



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108997299 B

(45)授权公告日 2020.04.03

(21)申请号 201810747421.9

审查员 安玲玲

(22)申请日 2018.07.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108997299 A

(43)申请公布日 2018.12.14

(73)专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街19号

(72)发明人 董永强 向雪琴

(74)专利代理机构 北京领科知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11690

代理人 张丹

(51)Int.Cl.

C07D 311/86(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

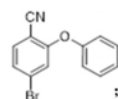
(54)发明名称

一种高效长寿命的有机室温磷光材料及其制备方法

(57)摘要

本申请提供一种烷氧基、苄氧基或溴取代的占吨酮衍生物及其制备方法,该占吨酮衍生物制备方法简单,磷光峰位位于长波长峰位,其磷光寿命长,且发光效率高。该占吨酮衍生物的制备步骤包括:步骤1:向反应容器中加入苯酚,碳酸钾,DMF及甲苯,于氮气环境下回流3-5小时,进行脱水处理直至确认体系中无水产生为止;之后,去除甲苯,恢复至室温,加入4-溴-2-氟苯腈,于氮气环境下回流3-5小时;反应结束后,向溶液中加入甲苯100mL加以稀释,然后过滤、水洗、干燥,得到晶体粗产物,经色谱柱纯化得到中间体

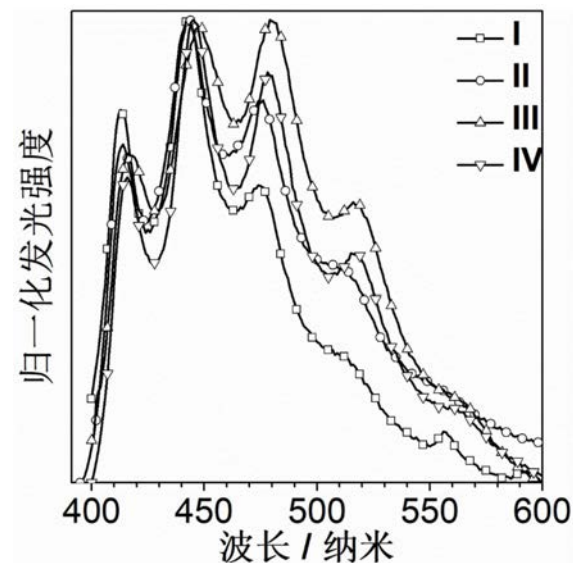
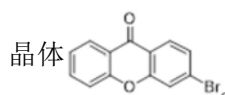
CN 108997299 B



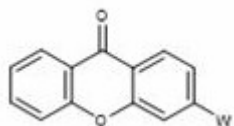
步骤2:加入步骤1所得到的中间体,水,

硫酸,在氮气环境下加热至150℃-200℃温度搅拌回流10-15小时;反应结束后,冷却至室温,加入到水中稀释,然后用三氯甲烷和饱和氯化钠溶

液萃取,将有机相合并,干燥过滤,减压蒸馏除去溶剂,得到晶体粗产物,经色谱柱纯化得到白色

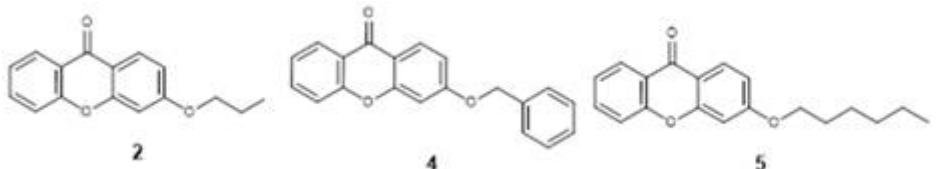


1. 一种磷光化合物,其特征在于,其结构式通式(I)所示:

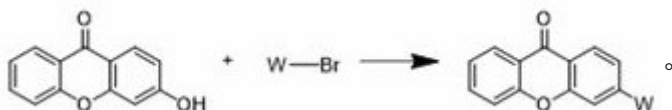


[式I]

W-选自烷氧基、苄氧基,其中所述烷氧基为碳原子为1-6的直链烷氧基;
所述磷光化合物如下所示:



2. 权利要求1所述的磷光化合物的制备方法,包括使羟基占吨酮与烷基溴反应,制备所述化合物,其合成过程如下所示:



3. 权利要求1所述磷光化合物在电致发光显示或传感器应用。

一种高效长寿命的有机室温磷光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能有机光电材料领域,涉及高效长寿命有机室温磷光材料及其制备方法,为室温磷光材料的设计合成提供了新的思路和方案。

背景技术

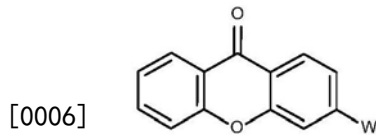
[0002] 室温磷光(room temperature phosphorescence, RTP)材料因其在电致发光显示、传感器、生物成像等领域的潜在应用而成为研究热点。如以磷光材料做生物成像时,由于磷光材料有较长的发光寿命,可消除生物体较短寿命的自发光干扰。与传统的无机及金属配合物RTP材料相比,纯有机RTP材料具有良好的加工性、成本低、毒性低、生物相容性好及分子结构易于调控等优点,因而更利于其应用于柔性电子器件,生物工程和医药技术领域,也更容易通过分子设计满足特定传感器使用要求。一般的有机RTP材料,其磷光寿命在10ms以下,而具有长寿命($\tau > 100\text{ms}$)有机RTP材料其磷光衰减过程肉眼可见,因而具有更广更高的应用前景。因此研发长寿命且高效率的有机RTP材料有重要的理论和实际意义。截至目前为止,研究者对不同的分子设计思路及长寿命RTP机理进行了解释和研究,但在高效长寿命RTP发生的必要条件方面,具有一致的观点。如图1(a)所示的Jablonski能级图,图1(b)显示的计算公式:(1)根据公式1,要获得长磷光寿命,就要降低 k_P 、 k_{nr} 及 k_q ,其中, τ_P :磷光寿命, Φ_{ISC} :系间窜越效率, Φ_P :磷光效率; k_F :荧光发射速率常数, k_{IC} :内转换速率常数, k_{ISC} :系间窜越速率常数, k_P :磷光发射速率常数, k_{nr} :无辐射跃迁速率常数, k_q :磷光淬灭速率常数;(2)根据公式3要获得高效率的磷光,需要分子有高的系间窜越效率(Φ_{ISC})及低的 k_{nr} 和 k_q 。从公式3中可以看出,提高磷光寿命(τ_P),会导致磷光效率(Φ_P)的下降,这使有机长寿命RTP材料研究者们面临一个“两难”的困境:具有高发光效率的RTP材料通常具有较短的寿命,而具有较长寿命的RTP材料通常发光效率较低。

[0003] 因研究者们已有比较有效的手段调控ISC、 k_P 及 k_q ,因此,目前实现高效长寿命RTP的关键点在于对无辐射跃迁的极大抑制而实现极小 k_{nr} 值。研究者们利用晶体中磷光分子间或介质中磷光分子与介质间的弱相互作用,限制分子或分子内基团的运动,抑制其无辐射跃迁,降低 k_{nr} 。分子有一些可转动的基团,在晶体中,分子间的弱相互作用(如C-H \cdots π , C-H \cdots O, C-H \cdots N等)可限制分子内基团的运动。利用分子间弱相互作用抑制 k_{nr} 受分子堆积形式的限制,且分子间相互作用强度较弱。本专利中我们提出,以化学键锁住分子构象来极大地降低 k_{nr} ,以实现兼具高发光效率和长寿命的RTP材料。

发明内容

[0004] 本发明提出一种高效长寿命的有机室温磷光材料及其制备方法。

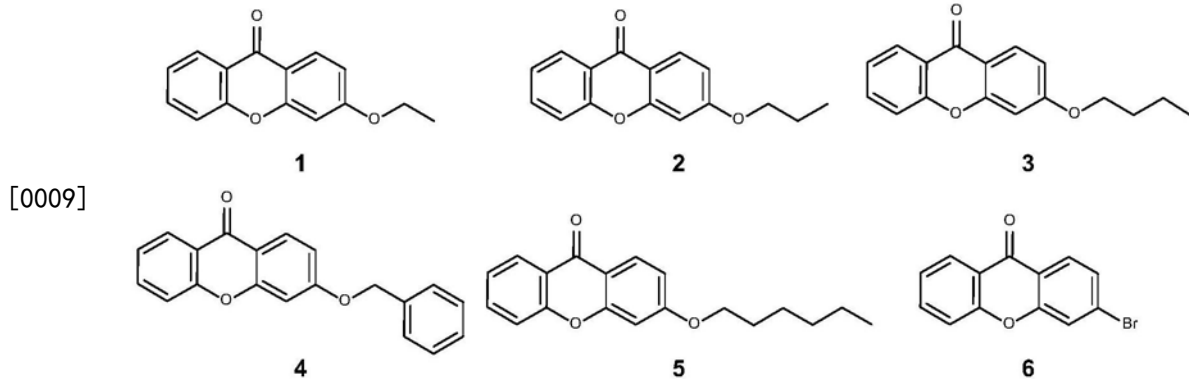
[0005] 首先提供一种磷光化合物,其特征在于,其结构式通式(I)所示:



[式 I]

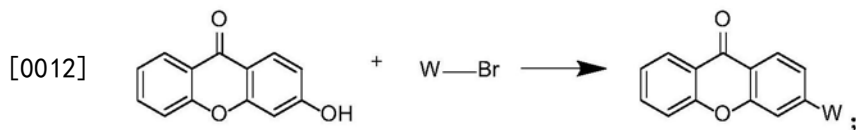
[0007] W-选自烷氧基、溴原子和苄氧基,其中所述烷氧基为具有1-20个碳原子的取代或未取代的,直链或支链的烷氧基,优选碳原子为1-6的直链烷氧基。

[0008] 优选地,所述式I的化合物选自如下1-6所示的化合物:



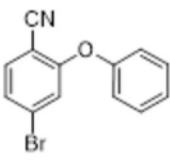
[0010] 本发明还提供所述磷光化合物的制备方法,

[0011] 当W为烷氧基时,其制备步骤包括使得羟基占吨酮与烷基溴反应,制备所述化合物,其合成过程如路线(1)所示:

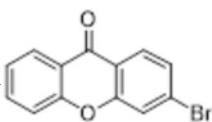


[0013] 当W为溴原子时,其制备步骤包括:

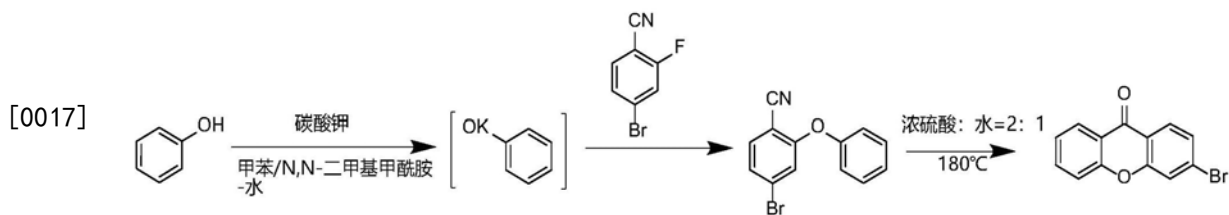
[0014] 步骤1:向反应容器中加入苯酚,碳酸钾,DMF及甲苯,于氮气环境下回流3-5小时,进行脱水处理直至确认体系中无水产生为止;之后,去除甲苯,恢复至室温,加入4-溴-2-氟苯腈,于氮气环境下回流3-5小时;反应结束后,向溶液中加入甲苯100mL加以稀释,然后过

滤、水洗、干燥,得到晶体粗产物,经色谱柱纯化得到中间体  ;

[0015] 步骤2:加入步骤1所得到的中间体,水,硫酸,在氮气环境下加热至150°C-200°C温度搅拌回流10-15小时;反应结束后,冷却至室温,加入到水中稀释,然后用三氯甲烷和饱和氯化钠溶液萃取,将有机相合并,干燥过滤,减压蒸馏除去溶剂,得到晶体粗产物,经色谱柱

纯化得到白色晶体  .

[0016] 其合成路线如下:



[0018] 此外,本发明还提供所述磷光材料在电致发光显示、传感器和生物成像领域的应用。

[0019] 本发明效果

[0020] 本发明的化合物是具有长的磷光寿命和高的磷光量子产率的磷光材料,具有合成简单、产率高且成本低,可进行大批量生产等优点。本发明与国内外制备的磷光材料相比,提出了一个新的高效长寿命磷光材料的设计思路,具有更大的应用前景,为后期磷光材料的构建提供了新的设计路线。

附图说明

[0021] 图1. (a) 有机发光分子的Jablonski能级图; (b) 磷光寿命 (τ_P), 系间窜越效率 (Φ_{ISC}) 及磷光效率 (Φ_P) 的计算公式。

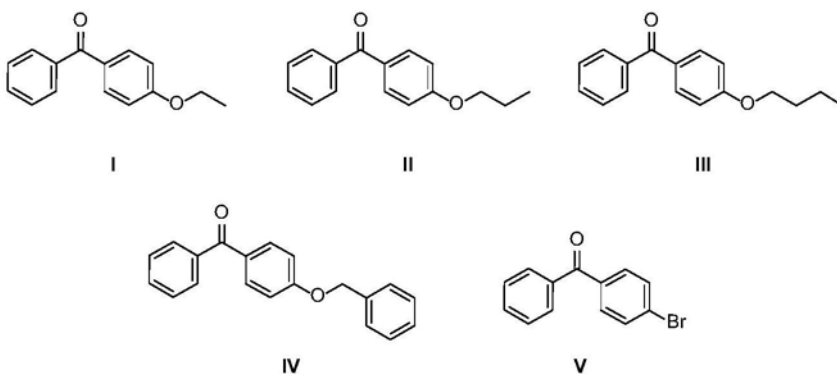
[0022] 图2. 对比例I-IV的室温磷光曲线。

[0023] 图3. 实施例1-6的室温磷光曲线。

[0024] 图4. 实施例1-4嵌入到PMMA中室温磷光曲线 (3A) 和实施例1-6的环己烷溶液 ($c = 10^{-4} \text{ mol/L}$) 在77K下的磷光曲线 (3B)。

具体实施方式

[0025] 对比例



[0026]

[0027] 上述化合物I-V分别对应以下对比例I-V中合成的化合物。

[0028] 对比例I

[0029] 将4-羟基二苯甲酮 (4.9g, 25mmol), 无水碳酸钾 (6.9g, 50mmol), 溴乙烷 (2.23mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中, 加入适量的丙酮溶剂, 在氮气环境下回流12个小时。反应完全冷却至室温, 加入适量的稀盐酸溶液 (2mol/L), 直至没有气泡产生, 用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相, 得到粗产物, 经色谱柱纯化得到纯品, 产率70%, 并用 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 对结构进行表征, 证实该产物为对比例I化合物。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 1H), 7.76-7.70 (m, 1H), 7.53 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H), 7.44 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H), 6.92 (d, $J = 8.7\text{Hz}$,

1H), 4.08 (d, J=7.0Hz, 1H), 1.42 (dd, J=8.7, 5.3Hz, 2H). ¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ195.61 (s), 162.68 (s), 138.36 (s), 132.61 (s), 131.86 (s), 129.96 (s), 129.74 (s), 128.19 (s), 114.00 (s), 63.79 (s), 14.72 (s)。

[0030] 对比例 II

[0031] 将4-羟基二苯甲酮 (4.9g, 25mmol), 无水碳酸钾 (6.9g, 50mmol), 溴丙烷 (2.72mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中, 加入适量的DMF溶剂, 在氮气下回流5个小时。反应完全冷却至室温, 加入适量的稀盐酸溶液 (2mol/L), 直至没有气泡产生, 用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相, 得到粗产物, 经色谱柱纯化得到纯品, 产率79%, 并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征, 证实该产物为对比例 II 化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.78 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.75-7.69 (m, 1H), 7.53-7.47 (m, 1H), 7.41 (t, J=7.4Hz, 1H), 6.95-6.84 (m, 1H), 3.93 (t, J=6.5Hz, 1H), 1.79 (dd, J=14.1, 6.8Hz, 1H), 1.02 (t, J=7.4Hz, 2H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ195.60 (s), 162.89 (s), 138.38 (s), 132.59 (s), 131.85 (s), 129.91 (s), 129.74 (s), 128.19 (s), 114.03 (s), 69.76 (s), 22.49 (s), 10.51 (s)。

[0032] 对比例 III

[0033] 将4-羟基二苯甲酮 (4.9g, 25mmol), 无水碳酸钾 (6.9g, 50mmol), 正代溴丁烷 (3.23mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中, 加入适量的丙酮溶剂, 在氮气环境下回流12个小时。反应完全冷却至室温, 加入适量的稀盐酸溶液 (2mol/L), 直至没有气泡产生, 用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相, 得到粗产物, 经色谱柱纯化得到纯品, 产率70%, 并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征, 证实该产物为对比例 III 化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.82 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.79-7.71 (m, 1H), 7.56 (t, J=7.4Hz, 1H), 7.47 (t, J=7.5Hz, 1H), 6.95 (d, J=8.9Hz, 1H), 4.05 (t, J=6.5Hz, 1H), 1.95-1.70 (m, 1H), 1.65-1.38 (m, 1H), 1.00 (t, J=7.4Hz, 2H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ195.59 (s), 162.90 (s), 138.38 (s), 132.59 (s), 131.85 (s), 129.82 (d, J=19.4Hz), 128.37 (s), 128.19 (s), 114.02 (s), 67.98 (s), 31.17 (s), 19.23 (s), 13.85 (s)。

[0034] 对比例 IV

[0035] 在氮气环境下将4-羟基二苯甲酮 (5.9g, 30mmol), 氢氧化钾 (2.49g, 44mmol), TBAB (1.482g, 4.6mmol), 溴化苄 (2.4mL, 37.2mmol) 加入到250mL的圆底烧瓶内, 在50℃下反应40分钟。反应完全冷却至室温, 加入适量的稀盐酸溶液 (2mol/L), 直至没有气泡产生, 用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相, 得到粗产物, 经色谱柱纯化得到纯品, 产率为80%, 并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征, 证实该产物为对比例 IV 化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.86-7.79 (m, 1H), 7.76 (dt, J=8.4, 1.7Hz, 1H), 7.60-7.53 (m, 1H), 7.50-7.32 (m, 3H), 7.04 (d, J=8.9Hz, 1H), 5.16 (s, 1H), 1.56 (s, 1H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ195.57 (s), 162.38 (s), 138.26 (s), 136.23 (s), 132.60 (s), 131.94 (s), 130.39 (s), 129.77 (s), 128.74 (s), 128.25 (d, J=8.0Hz), 127.52 (s), 114.43 (s), 70.19 (s)。

[0036] 对比例 V

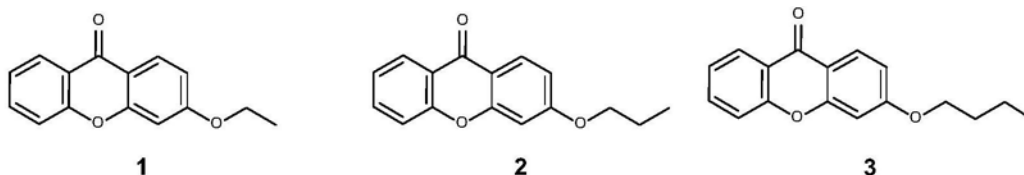
[0037] 4-溴二苯甲酮制备方法为参考文献“Yuan, W.Z.; Shen, X.Y.; Zhao, H.; Lam, J.W.Y.; Tang, L.; Lu, P.; Wang, C.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zheng, Q.; Sun, J.Z.; Ma, Y.; Tang, B.Z., 纯有机化合物的室温结晶诱导磷光性质 (Crystallization-Induced Phosphorescence of Pure Organic Luminogens at Room Temperature). 物理化学杂志

(The Journal of Physical Chemistry) C 2010, 114, (13), 6090–6099”中所用的制备方法。

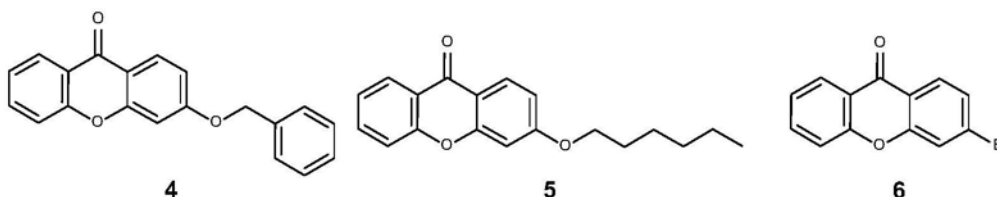
[0038] 表1. 对比例I-V化合物晶体的室温磷光性质汇总表

Compd.	λ_{em}/nm	Phosphorescence decay				$\Phi/\%$
		$A_1/\tau_1/ms$	$A_2/\tau_2/ms$	$A_3/\tau_3/ms$	$\langle\tau\rangle/ms$	
I	414/443/473	4.90/0.004	20.27/0.043	74.83/0.23	0.18	2.1
[0039] II	414/443/474/515	1.38/0.075	77.21/0.88	21.41/2.94	1.31	13.8
III	418/448/480/515	100/0.32			0.32	2.3
IV	417/446/479/516	85.15/0.19	14.85/0.84		0.29	3.3
V	421/450/482	18/0.025	44/0.066	38/0.156	0.093	6.7

[0040] 实施例



[0041]



[0042] 上述化合物1-6分别对应以下实施例1-6中合成的化合物。

[0043] 实施例1

[0044] 当W为乙氧基时,将4-羟基占吨酮(5.3g, 25mmol), K_2CO_3 (6.9g, 50mmol), 溴乙烷(2.23mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中,加入适量的丙酮溶剂,在氮气环境下回流12个小时。反应完全冷却至室温,加入适量的稀盐酸溶液(2mol/L),直至没有气泡产生,用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相,得到粗产物,经色谱柱纯化得到纯品。并用 1H -NMR和 ^{13}C -NMR对结构进行表征,证实该产物为实施例1化合物。 1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.33 (dd, $J=7.9, 1.6$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.73–7.63 (m, 1H), 7.45 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J=8.9, 2.3$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.16 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.49 (t, $J=7.0$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (126MHz, $CDCl_3$) δ 176.31, 164.49 (s), 158.07 (s), 156.21 (s), 134.25 (s), 128.23 (s), 126.65 (s), 123.83 (s), 121.99 (s), 117.69 (s), 115.67 (s), 113.61 (s), 100.60 (s), 64.25 (s), 14.61 (s)。

[0045] 实施例2

[0046] 当W为丙氧基时,将4-羟基占吨酮(5.3g, 25mmol), K_2CO_3 (6.9g, 50mmol), 溴丙烷(2.72mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中,加入适量的DMF溶剂,在氮气下回流5个小时。反应完全冷却至室温,加入适量的稀盐酸溶液(2mol/L),直至没有气泡产生,用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相,得到粗产物,经色谱柱纯化得到纯品。并用 1H -NMR和 ^{13}C -NMR对结构进

行表征,证实该产物为实施例2化合物。¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.22 (dd, J=7.9, 1.5Hz, 2H), 8.12 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.61-7.49 (m, 1H), 7.60-7.50 (m, 1H), 7.33-7.19 (m, 2H), 7.37-7.15 (m, 2H), 6.80 (dd, J=8.9, 2.3Hz, 1H), 6.80 (dd, J=8.9, 2.3Hz, 1H), 6.68 (d, J=2.3Hz, 1H), 6.68 (d, J=2.3Hz, 1H), 3.90 (t, J=6.6Hz, 2H), 1.87-1.64 (m, 2H), 1.01 (t, J=7.4Hz, 3H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ176.34 (s), 164.71 (s), 158.10 (s), 156.23 (s), 134.25 (s), 128.23 (s), 126.68 (s), 123.84 (s), 122.01 (s), 117.69 (s), 115.66 (s), 113.66 (s), 100.63 (s), 70.19 (s), 22.38 (s), 10.49 (s)。

[0047] 实施例3

[0048] 当W为正丁氧基时,将4-羟基占吨酮(5.3g, 25mmol), K₂CO₃ (6.9g, 50mmol), 溴代正丁烷(3.23mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中,加入适量的丙酮溶剂,在氮气环境下回流12个小时。反应完全冷却至室温,加入适量的稀盐酸溶液(2mol/L),直至没有气泡产生,用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相,得到粗产物,经色谱柱纯化得到纯品。并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征,证实该产物为实施例3化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.32 (dd, J=7.9, 1.6Hz, 1H), 8.24 (d, J=8.9Hz, 1H), 7.68 (ddd, J=8.6, 7.1, 1.7Hz, 1H), 7.45 (dd, J=8.4, 0.6Hz, 1H), 7.36 (ddd, J=8.0, 7.2, 1.0Hz, 1H), 6.93 (dd, J=8.9, 2.4Hz, 1H), 6.87 (d, J=2.3Hz, 1H), 1.88-1.77 (m, 2H), 1.58-1.47 (m, 2H), 1.01 (t, J=7.4Hz, 3H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ176.32 (s), 164.71 (s), 158.09 (s), 156.22 (s), 134.24 (s), 128.21 (s), 126.67 (s), 123.83 (s), 122.00 (s), 117.69 (s), 115.62 (s), 113.67 (s), 100.60 (s), 68.75 (s), 31.54 (s), 22.61 (s), 14.06 (s)。

[0049] 实施例4

[0050] 当W为苄氧基时,在氮气环境下将4-羟基占吨酮(5.3g, 25mmol), 氢氧化钾(2.49g, 44mmol), TBAB(1.482g, 4.6mmol), 溴化苄(2.4mL, 37.2mmol) 加入到250mL的圆底烧瓶内,在50℃下反应40分钟。反应完全冷却至室温,加入适量的稀盐酸溶液(2mol/L),直至没有气泡产生,用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相,得到粗产物,经色谱柱纯化得到纯品。并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征,证实该产物为实施例4化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.86-7.79 (m, 1H), 7.76 (dt, J=8.4, 1.7Hz, 1H), 7.60-7.53 (m, 1H), 7.50-7.32 (m, 3H), 7.04 (d, J=8.9Hz, 1H), 5.16 (s, 1H), 1.56 (s, 1H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ195.57 (s), 162.38 (s), 138.26 (s), 136.23 (s), 132.60 (s), 131.94 (s), 130.39 (s), 129.77 (s), 128.74 (s), 128.25 (d, J=8.0Hz), 127.52 (s), 114.43 (s), 70.19 (s)。

[0051] 实施例5

[0052] 当W为正己氧基时,将4-羟基占吨酮(5.3g, 25mmol), K₂CO₃ (6.9g, 50mmol), 溴代正己烷(4.24mL, 30mmol) 加入到250mL的两口烧瓶中,加入适量的丙酮溶剂,在氮气环境下回流12个小时。反应完全冷却至室温,加入适量的稀盐酸溶液(2mol/L),直至没有气泡产生,用三氯甲烷萃取并合并浓缩有机相,得到粗产物,经色谱柱纯化得到纯品。并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征,证实该产物为实施例5化合物。¹H NMR (400MHz,) δ8.33-8.24 (m, 1H), 8.19 (dd, J=8.9, 5.4Hz, 1H), 7.63 (dd, J=8.6, 5.5, 1.6Hz, 1H), 7.39 (dd, J=8.4, 4.4Hz, 1H), 7.36-7.27 (m, 1H), 6.94-6.84 (m, 1H), 6.80 (d, J=2.9Hz, 1H), 4.02 (d, J=5.5Hz, 2H), 1.93-1.61 (m, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.33 (s, 4H), 0.92-0.86 (m, 3H)。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ176.32 (s), 164.71 (s), 158.09 (s), 156.22 (s), 134.24 (s), 128.21 (s),

126.67 (s) , 123.83 (s) , 122.00 (s) , 117.69 (s) , 115.62 (s) , 113.67 (s) , 100.60 (s) , 68.75 (s) , 31.54 (s) , 28.97 (s) , 25.67 (s) , 22.61 (s) , 14.06 (s) 。

[0053] 实施例6

[0054] 步骤1:向安装有Dean-Stark分离器的三口烧瓶内加入苯酚 (6.17g, 65.63mmol) , 碳酸钾 (17.28g, 125mmol) , DMF (62.5mL) 及甲苯 (62.5mL) , 于氮气环境下回流4小时, 进行脱水处理直至确认体系中无水产生为止。之后, 利用Dean-Stark分离器去除甲苯 (50mL) 。恢复至室温, 加入4-溴-2-氟苯腈 (12.5g, 62.6mmol) , 于氮气环境下回流4小时。反应结束后, 向溶液中加入甲苯100mL加以稀释, 使溶液通过硅藻土而进行过滤, 将所得的过滤物用分液漏斗水洗2次, 用无水硫酸镁加以干燥, 过滤, 减压蒸馏除去溶剂, 得到晶体粗产物, 经色谱柱纯化得到中间体。

[0055] 步骤2:加入步骤1所得到的中间体, 水, 硫酸, 在氮气环境下加热至180℃温度搅拌回流12小时。反应结束后, 冷却至室温。反应结束后, 加入到500mL水中。用三氯甲烷和饱和氯化钠溶液萃取2-3次, 将有机相合并, 无水硫酸镁干燥2小时, 过滤, 减压蒸馏除去溶剂, 得到晶体粗产物, 经色谱柱纯化得到白色晶体, 产率30%。并用¹H-NMR和¹³C-NMR对结构进行表征, 证实该产物为实施例6化合物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.36-8.29 (m, 1H) , 8.20 (d, J=8.5Hz, 1H) , 7.79-7.68 (m, 2H) , 7.51 (dd, J=11.1, 4.5Hz, 2H) , 7.41 (t, J=7.5Hz, 1H) 。¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ176.55 (s) , 156.23 (s) , 156.02 (s) , 135.17 (s) , 129.22 (s) , 128.16 (s) , 127.63 (s) , 126.79 (s) , 124.39 (s) , 121.81 (s) , 121.13 (s) , 120.77 (s) , 118.03 (s) 。

[0056] 表2. 实施例1-6结晶固体室温磷光性质汇总表

Compd.	λ_{em}/nm	Phosphorescence decay				$\Phi/\%$
		$A_1/\tau_1/ms$	$A_2/\tau_2/ms$	$A_3/\tau_3/ms$	$\langle\tau\rangle/ms$	
1	530	4.25/10.55	5.71/60.28	90.04/423.48	385	4.8
2	526	3.45/9.79	22.4/72.4	74.15/293.12	234	3.2
[0057] 3	546	2.49/4.22	4.32/29.79	93.2/470.07	439	9.7
4	600/656	16.48/1.24	34.77/23.89	48.74/210.67	111	4.3
5a	520/537	1.22/4.67	3.61/41.92	95.17/473.11	452	3.52
5b	420/538	2.12/4.76	4.5/29.67	93.38/452.55	424	5.24
6	531	1.59/10.48	50.53/68.15	47.88/114.37	89	6.4

[0058] 磷光量子产率根据Origin的分峰手段得到, 低温下无法利用同样的手段得到化合物的纯磷光量子产率。

[0059] 化合物5a和5b是化合物5分别在三氯甲烷/正己烷=4:1和乙酸乙酯/正己烷=3:1的溶剂中结晶得到。

[0060] 表3. 实施例1-6溶于四氢呋喃 ($c=10^{-4}mol/L$) 溶液中在77K下的磷光性质汇总表

Compd.	λ_{em}/nm	Phosphorescence decay				
		$A_1/\tau_1/ms$	$A_2/\tau_2/ms$	$A_3/\tau_3/ms$	$\langle\tau\rangle/ms$	
[0061]	1	434/458/498	5.53/6.71	28.72/42.96	65.74/378.38	261
	2	460/484	6.87/4.82	16.34/37.14	76.79/380.27	298
	3	431/461	7.95/8.07	22.73/43.44	69.32/392.49	283
	4	444/466	26.18/7.08	26.96/32.48	46.86/335.21	168
	5	430/462/498	4.51/1.08	15.99/29.79	79.51/205.72	168
	6	453	29.43/3.93	70.57/28.76		21

[0062] 表4. 实施例1-4嵌入到PMMA薄膜的室温磷光性质汇总表

Compd.	λ_{em}/nm	Phosphorescence decay				
		$A_1/\tau_1/\mu s$	$A_2/\tau_2/\mu s$	$A_3/\tau_3/\mu s$	$\langle\tau\rangle/\mu s$	
[0063]	1	399/421	53.32/38.99	36.23/136.72	10.45/521.97	124.87
	2	419	47.52/33.49	41.83/122.82	10.64/530.34	123.72
	3	420	57.85/36.26	33.54/135.9	8.61/581.58	116.63
	4	420	47.41/29.4	40.4/105.27	12.18/442.65	110.38

[0064] 从本申请表1、表2、图3和图4所示, 实施例目标化合物的磷光峰位位于长波长峰位, 其磷光寿命远远大于对比例化合物的磷光寿命, 且发光效率也有较为显著的提高。

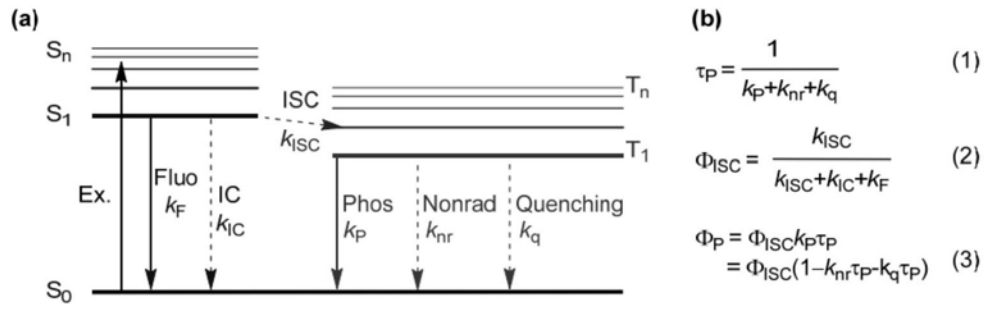


图1

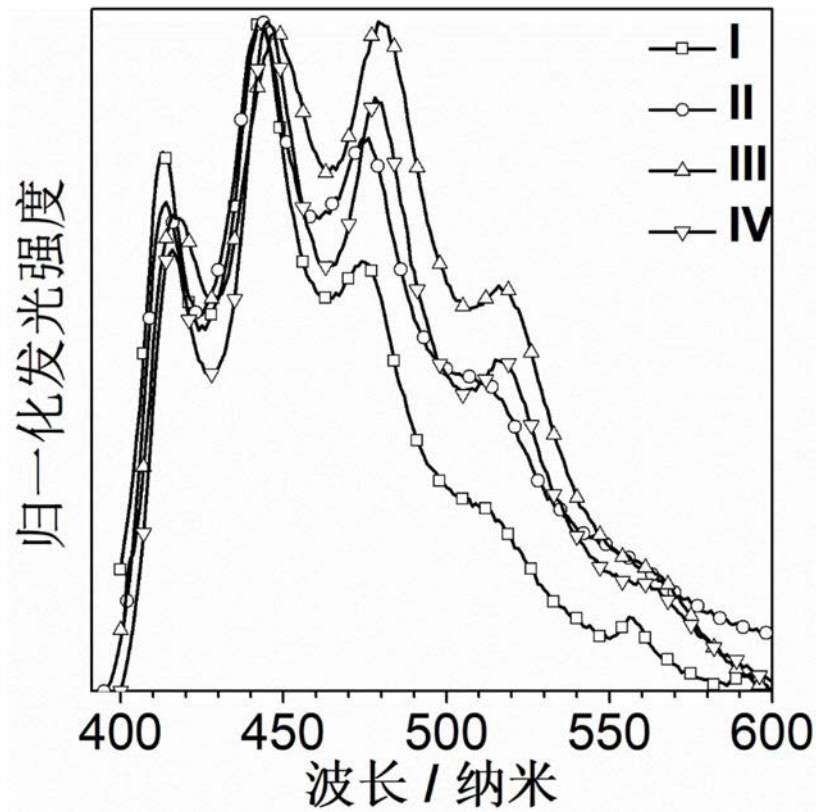


图2

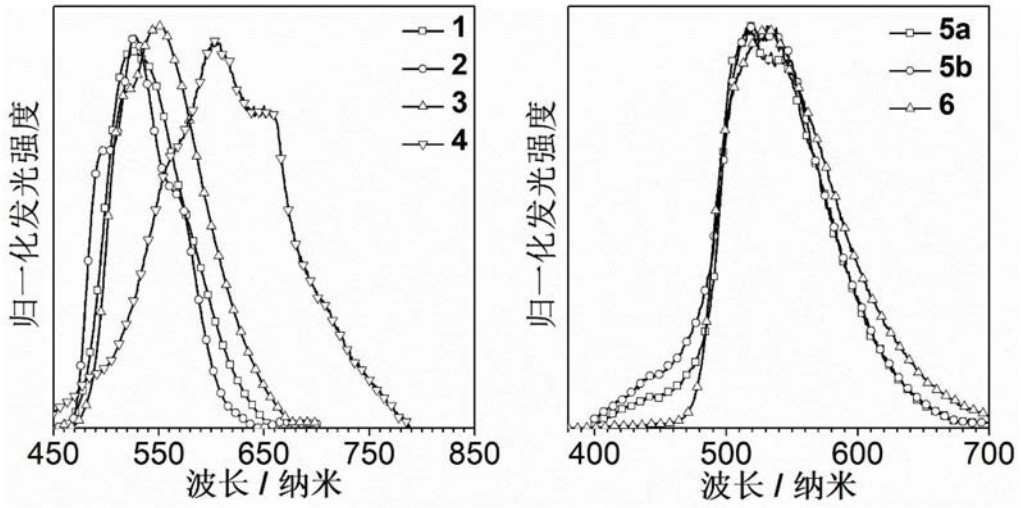


图3

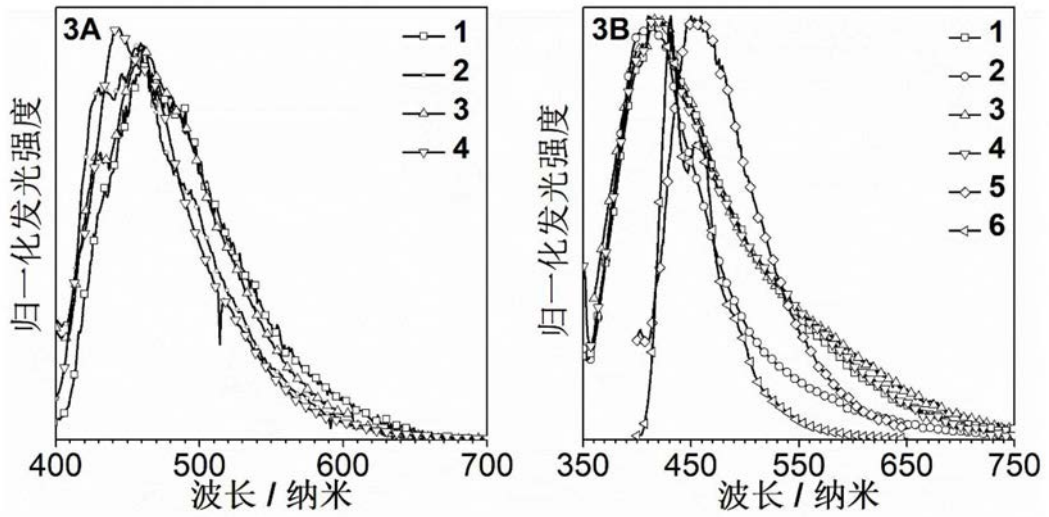


图4