



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104762079 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201510098551. 0

(22) 申请日 2015. 03. 05

(71) 申请人 上海道亦化工科技有限公司

地址 200231 上海市徐汇区华泾路 509 号 7
幢 548 室

(72) 发明人 黄锦海 苏建华

(74) 专利代理机构 上海容慧专利代理事务所
(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 401/14(2006. 01)

C07D 403/14(2006. 01)

C07D 405/14(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

权利要求书8页 说明书15页 附图3页

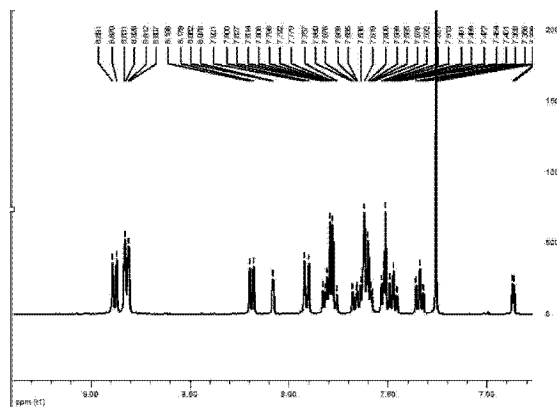
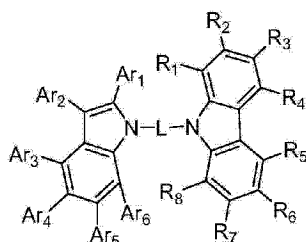
(54) 发明名称

一种基于吡啶的发光化合物

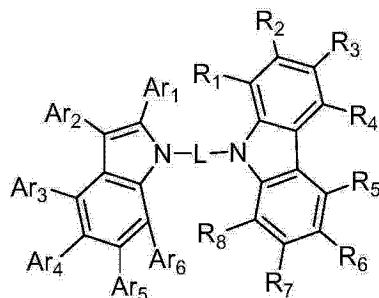
(57) 摘要

本发明公开了一种基于吡啶的发光化合物，其为具有如下结构式 I 的化合物。本发明的发光化合物可用于制作有机电致发光器件，制作的器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命

长的优点。



1. 一种基于吡啶的发光化合物, 其为具有如下结构式 I 的化合物:



I

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12 的取代或未取代的烷基、C1-C8 的烷氧基、C6-C30 的取代或者未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8 的取代或者未取代的烯基、C2-C8 的取代或者未取代的炔基;

L 选自 C1-C6 的取代或未取代的烷基、C6-C30 的取代或未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基;

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12 的取代或未取代的烷基、C1-C8 的烷氧基、C6-C30 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8 的取代或者未取代的烯基、C2-C8 的取 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 代或者未取代的炔基。

2. 根据权利要求 1 所述的发光化合物, 其特征在于其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、卤素、氰基、硝基、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、苯基、萘基、吡啶基、噻吩基、噻二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉;

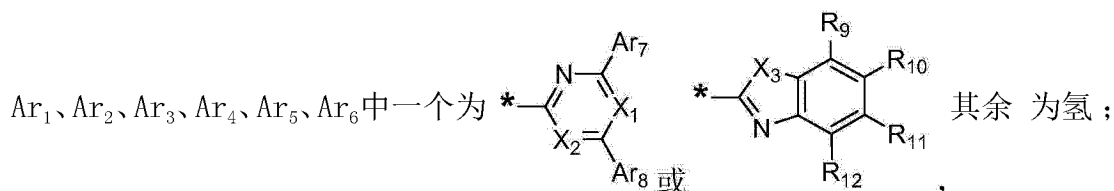
L 选自苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基;

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 分别独立地选自氢、C1-C12 的取代或未取代的烷基、C3-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基。

3. 根据权利要求 1 所述的发光化合物, 其特征在于其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基;

L 选自苯基、联苯基;



其中 Ar_7 和 Ar_8 独立地选自氢、C1-C12 的取代或者未取代的烷基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基;

其中 X_1 和 X_2 独立地选自 CH 或 N;

其中 R_9 - R_{12} 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12 的取代或者未取代的烷基、C1-C8 的烷氧基、C6-C30 的取代或者未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基;

基、C2-C8 的取代或者未取代的烯基、C2-C8 的取代或者未取代的炔基；

其中 X_3 为 O、S、Se 或 NR_{13} ；

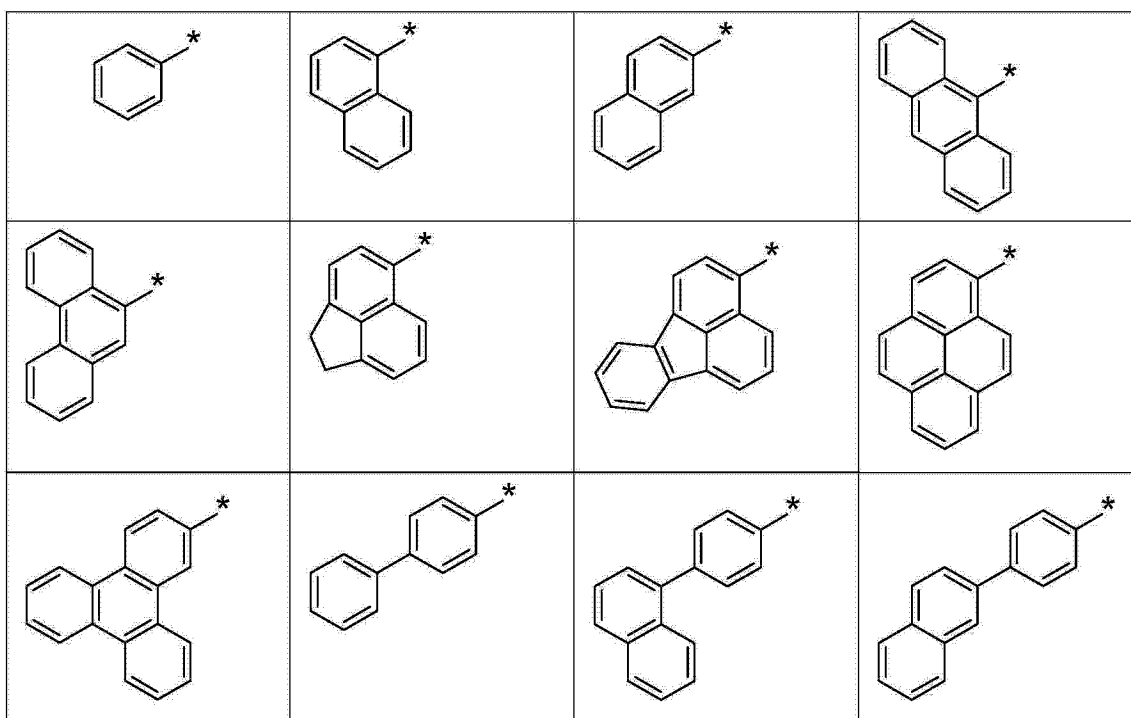
其中 R_{13} 为氢、C1-C12 的取代或者未取代的烷基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基。

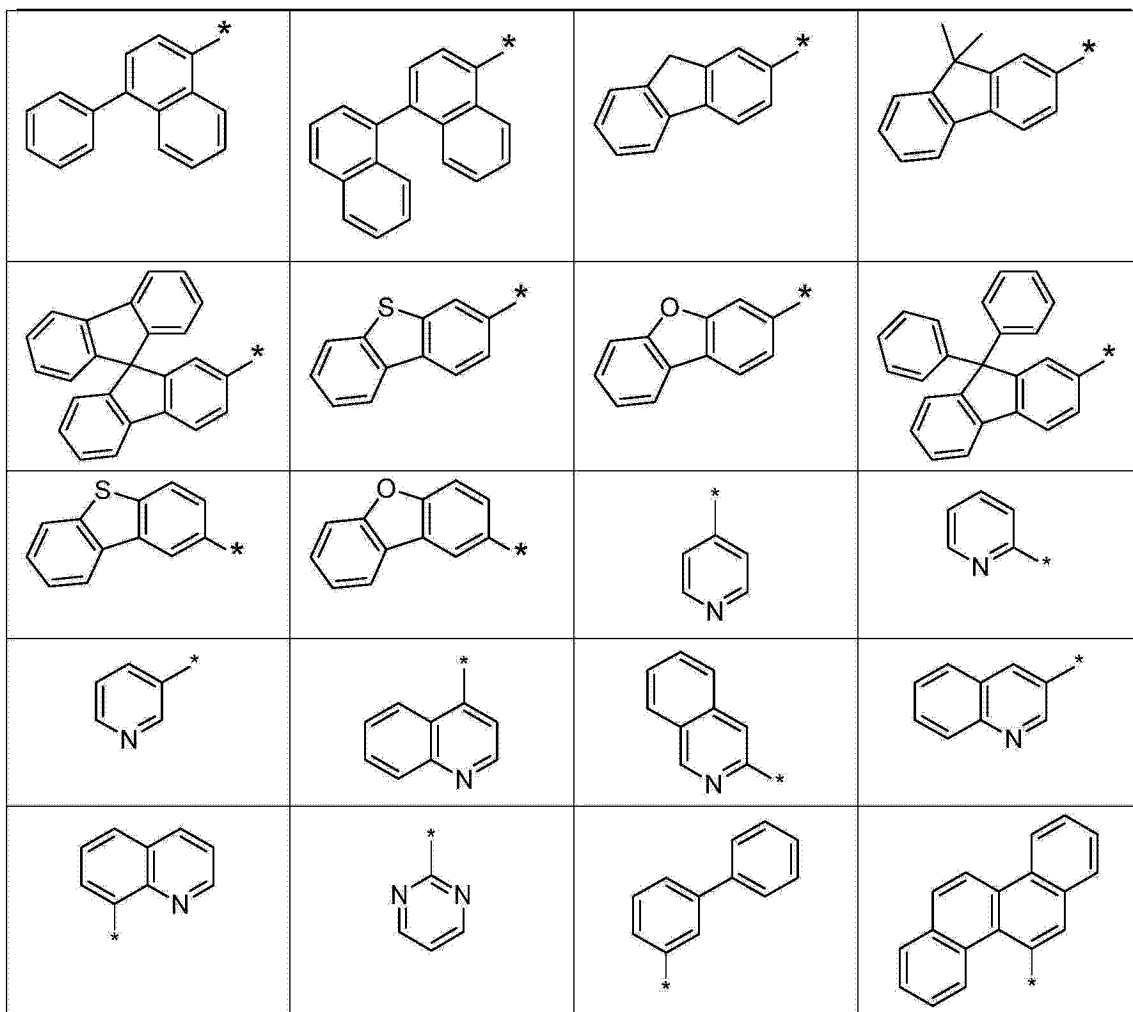
4. 根据权利要求 3 所述的发光化合物, 其特征在于其中：

$R_9 \sim R_{12}$ 分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基；

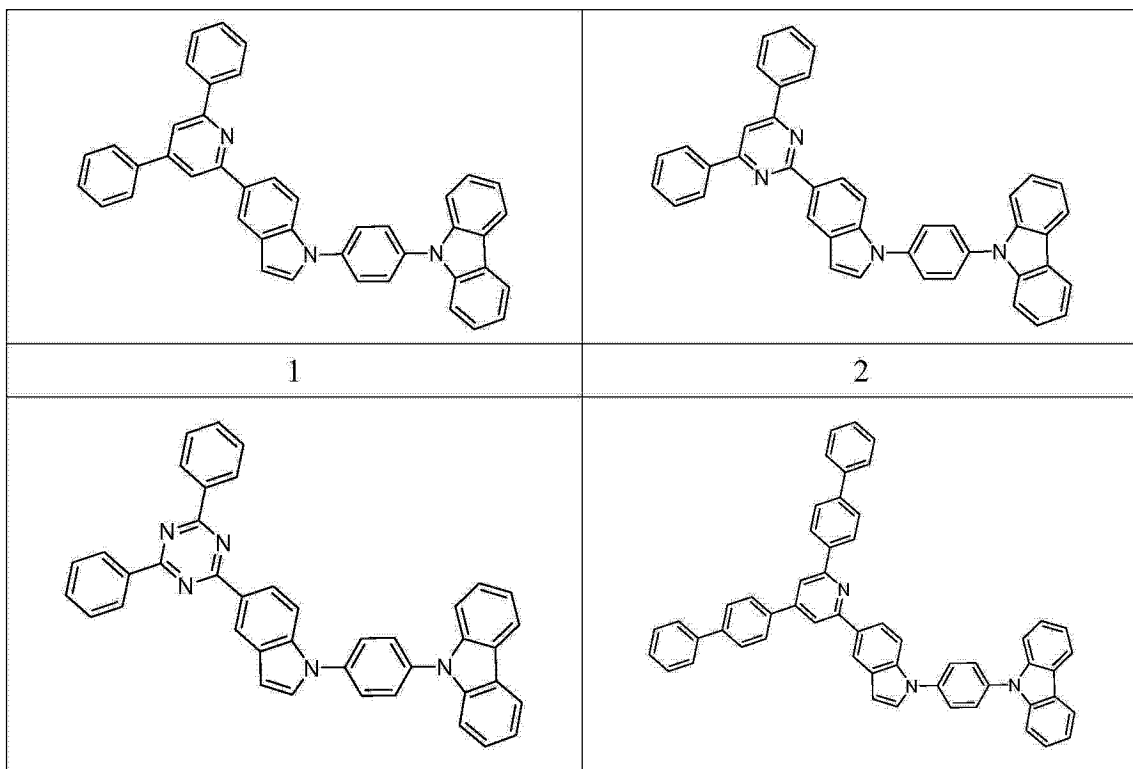
其中 X_3 为 NR_{13} ；

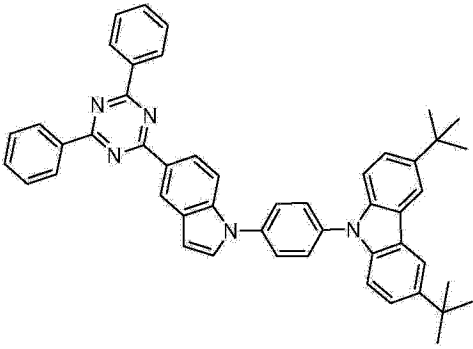
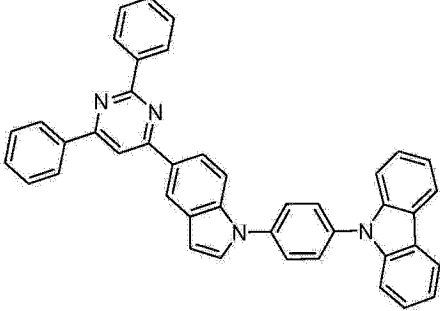
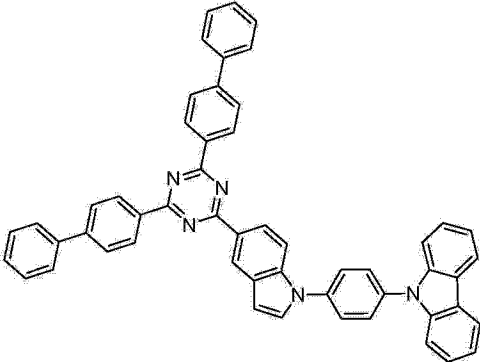
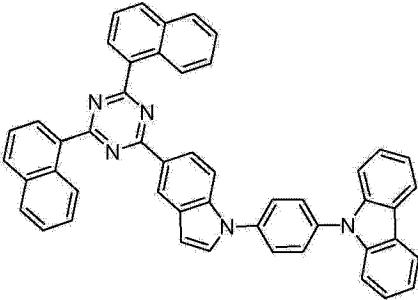
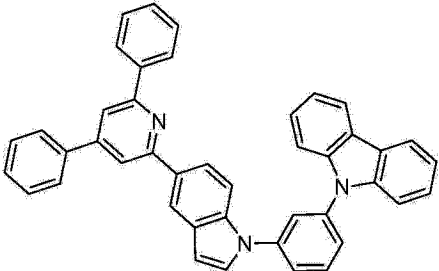
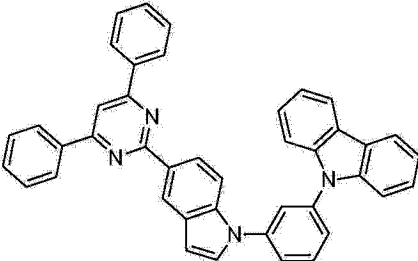
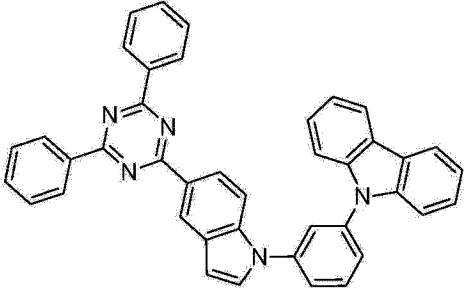
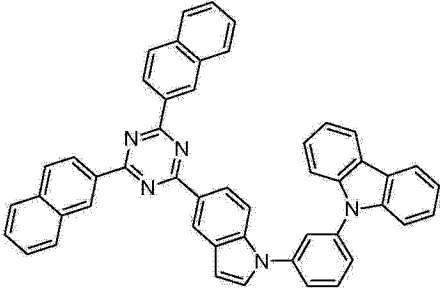
R_{13} 、 Ar_7 和 Ar_8 分别独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被 C1-C8 的烷基取代或未取代的下列芳基或杂芳基：

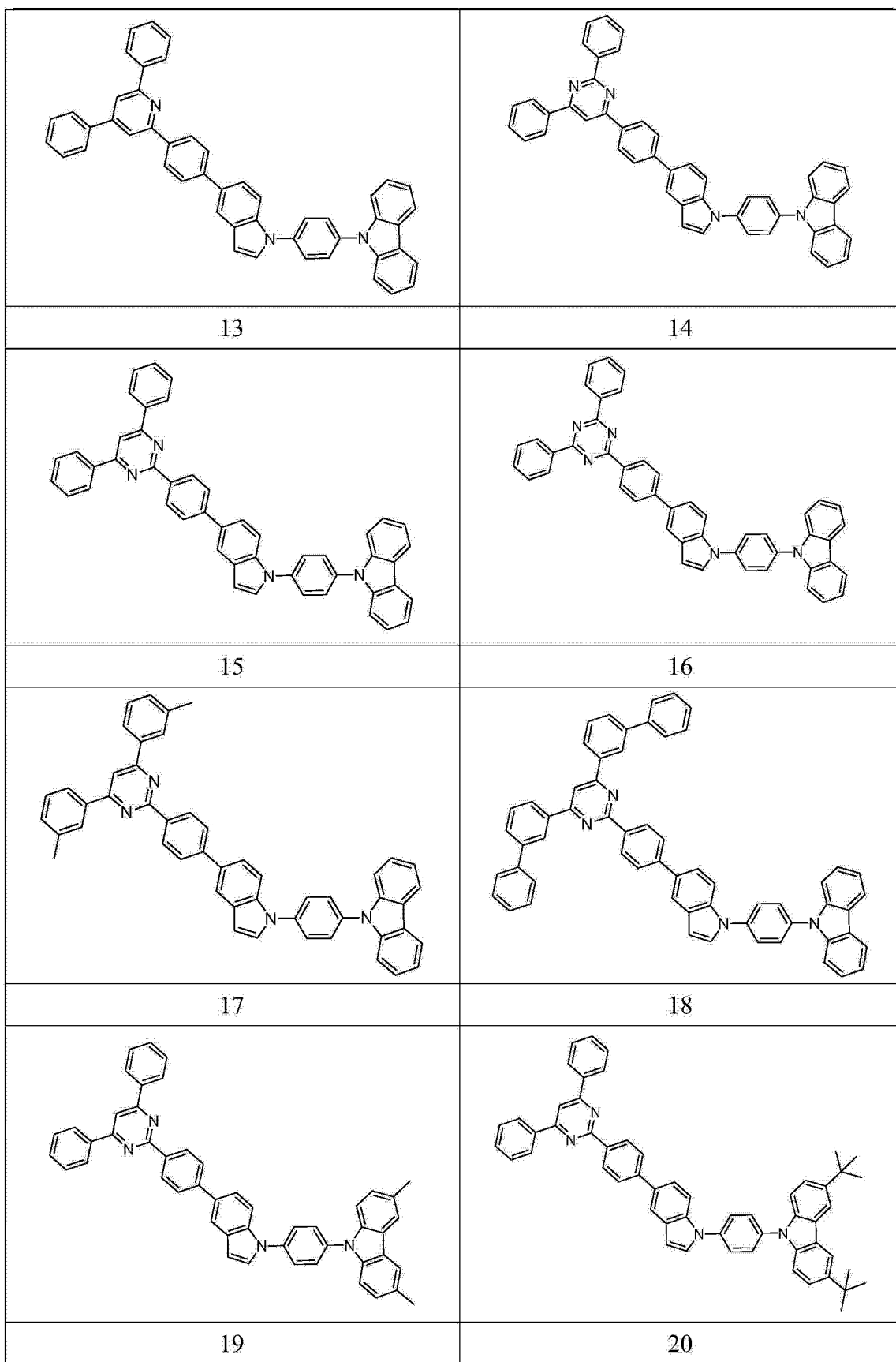


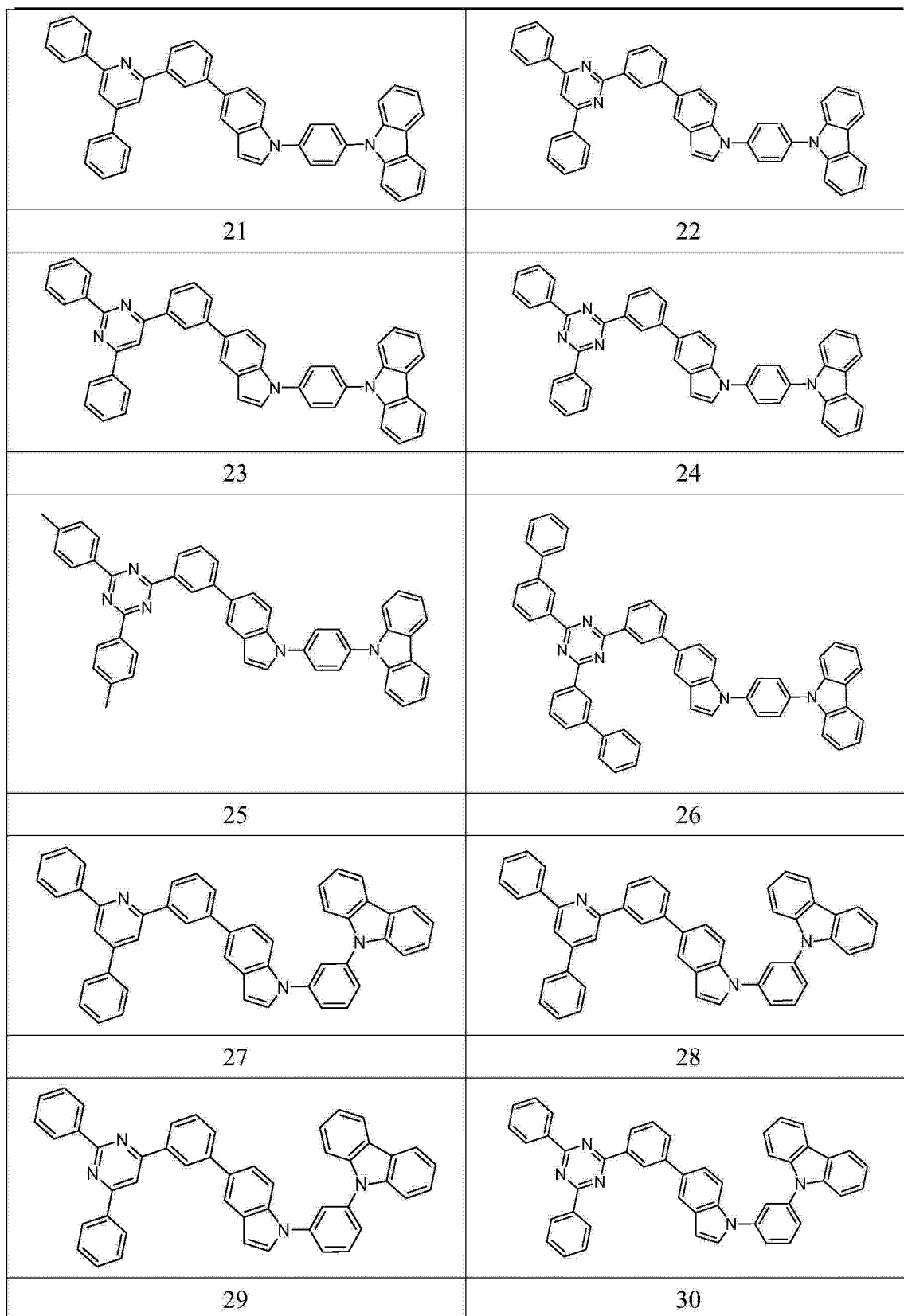


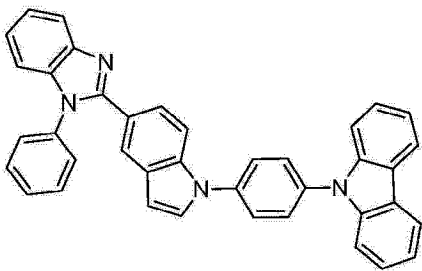
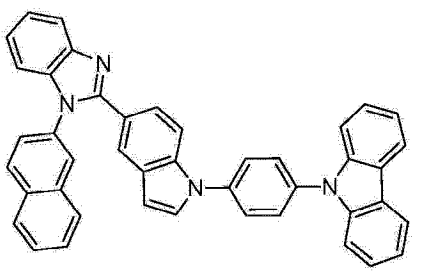
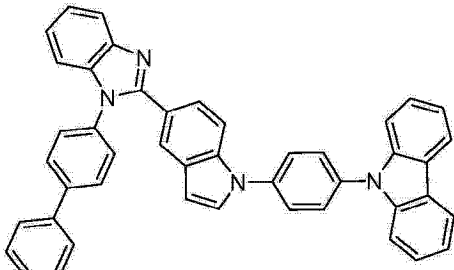
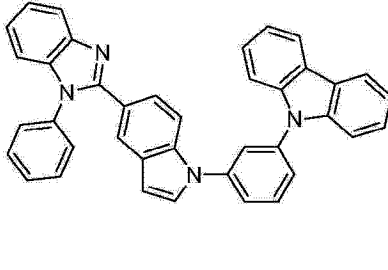
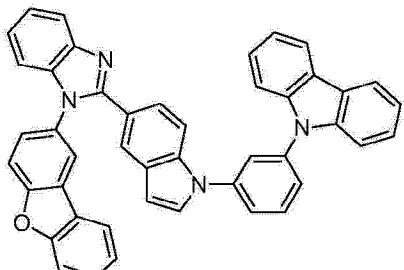
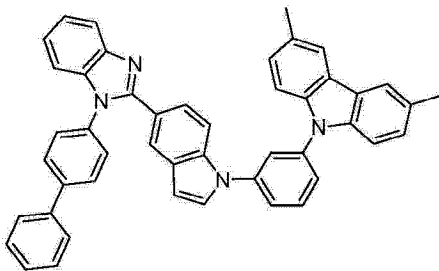
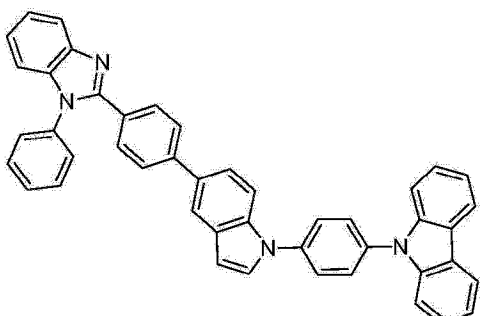
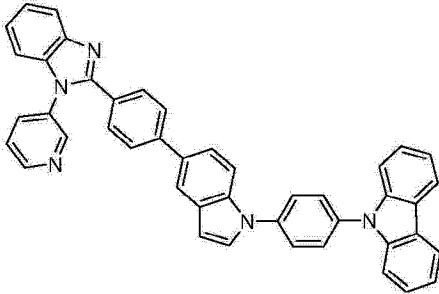
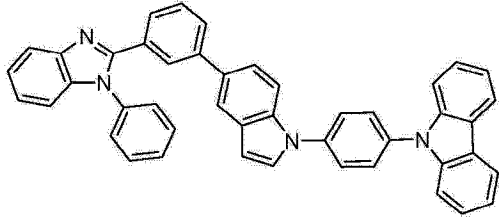
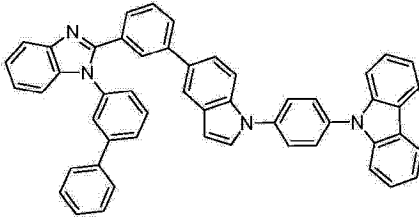
5. 根据权利要求 1 所述的发光化合物,其为下列结构式 1-44 的化合物:

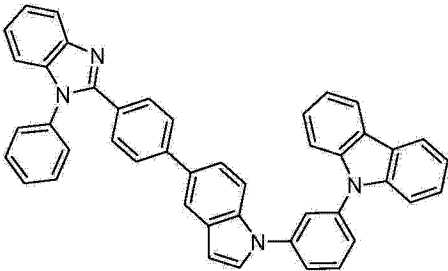
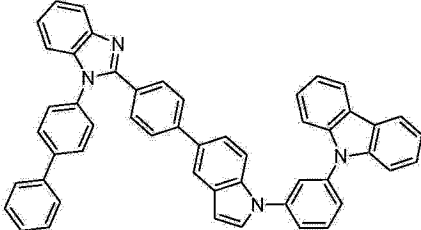
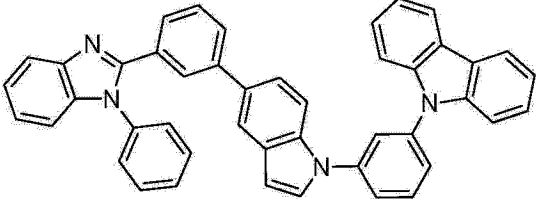
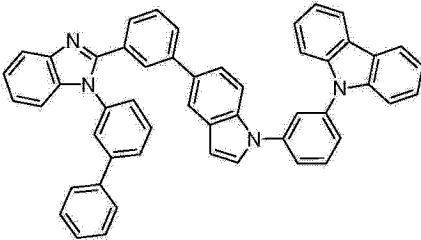


3 	4 
5 	6 
7 	8 
9 	10 
11	12





	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38
	

39	40
	
41	42
	
43	44

6. 权利要求 1-5 任一项所述发光化合物在有机电致发光领域的应用。

一种基于吡啶的发光化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体的说涉及一种基于吡啶的发光化合物。

技术背景

[0002] 有机电致发光器件 (OLEDs) 为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸镀沉积一层有机材料制备而成的器件,一个经典的三层有机电致发光器件包含空穴传输层,发光层和电子传输层。由阳极产生的空穴经空穴传输层跟由阴极产生的电子经电子传输层结合在发光层形成激子,而后发光。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光。

[0003] 有机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为 LCD 的背光源。

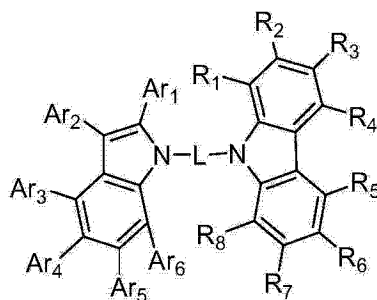
[0004] 自从 20 世纪 80 年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的 OLED 器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器,因此需要提高器件的效率。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于 OLED 器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 有机电致磷光现象,突破了有机电致发光量子效率低于 25% 的理论限制,提升到 100% (Baldo M. A., Forrest S. R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154), 其应用也大大地提高了有机电致发光器件的效率。一般地,电致磷光需要采用主客体掺杂技术,常用的作为磷光主体材料的 CBP (4, 4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl) 具有高效和高三线态能级,当其作为主体材料时,三线态能量能够有效地从发光主体材料转移到客体磷光发光材料。但是由于 CBP 的空穴易传输而电子难流动的特性,使得发光层的电荷不平衡,结果降低了器件的效率。

发明内容

[0006] 本发明首先提供一种基于吡啶的化合物,其为具有如下结构式 I 的化合物:

[0007]



I

[0008] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12的取代或未取代的烷基、C1-C8的烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8的取代或者未取代的烯基、C2-C8的取代或者未取代的炔基;

[0009] L选自C1-C6的取代或未取代的烷基、C6-C30的取代或未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基;

[0010] Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12的取代或未取代的烷基、C1-C8的烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C60的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8的取代或者未取代的烯基、C2-C8的取 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 代或者未取代的炔基;

[0011] 其中优选的方式为:

[0012] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、卤素、氰基、硝基、C1-C8的烷基、C1-C8的烷氧基、苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、噻二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉;

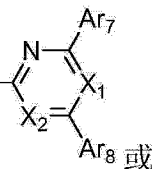
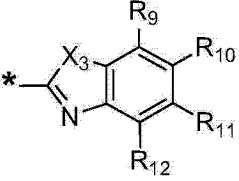
[0013] L选自苯基、被C1-C4烷基取代的苯基、萘基、被C1-C4烷基取代的萘基、联苯基、被C1-C4烷基取代的联苯基;

[0014] Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 分别独立地选自氢、C1-C12的取代或未取代的烷基、C3-C60的取代或者未取代的芳基、C3-C60的取代或者未取代的杂芳基;

[0015] 进一步优选的方式为:

[0016] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基;

[0017] L独立地选自苯基、联苯基;

[0018] Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 中一个为  或  其余为氢;

[0019] 其中 Ar_7 和 Ar_8 独立地选自氢、C1-C12的取代或者未取代的烷基、C6-C60的取代或者未取代的芳基、C3-C60的取代或者未取代的杂芳基;

[0020] 其中 X_1 和 X_2 独立地选自CH或N;

[0021] 其中 R_9 - R_{12} 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12的取代或者未取代的烷基、C1-C8的烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8的取代或者未取代的烯基、C2-C8的取代或者未取代的炔基;

[0022] 其中 X_3 为 O、S、Se 或 NR_{13} ;

[0023] 其中 R_{13} 为氢、C1-C12 的取代或者未取代的烷基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基;

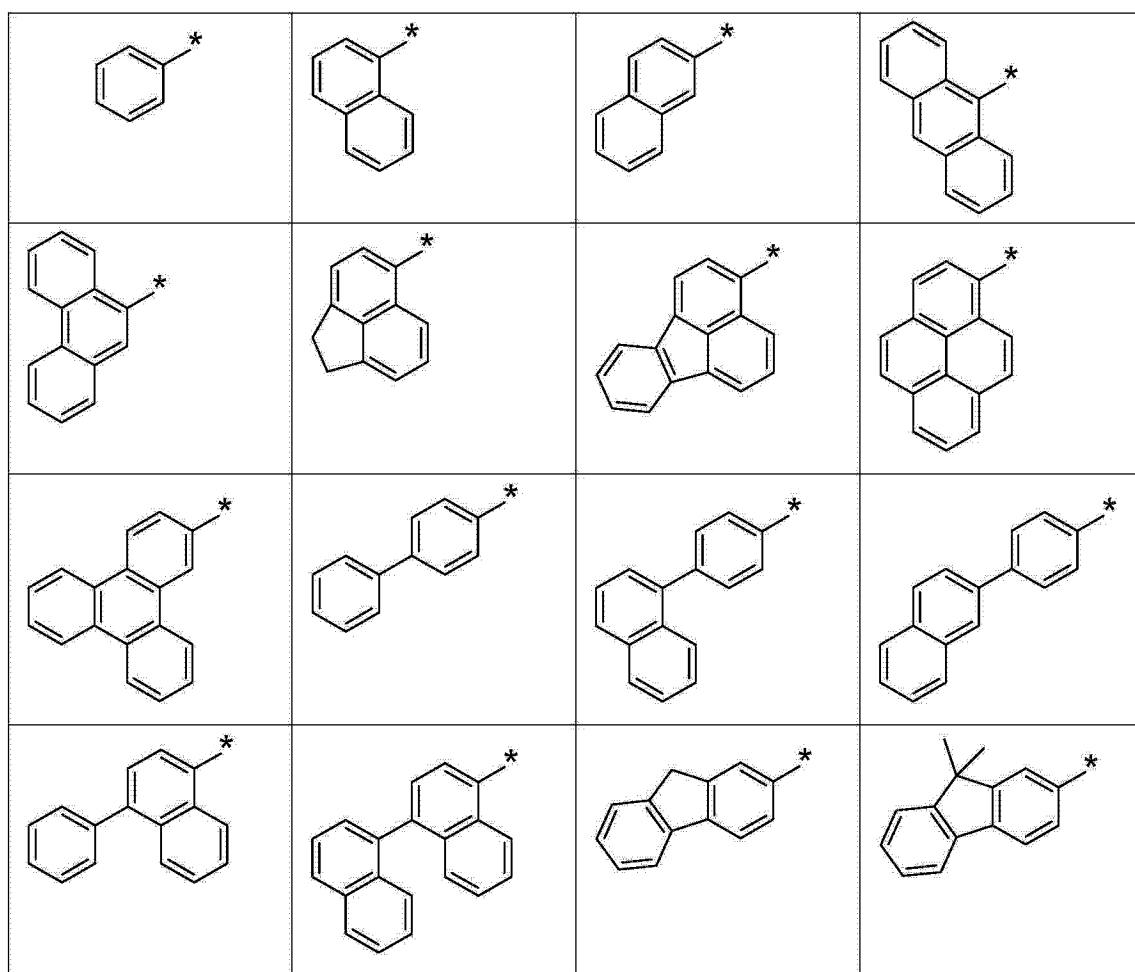
[0024] 进一步优选的方式为:

[0025] $R_9 \sim R_{12}$ 分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基;

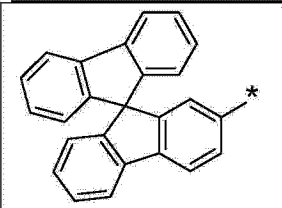
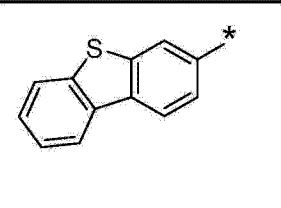
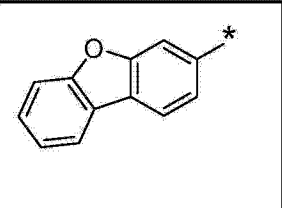
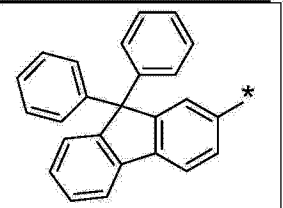
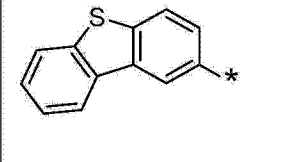
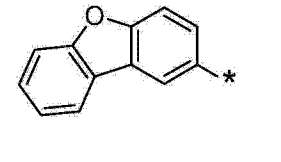
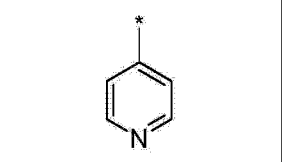
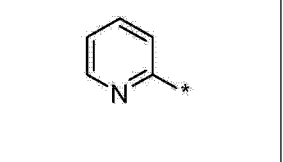
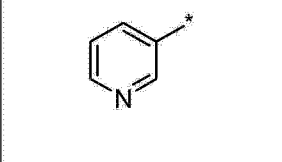
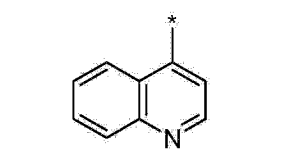
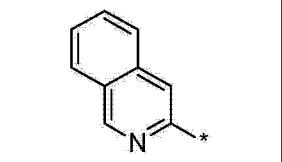
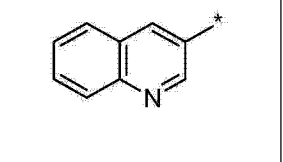
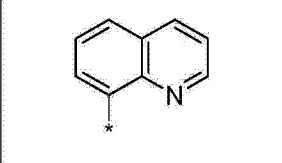
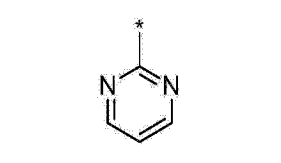
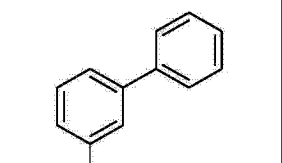
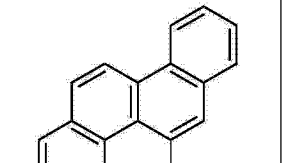
[0026] 其中 X_3 为 NR_{13} ;

[0027] R_{13} 、 Ar_7 和 Ar_8 分别独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被 C1-C8 的烷基取代或未取代的下列芳基或杂芳基:

[0028]

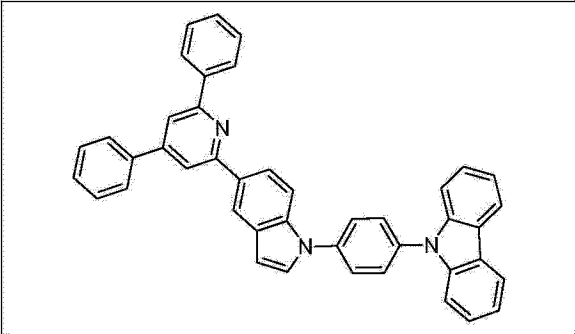
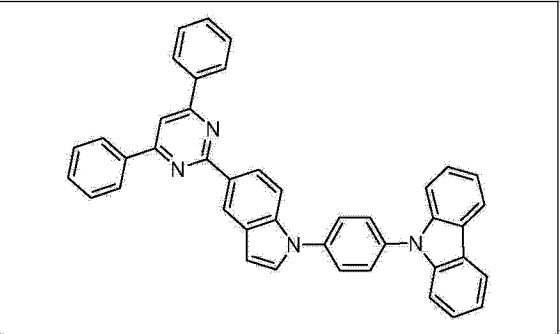
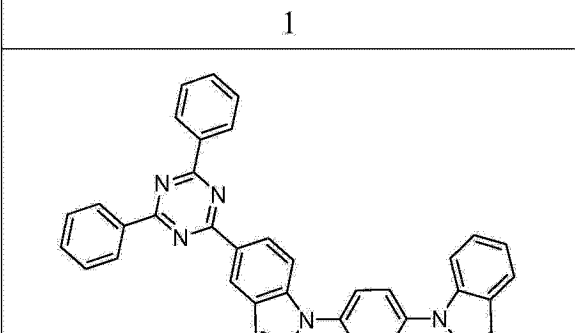
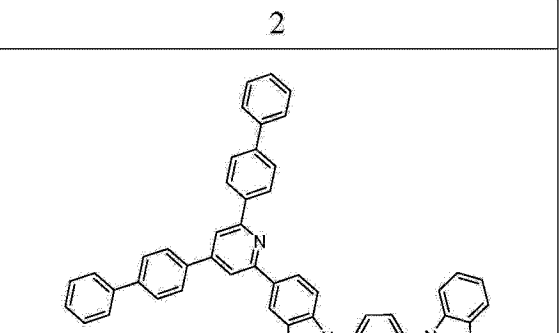


[0029]

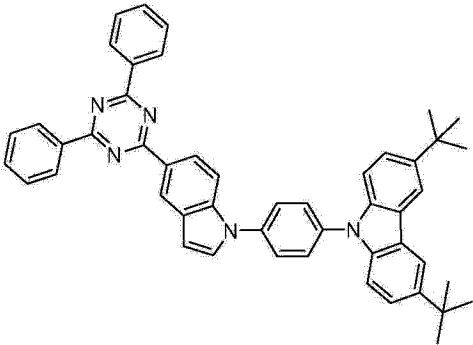
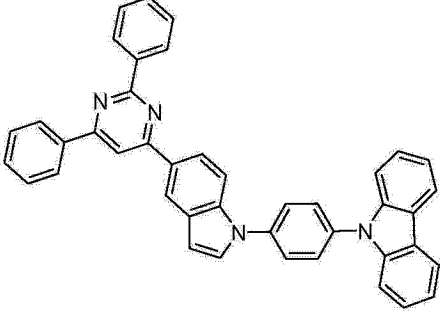
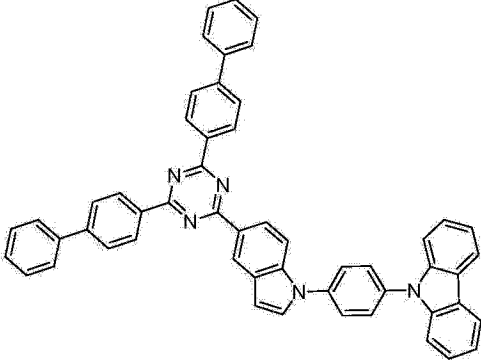
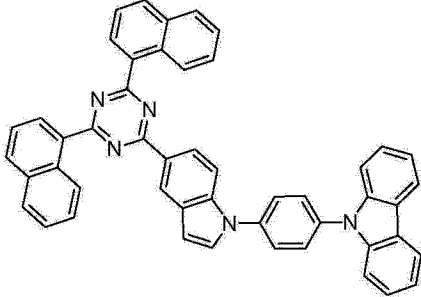
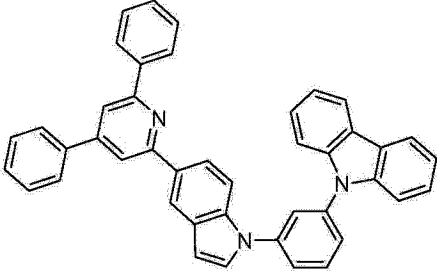
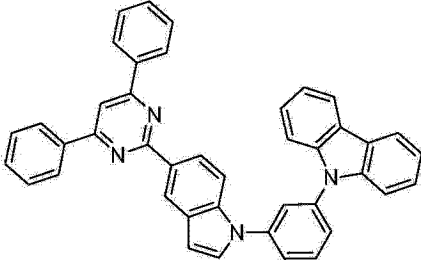
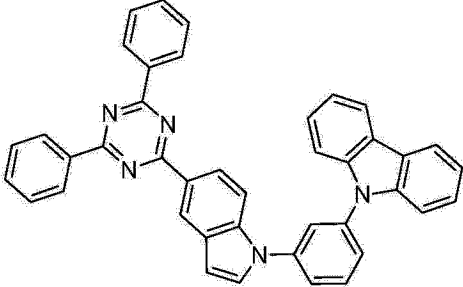
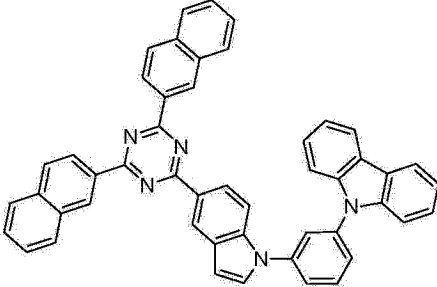
			
			
			
			

[0030] 进一步优选的,本发明的基于吡啶的发光化合物为下列结构式 1-44 的化合物:

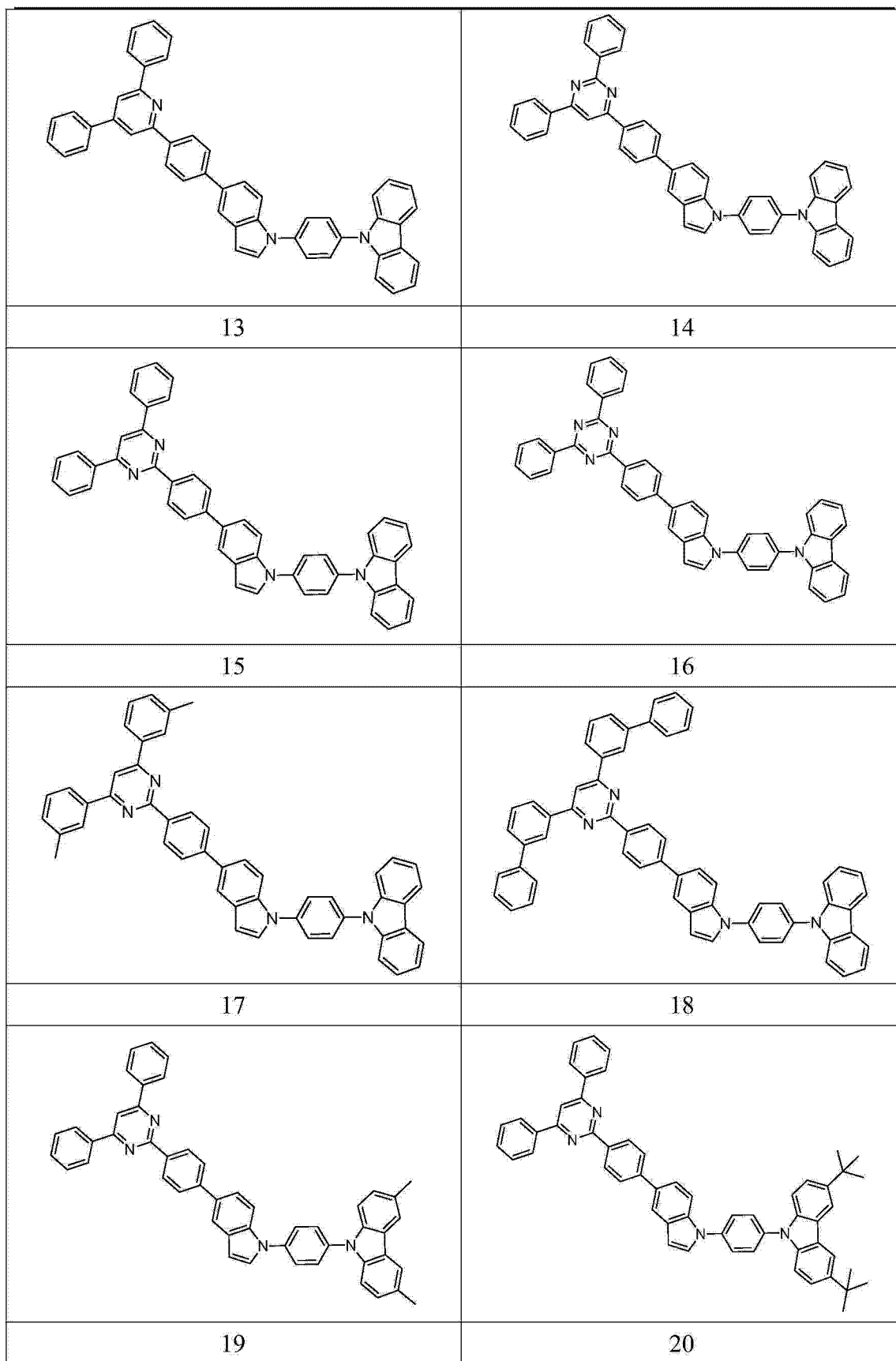
[0031]

	
1	2
	
3	4

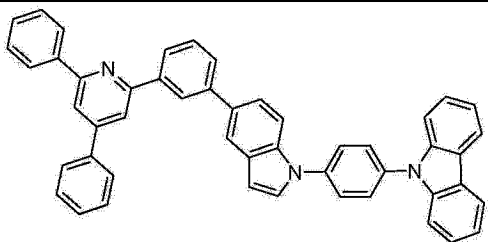
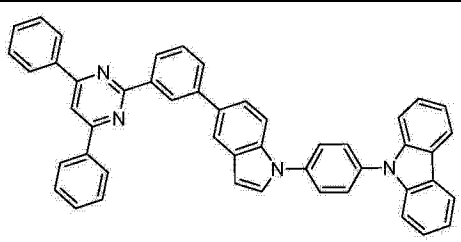
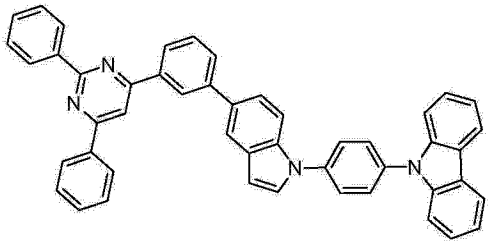
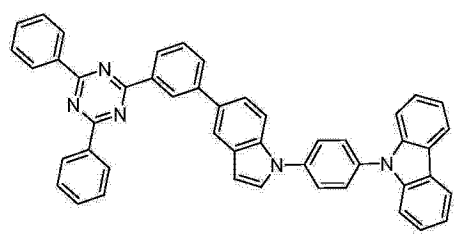
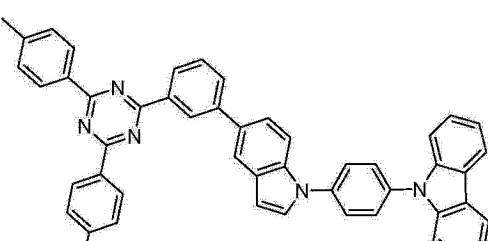
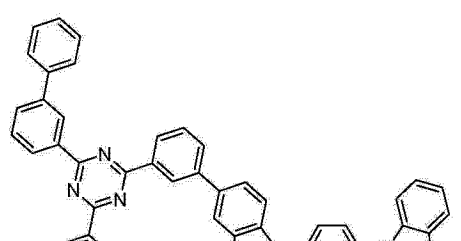
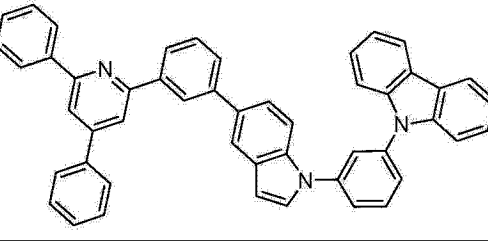
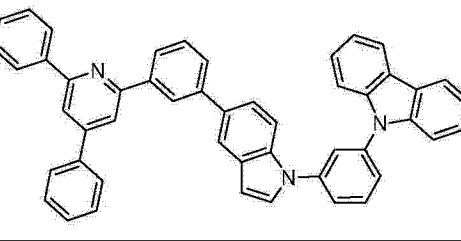
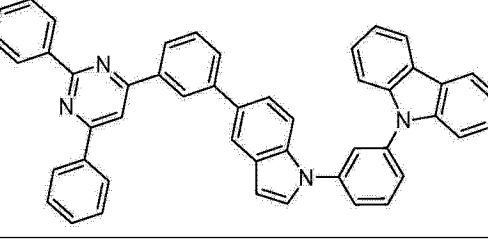
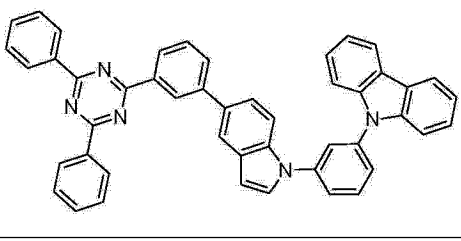
[0032]

	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12

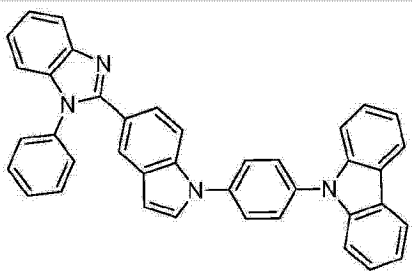
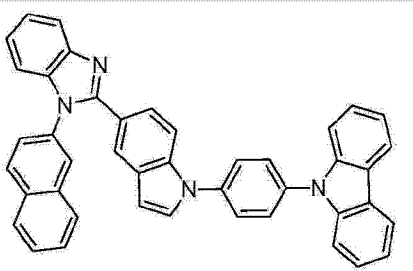
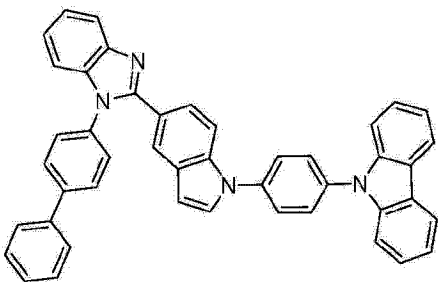
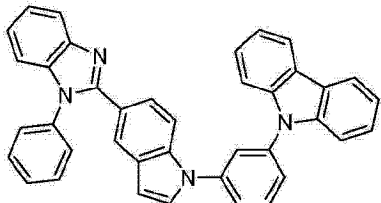
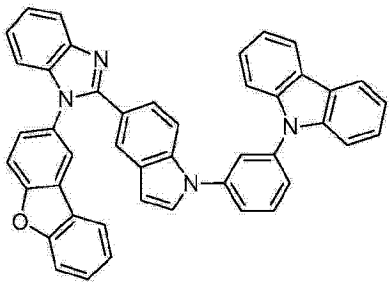
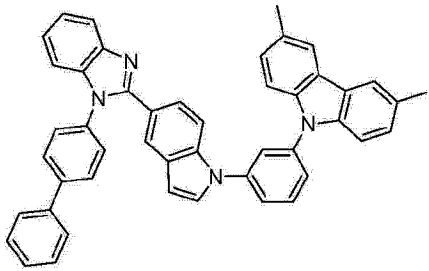
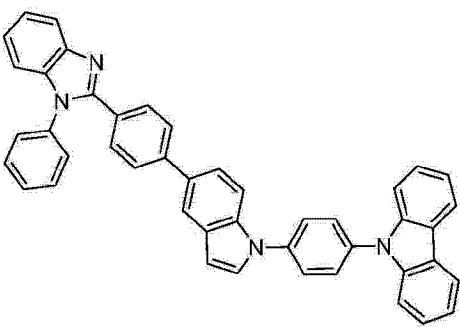
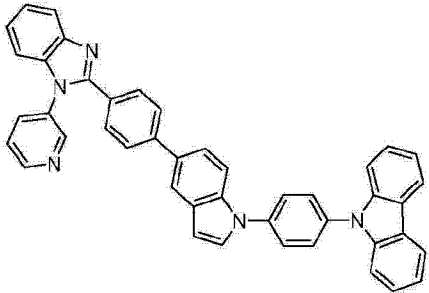
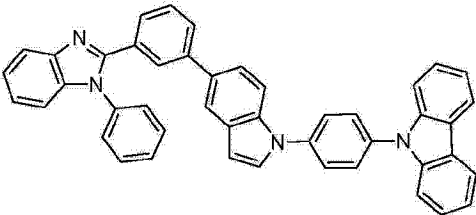
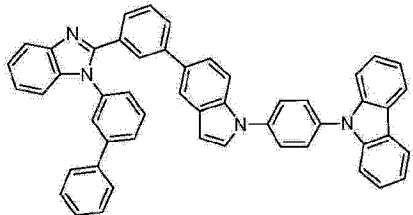
[0033]



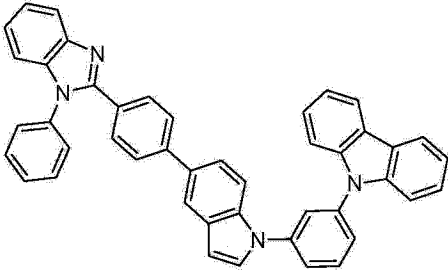
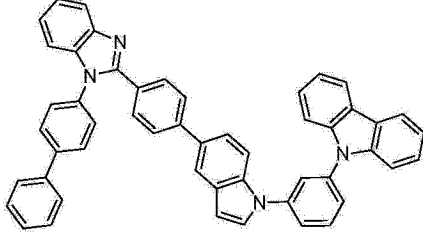
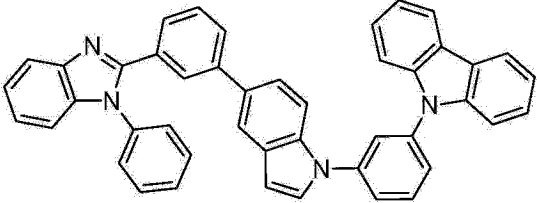
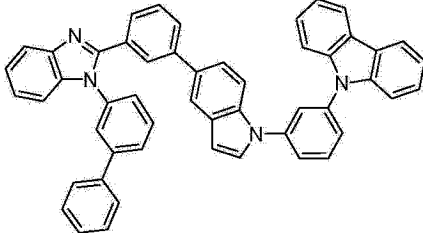
[0034]

	
21	22
	
23	24
	
25	26
	
27	28
	
29	30

[0035]

	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38
	

[0036]

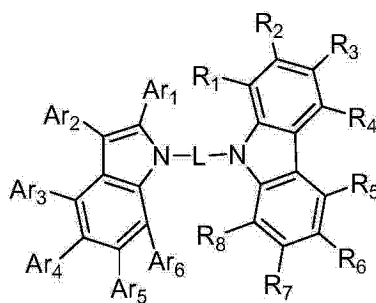
39	40
	
41	42
	
43	44

[0037] 本发明的基于咪唑的发光化合物可以通过 Suzuki 偶联反应和 Buchwald-Hartwig 反应制备得到。

[0038] 本发明的基于咪唑衍生物的化合物可以应用在有机电致发光器件,有机太阳能电池,有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0039] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层或电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式 (I) 所述的基于咪唑衍生物的化合物:

[0040]



结构式 I

[0041] 其中 R_1 - R_8 、 Ar_1 - Ar_6 以及 L 的定义如前所述。

[0042] 其中有机层为发光层;

[0043] 或者有机层为发光层和电子传输层;

[0044] 或者有机层为发光层、电子传输层和电子注入层;

[0045] 或者有机层为空穴传输层和发光层;

[0046] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层和发光层;

[0047] 或者有机层为空穴传输层、发光层和电子传输层;

- [0048] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层；
- [0049] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；
- [0050] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层；
- [0051] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层；
- [0052] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子注入层和空穴阻挡层；
- [0053] 或者有机层为空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层和电子传输层；
- [0054] 或者有机层为空穴注入层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层；
- [0055] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层和电子传输层；
- [0056] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层；
- [0057] 其中如结构式 (I) 所述的基于吡啶的发光化合物所在的层为发光层；
- [0058] 其中结构式 (I) 所述的基于吡啶的发光化合物为结构式 1-44 的化合物；
- [0059] 如结构式 I 所述的基于吡啶的发光化合物用于发光器件制备时，可以单独使用，也可以和其他化合物混合使用；如结构式 I 所述的基于吡啶的发光化合物可以单独使用其中的一种化合物，也可以同时使用结构式 I 中的两种或两种以上的化合物。
- [0060] 本发明的有机电致发光器件，进一步优选的方式为，该有机电致发光器件包含阳极、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极，其中发光层中含有一种或一种以上的结构式 (I) 的化合物；进一步优选的，发光层中含有一种或一种以上的结构式 1-44 的化合物。
- [0061] 优选的有机电致发光器件的发光层含有结构式 (I) 的化合物和磷光发光客体材料，其中结构式 (I) 化合物作为主体材料，其浓度为整个发光层重量的 20-99.9%，优选 80-99%，更优选为 90-99%。
- [0062] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为 1-1000nm，优选 50-500nm。
- [0063] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式 I 的化合物时，可以使用搭配其他材料，如空穴阻挡层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阻挡层等，而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。
- [0064] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层，所需材料具有很好的空穴传输性能，能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。可以包括其他小分子和高分子有机化合物，包括但不限于吡啶类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、茚类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯 (hexanitritilehexaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌 (F4-TCNQ)、聚乙烯基吡啶、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。
- [0065] 本发明的有机电致发光器件的发光层，具有很好的发光特性，可以根据需要调节可见光的范围。除本发明的具有结构式 I 化合物作为磷光主体材料外，还可以搭配其他磷光主体材料，磷光发光客体材料可以包含选自钪、铜、铈、银、铟、铂、金和钇中的至少一种金属的有机金属络合物。
- [0066] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能，能

够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。可以选择如下化合物,但是不限于此,氧杂恶唑,噻唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮杂苯类化合物,喹啉类化合物,二氮蒽类化合物,含硅杂环类化合物,喹啉类化合物,菲啉类化合物,金属螯合物(如 Alq₃),氟取代苯类化合物,苯并咪唑类化合物。

[0067] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此,碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0068] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0069] 器件实验表明,本发明如结构式(I)所述的基于吡啶的发光化合物,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度。采用该基于吡啶的发光化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

附图说明

[0070] 图1为化合物16的氢核磁谱图。

[0071] 图2为化合物30的氢核磁谱图。

[0072] 图3为化合物37的氢核磁谱图。

[0073] 图4为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图

[0074] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴传输层,140代表为电子阻挡层,150代表为发光层,160代表为空穴阻挡层,170代表为电子传输层,180代表为电子注入层,190代表为阴极。

[0075] 图5为实施例4、实施例5和比较例1的亮度-电流效率-功率效率曲线图。

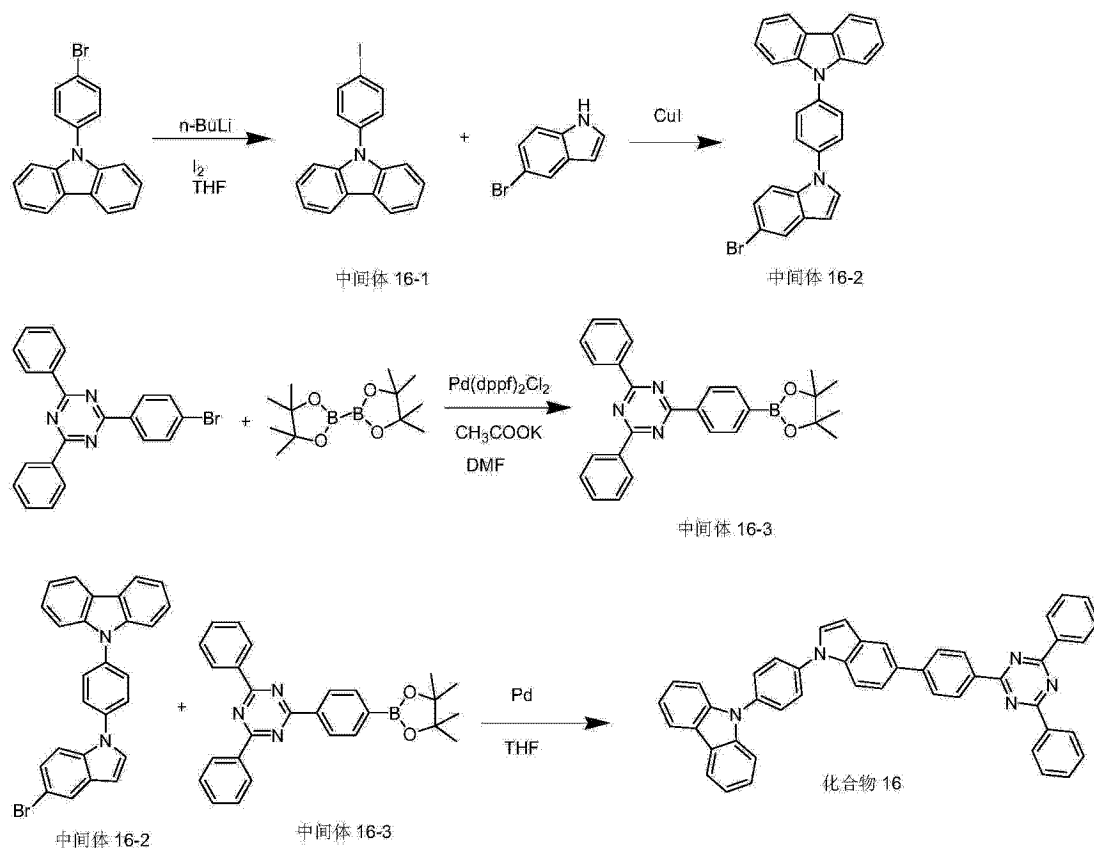
具体实施方式

[0076] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0077] 实施例1

[0078] 化合物16的合成

[0079]



[0080] 中间体 16-1、16-2 的合成

[0081] 在氮气保护下,向 250ml 的烧瓶中加入 9-(4-溴苯基)-9H-吡唑 (7.66g, 23.86mmol) 和四氢呋喃 (100ml),冷却至 -78°C 。然后加入 2.5M 的正丁基锂的正己烷溶液 (9.5ml, 23.86mmol),反应 1 小时,然后再加入溶解于四氢呋喃的碘 (7.27g, 28.63mmol),反应 1 小时,然后缓慢升至室温。反应结束后,把反应液加入到饱和的亚硫酸钠溶液中,并用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,依次用盐水和水洗,再用无水硫酸钠干燥,除去溶剂得到中间体 16-1。把所得中间体 16-1 加入反应瓶中,再加入 3-溴吲哚 (4.92g, 25mmol),氢氧化钾 (2.35g, 19mmol),三甲苯 (30ml),加入碘化亚铜 (0.14g, 0.74mmol) 和邻二氮杂菲 (0.13g, 0.72mmol),氮气保护下加热回流 8 小时。反应结束后,冷却反应液,减压除去有机溶剂,粗产物通过柱层析提纯,得到 2.56g 中间体 16-2,产率 28%。中间体 16-2 的核磁为 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H), 7.86 (d, $J = 1.7\text{Hz}$, 1H), 7.78 - 7.67 (m, 4H), 7.58 - 7.42 (m, 6H), 7.42 - 7.29 (m, 3H), 6.70 (d, $J = 3.2\text{Hz}$, 1H)。

[0082] 中间体 16-3 的合成

[0083] 在烧瓶中加入化合物 2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (2g, 5.1mmol),联硼酸频纳醇酯 (1.5g, 6.18mmol),醋酸钾 (15.4mmol), $\text{Pd(dppf)}_2\text{Cl}_2$ (100mg), 40ml 的 N,N-二甲基甲酰胺,氮气保护下加热到 90°C 反应 12 小时,冷却,倒入水中,用二氯甲烷萃取,用无水硫酸钠干燥,浓缩,粗品用硅胶柱纯化得到 1.5g 白色固体,产率为 68%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 8.75-8.80 (m, 6H), 8.00-8.02 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.57-7.63 (m, 6H), 1.40 (s, 12H)。

[0084] 化合物 16 的合成

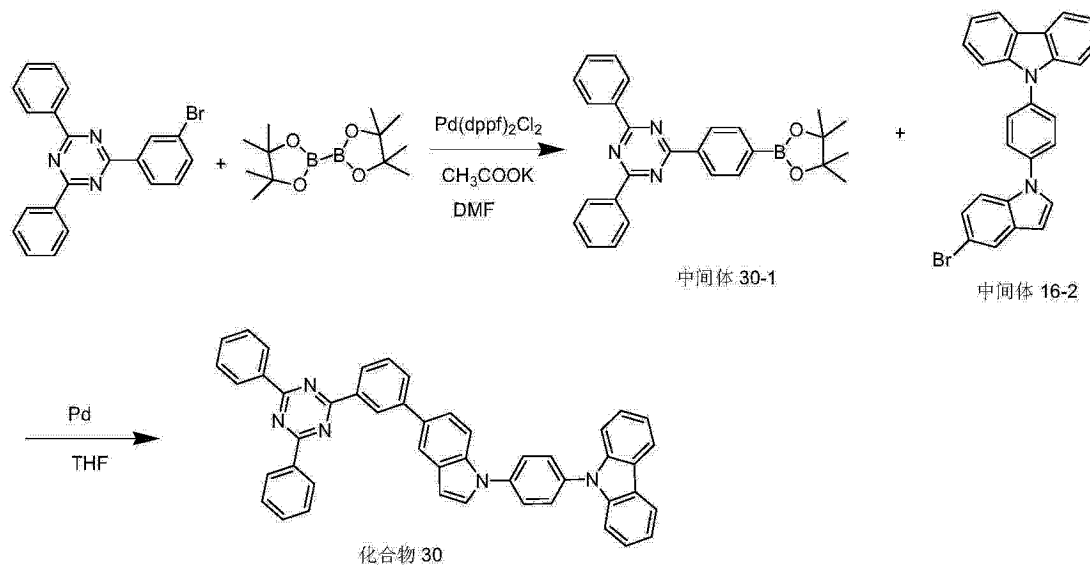
[0085] 在单口烧瓶中,加入化合物 16-2 (1.31g, 3mmol), 化合物 16-3 (1.57g, 3.6mmol),

四氢呋喃 (20ml) 和 2M K_2CO_3 的水溶液 (8ml), 四 (三苯基磷) 钯 (0.069g, 0.006mmol), 然后在氮气保护下加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 1.05g 白色固体, 产率为 52.7%。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 9.08 (s, 1H), 8.80-8.75 (m, 5H), 8.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.86 - 7.72 (m, 5H), 7.71 - 7.55 (m, 8H), 7.54 - 7.42 (m, 5H), 7.37 - 7.29 (m, 2H), 6.87 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H). 如图 1。

[0086] 实施例 2

[0087] 化合物 30 的合成

[0088]



[0089] 中间体 30-1 的合成

[0090] 在氮气保护下, 向三口烧瓶中加入 2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (3.71g, 9.6mmol), 联硼酸频那醇酯 (3.65g, 14.4mmol), 醋酸钾 (2.82g, 28.8mmol), [1,1'-双(二苯基磷)二茂铁]二氯化钯 (0.15g, 0.2mmol) 和二氧六环 (20ml), 加热搅拌, 回流反应 4h。反应结束后, 减压除去有机溶剂, 粗产物通过柱层析提纯, 得到白色固体 2.30g, 产率为 55%。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ 9.14 (s, 1H), 8.91 - 8.85 (m, 1H), 8.83 - 8.77 (m, 4H), 8.06 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.63 - 7.56 (m, 7H), 1.42 (s, 12H)。

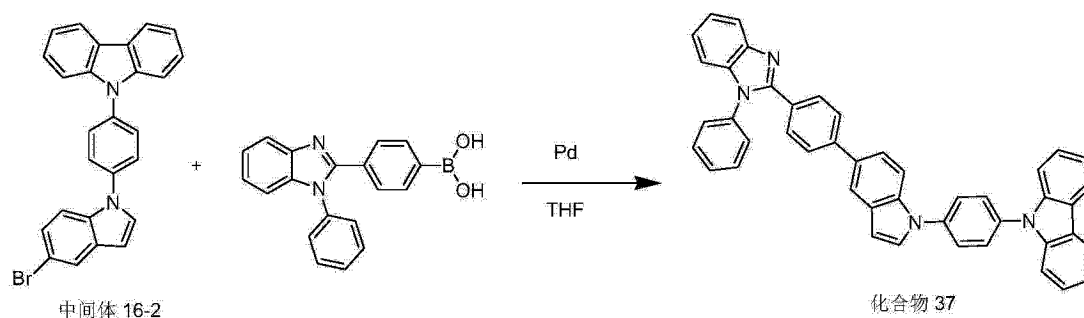
[0091] 化合物 30 的合成

[0092] 在单口烧瓶中, 加入化合物 16-2 (1.05g, 2.4mmol), 化合物 30-1 (1.25g, 2.9mmol), 四氢呋喃 (20ml) 和 2M K_2CO_3 水溶液 (8ml), 加入四 (三苯基磷) 钯 (0.055g, 0.0048mmol), 在在氮气保护下加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 0.84g 类白色固体, 产率为 52.8%。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.82 (m, 4H), 8.19 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.08-7.74 (m, 8H), 7.70 - 7.31 (m, 14H), 6.87 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H)。如图 2。

[0093] 实施例 3

[0094] 化合物 37 的合成

[0095]



[0096] 化合物 37 的合成类似化合物 30 的合成,除了用 4-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯硼酸取代中间体 30-1。化合物 37 的 NMR 为:¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ:8.17-8.19(d, J = 7.6Hz, 2H), 7.91-7.93(m, 2H), 7.27-7.76(m, 25H), 6.80(d, J = 0.8Hz, 1H)。如图 3。

[0097] 实施例 4

[0098] 有机电致发光器件的制备

[0099] 使用实施例 1 的化合物 16 制备 OLED

[0100] 首先,将透明导电 ITO 玻璃基板 110(上面带有阳极 120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理 30 秒。

[0101] 然后,在 ITO 上蒸镀 60nm 厚的能 2-TNATA 为空穴传输层 130

[0102] 然后,蒸镀 TCTA,形成 10nm 厚的电子阻挡层 140。

[0103] 然后,在电子阻挡层上蒸镀 25nm 厚的发光层 150,其中,化合物 16 为主体发光材料,而以 8%重量比的 RD 作为磷光掺杂客体材料。

[0104] 然后,在发光层上蒸镀 10nm 厚的 TPBi 作为空穴阻挡层 160。

[0105] 然后,在发光层上蒸镀 30nm 厚的 Bphen 作为电子传输层 170。

[0106] 最后,蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 180 和 80nm Al 作为器件阴极 190。

[0107] 所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得的亮度-电流效率-功率效率曲线如图 5。最大发射峰为 620nm,为红光。

[0108] 实施例 5

[0109] 实施例制备的器件方法跟实施例 4 一样,除了用化合物 30 代替化合物 16 外。所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得的亮度-电流效率-功率效率曲线如图 5。最大发射峰为 620nm,为红光。

[0110] 比较例 1

[0111] 首先,将透明导电 ITO 玻璃基板 110(上面带有阳极 120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理 30 秒。

[0112] 然后,在 ITO 上蒸镀 60nm 厚的能 2-TNATA 为空穴传输层 130

[0113] 然后,蒸镀 TCTA,形成 10nm 厚的电子阻挡层 140。

[0114] 然后,在电子阻挡层上蒸镀 25nm 厚的发光层 150,其中,CBP 为主体发光材料,而以 8%重量比的 RD 作为磷光掺杂客体材料。

[0115] 然后,在发光层上蒸镀 10nm 厚的 TPBi 作为空穴阻挡层 160。

[0116] 然后,在发光层上蒸镀 30nm 厚的 Bphen 作为电子传输层 170。

[0117] 最后,蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 180 和 80nm Al 作为器件阴极 190。

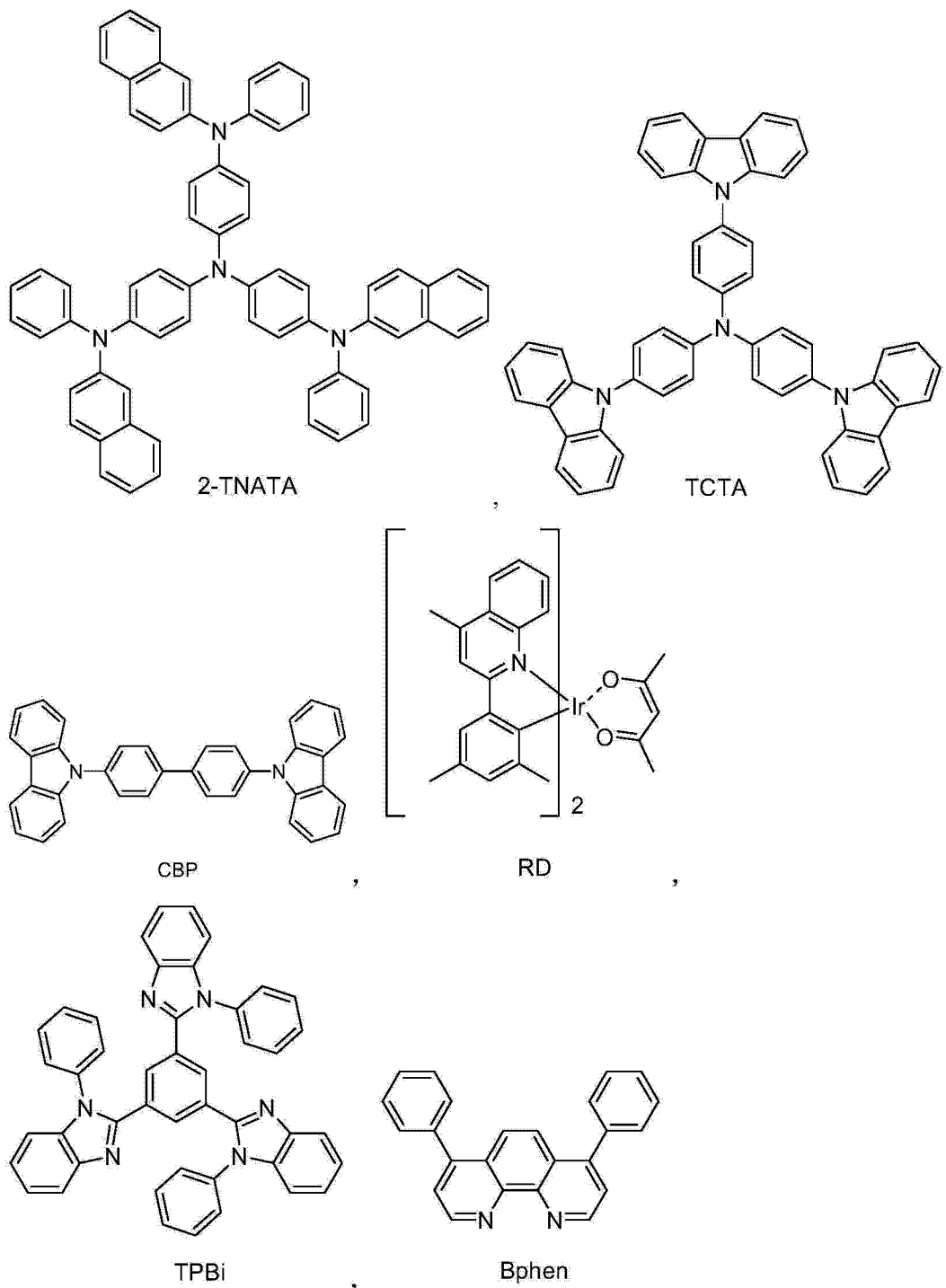
[0118] 所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得的亮

度 - 电流效率 - 功率效率曲线如图 5。最大发射峰为 620nm, 为红光。

[0119] 如图 5 所示, 在相同的亮度条件下, 应用本发明的化合物制备的有机电致发光器件的电流效率和功率效率都高于比较例, 如上所述, 本发明的化合物具有高的稳定性, 制备的有机电致发光器件具有高的效率和光纯度。

[0120] 器件中所述化合物的结构式如下:

[0121]



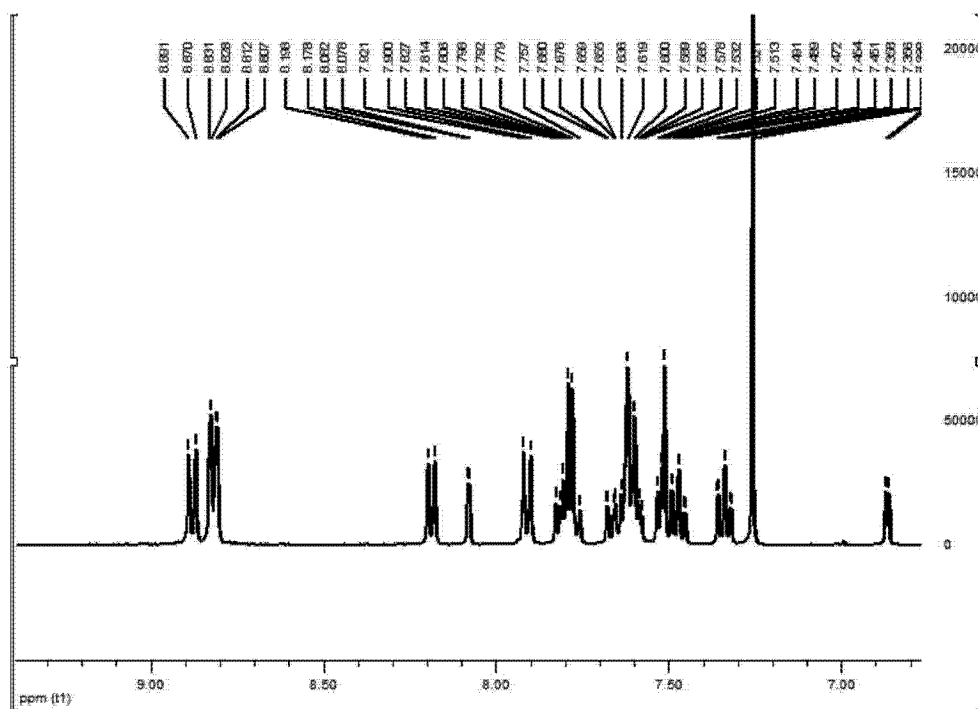


图 1

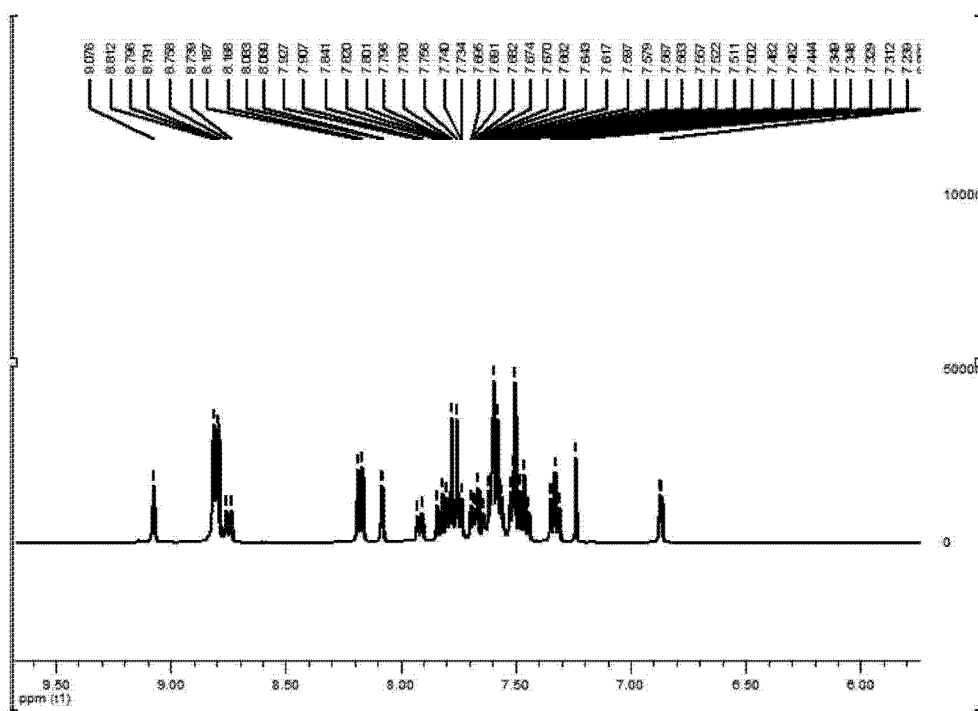


图 2

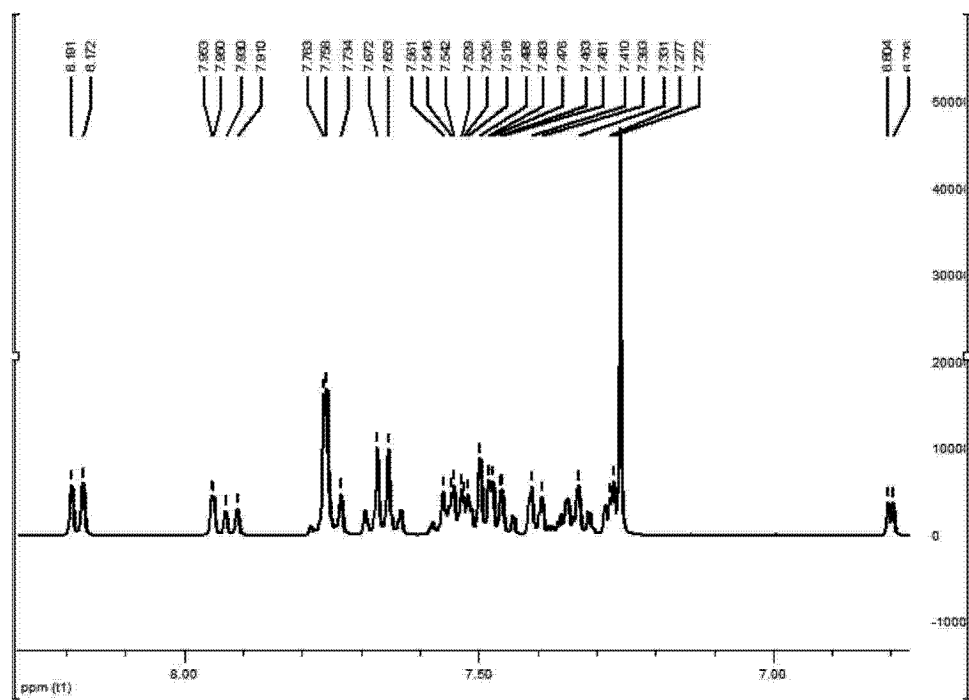


图 3

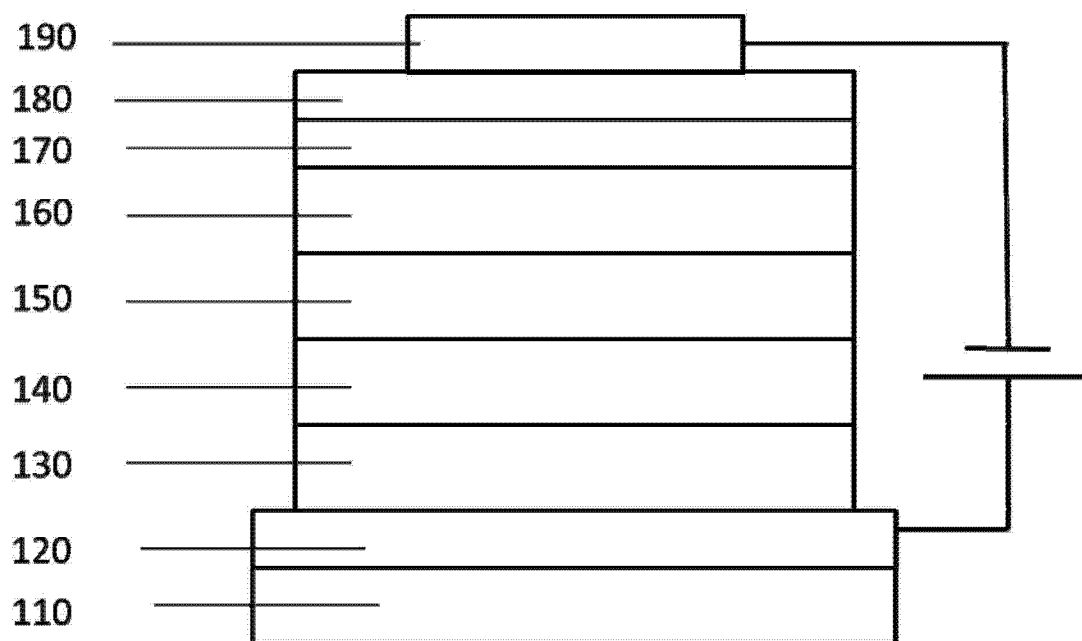


图 4

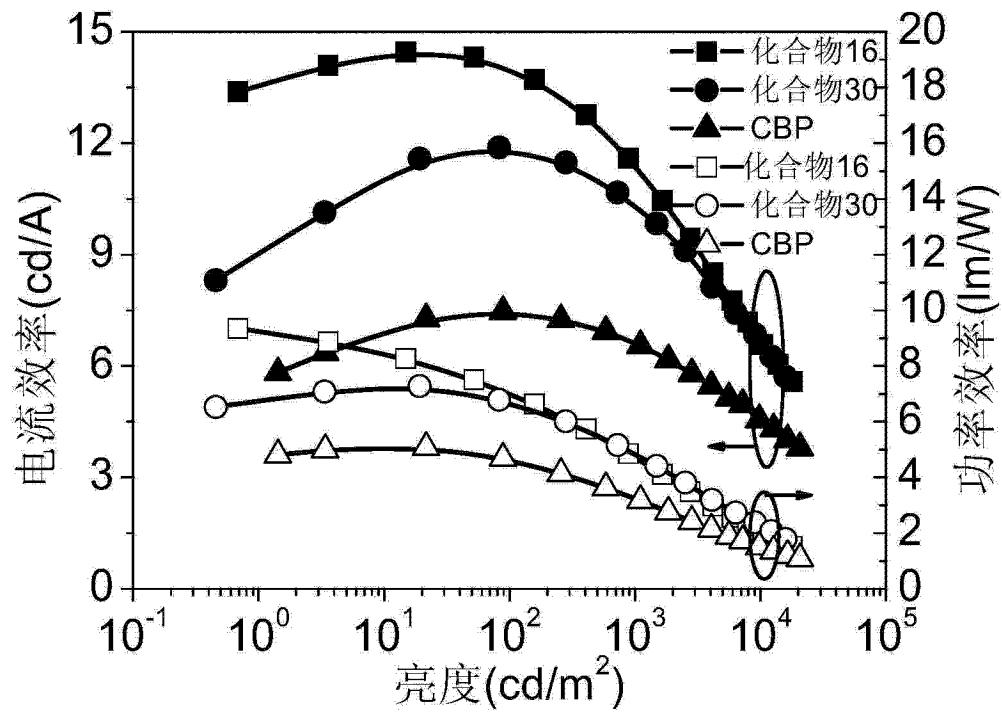


图 5

专利名称(译)	一种基于吡啶的发光化合物		
公开(公告)号	CN104762079A	公开(公告)日	2015-07-08
申请号	CN201510098551.0	申请日	2015-03-05
[标]申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
[标]发明人	黄锦海 苏建华		
发明人	黄锦海 苏建华		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L2251/53		
代理人(译)	于晓菁		
其他公开文献	CN104762079B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于吡啶的发光化合物，其为具有如下结构式I的化合物。本发明的发光化合物可用于制作有机电致发光器件，制作的器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

