



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108165264 A

(43)申请公布日 2018.06.15

(21)申请号 201810141161.0

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2018.02.11

(71)申请人 上海升翕光电科技有限公司

地址 201506 上海市金山区金山工业区夏
宁路666弄61号

(72)发明人 尹恩心 林文晶 彭勃 马晓宇

(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.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 487/04(2006.01)

C07D 495/04(2006.01)

C07D 491/048(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书4页 说明书22页

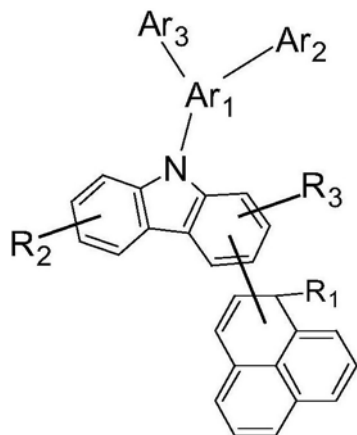
(54)发明名称

一种有机发光化合物及其制法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种有机发光化合物及其制法和应用,属于有机电致发光化合物领域。本发明提供的有机发光化合物,通过选择特定的母核结构以及取代基,使得得到的化合物应用于有机电致发光器件后,器件的发光效率提高,而且使用寿命长。本发明提供的有机发光化合物的制法,其制法简单,易于工业化生产。

1. 一种有机发光化合物,其特征在于,其结构式如下:

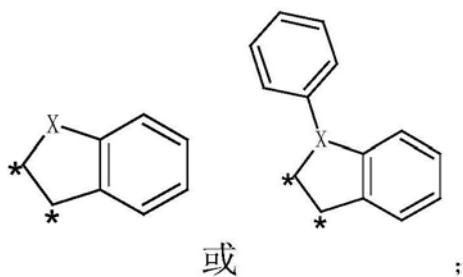


式 (I)

式中:

R₁为芳基;

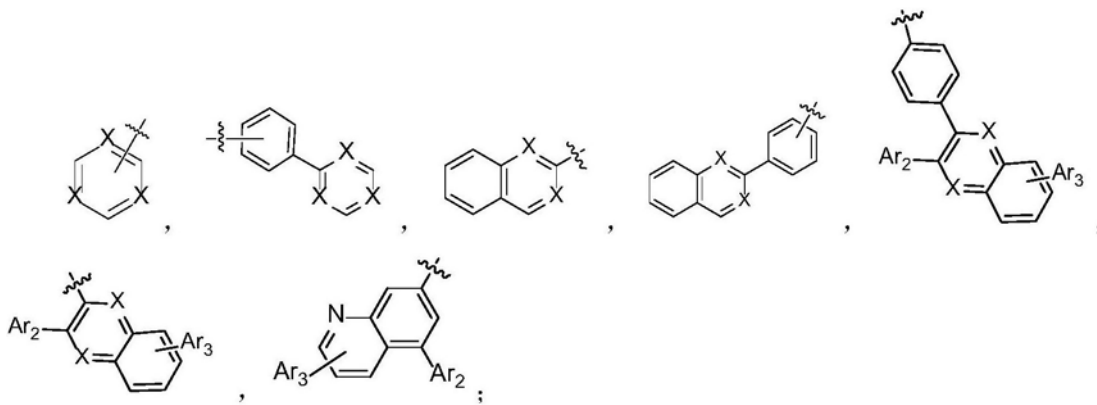
R₂的结构如下:



其中,X为氮、氧或硫;R₂通过“*”指示的位置并在与之连接的苯环上;

R₃为氢;

Ar₁为下列结构中的任意一个:



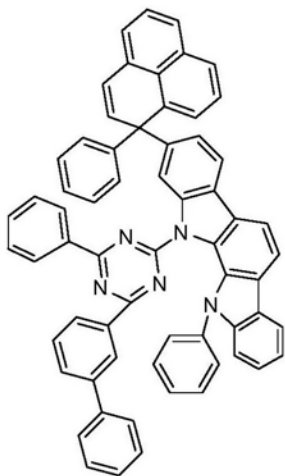
其中X为C或N,至少有一个为N,“ ”为与N连接部位;

Ar₂和Ar₃各自独立地选自氢、取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基。

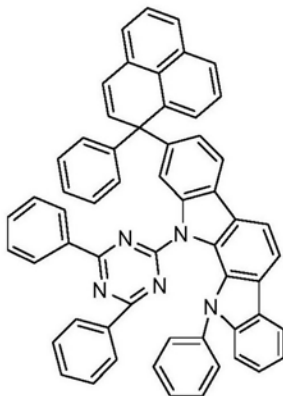
2. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,R₁为苯基,Ar₂和Ar₃各自独立地选自氢、碳原子数为6-12的取代或未取代的苯基、或碳原子数为12的取代或未取代的芳族杂环基。

3. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于, R_1 为苯基, Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、苯基、联苯基或二苯并噻吩基。

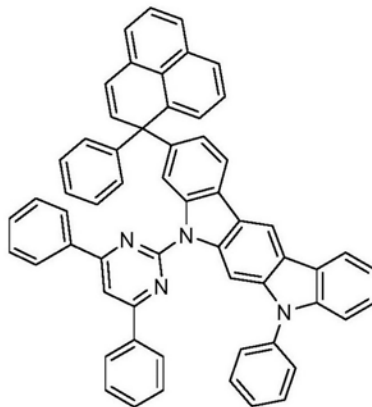
4. 根据权利要求1所述的有机发光化合物,其特征在于,所述有机发光化合物为下列具体结构中任意一个:



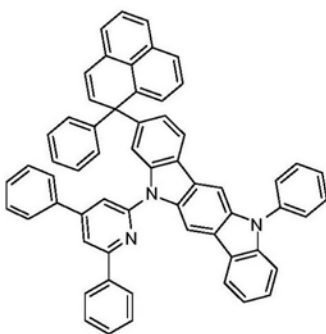
式 1,



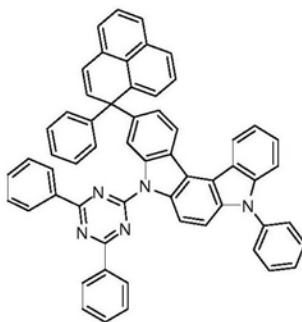
式 2,



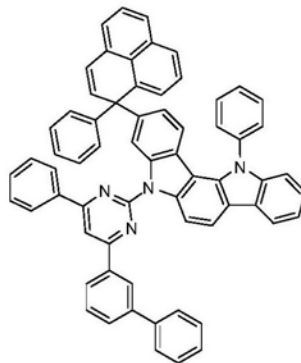
式 3,



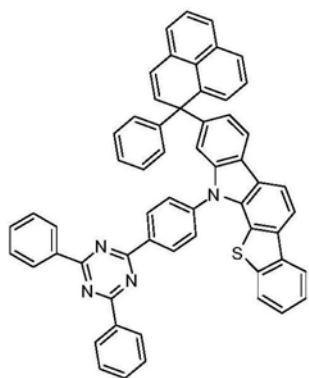
式 4,



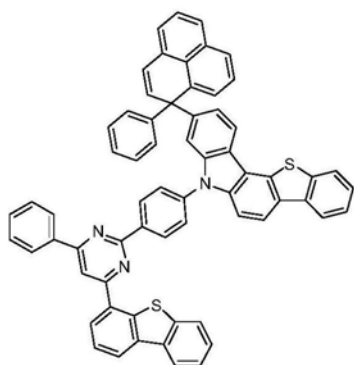
式 5,



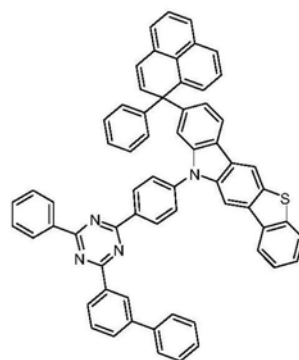
式 6,



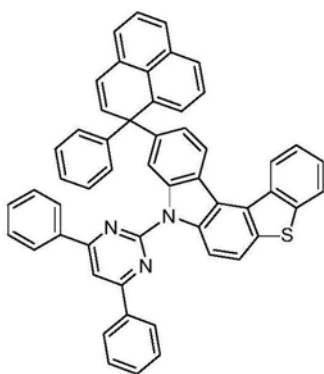
式 7,



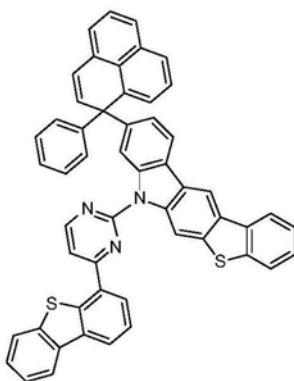
式 8,



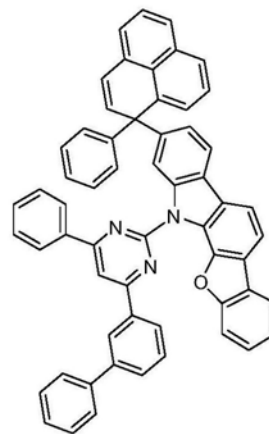
式 9,



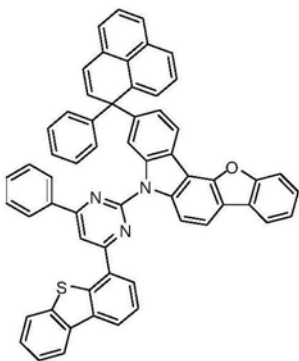
式 10,



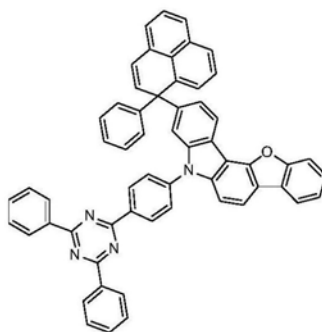
式 11,



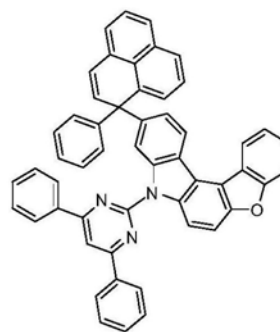
式 12,



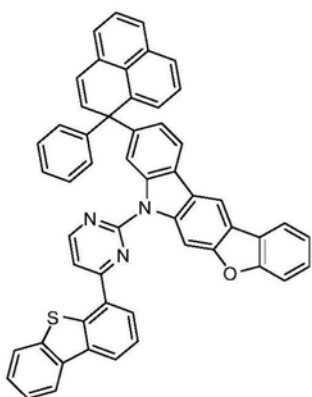
式 13,



式 14,



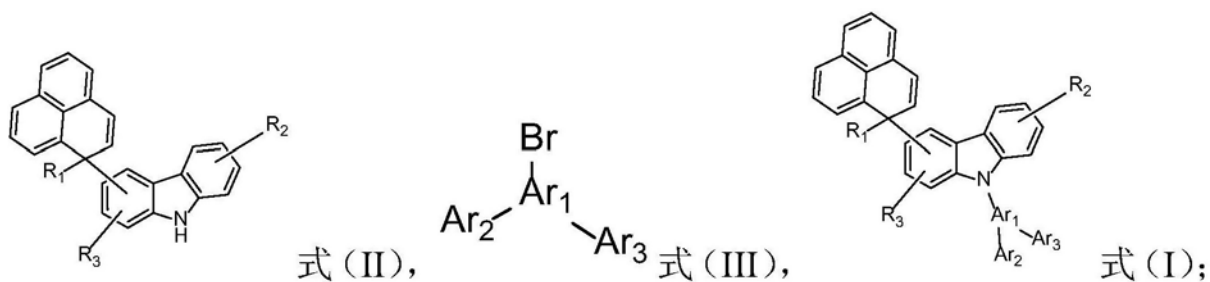
式 15,



式 16。

5. 权利要求1所述的有机发光化合物的制法,其特征在于,包括以下步骤:

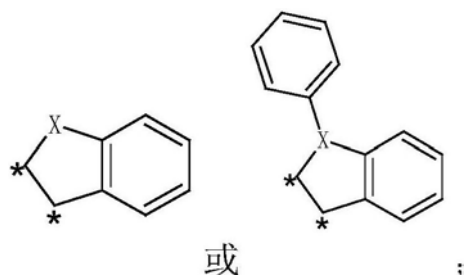
将式(II)结构的化合物和式(III)结构的化合物混合反应,得到式(I)所示结构的有机发光化合物;



式中:

R₁为芳基;

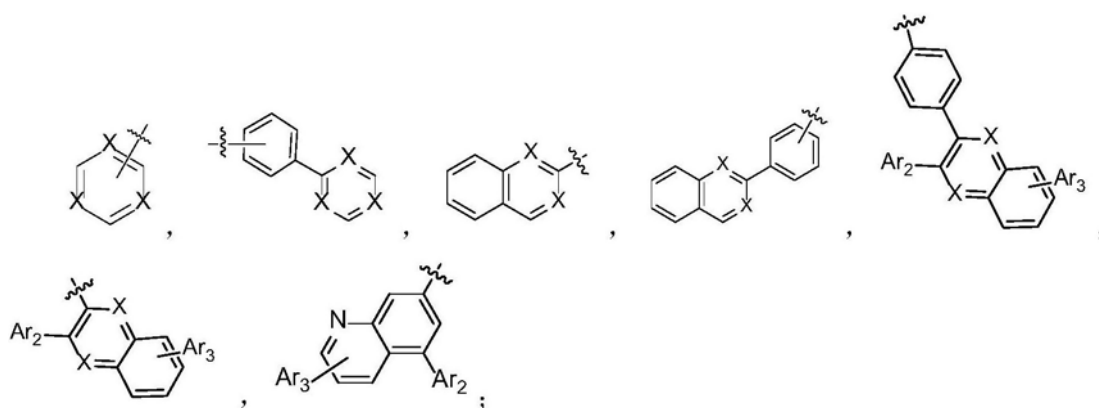
R₂的结构如下:



其中,X为氮、氧或硫;R₂通过“*”指示的位置并在与之连接的苯环上;

R₃为氢;

Ar₁为下列结构中的任意一个:



其中X为C或N,至少有一个为N,“ ”为与N连接部位;

Ar₂和Ar₃各自独立地选自氢、取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基。

6. 权利要求1所述的有机发光化合物作为电子传输层材料在制备有机电致发光器件中的应用。

一种有机发光化合物及其制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光化合物领域,具体涉及一种有机发光化合物及其制法和应用。

背景技术

[0002] 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量的激子,释放出能量,将能量传递给有机发光物质分子,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。

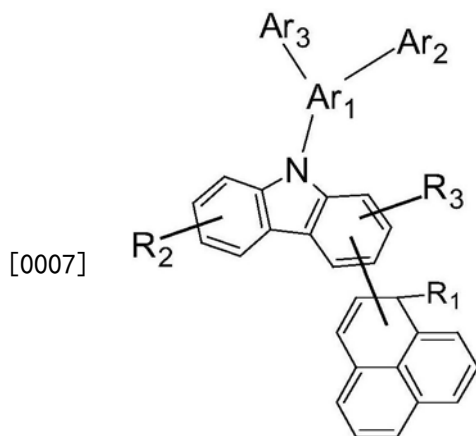
[0003] 其中电子传输材料是将电子从阴极顺利输送至发光层,且抑制在发光层中未结合的空穴的移动来增加发光层内空穴与电子的再结合的机会,一般电子亲和性优秀的材料才可以用作电子传输材料。类似Alq3具有发光功能的有机金属络合物,因电子移动能力优秀,素来用作电子传输材料。但是Alq3有向其他层移动和用在蓝光器件中有降低色彩纯度等问题。所以要求一种新型电子传输材料面世,不存在上述问题,具有高的电子亲和性,且用在有机电致发光器件时,快速的电子移动特性来显出高的发光效率。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种有机发光化合物及其制法和应用,本发明提供的化合物作为电子传输材料应用于有机电致发光器件,使得得到的器件不仅发光效率高,而且使用寿命长。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 一种有机发光化合物,其结构式如下:

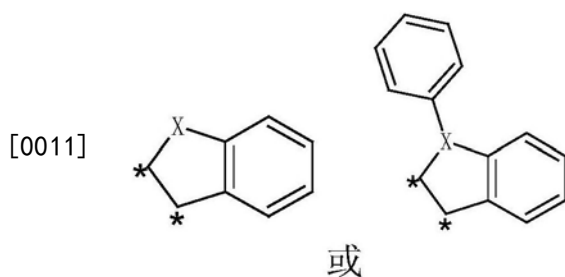


式 (I)

[0008] 式中：

[0009] R_1 为芳基；

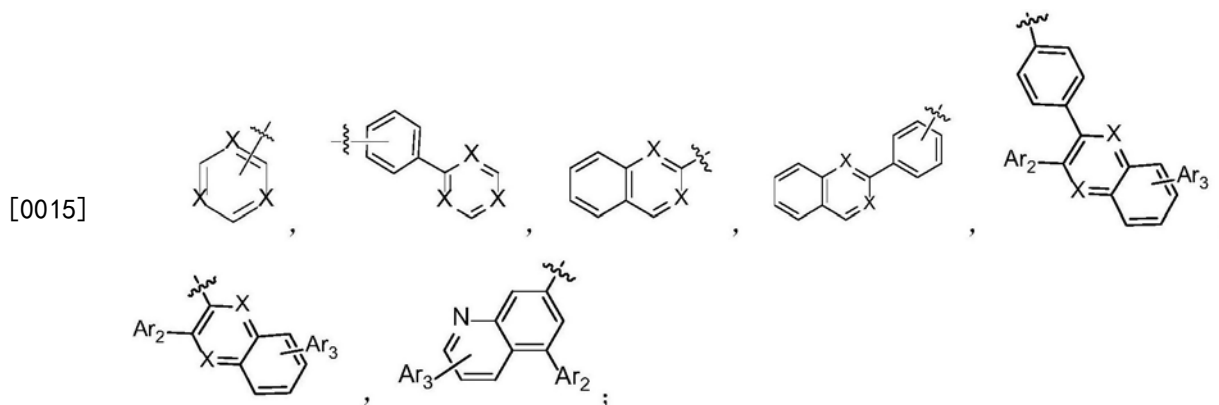
[0010] R_2 的结构如下：



[0012] 其中,X为氮、氧或硫; R_2 通过“*”指示的位置并在与之连接的苯环上;

[0013] R_3 为氢;

[0014] Ar_1 为下列结构中的任意一个:



[0016] 其中X为C或N,至少有一个为N,“ ”为与N连接部位;

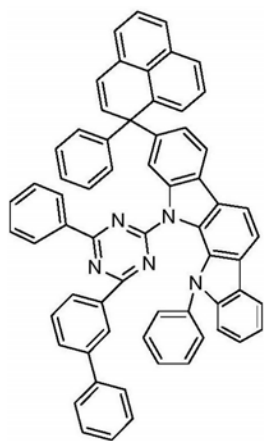
[0017] Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基。

[0018] 在上述技术方案中, R_1 为苯基, Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、碳原子数为6-12的取代或未取代的苯基、或碳原子数为12的取代或未取代的芳族杂环基。

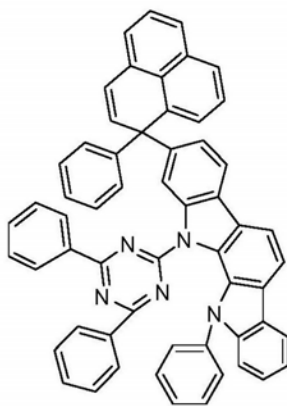
[0019] 在上述技术方案中, R_1 为苯基, Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、苯基、联苯基或二苯并噻吩基。

[0020] 在上述技术方案中,所述有机发光化合物为下列具体结构中任意一个:

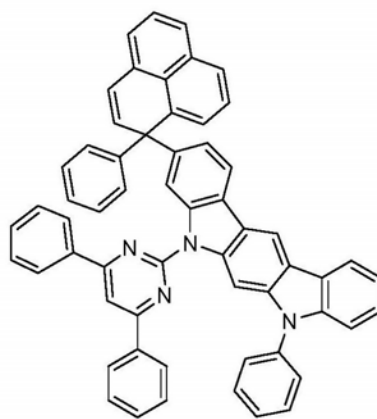
[0021]



式 1,

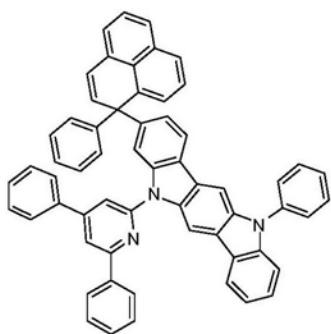


式 2,

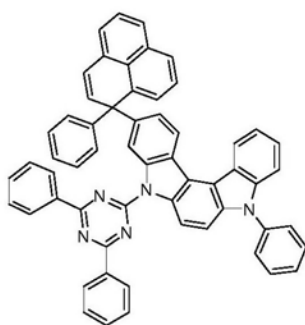


式 3,

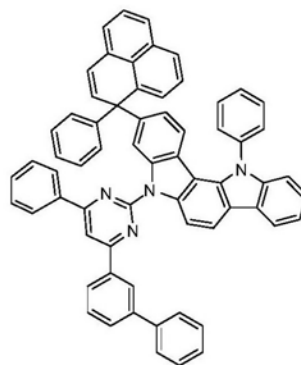
[0022]



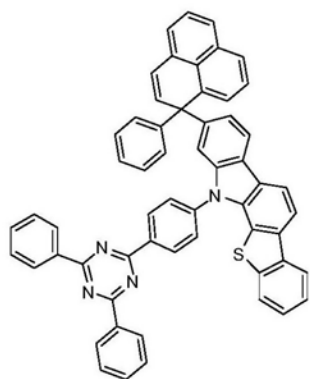
式 4,



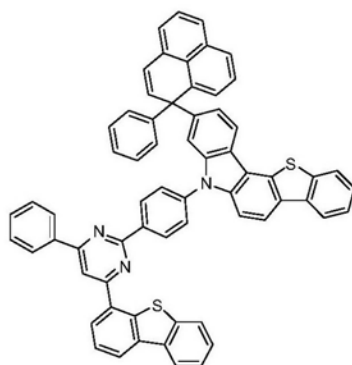
式 5,



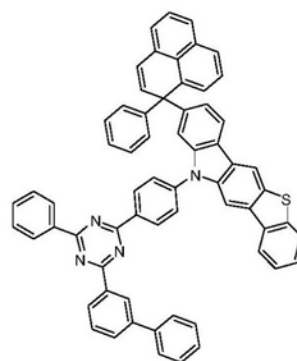
式 6,



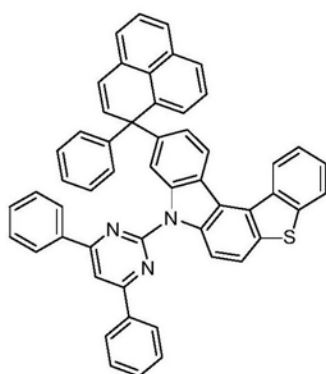
式 7,



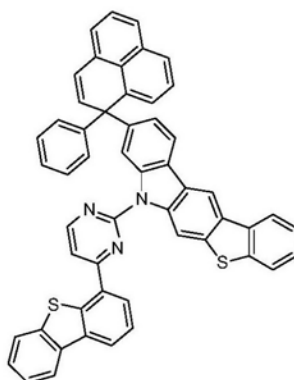
式 8,



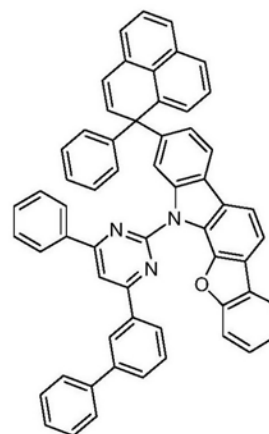
式 9,



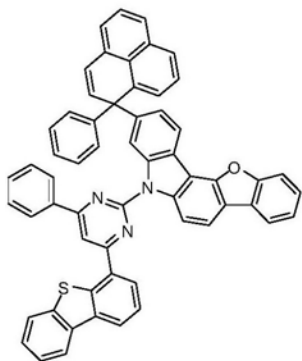
式 10,



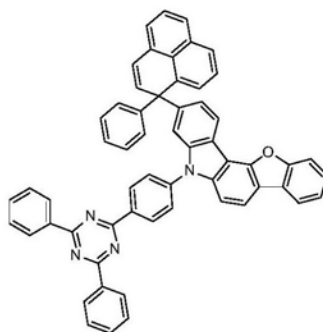
式 11,



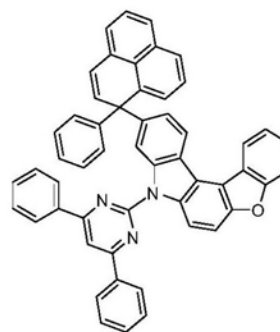
式 12,



式 13,

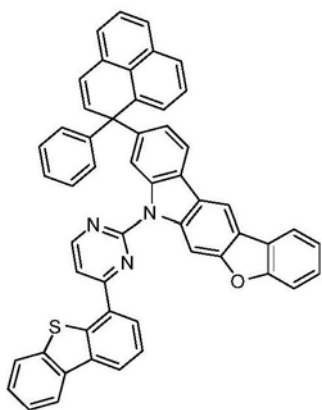


式 14,



式 15,

[0023]

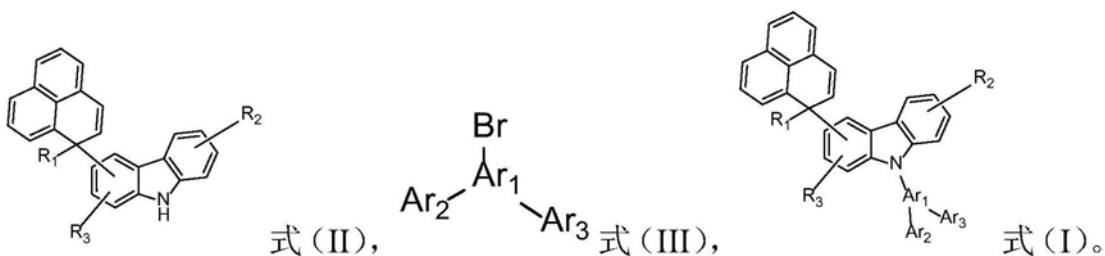


式 16。

[0024] 一种有机发光化合物的制法,包括以下步骤:

[0025] 将式(II)结构的化合物和式(III)结构的化合物混合反应,得到式(I)所示结构的有机发光化合物;

[0026]



式(II),

式(III),

式(I)。

[0027] 按照本发明,将式(II)结构的化合物和式(III)结构的化合物混合反应,得到式(I)结构的化合物,本发明中,所述式(II)结构的化合物中 R_1 、 R_2 和 R_3 选择范围与前述化合物中的限定相同;所述式(III)结构的化合物中 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 取代基的选择也与前述化合物限定相同,本发明对所述反应的条件没有特殊要求,本领域技术人员可以根据现有的反应选择合适的反应条件。此外,本发明对式(II)结构的化合物与式(III)结构的化合物的来源没有特殊限定,通过本领域公知的制备方法制得即可。

[0028] 本发明还提供一种本发明所述的有机发光化合物作为电子传输层材料在制备有机电致发光器件中的应用。

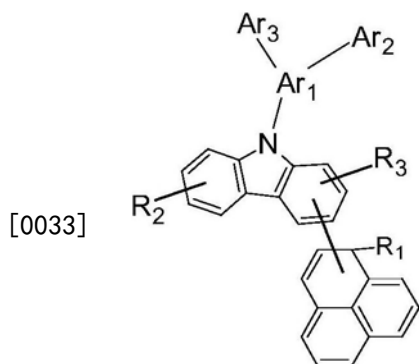
[0029] 本发明的有益效果是:

[0030] 本发明提供的有机发光化合物,通过选择特定的母核结构以及取代基 R_1 、 R_2 和 R_3 ,及 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 ,使得得到的化合物应用于有机电致发光器件后,器件的发光效率提高,而且使用寿命长。

[0031] 本发明提供的有机发光化合物的制法,其制法简单,易于工业化生产。

具体实施方式

[0032] 本发明提供一种有机发光化合物,其结构式如下:

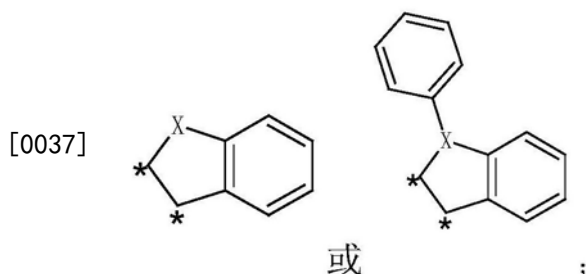


式 (I)

[0034] 式中：

[0035] R_1 为芳基；

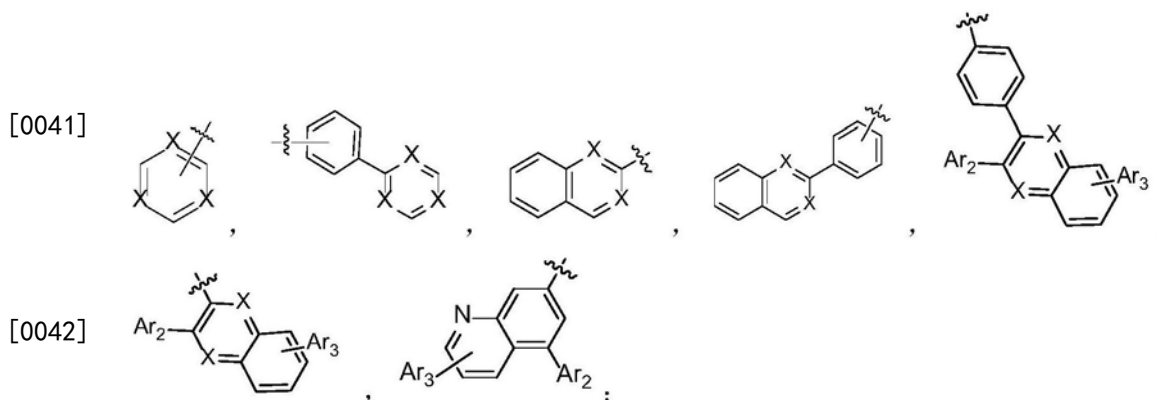
[0036] R_2 的结构如下：



[0038] 其中,X为氮、氧或硫; R_2 通过“*”指示的位置并在与之连接的苯环上;

[0039] R_3 为氢;

[0040] Ar_1 为下列结构中的任意一个：



[0043] 其中X为C或N,至少有一个为N,“ ”为与N连接部位;

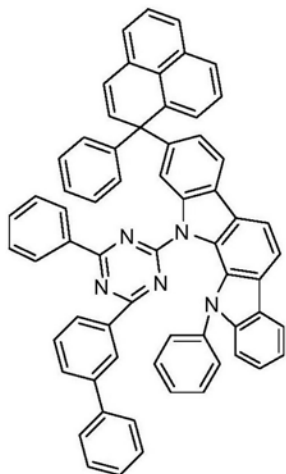
[0044] Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的苯基、或取代或未取代的芳族杂环基。

[0045] 优选的是, R_1 为苯基, Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、碳原子数为6-12的取代或未取代的苯基、或碳原子数为12的取代或未取代的芳族杂环基。

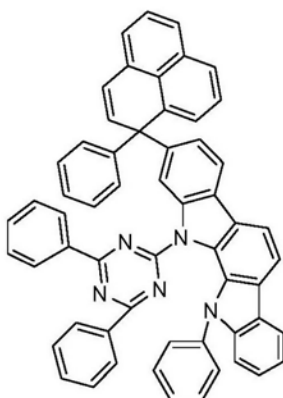
[0046] 再优选的是, R_1 为苯基, Ar_2 和 Ar_3 各自独立地选自氢、苯基、联苯基或二苯并噻吩基。

[0047] 最优选所述有机发光化合物为下列具体结构中任意一个：

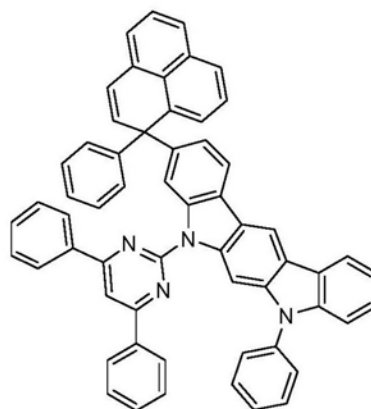
[0048]



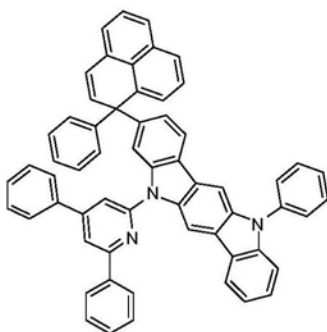
式 1,



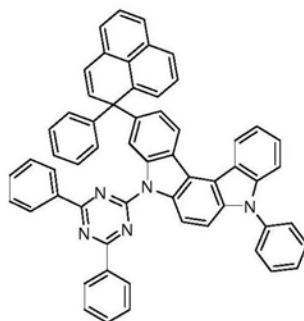
式 2,



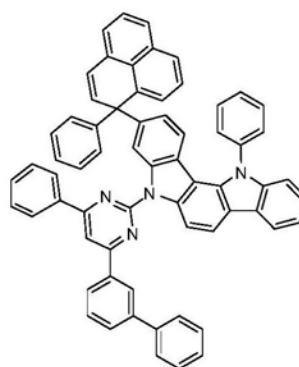
式 3,



式 4,

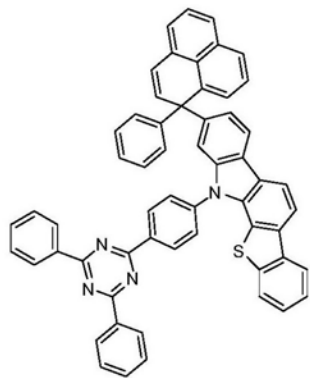


式 5,

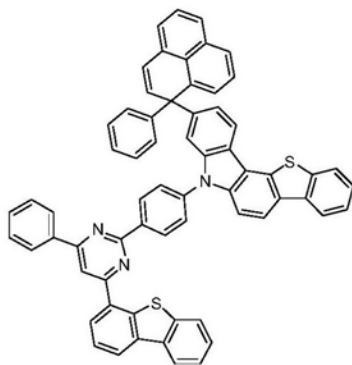


式 6,

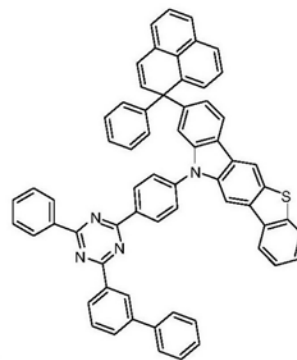
[0049]



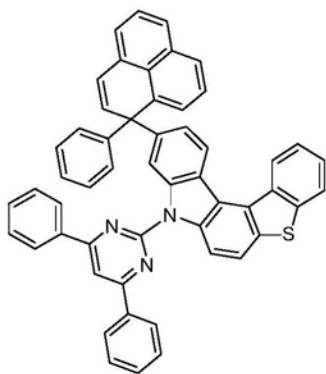
式 7,



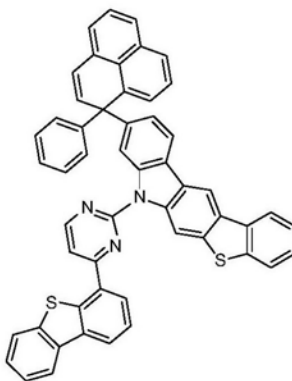
式 8,



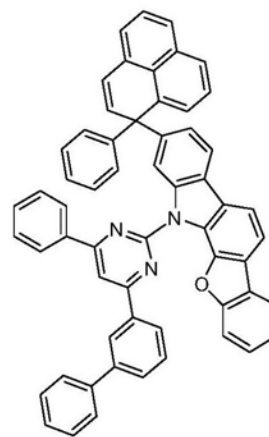
式 9,



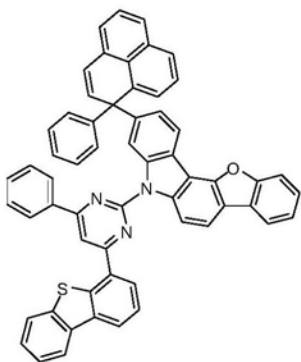
式 10,



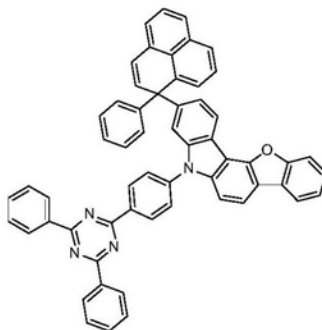
式 11,



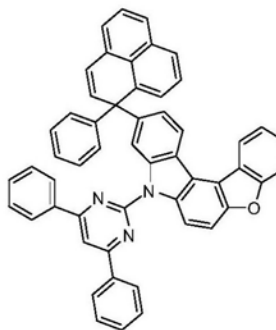
式 12,



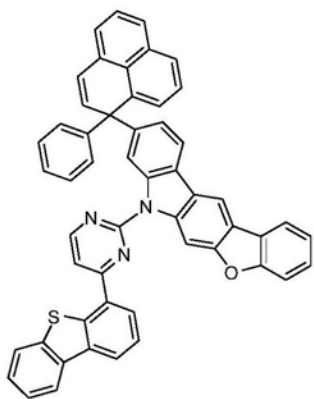
式 13,



式 14,



式 15,



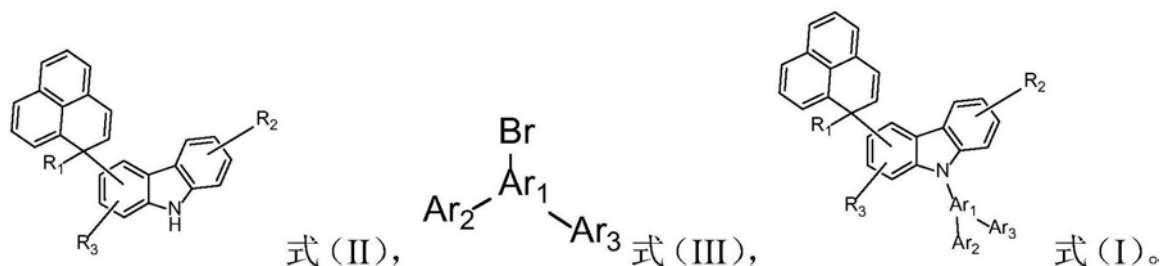
式 16。

[0050] 本发明还提供一种有机发光化合物的制法,包括以下步骤:

[0051] 将式(II)结构的化合物和式(III)结构的化合物混合反应,得到式(I)所示结构的

有机发光化合物；

[0052]



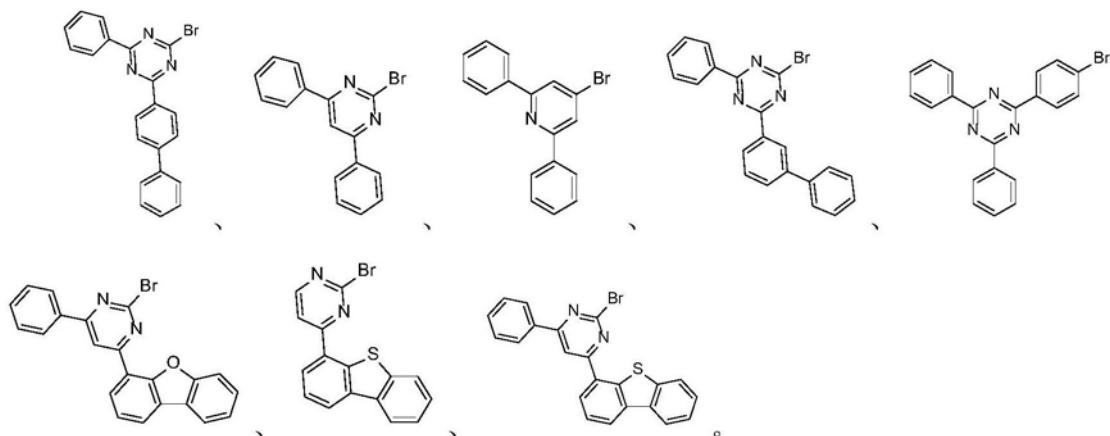
[0053] 按照本发明, 将式 (II) 结构的化合物和式 (III) 结构的化合物混合反应, 得到式 (I) 结构的化合物, 本发明中, 所述式 (II) 结构的化合物中 R_1 、 R_2 和 R_3 选择范围与前述化合物中的限定相同; 所述式 (III) 结构的化合物中 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 取代基的选择也与前述化合物限定相同, 本发明对所述反应的条件没有特殊要求, 本领域技术人员可以根据现有的反应选择合适的反应条件。此外, 本发明对式 (II) 结构的化合物与式 (III) 结构的化合物的来源没有特殊限定, 通过本领域公知的制备方法制得即可。

[0054] 本发明还提供一种本发明所述的有机发光化合物作为电子传输层材料在制备有机电致发光器件中的应用。

[0055] 下面将结合实施例对本发明进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0056] 式 (III) 结构的化合物优选为如下结构的物质:

[0057]

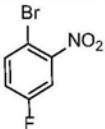
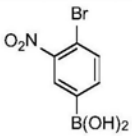
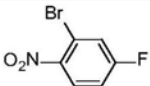
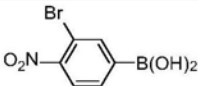
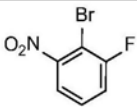
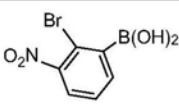


[0058] 第一中间体的合成

[0059] 向1L圆底烧瓶中依次加入反应物1-1 (19.48g, 89mmol), 联硼酸频那醇酯 (27g, 106mmol), 二(三苯基膦)二氯化钯 (3.1g, 4.45mmol), 醋酸钾 (K0Ac) (22g, 222mmol) 及1,4-二氧六环 (445mL) 加热搅拌至回流反应3小时后, 将混合物用二氯甲烷和去离子水萃取, 二氯甲烷层用无水硫酸镁干燥后抽滤, 得到的固体用三氯甲烷溶解后, 通过柱层析分离得到中间体1-1 (13.08g, 60%)。

[0060] 表1第一中间体的反应物及产率表

[0061]

序号	反应物	第一中间体	产率%
1	 反应物 1-1	 中间体 1-1	60
2	 反应物 1-2	 中间体 1-2	59
3	 反应物 1-3	 中间体 1-3	58

[0062] 按照上述制备方法,将反应物1-1替换成反应物1-2或反应物1-3,用相同摩尔量比制备得到中间体1-2和中间体1-3。

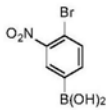
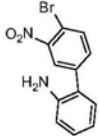
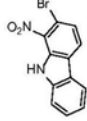
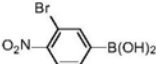
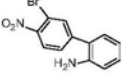
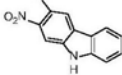
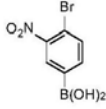
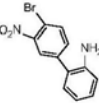
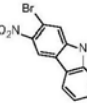
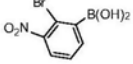
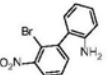
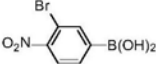
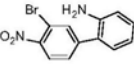
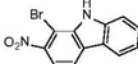
[0063] 第二中间体和第三中间体的合成

[0064] 将0.10mol中间体1-1、0.10mol二碘苯胺和四三苯基磷钼7.0g加入到反应瓶中,加入甲苯600mL、碳酸钠水溶液(2N,250mL),在氮气的保护下油浴90℃进行反应,过夜。将反应后的体系降温、分液、旋干甲苯,将得到的剩余物用二氯甲烷全溶,再加入等量的石油醚,过硅胶漏斗,并用二氯甲烷:石油醚=1:2(体积比)冲洗,直到无产品点流出,收集滤液,并旋干溶剂,得到中间体2-1(0.081mol, $y=81\%$)。

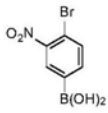
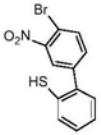
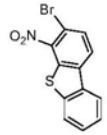
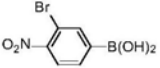
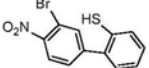
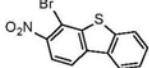
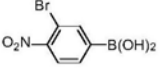
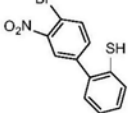
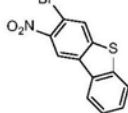
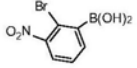
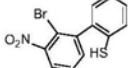
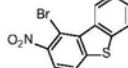
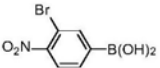
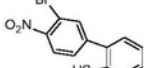
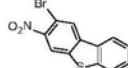
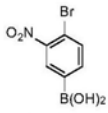
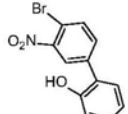
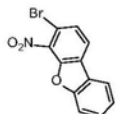
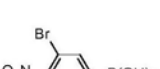
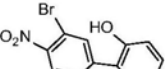
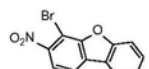
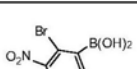
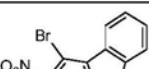
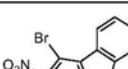
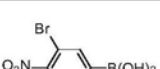
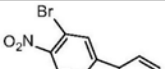
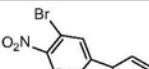
[0065] 氮气条件下,在500mL两口瓶里加入0.081mol中间体2-1、盐酸(10mL)、醋酸(350mL)以后回流搅拌24小时,反应液常温冷却以后过滤固体,用甲醇洗涤几次,利用己烷硅胶柱分离得到中间体3-1(11.27g, $y=50\%$)。

[0066] 表2

[0067]

序号	反应物	第一中间体	第二中间体	第三中间体	产率%
1		 中间体 1-1	 中间体 2-1	 中间体 3-1	40.5
2		 中间体 1-2	 中间体 2-2	 中间体 3-2	40.0
3		 中间体 1-1	 中间体 2-3	 中间体 3-3	40.1
4		 中间体 1-3	 中间体 2-4	 中间体 3-4	40.2
5		 中间体 1-2	 中间体 2-5	 中间体 3-5	40.3

[0068]

6		 中间体 1-1	 中间体 2-6	 中间体 3-6	40.4
7		 中间体 1-2	 中间体 2-7	 中间体 3-7	40.1
8		 中间体 1-2	 中间体 2-8	 中间体 3-8	40.5
9		 中间体 1-3	 中间体 2-9	 中间体 3-9	40.6
10		 中间体 1-2	 中间体 2-10	 中间体 3-10	40.0
11		 中间体 1-1	 中间体 2-11	 中间体 3-11	40.7
12		 中间体 1-2	 中间体 2-12	 中间体 3-12	40.4
13		 中间体 1-3	 中间体 2-13	 中间体 3-13	40.1
14		 中间体 1-2	 中间体 2-14	 中间体 3-14	40.5

[0069] 按照上述制备方法,将反应物替换成表2中序号2~14的反应物及相应的中间体,用相同摩尔量比制备得到中间体2-2到中间体2-14和中间体3-2到中间体3-14。

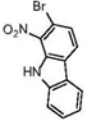
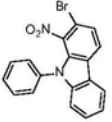
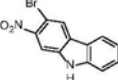
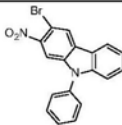
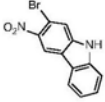
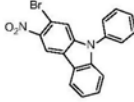
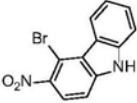
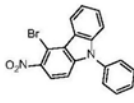
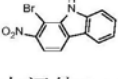
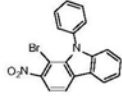
[0070] 第四中间体的合成

[0071] 向500mL圆底烧瓶中依次加入中间体3-1 (8.4g, 20.6mmol), 氟苯 (2.38g,

24.8mmol), 醋酸钯 (232mg, 1.0mmol), 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (850mg, 2.0mmol), 叔丁醇钠 (5g, 51.6mmol) 及邻二甲苯 200mL, 于 180℃ 搅拌 2 小时, 反应混合物用乙酸乙酯/水进行后处理, 用硫酸镁除去残余水分后, 减压蒸馏, 粗品用二氯甲烷:正己烷进行柱层析分离得到中间体 4-1 (4.45g, 55%)。

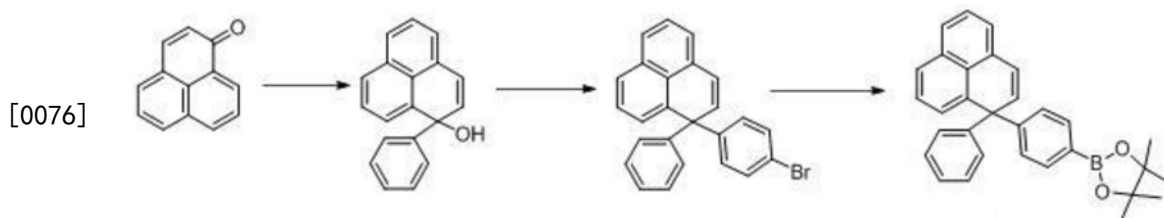
[0072] 表3

[0073]

序号	反应物	第三中间体	第四中间体	产率%
1		 中间体 3-1	 中间体 4-1	55
2		 中间体 3-2	 中间体 4-2	54
3		 中间体 3-3	 中间体 4-3	53
4		 中间体 3-4	 中间体 4-4	54
5		 中间体 3-5	 中间体 4-5	52

[0074] 按照上述制备方法, 将第三中间体替换为表3中记载的相应中间体, 用相同摩尔量比制备得到中间体 4-2 到中间体 4-5。

[0075] 第五中间体的合成:



[0077] 向反应瓶中加入 1H-非那烯-1-酮 (20g, 111mmol), 用四氢呋喃 (554mL) 溶解后于 0℃ 缓慢滴加苯基溴化镁 (36.9mL), 并在室温搅拌 24 小时, 反应结束后, 用乙酸乙酯萃取有机层, 得到的有机层用无水硫酸镁除去残余水分, 利用柱层析分离得 1-苯基-1H-苯并萘-1-醇 (21.5g, 75%)。

[0078] 向反应瓶中加入1-苯基-1H-苯并萘-1-醇 (17.5g, 67.7mmol) 及溴苯 (10.6, 67.7mmol), 用二氯甲烷 (450mL) 溶解, 将加以五氧化二磷的甲磺酸溶液 (0.04mL, 1.35mmol) 滴加至上述反应液中, 搅拌十分钟, 反应结束后, 加入碳酸氢钠溶液, 用二氯甲烷萃取有机层。再用无水硫酸镁去除残余水分, 利用柱层析分离得到1-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并萘 (24.2g, 90%)。

[0079] 向1L圆底烧瓶中依次加入1-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并萘 (35.4g, 89mmol), 联硼酸频那醇酯 (27g, 106mmol), 二(三苯基膦) 氯化钯 (3.1g, 4.45mmol), 醋酸钾 (K0Ac) (22g, 222mmol) 及1,4-二氧六环 (445mL) 加热搅拌至回流, 3小时后将混合物用二氯甲烷和去离子水萃取, 二氯甲烷层用无水硫酸镁干燥后抽滤, 得到的固体用三氯甲烷溶解后, 通过柱层析分离得到第五中间体 (23.73g, 60%)。

[0080] 第六中间体的合成:

[0081] 向2L圆底烧瓶中依次加入78mmol中间体4-1, 93mmol第五中间体, 四(三苯基膦) 钯 3.1mmol, 碳酸钠195mmol, 甲苯400mL, 乙醇50mL及水100mL溶解后于130℃搅拌过夜, 反应混合物用乙酸乙酯/H₂O处理, 再用无水硫酸镁干燥后减压蒸馏, 粗品用二氯甲烷:正己烷进行柱层析分离, 得到中间体6-1, (60.84mmol, 78%)。

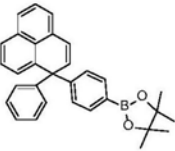
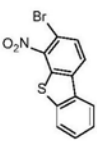
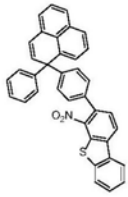
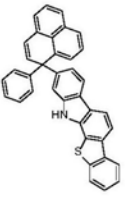
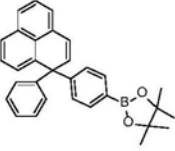
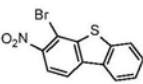
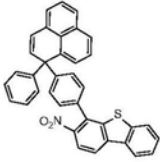
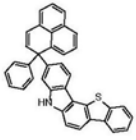
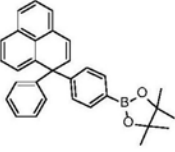
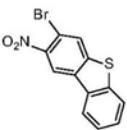
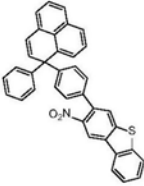
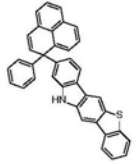
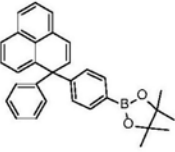
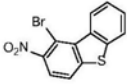
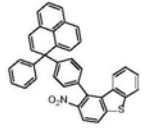
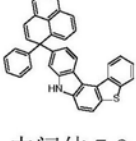
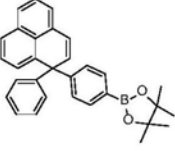
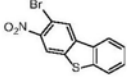
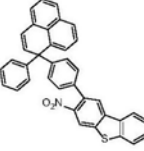
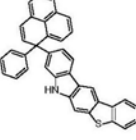
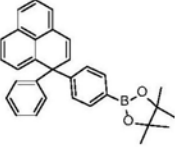
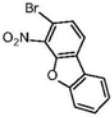
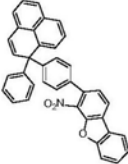
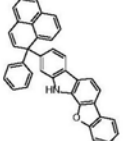
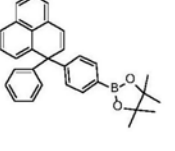
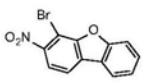
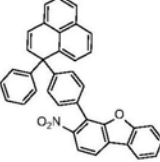
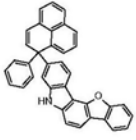
[0082] 向1L圆底烧瓶中依次加入57.8mmol中间体6-1, 亚磷酸三乙酯200mL及邻二氯苯 200mL, 于150℃搅拌2小时, 反应混合液旋蒸得到固体, 粗品用二氯甲烷:正己烷进行柱层析分离得到中间体7-1 (45.66mmol, 79%)。

[0083] 表4

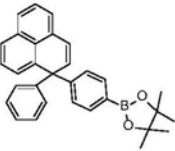
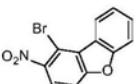
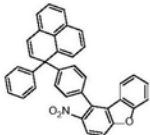
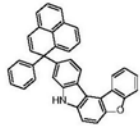
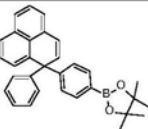
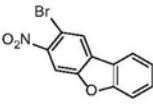
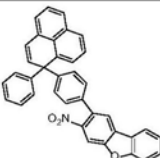
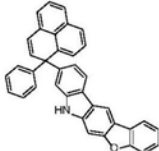
[0084]

序号	第五中间体	第三或第四中间体	第六中间体	第七中间体	产率%
1		 中间体 4-1	 中间体 6-1	 中间体 7-1	47.8
2		 中间体 4-2	 中间体 6-2	 中间体 7-2	48.9
3		 中间体 4-3	 中间体 6-3	 中间体 7-3	48.2
4		 中间体 4-4	 中间体 6-4	 中间体 7-4	48.6
5		 中间体 4-5	 中间体 6-5	 中间体 7-5	47.9

[0085]

6		 中间体 3-6	 中间体 6-6	 中间体 7-6	48.3
7		 中间体 3-7	 中间体 6-7	 中间体 7-7	49.5
8		 中间体 3-8	 中间体 6-8	 中间体 7-8	49.6
9		 中间体 3-9	 中间体 6-9	 中间体 7-9	49.2
10		 中间体 3-10	 中间体 6-10	 中间体 7-10	48.9
11		 中间体 3-11	 中间体 6-11	 中间体 7-11	49.1
12		 中间体 3-12	 中间体 6-12	 中间体 7-12	47.6

[0086]

13		 中间体 3-13	 中间体 6-13	 中间体 7-13	46.8
14		 中间体 3-14	 中间体 6-14	 中间体 7-14	48.5

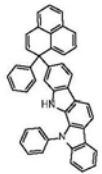
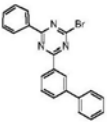
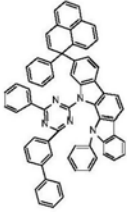
[0087] 按照上述制备方法,将中间体4-1替换为表4中记载的相应中间体,用相同摩尔量比制备得到中间体7-2到中间体7-14。

[0088] 式1-式16所示的目标化合物的合成

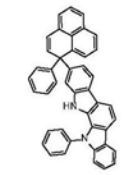
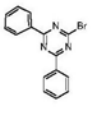
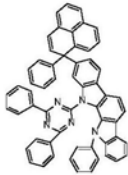
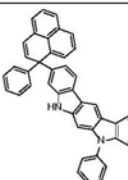
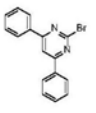
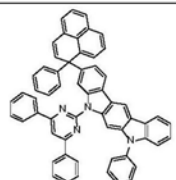
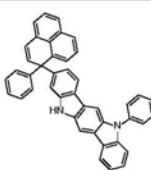
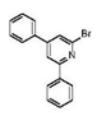
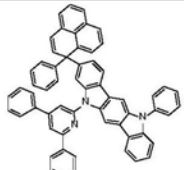
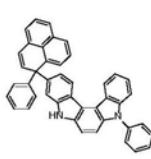
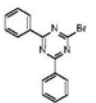
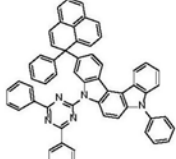
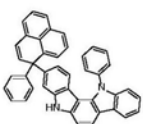
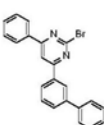
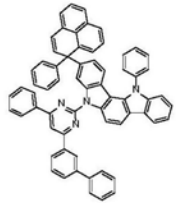
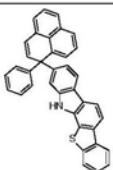
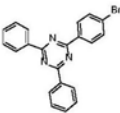
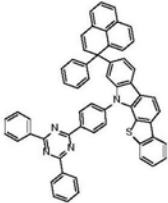
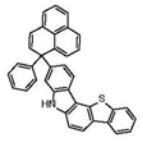
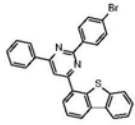
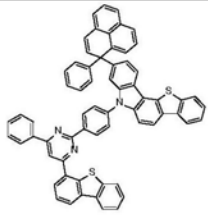
[0089] 向500mL圆底烧瓶中依次加入20.6mmol中间体7-1,表5中式(III)所示的化合物24.8mmol,醋酸钯1.0mmol,2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯2.0mmol,叔丁醇钠51.6mmol及邻二甲苯200mL,于180℃搅拌2小时,反应混合物用乙酸乙酯/水进行后处理,用硫酸镁除去残余水分后,减压蒸馏,粗品用二氯甲烷:正己烷进行柱层析分离得到式1所示的化合物(11.54mmol,56%),标记为P1。

[0090] 表5

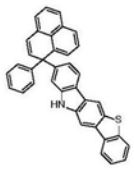
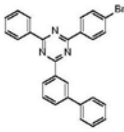
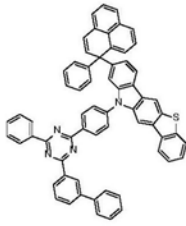
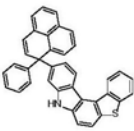
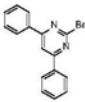
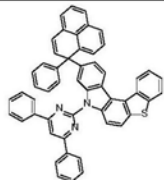
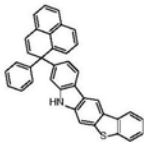
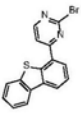
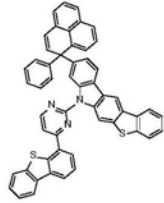
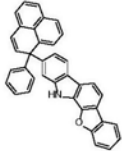
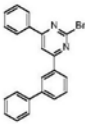
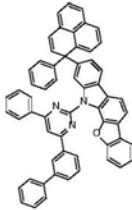
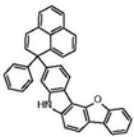
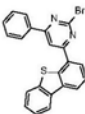
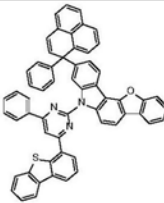
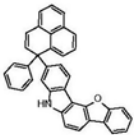
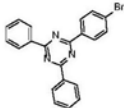
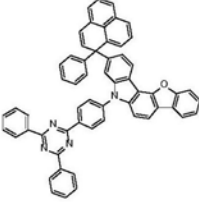
[0091]

序号	第七中间体	式(III)	目标化合物	产率%
1	 中间体 7-1		 式 1	51.4

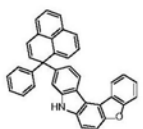
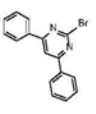
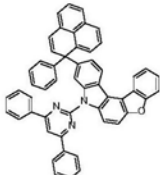
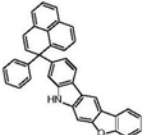
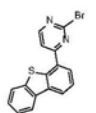
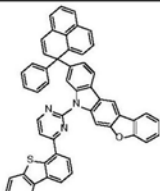
[0092]

2	 中间体 7-1		 式 2	50.7
3	 中间体 7-2		 式 3	50.6
4	 中间体 7-3		 式 4	50.9
5	 中间体 7-4		 式 5	50.2
6	 中间体 7-5		 式 6	51.2
7	 中间体 7-6		 式 7	52.3
8	 中间体 7-7			52.1

[0093]

			式 8	
9	 中间体 7-8		 式 9	50.6
10	 中间体 7-9		 式 10	51.1
11	 中间体 7-10		 式 11	50.9
12	 中间体 7-11		 式 12	51.2
13	 中间体 7-12		 式 13	53.2
14	 中间体 7-12		 式 14	51.4

[0094]

15	 中间体 7-13		 式 15	50.2
16	 中间体 7-14		 式 16	51.3

[0095] 按照上述制备方法,将中间体7-1和式(III)所示的化合物分别替换为表5中记载的相应中间体和相应化合物,用相同摩尔量比制备得到式2-式16所示的化合物,分别标记为P2-P16。

[0096] 上述制备得到的化合物P1-P16的质谱数据见表6。

[0097] 表6

[0098]

序号	FD-MS	序号	FD-MS
P1	m/z=879.34 (C ₅₄ H ₄₁ N ₅ =880.94)	P 2	m/z=803.30 (C ₅₆ H ₃₇ N ₅ =803.95)
P 3	m/z=802.31 (C ₅₉ H ₃₈ N ₄ =802.96)	P 4	m/z=801.31 (C ₆₀ H ₃₉ N ₃ =801.97)
P 5	m/z=803.30 (C ₅₈ H ₅₇ N ₅ =803.95)	P 6	m/z=878.34 (C ₆₅ H ₄₂ N ₄ =879.06)
P 7	m/z=820.27 (C ₅₈ H ₃₆ N ₄ S=821.00)	P 8	m/z=925.26 (C ₆₅ H ₃₉ N ₃ S ₂ =926.16)
P 9	m/z=896.30 (C ₆₄ H ₄₀ N ₄ S=897.09)	P 10	m/z=743.24 (C ₅₃ H ₃₃ N ₃ S=743.91)
P 11	m/z=773.20 (C ₆₃ H ₃₁ N ₃ S ₂ =773.96)	P 12	m/z=803.29 (C ₅₉ H ₃₇ N ₃ O=803.29)
P 13	m/z=833.25 (C ₅₉ H ₃₅ N ₃ O ₂ =833.99)	P 14	m/z=804.29 (C ₅₈ H ₃₆ N ₄ O=804.93)
P 15	m/z=727.26 (C ₅₃ H ₃₃ N ₃ O=727.85)	P 16	m/z=757.22 (C ₅₃ H ₃₁ N ₃ O ₂ =757.90)

[0099] 有机电致发光器件的制备

[0100] [实验例1-16]绿光有机电致发光器件(电子传输层)

[0101] 首先,在玻璃基板中形成的氧化铟锡层(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厚度为30nm的,以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P1~P16中任意一个形成电子传输层。随后,在上述电子传输层上面蒸镀厚度为0.2nm碱金属卤化物的氟化铯,形成电子注入层。接着蒸镀厚度为150nm的铝形成了阴极,以此完成了有机电致发光器

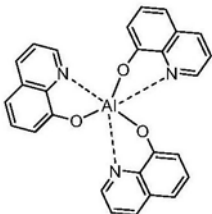
件的制备。

[0102] 比较例(1)

[0103] 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有机电致发光器件。

[0104] <比较化合物1>Alq3

[0105]

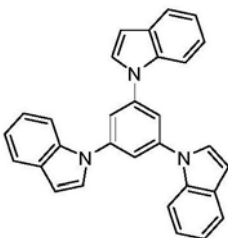


比较例(2)

[0106] 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有机电致发光器件。

[0107] <比较化合物2>

[0108]

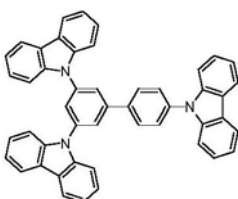


比较例(3)

[0109] 除了电子传输层物质用比较化合物3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有机电致发光器件。

[0110] <比较化合物3>

[0111]



[0112] 对上述制备的有机电致发光器件加以正向直流偏置电压,利用Photo Research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,测量结果记载在表7中。

[0113] 表7

[0114]

	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 P1	5.5	17.2	5050	43.1	125	0.33	0.61
实施例 2	化合物 P2	5.7	17.3	5010	44.2	126	0.33	0.62
实施例 3	化合物 P3	5.7	17.6	5020	42.3	127	0.33	0.62
实施例 4	化合物 P4	5.7	17.5	5030	41.1	124	0.33	0.61
实施例 5	化合物 P5	5.6	17.0	5021	43.2	126	0.33	0.61
实施例 6	化合物 P6	5.6	17.1	5015	41.4	125	0.33	0.62
实施例 7	化合物 P7	5.5	17.2	5018	42.5	125	0.33	0.62
实施例 8	化合物 P8	5.5	17.3	5020	43.6	124	0.33	0.61
实施例 9	化合物 P9	5.7	17.4	5029	42.4	124	0.33	0.61
实施例 10	化合物 P10	5.7	17.2	5036	41.7	125	0.33	0.62
实施例 11	化合物 P11	5.7	17.1	5037	43.8	121	0.33	0.62
实施例 12	化合物 P12	5.6	17.3	5025	42.0	120	0.33	0.61
实施例 13	化合物 P13	5.6	17.5	5036	42.5	125	0.33	0.62
实施例 14	化合物 P14	5.7	17.6	5019	42.9	123	0.33	0.62
实施例 15	化合物 P15	5.6	17.4	5040	42.5	124	0.33	0.62
实施例 16	化合物 P16	5.5	17.2	5045	43.2	126	0.33	0.61

[0115] 从上述表7能看到,利用本发明的化合物作为有机电致发光器件(OLED)中的电子传输层,与比较化合物1作为有机电致发光器件(OLED)中的电子传输层,体现了如下优势,更低的驱动电压、高的效率及高的寿命。

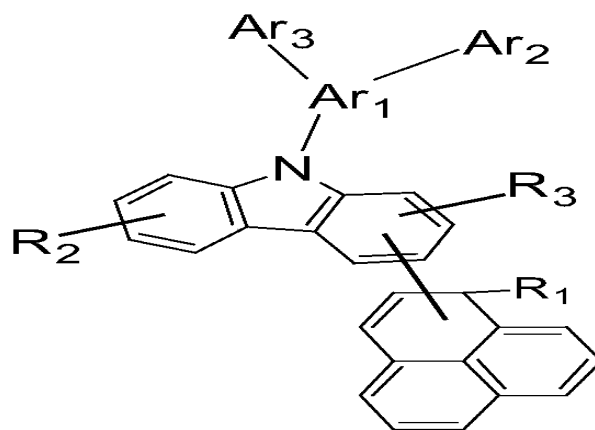
[0116] 接着,利用本发明的化合物作为电子传输层的有机电致发光器件(OLED)和比较化合物2、比较化合物3作为电子传输层的有机电致发光器件相比较而言,可知,当用了本发明中的化合物时,在发光效率和寿命上都有显著的改善。这可以说明为,本发明中的化合物相比较比较化合物2和比较化合物3,较好地保持了空穴与电子的电荷平衡。

[0117] 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,这些变化和改进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)	一种有机发光化合物及其制法和应用		
公开(公告)号	CN108165264A	公开(公告)日	2018-06-15
申请号	CN201810141161.0	申请日	2018-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	上海升翕光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海升翕光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海升翕光电科技有限公司		
[标]发明人	尹恩心 林文晶 彭勃 马晓宇		
发明人	尹恩心 林文晶 彭勃 马晓宇		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D495/04 C07D491/048 H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/50		
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法和应用,属于有机电致发光化合物领域。本发明提供的有机发光化合物,通过选择特定的母核结构以及取代基,使得得到的化合物应用于有机电致发光器件后,器件的发光效率提高,而且使用寿命长。本发明提供的有机发光化合物的制法,其制法简单,易于工业化生产。



式 (I)