(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109796960 A
(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201811636802.6

(22)申请日 2018.12.29

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司
地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路5299号

(72)发明人 马晓宇 王进政 王铁 王士凯 刘建鹏 杨兵 李文军

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214
代理人 张伟

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07C 211/54(2006.01)
C07C 255/58(2006.01)
C07D 307/91(2006.01)
C07D 311/82(2006.01)
C07D 407/12(2006.01)
C07D 219/02(2006.01)
C07D 401/12(2006.01)
C07D 401/14(2006.01)
C07D 405/14(2006.01)
C07D 409/14(2006.01)
C07D 417/14(2006.01)
C07D 417/12(2006.01)
C07D 279/22(2006.01)
C07D 411/12(2006.01)
C07D 413/12(2006.01)
C07D 279/34(2006.01)
C07F 7/10(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

权利要求书6页 说明书18页

(54)发明名称

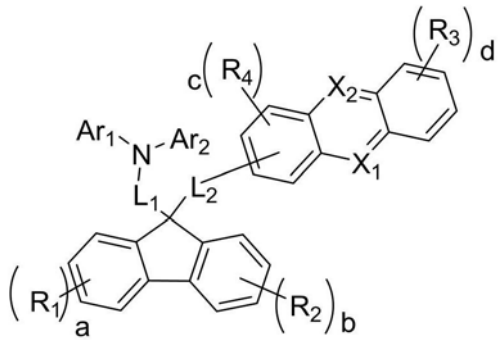
一种有机电致发光化合物及制法和应用

(57)摘要

本发明涉及发光化合物技术领域，具体涉及一种有机电致发光化合物及制法和应用。为了解决传统空穴传输材料中存在的问题而得到理想的材料，本发明提出向芴的9-位引入芳基胺和蒽衍生物的解决方案。通过引入芳基胺获得了空穴注入能力/传输能力，高功率效率、长寿命；通过引入蒽衍生物获得适当玻璃态转变温度，从而获得了优质的有机电致发光化合物。由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。本发明提供的有机电致发光化合物的制法，简单易行，产量高，适于工业化生产。

CN 109796960 A

1.一种有机电致发光化合物,其特征在于,其结构式如下:



化学式1

其中,Ar_1和Ar_2各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C 30杂芳基或芳胺基;

或与相邻取代基连接形成单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;

X_1、X_2各自独立地表示-O-、-S-、-SO_2-、-C(R_5)(R_6)-、-N(R_7)-、-Si-、-Sn-或者-Ge-;

R_1到R_4各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烃基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、-NR_8R_9、-$SiR_{10}R_{11}R_{12}$、-SR_{13}、-OR_{14}、-COR_{15}、-B(OR_{16})(OR_{17});

或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换成至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;

R_5到R_{17}各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基;

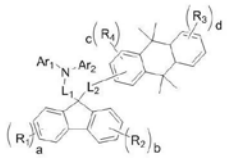
或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环;

L_1、L_2各自独立地为经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3到C30杂芳基;L_2可以存在也可以不存在;

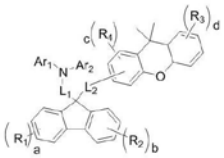
a、b和d各自独立地表示整数1到4;

c表示整数1到3。

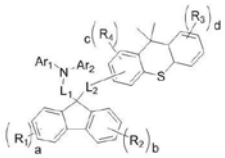
2.根据权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,其选自化学式2～13中任意一个:



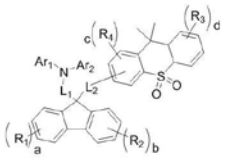
化学式 2



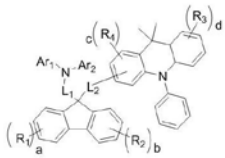
化学式 3



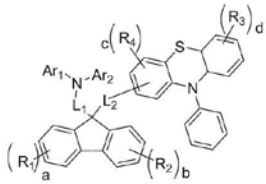
化学式 4



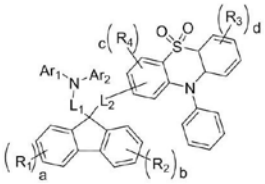
化学式 5



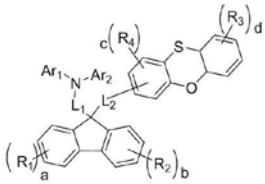
化学式 6



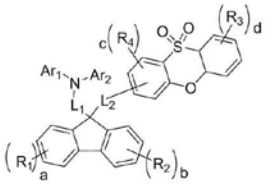
化学式 7



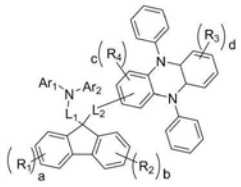
化学式 8



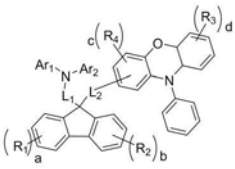
化学式 9



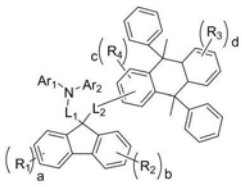
化学式 10



化学式11



化学式12



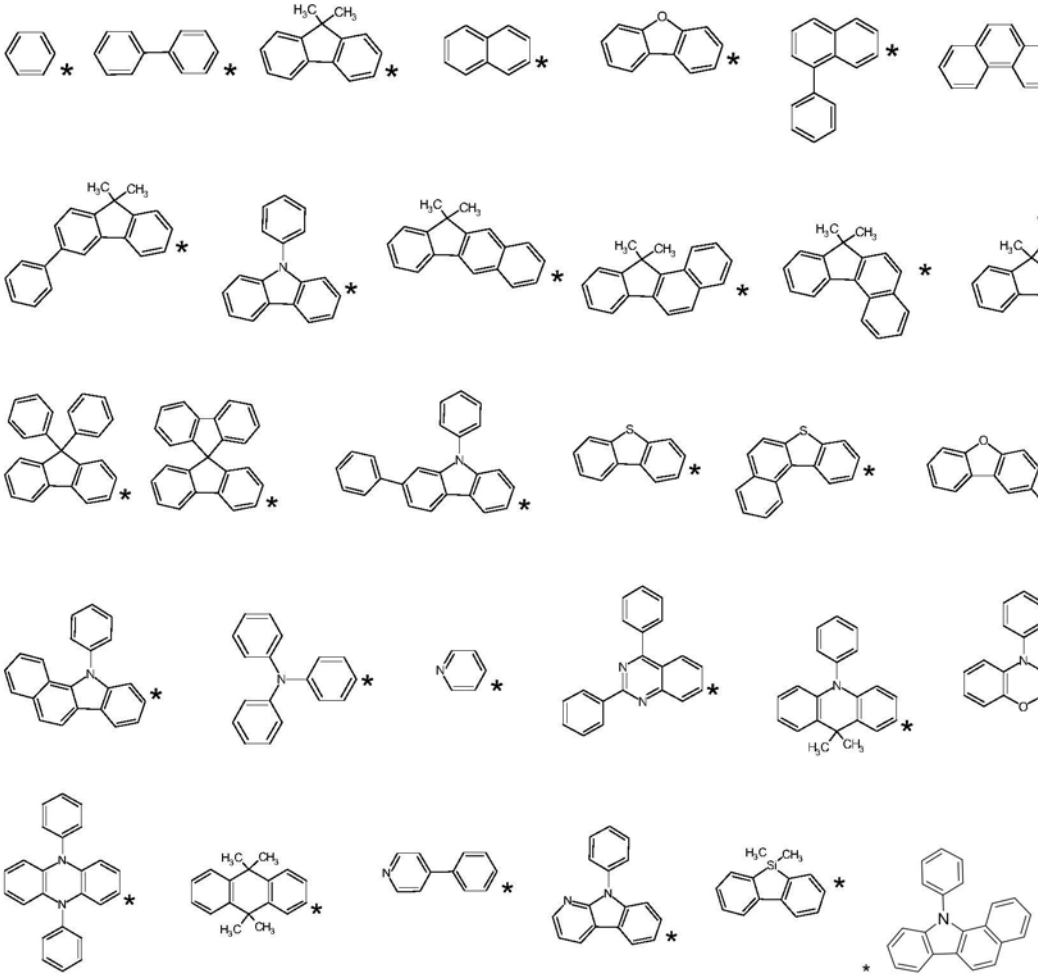
化学式13 。

3.根据权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自:经取代或未经取代的C6-C25芳基、经取代或未经取代的C5-C 22杂芳基或三芳胺基。

4.根据权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自:经取代或未经取代的C10-C21芳基、经取代或未经取代的C12-C 18杂芳基或三苯胺基。

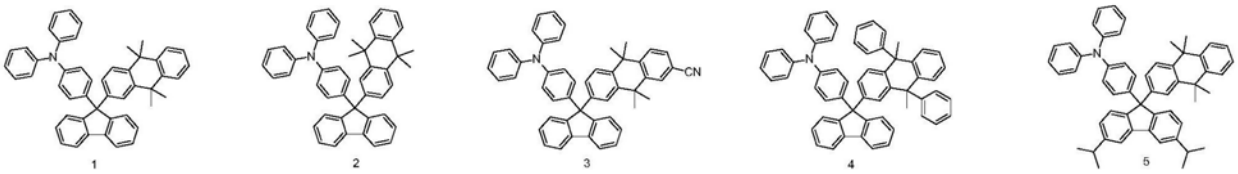
5.根据权利要求4所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述取代基为甲基或苯基。

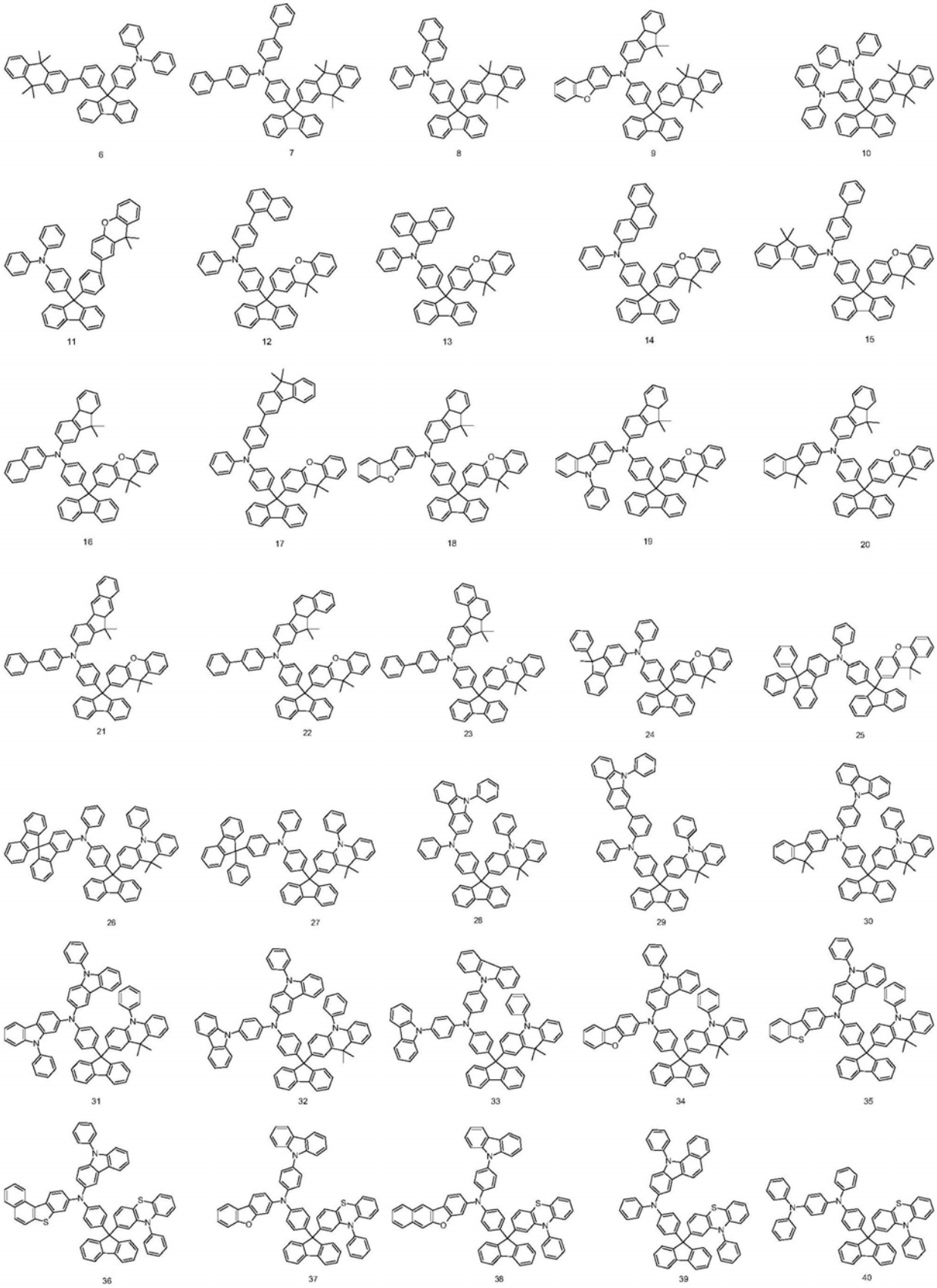
6.根据权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自以下结构的取代基团:

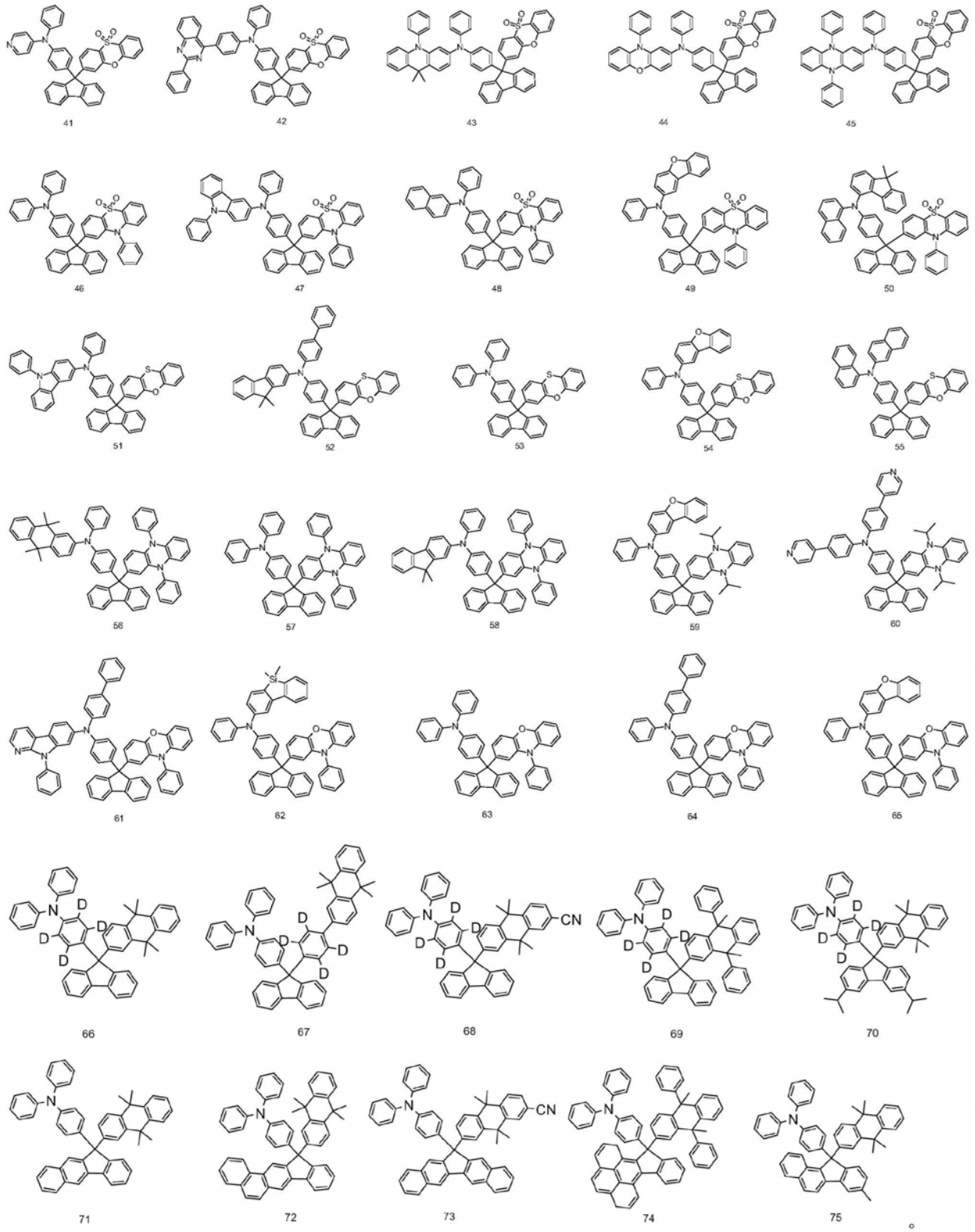


其中，“*”代表可与化学式1中的N原子连接的取代基团上的任意位置。

7.根据权利要求1所述的有机电致发光化合物，其特征在于，其选自下述结构中的任意一个：




6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40



8.一种权利要求1-7任意一项所述的有机电致发光化合物的制法，其特征在在于，包括以下步骤：

步骤1、中间体1的制备

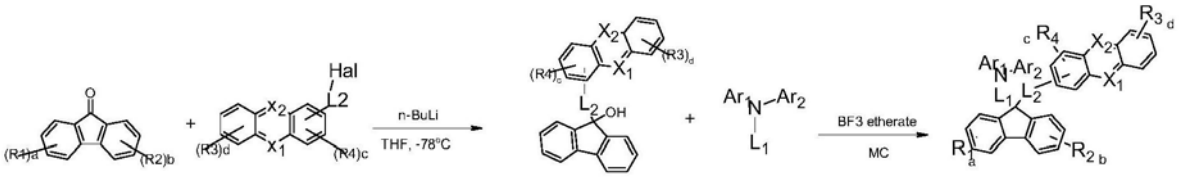
在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，搅拌混合物，将该混合物在室温下搅拌反应后，冷却；此后，将

溶解于四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，使反应温度升温到室温，继续进行搅拌反应，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1；

步骤2、化学式1所示化合物的制备

将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌反应，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物；

合成路线如下：



化合物1　　化合物2　　中间体1　　化合物3　　化学式1

其中Hal表示卤素。

9.根据权利要求8所述的有机电致发光化合物的制法，其特征在在于，所述步骤1具体包括以下步骤：

在反应容器中加入化合物2和200mL四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却到-78℃，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，在-78℃下搅拌混合物30分钟后，将其在室温下搅拌3小时，并且冷却到-78℃，此后，将溶解于200mL四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，添加后，使反应温度升温到室温，并且搅拌混合物16小时，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1；

所述步骤2具体包括以下步骤：

将中间体1、化合物3和500L二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物。

10.一种包含权利要求1-7任意一项所述的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

一种有机电致发光化合物及制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光化合物技术领域，具体涉及一种有机电致发光化合物及制法和应用。

背景技术

[0002] 电致发光装置(EL装置)为自动发光装置，其优点在于其提供较宽的视角、较大的对比率和较快的响应时间。

[0003] 有机EL元件是利用了如下原理的自发光元件：通过施加电场，利用由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子的复合能使荧光性物质发光。它具有如下结构：阳极、阴极以及介于两者之间的有机层。为了提高有机EL元件的效率和稳定性，有机层包括具有不同材料的多层，例如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。

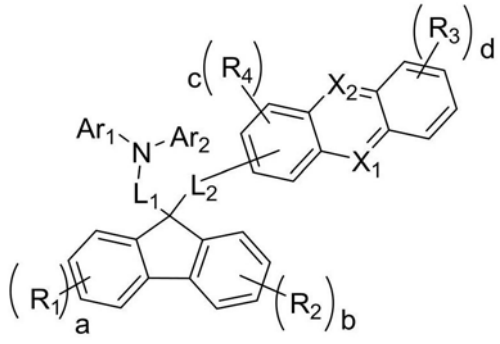
[0004] 其中空穴传输层可改变空穴到发光层的空穴传输效率、发光效率、寿命等。因此，使用铜酞菁(CuPc)、4,4′-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)、N,N′-二苯基-N,N′-双(3-甲基苯基)-(1,1′-联苯)-4,4′-二胺(TPD)等作为空穴传输材料。然而，使用这些材料的有机EL装置在量子效率和使用寿命方面仍存在问题。

发明内容

[0005] 本发明要解决现有技术中的技术问题，提供一种具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命的有机电致发光化合物及制法和应用。

[0006] 为了解决上述技术问题，本发明的技术方案具体如下：

[0007] 一种有机电致发光化合物，其结构式如下：

[0008] 

化学式1

[0009] 其中，Ar_1和Ar_2各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基或芳胺基；

[0010] 或与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；

[0011] 优选所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自：经取代或未经取代的C6-C25芳基、经取代或未

经取代的C5-C22杂芳基或三芳胺基;进一步优选所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自:经取代或未经取代的C10-C21芳基、经取代或未经取代的C12-C18杂芳基或三苯胺基;其中所述取代基为甲基或苯基;

[0012] X_1、X_2各自独立地表示-O-、-S-、-SO_2-、-C(R_5)(R_6)-、-N(R_7)-、-Si-、-Sn-或者-Ge-;

[0013] R_1到R_4各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烃基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、-NR_8R_9、-$SiR_{10}R_{11}R_{12}$、-SR_{13}、-OR_{14}、-COR_{15}、-B(OR_{16})(OR_{17});

[0014] 或R_1和R_2与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换成至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;优选为萘、蒽或芘,或取代的萘、蒽或芘;其中所述取代基为甲基或苯基;

[0015] R_5到R_{17}各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基;

[0016] 或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环;

[0017] L_1、L_2各自独立地为经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基;L_2可以存在也可以不存在;L_1优选苯或氘代苯;L_2优选苯;

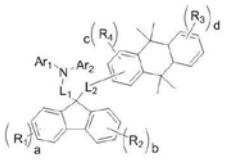
[0018] a、b和d各自独立地表示整数1到4;

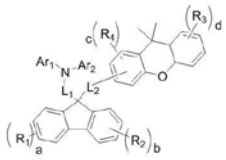
[0019] c表示整数1到3;

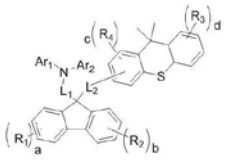
[0020] 优选a、b、c、d均为1;

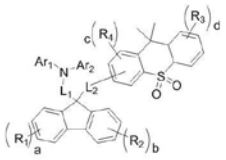
[0021] 在上述技术方案中,所述有机电致发光化合物选自化学式2～13中任意一个:

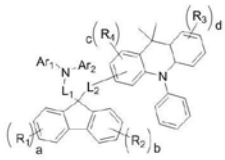
[0022]

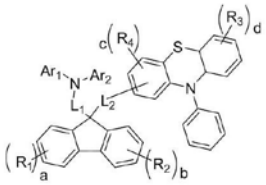

化学式 2

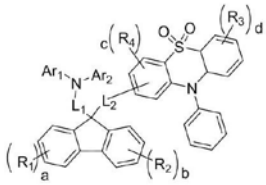

化学式 3

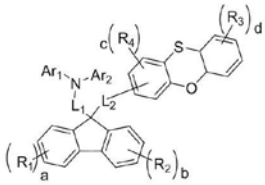

化学式 4

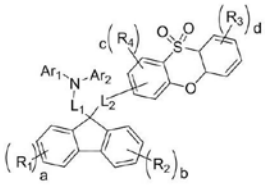

化学式 5

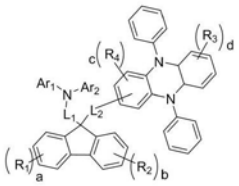

化学式 6

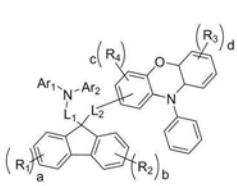

化学式 7

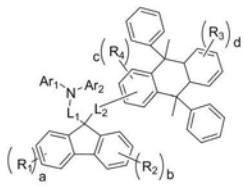

化学式 8


化学式 9

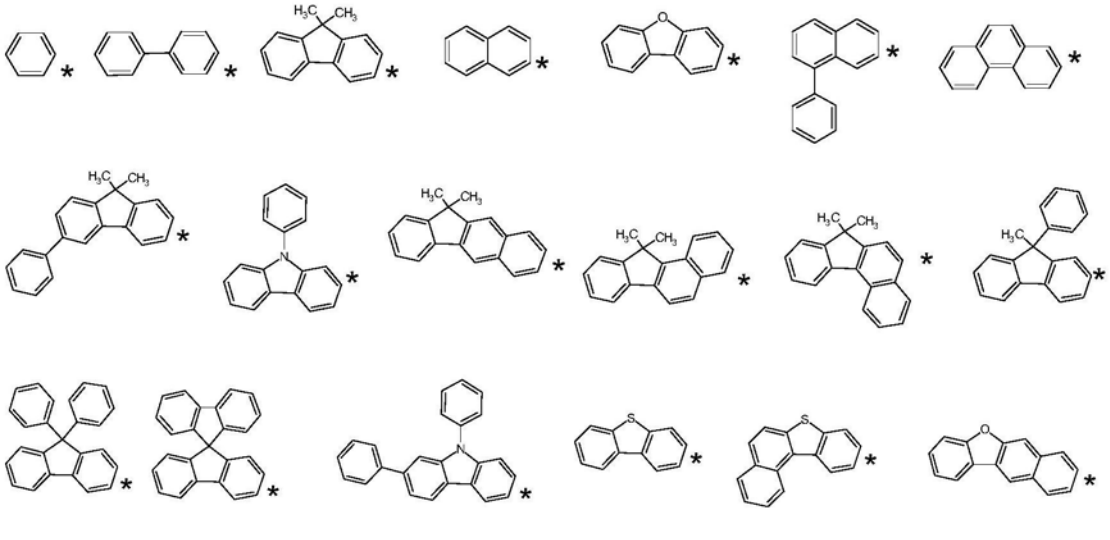

化学式 10

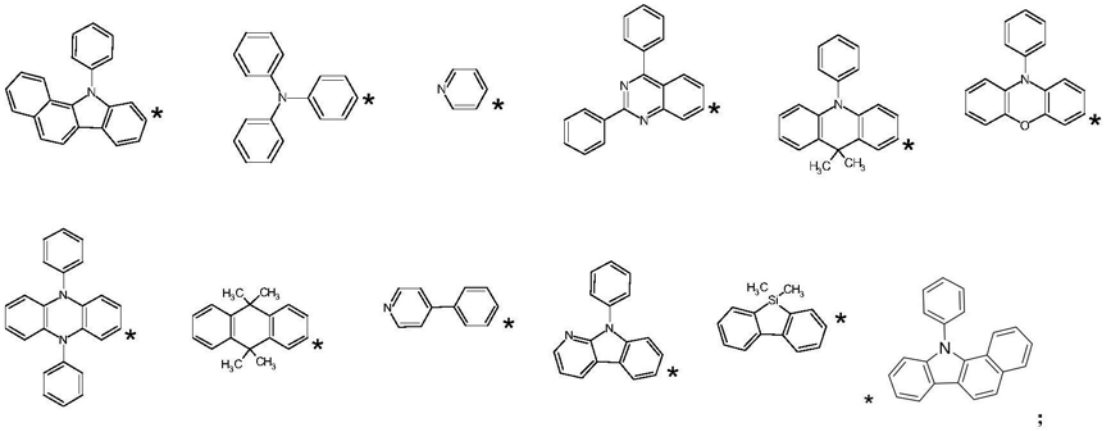

化学式 11


化学式 12


化学式 13 。

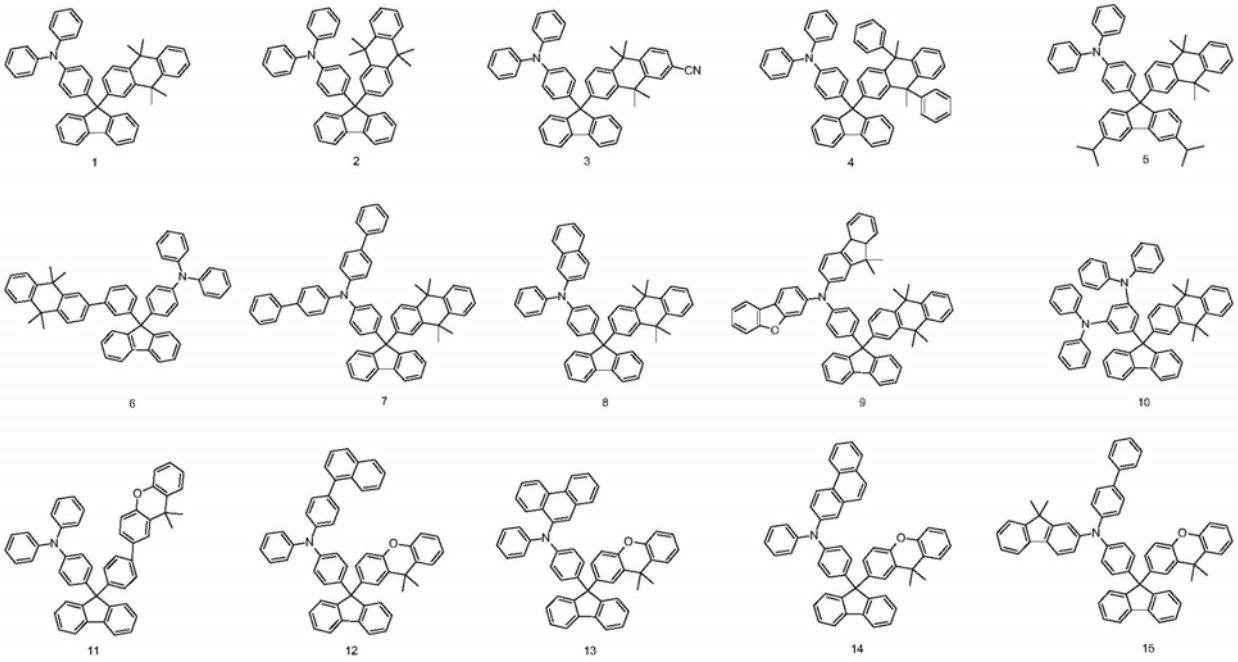
[0023] 在上述技术方案中,所述Ar_1和Ar_2各自独立地以下结构的取代基团:

[0024] 

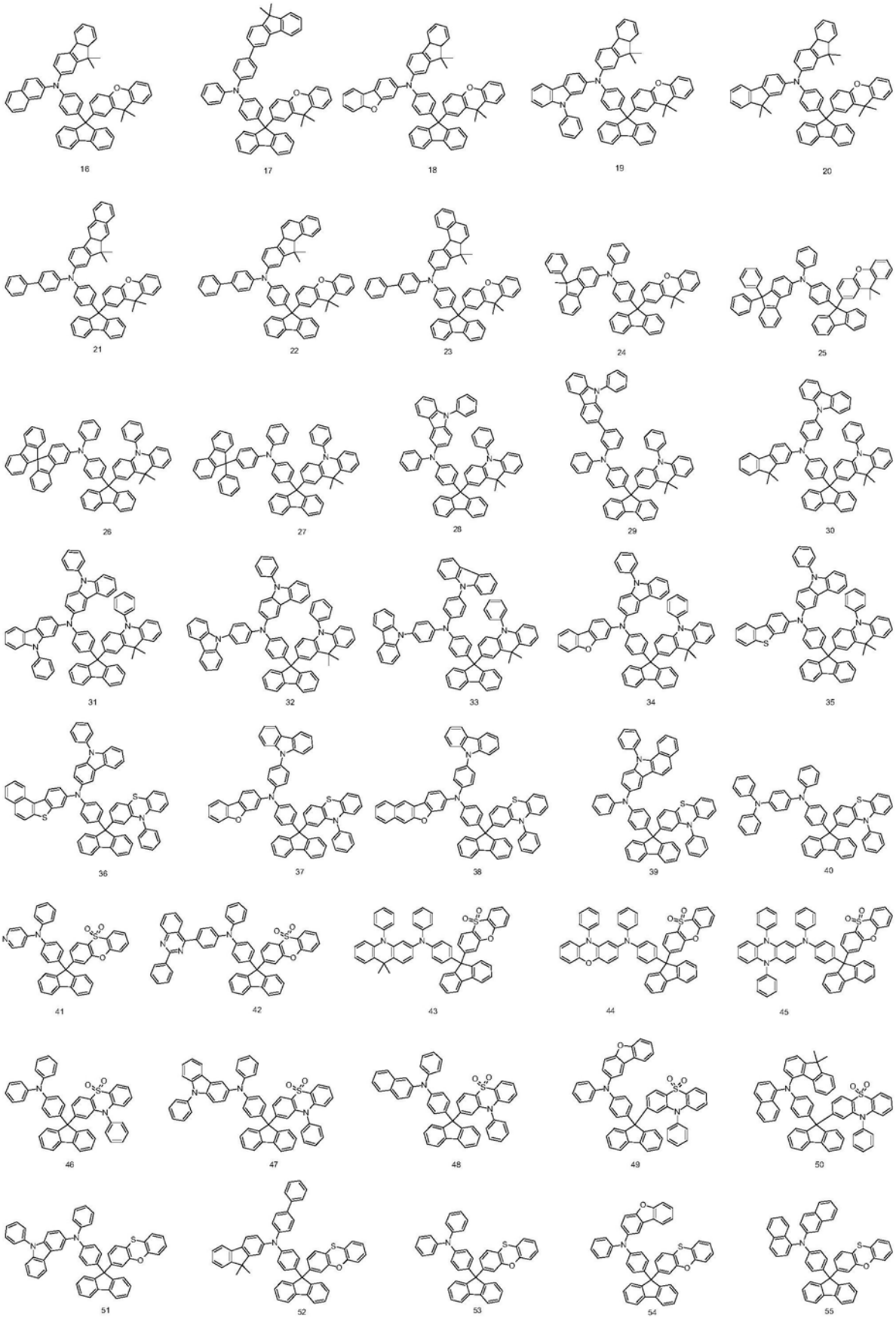
[0025] 

[0026] 其中，“*”代表可与化学式1中的N原子连接的取代基团上的任意位置。

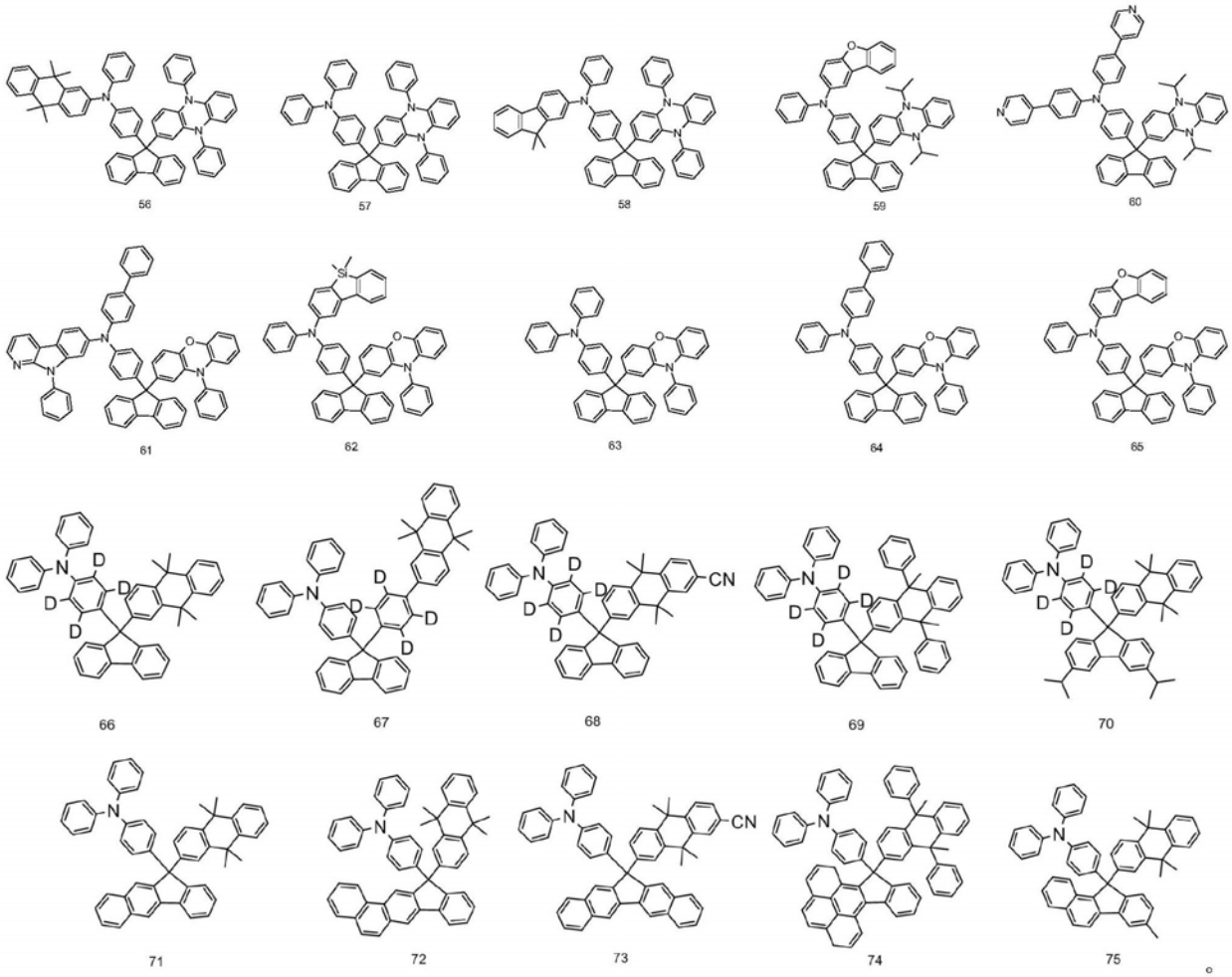
[0027] 在上述技术方案中，所述有机电致发光化合物选自下述结构中的任意一个：

[0028] 

[0029]


16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55

[0030]



[0031] 一种有机电致发光化合物的制法，包括以下步骤：

[0032] 步骤1、中间体1的制备

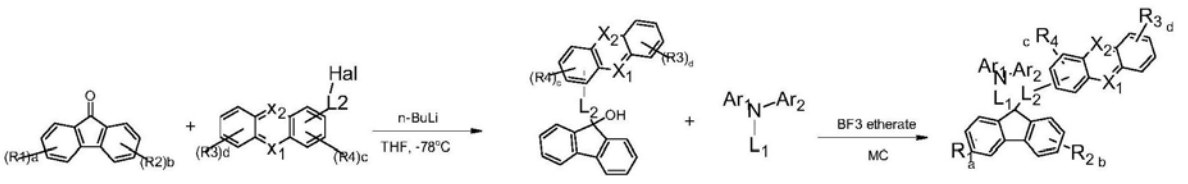
[0033] 在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，搅拌混合物，将该混合物在室温下搅拌反应后，冷却；此后，将溶解于四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，使反应温度升温到室温，继续进行搅拌反应，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1；

[0034] 步骤2、化学式1所示化合物的制备

[0035] 将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌反应，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物；

[0036] 合成路线如下：

[0037]



化合物1 化合物2 中间体1 化合物3 化学式1

[0038] 其中R_1到R_4、X_1、X_2、Ar_1、Ar_2、L_1、L_2及a、b、c、d如上述化学式1中所定义，并且Hal表示卤素。

[0039] 在上述技术方案中，所述步骤1具体包括以下步骤：

[0040] 在反应容器中加入化合物2和200mL四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却到-78℃，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，在-78℃下搅拌混合物30分钟后，将其在室温下搅拌3小时，并且冷却到-78℃，此后，将溶解于200mL四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，添加后，使反应温度升温到室温，并且搅拌混合物16小时，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1。

[0041] 在上述技术方案中，所述步骤2具体包括以下步骤：

[0042] 将中间体1、化合物3和500L二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物。

[0043] 本发明还提供了一种包含本发明化学式1所示结构的化合物的有机电致发光器件。

[0044] 所述有机电致发光器件包括：

[0045] 第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层，其中，所述有机物层中包含有化学式1所示结构的化合物；化学式1所示结构的化合物可以是单一形态或与其它物质混合存在于有机物层中。即上述化合物可以包含单独的根据本发明的有机电致发光化合物，或可进一步包括一般用于有机电致发光材料的常规材料。

[0046] 所述第一和第二电极中的一个是阳极，且另一个是阴极。所述有机物层包含发光层，并且进一步包含至少一个选自空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层以及电子阻挡层组成的群组的层。

[0047] 在发光层和空穴传输层中的至少一个中可以包含根据本发明的有机电致发光化合物。

[0048] 其中，所述有机物层至少包括空穴注入层、空穴传输层、既具备空穴注入又具备空穴传输技能层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和既具备电子传输又具备电子注入技能层中的一种或几种。

[0049] 本发明中“有机物层”指的是有机电致发光器件第一电极和第二电极之间部署的

全部层的术语。

[0050] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机物层中的发光层时，所述化学式1所示结构的化合物可以作为发光主体或者掺杂在其它荧光主体中；

[0051] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机物层中的空穴传输层或者空穴注入层时，所述化学式1所示结构的化合物可以作为空穴传输层、空穴注入层以及既具备空穴注入又具备空穴传输功能层。

[0052] 本发明所述的包含有化学式1所示结构的化合物制备的器件可以用于有机发光器件(OLED)、有机太阳电池(OSC)、电子纸(e-Paper)、有机感光体(OPC)或有机薄膜晶体管(OTFT)。

[0053] 本发明所述的器件可以通过薄膜蒸镀、电子束蒸发、物理气相沉积等方法在基板上蒸镀金属以及具有导电性的氧化物及他们的合金形成阳极，也可以采用旋转涂膜(spin-coating)或薄带带头蒸镀；还可以采用成型(tape-casting)、刮片法(doctor-blading)、丝网印刷(Screen-Printing)、喷墨印刷或热成像(Thermal-Imaging)等方法减少层数制造。

[0054] 本发明的有益效果是：

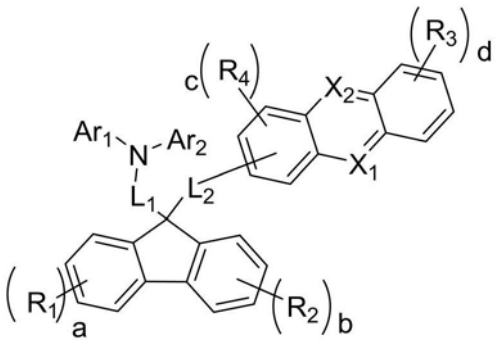
[0055] 本发明提供用于有机EL装置中的可解决传统技术问题的空穴传输材料。传统的空穴传输材料基本以三芳基衍生物为主。虽然其具有空穴传输能力和低驱动电压，但是为了获得合适的玻璃态转变温度而不得不在其结构上引入大量的取代基提升其分子量。但是这样却降低三重态能量或LUMO能量，从而导致有机电致发光器件的劣化。理想的空穴传输材料需要高玻璃态转变温度、空穴注入能力和空穴传输能力，以及适合三重态能量和LUMO能量。因此，为了解决传统空穴传输材料中存在的问题而得到理想的材料，本发明提出向芴的9-位引入芳基胺和蒽衍生物的解决方案。通过引入芳基胺获得了空穴注入能力/传输能力，高功率效率、长寿命；通过引入蒽衍生物获得适当玻璃态转变温度，从而获得了优质的有机电致发光化合物。

[0056] 由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。

[0057] 本发明提供的有机电致发光化合物的制法，简单易行，产量高，适于工业化生产。

具体实施方式

[0058] 本发明提供一种有机电致发光化合物，其结构式如下：

[0059] 

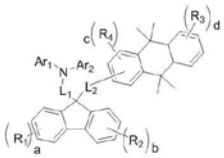
化学式1

[0060] 其中，Ar_1和Ar_2各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基或芳胺基；或与相邻取代基连接形成

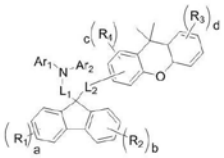
单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；优选所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自：经取代或未经取代的C6-C25芳基、经取代或未经取代的C5-C22杂芳基或三芳胺基；进一步优选所述Ar_1和Ar_2各自独立地选自：经取代或未经取代的C10-C21芳基、经取代或未经取代的C12-C18杂芳基或三苯胺基；其中所述取代基为甲基或苯基；X_1、X_2各自独立地表示-O-、-S-、-SO_2-、-C(R_5)(R_6)-、-N(R_7)-、-Si-、-Sn-或者-Ge-；R_1到R_4各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烃基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、-NR_8R_9、-$SiR_{10}R_{11}R_{12}$、-SR_{13}、-OR_{14}、-COR_{15}、-B(OR_{16})(OR_{17})；或R_1和R_2与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换成至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；优选为萘、蒽或芘，或取代的萘、蒽或芘；其中所述取代基为甲基或苯基；R_5到R_{17}各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基或经取代或未经取代的C3到C30杂芳基；或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环；L_1、L_2各自独立地为经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基；L_2可以存在也可以不存在；L_1优选苯或氘代苯；L_2优选苯；a、b和d各自独立地表示整数1到4；c表示整数1到3；优选a、b、c、d均为1；

[0061] 进一步优选，所述有机电致发光化合物选自化学式2～13中任意一个：

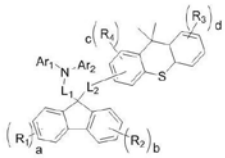
[0062]



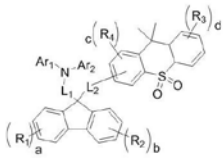
化学式 2



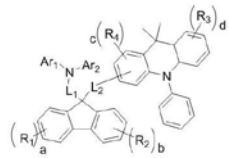
化学式 3



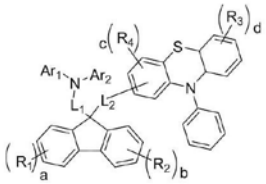
化学式 4



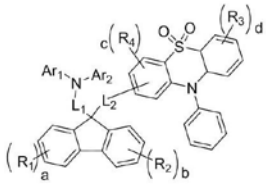
化学式 5



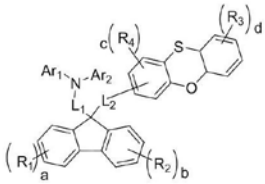
化学式 6



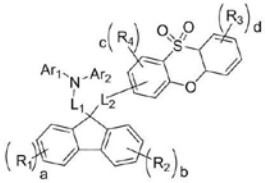
化学式 7



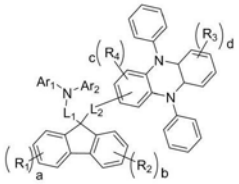
化学式 8



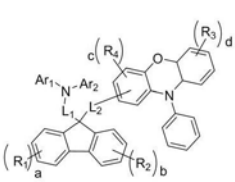
化学式 9



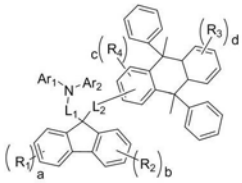
化学式 10



化学式 11



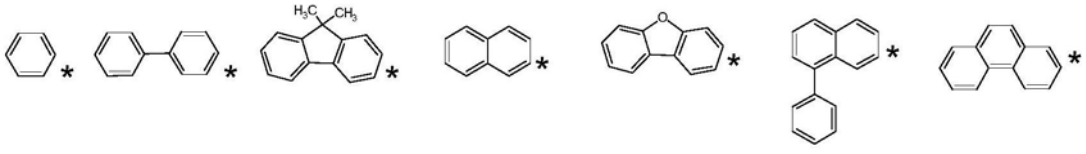
化学式 12

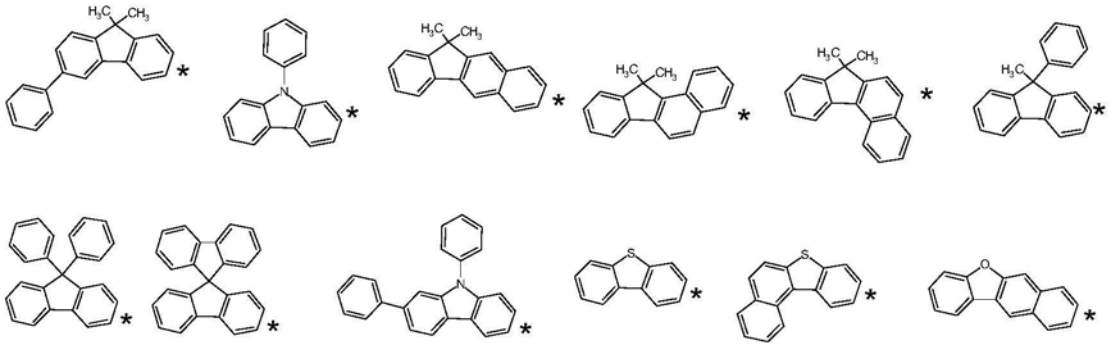


化学式 13 。

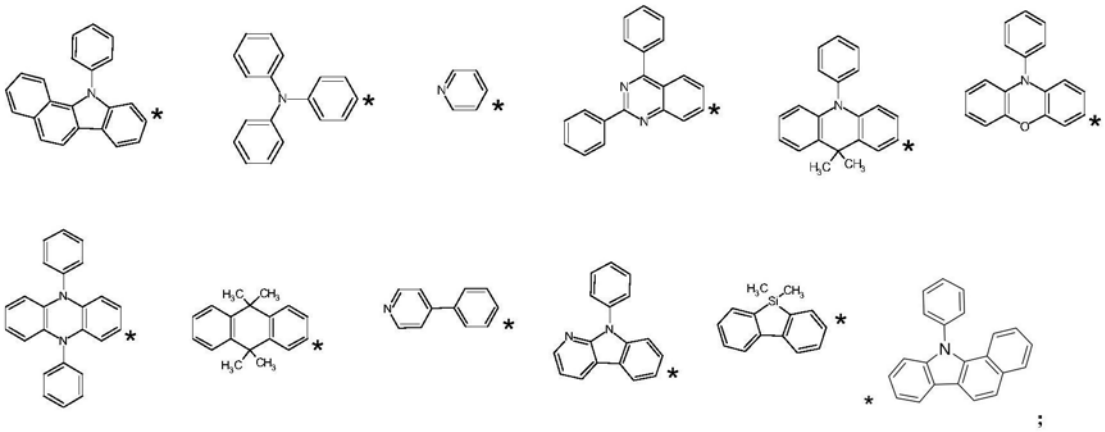
[0063] 进一步优选，所述Ar_1和Ar_2各自独立地以下结构的取代基团：

[0064]





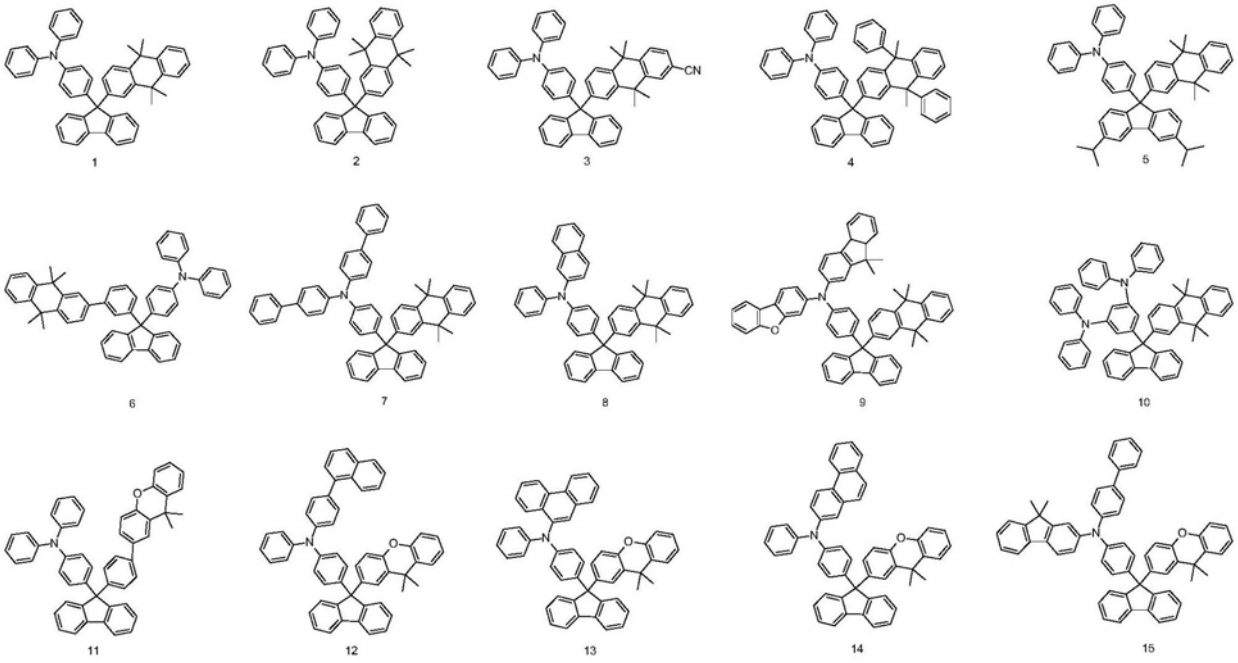
[0065]



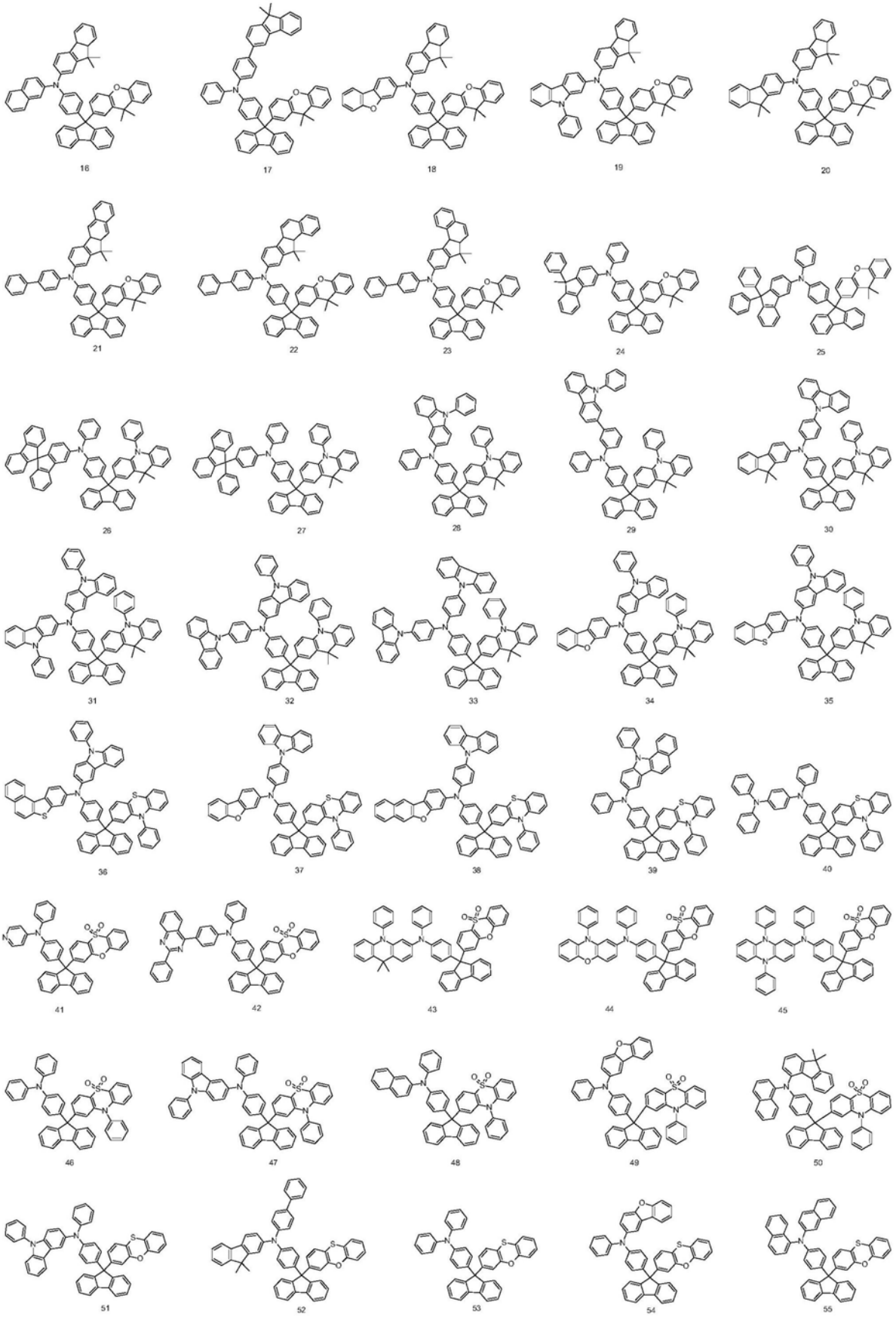
[0066] 其中，“*”代表可与化学式1中的N原子连接的取代基团上的任意位置。

[0067] 最优选，所述有机电致发光化合物选自下述结构中的任意一个：

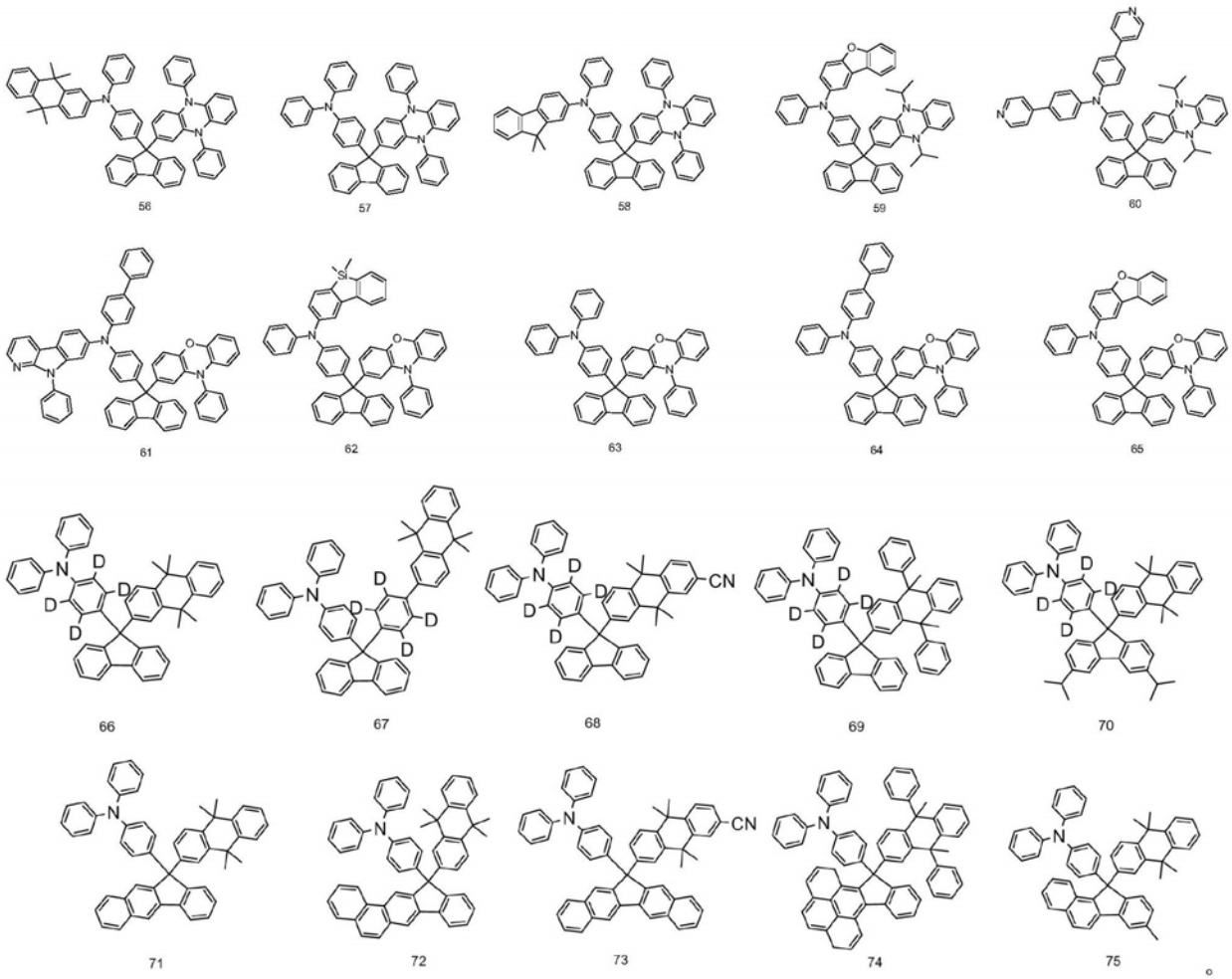
[0068]



[0069]


16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55

[0070]



[0071] 本发明还提供一种有机电致发光化合物的制法，包括以下步骤：

[0072] 步骤1、中间体1的制备

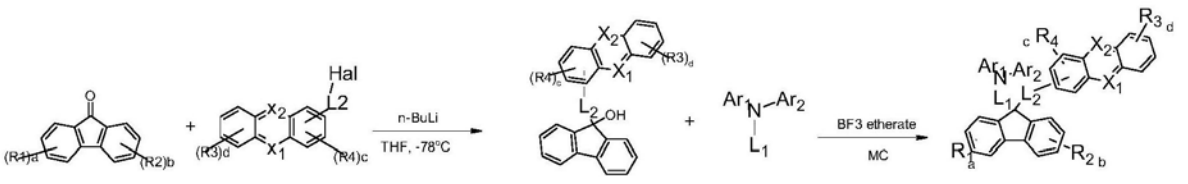
[0073] 在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，搅拌混合物，将该混合物在室温下搅拌反应后，冷却；此后，将溶解于四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，使反应温度升温到室温，继续进行搅拌反应，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1；

[0074] 步骤2、化学式1所示化合物的制备

[0075] 将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌反应，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物；

[0076] 合成路线如下：

[0077]



化合物1 化合物2 中间体1 化合物3 化学式1

[0078] 其中R_1到R_4、X_1、X_2、Ar_1、Ar_2、L_1、L_2及a、b、c、d如上述化学式1中所定义，并且Hal表示卤素。

[0079] 优选所述步骤1具体包括以下步骤：

[0080] 在反应容器中加入化合物2和200mL四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却到-78℃，接着将正丁基锂逐滴添加到混合物中，在-78℃下搅拌混合物30分钟后，将其在室温下搅拌3小时，并且冷却到-78℃，此后，将溶解于200mL四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到上述混合物中，添加后，使反应温度升温到室温，并且搅拌混合物16小时，接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液，接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1。

[0081] 优选所述步骤2具体包括以下步骤：

[0082] 将中间体1、化合物3和500L二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次，将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到上述混合物中，在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物，接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂，用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示化合物。

[0083] 本发明还提供了一种包含本发明化学式1所示结构的化合物的有机电致发光器件。

[0084] 所述有机电致发光器件包括：

[0085] 第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层，其中，所述有机物层中包含有化学式1所示结构的化合物；化学式1所示结构的化合物可以是单一形态或与其它物质混合存在于有机物层中。即上述化合物可以包含单独的根据本发明的有机电致发光化合物，或可进一步包括一般用于有机电致发光材料的常规材料。

[0086] 所述第一和第二电极中的一个是阳极，且另一个是阴极。所述有机物层包含发光层，并且进一步包含至少一个选自空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层以及电子阻挡层组成的群组的层。

[0087] 在发光层和空穴传输层中的至少一个中可以包含根据本发明的有机电致发光化合物。

[0088] 其中，所述有机物层至少包括空穴注入层、空穴传输层、既具备空穴注入又具备空穴传输技能层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和既具备电子传输又具备电子注入技能层中的一种或几种。

[0089] 本发明中“有机物层”指的是有机电致发光器件第一电极和第二电极之间部署的

全部层的术语。

[0090] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机物层中的发光层时，所述化学式1所示结构的化合物可以作为发光主体或者掺杂在其它荧光主体中；

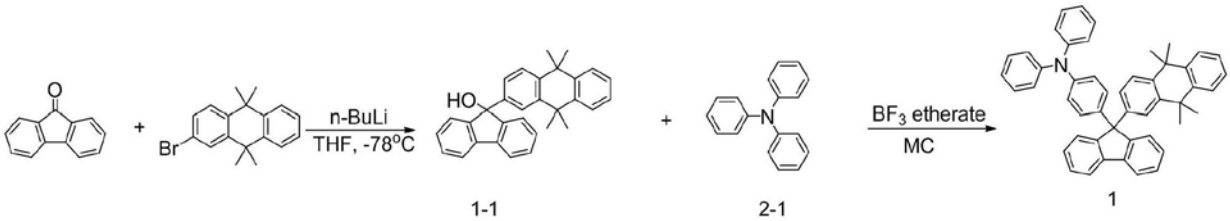
[0091] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机物层中的空穴传输层或者空穴注入层时，所述化学式1所示结构的化合物可以作为空穴传输层、空穴注入层以及既具备空穴注入又具备空穴传输功能层。

[0092] 本发明所述的包含有化学式1所示结构的化合物制备的器件可以用于有机发光器件(OLED)、有机太阳电池(OSC)、电子纸(e-Paper)、有机感光体(OPC)或有机薄膜晶体管(OTFT)。

[0093] 本发明所述的器件可以通过薄膜蒸镀、电子束蒸发、物理气相沉积等方法在基板上蒸镀金属以及具有导电性的氧化物及他们的合金形成阳极，也可以采用旋转涂膜(spin-coating)或薄带带头蒸镀；还可以采用成型(tape-casting)、刮片法(doctor-blading)、丝网印刷(Screen-Printing)、喷墨印刷或热成像(Thermal-Imaging)等方法减少层数制造。

[0094] 实施例1：制备化合物1

[0095]

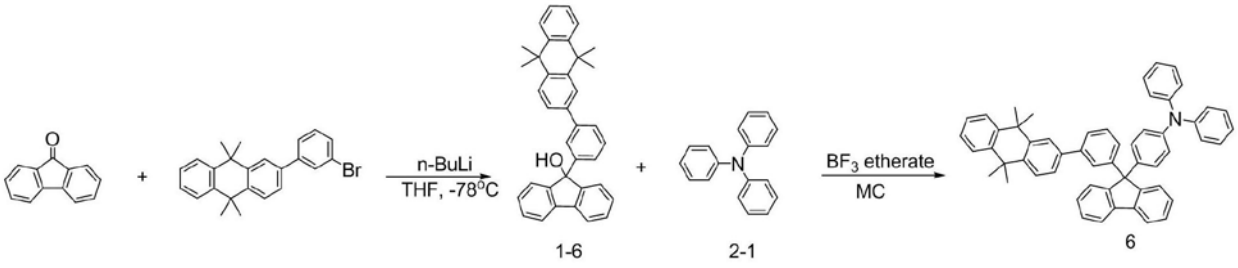


[0096] 在反应容器中加入2-溴-9,9,10,10-四甲基-9,10-二氢蒽(60mmol)和200mL四氢呋喃之后，在氮气气氛下使所述容器冷却到-78℃。接着将正丁基锂(2.5M,60mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在-78℃下搅拌混合物30分钟后，将其在室温下搅拌3小时，并且冷却到-78℃。此后，将溶解于200mL四氢呋喃中的9-芴酮(60mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。添加后，使反应温度缓慢升温到室温，并且搅拌混合物16小时。接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥经萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1-1(20.0g，产率为80％MW:416.56)。

[0097] 将化合物1-1(45mmol)、三苯基胺(46mmol)和500L二氯甲烷加入反应容器中之后，用氮气充分置换空气三次。将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚(46mmol)缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1(25.76g，产率为89％MW:643.72)。

[0098] 实施例2：制备化合物6

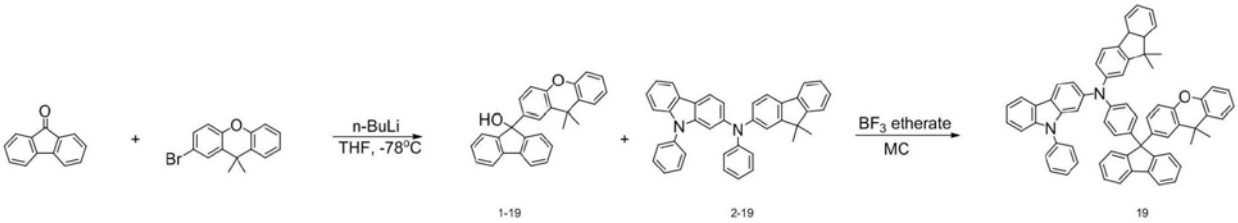
[0099]



[0100] 按照实施例1的方法制备化合物6,(产率为81%,MW:719.83)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-6代替中间体1-1。

[0101] 实施例3:制备化合物19

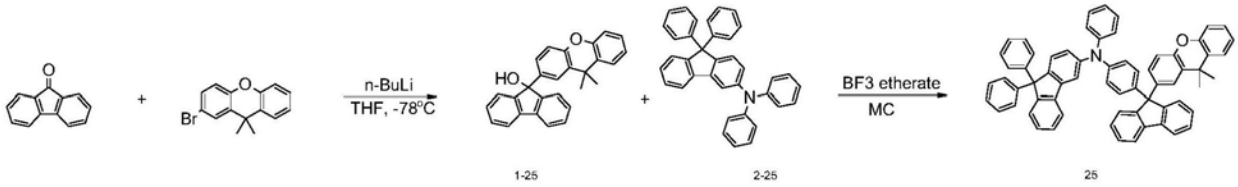
[0102]



[0103] 按照实施例1的方法制备化合物19,(产率为72%,MW:900.11)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-19代替中间体1-1,中间体2-19代替中间体2-1。

[0104] 实施例4:制备化合物25

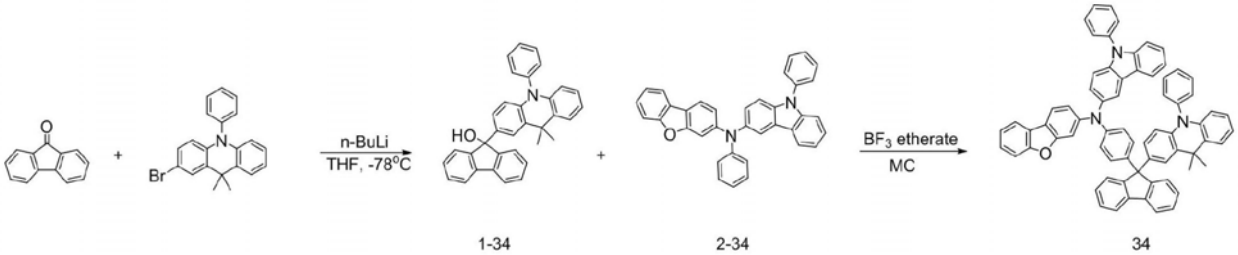
[0105]



[0106] 按照实施例1的方法制备化合物25,(产率为73%,MW:857.22)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-25代替中间体1-1,中间体2-25代替中间体2-1。

[0107] 实施例5:制备化合物34

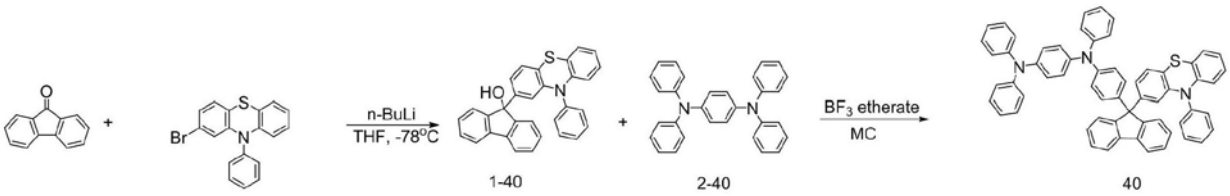
[0108]



[0109] 按照实施例1的方法制备化合物34,(产率为80%,MW:947.33)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-34代替中间体1-1,中间体2-34代替中间体2-1。

[0110] 实施例6:制备化合物40

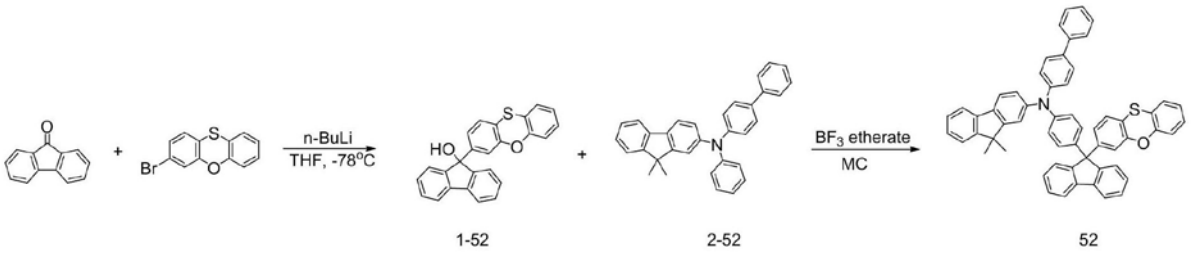
[0111]



[0112] 按照实施例1的方法制备化合物40,(产率为75％,MW:849.11)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-40代替中间体1-1,中间体2-40代替中间体2-1。

[0113] 实施例7:制备化合物52

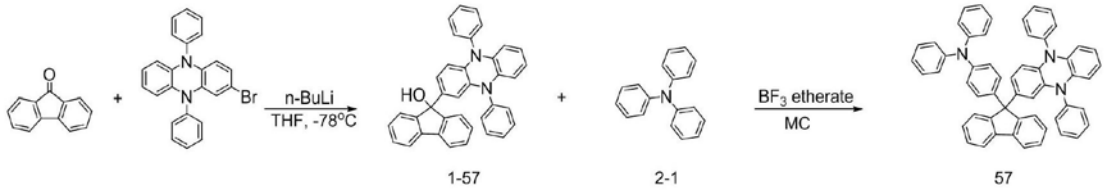
[0114]



[0115] 按照实施例1的方法制备化合物52,(产率为76％,MW:799.24)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-52代替中间体1-1,中间体2-52代替中间体2-1。

[0116] 实施例8:制备化合物57

[0117]



[0118] 按照实施例1的方法制备化合物57,(产率为84％,MW:741.57)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-57代替中间体1-1。

[0119] 按照上述制备方法制备化学式1-75中除上述实施例化合物之外的其他化合物,这里不再一一列举。

[0120] 实施例9:制造含有化合物1的有机电致发光器件

[0121] 将涂层厚度为1500 Å的ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。将已经准备好的ITO透明电极上蒸镀厚度为50nm的4,4',4"-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺(2-TNATA)作为空穴注入层。然后将化合物1在形成的空穴注入层上面真空蒸镀厚度为30nm的空穴传输层。然后在上述空穴传输层上蒸镀厚度为30nm的蓝色主体材料9,10-二(2-萘基)蒽(ADN)和掺杂材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(FIrpic)。主体材料和掺杂材料的重量比为95:5。接着在上述发光层上真空蒸镀厚度为40nm的TPBi作为空穴阻挡层及电子传输层。在上述电子传输层上真空蒸镀厚度为0.5nm氟化锂(LiF),作为电子注入层。最后蒸镀厚度为150nm的铝作为阴极,以此完成了有机电致发光器件的制备。对得到的器件的性能发光特性测试,测量采用KEITHLEY2400型源测量单元,CS-2000分光辐射亮度计,以评价驱动电压,发光亮度,发光效率。

[0122] 实施例10:制造含有化合物6的有机电致发光器件

[0123] 将实施例9中的化合物1置换为化合物6,其他方法相同,制作含有化合物6的有机电致发光器件。

[0124] 实施例11:制造含有化合物19的有机电致发光器件

[0125] 将实施例9中的化合物1置换为化合物19,其他方法相同,制作含有化合物19的有机电致发光器件。

[0126] 实施例12:制造含有化合物25的有机电致发光器件

[0127] 将实施例9中的化合物1置换为化合物25,其他方法相同,制作含有化合物25的有机电致发光器件。

[0128] 实施例13:制造含有化合物34的有机电致发光器件

[0129] 将实施例9中的化合物1置换为化合物34,其他方法相同,制作含有化合物34的有机电致发光器件。

[0130] 实施例14:制造含有化合物40的有机电致发光器件

[0131] 将实施例9中的化合物1置换为化合物40,其他方法相同,制作含有化合物40的有机电致发光器件。

[0132] 实施例15:制造含有化合物52的有机电致发光器件

[0133] 将实施例9中的化合物1置换为化合物52,其他方法相同,制作含有化合物52的有机电致发光器件。

[0134] 实施例16:制造含有化合物57的有机电致发光器件

[0135] 将实施例9中的化合物1置换为化合物57,其他方法相同,制作含有化合物57的有机电致发光器件。

[0136] 实施例17:制造含有化合物60的有机电致发光器件

[0137] 将实施例9中的化合物1置换为化合物60,其他方法相同,制作含有化合物60的有机电致发光器件。

[0138] 实施例18:制造含有化合物61的有机电致发光器件

[0139] 将实施例9中的化合物1置换为化合物61,其他方法相同,制作含有化合物61的有机电致发光器件。

[0140] 实施例19:制造含有化合物63的有机电致发光器件

[0141] 将实施例9中的化合物1置换为化合物63,其他方法相同,制作含有化合物63的有机电致发光器件。

[0142] 实施例20:制造含有化合物65的有机电致发光器件

[0143] 将实施例9中的化合物1置换为化合物65,其他方法相同,制作含有化合物65的有机电致发光器件。

[0144] 实施例21:制造含有化合物66的有机电致发光器件

[0145] 将实施例9中的化合物1置换为化合物66,其他方法相同,制作含有化合物66的有机电致发光器件。

[0146] 实施例22:制造含有化合物67的有机电致发光器件

[0147] 将实施例9中的化合物1置换为化合物67,其他方法相同,制作含有化合物67的有机电致发光器件。

[0148] 实施例23:制造含有化合物68的有机电致发光器件

[0149] 将实施例9中的化合物1置换为化合物68,其他方法相同,制作含有化合物68的有机电致发光器件。

[0150] 实施例24:制造含有化合物69的有机电致发光器件

[0151] 将实施例9中的化合物1置换为化合物69,其他方法相同,制作含有化合物69的有机电致发光器件。

[0152] 实施例25:制造含有化合物70的有机电致发光器件

[0153] 将实施例9中的化合物1置换为化合物70,其他方法相同,制作含有化合物70的有机电致发光器件。

[0154] 实施例26:制造含有化合物71的有机电致发光器件

[0155] 将实施例9中的化合物1置换为化合物71,其他方法相同,制作含有化合物71的有机电致发光器件。

[0156] 实施例27:制造含有化合物72的有机电致发光器件

[0157] 将实施例9中的化合物1置换为化合物72,其他方法相同,制作含有化合物72的有机电致发光器件。

[0158] 实施例28:制造含有化合物73的有机电致发光器件

[0159] 将实施例9中的化合物1置换为化合物73,其他方法相同,制作含有化合物73的有机电致发光器件。

[0160] 实施例29:制造含有化合物74的有机电致发光器件

[0161] 将实施例9中的化合物1置换为化合物74,其他方法相同,制作含有化合物74的有机电致发光器件。

[0162] 实施例30:制造含有化合物75的有机电致发光器件

[0163] 将实施例9中的化合物1置换为化合物75,其他方法相同,制作含有化合物75的有机电致发光器件。

[0164] 对比例1:

[0165] 按照实施例9的方法,将空穴传输层的材料由化合物1置换为N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPD)。

[0166] 表1为本发明实施例制备的化合物以及a-NPD制备的发光器件的发光特性测试结果。

[0167] 表1

[0168]

化合物	电流密度 (mA/cm^2)	效率(cd/A)	寿命 (hrs)
a-NPD	20	4.2	3300
1	20	7.1	6910

[0169]

6	20	7.1	7000
19	20	7.2	6890
25	20	7.3	6900
34	20	7.2	7010
40	20	7.4	6880
52	20	7.1	6870
57	20	7.1	6860
60	20	7.5	7010
61	20	7.4	7000
63	20	7.6	7210
65	20	7.5	6980
66	20	7.3	6960
67	20	7.7	6940
68	20	7.2	6950
69	20	7.4	7050
70	20	7.5	7030
71	20	7.7	7020
72	20	7.6	7120
73	20	7.4	7110
74	20	7.5	7000
75	20	7.5	7220

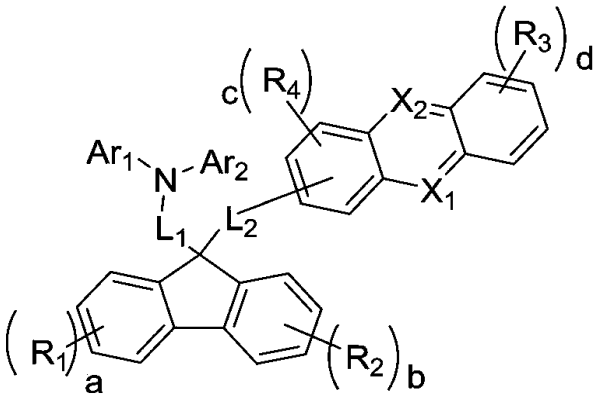
[0170] 从上表可看出本发明提供的化合物有适合的玻璃态转变温度，由本发明的化合物作为空穴传输层制备的器件的发光效率及寿命相对于由NPD作为空穴传输层制备的器件有显著的提高。

[0171] 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之中。

专利名称(译)	一种有机电致发光化合物及制法和应用		
公开(公告)号	CN109796960A	公开(公告)日	2019-05-24
申请号	CN201811636802.6	申请日	2018-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	马晓宇 王进政 王铁 王士凯 刘建鹏 杨兵 李文军		
发明人	马晓宇 王进政 王铁 王士凯 刘建鹏 杨兵 李文军		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C255/58 C07D307/91 C07D311/82 C07D407/12 C07D219/02 C07D401/12 C07D401/14 C07D405/14 C07D409/14 C07D417/14 C07D417/12 C07D279/22 C07D411/12 C07D413/12 C07D279/34 C07F7/10 C07D471/04 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	张伟		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及发光化合物技术领域，具体涉及一种有机电致发光化合物及制法和应用。为了解决传统空穴传输材料中存在的问题而得到理想的材料，本发明提出向芴的9-位引入芳基胺和蒽衍生物的解决方案。通过引入芳基胺获得了空穴注入能力/传输能力，高功率效率、长寿命；通过引入蒽衍生物获得适当玻璃态转变温度，从而获得了优质的有机电致发光化合物。由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。本发明提供的有机电致发光化合物的制法，简单易行，产量高，适于工业化生产。



化学式1