



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110484241 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910403870.6

(22)申请日 2019.05.15

(71)申请人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路74号

(72)发明人 陶李林 韩春苗

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务所(普通合伙) 23210

代理人 何强

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 9/572(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图5页

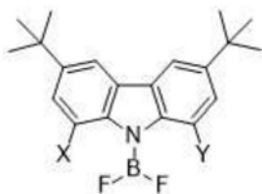
## (54)发明名称

膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用

## (57)摘要

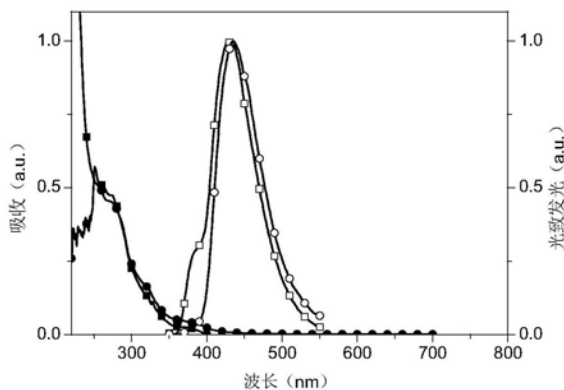
膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用,它涉及一种热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用。本发明是为了解决现有深蓝光TADF材料由于分浓度猝灭及电致发光器件效率偏低且衰减快的问题。本材料结构

式如下:



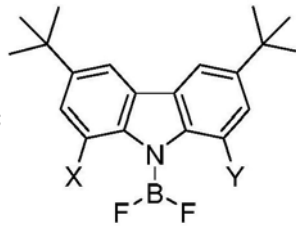
合成方法:制备

1-溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑或1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑;制备(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1-基)二苯基氧化膦或(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦),得到终产物。本发明材料显著提升电致发光器件的效率,降低猝灭效应,增强电致发光器件的效率稳定性。本发明属于荧光材料的制备领域。

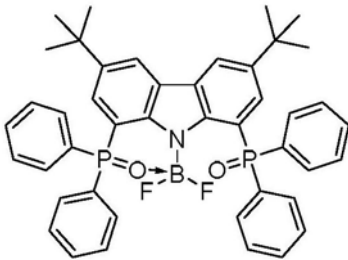


1. 膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料,其特征在於所述膦氧基硼配合物深蓝

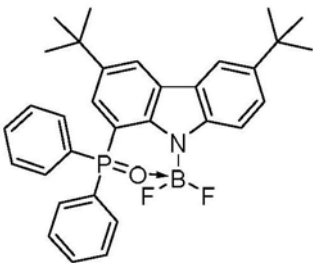
光热激发延迟荧光材料结构式如下:;



当X为二苯基膦氧,Y为二苯基膦氧时,其结构式为:



当X为二苯基膦氧,Y为H时,其结构式为:



2. 权利要求1所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法,其特征在於该合成方法如下:

一、将3~5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内,将5~10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中,倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加,在常温下搅拌反应至滴加结束,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚为淋洗剂柱层析纯化,得到1-溴-3,6-二叔丁基-9H-咪唑或1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咪唑。;

二、将3~5mmol步骤一合成的产物,0.025~0.05mmol的醋酸钡,5~10mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后,在保持无水无氧条件下将其与6~12mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合,在140℃搅拌反应12小时,反应结束后冷却至室温,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,将有机层与10ml过氧化氢反应2小时,再用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦或(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)。

三、将1.0~1.5mmol步骤二合成的产物,4.6mmol三乙胺和4~7.9mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50℃24h,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦硼配合物或(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)硼配合物。

3. 根据权利要求2所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法, 其特征在于步骤一中将5mmol或10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中, 倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加。

4. 根据权利要求2所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法, 其特征在于步骤二中将5mmol步骤一合成的产物, 0.025mmol或0.05mmol的醋酸钯, 5mmol或10mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后, 在保持无水无氧条件下将其与6mmol或12mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合。

5. 根据权利要求2所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法, 其特征在于步骤二中将有机层与10ml过氧化氢反应2小时, 再用水和二氯甲烷萃取。

6. 根据权利要求2所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法, 其特征在于步骤三中将1.5mmol步骤二合成的产物, 4.6mmol三乙胺和3.5mmol或7.9mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50°C 24h。

## 膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用。

### 背景技术

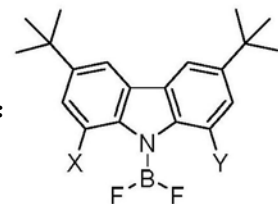
[0002] 有机电致发光器件(organic light-emitting diodes, OLEDs)具有低能耗、色彩丰富、快速响应以及可制备柔性器件等特点,被认为是最具有发展前景的下一代平板显示和固体照明技术。目前,对OLED的研究已经取得了显著进展。基于荧光发射材料的第1代OLED因仅仅利用了单重态激子发光,其内量子效率(IQE)只有25%。第2代OLED基于贵金属的磷光发射材料,通过贵金属与其配体间的自旋轨道耦合(SOC)综合利用了单重态(25%)和三重态(75%)激子, IQE可达100%。然而,磷光发射材料存在以下问题:1. 重金属价格高昂;2. 磷光OLED在高电流下效率会下降;3. 高效且稳定的蓝色磷光OLED不易制得。为了避免使用重金属,人们开始尝试新的解决办法。热激活延迟荧光(TADF)材料的出现给人们带来了新的解决方法,由于其最低激发单重态和最低激发三重态之间的能级差较小,三重态激子可以通过反向系间窜越过程上转换到单重态,实现无贵金属添加的三重态激子参与的荧光发射,大大提高了发光效率,使理论内量子效率能够达到100%。因为TADF材料从根本上提高了内量子效率,并且避免了重金属的使用,所以TADF成为了第三代有机电致发光材料。

[0003] 同时近年来,芳香膦氧类材料由于其自身突出的优点而引起人们极大的兴趣,被用于设计构建高效的电致发光主体材料和发光材料等。膦氧(P=O)基团通过C-P饱和键将芳香基团连接起来,能够有效的阻断共轭的延伸,保证材料的发射波长不被影响;同时P=O基团具有极化分子的作用,可提高材料的电子注入传输能力;另外,二苯基膦氧基团还具有较大的空间位阻效应,可有效抑制分子间相互作用。因此,在给体-受体结构中引入膦氧基团可在不影响材料发射波长的前提下,对材料的分子构型和电学性能等进行调节,从而得到高效的蓝色TADF材料

### 发明内容

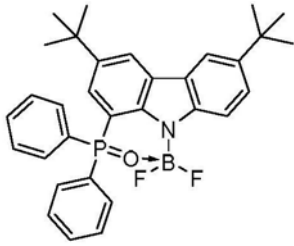
[0004] 本发明的目的是为了解决现有蓝色发光客体材料因容易出现三重态-三重态湮灭和浓度淬灭现象的问题,而提供了一种膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用。

[0005] 膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料结构式如下:



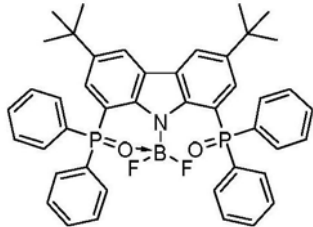
[0006] 当X为二苯基膦氧基,Y为H时,其结构式为:

[0007]



[0008] 当X为二苯基磷氧基,Y为二苯基磷氧基时,其结构式为:

[0009]



[0010] 所述磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法,其特征在于该合成方法如下:

[0011] 一、将3~5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内,将5~10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解在二甲基甲酰胺中,倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加,在常温下搅拌反应至滴加结束,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚为淋洗剂柱层析纯化,得到1-溴-3,6-二叔丁基-9-甲基-9H-咪唑或1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咪唑。

[0012] 二、将3~5mmol步骤一合成的产物,0.025~0.05mmol的醋酸钪,5~10mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后,在保持无水无氧条件下将其与6~12mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合,在140℃搅拌反应12小时,反应结束后冷却至室温,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,将有机层与10ml过氧化氢反应2小时,再用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化磷或(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化磷)。

[0013] 三、将1.0~1.5mmol步骤二合成的产物,4.6mmol三乙胺和4~7.9mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50℃24h,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化磷硼配合物或(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化磷)硼配合物。

[0014] 所述磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料作为发光层材料用于有机电致发光器件。

[0015] 所述磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料应用如下:

[0016] 先制作导电层,然后在导电层上蒸镀空穴传输层材料,在空穴传输层上蒸镀磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料与主体材料的掺杂体发光层,在发光层上蒸镀电子传输层材料,最后蒸镀第二层导电层。

[0017] 所述掺杂体为CBP与磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料掺杂。

[0018] 本发明提供的磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料是通过芳香基团将电

子给体3,6-二叔丁基咪唑、电子受体三氟化硼和第二受体二苯基膦氧基团,三种功能基团有效地连接到一起,来构建基于三氟化硼的芳香膦氧蓝色电致材料。其中,电子给体主要为3,6-二叔丁基咪唑,它可以增强材料的空穴传输性能;电子受体主要包括具有强吸电子的氟化硼基团,以调节材料的发射波长至蓝色区域;第二受体主要为二苯基膦氧基基团,通过其弱的吸电子效应来微调材料的光电性能,另外其大的位阻效应可以增强材料的热稳定性和成膜性能并有效抑制了分子间的相互作用所导致的猝灭效应。

[0019] 本发明膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料作为发光材料用于电致发光器件包含以下优点:

[0020] 1、热激发延迟荧光材料可同时利用单线态和三线态激子发光,显著提升电致发光器件的效率;

[0021] 2、材料分子较大的空间位阻效应可有效抑制分子间相互作用,降低猝灭效应,增强电致发光器件的效率稳定性。

[0022] 3、膦氧基团的极化作用可提高材料的电子注入和传输能力,降低电致发光器件的驱动电压。

#### 附图说明

[0023] 图1是实验一合成的化合物1的紫外荧光光谱谱图,其中■表示二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图,●表示薄膜的紫外光谱图,□表示二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图,○表示薄膜的荧光光谱图;

[0024] 图2是实验一合成的化合物1的热重分析谱图;

[0025] 图3是实验二合成的化合物2的紫外荧光光谱谱图,其中■表示二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图,●表示薄膜的紫外光谱图,□表示二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图,○表示薄膜的荧光光谱图,△表示77K条件下的荧光光谱图;

[0026] 图4是实验二合成的化合物2的热重分析谱图;

[0027] 图5是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电压-电流密度关系曲线;

[0028] 图6是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电压-亮度关系曲线;

[0029] 图7是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电流密度-电流效率关系曲线;

[0030] 图8是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电流密度-功率效率关系曲线;

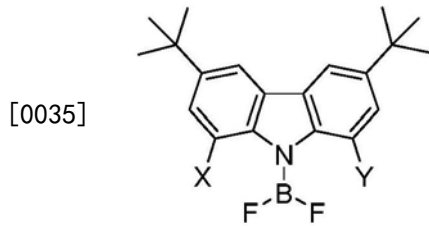
[0031] 图9是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电流密度-外量子效率关系曲线;

[0032] 图10是以化合物1制备的掺杂型电致红光TADF器件的电致发光光谱图;

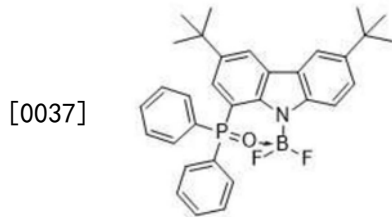
#### 具体实施方式

[0033] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

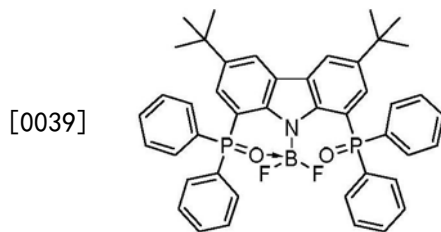
[0034] 具体实施方式一:本实施方式膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料结构式如下:



[0036] 当X为二苯基膦氧基,Y为H时,其结构式为:



[0038] 当X为二苯基膦氧基,Y为二苯基膦氧基时,其结构式为:



[0040] 具体实施方式二:具体实施方式一所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料合成方法,该合成方法如下:

[0041] 一.将3~5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内,将5~10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中,倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加,在常温下搅拌反应至滴加结束,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚为淋洗剂柱层析纯化,得到1-溴-3,6-二叔丁基-9-甲基-9H-咪唑或1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咪唑。

[0042] 二.将3~5mmol步骤一合成的产物,0.025~0.05mmol的醋酸钯,5~10mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后,在保持无水无氧条件下将其与6~12mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合,在140℃搅拌反应12小时,反应结束后冷却至室温,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,将有机层与10ml过氧化氢反应2小时,再用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦或(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)。

[0043] 三.将1.0~1.5mmol步骤二合成的产物,4.6mmol三乙胺和4~7.9mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50℃24h,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦硼配合物或(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)硼配合物。

[0044] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二不同的是步骤一中将5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内,将50mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中。其他与具体实施方式二相同。

[0045] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式二或三不同的是步骤一中5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内，将10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中，

[0046] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式二至四不同的是步骤一中使用5mmol的N-溴代丁二酰亚胺，步骤二中使用0.025mmol醋酸钡，5mmol乙酸钠，6mmol二苯基磷，步骤三使用4mmol三氟化硼乙醚，得到化合物1，其他与具体实施方式二至四相同。

[0047] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式二至五不同的是步骤一中使用10mmol的N-溴代丁二酰亚胺，步骤二中使用0.05mmol醋酸钡，10mmol乙酸钠，12mmol二苯基磷，步骤三使用7.9mmol三氟化硼乙醚，得到化合物2，其他与具体实施方式二至五相同。

[0048] 具体实施方式七：具体实施方式一所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料作为发光层材料用于有机电致发光器件。

[0049] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式七不同的是所述膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料应用如下：

[0050] 先制作导电层，然后在导电层上蒸镀空穴传输层材料，在空穴传输层上蒸镀膦氧基红/橙光热激发延迟荧光材料与主体材料的掺杂体发光层，在发光层上蒸镀电子传输层材料，最后蒸镀第二层导电层。其他与具体实施方式七相同。

[0051] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式七或八不同的是所述掺杂体为CBP与膦氧基红/橙光热激发延迟荧光材料掺杂。其他与具体实施方式七或八相同。

[0052] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式七或八不同的是所述应用方法如下：

[0053] 一、在玻璃或塑料衬底上蒸镀氧化铟锡(ITO)作为阳极导电层，厚度为1~100nm；

[0054] 二、在阳极导电层上蒸镀材料NPB作为空穴传输层，厚度为2~10nm；

[0055] 三、在空穴传输层上蒸镀材料CBP与化合物1-6的混合物作为发光层，厚度为20~40nm；

[0056] 四、在发光层上蒸镀材料TPBi作为电子传输层，厚度为5~50nm；

[0057] 五、在电子传输层上蒸镀金属(Al)作为阴极导电层，厚度为1~100nm，封装得到电致发光器件。

[0058] 具体实施方式十一：本实施方式具体实施方式十不同的是步骤三所述的发光层材料为CBP分别与化合物1、化合物2、形成的混合物，其中化合物1、化合物2的质量浓度为5%。

[0059] 采用下述实验验证本发明效果：

[0060] 实验一：本实验膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物1的合成方法按下列步骤实现：

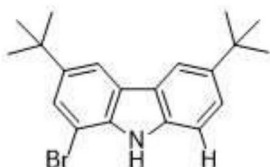
[0061] 一、将5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内，将5mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中，倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加，在常温下搅拌反应至滴加结束，用水和二氯甲烷萃取，合并有机层，干燥后除去有机溶剂，得粗产品，以石油醚为淋洗剂柱层析纯化，得到1-溴-3,6-二叔丁基-9-甲基-9H-咪唑。

[0062] 二、将5mmol步骤一合成的产物，0.025mmol的醋酸钡，5mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后，在保持无水无氧条件下将其与6mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合，在140℃搅拌反应12小时，反应结束后冷却至室温，用水和二氯甲烷萃取，合并有机层，将有机

层与10ml过氧化氢反应2小时,再用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦。

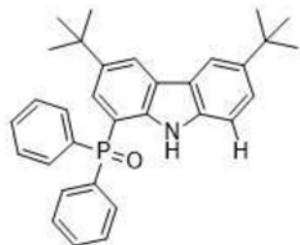
[0063] 三、将1.5mmol步骤二合成的产物,4.6mmol三乙胺和4mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50℃24h,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦硼配合物。即化合物1

[0064] 本实验步骤一制备的1-溴-3,6-二叔丁基-9-甲基-9H-咪唑,其结构式为:



[0065]

[0066] 步骤二制备的(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦,其结构式为:



[0067]

[0068] 按照实验一中步骤一制备的1-溴-3,6-二叔丁基-9-甲基-9H-咪唑其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%) :357 (100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{20}H_{24}BrN$ 理论值:C 63.94, H 4.03, N 3.58,实测值:C 67.04, H 6.75, N3.91。

[0069] 步骤二制备的(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1-基)二苯基氧化膦,其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%) :479 (100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{32}H_{34}NOP$ 理论值:C 80.13, H 7.13, N2.92,实测值:C 80.14, H 7.15, N2.92。

[0070] 步骤三制备的化合物1,其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%) :527 (100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{32}H_{33}BF_2NOP$ ,理论值:C 72.88, H 6.33, N 2.64;实测值:C 72.88, H 6.31, N 2.66。本实验得到膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物1的紫外荧光光谱谱图如图1所示。

[0071] 本实验得到膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物1的热重分析谱图如图2所示,由图可知化合物1的裂解温度达302℃。

[0072] 实验二:本实验膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物2的合成方法按下列步骤实现:

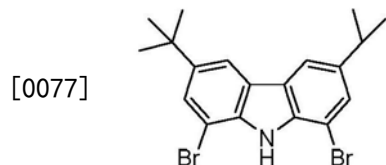
[0073] 一、将5mmol的3,6-二叔丁基咪唑溶解在二氯甲烷中置于反应瓶内,将10mmol的N-溴代丁二酰亚胺溶解二甲基甲酰胺中,倒入恒压滴液漏斗在常温下滴加,在常温下搅拌反应至滴加结束,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚为淋洗剂柱层析纯化,得到1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咪唑。

[0074] 二、将5mmol步骤一合成的产物,0.05mmol的醋酸钡,10mmol的乙酸钠置于无水无氧条件下后,在保持无水无氧条件下将其与12mmol的二苯基磷与50ml的二甲基甲酰胺混合,

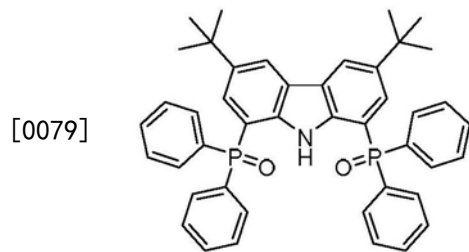
在140℃搅拌反应12小时,反应结束后冷却至室温,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,将有机层与10ml过氧化氢反应2小时,再用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)。

[0075] 三、将1.5mmol步骤二合成的产物,4.6mmol三乙胺和7.9mmol三氟化硼乙醚溶解在二氯甲烷中反应50℃24h,用水和二氯甲烷萃取,合并有机层,干燥后除去有机溶剂,得粗产品,以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到(3,6-二叔丁基-9-(二氟硼烷基)-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦)硼配合物。即化合物2。

[0076] 本实验步骤一制备的1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑,其结构式为:



[0078] 步骤二制备的(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦),其结构式为:



[0080] 按照实验一中步骤一制备的1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%):437(100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{20}H_{23}Br_2N$ 理论值:C 54.90,H 5.33,N3.20,实测值:C 54.93,H 5.30,N3.20。

[0081] 步骤二制备的(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化膦),其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%):679(100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{44}H_{43}NO_2P_2$ 理论值:C 77.72,H 6.40,N2.06,实测值:77.74,H 6.38,N2.06。

[0082] 步骤三制备的化合物2,其飞行时间质谱的数据为: $m/z$  (%):689(100)  $[M^+]$ ;元素分析的数据为:分子式 $C_{44}H_{42}BF_2NO_2P_2$ ,理论值:C,76.66;H,6.12;N,2.03;实测值:C,72.64;H,5.82;N,1.93。

[0083] 本实验得到膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物2的紫外荧光光谱图如图3所示。

[0084] 本实验得到膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物2的热重分析谱图如图4所示,由图可知化合物1的裂解温度达433.8℃。

[0085] 应用实施例一:本实施例以膦氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料化合物1为发光层材料制备的电致蓝光TADF器件按以下步骤制备:

[0086] 发光层为化合物1和4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)的掺杂体,蒸镀成膜,厚度为40nm。在阳极(氧化铟锡ITO)和发光层之间蒸镀上一层厚度为10nm的空穴传输层(N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺,NPB)。电子传输层所用材料为1,3,5-三(1-苯

基-1H-苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBi), 薄膜厚度为10nm。电极材料为铝, 厚度为100nm。器件的结构为ITO/NPB (10nm) /CBP:1 (40nm) /TPBi (10nm) /Al (100nm)

[0087] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电压-电流密度关系曲线如图13所示, 由此图可知化合物1具有半导体特性, 其阈值电压为4V。

[0088] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电压-亮度关系曲线如图14所示, 由此图可知该器件的最大亮度可达 $954.7 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

[0089] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电流密度-电流效率关系曲线如图15所示, 由此图可知该器件在电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电流效率达到最大值 $8.09 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0090] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电流密度-功率效率关系曲线如图16所示, 由此图可知该器件在电流密度为 $0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 功率效率达到最大值 $5.081 \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0091] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图17所示, 由此图可知该器件在电流密度为 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 获得最大外量子效率6.82%。

[0092] 本实施例以化合物1制备的电致蓝光TADF器件的电致发光光谱图如图18所示, 由此图可知该器件的电致发光峰在440nm处。

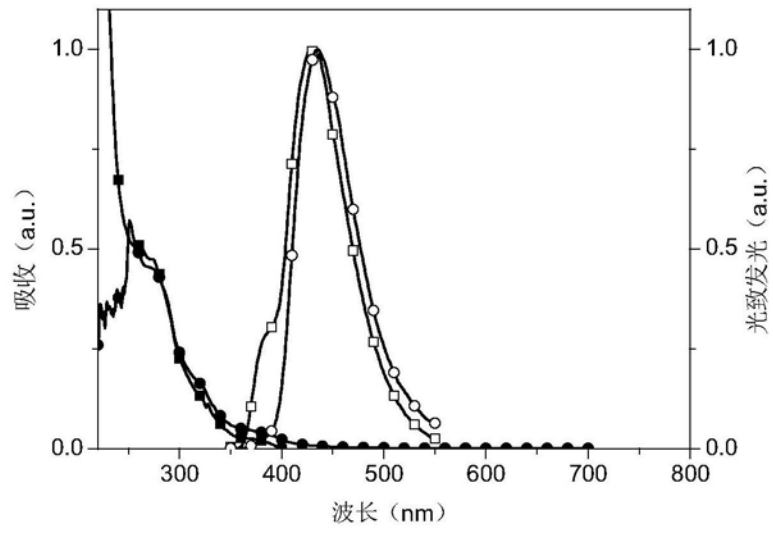


图1

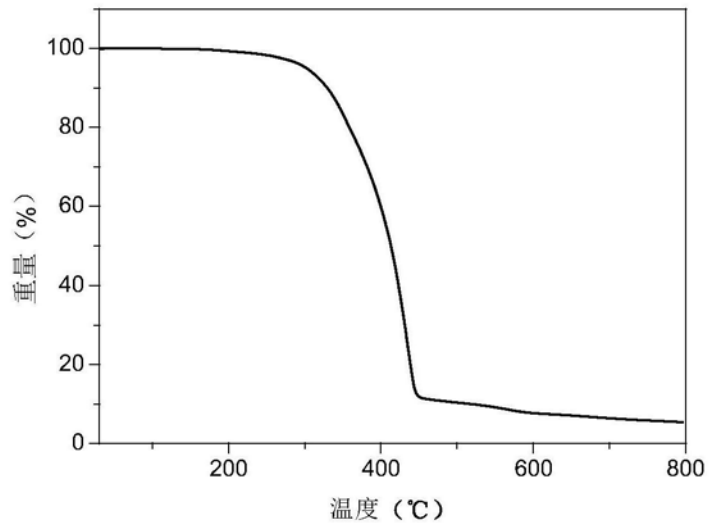


图2

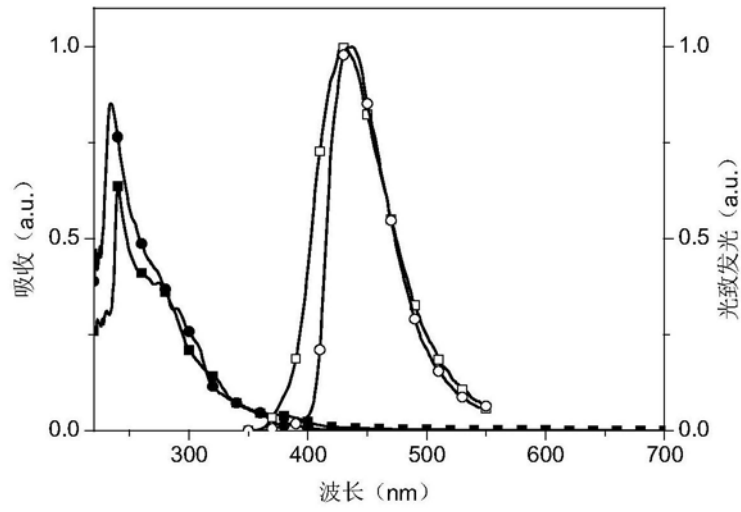


图3

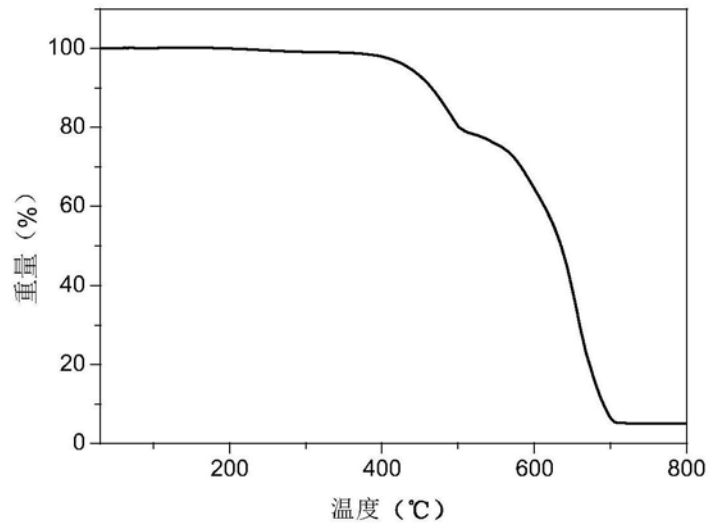


图4

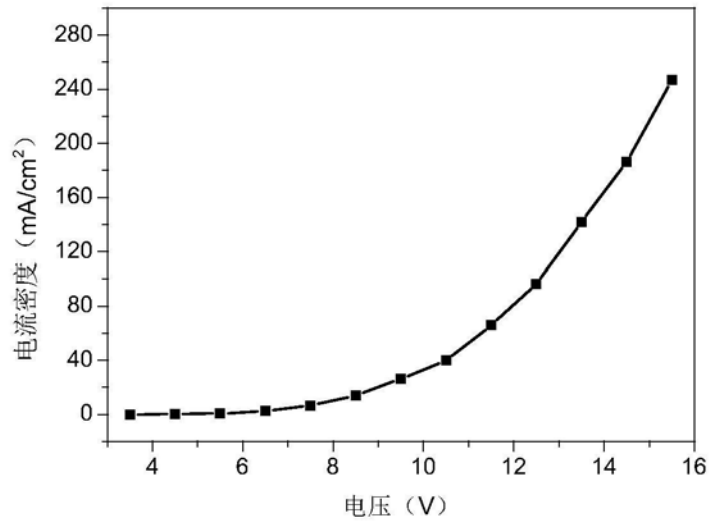


图5

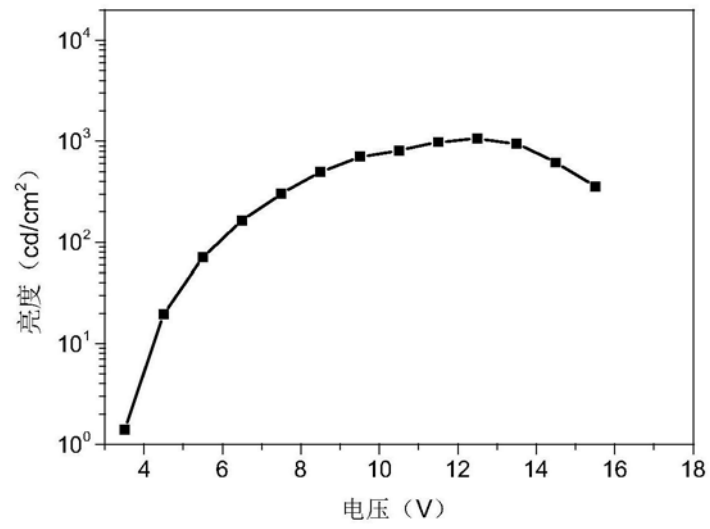


图6

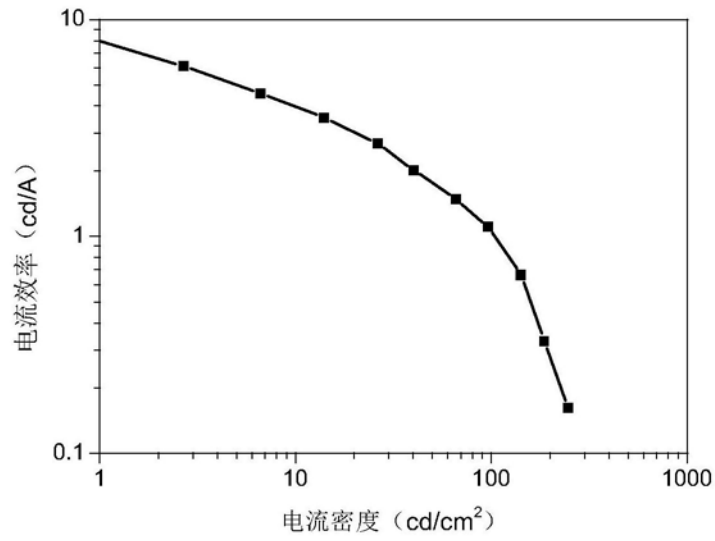


图7

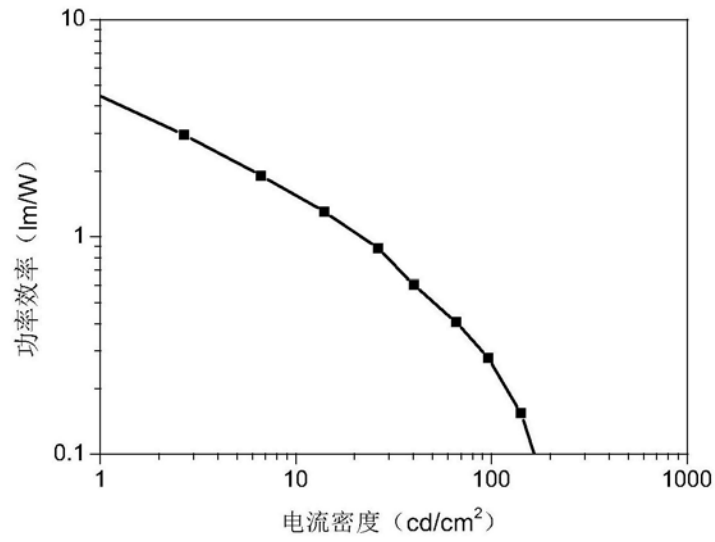


图8

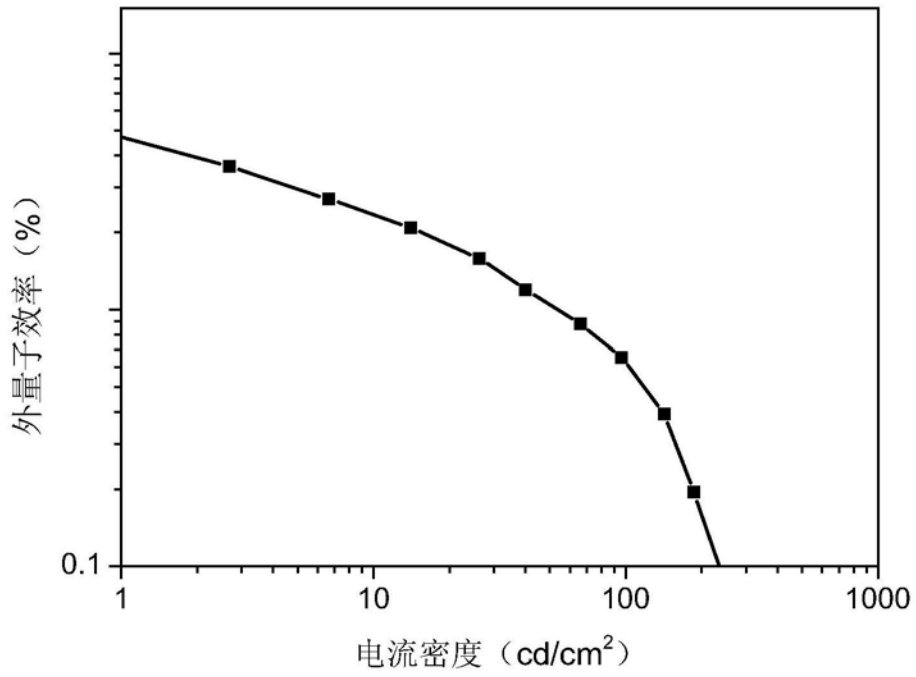


图9

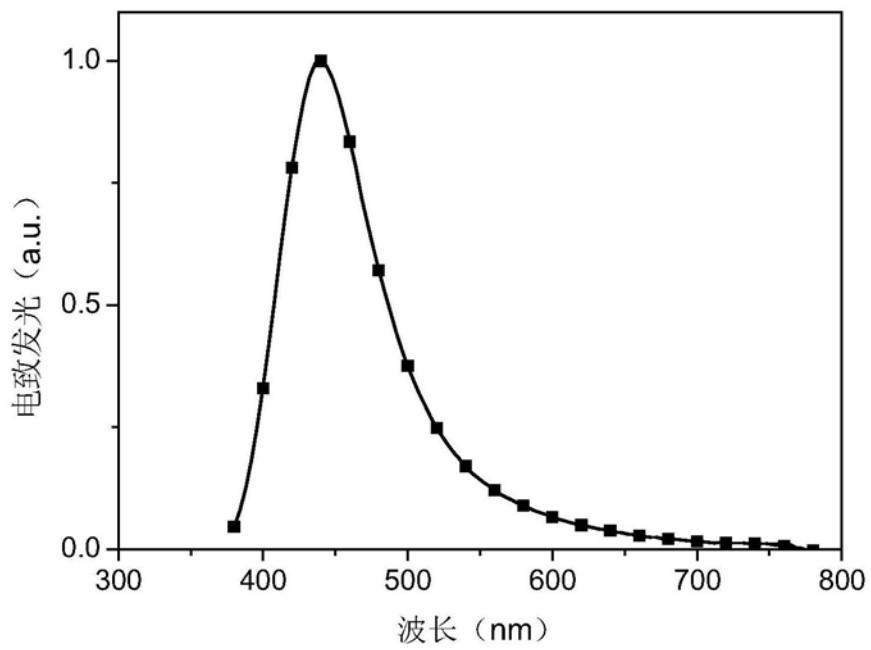


图10

专利名称(译)	磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN110484241A</a>	公开(公告)日	2019-11-22
申请号	CN201910403870.6	申请日	2019-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
[标]发明人	韩春苗		
发明人	陶李林 韩春苗		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/572 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07F9/5728 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/50		
代理人(译)	何强		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

磷氧基硼配合物深蓝光热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用，它涉及一种热激发延迟荧光材料、合成方法及其应用。本发明是为了解决现有深蓝光TADF材料由于分浓度猝灭及电致发光器件效率偏低且衰减快的问题。本材料结构式如下：合成方法：制备1-溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑或1,8-二溴-3,6-二叔丁基-9H-咔唑；制备(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1-基)二苯基氧化磷或(3,6-二叔丁基-9H-咔唑-1,8-二基)双(二苯基氧化磷)，得到终产物。本发明材料显著提升电致发光器件的效率，降低猝灭效应，增强电致发光器件的效率稳定性。本发明属于荧光材料的制备领域。

