



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109761981 A

(43)申请公布日 2019.05.17

(21)申请号 201811041581.8

(22)申请日 2018.09.07

(71)申请人 北京拓彩光电科技有限公司
地址 102209 北京市海淀区中关村南大街
乙12号院1号楼21层2506

(72)发明人 赵洪玉

(74)专利代理机构 北京润文专利代理事务所
(普通合伙) 11317

代理人 王晔

(51) Int. Cl.

C07D 471/16(2006.01)

C07D 471/22(2006.01)

C07D 519/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

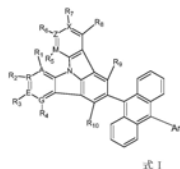
权利要求书10页 说明书22页 附图4页

(54)发明名称

具有蒽环和吡啶并吡啶环结构的化合物及
含该化合物的有机发光二极管器件

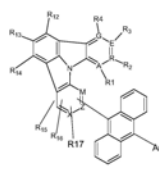
(57)摘要

本发明涉及一种被取代了的蒽环和吡啶并吡啶环结构化合物和一种有机发光二极管(OLED)器件,更具体而言,涉及一种优异性能的被取代了的蒽环和吡啶并吡啶环结构化合物和使用该化合物的OLED器件。该有机电致发光器件具有一对电极和其间夹持的至少一层有机层。其中下述通式1通式2所示的被取代了的蒽环和吡啶并吡啶环结构化合物被用作至少一个所述的



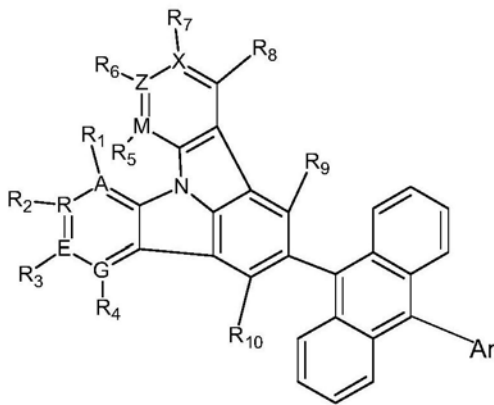
式 1

有机层的构成材料。

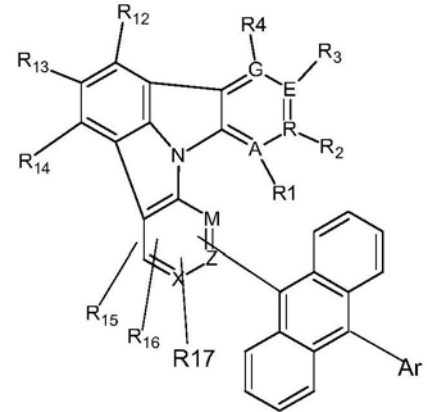


式 2

1. 具有蒽环和吡啶并吡咯环结构化合物,其结构如通式I或通式II所示:



式 I



式 II

Ar表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香杂环基、或者取代或未取代的稠合多环芳香族基;

R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、氕原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数1-6的直链或支链状的烷基、取代或未取代芳香烃基、取代或未取代芳香杂环基、取代或未取代稠合多环芳香族基;

所述芳香杂环基中的杂原子为N、O、S;

A、R、E、G中仅任一者为氮原子,其余为碳原子,且该氮原子上不具有取代基R1-R4;M、X、Z中分别表示碳原子,或其中任一个为氮原子,其余为碳原子,且该氮原子上不具有取代基R5-R7或R15-R17。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-6的直链或支链状的烷基、取代或未取代芳香烃基、取代或未取代芳香杂环基、取代或未取代稠合多环芳香族基。

3. 根据权利要求2所述的化合物,其中R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-4的直链或支链状的烷基、取代或未取代苯基、取代或未取代联苯基、取代或未取代萘基、取代或未取代吡咯基、取代或未取代吡啶基、取代或未取代吡啶基。

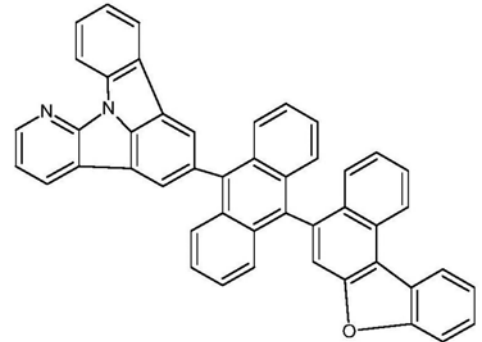
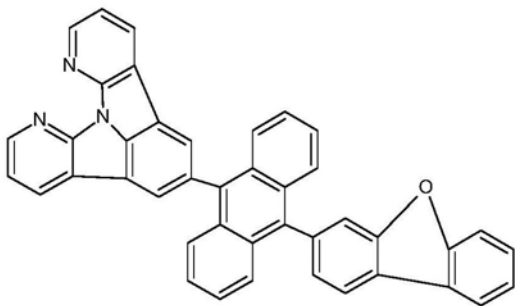
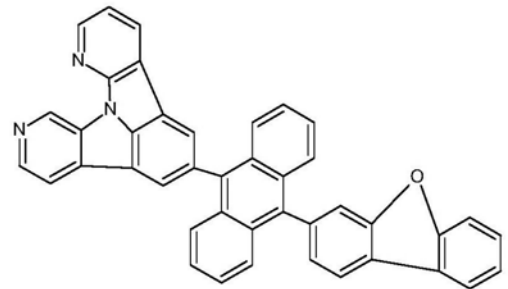
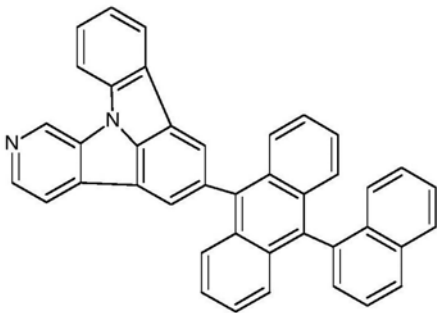
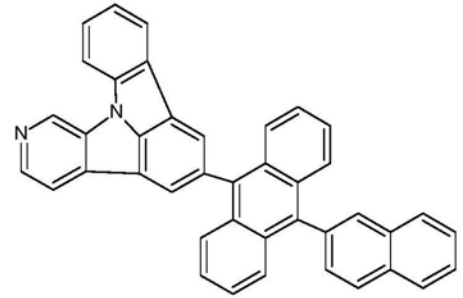
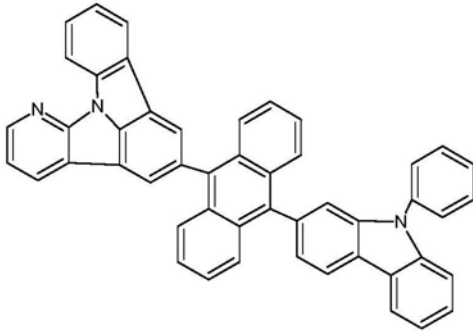
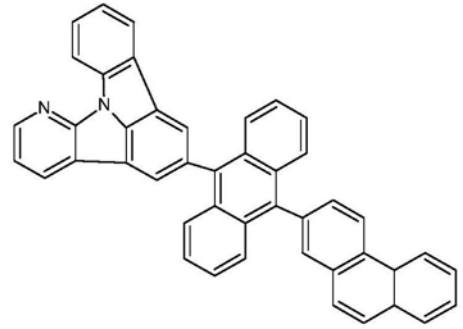
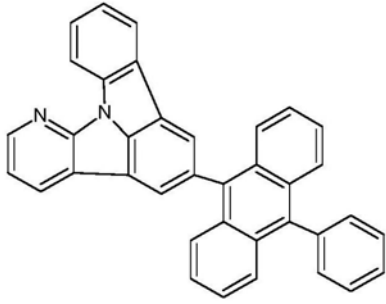
4. 根据权利要求1-3任一所述的化合物,其中Ar为下列基团中的任一个:苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茚基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、咪唑基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基、咪唑基、苯并恶唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、菲啉基、吡啶基。

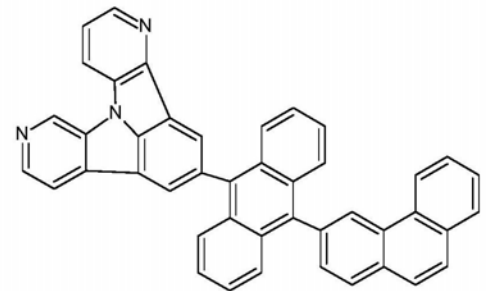
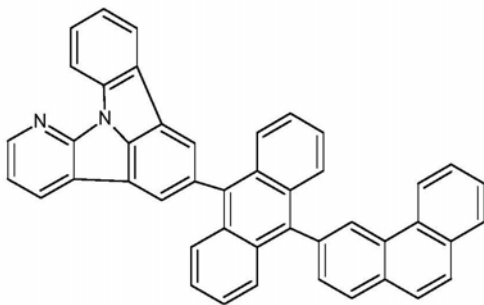
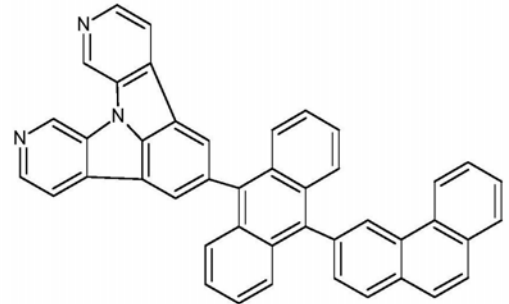
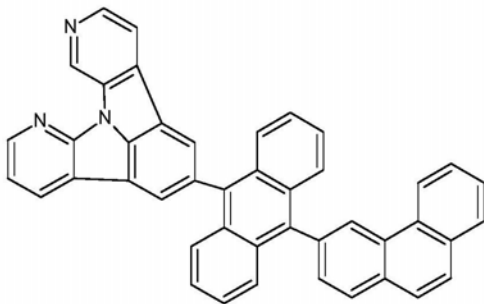
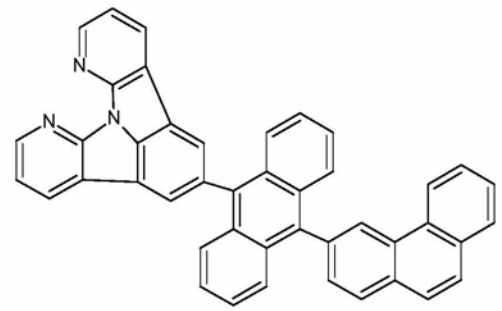
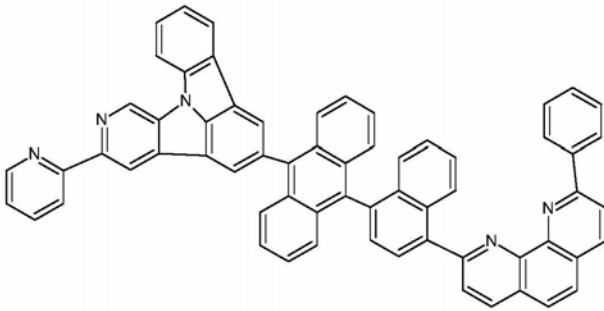
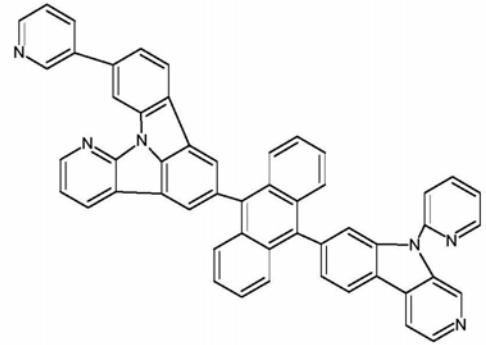
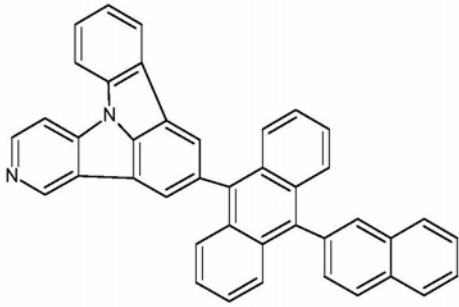
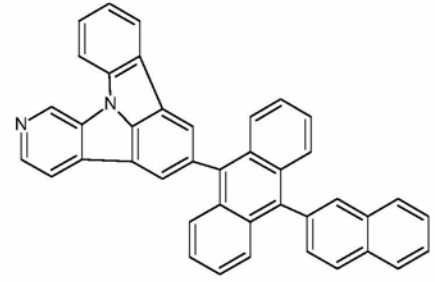
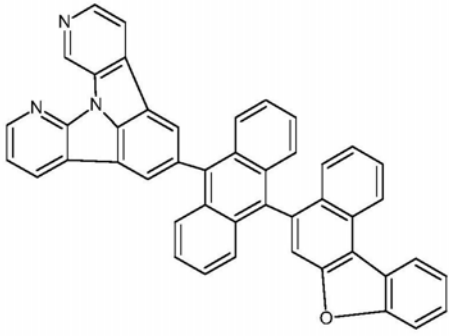
5. 根据权利要求4所述的化合物,其中Ar为下列基团中的任一个:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、芴基、吡啶基。

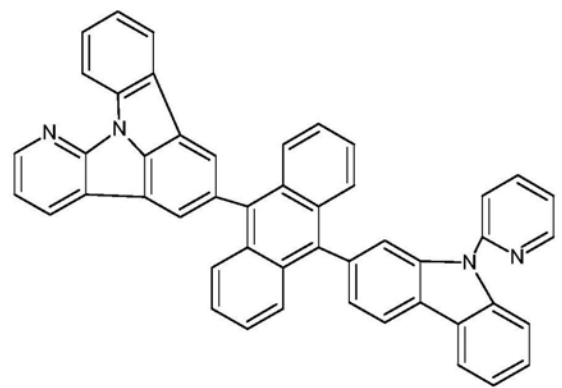
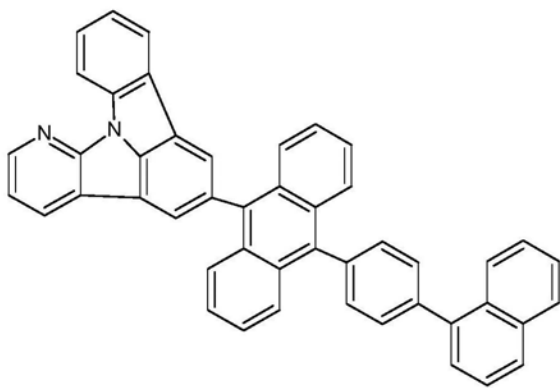
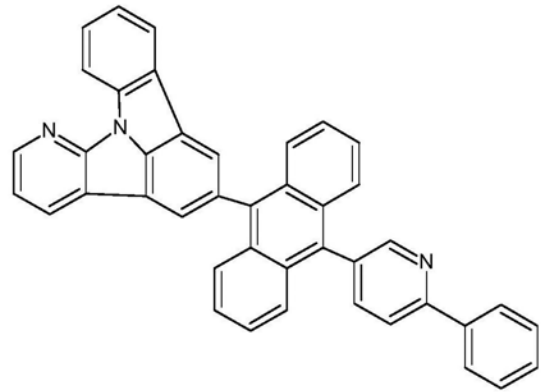
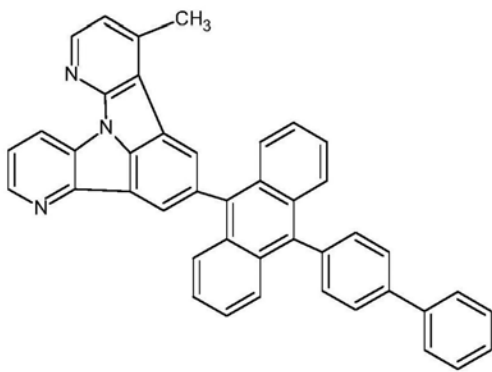
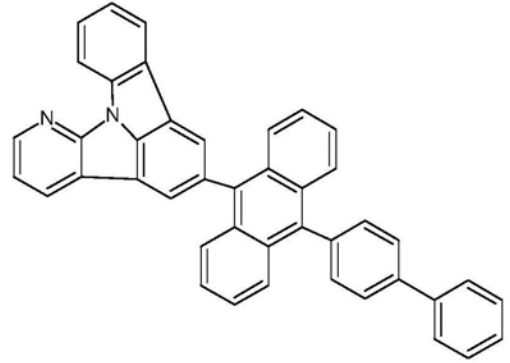
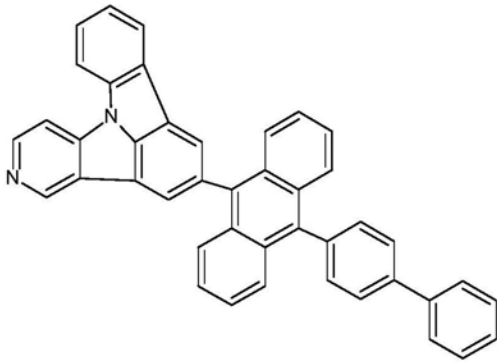
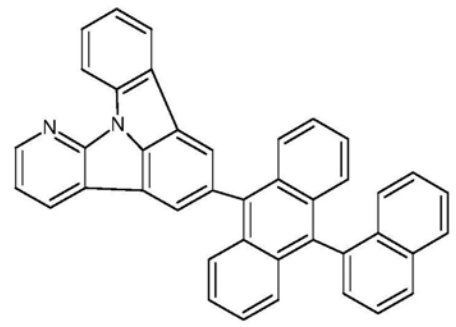
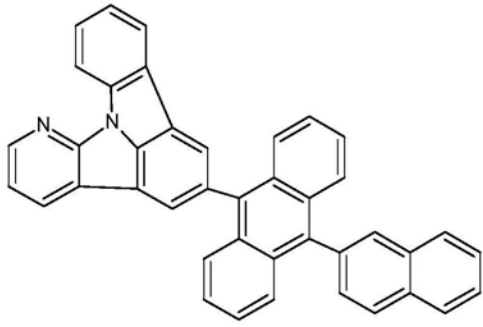
6. 根据权利要求5所述的化合物,其中R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-4的直链或支链状的烷基;Ar独立表示为苯基、联苯基。

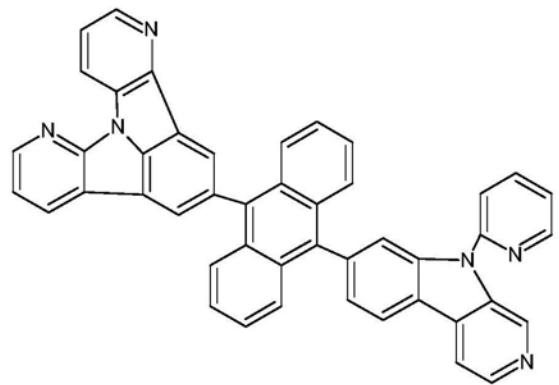
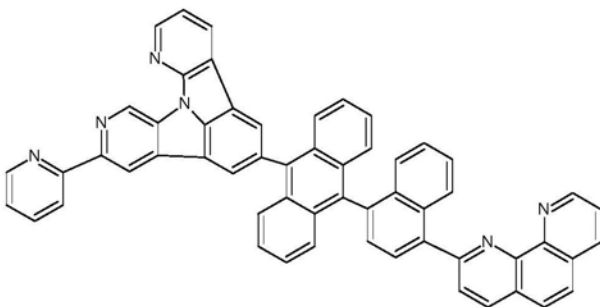
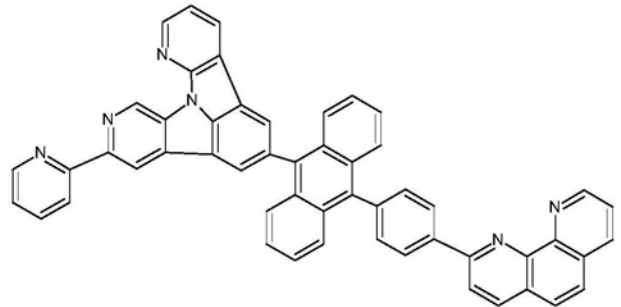
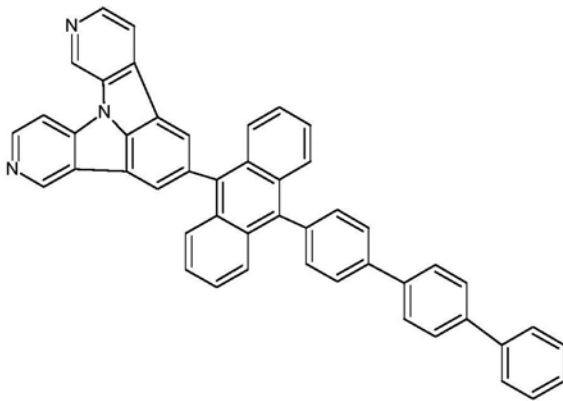
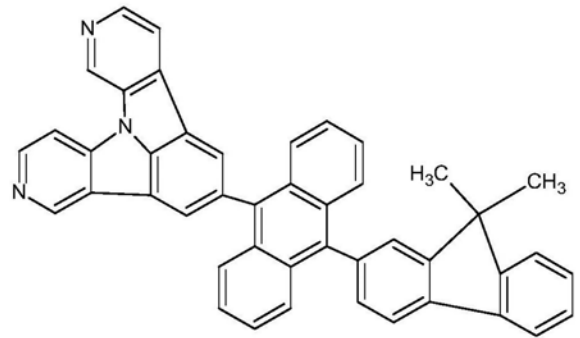
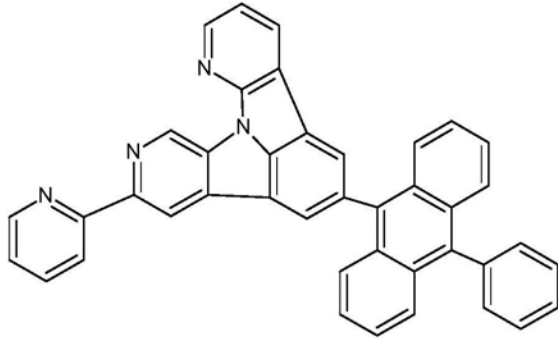
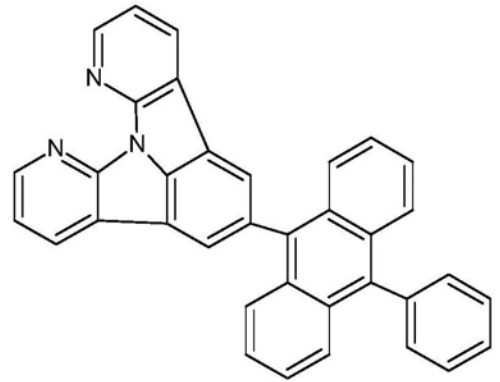
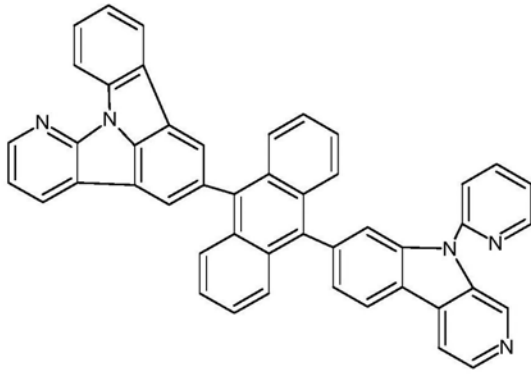
7. 根据权利要求5所述的具有蒽环和吡啶并吡咯环结构化合物,其中:R1-R4中其中一个为烷基、苯基或吡啶基,其它为氢;R5-R8中其中一个为烷基、苯基或吡啶基,其它为氢;R9-R10、R12-R14为氢,R15-R17中其中一个为烷基、苯基或吡啶基,其余为氢。

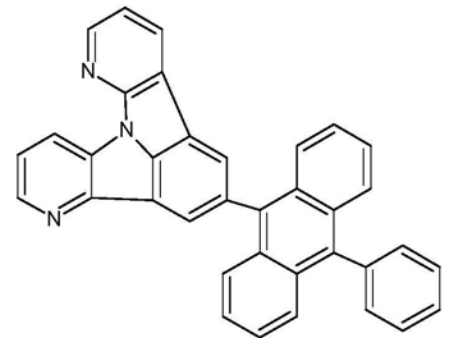
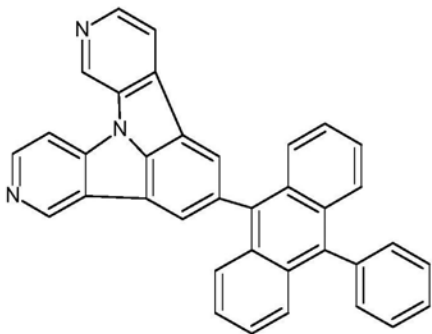
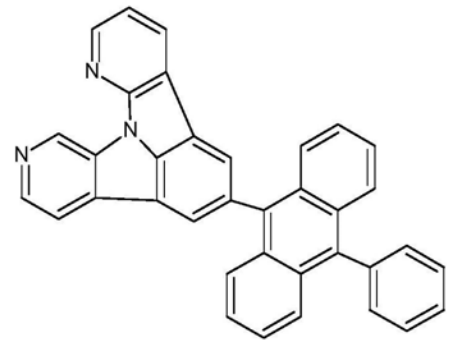
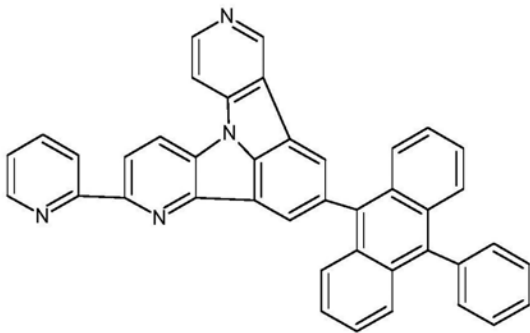
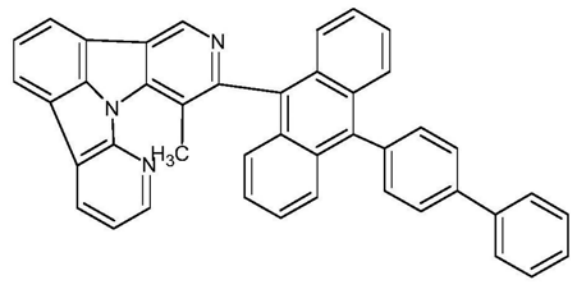
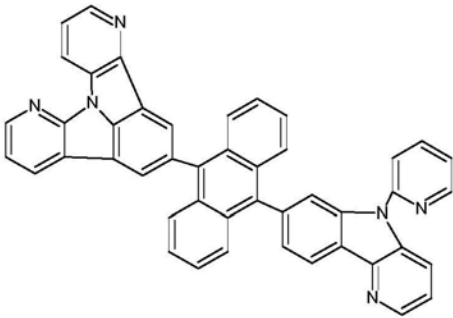
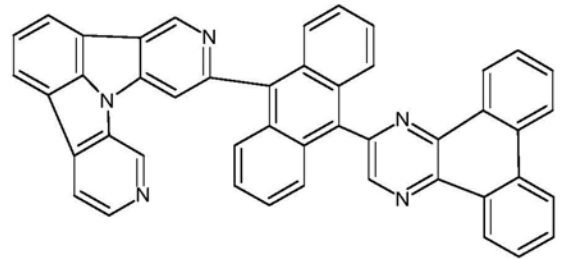
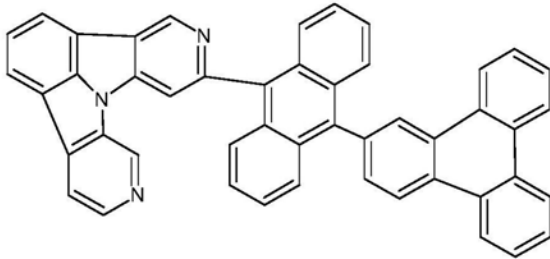
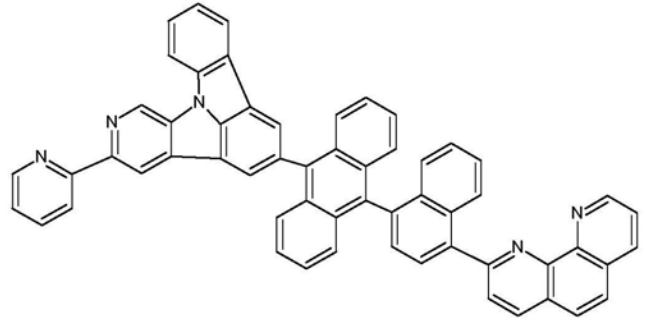
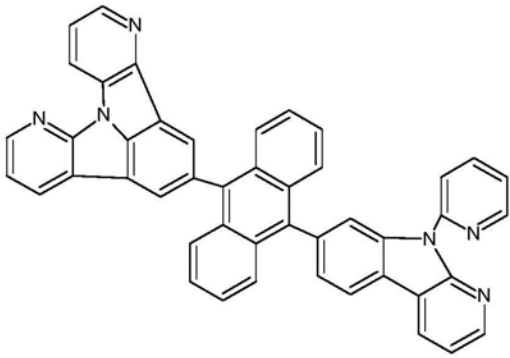
8. 根据权利要求1所述的具有蒽环和吡啶并吡咯环结构化合物,其结构如下:

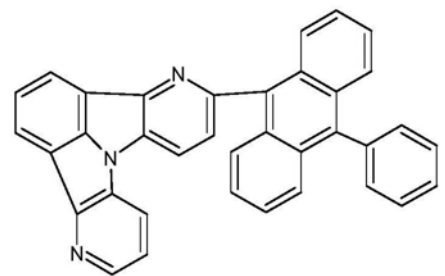
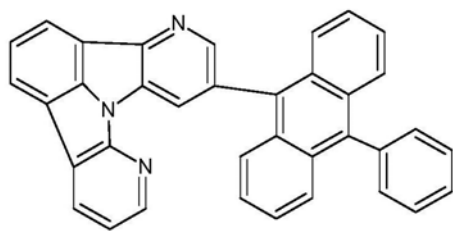
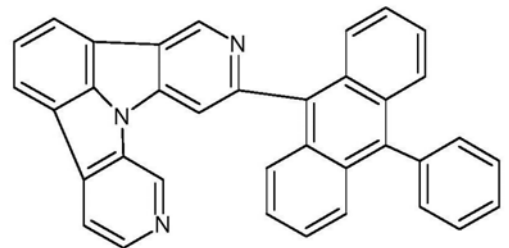
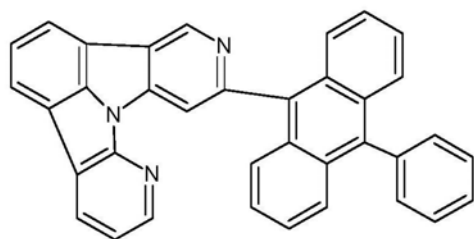
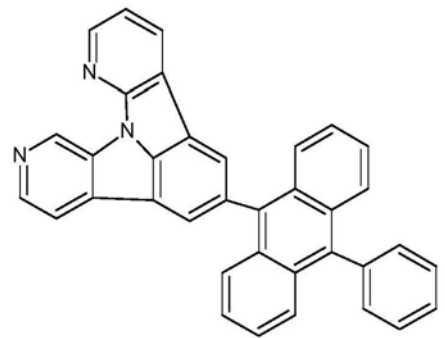
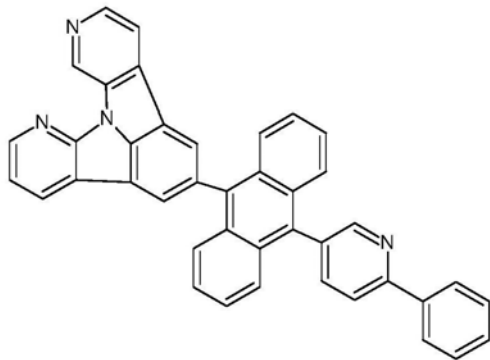
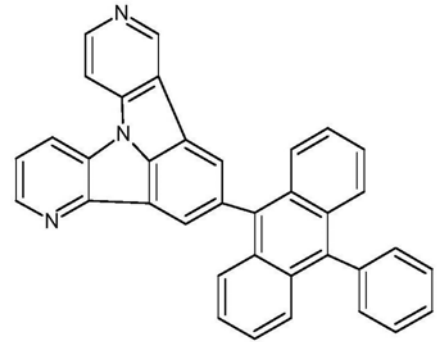
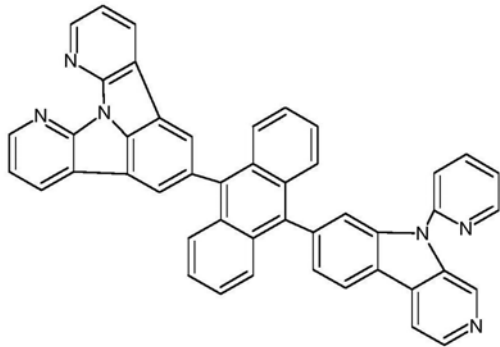
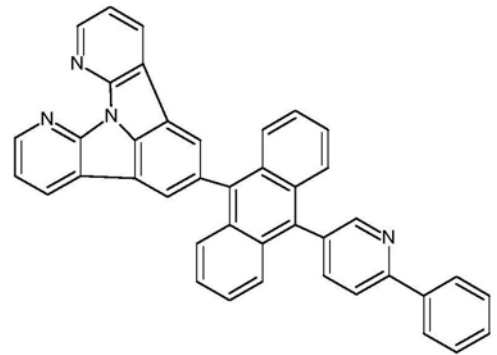
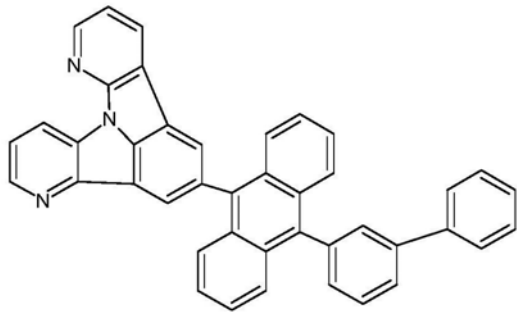


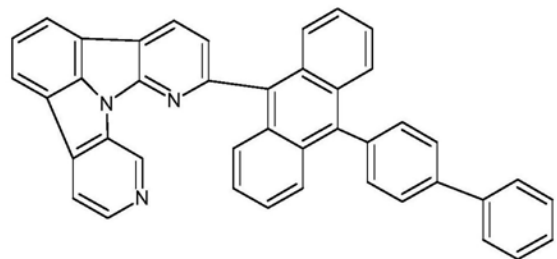
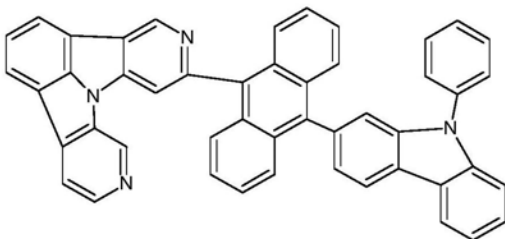
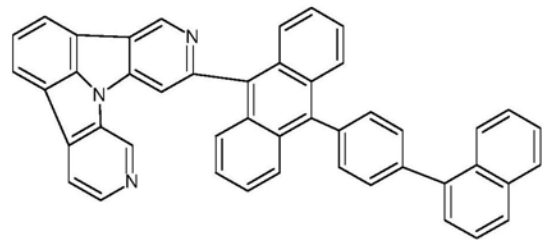
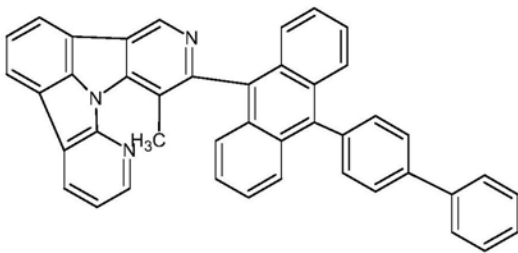
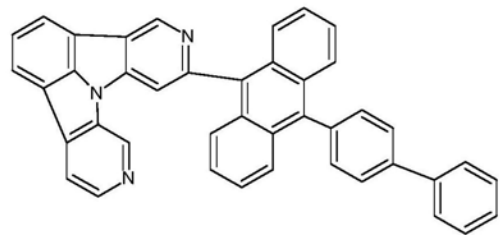
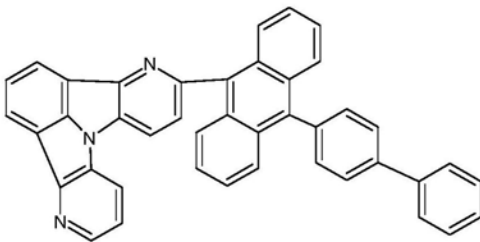
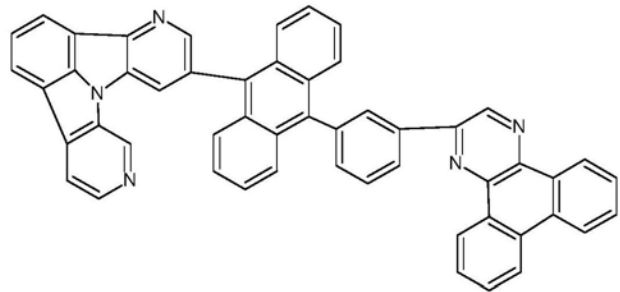
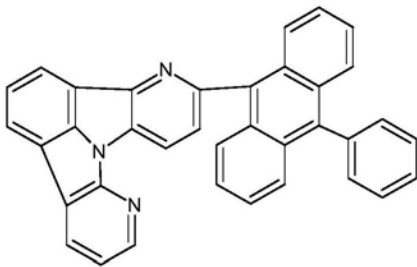
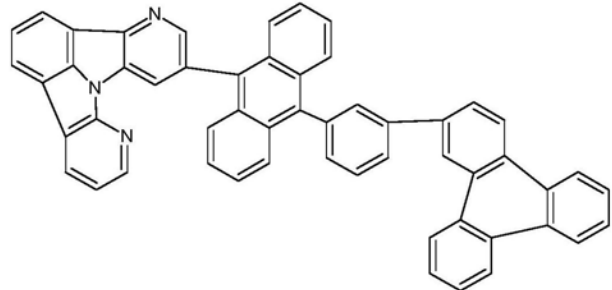
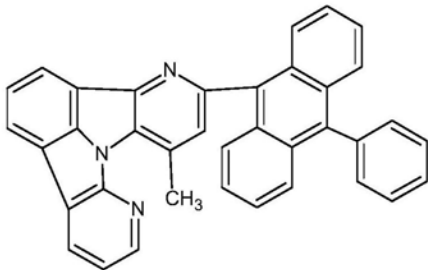
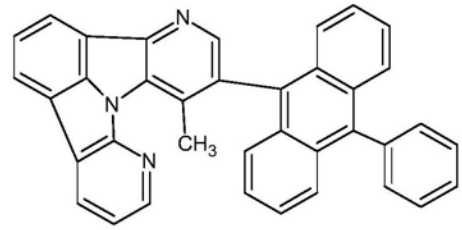
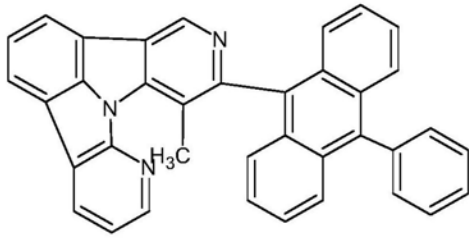


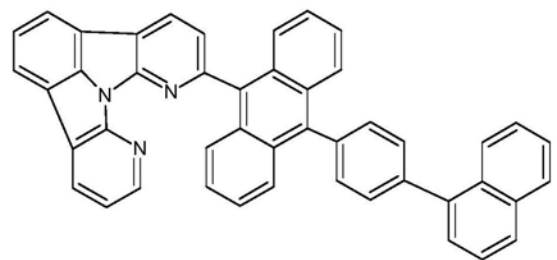
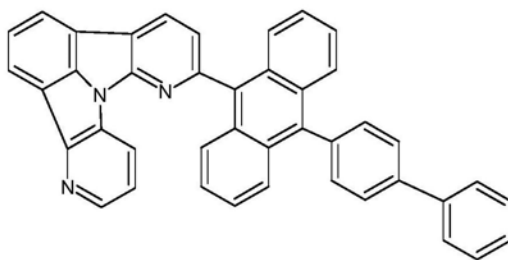
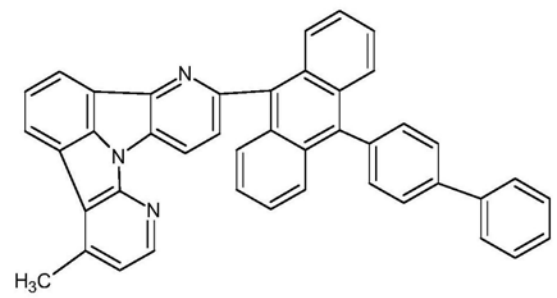
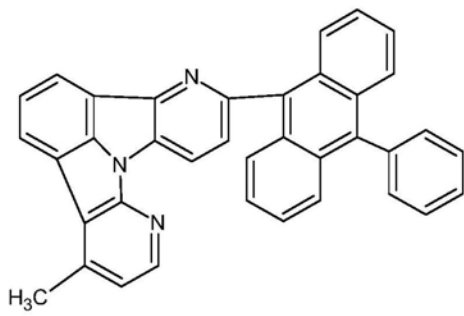
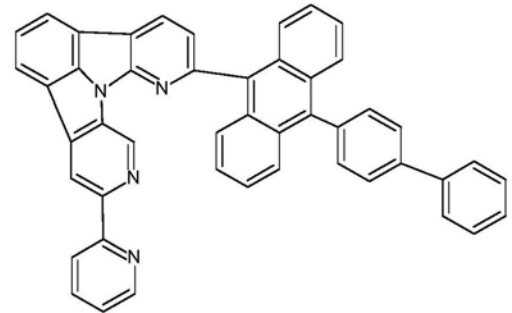
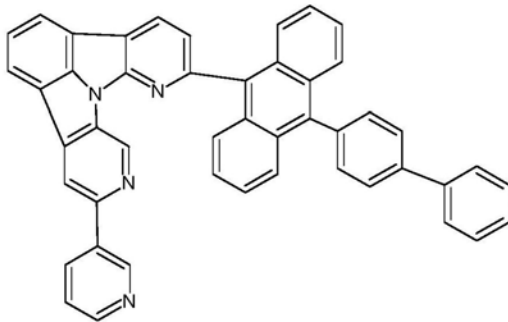
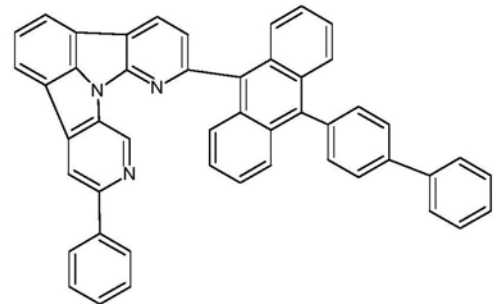
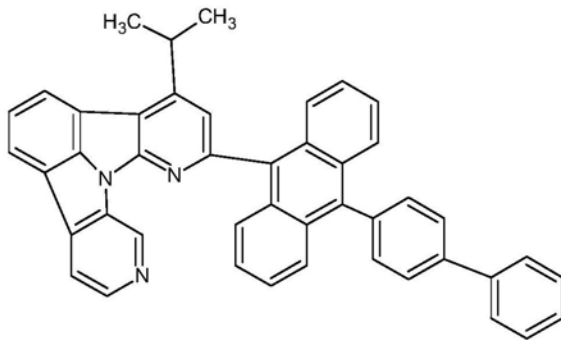
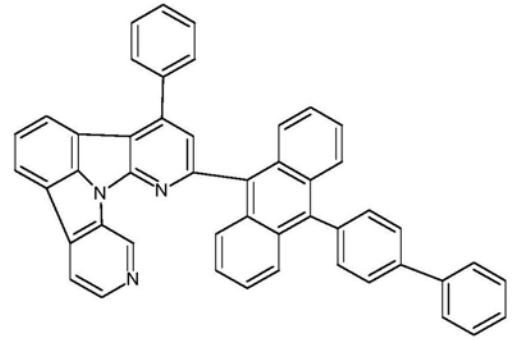
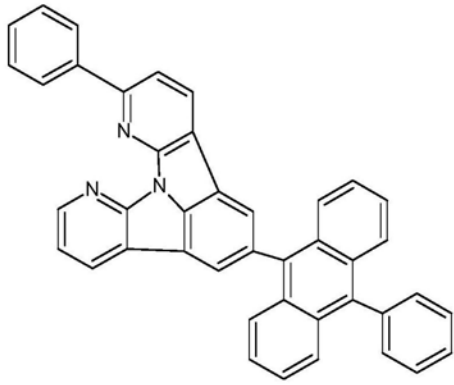


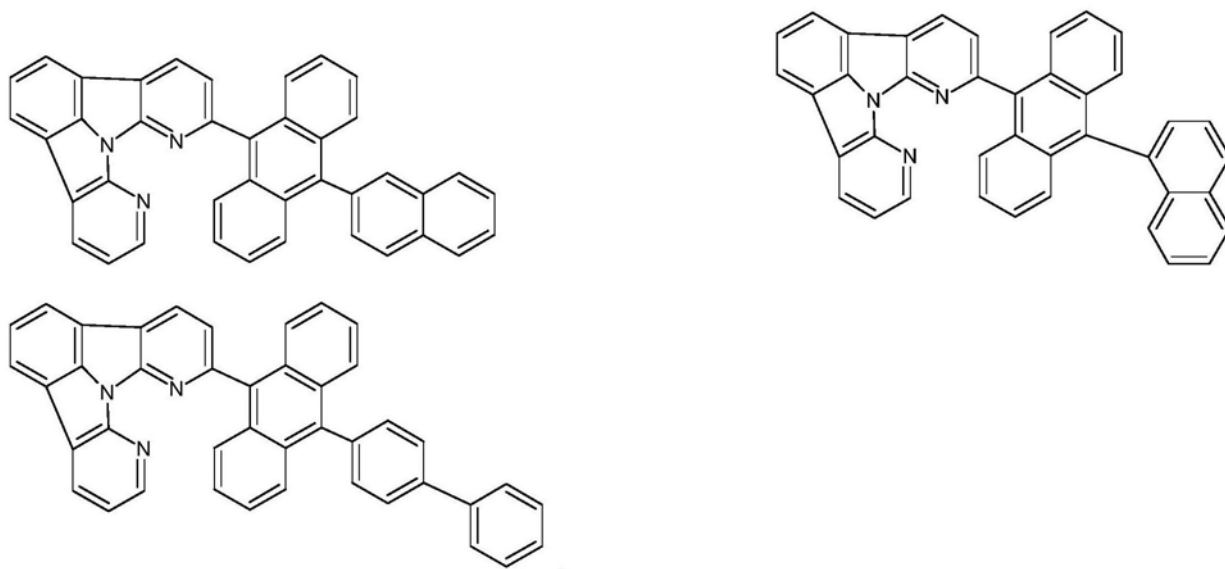












9. 有机发光二极管,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有权利要求1-8任一所述的化合物。

10. 根据权利要求9所述的有机发光二极管,所述权利要求1-8任一所述的化合物位于空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、发光层中的任一层。

具有蒽环和吡啶并吡啶环结构的化合物及含该化合物的有机发光二极管器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有蒽环和吡啶并吡啶环结构化合物和一种有机发光二极管(OLED)器件,更具体而言,涉及一种优异性能的被取代了的蒽环和吡啶并吡啶环结构化合物和使用该化合物的OLED器件。

背景技术

[0002] 近几年来,有机电致发光器件已有广泛的研究和开发。在这种发光元件的基本结构中,含发光物质的层插在一对电极之间,通过施加电压到该元件上,可获得来自发光物质的光发射。

[0003] 由于这种发光元件是自发光元件,因此它们相对于液晶显示器在高像素可见性和省去对背光需求方面具有优势,由此被视为适合于平板显示元件。发光元件同样是很具有优势,因为它们薄且重量轻,非常高速的应答也是这种元件的特征之一。

[0004] 此外,由于可以以薄膜形式形成这种发光元件,因此可以提供平面光发射。因此,可很容易地形成具有大面积的元件。这是采用以白炽灯和LED为代表的点光源或以荧光灯为代表的线性光源难以获得的特征。因此,发光元件还具有很大的潜力作为可应用于照明的平面光源中。

[0005] 通过有机化合物形成的激发态可以是单线态或三线态。来自单线态激发态(S^*)的发射是荧光,而来自三线态激发态(T^*)的发射被称为磷光。另外,认为发光元件内其统计生成比为 $S^*:T^*=1:3$ 。在将单线态激发态的能量转变为光发射的化合物中,在室温下没有观察到来自三线态激发态的发射,而仅仅观察到来自单线态激发态的发射。因此,认为使用荧光化合物的发光元件的内量子效率具有25%的理论极限,基于为1:3的 S^* 与 T^* 之比。因此有机电致磷光材料是近来受人瞩目的一类材料,具有高的发光效率和发光亮度的有机电致发光材料,通过引入重金属原子的方法,利用了室温下原本禁阻的三重态跃迁,从而使内部量子效率理论能够达到100%,是单一荧光材料的4倍(Cao Y.,Parker I.D.,Heeger J.,Nature,1999,397:414-417.2、Wohlgemann M.,et al.Nature,2001,409:494-497.)。有机电致磷光材料常用的重金属原子多为过渡金属,其中以铱的应用最广、研究最为详细,这是因为金属铱配合物具有高的效率、室温下较强的磷光发射以及可以通过配体结构的调整而调节发光波长使电致发光器件的颜色覆盖整个可见光区。因此设计研究合成新型高效的金属铱配合物,对开发磷光材料具有重大意义。

[0006] 有机电致发光是通过两极注入电荷达到发光层再结合发光,由于空穴传输速度比电子传输速度要快,因此会有一部分空穴会穿越发光层使效率降低,因此需要一种高效的电子传输材料。

[0007] 代表性的发光材料即三(8-羟基喹啉)铝通常作为电子传输材料使用。但是功函5.8eV,所以称不上具有空穴阻挡性能。

[0008] 作为阻止空穴的一部分穿越发光层、提高电荷在发光层上再结合的概率的方案,

目前常用的电子传输、空穴阻挡材料有2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(简称BCP)铝的混合配体络合物(BAlq)。另一方面,作为空穴阻挡性优异的电子传输材料,提出了3-(4-联苯)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ),TAZ由于功函数高达6.6ev,且空穴阻挡能力高,所以可以作为器件的空穴阻挡、电子传输材料使用。

[0009] TAZ虽然可以作为空穴阻挡材料使用,但是电子传输速度比较低,需要高的电子传输材料搭配使用才能达到理想的效果。BCP虽然有6.7ev的功函,可以阻挡空穴、传输电子,因为玻璃化转变温度83度,材料薄膜稳定性不好,因此不能得到广泛应用。

[0010] 目前材料存在空穴阻挡能力差、薄膜稳定性不好的问题,需要得到解决。开发高电子传输速度、空穴阻挡能力强的材料是研发的重点。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供具有优异性能的有机化合物,作为用于具有高效率和高耐久性能的有机电致发光器件的材料,所述有机化合物具有电子注入/传输性能优异、具有空穴阻挡能力并且薄膜高度稳定。

[0012] 本发明还提供使用该化合物的具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件。

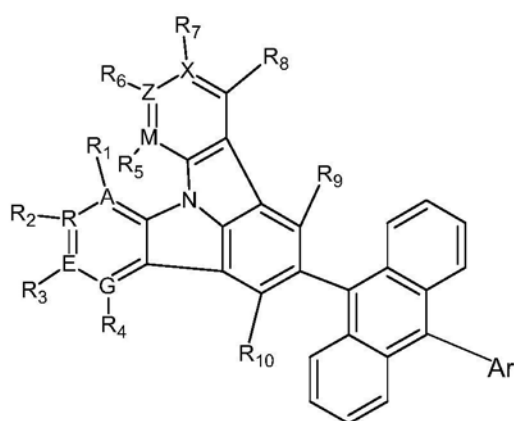
[0013] 作为通过本发明提供的有机化合物的物理性质,可以提及1、良好的电子注入特性2、高的电子迁移率3、优异的空穴阻挡能力4、良好的薄膜状态稳定性5、优异的耐热性。此外,作为通过本发明提供的有机电致发光器件的物理性质,可以提及1、高发光效率2、低的起始电压3、低的工作电压4、长的寿命。

[0014] 发明解决的问题方案

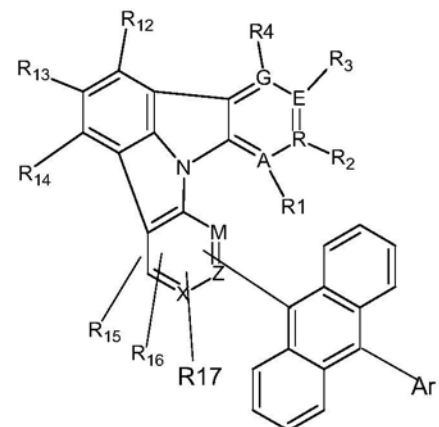
[0015] 因此,为了实现上述目的,本发明人着眼于吡啶并咪唑环结构具有高电子注入、传输能力和耐热优异这两个方面,设计了具有被取代了的萘环结构和吡啶并咪唑环结构衍生物的化合物并对其进行了化学合成,制备了使用该化合物的各种有机电致发光器件,深入地进行了器件的特性评价,结果完成了本发明。

[0016] 本发明提供下面具有萘环和吡啶并咪唑环结构衍生物化合物,其结构如通式I或通式II所示:

[0017]



式 I



式 II

[0018] Ar表示取代或未取代的芳香族烃基、取代或未取代的芳香杂环基、或者取代或未

取代的稠合多环芳香族基；

[0019] R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、碳原子数1-6的直链或支链状的烷基、取代或未取代芳香烃基、取代或未取代芳香杂环基、取代或未取代稠合多环芳香族基；

[0020] 所述芳香杂环基中的杂原子为N、O、S；

[0021] A、R、E、G中仅任一者为氮原子，其余为碳原子，且该氮原子上不具有取代基R1-R4；M、X、Z中分别表示碳原子，或其中任一个为氮原子，其余为碳原子，且该氮原子上不具有取代基R5-R7或R15-R17。

[0022] 优选：R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-6的直链或支链状的烷基、取代或未取代芳香烃基、取代或未取代芳香杂环基、取代或未取代稠合多环芳香族基。

[0023] 更优选：R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-4的直链或支链状的烷基、取代或未取代苯基、取代或未取代联苯基、取代或未取代萘基、取代或未取代吡咯基、取代或未取代吡啶基、取代或未取代吡啶基。

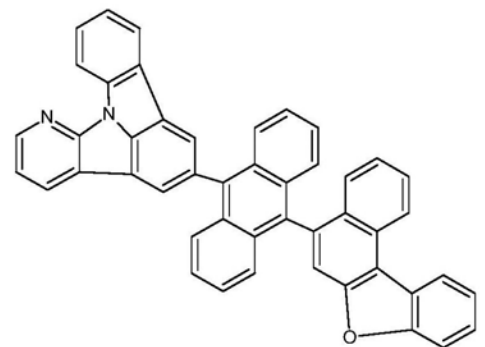
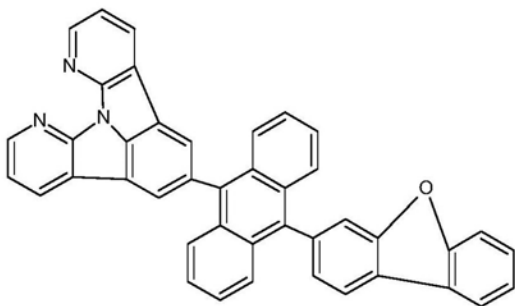
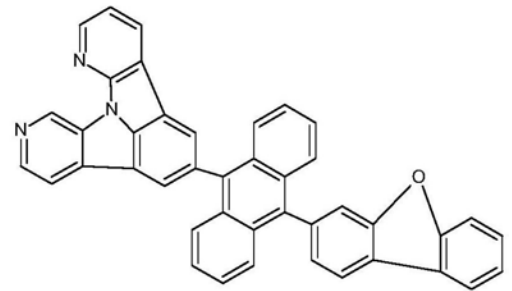
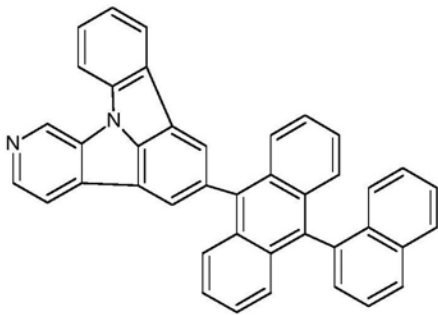
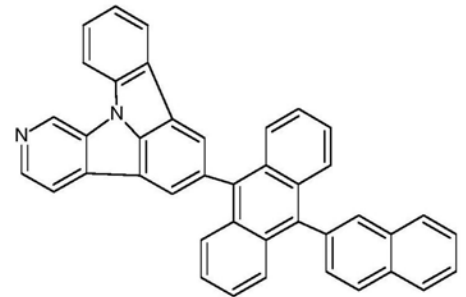
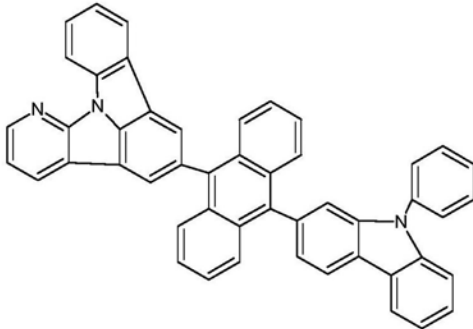
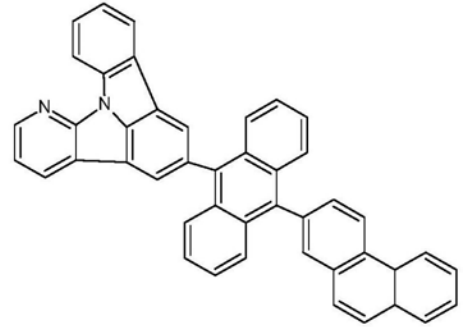
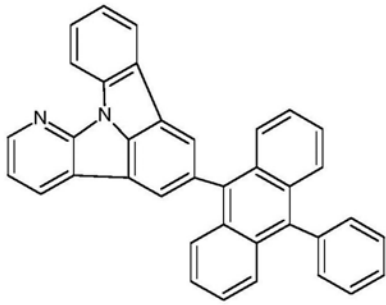
[0024] 优选：Ar：苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、茚基、茚基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、咪唑基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、苯并恶唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、菲啰啉基、吡啶基、萘并咪唑基、萘并噻吩基。

[0025] 进一步优选：Ar：苯基、联苯基、三联苯基、萘基、咪唑基、芴基、二苯并咪唑基、吡啶基、萘并咪唑基、。

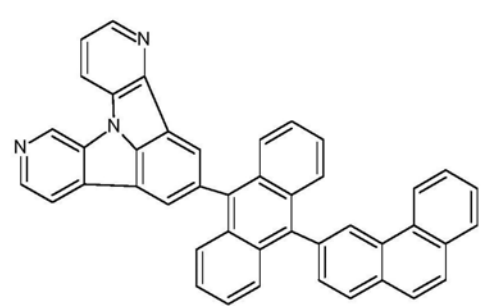
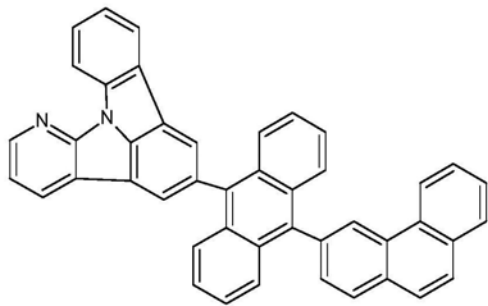
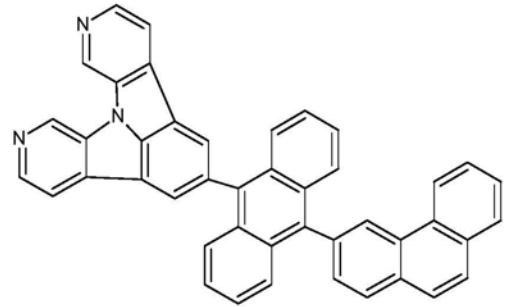
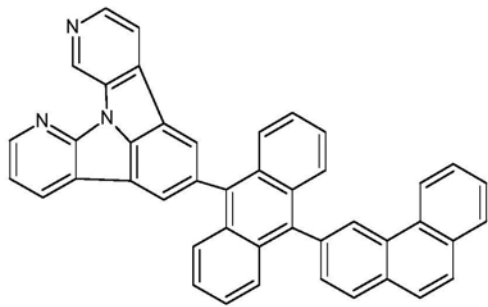
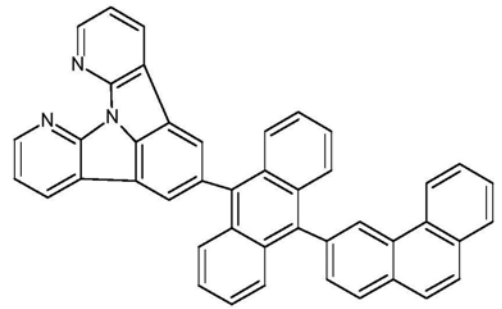
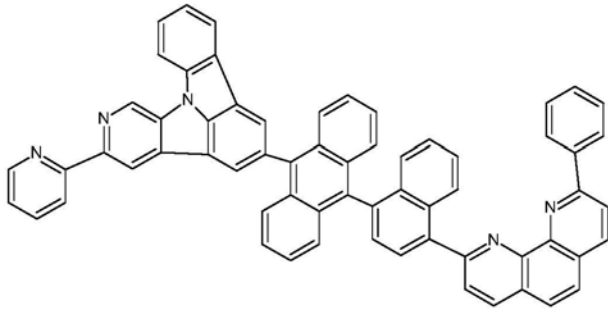
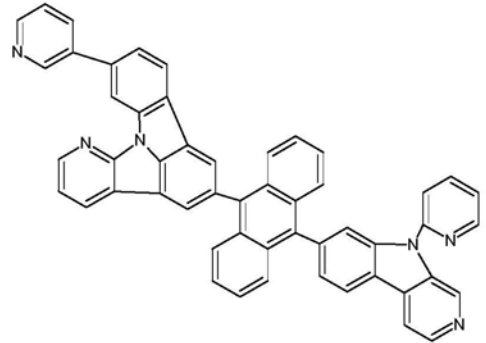
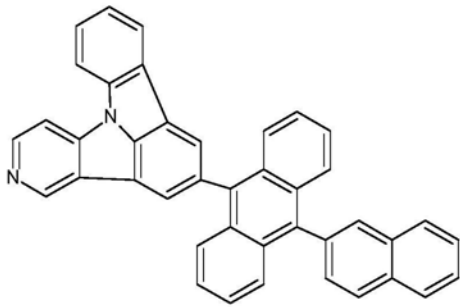
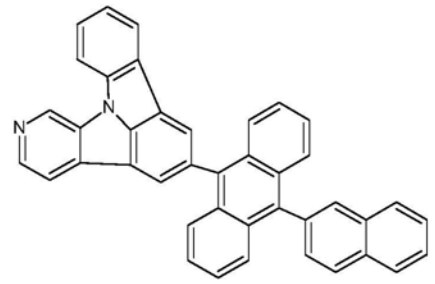
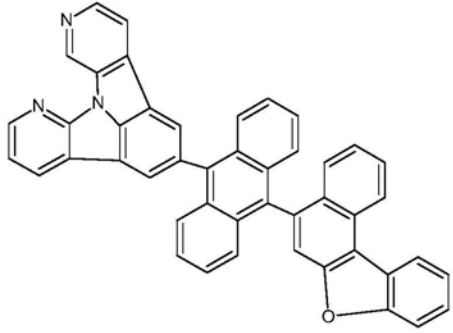
[0026] 更优选：R1-R10、R12-R17分别独立表示氢原子、碳原子数1-4的直链或支链状的烷基；Ar独立表示为苯基、联苯基。

[0027] 本发明的通式I、通式II所表示的具有蒽环结构和吡啶并吲哚环结构衍生物的化合物之中，优先的化合物具体实施例如下所示，但是发明并不限于这些化合物。

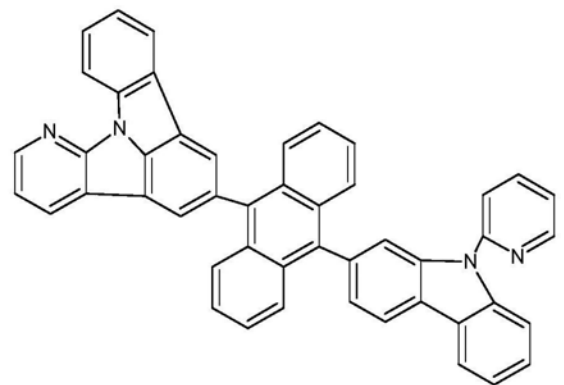
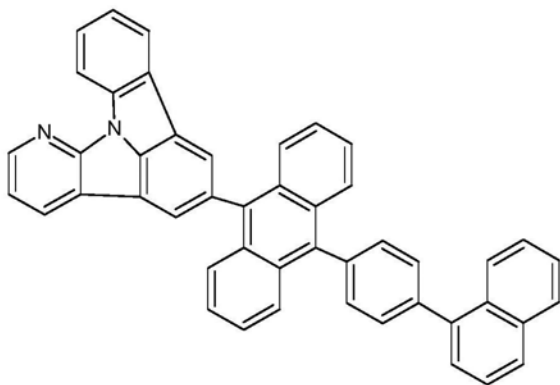
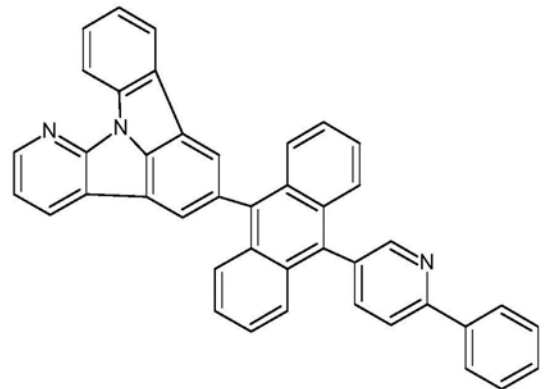
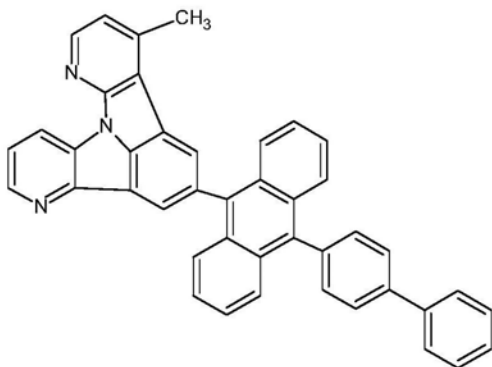
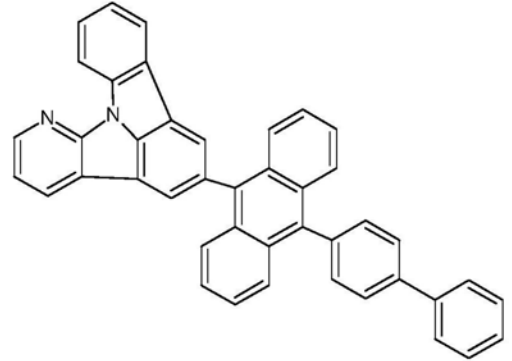
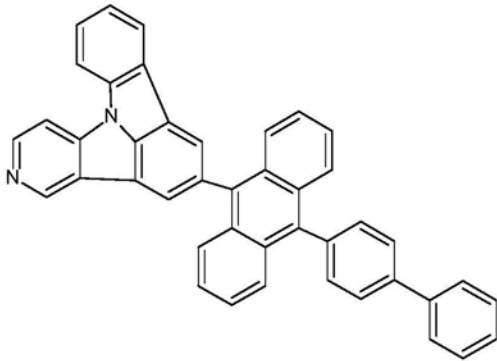
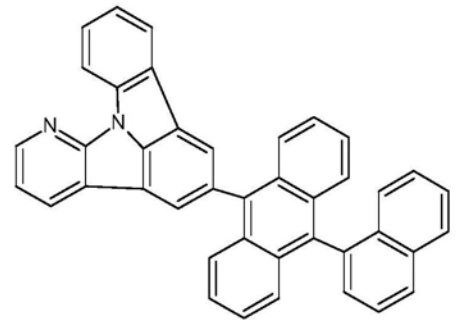
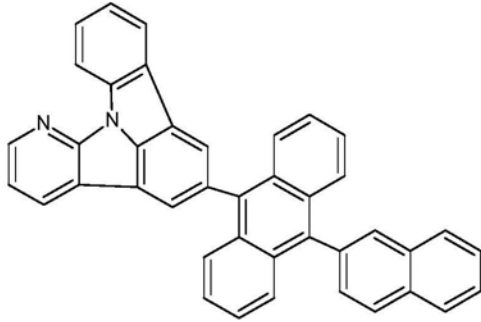
[0028]



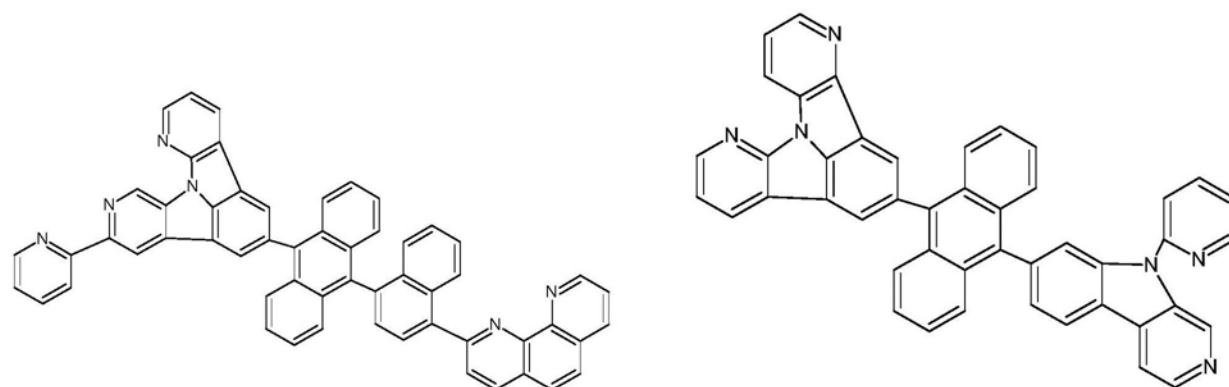
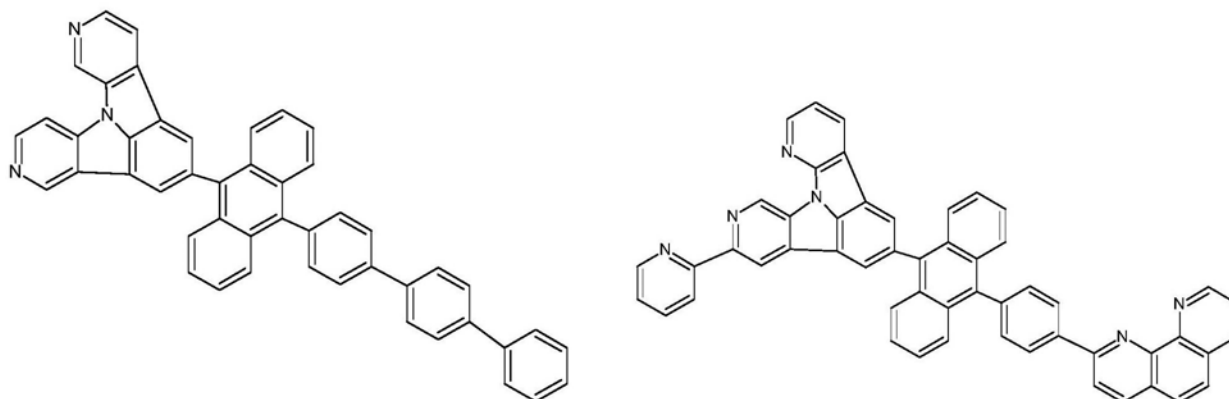
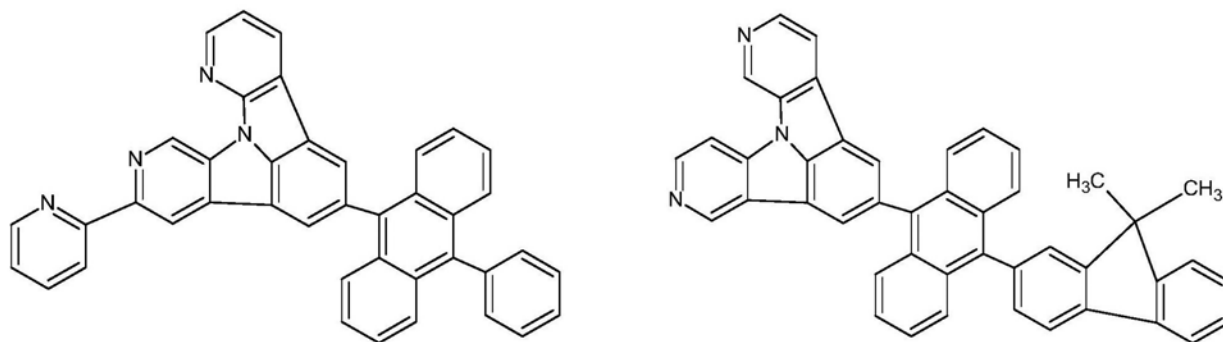
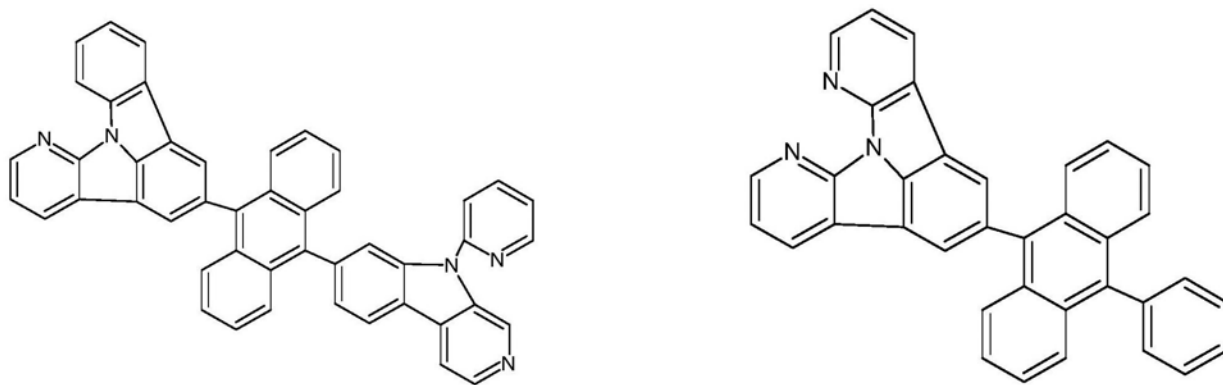
[0029]



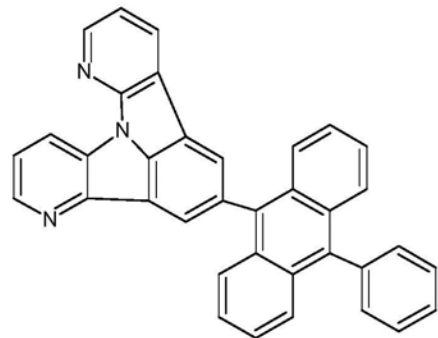
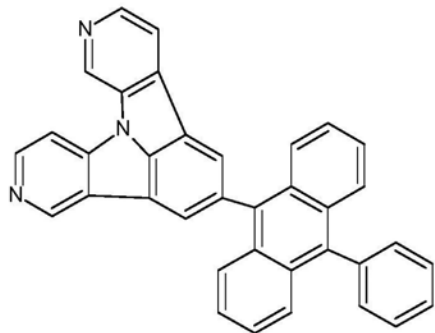
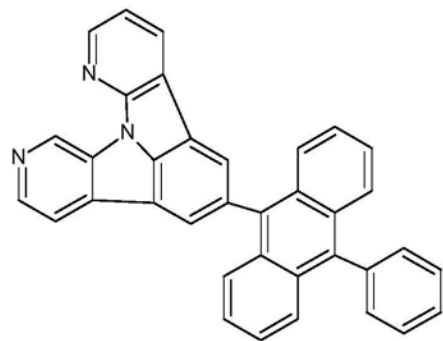
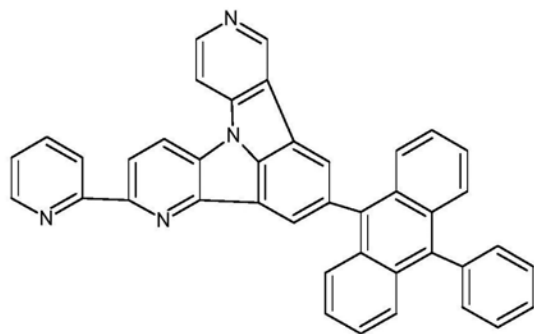
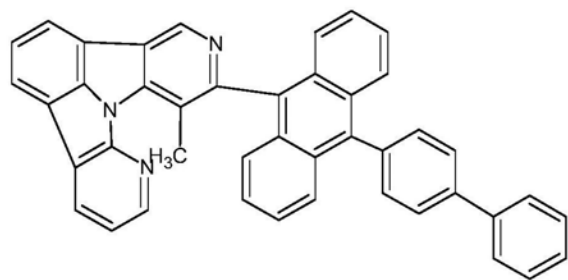
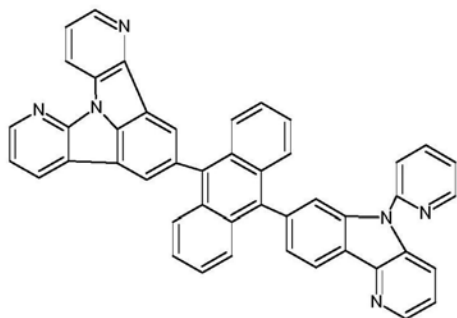
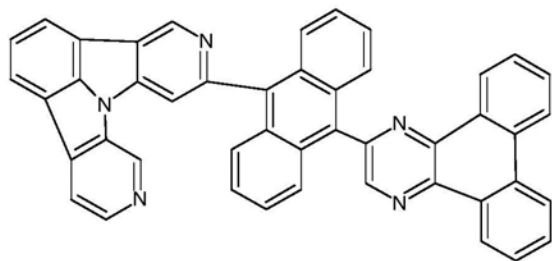
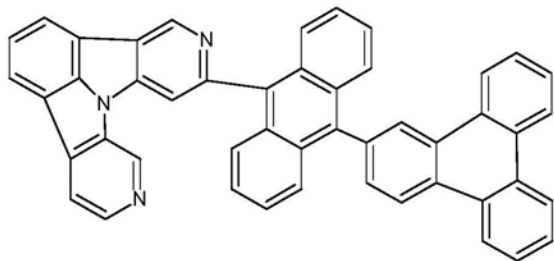
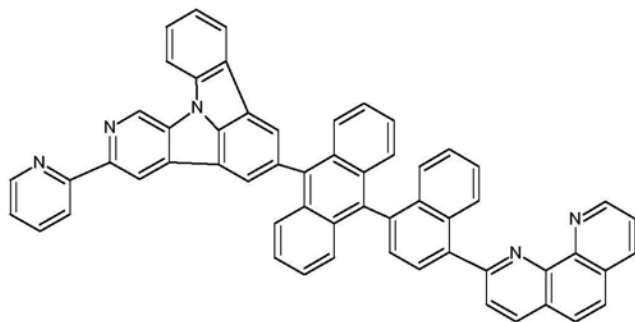
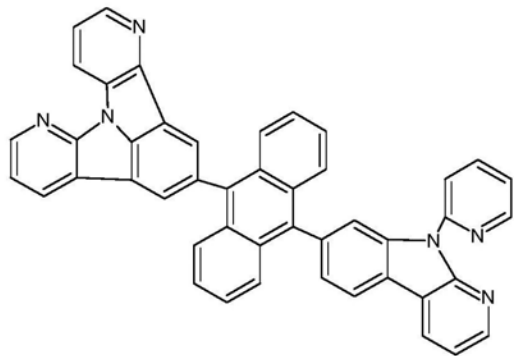
[0030]



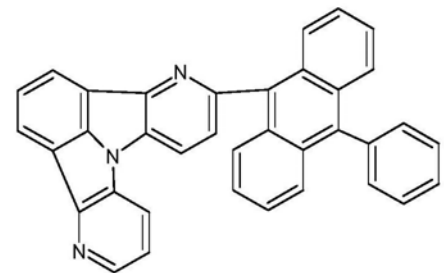
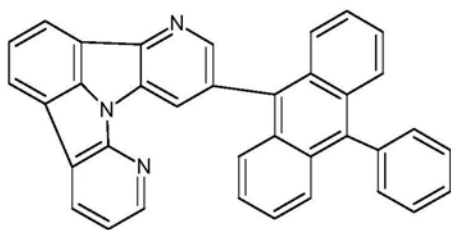
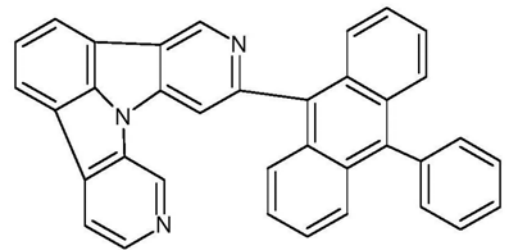
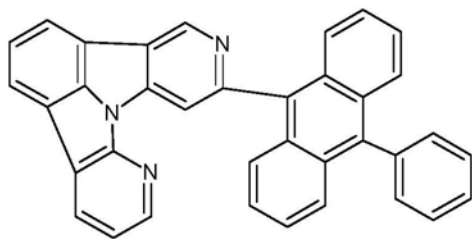
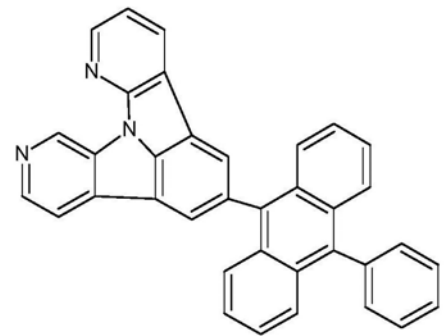
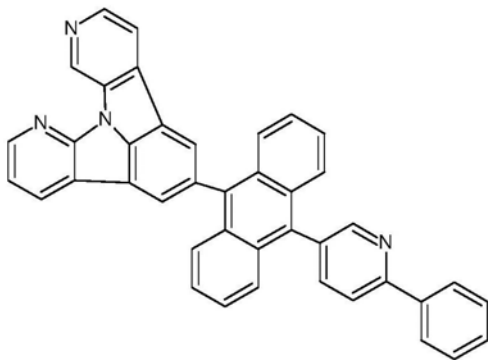
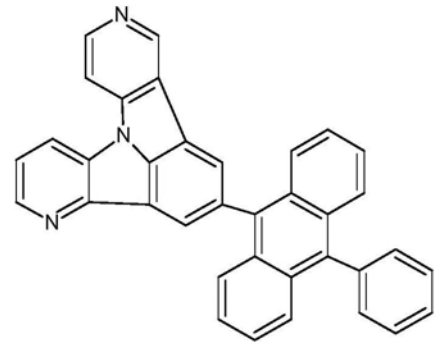
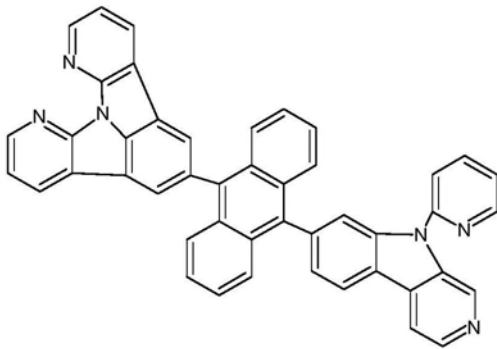
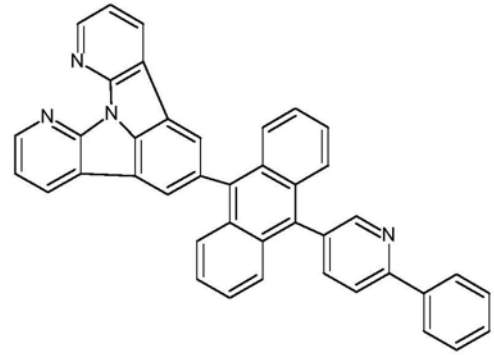
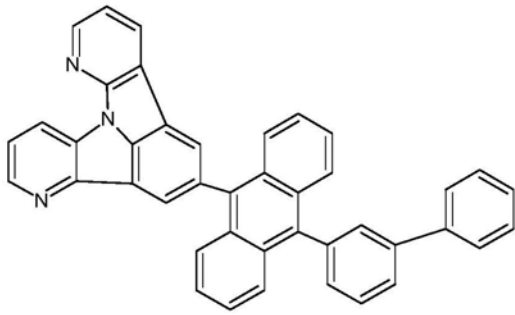
[0031]



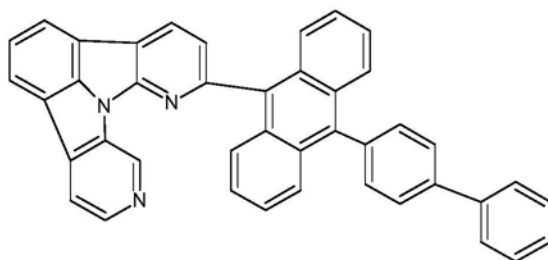
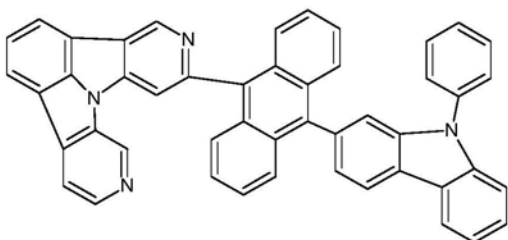
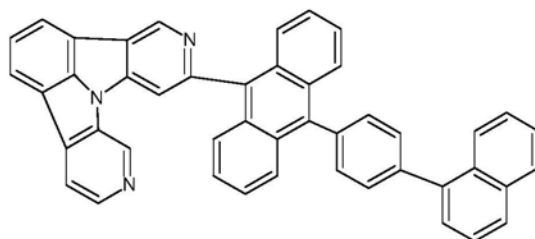
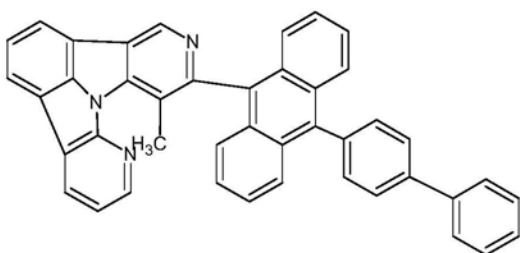
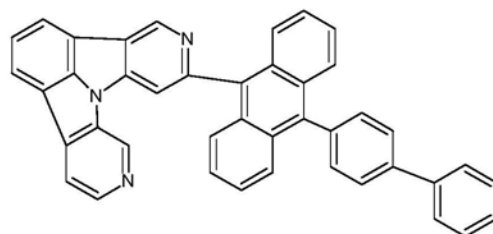
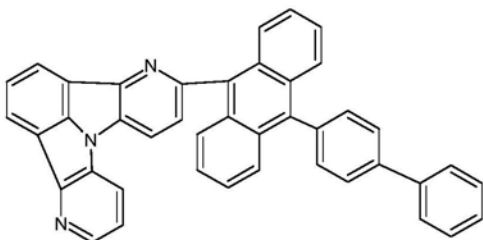
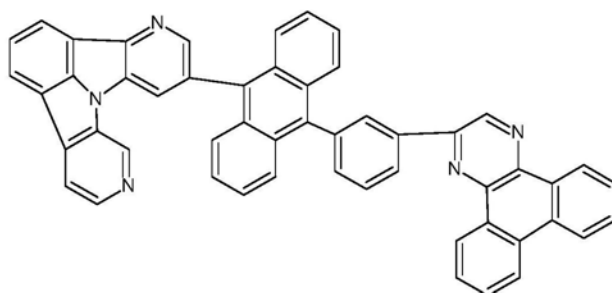
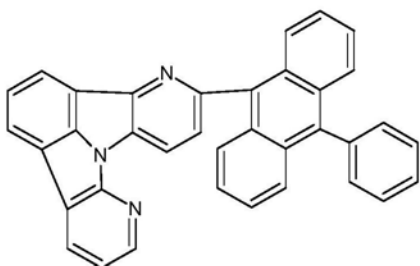
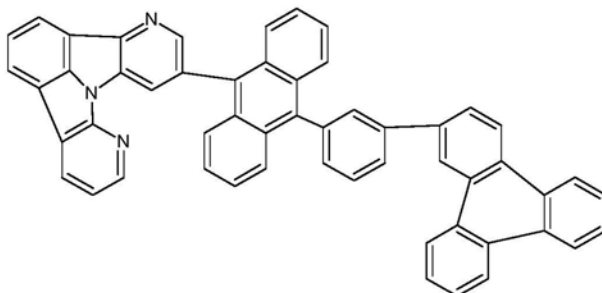
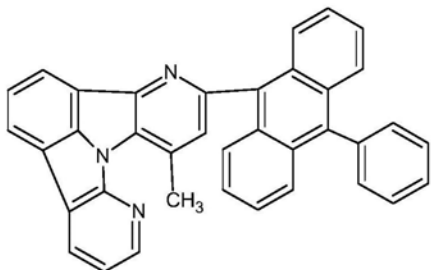
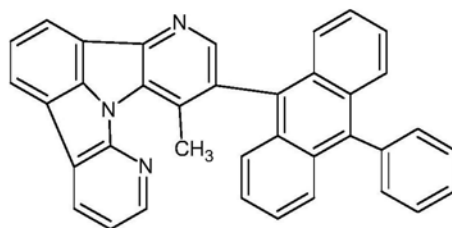
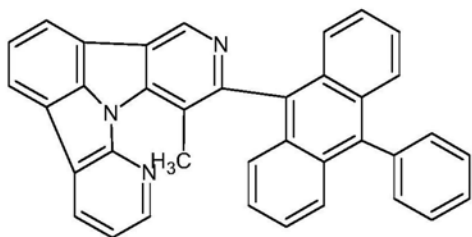
[0032]



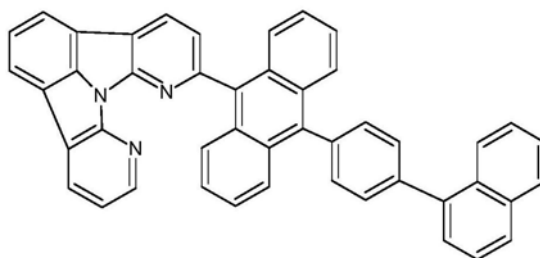
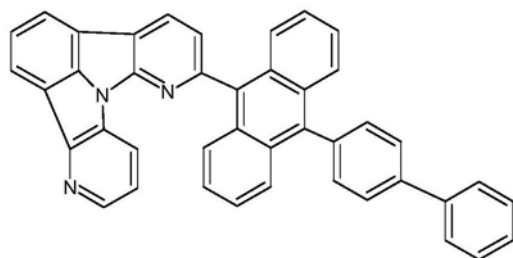
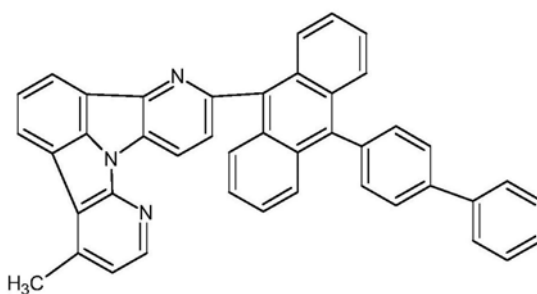
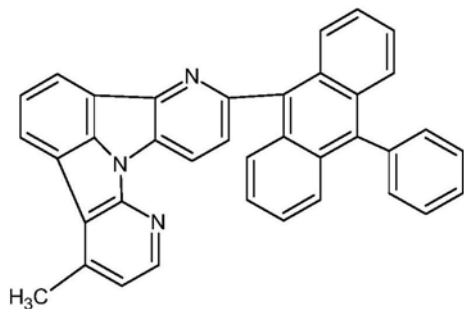
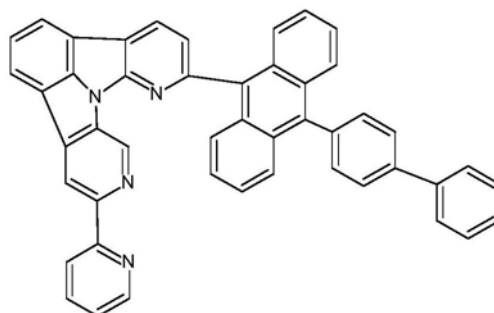
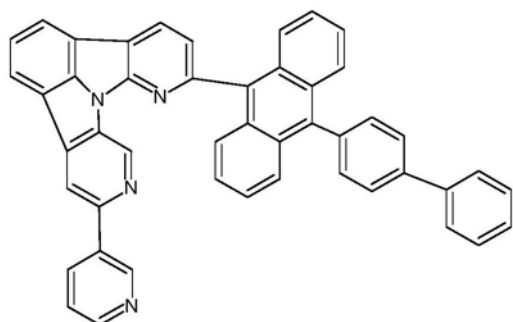
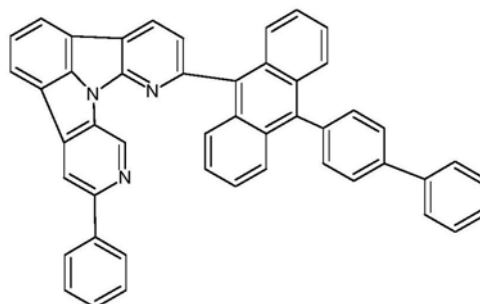
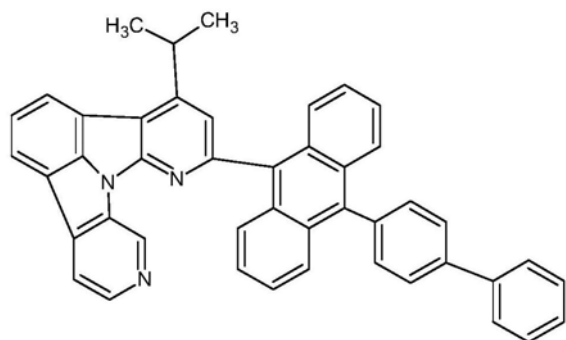
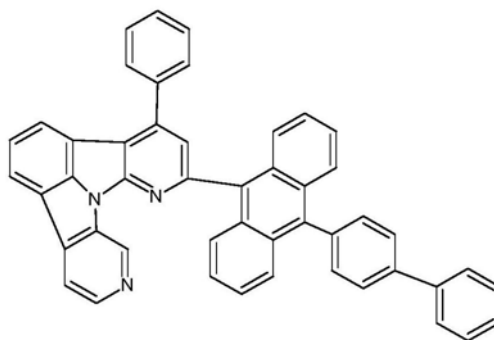
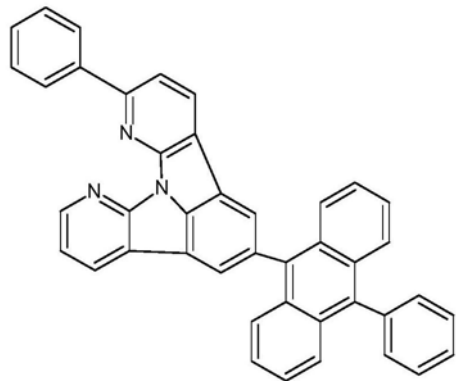
[0033]



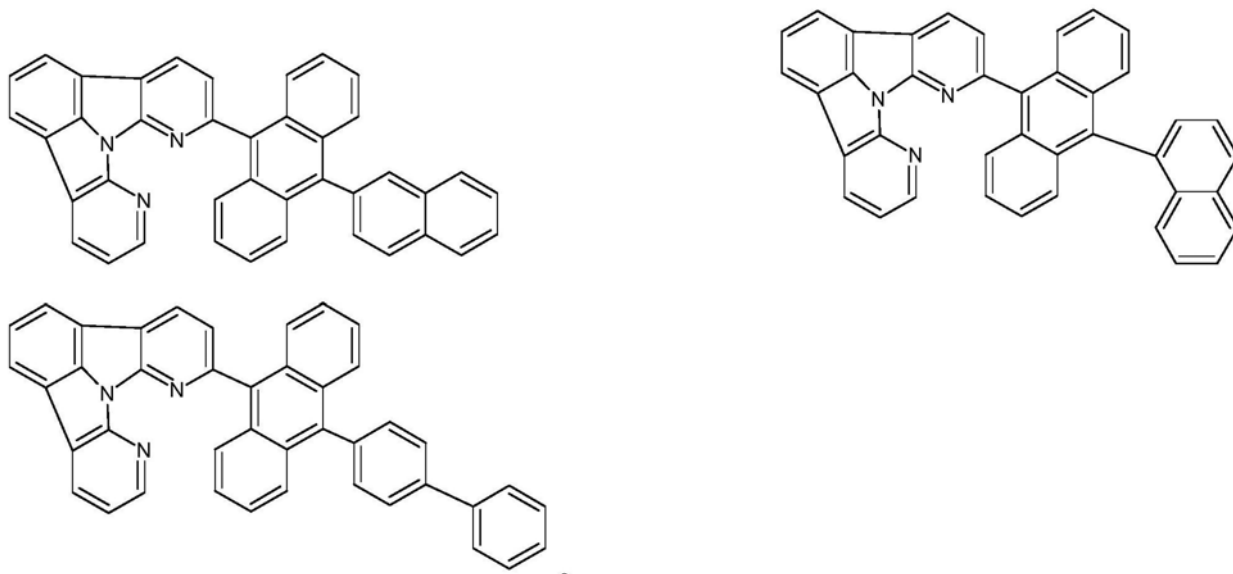
[0034]



[0035]



[0036]



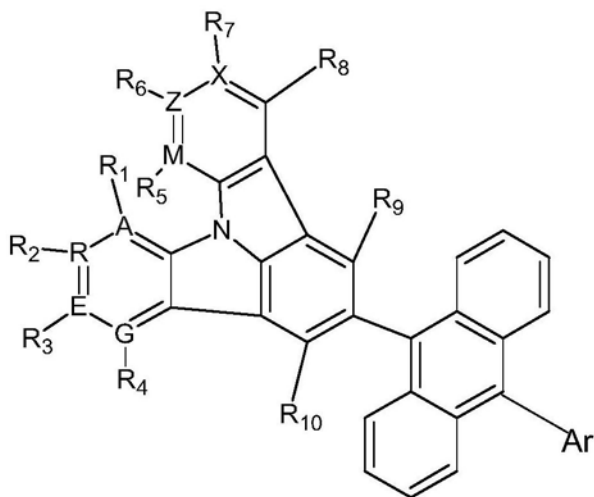
[0037] 有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴注入层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式(I)或式(II)所述结构的化合物。

[0038] 所述式(I)或式(II)所述结构的化合物位于空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、发光层中的任一层。

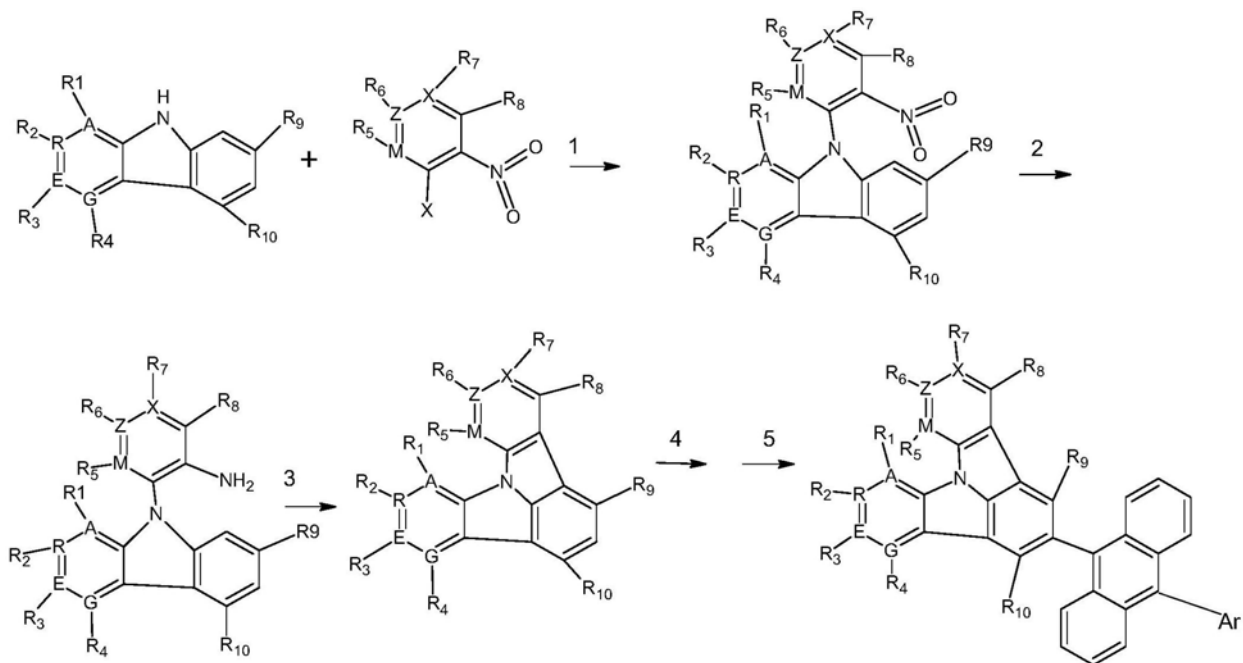
[0039] 本发明的具有蒽环结构和吡啶并吡咯环结构衍生物的化合物,是新型化合物,可以通过下面的方式合成。

[0040] 通式I

[0041]



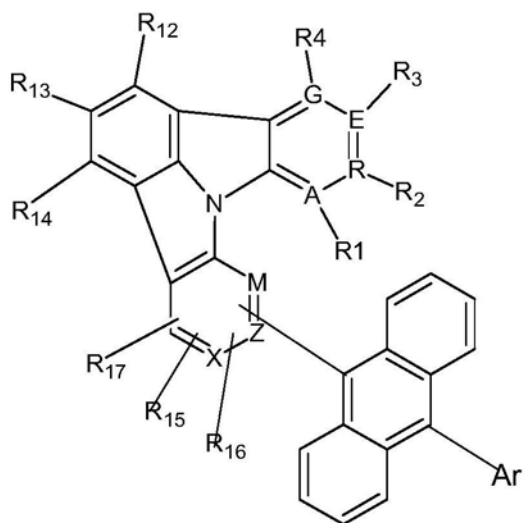
[0042]



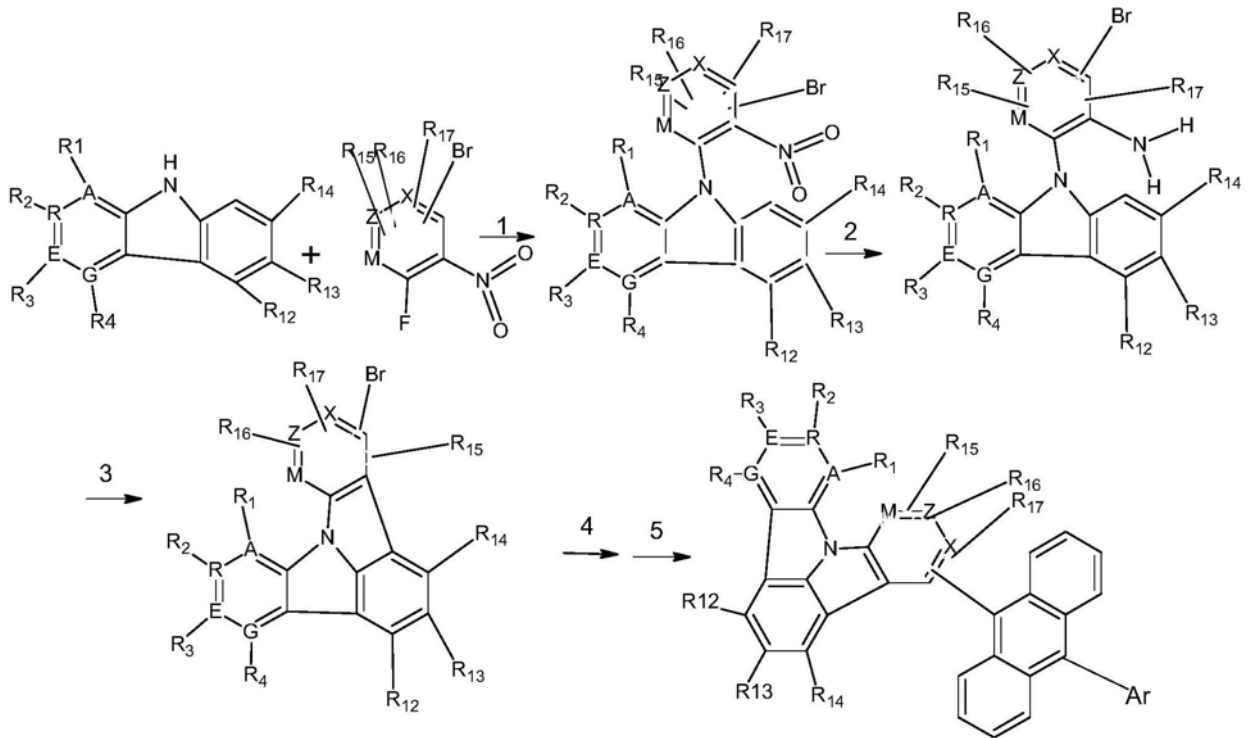
[0043] X=F、Cl、Br

[0044] 通式II

[0045]



[0046]



[0047] X=F、Cl、Br

[0048] 本专利通过通式I、通式II的合成路线可以得到目标产物。

[0049] 通式I合成路线

[0050] 1、咪唑啉与含邻卤、硝基取代苯或吡啶，在碱性条件下，偶联得到带硝基中间体。

[0051] 2、水合肼-三氯化铁条件下，硝基还原为氨基。

[0052] 3、盐酸、乙酸条件下关环。

[0053] 4、N-溴代丁二酰亚胺溴代反应。

[0054] 5、已知方法合成的葱衍生物的硼酸或硼酸酯与上面中间体SUZUKI偶联，得到目标产物

[0055] 通式II合成路线：

[0056] 1、咪唑啉与含邻卤、硝基取代苯或吡啶，在碱性条件下，偶联得到带硝基中间体。

[0057] 2、水合肼-三氯化铁条件下，硝基还原为氨基。

[0058] 3、盐酸、乙酸条件下关环。

[0059] 4、已知方法合成的葱衍生物的硼酸或硼酸酯与上面中间体SUZUKI偶联，得到目标产物

[0060] 本发明通式I、II所表示的取代的葱环结构和吡啶并咪唑结构衍生物的化合物是新型化合物，因为缺电子基团体积增大，平面结构，与以往电子传输材料相比更容易传输电子，电子迁移率更快。HOMO在-6.0eV以下，具有优异的空穴阻挡能力；分子带有大的缺电子基团，在高温下能够热稳定地存在，且薄膜状态稳定。

[0061] 本发明的通式I、II所示的具有葱环结构和吡啶并咪唑环衍生物结构的化合物作为有机电致发光的电子注入层和电子传输材料使用。使用本发明的化合物，其电子的注入-迁移速度比以往的材料更高，发挥以下效果：从电子传输层到发光层的电子传输效率提高，

发光效率提高。并且驱动电压降低,有机电致发光器件的耐久性提高。

[0062] 本发明的通式I或通式II所示的具有蒽环结构和吡啶并咪唑环结构衍生物的化合物,也能够作为有机电致发光器件的空穴阻挡层的构成材料来使用,使用本发明的化合物,具有优异的空穴阻挡能力并且与以往的材料相比电子传输性能更优异、薄膜状态的稳定性更高,可以发挥以下效果:具有高发光效率,并且驱动电压降低,电流效率得到改善,有机电致发光器件的发光亮度提高。

[0063] 本发明的通式I或通式II所示的具有蒽环结构和吡啶并咪唑环结构的化合物,也能够作为有机电致发光器件的发光层构成材料来使用,使用本发明的化合物作为发光层主体材料,与以往的材料相比电子传输性能优异且带隙宽,使用该材料作为荧光材料主体、磷光发光主体材料,发挥以下作用:驱动电压低,发光效率得以改善的有机电致发光器件。

[0064] 本发明的有机电致发光器件由于使用了具有蒽环结构和吡啶并咪唑环结构的化合物,所以可以实现高效率、高耐久性。所述的化合物有以下特性:与以上的电子传输材料相比,电子传输基团体积大,电子迁移率更快,具有优异的空穴阻挡能力,在高温条件下能稳定的存在,且薄膜状态稳定。

[0065] 发明效果

[0066] 本发明的具有被取代的蒽环结构和吡啶并咪唑环结构的化合物,作为有机EL器件的电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层或发光层的构成材料是有用的,其空穴阻挡能力优异。薄膜状态稳定,耐热性优异。本发明的有机电致发光器件的发光效率和电力效率高,因此能降低器件的实用驱动电压。能降低发光开始驱动电压,改良耐久性。

[0067] 这些化合物的纯化通过利用柱色谱的纯化,利用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附纯化,利用溶剂的重结晶或晶析法等形式。化合物的鉴定通过核磁、质谱分析进行。作为物性值,进行熔点、玻璃化转变温度和功函数的测定。熔点是蒸镀性的指标,玻璃化转变是薄膜稳定性的指标。

[0068] 关于熔点和玻璃化转变点,使用粉末,利用高灵敏度差示扫描量热计DSC3100S进行测试。予以说明,熔点优选250度以上左右,玻璃化转变温度100度以上左右。

[0069] 另外,关于功函数,在ITO基板上制作100nm厚的薄膜,利用理研计器制的大气中光电子能谱装置AC-3型进行测定。

[0070] 另外,有关高温条件下的稳定性,对于将粉末在真空条件下进行封官,并在设定规定温度的恒温机内静置一周前后样品,使用高效液相等分析设备对静置前后样品纯度进行测定,对静置前后样品纯度进行评估,高温条件下的稳定性是有机EL器件制作时或驱动时的耐久性的指标。

附图说明

[0071] 图1化合物E-1的核磁。

[0072] 图2化合物F-2的核磁。

[0073] 图3化合物F-3的核磁。

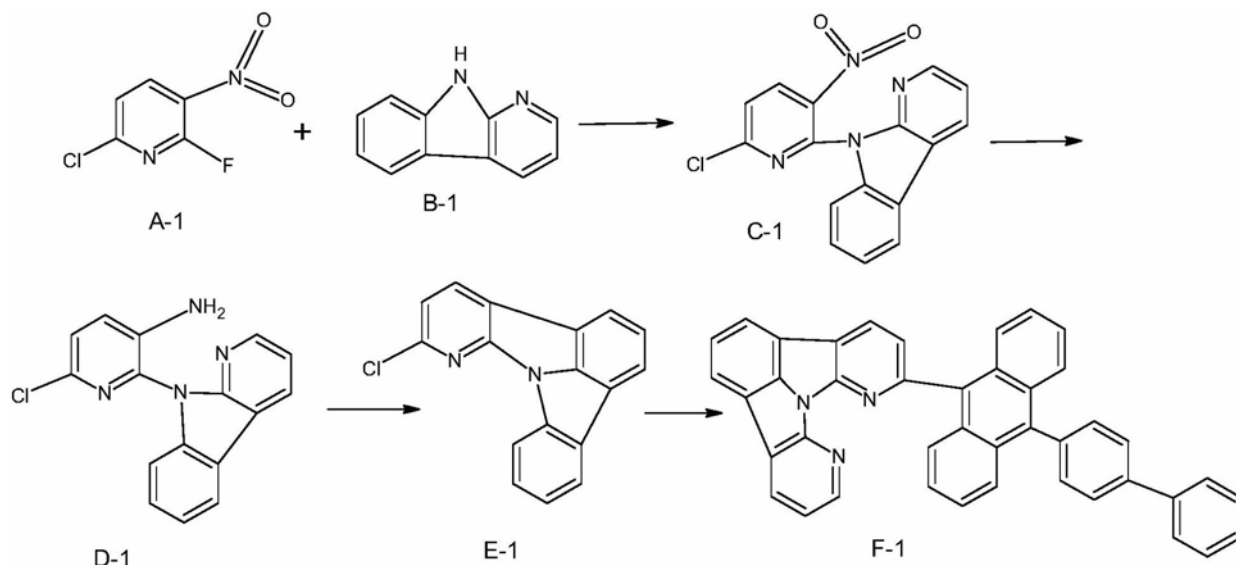
[0074] 图4化合物F-4的核磁。

具体实施方式

[0075] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明。

[0076] 实施例1、化合物F-1合成

[0077]



[0078] 1、化合物C-1的合成

[0079] 141g A-1、167g B-1、1升DMF加入反应瓶中，充氮气搅拌。20分钟分批加入叔丁醇钠，升高温度回流反应，24小时，点板无原料存在，停止反应，得到红黑色溶液。冷却到室温，倒入冰水中，析出大量血红色固体。石油醚、乙酸乙酯1:1洗涤固体，得到273g红色固体。

[0080] 2、化合物D-1的合成

[0081] 将上一步得到的273G红色固体溶于8L乙醇中，三氯化铁-活性炭30G加入反应体系，升温回流，滴加300ml水合肼，回流过夜，点板无中间体和原料，停止反应。用布氏漏斗过滤反应液，二氯甲烷洗涤过滤的固体，与乙醇母液合并，浓缩。浓缩物体再用二氯甲烷溶解，水洗两次，浓缩，得到245g白色固体。

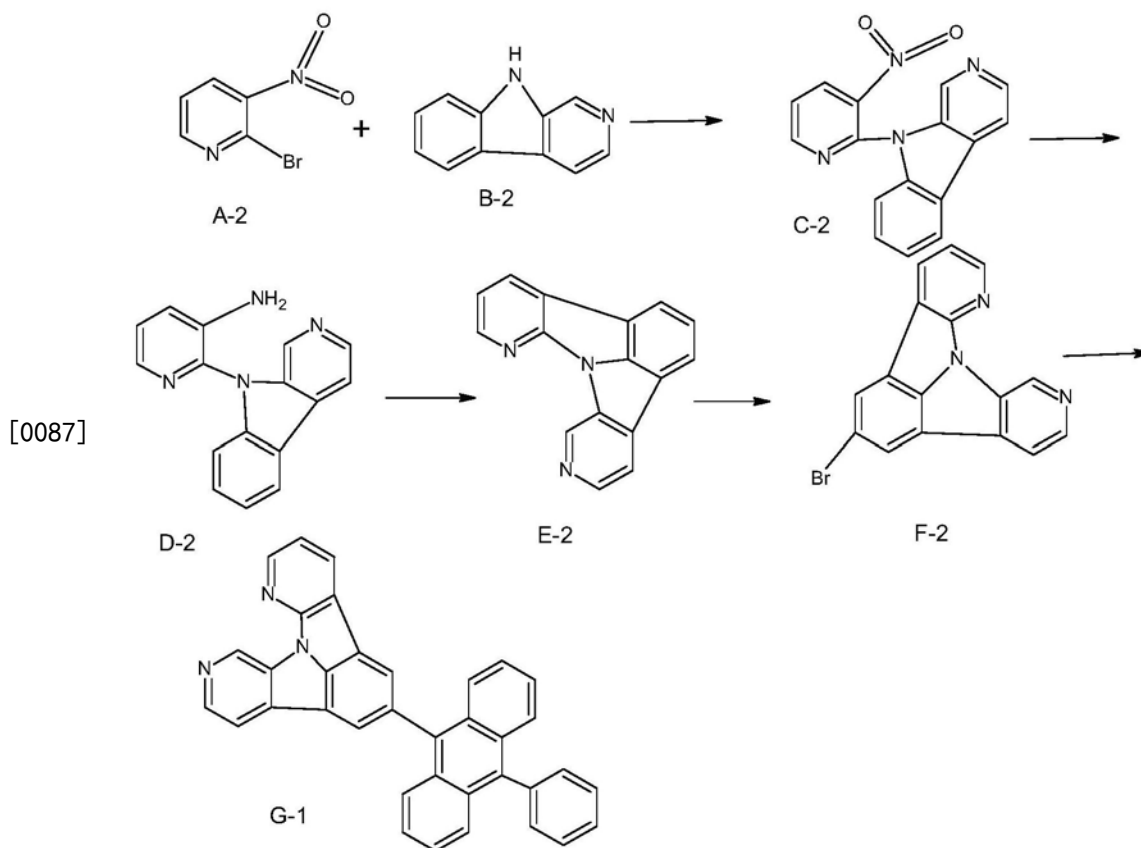
[0082] 3、化合物E-1的合成

[0083] 取D-1、乙酸2升搅拌均匀，滴加200ml浓硫酸，控制温度60度以下。滴加完浓硫酸，搅拌一小时。冰水降温0度，滴加溶解60g亚硝酸钠的水溶液，滴加完升温90度，过夜。第二天过滤，得到的黑色固体，甲醇洗涤，得到160g白色固体。核磁见谱图1。

[0084] 4、化合物F-1的合成

[0085] 50g E-1、50g 9-联苯-10-蒽硼酸、碳酸钠40g，甲苯400ml、乙醇200ml、水200ml，充氮气，加入0.5g四(三苯基膦)合钯，回流反应4小时，冷却，分液，浓缩，甲苯重结晶2次，得到63g产品。MODI-TOF:571.66

[0086] 实施例2、化合物G-1



[0088] 1、化合物C-2的合成

[0089] 135g A-2、167g B-2、2升DMF加入反应瓶中，充氮气搅拌。20分钟加入叔丁醇钠，升高温度回流反应，24小时，点板无原料存在，停止反应，得到红黑色溶液。冷却到室温，倒入水中，析出大量血红色固体。石油醚、乙酸乙酯1:1洗涤固体，得到261g红色固体。

[0090] 2、化合物D-2的合成

[0091] 将上一步得到的261g红色固体溶于8L乙醇中，三氯化铁-活性炭30G加入反应体系，升温回流，滴加300ml水合肼，回流过夜，点板无中间体和原料，停止反应。用布氏漏斗过滤反应液，二氯甲烷洗涤过滤的固体，与乙醇合并，浓缩。浓缩物体再用二氯甲烷溶解，水洗两次，浓缩，得到216g白色固体。

[0092] 3、化合物E-2的合成

[0093] 取D-2、乙酸2升搅拌均匀，滴加200ml浓硫酸，控制温度60度以下。滴加完浓硫酸，搅拌一小时。降温0度，滴加溶解60G亚硝酸钠的水溶液，滴加完升温90度，过夜。第二天过滤，得到的黑色固体，甲醇洗涤，得到162g白色固体。

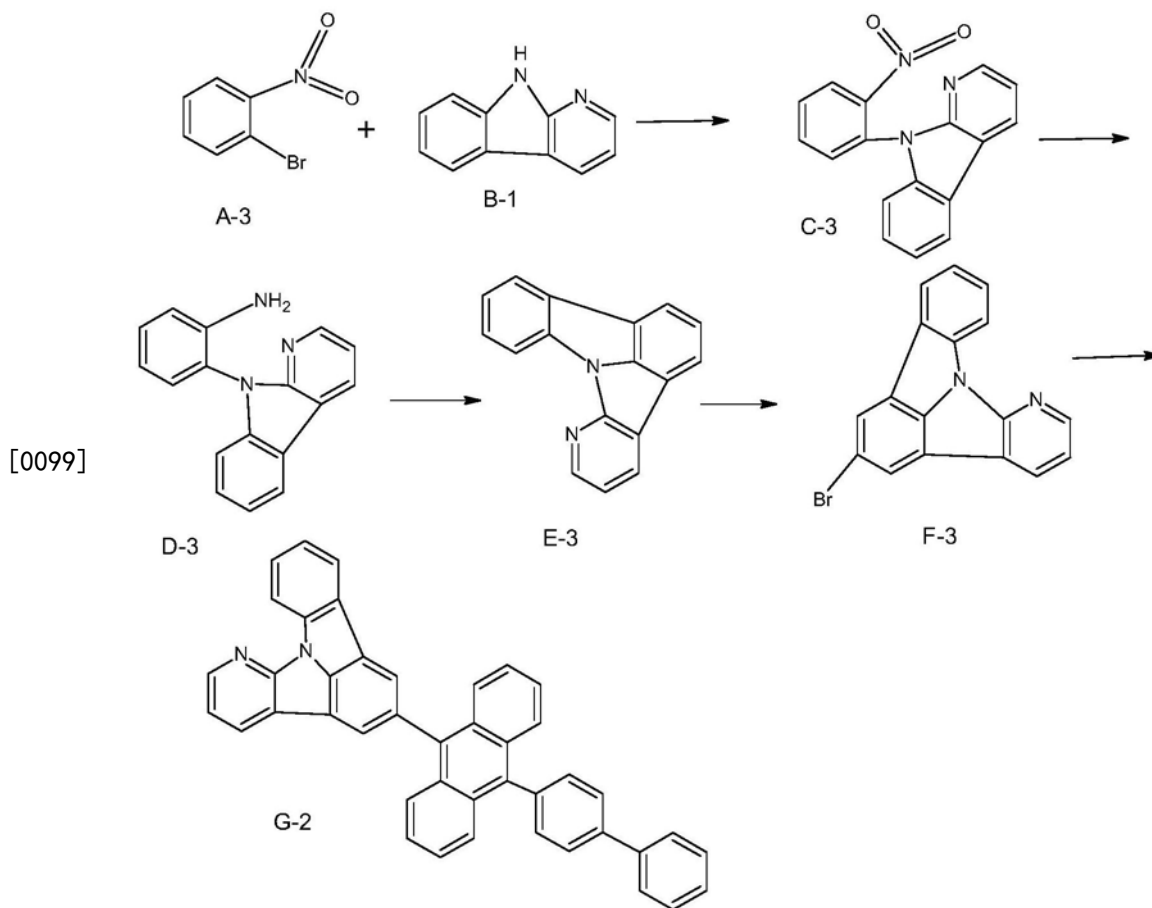
[0094] 4、化合物F-2的合成

[0095] 化合物F-2的合成可以参考文献W02013018530工艺，很容易得到。核磁见谱图2。

[0096] 5、化合物G-1的合成

[0097] 56g F-2、50g 9-苯基-10-蒽硼酸、碳酸钠40G，甲苯400ML、乙醇200ML、水200ML，充氮气，加入1g四(三苯基膦)合钯，回流反应4小时，冷却，分液，浓缩，甲苯重结晶2次，得到52g产品。MODI-TOF:495.57

[0098] 实施例3、化合物G-3合成



[0100] 1、化合物C-3的合成

[0101] 132g A-3、167g B-1、2升DMF加入反应瓶中，充氮气搅拌。20分钟加入叔丁醇钠，升高温度回流反应，24小时，得到红黑色溶液。冷却到室温，倒入水中，析出大量血红色固体。石油醚、乙酸乙酯1:1洗涤固体，得到243g红色固体。

[0102] 2、化合物D-3的合成

[0103] 将上一步得到的243g红色固体溶于8L乙醇中，三氯化铁-活性炭30G加入反应体系，升温回流，滴加300ml水合肼，回流过夜，点板无中间体和原料，停止反应。用布氏漏斗过滤反应液，二氯甲烷洗涤过滤的固体，与乙醇合并，浓缩。浓缩物体再用二氯甲烷溶解，水洗两次，浓缩，得到215g白色固体。

[0104] 3、化合物E-3的合成

[0105] 取D-3、乙酸2升搅拌均匀，滴加200ml浓硫酸，控制温度60度以下。滴加完浓硫酸，搅拌一小时。降温0度，滴加溶解60G亚硝酸钠的水溶液，滴加完升温90度，过夜。第二天过滤，得到的黑色固体，甲醇洗涤，得到166g白色固体。

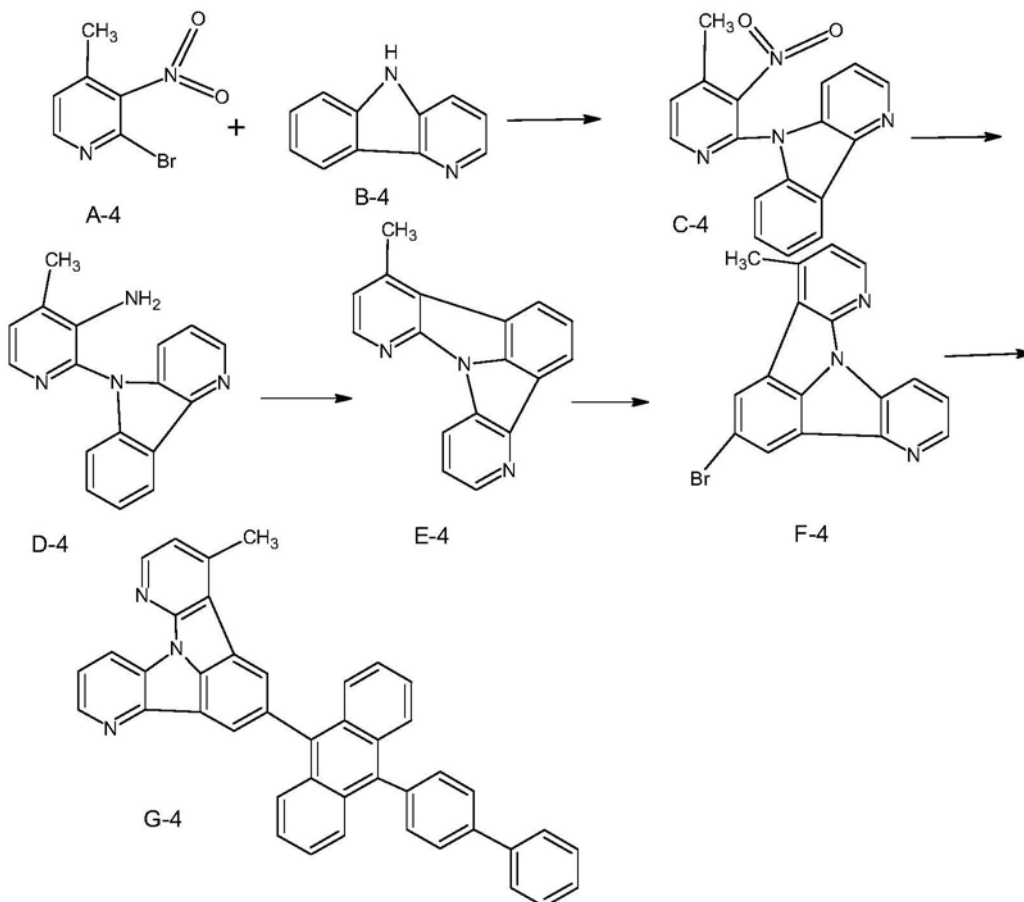
[0106] 4、化合物F-3的合成

[0107] 化合物F-3的合成的合成可以参考文献W02013018530工艺，很容易得到。核磁见图3

[0108] 5、化合物G-2的合成

[0109] 52g F-3、50g 9-联苯-10-蒽硼酸、碳酸钠40g，甲苯400ml、乙醇200ml、水200ml，充氮气，加入0.5g四(三苯基膦)合钯，回流反应4小时，冷却，分液，浓缩，甲苯重结晶2次，得到53g产品。MODI-TOF:571.66

[0110] 实施例4、化合物G-4



[0111]

[0112] 1、化合物C-4的合成

[0113] 146g A-4 167g B-4、2升DMF加入反应瓶中，充氮气搅拌。20分钟加入叔丁醇钠，升高温度回流反应，24小时，得到红黑色溶液。冷却到室温，倒入水中，析出大量血红色固体。石油醚、乙酸乙酯1:1洗涤固体，得到243g红色固体。

[0114] 2、化合物D-4的合成

[0115] 将上一步得到的243g红色固体溶于8L乙醇中，三氯化铁-活性炭30g加入反应体系，升温回流，滴加300ml水合肼，回流过夜，点板无中间体和原料，停止反应。用布氏漏斗过滤反应液，二氯甲烷洗涤过滤的固体，与乙醇合并，浓缩。浓缩物体再用二氯甲烷溶解，水洗两次，浓缩，得到235g白色固体。

[0116] 3、化合物E-4的合成

[0117] 取D-3、乙酸2升搅拌均匀，滴加200ml浓硫酸，控制温度60度以下。滴加完浓硫酸，搅拌一小时。降温0度，滴加溶解60G亚硝酸钠的水溶液，滴加完升温90度，过夜。第二天过滤，得到的黑色固体，甲醇洗涤，得到153g白色固体。

[0118] 4、化合物F-4的合成

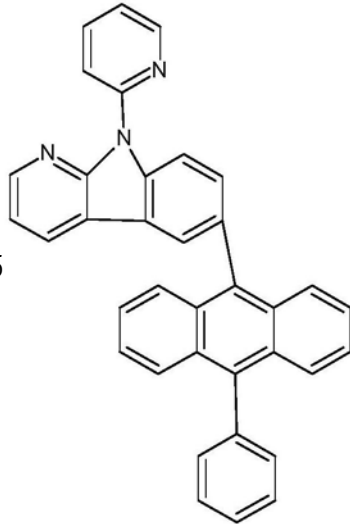
[0119] 化合物F-4的合成的可以参考文献W02013018530工艺，很容易得到。核磁见谱图4。

[0120] 5、化合物G-4的合成

[0121] 54g F-3、50g9-联苯-10-蒽硼酸、碳酸钠40g，甲苯400ml、乙醇200ml、水200ml，充氮气，加入1.5g四(三苯基膦)合钯，回流反应4小时，冷却，分液，浓缩，甲苯重结晶2次，得到

56g产品。MODI-TOF:571.66

[0122] 实施例5



[0123] 比较化合物CAS:1811532-15-6 (CN104725373)

[0124] 对于实施例1-4的化合物和已公开的专利化合物(比较化合物CAS1811532-15-6), 通过高灵敏差示扫描量热计, 求出玻璃化转变温度。

	玻璃化转变温度
本发明实施例1化合物	181度
本发明实施例2化合物	172度
[0125] 本发明实施例3化合物	185度
本发明实施例4化合物	177度
比较化合物CAS: 1811532-15-6	145度

[0126] 从上面测试来看, 新设计的材料, 因为有大平面结构基团, 分子基团自旋转降低, 玻璃化转变温度提高, 分子薄膜稳定性提高。

[0127] 实施例6

[0128] 对于本发明实施例1-4和对比化合物, 在ITO基板上制备膜厚100nm的蒸镀膜, 通过大气中光电子能谱装置测定功函数。

	功函数
本发明实施例1化合物	6.12eV
本发明实施例2化合物	6.16eV
[0129] 本发明实施例3化合物	6.06eV
本发明实施例4化合物	6.26eV
比较化合物CAS: 1811532-15-6	5.89 eV

[0130] 从测试数据看, 本发明化合物具有更大的功函数, 可以有效阻挡空穴材料, 虽然比较化合物也带有吸电子基团吡啶基, 因为共轭相对小, 功函数也表现小, 阻挡空穴能力相对弱一些。

[0131] 实施例7

[0132] 使用实施例1-4化合物和对比例化合物,进行了用于确认高温下稳定性的耐热实验。耐热实验通过以下方式进行:即向玻璃试管中分别加入化合物1-4和对比例化合物10mg,使用隔膜泵抽成真空,密封玻璃制试管的末端。将密封的玻璃试管放入设定温度300-330度恒温机一周。解除密封,作为试验后的样品。对耐热实验前后的样品进行HPLC测定(测定条件ODS-SP内径4.6mm,长250mm洗脱剂甲醇/0.05% (v/v) 三氟乙酸水溶液=8:2 (v/v) 流速1.0ml/min,柱温40度,测试波长254nm)。根据所得HPLC谱图,使用数据处理装置计算出本发明的化合物在各样品的HPLC纯度(峰面积百分率,%)耐热性实验前后样品的纯度降低以峰面积百分率低于5%者为有耐热性,高于5%者为无耐热性

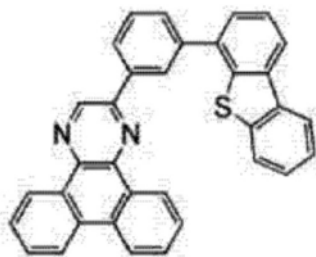
	耐热实验结果	实验温度
[0133] 本发明实施例1化合物	耐热	330度
本发明实施例2化合物	耐热	330度
本发明实施例3化合物	耐热	330度
[0134] 本发明实施例4化合物	耐热	330度
比较化合物CAS1811532-15-6	不耐热	300度

[0135] 这样,本发明的化合物在高温下纯度降低以峰面积百分率计低于5%。稳定的存在。另一方面,比较化合物纯度降低以峰面积百分率5%以上,可见本发明化合物的耐热性优异。

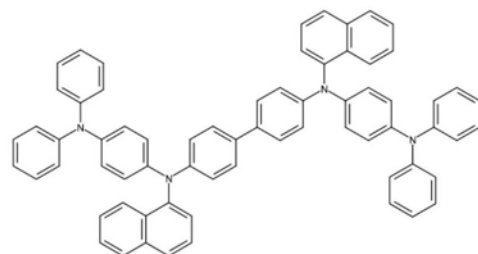
[0136] 实施例8

[0137] 对ITO基板进行图案化,使其发光面积3mmX3mm,然后进行清洗。将ITO基板放入真空室中后,使底压为 1×10^{-6} 托。然后,在用于形成阳极的ITO上,形成厚度为约550埃的NPD (CAS:123847-85-8)用于空穴传输层,形成厚度为约100埃的HI用于空穴注入层,形成厚度为约300埃的2mDBTPDBq II (Eg (77K) = 3.1eV) 和掺杂浓度为约15%的GD33 (CN102887922) 用于发光层。然后,形成厚度为400埃的ET (实施例1-4和比较化合物)用于电子输送层,形成厚度为约5埃的LiF用于电子注入层,并形成1100埃的Al层阴极。然后,使用UV固化性封装剂和吸湿剂进行封装工序,形成发光二极管。

[0138]



2mDBTPDBq-II



HI

[0139] 如表器件数据检测

[0140]

实施例	电流密度mA/cm ²	电压 (V)	亮度 (nit)	波长	EQE%	L/J (cd/A)
-----	------------------------	--------	----------	----	------	------------

实施例1	10.00	3.44	25000	521	8,69	17.82
实施例2	10.00	3.37	26780	520	9.42	18.98
实施例3	10.00	3.47	23800	521	8,39	17.32
实施例4	10.00	3.17	29780	520	9.92	19.98
比较例	10.00	3.67	16800	521	6,69	12.92

[0141] 与比较例相比,目前得到的化合物发光效率、亮度、外部量子效率、器件的稳定性大大提高。制造的有机发光二极管在显示相同水平的发射波长时,显示出发光效率、量子效率和亮度等的改进。特别是,极大提高了有机发光二极管的电流效率,这与本发明材料优异的电荷载流子传输性能和空穴阻挡能力,以及材料稳定性得到提高相关。

[0142] 利用上面制备的器件,测试发光开始的启动电压结果如下:

	启动电压
本发明实施例1化合物	2.71V
本发明实施例2化合物	2.65V
[0143] 本发明实施例3化合物	2.78V
本发明实施例4化合物	2.66V
比较化合物CAS: 1811532-15-6	2.89 eV

[0144] 从测试结果来看,本发明材料,因为电子传输基团具有大的体积,更有利于电子注入、传输,因此启动电压更低。

[0145] 尽管本发明的实施方式已经通过参考其众多的描述实施方式进行说明,不过应当理解,本领域的技术人员可以设计将落入本公开原理的范围之内的许多其他的改进和实施方式。更具体而言,各种变化和改进在本公开、附图和所附权利要求的范围之内的主题组合排列的构成部分和/或排列方面是可能的。除了构成部分和/或排列方面的变化和改进,替换性应用对于本领域的技术人员来说也将是显而易见的。

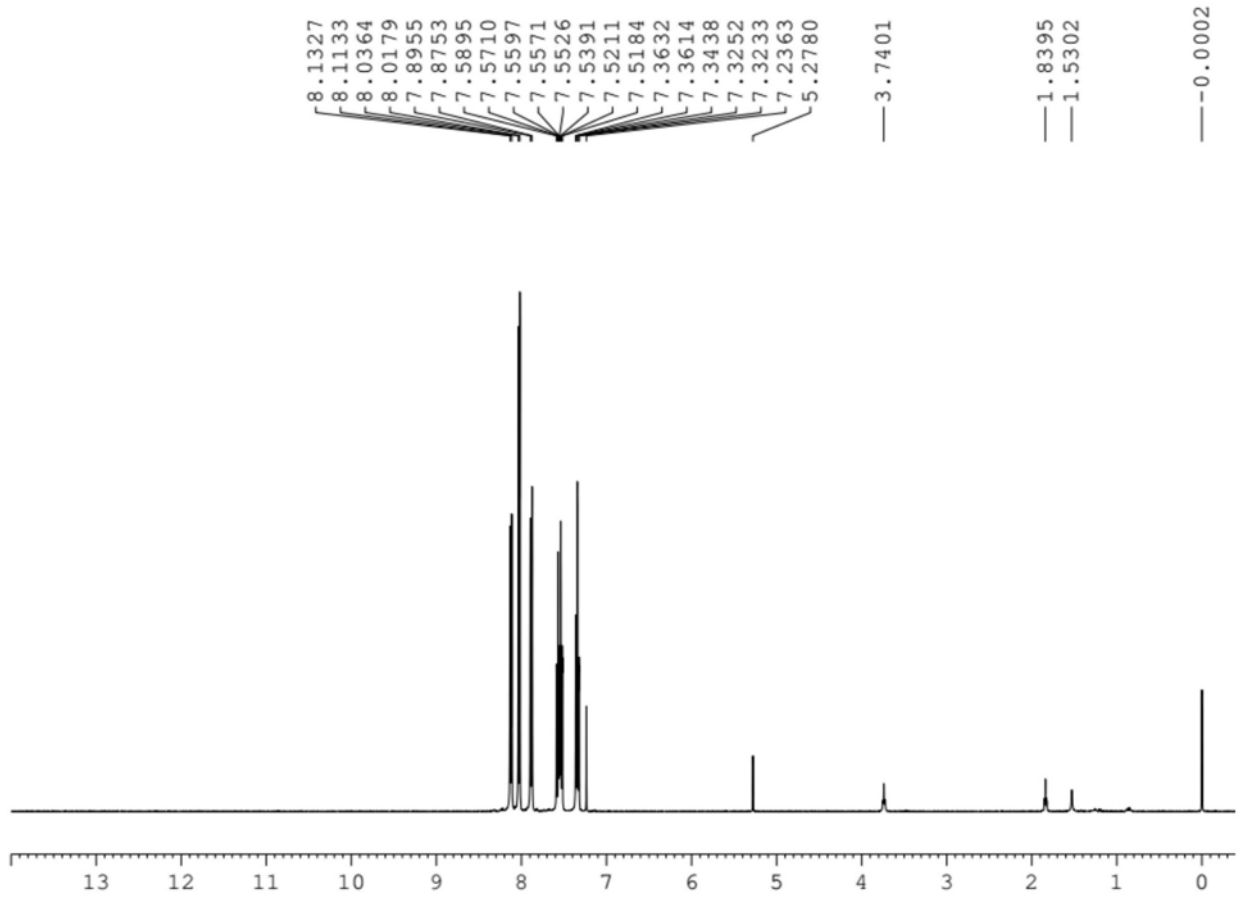


图1

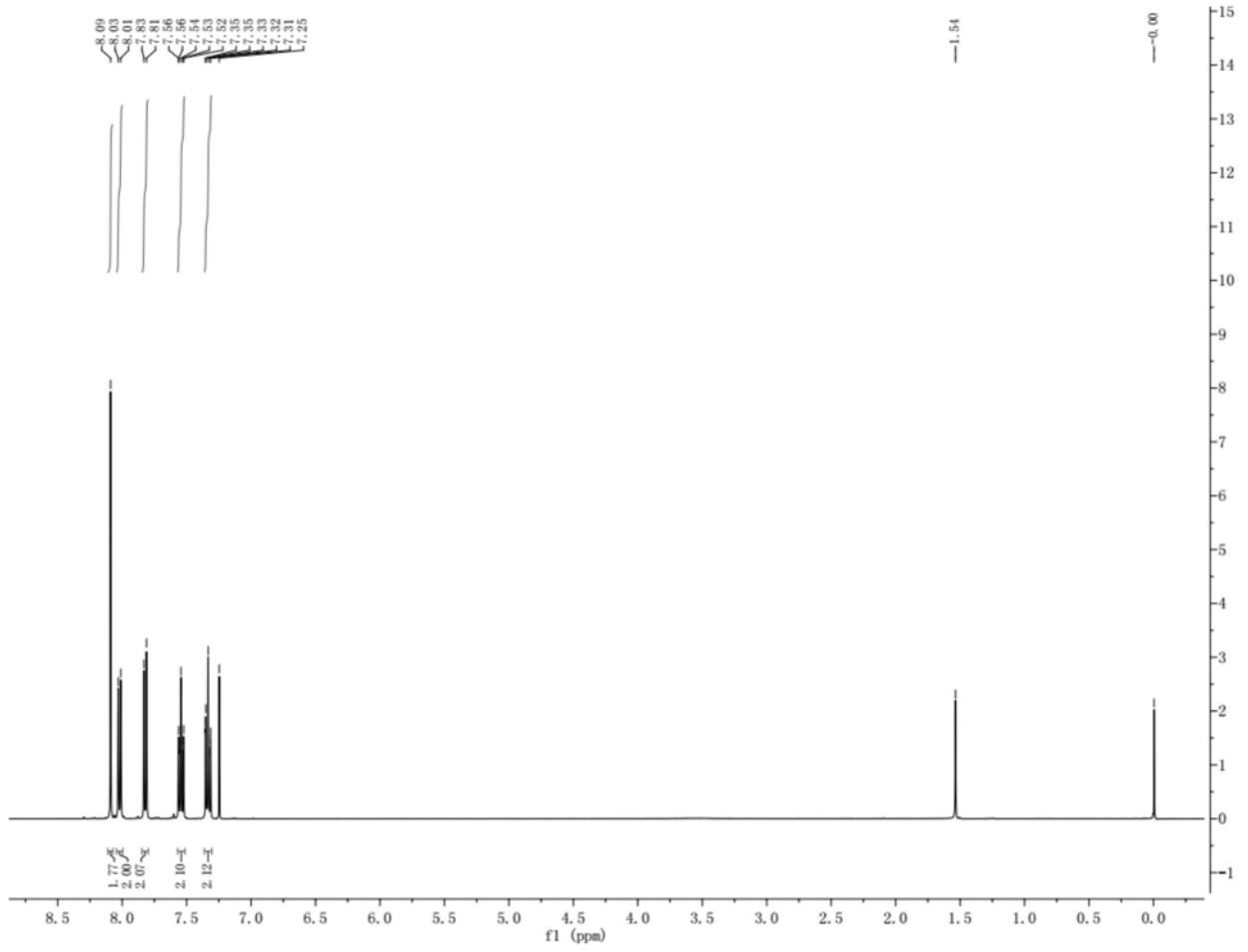


图2

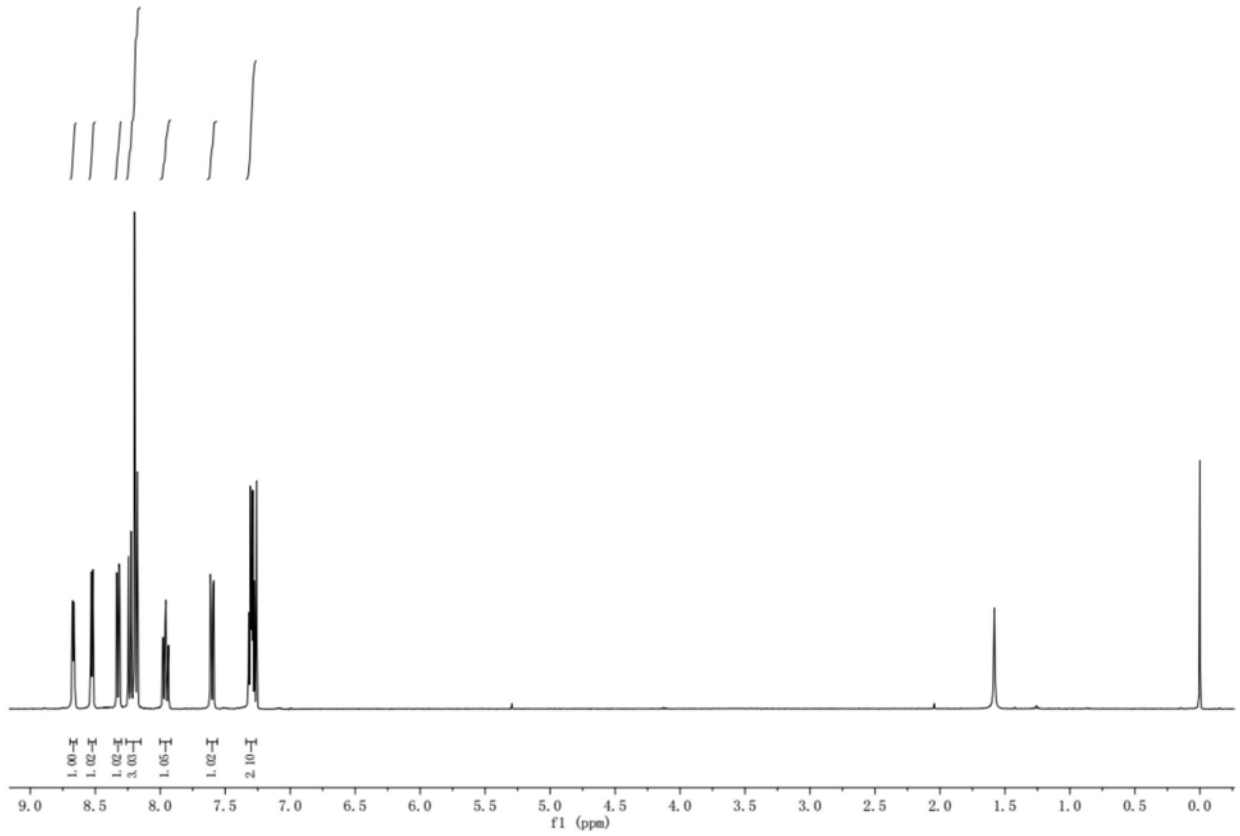


图3

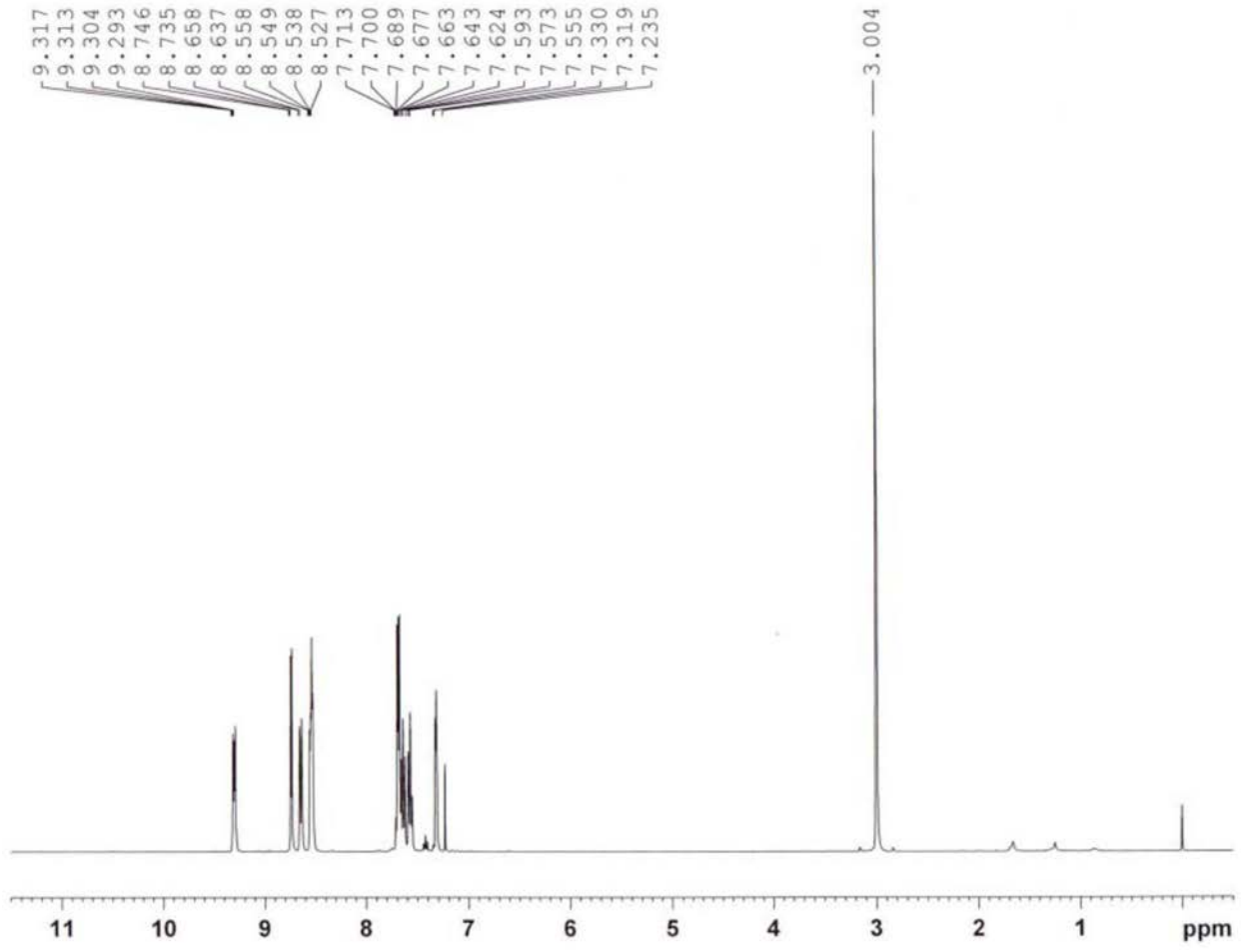


图4