



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104927839 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201510290412.8

C07D 493/10(2006.01)

(22)申请日 2015.05.29

C07D 495/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 491/107(2006.01)

申请公布号 CN 104927839 A

C07D 307/94(2006.01)

(43)申请公布日 2015.09.23

C07D 333/78(2006.01)

(73)专利权人 上海道亦化工科技有限公司

C07D 487/10(2006.01)

地址 200231 上海市徐汇区华泾路509号7
幢548室

审查员 姚丹丹

(72)发明人 黄锦海 苏建华

(74)专利代理机构 上海容慧专利代理事务所

(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

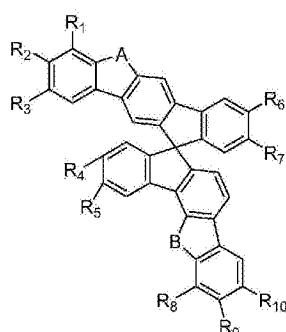
权利要求书5页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

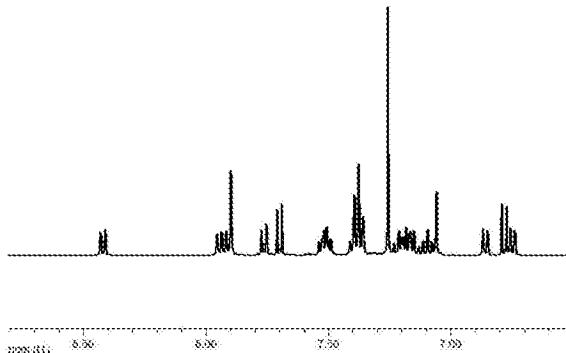
一种具有螺结构的有机电致发光化合物

(57)摘要

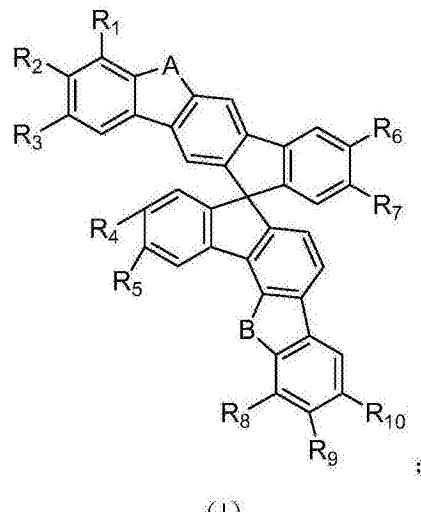
本发明提供了一种如结构式(I)的具有螺结构的有机电致发光化合物,该化合物具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度,可以用于制作有机电致发光器件,应用于有机太阳能电池,有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。



(I)



1. 一种具有螺结构的有机电致发光化合物, 其特征在于其为具有如下结构式(I)的化合物:



其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀分别独立地选自氢、氘、C₁~C₁₂烷基;

A和B中有一个选自O、S, 另一个选自O、S、NR₁₁、CR₁₂R₁₃;

其中, R₁₁选自氢、氘、C₁~C₁₂烷基、苯基、萘基;

R₁₂~R₁₃分别独立地选自氢、氘、C₁~C₁₂烷基。

2. 根据权利要求1所述的一种具有螺结构的有机电致发光化合物, 其特征在于其中

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀分别独立地选自氢、氘、C₁~C₈的烷基;

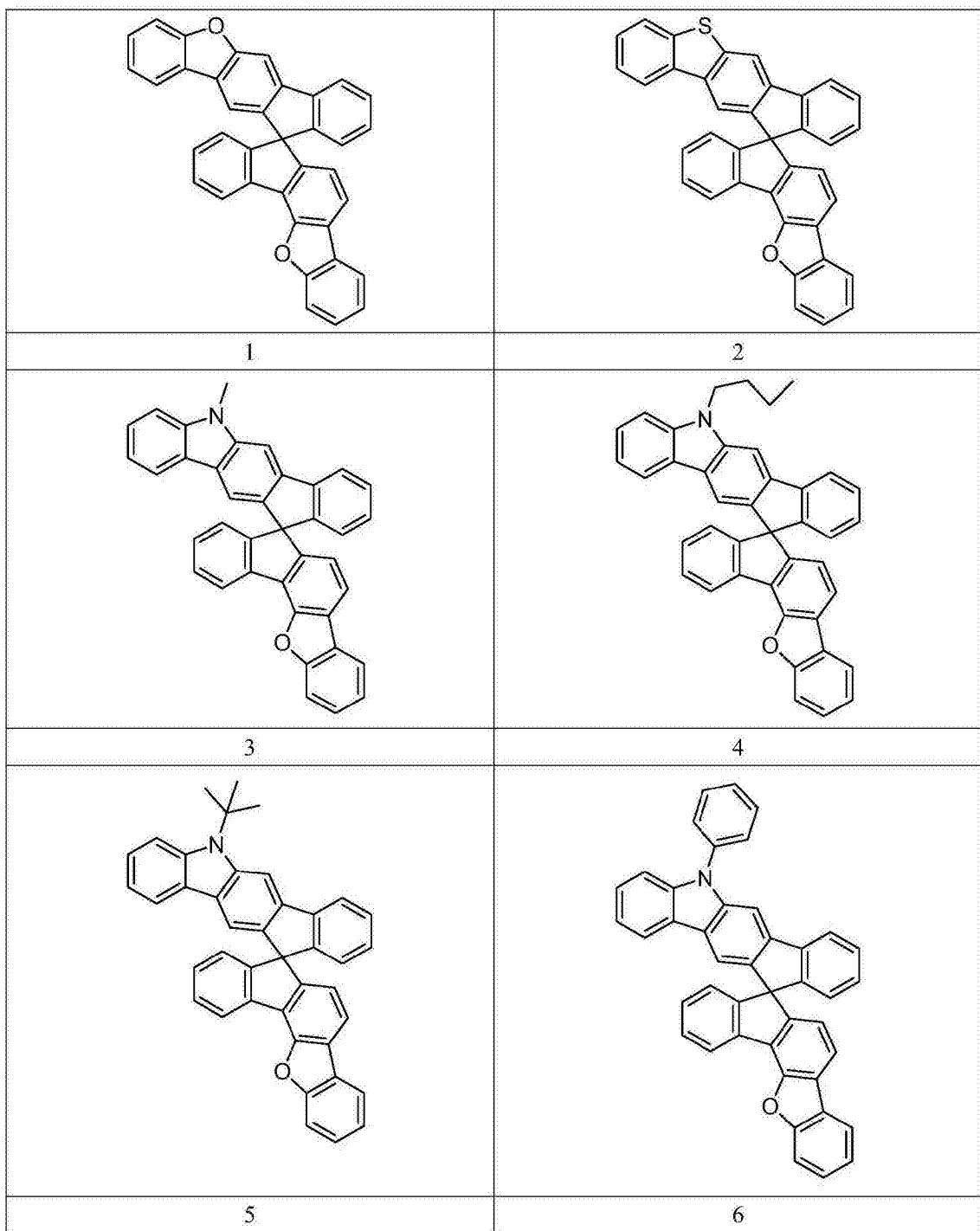
R₁₁选自氢、氘、C₁~C₈烷基、苯基、萘基;

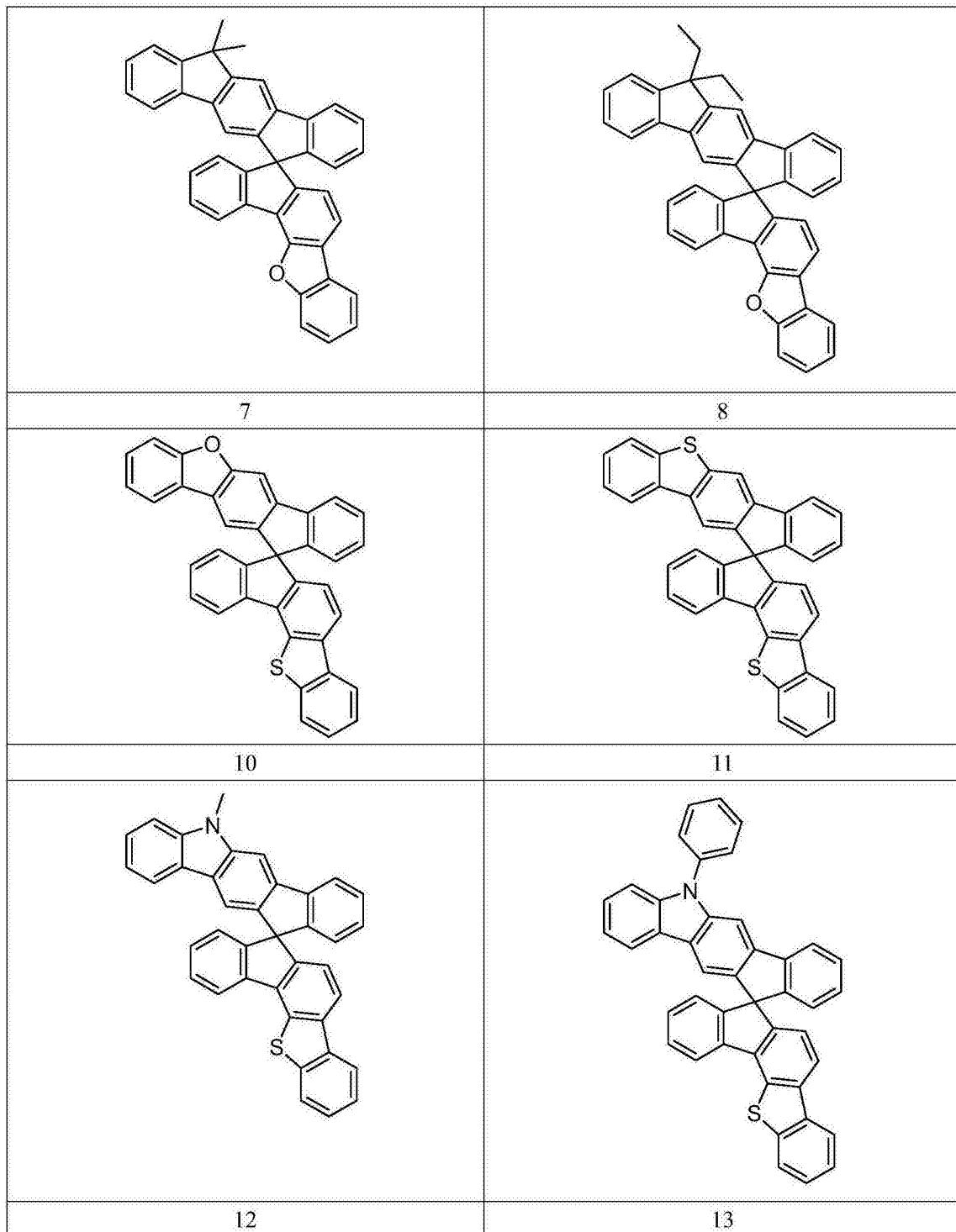
R₁₂~R₁₃分别独立地选自氢、氘、C₁~C₈烷基。

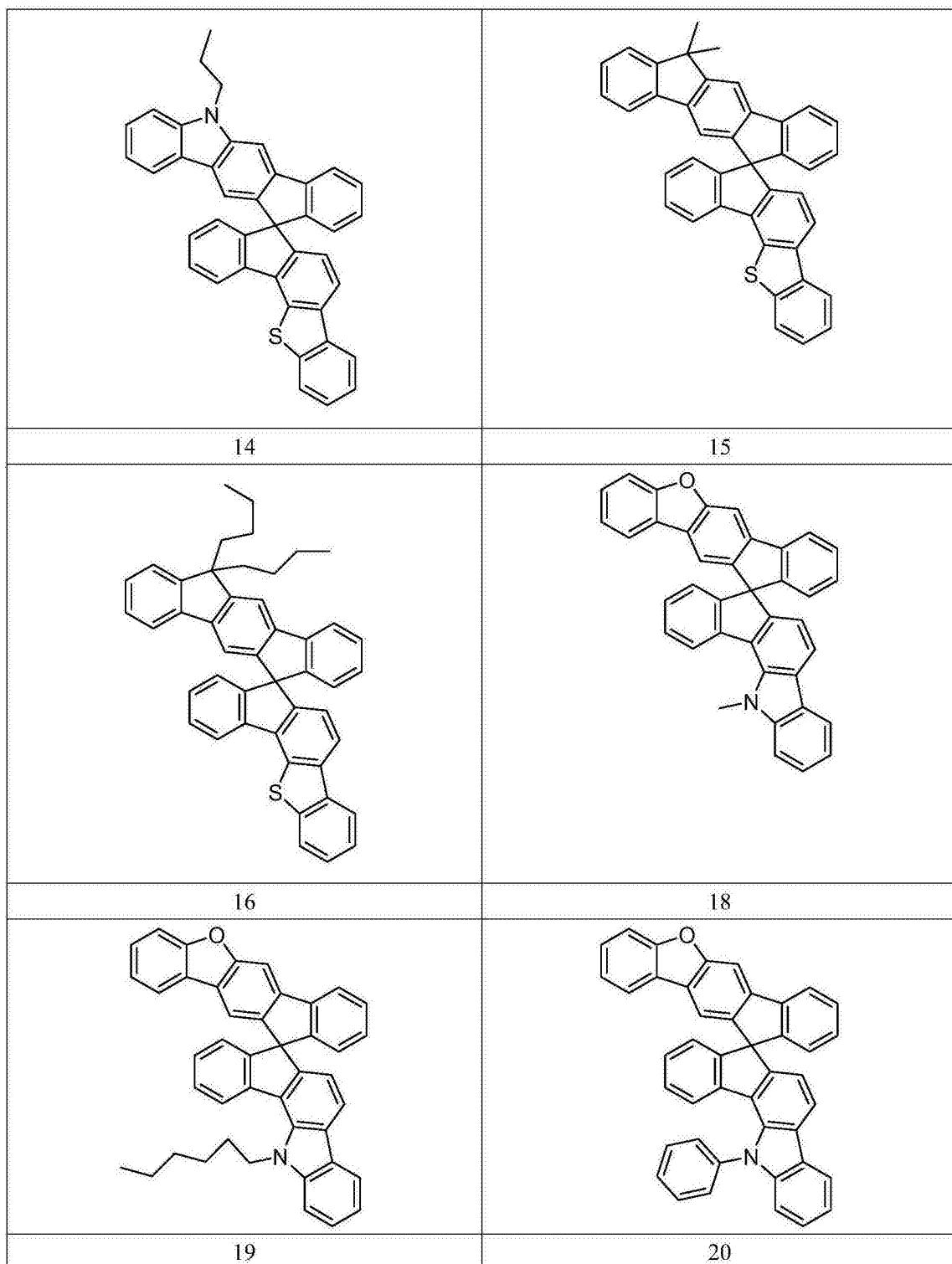
3. 根据权利要求1所述的一种具有螺结构的有机电致发光化合物, 其特征在于其中

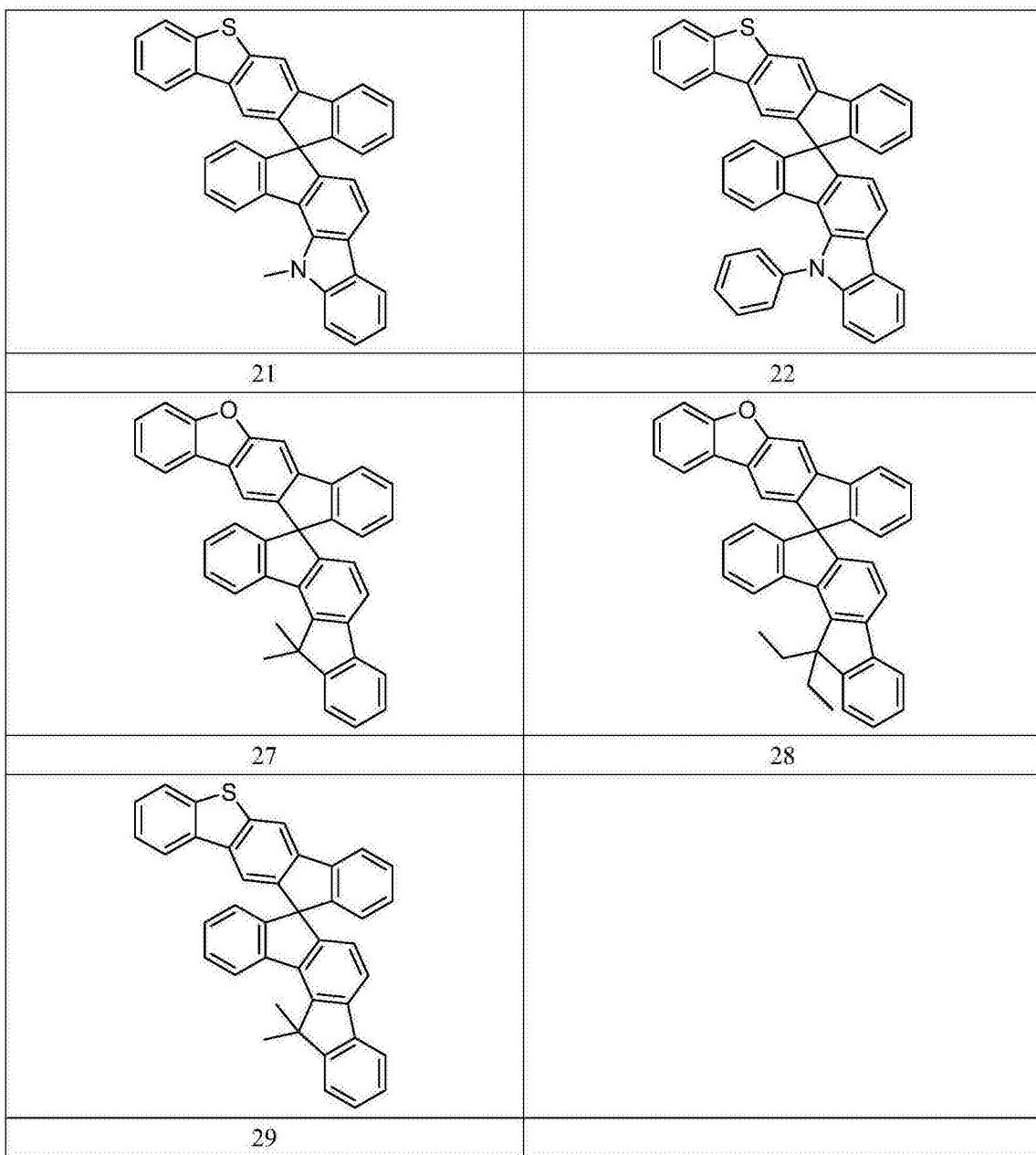
R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃分别独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基。

4. 根据权利要求1所述的一种具有螺结构的有机电致发光化合物, 其特征在于其为下列结构式的化合物:









5. 权利要求1-4任一项所述具有螺结构的有机电致发光化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

一种具有螺结构的有机电致发光化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,具体的说涉及一种具有螺结构的有机电致发光化合物。

背景技术

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

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

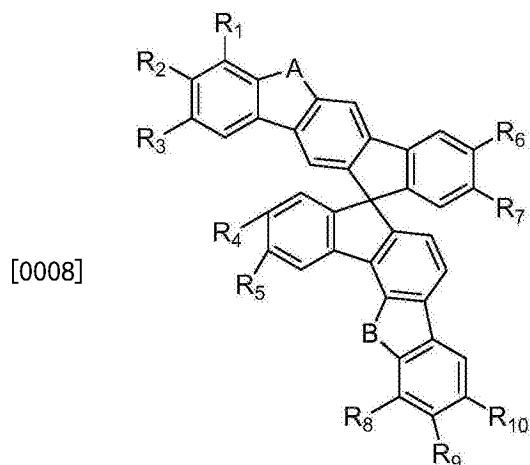
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 有机电致磷光现象突破了有机电致发光量子效率低于25%的理论限制,提升到100% (Baldo M.A., Forrest S.R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154),其应用也大大地提高了有机电致发光器件的效率。一般地,电致磷光需要采用主客体掺杂技术,常用的作为磷光主体材料的

[0006] CBP (4,4'-bis (9-carbazoyl)-biphenyl) 具有高效和高三线态能级,当其作为主体材料时,三线态能量能够有效地从发光主体材料转移到客体磷光发光材料。但是由于CBP的空穴易传输而电子难流动的特性,使得发光层的电荷不平衡,结果降低了器件的效率。因此,本领域技术人员致力于开发一种高效的有机电致发光材料。

发明内容

[0007] 本发明首先提供一种具有螺结构的有机电致发光化合物,其为具有如下结构式(I)的化合物:



[0009] 其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀分别独立地选自氢、氘、卤素、氟基、硝基、C1-C12烷基、C1-C8烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基;

[0010] A和B分别独立地选自O、S、Se、NR₁₁、CR₁₂R₁₃;

[0011] 其中, R₁₁~R₁₃分别独立地选自氢、氘、卤素、C1-C12烷基、C1-C8烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C60的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8的取代或者未取代的烯基、C2-C8的取代或者未取代的炔基。

[0012] 其中优选的方式为:

[0013] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀分别独立地选自氢、氘、卤素、C1-C8烷基、C1-C8烷氧基、苯基、萘基、吡啶基;

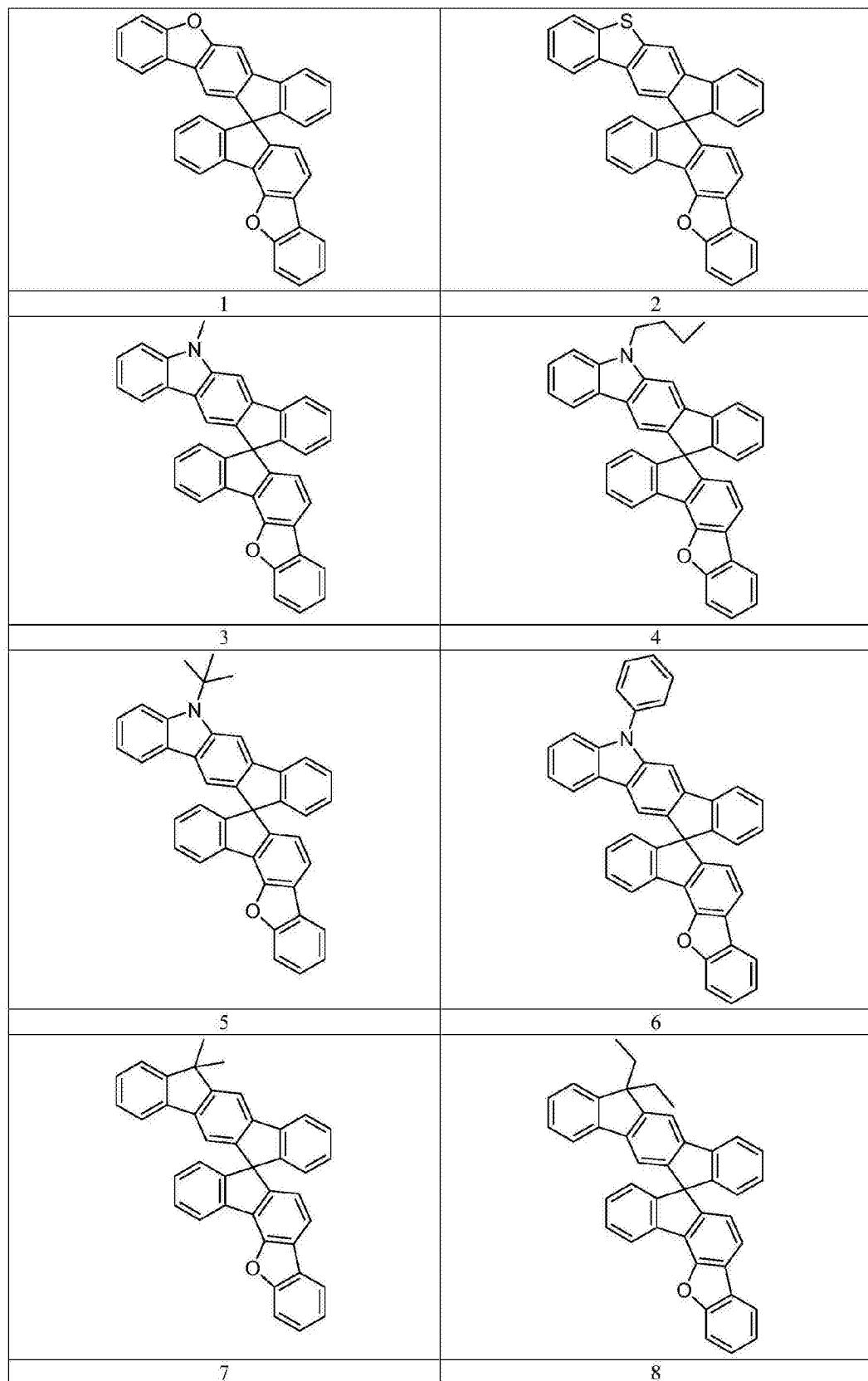
[0014] A和B分别独立地选自O、S、NR₁₁、CR₁₂R₁₃;

[0015] R₁₁~R₁₃分别独立地选自氢、氘、卤素、C1-C8烷基、C1-C8烷氧基、苯基、萘基、吡啶基;

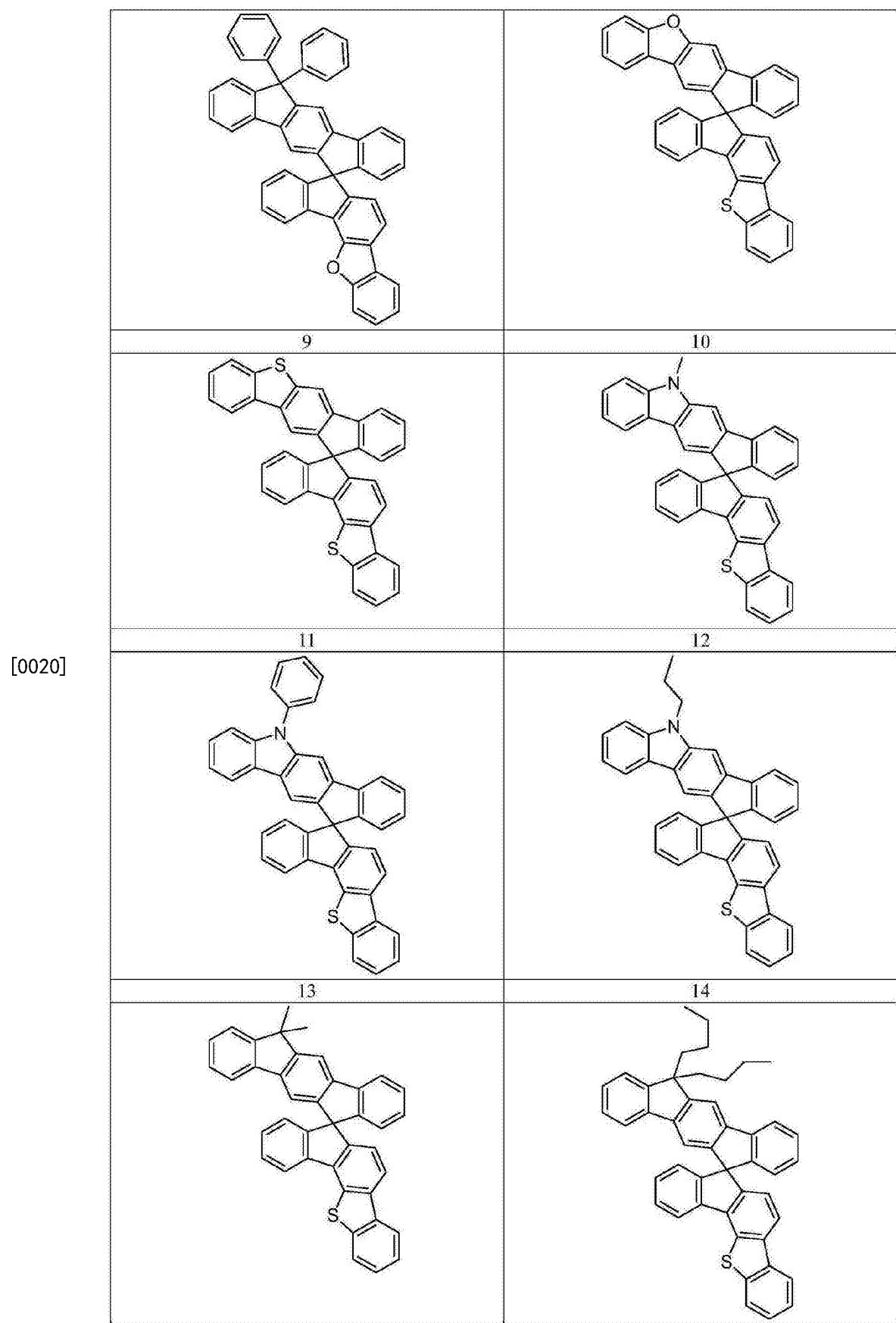
[0016] 进一步优选的方式为:

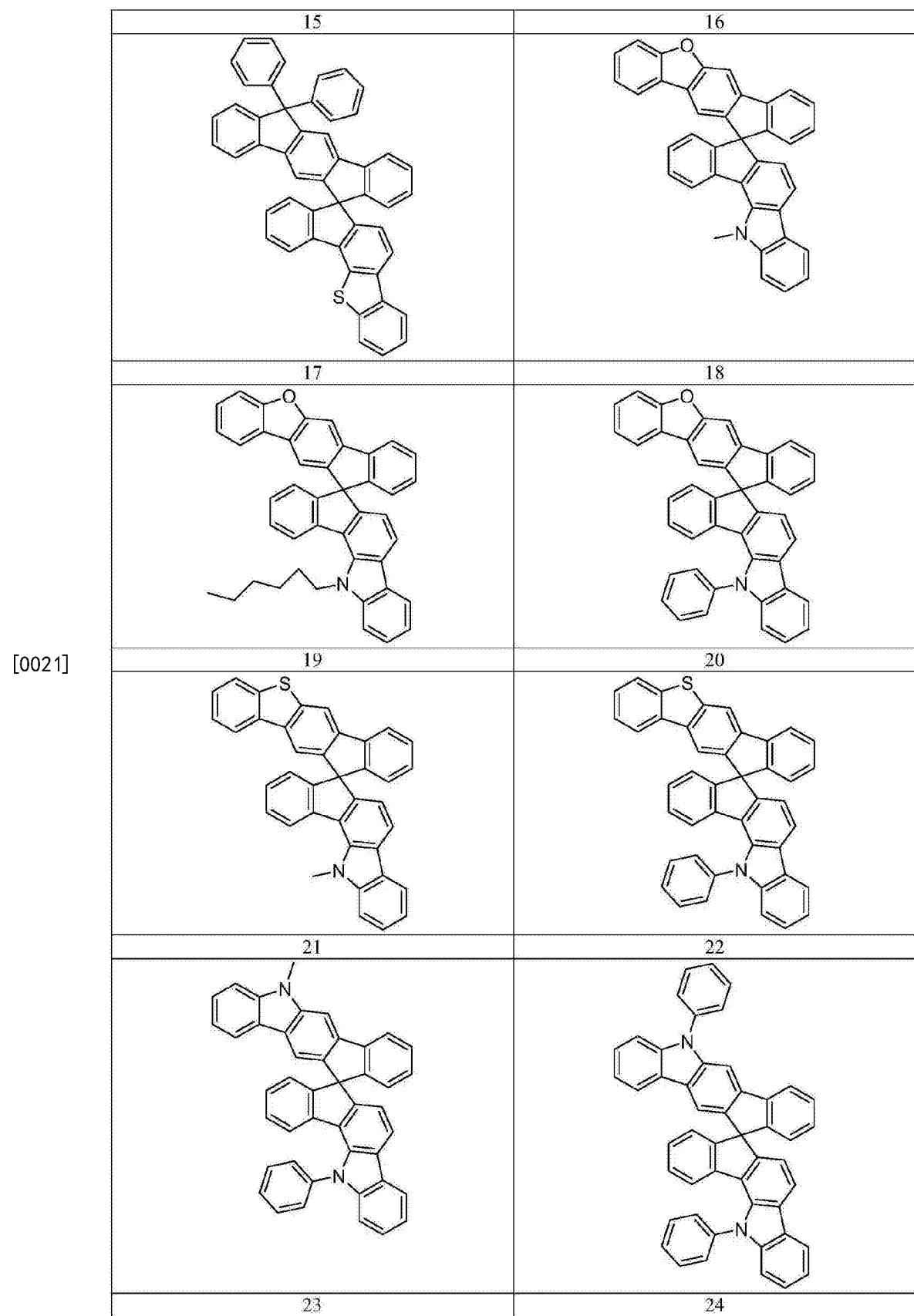
[0017] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基、吡啶基;

[0018] 进一步优选地,本发明的具有螺结构的有机电致发光化合物为下列结构式1-33的化合物:

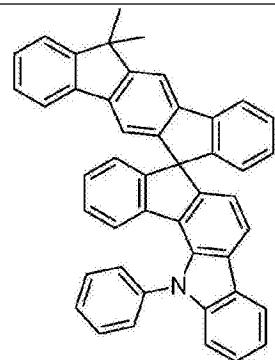


[0019]

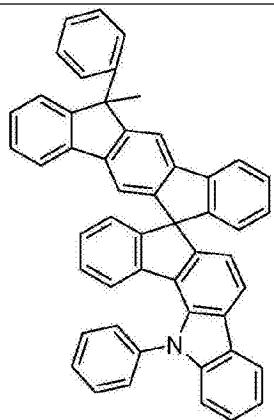




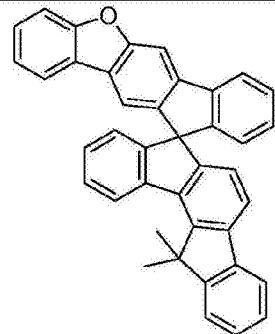
[0022]



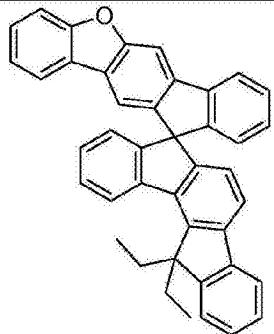
25



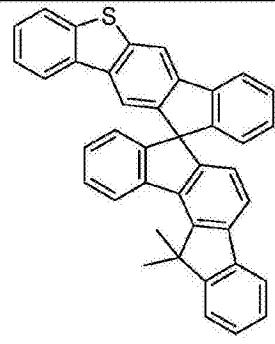
26



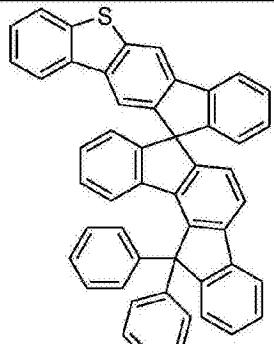
27



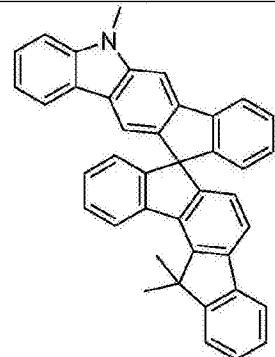
28



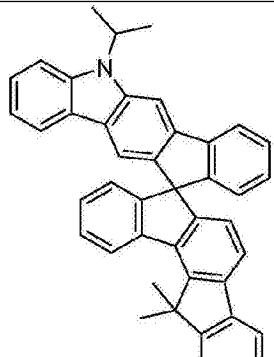
29



30

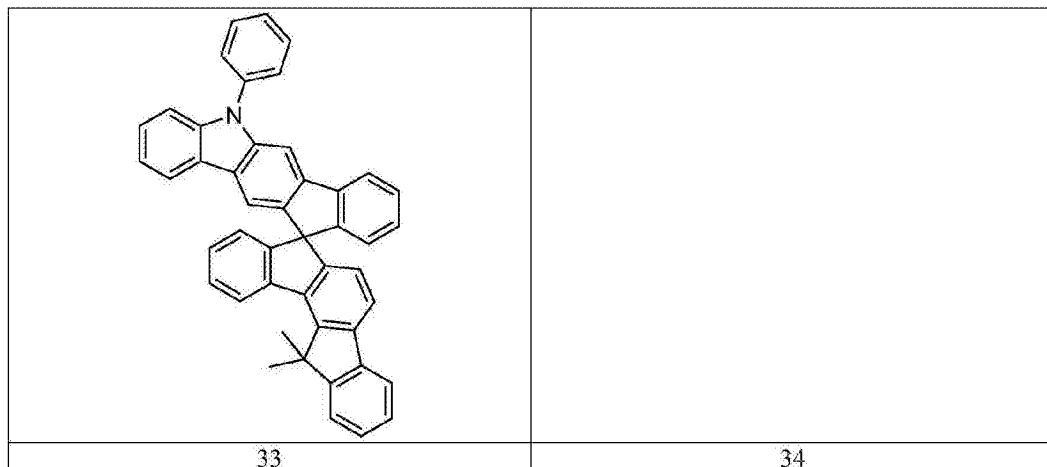


31



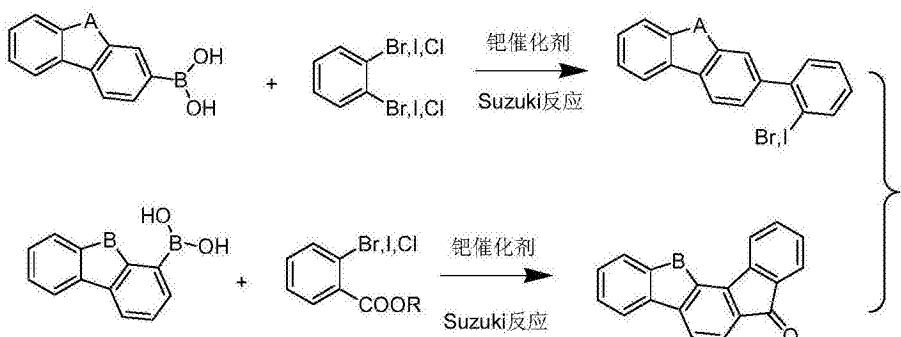
32

[0023]

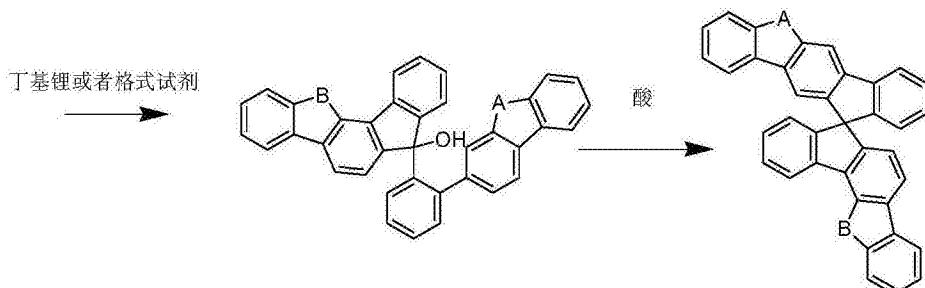


[0024] 本发明的具有螺结构的化合物可以应用在有机电致发光器件,有机太阳能电池,有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0025] 本发明的有机电致发光化合物可以由如下的合成方法制备得到:

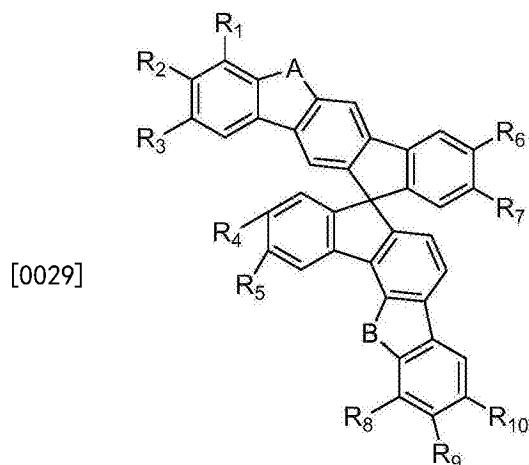


[0026]



[0027] 式中的A和B所表示的跟结构式(I)定义一样,R表示为甲基或乙基。

[0028] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式(I)所述的具有螺结构的化合物:



(I)

- [0030] 其中R₁–R₁₀、A以及B的定义如前所述。
- [0031] 其中有机层为发光层；
- [0032] 或者有机层为发光层和电子传输层；
- [0033] 或者有机层为发光层、电子传输层和电子注入层；
- [0034] 或者有机层为空穴传输层和发光层；
- [0035] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层和发光层；
- [0036] 或者有机层为空穴传输层、发光层和电子传输层；
- [0037] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层；
- [0038] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；
- [0039] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层；
- [0040] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层；
- [0041] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子注入层和空穴阻挡层。
- [0042] 优选地，其中如结构式(I)所述的具有螺结构的化合物所在的层为发光层；
- [0043] 优选地，其中结构式(I)所述的具有螺结构的化合物为结构式1–33的化合物；
- [0044] 如结构式(I)所述的具有螺结构的化合物用于发光器件制备时，可以单独使用，也可以和其他化合物混合使用；如结构式(I)所述的具有螺结构的化合物可以单独使用其中的一种化合物，也可以同时使用结构式(I)中的两种或两种以上的化合物。
- [0045] 本发明的有机电致发光器件，进一步优选的方式为，该有机电致发光器件包含阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，其中发光层中含有一种或一种以上的结构式(I)的化合物；进一步优选地，发光层中含有一种或一种以上的结构式1–33的化合物。
- [0046] 有机电致发光器件的发光层含有磷光发光客体材料和具有结构式(I)的化合物作为主体材料，其中结构式(I)化合物作为主体材料，其浓度为整个发光层重量的20–99.9%，优选80–99%，更优选为90–99%。
- [0047] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为1–1000nm，优选50–500nm。
- [0048] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式(I)的化合物时，可以使用

搭配其他材料,如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阻挡层等,而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。

[0049] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层,所需材料具有很好的空穴传输性能,能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。除了上述具有结构式(I)所述化合物外,还可以包括其他小分子和高分子有机化合物,包括但不限于咔唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、芴类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitriIehexaaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咔唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0050] 本发明的有机电致发光器件的发光层,具有很好的发光特性,可以根据需要调节可见光的范围。除本发明的具有结构式(I)化合物作为磷光主体材料外,还可以搭配其他磷光主体材料,磷光发光客体材料可以包含选自钌、铜、铑、银、铱、铂、金和锇中的至少一种金属的有机金属络合物。

[0051] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能,能够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。可以选择如下化合物,但是不限于此:氧杂恶唑、噻唑类化合物、三氮唑类化合物、三氮嗪类化合物、三氮杂苯类化合物、喔啉类化合物、二氮蒽类化合物、含硅杂环类化合物、喹啉类化合物、菲啰啉类化合物、金属螯合物(如Alq3)、氟取代苯类化合物、苯并咪唑类化合物。

[0052] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此:碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0053] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0054] 器件实验表明,本发明如结构式(I)所述的具有螺结构的化合物,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度。采用该基于具有螺结构的化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

附图说明

[0055] 图1为化合物7的氢核磁谱图;

[0056] 图2为化合物15的氢核磁谱图;

[0057] 图3为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图;

[0058] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴注入层,140代表为空穴传输层,150代表为发光层,160代表为电子传输层,170代表为电子注入层,180代表为阴极。

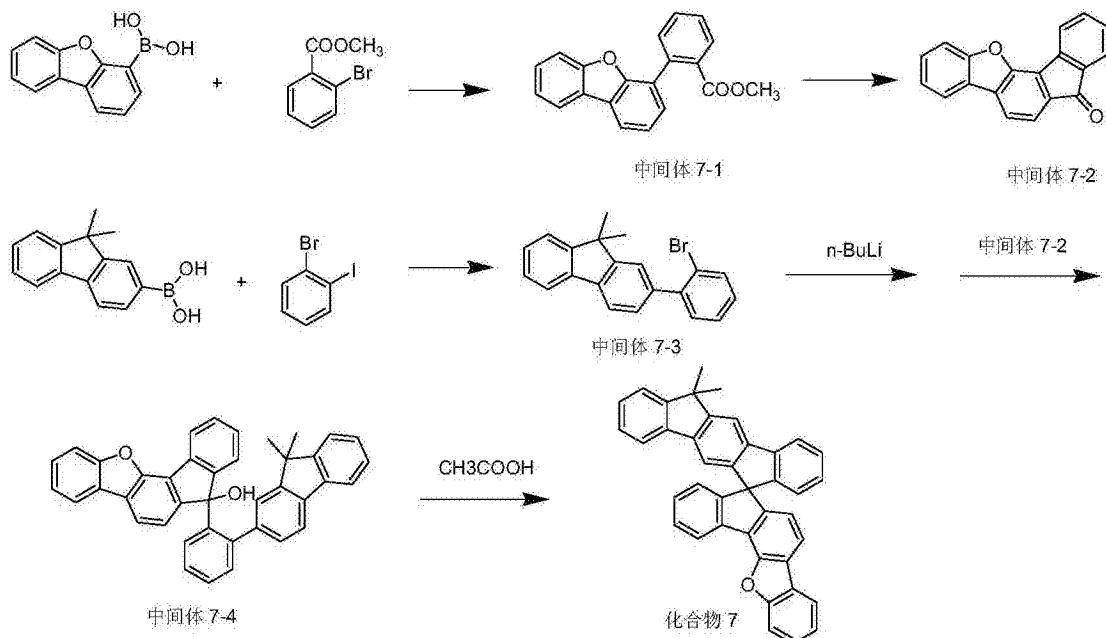
具体实施方式

[0059] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0060] 实施例1

[0061] 化合物7的合成

[0062]



[0063] 中间体7-1的合成

[0064] 在三口烧瓶中,加入4-二苯并呋喃硼酸(10.5g,50mmol),邻溴苯甲酸甲酯(11.7g,55mmol),碳酸钾(13.8g,10mmol),四三苯基膦钯(100mg,0.075mmol),50mI的水,100mI的四氢呋喃,反应10小时,冷却,加入二氯甲烷萃取,干燥,浓缩,粗产品经柱层析得到13.4g产品,产率为89%,FAB-MS:302.1。

[0065] 中间体7-2的合成

[0066] 在三口烧瓶中,加入中间体7-1(10g,33mmol),50g的多聚磷酸氮气下加热至160度反应5小时,冷却,倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取,干燥,浓缩,粗产品用乙醇重结晶得到6g产品,产率为67%,FAB-MS:270.3。

[0067] 中间体7-3的合成

[0068] 在三口烧瓶中,加入9,9-二甲基-芴-2硼酸(10g,42mmol),邻溴碘苯(23.6g,84mmol),碳酸钾(13.8g,10mmol),四三苯基膦钯(100mg,0.075mmol),50mI的水,100mI的四氢呋喃,反应10小时,冷却,加入二氯甲烷萃取,干燥,浓缩,粗产品经柱层析得到12g产品,产率为82%,FAB-MS:348.1。

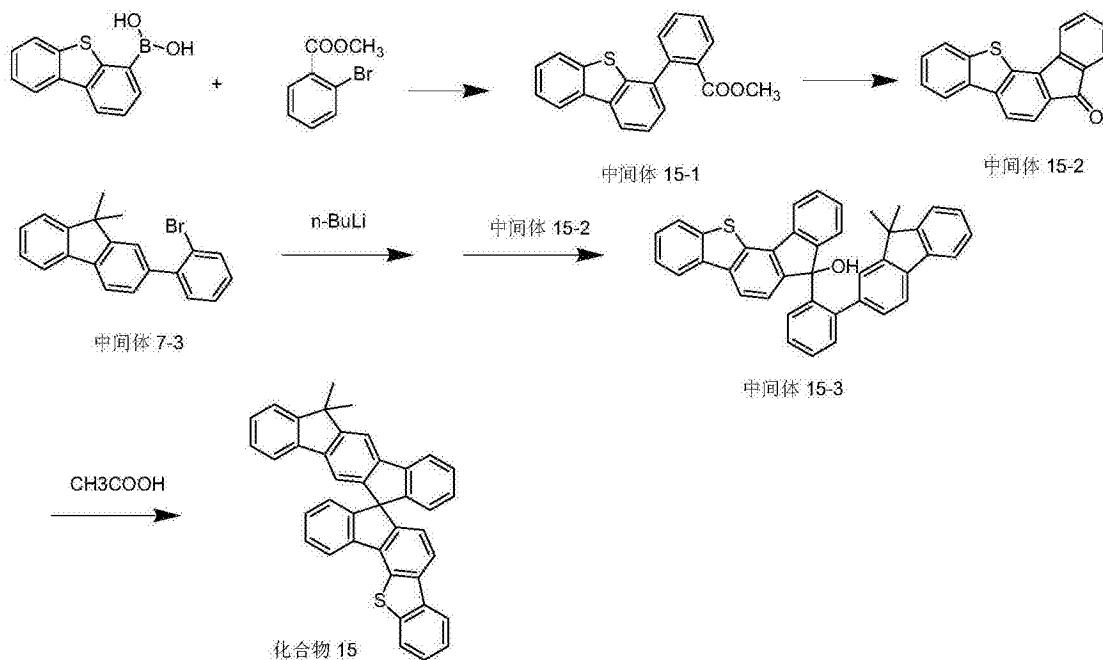
[0069] 化合物7的合成

[0070] 在三口烧瓶中,加入中间体7-3(5g,14.3mmol),50mI的干燥四氢呋喃,冷却到-78度,加入5.8mI的2.5M的正丁基锂的正己烷溶液(14.3mmol),反应2小时,加入溶解有中间体7-2的四氢呋喃溶液(3.9g,14.3mmol),然后缓慢升到室温反应过夜,加入冰水中,用乙酸乙酯萃取,浓缩得到中间体7-4的粗产物,然后加入50mI的乙酸和5mI的浓盐酸,加热回流5小

时,除去溶剂,加入二氯甲烷萃取,干燥,浓缩,粗产品经柱层析得到3.8g产品,产率51%,FAB-MS:522.2,¹H NMR(400MHz,CDCl₃, δ):8.41-8.43(d,J=7.6Hz,1H),7.90-7.95(m,3H),7.69-7.77(m,2H),7.36-7.54(m,6H),7.06-7.20(m,5H),6.74-6.87(m,3H),1.60(s,6H)。核磁谱图如图1所示。

[0071] 实施例2

[0072] 化合物15的合成



[0073] 中间体15-1

[0074] 中间体15-2

[0075] 在三口烧瓶中,加入4-二苯并噻吩硼酸(11.5g,50mmol),邻溴苯甲酸甲酯(11.7g,55mmol),碳酸钾(13.8g,10mmol),四三苯基膦钯(100mg,0.075mmol),50ml的水,100ml的四氢呋喃,反应10小时,冷却,加入二氯甲烷萃取,干燥,浓缩,粗产品经柱层析得到12.6g产品,产率为79%,FAB-MS:318.0。

[0076] 中间体15-3

[0077] 在三口烧瓶中,加入中间体15-1(10g,31mmol),50g的多聚磷酸氮气下加热至160度反应5小时,冷却,倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取,干燥,浓缩,粗产品用乙醇重结晶得到6.3g产品,产率为70%,FAB-MS:286.1。

[0078] 化合物15的合成

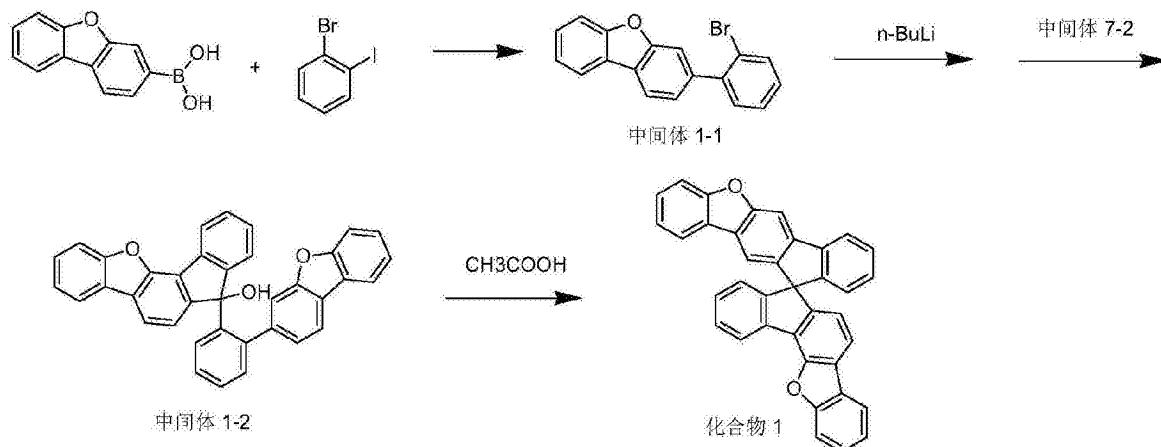
[0079] 在三口烧瓶中,加入中间体7-3(5g,14.3mmol),50ml的干燥四氢呋喃,冷却到-78度,加入5.8ml的2.5M的正丁基锂的正己烷溶液(14.3mmol),反应2小时,加入溶解有中间体15-2的四氢呋喃溶液(4.1g,14.3mmol),然后缓慢升到室温反应过夜,加入冰水中,用乙酸乙酯萃取,浓缩得到中间体15-3的粗产物,然后加入50ml的乙酸和5ml的浓盐酸,加热回流5小时,除去溶剂,加入二氯甲烷萃取,干燥,浓缩,粗产品经柱层析得到4.1g产品,产率53%,FAB-MS:538.2,

[0080] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃, δ):8.13-8.17(m,2H),7.91-8.03(m,4H),7.36-7.56(m,6H),7.06-7.22(m,5H),6.88-6.93(m,2H),6.73-6.75(d,J=7.6Hz,1H),1.60(s,6H)。核磁谱图如图2所示。

[0081] 实施例3

[0082] 化合物1的合成

[0083]



[0084] 中间体1-1的合成

[0085] 跟中间体7-3的合成方法一样,除了用3-二苯并呋喃硼酸取代9,9-二甲基-2-芳硼酸,产率为75%,FAB-MS:322.5。

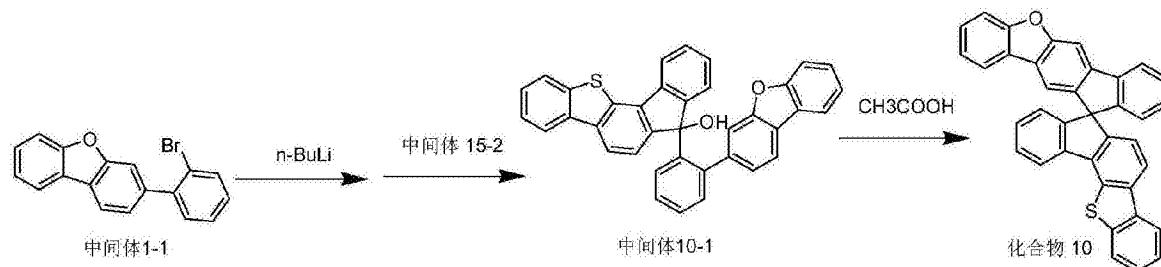
[0086] 化合物1的合成

[0087] 跟化合物7的合成方法一样,用中间体1-1代替中间体7-3,产率为49%,FAB-MS:496.1。

[0088] 实施例4

[0089] 化合物10的合成

[0090]

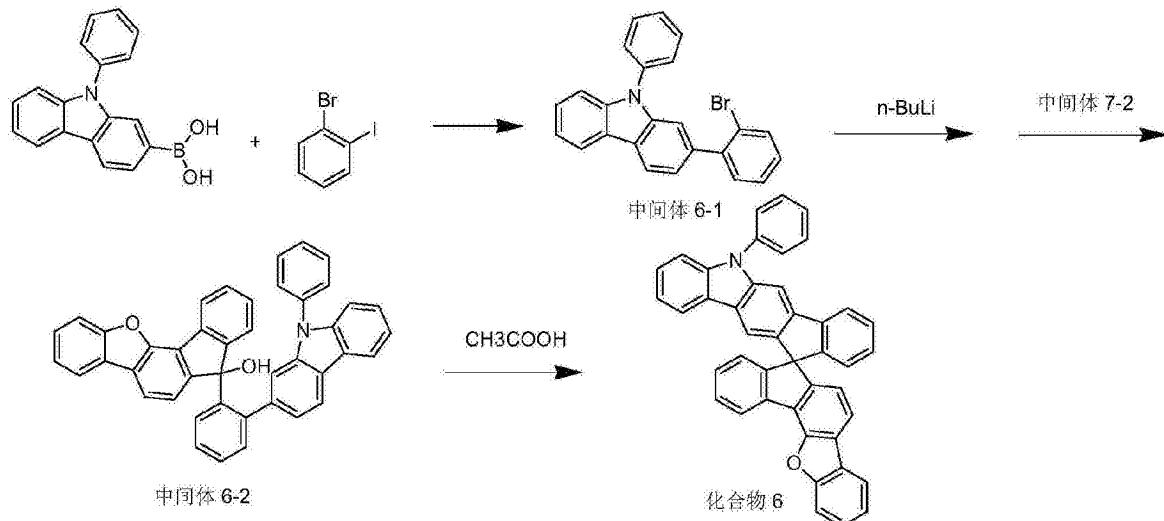


[0091] 化合物10的合成方法跟化合物15的合成方法一样,用中间体1-1代替中间体7-3,产率为37%,FAB-MS:512.3。

[0092] 实施例5

[0093] 化合物6的合成

[0094]



[0095] 中间体6-1的合成

[0096] 跟中间体7-3的合成方法一样,用9-苯基-咔唑-2-硼酸取代9,9-二甲基-2芴硼酸,产率为73%,FAB-MS:397.6。

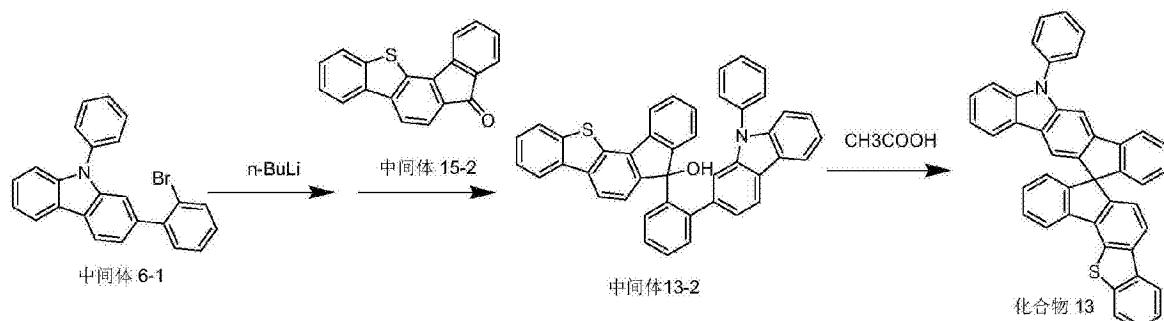
[0097] 化合物6的合成

[0098] 合成方法跟化合物7的合成方法一样,用中间体6-1代替中间体7-3,产率31%,FAB-MS:571.2。

[0099] 实施例6

[0100] 化合物13的合成

[0101]



[0102] 合成方法跟化合物15的合成方法一样,用中间体6-1代替中间体7-3,产率48%,FAB-MS:587.2

[0103] 实施例7

[0104] 有机电致发光器件的制备

[0105] 如图3所示,使用实施例1的化合物7制备OLED:

[0106] 首先,将透明导电ITO玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水、乙醇、丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理30秒。

[0107] 然后,在ITO上蒸镀5nm厚的HAT-CN为空穴注入层130。

[0108] 然后,蒸镀TAPC,形成65nm厚的空穴传输层140。

[0109] 然后,在空穴传输层上蒸渡10nm厚发光层150,其中,化合物7为主体发光材料,而

以7%1r (ppy) ₂acac作为磷光掺杂客体材料。

[0110] 然后,在发光层上蒸镀50nm厚的TmPyPB作为电子传输层160。

[0111] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层170和100nm Al作为器件阴极180。

[0112] 实施例8-12

[0113] 除了用实施例2-6的化合物代替化合物7作为发光层的主体材料外,其他的跟实施例7一样进行制备器件。

[0114] 所制备的器件(结构示意图见图3)用Photo Research PR650光谱仪测得在1000cd/m²亮度下实施例7-12的器件性能如表1所示。

[0115] 比较例1

[0116] 首先,将透明导电ITO玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理30秒。

[0117] 然后,在ITO上蒸镀5nm厚的HAT-CN为空穴注入层130。

[0118] 然后,蒸镀TAPC,形成65nm厚的空穴传输层140。

[0119] 然后,在空穴传输层上蒸渡10nm厚发光层150,其中,化合物CBP为主体发光材料,而以7%1r (ppy) ₂acac作为磷光掺杂客体材料。

[0120] 然后,在发光层上蒸镀50nm厚的TmPyPB作为电子传输层160。

[0121] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层170和100nm Al作为器件阴极180。

[0122] 所制备的器件(结构示意图见图3)用Photo Research PR650光谱仪测得在1000cd/m² 亮度下性能如表1所示。

[0123] 表1

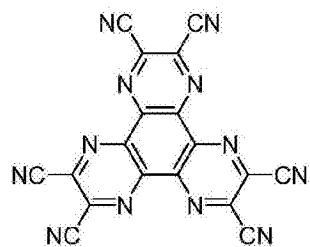
[0124]

	化合物	驱动电压 (V)	电流效率 (cd/A)	光谱
实施例7	7	4.3	35.4	绿光
实施例8	15	4.0	36.7	绿光
实施例9	1	4.5	33.2	绿光
实施例10	10	4.1	35.8	绿光
实施例11	6	4.0	37.5	绿光
实施例12	13	3.9	39.6	绿光
比较例1	CBP	5.6	20.1	绿光

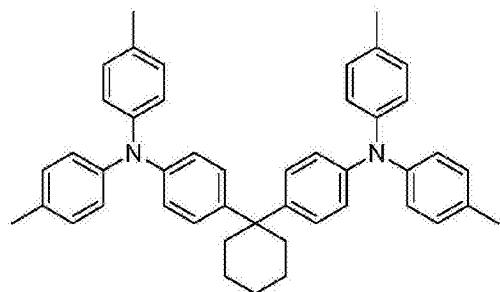
[0125] 在相同的亮度下,应用本发明的螺结构的主体材料制备的有机电致发光器件的驱动电压比较低,并且效率比较高,如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,本发明制备的有机电致发光器件具有高的效率和低的驱动电压。

[0126] 器件中所述结构式

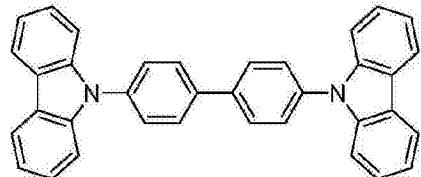
[0127]



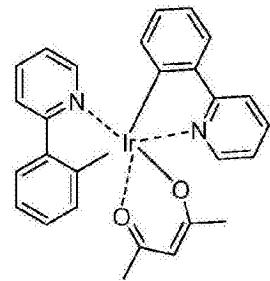
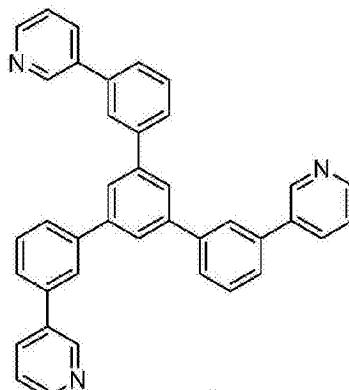
HAT-CN



TAPC



CBP

Ir(ppy)₂acac

TmPyPB

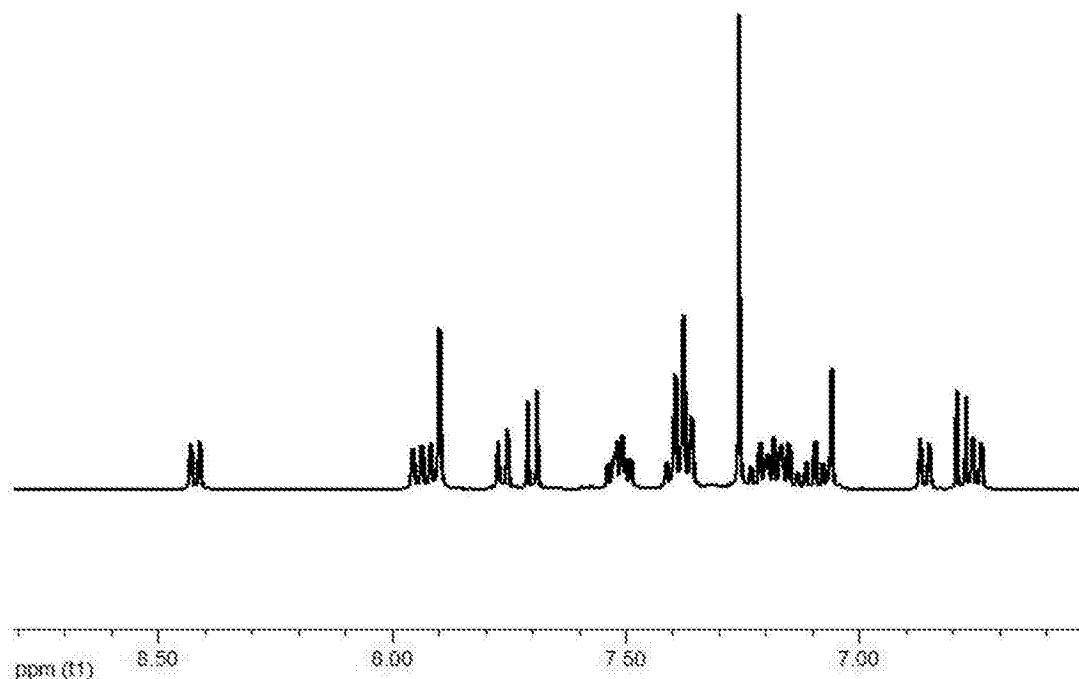


图1

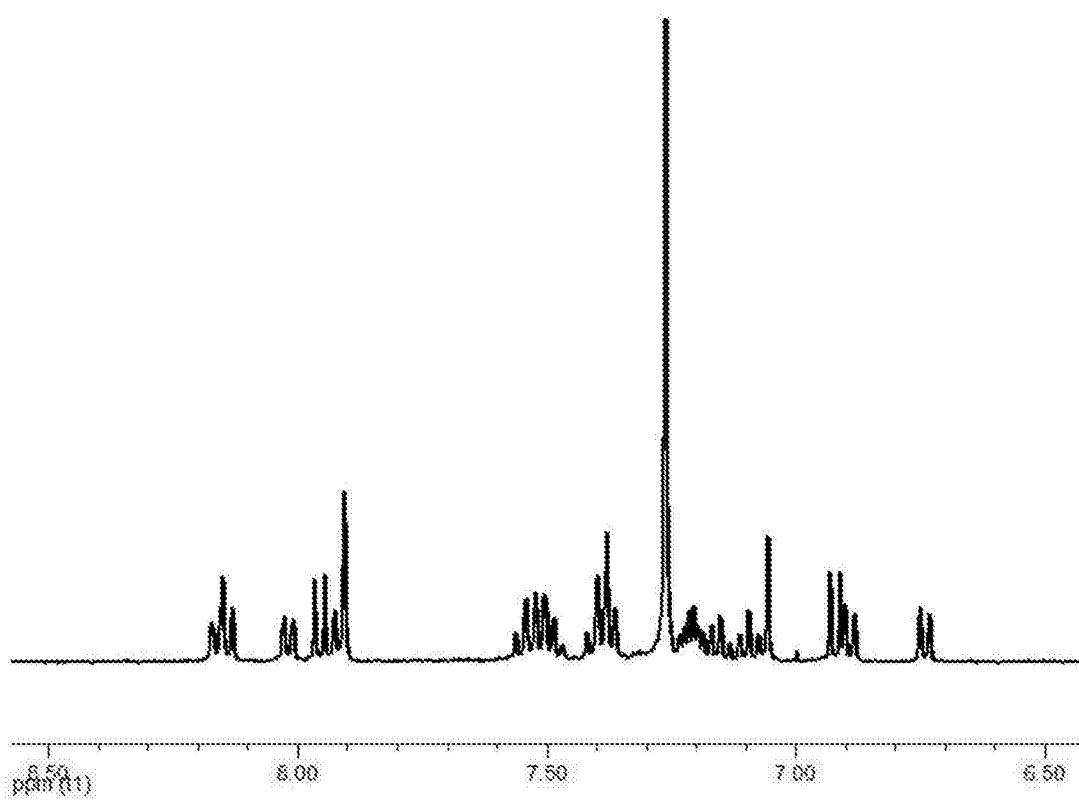


图2

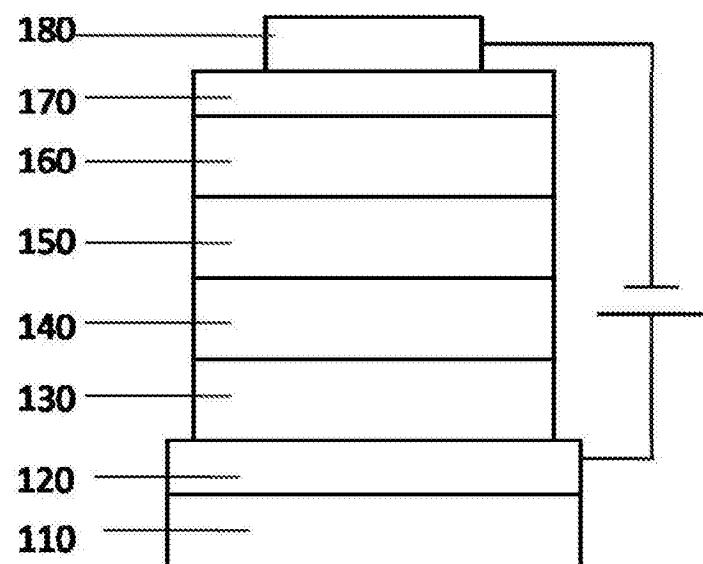


图3

专利名称(译)	一种具有螺结构的有机电致发光化合物		
公开(公告)号	CN104927839B	公开(公告)日	2017-05-03
申请号	CN201510290412.8	申请日	2015-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
[标]发明人	黄锦海 苏建华		
发明人	黄锦海 苏建华		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07D493/10 C07D495/10 C07D491/107 C07D307/94 C07D333/78 C07D487/10 C07D209/96		
代理人(译)	于晓菁		
审查员(译)	姚丹丹		
其他公开文献	CN104927839A		
外部链接	Espacenet SIPOL		

摘要(译)

本发明提供了一种如结构式(I)的具有螺结构的有机电致发光化合物，该化合物具有较好热稳定性，高发光效率，高发光纯度，可以用于制作有机电致发光器件，应用于有机太阳能电池，有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

