



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105441067 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510818355. 6

C07C 13/66(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 11. 23

C07D 209/86(2006. 01)

(71) 申请人 中节能万润股份有限公司

C07D 213/16(2006. 01)

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路 11 号

C07D 235/18(2006. 01)

C07D 239/26(2006. 01)

C07D 213/38(2006. 01)

(72) 发明人 盛磊 沈朝祥 马行康 宋涛
李学文 赵春伟

(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 王澎

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

C07C 211/61(2006. 01)

C07D 307/91(2006. 01)

C07C 13/62(2006. 01)

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

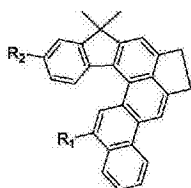
(54) 发明名称

一种有机电致发光材料及其制备方法、应用

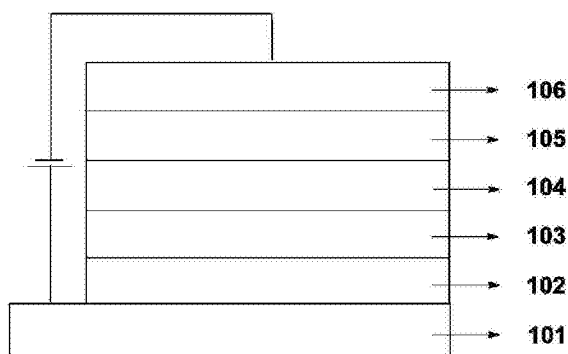
(57) 摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法、应用,该类材料具有符合式(I)所示的分子结构,经过适当的化学修饰,该类材料可以作为有机电致发光器件的功能层,应用在有机电致发

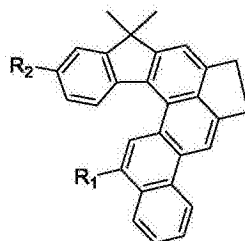
光领域中。



式(I)



1. 一种有机电致发光材料, 其特征在于, 该有机电致发光材料为以芴并菲为中心结构的小分子, 具有符合式(I)所示的分子结构:



式 (I)

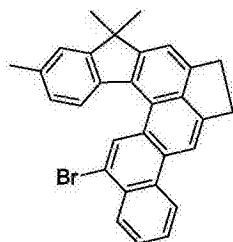
其中, R₁为含有两个芳香族取代基的胺基或芳香族取代基团, R₂为甲基或芳香族取代基团。

2. 根据权利要求1有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的R₁为二苯胺、苯基-1-萘胺、苯基-2-萘胺、苯基联苯胺、苯基苄胺、二苯并呋喃基苯胺、苯基三联苯胺、二联苯胺、联苯基苄胺、苯基、萘基、荧蒽基、苄基、菲基、蒽基、芘基、N-取代咪唑基、吡啶基、吡啶基苯基、苯并咪唑基中的一种。

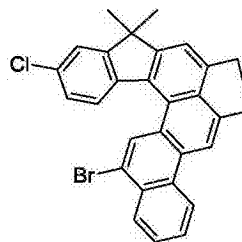
3. 根据权利要求1有机电致发光材料, 其特征在于, 所述的R₂为甲基、苯基、萘基、菲基、吡啶基、吡啶基苯基、苯并咪唑基、苯并咪唑基苯基、噻吩基、噻吩基苯基中的一种。

4. 一种如权利要求1至3任一项所述有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 合成中间体, 所述中间体为如下两种结构中的一种:



1



2

(2) 以中间体为原料, 与不同种类的硼酸或仲胺类化合物进行交叉偶联反应, 制备所述有机电致发光材料。

5. 一种如权利要求1至3任一项所述有机电致发光材料的应用, 其特征在于, 所述有机电致发光材料作为有机电致发光器件的功能层, 应用在有机电致发光领域中。

6. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 至少有一个功能层含有如权利要求1至3任一项所述有机电致发光材料。

一种有机电致发光材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法、应用,具体涉及一种以芴并菲为中心结构的小分子有机电致发光材料,并涉及该材料的制备方法及在有机电致发光领域中的应用。

背景技术

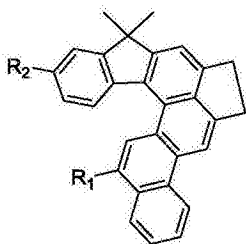
[0002] 有机电致发光二极管(OLED)产生于上世纪80年代,经过二十余年的发展,该技术已逐步走向成熟,目前,有机电致发光技术,主要被应用在两个领域中,它们分别为全彩显示和白光照明,基于OLED显示技术的商品,已经逐步实现产业化,比如,在智能手机、曲面电视等商品中,已经较广泛地应用了该项技术。

[0003] OLED器件分为小分子器件和高分子器件两种,就目前而言,小分子器件在商品化的道路上,走的更远。小分子器件多具有三明治式的夹心结构,各种不同的功能层,按照一定的顺序,被制作在两个电极之间,在小分子器件中,不同的功能层承载着不同的功能,如空穴传输层,负责传到空穴,发光层,负责发光,电子传输层负责传导电子等。为了获得性能优良的OLED小分子器件,不仅需要各个功能层材料本身性能良好,且要求不同功能层之间,能够进行良好的匹配。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种有机电致发光材料及其制备方法、应用,该类材料可以作为小分子有机电致发光器件的功能层,应用在有机电致发光领域中。

[0005] 本发明解决上述技术问题的方案如下:一种有机电致发光材料,该有机电致发光材料为以芴并菲为中心结构的小分子,具有如式(I)所示的结构:



[0006]

式(I)

[0007] 其中,所述R₁为含有两个芳香族取代基的胺基或芳香族取代基团,并进一步优选自二苯胺、苯基-1-萘胺、苯基-2-萘胺、苯基联苯胺、苯基芴胺、二苯并呋喃基苯胺、苯基三联苯胺、二联苯胺、联苯基芴胺、苯基、萘基、荧蒽基、芴基、菲基、蒽基、芘基、N-取代咪唑基、吡啶基、吡啶基苯基、苯并咪唑基中的一种;所述R₂为甲基或芳香族取代基团,并进一步优选自甲基、苯基、萘基、菲基、吡啶基、吡啶基苯基、苯并咪唑基、苯并咪唑基苯基、噻啶基、噻啶基苯基中的一种。

[0008] 芴类结构和菲类结构,都是小分子OLED材料中常见的子结构单元,但是通过一定

的化学方式,将它们制作成为并环结构,从而获得了一类新的母核单元,在此基础上,经过适当的化学修饰,可以获得了一类性能优良的有机电致发光材料,其效果性能均优于单一的芴类结构或菲类结构。

[0009] 该类材料可以作为小分子OLED器件的功能层,应用于有机电致发光领域中。

[0010] 本发明的有益效果是:

[0011] 本发明提供了一类以芴并菲为中心结构的小分子有机电致发光材料,并提供了该类材料的合成方法,以该材料作为有机电致发光器件的功能层,制作的OLED器件,展示了较好的效能,其特点在于:

[0012] 1.通过一定的化学方法,制备了一类以芴并菲为中心结构的小分子有机电致发光材料。

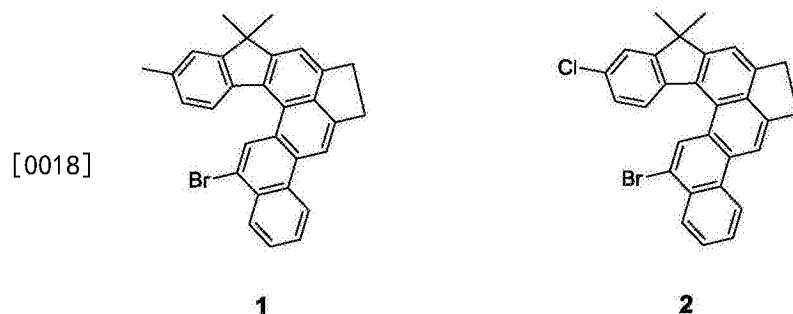
[0013] 2.该类材料具有适当的分子质量、良好的薄膜稳定性、适合的分子能级,可以作为小分子OLED器件的功能层,应用于有机电致发光领域中。

[0014] 3.以NPB作为空穴传输层,本发明所述材料作为发光层,TPBI作为电子传输层,制作的OLED器件,器件的最大亮度3700-7100cd/m²,最大电流效率1.5-2.4cd/A,器件效率良好,器件的色度坐标为(0.15-0.19,0.10-0.21),是一种色纯度优良的深蓝光器件。

[0015] 4.以NPB作为空穴传输层,本发明所述材料作为发光层兼电子传输层,制作的OLED器件,器件的最大亮度1800-3000cd/m²,最大电流效率1.0-1.3cd/A,器件效率较好,该组器件结果表明,本发明所述材料具有良好的电子传输性能。

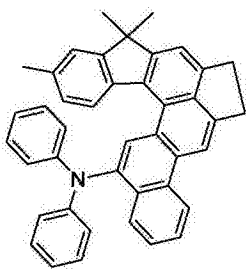
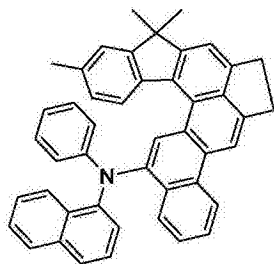
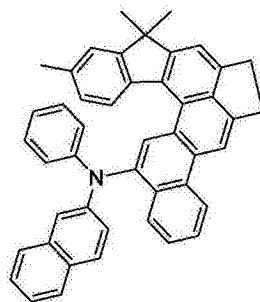
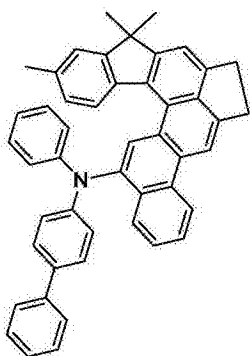
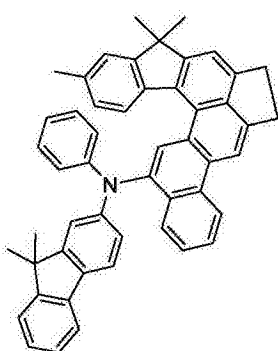
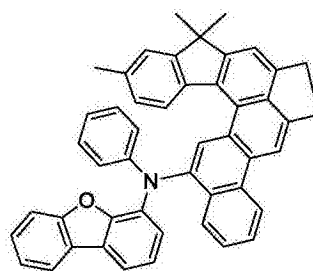
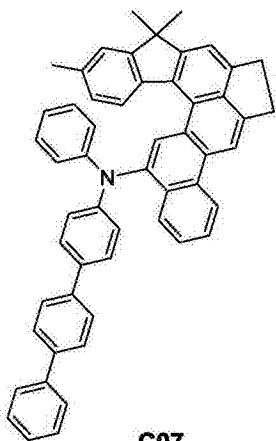
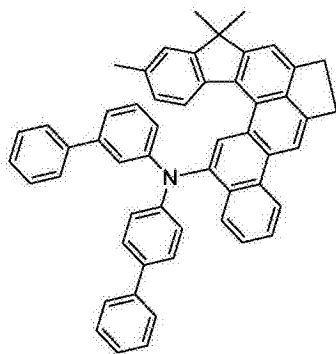
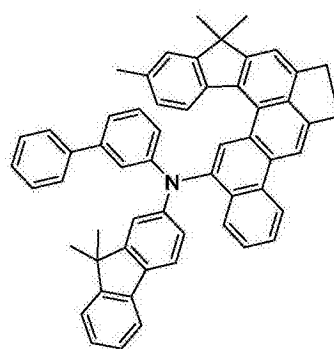
[0016] 本发明中有机电致发光材料的制备方法描述如下:

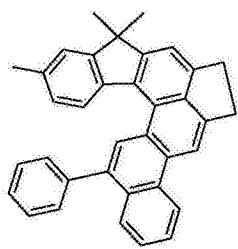
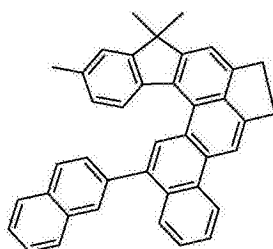
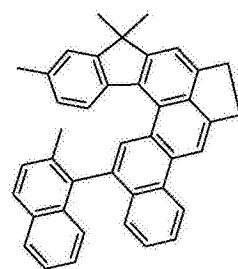
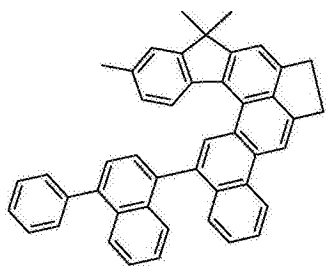
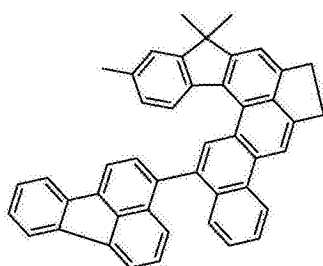
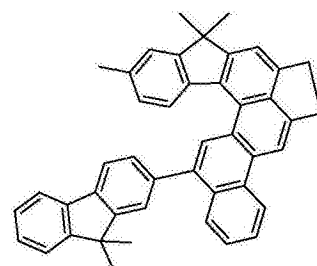
[0017] 首先是两个关键中间体,化合物1和化合物2的合成(结构式如下所示),并进一步以化合物1或化合物2为原料,与不同种类的硼酸或仲胺类化合物进行交叉偶联反应,制备本发明中所述及的目标化合物。



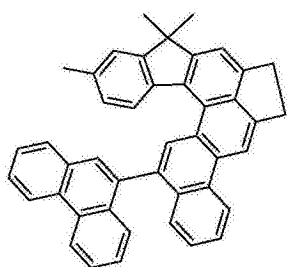
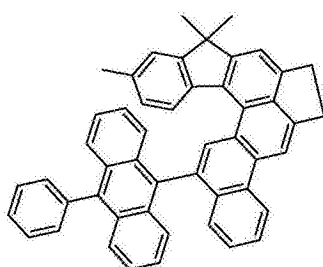
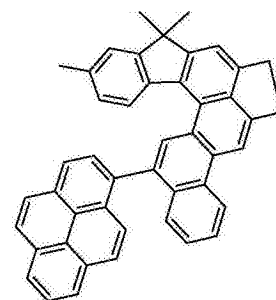
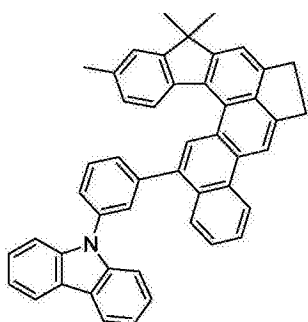
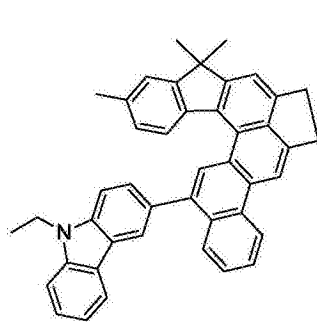
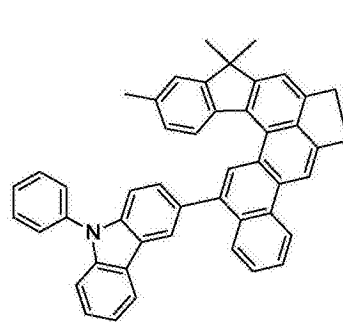
[0019] 下面所列化合物C01~C39,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物的具体结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

[0020]

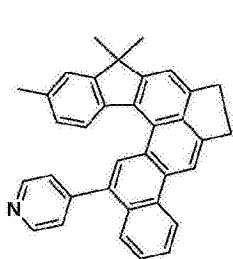
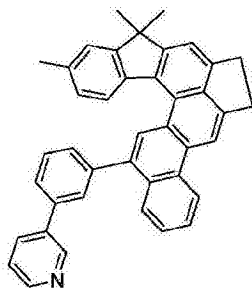
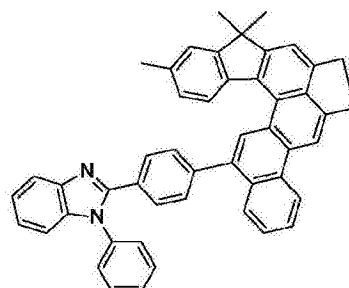
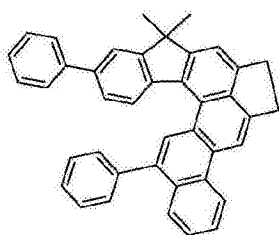
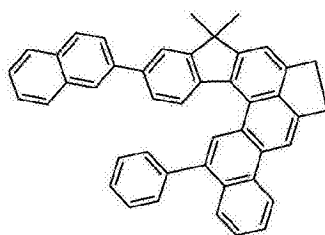
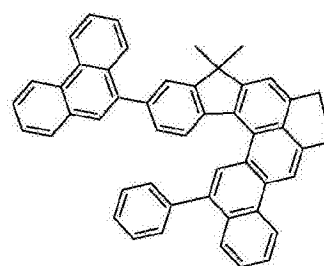
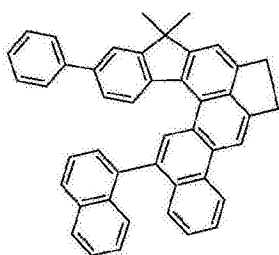
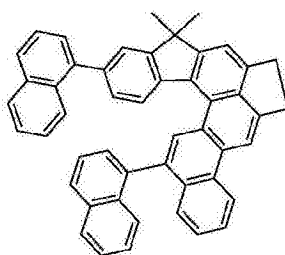
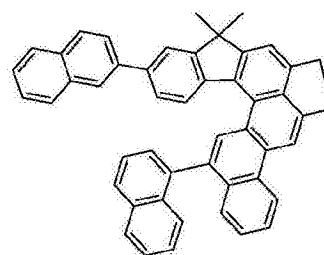
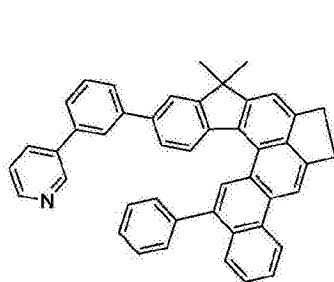
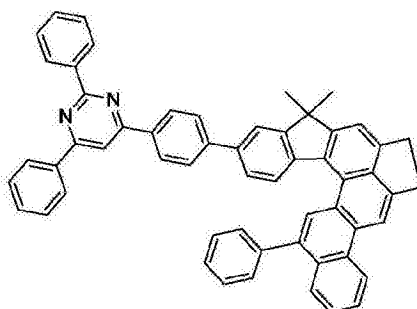
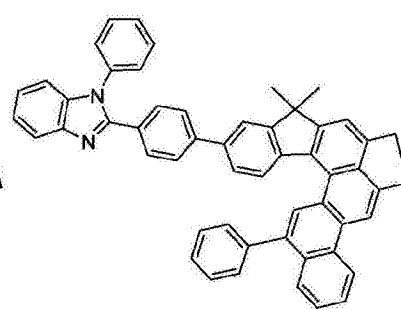
**C01****C02****C03****C04****C05****C06****C07****C08****C09**

**C10****C11****C12****C13****C14****C15**

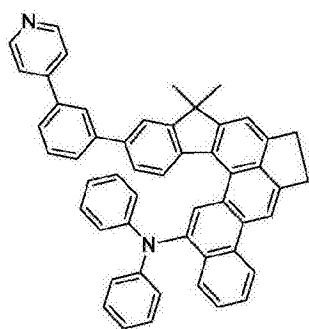
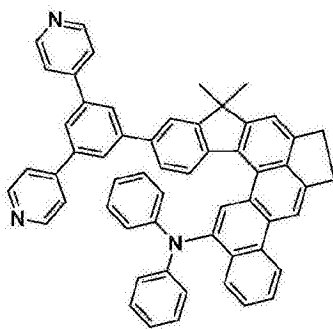
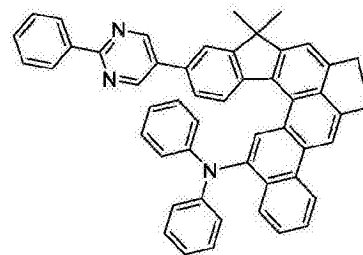
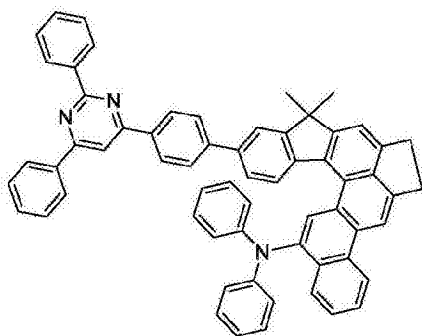
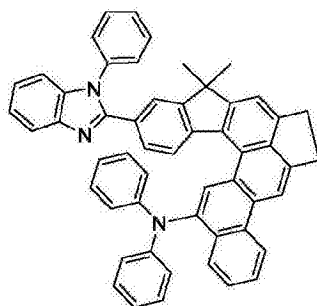
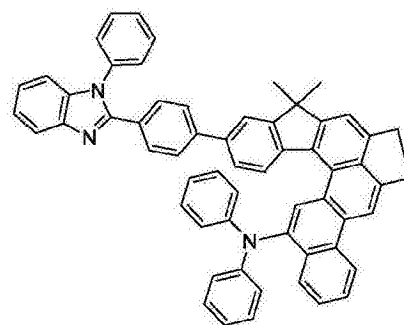
[0021]

**C16****C17****C18****C19****C20****C21**

[0022]

**C22****C23****C24****C25****C26****C27****C28****C29****C30****C31****C32****C33**

[0023]

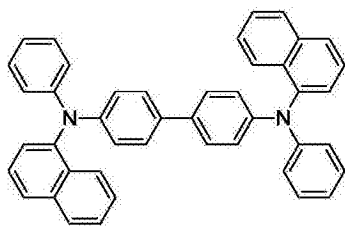
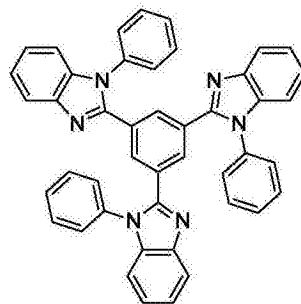
**C34****C35****C36****C37****C38****C39**

[0024] 本发明还涉及一种上述有机电致发光材料的应用,所述有机电致发光材料作为有机电致发光器件的功能层,应用在有机电致发光领域中。

[0025] 本发明还涉及一种有机电致发光器件,至少有一个功能层含有上述有机电致发光材料。

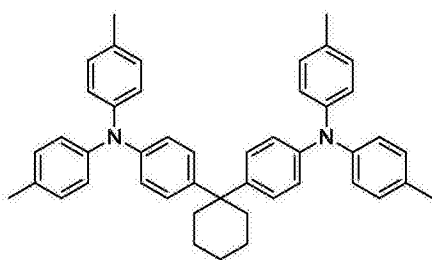
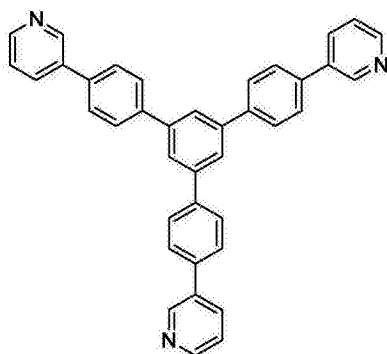
[0026] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(本发明中的材料)、电子传输层(本发明中的材料或TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成,该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示。

[0027]

**NPB****TPBI**

[0028] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其它材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用TAPC等代替,电子传输层可以用TpPYPB等代替,这些材料的分子结构式如下:

[0029]

**TAPC****TpPYPB**

附图说明

[0030] 图1为本发明所制作的第一组有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为ITO导电玻璃衬底(101)、空穴传输层(102)、发光层(103)、电子传输层(104)、电子注入层(105)和阴极层(106),其中发光层(103)涉及到本发明所述及的有机电致发光材料。

[0031] 图2为本发明所制作的第二组有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为ITO导电玻璃衬底(201)、空穴传输层(202)、发光层兼电子传输层(203)、电子注入层(204)和阴极层(205),其中发光层兼电子传输层(203)涉及到本发明所述及的有机电致发光材料。

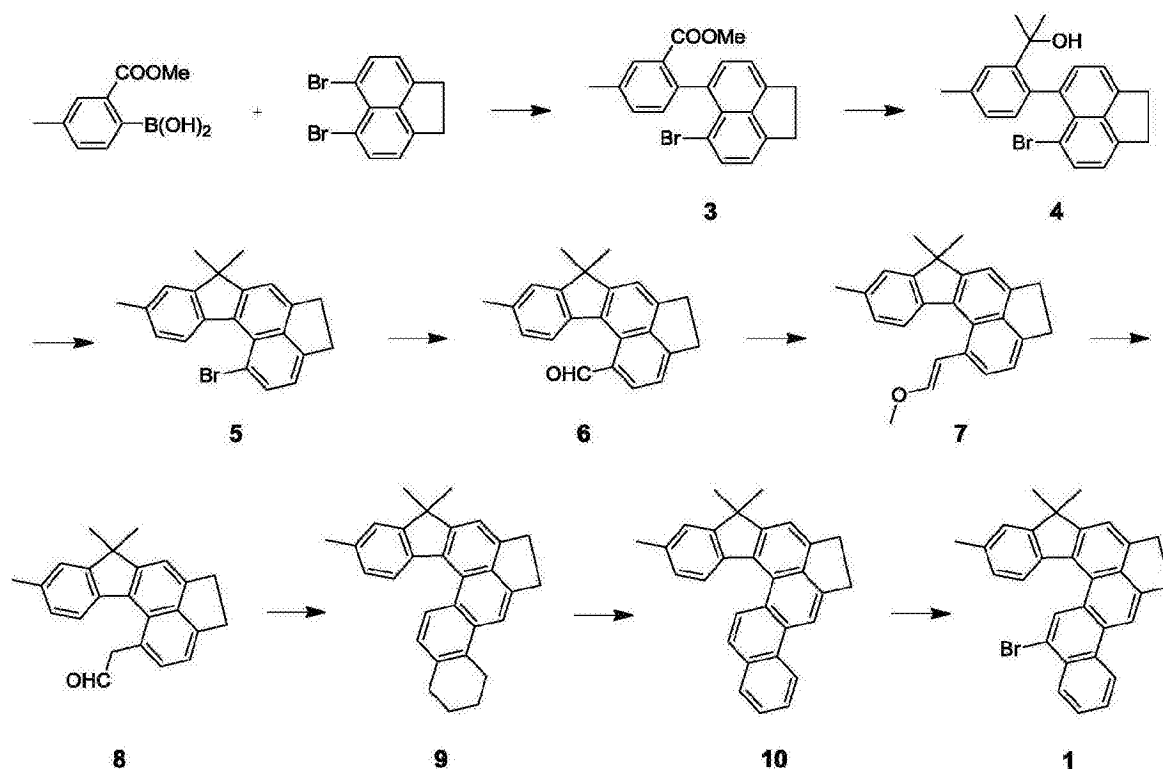
具体实施方式

[0032] 以下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。

[0033] 化合物制备实施例:

[0034] 实施例1 重要中间体化合物1的制备

[0035]



[0036] 化合物3的制备:在3L三口瓶中,加入5,6-二溴萘(112g,0.36mol),2-甲氧羰基-4-甲基-苯硼酸(58.2g,0.3mol),碳酸钾(69g,0.5mol),甲苯(1200g),去离子水(450g),氮气保护下,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.0g),升温至回流,保温反应24h,降温至 30°C ,分液,有机相快速通过25cm厚的硅胶柱,过柱液脱溶剂,所得粗产品使用无水乙醇为溶剂重结晶,得到化合物3,白色固体94.1g,收率82.5%, $\text{MS}(\text{m/s}):380.1$ 。

[0037] 化合物4的制备:在配备有恒压滴液漏斗的2L三口瓶中,加入镁带(8.0g,0.33mol),将碘甲烷(46.8g,0.33mol)溶解在220mL干燥的乙醚中,而后置于恒压滴液漏斗中,氮气保护下,一次性加入碘甲烷的乙醚溶液总质量的1/5,待反应引发后,慢慢滴入剩余部分的碘甲烷的乙醚溶液,1h滴加完毕, 32°C 保温反应1.5h,降温至 25°C ,待用。将化合物3(57g,0.15mol)溶解在250g无水乙醚中,而后通过恒压滴液漏斗,慢慢滴入三口瓶中,1.5h滴加完毕,保温反应2h,降温至 25°C ,慢慢滴入120g质量浓度10%的稀盐酸,搅拌0.5h,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到化合物4的粗产品,52.9g,所得化合物4的粗产品,不再进行精制,直接用于下一步反应中。

[0038] 化合物5的制备:在2L三口瓶中,加入上一步所得到的化合物4的粗产品(52.9g),加入冰乙酸400g,降温至 0°C ,而后慢慢加入160g磷酸,慢慢升温至 30°C ,保温反应2.5h,反应结束后,将反应液慢慢倾入3L去离子水中,使用氢氧化钠调节至 $\text{pH}=7$,使用1L乙酸乙酯萃取,分液,收集有机相,减压脱去溶剂,所得粗产品使用无水乙醇重结晶,得到化合物5,类白色晶体41.9g,收率77%, $\text{MS}(\text{m/s}):362.1$ 。

[0039] 化合物6的制备:在配备有恒压滴液漏斗的2L三口瓶中,加入化合物5(36.3g,0.1mol),四氢呋喃(380g),降温至 -78°C ,慢慢滴加正丁基锂的正己烷溶液(50mL,2.2mol/L,0.11mol),35min滴加完毕, -78°C 保温2h,将N,N-二甲基甲酰胺(8.0g,0.11mol),溶解在60mL干燥的四氢呋喃之中,而后置于恒压滴液漏斗中, -78°C 下,慢慢滴入三口瓶中,30min滴加完毕, -78°C 保温4h,而后缓慢升温至 25°C ,停反应,加入120g去离子水,搅拌10min,分

液,收集有机相,有机相脱溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为石油醚,得到化合物6,类白色固体26.2g,收率84%,MS(m/s):312.1。

[0040] 化合物7的制备:在1L三口瓶中,加入化合物6(26g,0.083mol),甲氧甲基三苯基氯化膦(41g,0.12mol),甲苯(320g),N₂保护,降温至内温<-5℃,将叔丁醇钾(13.5g,0.12mol)溶于60g THF中,缓慢滴入三口瓶中,控制瓶内温度<5℃,约0.5h滴加完毕,-5℃~5℃保温反应3h。加入60g去离子水,搅拌10min,分液,60mL X 2水洗有机相至pH=7,减压脱除甲苯,加入140g石油醚,搅拌0.5h,抽滤,40g石油醚淋洗滤饼,收集滤液,脱去石油醚,得到化合物7,总重23g,收率81.3%,MS(m/s):340.1,所得化合物7不再精制,直接用于下一步反应中。

[0041] 化合物8的制备:在2L三口瓶中,加入化合物7(23g,0.067mol),320g THF,N₂保护,搅拌20min,将380g浓盐酸加入到300g水中稀释,然后慢慢滴入三口瓶中,控制反应瓶内温度<30℃,20min滴加完毕,升温至40℃,保温反应2.5h,停反应,降温至25℃,加入420g CH₂Cl₂,N₂保护下,搅拌5min,分液,150mL X 2快速水洗有机相,60g无水Na₂SO₄干燥,过滤,减压快速脱去溶剂,得到化合物8,总重22g,所得产品不再进行精制,直接用于下一步反应。

[0042] 化合物9的制备:在2L三口瓶中,加入上一步制备的化合物8(22g),环己烯基三甲基硅醚(16.6g,0.1mol),二氯甲烷(320g),N₂保护下,使用-120℃的低温冷浴,降温至瓶内温度<-85℃,将无水四氯化钛(90g,0.48mol)溶于150g二氯甲烷中,然后慢慢滴入以上三口瓶中,控制瓶内温度<-75℃,约2.5h滴加完毕,保温反应2.5h,将反应瓶移入25℃的水浴中,反应36h,反应完毕,将反应液慢慢倾入1L冰水中,有大量氯化氢气体放出(注意通风),搅拌0.5h,分液,收集有机相,50g无水Na₂SO₄干燥,过滤,收集滤液,滤液快速通过50g碱性氧化铝柱,收集过柱液,脱溶剂,得到粗产品44g,所得粗产品以环己烷为淋洗剂,硅胶柱层析纯化,得到化合物9,总重12.5g,收率48%,MS(m/s):388.2。

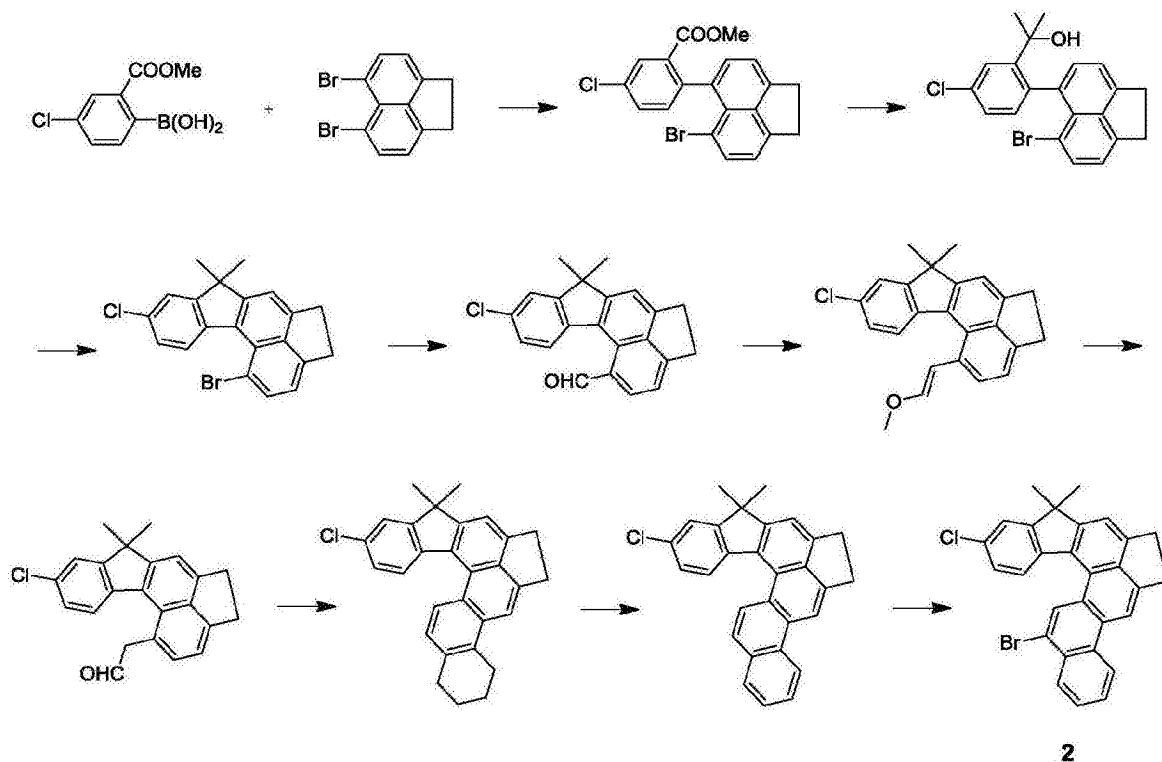
[0043] 化合物10的制备:在1L三口瓶中,加入化合物9(23.3g,0.06mol),2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(13.6g,0.06mol),苯(360g),N₂保护下,升温至回流,保温反应5h,降温至25℃,抽滤,260g苯淋洗滤饼,收集滤液,脱去溶剂,以甲苯为溶剂重结晶,得到化合物10,类白色晶体18.2g,收率79.1%,MS(m/s):384.2。

[0044] 化合物1的制备:在1L三口瓶中,加入化合物10(18g,0.047mol),四氯化碳(380g),Br₂(8.0g,0.05mol),升温至50℃,保温反应6h,停反应,降至室温,加入180g水,15g NaHSO₃,搅拌10min,抽滤,500mL无水乙醇淋洗滤饼,收集滤饼,以甲苯为溶剂重结晶,得到化合物1精品19.2g,收率88.5%。

[0045] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₃₀H₂₃Br,理论值462.0983,测试值462.0987。

[0046] 实施例2 重要中间体化合物2的制备

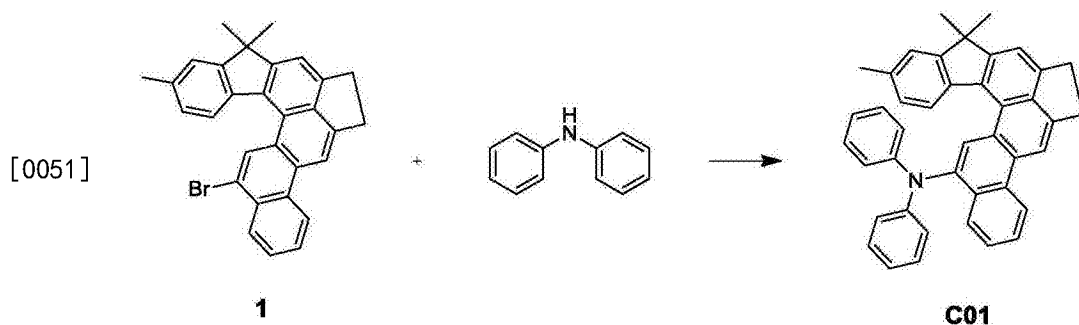
[0047]



[0048] 以2-甲氧羰基-4-氯苯硼酸代替2-甲氧羰基-4-甲基苯硼酸为原料,按照实施例1所述方法,合成化合物2,得到目标物21.2g。

[0049] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{29}H_{20}BrCl$,理论值482.0437,测试值482.0431。

[0050] 实施例3 化合物C01的制备

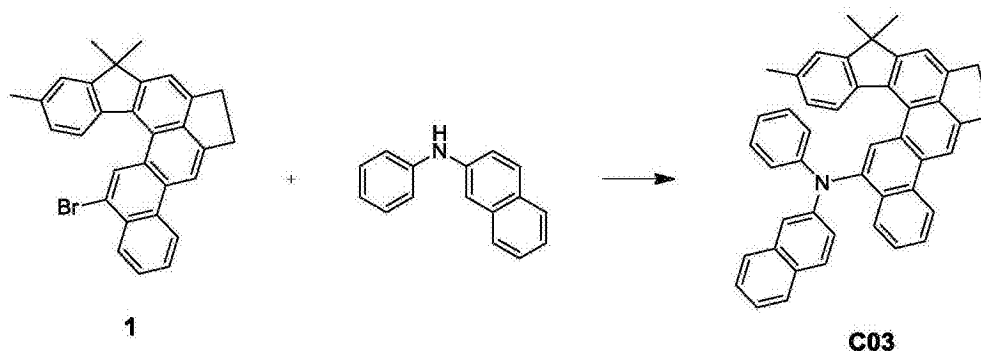


[0052] 在100mL三口瓶中,加入化合物1(1.85g,4mmol),二苯胺(0.85g,5mmol),叔丁醇钠(0.96g,10mmol),醋酸钨(0.018g,0.08mmol),三叔丁基膦(0.032g,0.16mmol),邻二甲苯(45mL),氮气保护,升温至回流,反应12小时,停反应,降温,加入20g去离子水,分液,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=2:1(V/V),得到目标物C01粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度345℃,得到1.5g目标物C01,收率68.1%。

[0053] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{42}H_{33}N$,理论值551.2613,测试值551.2617。元素分析($C_{42}H_{33}N$),理论值C:91.43,H:6.03,N:2.54,实测值C:91.45,H:6.04,N:2.51。

[0054] 实施例4 化合物C03的制备

[0055]

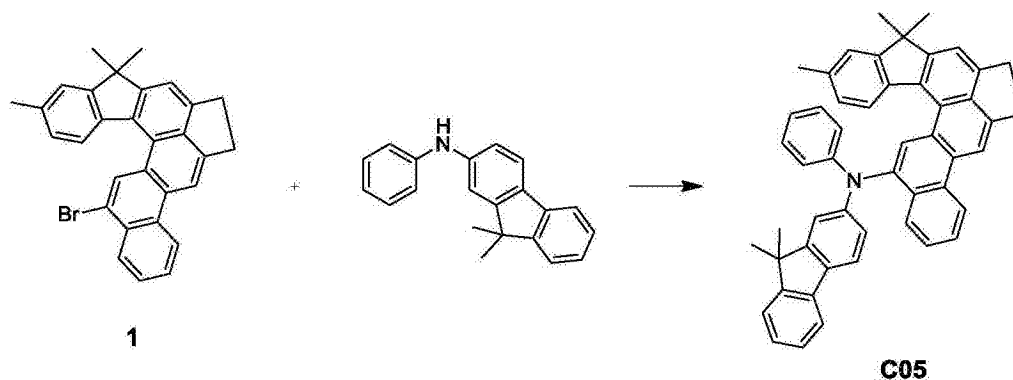


[0056] 以化合物1和N-苯基-2-萘胺为原料,按照实施例3所述方法,合成化合物C03,收率59.6%。

[0057] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{35}N$,理论值601.2770,测试值601.2777。元素分析($C_{46}H_{35}N$),理论值C:91.81,H:5.86,N:2.33,实测值C:91.83,H:5.83,N:2.34。

[0058] 实施例5 化合物C05的制备

[0059]

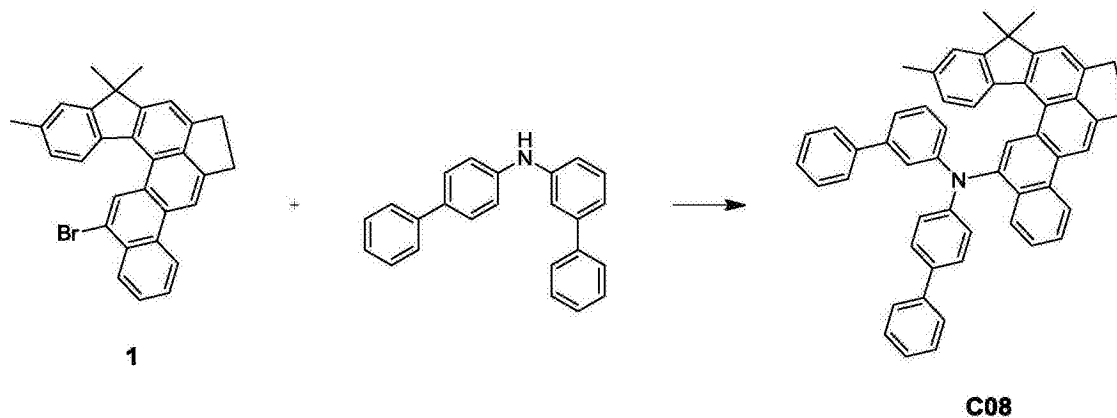


[0060] 以化合物1和N-苯基-4-苄胺为原料,按照实施例3所述方法,合成化合物C05,收率61.9%。

[0061] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{51}H_{41}N$,理论值667.3239,测试值667.3231。元素分析($C_{51}H_{41}N$),理论值C:91.72,H:6.19,N:2.10,实测值C:91.73,H:6.16,N:2.11。

[0062] 实施例6 化合物C08的制备

[0063]

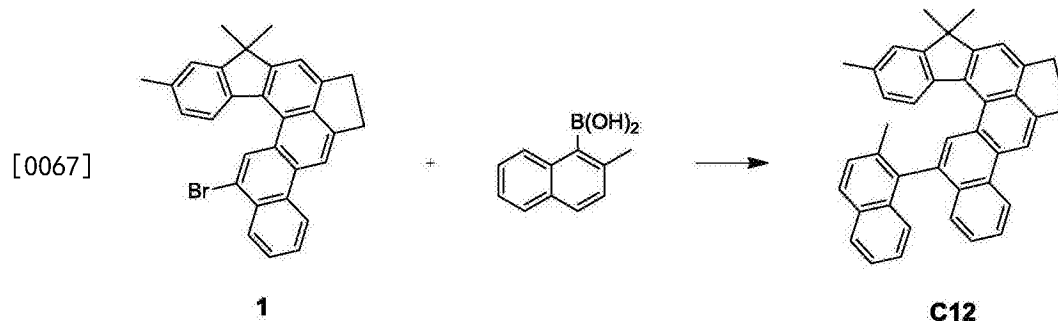


[0064] 以化合物1和N-(4-(1,1'-联苯))-3-(1,1'-联苯)胺为原料,按照实施例3所述方

法,合成化合物C08,收率54.1%。

[0065] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{41}N$,理论值703.3239,测试值703.3236。元素分析($C_{54}H_{41}N$),理论值C:92.14,H:5.87,N:1.99,实测值C:92.12,H:5.86,N:2.02。

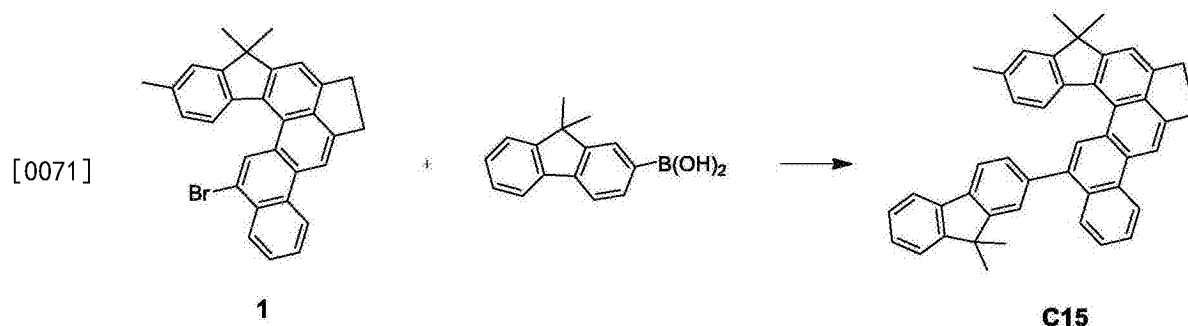
[0066] 实施例7 化合物C12的制备



[0068] 在100mL三口瓶中,加入化合物1(1.85g,4mmol),2-甲基-1-萘硼酸(0.93g,5mmol), K_2CO_3 (1.38g,10mmol),甲苯(32mL),去离子水(10mL), N_2 保护,加入 $Pd(PPh_3)_4$ (120mg),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V),得到目标物C12粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度330℃,得到1.3g目标物C12,收率61.9%。

[0069] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{32}$,理论值,524.2504,测试值524.2509。元素分析($C_{41}H_{32}$),理论值C:93.85,H:6.15,实测值C:93.87,H:6.13。

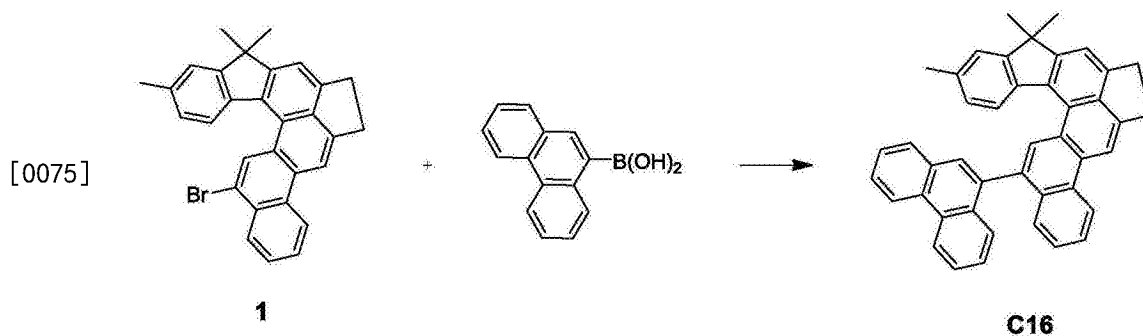
[0070] 实施例8 化合物C15的制备



[0072] 以化合物1和9,9-二甲基苄-4-硼酸为原料,按照实施例7所述方法,合成化合物C15,收率60.2%。

[0073] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{45}H_{36}$,理论值576.2817,测试值576.2811。元素分析($C_{45}H_{36}$),理论值C:93.71,H:6.29,实测值C:93.74,H:6.26。

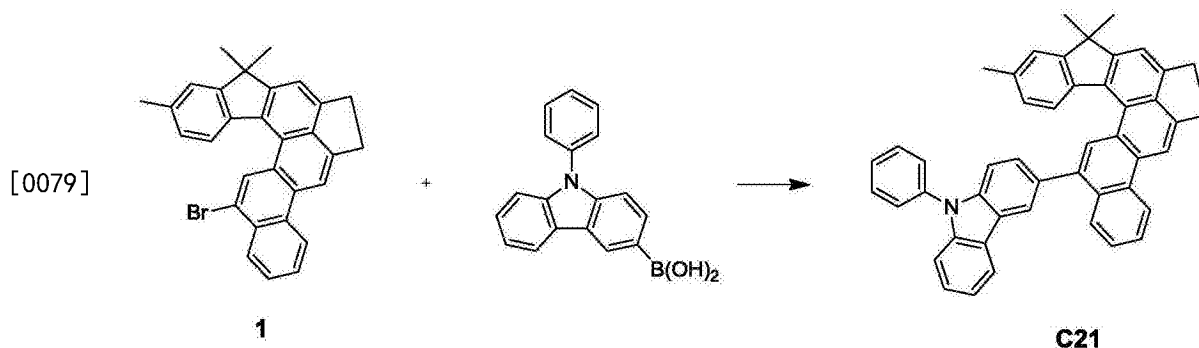
[0074] 实施例9 化合物C16的制备



[0076] 以化合物1和9-菲硼酸为原料,按照实施例7所述方法,合成化合物C16,收率53.4%。

[0077] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{44}H_{32}$,理论值560.2504,测试值560.2507。元素分析($C_{44}H_{32}$),理论值C:94.25,H:5.75,实测值C:94.27,H:5.73。

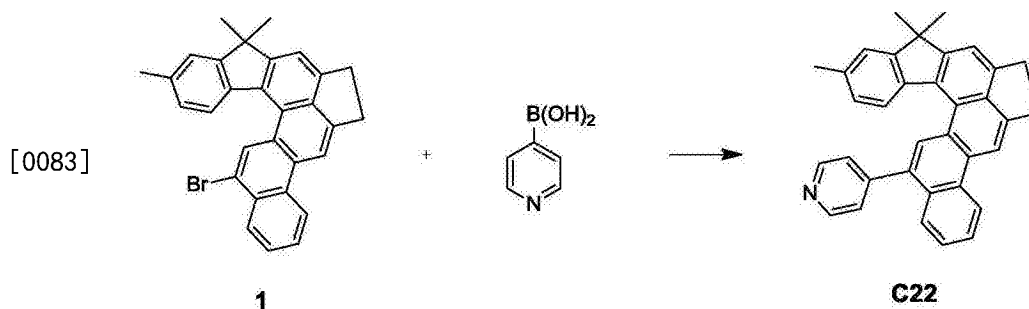
[0078] 实施例10 化合物C21的制备



[0080] 以化合物1和N-苯基咔唑-3-硼酸为原料,按照实施例7所述方法,合成化合物C21,收率58.3%。

[0081] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{48}H_{35}N$,理论值625.2770,测试值625.2778。元素分析($C_{48}H_{35}N$),理论值C:92.12,H:5.64,N:2.24,实测值C:92.13,H:5.66,N:2.21。

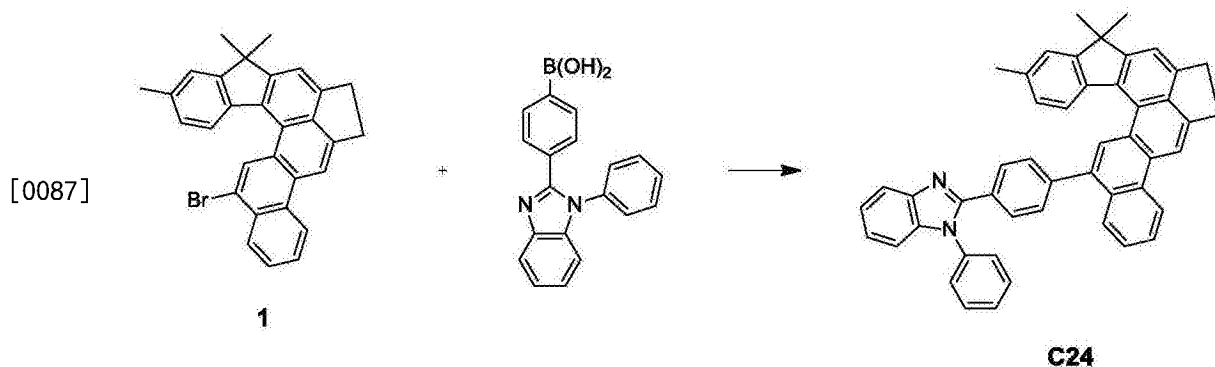
[0082] 实施例11 化合物C22的制备



[0084] 以化合物1和吡啶-4-硼酸为原料,按照实施例7所述方法,合成化合物C22,收率58.2%。

[0085] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{35}H_{27}N$,理论值461.2143,测试值461.2148。元素分析($C_{35}H_{27}N$),理论值C:91.07,H:5.90,N:3.03,实测值C:91.05,H:5.93,N:3.02。

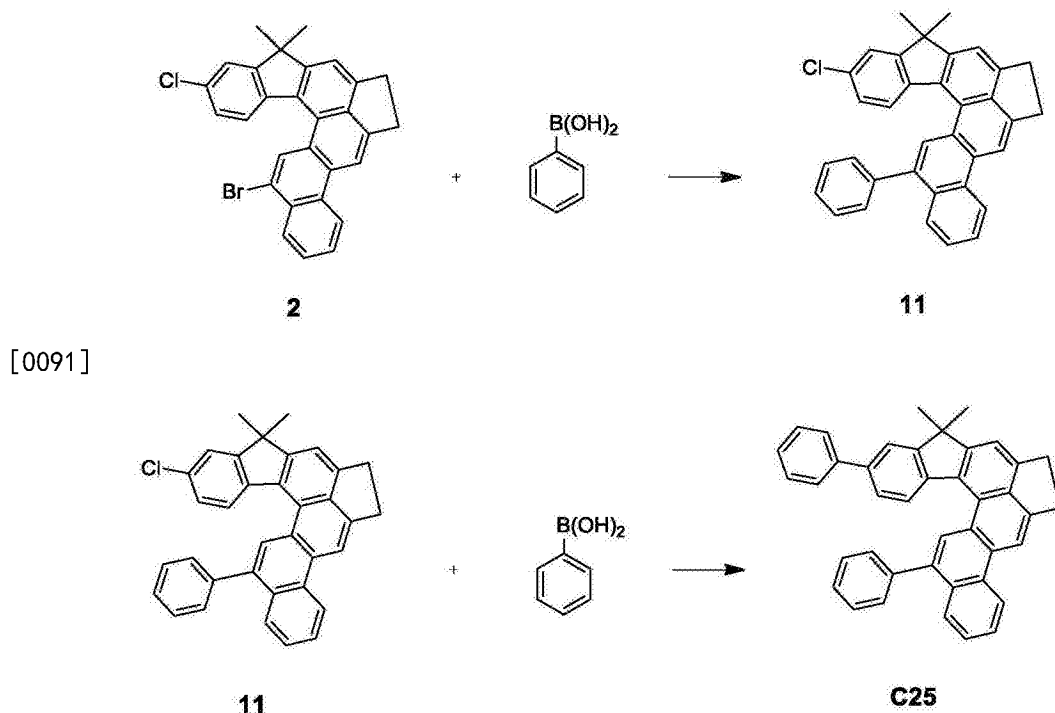
[0086] 实施例12 化合物C24的制备



[0088] 以化合物1和4-(1-苯基苯并咪唑-2-基)苯硼酸为原料,按照实施例7所述方法,合成化合物C24,收率66.3%。

[0089] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{49}H_{36}N_2$,理论值652.2878,测试值652.2873。元素分析($C_{49}H_{36}N_2$),理论值C:90.15,H:5.56,N:4.29,实测值C:90.16,H:5.53,N:4.31。

[0090] 实施例13 化合物C25的制备



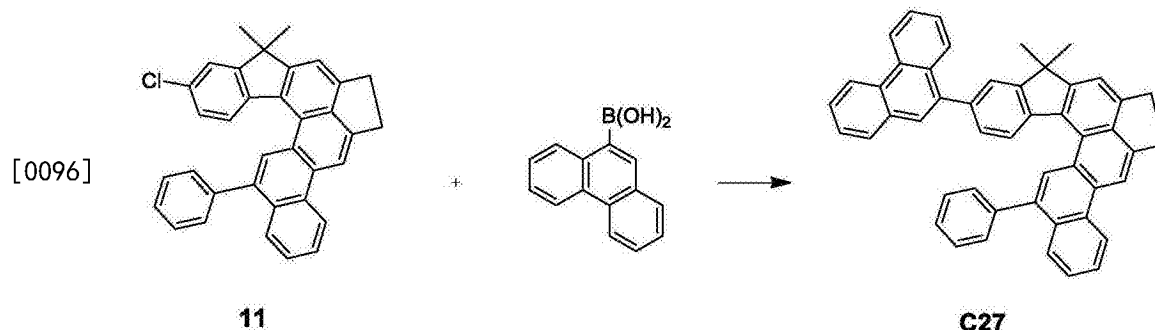
[0092] 中间体化合物11的制备:在500mL三口瓶中,加入化合物2(8.7g,18mmol),苯硼酸(2.93g,24mmol), K_2CO_3 (5.5g,40mmol),甲苯(160mL),去离子水(80mL), N_2 保护,加入Pd(PPh_3)₄(320mg),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=8:1(V/V),得到化合物11,重量7.6g,收率88.3%,MS(m/z):480.1。

[0093] 化合物C25的制备:在100mL三口瓶中,加入化合物11(1.44g,3mmol),苯硼酸(0.5g,4.1mmol), K_2CO_3 (0.7g,5mmol),甲苯(32mL),去离子水(10mL), N_2 保护,加入醋酸钯(0.022g,0.1mmol),膦配体2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基-1,1'-二联苯(0.082g,0.2mmol),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V),得到目

标物C25粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度340℃,得到1.1g目标物C25,收率70.5%。

[0094] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{30}$,理论值522.2348,测试值522.2341。元素分析($C_{41}H_{30}$),理论值C:94.21,H:5.79,实测值C:94.23,H:5.77。

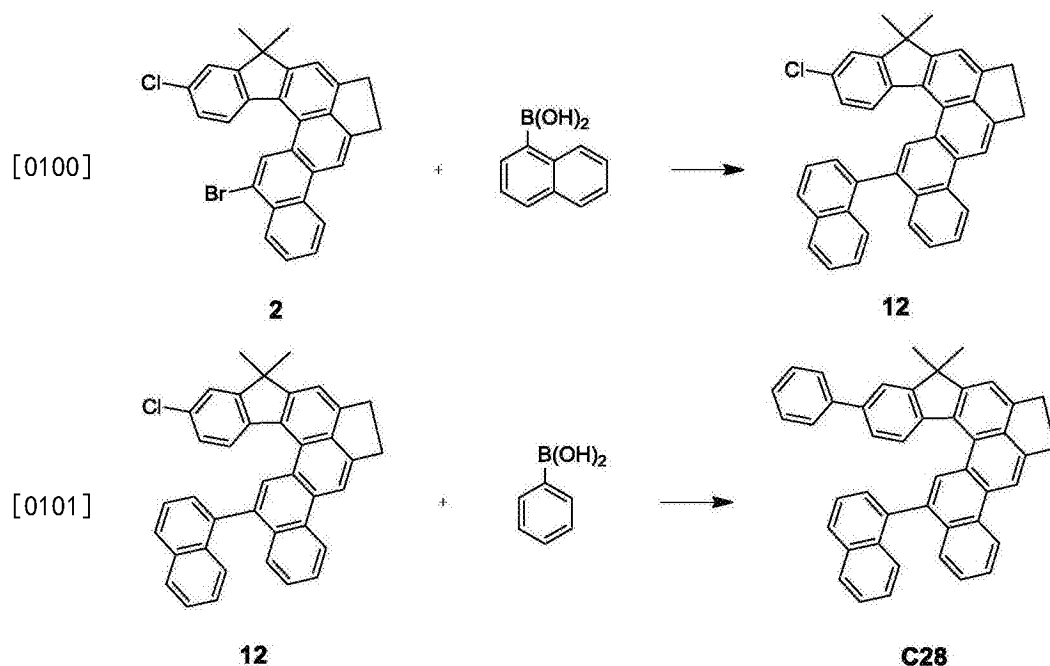
[0095] 实施例14 化合物C27的制备



[0097] 以化合物11和9-菲硼酸为原料,按照实施例13所述方法,合成化合物C27,收率59.8%。

[0098] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{49}H_{34}$,理论值622.2667,测试值622.2662。元素分析($C_{49}H_{34}$),理论值C:94.50,H:5.50,实测值C:94.52,H:5.48。

[0099] 实施例15 化合物C28的制备



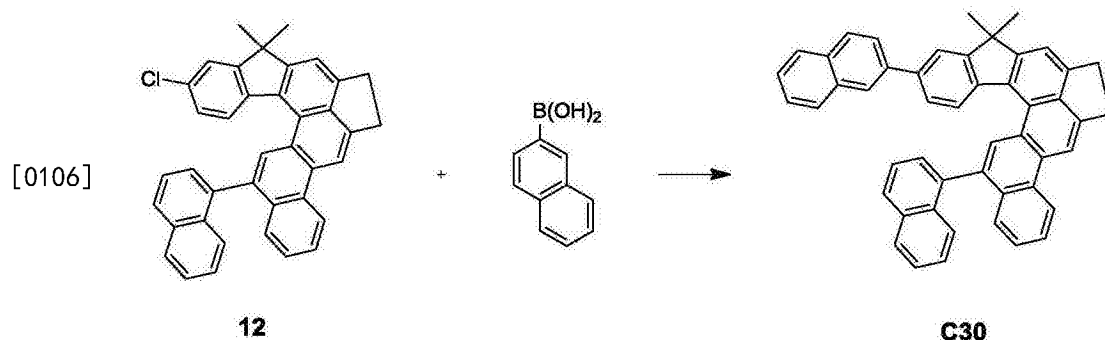
[0102] 中间体化合物12的制备:在250mL三口瓶中,加入化合物2(3.86g,8mmol),1-萘硼酸(1.72g,10mmol), K_2CO_3 (1.66g,12mmol),甲苯(80mL),去离子水(30mL), N_2 保护,加入Pd(PPh_3)₄(88mg),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=8:1(V/V),得到化合物12,重量3.6g,收率84.7%,MS(m/z):530.2。

[0103] 化合物C28的制备:在100mL三口瓶中,加入化合物12(1.59g,3mmol),苯硼酸(0.5g,4.1mmol), K_2CO_3 (0.7g,5mmol),甲苯(32mL),去离子水(10mL), N_2 保护,加入醋酸钯

(0.022g, 0.1mmol), 膦配体2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基-1,1'-二联苯(0.082g, 0.2mmol), 升温至回流, 反应16小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL去离子水洗1次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V), 得到目标物C28粗品, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度345℃, 得到1.2g目标物C28, 收率69.8%。

[0104] 高分辨质谱, ESI源, 正离子模式, 分子式 $C_{45}H_{32}$, 理论值572.2504, 测试值572.2509。元素分析($C_{45}H_{32}$), 理论值C:94.37, H:5.63, 实测值C:94.36, H:5.64。

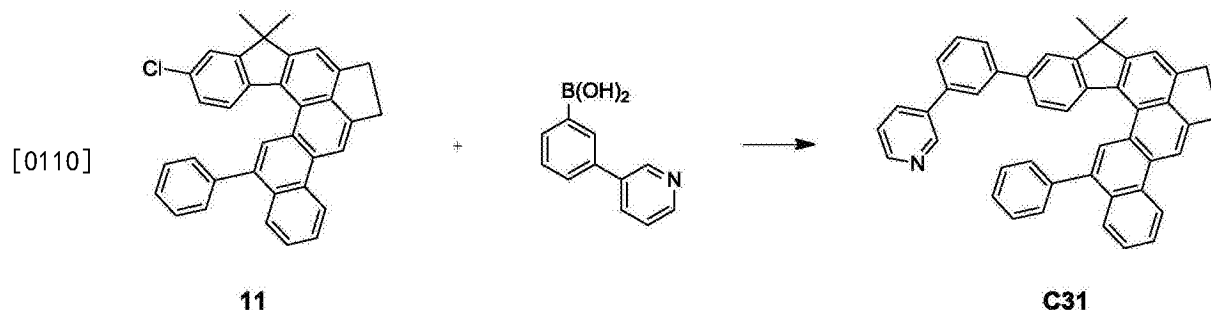
[0105] 实施例16 化合物C30的制备



[0107] 以化合物12和2-萘硼酸为原料, 按照实施例15所述方法, 合成化合物C30, 收率71.1%。

[0108] 高分辨质谱, ESI源, 正离子模式, 分子式 $C_{49}H_{34}$, 理论值622.2661, 测试值622.2667。元素分析($C_{49}H_{34}$), 理论值C:94.50, H:5.50, 实测值C:94.51, H:5.49。

[0109] 实施例17 化合物C31的制备

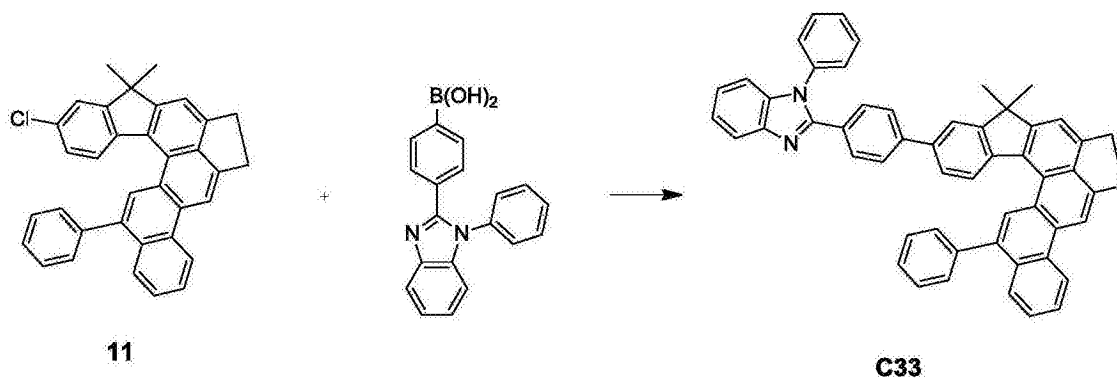


[0111] 在100mL三口瓶中, 加入化合物11(1.59g, 3mmol), 3-(3-吡啶)-苯硼酸(0.8g, 4mmol), K_2CO_3 (0.7g, 5mmol), 甲苯(32mL), 去离子水(10mL), N_2 保护, 加入醋酸钯(0.022g, 0.1mmol), 膦配体2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基-1,1'-二联苯(0.082g, 0.2mmol), 升温至回流, 反应16小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL去离子水洗1次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V), 得到目标物C31粗品, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度365℃, 得到1.3g目标物C31, 收率72.2%。

[0112] 高分辨质谱, ESI源, 正离子模式, 分子式 $C_{46}H_{33}N$, 理论值599.2613, 测试值599.2617。元素分析($C_{46}H_{33}N$), 理论值C:92.12, H:5.55, N:2.34, 实测值C:92.14, H:5.54, N:2.32。

[0113] 实施例18 化合物C33的制备

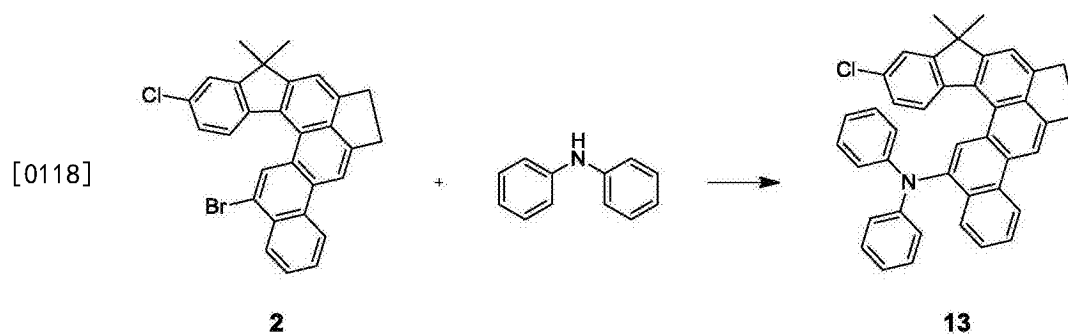
[0114]



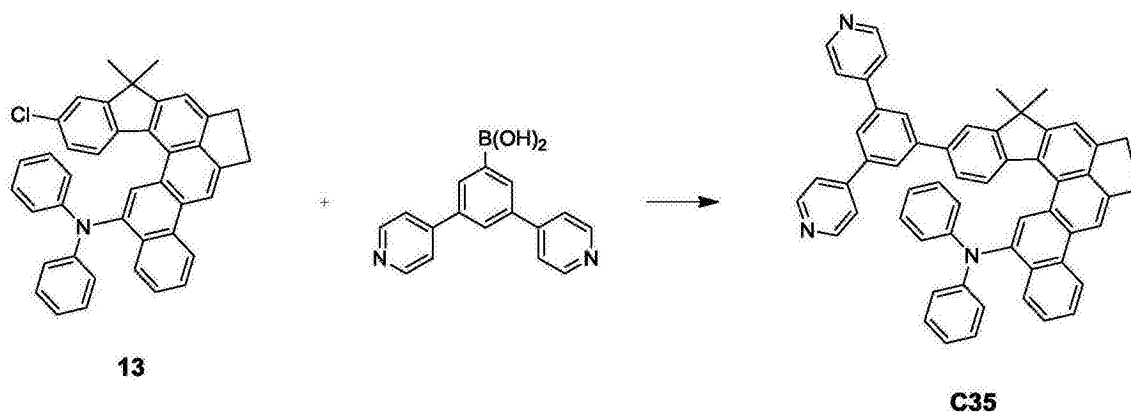
[0115] 以化合物11和4-(1-苯基苯并咪唑-2-)苯硼酸为原料,按照实施例17所述方法,合成化合物C33,收率63.9%。

[0116] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{38}N_2$,理论值714.3035,测试值714.3038。元素分析($C_{54}H_{38}N_2$),理论值C:90.72,H:5.36,N:3.92,实测值C:90.71,H:5.38,N:3.91。

[0117] 实施例19 化合物C35的制备



[0119]



[0120] 中间体化合物13的制备:在250mL三口瓶中,加入化合物2(5.8g,12mmol),二苯胺(2.03g,16mmol),叔丁醇钠(2.2g,22mmol),邻二甲苯(120mL), N_2 保护,加入醋酸钯(0.018g,0.08mmol),三叔丁基膦(0.032g,0.16mmol),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V),得到化合物13,重量5.5g,收率77.3%,MS(m/z):571.2。

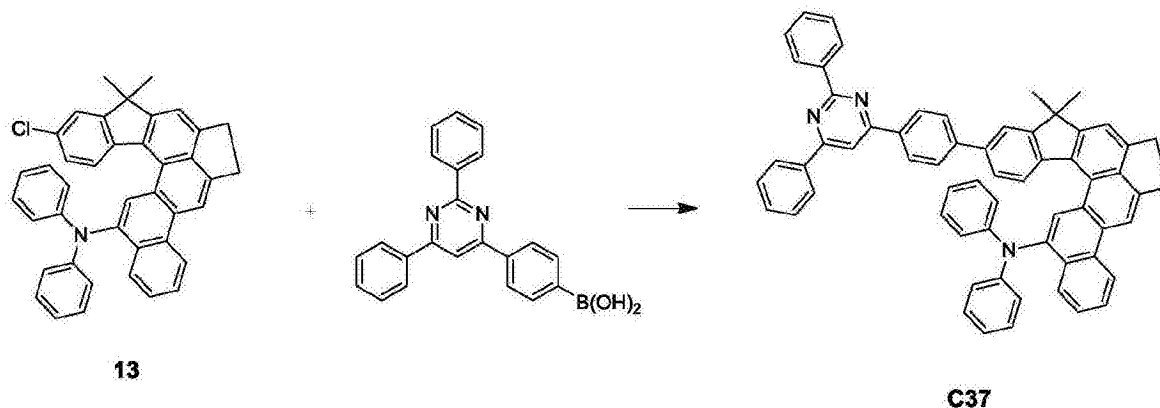
[0121] 化合物C35的制备:在100mL三口瓶中,加入化合物13(1.71g,3mmol),3,5-二(4-吡啶)苯硼酸(1.1g,4mmol), K_2CO_3 (0.7g,5mmol),甲苯(32mL),去离子水(10mL), N_2 保护,加入醋酸钯(0.022g,0.1mmol),膦配体2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基-1,1'-二联苯(0.082g,

0.2mmol),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V),得到目标物C35粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度385℃,得到1.7g目标物C35,收率73.9%。

[0122] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{57}H_{41}N_3$,理论值767.3300,测试值767.3309。元素分析($C_{57}H_{41}N_3$),理论值C:89.15,H:5.38,N:5.47,实测值C:89.17,H:5.37,N:5.46。

[0123] 实施例20 化合物C37的制备

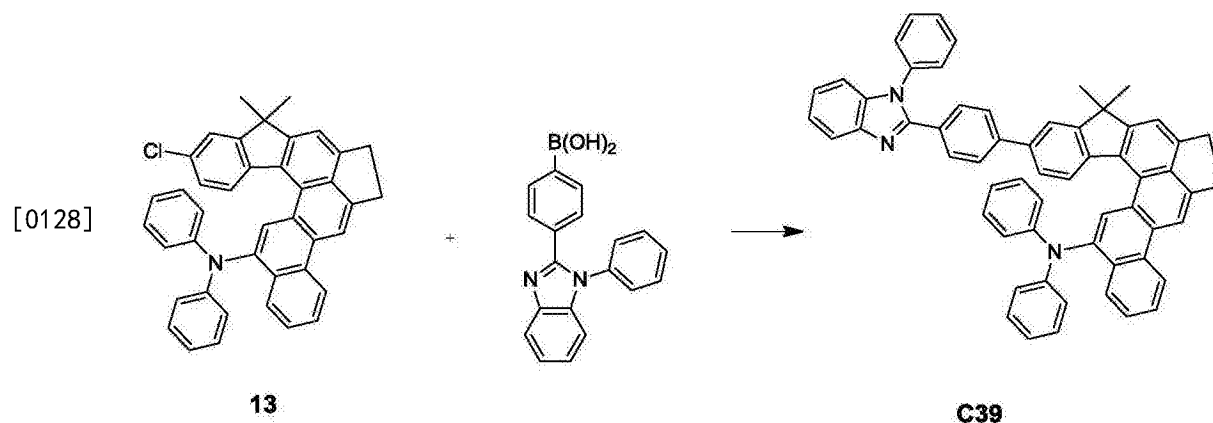
[0124]



[0125] 以化合物13和4-(2,6-二苯基嘧啶)苯硼酸为原料,按照实施例19所述方法,合成化合物C37,收率70.2%。

[0126] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{63}H_{45}N_3$,理论值843.3613,测试值843.3618。元素分析($C_{63}H_{45}N_3$),理论值C:89.65,H:5.37,N:4.98,实测值C:89.68,H:5.36,N:4.96。

[0127] 实施例21 化合物C39的制备



[0129] 以化合物13和4-(1-苯基苯并咪唑-2-)苯硼酸为原料,按照实施例19所述方法,合成化合物C39,收率72.2%。

[0130] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{60}H_{43}N_3$,理论值805.3457,测试值805.3451。元素分析($C_{60}H_{43}N_3$),理论值C:89.41,H:5.38,N:5.21,实测值C:89.44,H:5.36,N:5.20。

[0131] 有机电致发光器件实施例:

[0132] 选取化合物C01、化合物C05、化合物C12、化合物C21、化合物C25、化合物C30作为发光层材料,制作第一组有机电致发光器件,器件结构如附图1所示,应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0133] 实施例22 化合物C01在有机电致发光器件中的应用

[0134] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

[0135] a)清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0136] b)在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0137] c)在空穴传输层NPB之上,真空蒸镀发光层化合物C01,厚度为30nm;

[0138] d)在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TPBI,厚度为30nm;

[0139] e)在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0140] f)在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0141] 器件一的结构为ITO/NPB(50nm)/化合物C01(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,器件一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据列于表1中。

[0142] 实施例23-实施例27化合物C05-化合物C30在有机电致发光器件中的应用

[0143] 分别以化合物C05、化合物C12、化合物C21、化合物C25、化合物C30代替化合物C01,按照实施例22所述方法,制作有机电致发光器件二至器件六,器件二至器件六的结构,分别为ITO/NPB(50nm)/化合物C05-化合物C30中的一种(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件一至器件六的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如下表1所示。

[0144] 表1 器件一至器件六光电数据表

[0145]

器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件一	化合物 C01	4.5	5430	2.26	(0.18, 0.20)
器件二	化合物 C05	5.0	7100	2.41	(0.19, 0.21)
器件三	化合物 C12	4.5	3720	1.63	(0.15, 0.15)
器件四	化合物 C21	5.0	3870	1.82	(0.15, 0.12)
器件五	化合物 C25	5.5	4230	1.48	(0.16, 0.10)
器件六	化合物 C30	5.0	5840	1.71	(0.15, 0.12)

[0146] 选取化合物C24、化合物C31、化合物C33、化合物C35、化合物C37作为发光层材料,并同时作为电子传输层材料,制作第二组有机电致发光器件,器件结构如附图2所示,应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0147] 实施例28 化合物C24在有机电致发光器件中的应用

[0148] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件七:

[0149] a)清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0150] b)在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0151] c)在空穴传输层NPB之上,真空蒸镀同时作为发光层和电子传输层的化合物C24,厚度为60nm;

[0152] d)在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0153] e)在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0154] 器件七的结构为ITO/NPB(50nm)/化合物C24(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,器件七的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据列于表2中。

[0155] 实施例29-实施例32化合物C31-化合物C37在有机电致发光器件中的应用

[0156] 分别以化合物C31、化合物C33、化合物C35、化合物C37代替化合物C24,按照实施例28所述方法,制作有机电致发光器件八至器件十一,器件八至器件十一的结构,分别为ITO/NPB(50nm)/化合物C31-化合物C37(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件七至器件十一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如下表2所示。

[0157] 表2 器件七至器件十一光电数据表

[0158]

器件编号	发光材料兼电子传输材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件七	化合物 C24	5.5	2230	1.31	(0.15, 0.12)
器件八	化合物 C31	6.0	1900	1.03	(0.16, 0.08)
器件九	化合物 C33	5.5	2060	1.24	(0.15, 0.17)
器件十	化合物 C35	6.0	1830	1.04	(0.15, 0.12)
器件十一	化合物 C37	5.5	3030	1.28	(0.16, 0.14)

[0159] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种新型有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的OLED器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用其它材料代替NPB作为空穴传输层,使用掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

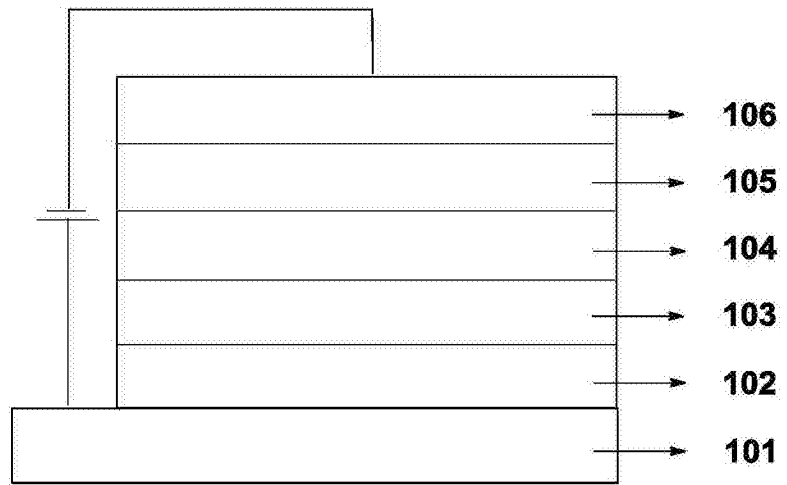


图1

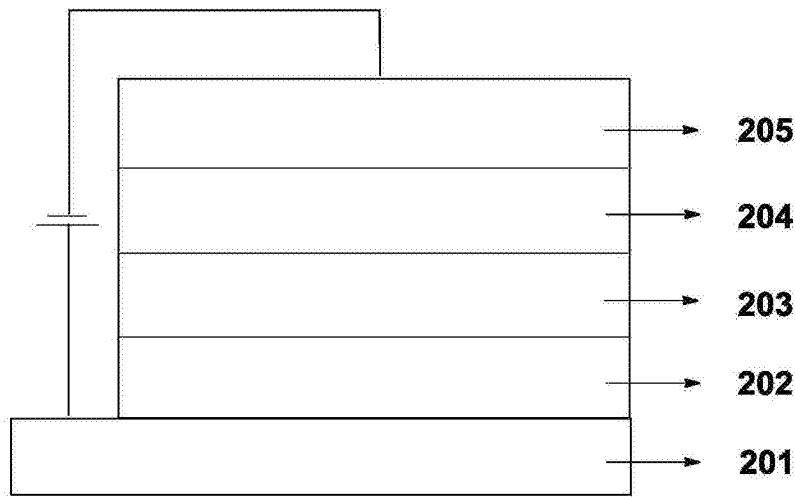


图2

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其制备方法、应用		
公开(公告)号	CN105441067A	公开(公告)日	2016-03-30
申请号	CN201510818355.6	申请日	2015-11-23
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 沈朝祥 马行康 宋涛 李学文 赵春伟		
发明人	盛磊 沈朝祥 马行康 宋涛 李学文 赵春伟		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07C211/61 C07D307/91 C07C13/62 C07C13/66 C07D209/86 C07D213/16 C07D235/18 C07D239/26 C07D213/38		
CPC分类号	C07C13/62 C07C13/66 C07C211/61 C07D209/86 C07D213/16 C07D213/38 C07D235/18 C07D239/26 C07D307/91 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/ /1044 C09K2211/1088 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/ /0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN105441067B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法、应用，该类材料具有符合式(I)所示的分子结构，经过适当的化学修饰，该类材料可以作为有机电致发光器件的功能层，应用在有机电致发光领域中。

