



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107739608 A

(43)申请公布日 2018.02.27

(21)申请号 201711219060.2

(22)申请日 2017.11.28

(71)申请人 王歧燕

地址 545499 广西壮族自治区柳州市融安
县长安镇广场商住小区5栋1单元401
号

(72)发明人 王歧燕

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公
司 11403

代理人 李生梅

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

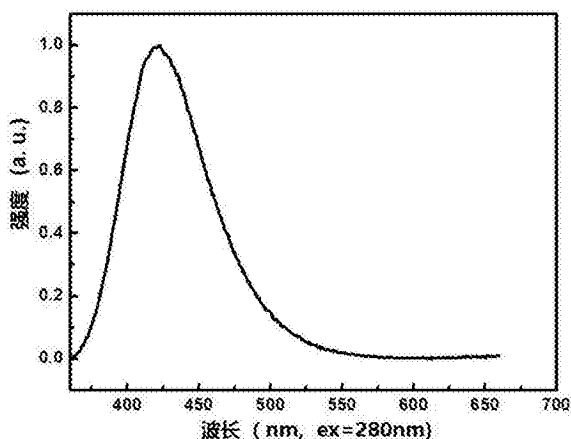
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法

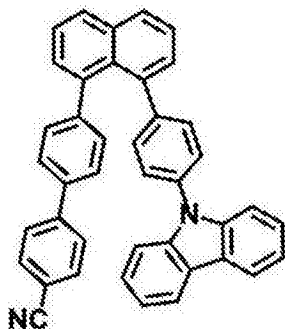
(57)摘要

本发明涉及有机发光材料技术领域,具体涉及一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法,该耐高温蓝色荧光材料为有机材料4'-(8-(4-(9H-咪唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,分子式为 $C_{41}H_{21}N_2$,以4-氰基联苯作为电子受体,4-(9H-咪唑-9-基)苯硼酸为电子给体,在四(三苯基膦)钯催化下进行化学反应制备得到。本发明制备的耐高温蓝色荧光材料中4-氰基联苯和N-苯基咪唑之间有一定的二面角,使得HOMO和LUMO能实现共轭阻断,在280nm的光激发下,其最大发射峰在440nm,为深蓝色光,同时本发明制备的荧光材料具有良好的热稳定性,其分解温度为409℃。本发明所制得的耐高温蓝色荧光材料具有良好的热稳定性以及蓝色荧光发射性能,作为荧光材料具有潜在的应用前景。



1. 一种耐高温蓝色荧光材料,其特征在于,所述耐高温蓝色荧光材料为4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,分子式为 $C_{41}H_{21}N_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种耐高温蓝色荧光材料,其特征在于,所述耐高温蓝色荧光材料的结构为:



3. 一种蓝光荧光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 前驱体I的合成:向碳酸钾和甲苯的混合溶液中,加入4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯,随后在75-85℃下加热回流反应24-30小时,经萃取提纯,收集固体4-溴-4'-氰基联苯,即得到前驱体I;

S2. 前驱体II的合成:向无水1,4-二氧六环溶液中,加入前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物,在88-95℃下加热回流反应22-28小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-硼酸酯,即得到前驱体II;

S3. 前驱体III的合成:向1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体II、1,8-二溴萘,静置5-7分钟后,加入四(三苯基膦)钯,在88-92℃下回流反应46-50小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-(8-溴萘),即得到前驱体III;

S4. 耐高温蓝色荧光材料的合成:向1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸和前驱体III,静置8-10分钟后加入四(三苯基膦)钯,在78-82℃下加热回流24-26小时,经萃取提纯,收集固体4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,得到耐高温蓝色荧光材料。

4. 根据权利要求3所述的一种耐高温蓝色荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,按摩尔比,所述4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯的摩尔比为40-42:45-47:0.2-0.3。

5. 根据权利要求3所述的一种耐高温蓝色荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤S2中,按摩尔比,所述前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物的摩尔比为11-13:13-14:160-165:0.2-0.3。

6. 根据权利要求3所述的一种耐高温蓝色荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤S3中,按摩尔比,所述前驱体II、1,8-二溴萘和四(三苯基膦)钯的摩尔比为7-9:10-12:0.4-0.5。

7. 根据权利要求3所述的一种耐高温蓝色荧光材料的制备方法,其特征在于,步骤S4中,按摩尔比,所述前驱体III、4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、四(三苯基膦)钯的摩尔比为10-12:9-10:0.5-0.6。

一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,具体涉及一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 有机发光二极管(OLED)在平板显示和一般照明中有极大的应用潜力,因此引起了极大的关注。为了实现OLED的白光显示,三原色荧光材料的发展至关重要,相比于绿光和红光材料,蓝色荧光材料的发展却进展缓慢。近年来,热致延迟荧光(TADF)材料由于其内量子效率高、稳定性好、成本低廉等优点,成为了科学家们拓展蓝色荧光材料的重要手段。

[0003] 为了设计有效的蓝色TADF材料,材料分子应该同时满足以下三个关键要求:(1)单重态和三重态之间的能级差 ΔE_{ST} 要足够小,这样可以加快从三重态到单重态的逆系间穿越过程;(2)具有高发光性S1和稳定的T1以提供纯蓝色的辐射光;(3)具有相当高的从T1到S1的逆系间穿越速率以获得一个较高的发光效率。原则上,当最低单重态和最低三重态之间的能量差较小的时候,即使在不含重金属的纯芳香族有机化合物中也可发生逆系间穿越[14]。数据表明, ΔE_{ST} 与电子交换能成正比,而电子交换能又与最高被占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)之间的重叠成正比,所以较小的HOMO与LUMO之间的重叠可以减小 ΔE_{ST} 。这三个要求限制了电子给体(D)和受体(A)的选择,使得实现一个以蓝色TADF为基础的高量子效率OLEDs成为了难题。

[0004] 因为蓝色荧光材料具有较宽的本征带隙,不平衡的载流子传输能力,而且难以与OLEDs中其它的功能层相匹配。尽管OLEDs材料的开发已经集中在高效率和长寿命的蓝色荧光材料的设计、合成和应用中,然而蓝色荧光材料的效率和热稳定性仍然低于红色和绿色材料。

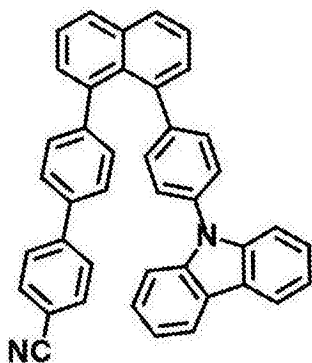
【发明内容】

[0005] 本发明的发明目的在于:针对蓝光荧光材料热稳定性较差的问题,提供一种高热稳定性的蓝色荧光材料及其制备方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种耐高温蓝色荧光材料,4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,分子式为 $C_{41}H_{21}N_2$,其结构式为:

[0008]



[0009] 该耐高温蓝色荧光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] S1.前驱体I的合成:向碳酸钾和甲苯的混合溶液中,加入4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯,随后在75-85℃下加热回流反应24-30小时,经萃取提纯,收集固体4-溴-4'-氰基联苯,即得到前驱体I;

[0011] S2.前驱体II的合成:向无水1,4-二氧六环溶液中,加入前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物,在88-95℃下加热回流反应22-28小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-硼酸酯,即得到前驱体II;

[0012] S3.前驱体III的合成:向1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体II、1,8-二溴萘,静置5-7分钟后,加入四(三苯基膦)钯,在88-92℃下回流反应46-50小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-(8-溴萘),即得到前驱体III;

[0013] S4.耐高温蓝色荧光材料的合成:向1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸和前驱体III,静置8-10分钟后加入四(三苯基膦)钯,在78-82℃下加热回流24-26小时,经萃取提纯,收集固体4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,得到耐高温蓝色荧光材料。

[0014] 进一步的,步骤S1中,按摩尔比,所述4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯的摩尔比为40-42:45-47:0.2-0.3。

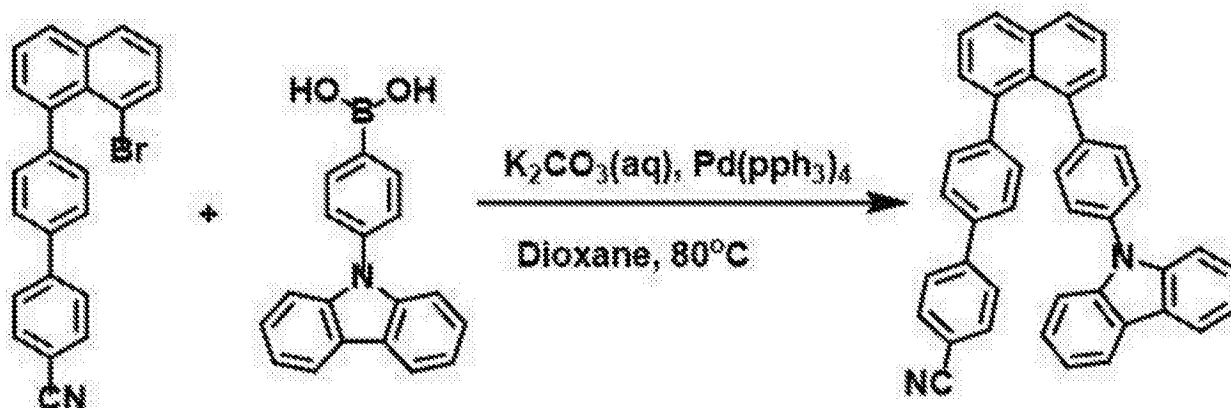
[0015] 进一步的,步骤S2中,按摩尔比,所述前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物的摩尔比为11-13:13-14:160-165:0.2-0.3。

[0016] 进一步的,步骤S3中,按摩尔比,所述前驱体II、1,8-二溴萘和四(三苯基膦)钯的摩尔比为7-9:10-12:0.4-0.5。

[0017] 进一步的,步骤S4中,按摩尔比,所述前驱体III、4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、四(三苯基膦)钯的摩尔比为10-12:9-10:0.5-0.6。

[0018] 其中步骤S4的反应式如下:

[0019]



[0020] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0021] 本发明利用1,8-二溴萘为核,设计合成了一个分子,这个分子的两个溴分别被4-氰基联苯、N-苯基咔唑取代,从而得到4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,其中4-氰基联苯作为电子受体,由于萘核的存在,使得电子给体和受体被一个大的二面角分开,从而实现HOMO和LUMO能级的共轭阻断,构建出来的分子一般具有一定的刚性结构,即分子被激发后,分子构型基本保持不变,从而可以有效的减少由分子振动引起的非辐射失活。此外,本发明制备的耐高温蓝色荧光材料,其分解温度(材料失重5%时对应的温度)为 $409^\circ C$,具有很好的热稳定性,可以采用升华提纯以及真空蒸镀的方式规模化制备器件。经荧光光谱测定,本发明制备的耐高温蓝色荧光材料在二氯甲烷中最大发射波长为440nm,为深蓝色光。

【附图说明】

[0022] 图1是该耐高温蓝色荧光材料的核磁共振氢谱。

[0023] 图2是该耐高温蓝色荧光材料的热失重分析曲线。

[0024] 图3是该耐高温蓝色荧光材料在二氯甲烷中的荧光光谱。

【具体实施方式】

[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0026] 实施例1

[0027] 一种蓝光荧光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] S1.前驱体I的合成:在含有碳酸钾和甲苯的混合溶液中,加入4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯,随后在 $80^\circ C$ 下加热回流反应27小时,经萃取提纯,收集固体4-溴-4'-氰基联苯,即得到前驱体I;其中按摩尔比,所述4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯的摩尔比为41:46:0.2。

[0029] S2.前驱体II的合成:向无水1,4-二氧六环溶液中,加入前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物,在 $80^\circ C$ 下加热回流反应25小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-硼酸酯,即得到前驱体II;其中按摩尔比,所述前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物的摩尔比为12:163:13-14:0.2。

[0030] S3.前驱体III的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体II、1,8-二溴萘,静置6分钟后,加入四(三苯基膦)钯,在80℃下回流反应48小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-(8-溴萘),即得到前驱体III;其中,按摩尔比,所述前驱体II、1,8-二溴萘和四(三苯基膦)钯的摩尔比为8:11:0.4。

[0031] S4.耐高温蓝色荧光材料的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体III和4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸,静置9分钟后加入四(三苯基膦)钯,在80℃下加热回流25小时,经萃取提纯,收集固体4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,得到耐高温蓝色荧光材料;其中,按摩尔比,所述前驱体III、4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、四(三苯基膦)钯的摩尔比为11:9:0.5。

[0032] 实施例2

[0033] 一种蓝光荧光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0034] S1.前驱体I的合成:在含有碳酸钾和甲苯的混合溶液中,加入4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯,随后在75℃下加热回流反应24小时,经萃取提纯,收集固体4-溴-4'-氰基联苯,即得到前驱体I;其中按摩尔比,所述4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯的摩尔比为40:45:0.2。

[0035] S2.前驱体II的合成:向无水1,4-二氧六环溶液中,加入前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物,在88℃下加热回流反应22小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-硼酸酯,即得到前驱体II;其中按摩尔比,所述前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物的摩尔比为11:160:13:0.2。

[0036] S3.前驱体III的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体II、1,8-二溴萘,静置5分钟后,加入四(三苯基膦)钯,在88℃下回流反应46小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-(8-溴萘),即得到前驱体III;其中,按摩尔比,所述前驱体II、1,8-二溴萘和四(三苯基膦)钯的摩尔比为7:10:0.4。

[0037] S4.耐高温蓝色荧光材料的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体III和4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸,静置8分钟后加入四(三苯基膦)钯,在78℃下加热回流24小时,经萃取提纯,收集固体4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,得到耐高温蓝色荧光材料;其中,按摩尔比,所述前驱体III、4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、四(三苯基膦)钯的摩尔比为10:9:0.5。

[0038] 实施例3

[0039] 一种蓝光荧光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0040] S1.前驱体I的合成:在含有碳酸钾和甲苯的混合溶液中,加入4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯,随后在85℃下加热回流反应30小时,经萃取提纯,收集固体4-溴-4'-氰基联苯,即得到前驱体I;其中按摩尔比,所述4-氰基苯硼酸、1,4-二溴苯、四(三苯基膦)钯的摩尔比为42:47:0.3。

[0041] S2.前驱体II的合成:向无水1,4-二氧六环溶液中,加入前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二氯甲烷络合物,在95℃下加热回流反应28小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-硼酸酯,即得到前驱体II;其中按摩尔比,所述前驱体I、双(频哪醇合)二硼、醋酸钾和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯二

氯甲烷络合物的摩尔比为13:165:13-14:0.3。

[0042] S3.前驱体III的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体II、1,8-二溴萘,静置7分钟后,加入四(三苯基膦)钯,在92℃下回流反应50小时,经萃取提纯,收集固体4'-氰基-[1,1'-联苯]-4-(8-溴萘),即得到前驱体III;其中,按摩尔比,所述前驱体II、1,8-二溴萘和四(三苯基膦)钯的摩尔比为9:12:0.5。

[0043] S4.耐高温蓝色荧光材料的合成:向含有1,4-二氧六环和碳酸钾的混合溶液中,加入前驱体III和4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸,静置10分钟后加入四(三苯基膦)钯,在82℃下加热回流26小时,经萃取提纯,收集固体4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈,得到耐高温蓝色荧光材料;其中,按摩尔比,所述前驱体III、4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、四(三苯基膦)钯的摩尔比为12:10:0.6。

[0044] 实施例4

[0045] 测定耐高温蓝色荧光材料的核磁共振氢谱,核磁共振氢谱图如图1,结果为 ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) δ 8.14 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 7.70 (q, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.61 (d, $J=11.3\text{Hz}$, 5H), 7.52 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 7.28 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.22 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 7.17 (dd, $J=10.2, 4.9\text{Hz}$, 4H), 7.05 (s, 4H)。

[0046] 在氮气范围下,以10℃/min的升温速率,在25-500℃范围内对耐高温蓝色荧光材料进行热失重分析,热失重曲线图如图2,从图2中可以看出,本发明制备的耐高温蓝色荧光材料具有良好的热稳定性,其分解温度(材料失重5%时对应的温度)为409℃。

[0047] 将耐高温蓝色荧光材料以 10^{-5}mol/L 溶解于二氯甲烷溶液中,进行荧光光谱测定,激发光波长为280nm,荧光光谱图如图3,可以看出本发明制备的耐高温蓝色荧光材料在440nm有最大发射峰,显示了良好的深蓝光荧光发射性能。

[0048] 上述说明是针对本发明较佳可行实施例的详细说明,但实施例并非用以限定本发明的专利申请范围,凡本发明所提示的技术精神下所完成的同等变化或修饰变更,均应属于本发明所涵盖专利范围。

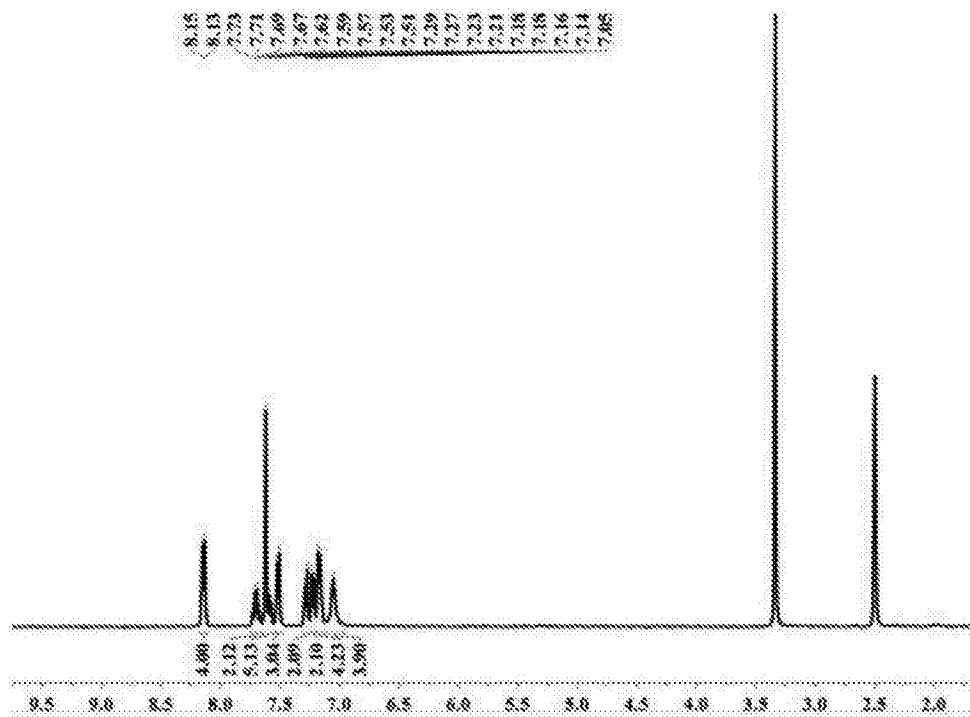


图1

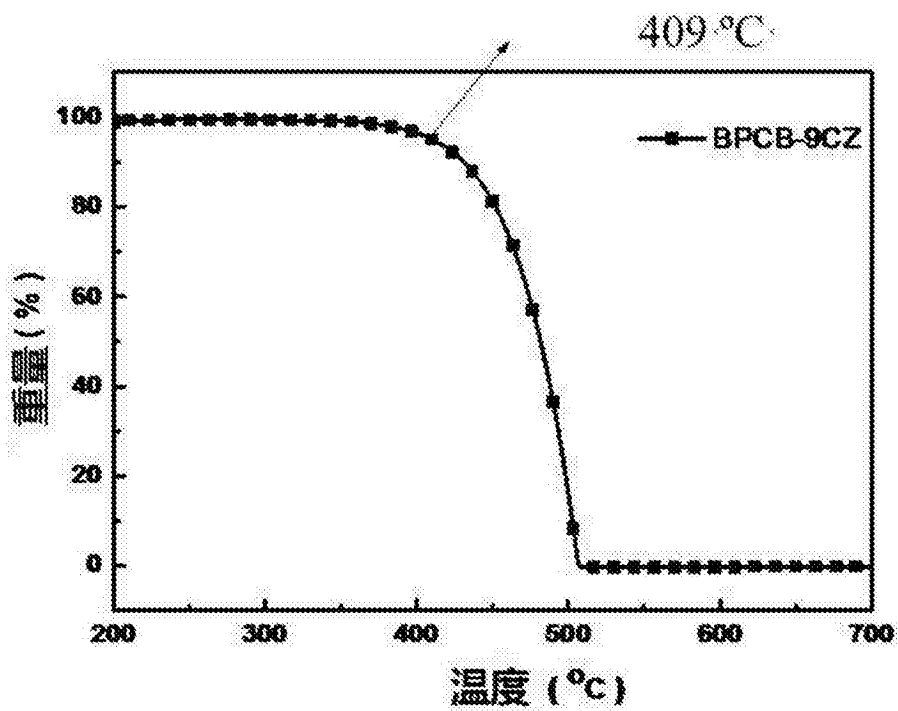


图2

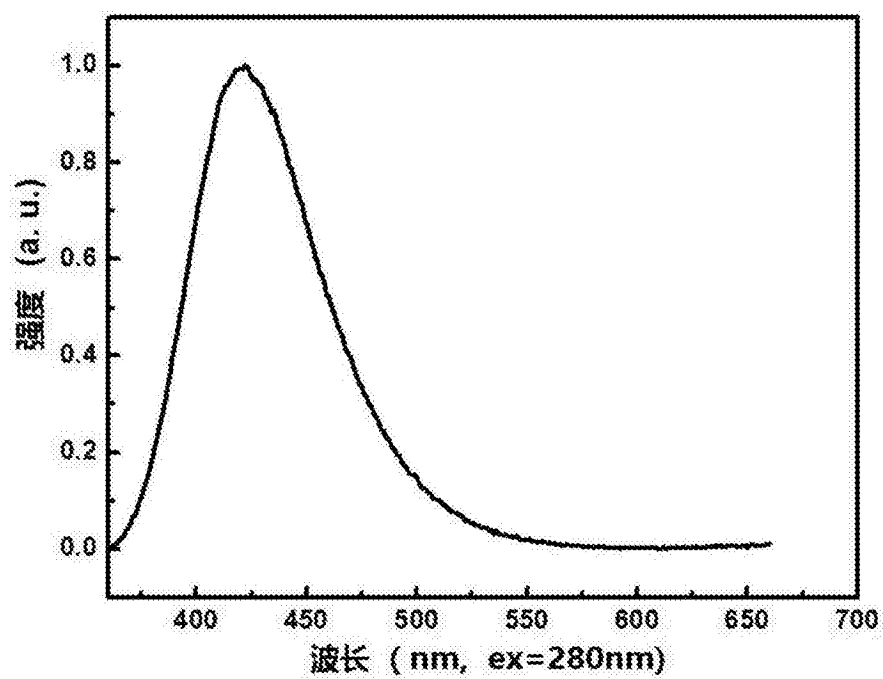


图3

专利名称(译)	一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN107739608A	公开(公告)日	2018-02-27
申请号	CN201711219060.2	申请日	2017-11-28
[标]发明人	王歧燕		
发明人	王歧燕		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机发光材料技术领域，具体涉及一种耐高温蓝色荧光材料及其制备方法，该耐高温蓝色荧光材料为有机材料4'-(8-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈，分子式为C₄₁H₂₁N₂，以4-氰基联苯作为电子受体，4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸为电子给体，在四(三苯基磷)钯催化下进行化学反应制备得到。本发明制备的耐高温蓝色荧光材料中4-氰基联苯和N-苯基咔唑之间有一定的二面角，使得HOMO和LUMO能实现共轭阻断，在280nm的光激发下，其最大发射峰在440nm，为深蓝色光，同时本发明制备的荧光材料具有良好的热稳定性，其分解温度为409℃。本发明所制得的耐高温蓝色荧光材料具有良好的热稳定性以及蓝色荧光发射性能，作为荧光材料具有潜在的应用前景。

