



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104362261 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201410572709. 9

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 10. 23

(71) 申请人 上海道亦化工科技有限公司

地址 200231 上海市徐汇区华泾路 509 号 7 幢 548 室

(72) 发明人 黄锦海 苏建华

(74) 专利代理机构 上海容慧专利代理事务所

(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51) Int. Cl.

H01L 51/54(2006. 01)

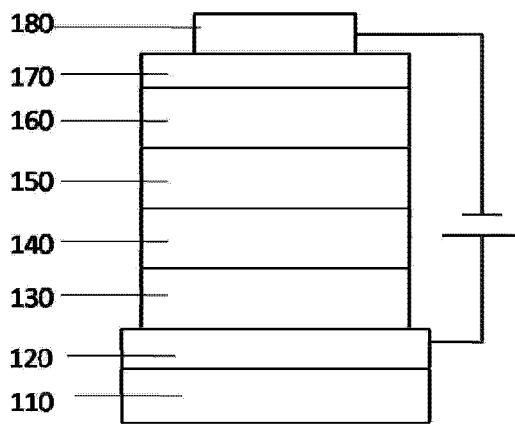
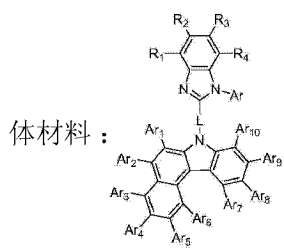
权利要求书13页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

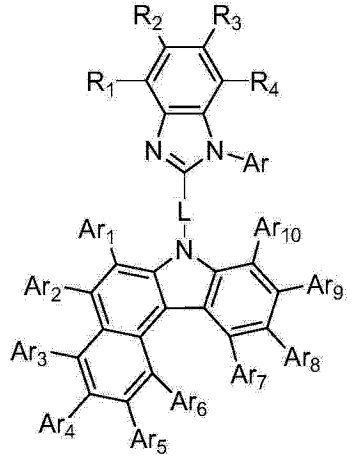
一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明公开了一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层或电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如下结构式 I 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主



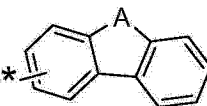
1. 一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层或电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如下结构式 I 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料:



其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、硝基、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、C6-C30 的取代或者未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8 的取代或者未取代的烯基、C2-C8 的取代或者未取代的炔基;

其中 L 为空、C1-C8 的烷基、C6-C30 的取代或未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基,

其中 Ar 选自 C1-C12 烷基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基;

$Ar_1$ - $Ar_{10}$  分别独立地选自  或氢;

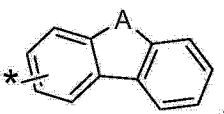
其中 A 选自 O、S、S = O、S(O)<sub>2</sub> 或 Se。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于

其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  分别独立地选自氢、卤素、氰基、硝基、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉;

L 选自苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基;

Ar 选自 C1-C8 的烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、茈基、茈基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基、三芳香胺基、咪唑基;

$Ar_1$ - $Ar_{10}$  中任意一个为  其余的为氢;

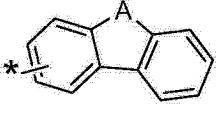
其中上述的苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、茈基、茈基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基可进一步被 C1-C4 的烷基或 C6-C30 的芳基所取

代。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于

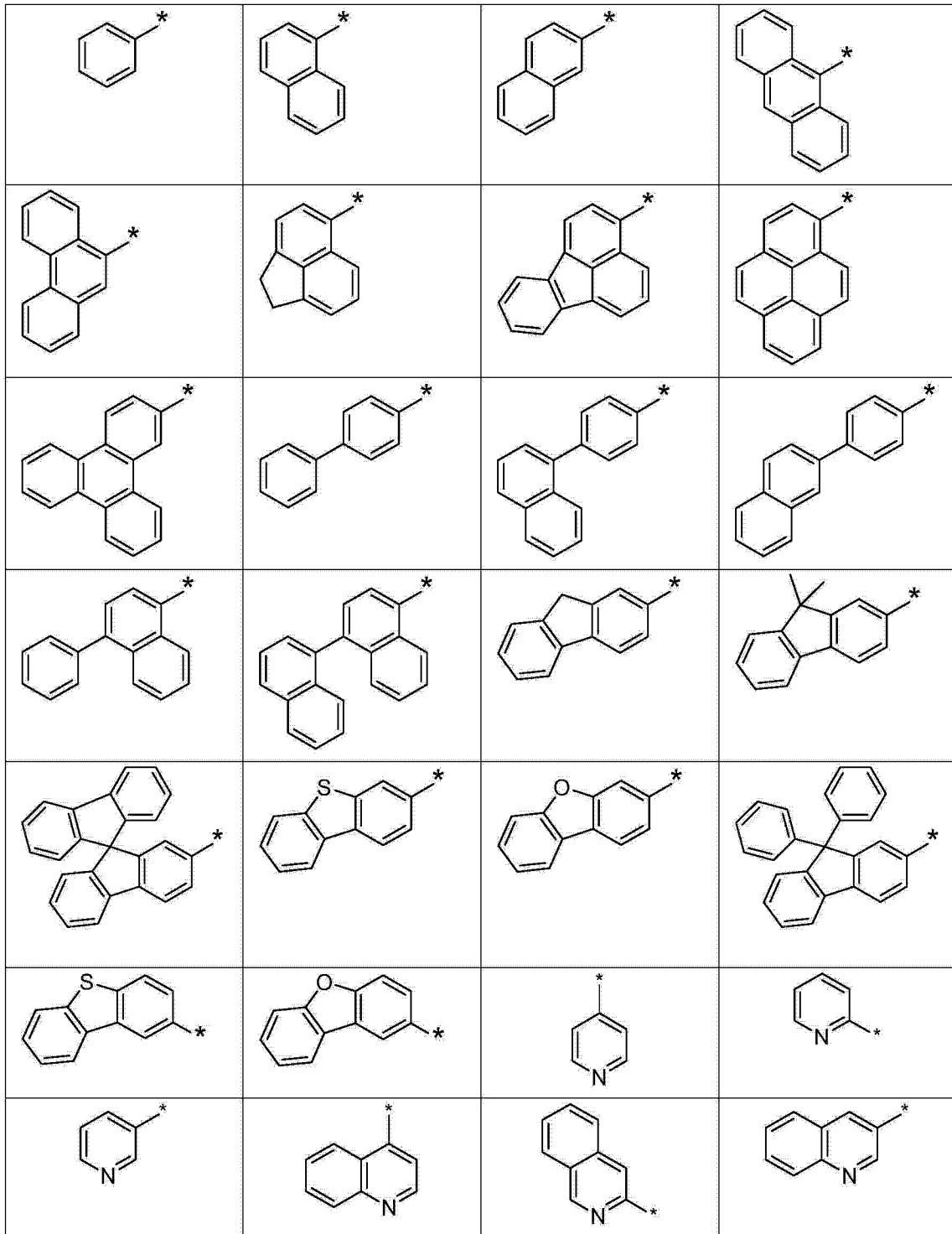
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基;

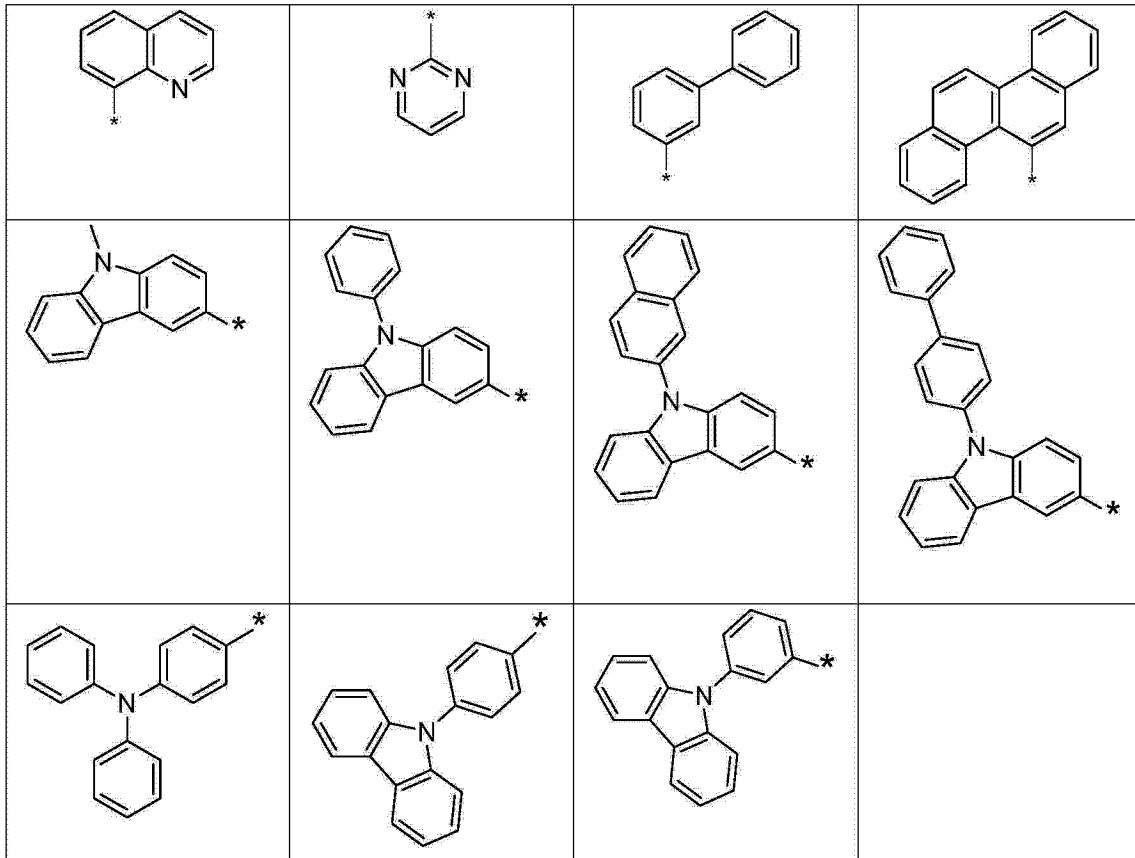
L 选自苯基、萘基、联苯基;

$Ar_2$ 、 $Ar_8$  和  $Ar_9$  其中之一为  其余两个为氢,其中 A 选自 O、S、S = O、

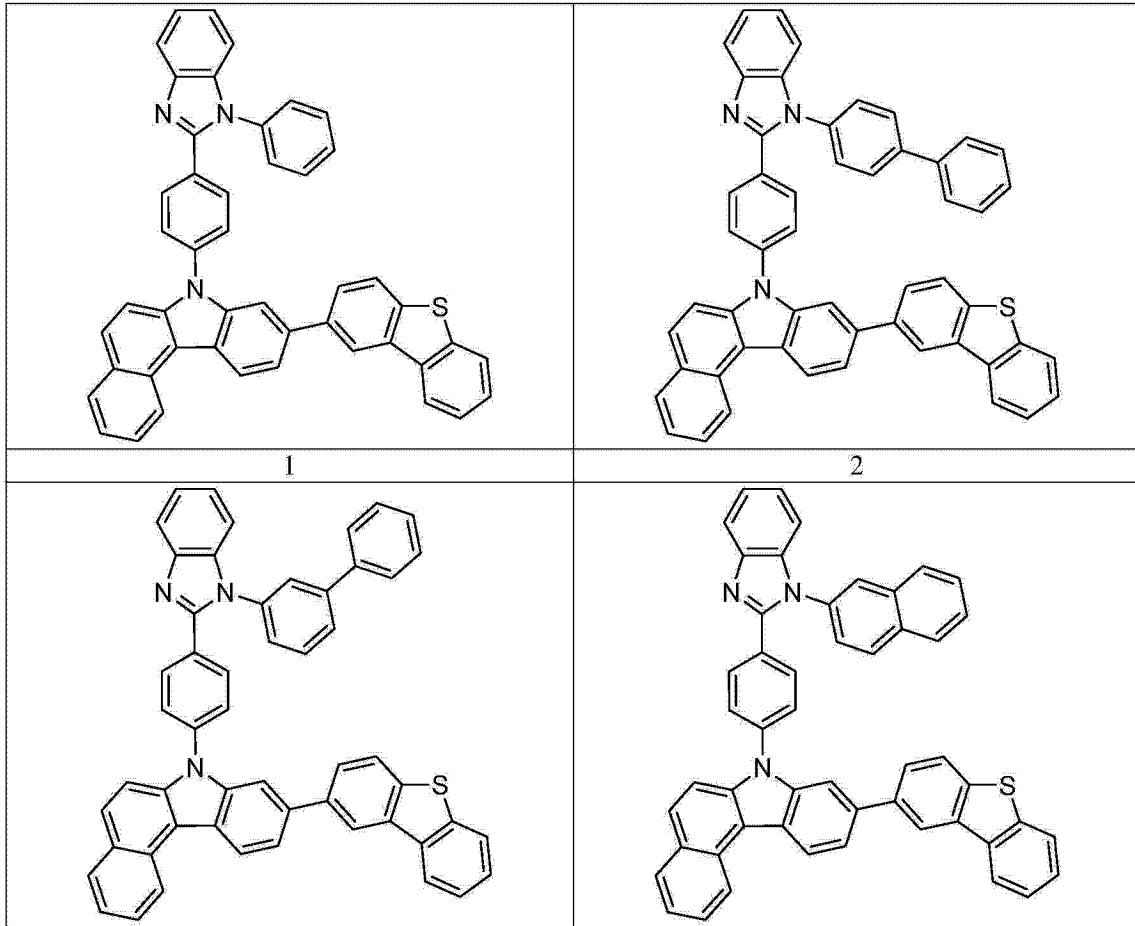
$S(O)_2$ ;  $Ar_1$ 、 $Ar_3$ - $Ar_7$  和  $Ar_{10}$  独立地表示为氢;

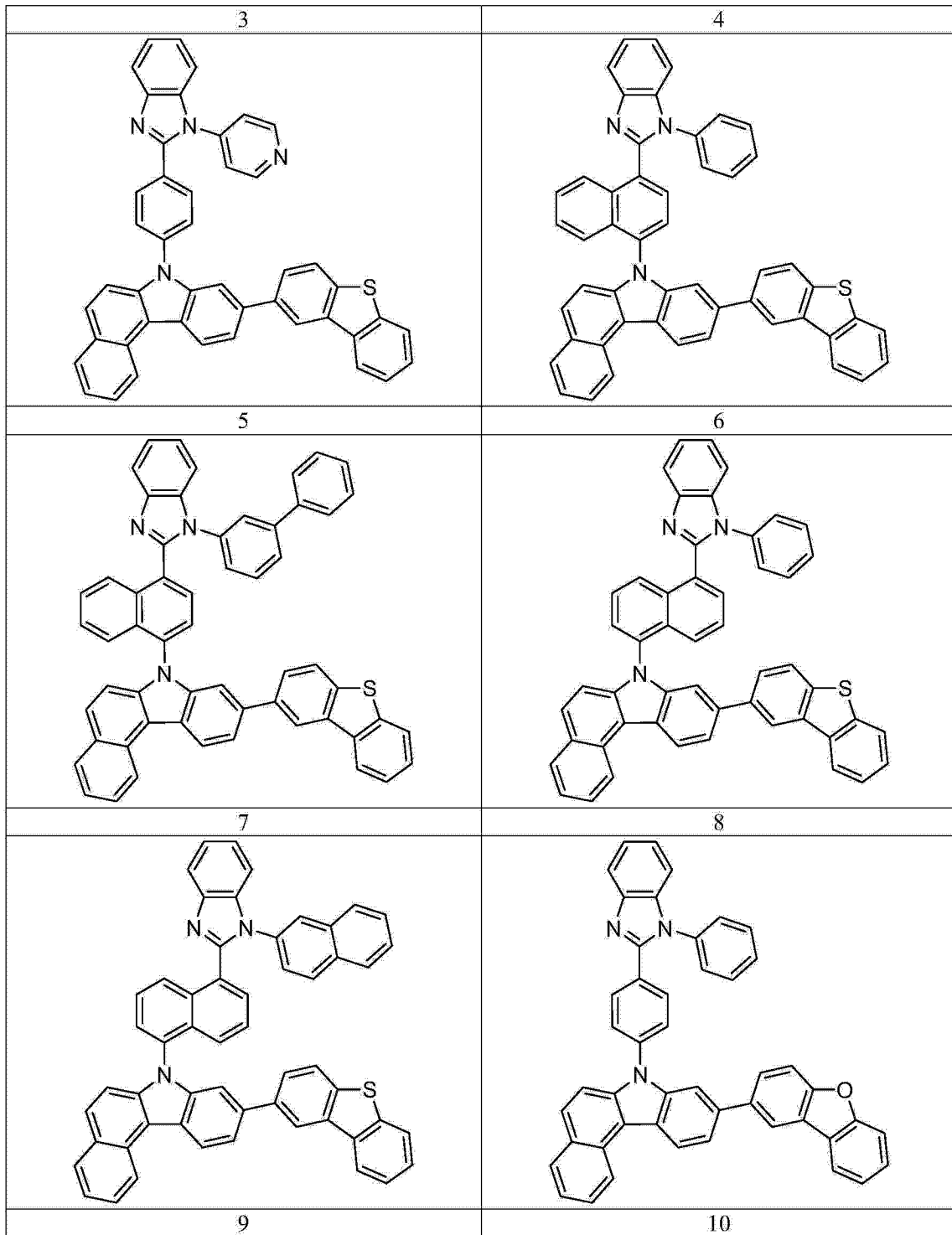
其中 Ar 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被 C1-C4 烷基取代或未取代的下列芳基和杂芳基:

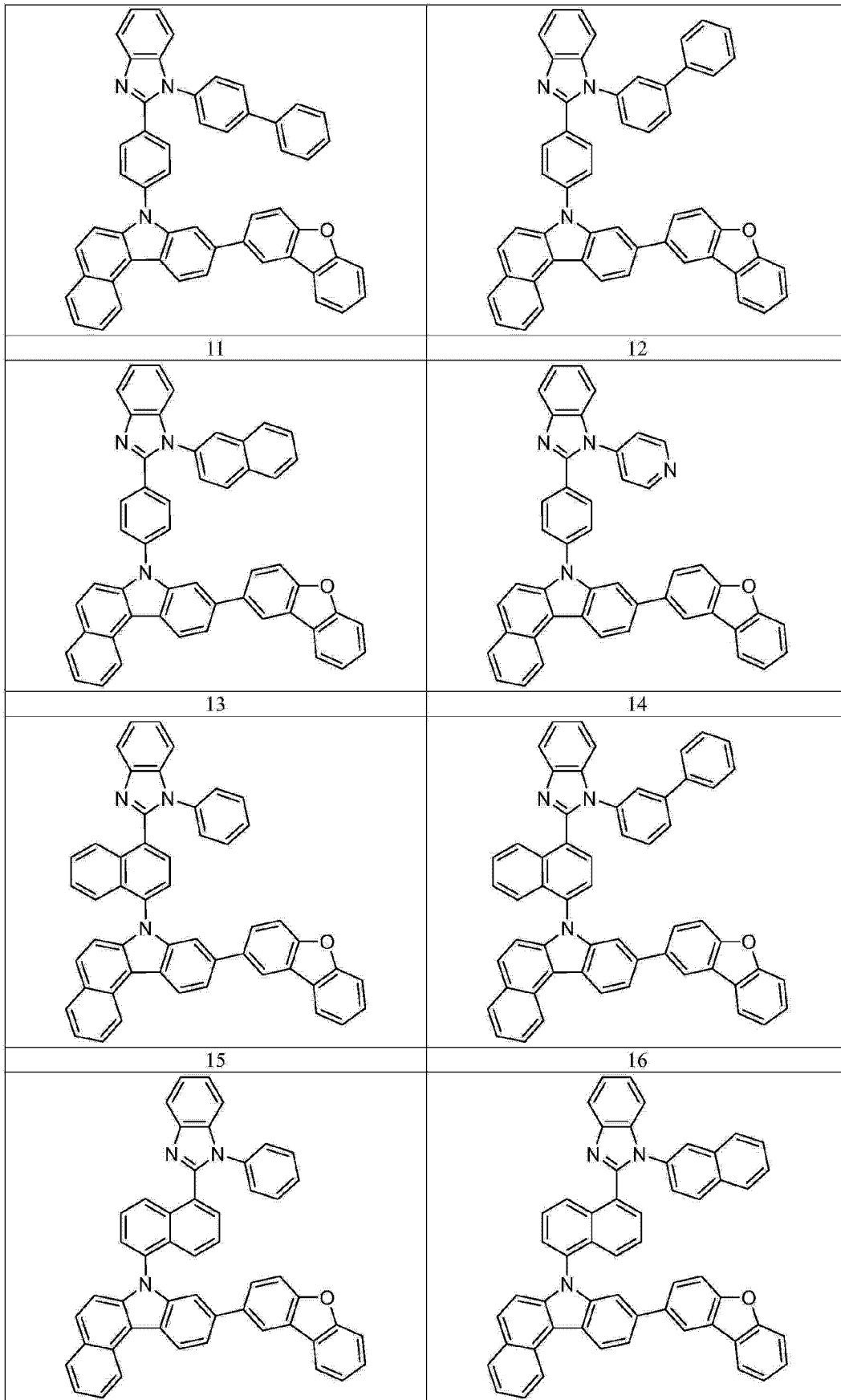


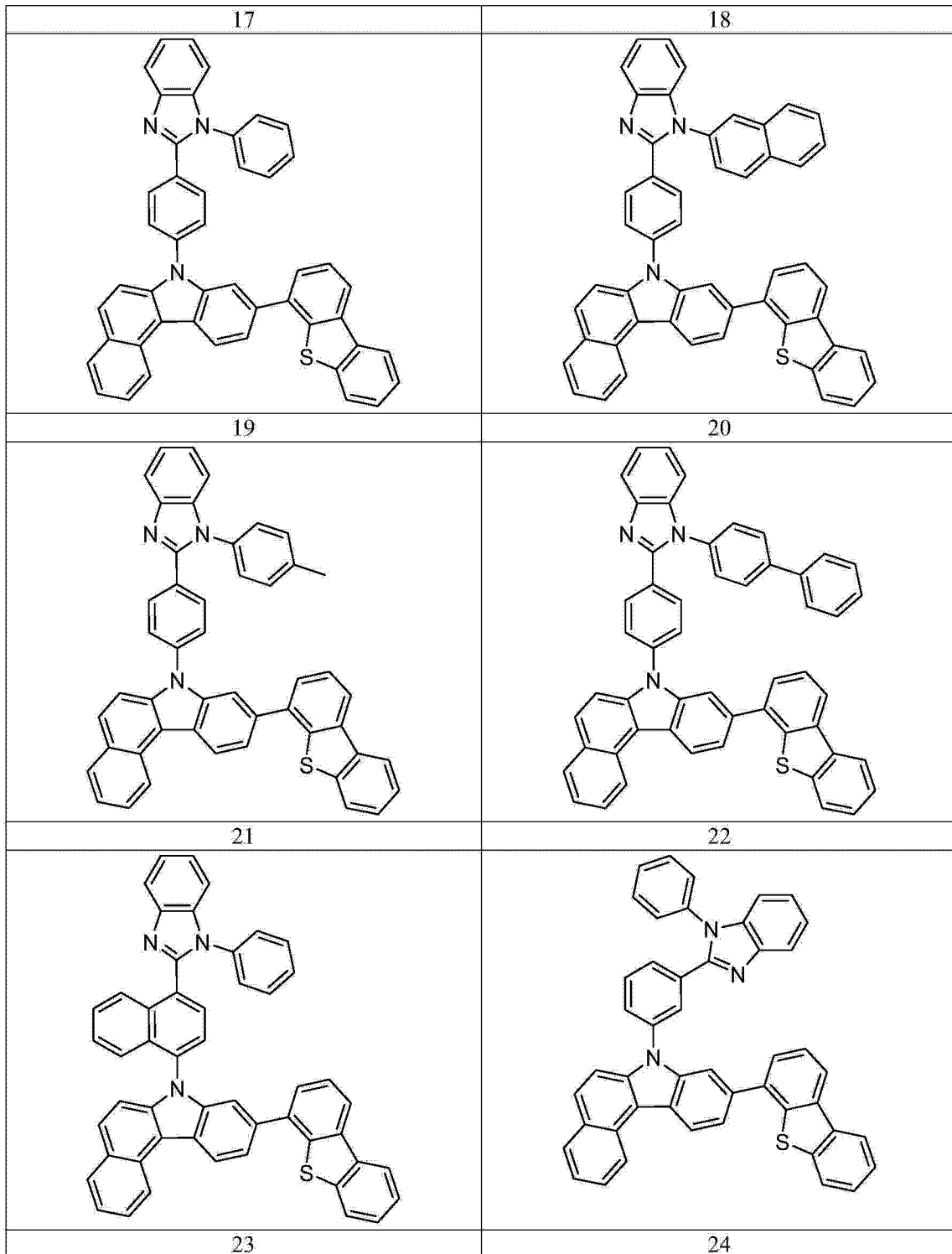


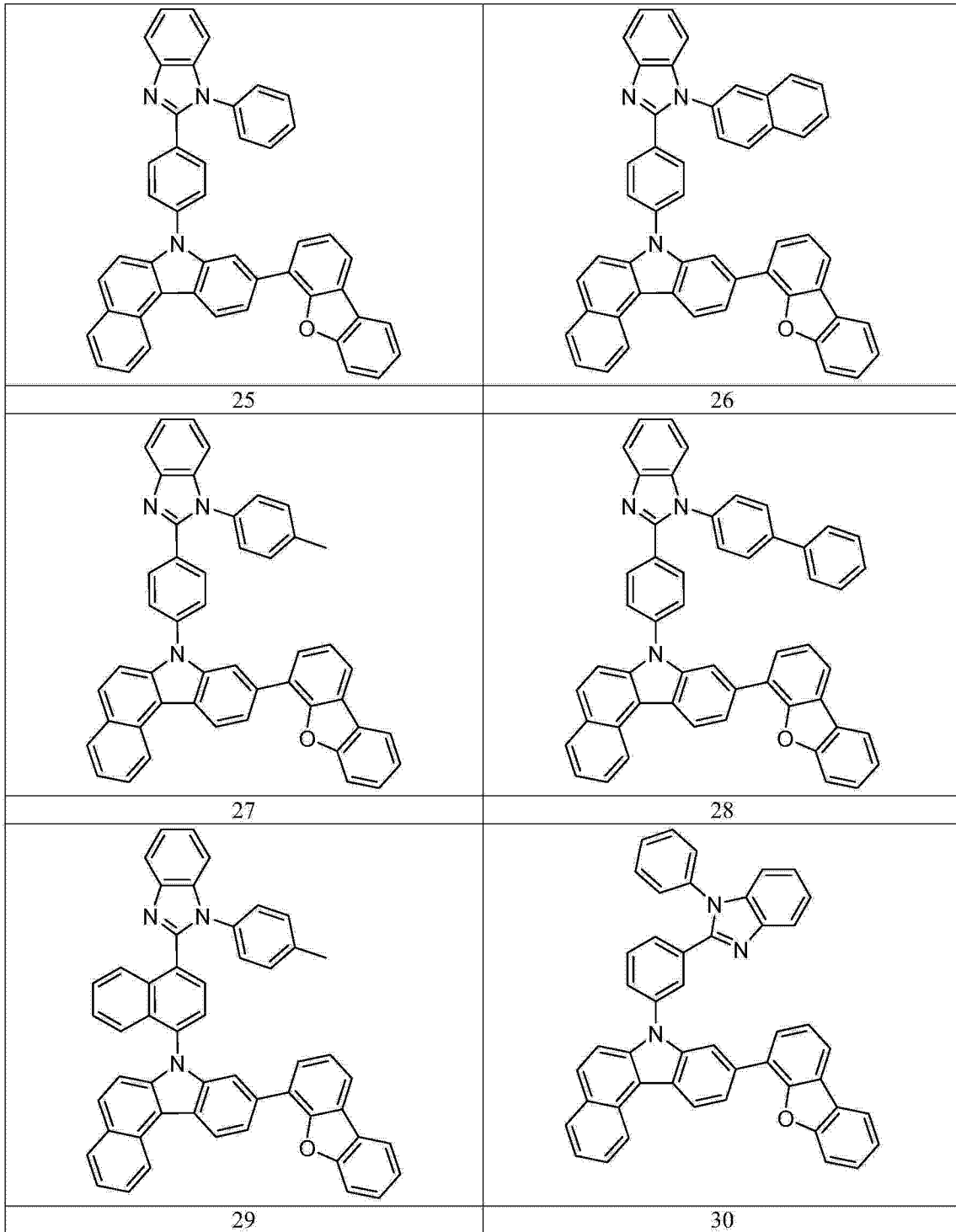
4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于其中结构式 I 的化合物为下列结构式 1-50 的化合物:

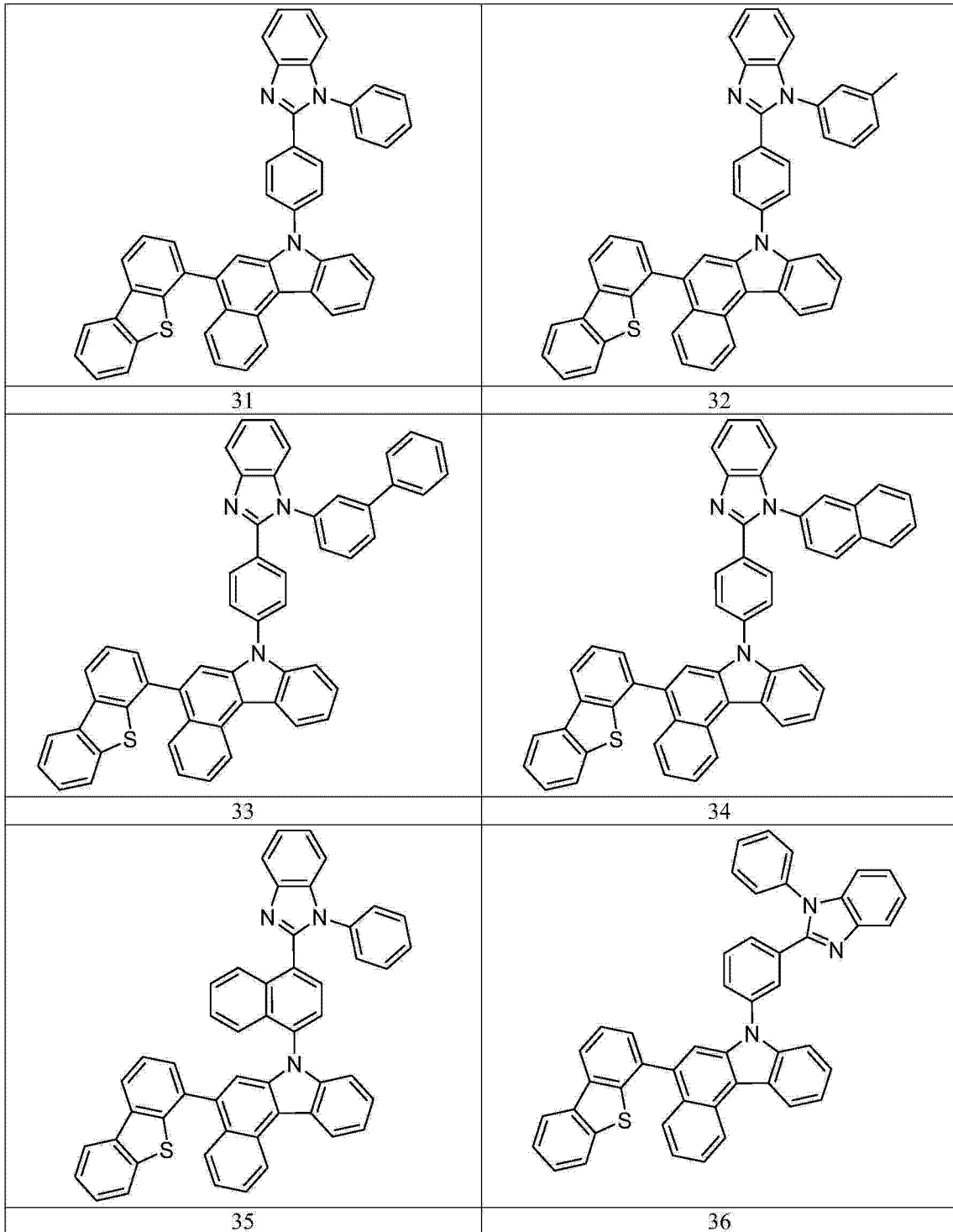


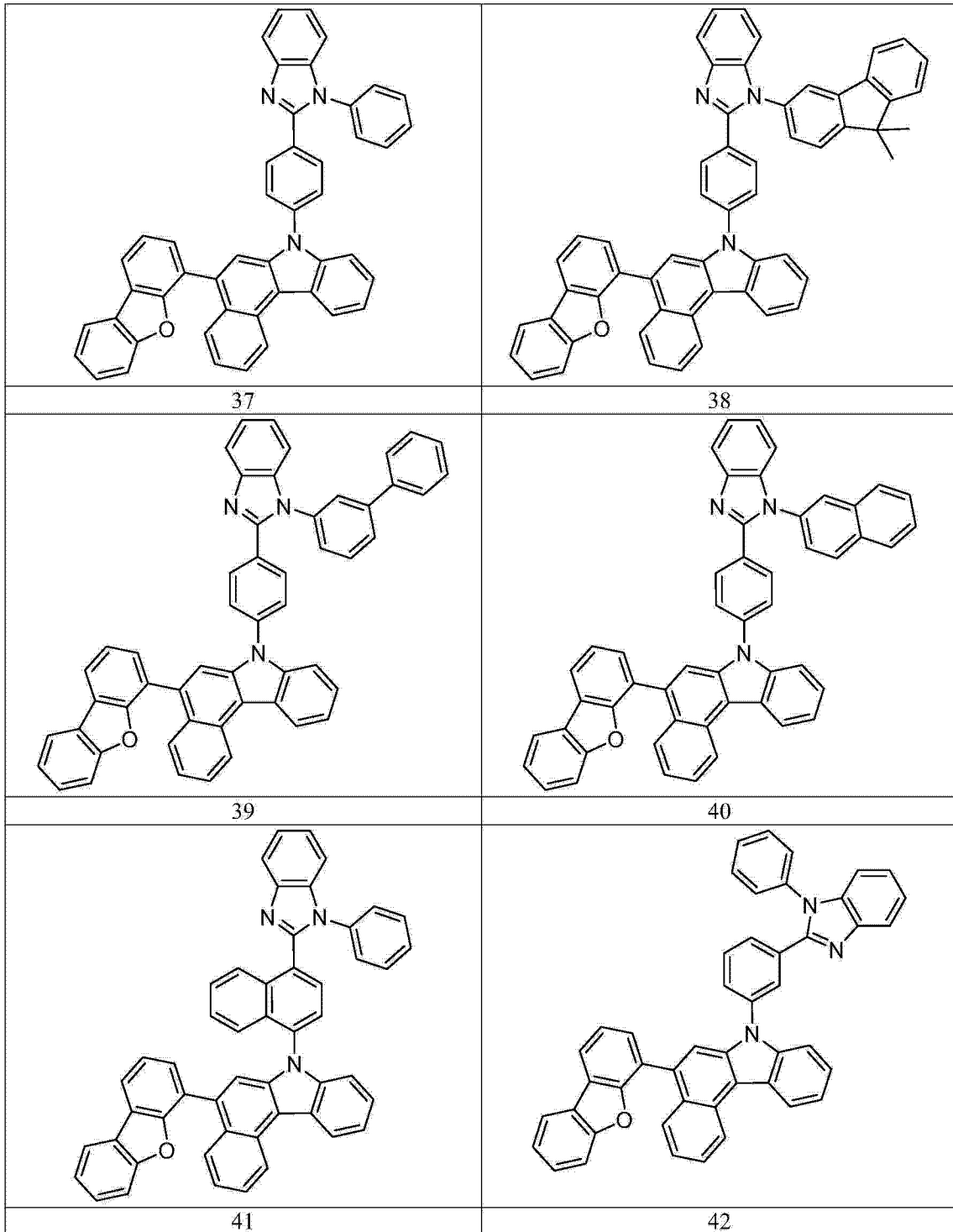


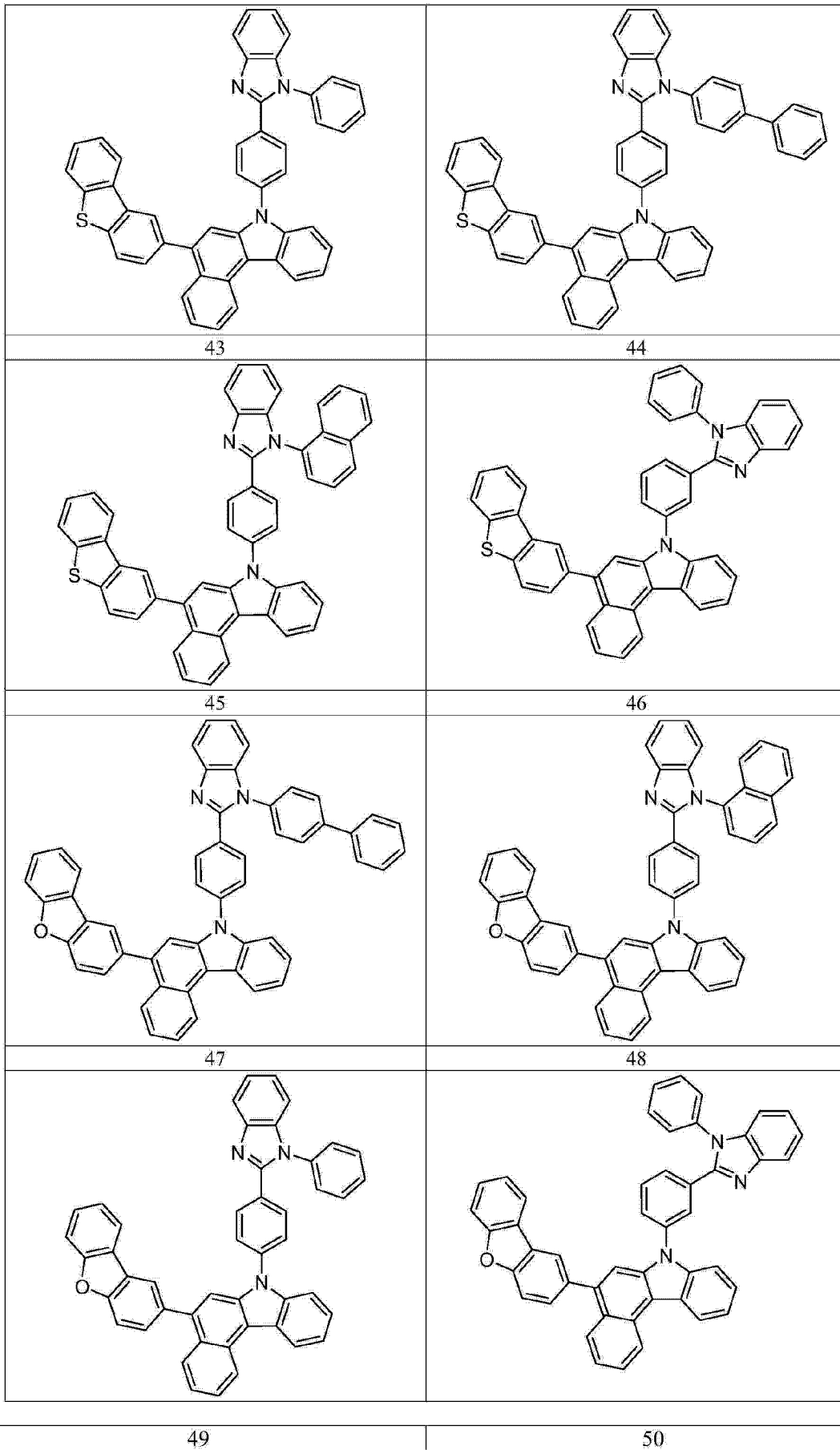












5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式 (I) 所述的化合物

所在的层为发光层。

6. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式 (I) 所述的化合物可以单独使用,也可以和其他化合物混合使用。

7. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式 (I) 所述的化合物可以单独使用其中的一种化合物,也可以同时使用结构式 (I) 中的两种或两种以上的化合物。

8. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,其特征在于发光层中含有结构式 (I) 的化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光器件,其特征在于发光层中的化合物为结构式 1-50 的化合物。

## 一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体的说涉及一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件。

### 技术背景

[0002] 有机电致发光器件(OLEDs)为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸镀沉积一层有机材料制备而成的器件,一个经典的三层有机电致发光器件包含空穴传输层,发光层和电子传输层。由阳极产生的空穴经空穴传输层跟由阴极产生的电子经电子传输层结合在发光层形成激子,而后发光。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光。

[0003] 有机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为LCD的背光源。

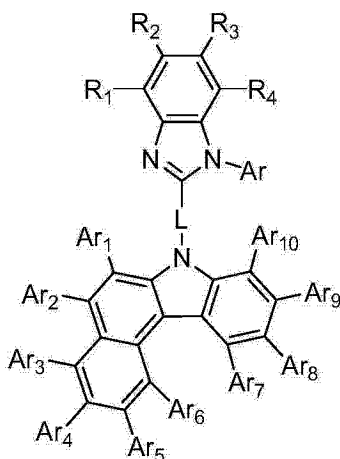
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器,因此需要提高器件的效率。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 有机电致磷光现象,突破了有机电致发光量子效率低于25%的理论限制,提升到100%(Baldo M. A., Forrest S. R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154),其应用也大大地提高了有机电致发光器件的效率。一般地,电致磷光需要采用主客体掺杂技术,常用的作为磷光主体材料的CBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl)具有高效和高三线态能级,当其作为主体材料时,三线态能量能够有效地从发光主体材料转移到客体磷光发光材料。但是由于CBP的空穴易传输而电子难流动的特性,使得发光层的电荷不平衡,结果降低了器件的效率。因此,通过引入传输空穴和传输电子的基团,制备双极性化合物,发展能够平衡电子和空穴的磷光主体材料,对有机电致发光器件的广泛使用具有重大的价值。

### 发明内容

[0006] 本发明首先提供一种基于苯并咪唑的磷光发光主体材料,其为具有如下结构式I的化合物:

[0007]

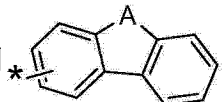


结构式 I

[0008] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、硝基、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、C6-C30 的取代或者未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8 的取代或者未取代的烯基、C2-C8 的取代或者未取代的炔基;

[0009] 其中 L 为空、C1-C8 的烷基、C6-C30 的取代或未取代的芳基、C3-C30 的取代或者未取代的杂芳基,

[0010] 其中 Ar 选自 C1-C12 烷基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基;

[0011]  $Ar_1$ - $Ar_{10}$  分别独立地选自  或氢;

[0012] 其中 A 选自 O、S、S = O、S(O)<sub>2</sub> 或 Se;

[0013] 其中优选的方式为:

[0014]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  分别独立地选自氢、卤素、氰基、硝基、C1-C8 的烷基、C1-C8 的烷氧基、苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉;

[0015] L 选自苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基;

[0016] Ar 选自 C1-C8 的烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、茱萸基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基、三芳香胺基、咪唑基;

[0017]  $Ar_1$ - $Ar_{10}$  中任意一个为 , 其余的为氢;

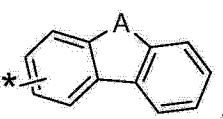
[0018] 其中上述的苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、茱萸基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基可进一步被 C1-C4 的烷基或 C6-C30 的芳基所取代;

[0019] 进一步优选的方式为:

[0020]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁

基、正己基、苯基、萘基；

[0021] L 选自苯基、萘基、联苯基；

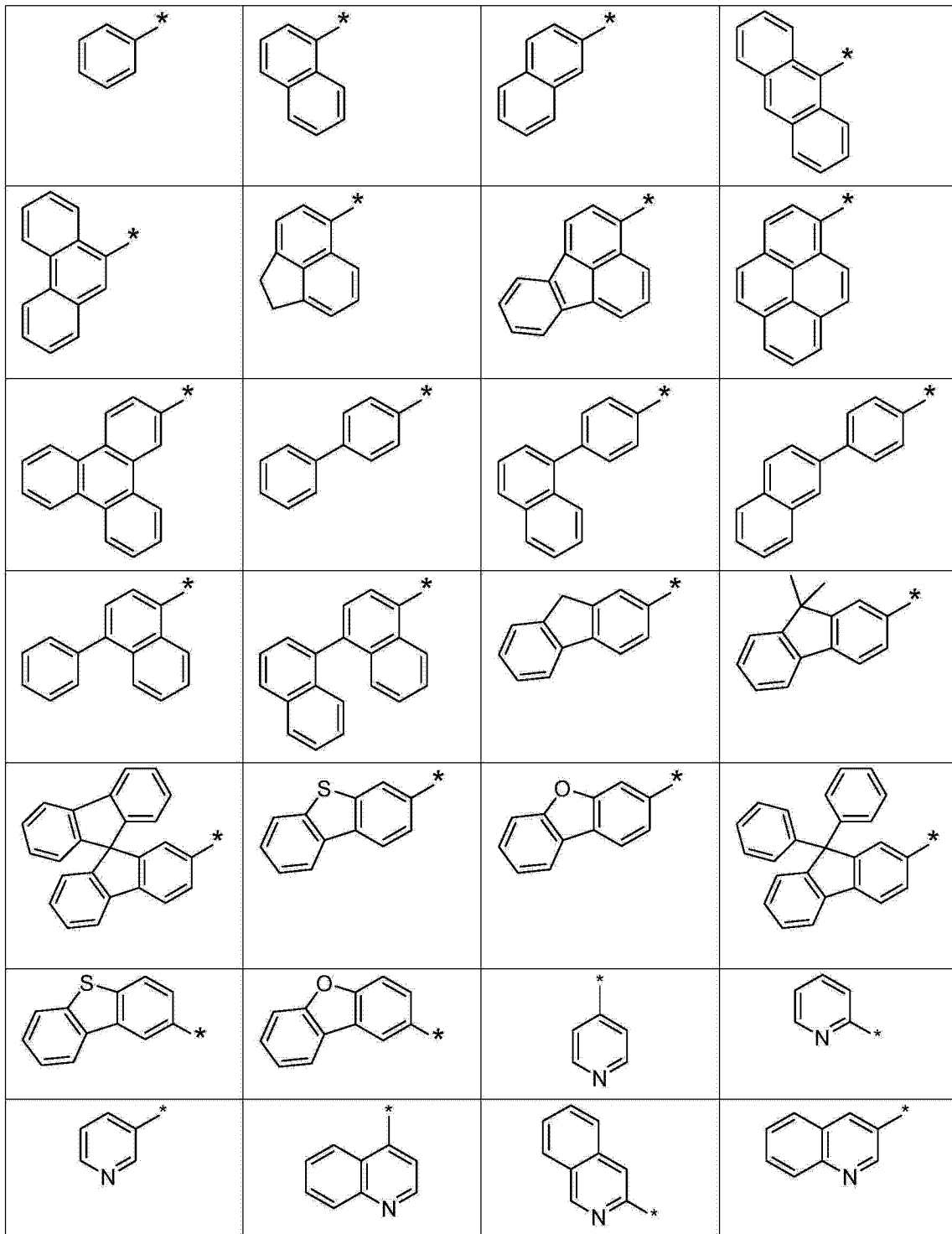
[0022]  $Ar_2$ 、 $Ar_8$  和  $Ar_9$  其中之一为  其余两个为氢，其中 A 选自 O、S、S =

O、S(O)<sub>2</sub>； $Ar_1$ 、 $Ar_3$ - $Ar_7$  和  $Ar_{10}$  独立地表示为氢；

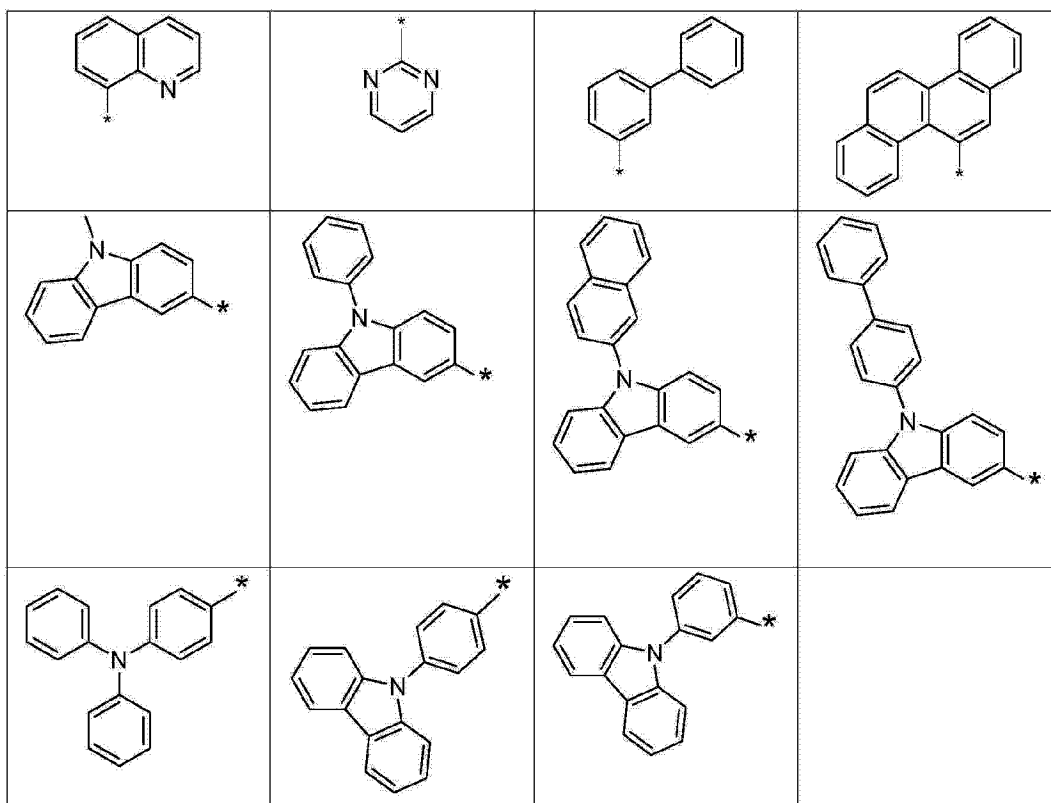
[0023] 进一步优选的，A 选自 O 和 S；

[0024] 其中 Ar 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被 C1-C4 烷基取代或未取代的下列芳基和杂芳基：

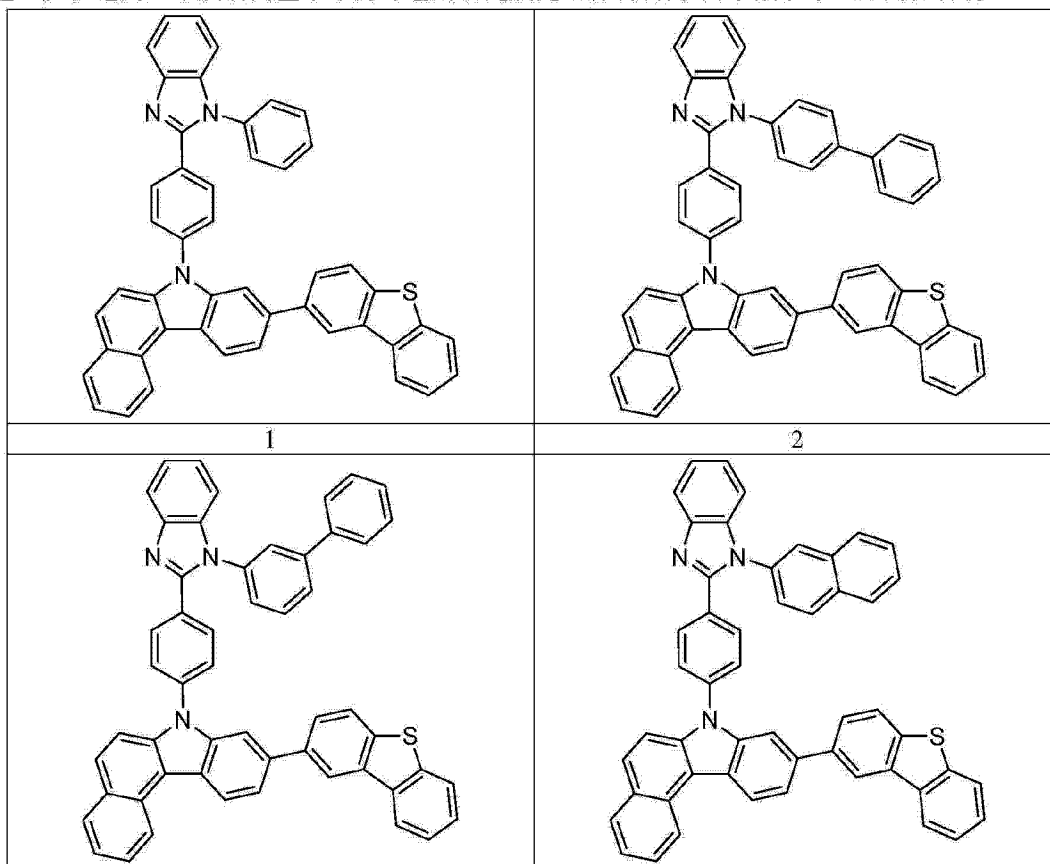
[0025]



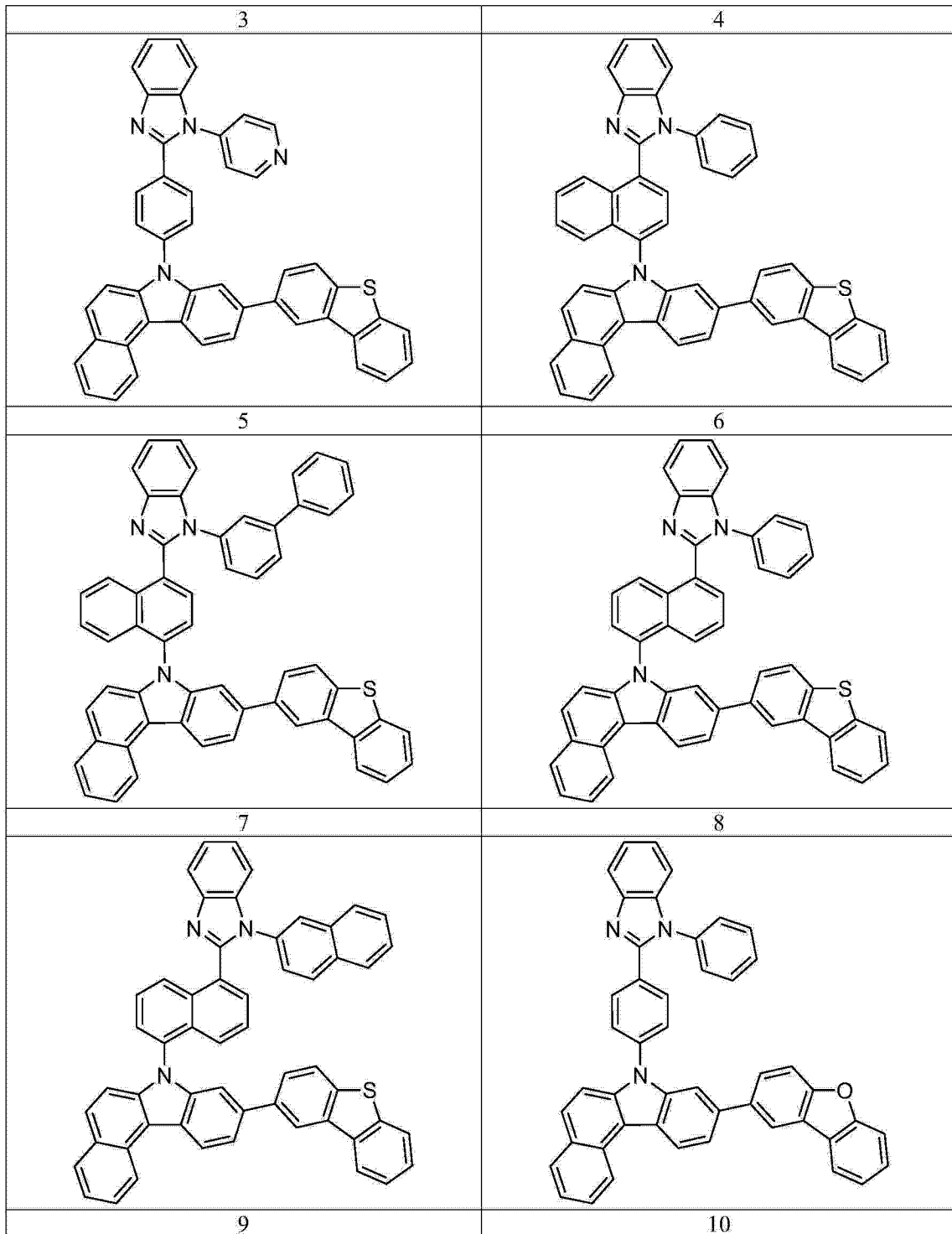
[0026]



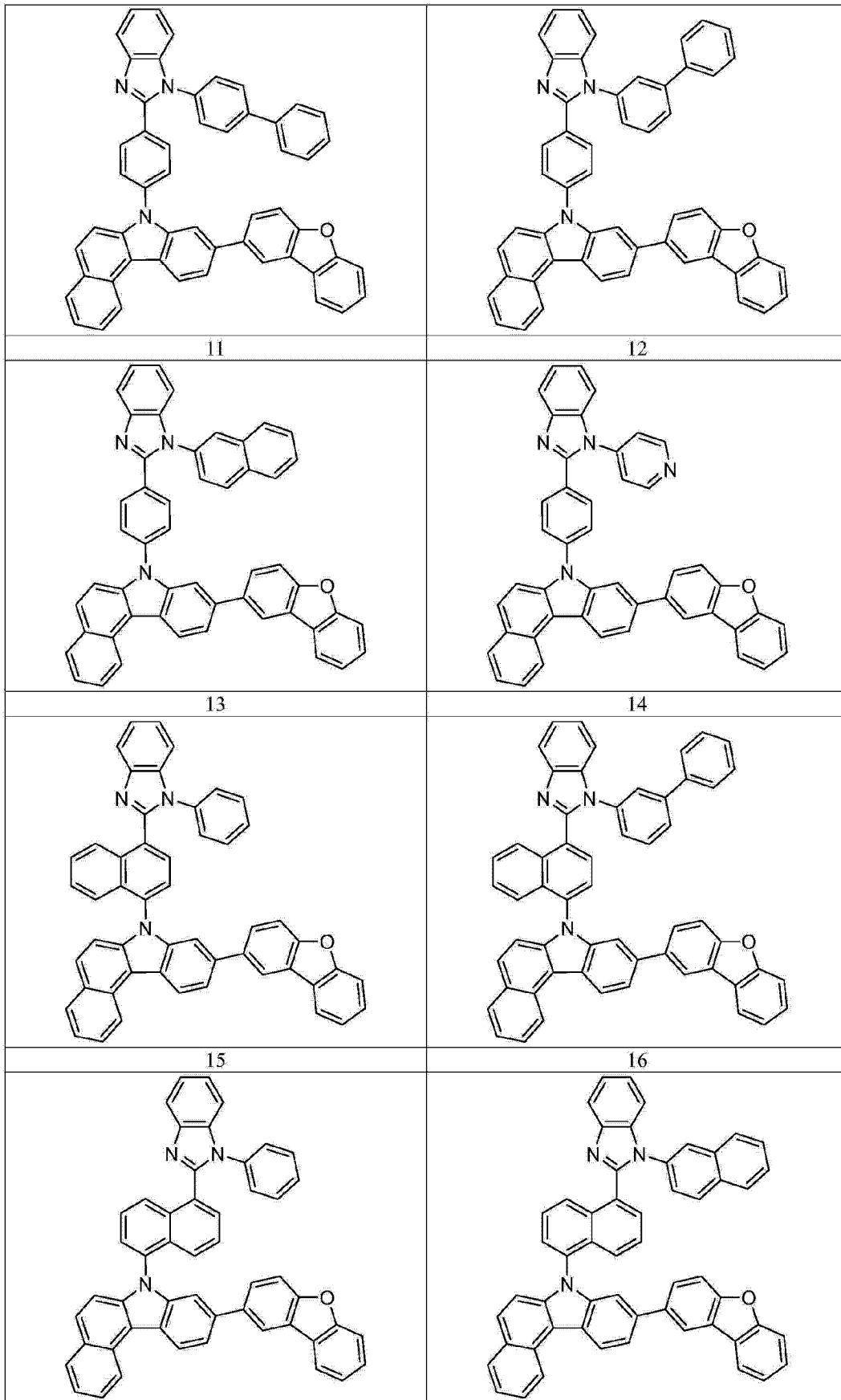
进一步优选的，本发明的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料为下列结构式 1-50 的化合物：



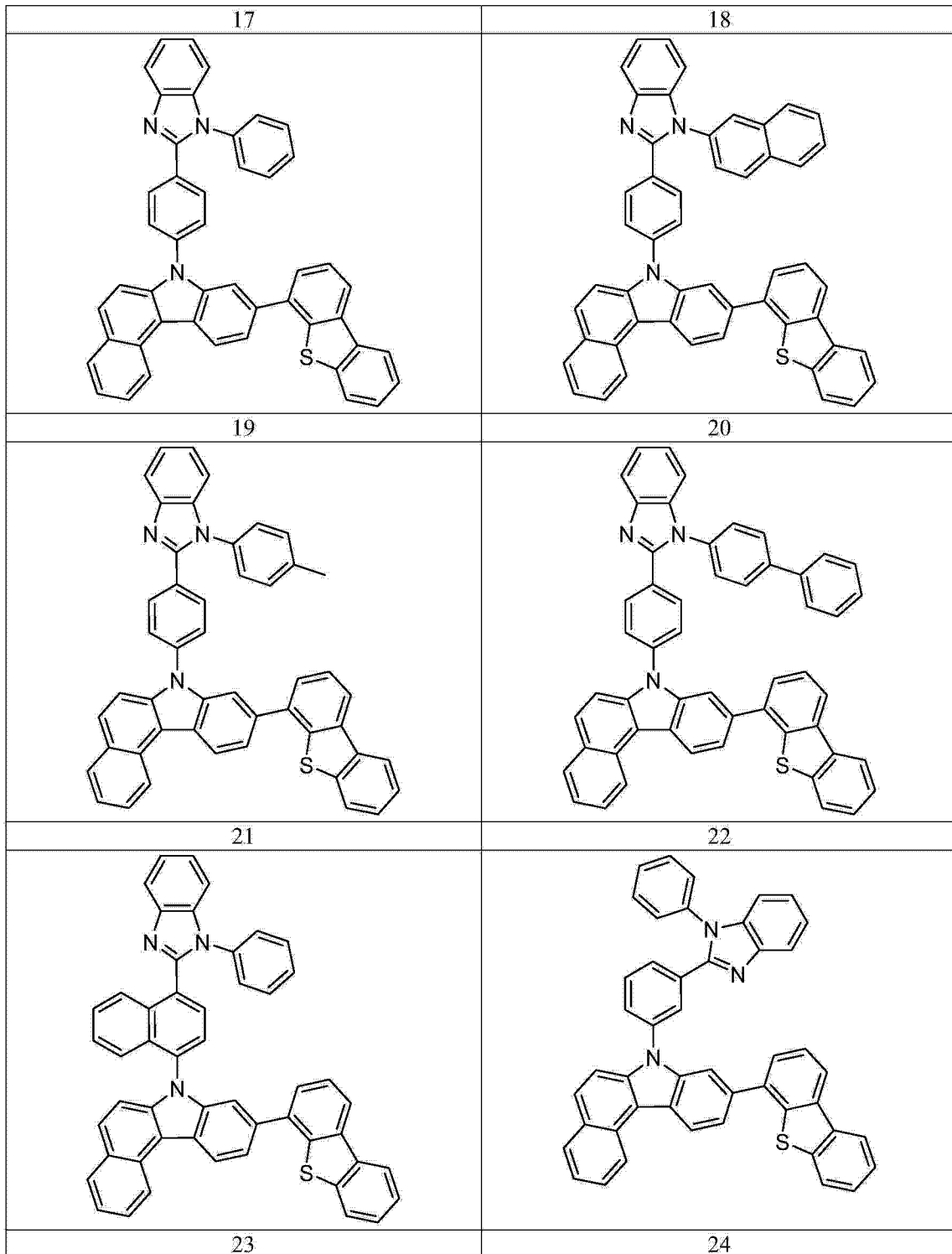
[0027]



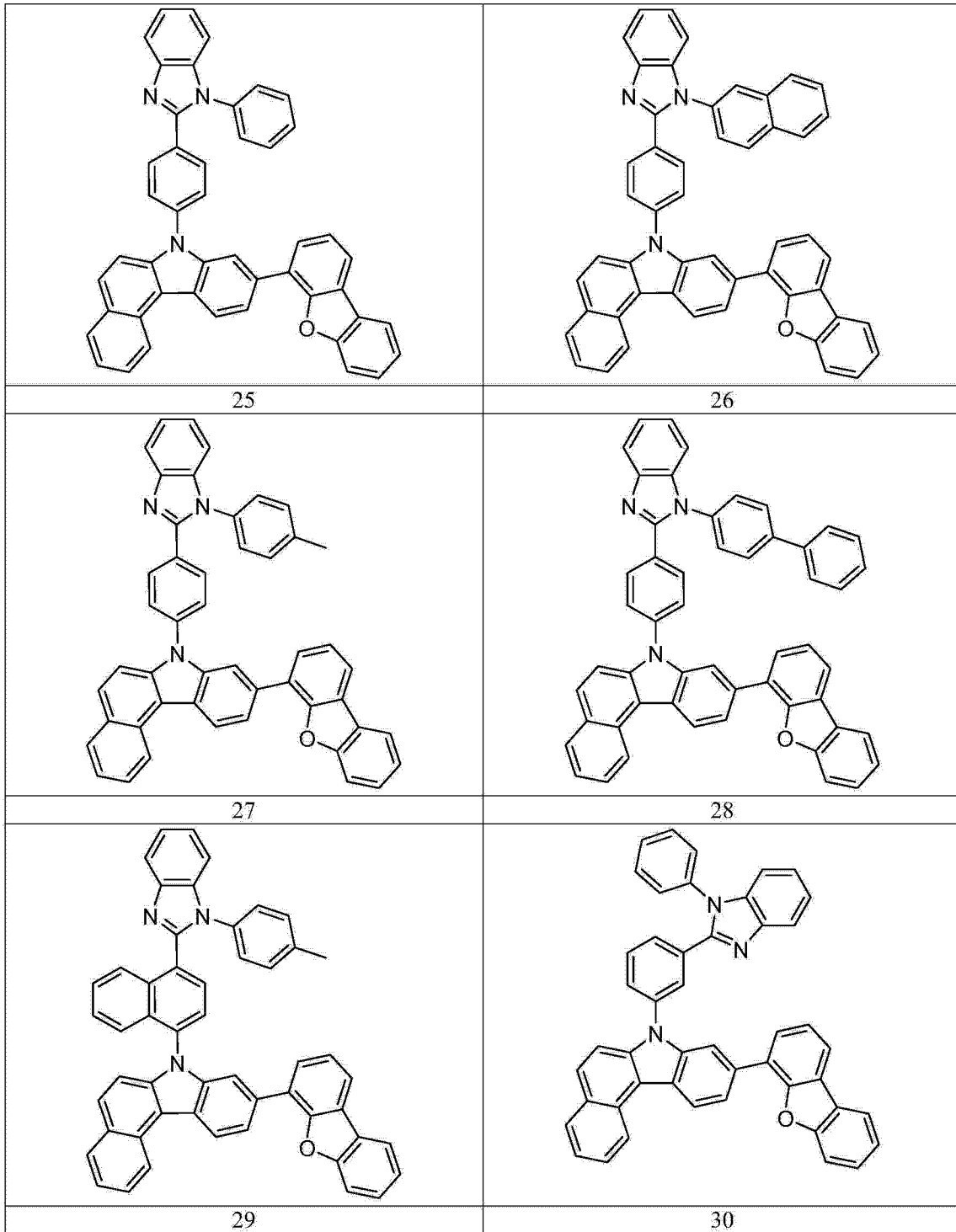
[0028]



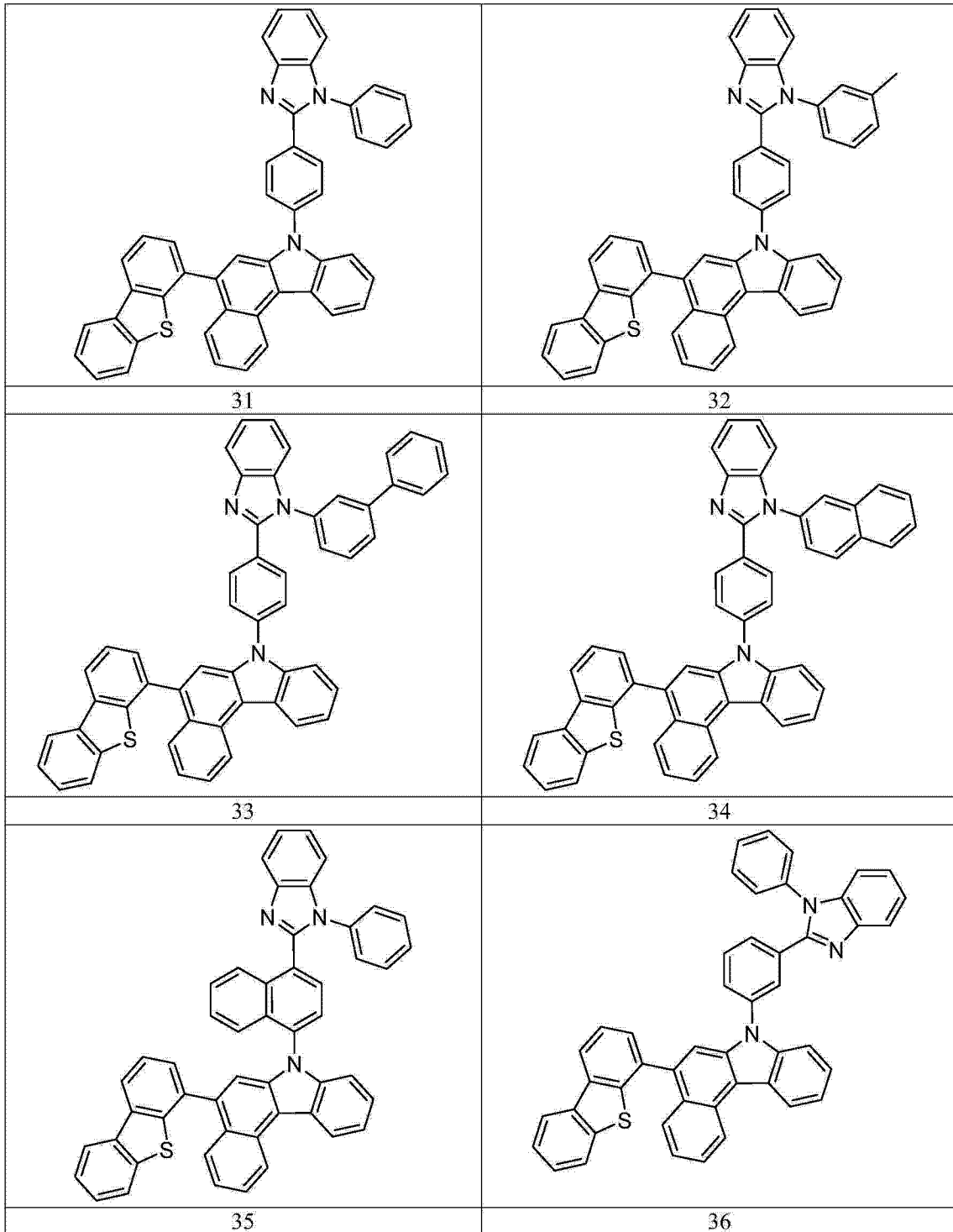
[0029]



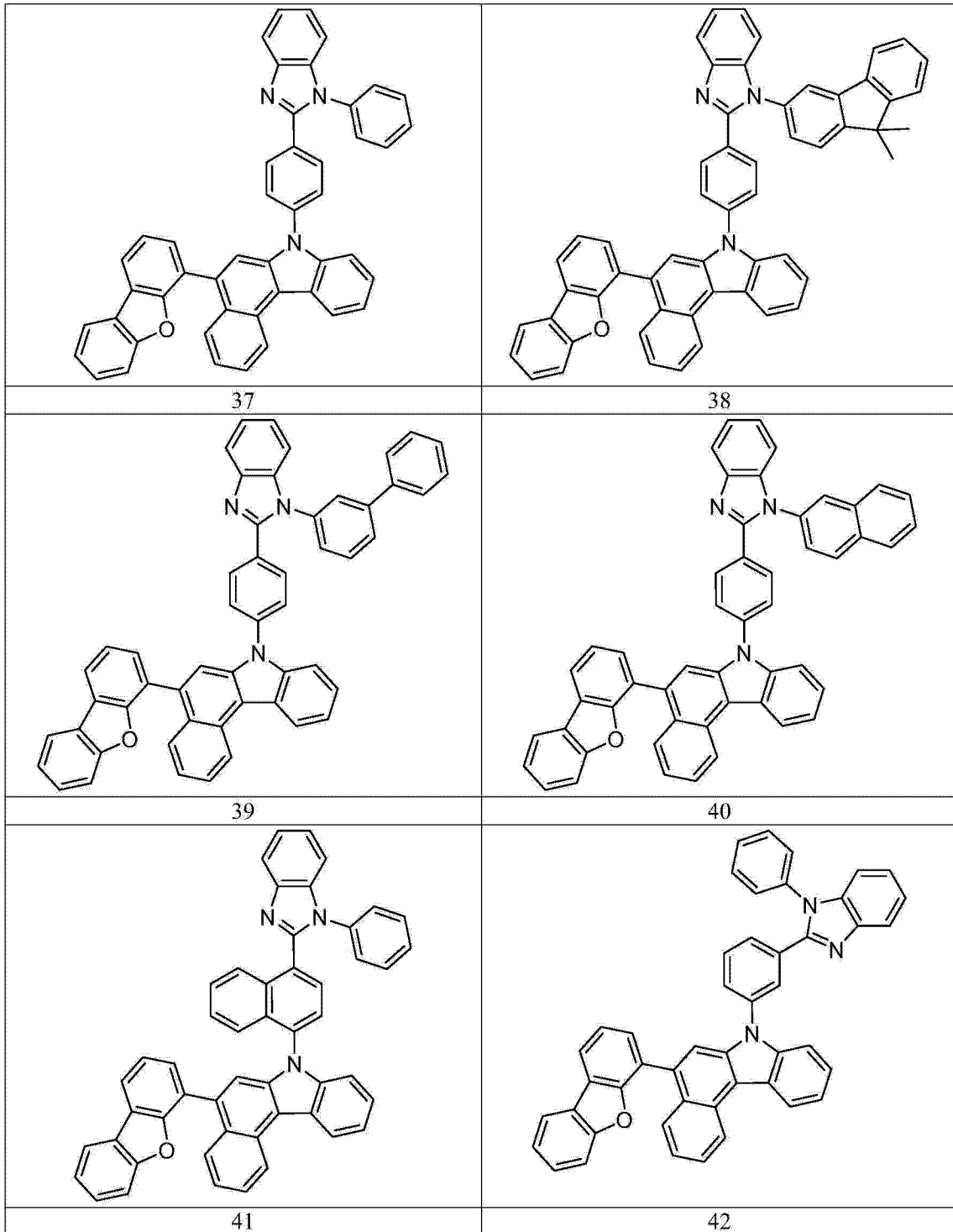
[0030]



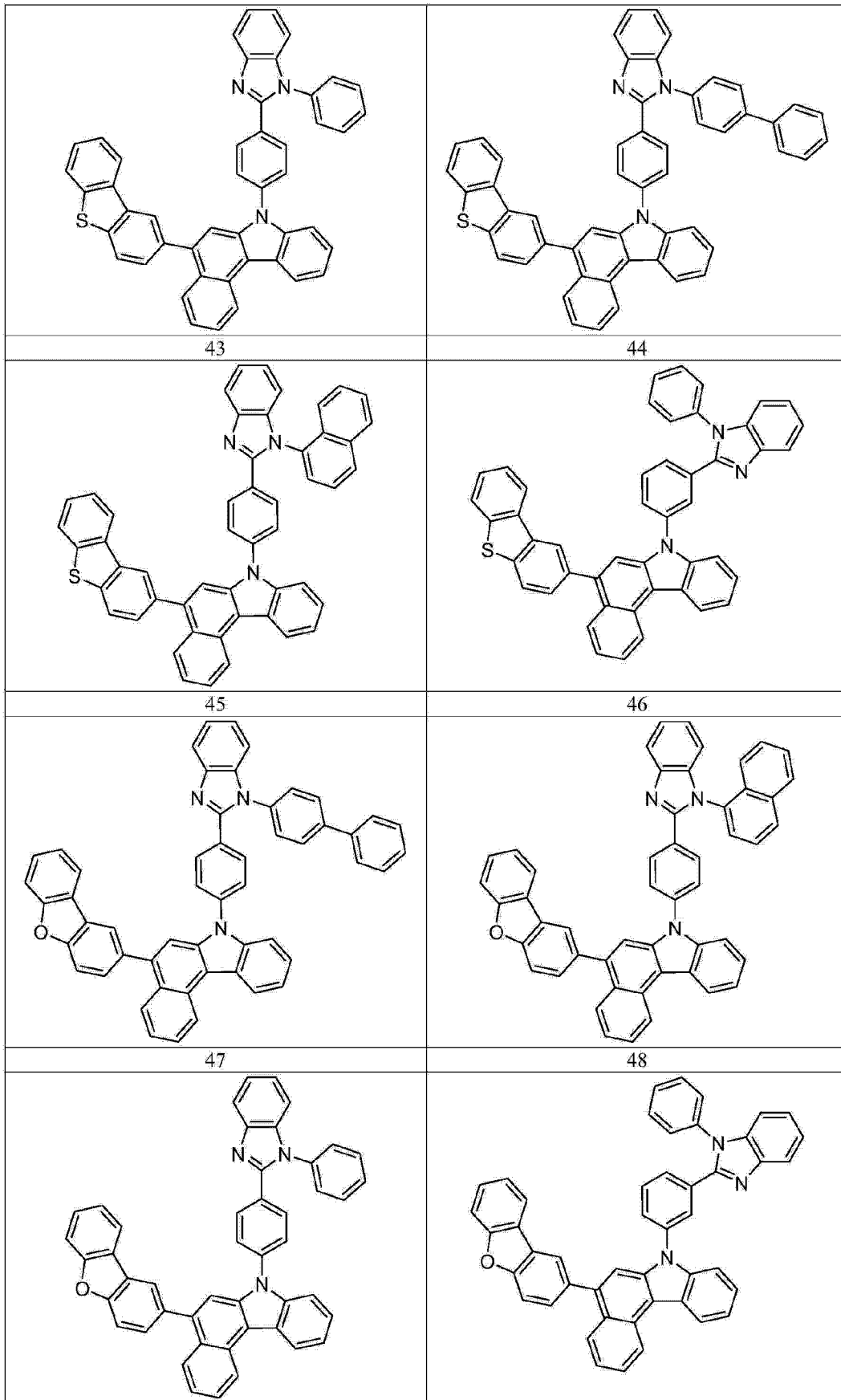
[0031]



[0032]



[0033]



[0034]

49

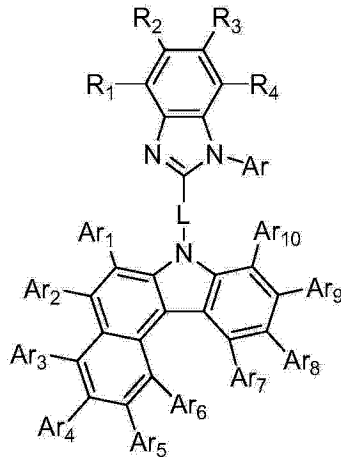
50

[0035] 本发明的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料可以通过 Suzuki 偶联反应和 Buchwald-Hartwig 反应制备得到。

[0036] 本发明的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料可以应用在有机电致发光器件, 有机太阳能电池, 有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0037] 本发明还提供了一种基于上述磷光发光主体材料的有机电致发光器件, 该器件包含阳极、阴极和有机层, 有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层或电子传输层中的一层或一层以上, 其中所述有机层中至少有一层含有如结构式 (I) 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料:

[0038]



[0039] 其中  $R_1$ - $R_4$ 、Ar、 $Ar_1$ - $Ar_{10}$  以及 L 的定义如前所述。

[0040] 其中有机层为发光层;

[0041] 或者有机层为发光层和电子传输层;

[0042] 或者有机层为发光层、电子传输层和电子注入层;

[0043] 或者有机层为空穴传输层和发光层;

[0044] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层和发光层;

[0045] 或者有机层为空穴传输层、发光层和电子传输层;

[0046] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层;

[0047] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层;

[0048] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层;

[0049] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层;

[0050] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子注入层和空穴阻挡层;

[0051] 其中如结构式 (I) 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料所在的层为发光层;

[0052] 其中结构式 (I) 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料为结构式 1-50 的化合物;

[0053] 如结构式 I 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料可以单独使用, 也可以和其他化合物混合使用; 如结构式 I 所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料可以单独使用其中的一种化合物, 也可以同时使用结构式 I 中的两种或两种以上的化合物。

[0054] 本发明的有机电致发光器件, 进一步优选的方式为, 该有机电致发光器件包含阳

极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,其中发光层中含有一种或一种以上的结构式(I)的化合物;进一步优选的,发光层中含有一种或一种以上的结构式1-50的化合物。

[0055] 有机电致发光器件的发光层含有磷光发光客体材料和具有结构式(I)的化合物作为主体材料,其中结构式(I)化合物作为主体材料,其浓度为整个发光层重量的20-99.9%,优选80-99%,更优选为90-99%。

[0056] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为1-1000nm,优选50-500nm。

[0057] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式I的化合物时,可以使用搭配其他材料,如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阻挡层等,而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。

[0058] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层,所需材料具有很好的空穴传输性能,能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。可以包括其他小分子和高分子有机化合物,包括但不限于咪唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、茈类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitrihexaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咪唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0059] 本发明的有机电致发光器件的发光层,具有很好的发光特性,可以根据需要调节可见光的范围。除本发明的具有结构式I化合物作为磷光主体材料外,磷光发光客体材料可以包含选自钪、铜、铯、银、铟、铂、金和钷中的至少一种金属的有机金属络合物。

[0060] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能,能够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。可以选择如下化合物,但是不限于此,氧杂恶唑,噻唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮嗪类化合物,三氮杂苯类化合物,喹啉类化合物,二氮蒽类化合物,含硅杂环类化合物,喹啉类化合物,菲啉类化合物,金属螯合物(如Alq3),氟取代苯类化合物,苯并咪唑类化合物。

[0061] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,除本发明的具有结构式I化合物外,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此,碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0062] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0063] 器件实验表明,本发明如结构式(I)所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度。采用该有机电致发光化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

## 附图说明

[0064] 图 1 为化合物 19 的氢核磁谱图。

[0065] 图 2 为化合物 24 的氢核磁谱图。

[0066] 图 3 为化合物 31 的氢核磁谱图。

[0067] 图 4 为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图

[0068] 其中,110 代表为玻璃基板,120 代表为阳极,130 代表为空穴注入层,140 代表为空穴传输层,150 代表为发光层,160 代表为电子传输层,170 代表为电子注入层,180 代表为阴极。

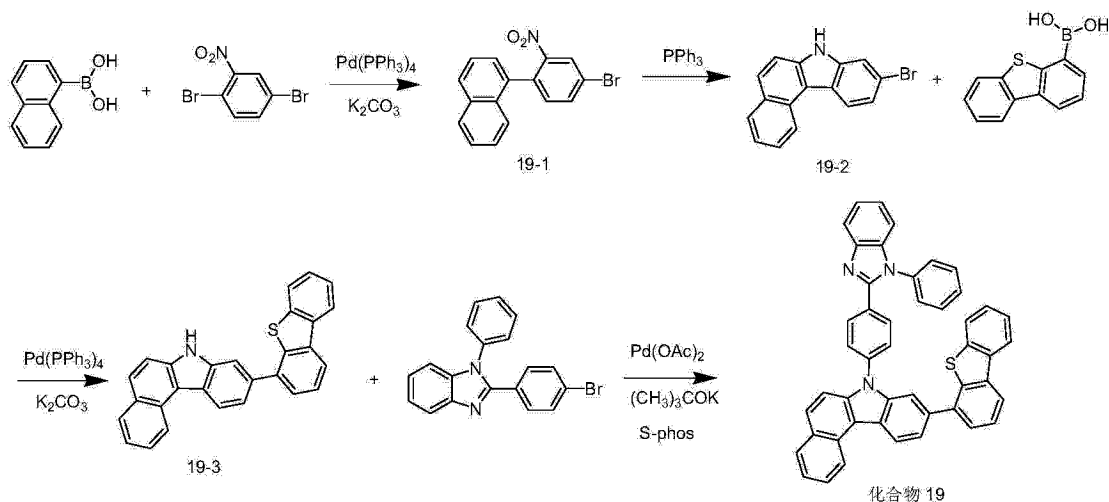
### 具体实施方式

[0069] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0070] 实施例 1

[0071] 化合物 19 的合成

[0072]



[0073] 中间体 19-1 的合成

[0074] 在单口烧瓶中,加入萘硼酸 (3.44g, 20mmol), 2,5-二溴硝基苯 (6.13g, 22mmol), 四氢呋喃 (100ml) 和 2M 碳酸钾水溶液 (100ml) 和四(三苯基磷)钯 (0.46g, 0.4mmol), 在氮气保护下加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 3.33g 白色固体, 产率为 51%。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.23(d,  $J = 1.7\text{Hz}$ , 1H), 7.92(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 2H), 7.84(d,  $J = 8.2$ , 1H), 7.51(t,  $J = 8.0$ , 2H), 7.42(m, 2H), 7.38(d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 1H), 7.32(m, 1H)。

[0075] 中间体 19-2 的合成

[0076] 在单口烧瓶中,加入中间体 19-1 (3.27g, 10mmol), 三苯基磷 (5.25, 20mmol), 和邻二氯苯 (30ml), 氮气保护下加热回流 4 小时, 反应完, 冷却, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 1.53g 黄色固体, 产率为 52%。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.69(d,  $J = 8.6\text{Hz}$ , 1H), 8.47(s, 1H), 8.41(d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 1H), 8.01(d,  $J = 8.3\text{Hz}$ , 1H), 7.89(d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 1H), 7.76-7.68(m, 2H), 7.63(d,  $J = 8.8\text{Hz}$ , 1H), 7.50(t,  $J = 7.6\text{Hz}$ , 2H)。

[0077] 中间体 19-3 的合成

[0078] 在单口烧瓶中,加入中间体 19-2 (1.16g, 4mmol), 二苯并噻吩-4-硼酸

(1.00g, 4.4mmol), 四氢呋喃 (20ml) 和 2M  $K_2CO_3$  水溶液 (10ml) 和四(三苯基磷)钯 (0.092g, 0.08mmol), 在氮气保护下加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 1.20g 橘黄色固体, 产率为 75%。 $^1H$  NMR(400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.86(d,  $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.71(d,  $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.57(s, 1H), 8.24(m, 2H), 8.06(d,  $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.98(s, 1H), 7.92(t,  $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.88(m, 1H), 7.84-7.75(m, 2H), 7.71-7.62(m, 3H), 7.58-7.48(m, 3H).

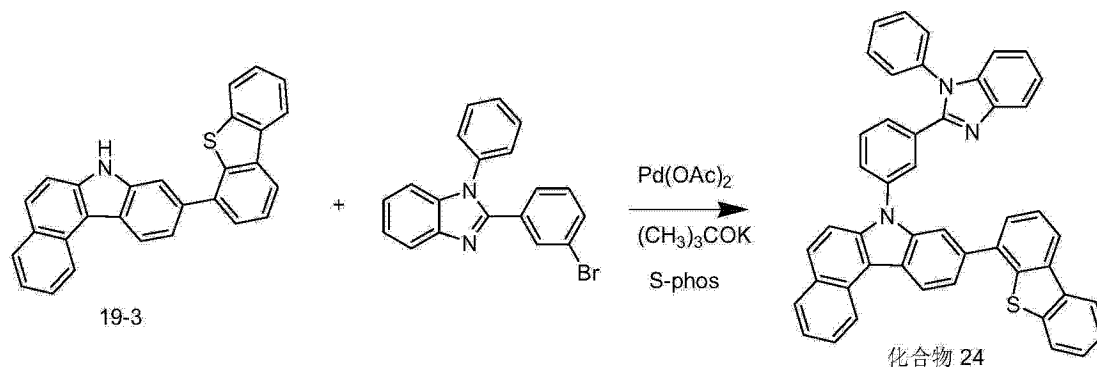
[0079] 化合物 19 的合成

[0080] 在三口烧瓶中, 加入化合物 19-3(0.099g, 0.25mmol), 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并咪唑 (0.13g, 0.375mmol), 叔丁醇钾 (0.034g, 0.3mmol) 和二甲苯 (20ml), 在氮气保护下, 加入醋酸钯 (0.0028g, 0.0125mmol) 和磷配体 (0.0088g, 0.025mmol), 然后加热回流 24 小时, 反应完, 冷却反应, 减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷溶解, 水洗, 用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 0.10g 白色固体, 产率为 60%。 $^1H$  NMR(400MHz, DMSO):  $\delta$  8.94(m, 2H), 8.50-8.38(m, 2H), 8.15(d,  $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.05(d,  $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.92-7.77(m, 8H), 7.73-7.62(m, 3H), 7.62-7.50(m, 7H), 7.43(m, 1H), 7.38-7.27(m, 2H), 7.23(d,  $J = 8.0$ Hz, 1H). 化合物 19 的氢核磁谱图见图 1。

[0081] 实施例 2

[0082] 化合物 24 的合成

[0083]



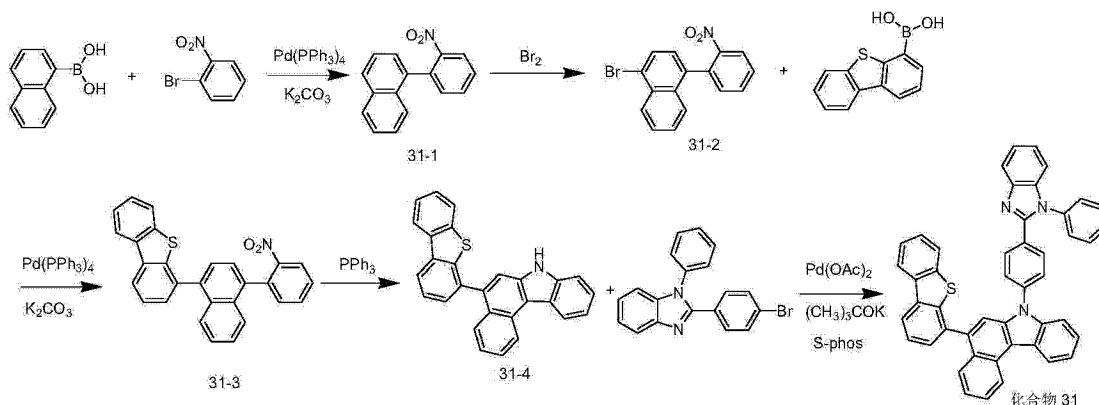
[0084] 在三口烧瓶中, 加入化合物 19-3(0.099g, 0.25mmol), 2-(3-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并咪唑 (0.13g, 0.375mmol), 叔丁醇钾 (0.034g, 0.3mmol) 和二甲苯 (20ml), 在氮气保护下, 加入醋酸钯 (0.0028g, 0.0125mmol) 和磷配体 (0.0088g, 0.025mmol), 然后加热回流 24 小时, 反应完, 冷却反应, 减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷溶解, 水洗, 用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 0.085g 白色固体, 产率为 51%。 $^1H$  NMR(400MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.85-8.87(d,  $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.71-8.73(d,  $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.18-8.22(m, 2H), 8.02-8.04(d,  $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.93-7.97(m, 1H), 7.88-8.90(d,  $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.08-7.82(m, 22H).

[0085] 化合物 24 的氢核磁谱图见图 2。

[0086] 实施例 3

[0087] 化合物 31 的合成

[0088]



#### [0089] 中间体 31-1 的合成

[0090] 在单口烧瓶中,加入萘硼酸 (3.44g, 20mmol), 2-溴硝基苯 (4.42g, 22mmol), 四氢呋喃 (100ml),  $2\text{M K}_2\text{CO}_3$  水溶液 (100ml) 和四(三苯基磷)钯 (0.46g, 0.4mmol), 在氮气保护下加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 3.44g 白色固体, 产率为 69%。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.08 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 1H), 7.91 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 2H), 7.71 (m, 1H), 7.61 (m, 1H), 7.55 - 7.38 (m, 5H), 7.35 (m, 1H)。

#### [0091] 中间体 31-2, 31-3 和化合物 31-4 的合成

[0092] 在三口烧瓶中,加入化合物 31-1 (2.49g, 10mmol), 并滴加液溴 (0.5ml, 10mmol), 四氯化碳 (10ml), 氮气保护加热回流 24 小时, 反应结束后, 冷却反应, 除去溶剂得中间体 31-2。再向瓶中加入三苯基磷 (5.25g, 20mmol), 在搅拌下加入二氯苯, 至固体全部溶解, 然后加热回流 4 小时, 反应完, 冷却, 减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 得中间体 31-3。再向单口瓶中加入噻吩-4-硼酸 (2.51g, 11mmol), 四氢呋喃 (50ml) 和  $2\text{M K}_2\text{CO}_3$  水溶液 (50ml), 在氮气保护下, 加入四(三苯基磷)钯 (0.23g, 0.2mmol), 然后加热回流 5 小时, 反应完, 冷却, 用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 2.80g 白色固体 (中间体 31-4), 产率为 65%。中间体 31-4 的核磁为,  $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.93 (d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 1H), 8.67 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 8.56 (s, 1H), 8.29 (m, 2H), 7.86 - 7.71 (m, 4H), 7.65 (m, 3H), 7.56 - 7.42 (m, 4H), 7.38 (m, 1H)。

#### [0093] 化合物 31 的合成

[0094] 在三口烧瓶中,加入中间体 31-4 (0.099g, 0.25mmol), 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并咪唑 (0.13g, 0.375mmol), 叔丁醇钾 (0.034g, 0.3mmol) 和二甲苯 (20ml), 在氮气保护下, 加入醋酸钯 (0.0028g, 0.0125mmol) 和磷配体 (0.0088g, 0.025mmol), 然后加热回流 24 小时, 反应完, 冷却反应, 减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷溶解, 水洗, 用无水硫酸钠干燥, 旋转除去有机溶剂, 粗产物进行柱层析提纯, 得到 0.10g 白色固体, 产率为 60%。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz, DMSO)  $\delta$  9.06 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 8.84 (d,  $J = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 8.53 (d,  $J = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 8.48 (m, 1H), 7.92 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.82 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 4H), 7.74 (m, 4H), 7.63 (d,  $J = 6.4\text{Hz}$ , 2H), 7.59 - 7.43 (m, 10H), 7.33 (m, 3H), 7.20 (d,  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H)。化合物 31 的氢核磁谱图见图 3。

#### [0095] 实施例 4

[0096] 有机电致发光器件的制备

[0097] 使用实施例 1 的化合物 19 制备 OLED

[0098] 首先,将透明导电 ITO 玻璃基板 110(上面带有阳极 120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理 30 秒。

[0099] 然后,在 ITO 上蒸镀 5nm 厚的 HAT-CN 为空穴注入层 130

[0100] 然后,蒸镀 TAPC,形成 65nm 厚的空穴传输层 140。

[0101] 然后,在空穴传输层上蒸镀 10nm 厚的发光层 150,其中,化合物 19 为主体发光材料,而以 7% Ir(ppy)<sub>2</sub>acac 作为磷光掺杂客体材料。

[0102] 然后,在发光层上蒸镀 50nm 厚的 TmPyPB 作为电子传输层 160。

[0103] 最后,蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 170 和 100nm Al 作为器件阴极 180。

[0104] 所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得在在 7V 的驱动电压下的电流密度为 175mA/cm<sup>2</sup>,在 10V 的驱动电压下的电流密度为 430mA/cm<sup>2</sup>,为绿色光谱。

[0105] 实施例 5

[0106] 除了用实施例 3 的化合物 31 代替化合物 19 作为发光层的主体材料外,其他材料和步骤与实施例 4 一样进行制备器件。

[0107] 所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得在在 7V 的驱动电压下的电流密度为 160mA/cm<sup>2</sup>,在 10V 的驱动电压下的电流密度为 400mA/cm<sup>2</sup>,为绿色光谱。

[0108] 比较例 1

[0109] 首先,将透明导电 ITO 玻璃基板 110(上面带有阳极 120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理 30 秒。

[0110] 然后,在 ITO 上蒸镀 5nm 厚的 HAT-CN 为空穴注入层 130

[0111] 然后,蒸镀 TAPC,形成 65nm 厚的空穴传输层 140。

[0112] 然后,在空穴传输层上蒸镀 10nm 厚发光层 150,其中,化合物 CBP 为主体发光材料,而以 7% Ir(ppy)<sub>2</sub>acac 作为磷光掺杂客体材料。

[0113] 然后,在发光层上蒸镀 50nm 厚的 TmPyPB 作为电子传输层 160。

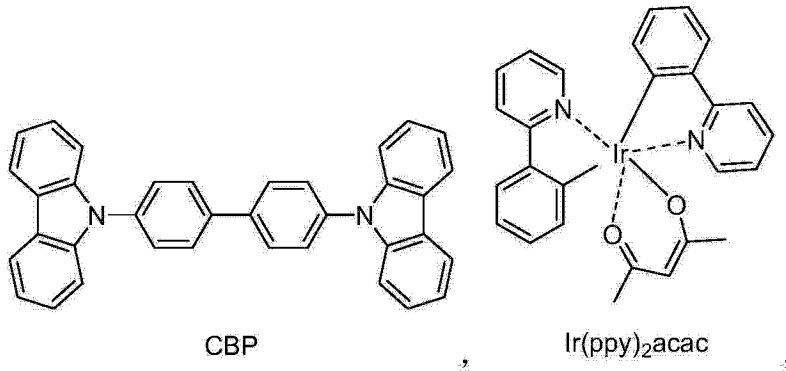
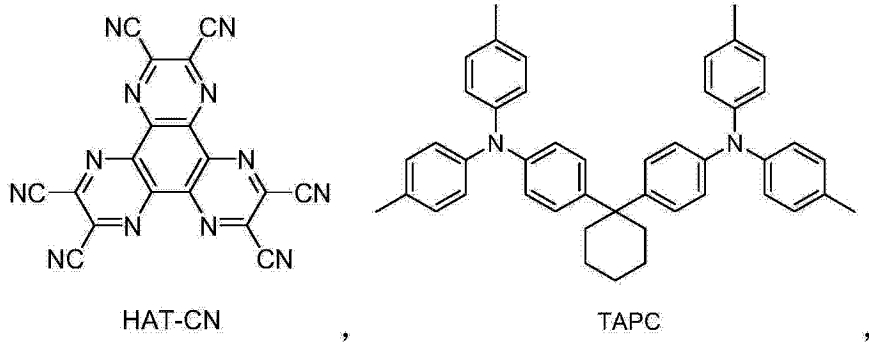
[0114] 最后,蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 170 和 100nm Al 作为器件阴极 180。

[0115] 所制备的器件(结构示意图见图 4)用 Photo Research PR650 光谱仪测得在在 7V 的驱动电压下的电流密度为 140mA/cm<sup>2</sup>,在 10V 的驱动电压下的电流密度为 365mA/cm<sup>2</sup>,为绿色光谱。

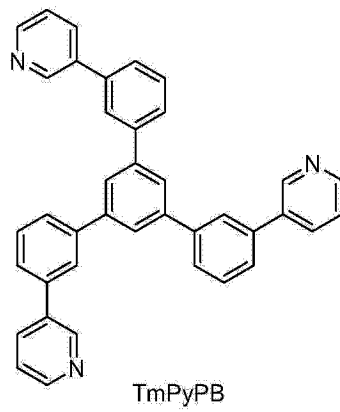
[0116] 在相同的驱动电压条件下,应用本发明的基于苯并咪唑的磷光主体材料制备的有机电致发光器件的效率和电流密度高于比较例,如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,本发明制备的有机电致发光器件具有高的效率和光纯度。

[0117] 器件中所述结构式,

[0118]



[0119]



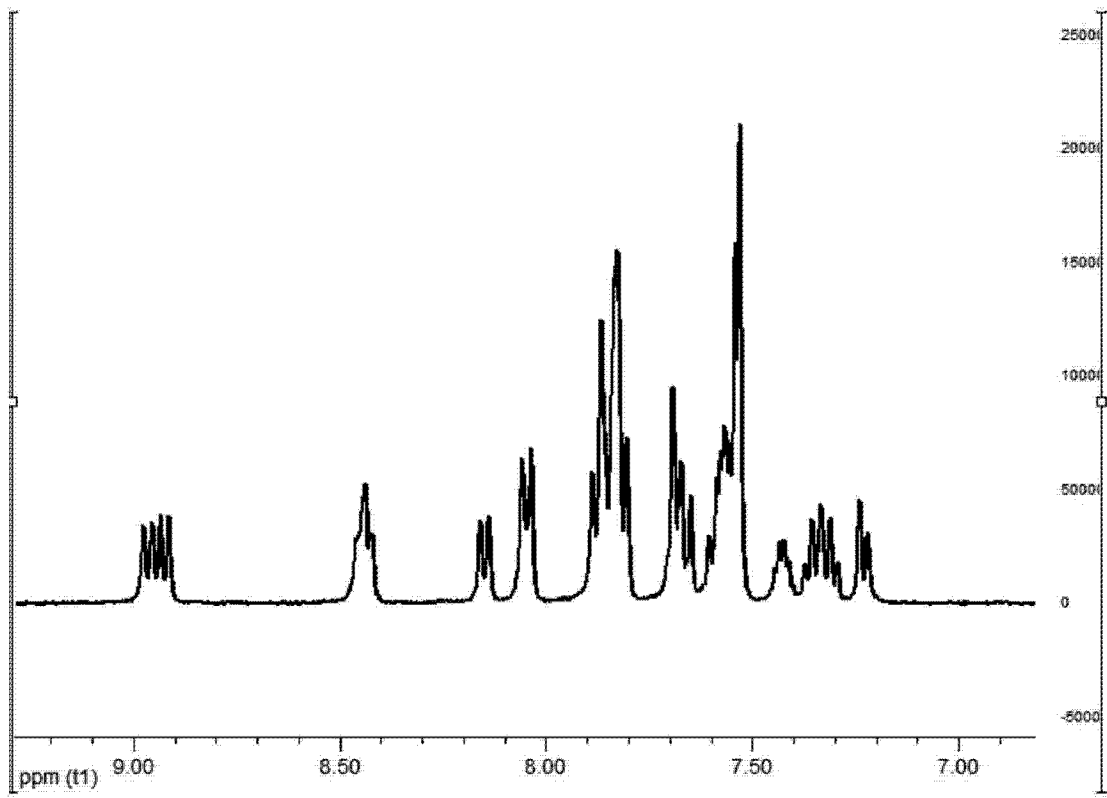


图 1

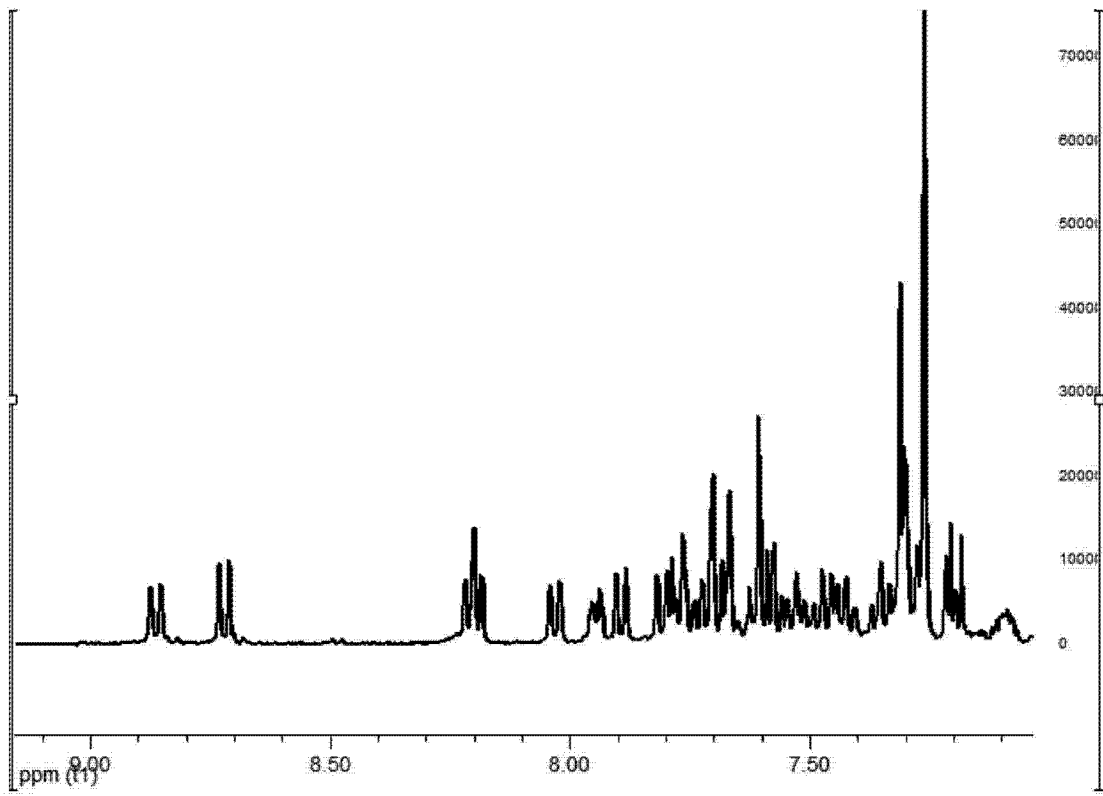


图 2

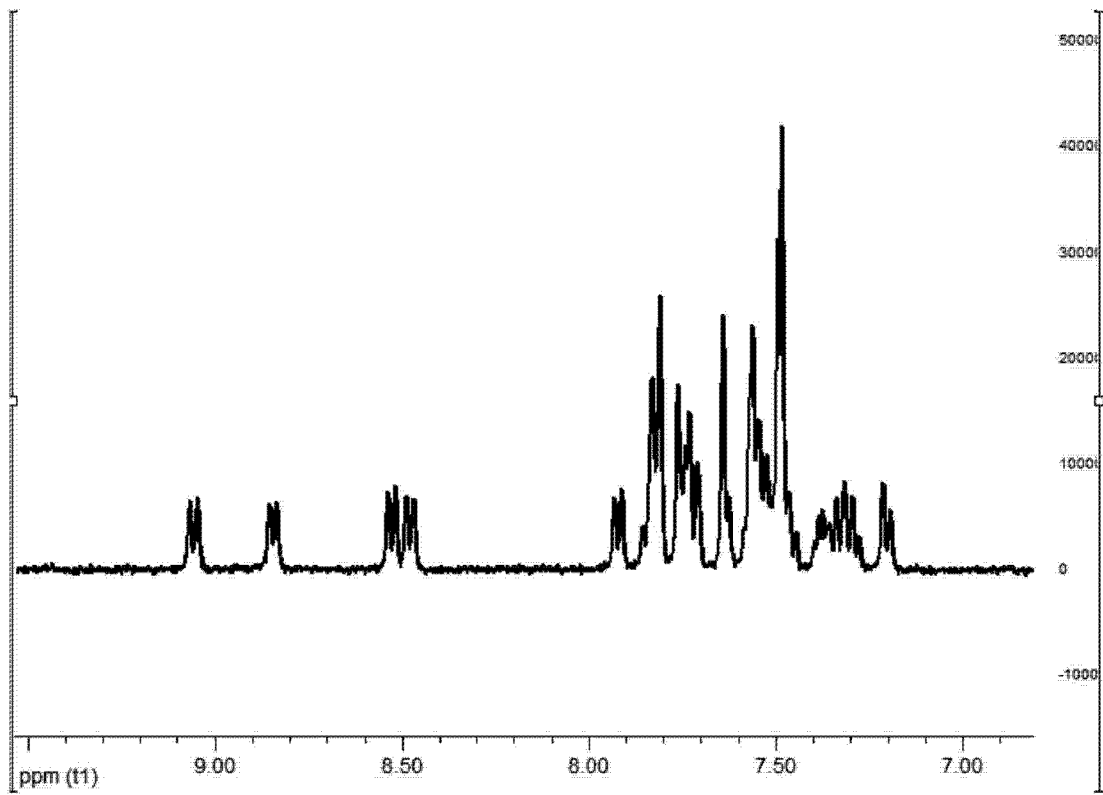


图 3

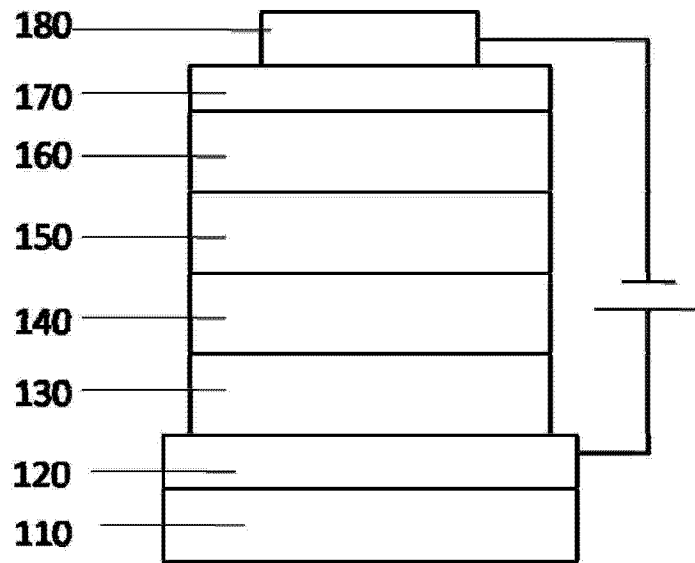


图 4

专利名称(译)	一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN104362261A</a>	公开(公告)日	2015-02-18
申请号	CN201410572709.9	申请日	2014-10-23
[标]申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
[标]发明人	黄锦海 苏建华		
发明人	黄锦海 苏建华		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/50		
代理人(译)	于晓菁		
其他公开文献	CN104362261B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种基于磷光发光主体材料的有机电致发光器件，该器件包含阳极、阴极和有机层，有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层或电子传输层中的一层或一层以上，其中所述有机层中至少有一层含有如下结构式I所述的基于苯并咪唑的磷光发光主体材料：

