



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107936951 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711122682.3

(22)申请日 2017.11.14

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

(72)发明人 张弘 孙敬

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/22(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书4页 说明书22页

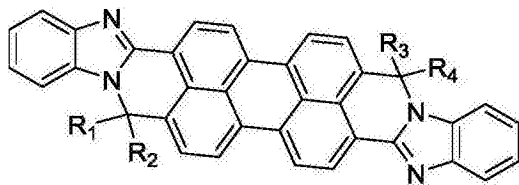
(54)发明名称

一种有机发光化合物及其有机电致发光器件

(57)摘要

本发明公开了一种有机发光化合物及其有机电致发光器件,本发明涉及有机光电材料技术领域。本发明的优点是,本发明的有机发光化合物为具有大平面的芳香族有机分子,其共轭体系较大,因此具有较高的电子迁移率,另外本发明的有机发光化合物还具有较好的热稳定性和溶解性,有利于材料成膜;应用本发明的有机发光化合物作为有机物层的有机电致发光器件,具有较低的驱动电压,较高的发光效率和发光亮度,并且具有较长的使用寿命。

1. 一种有机发光化合物,其特征在于,该化合物具有如结构式I所示的结构通式:



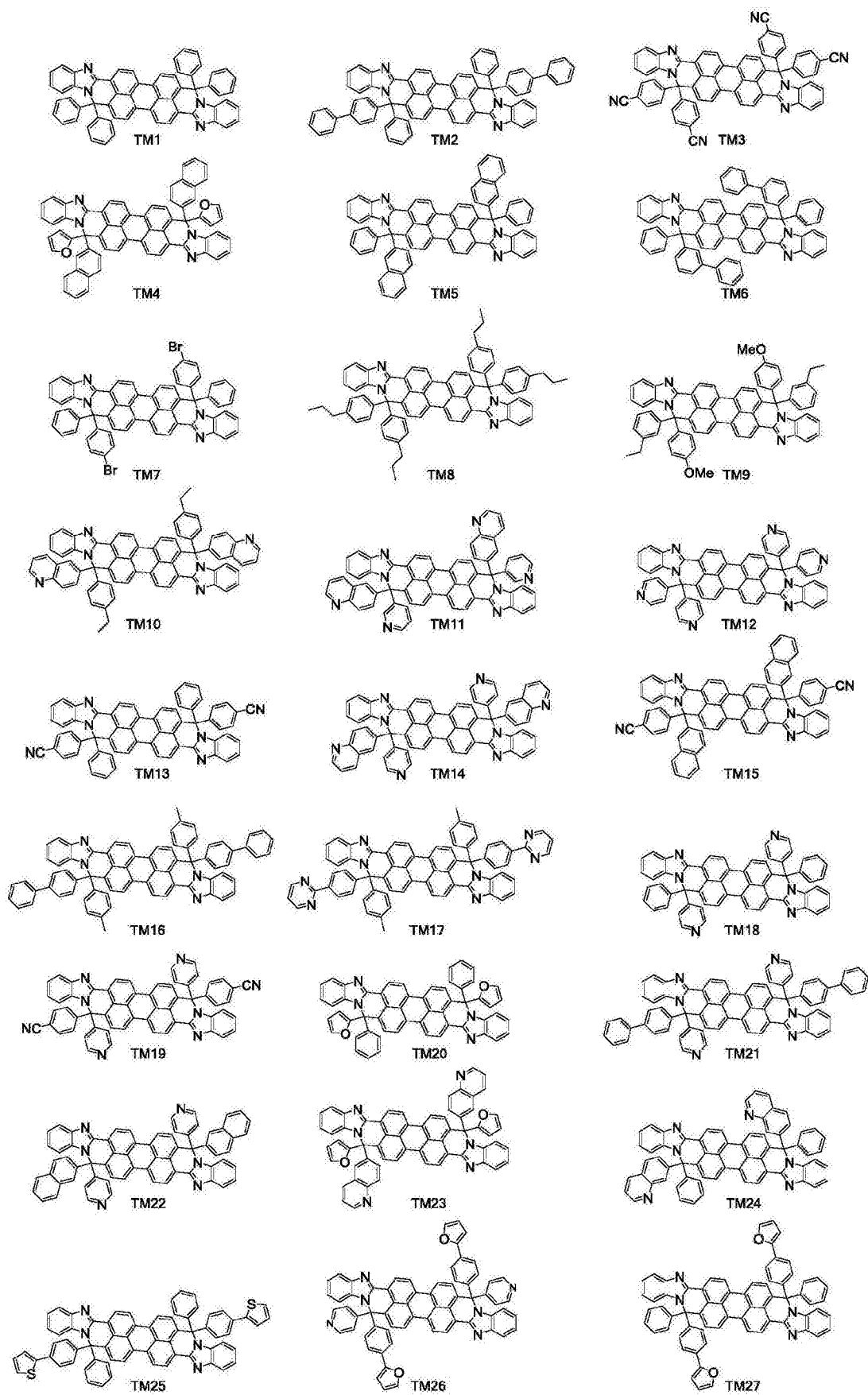
结构式 I

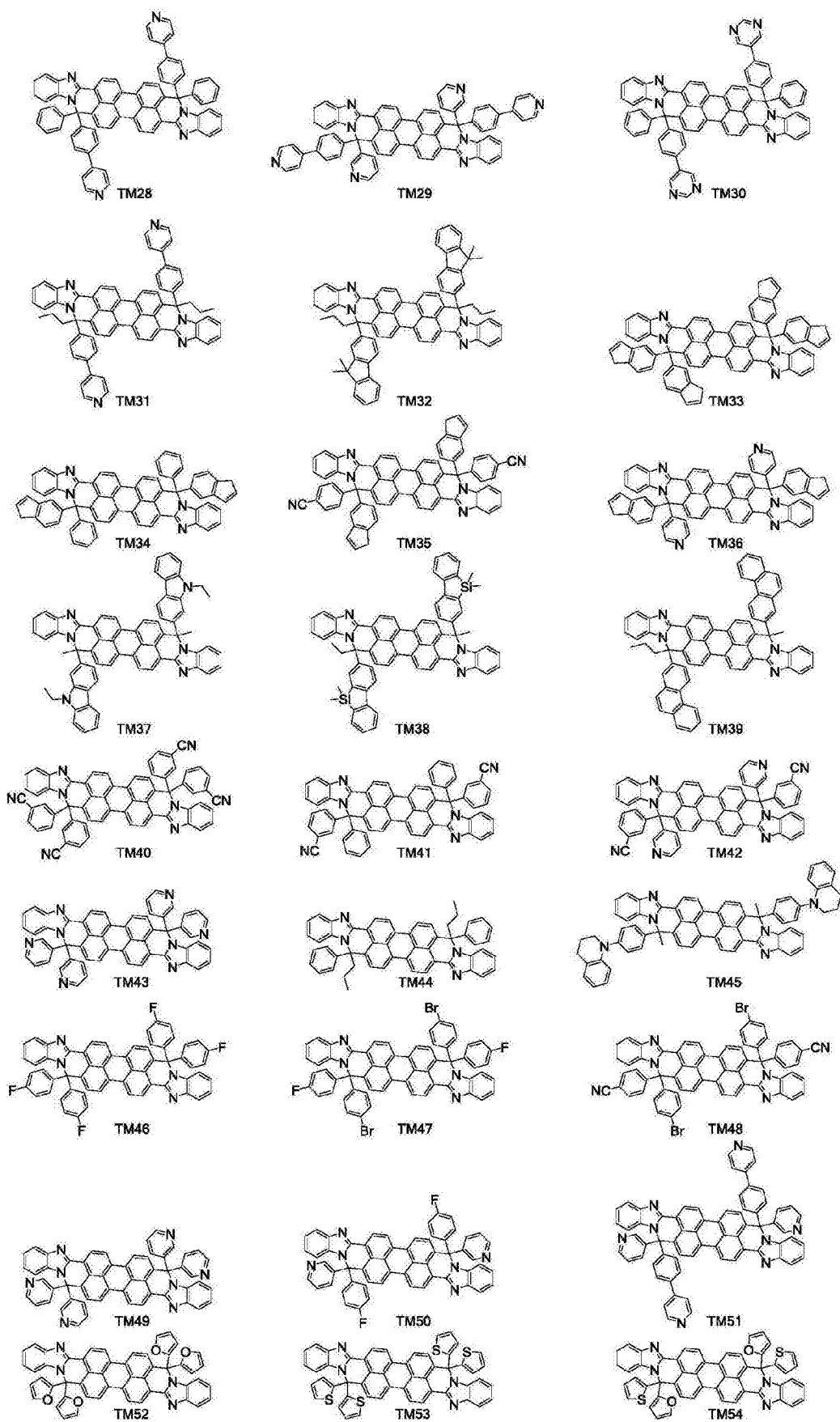
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自取代或未取代的C1~C60的烷基、取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60的杂芳基中的一种。

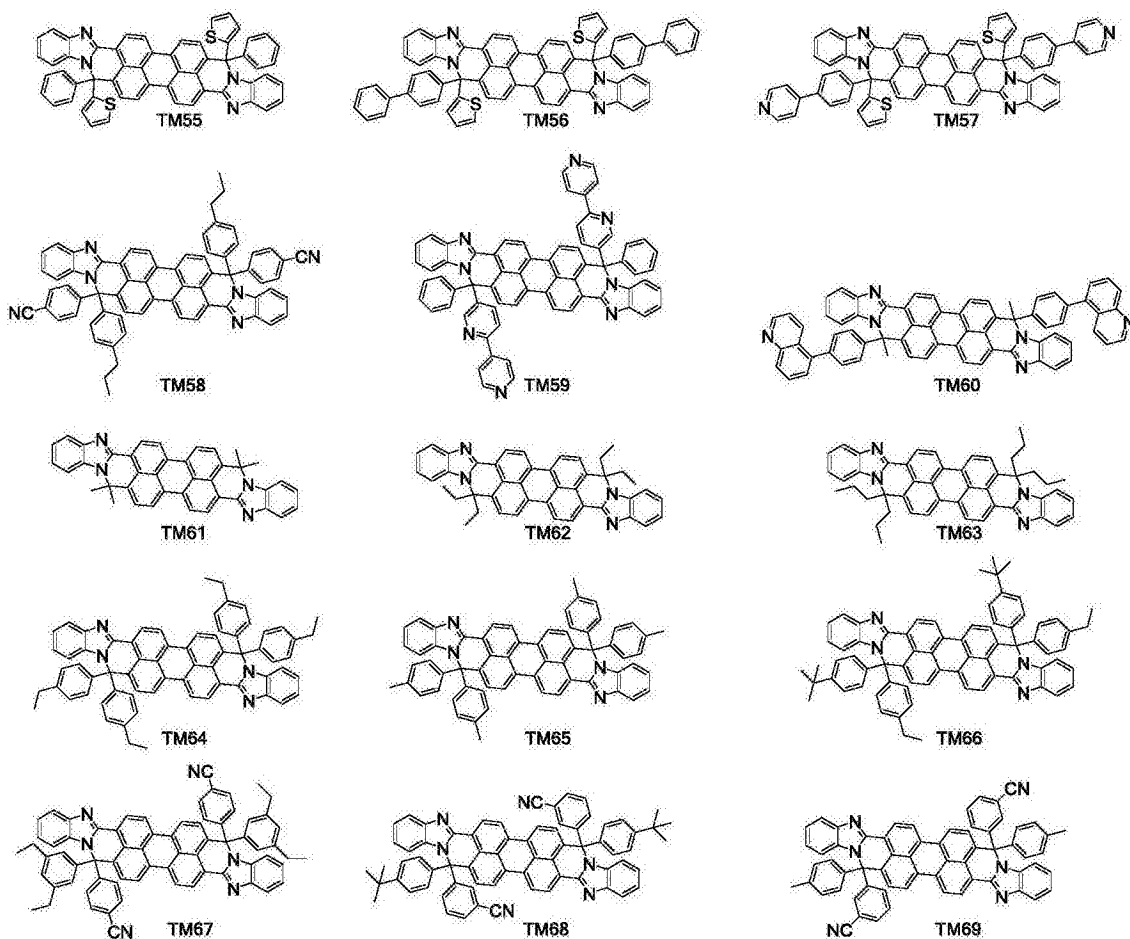
2. 根据权利要求1所述的一种有机发光化合物,其特征在于,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自取代或未取代的C1~C30的烷基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种有机发光化合物,其特征在于,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的三甲苯基、取代或未取代的螺二茚基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的茼基、取代或未取代的茼基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的吡咯基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的喹啉基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种有机发光化合物,其特征在于,所述有机发光化合物选自如下所示化学结构中的一种:







5. 一种有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包括阴极、阳极以及一个或多个有机物层,所述有机物层位于阴极和阳极之间,所述有机物层中的至少一层含有权利要求1-4任意一项所述的有机发光化合物。

6. 根据权利要求5所述的一种有机电致发光器件,其特征在于,所述有机物层包括电子传输层,所述电子传输层包含权利要求1-4任意一项所述的有机发光化合物。

一种有机发光化合物及其有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,具体涉及一种有机发光化合物及其有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 近年来OLED (Organic Light-Emitting Diode,有机电致发光器件)作为新一代平板显示和固体照明技术正受到越来越多的关注。OLED是指有机光电材料在电流或电场的作用下发光的器件,它能够将电能直接转化为光能。相比于液晶显示技术,OLED以其低功耗、主动发光、响应速度快、高对比度、无视角限制、可制作柔性显示等特点,越来越多的应用于显示及照明领域。

[0003] OLED是一种三明治式的夹层结构,即有机光电材料夹在阴极和阳极的中间。依据有机光电材料表现的不同性能,可将其分为电子注入材料、电子传输材料、空穴阻挡材料、主客体发光材料、电子阻挡材料、空穴传输材料和空穴注入材料。通常,采用具有低功函数的碱金属作为阴极,采用透明的氧化铟锡 (ITO) 作为阳极。OLED的结构基本可以分为单层、双层、三层以及多层器件结构,根据所用材料性质的不同,可按需对器件的结构进行调整。

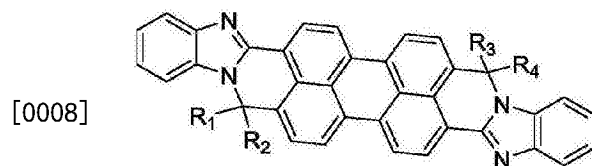
[0004] 用于OLED中的电子传输材料,是指在电场作用下可以控制电子定向有序迁移从而实现电子传输的有机半导体材料,其基本作用是提高电子在器件中的传输效率,并将空穴有效地阻挡在发光层内,实现载流子的最大复合,从而确保OLED具有较稳定的使用性能。

[0005] 目前,应用于OLED中的空穴传输材料的空穴迁移率一般远大于电子传输材料的电子迁移率,这会直接导致OLED性能的显著下降。具体表现为,操作电压高、发光效率低、使用寿命短等问题,因此,设计出具有优良性能的电子传输材料具有较强的现实意义。

发明内容

[0006] 发明目的:针对上述问题,本发明的目的是提供一种有机发光化合物及其有机电致发光器件,该化合物作为电子传输材料应用在有机电致发光器件中,从而降低了有机电致发光器件的驱动电压,提高了有机电致发光器件的发光效率,并且延长了有机电致发光器件的使用寿命。

[0007] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案实现的:一种有机发光化合物,该化合物具有如结构式I所示的结构通式:



结构式 I

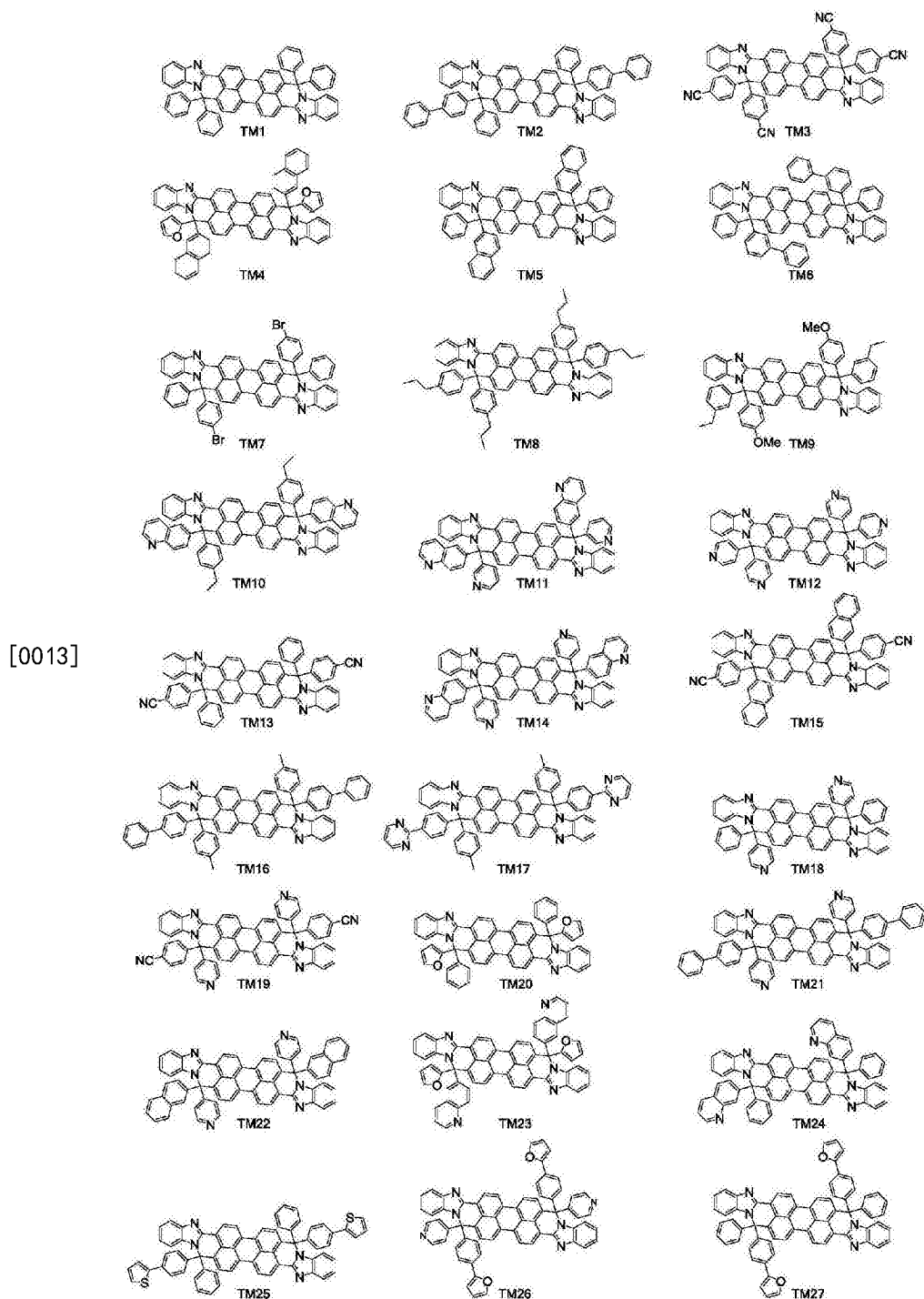
[0009] 其中,R₁、R₂、R₃、R₄独立的选自取代或未取代的C₁~C₆₀的烷基、取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种。

[0010] 优选的,R₁、R₂、R₃、R₄独立的选自取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代或未取代的

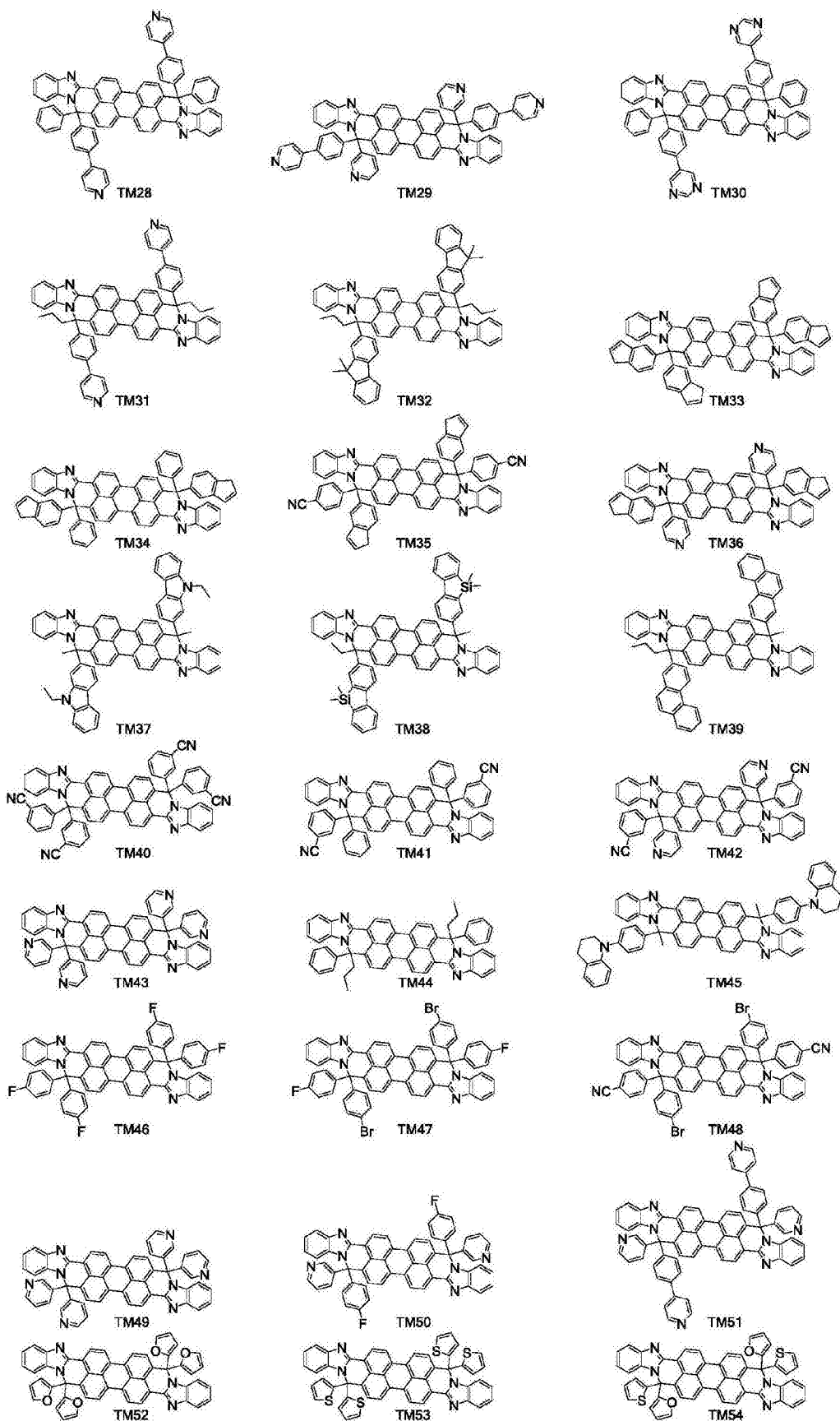
C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种。

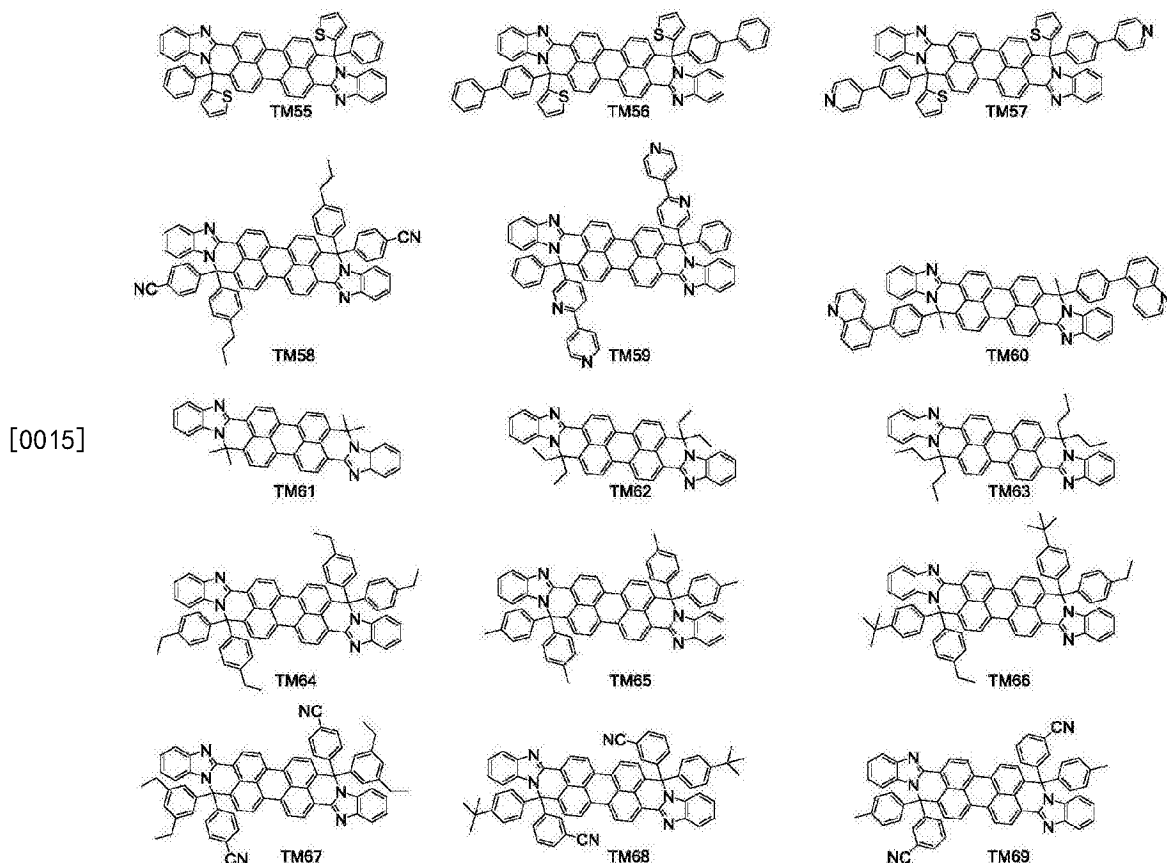
[0011] 最优选的, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的螺二茚基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的花基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的喹啉基中的一种。

[0012] 优选的, 本发明的有机发光化合物选自如下所示化学结构中的一种:



[0014]





[0016] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件包括阴极、阳极以及一个或多个有机物层,有机物层位于阴极和阳极之间,有机物层中的至少一层含有上述本发明的有机发光化合物。

[0017] 进一步的,有机物层包括电子传输层,电子传输层包含上述本发明的有机发光化合物。

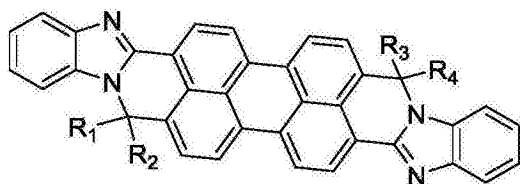
[0018] 有益效果:与现有技术相比,本发明的优点是,本发明的有机发光化合物为具有大平面的芳香族有机分子,其共轭体系较大,因此具有较高的电子迁移率,另外本发明的有机发光化合物还具有较好的热稳定性和溶解性,有利于材料成膜;应用本发明的有机发光化合物作为有机物层的有机电致发光器件,具有较低的驱动电压,较高的发光效率,并且具有较长的使用寿命。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0020] 一种有机发光化合物,该化合物具有如结构式I所示的结构通式:

[0021]



结构式 I

[0022] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{60}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{60}$ 的杂芳基中的一种。

[0023] 优选的, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基中的一种。

[0024] 最优选的, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的螺二芴基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的喹啉基中的一种。

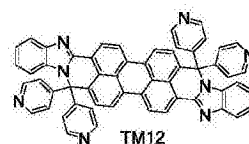
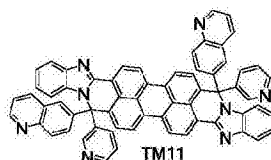
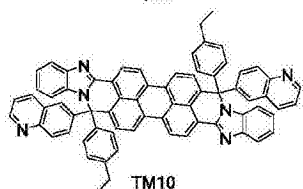
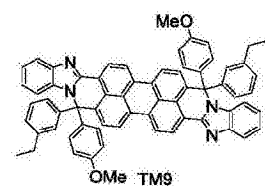
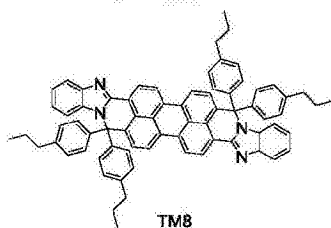
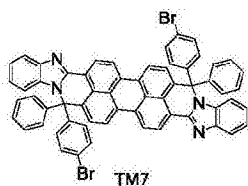
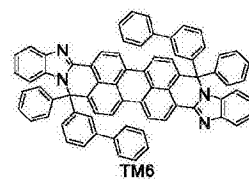
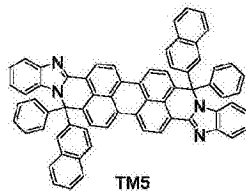
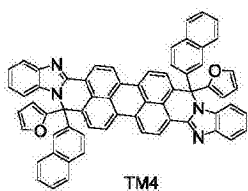
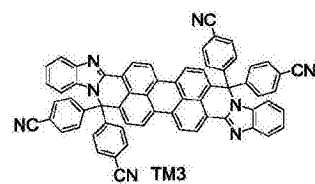
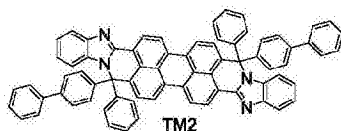
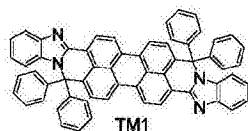
[0025] 按照本发明, 上述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 上的取代基独立的选自氰基、卤素、三氟甲基、硝基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、 $C_6 \sim C_{24}$ 的芳基、 $C_6 \sim C_{24}$ 的芳氧基、 $C_6 \sim C_{24}$ 的芳硫基、 $C_6 \sim C_{24}$ 的杂芳基、 $C_3 \sim C_{20}$ 的杂环基中的一种。

[0026] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个氢原子而成的烃基, 其可以为直链烷基、支链烷基、环烷基, 实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基等, 但不限于此。

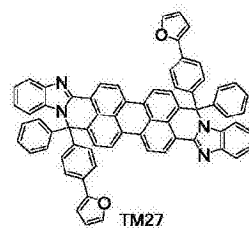
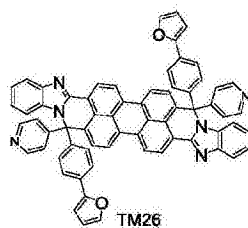
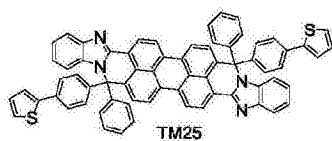
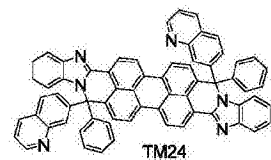
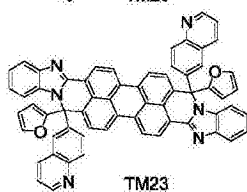
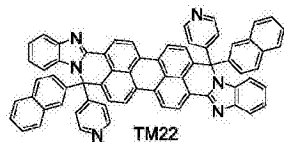
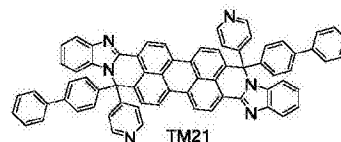
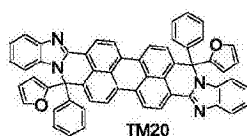
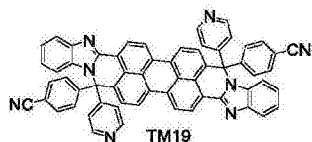
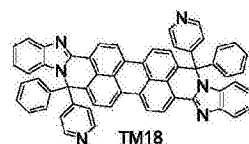
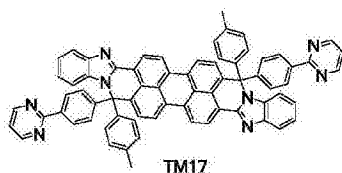
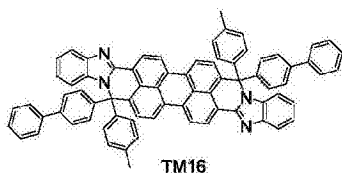
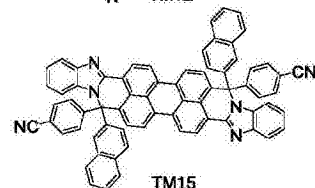
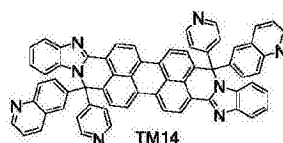
[0027] 本发明所述芳基是指芳烃分子的芳核碳上少掉一个氢原子后, 剩下一价基团的总称, 其可以为单环芳基或稠环芳基, 实例可包括苯基、联苯基、萘基、蒎基、菲基或芘基等, 但不限于此。

[0028] 本发明所述杂芳基是指芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替代得到的基团的总称, 所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子, 所述杂芳基可以为单环杂芳基或稠环杂芳基, 实例可包括吡啶基、吡咯基、吡啶基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基等, 但不限于此。

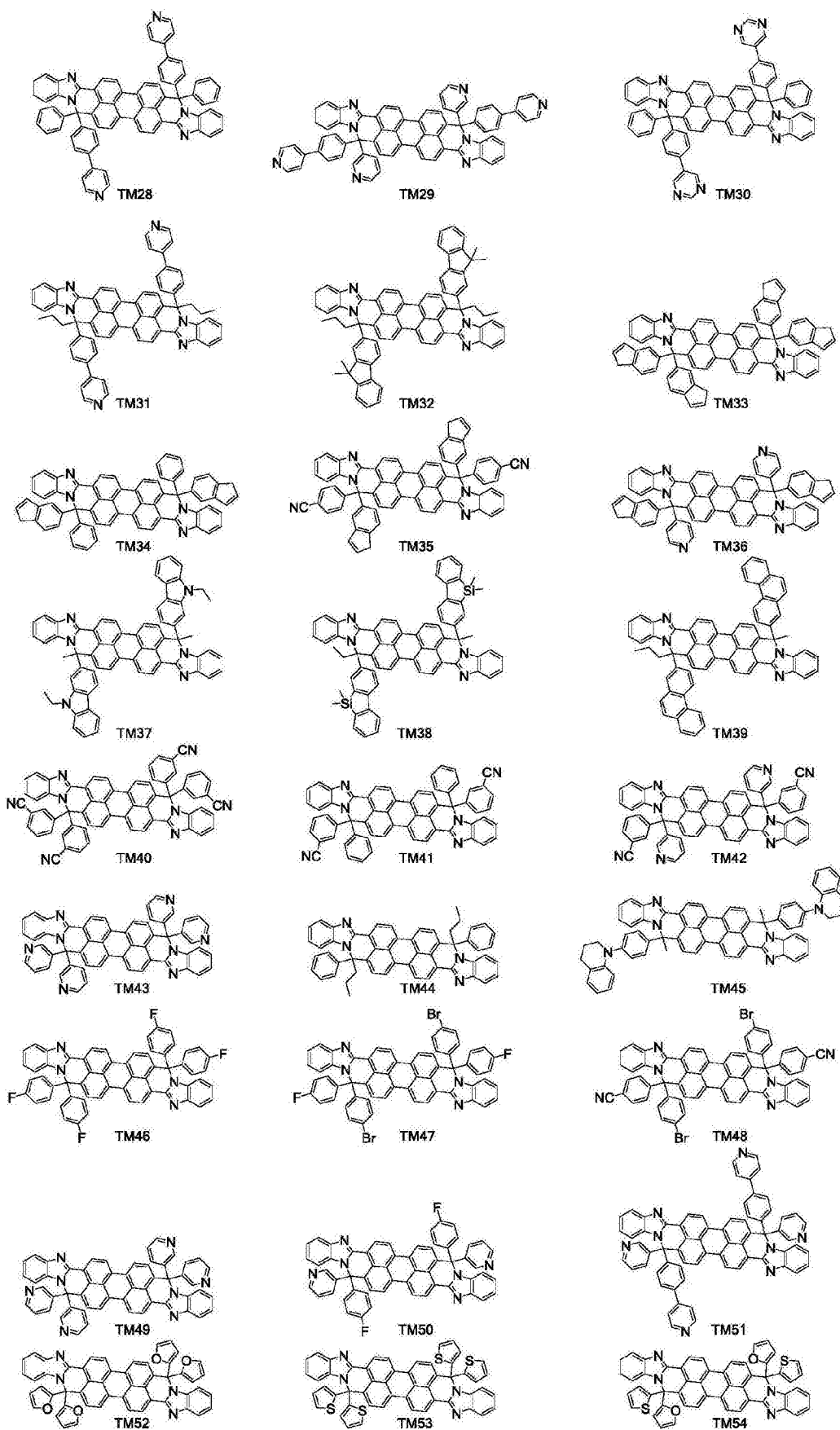
[0029] 优选的, 本发明的有机发光化合物选自如下所示化学结构中的一种:

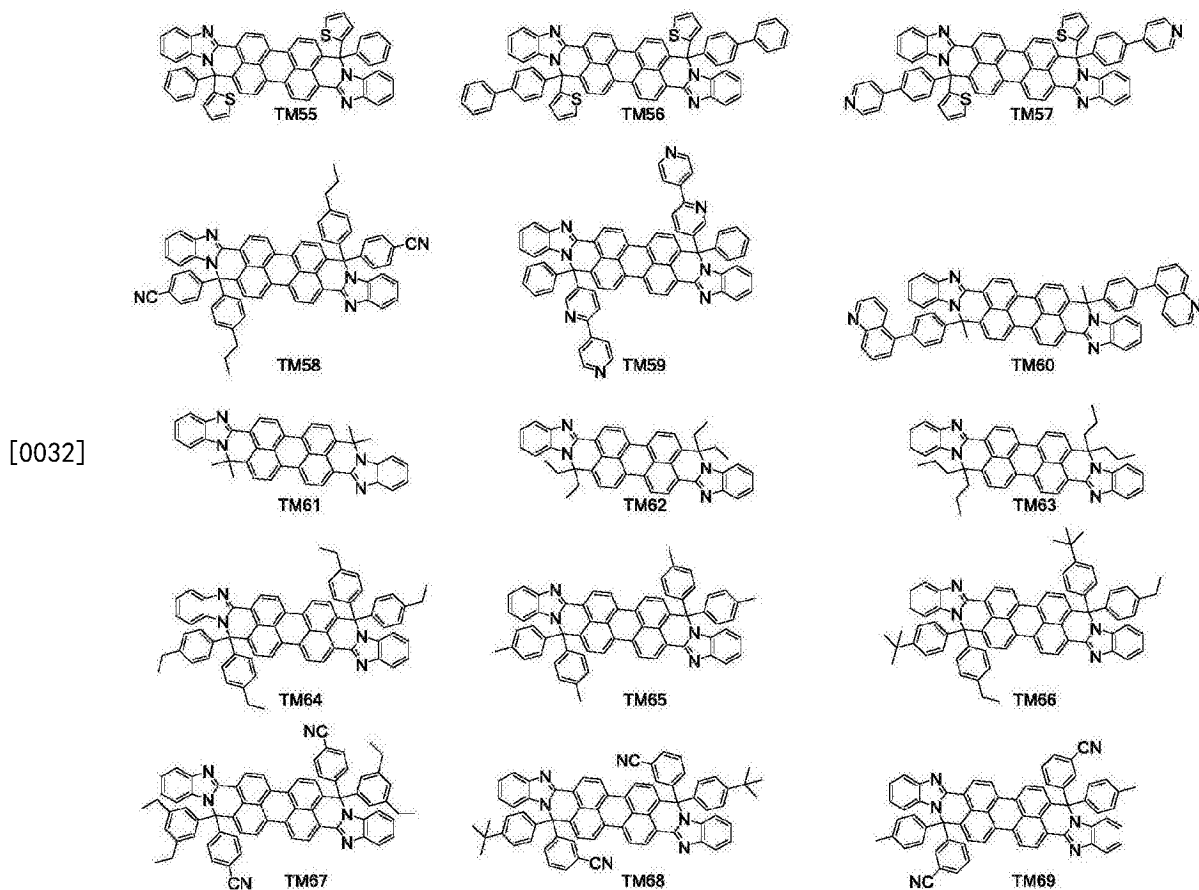


[0030]

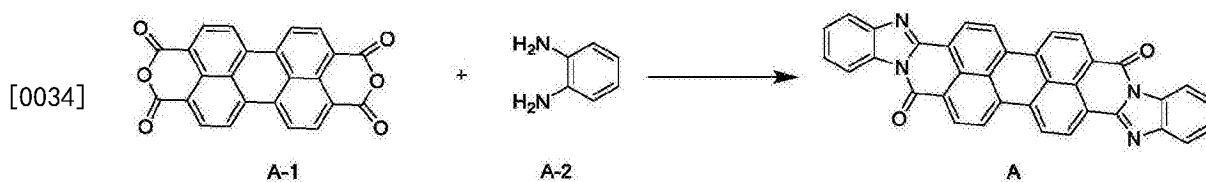


[0031]

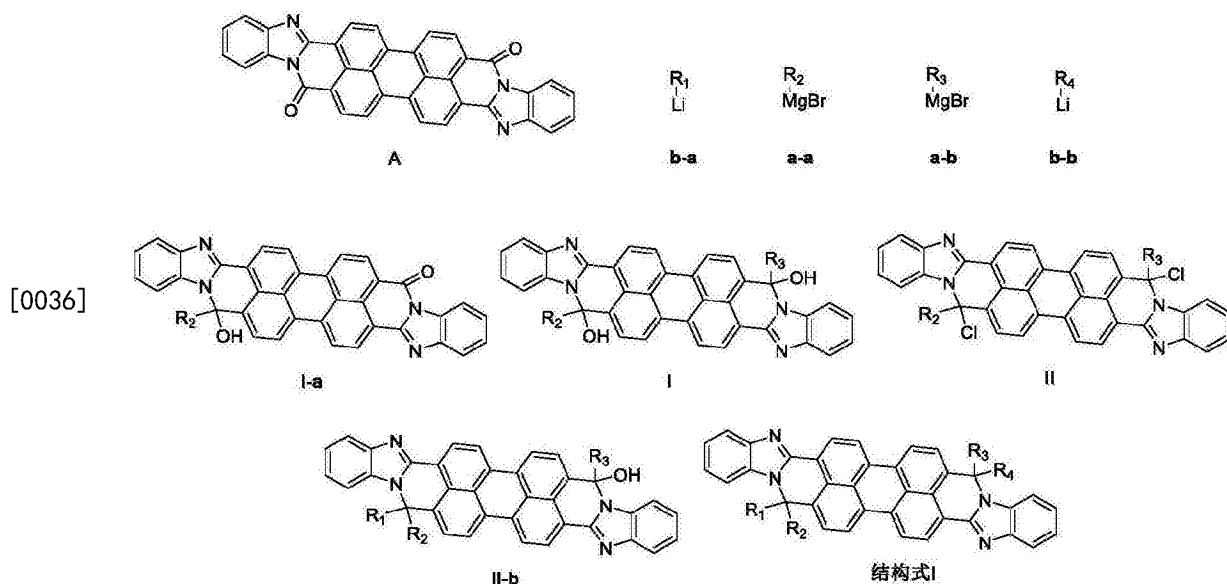




[0033] 本发明的有机发光化合物的合成方法如下所示：



[0035] (1) 在装有温度计、搅拌器、分水器和冷凝管的四口烧瓶中，加入化合物A-1 (47mmol)，化合物A-2 (45mmol)，乙二醇乙醚 (250ml) 和吡啶 (0.2g)，搅拌升温至140℃，保温反应3小时，将反应液搅拌冷却至40℃，过滤，滤饼用乙醇洗涤，再用水洗，干燥，得到化合物A。



[0037] (2) 在氮气保护下,向烧瓶中加入化合物A和干燥的THF,将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-a的THF溶液,滴加完成后,使反应体系在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚萃取,有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得化合物I-a;

[0038] 在氮气保护下,向烧瓶中加入化合物I-a和干燥的THF,将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-b的THF溶液,滴加完成后,使反应体系在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚萃取,有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得化合物I。

[0039] (3) 氮气保护下,向烧瓶中,加入上面所得固体和甲苯,加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯,滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物II。

[0040] (4) 在氮气保护下,向烧瓶中加入化合物II和干燥的THF,通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-a的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物II-b;

[0041] 在氮气保护下,向烧瓶中加入化合物II-b和干燥的THF,通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-b的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到结构式I所示的化合物。

[0042] 对本发明的有机发光化合物的合成路线没有特殊限制,可以采用本领域技术人员所熟知的常规反应即可。

[0043] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件包括阴极、阳极以及一个或多个有机物层,有机物层位于阴极和阳极之间,有机物层中的至少一层含有上述本发明的有机发光化合物。在阴极部分,为了增加器件的发光效率,通常需要低功函数的Ag、Al、Ca、In、Li、Mg等金属,或者低功函数的Mg-Ag、Li-Al等复合金属来制作阴极。在阳极材料的选择上,材料本身应具有高功函数与可透光性,例如氧化铟锡(ITO)、氧化铟心(IZO)、二氧化锡(SnO_2)、氧化锌(ZnO)等。

[0044] 本发明的有机电致发光器件的有机物层具有单层结构,或可选择性地具有其中两个或更多个有机物层分层的多层结构。本发明的有机电致发光器件可具有空穴注入层、空穴传输层、发光材料层、电子传输层、电子注入层或置于阳极和空穴注入层之间的缓冲层作为有机物层。然而,有机电致发光器件的结构不限于此,但是可包括较少数量的有机物层。含有本发明的有机发光化合物的有机物层的厚度不高于 $6\mu\text{m}$,优选为不高于 $0.3\mu\text{m}$,且更优选为 $0.002\sim 0.3\mu\text{m}$ 。如果需要,含有本发明的有机发光化合物的有机物层可进一步包含本领域中已知的能进行空穴注入、空穴传输、发光、电子传输和电子注入的其它材料。

[0045] 本发明的有机电致发光器件可以使用已知材料通过已知方法制备,仅可以在一层或多层有机物层中包含本发明的有机发光化合物。

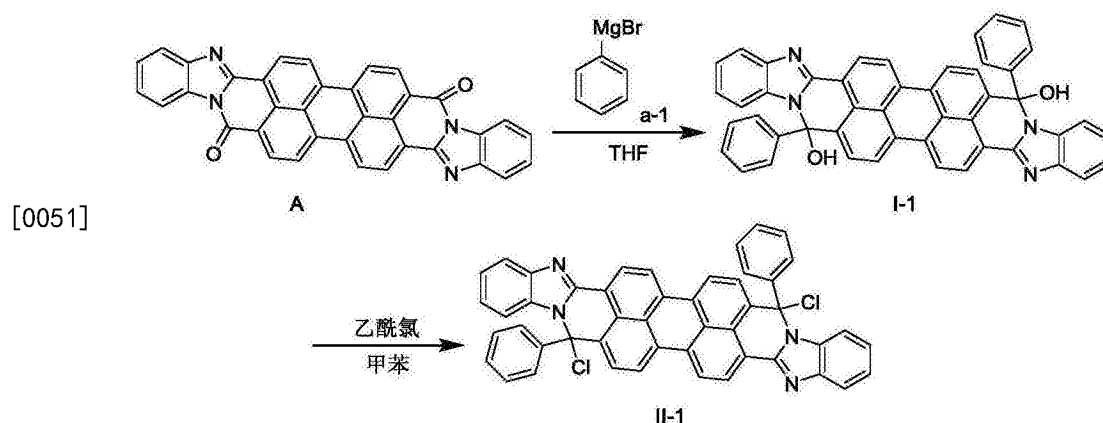
[0046] 本发明的有机发光化合物具体可以作为制备有机电致发光器件的电子传输层。采用的有机电致发光器件优选为:附着在透光玻璃上的ITO作为阳极,空穴注入层,空穴传输层,发光材料层,本发明的有机发光化合物作为电子传输层,电子注入层,金属阴极。

[0047] 本发明的有机电致发光器件可广泛应用于平板显示、固体照明、有机感光体或有机薄膜晶体管等领域。

[0048] 本发明对以下实施例中所采用的原料没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。

[0049] 实施例1:

[0050] 化合物II-1的制备

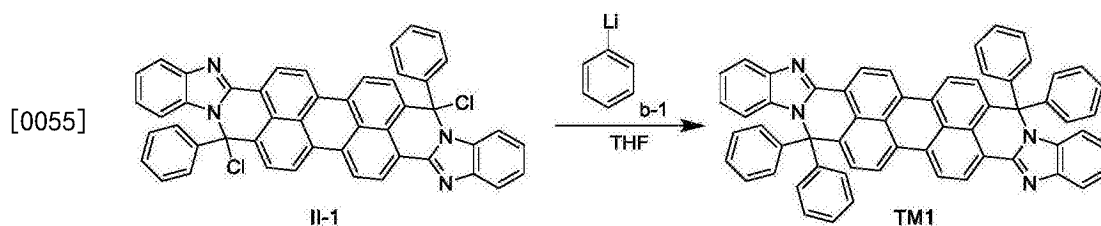


[0052] 在氮气保护下,向500mI烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmoI) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200mI),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-1 (45.3g, 250mmoI)的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚(200mI)萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物I-1的顺反异构的固体混合物(52.0g, 75%)。

[0053] 氮气保护下,向250mI烧瓶中,加入上面所得固体(34.6g, 50mmoI)和甲苯(100mI),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯(25mI),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚(400mI)中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物II-1 (25.5g, 70%)。质谱m/z:理论值:729.66;实测值:731.74。理论元素含量(%) $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4$:C, 79.01;H, 3.59;Cl, 9.72;N, 7.68;实测元素含量(%) :C, 78.95;H, 3.68;Cl,

9.70;N,7.67。上述结果证实获得产物为目标产品。

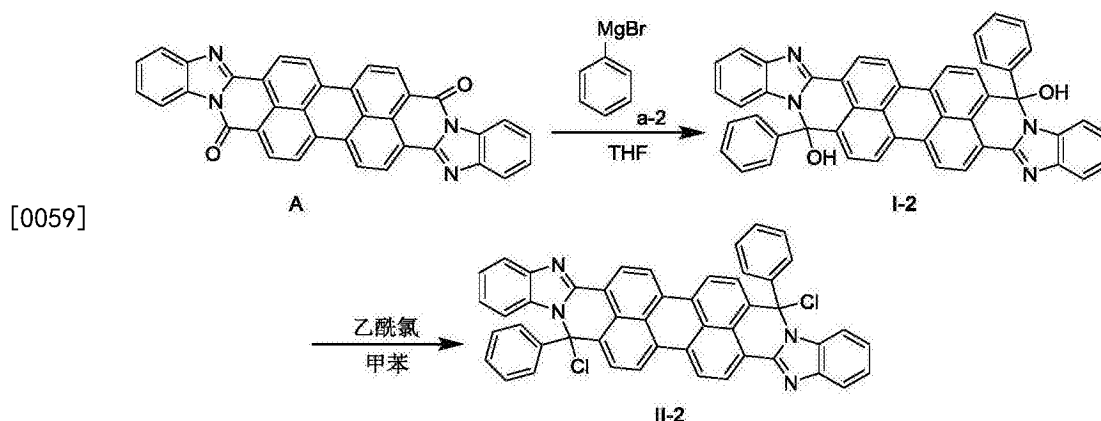
[0054] 化合物TM1的制备



[0056] 在氮气保护下,向250mI烧瓶中加入化合物II-1 (18.2g, 25mmoI) 和干燥的THF (100mI),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-1 (5.0g, 60mmoI) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM1 (14.0g, 69%)。质谱m/z:理论值:812.98;实测值:814.77。理论元素含量(%) C₆₀H₃₆N₄:C, 88.64;H, 4.46;N, 6.89;实测元素含量(%) :C, 88.61;H, 4.51;N, 6.85。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0057] 实施例2:

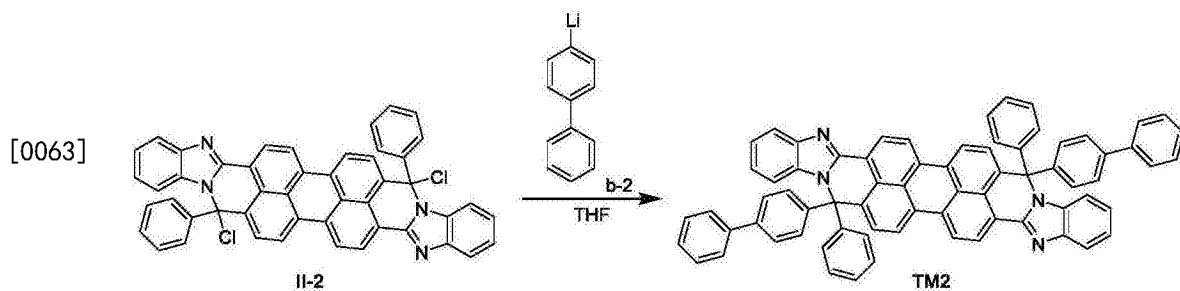
[0058] 化合物II-2的制备



[0060] 在氮气保护下,向500mI烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmoI) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200mI),将反应体系冷却到-40℃,再缓慢滴加刚制备的化合物a-2 (45.3g, 250mmoI) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200mI) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水MgSO₄干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物I-2的顺反异构的固体混合物 (50.6g, 73%)。

[0061] 氮气保护下,向250mI烧瓶中,加入上面所得固体 (34.6g, 50mmoI) 和甲苯 (100mI),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25mI),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚 (400mI) 中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物II-2 (24.1g, 66%)。质谱m/z:理论值:729.66;实测值:731.85。理论元素含量(%) C₄₈H₂₆Cl₂N₄:C, 79.01;H, 3.59;Cl, 9.72;N, 7.68;实测元素含量(%) :C, 78.94;H, 3.70;Cl, 9.69;N, 7.67。上述结果证实获得产物为目标产品。

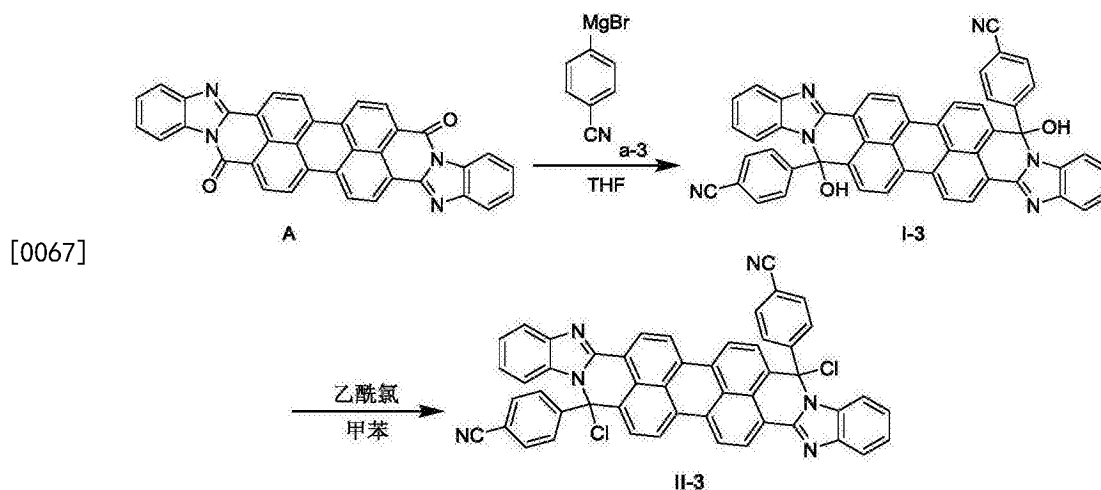
[0062] 化合物TM2的制备



[0064] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-2 (18.2g, 25mmol) 和干燥的THF (100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-2 (9.6g, 60mmol) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM2 (15.4g, 64%)。质谱m/z:理论值:965.17;实测值:967.45。理论元素含量(%) $C_{72}H_{44}N_4$:C, 89.60;H, 4.60;N, 5.80;实测元素含量(%) :C, 89.58;H, 4.65;N, 5.77。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0065] 实施例3:

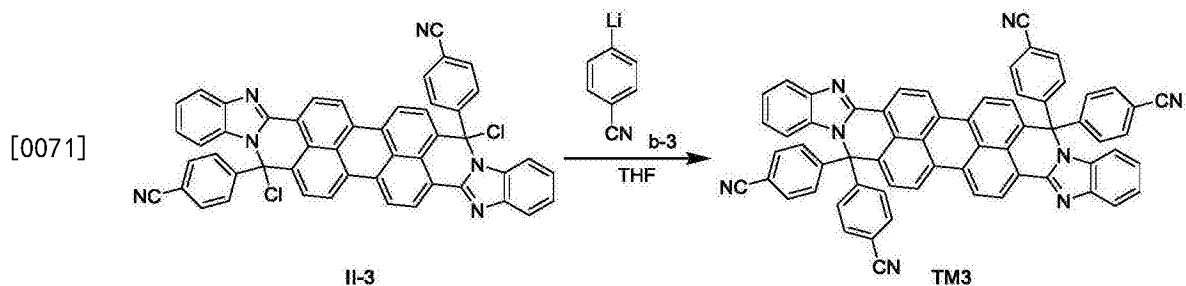
[0066] 化合物11-3的制备



[0068] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmol) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-3 (51.6g, 250mmol) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200ml) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-3的顺反异构的固体混合物 (56.4g, 76%)。

[0069] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体 (37.1g, 50mmol) 和甲苯 (100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚 (400ml) 中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-3 (28.1g, 72%)。质谱m/z:理论值:779.68;实测值:781.89。理论元素含量(%) $C_{50}H_{24}Cl_2N_6$:C, 77.02;H, 3.10;Cl, 9.09;N, 10.78;实测元素含量(%) :C, 77.01;H, 3.17;Cl, 9.06;N, 10.75。上述结果证实获得产物为目标产品。

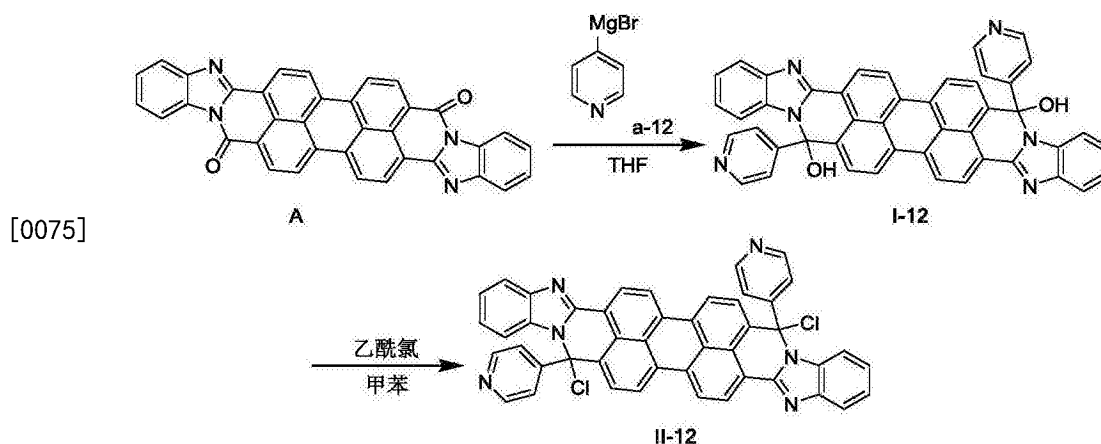
[0070] 化合物TM3的制备



[0072] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-3 (19.5g, 25mmol) 和干燥的THF (100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-3 (6.5g, 60mmol) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM3 (16.0g, 70%)。质谱m/z:理论值:913.02;实测值:915.14。理论元素含量(%) $C_{64}H_{32}N_8$:C, 84.19;H, 3.53;N, 12.27;实测元素含量(%) :C, 84.16;H, 3.59;N, 12.24。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0073] 实施例4:

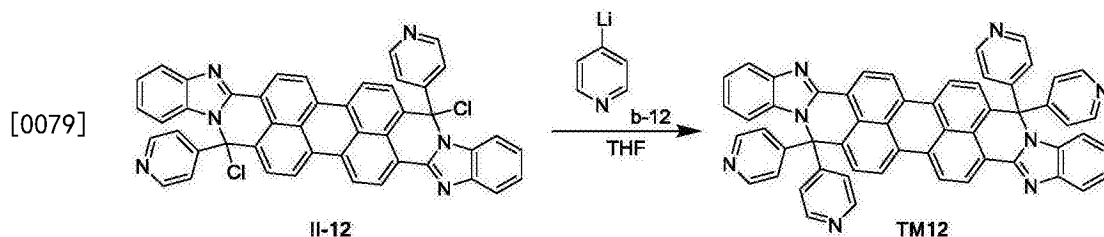
[0074] 化合物11-12的制备



[0076] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmol) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-12 (45.6g, 250mmol) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200ml) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-12的顺反异构的固体混合物 (51.4g, 74%)。

[0077] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体 (34.7g, 50mmol) 和甲苯 (100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚 (400ml) 中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-12 (25.2g, 69%)。质谱m/z:理论值:731.64;实测值:733.81。理论元素含量(%) $C_{46}H_{24}Cl_2N_6$:C, 75.52;H, 3.31;Cl, 9.69;N, 11.49;实测元素含量(%) :C, 75.49;H, 3.39;Cl, 9.67;N, 11.46。上述结果证实获得产物为目标产品。

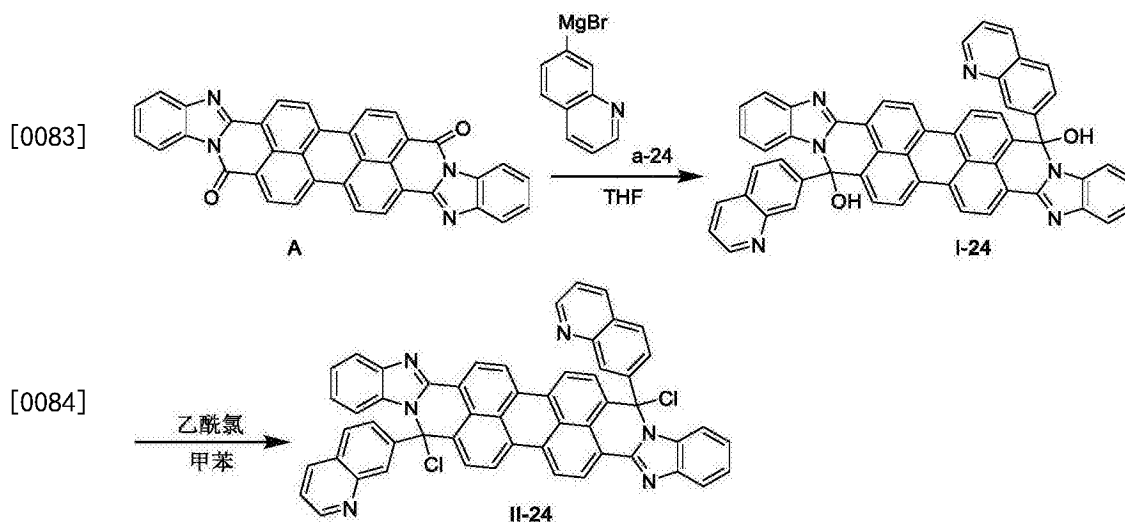
[0078] 化合物TM12的制备



[0080] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-12 (18.3g, 25mmol) 和干燥的THF (100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-12 (5.1g, 60mmol) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM12 (13.7g, 67%)。质谱m/z:理论值:816.93;实测值:818.62。理论元素含量(%) $C_{56}H_{32}N_8$:C, 82.33;H, 3.95;N, 13.72;实测元素含量(%) :C, 82.31;H, 4.03;N, 13.66。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0081] 实施例5:

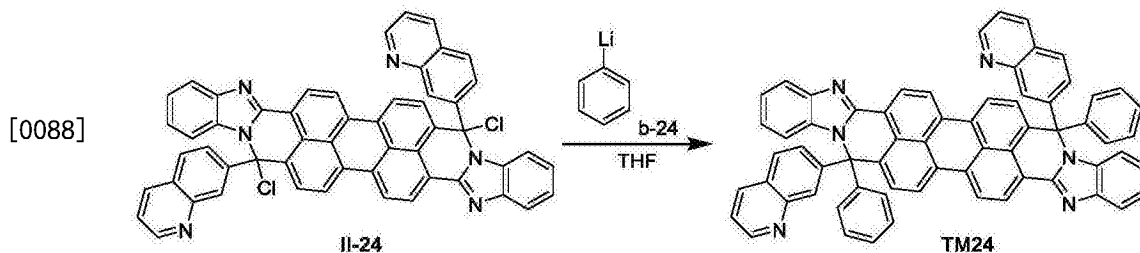
[0082] 化合物11-24的制备



[0085] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmol) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-24 (58.1g, 250mmol) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200ml) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-24的顺反异构的固体混合物 (50.9g, 64%)。

[0086] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体 (39.7g, 50mmol) 和甲苯 (100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚 (400ml) 中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-24 (25.0g, 60%)。质谱m/z:理论值:831.76;实测值:833.62。理论元素含量(%) $C_{54}H_{28}Cl_2N_6$:C, 77.98;H, 3.39;Cl, 8.52;N, 10.10;实测元素含量(%) :C, 77.94;H, 3.47;Cl, 8.51;N, 10.07。上述结果证实获得产物为目标产品。

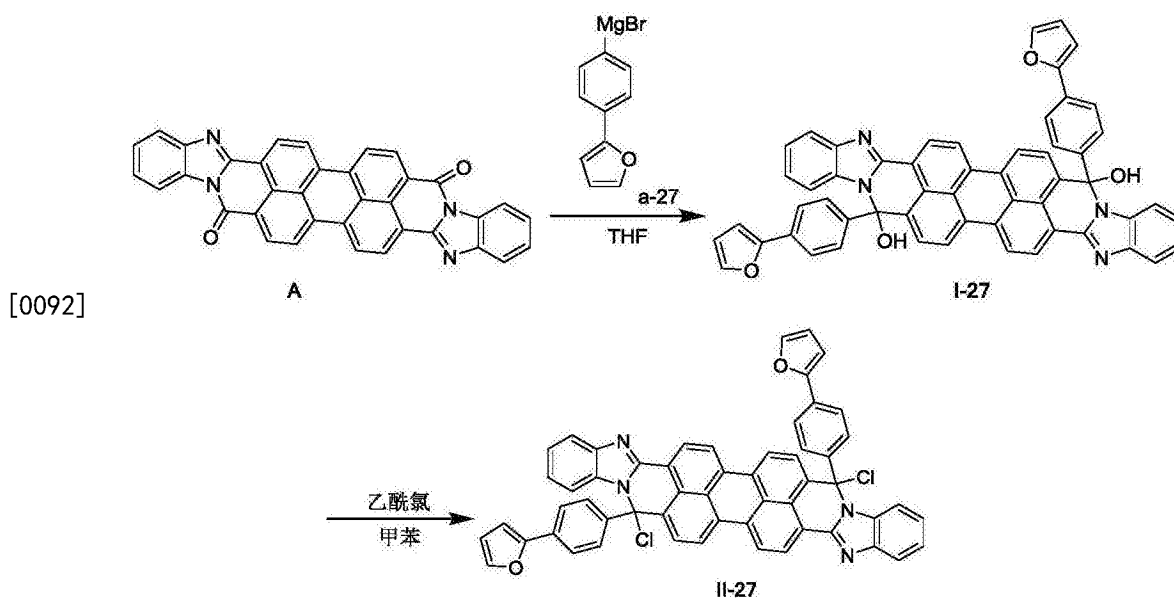
[0087] 化合物TM24的制备



[0089] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-24 (20.8g, 25mmol) 和干燥的THF (100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-24 (5.0g, 60mmol) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM24 (13.5g, 59%)。质谱m/z:理论值:915.07;实测值:917.66。理论元素含量(%) C₆₆H₃₈N₆:C, 86.63;H, 4.19;N, 9.18;实测元素含量(%) :C, 86.61;H, 4.24;N, 9.15。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0090] 实施例6:

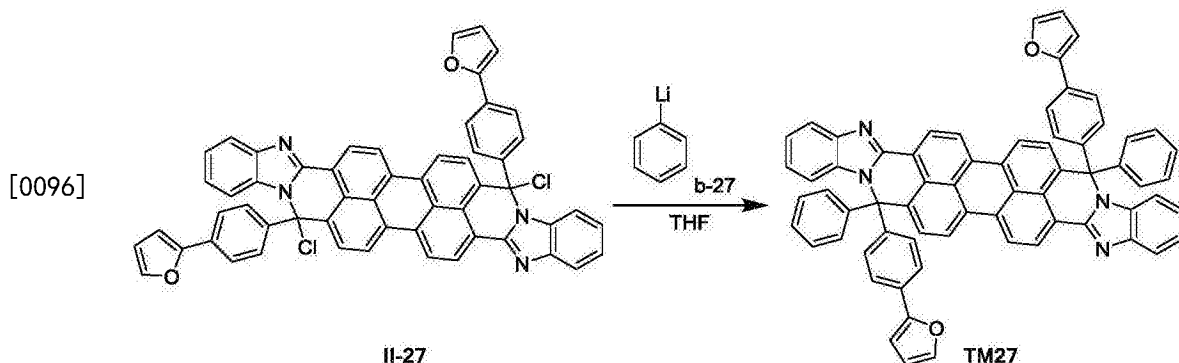
[0091] 化合物11-27的制备



[0093] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmol) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200ml),将反应体系冷却到-40℃,再缓慢滴加刚制备的化合物a-27 (61.8g, 250mmol) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200ml) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水MgSO₄干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-27的顺反异构的固体混合物 (59.4g, 72%)。

[0094] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体 (41.2g, 50mmol) 和甲苯 (100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚 (400ml) 中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-27 (28.0g, 65%)。质谱m/z:理论值:861.78;实测值:863.94。理论元素含量(%) C₅₆H₃₀Cl₂N₄O₂:C, 78.05;H, 3.51;Cl, 8.23;N, 6.50;O, 3.71;实测元素含量(%) :C, 78.02;H, 3.59;Cl, 8.21;N, 6.48;O, 3.69。上述结果证实获得产物为目标产品。

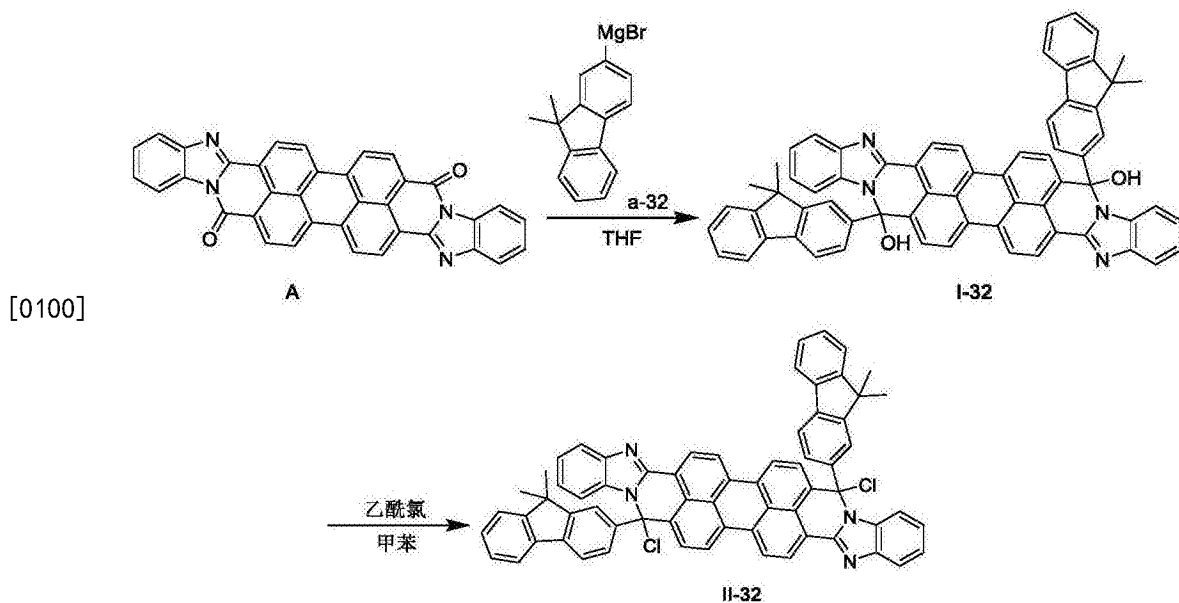
[0095] 化合物TM27的制备



[0097] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-27 (21.5g, 25mmol) 和干燥的THF (100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-27 (5.0g, 60mmol) 的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM27 (15.1g, 64%)。质谱m/z:理论值:945.09;实测值:947.24。理论元素含量(%) C₆₈H₄₀N₄O₂:C, 86.42;H, 4.27;N, 5.93;O, 3.39;实测元素含量(%) :C, 86.40;H, 4.34;N, 5.91;O, 3.36。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0098] 实施例7:

[0099] 化合物11-32的制备

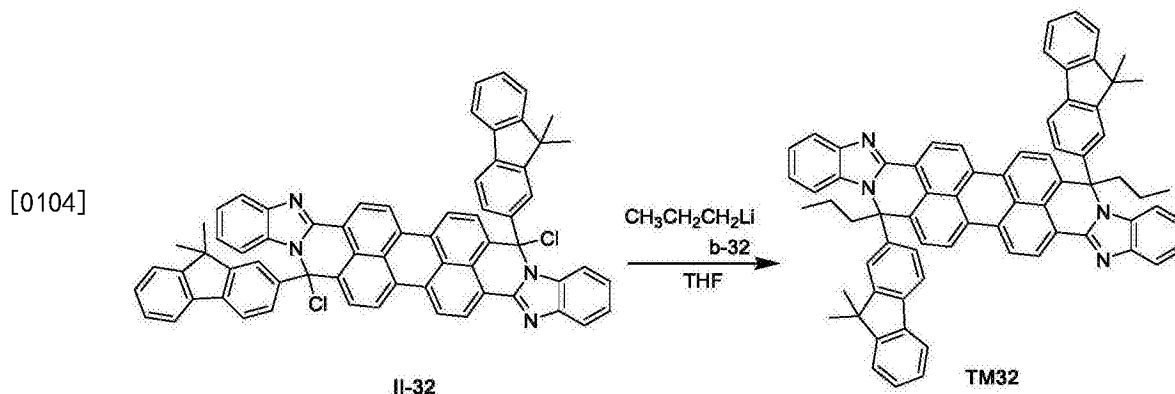


[0101] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A (53.6g, 100mmol) 和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF (200ml),将反应体系冷却到-40℃,再缓慢滴加刚制备的化合物a-32 (74.4g, 250mmol) 的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚 (200ml) 萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水MgSO₄干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-32的顺反异构的固体混合物 (62.9g, 68%)。

[0102] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体 (46.2g, 50mmol) 和甲苯 (100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯 (25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入

到石油醚(400ml)中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-32(31.7g,66%)。质谱m/z:理论值:961.99;实测值:963.76。理论元素含量(%) $C_{66}H_{42}Cl_2N_4$:C,82.40;H,4.40;Cl,7.37;N,5.82;实测元素含量(%) :C,82.38;H,4.45;Cl,7.35;N,5.81。上述结果证实获得产物为目标产品。

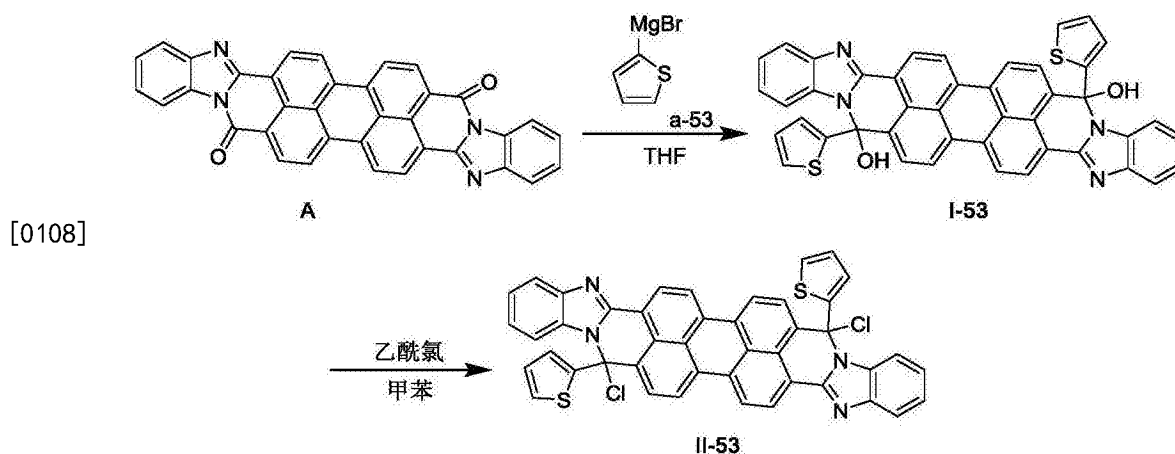
[0103] 化合物TM32的制备



[0105] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-32(24.0g,25mmol)和干燥的THF(100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-32(3.0g,60mmol)的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM32(15.9g,65%)。质谱m/z:理论值:977.27;实测值:979.32。理论元素含量(%) $C_{72}H_{56}N_4$:C,88.49;H,5.78;N,5.73;实测元素含量(%) :C,88.46;H,5.83;N,5.71。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0106] 实施例8:

[0107] 化合物11-53的制备

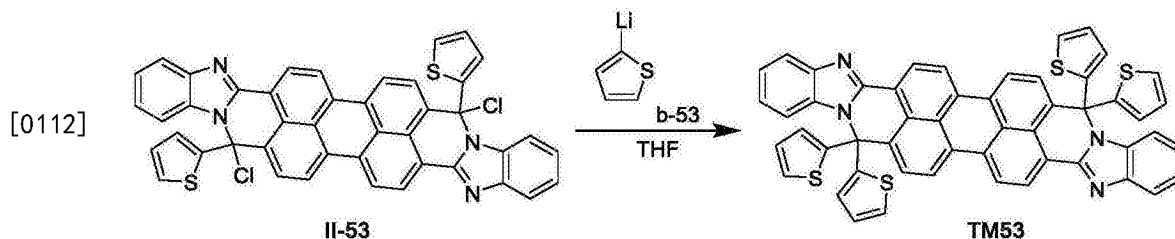


[0109] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A(53.6g,100mmol)和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF(200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-53(46.8g,250mmol)的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚(200ml)萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-53的顺反异构的固体混合物(50.0g,71%)。

[0110] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体(35.2g,50mmol)和甲苯(100ml),加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯(25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅

拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚(400ml)中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-53(24.8g,67%)。质谱m/z:理论值:741.71;实测值:743.83。理论元素含量(%) $C_{44}H_{22}Cl_2N_4S_2$:C,71.25;H,2.99;Cl,9.56;N,7.55;S,8.64;实测元素含量(%) :C,71.23;H,3.05;Cl,9.54;N,7.54;S,8.63。上述结果证实获得产物为目标产品。

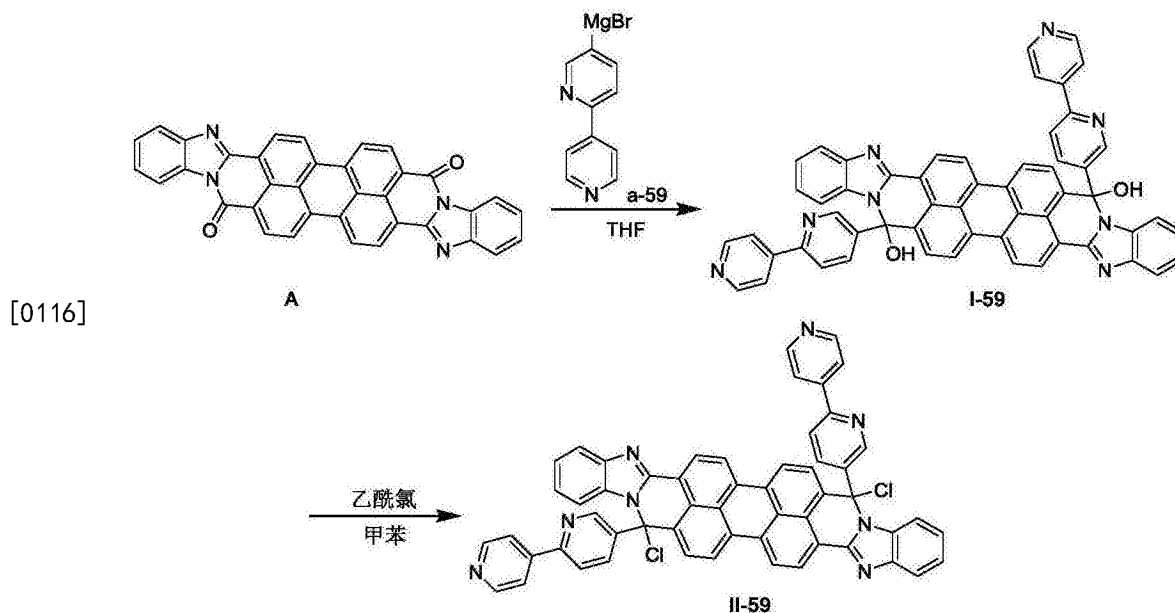
[0111] 化合物TM53的制备



[0113] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-53(18.5g,25mmol)和干燥的THF(100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-53(5.4g,60mmol)的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM53(13.4g,64%)。质谱m/z:理论值:837.06;实测值:839.52。理论元素含量(%) $C_{52}H_{28}N_4S_4$:C,74.61;H,3.37;N,6.69;S,15.32;实测元素含量(%) :C,74.59;H,3.41;N,6.68;S,15.30。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0114] 实施例9:

[0115] 化合物11-59的制备

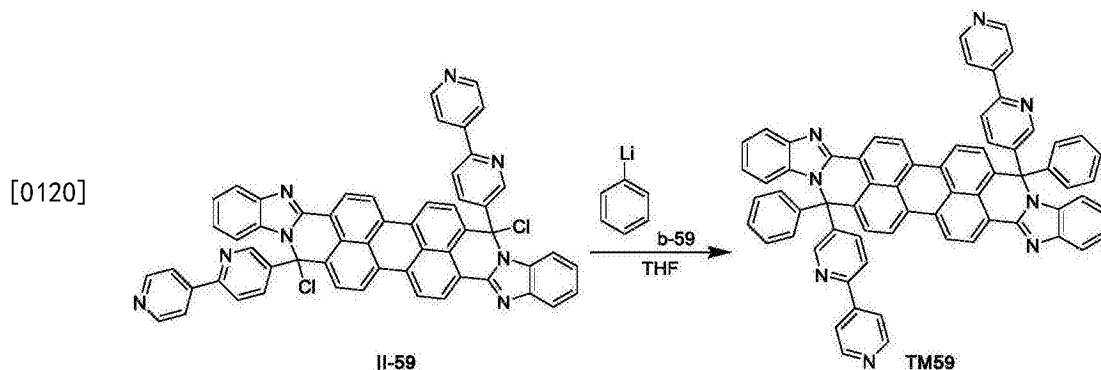


[0117] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A(53.6g,100mmol)和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF(200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-59(64.8g,250mmol)的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚(200ml)萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-59的顺反异构的固体混合物(62.0g,73%)。

[0118] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体(42.4g,50mmol)和甲苯(100ml),

加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯(25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚(400ml)中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-59(29.7g,67%)。质谱m/z:理论值:885.81;实测值:887.93。理论元素含量(%) $C_{56}H_{30}Cl_2N_8$:C,75.93;H,3.41;Cl,8.00;N,12.65;实测元素含量(%) :C,75.89;H,3.47;Cl,8.01;N,12.62。上述结果证实获得产物为目标产品。

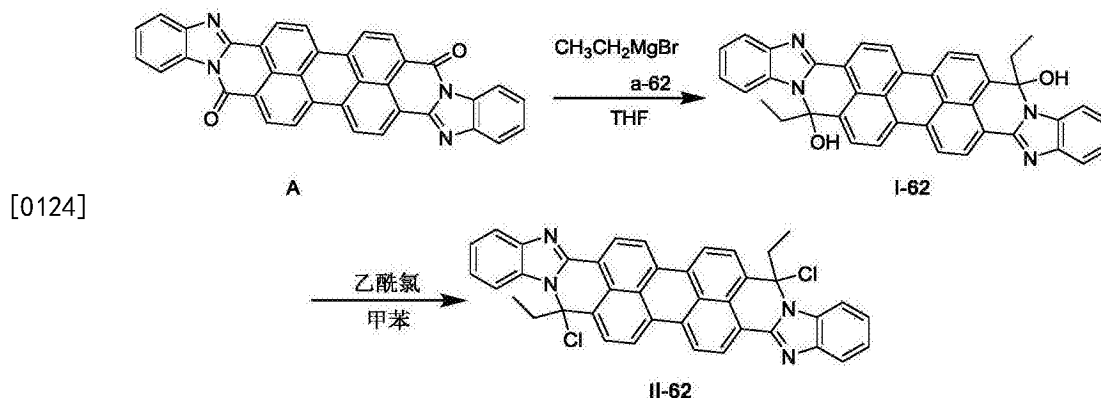
[0119] 化合物TM59的制备



[0121] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-59(22.1g,25mmol)和干燥的THF(100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-59(5.0g,60mmol)的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM59(16.0g,66%)。质谱m/z:理论值:969.12;实测值:971.58。理论元素含量(%) $C_{68}H_{40}N_8$:C,84.28;H,4.16;N,11.56;实测元素含量(%) :C,84.26;H,4.21;N,11.53。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0122] 实施例10:

[0123] 化合物11-62的制备

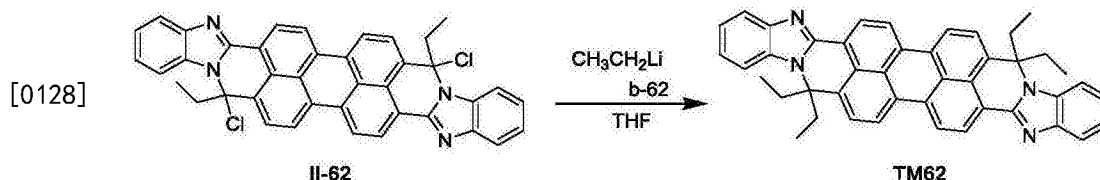


[0125] 在氮气保护下,向500ml烧瓶中加入化合物A(53.6g,100mmol)和经Na/二苯甲酮处理过的干燥的THF(200ml),将反应体系冷却到 -40°C ,再缓慢滴加刚制备的化合物a-62(33.3g,250mmol)的THF溶液,滴加完成后,将反应体系缓慢升到室温,并在室温下继续搅拌2个小时。将反应液缓慢的倾入饱和氯化铵溶液中,产品用乙醚(200ml)萃取三遍,合并有机相,并将得到的有机相用无水 MgSO_4 干燥,减压蒸去溶剂,将粗产品进行柱层析,得含有化合物1-59的顺反异构的固体混合物(41.2g,69%)。

[0126] 氮气保护下,向250ml烧瓶中,加入上面所得固体(29.8g,50mmol)和甲苯(100ml),

加热回流,通过恒压滴液漏斗缓慢加入乙酰氯(25ml),滴加完成后,继续在回流条件下搅拌,直到所有原料及中间体完全转化成产物。待反应体系冷却到室温后,将反应液缓慢倾入到石油醚(400ml)中使产品析出,静置数小时后,过滤,粗产品用石油醚/甲苯重结晶得到化合物11-62(20.6g,65%)。质谱m/z:理论值:633.58;实测值:635.69。理论元素含量(%) $C_{40}H_{26}Cl_2N_4$:C,75.83;H,4.14;Cl,11.19;N,8.84;实测元素含量(%) :C,75.80;H,4.20;Cl,11.17;N,8.83。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0127] 化合物TM62的制备



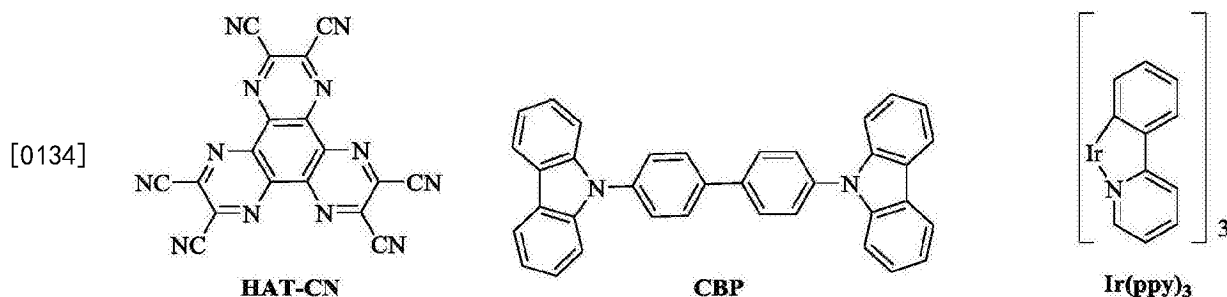
[0129] 在氮气保护下,向250ml烧瓶中加入化合物11-62(15.8g,25mmol)和干燥的THF(100ml),通过恒压滴液漏斗加入事先制备好的化合物b-62(2.2g,60mmol)的THF溶液,滴加完成后,反应混合物在室温下搅拌2小时,然后再回流2小时,收集产生的固体,经柱色谱纯化分离的到化合物TM62(10.1g,65%)。质谱m/z:理论值:620.80;实测值:622.95。理论元素含量(%) $C_{44}H_{36}N_4$:C,85.13;H,5.85;N,9.03;实测元素含量(%) :C,85.12;H,5.88;N,9.01。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0130] 参照上述实施例1—10的合成方法合成其他目标产物。

[0131] 应用实施例1:发光器件1的制备

[0132] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤15分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。

[0133] 在上述ITO阳极基板上真空蒸镀HAT-CN作为空穴传输层,蒸镀厚度为10nm。在空穴传输层上真空蒸镀CBP作为发光材料层主体,5%的Ir(ppy)₃作为绿光磷光掺杂,蒸镀厚度为30nm。在发光材料层上真空蒸镀本发明的化合物TM1作为电子传输层,蒸镀厚度为50nm。在电子传输层上真空蒸镀Al作为阴极,蒸镀厚度为150nm。



[0135] 应用实施例2:发光器件2的制备

[0136] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM2。

[0137] 应用实施例3:发光器件3的制备

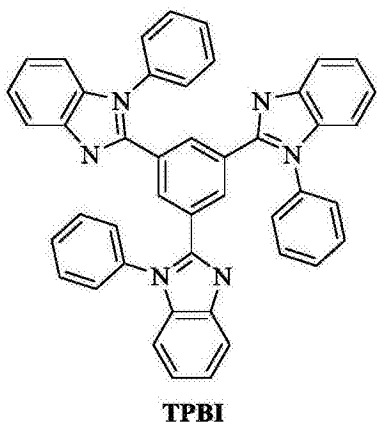
[0138] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM3。

[0139] 应用实施例4:发光器件4的制备

[0140] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM12。

- [0141] 应用实施例5:发光器件5的制备
- [0142] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM24。
- [0143] 应用实施例6:发光器件6的制备
- [0144] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM27。
- [0145] 应用实施例7:发光器件7的制备
- [0146] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM32。
- [0147] 应用实施例8:发光器件8的制备
- [0148] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM53。
- [0149] 应用实施例9:发光器件9的制备
- [0150] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM59。
- [0151] 应用实施例10:发光器件10的制备
- [0152] 将应用实施例1中的化合物TM1换成化合物TM62。
- [0153] 对比实施例1
- [0154] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤15分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。
- [0155] 在上述ITO阳极基板上真空蒸镀HAT-CN作为空穴传输层,蒸镀厚度为10nm。在空穴传输层上真空蒸镀CBP作为发光材料层主体,5%的1r(ppy)₃作为绿光磷光掺杂,蒸镀厚度为30nm。在发光材料层上真空蒸镀TPBI作为电子传输层,蒸镀厚度为50nm。在电子传输层上真空蒸镀Al作为阴极,蒸镀厚度为150nm。

[0156]



[0157] 本发明应用实施例1—10以及对比实施例1制备的发光器件的发光特性测试结果如表2所示。

[0158] 表2

[0159]

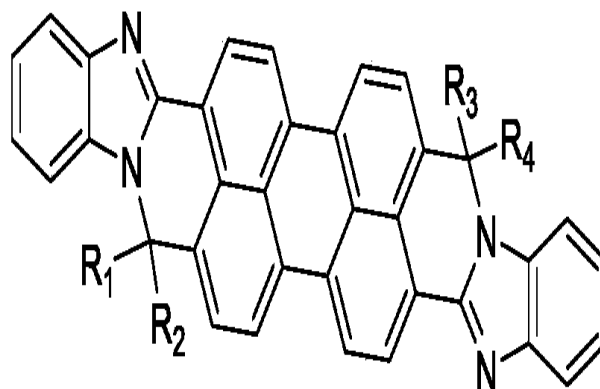
编号	电子传输材料	驱动电压 @1000nit (V)	发光效率 @1000nit (cd/A)	寿命 (100%)
应用实施例 1	TM1	4.6	41.4	128
应用实施例 2	TM2	4.9	38.7	128
应用实施例 3	TM3	5.0	38.5	125
应用实施例 4	TM12	4.5	43.2	127
应用实施例 5	TM24	4.3	40.6	128
应用实施例 6	TM27	4.7	42.1	129
应用实施例 7	TM32	4.6	40.3	126
应用实施例 8	TM53	4.9	43.2	125
应用实施例 9	TM59	4.7	45.5	123
应用实施例 10	TM62	4.6	42.6	127
对比实施例 1	TPBI	6.4	35.8	100

[0160] 从表2中可以看出,本发明的有机发光化合物作为电子传输材料应用到有机电致发光器件中,该有机电致发光器件表现出较低的驱动电压,较高的发光效率和较长的使用寿命,并且具有较好的耐久性和可靠性。

专利名称(译)	一种有机发光化合物及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN107936951A	公开(公告)日	2018-04-20
申请号	CN201711122682.3	申请日	2017-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	张弘 孙敬		
发明人	张弘 孙敬		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/22 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D471/22 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0058 H01L51/0065 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0072 H01L51/5072 H01L2251/30 H01L2251/50		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光化合物及其有机电致发光器件，本发明涉及有机光电材料技术领域。本发明的优点是，本发明的有机发光化合物为具有大平面的芳香族有机分子，其共轭体系较大，因此具有较高的电子迁移率，另外本发明的有机发光化合物还具有较好的热稳定性和溶解性，有利于材料成膜；应用本发明的有机发光化合物作为有机物层的有机电致发光器件，具有较低的驱动电压，较高的发光效率和发光亮度，并且具有较长的使用寿命。



结构式 I