

(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 110835532 A

(43)申请公布日 2020.02.25

(21)申请号 201911154047.2

(22)申请日 2019.11.22

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路
5299号

(72)发明人 王士凯 马晓宇 王进政 金成寿
王永光 姚明明 汪康

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

H011 51/50(2006.01.)

H011 51/54(2006.01)

权利要求书7页 说明书15页

(54)发明名称

有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件，属于发光材料技术领域。本发明提供一种有机电致发光化合物，其结构式如化学式1所示：

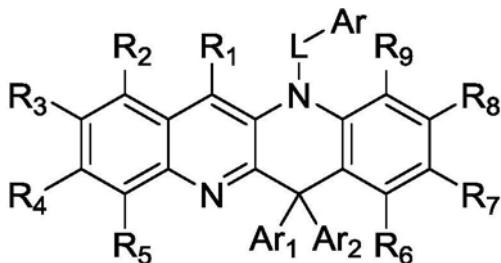


化学式1

新型结构的有机电致发光化合物，由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。本发明提供的有机电致发光化合物的制备方法，具有工艺简单，产物纯度高的优点。

CN

1. 一种有机电致发光化合物, 其特征在于, 其结构式如化学式1所示:



化学式1

式中:

L表示化学键、经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基;

Ar表示经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基;

Ar₁和Ar₂各自独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、或经取代或未经取代的芳基;

R₁–R₉各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、经取代或未经取代的环烷基、经取代或未经取代的环烯基、经取代或未经取代的杂环烷基、经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物, 其特征在于,L表示化学键、经取代或未经取代的C6–C30芳基、或经取代或未经取代的C3–C30杂芳基。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物, 其特征在于,Ar表示经取代或未经取代的C6–C30芳基、或经取代或未经取代的C3–C30杂芳基。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物, 其特征在于,Ar₁和Ar₂各自独立地表示经取代或未经取代的C1–C30烷基、经取代或未经取代的C2–C30烯基、经取代或未经取代的C2–C30炔基、或经取代或未经取代的C6–C30芳基。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物, 其特征在于,R₁–R₉各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1–C30烷基、经取代或未经取代的C2–C30烯基、经取代或未经取代的C2–C30炔基、经取代或未经取代的C1–C30烷氧基、经取代或未经取代的C3–C30环烷基、经取代或未经取代的C3–C30环烯基、经取代或未经取代的C3–C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6–C30芳基、或者经取代或未经取代的C3–C30杂芳基。

6. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物, 其特征在于,L与相邻取代基连接形成单环或多环, 具体为C6–C30的芳环、C3–C30芳杂环、或者C3–C30脂肪族环, 且其上碳原子被N、O、S、或Si杂原子取代;

或者:

Ar与相邻取代基连接形成单环或多环, 具体为C6–C30的芳环、C3–C30芳杂环、或C3–C30脂肪族环, 且其上碳原子被N、O、S、或Si杂原子取代;

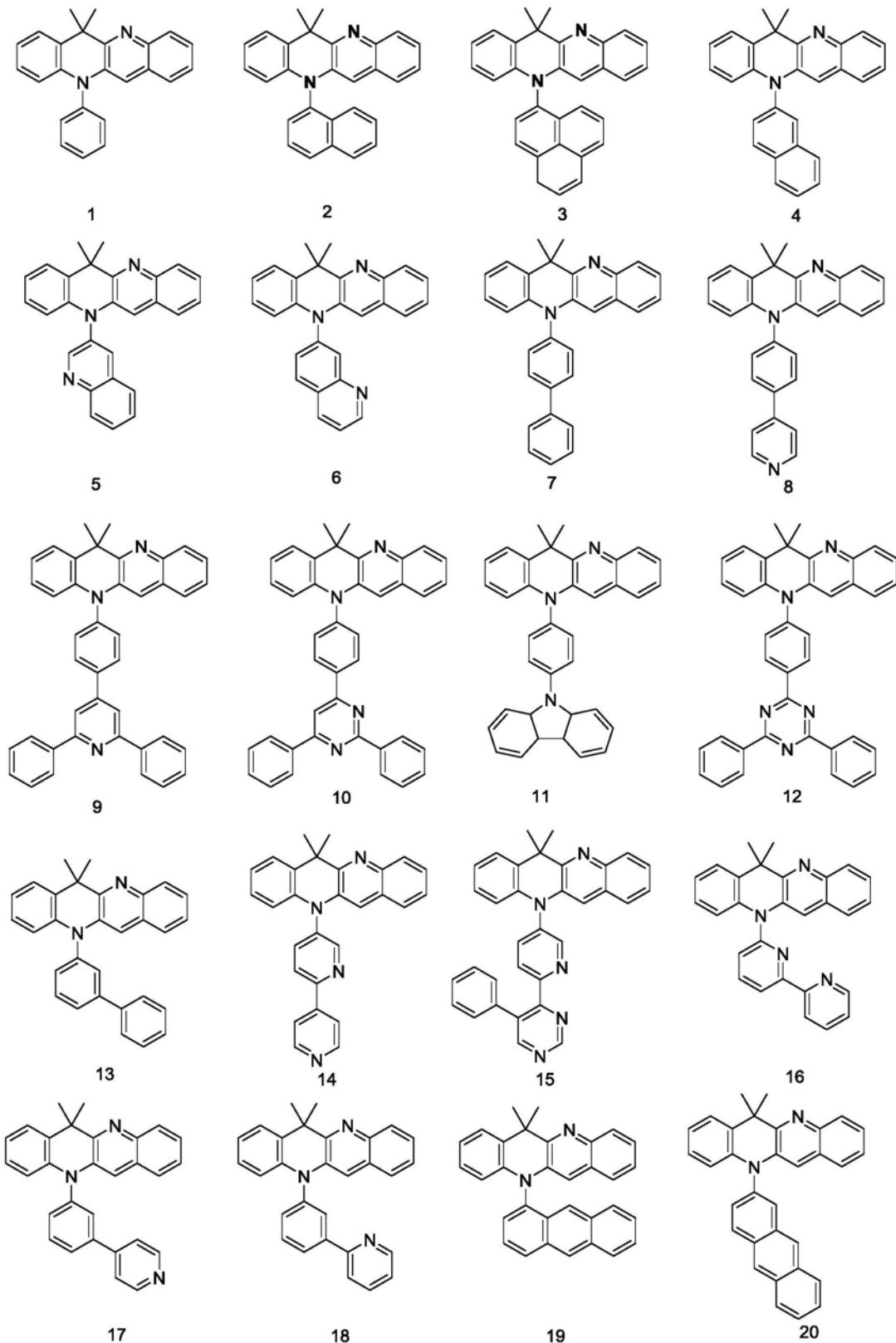
或者:

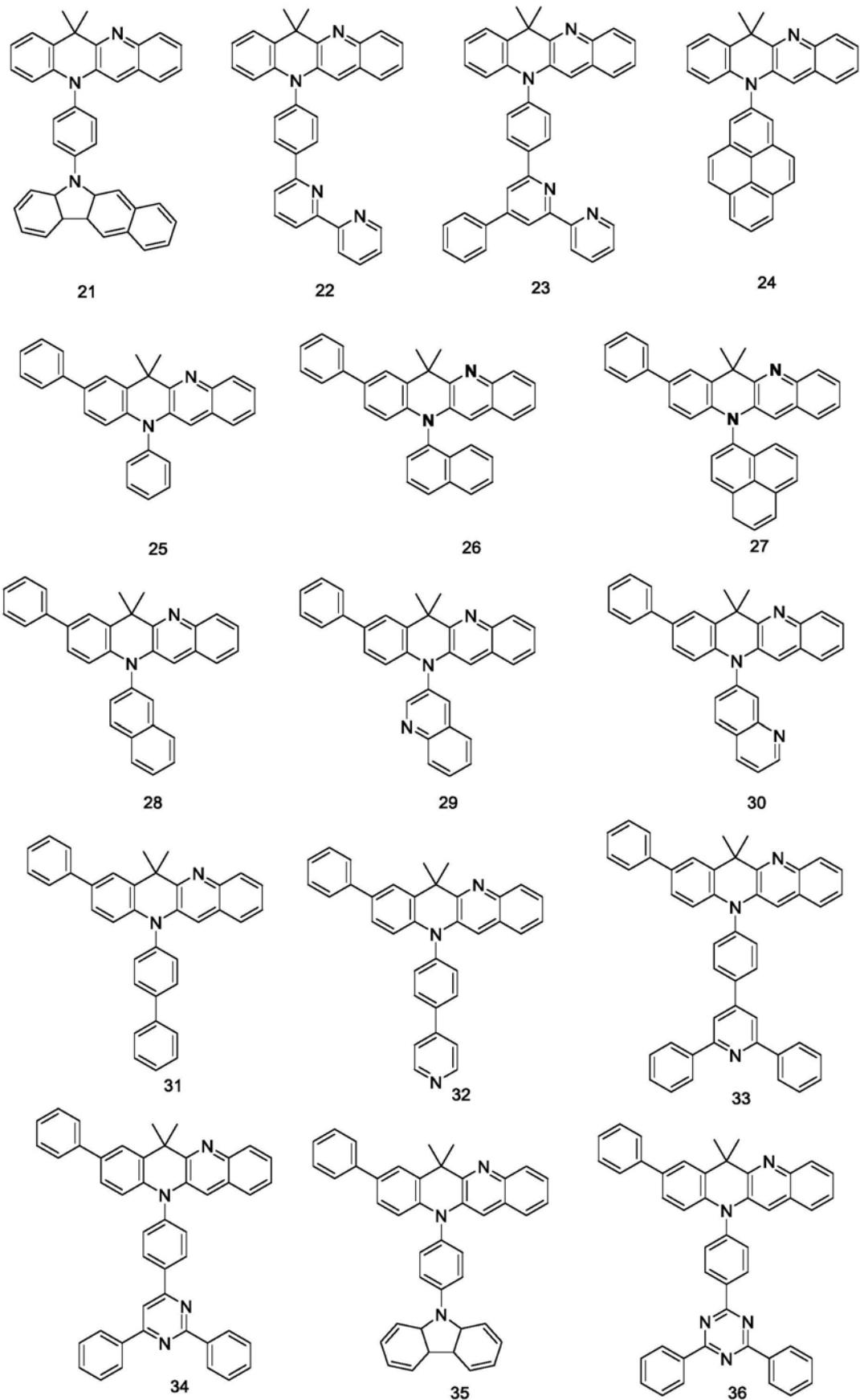
Ar₁和Ar₂分别与相邻取代基连接形成单环或多环, 具体为C6–C30的芳环、C3–C30芳杂环、或C3–C30脂肪族环, 且其上碳原子被N、O、S、或Si杂原子取代;

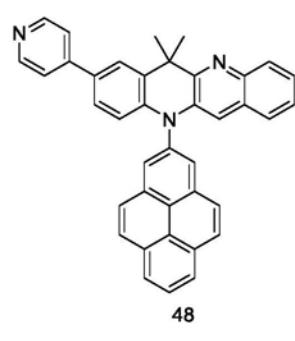
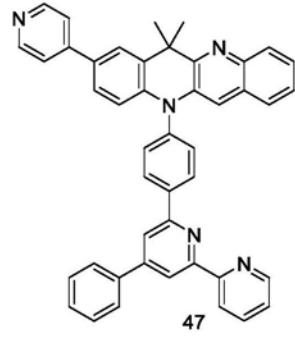
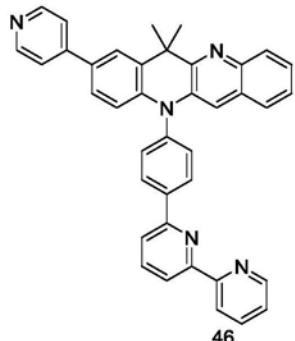
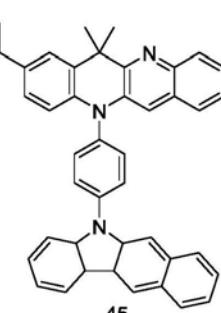
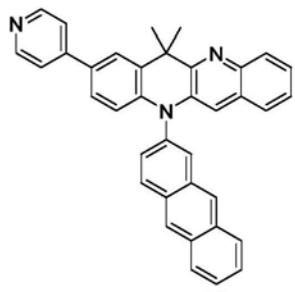
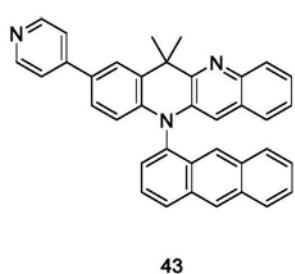
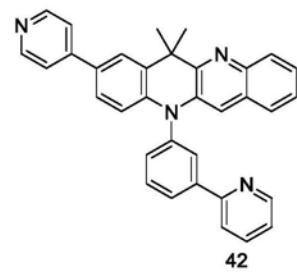
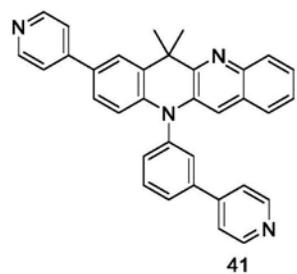
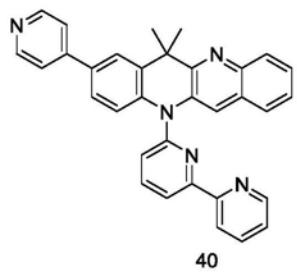
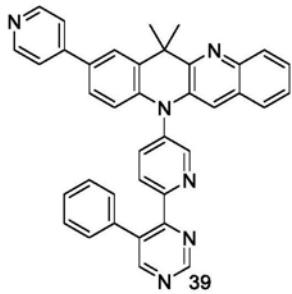
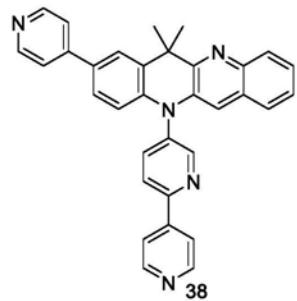
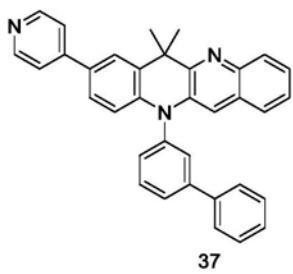
或者：

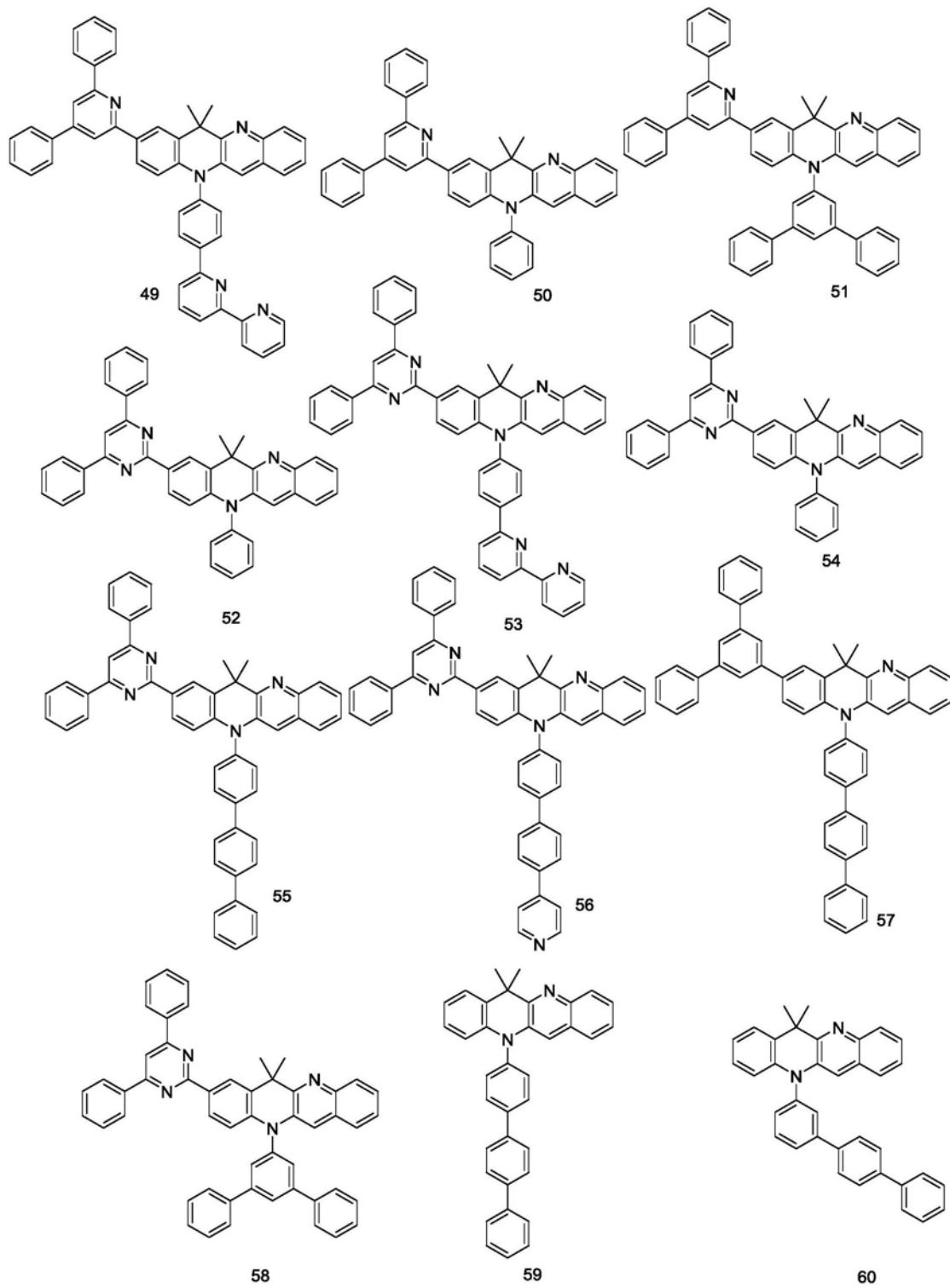
R₁-R₉分别与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环，其碳原子被置换为氮、氧、硫、硅杂原子中的一个或以上。

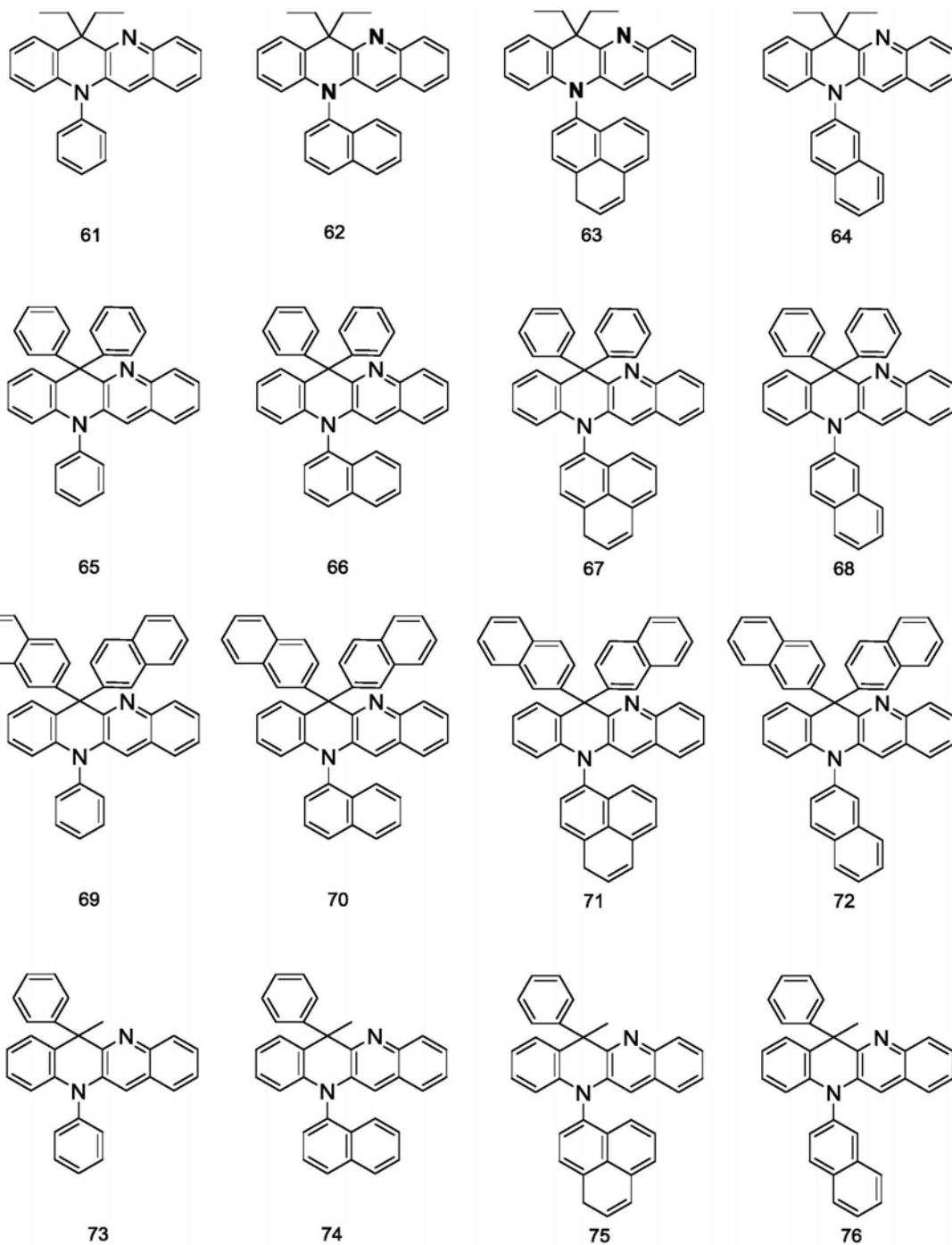
7. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物，其特征在于，其选自化学式1-76所示结构的化合物中的任意一种：











8. 一种权利要求1-7任意一项所述的有机电致发光化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、中间体1的制备

向化合物1和化合物2及甲苯中,在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠,升温后搅拌,反应结束后获得中间体1;

步骤2、中间体2的制备

将中间体1和THF加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;将格式试剂逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物,反应结束后获得中间体2;

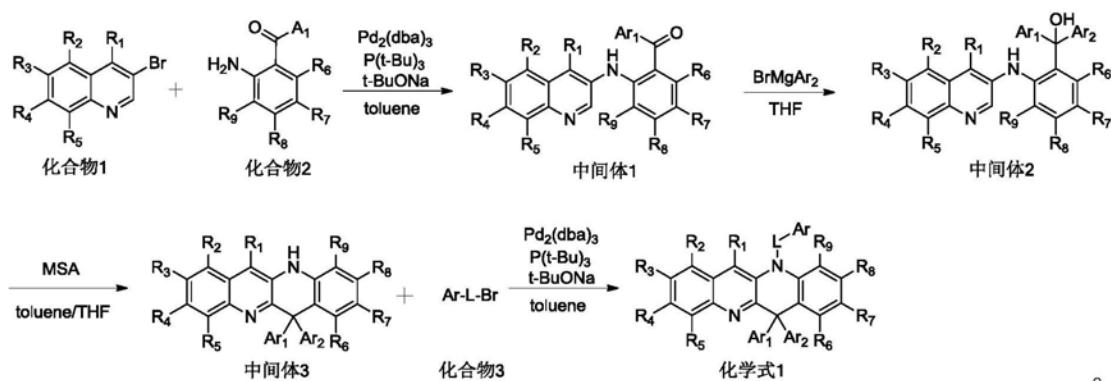
步骤3、中间体3的制备

将中间体2溶于THF和甲苯混合溶剂中,加入反应容器中之后,将MSA逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物,反应结束后得到中间体3;

步骤4、化学式1所示的化合物的制备

将中间体3和化合物3加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠,升温后搅拌,反应结束后得到化学式1所示的化合物;

其合成路线如下:



9. 根据权利要求8所述的有机电致发光化合物的制备方法,其特征在于,

步骤1具体包括以下步骤:在反应容器中加入化合物1和化合物2及甲苯之后,在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠,升温110℃搅拌5h;用乙酸乙酯萃取反应溶液;接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1;

步骤2具体包括以下步骤:

将中间体1和THF加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;在0℃下,将所述格式试剂逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物;接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用柱色谱法纯化剩余物质获得中间体2;

步骤3具体包括以下步骤:

将中间体2溶于THF和甲苯混合溶剂,加入反应容器中之后,将MSA逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物5小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物;接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用柱色谱法纯化剩余物质获得中间体3;

步骤4具体包括以下步骤:

将中间体3和化合物3加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠,升温110℃搅拌5h;用乙酸乙酯萃取反应溶液;接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用管柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示的化合物。

10. 一种由权利要求1-7任意一项所述的有机电致发光化合物制备的有机电致发光器件。

有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光装置(EL装置)为自动发光装置,其优点在于其提供较宽的视角、较大的对比率和较快的响应时间。

[0003] 有机EL元件是利用了如下原理的自发光元件:通过施加电场,利用由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子的复合能使荧光性物质发光。它具有如下结构:阳极、阴极以及介于两者之间的有机材料层。为了提高有机EL元件的效率和稳定性,有机材料层包括具有不同材料的多层,例如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。

[0004] 在这种有机EL装置中,当在阳极和阴极之间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子注入有机材料层。产生的激子在迁移至基态时产生具有特定波长的光。

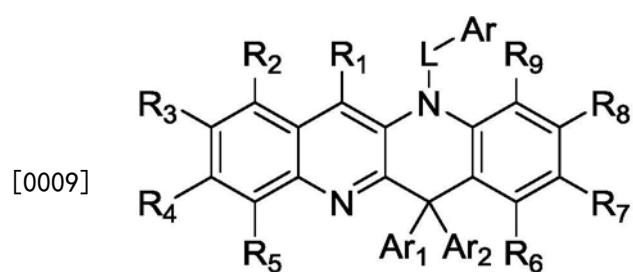
[0005] 决定有机EL装置的发光效率的最重要因素是发光材料。到目前为止,荧光材料已经广泛用作发光材料。然而,鉴于电致发光机制,由于磷光材料在理论上与荧光材料相比使发光效率增强四倍,因此磷光发光材料的开发得到广泛研究。铱(III)络合物已广泛地被称为磷光掺杂材料。目前,4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)、9,10-二(2-萘基)蒽(ADN)等作为已知的磷光主体材料得到广泛的应用。但是这些材料的有机EL装置在量子效率和使用寿命方面需要进一步提高。

发明内容

[0006] 本发明为了解决现有有机EL装置的量子效率和寿命不理想的技术问题,提供一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件,本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0008] 本发明提供一种有机电致发光化合物,其结构式如化学式1所示:

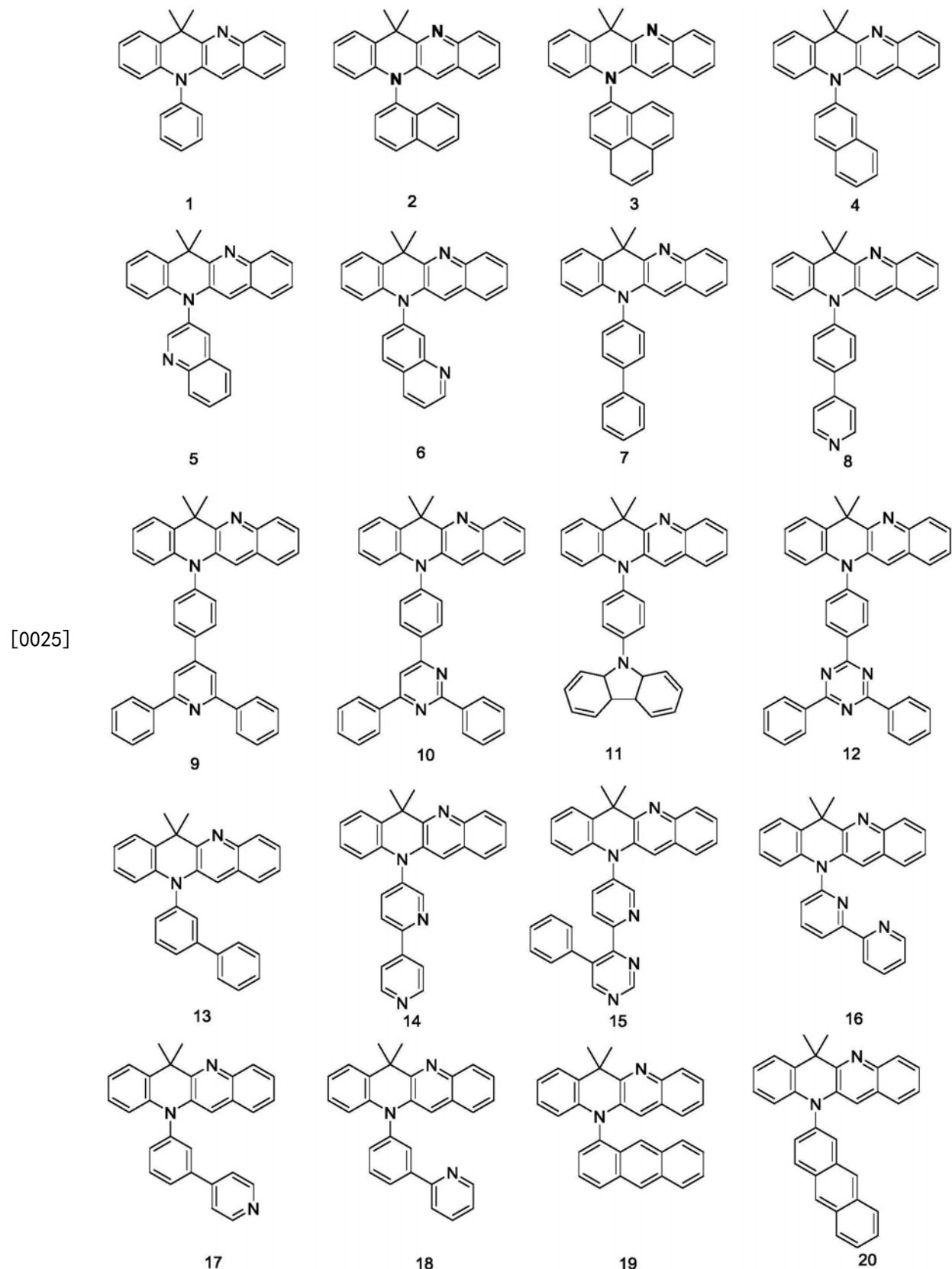


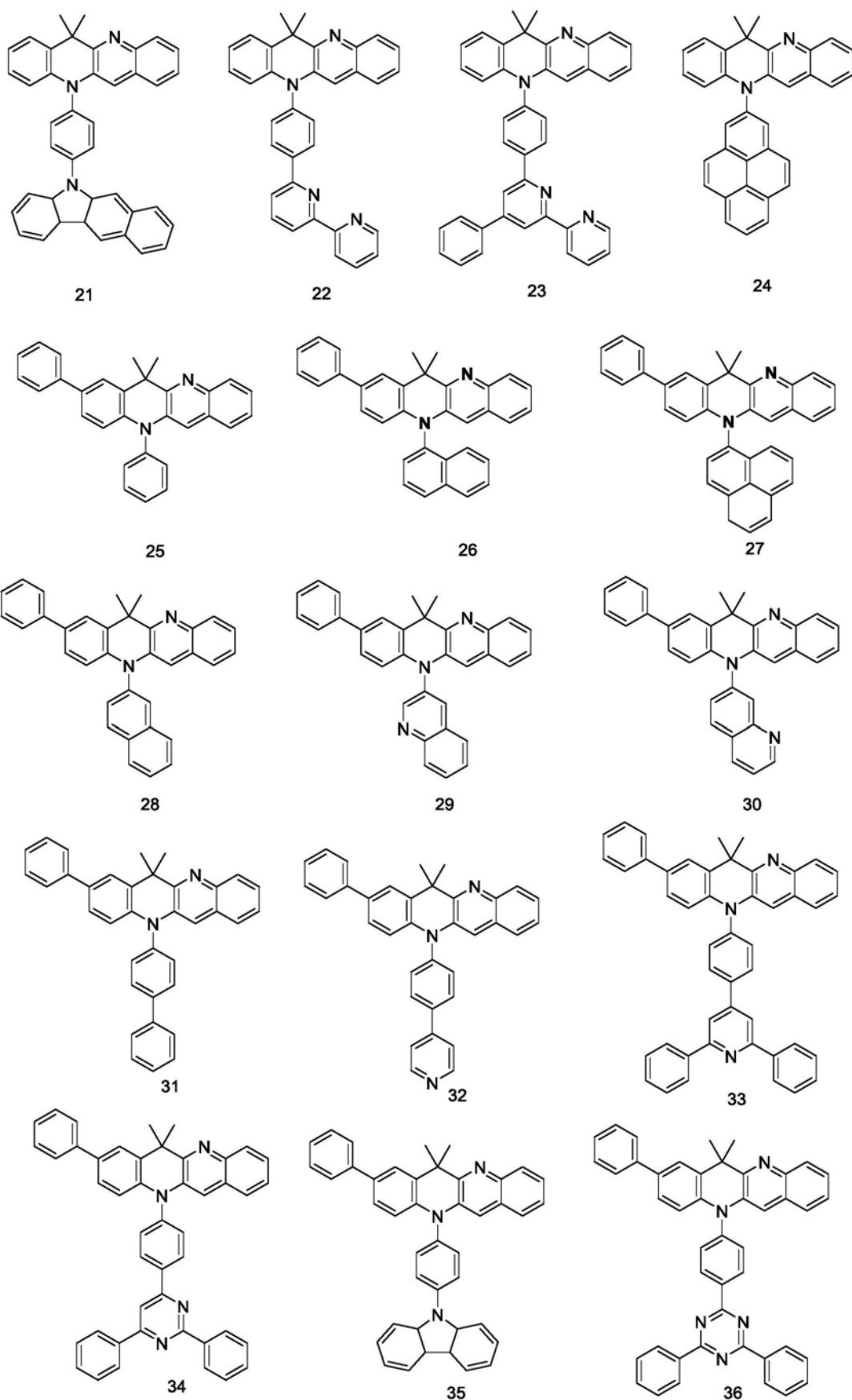
化学式1

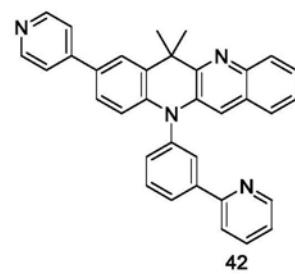
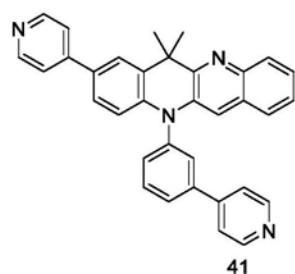
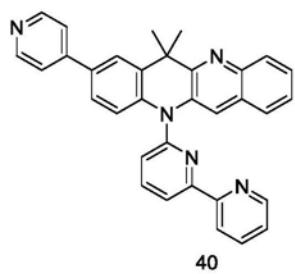
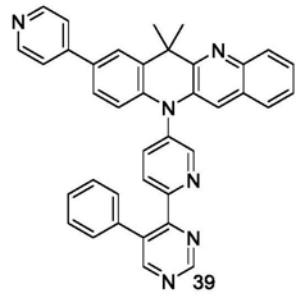
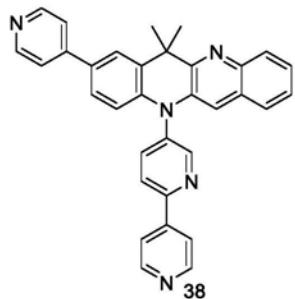
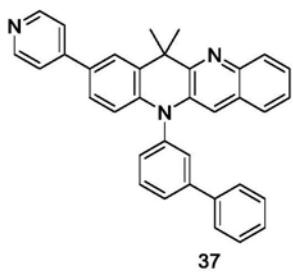
[0010] 式中:

[0011] L表示化学键、经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基;

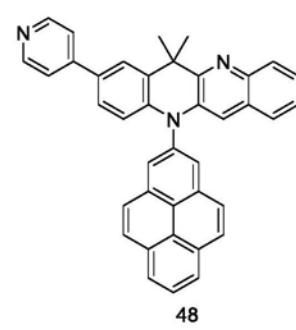
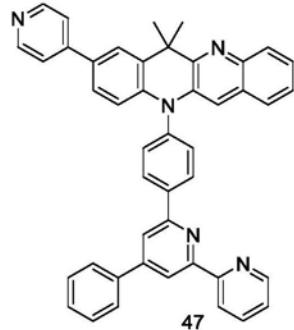
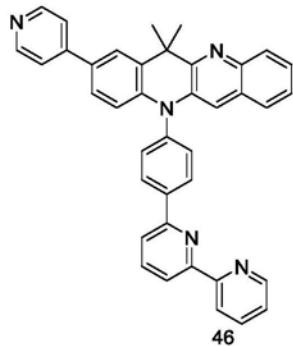
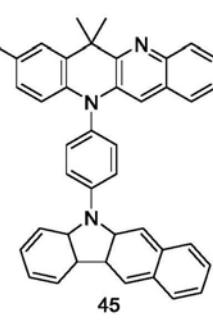
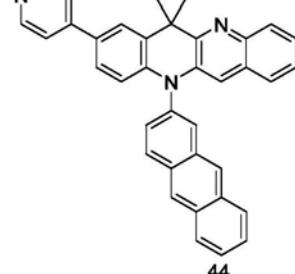
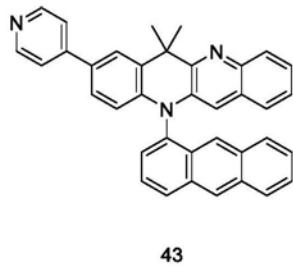
- [0012] Ar表示经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基；
- [0013] Ar₁和Ar₂各自独立地表示经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、或经取代或未经取代的芳基；
- [0014] R₁-R₉各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、经取代或未经取代的环烷基、经取代或未经取代的环烯基、经取代或未经取代的杂环烷基、经取代或未经取代的芳基、或经取代或未经取代的杂芳基。
- [0015] 在上述技术方案中，优选L表示化学键、经取代或未经取代的C6-C30芳基、或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基。
- [0016] 在上述技术方案中，优选L与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C6-C30的芳环、C3-C30芳杂环、或者C3-C30脂肪族环，且其上碳原子可被N、O、S、或Si杂原子取代。
- [0017] 在上述技术方案中，优选Ar表示经取代或未经取代的C6-C30芳基、或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基。
- [0018] 在上述技术方案中，优选Ar与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C6-C30的芳环、C3-C30芳杂环、或C3-C30脂肪族环，且其上碳原子可被N、O、S、或Si杂原子取代。
- [0019] 在上述技术方案中，优选Ar₁和Ar₂各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C2-C30烯基、经取代或未经取代的C2-C30炔基、或经取代或未经取代的C6-C30芳基。
- [0020] 在上述技术方案中，优选Ar₁和Ar₂分别与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C6-C30的芳环、C3-C30芳杂环、或C3-C30脂肪族环，且其上碳原子可被N、O、S、或Si杂原子取代。
- [0021] 在上述技术方案中，优选R₁-R₉各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C2-C30烯基、经取代或未经取代的C2-C30炔基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、或者经取代或未经取代的C3-C30杂芳基。
- [0022] 在上述技术方案中，优选R₁-R₉分别与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环，其碳原子可置换为氮、氧、硫、硅杂原子中的一个或以上。
- [0023] 本发明中“经取代或未经取代的”意指被选自以下的一个、两个或更多个取代基取代：氘、卤素基团、腈基、羟基、羧基、酯基、甲硅烷基、硼基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的环烷基、经取代或未经取代的烷氧基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的烷基氨基、经取代或未经取代的杂芳基氨基、经取代或未经取代的芳基氨基、经取代或未经取代的芳基、和经取代或未经取代的杂环基，或者被以上所示的取代基中的两个或更多个取代基相连接的取代基取代，或者不具有取代基。例如，“两个或更多个取代基相连接的取代基”可以包括联苯基。换言之，联苯基可以为芳基，或者可以解释为两个苯基相连接的取代基。
- [0024] 在上述技术方案中，最优选有机电致发光化合物选自化学式1-76所示结构的化合物中的任意一种：

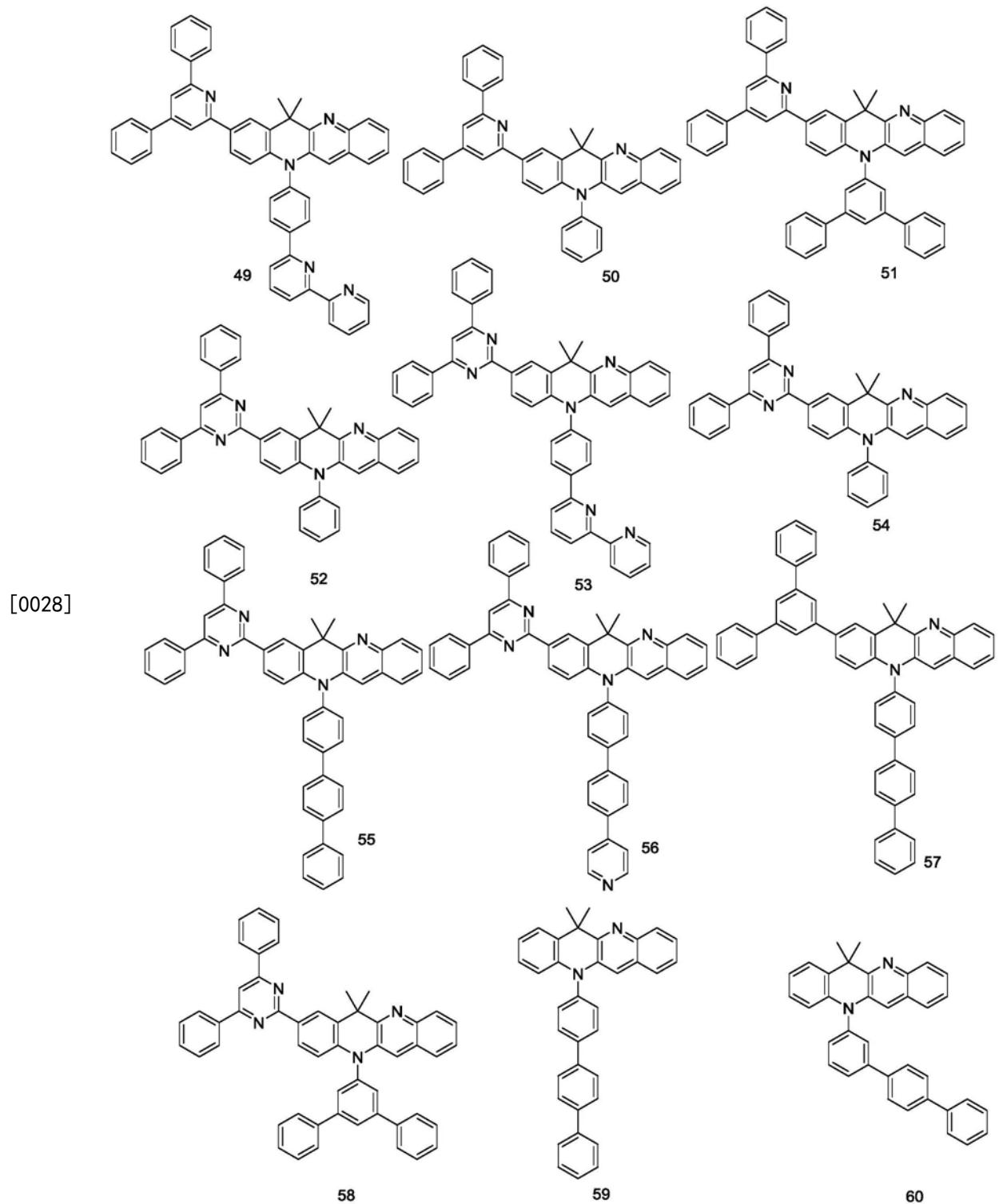


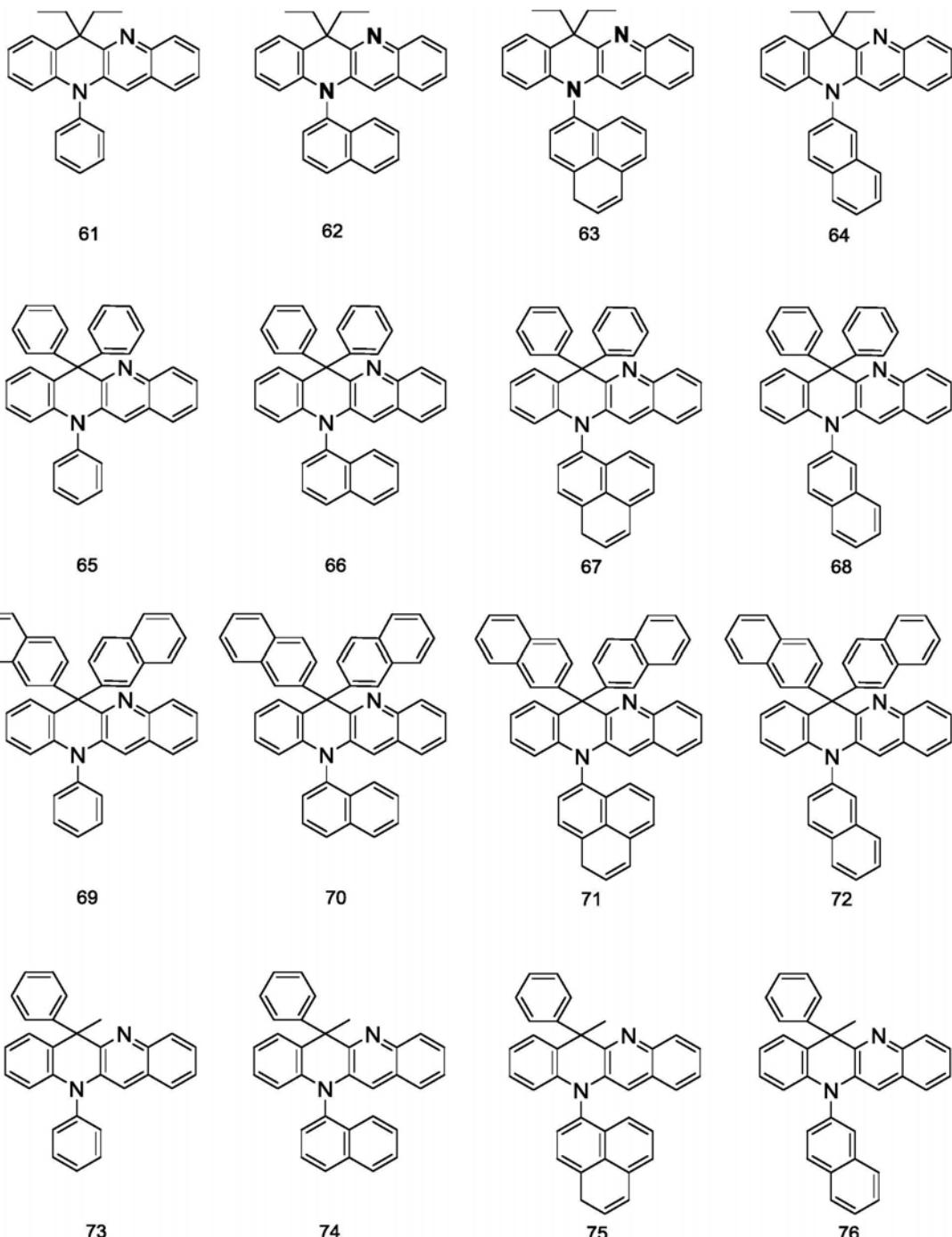




[0027]







[0030] 本发明还提供一种有机电致发光化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤1、中间体1的制备

[0032] 向化合物1和化合物2及甲苯中,在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠,升温后搅拌,反应结束后获得中间体1;

[0033] 步骤2、中间体2的制备

[0034] 将中间体1和THF加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;将格式试剂逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物,反应结束后获得中间体2;

[0035] 步骤3、中间体3的制备

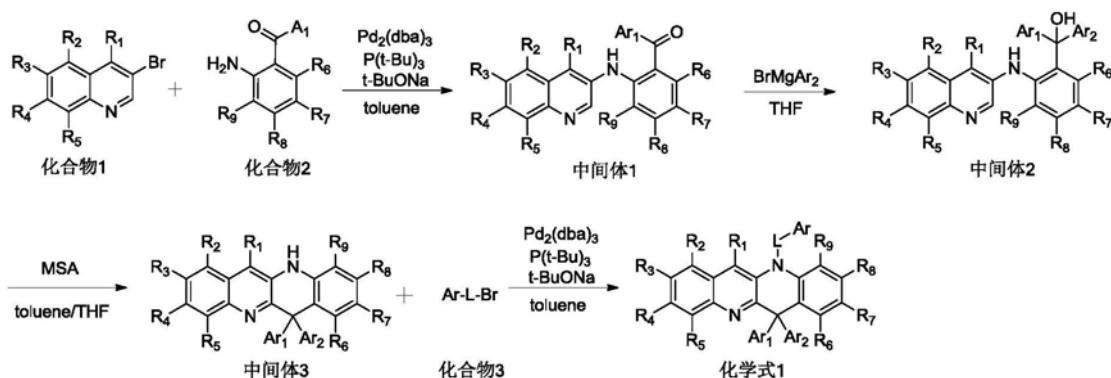
[0036] 将中间体2溶于THF和甲苯混合溶剂中,加入反应容器中之后,将MSA逐滴添加到前

述混合物中；在室温下搅拌混合物，反应结束后得到中间体3；

[0037] 步骤4、化学式1所示的化合物的制备

[0038] 将中间体3和化合物3加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次；在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠，升温后搅拌，反应结束后得到化学式1所示的化合物；

[0039] 其合成路线如下：



[0040]

[0041] 合成路线中L、Ar、Ar₁、Ar₂及R₁–R₉与前述化学式1中限定的范围相同，这里不再赘述。

[0042] 在上述技术方案中，

[0043] 步骤1具体包括以下步骤：在反应容器中加入化合物1和化合物2及甲苯之后，在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠，升温110℃搅拌5h；用乙酸乙酯萃取反应溶液；接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂；用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1；

[0044] 步骤2具体包括以下步骤：

[0045] 将中间体1和THF加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次；在0℃下，将所述格式试剂逐滴添加到前述混合物中；在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物；接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂；用柱色谱法纯化剩余物质获得中间体2；

[0046] 步骤3具体包括以下步骤：

[0047] 将中间体2溶于THF和甲苯混合溶剂，加入反应容器中之后，将MSA逐滴添加到前述混合物中；在室温下搅拌混合物5小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物；接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂；用柱色谱法纯化剩余物质获得中间体3；

[0048] 步骤4具体包括以下步骤：

[0049] 将中间体3和化合物3加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次；在氮气氛围下加入钯催化剂、三叔丁基膦及叔丁醇钠，升温110℃搅拌5h；用乙酸乙酯萃取反应溶液；接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂；用管柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示的化合物。

[0050] 本发明还提供一种由上述有机电致发光化合物制备的有机电致发光器件。

[0051] 上述所述的有机电致发光器件，包括：第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层，其中，所述有机物层中包含本发明所述的有机电致发光化合物。

[0052] 所述有机物层至少包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和既具备电子传输又具备电子注入技能层中的一种或几种。

[0053] 所述有机电致发光器件包括发光层，所述发光层含有本发明所述的有机电致发光化合物。

[0054] 本发明所述的器件可以用于有机发光器件、有机太阳能电池、电子纸、有机感光体或有机薄膜晶体管。

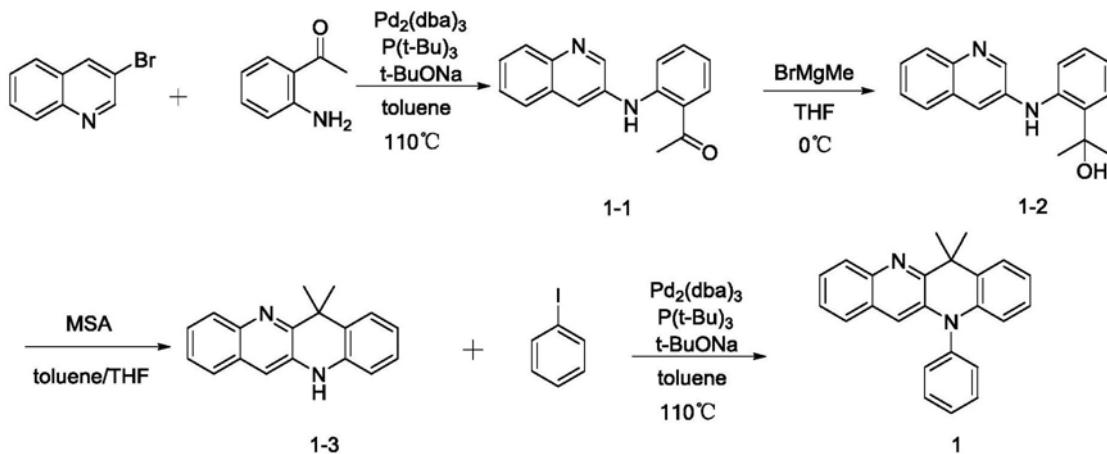
[0055] 本发明的有益效果是：

[0056] 本发明提供一种新型结构的有机电致发光化合物，由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。

[0057] 本发明提供的有机电致发光化合物的制备方法，具有工艺简单，产物纯度高的优点。

具体实施方式

[0058] 实施例1：制备化合物1



[0059]

[0060] 在反应容器中加入2-溴喹啉(60mmol)和邻氨基苯乙酮(60mmol)溶于200mL甲苯之后，在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.6mmol)、P(t-Bu)₃(3mmol)、t-BuONa(180mmol)。添加后，使反应温度缓慢升温到110℃，并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1-1(12g，产率为76%)。

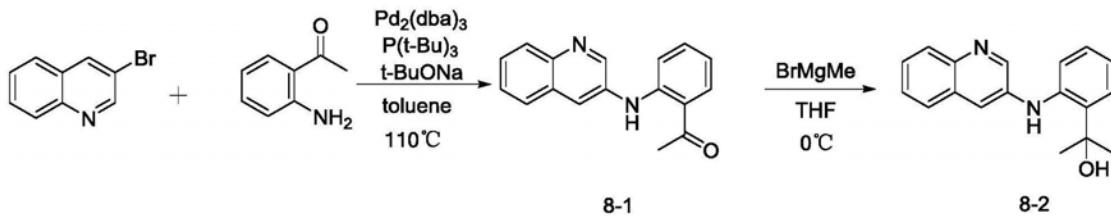
[0061] 将化合物1-1(45.7mmol)和100mLTHF加入反应容器中之后降温至0℃，将甲基溴化镁(222.5mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1-2(10g，产率为78.6%)。

[0062] 将化合物1-2(35.9mmol)和50mLTHF及50mL甲苯加入反应容器中，再将MSA(359mmol)加入反应液中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1-3(7g，产率为74.9%)。

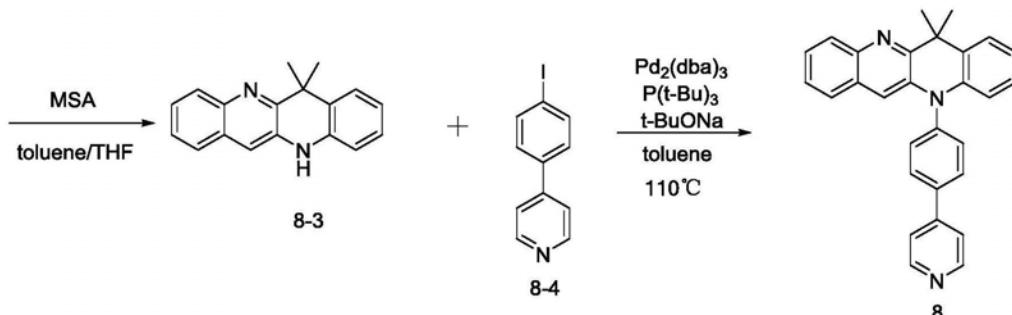
[0063] 将化合物1-3(26.88mmol)和碘苯及70mL甲苯加入反应容器中，在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.27mmol)、P(t-Bu)₃(1.35mmol)、t-BuONa(81mmol)。添加后，使反应温度缓慢升

温到110℃，并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1 (6g, 产率为66%)。

[0064] 实施例2: 制备化合物8



[0065]



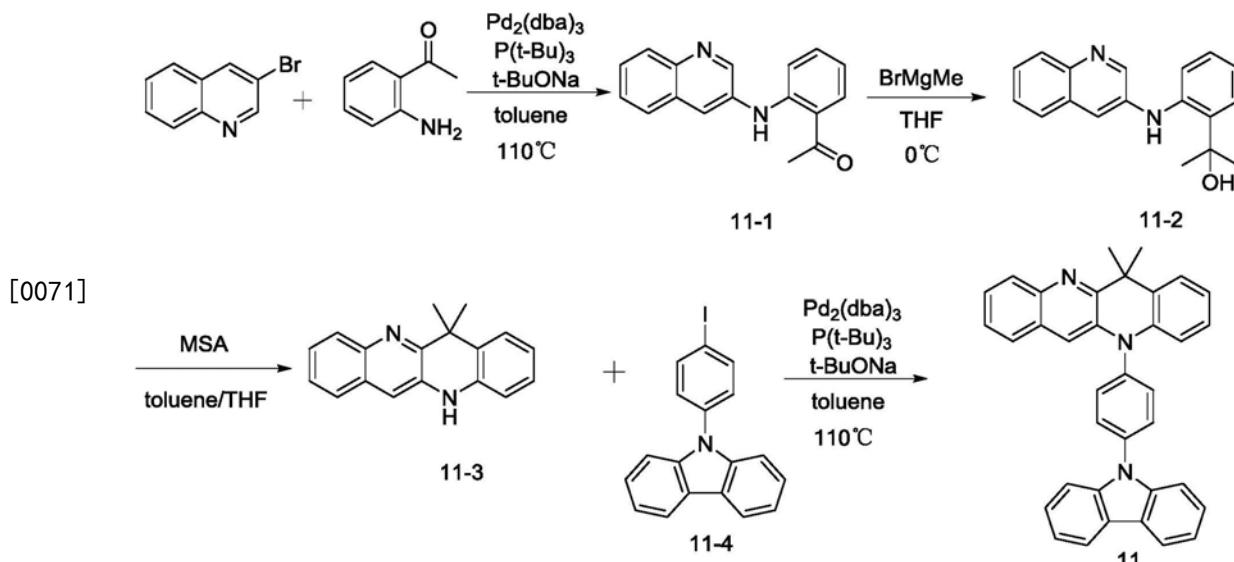
[0066] 在反应容器中加入2-溴喹啉(60mmol)和邻氨基苯乙酮(60mmol)溶于200mL甲苯之后，在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.6mmol)、P(t-Bu)₃(3mmol)、t-BuONa(180mmol)。添加后，使反应温度缓慢升温到110℃，并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物8-1(12.6g, 产率为80%)。

[0067] 将化合物8-1(45.7mmol)和100mLTHF加入反应容器中之后降温至0℃，将甲基溴化镁(222.5mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物8-2(10.2g, 产率为80.0%)。

[0068] 将化合物8-2(35.9mmol)和50mLTHF及50mL甲苯加入反应容器中，再将MSA(359mmol)加入反应液中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物8-3(7.5g, 产率为80.1%)。

[0069] 将化合物8-3(26.88mmol)和8-4及70mL甲苯加入反应容器中，在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.27mmol)、P(t-Bu)₃(1.35mmol)、t-BuONa(81mmol)。添加后，使反应温度缓慢升到110℃，并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物8(9.4g, 产率为85%)。

[0070] 实施例3: 制备化合物11



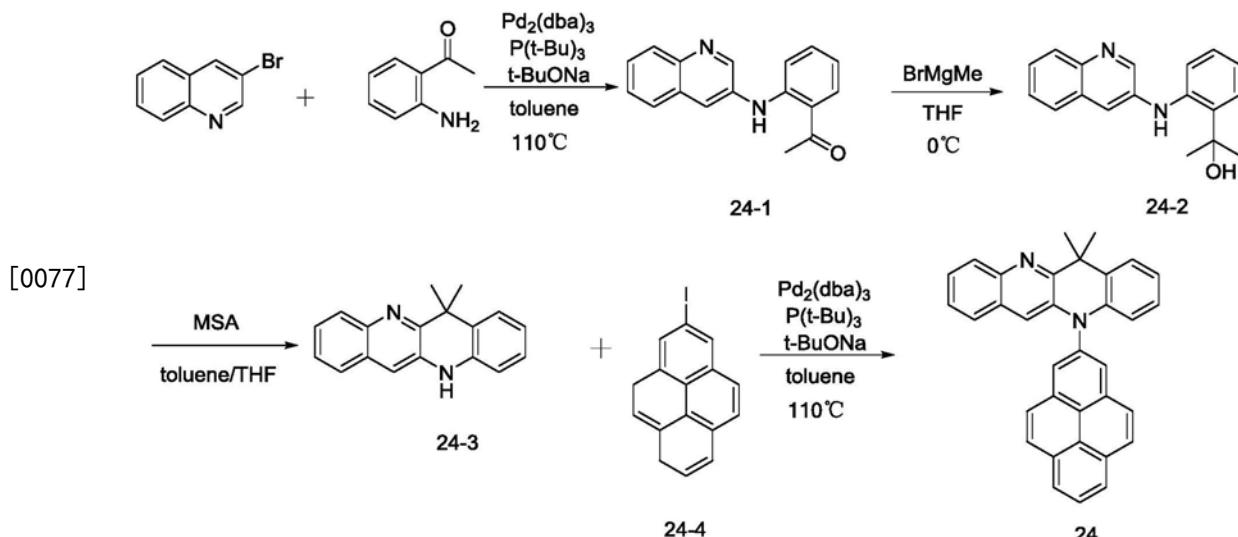
[0072] 在反应容器中加入2-溴喹啉(60mmol)和邻氨基苯乙酮(60mmol)溶于200mL甲苯之后,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.6mmol)、P(t-Bu)₃(3mmol)、t-BuONa(180mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物11-1(13.1g,产率为83%)。

[0073] 将化合物11-1(45.7mmol)和100mLTHF加入反应容器中之后降温至0℃,将甲基溴化镁(222.5mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物11-2(10.4g,产率为82.0%)。

[0074] 将化合物11-2(35.9mmol)和50mLTHF及50mL甲苯加入反应容器中,再将MSA(359mmol)加入反应液中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物11-3(7.6g,产率为81.0%)。

[0075] 将化合物11-3(26.88mmol)和11-4及70mL甲苯加入反应容器中,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.27mmol)、P(t-Bu)₃(1.35mmol)、t-BuONa(81mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物11(11.2g,产率为83%)。

[0076] 实施例4:制备化合物24



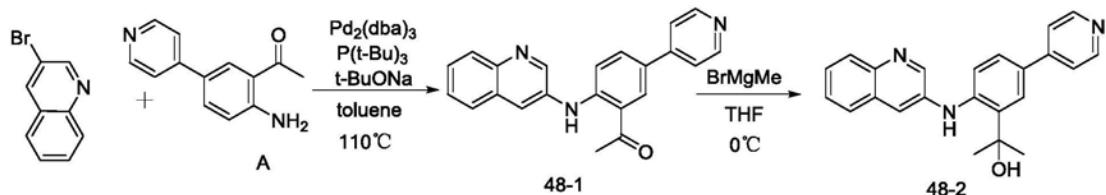
[0078] 在反应容器中加入2-溴喹啉(60mmol)和邻氨基苯乙酮(60mmol)溶于200mL甲苯之后,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.6mmol)、P(t-Bu)₃(3mmol)、t-BuONa(180mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物24-1(13.2g,产率为84%)。

[0079] 将化合物24-1(45.7mmol)和100mLTHF加入反应容器中之后降温至0℃,将甲基溴化镁(222.5mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物24-2(10.6g,产率为83.0%)。

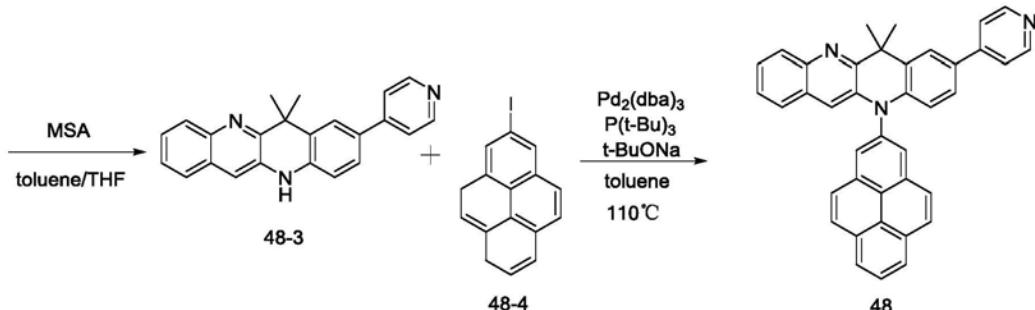
[0080] 将化合物24-2(35.9mmol)和50mLTHF及50mL甲苯加入反应容器中,再将MSA(359mmol)加入反应液中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物24-3(7.7g,产率为82.0%)。

[0081] 将化合物24-3(26.88mmol)和23-4及70mL甲苯加入反应容器中,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.27mmol)、P(t-Bu)₃(1.35mmol)、t-BuONa(81mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物24(10.2g,产率为82.0%)。

[0082] 实施例5:制备化合物48



[0083]



[0084] 在反应容器中加入2-溴喹啉(60mmol)和化合物A(60mmol)溶于200mL甲苯之后,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.6mmol)、P(t-Bu)₃(3mmol)、t-BuONa(180mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物48-1(16.9g,产率为83.0%)。

[0085] 将化合物48-1(45.7mmol)和100mLTHF加入反应容器中之后降温至0℃,将甲基溴化镁(222.5mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物48-2(13.5g,产率为83.0%)。

[0086] 将化合物48-2(35.9mmol)和50mLTHF及50mL甲苯加入反应容器中,再将MSA(359mmol)加入反应液中。在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物48-3(9.9g,产率为82.0%)。

[0087] 将化合物48-3(26.88mmol)和48-4及70mL甲苯加入反应容器中,在氮气氛围下加入Pd₂(dba)₃(0.27mmol)、P(t-Bu)₃(1.35mmol)、t-BuONa(81mmol)。添加后,使反应温度缓慢升温到110℃,并且搅拌混合物10小时。接着将蒸馏水添加到反应溶液中并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物48(11.7g,产率为81.0%)。

[0088] 其他化合物的合成方法与上述相同,再此不一一赘述,制备的化合物质谱数据如下表1所示:

[0089] 表1:实施例制备化合物质谱数据:

[0090]

化合物	分子式	质谱理论值	质谱测试值
1	C ₂₄ H ₂₀ N ₂	336.16	336.10
2	C ₂₈ H ₂₂ N ₂	386.18	386.20
5	C ₂₇ H ₂₁ N ₃	387.17	387.22
8	C ₂₉ H ₂₃ N ₃	413.19	413.14
11	C ₃₆ H ₃₁ N ₃	505.25	505.34

12	C ₃₉ H ₂₉ N ₅	576.24	576.28
13	C ₃₀ H ₂₄ N ₂	412.19	412.20
15	C ₃₃ H ₂₅ N ₅	491.21	491.24
18	C ₂₉ H ₂₃ N ₃	413.19	413.23
24	C ₃₄ H ₂₄ N ₂	460.19	460.24
30	C ₃₃ H ₂₅ N ₃	463.20	463.22
42	C ₃₄ H ₂₆ N ₄	490.22	490.18
48	C ₃₉ H ₂₇ N ₃	537.22	537.25

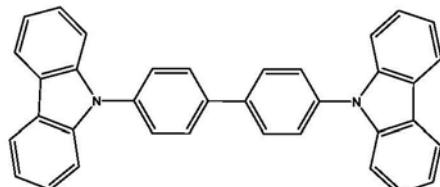
[0091] 实施例6:制造含有化合物1的有机电致发光器件

[0092] 将涂层厚度为 1500\AA 的ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。首先ITO(阳极)上面蒸镀CuPc(200\AA)紧接着蒸镀NPB(400 \AA)、化合物1和掺杂质Ir(ppy)₃ 95:5重量比混合蒸镀(200\AA)、蒸镀电子传输层"Alq3"(300\AA)、蒸镀电子注入层LiF(5\AA)、蒸镀阴极Al(1000\AA)形式制备得到有机电致发光器件。对得到的器件的性能发光特性测试,测量采用KEITHLEY 2400型源测量单元,CS-2000分光辐射亮度计,以评价驱动电压,发光效率和器件寿命。

[0093] 参照上述方法,将化合物1分别替换为2、5、8、11、12、13、15、18、24、30、42、48,制备得到相应化合物的有机电致发光器件。

[0094] 对比例1：

[0095] 按照实施例6相同的方法制备有机电致发光器件，绿光主体化合物结构如下：



CBP

[0097] 对制备的有机电致发光器件进行与实施例6相同的检测,结果见表2。

[0098] 表2实施例6以及对比例1中有机电致发光器件检测结果

[0099]	化合物	驱动电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	亮度 (cd/cm ²)	效率 (cd/A)	寿命 T (95)
	CBP	6.6	20.8	5000	24.0	60.2
	1	3.1	10.8	5000	44.5	100.2
	2	3.3	12.9	5000	38.2	111.2
	5	3.2	11.8	5000	41.6	109.6
	8	3.5	12.0	5000	41.8	113.2
	11	3.6	11.5	5000	43.1	116.5

[0100]

12	3.5	12.0	5000	42.0	113.5
13	3.6	12.6	5000	38.9	115.2
15	3.4	13.3	5000	37.1	120.1
18	3.5	10.8	5000	45.8	116.3
24	3.5	11.5	5000	42.8	118.3
30	3.2	11.6	5000	42.0	117.4
42	3.3	12.3	5000	40.3	114.2
48	3.4	11.4	5000	43.6	109.8

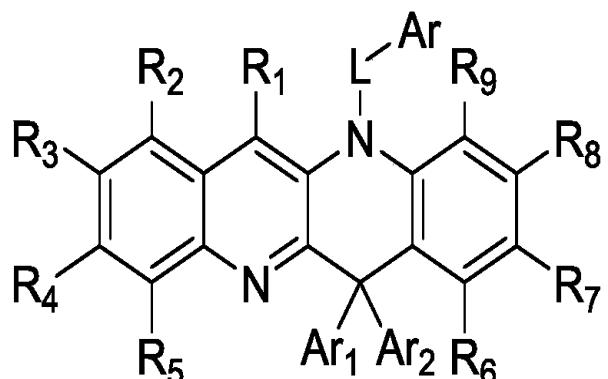
[0101] 由表2可以看出,使用本发明提供的化合物作为绿光主体材料所制备的有机电致发光器件与使用比较化合物CBP作为绿光主体材料所制备的有机电致发光器件相比,驱动电压明显降低,电流密度降低、寿命得到显著提高。

[0102] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

专利名称(译)	有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN110835532A	公开(公告)日	2020-02-25
申请号	CN201911154047.2	申请日	2019-11-22
[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	王士凯 马晓宇 王进政 金成寿 王永光 姚明明 汪康		
发明人	王士凯 马晓宇 王进政 金成寿 王永光 姚明明 汪康		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D471/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	张伟		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件，属于发光材料技术领域。本发明提供一种有机电致发光化合物，其结构式如化学式1所示：本发明提供一种新型结构的有机电致发光化合物，由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。本发明提供的有机电致发光化合物的制备方法，具有工艺简单，产物纯度高的优点。



化学式1