



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109599504 A
(43)申请公布日 2019.04.09

(21)申请号 201710913295.5

(22)申请日 2017.09.30

(71)申请人 北京鼎材科技有限公司
地址 100192 北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园北领地D区2号楼3
层

申请人 固安鼎材科技有限公司

(72)发明人 李之洋 邢其锋 邵爽 任雪艳

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书9页 说明书17页 附图1页

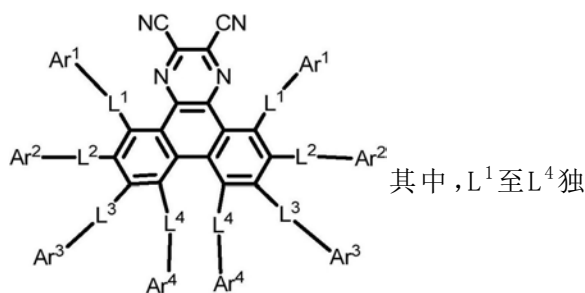
(54)发明名称

一种新型化合物及采用该化合物的有机电致发光器件

明的有机电致发光器件具备优异的光电学性能，具有相对较低的器件起亮和工作电压，同时具有相对较高的器件效率，并且器件的寿命较长。

(57)摘要

本发明提供一种有机电致发光器件，包括第一电极、第二电极和位于所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层，所述有机层中包含至少一种由下述通式(I)所示的化合物：

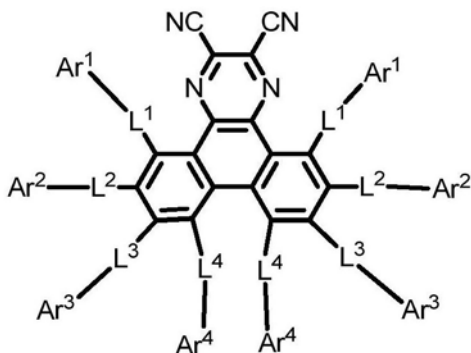


(I)

CN 109599504 A

立选自氢、单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基；Ar₁至Ar₄独立选自氢、C₅~C₃₀取代或非取代的芳烃基团C₄~C₅₀取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团。本发明同时提供一种新型具有如上通式(I)所示的化合物。本发

1. 一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和位于所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层中包含至少一种由下述通式(I)所示的化合物:

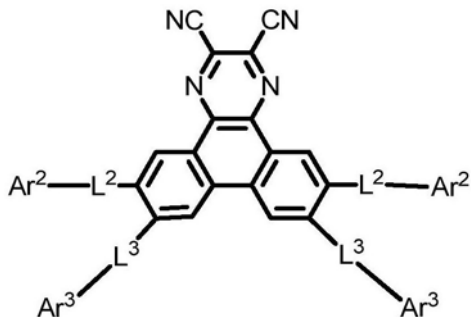


(I)

其中, L^1 至 L^4 独立选自氢、单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基,所述取代的苯基和萘基上的取代基团独立选自 $C_1\sim C_{18}$ 的烷基或环烷基;

Ar^1 至 Ar^4 独立选自氢、 $C_5\sim C_{30}$ 取代或非取代的芳烃基团、 $C_4\sim C_{50}$ 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团,所述取代的芳烃基团和杂环芳烃基团上的取代基团独立选自卤素、氰基、硝基、苯基、萘基,或选自 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基或环烷基、烯基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 $C_6\sim C_{30}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N、O、S、Si的杂原子且 $C_6\sim C_{30}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团,或者选自 $Si(R^1)_3$,所述 R^1 选自 $C_1\sim C_6$ 的烷基。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式(I)中的 L^1 、 L^4 、 Ar^1 和 Ar^4 同时为氢,由通式(II)表示:



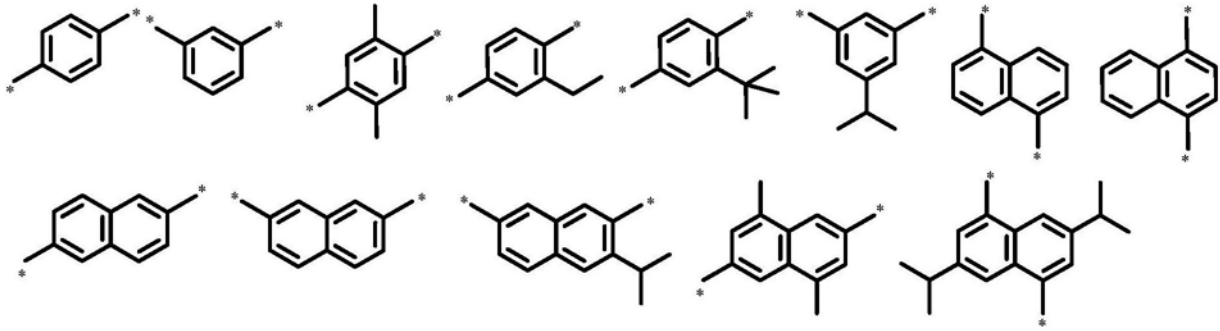
(II)

其中 L^2 和 L^3 、 Ar^2 和 Ar^3 的定义与在通式(I)中的定义相同。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式(I)或通式(II)中的 Ar^2 与 Ar^3 相同,选自 $C_{15}\sim C_{20}$ 取代或非取代的芳烃基团、 $C_4\sim C_{35}$ 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团;

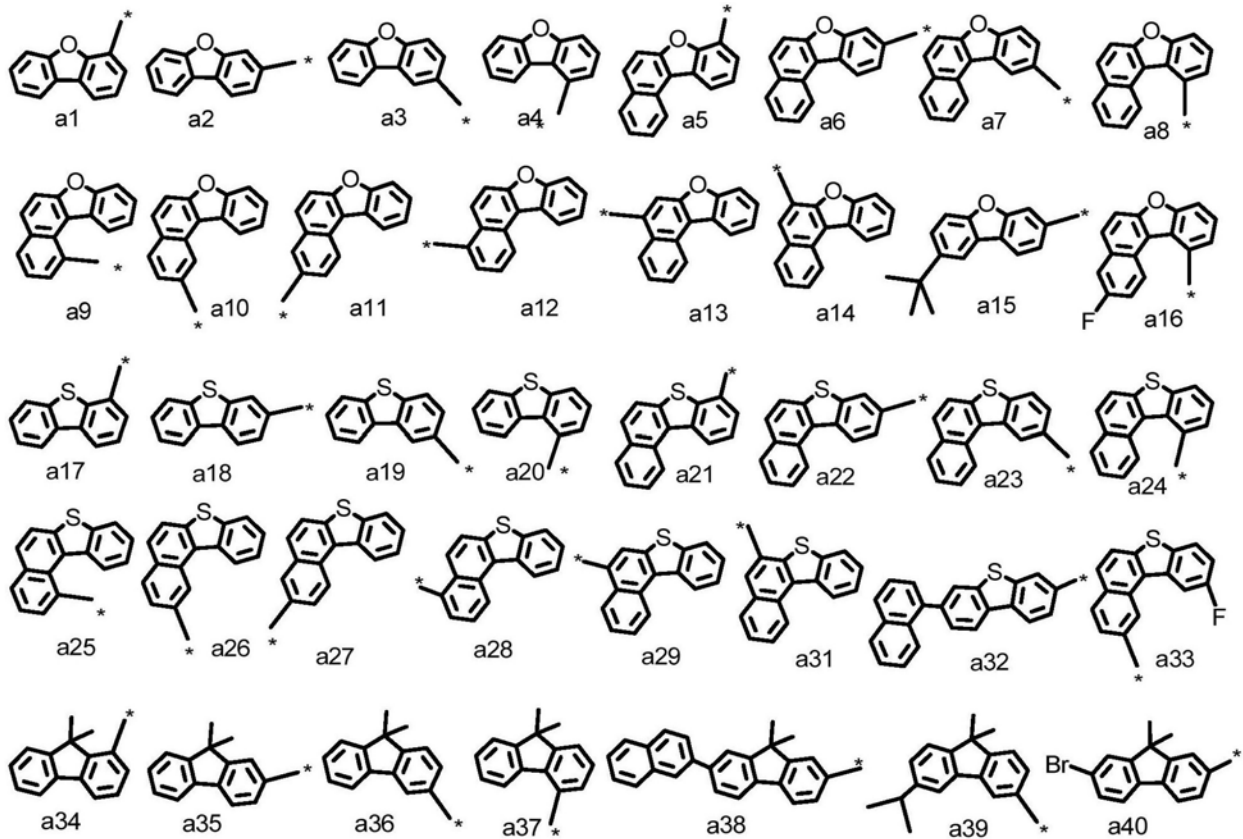
当 Ar^2 与 Ar^3 选自取代的芳烃或杂环芳烃基团时,所述其上的取代基团独立选自F、氰基,或选自 $C_1\sim C_5$ 的烷基或环烷基、 $Si(CH_3)_3$ 、烯基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 $C_6\sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N或O的杂原子且 $C_6\sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团。

4. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式(I)或通式(II)中, L^2 、 L^3 选自单键或者以下基团:



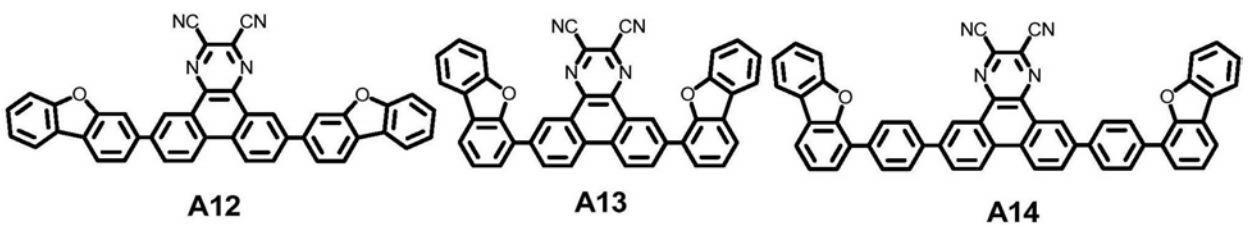
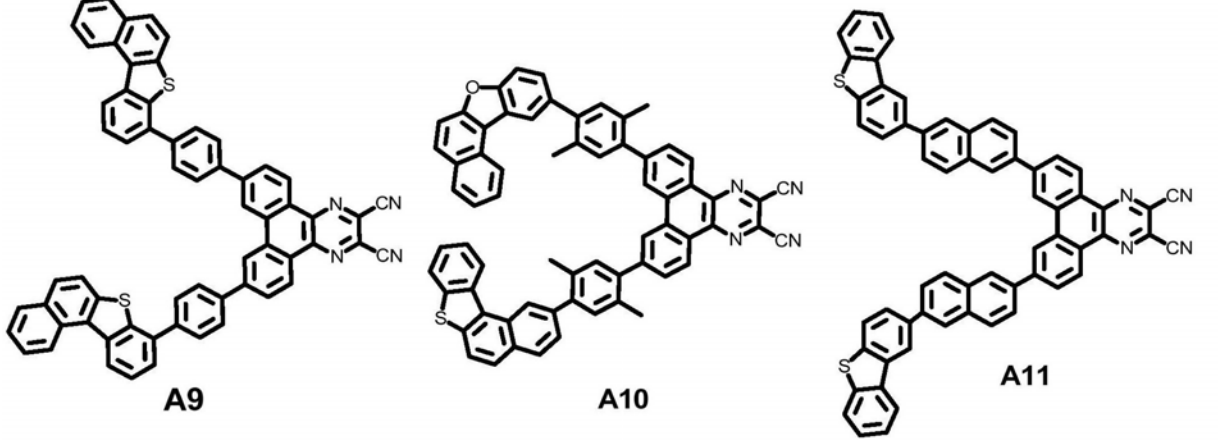
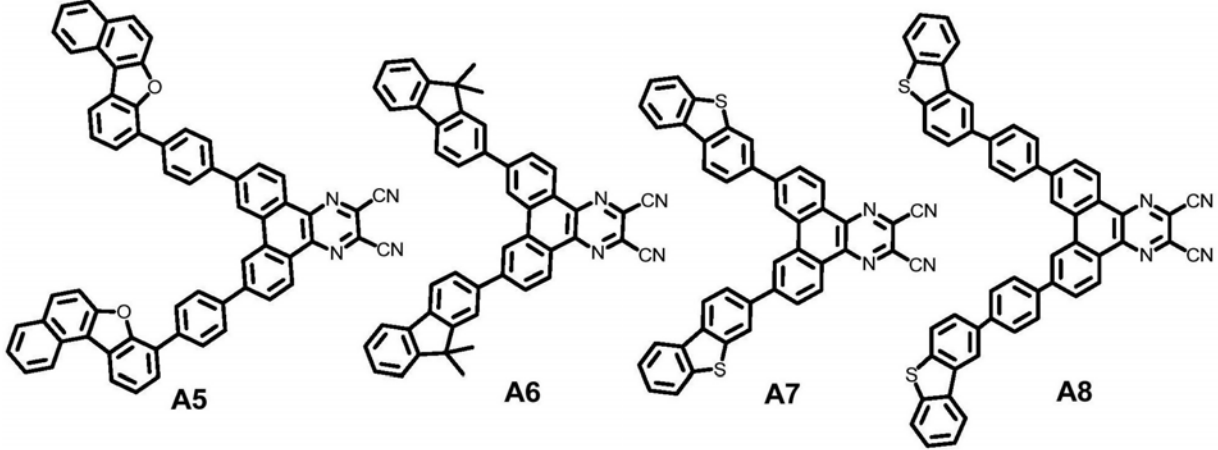
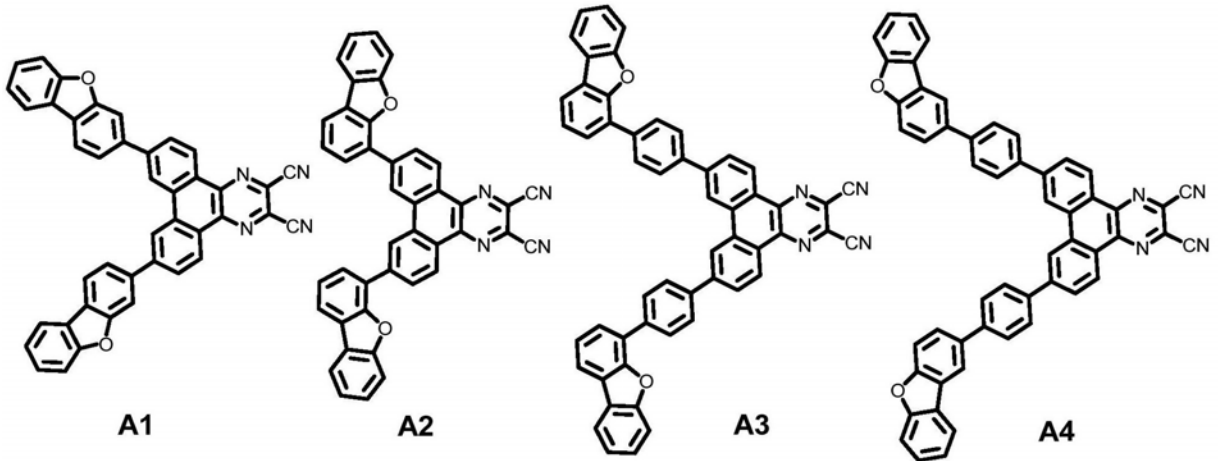
其中*表示连接位点；

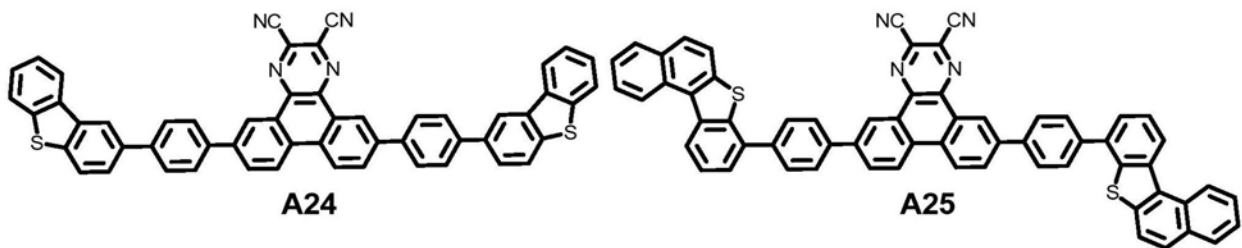
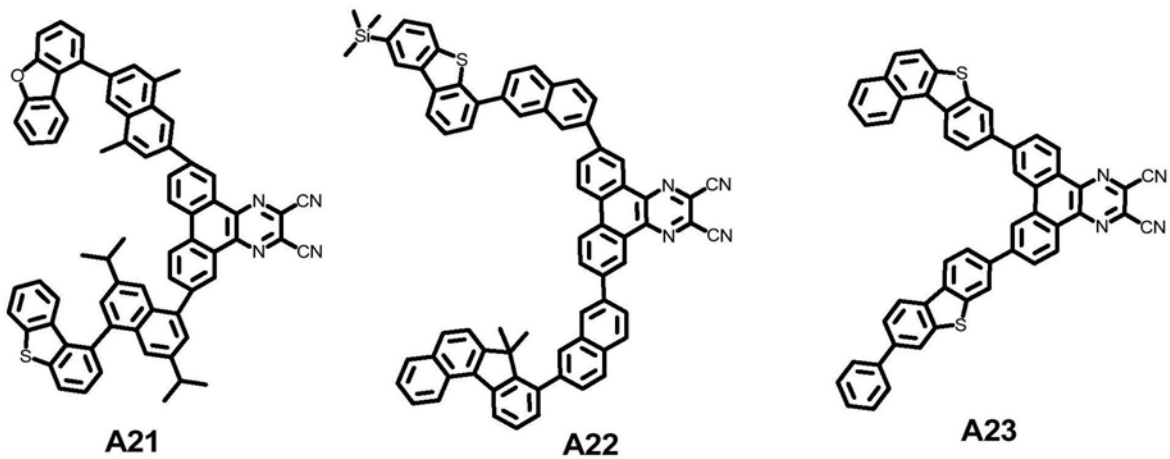
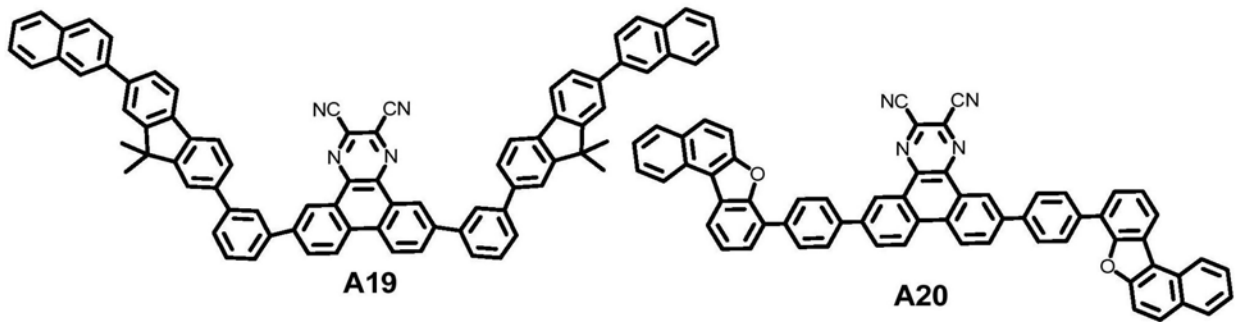
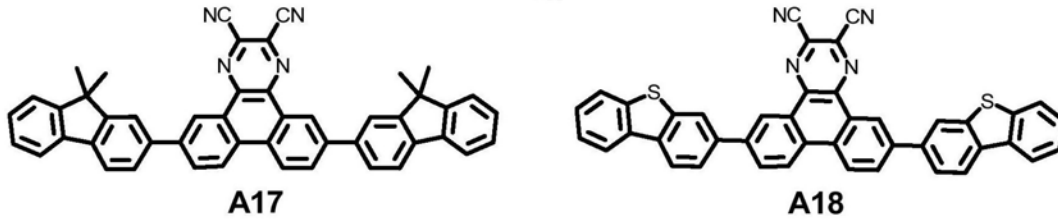
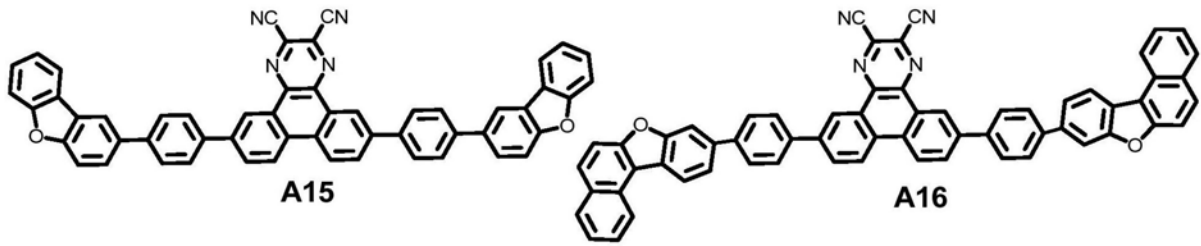
Ar²和Ar³选自以下基团：



其中*表示连接位点。

5. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式化合物选自下述具体结构式:



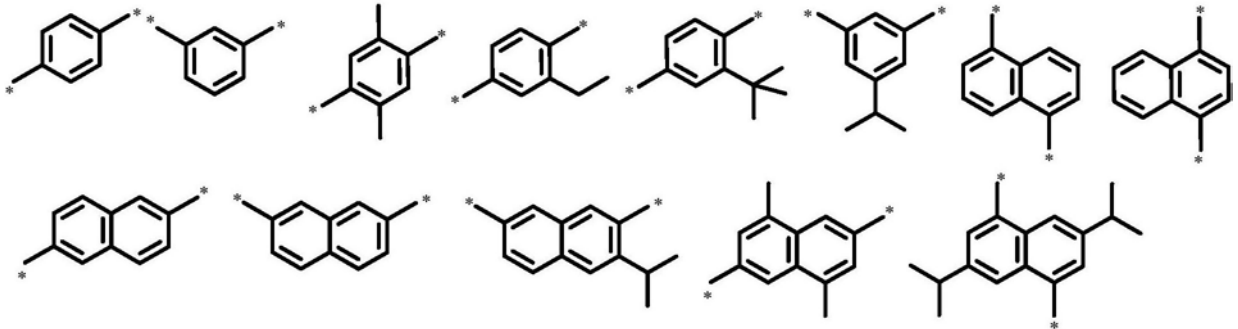


其中 L^2 和 L^3 、 Ar^2 和 Ar^3 的定义与在通式(I)中的定义相同。

8. 根据权利要求6或7所述的化合物,其特征在于,所述通式(I)或通式(II)中的 Ar^2 与 Ar^3 相同,选自 $C_{15} \sim C_{20}$ 取代或非取代的芳烃基团、 $C_4 \sim C_{35}$ 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团;

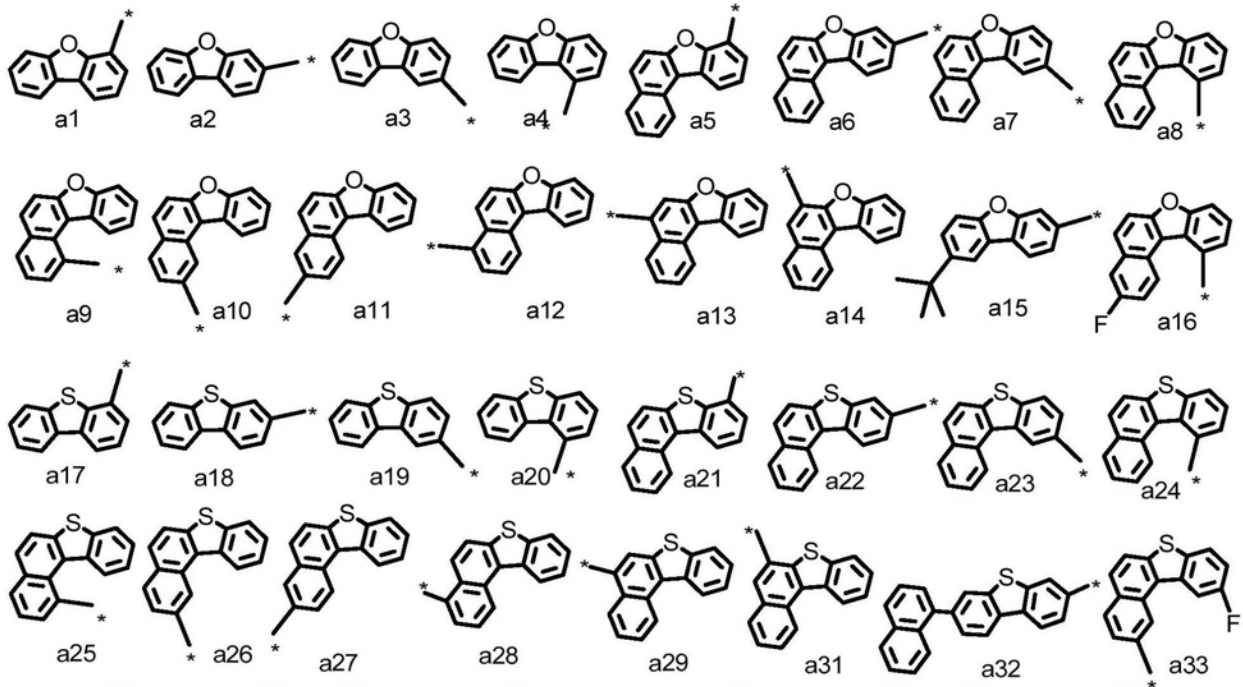
当 Ar^2 与 Ar^3 选自取代的芳烃或杂环芳烃基团时,所述其上的取代基团独立选自F、氰基,或选自 $C_1 \sim C_5$ 的烷基或环烷基、 $Si(CH_3)_3$ 、烯基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 $C_6 \sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N或O的杂原子且 $C_6 \sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团。

9. 根据权利要求6或7所述的化合物,所述通式(I)或通式(II)中, L^2 、 L^3 选自单键或者以下基团:



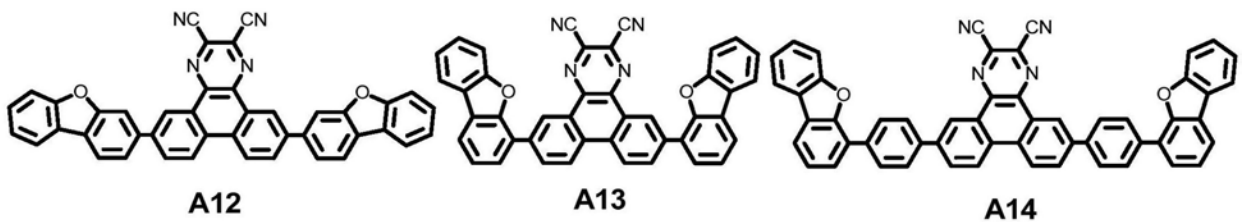
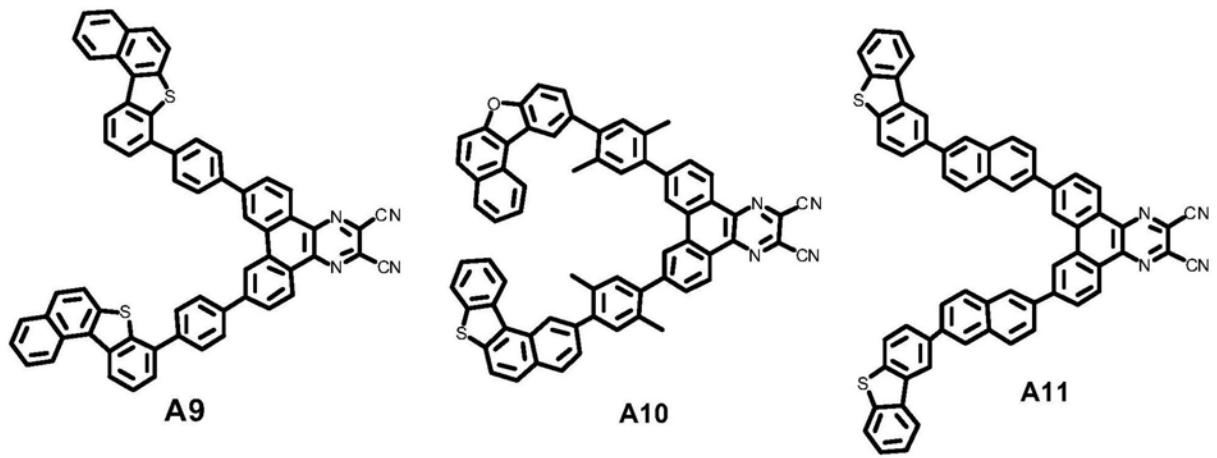
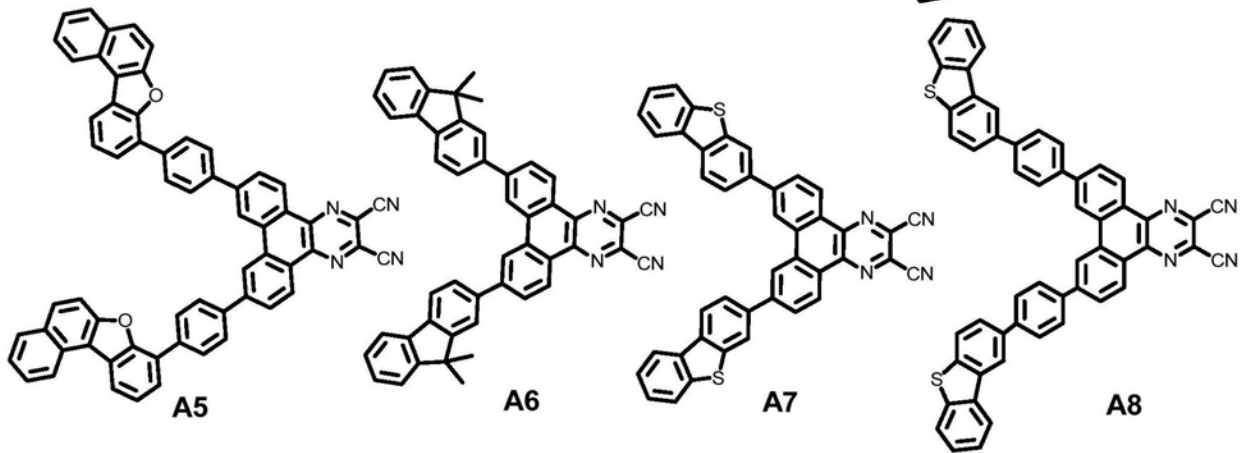
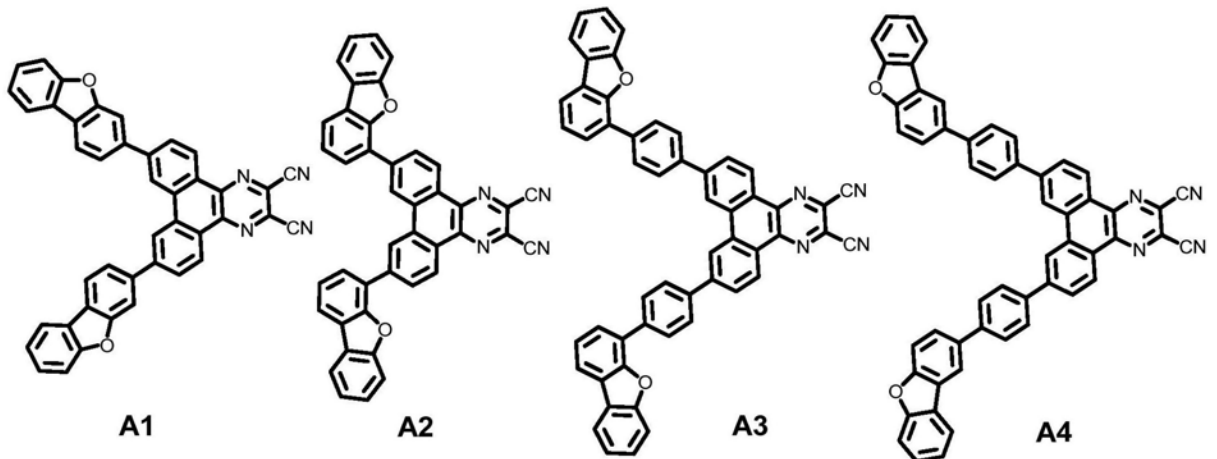
其中*表示连接位点;

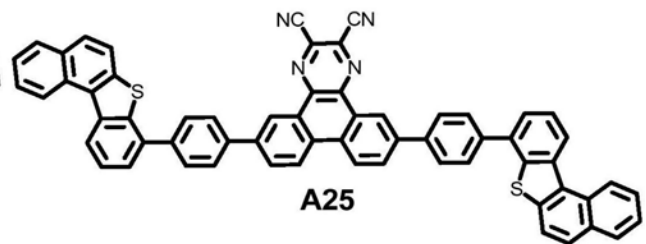
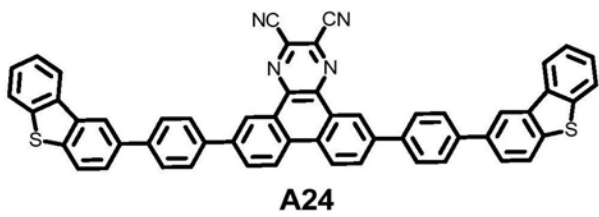
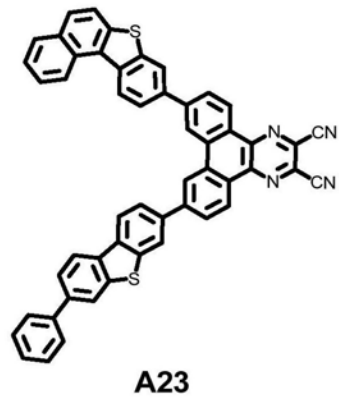
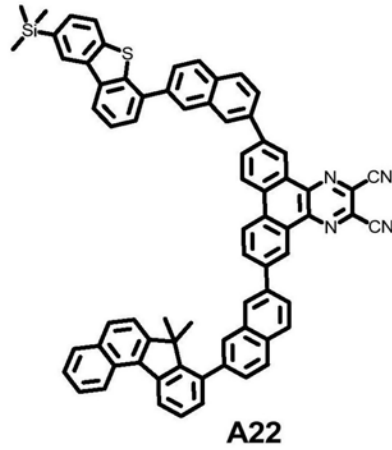
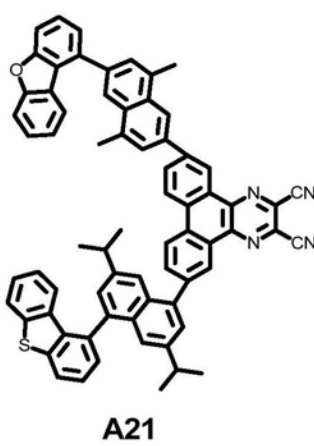
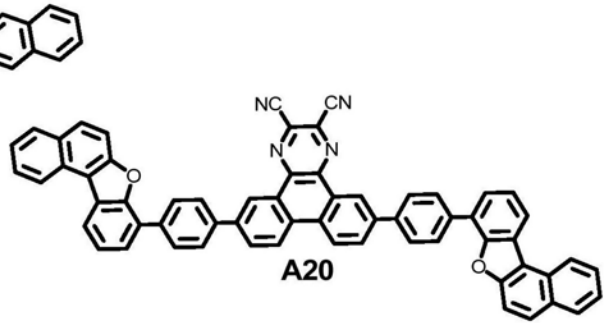
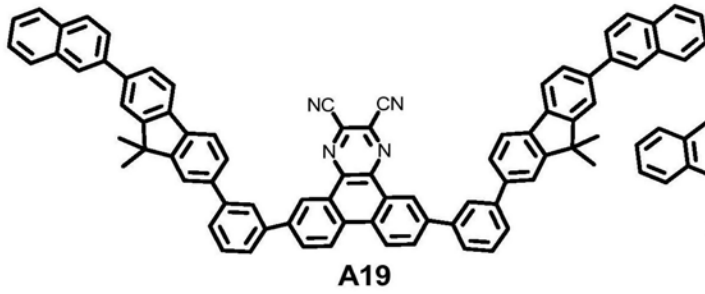
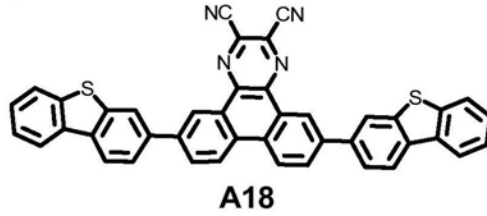
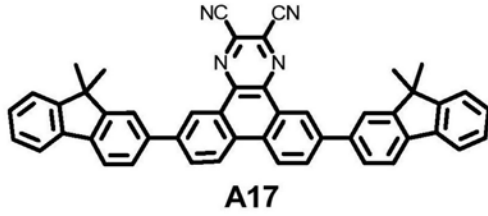
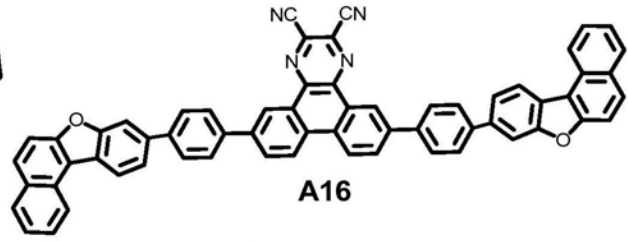
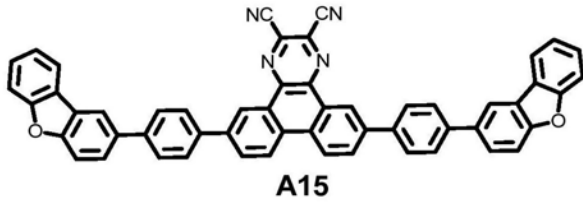
Ar^2 和 Ar^3 选自以下基团:

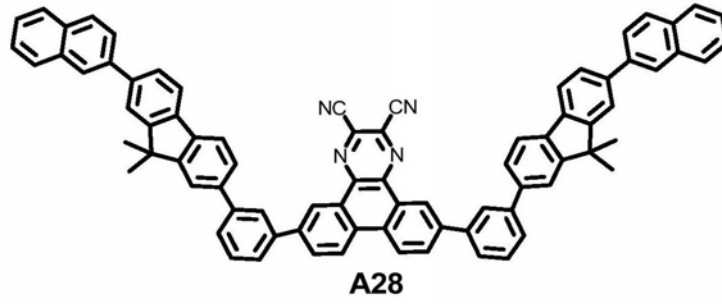
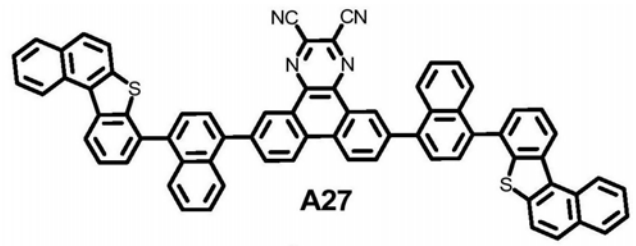
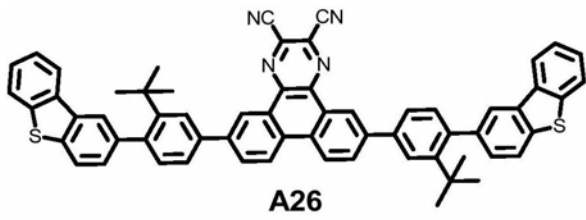


其中*表示连接位点。

10. 根据权利要求6或7所述的通式化合物选自下述具体结构式:







一种新型化合物及采用该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机化合物,尤其涉及一种用于有机电致发光器件的化合物及在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光显示器(以下简称OLED)具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、重量轻、组成和工艺简单等一系列的优点,与液晶显示器相比,有机电致发光显示器不需要背光源,视角大,功率低,其响应速度可达液晶显示器的1000倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器,因此,有机电致发光器件具有广阔的应用前景。

[0003] 有机电致发光的产生靠的是在有机电致材料中传输的载流子(电子和空穴)的重组,众所周知,有机材料的导电性很差,与无机半导体不同的是,有机半导体中没有连续的能带,载流子的传输常用跳跃理论来描述,即在一电场的驱动下,电子在被激发或注入至分子的LUMO能级中,经由跳跃至另一个分子的LUMO能级来达到电荷传输的目的。为了使有机电致发光器件在应用方面达到突破,必须克服有机材料电荷注入及传输能力差的困难。科学家们通过器件结构的调整,例如增加器件有机材料层的数目,并且使不同的有机层扮演不同的角色,例如有的功能材料帮助电子从阴极以及空穴从阳极注入,有的材料帮助电荷的传输,有的材料则起到阻挡电子及空穴传输的作用,当然在有机电致发光里最重要的各种颜色的发光材料也要达到与相邻功能材料相匹配的目的,一个效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构以及各种有机材料的优化搭配的结果,这就为化学家们设计开发各种结构的功能化材料提供了极大的机遇和挑战。

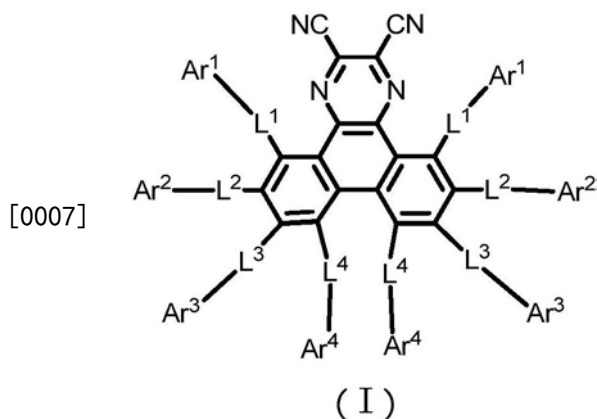
[0004] 影响OLED性能的因素很多,其中发光材料是OLED的核心与关键。第一代OLED发光材料是小分子荧光材料,这类材料种类丰富,稳定性好,但是这种材料只能利用单线态发光,而电致激发下产生的激子只有25%的是单线态,因此效率低。为了提高效率,Forrest等人1998年提出了磷光材料,利用重原子的旋轨耦合效应使得三线态激子在室温下发光,实现了激子100%的利用。但是,同样也是由于重原子的存在,这类材料价格较高,同时,蓝色磷光材料的寿命问题一直没有解决。因此,人们也在积极探索新型的发光材料。目前,最有前景的是热活化延迟荧光材料,也叫TADF材料。这种材料的单线态和三线态能隙差很下,在环境中热量的作用下,不发光的三线态激子可以通过反向系间窜越过程回到单线态发光,从而实现100%的激子利用。这种现象最早是在1961年在曙红染料中发现,同时早期在铜配合物种也有报道。近年来日本九州大学的Adachi等人通过材料设计提升了纯有机小分子TADF器件的效率,从而使得这种技术被研究者所关注。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种具有高发光效率和色纯度高的有机电致发光器件,提供一类实现该有机电致发光器件的TADF发光材料。

[0006] 本发明提供了一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和位于所述第一

电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层中包含至少一种由下述通式(I)所示的化合物:



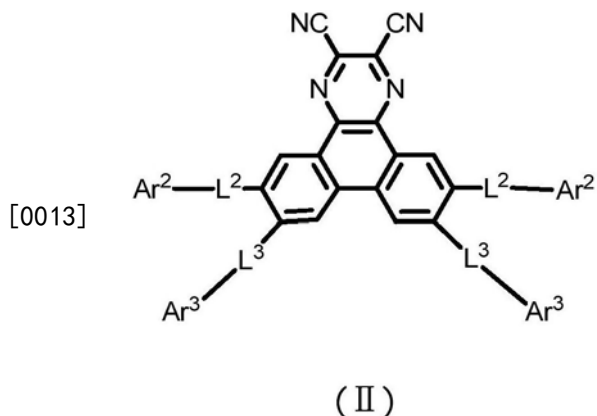
[0008] 其中, L^1 至 L^4 独立选自氢、单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基,所述取代的苯基和萘基上的取代基团独立选自 C_1 ~ C_{18} 的烷基或环烷基;

[0009] Ar^1 至 Ar^4 独立选自氢、 C_5 ~ C_{30} 取代或非取代的芳烃基团、 C_4 ~ C_{50} 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团,所述取代的芳烃基团和杂环芳烃基团上的取代基团独立选自卤素、氰基、硝基、苯基、萘基,或选自 C_1 ~ C_{10} 的烷基或环烷基、烯基、 C_1 ~ C_6 的烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 C_6 ~ C_{30} 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N、O、S、Si的杂原子且 C_6 ~ C_{30} 的单环芳烃或稠环芳烃基团,或者选自 $Si(R^1)_3$,所述 R^1 选自 C_1 ~ C_6 的烷基。

[0010] 具体说,当定义上述 Ar^1 至 Ar^4 分别独立选自芳烃基团时,是指选自具有一定数目环骨架碳原子的单环或稠环芳族环系,包括单环结构取代基团例如苯基等,也包括共价连接结构的芳环取代基团例如联苯基、三联苯基等,也包括稠环结构取代基团例如萘基、蒽基等,也包括稠环结构取代基团与单环结构芳基相连接的结构基团例如苯联萘基、萘联苯基、联苯联蒽基等,还包括共价连接结构的稠芳环取代基团例如联萘基等。

[0011] 具体说,当定义上述 Ar^1 至 Ar^4 分别独立选自杂环芳烃基团时是指包含一个或多个选自O或S的杂原子且具有环碳原子的单环或稠环芳族环系,所述单环或稠环芳族环系的含义与上述相同。

[0012] 进一步的,优选通式(I)中的 L^1 、 L^4 、 Ar^1 和 Ar^4 同时为氢,由通式(II)表示:



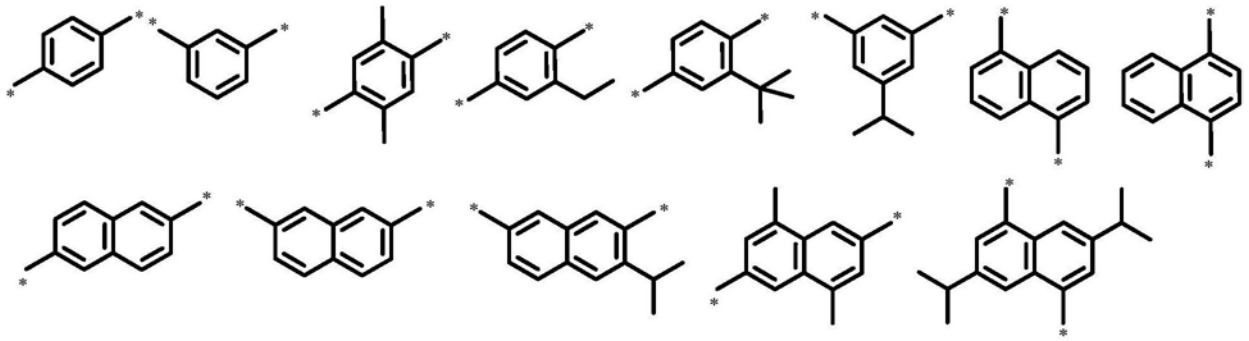
[0014] 其中 L^2 和 L^3 、 Ar^2 和 Ar^3 的定义与在通式(I)中的定义相同。

[0015] 进一步的,优选通式(I)或通式(II)中的 Ar^2 与 Ar^3 相同,选自 C_{15} ~ C_{20} 取代或非取代的芳烃基团、 C_4 ~ C_{35} 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团;

[0016] 当Ar²与Ar³选自取代的芳烃或杂环芳烃基团时,所述其上的取代基团独立选自F、氰基,或选自C₁~C₅的烷基或环烷基、Si(CH₃)₃、烯基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自C₆~C₁₅的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N或O的杂原子且C₆~C₁₅的单环芳烃或稠环芳烃基团。

[0017] 进一步的,通式(I)或通式(II)中的L²、L³优选为单键或者下式列举基团:

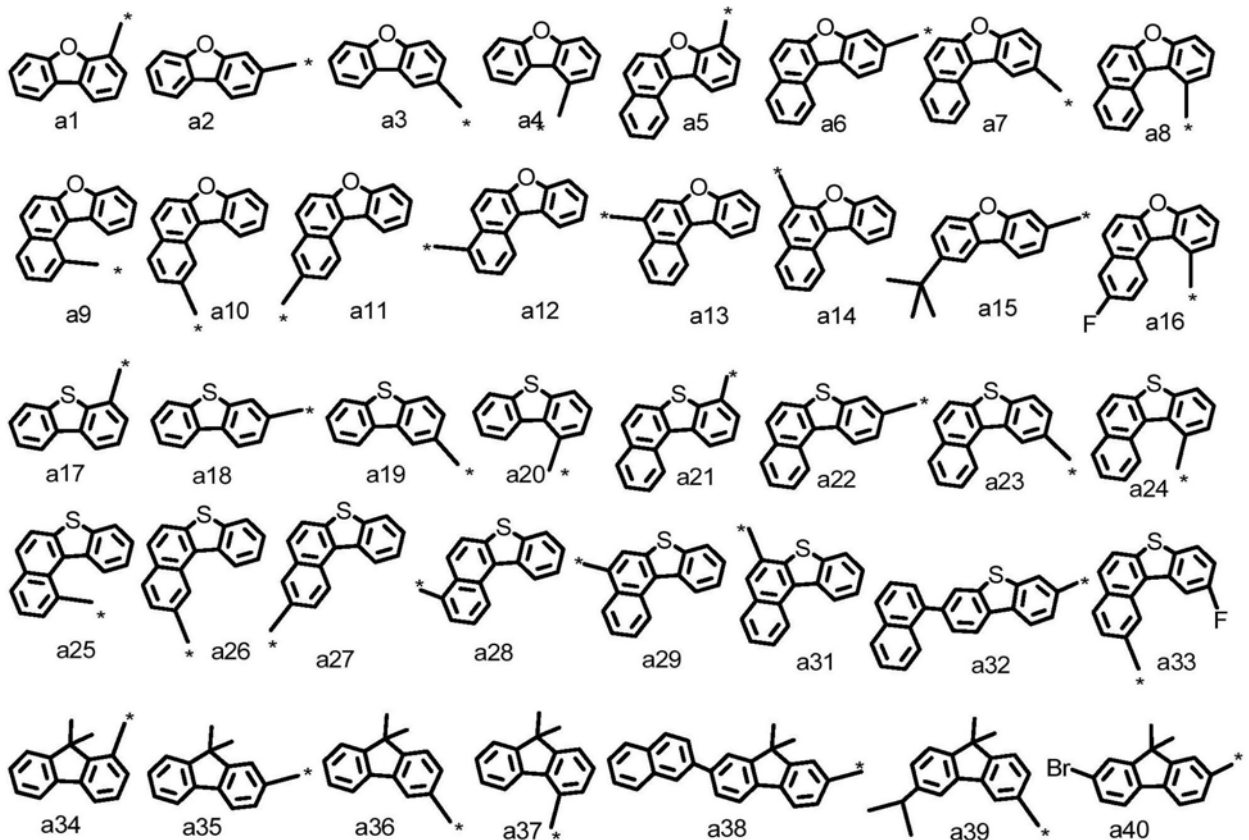
[0018]



[0019] *表示连接位点;

[0020] 进一步的,通式(I)或通式(II)中的Ar²和Ar³优选为以下基团:

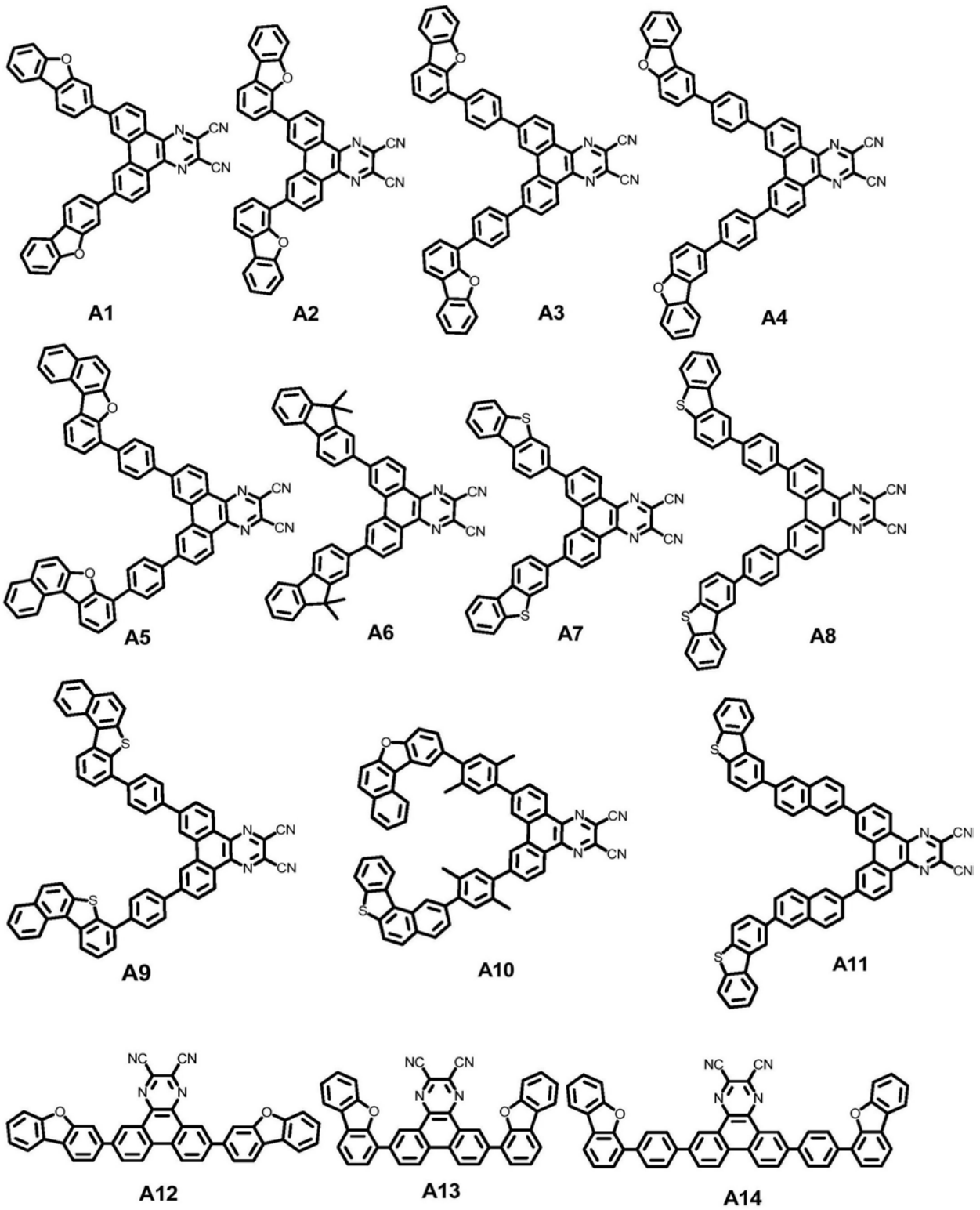
[0021]



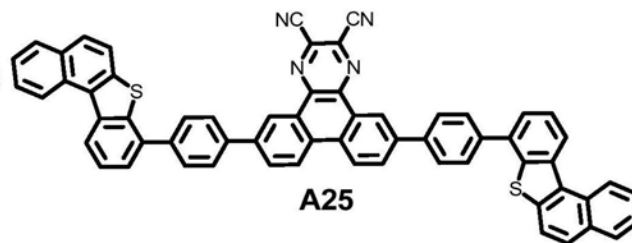
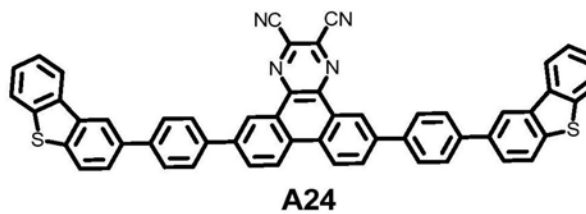
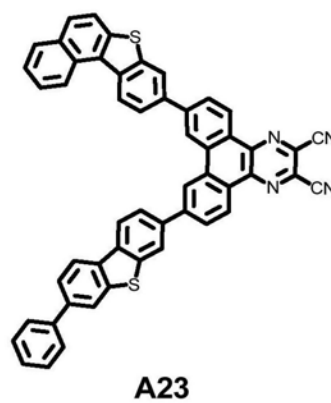
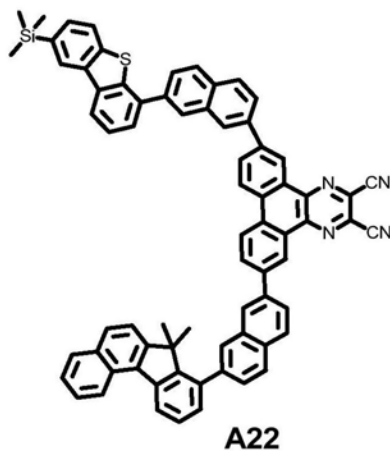
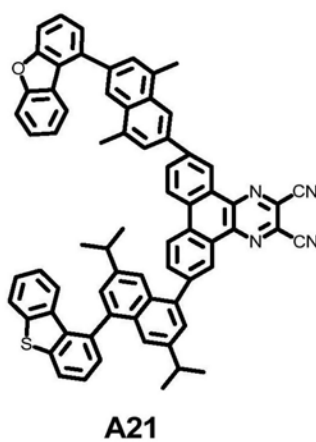
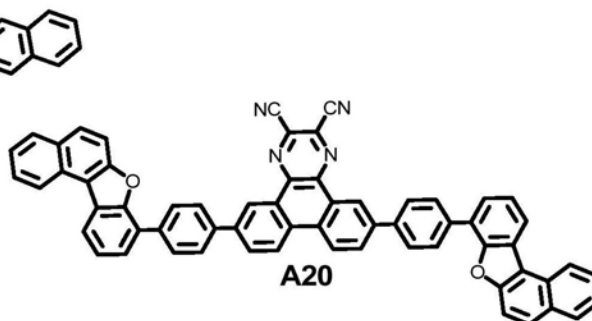
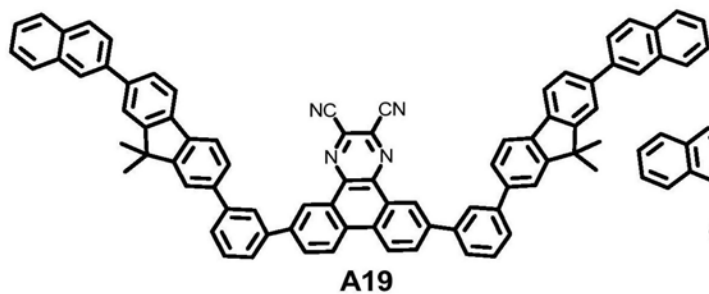
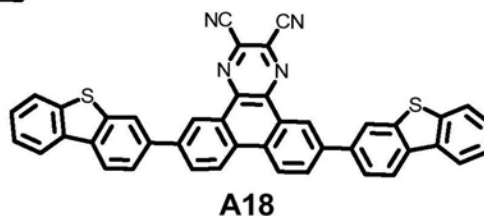
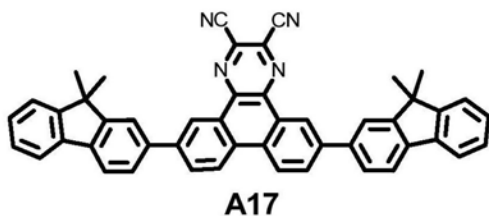
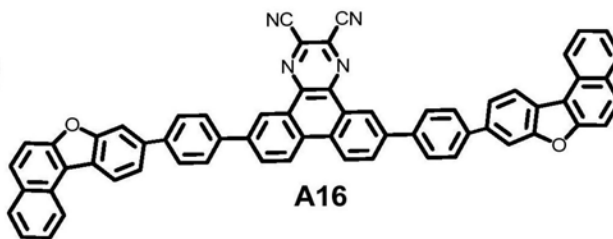
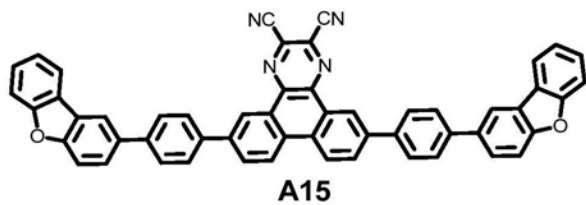
[0022] *表示连接位点。

[0023] 再进一步的,作为本发明的有机电致发光器件的优选例子,可举出选用下述代表性化合物作为发光材料的有机电致发光器件。

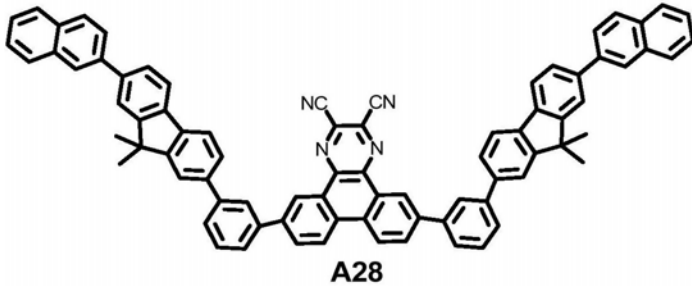
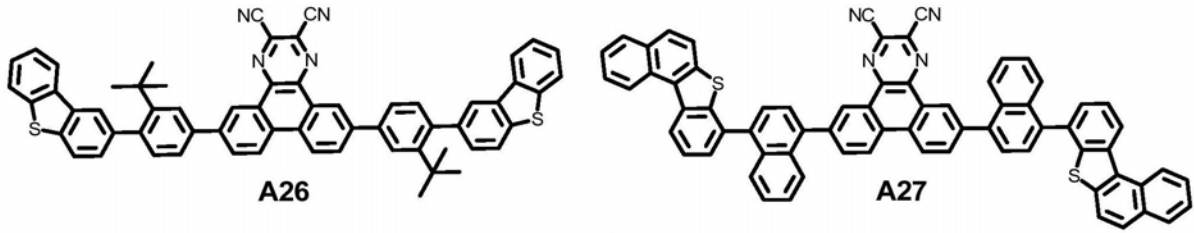
[0024]



[0025]

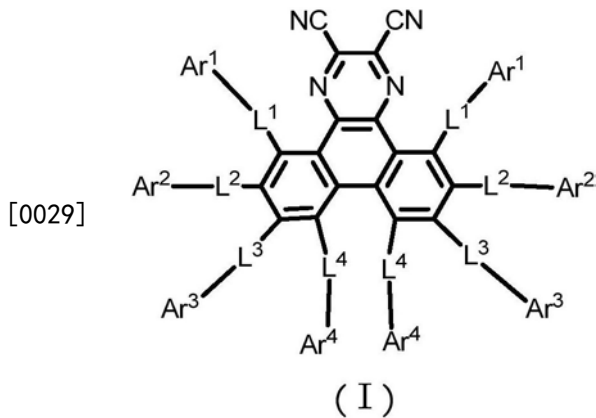


[0026]



[0027] 本发明的有机电致发光器件具备优异的光电学性能,具有相对较低的器件起亮和工作电压,同时具有相对较高的器件效率,并且器件的寿命较长。

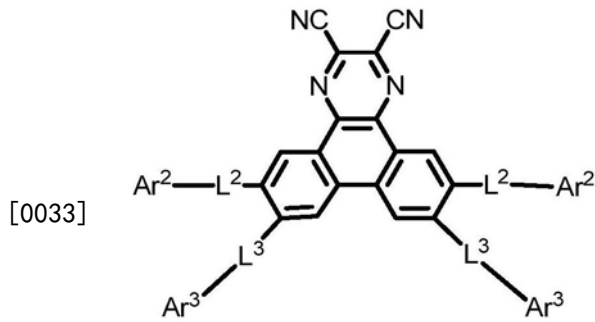
[0028] 本发明同时提供一种新型的菲并吡嗪类衍生物具有如下通式(I)所示的结构:



[0030] 其中, L^1 至 L^4 独立选自氢、单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基,所述取代的苯基和萘基上的取代基团独立选自 C_1 ~ C_{18} 的烷基或环烷基;

[0031] Ar^1 至 Ar^4 独立选自氢、 C_5 ~ C_{30} 取代或非取代的芳烃基团、 C_4 ~ C_{50} 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团,所述取代的芳烃基团和杂环芳烃基团上的取代基团独立选自卤素、氰基、硝基、苯基、萘基,或选自 C_1 ~ C_{10} 的烷基或环烷基、烯基、 C_1 ~ C_6 的烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 C_6 ~ C_{30} 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N、O、S、Si的杂原子且 C_6 ~ C_{30} 的单环芳烃或稠环芳烃基团,或者选自 $Si(R^1)_3$,所述 R^1 选自 C_1 ~ C_6 的烷基。

[0032] 进一步的,优选通式(I)中的 L^1 、 L^4 、 Ar^1 和 Ar^4 同时为氢,由通式(II)表示:



(II)

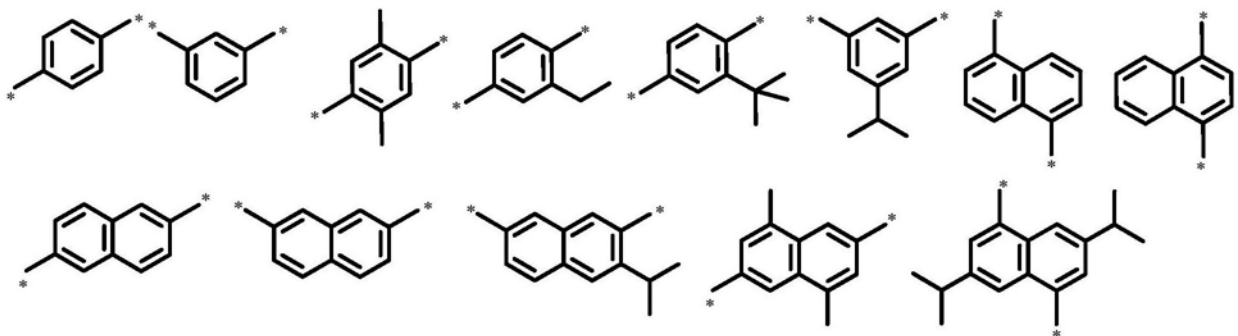
[0034] 其中 L^2 和 L^3 、 Ar^2 和 Ar^3 的定义与在通式(I)中的定义相同。

[0035] 进一步的,优选通式(I)或通式(II)中的 Ar^2 与 Ar^3 相同,选自 $C_{15} \sim C_{20}$ 取代或非取代的芳烃基团、 $C_4 \sim C_{35}$ 取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团;

[0036] 当 Ar^2 与 Ar^3 选自取代的芳烃或杂环芳烃基团时,所述其上的取代基团独立选自F、氰基,或选自 $C_1 \sim C_5$ 的烷基或环烷基、 $Si(CH_3)_3$ 、烯基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或选自 $C_6 \sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团、含有选自N或O的杂原子且 $C_6 \sim C_{15}$ 的单环芳烃或稠环芳烃基团。

[0037] 进一步的,通式(I)或通式(II)中的 L_2 、 L_3 优选为单键或者下式列举基团:

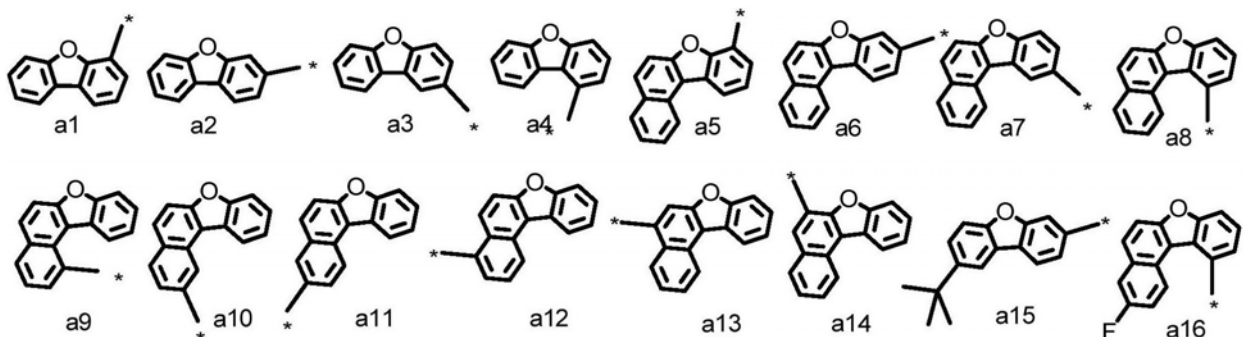
[0038]



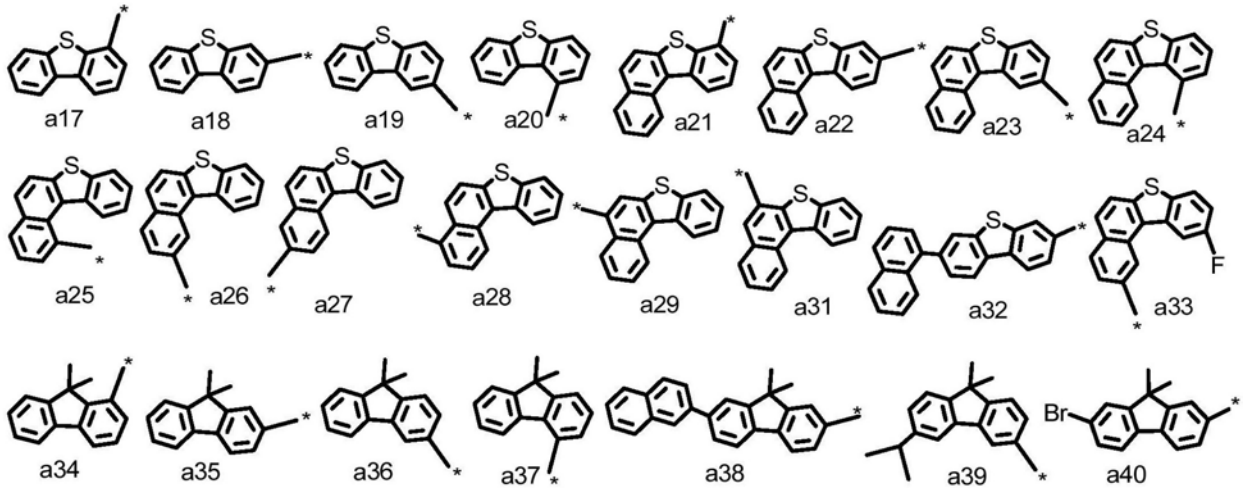
[0039] *表示连接位点;

[0040] 进一步的,通式(I)或通式(II)中的 Ar^2 和 Ar^3 优选为以下基团:

[0041]



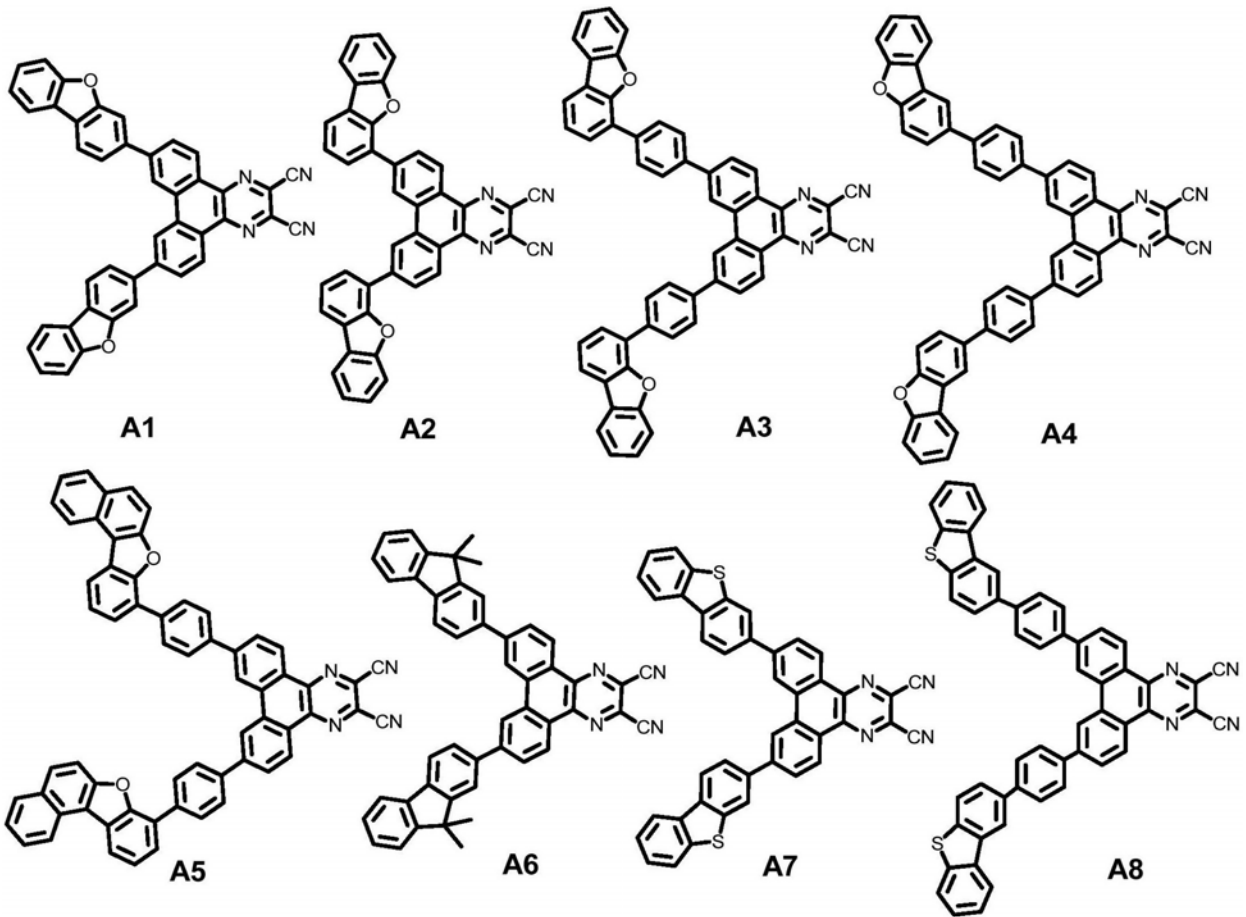
[0042]



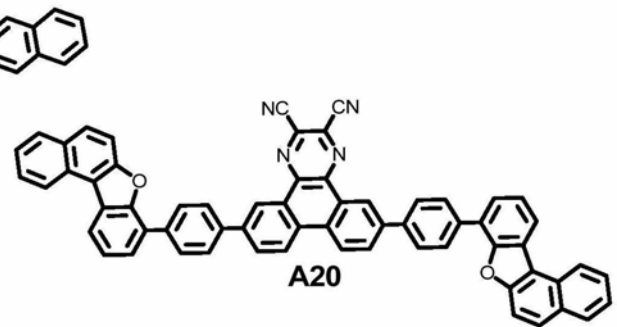
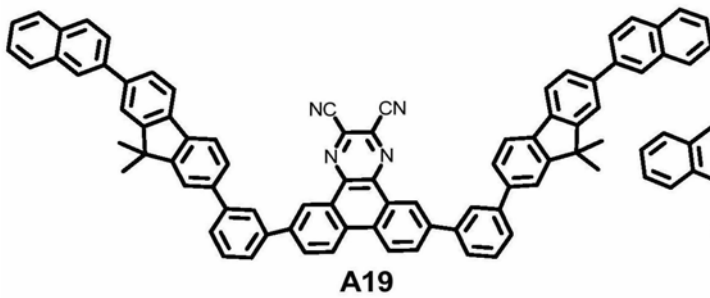
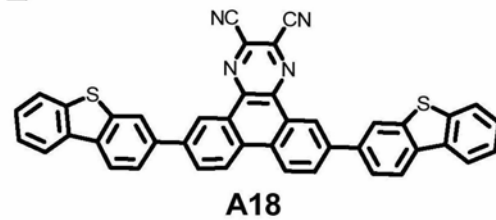
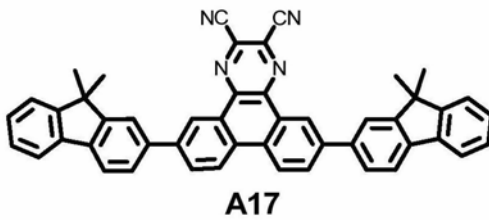
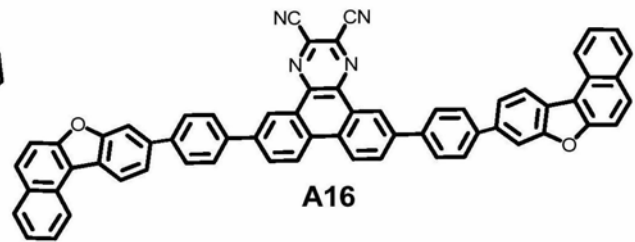
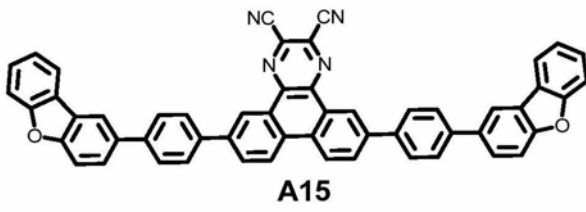
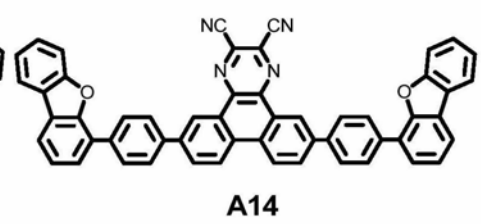
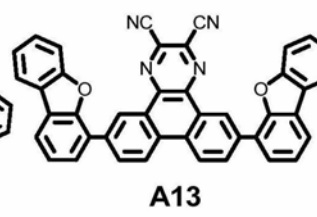
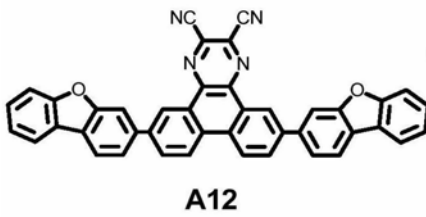
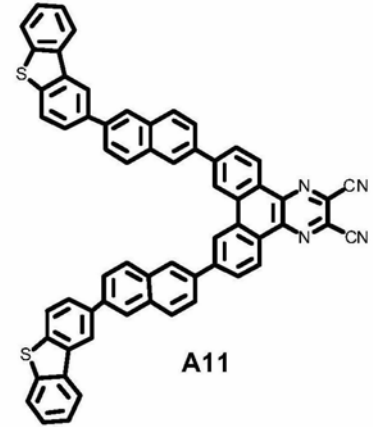
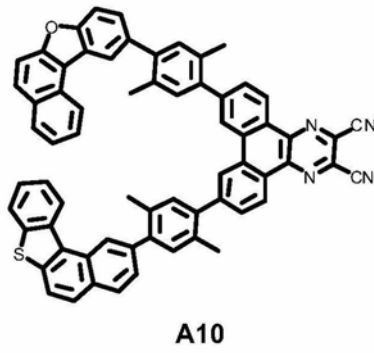
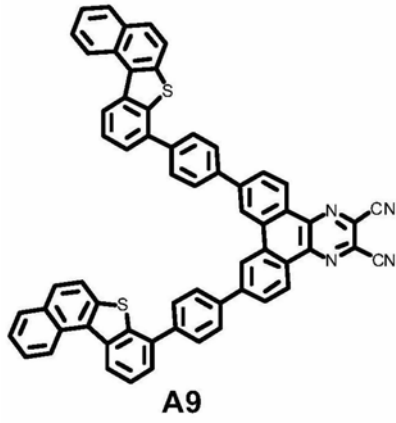
[0043] *表示连接位点。

[0044] 再进一步的,作为本发明通式化合物的优选例子,可举出选用下述代表性化合物:

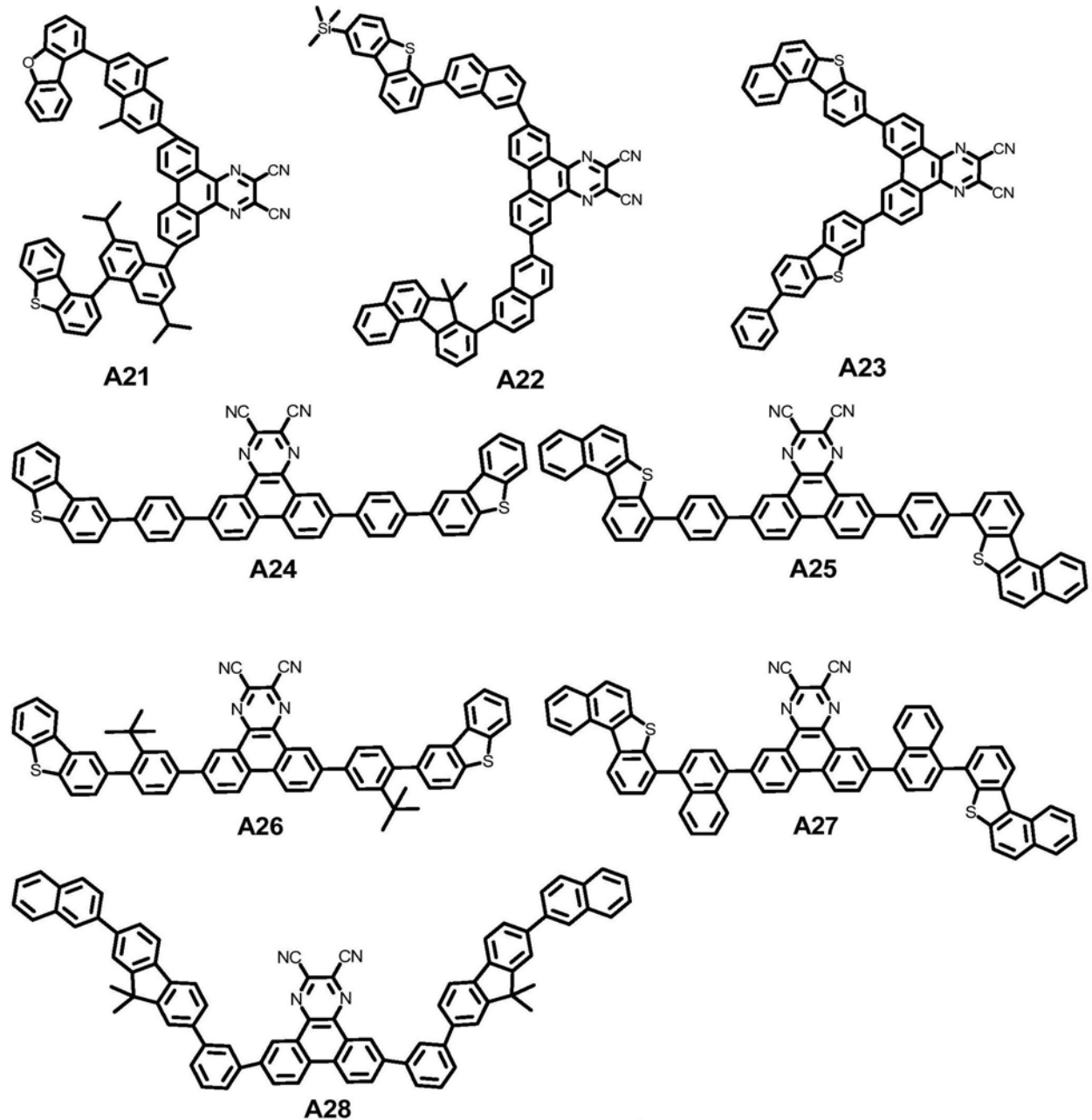
[0045]



[0046]



[0047]



[0048] 本发明采用通式化合物的有机电致发光器件具备优异的光电学性能,具有相对较低的器件起亮和工作电压,同时具有相对较高的器件效率,并且器件的寿命较长。

[0049] 本发明化合物特别选用菲并吡嗪结构作为母核基团,与含有氧原子或硫原子这样的杂原子的杂芳基基团比如呋喃、噻吩类杂原子基团连接,具有很好地化学稳定性,增加器件的寿命,再者该类取代基与母核连接后其LUMO与HOMO重叠区域减小,使得HOMO与LUMO能隙变大,具体表现为材料的T1增大,使得T1与S1之间的能极差变小,使得T1通过反向系间穿越将能量传递给S1,进而发光(TADF性质)提高分子的发光效率。

附图说明

[0050] 从下面结合附图对本发明实施例的详细描述中,本发明的这些和/或其它方面和优点将变得更加清楚并更容易理解,其中:

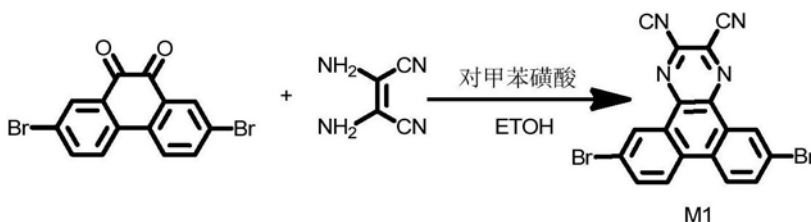
[0051] 图1为化合物A9的HOMO与LUMO分布图。

具体实施方式

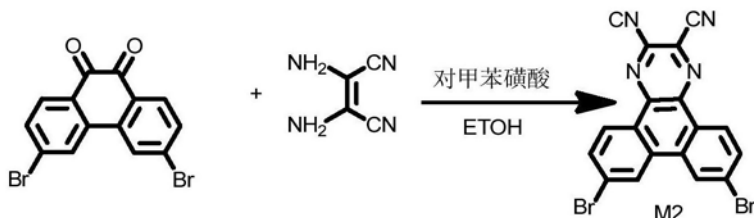
[0052] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0053] 实施例中未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品

[0054] 参照下面的实施例来更具体地描述本发明,但是本发明并不局限于这些实施例。本发明如通式(1)的合成方法如下:



[0055]



[0056] M1的合成

[0057] 将2,7-二溴菲醌(36.6g,0.1mol),二氨基马来腈(13g,0.12mol),对甲苯磺酸(51.2g)加入到500ml乙醇里,加入致回流反应5h,TLC监控反应完全,冷却后过滤,滤饼用甲醇洗涤2次后,甲苯:乙醇=1:1重结晶得黄色固体28.5g,收率:65.1%。

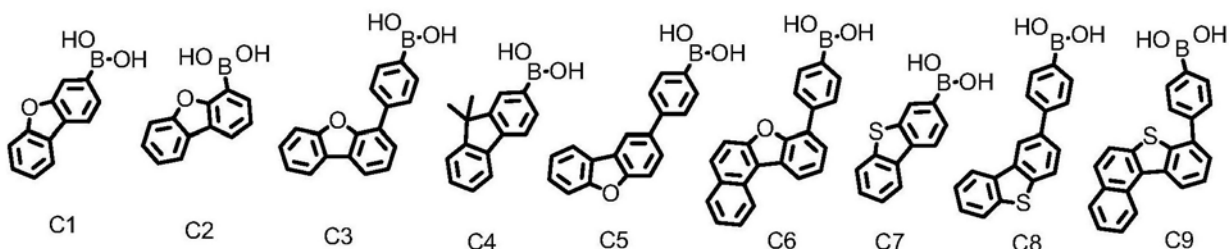
[0058] M2的合成

[0059] 化合物M2的合成同化合物1,不同在于将2,7-二溴菲醌替换成等当量的3,6-二溴菲醌,最终得到30.5g。

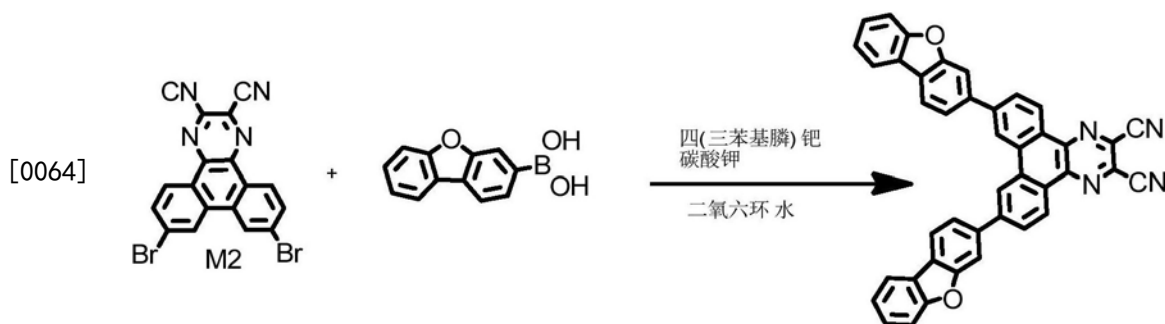
[0060] 主要化合物合成实施例

[0061] 合成中用到的一些化合物结构如下

[0062]



[0063] 合成例1.A1的合成



[0065] 在氩气流下,在500mL茄型烧瓶中投入M2(4.38g,0.01mol)、C1(5.3g,0.025mol)、四(三苯基膦)钯(0)0.2g、碳酸钾(4.14g,0.03mol)、二氧六环250mL,水50ml,回流反应3小时。冷却后,直接过滤,滤饼用二甲苯重结晶得白色固体4.8g,收率78.6%。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.32(d, J=2.8Hz, 2H), 8.35(dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.05-7.90(m, 4H), 7.78(d, J=15.0Hz, 2H), 7.56(ddd, J=14.5, 13.8, 3.2Hz, 4H), 7.35(dtd, J=42.1, 14.9, 3.3Hz, 4H)。

[0066] 合成例2.A2的合成

[0067] 化合物A2的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C2,最终得到4.8g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.37(d, J=2.9Hz, 2H), 8.35(dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.13-7.92(m, 6H), 7.54(dd, J=14.7, 3.4Hz, 2H), 7.46-7.23(m, 6H)。

[0068] 合成例3.A3的合成

[0069] 化合物A3的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C3,最终得到4.5g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.32(d, J=2.8Hz, 2H), 8.35(dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.12-7.90(m, 6H), 7.54(dd, J=14.7, 3.4Hz, 2H), 7.46-7.19(m, 14H)。

[0070] 合成例4.A4的合成

[0071] 化合物A4的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C5,最终得到4.3g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.31(d, J=2.9Hz, 2H), 8.32(ddd, J=41.2, 20.6, 2.8Hz, 6H), 7.98(dd, J=14.6, 3.4Hz, 2H), 7.75-7.50(m, 6H), 7.46-7.16(m, 12H)。

[0072] 合成例5.A5的合成

[0073] 化合物A5的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C6,最终得到4.9g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 8.54(dd, J=14.6, 3.4Hz, 2H), 8.34(ddd, J=20.3, 16.2, 9.0Hz, 6H), 8.12-7.94(m, 6H), 7.66-7.47(m, 6H), 7.41(t, J=15.0Hz, 2H), 7.33-7.22(m, 10H)。

[0074] 合成例6.A6的合成

[0075] 化合物A6的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C4,最终得到4.3g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.26(d, J=2.9Hz, 2H), 8.35(dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.08(dd, J=13.2, 9.0Hz, 4H), 7.90(dd, J=14.7, 3.2Hz, 2H), 7.78(dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.58(dd, J=14.7, 3.3Hz, 2H), 7.29(dtd, J=52.2, 14.9, 3.3Hz, 4H), 1.69(s, 12H)。

[0076] 合成例7.A7的合成

[0077] 化合物A7的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C7,最终得到4.6g。¹H NMR(500MHz, Chloroform) δ 9.37(d, J=2.9Hz, 2H), 8.51-8.41(m, 4H), 8.35(dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.17(dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.97(d, J=15.0Hz, 2H), 7.86(dd, J=15.0, 3.1Hz, 2H), 7.56(td, J=15.0, 3.0Hz, 2H), 7.31(td, J=15.0, 3.0Hz, 2H)。

[0078] 合成例8.A8的合成

[0079] 化合物A8的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C8,最终得到5.1g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.31 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.52-8.26 (m, 8H), 8.12 (dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.99 (d, J=15.0Hz, 2H), 7.86 (dd, J=15.0, 3.1Hz, 2H), 7.56 (td, J=15.0, 3.0Hz, 2H), 7.37-7.17 (m, 10H)。

[0080] 合成例9.A9的合成

[0081] 化合物A9的合成同化合物A1,不同在于将C1替换成等当量的C9,最终得到4.5g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.55 (ddd, J=14.6, 4.9, 3.2Hz, 2H), 8.42-8.20 (m, 4H), 8.02-7.94 (m, 1H), 7.86-7.72 (m, 2H), 7.67-7.45 (m, 3H), 7.25 (s, 4H)。

[0082] 合成例10.A10的合成

[0083] 化合物A10的合成同化合物A1,得到化合物A10

[0084] 合成例11.A11的合成

[0085] 化合物A11的合成同化合物A1,得到化合物A11。

[0086] 合成例12.A12的合成

[0087] 在氩气流下,在500mL茄型烧瓶中投入M1 (4.38g, 0.01mol)、C1 (5.3g, 0.025mol)、四(三苯基膦)钯(0) 0.2g、碳酸钾(4.14g, 0.03mol)、二氧六环250mL,水50ml,回流反应3小时。冷却后,直接过滤,滤饼用二甲苯重结晶得白色固体4.7g,收率78.5%。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.32 (d, J=2.8Hz, 2H), 8.35 (dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.05-7.90 (m, 4H), 7.78 (d, J=15.0Hz, 2H), 7.56 (ddd, J=14.5, 13.8, 3.2Hz, 4H), 7.35 (dtd, J=42.1, 14.9, 3.3Hz, 4H)。

[0088] 合成例13.A13的合成

[0089] 化合物A13的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C2,最终得到5.0g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.37 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.35 (dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.13-7.92 (m, 6H), 7.54 (dd, J=14.7, 3.4Hz, 2H), 7.46-7.23 (m, 6H)。

[0090] 合成例14.A14的合成

[0091] 化合物A14的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C3,最终得到4.2g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.32 (d, J=2.8Hz, 2H), 8.35 (dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.12-7.90 (m, 6H), 7.54 (dd, J=14.7, 3.4Hz, 2H), 7.46-7.19 (m, 14H)。

[0092] 合成例15.A15的合成

[0093] 化合物A15的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C5,最终得到4.8g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.31 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.32 (ddd, J=41.2, 20.6, 2.8Hz, 6H), 7.98 (dd, J=14.6, 3.4Hz, 2H), 7.75-7.50 (m, 6H), 7.46-7.16 (m, 12H)。

[0094] 合成例16.A16的合成

[0095] 化合物A16的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C6,最终得到4.5g。¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.54 (dd, J=14.6, 3.4Hz, 2H), 8.34 (ddd, J=20.3, 16.2, 9.0Hz, 6H), 8.12-7.94 (m, 6H), 7.66-7.47 (m, 6H), 7.41 (t, J=15.0Hz, 2H), 7.33-7.22 (m, 10H)。

[0096] 合成例17.A17的合成

[0097] 化合物A17的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C4,最终得到4.6g。

¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ9.26 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.35 (dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.08 (dd, J=13.2, 9.0Hz, 4H), 7.90 (dd, J=14.7, 3.2Hz, 2H), 7.78 (dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.58 (dd, J=14.7, 3.3Hz, 2H), 7.29 (dtd, J=52.2, 14.9, 3.3Hz, 4H), 1.69 (s, 12H).

[0098] 合成例18.A18的合成

[0099] 化合物A18的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C7,最终得到5.3g。

¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ9.37 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.51-8.41 (m, 4H), 8.35 (dt, J=36.7, 9.0Hz, 4H), 8.17 (dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.97 (d, J=15.0Hz, 2H), 7.86 (dd, J=15.0, 3.1Hz, 2H), 7.56 (td, J=15.0, 3.0Hz, 2H), 7.31 (td, J=15.0, 3.0Hz, 2H).

[0100] 合成例19.A19的合成

[0101] 化合物A19的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C8,最终得到4.6g。

¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ9.31 (d, J=2.9Hz, 2H), 8.52-8.26 (m, 8H), 8.12 (dd, J=15.0, 2.9Hz, 2H), 7.99 (d, J=15.0Hz, 2H), 7.86 (dd, J=15.0, 3.1Hz, 2H), 7.56 (td, J=15.0, 3.0Hz, 2H), 7.37-7.17 (m, 10H).

[0102] 合成例20.A20的合成

[0103] 化合物A20的合成同化合物A12,不同在于将C1替换成等当量的C9,最终得到4.6g。

¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ8.55 (ddd, J=14.6, 4.9, 3.2Hz, 2H), 8.42-8.20 (m, 4H), 8.02-7.94 (m, 1H), 7.86-7.72 (m, 2H), 7.67-7.45 (m, 3H), 7.25 (s, 4H).

[0104] 合成例21

[0105] 化合物A21-A28的合成同A1,都是通过常规的Suzuki偶联反应得到最终产品。

[0106] 表1合成实施例化合物表征数据

[0107]

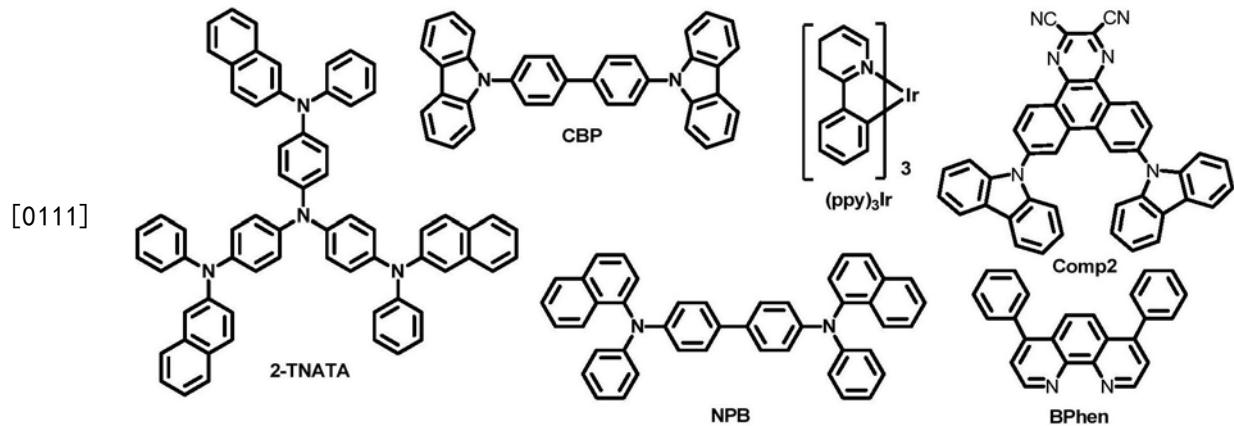
化合物	分子式	MS	元素含量
A1	C42H20N4O2	612.63	C, 82.34; H, 3.29; N, 9.15;
A2	C42H20N4O2	612.63	C, 82.34; H, 3.29; N, 9.15;
A3	C54H28N4O2	764.83	C, 84.80; H, 3.69; N, 7.33;
A4	C54H28N4O2	764.83	C, 84.80; H, 3.69; N, 7.33;
A5	C62H32N4O2	864.94	C, 86.09; H, 3.73; N, 6.48;
A6	C48H32N4	664.79	C, 86.72; H, 4.85; N, 8.43
A7	C42H20N4S2	644.76	C, 78.24; H, 3.13; N, 8.69; S, 9.95
A8	C54H28N4S2	796.96	C, 81.38; H, 3.54; N, 7.03; S, 8.05
A9	C62H32N4S2	897.07	C, 83.01; H, 3.60; N, 6.25; S, 7.15
A10	C66H40N4OS	937.12	C, 84.59; H, 4.30; N, 5.98; S, 3.42
A11	C62H32N4S2	897.07	C, 83.01; H, 3.60; N, 6.25; S, 7.15
A12	C42H20N4O2	612.63	C, 82.34; H, 3.29; N, 9.15;
A13	C42H20N4O2	612.63	C, 82.34; H, 3.29; N, 9.15;
A14	C54H28N4O2	764.83	C, 84.80; H, 3.69; N, 7.33;
A15	C54H28N4O2	764.83	C, 84.80; H, 3.69; N, 7.33;
A16	C62H32N4O2	864.94	C, 86.09; H, 3.73; N, 6.48;
A17	C48H32N4	664.79	C, 86.72; H, 4.85; N, 8.43

A18	C42H20N4S2	644.76	C,78.24;H,3.13;N,8.69;S,9.95
A19	C80H52N4	1069.30	C,89.86;H,4.90;N,5.24
A20	C62H32N4O2	864.94	C,86.09;H,3.73;N,6.48
A21	C70H48N4OS	993.22	C,84.65;H,4.87;N,5.64;S,3.23
A22	C72H48N4SSi	1029.33	C,84.01;H,4.70;N,5.44;S,3.12
A23	C52H26N4S2	770.92	C,81.01;H,3.40;N,7.27;S,8.32
A24	C54H28N4S2	796.96	C,81.38;H,3.54;N,7.03;S,8.05
A25	C62H32N4S2	897.07	C,83.01;H,3.60;N,6.25;S,7.15
A26	C62H44N4S2	909.17	C,81.91;H,4.88;N,6.16;S,7.05
A27	C70H36N4S2	997.19	C,84.31;H,3.64;N,5.62;S,6.43
A28	C80H52N4	1069.30	C,89.86;H,4.90;N,5.24

[0108] 器件实施例:本发明器件实施例中有机电致发光器件的结构为:在基片上按照“阳极/空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/发光层(EL)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)/阴极”的顺序层叠,各层由以下材料构成;

[0109] ITO/2-TNATA(30nm)/NPB(20nm)/通式(1)衍生物:Ir(ppy)₃(5%)(20nm)/BPhen(50nm)/LiF(1nm)/Al。

[0110] 发光层材料使用绿磷光染料Ir(ppy)₃染料,搭配主体通式(1)衍生物。各功能层材料分子结构如下:



[0112] 器件实施例1.化合物A2作为发光主体材料

[0113] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0114] 将表面涂覆了ITO透明导电薄膜的玻璃基板在清洗液中超声清洗,在去离子水中超声处理,在丙酮:乙醇混合溶剂(体积比1:1)混合溶液中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全去除水分,用紫外灯进行刻蚀和臭氧处理,并用低能阳离子束轰击表面;

[0115] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀2-TNATA作为空穴注入层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为40nm;然后蒸镀空穴传输层NPB,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为10nm;

[0116] 在空穴传输层之上真空蒸镀EML作为器件的发光层,EML包括主体材料和染料材料,利用多源共蒸的方法,将作为发光层主体的A2放置在真空气相沉积设备的小室中,将作为掺杂剂的Ir(ppy)₃放置在真空气相沉积设备的另一室中,调节主体材料A2蒸镀速率为0.1nm/s,Ir(ppy)₃的浓度为10%,蒸镀总膜厚为20nm;

- [0117] 在发光层上真空蒸镀Bphen形成膜厚为50nm的电子传输层,其蒸镀速率为0.1nm/s;
- [0118] 在电子传输层上依次真空蒸镀厚度为1nm的LiF作为电子注入层,厚度为150nm的Al层作为器件的阴极。
- [0119] 器件实施例2.本发明化合物A4作为发光主体材料
- [0120] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2化合物替换为化合物A4。
- [0121] 器件实施例3.本发明化合物A9作为发光主体材料
- [0122] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物A9。
- [0123] 器件实施例4.本发明化合物A10作为发光主体材料
- [0124] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物A10。
- [0125] 器件实施例5.本发明化合物A13作为发光主体材料
- [0126] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物A13。
- [0127] 器件实施例6.本发明化合物A17作为发光主体材料
- [0128] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物A17。
- [0129] 器件实施例7.本发明化合物A26作为发光主体材料
- [0130] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2化合物替换为化合物A26。
- [0131] 器件对比例1.CPB作为发光主体材料
- [0132] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物CPB。
- [0133] 器件对比例2.Comp2作为发光主体材料
- [0134] 采用与实施例1相同的方法制备得到有机电致发光器件,不同在于,将化合物A2替换为化合物Comp2。
- [0135] 在同样亮度下,使用Keithley 2602数字源表亮度计(北京师范大学光电仪器厂)测定器件实施例1-6以及器件对比例1和2中制备得到的有机电致发光器件的驱动电压和电流效率,结果见表2。
- [0136] 本发明器件实施例中公开的具体优选结构化合物应用在有机电致发光器件中的器件性能检测数据详见下表2:

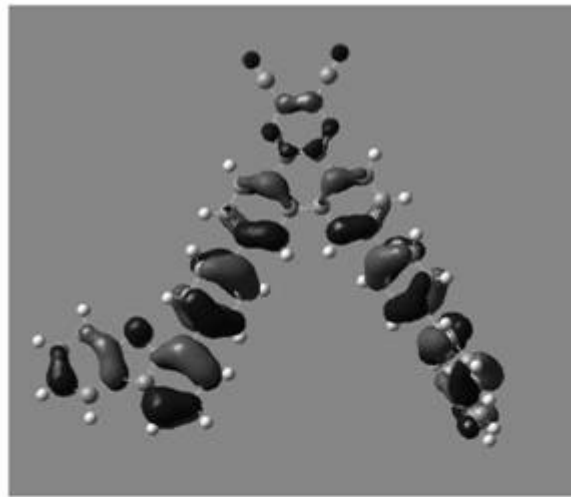
器件例	EML	要求亮度 cd/m ²	电压 V	效率 cd/A	T90 寿命 h
器件实施例 1	A2	10000	4.65	53	98
器件实施例 2	A4	10000	4.66	58	92
器件实施例 3	A9	10000	4.48	52	96
[0137] 器件实施例 4	A10	10000	4.52	55	89
器件实施例 5	A13	10000	4.59	52	91
器件实施例 6	A17	10000	4.51	51	64
器件实施例 7	A26	10000	4.85	48	58
器件对比例 1	CPB	10000	5.4	44	35
器件对比例 2	Comp2	1000.00	4.8	50	38

[0138] 由表2中公开的器件实施例1-7的器件性能数据可见,在有机电致发光器件结构中其他材料相同的情况下,在器件中EML材料的调整,相比较器件对比例1,可以显著地降低器件的工作电压,并大幅度提高器件的发光效率,并且器件的寿命大大增加。

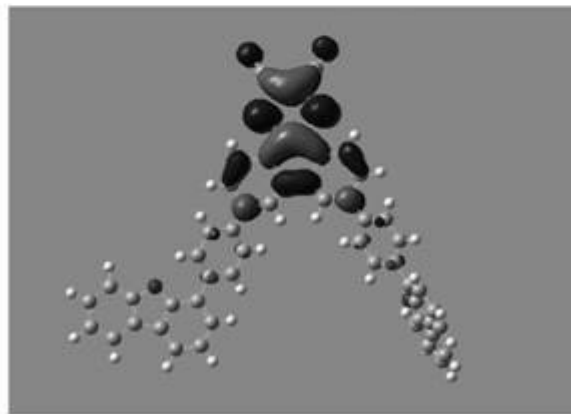
[0139] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0140] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0141] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。



HOMO



LUMO

图1

专利名称(译)	一种新型化合物及采用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN109599504A	公开(公告)日	2019-04-09
申请号	CN2017110913295.5	申请日	2017-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
[标]发明人	李之洋 邢其锋 邵爽 任雪艳		
发明人	李之洋 邢其锋 邵爽 任雪艳		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0036		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件，包括第一电极、第二电极和位于所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层，所述有机层中包含至少一种由下述通式(I)所示的化合物：其中，L1至L4独立选自氢、单键、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基；Ar1至Ar4独立选自氢、C5~C30取代或非取代的芳烃基团C4~C50取代或非取代的含有杂原子O或S的杂环芳烃基团。本发明同时提供一种新型具有如上通式(I)所示的化合物。本发明的有机电致发光器件具备优异的光电学性能，具有相对较低的器件起亮和工作电压，同时具有相对较高的器件效率，并且器件的寿命较长。

