



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111377943 A

(43)申请公布日 2020.07.07

(21)申请号 202010243245.2 *C07D 403/10*(2006.01)
(22)申请日 2020.03.31 *C07D 409/14*(2006.01)
(71)申请人 烟台显华化工科技有限公司 *C09K 11/06*(2006.01)
地址 264006 山东省烟台市开发区甬江三 *H01L 51/50*(2006.01)
支路6号 *H01L 51/54*(2006.01)
(72)发明人 邢其锋 丰佩川 孙志武 胡灵峰
陈跃 陈义丽
(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务
所(普通合伙) 37234
代理人 曲姮
(51)Int.Cl.
C07D 495/04(2006.01)
C07D 519/00(2006.01)
C07D 251/24(2006.01)
C07D 493/04(2006.01)

权利要求书3页 说明书19页

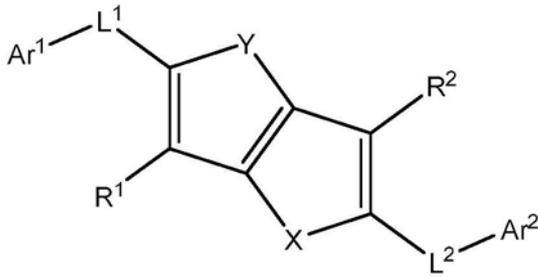
(54)发明名称

一种并五元杂环类有机化合物及其应用

(57)摘要

本发明属于有机光电材料技术领域,尤其涉及一种并五元杂环类有机化合物及其应用。本发明的一类有机化合物具有并五元杂环的母体结构,分子呈现很好的平面堆积的特点,具有良好的热稳定性,用作电子传输层材料使用能有效提高材料的寿命。本发明所述并噻吩的衍生物在电子传输层中应用,与相邻层级间具有合适的能级水平,有利于电子的注入,能够有效降低启亮电压,同时较高的电子迁移速率,能够在器件中实现良好的发光效率。本发明化合物具备较大的共轭平面,有利于分子堆积,表现出良好的热力学稳定性,在器件中表现为长寿命。本发明衍生物的制备工艺简单易行,原料易得,适合于量产放大。

1. 一种并五元杂环类有机化合物,其特征在于,其结构式如下:



其中,Ar¹、Ar²各自独立地为取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳香环;

R¹、R²各自独立地为氢、氘、取代或未取代的C₆-C₃₀芳香环或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳香环;

L¹、L²各自独立地为化学键、取代或未取代的C₆-C₃₀芳香环或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳香环;

X、Y各自独立地为O、S或CR³R⁴;

R³、R⁴各自独立地为C₁-C₁₀烷基、C₁-C₆环烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳基。

2. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,Ar¹、Ar²、R¹-R⁴、L¹、L²中,所选基团的取代基各自独立地为氢、卤素、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、苯基、联苯基、三联苯基或萘基。

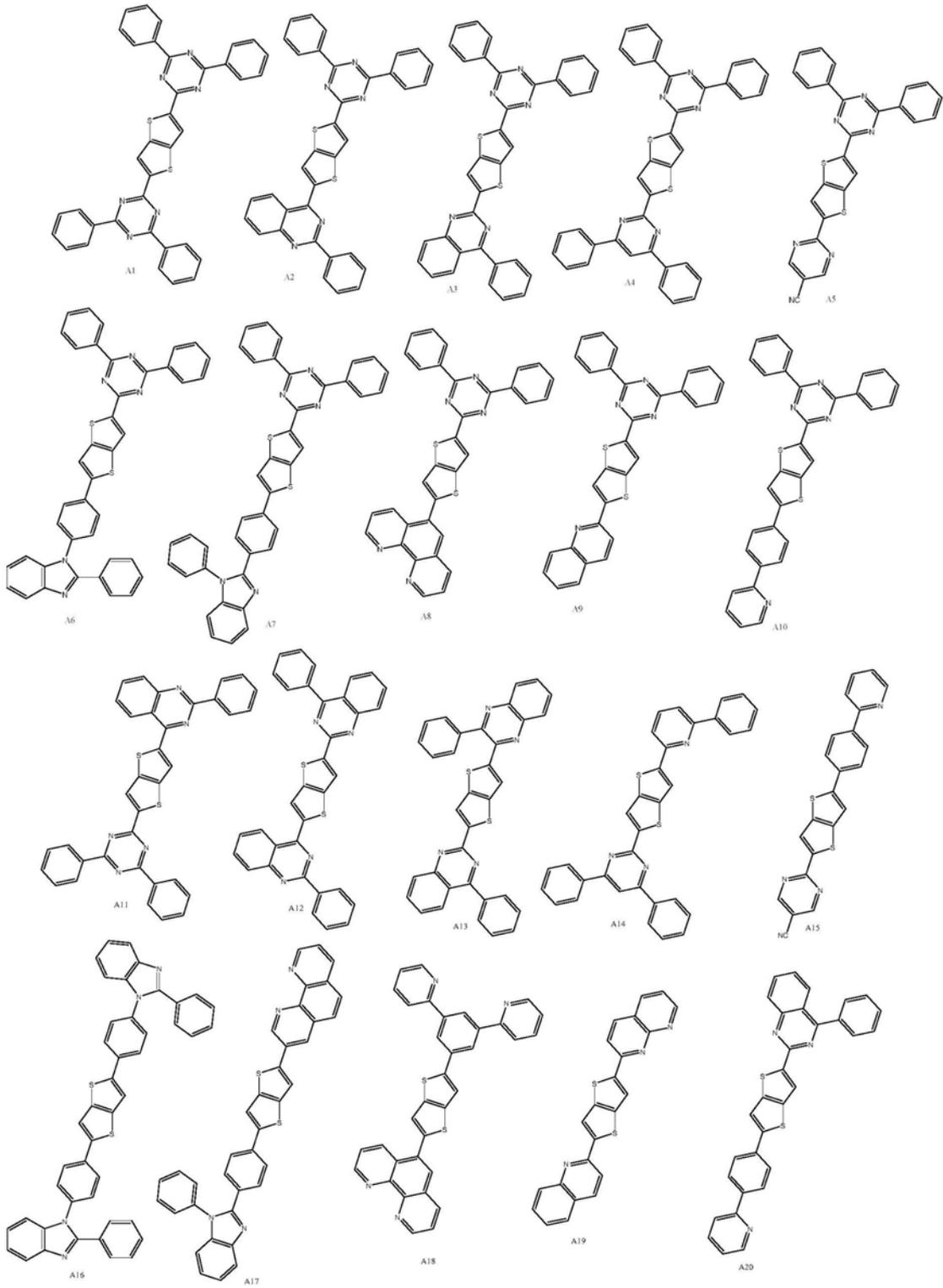
3. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,Ar¹、Ar²各自独立地为取代或未取代的吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基或氮杂-二苯并噻吩基。

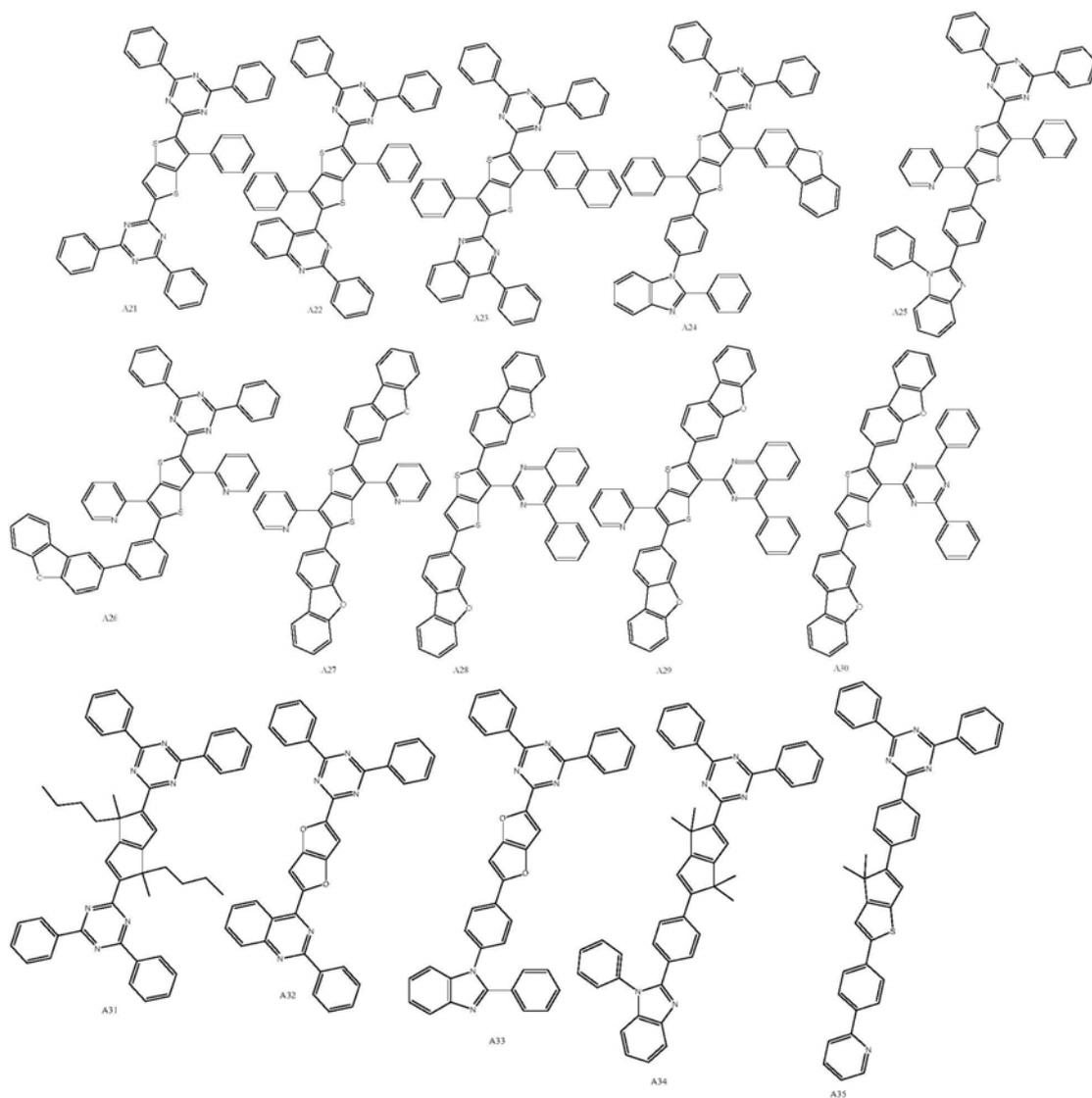
4. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,R¹、R²各自独立地为氢、氘、取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基苄基、螺苄基、芳胺基或咪唑基。

5. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,L¹、L²各自独立地为取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基苄基、螺苄基、芳胺基或咪唑基团。

6. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,R³、R⁴各自独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基苄基、螺苄基、芳胺基或咪唑基。

7. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,其结构式如下:





8. 一种权利要求1-7任一项所述有机化合物在有机电致发光器件中的应用。

9. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、至少包含一层发光层的有机层和阴极层;其特征在于,所述有机层包括电子传输层,所述电子传输层包括至少一种权利要求1-7任一项所述的有机化合物。

一种并五元杂环类有机化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料技术领域,尤其涉及一种并五元杂环类有机化合物及其应用。

背景技术

[0002] 电致发光(electroluminescence, EL)是指发光材料在电场作用下受到电流和电场的激发而发光的现象,它是将电能直接转化为光能的一种发光过程。有机电致发光显示器(以下简称OLED)具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、重量轻、组成和工艺简单等一系列的优点,与液晶显示器相比,有机电致发光显示器不需要背光源,且视角大、功率低,其响应速度可达液晶显示器的1000倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器。因此,有机电致发光器件具有十分广阔的应用前景。

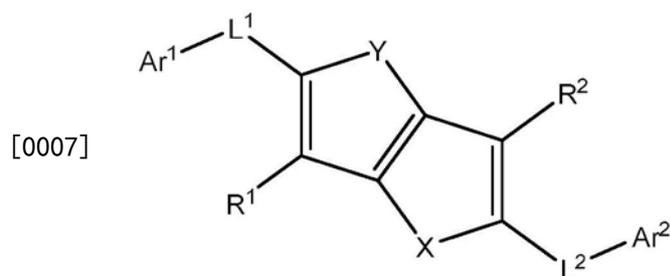
[0003] 随着OLED技术在照明和显示两大领域的不断推进,人们对于影响OLED器件性能的高效有机材料的研究更加关注,一个效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构与各种有机材料的优化搭配的结果,这就为化学家们设计开发各种结构的功能化材料提供了极大的机遇和挑战。

[0004] 相对于无机发光材料,有机电致发光材料具有很多优点,比如:加工性能好,可以通过蒸镀或者旋涂的方法在任何基板上成膜,可以实现柔性显示和大面积显示;可以通过改变分子的结构,调节材料的光学性能、电学性能和稳定性等,材料的选择具有很大的空间。在最常见的OLED器件结构里,通常包括以下种类的有机材料:空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料,以及各色的发光材料(染料或者掺杂客体材料)和相应的主体材料等。

发明内容

[0005] 本发明针对上述现有技术存在的不足,提供一种并五元杂环类有机化合物及其应用。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种并五元杂环类有机化合物,其结构式如下:



[0008] 其中,Ar¹、Ar²各自独立地为取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳香环;

[0009] R¹、R²各自独立地为氢、氘、取代或未取代的C₆-C₃₀芳香环或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳香环;

[0010] L¹、L²各自独立地为化学键、取代或未取代的C₆-C₃₀芳香环或取代或未取代的C₃-C₃₀

杂芳香环；

[0011] X、Y各自独立地为O、S或CR³R⁴；

[0012] R³、R⁴各自独立地为C₁-C₁₀烷基、C₁-C₆环烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基或取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳基。

[0013] 进一步，Ar¹、Ar²、R¹-R⁴、L¹、L²中，所选基团的取代基各自独立地为氢、卤素、硝基、氰基、C₁-C₄烷基、苯基、联苯基、三联苯基或萘基。

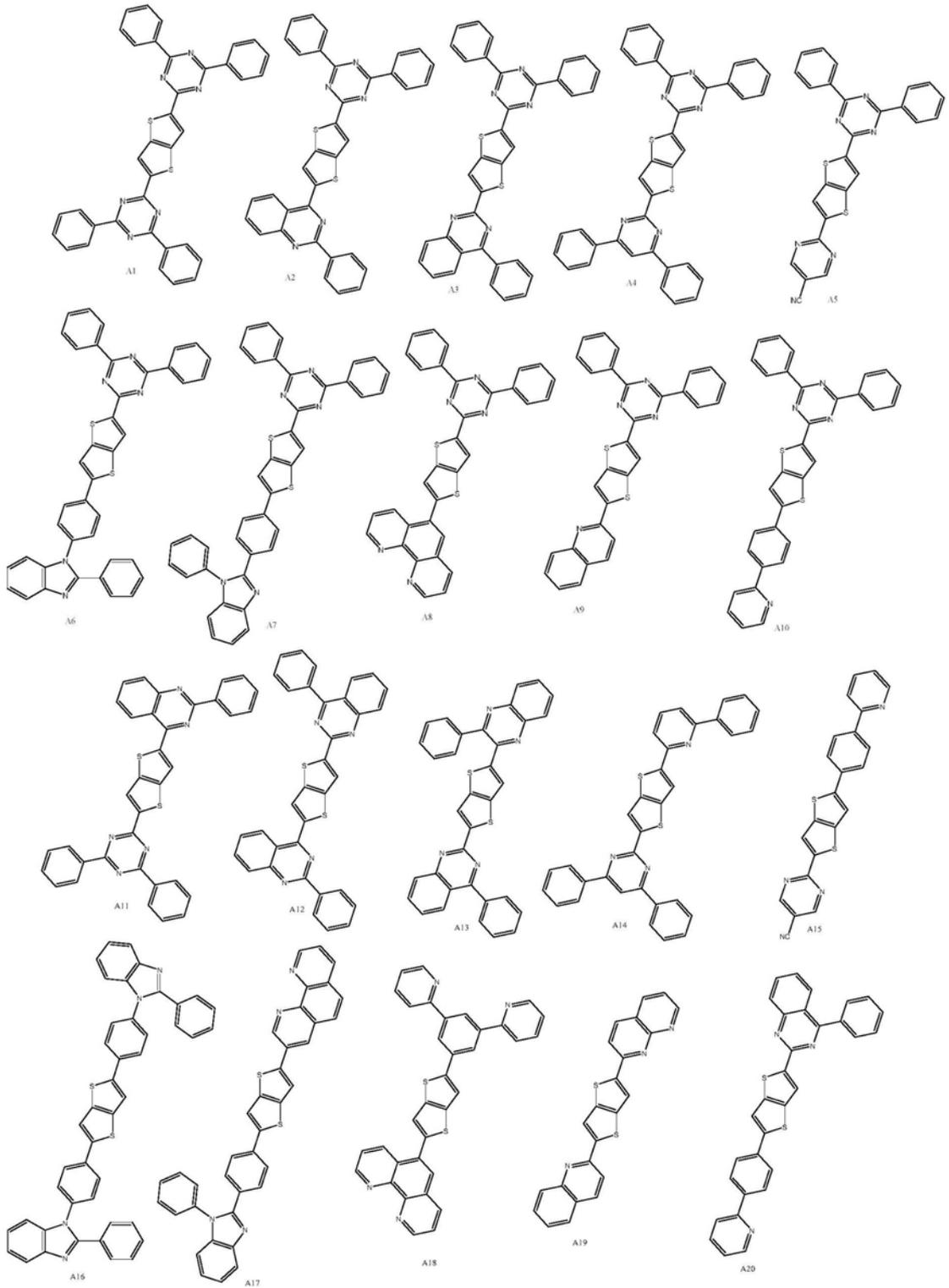
[0014] 进一步，Ar¹、Ar²各自独立地为取代或未取代的吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基或氮杂-二苯并噻吩基。

[0015] 进一步，R¹、R²各自独立地为氢、氘、取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基茚基、螺茚基、芳胺基或咪唑基。

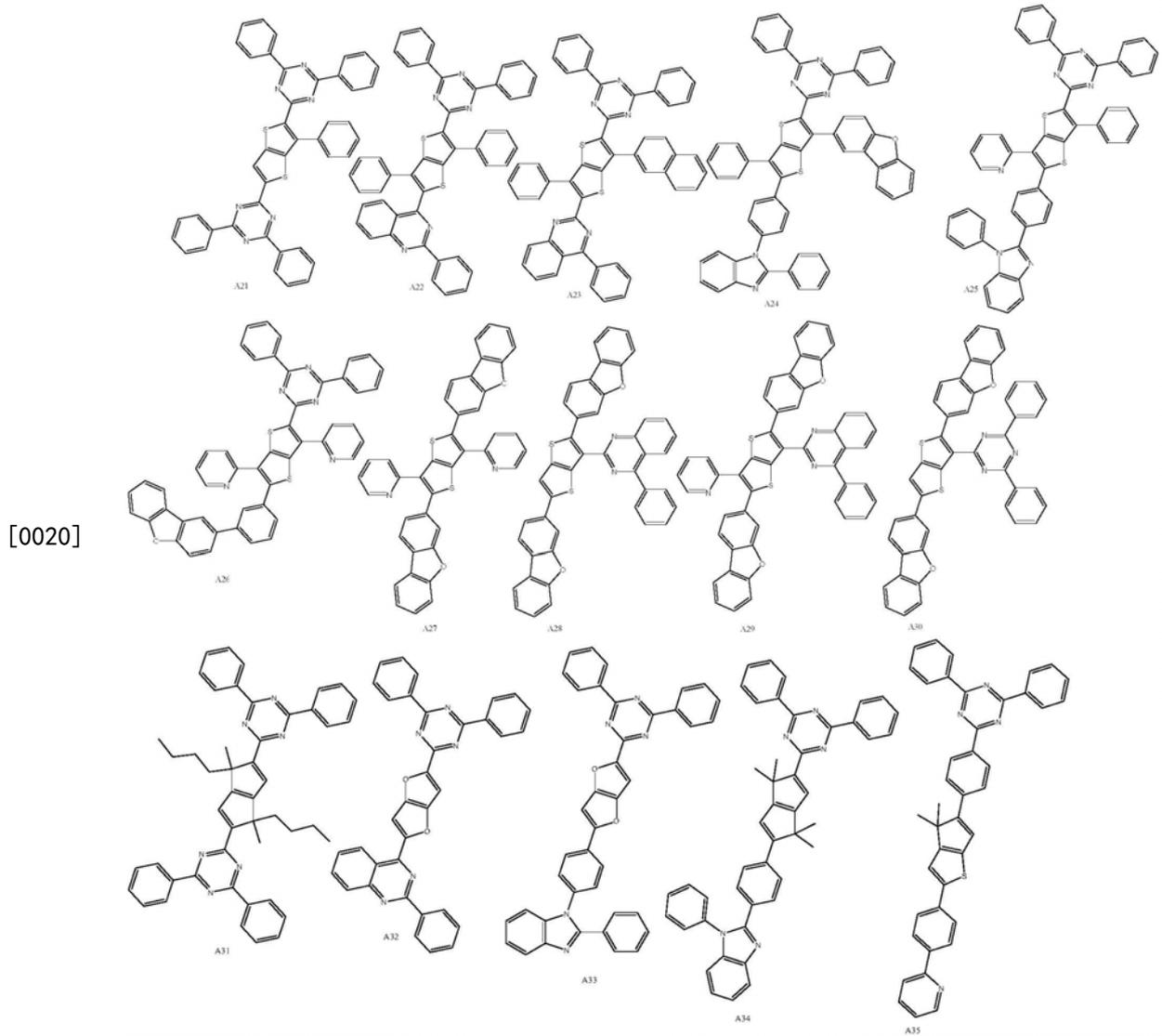
[0016] 进一步，L¹、L²各自独立地为取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基茚基、螺茚基、芳胺基或咪唑基团。

[0017] 进一步，R³、R⁴各自独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基、菲基、9,9-二甲基茚基、螺茚基、芳胺基或咪唑基。

[0018] 进一步，上述有机化合物的结构式如下：



[0019]



[0021] 本发明的第二个目的在于提供上述有机化合物在有机电致发光器件中的应用。

[0022] 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、至少包含一层发光层的有机层和阴极层;所述有机层包括电子传输层,所述电子传输包括至少一种上述所述的有机化合物。

[0023] 本发明的有益效果是:

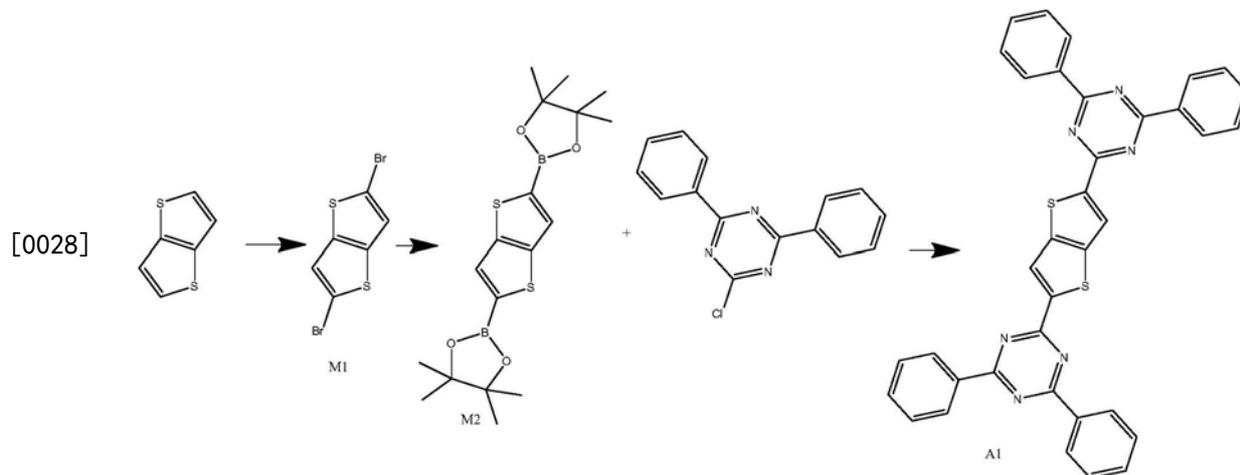
[0024] 本发明的一类有机化合物具有并五元杂环的母体结构,以并二噻吩的母体结构为典型代表,分子呈现很好的平面堆积的特点,具有良好的热稳定性,用作电子传输层材料使用能有效提高材料的寿命。本发明所述并噻吩的衍生物在电子传输层中应用,与相邻层级间具有合适的能级水平,有利于电子的注入,能够有效降低启亮电压,同时较高的电子迁移速率,能够在器件中实现良好的发光效率。本发明化合物具备较大的共轭平面,有利于分子堆积,表现出良好的热力学稳定性,在器件中表现为长寿命。本发明衍生物的制备工艺简单可行,原料易得,适合于量产放大。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 实施例1

[0027] 化合物A1的合成,反应方程式如下:



[0029] 合成方法如下:

[0030] (1) 反应瓶中加入并二噻吩 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷,搅拌溶清;控温<0℃,分批加入NBS (200mmol, 2.0eq),加毕,自然升温至室温反应1h,TLC监测反应完毕;加入1000mL纯水,搅拌30min后抽滤,烘干,得到白色固体M1;

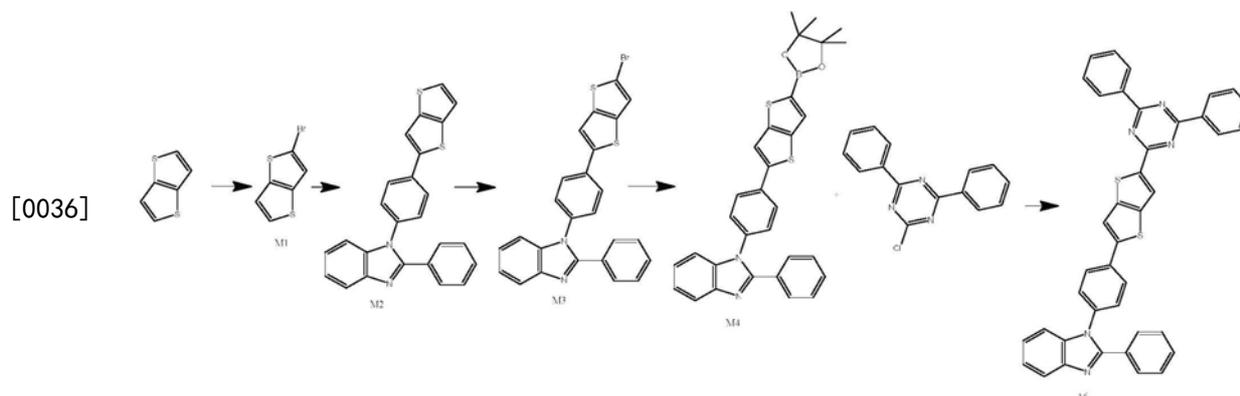
[0031] (2) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M1、(220mmol) 联硼酸频那醇酯、Pd (dppf) Cl₂ (1%)、醋酸钾 (300mmol) 和800mL DMF,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末M2;

[0032] (3) 反应瓶中,加入 (100mmol) 中间体M2、(200mmol) 2-氯-4,6-二苯基三嗪、Pd (PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末A1。

[0033] ¹H NMR (400MHz, Chloroform) δ9.22 (s, 2H) , 8.36 (m, 8H) , 7.50 (m, 12H) 。

[0034] 实施例2

[0035] 化合物A6的合成,反应方程式如下:



[0037] 合成方法如下:

[0038] (1) 反应瓶中加入并二噻吩 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M1;

[0039] (2) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M1、(100mmol) 2-苯基-(4-苯硼酸)-苯并咪唑、Pd(PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M2;

[0040] (3) 反应瓶中, 加入M2 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M3;

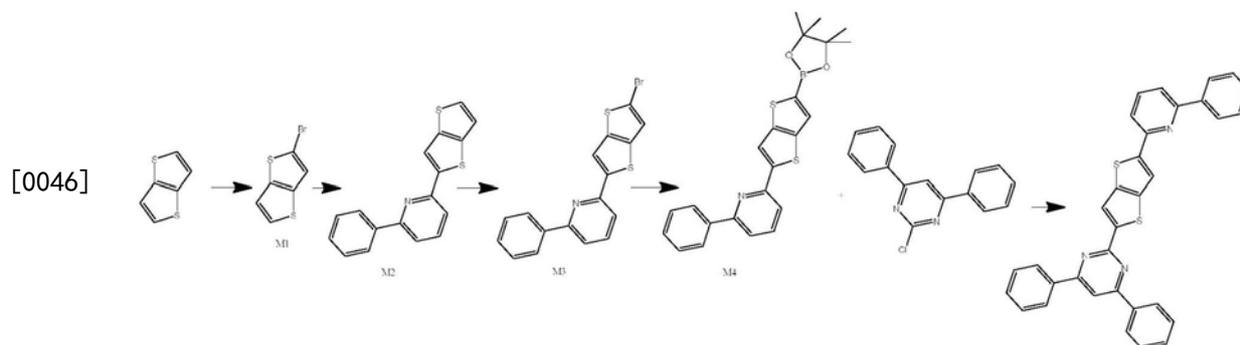
[0041] (4) 反应瓶中, 加入 (100mmol) 中间体M3、(120mmol) 联硼酸频那醇酯、Pd(dppf)Cl₂ (1%)、醋酸钾(300mmol) 和800mL DMF, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M4;

[0042] (5) 反应瓶中, 加入 (100mmol) 中间体M4、(100mmol) 2-氯-4,6-二苯基三嗪、Pd(PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末A6。

[0043] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ9.15 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.56-8.36 (m, 5H), 7.94-7.75 (m, 6H), 7.52 (d, J=12.0Hz, 4H), 7.28-7.10 (m, 8H)。

[0044] 实施例3

[0045] 化合物A14的合成, 反应方程式如下:



[0047] 合成方法如下:

[0048] (1) 反应瓶中加入并二噻吩 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M1;

[0049] (2) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M1、(100mmol) 6-苯基-(2-吡啶硼酸)、Pd(PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M2;

[0050] (3) 反应瓶中, 加入M2 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL

纯水,搅拌30min后抽滤,烘干,得到白色固体M3;

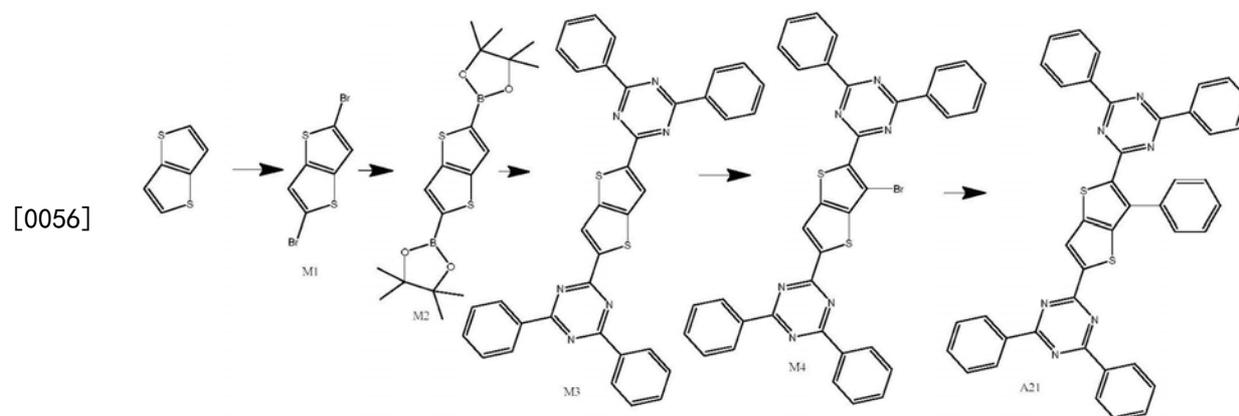
[0051] (4) 反应瓶中,加入(100mmol)中间体M3、(120mmol)联硼酸频那醇酯、Pd(dppf)Cl₂(1%)、醋酸钾(300mmol)和800mL DMF,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末M4;

[0052] (5) 反应瓶中,加入(100mmol)中间体M4、(100mmol)2-氯-4,6-二苯基嘧啶、Pd(PPh₃)₄(1%)、碳酸钾40g(300mmol)、800mL DMF和200mL水,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末A6。

[0053] ¹H NMR(CDC1₃,400MHz):8.85(s,1H),8.78(s,1H),8.33(s,1H),7.94-7.65(m,4H),7.63-7.56(m,6H),7.52(d,J=10.0Hz,4H),7.27(d,J=8.0Hz,4H)。

[0054] 实施例4

[0055] 化合物A21的合成,反应方程式如下:



[0057] 合成方法如下:

[0058] (1) 反应瓶中加入并二噻吩(100mmol,1.0eq)和800mL二氯甲烷,搅拌溶清;控温<0℃,分批加入NBS(200mmol,2.0eq),加毕,自然升温至室温反应1h,TLC监测反应完毕;加入1000mL纯水,搅拌30min后抽滤,烘干,得到白色固体M1;

[0059] (2) 反应瓶中加入(100mmol)中间体M1、(220mmol)联硼酸频那醇酯、Pd(dppf)Cl₂(1%)、醋酸钾(300mmol)和800mLDMF,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末M2;

[0060] (3) 反应瓶中,加入(100mmol)中间体M2、(200mmol)2-氯-4,6-二苯基三嗪、Pd(PPh₃)₄(1%)、碳酸钾40g(300mmol)、800mL DMF和200mL水,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末M3;

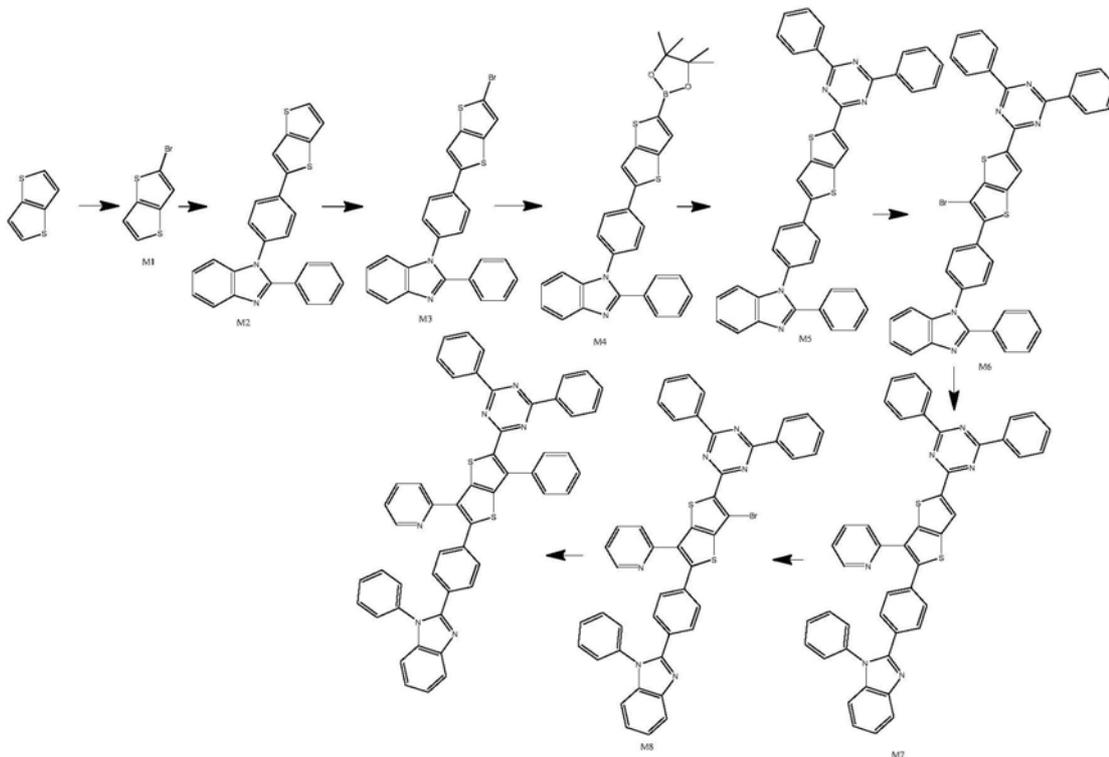
[0061] (4) 反应瓶中,加入M3(100mmol,1.0eq)和800mL二氯甲烷,搅拌溶清;控温<0℃,分批加入NBS(100mmol,1.0eq),加毕,自然升温至室温反应1h,TLC监测反应完毕;加入1000mL纯水,搅拌30min后抽滤,烘干,得到白色固体M4;

[0062] (5) 反应瓶中,加入(100mmol)中间体M4、(110mmol)苯硼酸、Pd(PPh₃)₄(1%)、碳酸钾40g(300mmol)、800mL DMF和200mL水,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末A21。

[0063] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ 9.23 (s, 1H), 8.36 (m, 8H), 7.49 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 6H), 7.39 (m, 7H), 7.33 (m, 4H)。

[0064] 实施例5

[0065] 化合物A25的合成,反应方程式如下:



[0066]

[0067] 合成方法如下:

[0068] (1) 反应瓶中加入并二噻吩 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温 $<0^\circ\text{C}$, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M1;

[0069] (2) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M1、(100mmol) 2-苯基-(4-苯硼酸)-苯并咪唑、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于 120°C 下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M2;

[0070] (3) 反应瓶中, 加入M2 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温 $<0^\circ\text{C}$, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M3;

[0071] (4) 反应瓶中, 加入 (100mmol) 中间体M3、(120mmol) 联硼酸频那醇酯、 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (1%)、醋酸钾 (300mmol) 和800mL DMF, 于 120°C 下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M4;

[0072] (5) 反应瓶中, 加入 (100mmol) 中间体M4、(100mmol) 2-氯-4,6-二苯基三嗪、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于 120°C 下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M5。

[0073] (6) 反应瓶中, 加入M5 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温 $<0^\circ\text{C}$, 分

批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL 纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M6;

[0074] (7) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M6、(100mmol) 吡啶-2-硼酸、Pd (PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M7;

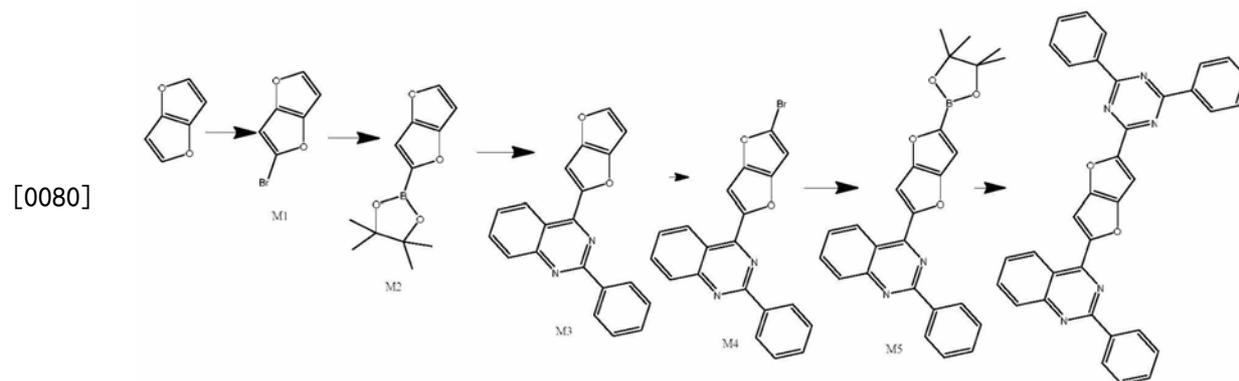
[0075] (8) 反应瓶中, 加入M7 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL 纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M8;

[0076] (9) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M8、(100mmol) 苯硼酸、Pd (PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末A25。

[0077] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): 8.56-8.32 (m, 2H), 8.16-7.96 (m, 4H), 7.80 (d, J=12.0Hz, 2H), 7.62-7.52 (m, 6H), 7.50 (dd, J=12.0, 10.0Hz, 4H), 7.38 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.31 (dd, J=12.0, 7.6Hz, 4H), 7.28-7.13 (m, 6H).

[0078] 实施例6

[0079] 化合物A32的合成, 反应方程式如下:



[0081] 合成方法如下:

[0082] (1) 反应瓶中加入并二呋喃 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL纯水, 搅拌30min后抽滤, 烘干, 得到白色固体M1;

[0083] (2) 反应瓶中, 加入 (100mmol) 中间体M1、(120mmol) 联硼酸频那醇酯、Pd (dppf) Cl₂ (1%)、醋酸钾 (300mmol) 和800mL DMF, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M2;

[0084] (3) 反应瓶中加入 (100mmol) 中间体M2、(100mmol) 2-苯基-4-氯喹啉、Pd (PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水, 于120℃下反应12h; 反应完毕后停止反应, 并将反应物冷却至室温, 加水, 过滤, 水洗, 所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化, 得到白色粉末M3;

[0085] (3) 反应瓶中, 加入M3 (100mmol, 1.0eq) 和800mL二氯甲烷, 搅拌溶清; 控温<0℃, 分批加入NBS (100mmol, 1.0eq), 加毕, 自然升温至室温反应1h, TLC监测反应完毕; 加入1000mL

纯水,搅拌30min后抽滤,烘干,得到白色固体M4;

[0086] (4) 反应瓶中,加入(100mmol) 中间体M4、(120mmol) 联硼酸频那醇酯、Pd (dppf) Cl₂ (1%)、醋酸钾(300mmol) 和800mL DMF,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末M5;

[0087] (5) 反应瓶中,加入(100mmol) 中间体M5、(100mmol) 2-氯-4,6-二苯基三嗪、Pd (PPh₃)₄ (1%)、碳酸钾40g (300mmol)、800mL DMF和200mL水,于120℃下反应12h;反应完毕后停止反应,并将反应物冷却至室温,加水,过滤,水洗,所得到的固体通过甲苯中重结晶纯化,得到白色粉末A32。

[0088] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): 8.36 (d, J=8.0Hz, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.57-7.55 (m, 6H), 7.55-7.45 (m, 5H), 7.30 (s, 2H).

[0089] 本发明其他化合物均可按照上述实施例1-6的思路选择合适结构的原料进行近似过程的合成,此处不再赘述。

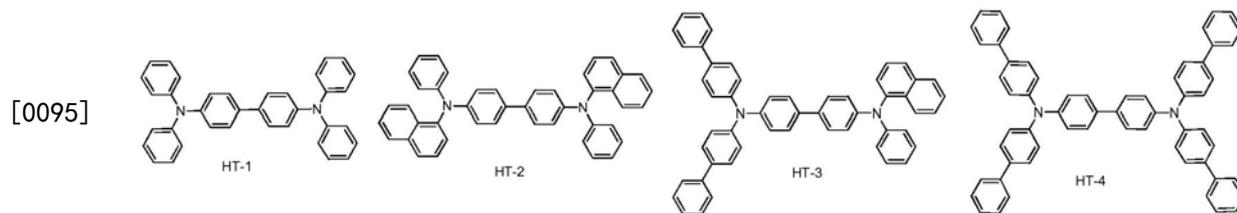
[0090] 器件应用例

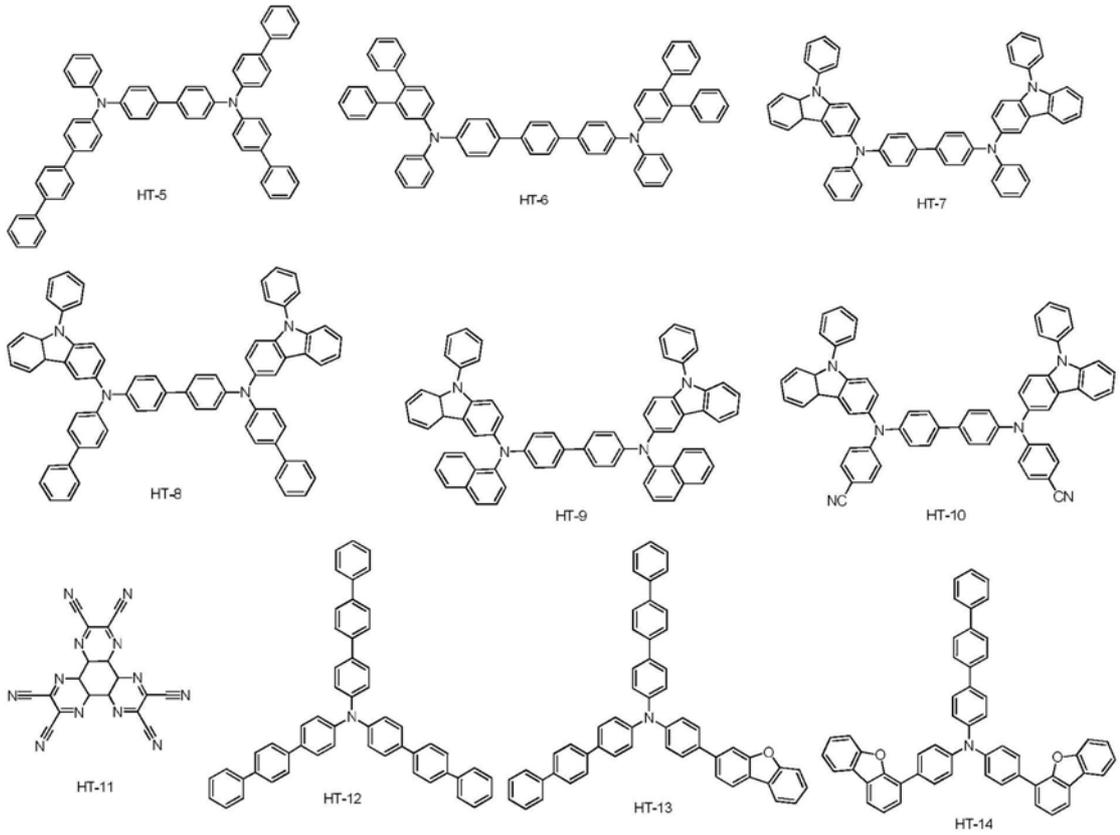
[0091] OLED包括位于基板上的第一电极和第二电极、以及位于电极之间的有机层。该有机层又可以分为多个区域。比如,该有机层可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层。所述基板使用现有技术中有机发光显示器所用的常规基板,例如,玻璃、聚合物材料以及带有TFT元器件的玻璃和聚合物材料等。

[0092] 所述阳极材料可以是现有技术中已知的铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等透明导电材料,也可以是银及其合金、铝及其合金等金属材料,也可以是PEDOT等有机导电材料,或上述材料的多层结构。

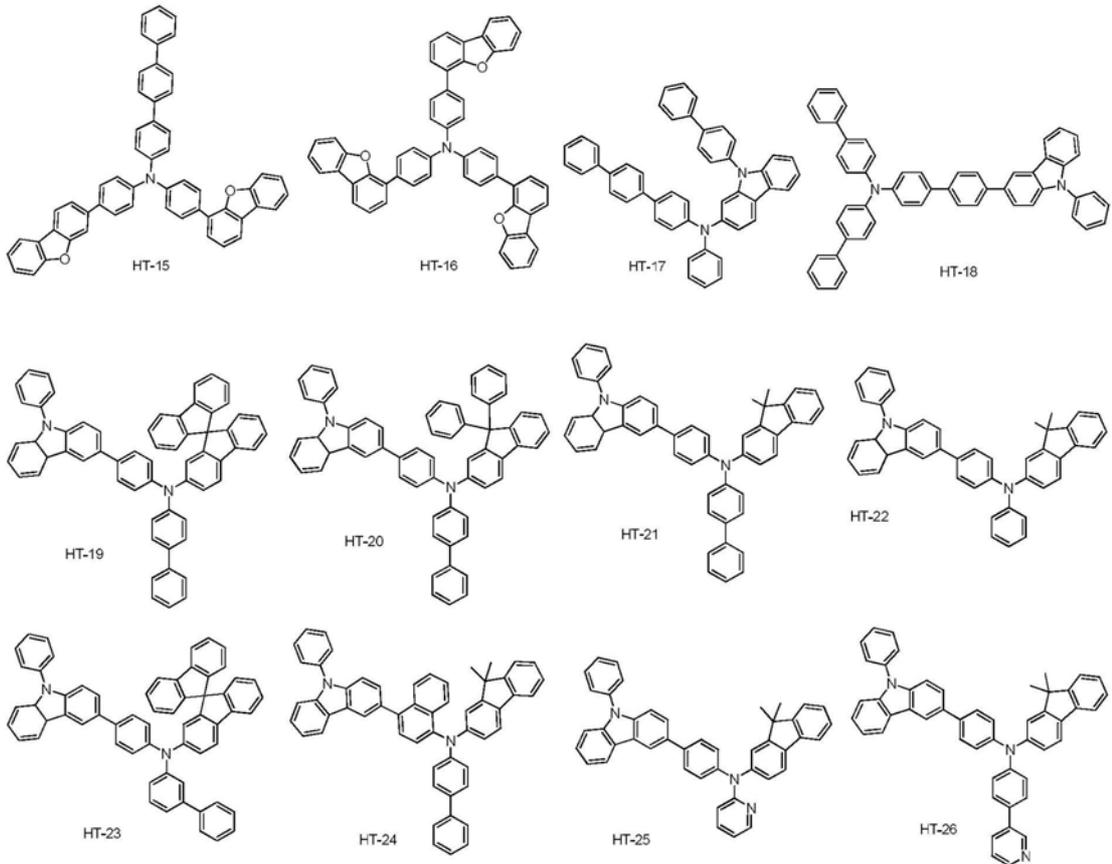
[0093] 所述阴极材料可以选自但不限于镁银混合物、LiF/Al、ITO等金属、金属混合物、氧化物等材料及结构。

[0094] 所述OLED器件中还可以包括位于发光层与阳极之间的空穴注入层、空穴传输层,这些层可以但不限于如下面HT-1至HT-31所示的化合物;或者其任意组合。

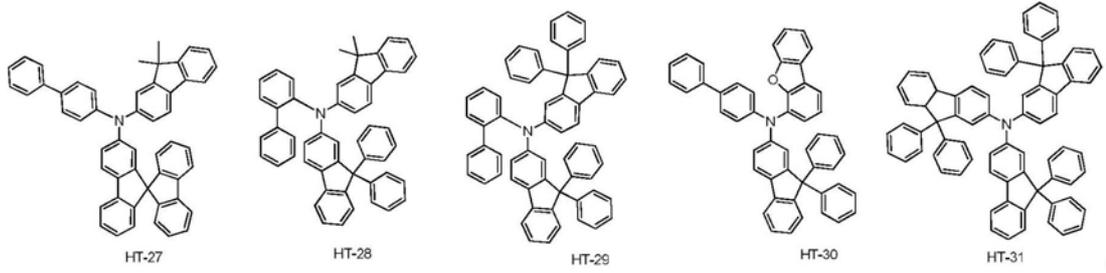




[0096]

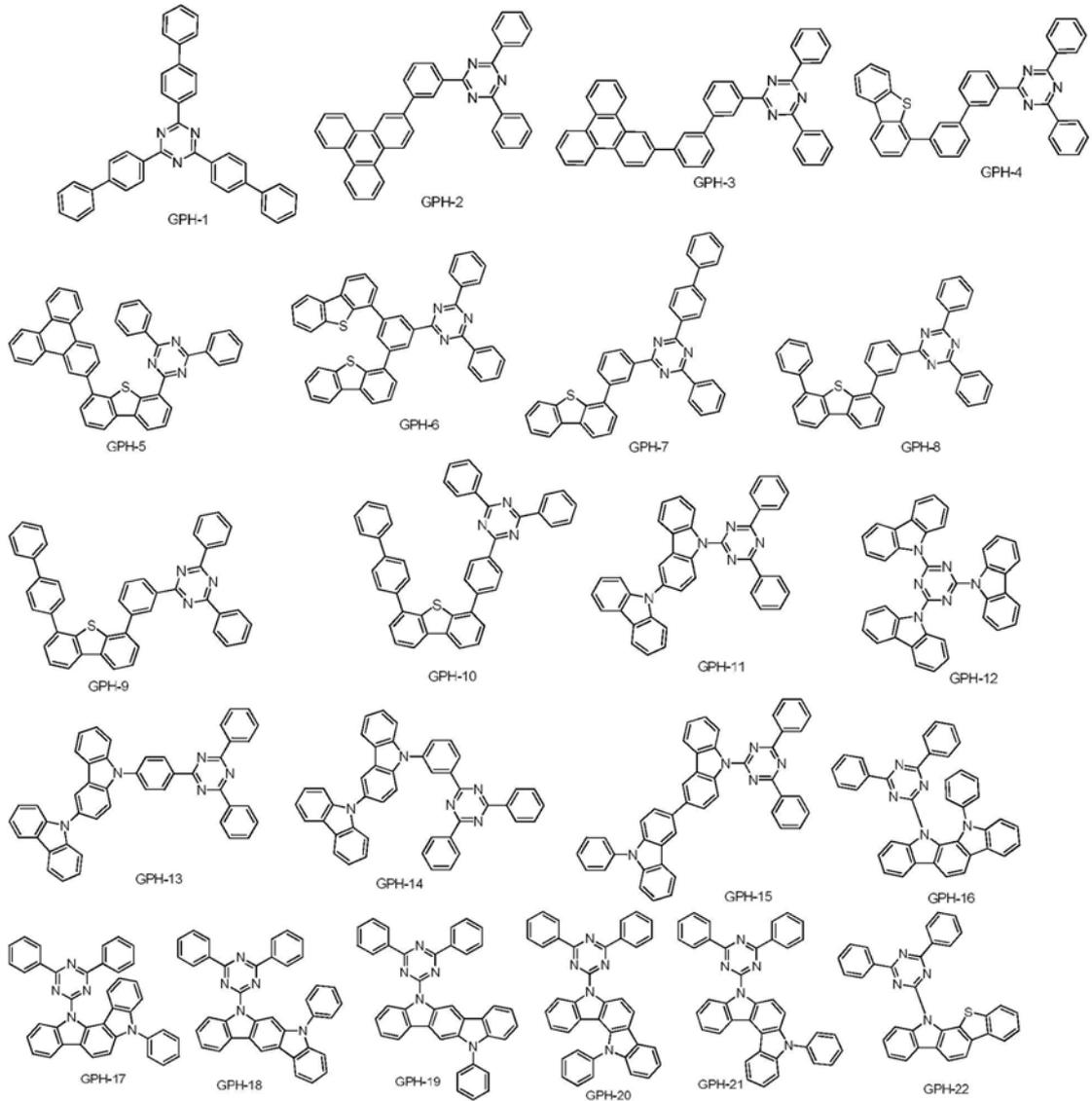


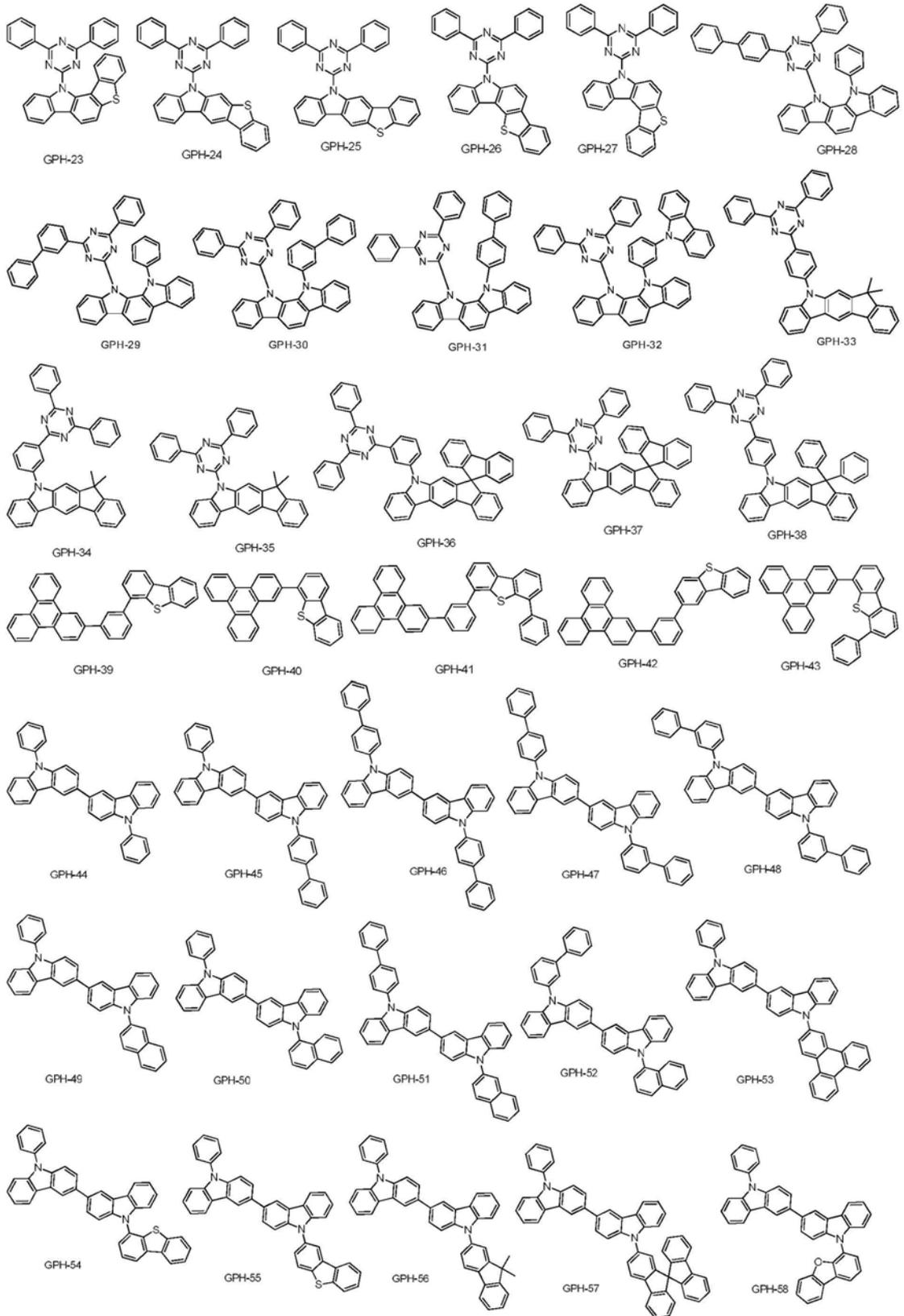
[0097]



[0098] 器件发光层可以包含主体材料和发光染料,其中,主体材料包括但不限于如下GPH1-GPH80中所示常规材料的一种或多种的组合。

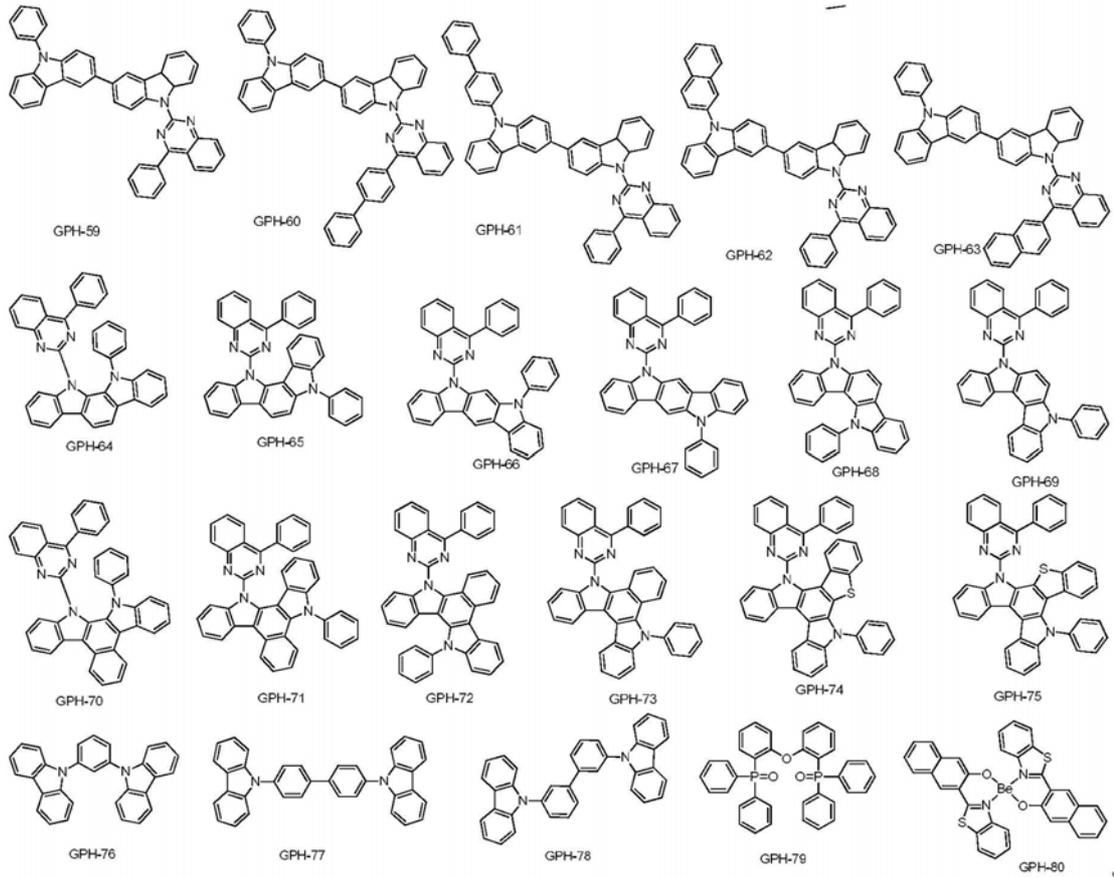
[0099]





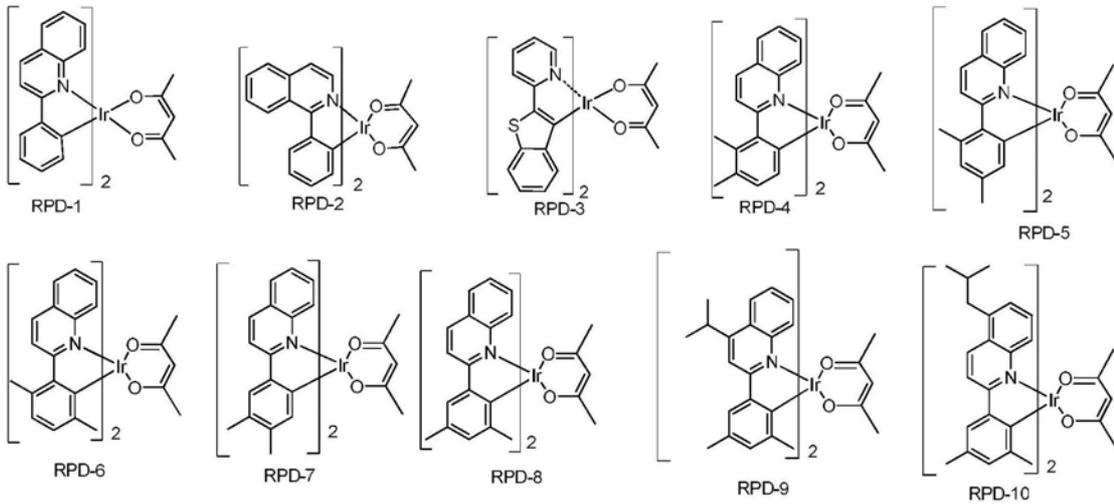
[0100]

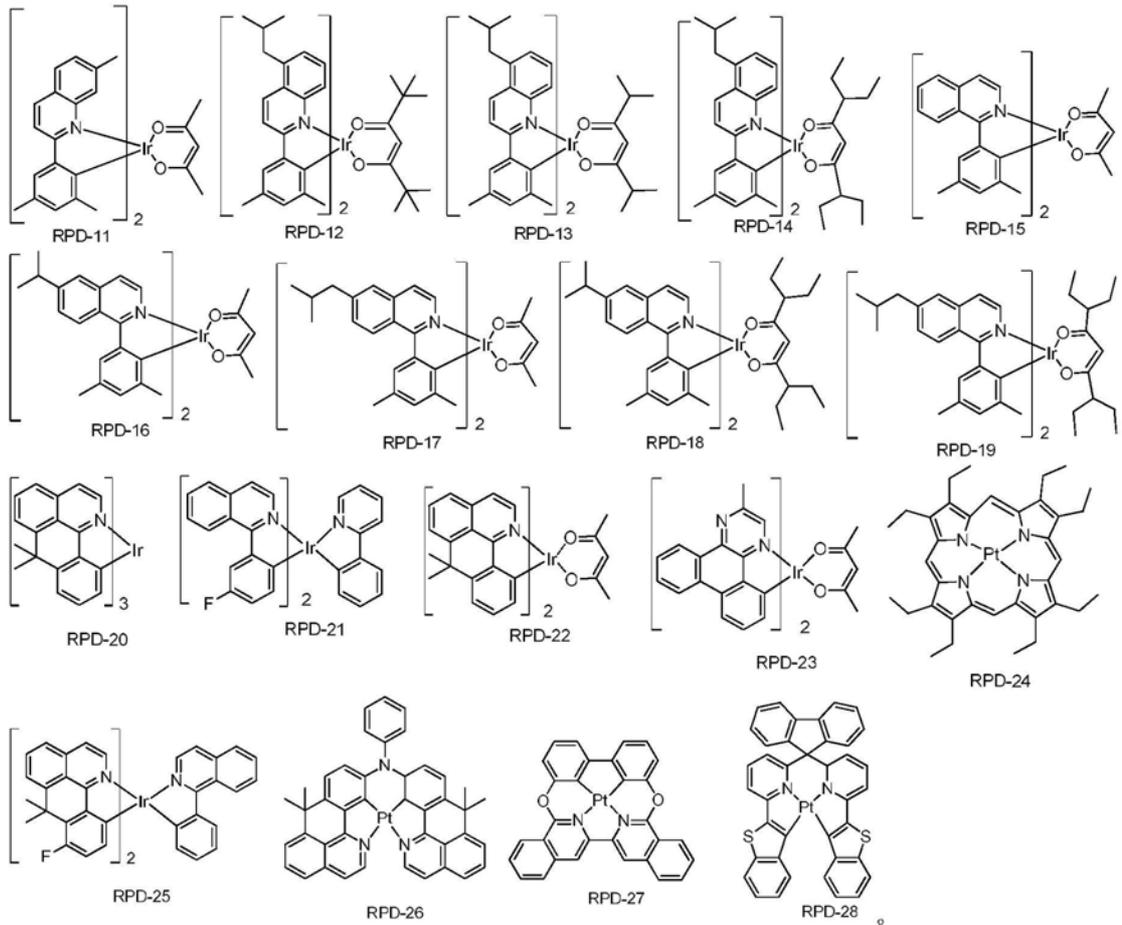
[0101]



[0102] 在本发明的一个方面,发光层采用磷光电致发光的技术。其发光层磷光掺杂剂可以选自、但不限于以下所罗列的RPD-1至RPD-28的一种或多种的组合。

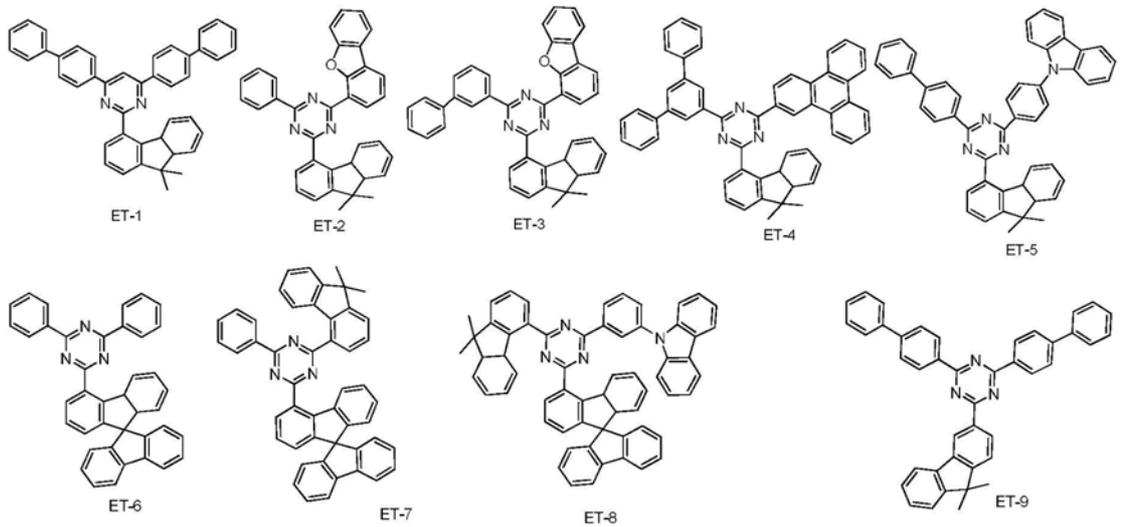
[0103]



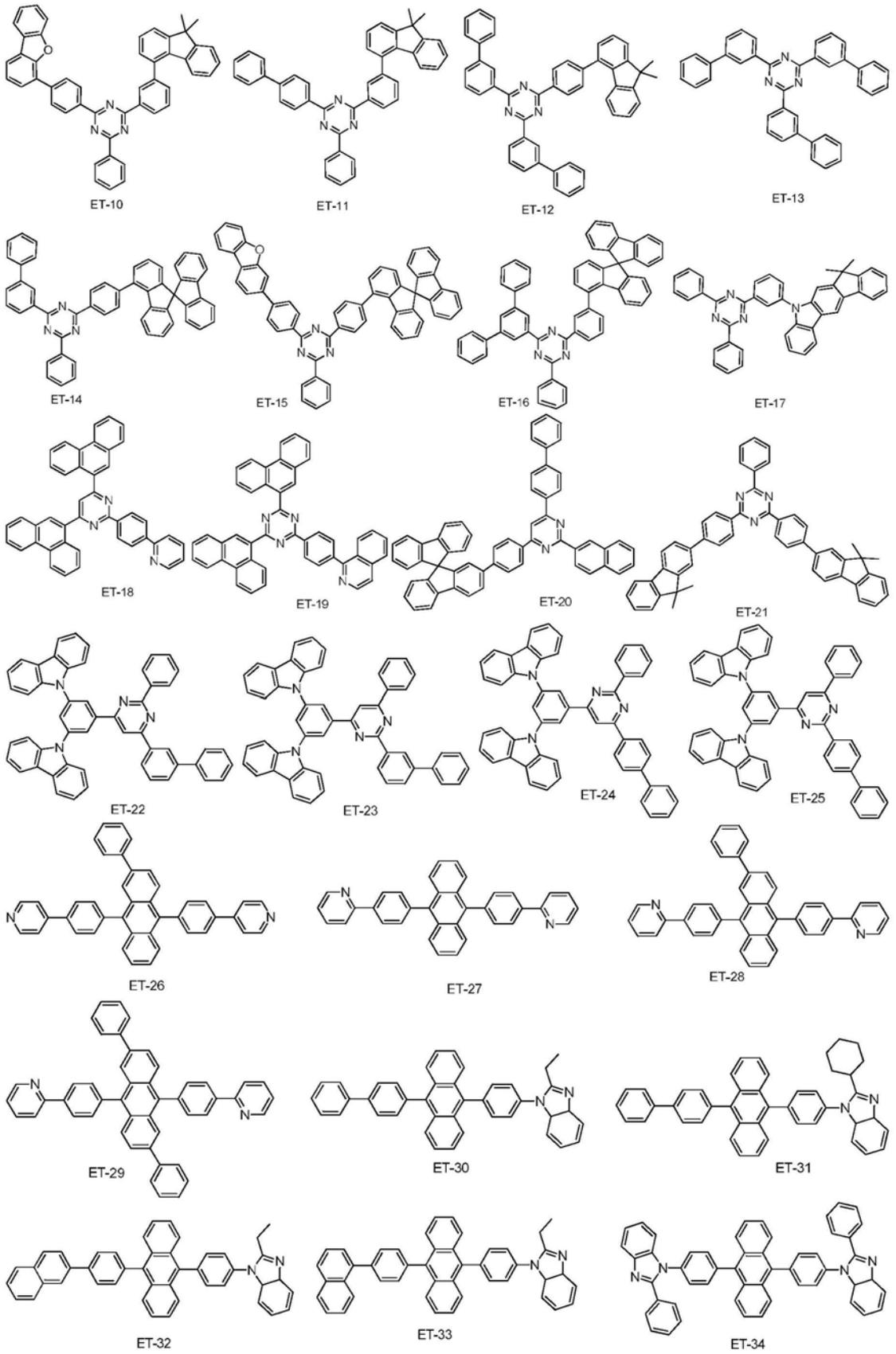


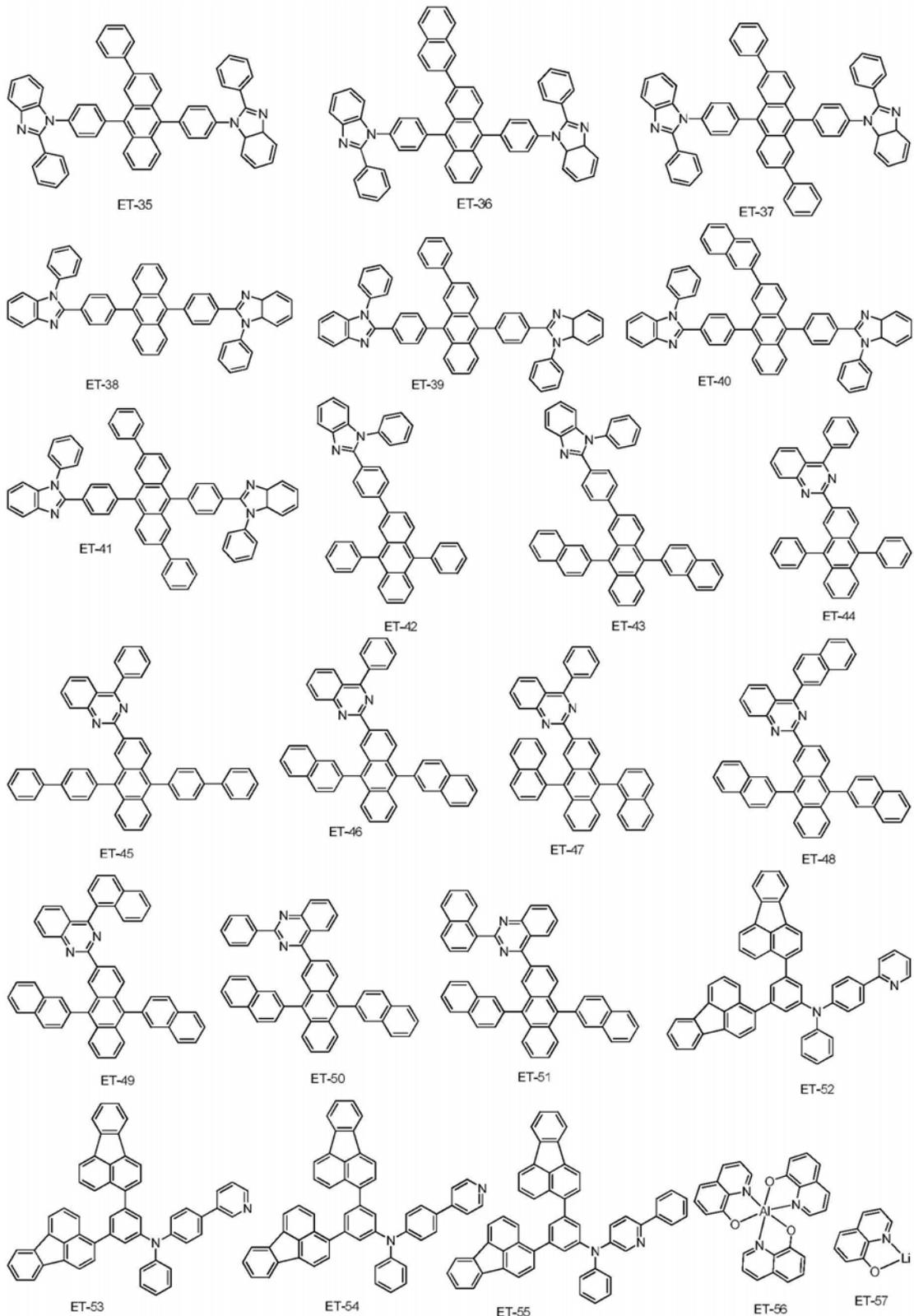
[0104]

[0105] 本发明的一方面,电子传输层材料可以选自、但不限于以下所罗列的ET-1至ET-57的一种或多种的组合。



[0106]





[0109] 器件中还可以包括位于电子传输层与阴极之间的电子注入层,电子注入层材料包括但不限于以下罗列的一种或多种的组合:LiQ, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, Cs₂CO₃, BaO, Na, Li, Ca。

[0110] 以下通过性能测试详细说明本发明实施例1-6所得化合物和对照品ET-42在器件中用作电子传输层材料的效果。

[0111] 本发明应用例1-6和对比例1所述有机电致发光器件制备过程如下:

[0112] (1) 将涂布ITO透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,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,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0113] (2) 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至小于 1×10^{-5} Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀HT-11作为空穴注入层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为10nm;

[0114] (3) 在空穴注入层之上真空蒸镀HT-5作为器件的空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为80nm;

[0115] (4) 在空穴传输层之上真空蒸镀器件的发光层,发光层包括主体材料和染料材料,利用多源共蒸的方法,选取GPH-16为主体材料,调节主体材料的蒸镀速率为0.1nm/s,以染料RPD-1蒸镀速率3%比例设定,蒸镀总膜厚为30nm;

[0116] (5) 在发光层之上真空蒸镀器件的电子传输层,分别选用材料A1、A6、A14、A21、A25、A32和ET-42,其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0117] (6) 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为0.5nm的LiF作为电子注入层,厚度为150nm的Al层作为器件的阴极。

[0118] 对由上述过程制备的有机电致发光器件进行如下性能测定:

[0119] 在同样亮度下,使用数字源表及亮度计测定应用例1-6以及对比例1制备得到的有机电致发光器件的驱动电压、电流效率以及器件的寿命,具体而言,以每秒0.1V的速率提升电压,测定当有机电致发光器件的亮度达到 5000cd/m^2 时的电压即驱动电压,同时测出此时的电流密度;亮度与电流密度的比值即为电流效率;LT95的寿命测试如下:使用亮度计在 5000cd/m^2 亮度下,保持恒定的电流,测量有机电致发光器件的亮度降为 4750cd/m^2 的时间,单位为小时,结果见下表1所示。

[0120] 表1

电子传输层材料	要求亮度 cd/m^2	电压 V	电流效率 cd/A	寿命 (LT95) h
ET-42	5000.00	4.6	20.5	63
A1	5000.00	4.1	24.3	85
A6	5000.00	4.2	23.6	82
A14	5000.00	4.2	23.1	90
A21	5000.00	4.3	22.9	84
A25	5000.00	4.2	22.4	85
A32	5000.00	4.1	23.0	82

[0122] 从表1数据可知,本发明制得的新型有机材料用于有机电致发光器件的电子传输层材料,可以有效的降低起降电压,提高电流效率,延长器件寿命,是性能良好的电子传输

层材料。

[0123] 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。