



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108795419 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201810579485.2

C07D 401/10(2006.01)

(22)申请日 2018.06.07

C07D 487/04(2006.01)

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

C07D 209/80(2006.01)

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

C07D 209/94(2006.01)

(72)发明人 杜明珠 蔡辉

C07D 495/04(2006.01)

(51)Int.Cl.

C07D 491/048(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

C07D 221/10(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 405/12(2006.01)

C07D 409/12(2006.01)

C07D 405/14(2006.01)

C07D 409/14(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

权利要求书4页 说明书26页

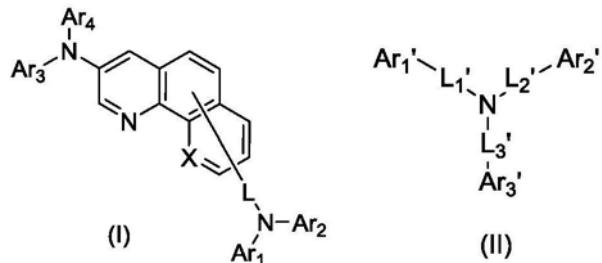
(54)发明名称

一种有机电致发光材料及其有机电致发光
器件

(57)摘要

本发明提供一种有机电致发光材料及其有
机电致发光器件,涉及有机光电材料技术领域。
该类有机电致发光材料为两种化合物的混合物,
在二者的协同作用下,最高占据分子轨道能级、
空穴迁移率和玻璃化转变温度都很高,从而溶
解性、无定形成膜性、稳定性以及荧光性能都
很好,作为第一空穴传输层和第二空穴传输层应
用在OLED器件中,可以显著提高器件的发光效率、
色纯度和使用寿命,还能降低器件的驱动电压,
是一类性能优良的OLED材料。

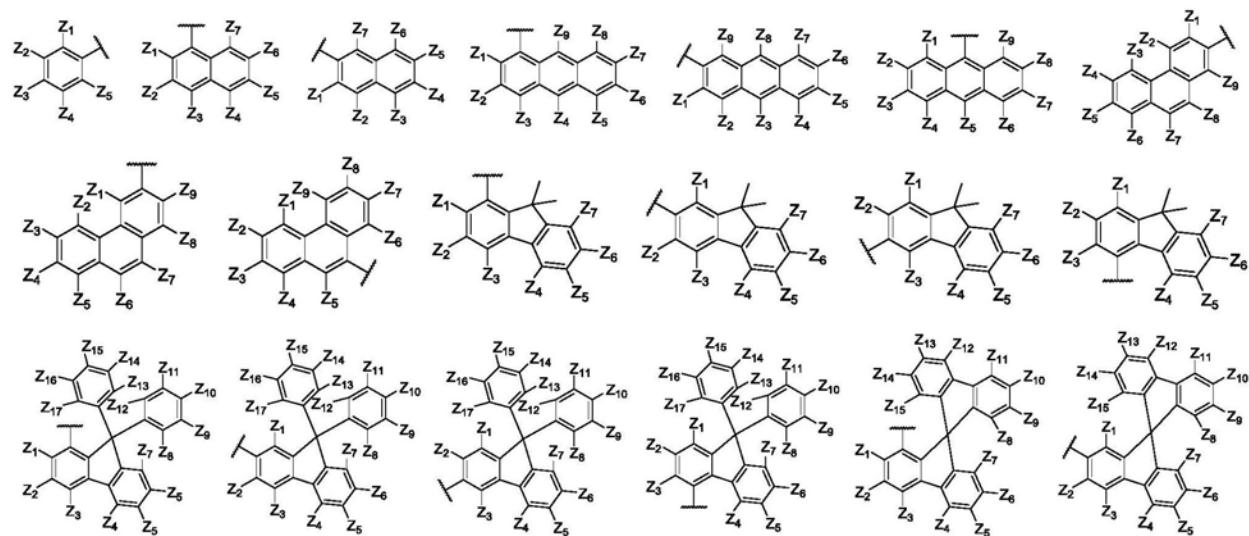
1. 一种有机电致发光材料，其特征在于，该材料包含通式(I)及通式(II)所示结构：

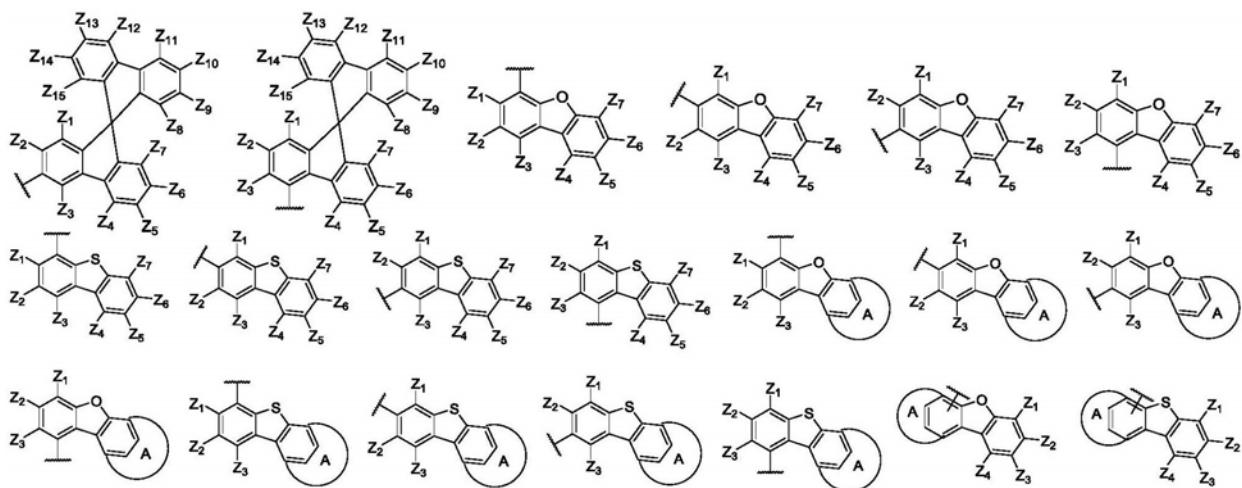


其中，X选自C或N；L、L₁’、L₂’、L₃’独立地选自单键、取代或未取代的C6～C30的二价芳基、取代或未取代的C3～C30的二价杂芳基；Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C6～C60的芳基、取代或未取代的C3～C60的杂芳基，或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环，或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环；Ar₁’、Ar₃’独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的螺二芴基中的一种；Ar₂’选自取代或未取代的咔唑基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料，其特征在于，所述的L、L₁’、L₂’、L₃’独立地选自单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基中的一种。

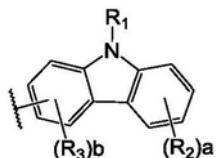
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料，其特征在于，所述的Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自以下基团，或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环，或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环：





其中,Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇、Z₈、Z₉、Z₁₀、Z₁₁、Z₁₂、Z₁₃、Z₁₄、Z₁₅、Z₁₆、Z₁₇独立地选自氢、氘、氰基、氟原子、甲氧基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、菲基、蒽基、联苯基;A为稠合在苯环上的苯基。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述的Ar₂'为如下所示基团:

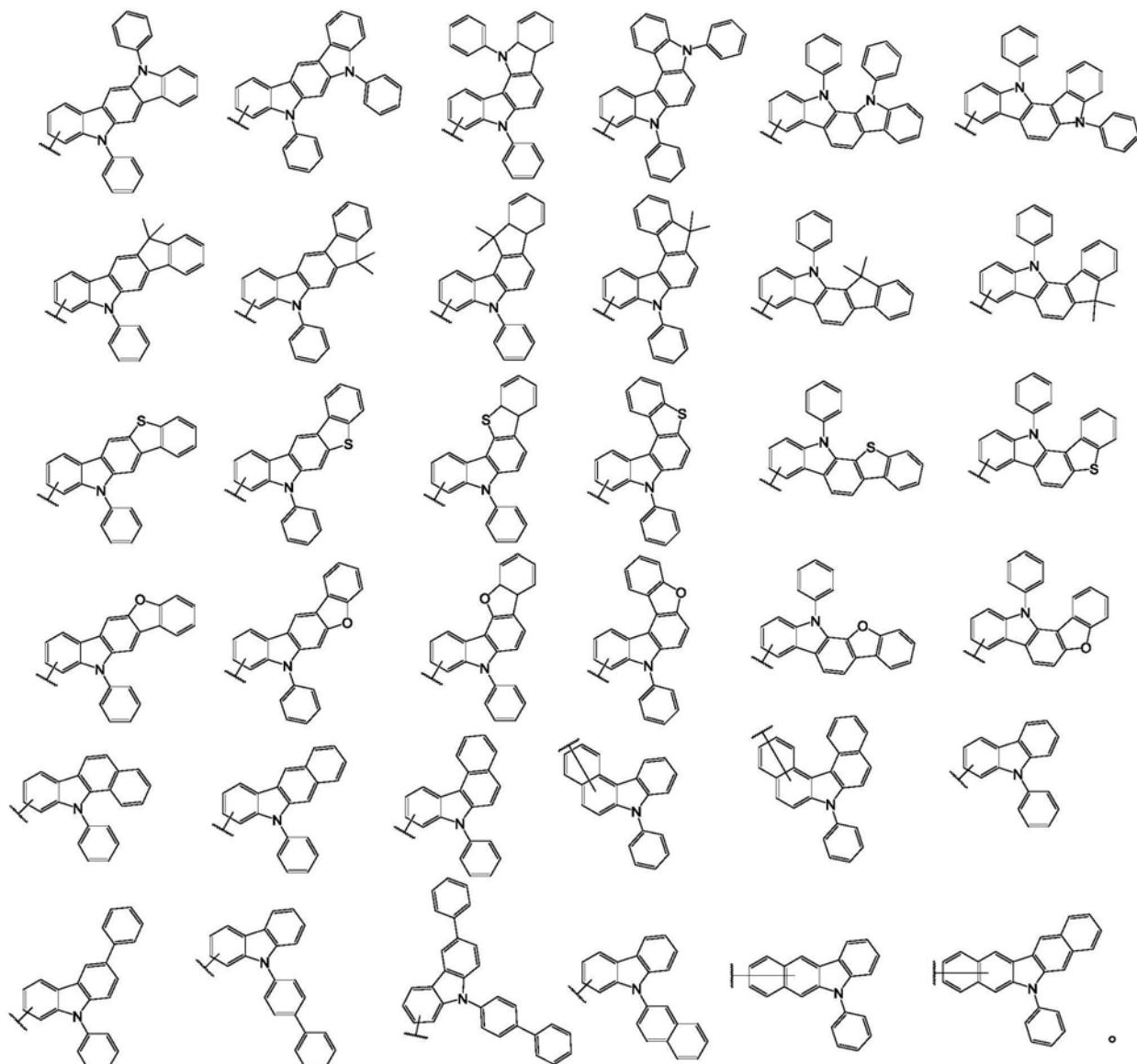


其中,R₁选自取代或未取代的C1-C10烷基、取代或未取代的C1-C10烷氧基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种;

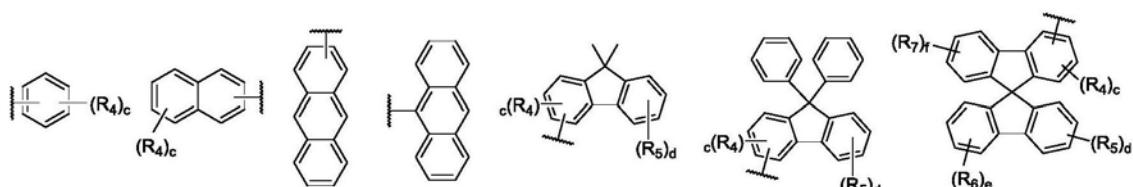
R₂、R₃在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1~C10的烷基、C1~C10的烷氧基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种;或所述R₂、R₃中任意相邻二者稠合成环;

a选自0至4的整数,b选自0至3的整数。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述的Ar₂'选自以下基团中的一种:

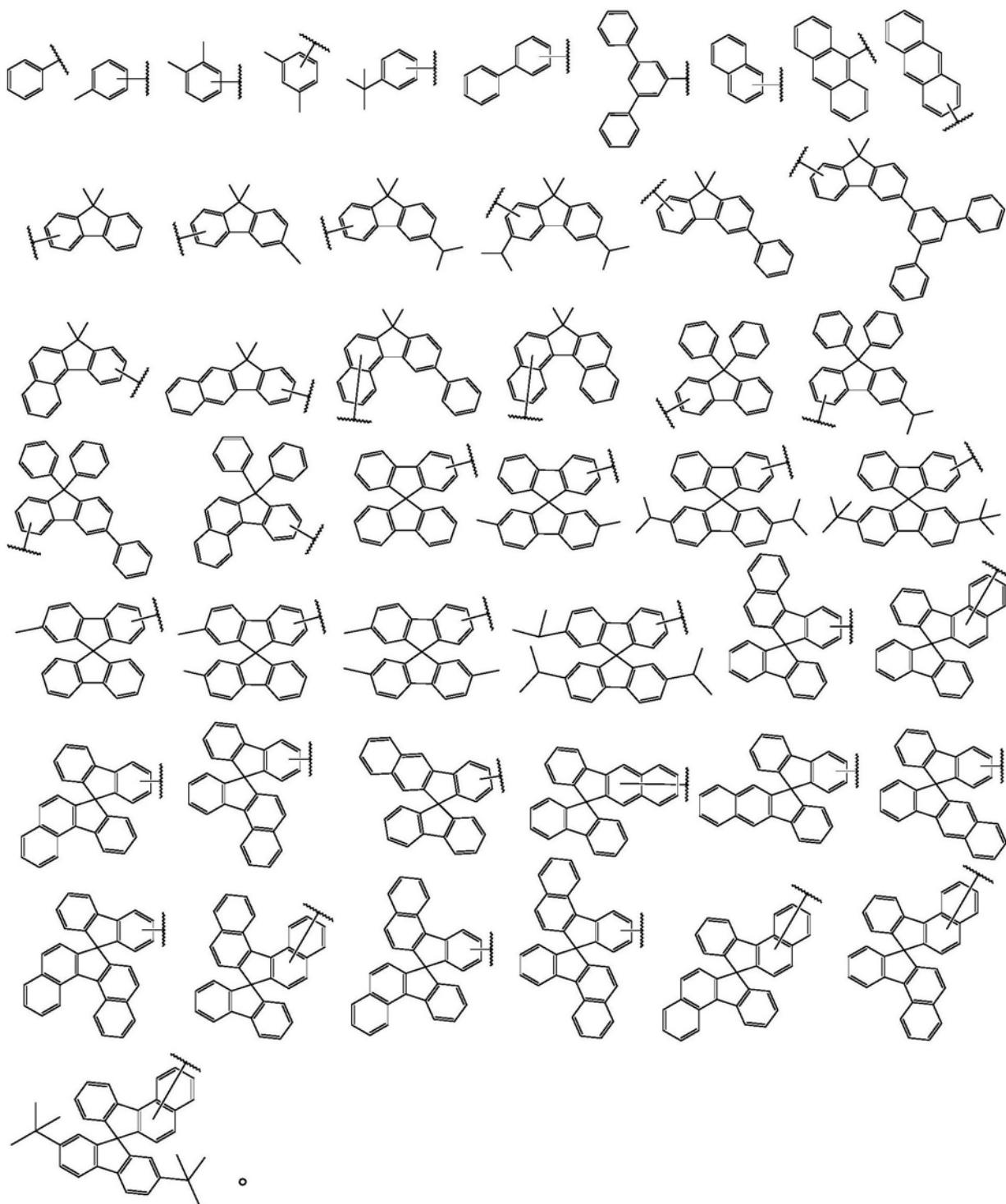


6. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料，其特征在于， Ar_1' 、 Ar_3' 独立地选自以下基团中的一种：



其中， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1~C10的烷基、C1~C10的烷氧基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种；或所述 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 中任意相邻二者稠合成环；c、d、e、f独立的选自0至4的整数。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料，其特征在于， Ar_1' 、 Ar_3' 独立地选自以下基团中的一种：



8. 一种有机电致发光器件，其特征在于，所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述阴极与所述阳极之间的一个或多个有机物层，所述有机物层中含有权利要求1~7中任一项所述的有机电致发光材料。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述的有机物层中含有第一空穴传输层和第二空穴传输层；所述第一空穴传输层和所述第二空穴传输层中的至少一层含有权利要求1~7中任一项所述的有机电致发光材料。

一种有机电致发光材料及其有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,具体涉及一种有机电致发光材料及其有机电致发光器件。

背景技术

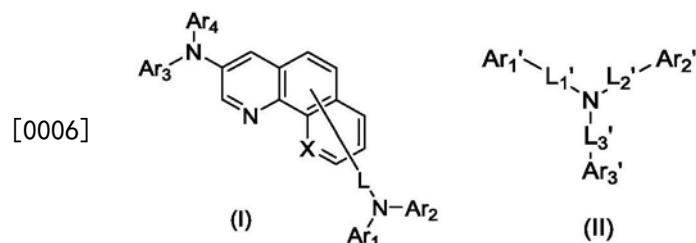
[0002] 有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,OLED)又被称为有机电激光显示,是双注入型发光器件,器件结构由阳极、阴极、以及阳极和阴极之间的一层以上的有机薄膜层组成。其发光机理是:向阳极和阴极之间施加电压,电子从阴极一侧注入,空穴从阳极一侧注入,二者在发光层结合成为激子(exciton),激子再从激发态恢复至基态,从而发光,实现将电能直接转化为有机半导体材料分子的光能。

[0003] 根据功能的不同可将OLED材料分为发光材料、空穴传输材料、电子传输材料等。空穴传输材料通常应具有低的最高已占据分子轨道(HOMO)值,因此大部分具有低T1值,由此,在磷光发光层中生成的激子扩散到空穴传输层界面或者空穴传输层侧,最终导致在发光层内界面的发光或者发光层内的电荷不均衡,从而在空穴传输层的界面上发光。在空穴传输层界面上发光的情况下,将出现有机发光器件的色纯度及效率变低和寿命变短的问题。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供一种有机电致发光材料及其有机电致发光器件。

[0005] 本发明提供了一种有机电致发光材料,该材料包含通式(I)及通式(II)所示结构:

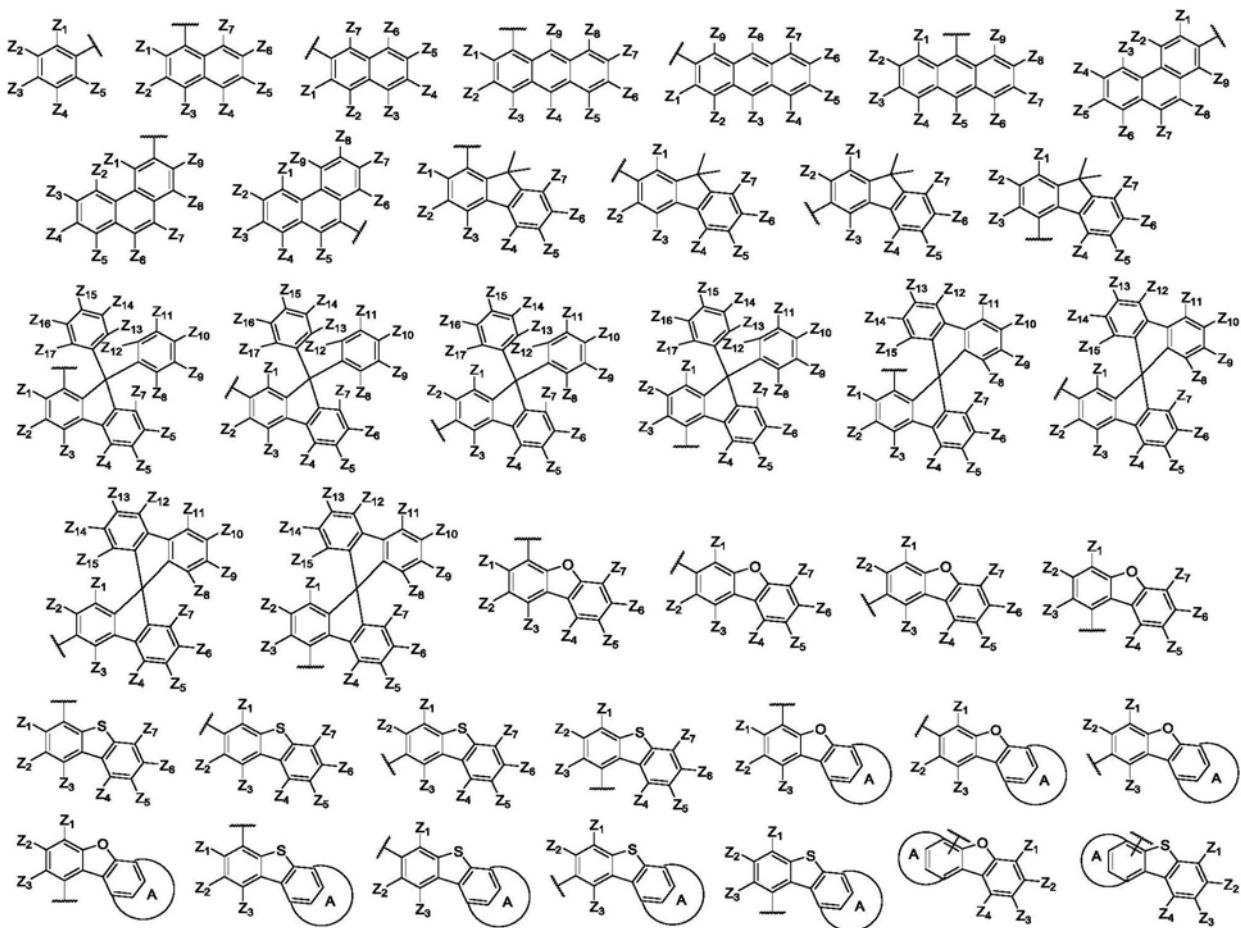


[0007] 其中,X选自C或N;L、L₁'、L₂'、L₃'独立地选自单键、取代或未取代的C6~C30的二价芳基、取代或未取代的C3~C30的二价杂芳基;Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60的杂芳基,或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环,或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环;Ar₁'、Ar₃'独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的螺二芴基中的一种;Ar₂'选自取代或未取代的咔唑基。

[0008] 优选的,所述的L、L₁'、L₂'、L₃'独立地选自单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基中的一种。

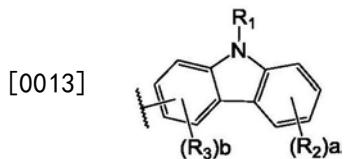
[0009] 优选的,所述的Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自以下基团,或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环,或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环:

[0010]



[0011] 其中, Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{14} 、 Z_{15} 、 Z_{16} 、 Z_{17} 独立地选自氢、氘、氟基、氟原子、甲氧基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、菲基、蒽基、联苯基; A 为稠合在苯环上的苯基。

[0012] 优选的, 所述的 Ar_2' 为如下所示基团:



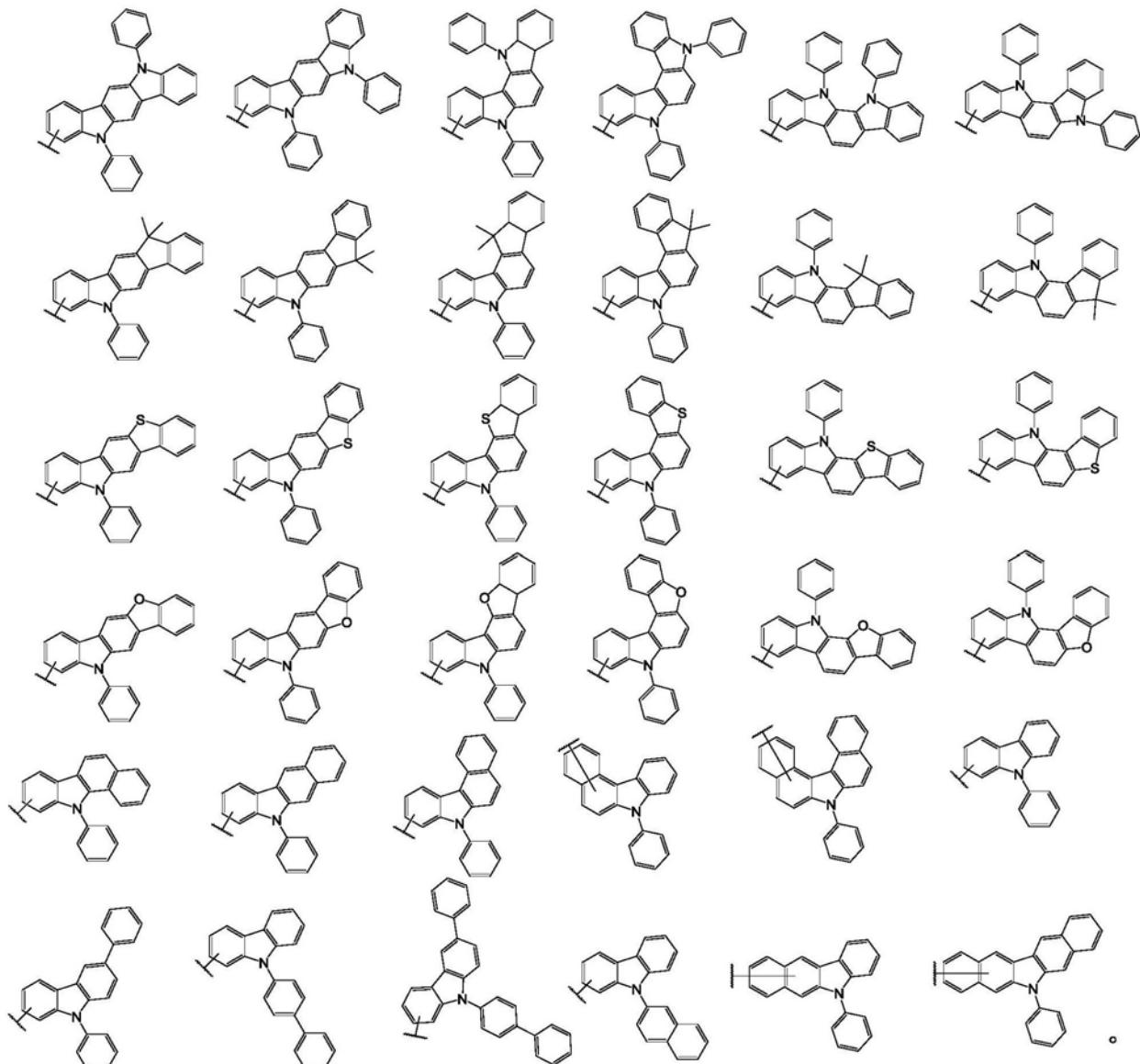
[0014] 其中, R_1 选自取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C1~C10烷氧基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

[0015] R_2 、 R_3 在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1~C10的烷基、C1~C10的烷氧基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种; 或所述 R_2 、 R_3 中任意相邻二者稠合成环;

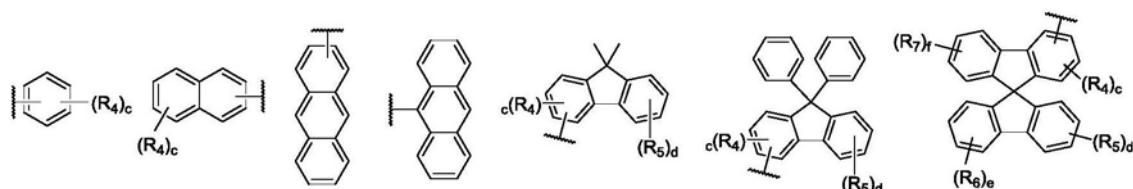
[0016] a 选自0至4的整数, b 选自0至3的整数。

[0017] 优选的, 所述的 Ar_2' 选自以下基团中的一种:

[0018]

[0019] 优选的，所述的Ar₁'、Ar₃'独立地选自以下基团中的一种：

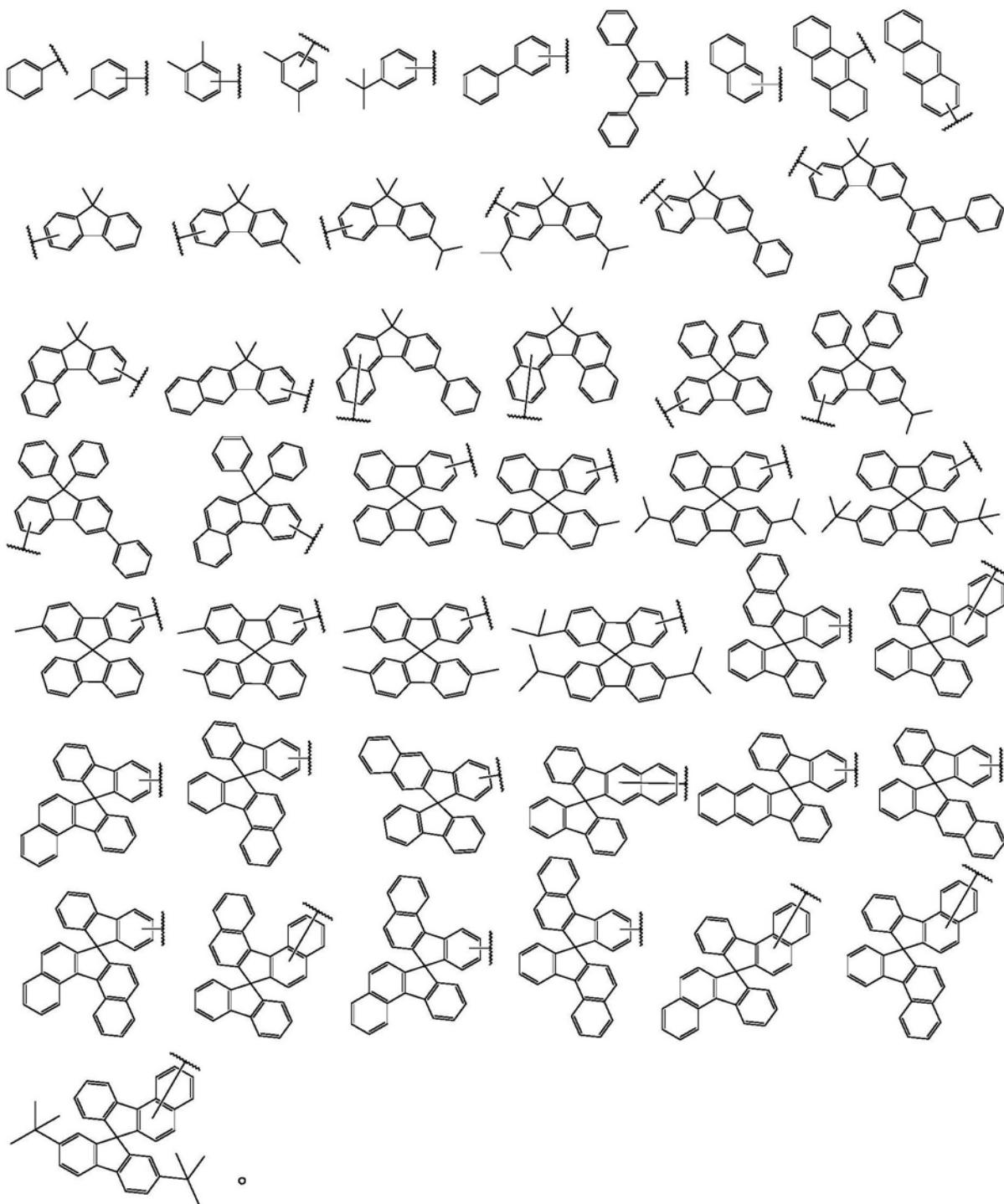
[0020]



[0021] 其中，R₄、R₅、R₆、R₇在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1～C10的烷基、C1～C10的烷氧基、取代或未取代的C6～C30的芳基、取代或未取代的C3～C30的杂芳基中的一种；或所述R₄、R₅、R₆、R₇中任意相邻二者稠合成环；c、d、e、f独立的选自0至4的整数。

[0022] 优选的，所述的Ar₁'、Ar₃'独立地选自以下基团中的一种：

[0023]



[0024] 本发明还提供一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述阴极与所述阳极之间的一个或多个有机物层，所述有机物层中含有所述的有机电致发光材料。

[0025] 优选的，所述的有机物层中含有第一空穴传输层和第二空穴传输层；所述第一空穴传输层和所述第二空穴传输层中的至少一层含有所述的有机电致发光材料。

[0026] 本发明的有益效果：

[0027] 本发明提供的有机电致发光材料，是通式(I)所示化合物与通式(II)所示化合物

的混合物,通式(II)所示芳胺化合物,通过对咔唑结构的优化,调控分子间的π-π堆积,使化合物具有合适的最高已占据分子轨道能级与高T1值;在两种化合物的协同作用下,该材料具有高的最高占据分子轨道(HOMO)能级,有利于铵离子空穴的注入,具有高的空穴迁移率;同时,该材料的玻璃化转变温度(Tg)高,具有好的热稳定性,能够保证器件能够长期稳定使用;该材料的溶解性、无定形成膜性、荧光性能和光稳定性也很好。综上所述,该材料是一类性能优良的OLED材料,应用于OLED器件中,能够提高器件的发光效率、色纯度和使用寿命,还能降低器件的驱动电压。

具体实施方式

[0028] 下面将结合本发明具体实施例的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0029] 需要说明的是,除非另有规定,本发明所使用的科技术语的含义与本领域技术人员通常所理解的含义相同。

[0030] 本发明所述的芳基是指芳烃分子的一个芳核碳上去掉一个氢原子后,剩下的基团的总称,其可以为单环芳基或稠环芳基,例如可选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、芴基或苯并菲基等,但不限于此。

[0031] 本发明所述杂芳基是指芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替换得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子,所述杂芳基可以为单环杂芳基或稠环杂芳基,例如可以选自吡啶基、喹啉基、咔唑基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、嘧啶基、苯并嘧啶基、咪唑基或苯并咪唑基等,但不限于此。

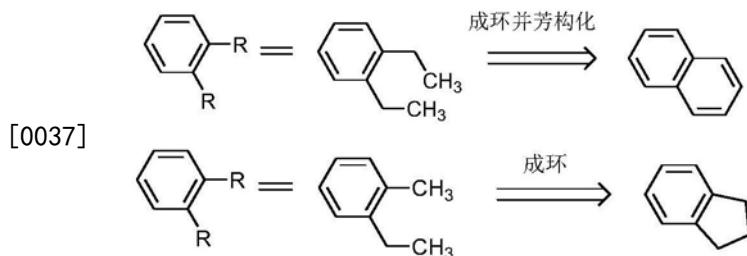
[0032] 本发明所述的二价芳基是指芳烃分子的两个芳核碳上各去掉一个氢原子后,剩下的二价基团的总称,其可以为二价单环芳基或二价稠环芳基,例如可选自亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚芴基或亚苯并菲基等,但不限于此。

[0033] 本发明所述二价杂芳基是指二价芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替换得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子,所述二价杂芳基可以为二价单环杂芳基或二价稠环杂芳基,例如可以选自亚吡啶基、亚喹啉基、亚咔唑基、亚噻吩基、亚苯并噻吩基、亚呋喃基、亚苯并呋喃基、亚嘧啶基、亚苯并嘧啶基、亚咪唑基或亚苯并咪唑基等,但不限于此。

[0034] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个或几个氢原子而成的烃基,其可以为直链烷基、支链烷基、环烷基,实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基等,但不限于此。

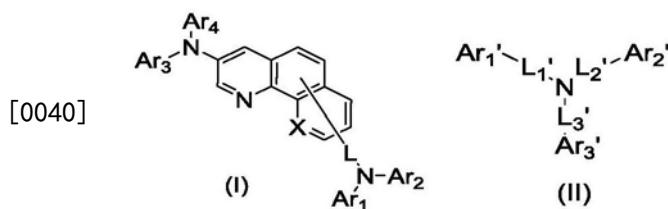
[0035] 本发明所述烷氧基是指烷基与氧原子连结后的基团,实例可包括甲氧基、乙氧基、2-丙氧基、2-环己氧基等,但不限于此。

[0036] 本发明所述的稠合成环是指两个基团通过化学键彼此连接。如下式所示:



[0038] 本发明中，稠合成的环可以为五元环或六元环，例如苯基、萘基、环己烷并苯基、喹啉基、异喹啉基、二苯并噁唑基、菲基或芘基，但不限于此。

[0039] 本发明首先提供一种有机电致发光材料，该材料包含通式(I)及通式(II)所示结构：



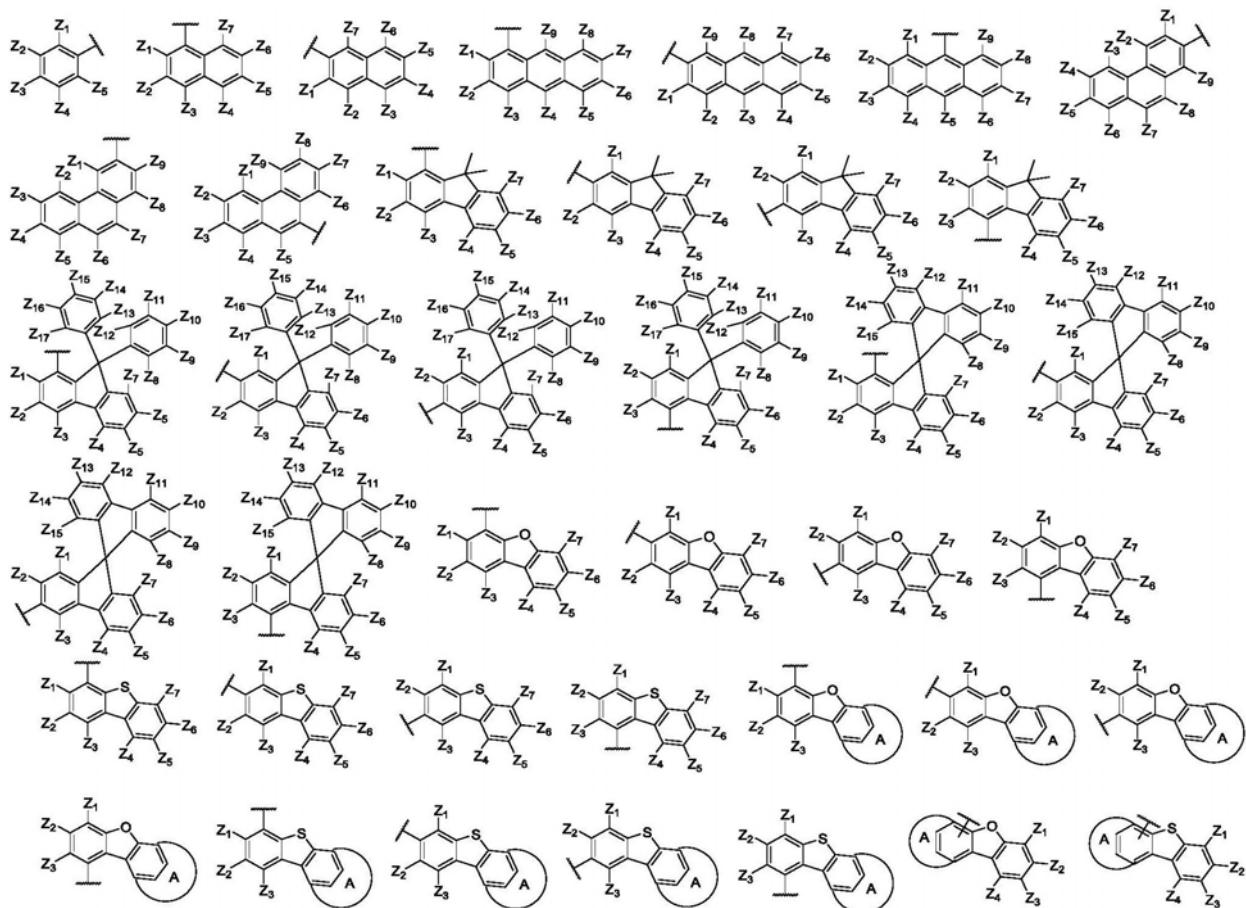
[0041] 其中，X选自C或N；L、L₁'、L₂'、L₃'独立地选自单键、取代或未取代的C6～C30的二价芳基、取代或未取代的C3～C30的二价杂芳基；Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C6～C60的芳基、取代或未取代的C3～C60的杂芳基，或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环，或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环；Ar₁'、Ar₃'独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的螺二芴基中的一种；Ar₂'选自取代或未取代的咔唑基。

[0042] 本发明中所述“取代或未取代的”，所述取代基独立的选自氘原子、氰基、硝基、卤素原子、C1-C10的烷基、C1-C10的烷氧基、C1-C10的烷硫基、C6-C30的芳基、C6-C30的芳氧基、C6-C30的芳硫基、C3-C30的杂芳基，C1～C30的硅烷基、C2～C10的烷胺基、C6～C30的芳胺基等，例如氘原子、氰基、硝基、卤素、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氨基、甲硫基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、苯并菲基、芘基、芴基、9,9-二甲基芴基、苯甲基、苯氧基、苯硫基、二苯胺基、二甲胺基、咔唑基、9-苯基咔唑基、呋喃基、噁唑基、三苯基硅基、三甲基硅基、三氟甲基、吩噁嗪基、吩噁嗪基、吖啶基、哌啶基、吡啶基、吡嗪基、三嗪基、嘧啶基等，但不限于此。

[0043] 优选的，所述的L、L₁'、L₂'、L₃'独立地选自单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基中的一种。

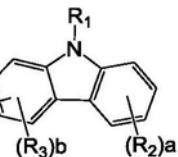
[0044] 优选的，所述的Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自以下基团，或所述Ar₁与Ar₂相互连接形成含氮五元杂环，或所述Ar₃与Ar₄相互连接形成含氮五元杂环：

[0045]



[0046] 其中, Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、 Z_8 、 Z_9 、 Z_{10} 、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{13} 、 Z_{14} 、 Z_{15} 、 Z_{16} 、 Z_{17} 独立地选自氢、氘、氟原子、氟原子、甲氧基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、菲基、蒽基、联苯基; A为稠合在苯环上的苯基。本发明所述的含氮五元杂环优选为取代或未取代的咔唑。

[0047] 优选的, 所述的 Ar_2' 为如下所示基团:



[0048] 其中, R_1 选自取代或未取代的 C1-C10 烷基、取代或未取代的 C1-C10 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基中的一种; 优选的, 所述 R_1 选自取代或未取代的 C1-C4 烷基、取代或未取代的 C6-C18 芳基、取代或未取代的 C3-C18 杂芳基中的一种; 更优选的, 所述 R_1 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、咔唑基中的一种。

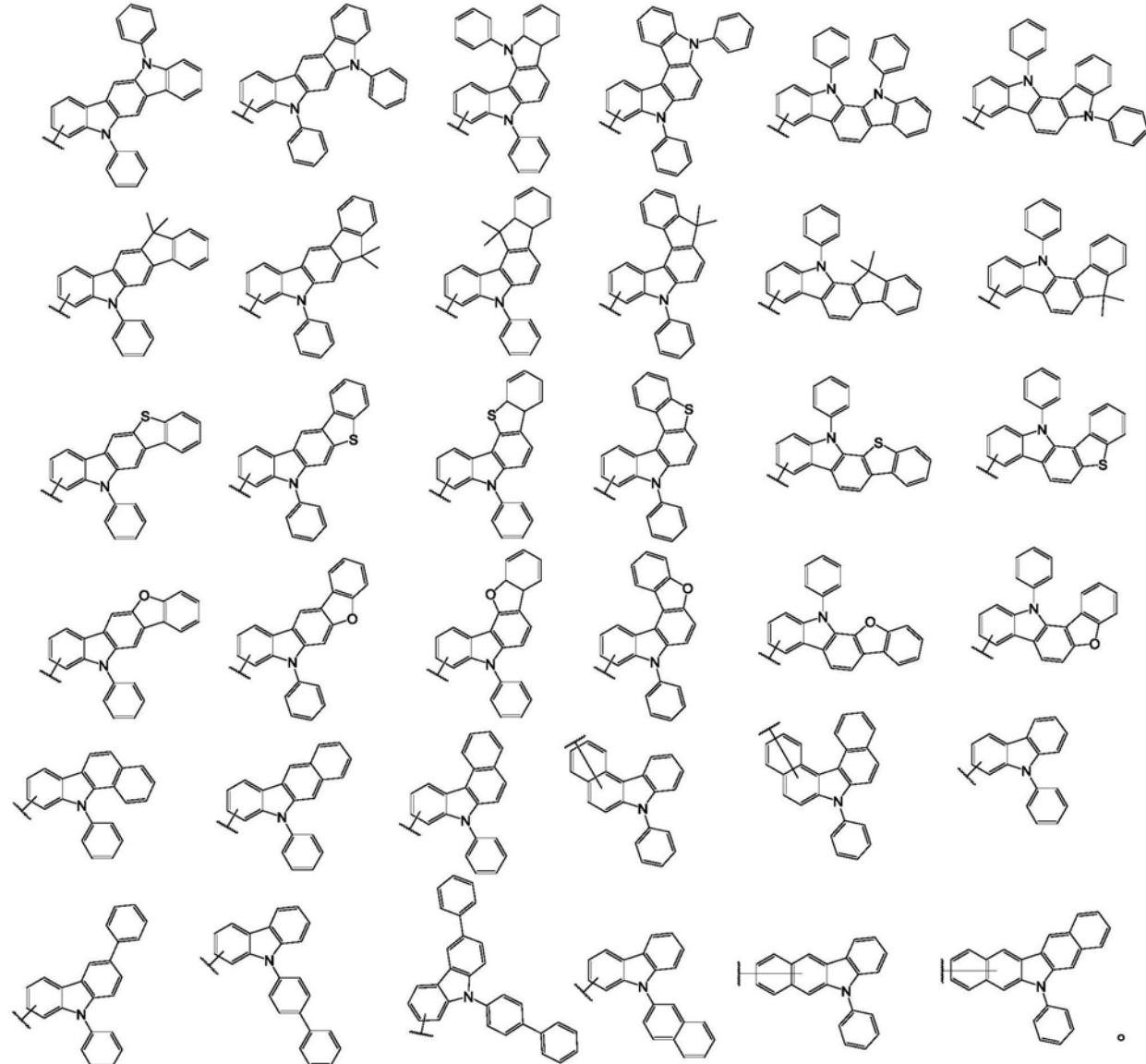
[0049] R_2 、 R_3 在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、取代或未取代的 C6~C30 的芳基、取代或未取代的 C3~C30 的杂芳基中的一种; 或所述 R_2 、 R_3 中任意相邻二者稠合成环; 优选的, 所述 R_2 、 R_3 在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、取代或未取代的 C1-C4 烷基、取代或未取代的 C6-C18 芳基、取代或未取代的 C3-C18 杂芳基中的一种, 或所述 R_2 、 R_3 中任意相邻二者稠合成环; 更优选的, 所述 R_2 、 R_3 在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、甲基、乙基、

正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、咔唑基中的一种，或所述R₂、R₃中任意相邻二者稠合成苯环。

[0050] a选自0至4的整数，b选自0至3的整数。

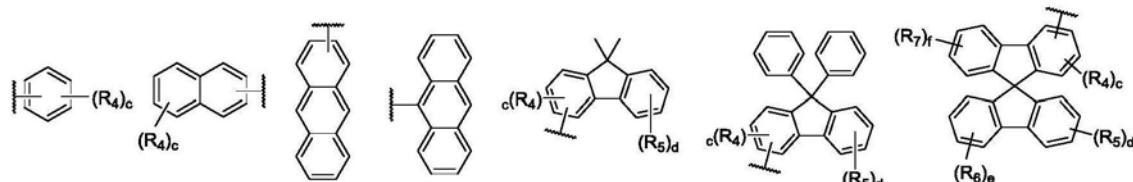
[0051] 优选的，所述的Ar₂'选自以下基团中的一种：

[0052]



[0053] 优选的，Ar₁'、Ar₃'独立地选自以下基团中的一种：

[0054]

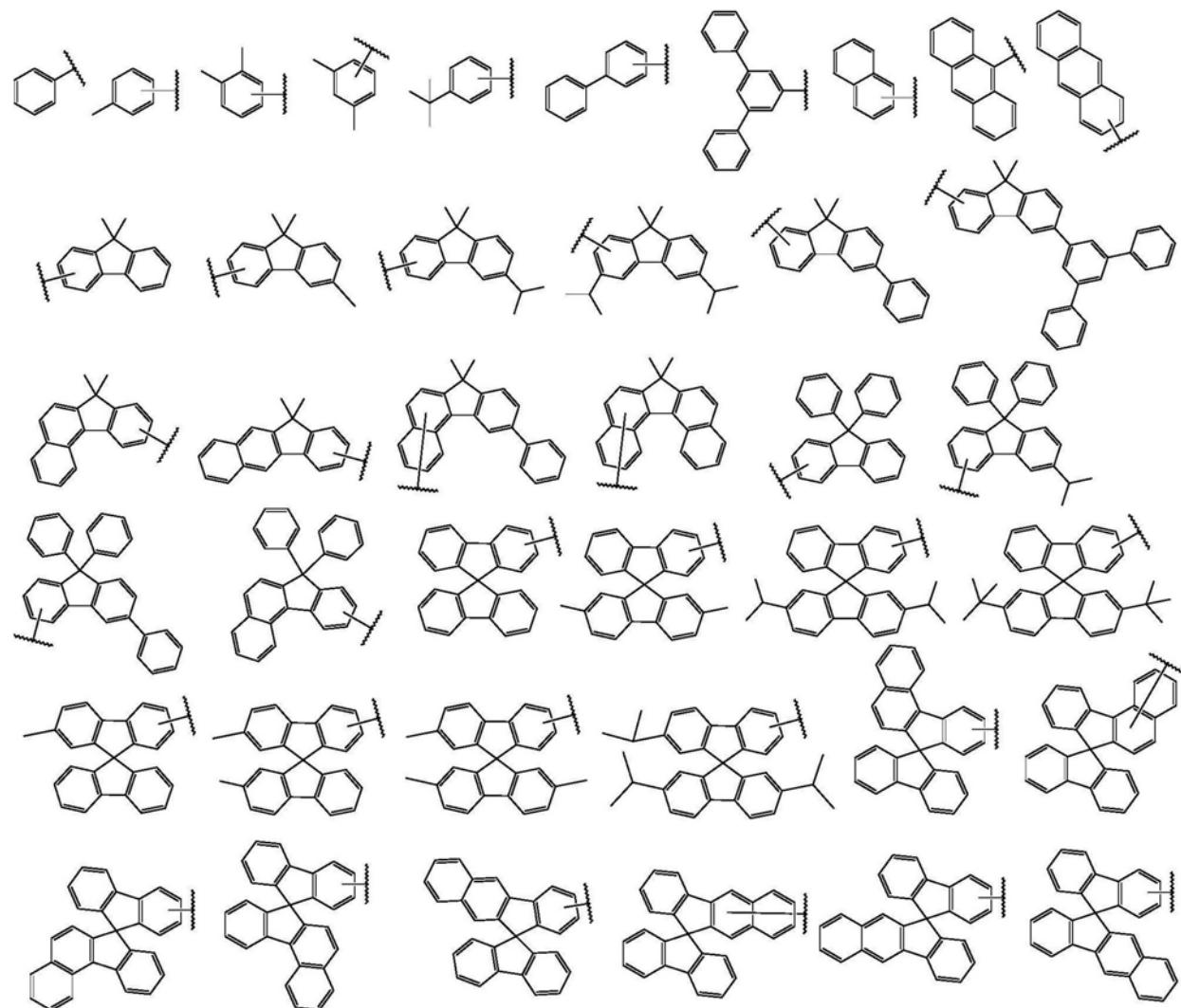


[0055] 其中，R₄、R₅、R₆、R₇在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、C1～C10的烷基、C1～C10的烷氧基、取代或未取代的C6～C30的芳基、取代或未取代的C3～C30的杂芳基中的一种；或所述R₄、R₅、R₆、R₇中任意相邻二者稠合成环；c、d、e、f独立的选自0

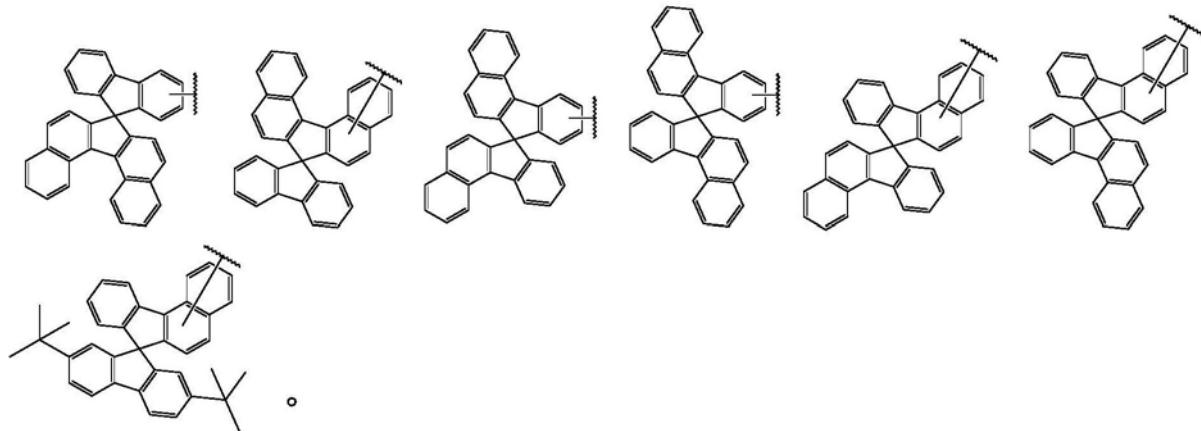
至4的整数。优选的，所述R₄、R₅、R₆、R₇在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、卤素原子、取代或未取代的C1-C4烷基、取代或未取代的C6-C18芳基、取代或未取代的C3-C18杂芳基中的一种，或所述R₄、R₅、R₆、R₇中任意相邻二者稠合成环；更优选的，所述R₄、R₅、R₆、R₇在每次出现时相同或不同地选自氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、咔唑基中的一种，或所述R₄、R₅、R₆、R₇中任意相邻二者稠合成苯环。

[0056] 优选的，Ar₁'、Ar₃'独立地选自以下基团中的一种：

[0057]

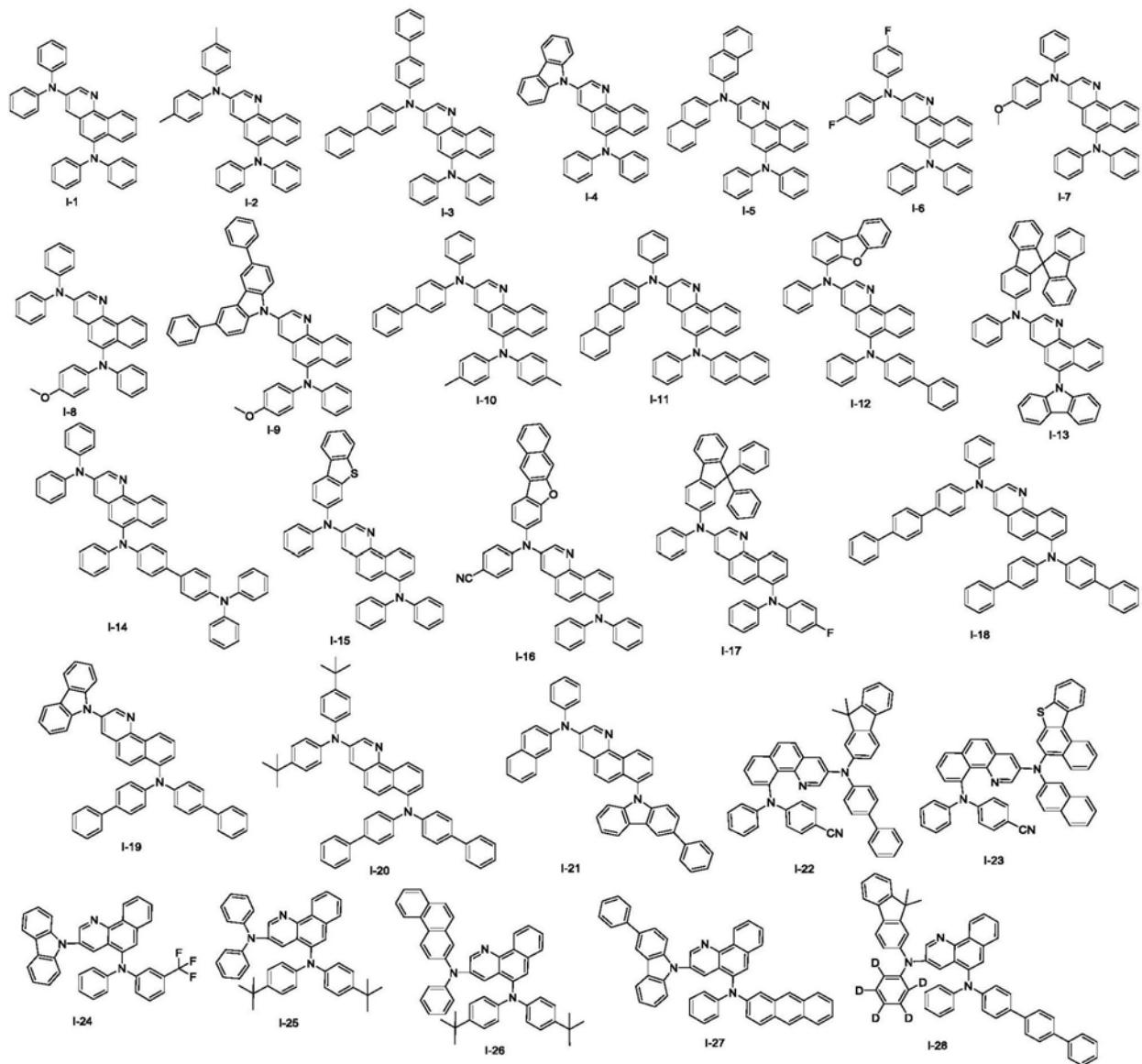


[0058]

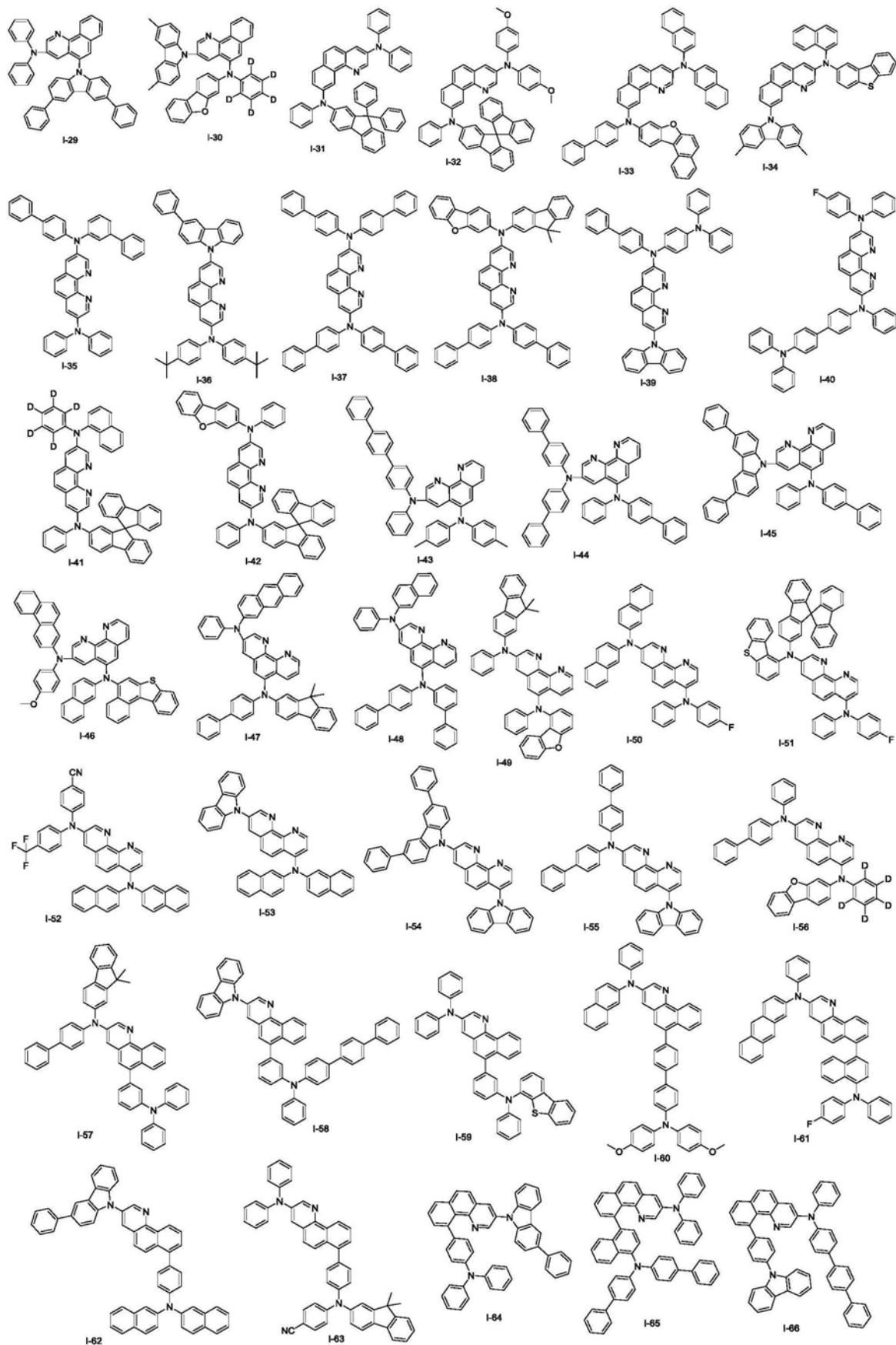


[0059] 优选的,所述的通式(I)所示的化合物选自如下所示I-1~I-84中的任意一种:

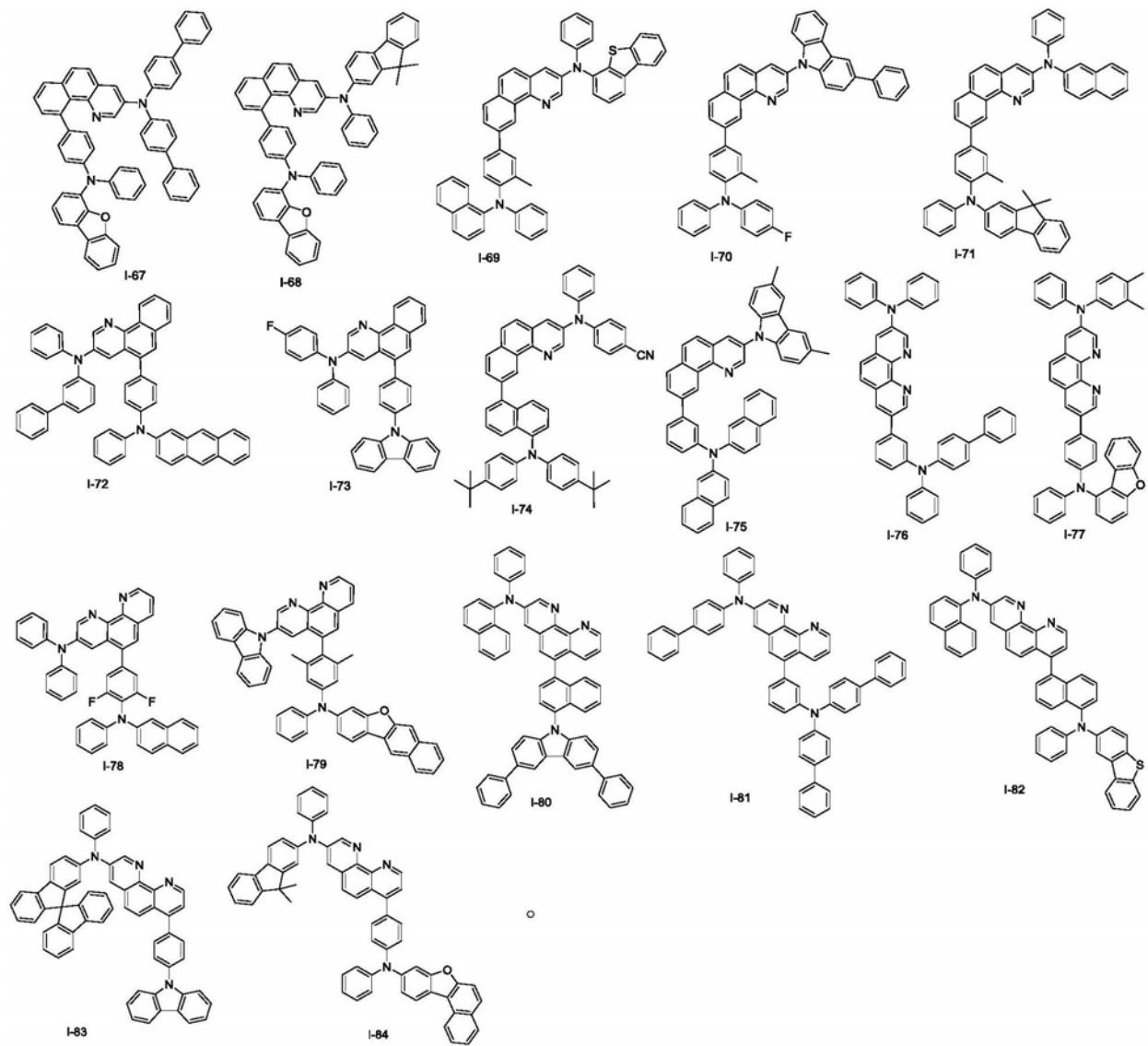
[0060]



[0061]

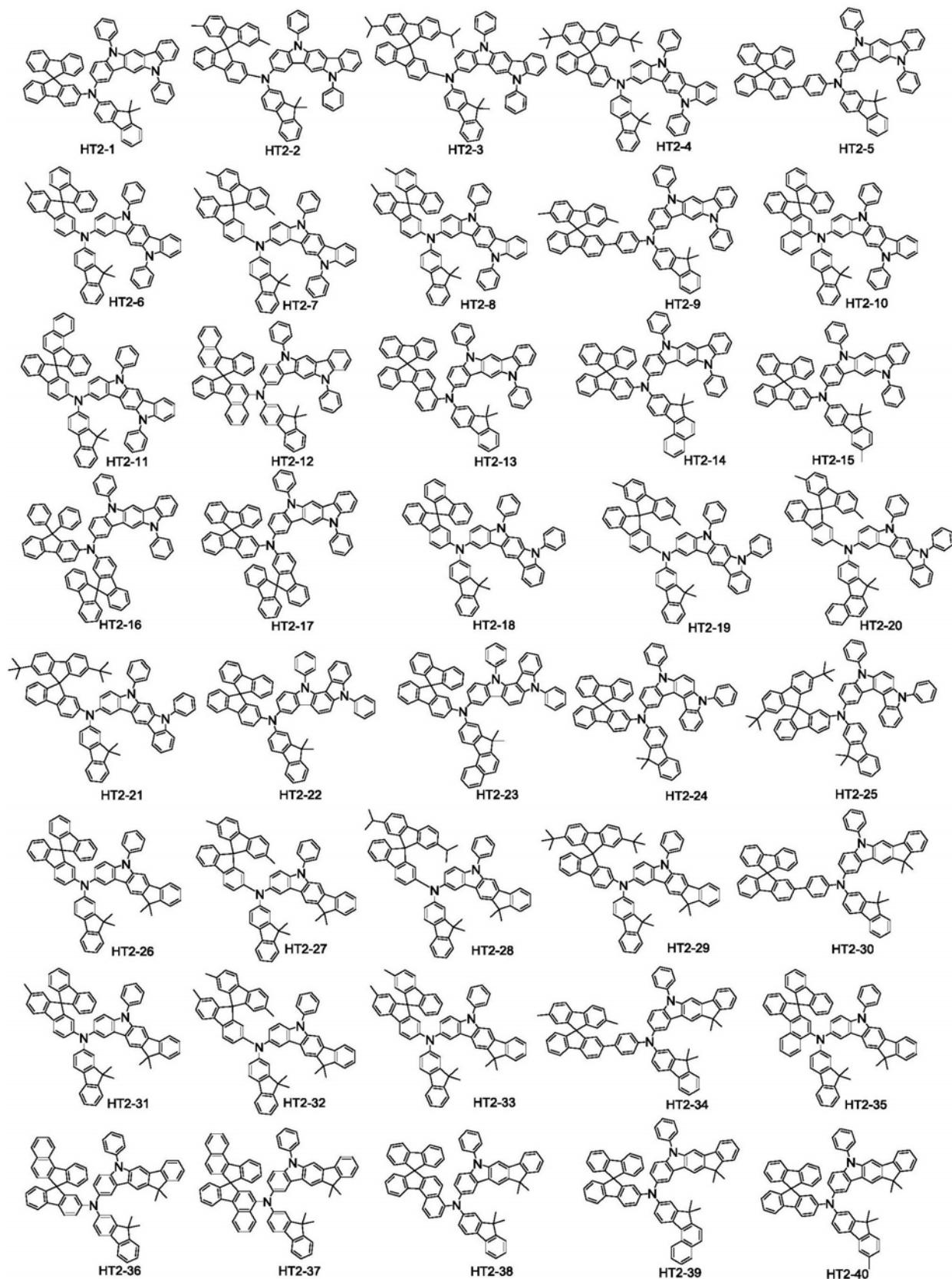


[0062]

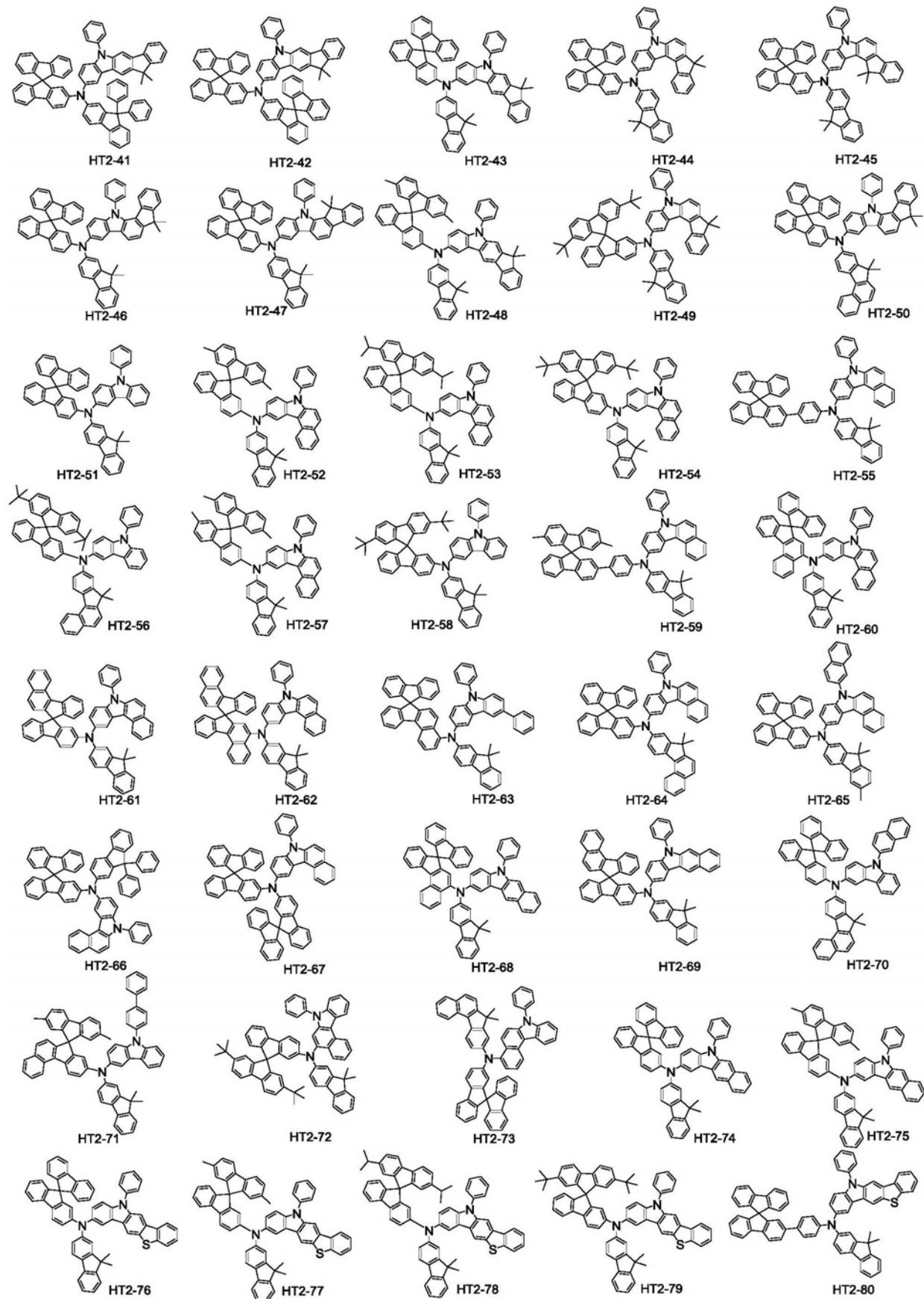


[0063] 优选的，所述的通式(II)所示的化合物选自如下HT2-1～HT2-286所示化合物中的任意一种：

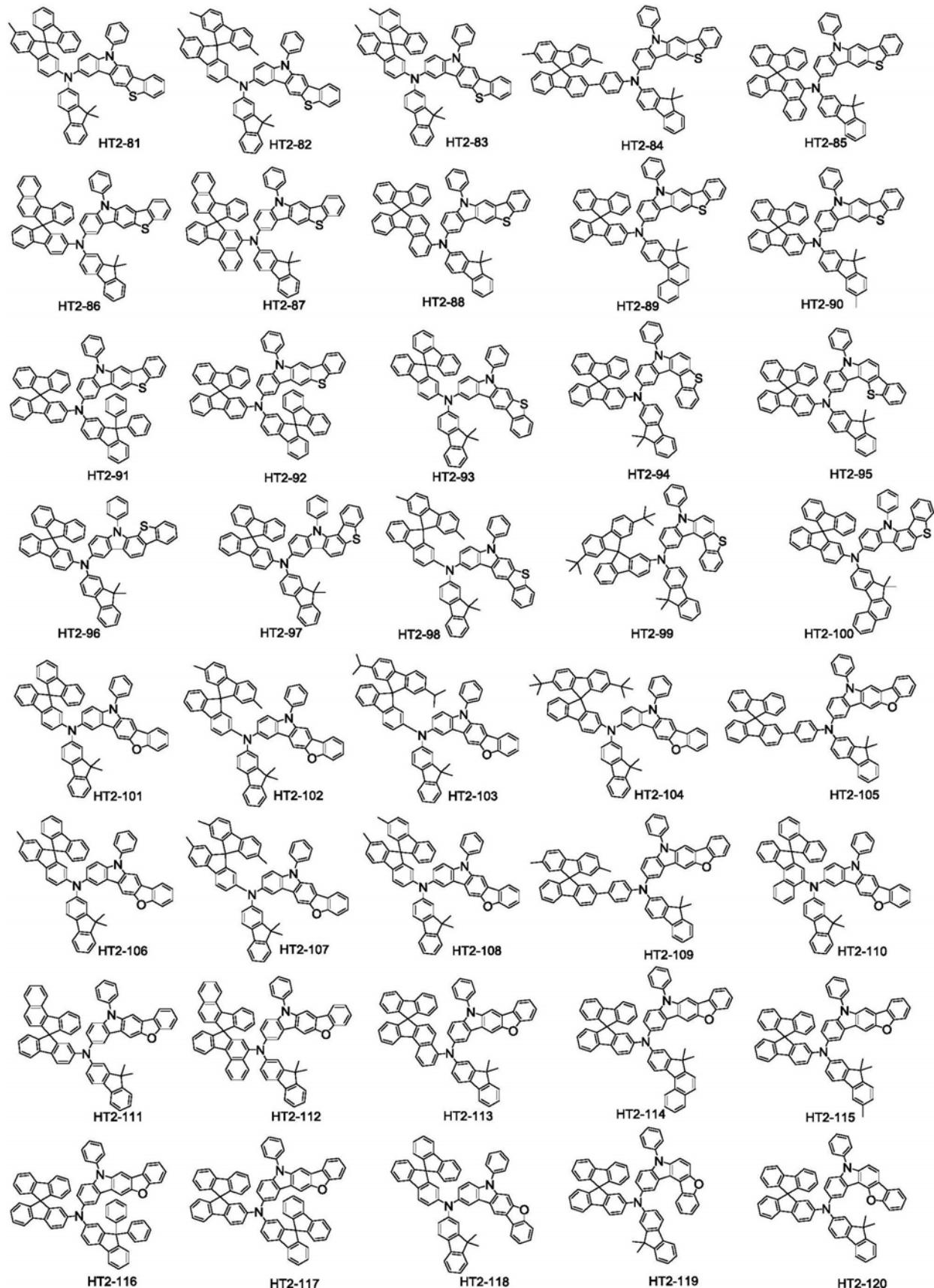
[0064]



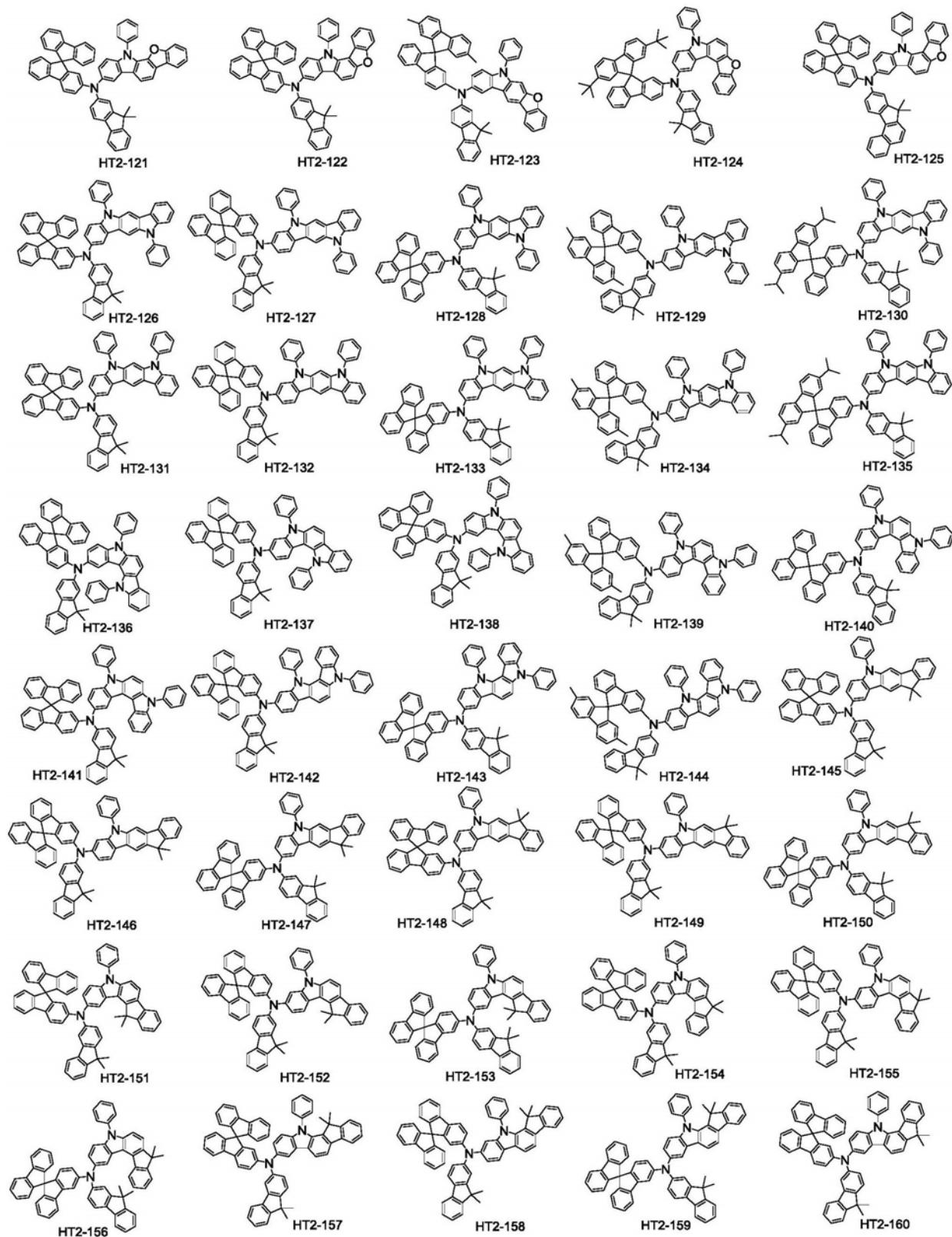
[0065]



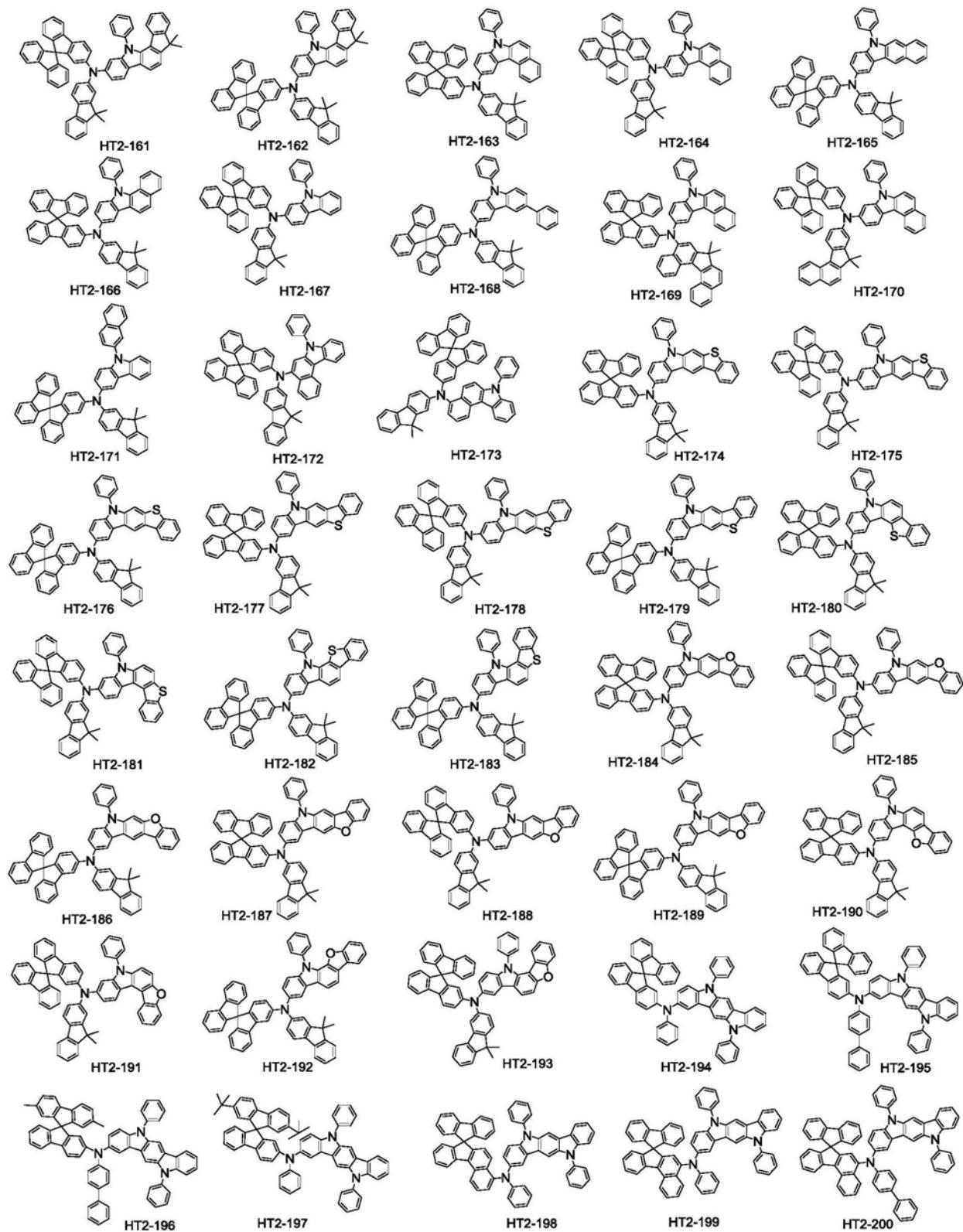
[0066]



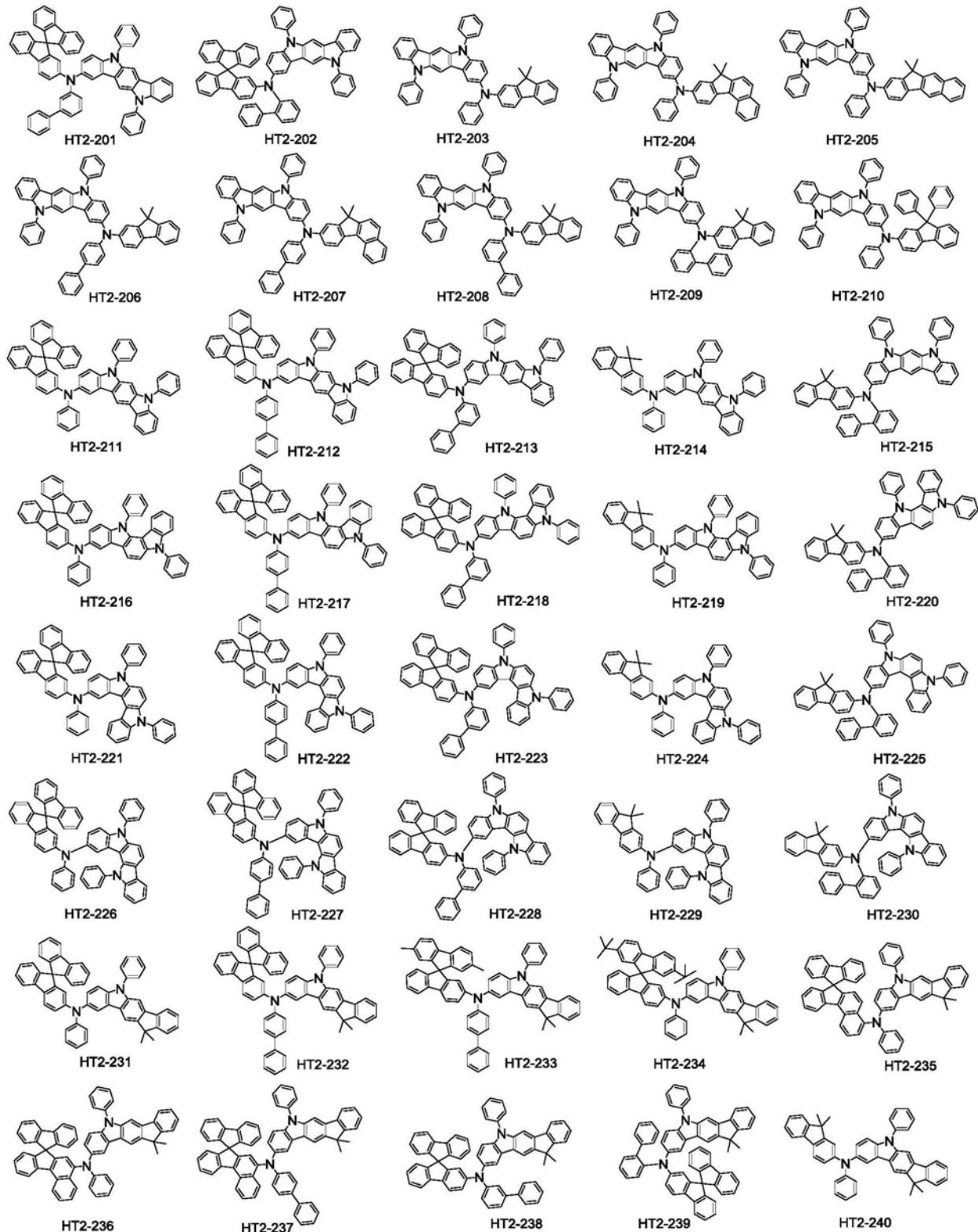
[0067]

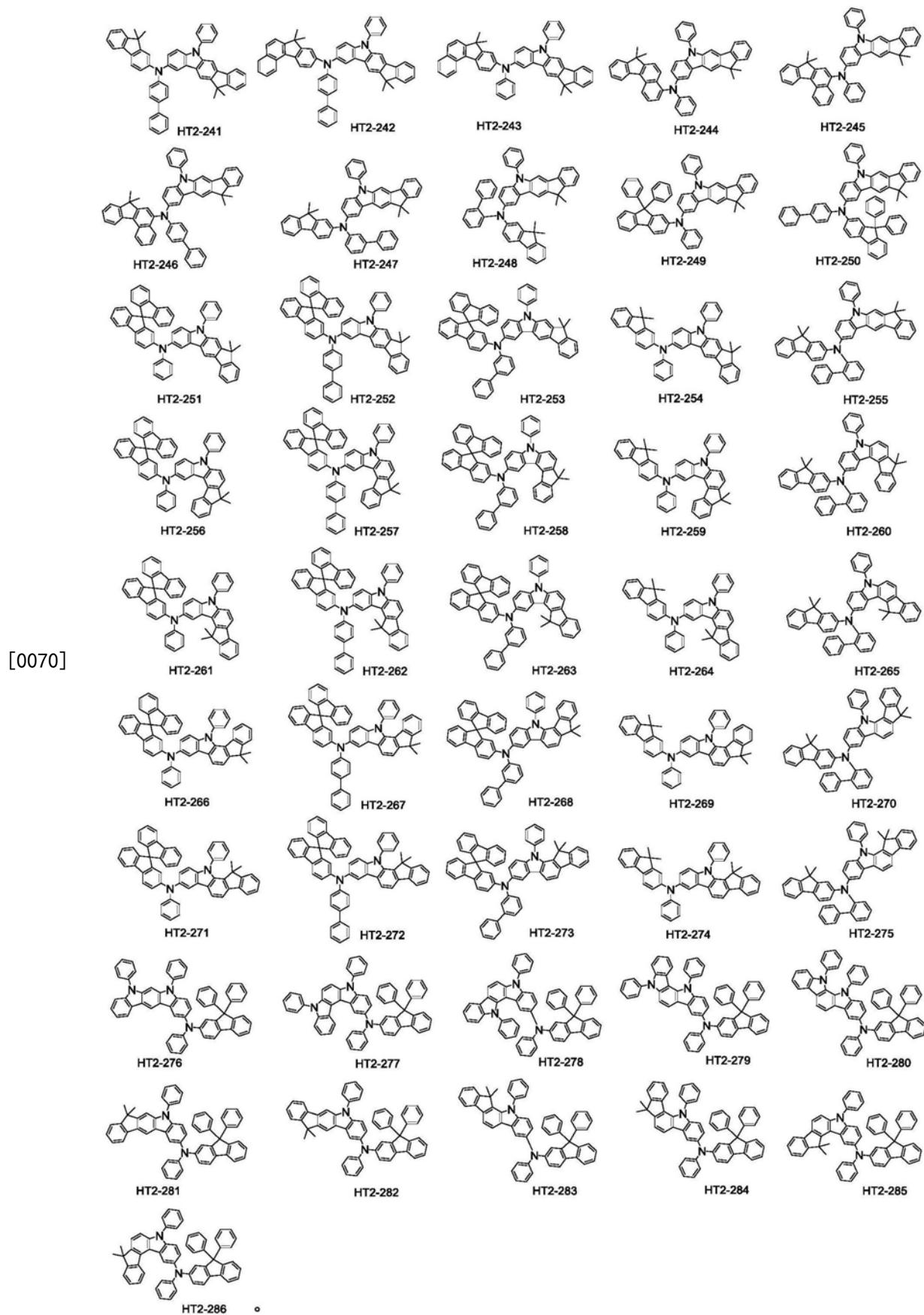


[0068]



[0069]



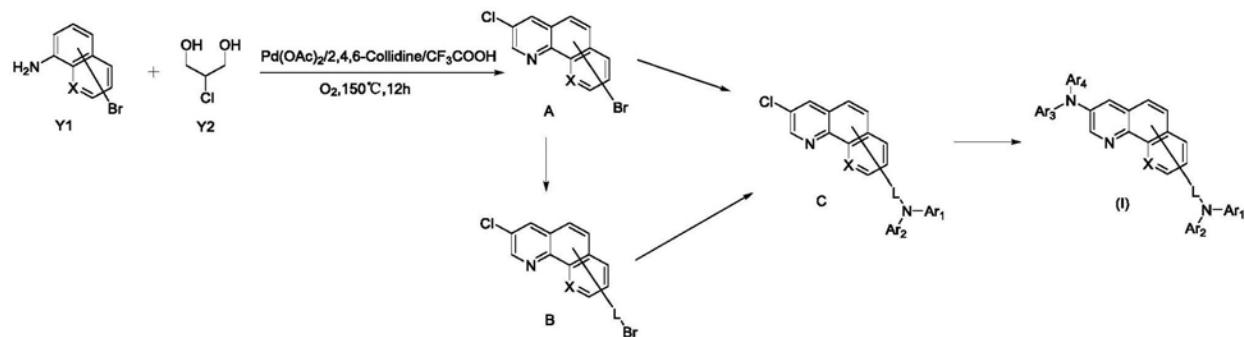


[0071] 以上列举了本发明所述的一些具体结构形式,但本发明并不局限于所列这些化学结构,凡是以所列通式(I)和通式(II)所示结构为基础,取代基为如上所限定的基团都应包

含在内。

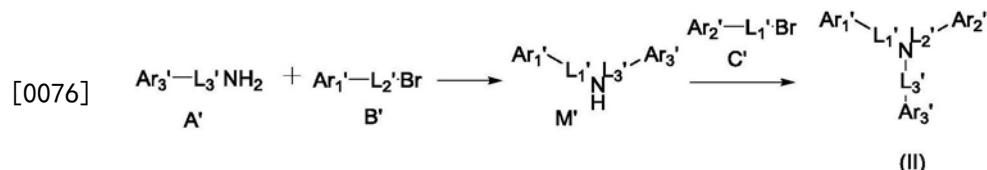
[0072] 本发明所述的通式(I)所示化合物可通过如下合成路线制备得到：

[0073]



[0074] (1) 化合物Y1和Y2在醋酸钯/2,4,6-三甲吡啶/三氟乙酸催化剂体系的作用下反应,得到中间体A; (2) 当L为单键时,中间体A可直接与芳胺反应得到中间体C;当L为芳基、杂芳基时,中间体A通过硼酸酯化、Suzuki偶联等一系列反应先得到中间体B,中间体B再与芳胺反应,得到中间体C; (3) 最后,中间体C通过与芳胺反应,得到目标化合物(I)。

[0075] 本发明所述的通式(II)所示化合物可通过如下合成路线制备得到：



[0077] 含有Ar₃'的芳香胺化合物(A')首先与含有Ar₁'的溴化物(B')发生Buchwald反应,得到中间体M';中间体M'再与含有Ar₂'的溴化物(C')发生Buchwald反应,最后得到目标化合物(II)。

[0078] 其中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₁'、Ar₂'、Ar₃'和L、L₁'、L₂'、L₃'的限定如上所述,在此不再赘述。

[0079] 本发明对上述各反应的反应条件没有特殊的限制,采用本领域技术人员所熟知的反应条件即可。本发明对上述各反应中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。

[0080] 本发明还提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述阴极与所述阳极之间的一个或多个有机化合物层,所述有机化合物层中含有本发明所述的芳香胺化合物。所述有机化合物层中可以包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层;所述有机化合物层中含有空穴传输层,优选所述空穴传输层中含有第一空穴传输层和第二空穴传输层,所述第一空穴传输层位于所述阳极和所述发光层之间,所述第二空穴传输层位于所述第一空穴传输层和所述发光层之间,优选所述第一空穴传输层和所述第二空穴传输层中的至少一层含有所述的芳香胺化合物;更优选所述第二空穴传输层中含有所述的芳香胺化合物。

[0081] 然而,本发明所述有机电致发光器件的结构并不限于此,作为举例说明,在本发明的实施例中采用的器件结构可以为:ITO透明玻璃作为阳极;4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺(2-TNATA)作为空穴注入层;N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作为第一空穴传输层;本发明提供的有机电致发光材料作为第二空穴传输层;4,4'-

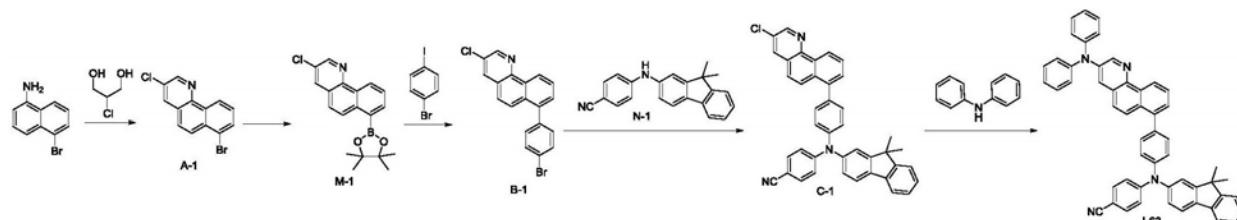
二(9-咔唑)联苯(CBP)与二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱($(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$)的混合物作为发光层;双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝(BAlq)作为空穴阻挡层;8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为电子传输层;LiF作为电子注入层;Al作为阴极。

[0082] 所述有机电致发光器件可用于平板显示器、照明光源、指示牌、信号灯等应用领域。

[0083] 本发明对以下实施例中所采用的原料来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。以下对于本发明化合物的合成所示出的方法应理解为示例性的,本发明化合物都可采用类似的方法制备得到。

[0084] 合成实施例1:化合物I-63的制备

[0085]



[0086] 中间体A-1的制备:将22.21g (100mmol) 4-溴-1-萘胺、11.05g (100mmol) 2-氯-1,3-丙二醇、1.12g (5mmol) 醋酸钯、1.21g (5mmol) 2,4,6-三甲吡啶、1.14g (10mmol) 三氟乙酸,在氧气氛下 (1atm),升温至150℃,反应12小时。反应结束后,过滤,滤液浓缩,通过柱层析法纯化,得到中间体A-1。

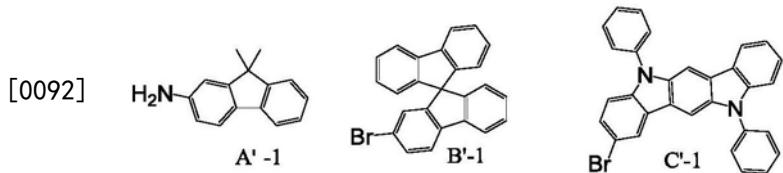
[0087] 中间体M-1的制备:将23.40g (80mmol) 中间体A-1、24.88g (96mmol) 联硼酸频那醇酯、1.76g (2.4mmol) [1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯和23.56g (240mmol) 乙酸钾溶解于525ml甲苯中,在氩气氛下回流反应12小时,冷却至室温后,过硅藻土漏斗,去除溶剂,所得残渣在庚烷中重结晶,即可得到中间体M-1。

[0088] 中间体B-1的制备:将中间体M-1 (20.38g, 60mmol)、17g (60mmol) 对溴碘苯、1.4g (1.2mmol) 四(三苯基膦)钯、172ml甲苯、碳酸钠水溶液 (2M, 84ml) 加入烧瓶中,回流反应8小时,冷却至室温,用甲苯萃取,有机相用饱和食盐水洗涤,干燥,通过柱层析法纯化,得到中间体B-1。

[0089] 中间体C-1的制备:氩气氛下,将18.43g (50mmol) 中间体B-1、15.52g (50mmol) 芳胺化合物N-1、9.60g (100mmol) 叔丁醇钠溶于500ml脱水甲苯中,搅拌下加入0.23g (1mmol) 醋酸钯、0.20g (1mmol) 三苯基膦,在80℃下反应8小时。冷却后,通过硅藻土/硅胶漏斗过滤,滤液通过减压蒸馏去除有机溶剂,所得残渣在甲苯中重结晶,干燥,即可得到中间体C-1。

[0090] 化合物I-63的制备:氩气氛下,将11.96g (20mmol) 中间体C-1、3.38g (20mmol) 二苯胺、3.84g (40mmol) 叔丁醇钠溶于200ml脱水甲苯中,搅拌下加入0.09g (0.4mmol) 醋酸钯、0.08g (0.4mmol) 三苯基膦,在80℃下反应8小时。冷却后,通过硅藻土/硅胶漏斗过滤,滤液通过减压蒸馏去除有机溶剂,所得残渣在甲苯中重结晶,干燥,即可得到12.86g (17.6mmol) 化合物I-63,产率为88%。质谱m/z: 732.34 (计算值: 730.92)。理论元素含量 (%) C₅₃H₃₈N₄: C, 87.09; H, 5.24; N, 7.67。实测元素含量 (%): C, 87.06; H, 5.28; N, 7.69。上述结果证实获得产物为目标产品。

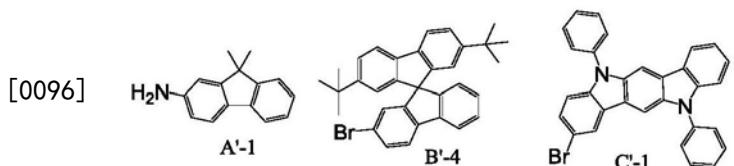
[0091] 合成实施例2:化合物HT2-1的制备



[0093] 氩气氛下,将溴化物B' -1 (5.93g,15mmol)、胺化合物A' -1 (3.14g,15mmol)、叔丁醇钠(2.88g,30mmol)加入到150ml脱水甲苯中,搅拌下添加醋酸钯(0.07g,0.3mmol)、三叔丁基膦(0.06g,0.3mmol),80℃下反应8小时。冷却后,通过硅藻土/硅胶漏斗进行过滤,滤液通过减压蒸馏去除有机溶剂,所得残渣在甲苯中重结晶,滤取所得固体,干燥,得到中间体M' -1。

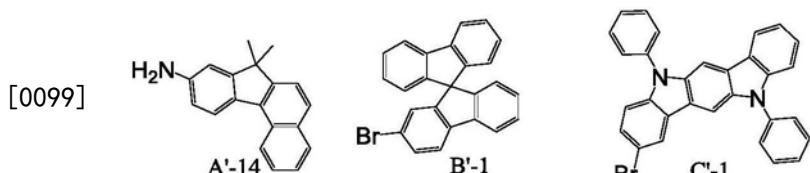
[0094] 氩气氛下,向中间体M' -1 (5.24g,10mmol)、溴化物C' -1 (4.87g,10mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0.14g,0.15mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.087g,0.3mmol)、叔丁醇钠(1.9g,20mmol)中添加50ml无水二甲苯,回流8小时。冷却至50℃,通过硅藻土/ 硅胶过滤,滤液浓缩,所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,所得粗品在甲苯中重结晶,得到化合物HT2-1 (6.13g,6.6mmol),产率66%。质谱m/z:929.50(计算值:929.38)。理论元素含量(%) C₇₀H₄₇N₃:C,90.39;H,5.09;N,4.52。实测元素含量(%) :C,90.47;H,5.04;N, 4.53。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0095] 合成实施例3:化合物HT2-4的制备



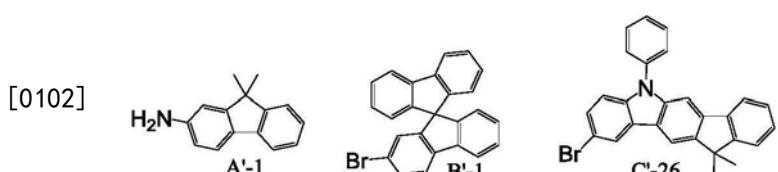
[0097] 将溴化物B' -1替换成为等摩尔量的溴化物B' -4,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-4。质谱m/z:1041.38(计算值:1041.50)。理论元素含量(%) C₇₈H₆₃N₃:C, 89.88; H,6.09;N,4.03。实测元素含量(%) :C,89.80;H,6.06;N,4.03。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0098] 合成实施例4:化合物HT2-14的制备



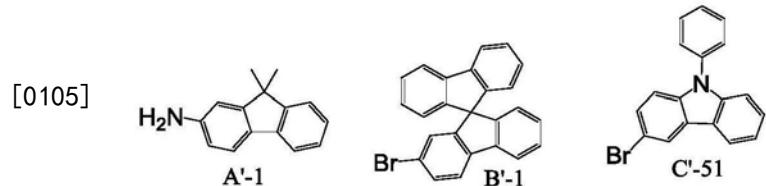
[0100] 将胺化合物A' -1替换成为等摩尔量的溴化物A' -14,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-14。质谱m/z:979.27(计算值:979.39)。理论元素含量(%) C₇₄H₄₉N₃:C, 90.67; H,5.04;N,4.29。实测元素含量(%) :C,90.72;H,5.04;N,4.28。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0101] 合成实施例5:化合物HT2-26的制备



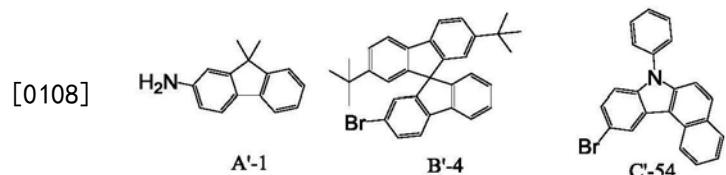
[0103] 将溴化物C' -1替换成为等摩尔量的溴化物C' -26,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-26。质谱m/z:880.27(计算值:880.38)。理论元素含量(%) C₆₇H₄₈N₂:C, 91.33; H, 5.49; N, 3.18。实测元素含量(%) :C, 91.28;H, 5.46;N, 3.17。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0104] 合成实施例6:化合物HT2-51的制备



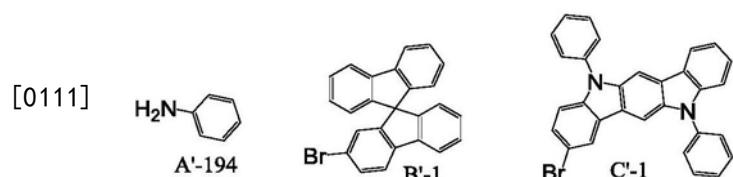
[0106] 将溴化物C' -1替换成为等摩尔量的溴化物C' -51,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-51。质谱m/z:764.44(计算值:764.32)。理论元素含量(%) C₅₈H₄₀N₂:C, 91.07; H, 5.27; N, 3.66。实测元素含量(%) :C, 91.11;H, 5.27;N, 3.65。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0107] 合成实施例7:化合物HT2-54的制备



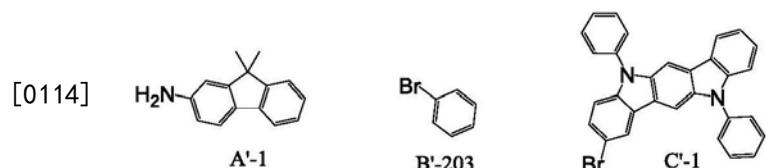
[0109] 将溴化物B' -1替换成为等摩尔量的溴化物B' -4,溴化物C' -1替换成为等摩尔量的溴化物 C' -54,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-54。质谱m/z:926.37(计算值: 926.46)。理论元素含量(%) C₇₀H₅₈N₂:C, 90.67;H, 6.31;N, 3.02。实测元素含量(%) :C, 90.61; H, 6.29;N, 3.02。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0110] 合成实施例8:化合物HT2-194的制备



[0112] 将胺化物A' -194替换成为等摩尔量的胺化物A' -1,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-194。质谱m/z:813.26(计算值:813.31)。理论元素含量(%) C₆₁H₃₉N₃: C, 90.01;H, 4.83;N, 5.16。实测元素含量(%) :C, 89.98;H, 4.82;N, 5.16。上述结果证实获得产物为目标产品。

[0113] 合成实施例9:化合物HT2-203的制备



[0115] 将溴化物B' -203替换成为等摩尔量的溴化物B' -1,其他步骤均与实施例1相同,即可得到化合物HT2-203。质谱m/z:691.20(计算值:691.30)。理论元素含量(%) C₅₁H₃₇N₃: C, 88.54;H, 5.39;N, 6.07。实测元素含量(%) :C, 88.50;H, 5.39;N, 6.06。上述结果证实获得产

物为目标产品。

[0116] 器件实施例1:发光器件1的制备

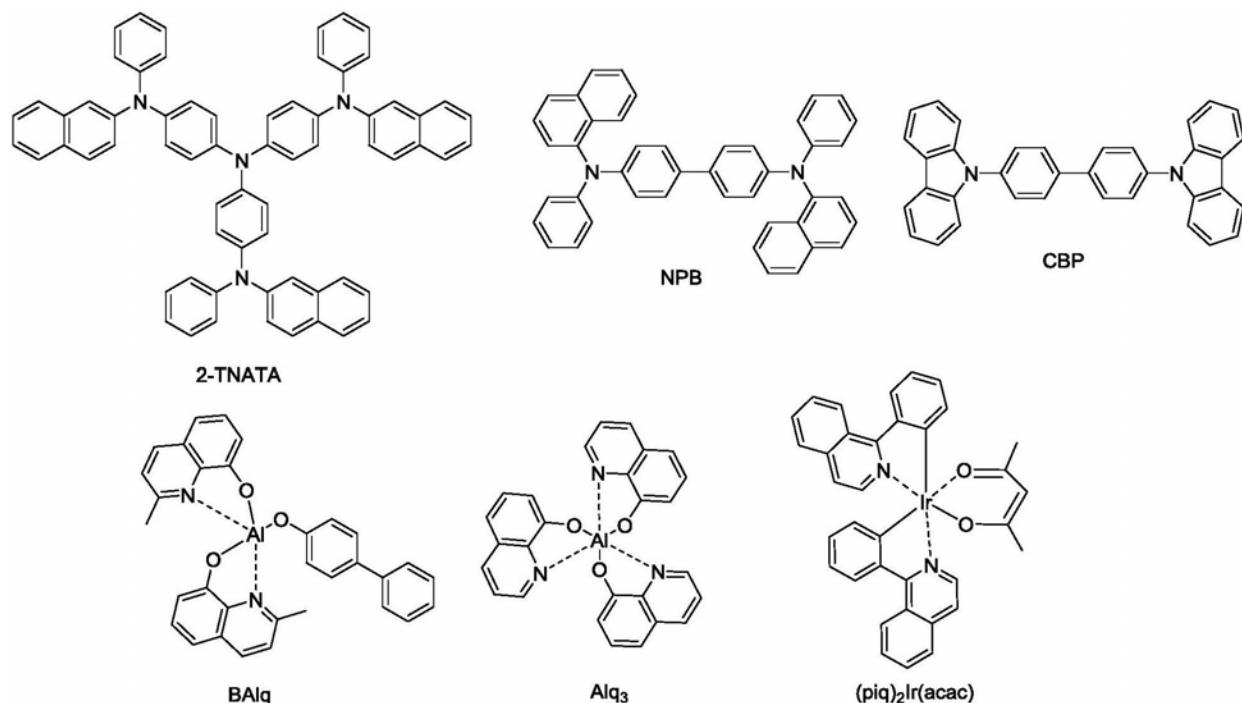
[0117] 首先,在形成于有机基板的ITO层(阳极)上以60nm的厚度真空沉积2-TNATA来形成空穴注入层;在上述空穴注入层上以60nm的厚度真空蒸镀NPB来形成第一空穴传输层;之后,在第一空穴传输层上以20nm的厚度真空蒸镀本发明有机电致发光材料通式(I)及通式(II)的混合物(重量比为50:50)作为第二空穴传输层;接着,在上述第二空穴传输层上以重量比为95:5的CBP和(*piq*)₂Ir(acac)真空沉积作为发光层,厚度为30nm;接着,在上述发光层上以10nm的厚度真空沉积BA1q来形成空穴阻挡层;在上述空穴阻挡层上以40nm的厚度真空沉积Alq₃来形成电子传输层;然后,以0.2nm的厚度沉积LiF作为电子注入层;最后,以150nm的厚度沉积Al来形成阴极。

[0118] 对比器件实施例:发光器件19的制备

[0119] 除了未形成第二空穴传输层这一点外,其他步骤与器件实施例1相同的方法制成了发光器件。

[0120] 本发明实施例及对比实施例中涉及的化合物如下所示:

[0121]



[0122] 本发明实施例制备得到的有机电致发光器件的发光性能如下表所示:

[0123]

	第一空穴传输层	第二空穴传输层	驱动电压 (V)	发光效率 (cd/A)
对比器件实施例	NPB	--	6.3	7.5
器件实施例 1	NPB	I-2+ HT2-1	4.8	28.8
器件实施例 2	NPB	I-2+ HT2-4	4.6	28.0
器件实施例 3	NPB	I-2+ HT2-14	4.7	29.0
器件实施例 4	NPB	I-2+ HT2-26	4.5	27.4
器件实施例 5	NPB	I-2+ HT2-51	4.9	26.7
器件实施例 6	NPB	I-2+ HT2-54	4.8	29.8
器件实施例 7	NPB	I-2+ HT2 -194	4.7	25.5
器件实施例 8	NPB	I-2+ HT2 -203	4.6	28.0
器件实施例 9	NPB	I-3+ HT2-1	4.5	29.1

[0124]

器件实施例 10	NPB	I-3+ HT2-4	4.8	29.9
器件实施例 11	NPB	I-3+ HT2-14	4.8	28.2
器件实施例 12	NPB	I-3+ HT2-26	4.9	28.3
器件实施例 13	NPB	I-3+ HT2-51	4.7	25.5
器件实施例 14	NPB	I-3+ HT2-54	4.4	27.4
器件实施例 15	NPB	I-3+ HT2-194	4.6	27.8
器件实施例 16	NPB	I-3+ HT2-203	4.9	26.9
器件实施例 17	NPB	I-14+ HT2-1	5.0	28.3
器件实施例 18	NPB	I-14+ HT2-4	4.8	28.7
器件实施例 19	NPB	I-14+ HT2-14	4.7	29.0
器件实施例 20	NPB	I-14+ HT2-26	4.8	27.1
器件实施例 21	NPB	I-20+ HT2-51	4.8	26.1
器件实施例 22	NPB	I-20+ HT2-54	4.6	25.6
器件实施例 23	NPB	I-37+ HT2-194	5.0	22.3
器件实施例 24	NPB	I-39+ HT2-203	5.1	22.8

[0125] 以上结果表明,本发明提供的有机电致发光材料,具有高的最高占据分子轨道能级、空穴迁移率和玻璃化转变温度,热稳定性和光稳定性好,能够保证器件长期稳定使用。该材料的溶解性、无定形成膜性和荧光性能均很好,可作为第一空穴传输层和第一空穴传输层应用于OLED器件中,能够有效提高器件的发光效率、色纯度和使用寿命,并能降低器件的驱动电压,是一类性能优良的OLED材料。

[0126] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于所述技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明的保护范围内。

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108795419A	公开(公告)日	2018-11-13
申请号	CN201810579485.2	申请日	2018-06-07
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	杜明珠 蔡辉		
发明人	杜明珠 蔡辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D221/10 C07D401/04 C07D405/12 C07D409/12 C07D405/14 C07D409/14 C07D471/04 C07D401/10 C07D487/04 C07D209/80 C07D209/94 C07D495/04 C07D491/048 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/80 C07D209/94 C07D221/10 C07D401/04 C07D401/10 C07D405/12 C07D405/14 C07D409/12 C07D409/14 C07D471/04 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5056		
外部链接	Espacenet	SIPO	

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光材料及其有机电致发光器件，涉及有机光电材料技术领域。该类有机电致发光材料为两种化合物的混合物，在二者的协同作用下，最高占据分子轨道能级、空穴迁移率和玻璃化转变温度都很高，从而溶解性、无定形成膜性、稳定性以及荧光性能都很好，作为第一空穴传输层和第二空穴传输层应用在OLED器件中，可以显著提高器件的发光效率、色纯度和使用寿命，还能降低器件的驱动电压，是一类性能优良的OLED材料。

