



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102260492 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 201010250902. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 08. 11

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院理化技术研究所

H01L 51/54 (2006. 01)

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条 2 号

C07D 215/227 (2006. 01)

C07D 401/10 (2006. 01)

C07D 401/14 (2006. 01)

(72) 发明人 张晓宏 黄达 郑才俊 叶俊
欧雪梅

C07D 215/38 (2006. 01)

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

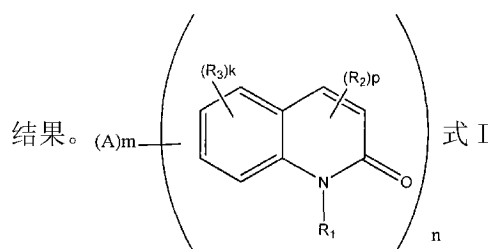
权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 3 页

(54) 发明名称

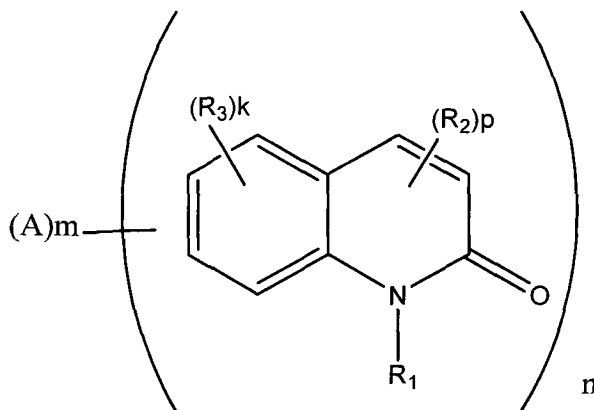
喹诺酮衍生物作为 OLED 发射材料在有机电致发光器件中的应用

(57) 摘要

本发明公开了式 I 所示的喹诺酮衍生物作为发射材料在制备有机电致发光器件中的应用,尤其是在制备白光有机电致发光器件中的应用。该化合物的结构通式如式 I 所示。该类化合物作为有机电致发光器件的有机发光层发射材料,进一步涉及包括发光层的有机电致发光器件,该发光层含有至少一种式 I 所示的喹诺酮衍生物作为发射材料,以及含有喹诺酮衍生物或由它们组成的电子传输层,含有喹诺酮衍生物或由它们组成的空穴阻挡层;和包括本发明的有机电致发光器件的设备。本发明所提供的喹诺酮衍生物具备合适的三重态能级,能量利用显著提高,在用于制备有机电致发光器件时,制成的器件在亮度、电流密度以及高电流密度下的效率方面获得了令人满意的



1. 结构通式如式 I 所示的化合物作为发射材料在制备有机电致发光器件中的应用；



式 I

其中，

R_1 , R_2 , R_3 相同或不同, 独立的代表: 氢, 氟, 烷基, 环烷基, 取代烷基, 芳烷基, 芳基, 杂芳基, O- 烷基, O- 取代烷基, O- 芳基, O- 杂芳基, N- 烷基, N- 取代芳基, N- 芳基, N- 杂芳基, 芳基烯基或芳基炔基;

A 为有机基团;

$m = 0$ 或 1, 当 $m = 0$ 时, $n = 1$ 或者 2, 当 $m = 1$ 时, n 取大于等于 2 的整数;

P 为 0 或小于等于 2 的正整数, k 取 0 或小于等于 4 的正整数。

2. 根据权利要求 1 所述的应用, 其特征在于: 所述有机电致发光器件为白光有机电致发光器件。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的应用, 其特征在于: 所述有机电致发光器件包括阳极、阴极和有机薄膜层, 在阴极和阳极之间的有机薄膜层中至少包含一层含式 I 所示化合物的有机发光层。

4. 根据权利要求 1-3 中任一所述的应用, 其特征在于: 所述有机电致发光器件由下至上依次由: 阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入层和阴极组成; 所述有机发光层依次由: 式 I 所示的化合物形成的发光层 1、主体材料和掺杂材料形成的发光层 2、以及式 I 所示的化合物形成的发光层 3 组成。

5. 根据权利要求 4 所述的应用, 其特征在于: 所述主体材料为 4,4'-二(N-咔唑基)-1,1'-联苯, 所述掺杂材料为三(2-苯基吡啶)合铱或三(1-苯基异喹啉)合铱;

所述阳极层由无机材料或有机导电聚合物构成, 所述无机材料优选氧化铟锡, 所述有机导电聚合物优选聚噻吩/聚乙烯基苯磺酸钠或聚苯胺; 所述阴极层由 Mg:Ag 合金层构成; 所述空穴传输层由 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺, 或 4,4',4''-三(N-咔唑)三苯胺构成; 所述电子传输层由三(8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)或 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯构成; 所述空穴注入层由酞菁铜或 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺构成, 优选酞菁铜; 所述电子注入层由无机氟化物构成, 优选氟化锂。

6. 根据权利要求 1-5 中任一所述的应用, 其特征在于:

式 I 中所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的烷基为碳原子数 1 至 20 的烷基;

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的环烷基为碳原子数 3 至 20 的环烷基;

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的取代烷基为卤素取代的 1 至 20 个碳原子的烷基、羟基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基、氰基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基、硝基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基或者氨基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的芳烷基为芳基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的芳基为 6 至 60 个环碳原子的芳基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的杂芳基为 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的芳基烯基为芳基取代的 2 至 20 个碳原子的烯基、杂芳基取代的 2 至 20 个碳原子的烯基；

所述的 R_1 、 R_2 、 R_3 中的芳基炔基为芳基取代的 2 至 20 个碳原子的炔基、杂芳基取代的 2 至 20 个碳原子的炔基；

式 I 中所述 A 为芳香有机基团，优选为苯环基团，唑基团，噻基团或茚基团。

7. 根据权利要求 6 所述的应用，其特征在于：

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的碳原子数 1 至 20 的烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的取代烷基为羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基-叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、2-氟异丁基、1,2-二氟乙基、1,3-二氟异丙基、2,3-二氟-叔丁基、1,2,3-三氟丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-叔丁基或 1,2,3-三氨基丙基；氰基甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1,2-二氰基乙基、1,3-二氰基异丙基、2,3-二氰基-叔丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1,2-二硝基乙基、1,3-二硝基异丙基、2,3-二硝基-叔丁基或 1,2,3-三硝基丙基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的碳原子数 3 至 20 的环烷基为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、金刚烷基或降冰片烷基；

所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的芳基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基为苄基、1-苄基乙基、2-苄基乙基、1-苄基异丙基、2-苄基异丙基、苄基叔丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基异丙基、2- α -萘基异丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-氯-2-苄基异丙基或三苯甲基；

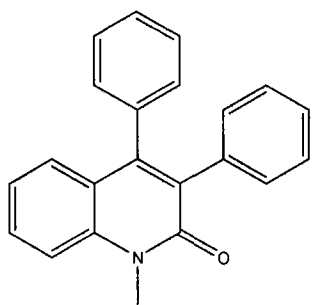
所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的碳原子 6 至 60 个的芳基为苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-茼基、2-茼基、4-茼基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三

联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲基苯基、间甲基苯基、对甲基苯基、对叔丁基苯基、对-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、4'-甲基联苯基或4"-叔丁基-对三联苯-4-基；

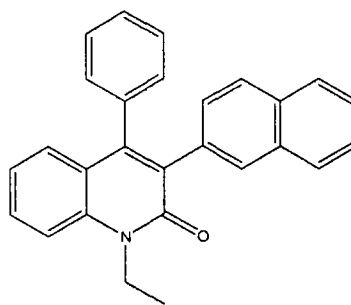
所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团为 2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、6-咪唑基、7-咪唑基、1-异咪唑基、3-异咪唑基、4-异咪唑基、5-异咪唑基、6-异咪唑基、7-异咪唑基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、2-(9H-咪唑基)苯基、3-(9H-咪唑基)苯基、4-(9H-咪唑基)苯基、2-三苯胺基、3-三苯胺基、4-三苯胺基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1,7-菲咯琳-2-基、1,7-菲咯琳-3-基、1,7-菲咯琳-4-基、1,7-菲咯琳-5-基、1,7-菲咯琳-6-基、1,7-菲咯琳-8-基、1,7-菲咯琳-9-基、1,7-菲咯琳-10-基、1,8-菲咯琳-2-基、1,8-菲咯琳-3-基、1,8-菲咯琳-4-基、1,8-菲咯琳-5-基、1,8-菲咯琳-6-基、1,8-菲咯琳-7-基、1,8-菲咯琳-9-基、1,8-菲咯琳-10-基、1,9-菲咯琳-2-基、1,9-菲咯琳-3-基、1,9-菲咯琳-4-基、1,9-菲咯琳-5-基、1,9-菲咯琳-6-基、1,9-菲咯琳-7-基、1,9-菲咯琳-8-基、1,9-菲咯琳-10-基、1,10-菲咯琳-2-基、1,10-菲咯琳-3-基、1,10-菲咯琳-4-基、1,10-菲咯琳-5-基、2,9-菲咯琳-1-基、2,9-菲咯琳-3-基、2,9-菲咯琳-4-基、2,9-菲咯琳-5-基、2,9-菲咯琳-6-基、2,9-菲咯琳-7-基、2,9-菲咯琳-8-基、2,9-菲咯琳-10-基、2,8-菲咯琳-1-基、2,8-菲咯琳-3-基、2,8-菲咯琳-4-基、2,8-菲咯琳-5-基、2,8-菲咯琳-6-基、2,8-菲咯琳-7-基、2,8-菲咯琳-9-基、2,8-菲咯琳-10-基、2,7-菲咯琳-1-基、2,7-菲咯琳-3-基、2,7-菲咯琳-4-基、2,7-菲咯琳-5-基、2,7-菲咯琳-6-基、2,7-菲咯琳-8-基、2,7-菲咯琳-9-基、2,7-菲咯琳-10-基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并噻吩基、3-苯并噻吩基、4-苯并噻吩基、5-苯并噻吩基、6-苯并噻吩基、7-苯并噻吩基、1-异苯并噻吩基、3-异苯并噻吩基、4-异苯并噻吩基、5-异苯并噻吩基、6-异苯并噻吩基、7-异苯并噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-咪唑基、4-甲基-1-咪唑基、2-甲基-3-咪唑基、4-甲基-3-咪唑基、2-叔丁基-1-咪唑基、4-叔丁基-1-咪唑基、2-叔丁基-3-咪唑基或4-叔丁基-3-咪唑基；

8. 根据权利要求 1-7 中任一所述的化合物，其特征在于：所述化合物为下述 1)-7) 中的任意一种：

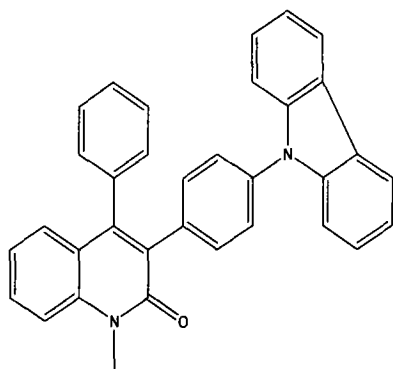
1)



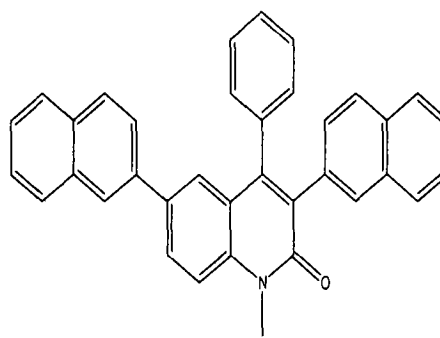
2)



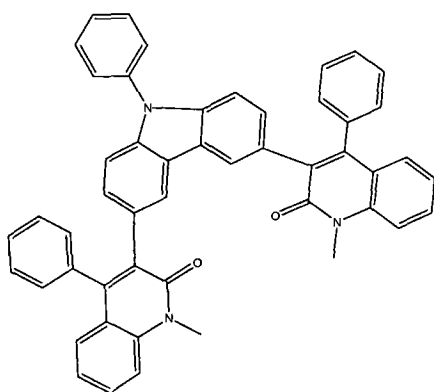
3)



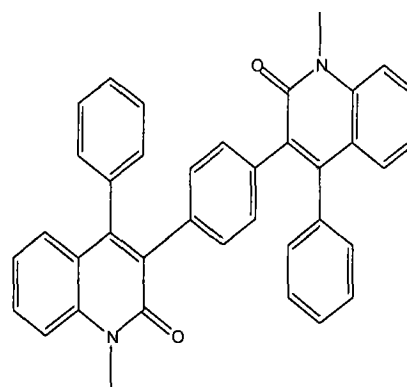
4)



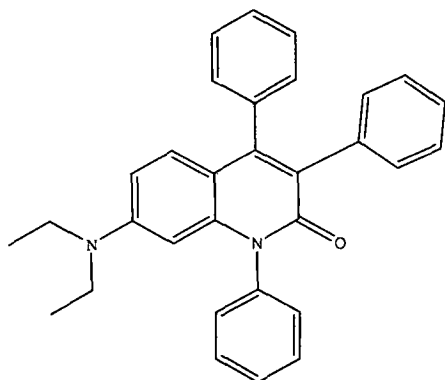
5)



6)



7)



9. 一种有机电致发光器件,其结构自下至上依次由:阳极、空穴注入层、空穴传输层、

有机发光层、电子传输层、电子注入层和阴极组成,其特征在于:所述有机发光层依次由:式 I 所示的化合物形成的发光层 1、主体材料和掺杂材料形成的发光层 2、以及式 I 所示的化合物形成的发光层 3 组成。

喹诺酮衍生物作为 OLED 发射材料在有机电致发光器件中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,具体涉及喹诺酮类衍生物作为发射材料在制备有机电致发光器件方面的用途。

背景技术

[0002] 近年来,白光有机电致发光材料和器件的研究受到了国际学术界、政府和产业界的巨大重视,各国和地区如美国、欧洲、日本等纷纷推出重大研究计划(美国 NextGeneration Lighting Initiative,欧盟 OLLA,日本 21Century Lighting Program)来强化这一领域的研究,其原因在于:首先,白光有机电致发光技术(WOLED)将同无机 LED 技术一起,可能是新一代最重要的固体光源技术之一。据统计,发达国家平均用电量的 20%用于日常照明,而我国照明用电也占到了总用电量的 12%,而目前所广泛使用的光源——白炽灯和荧光灯电光转换效率太低,大量电能被浪费。新一代的固体光源——WOLED 其理论预测电光转换效率将是目前白炽灯和荧光灯的几倍,甚至十几倍以上,这一技术的发展和广泛使用将对节约能源和保护环境具有重要意义。其次,WOLED 技术的发展将带动相关平板显示技术的进步。目前,WOLED 尽管已经在彩色平板显示中得到了初步应用,然而在光源和照明领域,其性能指标,如效率和寿命,远没有达到应用要求,为此,强化 WOLED 技术的研究非常必要。

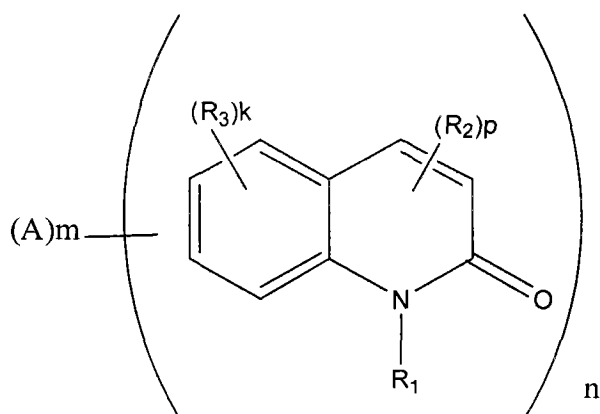
[0003] 实现用于照明的 WOLED,主要有两种方法:1) 波长转换法,是用发蓝光的 OLED 激发黄色、橙色、红色荧光或磷光粉来实现白光;2) 颜色混合法,是用蓝光和橙光两种补偿光或红、绿、蓝三基色光通过掺杂或多层的方式实现白光的方法。这两种实现白光的方法原理虽然不同,但其实现方式或者是采用两种光色混合成白光,或是采用三种光色混合成白光。无论是哪一种途径,都需要高效的发射材料对白光的色度进行调控。

[0004] 喹诺酮基团具有 2.86eV 的较高三重态能级,该结构与香豆素基团有许多相似性,具有高化学稳定性,较好的共轭,易于化学修饰等特点。但是,由于喹诺酮衍生物发射峰位置偏向紫外,同时荧光量子效率不高,尚未见将其作为 OLED 发射材料的相关报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供式 I 所示的喹诺酮类衍生物作为发射材料在制备有机电致发光器件中的用途,尤其是在制备白光有机电致发光器件方面的用途。

[0006]



[0007] 式 I

[0008] 其中,

[0009] R_1 , R_2 , R_3 相同或不同, 独立的代表: 氢, 氟, 烷基, 环烷基, 取代烷基, 芳烷基, 芳基, 杂芳基, 0- 烷基, 0- 取代烷基, 0- 芳基, 0- 杂芳基, N- 烷基, N- 取代芳基, N- 芳基, N- 杂芳基, 芳基烯基或芳基炔基;

[0010] A 为任意的有机基团, 优选芳香有机基团, 最优选为苯环基团, 呋唑基团, 蒽基团或茚基团;

[0011] $m = 0$ 或 1,

[0012] 当 $m = 0$ 时, $n = 1$ 或 2, 当 $m = 1$ 时, n 为大于等于 2 的整数;

[0013] P 为 1 或 2, k 取小于等于 4 的正整数。

[0014] 式 I 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 中的烷基是指具有 1-20 个碳原子的烷基, 例如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基或正辛基;

[0015] 所述环烷基是指具有 3 至 20 个碳原子的环烷基, 例如: 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4- 甲基环己基、金刚烷基或降冰片烷基;

[0016] 所述取代烷基是指取代的具有 1-20 个碳原子的烷基, 取代基可为卤素、羟基、氰基、氨基或硝基, 所述卤素是指氟、氯、溴或碘; 例如: 羟甲基、1- 羟乙基、2- 羟乙基、2- 羟异丁基、1,2- 二羟基乙基、1,3- 二羟基异丙基、2,3- 二羟基- 叔丁基、1,2,3- 三羟基丙基、氟甲基、1- 氟乙基、2- 氟乙基、2- 氟异丁基、1,2- 二氟乙基、1,3- 二氟异丙基、2,3- 二氟- 叔丁基、1,2,3- 三氟丙基、氯甲基、1- 氯乙基、2- 氯乙基、2- 氯异丁基、1,2- 二氯乙基、1,3- 二氯异丙基、2,3- 二氯- 叔丁基、1,2,3- 三氯丙基、溴甲基、1- 溴乙基、2- 溴乙基、2- 溴异丁基、1,2- 二溴乙基、1,3- 二溴异丙基、2,3- 二溴- 叔丁基、1,2,3- 三溴丙基、碘甲基、1- 碘乙基、2- 碘乙基、2- 碘异丁基、1,2- 二碘乙基、1,3- 二碘异丙基、2,3- 二碘- 叔丁基、1,2,3- 三碘丙基、氨基甲基、1- 氨基乙基、2- 氨基乙基、2- 氨基异丁基、1,2- 二氨基乙基、1,3- 二氨基异丙基、2,3- 二氨基- 叔丁基或 1,2,3- 三氨基丙基; 氰基甲基、1- 氰基乙基、2- 氰基乙基、2- 氰基异丁基、1,2- 二氰基乙基、1,3- 二氰基异丙基、2,3- 二氰基- 叔丁基、1,2,3- 三氰基丙基、硝基甲基、1- 硝基乙基、2- 硝基乙基、2- 硝基异丁基、1,2- 二硝基乙基、1,3- 二硝基异丙基、2,3- 二硝基- 叔丁基或 1,2,3- 三硝基丙基。

[0017] 所述芳烷基为芳基取代的 1 至 20 个碳原子的烷基, 例如: 苄基、1- 苄基乙基、2- 苄基乙基、1- 苄基异丙基、2- 苄基异丙基、苄基叔丁基、 α - 萘基甲基、1- α - 萘基乙基、2- α - 萘基乙基、1- α - 萘基异丙基、2- α - 萘基异丙基、 β - 萘基甲基、1- β - 萘基乙基、

2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-氯-2-苯基异丙基或三苯甲基；

[0018] 所述芳基为具有 6 至 50 个环碳原子的芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-茈基、2-茈基、4-茈基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对-(2-苯基丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、4'-甲基联苯基或 4"-叔丁基-对三联苯-4-基；

[0019] 所述杂芳基为具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基团，例如：2-吡咯基、3-吡咯基、吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、3-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、6-咪唑基、7-咪唑基、1-异咪唑基、3-异咪唑基、4-异咪唑基、5-异咪唑基、6-异咪唑基、7-异咪唑基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-苯并呋喃基、3-苯并呋喃基、4-苯并呋喃基、5-苯并呋喃基、6-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、1-异苯并呋喃基、3-异苯并呋喃基、4-异苯并呋喃基、5-异苯并呋喃基、6-异苯并呋喃基、7-异苯并呋喃基、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基、8-喹啉基、1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基、8-异喹啉基、2-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、2-(9H-咔唑基)苯基、3-(9H-咔唑基)苯基、4-(9H-咔唑基)苯基、2-三苯胺基、3-三苯胺基、4-三苯胺基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1,7-菲咯琳-2-基、1,7-菲咯琳-3-基、1,7-菲咯琳-4-基、1,7-菲咯琳-5-基、1,7-菲咯琳-6-基、1,7-菲咯琳-8-基、1,7-菲咯琳-9-基、1,7-菲咯琳-10-基、1,8-菲咯琳-2-基、1,8-菲咯琳-3-基、1,8-菲咯琳-4-基、1,8-菲咯琳-5-基、1,8-菲咯琳-6-基、1,8-菲咯琳-7-基、1,8-菲咯琳-9-基、1,8-菲咯琳-10-基、1,9-菲咯琳-2-基、1,9-菲咯琳-3-基、1,9-菲咯琳-4-基、1,9-菲咯琳-5-基、1,9-菲咯琳-6-基、1,9-菲咯琳-7-基、1,9-菲咯琳-8-基、1,9-菲咯琳-10-基、1,10-菲咯琳-2-基、1,10-菲咯琳-3-基、1,10-菲咯琳-4-基、1,10-菲咯琳-5-基、2,9-菲咯琳-1-基、2,9-菲咯琳-3-基、2,9-菲咯琳-4-基、2,9-菲咯琳-5-基、2,9-菲咯琳-6-基、2,9-菲咯琳-7-基、2,9-菲咯琳-8-基、2,9-菲咯琳-10-基、2,8-菲咯琳-1-基、2,8-菲咯琳-3-基、2,8-菲咯琳-4-基、2,8-菲咯琳-5-基、2,8-菲咯琳-6-基、2,8-菲咯琳-7-基、2,8-菲咯琳-9-基、2,8-菲咯琳-10-基、2,7-菲咯琳-1-基、2,7-菲咯琳-3-基、2,7-菲咯琳-4-基、2,7-菲咯琳-5-基、2,7-菲咯琳-6-基、2,7-菲咯琳-8-基、2,7-菲咯琳-9-基、2,7-菲咯琳-10-基、1-吩噻基、2-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、1-吩噻基、2-吩噻基、3-吩噻基、4-吩噻基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-苯并噻吩基、3-苯并噻吩基、4-苯并噻吩基、5-苯并噻吩基、6-苯并噻吩基、7-苯并噻吩基、1-异苯并噻吩基、3-异苯并噻吩基、4-异苯并噻吩基、5-异苯并噻吩基、6-异苯并噻吩基、7-异苯并噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、

2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基或4-叔丁基-3-吡啶基；

[0020] 所述的 R_1 , R_2 中的芳基烯基为芳基取代的 2 至 20 个碳原子的烯基、杂芳基取代的 2 至 20 个碳原子的烯基；

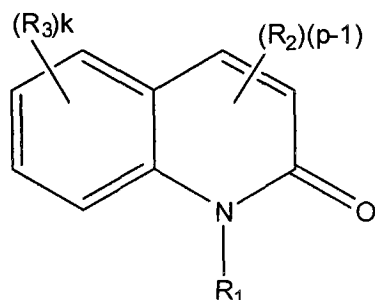
[0021] 所述的 R_1 , R_2 中的芳基炔基为芳基取代的 2 至 20 个碳原子的炔基、杂芳基取代的 2 至 20 个碳原子的炔基。

[0022] 式 I 所示化合物的制备方法如下：

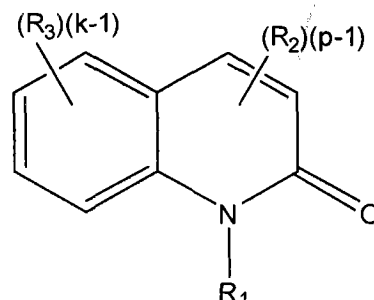
[0023] 1) 将式 II 所示的化合物和 N-溴代丁二酰亚胺在有机溶剂中进行反应，得到式 III 所示的化合物；

[0024] 2) 在无氧及碱性条件下，将式 III 所示的化合物与有机硼酸在含有 Pd 催化剂的溶剂中进行反应，反应结束后用乙醚进行萃取，得到式 I 所示的喹诺酮衍生物。

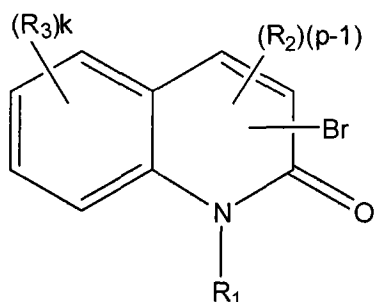
[0025]



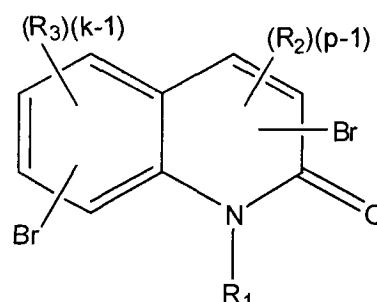
[0026] (式 II)



[0027]



[0028] (式 III)



[0029] 上述步骤 1) 中所述反应在搅拌状态下进行，所述反应的反应温度为 0-25℃，反应时间为 5-15 小时。所述有机溶剂选自下述至少一种：二氯甲烷、三氯甲烷、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、1,2-二氯乙烷、甲醇、乙醇、乙醚、乙腈、丙酮、苯和甲苯。

[0030] 步骤 1) 所述反应中，式 II 所示的化合物与 N-溴代丁二酰亚胺的摩尔比为 1 : 1-1 : 2。

[0031] 上述步骤 2) 中所述的有机硼酸优选芳香有机硼酸，如苯硼酸、2-萘硼酸、4-(9-呋唑基)苯硼酸等。

[0032] 步骤 2) 中所述反应在回流状态下进行，所述反应温度为 80-110℃，优选

90-100℃,反应时间为 18-48 小时。所述反应中,式 III 所示的化合物与有机硼酸的摩尔比为 1 : 2-2 : 1。

[0033] 步骤 2) 中所述 Pd 催化剂具体可为二(二亚苄基丙酮)钯,二(三苯基膦)二氯化钯,四(三苯基)膦钯等,优选为四(三苯基)膦钯。

[0034] 步骤 2) 中的碱性条件是通过在反应溶剂中加入碱性溶液来实现的,所述碱性溶液可以是碳酸钠水溶液、碳酸钾水溶液、氢氧化钠水溶液或氢氧化钠水溶液等,上述溶液的浓度可为 1.5-2.5mol/L,优选 2mol/L。所述反应溶剂选自下述至少一种:二氯甲烷、三氯甲烷、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、1,2-二氯乙烷、乙醚、乙腈、丙酮、苯和甲苯。为了提高产率,还可在上述溶剂中加入甲醇和 / 或乙醇,

[0035] 在所得到的混合溶剂中,碱性溶液:反应溶剂:甲醇和 / 或乙醇的体积比可为 1 : 3-1 : 5,优选 1 : 4 : 4。

[0036] 所述方法还包括对步骤 2) 得到的喹诺酮衍生物采用柱层析色谱或重结晶方法进行纯化的步骤。

[0037] 上述式 I 所示的化合物克服了目前有机电致发光材料中存在的问题,通过分子设计,引入刚性结构的取代基团使其发光位置红移到可见光区域,提高发光效率,同时破坏分子共平面性,提高化合物的热稳定性,以提高其成膜性。

[0038] 以式 I 所示的喹诺酮类衍生物为发射材料制备的有机电致发光器件是一种非常好的蓝紫光、蓝光、绿光、荧光、黄光、橙光、红光、近红外、白光荧光及磷光器件,尤其是白光有机电致发光器件,其稳定性好且寿命长。

[0039] 式 I 所示的喹诺酮类衍生物作为有机电致发光器件的有机发光层发射材料,进一步涉及包括发光层的有机电致发光器件,该发光层含有至少一种式 I 所示的喹诺酮衍生物作为发射材料,以及含有喹诺酮衍生物或由它们组成的电子传输层,含有喹诺酮衍生物或由它们组成的空穴阻挡层;和包括本发明的有机电致发光器件的设备。

[0040] 所述的有机电致发光器件包括阴极、阳极和有机薄膜层,在阴极和阳极之间的有机薄膜层中至少包含有机发光层,并且有机薄膜层中的有机发光层至少包含一种本发明所提供的喹诺酮衍生物。

[0041] 作为有机电致发光器件的发射材料的式 I 所示化合物可以作为发光材料直接发光也可以作为掺杂材料受激发光,该化合物也可作为有机电致发光器件的有机主体材料,有机电子传输和 / 或空穴阻挡材料。

[0042] 所述的有机电致发光器件在有机晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机激光器、有机传感器或者有机电子标签中均有很大用途。

[0043] 所述的有机电致发光器件中的发光层可采用悬涂或真空蒸镀的方法制得,器件的结构依次为:阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极。

[0044] 制备器件的优选实施方式:

[0045] OLED 器件的典型结构为:基片 / 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极。基片为透明的,可以是玻璃或是柔性基片,柔性基片采用聚酯类或聚酞亚胺类化合物中的一种材料;阳极层可以采用无机材料或有机导电聚合物,无机材料一般为氧化铟锡(以下简称 ITO),氧化锌、氧化锡锌等金属氧化物或金、铜、银等

功函数较高的金属,最优化的选择为ITO,有机导电聚合物优选为聚噻吩/聚乙烯基苯磺酸钠(以下简称PEDOT:PSS)或聚苯胺(以下简称PANI)中的一种材料。阴极层一般采用锂、镁、钙、锶、铝或铟等功函数较低的金属或它们中的任一种与铜、金或银的合金,本发明优选为Mg:Ag合金层;空穴传输层一般采用三芳胺类材料,如N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPB),4,4',4''-三(N-咔唑)三苯胺(TCTA);电子传输层一般为金属有机配合物,如三(8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)(以下分别简称Alq3,Gaq3,Ga(Saph-q)),也可以是苯并咪唑类,如1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TBPI)等;空穴注入材料一般采用酞菁铜(CuPc)和4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA),本发明优选酞菁铜(CuPc);电子注入材料一般采用无机氟化物,如氟化锂(LiF),氟化铯(CsF),本发明优选氟化锂(LiF);有机发光层一般采用小分子材料,可以掺杂荧光材料或磷光染料,优选的主体材料为4,4'-二(N-咔唑基)-1,1'-联苯(CBP),优选的掺杂材料为三(2-苯基吡啶)合铱(以下简称Ir(ppy)3)和三(1-苯基异喹啉)合铱(以下简称Ir(piq)3)。本发明OLED器件的有机发光层中包含了本发明提出的发射材料,该材料可以作为发光材料直接发光也可以作为掺杂材料受激发光。

[0046] 按照以下方法可制备本发明的一系列有机电致发光器件:

[0047] (1) 用清洗剂、去离子水和有机溶液分几步清洗带有阳极的玻璃基片;

[0048] (2) 通过真空蒸发的方法蒸镀器件的空穴注入层;

[0049] (3) 继续蒸镀器件的空穴传输层;

[0050] (4) 继续蒸镀器件的发光层;

[0051] (5) 继续蒸镀器件的电子传输层;

[0052] (6) 继续蒸镀器件的电子注入层;

[0053] (7) 再通过蒸镀或溅射的方法制备金属阴极。

[0054] 本发明采用简便的方法合成了一类喹诺酮衍生物,并用此喹诺酮衍生物作有机发光层材料制成了白光器件。此类喹诺酮衍生物具有高的IP/EA(电离势/电子亲合势)值,并且具有高的量子产率以及高的亮度,是一类具有高效发光效率的发光主体材料;具有高的Tg温度,能有效地抑制材料的结晶状况,改善成膜性,提高器件的性能。本发明中涵盖的材料共轭范围大,熔点大为提高;最重要的是由于本发明材料具备合适的三重态能级,能量利用显著提高,从而提高了电致发光器件的综合性能。在用于制备有机电致发光器件时,制成的器件在亮度、电流密度以及高电流密度下的效率方面获得了令人满意的结果。

附图说明

[0055] 图1为实施例1制备的化合物Q1的核磁共振氢谱图。

[0056] 图2为实施例2制备的化合物Q2的核磁共振氢谱图。

[0057] 图3为实施例3制备的化合物Q3的核磁共振氢谱图。

[0058] 图4为实施例3制备的化合物Q3的质谱图。

[0059] 图5为实施例4制备的化合物Q4的质谱图。

[0060] 图6为实施例5制备的化合物Q5的质谱图。

具体实施方式

[0061] 下面通过具体实施例,对本发明作进一步的说明,但本发明并不局限于此。

[0062] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0063] 下述实施例中的 OLED 器件均可按照下述方法进行制备:

[0064] 将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光清洗机照射 10 分钟,并用低能阳离子束轰击表面。

[0065] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 1×10^{-5} Pa,在上述阳极层膜上先蒸镀 CuPc 15nm,继续蒸镀 NPB 作为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s. 蒸镀膜厚为 30nm;

[0066] 在空穴传输层之上,继续蒸镀一层本发明所提供的喹诺酮衍生物作为发光层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 15nm;

[0067] 继续蒸镀一层掺杂有化合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 CBP 为主体材料的发光层,CBP 与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的蒸镀速率比为 100 : 1, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的掺杂浓度为 5wt%,其蒸镀总速率为 0.1nm/s,蒸镀总膜厚为 10nm;

[0068] 继续蒸镀一层掺杂有化合物 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的 CBP 为主体材料的发光层,CBP 与 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的蒸镀速率比为 100 : 1, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的掺杂浓度为 5wt%,其蒸镀总速率为 0.1nm/s,蒸镀总膜厚为 10nm;

[0069] 继续蒸镀一层本发明所提供的喹诺酮衍生物作为发光层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 15nm;

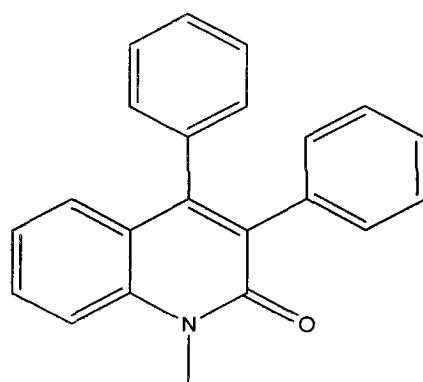
[0070] 继续蒸镀 TBPI 作为电子传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s. 蒸镀膜厚为 30nm;

[0071] 最后,在上述电子传输层之上蒸镀 LiF 层和 Mg:Ag 合金层作为器件的阴极层,其中 LiF 层的厚度为 0.5nm, Mg:Ag 合金层的蒸镀速率为 2.0 ~ 3.0nm/s,厚度为 100nm。

[0072] 下面实施例中亮度和色度坐标通过 PR650 光谱光度计测定,电流密度-电压曲线通过 Keithley 2400 数字源表测定。上述仪器都和电脑连接通过程序进行控制测试。启亮电压是 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压,发光效率经由亮度/电流密度换算得到。

[0073] 实施例 1、1-甲基-3,4-二苯基喹啉-2(1H)-酮 (Q1) 的制备

[0074]



(Q1)

[0075] 第一步:取摩尔比为 1 : 1 的 1- 甲基 -4- 苯基喹啉 -2(1H)- 酮, N- 溴代丁二酰亚胺为原料, 将上述原料溶于 N, N- 二甲基甲酰胺, 室温搅拌反应 10 小时, 加水析出大量固体, 洗涤固体, 干燥, 即得相应的溴代物, 产率 80%。

[0076] 第二步:在氮气保护下, 将第一步得到的溴代物与苯硼酸 (摩尔比为 1 : 1) 投入两口瓶中, 加入催化量的四 (三苯基) 磷钯和混合溶剂 (碳酸钠溶液 (2mol/L) : 甲苯 : 乙醇 = 1 : 4 : 4), 保持温度 90-100℃, 搅拌 24 小时, 乙醚萃取, 产物经柱层析 (洗脱液为石油醚 / 乙酸乙酯 = 3/1, 收集 $R_f = 0.7$ 组分) 得到高纯度目标产物 (Q1), 产率约 50%。

[0077] 结构确证数据:

[0078] MS :311. 1311。

[0079] 以化合物 Q1 为发射材料的 OLED 器件制备

[0080] 器件结构:阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0081] IT0/CuPc/NPB (30nm)/Q1 (15nm)/CBP:5 % Ir(ppy)₃ (10nm)/CBP:5 % Ir(piq)₃ (10nm)/Q1 (15nm)/TPBI (30nm)/LiF/Mg:Ag

[0082] 器件性能指标如下:

[0083] 色度坐标:(0. 40, 0. 41);

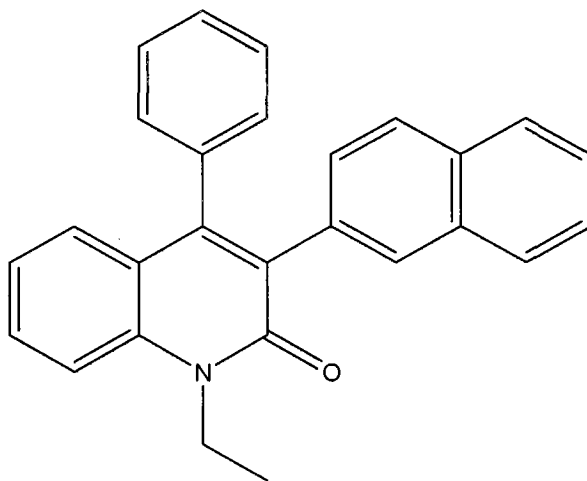
[0084] 起亮电压:3. 4V;

[0085] 最大亮度:15800cd/m² (12V);

[0086] 发光效率:15. 5cd/A。

[0087] 实施例 2、1- 甲基 -3-(2- 萘基) -4- 苯基喹啉 -2(1H)- 酮 (Q2) 的制备

[0088]



(Q2)

[0089] 第一步:取摩尔比为 1 : 1 的 1- 乙基 -4- 苯基喹啉 -2(1H)- 酮, N- 溴代丁二酰亚胺为原料, 将上述原料溶于 N, N- 二甲基甲酰胺, 室温搅拌 10 小时, 加水析出大量固体, 洗涤固体, 干燥, 即得相应的溴代物, 产率 80%。

[0090] 第二步:在氮气保护下, 将第一步得到的产物与 2- 萘硼酸 (摩尔比为 1 : 1) 投入两口瓶中, 加入催化量的四 (三苯基) 磷钯和混合溶剂 (碳酸钠溶液 (2mol/L) : 甲苯 : 乙醇 = 1 : 4 : 4), 保持温度 90-100℃, 搅拌 24 小时, 乙醚萃取, 产物经柱层析 (洗脱液为石油醚 / 乙酸乙酯 = 3/1, 收集 $R_f = 0.6$ 组分) 得到高纯度目标产物 (Q2), 产率约 50%。

[0091] 结构确证数据：

[0092] MS :375. 1525

[0093] 化合物 Q2 的 OLED 器件制备

[0094] 除了用上述结构式 Q2 的化合物替代具有结构式 Q1 的化合物之外,所制备的 OLED 器件结构同实施例 1。

[0095] 器件性能指标如下：

[0096] 色度坐标 : (0. 41, 0. 42) ；

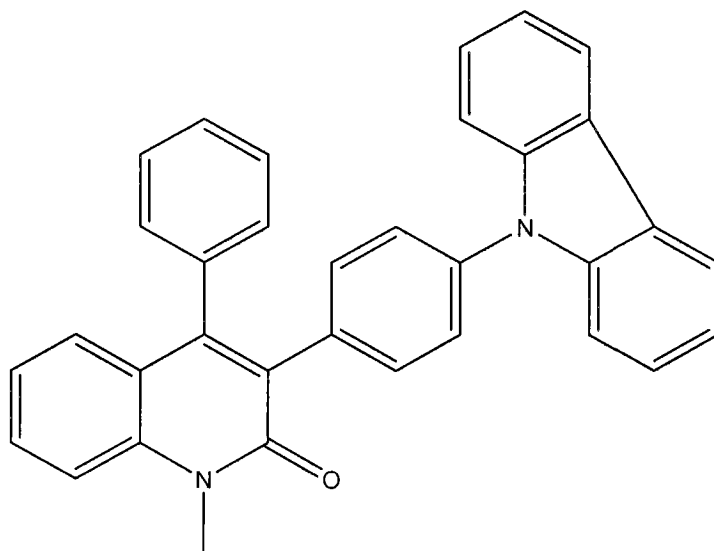
[0097] 起亮电压 :3. 5V ；

[0098] 最大亮度 :16100cd/m² (12V) ；

[0099] 发光效率 :13. 7cd/A。

[0100] 实施例 3、1- 甲基 -3-(4-(9- 咔唑基) 苯基)-4- 苯基喹啉 -2(1H)- 酮 (Q3) 的制备

[0101]



(Q3)

[0102] 第一步 :取摩尔比为 1 : 1 的 1- 甲基 -4- 苯基喹啉 -2(1H)- 酮, N- 溴代丁二酰亚胺为原料,将上述原料溶于 N, N- 二甲基甲酰胺,室温搅拌 10 小时,加水析出大量固体,洗涤固体,干燥,即得相应的溴代物,产率 80%。

[0103] 第二步 :在氮气保护下,将第一步得到的产物与 4-(9- 咔唑基) 苯硼酸 (摩尔比为 1 : 1) 投入两口瓶中,加入催化量的四 (三苯基) 膦钯和混合溶剂 (碳酸钠溶液 : 甲苯 : 乙醇 = 1 : 4 : 4),保持温度 90-100℃,搅拌 24 小时,乙醚萃取,产物经柱层析 (洗脱液为石油醚 / 乙酸乙酯 = 3/1,收集 R_f = 0. 7 组分) 得到高纯度目标产物 (Q3),产率约 50%。

[0104] 结构确证数据：

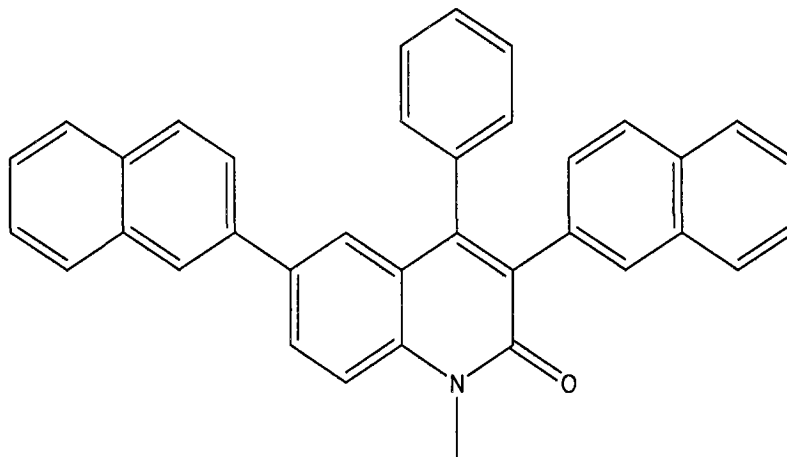
[0105] MS :476. 6417。

[0106] 化合物 Q3 的 OLED 器件制备

[0107] 除了用上述结构式 Q3 的化合物替代具有结构式 Q1 的化合物之外,所制备的 OLED 器件结构同实施例 1。

[0108] 器件性能指标如下：

- [0109] 色度坐标 : (0.43, 0.43) ;
 [0110] 起亮电压 : 3.1V ;
 [0111] 最大亮度 : 19300cd/m² (12V) ;
 [0112] 发光效率 : 17.8cd/A。
 [0113] 实施例 4、1-甲基-3,6-二(2-萘基)-4-苯基喹啉-(2H)-酮(Q4)的制备
 [0114]



(Q4)

[0115] 第一步:取摩尔比为 1 : 2 的 1-甲基-4-苯基喹啉-2(1H)-酮、N-溴代丁二酰亚胺为原料,将上述原料溶于二氯甲烷,室温搅拌 10 小时,加水析出大量固体,洗涤固体,干燥,即得相应的溴代物,产率 80%。

[0116] 第二步:在氮气保护下,将第一步得到的产物与 2-萘硼酸(摩尔比为 1 : 2)投入两口瓶中,加入催化量的四(三苯基)膦钯和混合溶剂(碳酸钾溶液:甲苯:甲醇=1 : 4 : 4),保持温度 90-100℃,搅拌 24 小时,萃取,产物经柱层析色谱或重结晶,得到高纯度目标产物(Q4),产率约 50%。

[0117] 结构确证数据:

[0118] MS : 487.5815。

[0119] 化合物 Q4 的 OLED 器件制备

[0120] 器件结构:阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 有机发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极

[0121] IT0/CuPc/NPB(15nm)/Q4(15nm)/CBP:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/CBP:5 % Ir(piq)₃(10nm)/Q4(15nm)/TPBI(30nm)/LiF/Mg:Ag

[0122] 器件性能指标如下:

[0123] 色度坐标 : (0.41, 0.43) ;

[0124] 起亮电压 : 3.5V ;

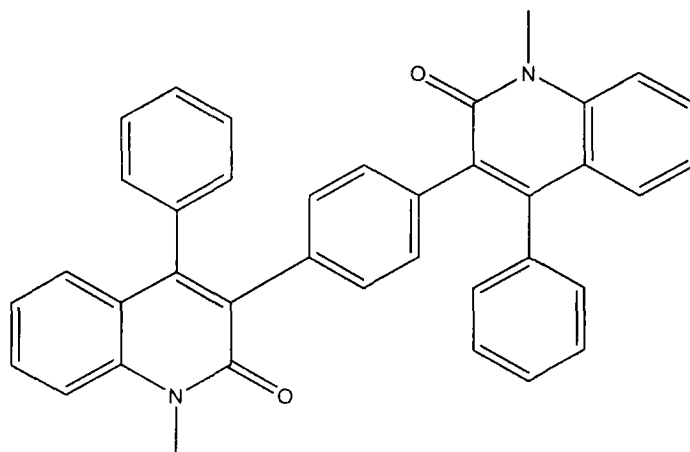
[0125] 最大亮度 : 14800cd/m² (12V) ;

[0126] 发光效率 : 13.6cd/A。

[0127] 实施例 5、1-甲基-3-(4-(3-(1-甲基-4-苯基喹啉-2(1H)-酮)))苯基-4-苯基

喹啉-2(1H)-酮(Q5)的制备

[0128]



(Q5)

[0129] 第一步:取摩尔比为 1 : 1 的 1-甲基-4-苯基喹啉-2(1H)-酮, N-溴代丁二酰亚胺为原料, 将上述原料溶于 N,N-二甲基甲酰胺, 室温搅拌 10 小时, 加水析出大量固体, 洗涤固体, 干燥, 既得相应的溴代物, 产率 80%。

[0130] 第二步:在氮气保护下, 将第一步得到的产物与 1,2-苯双硼酸(摩尔比为 2 : 1)投入两口瓶中, 加入催化量的四(三苯基)膦钯和混合溶剂(碳酸钾溶液: 甲苯: 甲醇 = 1 : 4 : 4), 保持温度 90-100℃, 搅拌 24 小时, 乙醚萃取, 产物乙醇重结晶, 得到高纯度目标产物(Q5), 产率约 50%。

[0131] 结构确证数据:

[0132] MS = 544. 2057

[0133] 化合物 Q5 的 OLED 器件制备

[0134] 器件结构:除了用上述结构式 Q5 的化合物替代具有结构式 Q4 的化合物之外, 所制备的 OLED 器件结构同实施例 4。

[0135] 器件性能指标如下:

[0136] 色度坐标:(0.41, 0.42);

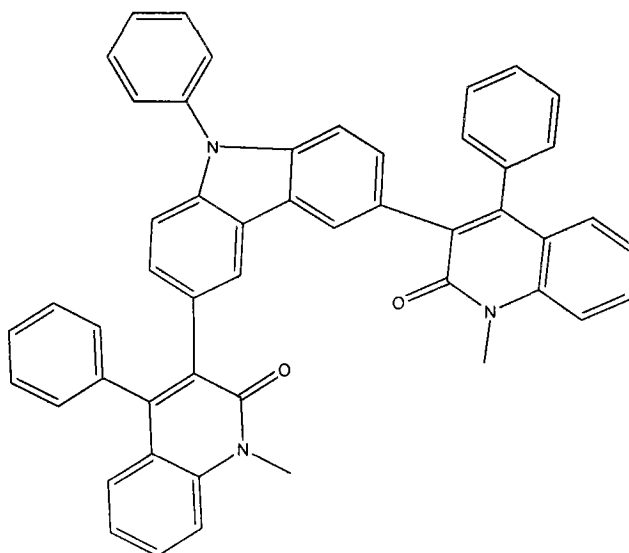
[0137] 起亮电压:3.5V;

[0138] 最大亮度:17800cd/m²(12V);

[0139] 发光效率:16.1cd/A。

[0140] 实施例 6、1-甲基-3-(6-(3-(3-(1,2-二氢-1-甲基-2-羰基-4-苯基喹啉酮))-9-苯基呋唑)-4-苯基喹啉-2(1H)-酮(Q6)的制备

[0141]



(Q6)

[0142] 第一步:取摩尔比为 1 : 2 的 1-甲基-4-苯基喹啉-2(1H)-酮, N-溴代丁二酰亚胺为原料, 将上述原料溶于 N,N-二甲基甲酰胺, 室温搅拌 10 小时, 加水析出大量固体, 洗涤固体, 干燥, 既得相应的溴代物, 产率 80%。

[0143] 第二步:在氮气保护下, 将第一步得到的产物与 3,6-(9-苯基) 咔唑双硼酸 (摩尔比为 1 : 2) 投入两口瓶中, 加入催化量的四(三苯基) 磷钯和混合溶剂 (碳酸钠溶液: 甲苯: 甲醇 = 1 : 4 : 4), 保持温度 90-100℃, 搅拌 24 小时, 萃取, 产物乙醇重结晶, 得到高纯度目标产物 (Q6), 产率约 50%。

[0144] 结构确证数据:

[0145] MS: 709. 2722

[0146] 化合物 Q6 的 OLED 器件制备

[0147] 除了用上述结构式 Q6 的化合物替代具有结构式 Q4 的化合物之外, 所制备的 OLED 器件结构同实施例 4。

[0148] 器件性能指标如下:

[0149] 色度坐标: (0. 41, 0. 41);

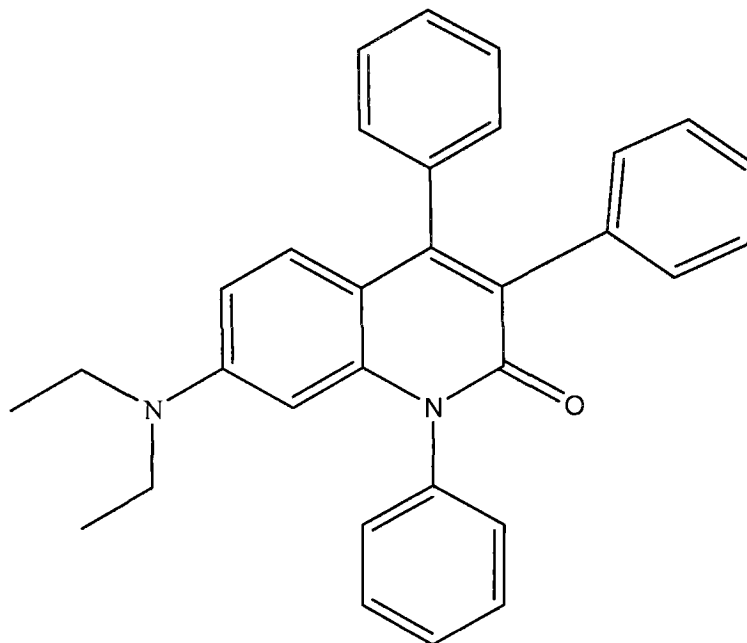
[0150] 起亮电压: 3. 5V;

[0151] 最大亮度: 18000cd/m² (12V);

[0152] 发光效率: 17. 3cd/A。

[0153] 实施例 7、1,3,4-三苯基-7-二乙基氨基喹啉-2(1H)-酮 (Q7) 的制备

[0154]



(Q7)

[0155] 第一步:取摩尔比为 1 : 2 的 1- 甲基 -1,4- 苯基 -7- 二乙基氨基喹啉 -2(1H)- 酮, N- 溴代丁二酰亚胺为原料,将上述原料溶于三氯甲烷,室温搅拌 10 小时,加水析出大量固体,洗涤固体,干燥,即得相应的溴代物,产率 80%。

[0156] 第二步:在氮气保护下,将第一步得到的产物与苯硼酸(摩尔比为 1 : 2)投入两口瓶中,加入催化量的四(三苯基)磷钯和混合溶剂(碳酸钾溶液:甲苯:甲醇 = 1 : 4 : 4),保持温度 90-100℃,搅拌 24 小时,乙醚萃取,产物经柱层析(洗脱液为石油醚/乙酸乙酯 = 3/1,收集 $R_f = 0.7$ 组分)得到高纯度目标产物 (Q7),产率约 50%。

[0157] 结构确证数据:

[0158] MS :444. 2219

[0159] 化合物 Q7 的 OLED 器件制备

[0160] 除了用上述结构式 Q7 的化合物替代具有结构式 Q1 的化合物之外,所制备的 OLED 器件结构同实施例 1。

[0161] 器件性能指标如下:

[0162] 色度坐标 : (0. 42, 0. 43) ;

[0163] 起亮电压 :3. 4V ;

[0164] 最大亮度 :16500cd/m² (12V) ;

[0165] 发光效率 :13. 3cd/A。

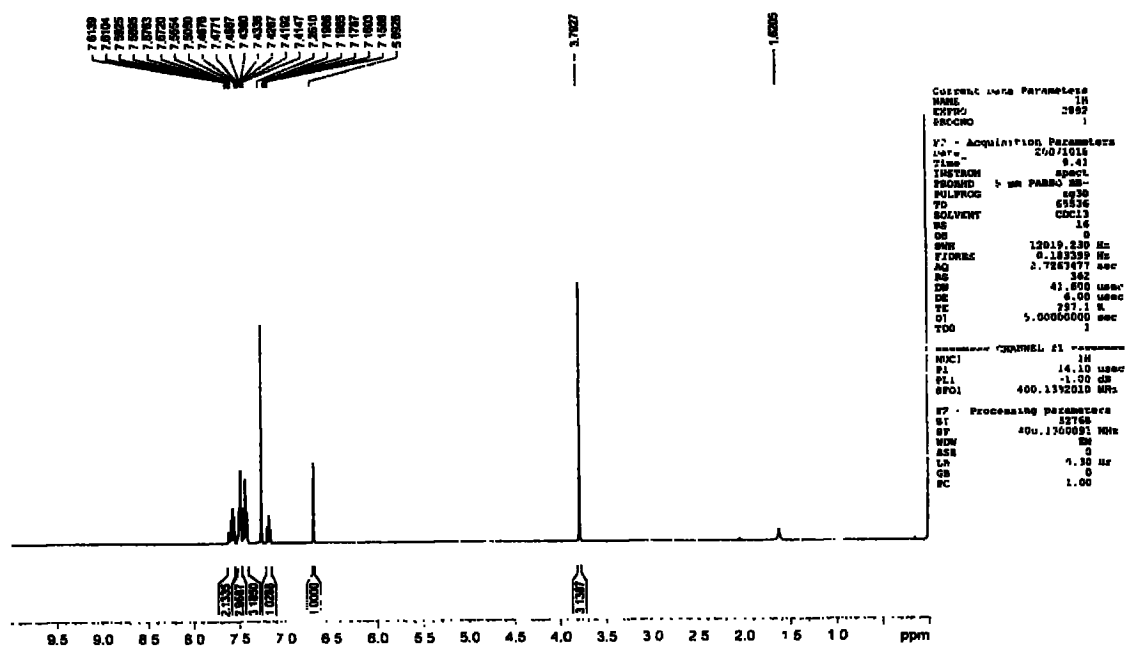


图 1

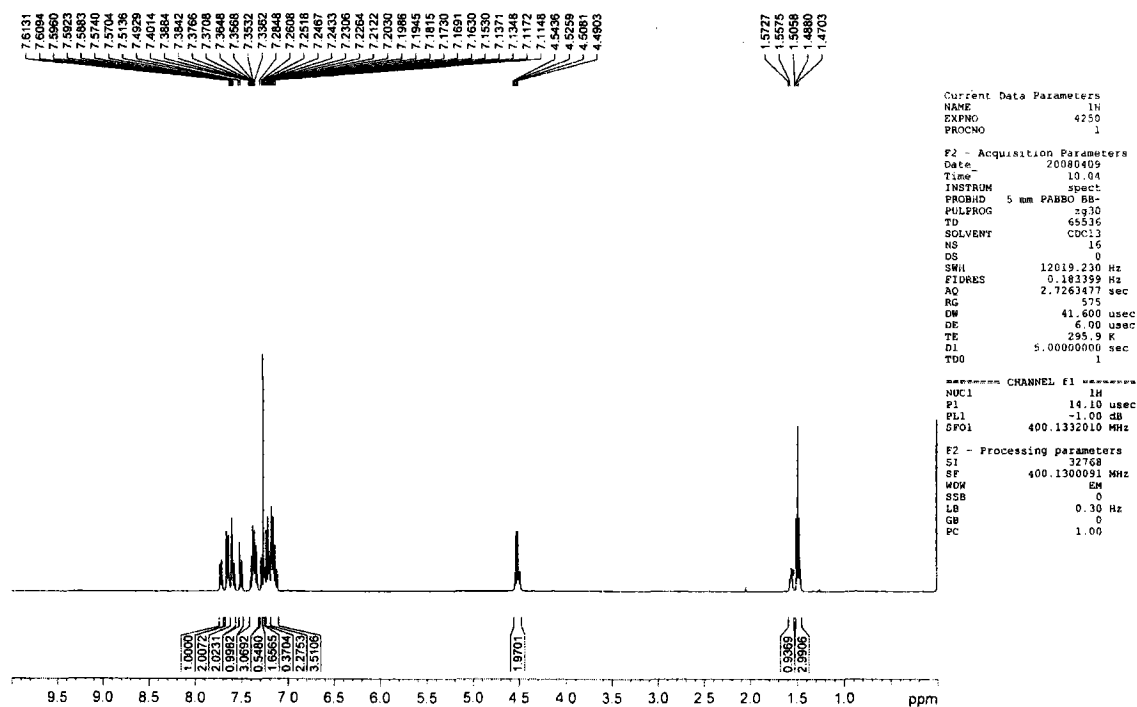


图 2

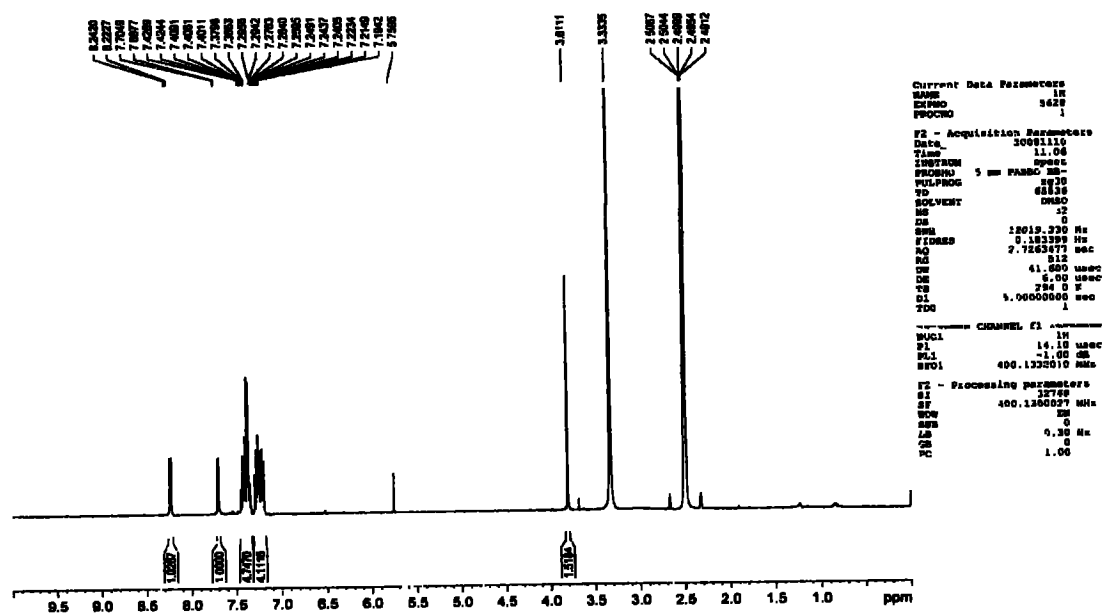


图 3

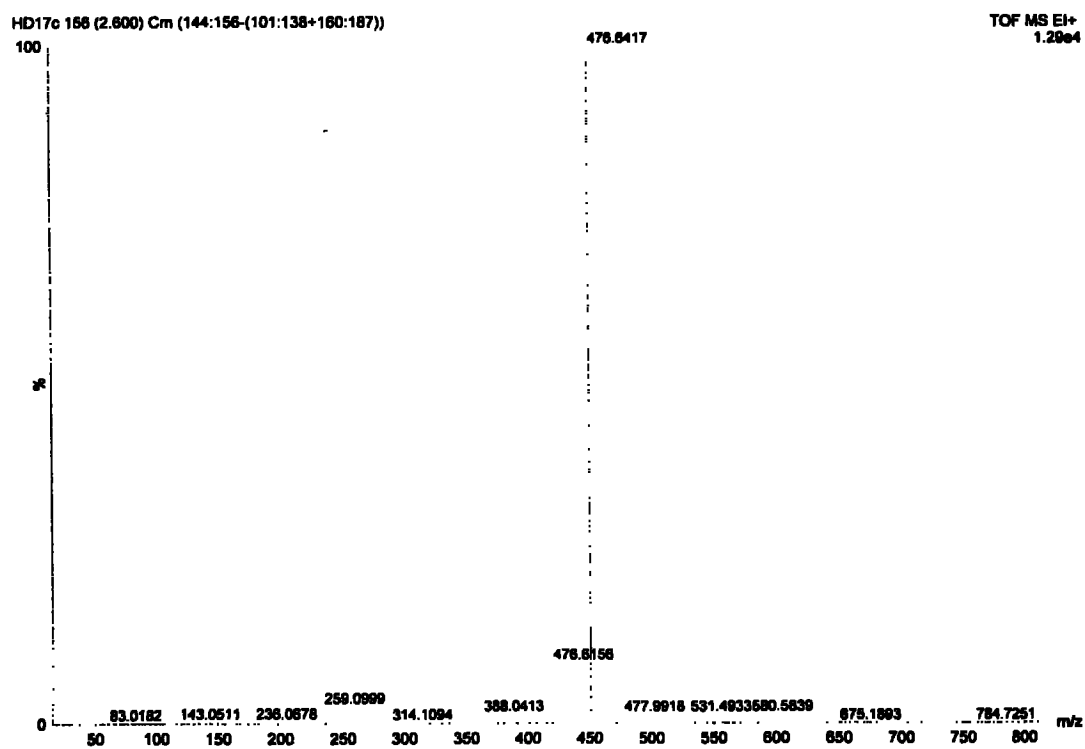


图 4

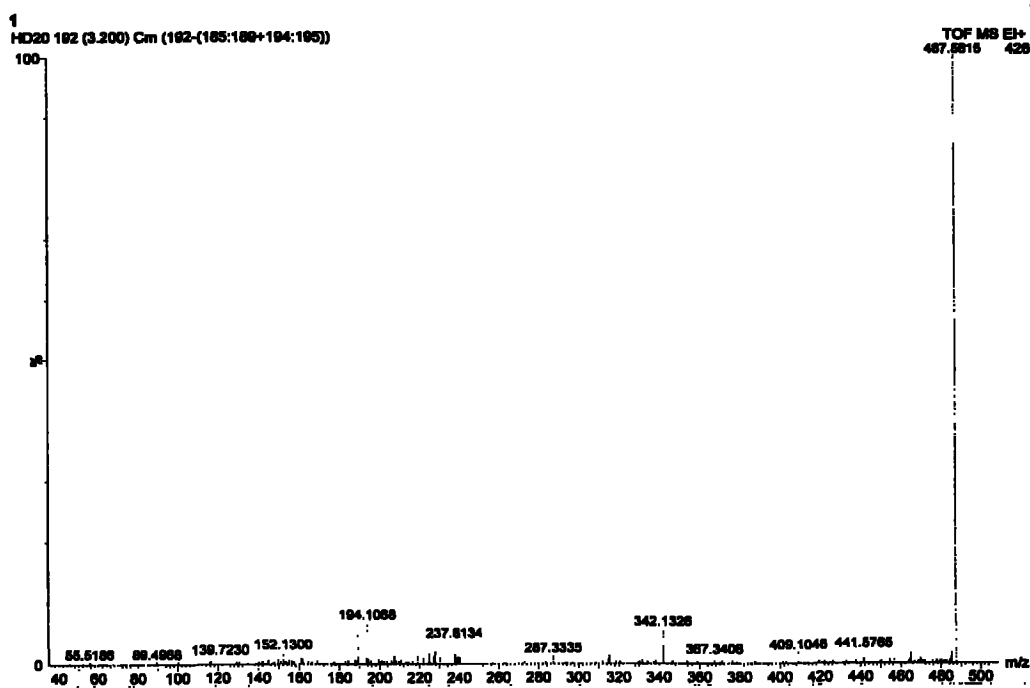


图 5

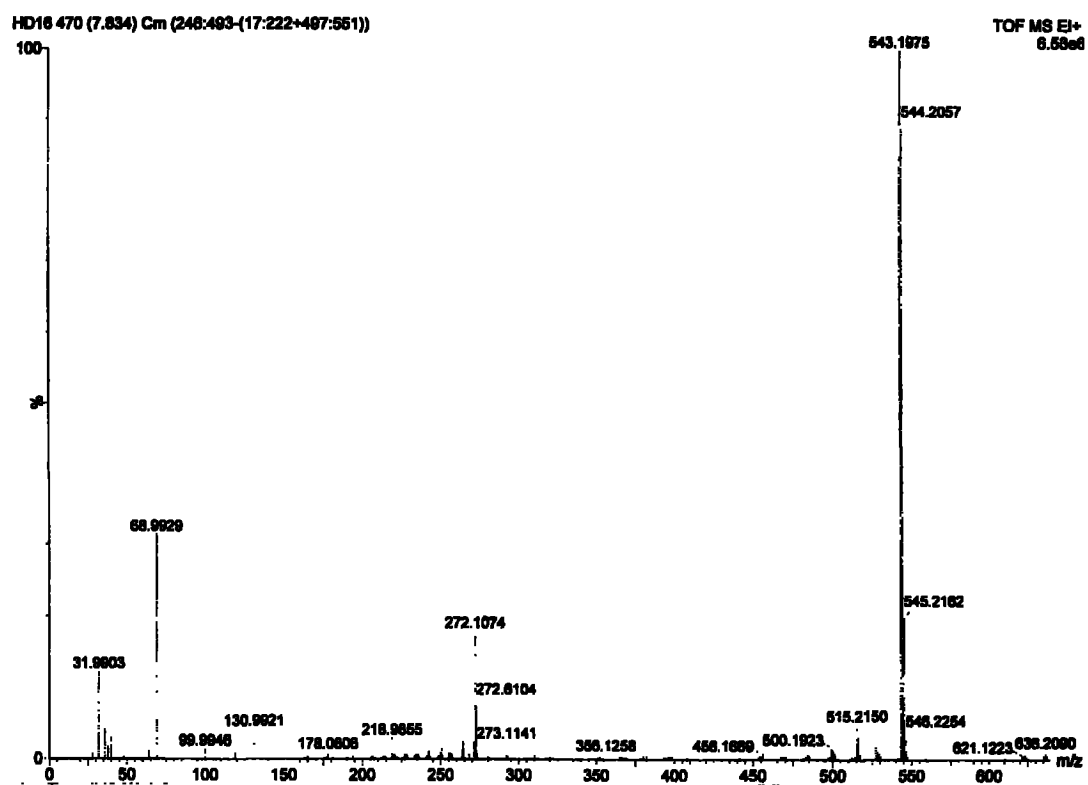


图 6

专利名称(译)	喹诺酮衍生物作为OLED发射材料在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN102260492A	公开(公告)日	2011-11-30
申请号	CN201010250902.2	申请日	2010-08-11
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
[标]发明人	张晓宏 黄达 郑才俊 叶俊 欧雪梅		
发明人	张晓宏 黄达 郑才俊 叶俊 欧雪梅		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07D215/227 C07D401/10 C07D401/14 C07D215/38		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	关畅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了式I所示的喹诺酮衍生物作为发射材料在制备有机电致发光器件中的应用，尤其是在制备白光有机电致发光器件中的应用。该化合物的结构通式如式I所示。该类化合物作为有机电致发光器件的有机发光层发射材料，进一步涉及包括发光层的有机电致发光器件，该发光层含有至少一种式I所示的喹诺酮衍生物作为发射材料，以及含有喹诺酮衍生物或由它们组成的电子传输层，含有喹诺酮衍生物或由它们组成的空穴阻挡层；和包括本发明的有机电致发光器件的设备。本发明所提供的喹诺酮衍生物具备合适的三重态能级，能量利用显著提高，在用于制备有机电致发光器件时，制成的器件在亮度、电流密度以及高电流密度下的效率方面获得了令人满意的结果。式I

