



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103468245 B

(45) 授权公告日 2016.04.06

(21) 申请号 201310360532.1

(22) 申请日 2013.08.16

(73) 专利权人 石家庄诚志永华显示材料有限公司

地址 050091 河北省石家庄市新石北路 362 号

(72) 发明人 曹建华 华瑞茂 逢辉 王士波
黄红亮 李雅敏(74) 专利代理机构 石家庄众志华清知识产权事
务所(特殊普通合伙) 13123
代理人 张明月

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 211/61(2006.01)

C07C 209/10(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

C07D 209/88(2006.01)

C07D 333/76(2006.01)

C07D 209/08(2006.01)

C07D 207/323(2006.01)

C07D 207/325(2006.01)

C07D 213/06(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 239/26(2006.01)

C07D 237/08(2006.01)

C07D 333/08(2006.01)

C07F 9/53(2006.01)

C07F 7/08(2006.01)

(续)

(56) 对比文件

WO 2013/108894 A1, 2013.07.25, 说明书第
28 页第 55-56 段, 第 13-14 页 34 段, 83-84 页
194 段.EP 2342172 B1, 2012.08.08, 说明书第 6 页
第 48 段至第 8 页第 57 段.

WO 2012/128509 A2, 2012.09.27, 全文.

Israel Agranat 等. THE SPATIAL STRUCTURE
OF TETRABENZO[5,7]FULVALENE. 《Tetrahedron
Letters》. 1972, 273-276.E. MILLER LAYTON. Spectral
Characteristics of Several Series of More
Unusual Aromatic Hydrocarbons. 《JOURNAL
OF MOLECULAR SPECTROSCOPY》. 1960, 第 6 卷
181-198.

审查员 张慧慧

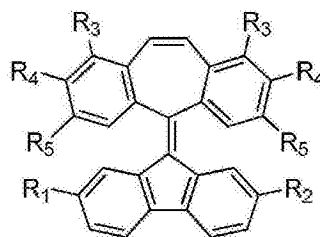
权利要求书2页 说明书36页 附图1页

(54) 发明名称

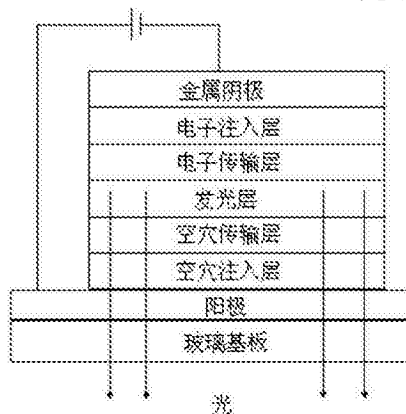
一种具有载流子传输能力的 OLED 材料及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种具有载流子传输能力的、结构如式 I 所示的 OLED 材料, 该 OLED 材料提高了载流子传输效率和器件的发光效率, 是一种性能优异的 OLED 材料。本发明还公开了该 OLED 材料的制备方法和应用, 其合成路线简单易操作, 反应收率较高, 具有很好的工业化前景; 使用此 OLED 材料制备的有机电致发光二极管, 可实现高亮度、高效率、低电压的效果, 能够有效避免屏幕暗点, 性能更加优异。



(I).



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

C07F 7/12(2006. 01)

C07F 7/10(2006. 01)

C07D 213/26(2006. 01)

C07D 333/12(2006. 01)

C07C 255/58(2006. 01)

C07C 253/30(2006. 01)

C07C 255/34(2006. 01)

C07C 255/35(2006. 01)

C07C 255/52(2006. 01)

C07D 213/57(2006. 01)

C07D 333/24(2006. 01)

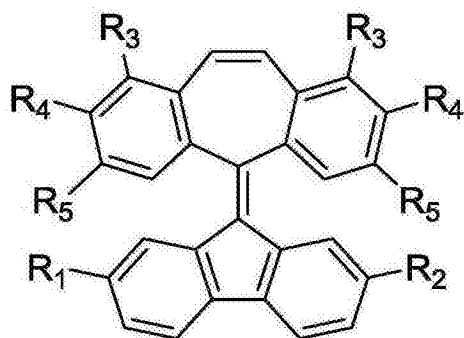
C07D 249/08(2006. 01)

C07D 271/107(2006. 01)

C07D 235/18(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

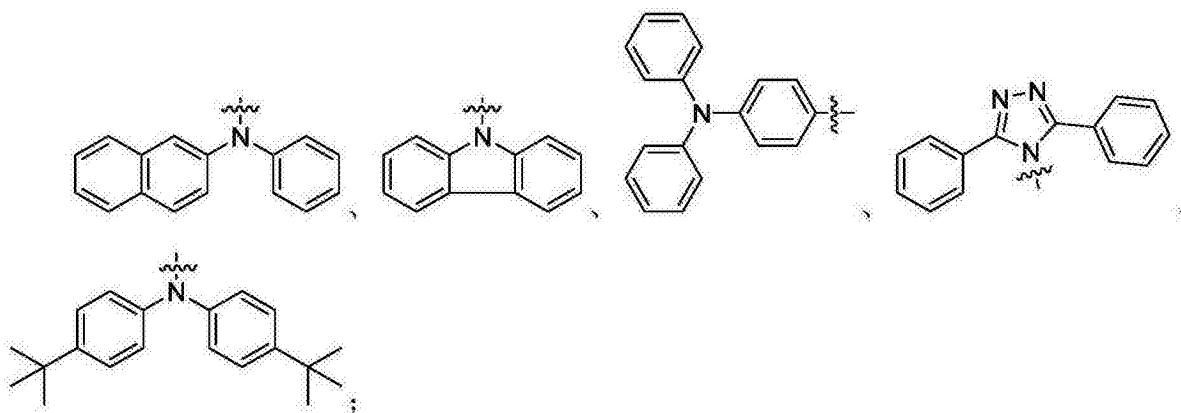
1. 一种具有载流子传输能力的 OLED 材料,其特征在于:所述 OLED 材料应用于有机电致发光二极管的空穴注入层、空穴传输层;所述 OLED 材料的结构如式 I 所示,



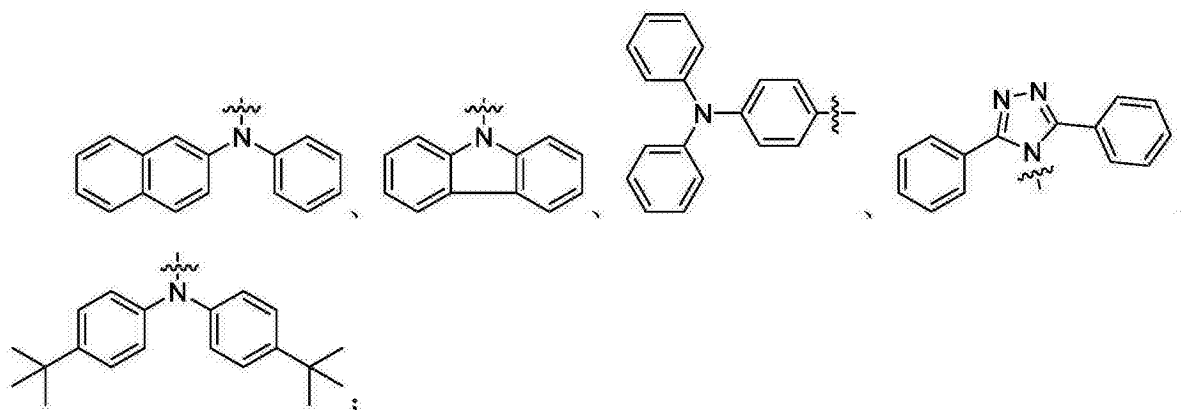
(I),

其中,

R_1 是 -H 或下列所示基团中的任意一种:

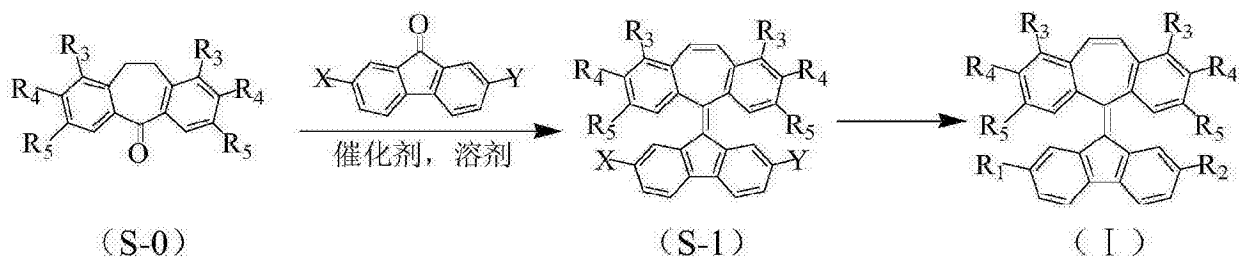


R_2 是下列所示基团中的任意一种:

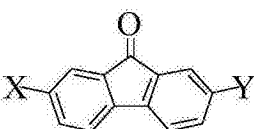


R_3 、 R_4 、 R_5 分别是 -H。

2. 权利要求 1 所述的一种具有载流子传输能力的 OLED 材料的制备方法,其特征在于:其反应路线为:



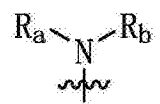
其中,由原料 S-0 制备中间体 S-1 的反应中:

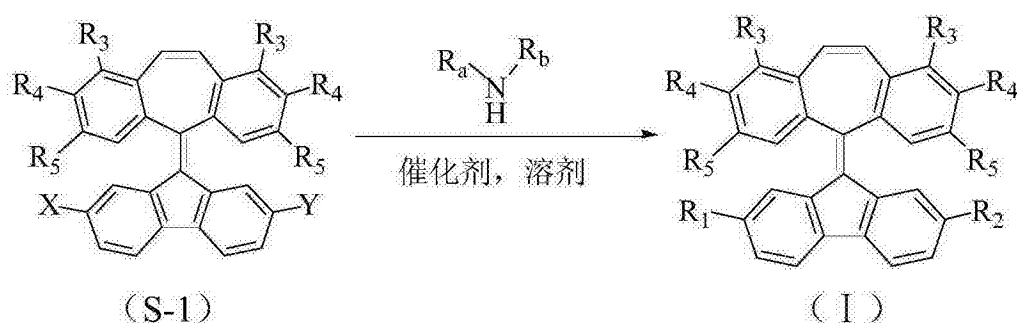
反应物  中的 -X 是 -H 或 -Br, -Y 是 -Br,

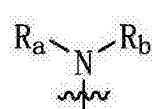
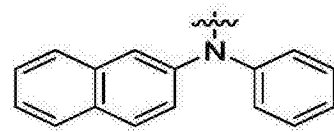
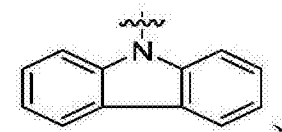
反应催化剂是四氯化钛或四氯化钛-氯化铝,

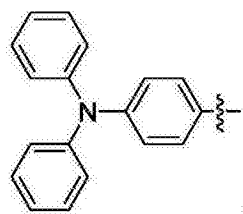
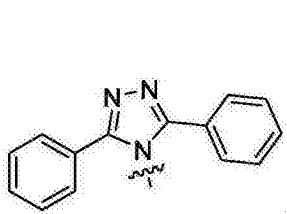
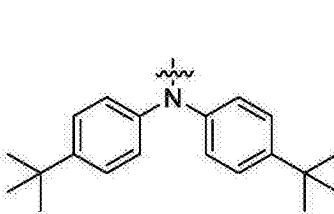
反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃的其中任意一种。

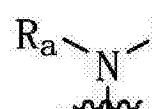
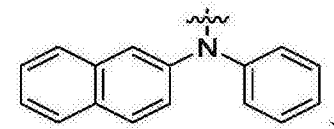
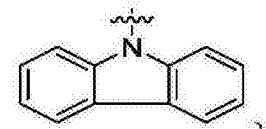
3. 根据权利要求2所述的一种具有载流子传输能力的 OLED 材料的制备方法,其特征在于:所述由中间体 S-1 制备目标产物 I 的反应是以下路线,

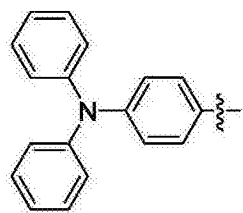
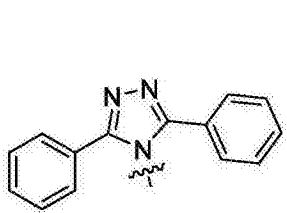
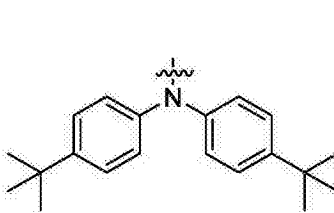
当 R_1 、 R_2 分别为 , R_3 、 R_4 、 R_5 分别为 -H 时,选用路线为:



 作为 R_1 使用时,具体为 、、

、、 中的任意一种;

 作为 R_2 使用时,具体为 、、

、、 中的任意一种;

反应催化剂是 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{HCCl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、碘化亚铜中的任意一种或几种;

反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种。

一种具有载流子传输能力的 OLED 材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的具有载流子传输能力的 OLED 材料,属于有机电致发光显示技术领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光(简称 EL),是一种由电能激发有机材料而发光的现象。早在 1963 年,美国纽约大学的 M. Pope 等人首先发现了有机化合物单晶蒽的电致发光现象。1987 年,美国的柯达公司的邓青云博士(C. W. Tang)利用有机电致发光的原理,用 8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发光层,真空蒸镀制成了低驱动电压(约 10V)、高效率(1.5lm/W)、高亮度($1000\text{cd}/\text{m}^2$)的多层式结构有机发光器件(Organic Light-Emitting Diode,简称 OLED),激起了各国学者的极大兴趣,自此揭开了 OLED 显示技术的历史新篇章。

[0003] OLED 与传统显示器相比,具有超轻薄、全固化、自发光、不需背光源、亮度高、视角宽、响应速度快,驱动电压低、功耗小、色彩鲜艳、对比度高、工艺过程简单、温度特性好、可实现柔软显示等优点,可广泛应用于平板显示器和面光源,被认为是继液晶显示器 LCD 和等离子显示器之后的下一代平面显示器新兴应用技术,因而得到了广泛地研究、开发和使用。

[0004] OLED 的基本结构,是在一金属阴极和一透明阳极之间夹一层有机材料层,其中阴极一般由低功函数的金属或其合金组成,阳极一般为玻璃基板上透明导电的铟锡氧化物(ITO)薄膜,有机材料层按照各种材料不同的光电特性又分为发射层和导电层等。当在 OLED 的两电极间施加一定的电压后,电流从阴极流向阳极,并经过有机材料层,阴极向有机分子发射层输出电子,阳极吸收从有机分子导电层传来的电子,即阳极向导电层输出空穴,在发射层和导电层的交界处,电子与空穴结合,这一过程发生时,电子以光子的形式释放能量,使 OLED 发光。OLED 发光的颜色取决于发光层的材料,因此, OLED 制造厂家可以通过改变发光层的材料而得到所需之颜色。

[0005] OLED 器件有多种形式,大致可以分为单层器件结构、双层器件结构、三层器件结构和多层器件结构四种,目前以三层结构的 OLED 最为常见。三层器件结构的有机层由空穴传输层、发光层和电子传输层三层构成,有效地提高了电致发光器件的效率,有利于有机材料的选择和器件结构性能的优化。多层结构器件,是在两侧电极处加入空穴注入层或电子注入层,使得空穴和电子得以更有效的从电极注入有机层,可以更有效的降低驱动电压,提高发光效率。

[0006] 三层结构的 OLED 器件的发光过程分为下列三个阶段:

[0007] (1) 空穴和电子在外加偏压下克服界面能垒,分别由阳极和阴极注入空穴传输层的 HOMO 能级和电子传输层的 LUMO 能级;

[0008] (2) 在外部电场的驱动下,电荷通过空穴传输层和电子传输层迁移到发光层的界面,由于存在界面的能级差,所以电荷在界面间不断累积;

[0009] (3) 电子和空穴在具有发光特性的有机分子内复合,形成处于激发态的激子,激子在电场作用下将能量传递给有机发光材料,激发发光分子使其跃迁至激发态,激发态辐射跃迁回基态的同时释放光能。

[0010] 现有的有机发光器件大都因为驱动电压偏高,发光亮度和功率效率较低,而且器件的性能衰减得相当快。为了增强电子和空穴的注入和传输能力,通常在金属阴极和电子传输层之间增加一电子注入层、或者在阳极和空穴传输层之间增加一空穴注入层,电子注入层和空穴注入层的 HOMO 值应介于其周围两侧的层体 HOMO 值之间;此设置同时能够阻隔氧气进入 OLED 组件,避免有机层被破坏而产生暗点。包含电子注入层和空穴注入层的 OLED 结构如图 1 所示。

[0011] 经过二十几年的发展, OLED 器件已经全面实现了红、蓝、绿色发光,应用领域也从小分子扩展到了高分子以及金属络合物等领域。最近几年有机电发光显示技术已趋于成熟,一些产品已进入市场,但在产业化过程中,仍有许多问题亟待解决,特别是用于制作器件的各种有机材料,其载流子注入、传输性能,材料电发光性能、使用寿命、色纯度、各种材料之间及与各电极之间的匹配等,尚有许多问题还未解决。近年来,为了有效的解决各层之间载流子的传输,具有电子传输性的有机材料或具有传输电子与空穴的双极性基团的有机材料成为了新的研究热点。

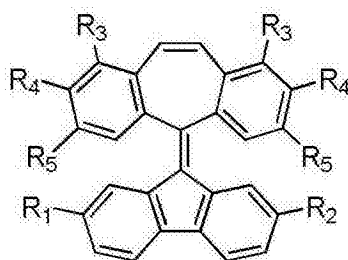
发明内容

[0012] 本发明需要解决的技术问题是提供一种能够应用于有机电致发光二极管的、具有载流子传输能力的 OLED 材料及其制备方法和应用。

[0013] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:

[0014] 一种具有载流子传输能力的 OLED 材料,其结构如式 I 所示,

[0015]



(I),

[0016] 其中,

[0017] R_1 、 R_2 分别 -H、-CN 或下列①、②所示基团中的任意一种:

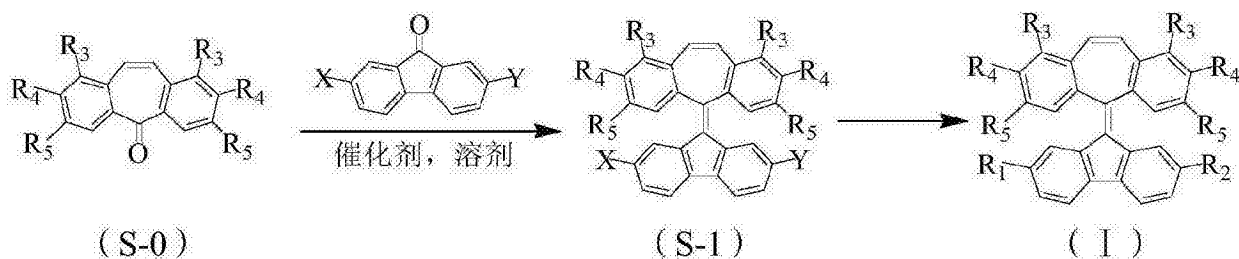
[0018] ①芳香基团,芳香乙烯基团,稠环芳香基团,稠环芳香乙烯基团,芳胺基团,含氮原子的稠环,含硫或氧原子的稠环或含氮、硫、氧原子的杂环化合物;

[0019] ②在邻位、间位或对位上被甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、氰基、苯氧基、氟原子或含有 2 ~ 8 个碳原子的脂肪烃基中的任意基团所取代的上述①所示基团;

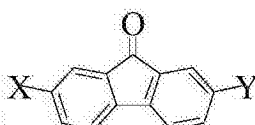
[0020] R_3 、 R_4 、 R_5 分别是 -H、氟原子、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1 ~ 8 个碳原子的烃基中的任意一种。

[0021] 一种具有载流子传输能力的 OLED 材料的制备方法,其反应路线为:

[0022]



[0023] 由原料 S-0 制备中间体 S-1 的反应中：

[0024] 反应物  中的 X 是 -H 或 -Br, Y 是 -Br,

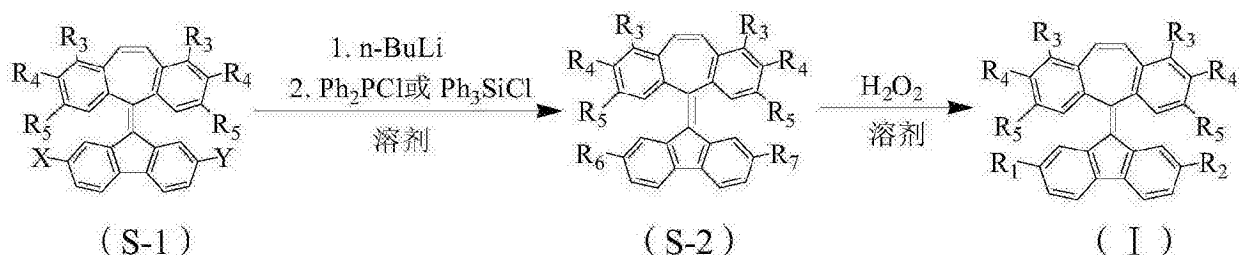
[0025] 反应催化剂是四氯化钛或四氯化钛-氯化铝,

[0026] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃的其中任意一种；

[0027] 由中间体 S-1 制备目标产物 I 的反应选自以下四条路线中的任一路线：

[0028] (1) 当 R_1 、 R_2 分别为 -H、-PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种, R_3 、 R_4 、 R_5 分别为 -H、-F、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1~8 个碳原子的烷基中的任意一种时, 选用路线 A：

[0029]



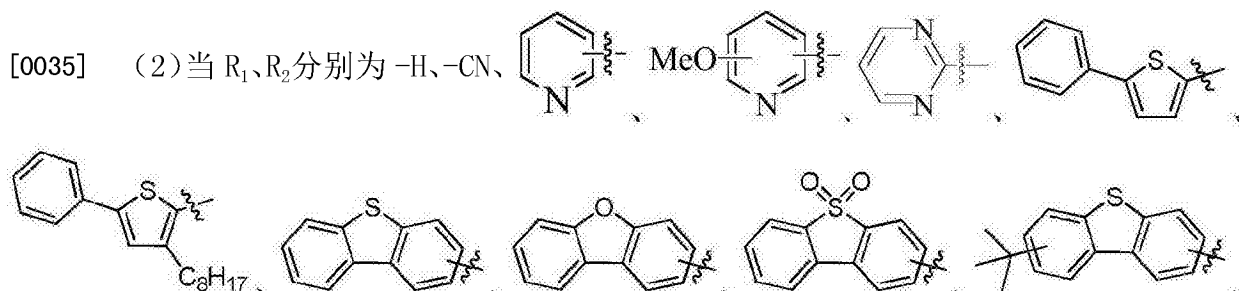
[0030] 由中间体 S-1 制备中间体 S-2 的反应中：

[0031] 中间体 S-2 中的 R_6 是 -H、-PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种, R_7 是 -PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种；

[0032] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚中的任意一种；

[0033] 由中间体 S-2 制备目标产物 I 的反应中：

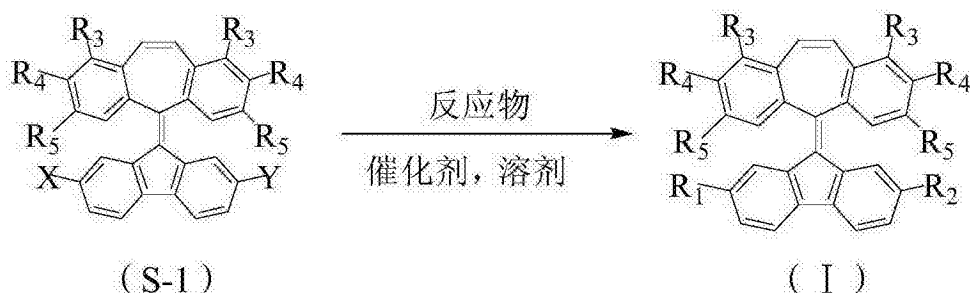
[0034] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚、二氯甲烷中的任意一种；





氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1 ~ 8 个碳原子的烃基中的任意一种时, 选用路线 B :

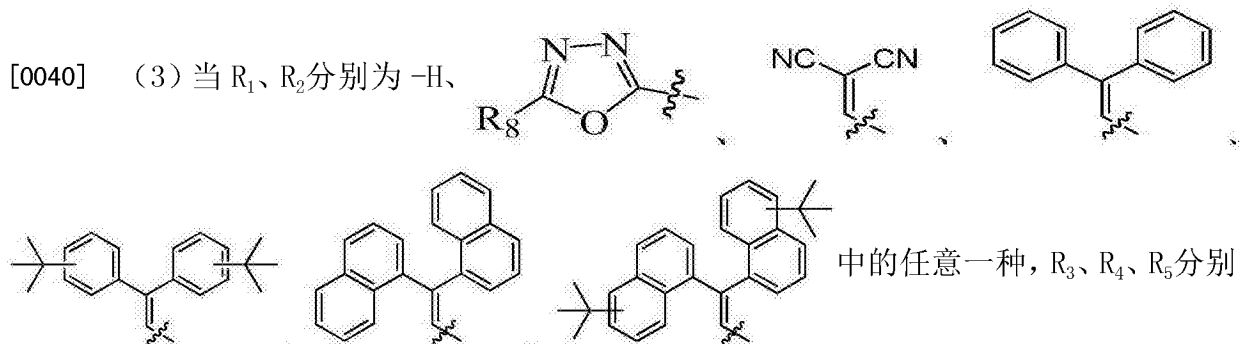
[0036]



[0037] 反应物为 $R_8-B(OH)_2$ 、 $R_8B(OH)_2$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 、KCN、NaCN、三甲基氰硅烷中的任意一种 ; 其中, R_8 是芳香基团、稠环芳香基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团 ;

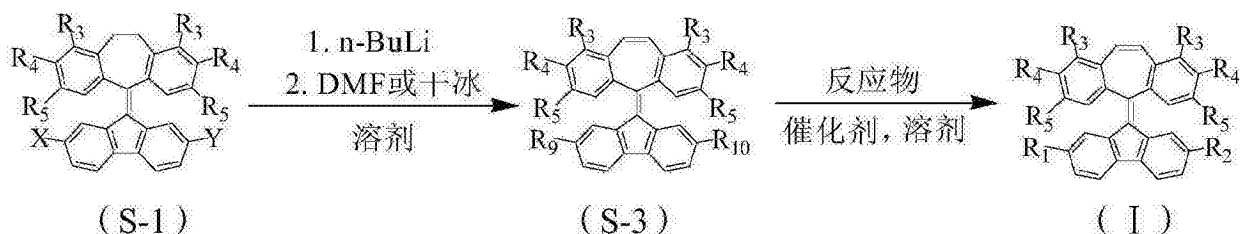
[0038] 反应催化剂是 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)Cl_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 中的任意一种 ;

[0039] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、二甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、乙醇中的任意一种 ;



为 -H、-F、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1 ~ 8 个碳原子的烃基中的任意一种时, 选用路线 C :

[0041]

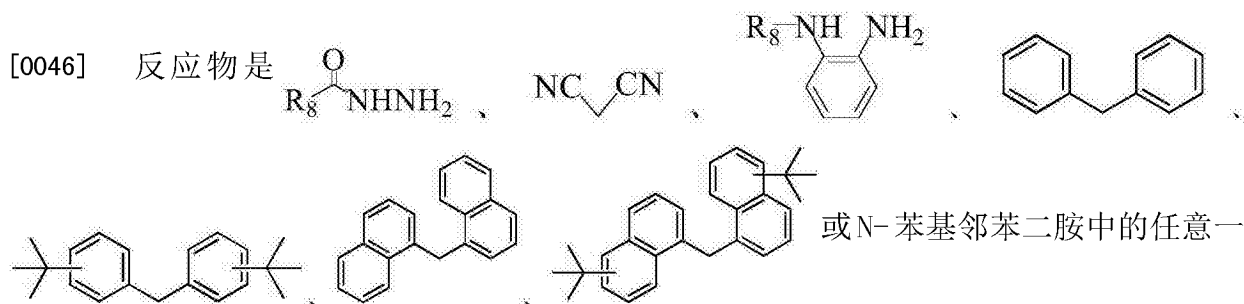


[0042] 由中间体 S-1 制备中间体 S-3 的反应中 :

[0043] 中间体 S-3 中的 R_9 是 -H、-CHO、-COOH 中的任意一种, R_{10} 是 -CHO 或 -COOH ;

[0044] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1, 4- 二氧六环、2- 甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚中的任意一种或几种 ;

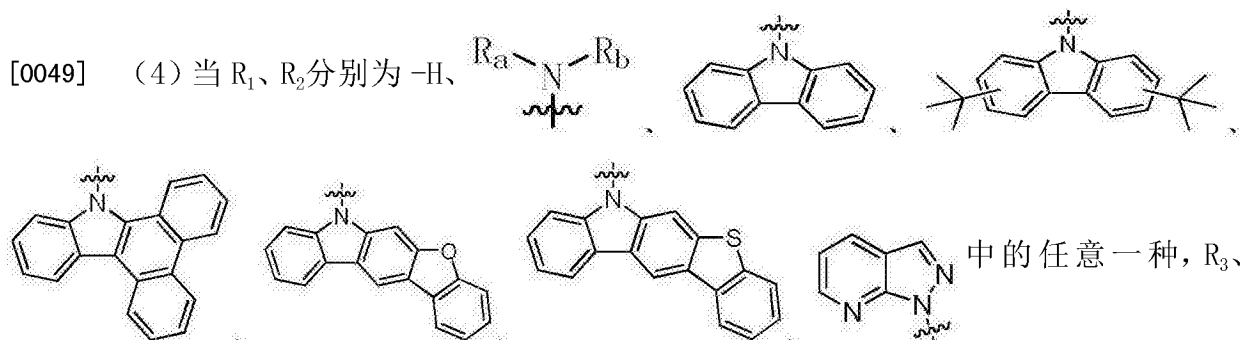
[0045] 由中间体 S-3 制备目标产物 I 的反应中 :



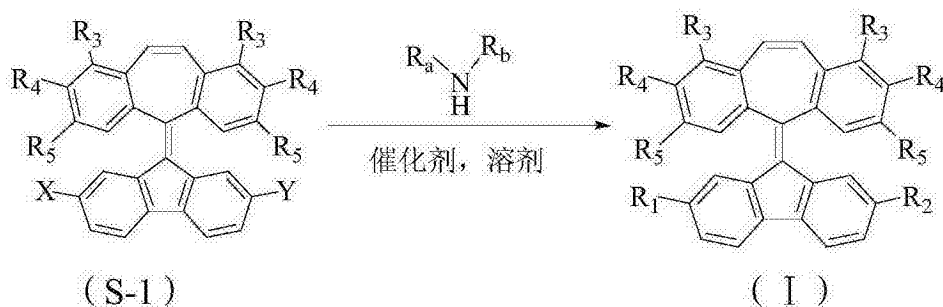
其中， R_8 是芳香基团、稠环芳香基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团；

[0047] 反应催化剂是 1-羟基苯并三唑、1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳二亚胺盐酸盐、4-二甲氨基吡啶中的任意一种或几种；

[0048] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、乙醚、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸、2-甲基四氢呋喃中的任意一种；



[0050]



[0051] 反应物 $\text{R}_a\text{-N(R}_b\text{)-H}$ 中的 R_a 、 R_b 分别是芳香基团、芳香乙烯基团、稠环芳香基团、稠环芳香乙烯基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团；

[0052] 反应催化剂是 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{HCCl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、碘化亚铜、三苯基磷、三叔丁基磷、2-双环己基磷-2',6'-二甲氧基联苯、2-双环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯中的任意一种或几种。

[0053] 一种有机电致发光二极管，包括阴极、阳极、以及插入阴极和阳极之间的有机层，所述有机层包含至少一种结构式 I 所示的化合物。

[0054] 由于采用了上述技术方案,本发明所取得的技术进步在于:

[0055] 本发明提供了一种包含两个双键联接分子结构、具有载流子传输能力的双极性 OLED 材料。该 OLED 材料不仅可以提高载流子传输效率,还可以提高器件的发光效率。化合物分子中 $R_1 \sim R_5$ 取代基的引入,降低了该 OLED 材料分子的 HOMO 值,提高了分子的稳定性,更利于空穴的注入,是一种性能优异的 OLED 材料。

[0056] 本发明还提供了该 OLED 材料的制备方法,其合成路线简单易操作,反应收率较高,可以降低 OLED 材料的制备成本,具有很好的工业化前景。

[0057] 本发明还提供了该 OLED 材料的应用,本 OLED 材料可使用于有机电致发光二极管中的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层中的任意一层,或者作为发光层的掺杂物使用在有机电致发光器件中。使用此 OLED 材料制备的有机电致发光二极管,可实现高亮度、高效率、低电压的效果,能够有效避免屏幕暗点,性能更加优异。

附图说明

[0058] 图 1 是包含电子注入层和空穴注入层的多层 OLED 结构示意图。

具体实施方式

[0059] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明:

[0060] 本发明所使用的原材料,如无特别说明,均为公开商业途径获得。

[0061] 在实施例中使用了以下缩写:

[0062]

缩写	全称
-Ph	苯基
THF	四氢呋喃
DMSO	二甲基亚砷
DMF	N, N- 二甲基甲酰胺
Et ₃ N	三乙胺
n-BuLi	正丁基锂
Ph ₂ PCl	二苯基氯化磷
Ph ₃ SiCl	三苯基氯化硅
Pd(PPh ₃) ₄	四(三苯基磷)钯
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	双三苯基磷二氯化钯

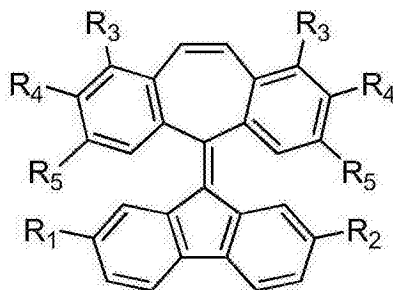
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	醋酸钯
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	三(二亚苄基丙酮)二钯
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{HCCl}_3$	三(二亚苄基丙酮)二钯氯仿配合物
HOBt	1-羟基苯并三唑

[0063]

EDCI	1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐
S-Phos	2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯
Alq_3	三(8-羟基喹啉)铝
Gaq3	8-羟基喹啉镓螯合物
BPhen	4,7-二苯基-1,10-菲罗啉

[0064] 一种具有载流子传输能力的 OLED 材料,其结构如式 I 所示,

[0065]



(I),

[0066] 其中,

[0067] R_1 、 R_2 分别 -H、-CN 或下列①、②所示基团中的任意一种:

[0068] ①芳香基团,芳香乙烯基团,稠环芳香基团,稠环芳香乙烯基团,芳胺基团,含氮原子的稠环,含硫或氧原子的稠环或含氮、硫、氧原子的杂环化合物;

[0069] ②在邻位、间位或对位上被甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、氰基、苯氧基、氟原子或含有 2~8 个碳原子的脂肪烃基中的任意基团所取代的上述①所示基团。

[0070] R_1 、 R_2 优选 -H、-CN 或下列③~⑤所示基团中的任意一种:

[0071] ③含有 6~24 个碳原子的芳基,或在邻位、间位或对位上被甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、氰基、苯氧基、氟原子或含有 2~8 个碳原子的脂肪烃基中的任意基团所取代的含有 6~24 个碳原子的芳基,例如:苯基、萘基、联苯基、蒽基、联蒽基、对叔丁基苯基、2,4-二氟苯基、4-(N,N-二甲基胺基)苯基、二苯基氧膦基、三苯基硅基等;

[0072] ④芳胺基,或在邻位、间位或对位上被甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、氰基、苯氧基、氟原子或含有 2~8 个碳原子的脂肪烃基中的任意基团所取代的芳胺基,例如:二苯胺基、间甲基二苯胺、1-萘苯胺基、2-萘苯胺基、咔唑基、3,6-二甲基咔唑基等;

[0073] ⑤含有 6~24 个碳原子的稠环芳基,或在邻位、间位或对位上被甲基、乙基、叔丁

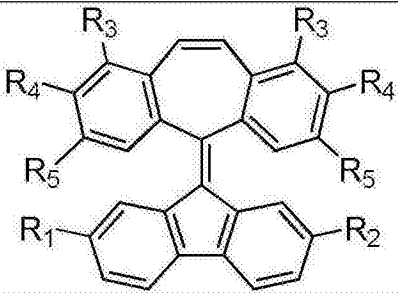
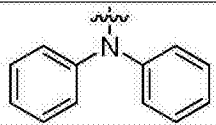
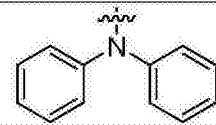
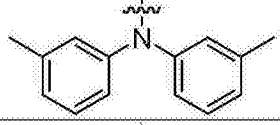
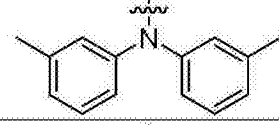
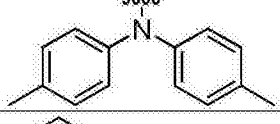
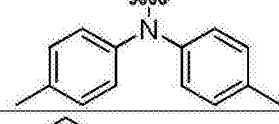
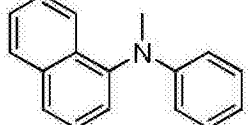
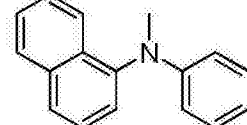
基、甲氧基、氰基、苯氧基、氟原子或含有 2 ~ 8 个碳原子的脂肪烃基中的任意基团所取代的含有 6 ~ 24 个碳原子的稠环芳基,例如:芘基、并四苯基、菲基、苯并菲基、苯并蒽基、苯并芘基、茚基、二苯并[b, d]噻吩-2, 8-基、二苯并[b, d]呋喃-2, 8-基等。

[0074] R_3 、 R_4 、 R_5 分别是-H、氟原子、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1 ~ 8 个碳原子的烃基中的任意一种。

[0075] 所述具有载流子传输能力的 OLED 材料的优选化合物共有 146 种,其具体结构如表 1 所示,

[0076] 表 1 OLED 材料的优选化合物结构

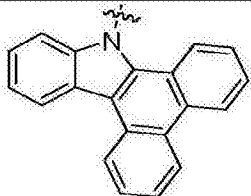
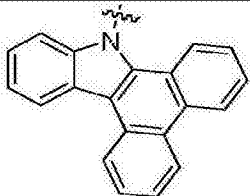
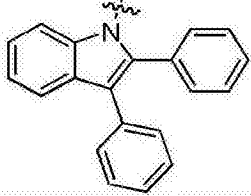
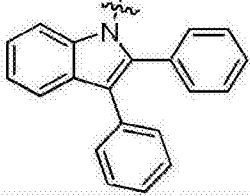
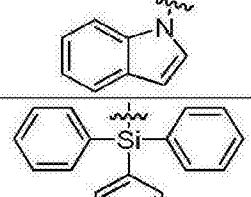
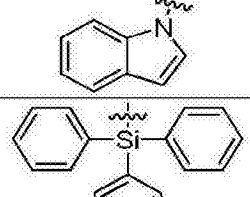
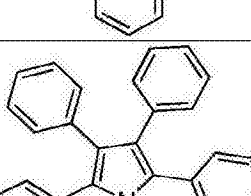
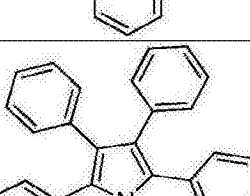
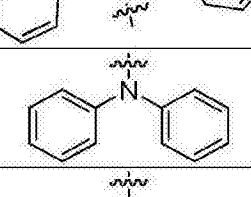
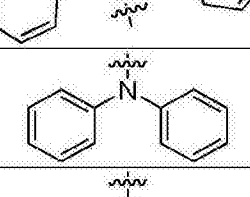
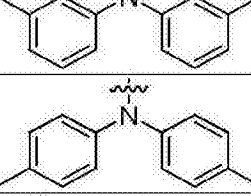
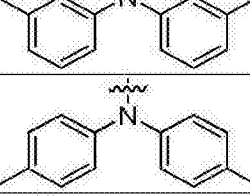
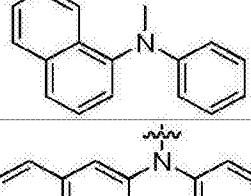
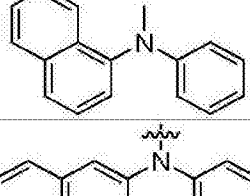
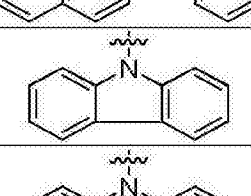
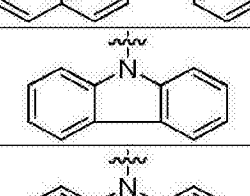
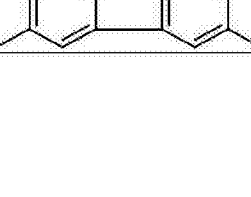
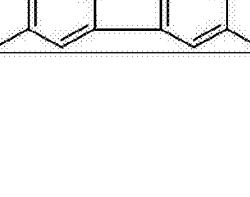
[0077]

					
编号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
LM001			H	H	H
LM002			H	H	H
LM003			H	H	H
LM004			H	H	H

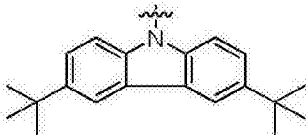
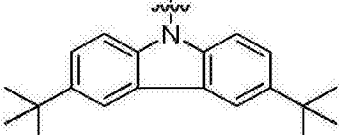
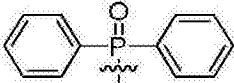
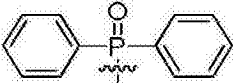
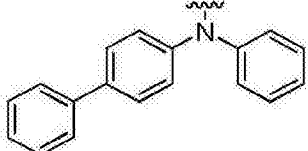
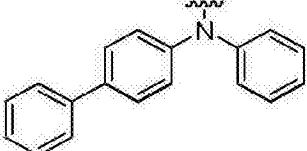
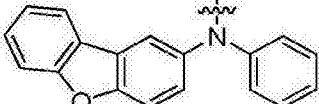
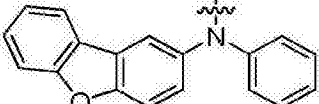
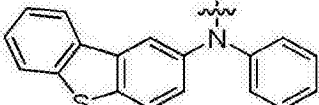
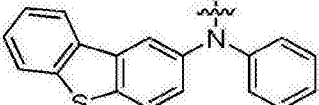
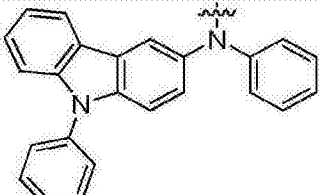
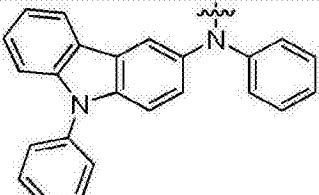
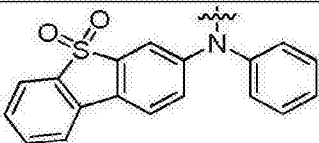
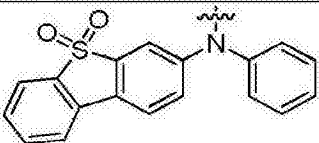
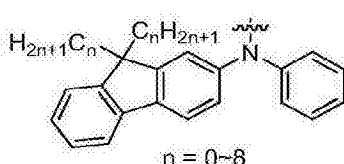
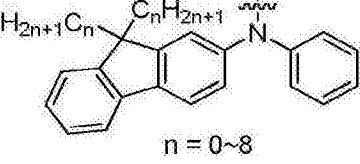
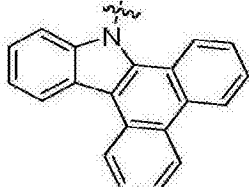
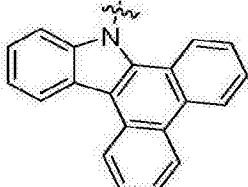
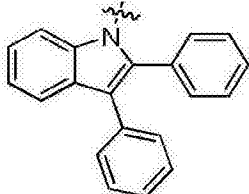
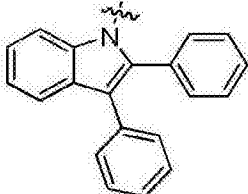
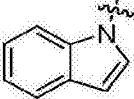
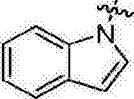
[0078]

LM005			H	H	H
LM006			H	H	H
LM007			H	H	H
LM008			H	H	H
LM009			H	H	H
LM010			H	H	H
LM011			H	H	H
LM012			H	H	H
LM013			H	H	H
LM014			H	H	H
LM015			H	H	H

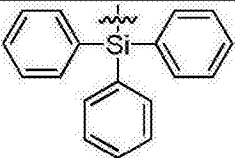
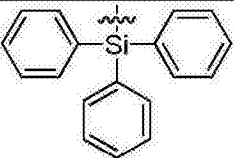
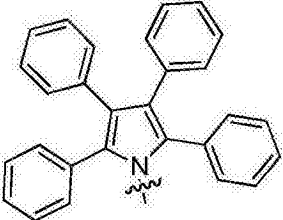
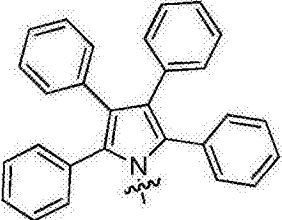
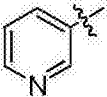
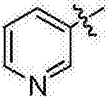
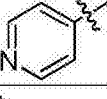
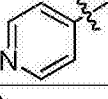
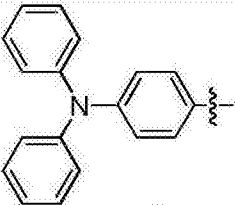
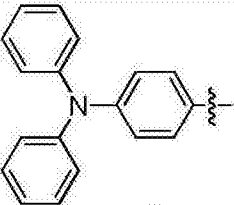
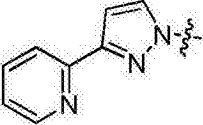
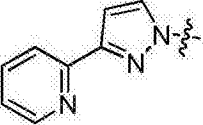
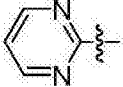
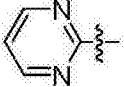
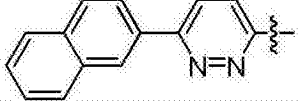
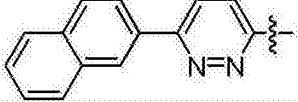
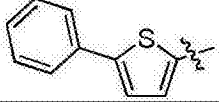
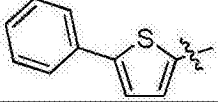
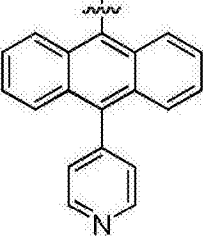
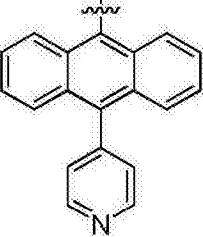
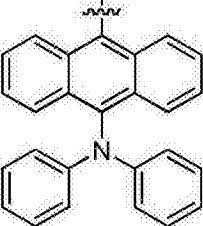
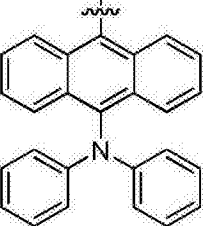
[0079]

LM016			H	H	H
LM017			H	H	H
LM018			H	H	H
LM019			H	H	H
LM020			H	H	H
LM021			H	H	F
LM022			H	H	F
LM023			H	H	F
LM024			H	H	F
LM025			H	H	F
LM026			H	H	F
LM027			H	H	F

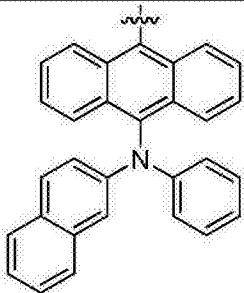
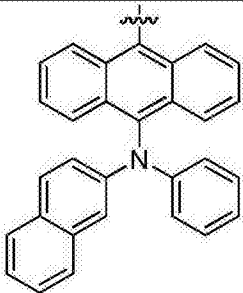
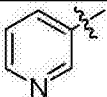
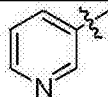
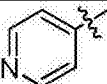
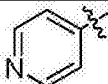
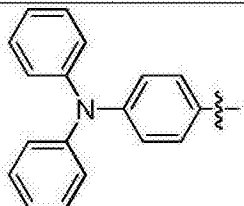
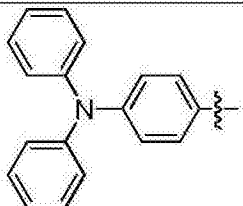
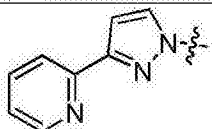
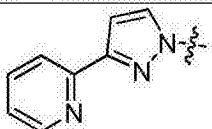
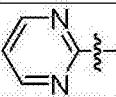
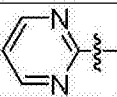
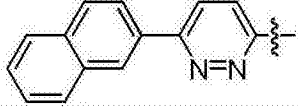
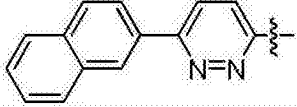
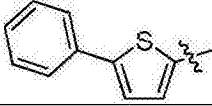
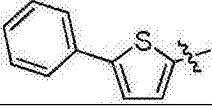
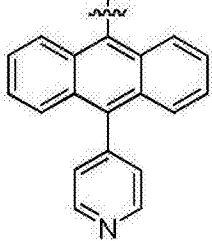
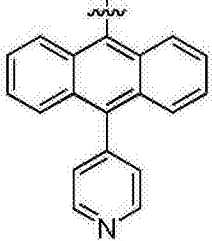
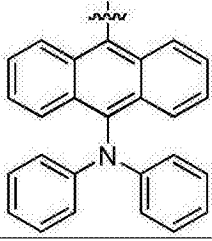
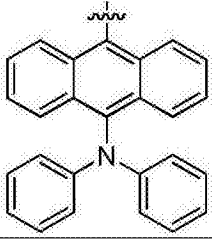
[0080]

LM028			H	H	F
LM029			H	H	F
LM030			H	H	F
LM031			H	H	F
LM032			H	H	F
LM033			H	H	F
LM034			H	H	F
LM035			H	H	F
LM036			H	H	F
LM037			H	H	F
LM038			H	H	F

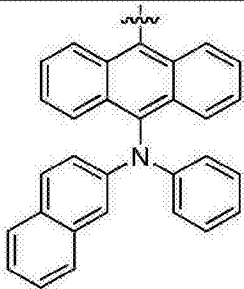
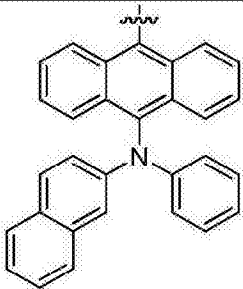
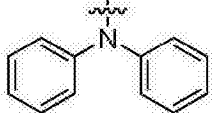
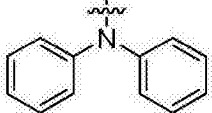
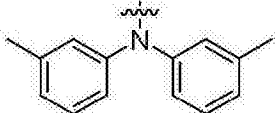
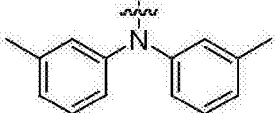
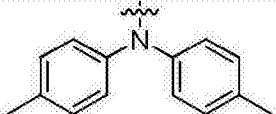
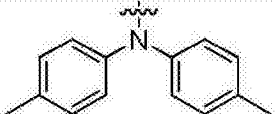
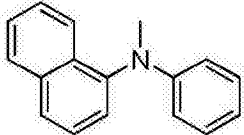
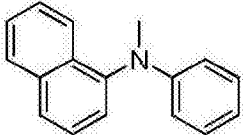
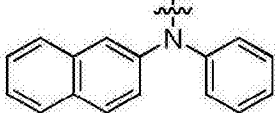
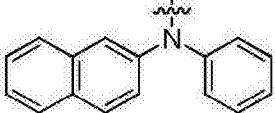
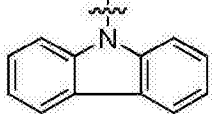
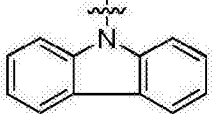
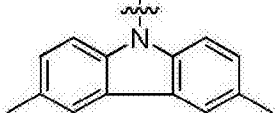
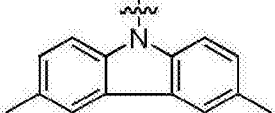
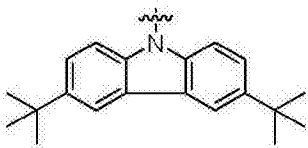
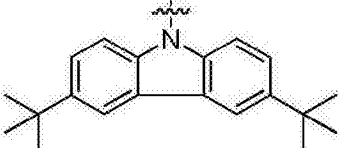
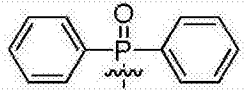
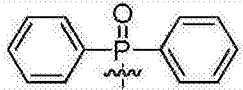
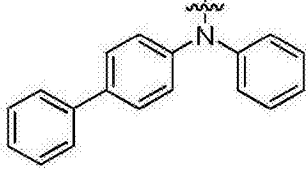
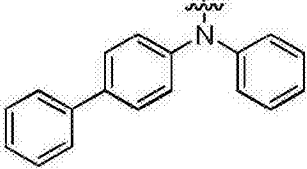
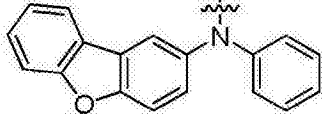
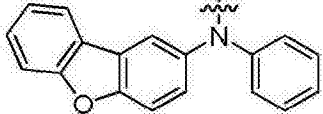
[0081]

LM039			H	H	F
LM040			H	H	F
LM041			H	H	H
LM042			H	H	H
LM043			H	H	H
LM044			H	H	H
LM045			H	H	H
LM046			H	H	H
LM047			H	H	H
LM048			H	H	H
LM049			H	H	H

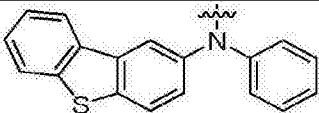
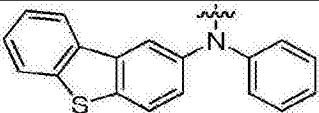
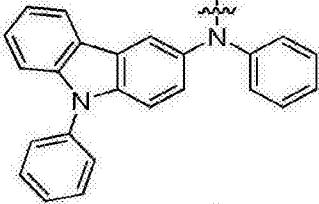
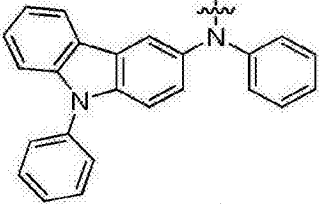
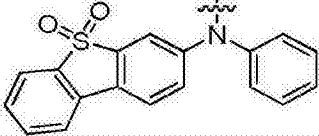
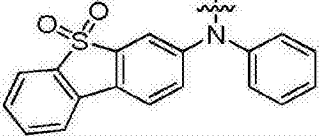
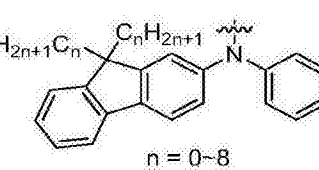
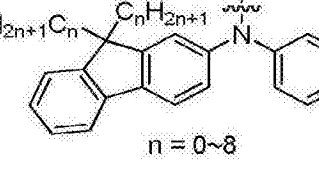
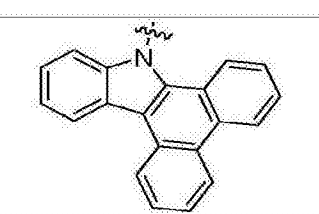
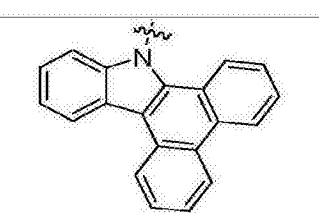
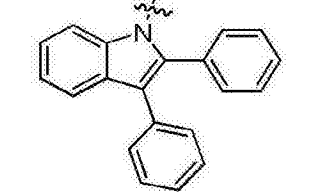
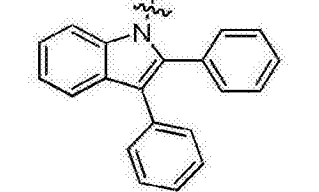
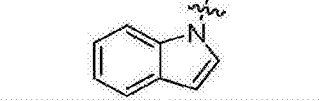
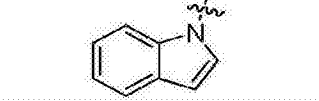
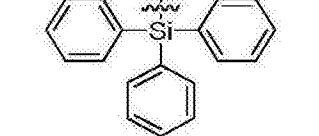
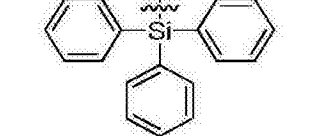
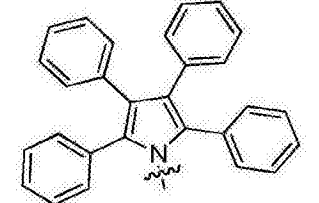
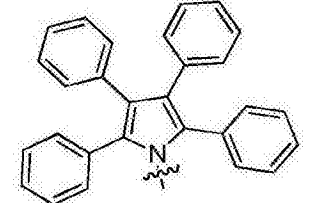
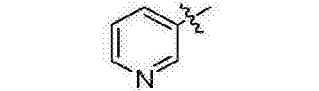
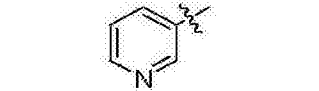
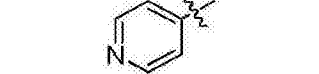
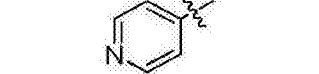
[0082]

LM050			H	H	H
LM051			H	H	F
LM052			H	H	F
LM053			H	H	F
LM054			H	H	F
LM055			H	H	F
LM056			H	H	F
LM057			H	H	F
LM058			H	H	F
LM059			H	H	F

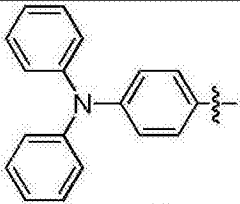
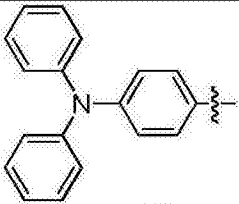
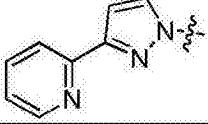
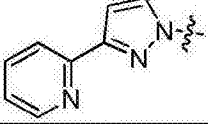
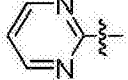
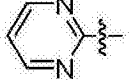
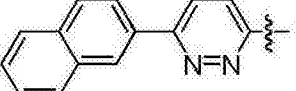
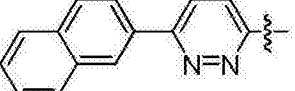
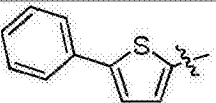
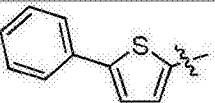
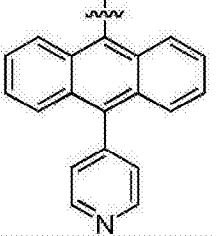
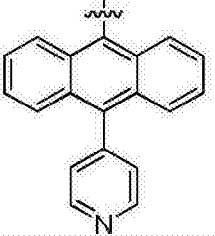
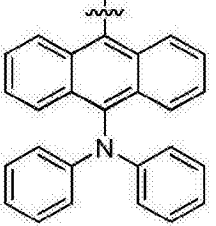
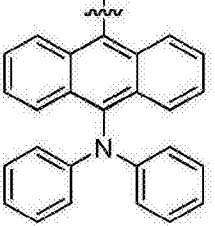
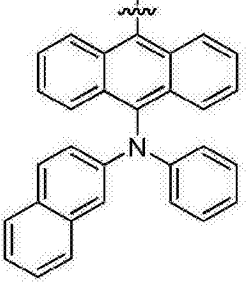
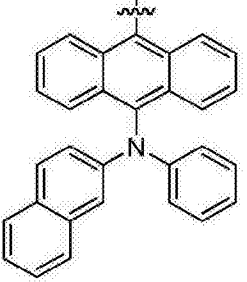
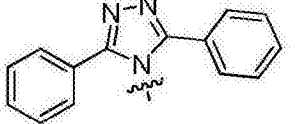
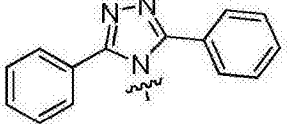
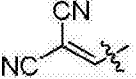
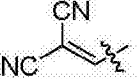
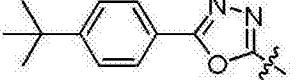
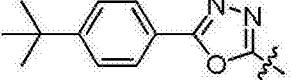
[0083]

LM060			H	H	F
LM061			H	H	CN
LM062			H	H	CN
LM063			H	H	CN
LM064			H	H	CN
LM065			H	H	CN
LM066			H	H	CN
LM067			H	H	CN
LM068			H	H	CN
LM069			H	H	CN
LM070			H	H	CN
LM071			H	H	CN

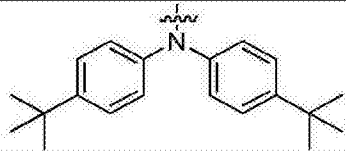
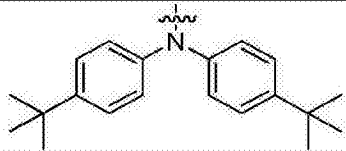
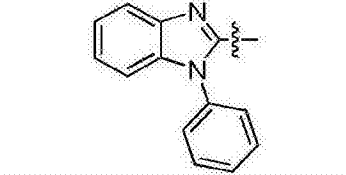
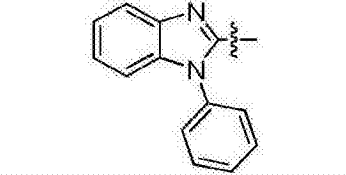
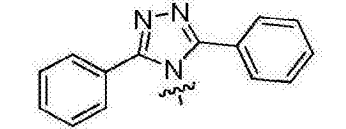
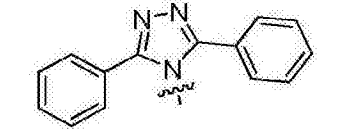
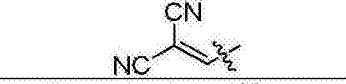
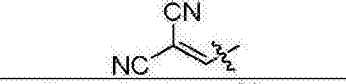
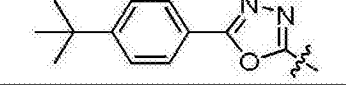
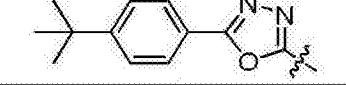
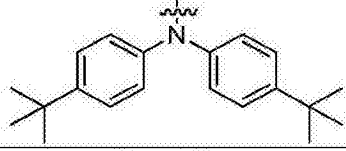
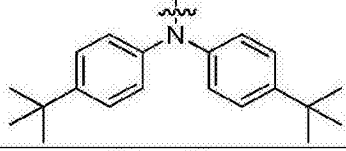
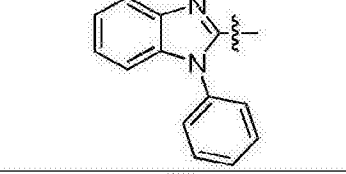
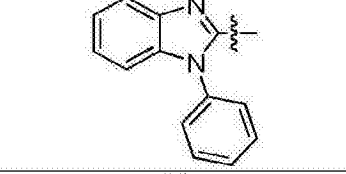
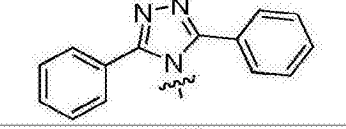
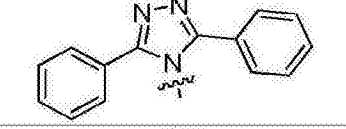
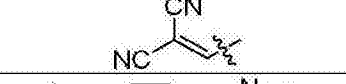
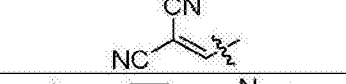
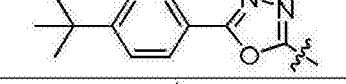
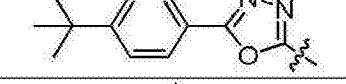
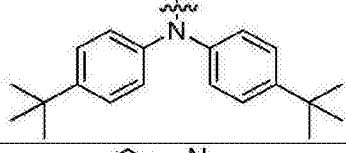
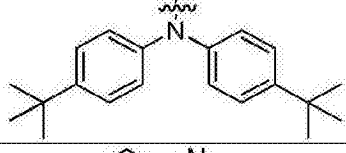
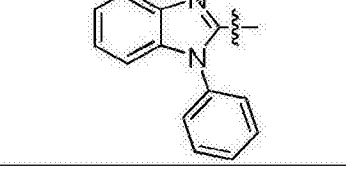
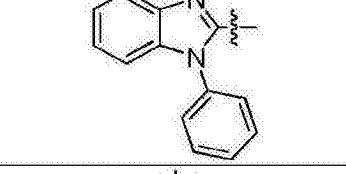
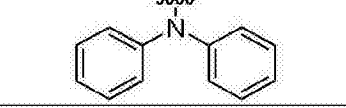
[0084]

LM072			H	H	CN
LM073			H	H	CN
LM074			H	H	CN
LM075			H	H	CN
LM076			H	H	CN
LM077			H	H	CN
LM078			H	H	CN
LM079			H	H	CN
LM080			H	H	CN
LM081			H	H	CN
LM082			H	H	CN

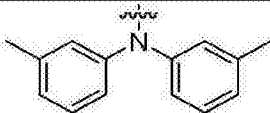
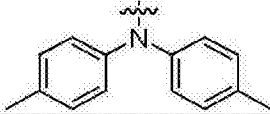
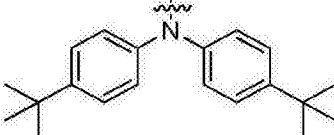
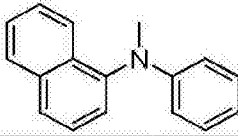
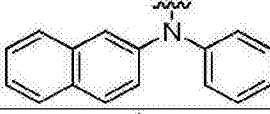
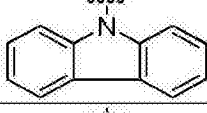
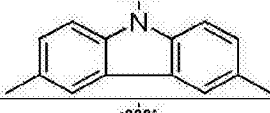
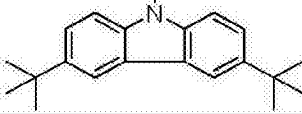
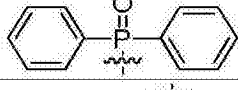
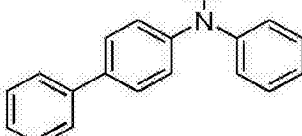
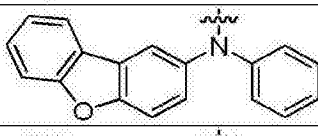
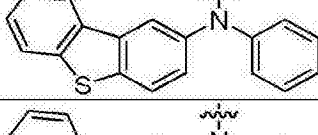
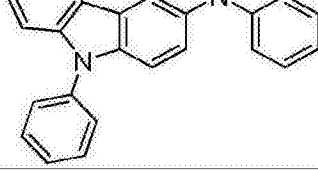
[0085]

LM083			H	H	CN
LM084			H	H	CN
LM085			H	H	CN
LM086			H	H	CN
LM087			H	H	CN
LM088			H	H	CN
LM089			H	H	CN
LM090			H	H	CN
LM091			H	H	H
LM092			H	H	H
LM093			H	H	H

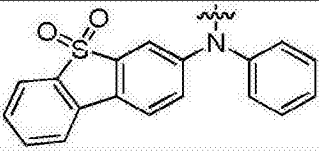
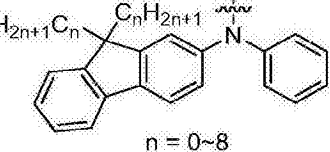
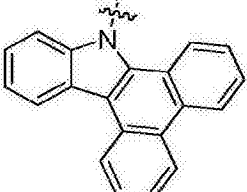
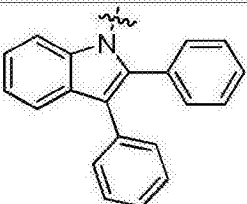
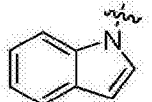
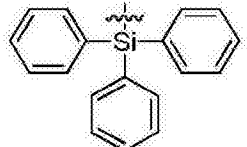
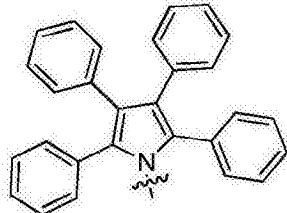
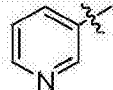
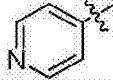
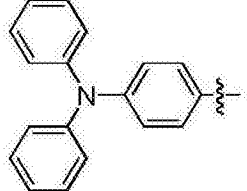
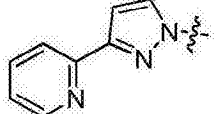
[0086]

LM094			H	H	H
LM095			H	H	H
LM096			H	H	F
LM097			H	H	F
LM098			H	H	F
LM099			H	H	F
LM100			H	H	F
LM101			H	H	CN
LM102			H	H	CN
LM103			H	H	CN
LM104			H	H	CN
LM105			H	H	CN
LM106	H		H	H	H

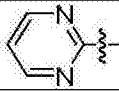
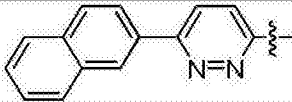
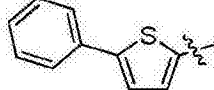
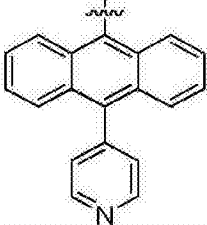
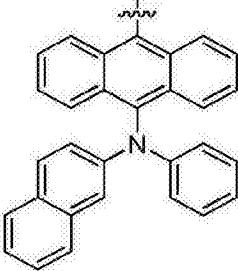
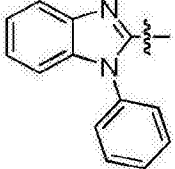
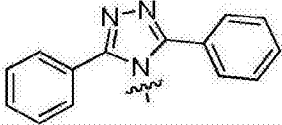
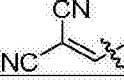
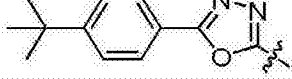
[0087]

LM107	H		H	H	H
LM108	H		H	H	H
LM109	H		H	H	H
LM110	H		H	H	H
LM111	H		H	H	H
LM112	H		H	H	H
LM113	H		H	H	H
LM114	H		H	H	H
LM115	H		H	H	H
LM116	H		H	H	H
LM117	H		H	H	H
LM118	H		H	H	H
LM119	H		H	H	H

[0088]

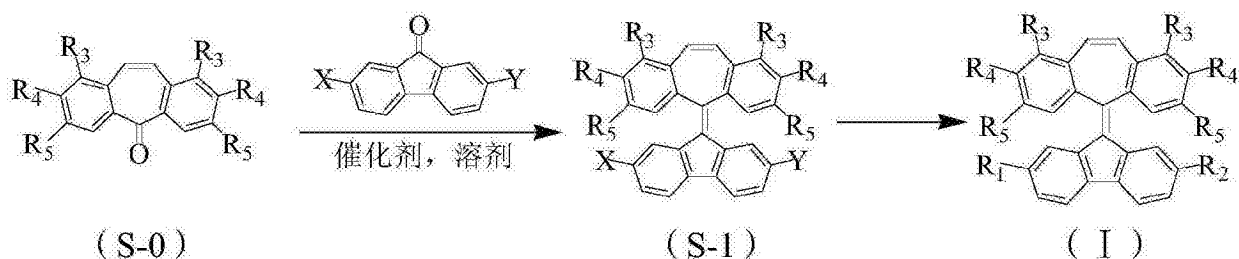
LM120	H		H	H	H
LM121	H	 $n = 0 \sim 8$	H	H	H
LM122	H		H	H	H
LM123	H		H	H	H
LM124	H		H	H	H
LM125	H		H	H	H
LM126	H		H	H	H
LM127	H		H	H	H
LM128	H		H	H	H
LM129	H		H	H	H
LM130	H		H	H	H

[0089]

LM131	H		H	H	H
LM132	H		H	H	H
LM133	H		H	H	H
LM134	H		H	H	H
LM135	H		H	H	H
LM136	H		H	H	H
LM137	H		H	H	H
LM138	H		H	H	H
LM139	H		H	H	H
LM140	H		H	H	H
LM141	H	CN	H	H	H
LM142	H	CN	H	H	F
LM143	H	CN	H	H	CN
LM144	CN	CN	H	H	H
LM145	CN	CN	H	H	F
LM146	CN	CN	H	H	CN

[0090] 所述一种具有载流子传输能力的 OLED 材料的制备方法,其反应路线为:

[0091]



[0092] 由原料 S-0 制备中间体 S-1 的反应中：

[0093] 反应物 中的 -X 是 -H 或 -Br, -Y 是 -Br,

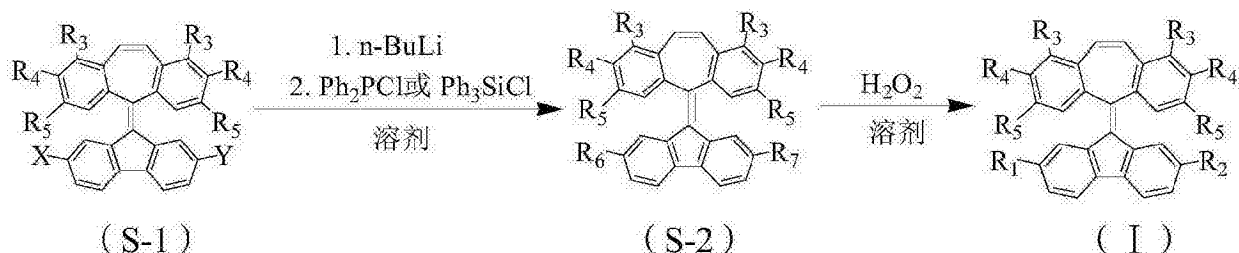
[0094] 反应催化剂是四氯化钛或四氯化钛-氯化铝,

[0095] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃的其中任意一种。

[0096] 由中间体 S-1 制备目标产物 I 的反应选自以下四条路线中的任一路线：

[0097] (1) 当 R_1 、 R_2 分别为 -H、-PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种, R_3 、 R_4 、 R_5 分别为 -H、-F、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1~8 个碳原子的烷基中的任意一种时, 选用路线 A:

[0098]



[0099] 由中间体 S-1 制备中间体 S-2 的反应中：

[0100] 中间体 S-2 中的 R_6 是 -H、-PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种, R_7 是 -PPh₂、-SiPh₃、-P(CH₃Ph)₂、-Si(CH₃Ph)₃、-P(^tBuPh)₂、-Si(CH₃Ph)₃ 中的任意一种；

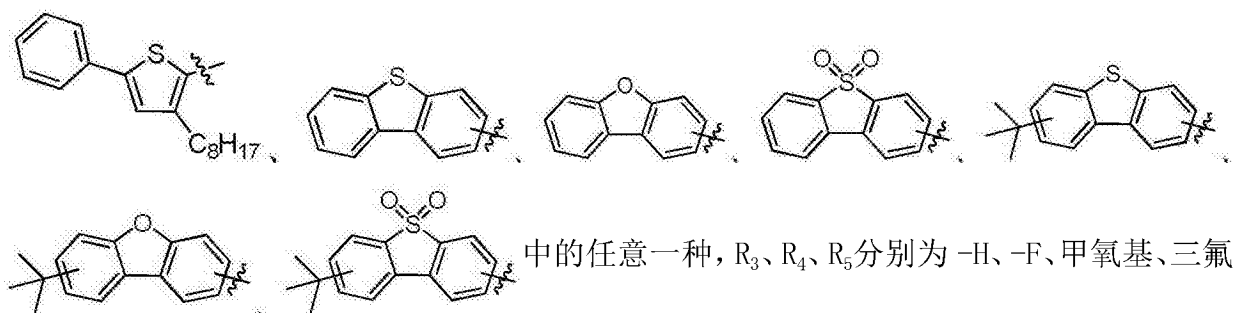
[0101] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚中的任意一种；

[0102] 由中间体 S-2 制备目标产物 I 的反应中：

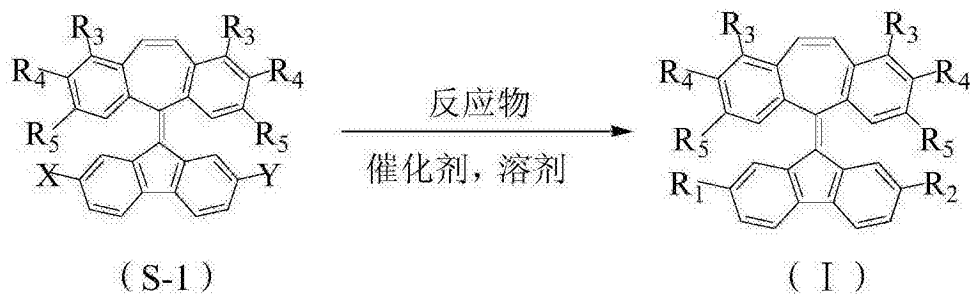
[0103] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚、二氯甲烷中的任意一种。

[0104] 优选化合物 LM009、LM019、LM029、LM039、LM069、LM079、LM115、LM125 可选用路线 A 进行合成。

[0105] (2) 当 R_1 、 R_2 分别为 -H、氰基、、、、、

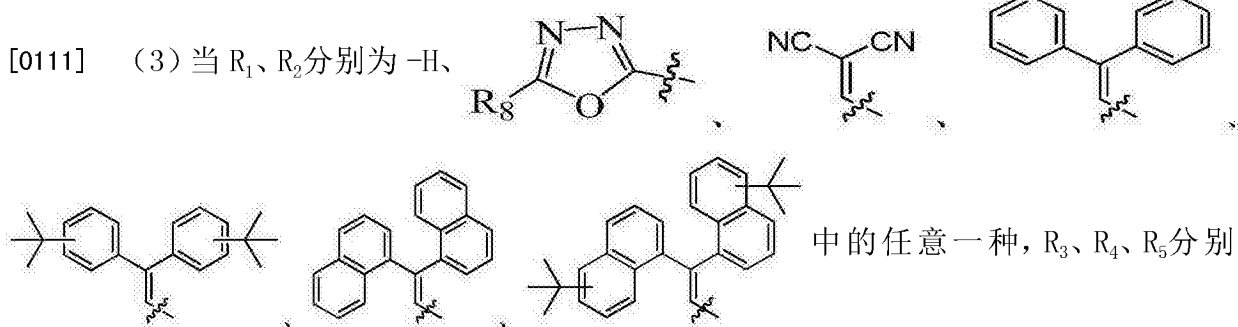


[0106]

[0107] 反应物为 R_8-B $R_8B(OH)_2$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 、KCN、NaCN、三甲基氰硅烷中的任意一种; 其中, R_8 是芳香基团、稠环芳香基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团;[0108] 反应催化剂是 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)Cl_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 中的任意一种;

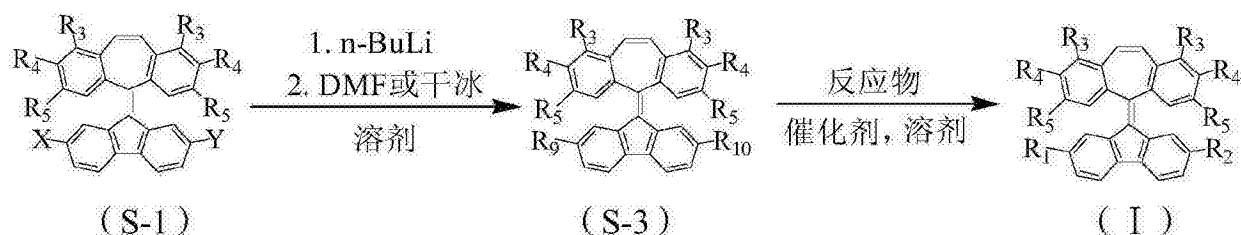
[0109] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、二甲苯、N, N-二甲基甲酰胺、乙醇中的任意一种。

[0110] 优选化合物 LM041 ~ LM043、LM045 ~ LM053、LM055 ~ LM060、LM081 ~ LM083、LM085 ~ LM090、LM127 ~ LM129、LM131 ~ LM136 和 LM141 ~ LM146 均可选用路线 B 进行合成。

[0111] (3) 当 R_1 、 R_2 分别为 -H、

为 -H、-F、甲氧基、三氟甲氧基、甲基、氰基、含有 1 ~ 8 个碳原子的烃基中的任意一种时, 选用路线 C:

[0112]

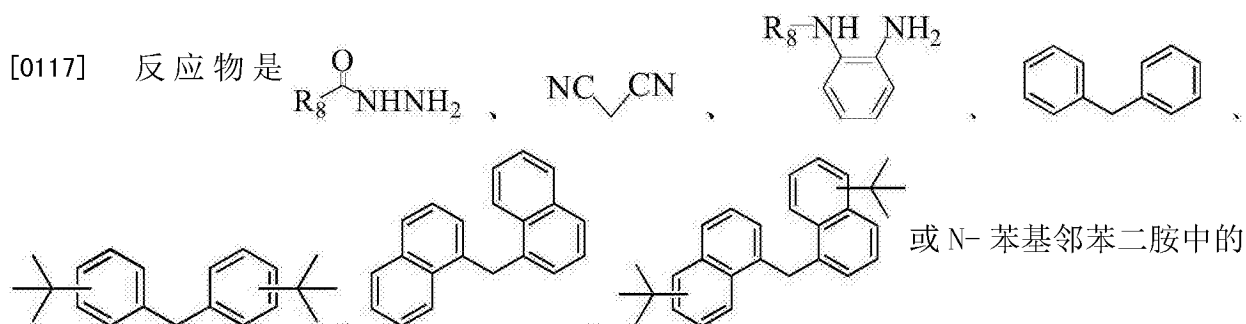


[0113] 由中间体 S-1 制备中间体 S-3 的反应中：

[0114] 中间体 S-3 中的 R_9 是 $-H$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$ 中的任意一种， R_{10} 是 $-CHO$ 或 $-COOH$ ；

[0115] 反应溶剂是四氢呋喃、乙醚、1,4-二氧六环、2-甲基四氢呋喃、甲基叔丁基醚中的任意一种或几种；

[0116] 由中间体 S-3 制备目标产物 I 的反应中：

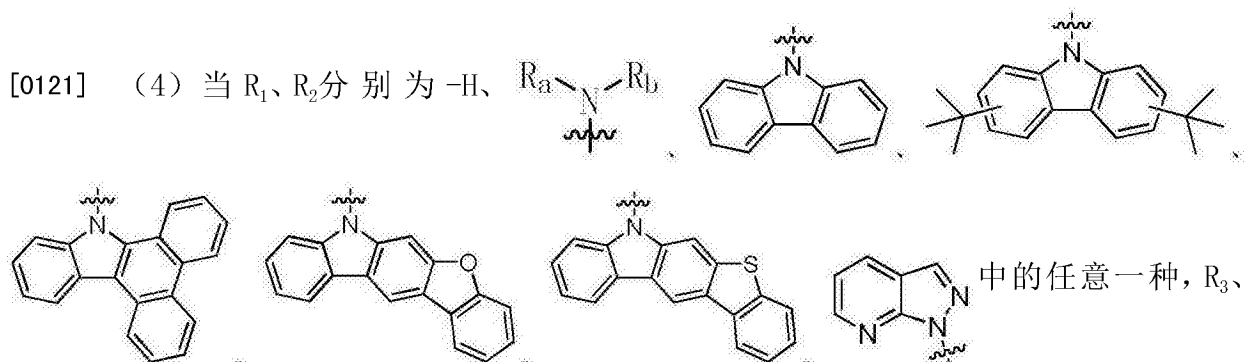


任意一种；其中， R_8 是芳香基团、稠环芳香基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团；

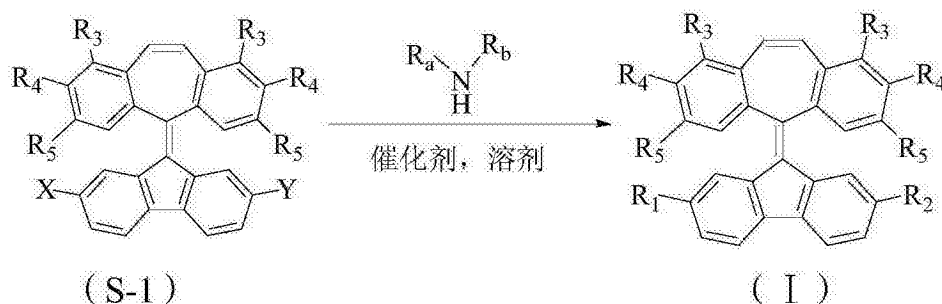
[0118] 反应催化剂是 1-羟基苯并三唑、1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳二亚胺盐酸盐、4-二甲氨基吡啶中的任意一种或几种；

[0119] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、乙醚、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸、2-甲基四氢呋喃中的任意一种。

[0120] 优选化合物 LM092、LM093、LM095、LM097、LM098、LM100、LM102、LM103、LM105、LM137、LM139、LM140 均可选用路线 C 进行合成。



[0122]



[0123] 反应物 $\text{R}_a\text{-NH-R}_b$ 中的 R_a 、 R_b 分别是芳香基团、芳香乙烯基团、稠环芳香基团、稠环芳香乙烯基团、含氮原子的稠环、含硫或氧原子的稠环、含氮原子的杂环、含硫或氧原子的杂环中的任一基团；

[0124] 反应催化剂是 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{HCCl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、碘化亚铜、三苯基磷、三叔丁基磷、2-双环己基磷-2',6'-二甲氧基联苯、2-双环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯中的任意一种或几种；

[0125] 反应溶剂是四氢呋喃、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种。

[0126] 优选化合物 LM001 ~ LM008、LM010 ~ LM018、LM020 ~ LM028、LM030 ~ LM038、LM040、LM044、LM054、LM061 ~ LM068、LM070 ~ LM078、LM080、LM084、LM091、LM094、LM096、LM099、LM101、LM104、LM106 ~ LM114、LM116 ~ LM124、LM126、LM130、LM138 均可选用路线 D 进行合成。

[0127] 一种有机电致发光二极管，包括阴极、阳极、以及插入阴极和阳极之间的有机层，所述有机层包含至少一种结构式 I 所示的化合物。所述有机层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层中的至少一个层。

[0128] 本实施例涉及到的有机电致发光二极管，其基本结构为：设置在透明基片上的阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极。

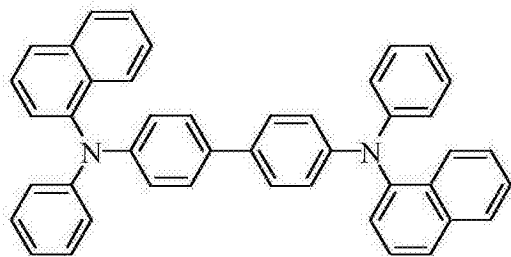
[0129] 其中，

[0130] 透明基片：可以是玻璃或柔性基片，柔性基片采用聚酯类、聚酰亚胺类化合物中的一种材料；

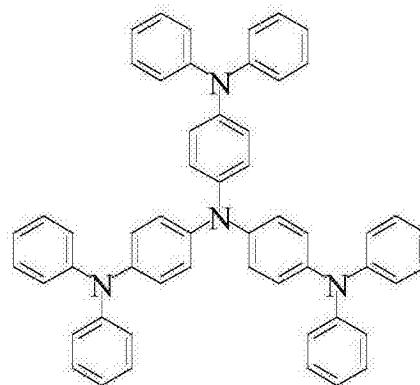
[0131] 阳极层：可以用无机材料或有机导电聚合物，无机材料为氧化铟锡（简称 ITO）、氧化锌、氧化锡锌等金属氧化物或金、银、铜等功能函数较高的金属，最优化的选择为 ITO，有机导电聚合物优选为聚噻吩 / 聚乙烯基苯磺酸钠（PEDOT:PSS）、聚苯胺中的一种材料；

[0132] 空穴传输层、空穴注入层：可选用 NPB、TDATA 或结构式 I 所示的化合物中的一种或多种，优选化合物 LM001 ~ LM146 中的一种或多种；所述 NPB 和 TDATA 的结构如下：

[0133]



NPB

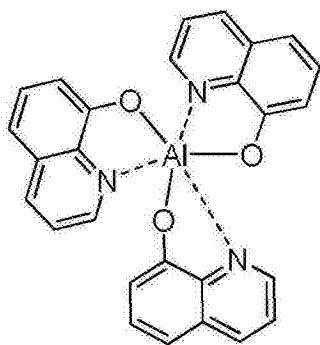


TDATA

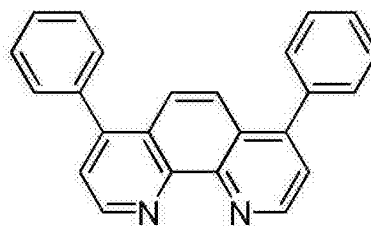
[0134] 发光层：可选用结构式 I 所示的化合物中的任意一种；

[0135] 电子传输层：一般为金属有机配合物，优选 Alq3、Gaq3、BPhen 等。Alq3 和 BPhen 结构式如下：

[0136]



Alq3



BPhen

[0137] 阴极层：一般采用锂、镁、银、钙、锶、铝、铟等功能函数较低的金属或它们与铜、金、银的合金，或金属与金属氟化物交替形成的电极层，本发明优选为镁 / 银合金层。

[0138] 本实施例涉及到的有机电致发光二极管的制备方法为：先使用清洗剂、去离子水和有机溶剂分几步清洗带有 ITO 的玻璃基片；然后在玻璃基片上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层；再通过蒸镀、溅射或旋涂的方法制备金属阴极。

[0139] 本实施例对有机电致发光二极管进行性能测试的测试仪器如下：

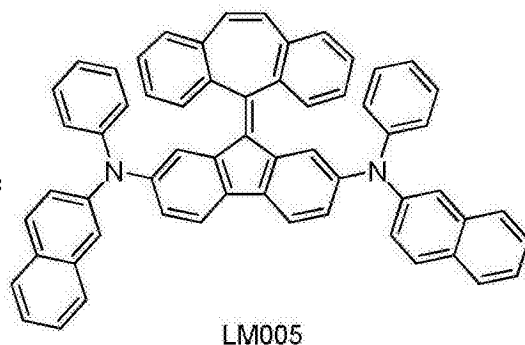
[0140] 发光波长和色度坐标：使用光谱扫描仪 PhotoResearch PR-655 测试；

[0141] 电流密度和起亮电压：使用数字源表 Keithley2420 测试；

[0142] 功率效率：使用 NEWPORT1931-C 测试。

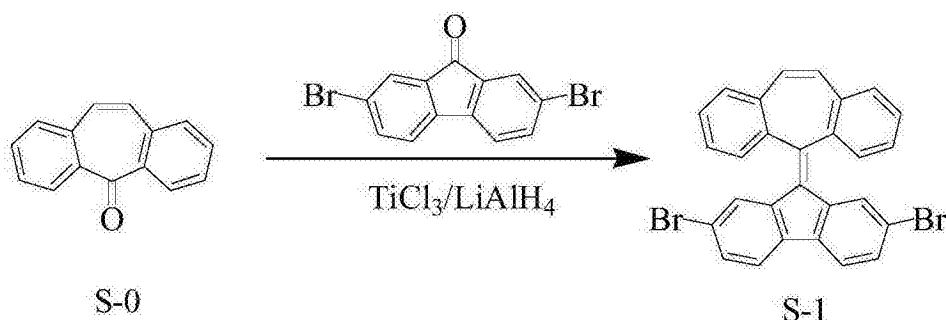
[0143] 实施例 1

[0144] 制备化合物 LM005 :



[0145] 1.1 中间体 S-1 的制备 :

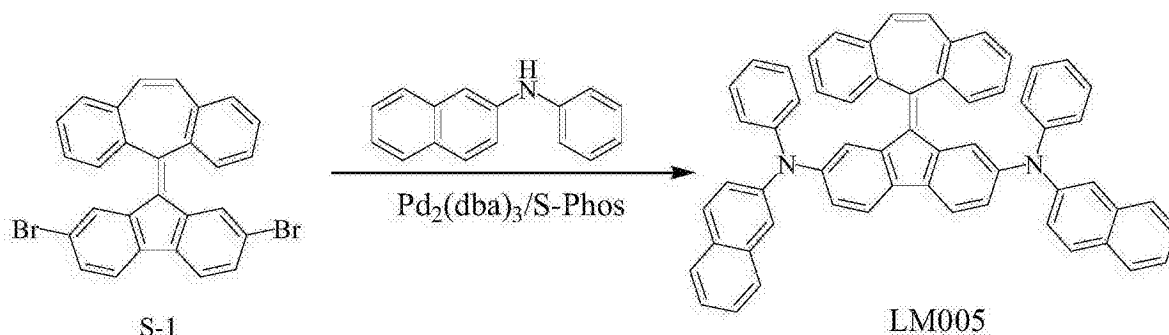
[0146]



[0147] 向反应瓶中加入 0.1mol 三氯化钛-氯化铝 (78.5%) 和 200ml 无水 THF, 室温搅拌下加入 0.05mol 氢化铝锂, 搅拌反应 10 分钟; 然后将 0.049mol 三乙胺缓慢滴入反应瓶中, 并搅拌反应 1 小时; 再将 10mmol 原料 5-二苯并环庚烯酮 (S-0) 和 10mmol 的 2,7-二溴-9-芴酮加入反应瓶中, 加热回流搅拌反应 20 小时; 回流反应结束后, 冷却到室温, 向反应瓶中缓慢滴入 200ml 水, 搅拌后抽滤; 所得滤液用乙酸乙酯进行萃取, 收集合并有机相, 干燥后进行减压浓缩, 蒸干后所得的残余物用乙醇重结晶, 得 3.84g 黄色固体, 即中间体 S-1; 收率 75%。

[0148] 1.2 化合物 LM005 的制备 :

[0149]



[0150] 向反应瓶内加入 4mmol 中间体 S-1、8.6mmol 的 N-苯基-2-萘胺、11.4mmol 叔丁醇钠和 100ml 二甲苯, 加入 50mg 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 催化剂和 40mg 的 S-Phos 配体, 在氮气保护下, 于 90℃ 搅拌反应 20 ~ 24 小时; 反应结束后, 冷却至室温, 向反应瓶中加入 50ml 水, 搅拌后分层; 分出有机相, 水相用二氯甲烷萃取, 收集合并有机相, 加入无水 MgSO_4 干燥; 抽滤, 将滤液减压浓缩至干, 所得残余物用硅胶柱进行分离纯化, 最终得 2.2g 黄色固体, 即化合物 LM005; 收率 69.7%。

[0151] 取实施例 1 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0152] (1) ^1H NMR (δ 、 CDCl_3):6.72 ~ 6.75 (2H, d);6.84 ~ 7.21 (10H, m);7.34 ~ 7.45 (14H, m);7.69 ~ 7.73 (6H, m);7.85 ~ 7.99 (8H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM005;

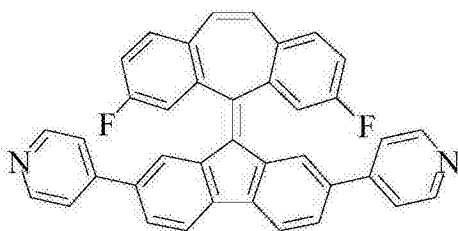
[0153] (2) 玻璃化温度 T_g :238.77°C;

[0154] (3) 紫外吸收波长:245nm,315nm,325nm;

[0155] (4) 荧光发射波长:408nm。

[0156] 实施例 2

[0157] 制备化合物 LM052:



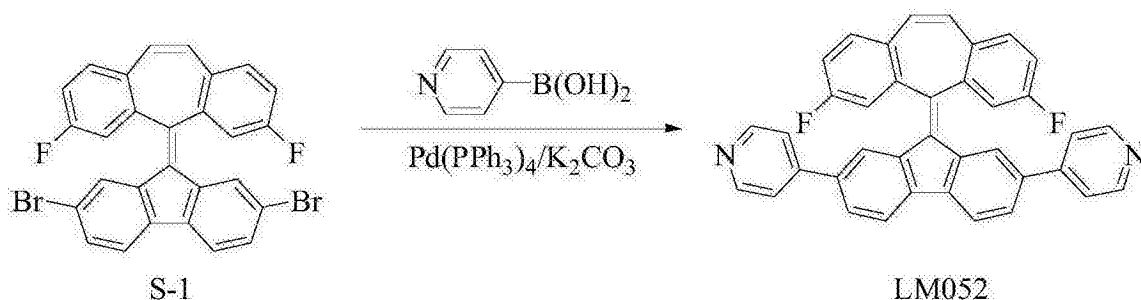
LM052

[0158] 2.1 中间体 S-1 的制备:

[0159] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1,区别点在于:将实施例 1 步骤 1.1 中的原料 5-二苯并环庚烯酮替换为 3,7-二氟-5-二苯并环庚烯酮,其用量不变。

[0160] 2.2 化合物 LM052 的制备:

[0161]



[0162] 向反应瓶中加入 3.6mmol 中间体 S-1、9mmol 的 4-吡啶硼酸、21.7mmol 无水碳酸钾、50mg 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化剂、100ml 的甲苯、50ml 乙醇和 50ml 水,在氮气保护下,升温回流搅拌反应 24 小时;反应结束后,冷却到室温;分层,分出有机相,水相用二氯甲烷进行萃取,收集合并有机相;有机相减压浓缩至干,所得残余物用硅胶柱进行分离纯化,最终得到 1.4g 黄色固体,即化合物 LM052;收率 71%。

[0163] 取实施例 2 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0164] (1) ^1H NMR (δ 、 CDCl_3):6.73 ~ 6.75 (2H, d);7.07 ~ 7.12 (6H, m);7.39 ~ 7.45 (2H, m);7.88 ~ 7.93 (8H, m);7.95 ~ 8.02 (4H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM052;

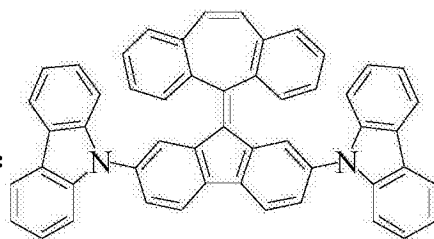
[0165] (2) 玻璃化温度 T_g :227.06°C;

[0166] (3) 紫外吸收波长:225nm,305nm,315nm;

[0167] (4) 荧光发射波长:385nm。

[0168] 实施例 3

[0169] 制备化合物 LM006 :



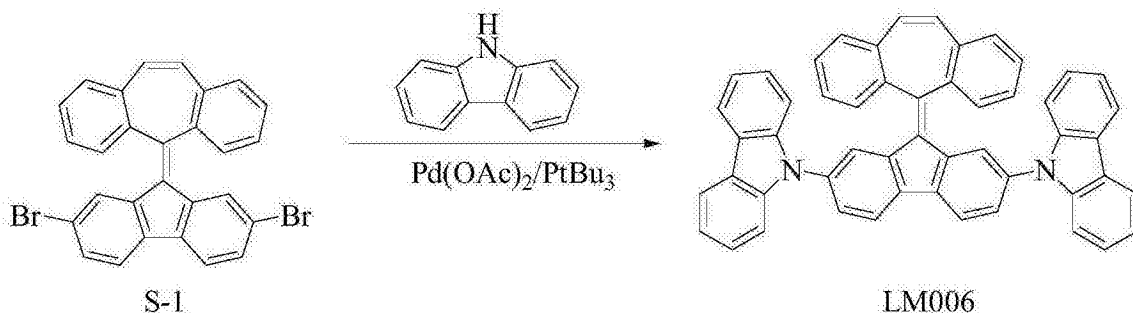
LM006

[0170] 3.1 中间体 S-1 的制备 :

[0171] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1。

[0172] 3.2 化合物 LM052 的制备 :

[0173]



[0174] 向反应瓶中加入 4mmol 中间体 S-1、9.6mmol 吡啶、11.4mmol 叔丁醇钠和 100ml 二甲苯,搅拌下再加入 25mg 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化剂和 45mg 叔丁基膦,在氮气保护条件下,回流反应 10 ~ 12 小时;反应结束后,冷却至室温,向反应瓶中加入 50ml 水,搅拌后分层,分出有机相,水相用二氯甲烷萃取;收集合并有机相,加入无水 MgSO_4 干燥,抽滤;将滤液减压浓缩至干,所得残余物用硅胶柱进行分离纯化;用乙醇对所得产品进行重结晶,最终得 2.1g 黄色固体,即化合物 LM006;收率 76.6%。

[0175] 取实施例 3 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0176] (1) ^1H NMR (δ , CDCl_3): 6.72 ~ 6.75 (2H, d); 7.23 ~ 7.63 (10H, m); 7.65 ~ 7.78 (10H, m); 7.79 ~ 7.83 (6H, m); 7.85 ~ 7.89 (4H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM006;

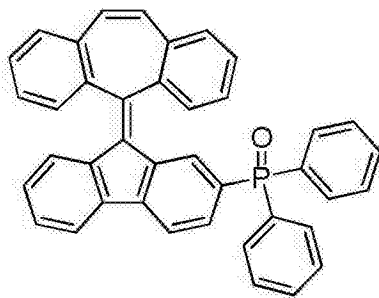
[0177] (2) 玻璃化温度 T_g : 274.83°C;

[0178] (3) 紫外吸收波长: 255nm, 305nm, 325nm;

[0179] (4) 荧光发射波长: 404nm。

[0180] 实施例 4

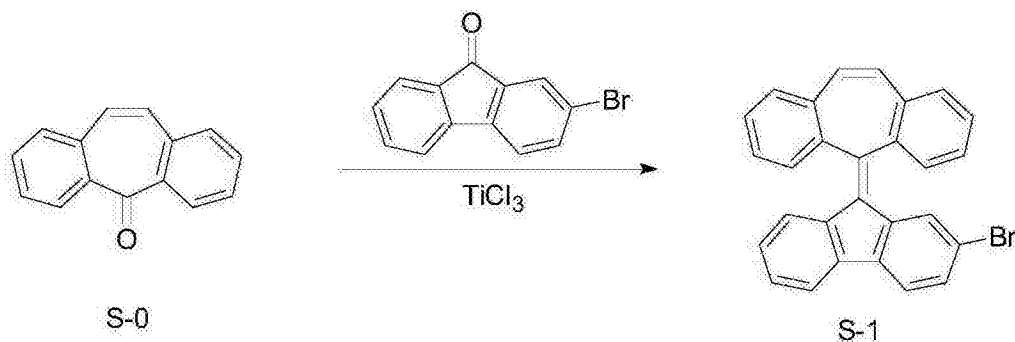
[0181] 制备化合物 LM115 :



LM115

[0182] 4.1 中间体 S-1 的制备 :

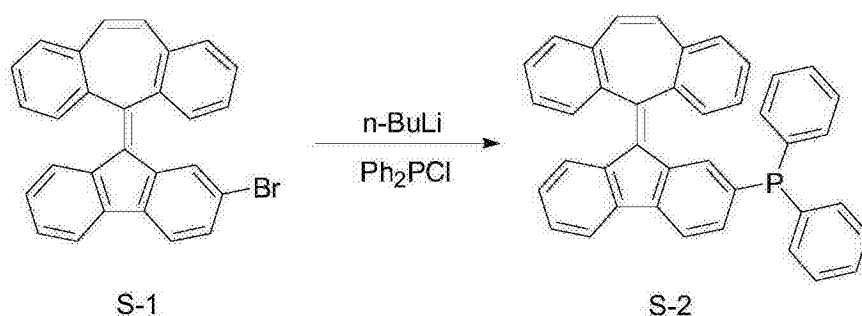
[0183]



[0184] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1；区别点在于：将实施例 1 步骤 1.1 中的 2,7-二溴-9-芴酮替换为 2-溴-9-芴酮，其用量不变。

[0185] 4.2 中间体 S-2 的制备

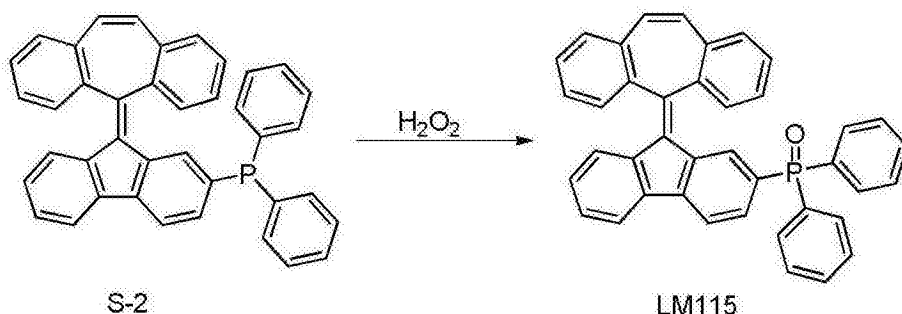
[0186]



[0187] 向反应瓶中加入 11.5mmol 中间体 S-1 和 150ml 干燥 THF，搅拌溶清；在氮气保护下，将反应体系用液氮降温至 -78°C 以下，然后将 5ml 的 2.5M 正丁基锂-己烷溶液缓慢滴入反应瓶中，并保温 -78°C 以下搅拌反应 30 分钟；然后，在此温度下，滴入二苯基氯化磷的无水 THF 溶液（包含 12.7mmol 二苯基氯化磷）；滴加完毕后，停止制冷，缓慢升到室温，滴入 50ml 的饱和碳酸氢钠水溶液；分层，分出有机相，水相用乙酸乙酯萃取三次，收集合并有机相，干燥后抽滤；将滤液减压浓缩至干，向残余物内加入 50ml 的石油醚，搅拌分散后抽滤，滤饼用石油醚洗涤，干燥至恒重，得 5.5g 白色固体，即中间体 S-2；收率 88.7%。

[0188] 4.3 化合物 LM115 的制备：

[0189]



[0190] 向反应瓶中加入 7.4mmol 中间体 S-2 和 200ml 二氯甲烷，搅拌溶清；然后缓慢滴入 5ml 30% 双氧水，滴毕，升温至回流，回流反应 10 ~ 12 小时；反应完毕后，冷却到室温，用饱和食盐水进行洗涤反应液，收集有机相，加入无水硫酸钠干燥；抽滤，将滤液减压浓缩至干，所得残余物用硅胶柱进行分离纯化，最终得 3.6g 白色固体，即化合物 LM115；收率 87.5%。

[0191] 取实施例 4 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0192] (1) $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 6.72 ~ 6.75 (2H, d); 7.43 ~ 7.52 (17H, m); 7.65 ~ 7.78 (7H, m); 7.83 (1H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM115;

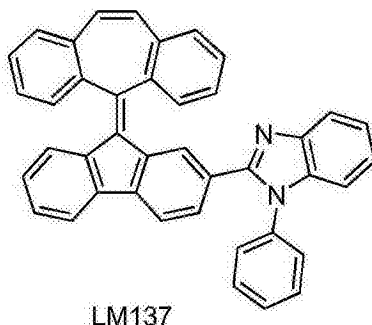
[0193] (2) 玻璃化温度 T_g : 197.35°C;

[0194] (3) 紫外吸收波长: 255nm, 318nm, 325nm;

[0195] (4) 荧光发射波长: 410nm。

[0196] 实施例 5

[0197] 制备化合物 LM137:

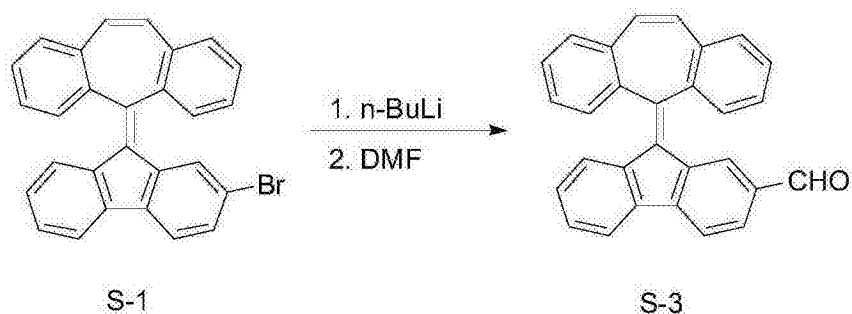


[0198] 5.1 中间体 S-1 的制备:

[0199] 参照实施例 4 中步骤 4.1 制备中间体 S-1。

[0200] 5.2 中间体 S-3 的制备

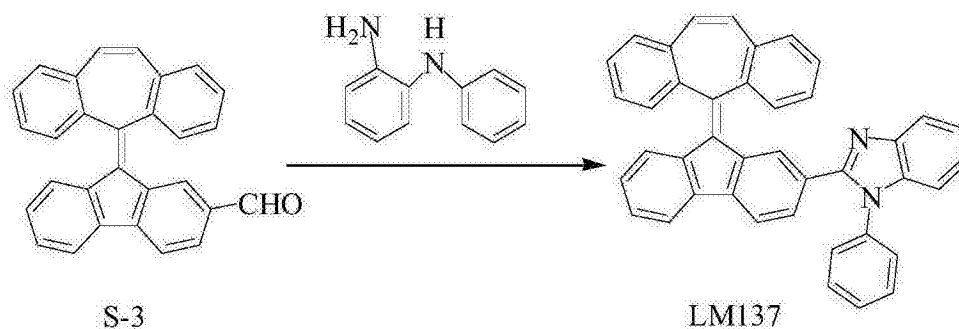
[0201]



[0202] 向反应瓶中加入 11.5mmol 中间体 S-1 和 150ml 干燥 THF, 搅拌溶清; 在氮气保护下, 将反应体系用液氮降温至 -78°C 以下, 然后将 5ml 的 2.5M 正丁基锂-己烷溶液缓慢滴加入反应瓶中, 并保温 -78°C 以下搅拌反应 30 分钟; 然后, 在此温度下, 滴入 1.0g DMF 和无水 THF 的混合溶液; 滴加完毕后, 停止制冷, 缓慢升至室温, 滴入 50ml 的饱和碳酸氢钠水溶液; 分层, 分出有机相, 水相用乙酸乙酯萃取三次, 收集合并有机相, 干燥后抽滤; 将滤液减压浓缩至干, 向残余物内加入 50ml 石油醚, 搅拌分散后抽滤, 滤饼用石油醚洗涤, 干燥至恒重, 得 3.6g 黄色固体, 即中间体 S-3; 收率 81.8%。

[0203] 5.3 化合物 LM137 的制备:

[0204]



[0205] 向反应瓶中加入 7.84mmol 中间体 S-3 和 7.85mmol N-苯基邻苯二胺, 搅拌后加入 50ml 乙酸, 加热至体系回流, 回流反应 24 小时; 反应结束后, 向反应瓶中加入 200ml 水, 然后抽滤, 滤饼用水洗涤后干燥, 得 1.6g 黄色固体, 即化合物 LM137; 收率 37%。

[0206] 取实施例 5 制得的产物进行检测, 检测结果如下:

[0207] (1) ^1H NMR (δ , CDCl_3): 6.72 ~ 6.75 (2H, d); 7.21 ~ 7.55 (19H, m); 7.58 ~ 7.62 (2H, m); 7.66 ~ 7.72 (3H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM137;

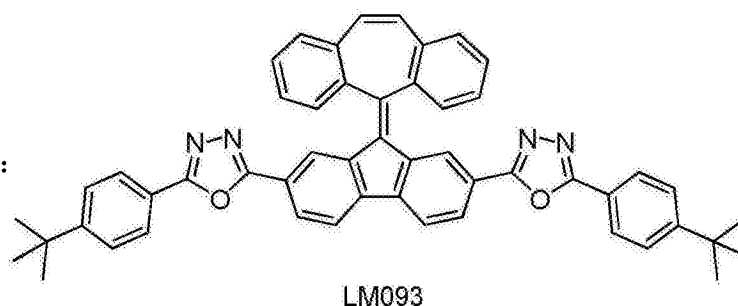
[0208] (2) 玻璃化温度 T_g : 219.52°C;

[0209] (3) 紫外吸收波长: 255nm, 308nm, 315nm;

[0210] (4) 荧光发射波长: 414nm。

[0211] 实施例 6

[0212] 制备化合物 LM093:

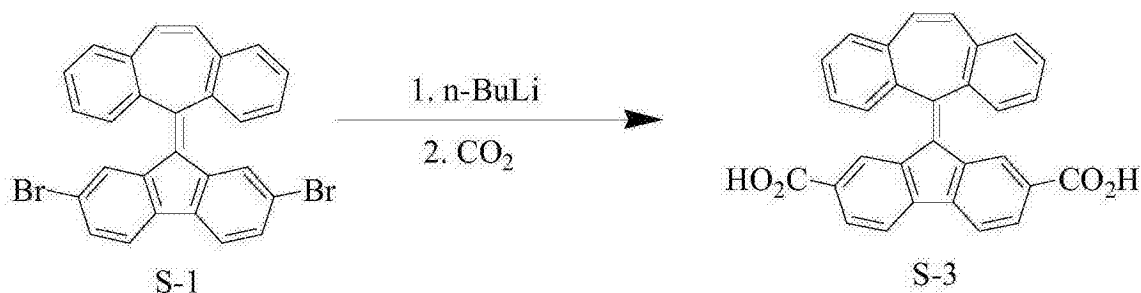


[0213] 6.1 中间体 S-1 的制备:

[0214] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1。

[0215] 6.2 中间体 S-3 的制备

[0216]

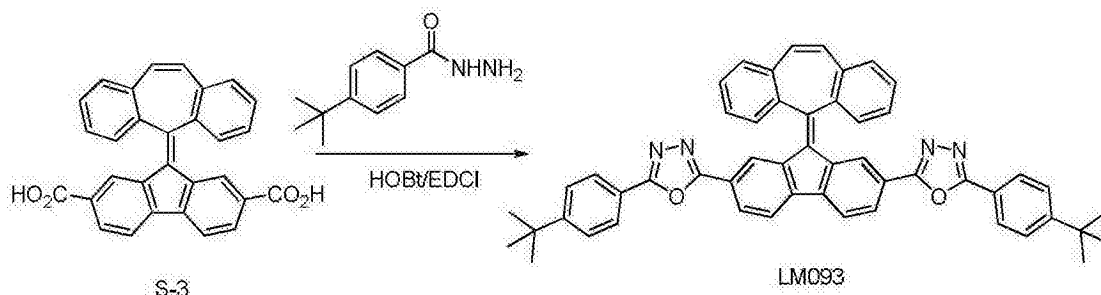


[0217] 向反应瓶中加入 19.5mmol 中间体 S-1 和 250ml 干燥 THF, 搅拌溶清; 在氮气保护下, 将反应体系用液氮降温至 -78°C 以下, 然后将 19.5ml 的 2.5M 正丁基锂-己烷溶液缓慢滴加入反应瓶中, 并保温 -78°C 以下搅拌反应 30 分钟; 然后, 在此温度下迅速加入 10g 干冰, 搅拌反应 30 分钟; 反应结束后, 停止制冷, 缓慢升到室温, 滴入 100ml 的饱和氯化铵水溶液; 分层, 分出有机相, 水相用乙酸乙酯萃取三次, 收集合并有机相, 干燥后抽滤; 将滤液减

压浓缩至干,向所得残余物内加入 50ml 石油醚,搅拌分散后抽滤,将滤饼用石油醚洗涤后干燥,得 5.5g 黄色固体,即中间体 S-3;收率 64%。

[0218] 6.3 化合物 LM093 的制备:

[0219]



[0220] 向反应瓶中加入 4.5mmol 中间体 S-3、9.9mmol 4-叔丁基苯甲酰肼、11mmol 的 1-羟基苯并三唑(HOBt)、13.5mmol 的 EDCI、10ml 三乙胺和 20ml 的 DMF,在氮气保护下,搅拌加热至 $85 \pm 2^\circ\text{C}$,保温反应 12 小时;反应结束后冷却到室温,加入 200ml 饱和氯化铵水溶液进行稀释;用乙酸乙酯萃取反应液三次,收集并合并有机相,干燥后抽滤;将滤液减压浓缩至干,所得残余物用硅胶柱进行分离纯化,最终得 0.82g 黄色固体,即化合物 LM093;收率 24%。

[0221] 取实施例 6 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0222] $(1)^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.26 (18H, s); 6.72 ~ 6.75 (2H, d); 7.26 ~ 7.49 (10H, m); 7.55 ~ 7.72 (8H, m); 7.74 ~ 7.79 (4H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM093;

[0223] (2) 玻璃化温度 T_g : 306.80°C ;

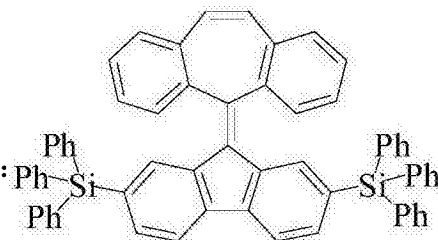
[0224] (3) 紫外吸收波长: 265nm, 305nm, 315nm;

[0225] (4) 荧光发射波长: 406nm。

[0226] 实施例 7

[0227]

制备化合物 LM019:



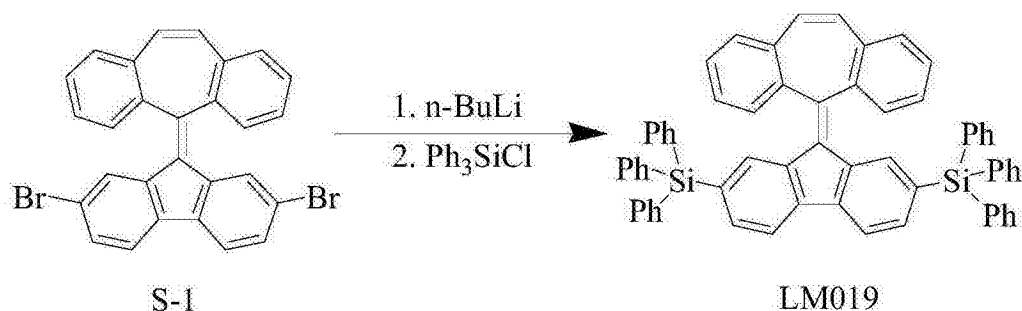
LM019

[0228] 7.1 中间体 S-1 的制备:

[0229] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1。

[0230] 7.2 化合物 LM019 的制备:

[0231]



[0232] 向反应瓶中加入 9.7mmol 中间体 S-1 和 150ml 干燥 THF,在氮气保护下,将反应体系用液氮降温至 -78°C 以下,然后将 8.6ml 的 2.5M 正丁基锂-己烷溶液缓慢滴加入反应瓶中,并保温 -78°C 以下搅拌反应 30 分钟;保温 -78°C 以下,再滴加入三苯基氯硅烷的 THF 的溶液 50mL (包含 21.3mmol 的三苯基氯硅烷),搅拌反应 30 分钟;反应结束后,停止制冷,缓慢升到室温,滴入 50ml 饱和碳酸氢钠水溶液;分层,分出有机相;水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,干燥后抽滤,将所得滤液减压浓缩至干,所得残余物用硅胶柱进行分离纯化,最终得 7.7g 黄色固体,即化合物 LM019;收率 90%。

[0233] 取实施例 7 制得的产物进行检测,检测结果如下:

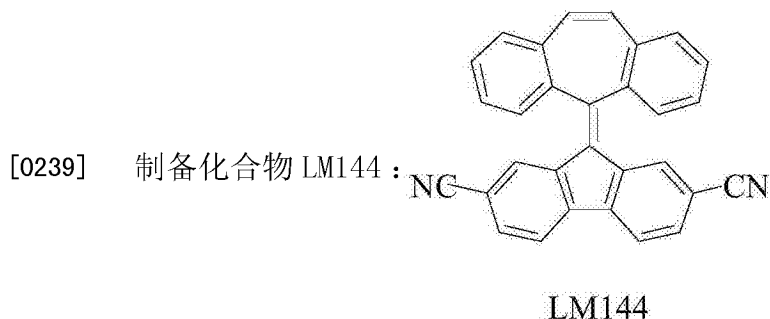
[0234] (1) ^1H NMR (δ 、 CDCl_3):6.72 ~ 6.75 (2H, d);7.25 ~ 7.53 (40H, m);7.56 ~ 7.60 (2H, m);7.62 ~ 7.65 (2H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM019;

[0235] (2) 玻璃化温度 T_g :149.33 $^{\circ}\text{C}$;

[0236] (3) 紫外吸收波长:305nm,315nm,325nm;

[0237] (4) 荧光发射波长:395nm。

[0238] 实施例 8



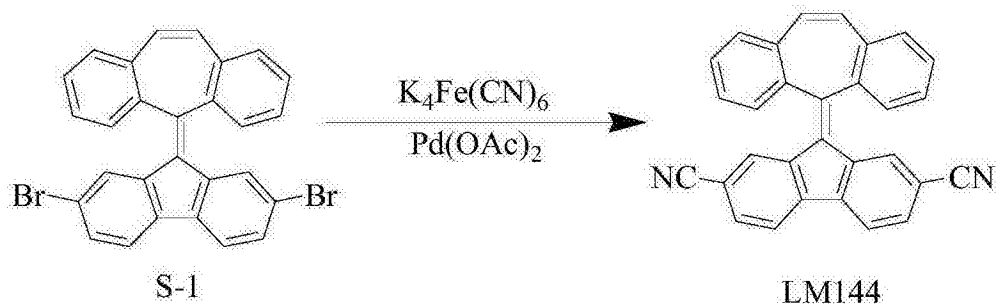
[0239] 制备化合物 LM144:

[0240] 8.1 中间体 S-1 的制备:

[0241] 参照实施例 1 中步骤 1.1 制备中间体 S-1。

[0242] 8.2 化合物 LM144 的制备:

[0243]



[0244] 向反应瓶中加入 9.7mmol 中间体 S-1、22mg 醋酸钯、50ml 的 DMF 和 6ml 异丙醇,搅

拌加热至 140℃;然后将 4.0g 亚铁氰化钾缓慢分批加入反应瓶中,保温 140±5℃搅拌反应 5 小时;反应结束后,冷却到室温,再加入 200ml 的饱和碳酸氢钠水溶液;抽滤,所得滤饼先用水洗涤,再用乙醇洗涤,干燥得 3.0g 黄色固体,即化合物 LM144;收率 77%。

[0245] 取实施例 8 制得的产物进行检测,检测结果如下:

[0246] (1) ^1H NMR (δ 、 CDCl_3):6.72 ~ 6.75 (2H, d);7.23 ~ 7.28 (4H, m);7.33 ~ 7.47 (4H, m);7.52 ~ 7.55 (2H, m);7.65 ~ 7.69 (4H, m)。证明反应得到的物质确实是化合物 LM144;

[0247] (2) 玻璃化温度 T_g :155.94℃;

[0248] (3) 紫外吸收波长:255nm, 285nm, 305nm;

[0249] (4) 荧光发射波长:402nm。

[0250] 由上述实施例 1 ~ 8 可以看出,本发明提供的具有结构式 I 的化合物,具有很高的玻璃化转变温度,以及较好的载流子传输能力和发光能力,因此在 OLED 领域具有良好的应用前景。在上述八个实施例的制备过程基础上,将反应物用量同比扩大或缩小,均不影响所得 OLED 材料的质量。

[0251] 实施例 9

[0252] 使用优选化合物 LM005、LM006、LM043 作为空穴传输层、LM088 作为发光层,制备有机电致发光二极管 OLED-1、OLED-2、OLED-3:

[0253] 9.1 将涂布了 ITO 导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理 30 分钟,在去离子水中冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声处理 30 分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射 10 分钟,并用低能阳离子束轰击表面;

[0254] 9.2 把上述处理好的 ITO 玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上继续蒸镀化合物 TDATA 作为空穴注入层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 40nm;

[0255] 9.3 在上述空穴注入层膜上继续分别蒸镀化合物 LM005、LM006、LM043 为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 10nm;

[0256] 9.4 在空穴传输层上继续蒸镀一层的化合物 LM088 作为器件的发光层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 50nm;

[0257] 9.5 再继续蒸镀一层 Alq3 材料作为器件的电子传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 50nm;

[0258] 9.6 在上述电子传输层之上依次蒸镀镁/银合金层作为器件的阴极层,其中镁/银合金层的蒸镀速率为 2.0 ~ 3.0nm/s,蒸镀膜厚为 100nm。

[0259] 实施例 10

[0260] 使用优选化合物 LM091、LM094、LM111 作为空穴注入层、LM088 作为发光层,制备有机电致发光二极管 OLED-4、OLED-5、OLED-6:

[0261] 制备方法同实施例 9,与实施例 9 的区别在于:OLED-4、OLED-5、OLED-6 的空穴注入层分别为化合物 LM091、LM094、LM111,空穴传输层均为 NPB。

[0262] 实施例 11

[0263] 未使用本发明化合物的对比例 OLED-7 的制备:

[0264] 11.1 将涂布了 ITO 导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理 30 分钟,在去离子水中

冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声处理 30 分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射 10 分钟,并用低能阳离子束轰击表面;

[0265] 11.2 把上述处理好的 ITO 玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上继续蒸镀 TDATA 为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 50nm ;

[0266] 11.3 在空穴传输层上继续蒸镀一层 Alq3 作为器件的发光层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 50nm ;

[0267] 11.4 再继续蒸镀一层 Alq3 材料作为器件的电子传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 50nm ;

[0268] 11.5 在上述电子传输层之上依次蒸镀镁/银合金层作为器件的阴极层,其中镁/银合金层的蒸镀速率为 $2.0 \sim 3.0 \text{nm/s}$,蒸镀膜厚为 100nm 。

[0269] 取实施例 9 ~ 11 制备的有机电致发光二极管 OLED-1 ~ OLED-7 进行性能测试,测试结果见表 2。

[0270] 表 2 OLED-1 ~ OLED-7 性能测试数据表

[0271]

器件 编号	器件结构	发光波 长(nm)	电流密度 (A/m^2)	色度坐标 (x,y)	起亮电 压(V)	功率效 率(cd/A)
OLED-1	ITO/TDATA/LM005/ LM088/Alq3/Mg:Ag	428	1953	(0.17, 0.06)	5.5	4.48

[0272]

OLED-2	ITO/ TDATA/LM006/ LM088/Alq3/Mg:Ag	442	2791	(0.15, 0.04)	4.8	5.92
OLED-3	ITO/TDATA /LM043/ LM088/Alq3/Mg:Ag	456	3126	(0.14, 0.05)	5.6	5.85
OLED-4	ITO/LM091/NPB/ LM088/Alq3/Mg:Ag	424	2129	(0.17, 0.07)	4.8	4.15
OLED-5	ITO/LM094/NPB/ LM088/Alq3/Mg:Ag	445	2206	(0.15, 0.05)	4.5	4.25
OLED-6	ITO/LM111/NPB/ LM088/Alq3/Mg:Ag	446	2157	(0.15, 0.05)	4.7	4.18
OLED-7	ITO/TDATA/ Alq3/ Alq3/Mg:Ag	428	2043	(0.18, 0.06)	5.5	3.48

[0273] 由表 2 中的数据可以看出,使用本发明产品作为空穴传输层和发光层的 OLED-1 ~ OLED-3,以及使用本发明产品作为空穴注入层和发光层的 OLED-4 ~ OLED-6,与对比例 OLED-7 相比,其电流密度升高,启亮电压降低,效率显著升高,使用性能更为优越。本发明产品可以应用于有机电致发光二极管的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层的任意一层中,也可以同时运用于其中任意几层或者所有层中;在电子注入层和电

子传输层中应用也具有与上述实施例相似的有益效果。

[0274] 尽管已经结合具体的实施例和优选实施方式描述了本发明,但是,本发明并不局限于公开的这些实施例和实施方案。在本发明构思的引导下,本领域技术人员可以根据说明书内容进行各种修改和改进,或直接、间接地运用在其他相关的技术领域,均属于本发明的保护范畴。

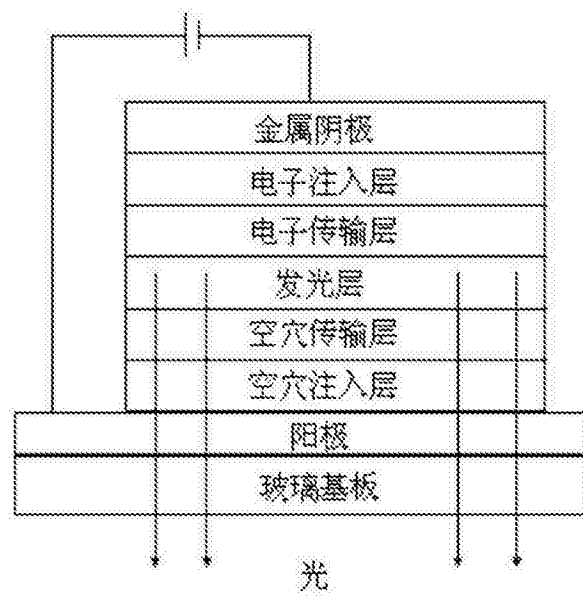


图 1

专利名称(译)	一种具有载流子传输能力的OLED材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103468245B	公开(公告)日	2016-04-06
申请号	CN201310360532.1	申请日	2013-08-16
申请(专利权)人(译)	石家庄诚志永华显示材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	石家庄诚志永华显示材料有限公司		
[标]发明人	曹建华 华瑞茂 逢辉 王士波 黄红亮 李雅敏		
发明人	曹建华 华瑞茂 逢辉 王士波 黄红亮 李雅敏		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/61 C07C209/10 C07D209/86 C07D307/91 C07D209/88 C07D333/76 C07D209/08 C07D207/323 C07D207/325 C07D213/06 C07D401/04 C07D239/26 C07D237/08 C07D333/08 C07F9/53 C07F7/08 C07F7/12 C07F7/10 C07D213/26 C07D333/12 C07C255/58 C07C253/30 C07C255/34 C07C255/35 C07C255/52 C07D213/57 C07D333/24 C07D249/08 C07D271/107 C07D235/18 H01L51/54		
代理人(译)	张明月		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN103468245A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种具有载流子传输能力的、结构如式I所示的OLED材料，该OLED材料提高了载流子传输效率和器件的发光效率，是一种性能优异的OLED材料。本发明还公开了该OLED材料的制备方法和应用，其合成路线简单易操作，反应收率较高，具有很好的工业化前景；使用此OLED材料制备的有机电致发光二极管，可实现高亮度、高效率、低电压的效果，能够有效避免屏幕暗点，性能更加优异。

