



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105131938 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510456208. 9

(22) 申请日 2015. 07. 29

(71) 申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路 11 号

(72) 发明人 李庆 董鹏超 张学衡 盛磊
石宇 赵文渊

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 王丹

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 209/86(2006. 01)

C07D 209/80(2006. 01)

C07D 209/94(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

权利要求书1页 说明书20页 附图3页

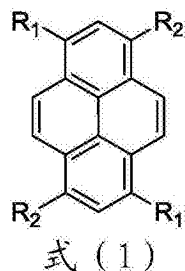
(54) 发明名称

一种有机电致发光材料及其应用

(57) 摘要

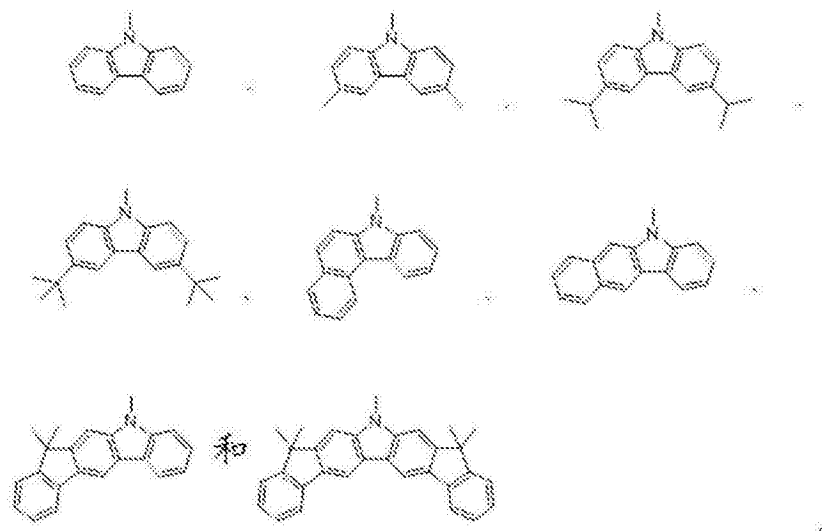
本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,所述有机电致发光材料以芘环为中心,将含咔唑基团的取代基引入芘环的1和6位,将含氰基基团的取代基引入芘环的3和8位,咔唑为富电子基团,具有良好地空穴传输能力,氰基作为强吸电子基团,可以促进分子内电荷转移,使分子偶极矩发生偏向,可以很大程度上改善材料的性能,芘是刚性的稠环结构,具有良好的热稳定性。上述优异的性能使本有机电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和激子传输能力,可以作为蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,其结构如式(1)所示:



其中, R_1 为含呋唑基团的取代基, R_2 为含氰基基团的取代基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 R_1 选自以下结构中的一种:



3. 根据权利要求2所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 R_2 选自以下结构中的一种:



4. 一种如权利要求1至3任一所述的有机电致发光材料在有机电致发光领域中的应用,其特征在于,所述有机电致发光材料作为蓝色发光材料。

5. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括至少一个功能层含有如权利要求1至3任一所述有机电致发光材料。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述功能层为发光层。

7. 根据权利要求5或6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件为蓝色 OLED 器件。

一种有机电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,属于有机电致发光材料领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)作为新一代的平板显示技术已经逐渐进入了人们的视野,它是一种很有前途的新型的平板显示器,其广泛的应用前景和这些年技术上的突飞猛进使得 OLED 成为平板显信息显示领域和科学研究产品开发中最热门的话题之一。

[0003] 经过多年的发展,单色器件已经达到了实用话的程度,有机电致发光材料的发光波长已遍及整个可见光范围,OLED 被广泛应用于国防,家庭及各种数码一起设备中,如:MP3 播放器、手机、数码相机、车载显示器及家用电器等 OLED 作为信息时代一个国家的科技水准之一,在整个国民经济及国防工业中已占有举足轻重的地位,因此引起了各国科学家、产业界和政府部门的高度重视,国内外许多所大学或研究所的研究小组在从事此研究,面对着诱人的应用前景,美国、英国、日本、韩国等国家在这方面的研究非常活跃,投入大量的人力、物力不断开发出新的高效荧光材料和电子功能材料。

[0004] OLED 发展至今仍然存在一些问题,其中蓝光材料显得尤为重要。蓝色荧光材料由于只能利用单线态激子能量发光使得其最大内量子效率只能达到 25%,而蓝色磷光材料虽然可以达到 100%的内量子效率但需要用 Pt、Ir 等重金属原子,增大了器件的制作成本,并且由于蓝色磷光材料三线态的能隙比一般的主体材料宽,使得主客体之间充分的能量传递受限。高效的蓝光材料种类较少并且器件寿命较低。

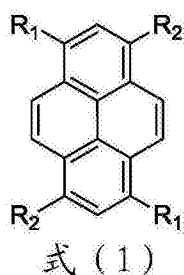
[0005] 在已有的报道中,蓝色发光器件的中心结构,最常见的是蒽,其次是芴、芘等闭环有机分子,在芘类分子中,芘是刚性的稠环结构,具有良好的热稳定性,但是量子效率相对偏低。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种有机电致发光材料及其应用,本发明通过对芘环进行修饰,使本有机电致发光材料具有较好的热力学稳定性、良好的成膜性、合适的分子能级、较高的荧光量子效率,可以作为发光材料。

[0007] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种有机电致发光材料,其结构如式(1)所示:

[0008]

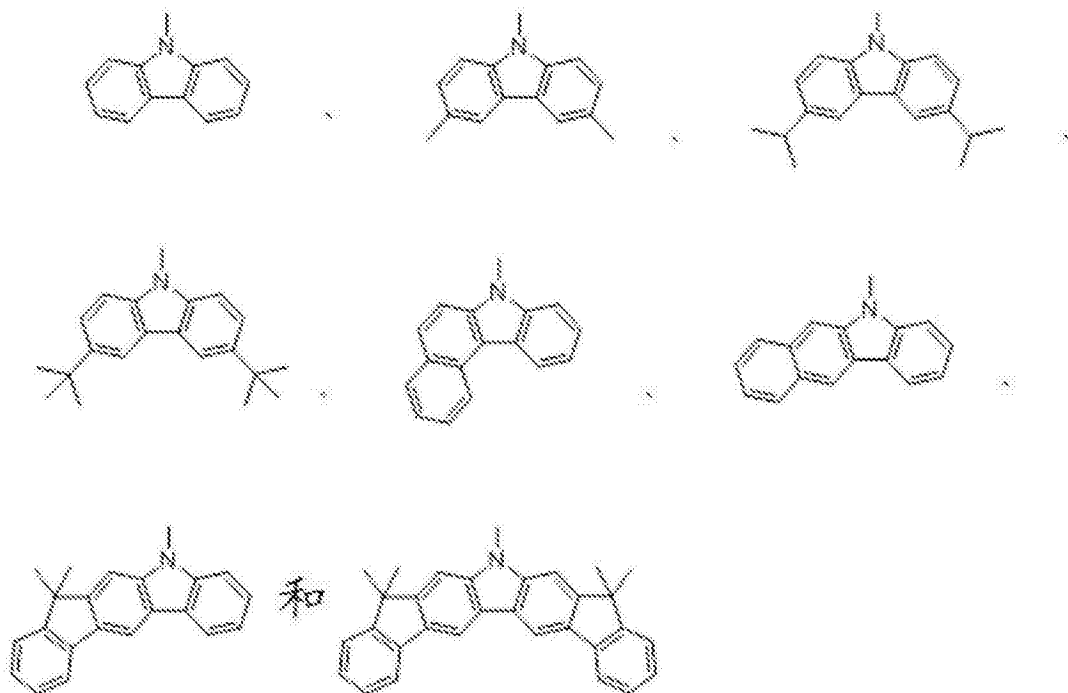


[0009] 其中, R_1 为含咔唑基团的取代基, R_2 为含氰基基团的取代基。

[0010] 在上述技术方案的基础上, 本发明还可以做如下改进。

[0011] 进一步, 所述 R_1 选自以下结构中的一种:

[0012]



[0013] 进一步, 所述 R_2 选自以下结构中的一种:

[0014]



[0015] 本发明还提供一种上述有机电致发光材料在有机电致发光领域中的应用, 所述有机电致发光材料作为蓝色发光材料。

[0016] 本发明还提供一种有机电致发光器件, 包括至少一个功能层含有上述的有机电致发光材料。

[0017] 在上述技术方案的基础上, 本发明还可以做如下改进。

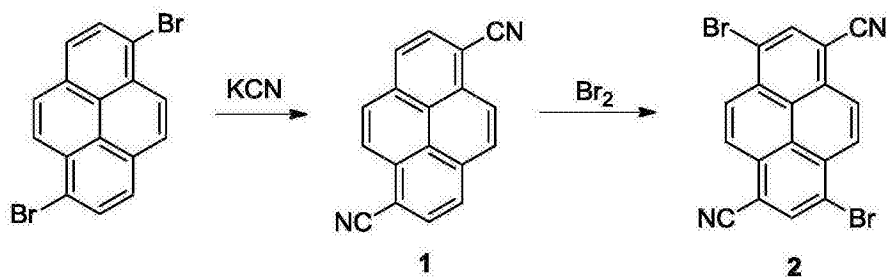
[0018] 进一步, 所述功能层为发光层。

[0019] 进一步, 所述有机电致发光器件为蓝色 OLED 器件。

[0020] 本发明还提供了一种有机电致发光材料的制备方法, 包括:

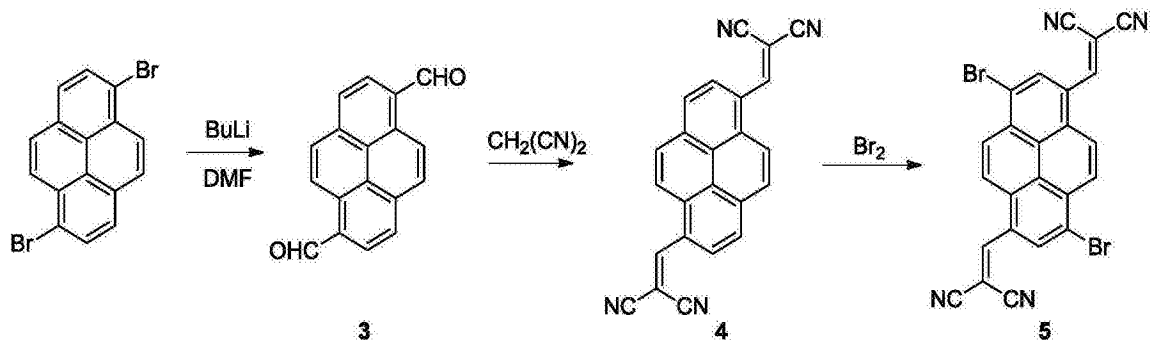
[0021] (1) 以 1, 6-二溴芘为原料, 经氰基取代、溴代两步反应, 得到中间体化合物 2, 反应式如下:

[0022]



[0023] (2) 以 1,6-二溴蒽为原料,经醛基取代、Knoevenagel 缩合、溴代三步反应,得到中间体化合物 5,反应式如下:

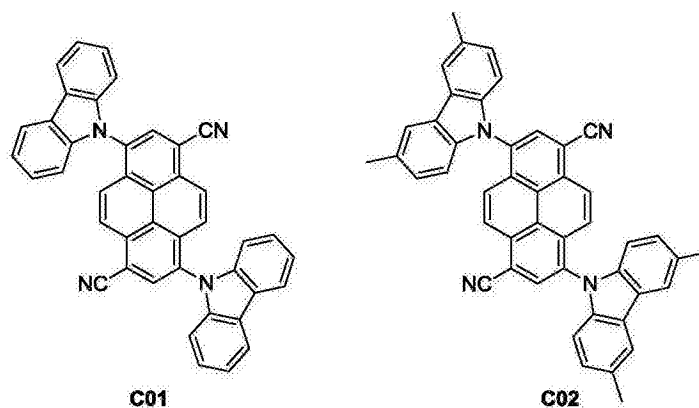
[0024]



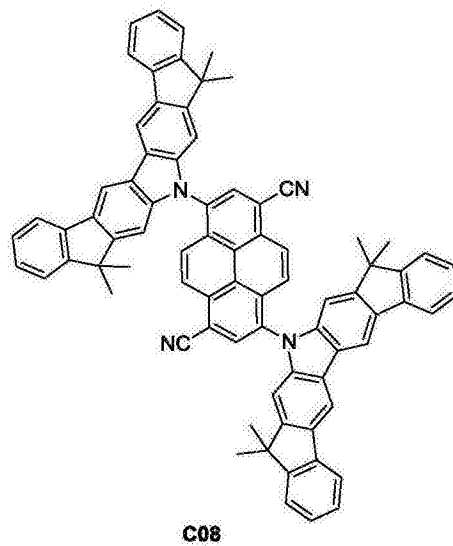
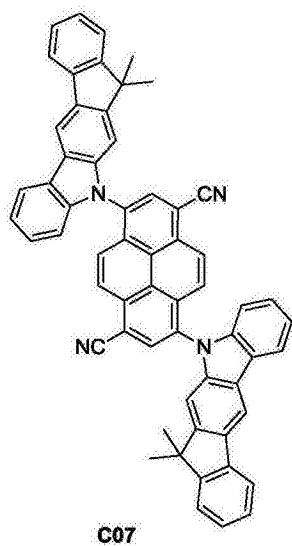
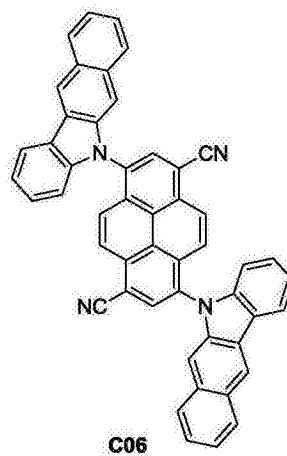
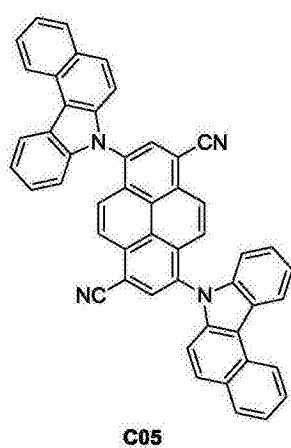
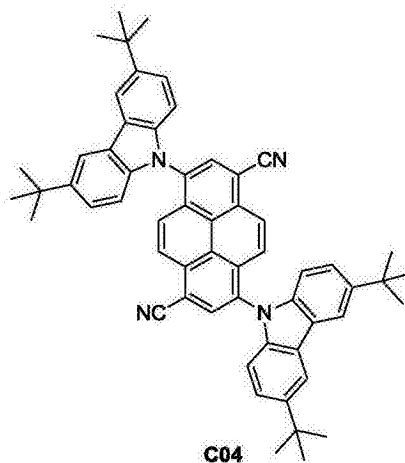
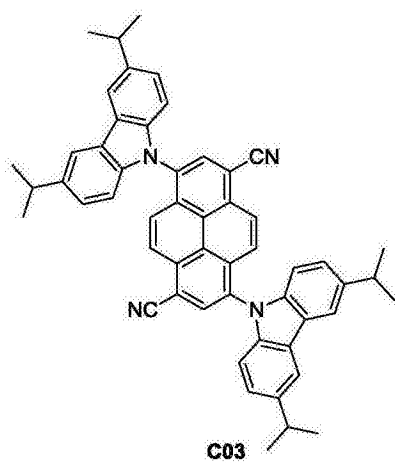
[0025] 分别以化合物 2 和化合物 5 为原料,与含咔唑基团的取代基 (即 R_1) 进行交叉偶联反应,得到所述类有机电致发光材料。

[0026] 以下所列化合物 C01-C16,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

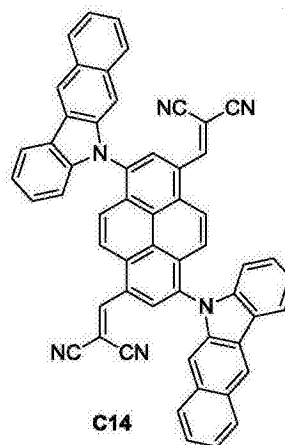
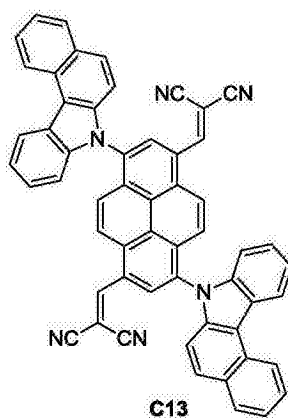
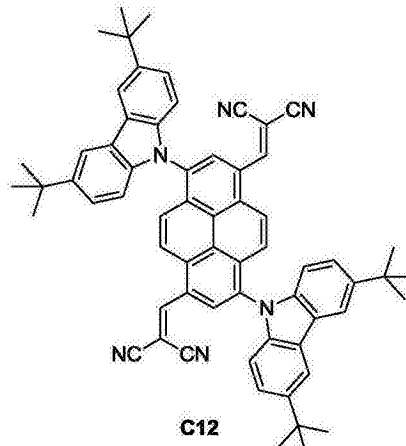
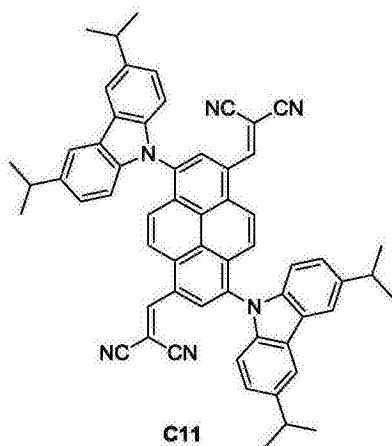
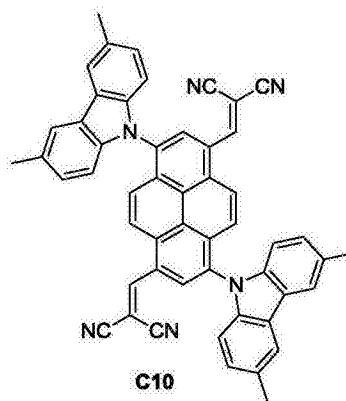
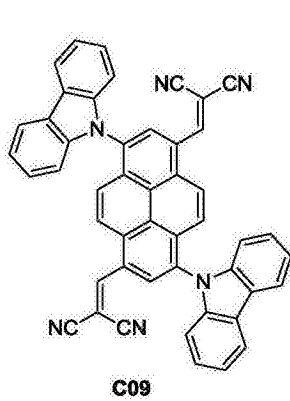
[0027]



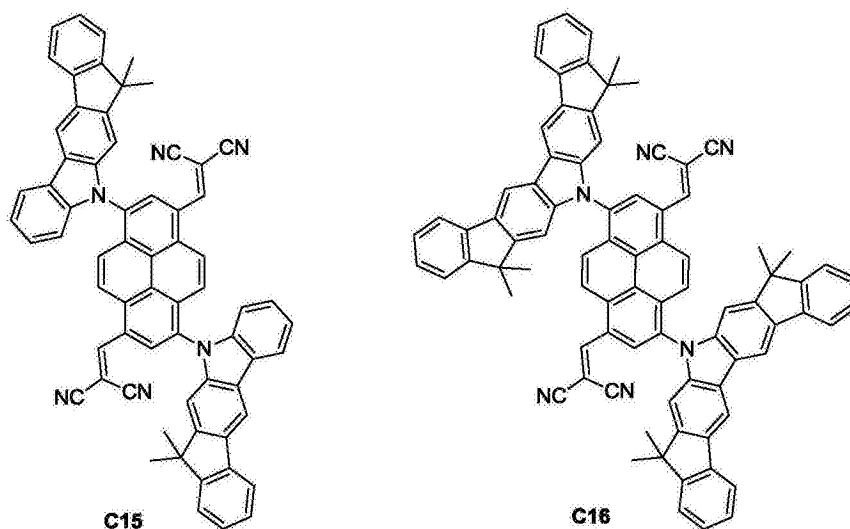
[0028]



[0029]



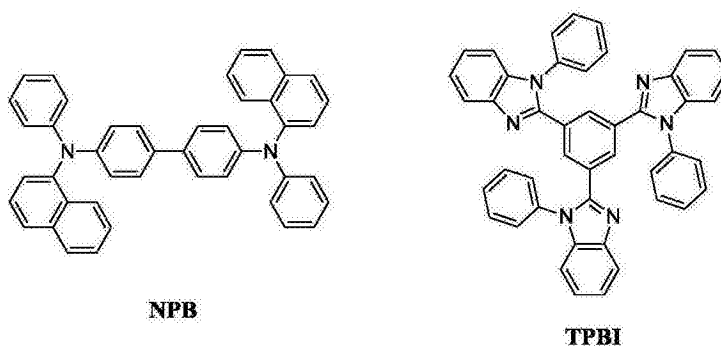
[0030]



[0031] 本发明提供了一种有机电致发光材料及其应用,并提供了该类材料的制备方法,同时,本发明还将提供上述材料作为蓝色发光材料用于有机电致发光领域的应用实例,尤其是用于有机电致发光器件的发光层的应用实例,所述实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

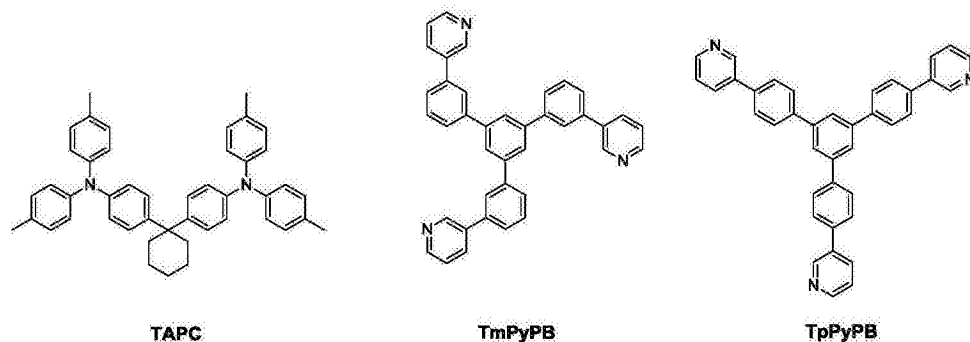
[0032] 所制备的有机电致发光器件(例如蓝色 OLED 器件)一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴注入层(HATCN)、空穴传输层(NPB)、发光层(本发明涉及的有机电致发光材料)、电子传输层(TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(Al),如图 1 所示。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示。

[0033]



[0034] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其它材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用 TAPC 等代替,电子传输层可以用 TpPyPB、TmPyPB 等代替,这些材料的分子结构式如下:

[0035]



[0036] 本发明的有益效果是：

[0037] 本发明提供了一种有机电致发光材料及其应用，并提供了该类材料的制备方法，以该材料作为蓝色发光材料制作的有机电致发光器件（例如蓝色 OLED 器件），展示了较好的效能，其特点在于：

[0038] 1. 通过一定的化学方法，将咔唑结构单元和氰基结构单元引入到芘环之上，制备了含有咔唑和氰基取代基的芘类小分子有机电致发光材料。

[0039] 2. 咔唑为富电子基团，具有良好地空穴传输能力，氰基作为强吸电子基团可以促进分子内电荷转移，使分子偶极矩发生偏向，可以很大程度上改善材料的性能，芘是刚性的稠环结构，具有良好的热稳定性。上述优异的性能使该类材料具有较好的薄膜稳定性和激子传输能力，可以作为蓝色发光材料，应用在有机电致发光领域中。

[0040] 3. 如表 1 所示，以该类材料作为天蓝色发光材料制作的有机电致发光器件，展示了较好的效能，器件 CIE 坐标 (0.19-0.24, 0.18-0.24)，是一类色纯度较好的天蓝色发光器件，器件的最大亮度 1700-3000cd/m²，最大电流效率 1.8-3.8cd/A，器件效率良好。

附图说明

[0041] 图 1 为本发明制备的有机电致发光器件的结构示意图，由下层至上层，依次为 101、ITO 导电玻璃衬底，102、空穴注入层，103、空穴传输层，104、发光层，105、电子传输层，106、电子注入层，107、阴极层，其中，发光层涉及到本发明所述的有机电致发光材料。

[0042] 图 2 为实施例 19 中，以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层，器件一的电压 - 电流密度曲线；

[0043] 图 3 为实施例 19 中，以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层，器件一的电压 - 亮度曲线；

[0044] 图 4 为实施例 19 中，以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层，器件一的电流密度 - 电流效率曲线；

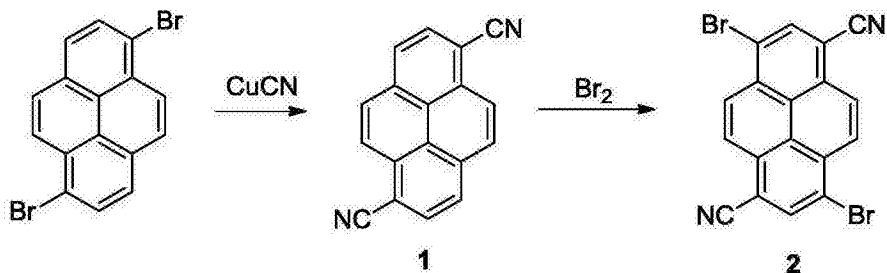
[0045] 图 5 为实施例 19 中，以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层，器件一在亮度为 100cd/m²时的电致发光光谱图。

具体实施方式

[0046] 以下对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0047] 实施例 1：中间体 2 的制备

[0048]

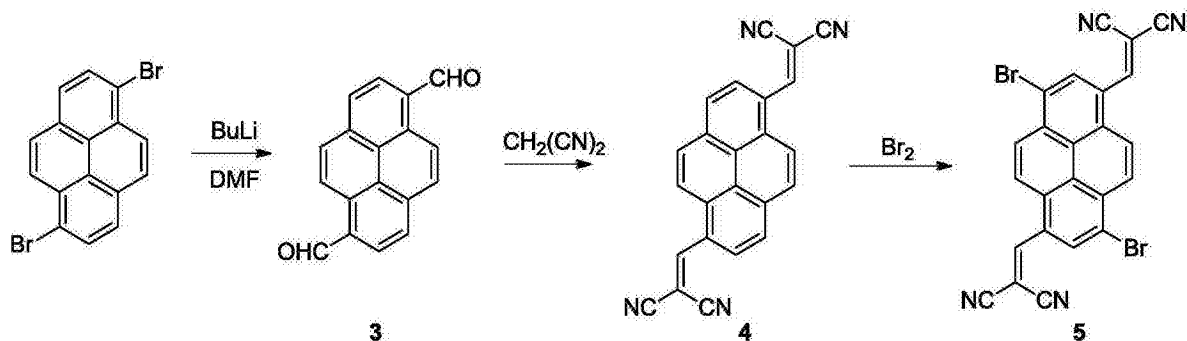


[0049] 中间体 1 的制备：在 500mL 三口烧瓶中加入 1,6-二溴吡 (7.16g, 0.02mol), 氰化亚铜 (CuCN) (5.34g, 0.06mol) 溶解在 300g N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 氮气保护, 开启搅拌及回流冷凝水, 浴温设置为 150°C , 加热升温至回流, 回流反应 10h, TLC 检测 1,6-二溴吡反应完全, 降温至室温 25°C 。减压抽滤, 滤液直接过硅胶柱。向过柱液中加入 300g 水, 固体析出, 减压抽滤得粗品, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 3:1 (V/V), 得到中间体 1, 灰色固体 4.0g, 收率 80%, MS(m/s): 253.1。

[0050] 中间体 2 的制备：在 500mL 三口烧瓶中加入中间体 1 (5.04g, 0.02mol), 加入 200g 四氯化碳中, 开启搅拌, 浴温设置为 60°C , 加热升温。通过恒压滴液漏斗, 滴加液溴 (7.0g, 0.044mol), 控制滴速, 3.0 小时内滴加完毕。在恒压滴液漏斗末端端口连接导管, 导管导入 1mol/L 亚硫酸氢钠水溶液内。保温反应 12h, 降温至室温 25°C 。加入 100mL 1mol/L 亚硫酸氢钠水溶液淬灭多余的液溴。分液, 200mL 去离子水洗一次, 分液, 收集有机相, 脱溶剂, 得到中间体 2 粗产品, 粗产品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 2:1 (V/V), 进一步使用 DMF 为溶剂重结晶, 得到中间体 2 精品 6.1g, 收率 75%, 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$, 理论值 407.8898, 测试值 408.8578。元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$), 理论值 C: 52.72, H: 1.47, Br: 38.97, N: 6.83, 实测值 C: 52.70, H: 1.52, Br: 38.94, N: 6.84。

[0051] 实施例 2: 中间体 5 的制备

[0052]



[0053] 中间体 3 的制备：在 1L 三口烧瓶中加入 1,6-二溴吡 (17.9g, 0.05mol), 加入 536.8g THF, 室温 25°C 搅拌溶解。降低温度至 -70°C 以下, 缓慢滴加 2.5mol/l 正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) (44mL, 0.11mol)。搅拌 1 小时后, 滴加 N,N -二甲基甲酰胺 (9.7g, 0.132mol), 30 分钟内滴加完毕。缓慢升温至室温 25°C , 搅拌 2.0 小时, 加入饱和氯化铵水溶液 200ml 淬灭反应。分液, 减压脱溶剂。使用甲苯和无水乙醇进行重结晶, 得到中间体 3, 称重 7.2g, 收率: 56%, MS(m/s): 258.2。

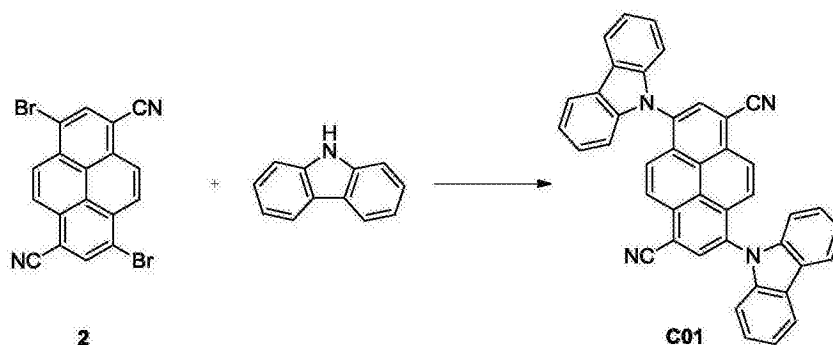
[0054] 中间体 4 的制备：在 500mL 三口烧瓶内加入中间体 3 (5.16g, 0.02mol), 加入 250g

干燥二氯化碳,搅拌溶解。加入丙二腈 (3.96g, 0.06mol), 滴加 0.5mL 三乙胺。浴温设置为 45℃, 保温反应 4-5 小时。反应完毕, 减压脱溶剂, 粗品经硅胶柱分离提纯, 洗脱剂为正己烷:乙酸乙酯=4:1(V/V), 得到暗红色固体产品, 称重 6.4g, 收率 90%, MS(m/s):354.1。

[0055] 中间体 5 的制备:在 500mL 三口烧瓶中加入中间体 4(10.6g, 0.03mol), 加入 250g 四氯化碳中, 开启搅拌, 浴温设置为 60℃, 加热升温。通过恒压滴液漏斗, 滴加液溴 (10.4g, 0.066mol), 控制滴速, 3.0 小时内滴加完毕。在恒压滴液漏斗末端端口连接导管, 导管导入 1mol/L 亚硫酸氢钠水溶液内。保温反应 12h, 降温至室温 25℃。加入 150mL 1mol/L 亚硫酸氢钠水溶液淬灭多余的液溴。分液, 200mL 去离子水洗一次, 分液, 收集有机相, 脱溶剂, 得到中间体 5 粗产品, 粗产品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:乙酸乙酯=2:1(V/V), 进一步使用 DMF 为溶剂重结晶, 得到中间体 5 精品 9.16g, 收率 60%, 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{24}H_8Br_2N_4$, 理论值 509.9116, 测试值 510.4368。元素分析 ($C_{24}H_8N_4$), 理论值 C:86.58, H:3.81, N:9.62, 实测值 C:86.57, H:3.83, N:9.60。

[0056] 实施例 3:化合物 C01 的制备

[0057]

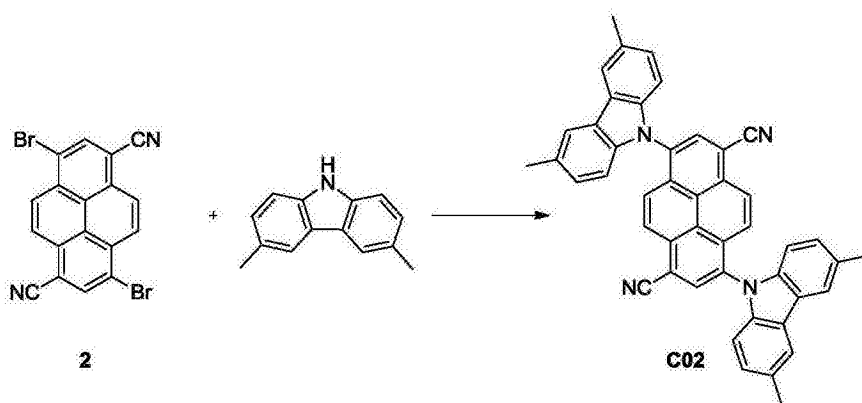


[0058] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 1 制备的中间体 2(4.08g, 0.01mol), 吡啶 (3.7g, 0.022mol), 催化剂 $Pd(OAc)_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 甲苯 (150mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 8-10 小时, 关闭加热, 降温至室温 25℃。150mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷=4:1(V/V), 得到目标物 C01, 粗品重量 4.7g, 使用甲苯和无水乙醇重结晶, 得到 3.5g 目标物 C01, 收率 60%。

[0059] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $C_{42}H_{22}N_4$, 理论值 582.1844, 测试值 582.1586。元素分析 ($C_{42}H_{22}N_4$), 理论值 C:86.58, H:3.81, N:9.62, 实测值 C:86.57, H:3.83, N:9.60。

[0060] 实施例 4:化合物 C02 的制备

[0061]

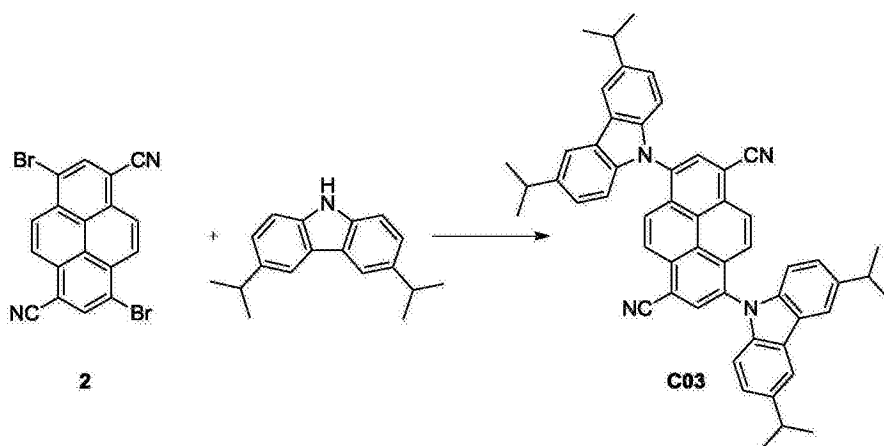


[0062] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的中间体 2(4.08g,0.01mol),3,6-二甲基吡唑 (4.3g,0.022mol),催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg,0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg,0.2mmol),叔丁醇钠 (3.84g,0.04mol),甲苯 (150mL), N_2 保护,搅拌,升温至回流,反应 8-10 小时,关闭加热,降温至室温 25°C 。150mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯乙烷=4:1(V/V),得到目标物 C02,粗品重量 5.2g,使用甲苯和无水乙醇重结晶,得到 4.6g 目标物 C02,收率 72%。

[0063] 高分辨质谱,ESI 源,分子式 $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4$,理论值 638.2470,测试值 639.2560。元素分析 ($\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_4$),理论值 C:86.49, H:4.73, N:8.78,实测值 C:86.52, H:4.72, N:8.76。

[0064] 实施例 5:化合物 C03 的制备

[0065]

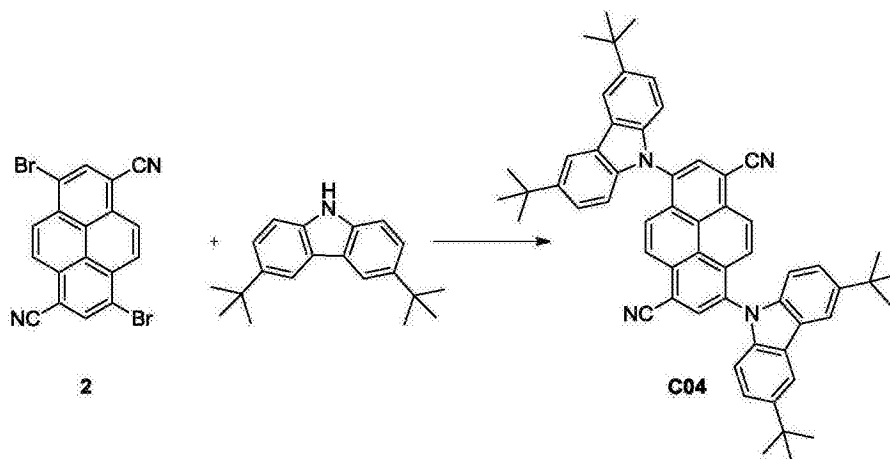


[0066] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的中间体 2(4.08g,0.01mol),3,6-二异丙基吡唑 (5.5g,0.022mol),催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg,0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg,0.2mmol),叔丁醇钠 (3.84g,0.04mol),甲苯 (150mL), N_2 保护,搅拌,升温至回流,反应 8-10 小时,关闭加热,降温至室温 25°C 。150mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯=4:1(V/V),得到目标物 C03,粗品重量 3.4g,使用对二甲苯和无水乙醇重结晶,得到 2.4g 目标物 C03,收率 32%。

[0067] 高分辨质谱,ESI 源,分子式 $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4$,理论值 750.3722,测试值 750.3782。元素分析 ($\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4$),理论值 C:86.37, H:6.17, N:7.46,实测值 C:86.39, H:6.16, N:7.45。

[0068] 实施例 6:化合物 C04 的制备

[0069]

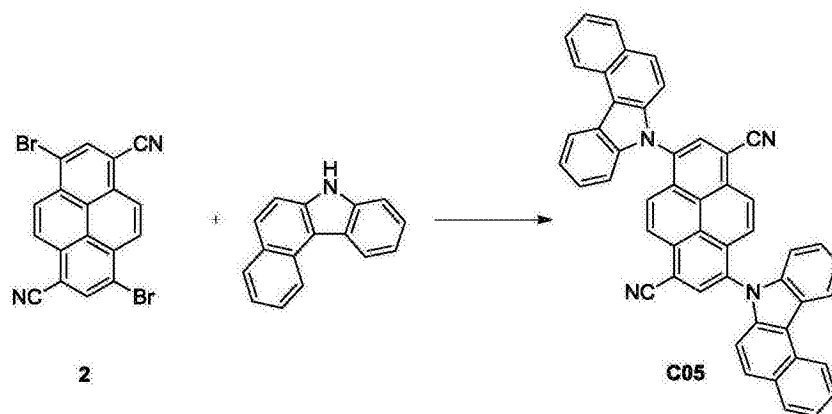


[0070] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的中间体 2(4.08g,0.01mol),3,6-二叔丁基咔唑 (6.2g,0.022mol),催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg,0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg,0.2mmol),叔丁醇钠 (3.84g,0.04mol),甲苯 (150mL), N_2 保护,搅拌,升温至回流,反应 10-12 小时,关闭加热,降温至室温 25°C 。150mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯=3:1(V/V),得到目标物 C04,粗品重量 2.4g,使用对二甲苯和无水乙醇重结晶,得到 1.8g 目标物 C03,收率 22%。

[0071] 高分辨质谱,ESI 源,分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4$,理论值 806.4348,测试值 807.3648。元素分析 ($\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4$),理论值 C:86.31, H:6.74, N:6.95,实测值 C:86.34, H:6.73, N:6.93。

[0072] 实施例 7:化合物 C05 的制备

[0073]



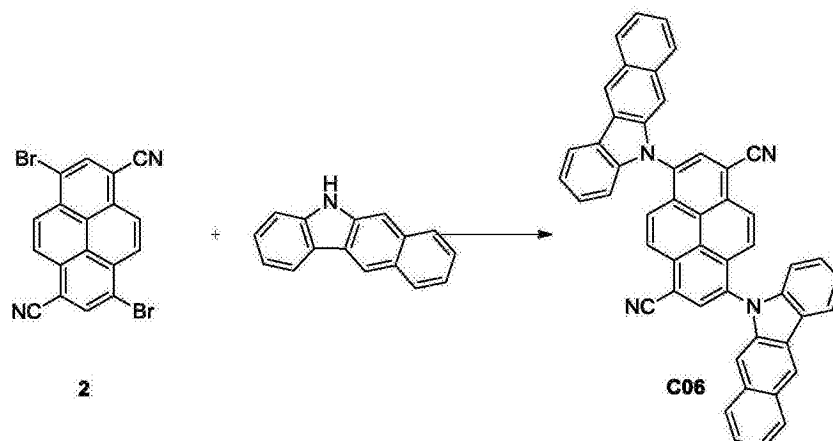
[0074] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的中间体 2(4.08g,0.01mol),7H-苯并咔唑 (4.8g,0.022mol),催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg,0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg,0.2mmol),叔丁醇钠 (3.84g,0.04mol),甲苯 (150mL), N_2 保护,搅拌,升温至回流,反应 8-10 小时,关闭加热,降温至室温 25°C 。100mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯=3:1(V/V),得到目标物 C05,粗品重量 5.8g,使用对二甲苯和无水乙醇重结晶,得到 4.8g 目标物 C05,收率 70%。

[0075] 高分辨质谱,ESI 源,分子式 $\text{C}_{50}\text{H}_{26}\text{N}_4$,理论值 682.2157,测试值 682.1567。元素分

析 ($C_{50}H_{26}N_4$), 理论值 C : 87.96, H : 3.84, N : 8.20, 实测值 C : 87.94, H : 3.85, N : 8.21。

[0076] 实施例 8 : 化合物 C06 的制备

[0077]

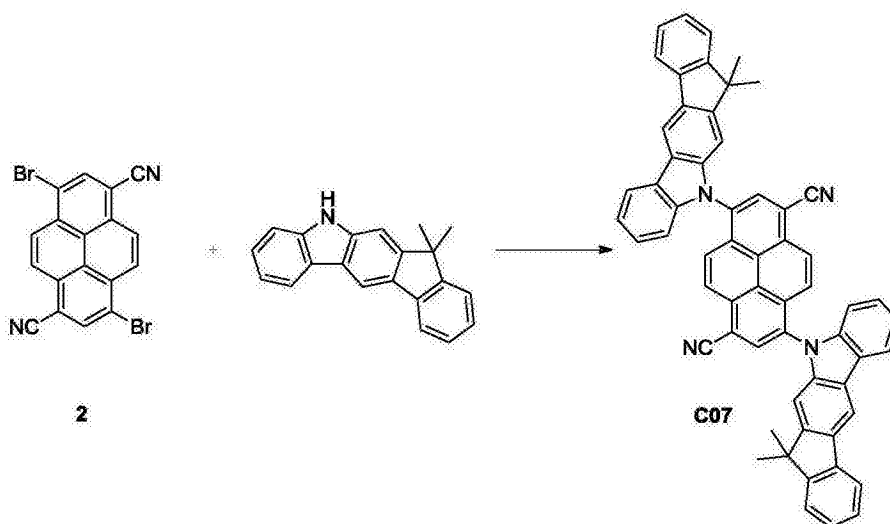


[0078] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 1 制备的中间体 2 (4.08g, 0.01mol), 5H- 苯并咔唑 (4.8g, 0.022mol), 催化剂 $Pd(OAc)_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2- 双环己基膦-2', 6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 甲苯 (150mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 8-10 小时, 关闭加热, 降温至室温 25℃。100mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为石油醚 : 乙酸乙酯 = 3:1 (V/V), 得到目标物 C05, 粗品重量 5.0g, 使用对二甲苯和无水乙醇重结晶, 得到 4.0g 目标物 C06, 收率 58.6%。

[0079] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $C_{50}H_{26}N_4$, 理论值 682.2157, 测试值 683.2254。元素分析 ($C_{50}H_{26}N_4$), 理论值 C : 87.96, H : 3.84, N : 8.20, 实测值 C : 87.94, H : 3.85, N : 8.21。

[0080] 实施例 9 : 化合物 C07 的制备

[0081]



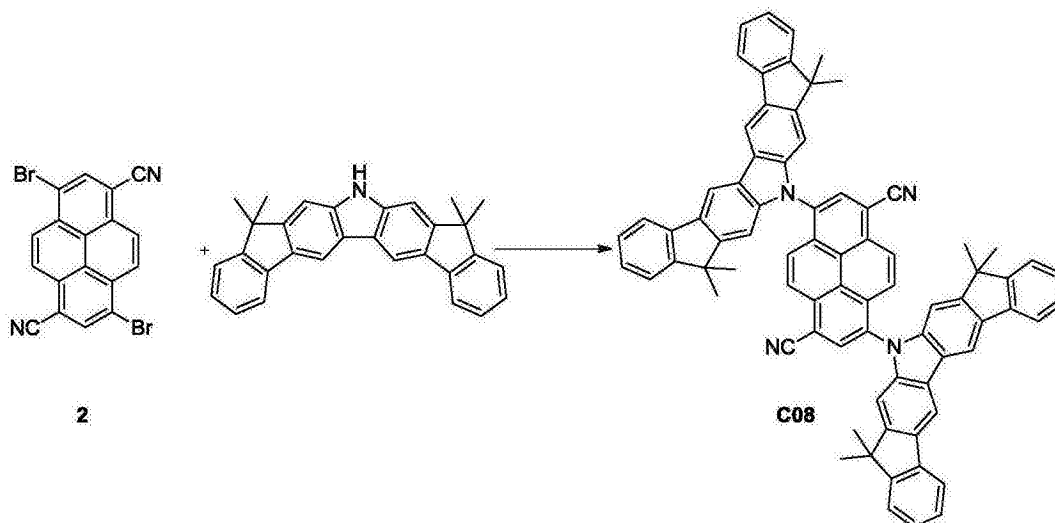
[0082] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 1 制备的中间体 2 (4.08g, 0.01mol), 5,7-二氢-7,7-二甲基-茚并[2,1-b]咔唑 (6.2g, 0.022mol), 催化剂 $Pd(OAc)_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2- 双环己基膦-2', 6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (150mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 16-24 小时, 关闭加热, 降温至

室温 25℃。100mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,乙酸乙酯室温 25℃搅拌 30 分钟,抽滤,粗品重量 6.9g,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为:正己烷:二氯乙烷 = 1:1 (V/V),使用对二甲苯和无水乙醇重结晶,得到 1.6g 目标物 C07,收率 20%。

[0083] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $C_{60}H_{38}N_4$, 理论值 814.3096, 测试值 815.2681。元素分析 ($C_{60}H_{38}N_4$), 理论值 C:88.43, H:4.70, N:6.87, 实测值 C:88.40, H:4.70, N:6.90。

[0084] 实施例 10: 化合物 C08 的制备

[0085]

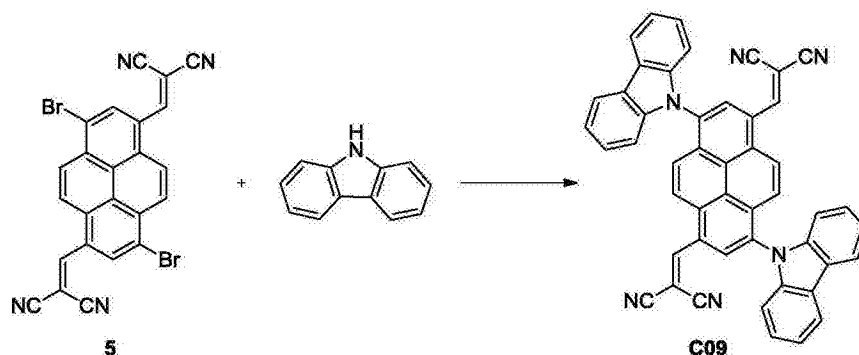


[0086] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 1 制备的中间体 2 (4.08g, 0.01mol), 7,9-二氢-5,5,9,9-二甲基-二茚并[2,1-b:1',2'-h]咔唑 (8.8g, 0.022mol), 催化剂 $Pd(OAc)_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (S-phos) (84mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (150mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 20-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25℃。100mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 乙酸乙酯室温 25℃搅拌 30 分钟, 抽滤, 粗品重量 6.9g, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为: 正己烷: 二氯乙烷 = 1:4 (V/V), 再次过硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷: 二氯乙烷 = 1:1 (V/V) 得到 3.6g 目标物 C08, 收率 34.4%。

[0087] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $C_{78}H_{54}N_4$, 理论值 1046.4348, 测试值 1046.4437。元素分析 ($C_{78}H_{54}N_4$), 理论值 C:89.45, H:5.20, N:5.35, 实测值 C:89.41, H:5.19, N:5.40。

[0088] 实施例 11: 化合物 C09 的制备

[0089]



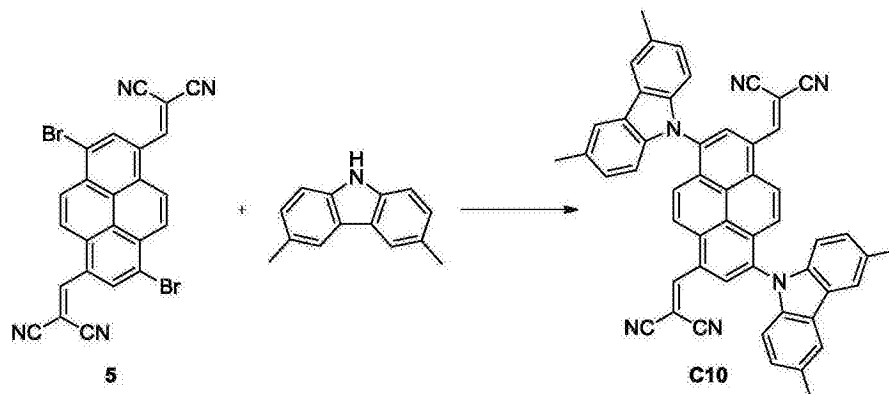
[0090] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 咔唑 (4.2g,

0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 18-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25°C 。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 3:1 (V/V), 得到目标物 C09, 称重 4.4g, 收率 64%。

[0091] 低分辨质谱, 分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_6$, 理论值 684.2, 测试值 685.4。元素分析 ($\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_6$), 理论值 C:84.19, H:3.53, N:12.27, 实测值 C:84.10, H:3.62, N:12.28。

[0092] 实施例 12: 化合物 C10 的制备

[0093]

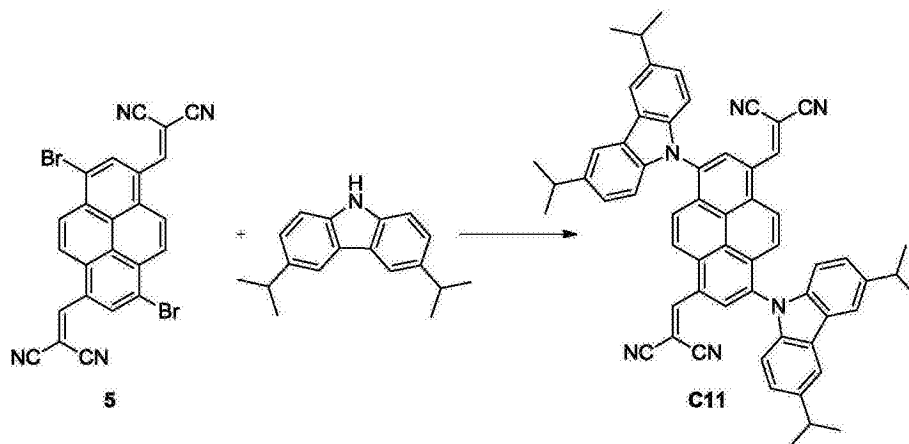


[0094] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 3,6-二甲基咪唑 (4.9g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 18-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25°C 。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 3:1 (V/V), 得到目标物 C10, 称重 4.3g, 收率 58%。

[0095] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_6$, 理论值 740.2688, 测试值 740.2664。元素分析 ($\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_6$), 理论值 C:84.30, H:4.35, N:11.34, 实测值 C:84.33, H:4.35, N:11.32。

[0096] 实施例 13: 化合物 C11 的制备

[0097]



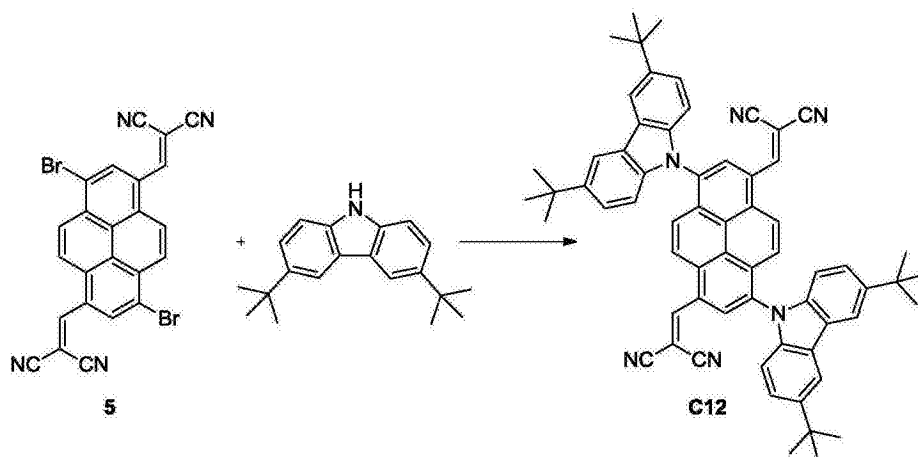
[0098] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 3,6-二异丙

基咪唑 (6.3g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 18-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25°C 。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 3:1 (V/V), 得到目标物 C11, 称重 4.6g, 收率 54%。

[0099] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_6$, 理论值 852.3940, 测试值 852.3937。元素分析 ($\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_6$), 理论值 C:84.48, H:5.67, N:9.85, 实测值 C:84.45, H:5.68, N:9.87。

[0100] 实施例 14: 化合物 C12 的制备

[0101]

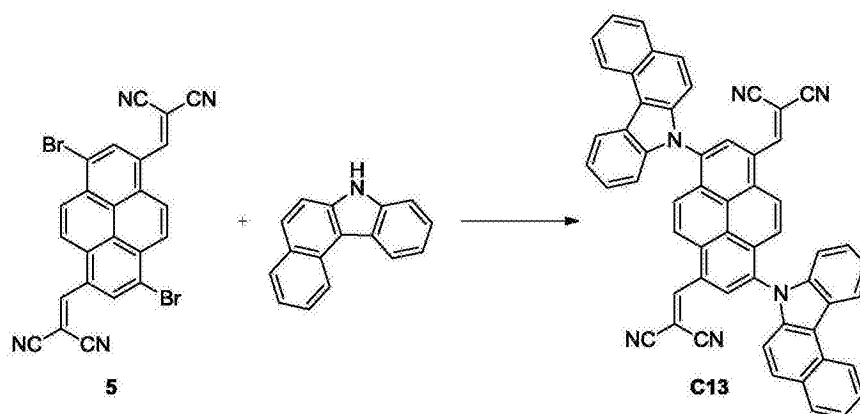


[0102] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 3,6-二叔丁基咪唑 (7.0g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 18-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25°C 。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 3:1 (V/V), 得到目标物 C12, 称重 3.6g, 收率 39.6%。

[0103] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_6$, 理论值 908.4566, 测试值 909.4398。元素分析 ($\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_6$), 理论值 C:84.55, H:6.21, N:9.24, 实测值 C:84.58, H:6.17, N:9.25。

[0104] 实施例 15: 化合物 C13 的制备

[0105]

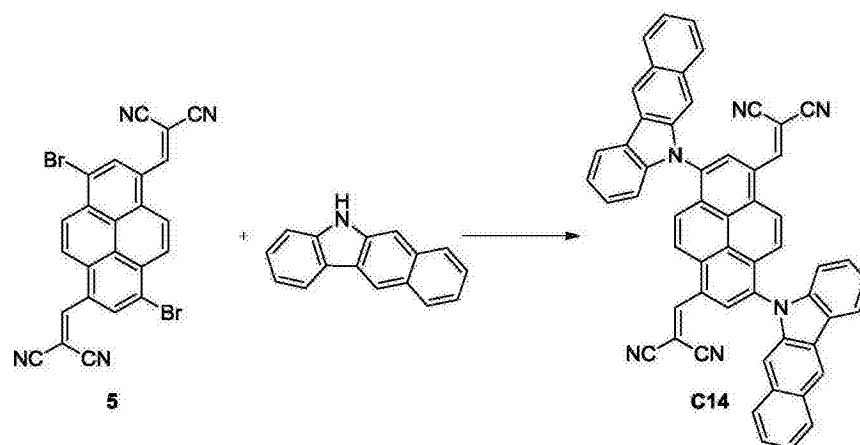


[0106] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 7H- 苯并咪唑 (5.4g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2- 双环己基膦 -2', 4', 6'- 三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 16-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25℃。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷 : 二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C13, 重量 5.6g, 收率 71%。

[0107] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_6$, 理论值 784.2375, 测试值 784.2342。元素分析 ($\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_6$), 理论值 C : 85.70, H : 3.60, N : 10.71, 实测值 C : 85.66, H : 3.57, N : 10.77。

[0108] 实施例 16 : 化合物 C14 的制备

[0109]

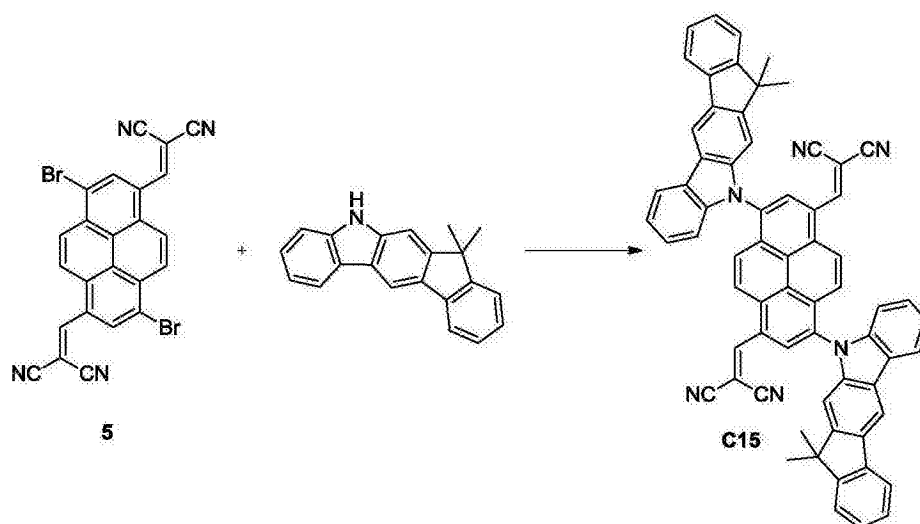


[0110] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 5H- 苯并咪唑 (5.4g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2- 双环己基膦 -2', 4', 6'- 三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 16-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25℃。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷 : 二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C14, 重量 6.4g, 收率 81.6%。

[0111] 高分辨质谱, ESI 源, 分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_6$, 理论值 784.2375, 测试值 784.3346。元素分析 ($\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_6$), 理论值 C : 85.70, H : 3.60, N : 10.71, 实测值 C : 85.72, H : 3.65, N : 10.63。

[0112] 实施例 17 : 化合物 C15 的制备

[0113]

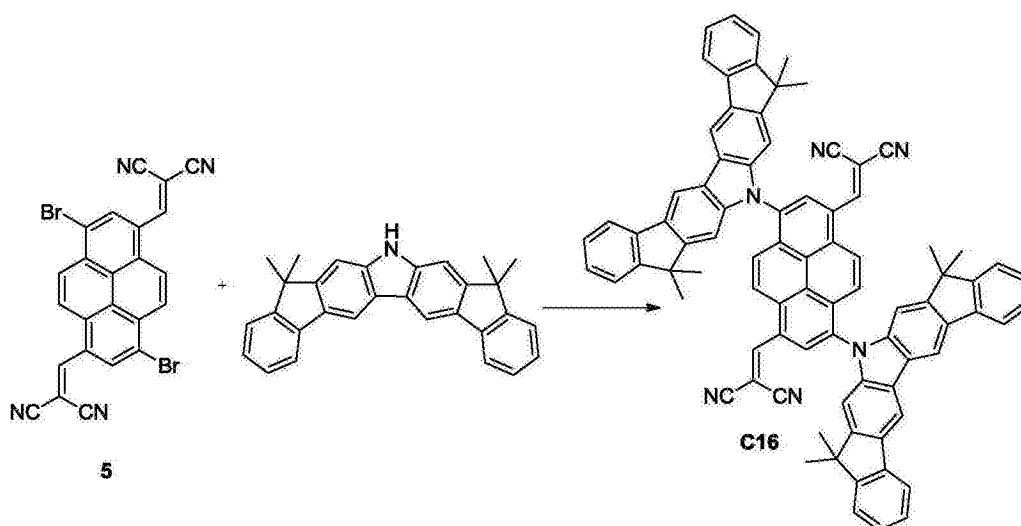


[0114] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 5,7-二氢-7,7-二甲基-茚并[2,1-b]呋唑 (7.1g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流, 反应 16-24 小时, 关闭加热, 降温至室温 25°C 。200mL 去离子水洗 1 次, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 二氯乙烷室温 25°C 搅拌 30 分钟, 抽滤, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯乙烷 = 2:1 (V/V), 得到 3.5g 目标物 C015, 收率 38.2%。

[0115] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{66}\text{H}_{40}\text{N}_6$, 理论值 916.3314, 测试值 916.3484。元素分析 ($\text{C}_{66}\text{H}_{40}\text{N}_6$), 理论值 C:86.44, H:4.40, N:9.16, 实测值 C:86.34, H:4.42, N:9.24。

[0116] 实施例 18: 化合物 C16 的制备

[0117]



[0118] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 2 制备的中间体 5 (5.1g, 0.01mol), 7,9-二氢-5,5,9,9-二甲基-二茚并[2,1-b:1',2'-h]呋唑 (8.8g, 0.022mol) (10g, 0.025mol), 催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (23mg, 0.1mmol)、配体 2-双环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (Xphos) (96mg, 0.2mmol), 叔丁醇钠 (3.84g, 0.04mol), 二甲苯 (200mL), N_2 保护, 搅拌, 升温至回流,

反应 16-24 小时,关闭加热,降温至室温 25℃。200mL 去离子水洗 1 次,分液,收集有机相,脱去溶剂,二氯乙烷室温 25℃搅拌 30 分钟,抽滤,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯乙烷=2:1(V/V),得到 2.1g 目标物 C016,收率 18.3%。

[0119] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{84}H_{56}N_6$,理论值 1148.4566,测试值 1149.3264。元素分析 ($C_{84}H_{56}N_6$),理论值 C:87.78, H:4.91, N:7.31,实测值 C:87.70, H:4.96, N:7.34。

[0120] 上述实施例制得的有机电致发光材料具有较好的热力学稳定、良好地成膜性和合适的分子能级,可以作为天蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

[0121] 本发明选取化合物 C01、化合物 C03、化合物 C05、化合物 C07、化合物 C09、化合物 C11、化合物 C13、化合物 C15 制作有机电致发光器件(例如天蓝色 OLED 器件),应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0122] 实施例 19:化合物 C01 在有机电致发光器件中的应用

[0123] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

[0124] a) 清洗 ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟,然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟;

[0125] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴注入层 HATCN,厚度为 1nm;

[0126] c) 在空穴注入层 HATCN 上真空蒸镀空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0127] d) 在空穴传输层 NPB 之上,真空蒸镀发光层实施例 3 制备的化合物 C01,厚度为 30nm;

[0128] e) 在发光层之上,真空混合蒸镀作为电子传输层的 TPBI,厚度为 40nm;

[0129] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0130] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0131] 器件一的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C01(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<4.0 \times 10^{-4}$ Pa,以化合物 C01 作为器件一的发光层,器件一的电压-电流密度如图 2 所示,电压-亮度曲线如图 3 所示,电流密度-电流效率曲线如图 4 所示,器件的启亮电压为 4V,最大亮度达 2700cd/m²,最大电流效率 3.8cd/A。图 5 为该器件在 100cd/m²时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.18, 0.20),器件一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0132] 实施例 20:化合物 C03 在有机电致发光器件中的应用

[0133] 以实施例 5 制备的化合物 C03 代替化合物 C01,按照实施例 19 所述方法,制备有机电致发光器件二,器件二的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C03(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件二的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0134] 实施例 21:化合物 C05 在有机电致发光器件中的应用

[0135] 以实施例 7 制备的化合物 C05 代替化合物 C01,按照实施例 19 所述方法,制备有机电致发光器件三,器件三的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C05(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件三的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0136] 实施例 22:化合物 C07 在有机电致发光器件中的应用

[0137] 以实施例 9 制备的化合物 C07 代替化合物 C01, 按照实施例 19 所述方法, 制备有机电致发光器件四, 器件四的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C07(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件四的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0138] 实施例 23 : 化合物 C09 在有机电致发光器件中的应用

[0139] 以实施例 11 化合物 C09 代替化合物 C01, 按照实施例 19 所述方法, 制备有机电致发光器件五, 器件五的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C09(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件五的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0140] 实施例 24 : 化合物 C11 在有机电致发光器件中的应用

[0141] 以实施例 13 制备的化合物 C11 代替化合物 C01, 按照实施例 19 所述方法, 制备有机电致发光器件六, 器件六的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C11(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件六的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如 1 所示。

[0142] 实施例 25 : 化合物 C13 在有机电致发光器件中的应用

[0143] 以实施例 15 制备的化合物 C13 代替化合物 C01, 按照实施例 19 所述方法, 制备有机电致发光器件七, 器件七的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C13(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件七的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0144] 实施例 26 : 化合物 C15 在有机电致发光器件中的应用

[0145] 以实施例 17 制备的化合物 C15 代替化合物 C01, 按照实施例 19 所述方法, 制备有机电致发光器件八, 器件八的结构为 ITO/HATCN(1nm)/NPB(50nm)/化合物 C15(30nm)/TPBI(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件八的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0146] 表 1 器件一至器件八光电数据表

[0147]

编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流 效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件一	化合物 C01	4.0	2700	3.8	(0.20, 0.18)
器件二	化合物 C03	4.0	2100	2.6	(0.19, 0.18)
器件三	化合物 C05	4.5	2500	2.2	(0.22, 0.20)
器件四	化合物 C07	4.5	2800	2.6	(0.20, 0.19)
器件五	化合物 C09	4.0	1200	2.7	(0.24, 0.19)
器件六	化合物 C11	4.5	1700	2.4	(0.22, 0.24)
器件七	化合物 C13	5.0	2200	1.8	(0.20, 0.19)
器件八	化合物 C15	5.0	3000	2.8	(0.19, 0.18)

[0148] 如表 1 所示,以制得的该类材料作为天蓝色发光材料制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,器件 CIE 坐标 (0.19-0.24, 0.18-0.24),是一类色纯度较好的天蓝色发光器件,器件的最大亮度 1700-3000cd/m²,最大电流效率 1.8-3.8cd/A,器件效率良好。

[0149] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种含有咪唑和氰基基团取代基的茈类有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的电致发光器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用其它材料代替 NPB 作为空穴传输层,使用掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

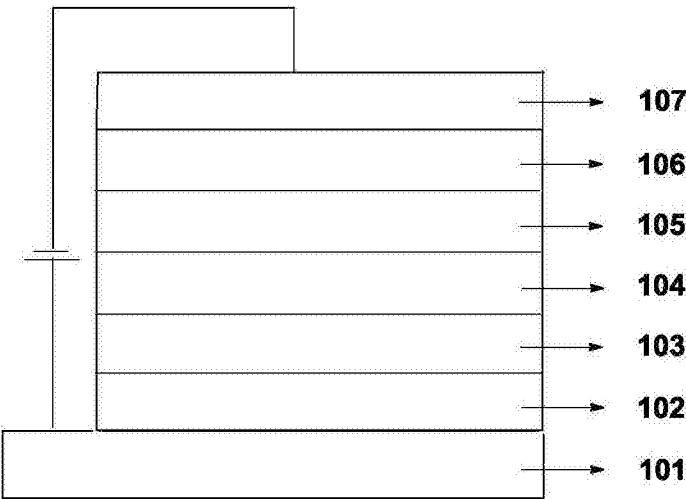


图 1

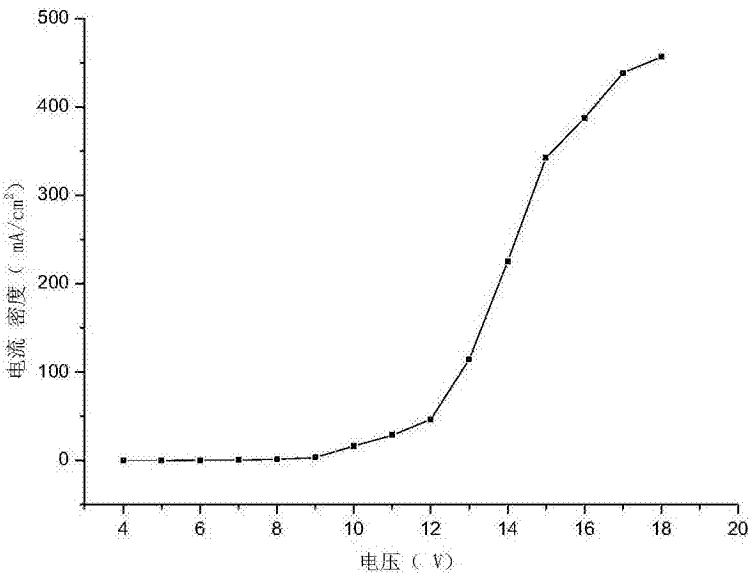


图 2

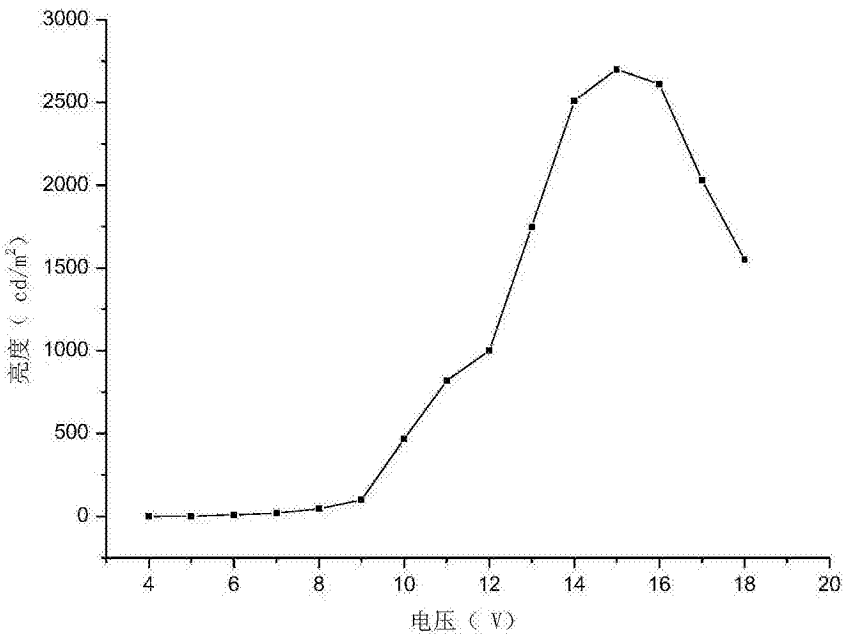


图 3

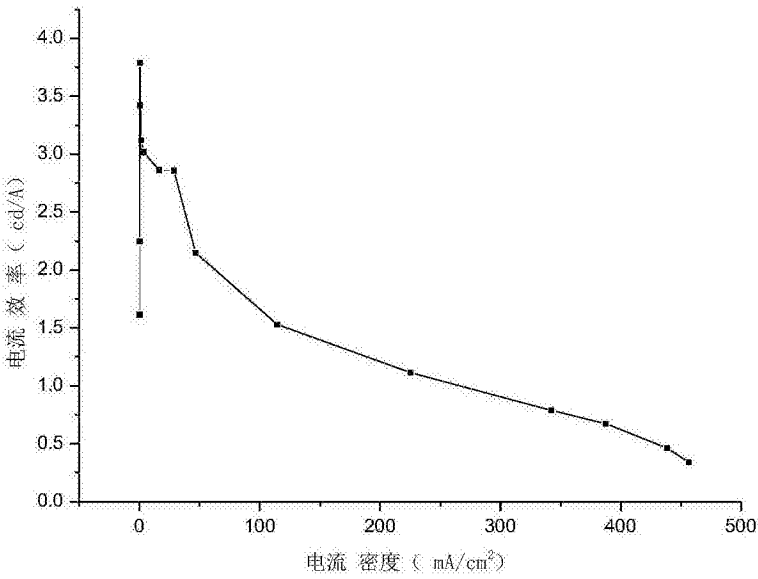


图 4

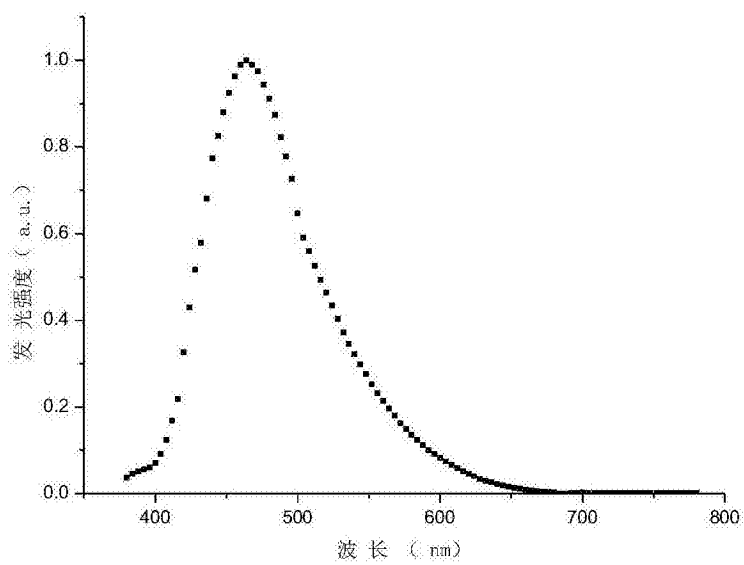


图 5

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN105131938A	公开(公告)日	2015-12-09
申请号	CN201510456208.9	申请日	2015-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	李庆 董鹏超 张学衡 盛磊 石宇 赵文渊		
发明人	李庆 董鹏超 张学衡 盛磊 石宇 赵文渊		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D209/80 C07D209/94 H01L51/54		
代理人(译)	王丹		
其他公开文献	CN105131938B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,所述有机电致发光材料以芘环为中心,将含咪唑基团的取代基引入芘环的1和6位,将含氰基基团的取代基引入芘环的3和8位,咪唑为富电子基团,具有良好地空穴传输能力,氰基作为强吸电子基团,可以促进分子内电荷转移,使分子偶极矩发生偏向,可以很大程度上改善材料的性能,芘是刚性的稠环结构,具有良好的热稳定性。上述优异的性能使本有机电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和激子传输能力,可以作为蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

