



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104710980 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201510109616. 7

(22) 申请日 2015. 03. 13

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130000 吉林省长春市高新区繁荣路
5299 号

(72) 发明人 王永光 张成成 孙向男 李文军

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 471/04(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

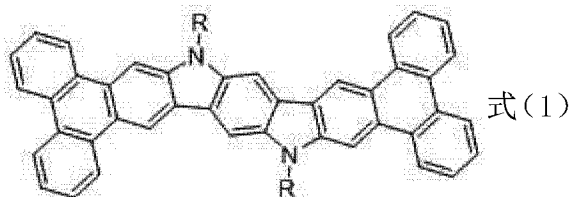
(54) 发明名称

新颖的有机电致发光化合物和包含它的有机
电致发光器件

(57) 摘要

本发明以吡啶并咔唑为基础,在此基础上,连接一种很好的电子传输材料具有大 π 共轭结构的菲化合物,组成了一类经典的吡啶并菲并咔唑类化合物,不同取代基的引入,使该材料相比单纯的吡啶并菲并咔唑类化合物有更好的平面结构和共轭体系。在发光亮度不变的条件下,发光效率与对比样品比较有显著提高。使用 1,4-二溴-2,5-二硝基苯和苯 [9, 10] 并菲-2-硼酸为原料,其合成和提纯比较过程简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。

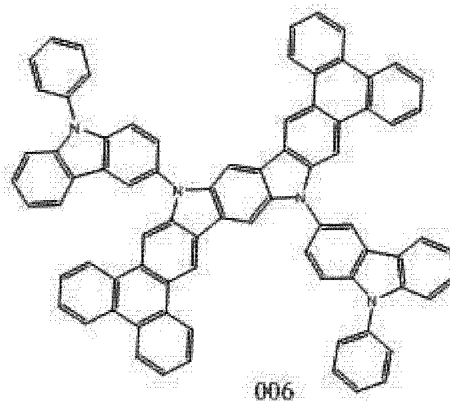
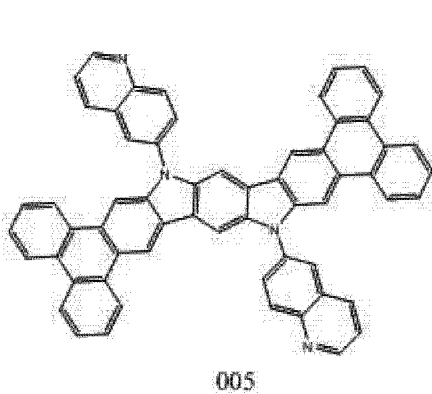
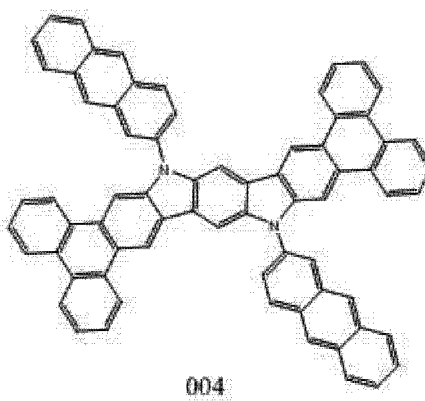
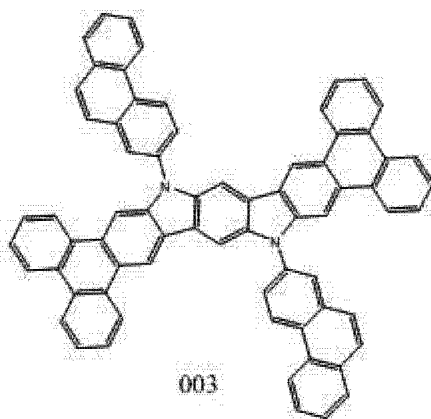
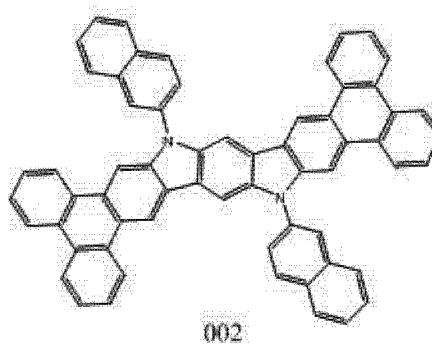
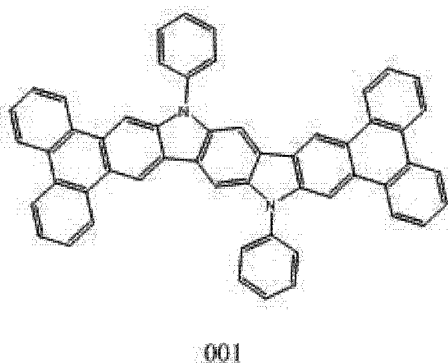
1. 一种吡咯并菲并吡唑类发光材料, 由式(1)表示,



其中, R 为 1~40 个碳原子的烷基, 具有碳原子数 1~40 的芳基, 碳原子数 1~40 的杂环基。

2. 权利要求 1 所述的吡咯并菲并吡唑类发光材料, 其中 R 独立地选自苯基、萘基、菲基、蒽基、喹啉基、N- 苯基 -9H- 吡唑基。

3. 权利要求 2 所述的吡咯并菲并吡唑类发光材料, 具体的结构式分别对应为如下 001-006 的化学结构式:



4. 一种如权利要求 1, 2, 3 所述的吡咯并菲并吡唑类发光材料的制备方法, 其特征在

于,包括如下步骤:

步骤 S1:氮气保护下,按摩尔比为 1:3~3.5 称取 10,16-二氢吡啶并[3,2-B]菲并[9,10-H]吡啶和含有 R 基的溴代物,加入叔丁醇钠和溶剂;

步骤 S2:对反应体系进行脱气,然后加入催化剂;

步骤 S3:升高反应温度至 80~130℃,搅拌 2~5h,充分反应,得到吡啶并[2,3-H]吡啶类衍生物。

5. 权利要求 4 所述的步骤 S1 中 10,16-二氢吡啶并[3,2-B]菲并[9,10-H]吡啶的制备方法具体步骤和条件如下:

步骤 N1:氮气保护条件下,按照摩尔比为 1:2.5~3.5 称取 1,4-二溴-2,5-二硝基苯和苯[9,10]并菲-2-硼酸,加入碳酸钾,催化剂,溶剂,110℃反应 5h,得到 1,4-苯[9,10]并菲基-2,5-二硝基苯;

步骤 N2:氮气保护条件下,按照摩尔比为 1:2.5~3.5 称取 1,4-苯并[9,10]菲基-2,5-二硝基苯和亚磷酸三乙酯,160℃搅拌 3h,得到产物 10,16-二氢吡啶并[3,2-B]菲并[9,10-H]吡啶。

6. 一种有机发光器件,包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层,其特征在于,至少一个有机化合物层包含至少一种如权利要求 1~3 任一项所定义的吡啶并菲并吡啶类衍生物。

7. 根据权利要求 1~3 任一项所述的吡啶-咪唑类衍生物在有机电致发光器件中的应用,其特征在于,所述的吡啶并菲并吡啶类衍生物在所述有机电致发光器件中用作主体材料。

新颖的有机电致发光化合物和包含它的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含它的有机电致发光器件。具体地说,它涉及新颖的有机电致发光化合物作为电致发光材料,并使用它们作为一个有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 发光效率是确定一个 OLED (有机发光二极管) 电致发光材料类型最重要的因素。虽然荧光材料已被广泛用作电致发光材料,目前,磷光材料的发光效率是理论上的四倍,是提高发光效率的最佳方法之一。

[0003] 到目前为止,铱(III)配合物被广泛称为磷光材料,分别包括(acac) Ir (btp)₂, Ir (PPy)₃和 Firpic 为红色,绿色和蓝色的。特别是,许多磷光材料已经在日本、欧洲和美国进行开发。

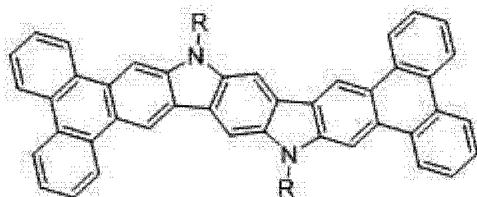
[0004] 众所周知,4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)作为磷光发光材料的基质材料。目前,OLED 效率高的空穴阻挡层(如 BCP 和 BA1q)已经应用已经知道。先锋(日本)等报道 OLED 的高性能采用双(2-甲基-8-喹啉)(对-苯基苯酚)铝(III)(Ba1q)衍生物作为主体。

[0005] 尽管现有材料的发光性能有很多优点,他们具有较低的玻璃化转变温度和热稳定性差,防止材料在真空气相沉积过程中的高温发生变化。有机电致发光器件,功率效率 = (π / 电压) × 电流效率。因此,电源效率与电压是成反比例,和电源效率要高为了 OLED 低功耗获得。在实践中,采用电致磷光 OLED 材料比采用 OLED 荧光 EL 材料表现出显著更高的电流效率(cd/A)。然而的情况下,传统的材料如 BA1q 和 CBP 采用磷光材料的主体材料,没有明显的优势可以在功率效率方面取得(1m/w)由于较高的工作电压相比,OLED 用荧光材料。此外,这种 OLED 器件的寿命不能得到良好的。因此,主体材料的发展更具有改进的稳定性和性能的要求。

发明内容

[0006] 本发明为解决现有技术中吡啶并菲并咔唑类发光材料不能满足 OLED 的使用要求的技术问题,而提供了一种色纯度高,发光效率高的绿色电致发光材料及其制备方法和应用。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案为,一种吡啶并菲并咔唑类衍生物,其结构通式如下所示:



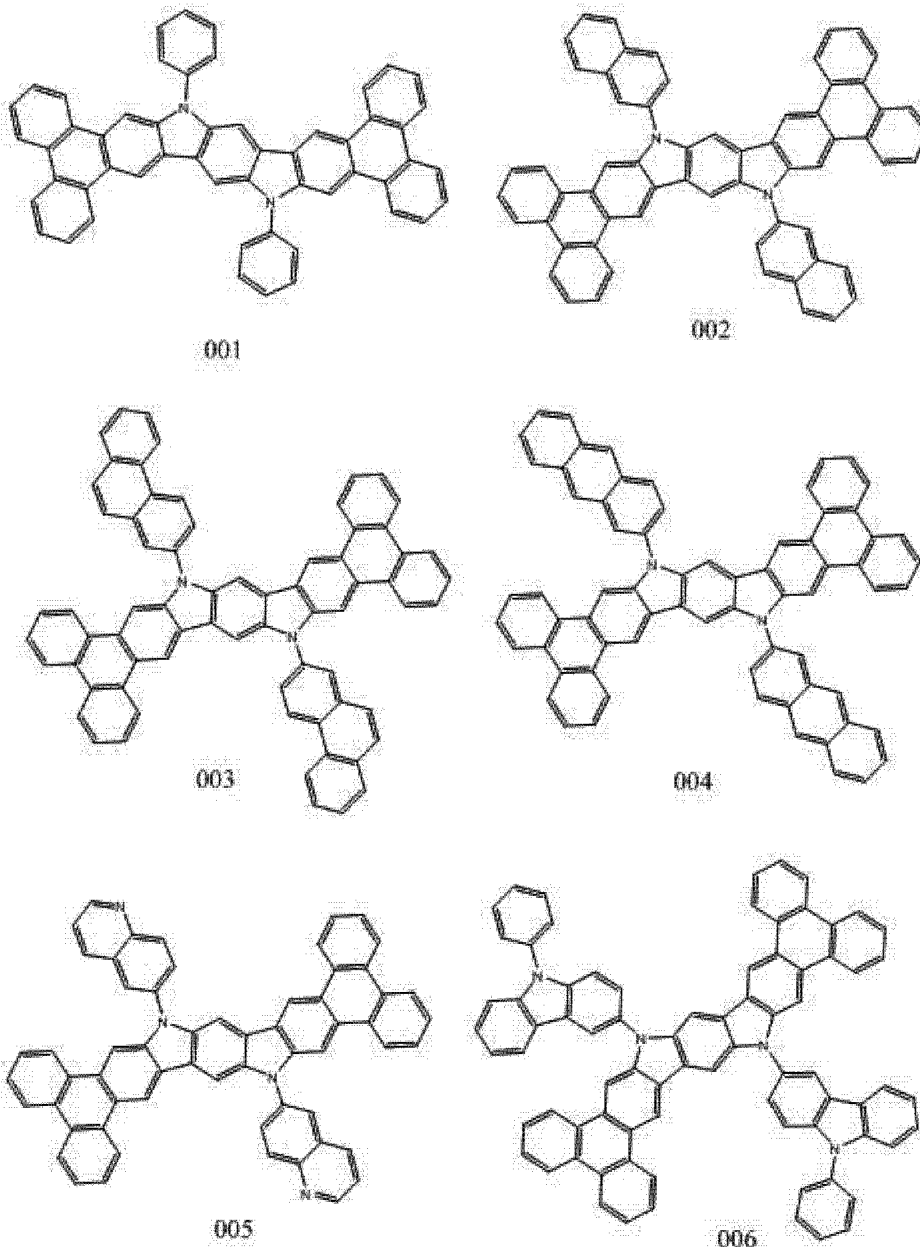
式(1)

其中,R 为 1~40 个碳原子的烷基,具有碳原子数 1~40 的芳基,碳原子数位 1~40 的杂环

基。

[0008] 优选本发明的化合物是：R 相同，分别选自苯基、萘基、菲基、蒽基、喹啉基、N- 苯基-9H- 咔唑基。

[0009] 上述优选本发明的吡啶并菲并咪唑类有机电致发光材料，具体的结构式分别对应为如下 001-006 的化学结构式：



以上一些就是该化合物的具体的结构形式，但是这系列化合物不局限与所列的这些化学结构。凡是以结构式 (1) 为基础，R 基团分别为之前给出的具体结构的任意组合都应该包含在内。

[0010] 吡啶并菲并咪唑类衍生物有机电致发光材料的制备方法，该制备方法的具体步骤和条件如下：

步骤 S1：氮气保护下，按摩尔比为 1:3~3.5 称取 10, 16- 二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑和含有 R 基的溴代物，加入叔丁醇钠和溶剂；

步骤 S2：对反应体系进行脱气，然后加入催化剂；

步骤 S3: 升高反应温度至 80~130℃, 搅拌 2~5h, 充分反应, 得到吡啶并 [2, 3-H] 咪唑类衍生物。

[0011] 所述步骤 S1 中 10, 16- 二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑的制备方法具体步骤和条件如下:

步骤 N1: 氮气保护条件下, 按照摩尔比为 1:2.5~3.5 称取 1, 4- 二溴 -2, 5- 二硝基苯和苯 [9, 10] 并菲 -2- 硼酸, 加入碳酸钾, 催化剂, 溶剂, 110℃ 反应 5h, 得到 1, 4- 苯 [9, 10] 并菲基 -2, 5- 二硝基苯;

步骤 N2: 氮气保护条件下, 按照摩尔比为 1:2.5~3.5 称取 1, 4- 苯并 [9, 10] 菲基 -2, 5- 二硝基苯和亚磷酸三乙酯, 160℃ 搅拌 3h, 得到产物 10, 16- 二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑。

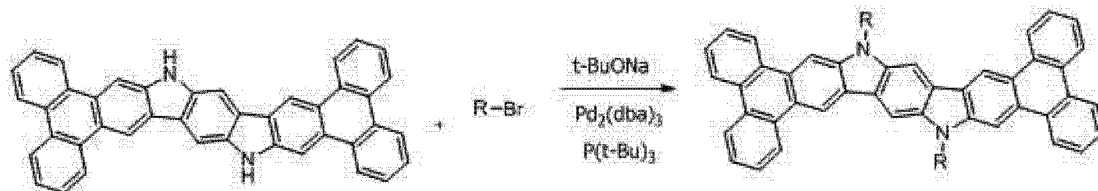
[0012] 本发明的有益效果是:

1、本发明提供了一类以咪唑并咪唑为基础, 在此基础上, 连接菲, 菲具有大 π 共轭结构, 是一种很好的电子传输材料, 组成了一类经典的咪唑并菲并咪唑类化合物, 不同取代基的引入, 使该材料相比单纯的咪唑并菲并咪唑类化合物有更好的平面结构和共轭体系。在发光亮度不变的条件下, 发光效率与对比样品比较有显著提高。

[0013] 2、本发明提供的咪唑并菲并咪唑类有机电致发光材料的制备方法, 使用 1, 4- 二溴 -2, 5- 二硝基苯和苯 [9, 10] 并菲 -2- 硼酸为原料, 经过多步反应, 得到目标化合物, 其合成和提纯比较过程简单, 成本低廉, 可以满足工业化发展需求。

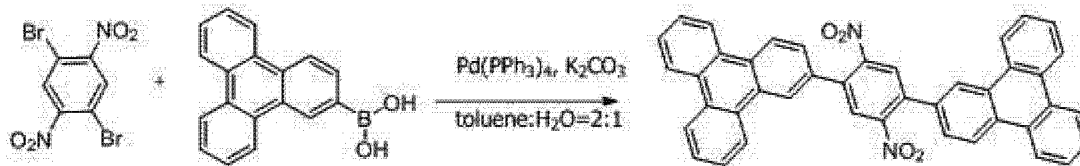
[0014] 具体实施方式:

咪唑并菲并咪唑类有机电致发光化合物, 根据本发明可由下列化学式表示的化合物为例:

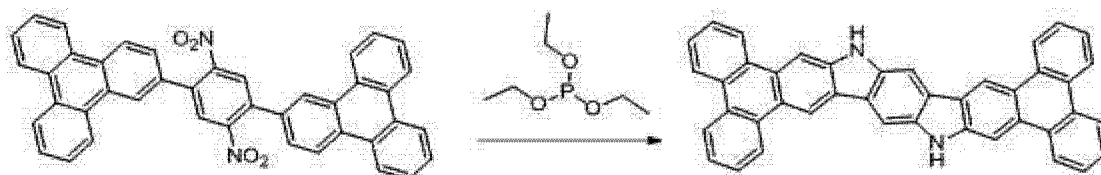


以 10, 16- 二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑为原料, 连接不同取代基的溴代物, 生成不同取代基的咪唑并菲并咪唑类衍生物。

[0015] 其中, 10, 16- 二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑的合成:

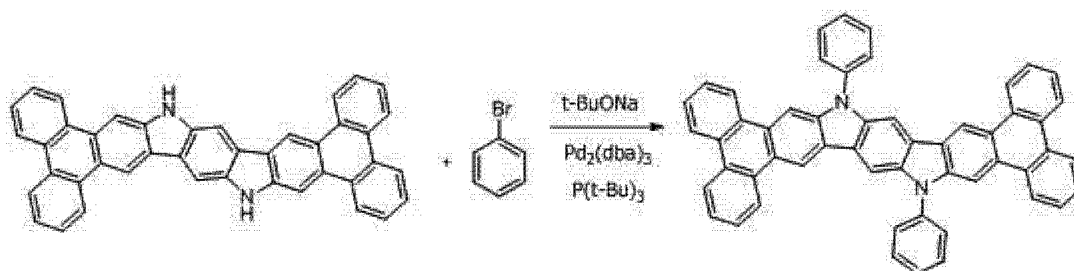


1, 4- 二溴 -2, 5- 二硝基苯 5g, 苯 [9, 10] 并菲 -2- 硼酸 12.6g, 四三苯基膦钯 0.7g 和碳酸钾 8.5g 溶解于 100ml 的甲苯:H₂O=2:1 混合溶剂中, 110℃ 搅拌 5h, 氮气保护, 反应结束后 TLC 监测反应结束后用二氯甲烷和水萃取, 后有机相用无水硫酸镁干燥后蒸干, 蒸干后产物柱层析得产物 1, 4- 苯 [9, 10] 并菲基 -2, 5- 二硝基苯 6.6g, 产率 70%。质谱: 计算值为 620.66; 测试值为 620.68。元素分析: 计算值为 C:81.28; H:3.90; N:4.51; O:10.31; 测试值为 C:81.26; H:3.91; N:4.53; O:10.30;



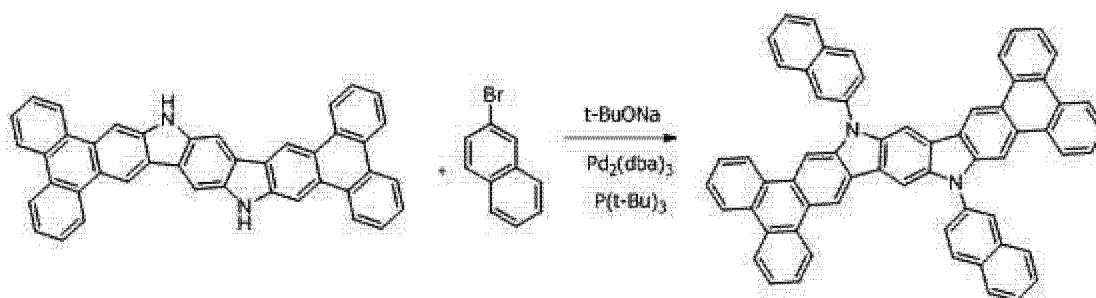
将 1,4- 苯并 [9,10] 菲基 -2,5- 二硝基苯 6.00g 溶解于 40ml 的亚磷酸三乙酯中,氮气保护,160° C 搅拌 3h. 反应结束后冷却至室温用石油醚冲硅胶漏斗除去亚磷酸三乙酯,后继续过硅胶漏斗得到产物 10,16- 二氢吡啶并 [3,2-B] 菲并 [9,10-H] 吡啶 4.00g,产率 70%。质谱:计算值为 556.67;测试值为 556.69。元素分析:计算值为 C:90.62;H:4.35;N:5.03;测试值为 C:90.61;H:4.37;N:5.02。

[0016] 实施例 1:



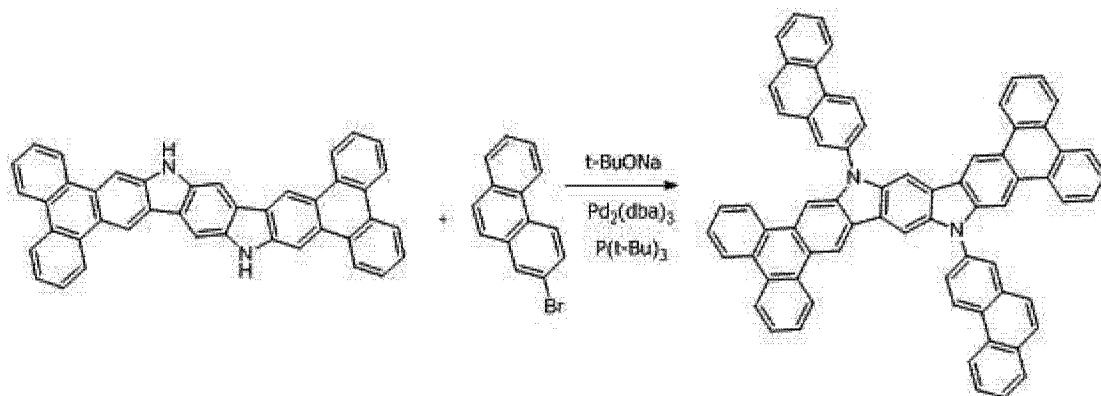
10,16- 二氢吡啶并 [3,2-B] 菲并 [9,10-H] 吡啶 7.19mmol, 溴苯 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三(二亚苄基丙酮)二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯中,氮气保护,90℃搅拌 3 小时。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷和水萃取三次,有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吡啶并 [2,3-H] 吡啶类衍生物 3.56g,产率 70%。质谱:计算值为 708.86;测试值为 708.82。元素分析:计算值为 C:91.50;H:4.55;N:3.95;测试值为 C:91.53;H:4.56;N:3.91。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.86(s, 1H), 9.58(s, 1H), 9.06(s, 1H), 7.72(d, J=3.5Hz, 1H), 7.68(s, 1H), 7.65(dd, J=7.3, 3.5Hz, 1H), 7.63-7.55(m, 4H), 7.49(d, J=10.0Hz, 4H)。

[0017] 实施例 2:



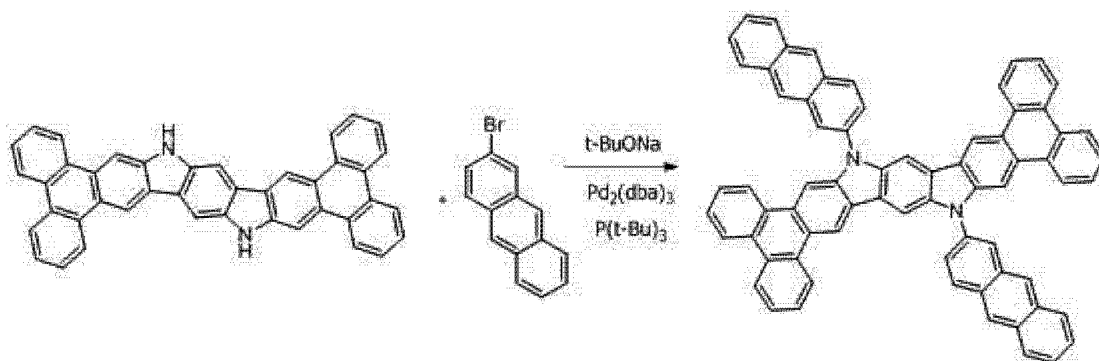
10,16- 二氢吡啶并 [3,2-B] 菲并 [9,10-H] 吡啶 7.19mmol, 2- 溴萘 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三(二亚苄基丙酮)二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯中,氮气保护,90℃搅拌 3 小时。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷和水萃取三次,有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吡啶并 [2,3-H] 吡啶类衍生物 3.56g,产率 70%。质谱:计算值为 808.98;测试值为 808.96。元素分析:计算值为 C:92.05;H:4.49;N:3.46;测试值为 C:92.03;H:4.48;N:3.49。

[0018] 实施例 3:



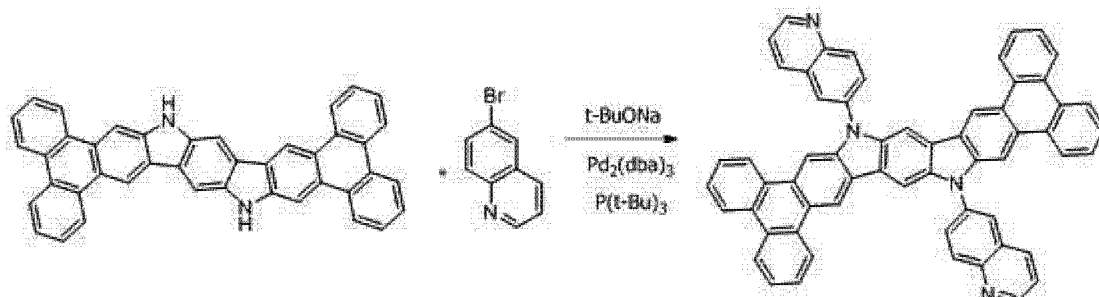
10, 16- 二氢吲哚并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咔唑 7.19mmol, 2- 溴菲 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三 (二亚苄基丙酮) 二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯中, 氮气保护, 90℃ 搅拌 3 小时。反应结束后, 冷却至室温, 用二氯甲烷和水萃取三次, 有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吲哚并 [2, 3-H] 咔唑类衍生物 3.56g, 产率 70%。质谱 : 计算值为 909.10 ; 测试值为 909.13。元素分析 : 计算值为 C:92.48 ; H:4.44 ; N:3.08 ; 测试值为 C:92.46 ; H:4.45 ; N:3.10。

[0019] 实施例 4 :



10, 16- 二氢吲哚并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咔唑 7.19mmol, 2- 溴菲 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三 (二亚苄基丙酮) 二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯中, 氮气保护, 90℃ 搅拌 3 小时。反应结束后, 冷却至室温, 用二氯甲烷和水萃取三次, 有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吲哚并 [2, 3-H] 咔唑类衍生物 3.56g, 产率 70%。质谱 : 计算值为 909.10 ; 测试值为 909.13。元素分析 : 计算值为 C:92.48 ; H:4.44 ; N:3.08 ; 测试值为 C:92.46 ; H:4.46 ; N:3.07。

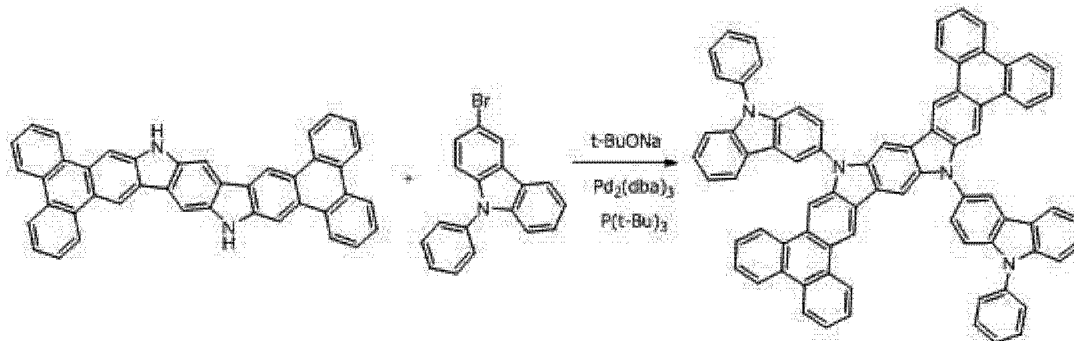
[0020] 实施例 5 :



10, 16- 二氢吲哚并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咔唑 7.19mmol, 6- 溴喹啉 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三 (二亚苄基丙酮) 二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯

中,氮气保护,90℃搅拌 3 小时。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷和水萃取三次,有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吡啶并 [2, 3-H] 咪唑类衍生物 3.56g,产率 70%。质谱:计算值为 810.96;测试值为 810.94。元素分析:计算值为 C:88.87;H:4.23;N:6.91;测试值为 C:88.85;H:4.25;N:6.90。

[0021] 实施例 6:



10, 16-二氢吡啶并 [3, 2-B] 菲并 [9, 10-H] 咪唑 7.19mmol, 3-溴-9-苯基-9H-咪唑 21.65mmol, 叔丁醇钠 30.18mmol, 三(二亚苄基丙酮)二钯 400mg 和三叔丁基膦 100mg 溶解于 60ml 甲苯中,氮气保护,90℃搅拌 3 小时。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷和水萃取三次,有机相无水硫酸镁蒸干后柱层析得到吡啶并 [2, 3-H] 咪唑类衍生物 3.56g,产率 70%。质谱:计算值为 1038.25;测试值为 1038.23。元素分析:计算值为 C:90.15;H:4.46;N:5.39;测试值为 C:90.17;H:4.47;N:5.36。

[0022] 应用实施例 1-6:

根据本发明 [实施例 1-6] 制备的电致发光化合物制成器件。首先,对用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜(15Ω/d)(由三星康宁制备)进行超声清洗:按顺序使用蒸馏水清洗 10 分钟 2 次,蒸馏水洗涤完毕后,分别用异丙醇,丙酮,乙醇超声清洗 30 分钟,干燥。然后,将 ITO 基片安装在真空气相沉积设备的基片折叠机中,并将 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA 其中)(化学结构如下所示)放入该真空气相沉积设备中,然后通风到真空腔室。施加电流到电池以蒸发 2-TNATA,从而提供气相沉积在 ITO 基片上厚度为 60nm 的空穴注入层。然后,向真空气相沉积设备的另一个室内加入 N,N'-双(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)和电流施加到单元以蒸发 NPB,从而提供气相沉积的厚度为的空穴注入层上 20nm 的空穴输送层的。

[0023] 向所述真空气相沉积设备中一个区域装入本发明化合物,另一个区域装入真空升华后的(例如,化合物 TA8-H4-H2)纯化化合物和电致发光掺杂剂(例如,化合物(PIQ)₂Ir(ACAC))。两种材料以不同速率蒸发以进行掺杂,其浓度为摩尔量为 4~10%,由此,气相沉积空穴传输层上具有厚度为 30nm 的电致发光层。

[0024] 然后,三(8-羟基喹啉)铝(III)(的 Alq₃)[其结构如下所示]气相沉积作为电子传输层的厚度为 20nm,并且喹啉锂(Liq)为气相沉积作为电子注入层的厚度为 1~2nm。此后,Al 阴极通过使用另一个真空气相沉积设备来制造 OLED 蒸镀厚度为 150nm。

[0025] 比较例 1:

根据应用实施例中所述的同样方法制造,但在该真空气相沉积设备的另一个室中装入双(2-甲基-8-喹啉)(对-苯基苯酚)铝(III)(将 BA1q),替换根据本发明的电致发光化合物作为主体材料。

[0026] 比较例 2：

根据本发明 [实施例 1~6] 制造的应用在 OLED 的电致发光化合物,按照相同的步骤,用于 OLEDs 实施例 1~6 根据本发明吡啶并菲并吡啶的 OLED 被制造,但使用化合物(例如:化合物 TA8-H4-H4)作为主体材料,以及有机铱络合物($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)表示由下面的化学式作为电致发光掺杂剂。

所述的 OLED 的从实施例 1~6 (根据本发明包括的有机电致发光化合物 001~006),并从比较例 1 和 2 制造的(工作电压和功率效率,它包括常规电致发光化合物)测定在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$,并将结果列于表 1 和 2。

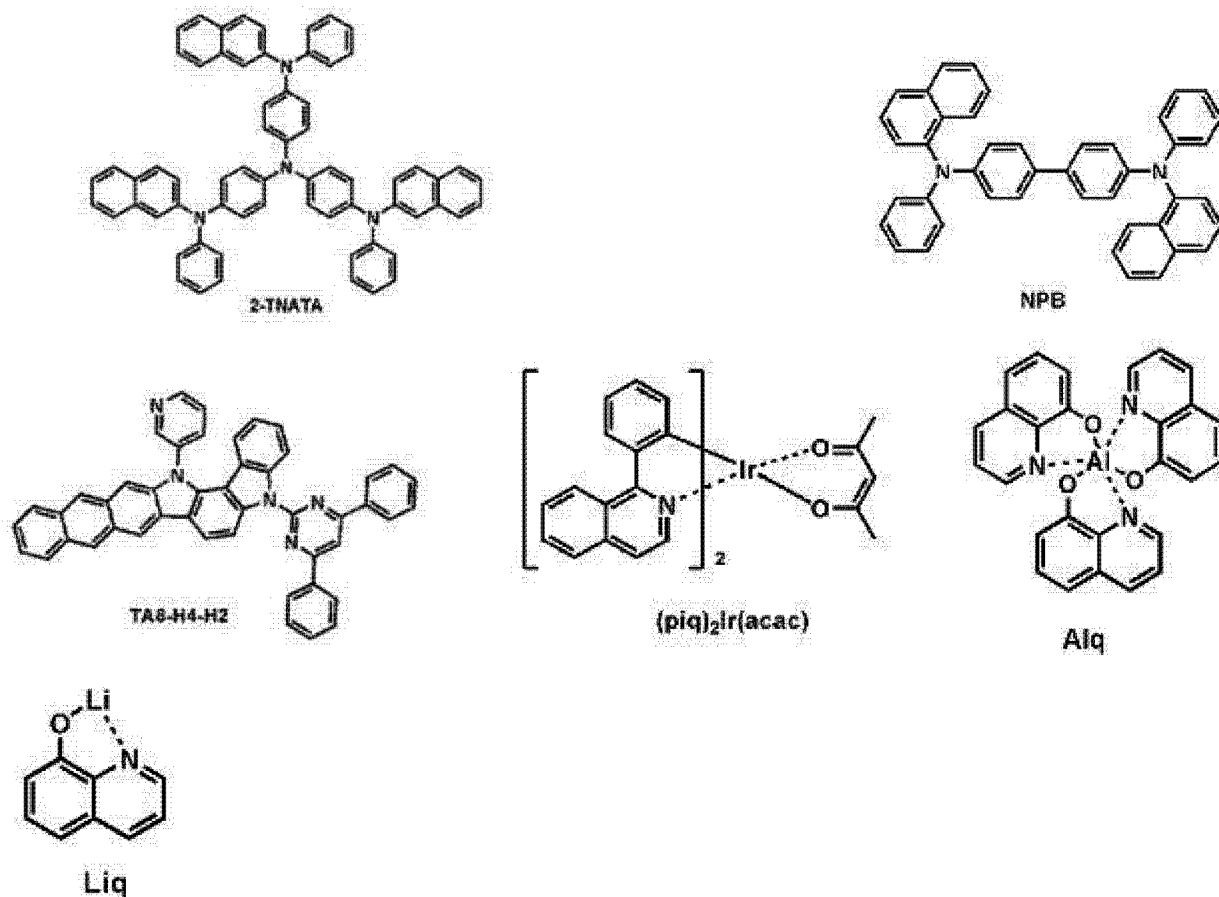


表 1 实施例 1~6 中所得化合物及对比样品的发光亮度

化合物编号	主体材料	EL 材料	发光亮度 1000[cd/m ²]		发光颜色
			电压[V]	发光效率[lm/W]	
比较例 1	BAIq	(Piq)2Ir(acac)	7.5	2.6	红色
001	1	(Piq)2Ir(acac)	6.0	5.4	红色
002	2	(Piq)2Ir(acac)	6.2	5.5	红色
003	3	(Piq)2Ir(acac)	6.3	5.8	红色
004	4	(Piq)2Ir(acac)	6.1	5.7	红色
005	5	(Piq)2Ir(acac)	6.0	5.6	红色
006	6	(Piq)2Ir(acac)	6.3	5.3	红色

表 2 实施例 1-6 中所得化合物及对比样品的发光亮度

化合物编号	主体材料	EL 材料	发光亮度 1000[cd/m ²]		发光颜色
			电压[V]	发光效率[lm/W]	
比较例 2	BAIq	Ir (ppy) 3	7.8	8.4	绿色
001	1	Ir (ppy) 3	6.5	17.2	绿色
002	2	Ir (ppy) 3	6.4	17.3	绿色
003	3	Ir (ppy) 3	6.3	17.4	绿色
004	4	Ir (ppy) 3	6.2	17.6	绿色
005	5	Ir (ppy) 3	6.5	17.5	绿色
006	6	Ir (ppy) 3	6.6	17.7	绿色

从表 1 和表 2 可以看出,由本发明开发的有机电致发光化合物中的设备性能方面比常规材料表现出优异的性能,在发光亮度不变的条件下,发光效率全部都有提高。

[0027] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	新颖的有机电致发光化合物和包含它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104710980A	公开(公告)日	2015-06-17
申请号	CN201510109616.7	申请日	2015-03-13
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	王永光 张成成 孙向男 李文军		
发明人	王永光 张成成 孙向男 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/54		
其他公开文献	CN104710980B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明以吡啶并咔唑为基础，在此基础上，连接一种很好的电子传输材料具有大 π 共轭结构的菲化合物，组成了一类经典的吡啶并菲并咔唑类化合物，不同取代基的引入，使该材料相比单纯的吡啶并菲并咔唑类化合物有更好的平面结构和共轭体系。在发光亮度不变的条件下，发光效率与对比样品比较有显著提高。使用1,4-二溴-2,5-二硝基苯和苯[9,10]并菲-2-硼酸为原料，其合成和提纯比较过程简单，成本低廉，可以满足工业化发展需求。

