



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103484105 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310396364. 1

(22) 申请日 2013. 08. 24

(73) 专利权人 四川大学

地址 四川省成都市双流县川大路二段二号

(72) 发明人 卢志云 郑徐军 王毅 黄艳

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 471/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

Zhijun Ning 等. Aggregation-Induced Emission (AIE)-active Starburst Triarylamine Fluorophores as Potential Non-doped Red Emitters for Organic Light-Emitting Diodes and Cl₂ Gas Chemodosimeter. 《Adv. Funct. Mater. 》. 2007, 第 17 卷 3799 - 3807.

审查员 张慧慧

(56) 对比文件

CN 101291935 A, 2008. 10. 22, 全文.

US 2012/0165530 A1, 2012. 06. 28, 全文.

WO 2012/168395 A1, 2012. 12. 13, 全文.

Wei Jiang 等. An experimental and computational study of intramolecular charge transfer: Diarylamino derivatives of 7H-benzimidazo(2,1-a) benz(d,e)isoquinolin-7-ones. 《Dyes and Pigments》. 2008, 第 80 卷 279 - 286.

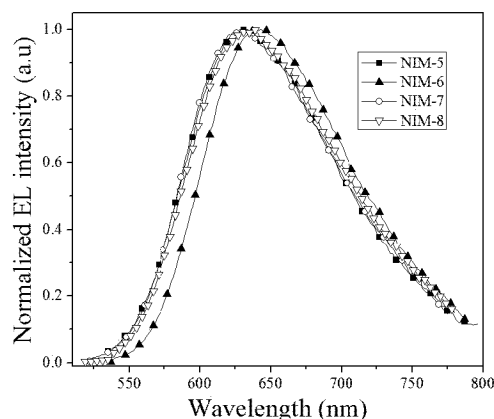
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

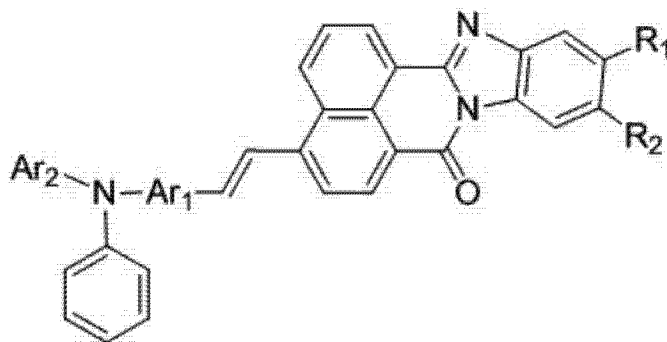
红光有机电致荧光材料及器件

(57) 摘要

本发明公开了一类在固体粉末状态下可以发出明亮红光的有机电致荧光材料。该类化合物都含有 7H- 苯并咪唑并 [2,1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮结构单元, 并由于向其 4- 位引入带有乙烯基的三芳胺衍生物, 使得这类荧光材料在固体粉末状态下的最大荧光发射波长均大于 600nm, 发光颜色呈纯红色。以其用作客体材料可制备出高掺杂浓度 (6wt%) 的有机电致红光器件, 器件的最大电致发光波长均大于 620nm, 器件的发光效率和亮度均较高。



1. 红光有机电致荧光材料,其结构式如下:



其中:

R_1 代表氢原子或叔丁基;

R_2 代表氢原子或三氟甲基;

Ar_1 代表苯-1,4-二基、9,9-二苯基芴-2,7-二基或螺芴-2,7-二基;

Ar_2 代表苯基或1-萘基。

2. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为叔丁基, R_2 为氢原子, Ar_1 为苯-1,4-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

3. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为氢原子, R_2 为三氟甲基, Ar_1 为苯-1,4-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

4. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为叔丁基, R_2 为氢原子, Ar_1 为9,9-二苯基芴-2,7-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

5. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为氢原子, R_2 为三氟甲基, Ar_1 为9,9-二苯基芴-2,7-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

6. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为叔丁基, R_2 为氢原子, Ar_1 为螺芴-2,7-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

7. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料,其特征在于 R_1 为氢原子, R_2 为三氟甲基, Ar_1 为螺芴-2,7-二基, Ar_2 为苯基或1-萘基。

8. 如权利要求1所述的红光有机电致荧光材料在制备电致发光器件方面的应用。

9. 如权利要求8所述的红光有机电致荧光材料在制备电致发光器件方面的应用,其特征在于:用于制备电致发光器件的发光层。

红光有机电致荧光材料及器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,特别涉及一类红色电致荧光材料。具体地说,本发明涉及一类带有 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮荧光发色团的有机电致红光材料。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)被誉为“第三代平板显示技术”,近年来引起了人们的广泛关注。在全色显示所需的红、绿、蓝三基色器件中,绿光 OLED 的电流效率已接近 30cd/A【J. Appl. Phys., 2010, 108, 024510】,已能满足实用化要求;纯蓝光 OLED 的最大电流效率也达到了 9.1cd/A【Org. Electron., 2011, 12, 1068】。相比之下,红光器件的最大电流效率虽然能达到 12cd/A,但是这一效率是在 0.5wt% 的低掺杂浓度下获得的,这是由于红光材料往往具有较严重的浓度猝灭问题所致。随着红光客体材料掺杂浓度的增加,器件的发光效率会急剧下降【J. Lumin., 2007, 122-123, 636】。而如此低的掺杂浓度将会带来器件的制造工艺复杂、重现性差等问题【Adv. Mater., 2002, 14, 1072; Chem. Mater., 2004, 16, 4389】。因此,业界希望开发能用于制备高掺杂浓度器件的新型电致红光材料。

[0003] 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮是一类重要的荧光发色团。基于其构建的荧光材料一般具有良好的光、热、化学稳定性,已被广泛用作荧光染料【Dyes and Pigments, 2009, 82, 238】及荧光传感器【Bull. Chem. Soc. Jpn., 2001, 74, 173; Org. Biomol. Chem., 2012, 10, 8076】等领域,但它们在光电领域的应用还较少【Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2007, 38, 227; Polymer, 2009, 50, 5668】。另外,由于 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮是一个缺电子的电子受体结构单元,因此,当向其 3- 位或 4- 位引入不同供电子能力的取代基时,可以调谐所得的给 - 受体(D-A) 结构分子的荧光颜色。例如:向其 4- 位引入烷基或芳基取代的氨基时,可以获得黄绿光发射的 D-A 分子【Dyes and Pigments, 2009, 80, 279】;向其 4- 位引入芳氧基时,则可以获得蓝绿光发射的 D-A 分子【J. Soc. Dyers Colourists., 1989, 105, 29】。但到目前为止,还尚未有红光发射的 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮衍生物见诸报道。

发明内容

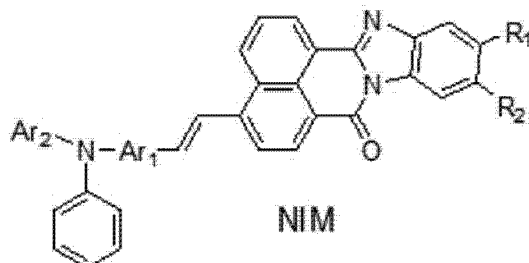
[0004] 由于红光材料往往具有较严重的浓度猝灭问题,导致现有技术中红光 OLED 通常采用主客体掺杂结构,且红光客体材料的掺杂浓度一般较低。为了解决这一问题,本发明提供一类能在固态下发出明亮红色荧光的 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮类衍生物。将其用作客体发光材料时,可制备出高效的、高掺杂浓度的红光 OLED,是一类性能优异的有机电致红光材料。本发明还提供上述化合物的合成方法。

[0005] 本发明的构思是:以 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮作为电子受体(A)结构单元、以三芳胺为电子给体(D)单元、乙烯基为 π - 共轭桥联单元,构建出具有较大共轭度的 D- π -A 分子,使其荧光发射能够位于红光波段;上述 D 单元具有较大的空间

体积,而 A 单元上则引入了叔丁基和三氟甲基等位阻基团,以期有效降低分子间作用,从而改善浓度猝灭问题,获得能在固态时能发出明亮荧光的材料,并能用于制备高掺杂浓度的 OLED。

[0006] 本发明所述的 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮类 D- π -A 红色荧光分子,其结构通式如下:

[0007]



[0008] 其中 R_1 为氢原子或叔丁基; R_2 为氢原子或三氟甲基; Ar_1 为苯-1, 4-二基、9, 9-二苯基芴-2, 7-二基或螺芴-2, 7-二基; Ar_2 为苯基或 1-萘基。进一步地,本发明所提供的有机电致红光材料,其 Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 的组配有下列十二种形式:

Ar_1	Ar_2	R_1	R_2	化合物简称
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-1
		-H	$-CF_3$	NIM-2
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-3
		-H	$-CF_3$	NIM-4
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-5
		-H	$-CF_3$	NIM-6
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-7
		-H	$-CF_3$	NIM-8
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-9
		-H	$-CF_3$	NIM-10
		$-C(CH_3)_3$	-H	NIM-11
		-H	$-CF_3$	NIM-12

[0009]

[0010] 本发明所提供的有机电致红光化合物,其制备工艺主要包括如下三个步骤:1)制备 4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮或 4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(A单元);2)制备芳基上带有乙烯基的三芳胺衍生物,即 D- π 单元;3)通过 Heck 偶联反应,将 A 单元和 D- π 单元连接起来,获得目标化合物。上述工艺均在常压下进行,具体操作及工艺条件通过实施例予以说明。

[0011] 本发明所提供的 7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮类衍生物,其固体粉末在紫外-可见光激发下均能发出红色荧光,最大荧光发射波长 λ_{PLmax} 均超过 600nm,表明它们是一类浓度猝灭问题得到有效改善的红光材料;将其作为发光客体材料制备的 6wt% 高掺杂浓度的 OLED,均能发出高亮度、高效的电致红光,表明它们是一类有前景的电致红光材料。

[0012] 本发明所述的红光材料可用于制作有机电致荧光器件,其制作工艺为公知的、成熟的工艺【J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 5193】,故在此不作介绍。所制作的电致发光器件结构为:ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-1~NIM-12(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm)。其中,ITO 是导电的氧化铟锡玻璃,作为器件的阳极;NPB 是 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯-4,4'-二胺,起传输空穴的作用;Alq₃是三(8-羟基喹啉)合铝,为掺杂主体材料;Bphen 是 4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉,起传输电子的作用;Mg:Ag 为镁银合金电极,作为器件的阴极。

[0013] 本发明所述的红光材料在固体粉末状态下的荧光性能及以其作为客体材料所制备的 6wt% 掺杂浓度的电致发光器件的性能列于表 1。

[0014] 表 1 本发明提供的红光材料在固体粉末状态下的荧光性能及以其制备的 6wt% 掺杂的 OLED 的性能¹

[0015]

化合物	固体粉末荧光性能		器件的电致发光性能		
	最大荧光发射波长 ¹ λ_{PLmax} (nm)	量子产率 Φ_{PL}	最大电致发光波长 λ_{ELmax} (nm)	最大发光亮度 (cd/m ²)	最大发光效率 (cd/A)
NIM-1	618	0.143	622	10540	3.6
NIM-2	625	0.130	626	10320	3.5
NIM-3	620	0.211	623	11220	4.4
NIM-4	626	0.193	630	11030	3.9
NIM-5	627	0.355	632	12960	5.1
NIM-6	638	0.302	638	12870	4.7
NIM-7	627	0.390	629	13620	5.8
NIM-8	639	0.368	638	13360	5.4
NIM-9	618	0.487	620	15100	6.4
NIM-10	632	0.432	633	14900	6.2
NIM-11	621	0.568	623	16840	7.2
NIM-12	630	0.541	631	16100	6.9

[0016] 注:1. 所有数据都是同一时间、同样条件、在同一台仪器上测得;

[0017] 2. 荧光发射光谱是在 480nm 的激发条件下测得。

[0018] 有益效果

[0019] 本发明所提供的有机电致红光化合物具有以下有益效果：

[0020] 1. 本发明所提供的带有 7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮荧光发射团的有机电致红光化合物 NIM-1 ~ NIM-12, 其固体粉末在 480nm 的可见光激发下, λ_{PLmax} 均大于 600nm, 发光颜色呈纯红色。

[0021] 2、本发明所提供的有机电致红光化合物 NIM-1 ~ NIM-12, 均可用作客体发光材料, 制备高掺杂浓度的有机电致红光器件, 器件的最大电致发光 λ_{ELmax} 均大于 620nm, 同时器件的发光效率和亮度均较高。

[0022] 因此, 本发明所提供的有机电致红光材料不但能在固体粉末状态下发出纯红色荧光, 而且还能用作客体材料制备高掺杂浓度的有机电致红光器件, 器件的亮度高、效率高, 是一类有前景的电致红光材料。

[0023] 在下文的实施例中描述所述有机电致红光化合物的具体合成方法。

[0024] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步的说明。

附图说明

[0025] 图 1 : 化合物 NIM-1、NIM-2、NIM-3、NIM-4 在固体粉末状态下的荧光发射光谱图 (发光强度经归一化处理, 激发波长 : 480nm)

[0026] 图 2 : 化合物 NIM-5、NIM-6、NIM-7、NIM-8 在固体粉末状态下的荧光发射光谱图 (发光强度经归一化处理, 激发波长 : 480nm)

[0027] 图 3 : 化合物 NIM-9、NIM-10、NIM-11、NIM-12 在固体粉末状态下的荧光发射光谱图 (发光强度经归一化处理, 激发波长 : 480nm)

[0028] 图 4 : 以化合物 NIM-1、NIM-2、NIM-3、NIM-4 为客体发光材料制成的 6wt% 掺杂浓度的 OLED 的电致发光光谱图 (发光强度经归一化处理)

[0029] 图 5 : 以化合物 NIM-5、NIM-6、NIM-7、NIM-8 为客体发光材料制成的 6wt% 掺杂浓度的 OLED 的电致发光光谱图 (发光强度经归一化处理)

[0030] 图 6 : 以化合物 NIM-9、NIM-10、NIM-11、NIM-12 为客体发光材料制成的 6wt% 掺杂浓度的 OLED 的电致发光光谱图 (发光强度经归一化处理)

[0031] 图 7 : 4- 溴 -11- 叔丁基 -7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮 (1) 和 4- 溴 -10- 三氟甲基 -7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮 (2) 的分子结构及合成路线

[0032] 图 8 : 化合物 NIM-1、NIM-2、NIM-3、NIM-4 的分子结构及合成路线

[0033] 图 9 : 化合物 NIM-5、NIM-6、NIM-7、NIM-8 的分子结构及合成路线

[0034] 图 10 : 化合物 NIM-9、NIM-10、NIM-11、NIM-12 的分子结构及合成路线

具体实施方式

[0035] 下面结合附图进一步阐述上述化合物的合成方法, 以及它们在固体粉末状态下的荧光发射和电致发光性能。

[0036] 实施例 1

[0037] NIM-1 的合成及荧光和电致发光性能：

[0038] NIM-1 的合成工艺包括下述三个步骤：(1) 合成 4- 溴 -11- 叔丁基 -7H- 苯并咪唑

并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮(简称化合物 1); (2) 合成 4-(N, N- 二苯氨基) 苯乙烯(简称化合物 3) (合成工艺步骤可参见 Chem. Commun., 2013, 49, 5730); (3) 将化合物 1 和 3 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-1。

[0039] 1、化合物 1 的合成

[0040] 在 100mL 单颈瓶中加入 4- 溴 -1, 8- 萘二甲酸酐(1.80g, 6.5mmol)、4- 叔丁基邻苯二胺(1.5g, 9.1mmol) 和 50mL 冰醋酸, 升温至 110℃ 反应 4h 后。冷却反应液, 将其倒入 500mL 蒸馏水中, 析出大量黄色沉淀。抽滤, 蒸馏水洗涤三次(每次 30mL), 烘干得到黄色固体粉末。粗产品经柱层析方法(洗脱剂: 石油醚 / 二氯甲烷 =60/1) 提纯得到 4- 溴 -11- 叔丁基 -7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮(化合物 1), 为黄绿色固体, 产率为 17.7%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.93(d, J=8.2Hz, 1H), 8.68(s, 1H), 8.60 - 8.41(m, 3H), 8.19(s, 1H), 8.05(s, 1H), 7.79(s, 1H), 1.48(s, 9H)。

[0041] 2、化合物 3 的合成

[0042] 化合物 3 是以三苯胺为原料, 经过两步反应制备的。其具体合成工艺步骤可参见 Chem. Commun., 2013, 49, 5730。

[0043] 3、目标化合物 NIM-1 的合成

[0044] 在氩气保护下, 向 100mL 两颈瓶中加入化合物 1(0.89g, 2.6mmol), 化合物 3(0.8g, 2.8mmol), 醋酸钨(0.012g, 5.2×10^{-5} mmol), 三(邻甲基苯基) 膦(0.032g, 1.04×10^{-4} mmol), 三乙胺(1.84g, 0.018mmol), 以及 50mL DMF, 升温至 90℃ 反应 24h 后, 冷却反应液。将其倒入 200mL 蒸馏水中, 用 50mL 二氯甲烷萃取, 有机相经饱和氯化钠溶液洗涤三次(每次 30mL), 无水硫酸钠干燥。减压蒸除溶剂, 得到红色固体。粗产品经柱层析方法(洗脱剂: 石油醚 / 二氯甲烷 =60/1) 提纯得到 NIM-1, 为红色固体粉末, 产率 18.2%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.82(d, J=7.2Hz, 1H), 8.72(d, J=7.6Hz, 1H), 8.62(s, 1H), 8.47(d, 8.0Hz, 1H), 8.01(d, J=7.6Hz, 1H), 7.81-7.76(m, 3H), 7.55(dd, J=8.4Hz, J=1.6Hz, 1H), 7.51(d, J=8.8Hz, 2H), 7.33-7.29(m, 5H), 7.17-7.15(m, 4H), 7.12-7.07(m, 4H), 1.47(s, 9H)。

[0045] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-1 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 618nm, 荧光量子效率为 14.3%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-1(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 10540cd/m², 最大发光效率为 3.6cd/A, λ_{ELmax} 位于 622nm, 为纯红光。

[0046] 实施例 2

[0047] NIM-2 的合成及荧光和电致发光性能:

[0048] NIM-2 的合成工艺包括下述三个步骤: (1) 合成 4- 溴 -10- 三氟甲基 -7H- 苯并咪唑并 [2, 1-a] 苯并 [de] 异喹啉基 -7- 酮(简称化合物 2); (2) 合成 4-(N, N- 二苯氨基) 苯乙烯(化合物 3); (3) 将化合物 2 和 3 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-2。

[0049] 1、化合物 2 的合成

[0050] 化合物 2 的合成工艺步骤与实施例 1 化合物 1 的合成工艺步骤相似, 仅将原料由 4- 叔丁基邻苯二胺替换成 4- 三氟甲基邻苯二胺即可。所得化合物 2 为黄色固体粉末, 产率 16.7%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.88(d, J=8.4Hz, 1H), 8.67(s, 1H), 8.59 - 8.52(m, 3H), 8.52 - 8.18(m, 2H), 7.60(s, 1H)。

[0051] 2、化合物 3 的合成

[0052] 化合物 3 的合成工艺步骤同实施例 1。

[0053] 3、目标化合物 NIM-2 的合成

[0054] NIM-2 的合成工艺步骤与实施例 1 中 NIM-1 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 1 换成化合物 2 即可。所得 NIM-2 为红色固体, 产率 18.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.87 (d, J=7.8Hz, 1H), 8.82 (d, J=12.0Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.47 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 7.83-7.78 (m, 3H), 7.56 (dd, J=8.4Hz, J=12.6Hz, 1H), 7.53 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.35-7.32 (m, 5H), 7.20-7.18 (m, 4H), 7.15-7.09 (m, 4H)。

[0055] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-2 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 625nm, 荧光量子效率为 13.2%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-2(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 10320cd/m², 最大发光效率为 3.5cd/A, λ_{ELmax} 位于 626nm, 为纯红光。

[0056] 实施例 3

[0057] NIM-3 的合成及荧光和电致发光性能:

[0058] NIM-3 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1) 合成 4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 1);(2) 合成 N-苯基-N-(4-苯乙烯基)萘基-1-胺(简称化合物 4)(合成工艺步骤参见 J. Mater. Chem., 2011, 21, 14907);(3) 将化合物 1 和 4 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-3。

[0059] 1、化合物 1 的合成

[0060] 化合物 1 的合成工艺步骤同实施例 1。

[0061] 2、化合物 4 的合成

[0062] 化合物 4 是以二苯基萘基-1-胺为原料, 经过两步反应制备的。其具体合成工艺步骤可参见 J. Mater. Chem., 2011, 21, 14907。

[0063] 3、目标化合物 NIM-3 的合成

[0064] NIM-3 的合成工艺步骤与实施例 1 中 NIM-1 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 4 即可。所得 NIM-3 为红色固体, 产率 15.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.82 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.79-8.51 (m, 4H), 8.49 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.08-8.06 (m, 1H), 8.08-7.48 (m, 10H), 7.47 (d, J=15.0Hz, 2H), 7.4-7.38 (m, 7H), 7.35-7.31 (m, 4H), 7.24 (s, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.2-7.17 (m, 6H), 7.15 (d, 1H), 7.14 (s, 1H), 6.95 (d, 1H), 1.48 (s, 9H)。

[0065] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-3 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 620nm, 荧光量子效率为 21.1%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-3(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 11220cd/m², 最大发光效率为 4.4cd/A, λ_{ELmax} 位于 623nm, 为纯红光。

[0066] 实施例 4

[0067] NIM-4 的合成及荧光和电致发光性能:

[0068] NIM-4 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1) 合成 4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 2);(2) 合成 N-苯基-N-(4-乙烯基苯基)萘基-1-胺(化合物 4);(3) 将化合物 2 和 4 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-4。

[0069] 1、化合物 2 的合成

[0070] 化合物 2 的合成工艺步骤同实施例 2。

[0071] 2、化合物 4 的合成

[0072] 化合物 4 的合成工艺步骤同实施例 3。

[0073] 3、目标化合物 NIM-4 的合成

[0074] NIM-4 的合成工艺步骤与实施例 2 中 NIM-2 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 4 即可。所得 NIM-4 为红色固体, 产率 16.6%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.85(d, J=8.4Hz, 1H), 8.75(d, J=8.0Hz, 1H), 8.66(s, 2H), 8.48(t, J=42.5Hz, 5H), 8.05(d, J=5.0Hz, 2H), 7.71(s, 1H), 7.53(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.47(s, 2H), 7.34(s, 1H), 7.20(s, 2H), 7.18(s, 1H), 7.09(d, J=10.0Hz, 3H), 7.00(s, 1H), 6.95(s, 2H)。

[0075] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-4 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 626nm, 荧光量子效率为 19.3%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 IT0/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-4(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 11030cd/m², 最大发光效率为 3.9cd/A, λ_{ELmax} 位于 630nm, 为纯红光。

[0076] 实施例 5

[0077] NIM-5 的合成及荧光和电致发光性能:

[0078] NIM-5 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成 4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 1);(2)合成 N,N,9,9-四苯基-7-乙烯基-9H-芴-2-胺(简称化合物 6);(3)将化合物 1 和 6 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-5。

[0079] 1、化合物 1 的合成

[0080] 化合物 1 的合成工艺步骤同实施例 1。

[0081] 2、化合物 6 的合成

[0082] (1)化合物 5 的合成:在氩气保护下,向 250mL 三颈瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二苯基芴(14.22g,0.03mol),二苯胺(6.35g,0.038mol),叔丁醇钠(11.52g,0.12mol),Pd(OAc)₂(3.584g,0.016mol),三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.58g,0.002mol)以及 20mL 甲苯,升温至 110℃反应 12h 后,冷却反应液。将其倒入 200mL 蒸馏水中,用 200mL 二氯甲烷萃取。有机相经饱和氯化钠溶液洗涤三次(每次 50mL),无水硫酸钠干燥,减压蒸除溶剂,得到红色固体。粗产品经柱层析方法(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯=30/1)提纯得到化合物 5,为白色固体粉末,产率 60.2%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm):7.95-7.76(m, 3H), 7.64(s, 1H), 7.42(s, 1H), 7.28-7.15(m, 7H), 7.09(m, 4H), 6.99(d, J=10.0Hz, 8H), 6.90(s, 2H)。

[0083] (2)化合物 6 的合成:在氩气保护下,向 50mL 二颈瓶中加入 5(1.20g,2.53mmol),三丁基乙烯基锡(0.88g,2.78mmol),Pd(Ph₃P)₄(0.058g,0.05mmol),2,6-二叔丁基苯酚(0.06g,0.28mmol)以及 20mL 甲苯,升温至 110℃反应 12h 后,冷却反应液。加 20mL 水淬灭反应,再加入 20mL 饱和氟化钾溶液搅拌 1h 后过滤除去固体。有机相经饱和氯化钠溶液洗涤三次(每次 30mL),无水硫酸钠干燥,减压蒸除溶剂,得到白色固体。粗产品经柱层析方法(洗脱剂:石油醚)提纯得到化合物 6,为白色固体粉末,产率 68.2%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm):7.83-7.66(m, 3H), 7.58(s, 1H), 7.38(s, 1H), 7.26-7.06(m, 11H), 6.99(d, J=10.0Hz, 8H), 6.90(s, 2H), 6.82(s, 1H), 5.76(s, 1H), 5.25(s, 1H)。

[0084] 3、目标化合物 NIM-5 的合成

[0085] NIM-5 的合成工艺步骤与实施例 1 中 NIM-1 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换

成化合物 6 即可。所得 NIM-5 为红色固体,产率 15.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.84(d, J=7.9Hz, 1H), 8.66(s, 1H), 8.65-8.51(m, 3H), 8.19(s, 1H), 8.15(s, 1H), 7.93-7.76(m, 3H), 7.69(s, 1H), 7.48(s, 1H), 7.28(s, 1H), 7.27-7.24(d, J=10.0Hz, 4H), 7.25-7.13(m, 7H), 7.15(m, J=10.0Hz, 8H), 7.12(s, 2H), 7.02(s, 1H), 7.06(s, 1H), 1.46(s, 9H)。

[0086] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-5 能在固体粉末状态下发出红色荧光,其 λ_{PLmax} 位于 627nm, 荧光量子效率为 35.5%。将其作为发光客体材料,制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-5(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm)结构的电致发光器件,最大发光亮度为 12960cd/m²,最大发光效率为 5.1cd/A, λ_{ELmax} 位于 632nm,为纯红光。

[0087] 实施例 6

[0088] NIM-6 的合成及荧光和电致发光性能:

[0089] NIM-6 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成 4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 2);(2)合成 N,N,9,9-四苯基-7-乙烯基-9H-芴-2-胺(简称化合物 6);(3)将化合物 2 和 6 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-6。

[0090] 1、化合物 2 的合成

[0091] 化合物 2 的合成工艺步骤同实施例 2。

[0092] 2、化合物 6 的合成

[0093] 化合物 6 的合成工艺步骤同实施例 5。

[0094] 3、目标化合物 NIM-6 的合成

[0095] NIM-6 的合成工艺步骤与实施例 2 中 NIM-2 的合成工艺步骤相似,仅将中间体 3 换成中间体 6 即可。所得 NIM-6 为红色固体,产率 15.9%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.84(d, J=8.2Hz, 1H), 8.69(s, 1H), 8.67-8.55(m, 3H), 8.22(s, 1H), 8.17(s, 1H), 7.92-7.83(m, 3H), 7.75(m, 3H), 7.61(s, 1H), 7.49(s, 1H), 7.32(d, J=16.0Hz, 1H), 7.30(s, 1H), 7.28-7.26(d, 4H), 7.25-7.23(m, 4H), 7.17(m, J=8.0Hz, 8H), 7.11(s, 2H), 7.01(d, J=16.0Hz, 1H)。

[0096] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-6 能在固体粉末状态下发出红色荧光,其 λ_{PLmax} 位于 638nm, 荧光量子效率为 30.2%。将其作为发光客体材料,制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-6(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm)结构的电致发光器件,最大发光亮度为 12870cd/m²,最大发光效率为 4.7cd/A, λ_{ELmax} 位于 638nm,为纯红光。

[0097] 实施例 7

[0098] NIM-7 的合成及荧光和电致发光性能:

[0099] NIM-7 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成 4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 1);(2)合成 N-(蔡-1-基)-N,9,9-三苯基-7-乙烯基-9H-芴-2-胺(简称化合物 8);(3)将化合物 1 和 8 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-7。

[0100] 1、化合物 1 的合成

[0101] 化合物 1 的合成工艺步骤同实施例 1;

[0102] 2、化合物 8 的合成

[0103] (1)化合物 7 的合成:化合物 7 的合成工艺步骤与实施例 6 化合物 5 的合成工艺步骤相似,仅将原料中的二苯胺替换成苯基蔡基-1-胺即可。所得化合物 7 为白色固体,产

率 59.9%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.23(s, 1H), 7.88 – 7.65(m, 5H), 7.67(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.54 – 7.43(m, 4H), 7.27(t, J=7.9Hz, 7H), 7.20(s, 2H), 7.10(d, J=10.0Hz, 6H), 7.01(s, 1H)。

[0104] (2) 化合物 8 的合成: 化合物 8 的合成工艺步骤与实施例 6 化合物 6 的合成工艺步骤相似, 仅将原料中的 N,N,9,9-四苯基-7-乙烯基-9H-芴-2-胺替换成 N-(萘-1-基)-N,9,9-三苯基-7-溴-9H-芴-2-胺即可。所得化合物 8 为白色固体, 产率 65.9%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.22(s, 1H), 7.80 – 7.63(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.52 – 7.42(m, 4H), 7.24(t, J=7.9Hz, 7H), 7.18(s, 2H), 7.09(d, J=10.0Hz, 6H), 7.00(s, 1H), 6.72(s, 1H), 5.75(s, 1H), 5.24(s, 1H)。

[0105] 3、目标化合物 NIM-7 的合成

[0106] NIM-7 的合成工艺步骤与实施例 1 中 NIM-1 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 8 即可。所得 NIM-7 为红色固体, 产率 16.4%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.87d, J=8.1Hz, 1H), 8.59(s, 1H), 8.50 – 8.35(m, 3H), δ 8.32(s, 1H), 8.29(s, 1H), 8.11(s, 1H), 7.99(s, 1H), 7.83 – 7.75(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.57 – 7.52(m, 4H), 7.53(t, J=8.0Hz, 6H), 7.48(s, 2H), 7.37 – 7.32(d, 4H), 7.29(d, J=10.0Hz, 4H), 7.15(s, 1H), 7.12(s, 1H), 1.47(s, 9H)。

[0107] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-7 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 627nm, 荧光量子效率为 39.0%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-7(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 13620cd/m², 最大发光效率为 5.8cd/A, λ_{ELmax} 位于 629nm, 为纯红光。

[0108] 实施例 8

[0109] NIM-8 的合成及荧光和电致发光性能:

[0110] NIM-8 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1) 合成 4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 2); 合成 N-(萘-1-基)-N,9,9-三苯基-7-乙烯基-9H-芴-2-胺(化合物 8); (3) 将化合物 2 和 8 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-8。

[0111] 1、化合物 2 的合成

[0112] 化合物 2 的合成工艺步骤同实施例 2。

[0113] 2、化合物 8 的合成

[0114] 化合物 8 的合成工艺步骤同实施例 7。

[0115] 3、目标化合物 NIM-8 的合成

[0116] NIM-8 的合成工艺步骤与实施例 2 中 NIM-2 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 8 即可。所得 NIM-8 为红色固体, 产率 13.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.88(d, J=8.0Hz, 1H), 8.67(s, 1H), 8.59 – 8.52(m, 3H), 8.52 – 8.18(m, 2H), 7.60(s, 1H), δ 8.22(s, 1H), 7.80 – 7.63(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.58(s, 1H), 7.52 – 7.42(m, 4H), 7.35(d, 1H), 7.31(d, J=16.0Hz, 1H), 7.24(t, J=7.9Hz, 7H), 7.18(s, 2H), 7.09(d, J=10.0Hz, 6H), 7.00(d, J=16.0Hz, 1H)。

[0117] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-8 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 639nm, 荧光量子效率为 36.8%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/

NPB(30nm)/Alq₃:NIM-8(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm)结构的电致发光器件,最大发光亮度为13360cd/m²,最大发光效率为5.4cd/A, λ_{ELmax} 位于638nm,为纯红光。

[0118] 实施例 9

[0119] NIM-9 的合成及荧光和电致发光性能:

[0120] NIM-9 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物1);(2)合成N,N-二苯基-7-乙烯基-9,9'-螺芴-2-胺(简称化合物10);(3)将化合物1和10通过Heck偶联反应得到NIM-9。

[0121] 1、化合物1的合成

[0122] 化合物1的合成工艺步骤同实施例1。

[0123] 2、化合物10的合成

[0124] (1)化合物9的合成:化合物9的合成工艺步骤与实施例5化合物5的合成工艺步骤相似,仅将原料由2,7-二溴-9,9-二苯基芴替换成2,7-二溴-9,9'-螺二芴即可。所得化合物9为白色固体粉末,产率56.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm):7.82(s, 2H), 7.86(d, J=5.0Hz, 2H), 7.54(d, J=6.3Hz, 3H), 7.40(s, 1H), 7.35(s, 1H), 7.25(s, 2H), 7.17(t, J=2.5Hz, 7H), 6.70(s, 4H), 6.90(s, 2H)。

[0125] (2)化合物10的合成:化合物10的合成工艺步骤与实施例5化合物6的合成工艺步骤相似,仅将原料由N,N,9,9-四苯基-7-溴-9H-芴-2-胺替换成N,N-二苯基-7-溴-9,9'-螺芴-2-胺即可。所得化合物10为白色固体粉末,产率50.6%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm):7.75(d, J=5.0Hz, 2H), 7.51(d, J=6.3Hz, 3H), 7.38(s, 1H), 7.32(s, 1H), 7.24(s, 2H), 7.14(t, J=2.5Hz, 7H), 6.98(s, 4H), 6.90(s, 2H), 6.70(s, 1H), 5.71(s, 1H), 5.21(s, 1H)。

[0126] 3、目标化合物NIM-9的合成

[0127] NIM-9的合成工艺步骤与实施例1中NIM-1的合成工艺步骤相似,仅将化合物3换成化合物10即可。所得NIM-9为红色固体,产率15.8%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm):8.83(d, J=7.8Hz, 1H), 8.59(s, 1H), 8.51-8.41(m, 3H), 8.49(s, 1H), 8.39(s, 1H), 7.96(s, 1H), 7.85(s, 2H), 7.71(d, J=5.0Hz, 2H), 7.59(d, J=6.3Hz, 3H), 7.39(s, 1H), 7.34(s, 1H), 7.31(d, J=16.0Hz, 1H), 7.26(s, 2H), 7.17(t, J=2.5Hz, 7H), 7.11(s, 4H), 7.09(s, 2H), 7.08(d, J=16.0Hz, 1H), 1.47(s, 9H)。

[0128] 本实施例中的有机电致红光化合物NIM-9能在固体粉末状态下发出红色荧光,其 λ_{PLmax} 位于618nm,荧光量子效率为48.7%。将其作为发光客体材料,制备的具有ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-9(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm)结构的电致发光器件,最大发光亮度为15100cd/m²,最大发光效率为6.4cd/A, λ_{ELmax} 位于620nm,为纯红光。

[0129] 实施例 10

[0130] NIM-10 的合成及荧光和电致发光性能:

[0131] NIM-10 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物2);(2)合成N,N-二苯基-7-乙烯基-9,9'-螺芴-2-胺(化合物10);(3)将化合物2和10通过Heck偶联反应得到NIM-10。

[0132] 1、化合物2的合成

[0133] 化合物 2 的合成工艺步骤同实施例 2。

[0134] 2、化合物 10 的合成

[0135] 化合物 10 的合成工艺步骤同实施例 9。

[0136] 3、目标化合物 NIM-10 的合成

[0137] NIM-10 的合成工艺步骤与实施例 2 中 NIM-2 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 10 即可。所得 NIM-10 为红色固体, 产率 17.1%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.85(d, J=8.2Hz, 1H), 8.67(s, 1H), 8.59-8.40(m, 3H), 8.23(s, 1H), 8.20(s, 1H), 8.08(s, 1H), 7.93(s, 2H), 7.90(s, 3H), 7.69(s, 1H), 7.79-7.55(m, 6H), 7.80(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.46(d, J=8.2Hz, 2H), 7.44(s, 2H), 7.31(d, J=16.0Hz, 1H), 7.24(d, J=7.4Hz, 3H), 7.15(s, 1H), 7.09(s, 2H), 7.04(s, 1H), 6.99(d, J=16.0Hz, 1H), 1.48(s, 9H)。

[0138] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-10 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 632nm, 荧光量子效率为 43.2%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-10(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 14900cd/m², 最大发光效率为 6.2cd/A, λ_{ELmax} 位于 633nm, 为纯红光。

[0139] 实施例 11

[0140] NIM-11 的合成及荧光和电致发光性能:

[0141] NIM-11 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1) 合成 4-溴-11-叔丁基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 1);(2) 合成 N-(蔡-1-基)-N-苯基-7-乙烯基-9,9'-螺芴-2-胺(简称化合物 12);(3) 将化合物 1 和 12 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-11。

[0142] 1、化合物 1 的合成

[0143] 化合物 1 的合成工艺步骤同实施例 1。

[0144] 2、化合物 12 的合成

[0145] (1) 化合物 11 的合成: 化合物 11 的合成工艺步骤与实施例 9 化合物 9 的合成工艺步骤相似, 仅将原料由二苯胺替换成苯基蔡基-1-胺即可。所得化合物 9 为白色固体粉末, 产率 60.3%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.26(s, 1H), 7.93(s, 2H), 7.87(d, J=5.0Hz, 3H), 7.73(s, 1H), 7.82-7.54(m, 6H), 7.56(s, 1H), 7.54(d, J=4.0Hz, 2H), 7.39(s, 2H), 7.25(d, J=1.4Hz, 3H), 7.15(s, 1H), 7.10(s, 2H), 7.03(s, 1H)。

[0146] (2) 化合物 12 的合成: 化合物 12 的合成工艺步骤与实施例 9 化合物 10 的合成工艺步骤相似, 仅将原料由 N,N-二苯基-7-溴-9,9'-螺芴-2-胺替换成 N-(蔡-1-基)-N-苯基-7-溴-9,9'-螺芴-2-胺即可。所得化合物 12 为白色固体粉末, 产率 50.8%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.25(s, 1H), 7.90(s, 2H), 7.85(d, J=5.0Hz, 3H), 7.69(s, 1H), 7.81-7.52(m, 6H), 7.50(s, 1H), 7.44(d, J=4.0Hz, 2H), 7.34(s, 2H), 7.24(d, J=1.4Hz, 3H), 7.13(s, 1H), 7.08(s, 2H), 7.00(s, 1H), 6.71(s, 1H), 5.74(s, 1H), 5.23(s, 1H)。

[0147] 3、目标化合物 NIM-11 的合成

[0148] NIM-11 的合成工艺步骤与实施例 1 中 NIM-1 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 12 即可。所得 NIM-11 为红色固体, 产率 16.5%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.85(d, J=8.2Hz, 1H), 8.67(s, 1H), 8.59-8.40(m, 3H), 8.23(s, 1H), 8.20(s, 1H), 8.08(s, 1H), 7.93(s, 2H), 7.90(s, 3H), 7.69(s, 1H), 7.79-7.55(m, 6H), 7.80(s, 1H), 7.50(s, 1

H), 7.46(d, J=8.2Hz, 2H), 7.44(s, 2H), 7.31(d, J=16.0Hz, 1H), 7.24(d, J=7.4Hz, 3H), 7.15(s, 1H), 7.09(s, 2H), 7.04(s, 1H), 6.99(d, J=16.0Hz, 1H), 1.48(s, 9H)。

[0149] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-11 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 621nm, 荧光量子效率为 56.8%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-11(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 16840cd/m², 最大发光效率为 7.2cd/A, λ_{ELmax} 位于 623nm, 为纯红光。

[0150] 实施例 12

[0151] NIM-12 的合成及荧光和电致发光性能:

[0152] NIM-12 的合成工艺步骤包括下述三个步骤:(1)合成 4-溴-10-三氟甲基-7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮(化合物 2);(2)合成 N-(萘-1-基)-N-苯基-7-乙烯基-9,9'-螺芴-2-胺(化合物 12);(3)将化合物 2 和 12 通过 Heck 偶联反应得到 NIM-12。

[0153] 1、化合物 2 的合成

[0154] 化合物 2 的合成工艺步骤同实施例 2。

[0155] 2、化合物 12 的合成

[0156] 化合物 12 的合成工艺步骤同实施例 11。

[0157] 3、目标化合物 NIM-12 的合成

[0158] NIM-12 的合成工艺步骤与实施例 2 中 NIM-2 的合成工艺步骤相似, 仅将化合物 3 换成化合物 12 即可。所得 NIM-12 为红色固体, 产率 14.8%。¹HNMR(400MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm): 8.85(d, J=8.2Hz, 1H), 8.67(s, 1H), 8.59-8.40(m, 3H), 8.23(s, 1H), 8.20(s, 1H), 8.08(s, 1H), 7.93(s, 2H), 7.90(s, 3H), 7.69(s, 1H), 7.79-7.55(m, 6H), 7.80(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.46(d, J=8.2Hz, 2H), 7.44(s, 2H), 7.31(d, J=16.0Hz, 1H), 7.24(d, J=7.4Hz, 3H), 7.15(s, 1H), 7.09(s, 2H), 7.04(s, 1H), 6.99(d, J=16.0Hz, 1H), 1.48(s, 9H)。

[0159] 本实施例中的有机电致红光化合物 NIM-12 能在固体粉末状态下发出红色荧光, 其 λ_{PLmax} 位于 630nm, 荧光量子效率为 54.1%。将其作为发光客体材料, 制备的具有 ITO/NPB(30nm)/Alq₃:NIM-12(6wt%)(10nm)/Bphen(40nm)/Mg:Ag(200nm) 结构的电致发光器件, 最大发光亮度为 16100cd/m², 最大发光效率为 6.9cd/A, λ_{ELmax} 位于 631nm, 为纯红光。

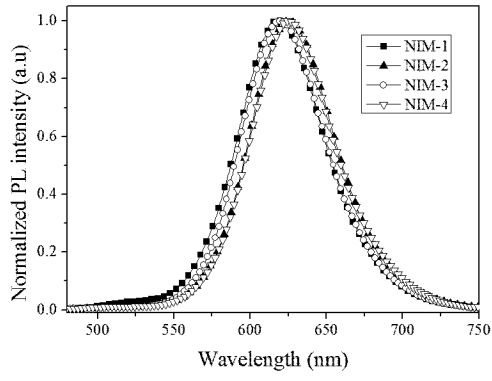


图 1

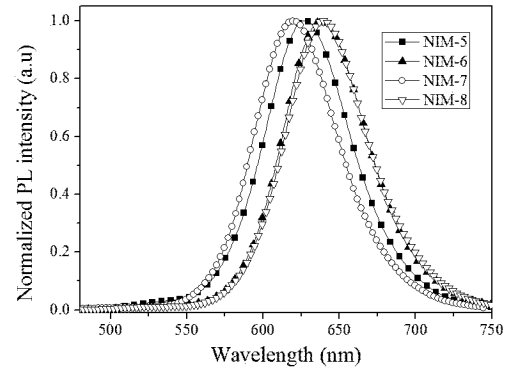


图 2

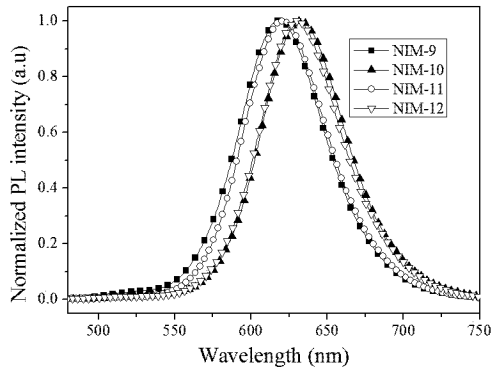


图 3

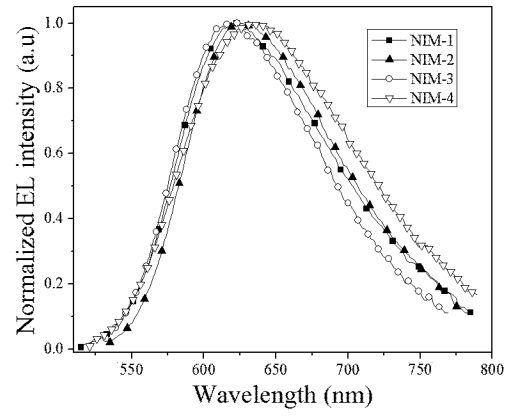


图 4

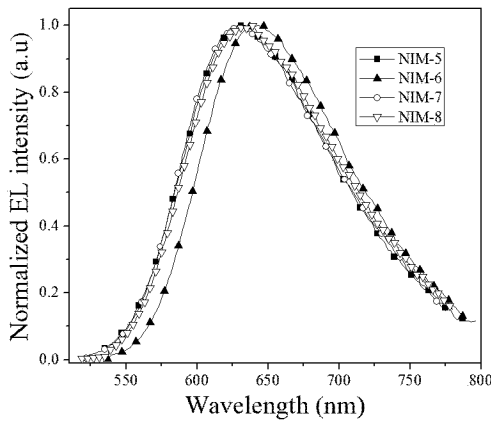


图 5

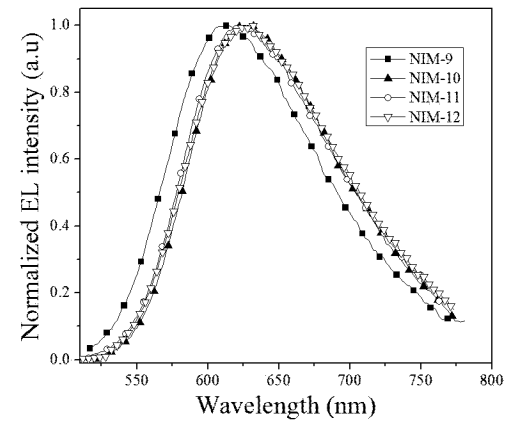


图 6

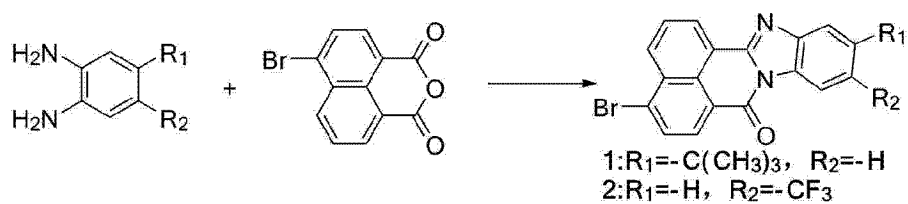


图 7

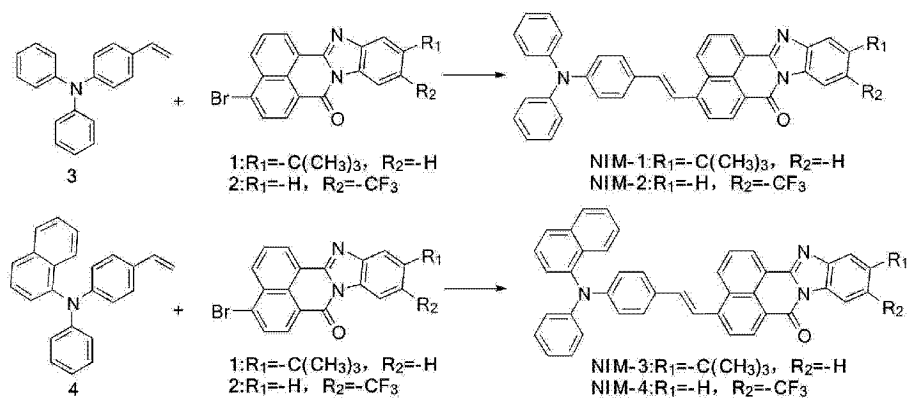


图 8

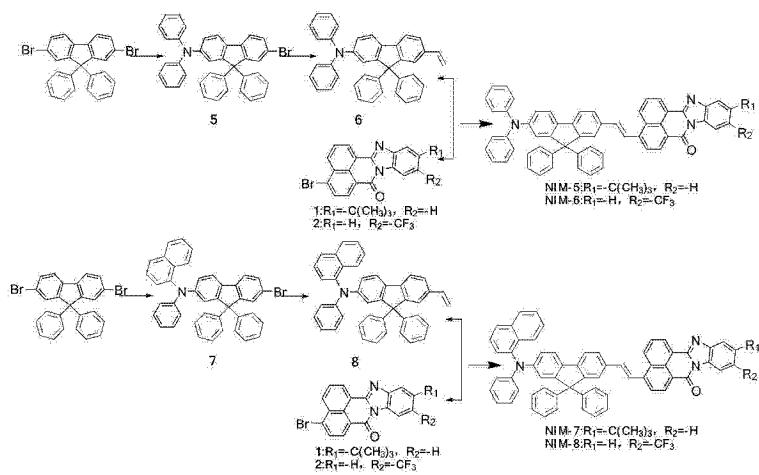


图 9

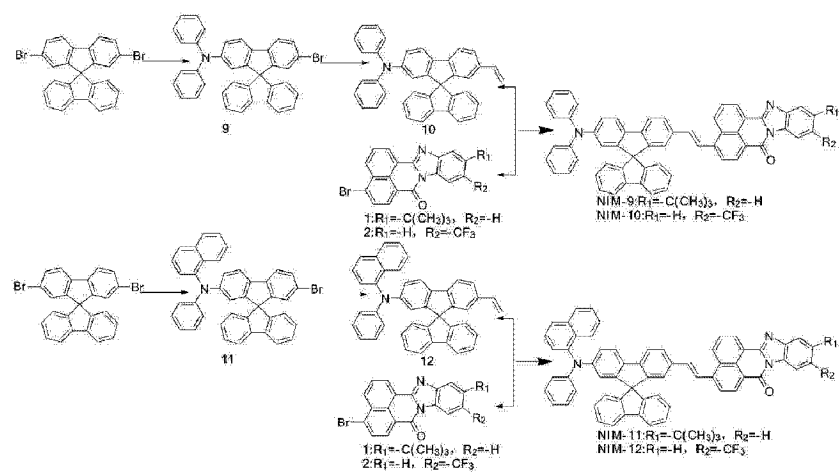


图 10

专利名称(译)	红光有机电致荧光材料及器件		
公开(公告)号	CN103484105B	公开(公告)日	2015-04-15
申请号	CN201310396364.1	申请日	2013-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	四川大学		
申请(专利权)人(译)	四川大学		
当前申请(专利权)人(译)	四川大学		
[标]发明人	卢志云 郑徐军 王毅 黄艳		
发明人	卢志云 郑徐军 王毅 黄艳		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/06 H01L51/54		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN103484105A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一类在固体粉末状态下可以发出明亮红光的有机电致荧光材料。该类化合物都含有7H-苯并咪唑并[2,1-a]苯并[de]异喹啉基-7-酮结构单元,并由于向其4-位引入带有乙烯基的三芳胺衍生物,使得这类荧光材料在固体粉末状态下的最大荧光发射波长均大于600nm,发光颜色呈纯红色。以其用作客体材料可制备出高掺杂浓度(6wt%)的有机电致红光器件,器件的最大电致发光波长均大于620nm,器件的发光效率和亮度均较高。

