



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108559484 B

(45)授权公告日 2019.08.02

(21)申请号 201810033657.6

(22)申请日 2018.01.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108559484 A

(43)申请公布日 2018.09.21

(73)专利权人 太原理工大学
地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72)发明人 孙静 贾钧森 吴董宇 牛佐吉
王华 董海亮 许并社

(74)专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务所 14108
代理人 李毅

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 209/88(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 1780897 A,2006.05.31,
CN 1780897 A,2006.05.31,
CN 106589324 A,2017.04.26,
CN 106565725 A,2017.04.19,
CN 106543070 A,2017.03.29,
G.I. Nosova等.Synthesis and Photo-
and Electroluminescent Properties of
Copolyfluorenes with Nile Red Fragments
in Side Chains.《Polymer Science,Ser.B》
.2014,第56卷59-76.
ZHAO Jinling等.Synthesis and
photocurrent response of porphyrin-
containing conjugated polymers.《Chinese
Science Bulletin》.2006,第51卷1287-1295.
ZHAO Jinling等.Synthesis and
photocurrent response of porphyrin-
containing conjugated polymers.《Chinese
Science Bulletin》.2006,第51卷1287-1295.

审查员 陈雅清

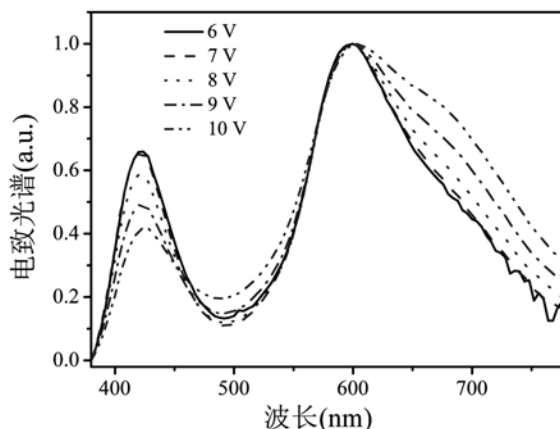
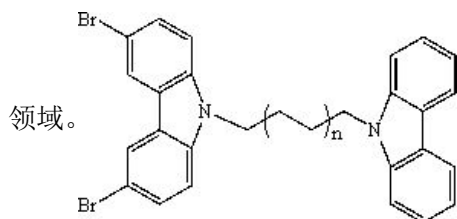
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明公开了一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料,其通过烷基链连接两个咪唑基团,并在一个咪唑基团的3,6位连接有溴取代基,具有如下结构通式。本发明的室温磷光材料在365nm紫外光激发下可实现单分子材料的近白光发射,具有室温磷光发射特性,其晶体的磷光寿命为ms级,可用于有机电致发光领域和安全防伪



CN 108559484 B

一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种室温磷光材料,特别是涉及一种基于烷基溴代咪唑衍生物的有机室温磷光材料,以及该室温磷光材料的制备和应用。

背景技术

[0002] 室温磷光材料能够同时捕获单线态激子和三线态激子辐射跃迁发光,提高了发光材料的激子利用率,使理论量子产率可以达到100%,在有机光电领域得到了广泛的研究。另一方面,室温磷光材料由于其较长的激子寿命,可以排除短寿命荧光的干扰,在生物检测和安全防伪等技术领域具有重要的应用价值。

[0003] 目前报道的大部分室温磷光材料都是铈、铂、钷、钷等重金属的配合物材料。该类重金属大部分属于稀土元素,不仅在地球上的存储量较低,而且容易造成环境污染,不符合现代社会的可持续发展要求。

[0004] 传统型荧光材料具有分子片段易修饰、合成方法简单、成本低、环境友好等特点,但是由于其较强的自旋轨道禁阻效应,使得系间窜越和三线态的辐射跃迁被抑制,很难实现室温磷光发射,只有在低温(77K)条件下才能观察到磷光发射,极大地限制了纯有机发光材料的应用。因此,开发纯有机发光材料的室温磷光特性具有重要的研究价值。

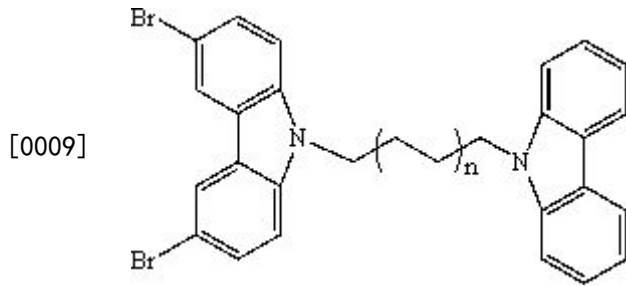
[0005] 近年来,在广大科研工作者的努力下,实现了包括二苯甲酮衍生物、萘酰亚胺衍生物和咪唑衍生物等部分纯有机发光材料的室温磷光发射。研究发现,这部分纯有机室温磷光材料通过引入的氧、氮等杂原子或卤素原子来调控分子内或分子间的轨道跃迁,从而实现了结晶状态下的室温磷光发射。在此过程中,分子内的刚性结构起到了重要作用,有利于分子间的 π - π 堆积,从而得到紧密堆积的分子晶体,有效抑制分子振动引起的热损失和空气中氧气对三线态激子的淬灭。但是,刚性共轭分子结构在材料的合成过程中溶解性较差,加大了提纯的难度。因此,开发一种溶解性能好的纯有机室温磷光材料,对于拓展该类材料的应用是非常必要的。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种具有室温磷光特性的烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料,利用烷基链两端的咪唑及其衍生物的相互作用实现室温磷光发射。

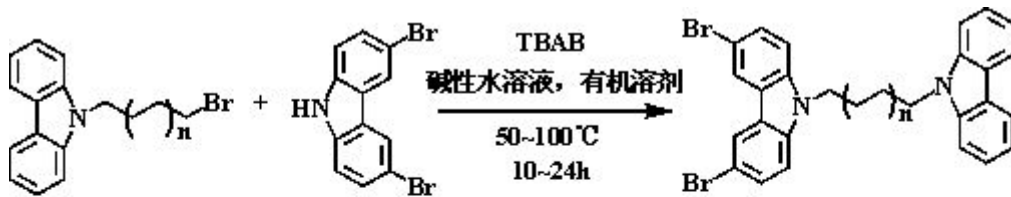
[0007] 提供所述室温磷光材料的制备方法,以及其在OLED和安全防伪领域的应用,是本发明的另一发明目的。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明提供了一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料,所述室温磷光材料是具有如下结构通式的化合物:

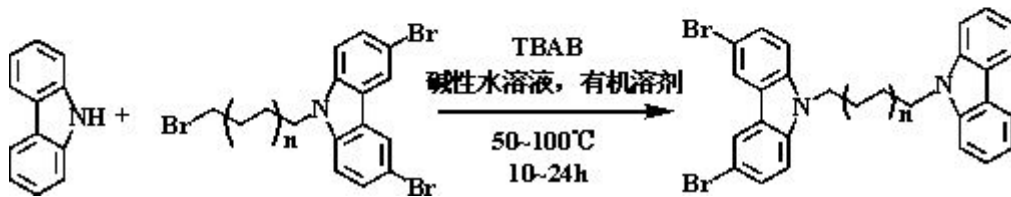


[0010] 其中, n 为 0~3 的整数。

[0011] 进而, 本发明提供了一种上述室温磷光材料的制备方法, 是在惰性气体保护下的碱性水溶液体系中, 以 9-(溴烷基) 咪唑衍生物与 3,6-二溴咪唑为原料, 或者是以 9-(溴烷基)-3,6-二溴咪唑衍生物与咪唑为原料, 在催化剂四丁基溴化铵 (TBAB) 的作用下进行 N-烷基化反应, 得到所述室温磷光材料。



[0012]



[0013] 本发明制备方法优选在 50~100°C 的温度范围内进行上述 N-烷基化反应, 且所述反应时间为 10~24h。

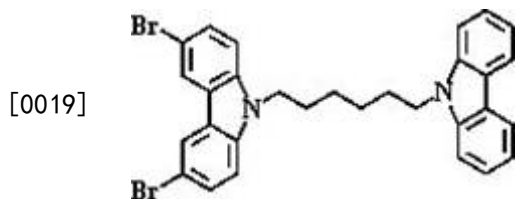
[0014] 进一步地, 本发明上述制备方法中, 优选将所述原料先用能将其溶解的有机溶剂溶解后, 再将所述原料溶液加入所述碱性水溶液体系中进行反应。

[0015] 具体地, 所述的有机溶剂可以是甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基亚砷等任何对所述原料具有溶解性的有机溶剂。

[0016] 进而, 所述的碱性水溶液可以是 KOH、K₂CO₃、Na₂CO₃ 的水溶液。

[0017] 更进一步地, 本发明在制备得到所述室温磷光材料后, 采用常规的溶液挥发法进行处理, 可以得到所述室温磷光材料的晶体。

[0018] 本发明优选的室温磷光材料是上述结构通式中, $n=2$ 时所得到的化合物, 其结构式如下所示。



[0020] 本发明所提供的烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料通过烷基链将两个共轭咪唑基团连接在一起。该衍生物在晶态下, 由于分子聚集使得分子部分有序排列, 有效地抑制了

分子振动引起的热损失和空气中氧气进入引起三线态的湮灭;同时,晶态下分子间的-Br \cdots π 卤键作用增强,由于卤素Br具有较强的自旋轨道耦合作用,能够有效提高单线态激子的系间窜越速率,进而提高三线态的辐射跃迁速率,促进三线态激子到基态的辐射跃迁,实现纯有机材料的室温磷光发射。

[0021] 然而,当烷基链两侧的咪唑基团均含有溴原子时,重原子Br含量增多,不利于-Br \cdots π 卤键的形成,反而会引发发光淬灭的产生。

[0022] 进而,本发明所述烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料引入了烷基链连接两个共轭基团,衍生物分子溶解性提高,在正己烷、石油醚、乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃及甲苯等常规有机溶剂中均具有良好的溶解性。

[0023] 本发明所提供的烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料在365nm紫外光照射下,能够同时实现蓝光发射和橙光发射,从而形成单分子体系的白光发射,其蓝色发射为单线态辐射跃迁产生,橙光发射为三线态辐射跃迁产生,且橙光的磷光寿命为 $\mu\text{s}\sim\text{s}$ 级。

[0024] 本发明所述的烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料可用于制备OLED器件。将其作为发光层材料,利用单线态辐射跃迁产生的荧光发射与三线态辐射跃迁产生的磷光发射实现互补色的白光发射,可用于制备单分子的白光OLED器件。

[0025] 本发明所述的烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料还可以应用于安全防伪领域,在晶态条件下实现三线态激子的辐射跃迁,激子寿命在 $\mu\text{s}\sim\text{s}$ 级,利用晶态材料对数据加密,通过采集其激子的磷光寿命实现对数据的解密。

附图说明

[0026] 图1是实施例1制备化合物在不同极性溶液中的荧光发射光谱图。

[0027] 图2是实施例1制备化合物在晶体状态下的荧光发射光谱图。

[0028] 图3是实施例1制备化合物晶体的XRD图。

[0029] 图4是应用例1非掺杂型有机电致发光器件在不同驱动电压下的电致发光光谱图。

[0030] 图5是实施例1制备化合物晶体在365nm紫外光激发和关闭后的发光图片。

[0031] 图6是实施例1制备化合物的荧光寿命衰减曲线。

具体实施方式

[0032] 下述实施例仅为本发明的优选技术方案,并不用于对本发明进行任何限制。对于本领域技术人员而言,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0033] 实施例1。

[0034] 氮气环境下,取9-(6-溴己基)咪唑(990mg, 3mmol), 3,6-二溴咪唑(975mg, 3mmol)和催化剂四丁基溴化铵(TBAB)(322mg, 1mmol)溶于25mL甲苯中,搅拌15min。加入5mL的2M K_2CO_3 水溶液,缓慢升温至90 $^\circ\text{C}$,反应20h。

[0035] 反应结束后,使用去离子水对冷却后的反应液进行洗涤,分离出有机层,以过量的无水 MgSO_4 干燥有机层后,旋转蒸发除去有机溶剂得到粗产物。以石油醚与二氯甲烷(5:1)混合液为淋洗剂,利用柱层析对粗产物进行提纯,得到目标化合物,简称为Cz-CzBr,产率73%。

[0036] 核磁共振氢谱数据如下： $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.11 (d, 2 H), 8.08 (d, 2 H), 7.48 (dd, 2 H), 7.43 (ddd, 2 H), 7.31 (d, 2 H), 7.22 (t, 2 H), 7.12 (d, 2 H), 4.24 (t, 2 H), 4.12 (t, 2 H), 1.84–1.78 (m, 2 H), 1.77–1.71 (m, 2 H), 1.37–1.24 (m, 4 H)。

[0037] 元素分析 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_4$ (%)：计算值，C, 77.65;H, 4.56;N, 4.88。测量值，C, 77.68;H, 4.57;N, 4.86。

[0038] 将本实施例化合物分别溶解在正己烷、甲苯、乙醚、四氢呋喃、乙腈中，配制成浓度为 10^{-5}mol/L 的不同极性溶液(溶剂极性正己烷<甲苯<乙醚<四氢呋喃<乙腈)，测试各溶液的PL发射光谱(图1)。从图1中可以看出，不同极性的溶液中，其发射峰均以蓝光发射峰为主。

[0039] 将本实施例化合物溶解在甲醇与四氢呋喃的1:1混合溶液中，挥发溶剂后，得到化合物的晶体。图2给出了化合物晶体的荧光发射光谱图，从图中可以看出，在晶体状态下，其发射峰中出现了位于560nm和609nm的发射峰。这主要是由于晶体状态下，晶体中分子有序堆积，卤键的存在更拉近了分子间的距离，抑制了热损失，增大了自旋轨道耦合作用，从而实现了三线态的发射。

[0040] 对上述化合物晶体进行XRD测试表征，其图谱如图3所示，晶体衍射角度范围为 $5\sim 35^\circ$ 。从图中可以看出，在 21.7° 时，有一个较强的衍射峰，证明该化合物为晶体，具有很好的结晶性能。

[0041] 实施例2。

[0042] 氮气环境下，取9-(6-溴己基)-3,6-二溴咪唑(977mg, 2mmol)，咪唑(334mg, 2mmol)和催化剂四丁基溴化铵(TBAB)(258mg, 0.8mmol)溶于25mL甲苯中，搅拌15min。加入5mL的2M K_2CO_3 水溶液，缓慢升温至 90°C ，反应20h。

[0043] 反应结束后，使用去离子水对冷却后的反应液进行洗涤，分离出有机层，以过量的无水 MgSO_4 干燥有机层后，旋转蒸发除去有机溶剂得到粗产物。以石油醚与二氯甲烷(6:1)混合液为淋洗剂，利用柱层析对粗产物进行提纯，得到目标化合物，简称为Cz-CzBr，产率65%。

[0044] 实施例3。

[0045] 氮气环境下，取9-(4-溴丁基)咪唑(604mg, 2mmol)，3,6-二溴咪唑(650mg, 2mmol)和催化剂四丁基溴化铵(TBAB)(258mg, 0.8mmol)溶于25mL甲苯中，搅拌15min。加入5mL的2M K_2CO_3 水溶液，缓慢升温至 95°C ，反应20h。

[0046] 反应结束后，使用去离子水对冷却后的反应液进行洗涤，分离出有机层，以过量的无水 MgSO_4 干燥有机层后，旋转蒸发除去有机溶剂得到粗产物。以石油醚与二氯甲烷(5:1)混合液为淋洗剂，利用柱层析对粗产物进行提纯，得到目标化合物，产率76%。

[0047] 元素分析 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_4$ (%)：计算值，C, 77.65;H, 4.56;N, 4.88。测量值，C, 77.68;H, 4.57;N, 4.86。

[0048] 核磁共振氢谱数据如下： $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.09 (d, 4H), 7.48 (dd, 2H), 7.43 (t, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 4.25 (t, 2H), 4.09 (t, 2H), 1.97–1.85 (m, 4H)。

[0049] 元素分析 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4$ (%)：计算值，C, 61.56;H, 4.06;N, 5.13。测量值，C,

61.50;H, 4.08;N, 5.10。

[0050] 实施例4。

[0051] 氮气环境下,取9-(8-溴辛基)咔唑(358mg,1mmol),3,6-二溴咔唑(325mg,1mmol)和催化剂四丁基溴化铵(TBAB)(129mg,0.4mmol)溶于20mL甲苯中,搅拌15min。加入4mL的2M K_2CO_3 水溶液,缓慢升温至95°C,反应20h。

[0052] 反应结束后,使用去离子水对冷却后的反应液进行洗涤,分离出有机层,以过量的无水 $MgSO_4$ 干燥有机层后,旋转蒸发除去有机溶剂得到粗产物。以石油醚与二氯甲烷(5:1)混合液为淋洗剂,利用柱层析对粗产物进行提纯,得到目标化合物。

[0053] 应用例1。

[0054] 以实施例1制备的化合物Cz-CzBr作为单分子发光层,利用真空蒸镀技术,制备了器件结构为ITO / MoO_3 (3 nm) / TAPC (40 nm) / Cz-CzBr (20 nm) / TmPyPb (50 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm)的白光有机发光器件。

[0055] 图4给出了所述发光器件在不同驱动电压下的电致发光光谱。从图中可以看出,电致光谱中蓝光发射峰位于423nm,红光发射峰位于601nm,覆盖了整个可见光区域,在驱动电压为6V时的色坐标为(0.439,0.338)。

[0056] 该白光有机发光器件具有简单的器件结构,能够有效避免材料掺杂引起的相分离,可以实现单一分子的白光有机电致发射。利用该材料可以同时实现单线态辐射跃迁产生的荧光和三线态辐射跃迁产生的磷光发射,可用于制备白光有机电致发光器件。

[0057] 应用例2。

[0058] 本应用例将实施例1制备的化合物应用在数据加密领域,通过采集发光物质的寿命对其信息进行解读。

[0059] 将实施例1合成化合物Cz-CzBr的晶体与一种发橙红光的茚酮衍生物(发光波长约在580nm)混合,书写一条横线。另外以单一的茚酮衍生物在该横线下方书写另一条横线。

[0060] 在日光灯下,可以观察到一个大写的“二”字(物质本身的颜色)。

[0061] 图5(a)中展示了该大写的“二”字在波长560nm紫外灯下的发光图片。可以看出两条横线均发橙红光,可以清楚地看到大写的“二”字。

[0062] 图5(b)为黑暗状态下关闭紫外灯后的图片。可以看出只有第一条横线显示发光,形成了大写的“一”字,实现了数据的加密。

[0063] 其中,第一条横线与第二条横线中用到的橙红光材料并不局限于本应用例中使用的橙红光材料。

[0064] 图6给出了实施例1化合物在晶体状态下的荧光寿命衰减曲线。在激发波长365nm条件下,经过拟合其平均寿命大约为50ms。

[0065] 利用本发明所涉及材料体系的晶体粉末与辅助加密材料体系书写信息,可以实现对数据的加密。通过采集该类材料的荧光寿命或者拍摄延迟照片的方式解读加密信息,从而将室温磷光材料应用于安全防伪领域。

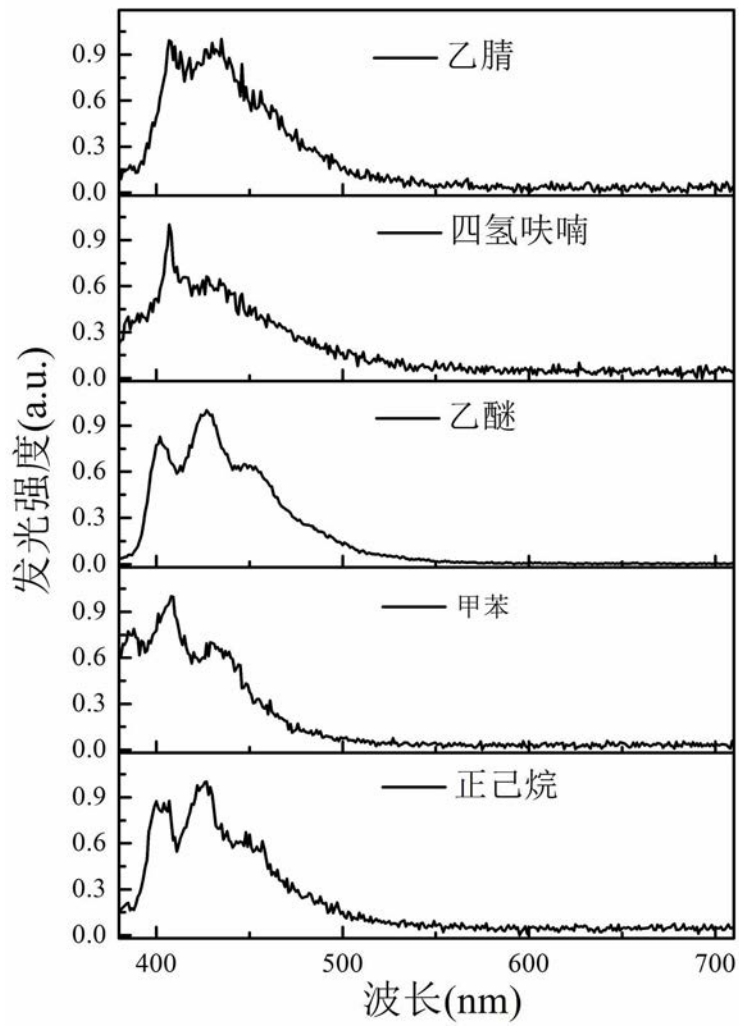


图1

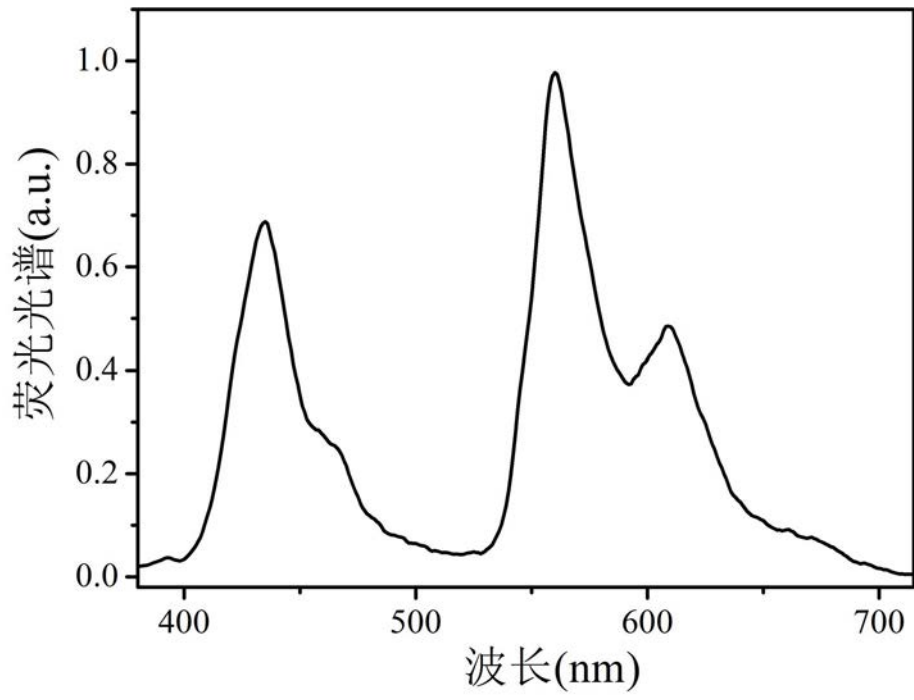


图2

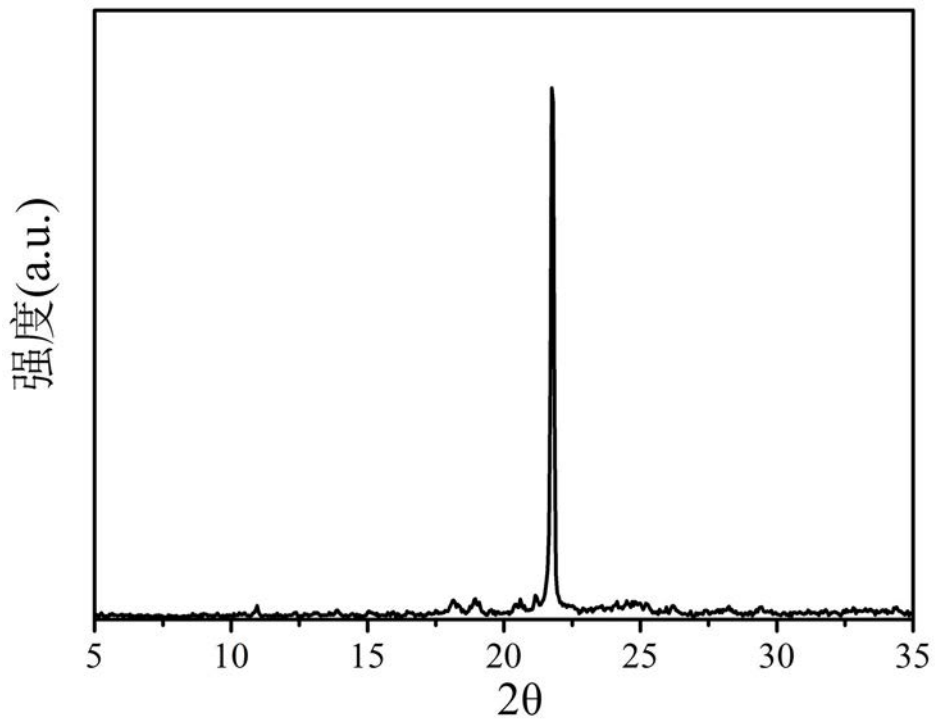


图3

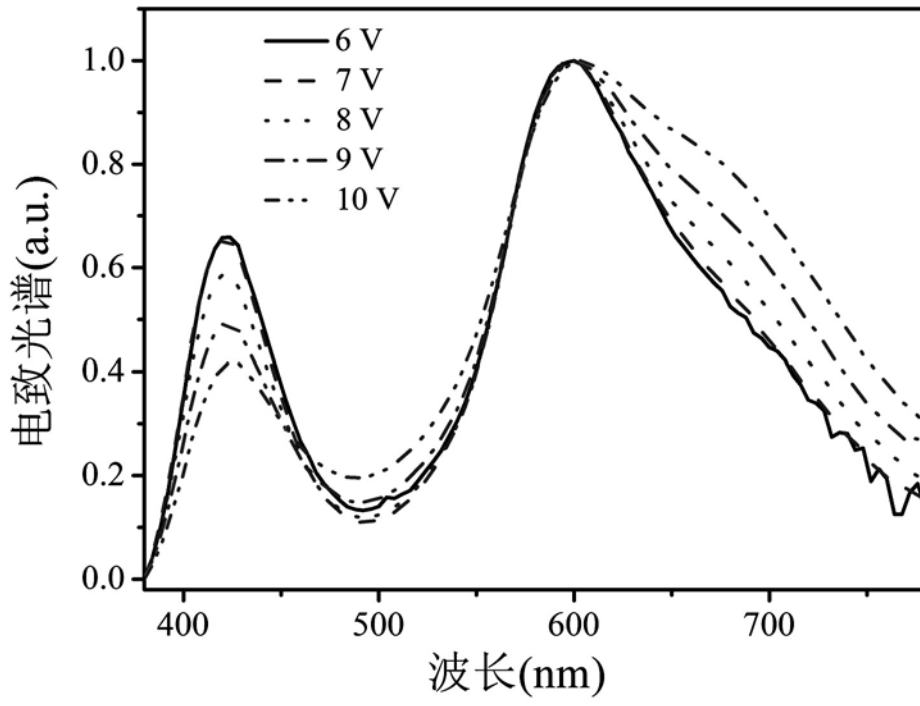


图4

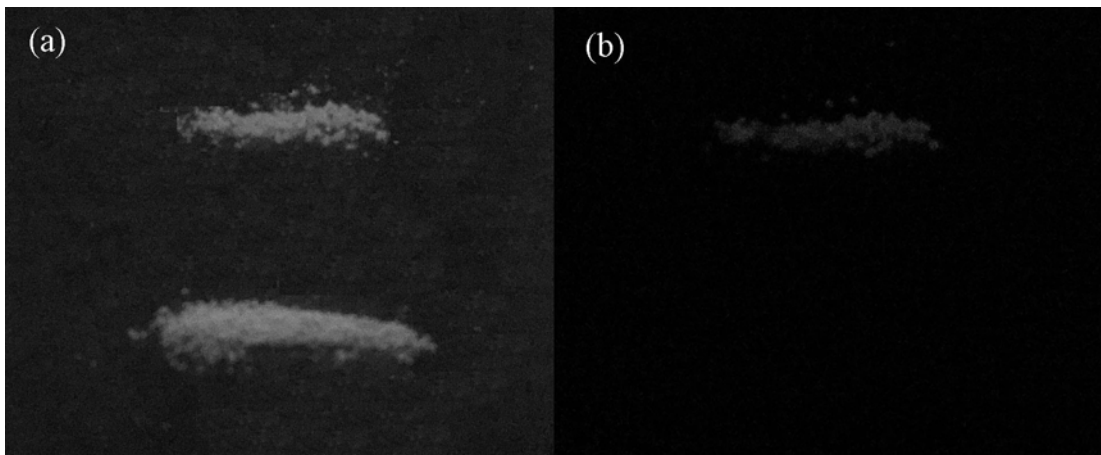


图5

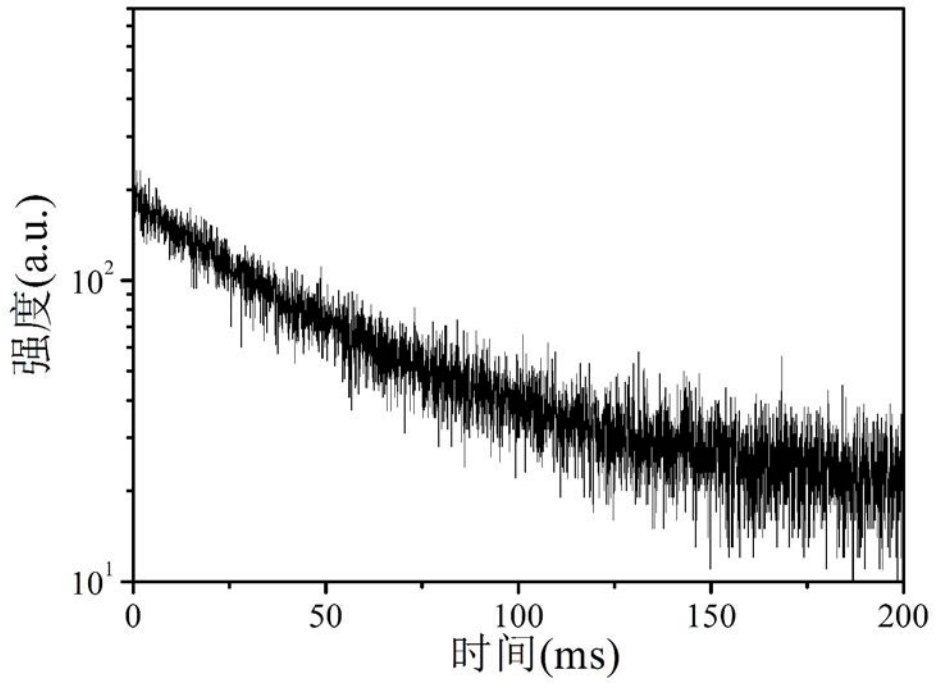


图6

专利名称(译)	一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料及其制备和应用		
公开(公告)号	CN108559484B	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201810033657.6	申请日	2018-01-15
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	孙静 贾钧森 吴董宇 牛佐吉 王华 董海亮 许并社		
发明人	孙静 贾钧森 吴董宇 牛佐吉 王华 董海亮 许并社		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/88 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	李毅		
其他公开文献	CN108559484A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种烷基溴代咪唑衍生物室温磷光材料，其通过烷基链连接两个咪唑基团，并在一个咪唑基团的3,6位连接有溴取代基，具有如下结构通式。本发明的室温磷光材料在365nm紫外光激发下可实现单分子材料的近白光发射，具有室温磷光发射特性，其晶体的磷光寿命为ms级，可用于有机电致发光领域和安全防伪领域。

