



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108949152 A
(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201810852187.6

(22)申请日 2018.07.30

(71)申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72)发明人 艾琦 邓超 杨君维 张其胜

(74)专利代理机构 杭州之江专利事务所(普通
合伙) 33216

代理人 张勋斌

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

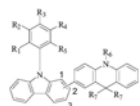
权利要求书7页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

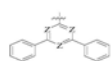
一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物及其制备和应用

(57)摘要

本发明公开了一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物及其制备和应用,该热活性延迟荧光有机化合物的结构如通式(1)所示。通式(1)中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅分别独立的表示为氢原子、氰基或通式(2)所示结构,R₆为乙基或苯基,R₇为甲基或苯基。通式(2)中,Z为氮或CH,“~”表示取代位置。该化合物基于TADF发光机理,作为发光层材料应用于有机电致发光器件,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制造企业的要求。

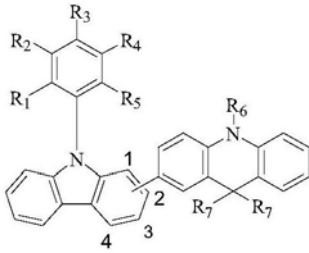


(1)



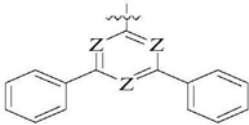
(2)

1. 一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物,其特征在于,结构如通式(1)所示:



通式(1)

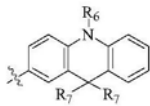
通式(1)中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅分别独立的表示为氢原子、氰基或通式(2)所示结构;



通式(2)中,Z为氮或CH;

通式(1)中,R₆为乙基或苯基;

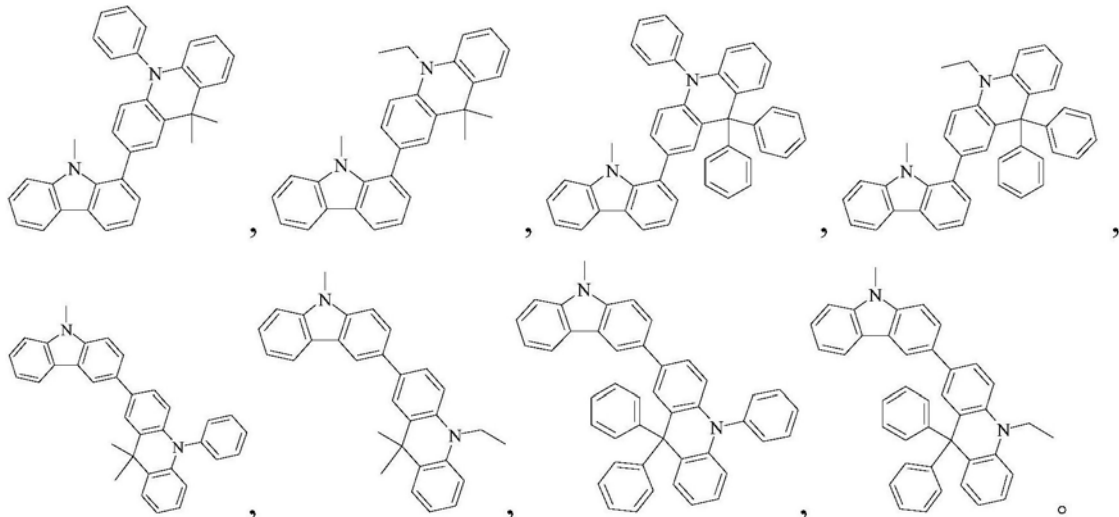
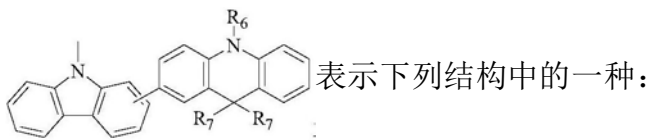
通式(1)中,R₇为甲基或苯基;



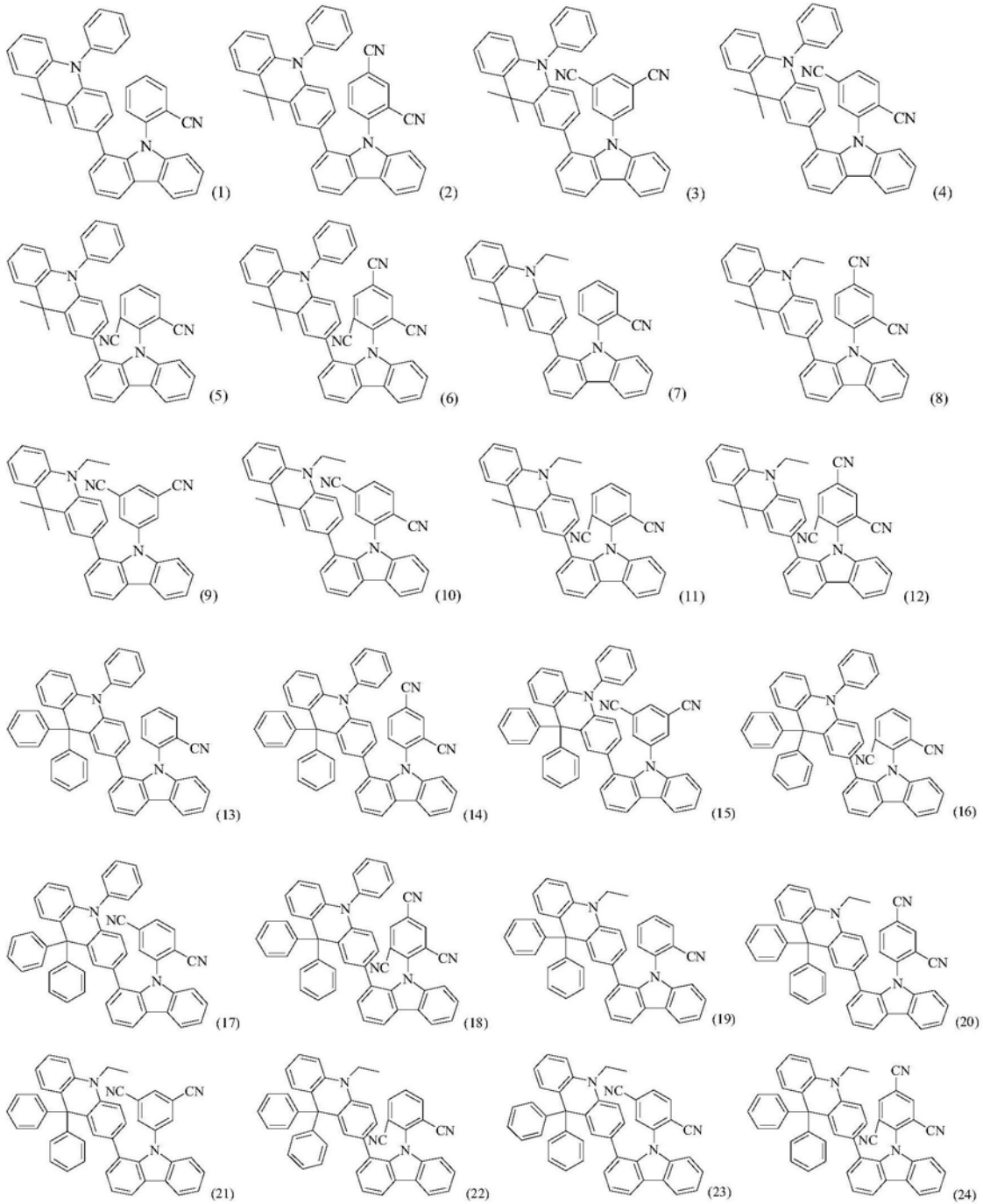
取代的位置为1位和3位;

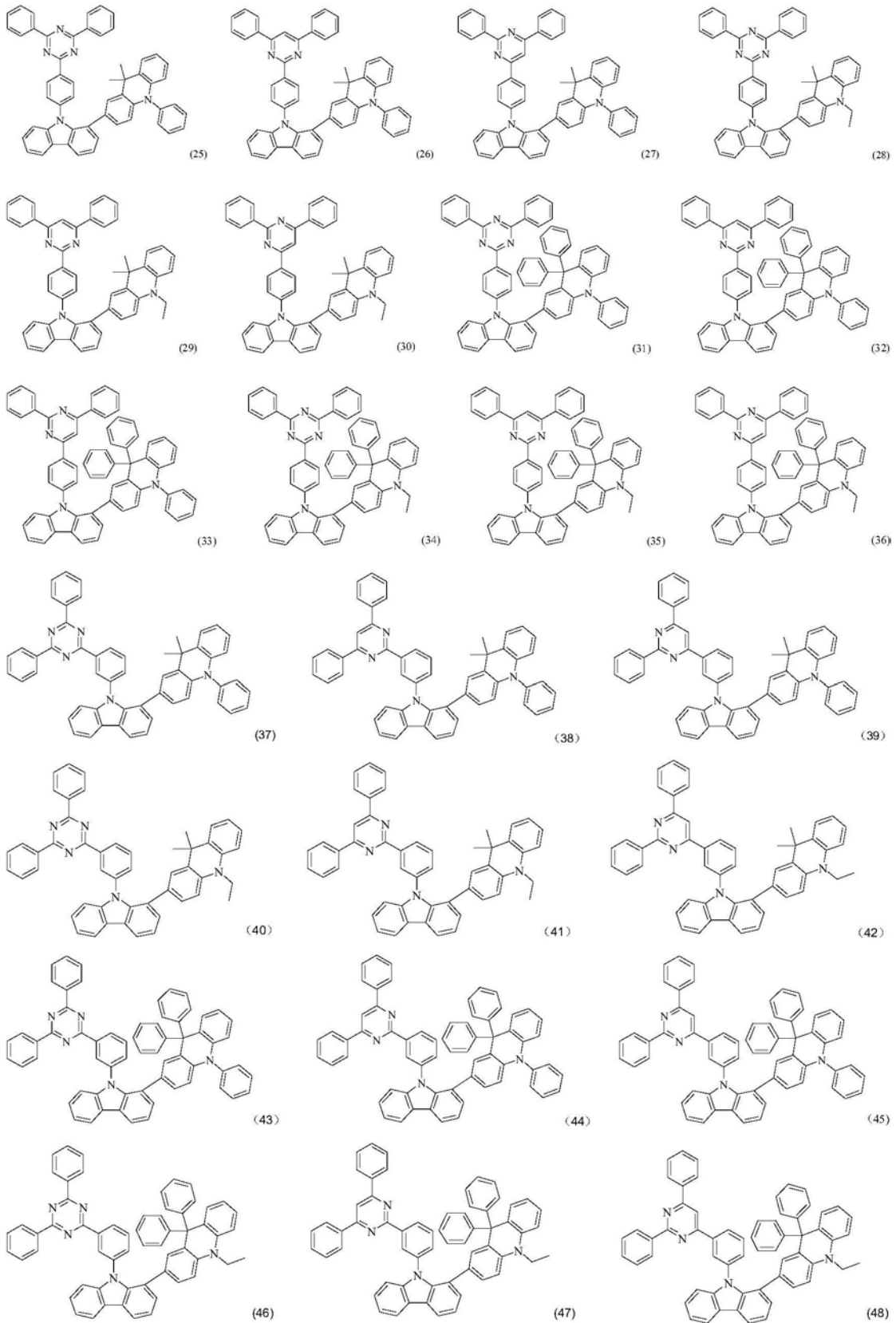
“”表示取代位置。

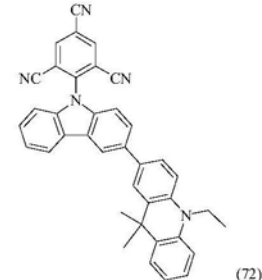
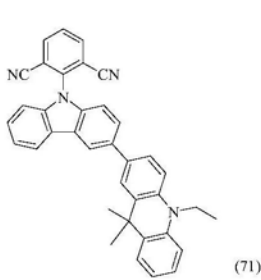
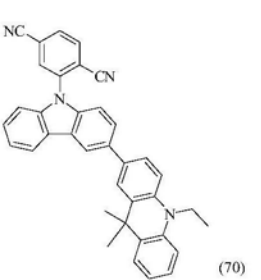
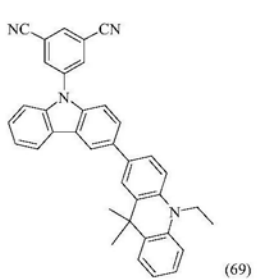
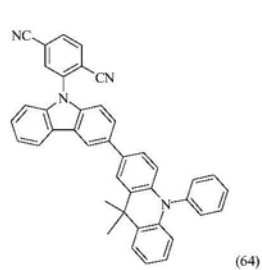
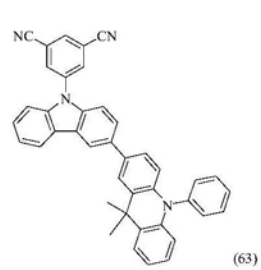
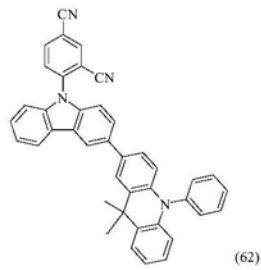
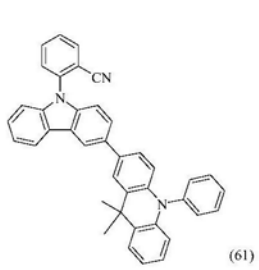
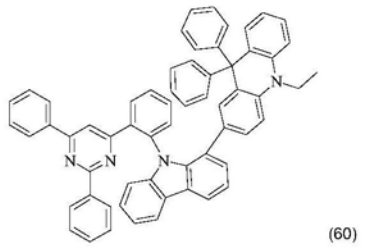
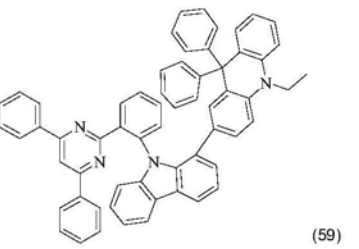
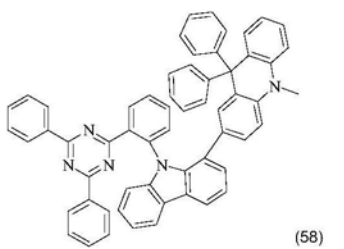
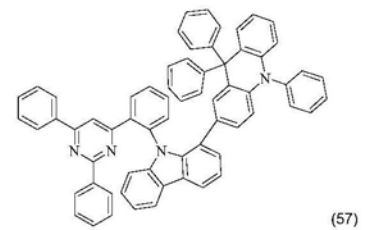
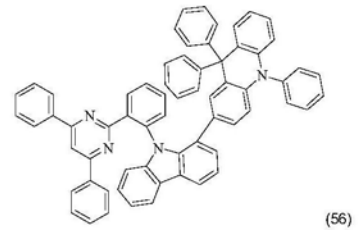
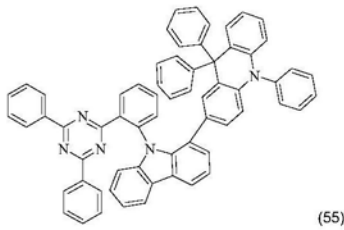
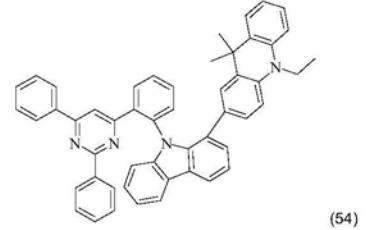
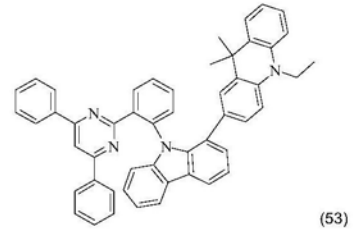
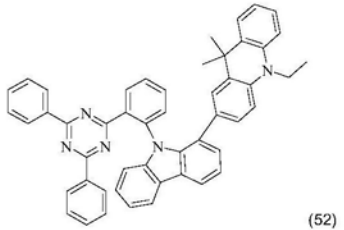
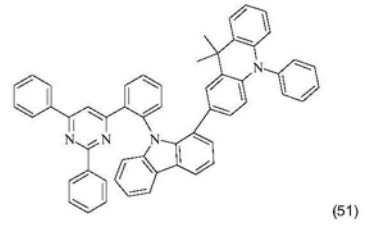
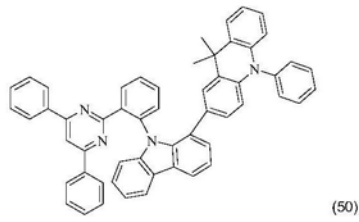
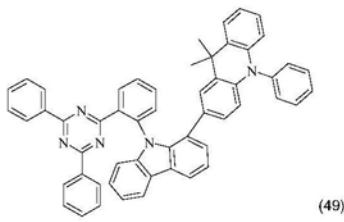
2. 根据权利要求1所述的热活性延迟荧光有机化合物,其特征在于,通式(1)中,

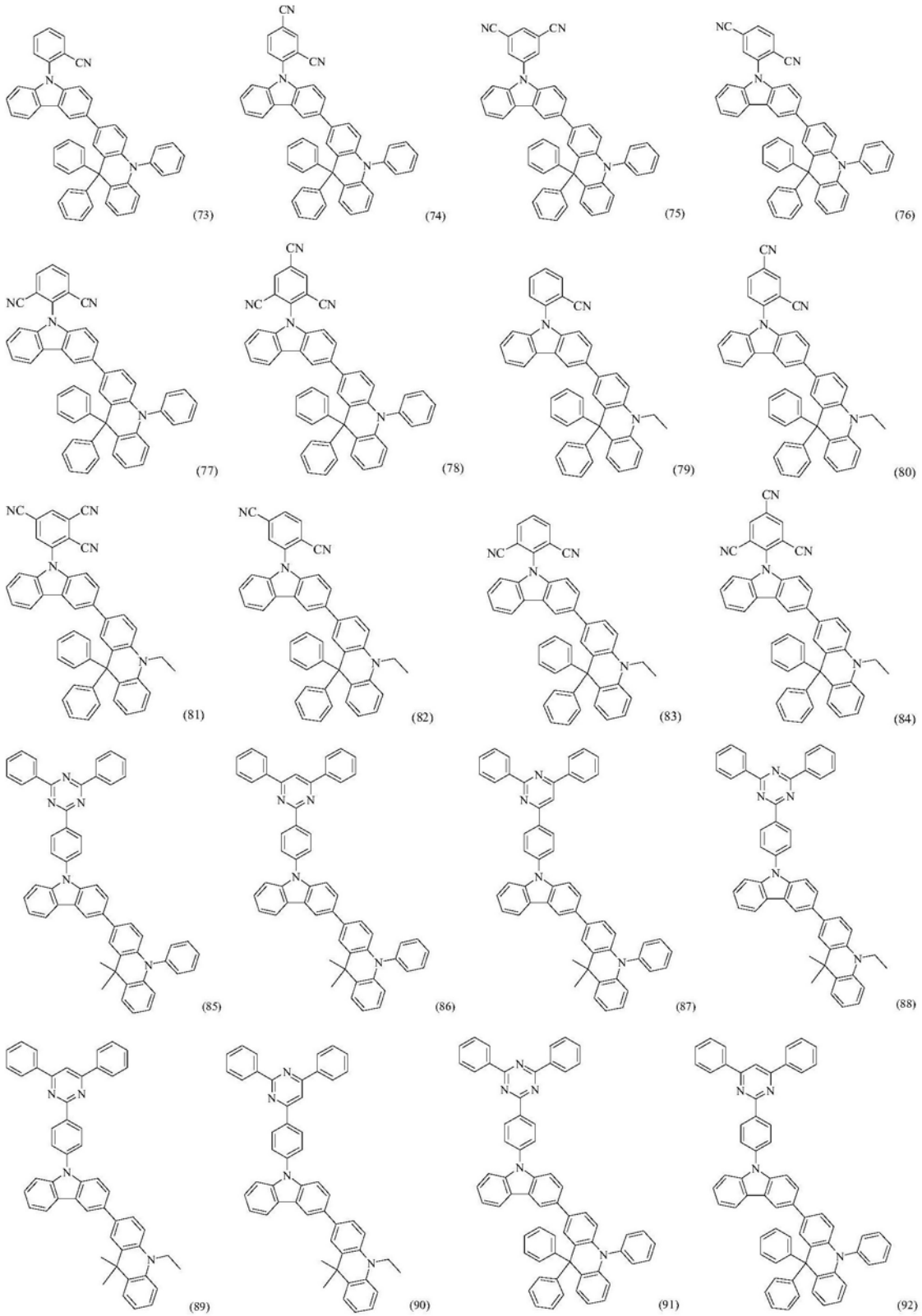


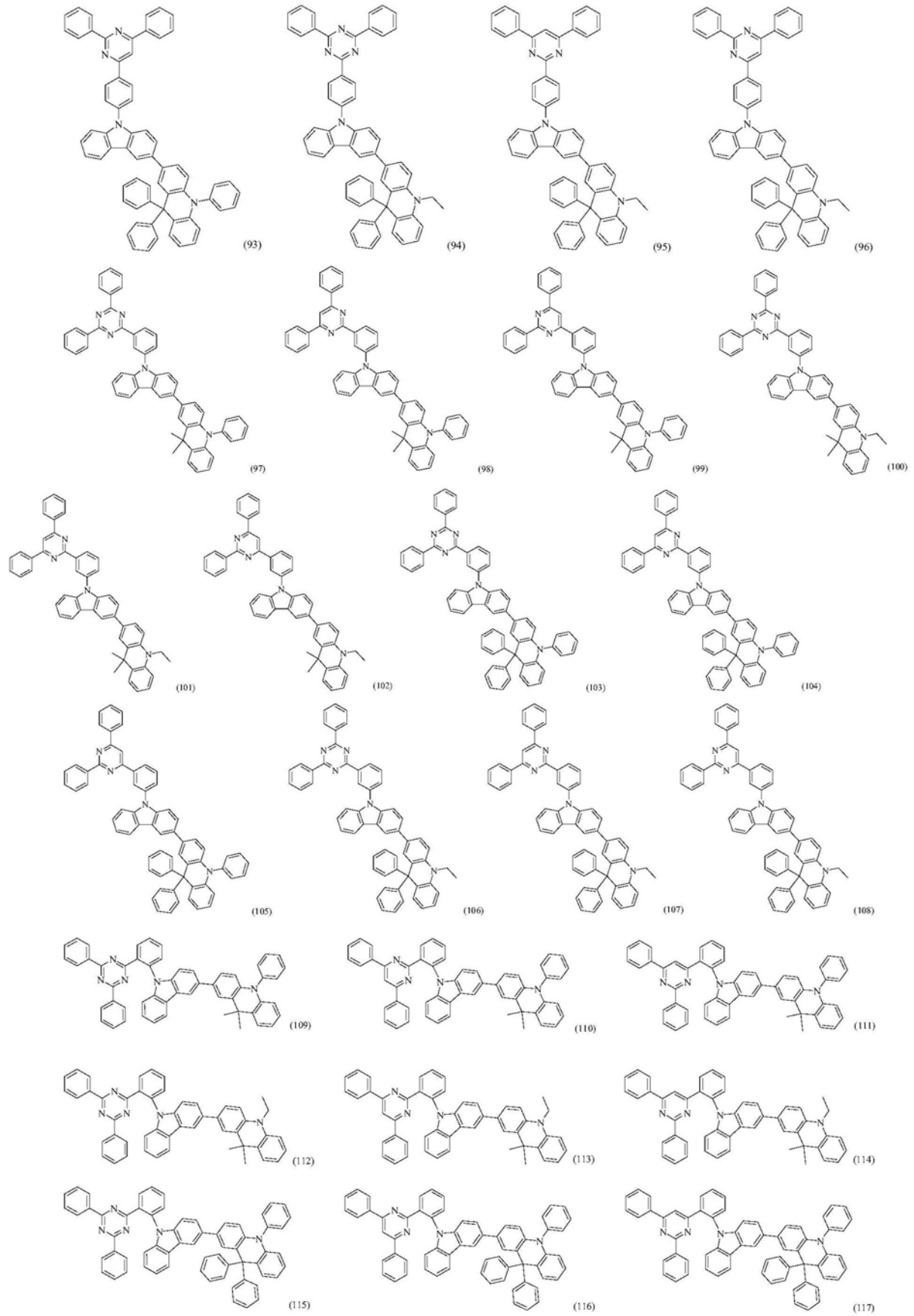
3. 根据权利要求1所述的热活性延迟荧光有机化合物,其特征在于,为以下具体化合物中的一种:

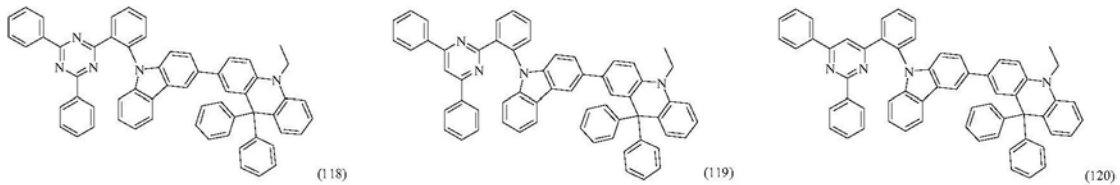












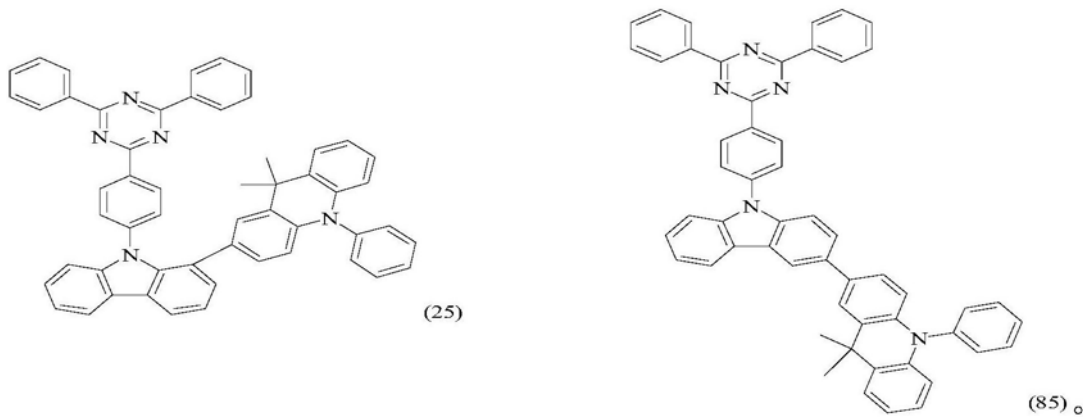
4. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括至少一层功能层;

所述功能层中含有权利要求1~3任一项所述热活性延迟荧光有机化合物。

5. 一种有机电致发光器件,其特征在于,所述发光器件含有发光层,所述发光层以权利要求1~3任一项所述的热活性延迟荧光有机化合物作为主体材料或掺杂材料。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的发光层以PPT作为主体材料,以所述的热活性延迟荧光有机化合物作为客体材料,重量比为25~35:65~75。

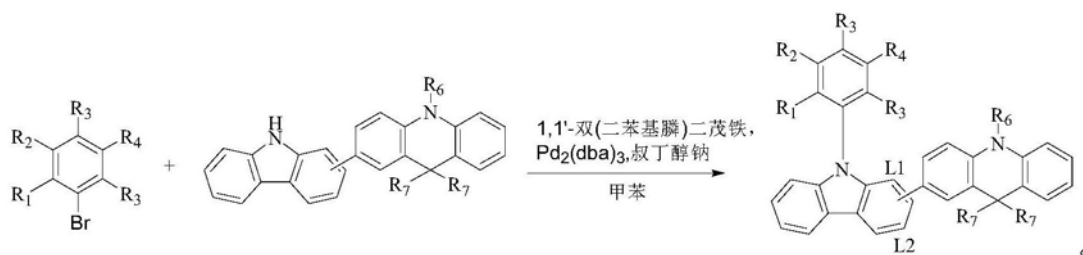
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的热活性延迟荧光有机化合物为化合物25或化合物85,结构式如下:



8. 一种如权利要求1~3任一项所述的热活性延迟荧光有机化合物的制备方法,其特征在于,包括:

在惰性气氛下,溴代化合物与胺类化合物用甲苯溶解,再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁和叔丁醇钠,将上述反应物的混合溶液于回流条件下,反应12~24h,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;

反应式如下:



9. 根据权利要求8所述的热活性延迟荧光有机化合物的制备方法,其特征在于,所述溴代化合物与胺类化合物的摩尔比为1:1, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与胺类化合物的摩尔比为0.005:1,1,1'-双(二苯基膦)二茂铁与溴代化合物的摩尔比为0.02:1,叔丁醇钠与溴代化合物的摩尔比为3.3:1。

一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种以咔唑联吡啶为给体的具有小的激发态偶极矩的热活性延迟荧光化合物及其作为发光层客体材料在有机电致发光器件上的应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚降严重等问题限制了其在OLEDs的应用。

[0003] 热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

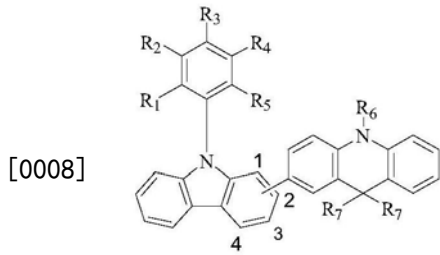
[0004] 虽然TADF材料拥有以上所述优点,但是由于TADF分子一般为电荷转移型分子,在激发态状态下电荷分离往往都会导致大的激发态偶极矩,因此表现为溶液中光谱会受溶剂极性影响,在器件中光谱会受周围分子的极性影响。TADF分子在器件中一般作为客体分子与强极性的主体分子掺杂组成发光层,这样会使得器件中的光谱会发生红移,而光谱的红移和变宽,进一步导致器件稳定性下降的问题。就当前面板制造企业的实际需求而言,目前TADF OLED材料的发展还远远不够,作为科研院所开发更高性能的TADF材料显得尤为重要与迫切。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种以咔唑联吡啶为给体的具有小的激发态偶极矩的热活性延迟荧光化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物基于TADF发光机理,作为发光层材料应用于有机电致发光器件,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制造企业的要求。

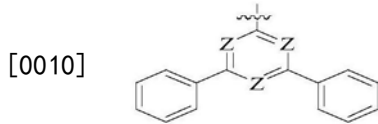
[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物,结构如通式(1)所示:



通式(1)

[0009] 通式(1)中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅分别独立的表示为氢原子、氰基或通式(2)所示结构;



[0011] 通式(2)中, Z为氮或CH;

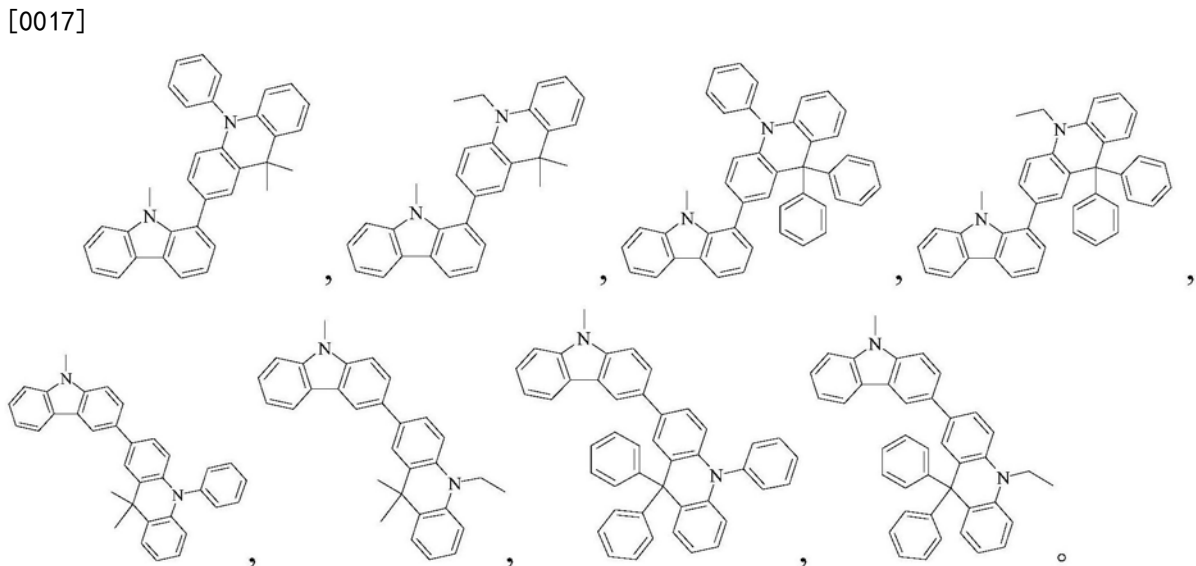
[0012] 通式(1)中, R₆为乙基或苯基;

[0013] 通式(1)中, R₇为甲基或苯基;

[0014] 取代的位置为1位和3位;

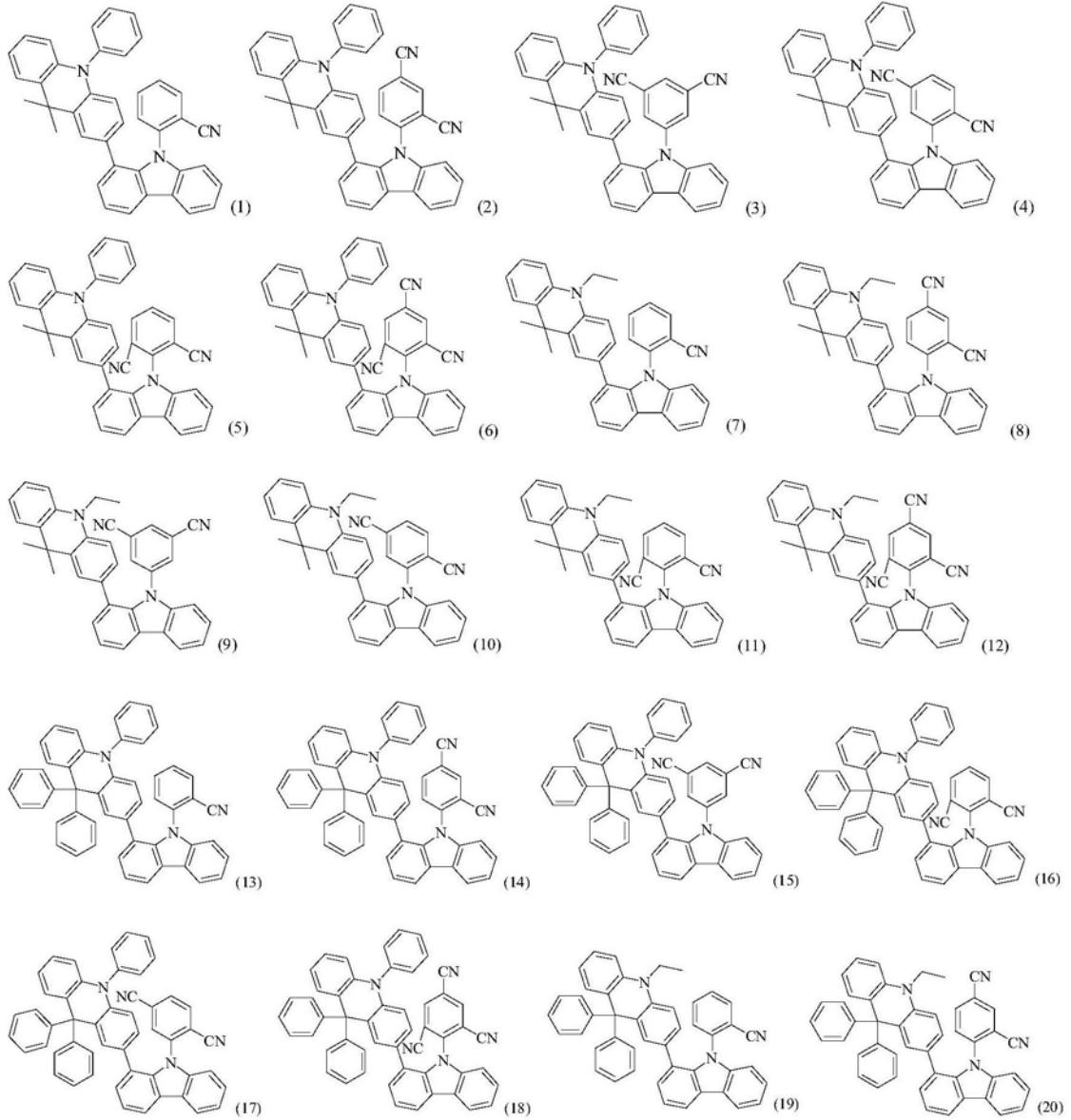
[0015] “”表示取代位置。

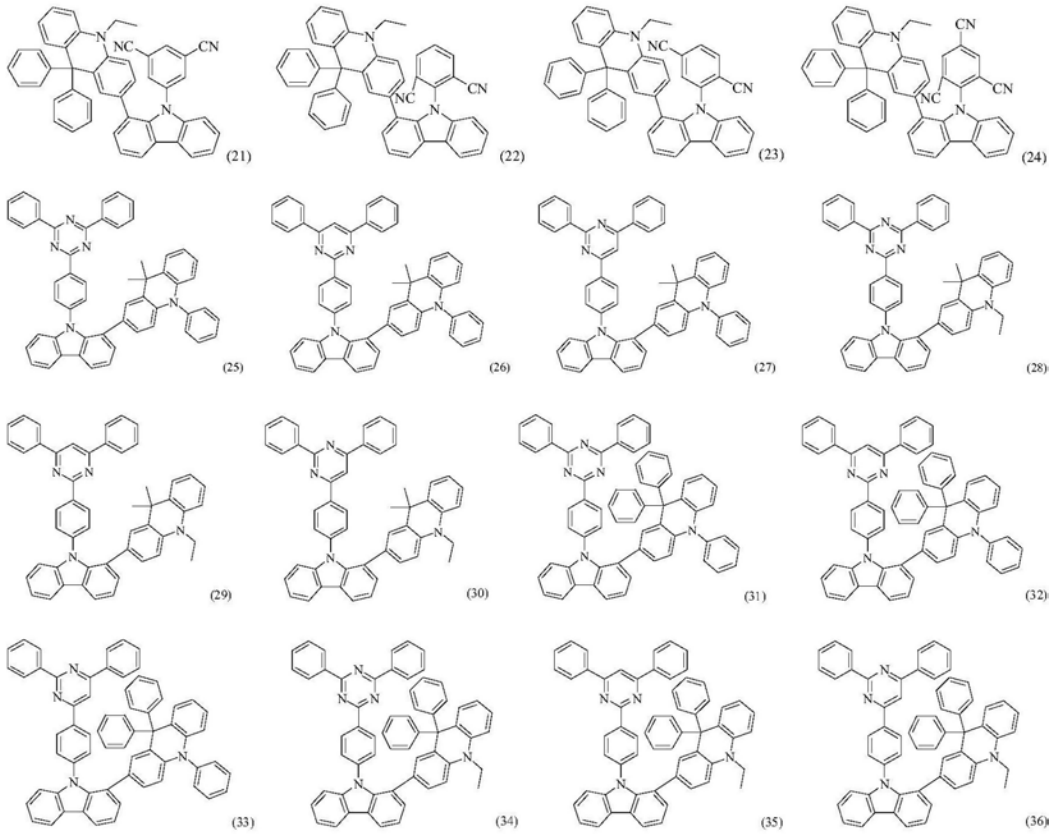
[0016] 作为优选,通式(1)中, 表示下列结构中的一种:



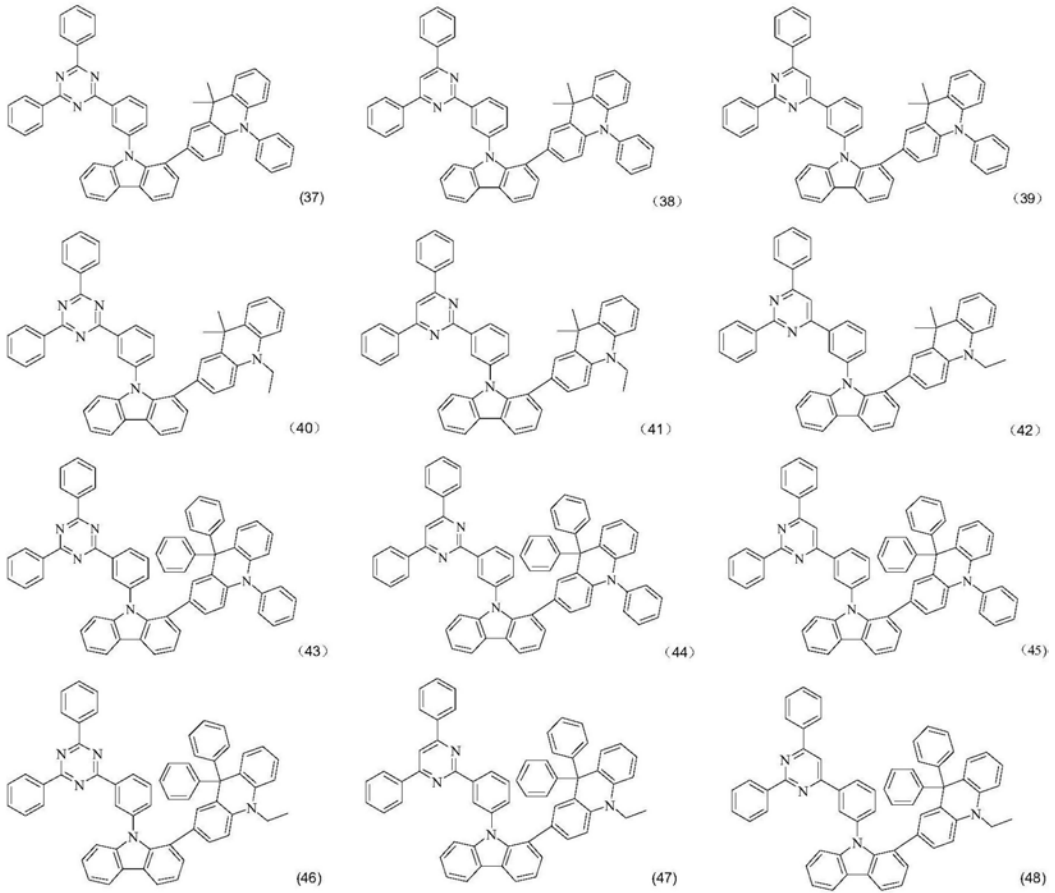
[0018] 作为优选,所述的热活性延迟荧光有机化合物为以下具体化合物中的一种:

[0019]

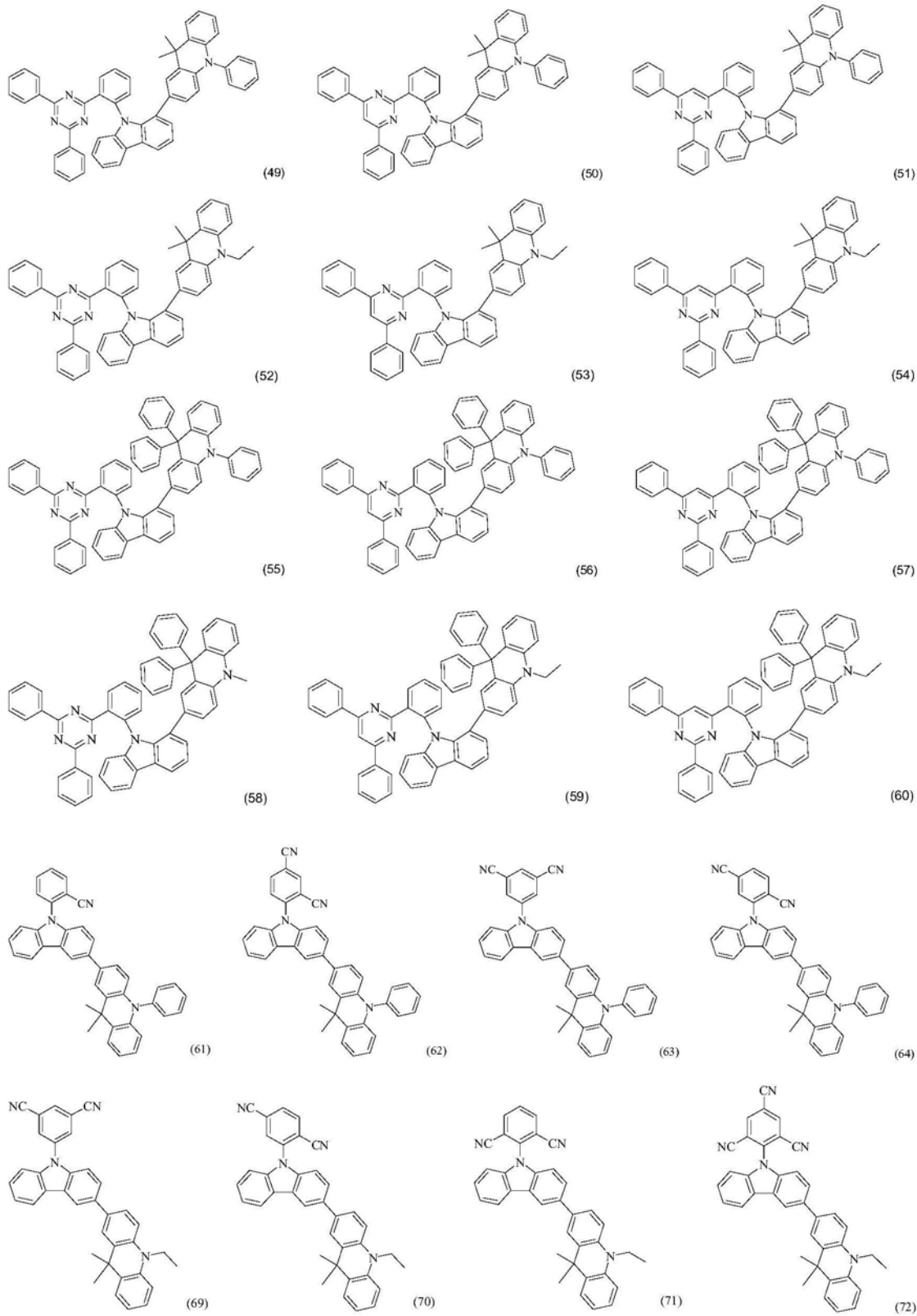




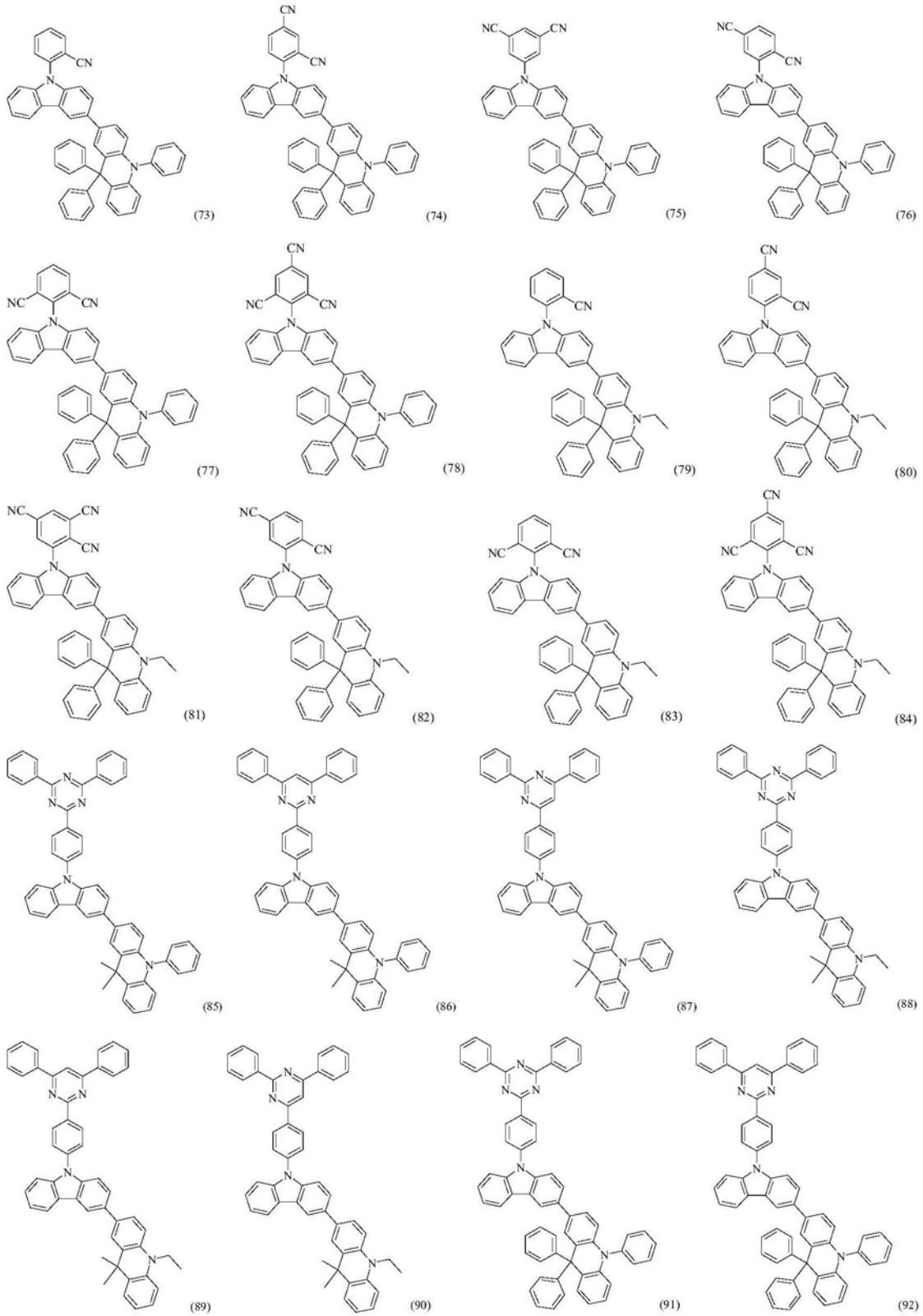
[0020]



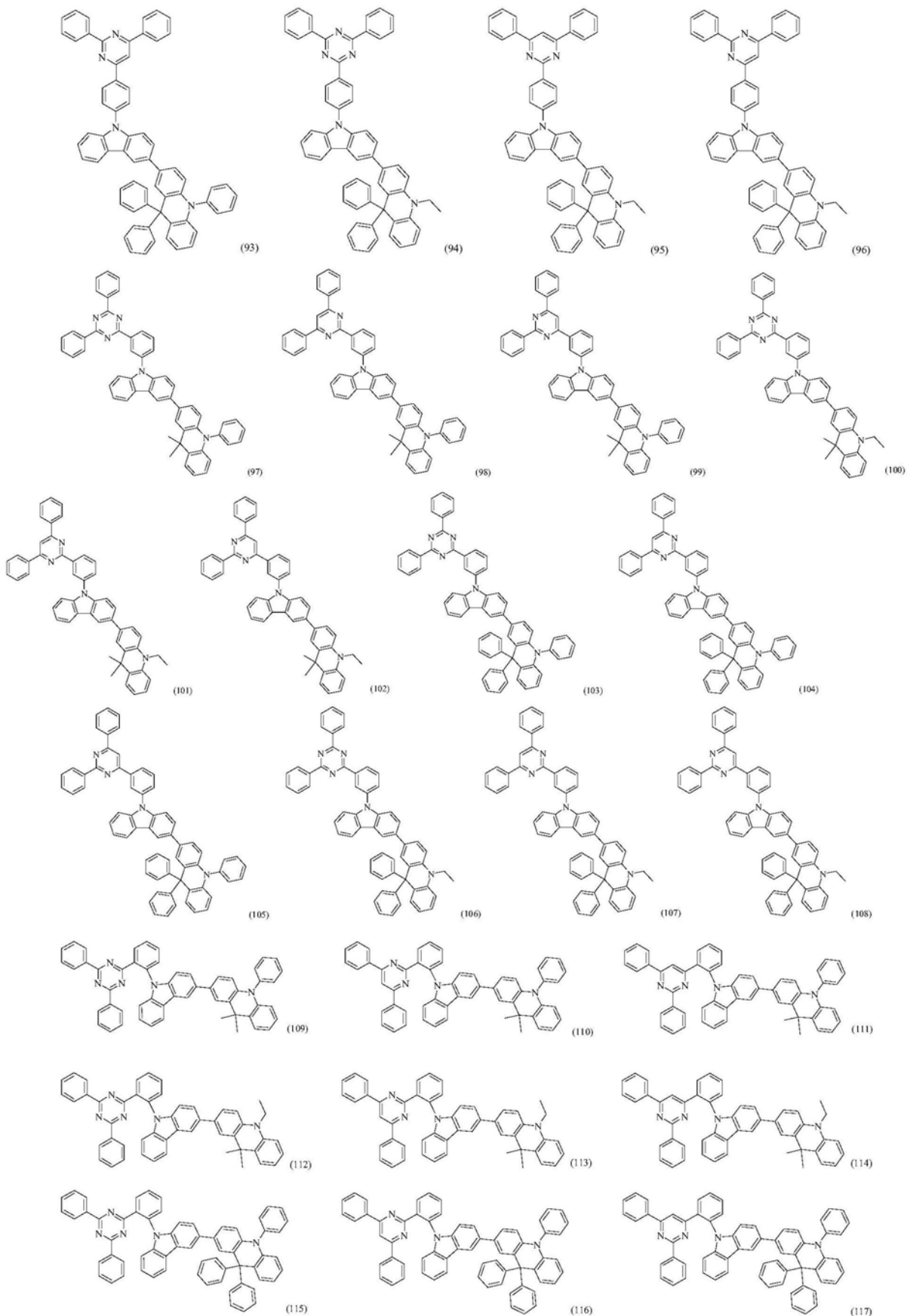
[0021]

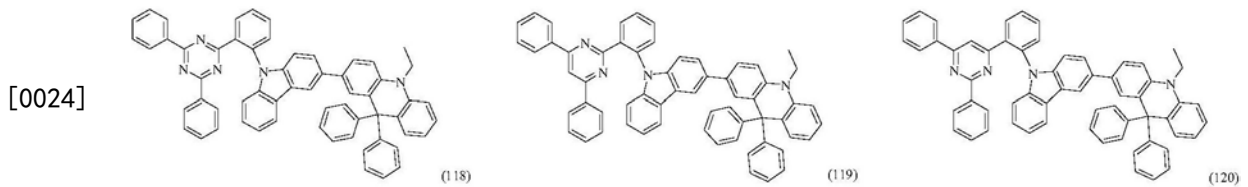


[0022]



[0023]





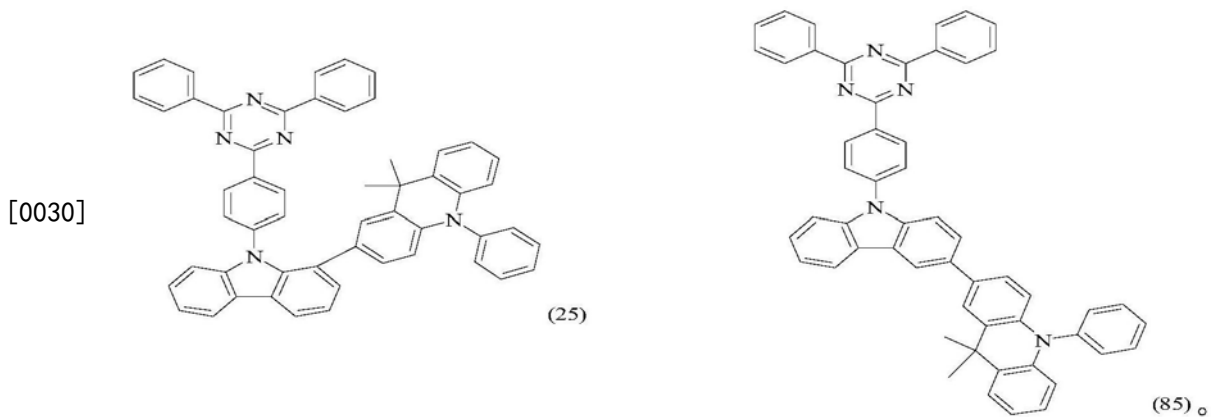
[0025] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括至少一层功能层;

[0026] 所述功能层中含有所述热活性延迟荧光有机化合物。

[0027] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,所述发光器件含有发光层,所述发光层以所述的热活性延迟荧光有机化合物作为主体材料或掺杂材料。

[0028] 作为优选,所述的发光层以PPT作为主体材料,以所述的热活性延迟荧光有机化合物作为客体材料,重量比为25~35:65~75。

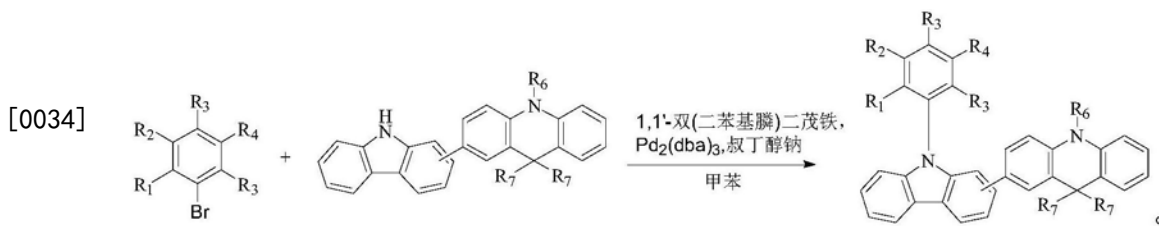
[0029] 作为优选,所述的热活性延迟荧光有机化合物为化合物25或化合物85,结构式如下:



[0031] 本发明还提供了一种所述的热活性延迟荧光有机化合物的制备方法,包括:

[0032] 在惰性气氛下,溴代化合物与胺类化合物用甲苯溶解,再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁和叔丁醇钠,将上述反应物的混合溶液于回流条件下,反应12~24h,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;

[0033] 反应式如下:



[0035] 作为优选,所述溴代化合物与胺类化合物的摩尔比为1:1, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与胺类化合物的摩尔比为0.005:1,1,1'-双(二苯基膦)二茂铁与溴代化合物的摩尔比为0.02:1,叔丁醇钠与溴代化合物的摩尔比为3.3:1。

[0036] 同现有技术相比,本发明有益的技术效果在于:

[0037] 本发明化合物是基于以咪唑联吡啶为给体的TADF分子,此类分子通过DFT模拟计算发现都只有很小的激发态偶极矩,这样可以减少其在器件中受周围极性分子的影响,而阻止光谱的红移和变宽带来的能量损失,可以进一步提高器件稳定性。与此同时本发明化合物都具有高的荧光量子产率,咪唑联吡啶给体具有好的化学稳定性和热稳定性,使得

这类TADF分子作为发光层客体材料具有较好的工业应用前景。

附图说明

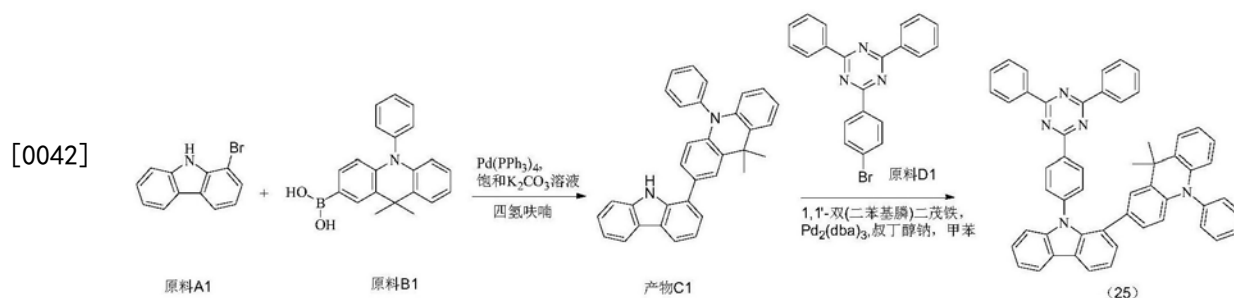
[0038] 图1为本发明化合物应用的器件结构示意图；其中，1为透明基板层，2为ITO阳极层，3为空穴注入层，4为空穴传输层，5为发光层，6为电子传输层，7为电子注入层，8为阴极反射电极层。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图和实施例，对本发明进行具体描述。

[0040] 实施例1：化合物25的合成：

[0041] 合成路线：



[0043] (1) 250ml的三口瓶，称取0.01mol原料A1和0.01mol原料B1用70ml四氢呋喃溶解；再加入 5×10^{-5} mol $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ，35ml饱和 K_2CO_3 溶液；在惰性气氛下，将上述反应物的混合溶液于 85°C 条件下，反应18h，冷却并用二氯甲烷萃取反应溶液，无水 Na_2SO_4 干燥有机相，过滤，滤液旋蒸，过硅胶柱，得到目标产物C1；

[0044] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) : 8.25 (1H) , 8.19–8.02 (2H) , 7.74–7.25 (13H) , 7.03–6.94 (2H) , 6.44–6.42 (1H) , 6.33–6.31 (1H) , 1.77 (6H) .

[0045] (2) 250ml的三口瓶，在通入氮气的气氛下，加入0.01mol原料C1，0.01mol原料D1，0.033mol叔丁醇钠， 5×10^{-5} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， 2×10^{-4} mol 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁，150ml甲苯，加热回流24小时，反应完全；自然冷却，过滤，滤液旋蒸，过硅胶柱，得到产物25，纯度99%，收率95%。

[0046] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) : 9.04–9.01 (2H) , 8.83–8.81 (2H) , 8.22–8.21 (2H) , 7.82–7.81 (3H) , 7.63–7.59 (3H) , 7.63–7.36 (18H) , 6.99 (2H) , 7.13–7.05 (m, 2H) , 6.31 (2H) , 1.81 (6H)

[0047] $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) : 175.5, 141.5, 140.4, 136.5, 136.0, 133.3, 131.5, 130.0, 129.4, 129.3, 129.0, 128.5, 128.2, 127.6, 127.0, 126.9, 125.8, 125.1, 123.4, 122.5, 122.2, 122.0, 121.7, 120.7, 120.6, 119.6, 119.4, 119.1, 118.5, 111.0, 104.5, 33.0, 31.4.

[0048] HRMS (EI^+) : m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_5$ 757.3; found: 757.3.

[0049] 实施例2：化合物85的合成：



[0051] 250ml的三口瓶,称取0.01mol原料A2和0.01mol原料B1用70ml四氢呋喃溶解;再加入 5×10^{-5} mol Pd(PPh₃)₄、35ml饱和K₂CO₃溶液;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于85℃条件下,反应18h,冷却并用二氯甲烷萃取反应溶液,无水Na₂SO₄干燥有机相,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物C1;

[0052] ¹HNMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) : 8.21. (1H) , 8.09–8.04 (4H) , 7.84–7.25 (11H) , 7.03–6.94 (2H) , 6.44–6.42 (2H) , 1.67 (6H) .

[0053] 250ml的三口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol原料C2,0.01mol原料D1,0.033mol叔丁醇钠, $2 \times 5 \times 10^{-5}$ mol Pd₂(dba)₃, 2×10^{-4} mol 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁,150ml甲苯,加热回流24小时,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到产物85,纯度99%,收率95%。

[0054] ¹HNMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) : 8.96–8.91 (2H) , 8.87–8.83 (4H) , 7.92–7.91 (3H) , 7.73–7.61 (5H) , 7.29–7.39 (16H) , 6.99 (2H) , 7.13–7.05 (m, 2H) , 6.31 (2H) , 1.81 (6H)

[0055] ¹³CNMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) : 178.5, 147.5, 145.4, 136.5, 136.0, 134.3, 132.5, 131.0, 129.3, 129.1, 128.7, 128.2, 127.6, 127.2, 126.0, 125.9, 124.1, 123.4, 122.5, 122.1, 122.0, 121.6, 120.5, 120.3, 119.6, 118.4, 118.1, 117.5, 112.0, 108.5, 33.0, 31.4.

[0056] HRMS (EI⁺) : m/z calcd for C₅₄H₃₉N₅ 757.3; found: 757.3.

[0057] 本发明化合物可以作为发光层客体材料使用,对本发明化合物25,85分别进行S1能级、T1能级、ΔE_{ST}、荧光量子产率、荧光辐射时间、延迟荧光辐射时间、HOMO/LUMO能级的测试与计算,结果如表1所示。

[0058] 表1

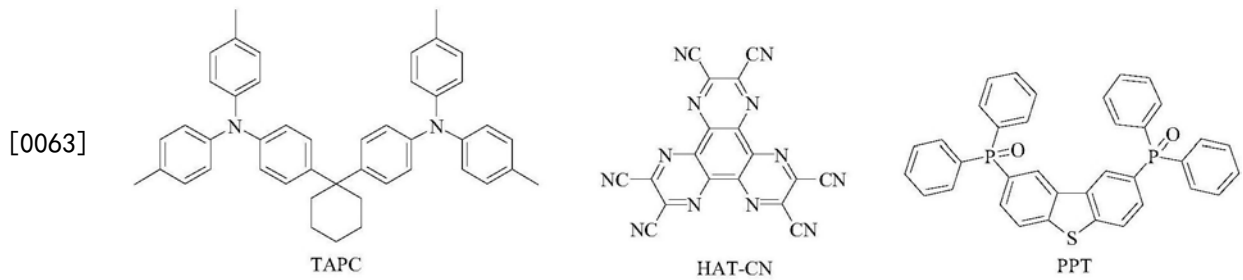
编号	S ₁ ^a (eV)	T ₁ ^b (eV)	ΔE _{ST} (meV)	PLQY ^c (%)	τ _F (ns)	τ _{TADF} (μs)	HOMO/LUMO (eV) ^f
25	2.827	2.815	12	0.70	149	5.5	-5.38/-2.51
85	2.794	2.745	49	0.75	18	4.8	-5.32/-2.41

[0060] 以下通过实施例3,4说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层客体材料的应用效果。

[0061] 实施例3

[0062] 发光器件的如图1所示,具体包括:透明基板层1/ITO阳极层2/空穴注入层3 (HAT-CN,厚度10nm)/空穴传输层4 (TAPC,厚度70nm)/发光层5 (PPT和化合物25按照30:70的重量

比混掺,厚度30nm)/电子传输层6 (PPT,厚度30nm)/电子注入层7 (LiQ,厚度1nm)/阴极反射电极层8 (Al,厚度10nm)。涉及到的材料结构式如下:



[0064] 具体制备过程如下:

[0065] 透明基板层1为透明基材,如透明PI膜、玻璃等。对ITO阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥,再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的HAT-CN作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀70nm厚度的TAPC作为空穴传输层4。上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层5,其结构包括OLED发光层5所使用PPT作为主体材料,化合物25作为客体材料,客体材料掺杂比例为70%重量比,发光层膜厚为30nm。在上述发光层5之后,继续真空蒸镀电子传输层材料PPT。该材料的真空蒸镀膜厚为30nm,此层为电子传输层6。在电子传输层6上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的氟化锂(LiQ)层,此层为电子注入层7。在电子注入层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为10nm的铝(Al)层,此层为阴极反射电极层8。

[0066] 实施例4

[0067] 发光器件的如图1所示,具体包括:透明基板层1/ITO阳极层2/空穴注入层3 (HAT-CN,厚度10nm)/空穴传输层4 (TAPC,厚度70nm)/发光层5 (PPT和化合物85按照30:70的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6 (PPT,厚度30nm)/电子注入层7 (LiQ,厚度1nm)/阴极反射电极层8 (Al,厚度10nm)。

[0068] 具体制备过程如下:

[0069] 透明基板层1为透明基材,如透明PI膜、玻璃等。对ITO阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥,再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的HAT-CN作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀70nm厚度的TAPC作为空穴传输层4。上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层5,其结构包括OLED发光层5所使用PPT作为主体材料,化合物85作为客体材料,客体材料掺杂比例为70%重量比,发光层膜厚为30nm。在上述发光层5之后,继续真空蒸镀电子传输层材料PPT。该材料的真空蒸镀膜厚为30nm,此层为电子传输层6。在电子传输层6上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的氟化锂(LiQ)层,此层为电子注入层7。在电子注入层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为10nm的铝(Al)层,此层为阴极反射电极层8。

[0070] 如上所述地完成OLED发光器件后,用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来,通过标准方法表征所述OLED,从呈现朗伯发射特性的电流/电压/发光密度特性线计算,并测量寿命。器件的测试结果见表2。

	实施例	λ_{\max} (nm)	EQE (%)	LT ₅₀ (hr)
[0071]	25	520	9.8	45
	85	520	10	24

[0072] 从以上数据应用来看,本发明化合物作为发光层材料OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

[0073] 虽然已通过实施例和优选实施方式公开了本发明,但应理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,本领域技术人员应明白,其意在涵盖各种变型和类似的安排。因此,所附权利要求的范围应与最宽的解释相一致以涵盖所有这样的变型和类似的安排。

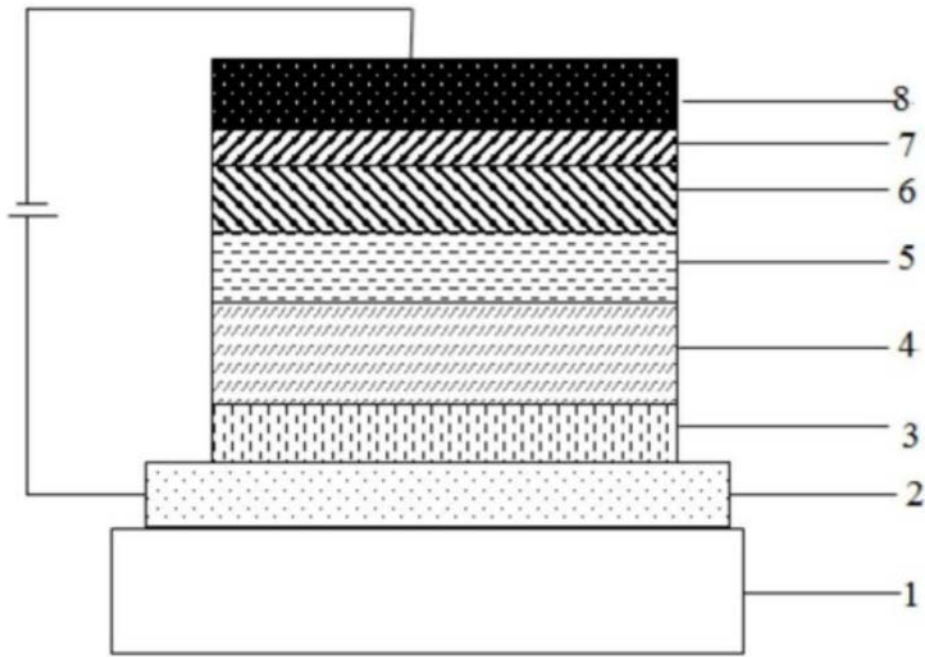
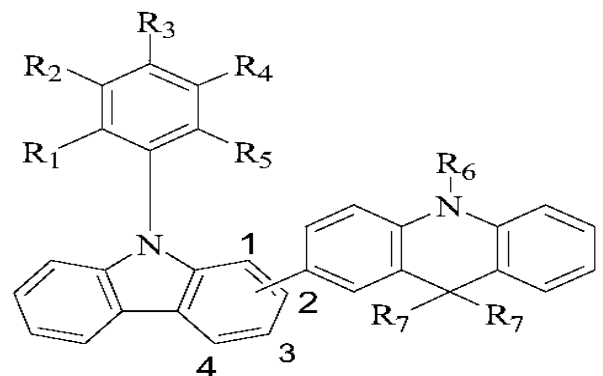


图1

专利名称(译)	一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物及其制备和应用		
公开(公告)号	CN108949152A	公开(公告)日	2018-12-07
申请号	CN201810852187.6	申请日	2018-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学		
申请(专利权)人(译)	浙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	浙江大学		
[标]发明人	艾琦 邓超 杨君维 张其胜		
发明人	艾琦 邓超 杨君维 张其胜		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 C07D401/14 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D401/04 C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	张勋斌		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种以咔唑联吡啶为给体的热活性延迟荧光有机化合物及其制备和应用，该热活性延迟荧光有机化合物的结构如通式(1)所示。通式(1)中，R1、R2、R3、R4、R5分别独立的表示为氢原子、氰基或通式(2)所示结构，R6为乙基或苯基，R7为甲基或苯基。通式(2)中，Z为氮或CH，表示取代位置。该化合物基于TADF发光机理，作为发光层材料应用于有机电致发光器件，本发明制作的器件具有良好的光电性能，能够满足面板制造企业的要求。



通式(1)