



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106833616 A

(43) 申请公布日 2017. 06. 13

(21) 申请号 201510895968. X

C07D 471/06(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 07

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 上海和辉光电有限公司

地址 201506 上海市金山区金山工业区大道
100 号 1 幢二楼 208 室

(72) 发明人 吴凡 龚智豪

(74) 专利代理机构 上海申新律师事务所 31272

代理人 俞涤炯

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

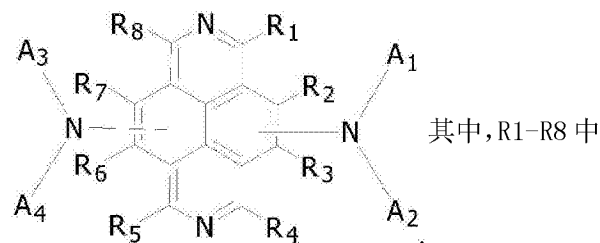
权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物

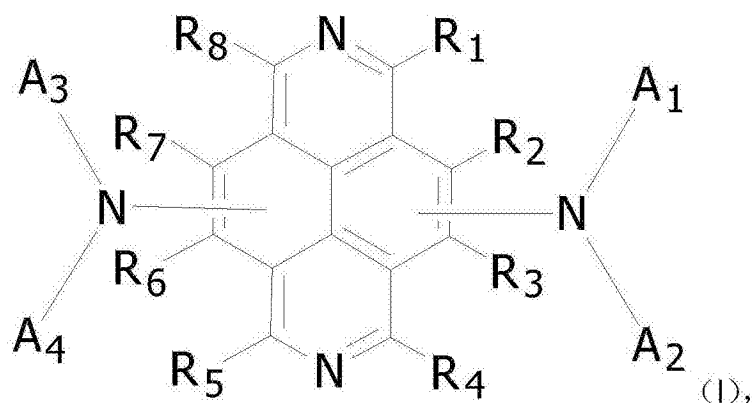
(57) 摘要

本发明提供了一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物, 其结构为:



有两个位置被氨基取代, 其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基。所述苯并菲罗啉衍生物用于有机电致发光器件中, 尤其作为一种有机电致发光材料, 用于 OLED 发光层、OLED 电子传输层、OLED 空穴传输层或 OLED 空穴阻隔层中, 不仅具有玻璃转化温度高、迁移率好、利于蒸镀等优点, 而且具有良好的空穴传输性、溶解性和热稳定性。

1. 一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物, 其特征在于, 其结构为通式I所示:



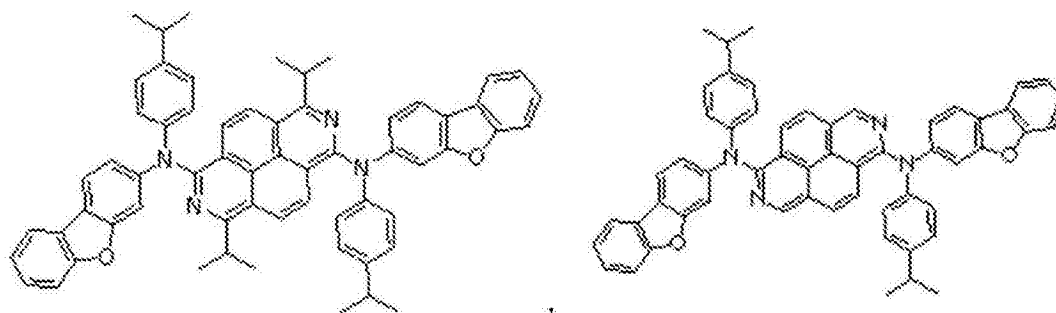
其中, R1-R8中有两个位置被氨基取代, 其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基;

A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族杂环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基。

2. 根据权利要求1所述的苯并菲罗啉衍生物, 其特征在于, 所述R1-R8中的其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族复环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

3. 根据权利要求1所述的苯并菲罗啉衍生物, 其特征在于, 所述A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族杂环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

4. 根据权利要求1所述的苯并菲罗啉衍生物, 其特征在于, 所述苯并菲罗啉衍生物选自如下结构:



5. 一种含有权利要求1-4中任意一项所述的苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光材料。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光材料, 其特征在于, 包括蓝光发光材料、电子传

输材料、空穴传输材料或空穴阻隔材料。

7. 一种含有权利要求1-4中任意一项所述的苯并菲罗啉衍生物的OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层。

8. 根据权利要求7所述的OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层, 其特征在于, 其主体材料或掺杂物中含有所述苯并菲罗啉衍生物。

9. 一种含有权利要求1-4中任意一项所述的苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光器件。

一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,尤其涉及一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物。

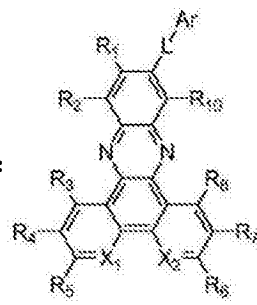
背景技术

[0002] 有机电致发光是指由有机光电功能材料制备成的薄膜器件在电场的激发作用下发光的现象,被产业界和学术界誉为最有潜力的下一代平板显示技术,具有低功耗、宽视角、响应快、更轻更薄以及可柔性显示等优点。

[0003] 有机电致发光器件又称为有机发光二极管(OLED),由透明阳极ITO、金属阴极和有机薄膜层构成。在直流电压驱动下,阴极注入的电子和阳极注入的空穴向有机发光层运动,最终在发光层中相遇并复合发光。与无机半导体二极管相比,有机半导体二极管由于其结构的无序性、材料的多样性而使得载流子的物理过程显得更为复杂,用于电子传输层和空穴阻隔层的有机材料至关重要。

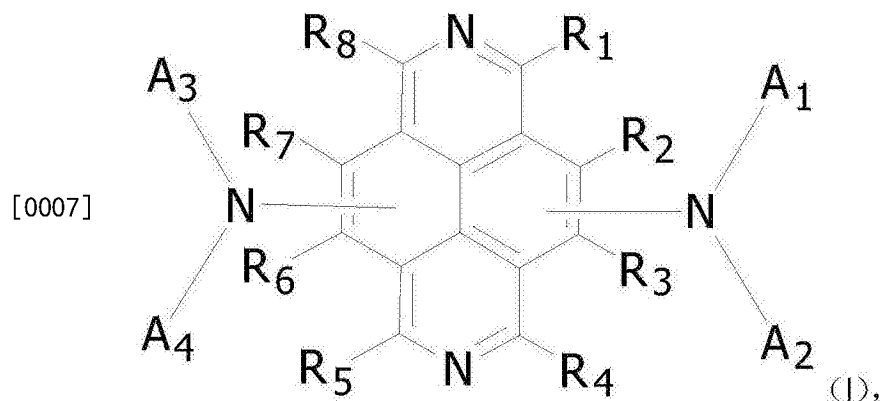
[0004] 有机电致发光材料作为有机电致发光器件的核心组成部分,其热稳定性、光化学稳定性、量子效率、成膜性和结晶性等都对制作器件有很大的影响。其中,CN104650040A公

开了一种吩嗪类衍生物的有机电致发光化合物,其结构式为:



[0005] 本申请发明人发现一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物,可以作为有机电致发光的蓝光材料,亦可用于发光层主体材料或掺杂物、空穴传输层、电子传输层、空穴阻隔层中,不仅具有玻璃转化温度高、迁移率好、利于蒸镀等优点,而且具有良好的空穴传输性、溶解性和热稳定性。

[0006] 本发明的技术方案包括一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物,其特征在于,其结构为通式I所示:



[0008] 其中,R1-R8中有两个位置被氨基取代,其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基;

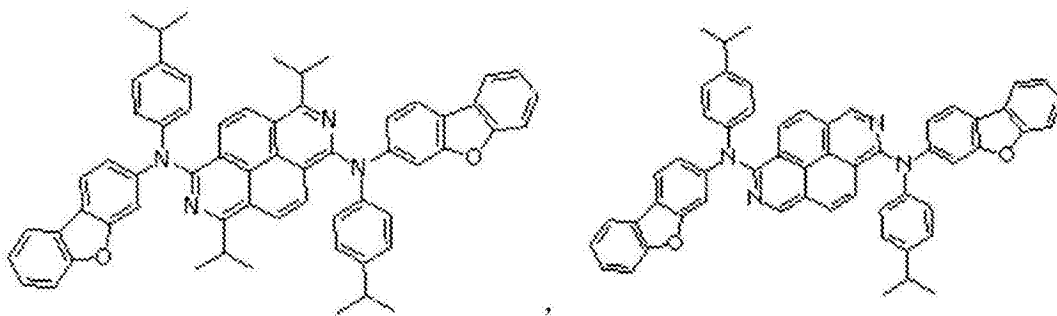
[0009] A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族杂环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基。在本发明的一个优选实施例中,所述R1-R8中的其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族复环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

[0010] 所述A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族杂环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

[0011] 在一个实施例中,所述R1-R8中的其它位置分别独立地选自氢原子、取代或不取代的C1-C4链烷基;所述A1-A4分别独立地选自C1-C4链烷烃取代的苯基、二苯并呋喃、二苯并噻吩。

[0012] 进一步地,在一个优选实施例中,所述苯并菲罗啉衍生物选自如下结构:

[0013]



[0014] 本发明的技术方案还包括一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光材料。

[0015] 进一步地,包括含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的蓝光发光材料、电子传输材料、空穴传输材料或空穴阻隔材料。

[0016] 本发明的技术方案还包括一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层。

[0017] 进一步地,其主体材料或掺杂物中含有上述所述苯并菲罗啉衍生物。

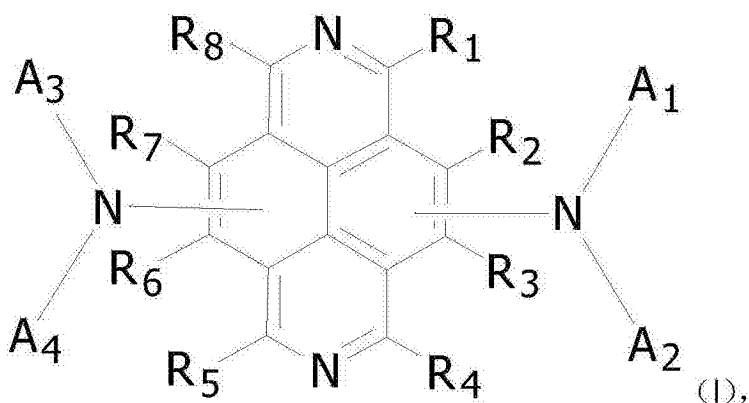
[0018] 本发明的技术方案还包括一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光器件。

[0019] 本发明提供的通式I所示的结构,其中限定了R1-R8中有两个位置被氨基取代,并进一步指定其它取代基的类别,最终得到的所述苯并菲罗啉衍生物用于有机电致发光器件中,尤其作为一种有机电致发光材料,用于OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层中,不仅玻璃转化温度高、迁移率好、利于蒸镀等,而且具有很好的性能,主要表现在空穴传输性、溶解性和热稳定性等方面。

具体实施方式

[0020] 本发明提供了一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物,其特征在于,其结构为通式I所示:

[0021]



[0022] 其中,R1-R8中有两个位置被氨基取代,其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基;

[0023] A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不

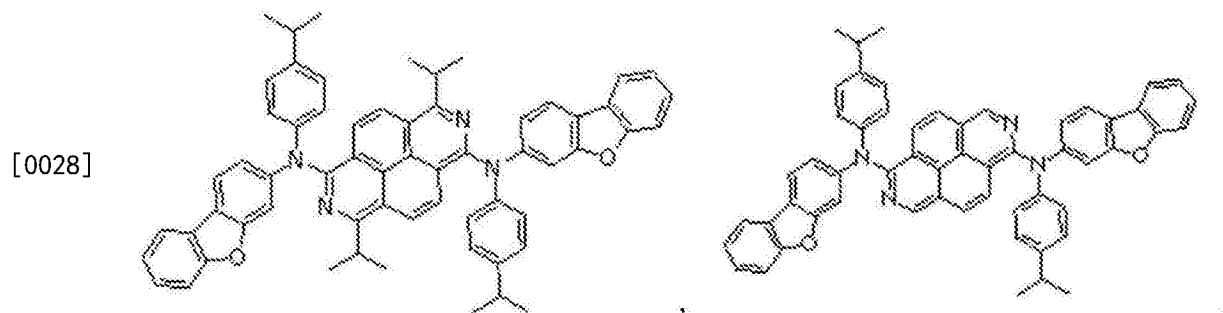
取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族杂环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基。

[0024] 在本发明的一个优选实施例中,所述R1-R8中的其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族复环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

[0025] 所述A1-A4分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的C1-C10链烷基、取代或不取代的C1-C10环烷基、取代或不取代的C1-C10烷氧基、取代或不取代的C1-C10链烯基、取代或不取代的C6-C30芳香烃基、取代或不取代的C6-C30芳香族杂环基、取代或不取代的C6-C30芳烷基、取代或不取代的C1-C10丙烯氧基。

[0026] 在一个实施例中,所述R1-R8中的其它位置分别独立地选自氢原子、取代或不取代的C1-C4链烷基;所述A1-A4分别独立地选自C1-C4链烷烃取代的苯基、二苯并呋喃、二苯并噻吩。

[0027] 进一步地,在一个优选实施例中,所述苯并菲罗啉衍生物选自如下结构:



[0029] 本发明还提供了一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光材料。

[0030] 进一步地,包括含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的蓝光发光材料、电子传输材料、空穴传输材料或空穴阻隔材料。

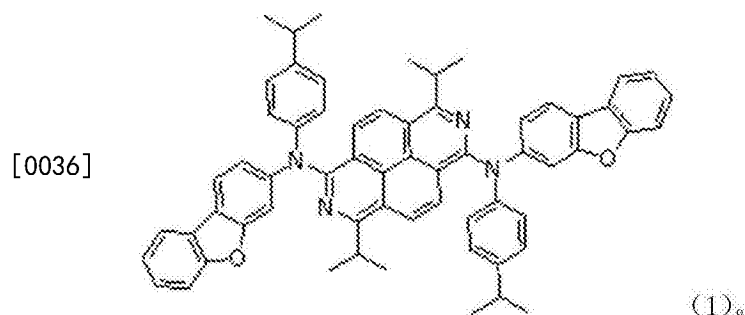
[0031] 本发明还提供了一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层。

[0032] 进一步地,其主体材料或掺杂物中含有上述所述苯并菲罗啉衍生物。

[0033] 本发明还提供了一种含有上述所述苯并菲罗啉衍生物的有机电致发光器件。

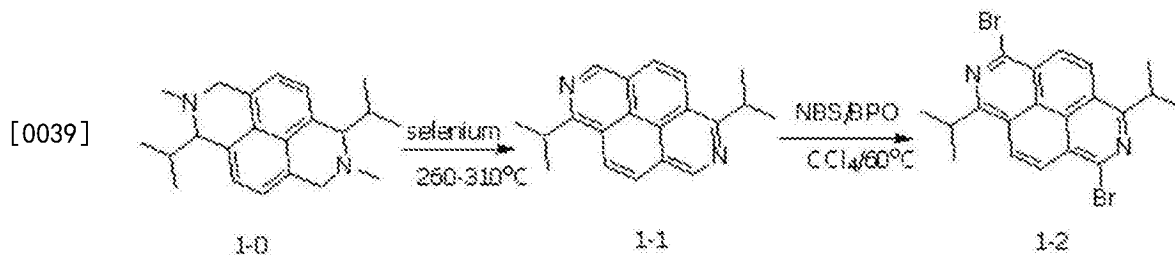
[0034] 实施例1

[0035] 1、一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物,其结构为通式1所示:

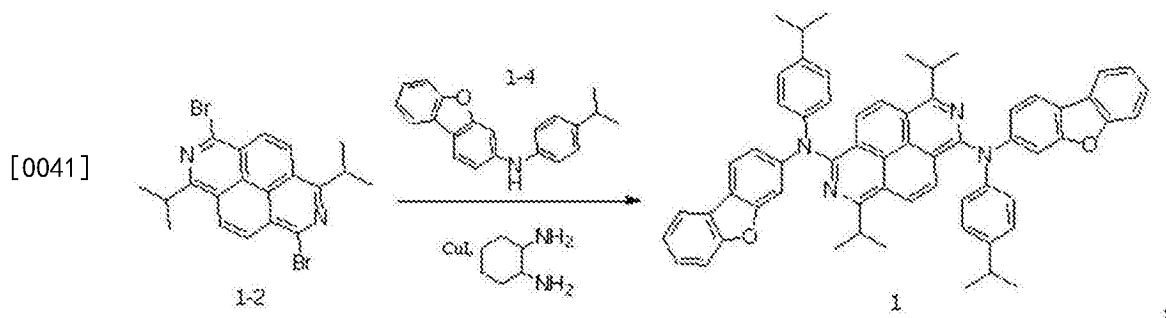


[0037] 2、所述苯并菲罗啉衍生物的制备方法:

[0038] 合成工艺:



[0040] 具体参见文献(journal of the chemical society, Dalton Transaction; nb.23;p.4285-4291.),



[0042] 合成步骤:

[0043] 氮气保护下,将化合物1-2(1mol)、1-4(2.2mol)、1,2-环己二胺(4mol)、碘化亚铜(0.1mol)溶于1,4-二氧六环中,100°C搅拌6小时,LC-MS显示反应完全, $C_{62}H_{54}N_4O_2$ ($M+1=887.4$);冷却至室温,并缓慢滴入搅拌的水中(10体积比),用乙酸乙酯(3体积)萃取3次,合并有机相后,干燥,浓缩,过硅胶柱(乙酸乙酯/石油醚=1:10)得到白色固体化合物1(70%收率)。

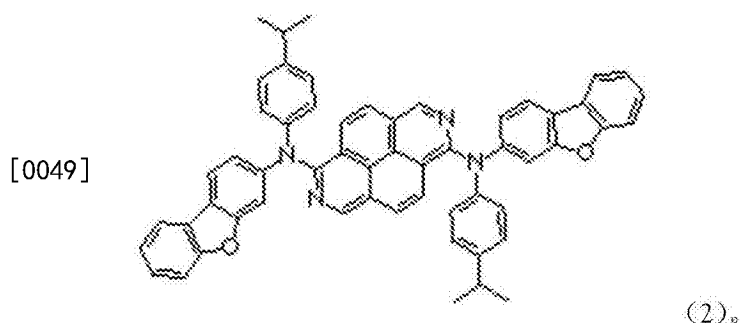
[0044] 3、结构表征:

[0045] 1H NMR(400MHz, DMSO)

[0046] 7.70(dd, 4H), 7.50-7.23(m, 8H), 7.10(td, 2H), 6.6-6.3(m, 12H), 3.1(td, 4H), 1.3(d, 24H)。。

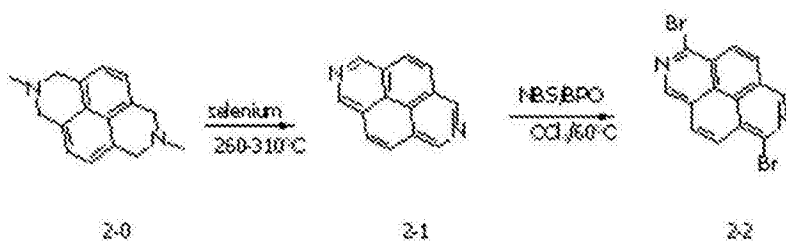
[0047] 实施例2

[0048] 1、一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物,其结构为通式2所示:

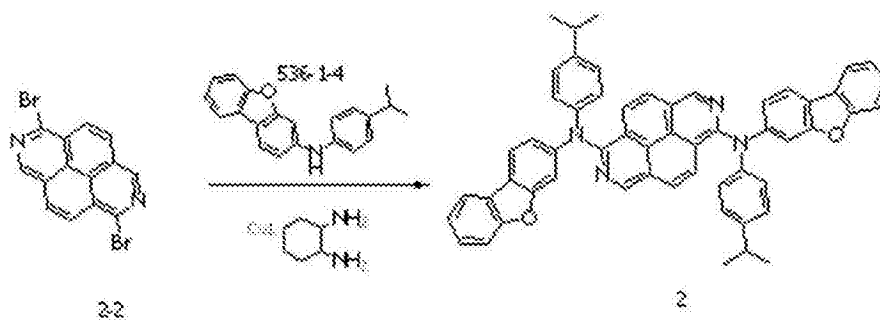


[0050] 2、所述苯并菲罗啉衍生物的制备方法:

[0051] 合成工艺:



[0052]



[0053] 合成步骤:

[0054] 氮气保护下,将化合物2-2(1mol)、2-4(2.2mol)、1,2-环己二胺(4mol)、碘化亚铜(0.1mol)溶于1,4-二氧六环中,100°C搅拌6小时,LC-MS显示反应完全, $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{N}_{4}\text{O}_2$ ($\text{M}+1=803.4$);冷却至室温,并缓慢滴入搅拌的水中(10体积比),用乙酸乙酯(3体积)萃取3次,合并有机相后,干燥,浓缩,过硅胶柱(乙酸乙酯/石油醚=1:10)得到白色固体化合物2(73%收率)。

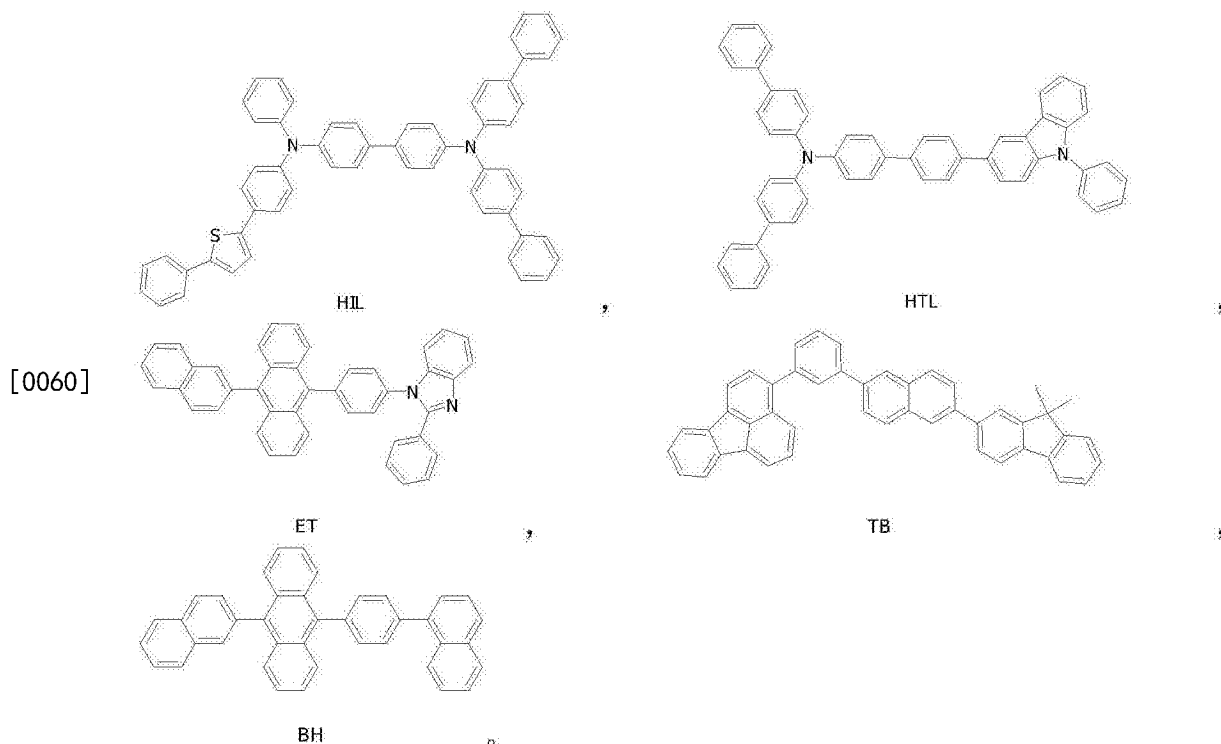
[0055] 3、结构表征:

[0056] ^1H NMR(400MHz, DMSO)

[0057] 8.28(s, 2H), 7.7(d, 4H), 7.5-7.2(m, 8H), 7.1-6.9(m, 8H), 6.4-6.2(m, 6H), 3.1(td, 2H), 1.3(td, 12H)。。

[0058] 应用实施例

[0059] 器件的结构:ITO(50nm)/HIL(40nm)/HTL(45nm)/BH:BD(5%)(25nm)/TB(5nm)/ET(20nm)/LiF(1nm)/Al(100nm);其中,



[0061] 实施例1和实施例2中制备得到的化合物1和化合物2作为掺杂物用于蓝光器件中，其特性如下表所示：

[0062]

化合物	λ EL	blue(1000)					lifetime
		cd/A	lm/W	V	CIE _x	CIE _y	90%
1	470	5.3	3.92	4.2	0.17	0.15	50
2	490	4.1	3.96	4.9	0.18	0.214	59

[0063] 从表中可以看出，化合物1和2在发光波长和色标上都表现出好的蓝光特性，蓝光寿命较好，化合物2的色标略微较差，但也与目前常用的蓝光掺杂物光学性能相当，化合物1较好，因此，从现有数据说明化合物1和2都是有前景的蓝光掺杂物材料。

[0064] 进一步地，化合物1和化合物2的物理化学性质如下表所示：

[0065]

化合物	玻璃化温度 (°C)	I_p (eV)	迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	电场强度 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)
-----	---------------	------------	--	---

[0066]

1	168	5.40	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^5$
2	157	5.21	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^5$

[0067] 从表中可以看出，化合物1和2的玻璃转化温度高，迁移率好，利于蒸镀，是有前景

的蓝光掺杂物材料。

[0068] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述,但其只是作为范例,本发明并不限于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言,任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此,在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改,都应涵盖在本发明的范围内。

专利名称(译)	一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物		
公开(公告)号	CN106833616A	公开(公告)日	2017-06-13
申请号	CN201510895968.X	申请日	2015-12-07
[标]申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
[标]发明人	吴凡 龚智豪		
发明人	吴凡 龚智豪		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07D471/06 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1088 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/0073		
其他公开文献	CN106833616B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种用于有机电致发光材料的苯并菲罗啉衍生物，其结构为：其中，R1-R8中有两个位置被氨基取代，其它位置分别独立地选自氢原子、卤素原子、氰基、取代或不取代的链烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的芳香烃基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基。所述苯并菲罗啉衍生物用于有机电致发光器件中，尤其作为一种有机电致发光材料，用于OLED发光层、OLED电子传输层、OLED空穴传输层或OLED空穴阻隔层中，不仅具有玻璃转化温度高、迁移率好、利于蒸镀等优点，而且具有良好的空穴传输性、溶解性和热稳定性。

