



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108134009 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201611093045.3

C07D 405/12(2006.01)

(22)申请日 2016.12.01

(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 范洪涛 李之洋 张伟 张向慧

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

C07D 405/14(2006.01)

C07D 409/14(2006.01)

C07D 409/12(2006.01)

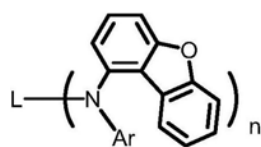
权利要求书7页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

新型有机化合物及其应用

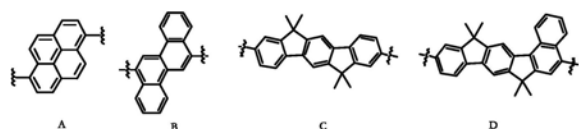
(57)摘要

本发明提供一种如通式(I)所示化合物,同时提供采用该通式化合物单独或作为混合成分用作发光层材料的有机电致发光器件。

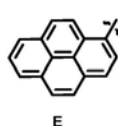


(I)

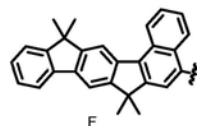
取代或非取代的芳基、C₆~C₅₀的取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₅₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₅₀的取代或非取代的稠杂环芳烃基团;上述杂芳基和稠杂环芳烃基团为包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4~50个环碳原子的单环或稠环芳基;n为1或2;当n=2时,L选自下式A、B、C或D所示结构:



当n=1时,L选自下式E或F所示结构:



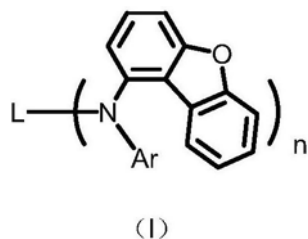
E



F

本发明的有机电致发光器件具备高发光效率和色纯度高的突出优点。

1. 一种有机电致发光器件, 包括阳极、阴极和位于两电极之间的至少包含有一层发光层的有机功能层, 其特征在于, 该有机功能层中的至少一层单独或作为混合成分含有下述通式 (I) 所述的化合物:



其中:

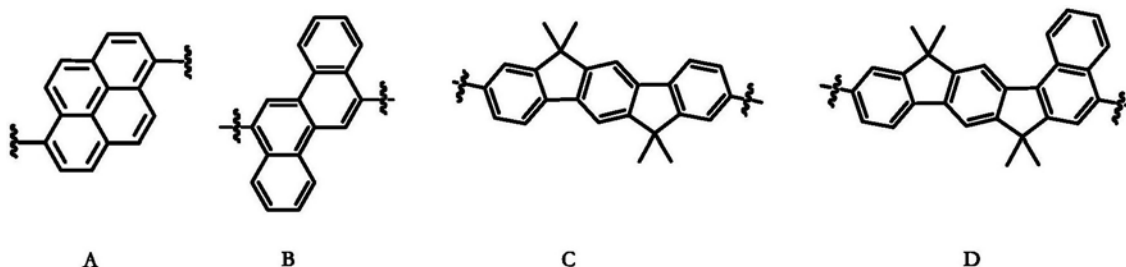
Ar选自C₆~C₅₀的取代或非取代的芳基、C₆~C₅₀的取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₅₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₅₀的取代或非取代的稠杂环芳烃基团;

上述杂芳基和稠杂环芳烃基团为包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4~50个环碳原子的单环或稠环芳基;

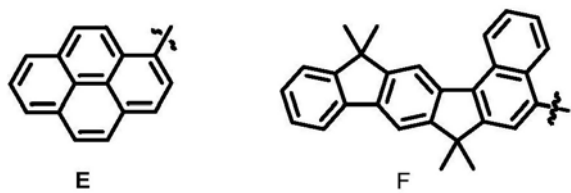
上述当Ar选自取代的芳基、取代的稠环芳烃基团、取代的杂芳基时或取代的稠杂环芳烃基团时, 所述取代基选自C₁~C₁₂的直链烷基、支链烷基或环烷基;

n为1或2;

当n=2时, L选自下式A、B、C或D所示结构:



当n=1时, L选自下式E或F所示结构:



2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机功能层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层, 其中发光层包含发光主体材料和发光染料, 其中发光染料包含有通式 (I) 所述的化合物。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述发光层的厚度为5nm至50nm, 所述发光染料与发光主体材料的质量比通过在器件制备过程中调控两者的蒸镀速率来控制, 通常控制发光染料与主体材料的蒸镀速率比为1%至8%。

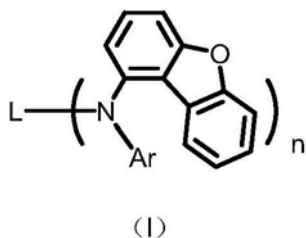
4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述发光层的厚度为10nm至30nm, 所述发光染料与发光主体材料的质量比通过在器件制备过程中调控两者的蒸镀速率来控制, 通常控制发光染料与主体材料的蒸镀速率比为3%至5%。

5. 根据权利要求1至4中至少之一所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 通式 (I) 所述

的化合物中:Ar选自C₆~C₂₄取代或非取代的芳基、C₆~C₂₄取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₃₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₃₀的取代或非取代的稠环杂芳烃基团;上述当Ar选自杂芳基或稠环杂芳烃基团时,所述的杂原子选自O、S或N。

6. 根据权利要求1至4中至少之一中所述的有机电致发光器件,其特征在于,通式(I)所述的化合物中:Ar选自苯基、甲基苯基、菲基、联苯基、二苯并噻吩基、萘基、菲基、喹啉基、吡啶基、蒽基、三联苯基、茛基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吲哚基、二苯并噻吩基、9-苯基咔唑、9-萘基咔唑、苯并咔唑、二苯并咔唑、吲哚并咔唑、苯并间二氧杂环戊烯基。

7. 一种通式化合物如下式(I)所示:



其中:

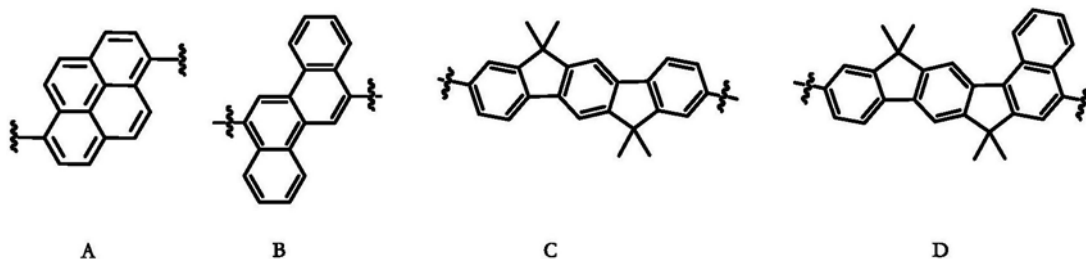
Ar选自C₆~C₅₀的取代或非取代的芳基、C₆~C₅₀的取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₅₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₅₀的取代或非取代的稠杂环芳烃基团;

上述杂芳基和稠杂环芳烃基团为包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4~50个环碳原子的单环或稠环芳基;

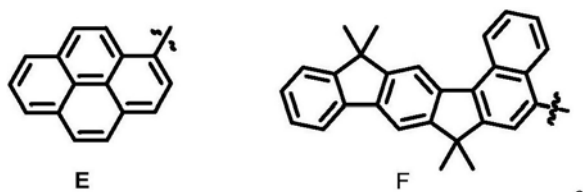
上述当Ar选自取代的芳基、取代的稠环芳烃基团、取代的杂芳基时或取代的稠杂环芳烃基团时,所述取代基选自C₁~C₁₂的直链烷基、支链烷基或环烷基;

n为1或2;

当n=2时,L选自下式A、B、C或D所示结构:



当n=1时,L选自下式E或F所示结构:



8. 根据权利要求1中所述的通式化合物,其中:

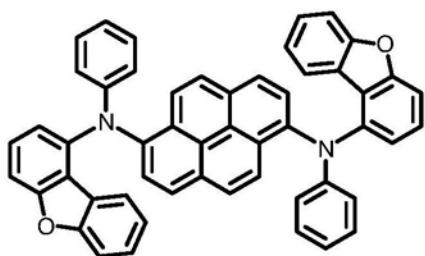
Ar选自C₆~C₂₄取代或非取代的芳基、C₆~C₂₄取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₃₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₃₀的取代或非取代的稠环杂芳烃基团;

上述当Ar选自杂芳基或稠环杂芳烃基团时,所述的杂原子选自O、S或N。

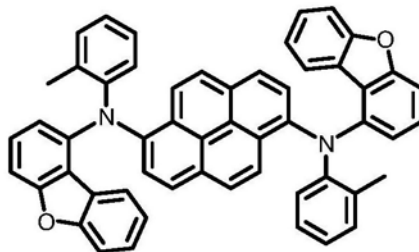
9. 根据权利要求1中所述的通式化合物,其中:

Ar选自苯基、甲基苯基、菲基、联苯基、二苯并噻吩基、萘基、菲基、喹啉基、吡啶基、蒽基、三联苯基、苈基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡啶基、二苯并噻吩基、9-苯基呋唑、9-萘基呋唑、苯并呋唑、二苯并呋唑、吡啶并呋唑、苯并间二氧杂环戊烯基。

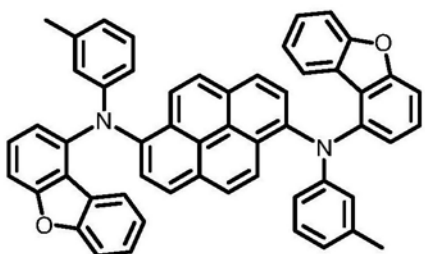
10. 根据权利要求7-9中至少之一所述的通式化合物,选自下述具体结构式:



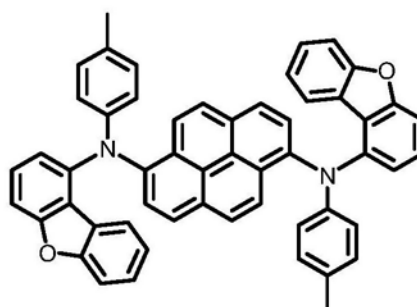
A1



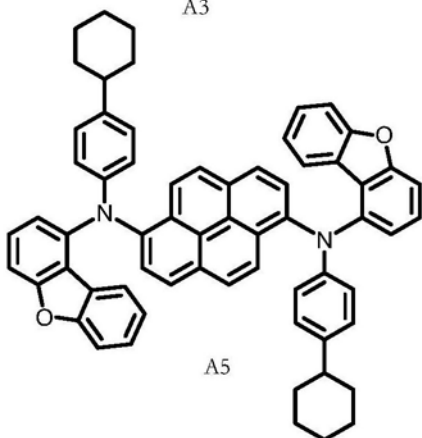
A2



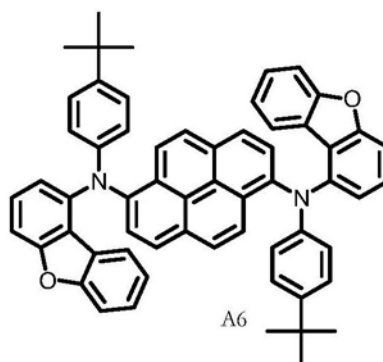
A3



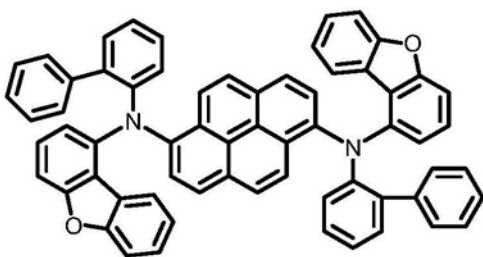
A4



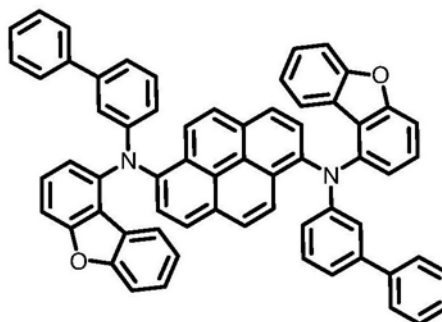
A5



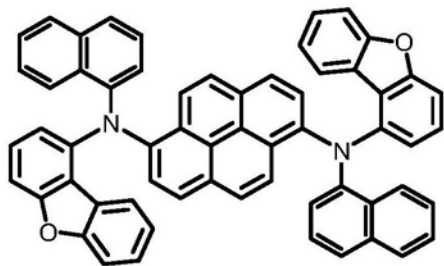
A6



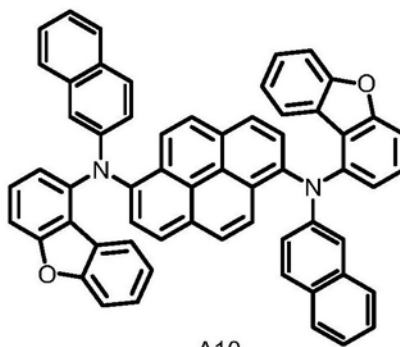
A7



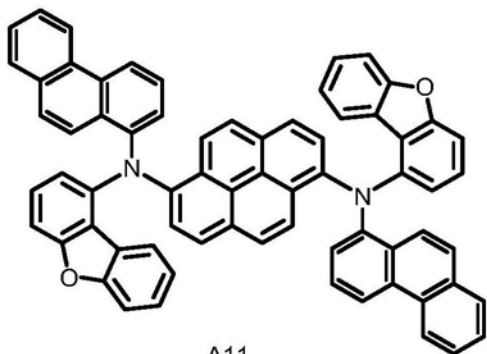
A8



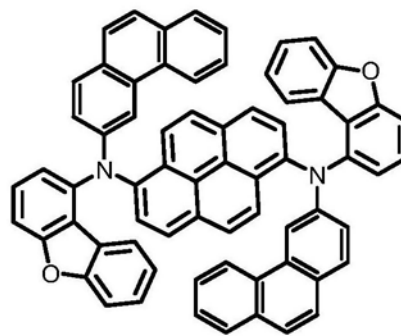
A9



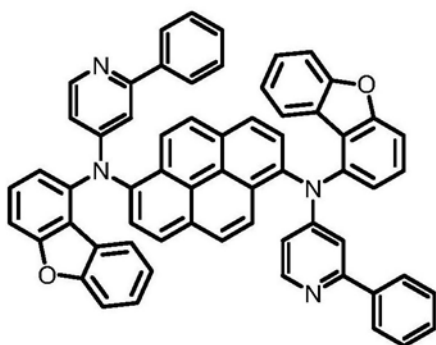
A10



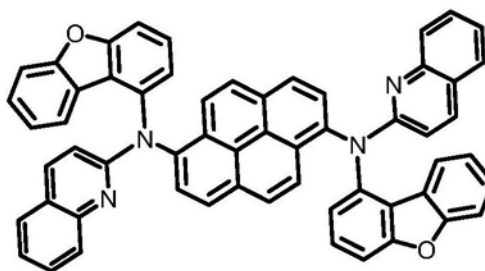
A11



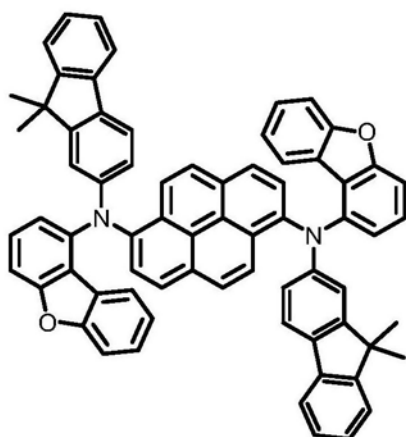
A12



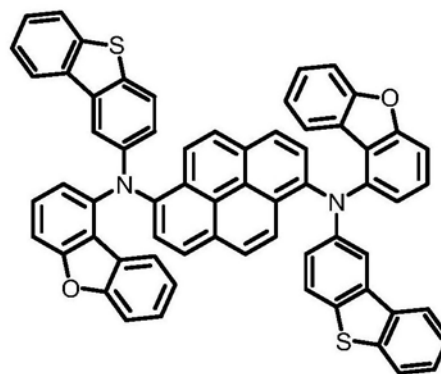
A13



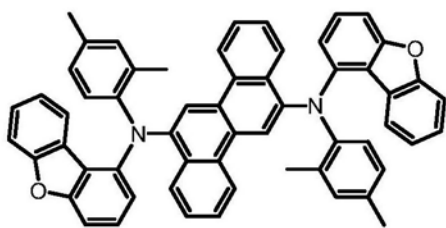
A14



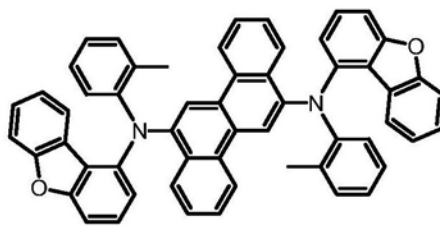
A15



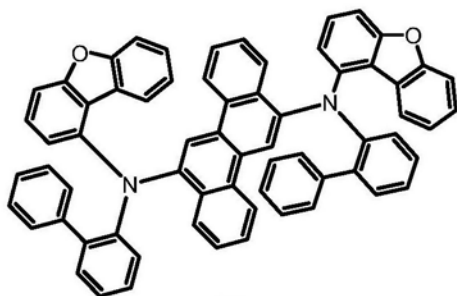
A16



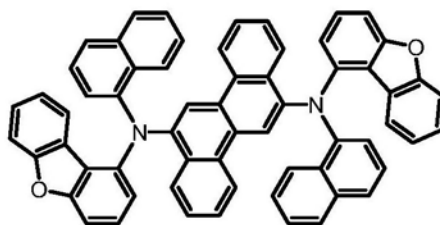
B1



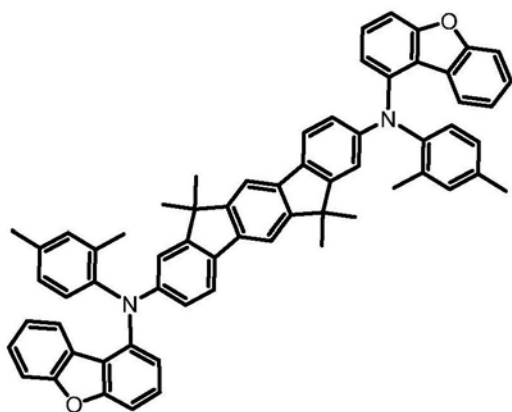
B2



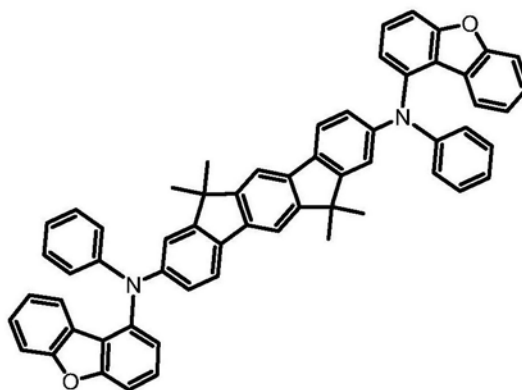
B3



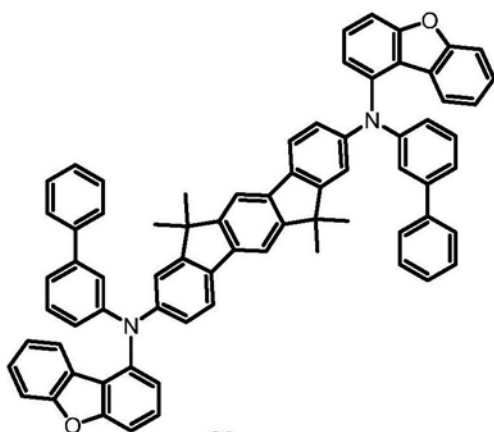
B4



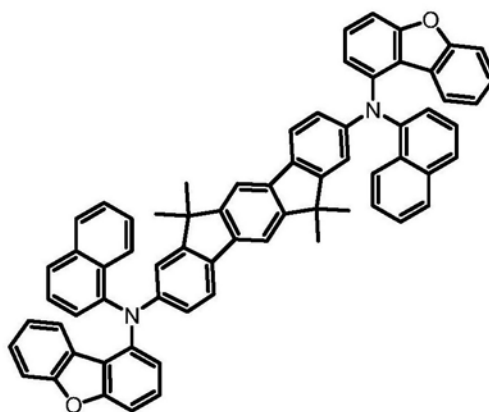
C1



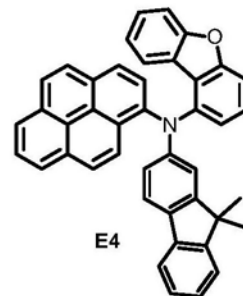
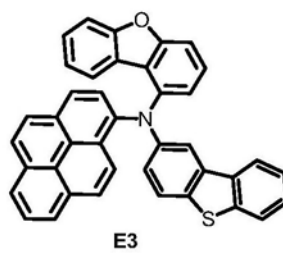
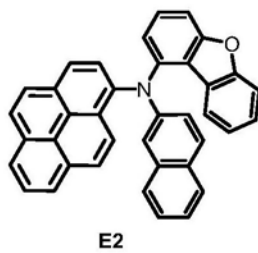
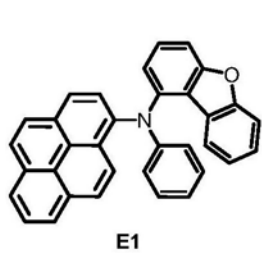
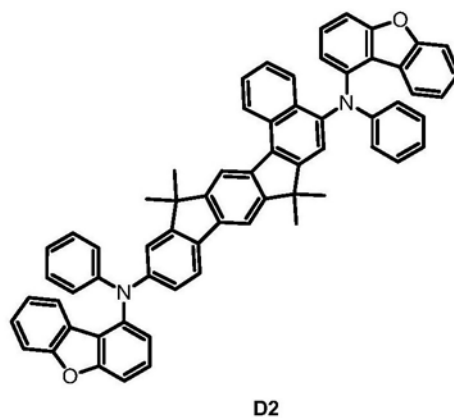
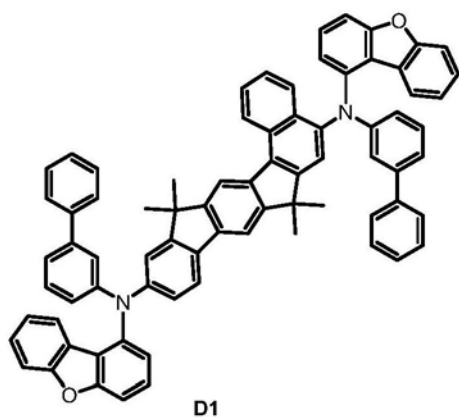
C2

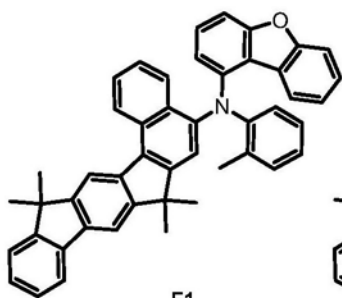


C3

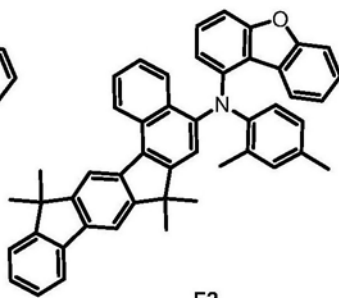


C4

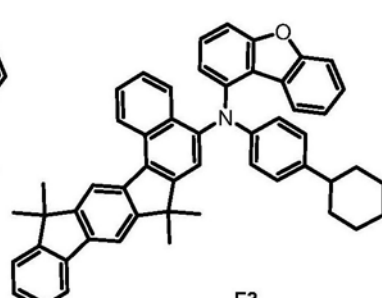




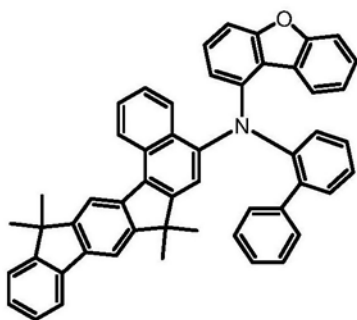
F1



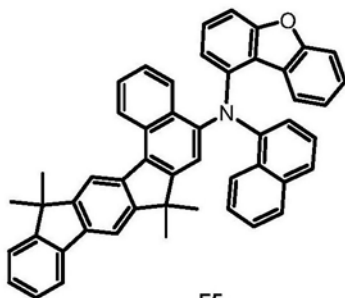
F2



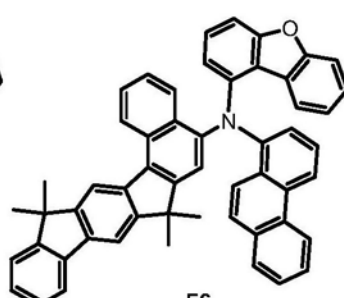
F3



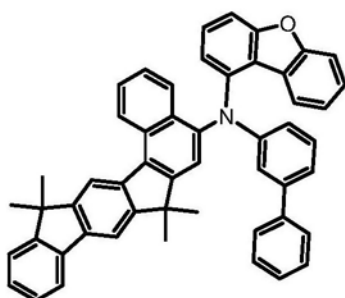
F4



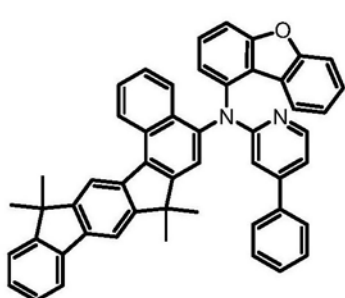
F5



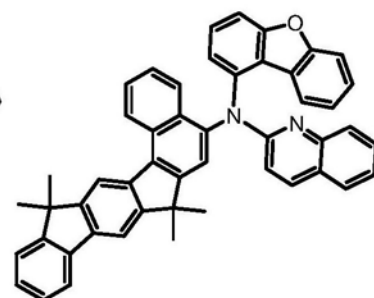
F6



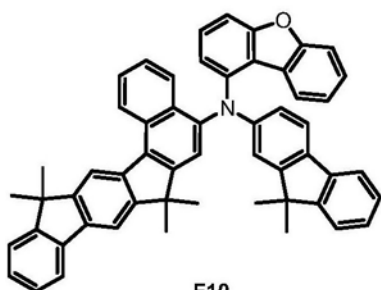
F7



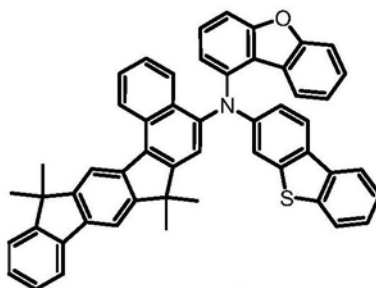
F8



F9



F10



F11

。

新型有机化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机化合物,尤其涉及一种可以用于有机电致发光器件的芳香族胺衍生物,同时也涉及一种采用该芳香族胺衍生物的有机电致发光器件。

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。

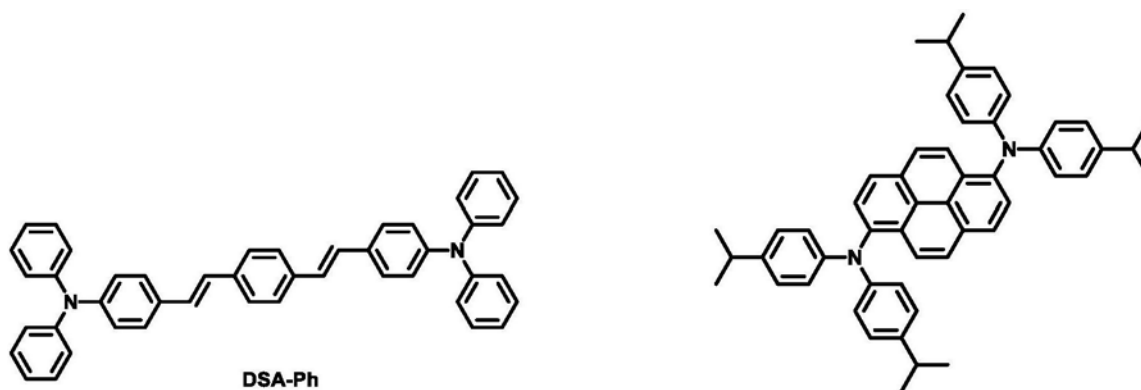
[0003] 有机电致发光材料的有机电致发光器件(OLED),可以用于固体发光型的全色彩显示以及固态白光照明等领域,被誉为下一代新型显示及照明技术。通常OLED器件含有发光层和夹持该层的一对对置电极。器件在两电极间施加电场时,从阴极侧注入电子,从阳极侧注入空穴,电子在发光层中与空穴复合,形成激发状态,激发状态恢复到基态时,能量以光的形式放出。

[0004] 对于OLED显示来说,蓝光组分对于显示效果的提升以及显示器的功耗具有非常重要的意义,对于OLED全彩化的需求,深蓝光器件的色坐标 y 值需要控制在小于0.15的范围,并可以应用在色转换技术上,附图2显示了CIE x, y 的 y 值与器件功耗之间的关系,数据显示 y 值小于0.15的深蓝光器件可以显著的降低显示器件的能量消耗,这对于移动和可穿戴方面的应用更重要。对于深蓝光器件,一方面可以通过器件微腔的调节来实现光谱的蓝移,但是当应用天蓝光材料时,会有很大的能量损失;因而开发具有本征的深蓝光光谱的高效率材料就显得非常必要了。

[0005] 蓝色磷光材料虽然具有理论上的高效率,但是由于缺乏稳定的深蓝光材料以及相匹配的主体材料,以及昂贵的贵金属原材料,目前尚未商业化。因而深蓝光荧光材料目前仍受到广泛的重视。目前有很多性能非常好的天蓝光材料,例如下式所示出的DSA-Ph以及以芘为母体结构的材料M,但是以DSA-Ph为发光材料的器件的CIE坐标为(0.15, 0.35),而以化合物M作为蓝光材料的器件的CIE坐标为(0.14, 0.25),都是天蓝光染料。

[0006] 目前深蓝光材料同时具有高效率 and 长寿命的还较少,也是给大公司开发的重点方向。作为发光层中使用的深蓝色荧光材料的例子,在专利文献CN102232068A, US20140326985A1中公开了具有二苯并呋喃取代基团的蓝色发光材料,其可以得到短波长的蓝色发光,但发光效率低,仍需进一步的改良。鉴于对于降低显示和照明器件的能量消耗,增强器件的整体效果具有非常重要的作用,因此开发高效的深蓝光材料有重要意义,需要一种表现高发光效率、实现更短波长发光的发光材料。

[0007]

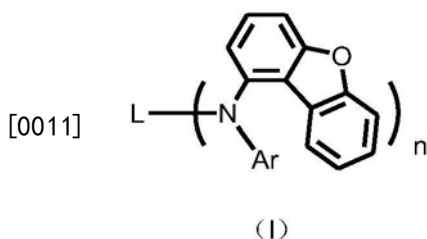


发明内容

[0008] 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,同时提供一类实现该有机电致发光器件的深蓝光发光材料。

[0009] 本发明人为实现上述目的进行了深入研究,结果发现,当使用具有特定结构的芳族胺化合物作为有机电致发光器件的发光材料时,能够获得具有高发光效率和色纯度高的有机电致发光器件。

[0010] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括阳极、阴极和位于两电极之间的至少包含有一层发光层的有机功能层,其特征在于,该有机功能层中的至少一层单独或作为混合成分含有下述通式(I)所述的化合物:



[0012] 其中:

[0013] Ar选自C₆~C₅₀的取代或非取代的芳基、C₆~C₅₀的取代或非取代的稠环芳烃基团、C₄~C₅₀的取代或非取代的杂芳基、C₄~C₅₀的取代或非取代的稠杂环芳烃基团;

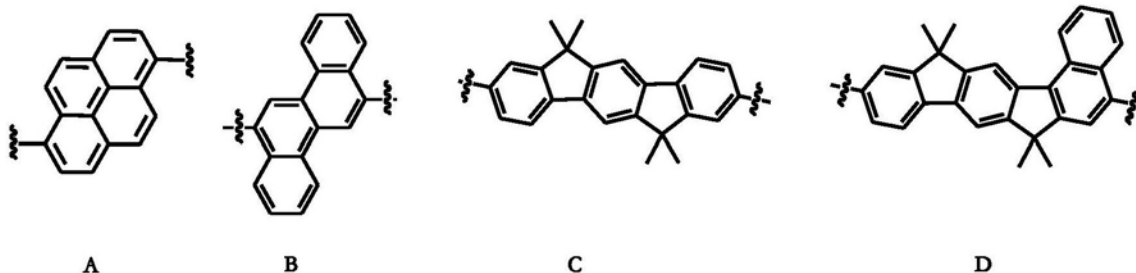
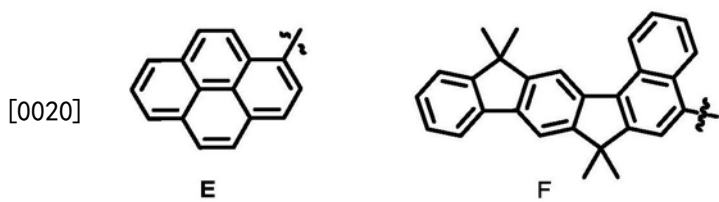
[0014] 上述杂芳基和稠杂环芳烃基团为包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4~50个环碳原子的单环或稠环芳基;

[0015] 上述当Ar选自取代的芳基、取代的稠环芳烃基团、取代的杂芳基时或取代的稠杂环芳烃基团时,所述取代基选自C₁~C₁₂的直链烷基、支链烷基或环烷基;

[0016] n为1或2;

[0017] 当n=2时,L选自下式A、B、C或D所示结构:

[0018]

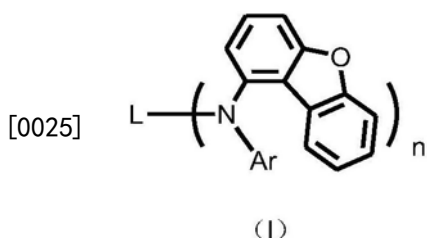
[0019] 当 $n=1$ 时, L选自下式E或F所示结构:

[0021] 进一步的, 本发明的有机电致发光器件, 优选其有机功能层中包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层, 其中发光层包含发光主体材料和发光染料, 其中发光染料包含有上述通式(I)所述的化合物。

[0022] 进一步的, 本发明的有机电致发光器件, 优选所述发光层的厚度为5nm至50nm, 更优选的发光层的厚度为10nm至30nm。

[0023] 进一步的, 本发明的有机电致发光器件, 优选所述发光染料与发光主体材料的质量比通过在器件制备过程中调控两者的蒸镀速率来控制, 通常控制发光染料与主体材料的蒸镀速率比为1%至8%, 更优选的, 控制发光染料与主体材料的蒸镀速率比为3%至5%。

[0024] 本发明同时提供一类芳香族胺衍生物, 结构通式如下式(I)所示。



[0026] 其中, Ar选自 $C_6 \sim C_{50}$ 的取代或非取代的芳基、 $C_6 \sim C_{50}$ 的取代或非取代的稠环芳烃基团、 $C_4 \sim C_{50}$ 的取代或非取代的杂芳基、 $C_4 \sim C_{50}$ 的取代或非取代的稠杂环芳烃基团。

[0027] 具体说, 上述通式(I)中, Ar选自的 $C_6 \sim C_{50}$ 的取代或未取代的芳基指具有6至50个环骨架碳原子的芳族环系, 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。

[0028] 具体说, 上述通式(I)中, Ar选自的 $C_6 \sim C_{50}$ 的取代或未取代的稠环芳烃指具有10至50个环骨架碳原子的芳族环系, 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。

[0029] 具体说, 上述通式(I)中, Ar选自的杂芳基和稠杂环芳烃基团指包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4~50个环碳原子的单环或稠环芳基。

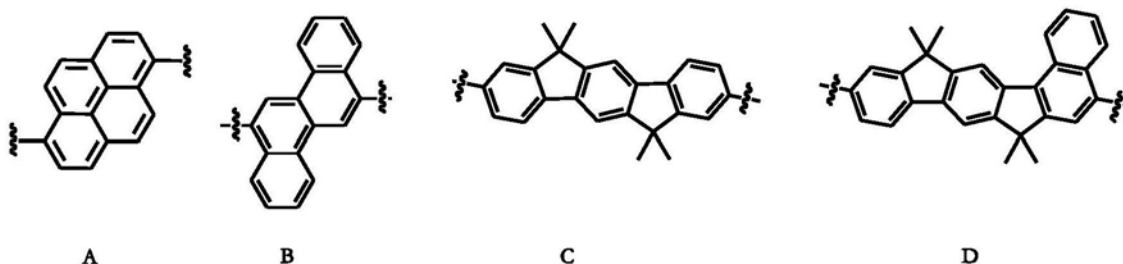
[0030] 具体说, 当所述Ar选自取代的芳基、取代的稠环芳烃基团、取代的杂芳基时或取代

的稠杂环芳烃基团时,所述的取代基选自 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链烷基、支链烷基或环烷基。

[0031] 本发明的通式中,n选自1或2:

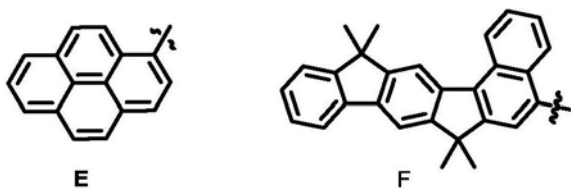
[0032] 当 $n=2$ 时,通式(I)中的L选自下式A、B、C或D所示结构:

[0033]



[0034] 当 $n=1$ 时,通式(I)中的L选自下式E或F所示结构:

[0035]



[0036] 进一步的,上述通式(I)中,优选Ar选自 $C_6 \sim C_{24}$ 取代或非取代的芳基、 $C_6 \sim C_{24}$ 取代或非取代的稠环芳烃基团、 $C_4 \sim C_{30}$ 的取代或非取代的杂芳基、 $C_4 \sim C_{30}$ 的取代或非取代的稠环杂芳烃基团;

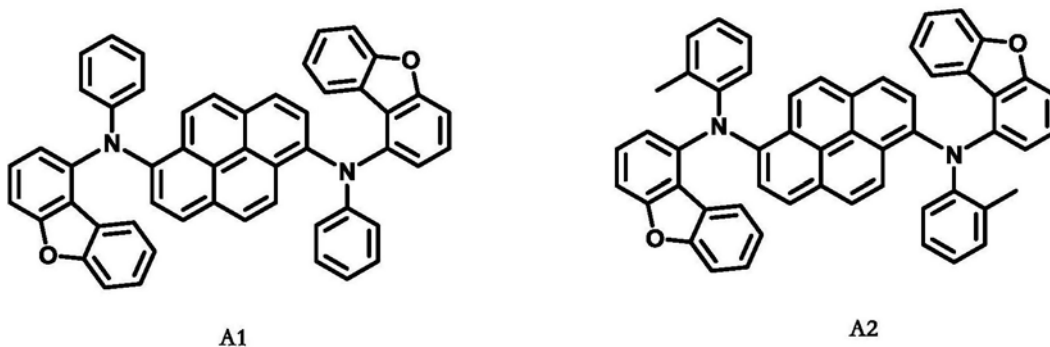
[0037] 进一步的,上述当Ar选自杂芳基或稠环杂芳烃基团时,所述的杂原子优选为O、S或N。

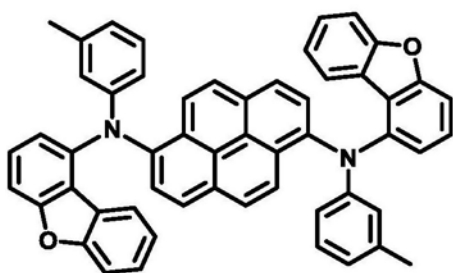
[0038] 更进一步的,上述通式(I)中,所述Ar优选为苯基、甲基苯基、菲基、联苯基,二苯并噻吩基、萘基及菲基、喹啉基、吡啶基,以及优选为蒽基、三联苯基、芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡啶基、二苯并噻吩基、9-苯基呋唑、9-萘基呋唑、苯并呋唑、二苯并呋唑、吡啶并呋唑、苯并间二氧杂环戊烯基等。

[0039] 本发明的通式化合物设计采用具有1位取代的二苯并呋喃基团作为母核,其突出的优点在于:由于1-位取代的二苯并呋喃具有很大的位阻,与合适的稠环芳香烃所得到的芳香胺能够获得短波长发射的蓝光,同时显著地提高材料荧光发光效率。

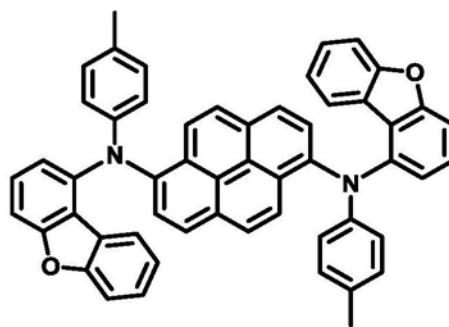
[0040] 进一步的,本发明的通式(I)中,可以优选出下述具体结构的化合物表示的化合物:A1-A16,B1-B4,C1-C4,D1-D2,E1-E4,F1-F11,这些化合物仅为代表性的。

[0041]

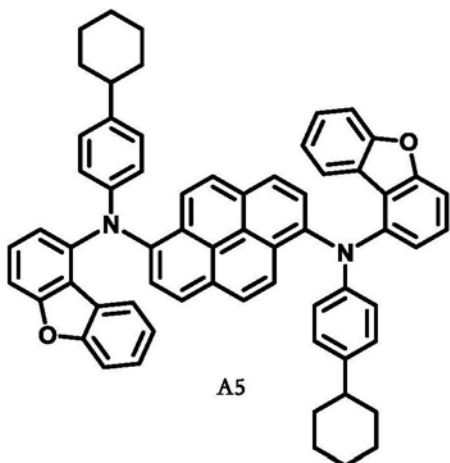




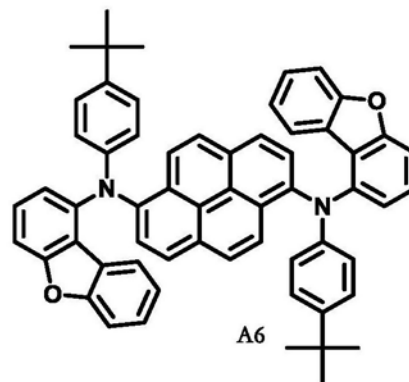
A3



A4

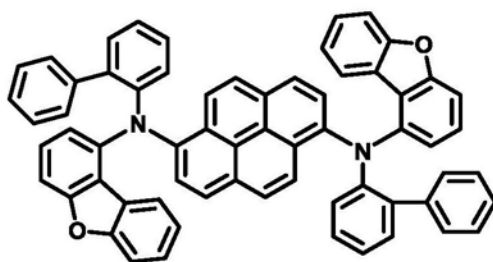


A5

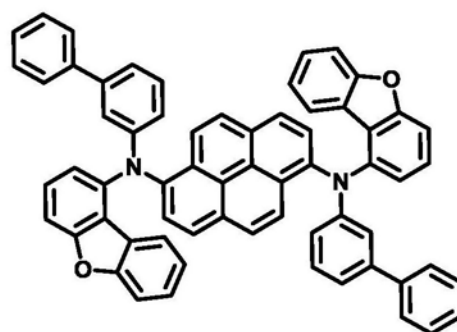


A6

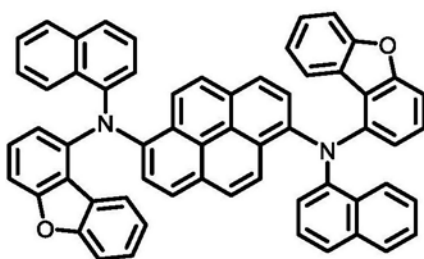
[0042]



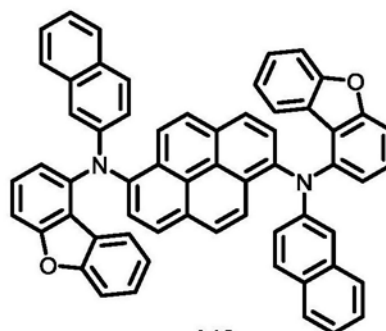
A7



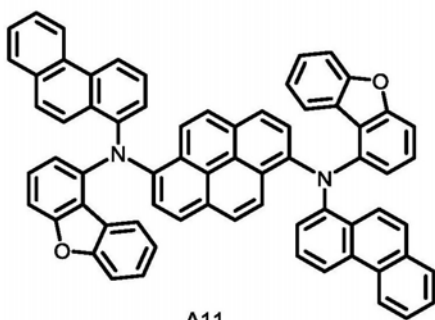
A8



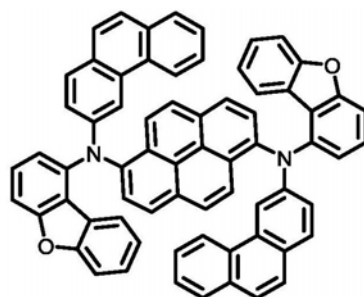
A9



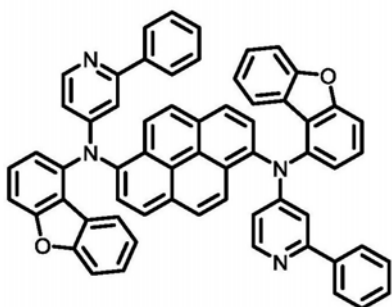
A10



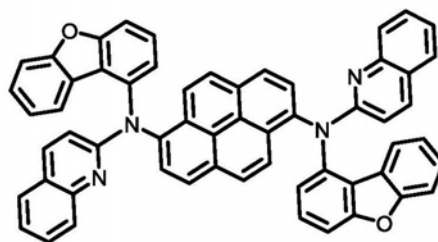
A11



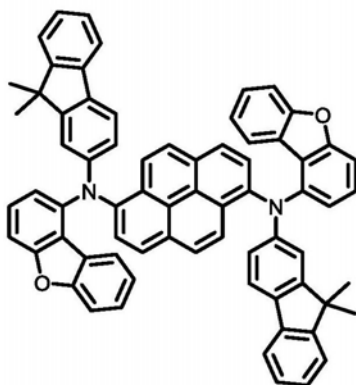
A12



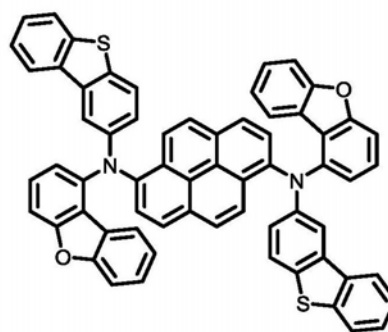
A13



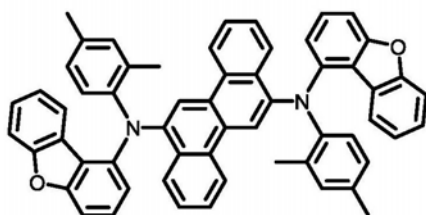
A14



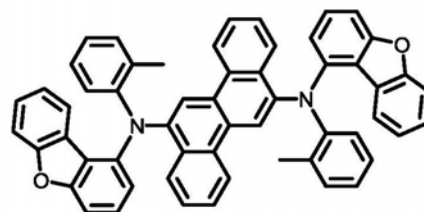
A15



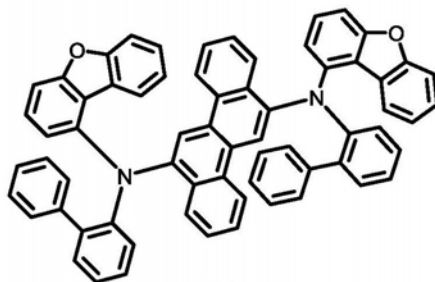
A16



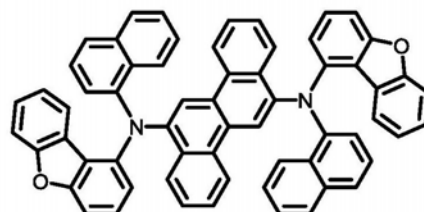
B1



B2



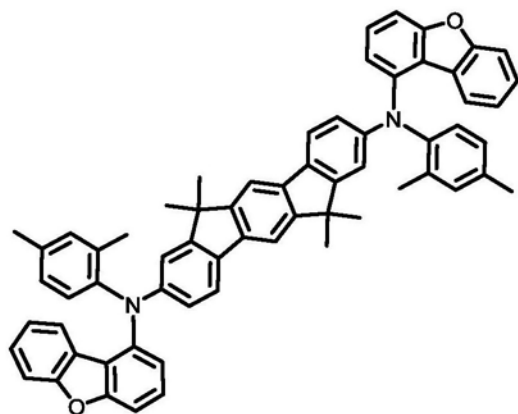
B3



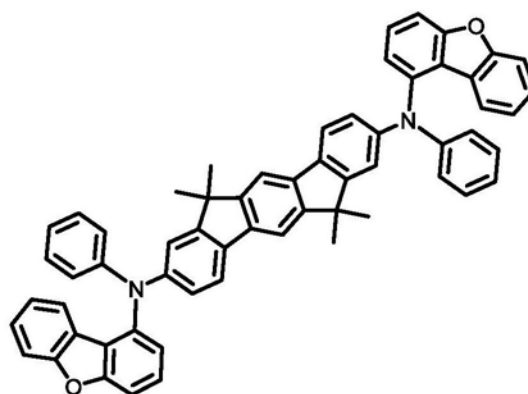
B4

[0043]

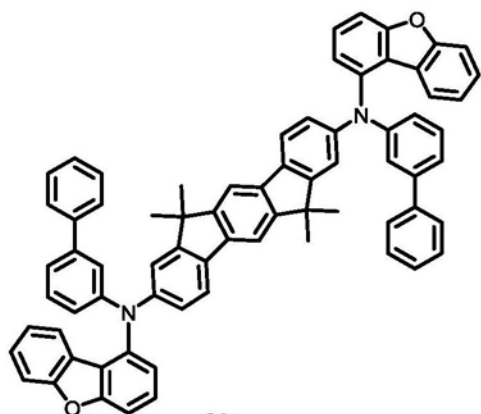
[0044]



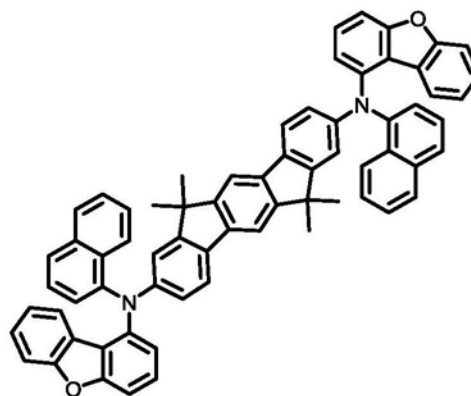
C1



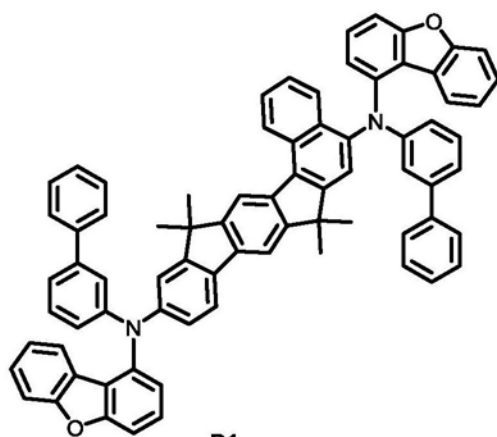
C2



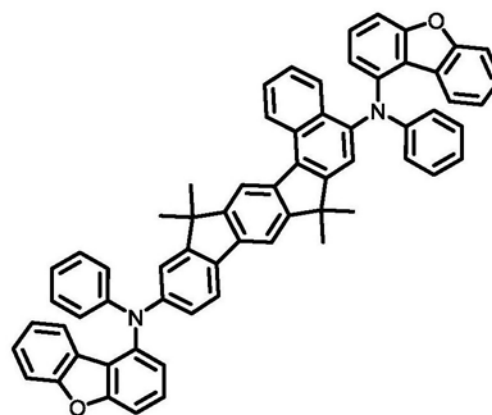
C3



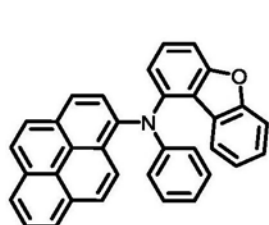
C4



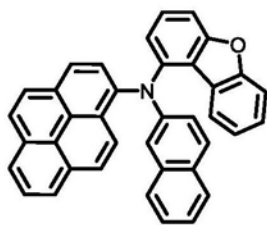
D1



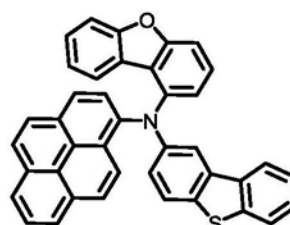
D2



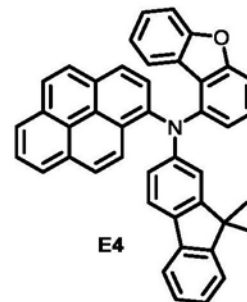
E1



E2

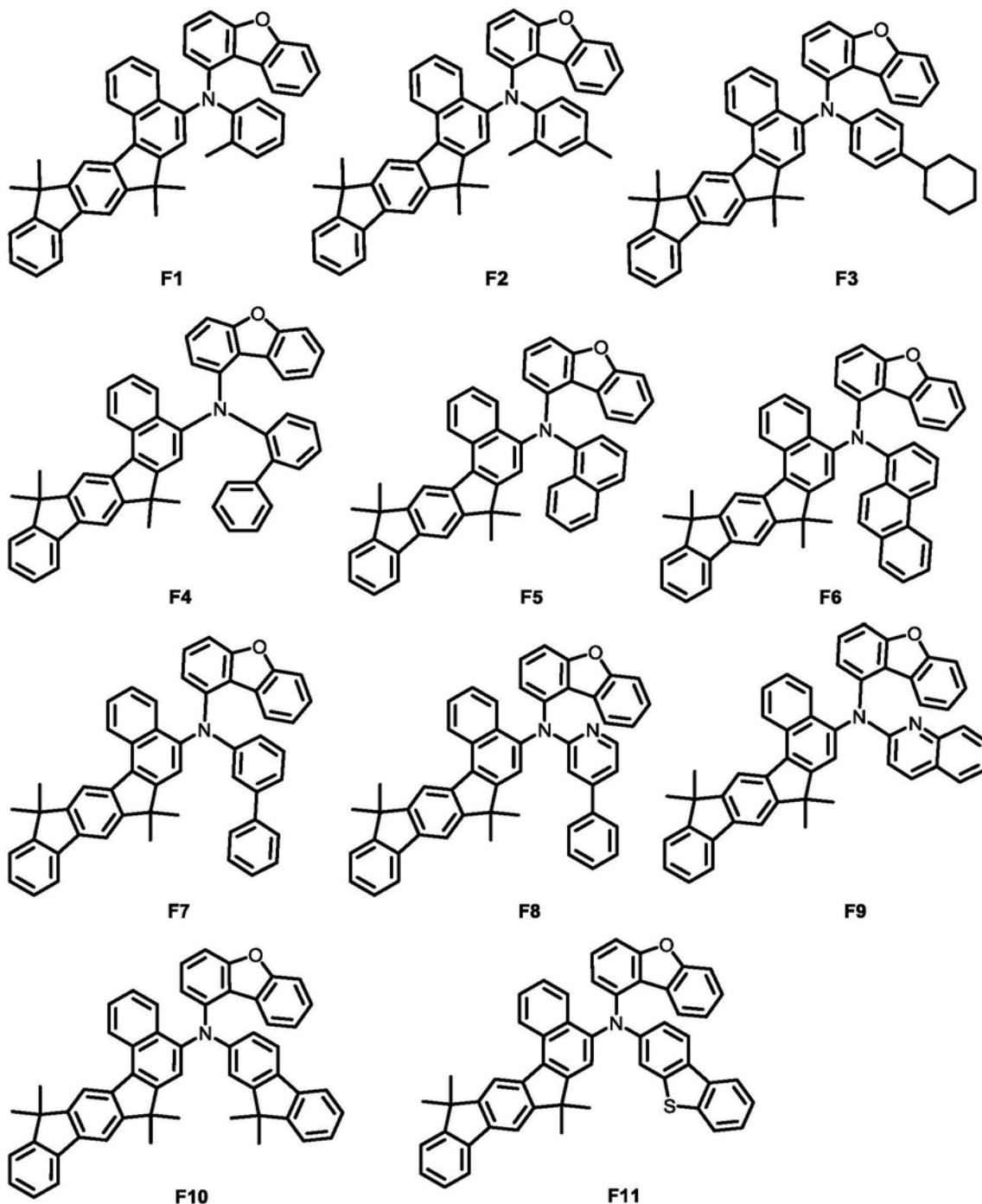


E3



E4

[0045]



[0046] 本发明的有机电致发光器件,因为采用通式(I)中的化合物用作发光层中的材料,本发明化合物的具有1-位取代二苯并呋喃的特殊结构单元,这个单元与优选的一些稠环芳烃形成的芳胺化合物,具有可以发射深蓝光以及具有高的荧光量子效率的优点,能够应用在蓝光OLED器件中,可以保证器件的CIE坐标y值小于0.15,可以有效地降低显示和照明应用上的功耗,从而确保本发明的有机电致发光器件具备高发光效率和色纯度高的突出优点。

[0047] 说明书附图

[0048] 图1:化合物对比例1中两个对比化合物的发射光谱图;

[0049] 图2:CIE_x,y的y值与器件功耗之间的关系图;

[0050] 图3:化合物M作为蓝光材料的器件的CIE坐标图。

具体实施方式

[0051] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施方式及附图对本发明作进一步详细说明。

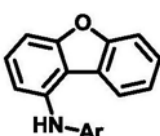
[0052] 实施例中提到未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品。

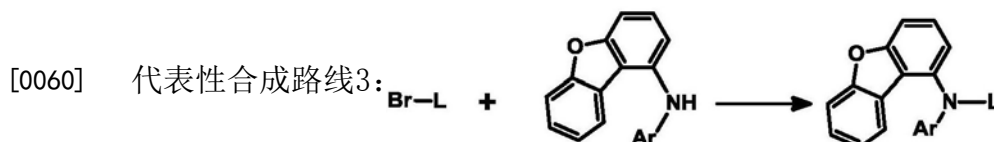
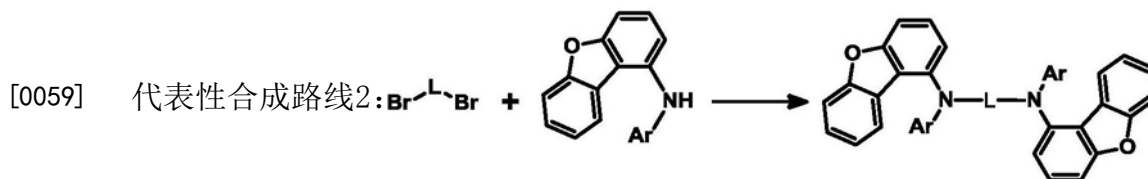
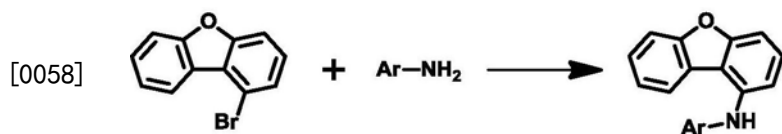
[0053] 下文参照以下实施例详细描述了本发明的有机电致发光化合物及其制备方法以及包含所述化合物的发光器件的制备方法和发光性质。

[0054] 主要化合物合成实施例:

[0055] 用于有机电致发光器件的本发明通式(I)表示的芳胺化合物可采用N-(1-二苯并呋喃)-苯胺和几类特殊的卤代芳烃通过钯催化的Buchwald-Hartwig偶联反应合成得到。

[0056] 代表性合成路线如下:

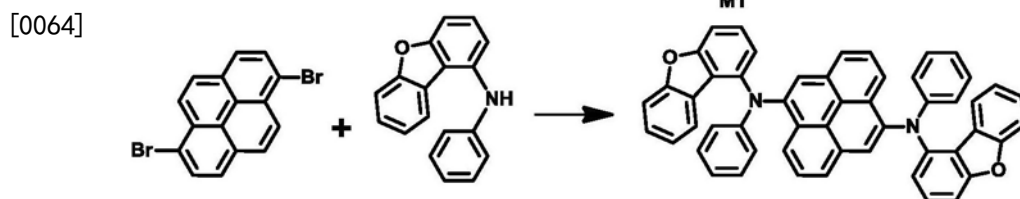
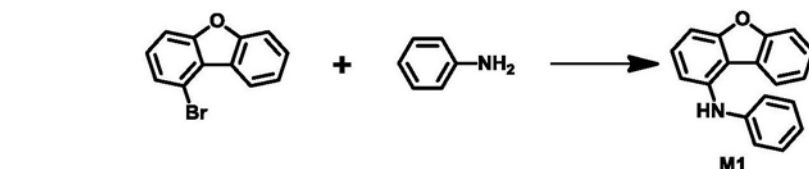
[0057] 代表性合成路线1:  的制备



[0061] 上述式中Ar、L的定义同其在通式(I)中的定义。

[0062] 合成例1.

[0063] A1的合成



[0065] 在氩气流下,在500mL茄型烧瓶中投入1-溴二苯并呋喃(24.7g,0.1mol)、苯胺(9.3g,0.1mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd2(dba)3)0.92g、三叔丁基膦50%甲苯溶液

0.92ml、叔丁醇钠(19.2g,0.2mol)、脱水甲苯250mL,回流反应3小时。冷却后,加入水及EA萃取,有机相用硅藻土过滤后浓缩,将得到的粗品用乙醇洗涤得浅黄色固体M1=21.9g,收率84.5%。

[0066] 在氩气流下,在250mL茄型烧瓶中投入1,6-二溴苊(10g,0.0278mol)、N-(1-二苯并呋喃)-苯胺(15.1g,0.05838mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd2(dba)3)0.26g、三叔丁基膦50%甲苯溶液0.5ml、叔丁醇钠(10.6g,0.1112mol)、脱水甲苯100mL,回流反应3小时。冷却后,用硅藻土过滤反应溶液,将得到的粗品用甲苯重结晶得类白色固体14.5g,收率73%。

[0067] 合成例2

[0068] A2的合成

[0069] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A2,不同在于将苯胺替换为等当量的2-甲基苯胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量的N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体15.5g,收率为75%。

[0070] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.02-7.88 (m, 6H), 7.77-7.67 (m, 4H), 7.54 (dd, J=14.7, 3.4Hz, 2H), 7.35 (dtd, J=42.1, 14.9, 3.3Hz, 4H), 7.25-7.11 (m, 12H), 6.90 (ddd, J=15.1, 9.1, 3.4Hz, 2H), 2.13 (s, 6H) .

[0071] 合成例3

[0072] A3的合成

[0073] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A3,不同在于将苯胺替换为等当量的3-甲基苯胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-3-甲基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体15.5g,收率为75%。

[0074] 合成例4

[0075] A4的合成

[0076] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A4,不同在于将苯胺替换为等当量的4-甲基苯胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-4-甲基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体15.5g,收率为75%。

[0077] 合成例5

[0078] A5的合成

[0079] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A5,不同在于将苯胺替换为等当量的4-环己基苯胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-4-环己基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体16.7g,收率为68%。

[0080] 合成例6

[0081] A6的合成

[0082] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A6,不同在于将苯胺替换为等当量的4-叔丁基苯胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-4-叔丁基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体14.5g,收率为63%。

[0083] 合成例7

[0084] A7的合成

[0085] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A7,不同在于将苯胺替换为等当量的联苯-2-胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-联苯胺,反应完成后,

分离得到白色固体15.7g,收率为65%。

[0086] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.14-8.07 (m, 2H), 8.02-7.89 (m, 6H), 7.70 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 2H), 7.61-7.50 (m, 4H), 7.46-7.27 (m, 14H), 7.25-7.03 (m, 12H) .

[0087] 合成例8

[0088] A8的合成

[0089] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A8,不同在于将苯胺替换为等当量的联苯-3-胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-3-联苯胺,反应完成后,分离得到白色固体15.7g,收率为65%。

[0090] 合成例9

[0091] A9的合成

[0092] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A9,不同在于将苯胺替换为等当量的1-萘胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-萘胺,反应完成后,分离得到白色固体18.8g,收率为83%。

[0093] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.22 (dd, $J=14.3, 3.6\text{Hz}$, 2H), 8.02-7.89 (m, 6H), 7.87-7.81 (m, 2H), 7.73-7.27 (m, 23H), 7.24-7.13 (m, 3H) .

[0094] 合成例10

[0095] A10的合成

[0096] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A10,不同在于将苯胺替换为等当量的2-萘胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-萘胺,反应完成后,分离得到白色固体18.8g,收率为83%。

[0097] 合成例11

[0098] A11的合成

[0099] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A11,不同在于将苯胺替换为等当量的1-菲胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-菲胺,反应完成后,分离得到白色固体16.8g,收率为66%。

[0100] 合成例12

[0101] A12的合成

[0102] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A12,不同在于将苯胺替换为等当量的3-菲胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-3-菲胺,反应完成后,分离得到白色固体16.8g,收率为66%。

[0103] 合成例13

[0104] A13的合成

[0105] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A13,不同在于将苯胺替换为等当量的2-苯基吡啶-4-胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-苯基吡啶-4-胺,反应完成后,分离得到白色固体15g,收率为62%。

[0106] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 9.55 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 2H), 8.32 (ddd, $J=16.9, 7.9, 4.5\text{Hz}$, 6H), 8.02-7.85 (m, 6H), 7.80 (d, $J=2.9\text{Hz}$, 2H), 7.73-7.62 (m, 4H), 7.59-7.26 (m, 12H), 7.25-7.13 (m, 4H), 6.28 (dd, $J=15.0, 2.9\text{Hz}$, 2H) .

[0107] 合成例14

[0108] A14的合成

[0109] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A14,不同在于将苯胺替换为等当量的喹啉-2-胺;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-喹啉-2-胺,反应完成后,分离得到白色固体14.8g,收率为65%。

[0110] 合成例15

[0111] A15的合成

[0112] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A15,不同在于将苯胺替换为等当量的2-氨基-9,9-二甲基芴;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-基-芴-2-胺,反应完成后,分离得到白色固体17.9g,收率为68%。

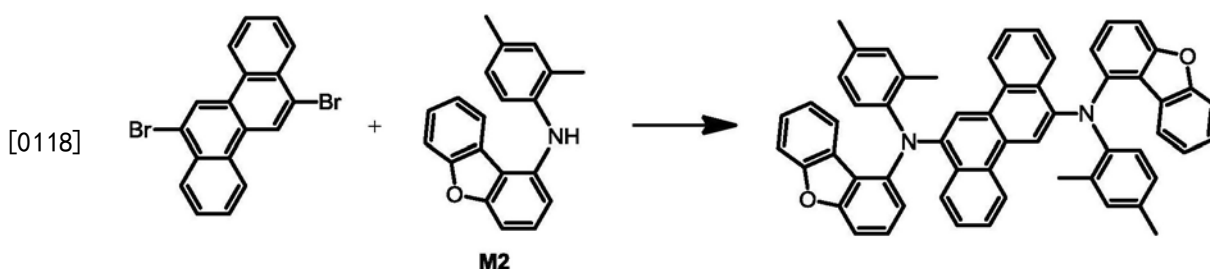
[0113] 合成例16

[0114] A16的合成

[0115] 采用与实施例1相同的方法制备化合物A16,不同在于将苯胺替换为等当量的2-氨基噻吩;将N-(1-二苯并呋喃)-苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-二苯并噻吩-2-胺,反应完成后,分离得到白色固体16.5g,收率为64%。

[0116] 合成例17

[0117] B1的合成



[0119] 中间体M2的合成方法与合成例中M1的相同,不同在于将苯胺替换成等当量2,4-二甲基苯胺,最终得到淡黄色粉末23.6g,收率82.3%。

[0120] 在氩气流下,在250mL茄型烧瓶中投入6,12-二溴蒽(10g,0.026mol)、N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺(15.6g,0.0546mol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (Pd2(dba)3) 0.26g、三叔丁基膦50%甲苯溶液0.5ml、叔丁醇钠(10.6g,0.1112mol)、脱水甲苯100mL,回流反应3小时。冷却后,用硅藻土过滤反应溶液,将得到的粗品用甲苯重结晶得类白色固体15.3g,收率74%。

[0121] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.98 (dd, $J=14.2, 3.7\text{Hz}$, 2H), 8.63 (s, 2H), 8.11 (dd, $J=14.3, 3.7\text{Hz}$, 2H), 7.98 (dd, $J=14.6, 3.4\text{Hz}$, 2H), 7.73-7.50 (m, 6H), 7.44-7.26 (m, 6H), 7.26-7.01 (m, 8H), 6.86 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.13 (s, 6H)。

[0122] 以下合成例18-合成例41中所用到胺类化合物,均来自上述合成例1-合成例17的中间体剩余。

[0123] 合成例18

[0124] B2的合成

[0125] 采用与实施例17相同的方法制备化合物B2,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺,反应完成后,分离得到白色固体14.23g,收率为71%。

[0126] 合成例19

[0127] B3的合成

[0128] 采用与实施例17相同的方法制备化合物B3,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-联苯胺,反应完成后,分离得到白色固体17g,收率为73%。

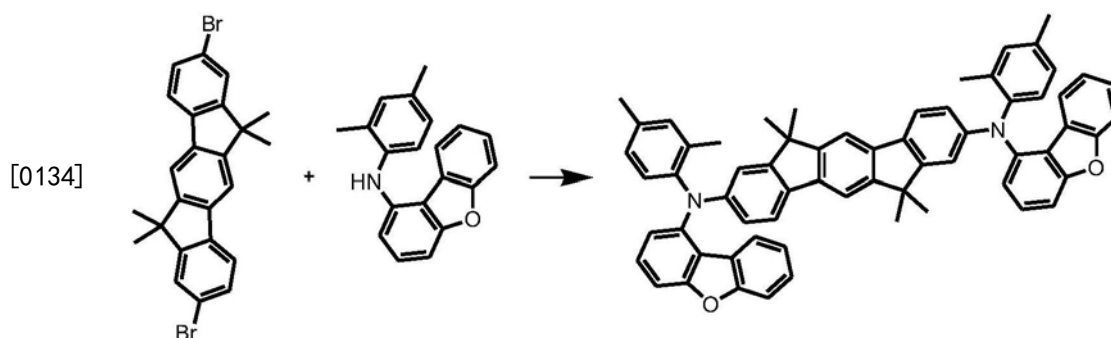
[0129] 合成例20

[0130] B4的合成

[0131] 采用与实施例17相同的方法制备化合物B4,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-萘胺,反应完成后,分离得到白色固体14.9g,收率为68%。

[0132] 合成例21

[0133] C1的合成



[0135] 2,8-二溴6,6,12,12-四甲基-6,12-二氢茚并[1,2-B]茚(10g,0.0214mol)与N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺(12.9,0.0449mol),三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd2(dba)3)0.26g、三叔丁基膦50%甲苯溶液0.5ml、叔丁醇钠(10.6g,0.1112mol)、脱水甲苯100mL,回流反应3小时。冷却后,用硅藻土过滤反应溶液,将得到的粗品用甲苯重结晶得淡黄色固体14g,收率74%。

[0136] 合成例22

[0137] C2的合成

[0138] 采用与合成例21相同的方法制备化合物C2,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体12.5g,收率为71%。

[0139] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, Chloroform) δ 8.08-7.95 (m, 6H), 7.65 (d, $J=3.1\text{Hz}$, 2H), 7.54 (dd, $J=14.7, 3.4\text{Hz}$, 2H), 7.43-7.26 (m, 7H), 7.25-6.95 (m, 15H), 1.69 (s, 12H) .

[0140] 合成例23

[0141] C3的合成

[0142] 采用与合成例21相同的方法制备化合物C3,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-3-联苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体14g,收率为67%。

[0143] 合成例24

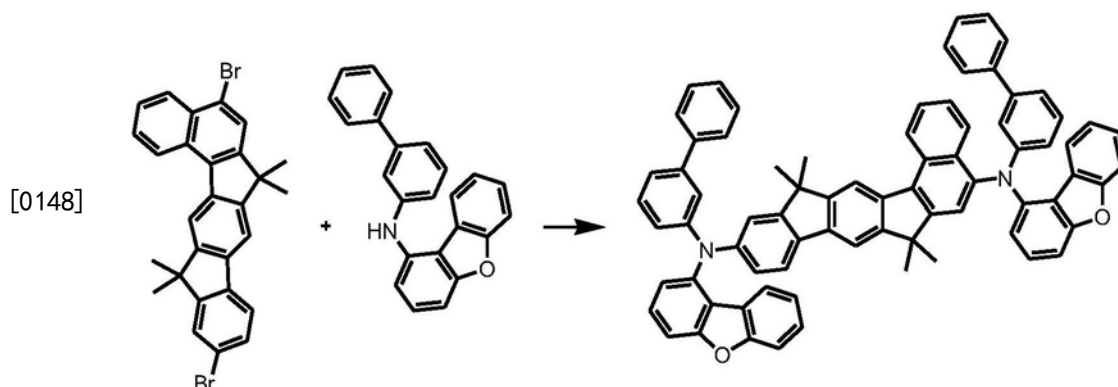
[0144] C4的合成

[0145] 采用与合成例21相同的方法制备化合物C4,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2,4-

二甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-萘胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体13.4g,收率为68%。

[0146] 合成例25

[0147] D1的合成



[0149] 5,11-二溴7,7,13,13四甲基7,13-二氢苯并[g]茚并[1,2-B]茚(10mmol,5.18g)与N-(1-二苯并呋喃)-3-联苯胺(22mmol,7.4g),叔丁醇钠5.7g,甲苯200mL,溶液液面下通氮气30min,再加入0.4g Pd2(dba)3,用注射器注入10%三叔丁基膦10ml,开启搅拌,加热至120摄氏度,反应4小时后,反应液水洗,有机相浓缩,甲苯重结晶得浅黄色固体6.5g,收率64%。

[0150] 合成例26

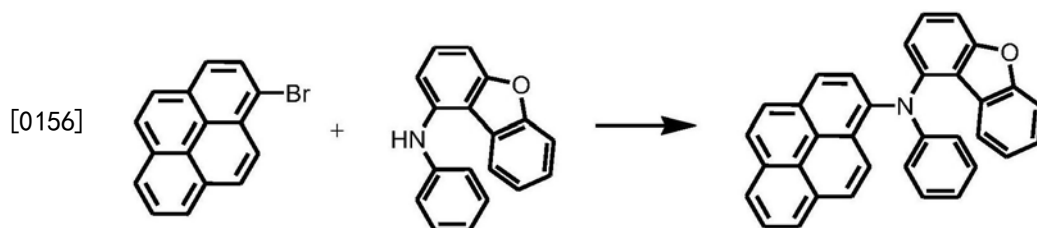
[0151] D2的合成

[0152] 采用与合成例25相同的方法制备化合物D2,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-3-联苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体6.3g,收率为72%。

[0153] ¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ8.90-8.79 (m, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.23-8.07 (m, 3H), 7.97 (dd, J=14.6, 3.4Hz, 2H), 7.74 (d, J=3.1Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.56-7.26 (m, 10H), 7.25-6.94 (m, 15H), 1.75 (s, 6H), 1.69 (s, 6H).

[0154] 合成例27

[0155] E1的合成



[0157] 1-溴蒽(10mmol,2.8g)与N-(1-二苯并呋喃)苯胺(22mmol,5.7g),叔丁醇钠5.7g,甲苯100mL,溶液液面下通氮气30min,再加入0.2g Pd2(dba)3,用注射器注入10%三叔丁基膦2ml,开启搅拌,加热至120摄氏度,反应4小时后,反应液水洗,有机相浓缩,甲苯重结晶得浅黄色固体3.5g,收率75%。

[0158] ¹H NMR (500MHz, Chloroform) δ8.34-8.24 (m, 1H), 8.09-7.87 (m, 8H), 7.68 (d, J=15.0Hz, 1H), 7.52 (dd, J=14.6, 3.4Hz, 1H), 7.42-7.26 (m, 3H), 7.24-6.94 (m, 7H).

[0159] 合成例28

[0160] E2的合成

[0161] 采用与合成例27相同的方法制备化合物E2,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)2-萘胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体3.7g,收率为72%。

[0162] 合成例29

[0163] E3的合成

[0164] 采用与合成例27相同的方法制备化合物E3,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)2-二苯并噻吩,反应完成后,分离得到淡黄色固体3.7g,收率为65%。

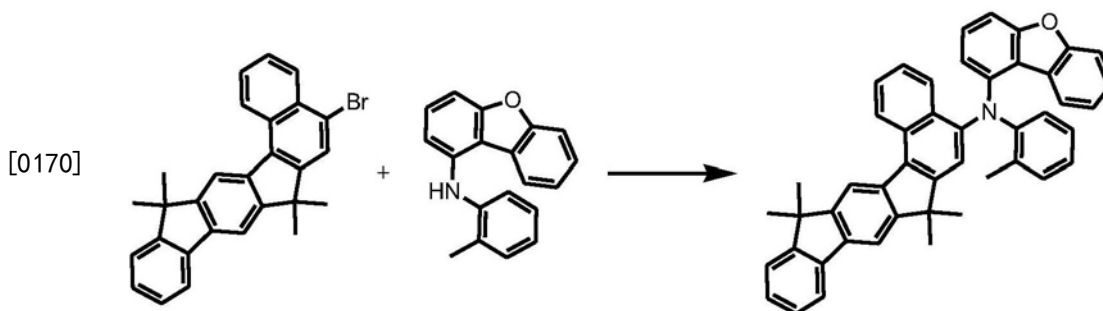
[0165] 合成例30

[0166] E4的合成

[0167] 采用与合成例27相同的方法制备化合物E4,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-9,9-二甲基芴-2-胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体3.6g,收率为63%。

[0168] 合成例31

[0169] F1的合成



[0171] 5-溴7,7,13,13-四甲基-7,13-二氢苯并[g]茛并[1,2-B]茛(10mmol,4.4g)(10mmol,2.8g)与N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺(22mmol,6g),叔丁醇钠5.7g,甲苯100mL,溶液液面下通氮气30min,再加入0.2g Pd2(dba)3,用注射器注入10%三叔丁基膦2ml,开启搅拌,加热至120摄氏度,反应4小时后,反应液水洗,有机相浓缩,甲苯重结晶得浅黄色固体4.8g,收率79%。

[0172] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.92-8.79 (m, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.24 (dd, $J=14.9$, 3.1Hz, 1H), 8.20-8.11 (m, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.98 (dd, $J=14.6$, 3.4Hz, 1H), 7.64-7.45 (m, 4H), 7.43-7.26 (m, 4H), 7.26-7.10 (m, 7H), 6.90 (ddd, $J=15.1$, 9.1, 3.4Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.75 (s, 6H), 1.69 (s, 6H)。

[0173] 合成例32

[0174] F2的合成

[0175] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F2,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2,4-二甲基苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体4.9g,收率为75%。

[0176] 合成例33

[0177] F3的合成

[0178] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F3,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-4-环己基苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体5.7g,收率为81%。

[0179] 合成例34

[0180] F4的合成

[0181] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F4,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-2-联苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体5.5g,收率为79%。

[0182] 合成例35

[0183] F5的合成

[0184] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F5,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-萘胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体4.9g,收率为73%。

[0185] 合成例36

[0186] F6的合成

[0187] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F6,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-1-菲胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体4.5g,收率为62%。

[0188] 合成例37

[0189] F7的合成

[0190] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F7,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-3-联苯胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体5.2g,收率为74%。

[0191] 合成例38

[0192] F8的合成

[0193] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F8,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-4-苯基吡啶-2-胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体5.0g,收率为71%。

[0194] 合成例39

[0195] F9的合成

[0196] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F9,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-喹啉-2-胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体4.3g,收率为64%。

[0197] 合成例40

[0198] F10的合成

[0199] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F10,不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-9,9-二甲基芴-2-胺,反应完成后,分离得到淡黄色固体5g,收率为68%。

[0200] ^1H NMR (500MHz, Chloroform) δ 8.92-8.79 (m, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.24 (dd, $J=14.9$,

3.1Hz, 1H), 8.19-8.09 (m, 2H), 8.02-7.81 (m, 3H), 7.73 (s, 1H), 7.65-7.47 (m, 5H), 7.43-7.26 (m, 7H), 7.25-7.13 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 1.69 (s, 12H) .

[0201] 合成例41

[0202] F11的合成

[0203] 采用与合成例27相同的方法制备化合物F10, 不同在于将N-(1-二苯并呋喃)-2-甲基苯胺替换为等当量N-(1-二苯并呋喃)-二苯并噻吩-3-胺, 反应完成后, 分离得到淡黄色固体4.7g, 收率为65%。

[0204] 采用质谱分析和元素分析对上述合成实施例1至实施例41中的化合物A1至A16、B1至B4、C1至C4、D1至D2、E1至E4、F1至F11进行表征, 具体数据如下表1所示:

[0205] 表1: 合成实施例化合物表征数据

[0206]

化合物	分子式	MS	元素含量
A1	C52H32N2O2	716.15	C, 87.13; H, 4.50; N, 3.91
A2	C54H36N2O2	744.24	C, 87.07; H, 4.87; N, 3.76
A3	C54H36N2O2	744.24	C, 87.07; H, 4.87; N, 3.76
A4	C54H36N2O2	744.24	C, 87.07; H, 4.87; N, 3.76
A5	C64H52N2O2	880.35	C, 87.24; H, 5.95; N, 3.18
A6	C60H48N2O2	828.32	C, 86.93; H, 5.84; N, 3.38
A7	C64H40N2O2	868.28	C, 88.45; H, 4.64; N, 3.22
A8	C64H40N2O2	868.27	C, 88.45; H, 4.64; N, 3.22
A9	C60H36N2O2	816.24	C, 88.21; H, 4.44; N, 3.43
A10	C60H36N2O2	816.26	C, 88.21; H, 4.44; N, 3.43
A11	C68H40N2O2	916.26	C, 89.06; H, 4.40; N, 3.05
A12	C68H40N2O2	916.27	C, 89.06; H, 4.40; N, 3.05
A13	C62H38N4O2	870.22	C, 85.50; H, 4.40; N, 6.43
A14	C58H34N4O2	818.25	C, 85.07; H, 4.18; N, 6.84
A15	C70H48N2O2	948.34	C, 88.58; H, 5.10; N, 2.95
A16	C64H36N2O2S2	928.21	C, 82.73; H, 3.91; N, 3.02; S, 6.90
B1	C58H42N2O2	798.30	C, 87.19; H, 5.30; N, 3.51
B2	C56H38N2O2	770.27	C, 87.25; H, 4.97; N, 3.63
B3	C66H42N2O2	894.31	C, 88.57; H, 4.73; N, 3.13
B4	C62H38N2O2	842.29	C, 88.34; H, 4.54; N, 3.32
C1	C64H52N2O2	880.38	C, 87.24; H, 5.95; N, 3.18
C2	C60H44N2O2	824.32	C, 87.35; H, 5.38; N, 3.40
C3	C72H52N2O2	976.37	C, 88.50; H, 5.36; N, 2.87
C4	C68H48N2O2	924.36	C, 88.28; H, 5.23; N, 3.03
D1	C76H54N2O2	1026.41	C, 88.86; H, 5.30; N, 2.73
D2	C64H46N2O2	874.33	C, 87.84; H, 5.30; N, 3.20
E1	C34H21NO	459.15	C, 88.86; H, 4.61; N, 3.05
E2	C38H23NO	509.16	C, 89.56; H, 4.55; N, 2.75
E3	C40H23NOS	565.13	C, 84.93; H, 4.10; N, 2.48; S, 5.67
E4	C43H29NO	575.21	C, 89.71; H, 5.08; N, 2.43
F1	C47H37NO	631.27	C, 89.35; H, 5.90; N, 2.22

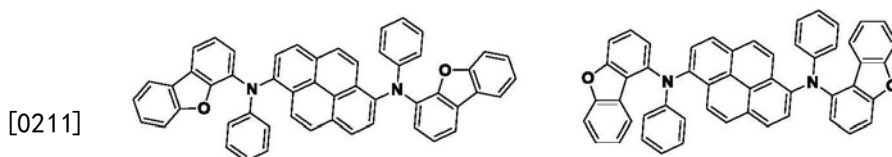
[0207]

F2	C48H39NO	645.28	C, 89.27; H, 6.09; N, 2.17
F3	C52H45NO	699.33	C, 89.23; H, 6.48; N, 2.00
F4	C52H39NO	693.29	C, 90.01; H, 5.67; N, 2.02
F5	C50H37NO	667.28	C, 89.92; H, 5.58; N, 2.10
F6	C54H39NO	717.27	C, 90.34; H, 5.48; N, 1.95
F7	C52H39NO	693.27	C, 90.01; H, 5.67; N, 2.02
F8	C51H38N2O	694.27	C, 88.15; H, 5.51; N, 4.03
F9	C49H36N2O	668.25	C, 87.99; H, 5.43; N, 4.19
F10	C55H43NO	733.32	C, 90.01; H, 5.91; N, 1.91
F11	C52H37NOS	723.25	C, 86.27; H, 5.15; N, 1.93; S, 4.43

[0208] 化合物对比例1:

[0209] 本实施例为测试并分析比较本发明化合物A1与现有技术的化合物1的光谱。

[0210] 两个对比化合物的结构式如下所示:



对比化合物 1

A1

[0212] 两个对比化合物的发射光谱详见说明书附图1。

[0213] 从图1中可见,由发射光谱来看,对比化合物1的PL发射峰在466nm。在本发明的化合物A1的分子结构里,二苯并呋喃的取代位置由4位变成了1位,使得化合物A1的发射峰波长蓝移了9nm到了455nm,而且在短波段区域有更多的光谱,因此得到了一种更深的蓝光。

[0214] 这表明本发明中所采取的改变基团取代基位置的方式能够提供一种有效的改变化合物的发射波长的方法。

[0215] 本发明各化合物的器件实施例:

[0216] 本发明有机电致发光器件的结构没有特别的要求,可以为本领域技术人员所熟知的结构,例如代表性的OLEDs包括但不限于具有如下所述的组成的结构:

[0217] (1) 阳极/发光层/阴极

[0218] (2) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0219] (3) 阳极/发光层/电子注入层/阴极

[0220] (4) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极

[0221] (5) 阳极/有机半导体层/发光层/阴极

[0222] (6) 阳极/有机半导体层/电子阻挡层/发光层/阴极

[0223] (7) 阳极/有机半导体层/发光层/粘附改善层/阴极

[0224] (8) 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/阴极

[0225] (9) 阳极/绝缘层(insulating layer)/发光层/绝缘层/阴极

[0226] (10) 阳极/无机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极

[0227] (11) 阳极/有机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极

[0228] (12) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/绝缘层/阴极,以及

[0229] (13) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/电子传输层/阴极。

[0230] 在上述结构中,优选结构(8),有机电致发光器件的有机层中包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层。在该优选的实施方式中,有机电致发光器件具有更低的工作电压和更高的发光效率。

[0231] 根据本发明,阳极和阴极的含义为本领域技术人员所熟知,阳极起向空穴注入层、空穴传输层或发光层中注入空穴的作用。通常,该阳极具有4.5eV或更大的功函数。适合作为阳极的材料的具体实例包括氧化铟锡合金(ITO)、氧化锡(NESA)、氧化铟锌、金、银、铂、铜等。

[0232] 阳极的制备方法也可以为本领域的常规制备方法,例如,可以通过由诸如以上公开的电极物质通过诸如气相沉积法、溅射法等方法形成薄膜而制备阳极。

[0233] 当从发光层发射光时,可见光区中的光在阳极中的透射率优选大于10%。阳极的薄层电阻优选为几百或更低。阳极的膜厚度根据材料进行选择,并且通常在约10nm至约1 μ m、优选约10nm至约200nm范围内。

[0234] 为了向电子注入层、电子传输层或发光层中注入电子,阴极优选包含具有小的功函数的材料。适合作为阴极的材料包括但不限于铟、铝、镁、镁-铟合金、镁-铝合金、铝-锂合金、铝-铟-锂合金、镁-银合金等。

[0235] 和阳极的情况一样,可以通过诸如气相沉积法、溅射法等方法形成薄膜而制备阴极。

[0236] 根据本发明,有机电致发光器件中的发光层可以单独地或组合地进行下列功能:

[0237] (1) 注入功能:在该功能中,在施加电场时空穴可以从阳极或空穴注入层注入,并且其中电子可以从阴极或电子注入层注入;

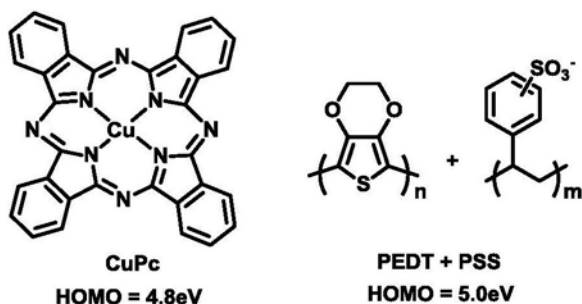
[0238] (2) 传输功能:在该功能中,注入的电荷(电子和空穴)可以借助电场力发生转移;

[0239] (3) 发光功能:在该功能中,可以提供电子和空穴的复合区域,并导致发光。

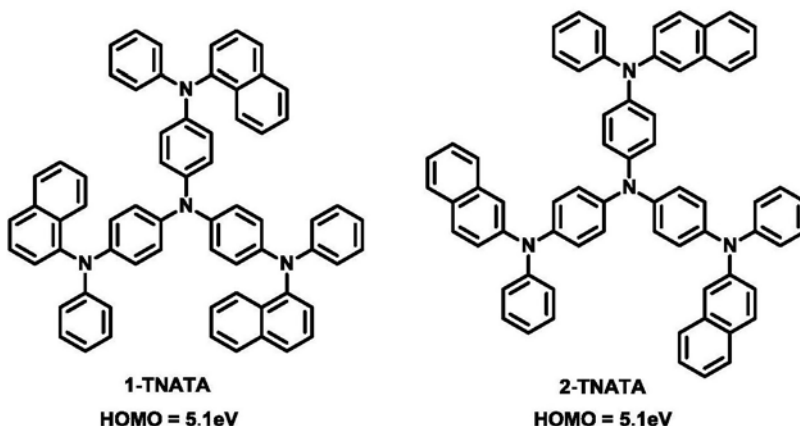
[0240] 可以使用常规方法如气相沉积、旋转涂布、Langmuir Blodgett方法等方法形成发光层。发光层优选是分子沉积膜。“分子沉积膜”指的是一种通过在气相中沉积原料化合物所形成的薄膜,或者是在溶液状态或液相状态的材料化合物固化而形成的薄膜。通常上述分子沉积膜可以与通过LB方法形成的薄膜(分子积累膜)相区别,其区别在于聚集结构和更高的有序结构(higher order structure)和由此产生的功能差异。

[0241] 有机电致发光器件中的发光层的膜厚度可以为5至50nm,优选7至50nm,更优选地,发光层的厚度为10至30nm。发光层中包括发光主体材料和发光染料,其中发光染料与发光主体材料的质量比通过在器件制备过程中调控两者的蒸镀速率来控制,通常控制发光染料与主体材料的蒸镀速率比为1%至8%,优选3%至5%。

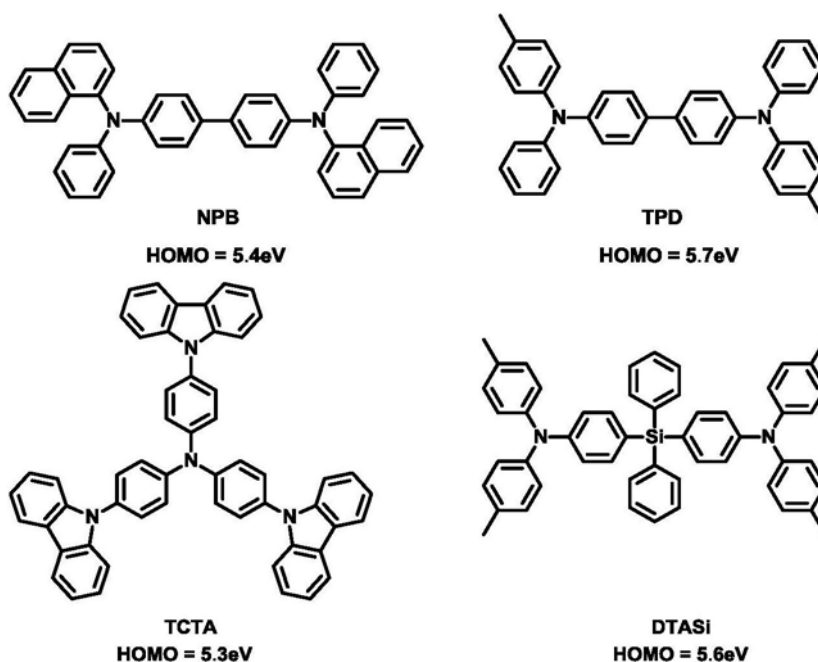
[0242] 空穴注入层和空穴传输层是有助于空穴注入到发光层并传输空穴到发光区的层。常见的空穴注入材料有CuPc, TNATA和PEDT:PSS等。



[0243]



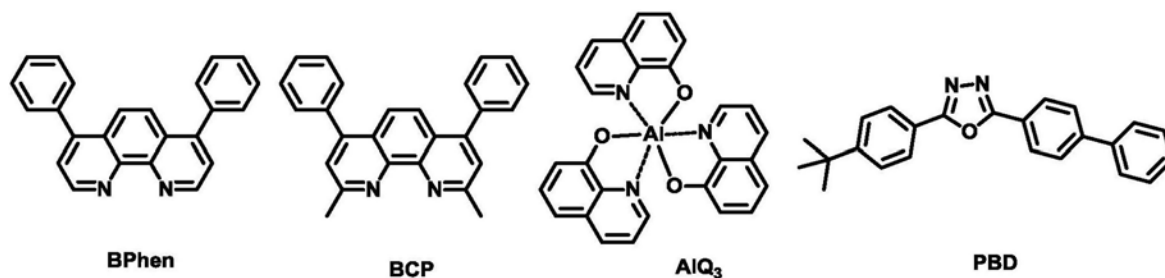
[0244] 常用的空穴传输材料为芳香多胺类化合物,主要是三芳胺类衍生物,如:NPB ($T_g=98^{\circ}\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), TPD ($T_g=60^{\circ}\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), TCTA ($T_g=151^{\circ}\text{C}$, $\mu_h=1.5\times 10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,用于蓝色磷光OLED), DTASi ($T_g=106^{\circ}\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,用于蓝色磷光OLED) 等。



[0245]

[0246] 电子注入层和电子传输层是有助于电子注入到发光层中、电子传输到发光区并具有高电子迁移率的层。常见的电子传输材料有AlQ3 ($\mu_e=5\times 10^{-6}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、Bphen ($\mu_e=4\times 10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、BCP (LUMO=3.0eV, $\mu_e=1.1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、PBD ($\mu_e=1.9\times 10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 等。

[0247]



[0248] 以下通过器件实施例对本发明化合物的技术效果进行更详细的说明。

[0249] 器件实施例1

[0250] 将涂布了ITO透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂(体积比1:1)中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0251] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,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 ,蒸镀膜厚 10nm ;

[0252] 在空穴注入层之上真空蒸镀NPB作为器件的空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 80nm ;

[0253] 在空穴传输层之上真空蒸镀器件的发光层,发光层包括主体材料和染料材料,利用多源共蒸的方法,调节主体材料ADN蒸镀速率为 0.1nm/s ,染料化合物A1蒸镀速率3%比例设定,蒸镀总膜厚为 30nm ;

[0254] 在发光层之上真空蒸镀器件的电子传输层材料Bphen,其蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 30nm ;

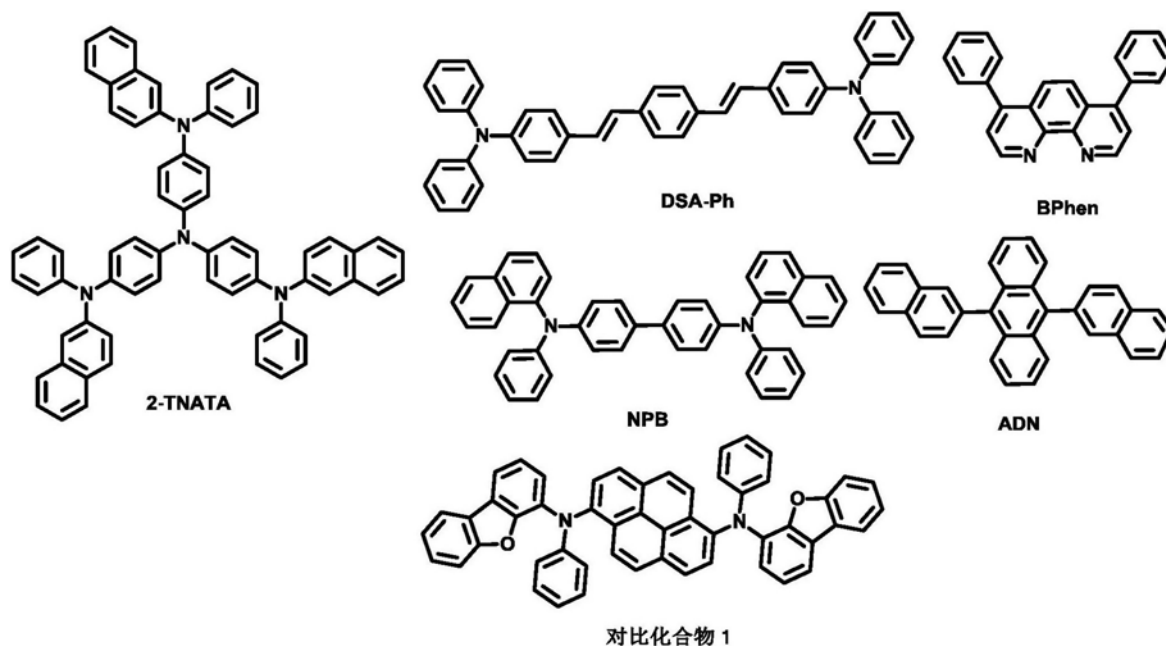
[0255] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为 0.5nm 的LiF作为电子注入层,厚度为 150nm 的Al层作为器件的阴极。

[0256] 本发明器件实施例1中有机电致发光器件的结构为:

[0257] ITO/2-TNATA (10nm) /NPB (80nm) /ADN:3%A1 (30nm) /Bphen (30nm) /LiF (1nm) /Al。

[0258] 各功能层材料分子结构如下:

[0259]



[0260] 器件实施例2

[0261] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的A7。

[0262] 器件实施例3

[0263] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的A9。

[0264] 器件实施例4

[0265] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的B3。

[0266] 器件实施例5

[0267] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的C2。

[0268] 器件实施例6

[0269] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的D2。

[0270] 器件实施例7

[0271] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的E2。

[0272] 器件实施例8

[0273] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的F1。

[0274] 器件实施例9

[0275] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的F7。

[0276] 器件实施例10

[0277] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的F11。

[0278] 对比器件实施例1

[0279] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的DSA-Ph。

[0280] 对比器件实施例2

[0281] 方法与器件实施例1相同,不同于将A1替换为等量的对比化合物1。

[0282] 在同样亮度1000cd/m²下,测定器件实施例中制备得到的有机电致发光器件的驱动电压和电流效率以及CIE坐标值,相应的性能指标详见下表2。

[0283] 表2:

[0284]

序号	发光材料	要求亮度 cd/m ²	电压 V	电流效率 cd/A	CIE(x,y)
器件实施例 1	A1	1000.00	5.6	8.3	0.13,0.13
器件实施例 2	A7	1000.00	5.7	8.6	0.14,0.11
器件实施例 3	A9	1000.00	5.5	8.2	0.14,0.12
器件实施例 4	B3	1000.00	5.5	8.3	0.13,0.10
器件实施例 5	C2	1000.00	5.4	8.9	0.14,0.18
器件实施例 6	D2	1000.00	5.6	8.4	0.13,0.14
器件实施例 7	E2	1000.00	5.5	8.4	0.14,0.12
器件实施例 8	F1	1000.00	5.8	8.5	0.13,0.12
器件实施例 9	F7	1000.00	5.9	8.4	0.13,0.14
器件实施例 10	F11	1000.00	5.8	8.4	0.14,0.13
器件对比实施例 1	DSA-Ph	1000.00	5.7	8.5	0.14,0.35
器件对比实施例 2	对比化合物 1	1000.00	5.6	8.0	0.14,0.15

[0285] 由上表中可以看出,相较于DSA-Ph作为发光材料的有机电致发光器件,使用本发明芳胺化合物作为发光材料的有机电致发光器件可以实现深蓝光,色坐标y值在0.1-0.18之间,可以满足多种不同的蓝光器件的需求;器件对比实施例1和器件对比实施例2,与上文中所提到的光谱数据相吻合,使用对比化合物1作为发光材料,色坐标为(0.14,0.15),而应用本发明化合物A1的蓝光器件,色坐标达到了(0.13,0.13),是一种性能更佳的更深的蓝光材料。以上结果表明,本发明的新型有机材料用于有机电致发光器件,可以有效的降低起亮电压,提高电流效率,是性能良好的蓝光染料材料。

[0286] 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,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的简单变型方式不再另行说明。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。

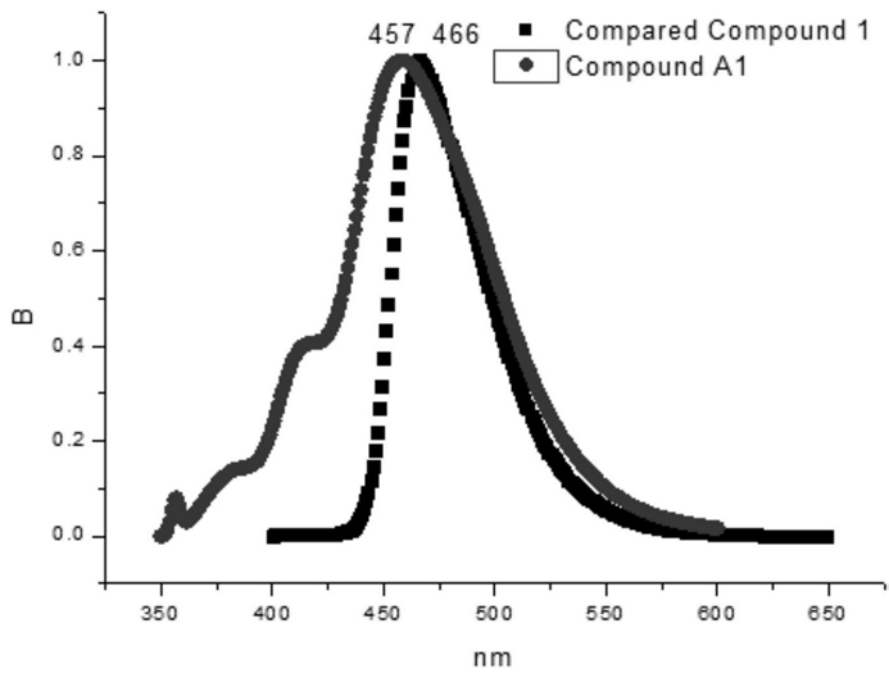


图1

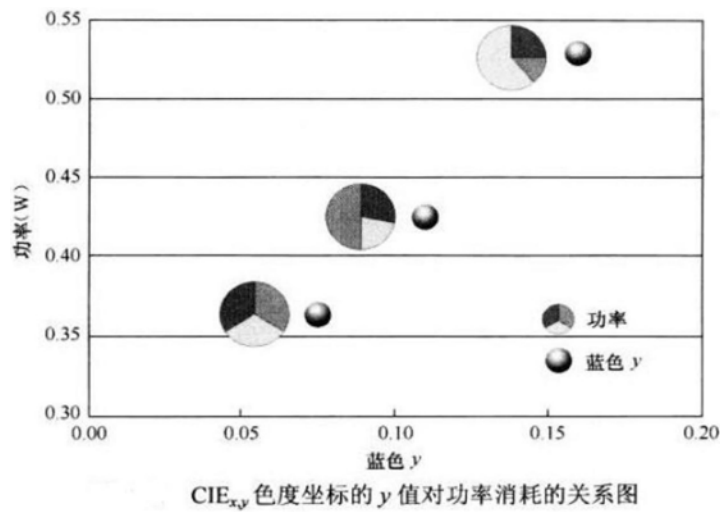


图2

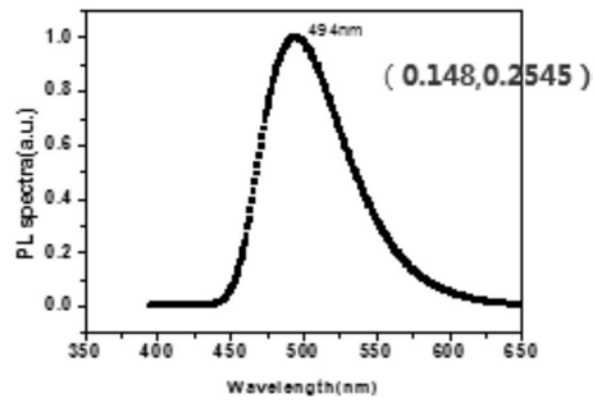
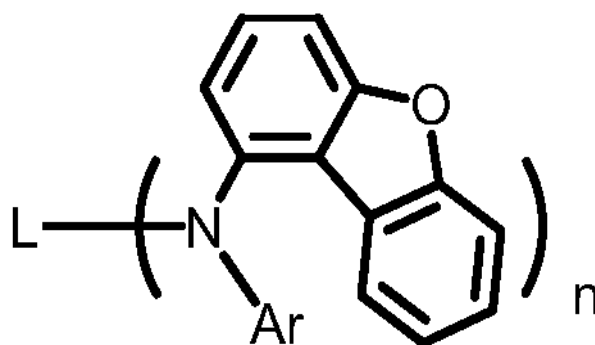


图3

专利名称(译)	新型有机化合物及其应用		
公开(公告)号	CN108134009A	公开(公告)日	2018-06-08
申请号	CN201611093045.3	申请日	2016-12-01
[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	范洪涛 李之洋 张伟 张向慧		
发明人	范洪涛 李之洋 张伟 张向慧		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C09K11/06 C07D307/91 C07D405/14 C07D409/14 C07D409/12 C07D405/12		
CPC分类号	C07D307/91 C07D405/12 C07D405/14 C07D409/12 C07D409/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0056 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/50 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种如通式(I)所示化合物，同时提供采用该通式化合物单独或作为混合成分用作发光层材料的有机电致发光器件。通式中的Ar选自C6～C50的取代或非取代的芳基、C6～C50的取代或非取代的稠环芳烃基团、C4～C50的取代或非取代的杂芳基、C4～C50的取代或非取代的稠杂环芳烃基团；上述杂芳基和稠杂环芳烃基团为包含一个或多个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子且具有4～50个环碳原子的单环或稠环芳基；n为1或2；当n=2时，L选自下式A、B、C或D所示结构：当n=1时，L选自下式E或F所示结构：本发明的有机电致发光器件具备高发光效率和色纯度高的突出优点。



(I)