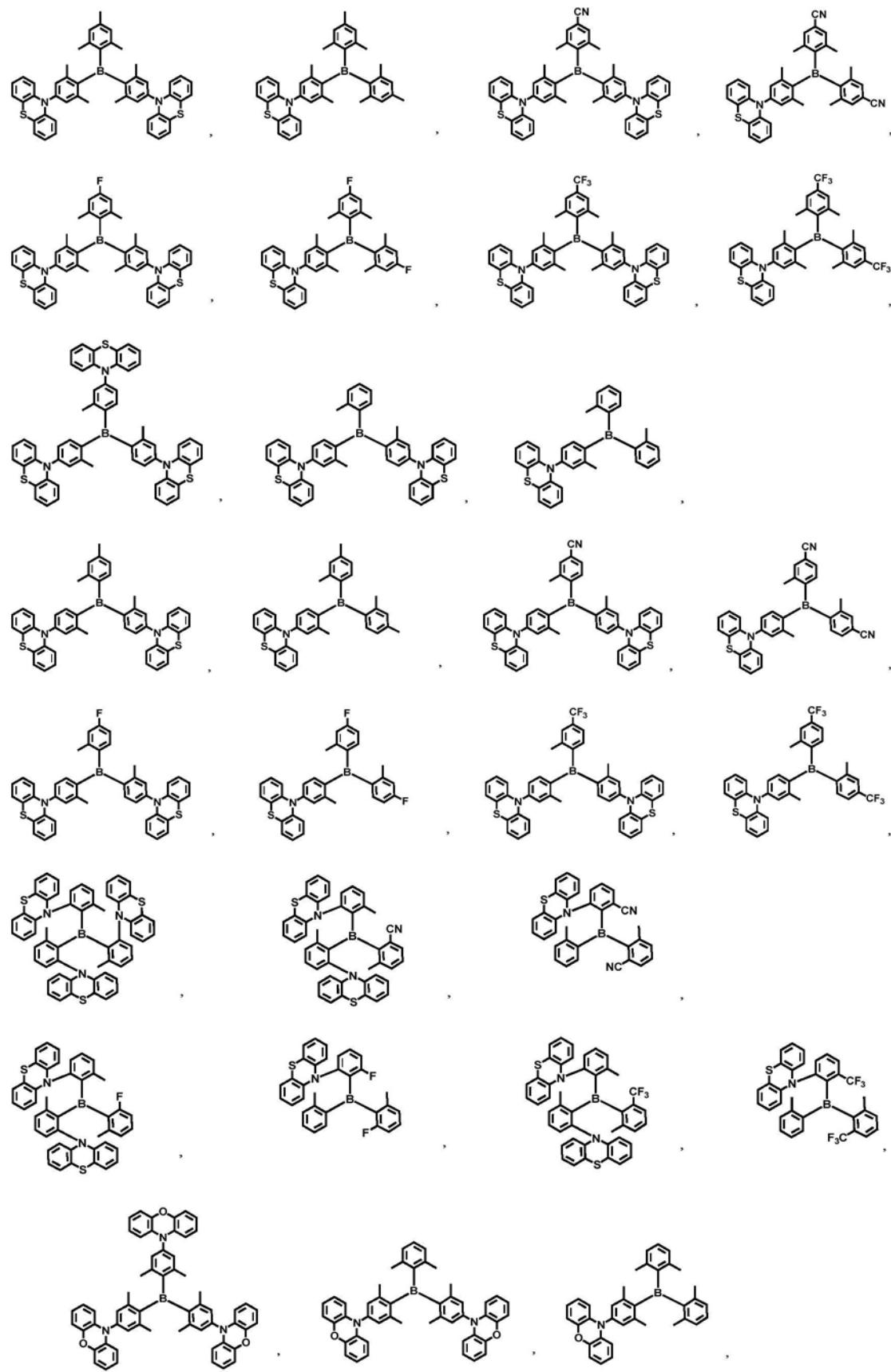
2. 根据权利要求1所述的荧光材料,其特征在于,所述给电子基团为取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶基团、取代或未取代的10H-吩噻嗪基团、取代或未取代的10H-吩恶嗪基团、取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶基团、取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]基团和取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]基团中的一种或两种或三种。

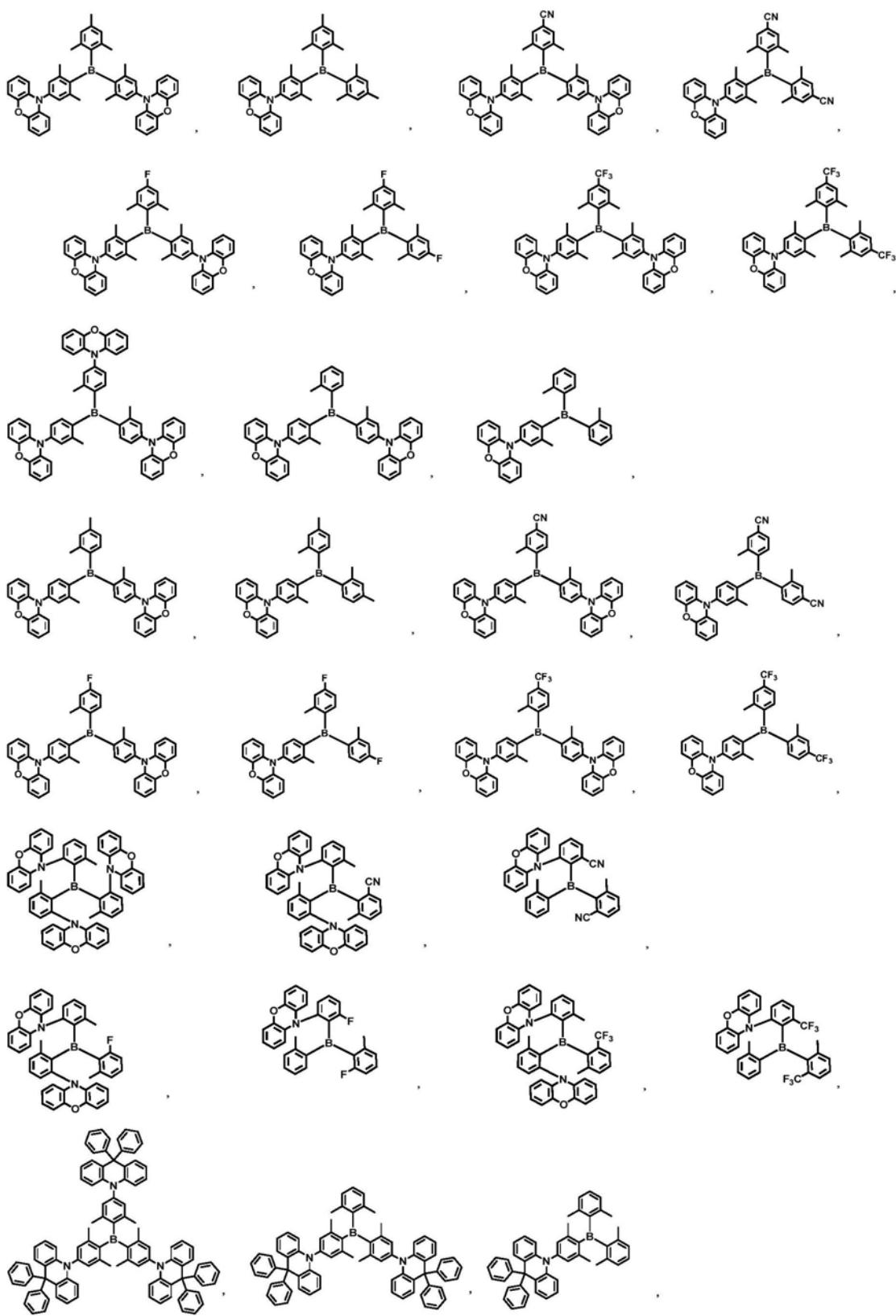
3. 根据权利要求1所述的荧光材料,其特征在于,所述吸电子基团为-F、-CF₃或-CN。

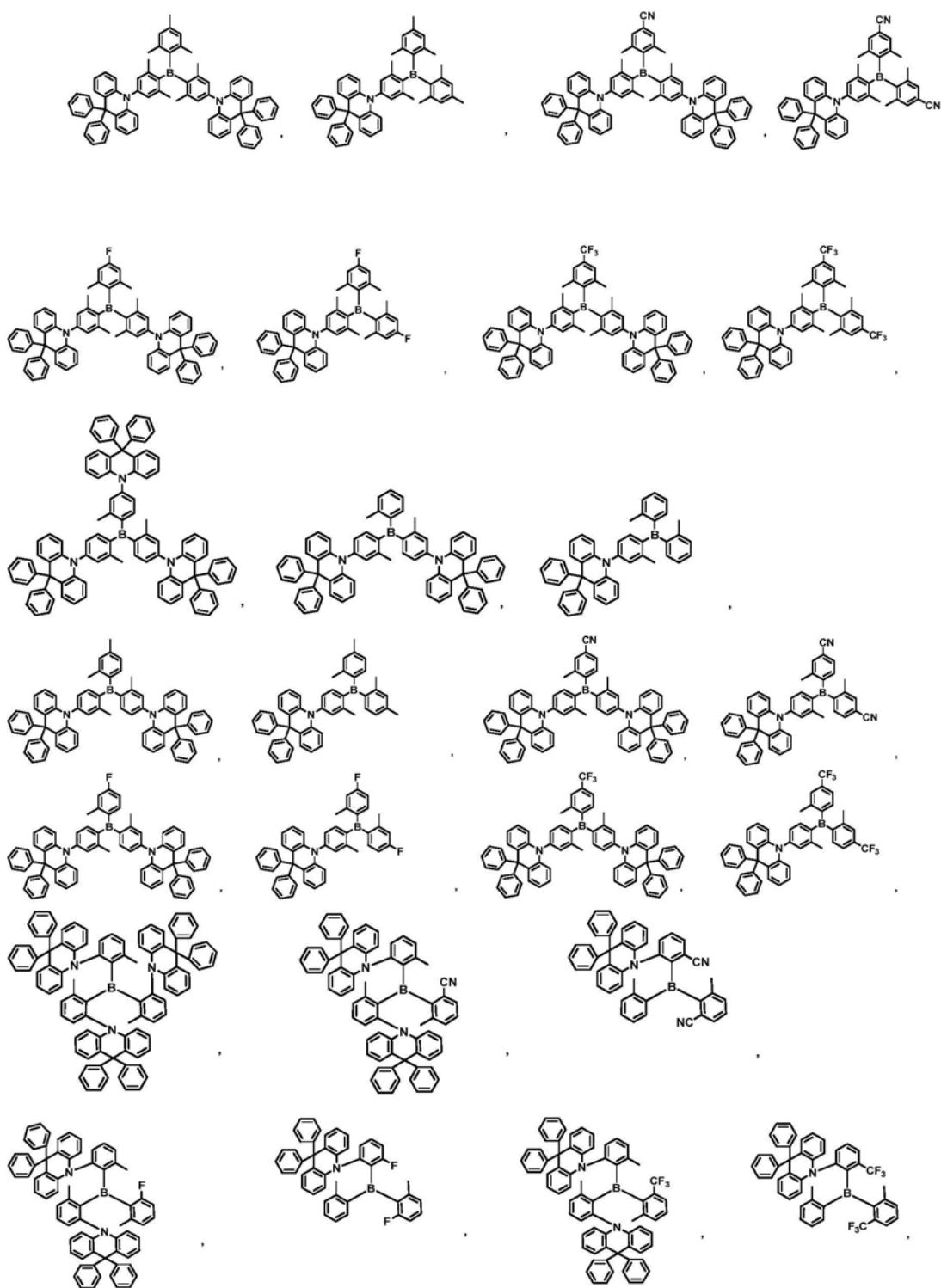
4. 根据权利要求1所述的荧光材料,其特征在于,分子结构为如下任意一种:

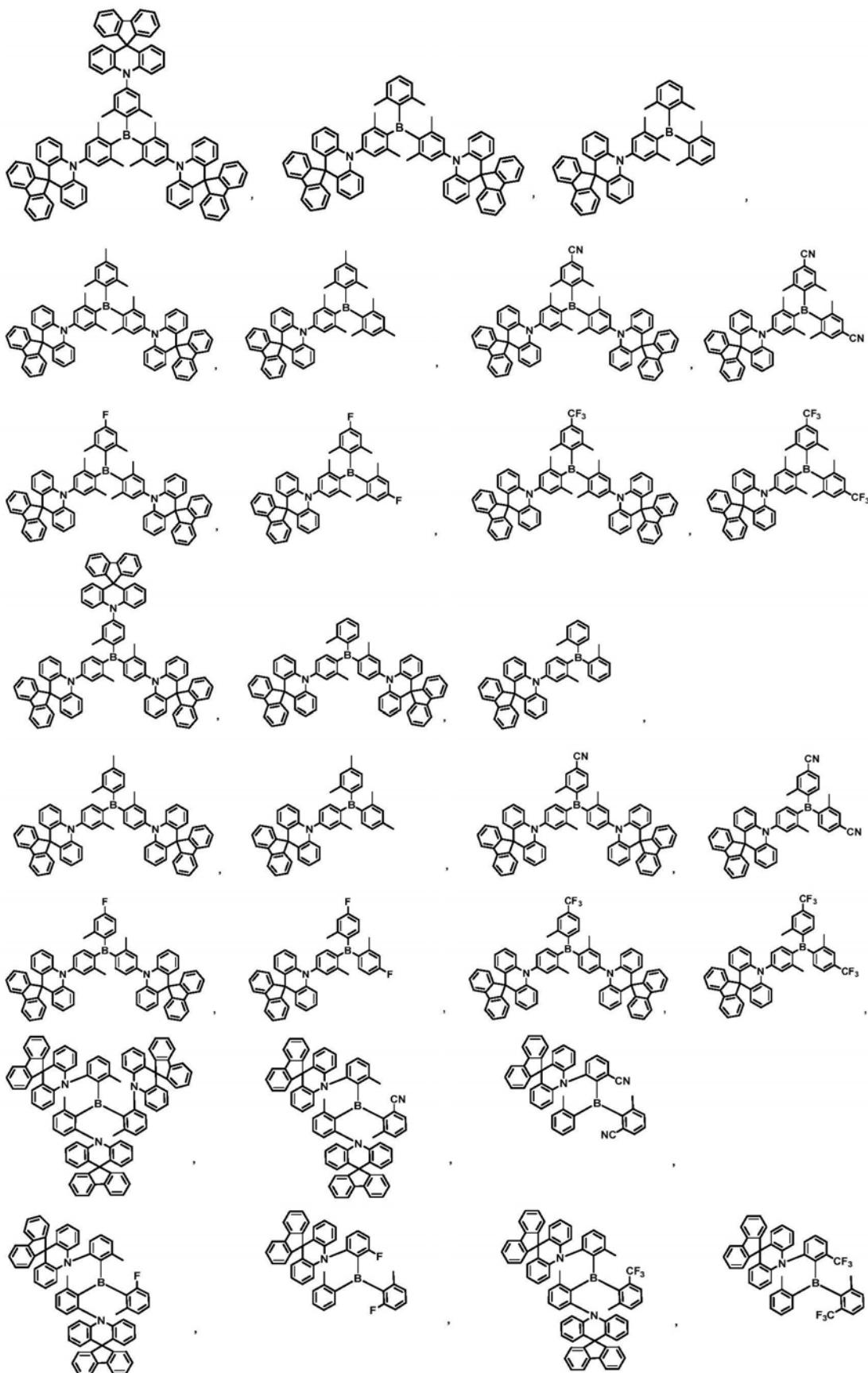


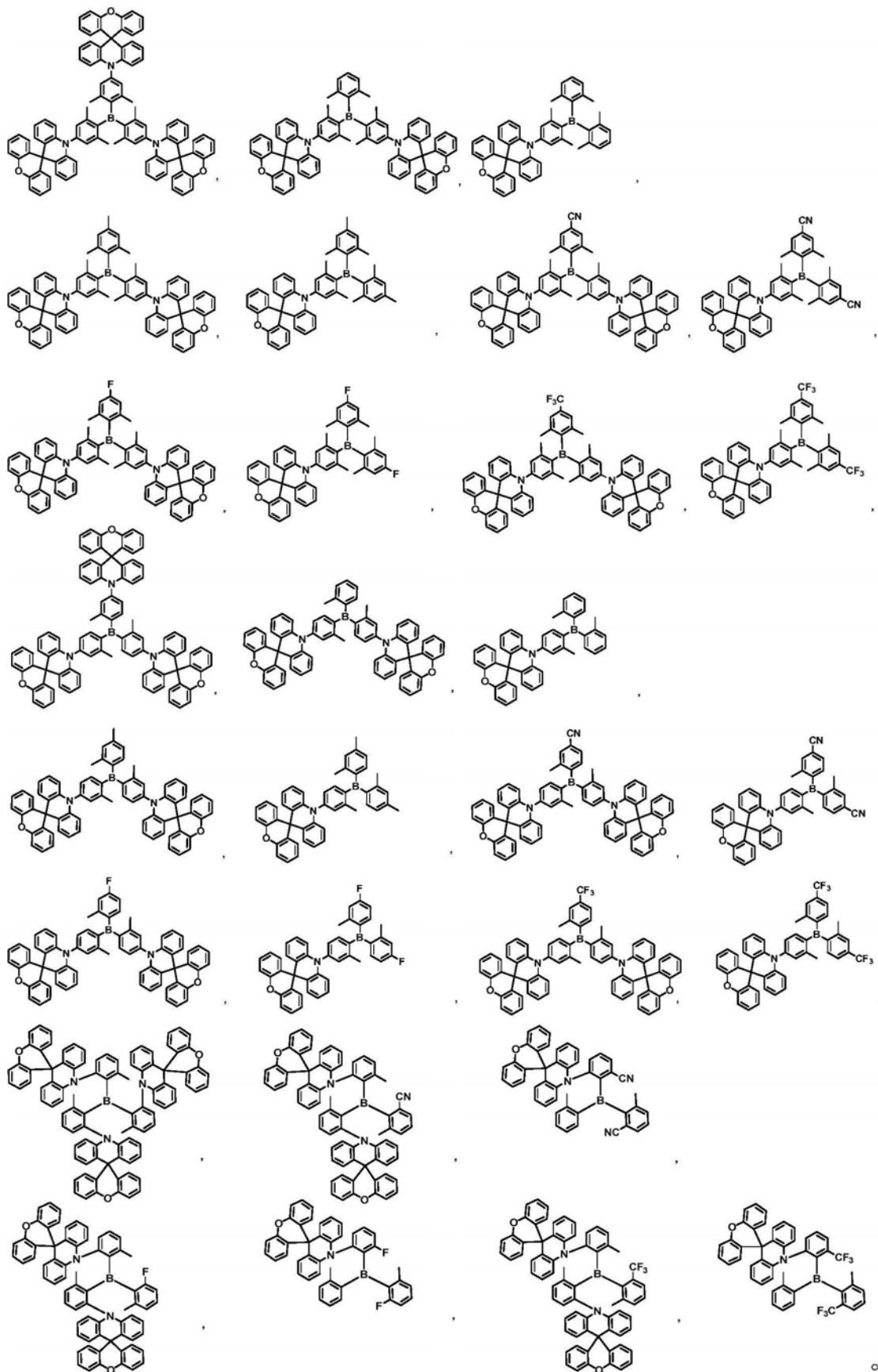






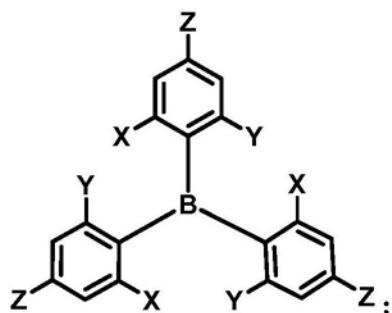






5. 一种如权利要求4任一所述的荧光材料的制备方法,其特征在于,包括:

步骤A、制备三苯基硼中间体B:

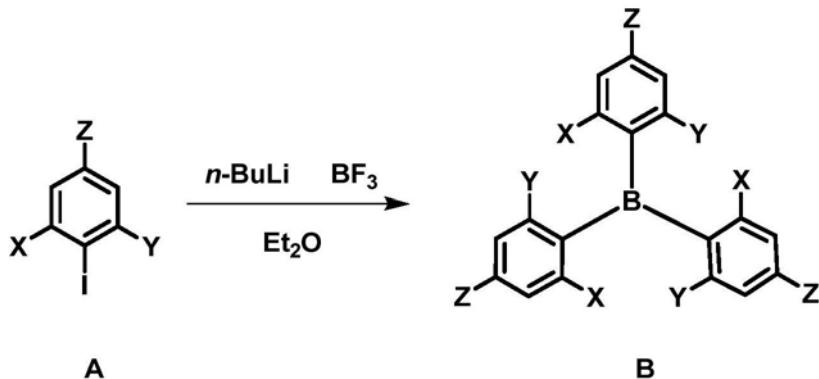


其中,X、Y和Z不同时为H,并

且至少包含一个Br或I;

步骤B、在无水无氧条件下,将所述中间体B、化合物C、叔丁醇钠、醋酸钯催化剂和四氟硼酸盐三叔丁基膦分散于有机溶剂中反应,得到所述荧光材料;其中所述化合物C选自如下化合物中的一种或两种或三种:取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-吩噻嗪、取代或未取代的10H-吩恶嗪、取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]、取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]。

6. 根据权利要求5所述的荧光材料的制备方法,其特征在于,所述中间体B的合成路线如下:



合成步骤为:在氩气保护氛围下,将化合物A分散在乙醚有机溶剂中,依次加入正丁基锂溶液和三氟化硼乙醚溶液,室温下搅拌过夜,分离得到所述中间体B。

7. 根据权利要求5所述的荧光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,所述有机溶剂为甲苯。

8. 一种如权利要求1-4任一所述的荧光材料的应用,其特征在于,将所述荧光材料应用于荧光成像、生物传感器以及电致发光显示器中。

9. 根据权利要求8所述的荧光材料的应用,其特征在于,应用于所述电致发光显示器中时,所述电致发光显示器包括发光层,所述发光层由掺入主体材料的荧光材料组成,或者所述发光层由荧光材料组成。

10. 根据权利要求9所述的荧光材料的应用,其特征在于,所述主体材料为苯基膦氧类衍生物。

一种荧光材料、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光材料领域,尤其涉及一种荧光材料、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)具有主动发光、快速响应、柔性显示、视角宽、能耗低等諸多优势。随着研究的深入和制备技术的成熟,特别是生产成本的降低,OLED在平板显示、固态照明等方面展现了极大的应用前景。

[0003] 光电转换效率是评估OLED的重要参数,自有机发光二极管问世以来,为提高有机发光二极管的发光效率,各种基于荧光、磷光的发光材料体系被开发出来。基于荧光材料的OLED具有稳定性高的特点,但受限于量子统计学定律,在电激发作用下,产生的单重激发态激子和三重激发态激子的比例为1:3,因此荧光材料的内发光量子效率被限制在25%。磷光材料由于具有重原子的自旋轨道耦合作用,可利用三重激发态激子,其理论内发光量子效率为100%,但基于磷光的OLED具有明显的效率滚降效应,即发光效率随电流或电压的增大而明显降低,这对高亮度的应用不利,而且磷光材料通常要使用重金属铱、铂等,增加了成本。

[0004] 为了克服这两种材料的缺点,Adachi等提出了利用三重激发态激子反向隙间蹿跃的热活化延迟荧光材料。这样可利用不含有重金属原子的有机化合物实现可与磷光OLED相当的高效率。但热活化延迟荧光材料在OLED中用作发光层时,通常需要掺杂在主体材料中避免浓度导致的激子猝灭,这在一定程度上增加了成本。因此,基于此类材料的OLED器件还有待研究和发展,包括器件寿命等诸多问题都有待提高。

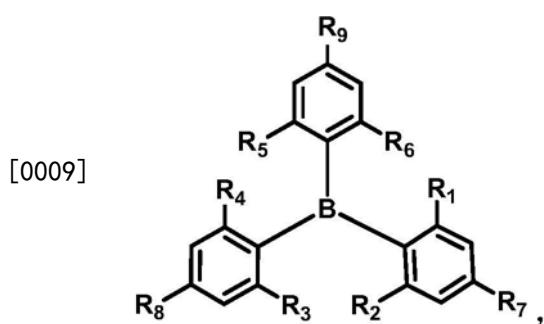
[0005] 基于以上背景,现有技术,尤其在材料方面的解决方案还有待改进和发展。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种荧光材料、制备方法及应用,旨在解决现有的发光材料的发光效率不高的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下:

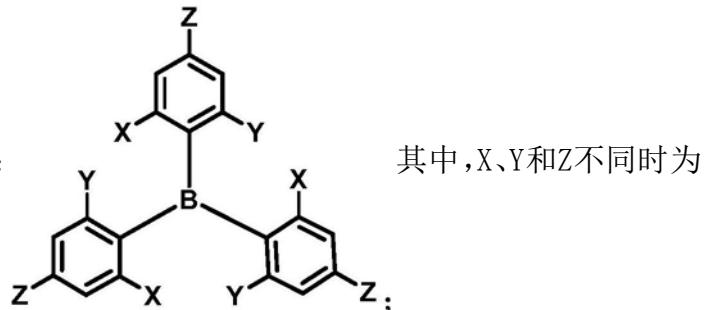
[0008] 一种荧光材料,分子结构通式如下:



[0010] 其中,R1-R9各自独立地选自H原子、氘原子、给电子基团或吸电子基团中的一种,所述R1-R9至少有一个是给电子基团。

[0011] 一种如上所述的荧光材料的制备方法,包括:

[0012] 步骤A、制备三苯基硼中间体B:



其中,X、Y和Z不同时为

H,并且至少包含一个Br或I;

[0013] 步骤B、在无水无氧条件下,将所述中间体B、化合物C、叔丁醇钠、醋酸钯催化剂和三叔丁基膦四氟硼酸盐分散于有机溶剂中反应,得到所述荧光材料;其中所述化合物C选自如下化合物中的一种或两种或三种:取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-吩噻嗪、取代或未取代的10H-吩恶嗪、取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]和取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]中的一种。

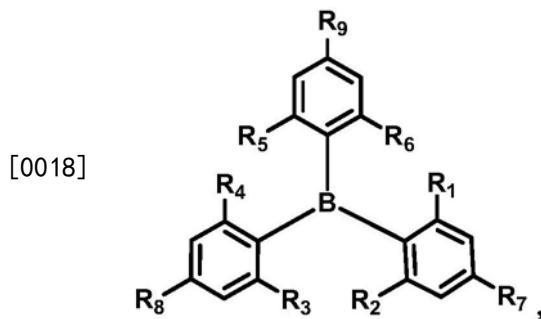
[0014] 一种如上所述的荧光材料的应用,将所述荧光材料应用于荧光成像、生物传感器以及电致发光显示器中。

[0015] 有益效果:本发明提供的荧光材料,具有扭曲的D (Donor) -A (Acceptor) 结构,硼原子通过苯环与给电子基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

具体实施方式

[0016] 本发明提供了一种荧光材料、制备方法及应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0017] 本发明实施例提供一种荧光材料,其中,分子结构通式如下:



[0018] 其中,R1-R9各自独立地选自H原子、氘原子、给电子基团或吸电子基团中的一种,所述R1-R9至少有一个是给电子基团。

[0020] 现有的荧光材料受限于量子统计学定律,发光量子效率被限制在25%;而磷光材料一般需要使用贵金属原子,经济型较差。为了克服这两种材料的缺点,本实施例提供了一种利用三重激发态激子反向隙间蹿跃的热活化延迟荧光,含有具有吸电子作用的硼原子,

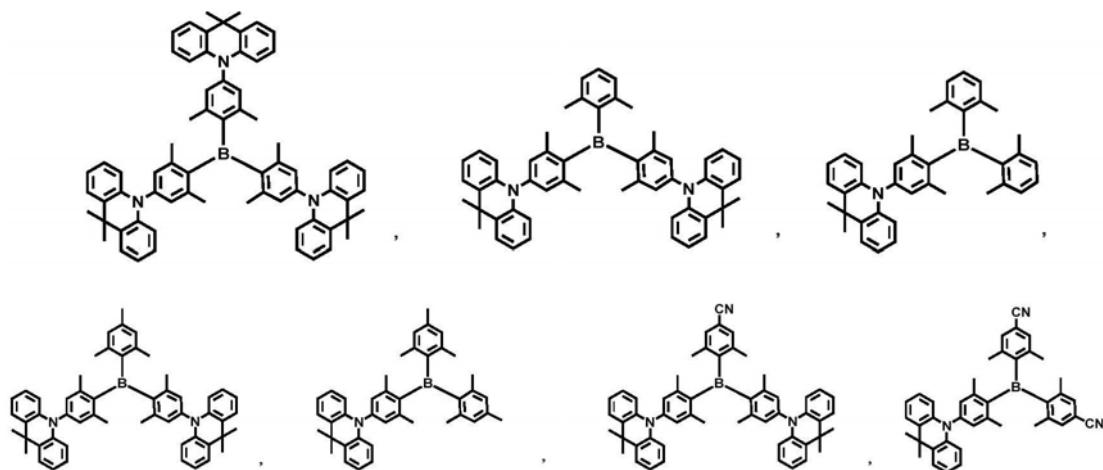
通过苯环与给电子基团(D)和吸电子基团(A)相连,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,通过高度扭曲的D-A结构来分离分子前线轨道,以实现较小的单重态和三重态的能级差(ΔE_{ST}),当 ΔE_{ST} 足够小时,该化合物的三重态激子可以通过反向隙间蹿跃转换为单重态激子,使得本材料具有热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率。将本实施例的材料用作掺杂型有机电致发光器件发光层中的发光客体时,其效率与普通荧光材料相比获得了飞跃性的提高,可与磷光相媲美,且避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物的问题,提供了一种制造成本低、效率高的发光器件解决方案。

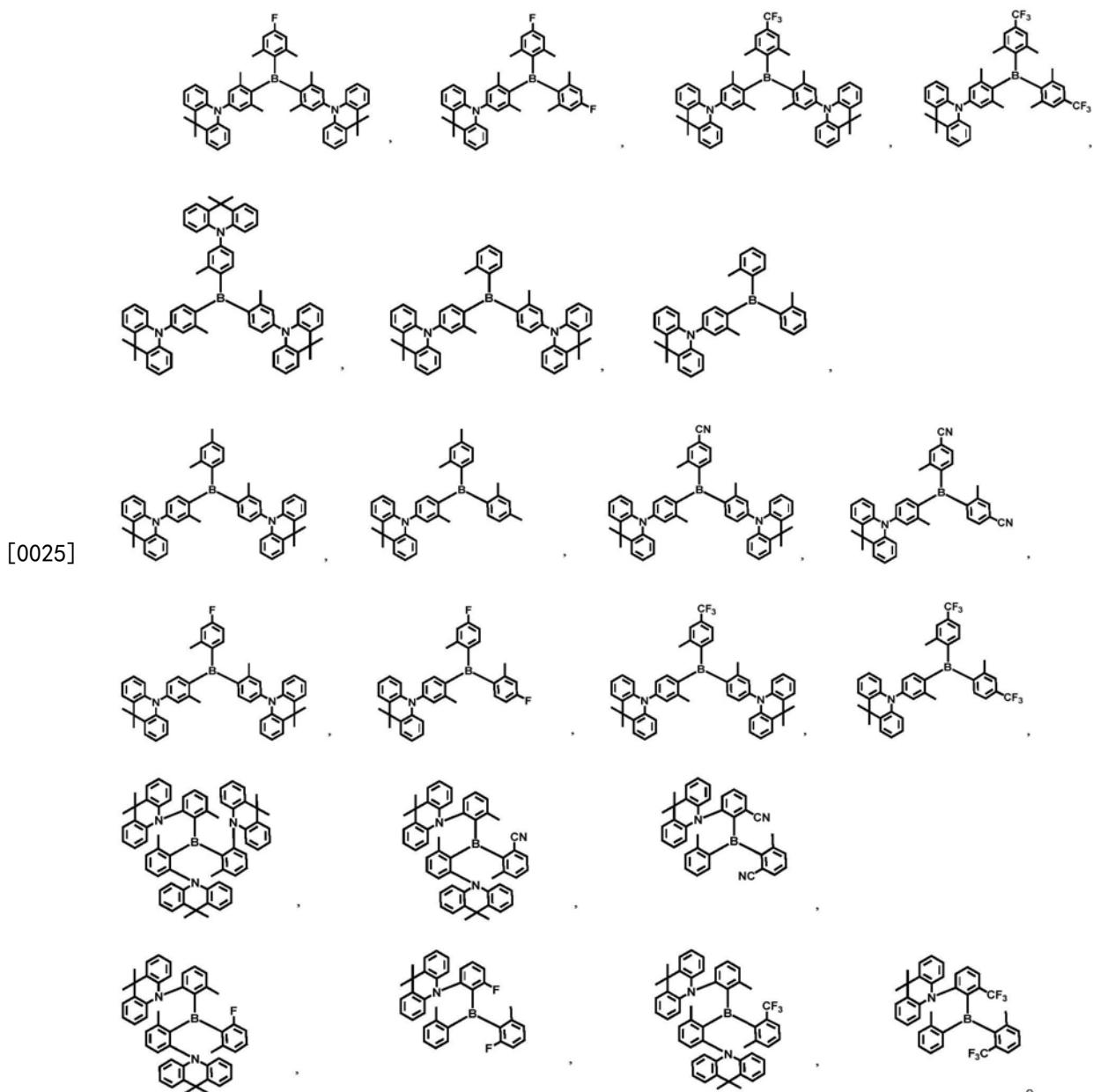
[0021] 在一种实施方式中,所述吸电子基团为-F、-CF₃或-CN。

[0022] 在一种实施方式中,所述给电子基团为取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶基团。本实施例提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

[0023] 在一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧光材料分子结构可以为如下任意一种:

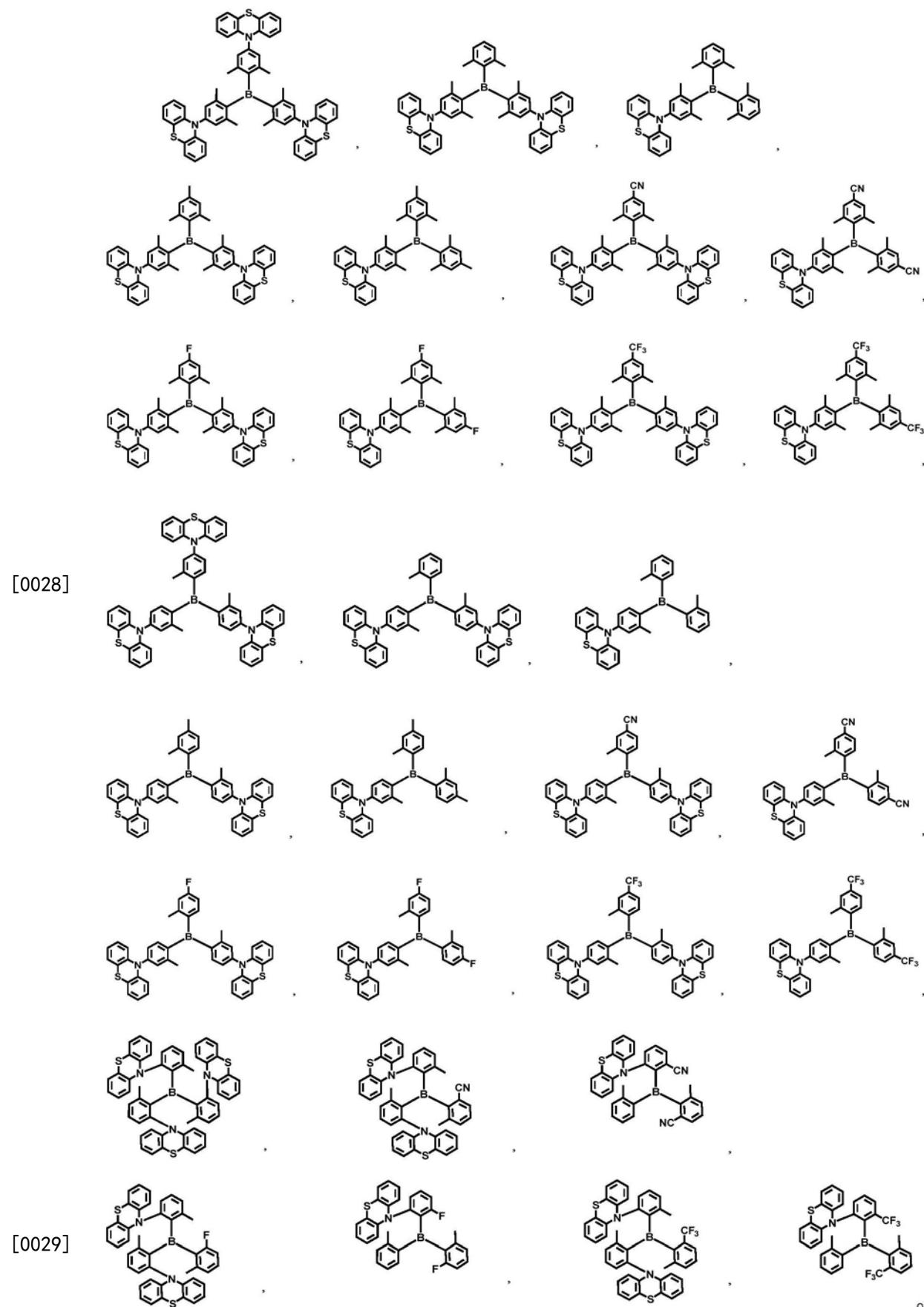
[0024]





[0026] 在另一种实施方式中,所述给电子基团为取代或未取代的10H-吩噻嗪基团。本实施例提供的荧光材料,具有扭曲的D (Donor)-A (Acceptor) 结构,硼原子通过苯环与取代或未取代的10H-吩噻嗪基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

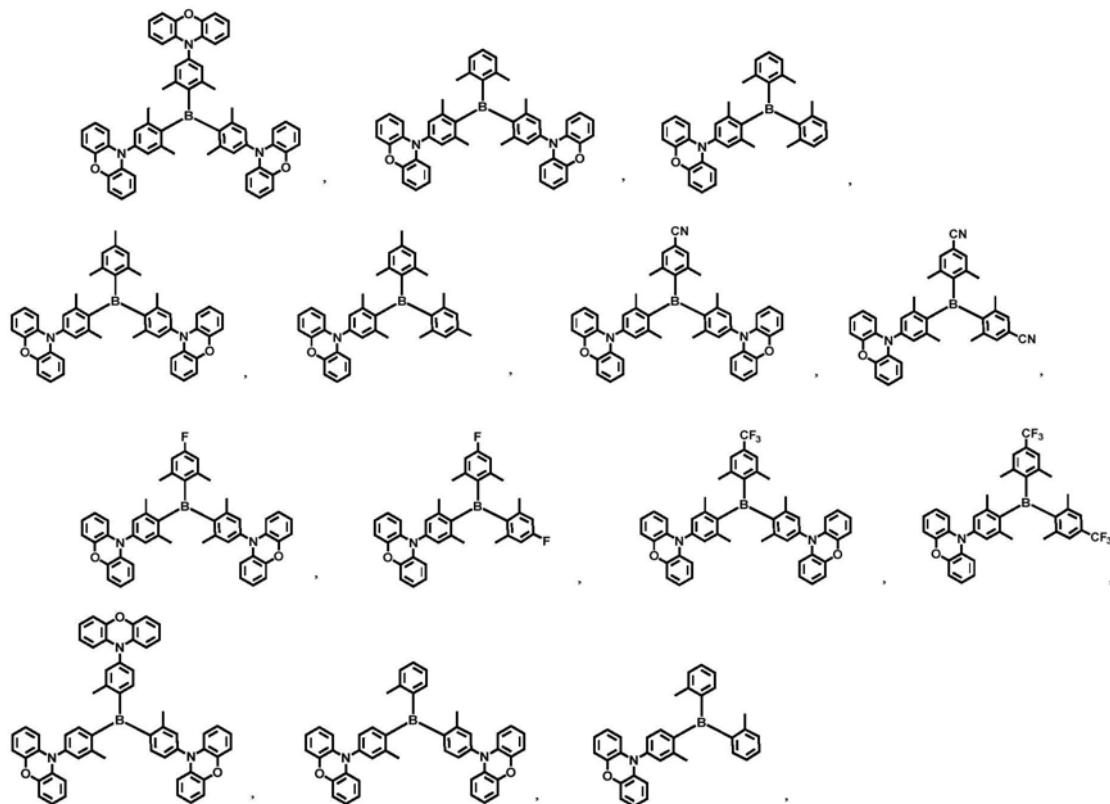
[0027] 在另一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧光材料分子结构可以为如下任意一种:

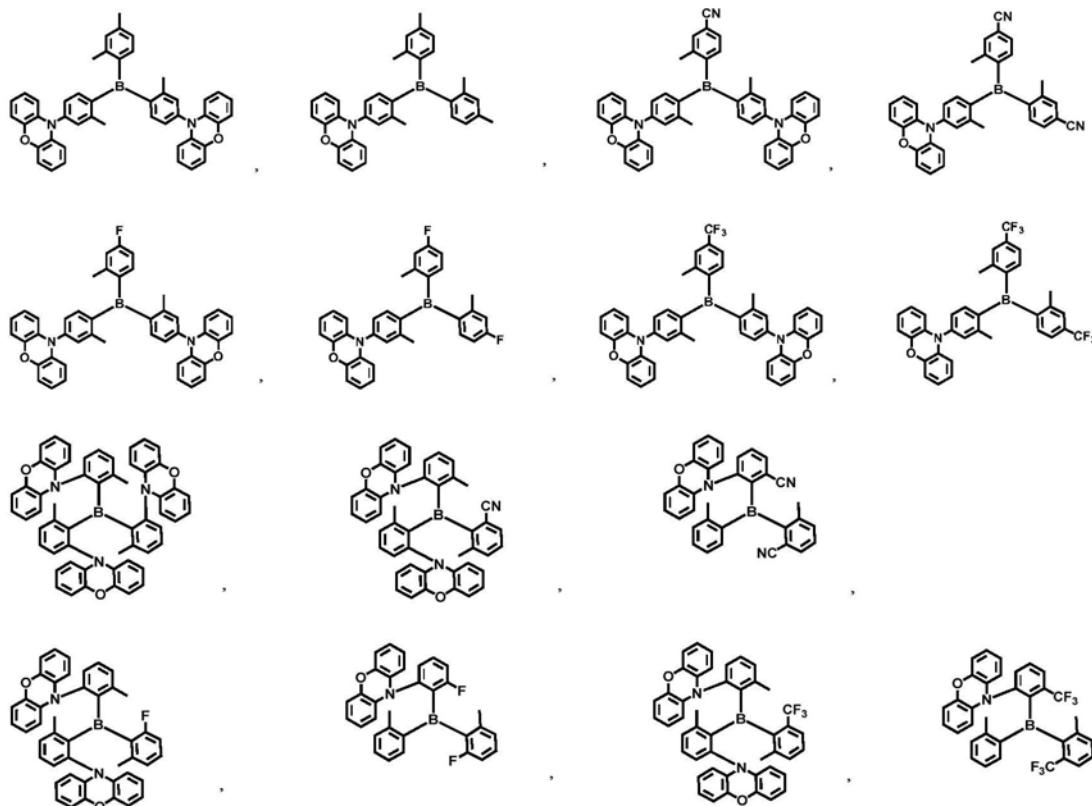


[0030] 在又一种实施方式中，所述给电子基团为取代或非取代的10H-吩恶嗪基团。本实

施例提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与取代或非取代的10H-吩恶嗪基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

[0031] 在又一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧光材料分子结构可以为如下任意一种:



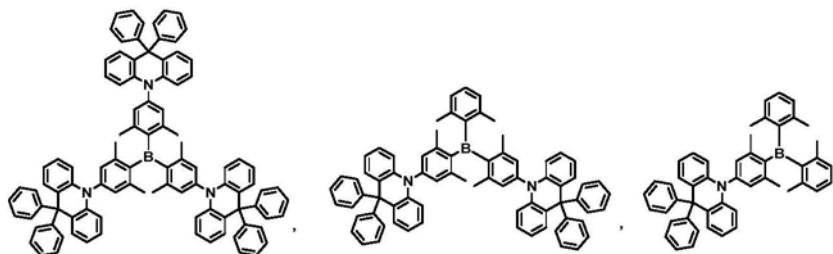


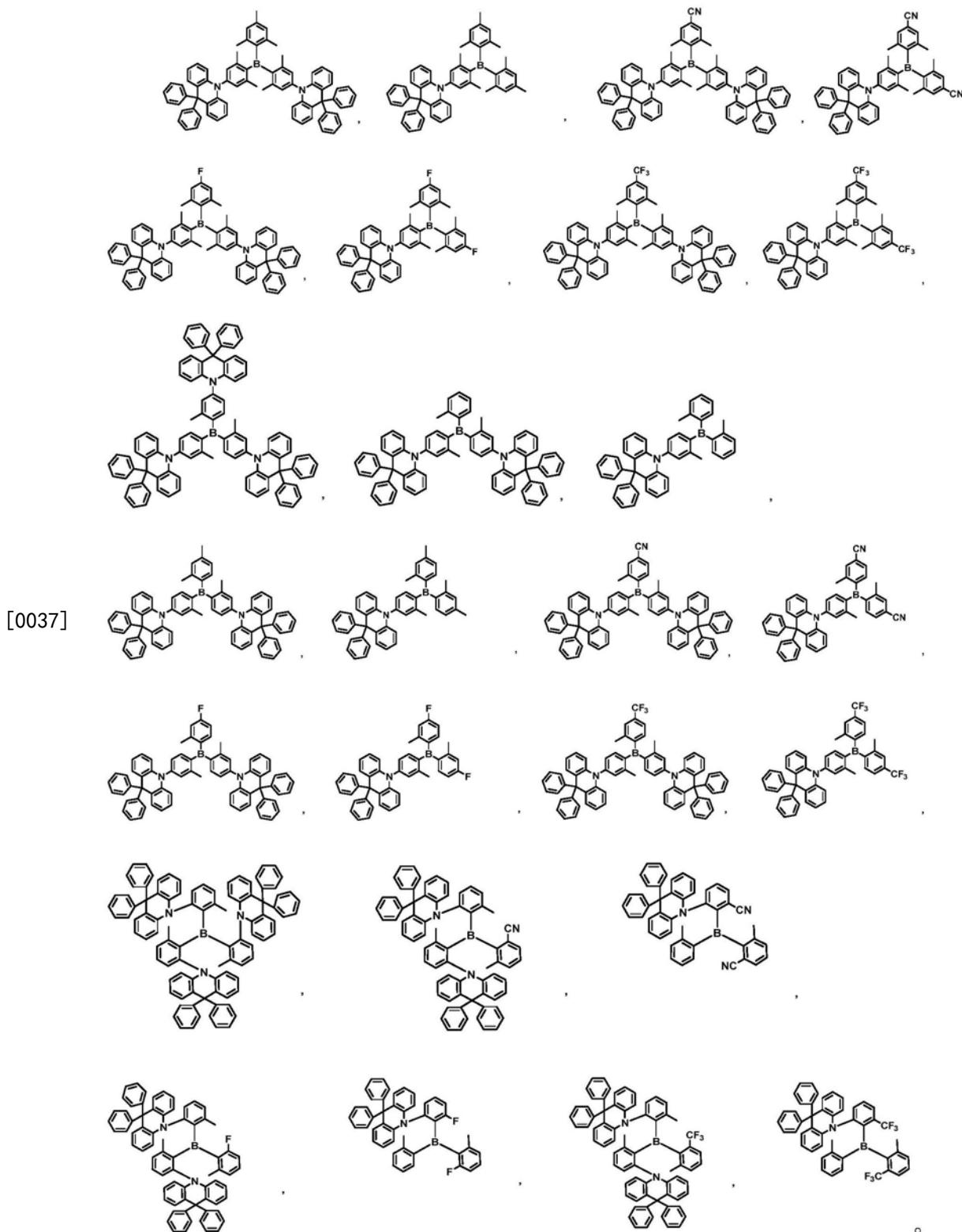
[0033]

[0034] 在又一种实施方式中,所述给电子基团为取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶基团。本实施例提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

[0035] 在又一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧光材料分子结构可以为如下任意一种:

[0036]

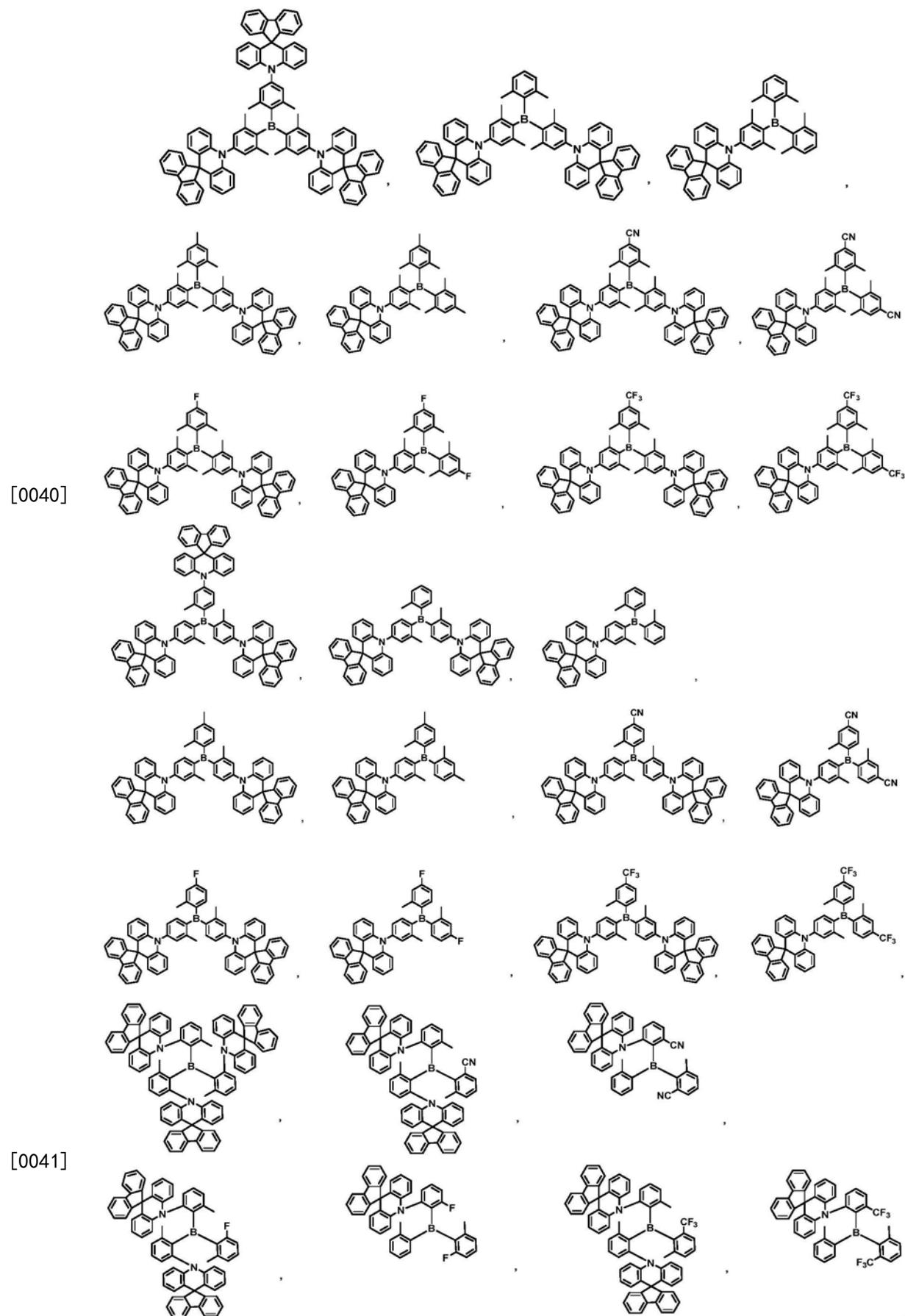




[0038] 在又一种实施方式中,所述给电子基团为取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]基团。本实施例提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

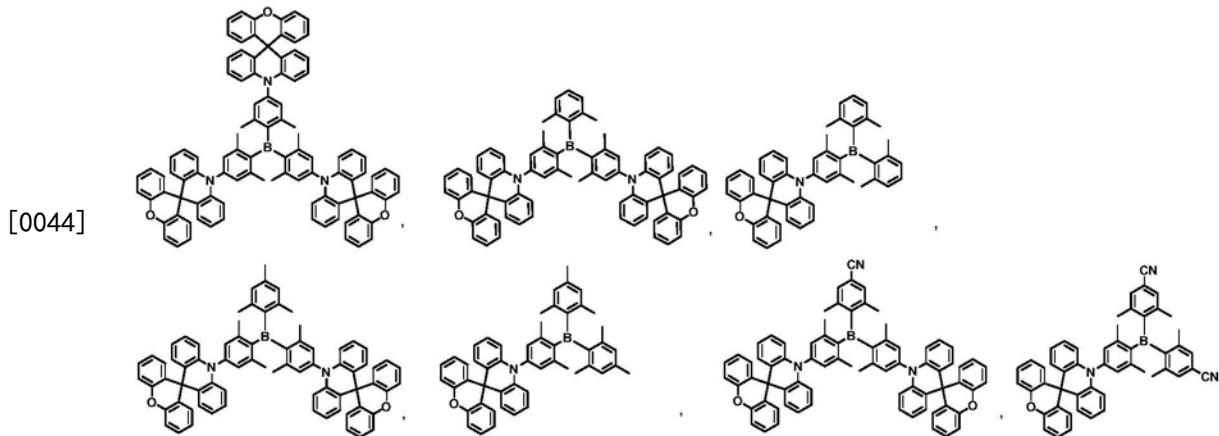
[0039] 在又一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧

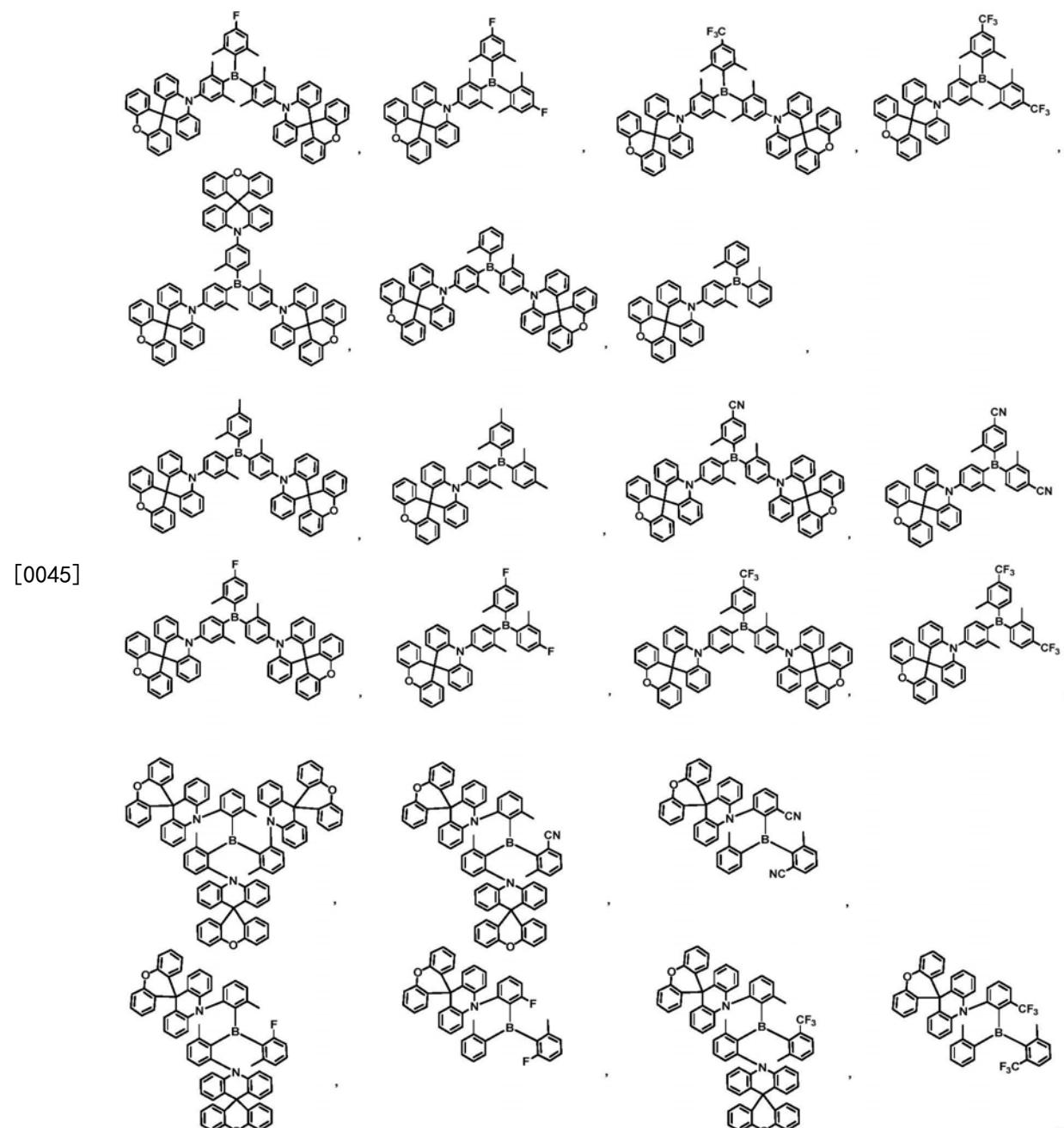
光材料分子结构可以为如下任意一种：



[0042] 在又一种实施方式中,所述给电子基团为取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]基团。本实施例提供的荧光材料,具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构,硼原子通过苯环与取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]基团相连,可以增加空间位阻,赋予本材料热活化延迟荧光特征,可以实现100%的内量子效率,避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属配合物作为掺杂客体的问题。

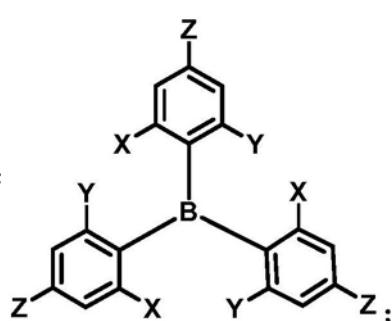
[0043] 在又一种具体的实施方式中,根据上述结构通式以及取代基选择的不同,所述荧光材料分子结构可以为如下任意一种:





[0045] 本发明实施例还提供了上述荧光材料的制备方法,包括:

[0047] 步骤A、制备三苯基硼中间体B:



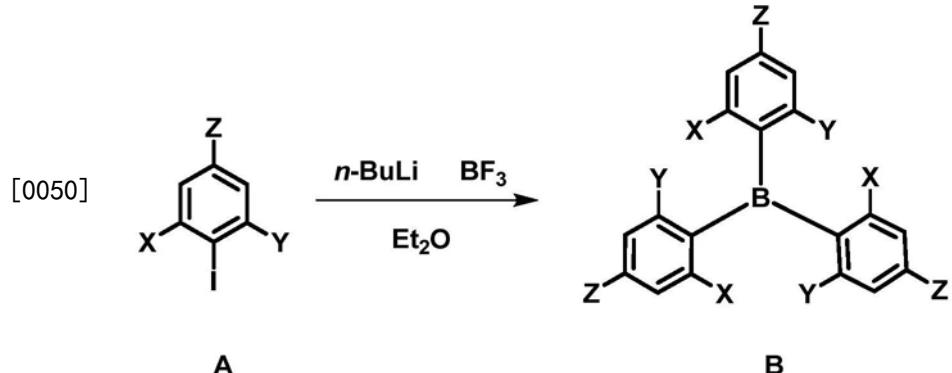
其中,X、Y和Z不同时为

H,并且至少包含一个Br或I;

[0048] 步骤B、在无水无氧条件下,将所述中间体B、化合物C、叔丁醇钠、醋酸钯催化剂和三叔丁基膦四氟硼酸盐分散于有机溶剂中反应,得到所述荧光材料;其中所述化合物C选自

如下化合物中的一种或两种或三种:取代或未取代的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-吩噻嗪、取代或未取代的10H-吩恶嗪、取代或未取代的9,9-二苯基-9,10-二氢吖啶、取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-芴]和取代或未取代的10H-螺[吖啶-9,9'-氧杂蒽]。

[0049] 在一种实施方式中,所述中间体B的合成路线如下:



[0051] 合成步骤为:在氩气保护氛围下,将化合物A分散在乙醚有机溶剂中,依次加入正丁基锂溶液和三氟化硼乙醚溶液,室温下搅拌过夜,分离得到所述中间体B。

[0052] 在一种实施方式中，所述步骤B中，所述有机溶剂为甲苯。

[0053] 基于前述的荧光材料，本发明还提供了如上所述的荧光材料的应用，具体是将所述荧光材料应用于荧光成像、生物传感器以及电致发光显示器中。其中，应用于所述电致发光显示器中时，所述电致发光显示器包括发光层，所述发光层由掺入主体材料的荧光材料组成，或者所述发光层由荧光材料组成。优选由掺入主体材料的荧光材料组成，可避免浓度导致的激子猝灭，最大程度地提高发光效率。

[0054] 本发明实施例还提供了一种有机电致发光器件，包括基底，基底上由下至上依次附着有阳极层、空穴传输层、辅助层、发光层、电子传输层、阴极层。

[0055] 其中,发光层为本发明实施例的荧光材料或掺入主体材料的荧光材料组成。所述主体材料可以为苯基膦氧类衍生物,优选二[2-((氧代)二苯基膦基)苯基]醚。

[0056] 在一种实施方式中，所述空穴传输层可以为芳胺类和枝聚物类低分子材料等，优选4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]。

[0057] 在一种实施方式中,所述辅助层可以为1,3-二-9-咔唑基苯等。

[0058] 在一种实施方式中,所述电子传输层可以采用有机金属配合物或其他常用于电子传输层的材料,如芳香稠环类或邻菲咯啉类化合物,优选1,3,5-三[3-(3-吡啶基)苯基]苯。

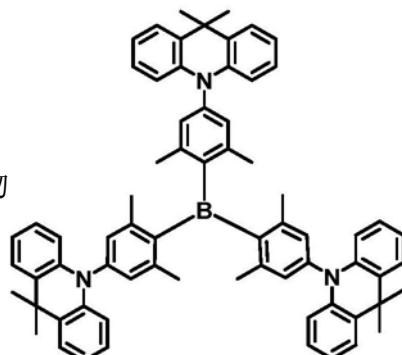
[0059] 在一种实施方式中,所述阴极层一般采用锂、镁、钙、锶、铝、铟等功函数较低的金属或它们与铜、金、银的合金,或金属与金属氟化物交替形成的电极层。优选层叠的LiF层和Al层。

[0060] 在一种实施方式中，所述阳极层可以采用无机材料或有机导电聚合物。无机材料一般为氧化铟锡、氧化锌、氧化铟锌等金属氧化物或金、铜、银等功函较高的金属，优选氧化铟锡。

[0061] 在一种实施方式中，所述基板可以是玻璃或是柔性基片，所述柔性基片可采用聚酯类、聚酰亚胺类化合物材料或者薄金属片。所述层叠及封装方法可采用本领域技术人员已知的任意合适方法。

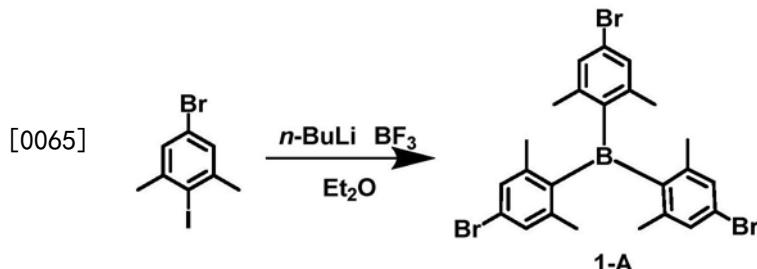
[0062] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细说明。

[0063] 实施例1:化合物



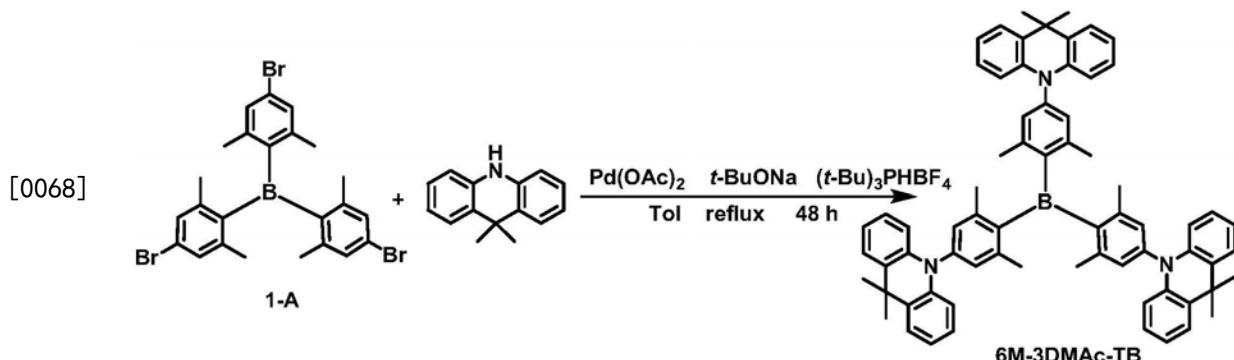
(6M-3DMAc-TB) 的合成。

[0064] (1) 中间体1-A的合成



[0066] 在100mL茄形瓶中加入2-碘-5-溴-1,3-二甲苯(1.18g,3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下,-78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液,在0℃条件下搅拌20分钟,再在-78℃下加入三氟化硼乙醚溶液(0.16mL,1.26mmol),室温搅拌过夜,抽滤,烘干,得到白色粉末粗产品517mg,产率为73%。

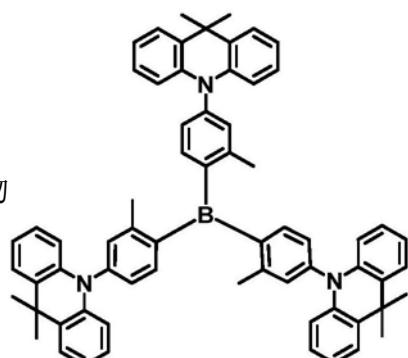
[0067] (2) 目标分子6M-3DMAc-TB的合成



[0069] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A(1.4g,2.5mmol)、9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(2.09g,10mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流48小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体1.9g,产率82%。质谱(EI,m/z)948.09[M⁺]。

[0070] 实施例2:化合物

(3M-3DMAc-TB) 的合成。



[0071] (1) 中间体2-A的合成

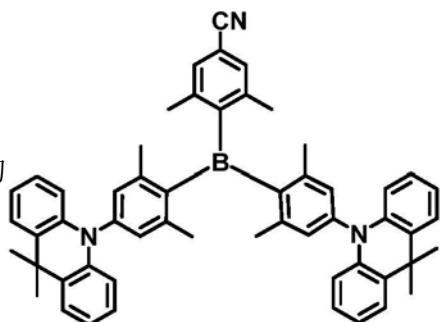
[0073] 在10mL茄形瓶中加入4-溴-1-碘-2-甲苯(1.13g, 3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下, -78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液, 在0℃条件下搅拌20分钟, 再在-78℃下加入三氟化硼乙醚(0.16mL, 1.26mmol), 室温搅拌过夜, 抽滤, 烘干, 得到白色粉末粗产品478mg, 产率为73%。

[0074] (2) 目标分子3M-3DMAc-TB的合成

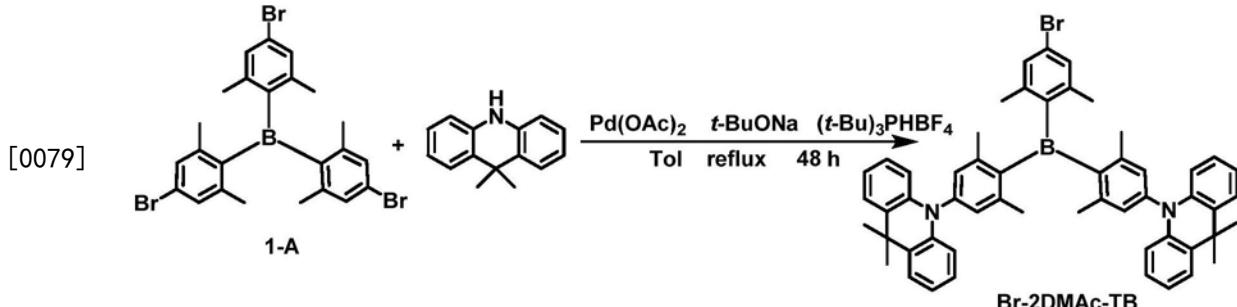
[0075] 

[0076] 在100mL圆底烧瓶中,加入三苯硼中间体(1.3g,2.5mmol)、9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(2.09g,10mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯催化剂(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离,得到淡绿色固体1.85g,产率82%。质谱(EI, m/z) 905.04 [M+]⁺。

[0077] 实施例3:化合物 (CN-2DMAc-TB) 的合成。

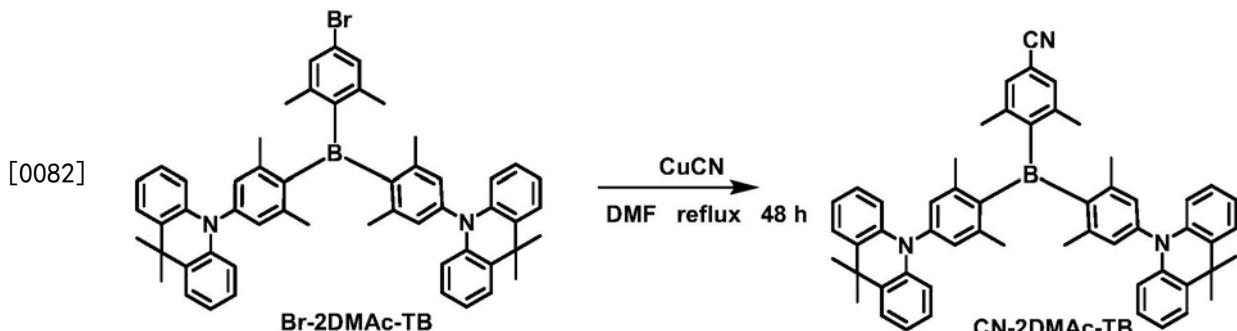


[0078] (1) 中间体Br-2DMAc-TB的合成



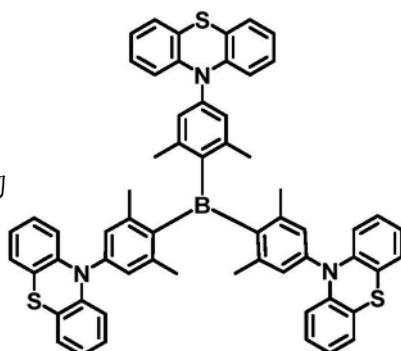
[0080] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A (1.3g, 2.5mmol)、9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶 (1.38g, 6.6mmol)、叔丁醇钠 (864mg, 9mmol)、醋酸钯催化剂 (28mg, 0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦 (109mg, 0.375mmol) 和25mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体0.61g,产率32%。

[0081] (2) 目标分子CN-2DMAc-TB的合成



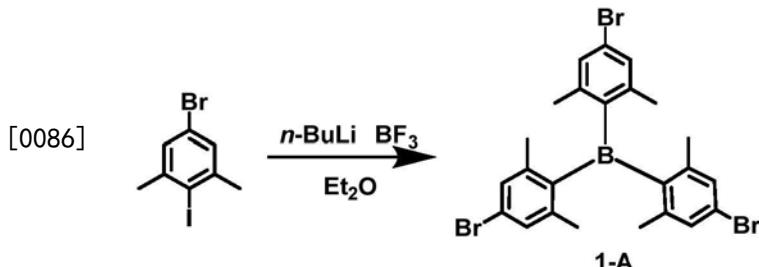
[0083] 在25mL圆底烧瓶中,加入中间体Br-2DMAc-TB (0.3g, 0.37mmol)、氯化亚铜 (50mg, 0.55mmol) 和5ml N,N-二甲基甲酰胺混合均匀,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体0.2g,产率71%。质谱 (EI, m/z) 764.84 [M+]

[0084] 实施例4:化合物



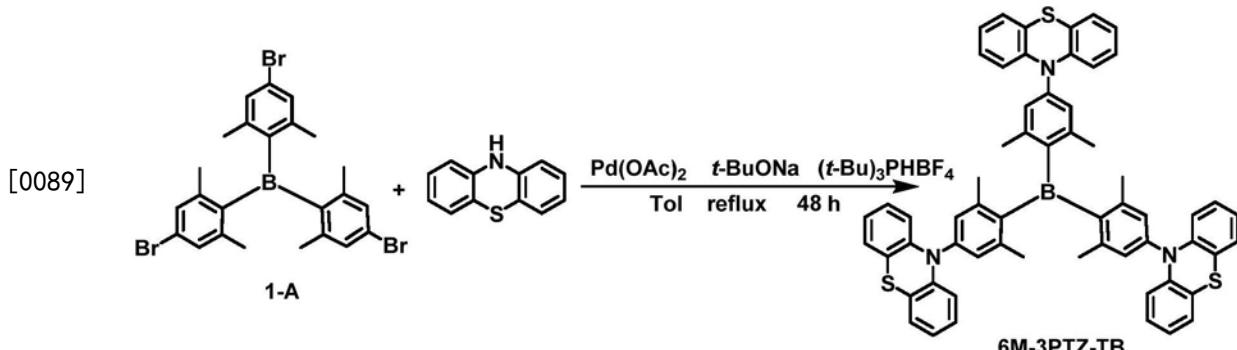
(6M-3PTZ-TB) 的合成。

[0085] (1) 中间体1-A的合成



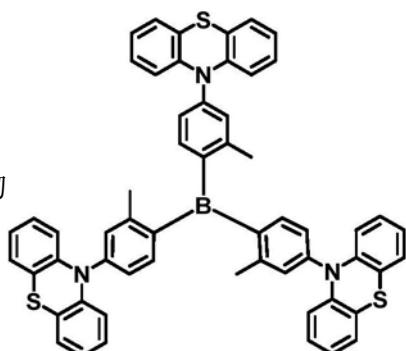
[0087] 在100mL茄形瓶中加入2-碘-5-溴-1,3-二甲苯(1.18g,3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下,-78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液,在0℃条件下搅拌20分钟,再在-78℃下加入三氟化硼乙醚溶液(0.16mL,1.26mmol),室温搅拌过夜,抽滤,烘干,得到白色粉末粗产品517mg,产率为73%。

[0088] (2) 目标分子6M-3PTZ-TB的合成



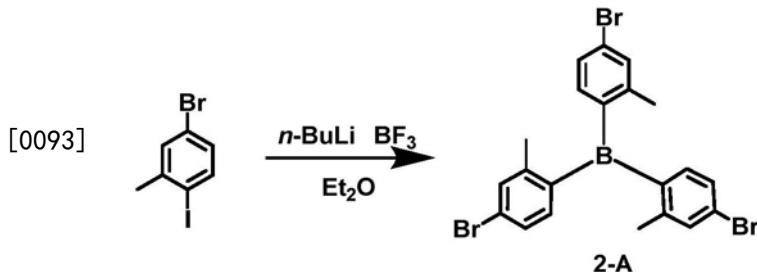
[0090] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A(1.4g,2.5mmol)、10H-吩噻嗪(1.98g,10mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流48小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体1.8g,产率80%。质谱(EI,m/z)918.04[M+]。

[0091] 实施例5:化合物



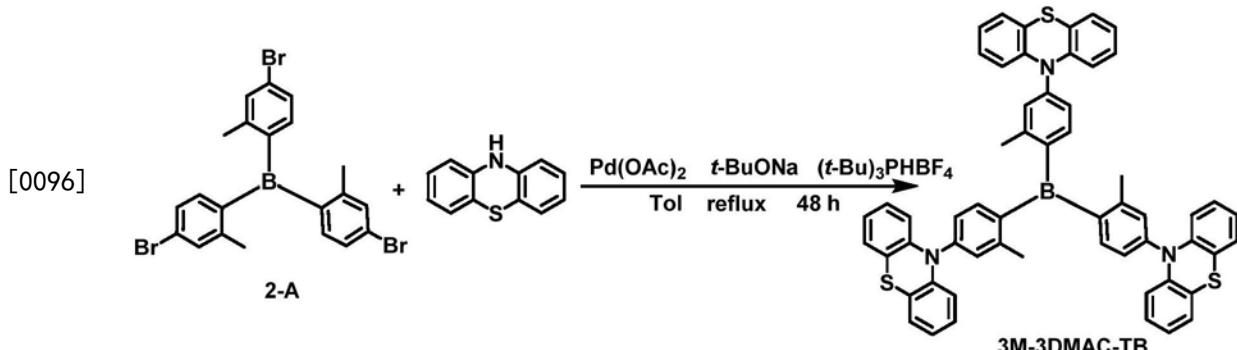
(3M-3PTZ-TB) 的合成。

[0092] (1) 中间体2-A的合成



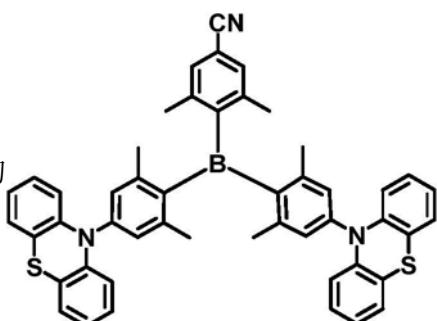
[0094] 在10mL茄形瓶中加入4-溴-1-碘-2-甲苯(1.13g, 3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下,-78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液,在0℃条件下搅拌20分钟,再在-78℃下加入三氟化硼乙醚溶液(0.16mL, 1.26mmol),室温搅拌过夜,抽滤,烘干,得到白色粉末粗产品478mg,产率为73%。

[0095] (2) 目标分子3M-3PTZ-TB的合成



[0097] 在100mL圆底烧瓶中,加入三苯硼中间体(1.3g, 2.5mmol)、10H-吩噻嗪(1.98g, 10mmol)、叔丁醇钠(864mg, 9mmol)、醋酸钯催化剂(28mg, 0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg, 0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离,得到淡绿色固体1.7g,产率80%。质谱(EI, m/z) 875.85 [M+]。

[0098] 实施例6:化合物 (CN-2PTZ-TB) 的合成。



[0099] (1) 中间体Br-2PTZ-TB的合成

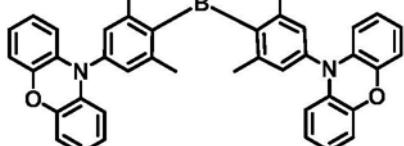
[0101] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A(1.3g,2.5mmol)、10H-吩噻嗪(1.31g,6.6mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯催化剂(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和25mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体0.6g,产率30%。

[0102] (2) 目标分子CN-2PTZ-TB的合成

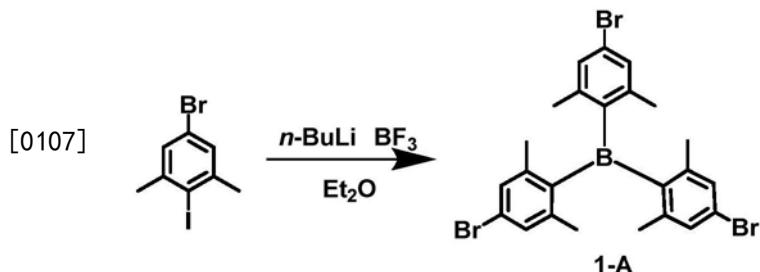
[0103] 

[0104] 在25mL圆底烧瓶中,加入中间体Br-2PTZ-TB(0.29g,0.37mmol)、氯化亚铜(50mg,0.55mmol)和5mL N,N-二甲基甲酰胺混合均匀,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到淡绿色固体0.19g,产率70%。质谱(EI,m/z)745,81[M⁺]。

[0105] 实施例7:化合物(6M-3PXZ-TB)的合成。

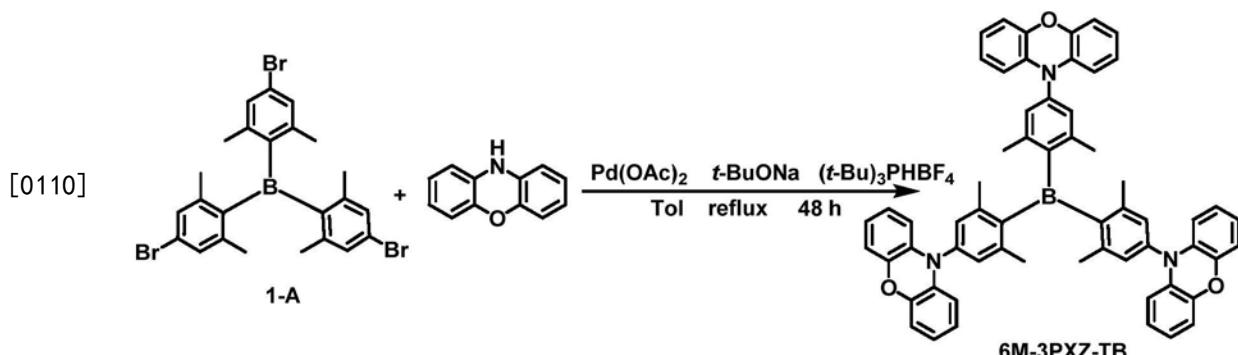


[0106] (1) 中间体1-A的合成

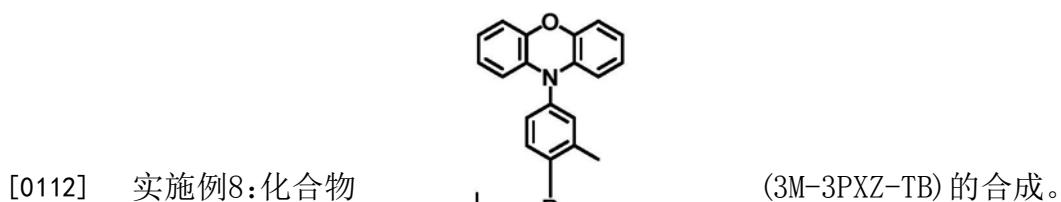


[0108] 在100mL茄形瓶中加入2-碘-5-溴-1,3-二甲苯(1.18g,3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下,-78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液,在0℃条件下搅拌20分钟,再在-78℃下加入三氟化硼乙醚溶液(0.16mL,1.26mmol),室温搅拌过夜,抽滤,烘干,得到白色粉末粗产品517mg,产率为73%。

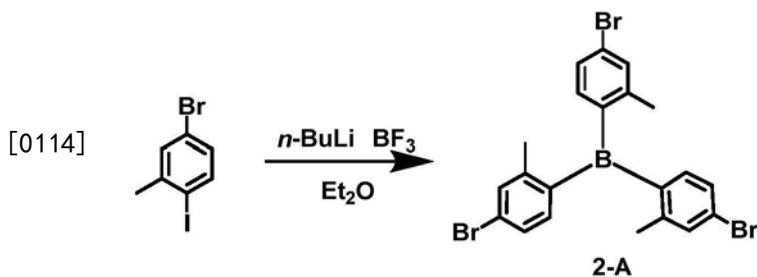
[0109] (2) 目标分子6M-3PXZ-TB的合成



[0111] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A(1.4g,2.5mmol)、10H-吩恶嗪(1.83g,10mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流48小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到黄色固体1.7g,产率80%。质谱(EI,m/z)869.85[M+]。

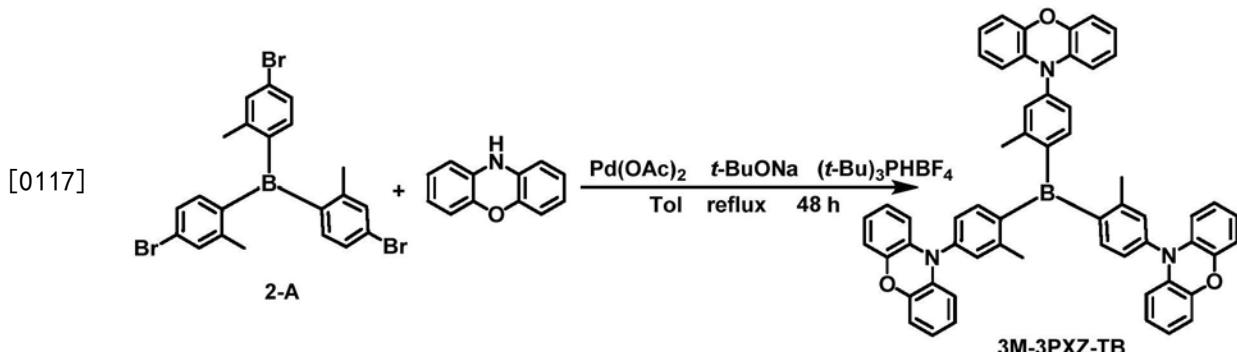


[0113] (1) 中间体2-A的合成

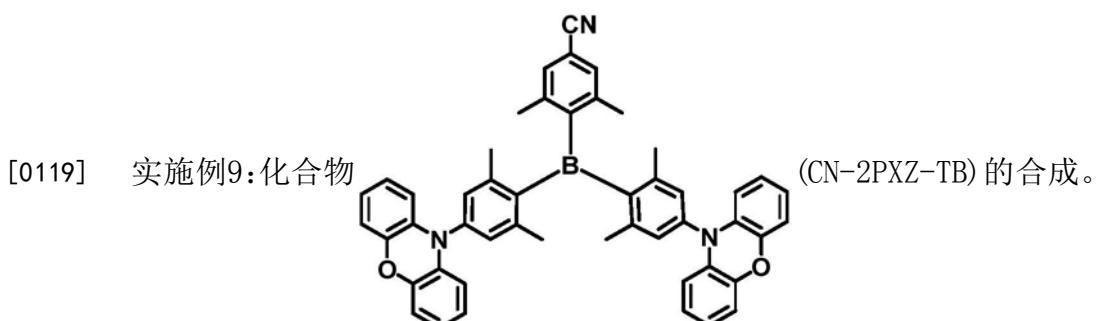


[0115] 在10mL茄形瓶中加入4-溴-1-碘-2-甲苯(1.13g, 3.8mmol)和7mL乙醚溶液。混合物在氩气氛围下,-78℃下逐渐滴加1.65mL浓度为2.5M的正丁基锂的正己烷溶液,在0℃条件下搅拌20分钟,再在-78℃下加入三氟化硼乙醚(0.16mL, 1.26mmol),室温搅拌过夜,抽滤,烘干,得到白色粉末粗产品478mg,产率为73%。

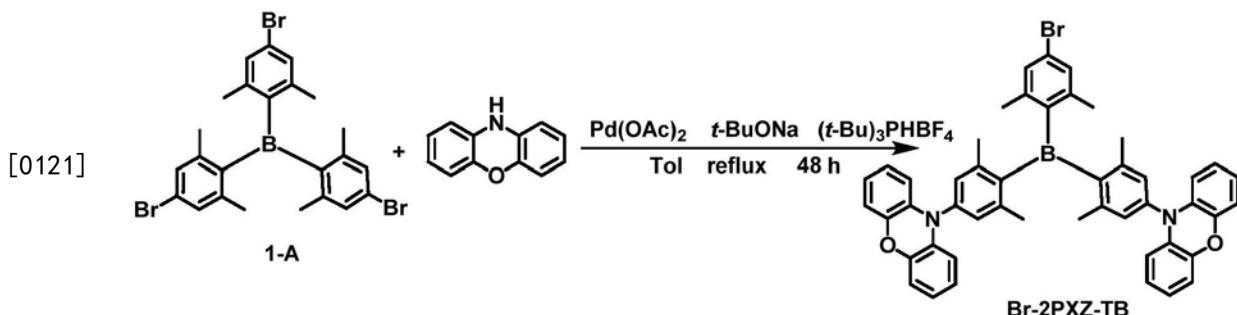
[0116] (2) 目标分子3M-3PXZ-TB的合成



[0118] 在100mL圆底烧瓶中,加入三苯硼中间体(1.3g, 2.5mmol)、10H-吩恶嗪(1.83g, 10mmol)、叔丁醇钠(864mg, 9mmol)、醋酸钯催化剂(28mg, 0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg, 0.375mmol)和35mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离,得到黄色固体1.85g,产率82%。质谱(EI, m/z) 827.79 [M+]。

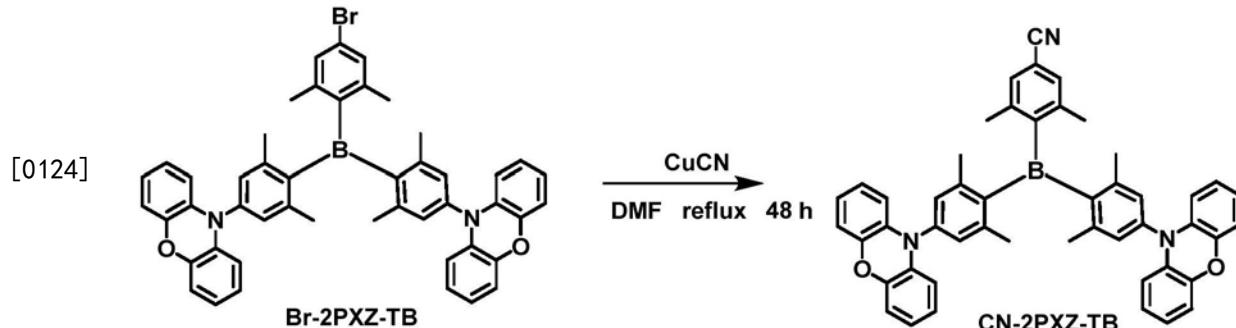


[0120] (1) 中间体Br-2PXZ-TB的合成



[0122] 在100mL圆底烧瓶中,加入中间体1-A(1.3g,2.5mmol)、10H-吩恶嗪(1.20g,6.6mmol)、叔丁醇钠(864mg,9mmol)、醋酸钯催化剂(28mg,0.13mmol)、四氟硼酸盐三叔丁基膦(109mg,0.375mmol)和25mL甲苯,混合物在氩气氛围下,回流12小时,冷却至室温,收集有机相,水洗数次,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到黄色固体0.61g,产率30%。

[0123] (2) 目标分子CN-2PXZ-TB的合成



[0125] 在25mL圆底烧瓶中,加入中间体Br-2PXZ-TB(0.28g,0.37mmol)、氰化亚铜(50mg,0.55mmol)和5ml N,N-二甲基甲酰胺混合均匀,回流12小时,冷却至室温,二氯甲烷多次萃取,旋转蒸发仪除去溶剂。柱层析纯化分离。得到黄色固体0.18g,产率70%。质谱(EI,m/z)712.90[M+]

[0126] 测试:

[0127] 利用含时密度泛函理论(TD-DFT)通过Gaussian09软件模拟,运用函数B3LYP方法计算,测定实施例1~9的化合物的能级。表1列出了理论计算所得能级数据。

[0128] 表1、能级数据

化合物	Δ EST	
	[eV]	
6M-3DMAc-TB	0.05	
3M-3DMAc-TB	0.05	
CN-2DMAc-TB	0.1	
[0129]	6M-3PTZ-TB	0.07
	3M-3PTZ-TB	0.05
	CN-2PTZ-TB	0.05
	6M-3PXZ-TB	0.1
3M-3PXZ-TB	0.08	
CN-2PXZ-TB	0.05	

[0130] 由表1可以看出,实施例1~9的化合物的 Δ EST均很小,说明包括实施例1~9的化合物的材料的发光效率较高。

[0131] 进一步的,实施例1~9的化合物可以用于电致发光器件中的发光层。

[0132] 本实施例将化合物作为发光层的电致发光器件,包括导电玻璃衬底、空穴注入层、空穴传输层、发光层4、电子传输层、阴极;发光层为实施例1~9的化合物掺入主体材料二[2-((氧代)二苯基膦基)苯基]醚的混合物。有机电致发光器件的制备方法为本领域公知方法,本实施例不再赘述。

[0133] 器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 2400Sourcemeter、Keithley 2000Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国JY公司SPEX CCD3000光谱仪测量的,所有测量均在室温大气中完成。

[0134] 表2、器件数据

[0135]

化合物	最大外量子效率(%)
6M-3DMAc-TB	19.7
3M-3DMAc-TB	21.1
CN-2DMAc-TB	25.7
6M-3PTZ-TB	19.4
3M-3PTZ-TB	21.6
CN-2PTZ-TB	17.9
6M-3PXZ-TB	21.9
3M-3PXZ-TB	21.0
CN-2PXZ-TB	26.9

[0136] 由表2可以看出,本发明通过在三苯基硼单元的不同位点修饰不同的基团,得到一系列具有扭曲的D-A构型的有机材料,这些材料可以利用反向系间窜跃过程利用三线态激子的能力,从而实现100%的内量子效率。本发明提供的荧光材料,其电致发光波长在400nm到900nm之间,将这些材料用作掺杂有机电致发光器件发光层中的发光客体时,其最大外量子效率可高于20%,与普通荧光材料相比效率获得了飞跃性的提高。

[0137] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,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,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	一种荧光材料、制备方法及应用		
公开(公告)号	CN111088036A	公开(公告)日	2020-05-01
申请号	CN201911370407.2	申请日	2019-12-26
[标]发明人	杨楚罗 朱敏荣		
发明人	朱鹏祥 杨楚罗 朱敏荣		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/02 H01L51/54 G01N21/64		
代理人(译)	王永文		
外部链接	Espacenet	Sipo	

摘要(译)

本发明公开了一种荧光材料、制备方法及应用，其中，荧光材料的结构通式如下：R1-R9各自独立地选自H原子、氘原子、给电子基团或吸电子基团中的一种，所述R1-R9至少有一个是给电子基团。本发明提供的荧光材料，具有扭曲的D(Donor)-A(Acceptor)结构，硼原子通过苯环与给电子基团相连，可以增加空间位阻，赋予材料热活化延迟荧光特征，实现100%的内量子效率。将这些材料用于有机电致发光器件中时，其效率可与磷光材料相媲美，且避免了现有的磷光材料通常要使用重金属铱、铂等昂贵的重金属的问题。

