

(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
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/011863 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 471/04 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/122079
- (22) 国际申请日: 2020 年 10 月 20 日 (20.10.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010681777.4 2020年7月15日 (15.07.2020) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。
- (72) 发明人: 霍延平 (HUO, Yanping); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 邱志鹏 (QIU, Zhipeng); 中国广东

省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 黄酬 (HUANG, Chou); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 付裕 (FU, Yu); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 陈文铨 (CHEN, Wencheng); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 籍少敏 (JI, Shaomin); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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,

(54) Title: CYANO-MODIFIED PYRIDINO IMIDAZOLE DERIVATIVE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物及其制备方法和应用

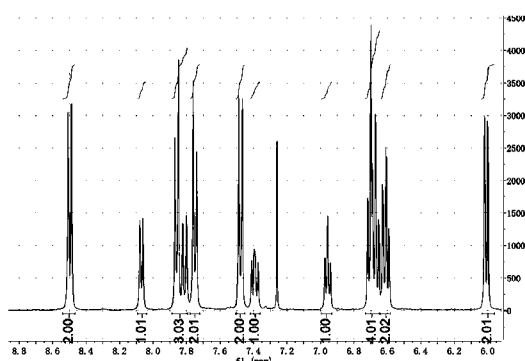
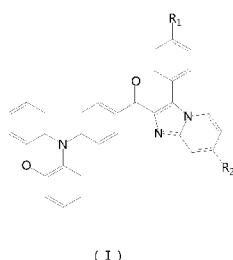


图 1



(57) Abstract: The present invention discloses a cyano-modified pyridino imidazole derivative, a preparation method therefor, and an application thereof. The derivative has a molecular structure as shown in formula (I) in which R1 is hydrogen or a cyano group, R2 is hydrogen or a cyano group, and R1 and R2 are not hydrogen at the same time. According to the present invention, a C...H... π stacking structure and cyano groups are introduced into the pyridino imidazole derivative, so as to obtain higher fluorescence quantum yield, enhanced electron withdrawing capacity of acceptor groups, and spectral redshift; the derivative further has better AIE effect, efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) property, and good thermal stability and solubility, can be used as a red light emitting material, a light emitting device, an intelligent light emitting material, or the like, and can be applied to the fields of full-color display, solid-state lighting and the like.

(57) 摘要: 本发明公开了一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物及其制备方法和应用, 具有如式 (I) 所示的分子结构, 其中 R1 为氢或氰基, R2 为氢或氰基, R1 和 R2 不同时为氢。本发明通过在吡啶并咪唑类衍生物中引入 C...H... π 堆积结构和氰基, 以获得较高的荧光量子产率, 受体基团吸电子能力增强, 光谱红移, 该类衍生物还具有较好的 AIE 效应、高效的热激活延迟荧光 (TADF) 性质、良好的热稳定性和溶解性, 可用作红光发光材料、发光器件或发光智能材料等, 可应用于全彩显示和固态照明等领域。

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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(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))。

一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及有机发光材料技术领域，更具体地，涉及一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物及其制备方法和应用。

背景技术

有机发光材料用作有机发光二极管（OLED）的技术在平板显示、智能手机以及固体发光等领域有广泛的应用，归功于有机发光材料具有大面积和高质量显示与照明、超高分辨率、超快响应速度和柔性等显著优势。

但是，目前有机发光材料中的红光发光材料由于其固有的窄带隙会极大增强分子的非辐射跃迁速率，从而导致较大的能量损失，因此存在固态荧光量子产率不高、热稳定性和溶解性不好的问题。

如中国专利 CN102070632B 公开了一种吡啶并咪唑衍生物及其在有机电致发光器件中的应用，所述的吡啶并咪唑衍生物通过引入刚性结构的取代基团使其发光位置红移到可见光区域，提高发光效率，同时破坏分子共平面性，提高化合物的热稳定性，但是该化合物还存在荧光量子产率较低、溶解性不好的问题。

发明内容

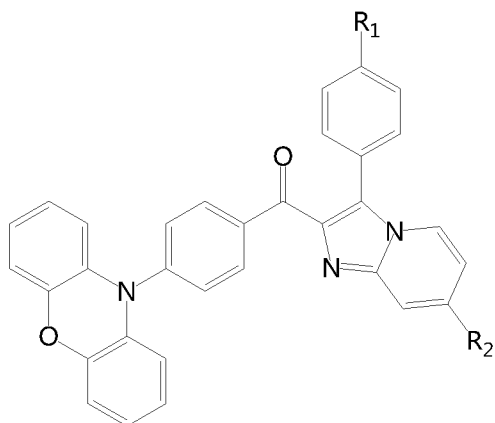
本发明要解决的技术问题是克服现有吡啶并咪唑类衍生物发光材料的荧光量子产率较低、溶解性不好的缺陷和不足，提供一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，其荧光量子产率高，能产生聚集诱导发光（AIE）效应，可以发出红光，同时具有较好的热稳定性和溶解性。

本发明的又一目的是提供一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的制备方法。

本发明的另一目的是提供一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的应用。

本发明上述目的通过以下技术方案实现：

一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，具有如式（I）所示的分子结构：



式 (I)

，其中 R1 为氢或氰基，R2 为氢或氰基，R1 和 R2 不同时为氢。

本发明提供的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，一方面由于其结构中含 N 芳香葱基（或称为氢化吩噻嗪基）与羰基之间引入桥联的苯环，形成较大的共轭平面；另一方面，由于存在 C $\cdots$ H $\cdots$ π 堆积（由氢化吩噻嗪基与吡啶并咪唑上的 N 原子提供），以上结构均有利于分子发光，获得较高的荧光量子产率。此外，分子中还引入的氰基，使分子给电子能力增强，导致光谱红移，发出红光，单线态和三线态能级差显著减小，使得热激活延迟荧光（TADF）性质更加卓越。由于该氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物还含有羰基，可以造成分子振动，能产生聚集诱导发光（AIE）效应，可以有效地抑制激子湮灭，使分子在高浓度聚集态下比低浓度下有更强的荧光发射，从而具有较高的发光强度，具有较好的 AIE 性能。并且，由于该氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的相对分子量较大，含 N 杂环结构（吡啶并咪唑基团）和含 N 芳香葱基结构存在共轭情况，使得制备的该氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物具有热稳定性良好的优点。另外，上述氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物结构上的芳环体积较小，溶解性较好。

优选地，所述 R1 为氰基时，R2 为氢时，氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物结晶于正交晶系，空间群为 $P21/n$ ，晶胞参数为 $a = 11.2742(2) \text{ \AA}$ ， $b = 8.1358(2) \text{ \AA}$ ， $c = 26.7059(6) \text{ \AA}$ ， $\beta = 95.651(2)^\circ$ ；

或者所述 R1 为氢时，R2 为氰基时，氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物结晶于正交晶系，空间群为 $P21/c$ ， $a = 18.3098(5) \text{ \AA}$ ， $b = 7.6172(2) \text{ \AA}$ ， $c = 17.5761(4) \text{ \AA}$ ， $\beta = 102.328(2)^\circ$ 。

本发明保护上述氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的制备方法，将吡啶并咪唑类

衍生物与 10-氢-吩噻嗪通过 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应制得式 (I) 化合物; 所述吡啶并咪唑类衍生物为 4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)苄腈、4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)吡啶腈、4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)苄-吡啶腈中的一种。

5 优选地, 所述吡啶并咪唑类衍生物与 10-氢-吩噻嗪的摩尔比为 1 : 1~2。

更优选地, 所述吡啶并咪唑类衍生物与 10-氢-吩噻嗪的摩尔比为 1 : 1~1.2。

进一步优选地, 所述吡啶并咪唑类衍生物与 10-氢-吩噻嗪的摩尔比为 1 : 1.1。

10 优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在 120~130℃下, 反应 12~15 h。

更优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在 128~130℃下, 反应 13~15 h。

进一步优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在 130℃下, 反应 15 h。

优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在 pH 值为 10~14 下进行。

15 优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的催化剂为钯催化剂。

优选地, 所述的钯催化剂为醋酸钯。

优选地, 所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在惰性氛围中进行。

优选地, 所述惰性氛围为氮气、氩气、氦气中的一种。

20 优选地, 所述 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)苄腈由 (E)-4-(3-(4-溴苯基)苄腈和 2-氨基吡啶在碘单质存在下进行 Michael 环合反应得到。

优选地, 所述(E)-4-(3-(4-溴苯基))苄腈、2-氨基吡啶与碘单质的摩尔比为 1~1.1 : 2~2.2 : 0.23~0.25。

更优选地, 所述 ((E)-4-(3-(4-溴苯基))苄腈、2-氨基吡啶与碘单质的摩尔比为 1 : 2 : 0.23。

25 优选地, 所述 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)吡啶腈由(E)-4-(3-(4-溴苯基))苄和 2-氨基-4-氰基吡啶在碘单质存在下进行 Michael 环合反应得到。

优选地, 所述 ((E)-4-(3-(4-溴苯基))苄、2-氨基-4-氰基吡啶与碘单质的摩尔比为 1~1.1 : 2~2.2 : 0.23~0.25。

30 更优选地, 所述 ((E)-4-(3-(4-溴苯基))苄、2-氨基-4-氰基吡啶与碘单质的摩尔比为 1 : 2 : 0.23。

优选地, 所述 Michael 环合反应的溶剂为二氯乙烷。

优选地, 所述 Michael 环合反应是在空气中, 115~120 °C 反应 10~13h。

更优选地, 所述 Michael 环合反应是在空气中, 118~120 °C 反应 10~12 h。

进一步优选地, 所述 Michael 环合反应是在空气中, 120 °C 反应 12 h。

- 5 优选地, 所述制备方法还包括冷却、蒸馏、萃取、干燥、浓缩、分离的后处理步骤。

具体地, 所述后处理步骤为冷却收集得到黄色浑浊液, 将浑浊液减压蒸馏除去甲苯, 所剩固体用二氯甲烷萃取三次, 合并三次得有机相, 用无水硫酸镁干燥, 再减压蒸馏有机相得到粗产品, 最后用乙酸乙酯与石油醚作为洗脱剂进行硅胶柱
10 层析分离出式 (I) 化合物。

优选地, 还包括将氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶解于有机溶剂中, 得饱和溶液, 再加入正己烷, 于 20~30°C 中析出氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物晶体样品。

由于氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在正己烷中溶解度较小, 缓慢加入正己烷有利于晶体的析出。

- 15 更优选地, 所述结晶的温度为 25 °C。结晶温度如果过低, 不利于有机溶剂与正己烷溶剂的挥发, 不利于晶体的析出, 而温度过高, 有机溶剂挥发过快, 容易长出针状的多晶, 晶型不好。

优选地, 所述有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷, 甲苯中的一种。

优选地, 所述有机溶剂与正己烷的体积比为 1:1~2。

- 20 优选地, 加入正己烷的速度为 0.5~1.0 mL/min。

优选地, 所述析出氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物晶体样品后, 还包括过滤、洗涤、烘干的后处理步骤。

优选地, 所述洗涤使用正己烷为洗涤剂。

本发明还保护上述氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在有机发光材料中的应用。

- 25 具体地, 氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在有机红光发光材料中的应用。

本发明所制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在实际应用中, 能够组装成单层的发光器件, 具有较好的发光性能, 并简化工艺, 降低成本。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

- 30 本发明提供的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物含 N 芳香基, 与羰基之间引入桥联的苯环, 形成较大的共轭平面, 存在 $C\cdots H\cdots \pi$ 堆积, 具有较高的荧光量

子产率，并且引入氰基，使得受体基团吸电子能力增强，分子内的电荷转移现象更加突出，光谱红移，可发出红光，并且本发明的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物还具有较好的 AIE 效应、卓越的 TADF 性质、良好的热稳定性和溶解性，可作为一种性能好、成本较低的新型可溶性发光分子，可用作红光发光材料、发光器件或发光智能材料等，可应用于全彩显示和固态照明等领域。

附图说明

图 1 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的氢谱图。

图 2 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的质谱图。

图 3 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的氢谱图。

10 图 4 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的质谱图。

图 5 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的紫外可见吸收光谱图。

图 6 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的紫外可见吸收光谱图及荧光发射图。

15 图 7 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的在不同含水量的溶液中的 AIE 光谱图。

图 8 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的在不同含水量的溶液中的 AIE 光谱图。

20 图 9 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的溶剂化效应图。

图 10 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的循环伏安图。

图 11 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的循环伏安图。

25 图 12 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的单晶结果图。

图 13 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的单晶结果图。

图 14 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的单晶与纯膜荧光发射图。

30 图 15 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的单晶与纯膜

荧光发射图。

图 16 为实施例 1 及实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 及 Bd-CN 的热稳定性图。

图 17 为实施例 1 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 的常温荧光及低温磷光的测试光谱。

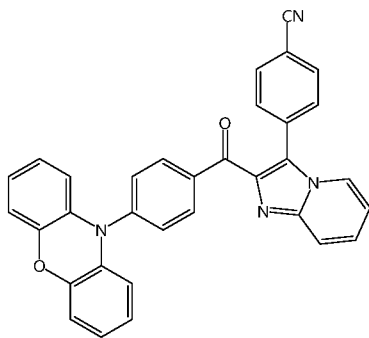
图 18 为实施例 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Bd-CN 的常温荧光及低温磷光的测试光谱。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

实施例 1

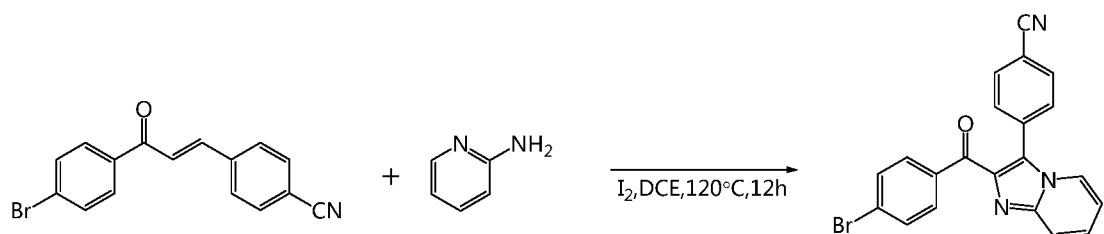
一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物,命名为 Ben-CN,具有如下所示的分子结构:



上述 Ben-CN 的制备方法,包括如下步骤:

称取(E)-4-(3-(4-溴苯基)) 苊腈 150 mg, 2-氨基吡啶 80 mg 碘单质 60 mg 与 3 mL 二氯乙烷于 10 mL 封管内,温度 120°C 条件下进行 Michael 环合反应,处理后得到 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)苊腈; DCE 为二氯乙烷;

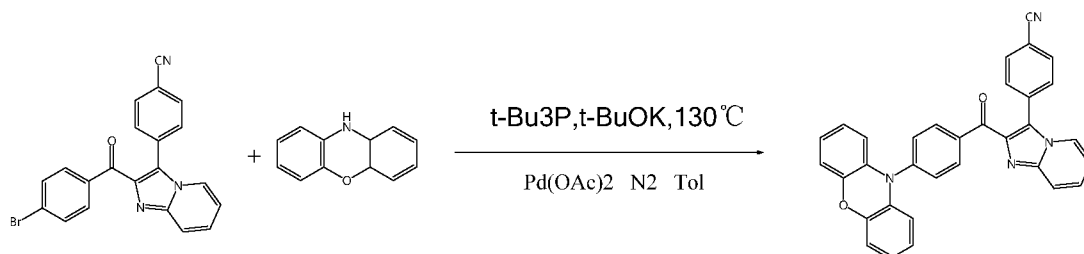
其反应方程式为:



称取上述制得的 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a])吡啶-3-基)苊腈 180 mg, 10-氢-

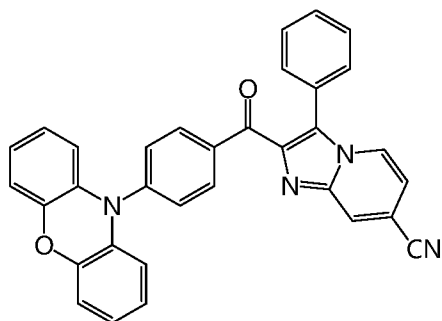
- 吩噻嗪 115 mg, 叔丁醇钾 80 mg, 三叔丁基膦 4 mg, 醋酸钯 5.5 mg 和 5 mL 的甲苯于封管内, 搅拌抽掉装置中空气并充以氮气保护, 在 130 °C 氮气保护下加热搅拌回流反应 15 h, 反应完后, 将粗产物经过冷却、蒸馏、萃取、干燥、浓缩、分离; 冷却收集得到黄色浑浊液, 将浑浊液减压蒸馏除去甲苯, 所剩固体用二氯甲烷萃取三次, 合并三次所得有机相, 用无水硫酸镁干燥, 再减压蒸馏有机相得到粗产品; 最后用乙酸乙酯与石油醚作为洗脱剂进行硅胶柱层析分离; 得到的纯产物溶液减压蒸馏并真空干燥后得到 90 mg 黄色固体, 即为 Ben-CN, 纯度 99%, 产率 50%; 进一步将产物加入到四氢呋喃与正己烷 1: 1 混合溶液中, 在室温下缓慢挥发溶剂后得到晶体;

10 其反应方程式如下:



实施例 2

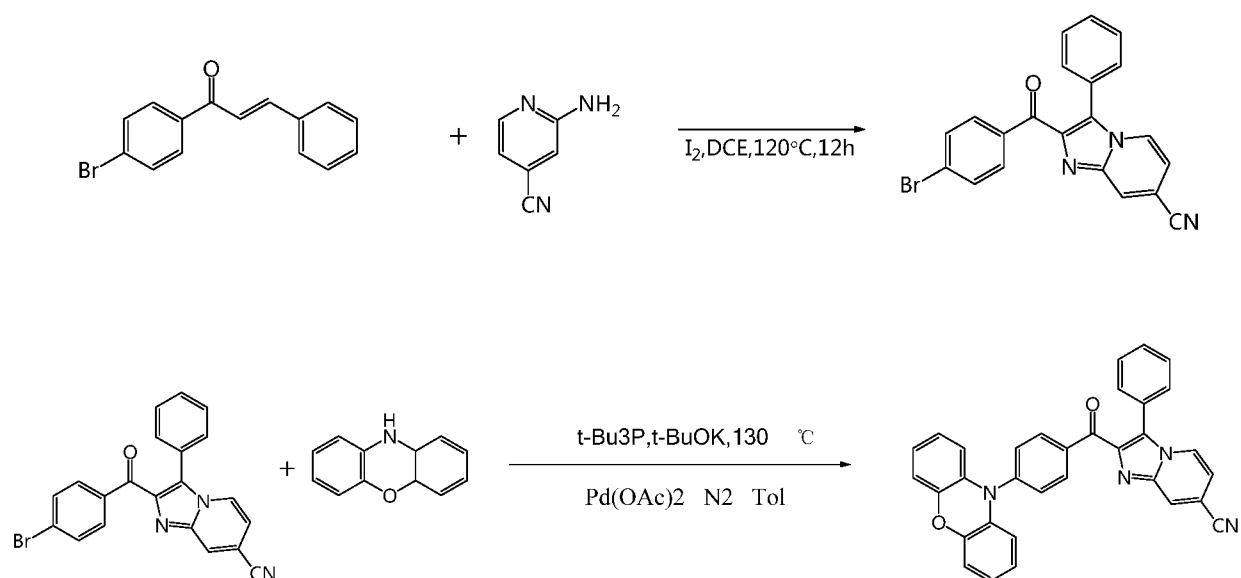
一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物, 命名为 Bd-CN, 具有如下所示的分子结构:



15

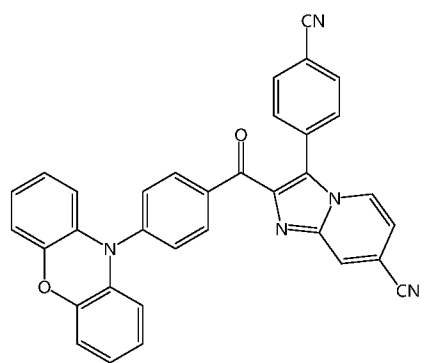
上述 Bd-CN 的制备方法与实施例 1 相同, 区别在于, 将(E)-4-(3-(4-溴苯基))苯腈替换为(E)-4-(3-(4-溴苯基))腈, 2-氨基吡啶替换为 2-氨基-4-氰基-吡啶制得(4-(2-(4-溴苯基)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)吡啶腈;

其反应方程式如下:



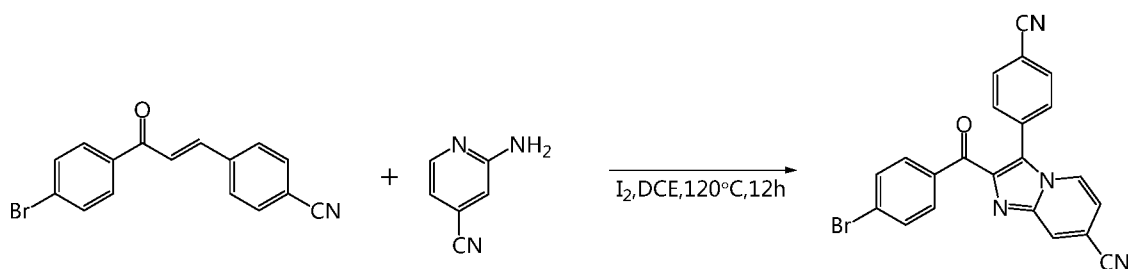
实施例 3

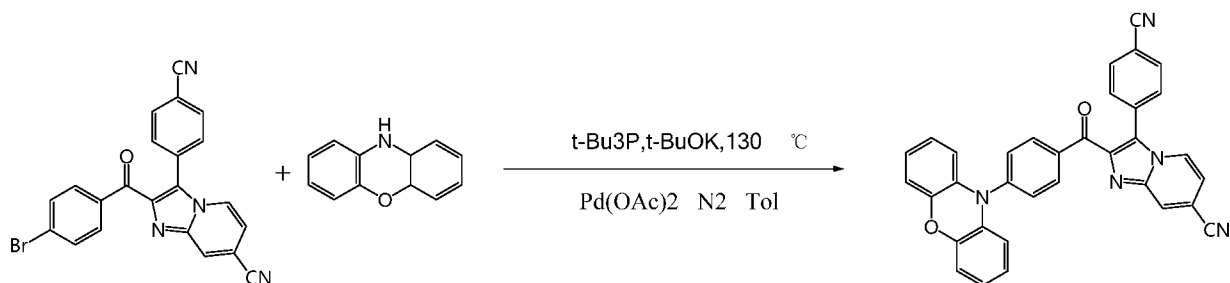
5 一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，具有如下所示的分子结构：



上述氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)苄腈) 替换为 (4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)苄-吡啶腈)。

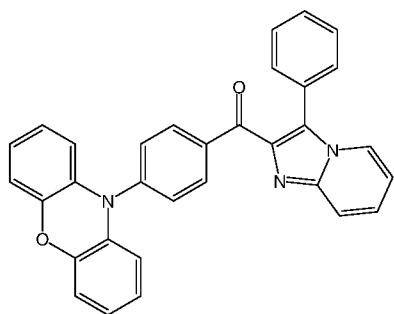
10 其反应方程式如下：





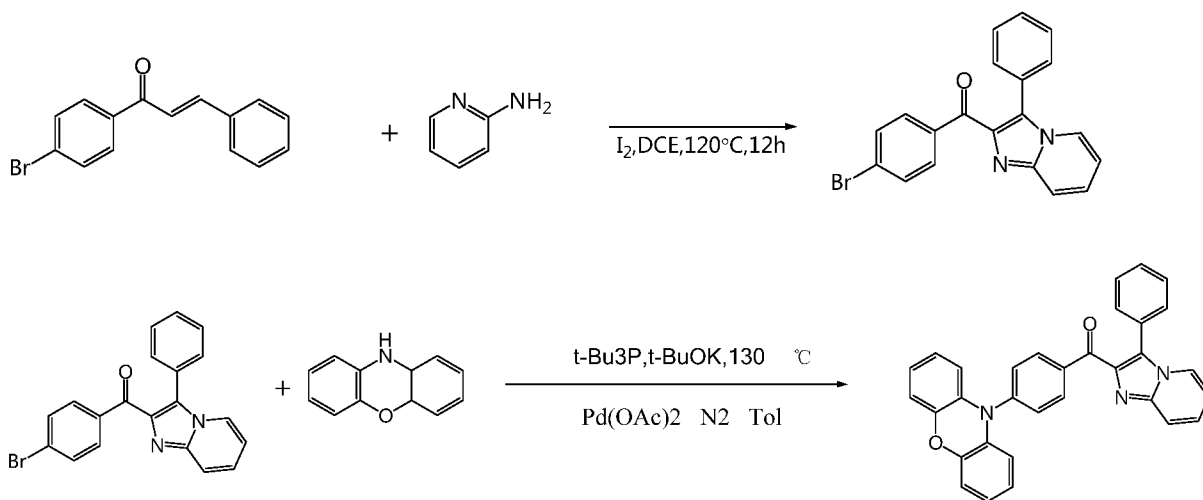
对比例 1

本对比例的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，具有如下所示的分子结构：



- 5 上述氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，将(E)-4-(3-(4-溴苯基)) 苯酮替换为(E)-4-(3-(4-溴苯基)) 苕腈。

其反应方程式如下：



10 结构表征及性能测试

1、核磁共振和质谱

采用核磁共振扫描了该实施例 1 制得的 Ben-CN 的氢信号；将实施例 1 及 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶于乙腈，配成浓度为 1 mg/mL 的溶液，采用液质联用仪 LCMS-2020，进行质谱测试。

实施例 1 制得的 Ben-CN 的核磁图谱 (图 1) $\delta(\text{ppm})$ 为 ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ 8.55 – 8.46 (m, 2H), 8.07 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.84 (dd, J = 19.1, 8.6 Hz, 3H), 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.39 (ddd, J = 9.1, 6.6, 1.1 Hz, 1H), 6.96 (td, J = 6.9, 1.1 Hz, 1H), 6.75 – 6.64 (m, 4H), 6.61 (td, J = 7.5, 1.9 Hz, 2H), 6.01 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H). 从 Ben-CN 质谱图 (图 3) 中可以看到, 图中相对分子质量为 505.17, 减去一个 H, 与所合成的 Ben-CN 的相对分子质量一致。结合以上核磁和质谱的结果可知, 实施例 1 制得的产物为 Ben-CN。

实施例 2 制得的 Bd-CN 的核磁图谱 (图 2) $\delta(\text{ppm})$ 为 ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ 8.40 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.19 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.61 – 7.51 (m, 4H), 7.44 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 7.1, 1.7 Hz, 1H), 6.73 – 6.58 (m, 6H), 5.97 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 2H). 从 Bd-CN 质谱图 (图 4) 中可以看到, 图中相对分子质量为 505.17, 减去一个 H, 与所合成的 Bd-CN 的相对分子质量一致。结合以上核磁和质谱的结果可知, 实施例 2 制得的产物为 Bd-CN。

2、紫外可见吸收光谱

采用岛津紫外可见分光光度计 UV-2700, 将实施例 1 和 2 制得的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶于 THF 中配成 1×10^{-3} mol/L 的母液, 稀释成 1×10^{-5} mol/L 进行测试。

从图 5 中看出, Ben-CN 的主要吸收峰位置为 334nm, 发射波长为 601nm, 为红光发射。

从图 6 中看出, Bd-CN 的主要吸收峰位置为 334nm, 发射波长为 610nm, 为红光发射。而对比例 1 的分子发射波长为 574nm, 不能产生红光。

3、AIE 性能

将氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶于四氢呋喃中配成 1×10^{-3} mol/L 的母液, 维持测试溶液总体积为 3 mL。保持测试溶液中氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的浓度为 1×10^{-5} mol/L, 调节测试溶液中四氢呋喃和水的比例。例如: 水含量为 90% 时, 各成分加入量为母液: 水: 四氢呋喃 = 30 μ L: 2700 μ L: 270 μ L。采用 FLS980 荧光仪测试氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的 AIE 光谱图。

分别测试了氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 在水含量为 0%~99% 的四氢呋喃-水溶液中的荧光光谱, 如图 7 所示, 箭头指示方向为 6 条荧光图线所对

应的溶液的水含量依次增加方向, Ben-CN 的发射波长为 600nm; 当水含量低于 95% 时, Ben-CN 在溶液中的荧光发射波长出现明显的红移; 而当水含量超过 95% 后, 光谱蓝移, 分子在溶液中析出聚集, 对应荧光强度均发生大幅度增强, 可知 Ben-CN 存在明显的 AIE 现象。

- 5 分别测试了 Bd-CN 在水含量为 0%~99% 的四氢呋喃-水溶液中的荧光光谱; 如图 8 所示, 箭头指示方向为 4 条荧光图线所对应的溶液的水含量依次增加方向, Bd-CN 的发射波长为 610nm; 当水含量低于 95% 时, Bd-CN 在溶液中的荧光发射波长出现明显的红移; 而当水含量超过 95% 后, 光谱蓝移, 分子在溶液中析出聚集, 对应荧光强度均发生大幅度增强, 可知 Bd-CN 存在明显的 AIE 现象。

10 4、溶剂化效应

采用 FLS980 荧光仪测试氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在不同溶剂里归一化的光谱图。

- 从图 9 可以看出, 氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 在不同溶剂 (按照溶剂极性由大到小排列: 正己烷 n-hex、甲苯 Tol、二氯甲烷 DCM、四氢呋喃 THF、乙酸乙酯 EtaOH) 里, 随着溶剂极性的增强, 其光谱表现出明显的溶剂化变色效应, 这是由于分子内的电荷转移效应 (ICT), 即电荷转移激发态所引起的。

5、循环伏安图

采用电化学工作站 PGSTAT302 测试实施例 1 和实施例 2 制备得到的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物 Ben-CN 和 Bd-CN 的循环伏安图。

- 20 将氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶于乙腈中配成 1 mg/mL 的溶液, 在电化学工作站下通过循环伏安法测得 Ben-CN 和 Bd-CN 的氧化电位为 $E=0.74\text{eV}$ 及 $E=0.75\text{eV}$ (如图 10, 图 11 所示)。与对比例 1 的 $E=0.67\text{V}$ 相比, Ben-CN 和 Bd-CN 具有氧化电位值更强, 更有利于红光的生成。

6、溶解性

- 25 实施例 1 制得的 Ben-CN 溶于丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷溶剂中, 具体以 10 毫克样品溶于 1 毫升溶剂中。结果如表 1 所示, 其中“+”表示能够溶于对应的溶剂中, “+”个数越多表示在对应的溶剂中溶解度越大。

表 1 实施例 1 及实施例 2 制得的 Ben-CN 和 Bd-CN 的溶解性

溶剂	丙酮	乙酸乙酯	四氢呋喃	二氯甲烷
----	----	------	------	------

溶解性	+++	+++	++	++
-----	-----	-----	----	----

以上表 1 结果表明, Ben-CN 和 Bd-CN 的溶解性较好。

7、单晶 X-射线衍射

晶体结构采用德国布鲁克 X 单晶衍射仪测定。测试方法: 选择大小适度, 品质良好的单晶体作试样, 利用 X 射线射到一粒单晶体上会发生衍射, 由对衍射线的分析可以解析出原子在晶体中的排列规律, 收集衍射数据, 指标化衍射图, 求出晶胞常数, 依据全部衍射线的衍射指标, 总结出消光规律, 推断晶体所属的空间群。将测得的衍射强度作吸收校正, LP 校正等各种处理以得出结构振幅 $|F|$ 。利用派特逊函数法, 推测相角和初结构。

如图 12 所示, 单晶 X-射线衍射数据表明, 实施例 1 的 Ben-CN 属于正交晶系, 空间群为 $P2_1/n$, $a = 11.2742(2) \text{ \AA}$, $b = 8.1358(2) \text{ \AA}$, $c = 26.7059(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95.651(2)^\circ$, $V = 2437.68(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 。从晶体的作用力图可以看到, 分子之间存在 $C \cdots H \cdots O/N$ 及 $C \cdots H \cdots \pi$ 堆积, 这有利于分子的发光, 并且, 采用 FLS980 的积分球测试其绝对量子产率, 结果显示 Ben-CN 获得大于 50% 的高荧光量子产率。

如图 13 所示, 单晶 X-射线衍射数据表明, 实施例 2 的 Bd-CN 属于正交晶系, 空间群为 $P2_1/c$, $a = 18.3098(5) \text{ \AA}$, $b = 7.6172(2) \text{ \AA}$, $c = 17.5761(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.328(2)^\circ$, $V = 2394.80(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 。从晶体的作用力图可以看到, 分子之间存在 $C \cdots H \cdots O/N$ 及 $C \cdots H \cdots \pi$ 堆积, 这有利于分子的发光, 并且, 采用 FLS980 的积分球测试其绝对量子产率, 结果显示 Bd-CN 获得大于 50% 的高荧光量子产率。

8、单晶荧光发射测试

荧光光谱: 采用爱丁堡 FL980 瞬态稳态荧光磷光光谱仪进行固体荧光光谱测试; 设置激发波长 370nm, 设置狭缝宽度, 使其纵坐标数值接近一百万, 然后进行光谱测试获得谱图。

如图 14 及图 15 所示, 在 370 nm 的光激发下, 实施例 1 及实施例 2 制得的 Ben-CN 和 Bd-CN 晶体和纯膜 (将 Ben-CN 和 Bd-CN 分别真空蒸镀在石英片上制得薄膜) 在 600 nm 出现最大发射峰。通过比较, 可以发现晶体发射波峰较宽, 这可能归因于: 与无定型的纯膜相比, 在晶体结构中, 分子之间存在比较明显的 $C \cdots H \cdots \pi$ 堆积。纯膜中实施例 1 及实施例 2 制得的 Ben-CN 和 Bd-CN 都获得了大于 600nm 的荧光发射, 与对比例 1 的 574nm 的荧光发射相比, 体现出本发明制得的分子在红光发射上的优越性。并且, 在纯膜中实施例 1 及实施例 2 制得的

Ben-CN 和 Bd-CN 都获得了接近 40% 的荧光量子产率, 而对比例 1 的薄膜的荧光量子产率为 30.2%, 说明在薄膜状态下 Ben-CN 和 Bd-CN 相对于对比例 1 的分子具有更好的发光性能。

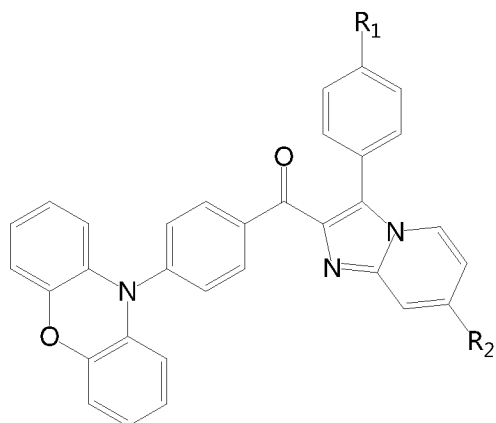
如图 16 所示, 在氮气氛围下以 20° C 的温度梯度升温, 可知实施例 1 及实
5 施例 2 制得的 Ben-CN 和 Bd-CN 的热分解温度都超过 400° C, 与对比例 1 的热分解温度为 369.1° C, 证明该实施例 1 及实施例 2 更优秀的热稳定性。

如图 17 及图 18 所示, 在氮气氛围下, 用 FLS980 仪器对实施例 1 及实施例
2 制得的 Ben-CN 和 Bd-CN 进行常温荧光及低温磷光的测试, 根据光谱计算出来的最低单线态 S_1 及最低三线态 T_1 能级差分别低至 0.03 和 0.02 个电子伏特, 与
10 对比例 1 的 0.05eV 能级差相比, 说明本发明的两种分子均具有更高效的 TADF 性能。

显然, 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例, 而并非
是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明
的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施
15 方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进
等, 均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，其特征在于，具有如式（I）所示的分子结构：



式（I）

，其中 R1 为氢或氰基，R2 为氢或氰基，

5 R1 和 R2 不同时为氢。

2. 根据权利要求 1 所述的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物，其特征在于，所述 R1 为氰基时，R2 为氢时，氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物结晶于正交晶系，空间群为 $P21/n$ ，晶胞参数为 $a = 11.2742(2) \text{ \AA}$ ， $b = 8.1358(2) \text{ \AA}$ ， $c = 26.7059(6) \text{ \AA}$ ， $\beta = 95.651(2)^\circ$ ；

10 或者所述 R1 为氢时，R2 为氰基时，氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物结晶于正交晶系，空间群为 $P21/c$ ，晶胞参数为 $a = 18.3098(5) \text{ \AA}$ ， $b = 7.6172(2) \text{ \AA}$ ， $c = 17.5761(4) \text{ \AA}$ ， $\beta = 102.328(2)^\circ$ 。

3. 权利要求 1 或 2 所述的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物的制备方法，其特征在于，将吡啶并咪唑类衍生物与 10-氢-吩噻嗪通过 Buchwald-Hartwig 交叉偶联
15 反应制得式（I）化合物；所述吡啶并咪唑类衍生物为 4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)苄腈、4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)吡啶腈、4 - (2 - (4-溴苯)咪唑并[1,a]吡啶-3-基)苄-吡啶腈中的一种。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述吡啶并咪唑类衍生物与 10-氢-吩噻嗪的摩尔比为 1：1~2。

20 5. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在 120~130℃ 下，反应 12~15 h。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述 Buchwald-Hartwig

交叉偶联反应在 pH 值为 10~14 下进行。

7. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的催化剂为钯催化剂。

8. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述 Buchwald-Hartwig
5 交叉偶联反应在惰性氛围中进行。

9. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，还包括将氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物溶解于有机溶剂中，得饱和溶液，再加入正己烷，于 20~30℃ 中析出氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物晶体样品。

10. 权利要求 1 或 2 所述的氰基修饰吡啶并咪唑类衍生物在有机发光材料中的
10 应用。

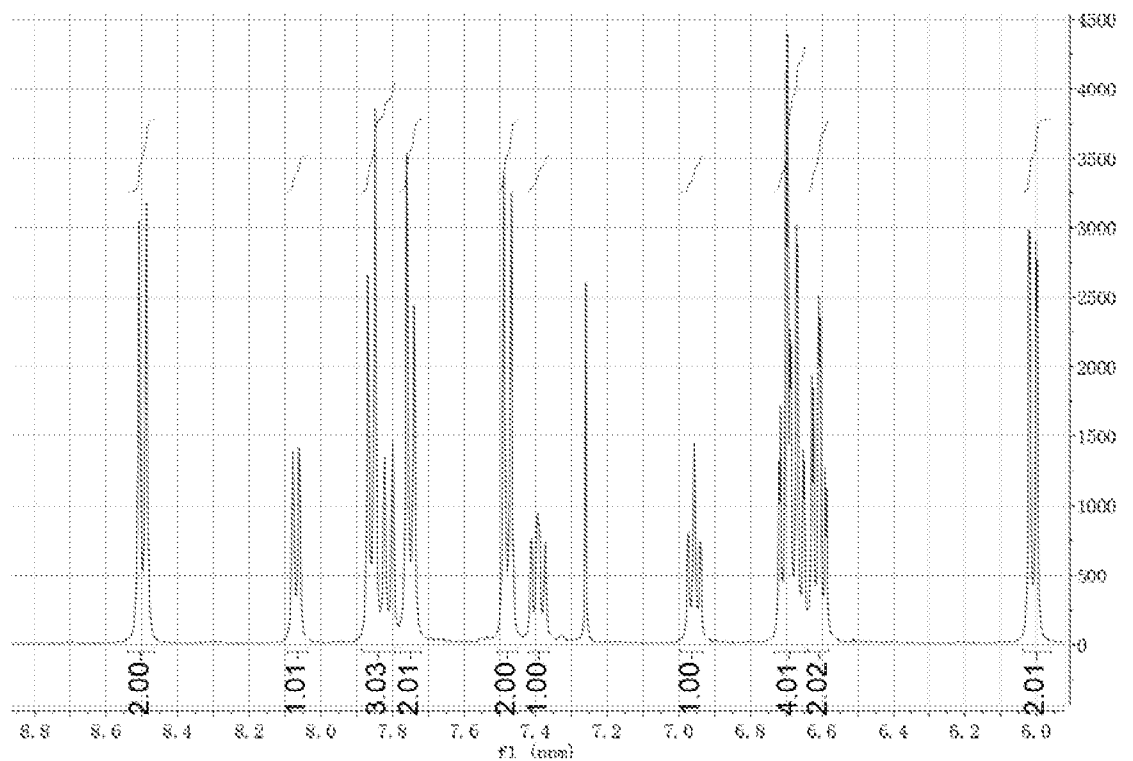


图 1

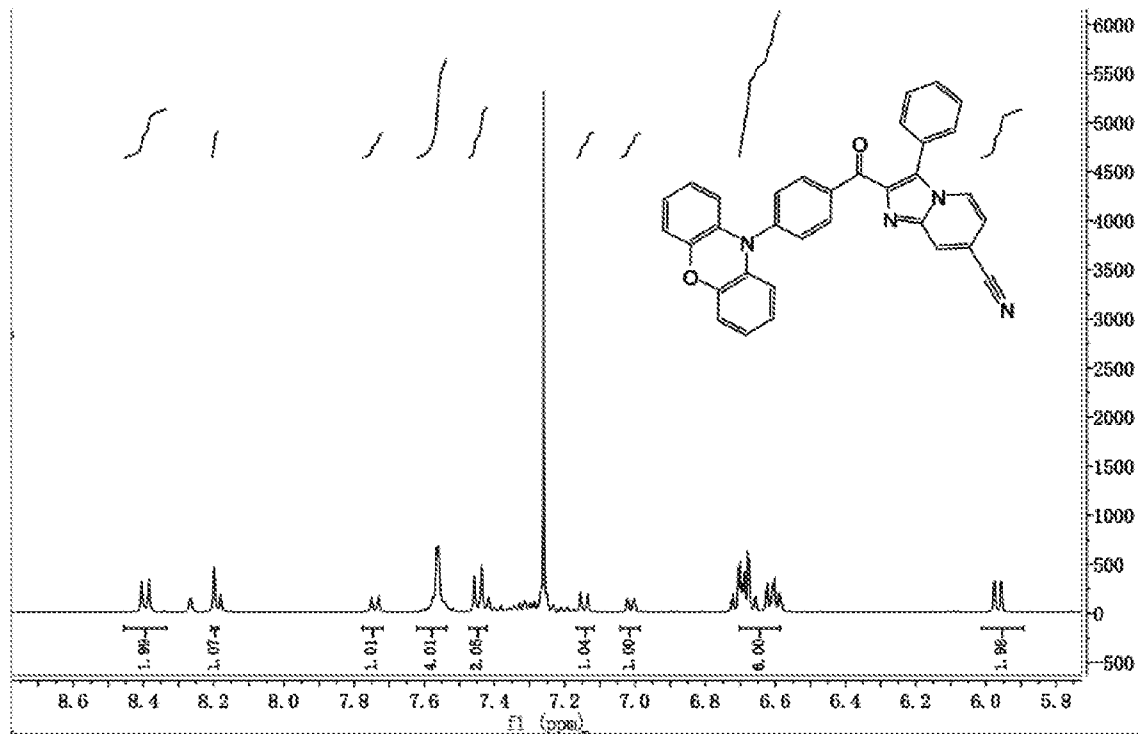


图 2

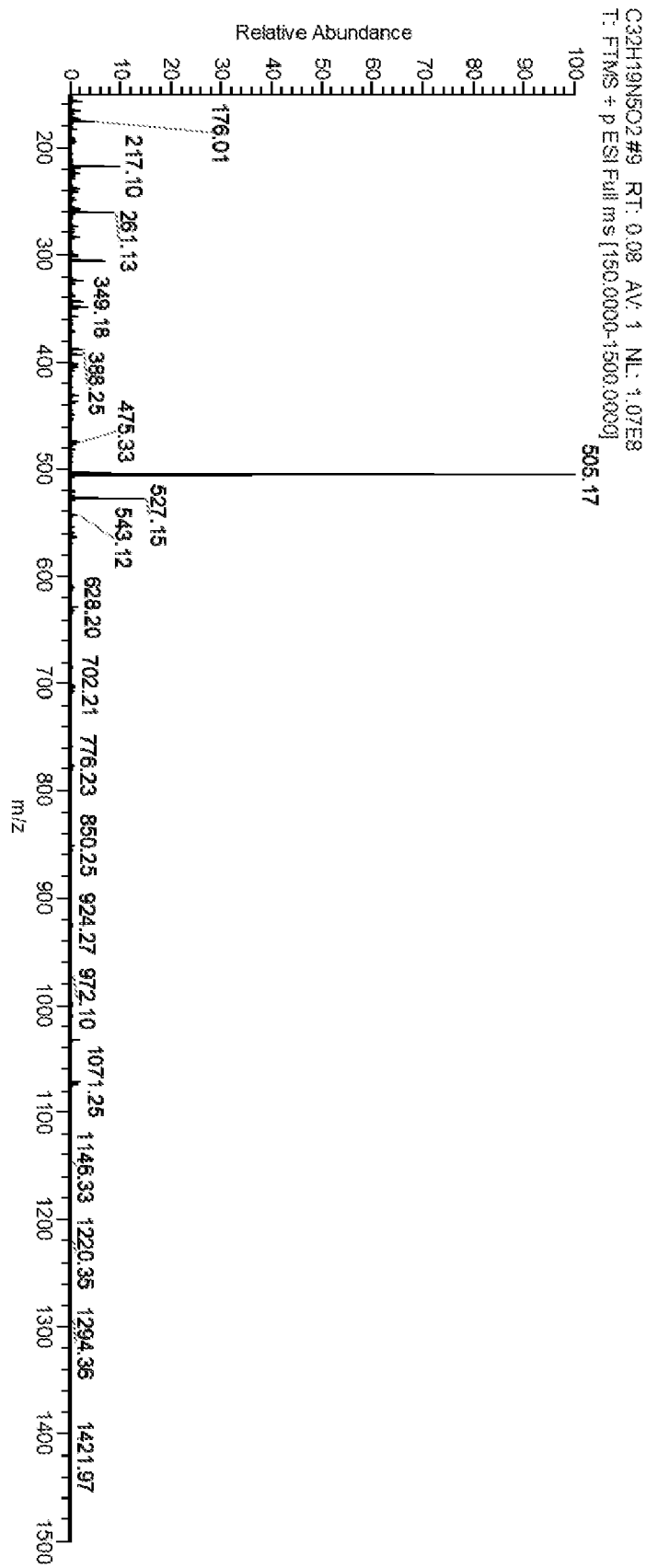


图 3

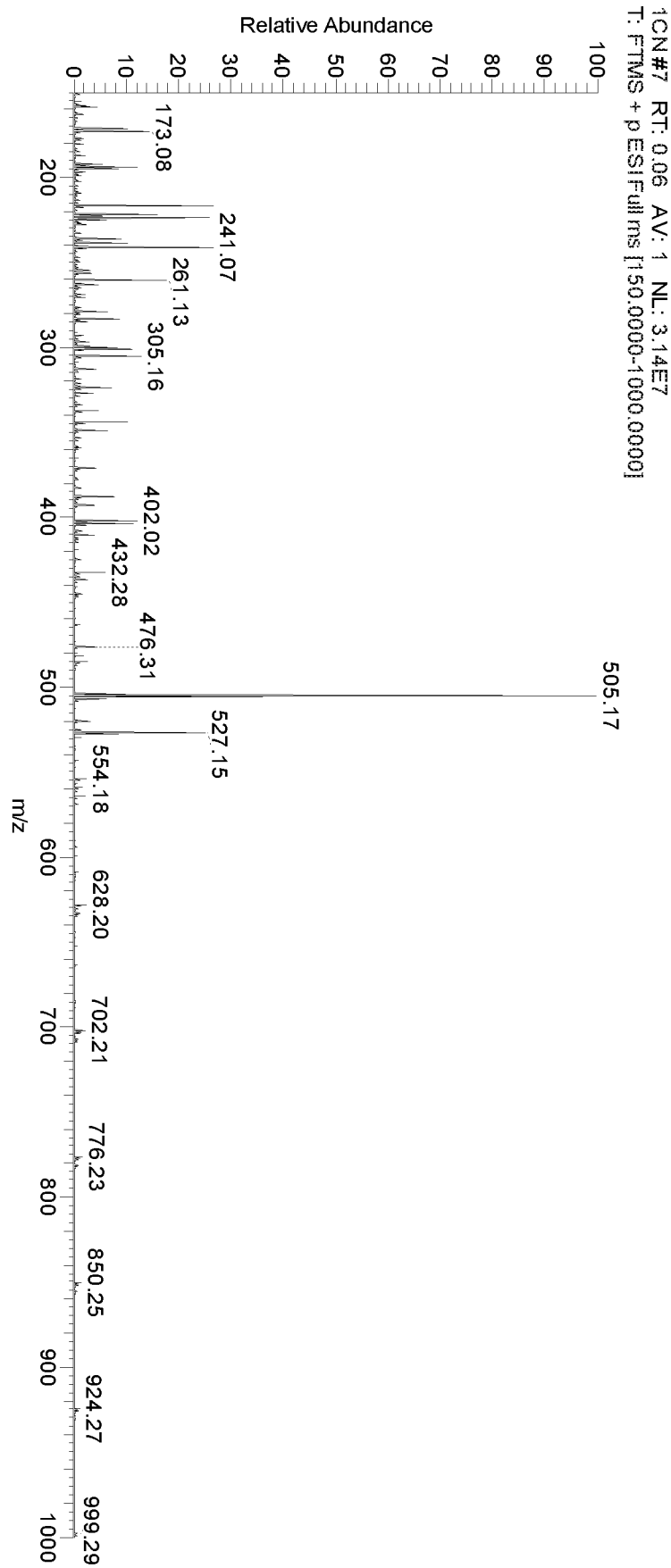


图 4

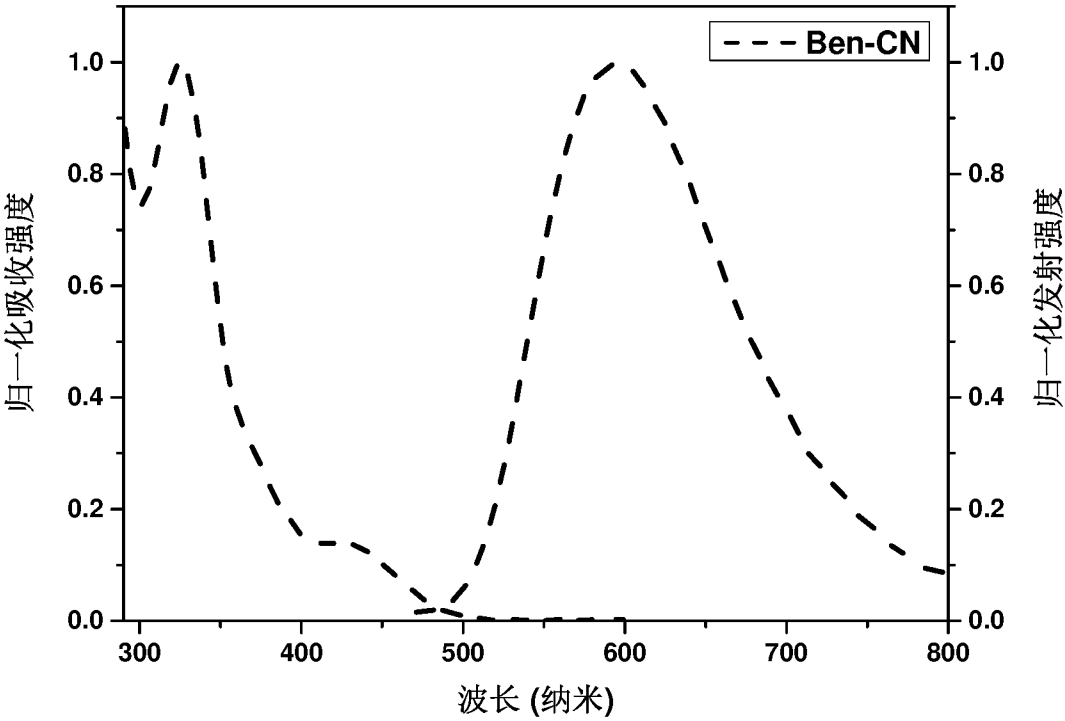


图 5

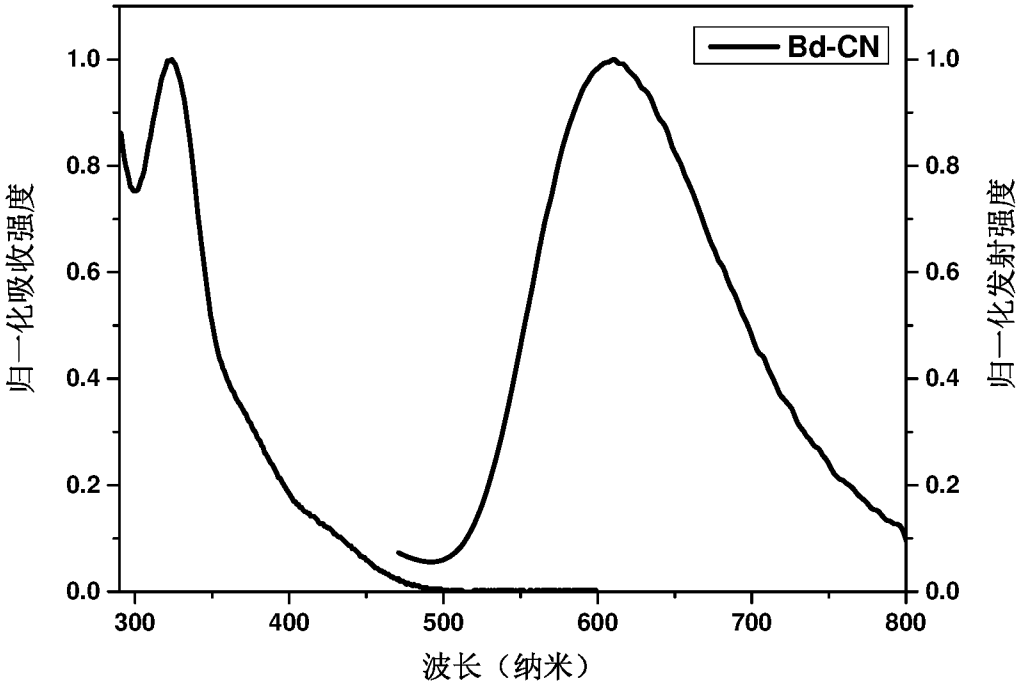


图 6

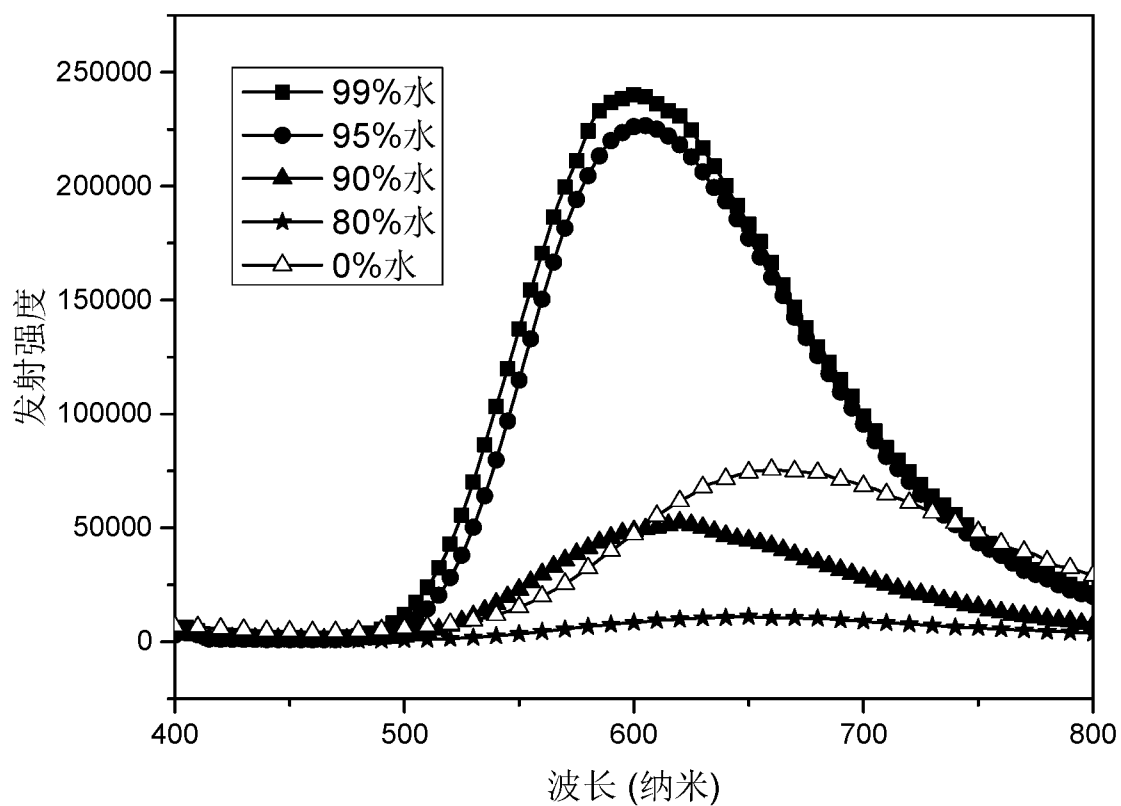


图 7

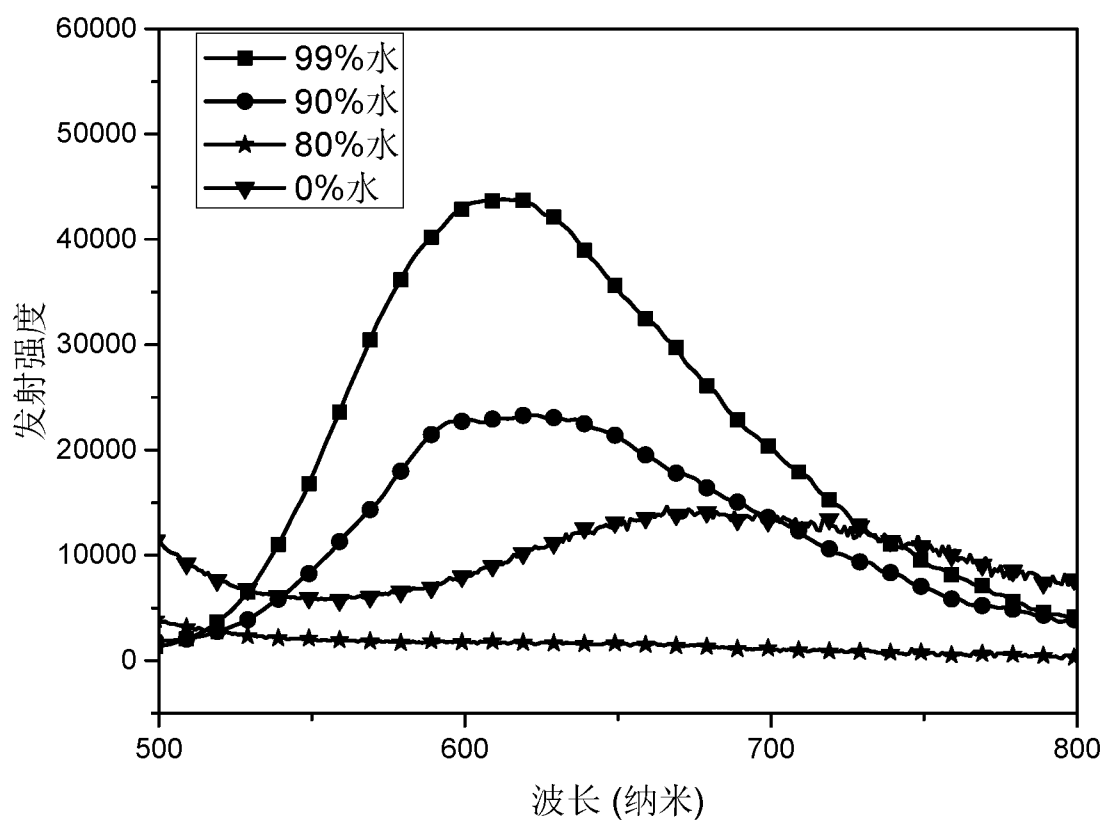


图 8

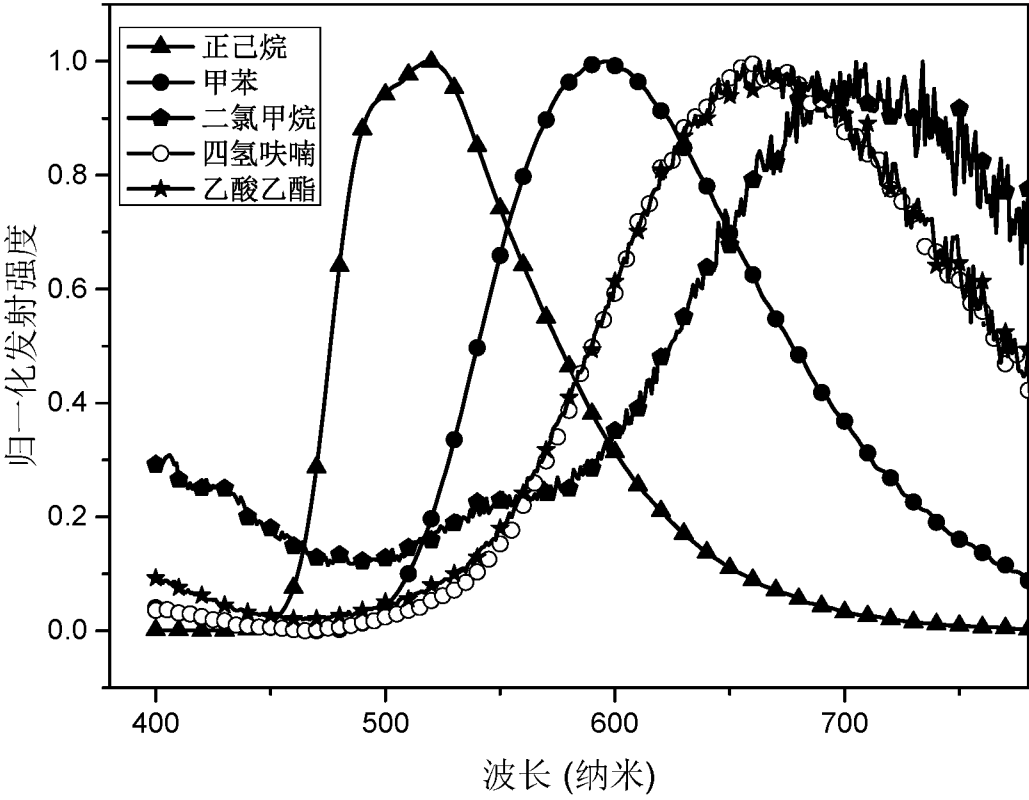


图 9

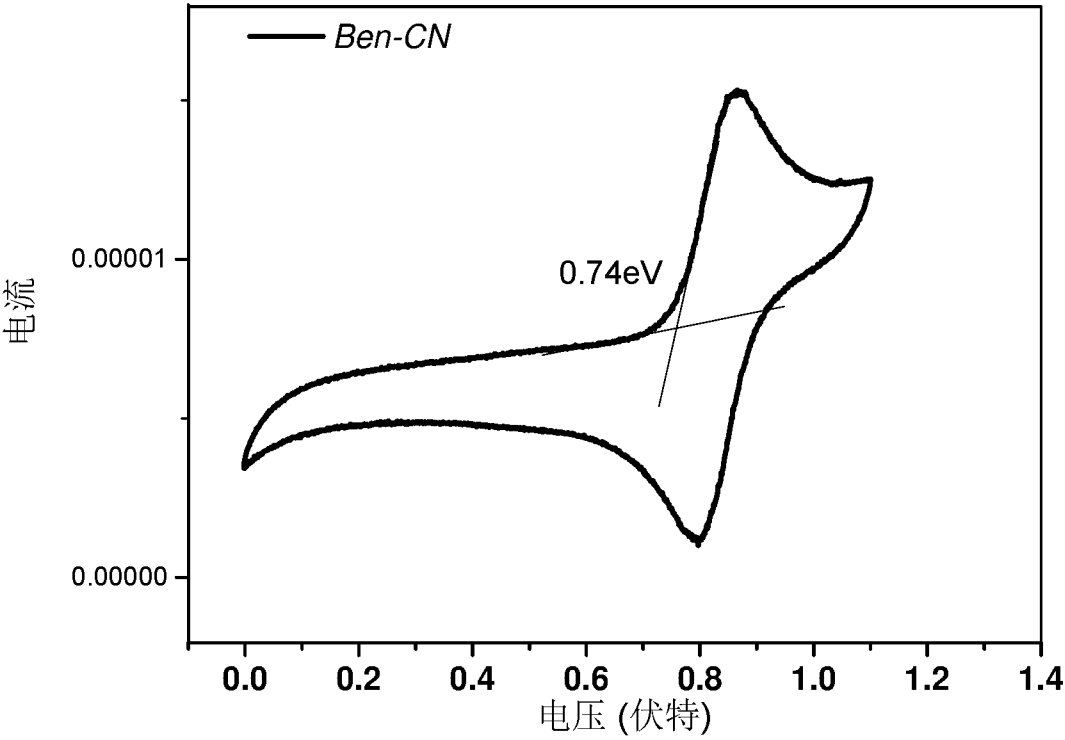


图 10

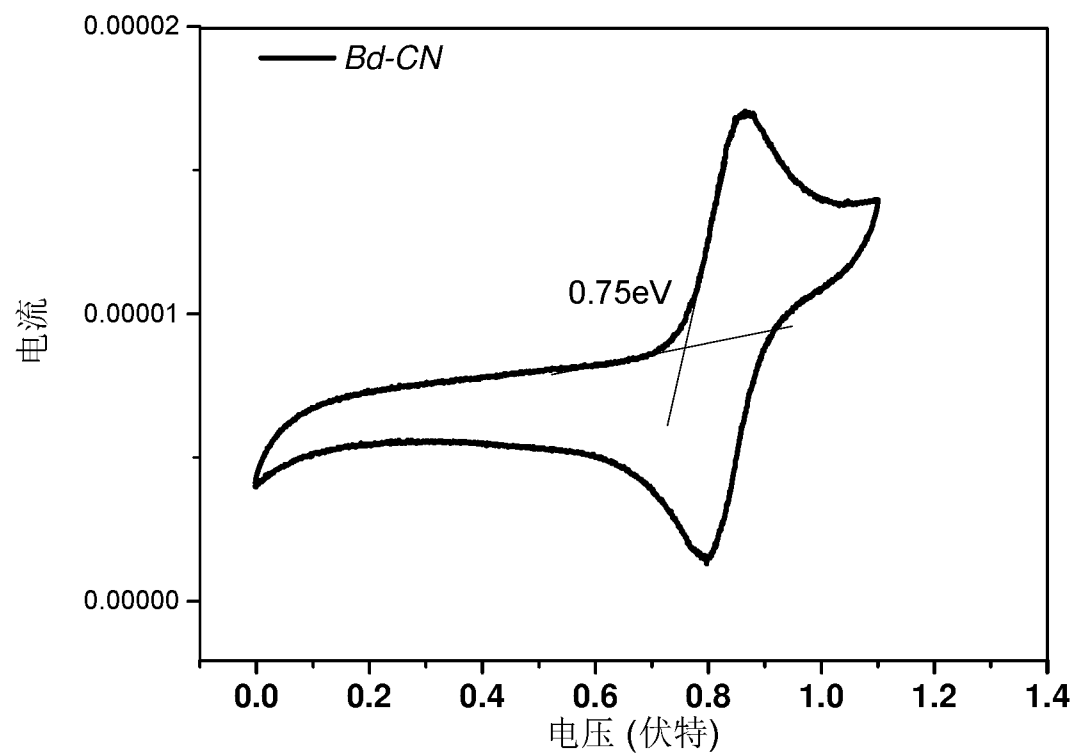


图 11

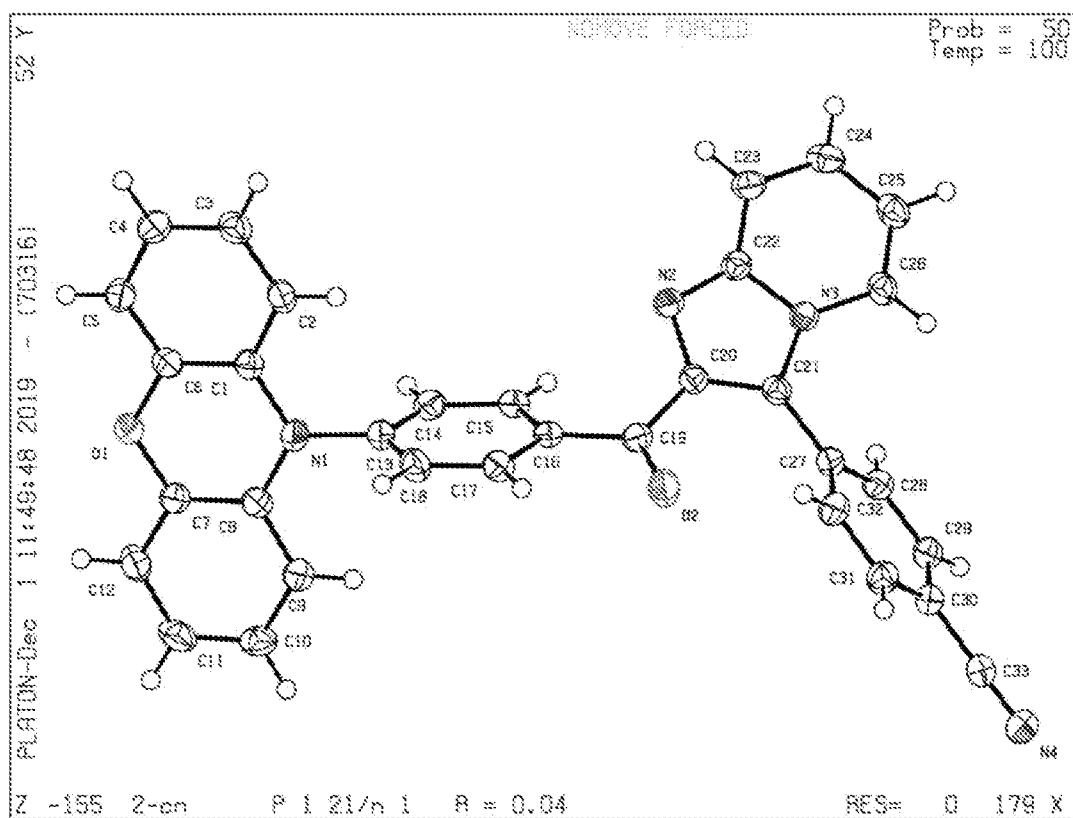


图 12

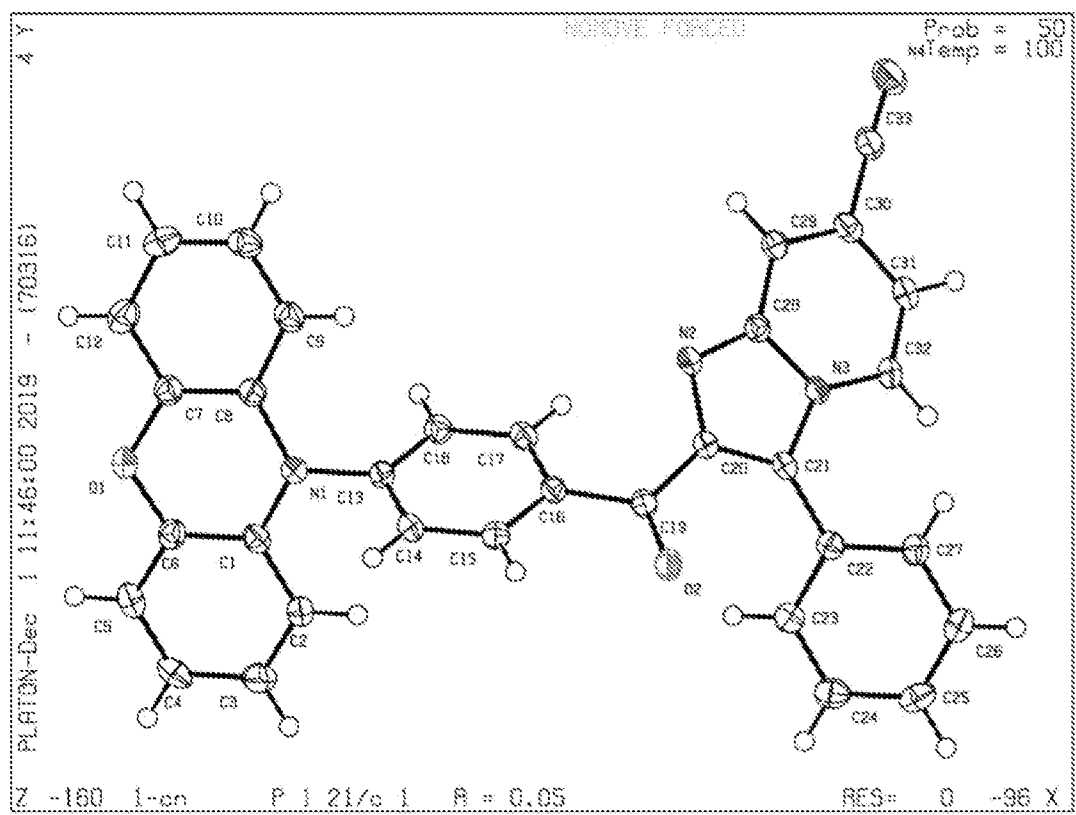


图 13

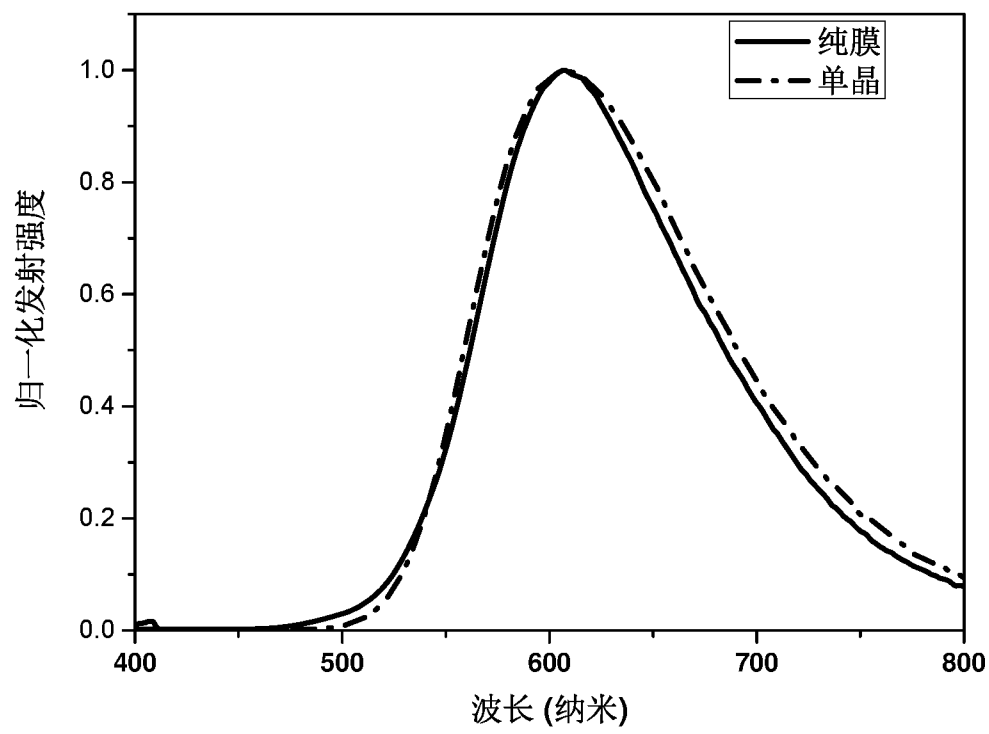


图 14

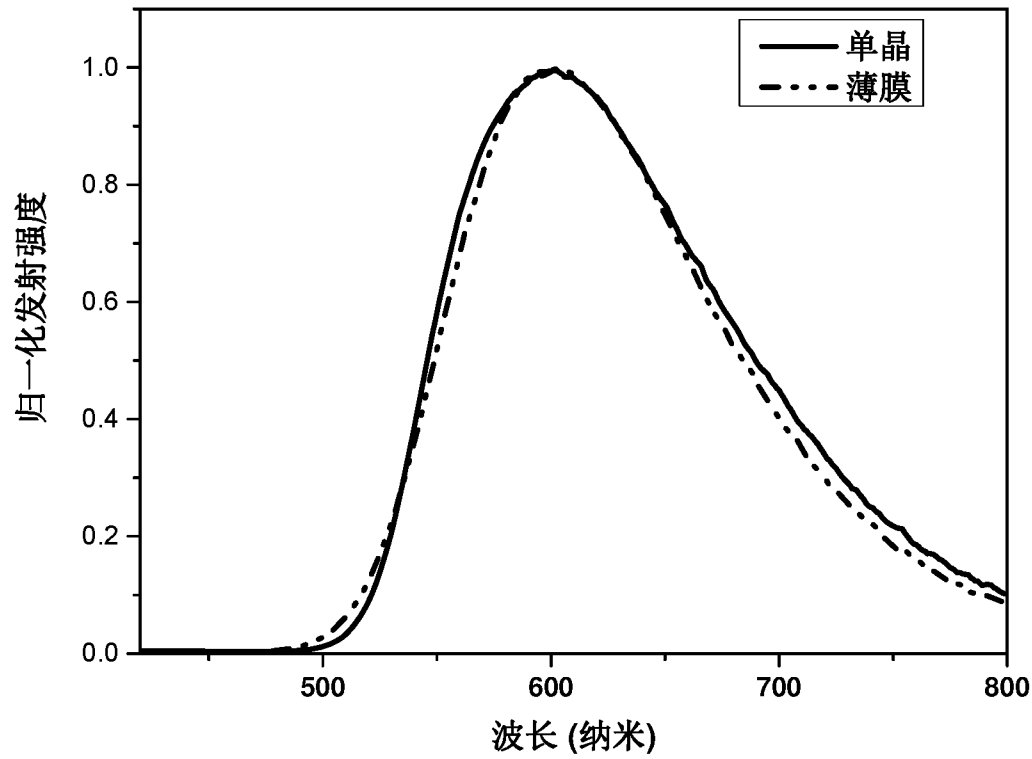


图 15

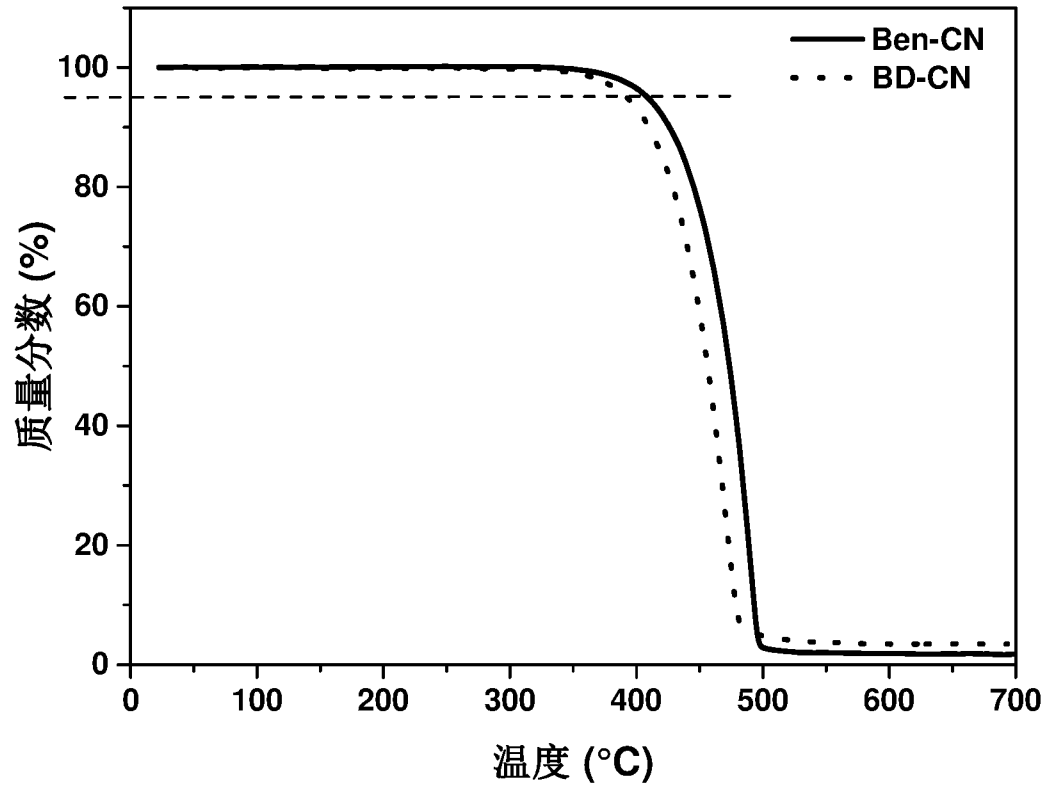


图 16

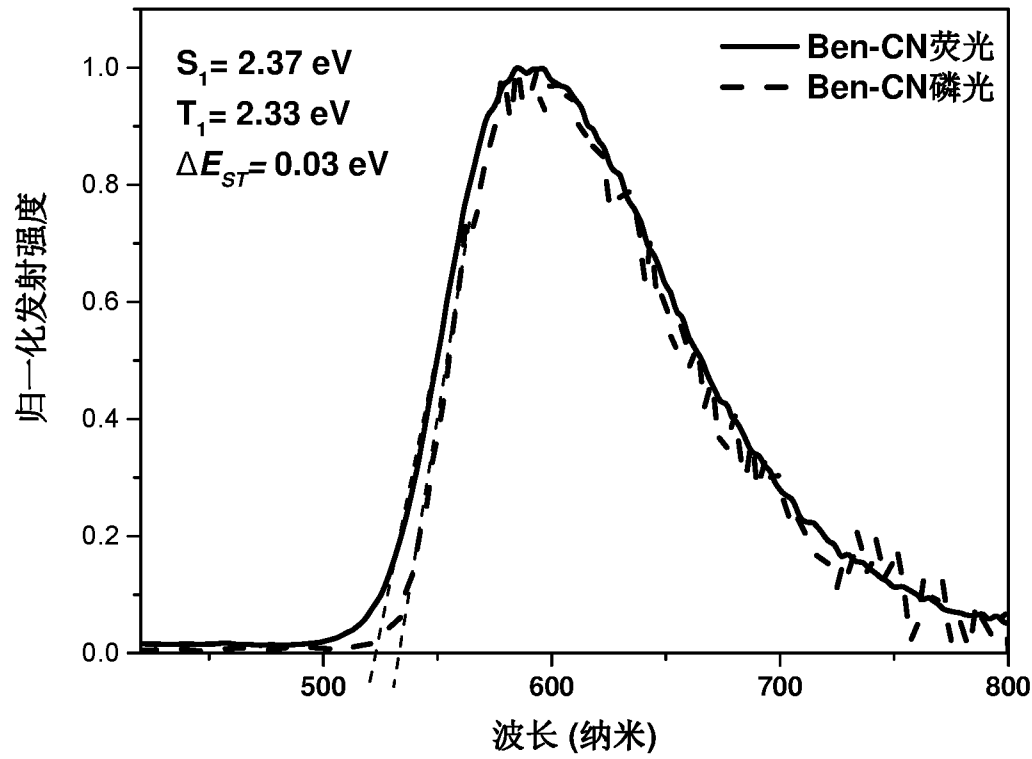


图 17

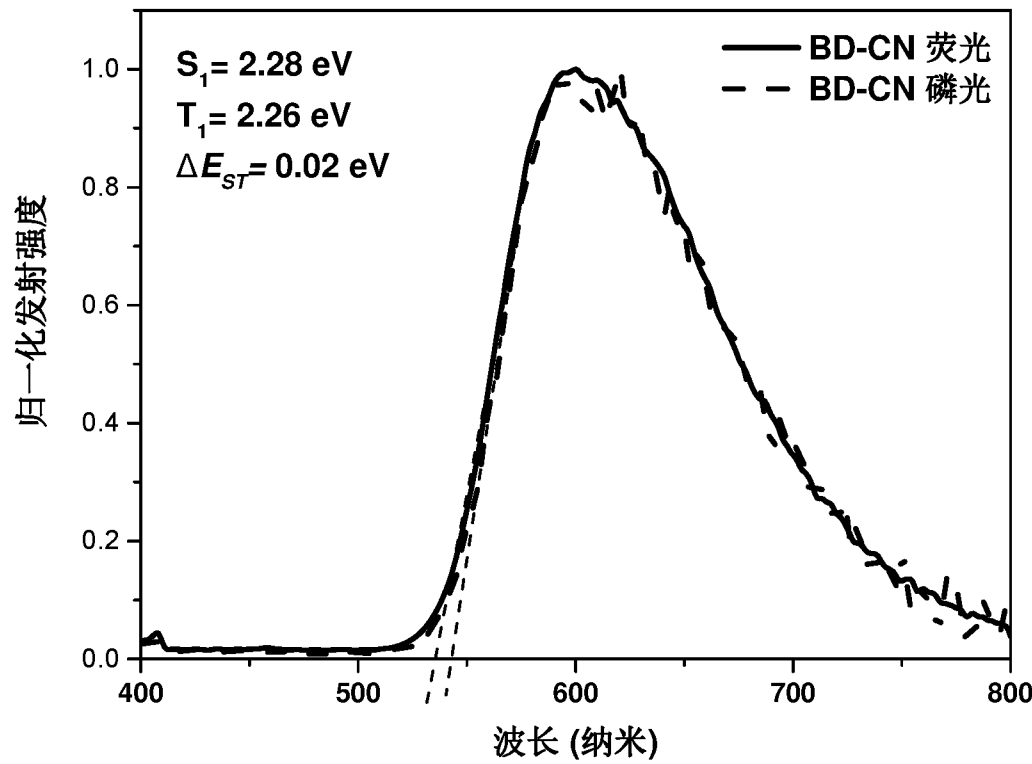


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/122079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/04(2006.01)i; C09K 11/06(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)

C07D; C09K

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)

CNABS, CNKI, VEN, SIPOABS, STN(CAPLUS, REG), 吡啶, 咪唑, 氢化吩噻嗪, 发光, 酞, imidazo, pyridin, phenoxazine, emit+, electro+, +lumin+, fluor+, OLED,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YANG, Zhiwen. "Stimuli-Responsive Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Emitters Featuring the Asymmetric D-A Structure with a Novel Diarylketone Acceptor Toward Efficient OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off" <i>ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES</i> , Vol. 12, No. 26, 08 June 2020 (2020-06-08), pages 29528-29539, entire document	1-10
A	CN 102070632 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 May 2011 (2011-05-25) entire document	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

"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

05 January 2021

Date of mailing of the international search report

22 January 2021

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/122079

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102070632	A	25 May 2011	CN	102070632	B	11 September 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/122079

A. 主题的分类

C07D 471/04(2006.01)i; C09K 11/06(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)

C07D; C09K

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))

CNABS, CNKI, VEN, SIPOABS, STN(CAPLUS, REG), 吡啶, 咪唑, 氢化吩噻嗪, 发光, 氰, imidazo, pyridin, phenoxazine, emit+, electro+, +lumin+, fluor+, OLED,

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

A

YANG, Zhiwen. "Stimuli-Responsive Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Emitters Featuring the Asymmetric D-A Structure with a Novel Diarylketone Acceptor Toward Efficient OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off" ACS Appl. Mater. Interfaces, 第12卷, 第26期, 2020年 6月 8日 (2020 - 06 - 08), 第29528-29539页, 全文

1-10

A

CN 102070632 A (中国科学院理化技术研究所) 2011年 5月 25日 (2011 - 05 - 25) 全文

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

2021年 1月 5日

国际检索报告邮寄日期

2021年 1月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

韩雅婷

电话号码 (86-10)62086315

国际申请号
PCT/CN2020/122079

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 102070632 A	2011年 5月 25日	CN 102070632 B	2013年 9月 11日