



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105062466 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201510476659.9

(22)申请日 2015.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105062466 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(73)专利权人 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 王钊 姜晓晨 胡晓明 陈明
赵明

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 104230804 A,2014.12.24,

WO 2007/064104 A1,2007.06.07,

WO 2007/064104 A1,2007.06.07,

C. Wang et al..Luminescent Dendrimers

Composed of Quinacridone Core and

Carbazole Dendrons: Structure,

Electrochemical, and Photophysical

Properties.《J. Phys. Chem. C》.2012,17796-
17806.

审查员 张慧慧

权利要求书1页 说明书9页

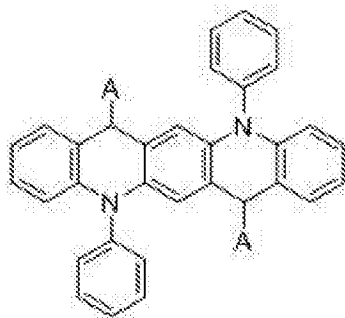
(54)发明名称

含有喹吡啶酮的有机电致发光材料及其制
备方法

(57)摘要

本发明提供一种含有喹吡啶酮的有机电致
发光材料,以5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-
b]吡啶-7,14-二酮为基础,引入了不同的取代
基,增加了分子结构的平面共轭性,提高了该类
有机发光材料的溶解性,使其更容易制备,通过
严格控制反应温度,反应时间等条件制备,产率
高,同时,该类有机发光材料由于不同取代基的
引入,能改变电子跃迁,使其发光峰位可以调节,
该材料能够发射红色的光,并且发光效率高,用
本发明的材料制作成的红光器件能够满足工业
化生产的需求。

1. 一种含喹吖啶酮衍生物类有机电致发光材料,其特征在于,该有机发光材料的结构通式如式(1)所示:



式(1);

其中,A为苯基、萘基、己烷基、联苯基、吡啶基和三芳胺基。

2. 根据权利要求1所述的含有喹吖啶酮衍生物类有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

(1) 将5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮和A取代基的溴代物分别用四氢呋喃溶解,在-78℃条件下,向含有A取代基的溴代物的四氢呋喃溶液中滴加正丁基锂,正丁基锂与含有A取代基的溴代物摩尔比为1:1.0 ~1.2,反应2~6小时,滴加5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应8-10小时,经后处理,得到中间体;

(2) 将中间体加入浓硫酸中,室温反应9-11小时,经过水解、重结晶、抽滤、洗涤、烘干,得到目标产物。

3. 根据权利要求1所述的含有喹吖啶酮衍生物类有机电致发光材料的应用,其特征在于,该材料可作为掺杂材料,应用在电致发光器件上。

含有喹吖啶酮的有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,尤其涉及有机电致发光材料,含有新型多环类衍生物的有机电致发光材料。

背景技术

[0002] 有机电致发光技术是最新一代平板显示技术,可用于平板显示器和照明光源,目前商品化的平板显示器已投入市场。照明光源由于其自身的绝对优势也很快将产业化。电致发光器件具有全固态结构,有机电致发光材料是构成该器件的核心和基础。新材料的开发是推动电致发光技术不断进步的源动力。对原有材料制备和器件优化也是现在有机电致发光产业的研究热点。

[0003] 目前对OLED(有机电致发光器件)的开发取得了非常巨大的发展,但是随着应用开发的进步,对材料的要求也越来越高,特别是一些能够提高效能的有机发光材料,由于现在合成技术比较困难,提纯困难,有些化合物的合成过程可能还涉及到比较有毒性的原料或加工过程,使得OLED在产业化发展方面进展缓慢。

[0004] OLED现象就是从发现单晶蒽发光开始的,OLED引发了科学研究的热潮,同时人们也把绝大多数经历放在了蒽结构衍生物的开发中去,现在已经开发出许多系列的有机电致发光材料体系,得到一定的效果。主要集中在三芳胺体系,蒽类衍生物,咔唑衍生物,金属配合物等一些经典化合物体系,现在很多OLED工业化发展也都采用的是这些基本结构。但是现有材料还存在着应用的难题,比如寿命,亮度,效率等都存在一定的问题,如何开发性能优良的材料就是当务之急。

[0005] 喹吖啶酮由于其具有良好的光、热及化学稳定性,因此是一类性能优异的橙、红色系染料。喹吖啶酮分子整个分子具有高度共轭的大 π 键并能形成平面结构,使其作为有机光电材料包括有机电致发光器件,太阳能电池,场效应晶体管获得了广泛的应用。本发明在原来喹吖啶酮基础上引入了不同的取代基,收到了很好的发光效果。

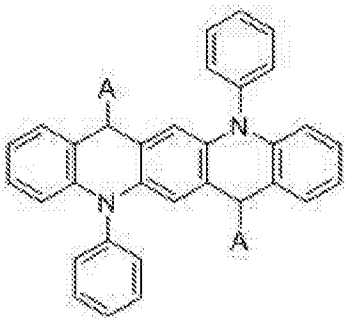
发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种含有喹吖啶酮的高效有机电致发光材料,以喹吖啶酮化合物为基础,相比蒽类衍生物有更大的平面结构和共轭体系,在有机电子器件的发光效率、亮度、驱动电压、寿命和稳定性方面都有良好的表现。

[0007] 本发明的另一个目的是提供含有喹吖啶酮的高效有机电致发光材料的制备方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供一种含有喹吖啶酮的有机电致发光材料,其特征在于,结构通式如式(1)所示:

[0009]



[0010]

式(1)；

[0011] 上述化学式中,A为碳原子数10~30稠环化合物、取代或未取代的碳原子数1~50的烷基、取代或未取代的碳原子数7~50的芳烷基、取代或未取代的碳原子数7~50的芳烷氧基、取代或未取代的碳原子数7~50的芳烷基、取代或未取代的碳原子数6~50的芳基、取代或未取代的碳原子数5~50的杂环、取代或未取代的碳原子数6~30的芳香族胺。

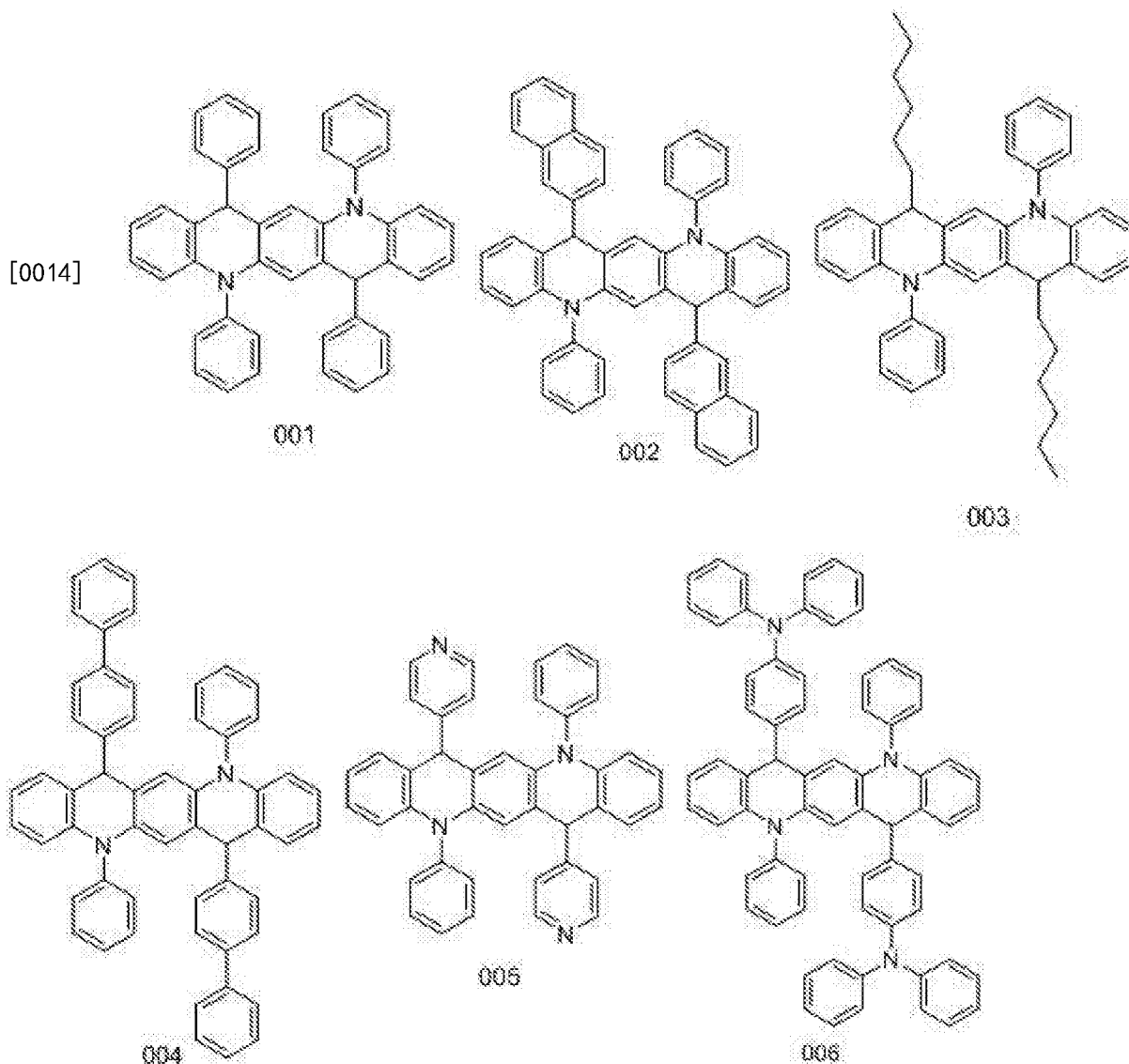
[0012]

优选本发明的化合物是:A为苯基、萘基、己烷基、连苯基、吡啶基和三芳胺基。

[0013]

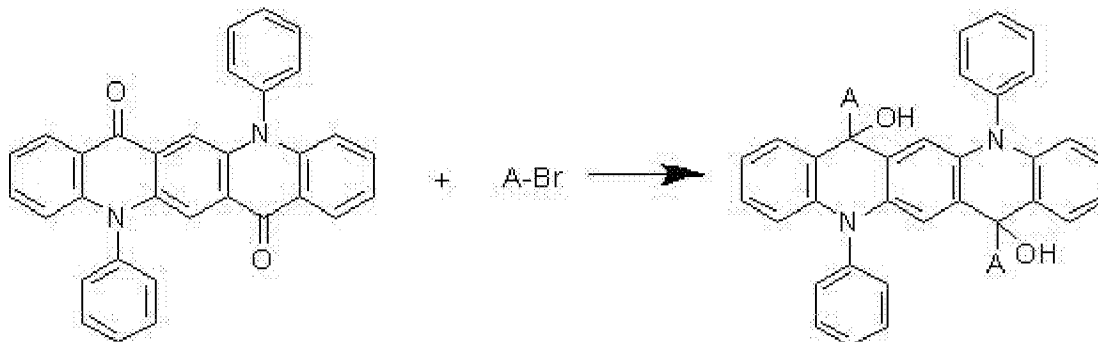
本发明的式(1)表示的有机电致发光材料具体如下所示,但是不局限于以下实例所给出的这些化合物:

[0014]

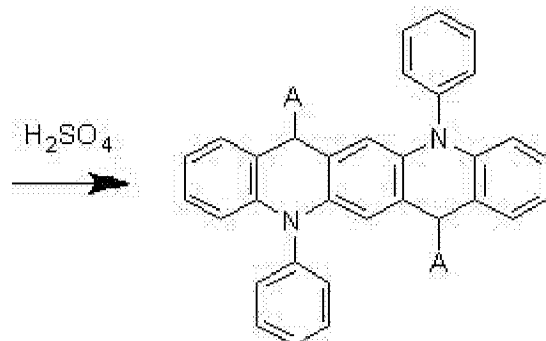


[0015] 以上是给出的结构的具体例子,但是不局限于这些化合物,应该说凡是以结构式(1)为基础,给定的A基团及其简单取代或者取代位置的简单变换的化合物都应该包含在内。

[0016] 本发明还提供优化了的上述新型结构的有机发光材料的合成路线,并且给出了制备方法。其结构式(1)的合成路线及具体制备方法如下:



[0017]



[0018] (1)将5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮和A取代基的溴代物分别用四氢呋喃溶解,在-78℃条件下,向含有A取代基的溴代物的四氢呋喃溶液中滴加正丁基锂,正丁基锂与含有A取代基的溴代物摩尔比为1:1.0~1.2,反应2~6小时,滴加5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮的四氢呋喃溶液,滴加完毕后,在氮气保护条件下,室温反应8-10小时,经后处理,得到中间体。

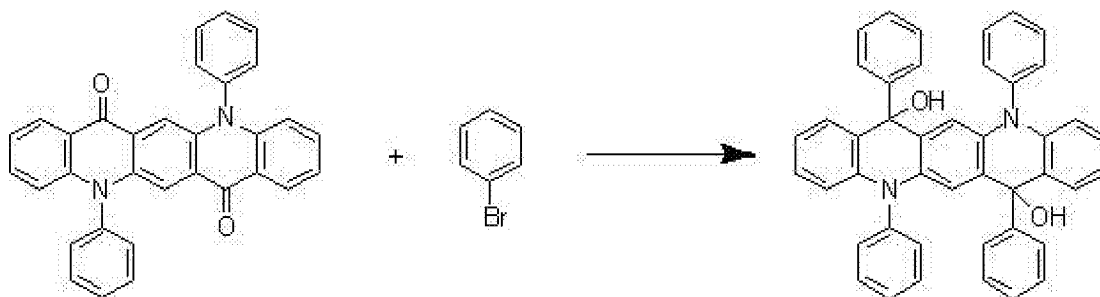
[0019] (2)将中间体加入浓硫酸中,室温反应9-11小时,经过水解、重结晶、抽滤、洗涤、烘干,得到目标产物。

[0020] 有益效果:

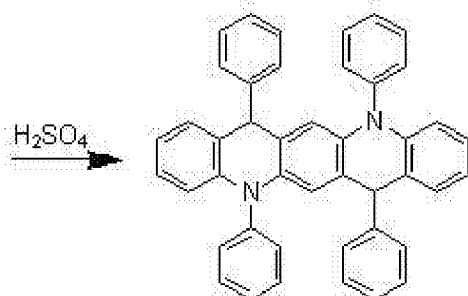
[0021] 本发明提供的喹吡啉酮类衍生物,在5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮的基础上引入了不同的取代基,增加了分子结构的平面共轭性,提高了该类有机发光材料的溶解性,使其更容易制备,通过严格控制反应温度,反应时间等条件制备,产率高,同时,该类有机发光材料由于不同取代基的引入,能改变电子跃迁,使其发光峰位可以调节,该材料能够发射红色的光,并且发光效率高,用本发明的材料制作成的红光器件能够满足工业化生产的需求。

具体实施方式

[0022] 实施例1 化合物001的合成

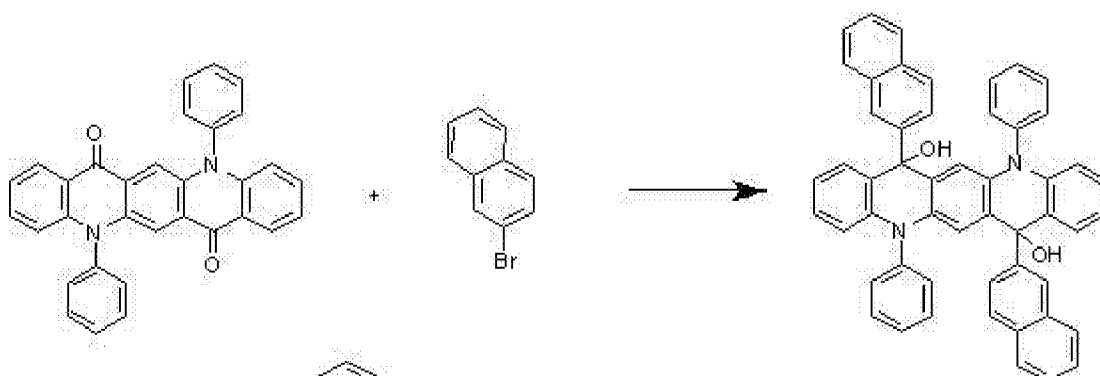


[0023]

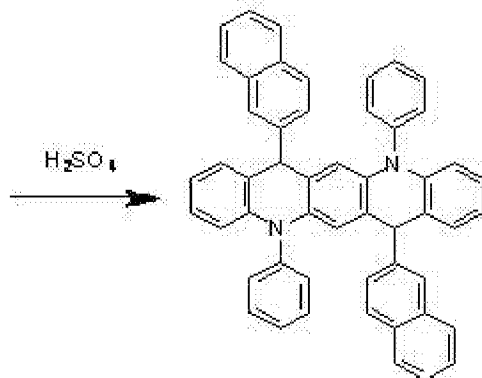


[0024] 在氮气保护体系下,称取溴苯1.5mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml 四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.80mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.75mmol,产率为75%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为588.26;测试值为588.28。元素分析:计算值C:89.76;H:5.48;N:4.76;测试值为C:89.74;H:5.46;N:4.80。

[0025] 实施例2 化合物002的合成

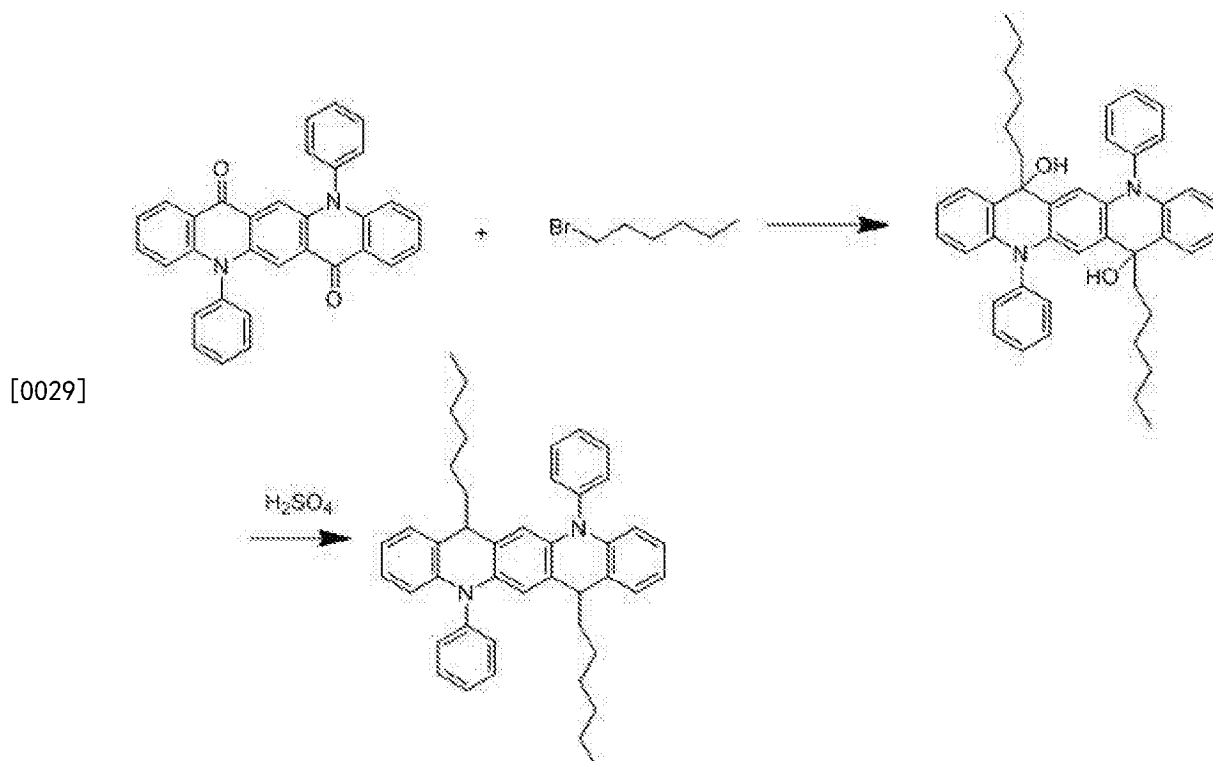


[0026]



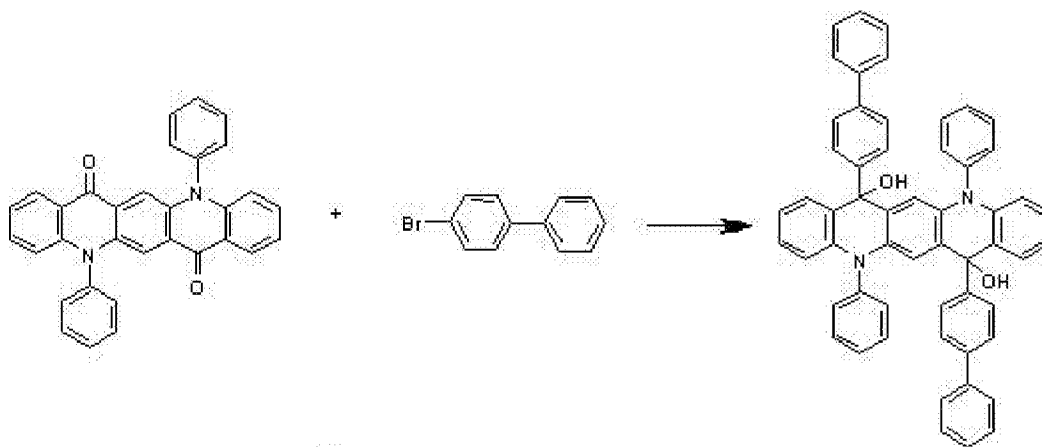
[0027] 在氮气保护体系下,称取2-溴萘1.6mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml 四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.82mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.76mmol,产率为76%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为688.30;测试值为688.32。元素分析:计算值C:90.67%;H:5.27%;N:4.07%;测试值为C:90.66%;H:5.26%;N:4.09%。

[0028] 实施例3 化合物003的合成

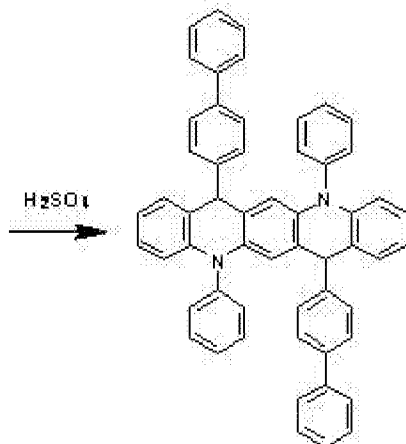


[0030] 在氮气保护体系下,称取溴己烷1.7mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml 四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.82mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.73mmol,产率为73%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为604.38;测试值为604.36。元素分析:计算值C:87.37%;H:8.00%;N:4.63%;测试值为C:87.35%;H:8.02%;N:4.63%。

[0031] 实施例4 化合物004的合成

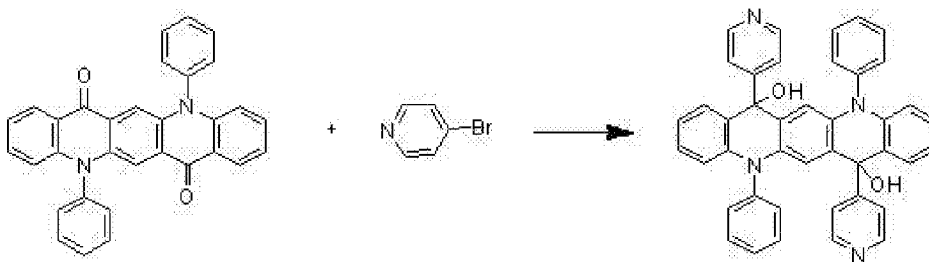


[0032]

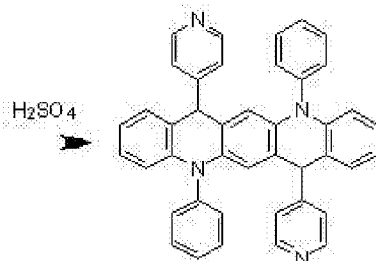


[0033] 在氮气保护体系下,称取4-溴-1,1'-联苯1.8mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.82mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.73mmol,产率为73%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为740.32;测试值为740.30。元素分析:计算值C:90.78%;H:5.44%;N:3.78%;测试值为C:90.76%;H:5.45%;N:3.79%。

[0034] 实施例5 化合物005的合成

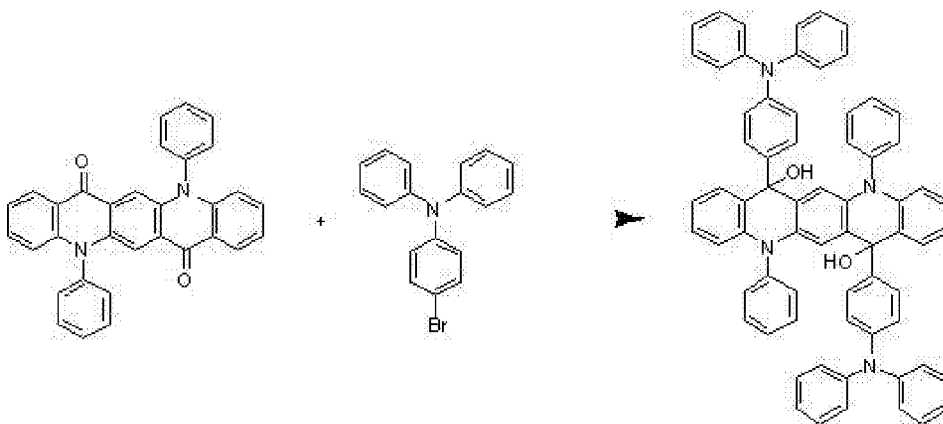


[0035]

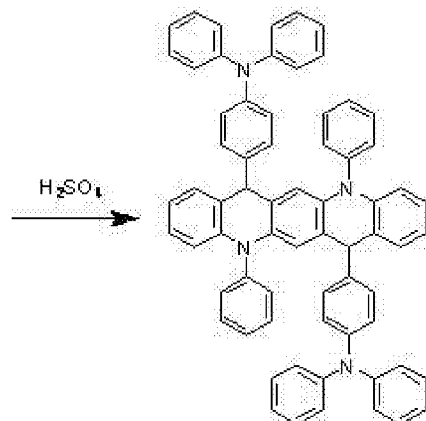


[0036] 在氮气保护体系下,称取2-溴吡啶1.9mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.72mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.78mmol,产率为78%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为590.25;测试值为590.23。元素分析:计算值C:85.40%;H:5.12%;N:9.48%;测试值为C:85.44%;H:5.10%;N:9.46%。

[0037] 实施例6 化合物006的合成



[0038]



[0039] 在氮气保护体系下,称取4-溴-N,N-二苯基胺2.0mmol,加入新蒸过的四氢呋喃溶液300ml,在-78℃条件下,滴加正丁基锂1.2mmol,反应两个小时,然后滴加用200ml 四氢呋喃溶液溶解的5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吡啶-7,14-二酮1mmol,滴加完毕后,氮气保护条件下室温反应9小时,加入1M稀盐酸100ml,用乙醚100ml萃取3次,分液,浓缩,用二氯甲烷:石油醚=1:3重结晶,得到淡黄色0.86mmol中间体,将中间体加入300ml浓硫酸中,室温反应9小时,经水解、萃取、分液、重结晶,得到淡黄色最终产品0.76mmol,产率为76%,HPLC纯度大于98%。质谱:计算值为922.40;测试值为922.42。元素分析:计算值C:88.47%;H:5.46%;N:6.07%;测试值为C:88.45%;H:5.47%;N:6.08%。

[0040] 比较实施例:

[0041] 首先采用溶液旋涂的方法在ITO玻璃衬底上旋涂一层PEDOT:PSS薄膜作为空穴注入层,60℃干燥过夜后,在100℃条件下烘1小时自然冷却;分别以具有给体-受体-给体结构特征的化合物为发光材料,溶液旋涂活性层;最后,蒸镀Alq₃调节器件的电子注入能力,蒸镀金属铝作为阴极,得到的器件结构为ITO/PEDOT:PSS/发光层/Alq₃/Al,制得器件,结构为ITO/PEDOT:PSS(30nm)/NPB(50nm)/TCTA(化合物a)+1r(piq)₂(acac)(化合物b)(10%)(30nm)/Alq₃(10nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)器件。在本比较实施例1以及下述应用实施例中,采用DOV公司制造的EL蒸镀机进行真空蒸镀。

[0042] 应用实施例:采用如比较例1中的方法,制作具有下面结构的有机发光器件,不同之处在于作为发光层化合物,代替化合物a采用的是制备例中表示的化合物001~006:ITO/PEDOT:PSS(30nm)/NPB(50nm)/TCTA+化合物001~006(10%)(30nm)/Alq₃(10nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)的结构有机发光器件。

[0043] 测量实施例:

[0044] 在同样条件下,比较测量实施例1的样品以及应用实施例式001~006的样品。测量采用KEITHLEY吉时利2400型源测量单元,CS-2000分光辐射亮度计,以评价驱动电压,发光亮度,发光效率,发光颜色。结果列于表1中:

[0045]

化合物编号	主体化合物	掺杂化合物	发光亮度 [cd/m ²]	发光效率 [cd/A]	发光波长 [nm]
比较例	a	b	800	9	610
001	a	001	1100	13.0	615
002	a	002	1170	13.7	612
003	a	003	1110	11.1	611
004	a	004	1120	11.2	610
005	a	005	1130	11.3	613
006	a	006	1112	11.1	615

[0046] 从上述表1的数据可以看出,我们将材料应用到有机电致发光器件中,通过数据测试与比较,我们确实发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料,特别是性能比较好的掺杂材料,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0047] 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)	含有喹吖啶酮的有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN105062466B	公开(公告)日	2018-02-16
申请号	CN201510476659.9	申请日	2015-08-06
[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	王钊 姜晓晨 胡晓明 陈明 赵明		
发明人	王钊 姜晓晨 胡晓明 陈明 赵明		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/54		
CPC分类号	C09B15/00 C09B48/00 C09K11/06 H01L51/0071		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN105062466A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种含有喹吖啶酮的有机电致发光材料，以5,12-二苯基-5,12-二氢喹啉[2,3-b]吖啶-7,14-二酮为基础，引入了不同的取代基，增加了分子结构的平面共轭性，提高了该类有机发光材料的溶解性，使其更容易制备，通过严格控制反应温度，反应时间等条件制备，产率高，同时，该类有机发光材料由于不同取代基的引入，能改变电子跃迁，使其发光峰位可以调节，该材料能够发射红色的光，并且发光效率高，用本发明的材料制作成的红光器件能够满足工业化生产的需求。

