



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108780852 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201680077271.4

(22)申请日 2016.12.08

(30)优先权数据

1523037.8 2015.12.29 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2016/053858 2016.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/115068 EN 2017.07.06

(71)申请人 圣安德鲁斯大学董事会

地址 英国圣安德鲁斯

(72)发明人 伊莱·齐斯曼-科尔曼 黄彦

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李博

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

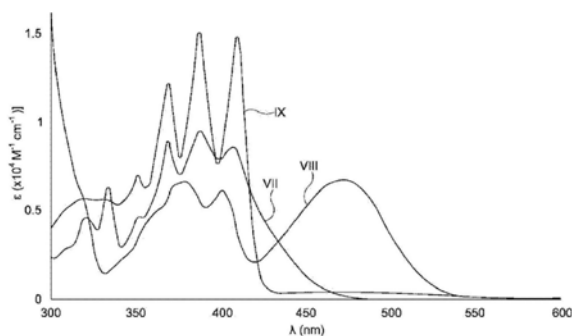
权利要求书5页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

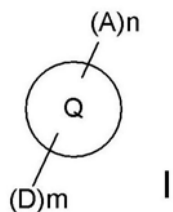
发光化合物

(57)摘要

描述了根据式I的有机热激活延迟荧光(TADF)物种。该物种具有与环体系(Q)键合的给体(D)和受体(A)部分。Q是包括至少两个耦合在一起的环的不饱和碳环或杂环环体系。环体系Q可以包括至少一个多不饱和环,典型地芳族或杂芳族环。多不饱和环包括至少两个双键。环体系Q可以包括至少一个与至少一个其他环耦合的苯环。在环体系Q中的至少两个耦合在一起的环都可以是芳族和/或杂芳族环。环体系Q可以是耦合的苯或耦合的杂芳烃环体系。



1. 一种根据式I的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种:



其中:

Q是包括至少两个稠合在一起的环的不饱和碳环或杂环体系;

每个A是受体部分;

每个D是给体部分;并且

n和m至少为1。

2. 权利要求1所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中所述环体系Q包括至少一个多不饱和环。

3. 权利要求1所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中所述环体系Q包括至少一个与至少一个其他环稠合的苯环。

4. 权利要求1所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,在环体系Q中的所述至少两个稠合在一起的环都是芳族和/或杂芳族环。

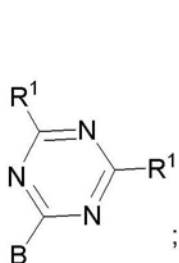
5. 权利要求1所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中所述环体系Q是稠合的苯或稠合的杂芳烃环体系。

6. 任一前述权利要求所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中给体 (D) 和受体 (A) 部分位于环体系Q的同一环上。

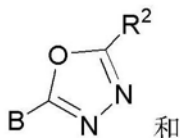
7. 任一前述权利要求所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中给体 (D) 和受体 (A) 部分在苯环上彼此位于对位。

8. 任一前述权利要求所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中受体部分 (A) 选自以下各项组成的组: 氰基 (-CN)、酮、酯、酰胺、醛、砜、亚砜、氧化膦酮、酯、酰胺、醛、砜、亚砜、氧化膦以及取代和未取代的嘧啶、吡嗪、1,2,4-三唑、1,3,5-三嗪和1,3,4-噁二唑部分。

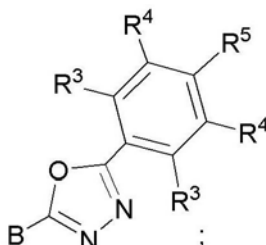
9. 权利要求8所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种,其中至少一个受体部分是根据式II、III和IIIa中的一个的,



II



III



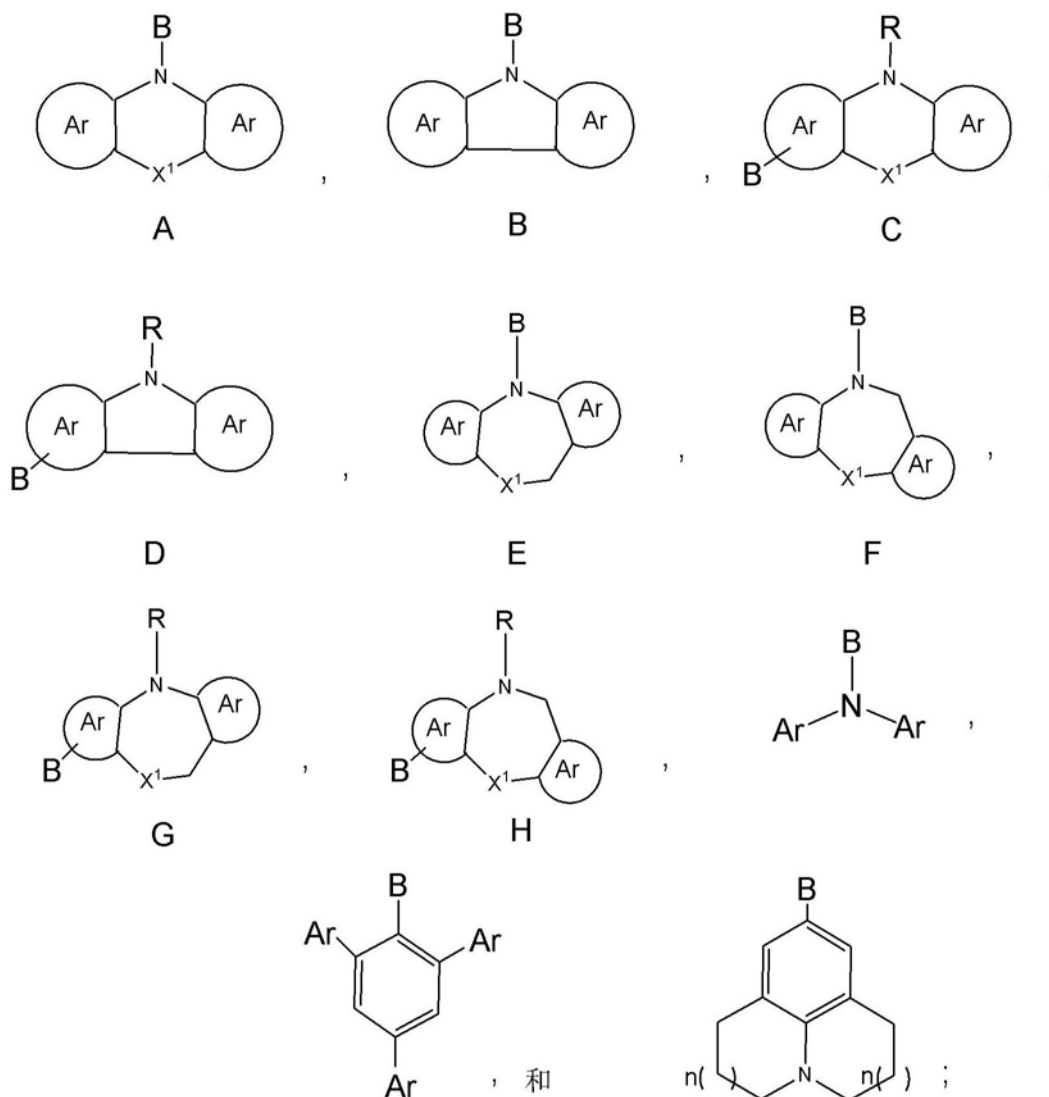
IIIa

其中-B表示与环体系Q的键合位置;

-R<sup>2</sup>表示可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4); 并且其中基团R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>每次出现时独立地选自以下各项组成的组:

-H, 可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4); 取代或未取代的芳基或杂芳基、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、卤素、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦和硫化膦。

10. 任一前述权利要求所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种, 其中给体部分D选自由以下各项组成的组:



其中-B表示与环体系Q的键合位置, 其在结构C、D、G和H中在氮的对位;

X<sup>1</sup>选自由以下各项组成的组: O、S、NR、SiR<sub>2</sub>、PR和CR<sub>2</sub>;

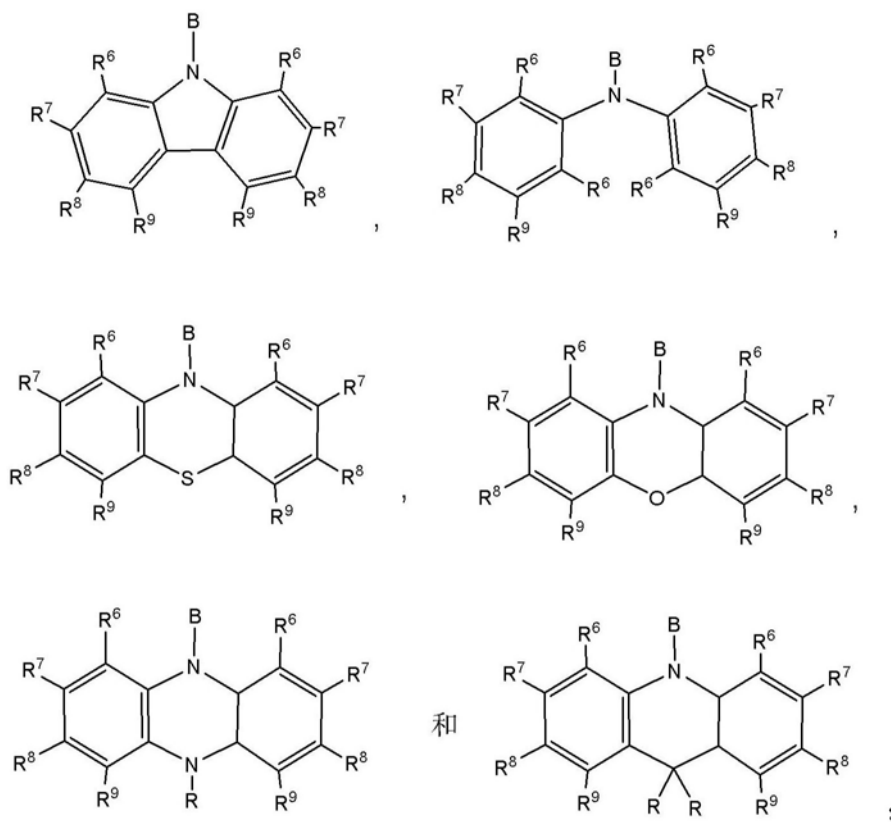
每个R独立地选自由以下各项组成的组: -H、烷基、芳基或杂芳基 (例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10烷基);

每个Ar每次出现时独立地选自由以下各项组成的组: 取代或未取代的芳基或杂芳基; 并且

 每次出现时独立地表示取代或未取代的与结构A、B、C、D、E或F的中央环稠合的芳基或杂芳基环; 例如五元或六元的取代或未取代的芳基或杂芳基环; 并且

n() 指代在与苯环耦合的环中的饱和-CH<sub>2</sub>-基团的任选存在,其中n每次出现时独立地是0、1或2。

11.任一前述权利要求所述的有机热激活延迟荧光(TADF)物种,其中给体部分D选自由以下各项组成的组:

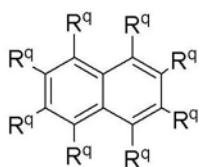


其中-B表示与环体系Q的键合位置;

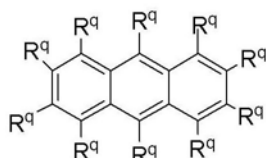
每个基团R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代或未取代的芳基或杂芳基、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦和硫化膦;并且

每个R独立地选自由以下各项组成的组:-H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10烷基)。

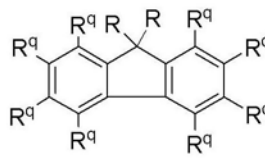
12.权利要求1所述的有机热激活延迟荧光(TADF)物种,其中所述环体系Q选自由以下各项组成的组:



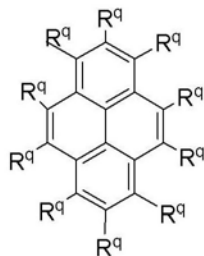
蒽



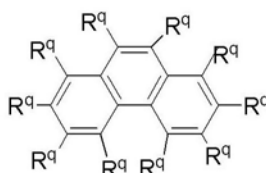
蒽



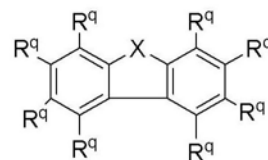
芴



芘



菲

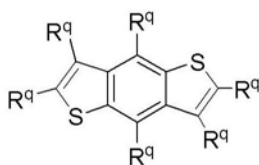


X = O, S, Se

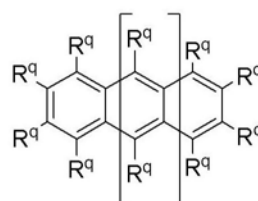
二苯并呋喃

二苯并噻吩

二苯并硒吩



苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩



n = 1, 2, 3 等

并苯

其中取代基R<sub>q</sub>中的至少一个是给体部分(D)并且取代基R<sub>q</sub>中的至少一个是受体部分(A)；

剩余的取代基R<sub>q</sub>每次出现时独立地选自由以下各项组成的组：

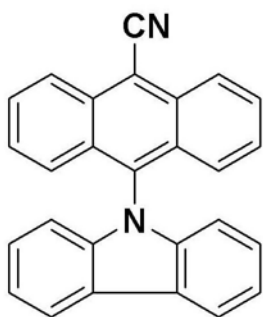
-H, 可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4)；取代或未取代的芳基或杂芳基、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、卤素)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦和硫化膦；并且

n为1以上。

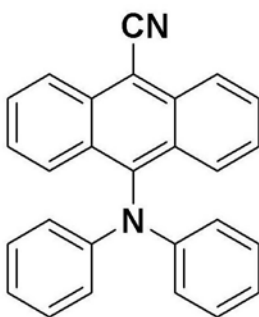
13. 权利要求12所述的有机热激活延迟荧光(TADF)物种, 其中n为1至10。

14. 权利要求12所述的有机热激活延迟荧光(TADF)物种, 其中在所述芴上的取代基R独立地选自由以下各项组成的组：-H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

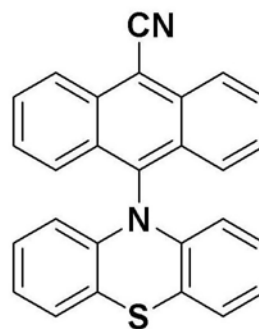
15. 权利要求1所述的有机热激活延迟荧光(TADF)物种, 其选自由以下各项组成的组：



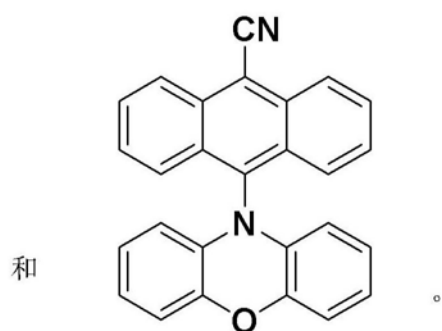
VII



VIII



IX



X

16. 一种包含权利要求1至15中任一项所述的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种作为发射体材料的发光器件。

17. 权利要求16所述的发光器件, 其中所述发光器件是OLED。

18. 权利要求16所述的发光器件, 其中所述发光器件是LEEC。

## 发光化合物

## 发明领域

[0001] 本发明涉及有机热激活延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 物种。它们可以用作在发光器件如有机发光二极管 (OLED) 和发光电化学电池 (LEEC) 中的发射体材料。

## [0002] 发明背景

[0003] 有机发光二极管 (OLED) 在显示技术中被看作当前的技术发展现状并且它们已经吸引了并且继续吸引来自产业和学术界两者的浓厚的研究兴趣。OLED 由于它们的效率和低功耗在漫射照明技术中也大有希望。这后一点是特别关系密切的, 因为在 2012 年, 照明电流占全球电力消耗的大约 20%, 对应于 1900Mt 的等效 CO<sub>2</sub> 排放。在这种情况下, 需要高效且廉价的 OLED。

[0004] 在电致发光器件中, 电荷复合以 1:3 的比率生成单重态和三重态激子两者。当在荧光发射体用于 OLED 中时, 后者由于它们过长的磷光寿命而作为热损失掉。在转到 21 世纪之际, 引入了有机金属磷光发射体, 以解决无效电荷复合的问题。

[0005] 在这些发射体中的这些金属中心促进强的自旋-轨道耦合 (SOC) 并且因此促进高效的系间窜越, 使得磷光寿命显著缩短至可用的微秒范围。来自单重态和三重态激子两者的发射因此在这些材料中是可行的。这些用途的主要缺点是所用的金属如铱和铂的成本和稀有性。

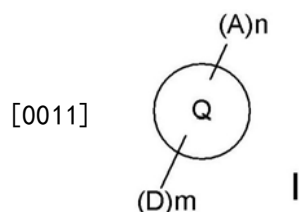
[0006] 此外, 尽管红色和绿色磷光发射体的性能符合产业需求, 但是蓝色磷光 OLED 的稳定性和亮度仍然是成问题的。

[0007] 最近, Adachi 和同事已经成功地在 OLED 中采用了小分子有机发射体, 其发射来源于被称为热激活延迟荧光 (TADF) 的机制。(参考文献 1) 与传统荧光发射体不同, TADF 发射体能够使 OLED 中的单重态和三重态激子两者复原。这是可能的, 因为这些化合物具有非常小的交换能 ( $\Delta E_{ST}$ ), 所述非常小的交换能促使反向系间窜越 (RISC), 其中由三重态激子生成单重态激子。

[0008] 为了获得将  $\Delta E_{ST}$  最小化, TADF 发射体的分子设计需要最高占据分子轨道 (HOMO) 必须空间上与最低未占据分子轨道 (LUMO) 良好地分开。完成它的一个途径是在分子中的给体 (HOMO) 和受体 (LUMO) 部分之间设置大的扭转。在大多数 TADF 发射体设计中, 苯基 (苯环) 充当给体和受体单元之间的桥。

## [0009] 发明描述

[0010] 根据本发明的第一方面提供了一种根据式 I 的有机热激活延迟荧光 (TADF) 物种:



[0012] 其中:

[0013] Q是包括至少两个稠合在一起的环的不饱和碳环或杂环体系；

[0014] 每个A是受体部分；

[0015] 每个D是给体部分；并且

[0016] n和m至少为1。

[0017] 根据本发明的第二方面还提供了一种包含所述有机热激活延迟荧光(TADF)物种作为发射体材料的发光器件。该发光器件可以是OLED或LEEC(发光电化学电池)。

[0018] Q是包括至少两个稠合在一起的环的不饱和碳环或杂环体系。环体系Q可以包括至少一个多不饱和环,典型地芳族或杂芳族环。多不饱和环包括至少两个双键。环体系Q可以包括至少一个与至少一个其他环稠合的苯环。在环体系Q中的所述至少两个稠合在一起的环都可以是芳族和/或杂芳族环。环体系Q可以是稠合的苯或稠合的杂芳烃环体系。

[0019] 给体(D)和受体(A)部分与桥接环体系Q键合。它们是连接的但是通过桥接环体系Q彼此隔开。D和A基团的数量可以是相同的( $m=n$ )或可以是不同的( $m \neq n$ ),以调节光物理行为。 $m$ 和 $n$ 两者至少为1。对(D)和受体(A)部分的数量没有特别的上限,但是典型地可以采用每种1至5个或甚至1至3个。通过使用含有至少两个稠环的稠环体系,可以获得许多优点。采用的环体系可以设置有不同的不饱和度和/或杂原子,以调节光物理行为。可以调节给体和受体部分在环体系上的布置,以与如果仅采用苯环相比更容易地改变分子的光物理行为。如果需要,至少两个环的存在也允许更大的用于布置取代基(D)和受体(A)部分两者等的范围。

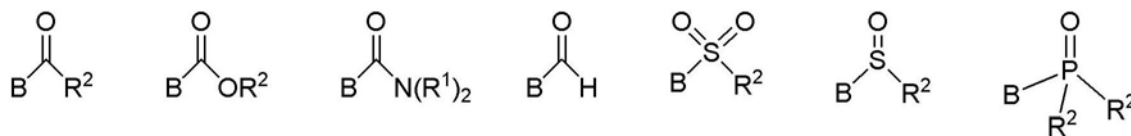
[0020] 给体(D)和受体(A)部分可以位于同一环上,例如在苯环上的对位处。备选地,给体(D)和受体(A)部分可以位于不同的环上,例如在环体系Q的不同的苯环上。在采用多于一个给体部分的情况下,它们可以是相同的或不同的。在采用多于一个受体部分的情况下,它们可以是相同的或不同的。

[0021] 给体(D)和受体(A)部分可以是在常规TADF分子中已经采用的类型。

[0022] 受体部分可以选自由以下各项组成的组:氰基(-CN)、酮、酯、酰胺、醛、砜、亚砜、氧化膦酮、酯、酰胺、醛、砜、亚砜、氧化膦以及取代和未取代的1,3,5三嗪和1,3,4噁二唑部分。受体部分的其他实例可以包括取代或未取代的吡啶、嘧啶、吡嗪和1,2,4-三唑。通常贫电子杂环,例如贫电子5和6元杂环,可以用作受体部分。

[0023] 例如酮、酯、酰胺、醛、砜、亚砜和氧化膦可以附接到环体系Q,如下文的方案1中所示的。-B表示这些受体部分A的与环体系Q的键合位置。

[0024]



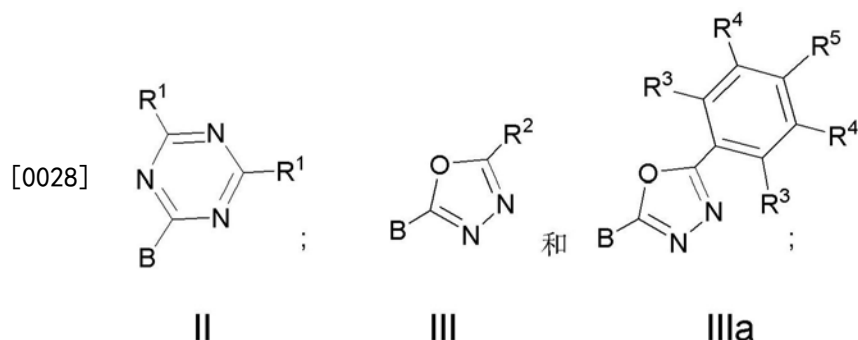
### 方案 1

[0025] 在方案1中,每个 $-R^2$ 可以每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4)。在方案1中,在酰胺氮上的每个基团 $R^1$ 可以每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取

代或未取代的芳基或杂芳基(例如取代或未取代的苯基)等。

[0026] 可以采用其他杂环作为受体部分A,如取代的吡咯和呋喃(经由碳附接到环体系Q)

[0027] 1,3,5三嗪部分和1,3,4噁二唑部分的实例包括式II、III和IIIa的那些。



[0029] 其中-B表示与环体系Q的键合位置;

[0030] -R<sup>2</sup>表示可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);并且其中基团R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:

[0031] -H,可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代或未取代的芳基或杂芳基、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。

[0032] 方便地,可以通过含有脒的TADF物种的反应形成1,3,4噁二唑受体部分。与叠氮的反应制得四唑,其随后与合适的酰基氯反应以提供噁二唑。更一般地,作为受体部分的杂环可以通过交叉偶联或其他类型的取代反应附接到环体系Q,并且可以包括进一步的操作以获得所需的最终产物。可以使用其他已知程序如缩合反应来构建受体部分杂环。

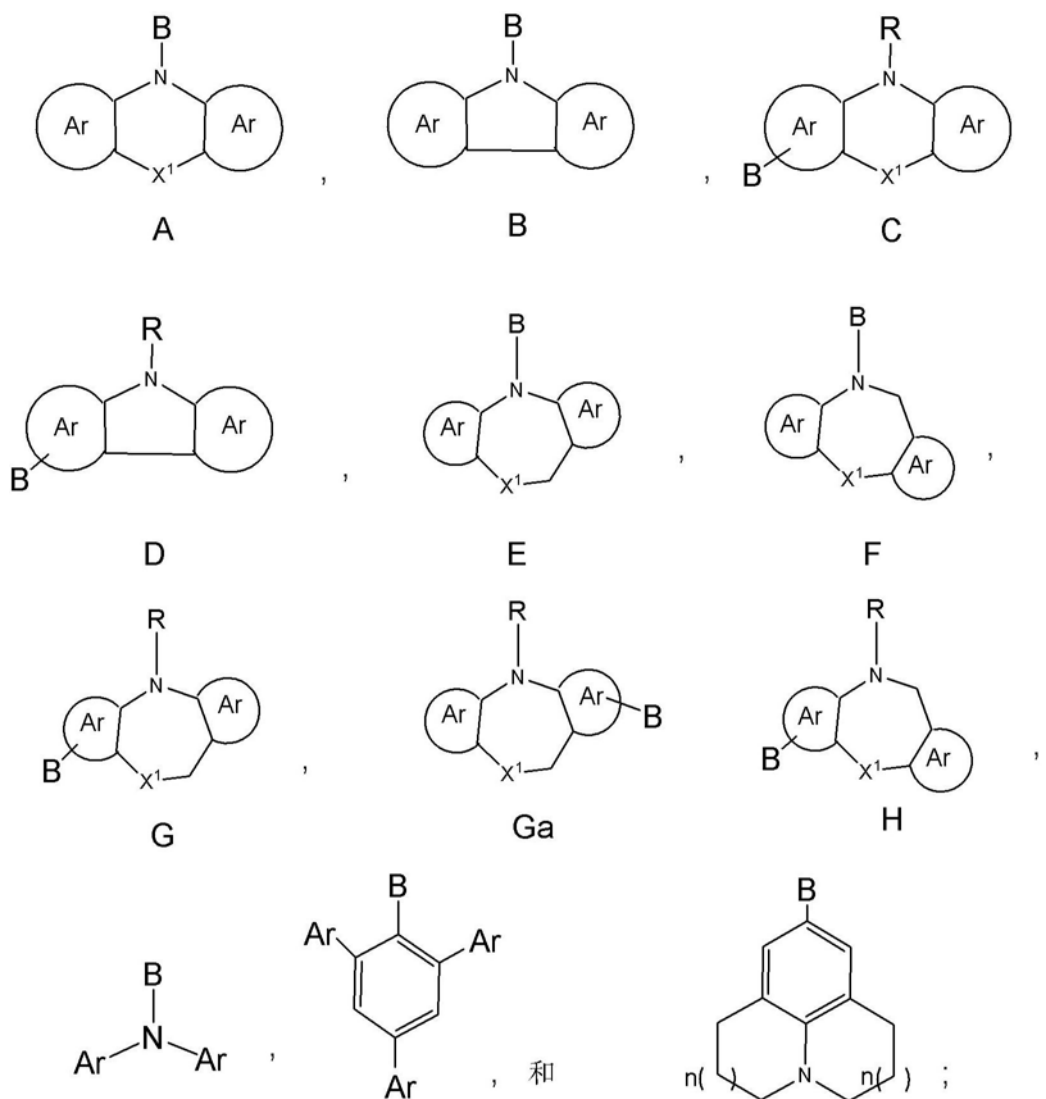
[0033] 在基团R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>(或任何其他在本文中讨论的结构中设置的基团)被描述为被取代的情况下,它们可以每次出现时独立地被取代,例如一次、两次、或三次,例如一次,即在形式上用取代基替换一个或多个氢原子,所述取代基例如是卤素(例如氟、氯、溴和碘)、-SF<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-NO<sub>2</sub>、可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如如C1-C10或甚至C1-C4);取代或未取代的芳基或杂芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下,它可以是NH<sub>2</sub>、NHR或NR<sub>2</sub>,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0034] 在本文中,芳基意指在形式上通过从芳族化合物夺取氢原子而形成的自由基。如本领域技术人员已知的,杂芳基部分是芳基部分的子集,其包含一个以上杂原子,典型地O、N或S,代替一个以上碳原子和与其附接的任何氢原子。示例性的芳基取代基,例如,包括可以被取代的苯基或萘基。示例性的杂芳基取代基,例如,包括吡啶基、呋喃基、吡咯基和噻吩基。

[0035] 杂芳族环的另外的实例包括哒嗪基(其中在芳族6元环中2个氮原子是相邻的);吡嗪基(其中在6元芳族环中2个氮是1,4-布置的);嘧啶基(其中在6元芳族环中2个氮原子是1,3-布置的);或1,3,5-三嗪基(其中在6元芳族环中3个氮原子是1,3,5-布置的)。

[0036] 在基团 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ (或任何其他在本文中讨论的结构中设置的基团)包括一个以上环的情况下,它们可以是环烷基。它们可以是例如环己基或环戊基环。如果存在,环己基或环戊基可以是饱和的或不饱和的并且可以是如上所述被取代的。

[0037] 给体部分D可以选自:



[0039] 其中-B表示与环体系Q的键合位置,其在结构C、D、G、Ga和H中在氮的对位;

[0040]  $X^1$ 选自由以下各项组成的组:O、S、NR、SiR<sub>2</sub>、PR和CR<sub>2</sub>;每个R独立地选自由以下各项组成的组:-H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10烷基);

[0041] 每个Ar每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:取代或未取代的芳基或杂芳基;并且

[0042]  每次出现时独立地表示取代或未取代的与结构A、B、C、D、E、F、G、Ga或H的中央环耦合的芳基或杂芳基环;例如五元或六元的取代或未取代的芳基或杂芳基环;并且

[0043]  $n()$  指代在与苯环耦合的环中的饱和-CH<sub>2</sub>-基团的任选存在,其中n每次出现时独立地是0、1或2。

[0044] 在-Ar和 $\text{Ar}$ 上的取代基在存在的情况下可以包括氧化磷或硫化磷,以调节给体性质。

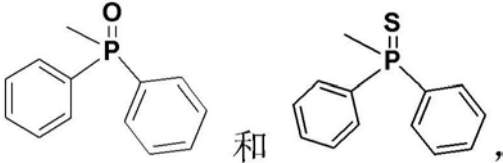
[0045] 可以使用氧化磷或硫化磷作为在TADF分子(如本文描述的TADF化合物)的结构中的受体部分、或受体部分的一部分(受体部分上的取代基)。

[0046] 在用作如本文描述的给体部分D上的取代基的情况下,氧化磷或硫化磷起到调节给体的特性的作用,并且因此可以改变TADF化合物的光物理行为,例如导致发射的颜色和或强度的变化。

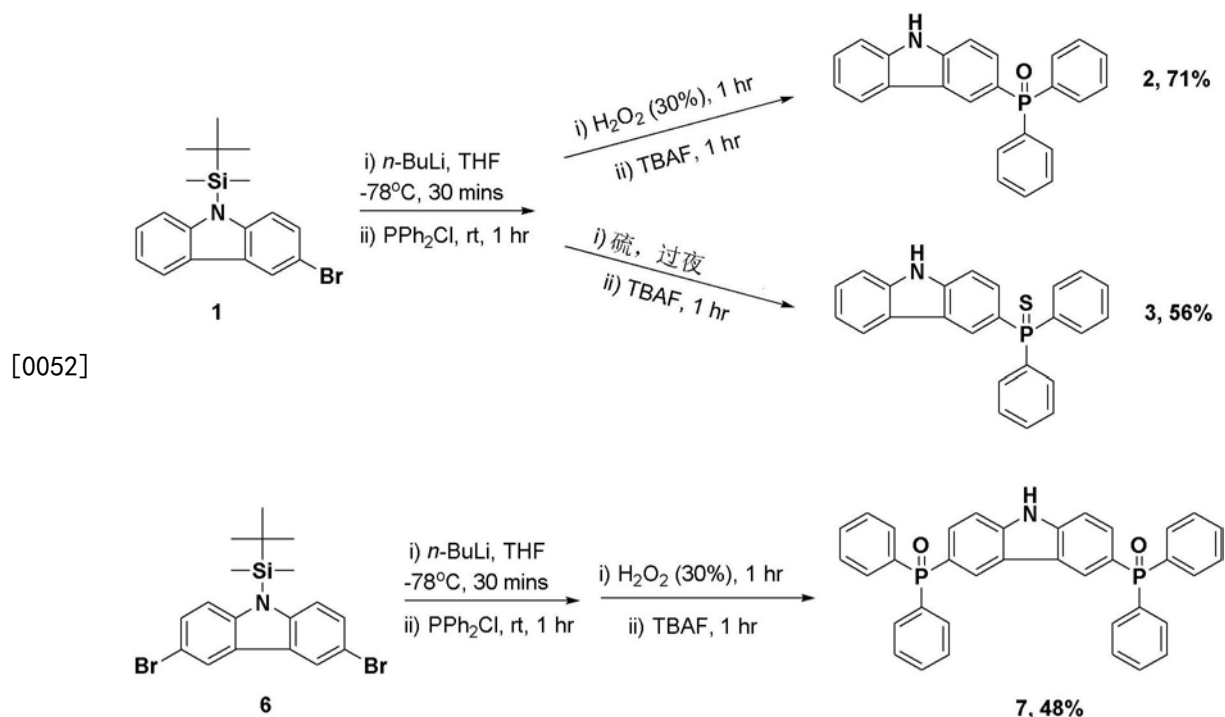
[0047] 在本文所述的取代基是氧化磷或硫化磷的情况下,它可以选自由以下各项组成的组:

[0048]  其中在磷上的取代基R可以是取代或未取代的烷基、芳基或杂芳基(例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0049] 因此,取代基:

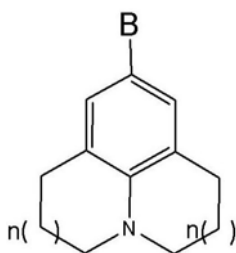
[0050]  或者在一个或两个苯基被取代的情况下的取代基,预期用于受体和给体部分两者。

[0051] 可以引入氧化磷和硫化磷取代基,例如,按照以下方案,该方案举例说明了在典型的给体部分呋唑上的取代:



[0053] 在结构中与苯环稠合的饱和环:

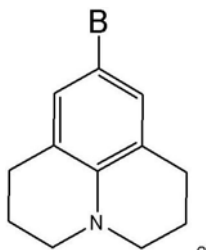
[0054]



可以是五、六或七元环。典型地,它们可以是六元的,即久洛利定

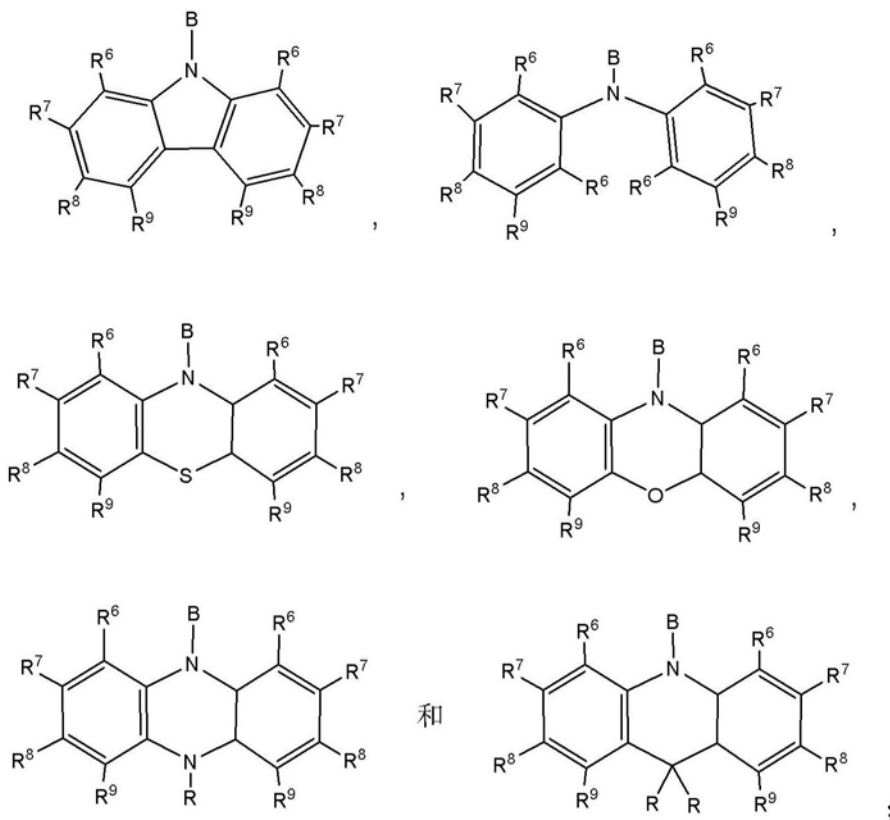
(juliolidine) 结构,其中n为1:

[0055]



[0056] 因此,给体部分可以选自由以下各项组成的组:取代和未取代的咪唑、二苯基胺、吩噻嗪、吩恶嗪、吩嗪和二氢吡啶部分。在给体部分中,在环体系上的取代基可以都是H。给体部分可以选自由以下各项组成的组:

[0057]



[0058] 其中-B表示与环体系Q的键合位置;

[0059] 每个基团 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 每次出现时独立地选自由以下各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等;并且

[0060] 每个R独立地选自由以下各项组成的组：-H、烷基、芳基或杂芳基（例如取代或未取代的C1-C20或甚至C1-C10烷基）。

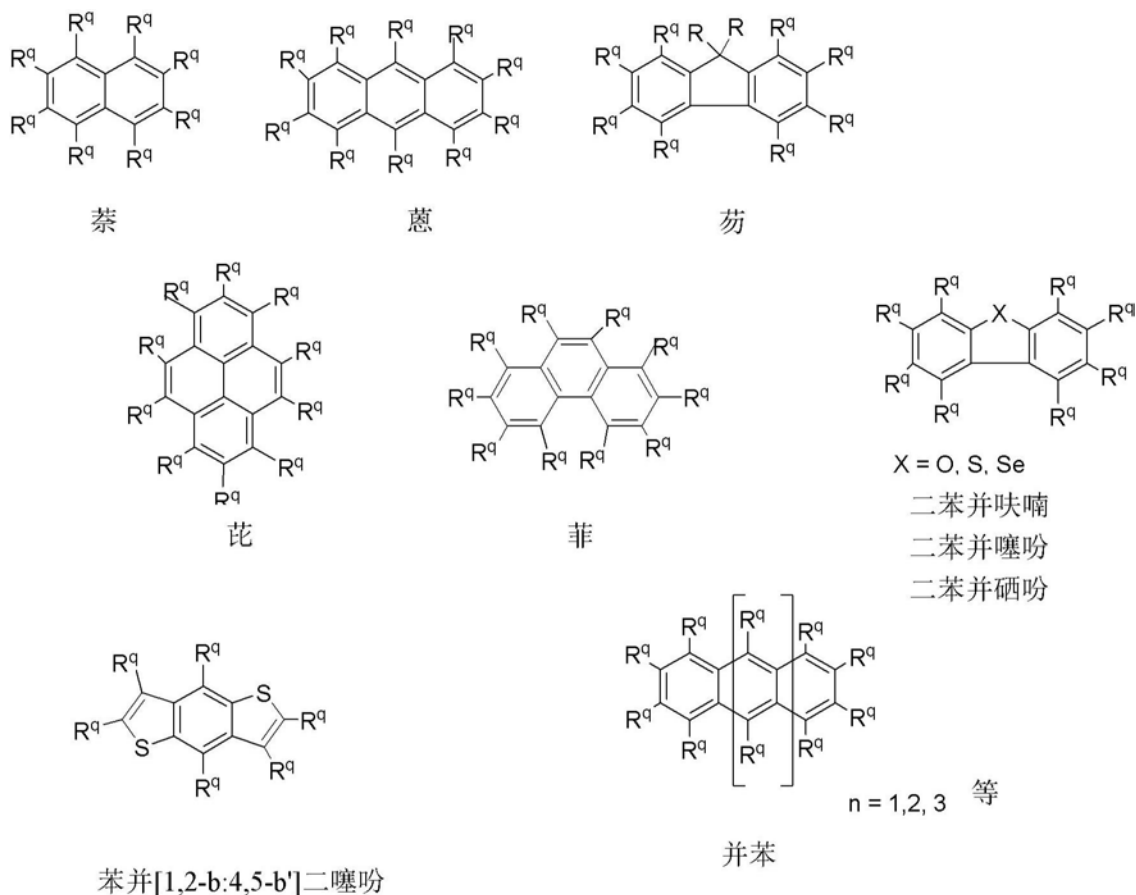
[0061] 环体系Q起到在给体和受体部分之间桥接的作用。环体系Q包括至少两个稠合在一起的环。所述至少两个稠合在一起的环可以是六元和/或五元环。

[0062] 具有五和六元环两者的环体系Q的实例包括取代和未取代的茚、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩和苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩环体系。

[0063] 具有六元环的环体系Q的实例包括具有稠合苯环的取代和未取代的芳族烃。这样的环体系Q可以包括取代或未取代的萘、蒽、菲和芘环体系。预期其他具有稠合苯环的多环芳族环体系，例如，蒽以及取代和未取代的并苯（具有直线排布的稠合苯环的多环芳族烃）的组的其他成员。

[0064] 下文的方案2显示了这样的环体系Q的实例，母体环体系的名称在每个结构下方给出。在每种情况下，取代基R<sub>q</sub>中的至少一个将是给体部分(D)并且取代基R<sub>q</sub>中的至少一个将是受体部分(A)。剩余的取代基R<sub>q</sub>可以是H。

[0065]



## 方案 2

[0066] 剩余的取代基R<sub>q</sub>可以每次出现时独立地选自由以下各项组成的组：

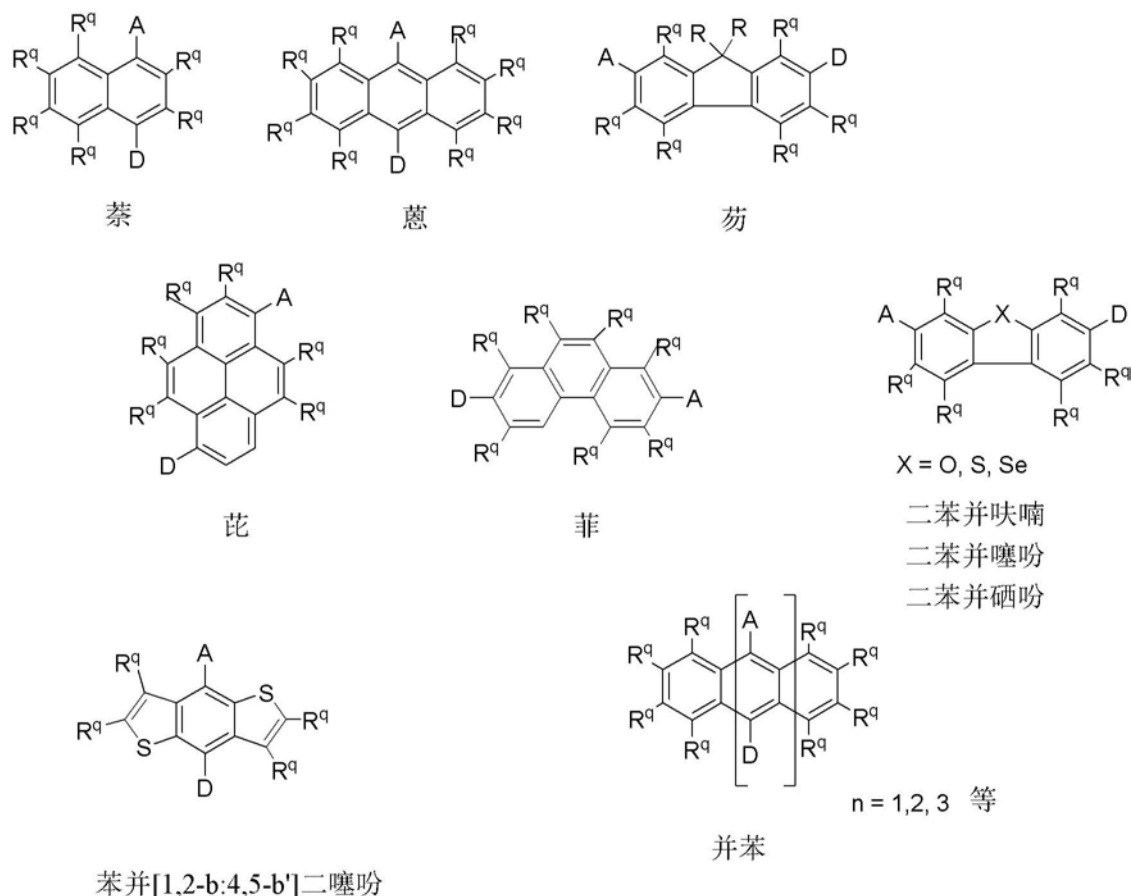
[0067] -H，可以为环状并且可以为不饱和的取代或未取代的伯、仲或叔烷基（例如C1-C10或甚至C1-C4）；取代或未取代的芳基或杂芳基、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、卤素（例如氟、氯、溴

和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯、氧化膦和硫化膦等。对于并苯实例,  $n$  为1以上, 例如为1至10。当  $n$  为1时, 基团  $Q$  是蒽。

[0068] 在芴上的取代基  $R$  可以独立地选自由以下各项组成的组:  $-H$ 、烷基、芳基或杂芳基 (例如取代或未取代的  $C1-C20$  或甚至  $C1-C10$ )。在一些实例中, 取代基  $R$  可以是给体或受体部分, 条件是它们比用于达到TADF效果的部分  $D$  和  $A$  弱。

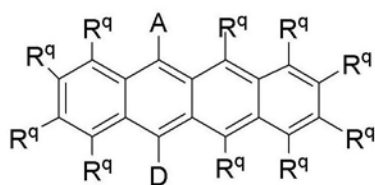
[0069] 给体 ( $D$ ) 和受体 ( $A$ ) 基团的布置的实例示于以下方案3中:

[0070]

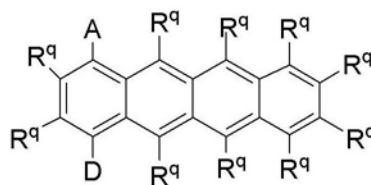


### 方案 3

[0071] 对于并苯实例, 给体基团和受体基团中的每种可以仅提供一个, 如对于方案3中所示的蒽实例, 并且当  $n=2, 3$  等时存在的其他一个或多个环可以具有如上文讨论的其他取代基  $R_q$ 。因此, 例如, 当  $n=2$  和  $n=3$  时, 预期结构IV、IVa、V、Va和VI (下文), 以及其中  $A$  和  $D$  在不同环上和/或提供多于一个的各部分  $A$  和/或  $D$  的结构。

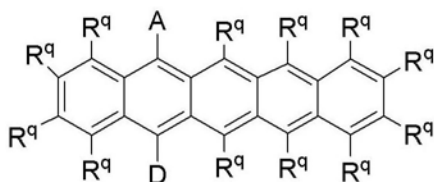


n=2 IV

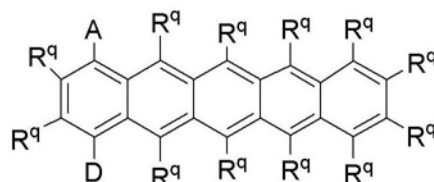


n=2 IVa

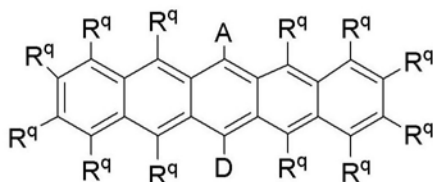
[0072]



n=3 V

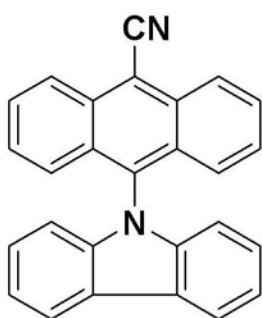


n=3 Va

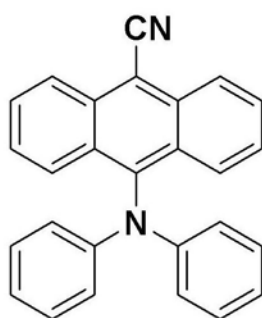


n=3 VI

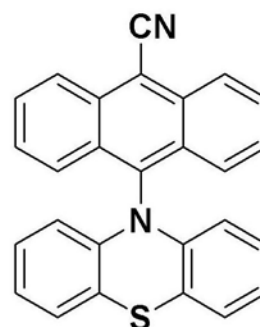
[0073] 示例性的根据式I的有机热激活延迟荧光(TADF)物种包括结构VII、VIII、IX和X(下文),其利用作为受体部分的-CN、作为环体系Q的蒽以及作为给体部分的咔唑、二苯基胺、吩噻嗪和吩恶嗪。



VII

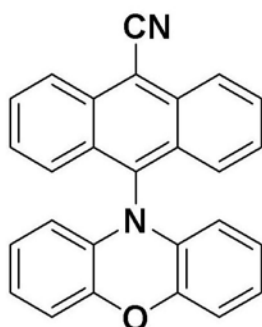


VIII



IX

[0074]



X

[0075] 根据式I的有机热激活延迟荧光(TADF)物种可以以各种途径制得,取决于所需的给体和受体基团以及它们的在环体系Q上所需的位置。典型地,可以采用亲核取代反应如亲核芳族取代反应以及如本领域技术人员熟知的将取代基改性为期望产物的其他操作。

[0076] 例如,并且如参考后文的实施例所描述的,在采用蒽环体系Q的情况下,可以利用已知的9,10-二溴蒽作为原材料,以得到本发明的包括氰基作为受体基团的TADF物种。可以操作氰基本身以提供噻二唑受体基团。

[0077] 向环体系尤其是芳族环体系构建或附接基团的其他手段是本领域技术人员熟知的。类似地,用于附接给体部分D的方法对于本领域技术人员来说是可得(例如在以下文献中:Name reactions in heterocyclic chemistry(杂环化学中的人名反应)2005-Jie Jack Li,编辑;Wiley;和Strategic Applications of Organic Named Reactions in Organic Synthesis(有机合成中的有机人名反应的策略应用)2005-Laslo Kurti和Barbara Czako;Academic Press。这些文件的内容通过引用结合在此)。

[0078] 附图简述

[0079] 图1示出了TADF物种的吸收谱;

[0080] 图2示出了TADF物种的循环伏安图;

[0081] 图3a示出了TADF物种的发射谱;并且

[0082] 图3b示出了TADF物种的发射谱。

[0083] 一些实施方案和实验结果的详述

[0084] 一般合成程序。

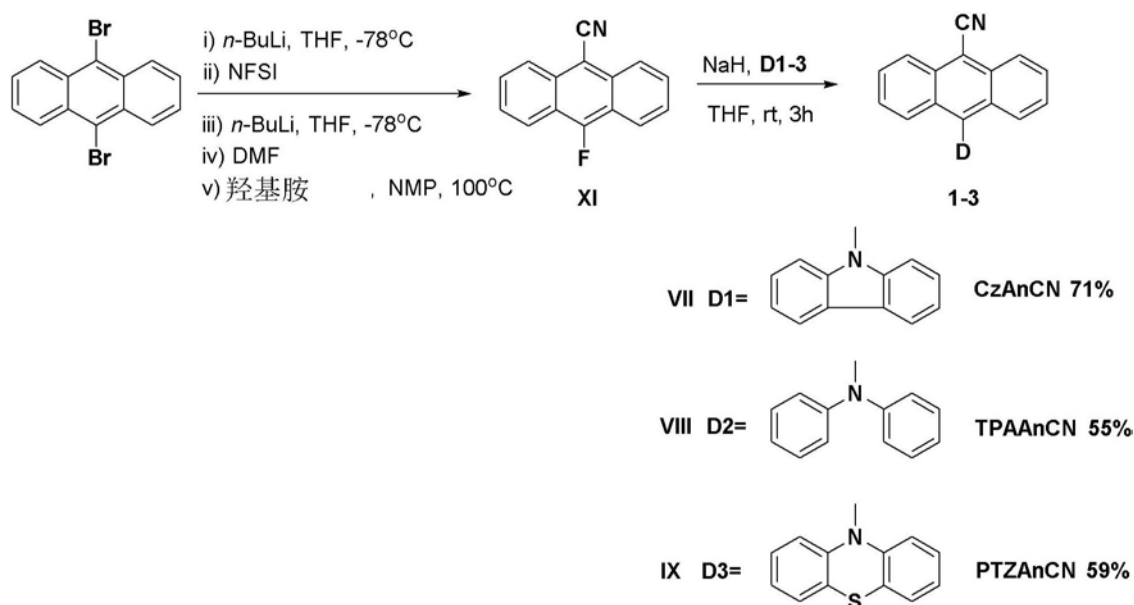
[0085] 按来样使用可商购的化学品和试剂级溶剂。使用标准Schlenk技术在氮气氛下进行空气敏感反应。从Pure Solv<sup>TM</sup>溶剂纯化系统 (Innovative Technologies) 获得新鲜蒸馏的无水THF。使用硅胶 (来自Silicycle的Silia-P, 60 Å, 40-63µm) 进行急骤柱色谱。用具有铝衬背的二氧化硅板 (250µm, 用F-254指示剂) 进行分析薄层色谱 (TLC)。通过254/365nm UV灯实现TLC可视化。在Bruker Advance AVANCE II 400谱仪上记录<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR谱。熔点使用开放端部的毛细管在Electrothermal熔点装置IA9200上测量并且未修正。通过Swansea University的EPSRC National Mass Spectrometry Service Centre (NMSSC) 进行高分辨质谱法 (HRMS)。由London Metropolitan University的Stephen Boyer先生进行元素分析。

[0086] 9-氰基-10-氟蒽, XI的制备 (方案4, 下文)

[0087] 向9,10-二溴蒽 (1.0g, 3.0mmol, 1.0当量) 在于-78°C冷却的无水THF (20mL) 中的溶液中滴加1.6M *n*-BuLi溶液 (2.2mL, 3.6mmol, 1.2当量)。将反应混合物在此温度下冷却15min。加入N-氟苯磺酰亚胺 (0.77g, 3.0mmol, 1.0eq) 并且将混合物升至室温, 随后搅拌1h。将混合物加入到水 (25mL) 中并且通过DCM萃取 (3x 20mL)。通过使用己烷作为洗脱剂的柱色谱将浓缩的有机层纯化。将所得的黄色固体 (0.57g) 溶解在于-78°C冷却的无水THF (10mL) 中。滴加1.6M *n*-BuLi溶液 (1.6mL, 2.5mmol, 1.2当量), 并且将混合物在此温度下搅拌15min。加入无水DMF (0.8mL, 10mmol, 5当量) 并且将混合物升至室温, 随后附加搅拌1h。将混合物加入到10% HCl (aq) (15mL) 并且用DCM萃取 (3x 20mL)。通过使用EtOAc:己烷 (v/v1:8) 作为洗脱剂的柱色谱将浓缩的有机层纯化。将所得的黄色固体 (0.30g) 与在NMP (10mL) 中的羟基胺盐酸盐 (0.28g, 4.1mmol, 3.0当量) 混合并且在120°C加热6h。将混合物加入到水 (50mL) 中并且过滤, 得到标题化合物 (0.29g, 总体44%), 其在没有进一步纯化的情况下使用。

[0088] 用于合成基于蒽的发射体的一般程序

[0089]

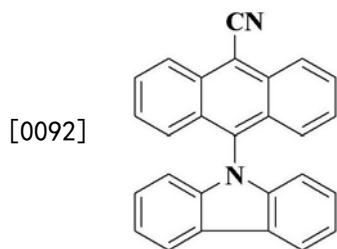


#### 方案 4

[0090] 向溶解在无水THF (2mL) 中的相应的给体胺D1至D3 (1.2当量) 加入NaH (60%, 在矿物油中, 2.4当量), 并且将混合物搅拌30min。加入9-氰基-10-氟蒽 (1.0当量) 并且将混合物

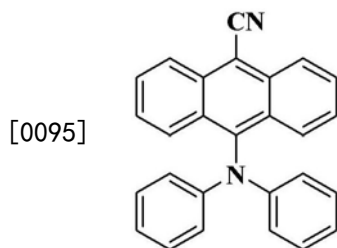
搅拌3h。将混合物加入到水(10mL)中并且用DCM萃取(3x10mL)。通过使用氯仿:己烷(v/v1:4)的柱色谱将浓缩的有机层纯化。将所得的固体从DCM/己烷混合物中进一步再结晶。

[0091] 9-(N-吡唑基)-10-氰基蒽,CZAnCN,VII:



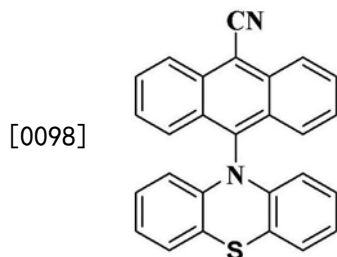
[0093] 绿色固体。收率:71%。Mp:252℃。R<sub>f</sub>:0.47 (DCM:己烷=1:1,二氧化硅)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz,CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm):8.64 (d,J=8.7Hz,2H),8.35 (dd,J=7.7,0.9Hz,2H),7.84-7.80 (m,2H),7.49-7.45 (m,2H),7.41-7.31 (m,6H),6.73 (d,J=7.9Hz,2H)。<sup>13</sup>C NMR (100MHz,CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm):142.5,135.0,133.9,129.4,129.3,127.9,126.4,125.9,124.3,123.4,120.6,120.5,116.7,110.0,107.5。HR-MS (ESI):[M+H]<sup>+</sup>计算值:(C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>) 369.1386;实验值:369.1389。C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>的分析计算值:C,88.02;H,4.38;N,7.60。实验值:C,87.90;H,4.26;N,7.60。

[0094] 9-氰基-10-二苯基氨基蒽,TPAAnCN,VIII:



[0096] 橙色固体。收率:55%。Mp:233℃。R<sub>f</sub>:0.48 (EtOAc:己烷=1:8,二氧化硅)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):8.52 (d,J=8.7Hz,2H),8.22 (d,J=8.8Hz,2H),7.73-7.68 (m,2H),7.53-7.47 (m,2H),7.24-7.18 (m,4H),7.07-7.04 (m,4H),6.99-6.93 (m,2H)。<sup>13</sup>C NMR (76MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):147.5,143.5,134.7,130.1,129.5,128.9,127.5,126.1,125.4,122.1,120.7,117.3,105.5。HR-MS (ESI):[M+H]<sup>+</sup>计算值:(C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>) 371.1543;实验值:371.1540。C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>的分析计算值:C,87.54;H,4.90;N,7.56。实验值:C,87.44;H,5.03;N,7.45。

[0097] 9-氰基-10-(N-吩噻嗪基)蒽,PTZAnCN,IX:



[0099] 红色固体。收率:59%。Mp:320℃。R<sub>f</sub>:0.43 (EtOAc:己烷=1:8,二氧化硅)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):8.60 (d,J=8.7Hz,2H),8.44 (d,J=8.8Hz,2H),7.84-7.78 (m,2H),7.67-7.62 (m,2H),7.11 (dd,J=7.6,1.5Hz,2H),6.82 (dd,J=7.5,1.2Hz,2H),6.67-6.61 (m,2H),5.70 (dd,J=8.3,1.1Hz,2H)。<sup>13</sup>C NMR (76MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):142.9,138.6,134.4,

130.1, 129.4, 128.3, 127.2, 126.8, 126.3, 125.0, 123.1, 120.1, 116.8, 115.9, 107.1。HR-MS (ESI):  $[M]^+$  计算值: ( $C_{27}H_{16}N_2S$ ) 400.1029; 实验值: 400.1029。 $C_{27}H_{16}N_2S$  的分析计算值: C, 80.97; H, 4.03; N, 6.99。实验值: C, 81.05; H, 4.12; N, 7.05。

[0100] 光物理测量。在HPLC级溶剂中制备浓度在 $10^{-5}$ 或 $10^{-6}$ M量级的光学稀溶液,用于吸收和发射分析。在Shimadzu UV-1800双光束分光光度计上在室温记录吸收谱。摩尔吸光系数值由至少四份溶液确定,然后是线性回归分析。在使用室内适用的本身购自Stama的荧光试管进行发射分析前,通过压缩空气对充气溶液鼓泡5分钟,而经由五个冷冻-泵送-解冻循环制备脱气溶液。使用Edinburgh Instruments F980荧光计在298K记录稳定态发射和激发谱以及时间分辨的发射谱。在360nm激发样品,用于稳定态测量,并且在378nm激发样品,用于时间分辨的测量。使用稀释法确定溶液的光致发光量子产率,其中使用四个样品溶液,其在360nm的吸光度为约0.10、0.080、0.060和0.040。将它们的发射强度与参照物硫酸奎宁的发射强度比较,使用绝对值法确定其在1N  $H_2SO_4$ 中的量子产率( $\Phi_r$ )为54.6%。样品的量子产率 $\Phi_s$ 可以通过等式 $\Phi_s = \Phi_r (A_r/A_s) ((I_s/I_r) (n_s/n_r))^2$ 来确定,其中A代表在激发波长( $\lambda_{exc}$ : 360nm)的吸光度,I是在校正的发射曲线下的积分面积,并且n是溶剂的折射率,下标“S”和“r”分别表示样品和参照物。采用积分球,用于对薄膜样品的量子产率测量。

[0101] 电化学测量。在来自CH Instruments的Electrochemical Analyzer potentiostat model 600D上进行循环伏安法(CV)分析。将样品制备为MeCN溶液,其在测量前通过用MeCN-饱和的氮气鼓泡15分钟来脱气。所有测量在六氟磷酸四丁基铵的0.1M MeCN溶液中进行。使用Ag/Ag<sup>+</sup>电极作为参比电极,同时分别使用铂电极和铂线作为工作电极和对电极。以二茂铁阳离子/二茂铁( $Fe^+/Fe$ )氧化还原对作为内标(0.38V vs SCE),相对于饱和甘汞电极(SCE)报告氧化还原电位。

[0102] 通过使用DCM作为溶剂且二乙醚作为共溶剂的慢蒸气扩散生长VII、VIII、IX的X射线品质晶体。它们的晶体结构显示在化合物的每个中的给体基团和氰基蒽部分之间存在大的扭转角(对于VII、VIII、IX分别为68.0°、80.7°和85.1°)。该结构特征,即在给体和受体(在这些实施例中为-CN)之间的大的二面角促使在HOMO和LUMO的交换积分最小化。这允许良好分开的HOMO和LUMO,其使交换能最小化,允许并增强TADF效果。

[0103] 吸收和电化学性质

[0104] VII、VIII、IX的吸收谱在DCM中在室温记录,并示于图1中。在表1(下文)中概述了吸收最大值和相应的摩尔吸光系数。表现处两个主要的光谱特征。最明显的,发射体中的每一种具有一组从370nm到412nm高度结构化的吸收带,其是蒽的特征。在低能量时,每种显示宽的电荷转移(CT)吸收,其是给体-受体对的典型特征。该特征对于TPAAnCN, VIII是优势的,在472nm,对于CzAnCN, VI是存在的但是蓝移为在435nm的弱的肩部,并且对于PTZAnCN, IX是极弱的并且集中在480nm。在后一种情况下,此跃迁的小吸收系数归因于PTZ(吩噻嗪)片段相对于蒽平面必须采用的几乎正交的取向。

[0105] 通过在具有六氟磷酸四-丁基铵作为支持电解质的脱气乙腈中的循环伏安法研究VII、VIII、IX的电化学行为。在图2中示出了循环伏安图(CV)并且在表1中概述了数据。所有三种发射体展现与氰基蒽部分相关的高度可逆的还原波。它们证明氰基蒽部分的高度可逆的还原。

[0106] 表1. VII、VIII、IX的吸收和电化学数据。

[0107]

| 分子                   | $\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm), [ $\epsilon$ ( $\times 10^4$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$ )]                | 电化学 $^b$ (eV)                                   |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>CzAnCN, VII</b>   | 310 [0.29], 322 [0.45], 334 [0.63], 352 [0.46], 370 [0.87], 390 [0.91], 408 [0.84], 435(sh) [0.31] | HOMO: -5.99<br>LUMO: -3.15<br>$\Delta E$ : 2.84 |
| <b>TPAAnCN, VIII</b> | 343(sh) [0.23], 361(sh) [0.47], 373 [0.62], 381 [0.64], 402 [0.58], 472 [0.64]                     | HOMO: -5.68<br>LUMO: -3.20<br>$\Delta E$ : 2.48 |
| <b>PTZAnCN, IX</b>   | 328(br) [0.58], 353 [0.69], 370 [1.24], 388 [1.53], 411 [1.46], 480 [0.04]                         | HOMO: -5.19<br>LUMO: -3.15<br>$\Delta E$ : 2.04 |

$^a$  在 DCM 中在 298 K。  $^b$  在 MeCN 中, 以 0.1 M  $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  作为支持电解质和  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  作为内部参照物(0.38V vs. SCE)。HOMO 和 LUMO 能量使用以下关系计算:  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa},1}^{\text{ox}}/E_{\text{pc},1}^{\text{red}} + 4.8)$  eV,<sup>17</sup> 其中  $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$  和  $E_{\text{pc}}^{\text{red}}$  分别是阳极和阴极峰电位。  $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ 。

[0108] 光物理性质

[0109] 图3 (a) 示出VII在溶液(己烷、氯仿和乙腈)和掺杂膜(10重量%, 在PMMA中)的发射谱。图3 (b) 示出VIII在溶液(己烷、氯仿和乙腈)和掺杂膜(10重量%, 在PMMA中)的发射谱。 $\lambda_{\text{exc}}$ : 360nm。对于VII、VIII、IX, 结果显示在下文的表2中。

[0110] 表2. VII、VIII、IX的光物理数据。

[0111]

|    |                              | <b>CzAnCN, VII</b> | <b>TPAAnCN, VIII</b> | <b>PTZAnCN, IX</b> |
|----|------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
|    | $\lambda_{\text{em}}^a$ (nm) | 452 (49)           | 506 (55)             | 641 (105)          |
| 己烷 | $\Phi_{\text{PL}}^b$ (%)     | 63.0 (27.8)        | 69.8 (47.2)          | n.d.               |
|    | $T_{\text{e}}$ (ns)          | 22.3, 760          | 26.3, 858            | 5.3, 1320          |

[0112]

|                   |                       |             |             |           |
|-------------------|-----------------------|-------------|-------------|-----------|
| CHCl <sub>3</sub> | $\lambda_{em}^a$ (nm) | 518 (83)    | 588 (98)    | N/A       |
|                   | $\Phi_{PL}^b$ (%)     | 32.8 (14.7) | 43.2 (37.5) | N/A       |
|                   | $T_e$ (ns)            | 38.8, 708   | 30.1        | N/A       |
| MeCN              | $\lambda_{em}^a$ (nm) | 581 (124)   | 638 (137)   | N/A       |
|                   | $\Phi_{PL}^b$ (%)     | 5.7 (2.9)   | 6.7 (6.3)   | N/A       |
|                   | $T_e$ (ns)            | 13.8, 1050  | 8.3         | N/A       |
| 薄膜 <sup>c</sup>   | $\lambda_{em}^a$ (nm) | 504 (78)    | 580 (92)    | 674 (212) |
|                   | $\Phi_{PL}^d$ (%)     | 49.2 (47.0) | 63.4 (62.6) | 1.4 (1.0) |
|                   | $T_e$ (ns)            | 21.6, 416   | 29.4, 644   | 8.6, 1032 |

[0113] <sup>a</sup>·由脱气的溶液报告发射最大值和半高全宽 (FWHM)。<sup>b</sup>·使用在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq) 中的0.5M 硫酸奎宁作为参照物 ( $\Phi_{PL}$ :54.6%)。引述的值是对于脱气溶液的。在括号中的值对于充气溶液的。<sup>c</sup>·通过旋涂在PMMA中10重量%掺杂的样品制备薄膜。<sup>d</sup>·使用积分球确定的值。脱气是通过N<sub>2</sub>吹扫进行的。

[0114] VII和VIII两者展示了正的溶剂化显色,其与发射的分子内电荷转移性质是一致的。VIII的发射由于二苯基氨基与吡唑相比增加的给体强度而比VII中更加红移,这与电化学结果吻合。化合物IX是此系列中最红的发射体,因为吩噻嗪是非常强效的给体。不过,发现IX是低发射体。这可能是因为由于在吩噻嗪给体和氰基蒽部分之间的电子传递损失导致的跃迁偶极矩消失,所述电子传递损失由在上文讨论的X射线研究中发现的在这些部分之间的几乎正交性所导致。PTZ (吩噻嗪) 基团的该硬化和较大的扭曲与此前对于含有PTZ的TADF发射体所报道的截然不同。RefX光致发光量子产率 ( $\Phi_{PL}$ ) 对于VIII是最大的并且对于VII稍微下降。随着溶剂极性增加,  $\Phi_{PL}$  值降低,大概是由于在激发态和基态之间增加的电子振动耦合,即能隙定律。在脱气后,对于VII和VIII两者  $\Phi_{PL}$  值都增加,表明在发射期间牵涉到三重态。尤其,对于CzAnCN, VII来说,在脱气后  $\Phi_{PL}$  的两倍增加是显著的并且存在于所研究溶剂中的任一种中。

[0115] 此外,发现发射以双指数动力学衰减。短的纳秒分量和较长的微秒分量分别归属于瞬时和延迟荧光。当存在于小分子有机发射体中时,这是TADF现象的典型特征。

[0116] 通过将发射体掺杂到在DCM中的PMMA (10重量%) 中,随后将此溶液旋涂在石英基板上,制备VII、VIII和IX的薄膜。发现PTZAnCN, IX是低发射性的,具有仅大约1%的  $\Phi_{PL}$ 。CzAnCN, VII和TPAAnCN, VIII两者在薄膜中是明亮的。所有三种发射体显示瞬时和延迟荧光两者,表明在固体状态中TADF的存在。

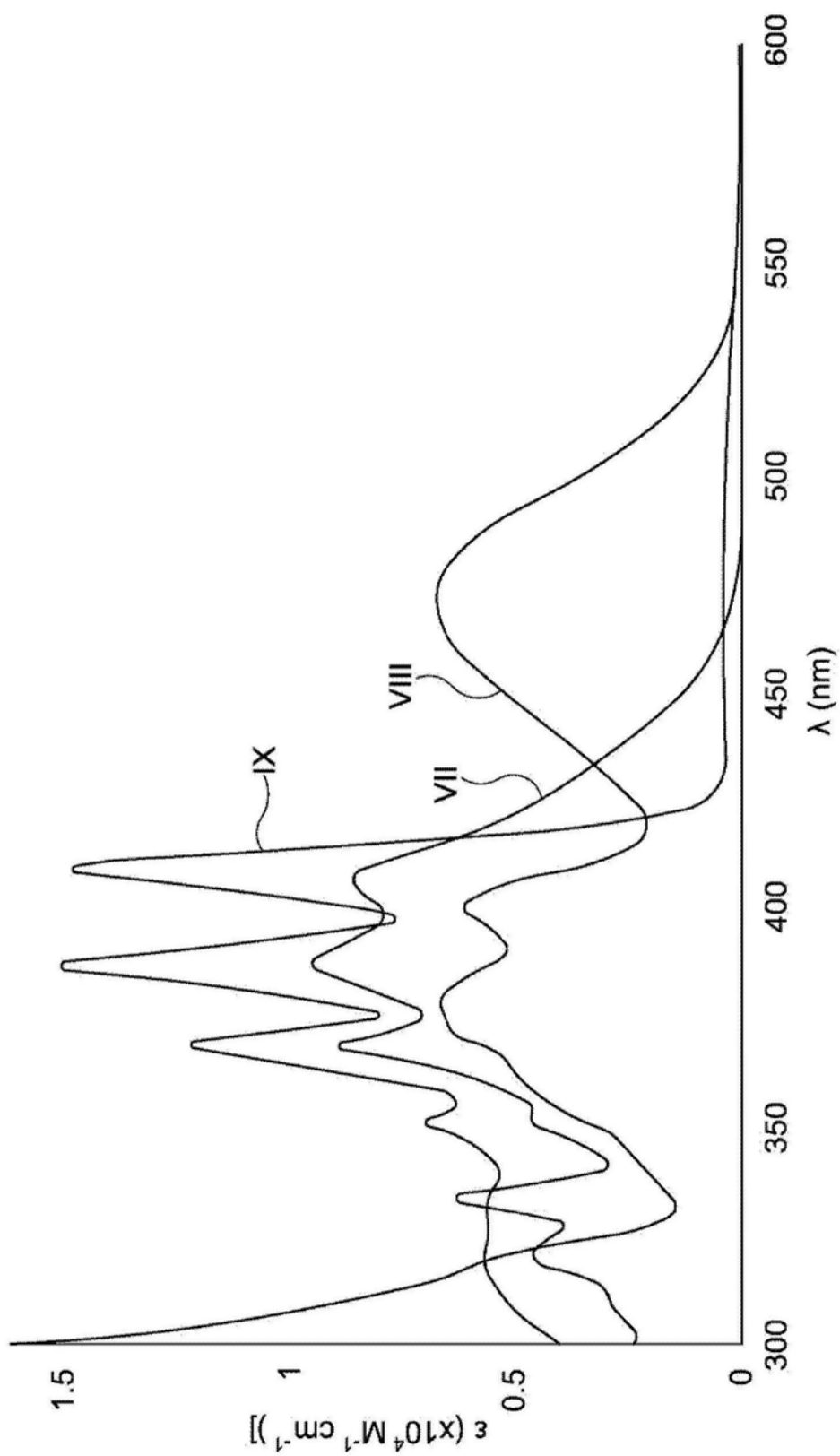


图1

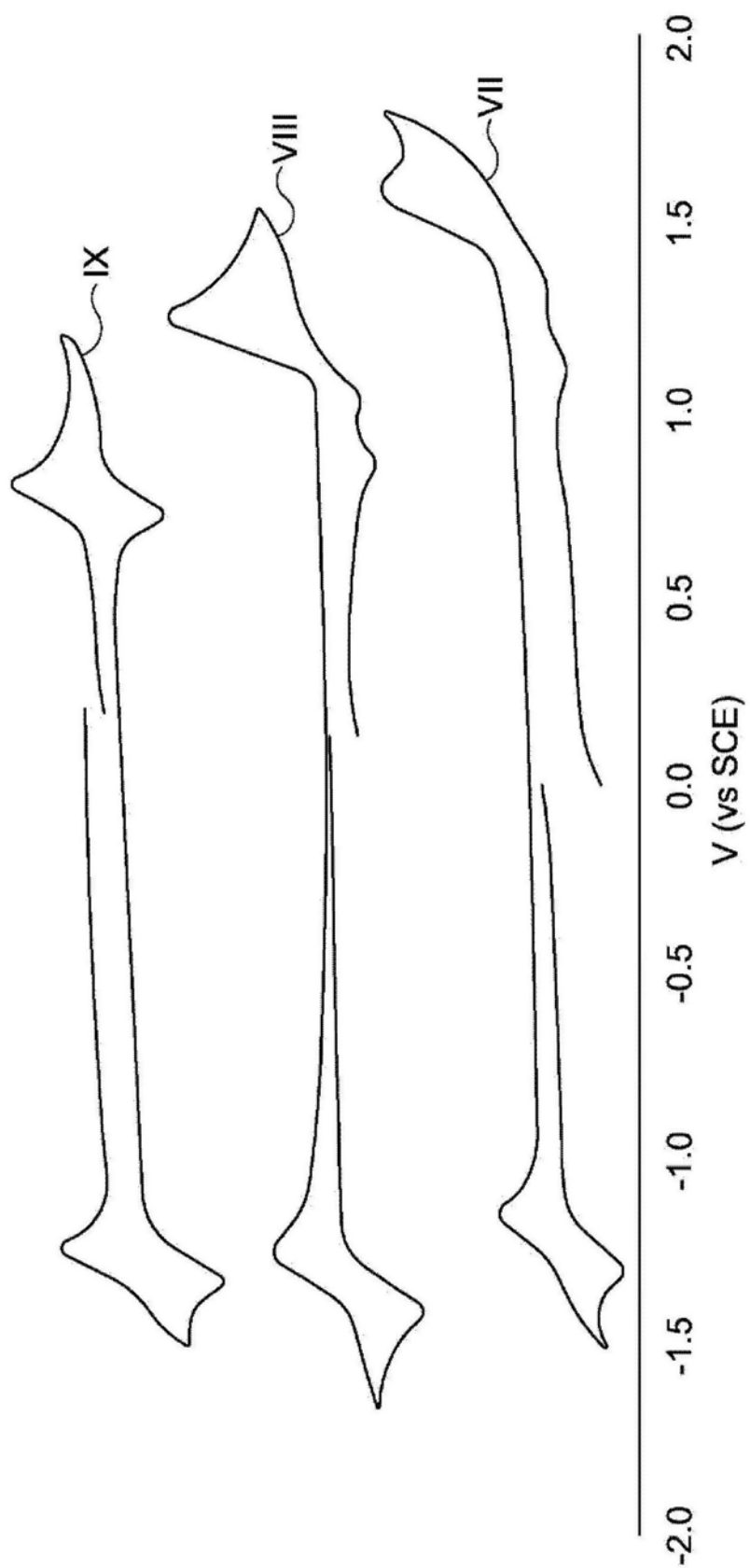


图2

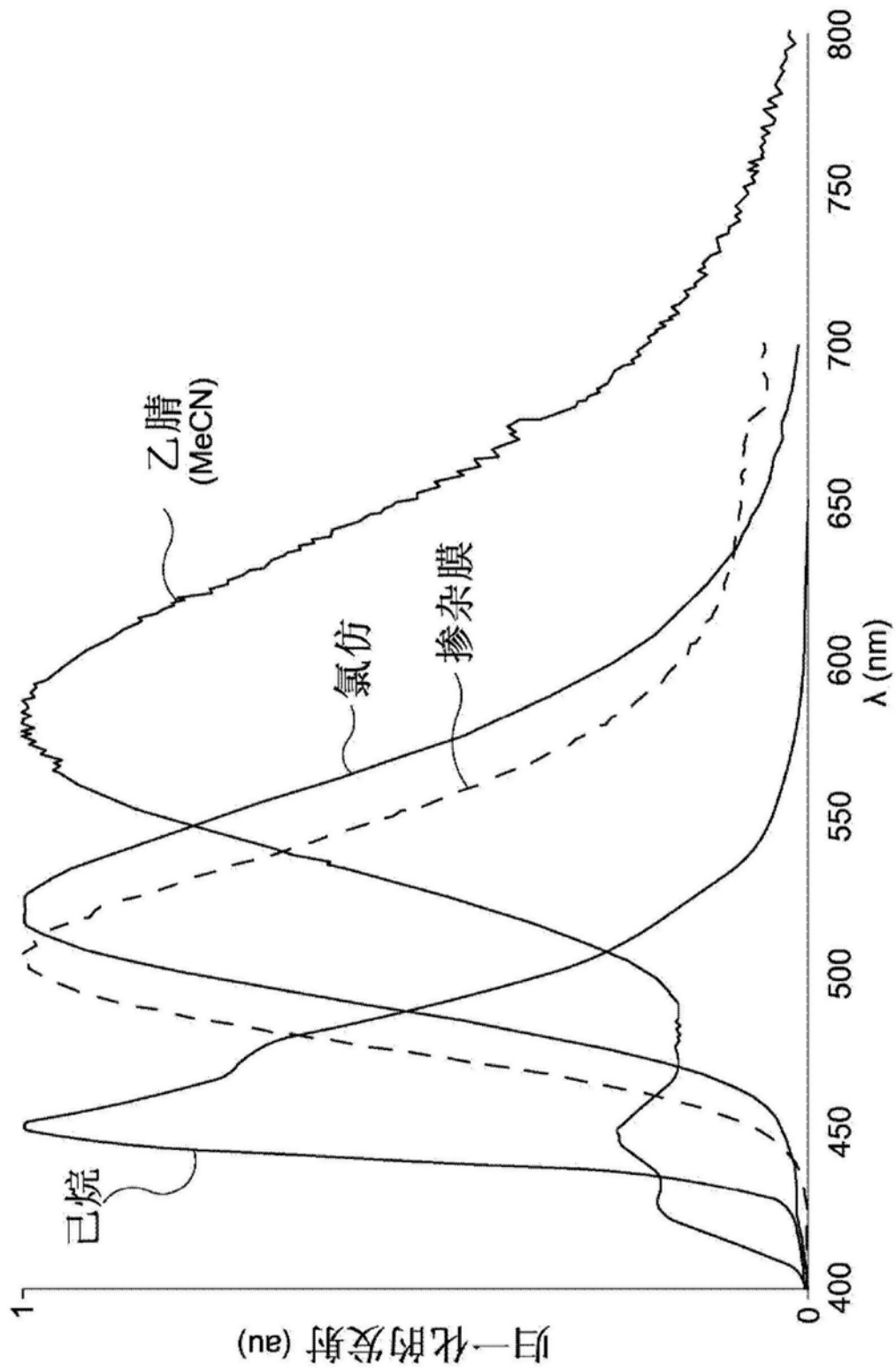


图3 (a)

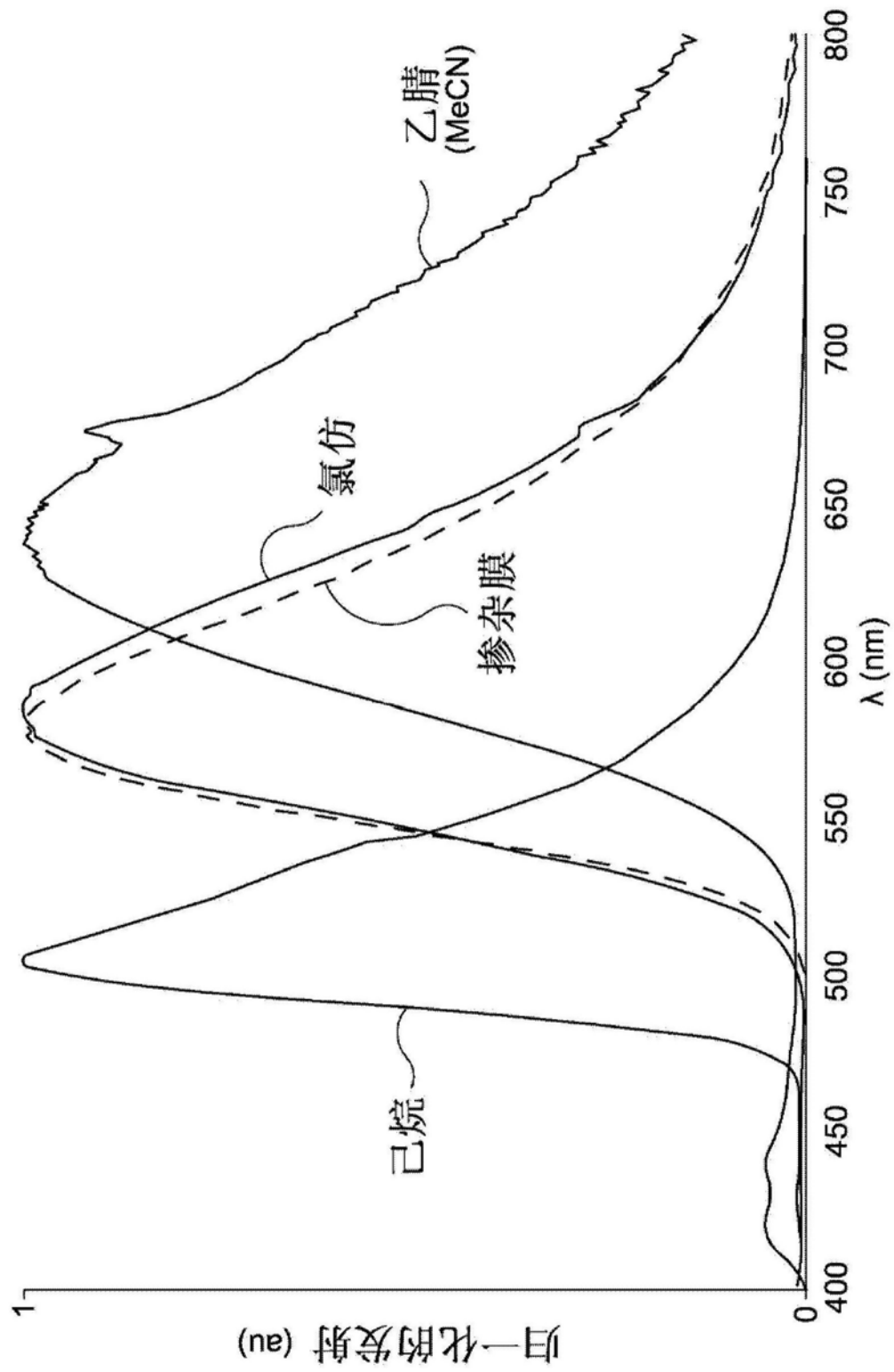


图3 (b)

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光化合物                                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN108780852A</a>                   | 公开(公告)日 | 2018-11-09 |
| 申请号            | CN201680077271.4                               | 申请日     | 2016-12-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 圣安德鲁斯大学                                        |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 圣安德鲁斯大学董事会                                     |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 圣安德鲁斯大学董事会                                     |         |            |
| [标]发明人         | 伊莱齐斯曼科尔曼<br>黄彦                                 |         |            |
| 发明人            | 伊莱·齐斯曼-科尔曼<br>黄彦                               |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/54                                      |         |            |
| 代理人(译)         | 李博                                             |         |            |
| 优先权            | 2015023037 2015-12-29 GB                       |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

描述了根据式I的有机热激活延迟荧光(TADF)物种。该物种具有与环体系(Q)键合的给体(D)和受体(A)部分。Q是包括至少两个耦合在一起的环的不饱和碳环或杂环体系。环体系Q可以包括至少一个多不饱和环，典型地芳族或杂芳族环。多不饱和环包括至少两个双键。环体系Q可以包括至少一个与至少一个其他环耦合的苯环。在环体系Q中的至少两个耦合在一起的环都可以是芳族和/或杂芳族环。环体系Q可以是耦合的苯或耦合的杂芳烃环体系。

