



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106047337 B

(45)授权公告日 2018.11.23

(21)申请号 201610447388.9

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2016.06.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106047337 A

CN 105585577 A,2016.05.18,
CN 102386330 A,2012.03.21,
WO 2015121239 A1,2015.08.20,
CN 101613462 A,2009.12.30,

(43)申请公布日 2016.10.26

(73)专利权人 武汉大学
地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

Katsuyuki Shizu et al..Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters.《J. Phys. Chem. C》.2014,

(72)发明人 杨楚罗 余玲

Jing Lu et al..Rational design of phenoxazine-based donor-acceptor-donor thermally activated delayed fluorescent molecules with high performance.

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222

《Phys.Chem.Chem.Phys.》.2015,

代理人 马丽娜

Thomas J. Penfold.On Predicting the Excited-State Properties of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters.《J. Phys. Chem. C》.2015,

(51)Int.Cl.

审查员 曹雪娇

C07D 417/14(2006.01)

权利要求书4页 说明书13页 附图3页

C07D 413/14(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C07D 403/14(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

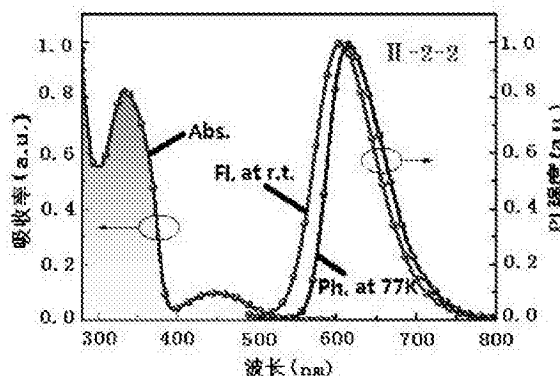
(54)发明名称

有机电致发光领域。

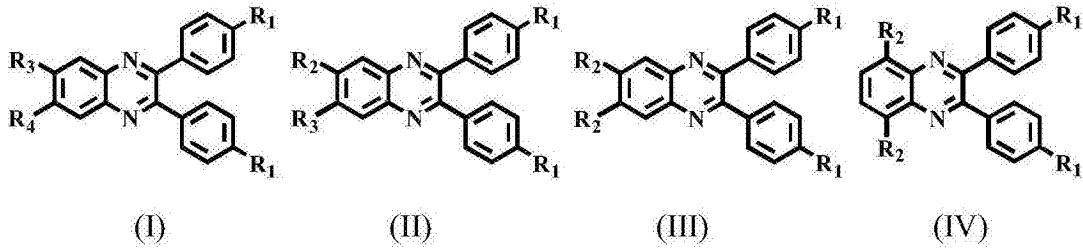
一种含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料及其应用

(57)摘要

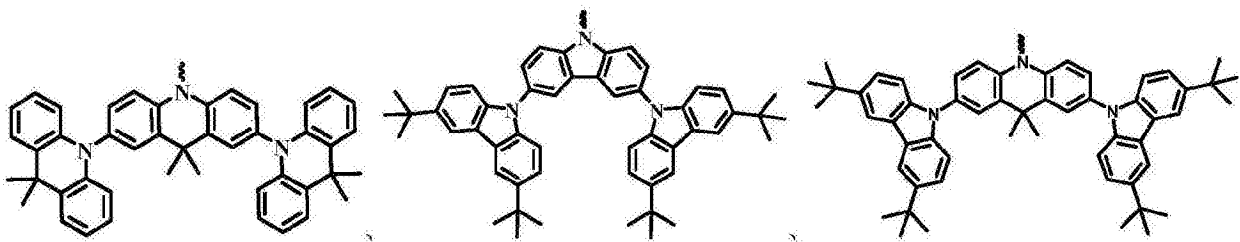
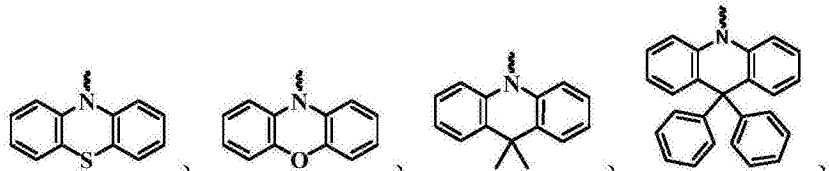
本发明以具有高亲电性能的喹喔啉为核进行多方位修饰,特别地在分子设计上首次引入具有强吸电子能力氟原子构造不同的D-A结构,获得了一种含有喹喔啉单元、发光性能良好的有机热致延迟荧光材料,从而获得了高效的发光元件,打破了人们惯用的荧光材料不含卤素的思维。本发明合成简单,产率高,具备实际大规模生产及应用的优点。该有机热致延迟荧光材料的 $\Delta E(S_1-T_1) \leq 0.65$ eV,可用于蒸镀器件,也可用于旋涂器件。通过使用新的热致延迟荧光材料,提供具有高效率、高亮度、低效率衰减以及低启动电压的电致发光元件及发光装置,可广泛应用于



1. 一种含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料,其特征在于:结构如通式(I)、(II)、(III)、(IV)所示:



其中, R₁、R₂ 选自 H、



中的一种,但R₁、R₂不同时为H;

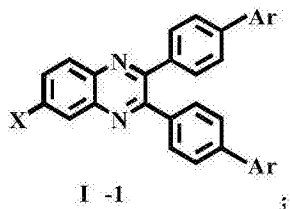
R₃为H或卤素原子;

R₄为卤素原子;

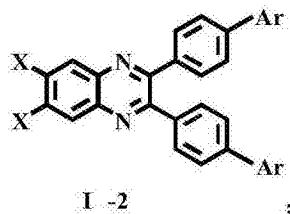
其中:

(1) 包含通式(I)的化合物分为以下两类情况:

(a) 当R₃=H, R₄=卤素原子时,其化合物结构通式如下:

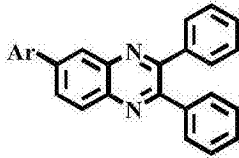


(b) 当R₃=R₄=卤素原子时,其化合物结构通式如下:

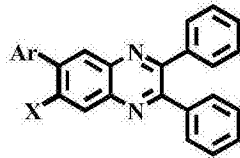


(2) 包含通式(II)的化合物分为以下两类情况:

(c) 当R₁=H, R₃=H或卤素原子时,其化合物结构通式如下:

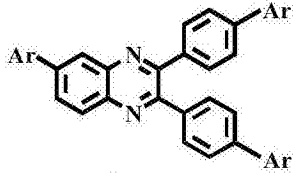


II-1

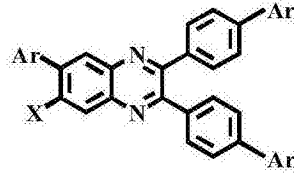


II-2

(d) 当 $R_1 \neq H$, $R_3 = H$ 或卤素原子时,其化合物结构通式如下:



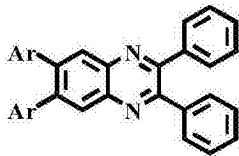
II-3



II-4

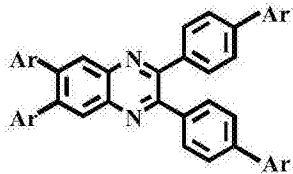
(3) 包含通式(III)的化合物分为以下两类情况:

(e) 当 $R_1 = H$, $R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



III-1

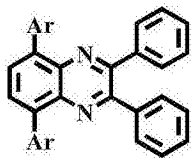
(f) 当 $R_1 \neq H$, $R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



III-2

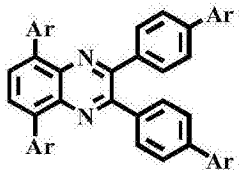
(4) 包含通式(IV)的化合物分为以下两类情况:

(g) 当 $R_1 = H$, $R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



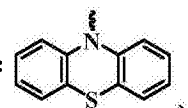
IV-1

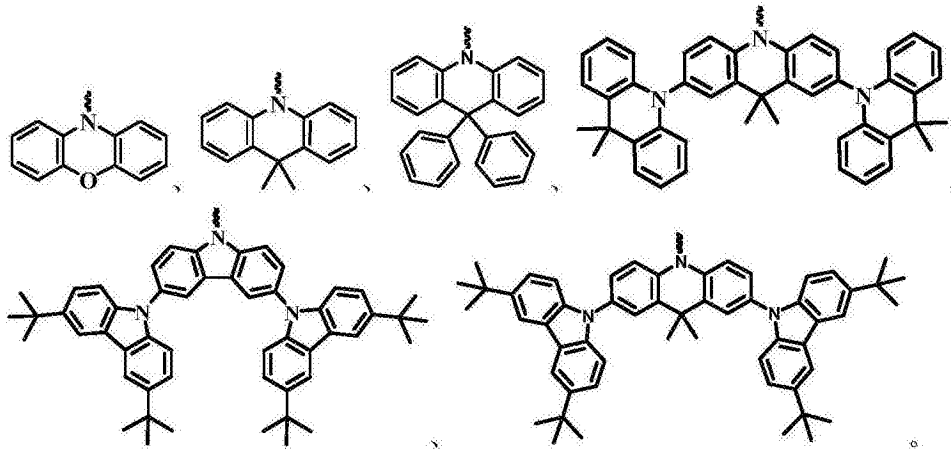
(h) 当 $R_1 \neq H$, $R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



IV-2

以上8种情况中,X代表卤素原子,Ar代表以下几种基团中的一种:





2. 根据权利要求1所述的含有喹啉单元的有机热致延迟荧光材料,其特征在于:所述的卤素原子为F。

3. 一种制备权利要求1或2所述的含有喹啉单元的有机热致延迟荧光材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

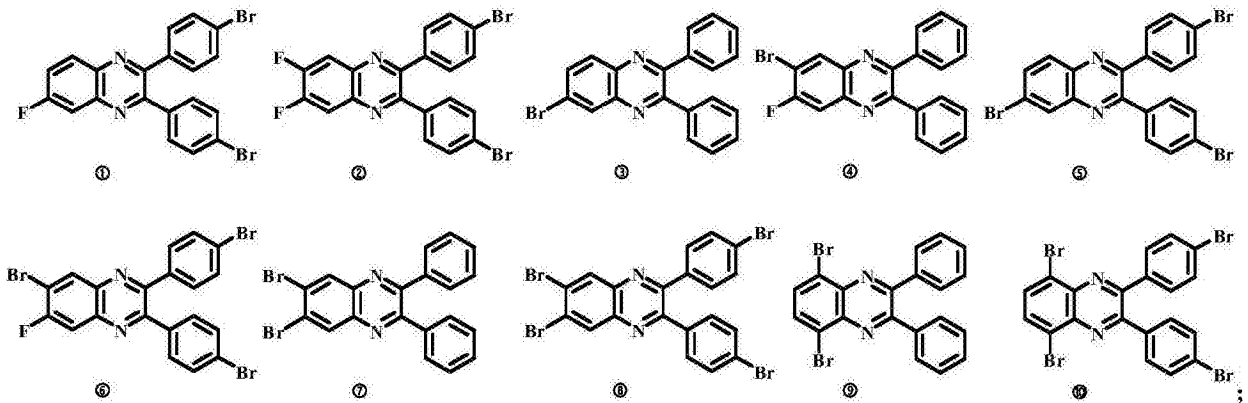
(1) 将化合物A和化合物B一同溶解在甲苯-乙酸混合溶剂中,混合均匀后搅拌回流6-10小时,然后分离纯化,得到中间体C;

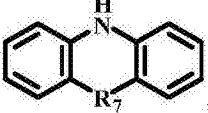
(2) 无水无氧条件下,将中间体C、化合物D、碱、钯催化剂、三叔丁基膦四氟硼酸盐一同加入有机溶剂中,110°C下反应24-60小时,淬灭反应,分离纯化,即成;

所述的化合物A为4-氟-1,2-苯二胺、4,5-二氟-1,2-苯二胺、4-溴-苯二胺、4-溴-5-氟-1,2-苯二胺、4,5-二溴苯二胺或1,4-二溴苯二胺;

所述的化合物B为4,4'-二溴苯偶酰、草酰氟、乙二醛或苯偶酰;

所述的中间体C选自以下结构式:



所述的化合物D为  其中, R_7 为O、S、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{Ph})_2-$;

所述的碱为有机碱或碱金属碳酸盐。

4. 根据权利要求3所述的制备含有喹啉单元的有机热致延迟荧光材料的方法,其特征在于:所述的甲苯-乙酸混合溶剂中,甲苯和乙酸的体积比为2:3;所述的钯催化剂为醋酸钯;所述的有机溶剂为甲苯、邻二氯苯或DMF。

5. 权利要求1或2所述的含有喹啉单元的有机热致延迟荧光材料在有机电致发光器

件领域中的应用。

6. 一种有机电致荧光发光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的电子及激子阻挡层,与电子及激子阻挡层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,其特征在于,其制备方法为:在导电玻璃衬底层上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子及激子阻挡层、发光层、电子传输层和阴极层;发光层的掺杂材料为权利要求1或2所述的含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料,其分子量 <1000 。

7. 一种有机电致荧光发光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,其特征在于,其制备方法为:在导电玻璃衬底层上依次旋涂空穴注入层、空穴传输层、发光层,再依次蒸镀电子传输层和阴极层;发光层的掺杂材料为权利要求1或2所述的含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料。

一种含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料领域,涉及一种含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料及其在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(organic light-emitting diodes,OLEDs)具有自主发光、视角宽、响应快、可实现柔性显示等优点,在显示和照明领域有极大的应用前景,越来越受到人们的重视。

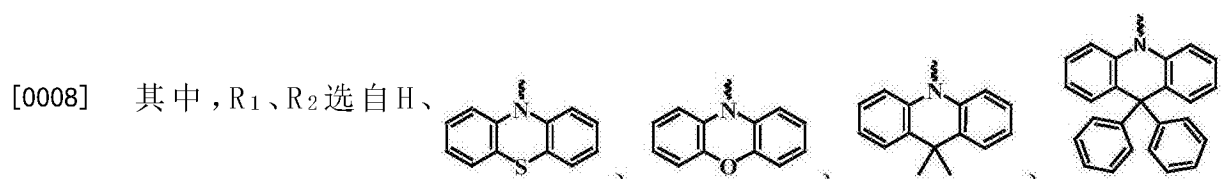
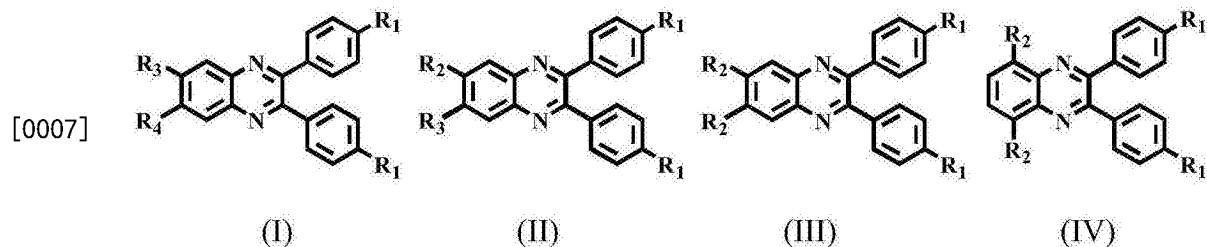
[0003] 有机电致发光可以分为荧光和磷光电致发光。第一代有机电致发光材料为普通的荧光材料,因其只能利用来自于单线态激子25%的能量,导致其器件外量子效率始终无法突破5%的瓶颈,影响其实际使用。第二代为有机磷光材料,因使用了磷光配合物,使其电致发光可以利用100%激子的能量,具有更大的优越性,但由于稀有的重金属材料昂贵且有限,且蓝光磷光材料稳定性还有待提高,所以需要找到另一条路径来改善上述问题。自2009年来,由Adachi组(A.Endo,M.Ogasawara,A.Takahashi,D.Yokoyama,Y.Kato,C.Adachi,Adv.Mater.2009,21,4802.)提出的新型热致延迟荧光材料,即TADF(thermally activated delayed fluorescence)材料,因其在热激发下,能利用三线态激子的反系间窜越,从而获得100%单线态激子,避免使用昂贵的重金属配合物,且器件效率可与磷光器件相媲美(Q.Zhang,B.Li,S.Huang,H.Nomura,H.Tanaka,C.Adachi,Nat.Photonics.2014,8,326.)。自此,荧光材料又重新得到了大众的关注。

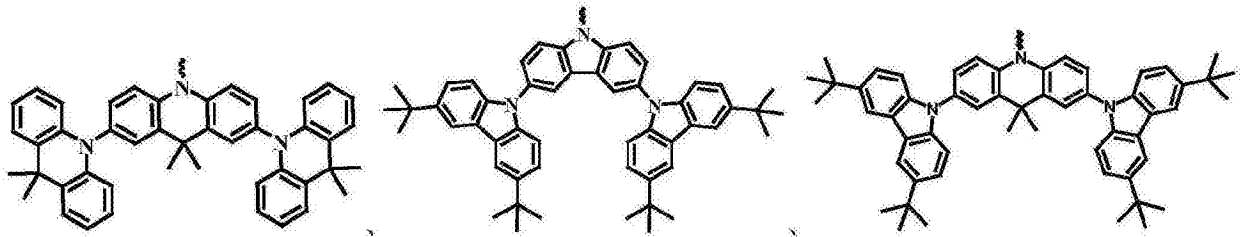
[0004] 但总体来说,此类基于TADF效应的材料及其OLED器件,尤其是红橙光材料和器件,还有许多不足,有待进一步改进。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有热致延迟荧光的有机化合物,该类化合物可以用于有机电致发光领域。

[0006] 一种含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料,结构如通式(I)、(II)、(III)、(IV)所示:





中的一种,但 R_1 、 R_2 不同时为H;

[0009] R_3 为H或卤素原子;

[0010] R_4 为卤素原子。

[0011] 优选地:所述的卤素原子为F。

[0012] 上述含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料,制备方法包括以下步骤:

[0013] (1) 将化合物A和化合物B一同溶解在甲苯或甲苯-乙酸混合溶剂中,混合均匀后搅拌回流6-10小时,然后分离纯化,得到中间体C;

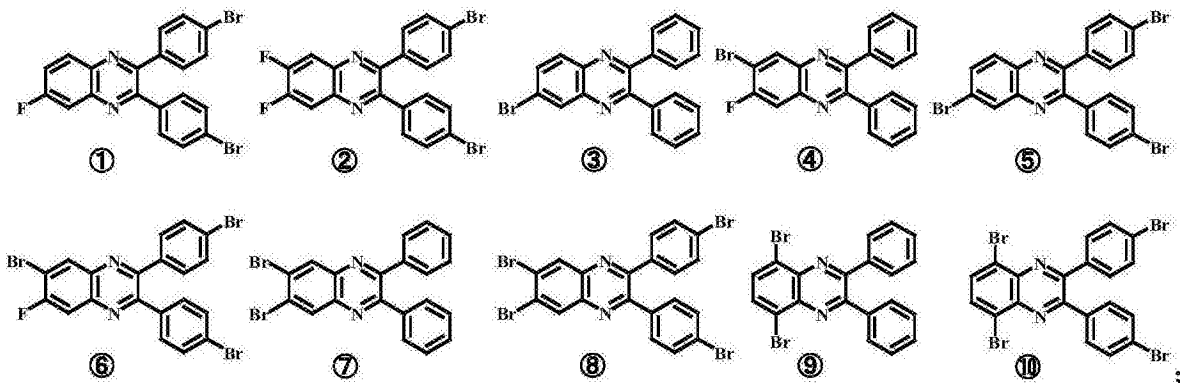
[0014] (2) 无水无氧条件下,将中间体C、化合物D、碱、钯催化剂、三叔丁基膦四氟硼酸盐一同加入有机溶剂中,110°C下反应24-60小时,淬灭反应,分离纯化,即成;


[0015] 所述的化合物A为4-氟-1,2-苯二胺、4,5-二氟-1,2-苯二胺、4-溴-苯二胺、4-溴-5-氟-1,2-苯二胺、4,5-二溴苯二胺或1,4-二溴苯二胺;

[0016] 所述的化合物B为4,4'-二溴苯偶酰、草酰氟、乙二醛或苯偶酰;

[0017] 所述的中间体C选自以下结构式:

[0018]



[0019] 所述的化合物D为  其中, R_7 为O、S、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{Ph})_2-$;

[0020] 所述的碱为有机碱或碱金属碳酸盐。

[0021] 所述的甲苯-乙酸混合溶剂中,甲苯和乙酸的体积比为2:3;所述的钯催化剂为醋酸钯;所述的有机溶剂为甲苯、邻二氯苯或DMF。

[0022] 所述的含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料在有机电致发光器件领域中的应用。

[0023] 本发明还提供了一种有机电致荧光发光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的电子及激子阻挡层,与电子及激子阻挡层贴合的发光层,与发光层贴合的电

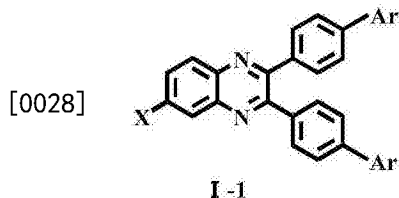
子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,其制备方法为:在导电玻璃衬底层上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、电子及激子阻挡层、发光层、电子传输层和阴极层;发光层的掺杂材料为通式(I)-(IV)所示的含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料,其分子量 <1000 。

[0024] 本发明提供的另一种有机电致荧光发光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,其制备方法为:在导电玻璃衬底层上依次旋涂空穴注入层、空穴传输层、发光层,再依次蒸镀电子传输层和阴极层;发光层的掺杂材料为通式(I)-(IV)所示的含有喹喔啉单元的有机热致延迟荧光材料。

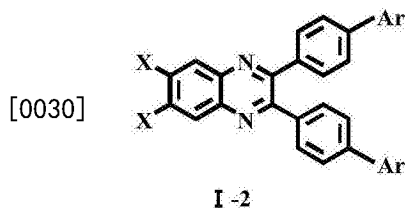
[0025] 具体地,本发明以喹喔啉为骨架的荧光发光材料有以下几种通式:

[0026] (1) 包含通式(I)的化合物可分为以下两类情况:

[0027] (a) 当 $R_3=H, R_4=$ 卤素原子时,其化合物结构通式如下:

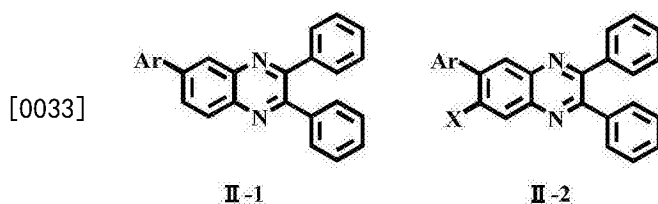


[0029] (b) 当 $R_3=R_4=$ 卤素原子时,其化合物结构通式如下:

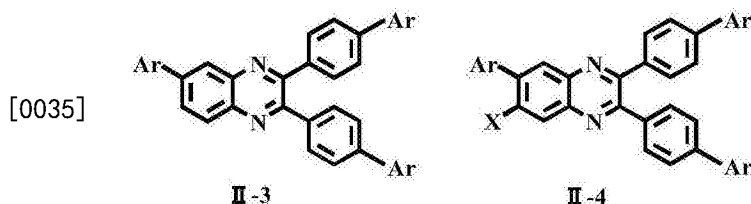


[0031] (2) 包含通式(II)的化合物可分为以下两类情况:

[0032] (a) 当 $R_1=H, R_3=H$ 或卤素原子时,其化合物结构通式如下:

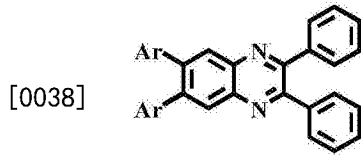


[0034] (b) 当 $R_1 \neq H, R_3=H$ 或卤素原子时,其化合物结构通式如下:



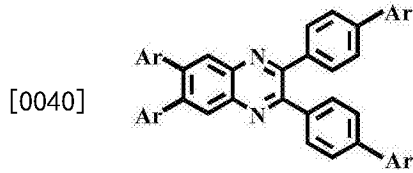
[0036] (3) 包含通式(III)的化合物可分为以下两类情况:

[0037] (a) 当 $R_1=H, R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



III -1

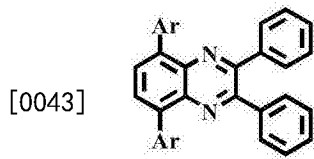
[0039] (b) 当 $R_1 \neq H, R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



III -2

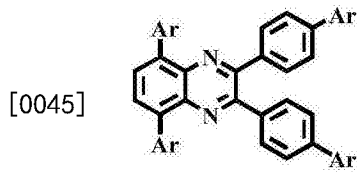
[0041] (4) 包含通式(IV)的化合物可分为以下两类情况:

[0042] (a) 当 $R_1 = H, R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:



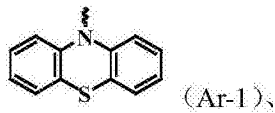
IV -1

[0044] (b) 当 $R_1 \neq H, R_2 \neq H$ 时,其化合物结构通式如下:

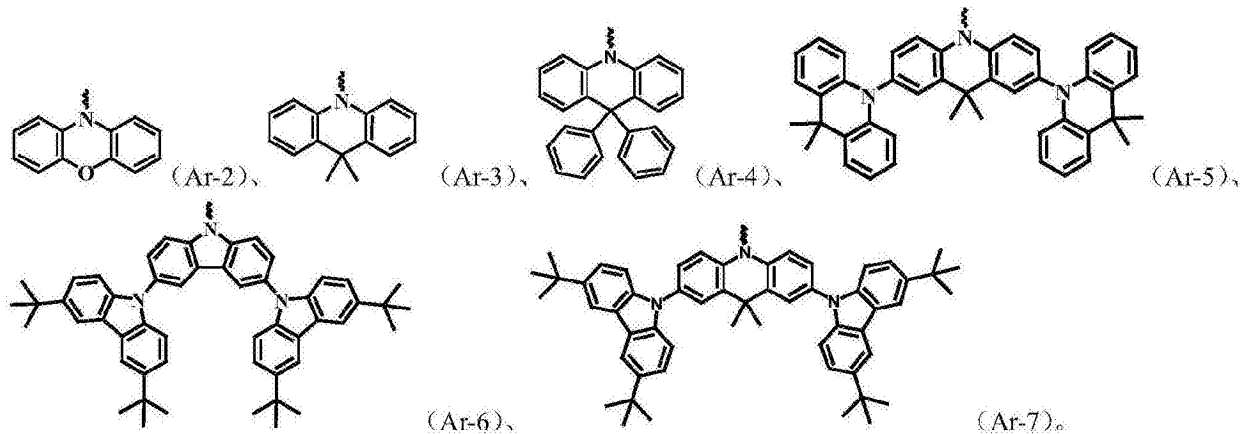


IV -2

[0046] 以上8种情况中, X代表卤素原子, Ar代表以下几种基团中的一种:



[0047]



[0048] 本发明的化合物命名原则如下:化合物I-2-2代表通式I-2上的Ar基团为Ar-2,以中间体②为骨架。

[0049] 本发明的原理具体而言,是以具有高亲电性能的喹喔啉为骨架,因其易构造多方

位活性位点,可方便地进行化学修饰。本发明首次引入具有强吸电子能力的氟原子,获得了发光性能良好的双极性有机小分子热致延迟荧光材料,从而获得了高效的发光元件,打破了人们惯用的荧光材料不含卤素的思维。该类含喹啉单元的有机热致延迟荧光材料可用于蒸镀器件,也可用于旋涂器件。与此同时,该类有机热致延迟荧光材料合成简单,产率高,具备实际大规模生产及应用的优势。

[0050] 本发明具有以下优点和有益效果:

[0051] 本发明的掺杂材料应用于电致荧光器件中,可获得高效的电致发光性能。该有机发光小分子材料的 $\Delta E(S_1-T_1) \leq 0.65\text{eV}$,本发明以mCP为主体制备的橙光电致荧光器件,最大亮度可达42367坎特拉每平方米,最大发光效率可达33坎特拉每安培,最大流明效率为36流明每瓦特,最大外量子效率为13%,同时在1000坎特拉每平方米下,器件仍然保持了极高的稳定性,外量子效率仍保持在12%。由此可见,本发明具有获得高效率,低衰减,高亮度的电致发光器件的技术效果。

附图说明

[0052] 图1为本发明的TADF荧光材料 II-2-2的紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和低温磷光光谱图。

[0053] 图2为本发明的TADF荧光材料 I-2-2的瞬态光致光谱衰变曲线图。

[0054] 图3为本发明的TADF荧光材料 II-2-2的瞬态光致光谱衰变曲线图。

[0055] 图4为本发明的TADF荧光材料 IV-1-5的瞬态光致光谱衰变曲线图。

[0056] 图5为本发明的TADF荧光材料 IV-1-7的瞬态光致光谱衰变曲线图。

[0057] 图6为本发明的有机电致荧光发光器件的结构示意图;其中,图6(a)为蒸镀型有机电致荧光发光器件,图6(b)为旋涂型有机电致荧光发光器件,1—导电玻璃衬底层,2—空穴注入层,3—空穴传输层,4—电子及激子阻挡层,5—发光层,6—电子传输层,7—阴极层。

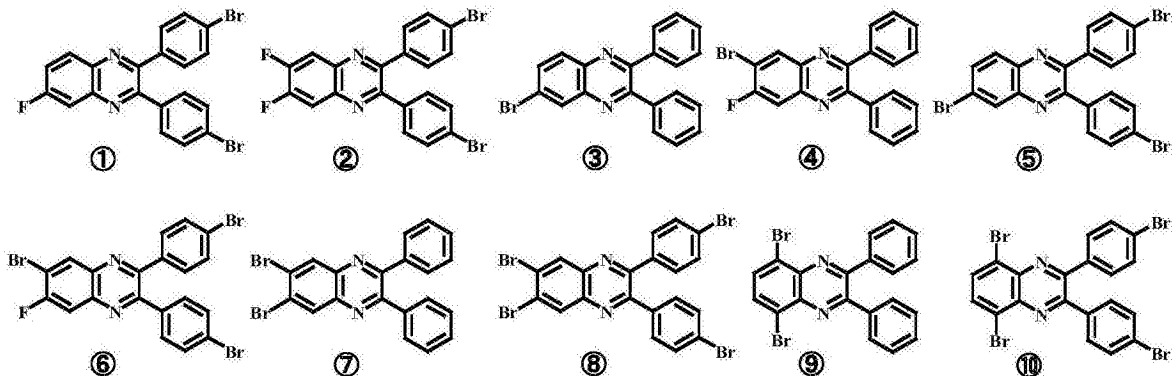
具体实施方式

[0058] 通过以下实施例对本发明作进一步的说明,其目的在于帮助更好地理解本发明的技术方案,但这些具体实施例不以任何方式限制本发明的保护范围。本发明中所用的原料:吩噻嗪、吩噁嗪、9,9'-二甲基吡啶、苯偶酰、4,4'-二溴苯偶酰等均可在市场上购得,其他几种重要的中间体为本实验室自合成所得。

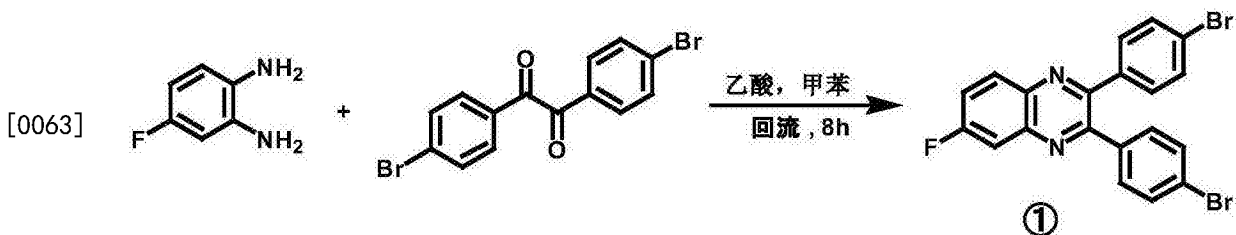
[0059] 实施例1:重要的中间体的合成

[0060] 中间体①~⑩的结构如下所示:

[0061]



[0062] (1) 中间体①的合成:



[0064] 将4-氟-1,2-苯二胺(0.68g, 5.40mmol)与4,4'-二溴苯偶酰(2.00g, 5.43mmol)溶解在20mL甲苯和30mL乙酸组成的甲苯-乙酸混合溶液中,搅拌均匀后回流8小时,反应完成后,冷却至室温,然后将反应液倒入水中,先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体①(2.10g, 产率为84%),产品为白色粉末。

[0065] (2) 中间体②的合成:

[0066] 选用4,5-二氟-1,2-苯二胺和4,4'-二溴苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体②,产品为白色粉末,产率为97%。

[0067] (3) 中间体③的合成:

[0068] 选用4-溴-1,2-苯二胺和苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体③,产品为白色粉末,产率为90%。

[0069] (4) 对于中间体④的合成:

[0070] 选用4-溴-5-氟-1,2-苯二胺和苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体④,产品为白色粉末,产率为94%。

[0071] (5) 对于中间体⑤的合成:

[0072] 选用4-溴-1,2-苯二胺及4,4'-二溴苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑤,产品为白色固体,产率为99%。

[0073] (6) 对于中间体⑥的合成:

[0074] 选用4-溴-5-氟-1,2-苯二胺和4,4'-二溴苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步

骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑥,产率为94%。

[0075] (7) 对于中间体⑦的合成:

[0076] 选用4,5-二溴苯二胺和苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑦,产率为98%。

[0077] (8) 对于中间体⑧的合成:

[0078] 选用4,5-二溴苯二胺和4,4'-二溴苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑧,产率为87%。

[0079] (9) 对于中间体⑨的合成:

[0080] 选用1,4-二溴苯二胺和苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑨,产率为92%。

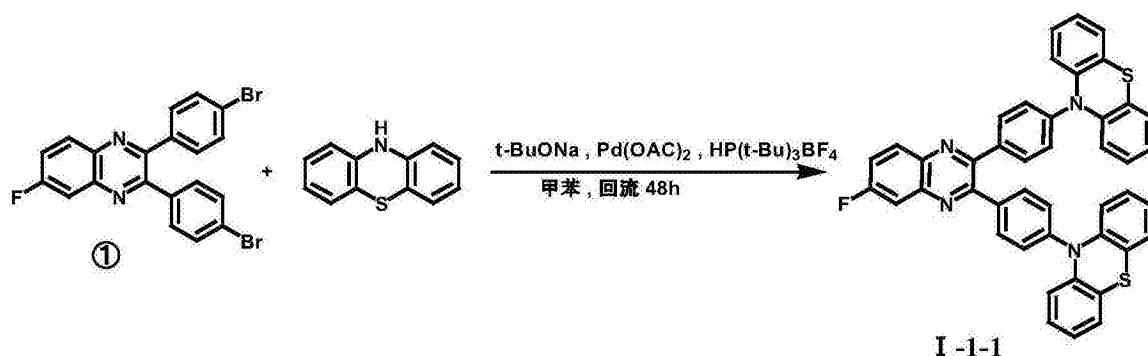
[0081] (10) 对于中间体⑩的合成:

[0082] 选用1,4-二溴苯二胺和4,4'-二溴苯偶酰为原料,参考中间体①的合成步骤和溶剂进行合成,反应完成后先用二氯甲烷萃取,再用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离,旋蒸后干燥,得到中间体⑩,产率为82%。

[0083] 下面详细叙述几类典型的实施例(前两个数字代表通式代号,第三个数字代表Ar代号),其他相关化合物可参考以下实施例进行合成。

[0084] 实施例2:化合物I-1-1的制备

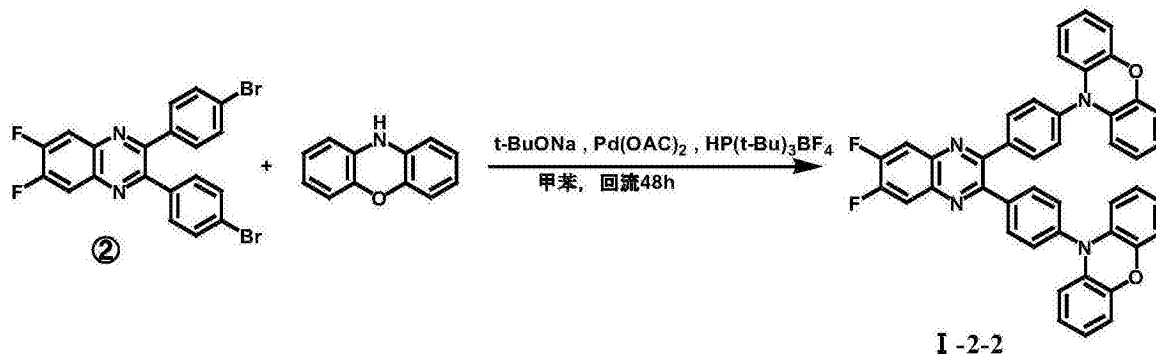
[0085]



[0086] 将中间体①(1.2g, 2.62mmol)、吩噻嗪(1.25g, 6.28mmol)、叔丁醇钠(0.63g, 6.56mmol)、醋酸钯(0.025g, 0.11mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.095g, 0.33mmol)、甲苯45mL一起加入100mL圆底烧瓶中,110℃下回流48小时,然后用10mL饱和氯化钠水溶液淬灭反应,先用二氯甲烷萃取,再用无水硫酸钠干燥,最后用二氯甲烷/石油醚(v/v=2:3)作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产品为黄色粉末,产率为98%。元素分析理论值C₄₄H₂₇FN₄S₂(%):C 76.06,H 3.92,N 8.06;发现值:C 76.15,H 4.01,N 8.11。

[0087] 实施例3:化合物I-2-2的制备

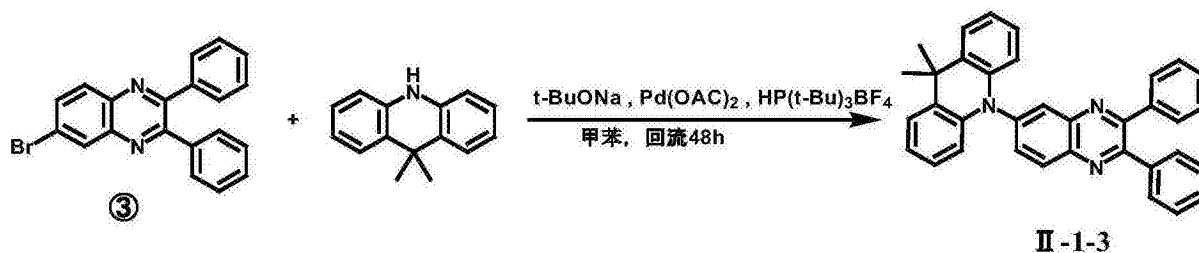
[0088]



[0089] 将中间体② (1.2g, 2.52mmol)、吩噁嗪 (1.06g, 5.79mmol)、叔丁醇钠 (0.58g, 6.04mmol)、醋酸钯 (0.023g, 0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.088g, 0.30mmol) 和 40mL 甲苯一起加入 100mL 圆底烧瓶中, 110°C 下回流 48 小时, 然后用 10mL 饱和氯化钠水溶液淬灭反应, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v = 2:3) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产品为黄色粉末, 产率为 95%。元素分析理论值 $C_{44}H_{26}F_2N_4S_2$ (%) : C 76.64, H 3.85, N 8.23; 发现值: C 76.59, H 3.84, N 8.24。

[0090] 实施例 4: 化合物 II-1-3 的制备

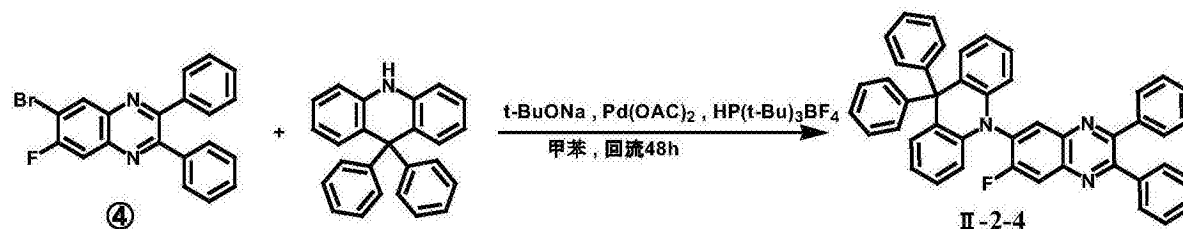
[0091]



[0092] 将中间体③ (1.3g, 3.60mmol)、9,9'-二甲基吡啶 (0.98g, 4.67mmol)、叔丁醇钠 (0.58g, 6.04mmol)、醋酸钯 (0.023g, 0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.088g, 0.30mmol) 和 40mL 甲苯一起加入 100mL 圆底烧瓶中, 110°C 下回流 48 小时, 然后用 10mL 饱和氯化钠水溶液淬灭反应, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v = 2:3) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产品为黄色粉末, 产率为 96%。元素分析理论值 $C_{35}H_{27}N_3$ (%) : C 85.86, H 5.56, N 8.58; 发现值: C 85.99, H 5.57, N 8.51。

[0093] 实施例 5: 化合物 II-2-4 的制备

[0094]

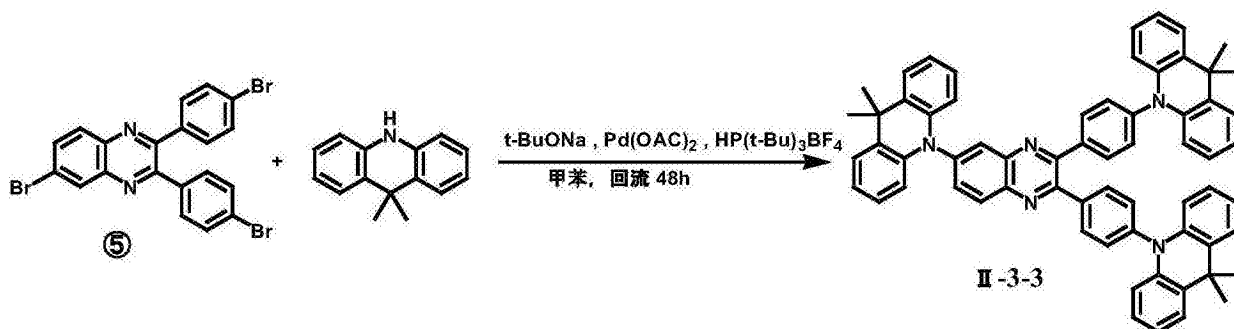


[0095] 将中间体④ (1.0g, 2.64mmol)、9,9'-二苯基吡啶 (0.97g, 2.90mmol)、叔丁醇钠 (0.38g, 3.96mmol)、醋酸钯 (0.023g, 0.10mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.088g, 0.30mmol) 和 30mL 甲苯一起加入 100mL 圆底烧瓶中, 110°C 下回流 48 小时, 然后用 10mL 饱和氯化钠水溶液淬灭反应, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚

(v/v=2:3) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产率为92%。元素分析理论值 $C_{45}H_{30}N_3F$ (%) : C 85.55, H 4.79, N 6.65; 发现值: C 85.47, H 4.82, N 6.71。

[0096] 实施例6: 化合物 II-3-3 的制备

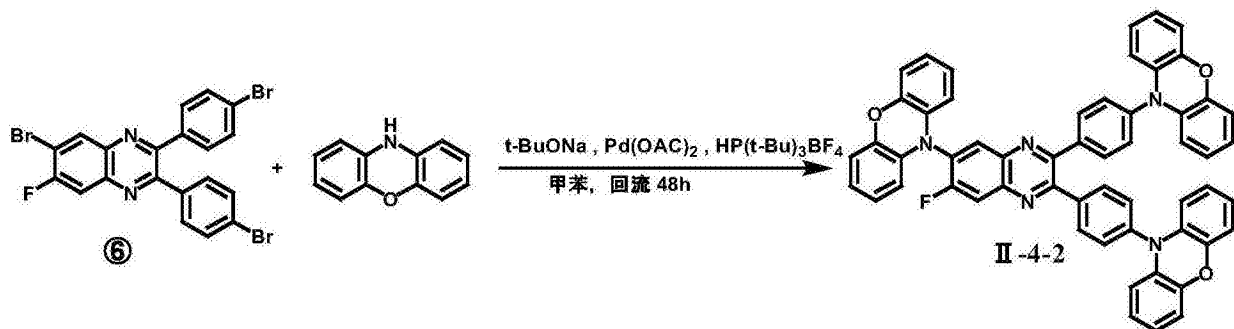
[0097]



[0098] 将中间体⑤ (1.0g, 1.93mmol)、9,9'-二甲基吡啶 (1.26g, 5.98mmol)、叔丁醇钠 (0.93g, 9.69mmol)、醋酸钯 (0.035g, 0.16mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.34g, 1.17mmol) 和40mL甲苯一起加入100mL圆底烧瓶中, 110℃下回流48小时, 然后用10mL饱和氯化钠水溶液淬灭反应, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v=1:1) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产品为黄色粉末, 产率为92%。元素分析理论值 $C_{65}H_{53}N_5$ (%) : C 86.35, H 5.91, N 7.75; 发现值: C 86.48, H 5.67, N 7.62。

[0099] 实施例7: 化合物 II-4-2 的制备

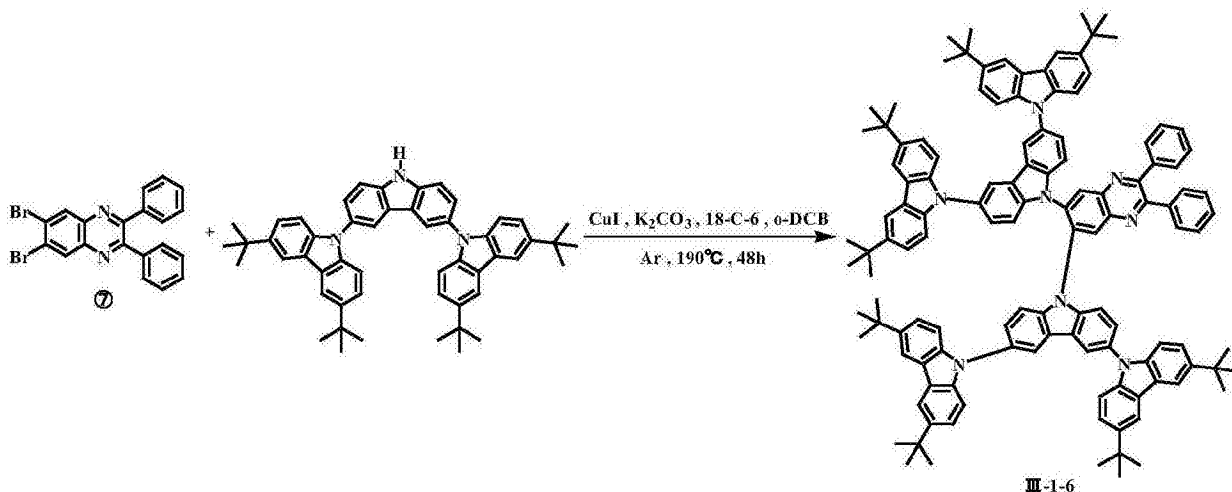
[0100]



[0101] 将中间体⑥ (1.0g, 1.86mmol)、吩噻嗪 (1.06g, 5.77mmol)、叔丁醇钠 (0.91g, 9.48mmol)、醋酸钯 (0.041g, 0.18mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.30g, 1.03mmol) 和35mL甲苯一同加入100mL圆底烧瓶中, 110℃下回流48小时, 然后用10mL饱和氯化钠水溶液淬灭, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v=1:1) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离。产品为橙色粉末, 产率为97%。元素分析理论值 $C_{56}H_{34}N_5O_3F$ (%) : C 79.70, H 4.06, N 8.30; 发现值: C 79.81, H 4.13, N 8.16。

[0102] 实施例8: 化合物 III-1-6 的制备

[0103]



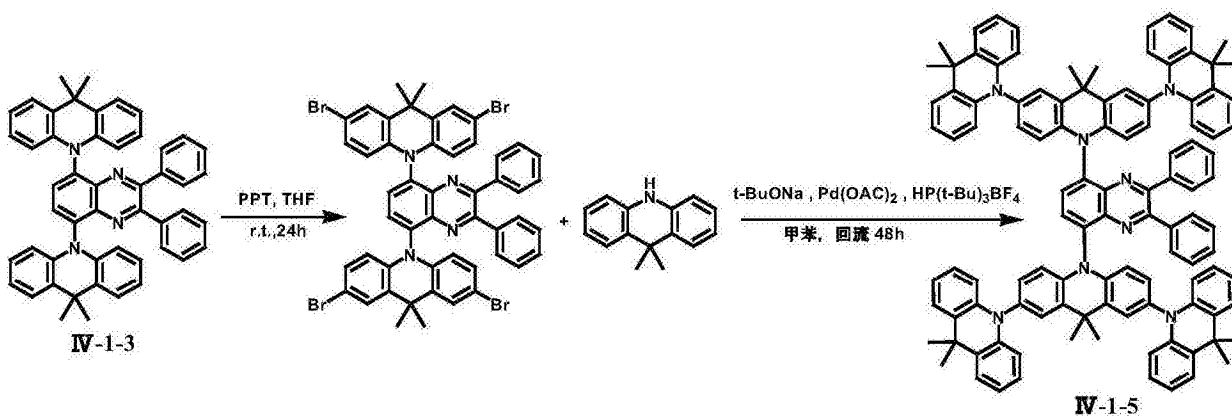
[0104] 将中间体⑦ (0.50g, 1.14mmol)、二代叔丁基卟啉 (1.73g, 2.40mmol)、碘化亚铜 (0.22g, 1.16mmol)、碳酸钾 (1.88g, 13.6mmol)、18-冠-6 (0.3g, 1.15mmol) 和 5mL 邻二氯苯一起加入 100mL 圆底烧瓶中, 180°C 下回流 48 小时, 然后用 10mL 饱和氯化钠水溶液淬灭反应, 先用二氯甲烷萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v=2:3) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离, 产品为黄绿色粉末, 产率为 68%。元素分析理论值 $\text{C}_{124}\text{H}_{120}\text{N}_8$ (%) : C 86.47, H 7.02, N 6.51; 发现值: C 86.43, H 7.08, N 6.36。

[0105] 实施例 9: 化合物 III-2-3 的制备

[0106] 选用中间体⑧与 9,9'-二甲基吡啶为原料, 参照实施例 2 合成步骤得化合物 III-2-3。产率为 62%。元素分析理论值 $\text{C}_{80}\text{H}_{66}\text{N}_6$ (%) : C 86.45, H 5.99, N 7.56; 发现值: C 86.67, H 5.73, N 7.68。

[0107] 实施例 10: 化合物 IV-1-5 的制备

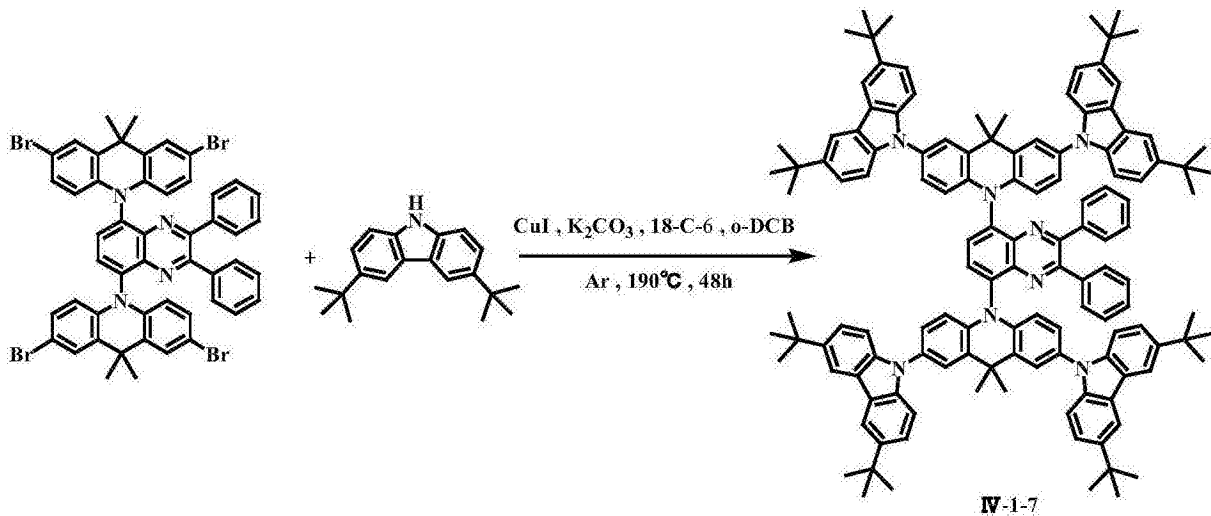
[0108]



[0109] 将参考实施例 2 制备得到的产品 (化合物 IV-1-3) (3.0g, 4.30mmol)、苯基三甲基三溴化铵 (10.23g, 25.83mmol) 一起加入 250mL 圆底烧瓶中, 然后加入四氢呋喃 60mL, 室温搅拌 24 小时; 反应结束后, 将反应液倒入水中, 先用乙酸乙酯萃取, 再用无水硫酸钠干燥, 最后用二氯甲烷/石油醚 (v/v=1:3) 作为淋洗剂进行硅胶柱层析分离, 得带溴中间体, 该中间期为橙色粉末, 产率为 83%。将该带溴中间体与 9,9'-二甲基吡啶参照实施例 2 的合成步骤进行反应, 制得化合物 IV-1-5, 橙色粉末。产率为 92%。元素分析理论值 $\text{C}_{110}\text{H}_{92}\text{N}_8$ (%) : C 86.58, H 6.08, N 7.34; 发现值: C 86.30, H 6.27, N 7.59。

[0110] 实施例11:化合物IV-1-7的制备

[0111]



[0112] 选用实施例10中的带溴中间体与叔丁基吡唑为原料,参照实施例8的合成步骤,制得化合物IV-1-7,产品为红色粉末,产率为86%。元素分析理论值C₁₃₀H₁₃₂N₈(%):C 86.43,H 7.36,N 6.20;发现值:C 86.59,H 7.22,N 6.41。

[0113] 下面是本发明化合物的应用实施例:

[0114] 实施例12:电致发光蒸镀型器件的制备及结果

[0115] 器件结构:ITO/MoO₃(8nm)/TAPC(50nm)/mCP(10nm)/mCP:6%Emitters(本发明化合物)(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF/Al

[0116] 如图6(a)所示,本发明的热致延迟荧光材料作为电致荧光器件的发光层客体,依次包括玻璃和导电玻璃(ITO)衬底层1、空穴注入层2(三氧化钼MoO₃)、空穴传输层3(1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]-环己烷TAPC)、电子及激子阻挡层4(1,3-二吡唑-9-基苯mCP)、发光层5(mCP主体材料和所发明的掺杂荧光材料)、电子传输层6(1,3,5-三(间-吡啶基-3-)苯基苯TmPyPB)、阴极层7(氟化锂/铝)。

[0117] 器件制备过程如下:电致发光器件按本领域已知方法制作,如按参考文献(Adv.Mater.2004,16,537.)公开的方法制作。具体方法为:在高真空条件下,在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次蒸镀8nm厚的MoO₃层、50nm厚的TAPC层、10nm厚的电子及激子阻挡层mCP、20nm厚的发光层、40nm厚的TmPyPB层、1nm厚的LiF层和120nm厚的Al层。

[0118] 器件性能见下表:

掺杂材料	外量子效率 (%) 最大/100/1000	电流效率 cd/A 最大/100/1000	功率效率 lm/W 最大/100/1000	器件启动电压 V
I -1-2	17.6/14.8/11.7	48.3/34.5/26.7	58.9/44.8/32.7	2.8
I -2-2	16.2/13.8/10.7	42.1/34.3/25.1	46.7/24.9/16.7	2.8
[0119] II -1-3	11.8/10.2/8.7	32.4/24.1/16.6	30.6/22.7/13.2	3.0
II -2-2	13.0/12.7/11.6	33.2/32.8/28.5	35.8/32.2/21.7	2.8
II -3-2	11.4/10.1/8.5	32.8/25.2/18.7	31.4/24.2/15.1	3.4
II -4-2	11.1/10.4/9.1	26.8/22.5/18.7	27.2/21.7/17.1	3.4
III-1-3	12.3/11.8/10.7	32.3/30.7/28.9	33.5/31.4/25.6	2.8
IV-1-3	10.1/9.6/8.4	35.2/30.8/27.9	42.0/38.5/32.6	2.8

[0120] 实施例13:电致发光旋涂型器件的制备及结果

[0121] 器件结构:ITO/PEDOT:PSS (30nm) /Poly-TPD (30nm) /CBP:Emitter (本发明化合物) (94:6, 30nm) /TmPyPB (35nm) /Liq (1nm) /Al (100nm)

[0122] 如图6 (b) 所示,本发明的热致延迟荧光材料作为发光层客体的电致荧光器件,依次包括玻璃和导电玻璃 (ITO) 衬底层1、空穴注入层2 (PEDOT:PSS)、空穴传输层3 (聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]Poly-TPD)、发光层5 (CBP主体材料和所发明的掺杂荧光材料)、电子传输层6 (1,3,5-三(间-吡啶基-3-)苯基苯TmPyPB)、阴极层7 (氟化锂/铝)。

[0123] 器件制备过程如下:对于溶液加工型器件,铟-锡氧化物 (ITO) 经过严格清洗和等离子体处理后,置于旋涂仪的支架上,旋涂过滤好的PEDOT:PSS溶液,得到约30nm厚的空穴注入层,于120℃退火30分钟。冷却后,旋涂上30nm厚的空穴传输层,于100℃退火30分钟。待冷却后,旋涂上30nm厚的发光层,于100℃退火30分钟然后转入真空蒸镀腔内,抽真空数小时至真空度约为 10^{-4} Pa,依次蒸镀上电子传输层TmPyPB、阴极层。

[0124] 器件性能见下表:

[0125]

掺杂材料	外量子效率 (%)	电流效率 cd/A	功率效率 lm/W	器件启动电压 V
III-1-6	6.0	19.4	9.4	5.8
III-2-6	4.7	10.5	7.5	5.8
IV-1-5	3.6	9.4	5.8	5.2
IV-1-7	3.9	10.2	6.3	4.8
IV-2-5	4.7	11.2	8.9	4.7

[0126] 由上表可以看到,特别是对蒸镀型器件,采用本发明化合物的器件,电致发光性能远远高于普通荧光材料作掺杂的器件。值得注意的是,掺杂荧光材料 II-2-2 获得了最高亮度 42367 坎特拉每平方米,最大发光效率 33 坎特拉每安培,最大流明效率为 36 流明每瓦特,最大外量子效率为 13%,而启动电压则只有 2.8V,是目前报道的基于热致延迟荧光的有机电致发光器件的最低启动电压之一,特别地,在亮度为 100 及 1000 坎特拉每平方米时,其外量子效率仍能分别维持在 12.7% 和 11.6%,衰减率分别仅为 2.3% 和 10.8%,是目前报道的基于热致延迟荧光的有机电致发光器件的最低衰减率,此衰减率甚至能与磷光器件相媲美 (J.Li, D.Ding, Y.Tao, Y.Weil, R.Chen, L.Xie, W.Huang and H.Xu, Adv.Mater, 2016, 28, 3122.)。

[0127] 因此,与其他荧光材料相比,本发明对喹啉进行修饰,制备了一类具有延迟寿命的荧光材料,获得了优良的电致发光性能,其中包括低启动电压,高电流密度下的稳定性以及较高的外量子效率等,有利于开发高效全彩显示器。

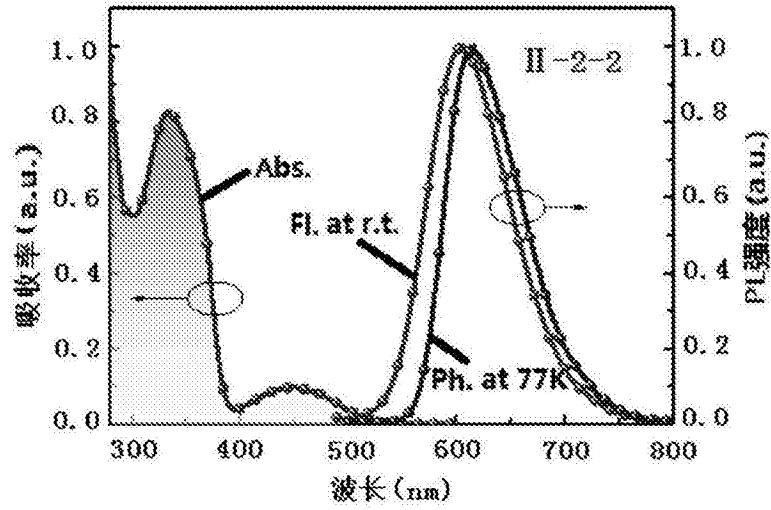


图1

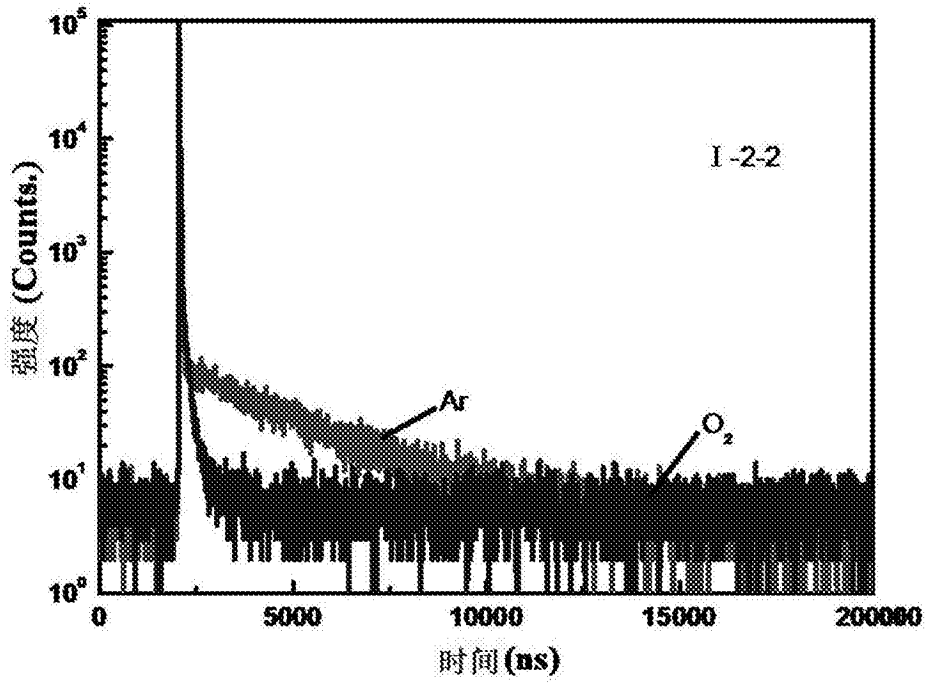


图2

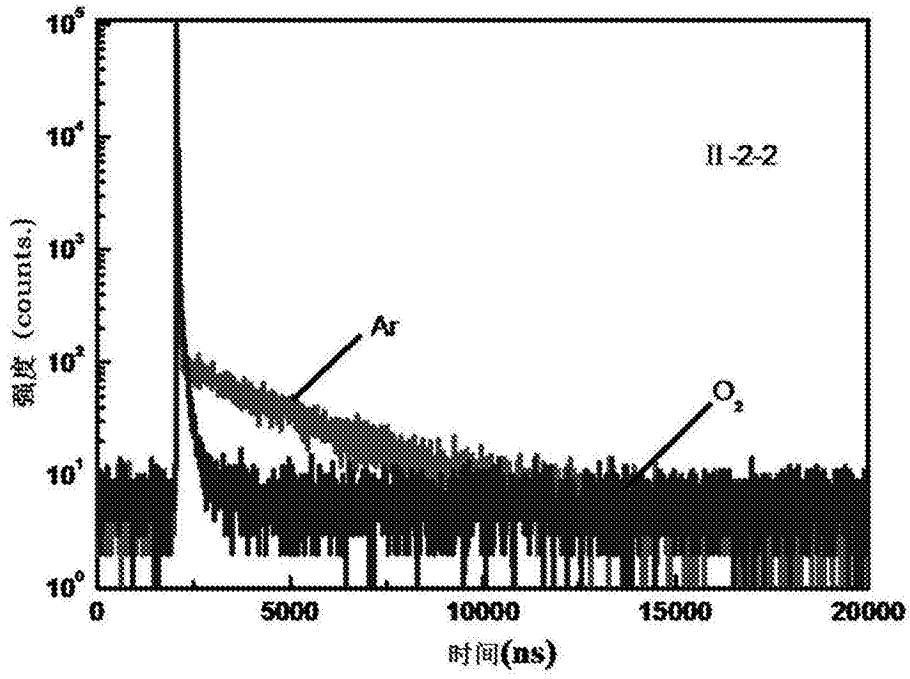


图3

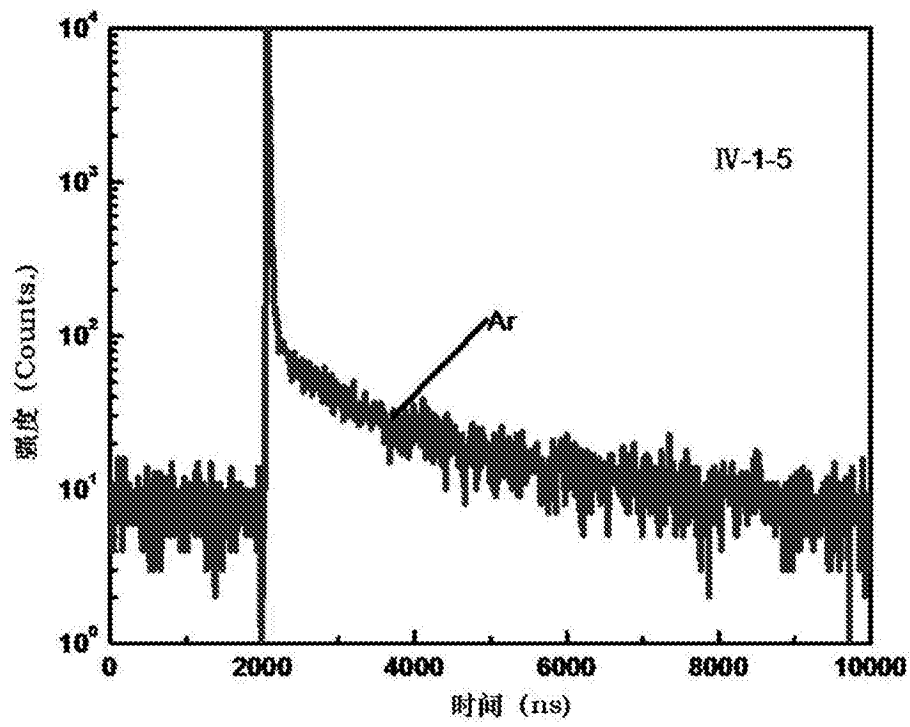


图4

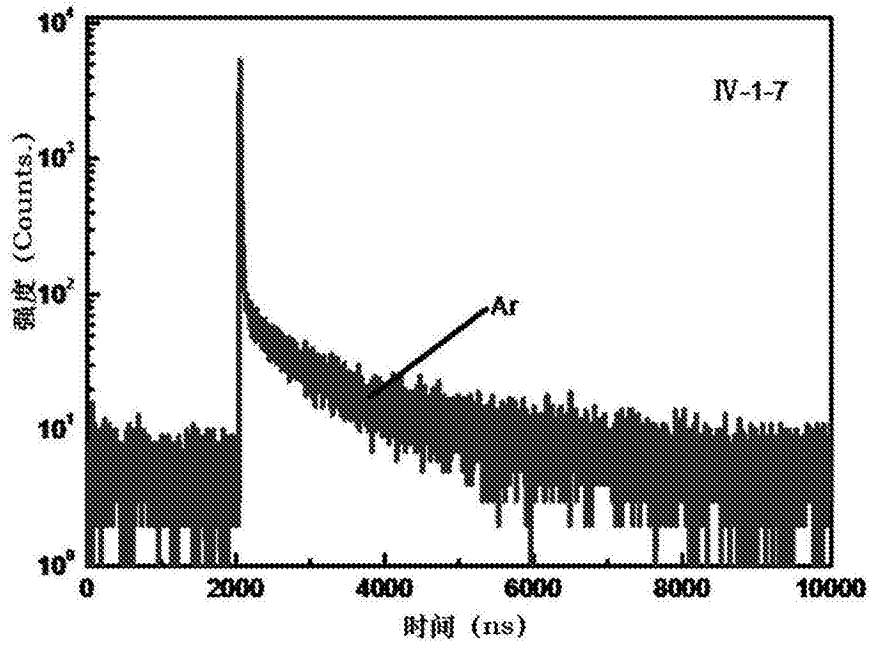


图5

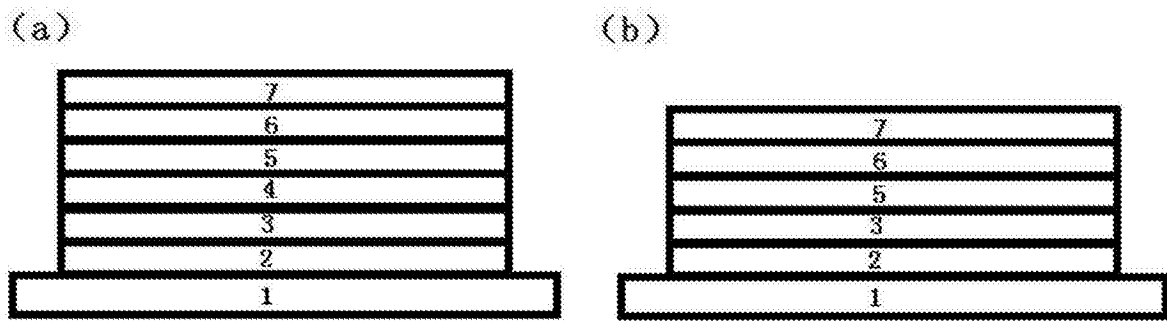


图6