

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 5 月 22 日 (22.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/098138 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07F 9/6568 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07F 9/6564 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/071069

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 10 日 (10.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811363314.2 2018 年 11 月 15 日 (15.11.2018) CN

(71) 申请人: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司(WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

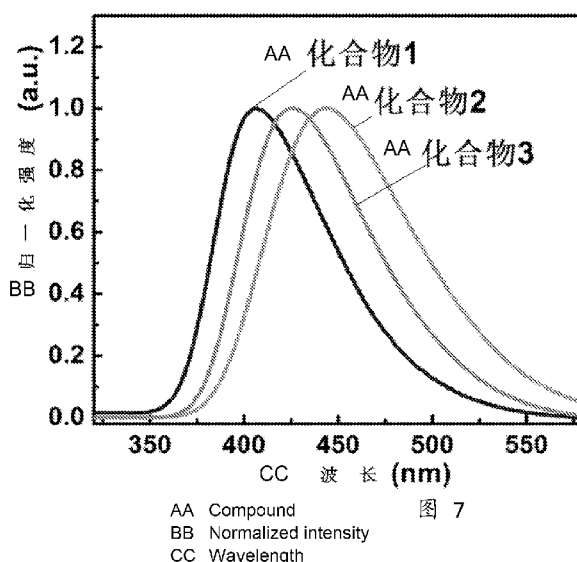
(72) 发明人: 罗佳佳(LUO, Jiajia); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙)(ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区深南大道 6021 号喜年中心 A 座 1709-1711, Guangdong 518040 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: DARK BLUE THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE MATERIAL AND APPLICATION THERE-OF

(54) 发明名称: 一种深蓝光热活化延迟荧光材料及其应用



(57) Abstract: Provided is a dark blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) material, wherein molecules of a compound formed thereby have a superhigh inverse intersystem crossing rate. When the material as a main body is doped into a luminous layer in an electroluminescent device, blue fluorescence and phosphorescence electroluminescent devices taking said material as a main body material can both achieve a very high efficiency.

(57) 摘要: 提供一种深蓝光热活化延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料, 其构成化合物分子具有超快的反向系间窜越速率, 并且当其作为主体掺杂在电致发光器件中的发光层中时, 使得以其作为主体材料的蓝光荧光以及磷光的电致发光器件都能取得非常高的效率。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种深蓝光热活化延迟荧光材料及其应用

技术领域

本发明涉及可用于平面显示器件的材料领域，尤其是，其中的一种深蓝光热活化延迟荧光材料及其制备方法。

背景技术

已知，有机电致发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs) 以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、生产加工工艺相对简单、驱动电压低，能耗小，更轻更薄，柔性显示等优点以及巨大的应用前景，吸引了众多研究者的关注。而在 OLED 中，起主导作用的发光客体材料至关重要。

早期的 OLED 使用的发光客体材料为荧光材料，由于在 OLED 中单重态和三重态的激子比例为 1:3，因此基于荧光材料的 OLED 的理论内量子效率(IQE) 只能达到 25%，极大的限制了荧光电致发光器件的应用。重金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用，使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现 100%的 IQE。然而，通常使用的重金属都是 Ir、Pt 等贵金属，并且重金属配合物磷光发光材料在蓝光材料方面尚有待突破。

纯有机热活化延迟荧光(TADF) 材料，通过巧妙的分子设计，使得分子具有较小的最低单三重能级差(ΔE_{ST})，这样三重态激子可以通过反向系间窜越(RISC) 回到单重态，再通过辐射跃迁至基态而发光，从而能够同时利用单、三重态激子，也可以实现 100%的 IQE。

对于 TADF 材料，快速的反向系间窜越常数(kRISC) 以及高的光致发光量子产率(PLQY) 是制备高效率 OLED 的必要条件。目前，具备上述条件的 TADF 材料相对于重金属 Ir 配合物而言还是比较匮乏，尤其是在磷光重金属材料有待突破的深蓝光领域，TADF 材料方面更是寥寥无几。

因此，设计合成新型的深蓝光 TADF 聚合物对于开拓 TADF 材料的广泛应用，具有十分重要的意义。

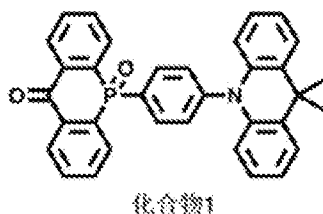
技术问题

本发明的的一个方面在于提供一种深蓝光热活化延迟荧光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 材料，其构成化合物分子具有超快的反向系间窜越速率，并且当其作为主体掺杂在电致发光器件的发光层中时，使得以其作为主体材料的蓝光荧光以及磷光的电致发光器件都能取得非常高的效率。

技术方案

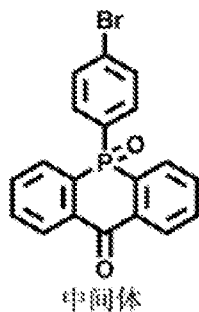
其中本发明采用的技术方案如下：

一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其构成化合物 1 的分子结构式如下：

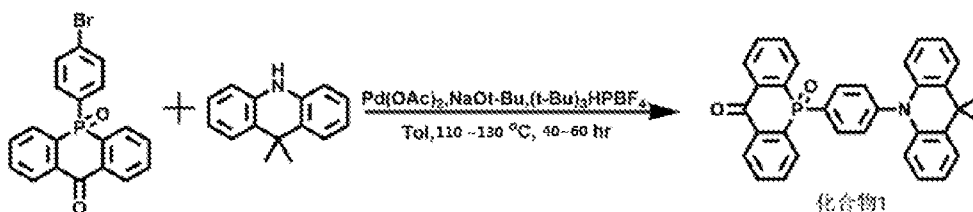


进一步的，在不同实施方式中，其中所述化合物 1 是通过中间体结合 9,10-二氢-9,9-二

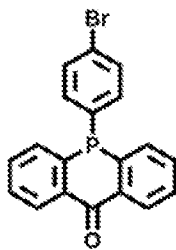
甲基吡啶合成出的，其中所述中间体的分子结构式如下：



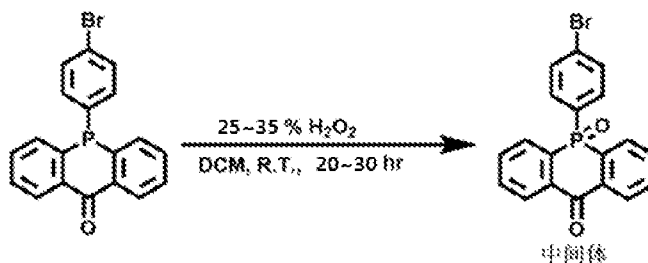
进一步的，在不同实施方式中，其中所述化合物 1 是采用以下合成路线合成出的：



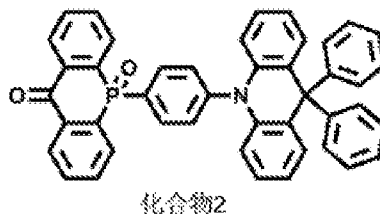
进一步的，在不同实施方式中，其中所述中间体是以原料 4-溴磷酮合成出的，其中所述 4-溴磷酮的分子结构式如下：



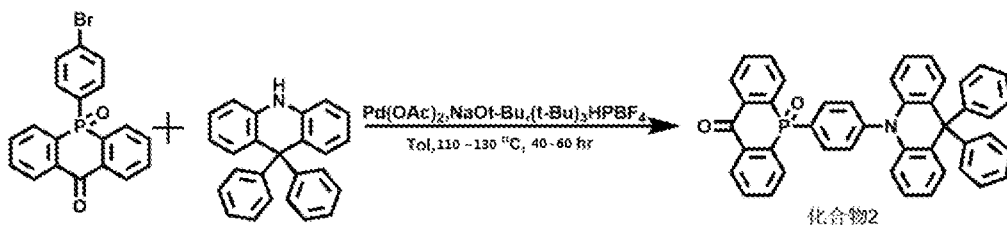
进一步的，在不同实施方式中，其中所述中间体是采用以下合成路线合成出的：



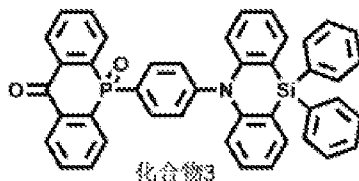
进一步的，在不同实施方式中，其中所述 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶衍生为 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶，结合所述中间体，使得本发明涉及的所述化合物 1 衍生为化合物 2，所述化合物 2 的分子结构式如下：



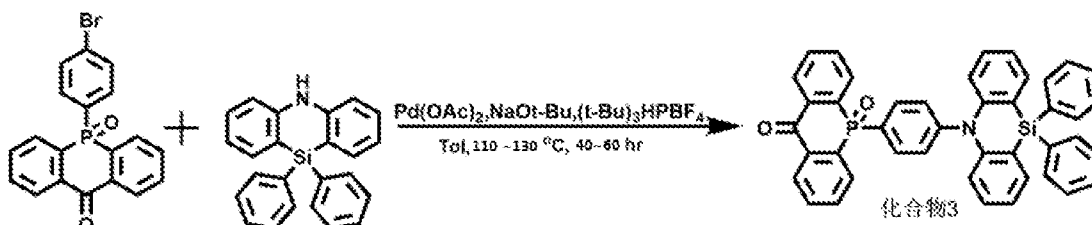
进一步的，在不同实施方式中，其中所述化合物 2 是采用以下合成路线合成出的：



进一步的, 在不同实施方式中, 其中所述 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶衍生为 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶, 结合所述中间体, 使得本发明涉及的所述化合物 1 衍生为化合物 3, 所述化合物 3 的分子结构式如下:



进一步的, 在不同实施方式中, 其中所述化合物 3 是采用以下合成路线合成出的:



进一步的, 以上本发明揭示了三种化合物, 虽然这三种化合物的分子式结构有稍许不同, 但其均是根据一个创作构思做出的, 且涉及的基础原料和中间体也是一致的, 虽然后续合成中采用的吡啶原料有所不同, 但也是相近的衍生物。因此, 本发明涉及的这三种不同化合物之间属于同一个发明构思, 具有单一性。

进一步的, 本发明的又一方面提供了一种本发明涉及的所述化合物 1 的制备方法, 其包括以下步骤:

向反应瓶中加入 4-溴磷酮和二氯甲烷 (DCM) 以及 (25~35) % 的过氧化氢水溶液, 然后在室温下反应 20~30 小时;

将反应液倒入冰水中, 抽滤得灰白色固体, 用二氯甲烷溶解, 旋成硅胶, 柱层析分离纯化, 得白色粉末状中间体;

向反应瓶中加入所述中间体、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶、醋酸钯和三叔丁基膦四氟硼酸盐, 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu, 在惰性气体 (例如, 氩气) 氛围下打入已除水除氧的甲苯, 在 110~130 °C 反应 40~60 小时;

冷却至室温, 将反应液倒入冰水中, 二氯甲烷萃取 3~5 次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析分离纯化, 得蓝白色粉末状所述化合物 1。

进一步的, 本发明的又一方面提供了一种本发明涉及的所述化合物 2 的制备方法, 其包括以下步骤:

向反应瓶中加入 4-溴磷酮和二氯甲烷 (DCM) 以及 (25~35) % 的过氧化氢水溶液, 然后在室温下反应 20~30 小时;

将反应液倒入冰水中, 抽滤得灰白色固体, 用二氯甲烷溶解, 旋成硅胶, 柱层析分离纯化, 得白色粉末状中间体;

向反应瓶中加入所述中间体、9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶、醋酸钯和三叔丁基膦四氟硼酸

盐，然后在手套箱中加入 NaOt-Bu，在惰性气体（例如，氩气）氛围下打入已除水除氧的甲苯，在 110~130 °C 反应 40~60 小时；

冷却至室温，将反应液倒入冰水中，二氯甲烷萃取 3~5 次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得蓝白色粉末状所述化合物 2。

进一步的，本发明的又一方面提供了一种本发明涉及的所述化合物 3 的制备方法，其包括以下步骤：

向反应瓶中加入 4-溴磷酮和二氯甲烷 (DCM) 以及 (25~35) % 的过氧化氢水溶液，然后在室温下反应 20~30 小时；

将反应液倒入冰水中，抽滤得灰白色固体，用二氯甲烷溶解，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得白色粉末状中间体；

向反应瓶中加入所述中间体、9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶、醋酸铯和三叔丁基磷四氟硼酸盐，然后在手套箱中加入 NaOt-Bu，在惰性气体（例如，氩气）氛围下打入已除水除氧的甲苯，在 110~130 °C 反应 40~60 小时；

冷却至室温，将反应液倒入冰水中，二氯甲烷萃取 3~5 次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析分离纯化，得蓝白色粉末状所述化合物 3。

进一步的，本发明的又一方面提供了一种电致发光器件，其包括发光层。其中所述发光层的材料包括本发明涉及的所述化合物 1、化合物 2 或是化合物 3 中的至少一种。

有益效果

本发明通过筛选不同的电子给体单元，调节电子给体与电子受体之间的扭转角以及电荷转移 (Charge Transfer) 特性，达到减小目标分子最低单三重能级差以及高能级的目的，从而使得本发明涉及的所述目标化合物 1、化合物 2 以及化合物 3 的分子具有超快的反向系间窜越速率，并且当以其作为主体掺杂在应用器件的发光层中，使得以其作为主体材料的蓝光荧光以及磷光的电致发光器件都能取得非常高的效率。

附图说明

图 1 是本发明涉及的一个实施方式提供的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其分子结构采用所述化合物 1 时，经过理论计算得出的其最高电子占据轨道(HOMO)的分布图；

图 2 是图 1 所示的深蓝光热活化延迟荧光材料，经过理论计算得出的其最低电子未占据轨道(LUMO)的分布图；

图 3 是本发明涉及的又一个实施方式提供的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其分子结构采用所述化合物 2 时，经过理论计算得出的其最高电子占据轨道(HOMO)的分布图；

图 4 是图 3 所示的深蓝光热活化延迟荧光材料，经过理论计算得出的其最低电子未占据轨道(LUMO)的分布图；

图 5 是本发明涉及的又一个实施方式提供的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其分子结构采用所述化合物 3 时，经过理论计算得出的其最高电子占据轨道(HOMO)的分布图；

图 6 是图 5 所示的深蓝光热活化延迟荧光材料，经过理论计算得出的其最低电子未占据轨道(LUMO)的分布图；

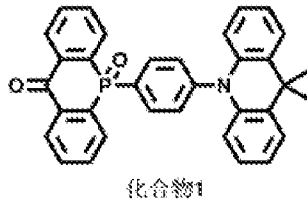
图 7 是本发明涉及的 3 个实施方式中的各化合物，在室温下、甲苯溶液中的光致发光光谱；

图 8 是本发明涉及的 3 个实施方式中的各化合物，在室温下、甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱。

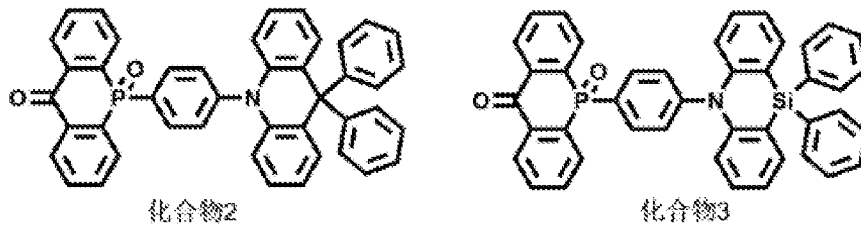
本发明的实施方式

以下将结合附图和实施例,对本发明涉及的一种深蓝光热活化延迟荧光材料及其应用的技术方案作进一步的详细描述。

本发明的一个实施方式提供了一种深蓝光热活化延迟荧光材料,其构成化合物的结构式如下:



进一步的,通过不同原料衍生官能团的搭配,所述化合物1还衍生出化合物2和化合物3,其结构式分别如下:



进一步的,其中请参阅图1~6所示,其图示了,本发明涉及的这三种化合物,经过理论计算得出的其最高电子占据轨道(HOMO)的分布,以及其最低电子未占据轨道(LUMO)的分布。

进一步的,所述化合物1、化合物2和化合物3,其最低单重态(S1)和最低三重态能级(T1),电化学能级如下表所示:

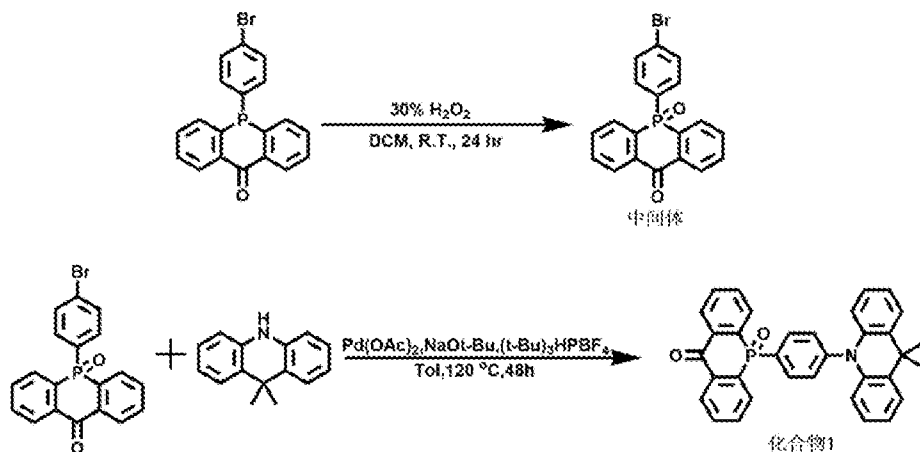
	PL Peak (nm)	S1 (eV)	T1 (eV)	EST (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物1	405	3.06	2.97	0.09	-5.35	-2.13
化合物2	413	3.00	2.93	0.07	-5.45	-2.14
化合物3	427	2.91	2.85	0.06	-5.42	-2.13

请参阅图7所示,其图示了本发明涉及的三个实施方式中的三个不同化合物,在室温下、甲苯溶液中的光致发光光谱。

请参阅图8所示,其图示了本发明涉及的三个实施方式中的三个不同化合物,在室温下、甲苯溶液中的瞬态光致发光光谱。

以下将结合具体制备方法,对所述各化合物进行进一步的详细说明。

其中所述化合物1的合成路线如下所示:



其具体分为两个阶段：中间体合成阶段和化合物 1 合成阶段。其中

中间体合成阶段：

向 100 mL 二口瓶中加入 4-溴磷酮 (3.65 g, 10 mmol)，打入 60 mL 二氯甲烷 (DCM)，10 mL 30%的过氧化氢水溶液，然后在在室温下反应 24 小时；

将反应液倒入 200 mL 冰水中，抽滤得灰白色固体，用二氯甲烷溶解，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 2:1)分离纯化，得白色粉末状的中间体 3.6 g，产率 94%。(1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.94 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.77-7.70 (m, 4H), 7.38 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 6.9 Hz, 2H). MS (EI) m/z: [M]⁺ calcd for C₁₉H₁₂BrO₂P, 381.98; found, 381.87. Anal. Calcd for C₁₉H₁₂BrO₂P: C 59.56, H 3.16; found: C 59.31, H 3.07.)

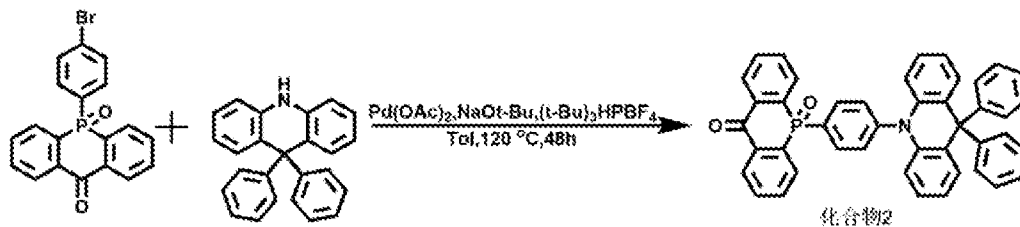
化合物 1 合成阶段：

向 100 mL 二口瓶中加入中间体 1 (1.91 g, 5 mmol)，9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶 (1.14 g, 6 mmol)，醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol)，然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol)，在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯，在 120 °C 反应 48 小时；

冷却至室温，将反应液倒入 50 mL 冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 2:1)分离纯化，得蓝白色粉末状目标化合物 1 为 1.8 g，产率 58%。(1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.94 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.77-7.70 (m, 4H), 7.38 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.19-7.14 (m, 8H), 6.95 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 1.69 (s, 6H). MS (EI) m/z: [M]⁺ calcd for C₃₄H₂₆NO₂P, 511.17; found, 511.09. Anal. Calcd for C₃₄H₂₆NO₂P: C 79.83, H 5.12, N 2.74; found: C 79.67, H 5.07, N 2.62.)

其中所述化合物 2 和化合物 3 也是分为两个阶段：中间体合成阶段和化合物合成阶段。其中由于中间体合成阶段涉及的原料和最终中间体的结构与所述化合物 1 的中间体是一致的，因此，为避免不必要的重复，以下只对化合物 2 和化合物 3 的合成阶段进行说明。

其中所述化合物 2 的合成路线如下所示：



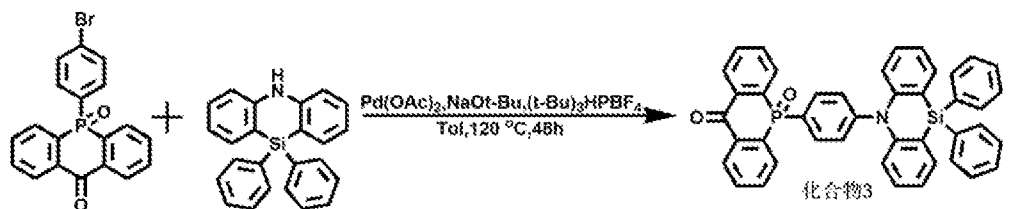
其具体包括以下合成步骤：

向 100 mL 二口瓶中加入中间体 1 (1.91 g, 5 mmol)，9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶 (2.00 g,

6 mmol), 醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 48 小时;

冷却至室温, 将反应液倒入 50 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 2:1)分离纯化, 得蓝白色粉末状目标化合物 2 为 2.4 g, 产率 76%。(1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.94 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.77-7.70 (m, 4H), 7.38 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.19-7.00 (m, 16H), 6.95-6.87 (m, 4H). MS (EI) m/z: [M]⁺ calcd for C₄₄H₃₀NO₂P, 635.20; found, 635.09. Anal. Calcd for C₄₄H₃₀NO₂P: C 83.13, H 4.76, N 2.20; found: C 83.00, H 4.66, N 2.12.)

其中所述化合物 3 的合成路线如下所示:



其具体包括以下合成步骤:

向 100 mL 二口瓶中加入中间体 1 (1.91 g, 5 mmol), 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶 (2.00 g, 6 mmol), 醋酸钯 (45 mg, 0.2 mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17 g, 0.6 mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58 g, 6 mmol), 在氩气氛围下打入 40 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 48 小时;

冷却至室温, 将反应液倒入 50 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 3:1)分离纯化, 得蓝白色粉末状目标化合物 3 为 2.1 g, 产率 65%。(1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.94 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.77-7.60 (m, 12H), 7.50-7.38 (m, 10H), 7.26 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 6.3 Hz, 2H). MS (EI) m/z: [M]⁺ calcd for C₄₃H₃₀NO₂PSi, 651.18; found, 651.09. Anal. Calcd for C₄₃H₃₀NO₂PSi: C 79.24, H 4.64, N 2.15; found: C 79.10, H 4.60, N 2.12.)

进一步的, 本发明涉及的所述深蓝光热活化延迟荧光材料可以用于构成电致发光器件中的发光层。

其中在一个具体实施方式中, 所述电致发光器件包括玻璃和导电玻璃 (ITO) 衬底层、空穴传输和注入层 (聚 3, 4-乙撑二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐, PEDOT:PSS)、发光层 3 (本发明具有延迟荧光的主体材料和蓝光磷光客体 Firpic)、电子传输层 (1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯 TmPyPB) 以及阴极层 5 氟化锂/铝)

进一步的, 在一个上述电致发光器件的具体制备方式中, 其可以在经过清洗的导电玻璃 (ITO) 衬底上依次旋涂: PESOT:PSS、热活化延迟荧光主体+磷光客体, 然后在高真空条件下依次蒸镀 TmPyPB、1nm 的 LiF 和 100 nm 的 Al。

进一步的, 分别结合了本发明涉及的所述化合物 1、化合物 2 和化合物 3 的电致发光器件, 其具体的器件结构如下:

器件 1: ITO / PEDOT:PSS (50 nm) / 化合物 1: Firpic (5% 40 nm) / TmPyPB (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

器件 2: ITO / PEDOT:PSS (50 nm) / 化合物 2: Firpic (5% 40 nm) / TmPyPB (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

器件 3: ITO / PEDOT:PSS (50 nm) / 化合物 3: Firpic (5% 40 nm) / TmPyPB (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

进一步的,对上述各电致发光器件进行性能测量,其中所述器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley 2400 Sourcemeter、Keithley 2000 Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的,所有测量均在室温大气中完成。

各器件的性能数据见下表:

器件	最高亮度 (cd/m ²)	最高电流效率 (cd/A)	CIEy	最大外量子效率(%)
器件 1	465	38.6	0.22	20.4
器件 2	564	37.3	0.22	19.8
器件 3	587	39.1	0.22	23.9

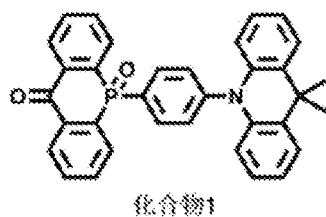
本发明通过不同官能团的搭配,获得了一系列的具有显著 TADF 特性的深蓝光热活化延迟荧光材料,同时其合成路线设计合理,目标材料的合成效率高。

进一步的,采用由本发明涉及的所述深蓝光热活化延迟荧光材料制备出的有机电致发光器件,其发光效率高,器件效果优良。

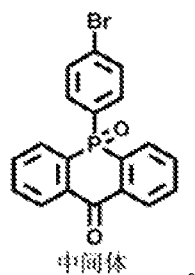
本发明的技术范围不仅仅局限于上述说明中的内容,本领域技术人员可以在不脱离本发明技术思想的前提下,对上述实施例进行多种变形和修改,而这些变形和修改均应当属于本发明的范围内。

权利要求书

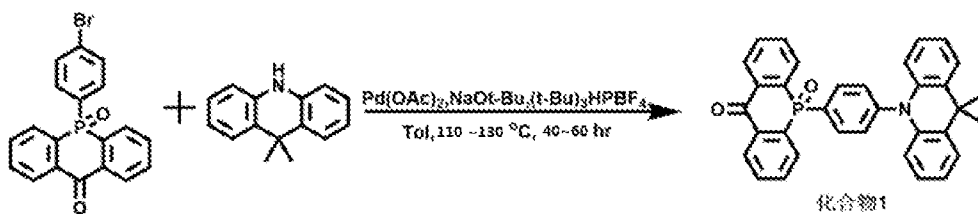
1. 一种深蓝光热活化延迟荧光材料；其中其构成化合物 1 的分子结构式如下：



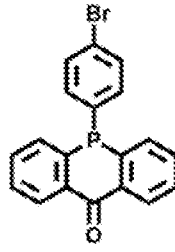
2. 根据权利要求 1 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其中所述化合物 1 是通过中间体结合 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶合成出的，其中所述中间体的分子结构式如下：



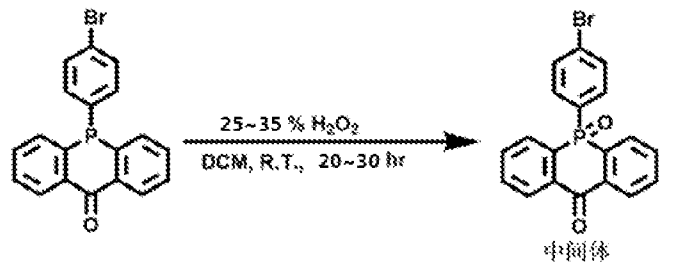
3. 根据权利要求 2 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其中所述化合物 1 是采用以下合成路线合成出的：



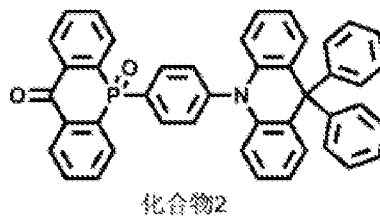
4. 根据权利要求 2 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其中所述中间体是以原料 4-溴磷酮合成出的，其中所述 4-溴磷酮的分子结构式如下：



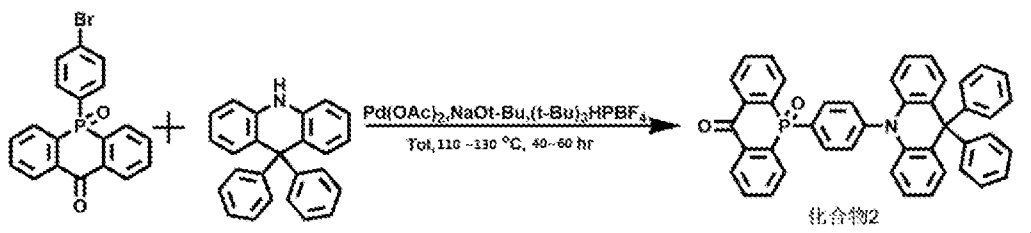
5. 根据权利要求 4 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料, 其中所述中间体是采用以下合成路线合成出的:



6. 根据权利要求 2 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料, 其中所述 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶衍生为 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶, 结合所述中间体, 使得所述化合物 1 衍生为化合物 2, 所述化合物 2 的分子结构式如下:

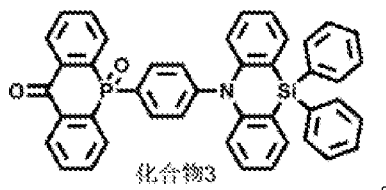


7. 根据权利要求 6 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料, 其中所述化合物 2 是采用以下合成路线合成出的:

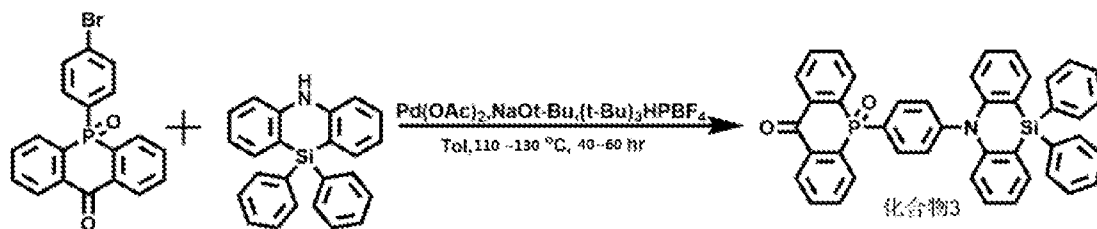


8. 根据权利要求 2 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料, 其

中所述 9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶衍生为 9,10-二氢-9,9-二苯基硅代吡啶，结合所述中间体，使得所述化合物 1 衍生为化合物 3，所述化合物 3 的分子结构式如下：



9. 根据权利要求 8 所述的一种深蓝光热活化延迟荧光材料，其中所述化合物 3 是采用以下合成路线合成出的：



10. 一种电致发光器件，其包括发光层；其中所述发光层的材料包括上述权利要求中任一项所述化合物 1、化合物 2 或是化合物 3 中的至少一种。

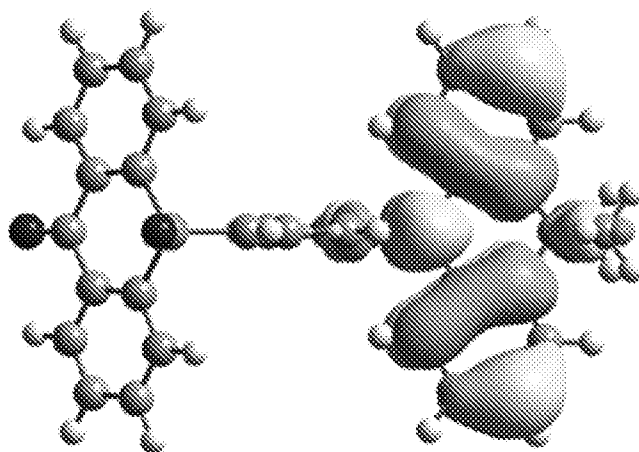


图 1

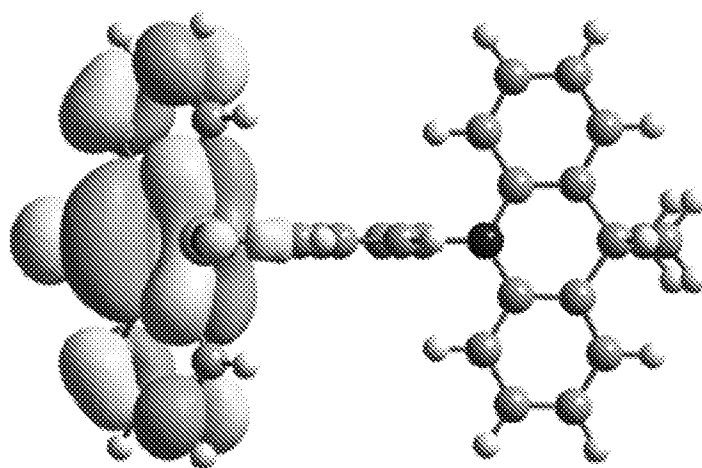


图 2

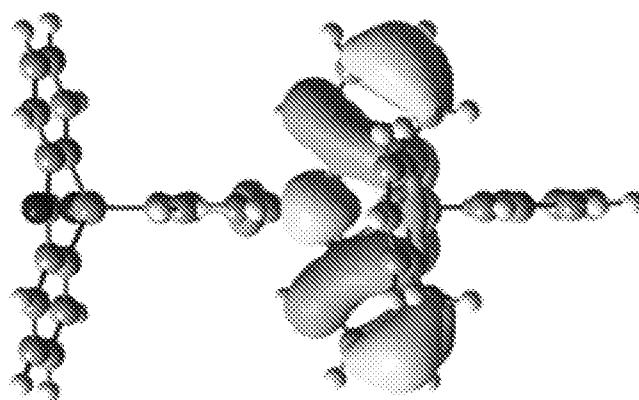


图 3

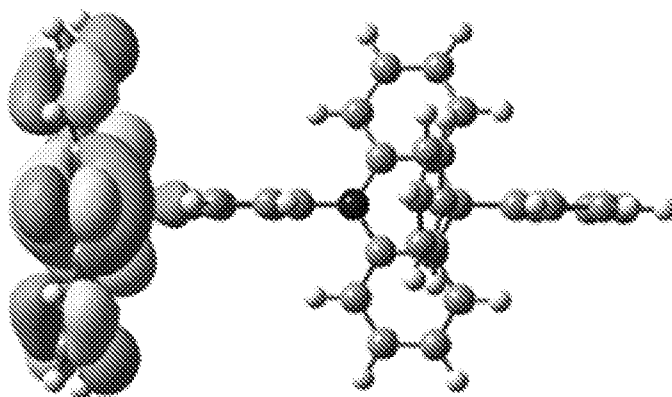


图 4

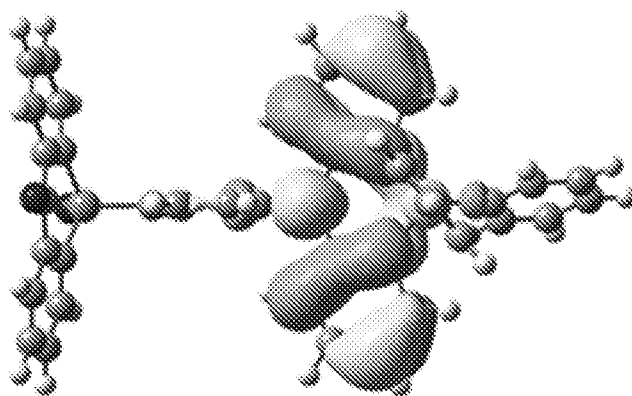


图 5

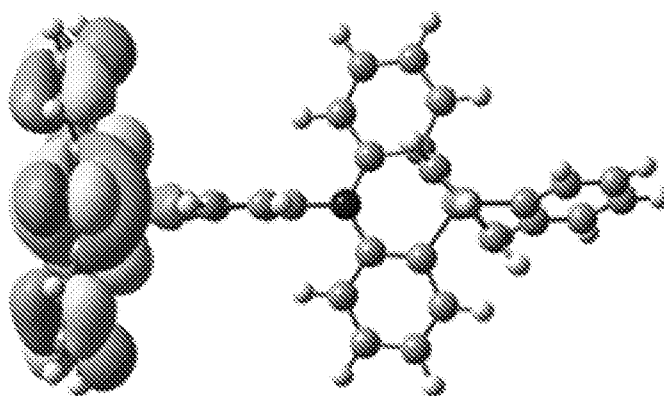


图 6

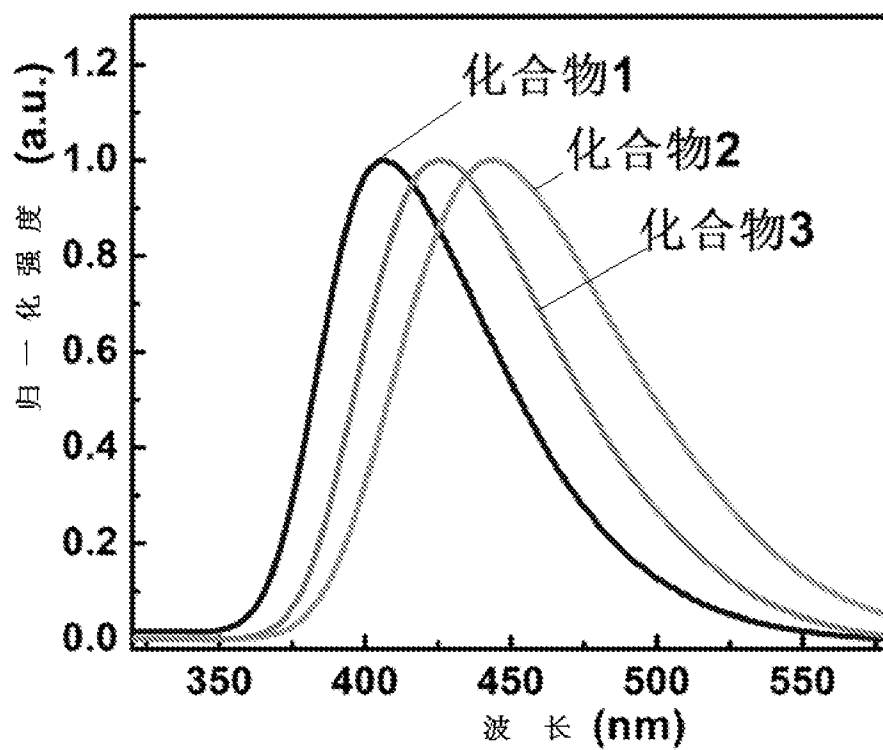


图 7

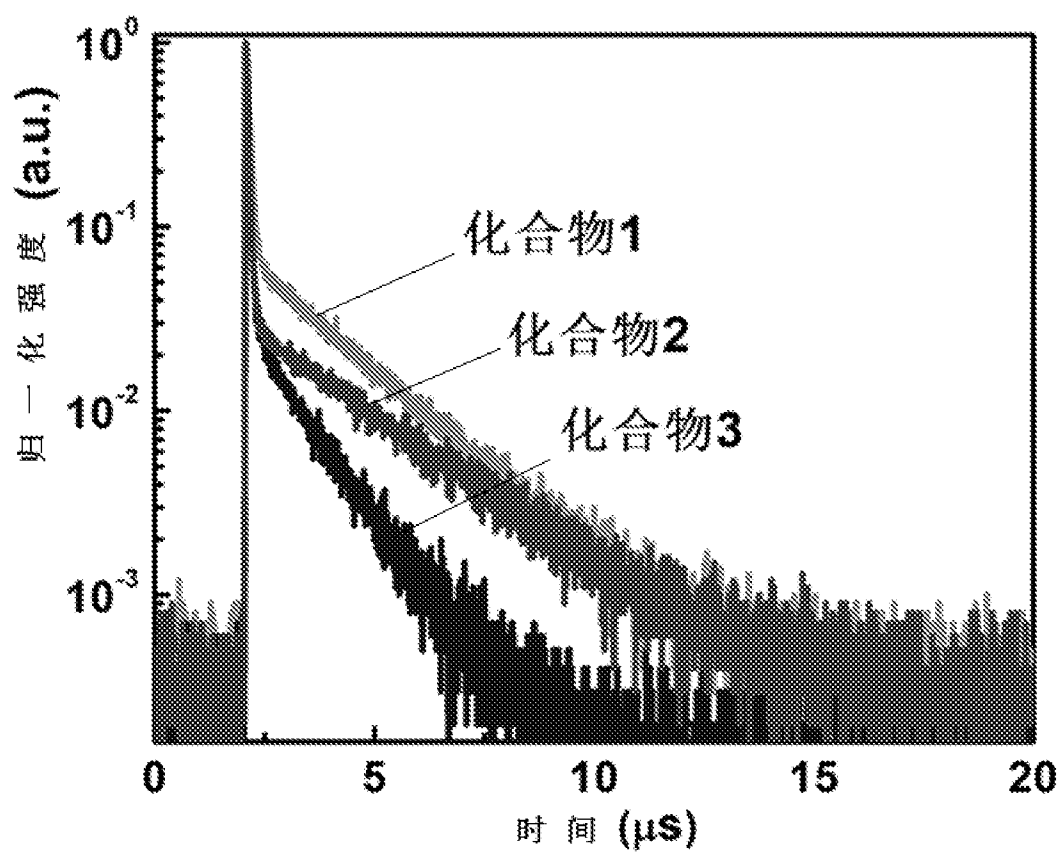


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06(2006.01)i; C07F 9/6568(2006.01)i; C07F 9/6564(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/-,C07F9/-,H01L51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, REGISTRY(STN), CAPLUS(STN), CNKI: 荧光材料, 电致发光, 溴磷酮, 磷葱, 葱酮, 苯并磷酮, 吡啶, fluorescent, Electroluminescent, phospho, anthracene, one, phosphininone, acridine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107986975 A (CHANGCHUN HAIPURUNSI TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2018 (2018-05-04) claim 4, compounds TM51-TM59, claims 5 and 6, and description, paragraphs [0139]-[0141], preparation of compound TM51	1-10
A	SCHAUB, Tobias A. et al. "Organic Electron Acceptors Comprising a Dicyanomethylene-Bridged Acridophosphine Scaffold: The Impact of the Heteroatom" <i>Chem. Eur. J.</i> , Vol. 23, 26 April 2017 (2017-04-26), pp. 6988-6992	1-10
A	WO 2018043579 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) 08 March 2018 (2018-03-08) description, paragraphs [0081]-[0084], and claims 1 and 7	1-10
A	WO 2016133218 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) 25 August 2016 (2016-08-25) embodiment 1, and claims 1 and 6	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2019

Date of mailing of the international search report

14 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GRAY, Matthew et al. "Carbanion-Mediated Heterocyclizations: Regiospecific, General Route to Dibenzo-[b, e]Phosphininones by Synthetic Anionic Equivalents of Friedel-Crafts Reactions and Remote Fries Rearrangement" <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> , Vol. 35, No. 13/14, 31 December 1996 (1996-12-31), pp. 1558-1560	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/071069

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107986975	A	04 May 2018	None			
WO	2018043579	A1	08 March 2018	JP	WO2018043579	A1	24 June 2019
WO	2016133218	A1	25 August 2016	JP	WO2016133218	A1	30 November 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/071069

A. 主题的分类 C09K 11/06(2006.01)i; C07F 9/6568(2006.01)i; C07F 9/6564(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09K11/-, C07F9/-, H01L51/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, REGISTRY(STN), CAPLUS(STN), CNKI:荧光材料, 电致发光, 溴磷酮, 磷葱, 葱酮, 苯并磷酮, 吡啶, fluorescent, Electroluminescent, phospho, anthracene, one, phosphininone, acridine																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107986975 A (长春海谱润斯科技有限公司) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 权利要求4化合物TM51-TM59, 权利要求5-6, 说明书第139-141段化合物TM51的制备</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>SCHAUB, Tobias A.等. "Organic Electron Acceptors Comprising a Dicyanome- thylene-Bridged Acridophosphine Scaffold: The Impact of the Heteroatom" Chem. Eur. J., 第23卷, 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26), 第6988 - 6992页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018043579 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2018年 3月 8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第81-84段, 权利要求1、7</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016133218 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2016年 8月 25日 (2016 - 08 - 25) 实施例1, 权利要求1、6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GRAY, Matthew等. "Carbanion-Mediated Heterocyclizations: Regiospecific, General Route to Dibenzo-[b, e]phosphininones by Synthetic Anionic Equiva- lents of Friedel-Crafts Reactions and Remote Fries Rearrangement" Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第35卷, 第13/14期, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第1558-1560页</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107986975 A (长春海谱润斯科技有限公司) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 权利要求4化合物TM51-TM59, 权利要求5-6, 说明书第139-141段化合物TM51的制备	1-10	A	SCHAUB, Tobias A.等. "Organic Electron Acceptors Comprising a Dicyanome- thylene-Bridged Acridophosphine Scaffold: The Impact of the Heteroatom" Chem. Eur. J., 第23卷, 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26), 第6988 - 6992页	1-10	A	WO 2018043579 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2018年 3月 8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第81-84段, 权利要求1、7	1-10	A	WO 2016133218 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2016年 8月 25日 (2016 - 08 - 25) 实施例1, 权利要求1、6	1-10	A	GRAY, Matthew等. "Carbanion-Mediated Heterocyclizations: Regiospecific, General Route to Dibenzo-[b, e]phosphininones by Synthetic Anionic Equiva- lents of Friedel-Crafts Reactions and Remote Fries Rearrangement" Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第35卷, 第13/14期, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第1558-1560页	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 107986975 A (长春海谱润斯科技有限公司) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 权利要求4化合物TM51-TM59, 权利要求5-6, 说明书第139-141段化合物TM51的制备	1-10																		
A	SCHAUB, Tobias A.等. "Organic Electron Acceptors Comprising a Dicyanome- thylene-Bridged Acridophosphine Scaffold: The Impact of the Heteroatom" Chem. Eur. J., 第23卷, 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26), 第6988 - 6992页	1-10																		
A	WO 2018043579 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2018年 3月 8日 (2018 - 03 - 08) 说明书第81-84段, 权利要求1、7	1-10																		
A	WO 2016133218 A1 (UNIV NAGOYA NAT UNIV CORP) 2016年 8月 25日 (2016 - 08 - 25) 实施例1, 权利要求1、6	1-10																		
A	GRAY, Matthew等. "Carbanion-Mediated Heterocyclizations: Regiospecific, General Route to Dibenzo-[b, e]phosphininones by Synthetic Anionic Equiva- lents of Friedel-Crafts Reactions and Remote Fries Rearrangement" Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第35卷, 第13/14期, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第1558-1560页	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																		
2019年 7月 25日		2019年 8月 14日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员																		
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		云益鸣																		
传真号 (86-10)62019451		电话号码 86-(10)-53962157																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/071069

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107986975	A	2018年 5月 4日	无	
W0	2018043579	A1	2018年 3月 8日	JP W02018043579	A1 2019年 6月 24日
W0	2016133218	A1	2016年 8月 25日	JP W02016133218	A1 2017年 11月 30日