



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942588 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910323368.4 C07D 487/04(2006.01)

(22)申请日 2019.04.22 C07D 519/00(2006.01)

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司 H01L 51/50(2006.01)

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路 H01L 51/54(2006.01)

5299号

(72)发明人 汪康 李文军 王钊 孙毅 毕岩
姚明明 杨冰 马晓宇

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理
有限公司 22214

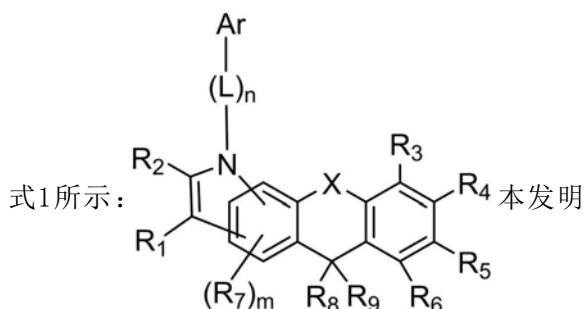
代理人 周蕾

(51)Int.Cl.
C07D 491/052(2006.01)
C07D 495/04(2006.01)
C07D 209/58(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)

权利要求书8页 说明书14页

(54)发明名称 的吡啶化合物的制备方法简单易行,产率高,易于产业化。
吡啶化合物及其制备方法和包含该化合物的有机发光器件

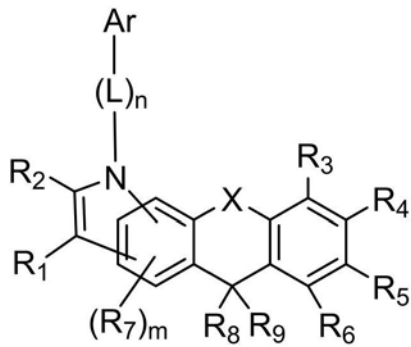
(57)摘要 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种吡啶化合物及其制备方法和包含该化合物的有机发光器件,所述吡啶化合物的结构式如化学



化学式1

提供的吡啶化合物可应用于OLED发光器件制作,特别是当由本发明的吡啶化合物作为发光层的主体材料制备的有机发光器件的效率、电压、亮度及寿命均比已知OLED材料获得较大改观,特别是器件的寿命衰减获得较大的提升。本发明提供

1. 一种吡啶化合物,其特征在于,其结构式如化学式1所示:



化学式1

其中,

Ar为经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的芳基胺基、或者经取代或未经取代的杂环基;

L为直接键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂芳基;

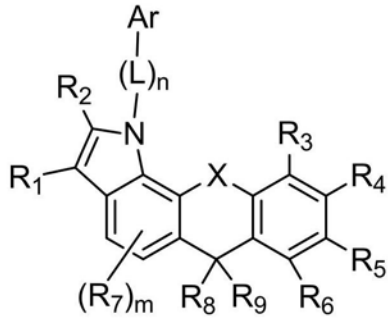
m为0~2的整数;n为大于等于0的整数;

R₁至R₇彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、羰基、酯基、酰亚胺基、胺基、经取代或未经取代的甲硅烷基、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芳氧基、经取代或未经取代的烷基硫基、经取代或未经取代的芳基硫基、经取代或未经取代的烷基磺酰基、经取代或未经取代的芳基磺酰基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的芳烷基、经取代或未经取代的芳烯基、经取代或未经取代的烷基芳基、经取代或未经取代的芳烷基胺基、经取代或未经取代的杂芳基胺基、经取代或未经取代的芳基胺基、经取代或未经取代的芳基膦基、经取代或未经取代的氧化膦基团、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基;

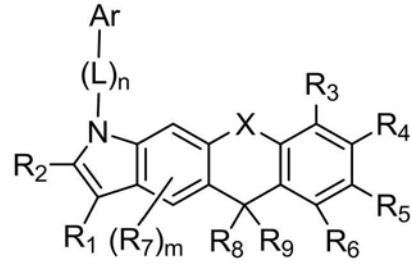
X为-O-、-S-、-SO₂-、-C(R₁₀)(R₁₁)-、-N(R₁₂)-、-Si(R₁₃)(R₁₄)-、-Sn(R₁₅)(R₁₆)-或者-Ge(R₁₇)(R₁₈)-;

R₈~R₁₈为经取代或未经取代的C₁~C₆₀的烷基、C₃~C₆₀的环烷基、经取代或未经取代的C₂~C₆₀的烯基、C₃~C₆₀的环烯基、经取代或未经取代的C₃~C₆₀的炔基、C₃~C₆₀的环炔基;经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳烷基胺基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀杂芳基胺基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳基胺基、或者C₆~C₆₀的杂芳基。

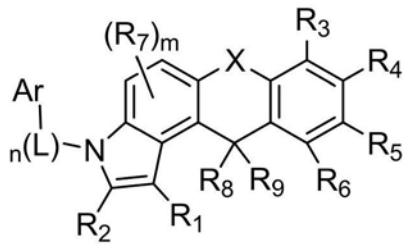
2. 根据权利要求1所述的吡啶化合物,其特征在于,其为化学式2-化学式6所示的任意一种结构:



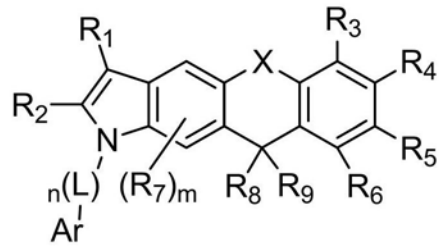
化学式2



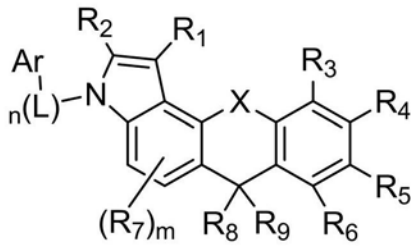
化学式3



化学式4



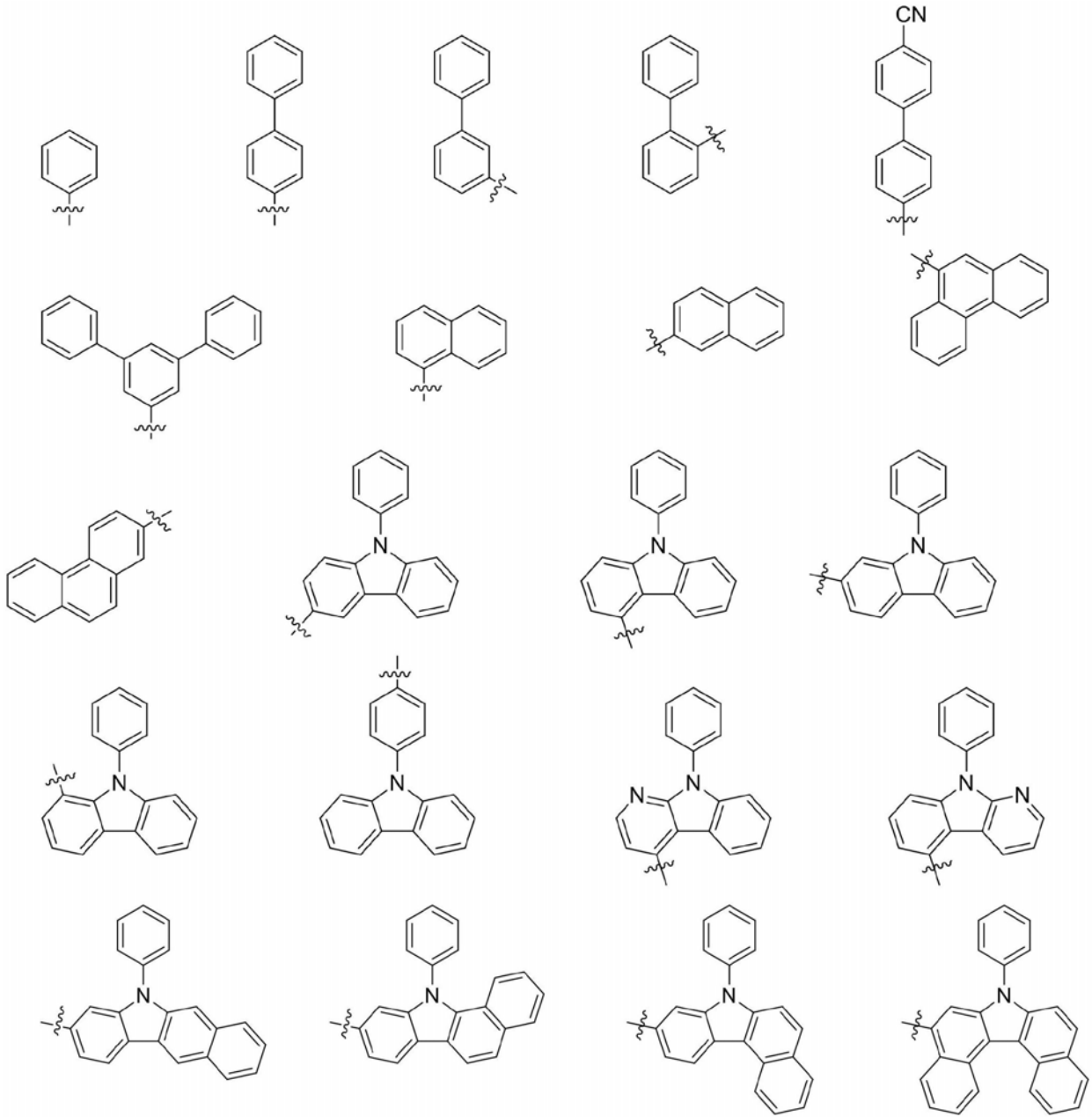
化学式5

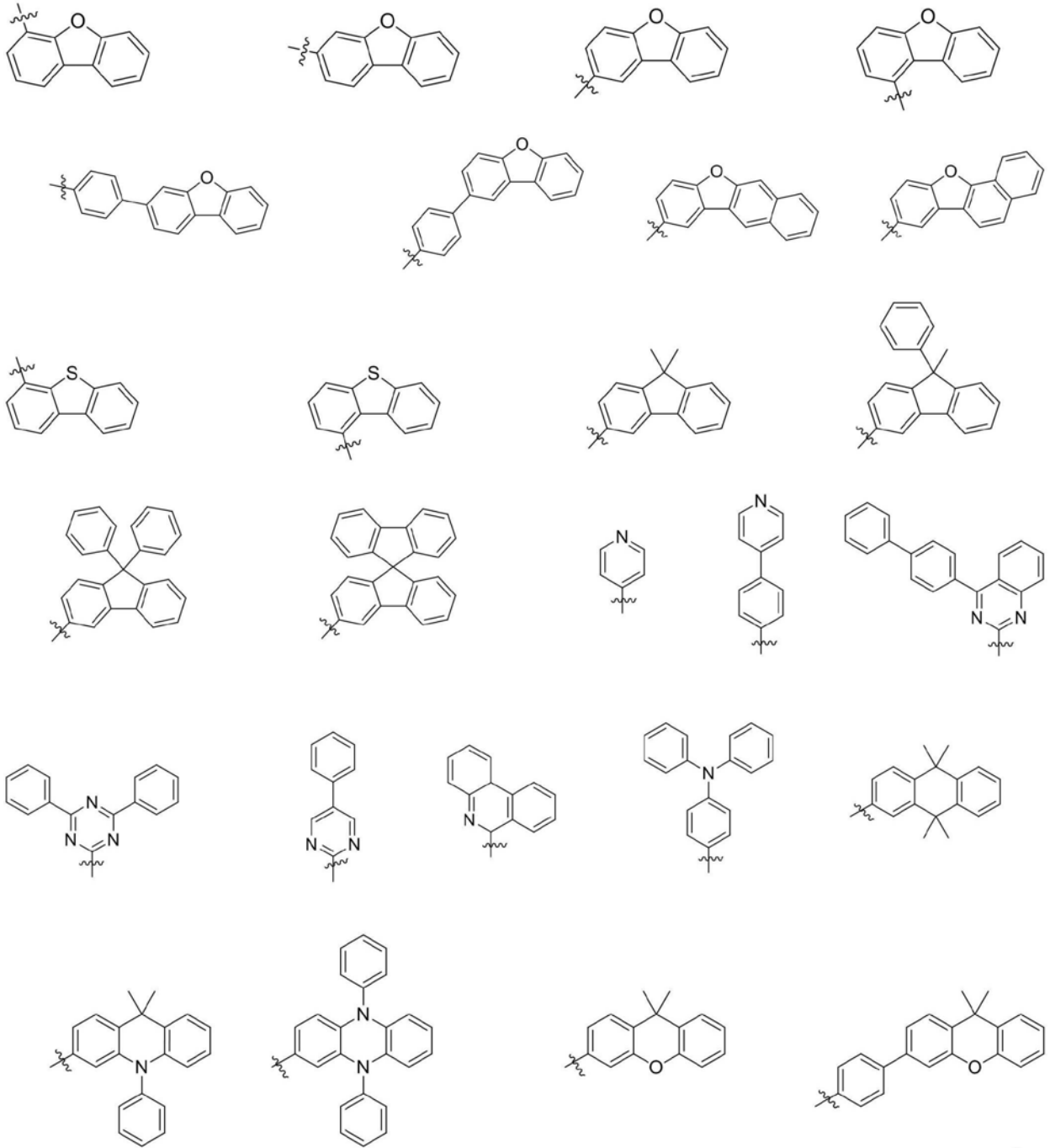


化学式6

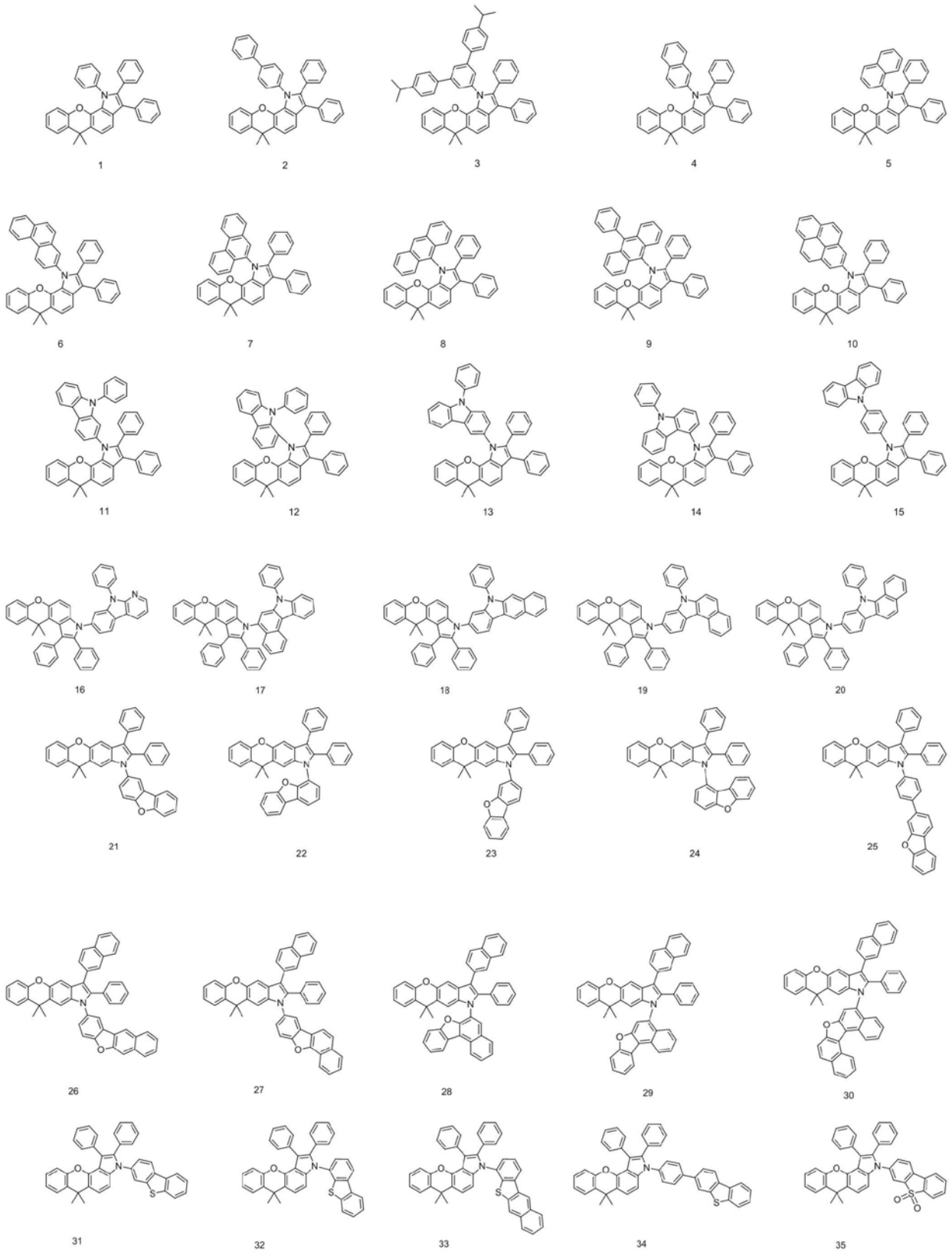
3. 根据权利要求1所述的吡啶化合物,其特征在于,Ar为6至40个碳原子的经取代或未经取代的多环芳基、具有6至40个碳原子的芳基胺基、或者具有2至40个碳原子的经取代或未经取代的杂环基。

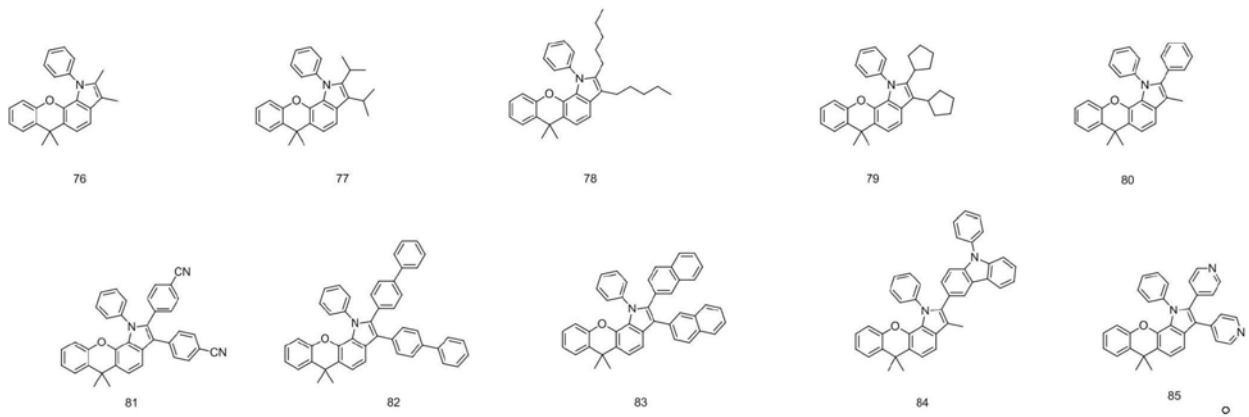
4. 根据权利要求1所述的吡啶化合物,其特征在于,其中-(L)_n-Ar为选自以下结构中的任一种:





5. 根据权利要求1所述的吲哚化合物, 其特征在于, 其选自下述结构中的任意一种:





6. 一种权利要求1所述的吡啶化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、中间体C的制备

氮气氛围下将原料A和原料B溶解于甲苯中,而后加入叔丁醇钠和2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯,然后添加醋酸钨,将反应加热后进行搅拌反应,反应结束后,降温至室温,除去盐和催化剂,将甲苯浓缩,使用乙醇进行重结晶,得到中间体C;

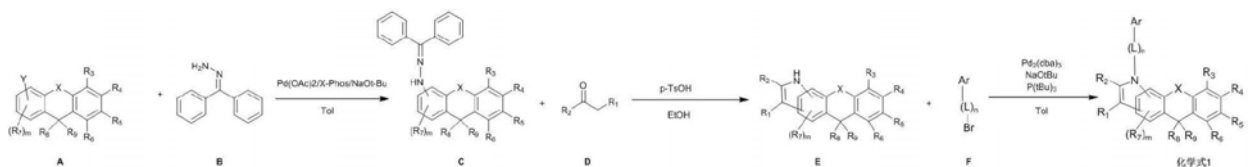
步骤2、中间体E的制备

将中间体C和中间体D溶解于甲苯和四氢呋喃的混合溶液中后,向其中添加对甲苯磺酸,将所得物加热后进行搅拌反应,再将温度降低至室温后,向反应液中加入蒸馏水和碳酸钠中和溶液至中性,分液、萃取、将有机相浓缩至少许溶剂,将其滴加至冷乙醇中,析出得到中间体E;

步骤3、化学式1的化合物的制备

氮气氛围下将中间体E和中间体F溶解于甲苯中后,向其中添加叔丁醇钠,然后添加三叔丁基膦和三(二亚苄基丙酮)二钯,将所得物加热后进行搅拌反应,在将温度降低至室温后,将所得物过滤以除去盐,将甲苯浓缩,并使用二氯甲烷和石油醚将所得物过柱以制备得到化合物1;

其合成路线如下:



其中Y为卤素。

7. 一种有机发光器件,包括:第一电极、第二电极及设置在所述第一电极与所述第二电极之间的一个或更多个有机材料层,其特征在于,其中所述有机材料层中的一个或更多个层包含权利要求1-5任意一项所述的吡啶化合物或者权利要求6制备的所述的吡啶化合物。

8. 根据权利要求7所述的有机发光器件,其特征在于,所述有机材料层包括发光层,并且所述发光层包含权利要求1-5任意一项所述的吡啶化合物或者权利要求6制备的所述的吡啶化合物作为所述发光层的主体。

9. 根据权利要求8所述的有机发光器件,其特征在于,还包含其他有机化合物、金属或金属化合物作为掺杂剂。

10. 根据权利要求7所述的有机发光器件,其特征在于,

其中所述有机材料层包括电子传输层、电子注入层、以及同时进行电子传输和电子注入层中的一个或更多个层,并且所述层中的一个或更多个层包含权利要求1-5任意一项所述的吡啶化合物或者权利要求6制备的所述的吡啶化合物;

或者其中所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、以及同时进行空穴注入和空穴传输的层中的一个或更多个层,并且所述层中的一个或更多个层包含权利要求1-5任意一项所述的吡啶化合物或者权利要求6制备的所述的吡啶化合物;

或者其中所述有机材料层包括空穴传输层、电子阻挡层、以及空穴传输和电子阻挡层中的一个或更多个层,并且所述层中的一个或更多个层包含权利要求1-5任意一项所述的吡啶化合物或者权利要求6制备的所述的吡啶化合物。

吡啶化合物及其制备方法和包含该化合物的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种吡啶化合物及其制备方法和包含该化合物的有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光现象是指使用有机材料将电能转换成光能的现象。利用有机发光现象的有机发光器件通常具有这样的结构,其包括阳极、阴极和其间的有机材料层。

[0003] 有机材料层形成为由不同材料形成的多层结构以提高有机发光器件的效率和稳定性,例如可由空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等形成。在这样的有机发光器件结构中,当在两个电极之间施加电压时,空穴和电子分别从阳极和阴极注入有机材料层,当注入的空穴和电子相遇时形成激子,并且当这些激子返回基态时发光。

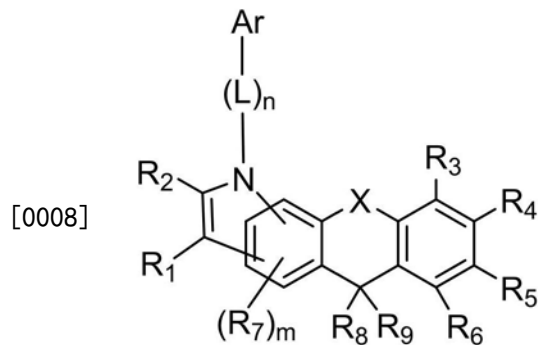
[0004] 材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现也可能完全迥异。因此,针对当前OLED器件的产业应用要求以及OLED器件的不同功能膜层,器件的光电特性需求,必须选择更适合、性能更高的OLED功能材料或材料组合,才能实现器件的高效率、长寿命和低电压的综合特性。就当前的OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种吡啶化合物及其制备方法和包含该化合物的有机发光器件。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案具体如下:

[0007] 本发明提供一种吡啶化合物,其结构式如化学式1所示:



化学式1

[0009] 其中,

[0010] Ar为经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的芳基氨基、或者经取代或未经取代的杂环基;

[0011] L为直接键、经取代或未经取代的亚芳基、或者经取代或未经取代的杂芳基；

[0012] 优选L彼此相同或不同，并且各自独立地选自以下的一种或更多种类型：直接键、经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的亚联苯基、经取代或未经取代的亚三联苯基、经取代或未经取代的亚四联苯基、经取代或未经取代的亚萘基、经取代或未经取代的亚蒎基、经取代或未经取代的亚芴基、经取代或未经取代的亚菲基、经取代或未经取代的亚茈萸基、经取代或未经取代的亚三茈萸基、经取代或未经取代的亚吡啶基、经取代或未经取代的亚嘧啶基、经取代或未经取代的亚三嗪基、经取代或未经取代的亚喹啉基、经取代或未经取代的亚喹唑基、经取代或未经取代的亚咪唑基、经取代或未经取代的亚二苯并咪唑基、或者经取代或未经取代的二价二苯并噻吩基；

[0013] m为0~2的整数；n为大于等于0的整数；

[0014] R₁至R₇彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、羰基、酯基、酰亚胺基、胺基、经取代或未经取代的甲硅烷基、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芳氧基、经取代或未经取代的烷基硫基、经取代或未经取代的芳基硫基、经取代或未经取代的烷基磺酰基、经取代或未经取代的芳基磺酰基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的芳烷基、经取代或未经取代的芳烯基、经取代或未经取代的烷基芳基、经取代或未经取代的芳烷基胺基、经取代或未经取代的杂芳基胺基、经取代或未经取代的芳基胺基、经取代或未经取代的芳基膦基、经取代或未经取代的氧化膦基团、经取代或未经取代的芳基、或者经取代或未经取代的杂环基；

[0015] X为-O-、-S-、-SO₂-、-C(R₁₀)(R₁₁)-、-N(R₁₂)-、-Si(R₁₃)(R₁₄)-、-Sn(R₁₅)(R₁₆)-或者-Ge(R₁₇)(R₁₈)-；

[0016] R₈~R₁₈为经取代或未经取代的C₁~C₆₀的烷基、C₃~C₆₀的环烷基、经取代或未经取代的C₂~C₆₀的烯基、C₃~C₆₀的环烯基、经取代或未经取代的C₃~C₆₀的炔基、C₃~C₆₀的环炔基；经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳烷基胺基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀杂芳基胺基、经取代或未经取代的C₆~C₆₀芳基胺基、或者C₆~C₆₀的杂芳基。

[0017] 在本发明中，术语“经取代或未经取代的”意指经选自以下的一个或多个取代基取代：氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、羰基、酯基、酰亚胺基、胺基、氧化膦基团、烷氧基、芳氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、甲硅烷基、硼基、烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烷基芳基、烷基胺基、芳烷基胺基、杂芳基胺基、芳基胺基、芳基膦基和杂环基，或者未经取代；或者意指经以上例示的取代基中两个或多个取代基连接的取代基取代，或者未经取代。例如，两个或多个取代基连接的取代基”可包括联苯基。换言之，联苯基可为芳基，或者可解释为两个苯基连接的取代基。

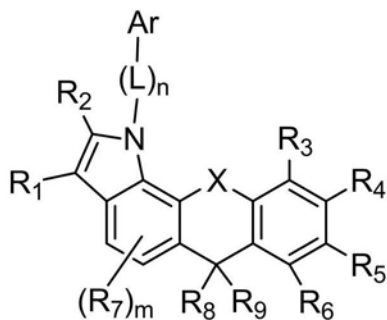
[0018] 在本发明中，相邻”基团可意指取代与相应取代基取代的原子直接连接的原子的取代基、在空间上最接近相应取代基设置的取代基，或者取代相应取代基取代的原子的另一取代基。与相邻基团结合形成环的含义是与相邻基团结合形成经取代或未经取代的脂族烃环、经取代或未经取代的芳族烃环、经取代或未经取代的脂族杂环、经取代或未经取代的芳族杂环、或者其稠环。

[0019] 在本发明中，芳基没有特别限制，但优选具有6至60个碳原子，并且可为单环芳基

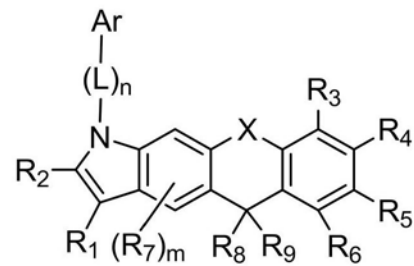
或多环芳基。根据一个实施方案，芳基的碳原子数为6至40。根据另一个实施方案，芳基的碳原子数为6至20。单环芳基的实例可包括苯基、联苯基、三联苯基等，但不限于此。多环芳基的实例可包括萘基、蒽基、菲基、茈基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、并四苯基、并五苯基、芴基、茛基、茈基、苯并茛基、螺茛基等，但不限于此。

[0020] 在本发明中，杂环基为包含N、O、S的一个或多个作为杂原子的杂环基，并且尽管不特别限于此，但是碳原子数也优选为2至60。根据一个实施方案，杂环基的碳原子数为2至40。杂环基的实例可包括吡啶基、吡咯基、嘧啶基、哒嗪基、咪唑基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、噁二唑基、噻二唑基、二噻唑基、四唑基、吡喃基、噻喃基、吡嗪基、噁嗪基、噻嗪基、三嗪基、四嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、萘啶基、吡啶基、咕吨基、菲啶基、二氮杂萘基、三氮杂茛基、吡啶基、二氢吡啶基、吡啶基、酞嗪基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡嗪并吡嗪基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、苯并噁吩基、苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、吡唑基、苯并吡唑基、二苯并吡唑基、吡啶并吡唑基、茛并吡唑基、吩嗪基、菲啶基、菲咯啉基、吩噻嗪基、咪唑并吡啶、咪唑并菲啶基、苯并咪唑并喹唑啉基、苯并咪唑并菲啶基等，但不限于此。

[0021] 在上述技术方案中，优选所述吡啶化合物为化学式2-化学式6所示的任意一种结构：

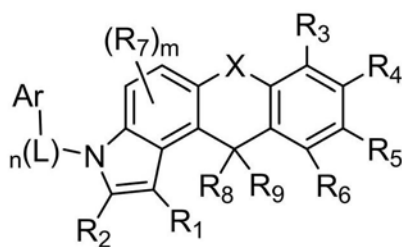


化学式2

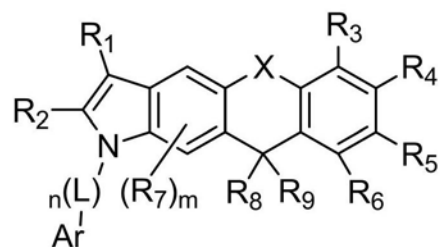


化学式3

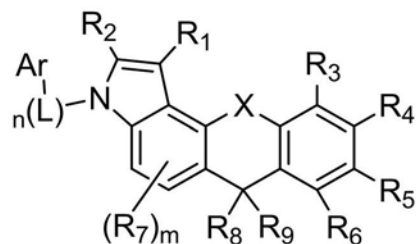
[0022]



化学式4



化学式5

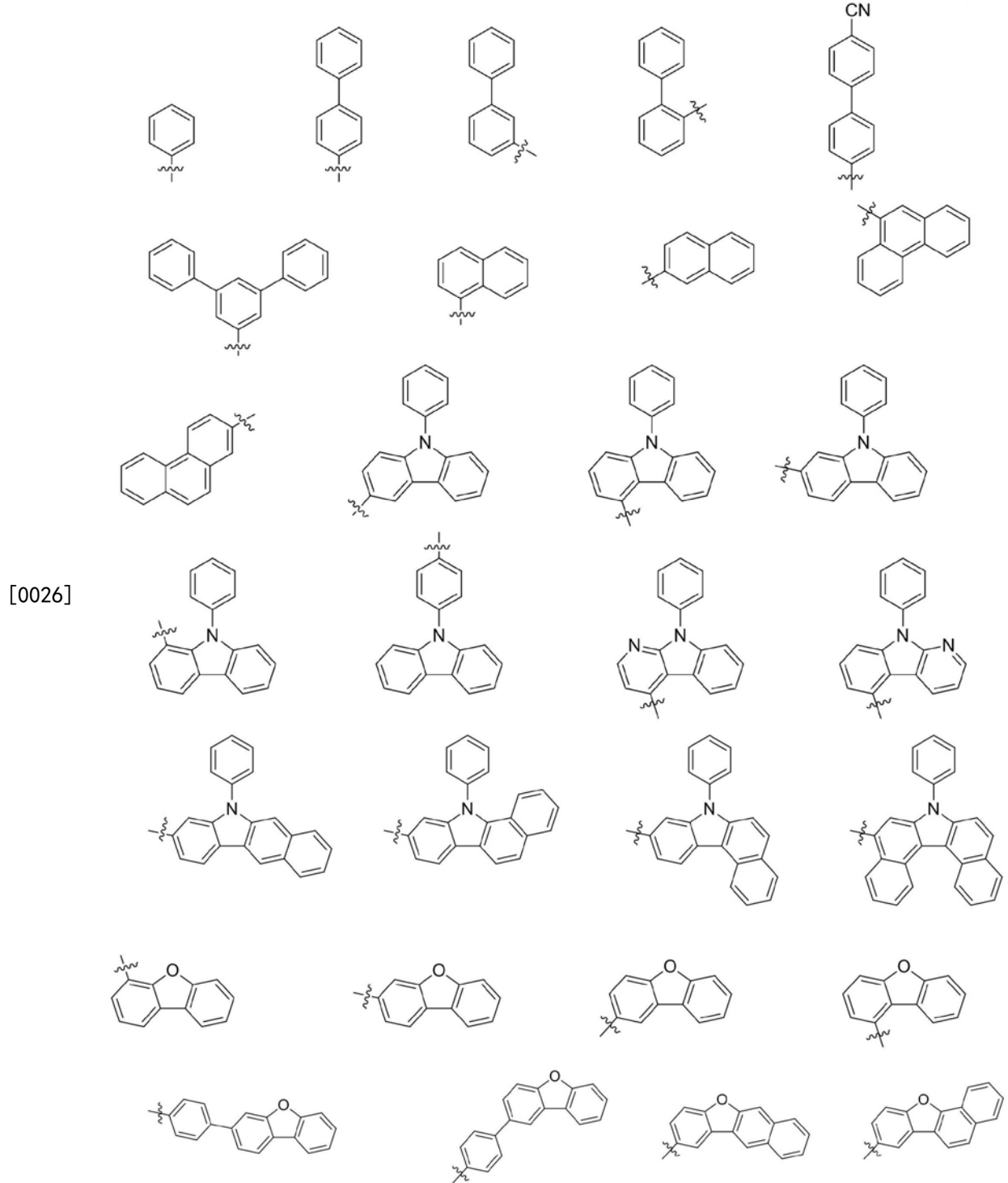


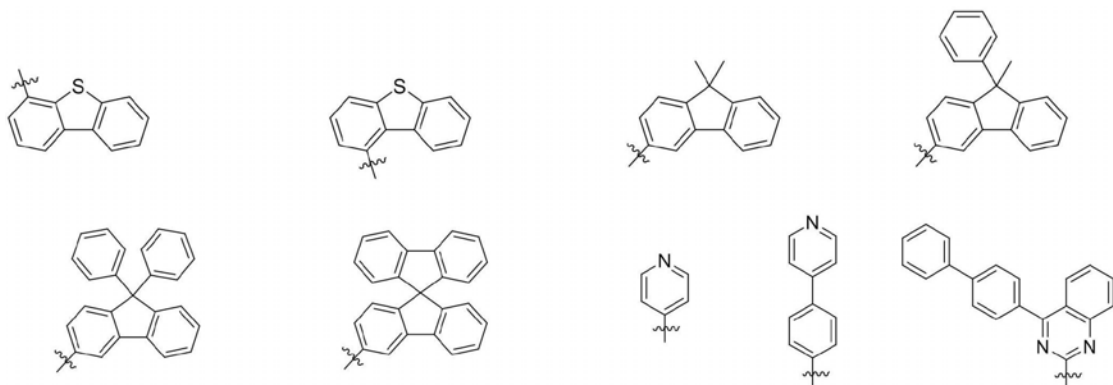
化学式6

[0023] 其中,在化学式2至化学式6中,L、Ar、m、n、X和R₁至R₉的限定与化学式1中限定的范围相同。

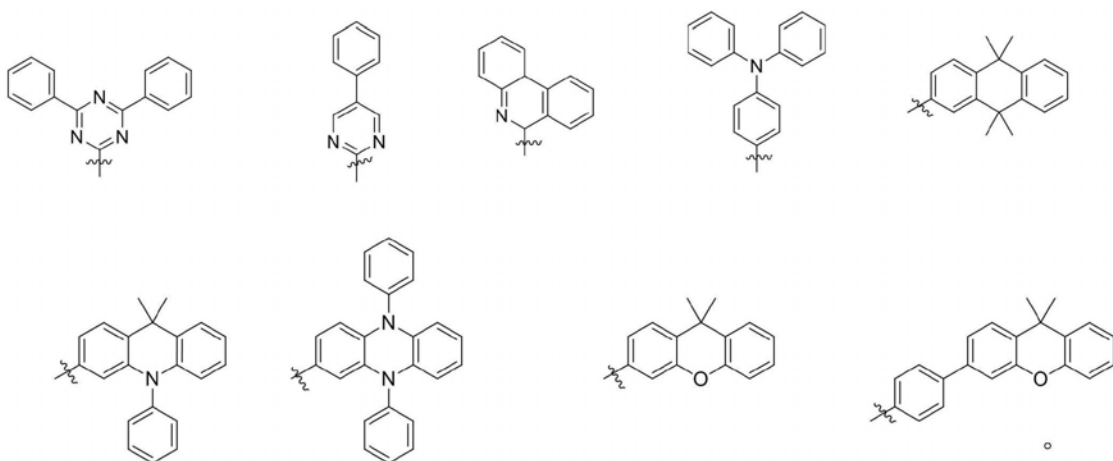
[0024] 在上述技术方案中,优选Ar为6至40个碳原子的经取代或未经取代的多环芳基、具有6至40个碳原子的芳基胺基、或者具有2至40个碳原子的经取代或未经取代的杂环基。

[0025] 在上述技术方案中,优选其中-(L)n-Ar为选自以下结构中的任一种:

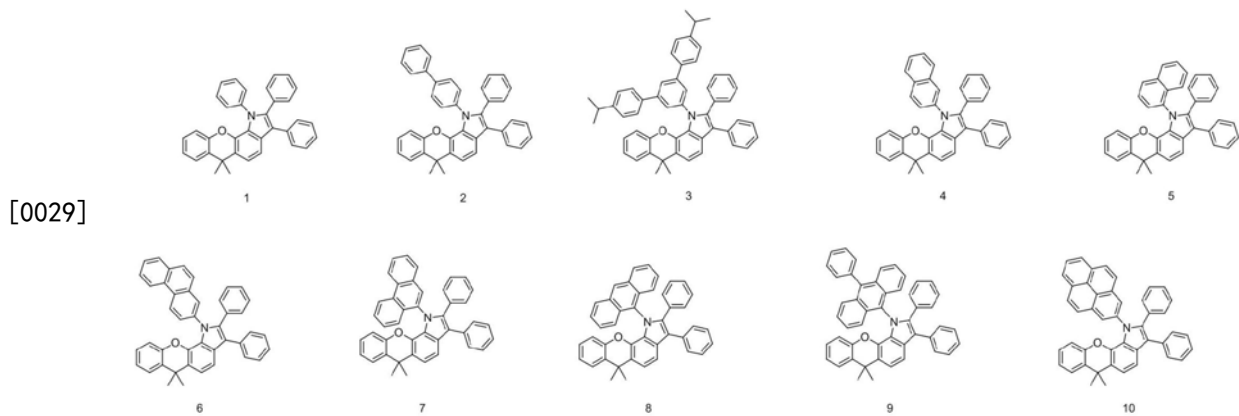




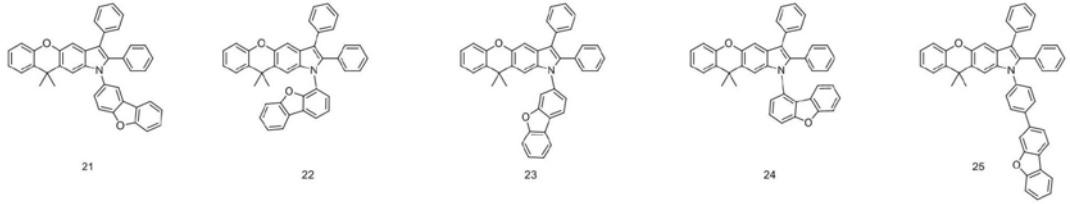
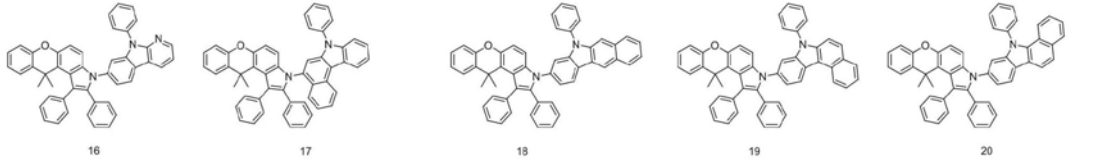
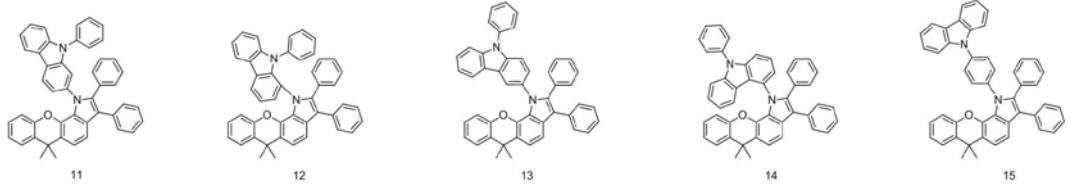
[0027]



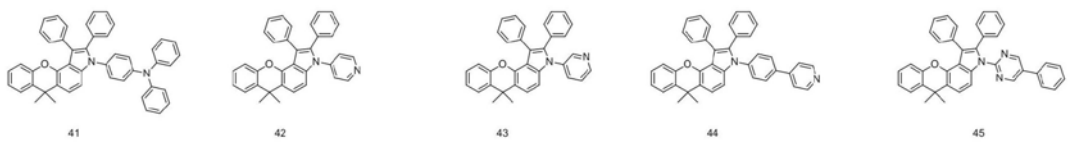
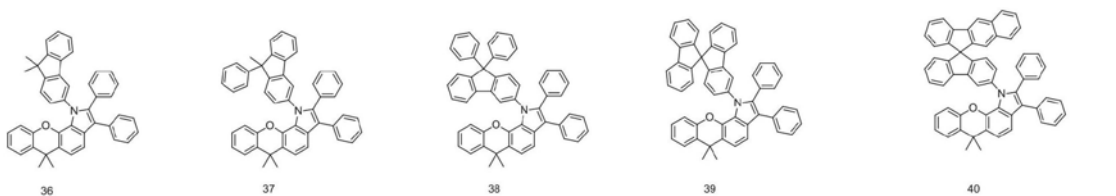
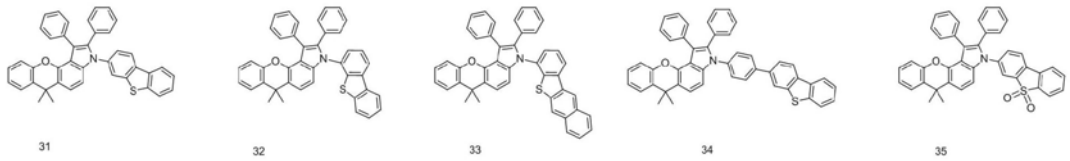
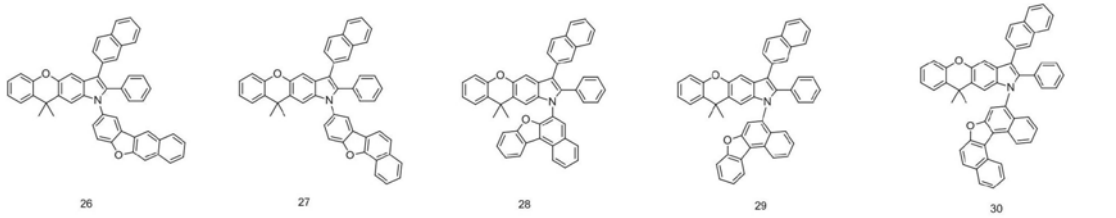
[0028] 在上述技术方案中,最优选所述卟啉化合物选自下述结构中的任意一种:

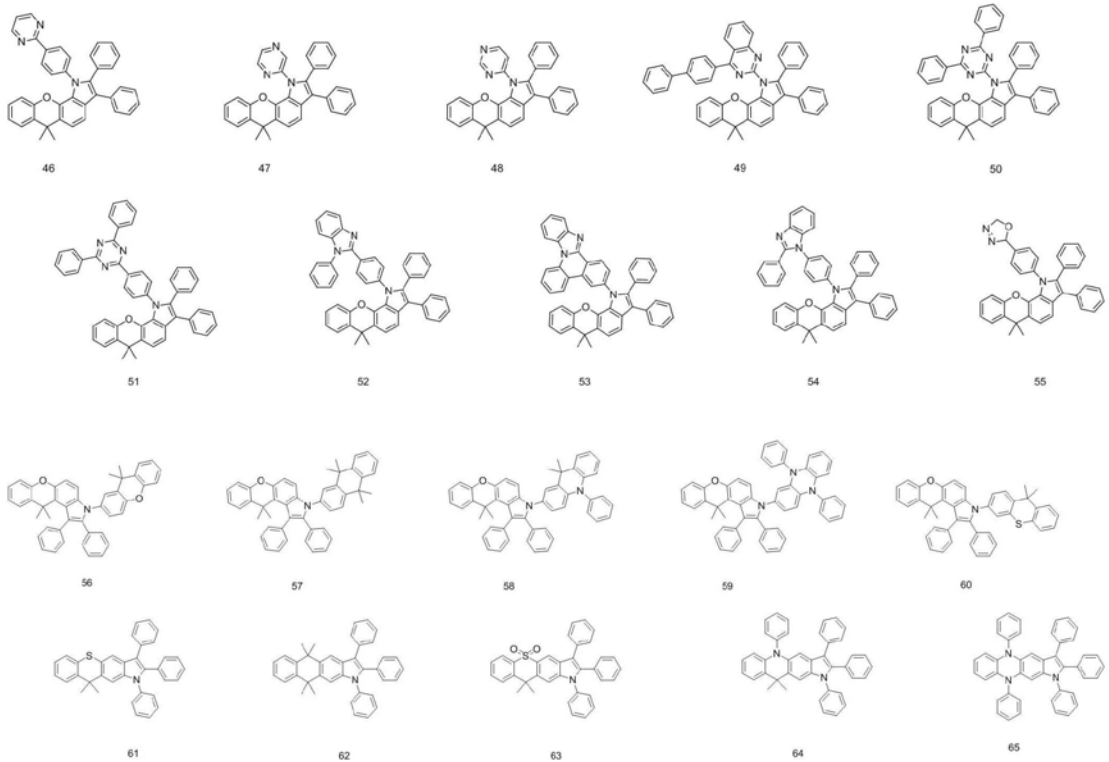


[0029]

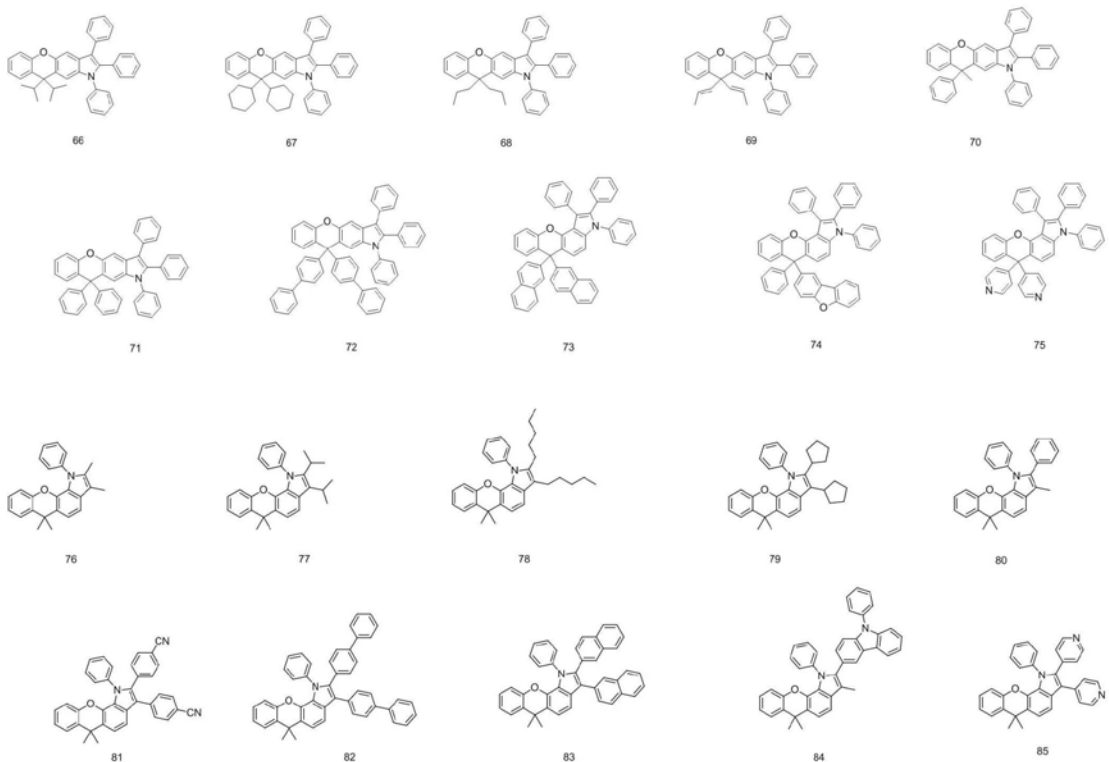


[0030]





[0031]



[0032] 在本发明中,具有各种能量带隙的化合物可通过在上述的核心结构的Ar-(L)_m、R₁和R₉位置处引入各种取代基来合成。

[0033] 此外,通过向具有上述结构的核心结构引入各种取代基,可合成具有所引入的取代基的独特特性的化合物。例如,通过向核心结构引入通常用于以下材料的取代基:用于制造有机发光器件的空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料、电子传输层材料和电子

注入层材料,可合成满足各有机材料层所需的需求的材料。

[0034] 本发明还提供一种吡啶化合物的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤1、中间体C的制备

[0036] 氮气氛围下将原料A和原料B溶解于甲苯中,而后加入叔丁醇钠和2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯,然后添加醋酸钯,将反应加热后进行搅拌反应,反应结束后,降温至室温,除去盐和催化剂,将甲苯浓缩,使用乙醇进行重结晶,得到中间体C;优选反应温度为100℃,搅拌时间为10小时;

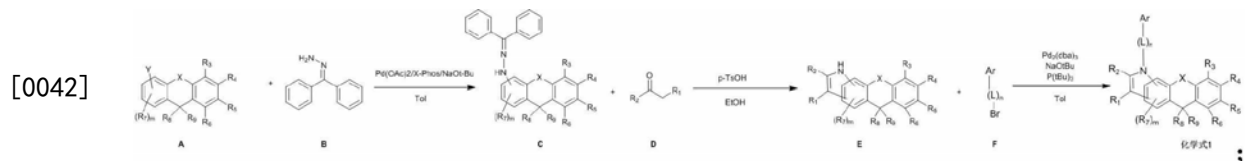
[0037] 步骤2、中间体E的制备

[0038] 将中间体C和中间体D溶解于甲苯和四氢呋喃的混合溶液中后,向其中添加对甲苯磺酸,将所得物加热后进行搅拌反应,再将温度降低至室温后,向反应液中加入蒸馏水和碳酸钠中和溶液至中性,分液、萃取、将有机相浓缩至少许溶剂,将其滴加至冷乙醇中,析出得到中间体E;优选反应温度为50℃,搅拌时间为2小时;

[0039] 步骤3、化学式1的化合物的制备

[0040] 氮气氛围下将中间体E和中间体F溶解于甲苯中后,向其中添加叔丁醇钠,然后添加三叔丁基膦和三(二亚苄基丙酮)二钯,将所得物加热后进行搅拌反应,在将温度降低至室温后,将所得物过滤以除去盐,将甲苯浓缩,并使用二氯甲烷:石油醚=1:5将所得物过柱以制备得到化合物1;优选反应温度为100℃,搅拌时间为12小时;

[0041] 其合成路线如下:



[0043] 其中Y为卤素,Ar、L、m、n、X、R₁至R₉与化学式1中的限定范围一致。

[0044] 本发明还提供一种有机发光器件,包括:第一电极、第二电极、及设置在所述第一电极与所述第二电极之间的一个或更多个有机材料层,其中所述有机材料层中的一个或更多个层包含本发明所述的吡啶化合物;

[0045] 本发明的有机发光器件可使用用于制造有机发光器件的常用方法和材料来制造,不同之处在于有机材料层中的一个或更多个层使用本发明所述的吡啶化合物来形成。

[0046] 本发明的有机发光器件的有机材料层可形成单层结构,但也可形成其中层含有两个或更多个有机材料层的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可具有这样的结构,其包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机材料层。然而,有机发光器件的结构不限于此,可包括较少数目的有机材料层。

[0047] 优选所述有机材料层包括发光层,并且所述发光层包含本发明所述的吡啶化合物作为所述发光层的主体。作为一个实例,可包含由化学式1表示的化合物作为发光层的磷光主体材料。

[0048] 进一步优选所述有机材料层包含本发明所述的吡啶化合物作为主体,并且包含其他有机化合物、金属或金属化合物作为掺杂剂。作为一个实例,该化合物可以与基于铱(Ir)的掺杂剂一起使用。

[0049] 优选所述有机材料层包括电子传输层、电子注入层、以及同时进行电子传输和电

子注入层中的一个或更多层,并且所述层中的一个或更多层包含本发明所述的吡啶化合物。

[0050] 优选所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、以及同时进行空穴注入和空穴传输的层中的一个或更多层,并且所述层中的一个或更多层包含本发明所述的吡啶化合物。

[0051] 优选所述有机材料层包括空穴传输层、电子阻挡层、以及空穴传输和电子阻挡层中的一个或更多层,并且所述层中的一个或更多层包含本发明所述的吡啶化合物。

[0052] 有机材料层可具有这样的多层结构,其包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等,但不限于此,并且可具有单层结构。

[0053] 作为阳极材料,通常优选具有大的功函数的材料,使得平稳地将空穴注入到有机材料层中。能够用于本发明的阳极材料的具体实例包括金属,例如钒、铬、铜、锌或金、或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的组合,例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;导电聚合物,例如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)化合物](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。

[0054] 作为阴极材料,通常优选具有小的功函数的材料,使得平稳地将电子注入到有机材料层中。能够用于本发明的阴极材料的具体实例包括金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钷、铝、银、锡或铅、或其合金;多层结构材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但不限于此。

[0055] 作为空穴注入材料,具有在阳极材料的功函数与周围有机材料层的最高占据分子轨道(HOMO)之间的最高占据分子轨道(HOMO)的材料优选作为有利于在低电压下从阳极接收空穴的材料。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、基于芳基胺的有机材料、基于六膦六氮杂三亚苯基的有机材料、基于喹吡啶酮的有机材料、基于茈的有机材料、葱醌、基于聚苯胺或基于聚噻吩的导电聚合物等,但不限于此。

[0056] 作为空穴传输材料,具有高的空穴迁移率的材料适用作从阳极或空穴注入层接收空穴并将空穴传输到发光层的材料。其具体实例包括基于芳基胺的有机材料、导电聚合物或同时具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0057] 作为发光材料,具有有利于荧光或磷光的量子效率的材料优选作为能够通过分别从空穴传输层和电子传输层接收空穴和电子并使空穴和电子结合来发出可见光区域的光的材料。其具体实例包括8-羟基-喹啉铝配合物(Alq₃)、基于咪唑的化合物、二聚苯乙烯基化合物、BA1q、10-羟基苯并咪唑-金属化合物、基于苯并咪唑、基于苯并咪唑的化合物、基于聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的聚合物、螺环化合物、聚芴或红荧烯等,但不限于此。

[0058] 根据所使用的材料,根据本发明的有机发光器件可为顶部发光型、底部发光型或双面发光型。

[0059] 根据本说明书的化合物还可用于利用与有机发光器件相似的原理的有机电子器件,包括有机太阳能电池、有机光导体、有机晶体管等。

[0060] 本发明的有益效果是:

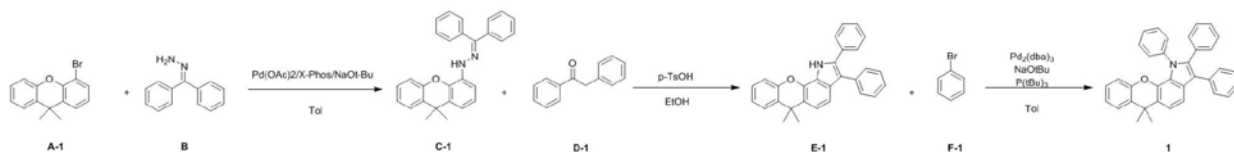
[0061] 本发明提供的吡啶化合物可以用作有机发光器件的有机材料层的材料,特别是当由本发明的吡啶化合物作为发光层的主体材料制备的有机发光器件的效率、电压、亮度及寿命均比已知OLED材料获得较大改观,特别是器件的寿命衰减获得较大的提升。

[0062] 本发明提供的吡啶化合物的制备方法简单易行,产率高,易于产业化。

具体实施方式

[0063] <制备例1>化合物1的合成

[0064]



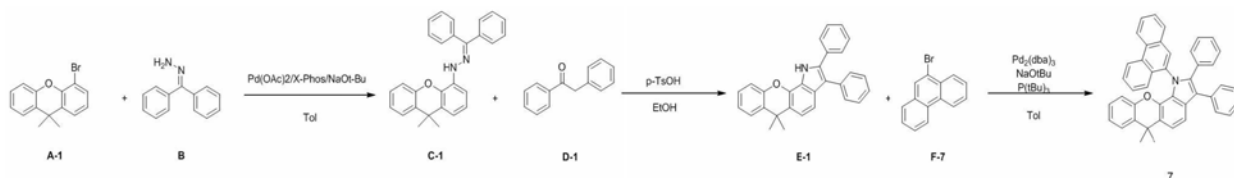
[0065] a) 氮气氛围下在500mL圆底烧瓶中将原料A-1 (50mmol) 和原料B (50mmol) 溶解于300mL干燥的甲苯中。而后向烧瓶里加入叔丁醇钠(100mmol) 和2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯(10mmol), 然后添加醋酸钯(2.5mmol)。将反应加热到100℃, 搅拌10小时。反应结束后, 降温至室温, 除去盐和催化剂, 将甲苯浓缩, 使用200mL乙醇进行重结晶, 得到中间体C-1 (16.56g, 41mmol产率:82%)。

[0066] b) 500mL圆底烧瓶中将中间体C-1 (40mmol) 和中间体D-1 (40mmol) 完全溶解于150mL甲苯和50mL四氢呋喃的混合溶液中后, 向其中添加对甲苯磺酸(80mmol), 将所得物加热到50℃并搅拌2小时。在将温度降低至室温后, 向反应液中加入蒸馏水100mL和碳酸钠中和溶液至中性。分液、萃取、将有机相浓缩至少许溶剂, 将其滴加至冷乙醇溶解中, 将析出的得到中间体E-1 (14.4g, 36mmol, 产率90%)。

[0067] c) 氮气氛围下在500mL圆底烧瓶中将中间体E-1 (35mmol) 和中间体F-1 (35mmol) 完全溶解于200mL干燥甲苯中后, 向其中添加叔丁醇钠(70mmol), 然后添加三叔丁基膦(7.0mmol) 和三(二亚苄基丙酮) 二钯(0.35mmol), 将所得物加热至100℃并搅拌12小时。在将温度降低至室温后, 将所得物过滤以除去盐, 将甲苯浓缩, 并使用二氯甲烷: 石油醚=1:5将所得物过柱以制备化合物1 (27.3mmol, 13.0g, 产率:78%)。ESI-MS (m/z) (M⁺): 理论值为477.21, 实测值为477.25。

[0068] <制备例2>化合物7的合成

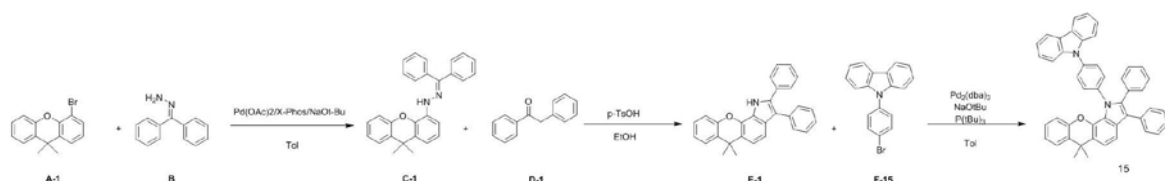
[0069]



[0070] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物7, 不同之处在于使用中间体F-7代替中间体F-1。得到化合物7 (产率:82%)。ESI-MS (m/z) (M⁺): 理论值为577.24, 实测值为577.54。

[0071] <制备例3>化合物15的合成

[0072]

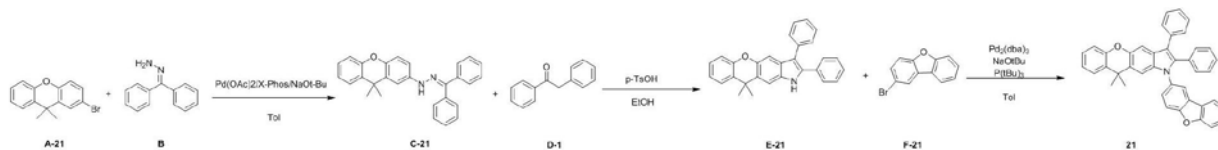


[0073] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物15, 不同之处在于使用中间体F-15代

替中间体F-1。得到化合物15(产率:80%)。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为642.27,实测值为642.37。

[0074] <制备例4>化合物21的合成

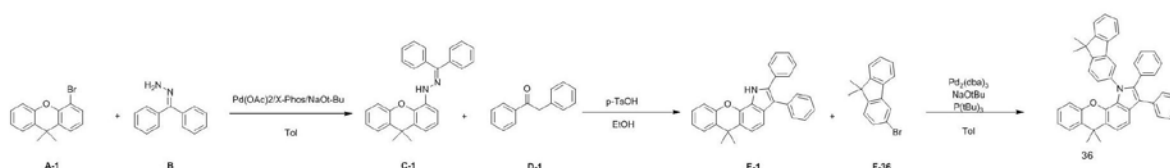
[0075]



[0076] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物21,不同之处在于使用原料A-21、中间体F-21代替A-1、F-1。得到化合物21(产率:81%)。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为567.22,实测值为567.52。

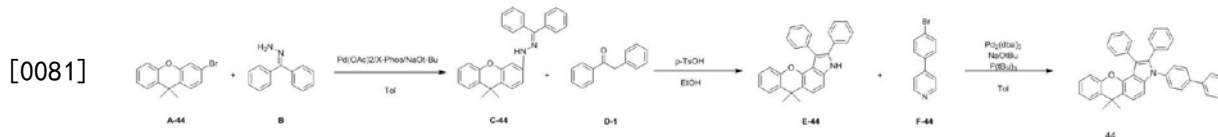
[0077] <制备例5>化合物36的合成

[0078]



[0079] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物36,不同之处在于使用中间体F-36代替F-1。得到化合物36(产率:84%)。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为593.27,实测值为593.15。

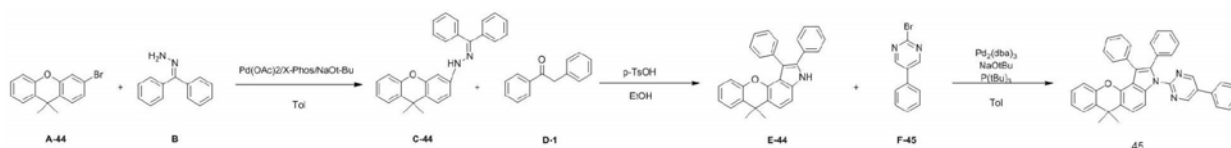
[0080] <制备例6>化合物44的合成



[0082] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物44,不同之处在于使用原料A-44、中间体F-44代替A-1、F-1。得到化合物44(产率:77%)。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为554.24,实测值为554.28。

[0083] <制备例7>化合物45的合成

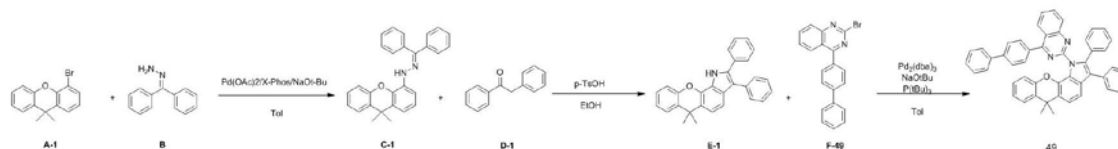
[0084]



[0085] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物45,不同之处在于使用原料A-44、中间体F-45代替A-1、F-1。得到化合物45(产率:73%)。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为555.23,实测值为555.55。

[0086] <制备例8>化合物49的合成

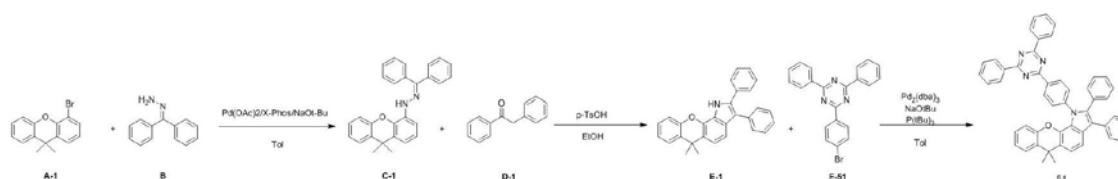
[0087]



[0088] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物49,不同之处在于使用中间体F-49代替中间体F-1。得到化合物49(产率:80%)。ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为681.28,实测值为681.71。

[0089] <制备例9>化合物51合成

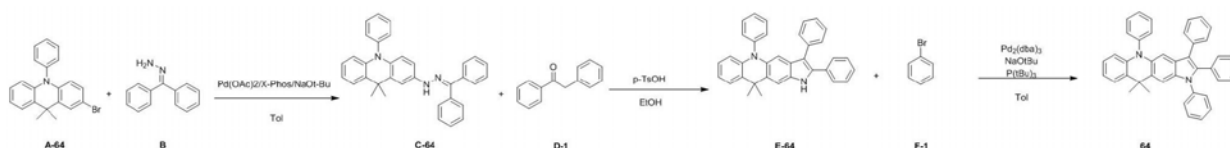
[0090]



[0091] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物51,不同之处在于使用中间体F-51代替中间体F-1。得到化合物51(产率:73%)。ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为708.29,实测值为708.61。

[0092] <制备例10>化合物64的合成

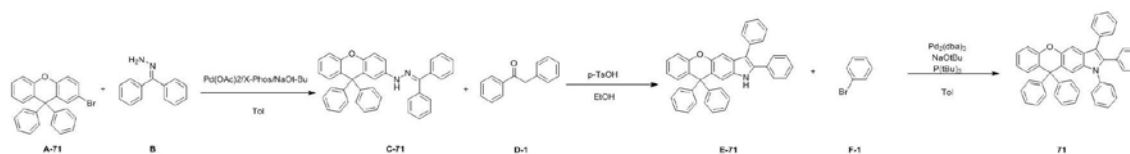
[0093]



[0094] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物64,不同之处在于使用原料A-64代替A-1。得到化合物64(产率:83%)。ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为552.26,实测值为552.72。

[0095] <制备例11>化合物71的合成

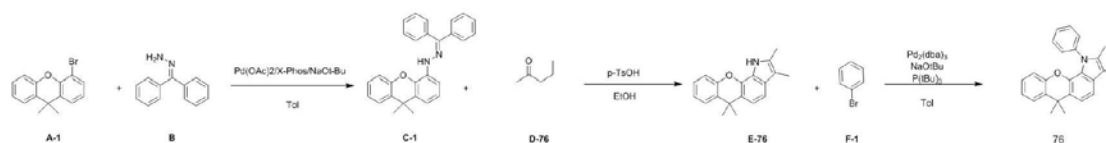
[0096]



[0097] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物71,不同之处在于使用原料A-71替A-1。得到化合物71(产率:79%)。ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为601.24,实测值为601.42。

[0098] <制备例11>化合物76的合成

[0099]



[0100] 按照制备例1化合物1的合成方法制备化合物76,不同之处在于使用中间体D-76代替中间体D-1。得到化合物76(产率:85%)。ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为353.18,实测值为

353.48。

[0101] 器件制备实施例1:一种有机发光器件,其制备步骤包括:

[0102] a) 清洗透明基板层上的ITO阳极层,分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;b) 在ITO阳极层上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴注入层材料HAT-CN,厚度为10nm,这层作为空穴注入层;c) 在空穴注入层上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴传输材料NPB,厚度为60nm,该层为空穴传输层;d) 在空穴传输层之上蒸镀发光层,使用实施例1中的化合物1作为主体材料,Ir(ppy)₃作为掺杂材料,Ir(ppy)₃和化合物1的质量比为10:90,厚度为30nm;f) 在发光层之上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子传输材料TPBI,厚度为40nm;g) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm,该层为电子注入层;h) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al(100nm),该层为阴极反射电极层;

[0103] 器件实施例2:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物7。

[0104] 器件实施例3:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物15。

[0105] 器件实施例4:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物21。

[0106] 器件实施例5:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物36。

[0107] 器件实施例6:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物44。

[0108] 器件实施例7:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物45。

[0109] 器件实施例8:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物49。

[0110] 器件实施例9:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物51。

[0111] 器件实施例10:本实施例与器件实施例1的不同之处在于有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物64。

[0112] 器件实施例11:本实施例与器件实施例1的不同之处在于有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物71。

[0113] 器件实施例12:本实施例与器件实施例1的不同之处在于有机发光器件的发光层主体材料为本发明化合物76。

[0114] 器件比较例1:本实施例与器件实施例1的不同之处在于有机发光器件的发光层主体材料为CBP。

[0115] 制造的OLED的电致发光性质

[0116] 根据测量器件实施例1~12和比较例1制造的有机发光器件的电压、电流密度、亮度、和使用寿命,结果如下表表示。

[0117]

	化合物	电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	T95(小时) (Hr)@5000nits
实施例 1	1	4.3	1900	460
实施例 2	7	4.1	1920	470
实施例 3	15	4.0	1950	485
实施例 4	21	4.0	1970	490
实施例 5	36	4.1	1900	455
实施例 6	44	4.3	1930	480
实施例 7	45	4.1	1980	445
实施例 8	49	4.2	1960	470
实施例 9	51	4.0	1930	460
实施例 10	64	4.1	1940	470
实施例 11	71	4.0	1930	485
实施例 12	76	4.1	1920	440
比较例 1	CBP	5.7	1400	265

[0118] 由表中的结果可以看出以本发明所述吡啶化合物为核心的有机化合物可应用于 OLED 发光器件制作, 并且与器件比较例 1 相比, 无论是效率、电压、亮度还是寿命均比已知 OLED 材料获得较大改观, 特别是器件的寿命衰减获得较大的提升。

[0119] 显然, 上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例, 而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。