

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710176008.3

[51] Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

C07D 213/53 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 4 月 22 日

[11] 公开号 CN 101414661A

[51] Int. Cl. (续)

C07D 213/78 (2006.01)

C07D 405/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[22] 申请日 2007.10.17

[21] 申请号 200710176008.3

[71] 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一条 2 号

[72] 发明人 汪鹏飞 李 娜 刘卫敏 李述汤

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

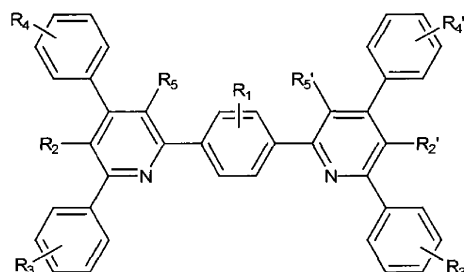
权利要求书 8 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

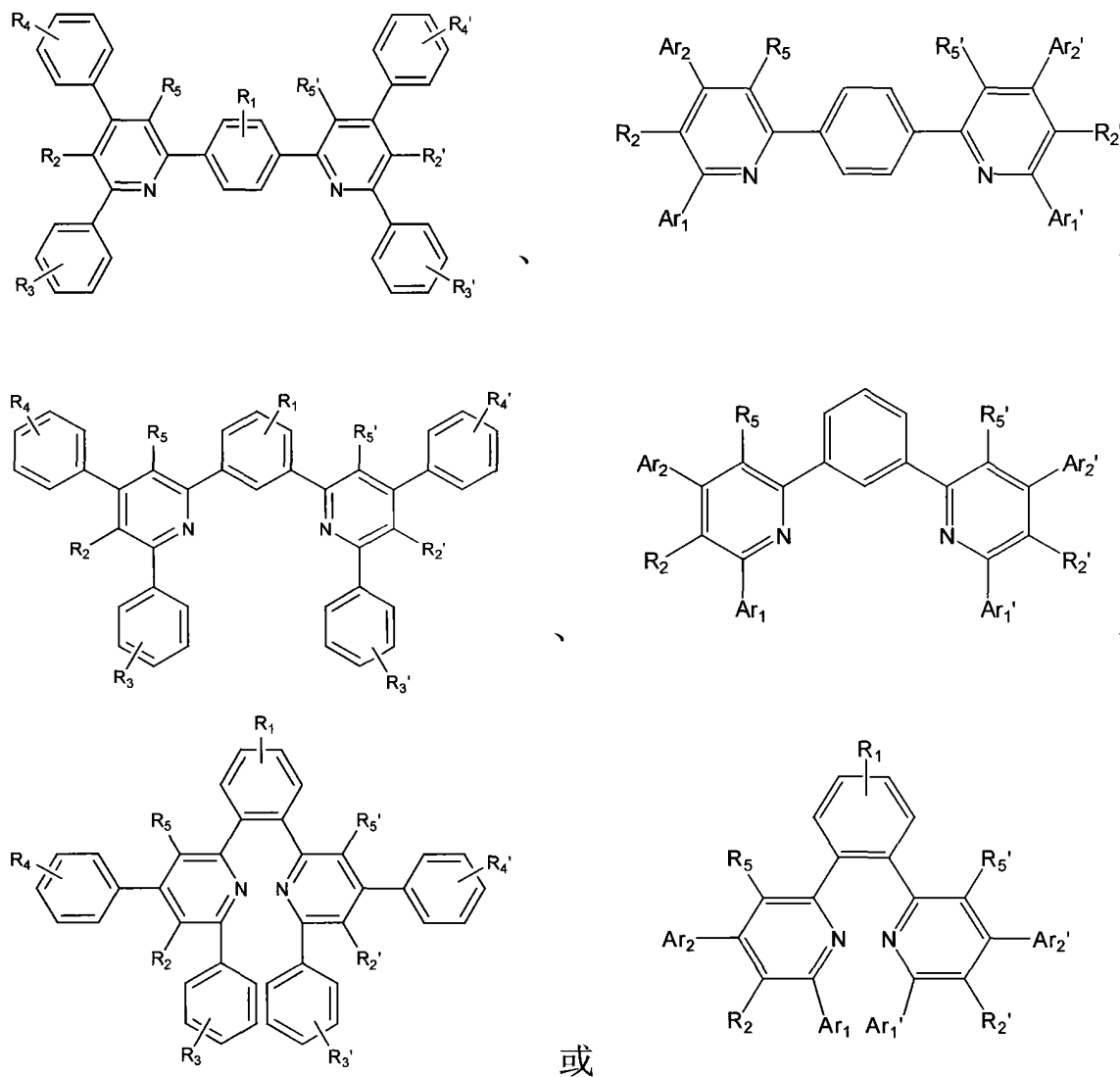
有机电子传输和/或空穴阻挡材料及其合成方法和用途

[57] 摘要

本发明属于有机电致发光器件中的有机电子传输/空穴阻挡材料领域,特别涉及用于有机电子传输和/或空穴阻挡材料的一类多芳基取代吡啶衍生物及其合成方法,以及用该类多芳基取代吡啶衍生物材料制备有机电致发光器件方面的用途。本发明通过分子设计,引入一些具有刚性结构的大取代基使其不易形成激基复合物,并抑制其结晶过程,改善其成膜性,提高其电荷传输性能;同时,分子共平面性的破坏将使其发射峰蓝移,进而达到改善器件性能的目的。本发明的一类多芳基取代吡啶衍生物包括如上结构。



1. 一种有机电子传输和/或空穴阻挡材料,其特征是,该有机电子传输和/或空穴阻挡材料是多芳基取代吡啶衍生物,其具有以下分子结构:



其中:

R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 取代基可相同或不同,分别独立的选自氢、具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 5 至 20 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基、具有 6 至 60 个碳原子的芳烷基、具有 6 至 50 个环碳原子的芳基、具有 6 至 50 个环原子的芳氧基、或具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团中的一种;

R_2 , R_2' , R_5 , R_5' 取代基可相同或不同, 分别独立的选自氢、羧基、氟代甲基、氰基、硝基、或具有 2 至 20 个碳原子的酯基中的一种;

Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 取代基可相同或不同, 分别独立的选自具有 6 至 50 个环碳原子的芳基、具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料, 其特征是: 所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的未取代烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的取代烷基是羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二羟基异丙基、2, 3-二羟基-叔丁基、1, 2, 3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-叔丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-叔丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-叔丁基或 1, 2, 3-三氨基丙基;

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 5 至 20 个碳原子的未取代的环烷基是环丙基、环丁基、环戊基或环己基;

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 5 至 20 个碳原子的取代的环烷基是 4-甲基环己基、金刚烷基或降冰片烷基;

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基是由 -OR 表示的基团, 其中 R 表示的基团是烷基, 烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-叔丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-叔丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘基-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-叔丁基、1, 2, 3-三氨基丙基、氰基甲

呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲咯琳-2-基、1, 7-菲咯琳-3-基、1, 7-菲咯琳-4-基、1, 7-菲咯琳-5-基、1, 7-菲咯琳-6-基、1, 7-菲咯琳-8-基、1, 7-菲咯琳-9-基、1, 7-菲咯琳-10-基、1, 8-菲咯琳-2-基、1, 8-菲咯琳-3-基、1, 8-菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、1-吩噁嗪基、2-吩噁嗪基、3-吩噁嗪基、4-吩噁嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋咱基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3

一吡啶基或4-叔丁基-3-吡啶基;

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团是 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、8-吡啶基、9-吡啶基、10-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲咯琳-2-基、1, 7-菲咯琳-3-基、1, 7-菲咯琳-4-基、1, 7-菲咯琳-5-基、1, 7-菲咯琳-6-基、1, 7-菲咯琳-8-基、1, 7-菲咯琳-9-基、1, 7-菲咯琳-10-基、1, 8-菲咯琳-2-基、1, 8-菲咯琳-3-基、1, 8-菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、2-噻唑基、4-

噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋咱基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡啶-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基或4-叔丁基-3-吡啶基。

3. 根据权利要求1所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料,其特征是:所述的 R_2 , R_2' , R_5 , R_5' 中氟代甲基是一氟、二氟或三氟取代的甲基;

所述的 R_2 , R_2' , R_5 , R_5' 中具有2至20个碳原子的酯基是甲酯基、乙酯基、丙酯基、异丙酯基、正丁酯基、仲丁酯基、异丁酯基、正戊酯基、正己酯基、正庚酯基或正辛酯基。

4. 根据权利要求1所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料,其特征是:所述的 Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 中具有6至50个环碳原子的芳基是苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒽基、4'-甲基联苯基或4"-叔丁基-对三联苯-4-基;

所述的 Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 中具有5至50个环原子的芳族杂环基是1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、8-吡啶基、9-吡

啉基、10-啡啉基、1-吡啉基、2-吡啉基、3-吡啉基、4-吡啉基、9-吡啉基、1, 7-菲咯琳-2-基、1, 7-菲咯琳-3-基、1, 7-菲咯琳-4-基、1, 7-菲咯琳-5-基、1, 7-菲咯琳-6-基、1, 7-菲咯琳-8-基、1, 7-菲咯琳-9-基、1, 7-菲咯琳-10-基、1, 8-菲咯琳-2-基、1, 8-菲咯琳-3-基、1, 8-菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡啉-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3- (2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啉基、4-甲基-1-吡啉基、2-甲基-3-吡啉基、4-甲基-3-吡啉基、2-叔丁基-1-吡啉基、4-叔丁基-1-吡啉基、2-叔丁基-3-吡啉基或4-叔丁基-3-吡啉基。

5. 一种根据权利要求 1~4 任一项所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料的合成方法，其特征是：所述的合成方法包括以下步骤：

(1). 将带有取代基 R_2 , R_3 , R_2' , R_3' 的 2-溴-1-苯乙酮、带有取代基 R_2 , Ar_1 , R_2' , Ar_1' 的溴代芳基或带有取代基 R_2 , Ar_1 , R_2' , Ar_1' 的溴代芳族杂环乙酮和吡啉原料，以摩尔比为 1: 1 的比例溶解在有机溶剂中，搅拌，过滤得到吡啉溴盐产物；

(2). 在惰性气体保护下，将步骤 (1) 得到的吡啉溴盐产物，与带有取

代基 R_1 , R_5 , R_5' 的双酮和带有取代基 R_4 , R_4' 的苯甲醛、带有取代基 Ar_2 , Ar_2' 的芳基甲醛或带有取代基 Ar_2 , Ar_2' 的芳基杂环甲醛, 以摩尔比为 2: 1: 2 的比例混合, 并混有催化剂量的醋酸铵, 然后将混合物溶在冰醋酸中回流, 过滤出产物, 经柱层析色谱或重结晶, 得到多芳基取代吡啶衍生物;

其中: R_1 , R_2 , R_2' , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' , R_5 , R_5' , Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 的定义同权利要求 1。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征是: 所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃、二氯甲烷或二氧六环。

7. 一种根据权利要求 1~4 任一项所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料的用途, 其特征是: 所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料作为有机电致发光器件的电子传输层和/或空穴阻挡层材料, 用于制备有机电致发光器件。

8. 根据权利要求 7 所述的用途, 其特征是: 所述的有机电子传输和/或空穴阻挡材料作为有机电致发光器件的有机发光层材料。

9. 根据权利要求 7 所述的用途, 其特征是: 所述的有机电致发光器件包括阴极、阳极和有机薄膜层, 在阴极和阳极之间的有机薄膜层中至少包含有机发光层, 并且有机薄膜层中至少一层包含权利要求 1 所述的多芳基取代吡啶衍生物。

10. 根据权利要求 7、8 或 9 所述的用途, 其特征是: 所述的有机电致发光器件能够用于有机晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机激光器或者有机传感器中。

有机电子传输和/或空穴阻挡材料及其合成方法和用途

技术领域

本发明属于有机电致发光器件中的有机电子传输/空穴阻挡材料领域，特别涉及用于有机电子传输和/或空穴阻挡材料的一类多芳基取代吡啶衍生物及其合成方法，以及用该类多芳基取代吡啶衍生物材料制备有机电致发光器件方面的用途。

背景技术

随着多媒体技术的发展和信息社会的来临，对平板显示器性能的要求越来越高。近年新出现的三种显示技术：等离子显示器、场发射显示器和有机电致发光显示器(OLED)，均在一定程度上弥补了阴极射线管(CRT)和液晶显示器(LCD)的不足。其中，OLED具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列的优点，与液晶显示器相比，OLED不需要背光源，视角大，功耗低，其响应速度达液晶显示器的1000倍，其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器，因此，有机电致发光二极管(OLEDs)由于其在新一代显示器和照明技术中的潜在应用而引起广泛注意，其应用前景十分广阔。有机电致发光器件是自发的发光器件，OLED发光的机理是在外加电场作用下，电子和空穴分别从正负两极注入后在有机材料中迁移、复合并衰减而产生发光。OLED的典型结构包括阴极层、阳极层，和位于这两层之间的有机薄膜层，有机薄膜层中可包括电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层、空穴传输层、空穴注入层和有机发光层中的一种或几种功能层。自从Eastman Kodak Company的C. W. Tang (C. W. Tang和S. A. Vans lyke, Applied Physics Letters, Volume 51, P913, 1987)报导了低电压驱动(layer)型有机电致发光器件以来，人们对利用有机材料作为组成材料的有机电致发光器件已经进行了很多研究(U. S. Pat. Nos. 5, 141, 671; 4, 539, 507; 6, 020, 078; 5, 935, 720; 5, 972, 247; 5, 593, 788; 4, 885, 211; 5, 059, 862; 5, 104, 740; 5, 069, 975; 5, 126, 214; 5, 389, 444; 6, 165, 383; 6, 245, 449; 6, 861, 162 B2; 6, 833, 202 B2; Chen, Shi and Tang, Macromol. Symp., 1997, 125, 1; Segura, Acta. Polym., 1998, 49, 319; Mitschke and Bauerle, J. Mater. Chem. 2000, 10, 1471)。然而，尽管有

机电致发光的研究进展非常迅速，但是仍然有很多问题急需解决，如：外量子效率(EQE)的提高，色纯度更高的新材料的设计与合成、高效电子传输/空穴阻挡新材料的设计与合成等。对于有机电致发光器件来说，器件的发光量子效率是各种因素的综合反映，也是衡量器件品质的一个重要指标。一般来说，造成器件 EQE 低的一个主要原因，是由发光材料的电荷注入与传输不平衡引起的。同时，这种不平衡也严重地影响器件的稳定性，使器件达不到实用化的要求。如果不能达到平衡，则电流将作无效的（不发光）流动。例如，如果我们不能使载流子的复合局域于器件内某些希望的区域（通常是发光层），而使之发生于容易猝灭的电极和工作物质的界面处，则器件发光的量子效率将大大降低。要克服这一困难必须使两个电极及工作物质界面层处的势垒有一种合理的安排。势垒的产生是因正（或负）电极的功函数与工作物质的离子化电位（或电子亲和能）间存在差异而引起的，为了保证载流子的注入能在较低的驱动电压下进行，一般说来要求这些势垒不能太高。为此，必须对势垒的高低作一定的预测。但遗憾的是有关这些工作物质的离子化电位（IP）或电子亲和能（EA）在文献中报道甚少，而通过理论计算得到的数值一般比较分散，这就难以选择合适的电子传输/空穴阻挡新材料使之与电极材料相匹配。由于很多有机材料能有效地传输空穴，所以为了提高器件的发光效率，在很多情况下，往往在阴极一侧额外加一层电子传输/空穴阻挡层，以阻挡空穴传输，将载流子复合限制在发光层区域。2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲（BCP）和 1,3,5-三（N-苯基-2-苯并咪唑）苯（TPBI）是广泛应用于电致发光器件中的电子传输/空穴阻挡材料，但其在器件中稳定性有待进一步提高。另外的空穴阻挡材料是双（2-甲基-8-羟基喹啉）（4-苯酚基）铝（(III)（BAIq）。其器件的寿命和稳定性都能得到显著改善，但是缺点是含有 BAIq 器件的发光效率比含有 BCP(T. Watanabe et al., Proc. SPIE 2001, 4105, 175) 器件的发光效率显著的低(约 40%)。因此，尽管 BAIq 能够实现良好的寿命，但总的说来不是令人满意的空穴阻挡材料，其原因是所制备的器件效率太低。

吡啶环由于其缺电子特性，具有一定的电负性，其还原电位为 2.6eV (vs SCE) 左右。其聚合物，如聚吡啶的 EA 值在 2.9~3.5eV，而 I_p 在 5.7~6.3eV，因此可用作聚合物电致发光器件中的电子传输材料。然而，由于其强的分子内相互作用（如 $\pi-\pi$ 重叠），在薄膜中易形成激基复合物，使其发光性质发生变化。因此，器件性能欠佳。至今很少在有机电致发光器件中应用。

发明内容

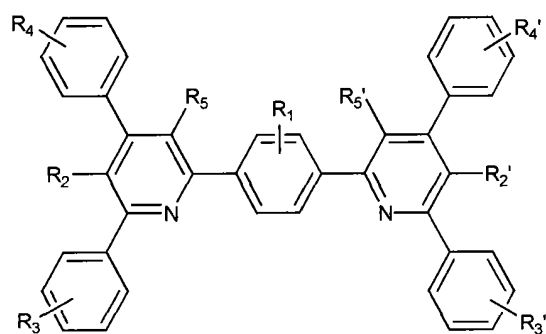
本发明的目的在于克服上述有机电子传输/空穴阻挡材料中存在的问题，提供一类多芳基取代吡啶衍生物的有机电子传输和/或空穴阻挡材料；通过分子设计，引入一些具有刚性结构的大取代基使其不易形成激基复合物，并抑制其结晶过程，改善其成膜性，提高其电荷传输性能；同时，分子共平面性的破坏将使其发射峰蓝移，进而达到改善器件性能的目的。

本发明的再一目的是提供目的一的有机电子传输和/或空穴阻挡材料的合成方法。

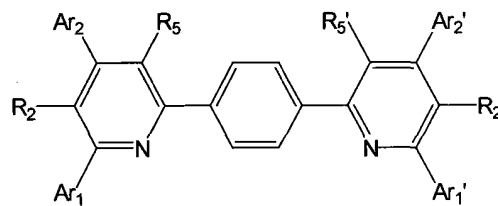
本发明的还一目的是提供目的一的有机电子传输和/或空穴阻挡材料用于制备有机电致发光器件，尤其是有机电致蓝光器件方面的用途。

本发明涉及一类具吸电子性质的多芳基取代吡啶衍生物的有机电子传输和/或空穴阻挡材料，该类化合物具有很高的电子亲和势（约 3.5eV）和离子化电位（约 7.0eV），可用于有机电致发光器件的电子传输材料和/或空穴阻挡材料。本发明材料的分子结构如以下通式所示。用本发明材料所制备的有机电致发光器件由于与阴极之间只有很小的位垒（约 0.2eV），电子能有效地注入到有机发光层中，所以其器件有很低的起亮电压（2.7eV），同时由于有极高的离子化电位（约 7.0eV），能有效地阻挡空穴扩散到阴极，从而达到对空穴和电子的限获作用。本发明材料具有很高的光致发光效率（约 100%）及紫外区发光波长（370nm），不存在因能量转换而引起的猝灭现象，可用于制作所有的有机电致发光器件，特别是蓝光器件，从而有效地提高相应的电子发光器件的性能。同时本发明材料有高玻璃化转变温度和高热稳定性，所以电致发光器件的寿命得到有效改善。

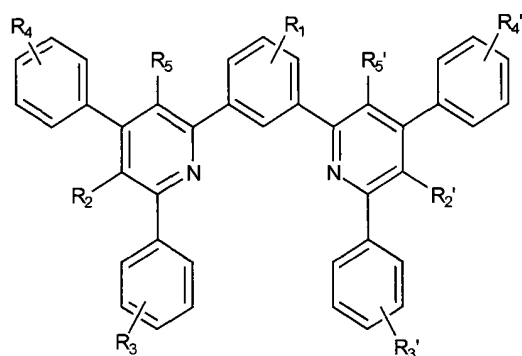
本发明采用简便的方法合成了一系列具有高效电子传输和/或空穴阻挡材料的一类多芳基取代吡啶衍生物。本发明的有机电致发光器件包括阴极、阳极和有机薄膜层，在阴极和阳极之间的有机薄膜层中至少包含有机发光层，及有机薄膜层中至少一层包含下述通式（I）、（II）或（III）表示的多芳基取代吡啶衍生物。优选有机薄膜层包含通式（I）、（II）或（III）表示的多芳基取代吡啶衍生物。本发明的一类多芳基取代吡啶衍生物的分子结构如下：



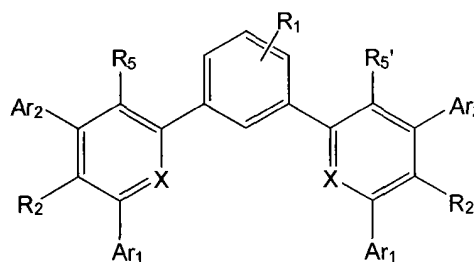
或



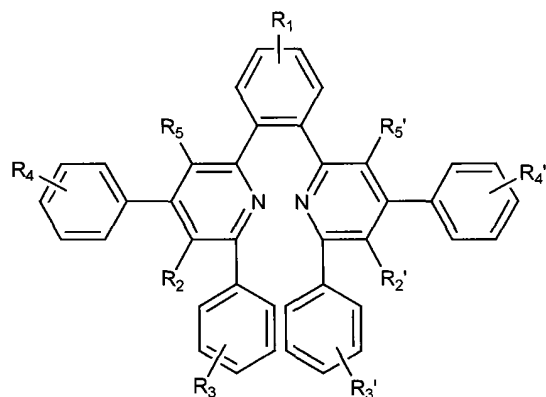
(I)



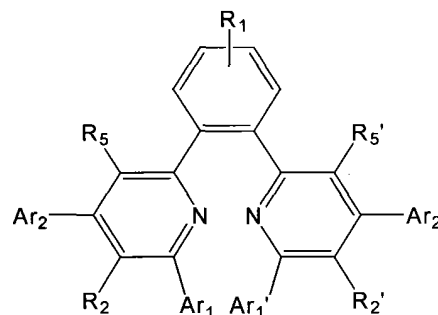
或



(II)



或



(III)

其中：

$R_1, R_3, R_3', R_4, R_4'$ 取代基可相同或不同，分别独立的选自氢、具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 5 至 20 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基、具有 6 至 60 个碳原子的芳烷基、具有 6 至 50 个环碳原子的芳基、具有 6 至 50 个环原子的芳氧基、或具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团中的一种；

R_2, R_2', R_5, R_5' 取代基可相同或不同，分别独立的选自氢、羧基、氟代甲基、氰基、硝基、或具有 2 至 20 个碳原子的酯基等中的一种；

Ar_1, Ar_1', Ar_2, Ar_2' 取代基可相同或不同，分别独立的选自具有 6 至 50 个环碳原子的芳基、具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团中的一种。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的未取代烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的取代烷基是羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二羟基异丙基、2, 3-二羟基-叔丁基、1, 2, 3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1, 2-二氯乙基、1, 3-二氯异丙基、2, 3-二氯-叔丁基、1, 2, 3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-叔丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-叔丁基或 1, 2, 3-三氨基丙基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 5 至 20 个碳原子的未取代的环烷基是环丙基、环丁基、环戊基或环己基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 5 至 20 个碳原子的取代的环烷基是 4-甲基环己基、金刚烷基或降冰片烷基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中的具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基是由 -OR 表示的基团。其中 R 表示的基团是烷基，烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1, 2-二羟基乙基、1, 3-二羟基异丙基、2, 3-二羟基-叔丁基、1, 2, 3-三羟基丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1, 2-二溴乙基、1, 3-二溴异丙基、2, 3-二溴-叔丁基、1, 2, 3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1, 2-二碘乙基、1, 3-二碘异丙基、2, 3-二碘-叔丁基、1, 2, 3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1, 2-二氨基乙基、1, 3-二氨基异丙基、2, 3-二氨基-叔丁基、1, 2, 3-三氨基丙基、氰基甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1, 2-二氰基乙基、1, 3-二氰基异丙基、2, 3-二氰基-叔丁基、1, 2, 3-三氰基丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1, 2-二硝基乙基、1, 3-二硝基异丙基、2, 3-二硝基-叔丁基或 1, 2, 3-三硝基丙基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中具有 6 至 60 个碳原子的芳烷基是苄基、1

一苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基、苯基叔丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基异丙基、2- α -萘基异丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-氯-2-苯基异丙基或三苯甲基。

所述的 R₁, R₃, R₃', R₄, R₄' 中具有 6 至 50 个环碳原子的芳基是苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒎基、4'-甲基联苯基或 4''-叔丁基-对三联苯-4-基。

所述的 R₁, R₃, R_{3'}, R₄, R_{4'} 中具有 6 至 50 个环原子的芳氧基是由 -OAr 表示的基团。其中 Ar 表示的基团是芳香基团, 芳香基团包括苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、4'-甲基联苯基、4"-叔丁基-对三联苯-4-基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吲哚基、3-吲哚基、4-吲哚基、5-吲哚基、6-吲哚基、7-吲哚基、1-异吲哚基、3-异吲哚基、4-异吲哚基、5-异吲哚基、6-异吲哚基、7-异吲哚基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异

喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲咯琳-2-基、1, 7-菲咯琳-3-基、1, 7-菲咯琳-4-基、1, 7-菲咯琳-5-基、1, 7-菲咯琳-6-基、1, 7-菲咯琳-8-基、1, 7-菲咯琳-9-基、1, 7-菲咯琳-10-基、1, 8-菲咯琳-2-基、1, 8-菲咯琳-3-基、1, 8-菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、1-吩噁嗪基、2-吩噁嗪基、3-吩噁嗪基、4-吩噁嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基或4-叔丁基-3-吡啶基。

所述的 R_1 , R_3 , R_3' , R_4 , R_4' 中具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团是 1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异吡啶基、2-异吡啶基、3-异吡啶基、4-异吡啶基、

5-异吡啶基、6-异吡啶基、7-异吡啶基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基(quinoxanyl)、5-喹喔啉基(quinoxanyl)、6-喹喔啉基(quinoxanyl)、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、9-咪唑基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、8-吡啶基、9-吡啶基、10-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1, 7-菲咯琳-2-基、1, 7-菲咯琳-3-基、1, 7-菲咯琳-4-基、1, 7-菲咯琳-5-基、1, 7-菲咯琳-6-基、1, 7-菲咯琳-8-基、1, 7-菲咯琳-9-基、1, 7-菲咯琳-10-基、1, 8-菲咯琳-2-基、1, 8-菲咯琳-3-基、1, 8-菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩噻基、2-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、10-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、10-吩噻基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基(furazanyl)、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡啶-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3- (2-

苯基丙基)吡咯—1—基、2—甲基—1—吡啶基、4—甲基—1—吡啶基、2—甲基—3—吡啶基、4—甲基—3—吡啶基、2—叔丁基—1—吡啶基、4—叔丁基—1—吡啶基、2—叔丁基—3—吡啶基或4—叔丁基—3—吡啶基。

所述的 R_2 , R_2' , R_5 , R_5' 中氟代甲基是一氟(如1-氟甲基)、二氟(如1, 1-二氟甲基)或三氟(如1, 1, 1-三氟甲基)取代的甲基。

所述的 R_2 , R_2' , R_5 , R_5' 中具有2至20个碳原子的酯基是甲酯基、乙酯基、丙酯基、异丙酯基、正丁酯基、仲丁酯基、异丁酯基、正戊酯基、正己酯基、正庚酯基或正辛酯基。

所述的 Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 中具有6至50个环碳原子的芳基是苯基、1—萘基、2—萘基、1—蒎基、2—蒎基、9—蒎基、1—菲基、2—菲基、3—菲基、4—菲基、9—菲基、1—并四苯基、2—并四苯基、9—并四苯基、1—芘基、2—芘基、4—芘基、2—联苯基、3—联苯基、4—联苯基、对三联苯—4—基、对三联苯—3—基、对三联苯—2—基、间三联苯—4—基、间三联苯—3—基、间三联苯—2—基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对—(2—苯基丙基)苯基、3—甲基—2—萘基、4—甲基—1—萘基、4—甲基—1—蒎基、4'—甲基联苯基或4''—叔丁基—对三联苯—4—基。

所述的 Ar_1 , Ar_1' , Ar_2 , Ar_2' 中具有5至50个环原子的芳族杂环基是1—吡咯基、2—吡咯基、3—吡咯基、吡啶基、2—吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、1—吡啶基、2—吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、5—吡啶基、6—吡啶基、7—吡啶基、1—异吡啶基、2—异吡啶基、3—异吡啶基、4—异吡啶基、5—异吡啶基、6—异吡啶基、7—异吡啶基、2—咪唑基、3—咪唑基、2—苯并咪唑基、3—苯并咪唑基、4—苯并咪唑基、5—苯并咪唑基、6—苯并咪唑基、7—苯并咪唑基、1—异苯并咪唑基、3—异苯并咪唑基、4—异苯并咪唑基、5—异苯并咪唑基、6—异苯并咪唑基、7—异苯并咪唑基、2—喹啉基、3—喹啉基、4—喹啉基、5—喹啉基、6—喹啉基、7—喹啉基、8—喹啉基、1—异喹啉基、3—异喹啉基、4—异喹啉基、5—异喹啉基、6—异喹啉基、7—异喹啉基、8—异喹啉基、2—喹喔啉基(quinoxanyl)、5—喹喔啉基(quinoxanyl)、6—喹喔啉基(quinoxanyl)、1—呋唑基、2—呋唑基、3—呋唑基、4—呋唑基、9—呋唑基、1—吡嗪基、2—吡嗪基、3—吡嗪基、4—吡嗪基、6—吡嗪基、7—吡嗪基、8—吡嗪基、9—吡嗪基、10—吡嗪基、1—吡啶基、2—吡啶基、3—吡啶基、4—吡啶基、9—吡啶基、1, 7—菲咯琳—2—基、1, 7—菲咯琳—3—基、1, 7—菲咯琳—4—基、1, 7—菲咯琳—5—基、1, 7—菲咯琳—6—基、1, 7—菲咯琳—8—基、1, 7—菲咯琳—9—基、1, 7—菲咯琳—10—基、1, 8—菲咯琳—2—基、1, 8—菲咯琳—3—基、1, 8—

菲咯琳-4-基、1, 8-菲咯琳-5-基、1, 8-菲咯琳-6-基、1, 8-菲咯琳-7-基、1, 8-菲咯琳-9-基、1, 8-菲咯琳-10-基、1, 9-菲咯琳-2-基、1, 9-菲咯琳-3-基、1, 9-菲咯琳-4-基、1, 9-菲咯琳-5-基、1, 9-菲咯琳-6-基、1, 9-菲咯琳-7-基、1, 9-菲咯琳-8-基、1, 9-菲咯琳-10-基、1, 10-菲咯琳-2-基、1, 10-菲咯琳-3-基、1, 10-菲咯琳-4-基、1, 10-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-1-基、2, 9-菲咯琳-3-基、2, 9-菲咯琳-4-基、2, 9-菲咯琳-5-基、2, 9-菲咯琳-6-基、2, 9-菲咯琳-7-基、2, 9-菲咯琳-8-基、2, 9-菲咯琳-10-基、2, 8-菲咯琳-1-基、2, 8-菲咯琳-3-基、2, 8-菲咯琳-4-基、2, 8-菲咯琳-5-基、2, 8-菲咯琳-6-基、2, 8-菲咯琳-7-基、2, 8-菲咯琳-9-基、2, 8-菲咯琳-10-基、2, 7-菲咯琳-1-基、2, 7-菲咯琳-3-基、2, 7-菲咯琳-4-基、2, 7-菲咯琳-5-基、2, 7-菲咯琳-6-基、2, 7-菲咯琳-8-基、2, 7-菲咯琳-9-基、2, 7-菲咯琳-10-基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基(furazanyl)、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡啶-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基或4-叔丁基-3-吡啶基。

本发明的有机电子传输和/或空穴阻挡材料的合成方法包括以下步骤：

(1). 室温下，将带有取代基 R_2 , R_3 , R_2' , R_3' 的 2-溴-1-苯乙酮、带有取代基 R_2 , Ar_1 , R_2' , Ar_1' 的溴代芳基或带有取代基 R_2 , Ar_1 , R_2' , Ar_1' 的溴代芳族杂环乙酮和吡啶原料，以摩尔比为 1: 1 的比例溶解在有机溶剂中，搅拌，过滤得到吡啶溴盐产物；

(2). 在惰性气体保护下，将步骤 (1) 得到的吡啶溴盐产物，与带有取代基 R_1 , R_5 , R_5' 的双酮和带有取代基 R_4 , R_4' 的苯甲醛、带有取代基 Ar_2 , Ar_2' 的芳基甲醛或带有取代基 Ar_2 , Ar_2' 的芳基杂环甲醛，以摩尔比为 2: 1: 2 的比例混合，并混有催化剂量的醋酸铵，然后将混合物溶在冰醋酸中回流，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到多芳基取代吡啶衍生物；

其中： $R_1, R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', Ar_1, Ar_1', Ar_2, Ar_2'$ 的定义同定义一类多芳基取代吡啶衍生物的分子结构中的 $R_1, R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', Ar_1, Ar_1', Ar_2, Ar_2'$ 。

所述的有机溶剂可以为甲醇、乙醇、四氢呋喃、二氯甲烷或二氧六环等。

本发明的有机电子传输和/或空穴阻挡材料可作为有机电致发光器件的电子传输层和/或空穴阻挡层材料，用于制备有机电致发光器件，是一种非常好的蓝紫光、蓝光、绿光、荧光、黄光、橙光、红光、近红外荧光及磷光器件，尤其是有机电致蓝光器件，并具有好的稳定性以及长寿命。所述电子传输层的厚度仅为 35nm。

本发明的有机电子传输和/或空穴阻挡材料也可作为有机电致发光器件的有机发光层材料。

所述的有机电致发光器件在有机晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机激光器或者有机传感器中均有很大用途。

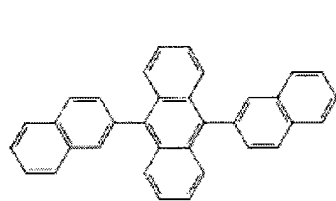
所述的有机电致发光器件的电子传输层和/或空穴阻挡层可用悬涂或真空蒸度的方法制得，器件的结构为：阳极/空穴传输层/有机发光层/电子传输层/阴极。

制备器件的优选实施方式：

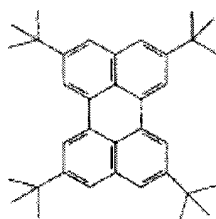
OLED 器件的典型结构为：基片/阳极/空穴传输层(HTL)/有机发光层/电子传输层(ETL)/阴极。

基片为透明的，可以是玻璃或是柔性基片，柔性基片采用聚酯类、聚酞亚胺类化合物中的一种材料；阳极层可以采用无机材料或有机导电聚合物，无机材料一般为氧化铟锡(以下简称 ITO)。氧化锌、氧化锡锌等金属氧化物或金、铜、银等功函数较高的金属，最优化的选择为 ITO，有机导电聚合物优选为聚噻吩/聚乙烯基苯磺酸钠(以下简称 PEDOT:PSS)、聚苯胺(以下简称 PANI)中的一种材料。阴极层一般采用锂、镁、钙、锶、铝或铟等功函数较低的金属或它们中的一种与铜、金或银的合金，或上述金属或合金与金属氟化物交替形成的电极层，本发明优选为依次的 LiF 层和 Mg:Ag 合金层；空穴传输层一般采用三芳胺类材料，本发明优选为 N, N' -二-(1-萘基)-N, N' -二苯基-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺(NPB)；电子传输层一般为金属有机配合物，如三(8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)(以下分别简称 Alq3, Gaq3, Ga(Saph-q))，也可为邻菲咯琳类，如 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯琳(以下简称 Bphen)等，本发明优选本发明制备的多芳基取代吡啶衍生物作为电子传输层，取得了比前面

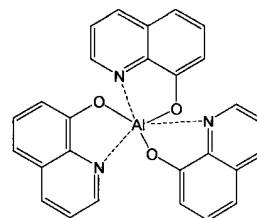
所述的几种经典电子传输材料更好的器件效果；有机发光层一般可采用小分子材料，可以掺杂荧光材料或磷光染料，本发明优选的主体材料为 ADN, TBP, Alq3, Gaq3, Ga (Saph-q)。



ADN



TBP



Alq3

按照以下方法可制备本发明的一系列有机电致发光器件：

- (1) 用清洗剂、去离子水和有机溶液分几步清洗带有阳极的玻璃基片；
- (2) 通过真空蒸发的方法蒸镀器件的空穴传输层；
- (3) 再继续蒸镀器件的发光层；
- (4) 继续蒸镀器件的电子传输层；
- (5) 再通过蒸镀或溅射的方法制备金属阴极。

OLED 制备实施：

将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理，在去离子水中冲洗，在丙酮：乙醇混合溶剂中超声除油，在洁净环境下烘烤至完全除去水份，用紫外光清洗机照射 10 分钟，并用低能阳离子束轰击表面。

把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内，抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，在上述阳极层膜上先蒸镀 CuPc15nm，继续蒸镀 NPB 作为空穴传输层，蒸镀速率为 0.1nm/s. 蒸镀膜厚为 75nm；

在空穴传输层之上，继续蒸镀一层掺杂有化合物 ADN 的 TBP 作为器件的发光层，ADN 与 TBP 的蒸镀速率比为 1:100，ADN 在 TBP 中的掺杂浓度为 1wt%，其蒸镀总速率为 0.1nm/s，蒸镀总膜厚为 30nm；

再继续蒸镀一层本发明所制备的材料作为器件的电子传输层，其蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀总膜厚为 35nm。

最后，在上述电子传输层之上依次蒸镀 LiF 层和 Mg:Ag 合金层作为器件的阴极层，其中 LiF 层的厚度为 0.5nm，Mg:Ag 合金层的蒸镀速率为 2.0~3.0nm/s，厚度为 100nm。

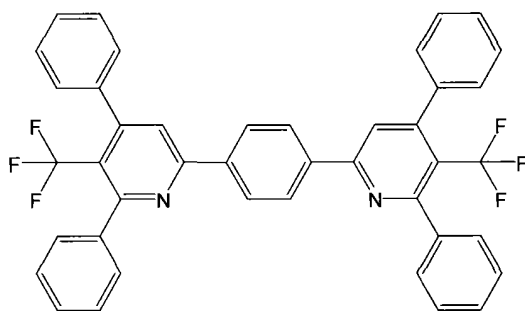
本发明采用简便的方法合成了一类多芳基取代吡啶衍生物，并用此多芳基取代吡啶衍生物作电子传输和/或空穴阻挡材料制成了蓝光器件。此类多芳基取代吡啶衍生物具有高的 IP/EA 值，并且具有高的量子产率，具有高的亮

度，是一类具有高空穴阻挡能力的电子传输材料和/或空穴阻挡材料；具有高的 T_g 温度，能有效的抑制材料的结晶状况，改善成膜性，提高器件的性能。相对于 PBD，本发明中涵盖的材料共轭长度增加，熔点大为提高；最重要的是，电子传输能力显著增强，从而提高了电致发光器件的综合性能。在用于有机电致发光器件时，制成的器件在亮度、电流密度以及高电流密度下的效率方面获得了令人满意的结果，其中一种的综合性能明显优于目前广泛应用的 BCP，从而获得了一种性能优良的电子传输和/或空穴阻挡材料的有机电致发光器件。

为了更好地理解本发明专利的内容，下面将通过具体的实施例来进一步说明本发明的技术方案，但不限于此。

具体实施方式

实施例 1. 1, 4-双(2-(4, 6-二苯基-5-三氟甲基吡啶))苯 (BDTPB) 的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料，在室温下搅拌 10 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，对苯二乙酮和苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 50%。

m/z : 672.20 (100.0%), 673.20 (46.2%), 674.21 (10.2%), 675.21 (1.5%)。

化合物 BDTPB 的 OLED 器件制备

器件结构：

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

BDTPB (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下：

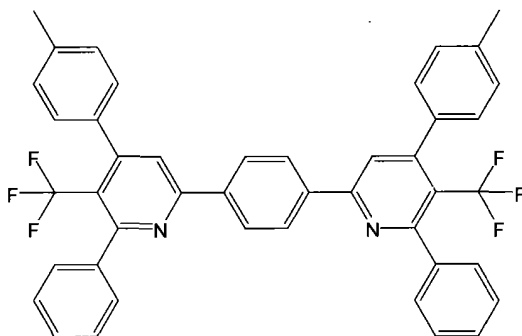
色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 4.2V;

最大亮度: 19800 cd/m² (12V);

发光效率: 4.5cd/A。

实施例 2. 1,4-双(2-(6-苯基-4-对甲苯基-5-三氟甲基吡啶))苯(BPTTPB)的制备

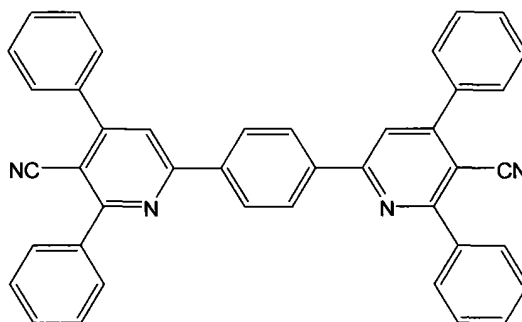


第一步: 取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料, 在室温下搅拌 8 小时, 过滤, 大量水洗, 即得相应的吡啶溴盐, 产率约 90%;

第二步: 在氮气保护的条件下, 将第一步产物, 对苯二乙酮和对甲基苯甲醛(摩尔比为 2: 1: 2)加入三颈瓶中, 然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵, 强力搅拌, 保持温度为 120℃~140℃, 回流 24 小时, 过滤出产物, 经柱层析色谱或重结晶, 得到高纯度的目标产物, 产率约 55%。

m/z: 700.23 (100.0%), 701.23 (48.3%), 702.24 (11.2%), 703.24 (1.8%)。

实施例 3. 6,6'-(1,4-亚苯基)双(2,4-二苯基吡啶腈)(PBDNN)的制备



第一步: 取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯腈和吡啶为原料, 在室温下搅拌 7 小时, 过滤, 大量水洗, 即得相应的吡啶溴盐, 产率约 85%;

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，对苯二乙酮和苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z: 586.22 (100.0%), 587.22 (45.7%), 588.22 (10.7%), 589.23 (1.5%), 587.21 (1.5%)。

化合物 PBDNN 的 OLED 器件制备

器件结构:

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

PBDNN (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下:

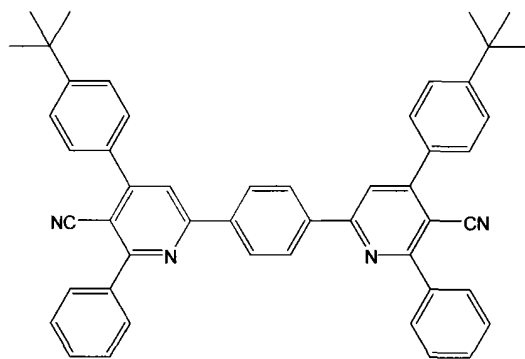
色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 4.0V;

最大亮度: 19500 cd/m² (12V);

发光效率: 4.2cd/A。

实施例 4. 6, 6' - (1,4-亚苯基)双(4-(4-叔丁基苯)-2-苯基吡啶腈) (PBBPNN) 的制备

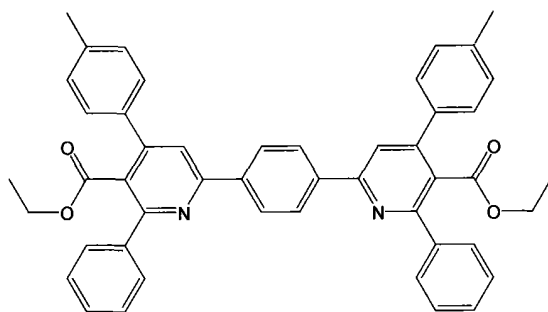


第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 6 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 85%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，对苯二乙酮和对叔丁基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 50%。

m/z: 698.34 (100.0%), 699.34 (55.6%), 700.35 (14.6%), 701.35 (2.6%)。

实施例 5. 6, 6' - (1,4-亚苯基) 双 (2-苯基-4-对甲基苯基吡啶二乙酯) (PBPTNN) 的制备

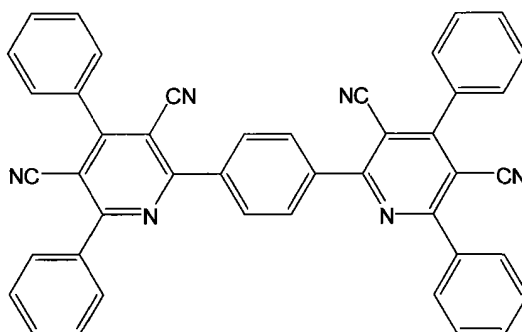


第一步：取摩尔比为 1 的 4- (2-溴代乙酰基) 苯甲酸乙酯和吡啶为原料，在室温下搅拌 8 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 95%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，对苯二乙酮和对甲基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 55%。

m/z: 708.30 (100.0%), 709.30 (52.8%), 710.31 (13.5%), 711.31 (2.7%), 710.30 (1.2%)。

实施例 6. 6, 6' - (1,4-亚苯基) 双 (2, 4-二苯基吡啶-3, 5-二腈) (PBDPD) 的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 4- (2-溴乙酰基) 苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 11 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，ω, ω' - 二氰基对苯二乙酮和苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 45%。

m/z : 636.21 (100.0%), 637.21 (47.9%), 638.21 (12.1%), 637.20 (2.2%), 639.22 (1.7%)。

化合物 PBDPD 的 OLED 器件制备

器件结构:

ITO/CuPc (15nm) /NPB (75nm) /ADN:TBP (30nm) /

PBDPD (35nm) /LiF (0.5nm) /MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下:

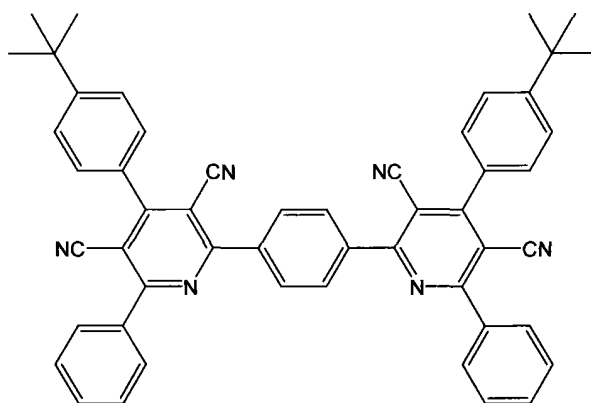
色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 3.8V;

最大亮度: 19000cd/m² (12V);

发光效率: 4.6cd/A。

实施例 7. 6, 6' - (1, 4-亚苯基) 双 (4- (4-叔丁基苯) -2-苯基吡啶-3, 5-二腈) (PBBPD) 的制备

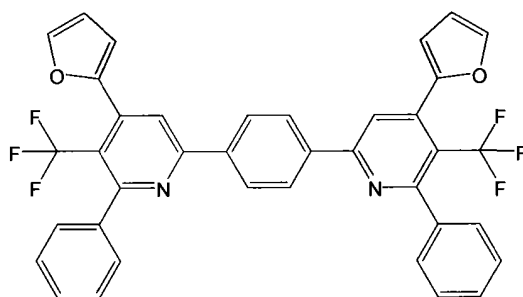


第一步: 取摩尔比为 1 的 4- (2-溴乙酰基) 苯腈和吡啶为原料, 在室温下搅拌 12 小时, 过滤, 大量水洗, 即得相应的吡啶溴盐, 产率约 90%;

第二步: 在氮气保护的条件下, 将第一步产物, ω, ω' -二氰基对苯二乙酮对叔丁基苯甲醛 (摩尔比为 2: 1: 2) 加入三颈瓶中, 然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵, 强力搅拌, 保持温度为 120℃~140℃, 回流 24 小时, 过滤出产物, 经柱层析色谱或重结晶, 得到高纯度的目标产物, 产率约 50%。

m/z : 748.33 (100.0%), 749.33 (58.5%), 750.34 (15.8%), 751.34 (3.2%), 750.33 (1.3%)。

实施例 8. 1, 4-双 (2- (4- (2-呋喃基) -6-苯基-5-三氟甲基吡啶)) 苯 (BFPTPB) 的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料，在室温下搅拌 12 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，对苯二乙酮和 4-(2-呋喃基)苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 48%。

m/z: 652.16 (100.0%), 653.16 (42.2%), 654.17 (8.4%), 655.17 (1.3%)。

化合物 BFPTPB 的 OLED 器件制备

器件结构：

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/
BFPTPB (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下：

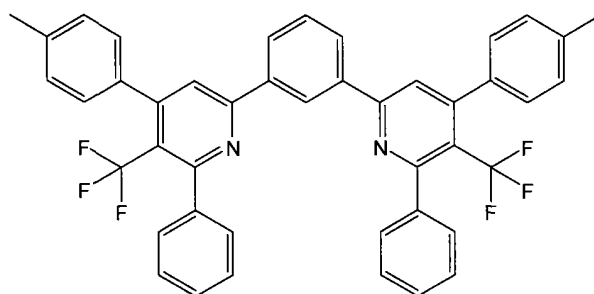
色度坐标：(X=0.15, Y=0.22)；

起亮电压：3.9V；

最大亮度：19000cd/m² (12V)；

发光效率：4.0cd/A。

实施例 9. 1, 3-双(2-(6-苯基-4-对甲苯基-5-三氟甲基吡啶))苯 (BPTPB) 的制备

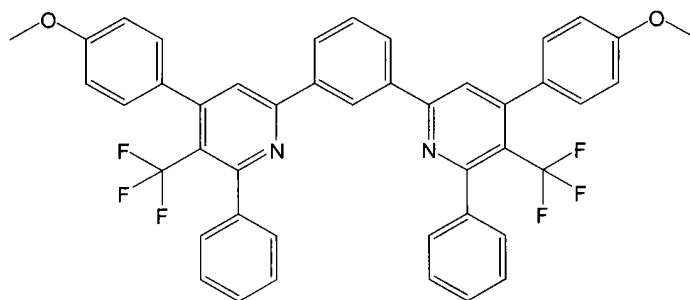


第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮，吡啶为原料，在室温下搅拌 7 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和对甲基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z : 700.23 (100.0%), 701.23 (48.3%), 702.24 (11.2%), 703.24 (1.8%)。

实施例 10. 1, 3-双(2-(4-(4-对甲氧基苯)-6-苯基-5-三氟甲基吡啶))苯(BMPTPB)的制备

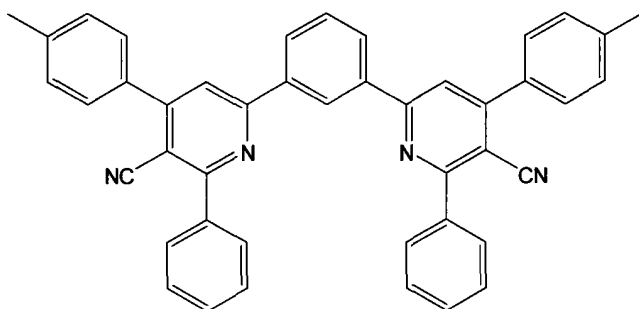


第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料，在室温下搅拌 8 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 95%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和对甲氧基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 55%。

m/z : 732.22 (100.0%), 733.22 (48.3%), 734.23 (11.7%), 735.23 (1.9%)。

实施例 11. 6,6'-(1,3-苯基)双(2-苯基-4-对甲苯基吡啶腈)(PBTNN)的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 4-（2-溴代乙酰基）苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 9 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和对甲基苯甲醛（摩尔比为 2：1：2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 45%。

m/z : 614.25 (100.0%), 615.25 (47.9%), 616.25 (11.8%), 617.26 (1.7%), 615.24 (1.5%)。

化合物 PBTNN 的 OLED 器件制备

器件结构：

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

PBTNN (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下：

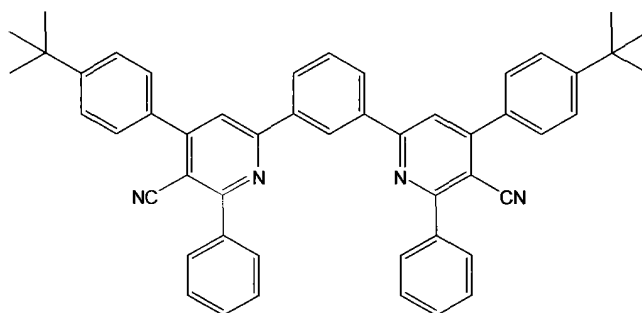
色度坐标：(X=0.15, Y=0.22)；

起亮电压：4.2V；

最大亮度：19800 cd/m² (12V)；

发光效率：4.5cd/A。

实施例 12.6，6-（1,3-亚苯基）双（4-（4-对叔丁基苯）-2-苯基吡啶腈（PBTPNN）的制备

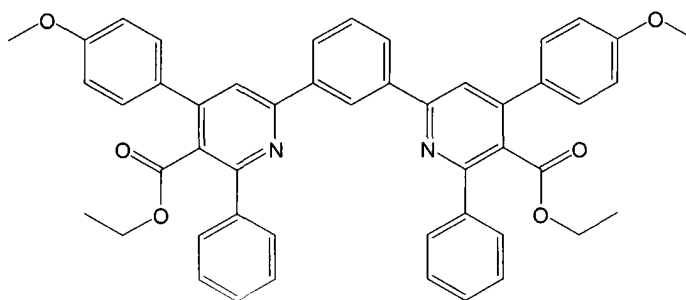


第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 8 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 85%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和对叔丁基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 55%。

m/z : 698.34 (100.0%), 699.34 (55.6%), 700.35 (14.6%), 701.35 (2.6%)。

实施例 13. 6,6'-(1,3-亚苯基)双(4-(4-对甲氧基苯)-2-苯基吡啶二乙酯)(PBMPNN)的制备

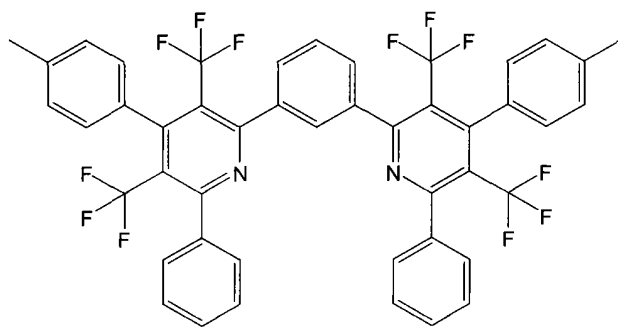


第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯甲酸乙酯和吡啶为原料，在室温下搅拌 10 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 95%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和对甲氧基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z : 740.29 (100.0%), 741.29 (53.3%), 742.30 (13.6%), 743.30 (2.9%), 742.29 (1.6%)。

实施例 14. 1,3-双(2-(6-亚苯基-4-对甲苯基-3,5-双三氟甲基吡啶苯)) (PTTPBN)的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料，在室温下搅拌 12 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物， ω, ω' -二三氟甲基间苯二乙酮和对甲基苯甲醛（摩尔比为 2:1:2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z : 722.19 (100.0%), 723.19 (49.1%), 724.20 (11.2%), 725.20 (1.7%)。

化合物 PTPBN 的 OLED 器件制备

器件结构：

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

PTPBN (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)。

器件性能指标如下：

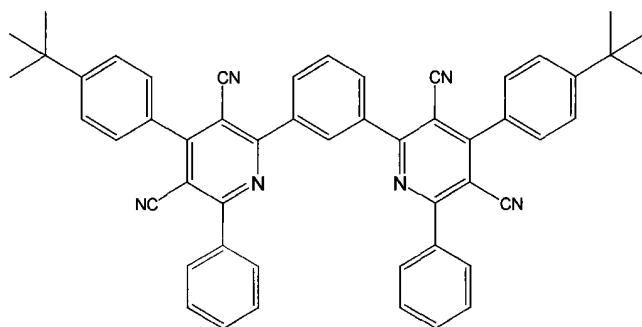
色度坐标：(X=0.15, Y=0.22)；

起亮电压：4.4V；

最大亮度：20050cd/m² (12V)；

发光效率：4.2cd/A。

实施例 15. 6, 6'-(1,3-亚苯基)双(4-(4-对叔丁基苯)-2-苯基吡啶-3,5-二腈)) (PBPPD) 的制备

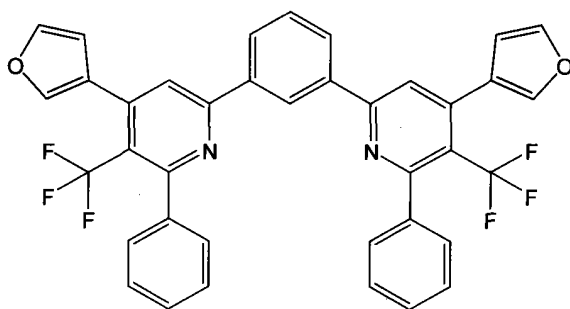


第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴乙酰基)苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 12 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物， ω, ω' -二氰基间苯二乙酮和对叔丁基苯甲醛（摩尔比为 2:1:2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z: 748.33 (100.0%), 749.33 (58.5%), 750.34 (15.8%), 751.34 (3.2%), 750.33 (1.3%)。

实施例 16. 1,3-双(2-(4-(3-呋喃基)-6-苯基-5-三氟甲基吡啶))苯 (BFPTPB) 的制备

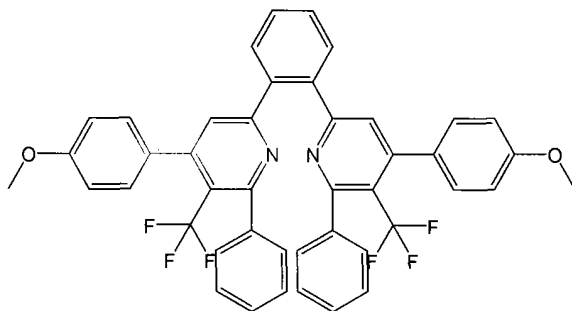


第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮，吡啶为原料，在室温下搅拌 10 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 85%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，间苯二乙酮和 4-(3-呋喃基)苯甲醛（摩尔比为 2:1:2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 50%。

m/z: 652.16 (100.0%), 653.16 (42.2%), 654.17 (8.4%), 655.17 (1.3%)。

实施例 17. 1,2-双(2-(4-(4-甲氧基苯)-6-苯基-5-三氟甲基吡啶))苯 (PPTPB) 的制备

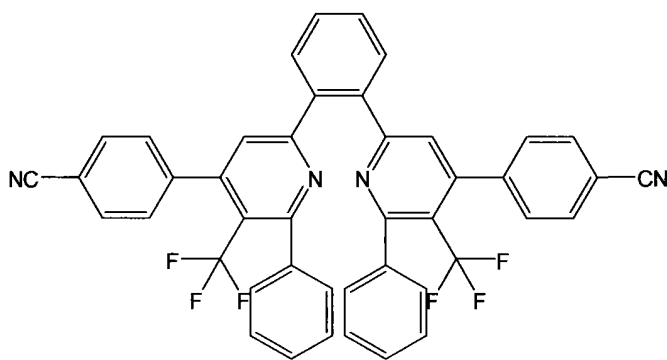


第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料，在室温下搅拌 6 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 85%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，邻苯二乙酮和对甲氧基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 45%。

m/z: 732.22 (100.0%), 733.22 (48.3%), 734.23 (11.7%), 735.23 (1.9%)。

实施例 18. 4, 4'-(6, 6'-(1, 2-亚苯基)-双(2-苯基-3-三氟甲基-吡啶-6, 4-基)二苯腈 (PBTPD) 的制备

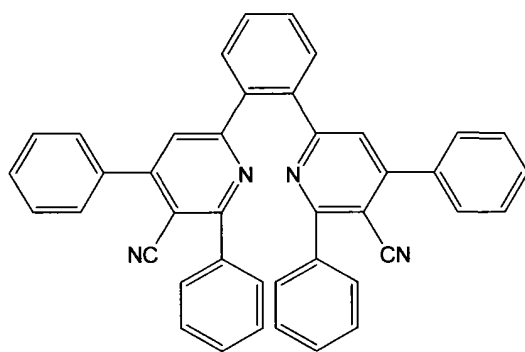


第一步：取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮，吡啶为原料，在室温下搅拌 8 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 80%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，邻苯二乙酮和对氰基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 60%。

m/z: 722.19 (100.0%), 723.19 (49.1%), 724.20 (11.2%), 725.20 (1.7%)。

实施例 19. 6, 6'-(1, 2-亚苯基)-双(2, 4-二苯基吡啶腈) (PBDNT) 的制备

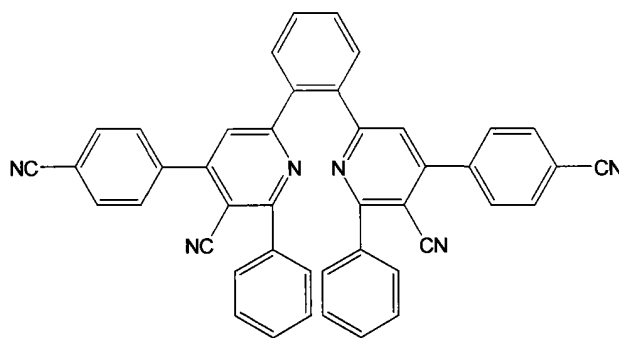


第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯腈，吡啶为原料，在室温下搅拌 10 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 75%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，邻苯二乙酮和苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 65%。

m/z : 586.22 (100.0%), 587.22 (45.7%), 588.22 (10.7%), 589.23 (1.5%), 587.21 (1.5%)。

实施例 20. 6,6'-(1,2-亚苯基)-双(4-(4-氰基苯)-2,4-二苯基吡啶腈) (PBCPN) 的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯腈，吡啶为原料，在室温下搅拌 8 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 80%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物，邻苯二乙酮和对氰基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 55%。

m/z : 698.34 (100.0%), 699.34 (55.6%), 700.35 (14.6%), 701.35 (2.6%)。

化合物 PBCPN 的 OLED 器件制备

器件结构:

ITO/CuPc (15nm) /NPB (75nm) /ADN:TBP (30nm) /

PBCPN (35nm) /LiF (0.5nm) /MgAg (10:1 100nm)。

器件性能指标如下:

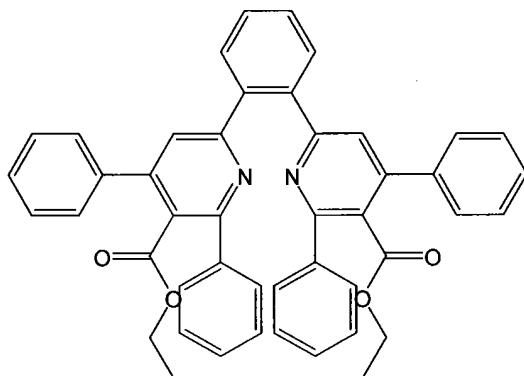
色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 4.5V;

最大亮度: 20020cd/m² (12V);

发光效率: 4.8cd/A。

实施例 21. 6,6'-(1,2-亚苯基)双(2,4-二苯基-2-苯基吡啶二乙酯)(PBNN) 的制备

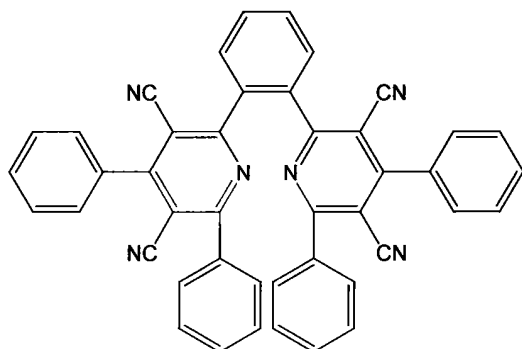


第一步: 取摩尔比为 1 的 4-(2-溴代乙酰基)苯甲酸乙酯和吡啶为原料, 在室温下搅拌 10 小时, 过滤, 大量水洗, 即得相应的吡啶溴盐, 产率约 75%;

第二步: 在氮气保护的条件下, 将第一步产物, 邻苯二乙酮和苯甲醛 (摩尔比为 2: 1: 2) 加入三颈瓶中, 然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵, 强力搅拌, 保持温度为 120℃~140℃, 回流 24 小时, 过滤出产物, 经柱层析色谱或重结晶, 得到高纯度的目标产物, 产率约 60%。

m/z: 680.27 (100.0%), 681.27 (50.3%), 682.27 (13.3%), 683.28 (2.4%)。

实施例 22. 6,6'-(1,2-亚苯基)双(2,4-二苯基吡啶-3,5-二腈) (PBDDN) 的制备

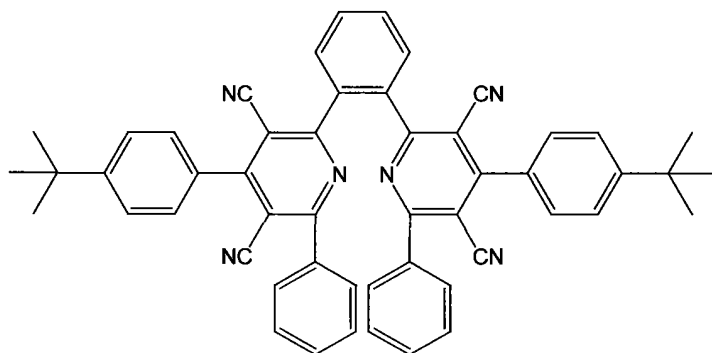


第一步：取摩尔比为 1 的 4-（2-溴乙酰基）苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 11 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物， ω ， ω' -二氰基邻苯二乙酮和苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 45%。

m/z : 636.21 (100.0%), 637.21 (47.9%), 638.21 (12.1%), 637.20 (2.2%), 639.22 (1.7%)。

实施例 23. 6, 6'-（1,2-亚苯基）双（4-（4-叔丁基苯）-2-苯基吡啶-3,5-二腈）（PTPPD）的制备



第一步：取摩尔比为 1 的 4-（2-溴乙酰基）苯腈和吡啶为原料，在室温下搅拌 12 小时，过滤，大量水洗，即得相应的吡啶溴盐，产率约 90%；

第二步：在氮气保护的条件下，将第一步产物， ω ， ω' -二氰基邻苯二乙酮和对叔丁基苯甲醛（摩尔比为 2: 1: 2）加入三颈瓶中，然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵，强力搅拌，保持温度为 120℃~140℃，回流 24 小时，过滤出产物，经柱层析色谱或重结晶，得到高纯度的目标产物，产率约 55%。

m/z : 748.33 (100.0%), 749.33 (58.5%), 750.34 (15.8%), 751.34

(3.2%), 750.33 (1.3%)。

化合物 PTPPD 的 OLED 器件制备

器件结构:

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

PTPPD (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)

器件性能指标如下:

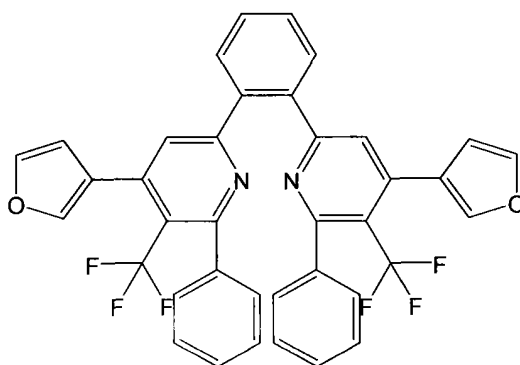
色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 3.8V;

最大亮度: 20000cd/m² (12V);

发光效率: 4.8cd/A。

实施例 24. 1,2-双(2-(4-(3-呋喃基)-6-苯基-5-三氟甲基吡啶))苯 (BFTPb) 的制备



第一步: 取摩尔比为 1 的 2-溴-1-(4-三氟甲基苯基)乙酮和吡啶为原料, 在室温下搅拌 12 小时, 过滤, 大量水洗, 即得相应的吡啶溴盐, 产率约 85%;

第二步: 在氮气保护的条件下, 将第一步产物, 邻苯二乙酮和 4-(3-呋喃基)苯甲醛 (摩尔比为 2: 1: 2) 加入三颈瓶中, 然后加入适量的冰醋酸和醋酸铵, 强力搅拌, 保持温度为 120℃~140℃, 回流 24 小时, 过滤出产物, 经柱层析色谱或重结晶, 得到高纯度的目标产物, 产率约 65%。

m/z: 652.16 (100.0%), 653.16 (42.2%), 654.17 (8.4%), 655.17 (1.3%)。

化合物 BFTPb 的 OLED 器件制备

器件结构:

ITO/CuPc (15nm)/NPB (75nm)/ADN:TBP (30nm)/

BFTPb (35nm)/LiF (0.5nm)/MgAg (10:1 100nm)。

器件性能指标如下:

色度坐标: (X=0.15, Y=0.22);

起亮电压: 4.5V;

最大亮度: 20020cd/m² (12V);

发光效率: 4.8cd/A。

以上所列出的实施例均能够用于有机晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机激光器或者有机传感器中。

尽管结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于上述实施例, 应当理解, 在本发明构思的引导下, 本领域技术人员可进行各种修改和改进, 所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	有机电子传输和/或空穴阻挡材料及其合成方法和用途		
公开(公告)号	CN101414661A	公开(公告)日	2009-04-22
申请号	CN200710176008.3	申请日	2007-10-17
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
[标]发明人	汪鹏飞 李娜 刘卫敏 李述汤		
发明人	汪鹏飞 李娜 刘卫敏 李述汤		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/54 H01L51/50 H01L51/30 H01L51/46 C07D213/53 C07D213/78 C07D405/14 C09K11/06		
CPC分类号	Y02E10/50 Y02E10/549		
代理人(译)	李柏		
其他公开文献	CN101414661B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光器件中的有机电子传输/空穴阻挡材料领域，特别涉及用于有机电子传输和/或空穴阻挡材料的一类多芳基取代吡啶衍生物及其合成方法，以及用该类多芳基取代吡啶衍生物材料制备有机电致发光器件方面的用途。本发明通过分子设计，引入一些具有刚性结构的大取代基使其不易形成激基复合物，并抑制其结晶过程，改善其成膜性，提高其电荷传输性能；同时，分子共平面性的破坏将使其发射峰蓝移，进而达到改善器件性能的目的。本发明的一类多芳基取代吡啶衍生物包括如上结构。

