



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110862817 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201910945564.5

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.09.30

(71)申请人 常州强力显镭光电材料有限公司

地址 213102 江苏省常州市武进区遥观镇
钱家工业园钱家路8号

申请人 深圳大学

(72)发明人 杨楚罗 相烨鹏 尹校君 孙杰
蒋建兴 孙霞

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 413/14(2006.01)

C07D 417/14(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C07F 7/10(2006.01)

C07D 491/107(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书7页 说明书17页 附图1页

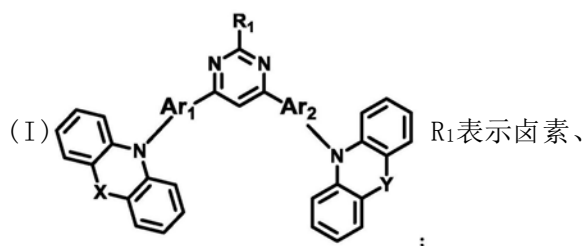
(54)发明名称

热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件

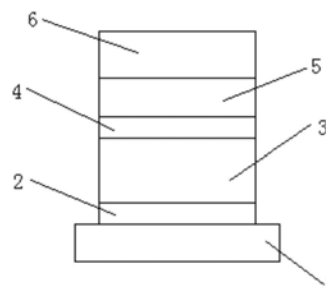
基、呋喃基、噻吩基、茚基、吡啶和吩噻嗪中任意一种。

(57)摘要

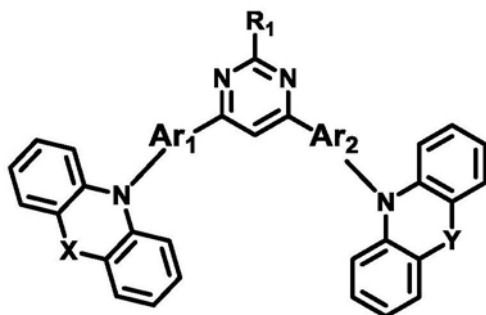
本发明提供了一种热激活延迟荧光材料、组合物及有机电致发光器件。该荧光材料具有式



氰基、环烷基、烷氧基、取代的C₆~C₃₀的芳基、未取代的C₇~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的任意一种；Ar₁和Ar₂各自独立地表示取代或未取代的亚芳基或亚杂芳基中的任意一种；X和Y各自独立地表示单键、-O-、-S-、-C(R₃R₄)-、-Si(R₃R₄)-和-N(R₅)-中的任意一种，R₃和R₄各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、呋唑基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基杂环中任意一种，R₅为氢、苯基、联苯基、萘基、呋唑



1. 一种热激活延迟荧光材料,其特征在于,具有如下通式(I)所示结构:



通式(I);

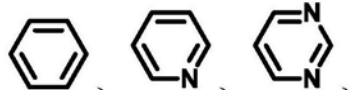
其中, R_1 表示卤素、氰基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代的 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、未取代的 $C_7\sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的杂芳基中的任意一种;

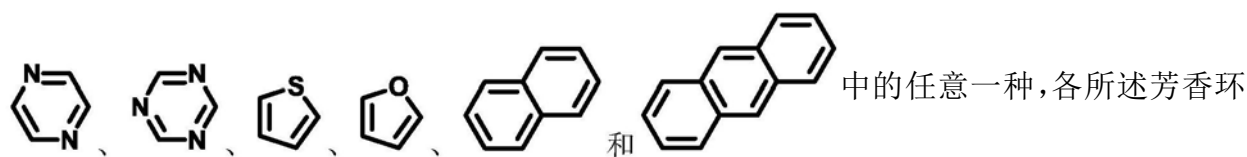
Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚杂芳基中的任意一种;

X 和 Y 各自独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_3R_4)-$ 、 $-Si(R_3R_4)-$ 和 $-N(R_5)-$ 中的任意一种, R_3 和 R_4 各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、呋唑基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基杂环中的任意一种, R_5 为氢、苯基、联苯基、萘基、呋唑基、呋喃基、噻吩基、茆基、吡啶和吩噻嗪中的任意一种,

所述取代所用的取代基分别独立地选自卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂芳基中的一种或多种。

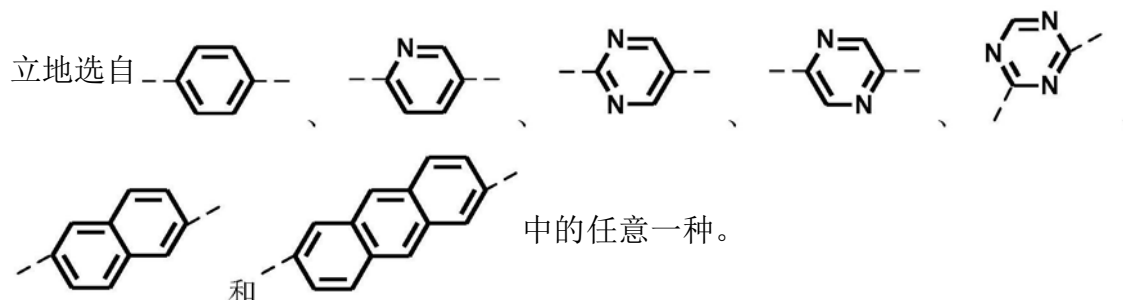
2. 根据权利要求1所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述环烷基为 $C_5\sim C_{10}$ 的环烷基,所述烷氧基为 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基,所述芳基包括苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基;所述杂芳基包括吡啶基、嘧啶基、三嗪基和噻吩基。

3. 根据权利要求1所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述 R_1 为2个以上芳香环结构通过单键连接组成的基团,其中单个芳香环结构为选自 、

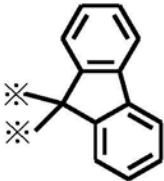


中的任意一种,各所述芳香环结构中的任意一个或多个氢可被氘取代,优选所述 R_1 中与所述通式(I)中的嘧啶基连接的芳香环结构为亚苯基。

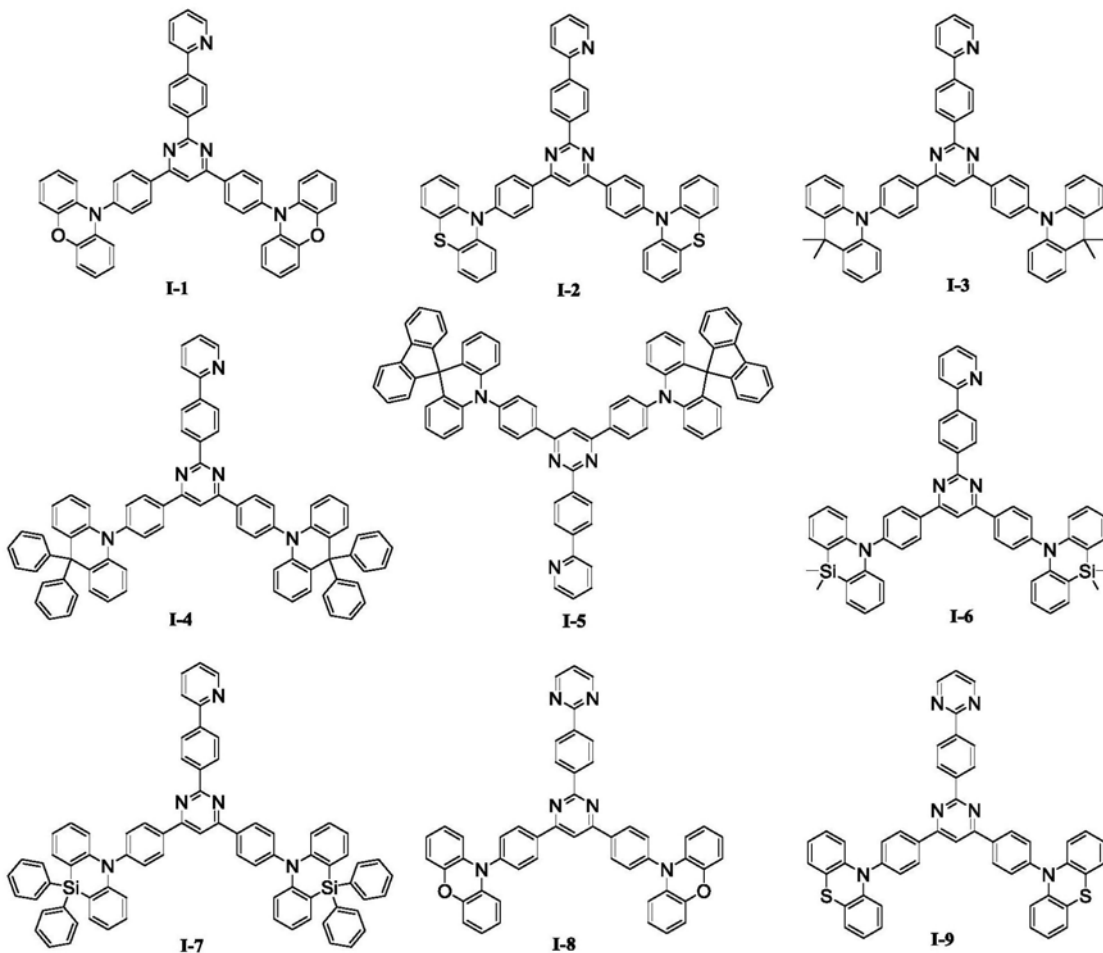
4. 根据权利要求1所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述 Ar_1 和所述 Ar_2 各自独

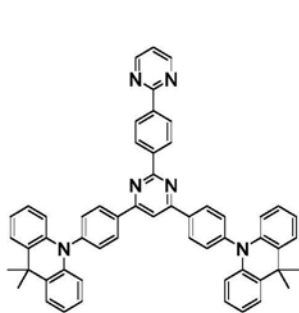


5. 根据权利要求1所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述X和Y各自独立地选

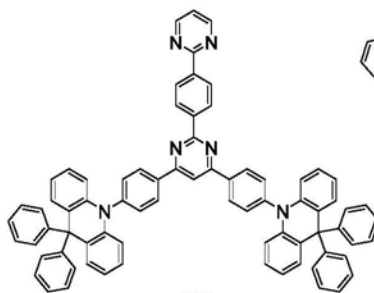
自-O-、-S-、-C(CH₃)₂-、-C(Ph)₂-、-Si(CH₃)₂-、-Si(Ph)₂-和中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述的热激活延迟荧光材料,其特征在于,所述热激活延迟荧光材料选自以下化合物中的任意一种:

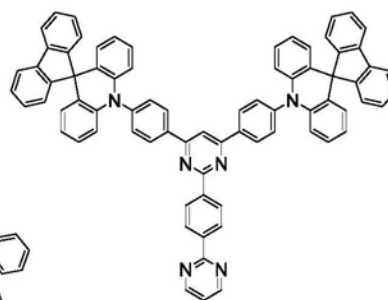




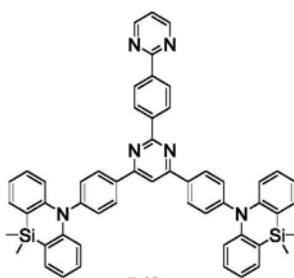
I-10



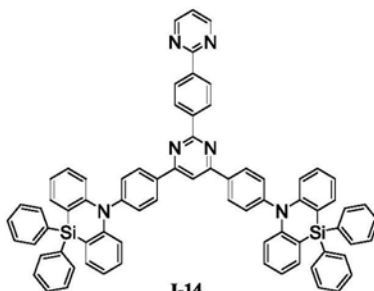
I-11



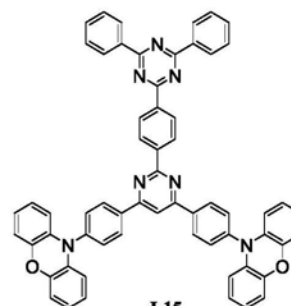
I-12



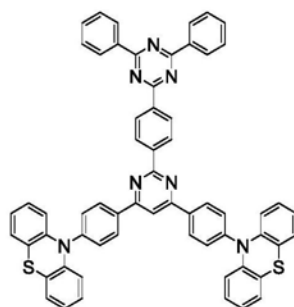
I-13



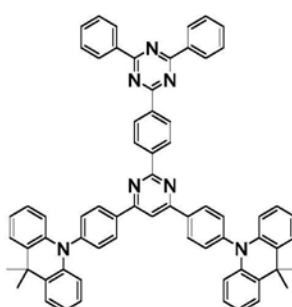
I-14



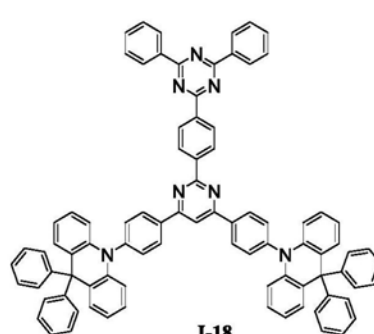
I-15



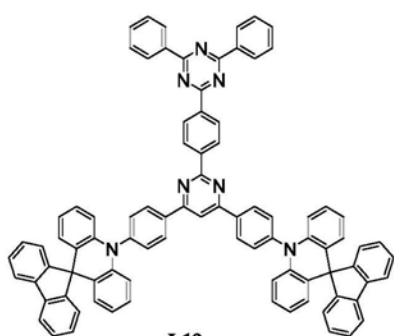
I-16



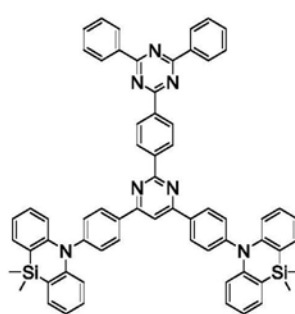
I-17



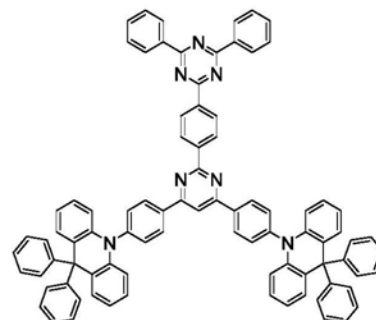
I-18



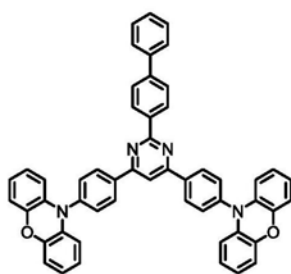
I-19



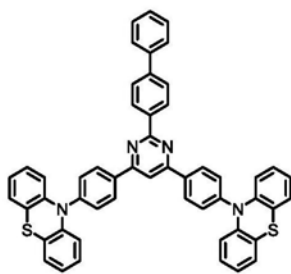
I-20



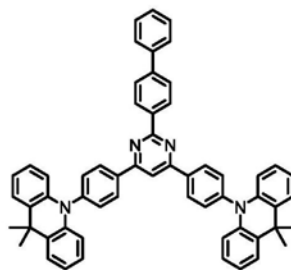
I-21



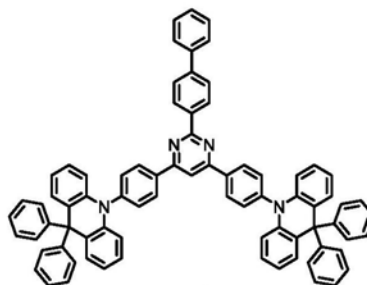
I-22



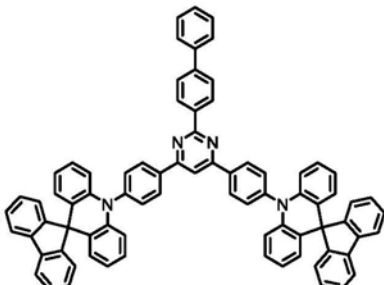
I-23



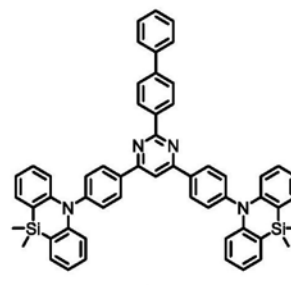
I-24



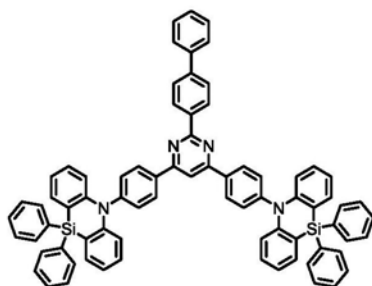
I-25



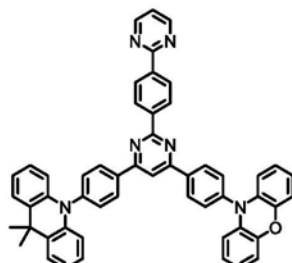
I-26



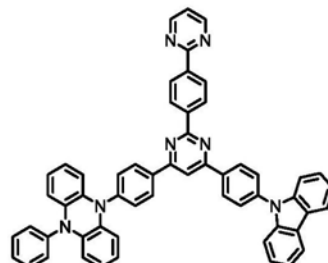
I-27



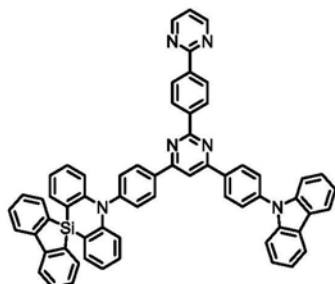
I-28



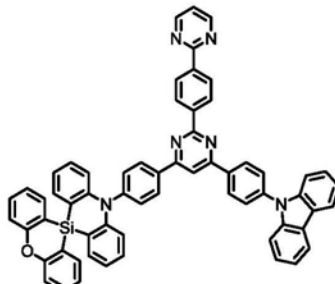
I-29



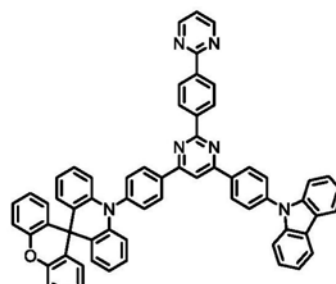
I-30



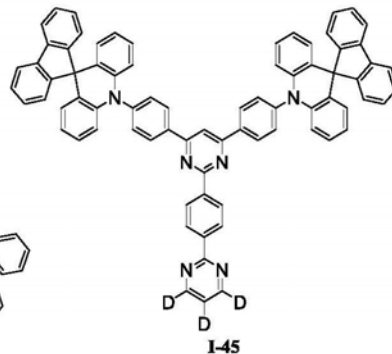
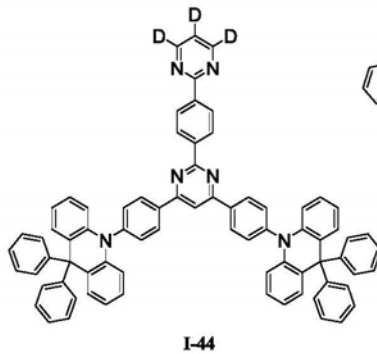
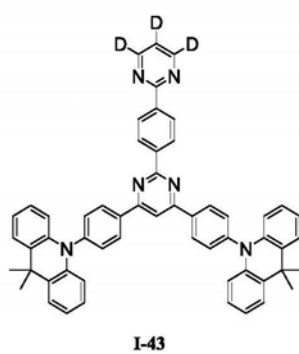
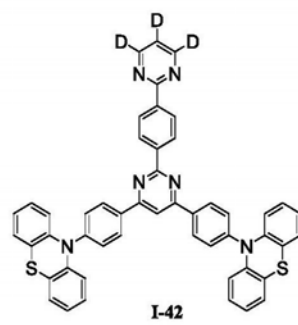
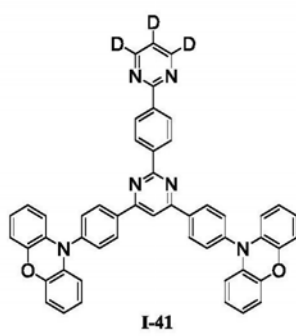
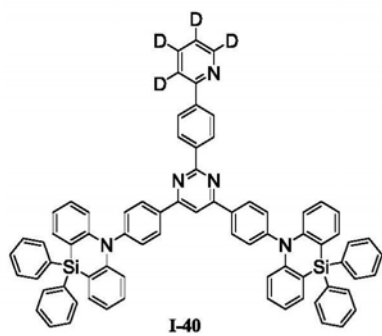
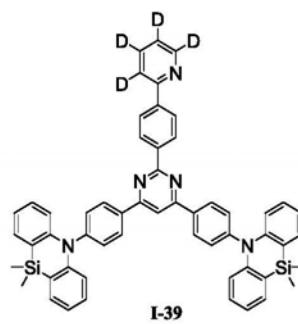
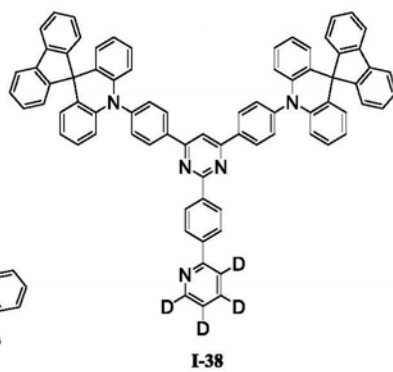
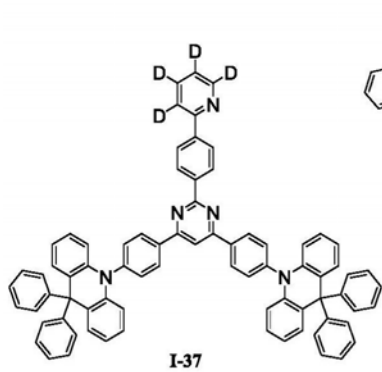
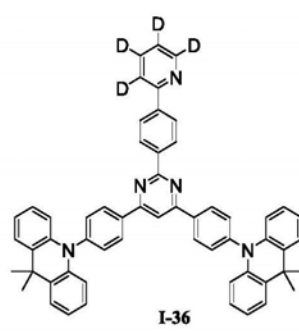
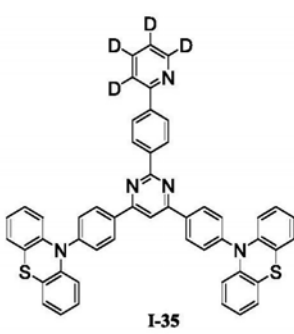
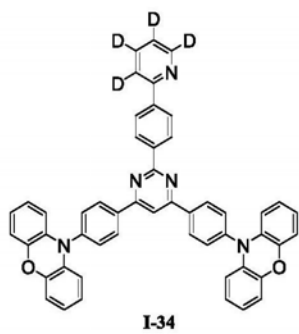
I-31

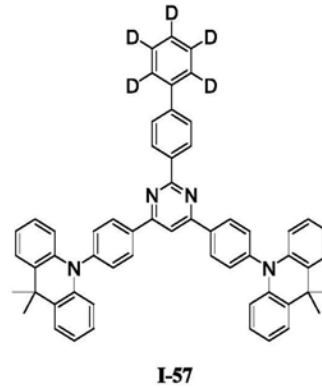
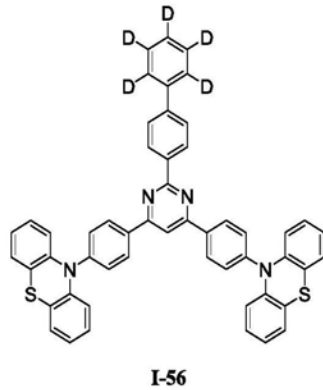
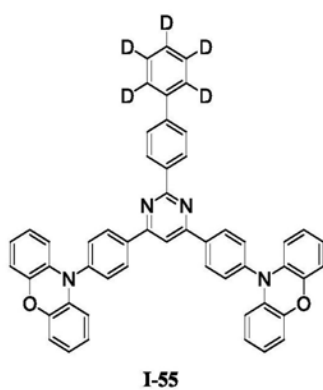
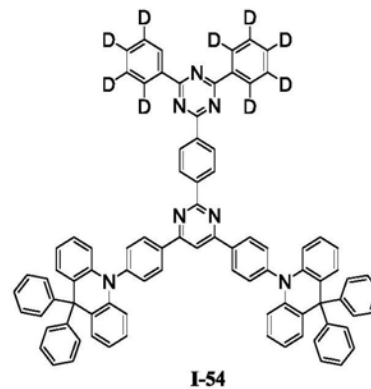
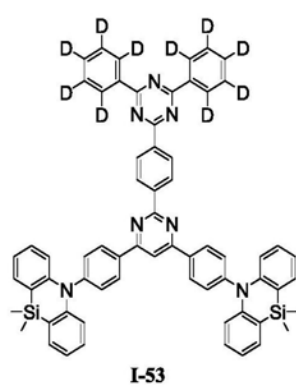
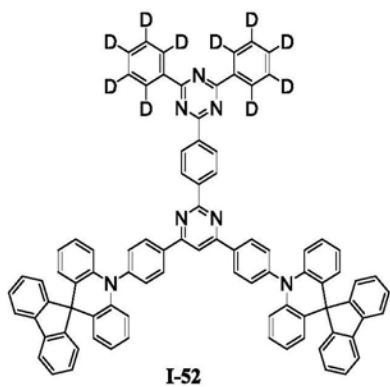
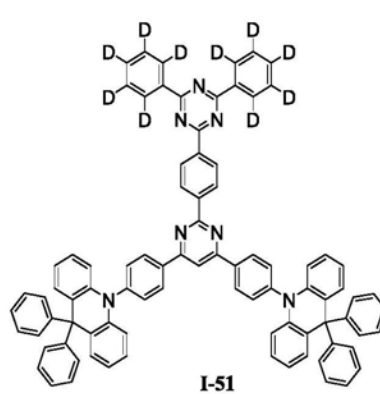
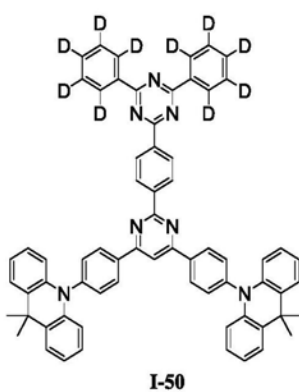
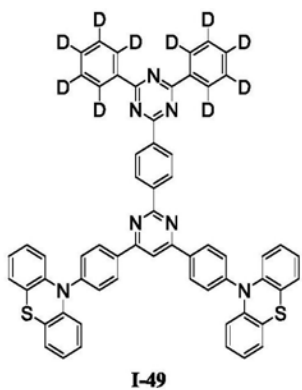
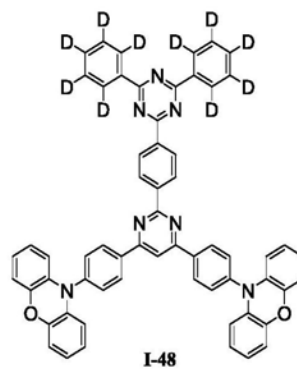
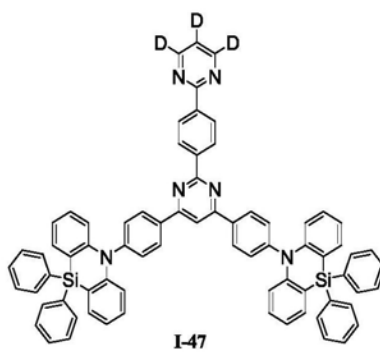
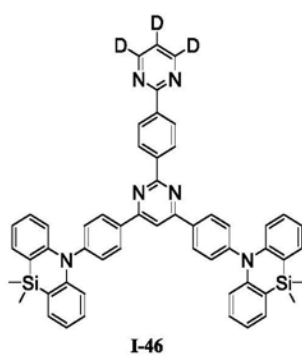


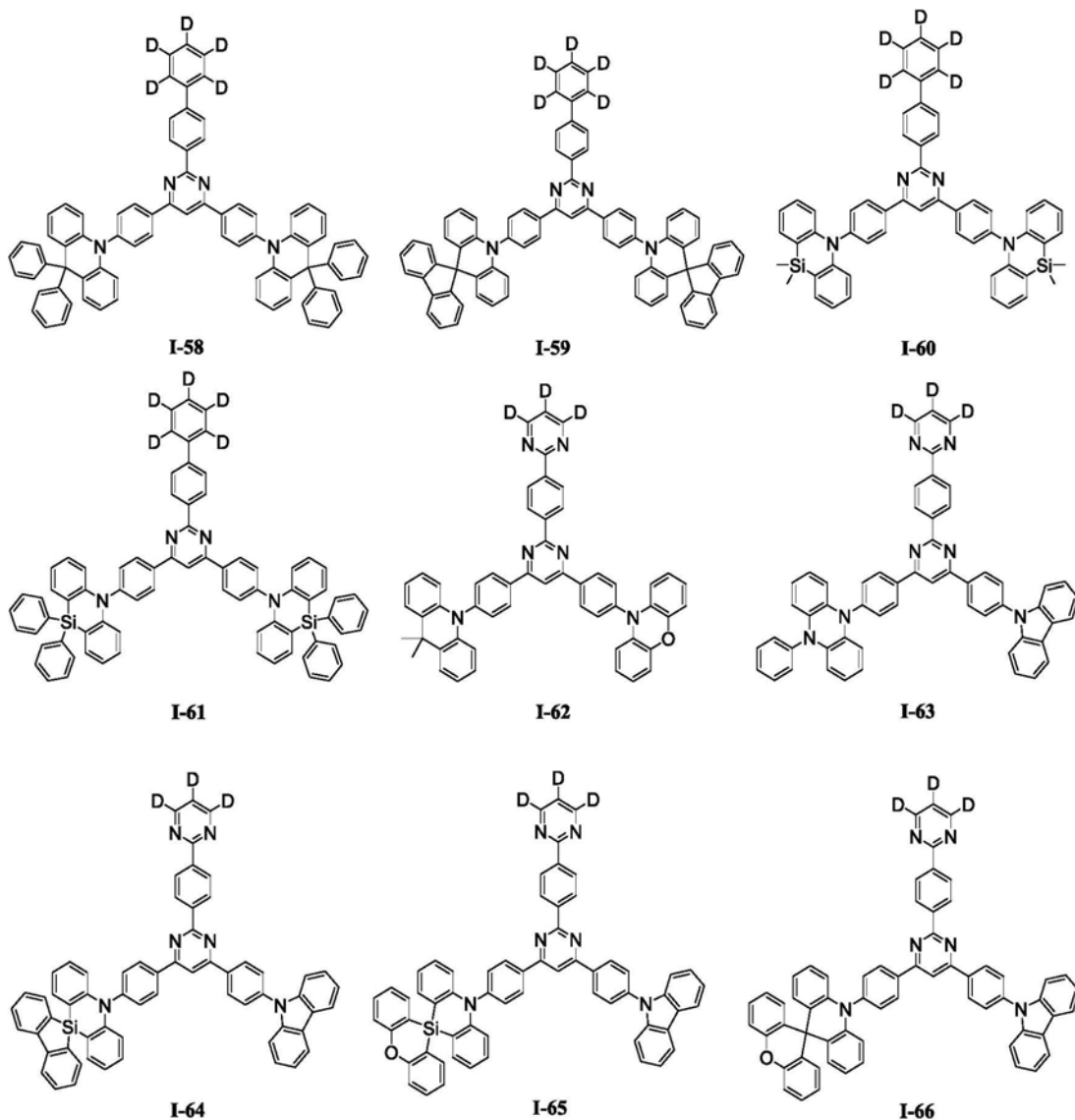
I-32



I-33







7. 一种热激活延迟荧光组合物, 包括热激活延迟荧光材料, 其特征在于, 所述热激活延迟荧光材料为权利要求1至6中任一项所述的热激活延迟荧光材料。

8. 一种有机电致发光器件, 包括发光层, 所述发光层包括热激活延迟荧光材料, 其特征在于, 所述热激活延迟荧光材料为权利要求1至6中任一项所述的热激活延迟荧光材料。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述发光器件还包括依次叠置的阳极层、空穴传输层、可选的空穴注入层、所述发光层、可选的电子注入层、电子传输层和阴极层。

10. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机电致发光器件的电致发光波长在400nm到900nm之间。

热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体而言,涉及一种热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 自1987年柯达公司C.W.Tang等人首次报道通过真空蒸镀的方法制备出以Alq₃为发光材料的双层器件结构以来,有机发光二极管(OLED)就得到了人们的极大关注。有机电致发光可以分为荧光和磷光电致发光,磷光材料需要用到贵金属铂、铱、铕等,而传统荧光材料只能利用占有率为25%的单线态激子。

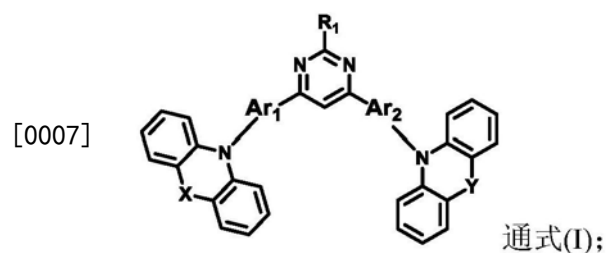
[0003] 为了解决上述问题,日本九州大学Adachi教授提出了反向系间穿越(RISC)的概念,使有机分子能够同时利用单、三线态激子而达到很高的激子利用率,从而获得高的器件性能。Adachi在2012年Nature Photonics上报道了基于二苯砜的天蓝光热激活荧光材料,其效率已经达到相应的铱配合物磷光材料的发光效率,使得热激活延迟荧光材料的发展蒸蒸日上。

[0004] 现有的热激活延迟荧光(TADF)材料其延迟寿命通常较长,使得基于其的器件在高亮度下会有剧烈的效率衰减,因此开发出短延迟寿命、高发光效率的热激活延迟荧光材料具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件,以解决现有技术中热激活延迟荧光材料发光效率低的问题。

[0006] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种热激活延迟荧光材料,具有如下通式(I)所示结构:



[0008] 其中,R₁表示卤素、氰基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代的C₆~C₃₀的芳基、未取代的C₇~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的任意一种;Ar₁和Ar₂各自独立地表示取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚杂芳基中的任意一种;X和Y各自独立地表示单键、-O-、-S-、-C(R₃R₄)-、-Si(R₃R₄)-和-N(R₅)-中的任意一种,R₃和R₄各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、呋唑基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基杂环中的任意一种,R₅为氢、苯基、联苯基、萘基、呋唑基、呋喃基、噻吩基、茚基、吡啶和吩噻嗪

中的任意一种,取代所用的取代基分别独立地选自卤素、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、 $C_3\sim C_{30}$ 杂芳基中的一种或多种。

[0009] 据本发明的另一方面,提供了一种热激活延迟荧光组合物,包括热激活延迟荧光材料,该热激活延迟荧光材料为上述任一种的热激活延迟荧光材料。

[0010] 据本发明的再一方面,提供了一种有机电致发光器件,包括发光层,发光层包括热激活延迟荧光材料,该热激活延迟荧光材料为上述任一种的热激活延迟荧光材料。

[0011] 进一步地,上述发光器件还包括依次叠置的阳极层、空穴传输层、可选的空穴注入层、发光层、可选的电子注入层、电子传输层和阴极层。

[0012] 进一步地,上述有机电致发光器件的电致发光波长在400nm到900nm之间。

[0013] 应用本发明的技术方案,上述结构通式(I)中包含具有强给电子能力的二苯胺类衍生物作给体单元和具有强拉电子能力的嘧啶核作受体单元,且具有强给电子能力的给体单元和具有强拉电子能力的受体单元通过芳香环桥联的方式连接,由于二苯胺类衍生物作给体单元的刚性结构和大的位阻,可提高分子中电子给体和芳香环桥联之间的扭转角,从而获得较低的 ΔE_{ST} ,进而实现更高的RISC速率和更高的能量利用率;同时在嘧啶的2位或2,4位通过连接基团来拓展平面,从而进一步提升包含其的OLED(有机发光二极管)器件中的耦合输出效率以及发光效率。上述热激活延迟荧光材料可作为OLED中的TADF(热激活延迟荧光)发光层材料,通过掺入主体材料,可提高其用作电致发光器件中的发光效率及稳定性。

附图说明

[0014] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0015] 图1示出了根据本发明的一种实施例提供的OLED器件的结构示意图;

[0016] 其中,上述附图包括以下附图标记:

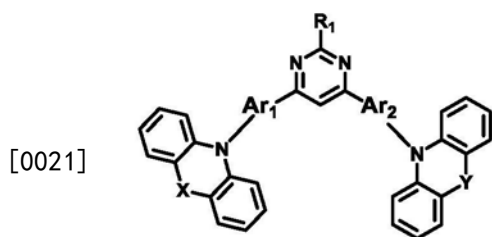
[0017] 1、阳极层;2、空穴传输层;3、辅助层;4、发光层;5、电子传输层;6、阴极层。

具体实施方式

[0018] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0019] 如本申请背景技术所分析的,现有技术的热激活延迟荧光材料的延迟寿命较长、发光效率较低,为了解决现有技术中热激活延迟荧光材料发光效率低的问题,本申请提供了一种热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件。

[0020] 在本申请一种典型的实施方式中,提供了一种热激活延迟荧光材料,该热激活延迟荧光材料的结构如下通式(I)所示,



通式(I)

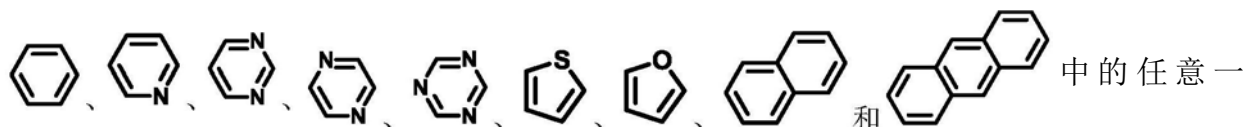
[0022] 其中, R_1 表示卤素、氰基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基、未取代的 $C_7 \sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基中的任意一种; Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚杂芳基中的任意一种; X 和 Y 各自独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_3R_4)-$ 、 $-Si(R_3R_4)-$ 和 $-N(R_5)-$ 中的任意一种, R_3 和 R_4 各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、呋唑基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基杂环中的任意一种, R_5 为氢、苯基、联苯基、萘基、呋唑基、呋喃基、噻吩基、茆基、吡啶和吩噻嗪中的任意一种, 所述取代所用的取代基分别独立地选自卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基、 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基、 $C_3 \sim C_{30}$ 杂芳基中的一种或多种。

[0023] 按照热激活延迟荧光材料(参见C.Adachi, et.al., Nature, 2012, 492, 234.)的原理, 当化合物的单重态和三重态的差值(ΔE_{ST})足够小时, 该化合物的三重态激子可以通过反向隙间穿越(RISC)转换为单重态激子, 从而实现所有激子的利用。一般而言, TADF材料通过给电子基团(Donor)与吸电子基团(Acceptor)相连获得, 具有上述结构通式的热激活延迟荧光材料有利于获得化合物的热激活延迟荧光(TADF)特性, 具体地:

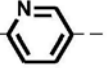
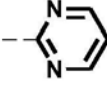
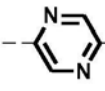
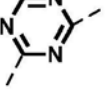
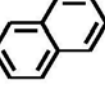
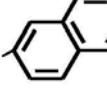
[0024] 上述结构通式(I)中包含具有强给电子能力的二苯胺类衍生物作给体单元和具有强拉电子能力的嘧啶核作受体单元, 且具有强给电子能力的给体单元和具有强拉电子能力的受体单元通过芳香环桥联的方式连接, 由于二苯胺类衍生物作给体单元的刚性结构和大的位阻, 可提高分子中电子给体和芳香环桥联之间的扭转角, 从而获得较低的 ΔE_{ST} , 进而实现更高的RISC速率和更高的能量利用率; 同时在嘧啶的2位或2,4位通过连接基团来拓展平面, 从而进一步提升包含其的OLED(有机发光二极管)器件中的耦合输出效率以及发光效率。上述热激活延迟荧光材料可作为OLED中的TADF(热激活延迟荧光)发光层材料, 通过掺入主体材料, 可提高其用作电致发光器件中的发光效率及稳定性。

[0025] 为了提高结构稳定性和简化热激活延迟荧光材料的制作方法, 优选环烷基为 $C_5 \sim C_{10}$ 的环烷基, 烷氧基为 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基, 芳基包括苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基; 杂芳基包括吡啶基、嘧啶基、三嗪基和噻吩基。

[0026] 在本申请一种实施例中, 为了进一步提高上述热激活延迟荧光材料, 优选上述 R_1 为2个以上芳香环结构通过单键连接组成的基团, 其中单个芳香环结构为选自

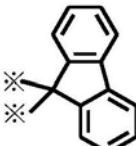


种, 各芳香环结构中的任意一个或多个氢可被氘取代, 优选 R_1 中与通式(I)中的嘧啶基连接的芳香环结构为亚苯基。同时通过连接2个以上芳香环来拓展平面获取水平优势的分子取向, 进而进一步提高材料的发光效率。

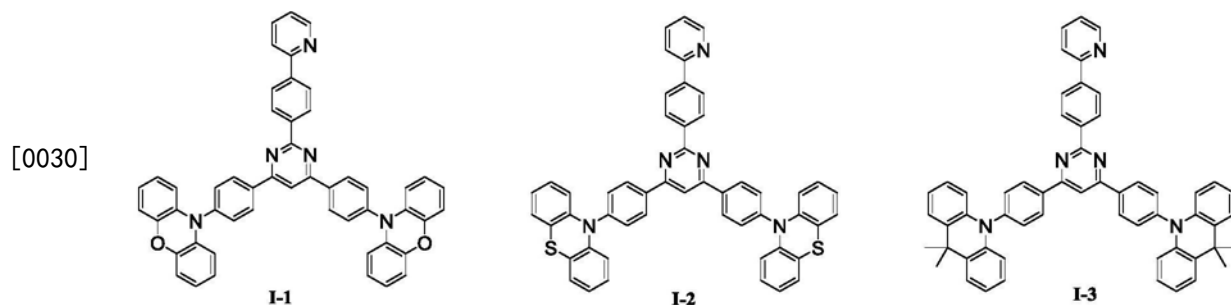
[0027] 在本申请另一种实施例中,上述Ar₁和Ar₂各自独立地选自 、、、、、 和  中的任意一种。上述各

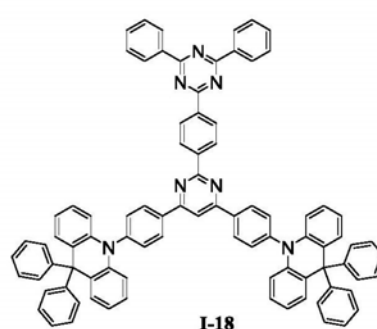
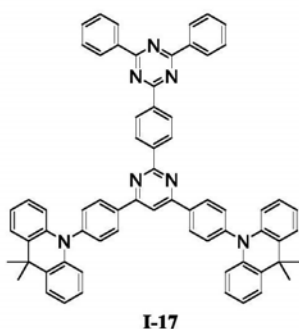
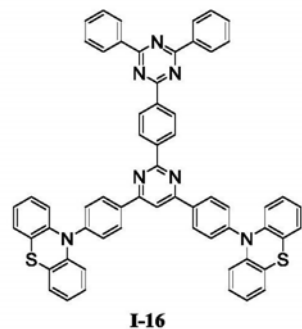
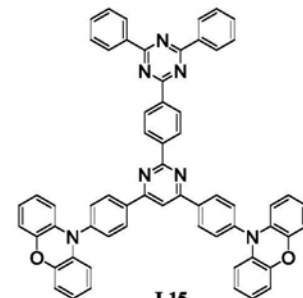
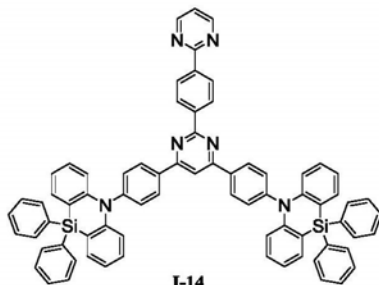
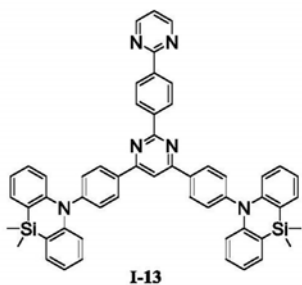
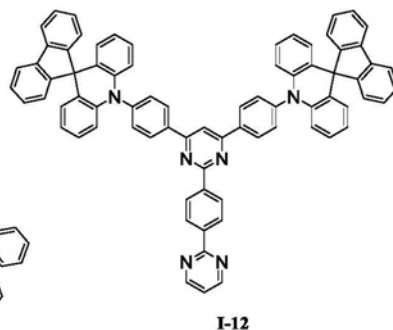
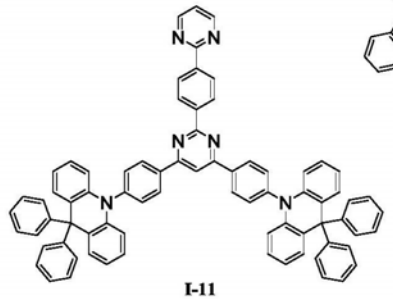
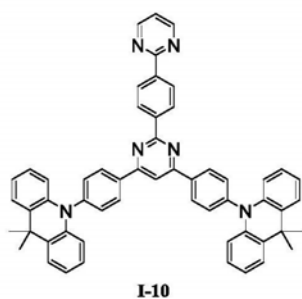
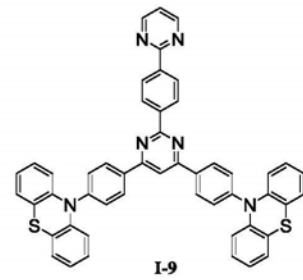
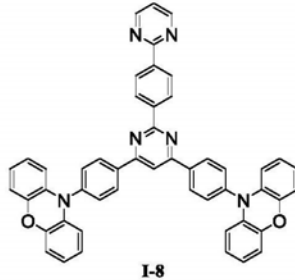
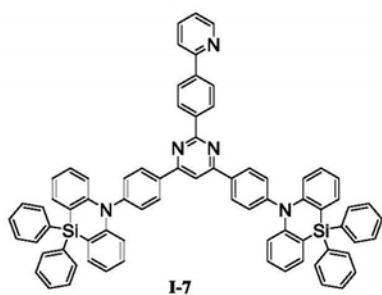
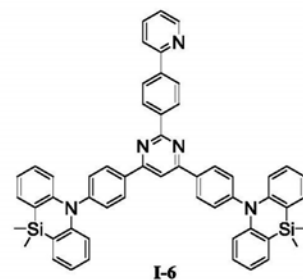
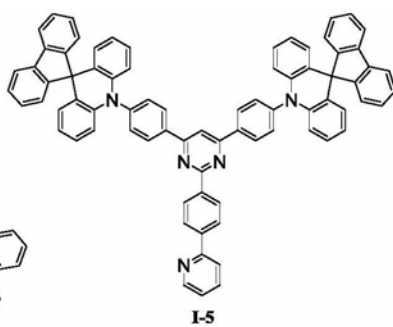
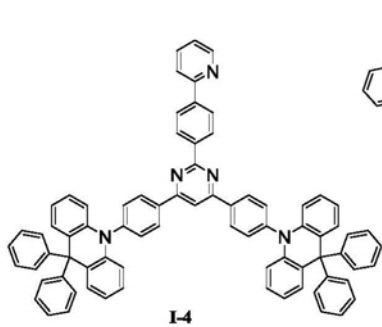
基团均具有π电子环,因此可以形成稳定的D-π-A-π-D型强电荷转移型化合物,进而可以有效提高热激活延迟荧光材料的荧光寿命和发光效率。

[0028] 在本申请另一种实施例中,上述X和Y各自独立地选自 -O-、-S-、-C(CH₃)₂-、-C

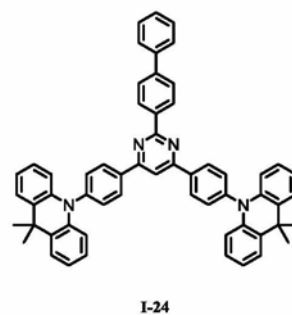
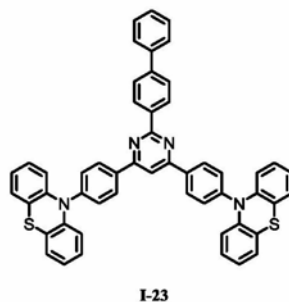
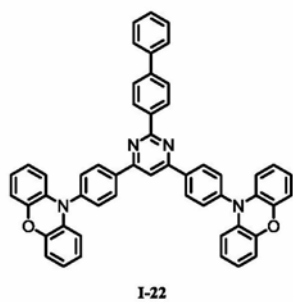
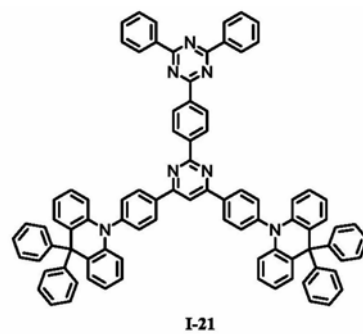
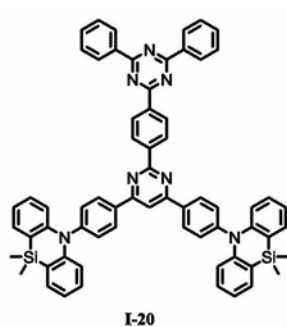
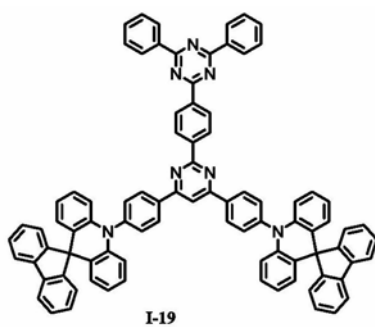
(Ph)₂-、-Si(CH₃)₂-、-Si(Ph)₂-、和  中的任意一种。

[0029] 进一步地,上述热激活延迟荧光材料选自以下化合物中的任意一种:

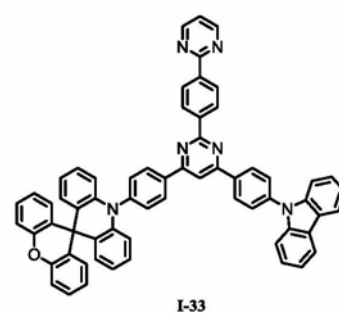
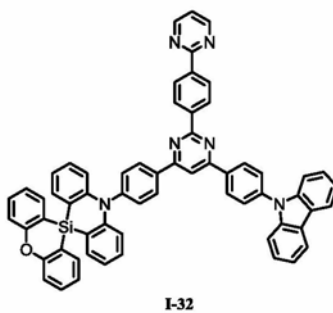
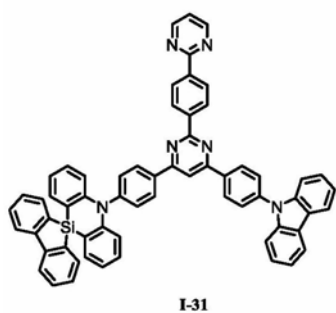
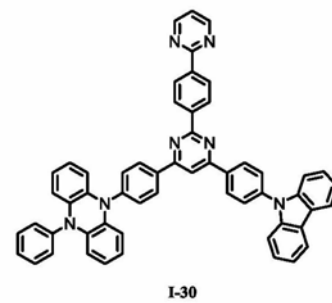
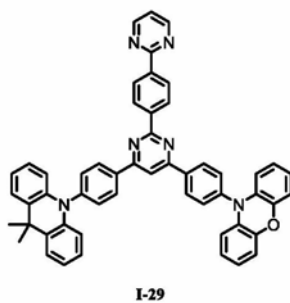
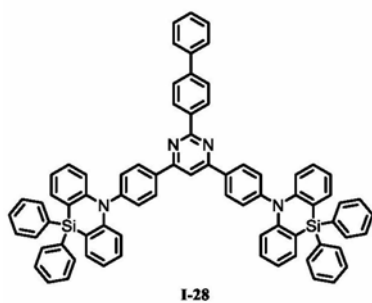
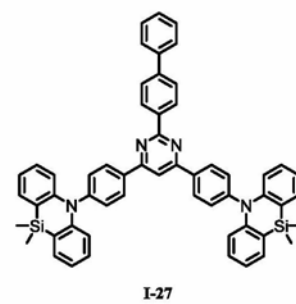
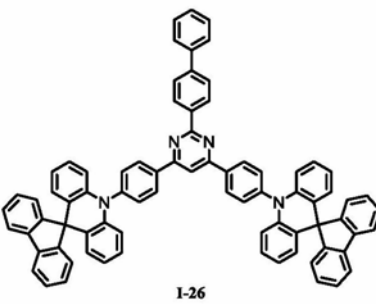
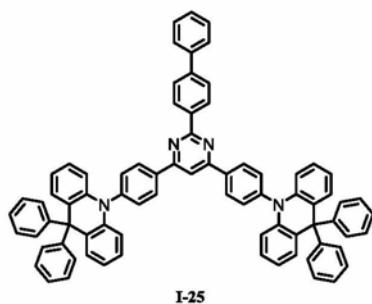


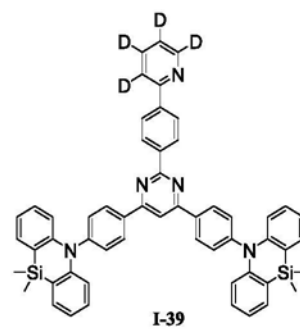
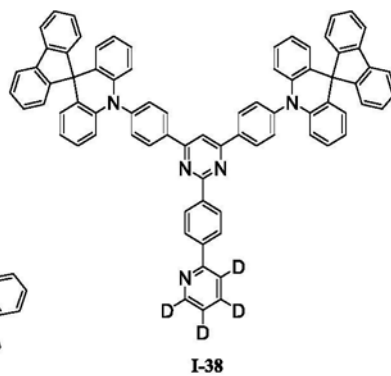
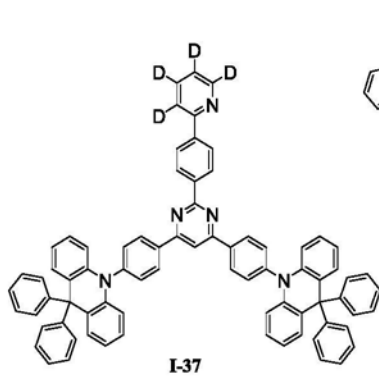
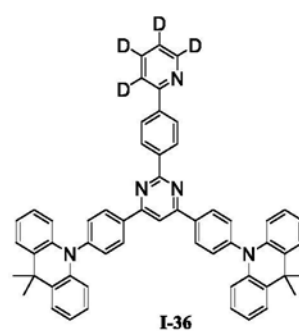
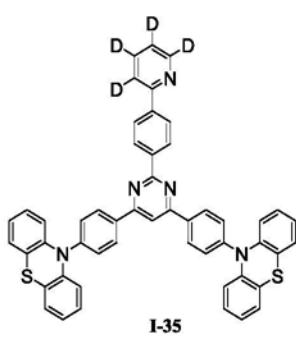
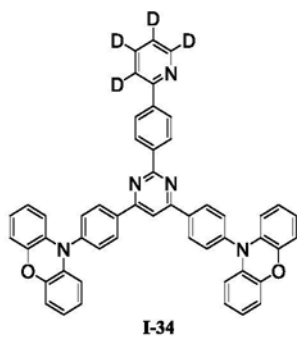


[0031]

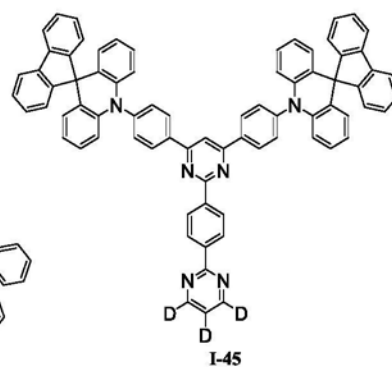
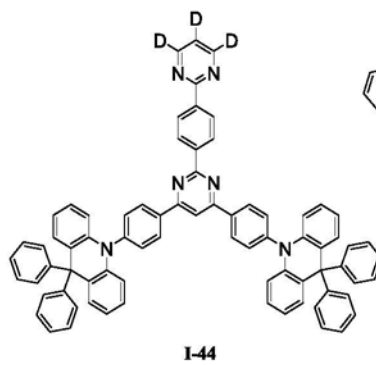
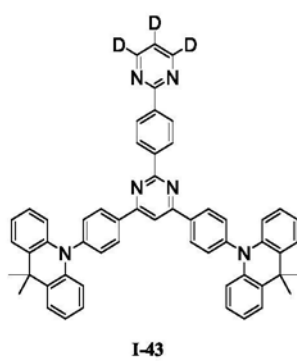
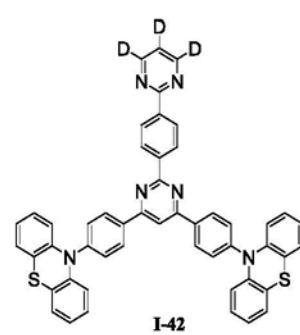
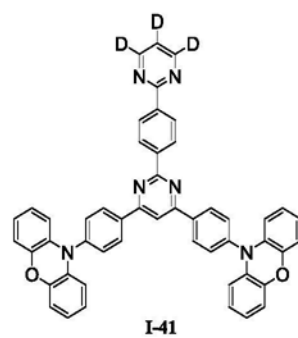
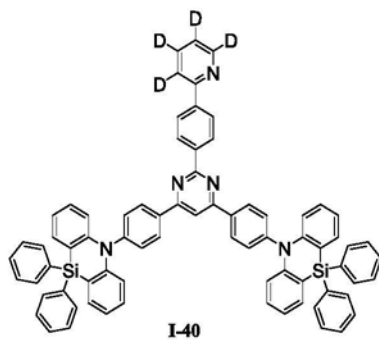


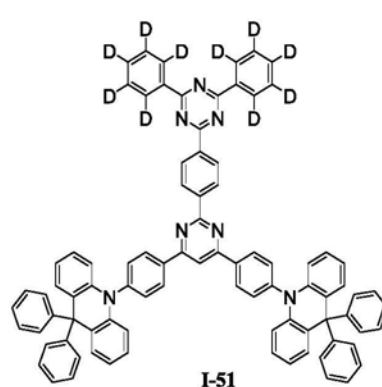
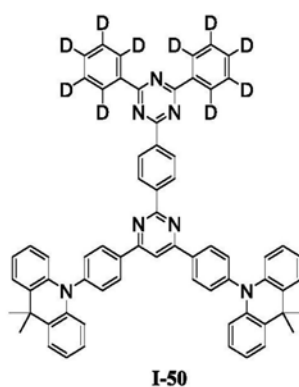
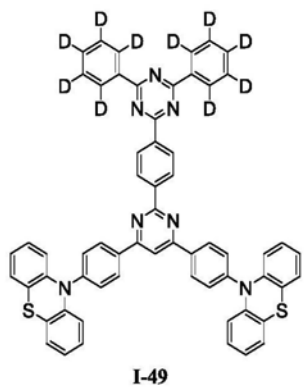
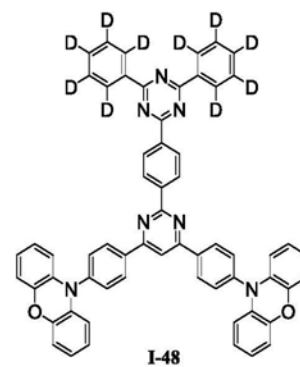
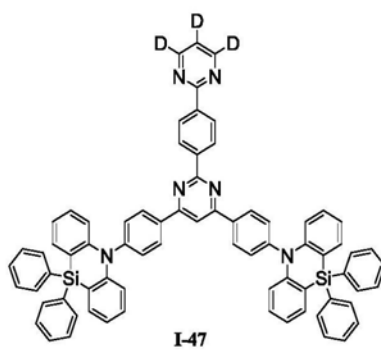
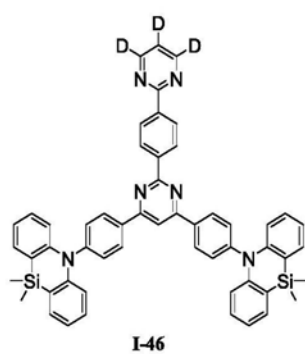
[0032]



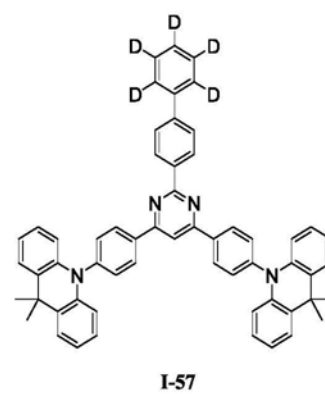
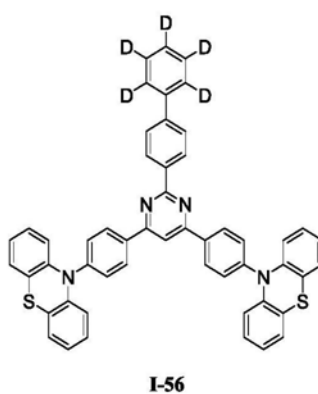
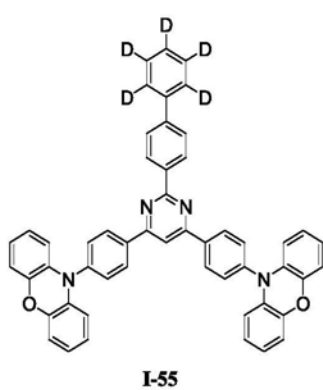
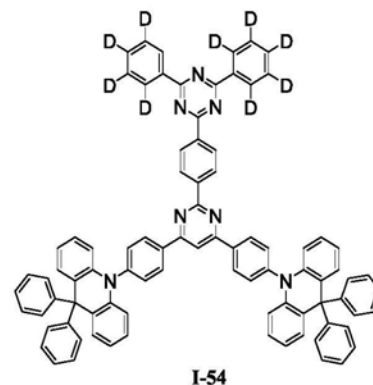
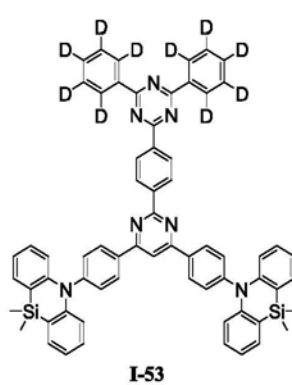
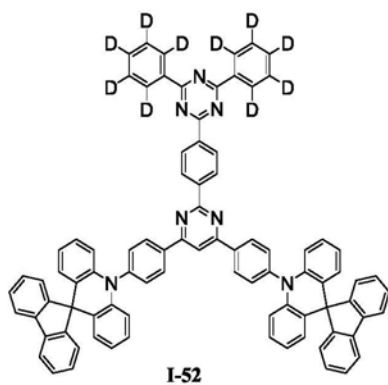


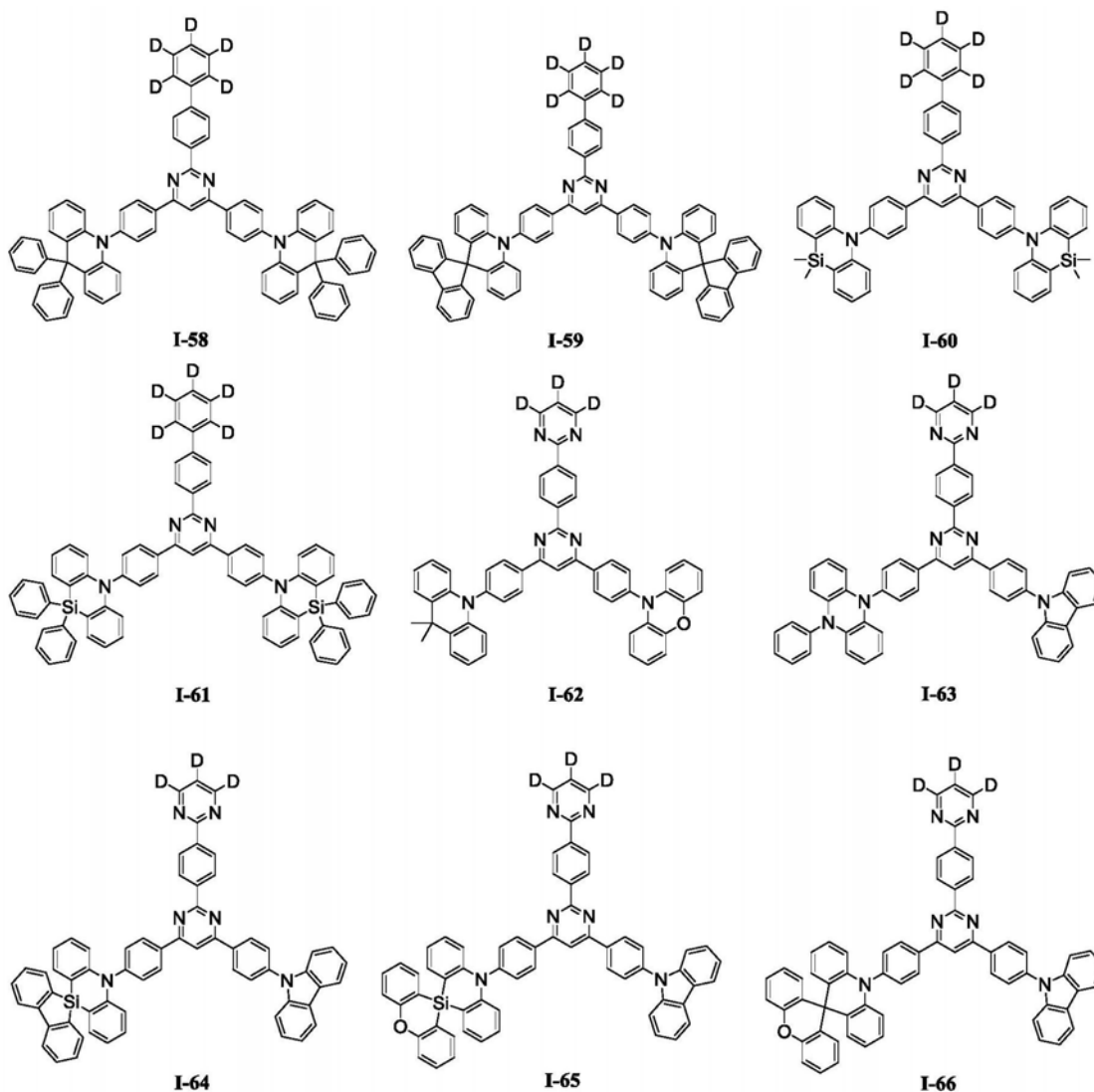
[0033]



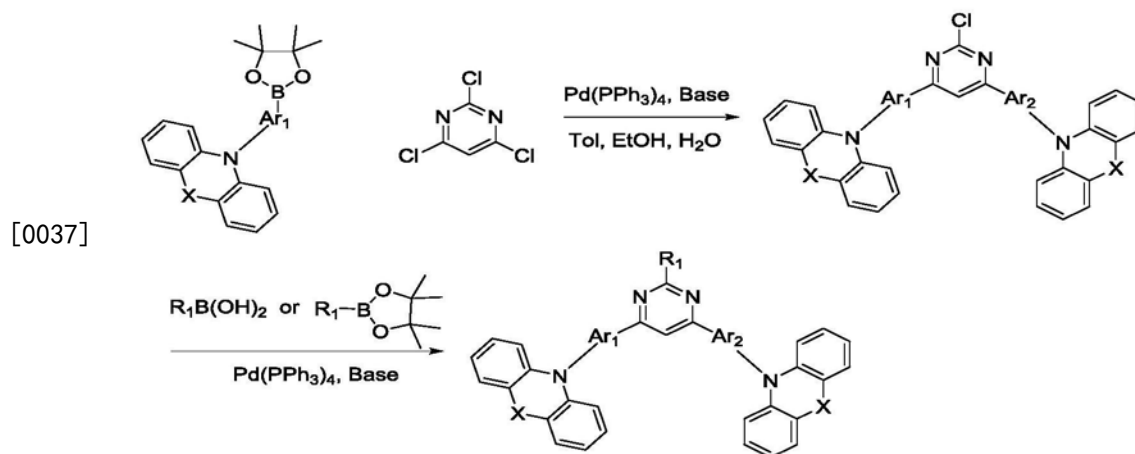


[0034]

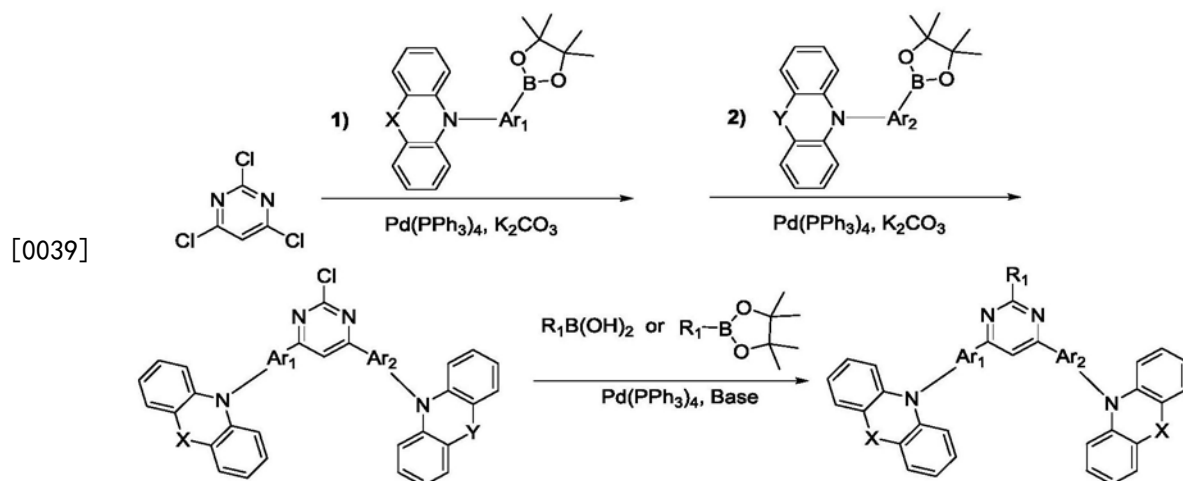




[0036] 本申请的上述各化合物的合成可以参考如下的路线：路线一（ $X=Y$ ）：



[0038] 路线二（ $X \neq Y$ ）：



[0040] 在本申请另一种典型的实施方式中,提供了一种热激活延迟荧光组合物,包括热激活延迟荧光材料,该热激活延迟荧光材料为上述任一种的热激活延迟荧光材料。由于本申请的热激活延迟荧光材料具有高发光效率,因此包含其的热激活延迟荧光组合物也具有高发光效率。

[0041] 进一步地,在一种实施例,上述热激活延迟荧光组合物还可以包含一种有机功能材料。该有机功能材料可选自空穴注入材料HIM,空穴传输材料HTM,电子传输材料ETM,电子注入材料EIM,电子阻挡材料EBM,空穴阻挡材料HBM,发光层主体材料等,以利于上述热激活延迟荧光组合物的应用。

[0042] 在本申请又一种典型的实施方式中,提供了一种有机电致发光器件,包括发光层,发光层包括热激活延迟荧光材料,该热激活延迟荧光材料为上述任一种的热激活延迟荧光材料。在发光层中设置本申请的热激活延迟荧光材料,可以为有机电致发光器件提供较高的发光效率。

[0043] 上述有机电致发光器件可以为现有技术中常用的有机电致发光器件,比如具有至少包含一个阴极,一个阳极以及位于二者之间的一个功能层,发光层作为其中的一个功能层。优选上述有机电致发光器件还包括依次叠置的第一透明电极层、空穴注入层、可选的空穴传输层、发光层、可选的电子传输层、电子注入层和第二透明电极层。

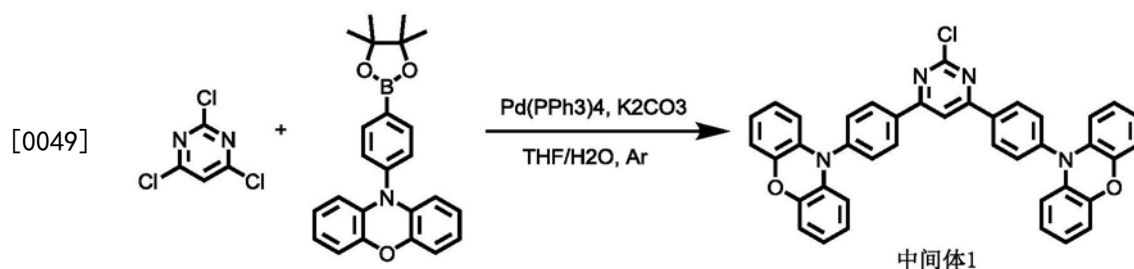
[0044] 在本申请一种实施例中,上述有机电致发光器件的电致发光波长在400nm到900nm之间。

[0045] 下面将结合优选实施例对本发明进行说明,但本发明并不局限于下列实施例,应当理解,所附权利要求包括了本发明的范围。在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0046] 本发明的热激活延迟荧光材料为如下结构的化合物,其制备方法如下:

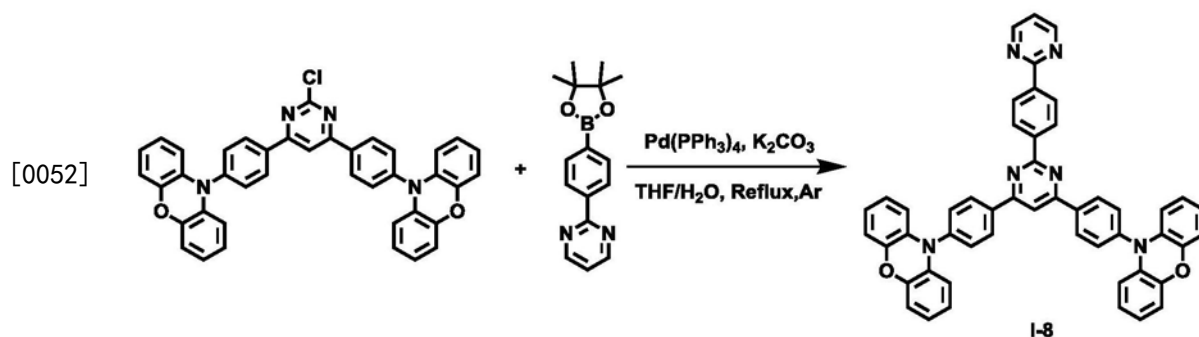
[0047] 实施例1-1:化合物I-8的制备

[0048] 10,10'-((2-氯嘧啶-4,6-二基)双(4,1-亚苯基))二(10H-吩噻嗪)(简称中间体1)的制备



[0050] 在250mL圆底四口烧瓶中加入(4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)硼酸频哪醇酯(8.47g, 22mmol) (参考US2016/380205A), 2,4,6-三氯嘧啶(1.83g, 1.2mL, 10mmol), 碳酸钾(5.52g, 40mmol), 四(三苯基膦)钯(100mg, 0.087mmol), 100mL四氢呋喃和50mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下加热回流搅拌反应24小时。然后冷却至室温, 加入二氯甲烷萃取, 所得萃取液蒸发除去溶剂, 得到固体粗品, 该固体粗品利用柱层析分离纯化, 得到4.6g红色固体, 即中间体1 (HPLC纯度99.5%, 收率为44.7%)。

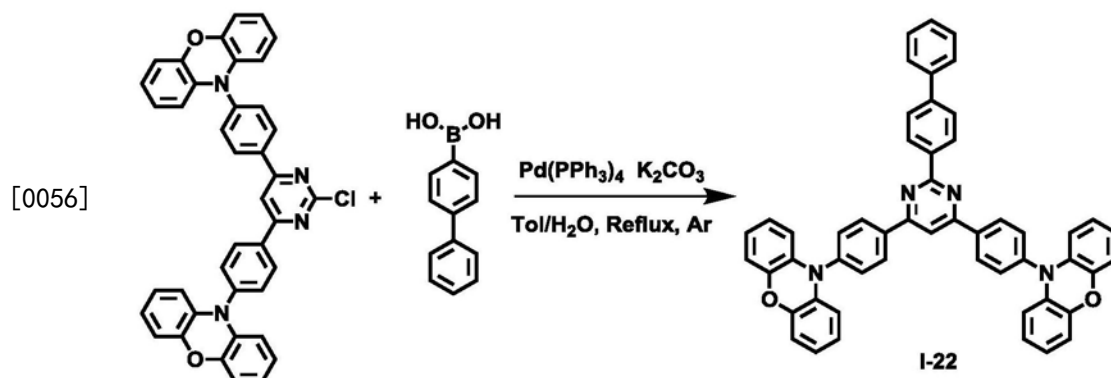
[0051] 化合物I-8的制备



[0053] 在50mL圆底三口烧瓶中加入(4-(嘧啶-2-基)苯基)硼酸频哪醇酯(423mg, 1.5mmol), 中间体1(629mg, 1.0mmol) 碳酸钾(2.76g, 20mmol), 四(三苯基膦)钯(35mg, 0.03mmol), 20mL甲苯和10mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下于加热回流搅拌反应10小时。然后冷却至室温, 二氯甲烷萃取, 纯水洗涤两次, 所得萃取液蒸发除去溶剂, 得到固体粗品, 利用柱层析分离纯化得到570mg浅绿色固体 (HPLC纯度99.2%, 收率54.2%)。

[0054] MS (EI): m/z 748.3 [M^+], 元素分析结果(%): C 80.22, H 4.30, N 11.20, O 4.28。

[0055] 实施例1-2: 化合物I-22的制备



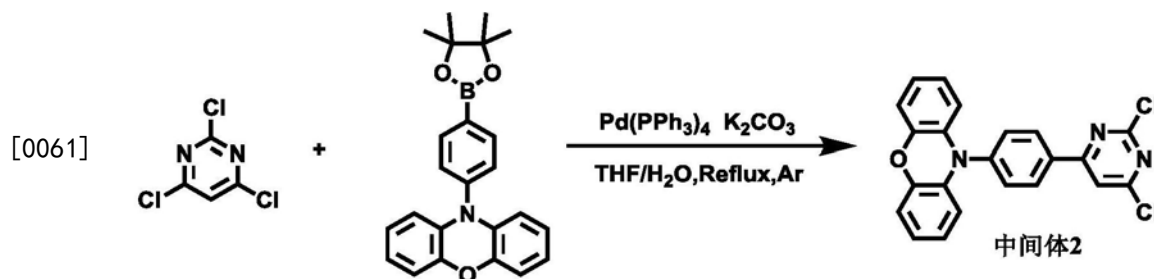
[0057] 在500mL三口圆底烧瓶中加入联苯4-硼酸(297mg, 1.5mmol), 中间体1(628mg, 1.0mmol) 碳酸钾(2.76g, 20mmol), 四(三苯基膦)钯(35mg, 0.03mmol), 20mL甲苯和10mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下于加热回流搅拌反应10小时。冷却至室温, 加水淬

灭,二氯甲烷萃取,利用旋转蒸发仪除去萃取液的溶剂,得到固体粗品,利用柱层析纯化分离该固体粗品,得到515mg绿色固体,即化合物I-22 (HPLC纯度99.6%,收率为55.7%)。

[0058] MS (EI) :m/z 746.2[M⁺],元素分析结果(%) :C 83.65,H 4.57,N 7.51,O 4.27。

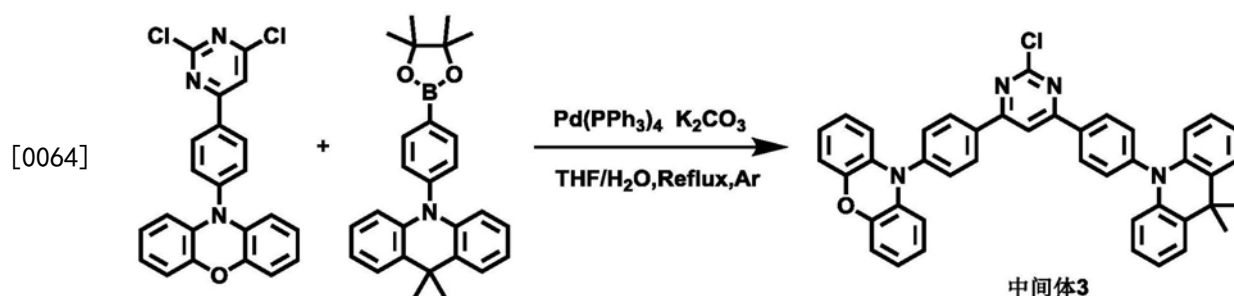
[0059] 实施例1-3:化合物I-29的制备

[0060] 10-(4-(2,6-二氯嘧啶-4-基) 苯基)-10氢-吩噻嗪(简称中间体2)的制备



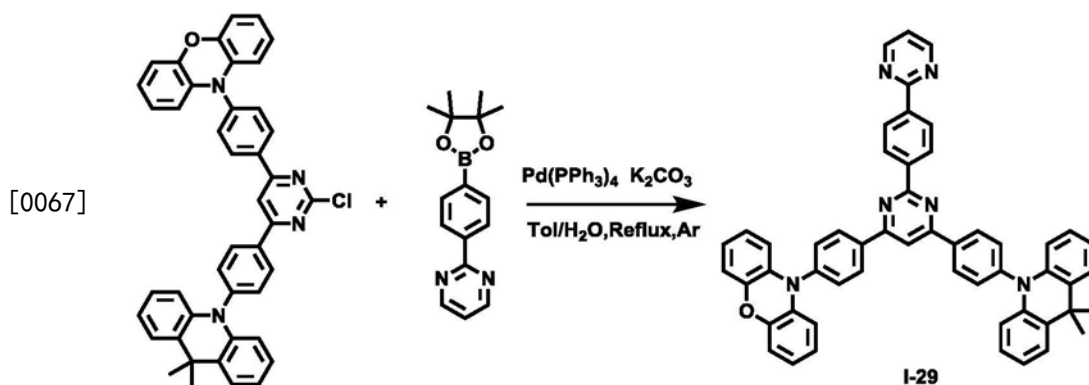
[0062] 在250mL圆底烧瓶中加入(4-(10H-吩噻嗪-10-基) 苯基) 频哪醇硼酸酯(4.23g, 11mmol), 2,4,6-三氯嘧啶(1.83g, 1.2mL, 10mmol) 碳酸钾(5.52g, 40mmol), 四(三苯基膦) 钯(100mg, 0.1mmol), 100mL四氢呋喃和50mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下于80℃加热搅拌反应24小时。然后冷却至室温, 加水淬灭, 利用二氯甲烷萃取, 所得萃取液蒸发除去溶剂, 得到固体粗品, 利用柱层析纯化分离该固体粗品, 得到红色固体, 即中间体2 (3.4g收率为56.1%)。

[0063] 10-(4-(2,6-二氯嘧啶-4-基) 苯基)-10氢-吩噻嗪(简称中间体3)的制备



[0065] 在250mL圆底烧瓶中加入9,9-二甲基-10-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基) 苯基]-9,10-二氢吡啶(8.22g, 20mmol) (按文献Journal of Materials Chemistry C, 2016, vol. 4, #12, p. 2274-2278的合成方法获得), 10-(4-(2,6-二氯嘧啶-4-基) 苯基)-10氢-吩噻嗪(4.05g, 10mmol), 碳酸钾(5.52g, 40mmol), 四三苯基膦钯(100mg, 0.1mmol), 100mL四氢呋喃和50mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下于80℃加热搅拌反应24小时。冷却至室温, 加水淬灭, 利用二氯甲烷萃取, 所得萃取液蒸发除去溶剂, 得到固体粗品, 利用柱层析纯化分离该固体粗品, 得到白色固体, 即中间体3 (5.9g, 收率为48%)。

[0066] 目标分子I-29的合成



[0068] 在100mL圆底烧瓶中加入(4-(嘧啶-2-基)苯基)硼酸频哪醇酯(423mg, 1.5mmol), 中间体3(653mg, 1.0mmol), 碳酸钾(2.76g, 20mmol), 四三苯基膦钯(35mg, 0.03mmol)。20mL 甲苯和10mL水形成混合物, 将上述混合物在氩气保护下于120℃加热搅拌反应12小时。然后冷却至室温, 加水淬灭, 二氯甲烷萃取, 所得萃取液蒸发除去溶剂, 得到固体粗品, 利用柱层析纯化分离该固体粗品, 得到绿色固体, 即化合物29(656mg, 收率61%)。

[0069] MS(EI): m/z 774.3 [M^+], 元素分析结果(%): C 82.22, H 4.95, N 10.80, O 2.03。

[0070] 按上述相同的合成方法, 得到以下化合物:

[0071] 实施例1-4: 化合物I-1的制备

[0072] 利用与化合物1-8相同的合成方式来制备化合物I-1, 不同之处在于使用4-(吡啶-2-基)苯基硼酸频哪醇酯代替实施例1-1中的4-(嘧啶-2-基)苯基硼酸频哪醇酯, 得到式I-1化合物, 产率为68%。

[0073] MS(EI): m/z 747.2 [M^+], 元素分析结果(%): C 81.91, H 4.45, N 9.36, O 4.28。

[0074] 实施例1-5: 化合物I-10的制备

[0075] 利用与化合物1-8相同的合成方式来制备化合物I-10, 不同之处在于使用9,9-二甲基-10-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基)苯基)-9,10-二氢吲哚代替实施例1-1中的(4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)硼酸频哪醇酯, 得到式I-10化合物, 产率为55%。

[0076] MS(EI): m/z 800.3 [M^+], 元素分析结果(%): C 83.97, H 5.54, N 10.49。

[0077] 实施例1-6: 化合物I-12的制备

[0078] 利用与化合物1-8相同的合成方式来制备化合物I-12, 不同之处在于使用(10-(9,9吲哚螺芴)苯基)硼酸频哪醇酯代替实施例1-1中的(4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)硼酸频哪醇酯, 得到式I-12化合物, 产率为57%。

[0079] MS(EI): m/z 1045.2 [M^+], 元素分析结果(%): C 87.33, H 4.63, N 8.04。

[0080] 实施例1-7: 化合物I-30的制备

[0081] 利用与化合物1-29相同的合成方式来制备化合物I-30, 不同之处在于分别使用5-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基)苯基]-10-苯基-5,10-二氢吩嗪代替(4-(10H-吩噻嗪-10-基)苯基)频哪醇硼酸酯, 使用4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸代替9,9-二甲基-10-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基)苯基]-9,10-二氢吲哚, 得到式I-30化合物, 产率为58%。

[0082] MS(EI): m/z 807.3 [M^+], 元素分析结果(%): C 83.25, H 4.62, N 12.14。

[0083] 实施例1-8: 化合物I-33的制备

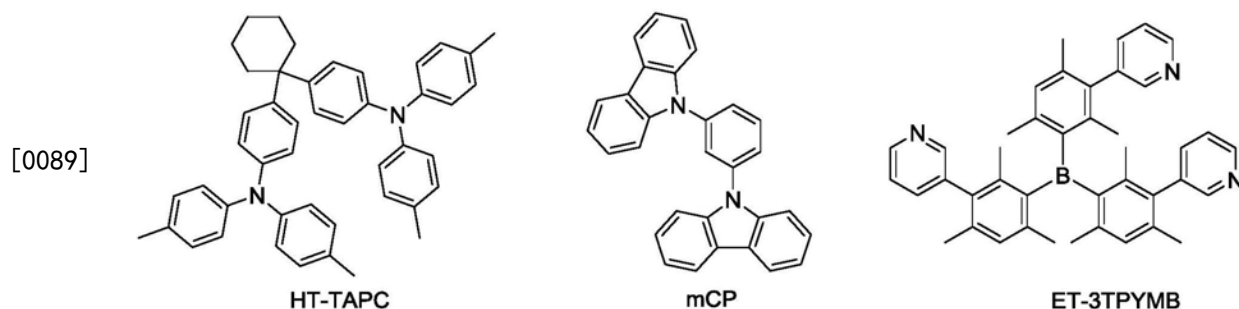
[0084] 利用与化合物I-29相同的合成方式来制备化合物I-33,不同之处在于分别使用10-[(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基) 苯基]-10H-螺[吡啶-9,9'-氧杂蒽]代替(4-(10H-吩噻嗪-10-基) 苯基) 频哪醇硼酸酯,使用4-(9H-咔唑-9-基) 苯硼酸代替9,9-二甲基-10-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊烷-2-基) 苯基]-9,10-二氢吡啶,得到式I-33化合物,产率为52%。

[0085] MS (EI) :m/z 896.3 [M⁺],元素分析结果(%) :C 84.35,H 4.49,N 9.37,O 1.78。

[0086] 电致热激活延迟荧光器件的制备

[0087] 本发明的上述有机化合物特别适用于OLED器件中的发光层,或作为发光层的掺杂剂。以下结合附图1的器件结构,通过9个实施例和比较实施例2-10、2-11详细说明本发明的有机化合物在OLED器件中作为不同功能层材料的应用效果。

[0088] 其中使用到的有机材料的结构式如下:



[0090] 本发明的电致热激活延迟荧光器件,可包括玻璃和透明导电层(ITO)衬底层1,空穴传输层2(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基) 苯胺],TAPC),辅助层3(1,3-双(咔唑-9-基) 苯,mCP),发光层4(本发明具有延迟荧光的化合物或者以其作为发光材料掺入主体材料的混合物),电子传输层5(三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基) 苯基) 甲硼烷,3TPYMB),阴极层6(可选的氟化锂/铝,其中的氟化锂设置时作为电子注入层)。

[0091] 实施例2-1

[0092] 参照图1所示结构,制造OLED器件,具体步骤为:将镀有厚度为130nm的ITO(氧化铟锡,作为阳极层1)的玻璃基板(康宁玻璃40mm*40mm*0.7mm)分别用异丙醇和纯水超声洗涤5分钟,再用紫外线臭氧清洗,之后将玻璃基板传送至真空沉积室中;将空穴传输材料TAPC以60nm的厚度真空(约10⁻⁷Torr)热沉积在透明ITO电极上,形成空穴传输2;在空穴传输层2上真空沉积20nm厚度的mCP,作为辅助层3;在辅助层3上真空沉积掺杂质量浓度为6%化合物I-1的mCP,作为发光层4;使用3TPYMB形成电子传输层5,厚度为55nm;最后按顺序沉积1nm厚的氟化锂(电子注入层)和100nm厚度的铝形成阴极层6;将该器件从沉积室传送至手套箱中,随即用UV可固化环氧树脂及含有吸湿剂的玻璃盖板进行封装。

[0093] 在上述制造步骤中,有机材料、氟化锂和铝的沉积速率分别保持在0.1nm/s、0.05nm/s和0.2nm/s。

[0094] 该器件结构表示为:ITO(130nm)/TAPC(60nm)/mCP(20nm)/mCP:I-1(6wt.%,20nm)/3TPYMB(55nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0095] 实施例2-2

[0096] 以与实施例2-1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-8代替实施例1中的化合物I-1。

[0097] 该器件结构表示为:ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-8 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0098] 实施例2-3

[0099] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-10代替实施例1中的化合物I-1。

[0100] 该器件结构表示为:ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-10 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0101] 实施例2-4

[0102] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-12代替实施例1中的化合物I-1。

[0103] 该器件结构表示为:ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-12 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0104] 实施例2-5

[0105] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-22代替实施例1中的化合物I-1。

[0106] 该器件结构表示为:ITO (100nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-22 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0107] 实施例2-6

[0108] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-29代替实施例1中的化合物I-1。

[0109] ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-29 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0110] 实施例2-7

[0111] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-30代替实施例1中的化合物I-1。

[0112] ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-30 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0113] 实施例2-8

[0114] 以与实施例1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物I-33代替实施例1中的化合物I-1。

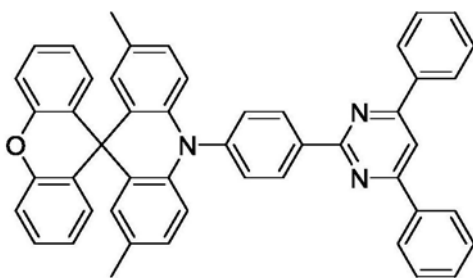
[0115] ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:I-33 (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0116] 比较实施例2-9

[0117] 以与实施例2-1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物A (结构式如下)代替实施例2-1中的化合物I-1。

[0118] ITO/ (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:A (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0119]



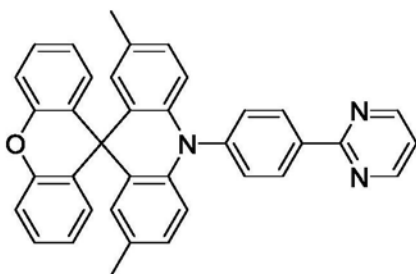
A

[0120] 对比实施例2-10

[0121] 以与实施例2-1中相同的方式进行实验,不同之处在于:作为发光层,使用化合物B(结构式如下)代替实施例2-1中的化合物I-1。

[0122] ITO (130nm) /TAPC (60nm) /mCP (20nm) /mCP:B (6wt.%, 20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0123]



B

[0124] 器件的亮度、发光效率、EQE(外量子效率)是由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 2400SourceMeter, Keithley 2000Currentmeter)完成的,寿命结果LT97(亮度衰减到初始亮度97%时达到的时间)是由弗士达的FS-MP96寿命测试系统完成的,所有测量均在室温大气中完成,测量结果见表1。而且,R1的芳香环结构中的氢被氘取代后,与取代之前的性能基本相当,在此不再一一列举。

[0125] 表1

[0126]

编号	亮度 cd/m ²	发光效率 lm/W	EQE %	LT97 小时
实施例 2-1	11817	60.6	17.0	48
实施例 2-23	10326	62.5	16.2	27
实施例 2-3	14248	61.2	17.2	29

[0127]

实施例 2-4	13473	61.8	17.1	42
实施例 2-5	12594	60.9	16.7	35
实施例 2-6	11317	60.4	16.7	25
实施例 2-7	12684	60.5	16.7	28
实施例 2-8	11366	61.6	17.7	37
对比实施例 2-9	9639	49.6	12.5	28
对比实施例 2-10	7393	48.5	11.6	21

[0128] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0129] 上述结构通式I)中包含具有强给电子能力的二苯胺类衍生物作给体单元和具有强拉电子能力的嘧啶核作受体单元,且具有强给电子能力的给体单元和具有强拉电子能力的受体单元通过芳香环桥联的方式连接,由于二苯胺类衍生物作给体单元的刚性结构和大位阻,可提高分子中电子给体和芳香环桥联之间的扭转角,从而获得较低的 ΔE_{ST} ,进而实现更高的RISC速率和更高的能量利用率;同时在嘧啶的2位或2,4位通过连接基团来拓展平面,一方面增加了化合物的结构共轭度,,另一方面也增加了化合物的热稳定性。上述热激活延迟荧光材料可作为OLED中的TADF(热激活延迟荧光)发光层掺杂材料,通过掺入主体材料,可提高其用作电致发光器件中的发光效率及稳定性。

[0130] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

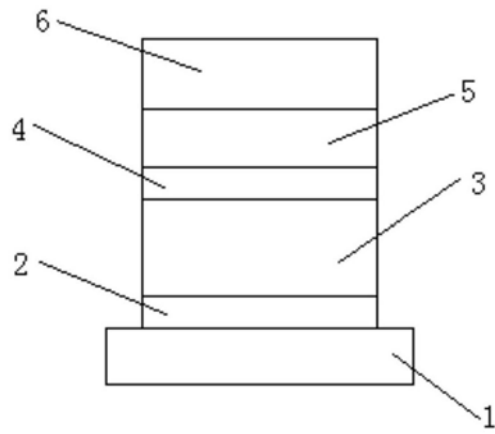


图1

专利名称(译)	热激活延迟荧光材料、热激活延迟荧光组合物及有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN110862817A	公开(公告)日	2020-03-06
申请号	CN201910945564.5	申请日	2019-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	深圳大学		
申请(专利权)人(译)	深圳大学		
当前申请(专利权)人(译)	深圳大学		
[标]发明人	杨楚罗 相烨鹏 尹校君 孙杰 蒋建兴 孙霞		
发明人	杨楚罗 相烨鹏 尹校君 孙杰 蒋建兴 孙霞		
IPC分类号	C09K11/06 C07D413/14 C07D417/14 C07D401/14 C07F7/10 C07D491/107 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D401/14 C07D413/14 C07D417/14 C07D491/107 C07F7/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0094 H01L51/50		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种热激活延迟荧光材料、组合物及有机电致发光器件。该荧光材料具有式(I)R1表示卤素、氰基、环烷基、烷氧基、取代的C6~C30的芳基、未取代的C7~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的任意一种；Ar1和Ar2各自独立地表示取代或未取代的亚芳基或亚杂芳基中的任意一种；X和Y各自独立地表示单键、-O-、-S-、-C(R3R4)-、-Si(R3R4)-和-N(R5)-中的任意一种，R3和R4各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、呋唑基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基杂环中任意一种，R5为氢、苯基、联苯基、萘基、呋唑基、呋喃基、噻吩基、苄基、吡啶和吩噻嗪中任意一种。

