

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 103540313 A

(43) 申请公布日 2014.01.29

(21) 申请号 201310504322.5

(22) 申请日 2013.10.23

(71) 申请人 烟台万润精细化工股份有限公司

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 盛磊 高自良 周银波 艾文
李子澍 张陆峰

(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 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 221/18 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006.01)

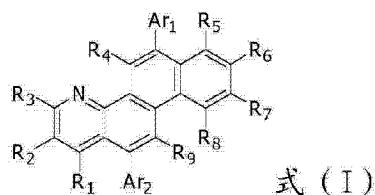
权利要求书1页 说明书13页 附图8页

(54) 发明名称

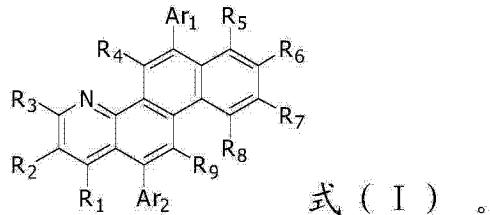
一种新型电致发光材料及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用，该材料以萘并[1,2-h]喹啉为中心，具有符合式(I)所示的分子结构，该材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以作为发光材料或载流子传输材料，应用在有机电致发光领域中。



1. 一种新型电致发光材料, 其特征在于, 具有如式(I)所示的结构:



2. 根据权利要求1所述的新材料, 其特征在于, 所述R1~R9独立选自氢原子, 卤素原子, 氰基, C1~C40的烷基或烷氧基。

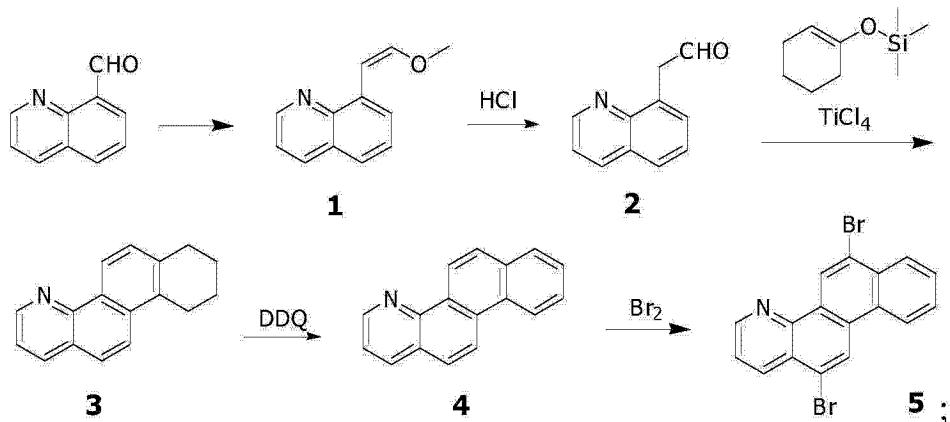
3. 根据权利要求1所述的新材料, 其特征在于, 所述Ar1和Ar2独立选自分子量在60~600之间的芳香环或含氮杂环。

4. 根据权利要求3所述的Ar1和Ar2, 独立选自, 含有取代基或不含取代基的萘, 菲, 芘, 芐, 联苯, 苯基萘, 取代乙烯基, N-取代咔唑, 吡啶, 噻吩, [1,8]萘啶, 吡唑以及由以上结构衍生的子结构单元。

5. 根据权利要求1所述一种新型电致发光材料的合成方法如下:

以噻吩-8-甲醛为原料, 经Wittig反应, 水解, 关环, 氧化, 溴代五步反应, 得到中间体6,12-二溴-萘并[1,2-h]噻吩(5),

反应式如下:



然后以6,12-二溴-萘并[1,2-h]噻吩(5)为原料, 与不同底物结构的硼酸或硼酸酯进行Suzuki偶联反应, 获得新型电致发光材料。

6. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 采用如权利要求1至5任一所述的电致发光材料作为有机电致发光器件的发光层或电子传输层。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型电致发光材料, 及其在有机电致发光器件中的应用, 属于有机电致发光显示技术领域。

背景技术

[0002] 有机发光二级管(OLED)产生于上世纪 80 年代, 因其具有自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点, 目前正以迅猛的势头向前发展, 并极有可能成为下一代平板显示技术的最优候选者, 受到人们极大的关注。

[0003] OLED 器件分为小分子器件和高分子器件, 其中小分子器件常具有多层夹心结构, 每层分别具有不同的功能, 这一特征, 为材料研发过程中, 进行逐层改善带来了方便, 但于此同时, 为了获得性能优良的 OLED 器件, 在考虑各功能层材料, 自身性质的同时, 还要保证层与层之间的匹配, 这也给小分子器件的开发带来了挑战。

[0004] 开发具有优良性能的功能层材料, 是 OLED 技术发展的重要基础, 也是人们努力的重要方向。稠环化合物“屈”, 因具有合适的共轭长度和稳定的闭环结构, 正受到人们的关注, 专利 WO2008150872, WO2008150940, WO2010107037 都是以屈为中心结构构建。

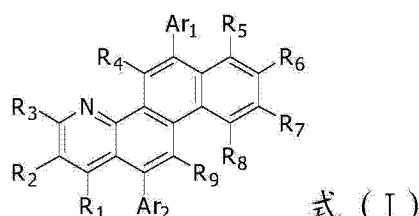
[0005] 萍并 [1, 2-h] 喹啉与屈具有相似的闭环结构, N 原子的引入, 有利于调节中心环的分子能级, 改善载流子传输性能, 在萍并 [1, 2-h] 喹啉的 6 位和 12 位, 引入不同的取代基, 有利于调节分子的荧光谱色, 也有利于提升分子的薄膜稳定性。我们设想, 通过对萍并 [1, 2-h] 喹啉进行适当的化学修饰, 将有希望获得一类性能优良的新型电致发光材料。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是, 提供一种以萍并 [1, 2-h] 喹啉为中心的新型电致发光材料, 该材料可以作为发光材料或电子传输材料, 应用在有机电致发光器件中。

[0007] 本发明提供一种新型电致发光材料, 具有如式(I)所示的结构:

[0008]



[0009] 其中, R1 ~ R9 独立选自氢原子, 卤素原子, 氰基, C1 ~ C40 的烷基或烷氧基, 可以相同, 也可以不同, Ar1 和 Ar2 独立选自分子量在 60 ~ 600 之间的芳香稠环或含氮杂环, 进一步独立优选自, 含有取代基或不含取代基的萘, 菲, 茜, 芳, 联苯, 苯基萘, 取代乙烯基, N- 取代咔唑, 吡啶, 喹啉, [1, 8] 萍啶, 咪唑以及由以上结构衍生的子结构单元, 所述 Ar1 和 Ar2 可以相同, 也可以不同。

[0010] 所述独立选自是指结构上不依附、不隶属, 独立选自所属任一结构单元, 可以相

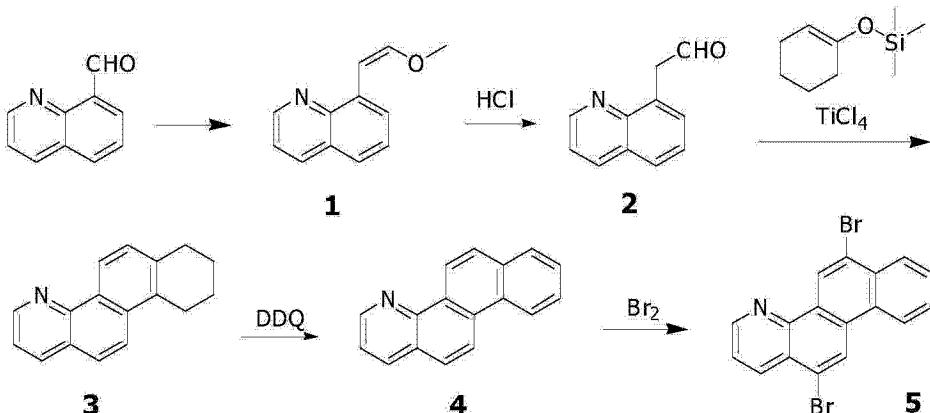
同,也可以不同。

[0011] 本发明提供了一类以萘并 [1, 2-h] 喹啉为中心的新型电致发光材料, 并提供了该类材料的合成方法:

[0012] 以喹啉-8-甲醛为原料, 经 Wittig 反应, 水解, 关环, 氧化, 溴代五步反应, 得到中间体 6, 12-二溴-萘并 [1, 2-h] 喹啉(5);

[0013] 反应式如下:

[0014]

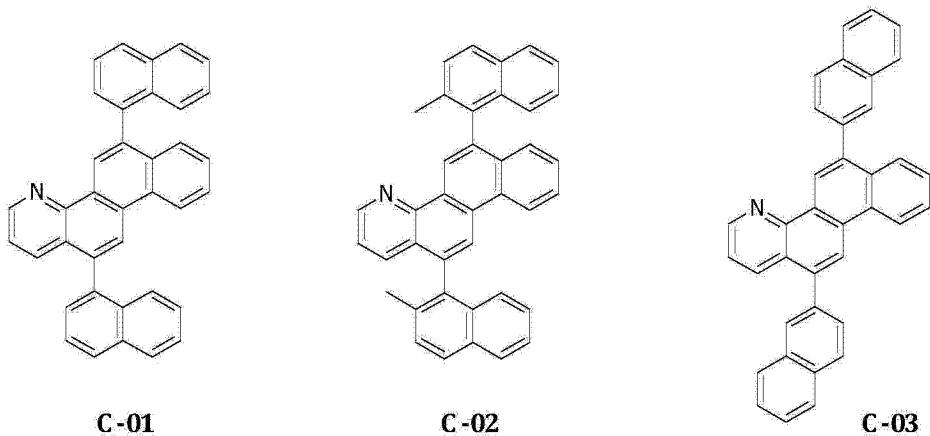


[0015] 然后以 6, 12-二溴-萘并 [1, 2-h] 喹啉(5)为原料, 与不同底物结构的硼酸或硼酸酯进行 Suzuki 偶联反应, 获得新型电致发光材料。

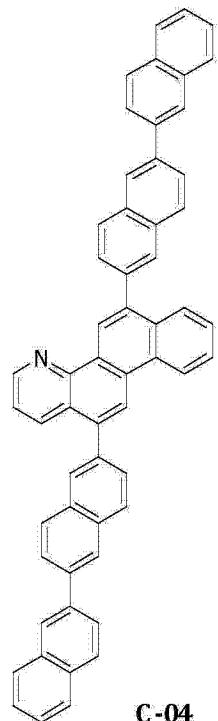
[0016] 所述不同底物结构的硼酸或硼酸酯是指根据底物结构的不同, 在此底物上生长的硼酸或硼酸酯结构相应也不同。

[0017] 以下所列化合物 C-01 ~ C-39, 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。

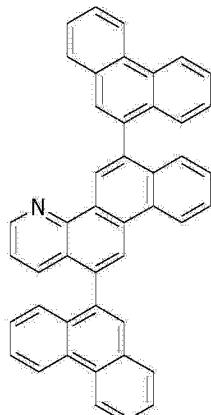
[0018]



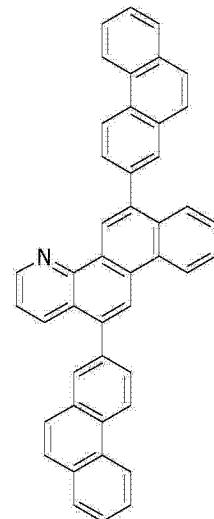
[0019]



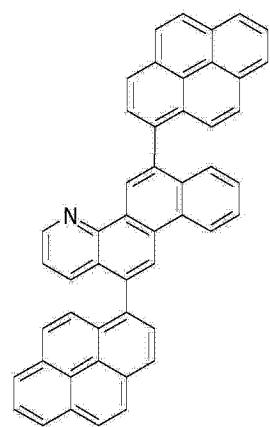
C-04



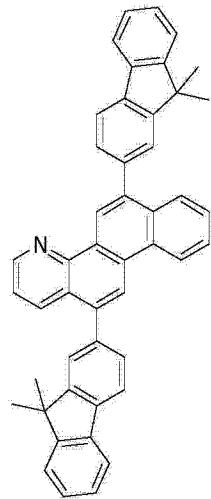
C-05



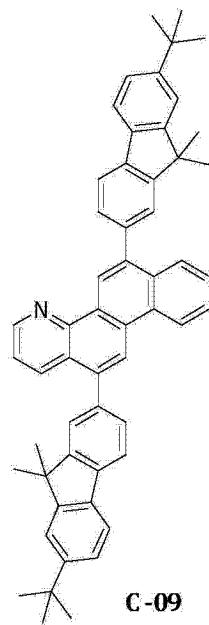
C-06



C-07

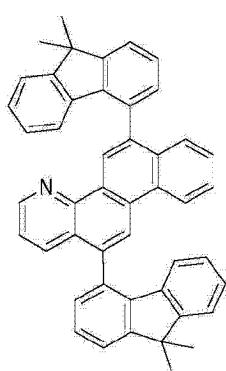


C-08

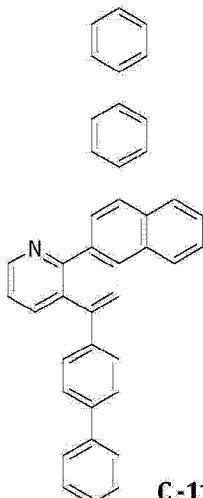


C-09

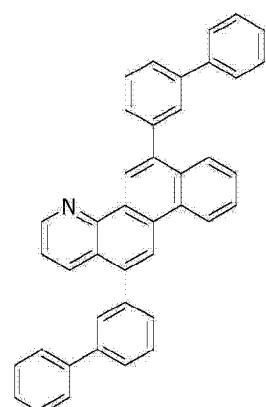
[0020]



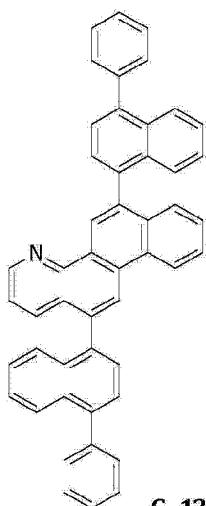
C-10



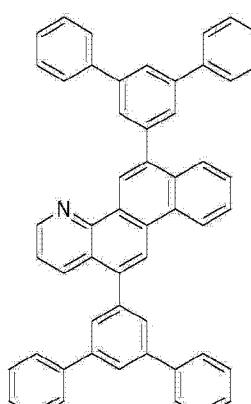
C-11



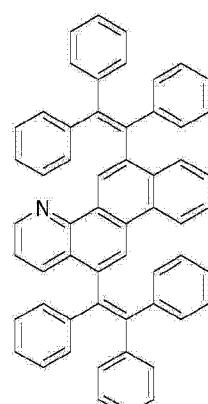
C-12



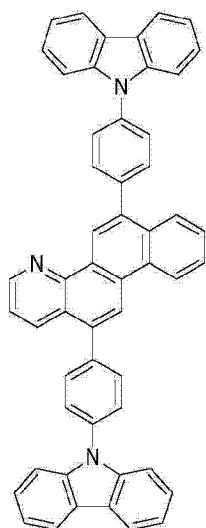
C-13



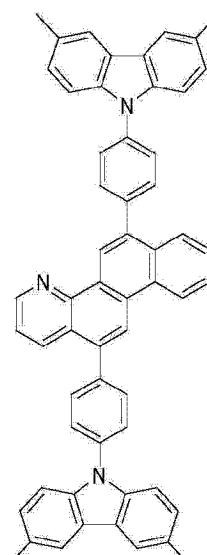
C-14



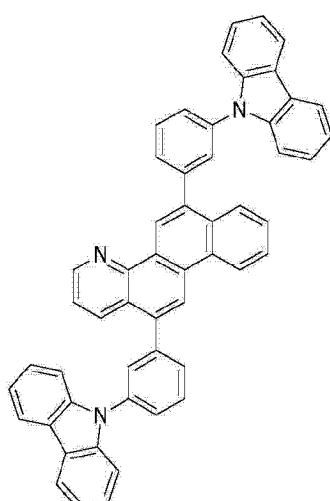
C-15



C-16

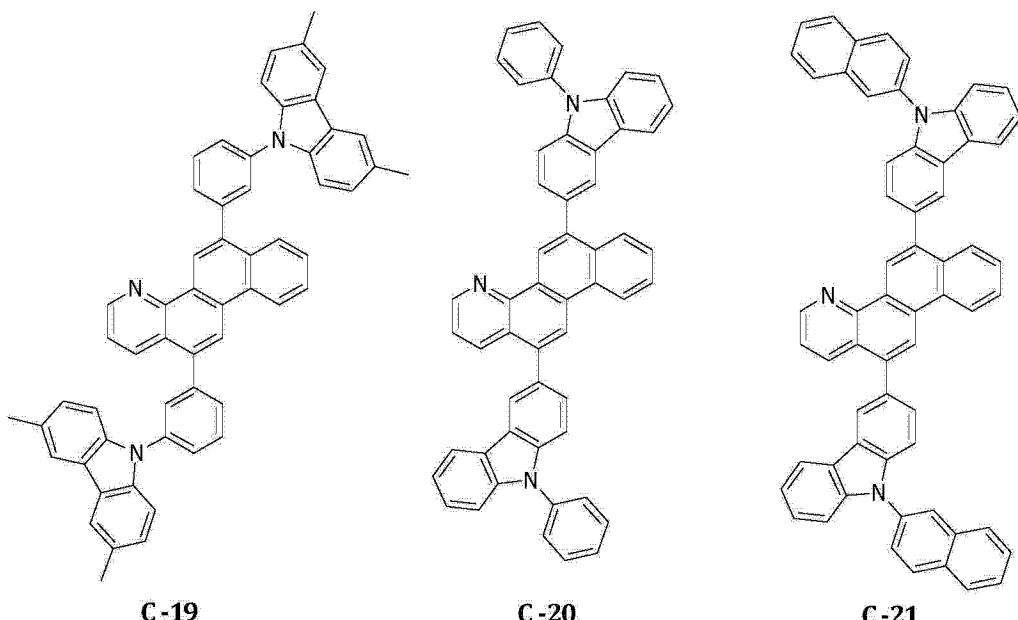


C-17



C-18

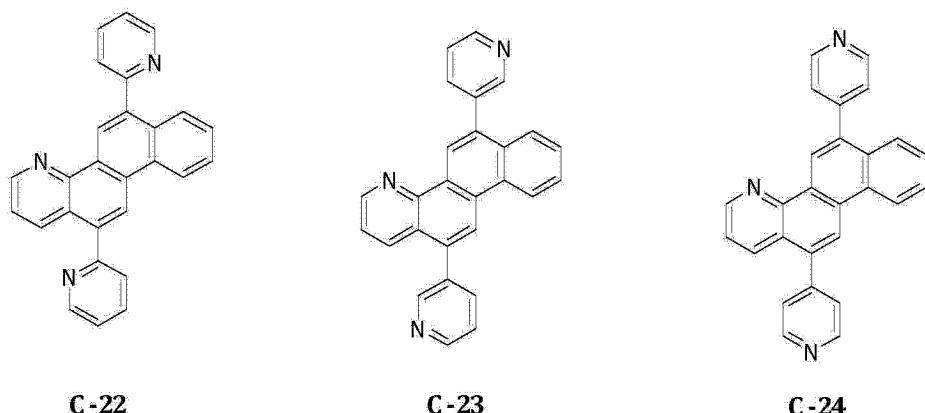
[0021]



C -19

C -20

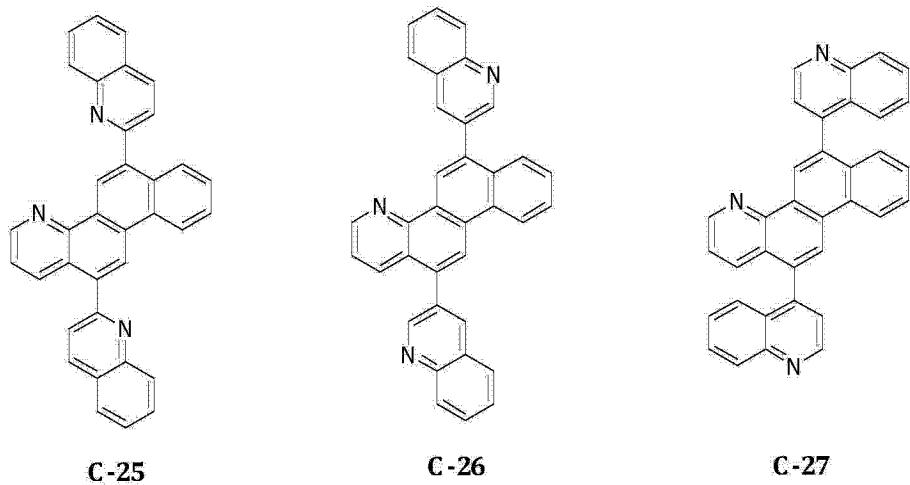
C -21



C -22

C -23

C -24

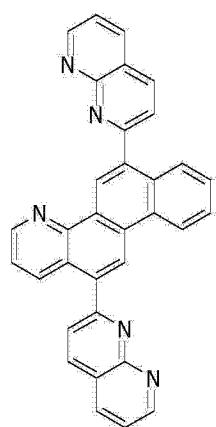


C -25

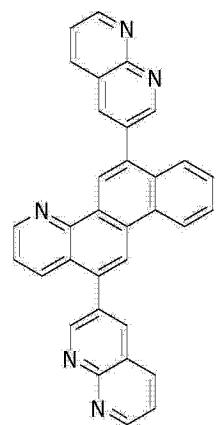
C -26

C -27

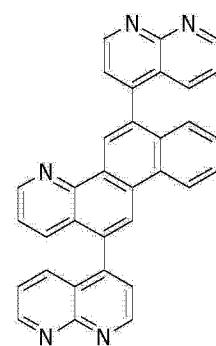
[0022]



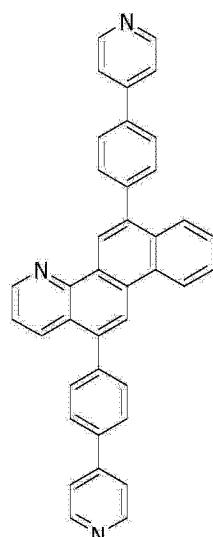
C-28



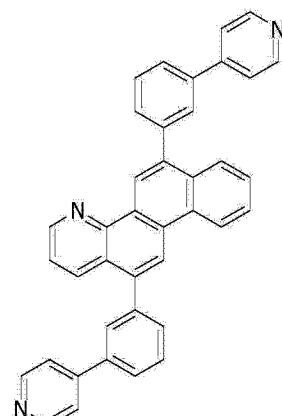
C-29



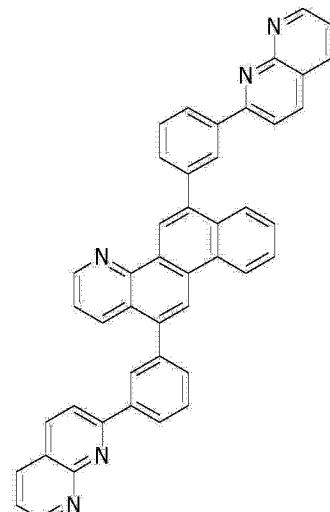
C-30



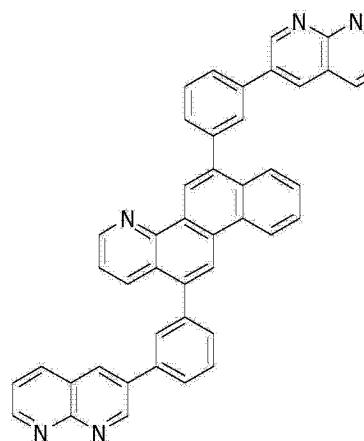
C-31



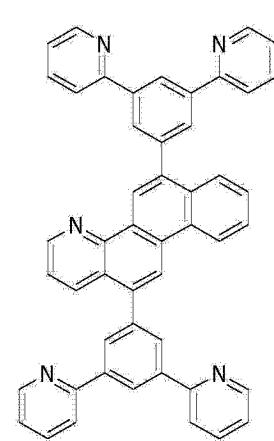
C-32



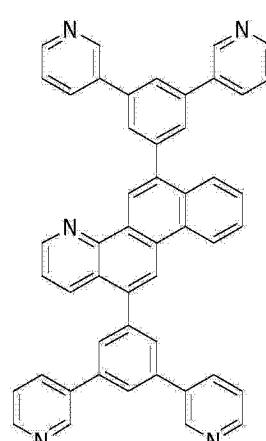
C-33



C-34



C-35



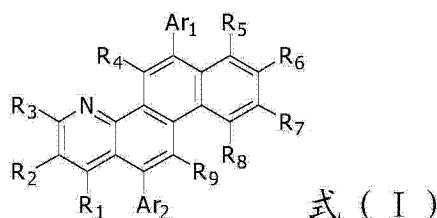
C-36

[0023] 本发明提供的一种新型电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以作为有机电致发光器件的发光层或电子传输层。

[0024] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底作为阳极、空穴传输层 (NPB)、发光层 (MADN 或 Alq₃)、电子传输层 (TPBI)、电子注入层 (LiF) 和阴极层 (Al)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。

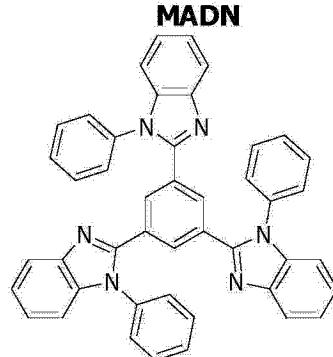
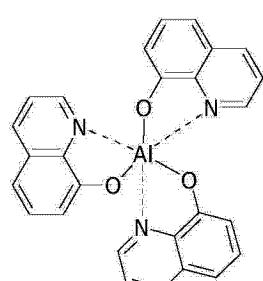
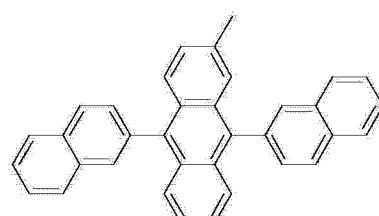
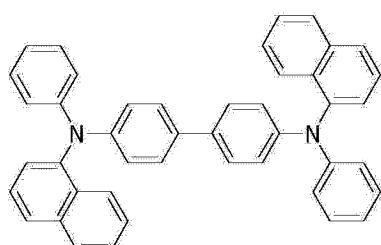
[0025] 其中，所述有机电致发光器件的发光层、电子传输层中的至少一层包含具有下列式(I)结构式的化合物。

[0026]



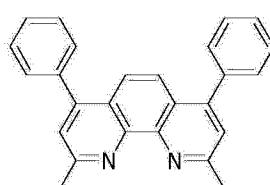
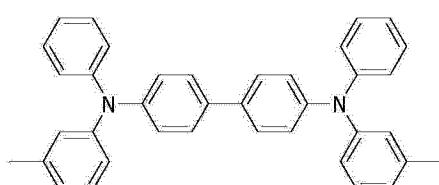
[0027] 所述有机电致发光器件中所用到的其他有机化合物的分子结构式如下所示。

[0028]



[0029] 本发明中，所述有机电致发光器件的功能层并不限于使用上述材料，如空穴传输层还可以用 TPD 等代替，电子传输层还可以用 BCP 等代替，这些材料的分子结构式如下：

[0030]



[0031] 图说明

[0032] 图 1 为器件实施例 1 中，以化合物 C-20 作为有机电致发光器件的发光层，器件的电压 - 电流密度曲线；

- [0033] 图 2 为器件实施例 1 中,以化合物 C-20 作为有机电致发光器件的发光层,器件的电压 - 亮度曲线;
- [0034] 图 3 为器件实施例 1 中,以化合物 C-20 作为有机电致发光器件的发光层,器件的电流密度 - 电流效率曲线;
- [0035] 图 4 为器件实施例 1 中,以化合物 C-20 作为有机电致发光器件的发光层,器件在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图;
- [0036] 图 5 为器件实施例 2 中,以(化合物 C-20 :MADN=4 :1,W/W) 作为有机电致发光器件的发光层,器件的电压 - 电流密度曲线;
- [0037] 图 6 为器件实施例 2 中,以(化合物 C-20 :MADN=4 :1,W/W) 作为有机电致发光器件的发光层,器件的电压 - 亮度曲线;
- [0038] 图 7 为器件实施例 2 中,以(化合物 C-20 :MADN=4 :1,W/W) 作为有机电致发光器件的发光层,器件的电流密度 - 电流效率曲线;
- [0039] 图 8 为器件实施例 2 中,以(化合物 C-20 :MADN=4 :1,W/W) 作为有机电致发光器件的发光层,器件在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图;
- [0040] 图 9 为器件实施例 3 中,以化合物 C-36 作为有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压 - 电流密度曲线;
- [0041] 图 10 为器件实施例 3 中,以化合物 C-36 作为有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压 - 亮度曲线;
- [0042] 图 11 为器件实施例 3 中,以化合物 C-36 作为有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电流密度 - 电流效率曲线;
- [0043] 图 12 为器件实施例 3 中,以化合物 C-36 作为有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图;
- [0044] 图 13 为器件实施例 4 中,以 Alq3 作为有机电致发光器件的发光层,化合物 C-36 作为电子传输层,器件的电压 - 电流密度曲线;
- [0045] 图 14 为器件实施例 4 中,以 Alq3 作为有机电致发光器件的发光层,化合物 C-36 作为电子传输层,器件的电压 - 亮度曲线;
- [0046] 图 15 为器件实施例 4 中,以 Alq3 作为有机电致发光器件的发光层,化合物 C-36 作为电子传输层,器件的电流密度 - 电流效率曲线;
- [0047] 图 16 为器件实施例 4 中,以 Alq3 作为有机电致发光器件的发光层,化合物 C-36 作为电子传输层,器件在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图;

具体实施方式

[0048] 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。

[0049] 化合物合成实施例:

[0050] 实施例 1

[0051] 8-(2-甲氧基-乙烯基)喹啉(化合物 1)的合成

[0052] 在 2L 三口瓶中,加入喹啉-8-甲醛(78.5g,0.5mol),甲氧甲基三苯基氯化膦(205.5g,0.6mol),甲苯(825g),N₂ 保护,降温至内温 <-5℃,将叔丁醇钾(67.2g,0.6mol)溶

于 250g THF 中, 缓慢滴入三口瓶中, 控制内温 <5℃, 约 0.5h 滴加完毕, -5℃~5℃ 保温反应 2h。加入 400g 去离子水, 搅拌 10min, 分液, 400mL X2 水洗有机相至中性, 脱除甲苯, 加入 800g 石油醚, 搅拌 0.5h, 抽滤, 200g 石油醚淋洗, 收集滤液, 脱去石油醚, 得到 8-(2-甲氧基-乙烯基) 喹啉 82.2g, 收率 88.8%, MS (m/s) : 185.1。

[0053] 实施例 2

[0054] 喹啉-8-乙醛(化合物 2) 的合成

[0055] 在 1L 三口瓶中, 加入 8-(2-甲氧基-乙烯基) 喹啉(74g, 0.4mol), 170g THF, N₂ 保护, 搅拌 20min, 将 190g 浓盐酸加入到 150g 水中稀释, 然后慢慢滴入三口瓶中, 控制内温 <30℃, 约 15min 滴加完毕, 升温至内温 40℃, 保温反应 2h, 停反应, 降至室温, 加入 300g CH₂Cl₂, 搅拌 5min, 分液, 150mL X2 水洗有机相, 40g 无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 脱去溶剂, 得到喹啉-8-乙醛 69g, 收率 101%, 所得产品不进行纯化, 直接用于下一步反应。

[0056] 实施例 3

[0057] 7,8,9,10-四氢萘并[1,2-h]喹啉(化合物 3) 的合成

[0058] 在 3L 三口瓶中, 加入上一步制备的喹啉-8-乙醛(69g), 环己烯基三甲基硅醚(81.5g, 0.48mol), 二氯甲烷(2000g), 降温至内温 <-85℃, 将无水四氯化钛(453g, 2.4mol) 溶于 670g 二氯甲烷中, 然后慢慢滴入三口瓶中, 控制内温 <-80℃, 约 2h 滴加完毕, 保温反应 2h, 移入室温, 保温反应 36h, 反应完毕, 将反应液慢慢倾入 1L 冰水中, 有大量氯化氢气体放出, 分液, 收集有机相, 100g 无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 收集滤液, 滤液快速通过 100g 碱性氧化铝柱, 收集过柱液, 脱溶剂, 得到粗产品, 以乙酸乙酯:石油醚 =1:1 为淋洗剂, 硅胶柱层析, 得到目标物 32.5g, 收率 34.8%, MS (m/s) : 233.1。

[0059] 实施例 4

[0060] 萘并[1,2-h]喹啉(化合物 4) 的合成

[0061] 在 1L 三口瓶中, 加入 7,8,9,10-四氢萘并[1,2-h]喹啉(31g, 0.13mol), DDQ(60g, 0.26mol), 甲苯(300g), 升温至回流, 保温反应 24h, 脱去溶剂, 加入 300g 无水乙醇, 室温搅拌 0.5h, 抽滤, 收集滤饼, 得目标物萘并[1,2-h]喹啉 26.5g, 收率 89.2%, MS (m/s) : 229.1。

[0062] 实施例 5

[0063] 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 5) 的合成

[0064] 在 2L 三口瓶中, 加入萘并[1,2-h]喹啉(25g, 0.11mol), 硝基苯(980g), Br₂(65g, 0.40mol), 升温至内温 160℃, 保温反应 24h, 停反应, 降至室温, 加入 500g 水, 21g NaHSO₃, 搅拌 10min, 抽滤, 500mL 无水乙醇淋洗, 收集滤饼, 以甲苯为溶剂重结晶, 得目标物 27.8g, 收率 65%。

[0065] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 C₁₇H₉Br₂N, 理论值 386.9081, 测试值 386.9083。元素分析(C₁₇H₉Br₂N), 理论值 C:52.75, H:2.34, Br:41.29, N:3.62, 实测值 C:52.73, H:2.32, Br:41.31, N:3.64。

[0066] 实施例 6

[0067] 6,12-二-(1-萘基)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 C-01) 的合成

[0068] 在 100mL 三口瓶中, 加入 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(1.54g, 4mmol), 1-萘硼酸(1.51g, 8.8mmol), K₂CO₃(2.2g, 16mmol), THF(60mL), 去离子水(26mL), N₂ 保护, 加入 Pd(PPh₃)₄(220mg), 回流反应 36 小时, 停反应, 过滤, 50mL 去离子水淋洗, 50mL 无水乙醇淋

洗,收集滤饼,甲苯热溶解,趁热快速通过 20g 硅胶层,收集过柱液,室温放置过夜,产品析出,抽滤,20mL 甲苯淋洗,收集滤饼,风干,得到粗品 1.4g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 280°C,得到 1.1g 目标物 C-01,收率 57.3%。

[0069] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{37}H_{23}N$,理论值 481.1830,测试值 481.1832。元素分析($C_{37}H_{23}N$),理论值 C:92.28,H:4.81,N:2.91,实测值 C:92.26,H:4.83,N:2.91。

[0070] 实施例 7

[0071] 6,12-二-(2-萘基)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 C-03)的合成

[0072] 以 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 5)与 2-萘硼酸为原料,按照实施例 6 中所述方法制备,收率 41%。

[0073] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{37}H_{23}N$,理论值 481.1830,测试值 481.1831。元素分析($C_{37}H_{23}N$),理论值 C:92.28,H:4.81,N:2.91,实测值 C:92.25,H:4.82,N:2.93。

[0074] 实施例 8

[0075] 6,12-二-(9-菲)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 C-05)的合成

[0076] 以 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 5)与 9-菲硼酸为原料,按照实施例 6 中所述方法制备,收率 51.3%。

[0077] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{45}H_{27}N$,理论值 581.2143,测试值 581.2145。元素分析($C_{45}H_{27}N$),理论值 C:92.91,H:4.68,N:2.41,实测值 C:92.92,H:4.66,N:2.42。

[0078] 实施例 9

[0079] 6,12-二-(4-联苯)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 C-11)的合成

[0080] 以 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 5)与 4-联苯硼酸为原料,按照实施例 6 中所述方法制备,收率 38.2%。

[0081] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{27}N$,理论值 533.2143,测试值 533.2144。元素分析($C_{41}H_{27}N$),理论值 C:92.28,H:5.10,N:2.62,实测值 C:92.26,H:5.11,N:2.63。

[0082] 实施例 10

[0083] 6,12-二-(4-(9-咔唑)苯基)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物 C-16)的合成

[0084] 在 250mL 三口瓶中,加入 6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(1.54g,4mmol),4-(9-咔唑)苯硼酸(2.5g,8.8mmol), K_2CO_3 (6.0g,43mmol),DMAc(80mL),去离子水(24mL), N_2 保护,加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg),内温 100°C,反应 36 小时,停反应,降温,加入 120mL 去离子水,搅拌 0.5h,过滤,50mL 去离子水淋洗滤饼一次,50mL 无水乙醇淋洗滤饼一次,收集滤饼,置于 250mL 单口瓶中,加入 120mL 丙酮,室温搅拌 1h,抽滤,收集滤饼,加入 250mL 邻二氯苯,回流下热溶解,趁热快速通过 15cm 厚的硅胶层,收集过柱液,室温下放置过夜,有固体产物析出,抽滤,20mL 正己烷淋洗,得目标物 2.1g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 330°C,得到 1.8g 目标物 C-16,收率 63.3%。

[0085] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{53}H_{33}N_3$,理论值 711.2674,测试值 711.2677。元素分析($C_{53}H_{33}N_3$),理论值 C:89.42,H:4.67,N:5.90,实测值 C:89.41,H:4.68,

N :5. 91。

[0086] 实施例 11

[0087] 6, 12- 二 - (3- (N- 苯基) 呋唑) - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 C-20) 的合成

[0088] 以 6, 12- 二溴 - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 5)与 N- 苯基呋唑 -3- 硼酸为原料, 按照实施例 10 中所述方法制备, 收率 51. 7%。

[0089] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{53}H_{33}N_3$, 理论值 711. 2674, 测试值 711. 2675。元素分析($C_{53}H_{33}N_3$), 理论值 C :89. 42, H :4. 67, N :5. 90, 实测值 C :89. 39, H :4. 63, N :5. 98。

[0090] 实施例 12

[0091] 6, 12- 二 - (4- 吡啶) - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 C-24) 的合成

[0092] 在 100mL 三口瓶中, 加入 6, 12- 二溴 - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(1. 54g, 4mmol), 吡啶 -4- 硼酸频哪醇酯(1. 8g, 8. 8mmol), K_2CO_3 (4. 0g, 29mmol), THF(50mL), 去离子水(20mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (210mg), 回流反应 24 小时, 停反应, 降温, 加入 120mL 乙酸乙酯, 分液, 50mL 去离子水洗涤有机相, 收集有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 脱溶剂, 粗产品使用硅胶柱层析, 洗脱剂为正己烷 : 乙酸乙酯 =1 :1, 收集目标物, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 250℃, 得到 0. 8g 目标物 C-24, 收率 52. 2%。

[0093] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{27}H_{17}N_3$, 理论值 383. 1422, 测试值 383. 1426。元素分析($C_{27}H_{17}N_3$), 理论值 C :84. 57, H :4. 47, N :10. 96, 实测值 C :84. 55, H :4. 43, N :11. 02。

[0094] 实施例 13

[0095] 6, 12- 二 - (4- (4- 吡啶) 苯基) - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 C-31) 的合成

[0096] 以 6, 12- 二溴 - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 5)与 4- (4- 吡啶) - 苯硼酸频哪醇酯为原料, 按照实施例 12 中所述方法制备, 收率 31. 7%。

[0097] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{39}H_{25}N_3$, 理论值 535. 2048, 测试值 535. 2043。元素分析($C_{39}H_{25}N_3$), 理论值 C :87. 45, H :4. 70, N :7. 84, 实测值 C :87. 41, H :4. 71, N :7. 88。

[0098] 实施例 14

[0099] 6, 12- 二 - (3- (3, 5- 二 - (3- 吡啶)) 苯基) - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(化合物 C-36) 的合成

[0100] 在 100mL 三口瓶中, 加入 6, 12- 二溴 - 萘并 [1, 2-h] 喹啉(1. 54g, 4mmol), 3, 5- 二 - (3- 吡啶) 苯硼酸频哪醇酯(3. 15g, 8. 8mmol), K_2CO_3 (8. 0g, 56mmol), DMAc(50mL), 去离子水(20mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (410mg), 回流反应 24 小时, 停反应, 降温, 将反应液倒入 120mL 去离子水中, 搅拌 5min, 抽滤, 50mL 去离子水淋洗, 50mL 无水乙醇淋洗, 收集固体粗产品, 使用硅胶柱层析, 洗脱剂为正己烷 : 乙酸乙酯 =1 :2, 收集目标物, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 360℃, 得到 1. 5g 目标物 C-36, 收率 54. 3%。

[0101] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{49}H_{31}N_5$, 理论值 689. 2579, 测试值 689. 2581。元素分析($C_{49}H_{31}N_5$), 理论值 C :85. 32, H :4. 53, N :10. 15, 实测值 C :85. 31, H :4. 55, N :10. 14。

[0102] 实施例 15

[0103] 6,12-二-(3-(3,5-二-(4-吡啶)苯基)-萘并[1,2-h]喹啉(化合物C-37)的合成

[0104] 以6,12-二溴-萘并[1,2-h]喹啉(化合物5)与3,5-二-(4-吡啶)苯硼酸频哪醇酯为原料,按照实施例14中所述方法制备,收率33.3%。

[0105] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{49}H_{31}N_5$,理论值689.2579,测试值689.2577。元素分析($C_{49}H_{31}N_5$),理论值C:85.32,H:4.53,N:10.15,实测值C:85.37,H:4.56,N:10.07。

[0106] 有机电致发光器件实施例:

[0107] 本发明选取化合物C-20与化合物C-36制作有机电致发光器件,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。

[0108] 实施例1

[0109] 化合物C-20在有机电致发光器件中的应用一

[0110] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件:

[0111] 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;

[0112] b)在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0113] c)在空穴传输层之上,真空蒸镀作为发光层的化合物C-20,厚度为30nm,;

[0114] d)在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TPBI,厚度为30nm;

[0115] e)在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0116] f)在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0117] 器件的结构为ITO/NPB(50nm)/化合物C-20(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以化合物C-20作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如图1所示,电压-亮度曲线如图2所示,电流密度-电流效率曲线如图3所示,器件的启亮电压为6.0V,最大亮度1160cd/m²,最大电流效率0.98cd/A。图4为该器件在亮度为100cd/m²时的电致发光光谱图,CIE坐标位于(0.160,0.063)。

[0118] 实施例2

[0119] 化合物C-20在有机电致发光器件中的应用二

[0120] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件:

[0121] 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;

[0122] b)在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0123] c)在空穴传输层之上,真空混合蒸镀作为发光层的化合物C-20和MADN,化合物C-20与MADN的质量比4:1,厚度为30nm,;

[0124] d)在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TPBI,厚度为30nm;

[0125] e)在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0126] f)在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0127] 器件的结构为ITO/NPB(50nm)/化合物C-20:MADN=4:1,(W/W,30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以(化合物C-20:MADN=4:1,W/W)作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如图5所示,电压-亮度曲线如图6所示,电流密度-电流效率曲线如图

7 所示,器件的启亮电压为 6.0V,最大亮度 $4900\text{cd}/\text{m}^2$,最大电流效率 $2.3\text{cd}/\text{A}$ 。图 8 为该器件在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 $(0.158, 0.180)$ 。

[0128] 实施例 3

[0129] 化合物 C-36 在有机电致发光器件中的应用一

[0130] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件:

[0131] 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;

[0132] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0133] c) 在空穴传输层之上, 真空蒸镀作为发光层和电子传输层的化合物 C-36 厚度为 60nm,;

[0134] d) 在化合物 C-36 之上, 真空蒸镀电子注入层 LiF, 厚度为 1nm;

[0135] e) 在电子注入层之上, 真空蒸镀阴极 Al, 厚度为 100nm。

[0136] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C-36(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以化合物 C-36 作为该器件的发光层和电子传输层, 该器件的电压 - 电流密度曲线如图 9 所示, 电压 - 亮度曲线如图 10 所示, 电流密度 - 电流效率曲线如图 11 所示, 器件的启亮电压为 7.0V, 最大亮度 $2600\text{cd}/\text{m}^2$, 最大电流效率 $0.42\text{cd}/\text{A}$ 。图 12 为该器件在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 $(0.155, 0.074)$ 。

[0137] 实施例 4

[0138] 化合物 C-36 在有机电致发光器件中的应用二

[0139] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件:

[0140] 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;

[0141] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0142] c) 在空穴传输层之上, 真空蒸镀作为发光层的 Alq3, 厚度为 30nm;

[0143] d) 在发光层之上, 真空蒸镀作为电子传输层的化合物 C-36, 厚度为 30nm;

[0144] e) 在电子传输层之上, 真空蒸镀电子注入层 LiF, 厚度为 1nm;

[0145] f) 在电子注入层 LiF 之上, 真空蒸镀阴极 Al, 厚度为 100nm。

[0146] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/Alq3(30nm)/ 化合物 C-36(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以 Alq3 作为该器件的发光层, 化合物 C-36 作为电子传输层, 该器件的电压 - 电流密度曲线如图 13 所示, 电压 - 亮度曲线如图 14 所示, 电流密度 - 电流效率曲线如图 15 所示, 器件的启亮电压为 6.5V, 最大亮度 $9500\text{cd}/\text{m}^2$, 最大电流效率 $1.34\text{cd}/\text{A}$ 。图 16 为该器件在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图, 为绿色荧光。

[0147] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。如使用其它材料代替 NPB 作为空穴传输层, 与其它蓝色发光材料混合蒸镀作为发光层等, 类似改进都应该被理解为, 属于本发明的保护范畴。

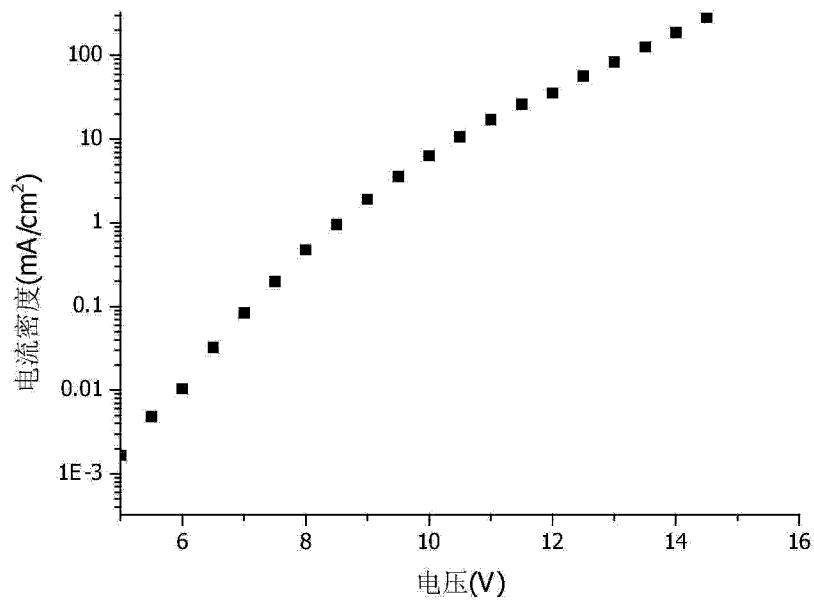


图 1

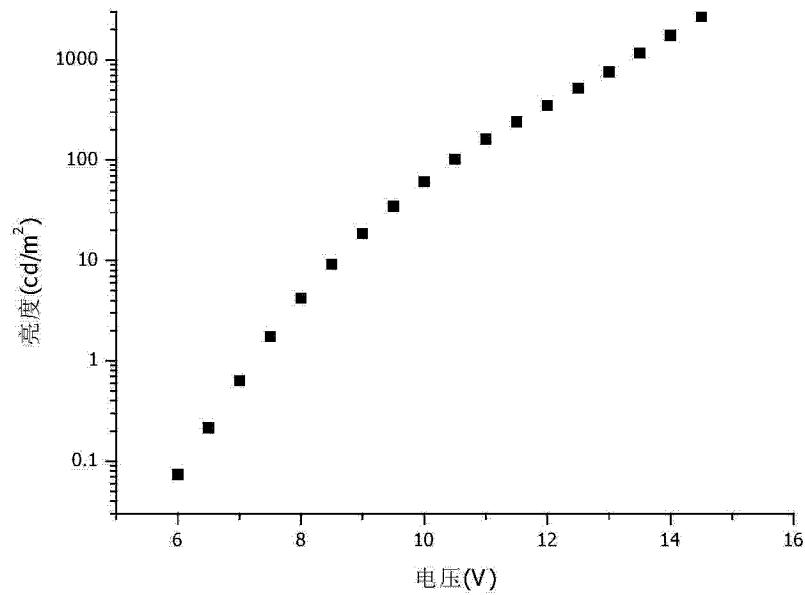


图 2

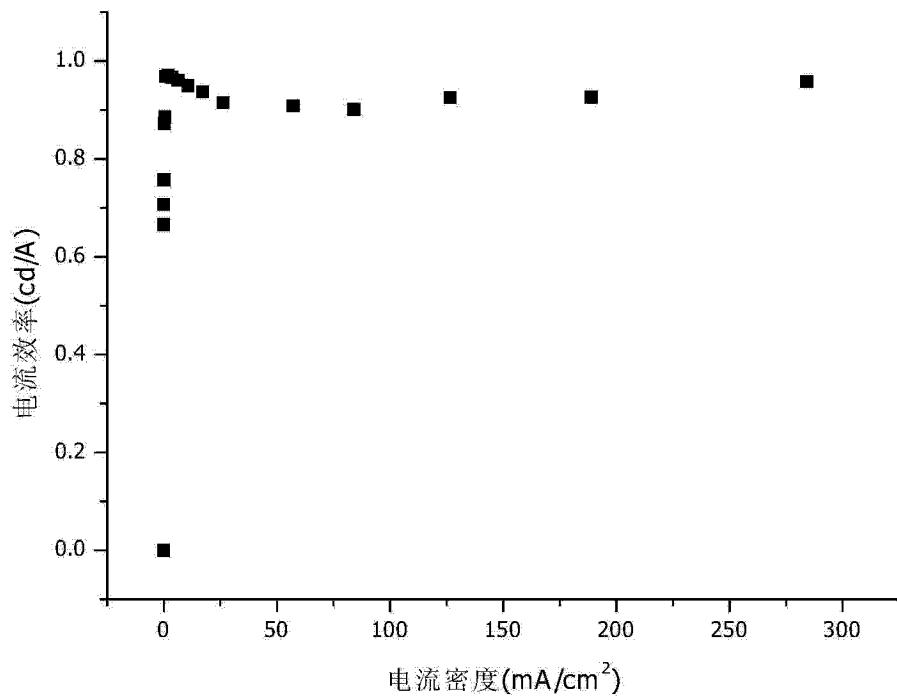


图 3

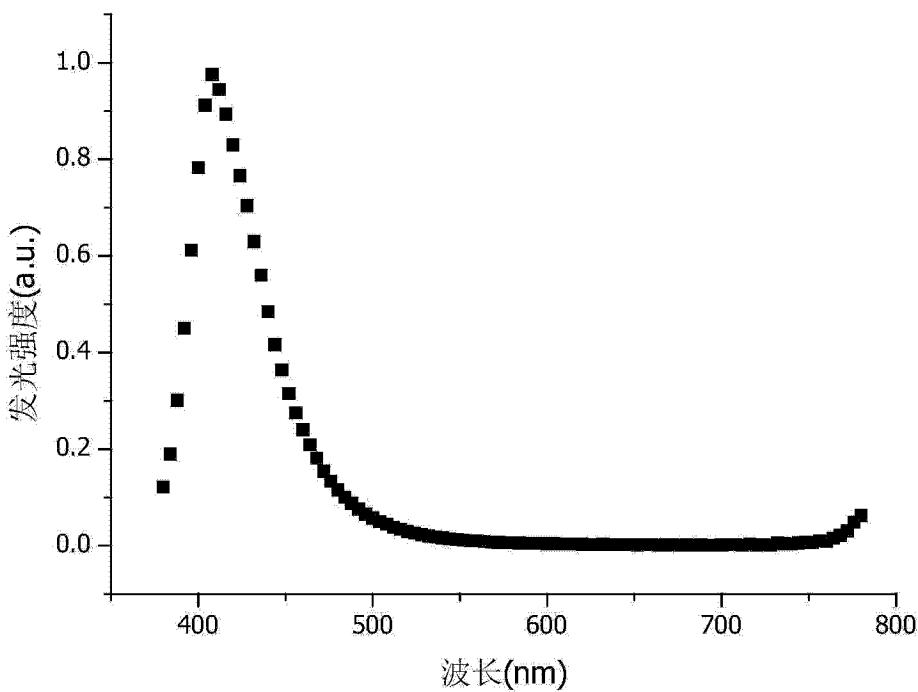


图 4

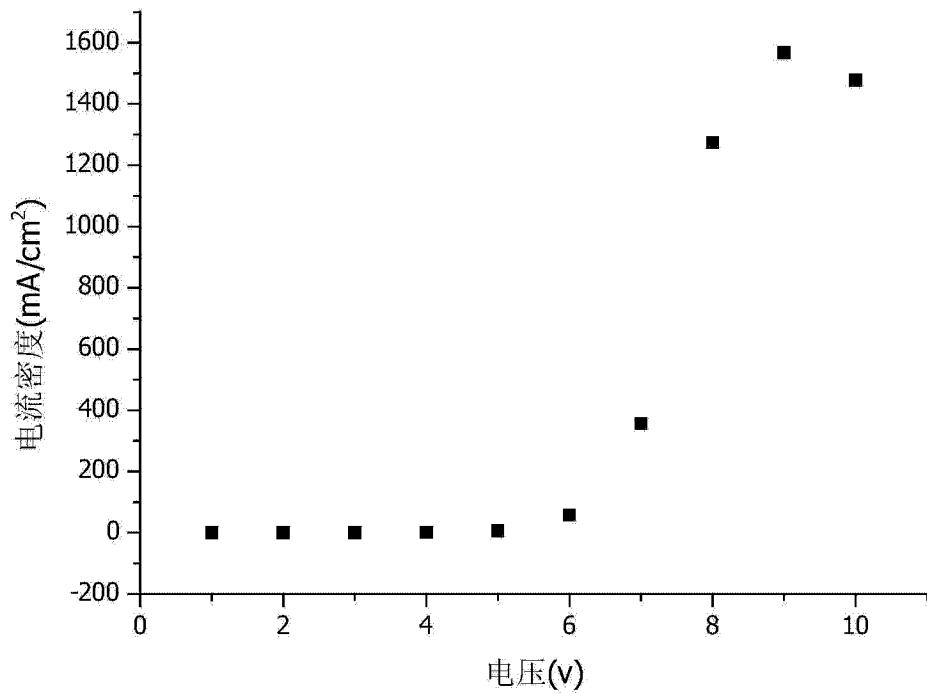


图 5

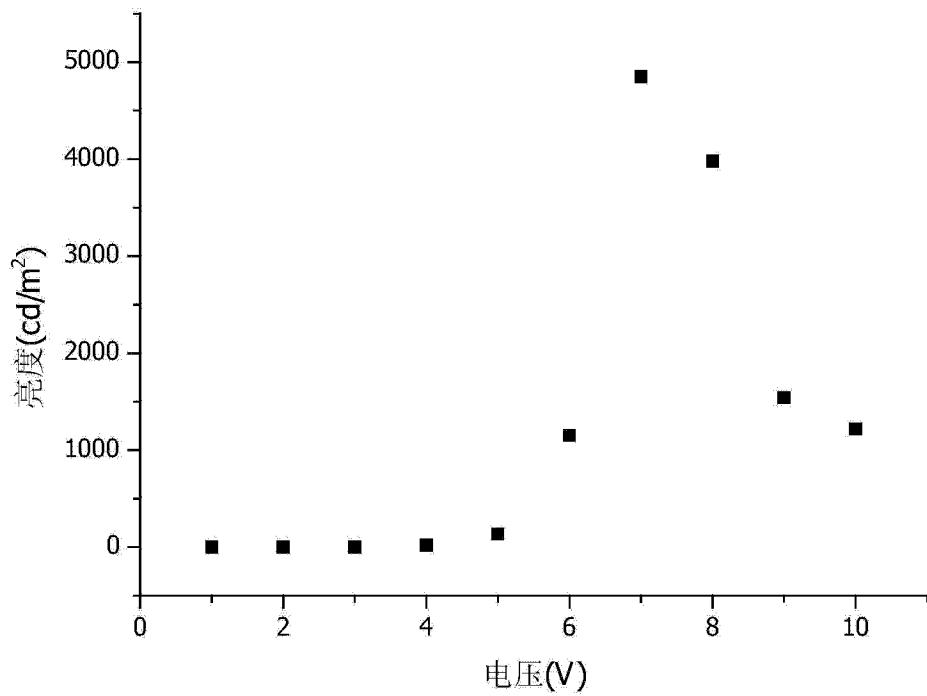


图 6

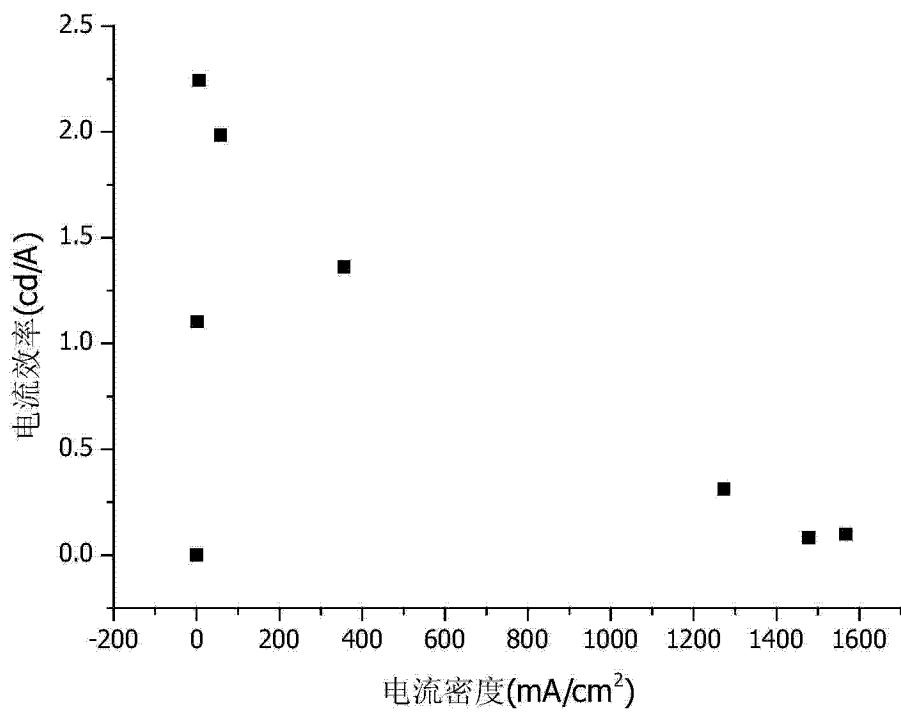


图 7

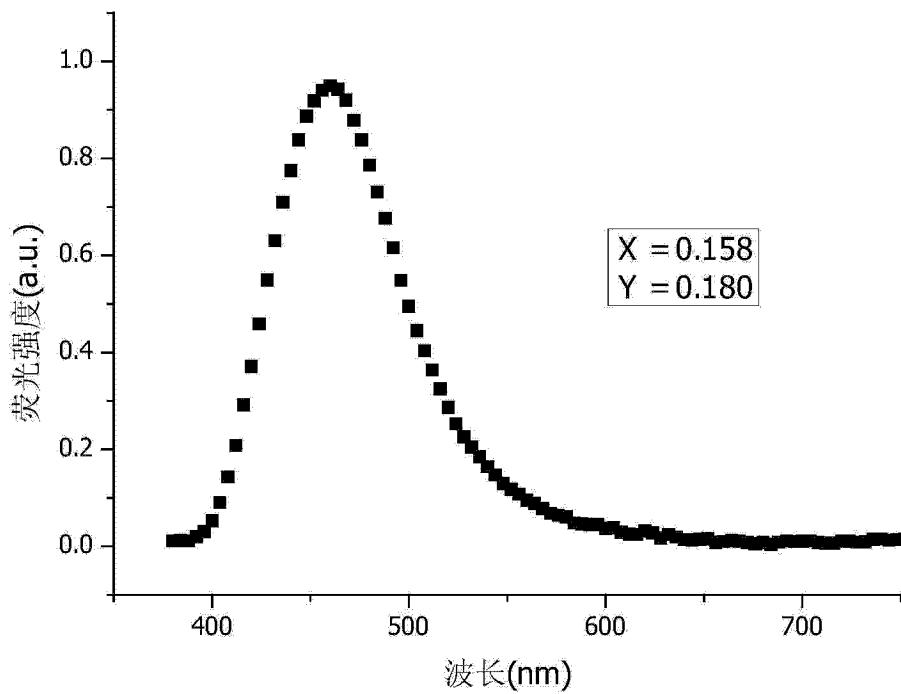


图 8

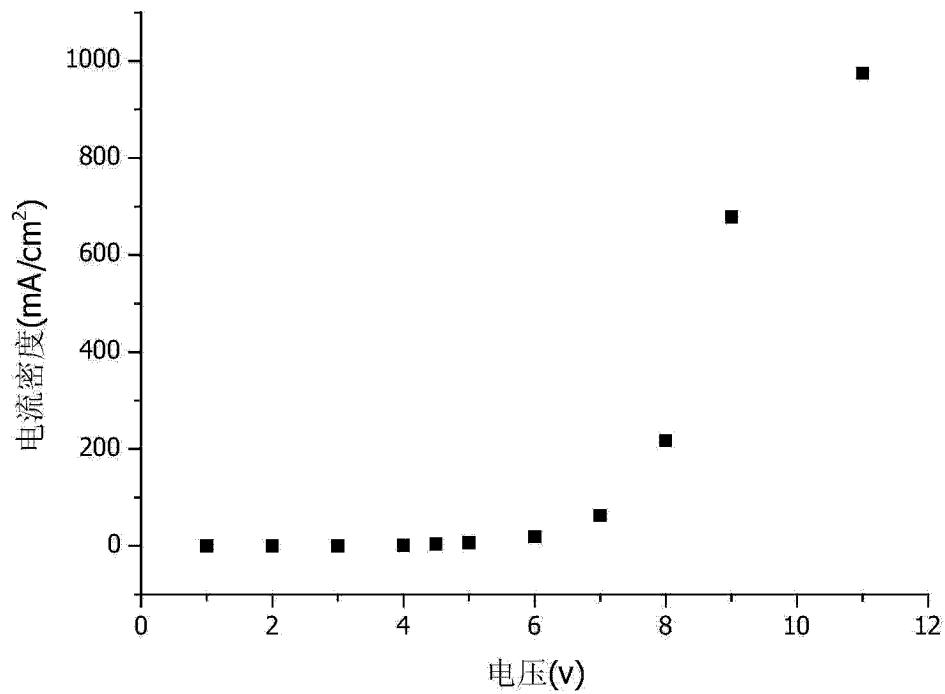


图 9

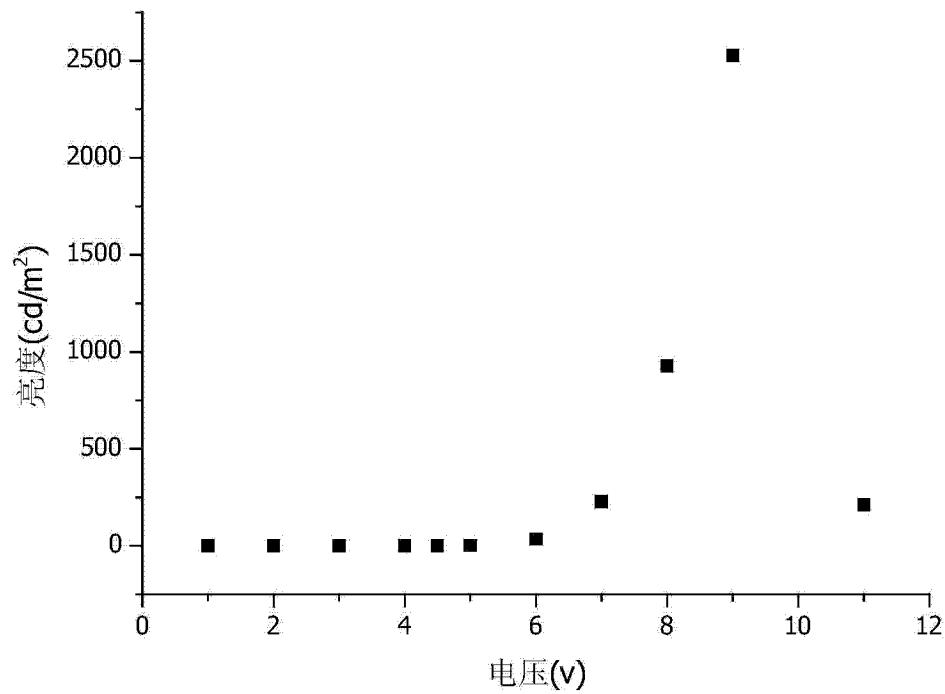


图 10

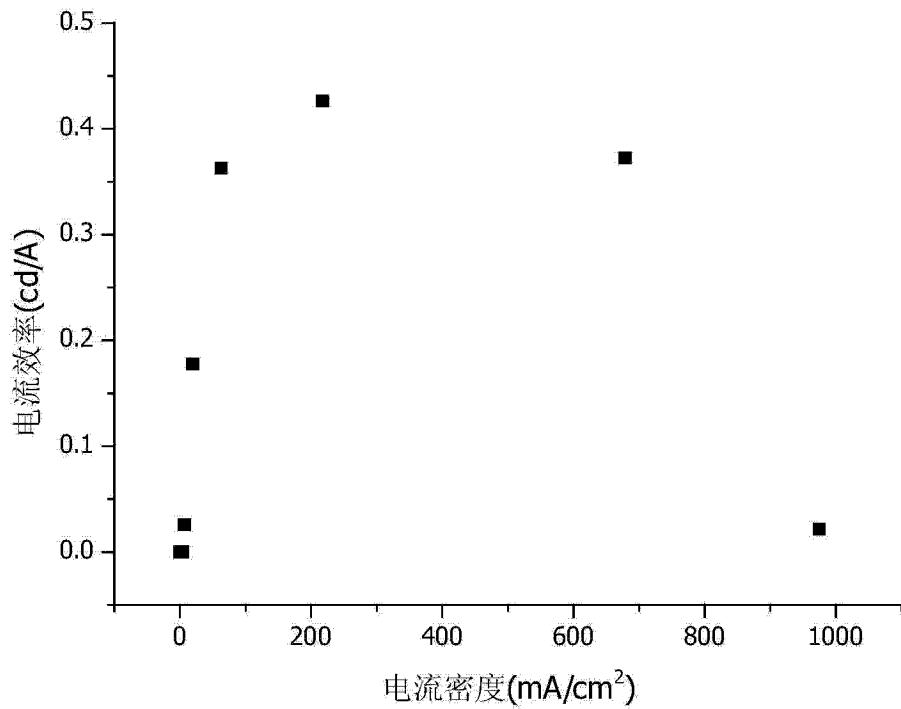


图 11

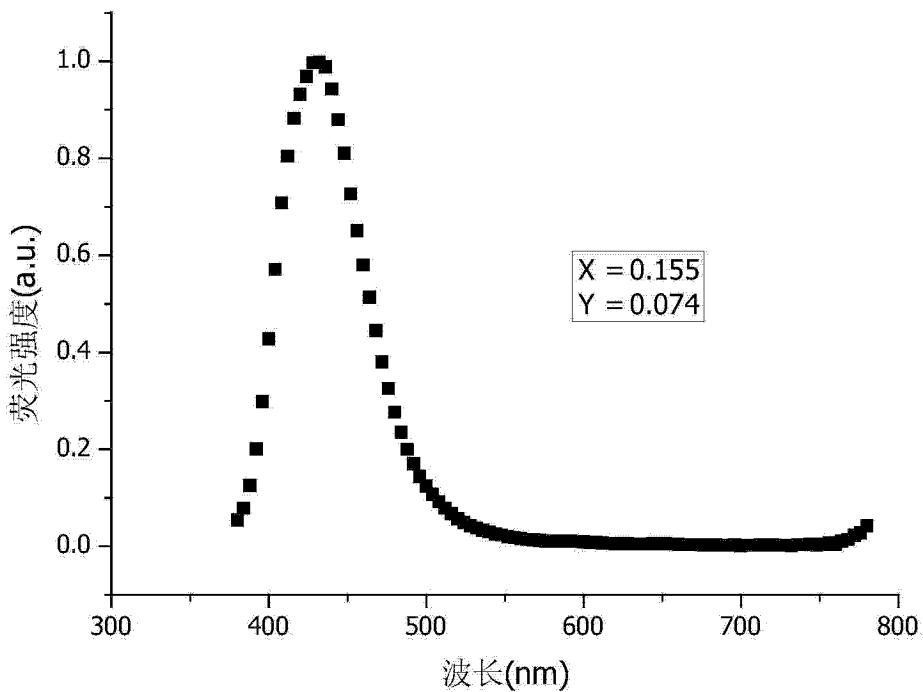


图 12

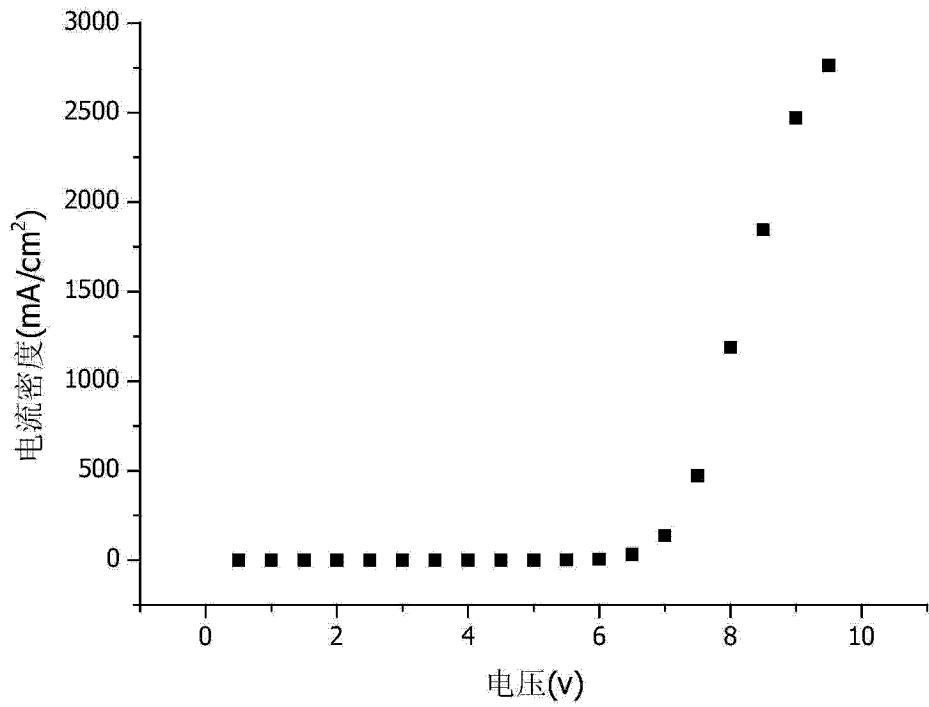


图 13

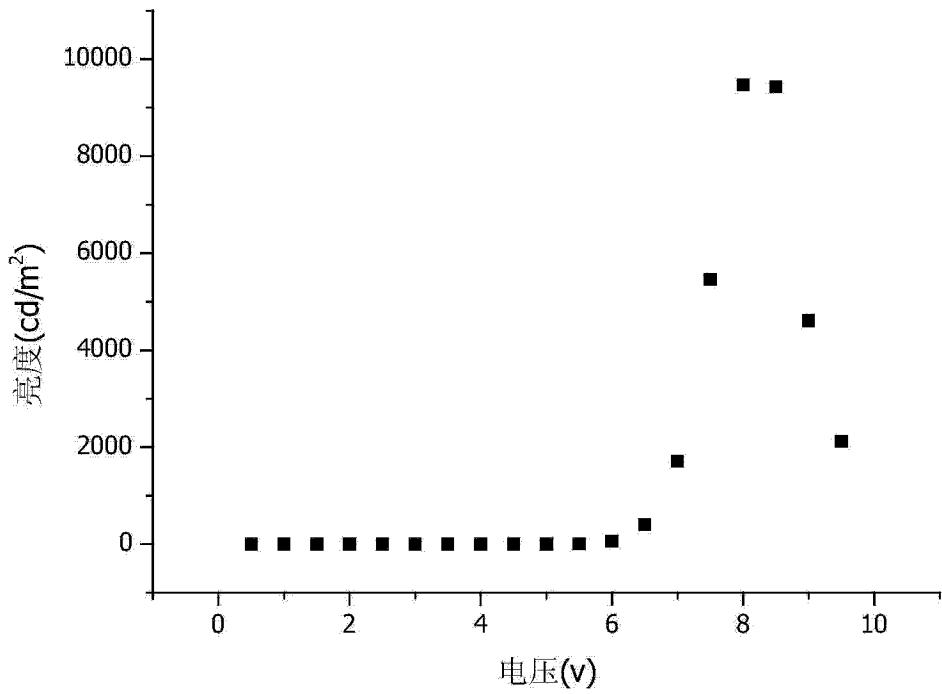


图 14

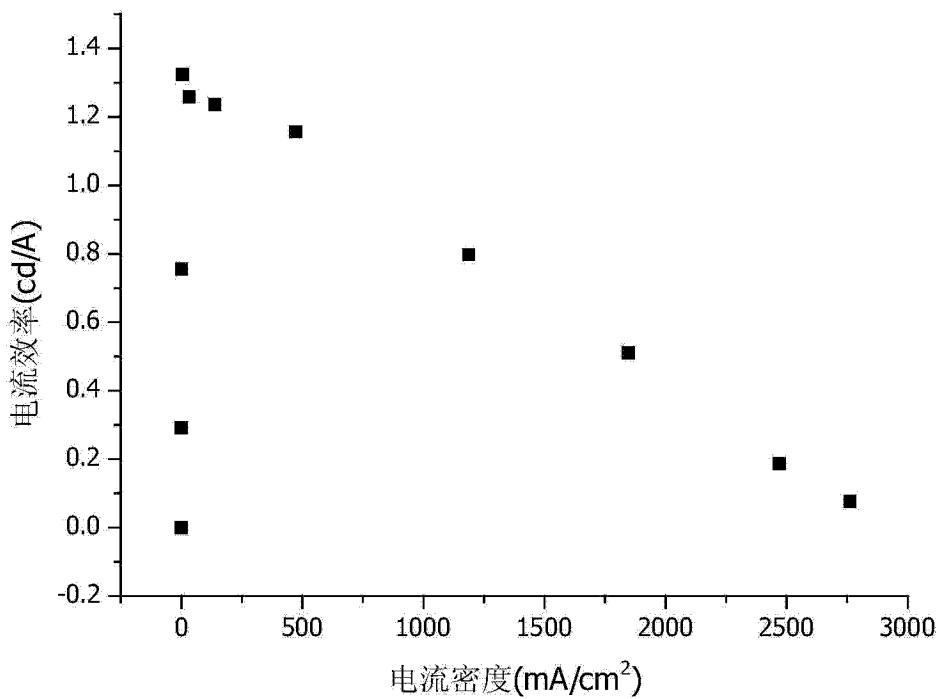


图 15

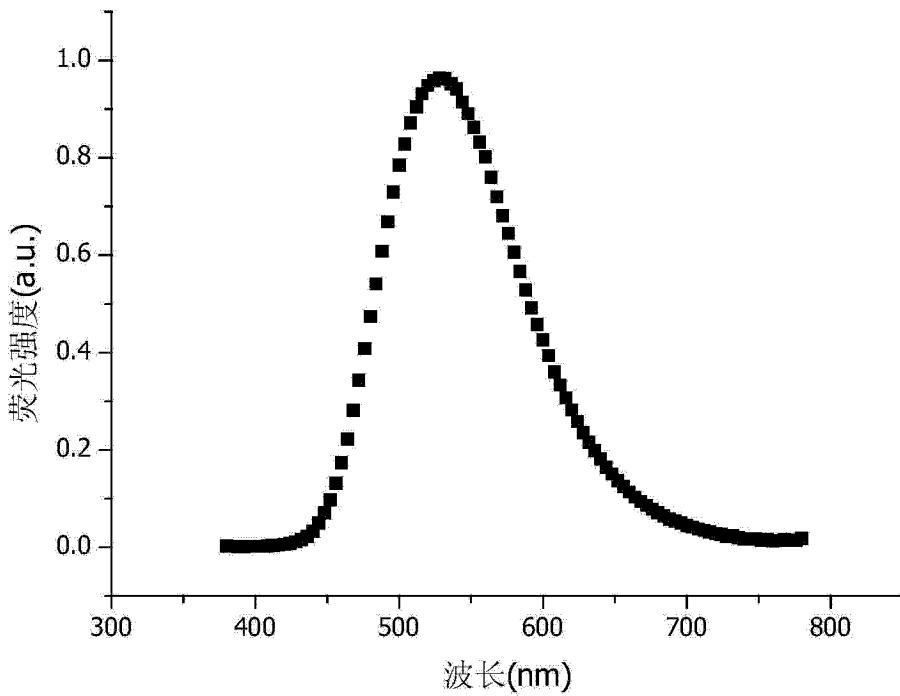


图 16

专利名称(译)	一种新型电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN103540313A	公开(公告)日	2014-01-29
申请号	CN201310504322.5	申请日	2013-10-23
申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 高自良 周银波 艾文 李子澍 张陆峰		
发明人	盛磊 高自良 周银波 艾文 李子澍 张陆峰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D221/18 H01L51/54		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN103540313B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用，该材料以萘并[1,2-h]喹啉为中心，具有符合式(I)所示的分子结构，该材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以作为发光材料或载流子传输材料，应用在有机电致发光领域中。

