



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107200727 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201710322824.4

C07D 251/24(2006.01)

(22)申请日 2017.05.09

C07D 239/42(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 241/12(2006.01)

申请公布号 CN 107200727 A

C07D 241/20(2006.01)

(43)申请公布日 2017.09.26

C07D 239/26(2006.01)

(73)专利权人 华南理工大学

C09K 11/06(2006.01)

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 应磊 赵森 郭婷 杨伟 彭俊彪  
曹镛

(56)对比文件

WO 2014129048 A1,2014.08.28,

审查员 孙丽丽

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

C07D 403/14(2006.01)

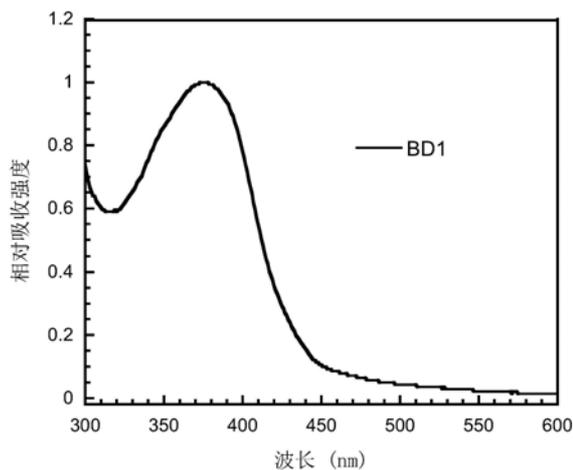
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

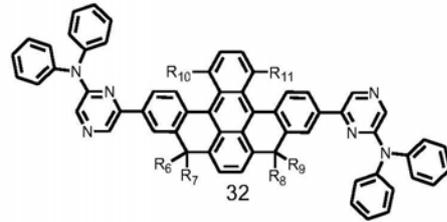
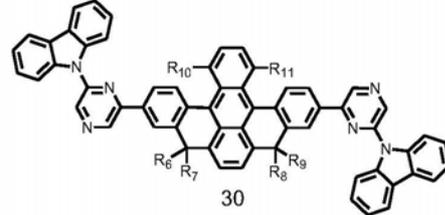
一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛  
并茛衍生物及其制备方法与应用

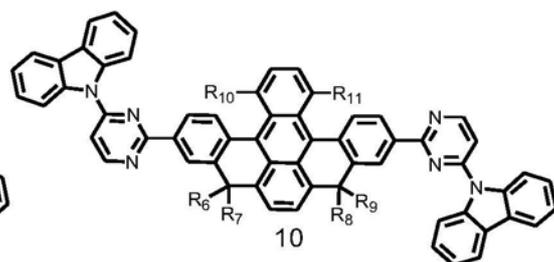
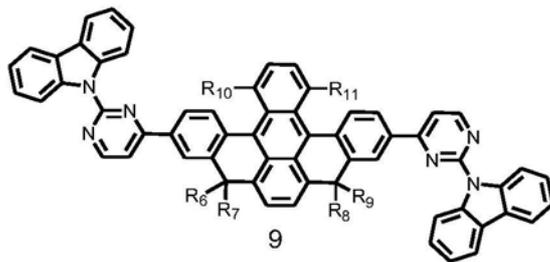
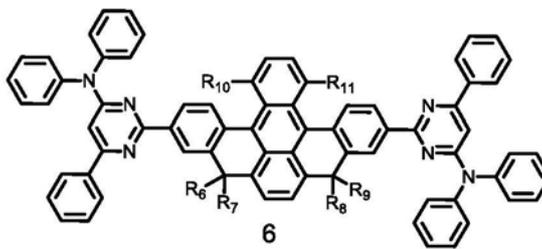
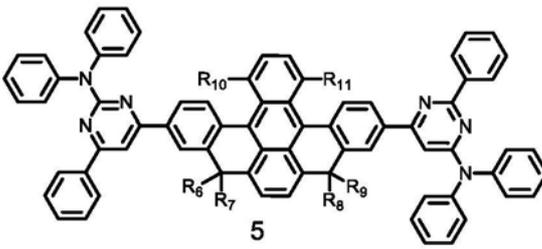
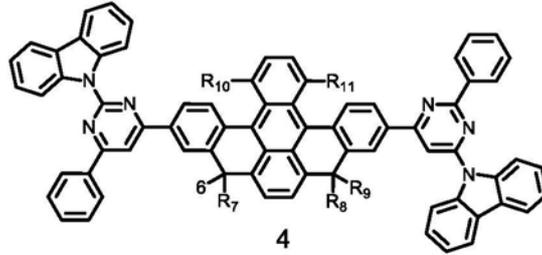
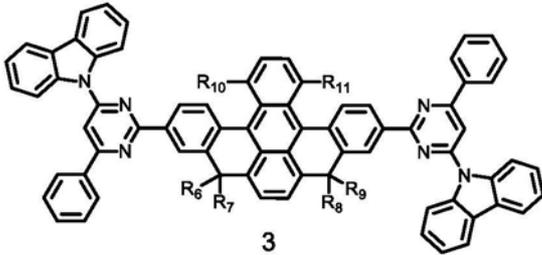
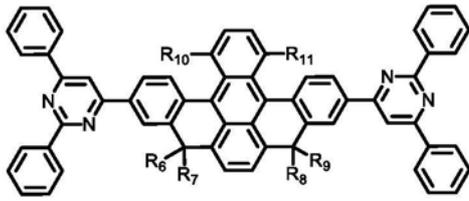
(57)摘要

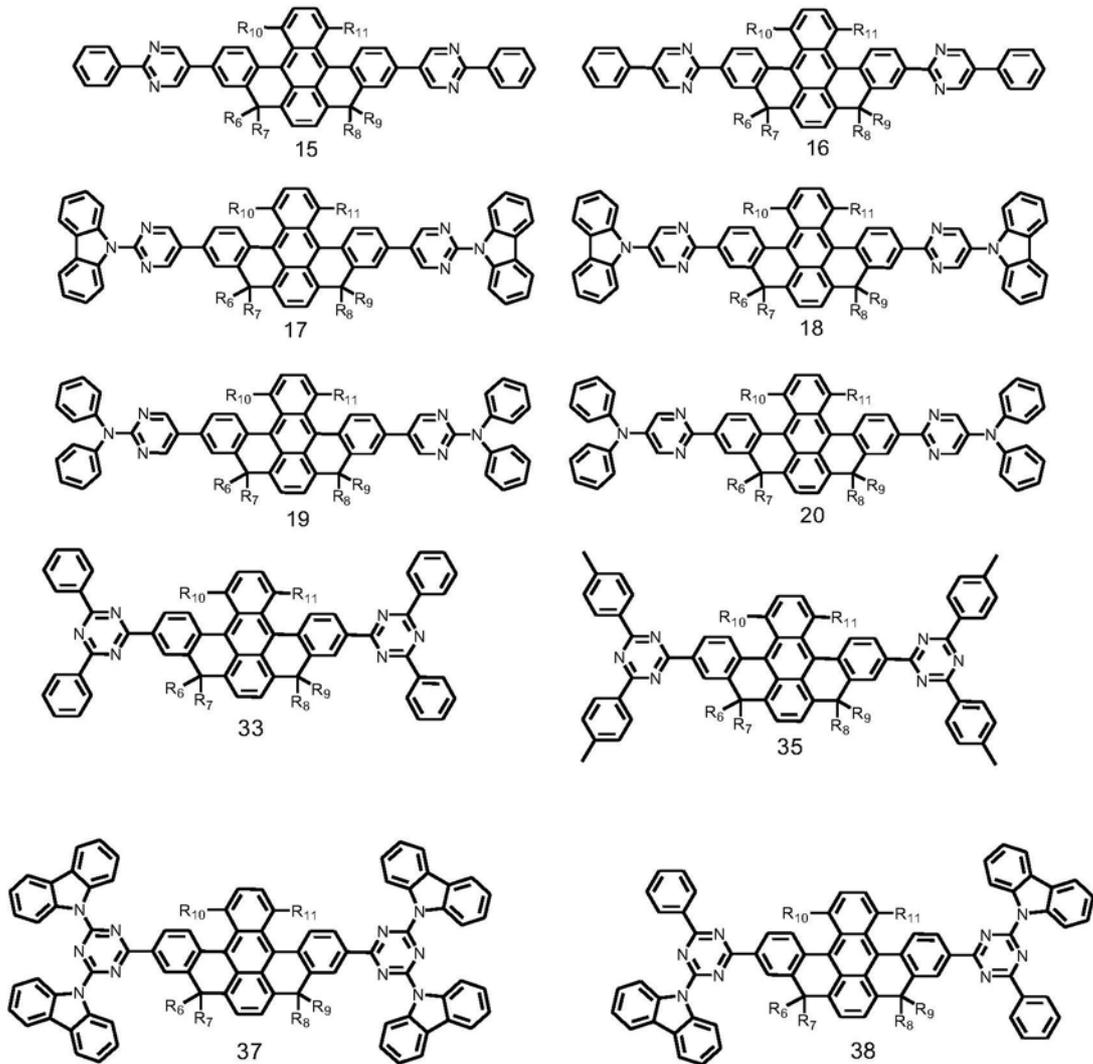
本发明公开了一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茛衍生物及其制备方法与应用。本发明通过Suzuki聚合反应得到所述的含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茛衍生物。本发明的含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茛衍生物具有较好的溶解性,采用常见有机溶剂溶解后,通过旋涂、喷墨打印或者印刷成膜,制备得到有机发光二极管的发光层。基于含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茛衍生物为发光层的电致发光器件,具有较好的器件效率,同时制备器件时,不需要退火处理,使得制备工艺更加简单。



1. 一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的衍生物,其特征在于,具有如下化学结构式:







式中,  $R_6$ ~ $R_{11}$ 选自氢、碳原子数1-20的直链或支链烷基,或者碳原子数1-20的烷氧基。

2. 制备权利要求1所述的一种含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的衍生物的方法,其特征在于,包括如下步骤:

在氩气氛围下,先将含 $R_6$ ~ $R_{11}$ 的稠环单元制成中间体含 $R_6$ ~ $R_{11}$ 的稠环硼酸酯,然后再通过Suzuki偶联反应,将咪唑或吡嗪或三嗪基团及其余基团连接在稠环单元的两侧,得到所述含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的衍生物;所述Suzuki偶联反应的反应温度为110~160 $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为12~24小时。

3. 权利要求1所述的一种含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的衍生物在制备有机发光二极管的发光层中的应用,其特征在于,将所述的含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的衍生物用有机溶剂溶解,通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜,制备得到有机发光二极管的发光层。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于,所述有机溶剂为氯苯。

## 一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茆衍生物及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料技术领域,具体涉及一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茆衍生物及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)因具有高效、低电压驱动,易于大面积制备等优点得到人们广泛的关注。OLED的研究始于20世纪50年代,直到1987年美国柯达公司的邓青云博士采用三明治器件结构研制出了OLED器件在10V直流电压驱动下发光亮度可达到 $1000\text{cd m}^{-2}$ ,使OLED获得了划时代的发展。

[0003] OLED器件由阴极、阳极和中间的有机层构成,有机层一般包括电子传输层、发光层和空穴传输层,首先电子和空穴分别从阴阳两极注入,并分别在功能层中进行迁移,然后电子和空穴在合适的位置形成激子,激子在一定范围内进行迁移,最后激子发光。

[0004] 为了早日实现有机/高分子电致发光器件的商业化,除了应满足能够实现全色显示、单色纯度高、热化学稳定性好和使用寿命长等要求外,还希望器件具有高的发光效率。目前影响OLED器件效率的主要因素之一是材料本身的电子和空穴传输注入的不平衡。因此,为了获得高效的OLED器件,获得具有合理调节电子空穴传输与注入平衡的材料显得尤为重要。

### 发明内容

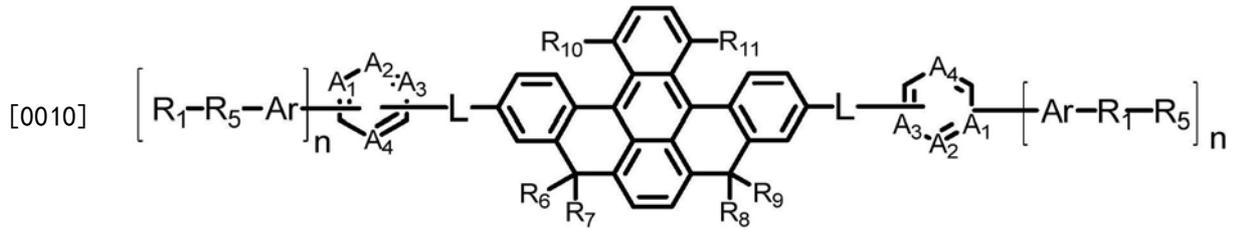
[0005] 本发明的目的在于提供一种启亮电压低、发光效率高的新型化合物,应用于制备有机电致发光器件的发光层。由于嘧啶、吡嗪、三嗪基团的还原电位比相似结构不含杂原子的芳香性基团更低,更利于接受电子,分别将缺电子的嘧啶、吡嗪、三嗪基团引入到葱并茛并茆两侧,一方面有利于提高该化合物的电子接受能力和迁移率,另一方面有利于提供该化合物的成膜性,从而得到具有较高额电子传输性能、成膜性好、所应用的器件在室温下具有较好的稳定性的化合物。

[0006] 本发明的目的还在于提供所述的一种含嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茆衍生物的制备方法。

[0007] 本发明的目的还在于提供所述的一种含嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茆衍生物在制备有机发光二极管的发光层中的应用。

[0008] 本发明的目的通过如下技术方案实现。

[0009] 一种含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的葱并茛并茆衍生物,具有如下化学结构式:



[0011] 式中,  $R_1$ - $R_5$  分别独立选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$  的脂肪族烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  的芳香族基团;  $R_6$ - $R_{11}$  选自氢、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、碳原子数 1-20 的直链或支链烷基, 或者碳原子数 1-20 的烷氧基;

[0012] Ar 选自  $C_4$ - $C_{30}$  的芳环、 $C_4$ - $C_{30}$  的含氮杂环、 $C_4$ - $C_{30}$  的稠合杂环芳烃、 $C_4$ - $C_{30}$  的芳胺基或  $C_4$ - $C_{30}$  的芳氧基;

[0013]  $n$  为 1 或 2; L 为单键、 $C_6$ - $C_{10}$  的芳环或  $C_4$ - $C_{10}$  的含 N 杂环;

[0014]  $A_1 \sim A_4$  为 N 原子或 C 原子, 组合情况包括:  $A_1$ 、 $A_3$  同时为 N 原子, 而  $A_2$ 、 $A_4$  同时为 C 原子; 或者,  $A_1$ 、 $A_4$  同时为 N 原子, 而  $A_2$ 、 $A_3$  同时为 C 原子; 或者,  $A_2$ 、 $A_4$  同时为 N 原子, 而  $A_1$ 、 $A_3$  同时为 C 原子; 或者,  $A_3$ 、 $A_4$  同时为 N 原子, 而  $A_1$ 、 $A_2$  同时为 C 原子; 或者,  $A_1$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  同时为 N 原子, 而  $A_2$  为 C 原子。

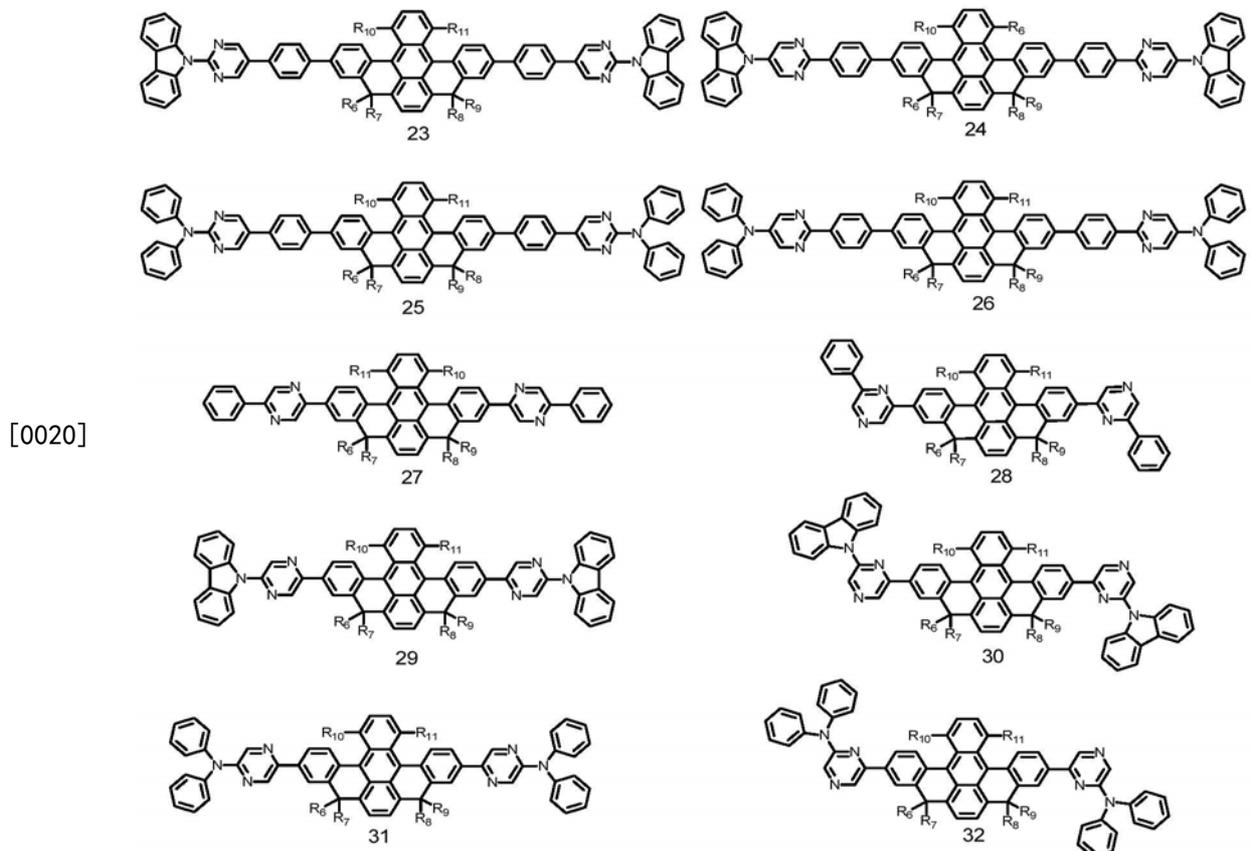
[0015] 进一步地, 含有  $A_1$ - $A_4$  的六元环基团选自如下结构式:



[0017] 进一步地, 所述芳香族基团选自吡啶基、苯基或蒽基。

[0018] 进一步地, 所述稠合杂环芳烃中的杂原子选自 N 原子。

[0019] 进一步地, 所述含有嘧啶或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物的化学结构式选自如下结构式:

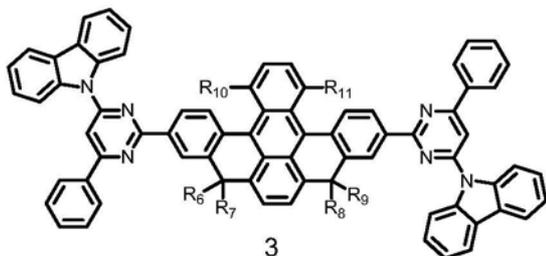




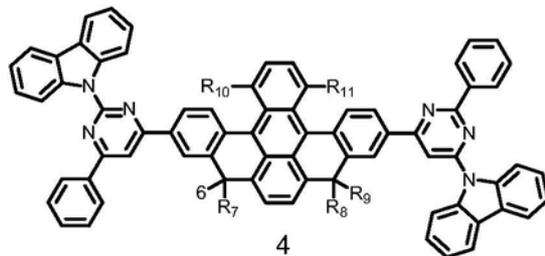
1



2



3

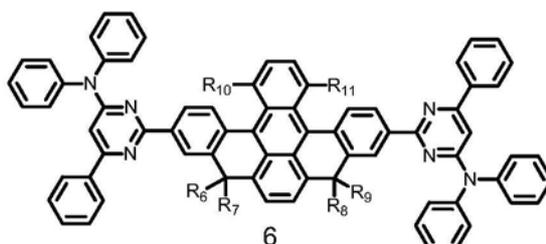


4

[0021]



5



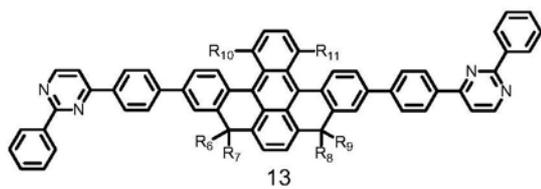
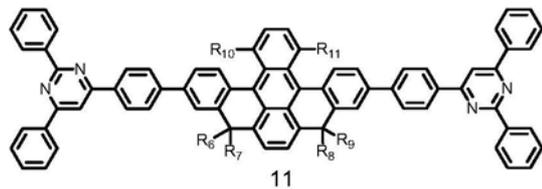
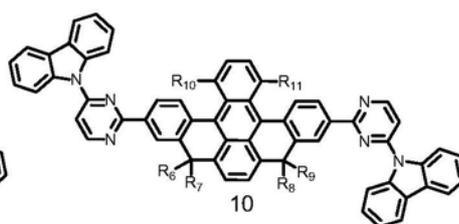
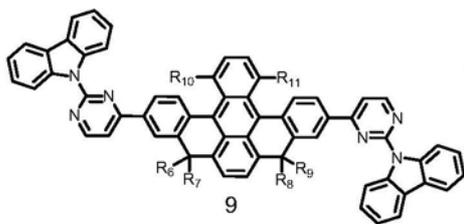
6



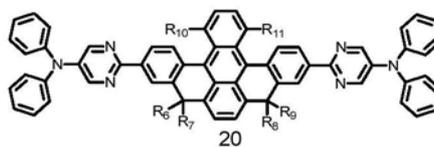
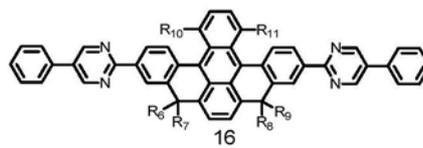
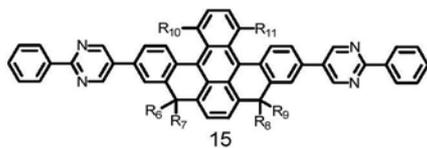
7

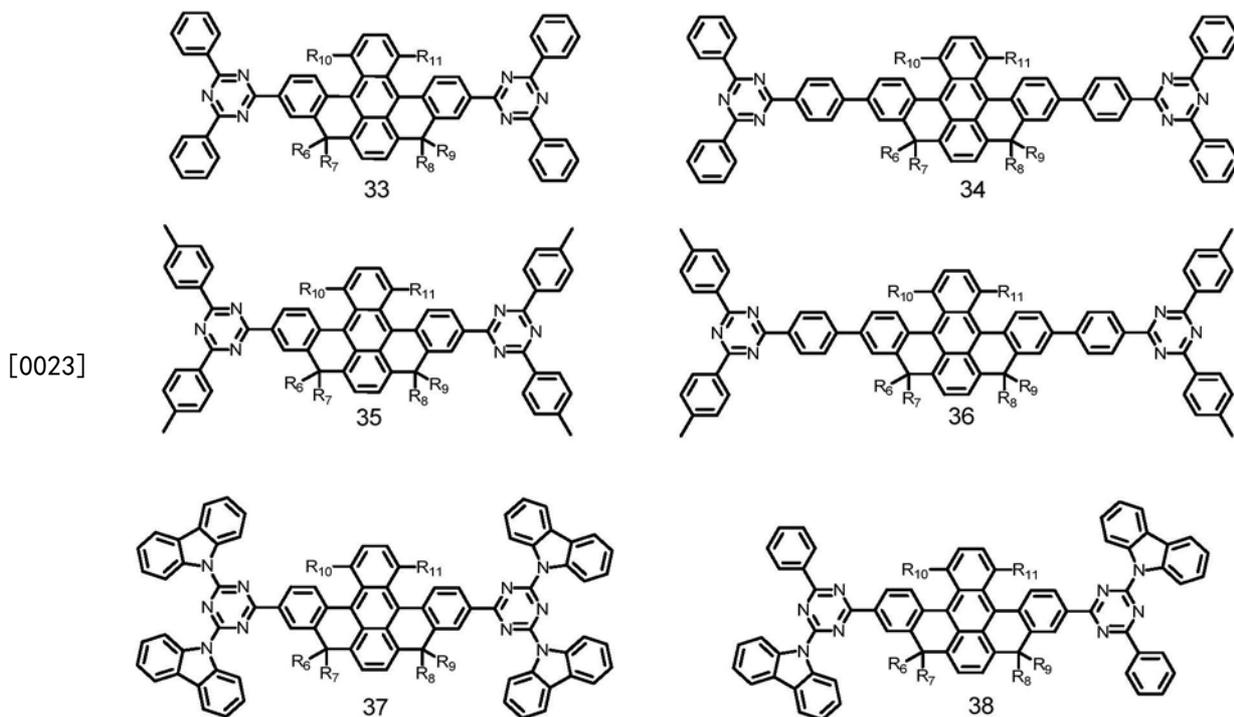


8



[0022]





[0024] 式中,  $R_6$ - $R_{11}$ 选自氢、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基、碳原子数1-20的直链或支链烷基,或者碳原子数1-20的烷氧基。

[0025] 制备所述的一种含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物的方法,包括如下步骤:

[0026] 在氩气氛围下,先将含 $R_6$ ~ $R_{11}$ 的蒽并茚并芴单元制成中间体含 $R_6$ ~ $R_{11}$ 的蒽并茚并芴硼酸酯,然后再通过Suzuki偶联反应,将含有 $A_1$ - $A_4$ 的六元环基团及其余基团连接在蒽并茚并芴单元的两侧,得到所述含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物。

[0027] 进一步地,所述Suzuki偶联反应的反应温度为110~160℃,反应时间为12~24小时。

[0028] 所述的一种含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物在制备有机发光二极管的发光层中的应用,将所述的含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物用有机溶剂溶解,通过旋涂、喷墨打印或印刷成膜,制备得到有机发光二极管的发光层。

[0029] 进一步地,所述有机溶剂包括氯苯。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0031] (1) 本发明的含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物,由于具有较大的共轭长度,所以有较高的荧光量子产率,有利于提高材料的器件效率;

[0032] (2) 本发明的含有咪唑或吡嗪或三嗪基团的蒽并茚并芴衍生物,具有较好的溶解性,基于化合物的发光层在制备电致发光器件时不用退火处理,使得制备工艺更简单。

## 附图说明

[0033] 图1为化合物BD1在薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱谱图;

[0034] 图2为化合物BD2在薄膜状态下的光致发光光谱谱图;

[0035] 图3为化合物BD3在薄膜状态下的光致发光光谱谱图。

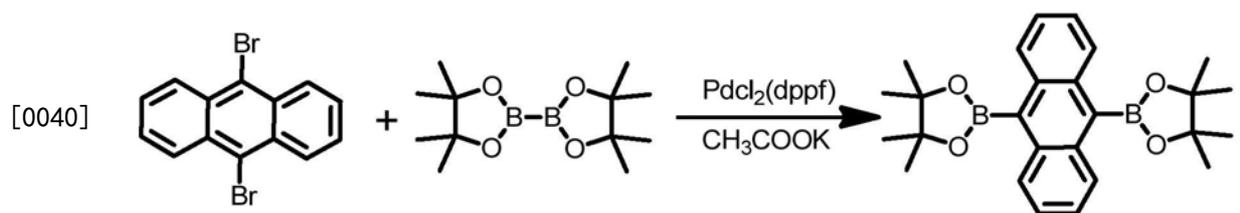
## 具体实施方式

[0036] 以下结合具体实施例和附图对本发明作进一步的阐述,但本发明不限于此。

## [0037] 实施例1

## [0038] 9,10-二溴蒽硼酸酯的制备

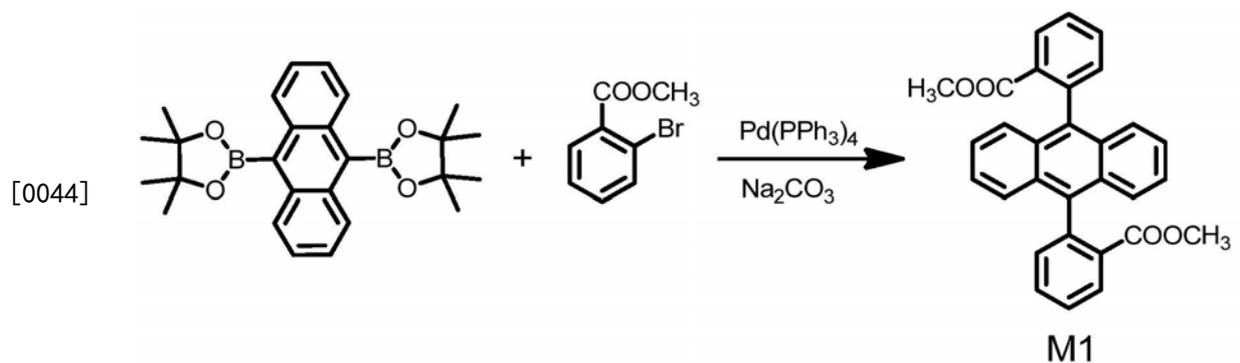
[0039] 在氩气氛围下,将9,10-二溴蒽(10g,27.47mmol)、双硼酸酯(20.92g,82.40mmol)和乙酸钾(13.48g,137.33mmol),加入到250毫升1,4-二氧六环中,升温至110℃,反应24小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率85%。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



## [0041] 实施例2

## [0042] 化合物M1的制备

[0043] 在氩气氛围下,将9,10-二溴蒽硼酸酯(10g,21.82mmol)、碳酸钠(11.57g,109.12mmol)和1-溴-3-甲氧基苯(14.08g,65.47mmol)加入250毫升甲苯进行完全溶解,再加入四三苯基膦钯(504.39mg,436.49umol),升温至110℃,反应16小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率85%。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物M1,制备过程化学反应方程式如下所示:



## [0045] 实施例3

## [0046] 辛基溴化镁的制备

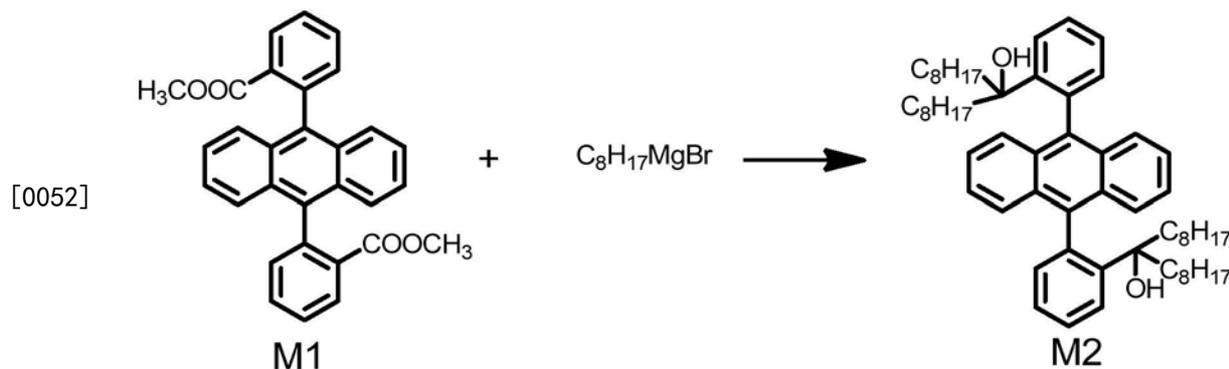
[0047] 在氩气氛围下,将单质镁(3.15g,129.45mmol)和碘(65.71mg,258.90umol)加入到100毫升无水四氢呋喃(THF)里面,加热至110℃,然后加入溴辛烷(5g,25.89mmol)。反应两个小时,产物不需要处理,直接用于下一步。



[0049] 实施例4

[0050] 化合物M2的制备

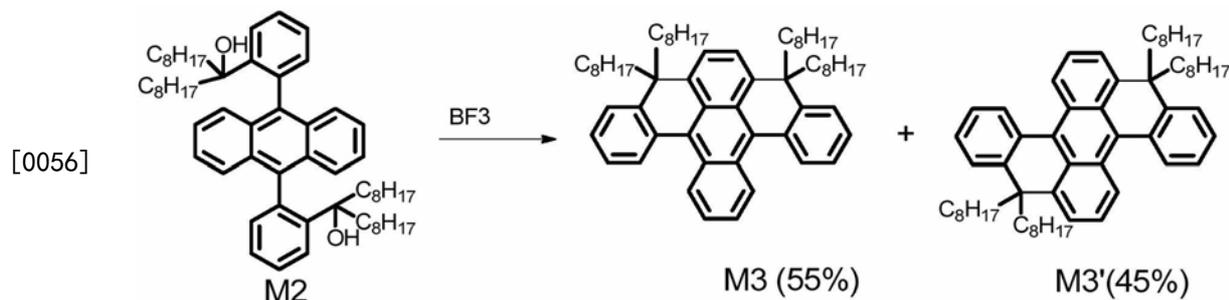
[0051] 在氩气氛围下,将化合物M1 (5g, 10.54mmol) 溶于无水四氢呋喃中,再加入辛基溴化镁 (22.91g, 105.36mmol), 在0℃下反应16小时。加水淬灭反应,乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1, v/v), 产物放置冰箱中,得到白色固体,产率85%。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物M2, 制备过程化学反应方程式如下所示:



[0053] 实施例5

[0054] 化合物M3的制备

[0055] 在氩气氛围下,将化合物M2 (5g, 5.76mmol) 溶于100毫升二氯甲烷中,然后加入三氟化硼乙醚溶液 (2.7g/mL, 1mL), 室温下反应16小时。加水淬灭反应,乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1, v/v), 产物放置冰箱中,得到白色固体,产率85%。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物M3, 制备过程化学反应方程式如下所示:

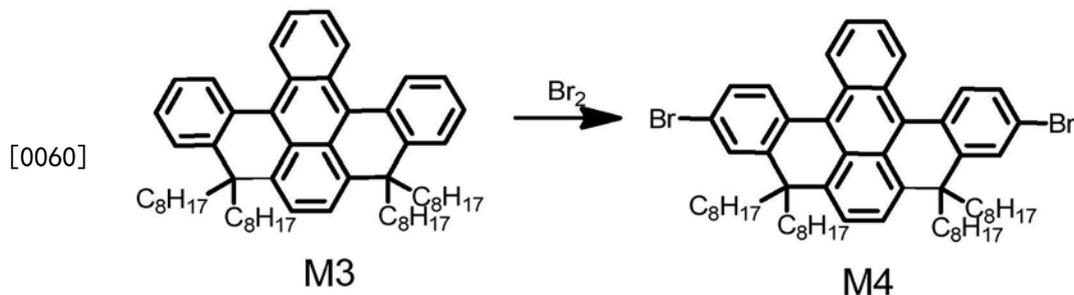


[0057] 实施例6

[0058] 化合物M4的制备

[0059] 在氩气氛围下,将化合物M3 (5g, 6.01mmol) 加入到两口瓶中,加入二氯甲烷100ml进行完全溶解,再加入液溴 (2.02g, 12.63mmol), 0℃下反应16小时。加水淬灭反应,乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥。溶液浓缩后,得到白色固体粗品,

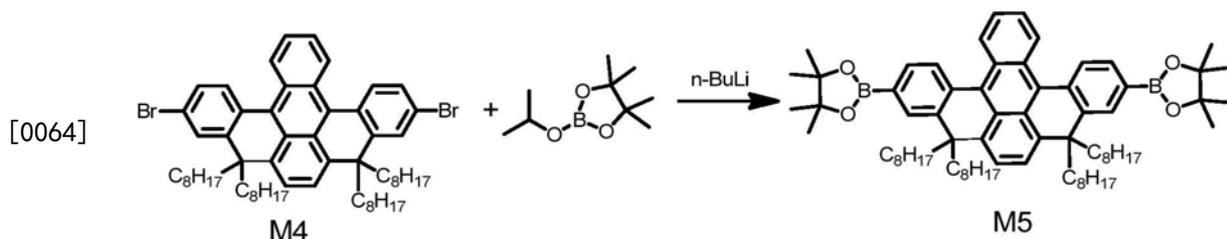
用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/二氯甲烷=3/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率85%。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR、MS和元素分析结果表明所得到的化合物为目标产物M4,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0061] 实施例7

[0062] 化合物M5的制备

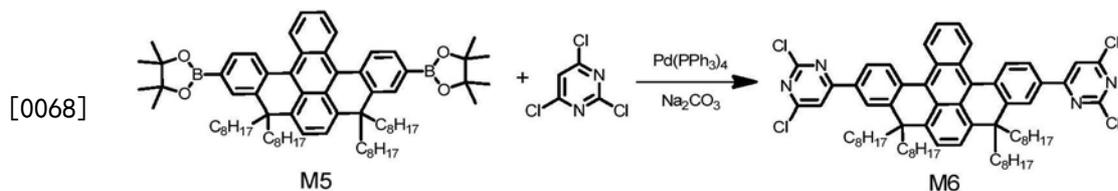
[0063] 在氩气气氛下,将M4 (10g, 10.11mmol) 溶解于180mL精制的THF中,在-78℃下逐渐滴加1.6mol/L的正丁基锂28mL,反应2小时,然后快速加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷25mL,在-78℃下继续反应1小时,缓慢升温至室温反应24小时;将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。<sup>1</sup>H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物M5,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0065] 实施例8

[0066] 化合物M6的合成

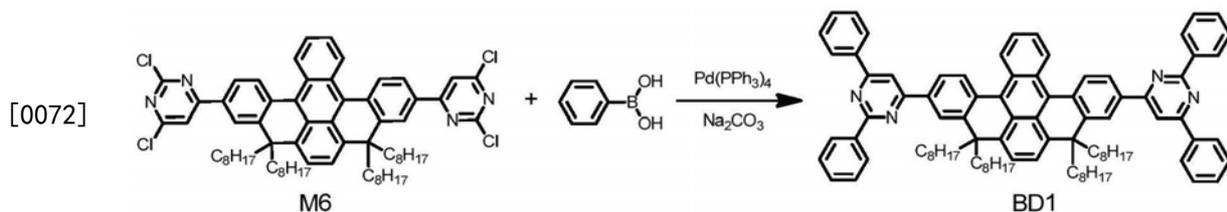
[0067] 在氩气氛围下,将化合物M5 (10g, 9.48mmol) 加入到两口瓶中,再加入碳酸钠 (5.02g, 47.38mmol) 和四三苯基膦钯 (219.02mg, 189.63umol),加入甲苯进行溶解。升温至110℃,反应6小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。<sup>1</sup>H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物M6,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0069] 实施例9

[0070] 化合物BD1的制备

[0071] 在氩气下,将化合物M6 (10g,9.1mmol) 加入到两口瓶中,再加入碳酸钠(4.83g,45.5mmol)、苯硼酸(4.67g,38.28mmol)和四三苯基膦钯(210.63mg,182.28 $\mu$ mol),加入甲苯进行完全溶解,升温至110 $^{\circ}$ C,反应16小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。 $^1$ H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物BD1,制备过程化学反应方程式如下所示:

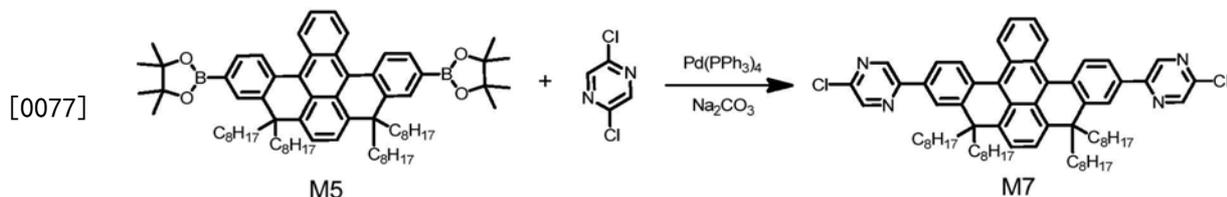


[0073] 化合物BD1在薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱如图1所示,从图中可以看出,化合物BD1的最大吸收峰位于375nm。

[0074] 实施例10

[0075] 化合物M7的制备

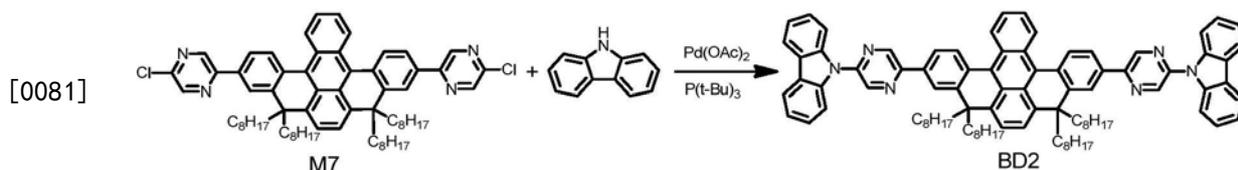
[0076] 在氩气氛围下,将化合物M5 (10g,9.48mmol) 和碳酸钠(5.02g,47.38mmol) 加入到两口瓶中,再加入二氯吡嗪(2.82g,18.95mmol)和四三苯基膦钯(219.02mg,189.53 $\mu$ mol),升温至110 $^{\circ}$ C,反应24小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。 $^1$ H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物M7,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0078] 实施例11

[0079] 化合物BD2的制备

[0080] 在氩气氛围下,将化合物M7 (10g,9.71mmol),咪唑(3.25g,19.45mmol),加入甲苯进行完全溶解。再加入醋酸钯(43.66mg,194.49 $\mu$ mol)和三叔丁基膦(78.70mg,388.98 $\mu$ mol),升温至110 $^{\circ}$ C,反应16小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。 $^1$ H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物BD2,制备过程化学反应方程式如下所示:



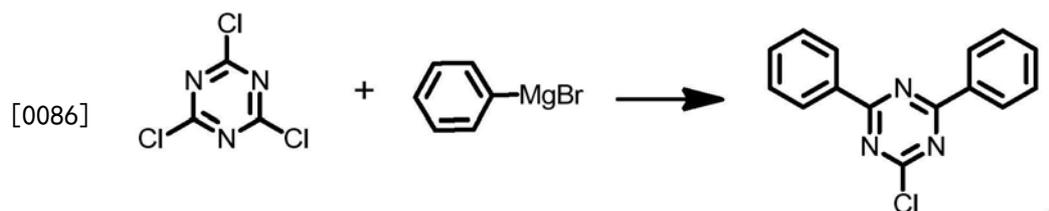
[0082] 化合物BD2在薄膜状态下的光致发光谱图如2所示,从图中可以看出,化合物BD2的

最大发射峰位于440nm。

[0083] 实施例12

[0084] 化合物1-氯-二苯三嗪的制备

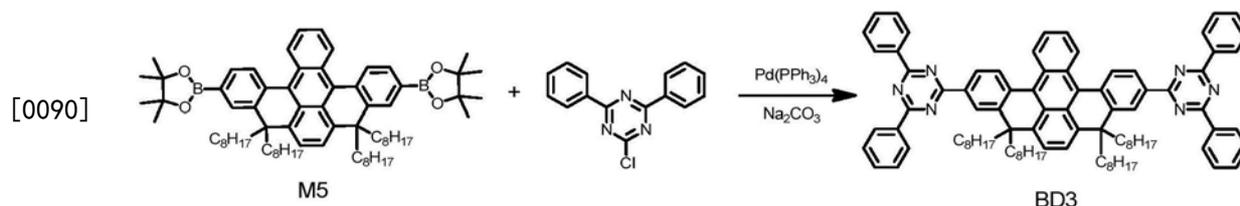
[0085] 在氩气氛围下,将三氯三嗪(6.1g,33mmol)加入到两口瓶中,加入THF使之完全溶解,然后加入苯基溴化镁(12g,66.16mmol),在室温下反应16个小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。<sup>1</sup>H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0087] 实施例13

[0088] 化合物BD3的制备

[0089] 在氩气氛围下,将化合物M5(10g,9.48mmol)、1-氯-二苯基三嗪(5.07g,18.98mmol)和碳酸钠(5.02g,47.38mmol),加入100ml甲苯进行完全溶解,再加入四三苯基膦钯(219.02mg,189.53umol),升温至110℃,反应24小时。将反应混合物倒入水中,用乙酸乙酯萃取,有机层用食盐水完全洗涤后,加无水硫酸镁干燥;溶液浓缩后,得到浅黄色粘稠状粗品,用硅胶柱层析提纯(洗脱剂选择石油醚/乙酸乙酯=20/1,v/v),产物放置冰箱中,得到白色固体,产率70%。<sup>1</sup>H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物BD3,制备过程化学反应方程式如下所示:



[0091] 化合物BD3在薄膜状态下的光致发光谱图如3所示,从图中可以看出,化合物BD3的最大发射峰位于496nm。

[0092] 实施例14

[0093] 基于化合物的电致发光器件的制备

[0094] 在预先做好的方块电阻为20Ω/□的氧化铟锡(ITO)玻璃上,先依次用丙酮,洗涤剂,去离子水和异丙醇超声清洗,等离子处理10分钟;在ITO上旋涂参杂有聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS=1:1,w/w)膜,厚度为150nm;PEDOT:PSS膜在真空烘箱里80℃下干燥8小时;随后分别将化合物BD1、BD2、BD3的氯苯溶液(1wt%)旋涂在PEDOT:PSS膜的表面,厚度为80nm,作为发光层;最后在发光层上依次蒸镀一薄层CsF(1.5nm)和120nm厚的金属Al层。

[0095] 对得到的电致发光器件分别进行光电性能测试,结果如表1所示。

[0096] 表1基于化合物BD1~BD3得到的电致发光器件的光电性能指标

化合物	100cd/m <sup>2</sup>		最大效率 (cd/A)	最大亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	启亮电压 (v)
	亮度	流明效率			
	(cd/m <sup>2</sup> )	(cd/A)			
BD1	5660	0.35	1.27	11500	4.5
BD2	1090	0.46	0.91	4270	3.8
BD3	3267	0.74	1.41	7200	3.7

[0098] 由表可知,化合物BD1,BD2,BD3基于器件结构:ITO/PEDOT/EML/CsF/Al的最大流明效率依次为1.27cd/A、0.91cd/A、1.41cd/A。

[0099] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

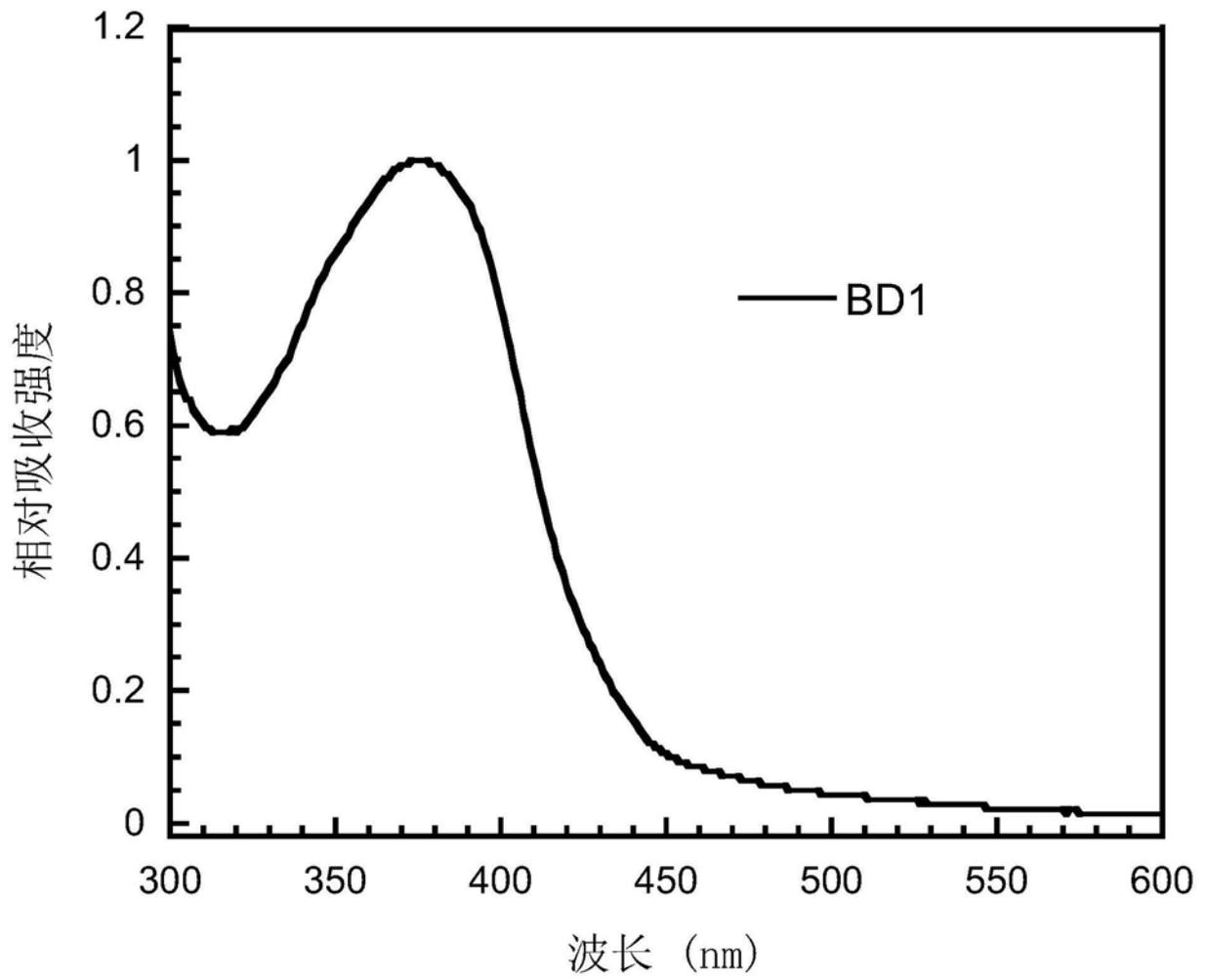


图1

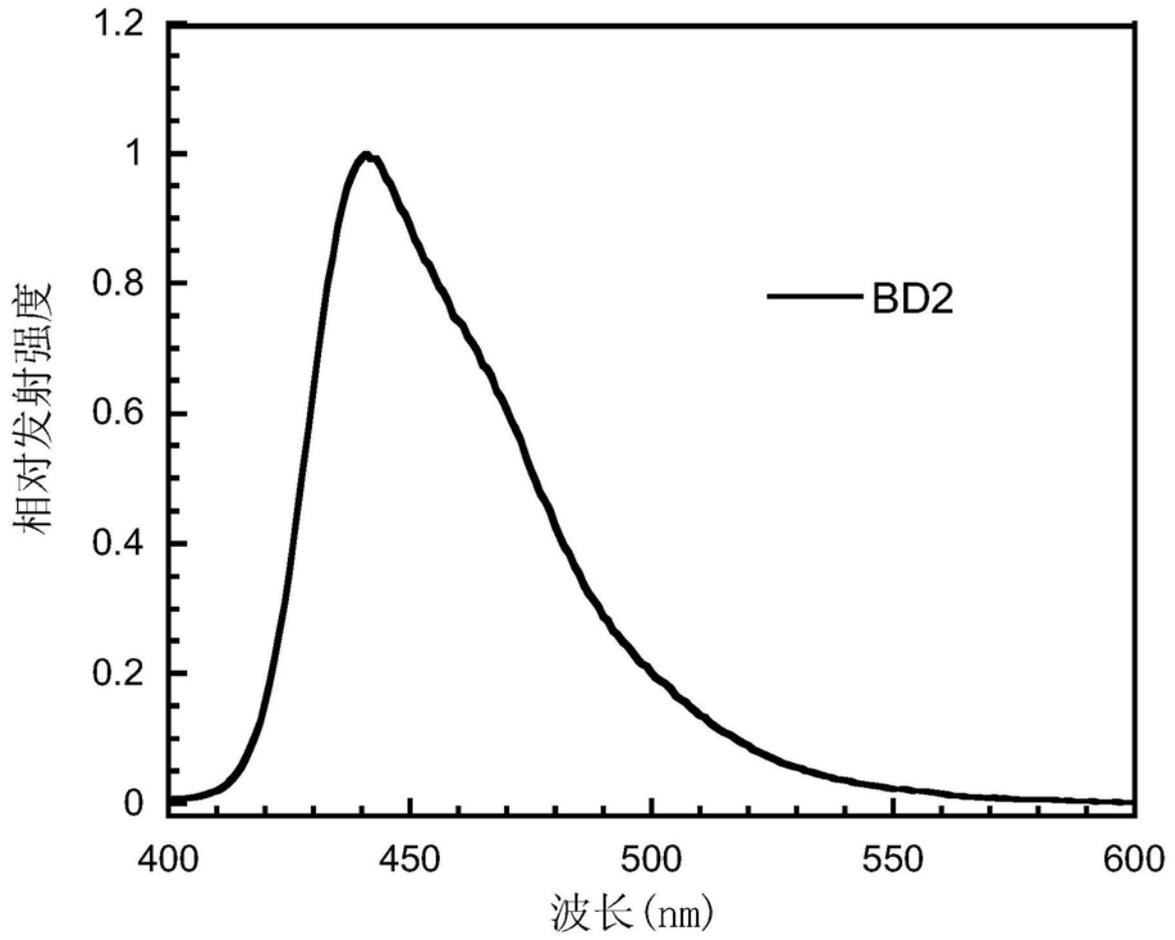


图2

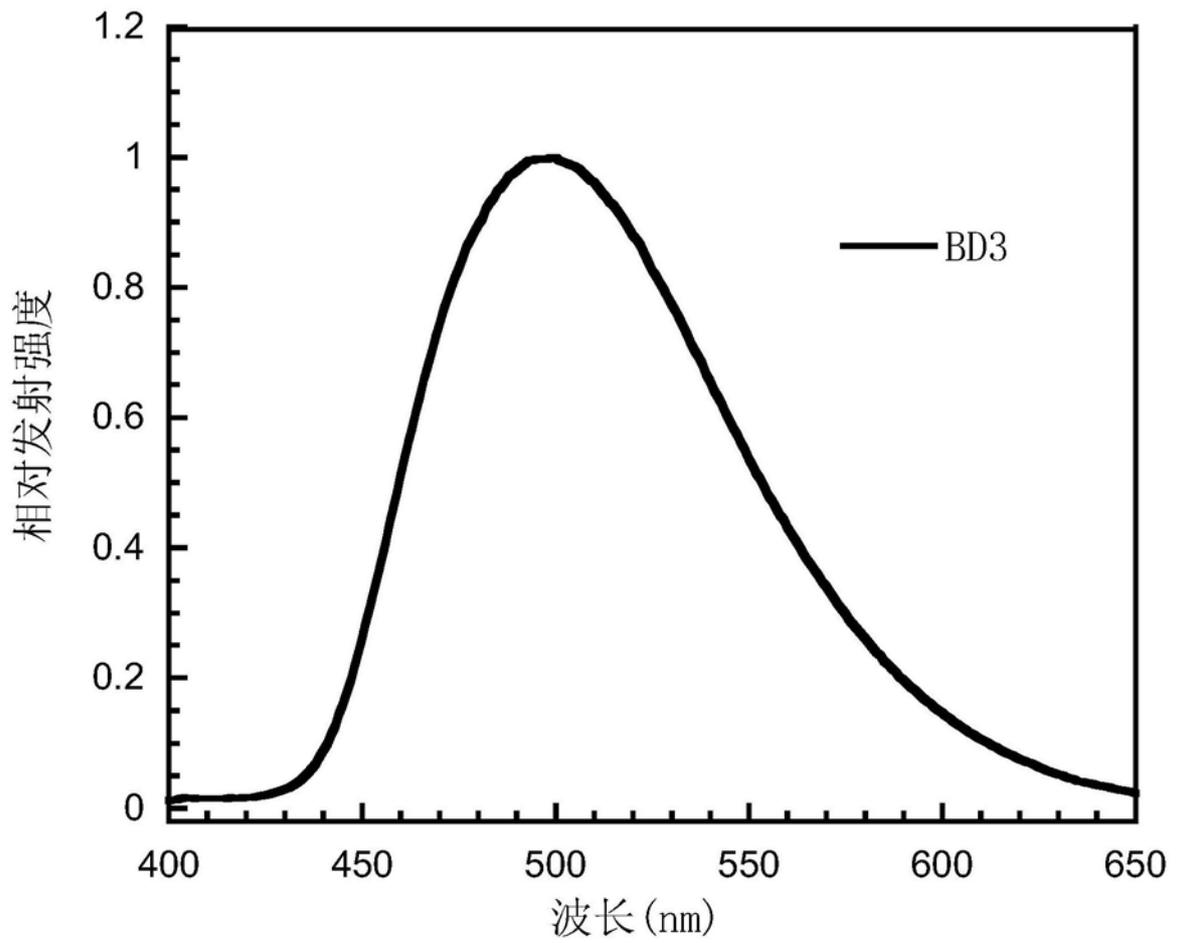


图3