



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694992 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310733731. 2

C07D 209/86 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 26

C07D 417/14 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 深圳市华星光电技术有限公司

地址 518132 广东省深圳市光明新区塘明大道 9—2 号

(72) 发明人 许适当 池振国 张艺 许家瑞  
王宜凡 邹清华

(74) 专利代理机构 深圳市德力知识产权代理事务  
所 44265

代理人 林才桂

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/88 (2006. 01)

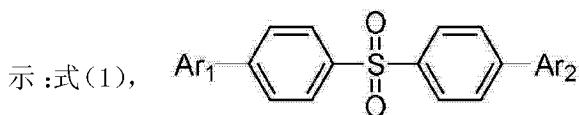
权利要求书7页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

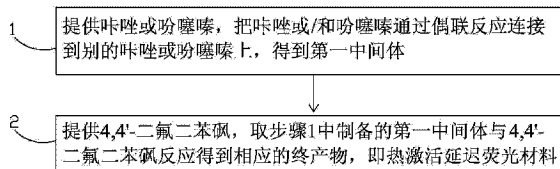
热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的 OLED 器件

(57) 摘要

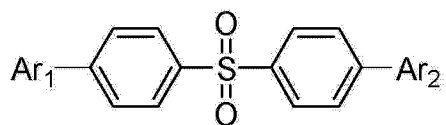
本发明提供一种热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示:



其中 Ar<sub>1</sub>和 Ar<sub>2</sub>相同或不同,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>为咪唑或 / 和吩噻嗪组成的基团;所述热激活延迟荧光材料具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能,其合成方法工艺简单,容易纯化,产率高,并可通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等;使用该热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,其发光层的荧光效率高和稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

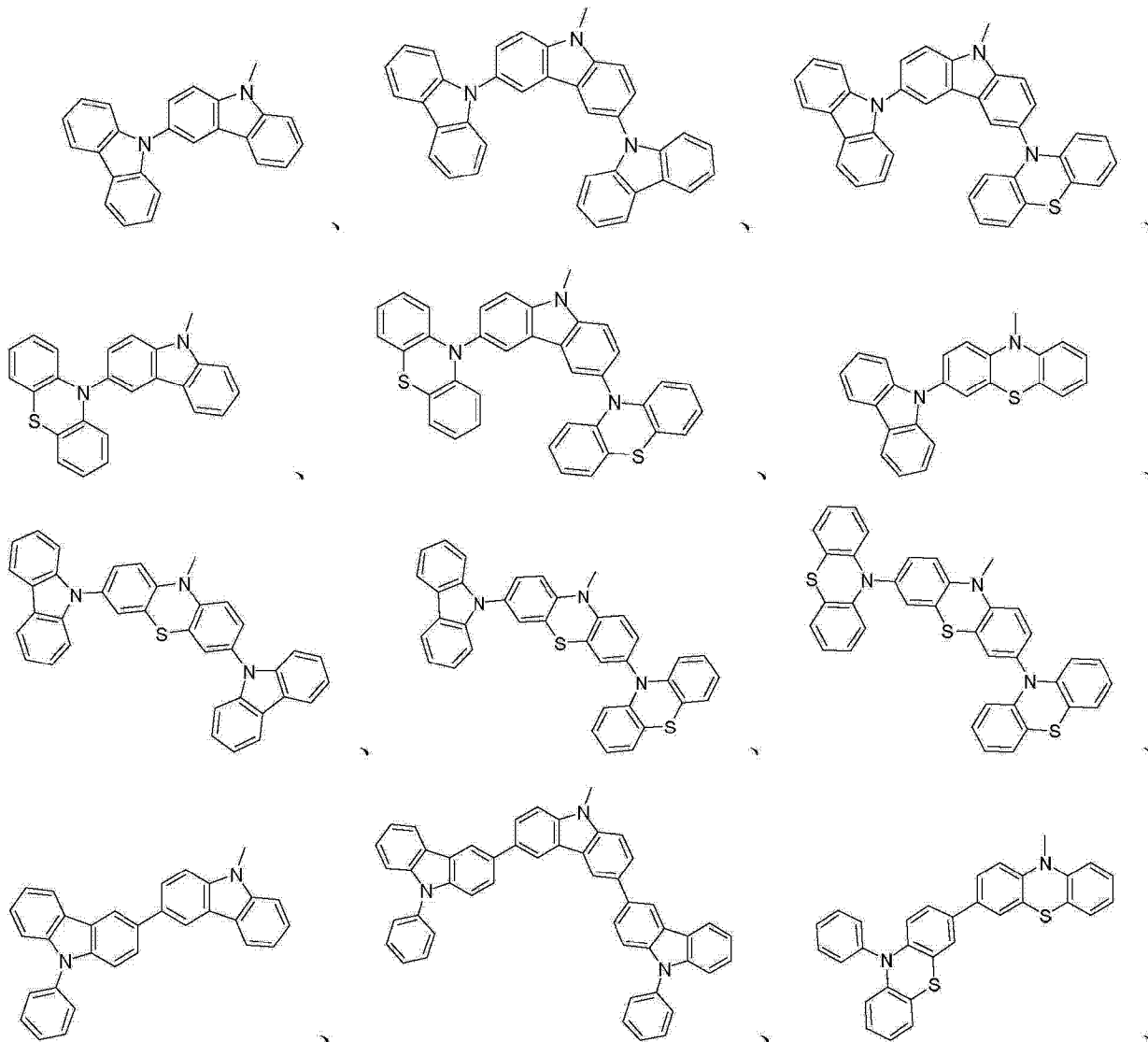


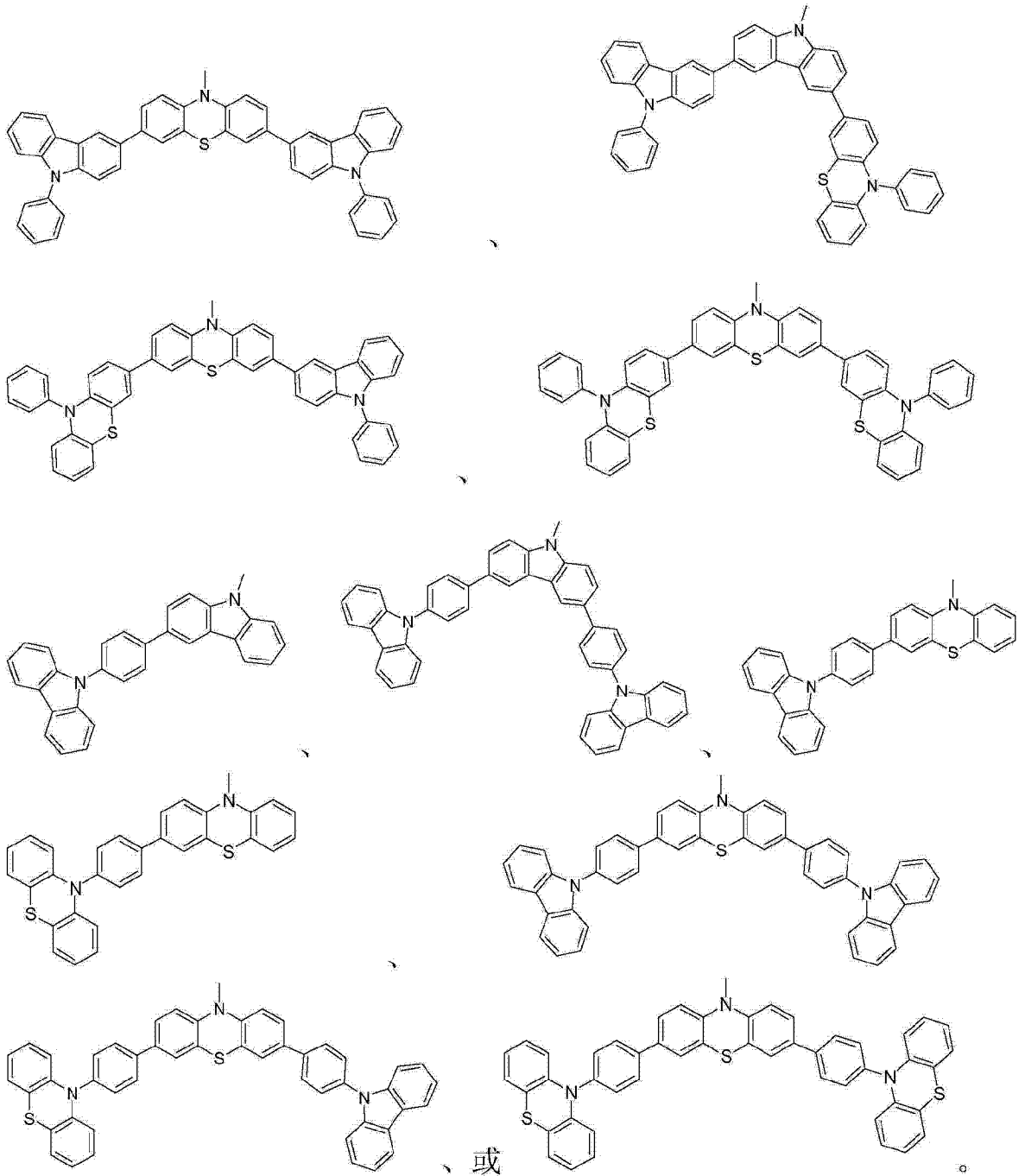
1. 一种热激活延迟荧光材料,其特征在于,其结构如式(1)所示:  
式(1),



其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 为咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

2. 如权利要求 1 所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选自以下结构:



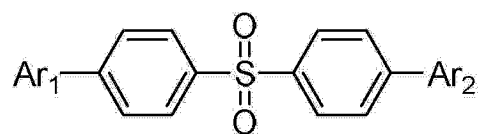


3. 一种热激活延迟荧光材料的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 1,提供咪唑或 / 和吩噻嗪,把咪唑或 / 和吩噻嗪通过偶联反应连接到别的咪唑或吩噻嗪上,得到第一中间体;

步骤 2,提供 4,4'-二氟二苯砜,取步骤 1 中制备的第一中间体与 4,4'-二氟二苯砜反应得到相应的终产物,即热激活延迟荧光材料,其结构如式(1)所示:

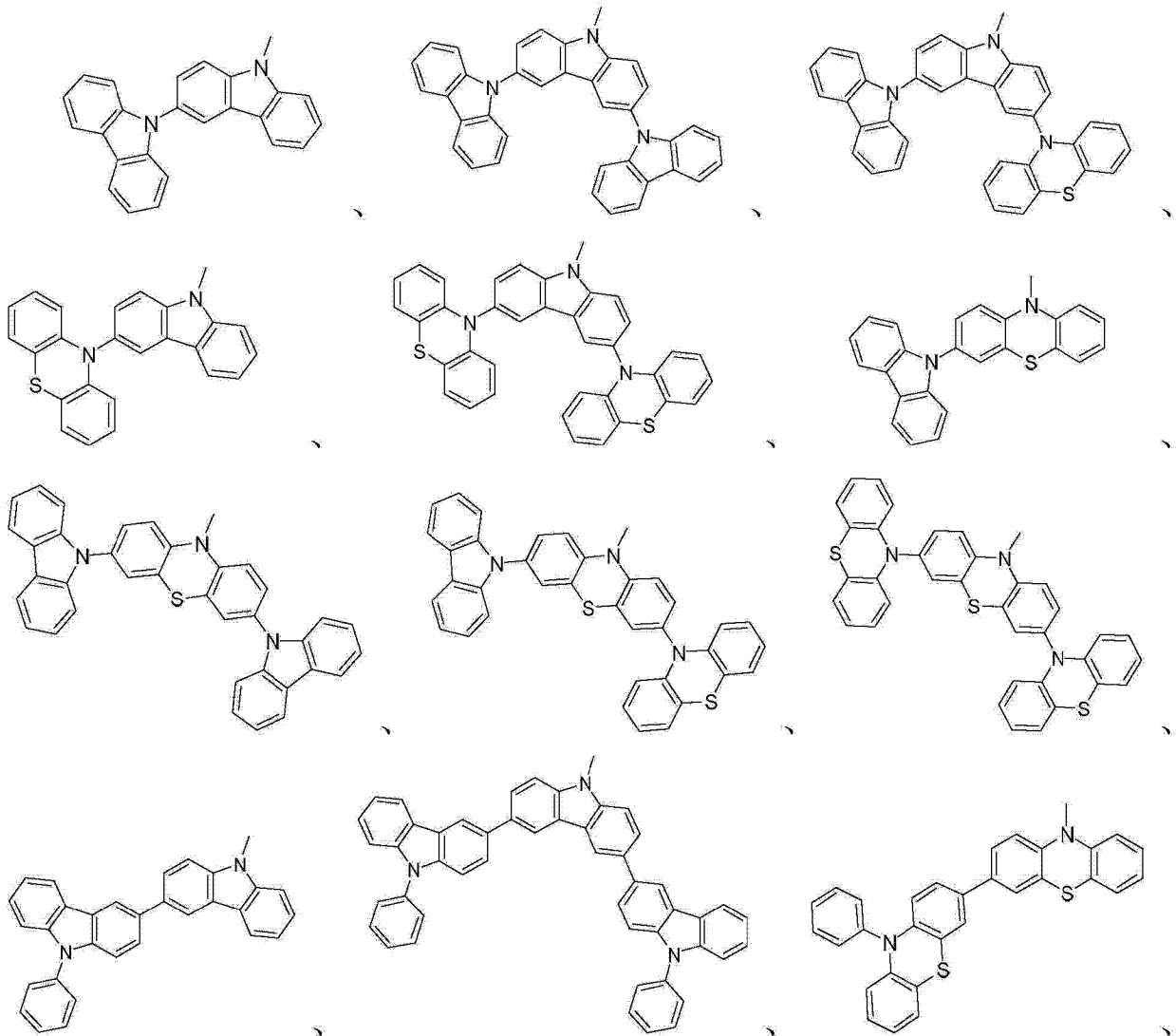
式(1),

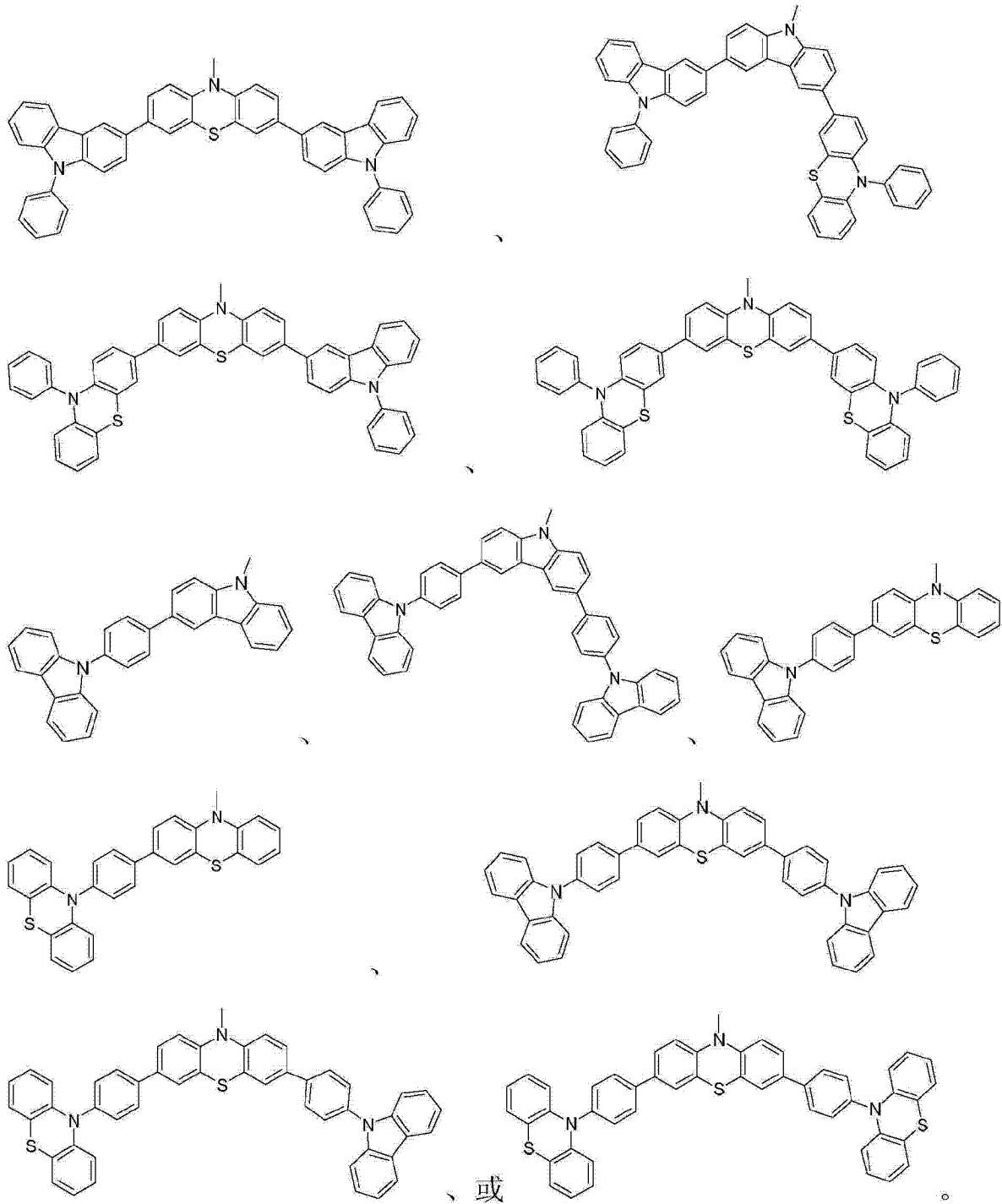


其中  $Ar_1$  和  $Ar_2$  相同或不同,  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  为咪唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

4. 如权利要求 3 所述的热激活延迟荧光材料的合成方法, 其特征在于, 所述偶联反应由以下方法实现, 先将咪唑或吩噻嗪与对乙酸酐反应, 然后对所得的 N-乙酰咪唑(3-位或 3,6-位) 或吩噻嗪(3-位或 3,7-位) 进行碘代反应, 得到对乙酰基保护的单碘或双碘代咪唑或吩噻嗪, 命名为第二中间体, 利用所述第二中间体与咪唑或吩噻嗪反应, 再脱去对乙酰基, 合成得到相应的第一中间体。

5. 如权利要求 3 所述的热激活延迟荧光材料的合成方法, 其特征在于, 所述  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  选自以下结构:



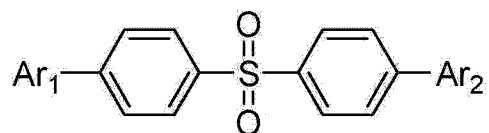


6. 一种热激活延迟荧光材料的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 11, 提供卤代咪唑或卤代吩噻嗪、及 4, 4'-二氟二苯砜, 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪与 4, 4'-二氟二苯砜反应合成相应的第三中间体;

步骤 12, 提供取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸, 将步骤 11 合成的第三中间体与取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸反应, 制得热激活延迟荧光材料, 其结构如式(1)所示:

式(1),

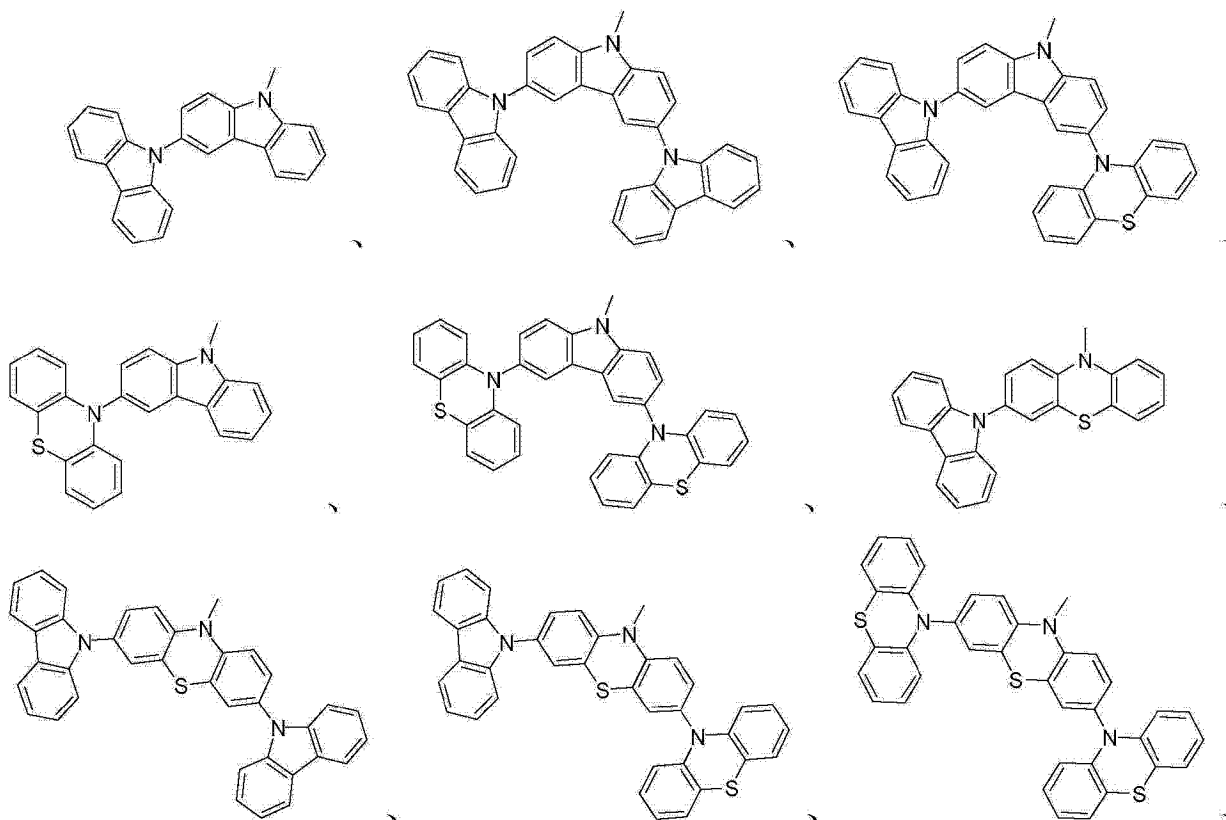


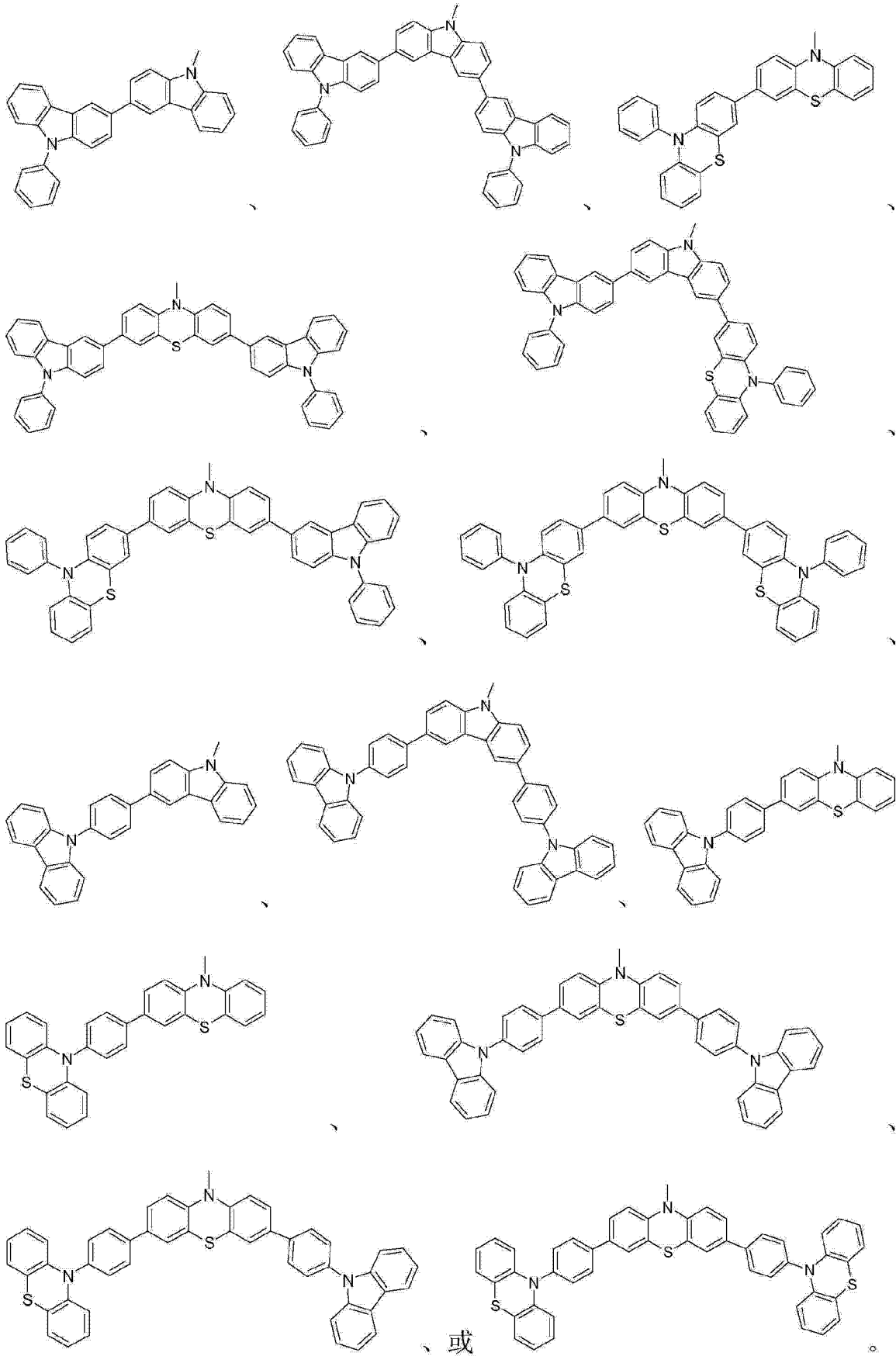
其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 为咪唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

7. 如权利要求 6 所述的热激活延迟荧光材料的合成方法, 其特征在于, 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪是单卤代物或双卤代物, 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪是溴代物。

8. 如权利要求 7 所述的热激活延迟荧光材料的合成方法, 其特征在于, 所述卤代咪唑为 3- 溴咪唑或 3, 6- 二溴咪唑, 所述卤代吩噻嗪为 3- 溴吩噻嗪或 3, 7- 二溴吩噻嗪。

9. 如权利要求 6 所述的热激活延迟荧光材料的合成方法, 其特征在于, 所述 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选自以下结构:

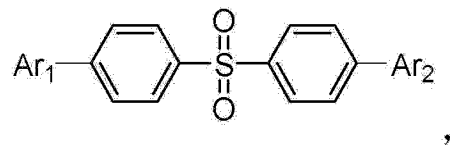




10. 一种使用热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,其特征 在于,包括:基板(10)、形成于基板(10)上的透明导电层(20)、形成于透明导电层(20)上的空穴传输层(30)、形成于空穴

传输层(30)上的发光层(40)、形成于发光层(40)上的电子传输层(50)及形成于电子传输层(50)上的金属层(60),所述发光层(40)包括热激活延迟荧光材料,所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示:

式(1),



其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 为咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

## 热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的 OLED 器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,特别涉及一种热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的 OLED 器件。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)等有机发光器件由于其在柔性显示等方面具有巨大的潜在应用,近年来受到科技界和产业界高度重视,是当前研究与开发的热点之一。

[0003] 但是,目前有机发光器件技术在发展过程中遇到了瓶颈问题,就是发光器件的发光效率和使用寿命还达不到实用化要求,这大大限制了 OLED 技术的发展。影响发光器件的发光效率和使用寿命的原因是多方面的,但是其发光材料的荧光效率和稳定性直接影响到上述发光器件的性能。基于单线态发光的第 1 代发光材料即荧光材料其理论上电能转换成光能只有 25%,无法进一步提高其效率;而基于三线态发光的第 2 代发光材料即磷光材料的理论效率可达 100%,但是无法解决蓝光磷光发光的效率与寿命等问题。2012 年,日本九州大学的 Adachi 教授发现了基于三线态-单线态跃迁的热激活延迟荧光(TADF)新材料,其效率接近 100%,同时可解决蓝光问题。这类材料被称为第 3 代 OLED 高效发光材料。新材料与发光效率较高的磷光材料相比,它无需使用高成本的稀有金属即可实现高发光效率。因此,这类新材料的特点是发光效率高、成本低,据测算,器件制作成本不到原来的十分之一。这一新材料刚被发现,即引起了相关学界和产业界的极大关注,但是其材料还非常稀少,理论还极不完善,有待研究人员进一步开发研究。另外,已报道的 TADF 材料的玻璃化温度都较低,热稳定性相对较差。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种热激活延迟荧光材料,其结合了多味唑或 / 和吩噻嗪的高热稳定性,具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能。

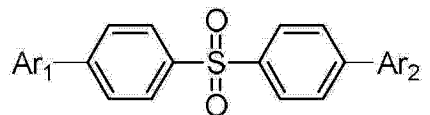
[0005] 本发明的另一个目的在于提供上述热激活延迟荧光材料的合成方法,其工艺简单,纯化容易,产率高,并可通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种使用上述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,其发光层的荧光效率高和稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供一种热激活延迟荧光材料,结构如式(1)所示:

[0008] 式(1),

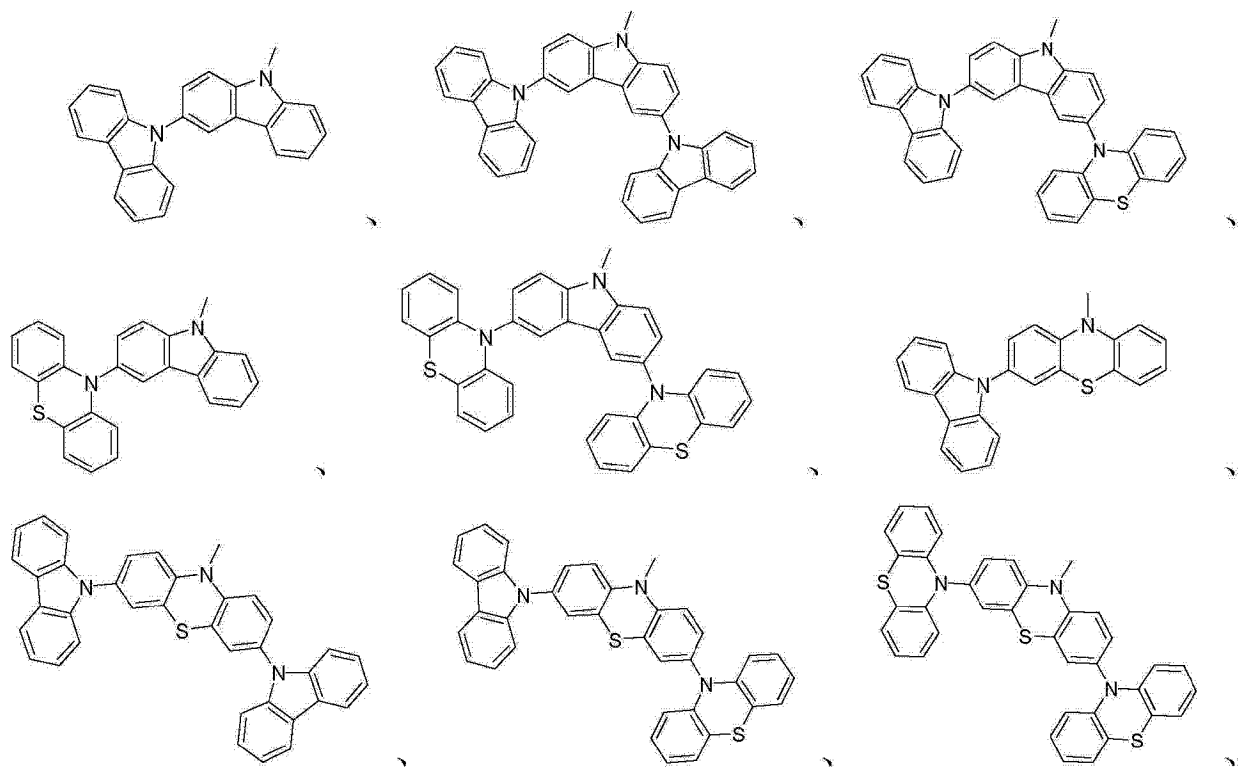
[0009]



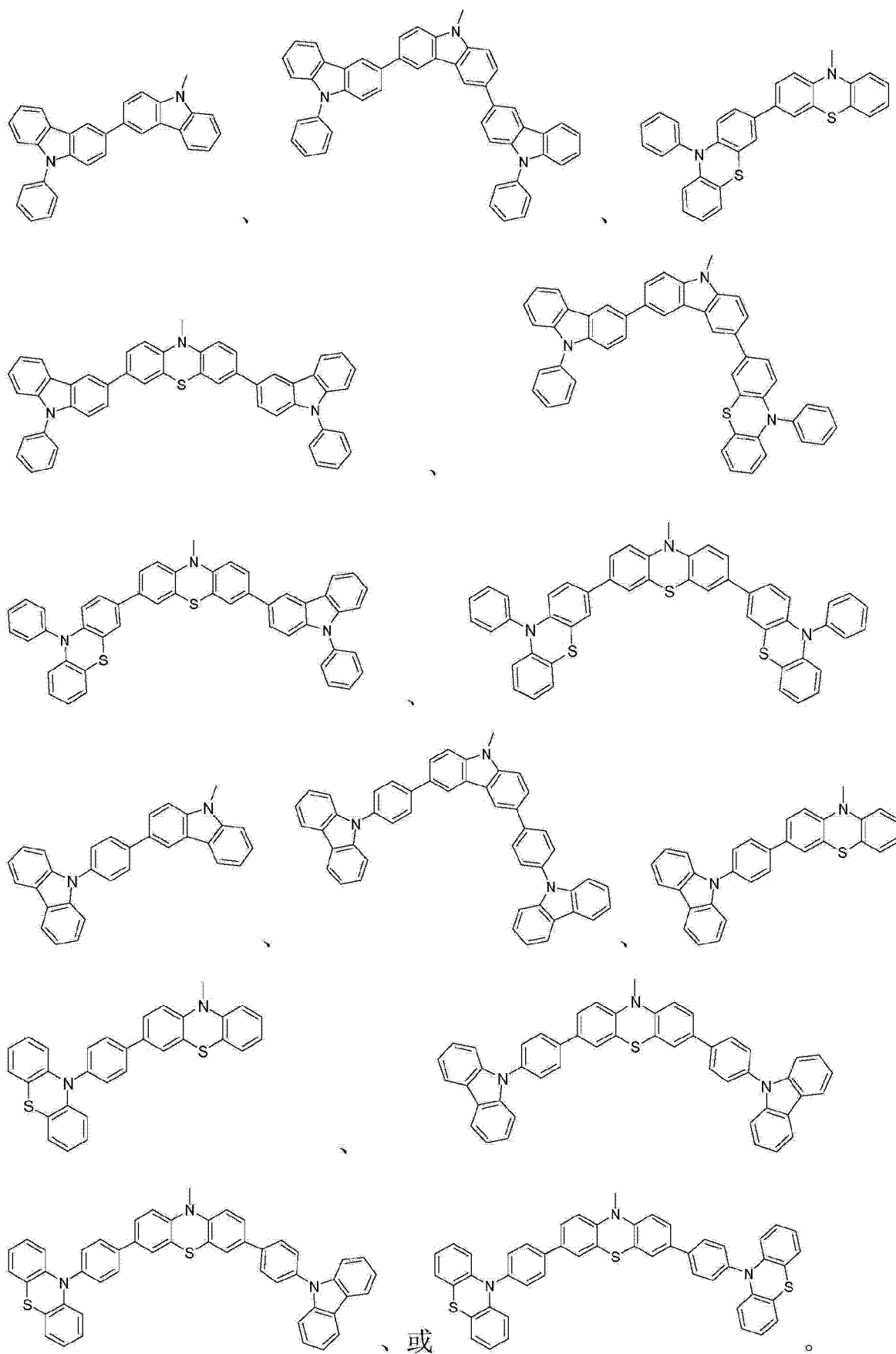
[0010] 其中  $Ar_1$  和  $Ar_2$  相同或不同,  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  为咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

[0011] 所述  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  选自以下结构:

[0012]



[0013]



[0014] 本发明还一种热激活延迟荧光材料的合成方法,包括以下步骤:

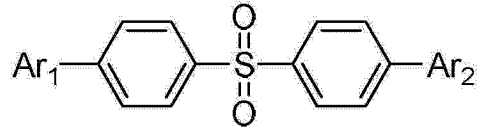
[0015] 步骤 1,提供咔唑或 / 和吩噻嗪,把咔唑或 / 和吩噻嗪通过偶联反应连接到别的咔

唑或吩噻嗪上,得到第一中间体;

[0016] 步骤2,提供4,4'-二氟二苯砜,取步骤1中制备的第一中间体与4,4'-二氟二苯砜反应得到相应的终产物,即热激活延迟荧光材料,其结构如式(1)所示:

[0017] 式(1),

[0018]

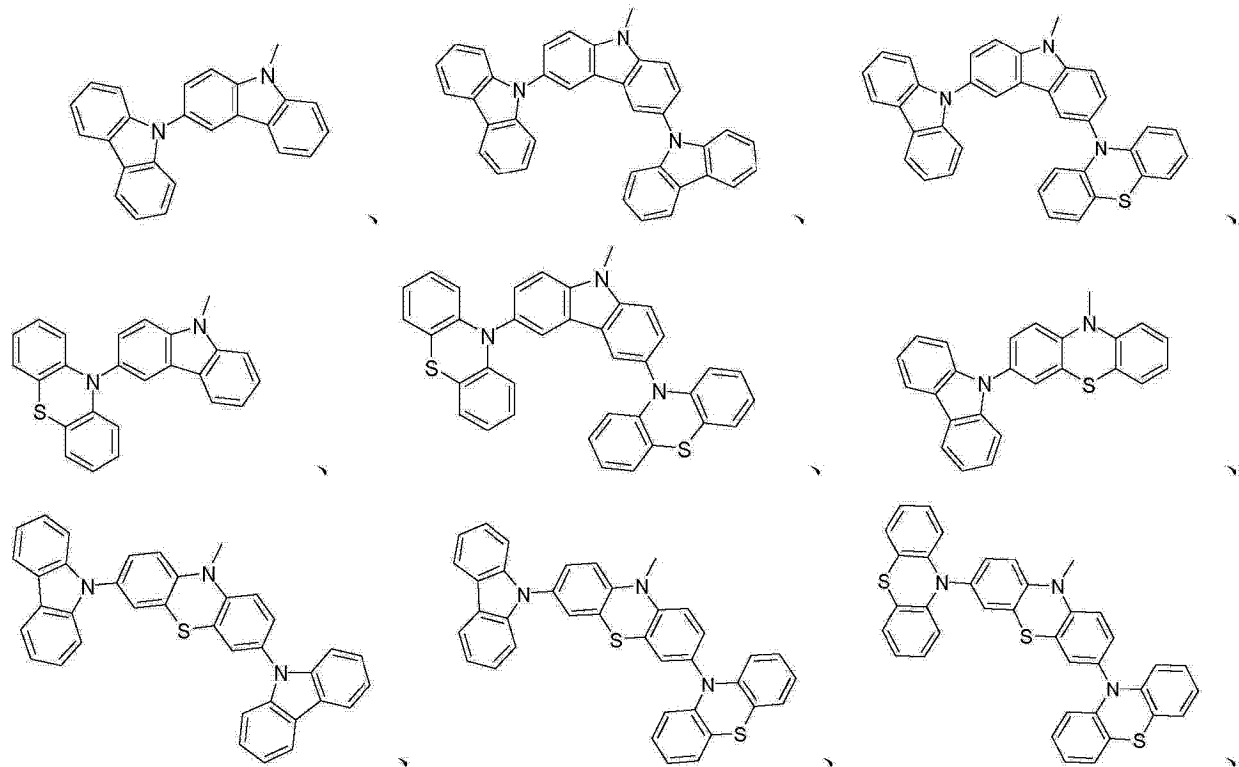


[0019] 其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 为咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

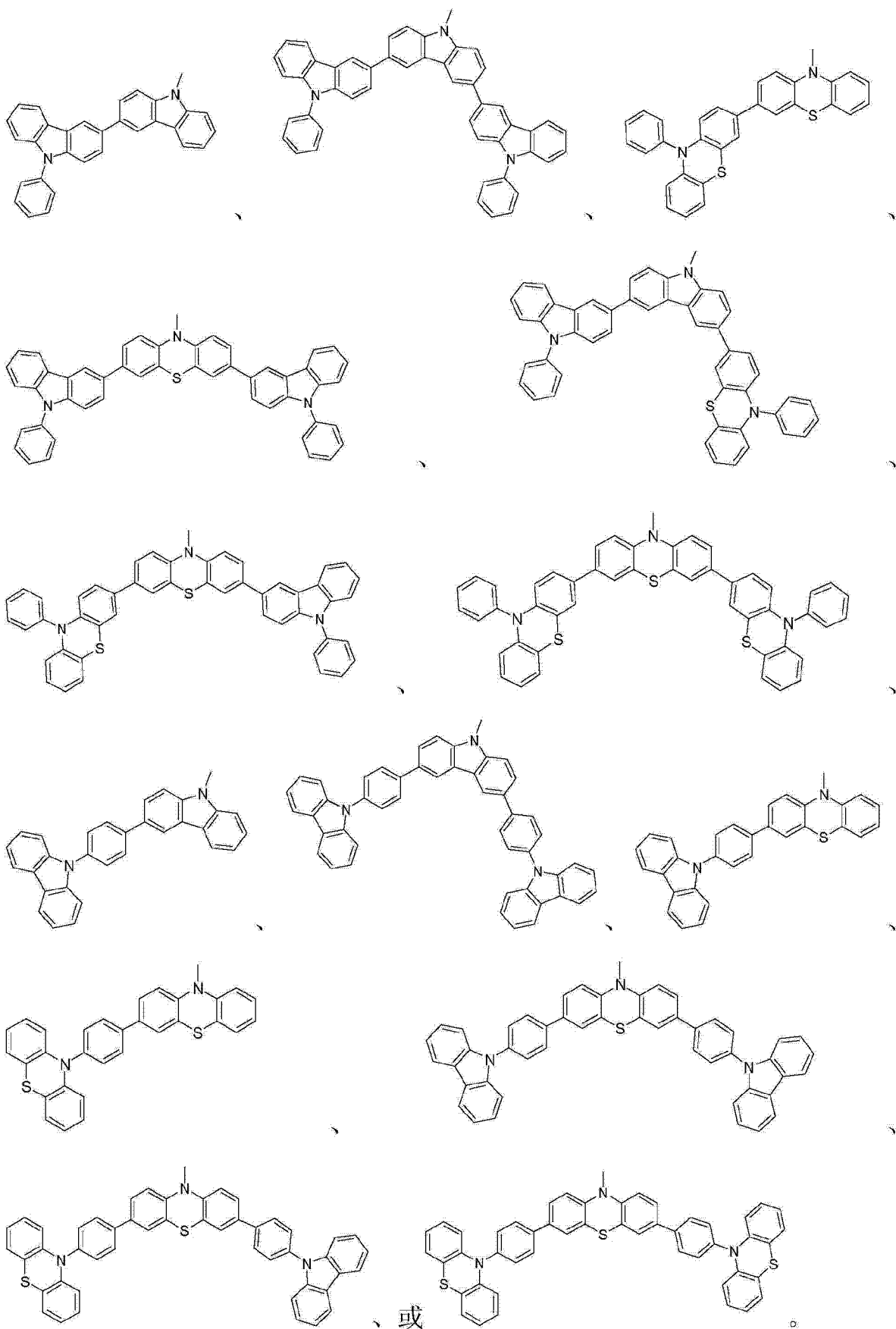
[0020] 所述偶联反应由以下方法实现,先将咔唑或吩噻嗪与乙酸酐反应,然后对该咔唑(3-位或3,6-位)或吩噻嗪(3-位或3,7-位)进行碘代反应,得到对乙酰基保护的单碘或双碘代咔唑或吩噻嗪,命名为第二中间体,利用所述第二中间体与咔唑或吩噻嗪反应,再脱去乙酰基,合成得到相应的第一中间体。

[0021] 所述 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选自以下结构:

[0022]



[0023]



[0024] 本发明还提供一种热激活延迟荧光材料的合成方法,包括以下步骤:

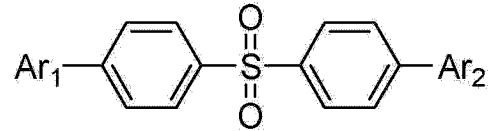
[0025] 步骤 11,提供卤代咔唑或卤代吩噻嗪、及 4,4'-二氟二苯砜,所述卤代咔唑或卤代

吩噻嗪与 4,4'-二氟二苯砒反应合成相应的第三中间体；

[0026] 步骤 12, 提供取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸, 将步骤 11 合成的第三中间体与取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸反应, 制得热激活延迟荧光材料, 所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示；

[0027] 式(1),

[0028]



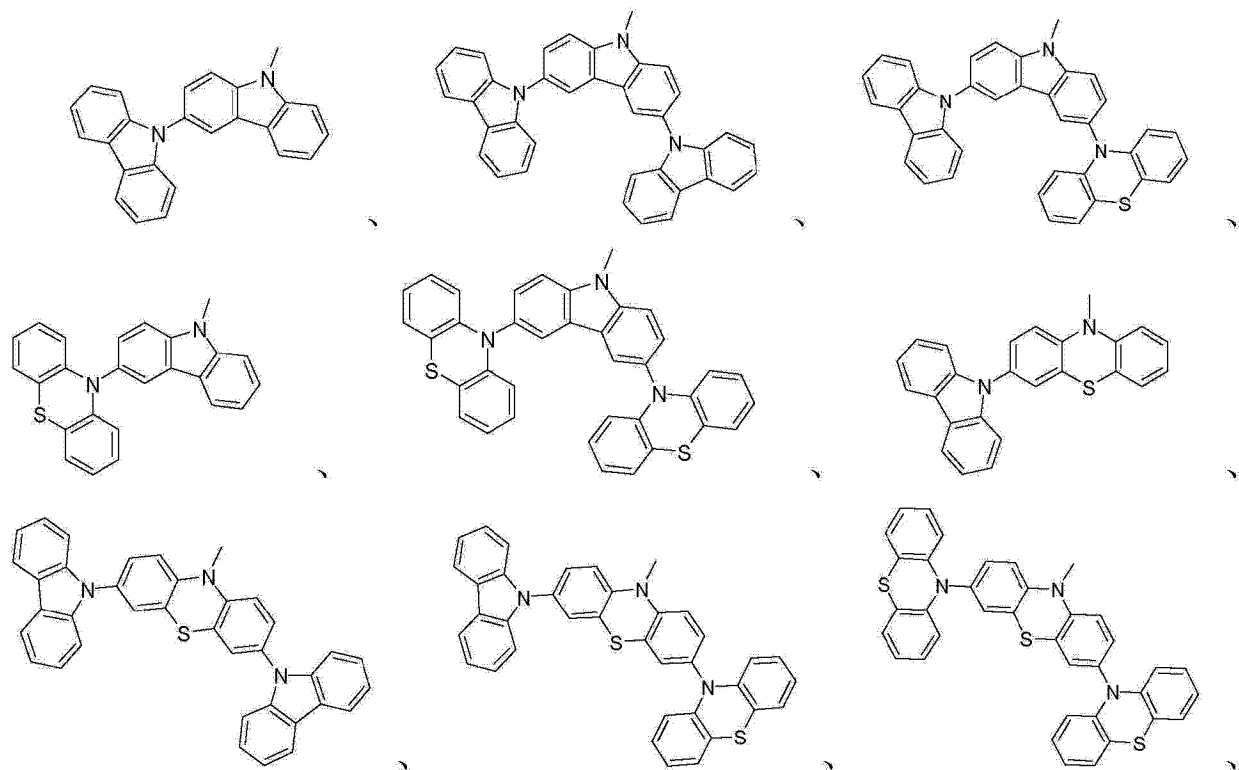
[0029] 其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 为咪唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

[0030] 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪是单卤代物或双卤代物, 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪是溴代物。

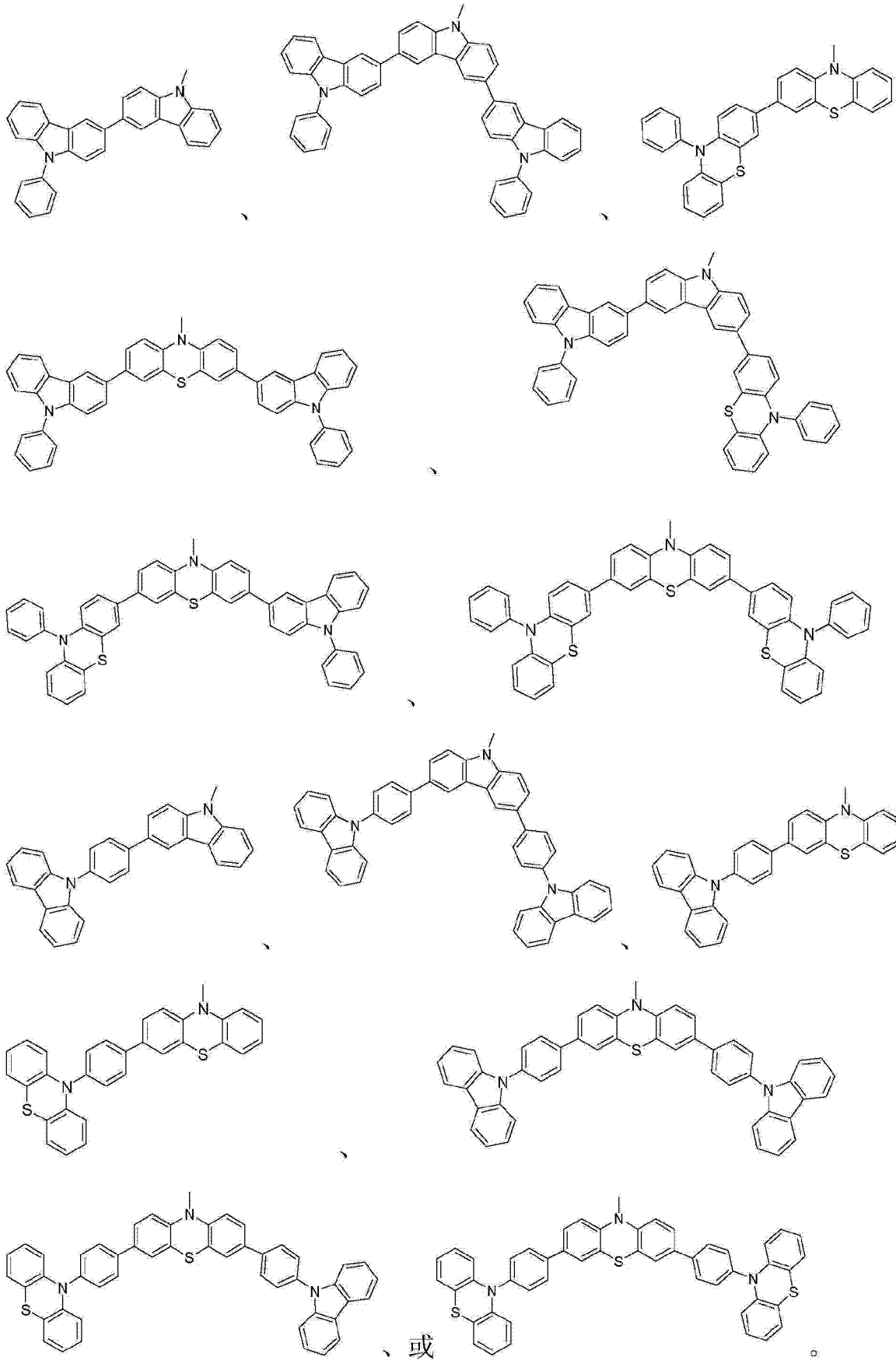
[0031] 所述卤代咪唑为 3- 溴咪唑或 3,6- 二溴咪唑, 所述卤代吩噻嗪为 3- 溴吩噻嗪或 3,7- 二溴吩噻嗪。

[0032] 所述 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选自以下结构：

[0033]



[0034]

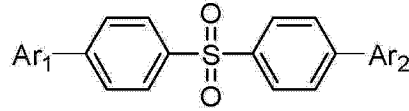


[0035] 本发明还提供一种使用热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,包括:基板(10)、形成于基板(10)上的透明导电层(20)、形成于透明导电层(20)上的空穴传输层(30)、形成于空

穴传输层(30)上的发光层(40)、形成于发光层(40)上的电子传输层(50)及形成于电子传输层(50)上的金属层(60),所述发光层(40)包括热激活延迟荧光材料,所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示:

[0036] 式(1),

[0037]



[0038] 其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 相同或不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 为咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

[0039] 本发明的有益效果:本发明热激活延迟荧光材料结合了多咔唑或 / 和吩噻嗪的高热稳定性,使其具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能;其合成方法,工艺简单,纯化容易,产率高,并可通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等;本发明使用上述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,其发光层的荧光效率高和稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0040] 为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容,请参阅以下有关本发明的详细说明与附图,然而附图仅提供参考与说明用,并非用来对本发明加以限制。

#### 附图说明

[0041] 下面结合附图,通过对本发明的具体实施方式详细描述,将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

[0042] 附图中,

[0043] 图 1 为本发明热激活延迟荧光材料的一种合成方法的制备流程图;

[0044] 图 2 为本发明热激活延迟荧光材料的另一种合成方法的制备流程图;

[0045] 图 3 为本发明使用所述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件的结构示意图。

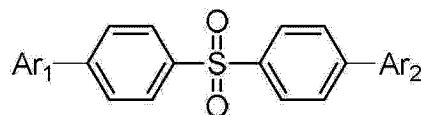
#### 具体实施方式

[0046] 为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

[0047] 本发明提供一种热激活延迟荧光(TADF)材料,所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示:

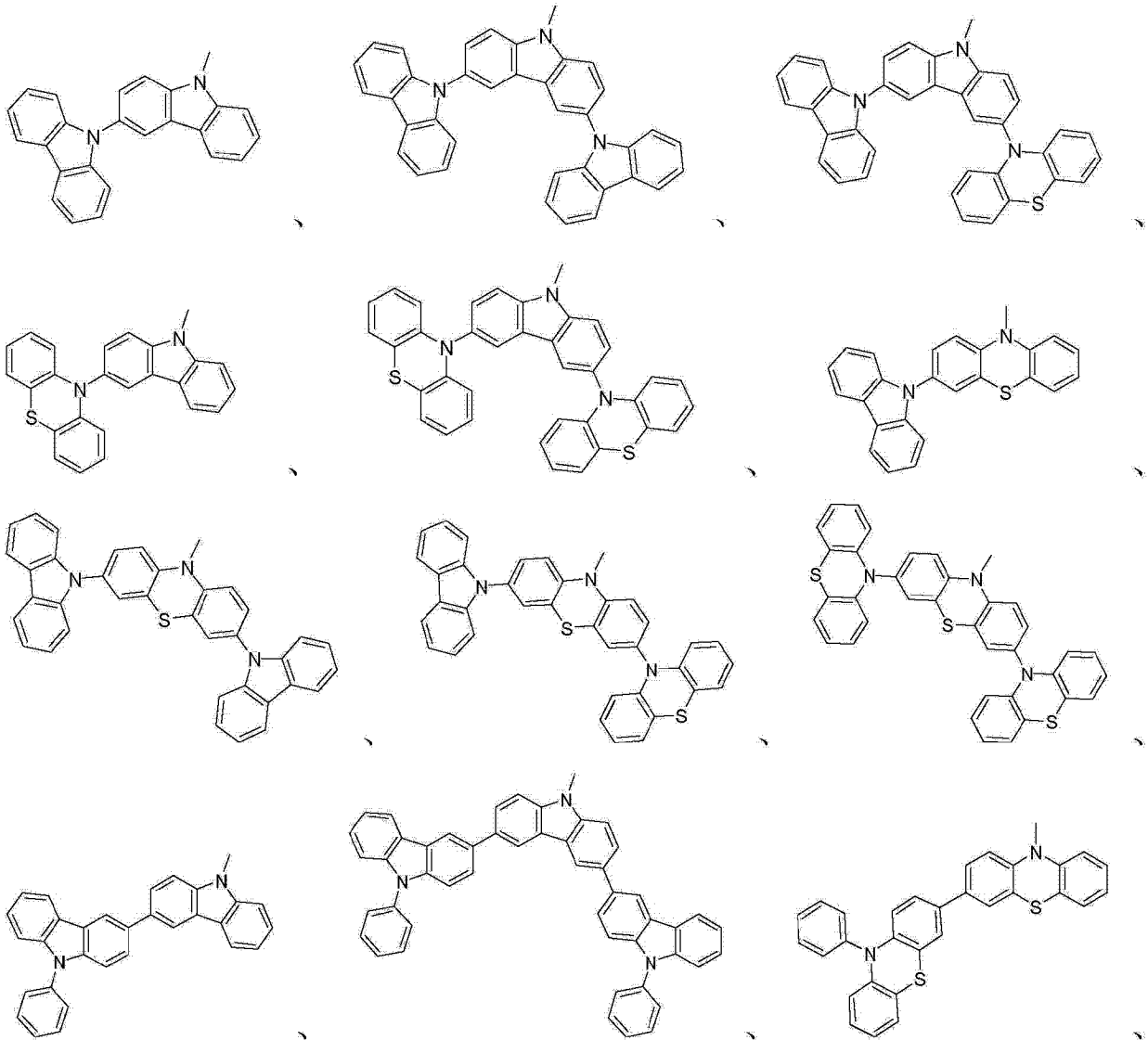
[0048] 式(1),

[0049]

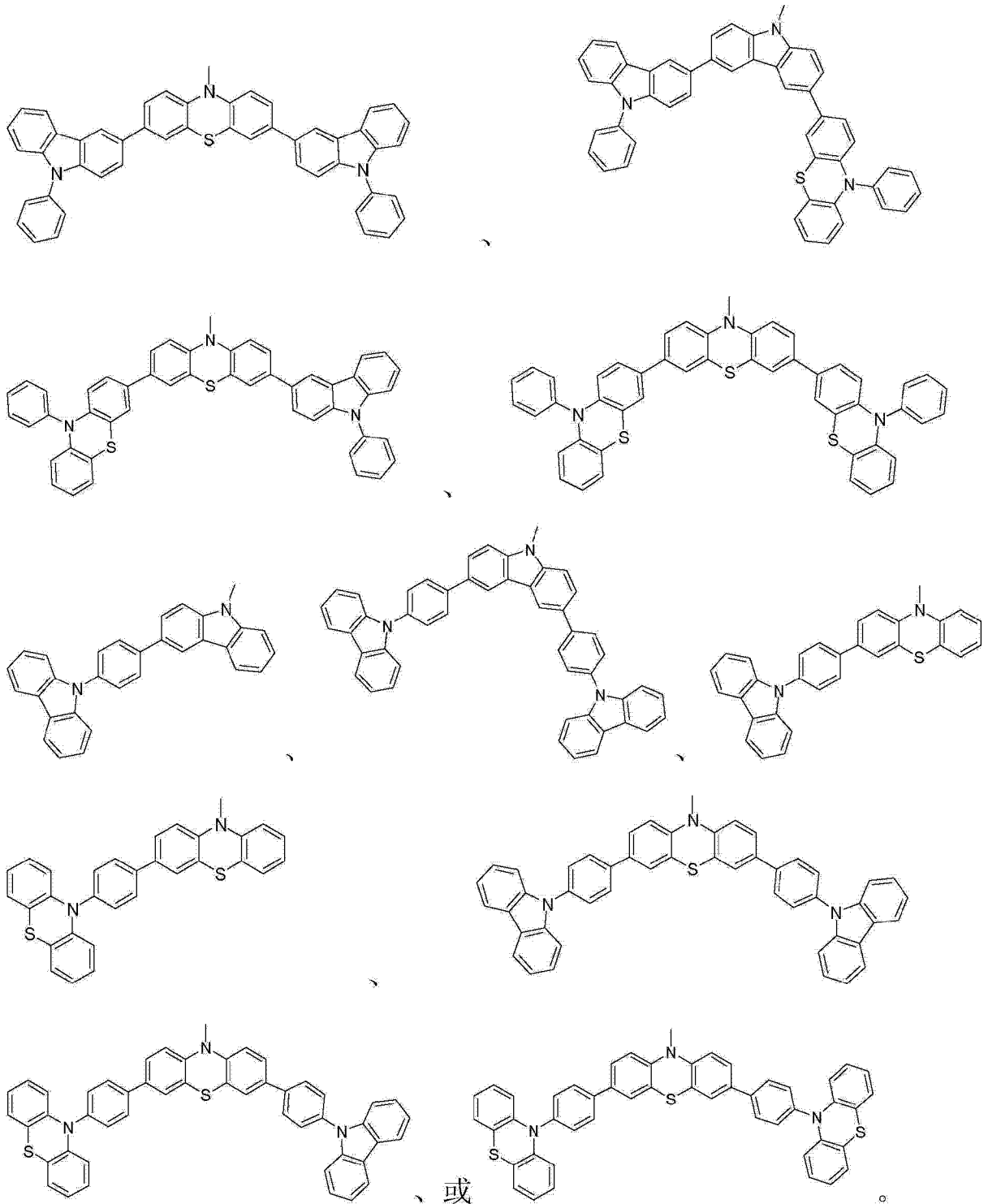


[0050] 其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 可以相同,也可以不同, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选择咔唑或 / 和吩噻嗪组成的基团,所述 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 优选以下结构:

[0051]



[0052]



[0053] 由于多味唑或 / 和吩噻嗪基团具有高热稳定性, 因此本发明所述热激活延迟荧光材料与普通的热激活延迟荧光材料相比, 热稳定性也有一定的提高。

[0054] 请参阅图 1, 本发明还提供热激活延迟荧光材料的一种合成方法。

[0055] 所述热激活延迟荧光材料的合成方法包括以下步骤:

[0056] 步骤 1, 提供咪唑或 / 和吩噻嗪, 把咪唑或 / 和吩噻嗪通过偶联反应连接到别的咪唑或吩噻嗪上, 得到第一中间体。

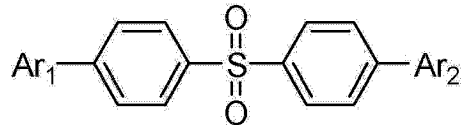
[0057] 所述第一中间体为多咪唑或 / 和吩噻嗪结构的中间体。其还可以根据需要进行多次偶联反应, 以得到不同结构的第一中间体。

[0058] 具体的,偶联反应可以通过下述方法实现,先将咪唑或吩噻嗪与乙酸酐反应,然后对该咪唑(3-位或3,6-位)或吩噻嗪(3-位或3,7-位)进行碘代反应,得到乙酰基保护的单碘或双碘代咪唑或吩噻嗪,命名为第二中间体,利用所述第二中间体与咪唑或吩噻嗪反应,再脱去乙酰基,合成得到相应的第一中间体。

[0059] 步骤2,提供4,4'-二氟二苯砜,取步骤1中制备的第一中间体与4,4'-二氟二苯砜反应得到相应的终产物,即热激活延迟荧光材料,所述热激活延迟荧光材料结构如式(1)所示:

[0060] 式(1),

[0061]

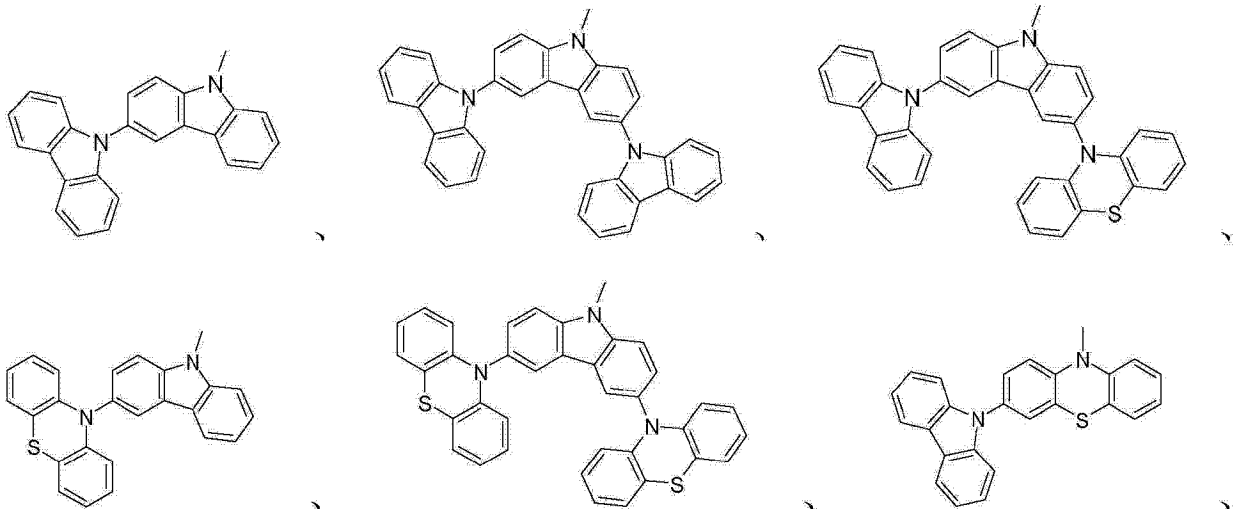


[0062] 其中 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub> 可以相同,也可以不同,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 选择咪唑或 / 和吩噻嗪组成的基团。

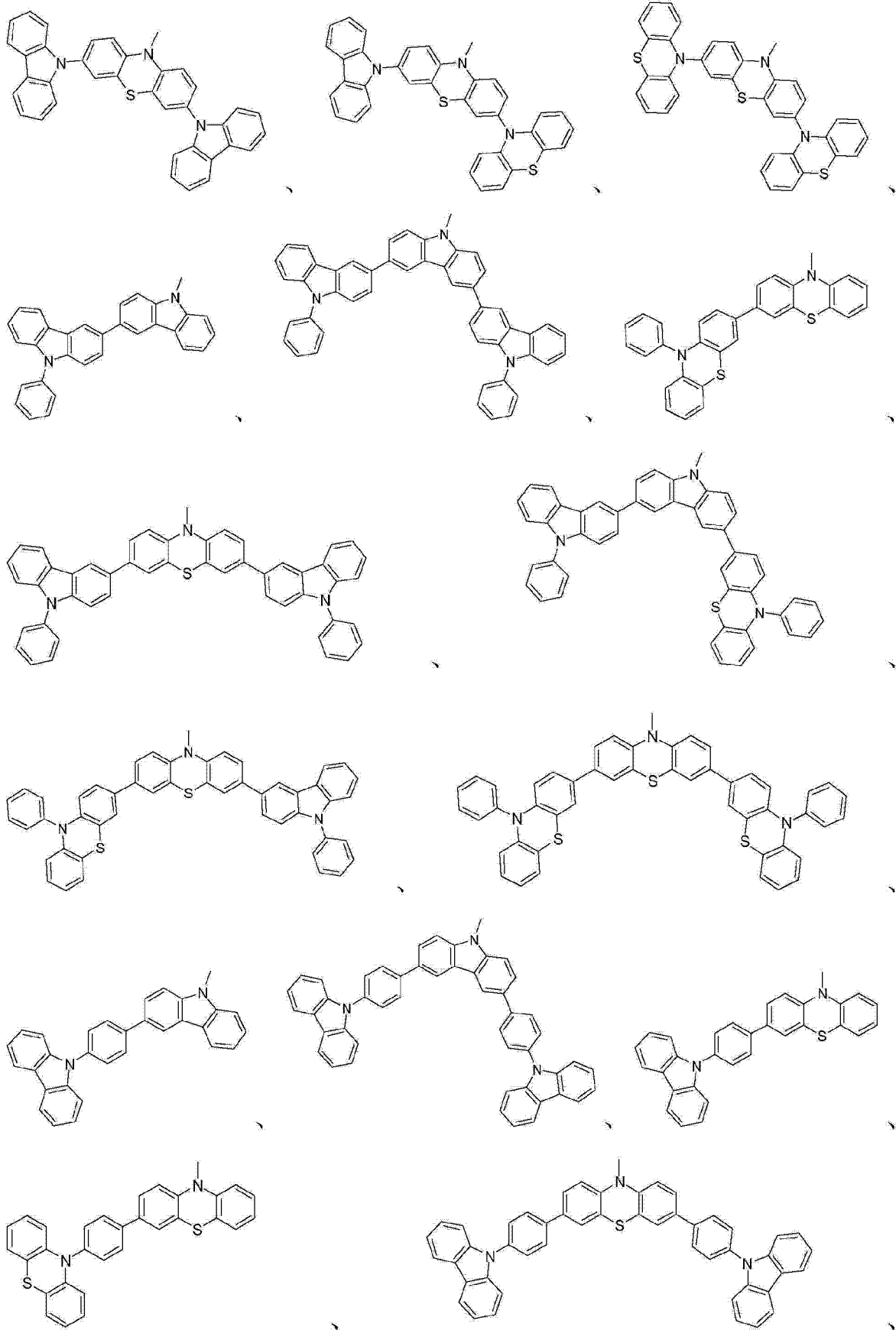
[0063] 显然,第一中间体包含的多咪唑或 / 和吩噻嗪结构,即对应式(1)中的 Ar<sub>1</sub> 和 Ar<sub>2</sub>,通过上述反应,可以得到分子结构对称的或不对称的终产物,如果 Ar<sub>1</sub>=Ar<sub>2</sub>,则产物分子是对称的;如果 Ar<sub>1</sub> ≠ Ar<sub>2</sub>,则得到的分子是不对称的。

[0064] 其中 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub> 优选以下结构:

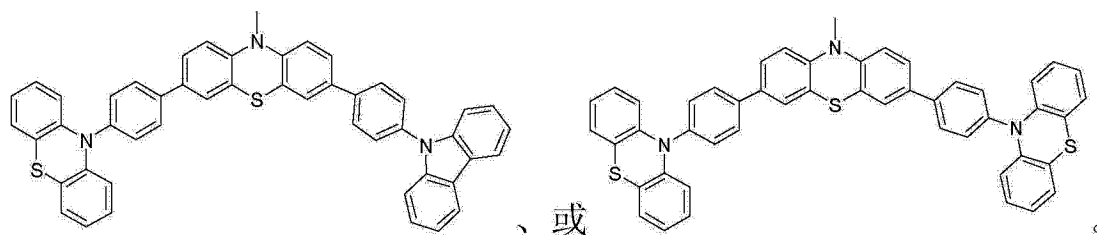
[0065]



[0066]



[0067]



[0068] 在实际制备过程中,可根据需要选取  $Ar_1$  或  $Ar_2$  的结构,通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等,以适应使用要求。

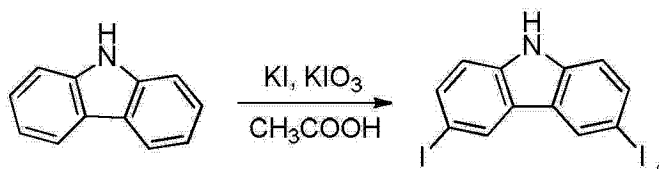
[0069] 以下通过实施例 1、2 对该方法作进一步的阐述,但本发明并不限于此特定例子。

[0070] 实施例 1:4,4'-双(3,6-二咪唑基)咪唑二苯砜的合成。

[0071] 1、合成中间体 3,6-二碘咪唑,合成路线如下式(2)所示:

[0072] 式(2),

[0073]



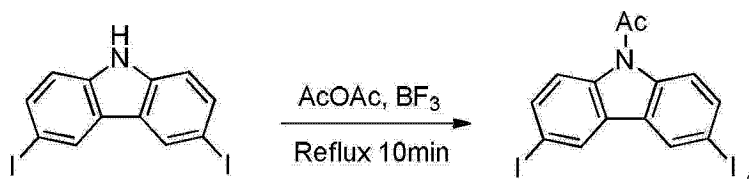
[0074] 取咪唑 (5.0g, 0.030mol), 碘酸钾 (5.0g, 0.023mol), 碘化钾 (6.6g, 0.040mol) 和 50mL 冰醋酸置于 100mL 圆底烧瓶中;将反应物于 80℃ 水浴中,搅拌反应,直到生成的碘的颜色消失为止(约 5h);然后将混合物冷却,用布氏漏斗抽滤,得固体粗产物用 200mL 含 5%(wt%)  $NaHSO_3$  的水溶液洗涤以除去未反应的  $I_2$  和过量的  $KIO_3$ ;粗产物经干燥后,用乙醇/THF 重结晶,以少量活性炭脱色,最终得到白色的晶体 9.4g;产率:75%; $Mp=210-211^\circ C$ 。

[0075] 制备时需注意:反应前,碘酸钾和碘化钾要在研钵中研磨成粉末。

[0076] 2、合成中间体 3,6-二碘-9-乙酰基咪唑,合成路线如下式(3)所示:

[0077] 式(3),

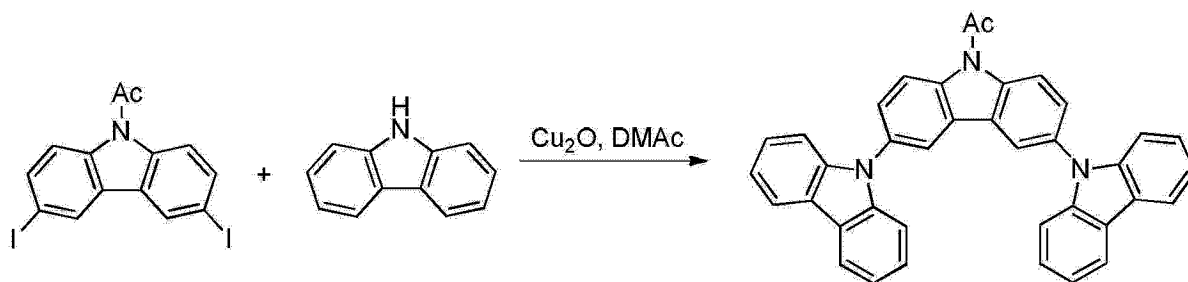
[0078]



[0079] 取 3,6-二碘咪唑 (5.0g, 0.012mol) 置于 100mL 圆底烧瓶中,加入 50mL 乙酸酐,同时加入乙醚三氟化硼 0.1mL,回流 20min,可以看见析出大量白色固体,抽滤,干燥后即可得到外观白色,似面粉的产品 5.4g;产率 98%。

[0080] 3、合成中间体 3,6-二咪唑基-9-乙酰基咪唑,合成路线如下式(4)所示:式(4),

[0081]

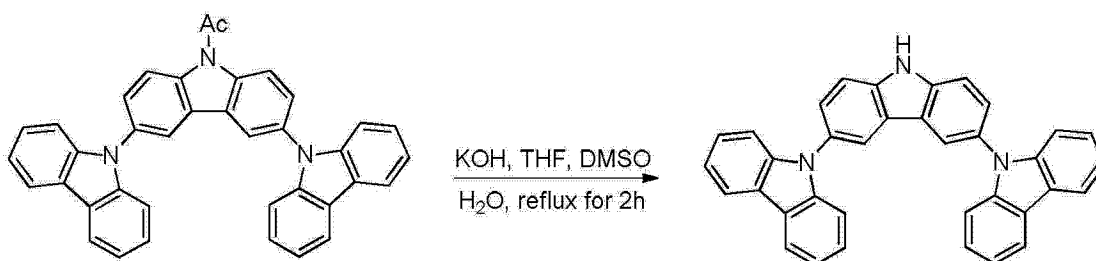


[0082] 取化合物 3,6-二碘-9-乙酰基咔唑 (2.4g, 5.23mmol), 咔唑 (2.2g, 13.2mmol), 氧化亚铜 (3.0g, 0.021mol) 和 15mL DMAc (二甲基乙酰胺) 都放于高压反应釜中, 抽真空充氮气三个循环, 然后在 190℃ 硅油浴中反应 24h; 反应结束后抽滤, 将滤液倒入水中析出, 加入适量 NaCl 搅拌半小时, 抽滤并干燥, 得到的粗产物用 EtOH (乙醇): THF (四氢呋喃) (5:1v/v) 的混合溶剂重结晶, 以少量活性炭脱色, 最终得到白色的晶体 1.8g; 产率 64%。

[0083] 4、合成中间体 3,6-二咔唑基咔唑, 合成路线如下式 (5) 所示:

[0084] 式 (5),

[0085]

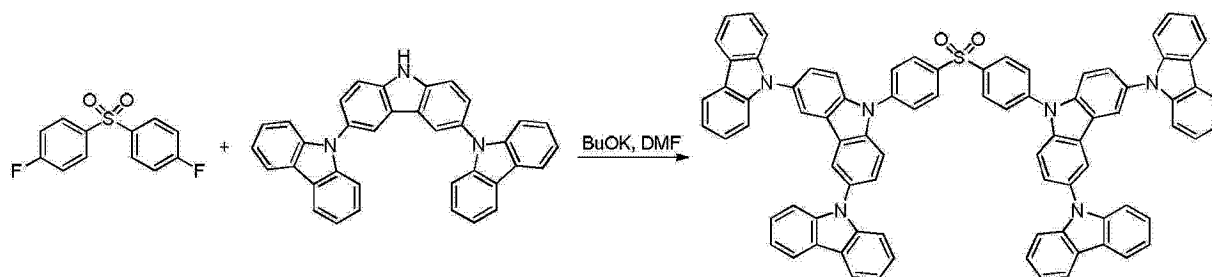


[0086] 取化合物 3,6-二咔唑基-9-乙酰基咔唑 (2.0g, 3.7mmol), KOH (2.0g, 35.7mmol), 10mL THF, 5mL DMSO (二甲基亚砜) 和 2mL 水置于 100mL 圆底烧瓶中; 加热搅拌回流反应 4h, TLC (Thin Layer Chromatography: 薄层色谱) 法检测反应进程; 反应完毕, 蒸出把 THF 后倒入水中析出, 抽滤, 干燥即得到的粗产物用 EtOH 重结晶, 以少量活性炭脱色, 最终得到白色的晶体 1.45g; 产率为 95%。

[0087] 5、目标化合物 4,4'-双(3,6-二咔唑基)咔唑二苯砜的合成, 合成路线如下式 (6) 所示:

[0088] 式 (6),

[0089]



[0090] 取中间体 3,6-二咔唑基咔唑 (1.4g, 0.0028mol) 溶于 20mL DMF (二甲基甲酰胺) 中, 搅拌下加入叔丁醇钾 (0.32g, 0.003mol) 并升温到 60℃ 恒温 30min, 然后加入 4,4'-二氟二苯砜 (0.33g, 0.0013mol), 再升温到 110℃ 反应 12h; 停止反应, 冷却后倒入 200mL 水中产生沉淀, 抽滤, 用水洗多次; 把固体溶于 100mL 二氯甲烷中成溶液, 加入适量无水硫酸钠

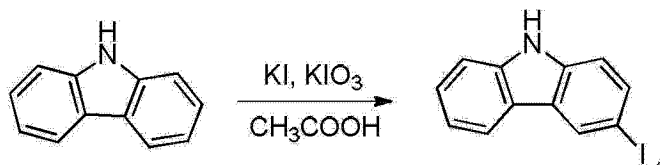
干燥,过滤;滤液中加入 200mL 丙酮,利用旋转蒸发仪蒸出二氯甲烷和大部分的丙酮得到沉淀,抽滤,用少量丙酮洗 3 次,真空烘干得白色粉末 1.25g,产率 80%。

[0091] 实施例 2 :4,4'-双(3-咪唑基)咪唑二苯砜的合成。

[0092] 1、合成中间体 3-碘咪唑,合成路线如下式(7)所示:

[0093] 式(7),

[0094]

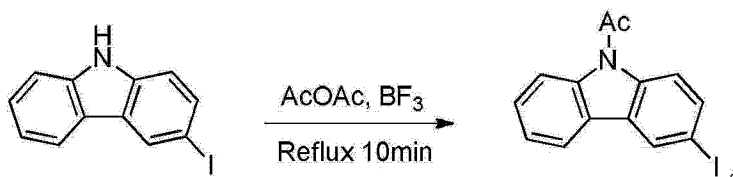


[0095] 取咪唑 (5.0g, 0.030mol), 碘酸钾 (2.5g, 0.0115mol), 碘化钾 (3.3g, 0.020mol) 和 50mL 冰醋酸置于 100mL 圆底烧瓶中;将反应物于 80℃ 水浴中,搅拌反应,直到生成的碘的颜色消失为止(约 5h);然后将混合物冷却,用布氏漏斗抽滤,得固体粗产物用 200mL 含 5%(wt%) NaHSO<sub>3</sub> 的水溶液洗涤以除去未反应的 I<sub>2</sub> 和过量的 KIO<sub>3</sub>;粗产物经干燥后,用乙醇/THF 重结晶,以少量活性炭脱色,最终得到白色的晶体 6.4g;产率:72%。

[0096] 2、合成中间体 3-碘-9-乙酰基咪唑,合成路线如下式(8)所示:

[0097] 式(8),

[0098]

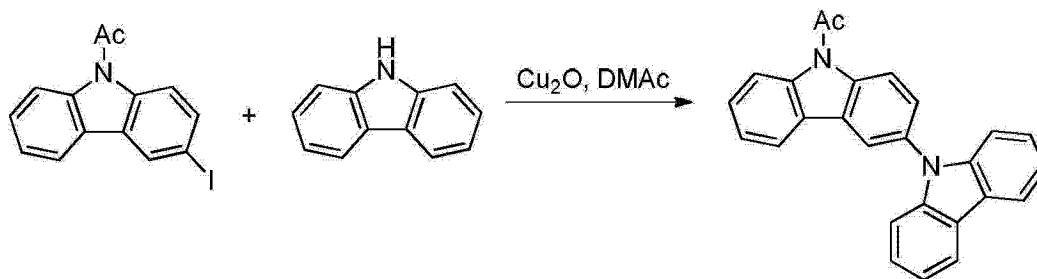


[0099] 取 3-碘咪唑 (3.5g, 0.012mol) 置于 100mL 圆底烧瓶中,加入 50mL 乙酸酐,同时加入乙醚三氟化硼 0.1mL,回流 20min,可以看见析出大量白色固体,抽滤,干燥后即可得到外观白色,似面粉的产品 3.8g;产率 98%。

[0100] 3、合成中间体 3-咪唑基-9-乙酰基咪唑,合成路线如下式(9)所示:

[0101] 式(9),

[0102]

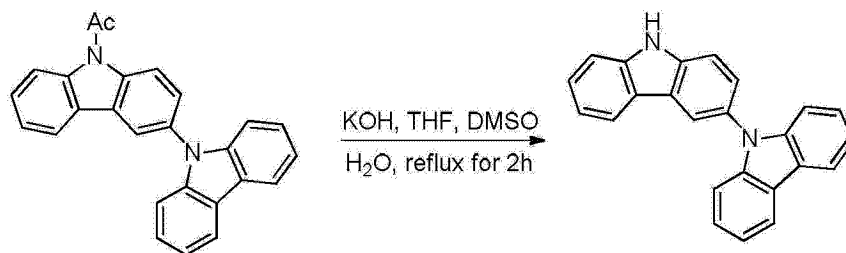


[0103] 取化合物 3-碘-9-乙酰基咪唑 (1.75g, 5.23mmol), 咪唑 (0.95g, 5.23mmol), 氧化亚铜 (1.5g, 0.011mol) 和 15mL DMAc 都放于高压反应釜中,抽真空充氮气三个循环,然后在 190℃ 硅油浴中反应 24h;反应结束后抽滤,将滤液倒入水中析出,加入适量 NaCl 搅拌半小时,抽滤并干燥,得到的粗产物用 EtOH:THF (5:1v/v) 的混合溶剂重结晶,以少量活性炭脱色,最终得到白色的晶体 1.26g;产率 65%。

[0104] 4、合成中间体 3- 咪唑基咪唑，合成路线如下式 (10) 所示：

[0105] 式 (10)，

[0106]

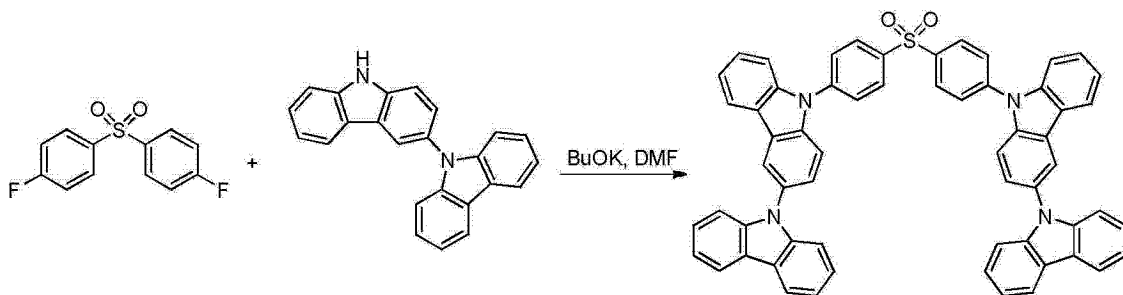


[0107] 取化合物 3-咪唑基-9-乙酰基咪唑 (1.38g, 3.7mmol), KOH (2.0g, 35.7mmol), 10mL THF, 5mL DMSO 和 2mL 水置于 100mL 圆底烧瓶中; 加热搅拌回流反应 4h, TLC 法检测反应进程; 反应完毕, 蒸出把 THF 后倒入水中析出, 抽滤, 干燥即得到的粗产物用 EtOH 重结晶, 以少量活性炭脱色, 最终得到白色的晶体 0.97g; 产率为 95%。

[0108] 5、目标化合物 4,4'-双(3-咪唑基)咪唑二苯砜的合成, 合成路线如下式 (11) 所示:

[0109] 式 (11)，

[0110]



[0111] 取中间体 3-咪唑基咪唑 (0.92g, 0.0028mol) 溶于 20mL DMF 中, 搅拌下加入叔丁醇钾 (0.32g, 0.003mol) 并升温到 60℃ 恒温 30min, 然后加入 4,4'-二氟二苯砜 (0.33g, 0.0013mol), 再升温到 110℃ 反应 12h; 停止反应, 冷却后倒入 200mL 水中产生沉淀, 抽滤, 用水洗多次; 把固体溶于 100mL 二氯甲烷中成溶液, 加入适量无水硫酸钠干燥, 过滤; 滤液中加入 200mL 丙酮, 利用旋转蒸发仪蒸出二氯甲烷和大部分的丙酮得到沉淀, 抽滤, 用少量丙酮洗 3 次, 真空烘干得白色粉末 0.90g, 产率 80%。

[0112] 请参阅图 2, 除了上述方法外, 本发明还提供了所述热激活延迟荧光材料的另外一种合成方法, 包括如下步骤:

[0113] 步骤 11, 提供卤代咪唑或卤代吩噻嗪、及 4,4'-二氟二苯砜, 所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪与 4,4'-二氟二苯砜反应合成相应的第三中间体。

[0114] 其中所述卤代咪唑或卤代吩噻嗪可以是单卤代物也可以是双卤代物, 优选为溴代物, 具体所述溴代咪唑可以为 3-溴咪唑或 3,6-二溴咪唑, 所述溴代吩噻嗪可以为 3-溴吩噻嗪或 3,7-二溴吩噻嗪等; 其与 4,4'-二氟二苯砜反应得到对应的二卤代咪唑二苯砜或二卤代吩噻嗪二苯砜, 即第三中间体。

[0115] 步骤 12, 提供取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸, 将步骤 11 合成的第三中间体与取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸反应, 制得所述热激活延迟荧光材料。

[0116] 其中取代或未取代的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸,可根据需要选择不同结构的咪唑硼酸或吩噻嗪硼酸,优选 9-苯基-3-咪唑硼酸、对咪唑苯硼酸等。

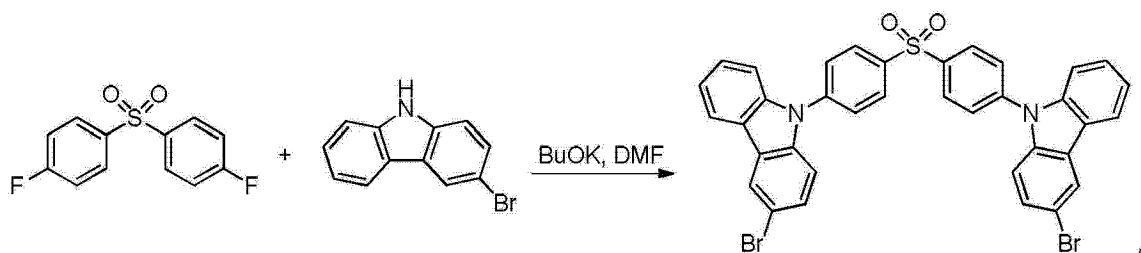
[0117] 以下通过实施例 3、4 对所述方法作进一步的阐述,但本发明并不限于此特定例子。

[0118] 实施例 3:4,4'-双(3-咪唑苯基)咪唑二苯砜的合成。

[0119] 1、合成中间体二溴咪唑二苯砜,合成路线如下式(12)所示:

[0120] 式(12),

[0121]

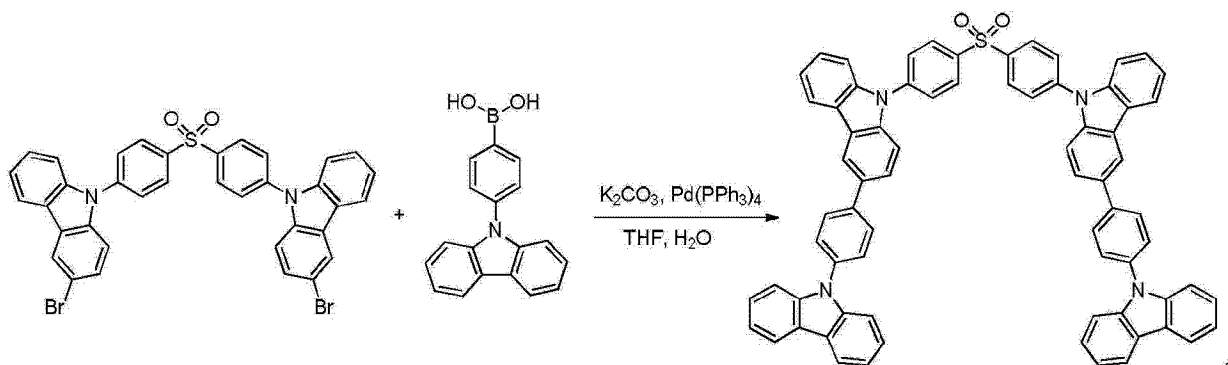


[0122] 取化合物 3-溴咪唑(6.5g,0.028mol)溶于 100mLDMF 中,搅拌下加入叔丁醇钾(3.2g,0.03mol)并升温到 60°C 恒温 30min,然后加入 4,4'-二氟二苯砜(3.3g,0.013mol),再升温到 110°C 反应 12h。停止反应,冷却后倒入 600mL 水中产生沉淀,抽滤,用水洗多次;把固体溶于 100mL 二氯甲烷中成溶液,加入适量无水硫酸钠干燥,过滤;滤液中加入 200mL 丙酮,利用旋转蒸发仪蒸出二氯甲烷和大部分的丙酮得到沉淀,抽滤,用少量丙酮洗 3 次,真空烘干得白色粉末 7.3g,产率 80%。

[0123] 2、化合物 4,4'-双(3-咪唑苯基)咪唑二苯砜的合成,合成路线如下式(13)所示:

[0124] 式(13),

[0125]

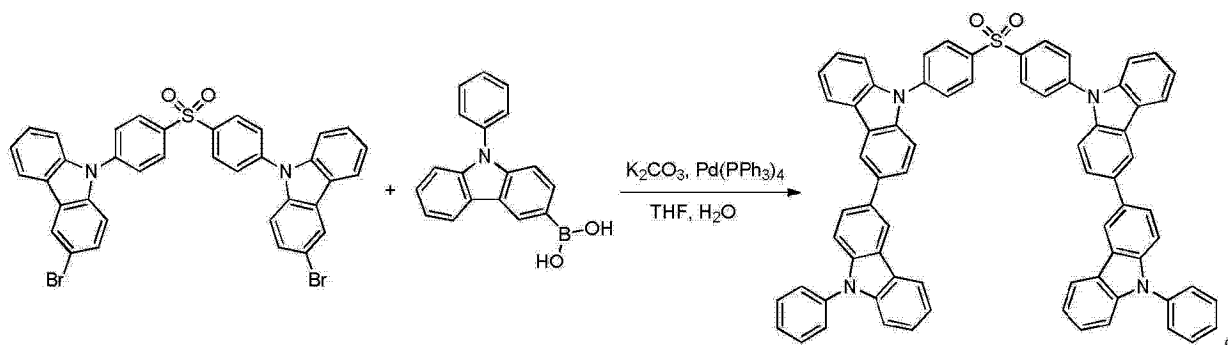


[0126] 取中间体二溴咪唑二苯砜(1.196g,0.0017mol),对咪唑苯硼酸(1.09g,0.0038mol)加入到三口瓶中,加入 40mL THF、2M  $K_2CO_3$  水溶液 8mL,搅拌并通氩气 30min 后,加入 0.01g  $Pd(PPh_3)_4$ ,油浴加热到 90°C 反应 24h;结束反应,用水进行萃取,有机相用无水硫酸钠干燥后,旋转蒸发仪中真空旋干,得粗产物;利用硅胶柱层析的方法进行提纯,淋洗液为体积比 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液;纯产物为白色粉末,1.31g,产率 75%。

[0127] 实施例 4:4,4'-双(3-苯咪唑基)咪唑二苯砜的合成,合成路线如下式(14)所示:

[0128] 式(14),

[0129]



[0130] 取化合物二溴咪唑二苯砒 (1.196g, 0.0017mol), 9-苯基-3-咪唑硼酸 (1.09g, 0.0038mol) 加入到三口瓶中, 加入 40mL THF、2M  $K_2CO_3$  水溶液 8mL, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 0.01g  $Pd(PPh_3)_4$ , 油浴加热到  $90^\circ C$  反应 24h; 结束反应, 用水进行萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发仪中真空旋干, 得粗产物; 利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液; 纯产物为白色粉末, 1.35g, 产率 77%。

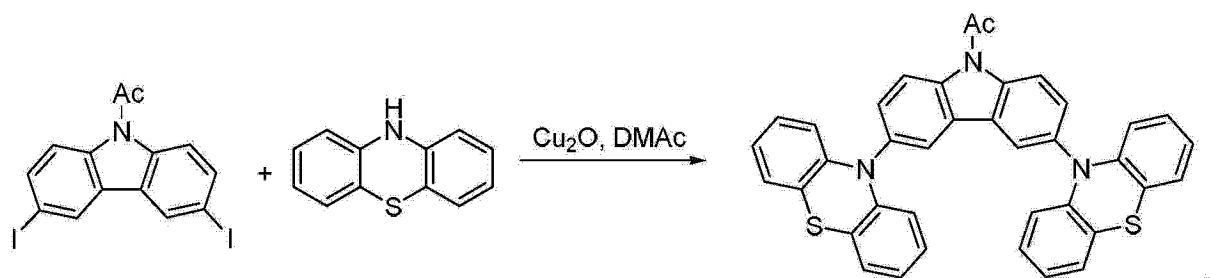
[0131] 实施例 5:

[0132] 按照实施例 1 的方法, 在步骤(3)中, 以吩噻嗪代替咪唑, 合成中间体

[0133] 3,6-二吩噻嗪基-9-乙酰基咪唑, 产率为 61%, 合成路线如下式(15)所示:

[0134] 式(15),

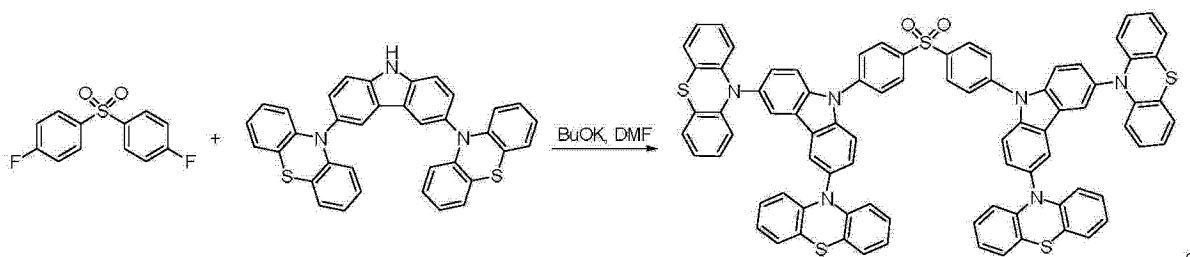
[0135]



[0136] 再按照实施例 1 的方法的后续步骤(4)和(5)得到目标化合物 4,4'-双(3,6-二吩噻嗪基)咪唑二苯砒的合成, 步骤(4)和(5)的产率为 93% 和 79%, 合成路线如下式(16)所示:

[0137] 式(16),

[0138]



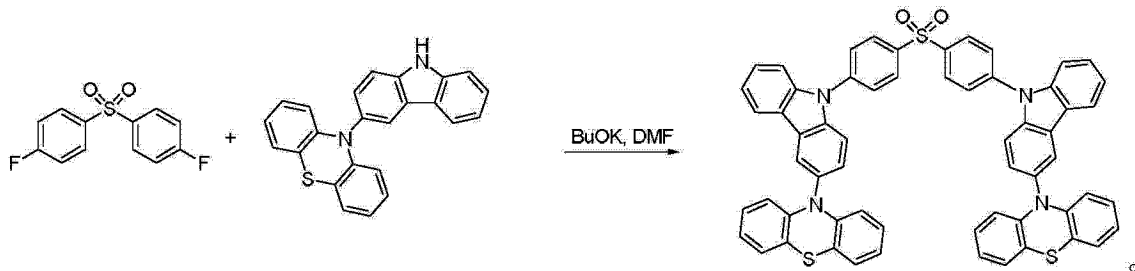
[0139] 实施例 6: 4,4'-双(3-吩噻嗪基)咪唑二苯砒的合成。

[0140] 按照实施例 2 的方法, 在步骤(3)中以吩噻嗪代替咪唑, 得到相应的中间体, 然后

经过步骤(4)和(5)得到目标产物 4,4'-双(3-吩噻嗪基)咔唑二苯砜,步骤(5)的合成路线如下式(17)所示:

[0141] 式(17),

[0142]

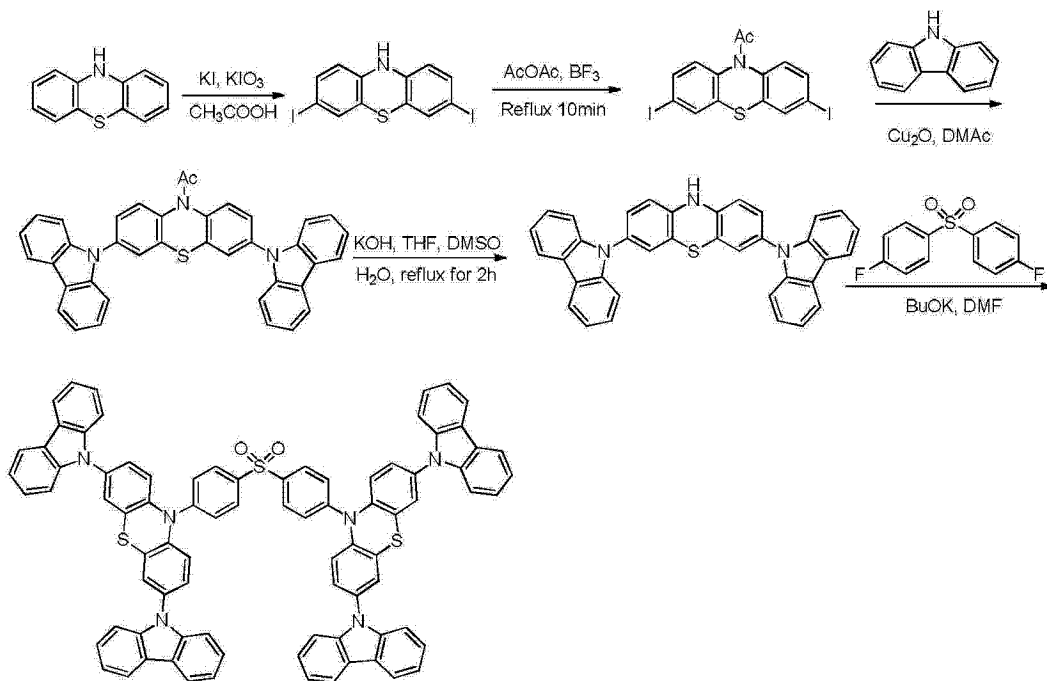


[0143] 实施例 7:4,4'-双(3,7-二咪唑基)吩噻嗪二苯砜的合成。

[0144] 按照实施例 1 的方法,在步骤(1)中,以吩噻嗪代替咪唑,合成中间体 3,7-二碘吩噻嗪,再以中间体 3,7-二碘吩噻嗪进行步骤(2)、(3)、(4)和(5)的反应,合成目标产物 4,4'-双(3,7-二咪唑基)吩噻嗪二苯砜,合成路线如下式(18)所示:

[0145] 式(18),

[0146]

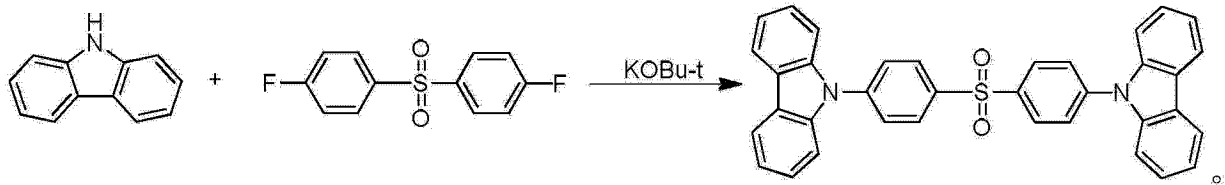


[0147] 对比实施例 1

[0148] 咪唑 (3.34g,0.02mol),4,4'-二氟二苯砜 (2.55g,0.01mol) 加入到三口瓶中,加入 100mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、叔丁醇钾 (2.24g,0.02mol),搅拌并通氩气后,加热到 90℃ 反应 24h。用水和二氯甲烷进行萃取,有机相用无水硫酸钠干燥后,旋转蒸发仪中真空旋干,得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯,利用一定体积比的正己烷和二氯甲烷混合溶剂作为淋洗液。产率 85%。制备流程如下(19)所示:

[0149] 式(19),

[0150]

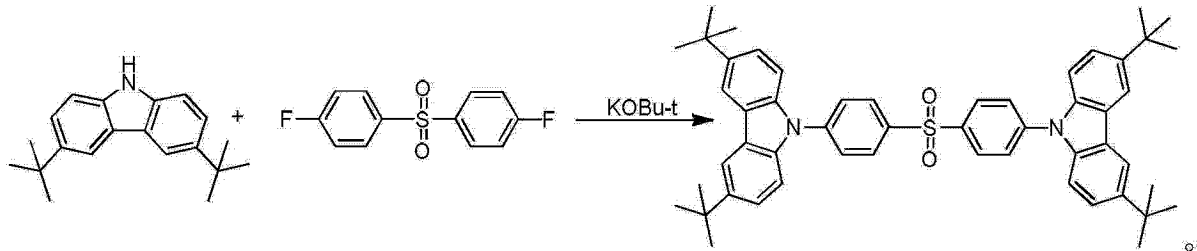


[0151] 对比实施例 2

[0152] 参照对比实施例 1 的合成方法；产率为 82%；制备流程如下式(20)所示：

[0153] 式(20)，

[0154]



[0155] 为了更好的说明本发明热激活延迟荧光材料的性能，对实施例 1-4 制备的终产物进行了性能测试，主要检测了其热性能和最大荧光发射波长，检测结果如表 1 所示。

[0156] 表 1

[0157]

化合物	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ ( $\text{nm}$ )	$\Phi$
实施例 1	230	422	438	25%
实施例 2	211	405	429	30%
实施例 3	201	320	454	32%
实施例 4	207	350	411	40%
实施例 5	234	420	470	29%
实施例 6	215	410	445	31%
实施例 7	237	438	465	27%
对比实施例 1	125	321	419	32%
对比实施例 2	130	333	408	25%

[0158] 其中，热失重温度  $T_d$  是在氮气气氛中失重 1% 的温度，在日本岛津公司的 TGA-50H 热重分析仪上进行测定，氮气流量为 20mL/min；玻璃化温度  $T_g$  由示差扫描量热法 (DSC, 德国耐驰公司 DSC204F1 示差扫描量热仪) 测定，升温速率 10 $^{\circ}\text{C}$  /min； $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  是样品固体粉末最

大荧光发射波长,利用日本岛津公司的 RF-5301pc 荧光分光光度计进行测定; $\Phi_F$  是固体粉末荧光量子效率(利用美国海洋光学的 Maya2000Pro 光纤光谱仪,美国蓝菲公司的 C-701 积分球和海洋光学 LLS-LED 光源组成的测试固体荧光量子效率测试系统,参照文献 Adv. Mater. 1997, 9, 230-232 的方法进行测定)。

[0159] 由上表数据可知,本发明热激活延迟荧光材料的热稳定性较好,玻璃化转变温度较高,发光强度高。

[0160] 故而所述热激活延迟荧光材料非常适用于制备有机电致发光材料(OLED)器件中的发光层材料。

[0161] 因此,本发明还提供一种使用上述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,请参阅图 3,其包括:基板 10、形成于基板 10 上的透明导电层 20、形成于透明导电层 20 上的空穴传输层 30、形成于空穴传输层 30 上的发光层 40、形成于发光层 40 上的电子传输层 50 及形成于电子传输层 50 上的金属层 60,所述发光层 40 包括所述热激活延迟荧光材料,其作为发光层 40 的发光层材料。

[0162] 由于该发光层 40 中热激活延迟荧光材料的荧光效率高和稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0163] 综上所述,本发明热激活延迟荧光材料结合了多味唑或 / 和吩噻嗪的高热稳定性,其具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能;其合成方法,工艺简单,纯化容易,产率高,并可通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等;本发明使用上述热激活延迟荧光材料的 OLED 器件,其发光层的荧光效率高和稳定性好,进而使得 OLED 器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

[0164] 以上所述,对于本领域的普通技术人员来说,可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形,而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

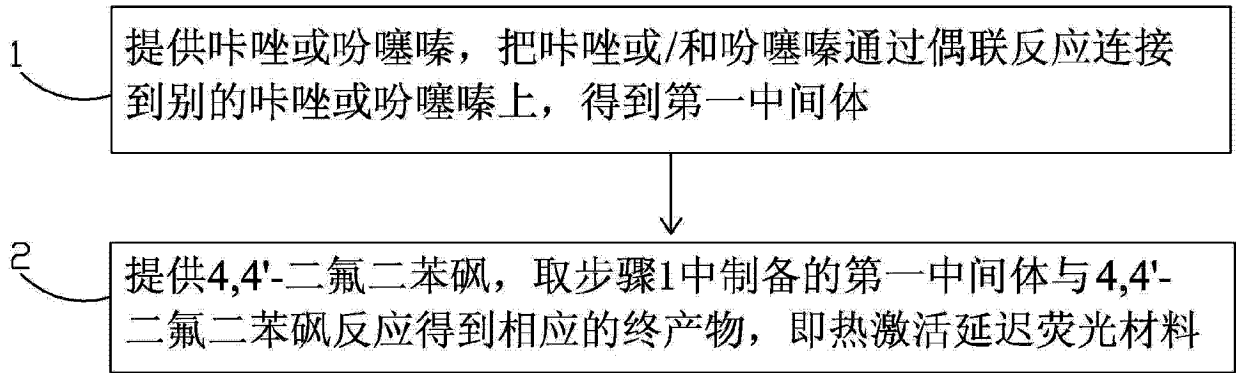


图 1

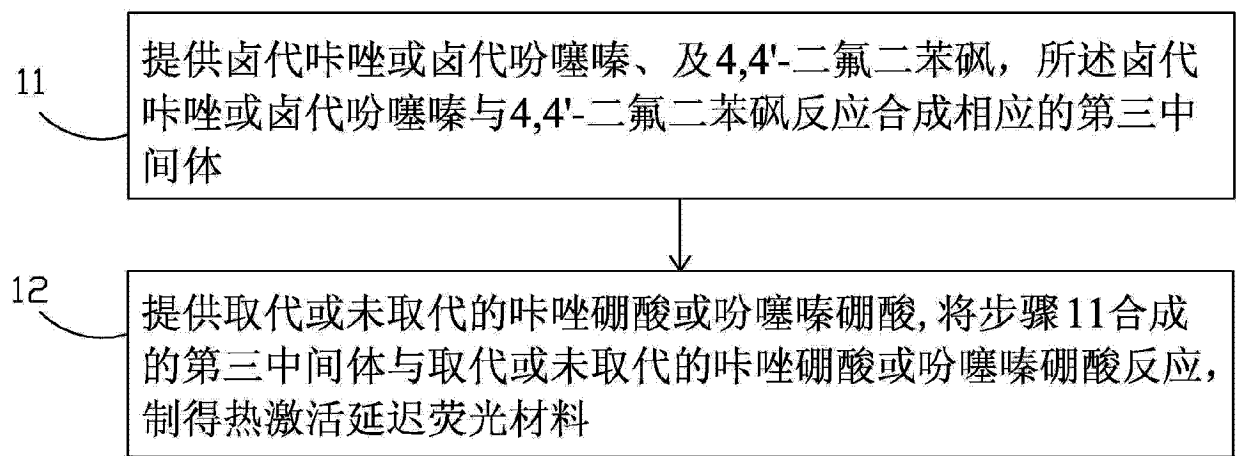


图 2



图 3

专利名称(译)	热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的OLED器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN103694992A</a>	公开(公告)日	2014-04-02
申请号	CN201310733731.2	申请日	2013-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	深圳市华星光电技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	深圳市华星光电技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	深圳市华星光电技术有限公司		
[标]发明人	许适当 池振国 张艺 许家瑞 王宜凡 邹清华		
发明人	许适当 池振国 张艺 许家瑞 王宜凡 邹清华		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/88 C07D209/86 C07D417/14 H01L51/54		
CPC分类号	C07D209/86 C07D279/22 C07D417/14 C09B21/00 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1037 C09K2211/1066 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/0071 H01L51/5068 H01L51/5084 H01L51/5234		
其他公开文献	CN103694992B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种热激活延迟荧光材料、其合成方法及使用该热激活延迟荧光材料的OLED器件，所述热激活延迟荧光材料的结构如式(1)所示：式(1)，其中Ar1和Ar2相同或不同，Ar1、Ar2为咔唑或/和吩噻嗪组成的基团；所述热激活延迟荧光材料具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能，其合成方法工艺简单，容易纯化，产率高，并可通过连接不同基团调节终产物的发光性能、热性能等；使用该热激活延迟荧光材料的OLED器件，其发光层的荧光效率高和稳定性好，进而使得OLED器件发光效率和使用寿命都能达到实用化要求。

