



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108003865 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201711262741.7

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2017.12.04

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路
5299号

(72)发明人 李明 孙峰 赵贺 贺金新
金成寿 李文军 金福荣

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所(普通合伙) 22210

代理人 南小平

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

G07D 405/14(2006.01)

G07D 409/14(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书6页 说明书22页

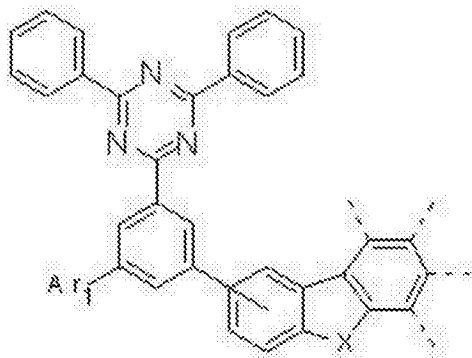
(54)发明名称

有机发光化合物及其制备方法和有机电致
发光器件

(57)摘要

本发明涉及一种有机发光化合物及其制备方法 and 有机电致发光器件,涉及发光材料技术领域。本发明提供的具有比较适当的色坐标的、纯度高的、优秀骨架的有机发光化合物是作为有机电致发光器件电子传输层材料,与其他电子传输层材料相比,用本发明提供的有机发光化合物作为电子传输层材料制备的有机电致发光器件,其发光效率明显提高、寿命明显改善。本发明提供的有机发光化合物的制备方法,原料易得,工艺简单,适合于工业化生产。

1. 一种有机发光化合物,其特征在于,其化学结构式如式1所示:



式1

式中:X为O或S;

Ar₁为取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基;

式中虚线指示的位置可以并上苯基。

2. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,Ar₁为碳原子数为6-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为5-13的取代或未取代的芳族杂环基。

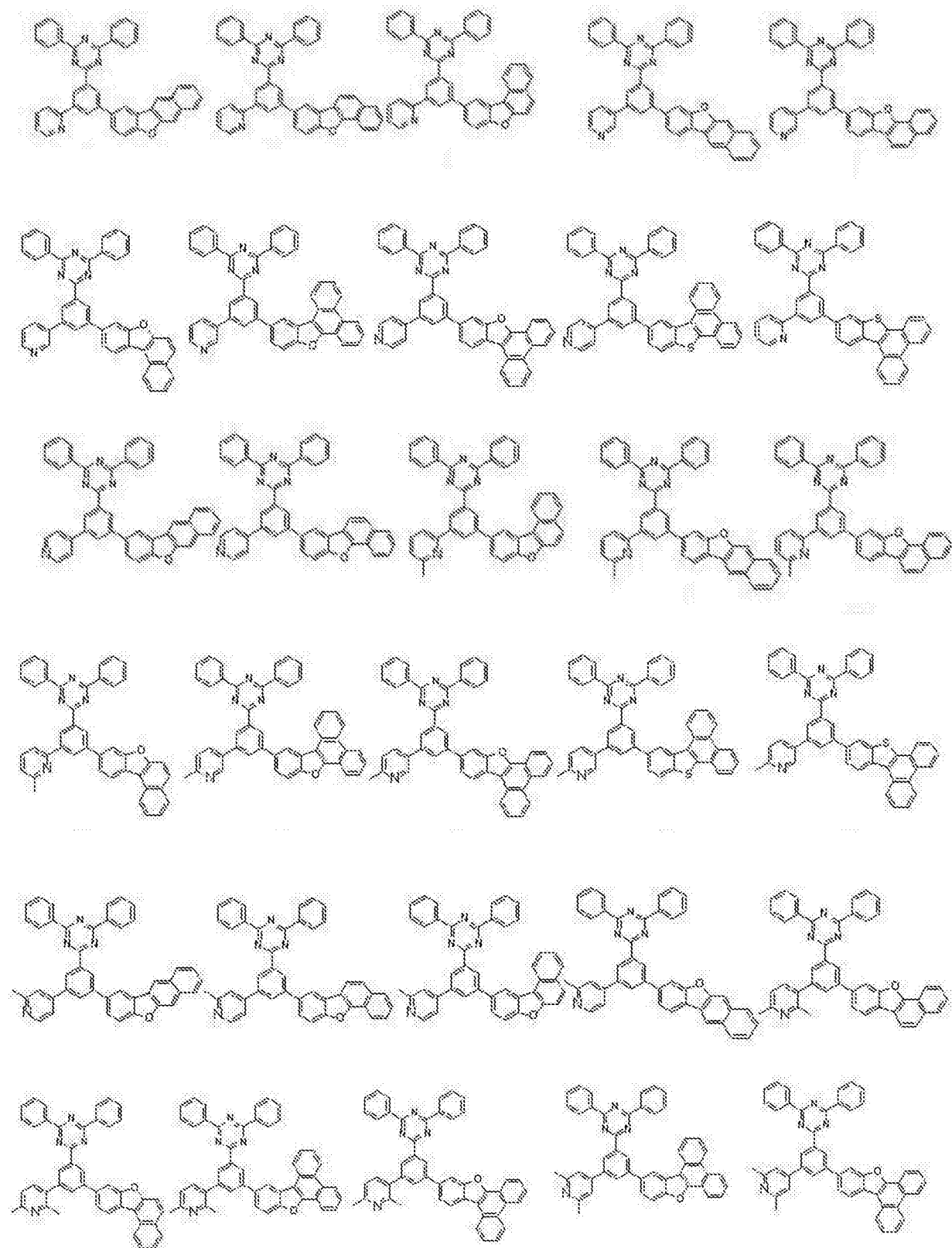
3. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,Ar₁为碳原子数为11-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为6-11的取代或未取代的芳族杂环基。

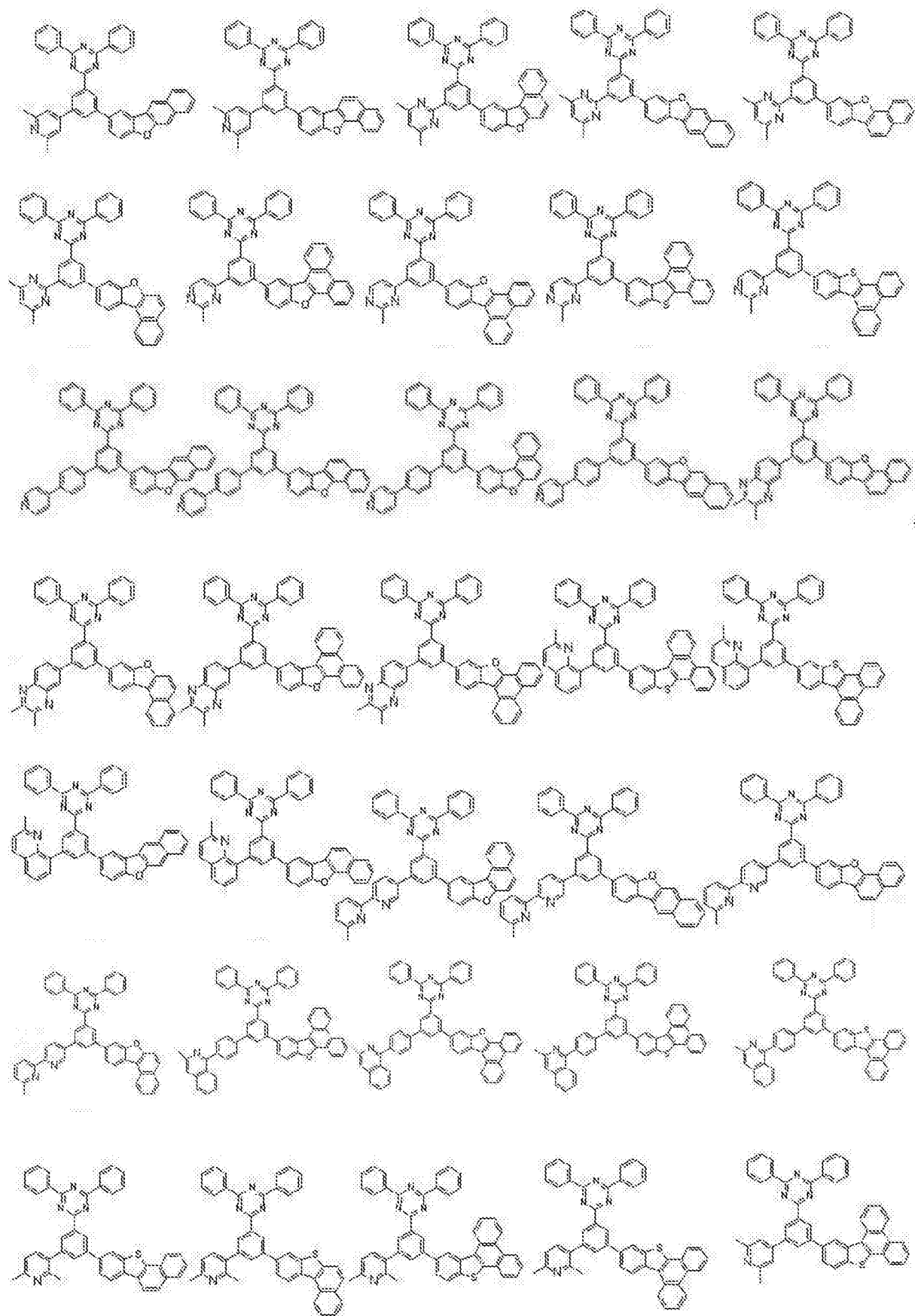
4. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,Ar₁为碳原子数为11的取代或未取代的苯基、或碳原子数为7-10的取代或未取代的芳族杂环基。

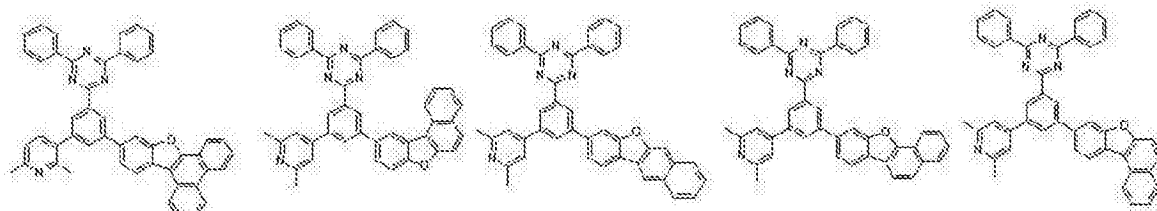
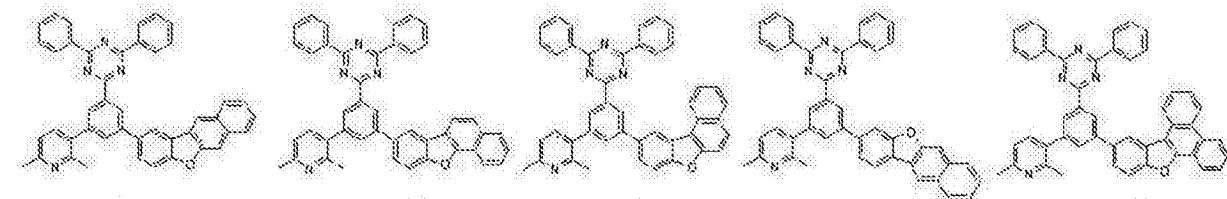
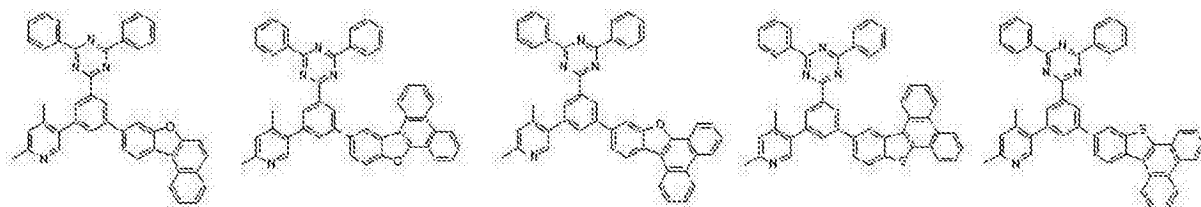
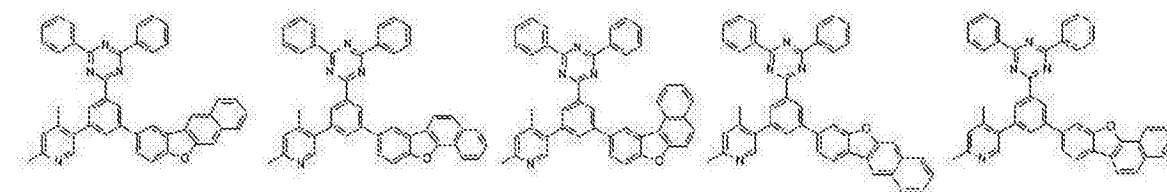
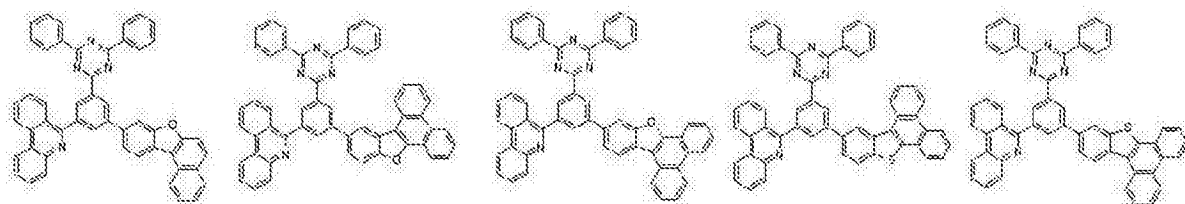
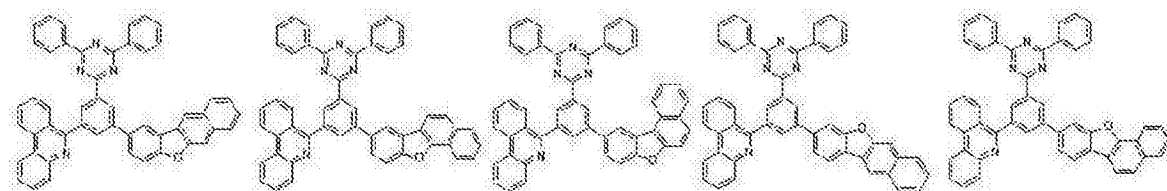
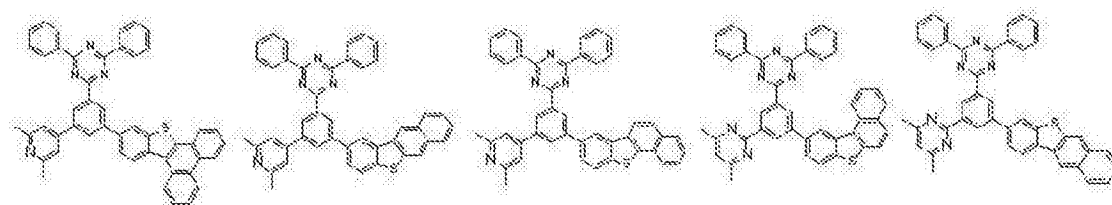
5. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,Ar₁为碳原子数为16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为11的取代或未取代的芳族杂环基。

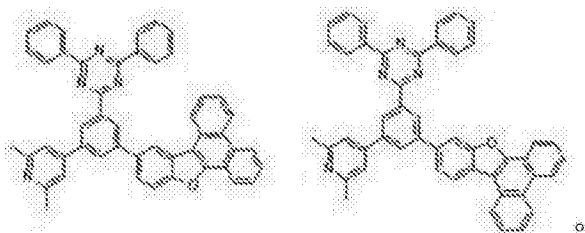
6. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,Ar₁为吡啶基、甲基吡啶基、二甲基吡啶基、甲基嘧啶基、二甲基嘧啶基、4-吡啶基苯基、4-(3-甲基异喹啉基)苯基、2,3-二甲基-1,4-喹啉基、2-甲基异喹啉基、2-甲基联吡啶基或氮菲基。

7. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,所述的有机发光化合物为下述所示结构的任意一种:









8. 根据权利要求1所述的有机发光化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

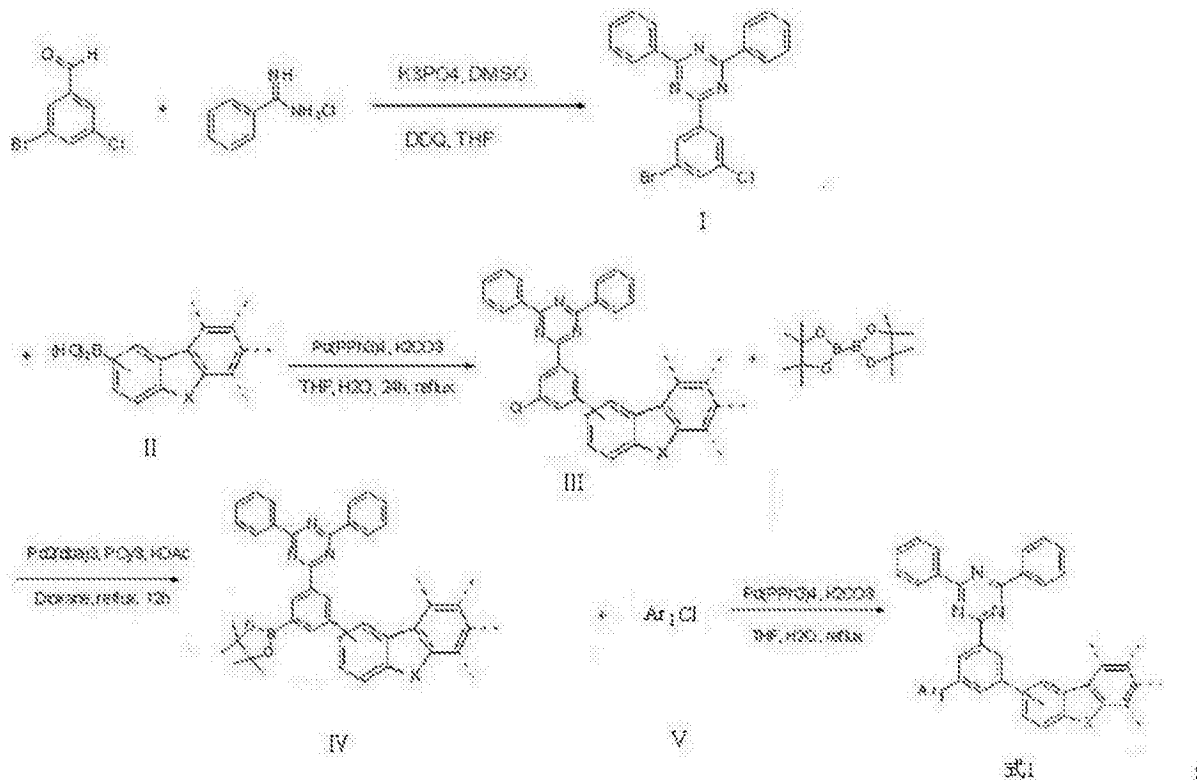
步骤1、将3-溴-5-氯苯甲醛,盐酸苄脒, K_3PO_4 置于二甲基亚砜中,将混合物加热至 $90^\circ C$ 反应1小时,反应完成后,向反应混合物中加入水,得到固体,将其过滤得到淡黄色固体,向该溶液中加入2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌,在室温下搅拌10分钟,反应完成后,过滤反应溶液,减压蒸馏所得溶液,粗产物通过硅胶柱色谱纯化,使用0-10%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱剂,得到中间体I;

步骤2、将中间体I,化合物II, K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$ 放入圆底烧瓶中,并将四氢呋喃和 H_2O 倒入其中,将混合物回流24小时,反应完成后,除去水层,有机层用 $MgSO_4$ 干燥并减压蒸馏,将粗产物重结晶,得到中间体III;

步骤3、将中间体III,双(频哪醇)二硼, $KOAc$, $Pd(dba)_2$, PCy_3 ,置于二恶烷中并回流12小时,反应完成后,将混合物冷却至室温,过滤除去盐,将所得液体减压蒸馏,得到深棕色固体,将其重结晶得到中间体IV;

步骤4、将中间体IV、化合物V, $Pd(PPh_3)_4$ 和 K_2CO_3 溶于四氢呋喃和 H_2O 中,回流12小时,反应完成后,将反应混合物冷却至室温,过滤沉淀的固体,将所得固体溶于 $CHCl_3$ 中,用 $MgSO_4$ 干燥,通过硅藻土垫过滤,重结晶,得到式1所示的化合物;

其合成路线如下:



式中:X为O或S;

Ar₁为取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基；
式中虚线指示的位置可以并上苯基。

9. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 其电子传输层材料为式1所示的有机发光化合物。

10. 根据权利要求1-7任意一项所述的有机发光化合物, 其特征在于, 所述有机发光化合物可以应用于有机太阳电池、电子纸、有机感光体、有机晶体管或喷墨打印材料。

有机发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种有机发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光器件(electroluminescence device:EL device)作为自发光型显示器件,它具有可视角度宽、对比度好,以及应答速度快的优点。1987年,柯达(EastmanKodak)公司首次开发了利用低分子芳香二胺和铝络合物作为发光层材料的有机电致发光器件。

[0003] 有机电致发光器件(organic electroluminescence device:OLED)是在有机发光材料中加以电压,使电能转化为光能的一种器件,通常结构是以阳极(anode),阴极(cathode)和两极之间的有机物层组成。有机电致发光器件中的有机物层可以由空穴注入层,空穴传输层,电子阻断层,发光层(包括主体材料及掺杂材料),电子缓冲层,空穴阻断层,电子传输层,电子注入层等形成。用作有机物层中的材料根据功能不同可分为:空穴注入材料,空穴传输材料,电子阻断材料,发光材料,电子缓冲材料,空穴阻断材料,电子传输材料,电子注入材料等。此种有机电致发光器件加以电压后,从阳极注入空穴,从阴极注入电子至发光层,通过空穴与电子复合形成高能级的激子,释放出能量,将能量传递给有机发光物质的分子,使其从基态跃迁到激发态,受激分子再从激发态回到基态,辐射跃迁而产生发光现象。

[0004] 有机电致发光器件中,电子传输材料是将电子从阴极顺利输送至发光层,且抑制在发光层中未结合的空穴的移动来增加发光层内空穴与电子的再结合的机会,一般电子亲和性优秀的材料才可以用作电子传输材料。类似Alq₃具有发光功能的有机金属络合物,因电子移动能力优秀,素来用作电子传输材料。但是Alq₃有向其他层移动和用在蓝光器件中有降低色彩纯度等问题。所以要求一种新型电子传输材料面世,不存在上述问题,具有高的电子亲和性,且用在有机电致发光器件时,快速的电子移动特性来显出高的发光效率。

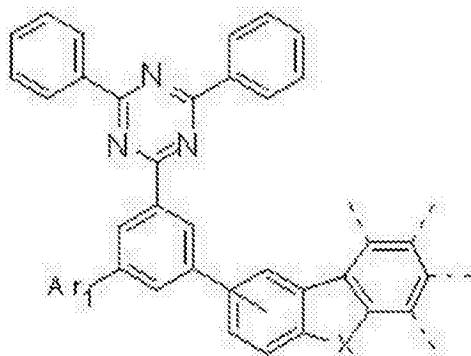
发明内容

[0005] 本发明要解决现有技术中的技术问题,提供一种新型结构的有机发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件,该有机发光化合物用作电子传输材料制备的有机电致发光器件的发光效率、稳定性及寿命均有显著提高。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0007] 一种有机发光化合物,其化学结构式如式1所示:

[0008]



式1

[0009] 式中:X为O或S;

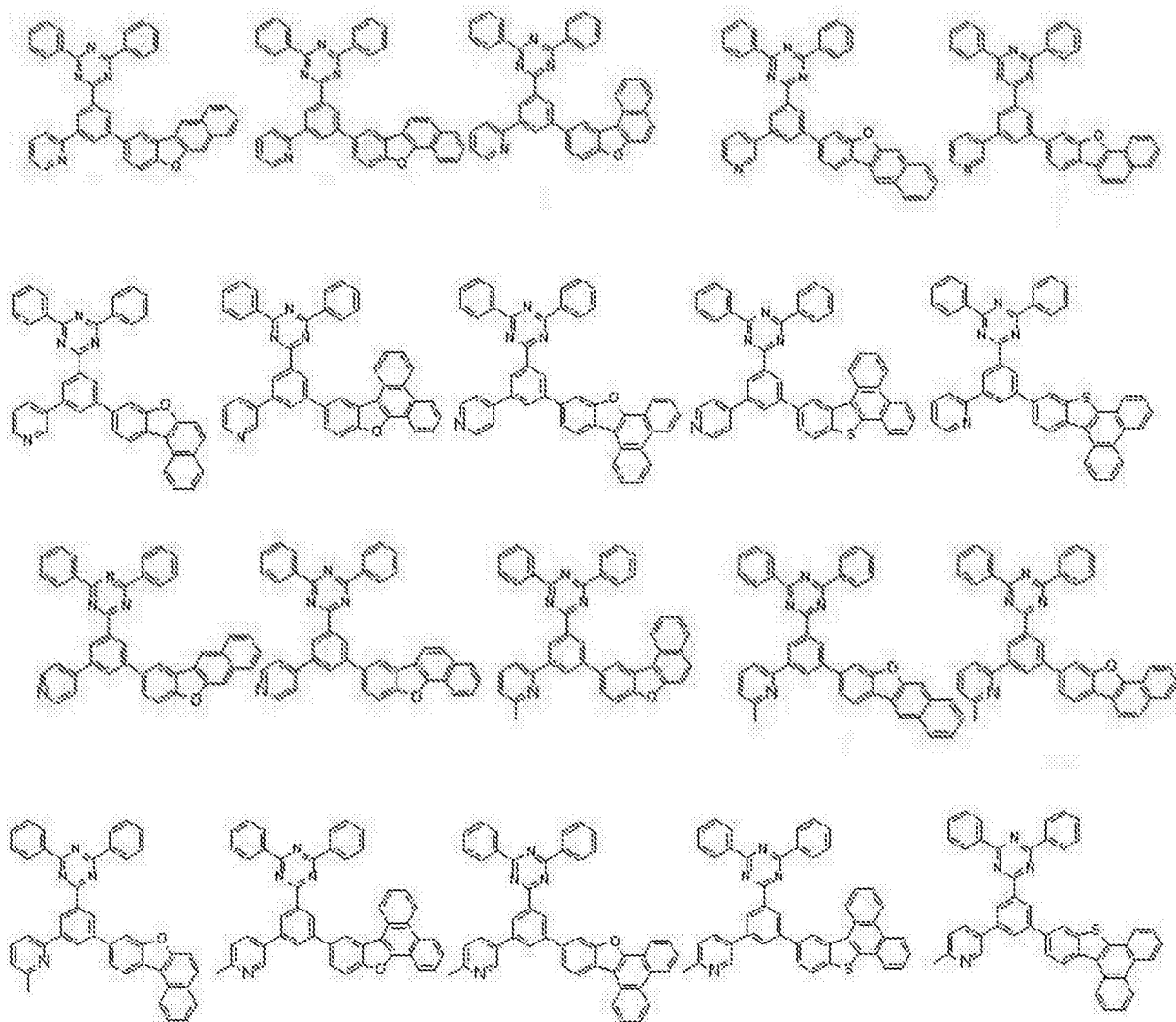
[0010] Ar₁为取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基;

[0011] 式中虚线指示的位置可以并上苯基。

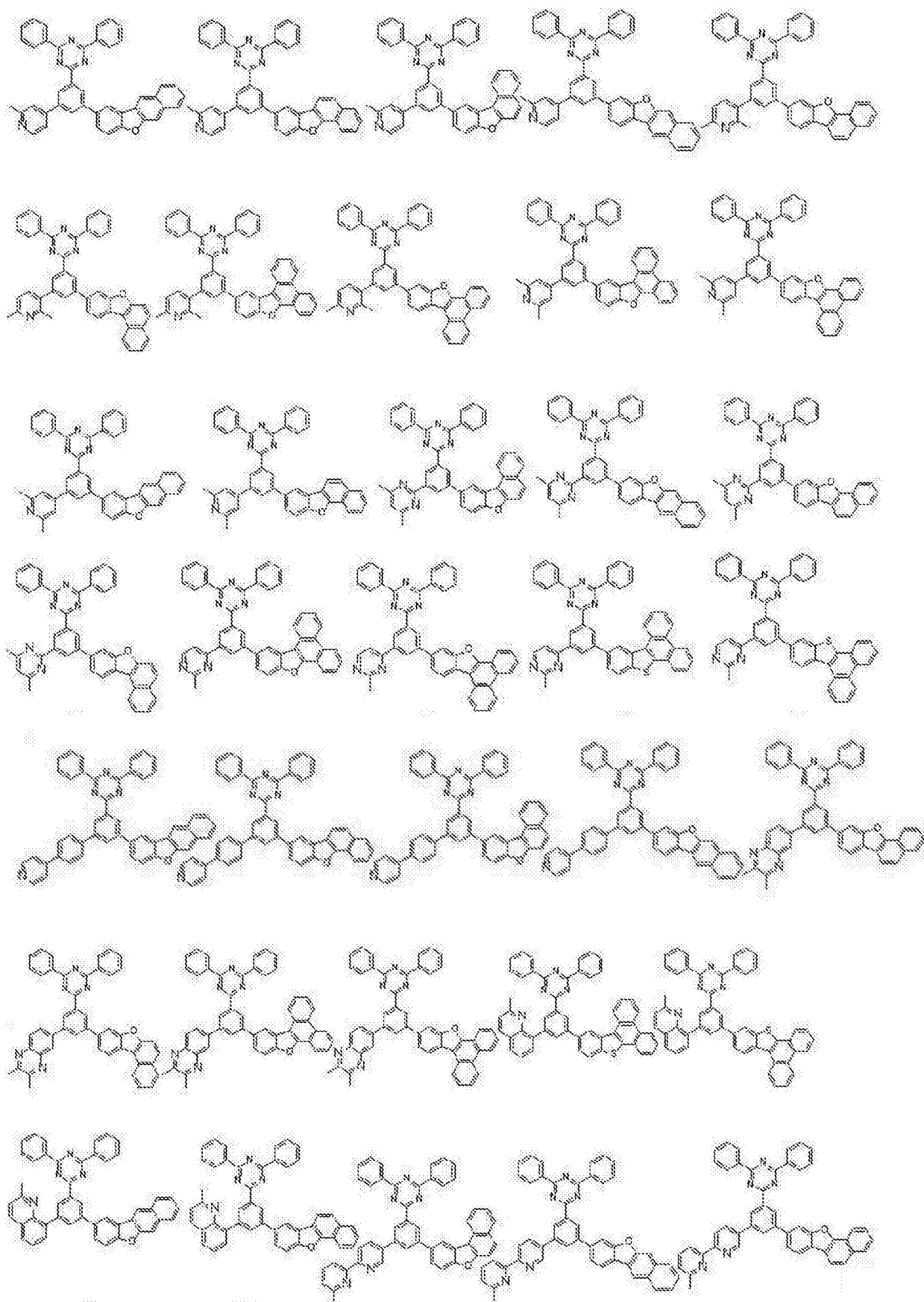
[0012] 在上述技术方案中,Ar₁为碳原子数为6-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为5-13的取代或未取代的芳族杂环基。[0013] 在上述技术方案中,Ar₁为碳原子数为11-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为6-11的取代或未取代的芳族杂环基。[0014] 在上述技术方案中,Ar₁为碳原子数为11的取代或未取代的苯基、或碳原子数为7-10的取代或未取代的芳族杂环基。[0015] 在上述技术方案中,Ar₁为碳原子数为16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为11的取代或未取代的芳族杂环基。[0016] 在上述技术方案中,Ar₁为吡啶基、甲基吡啶基、二甲基吡啶基、甲基嘧啶基、二甲基嘧啶基、4-吡啶基苯基、4-(3-甲基异喹啉基)苯基、2,3-二甲基-1,4-喹啉基、2-甲基异喹啉基、2-甲基联吡啶基或氮菲基。

[0017] 在上述技术方案中,所述的有机发光化合物为下述所示结构的任意一种:

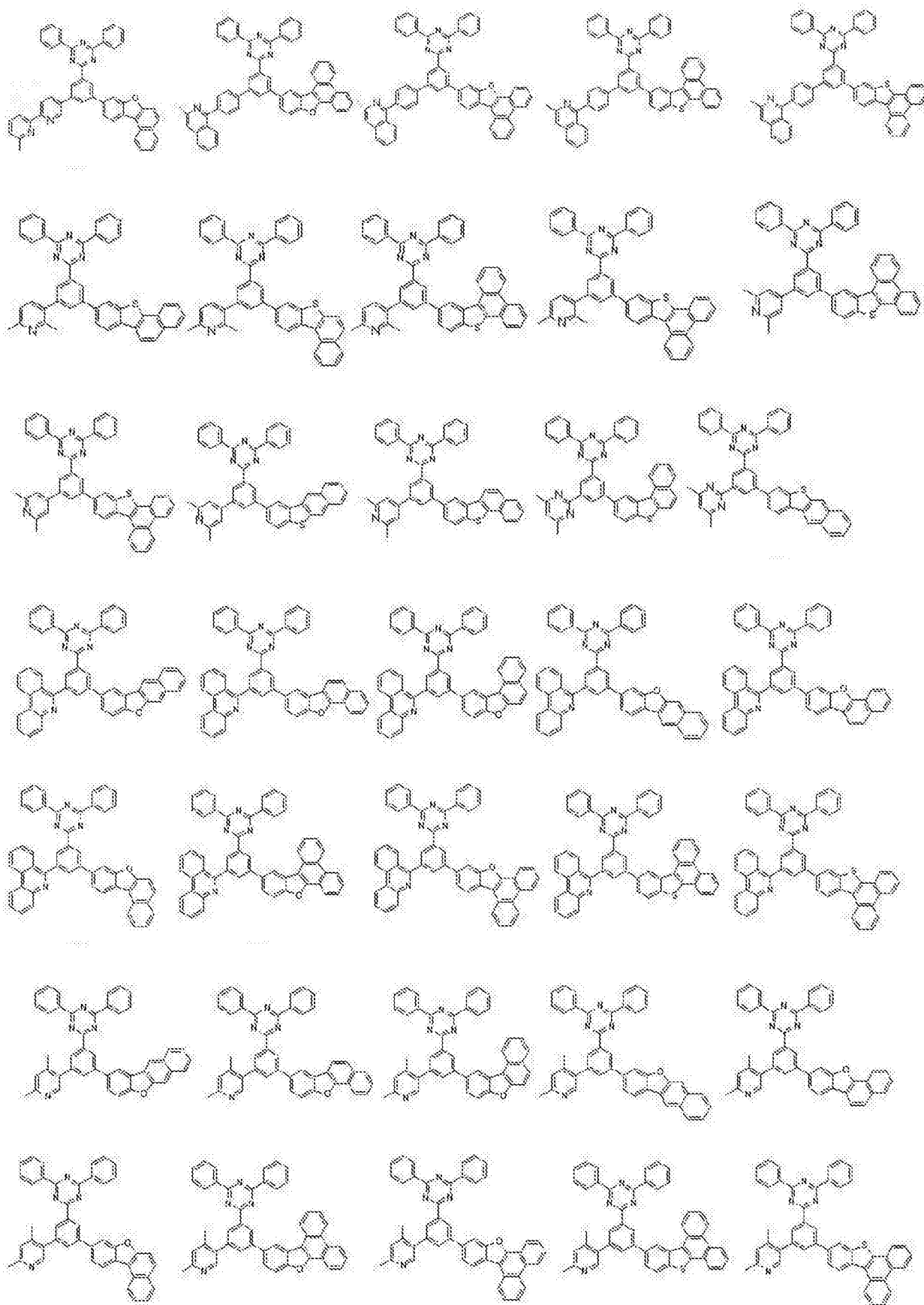
[0018]



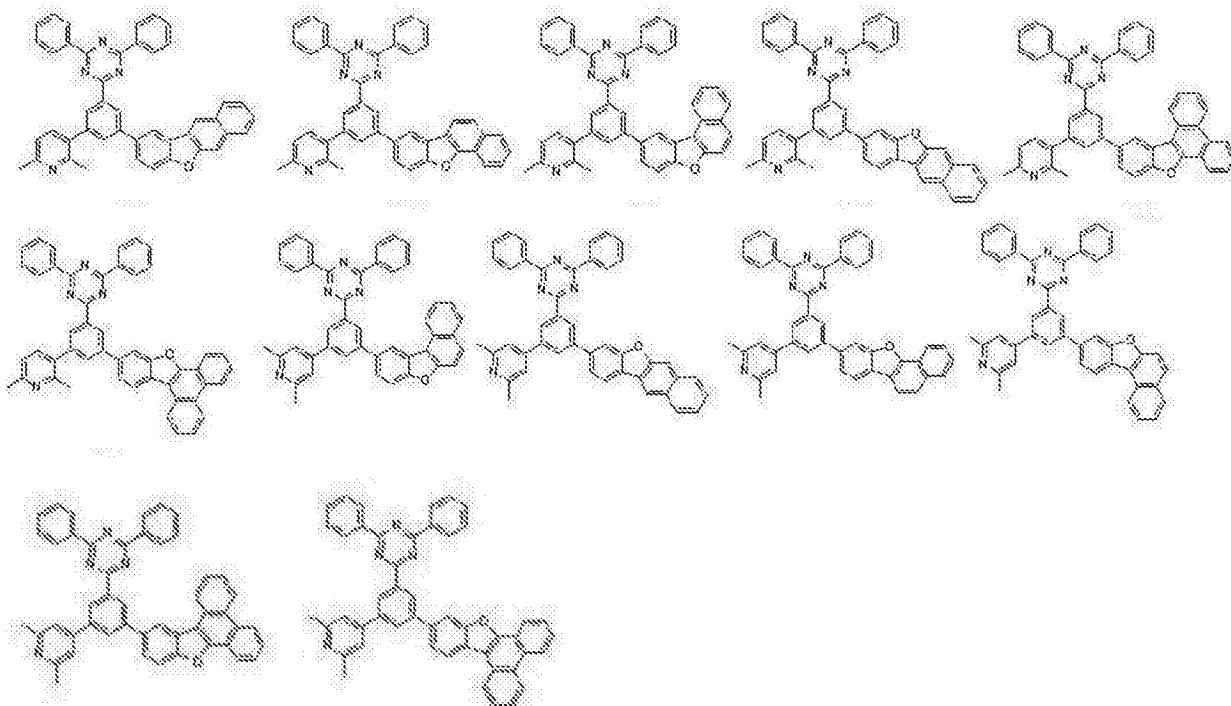
[0019]



[0020]



[0021]



[0022] 一种有机发光化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤1、将3-溴-5-氯苯甲醛,盐酸苄脒, K_3PO_4 置于二甲基亚砜中,将混合物加热至 $90^\circ C$ 反应1小时,反应完成后,向反应混合物中加入水,得到固体,将其过滤得到淡黄色固体,向该溶液中加入2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌,在室温下搅拌10分钟,反应完成后,过滤反应溶液,减压蒸馏所得溶液,粗产物通过硅胶柱色谱纯化,使用0-10%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱剂,得到中间体I;

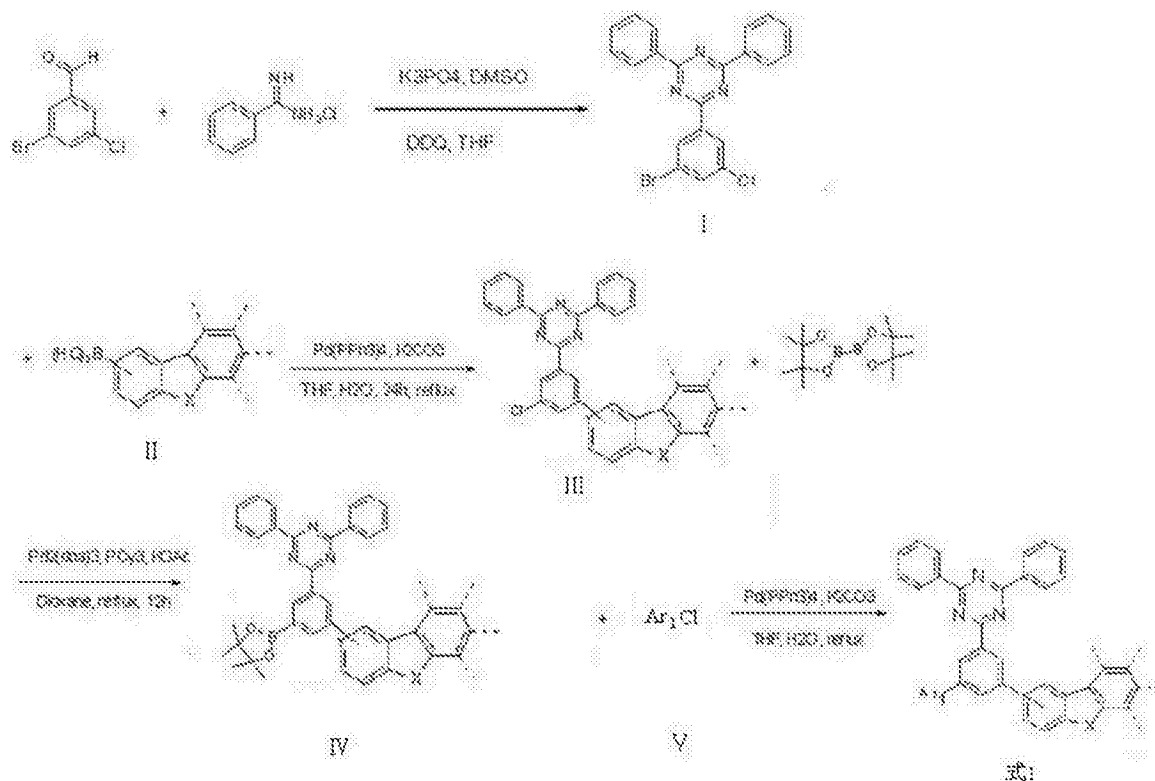
[0024] 步骤2、将中间体I,化合物II, K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$ 放入圆底烧瓶中,并将四氢呋喃和 H_2O 倒入其中,将混合物回流24小时,反应完成后,除去水层,有机层用 $MgSO_4$ 干燥并减压蒸馏,将粗产物重结晶,得到中间体III;

[0025] 步骤3、将中间体III,双(频哪醇)二硼, $KOAc$, $Pd(dba)_2$, PCy_3 ,置于二恶烷中并回流12小时,反应完成后,将混合物冷却至室温,过滤除去盐,将所得液体减压蒸馏,得到深棕色固体,将其重结晶得到中间体IV;

[0026] 步骤4、将中间体IV、化合物V, $Pd(PPh_3)_4$ 和 K_2CO_3 溶于四氢呋喃和 H_2O 中,回流12小时,反应完成后,将反应混合物冷却至室温,过滤沉淀的固体,将所得固体溶于 $CHCl_3$ 中,用 $MgSO_4$ 干燥,通过硅藻土垫过滤,重结晶,得到式1所示的化合物;

[0027] 其合成路线如下:

[0028]



[0029] 式中:X为O或S;

[0030] Ar_1 为取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基;

[0031] 式中虚线指示的位置可以并上苯基。

[0032] 一种有机电致发光器件,其电子传输层材料为式1所示的有机发光化合物。

[0033] 所述有机发光化合物可以应用于有机太阳能电池、电子纸、有机感光体、有机晶体管或喷墨打印材料。

[0034] 本发明的有益效果是:

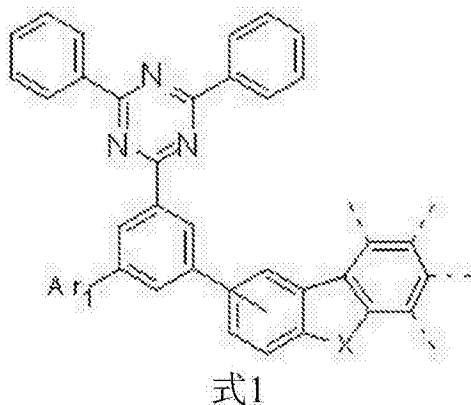
[0035] 本发明提供的具有比较适当的色坐标的、纯度高的、优秀骨架的有机发光化合物是作为有机电致发光器件电子传输层材料,与其他电子传输层材料相比,用本发明提供的有机发光化合物作为电子传输层材料制备的有机电致发光器件,其发光效率明显提高、寿命明显改善。

[0036] 本发明提供的有机发光化合物的制备方法,原料易得,工艺简单,适合于工业化生产。

具体实施方式

[0037] 本发明提供一种有机发光化合物,其化学结构式如式1所示:

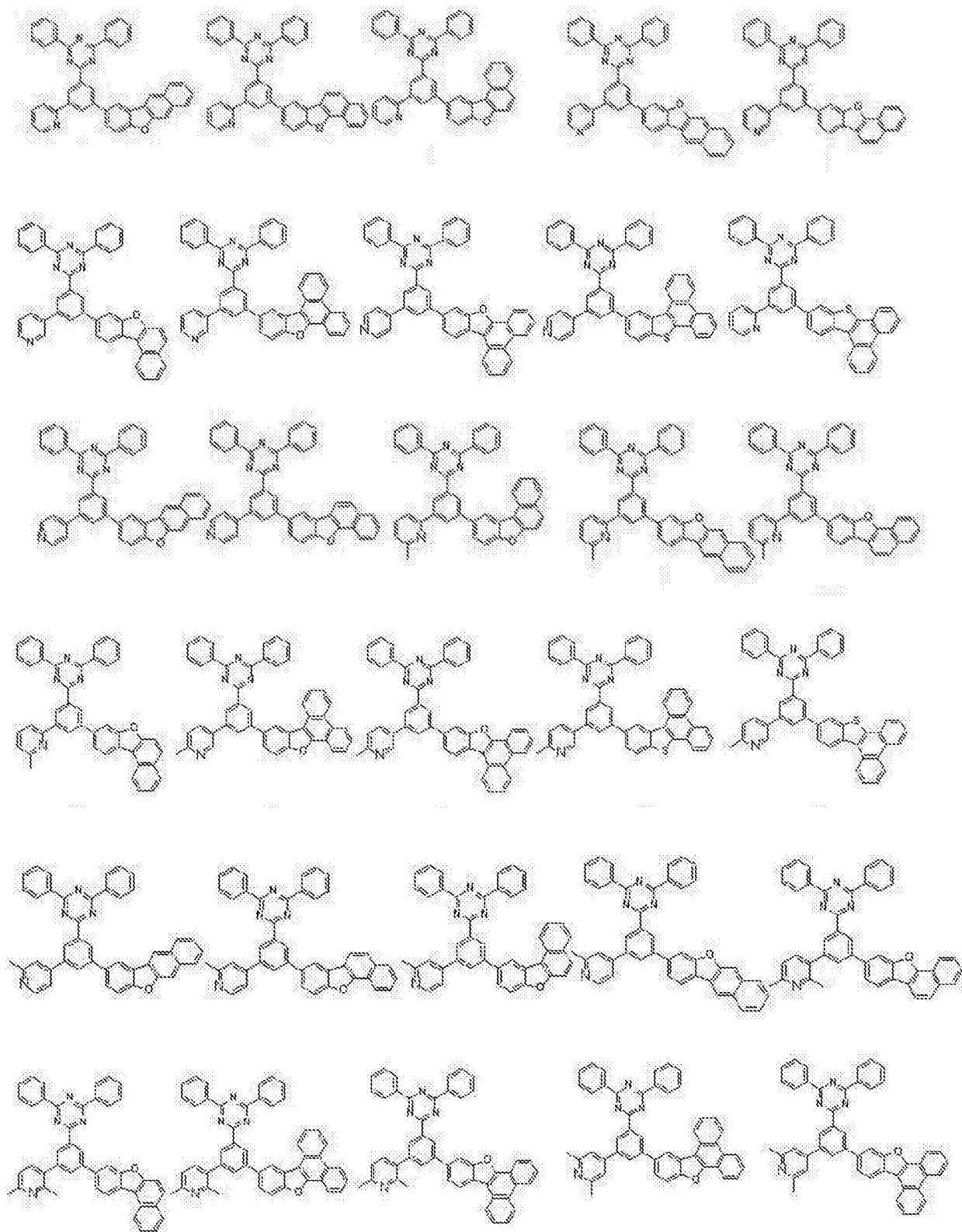
[0038]



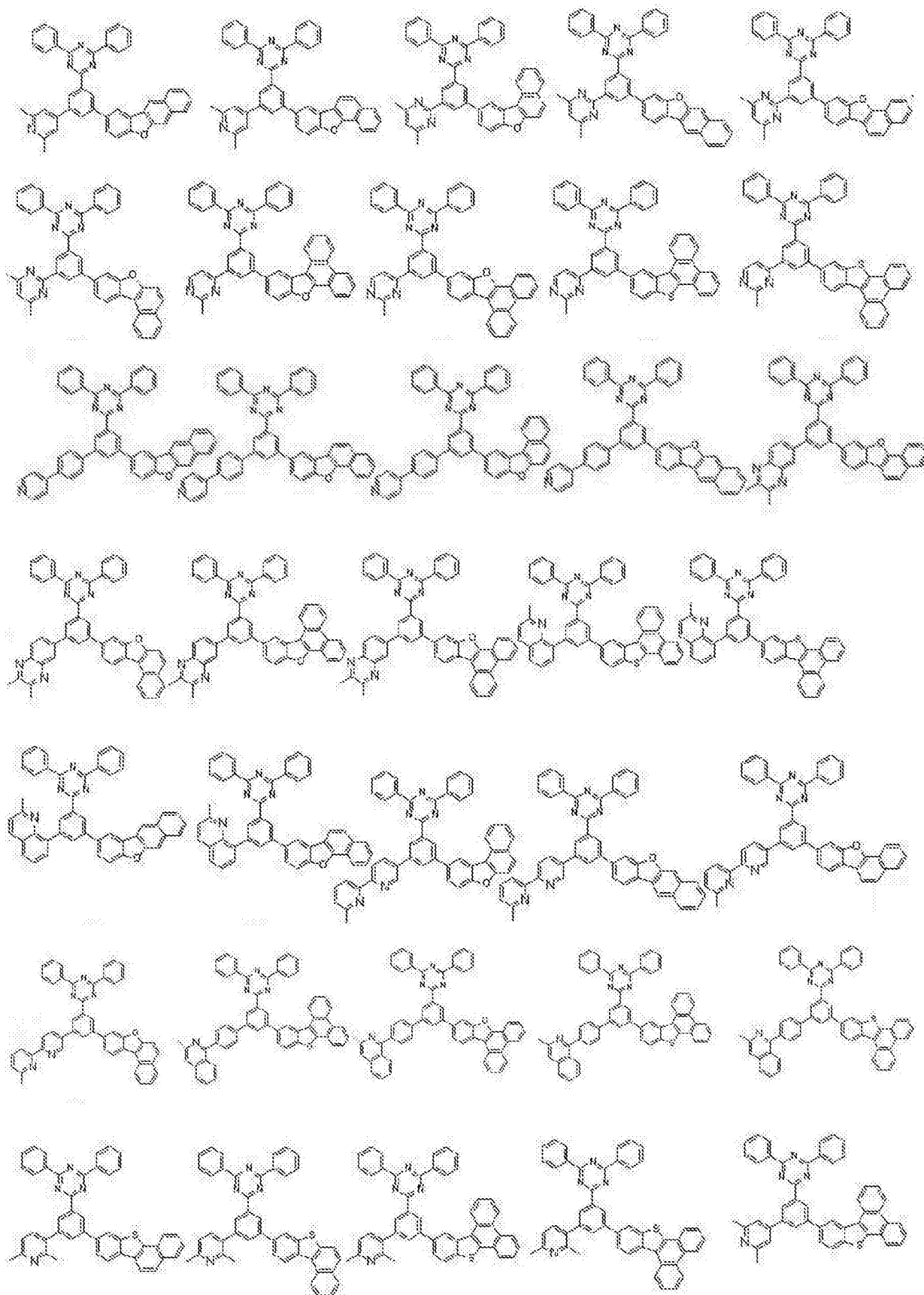
[0039] 式中：X为O或S；Ar₁为取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基；式中虚线指示的位置可以并上苯基。优选Ar₁为碳原子数为6-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为5-13的取代或未取代的芳族杂环基。进一步优选Ar₁为碳原子数为11-16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为6-11的取代或未取代的芳族杂环基。再优选Ar₁为碳原子数为11的取代或未取代的苯基、或碳原子数为7-10的取代或未取代的芳族杂环基。最优选Ar₁为碳原子数为16的取代或未取代的苯基、或碳原子数为11的取代或未取代的芳族杂环基。更优选Ar₁为吡啶基、甲基吡啶基、二甲基吡啶基、甲基嘧啶基、二甲基嘧啶基、4-吡啶基苯基、4-(3-甲基异喹啉基)苯基、2,3-二甲基-1,4-喹喔啉基、2-甲基异喹啉基、2-甲基联吡啶基或氮菲基。

[0040] 最优选的所述的有机发光化合物为下述所示结构的任意一种：

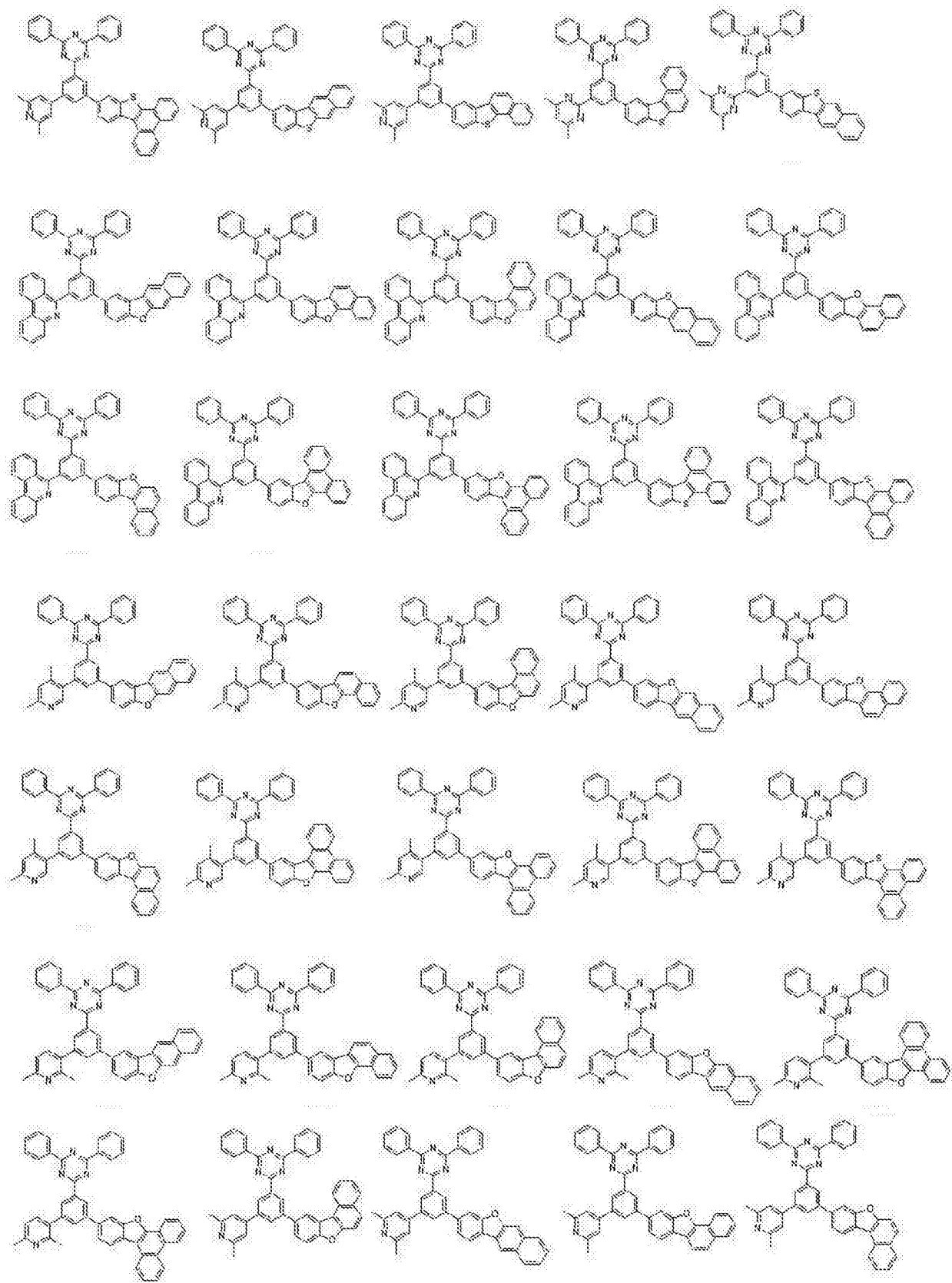
[0041]



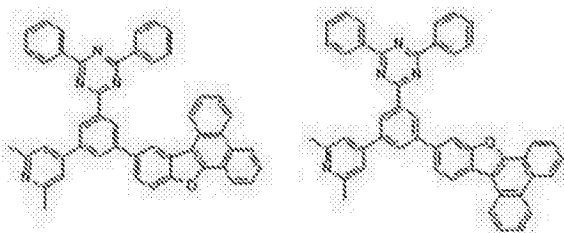
[0042]



[0043]



[0044]



[0045] 本发明还提供一种有机发光化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 步骤1、将3-溴-5-氯苯甲醛,盐酸苄脒, K_3PO_4 置于二甲基亚砜中,将混合物加热至90℃反应1小时,反应完成后,向反应混合物中加入水,得到固体,将其过滤得到淡黄色固体,向该溶液中加入2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌,在室温下搅拌10分钟,反应完成后,过滤反应溶液,减压蒸馏所得溶液,粗产物通过硅胶柱色谱纯化,使用0-10%乙酸乙酯的己烷溶液作为洗脱剂,得到中间体I;

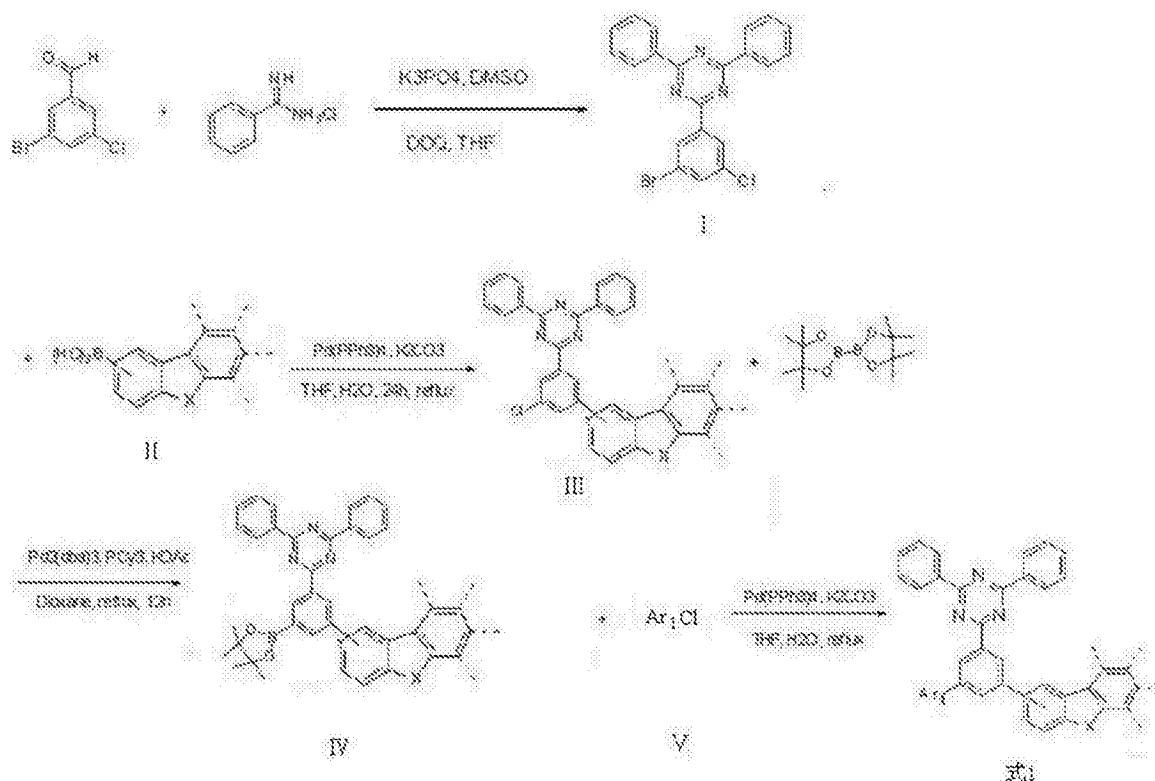
[0047] 步骤2、将中间体I,化合物II, K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$ 放入圆底烧瓶中,并将四氢呋喃和 H_2O 倒入其中,将混合物回流24小时,反应完成后,除去水层,有机层用 $MgSO_4$ 干燥并减压蒸馏,将粗产物重结晶,得到中间体III;

[0048] 步骤3、将中间体III,双(频哪醇)二硼, $KOAc$, $Pd(dba)_2$, PCy_3 ,置于二恶烷中并回流12小时,反应完成后,将混合物冷却至室温,过滤除去盐,将所得液体减压蒸馏,得到深棕色固体,将其重结晶得到中间体IV;

[0049] 步骤4、将中间体IV、化合物V, $Pd(PPh_3)_4$ 和 K_2CO_3 溶于四氢呋喃和 H_2O 中,回流12小时,反应完成后,将反应混合物冷却至室温,过滤沉淀的固体,将所得固体溶于 $CHCl_3$ 中,用 $MgSO_4$ 干燥,通过硅藻土垫过滤,重结晶,得到式1所示的化合物;

[0050] 其合成路线如下:

[0051]

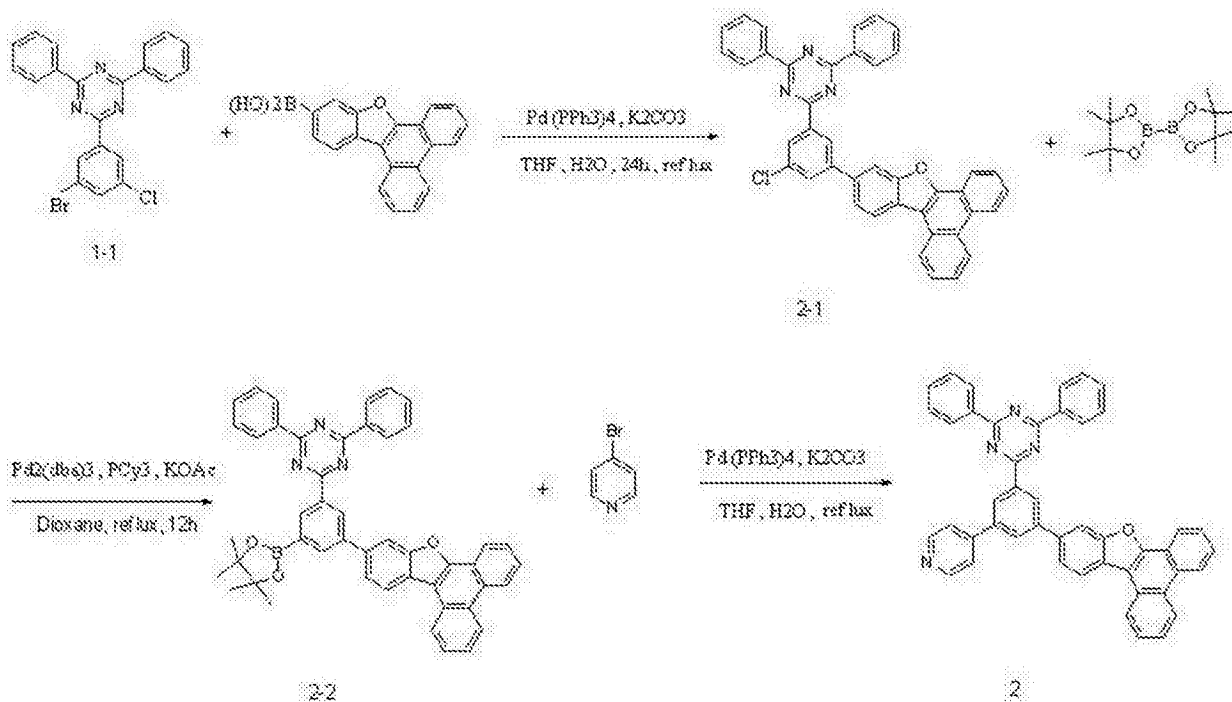


651.27。

[0059] 将中间体1-3 (14.4g, 22.1mmol)、2-氯吡啶 (2.5g, 22.1mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.76g, 3mol%) 和K₂CO₃ (6.11g, 44.2mmol) 溶于四氢呋喃THF (110mL) 和H₂O (55mL), 回流12小时。反应完成后, 将反应混合物冷却至室温, 过滤沉淀的固体。将所得固体溶于CHCl₃中, 用MgSO₄干燥, 通过硅藻土垫过滤, 重结晶, 得到化合物1 (8.3g, 收率62%)。MS/FAB为602, 计算值为602.21。

[0060] [合成例2] 化合物2的合成

[0061]



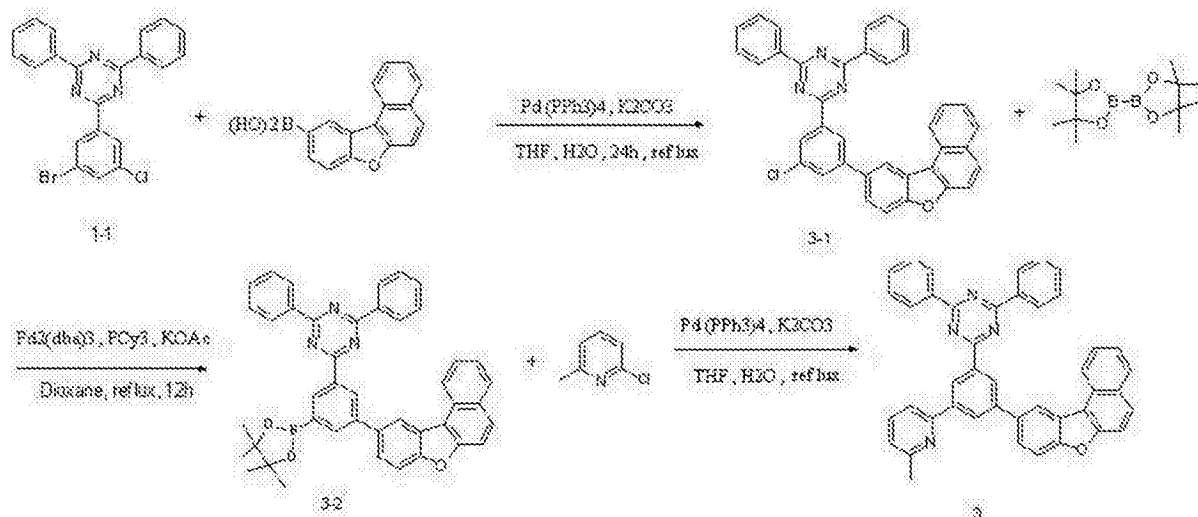
[0062] 使用中间体1-1 (20g, 47.3mmol), 苯并[b]菲并[9,10-d]呋喃-1-基硼酸 (14.8g, 47.3mmol), K₂CO₃ (19.6g, 142mmol) 和Pd(PPh₃)₄ (2.7g, 2mmol%), 采用与合成例1的中间体1-2的合成相同的方法, 得到中间体2-1 (24.2g, 收率84%)。MS/FAB为609, 计算值出609.16。

[0063] 将中间体2-1 (65g, 106.6mmol), 双(频哪醇)二硼 (29.8g, 117.3mmol), KOAc (31.4g, 319.8mmol), Pd(dba)₃ (1.84g, 3mol%), PCy₃ (1.79g, 6mol%) 置于二恶烷 (500mL) 中并回流12小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 过滤除去盐, 将所得液体减压蒸馏, 得到深棕色固体, 合成中间体2-2 (58.3g, 收率78%)。MS/FAB为701, 计算值为701.28。

[0064] 使用中间体2-2 (15.5g, 22.1mmol), 4-溴吡啶 (3.5g, 22.1mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.76g, 3mol%) 和K₂CO₃ (6.11g, 44.2mmol) 以与化合物1的合成相同的方式获得化合物2 (10.2g, 产率71%)。MS/FAB为652, 计算值为652.23。

[0065] [合成例3] 化合物3的合成

[0066]



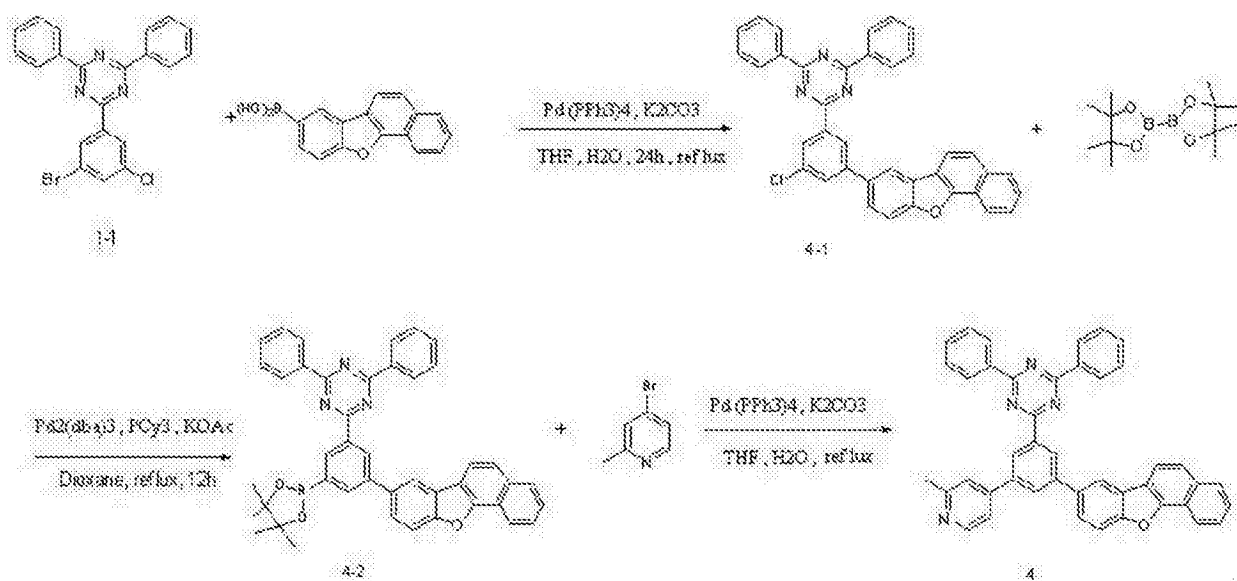
[0067] 将中间体1-1 (25g, 59.1mmol), 苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-10-基硼酸 (15.5g, 59.1mmol), K_2CO_3 (24.5g, 177.5mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.7g, 2mol%) 以与合成例1的中间体1-2的合成相同的方式, 得到中间体3-1 (29.5g, 产率89%)。MS/FAB为559, 计算值为559.15。

[0068] 将中间体3-1 (44.8g, 80mmol), 双(频哪醇)二硼 (22.4g, 88mmol), KOAc (23.6g, 240mmol), $Pd(dba)_3$ (1.84g, 1.79g, 6mol%) 置于二恶烷 (500mL) 中并回流12小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 过滤除去盐, 将所得液体减压蒸馏, 合成中间体3-2 (39g, 收率75%)。MS/FAB为651, 计算值为651.27。

[0069] 使用中间体3-2 (11.5g, 17.7mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.76g, 3mol%), K_2CO_3 (4.9g, 35.4mmol) 和2-氯-6-甲基吡啶以与合成例1的化合物1的合成相同的方式获得化合物3 (8.4g, 产率: 77%)。MS/FAB为616, 计算值为616.23。

[0070] [合成例4] 化合物4的合成

[0071]



[0072] 使用中间体1-1 (25g, 59.1mmol), 苯并[b]萘并[2,1-d]呋喃-8-基硼酸 (15.5g, 59.1mmol), K_2CO_3 (24.5g, 177.5mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.7g, 2mol%) 作为原料, 以与合成例1的

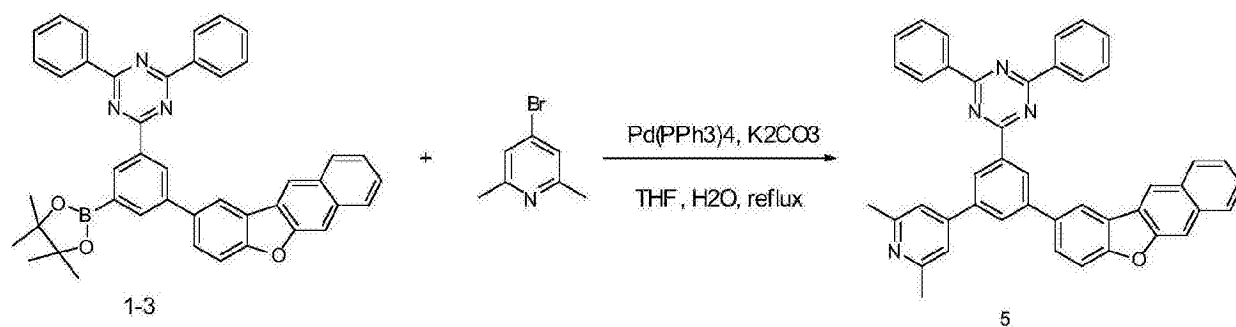
中间体1-2的合成相同的方式获得中间体4-1 (29.5g, 产率89%)。MS/FAB为559, 计算值为559.15。

[0073] 使用中间体4-1 (44.8g, 80mmol), 双(频哪醇)二硼 (22.4g, 88mmol), KOAc (23.6g, 240mmol), Pd(dba)₂ (1.84g, 3mol%), PCy₃ (1.79g, 6mol%) 为原料合成中间体4-2 (39g, 收率75%)。MS/FAB为651, 计算值为651.27。

[0074] 将中间体4-2 (11.5g, 17.7mmol), 4-溴-2-甲基吡啶 (2.3g, 17.7mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.76g, 3mol%) 和K₂CO₃ (4.9g, 35.4mmol) 以与合成例1的化合物1合成相同的方式进行, 得到化合物4 (8.4g, 收率77%)。MS/FAB为616, 计算值为616.23。

[0075] [合成例5] 化合物5的合成

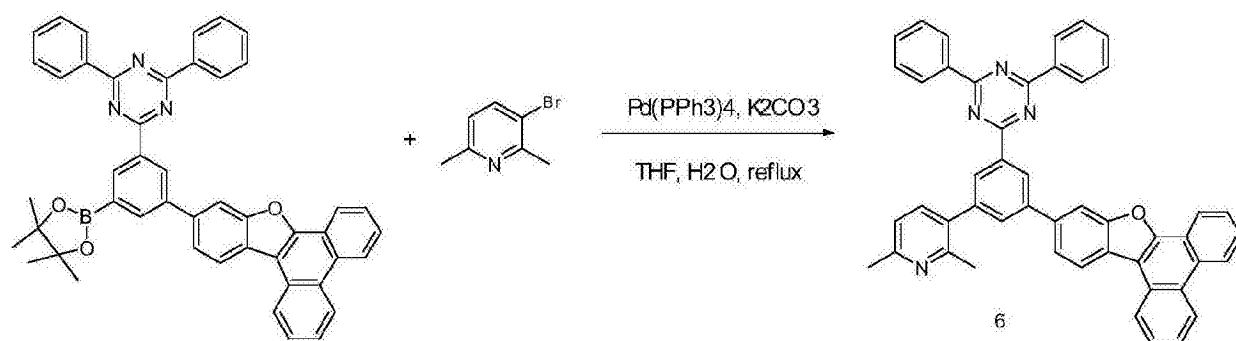
[0076]



[0077] 使用中间体1-3 (11.5g, 17.7mmol), 4-溴-2,6-二甲基吡啶 (3.3g, 17.7mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.76g, 3mol%) 和K₂CO₃ (4.9g, 35.4mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物5 (9.7g, 收率87%)。MS/FAB为630, 计算值为630.24。

[0078] [合成例6] 化合物6的合成

[0079]

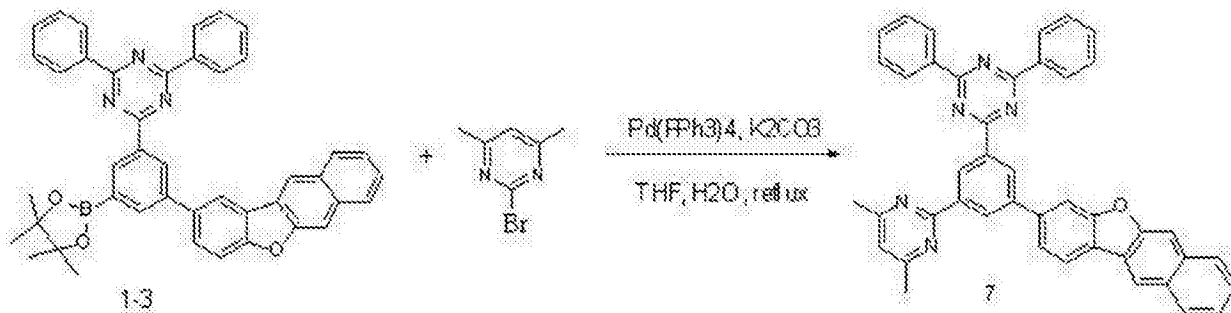


22

[0080] 使用中间体2-2 (15.5g, 22.1mmol), 3-溴-2,6-二甲基吡啶 (4.1g, 22.1mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.76g, 3mol%), K₂CO₃ (6.11g, 44.2mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物6 (11.9g, 产率79%)。MS/FAB为680, 计算值为680.26。

[0081] [合成例7] 化合物7的合成

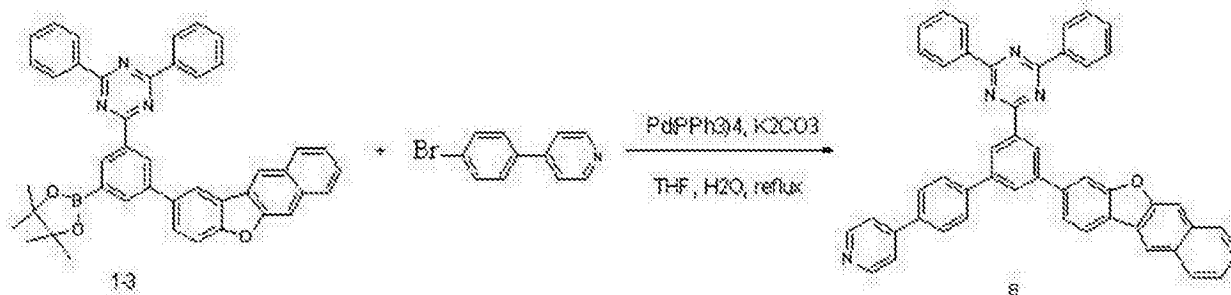
[0082]



[0083] 使用中间体1-3 (15g, 23mmol), 2-溴-4,6-二甲基嘧啶 (4.3g, 23mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%) 和 K_2CO_3 (6.4g, 46mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方式进行, 得到化合物7 (12.8g, 收率88%)。MS/FAB为631, 计算值为631.24。

[0084] [合成例8] 化合物8的合成

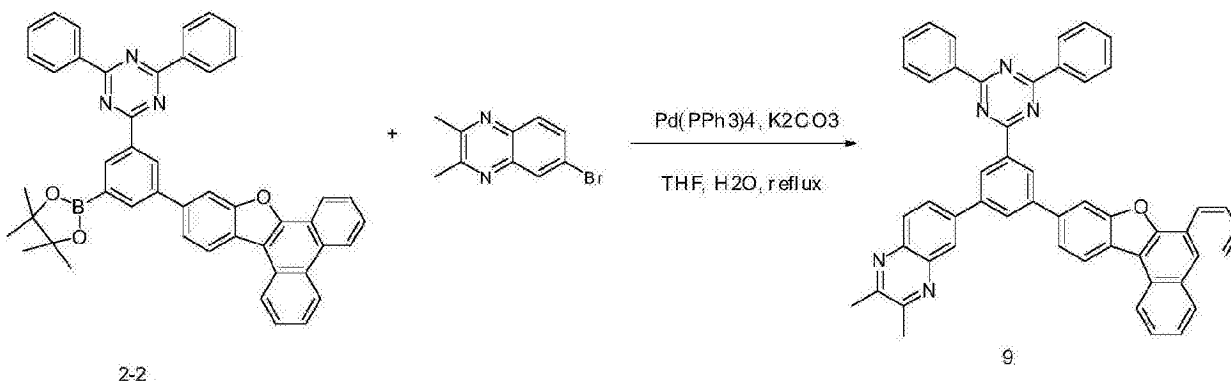
[0085]



[0086] 使用中间体1-3 (19.5g, 30mmol), 4-(4-溴苯基)吡啶 (7g, 30mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%) 和 K_2CO_3 (8.3g, 59.8mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物8 (18.3g, 收率90%)。MS/FAB为678, 计算值为678.24。

[0087] [合成例9] 化合物9的合成

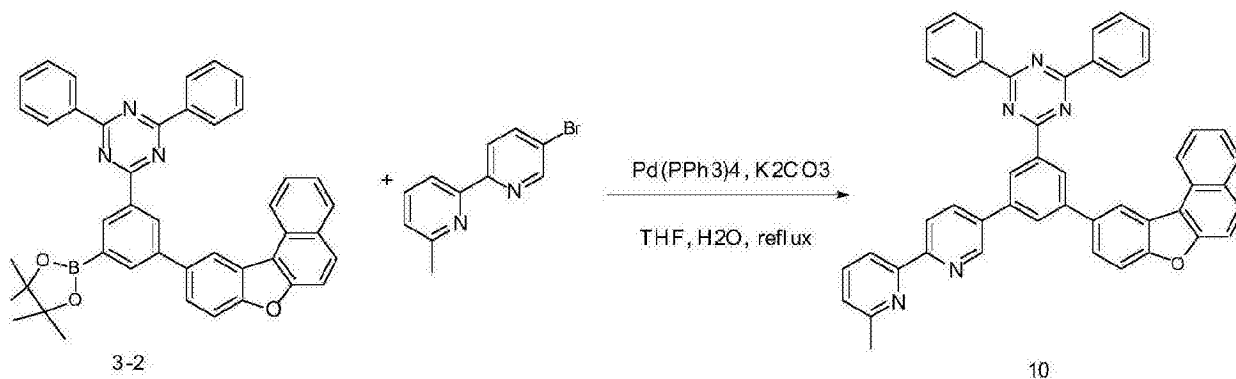
[0088]



[0089] 使用中间体2-2 (15.5g, 22.1mmol), 6-溴-2,3-二甲基喹喔啉 (5.2g, 22.1mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%), K_2CO_3 (6.11g, 44.2mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物9 (11.8g, 收率73%)。MS/FAB为731, 计算值为731.27。

[0090] [合成例10] 化合物10的合成

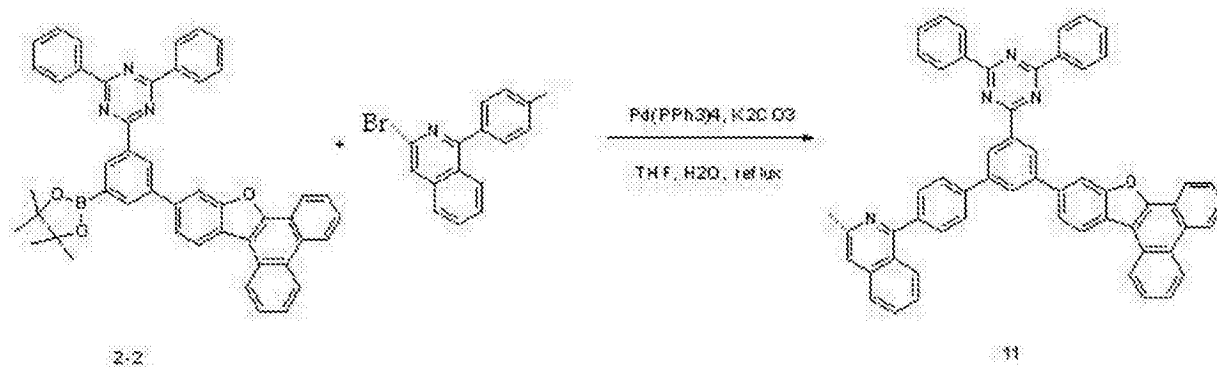
[0091]



[0092] 使用中间体3-2 (11.5g, 17.7mmol), 5-溴-6'-甲基-2,2'-联吡啶 (4.4g, 17.7mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%), K_2CO_3 (4.9g, 35.4mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物10 (8.6g, 收率70%)。MS/FAB为693, 计算值为693.25。

[0093] [合成例11] 化合物11的合成

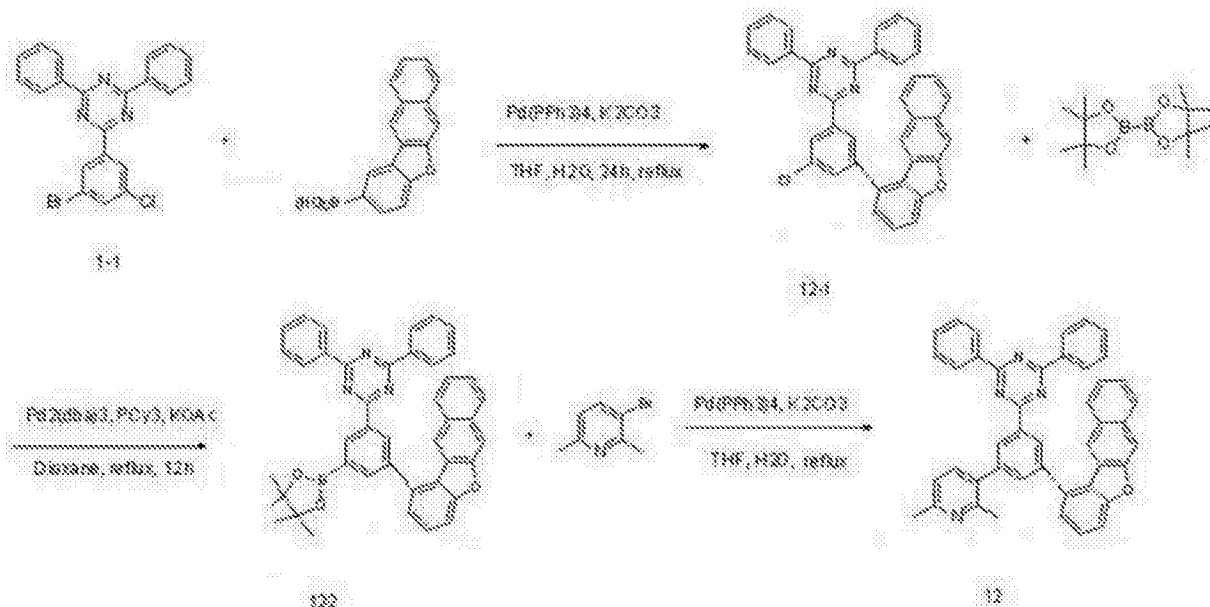
[0094]



[0095] 使用中间体2-2 (10.9g, 15.5mmol), 1-(4-甲基苯基)-3-溴异喹啉 (4.6g, 15.5mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%), K_2CO_3 (4.3g, 31.5mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方法进行, 得到化合物11 (10.8g, 产率88%)。MS/FAB为792, 计算值为792.29。

[0096] [合成例12] 化合物12的合成

[0097]



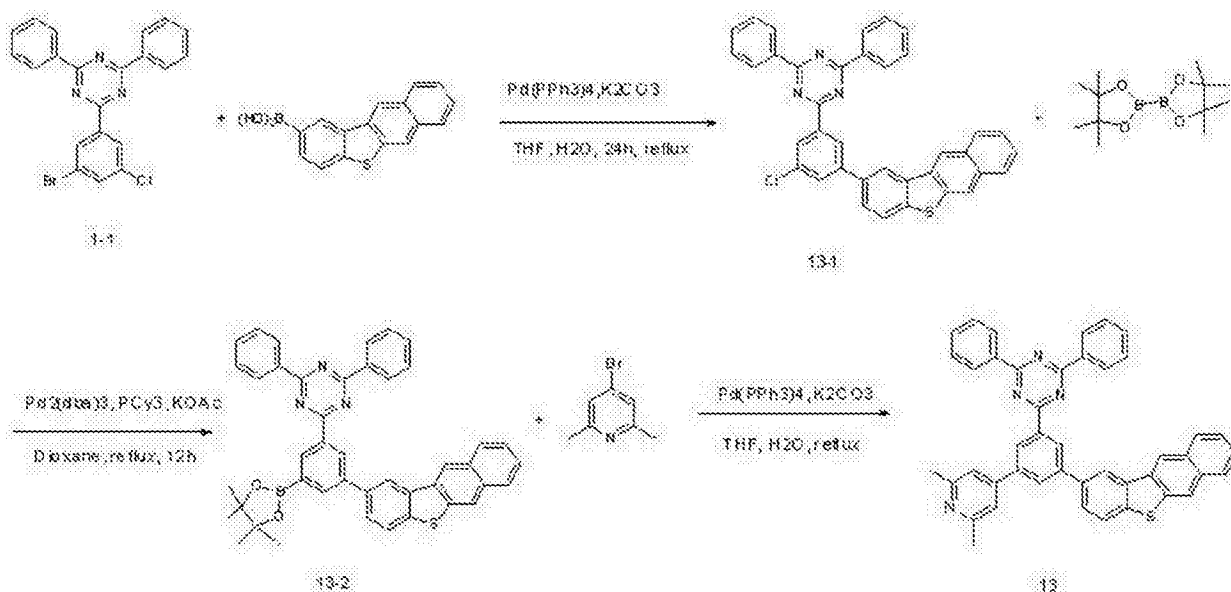
[0098] 使用中间体1-1 (25g, 59.1mmol), 苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃-2-基硼酸 (20g, 59.1mmol), K_2CO_3 (24.5g, 177.5mmol) 和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (2.7g, 2mol%), 以与合成例1的中间体1-2的合成方法相同的方式, 获得中间体12-1 (23g, 产率: 61%)。MS/FABwei 635, 计算值为 635.18。

[0099] 使用中间体12-1 (25.4g, 40mmol), 二(频哪醇)二硼 (11.2g, 44mmol), KOAc (11.8g, 120mmol), Pd(dba)_3 (1.84g, 3mol%), PCy_3 (1.79g, 6mol%) 为原料合成中间体12-2 (21.8g, 收率75%)。MS/FAB为727, 计算值为727.30。

[0100] 使用中间体12-2 (12.9g, 17.7mmol), 3-溴-2,6-二甲基吡啶 (3.3g, 17.7mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.76g, 3mol%), K_2CO_3 (4.9g, 35.4mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方式进行, 得到化合物12 (7.3g, 收率58%)。MS/FAB为706, 计算值为706.27。

[0101] [合成例13] 化合物13的合成

[0102]



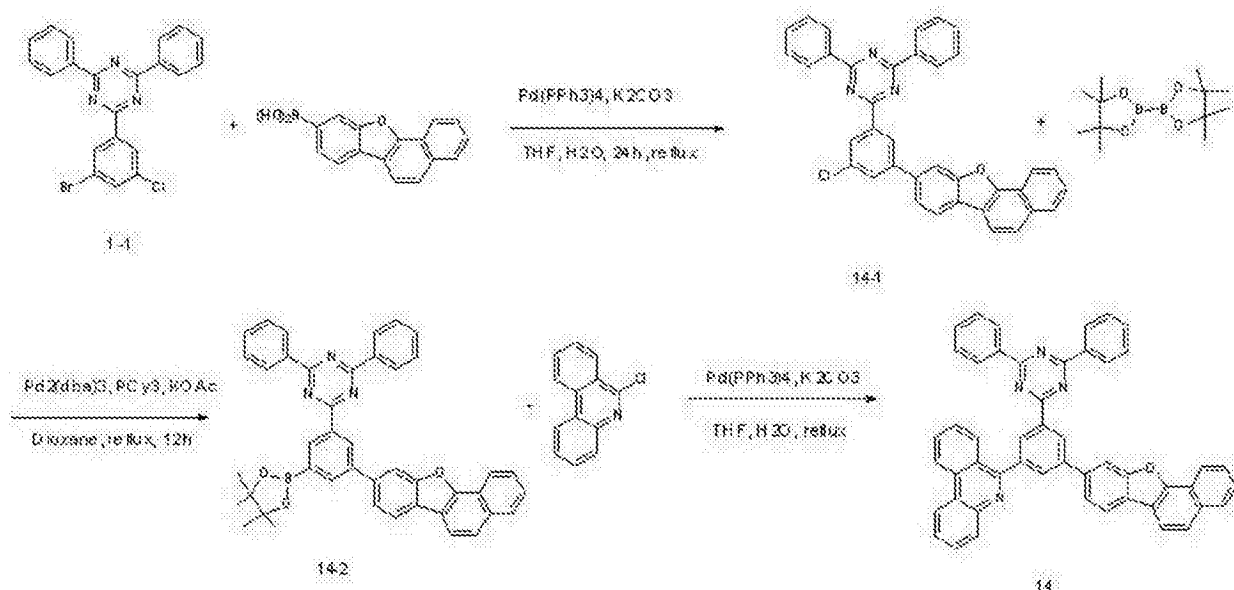
[0103] 使用中间体1-1 (16.3g, 38.4mmol), 苯并[b]萘并[2,3-d]噻吩-2-基硼酸 (10.7g, 38.4mmol), K_2CO_3 (15.9g, 115.4mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.7g, 2mmol%), 以与合成例1的中间体1-2的合成相同的方式, 得到中间体13-1 (14.8g, 产率67%)。MS/FAB为575, 计算值为575.12。

[0104] 使用中间体13-1 (18.4g, 32mmol), 双(频哪醇)二硼 (8.96g, 35.2mmol), KOAc (9.4g, 96mmol), $Pd(dba)_2$ (1.84g, 3mmol%), PCy_3 1.79g, 6mmol%) 为原料合成中间体13-2 (13.9g, 收率65%)。MS/FAB为667, 计算值为667.25。

[0105] 使用中间体13-2 (20g, 30mmol), 4-溴-2,6-二甲基吡啶 (5.6g, 30mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.76g, 3mmol%) 和 K_2CO_3 (8.3g, 59.8mmol), 以与合成例1的化合物1合成相同的方式进行, 得到化合物13 (14.9g, 收率77%)。MS/FAB为646, 计算值为646.22。

[0106] [合成例14] 化合物14的合成

[0107]



[0108] 将中间体1-1 (21.3g, 50.2mmol), 苯并[b]萘并[2,1-d]呋喃-9-基硼酸 (13.2g, 50.2mmol), K_2CO_3 (20.8g, 150.9mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.7g, 2mmol%), 以与合成例1的中间体1-2的合成相同的方式, 得到中间体14-1 (23.3g, 产率83%)。MS/FAB为559, 计算值为559.15。

[0109] 使用中间体14-1 (24.6g, 44mmol), 双(频哪醇)二硼 (12.1g, 47.5mmol), KOAc (12.7g, 129.6mmol), $Pd(dba)_2$ (1.84g, 3mmol%), PCy_3 (1.79g, 6mmol%), 合成中间体14-2 (21.5g, 产率75%)。MS/FAB为651, 计算值为651.27。

[0110] 使用中间体14-2 (11.5g, 17.7mmol), 6-氯苯丁啉 (3.8g, 17.7mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.76g, 3mmol%) 和 K_2CO_3 (4.9g, 35.4mmol), 以与合成实施例1的化合物1合成相同的方式进行, 得到化合物14 (9.8g, 收率79%)。MS/FAB为702, 计算值为702.24。

[0111] 有机电致发光器件制造实施例

[0112] [实验例] 绿光有机电致发光器件 (电子传输层)

[0113] 首先, 在玻璃基板上形成的氧化铟锡层 (阳极) 上面真空蒸镀厚度为60nm的4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺 (以下简称为2-TNATA) 形成空穴注入层, 在形成的空穴注入层上面真空蒸镀了厚度为60nm的N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (以下简称为NPD) 来形成空穴传输层。接着, 在上述空穴传输层上面真空蒸镀了厚度为30nm

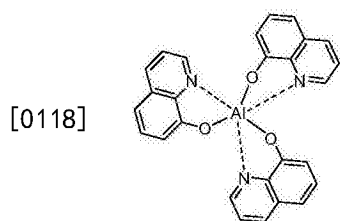
4,4'-二(9-咔唑)联苯为主体(以下简称为CBP),以三(2-苯基吡啶)合铱为掺杂的混合物为发光层,主体材料及掺杂材料重量比为95:5。紧接着,在上述发光层上面真空蒸镀厚度为10nm的双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝(以下简称BA1q)形成了空穴阻断层。在上述空穴阻断层上面真空蒸镀厚度为40nm的本发明的化合物1-14中的任意一个,来形成电子传输层。随后,在上述电子传输层中蒸镀了厚度为0.2nm碱金属卤化物的氟化锂,形成了电子注入层。接着蒸镀了厚度为150nm的铝形成了阴极,以此完成了有机电致发光器件的制备。

[0114] [比较例]

[0115] 比较例(1)

[0116] 除了电子传输层物质用比较化合物1来代替本发明的化合物之外,其他都与上述实验例同样的方法制备了有机电致发光器件。

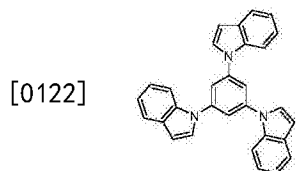
[0117] <比较化合物1>Alq3



[0119] 比较例(2)

[0120] 除了电子传输层物质用比较化合物2来代替本发明的化合物之外,其他都与上述实验例同样的方法制备了有机电致发光器件。

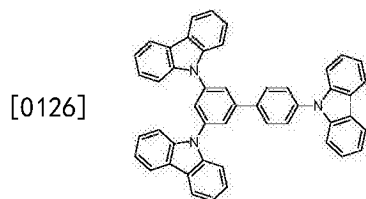
[0121] <比较化合物2>



[0123] 比较例(3)

[0124] 除了电子传输层物质用比较化合物3来代替本发明表示的化合物之外,其他都与上述实验例同样的方法制备了有机电致发光器件。

[0125] <比较化合物3>



[0127] 对上述制备的有机电致发光器件中加以正向直流偏置电压,利用PhotoResearch公司的PR-650光度测量设备测定电致发光特性,并在5000cd/m²的基准灰度下利用McScience公司制造的寿命测定装置测定了T95的寿命。其结果见表1。

[0128] [表1]

[0129]

	化合物	驱动电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	亮度 (cd/m ²)	效率 (cd/A)	T(95)	CIE	
							x	y
比较例 1	比较化合物 1	6.2	21.7	5000	23.7	68.9	0.33	0.61
比较例 2	比较化合物 2	5.6	17.5	5000	29.2	73.9	0.33	0.62
比较例 3	比较化合物 3	5.7	17.1	5000	28.6	80.5	0.33	0.62
实施例 1	化合物 1	4.5	11.6	5000	43	125	0.33	0.61
实施例 2	化合物 2	4.5	14	5000	40.3	124	0.33	0.62
实施例 3	化合物 3	4.5	13	5000	41.4	126	0.33	0.61
实施例 4	化合物 4	4.7	14.1	5000	40.6	129	0.33	0.61

[0130]

实施例 5	化合物 5	4.7	13.5	5000	42.5	127	0.33	0.62
实施例 6	化合物 6	4.6	14.1	5000	40.2	129	0.33	0.61
实施例 7	化合物 7	4.5	11.6	5000	43.2	125	0.33	0.61
实施例 8	化合物 8	4.5	14	5000	40.2	124	0.33	0.62
实施例 9	化合物 9	4.5	13.9	5000	41.1	137	0.33	0.62
实施例 10	化合物 10	4.7	14.5	5000	40.5	129	0.33	0.61
实施例 11	化合物 11	4.7	13.9	5000	41.7	147	0.33	0.62
实施例 12	化合物 12	4.7	14.1	5000	42.8	129	0.33	0.61
实施例 13	化合物 13	4.6	11.6	5000	43.1	125	0.33	0.61
实施例 14	化合物 14	4.6	14	5000	40.6	144	0.33	0.62

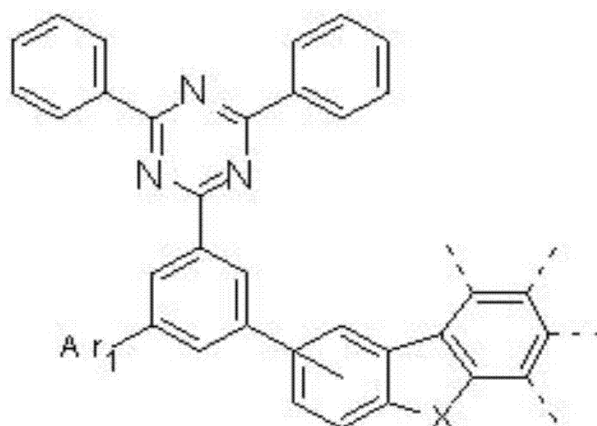
[0131] 从上述表1可以看出,利用本发明的有机发光化合物作为电子传输层制备的有机电致发光器件(OLED),与比较化合物相比1-3作为电子传输层制备的有机电致发光器件相比,同是在5000cd/m²的基准灰度下,具有更低的驱动电压及电流密度、较高的发光效率、及更高的寿命。

[0132] 以上描述本发明优选的具体实施例,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改变,这些变化和改变都落入本发明要求保护的范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物的界定。

专利名称(译)	有机发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108003865A	公开(公告)日	2018-05-08
申请号	CN201711262741.7	申请日	2017-12-04
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	李明 孙峰 赵贺 贺金新 金成寿 李文军 金福荣		
发明人	李明 孙峰 赵贺 贺金新 金成寿 李文军 金福荣		
IPC分类号	C09K11/06 C07D405/14 C07D409/14 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D405/14 C07D409/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5072 H01L2251/30 H01L2251/50		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件，涉及发光材料技术领域。本发明提供的具有比较适当的色坐标的、纯度高的、优秀骨架的有机发光化合物是作为有机电致发光器件电子传输层材料，与其他电子传输层材料相比，用本发明提供的有机发光化合物作为电子传输层材料制备的有机电致发光器件，其发光效率明显提高、寿命明显改善。本发明提供的有机发光化合物的制备方法，原料易得，工艺简单，适合于工业化生产。



式1