



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107880031 A

(43)申请公布日 2018.04.06

(21)申请号 201611209396.6 *C07D 405/14*(2006.01)
(22)申请日 2016.12.23 *C07D 409/14*(2006.01)
(66)本国优先权数据 *C09K 11/06*(2006.01)
201610881551.2 2016.09.30 CN *H01L 51/54*(2006.01)

(71)申请人 江苏三月光电科技有限公司
地址 214112 江苏省无锡市新洲路210号

(72)发明人 徐凯 李崇 张小庆 张兆超

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212
代理人 杨立 王丹

(51)Int.Cl.
C07D 403/14(2006.01)
C07D 401/14(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
C07D 471/14(2006.01)

权利要求书14页 说明书33页 附图1页

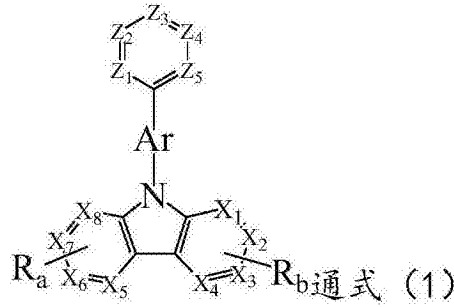
(54)发明名称

以氮杂苯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

(57)摘要

本发明涉及一种以氮杂苯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该化合物以氮杂苯为核心,具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。本发明化合物作为有机电致发光器件的发光层材料使用时,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。

1. 一种以氮杂苯为核心的化合物,其特征在於,该化合物结构如通式(1)所示:

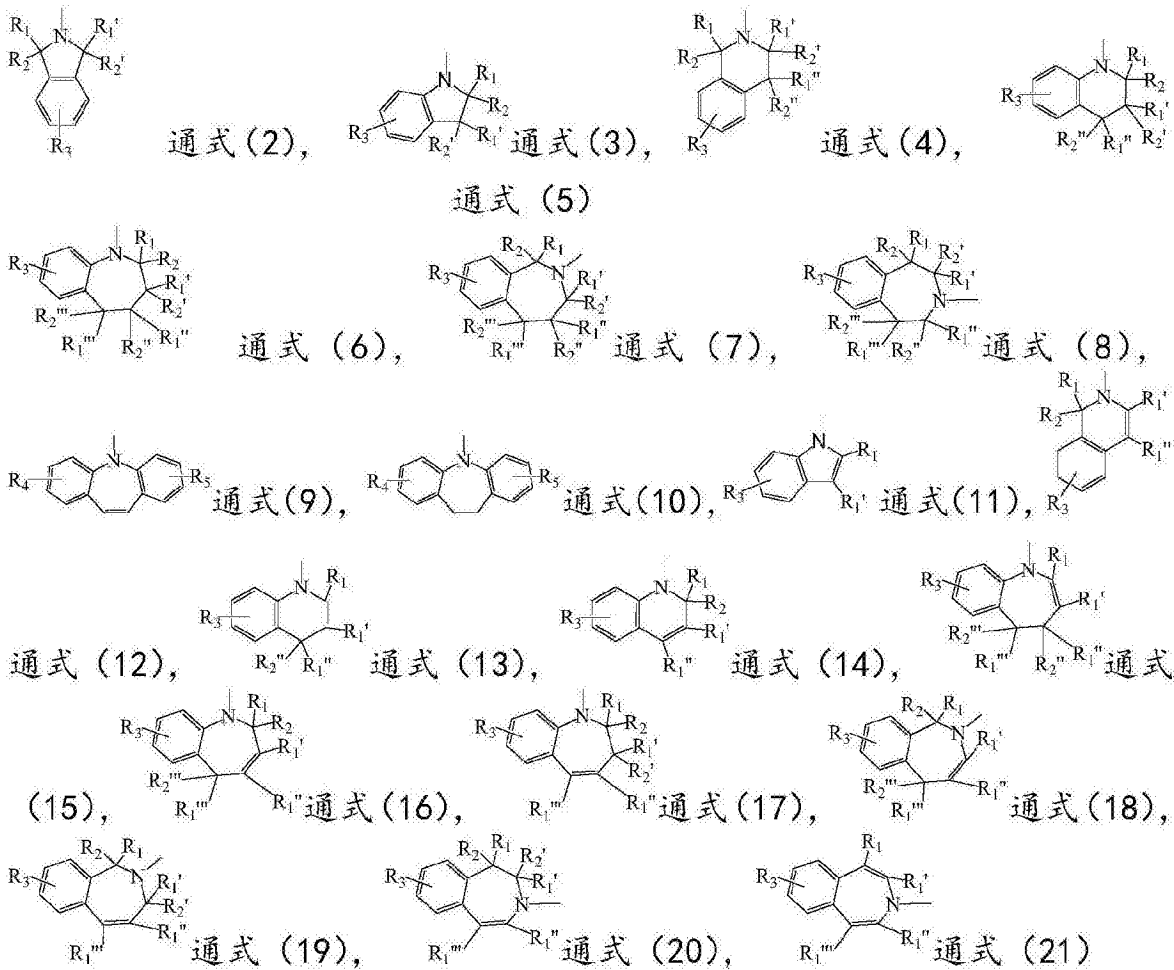


通式(1)中,Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅分别独立的表示为C-H、C-R或N;其中,表示为N的数量为1-2个;表示为C-R的数量为1-5个;

R表示苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、二甲基苄基、二苯并咪喃基、二苯并噻吩基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀环烷基、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的芳基、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的杂芳基、C₅₋₂₀环烷基取代的芳基、C₅₋₂₀环烷基取代的杂芳基;

通式(1)中,Ar表示C₁₋₁₀烷基取代或未取代的芳基;X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈分别独立的表示为C-H或N;

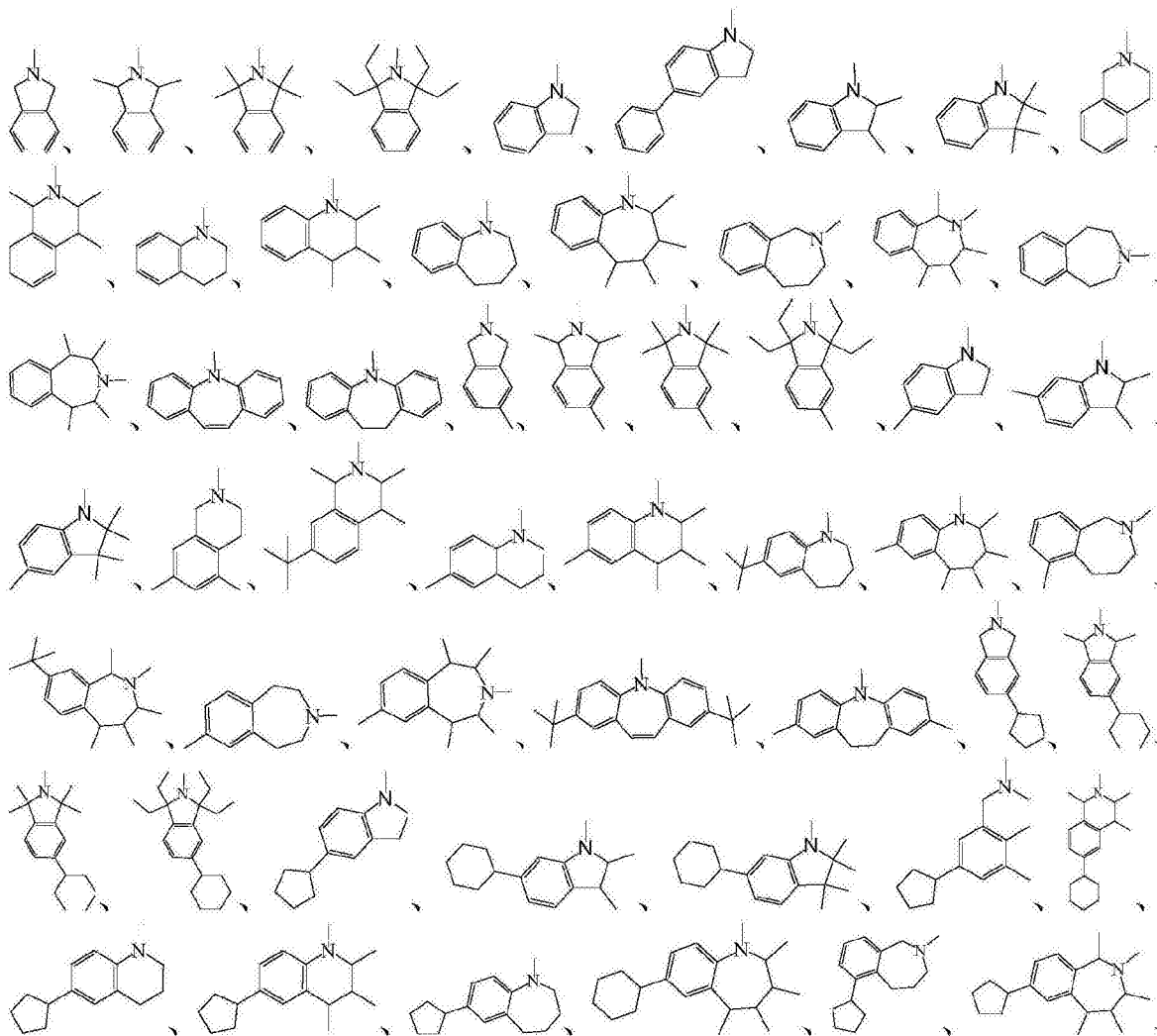
R_a、R_b分别选取氢、芳基、通式(2)-通式(10)所示结构,或(11)-通式(21)所示结构中的一种,且R_a和R_b至少一个选取通式(2)-通式(21)所示结构;

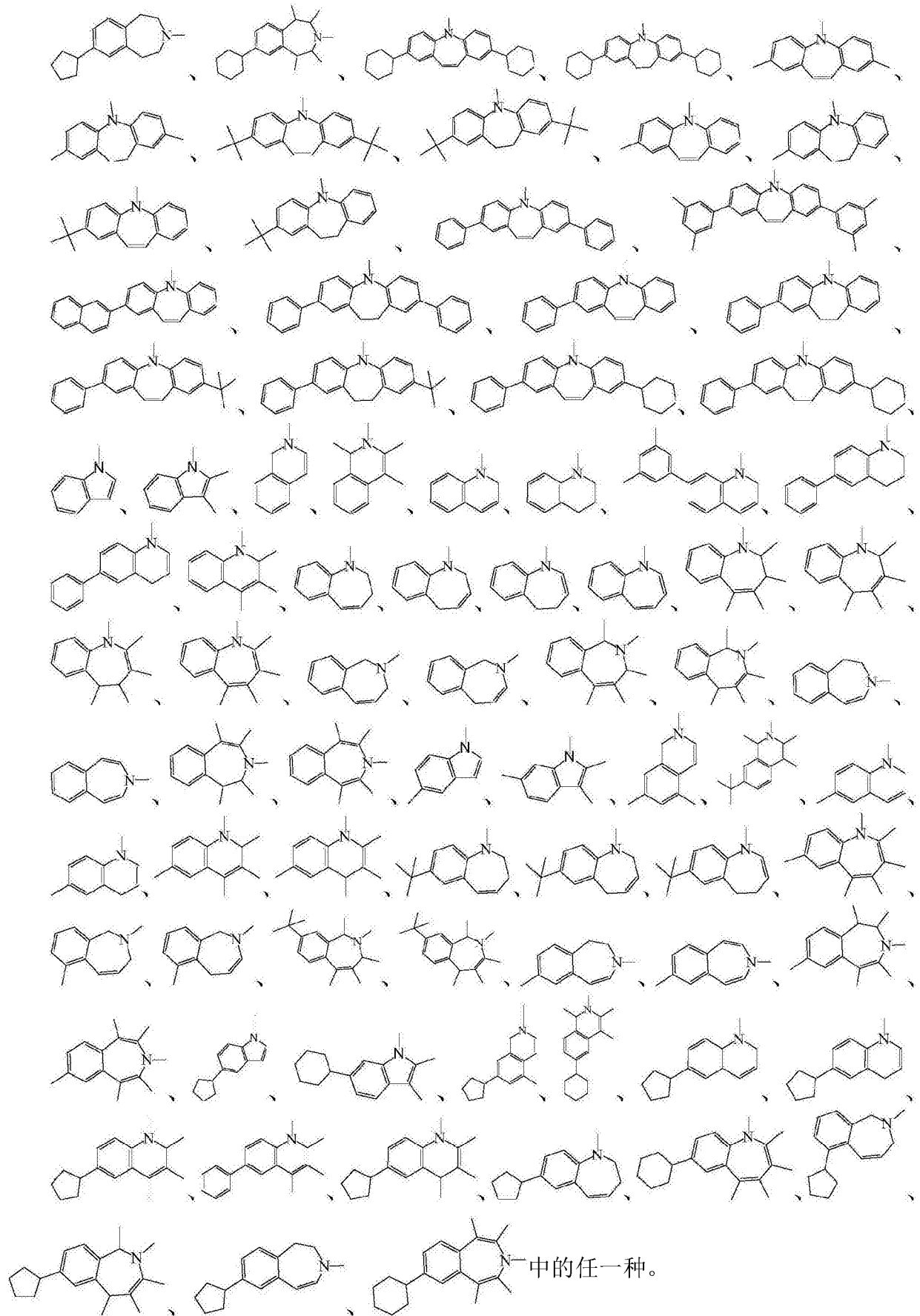


其中,R₁、R₂、R₃、R₁'、R₂'、R₁''、R₂''、R₁'''、R₂'''分别独立的表示氢、C₁₋₁₀直链或支链烷基、

C₅-20的环烷基或芳基中的一种;R₄、R₅分别独立的表示为氢、C₁-10直链或支链烷基、C₅-20的环烷基或芳基中的一种。

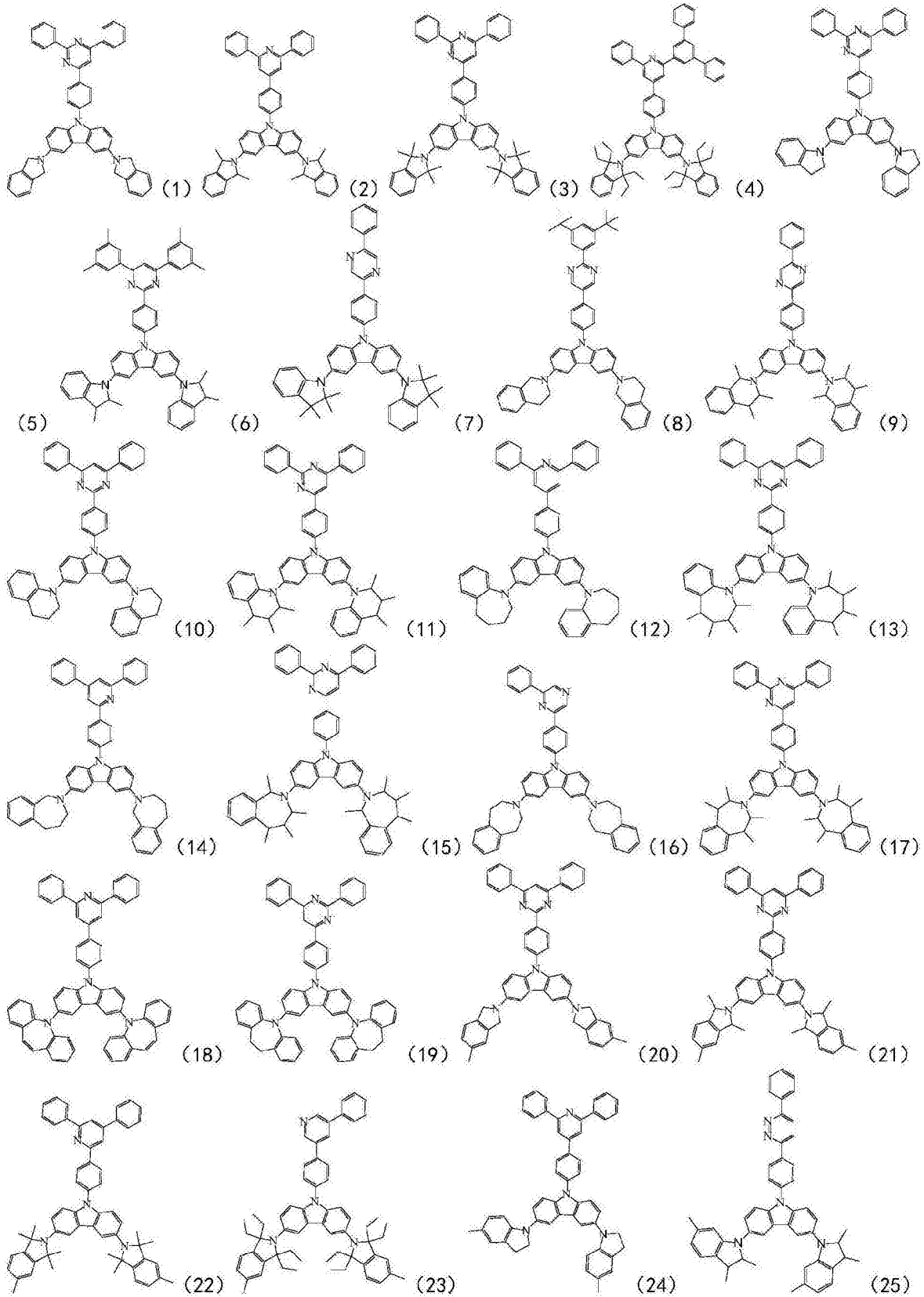
2. 根据权利要求1所述一种以氮杂苯为核心的化合物,其特征在于,所述R_a、R_b分别独立的表示为:

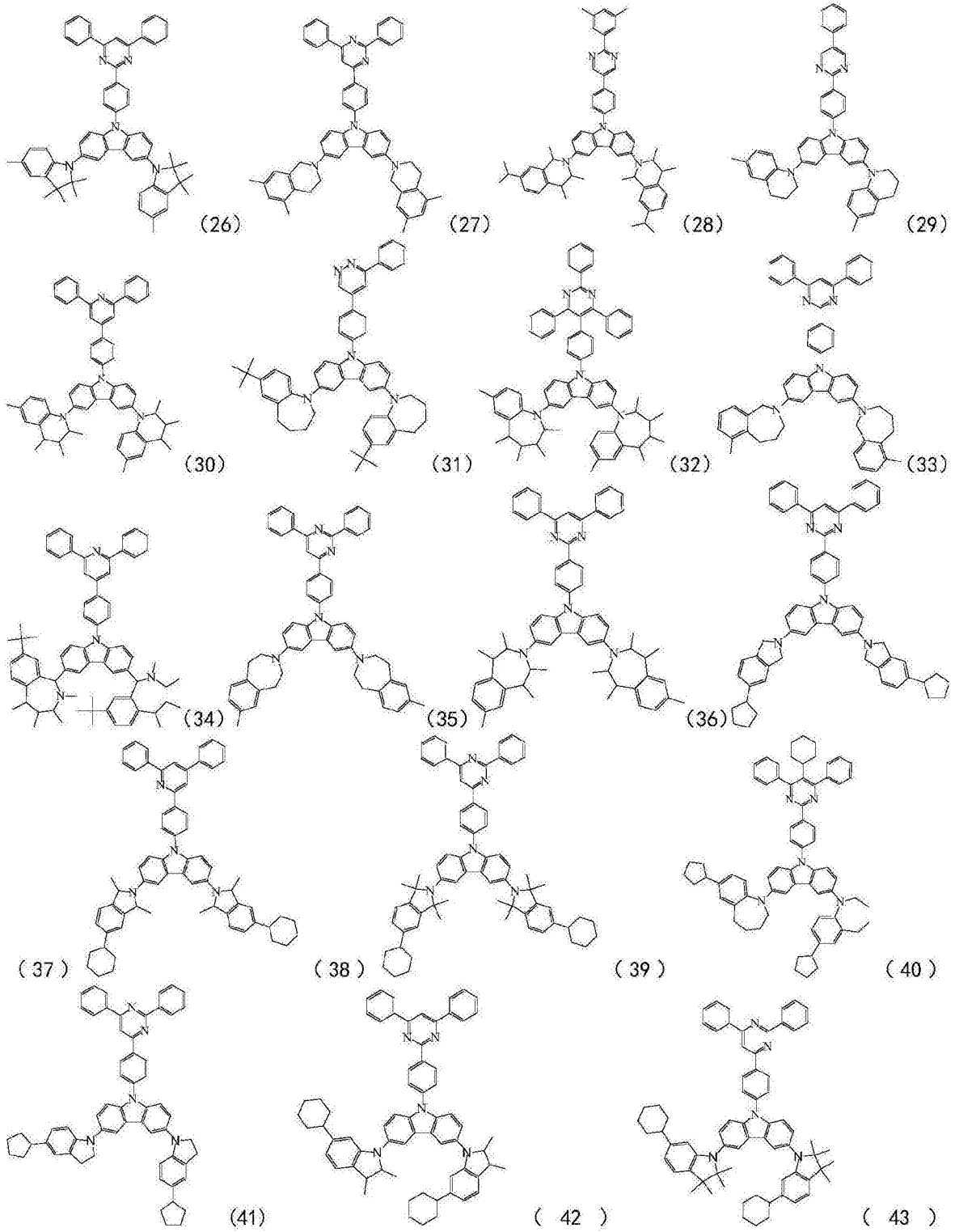


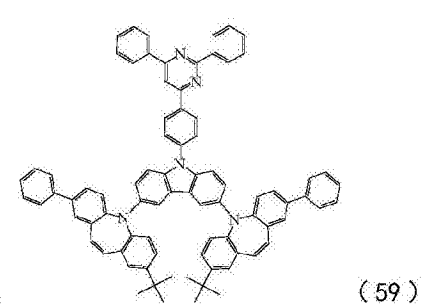
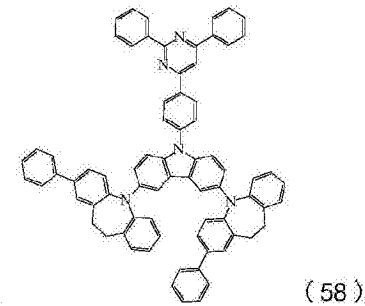
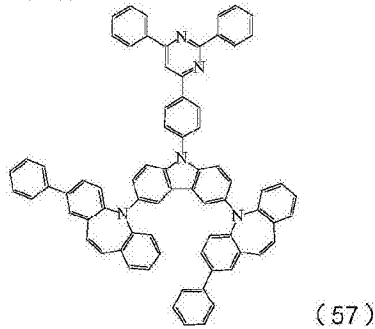
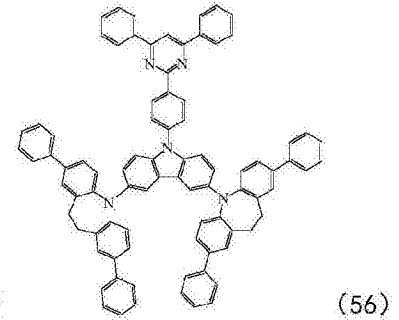
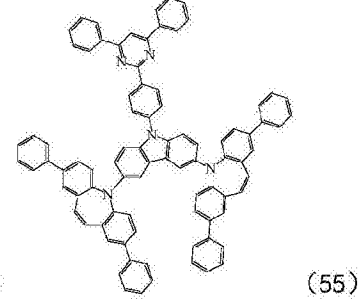
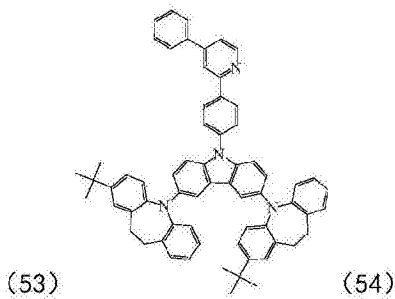
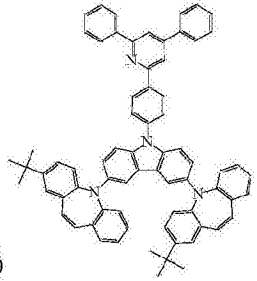
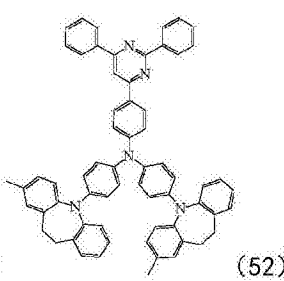
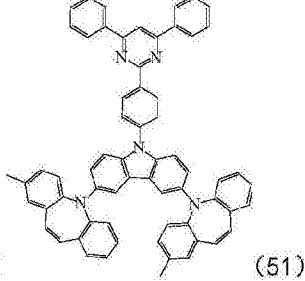
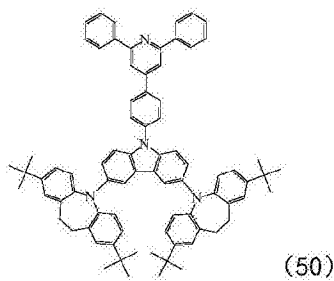
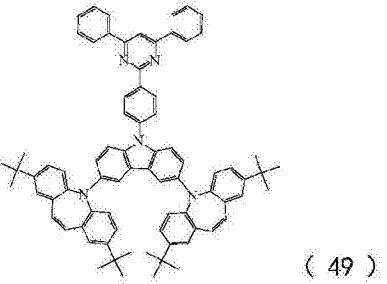
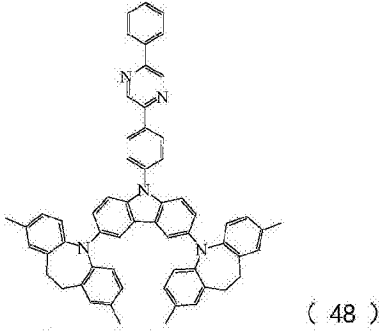
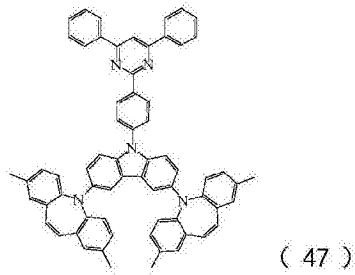
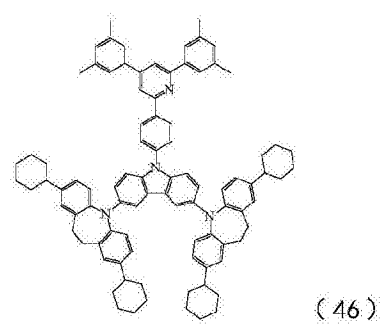
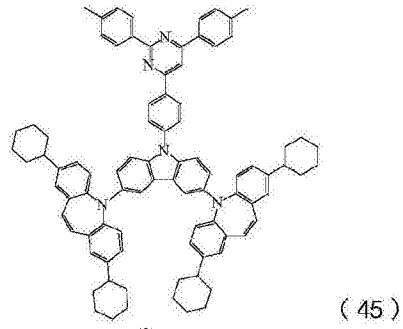
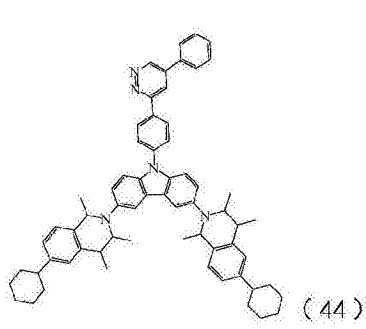


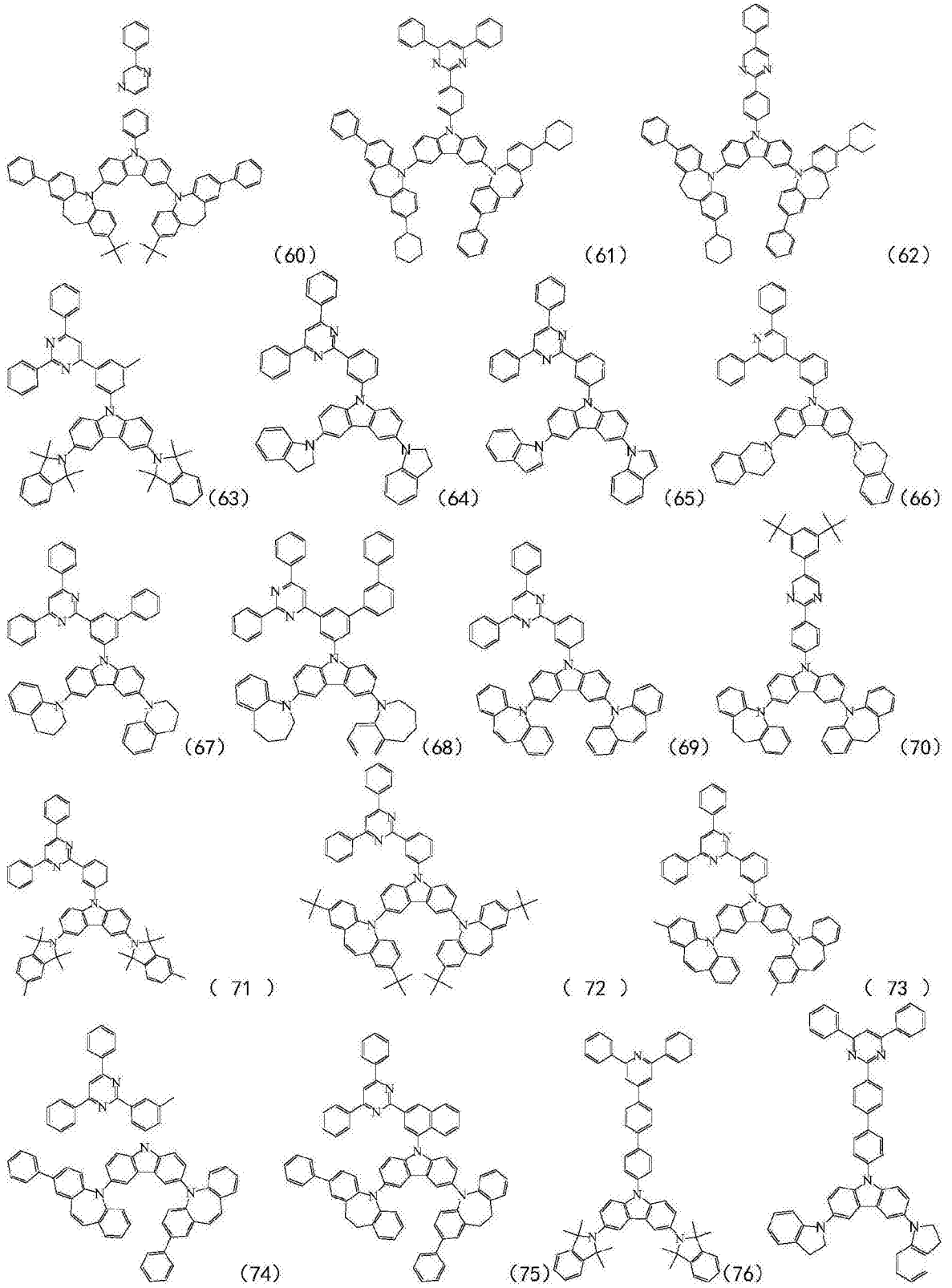
3. 根据权利要求1所述的以氮杂苯为核心的化合物,其特征在于,所述化合物的具体结

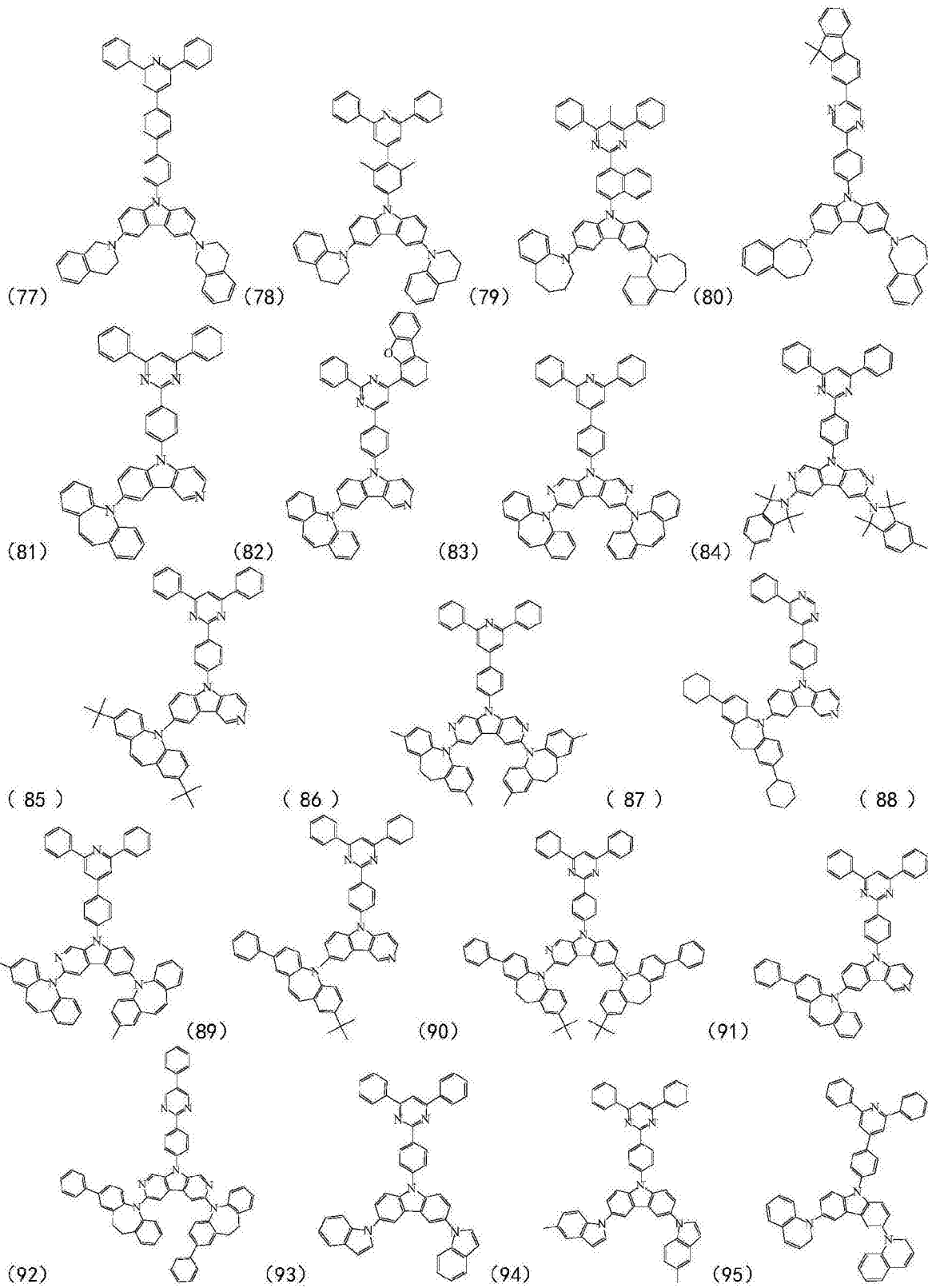
构式为：

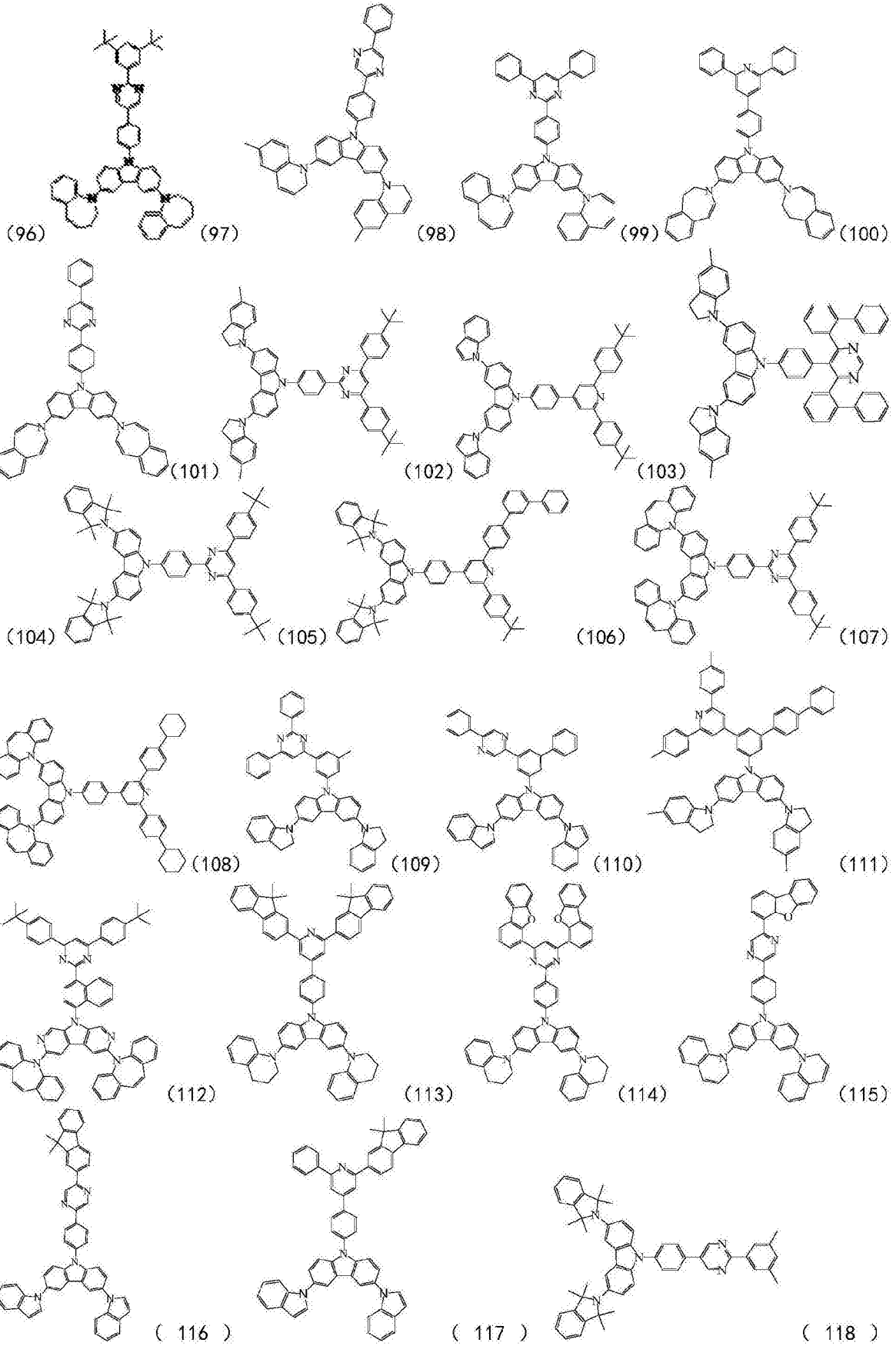


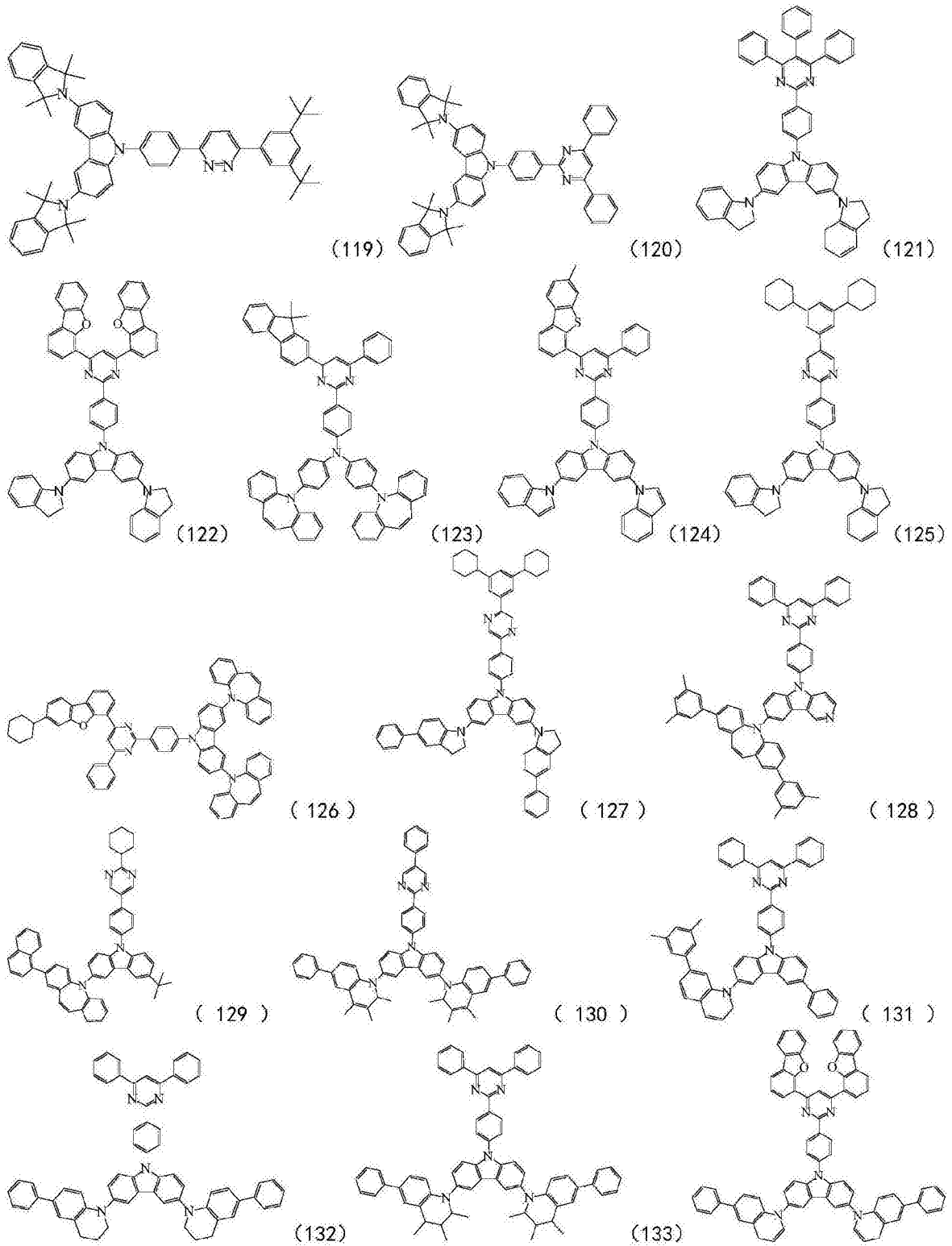


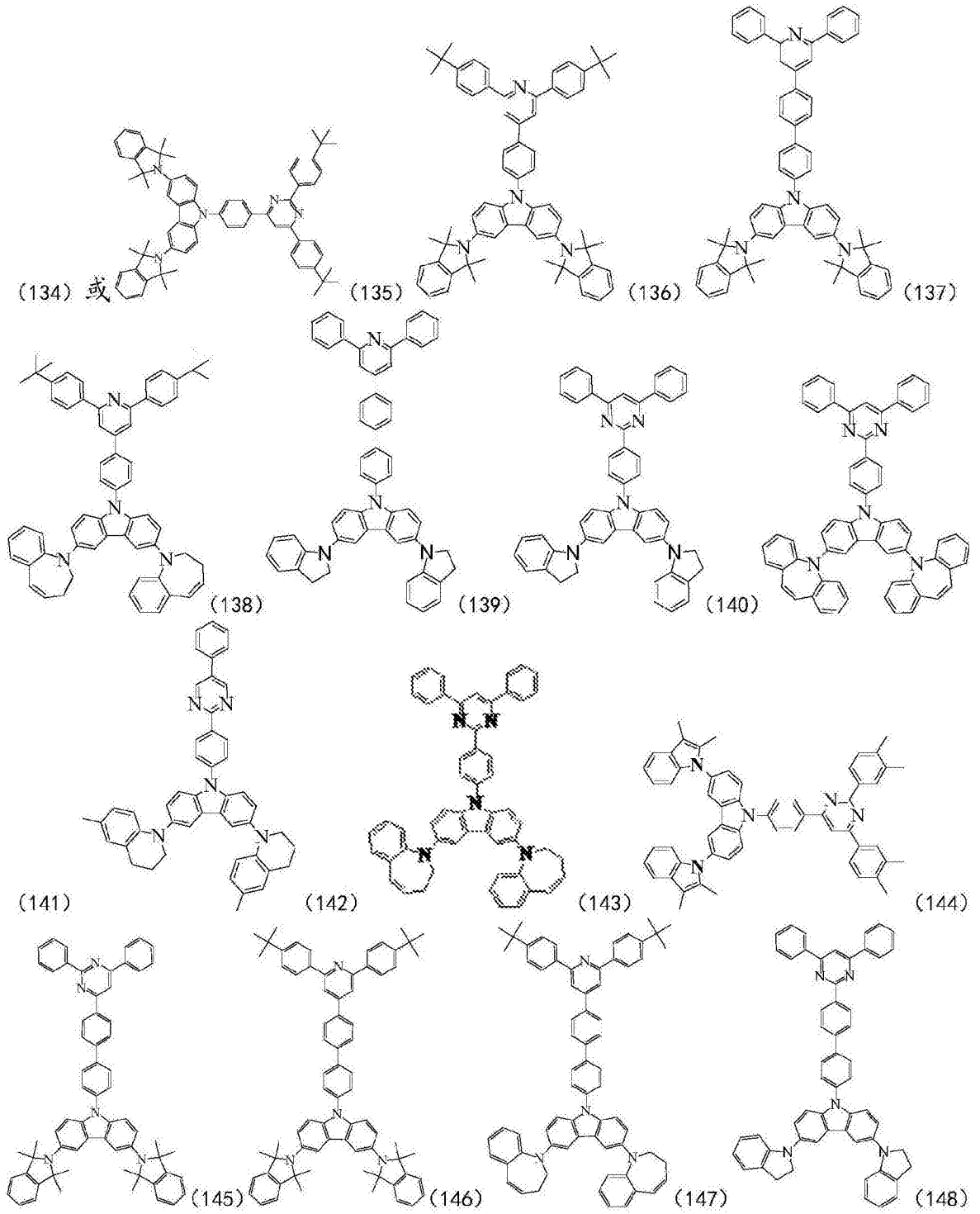


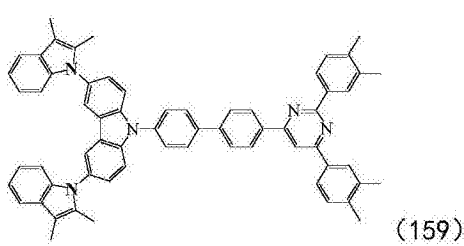
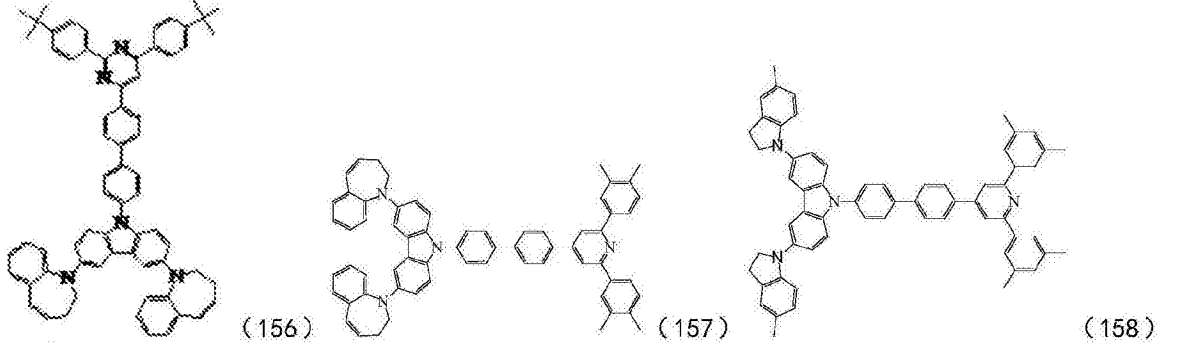
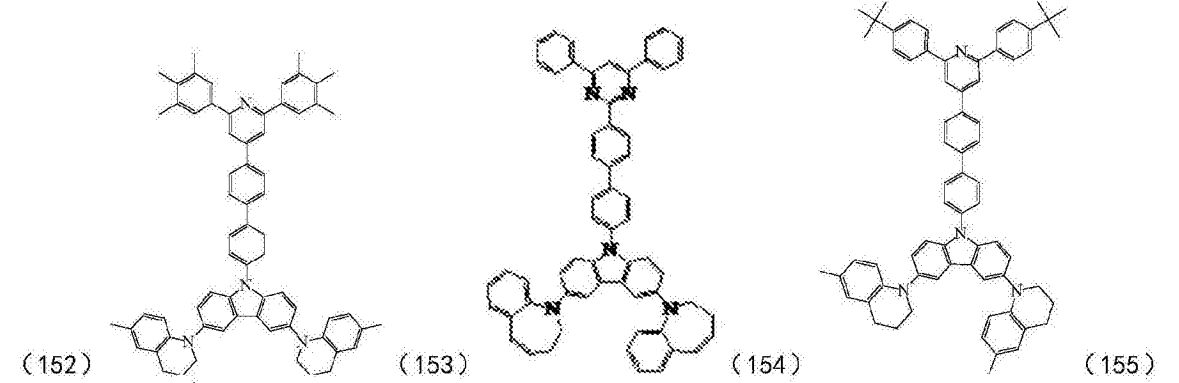
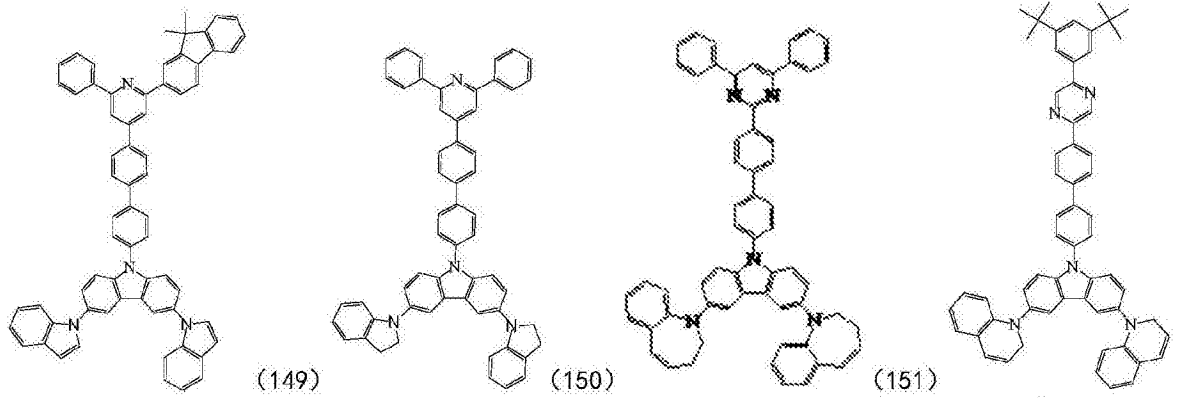
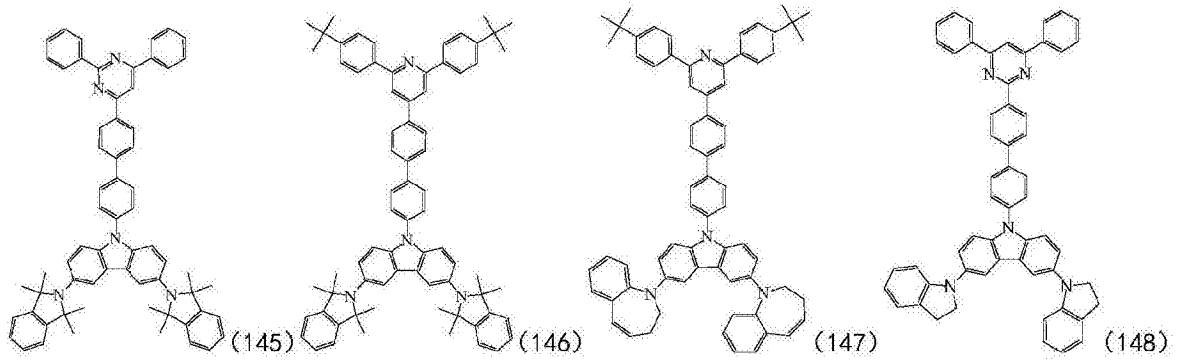








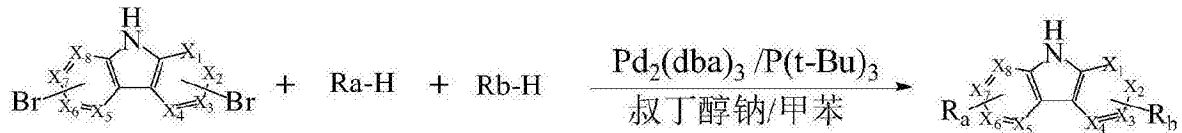




中的一种。

4. 一种权利要求1至3任一项所述以氮杂苯为核心的化合物的制备方法, 其特征在于, 反应方程式为:

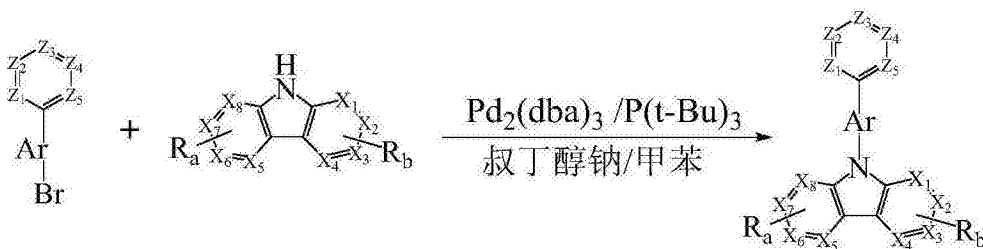
中间体An的合成



An制备包括如下步骤:

称取咪唑衍生物的溴代物、Ra-H、Rb-H,用甲苯溶解;再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95\sim 110^\circ\text{C}$,反应 $10\sim 24$ 小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;其中,所述咪唑衍生物的溴代物与Ra-H、Rb-H的摩尔比为 $1:1.0\sim 3.0:1.0\sim 3.0$;所述 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$;所述三叔丁基膦与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$;所述叔丁醇钠与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $1.0\sim 3.0:1$;

目标化合物的合成:



目标化合物的制备包括以下步骤:

称取氮杂苯的溴代物、An,用甲苯溶解;再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95\sim 110^\circ\text{C}$,反应 $10\sim 24$ 小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;其中,所述氮杂苯的溴代物与咪唑衍生物的摩尔比为 $1:1.0\sim 3.0$; $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与所述氮杂苯的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$;三叔丁基膦与溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$;叔丁醇钠与溴代物的摩尔比为 $1.0\sim 3.0:1$ 。

5. 一种有机电致发光器件,其特征在于,至少一层功能层含有权利要求1至3中任一项以氮杂苯为核心的化合物。

6. 根据权利要求5所述一种有机电致发光器件,其特征在于,所述功能层为发光层。

7. 根据权利要求6所述一种有机电致发光器件,其特征在于,还包括透明基板层、ITO阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、空穴阻挡/电子传输层、电子注入层及阴极反射电极层,所述透明基板层、ITO阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、空穴阻挡/电子传输层、电子注入层及阴极反射电极层从下至上依次层叠布置。

8. 根据权利要求7所述一种有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴注入层为材料三氧化钼 MoO_3 ;或/和所述空穴传输/电子阻挡层材料为TAPC,或/和所述发光层以mCP为主体材料,以权利要求1至3任一项所述以氮杂苯为核心的化合物作为掺杂材料,所述mCP为主体材料:以氮杂苯为核心的化合物的质量比为 $100:7$,或所述发光层以mCP为主体材料,以权利要求1至3任一项所述以氮杂苯为核心的化合物作为辅助主体材料,RD-1作为掺杂材料,所述mCP:以氮杂苯为核心的化合物化合物:RD-1质量比为 $85:15:4$;或/和所述空穴阻挡/电子传输层的材料为TPBI,和/或所述电子注入层为LiF材料,和/或所述阴极反射电极层为材料Al。

9. 根据权利要求8所述一种有机电致发光器件,其特征在于,所述ITO阳极层2的膜厚为150nm,或,空穴注入层的厚度为10nm,或,空穴传输层/电子阻挡层的厚度为40nm,或,所述发光层膜厚为30nm,或,空穴阻挡/电子传输层的厚度为40nm;或,所述电子注入层1nm;或,阴极反射电极层的膜厚为80nm。

以氮杂苯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种以氮杂苯为核心的化合物,以及其作为发光层材料在有机发光二极管上的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。

[0003] OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0004] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

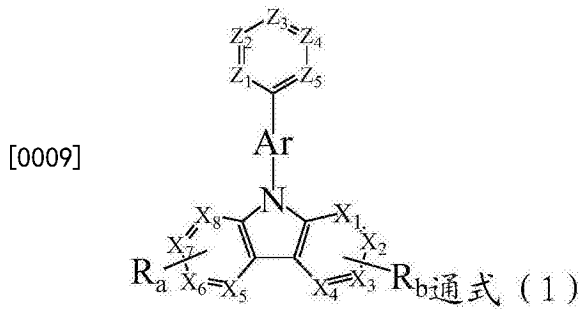
[0005] 虽然理论上TADF材料可以实现100%的激子利用率,但实际上存在如下问题:(1)设计分子的T₁和S₁态具有强的CT特征,非常小的S₁-T₁态能隙,虽然可以通过TADF过程实现高T₁→S₁态激子转化率,但同时导致低的S₁态辐射跃迁速率,因此,难于兼具(或同时实现)高激子利用率和高荧光辐射效率;(2)即使已经采用掺杂器件减轻T激子浓度猝灭效应,大多数TADF材料的器件在高电流密度下效率滚降严重。

[0006] 就当前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

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种以氮杂苯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物基于TADF机理以氮杂苯为核心,作为发光层材料应用于有机电致发光器件,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制造企业的要求。

[0008] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下：一种一种以氮杂苯为核心的化合物，该化合物结构如通式(1)所示：



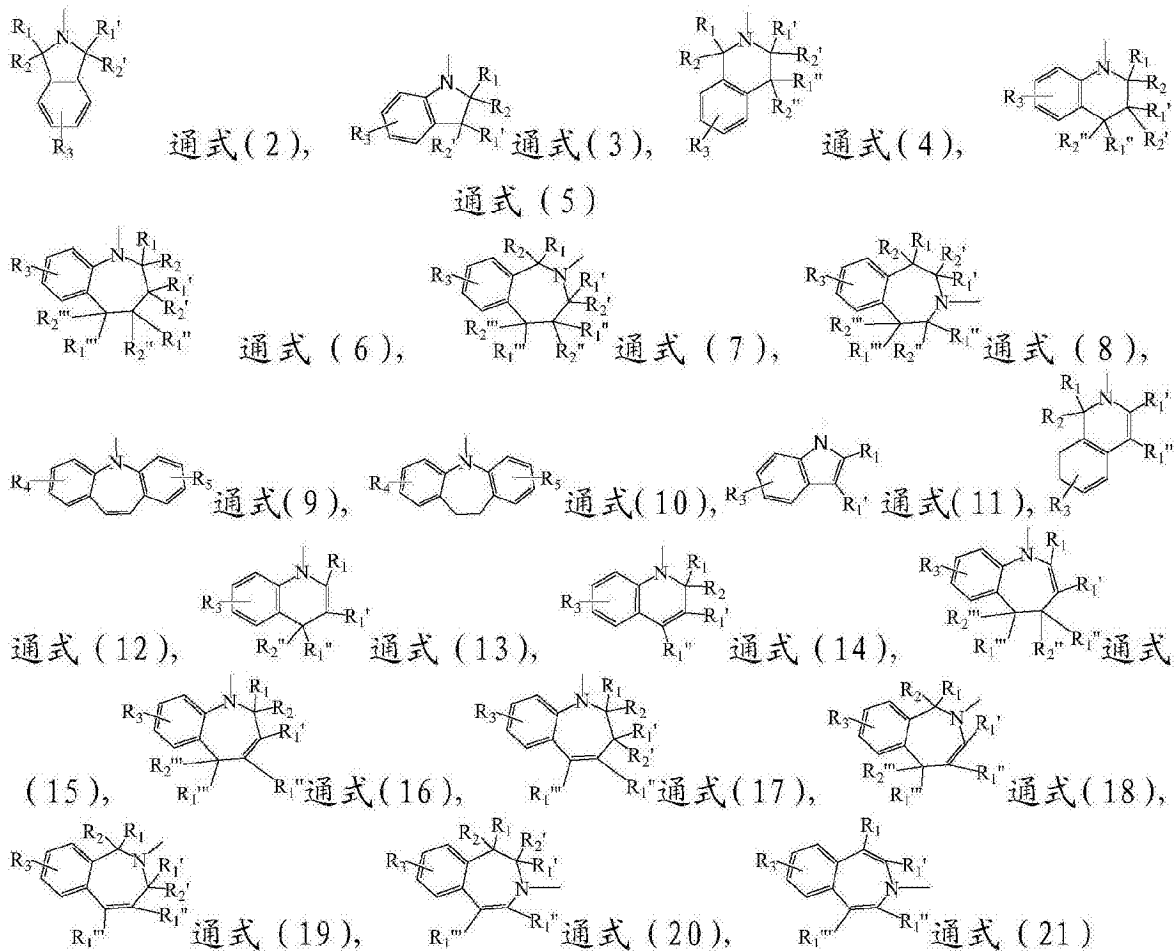
[0010] 通式(1)中，Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅分别独立的表示为C-H、C-R或N；其中，表示为N的数量为1-2个；表示为C-R的数量为1-5个；

[0011] R表示苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、二甲基苄基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀环烷基、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的芳基、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的杂芳基、C₅₋₂₀环烷基取代的芳基、C₅₋₂₀环烷基取代的杂芳基；

[0012] 通式(1)中，Ar表示C₁₋₁₀烷基取代或未取代的芳基；X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇、X₈分别独立的表示为C-H或N；

[0013] R_a、R_b分别选取氢、芳基、通式(2)-通式(10)所示结构，或(11)-通式(21)所示结构中的一种，且R_a和R_b至少一个选取通式(2)-通式(21)所示结构；

[0014]



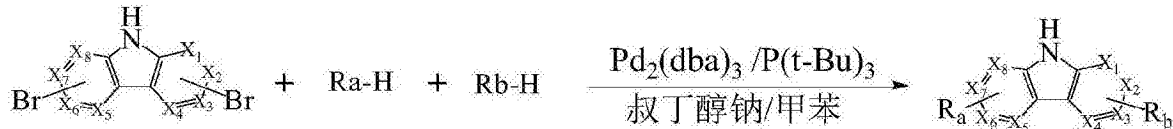
[0015] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_1' 、 R_2' 、 R_1'' 、 R_2'' 、 R_1''' 、 R_2''' 分别独立的表示氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基、 C_{5-20} 的环烷基或芳基中的一种; R_4 、 R_5 分别独立的表示为氢、 C_{1-10} 直链或支链烷基、 C_{5-20} 的环烷基或芳基中的一种。

[0016] 在上述技术方案的基础上, 本发明还可以做如下改进。

[0017] 本发明还提供一种上述以氮杂苯为核心的化合物的制备方法, 其反应方程式为:

[0018] 中间体An的合成

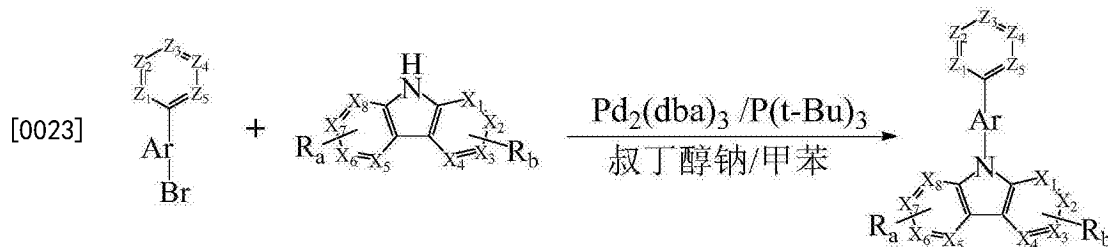
[0019]



[0020] An制备包括如下步骤:

[0021] 称取咪唑衍生物的溴代物、 R_a -H、 R_b -H, 用甲苯溶解; 再加入 $Pd_2(dba)_3$ 、三叔丁基膦、叔丁醇钠; 在惰性气氛下, 将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95\sim 110^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时, 冷却并过滤反应溶液, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物; 其中, 所述咪唑衍生物的溴代物与 R_a -H、 R_b -H的摩尔比为 $1:1.0\sim 3.0:1.0\sim 3.0$; 所述 $Pd_2(dba)_3$ 与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$; 所述三叔丁基膦与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$; 所述叔丁醇钠与咪唑衍生物的溴代物的摩尔比为 $1.0\sim 3.0:1$ 。

[0022] 目标化合物的合成:



[0024] 目标化合物的制备包括以下步骤:

[0025] 称取氮杂苯的溴代物、An, 用甲苯溶解; 再加入 $Pd_2(dba)_3$ 、三叔丁基膦、叔丁醇钠; 在惰性气氛下, 将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95\sim 110^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时, 冷却并过滤反应溶液, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物; 其中, 所述氮杂苯的溴代物与咪唑衍生物的摩尔比为 $1:1.0\sim 3.0$; $Pd_2(dba)_3$ 与所述氮杂苯的溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$; 三叔丁基膦与溴代物的摩尔比为 $0.006\sim 0.02:1$; 叔丁醇钠与溴代物的摩尔比为 $1.0\sim 3.0:1$ 。

[0026] 本发明还提供一种有机电致发光器件, 至少一层功能层含有上述以氮杂苯为核心的化合物。

[0027] 本发明如上所述一种有机电致发光器件, 进一步, 所述功能层为发光层。

[0028] 本发明如上所述一种有机电致发光器件, 进一步, 还包括透明基板层、ITO阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、空穴阻挡/电子传输层、电子注入层及阴极反射电极层, 所述透明基板层、ITO阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、空穴阻挡/电子传输层、电子注入层及阴极反射电极层从下至上依次层叠布置。

[0029] 本发明如上所述一种有机电致发光器件, 进一步, 所述空穴注入层为材料三氧化钼 MoO_3 ; 或/和所述空穴传输/电子阻挡层材料为TAPC, 或/和所述发光层以mCP为主体材料,

以上述以氮杂苯为核心的化合物作为掺杂材料,所述mCP为主体材料:以氮杂苯为核心的化合物的质量比为100:7,或所述发光层以mCP为主体材料,以上述以氮杂苯为核心的化合物作为辅助主体材料,RD-1作为掺杂材料,所述mCP:以氮杂苯为核心的化合物:RD-1质量比为85:15:4;或/和所述空穴阻挡/电子传输层的材料为TPBI,和/或所述电子注入层为LiF材料,和/或所述阴极反射电极层为材料A1。

[0030] 本发明如上所述一种有机电致发光器件,进一步,所述ITO阳极层2的膜厚为150nm,或,空穴注入层的厚度为10nm,或,空穴传输层/电子阻挡层的厚度为40nm,或,所述发光层膜厚为30nm,或,空穴阻挡/电子传输层的厚度为40nm;或,所述电子注入层1nm;或,阴极反射电极层的膜厚为80nm。

[0031] 本发明化合物结构分子内包含电子给体(donor, D)与电子受体(acceptor, A)的组合可以增加轨道重叠、提高发光效率,同时连接芳香杂环基团以获得HOMO、LUMO空间分离的电荷转移态材料,实现小的S1态和T1态的能级差,从而在热刺激条件下实现反向系间窜越,可以作为辅助主体材料应用于双主体材料的发光层结构中;所述化合物以氮杂苯为母核,连接芳香基团,破坏分子的结晶性,避免了分子间的聚集作用,分子中多为刚性基团,具有良好的成膜性和荧光量子效率,适合作为发光层掺杂材料使用;

[0032] 本发明所述化合物可作为发光层掺杂材料或者辅助主体材料应用于OLED发光器件制作,获得了良好的器件表现,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。本发明所述化合物材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

附图说明

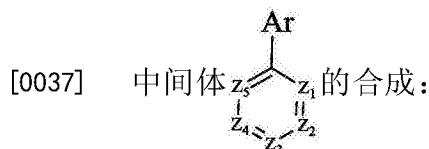
[0033] 图1为本发明化合物应用的器件结构示意图;

[0034] 其中,1、透明基板层,2、为ITO阳极层,3、空穴注入层,4、空穴传输层,5、发光层,6、电子传输层,7、电子注入层,8、阴极电极层。

具体实施方式

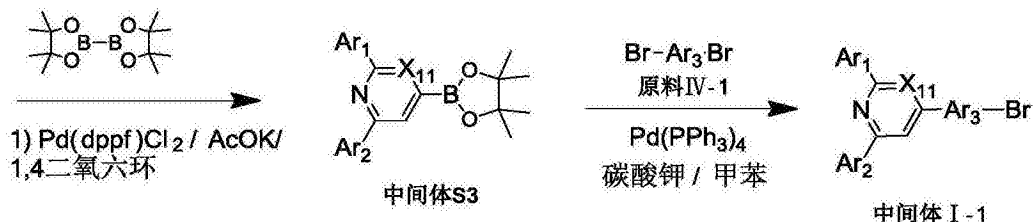
[0035] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0036] 本发明所述的C₁₋₁₀直链或支链烷基即为C₁₋₁₀直链烷基或C₁₋₁₀支链烷基;C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的芳基即为C₁₋₁₀直链烷基取代的芳基或C₁₋₁₀支链烷基取代的芳基;C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的杂芳基即为C₁₋₁₀直链烷基取代的杂芳基或C₁₋₁₀支链烷基取代的杂芳基;C₁₋₁₀烷基取代或未取代的芳基即为C₁₋₁₀烷基取代的芳基或未取代的芳基。





[0038]



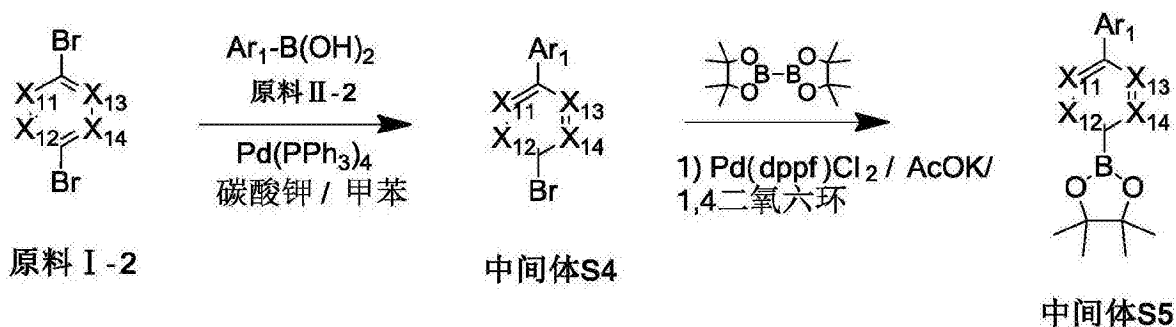
[0039] X_{11} 为 C 或 N 称取原料 I-1 和原料 II-1, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 $110\sim 120^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 S1。上述反应中, 原料 I-1 与原料 II-1 的摩尔比为 $1:1\sim 2$; 原料 I-1 与碳酸钾的摩尔比为 $1:1\sim 3$; 原料 I-1 与四三苯基磷钯的摩尔比为 $1:0.01\sim 0.05$;

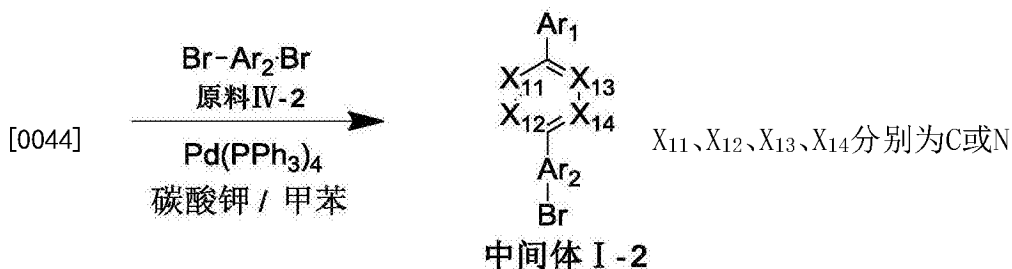
[0040] 称取上一步制备的中间体 S1 和原料 III-1, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 $110\sim 120^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 S2。上述反应中, 中间体 S1 与原料 III-1 的摩尔比为 $1:1\sim 2$; 中间体 S1 与碳酸钾的摩尔比为 $1:1\sim 3$; 中间体 S1 与四三苯基磷钯的摩尔比为 $1:0.01\sim 0.05$;

[0041] 在通氮气保护下, 称取中间体 S2、联硼酸频那醇酯、乙酸钾、 $Pd(dppf)Cl_2$ 、1,4-二氧六环混合搅拌, 加热至 $80\sim 100^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时, 取样点板, 显示无中间体 S2 剩余, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液进行减压旋蒸至无馏分, 然后过中性硅胶柱, 得中间体 S3。上述反应中, 中间体 S2 与联硼酸频那醇酯摩尔比为 $1:1\sim 3$; 中间体 S2 与乙酸钾的摩尔比为 $1:1\sim 3$; 中间体 S2 与 $Pd(dppf)Cl_2$ 的摩尔比为 $1:0.01\sim 0.05$;

[0042] 称取上一步制备的中间体 S3 和原料 IV-1, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 $110\sim 120^\circ C$, 反应 $10\sim 24$ 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 I-1; 上述反应中, 中间体 S3 与原料 IV-1 的摩尔比为 $1:1\sim 2$; 中间体 S3 与碳酸钾的摩尔比为 $1:1\sim 3$; 中间体 S3 与四三苯基磷钯的摩尔比为 $1:0.01\sim 0.05$ 。

[0043]

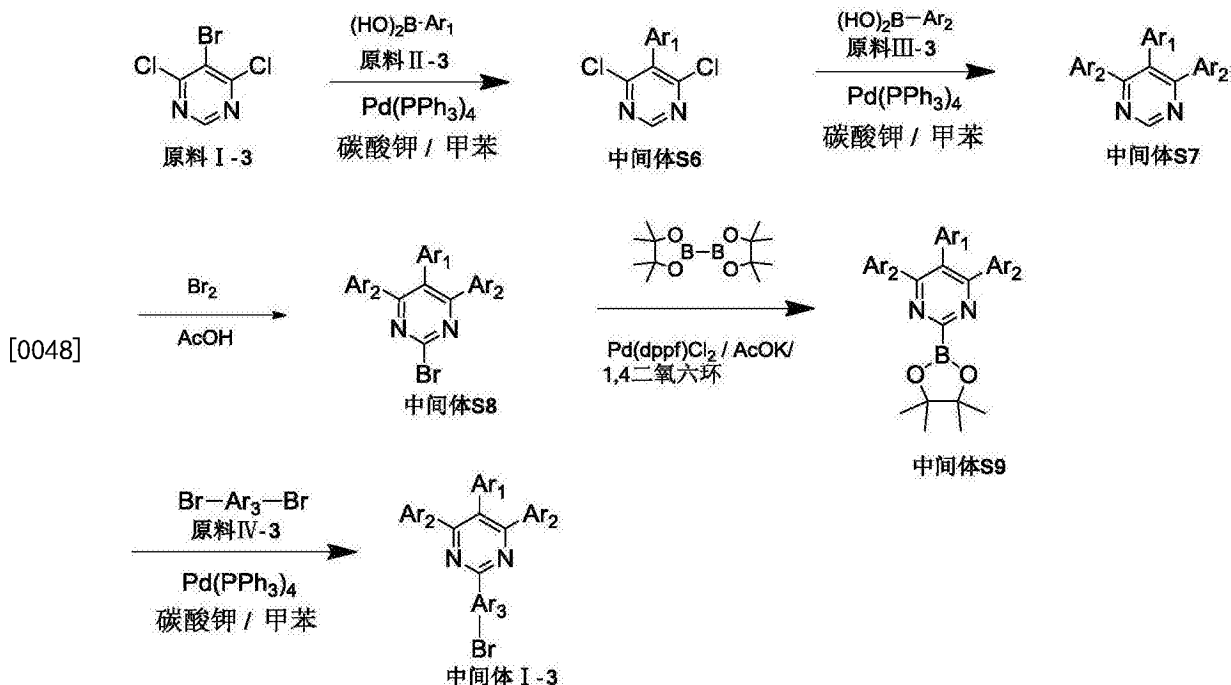




[0045] 称取原料 I-2 和原料 II-2, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 110~120℃, 反应 10~24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到目标产物中间体 S4; 上述反应中, 原料 I-2 与原料 II-2 的摩尔比为 1:1~2; 原料 I-2 与碳酸钾的摩尔比为 1:1~3; 原料 I-2 与四三苯基磷钯的摩尔比为 1:0.01~0.05;

[0046] 在通氮气保护下, 称取中间体 S4、联硼酸频那醇酯、乙酸钾、Pd(dppf)Cl₂、1,4-二氧六环, 混合搅拌, 加热至 80~100℃, 反应 10~24 小时, 取样点板, 显示无中间体 S4 剩余, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液进行减压旋蒸至无馏分, 然后过中性硅胶柱, 得中间体 S5; 上述反应中, 中间体 S4 与联硼酸频那醇酯摩尔比为 1:1~3; 中间体 S4 与乙酸钾的摩尔比为 1:1~3; 中间体 S4 与 Pd(dppf)Cl₂ 的摩尔比为 1:0.01~0.05;

[0047] 称取上一步制备的硼化合物中间体 S5 和二溴代芳基化合物原料 IV-2, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 110~120℃, 反应 10~24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 I-2。上述反应中, 中间体 S5 与原料 IV-1 的摩尔比为 1:1~2; 中间体 S5 与碳酸钾的摩尔比为 1:1~3; 中间体 S5 与四三苯基磷钯的摩尔比为 1:0.01~0.05。



[0049] 称取原料 I-3 和原料 II-3, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 110~120℃, 反应 10~24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 S6。上述反应中, 原料 I-3 与

原料 II-3 的摩尔比为 1:1~2; 原料 I-3 与碳酸钾的摩尔比为 1:1~3; 原料 I-3 与四三苯基磷钯的摩尔比为 1:0.01~0.05。

[0050] 称取上一步制备的中间体 S6 和原料 III-3, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 搅拌升温至 110~120℃, 反应 10~24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 S7。上述反应中, 中间体 S6 与原料 III-3 的摩尔比为 1:1~2; 中间体 S6 与碳酸钾的摩尔比为 1:1~3; 中间体 S6 与四三苯基磷钯的摩尔比为 1:0.01~0.05。

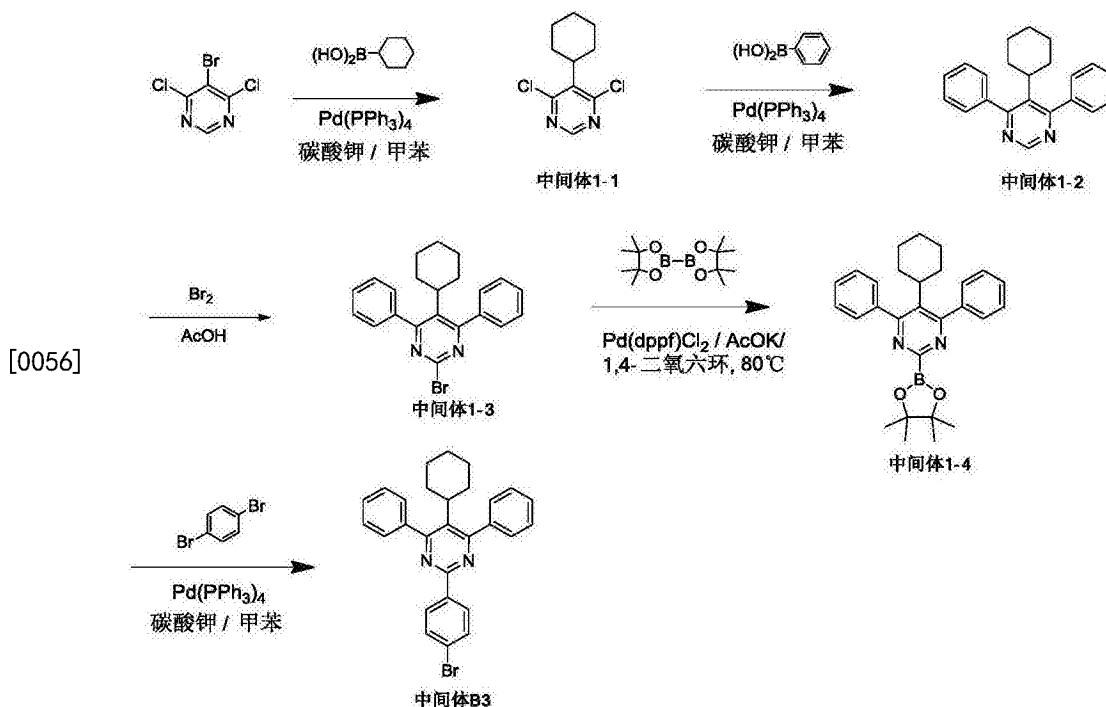
[0051] 称取中间体 S7 溶于乙酸中, 用冰盐浴降温至 0℃; 称取液溴溶于冰醋酸中, 并缓慢滴加至中间体 S7 的乙酸溶液中, 室温搅拌反应直至反应完全; 反应结束后, 向反应液中加入碱液中和, 用二氯甲烷萃取, 分层, 取有机相过滤, 滤液减压旋蒸至无馏分, 过硅胶柱, 得到中间体 S8; 所述中间体 S7 与液溴的摩尔比例为 1:1~2;

[0052] 在通氮气保护下, 称取中间体 S8、联硼酸频那醇酯、乙酸钾、Pd(dppf)Cl₂、1,4-二氧六环混合搅拌, 加热至 80~100℃, 反应 10~24 小时, 取样点板, 显示无中间体 S8 剩余, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液进行减压旋蒸至无馏分, 然后过中性硅胶柱, 得中间体 S9。上述反应中, 中间体 S8 与联硼酸频那醇酯摩尔比为 1:1~3; 中间体 S8 与乙酸钾的摩尔比为 1:1~3; 中间体 S8 与 Pd(dppf)Cl₂ 的摩尔比为 1:0.01~0.05;

[0053] 称取上一步制备的中间体 S9 和原料 IV-3, 用甲苯溶解, 在惰性气氛下, 搅拌下加入碳酸钾、四三苯基磷钯、乙醇和水溶液, 升温至 110~120℃, 反应 10~24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 滤液分层, 有机相减压旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到中间体 I-3; 上述反应中, 中间体 S9 与原料 IV-3 的摩尔比为 1:1~2; 中间体 S9 与碳酸钾的摩尔比为 1:1~3; 中间体 S9 与四三苯基磷钯的摩尔比为 1:0.01~0.05。

[0054] 分别以中间体 B3、中间体 B7 和中间体 B11 的合成为例:

[0055] 以中间体 B3 为例:



[0057] 1) 在 250ml 的三口瓶中, 称取 0.05mol 5-溴-4,6-二氯嘧啶、0.06mol 环己基硼酸、

100ml 甲苯搅拌溶解,通氮气保护下,加入0.0025mol Pd(PPh₃)₄、0.1mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至120℃,回流反应12小时,取样点板,显示无5-溴-4,6-二氯嘧啶剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体1-1,HPLC纯度99.3%,收率61.2%;

[0058] 2) 在250ml的三口瓶中,称取0.05mol 中间体1-1、0.12mol 苯硼酸、100ml 甲苯搅拌溶解,通氮气保护下,加入0.005mol Pd(PPh₃)₄、0.15mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至120℃,回流反应12小时,取样点板,显示无中间体1-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体1-2,HPLC纯度99.3%,收率61.2%;

[0059] 3) 在250ml的三口瓶中,依次加入0.04mol 中间体1-2、100ml 乙酸,在室温条件下搅拌溶解,用冰盐浴降温至0℃;称取0.05mol Br₂溶于50ml 乙酸,将溴的乙酸溶液缓慢滴加至上述反应体系中,滴加结束后,升至室温,搅拌反应12小时。取样点板,显示无中间体1-2剩余,反应完全;滴加NaOH水溶液中和反应液,加入二氯甲烷萃取,取有机相过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体1-3,HPLC纯度99.3%,收率72.9%;

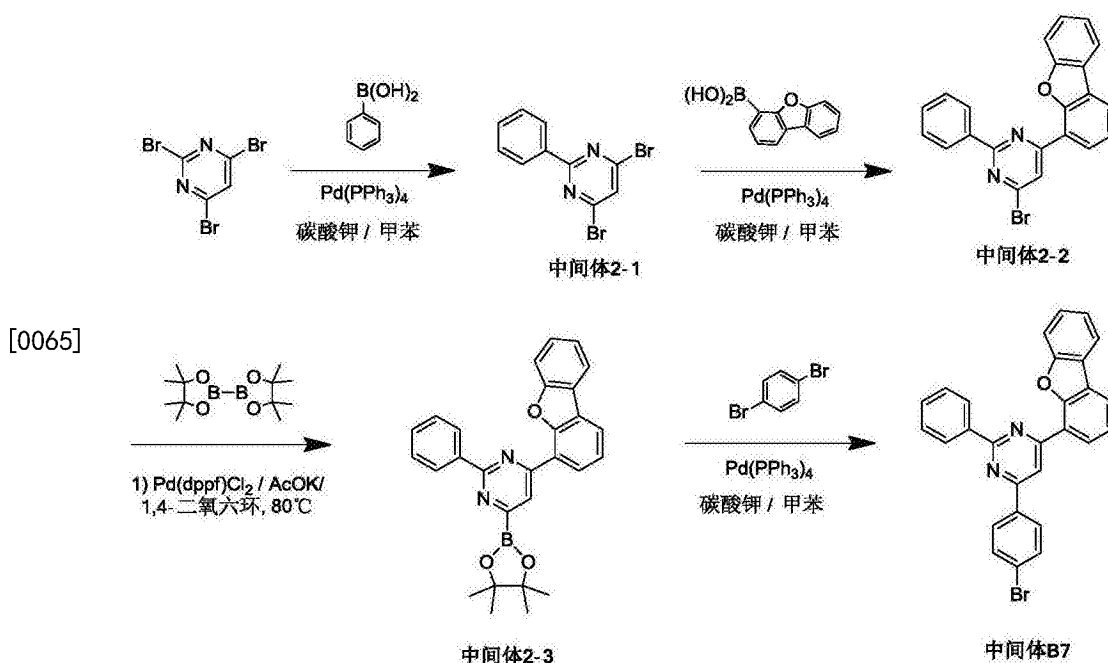
[0060] 4) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.04mol 中间体1-3、0.05mol 联硼酸频那醇酯、0.06mol 乙酸钾、0.002mol Pd(dppf)Cl₂、100ml 1,4-二氧六环搅拌混合,加热至80℃,反应12小时,取样点板,显示无中间体1-3剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液减压蒸馏至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体1-4,HPLC纯度99.2%,收率65.9%;

[0061] 5) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.05mol 中间体1-4、0.06mol 对二溴苯、100ml 甲苯搅拌混合,加入0.0025mol Pd(PPh₃)₄、0.06mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至120℃,回流反应24小时,取样点板,显示无中间体1-3剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体B3,HPLC纯度99.3%,收率59.2%;

[0062] 元素分析结构(分子式C₂₈H₂₅BrN₂):理论值C,71.64;H,5.37;N,5.97;测试值:C,71.61;H,5.38;N,5.92。

[0063] HPLC-MS(m/z):理论值为468.12,实测值468.16。

[0064] 以中间体B7为例:



[0066] 1) 在250ml的三口瓶中,称取0.05mol 2,4,6-三溴嘧啶、0.06mol 苯硼酸、100ml 甲苯搅拌溶解,通氮气保护下,加入0.0025mol $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、0.1mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至 120°C ,回流反应12小时,取样点板,显示无2,4,6-三溴嘧啶剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体2-1,HPLC纯度99.3%,收率61.2%;

[0067] 2) 在250ml的三口瓶中,称取0.05mol 中间体2-1、0.12mol 二苯并[b,d]呋喃-4-硼酸、100ml 甲苯搅拌溶解,通氮气保护下,加入0.005mol $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、0.15mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至 120°C ,回流反应12小时,取样点板,显示无中间体2-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体2-2,HPLC纯度99.3%,收率61.2%;

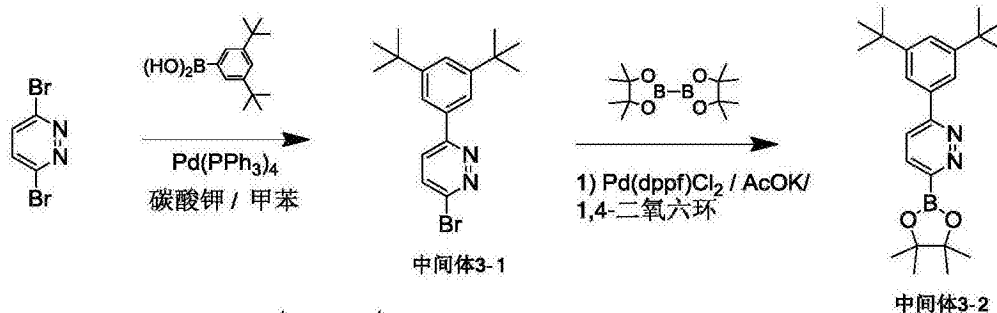
[0068] 3) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.04mol 中间体2-2、0.05mol 联硼酸频那醇酯、0.06mol 乙酸钾、0.002mol Pd(dppf)Cl_2 、100ml 1,4-二氧六环搅拌混合,加热至 80°C ,反应12小时,取样点板,显示无中间体2-2剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液减压蒸馏至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体2-3,HPLC纯度99.2%,收率65.9%;

[0069] 4) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.05mol 中间体2-3、0.06mol 对二溴苯、100ml 甲苯搅拌混合,加入0.0025mol $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、0.06mol 碳酸钾、50ml 水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至 120°C ,回流反应24小时,取样点板,显示无中间体2-3剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体B7,HPLC纯度99.3%,收率59.2%;

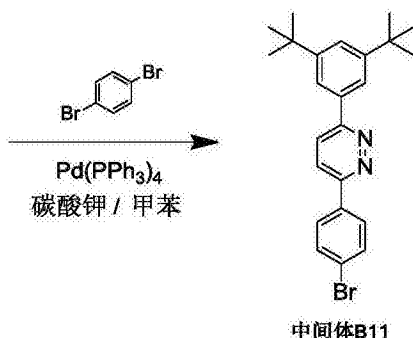
[0070] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$):理论值C,70.45;H,3.59;N,5.87;测试值:C,70.41;H,3.58;N,5.82。

[0071] HPLC-MS(m/z):理论值为476.05,实测值476.06。

[0072] 以中间体B11为例:



[0073]



[0074] 1) 在250ml的三口瓶中,称取0.05mol 3,6-二溴哒嗪、0.12mol (3,5-二叔丁基苯基)硼酸、100ml甲苯搅拌溶解,通氮气保护下,加入0.0025mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、0.1mol碳酸钾、50ml水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至120℃,回流反应12小时,取样点板,显示无3,6-二溴哒嗪剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体3-1,HPLC纯度99.3%,收率61.2%;

[0075] 2) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.04mol中间体3-1、0.05mol联硼酸频那醇酯、0.06mol乙酸钾、0.002mol $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、100ml 1,4-二氧六环搅拌混合,加热至80℃,反应12小时,取样点板,显示无中间体3-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液减压蒸馏至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体3-2,HPLC纯度99.2%,收率65.9%;

[0076] 3) 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.05mol中间体3-2、0.06mol对二溴苯、100ml甲苯搅拌混合,加入0.0025mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、0.06mol碳酸钾、50ml水和乙醇体积比为1:1的混合溶液,搅拌升温至120℃,回流反应24小时,取样点板,显示无中间体3-2剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体B11,HPLC纯度99.3%,收率59.2%;

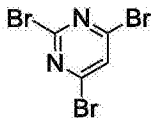
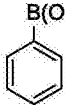
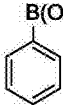
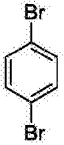
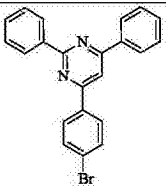
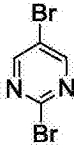
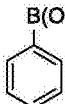

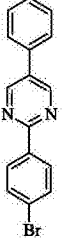

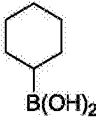
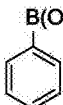

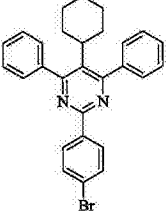
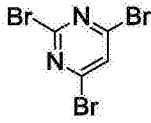
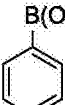
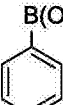
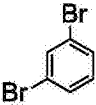
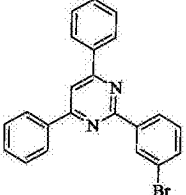
[0077] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{BrN}_2$):理论值C,68.08;H,6.43;N,6.62;测试值:C,68.09;H,6.41;N,6.67。

[0078] HPLC-MS (m/z):理论值为422.14,实测值422.15。

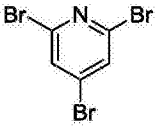
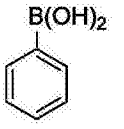
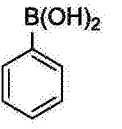
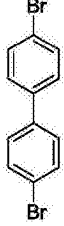
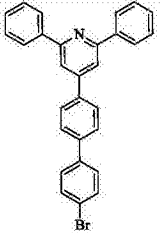
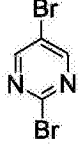
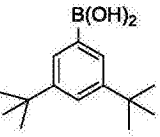
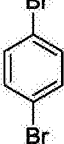
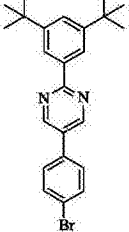
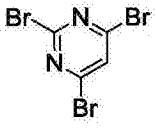
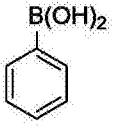
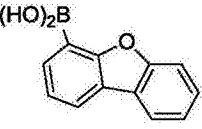

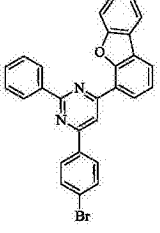
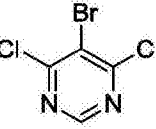
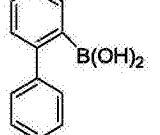
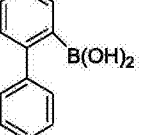

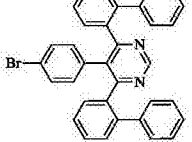
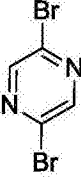
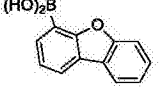

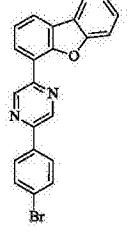
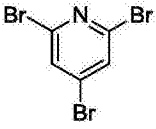
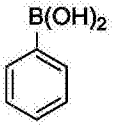
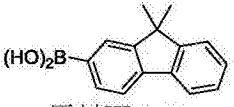

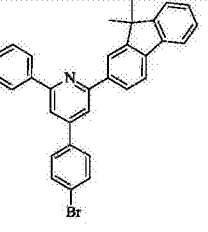
[0079] 由原料I,原料II、原料III和原料IV合成中间体I,具体结构如表1所示;

[0080] 表1

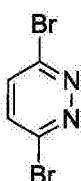
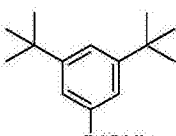
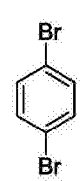
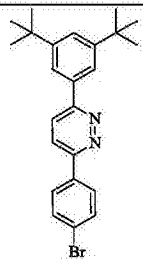
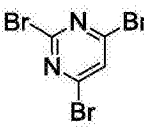
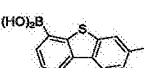
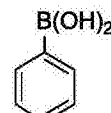
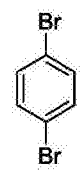
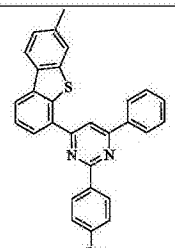
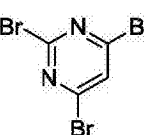
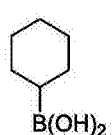
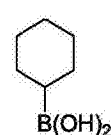
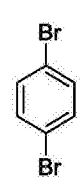
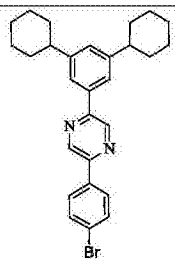
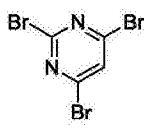
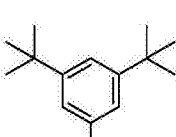
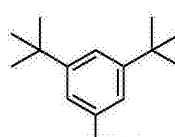
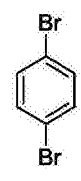
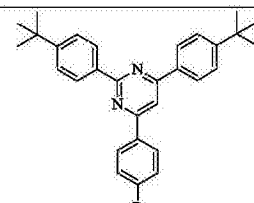
[0081]

原料 I	原料 II	原料 III	原料 IV	中间体 I
 原料 I -1-A	 原料 II-1-A	 原料 III-1-A	 原料 IV-1-A	 中间体 B1
 原料 I -2	 原料 II-2-A	—	 原料 IV-2-A	 中间体 B2
 原料 I -3	 原料 II-3-A	 原料 III-3-A	 原料 IV-3-A	 中间体 B3
 原料 I -1-A	 原料 II-1-A	 原料 III-1-A	 原料 IV-1-B	 中间体 B4

[0082]

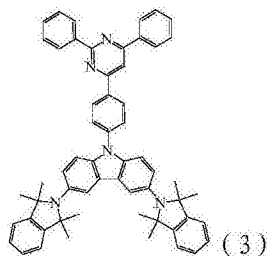
 原料 I -1-B	 原料 II -1-A	 原料 III -1-A	 原料 IV -1-C	 中间体 B5
 原料 I -2-A	 原料 II -2-B	-	 原料 IV -2-A	 中间体 B6
 原料 I -1-A	 原料 II -1-A	 原料 III -1-B	 原料 IV -1-A	 中间体 B7
 原料 I -3	 原料 II -3-B	 原料 III -3-B	 原料 IV -3-A	 中间体 B8
 原料 I -2-B	 原料 II -2-B	-	 原料 IV -2-A	 中间体 B9
 原料 I -1-B	 原料 II -1-A	 原料 III -1-C	 原料 IV -1-A	 中间体 B10

[0083]

 原料 I -2-C	 原料 II -2-B	-	 原料IV-2-A	 中间体 B11
 原料 I -1-A	 原料 II -1-B	 原料III-1-A	 原料IV-1-A	 中间体 B12
 原料 I -1-A	 原料 II -1-C	 原料III-1-D	 原料IV-1-A	 中间体 B13
 原料 I -1-A	 原料 II -1-D	 原料III-1-E	 原料IV-1-A	 中间体 B14

[0084] 实施例1 化合物3的合成

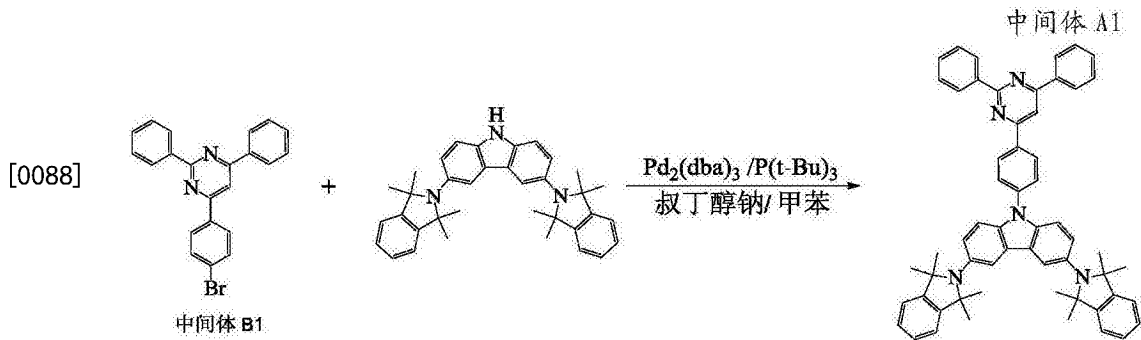
[0085]



[0086] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0087]



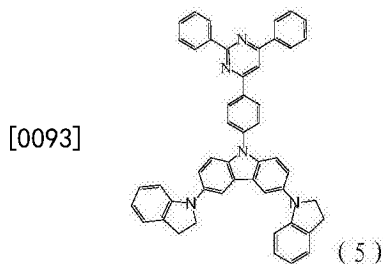


[0089] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡唑,0.03mol 化合物1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-异吲哚,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A1,纯度94.80%,收率68.90%。

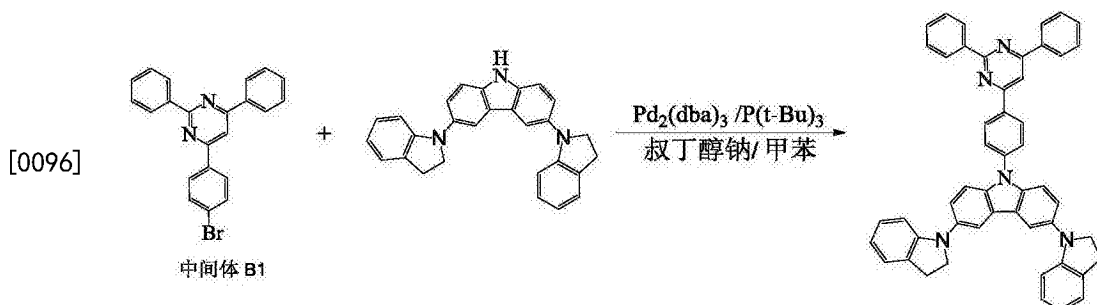
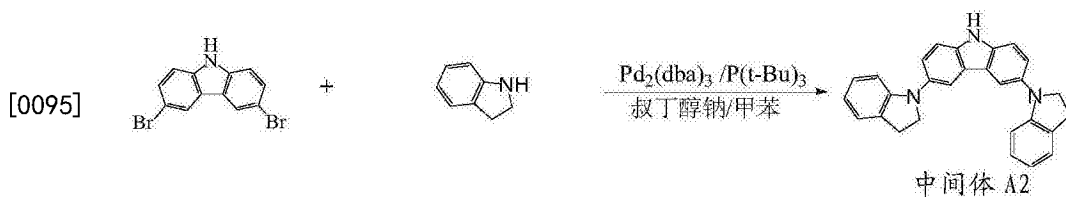
[0090] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基-嘧啶,0.015mol中间体A1,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.70%,收率53.00%。

[0091] HPLC-MS (m/z):理论值为819.43,实测值819.55。

[0092] 实施例2 化合物5的合成



[0094] 现提供该化合物的具体合成路线:



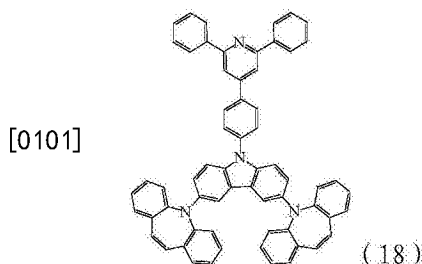
[0097] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡唑,0.03mol 化合物2,3-二氢-1H-吲哚,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶

柱,得到中间体A2,纯度90.49%,收率72.30%。

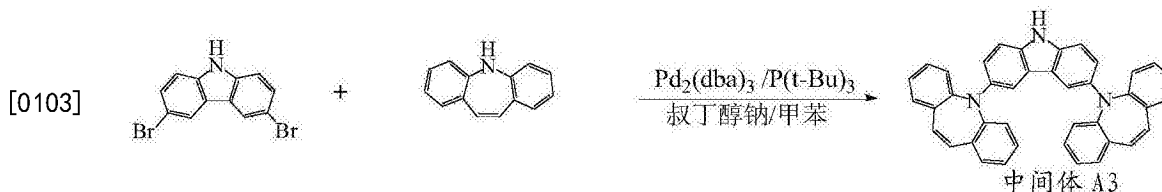
[0098] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基-吡啶,0.015mol中间体A2,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.60%,收率49.10%。

[0099] HPLC-MS (m/z):理论值为707.3,实测值707.41。

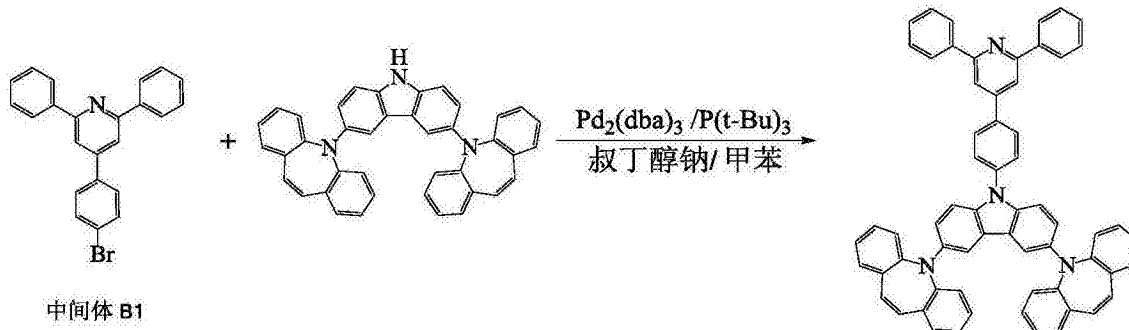
[0100] 实施例3 化合物18的合成



[0102] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0104]



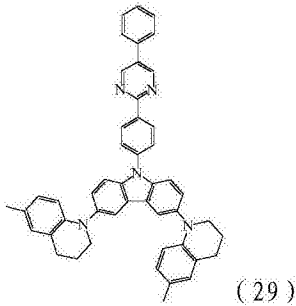
[0105] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡啶,0.03mol 化合物5H-二苯并吡庚因,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A3,纯度97.32%,收率67.10%。

[0106] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基-吡啶,0.015mol中间体A3,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度99.30%,收率45.60%。

[0107] HPLC-MS (m/z):理论值为854.34,实测值854.40。

[0108] 实施例4 化合物29的合成

[0109]

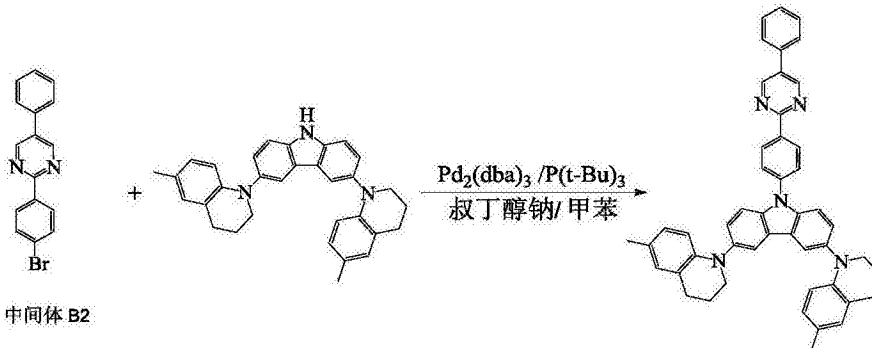


[0110] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0111]



[0112]



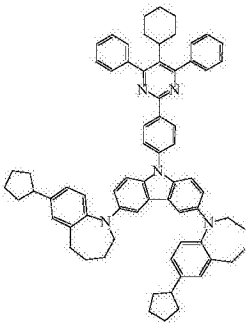
[0113] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡唑,0.03mol 化合物6-甲基-1,2,3,4-四氢-喹啉,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体系A4,纯度95.25%,收率56.20%。

[0114] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-5-苯基咪唑,0.015mol中间体系A4,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.56%,收率76.30%。

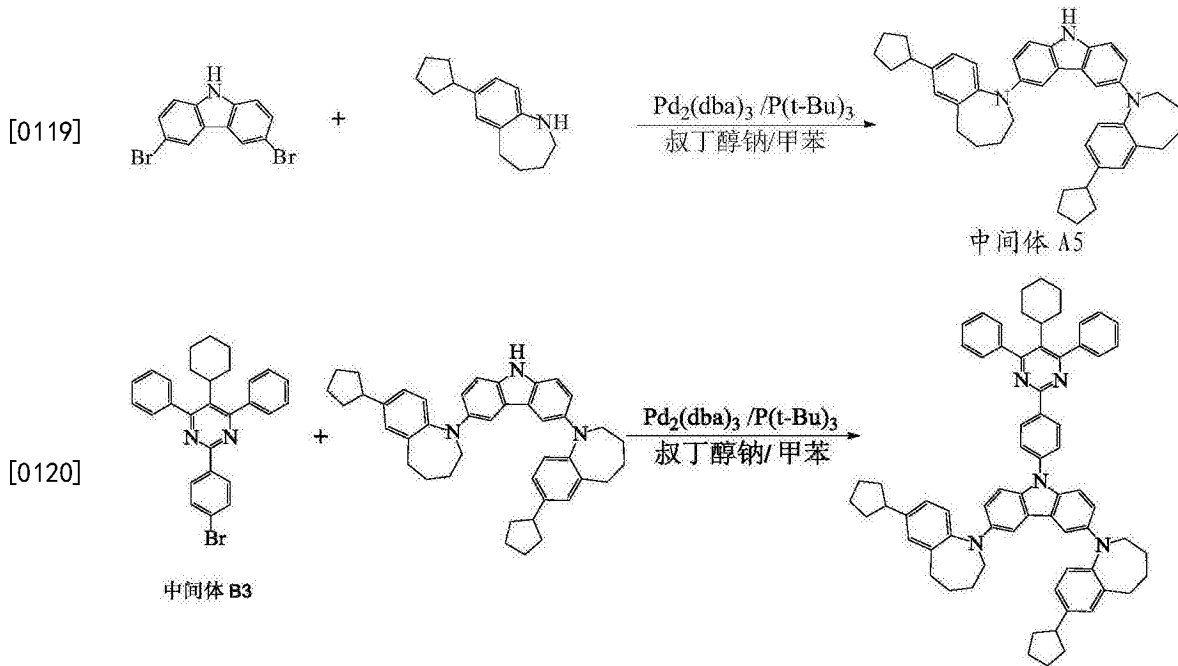
[0115] HPLC-MS (m/z): 理论值为687.34,实测值687.45。

[0116] 实施例5 化合物40的合成

[0117]



[0118] 现提供该化合物的具体合成路线:

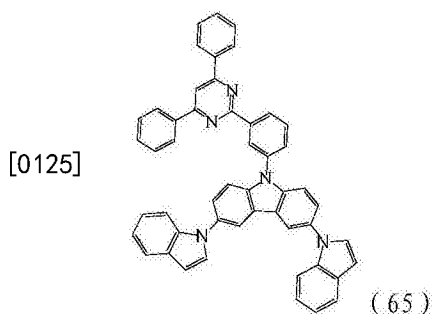


[0121] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡啶,0.03mol 化合物7-环戊烷-2,3,4,5-四氢-1H-苯并吡庚因,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A5,纯度97.32%,收率60.80%。

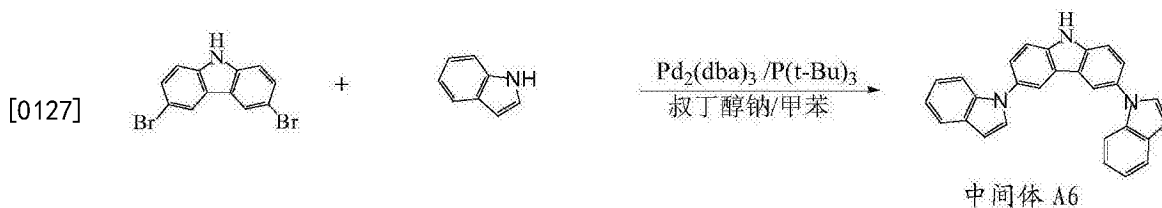
[0122] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-5-环己基-嘧啶,0.015mol中间体A5,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度99.10%,收率46.20%。

[0123] HPLC-MS (m/z):理论值为981.57,实测值981.63。

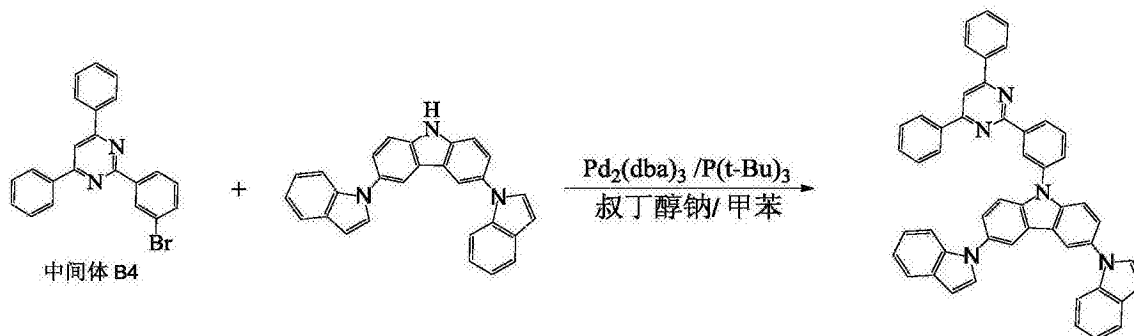
[0124] 实施例6 化合物65的合成



[0126] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0128]

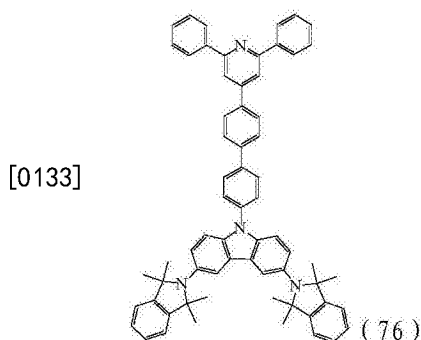


[0129] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡啶,0.03mol 化合物1H-吡啶,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A6,纯度95.85%,收率58.40%。

[0130] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-吡啶,0.015mol中间体A6,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.55%,收率63.50%。

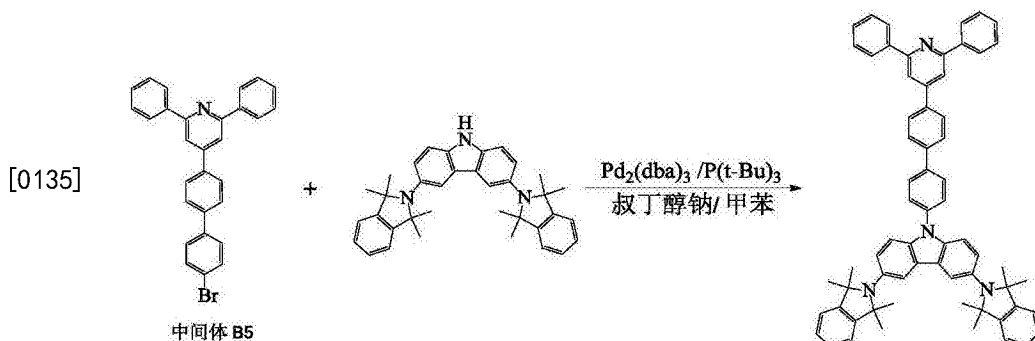
[0131] HPLC-MS(m/z):理论值为703.27,实测值703.45。

[0132] 实施例7 化合物76的合成



[0133]

[0134] 现提供该化合物的具体合成路线:

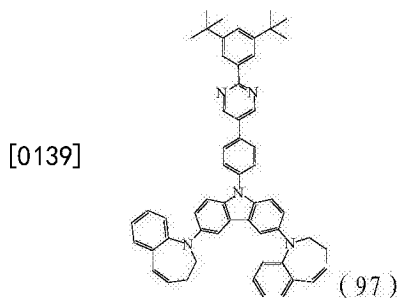


[0136] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4'-溴联苯-4-基)-2,6-二苯基-吡啶,0.015mol中间体A1,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度

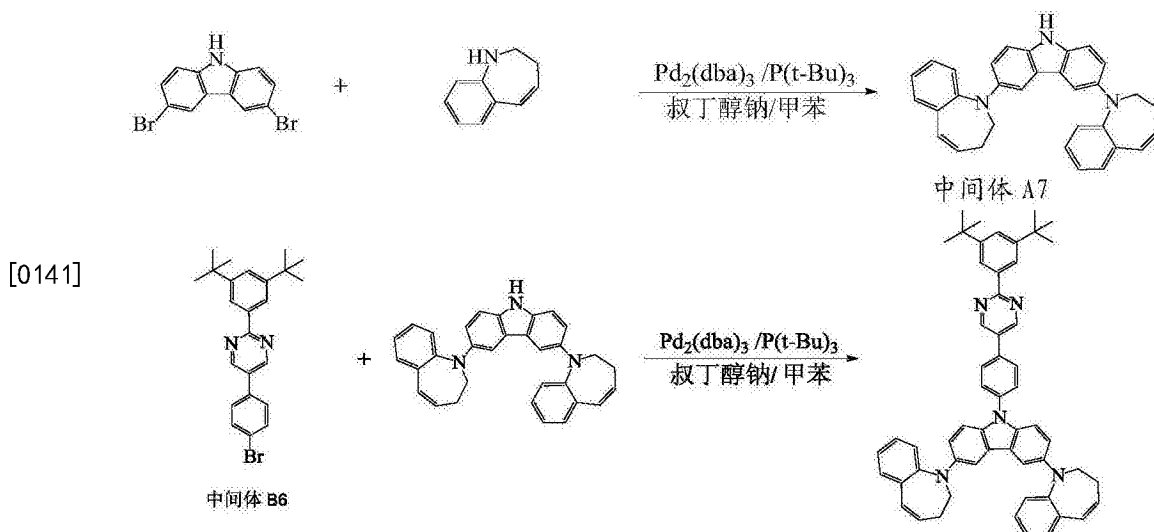
97.60%，收率63.00%。

[0137] HPLC-MS (m/z) :理论值为894.47,实测值894.63。

[0138] 实施例8 化合物97的合成



[0140] 现提供该化合物的具体合成路线：

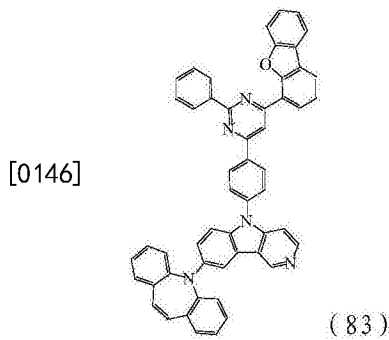


[0142] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡啶,0.03mol 化合物2,3-二氢-1H-苯并[b]吡啶,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A7,纯度89.53%,收率66.58%。

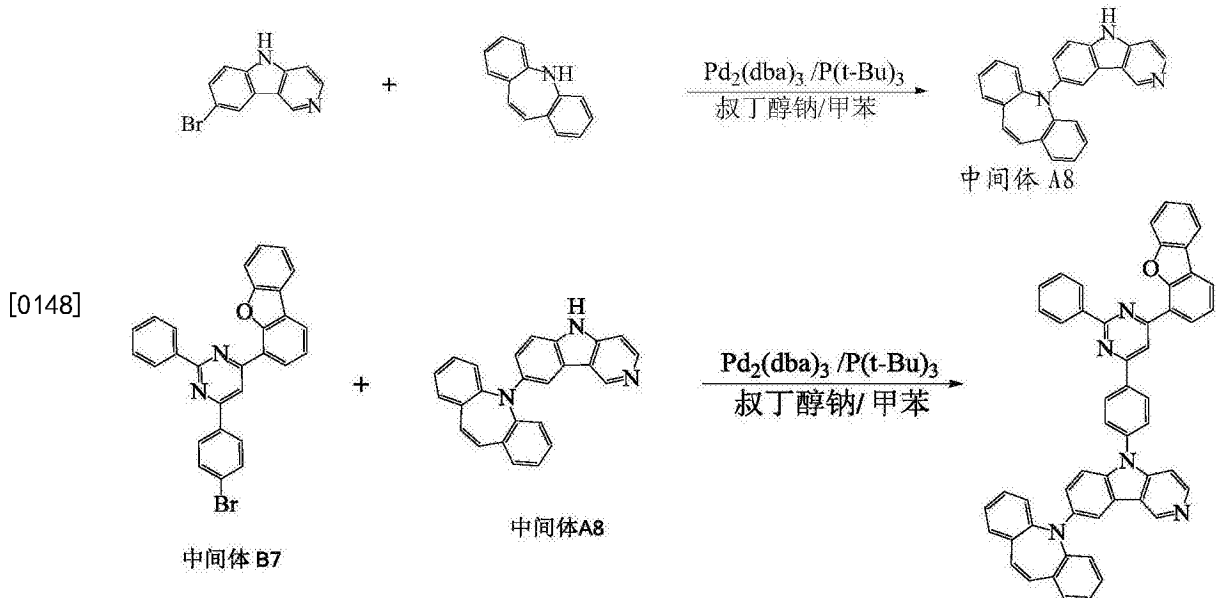
[0143] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 5-(4-溴苯基)-2-(3,5-二叔丁基苯基)-嘧啶,0.015mol中间体A7,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度99.05%,收率31.80%。

[0144] HPLC-MS (m/z) :理论值为795.43,实测值795.50。

[0145] 实施例9 化合物83的合成



[0147] 现提供该化合物的具体合成路线:

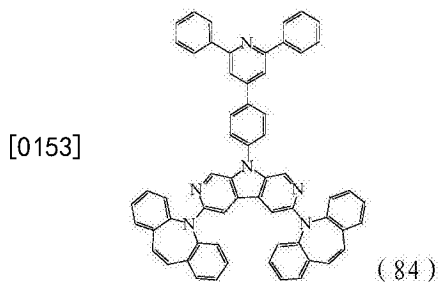


[0149] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 8-溴-5H-吡啶 [4,3-b] 吡啶, 0.015mol化合物5H-二苯并吡庚因,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体系A8,纯度95.92%,收率45.50%。

[0150] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-6-二苯并吡喃-4-基-2-苯基-嘧啶,0.015mol中间体系A8,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度96.80%,收率72.60%。

[0151] HPLC-MS(m/z):理论值为755.27,实测值755.35。

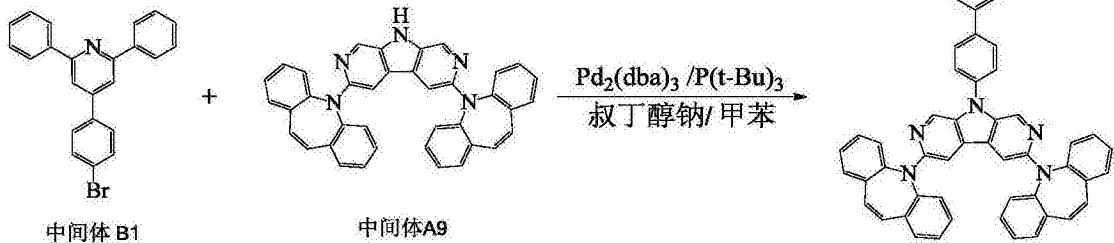
[0152] 实施例10 化合物84的合成



[0154] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0155]



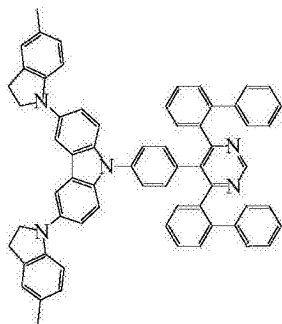
[0156] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-2,7,9-三氮-芴,0.03mol化合物5H-二苯并吡啶,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A9,纯度96.20%,收率46.50%。

[0157] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基吡啶,0.015mol中间体A9,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度97.60%,收率43.20%。

[0158] HPLC-MS (m/z): 理论值为856.33,实测值856.47。

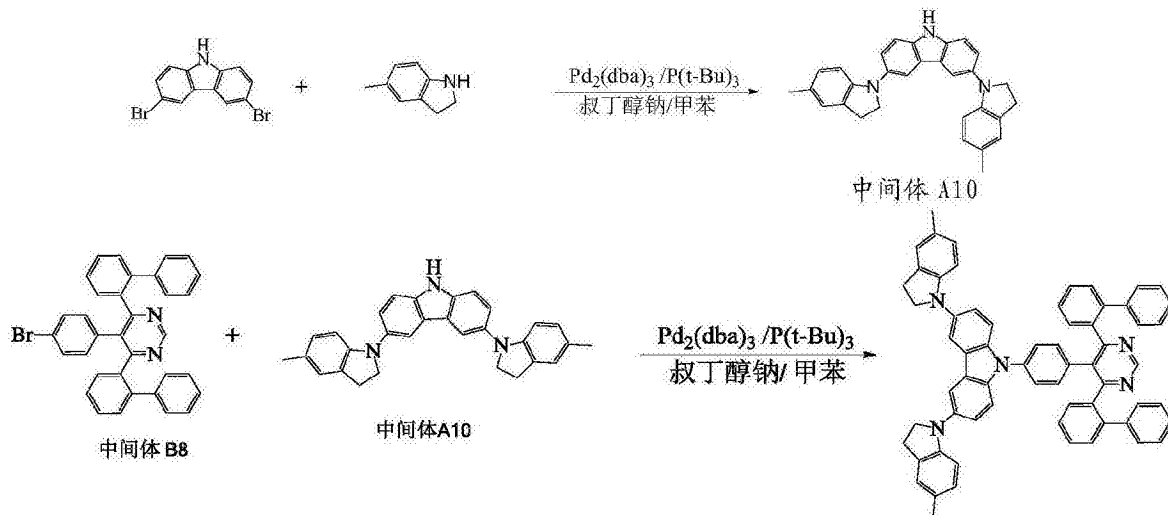
[0159] 实施例11 化合物104的合成

[0160]



[0161] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0162]



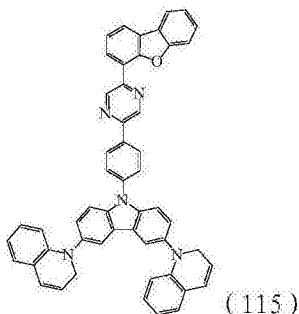
[0163] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡唑,0.03mol 化合物5-甲基2,3-二氢-1H-咪唑,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A10,纯度93.50%,收率63.60%。

[0164] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4,6-二-联苯-2-基-5-(4-溴苯基)-嘧啶,0.015mol中间体A10,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.89%,收率56.10%。

[0165] HPLC-MS (m/z):理论值为887.40,实测值887.58。

[0166] 实施例12 化合物115的合成

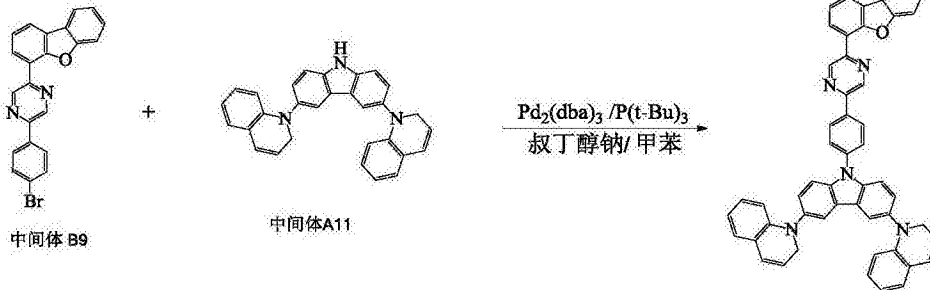
[0167]



[0168] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0169]



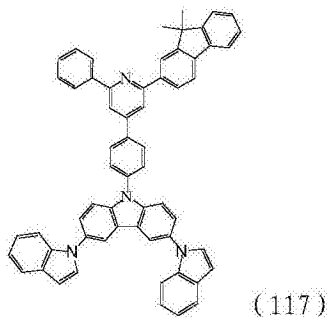
[0170] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡唑,0.03mol 化合物1,2-二氢-喹啉,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol Pd₂(dba)₃, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A11,纯度90.49%,收率72.30%。

[0171] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-5-二苯并咪唑喃-4-基-吡嗪,0.015mol中间体A11,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol Pd₂(dba)₃, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.92%,收率46.50%。

[0172] HPLC-MS (m/z):理论值为745.28,实测值745.39。

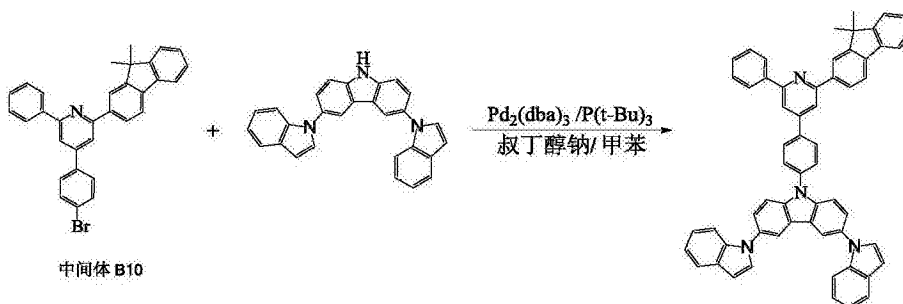
[0173] 实施例13 化合物117的合成

[0174]



[0175] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0176]

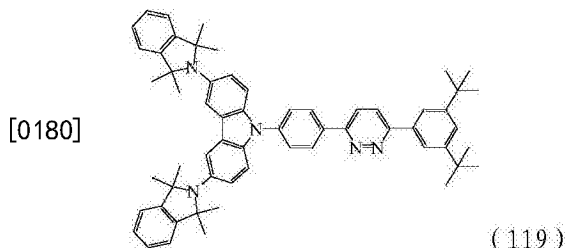


[0177] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-6-苯基吡啶,0.015mol中间体A6,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol Pd₂

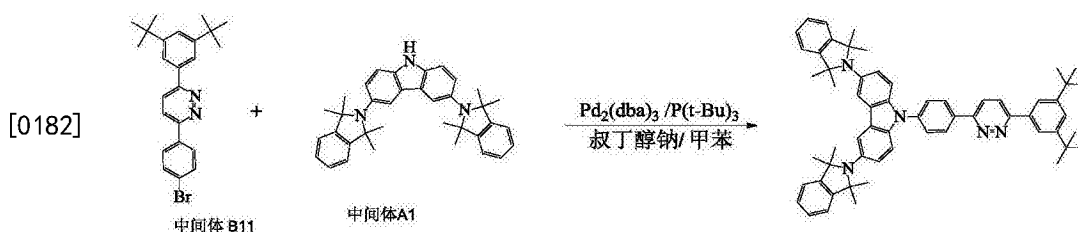
(dba)₃, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150 ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 显示无溴代物剩余, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液进行减压旋蒸 (-0.09 MPa, 85 °C), 过中性硅胶柱, 得到目标产物, 纯度98.20%, 收率52.00%。

[0178] HPLC-MS (m/z): 理论值为818.34, 实测值818.56。

[0179] 实施例14 化合物119的合成



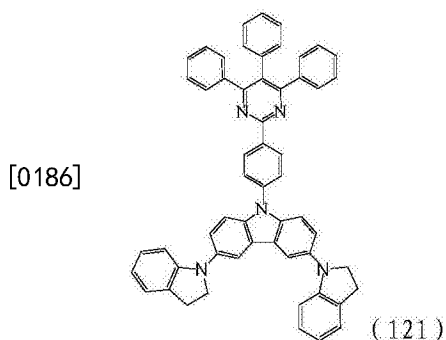
[0181] 现提供该化合物的具体合成路线:



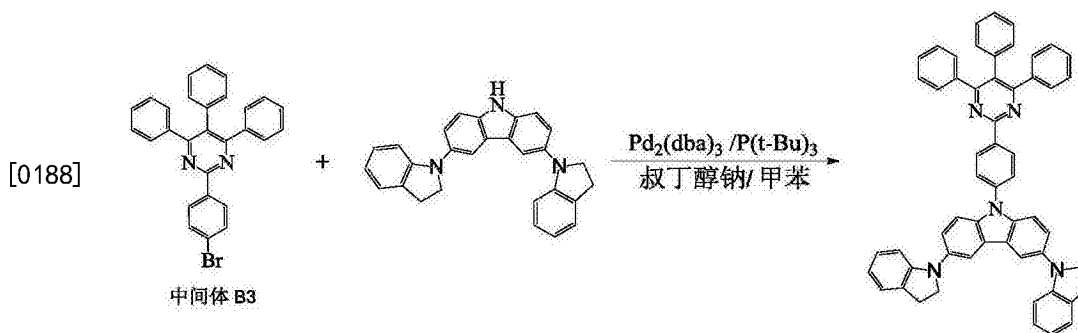
[0183] 250 ml 的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01 mol 3-(4-溴苯基)-6-(3,5-二叔丁基苯基)-吡嗪, 0.015 mol 中间体A1, 0.03 mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol Pd₂(dba)₃, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150 ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 显示无溴代物剩余, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液进行减压旋蒸 (-0.09 MPa, 85 °C), 过中性硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.60%, 收率43.10%。

[0184] HPLC-MS (m/z): 理论值为855.52, 实测值855.59。

[0185] 实施例15 化合物121的合成



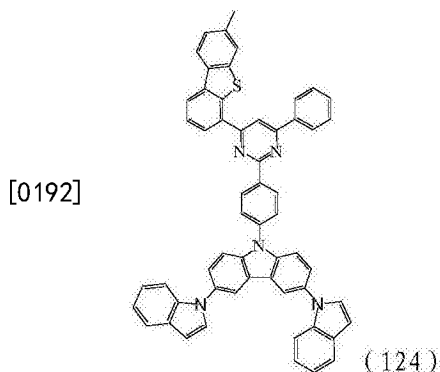
[0187] 现提供该化合物的具体合成路线:



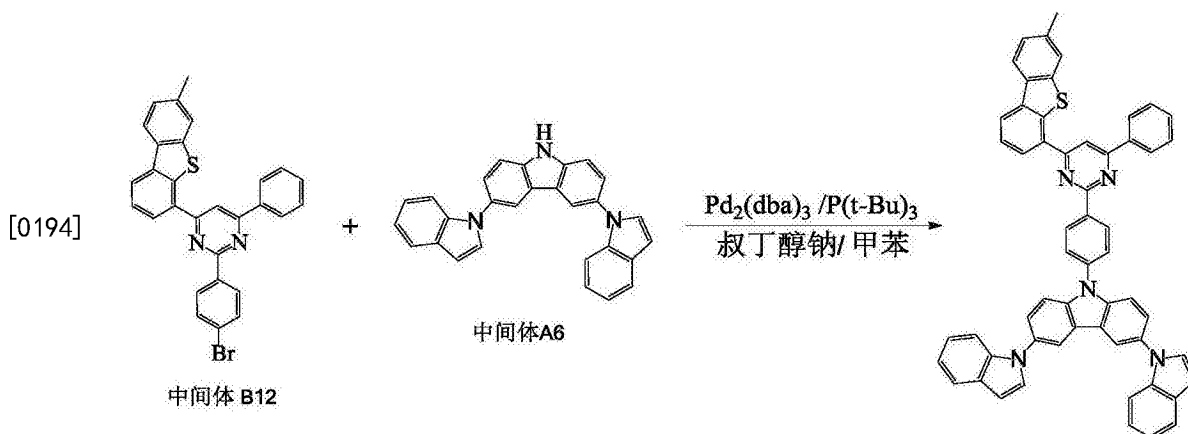
[0189] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-4,5,6-三苯基-嘧啶,0.015mol中间体A2,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度96.70%,收率75.00%。

[0190] HPLC-MS (m/z):理论值为783.34,实测值783.45。

[0191] 实施例16 化合物124的合成



[0193] 现提供该化合物的具体合成路线:

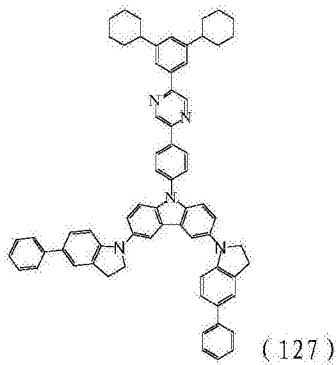


[0195] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-4-(7-甲基二苯并噻吩-4-基)-6-苯基嘧啶,0.015mol中间体A6,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度98.20%,收率52.00%。

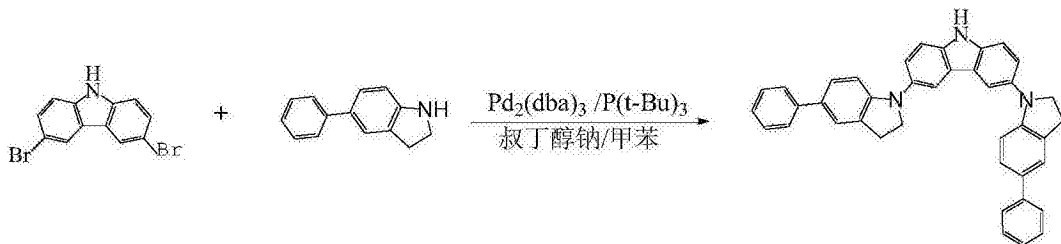
[0196] HPLC-MS (m/z):理论值为823.28,实测值823.36。

[0197] 实施例17 化合物127的合成

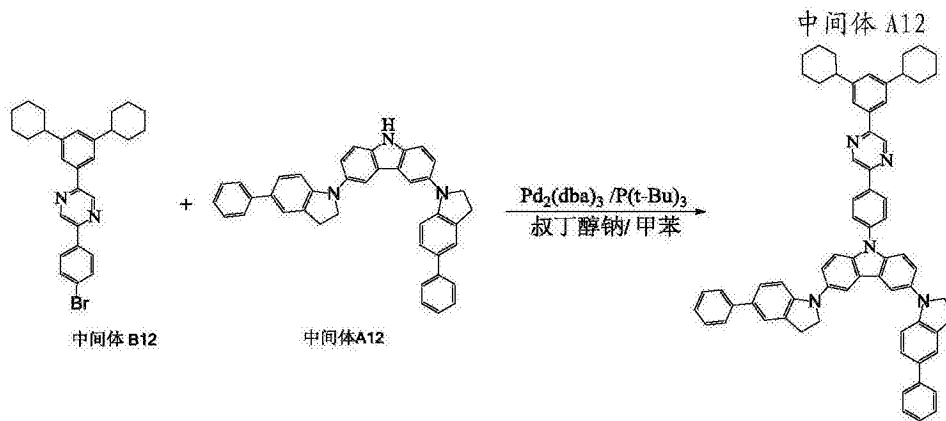
[0198]



[0199] 现提供该化合物的具体合成路线：



[0200]



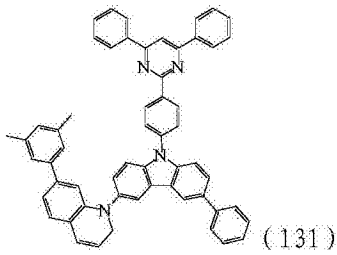
[0201] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3,6-二溴-9H-吡啶,0.03mol 化合物5-苯基咪唑,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A12,纯度95.23%,收率76.30%。

[0202] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-5-(3,5-二环己基苯基)吡啶,0.015mol中间体A12,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度97.60%,收率38.80%。

[0203] HPLC-MS (m/z):理论值为947.49,实测值947.53。

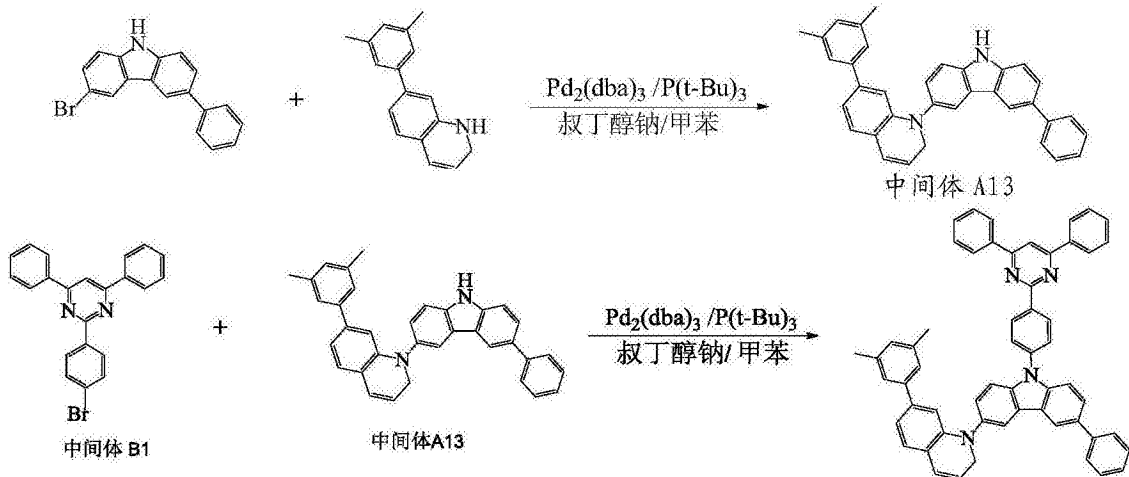
[0204] 实施例18 化合物131的合成

[0205]



[0206] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0207]



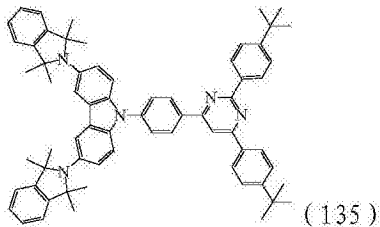
[0208] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3-溴-6-苯基-9H-咪唑, 0.02mol化合物7-(3,5-二甲基-苯基)-1,2-二氢-喹啉,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体A13,纯度96.84%,收率56.70%。

[0209] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-嘧啶,0.015mol中间体A13,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度96.50%,收率53.50%。

[0210] HPLC-MS(m/z):理论值为782.34,实测值782.40。

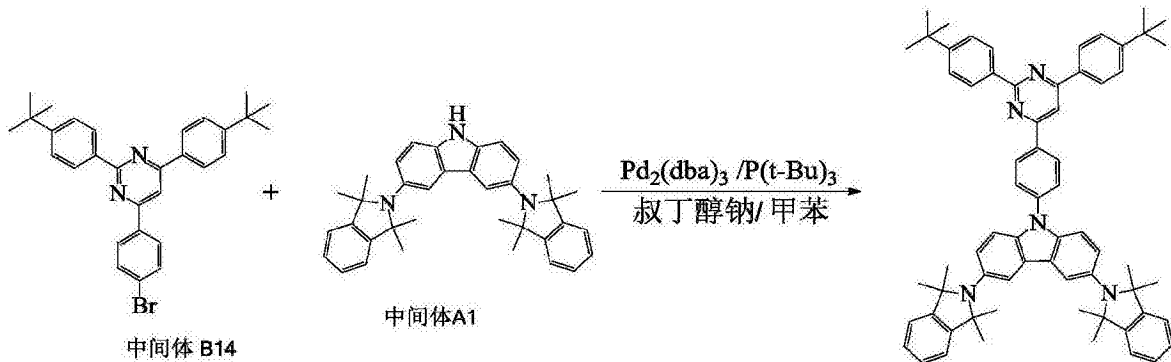
[0211] 实施例19 化合物135的合成

[0212]



[0213] 现提供该化合物的具体合成路线:

[0214]



[0215] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 4-(4-溴苯基)-2,6-二(4-叔丁基苯基)-嘧啶,0.015mol中间体A1,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸(-0.09MPa,85℃),过中性硅胶柱,得到目标产物,纯度99.53%,收率62.00%。

[0216] HPLC-MS (m/z):理论值为931.56,实测值931.65。

[0217] 本发明化合物可以作为发光层掺杂或辅助主体材料使用,对本发明化合物3、化合物5、化合物18、化合物29、化合物76、化合物83、化合物104、化合物117和现有材料mCP分别进行 ΔEst 和 Φf 的测定,检测结果如表1所示。

[0218] 表1

[0219]

化合物	ΔEst (eV)	Φf
化合物3	0.1835	68.5
化合物5	0.1048	59.8
化合物18	0.2105	70.4
化合物29	0.2358	65.2
化合物76	0.3245	58.8
化合物83	0.1389	68.7
化合物104	0.2356	77.9
化合物117	0.1721	58.9
材料mCP	0.72	29.1

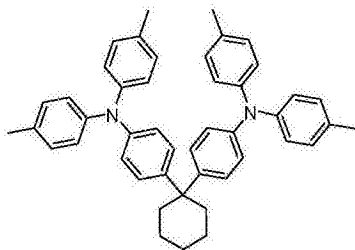
[0220] 注: Φf 是固体粉末荧光量子效率(利用美国海洋光学的Maya2000Pro光纤光谱仪,美国蓝菲公司的C-701积分球和海洋光学LLS-LED光源组成的测试固体荧光量子效率测试系统,参照文献Adv.Mater.1997,9,230-232的方法进行测定); ΔEst 是先分别测试化合物的荧光发射光谱和磷光发射光谱,并由荧光发射峰和磷光发射峰计算得到(测试设备:利用Edinburgh Instruments的FLS980荧光光谱仪,Oxford Instruments的Optistat DN-V2低温组件)。

[0221] 由上表数据可知,本发明化合物具有较低的 ΔEst ,容易实现高 $T_1 \rightarrow S_1$ 态激子转化率,适合作为发光层的辅助主体材料;本发明化合物同时具有较高的 Φf 和较高的 S_1 态辐射跃迁速率,使得应用本发明化合物作为掺杂材料的OLED器件效率和寿命得到提升。

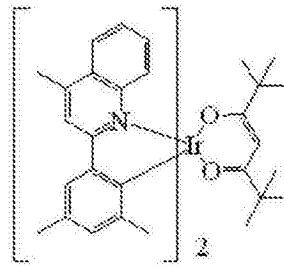
[0222] 以下通过实施例20-27和比较例1-3详细说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层掺杂材料的应用效果。实施例21-27与实施例20相比,所述器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是器件中发光层的掺杂材料发生了改变。实施例20-27与比较例1-3相比,比较例1-3所述器件的发光层材料采用的是现有常用原料,而实施例20-27的器件发光层掺杂材料采用的是本发明化合物。各实施例所得器件的结构组成如表2所示。各器件的性能测试结果见表3。

[0223] 实施例20

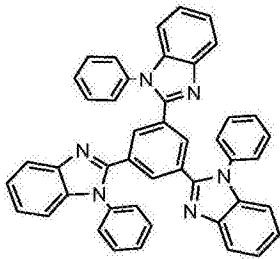
[0224] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物3按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(Al)。各化合物的分子结构式如下:



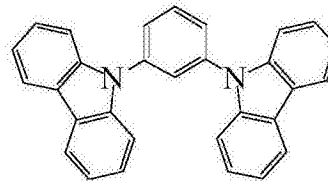
TAPC



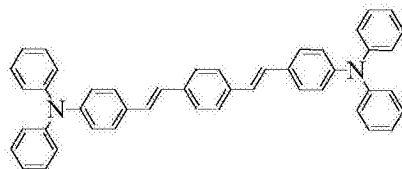
RD-1



TPBI



mCP



Refer

[0227] 具体制备过程如下:

[0228] 透明基板层1采用透明材料,如玻璃;对IT0阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥后再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。

[0229] 在进行了上述洗涤之后的IT0阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的三氧化钼 MoO_3 作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀40nm厚度的TAPC作为空穴传输层4。

[0230] 上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层5,其结构包括OLED发光层5所使用材料mCP作为主体材料,化合物3作为掺杂材料,掺杂材料掺杂比例为7%重量比,发光层膜厚为30nm。

[0231] 在上述发光层5之后,继续真空蒸镀电子传输层材料为TPBI,该材料的真空蒸镀膜厚为40nm,此层为电子传输层6。

[0232] 在电子传输层6上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的氟化锂(LiF)层,此层为电子注入层7。

[0233] 在电子注入层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为80nm的铝(A1)层,此层为阴极反射电极层8使用。

[0234] 如上所述地完成OLED发光器件后,用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来,测量器件的发光效率,发光光谱以及器件的电流-电压特性。

[0235] 实施例21

[0236] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物5按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0237] 实施例22

[0238] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物18按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0239] 实施例23

[0240] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物29按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0241] 实施例24

[0242] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物76按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0243] 实施例25

[0244] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物83按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0245] 实施例26

[0246] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物104按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0247] 实施例27

[0248] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和化合物117按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0249] 比较例1

[0250] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度40nm)/发光层5(mCP和Refer按照100:7的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0251] 所制作的OLED发光器件的测试结果见表3。

[0252] 表2. 实施例20-27及对比例1所得器件的结构组成

[0253]

实施例	空穴注入层 厚度	空穴传输层 厚度	发光层 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
20	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 3=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
21	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 5=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
22	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 18=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
23	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 29=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
24	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 76=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
25	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 83=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
26	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 104=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
27	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: 化合物 117=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 1	MoO ₃ 10nm	TAPC 40nm	mCP: Refer=100: 7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm

[0254] 表3. 实施例20-27及对比例1所制作的OLED发光器件的测试结果。

[0255]

器件代号	电流效率 (cd/A @10mA/cm ²)	LT95寿命 (Hr@1500 cd/m ²)
实施例20	1.15	2.5
实施例21	1.20	2.1
实施例22	1.06	1.6
实施例23	1.17	2.0
实施例24	1.08	1.9
实施例25	1.16	2.2
实施例26	1.06	1.8
实施例27	1.16	2.2
比较例1	1	1

[0256] 注: 器件测试性能以比较例1作为参照, 比较例1器件各项性能指标设为1.0。比较例1的电流效率为10.8cd/A (@10mA/cm²); CIE色坐标为(0.14, 0.32); 1500cd/m²亮度下LT95寿命衰减为2.2Hr。寿命测试系统为本发明的所有权人和上海大学共同开发的OLED器件寿命测试仪。

[0257] 从表3的结果可以看出本发明所述化合物作为发光层掺杂材料可应用与OLED发光器件制作, 并且与比较例1相比, 无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观, 特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0258] 以下通过实施例28-34和比较例2、比较例3说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层辅助主体材料的应用效果。本发明所述28-34、比较例2、比较例3与实施例20相比

所述器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是对器件中的空穴传输层厚度和发光层的组成做了变换。所得各器件的结构组成如表4所示。各器件的性能测试结果如表5所示。

[0259] 表4. 实施例28-34及对比例2至3各器件的结构组成

[0260]

实施例	空穴注入层 厚度	空穴传输层 厚度	发光层 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
28	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 3: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
29	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 5: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
30	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 18: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
31	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 76: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
32	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 83: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
33	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 104: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
34	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: 化合物 117: RD-1=85:15:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 2	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: RD-1 =100:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 3	MoO ₃ 10nm	TAPC 140nm	mCP: Refer: RD-1=100:4 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm

[0261] 表5. 实施例28-34及对比例2至3所制作的OLED发光器件的测试结果

[0262]

器件代号	电流效率 (cd/A @10mA/cm ²)	LT95寿命 (Hr@5000 cd/m ²)
实施例28	20.46	12.5
实施例29	21.73	14.5
实施例30	17.86	10.5
实施例31	19.50	10.2
实施例32	23.70	12.7
实施例33	19.85	13.3

[0263]

实施例34	26.70	9.5
比较例2	10.6	6.5
比较例3	8.0	5.5

[0264] 从表5的结果可以看出本发明所述化合物作为发光层辅助主体材料可应用与OLED发光器件制作,并且与比较例2、比较例3相比,无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观,特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0265] 为了比较不同器件在高电流密度下效率衰减的情况,定义效率衰减系数 Φ 进行表示,它表示驱动电流为100mA/cm²时器件的最大效率 μ_{100} 与器件的最大效率 μ_m 之差与最大

效率之间的比值, ϕ 值越大, 说明器件的效率滚降越严重, 反之, 说明器件在高电流密度下快速衰降的问题得到了控制。

[0266] 本发明化合物可以作为发光层材料使用, 对本发明化合物和现有材料mCP制备器件分别进行效率衰减系数 ϕ 的测定, 检测结果如表6所示。

[0267] 表6. 本发明实施例化合物和比较例1至3制备器件

[0268] 分别进行效率衰减系数 ϕ 的测定结果

[0269]

器件代号	效率衰减系数 ϕ
器件实施例20	0.30
器件实施例23	0.29
器件实施例25	0.30
器件实施例27	0.27
器件实施例28	0.26
器件实施例30	0.24
器件实施例32	0.25
器件实施例34	0.26
比较例1	0.33
比较例2	0.40
比较例3	0.30

[0270] 从以上数据应用来看, 本发明化合物作为发光层材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果, 具有良好的产业化前景。

[0271] 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。

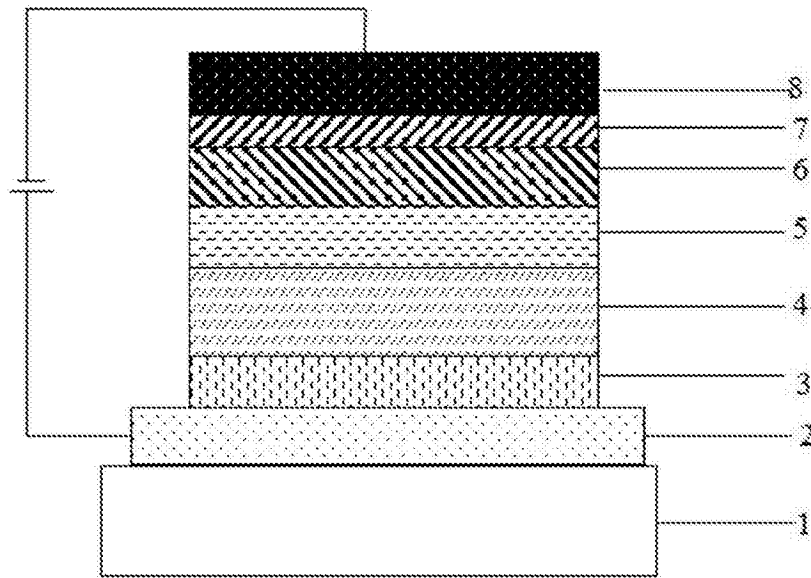


图1