



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109309166 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201710631477.3

C07D 235/18(2006.01)

(22)申请日 2017.07.28

C07D 215/06(2006.01)

(71)申请人 北京鼎材科技有限公司

C07D 471/04(2006.01)

地址 100192 北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园北领地D区2号楼
308室

C07D 239/26(2006.01)

申请人 固安鼎材科技有限公司

C07D 239/74(2006.01)

C07D 209/18(2006.01)

C07D 213/26(2006.01)

C07D 213/57(2006.01)

(72)发明人 邢其锋 李之洋 刘叔尧 任雪艳

C07D 405/14(2006.01)

(74)专利代理机构 北京市创世宏景专利商标代
理有限责任公司 11493

C07D 403/14(2006.01)

C07D 519/00(2006.01)

代理人 崔永华

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07D 213/06(2006.01)

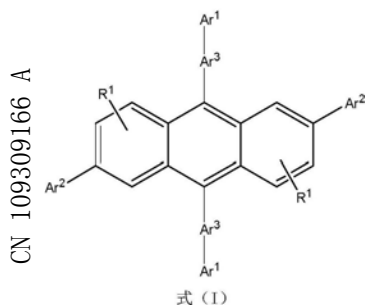
权利要求书16页 说明书23页

(54)发明名称

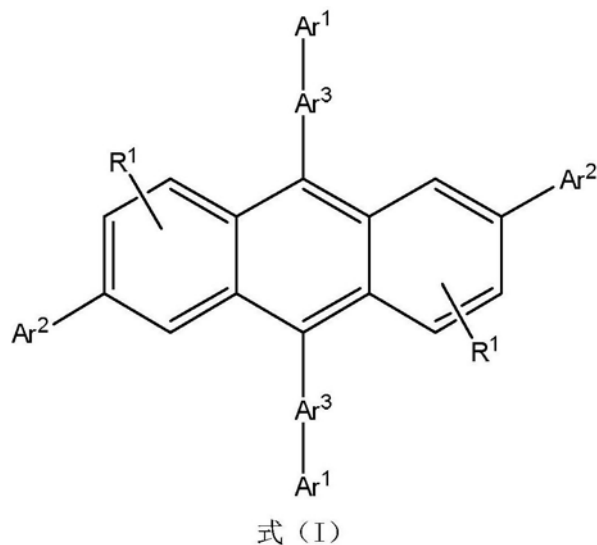
有机电致发光器件以及含有2,6,9,10-位四
取代的蒽化合物

(57)摘要

本发明涉及含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物的有机电致发光器件,本发明的2,6,9,10-位四取代的蒽化合物具有如下通式(1)所示的结构。由于本发明的化合物具有合适的HOMO和LUMO能级,载流子传输性能更佳,因而,本发明的有机电致发光器件具有更好地实用性能。采用本发明化合物与LiQ掺杂,或者本发明的两种化合物掺杂作为双层电子传输层材料所制备的有机电致发光器件能够在电压、效率以及寿命等方面对于非掺杂器件表现出更优的性质。



1. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、至少含有一层发光层的有机功能层和阴极层,其特征在于:所述有机功能层中的至少一层单独或作为混合成分含有具有如下通式(I)所示结构的化合物,



式(I)中, Ar^1 选自取代或未取代的 $C_4 \sim C_{20}$ 的含氮杂芳基, Ar^3 选自取代或未取代的苯基、萘基或联苯基; Ar^2 选自取代或未取代的 $C_6 \sim C_{12}$ 的芳基或稠环芳基;

Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 独立的被0、1、2、3、4或者8个独立的选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、蔡啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代,当 Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 取代基数量为2个或2个以上时,所述取代基相同或者不同;

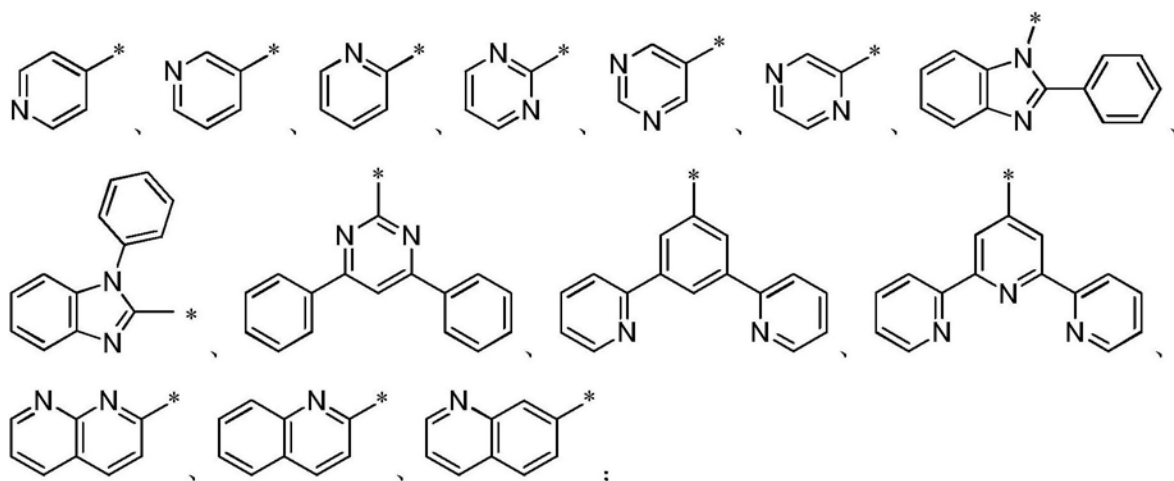
两个 R^1 独立的选自氢、 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、卤素、硝基和/或氰基、芳基;

两个 Ar^1 相同或者不同,当两个 Ar^1 不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点不同,也可以是被取代的结构本身不同;

两个 Ar^2 相同或者不同,当两个 Ar^2 不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点不同,也可以是被取代的结构本身不同;

两个 Ar^3 相同或者不同,当两个 Ar^3 不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点不同,也可以是被取代的结构本身不同。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于, Ar^1 选自下式基团:

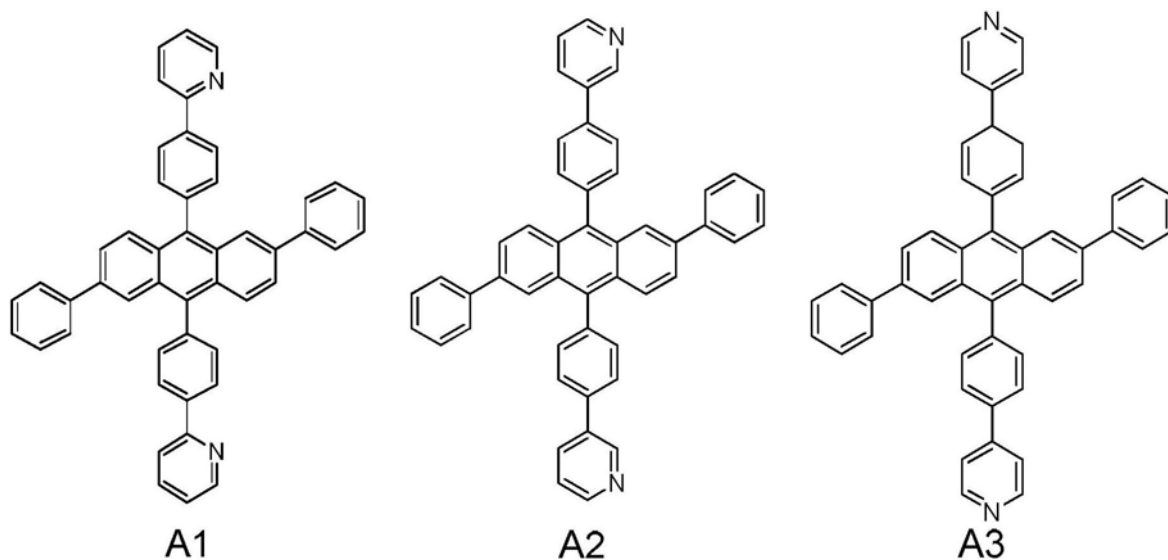


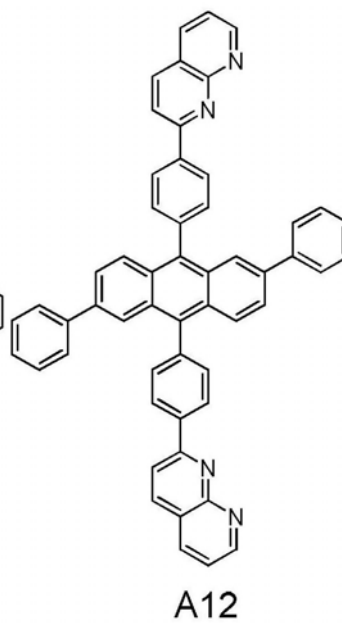
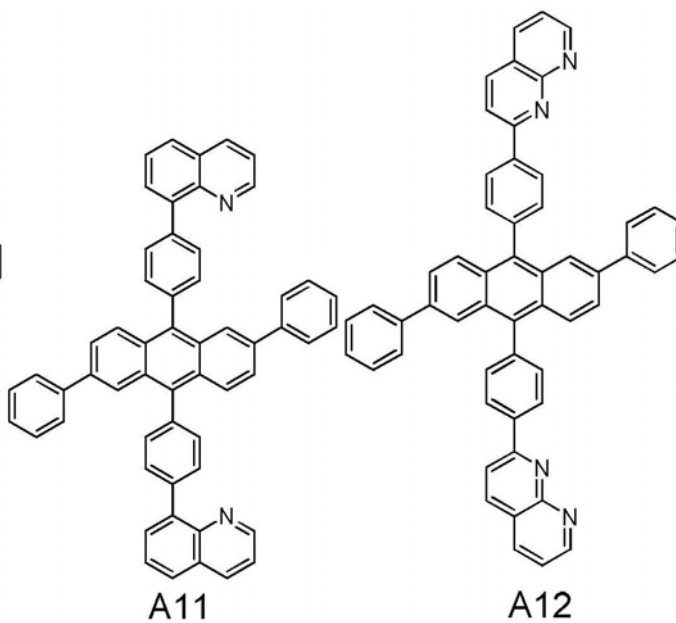
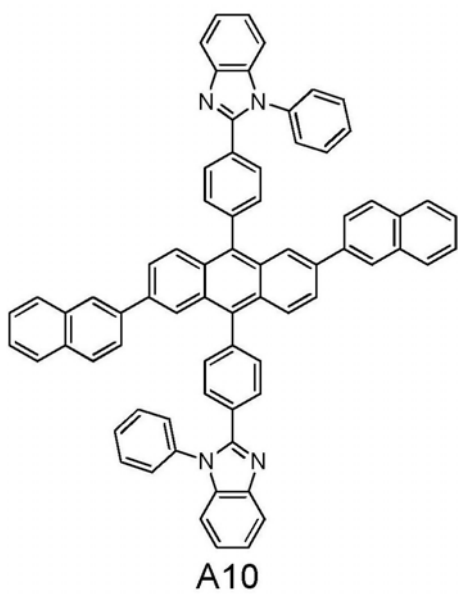
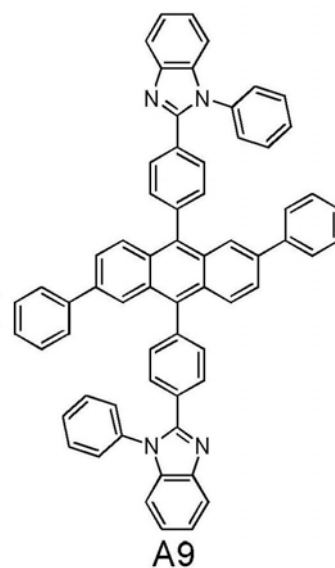
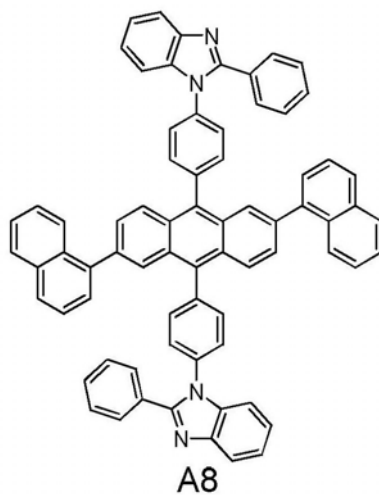
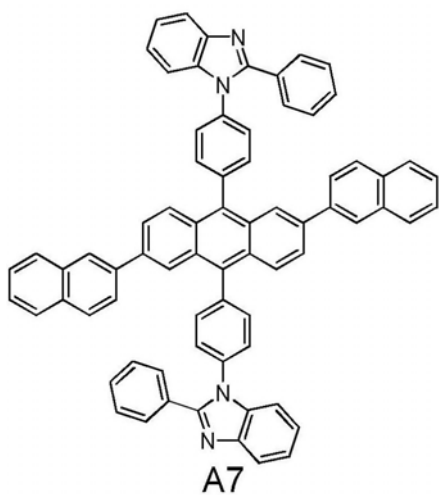
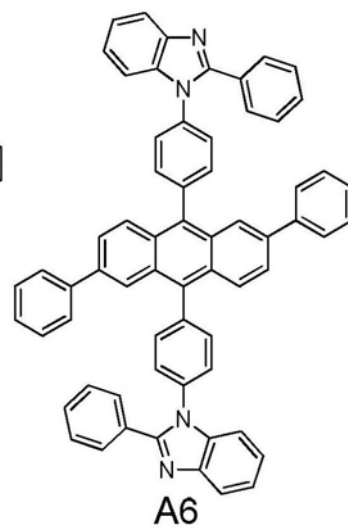
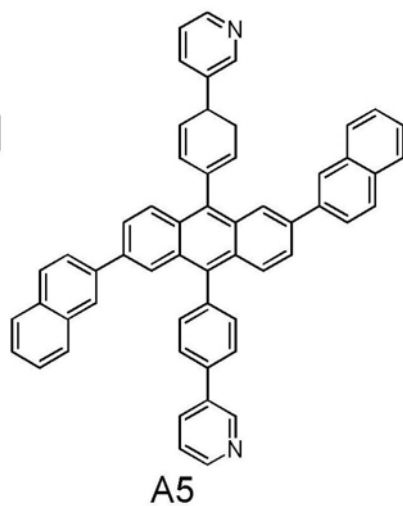
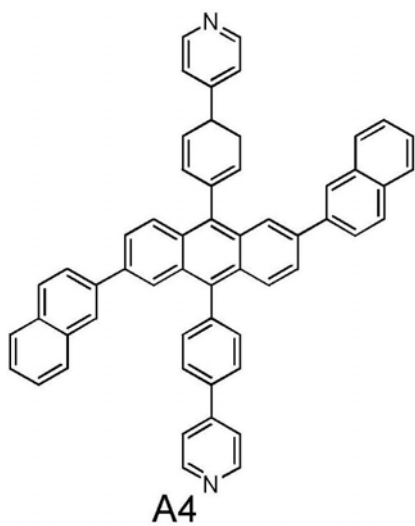
上述基团被0、1或2个独立的选自C₁~C₄的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、芴基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代,当取代基数量为2个或2个以上时,所述取代基相同或者不同。

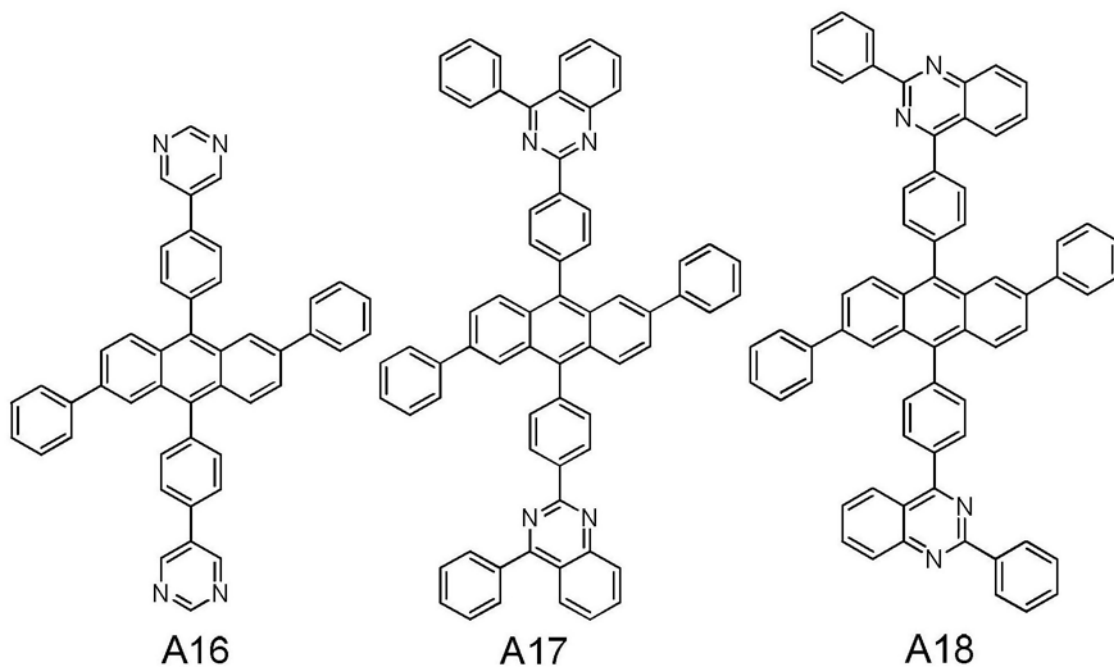
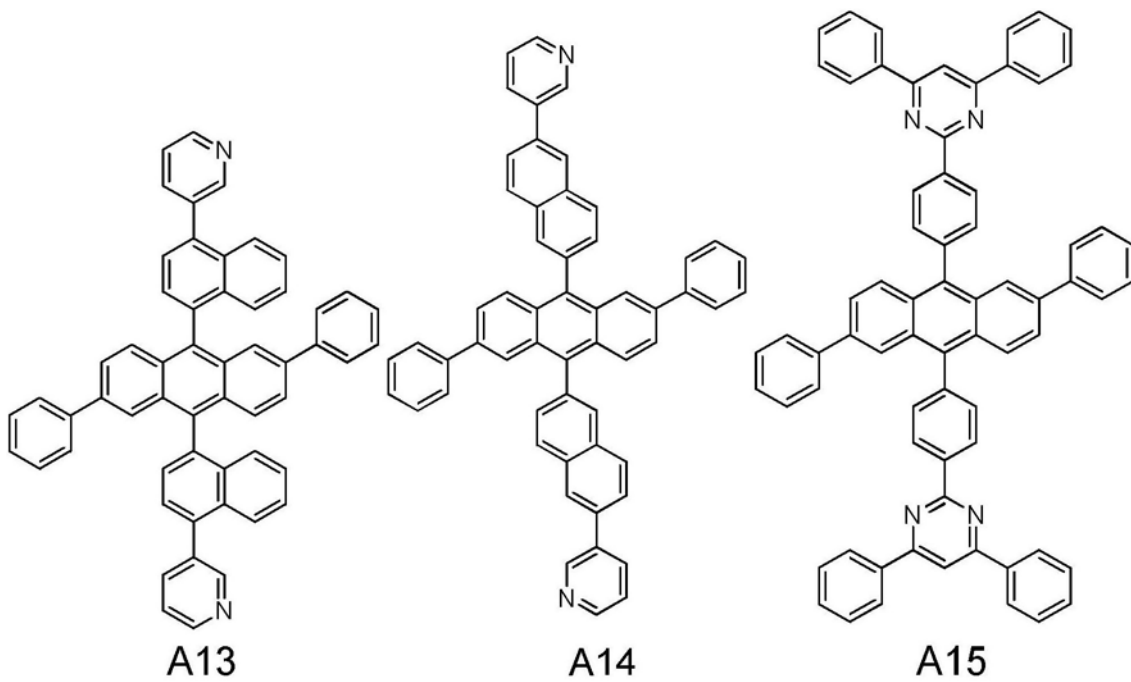
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, Ar^3 选自苯基或萘基; 优选的, 当 Ar^3 为苯基时, Ar^1 优选位于苯基的对位。

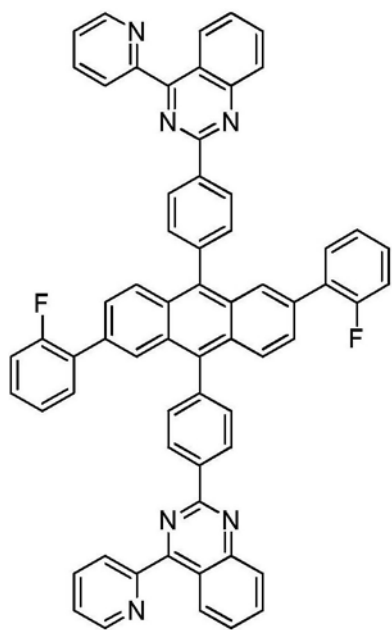
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于两个Ar¹、Ar²和Ar³相同。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述化合物为以下结构式A1至A16代表的化合物中的一种:

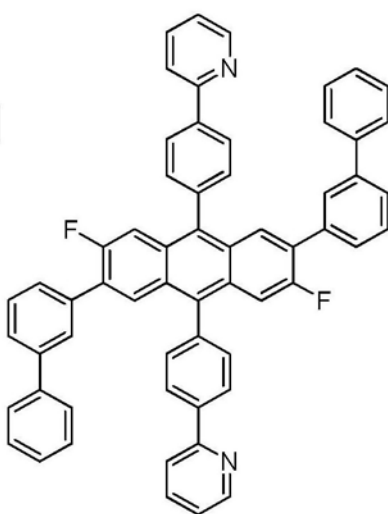




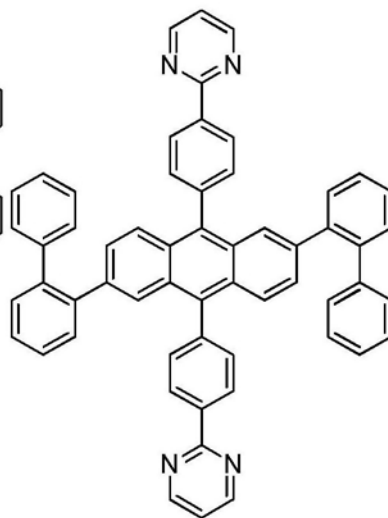




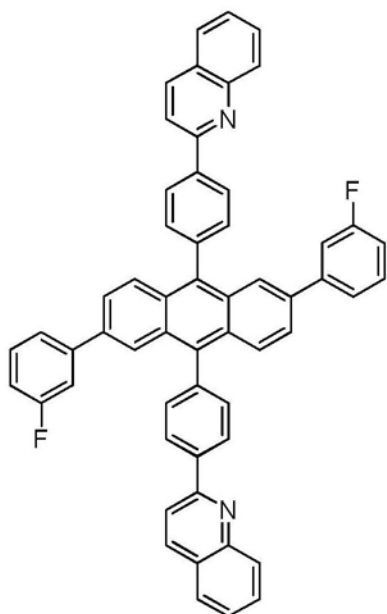
A19



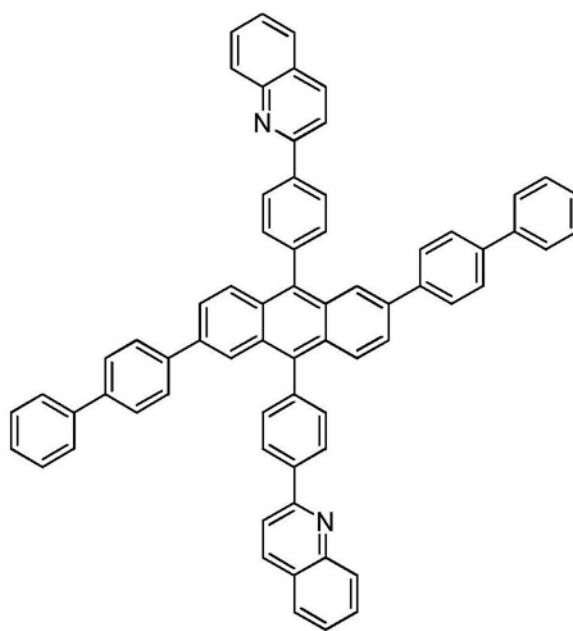
A20



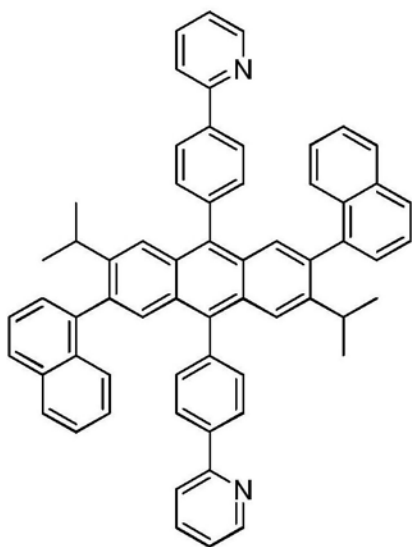
A21



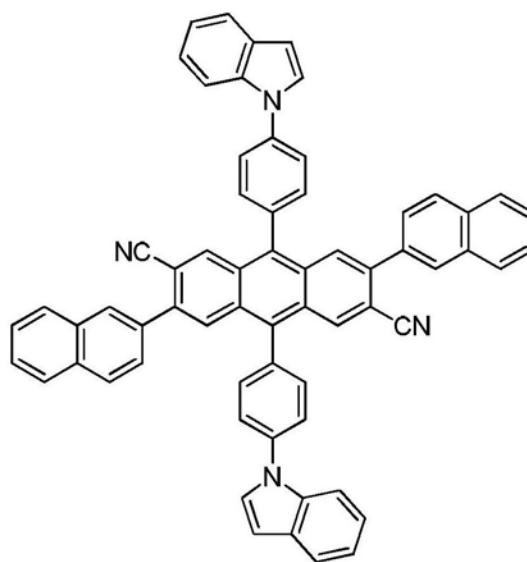
A22



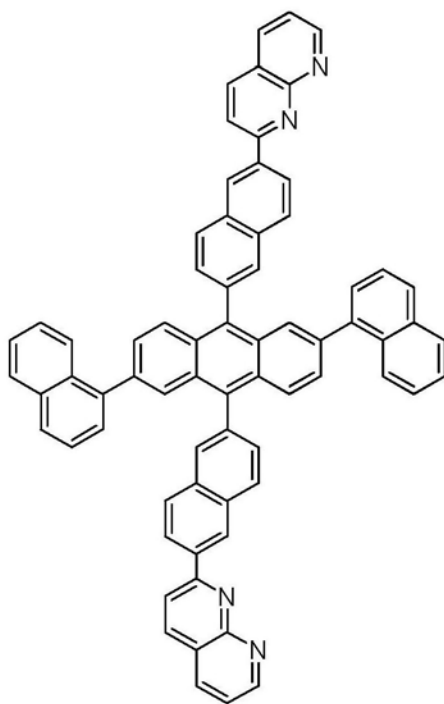
A23



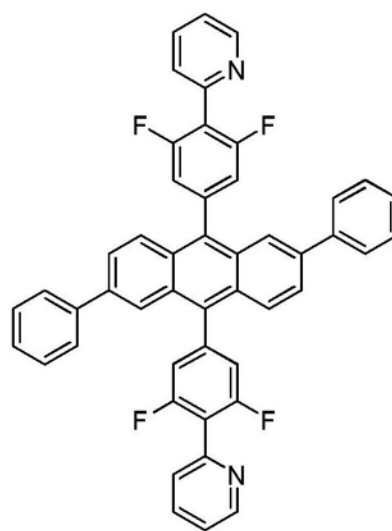
A24



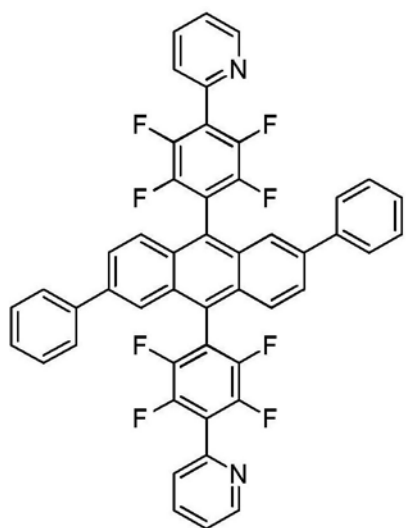
A25



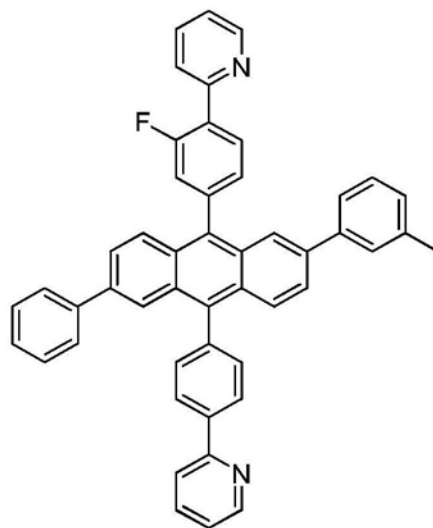
A26



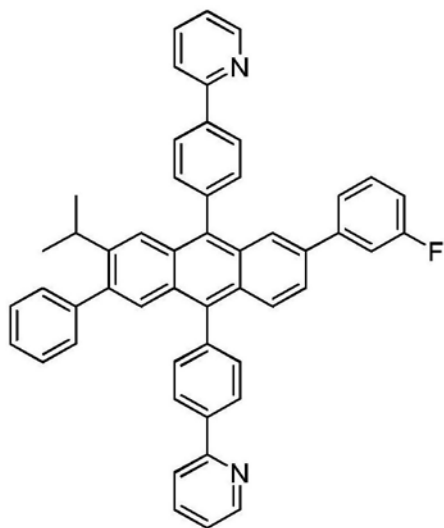
A27



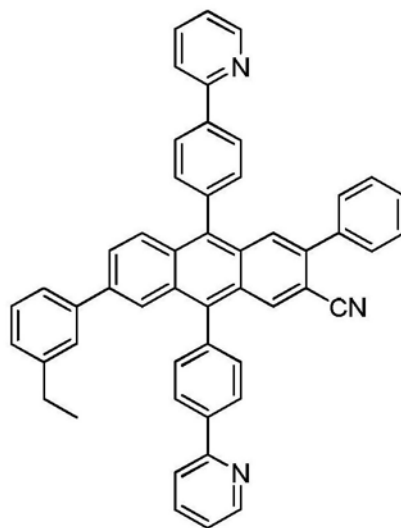
A28



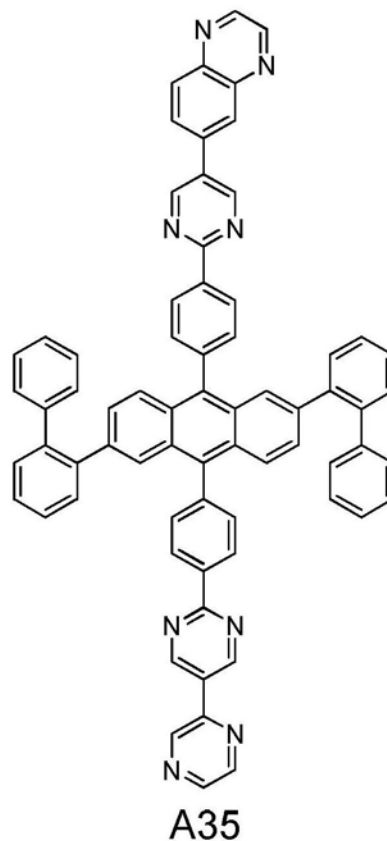
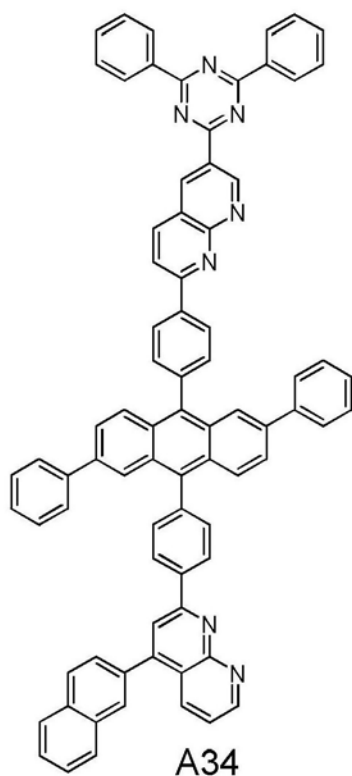
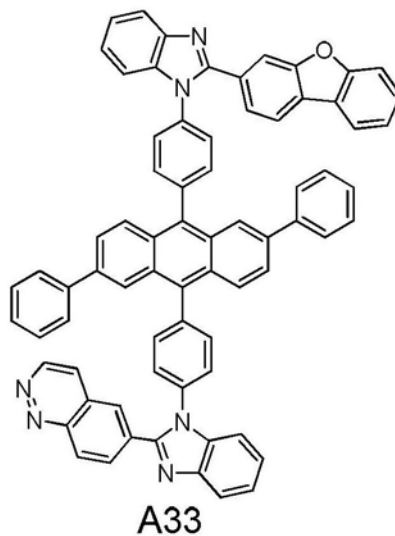
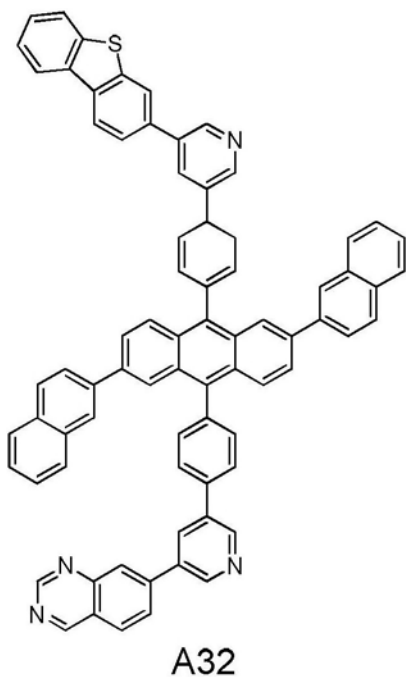
A29



A30



A31



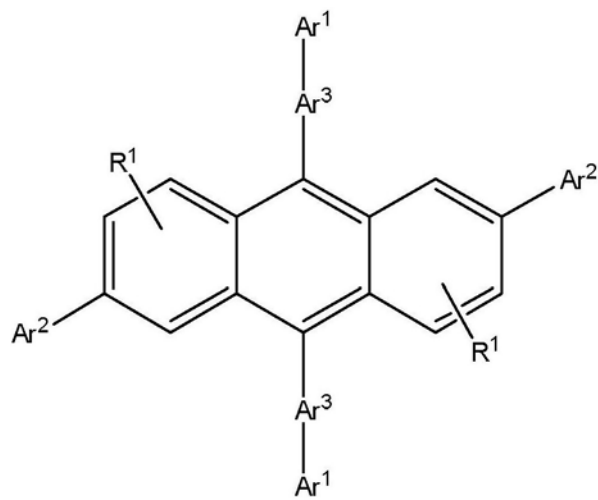
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的有机电致发光器件,其有机功能层中包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其特征在于:所述有机功能层为电子传输层。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,通式(I)所示结构的化合物中的一种或者两种的组合单独作为电子传输材料使用,或者通式(I)所示结构的化合物中的一种或者两种的组合与LiQ掺杂作为电子传输材料使用。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件, 通式 (I) 所示结构的化合物中的一种或者两种的组合与LiQ掺杂作为电子传输材料使用, 所采用的掺杂重量比例为90::10-10:90。

9. 根据权利要求8所述应用, 其特征在于, 电子传输材料形成的电子传输层的厚度为10-50nm。

10. 一种含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物, 具有通式 (I) 所示结构的化合物,



式 (I)

式 (I) 中, Ar¹选自取代或未取代的C₄~C₂₀的含氮杂芳基, Ar³选自取代或未取代的苯基、萘基或联苯基; Ar²选自取代或未取代的C₆~C₁₂的芳基或稠环芳基;

Ar¹、Ar²或Ar³独立的被0、1或2个独立的选自C₁~C₄的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、蔡啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代; 当Ar¹、Ar²或Ar³取代基数量为2个或2个以上时, 所述取代基相同或者不同

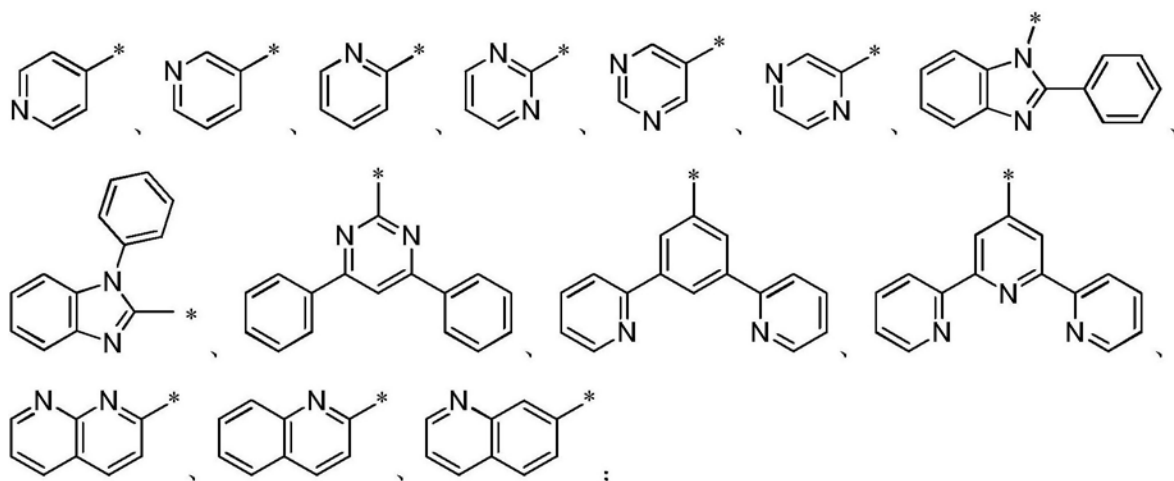
两个R¹独立的选自氢、C₁~C₄的烷基、卤素、硝基和/或氰基、芳基;

两个Ar¹相同或者不同, 当两个Ar¹不同时, 既可以是取代基的类型或者是取代位点不同, 也可以是被取代的结构本身不同;

两个Ar²相同或者不同, 当两个Ar²不同时, 既可以是取代基的类型或者是取代位点不同, 也可以是被取代的结构本身不同;

两个Ar³相同或者不同, 当两个Ar³不同时, 既可以是取代基的类型或者是取代位点不同, 也可以是被取代的结构本身不同。

11. 根据权利要求10所述的化合物, 其特征在于, Ar¹选自下式基团:

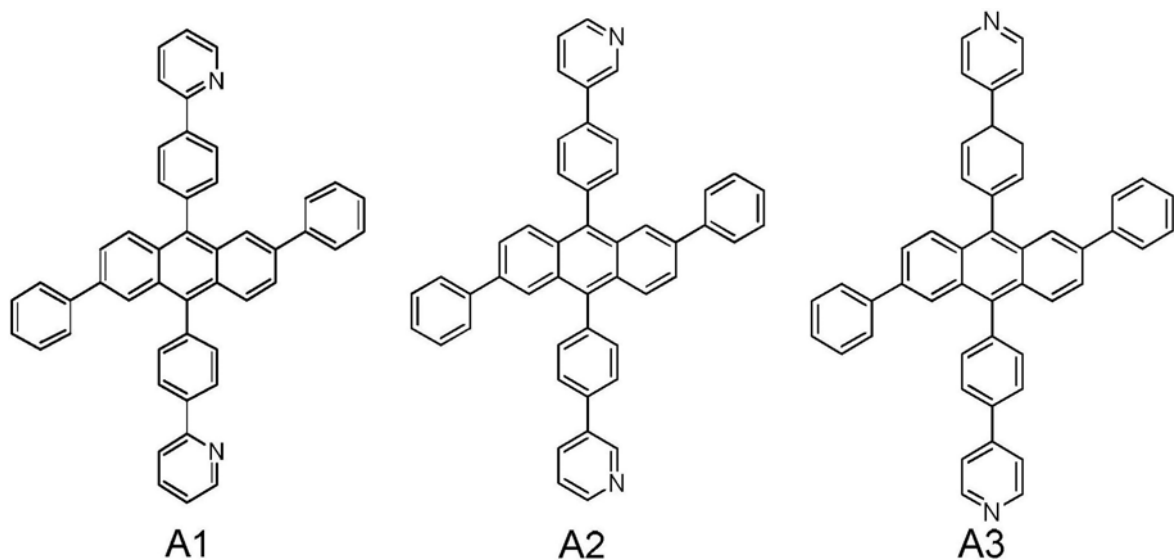


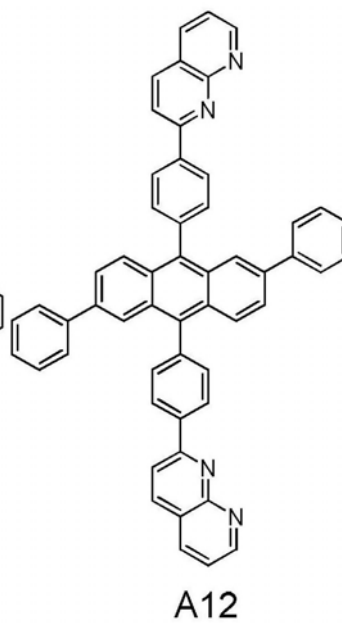
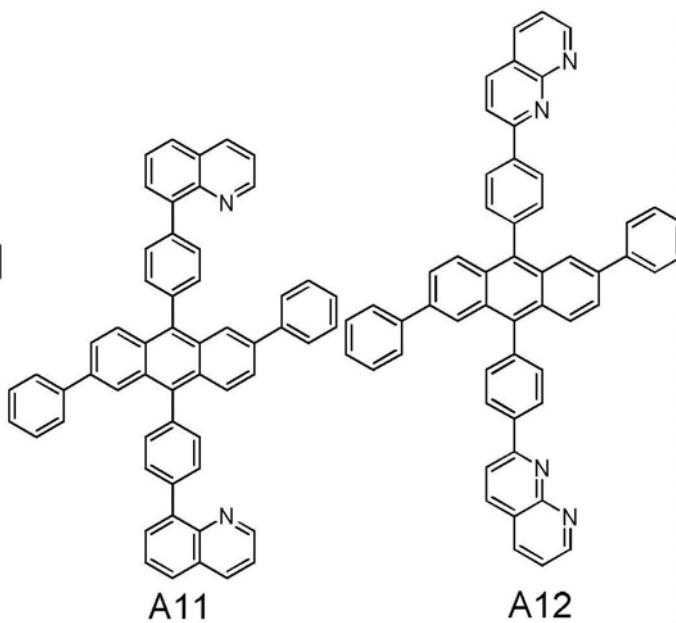
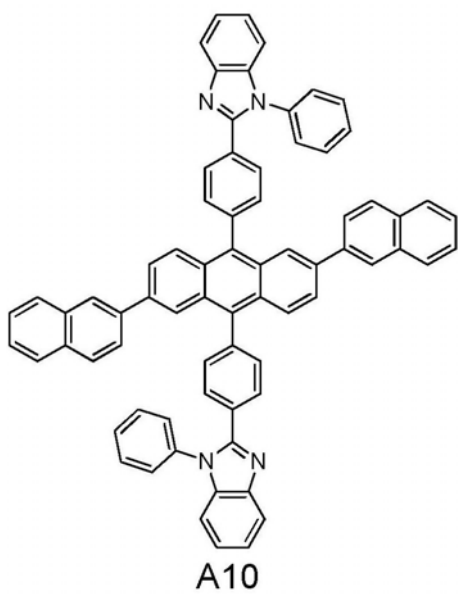
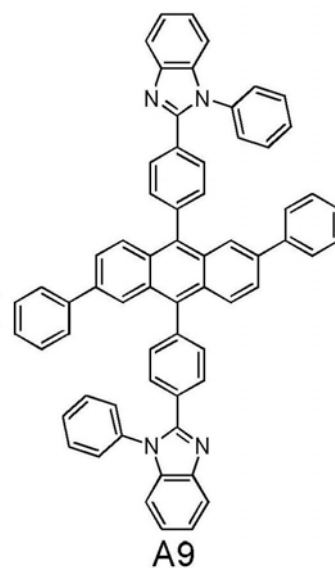
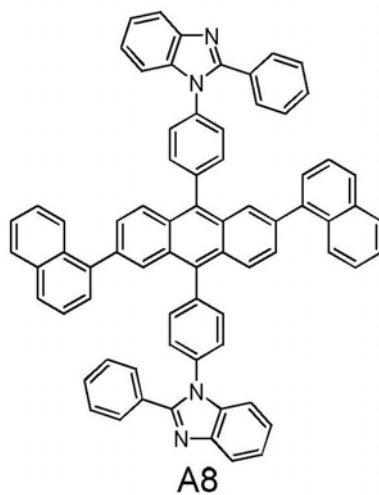
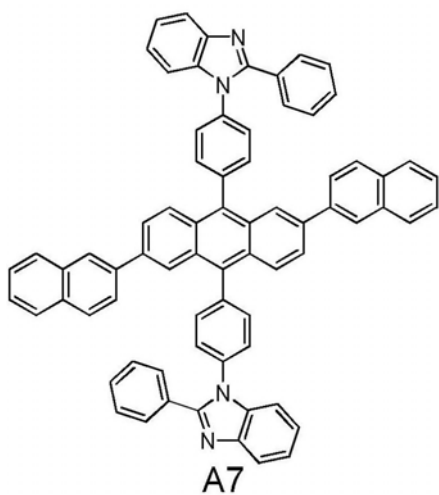
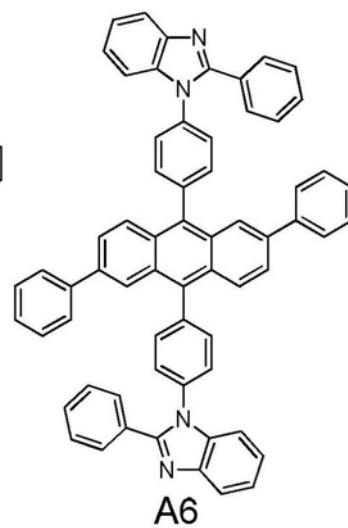
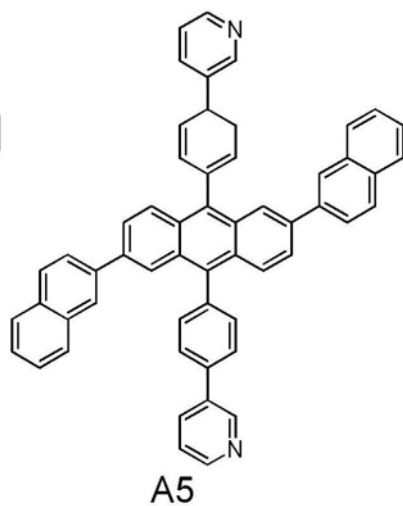
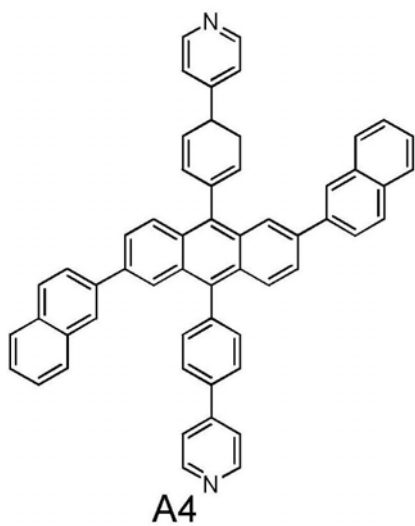
上述基团被0、1或2个独立的选自C₁~C₄的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、芴基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、萘啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代,当取代基数量为2个或2个以上时,所述取代基相同或者不同。

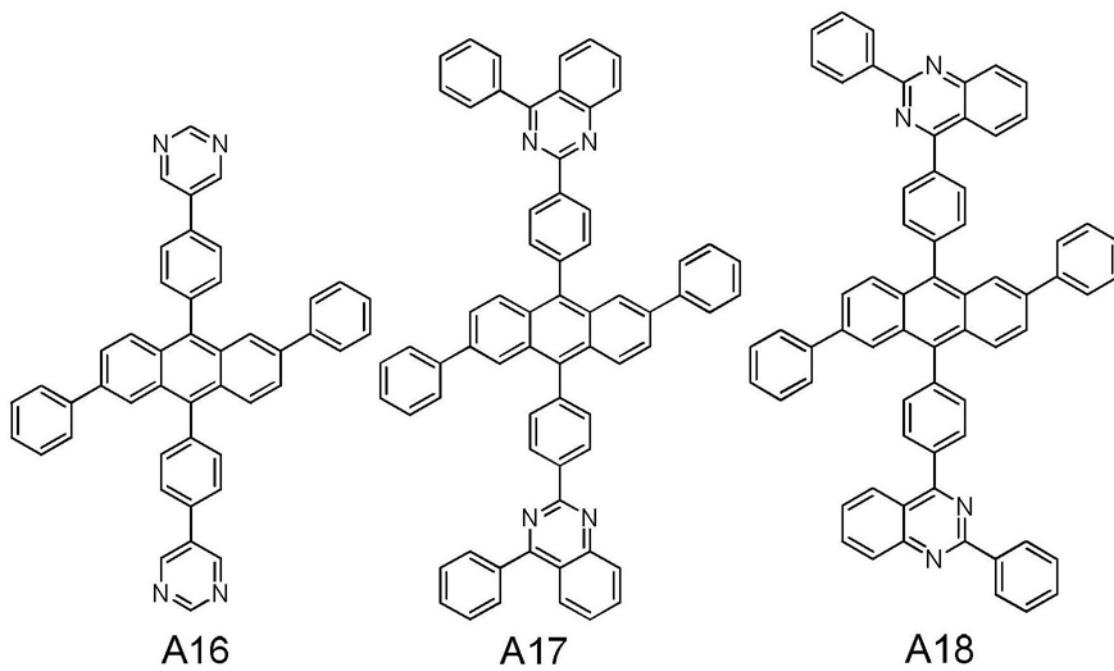
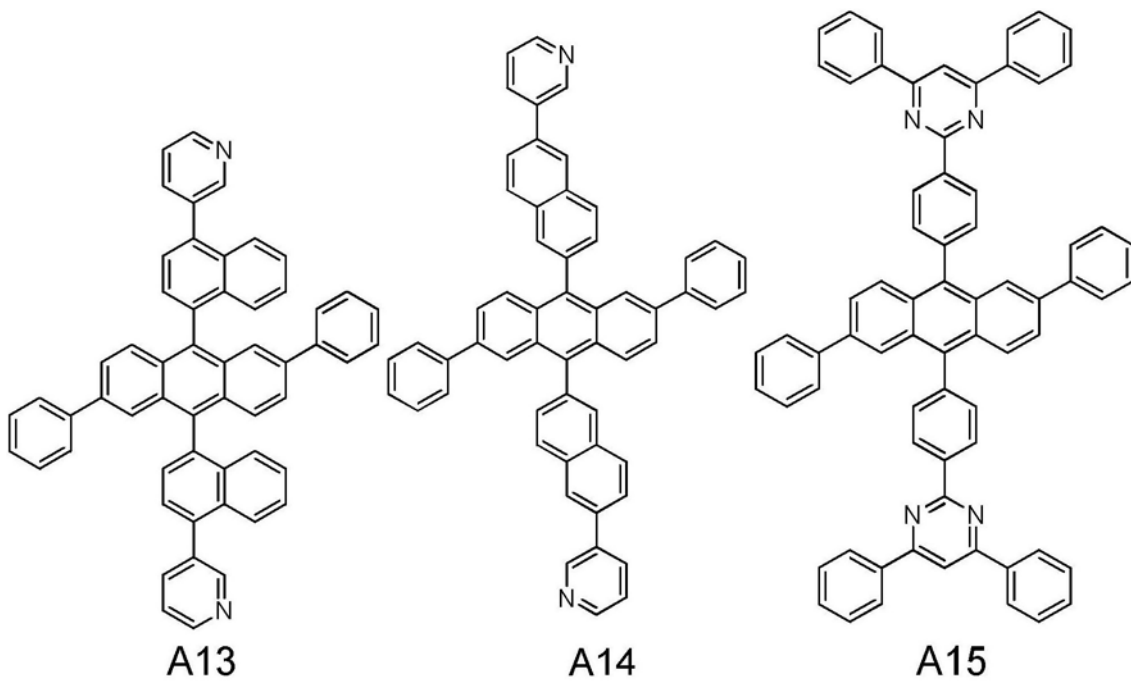
12. 根据权利要求10所述的化合物, 其特征在于, Ar^3 选自苯基或萘基; 优选的, 当 Ar^3 为苯基时, Ar^1 优选位于苯基的对位。

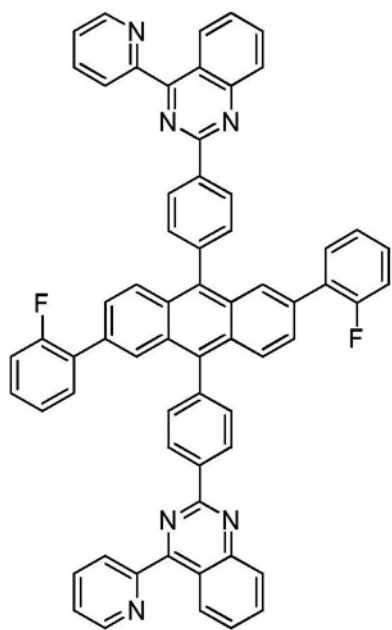
13. 根据权利要求10所述的化合物,其特征在于两个Ar¹、Ar²和Ar³相同。

14. 根据权利要求10所述的化合物, 其特征在于, 所述化合物为以下结构式A1至A16代表的化合物中的一种:

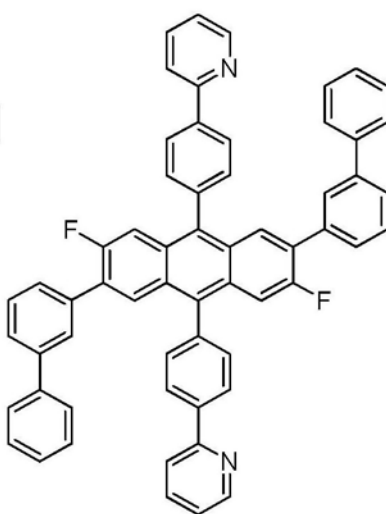




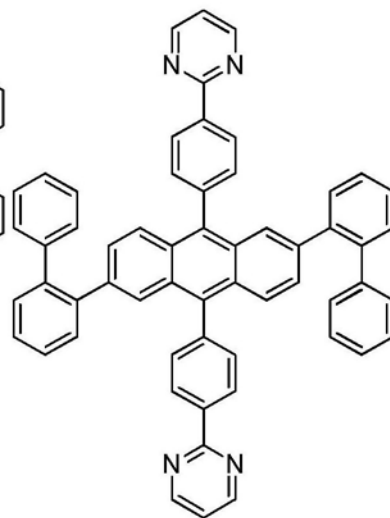




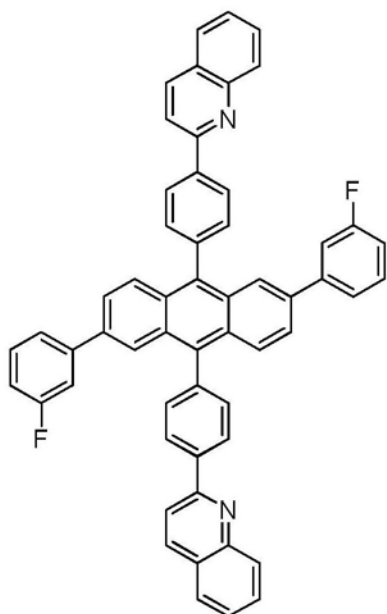
A19



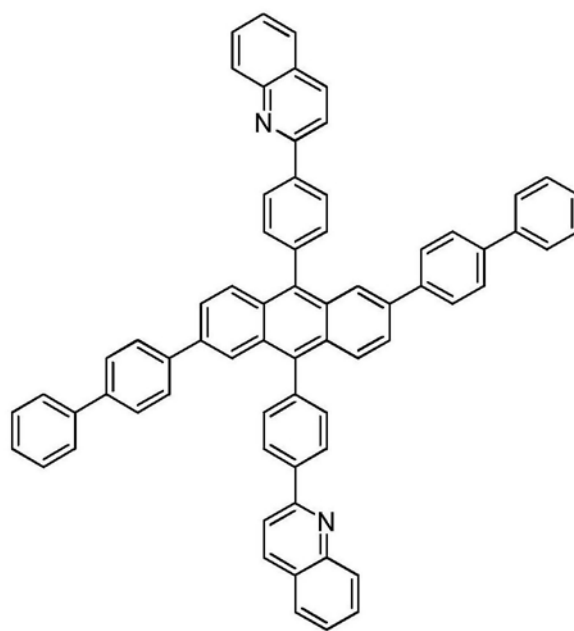
A20



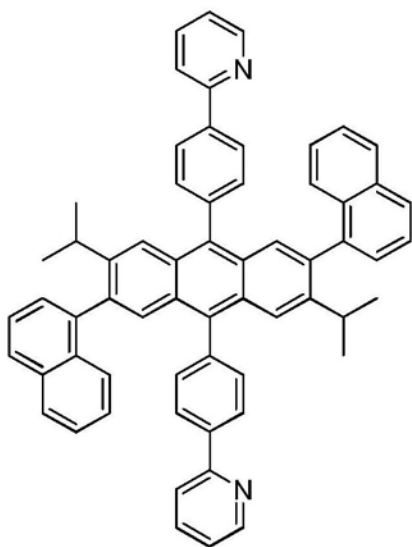
A21



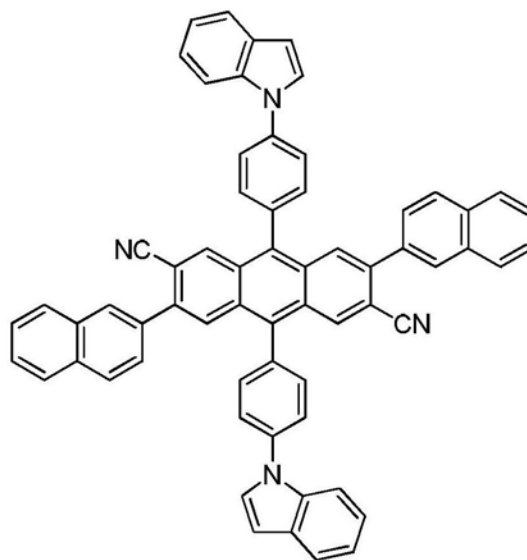
A22



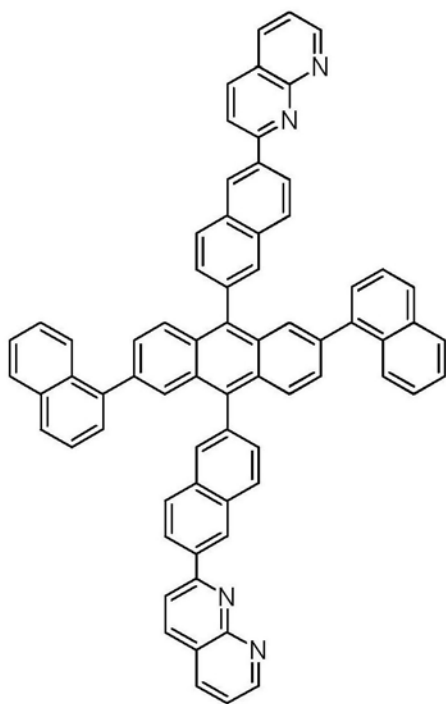
A23



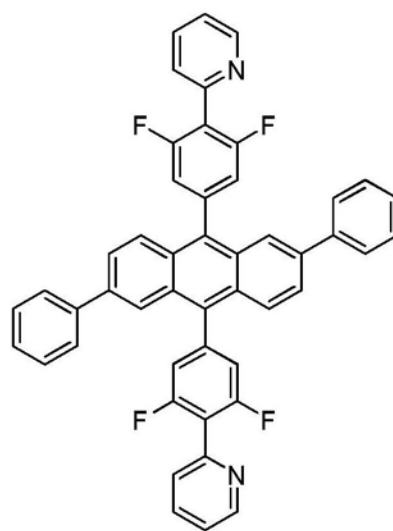
A24



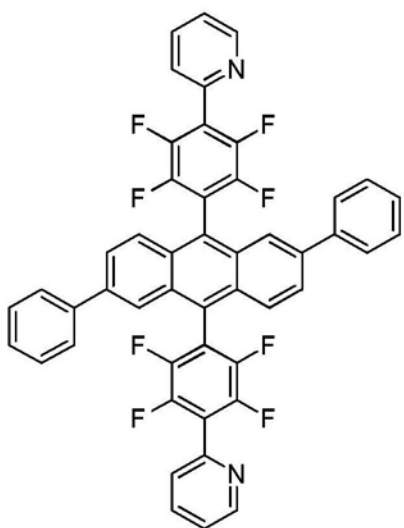
A25



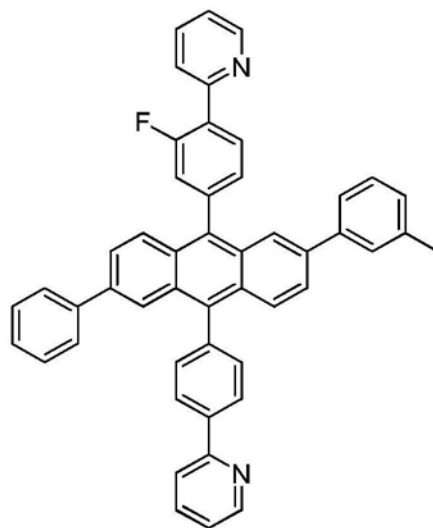
A26



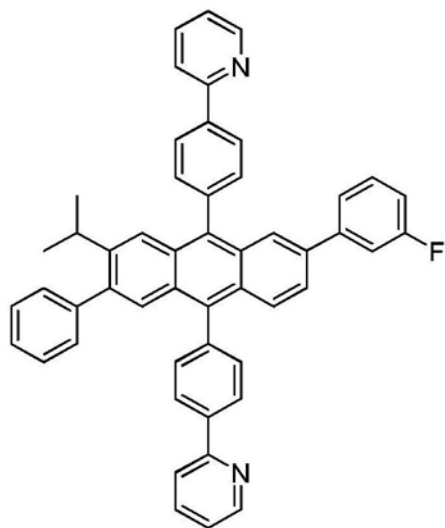
A27



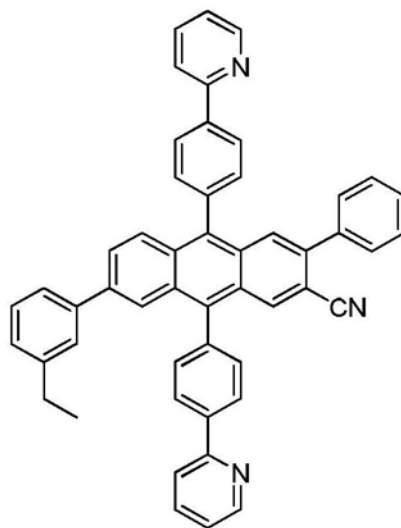
A28



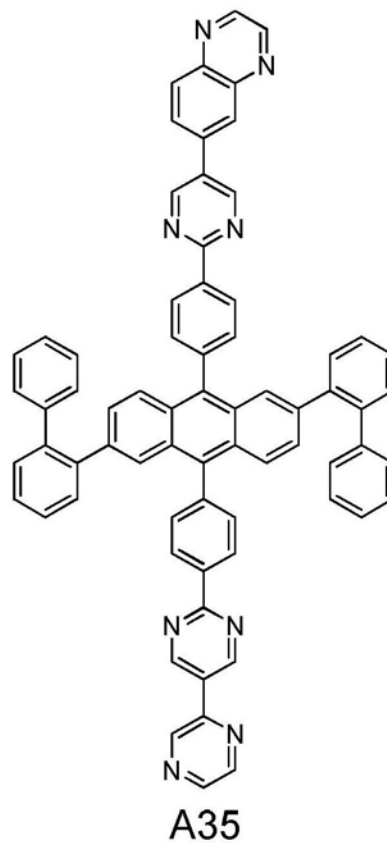
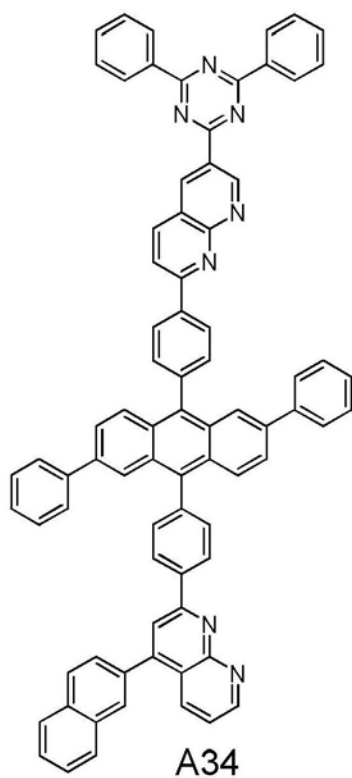
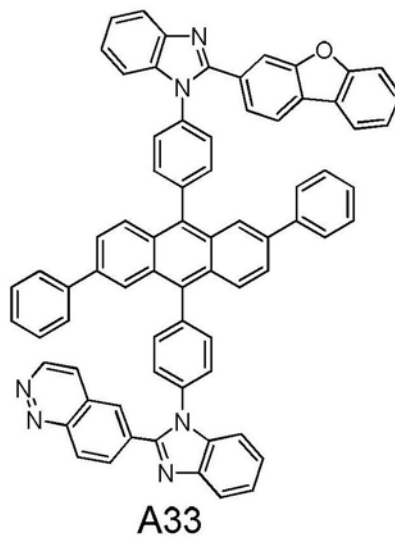
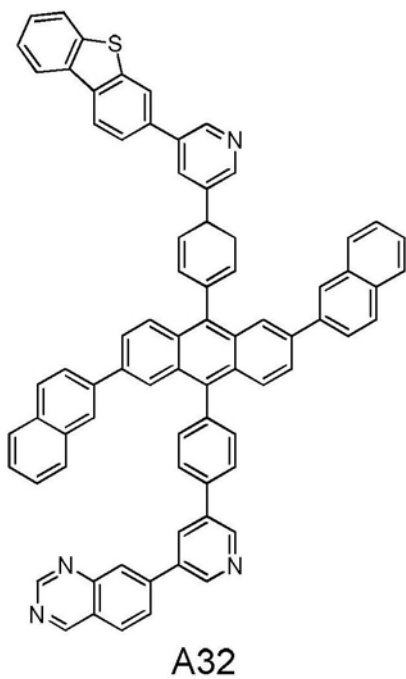
A29



A30



A31



15. 权利要求10~14中任一项所述的化合物作为电子传输材料在有机电致发光器件中的应用。

16. 根据权利要求16所述的应用, 权利要求10~14中任一项所述的化合物中的一种或者两种的组合与LiQ掺杂作为电子传输材料使用, 所采用的掺杂重量比例为90::10-10:90。

有机电致发光器件以及含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件,尤其涉及含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物的有机电致发光器件以及2,6,9,10-位四取代的蒽化合物。

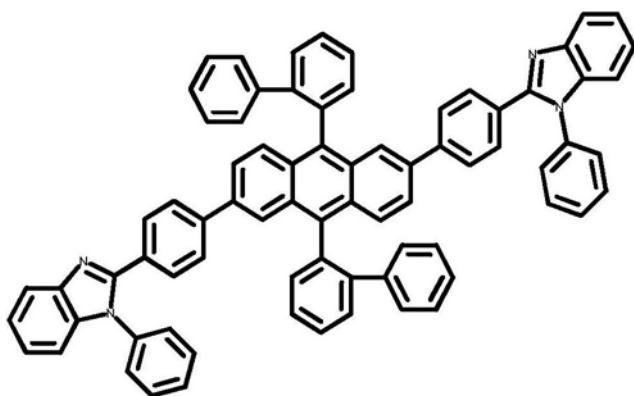
背景技术

[0002] 有机电致发光显示器(以下简称OLED)具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、重量轻、组成和工艺简单等一系列的优点,与液晶显示器相比,有机电致发光显示器不需要背光源,视角大,功率低,其响应速度可达液晶显示器的1000倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器,因此,有机电致发光器件具有广阔的应用前景。

[0003] 随着OLED技术在照明和显示两大领域的不断推进,人们对于影响OLED器件性能的高效有机材料的研究更加关注,一个效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构与各种有机材料的优化搭配的结果。在最常见的OLED器件结构里,通常包括以下种类的有机材料:空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料,以及各色的发光材料(染料或者掺杂客体材料)和相应的主体材料等。

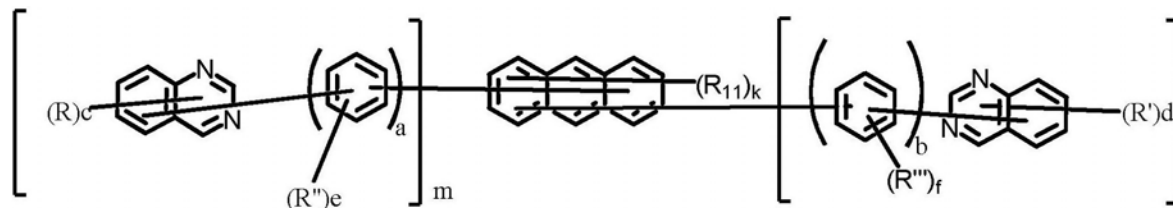
[0004] 目前,电致发光器件中传统使用的电子传输材料是Alq3,但Alq3的电子迁移率比较低(大约在 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$)。为了提高电致发光器件的电子传输性能,研究人员做了大量的探索性研究工作。LG专利W003/060956公开了具有苯并咪唑环和蒽骨架的下式(a)所示的化合物,该材料存在电压高,寿命不足的缺陷。此外,专利KR2015024288A中公开了一类喹啉和蒽骨架的化合物,如下式(b)所示,此类材料电压同样偏高,同时发光效率较低。

[0005]



(a)

[0006]



(b)

[0007] 然而,现有的有机电致发光材料在发光性能方面还有很大改进余地,业界亟需开

发新的有机电致发光材料以及新的机电致发光器件

[0008] 双层或者掺杂型电子传输层在以往已经有报道,与传统电子传输层器件相比,其器件在效率和电压等方面体系出了一些优势,但是对于寿命的改进并不明显。因此,提供一种工作电压低、发光效率高的有机电致发光器件是本领域技术人员的目标之一。

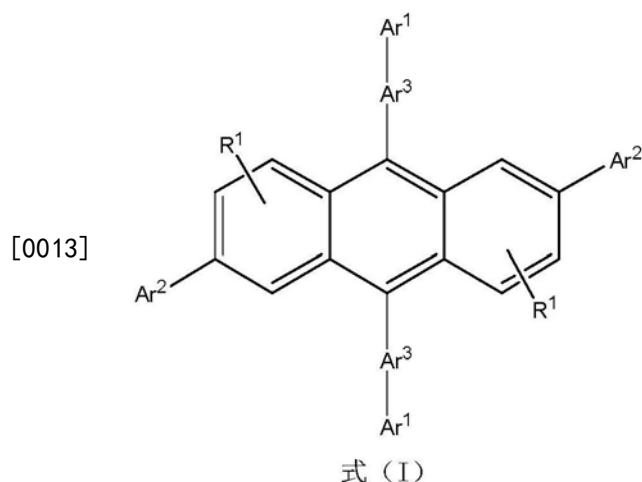
发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是提供含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物的有机电致发光器件,以进一步提高有机电致发光器件的发光性能。

[0010] 本发明另一个要解决的技术问题是提供一种工作电压低、发光效率高的有机电致发光器件。

[0011] 为解决上述问题,本发明研究并制备了2,6,9,10-位四取代的蒽化合物,研究发现,当化合物具备下式(1)所示的结构时,具有合适的HOMO和LUMO能级,载流子传输性能更佳,因而,应用在OLED器件上,具有更好地实用性能。同时采用本专利发明化合物与LiQ掺杂,或者本发明的两种化合物掺杂作为双层电子传输层材料在器件中的应用能够在电压、效率以及寿命等方面对于非掺杂器件表现出更优的性质。

[0012] 有机电致发光器件一般包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、至少含有一层发光层的有机功能层和阴极层,本发明的特征在于:所述有机功能层中的至少一层单独或作为混合成分含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物的有机电致发光器件,本发明所述的2,6,9,10-位四取代的蒽化合物具有如下通式(1)所示的结构:



[0014] 式(1)中,Ar¹选自取代或未取代的C₄~C₂₀的含氮杂芳基,Ar³选自取代或未取代的苯基、萘基或联苯基;Ar²选自取代或未取代的C₆~C₁₂的芳基或稠环芳基;

[0015] Ar¹、Ar²或Ar³独立的被0、1或2个独立的选自C₁~C₄的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、蔡啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代;当Ar¹、Ar²或Ar³取代基数量为2个或2个以上时,所述取代基相同或者不同

[0016] 两个R¹独立的选自氢、C₁~C₄的烷基、卤素、硝基和/或氰基、芳基

[0017] 两个Ar¹相同或者不同,当两个Ar¹不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点

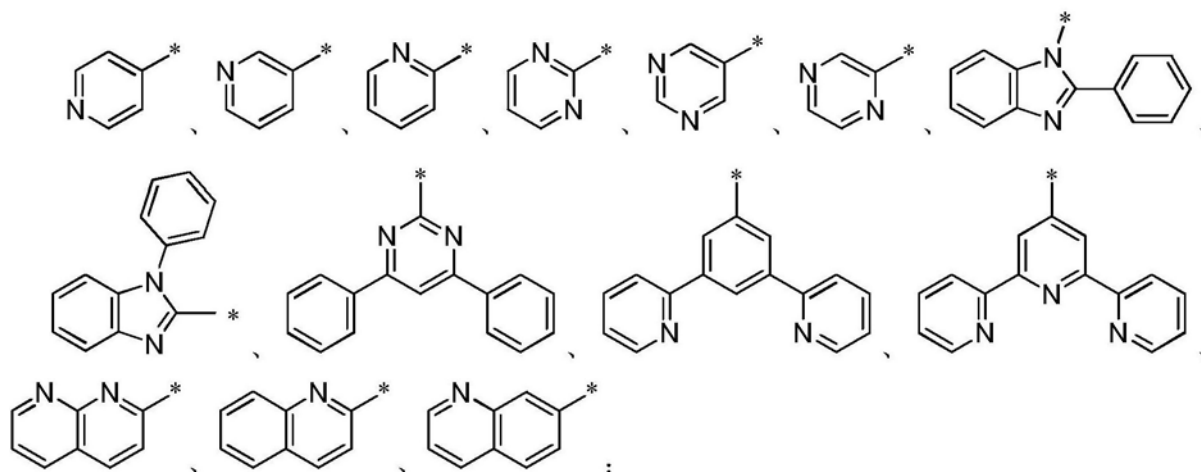
不同,也可以是被取代的结构本身不同;

[0018] 两个 Ar^2 相同或者不同,当两个 Ar^2 不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点不同,也可以是被取代的结构本身不同;

[0019] 两个 Ar^3 相同或者不同,当两个 Ar^3 不同时,既可以是取代基的类型或者是取代位点不同,也可以是被取代的结构本身不同。

[0020] 在本发明的一个优选实施方式中,所述的 Ar^1 选自下式基团:

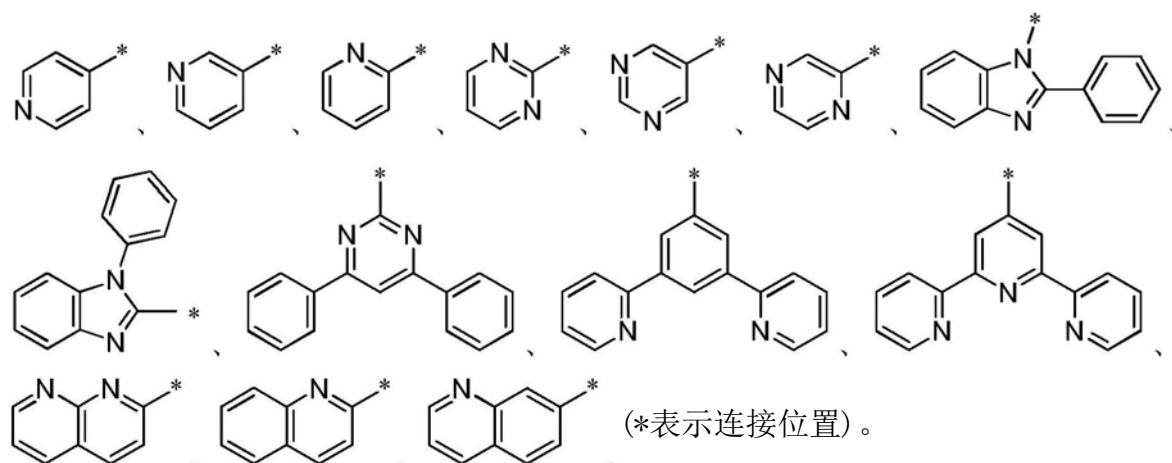
[0021]



[0022] 上述基团被0、1或2个独立的选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、卤素、硝基、氰基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、三亚苯基、苄基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、蔡啶基、三嗪基、吡啶并吡嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、氮杂-二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、氮杂-二苯并噻吩基的基团及其所组成的组中的基团取代,当取代基数量为2个或2个以上时,所述取代基相同或者不同。

[0023] Ar^1 特别优选为下式所示基团:

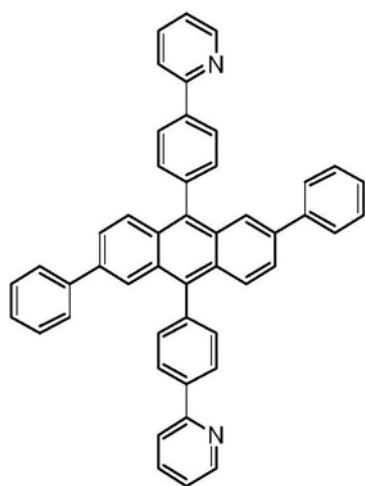
[0024]



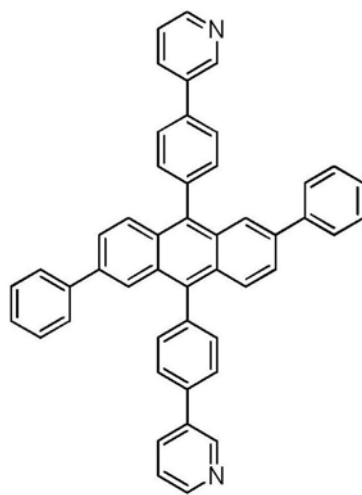
[0025] 在本发明的一个优选实施方式中,所述的 Ar^2 选自下式基团、苯基或萘基、联苯基;任选的被0、1或2个独立的选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、卤素、硝基、氰基的基团取代。

[0026] 以下举出本发明化合物的一些具体例子,但这些仅仅为示例,无限定作用。

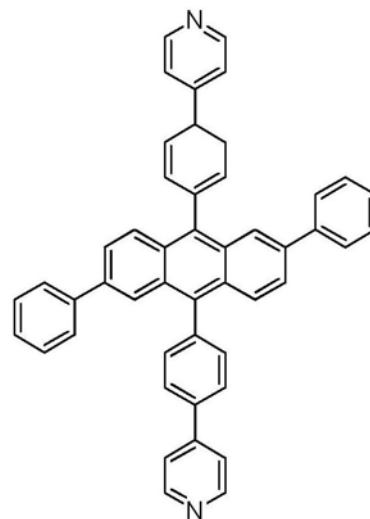
[0027]



A1

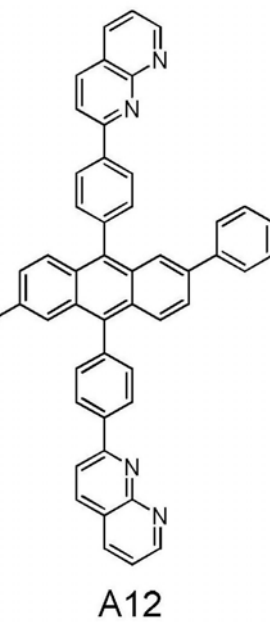
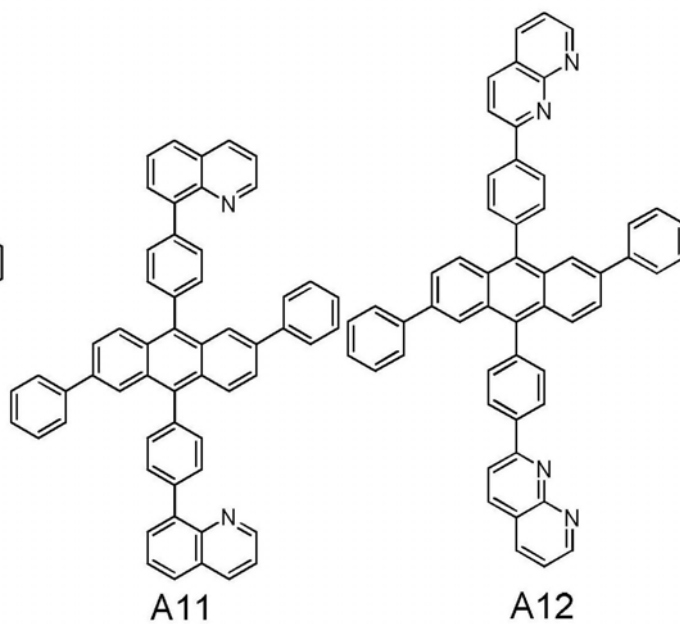
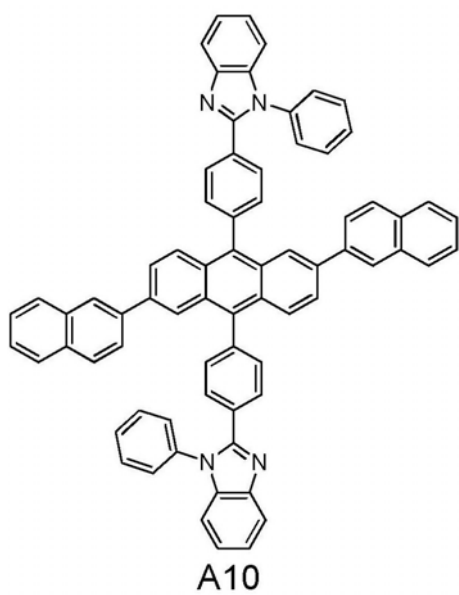
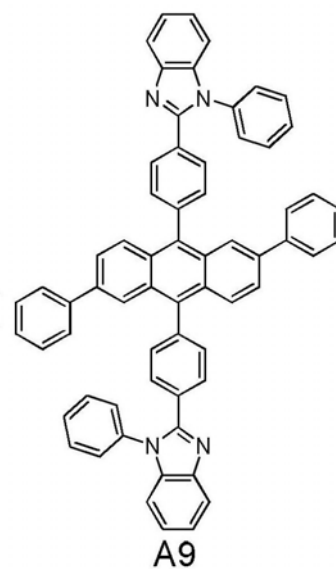
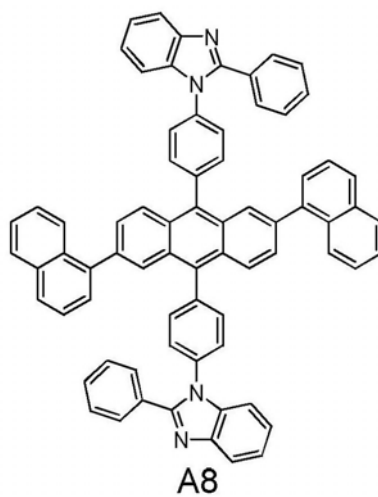
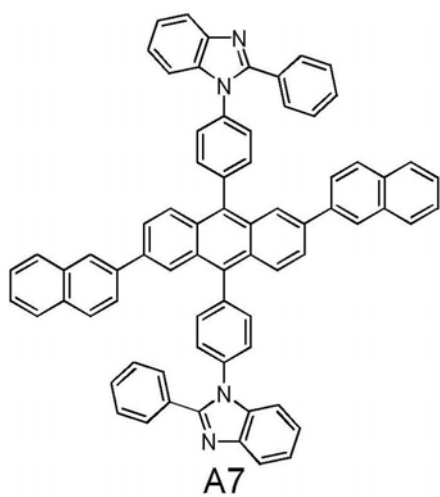
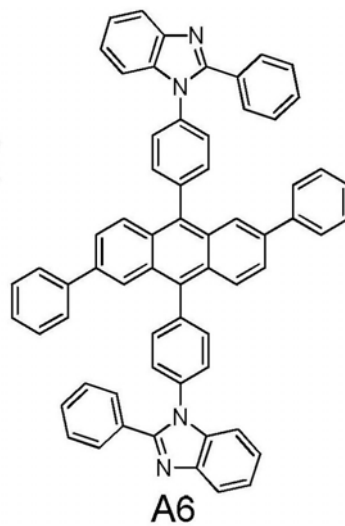
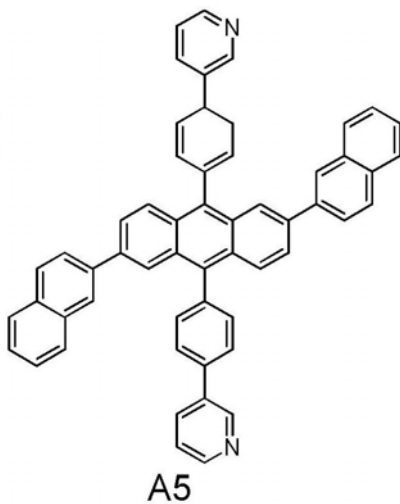
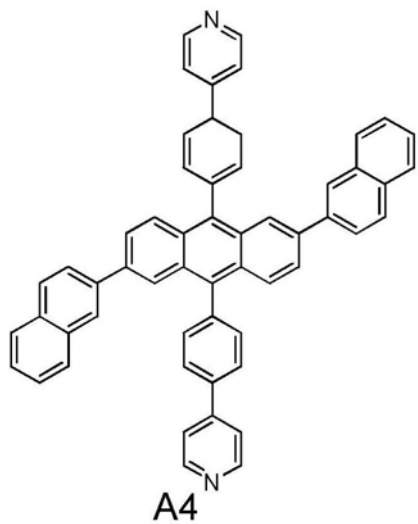


A2

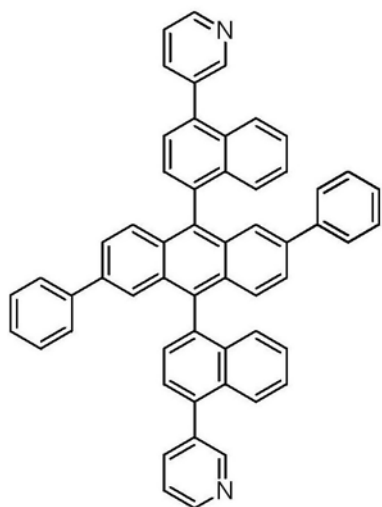


A3

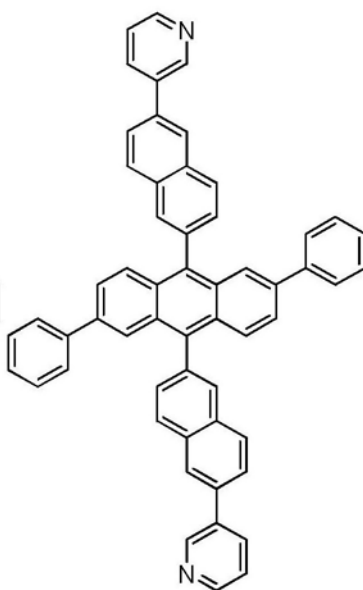
[0028]



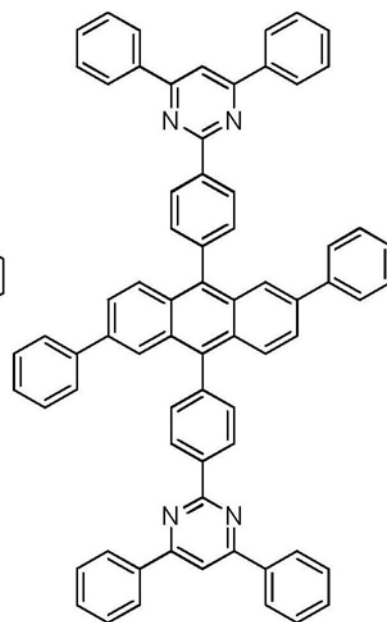
[0029]



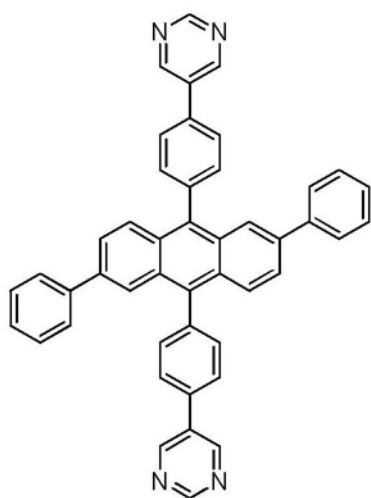
A13



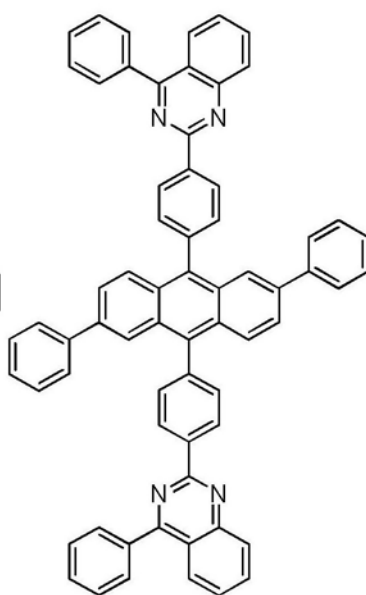
A14



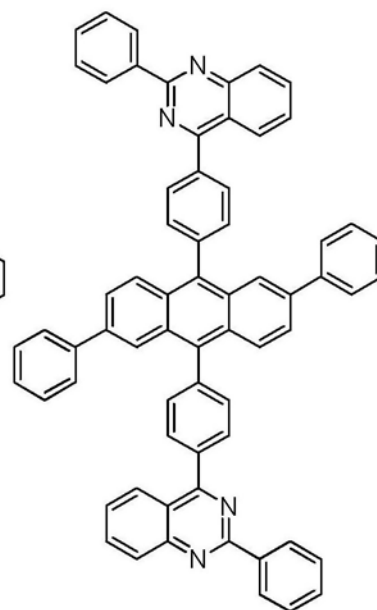
A15



A16

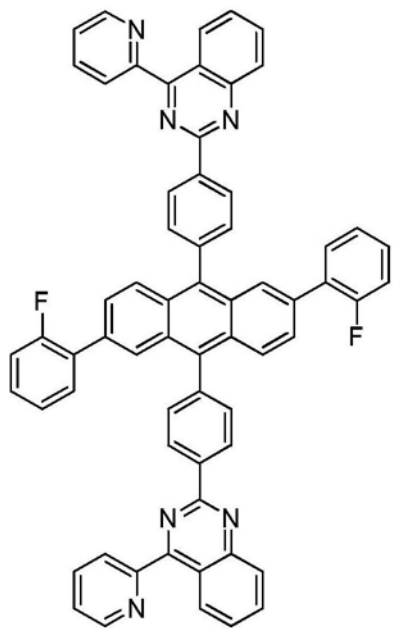


A17

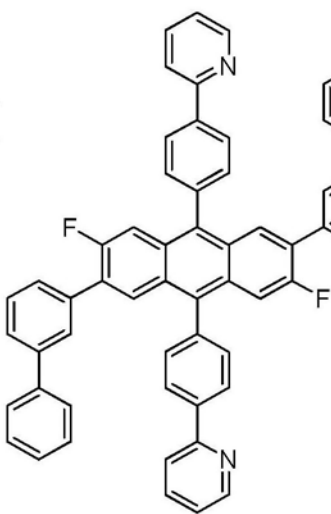


A18

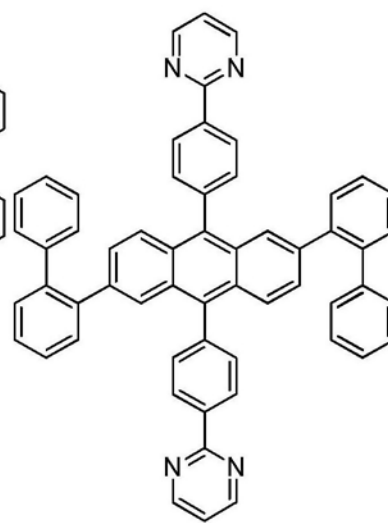
[0030]



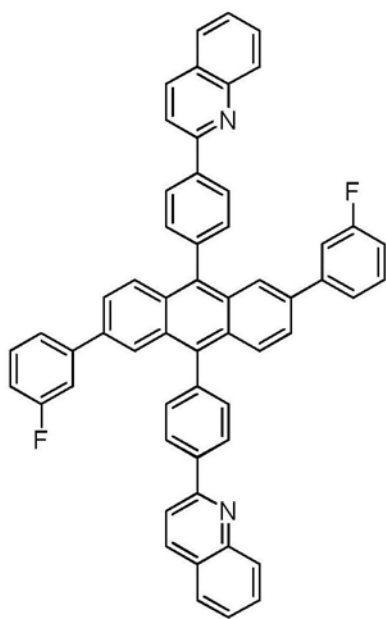
A19



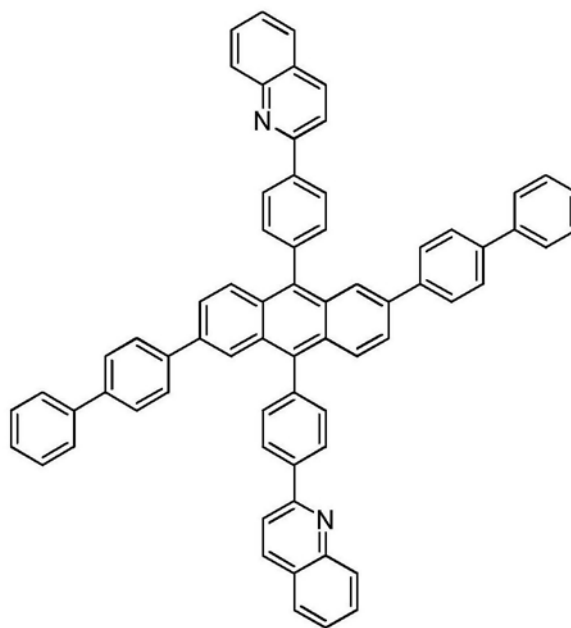
A20



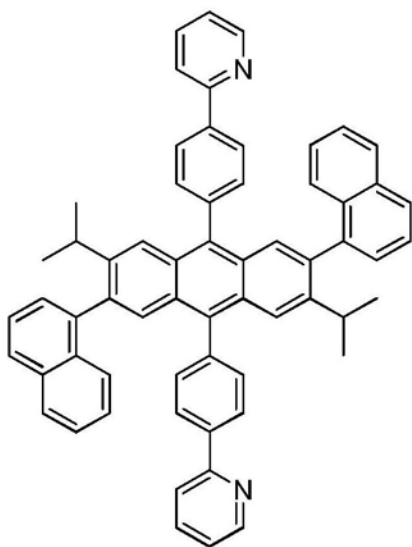
A21



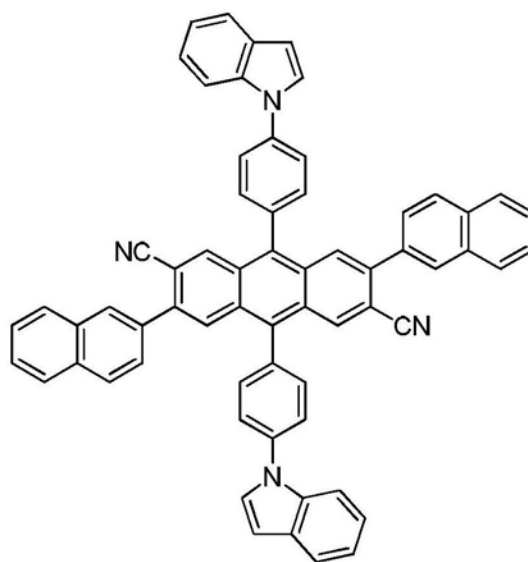
A22



A23

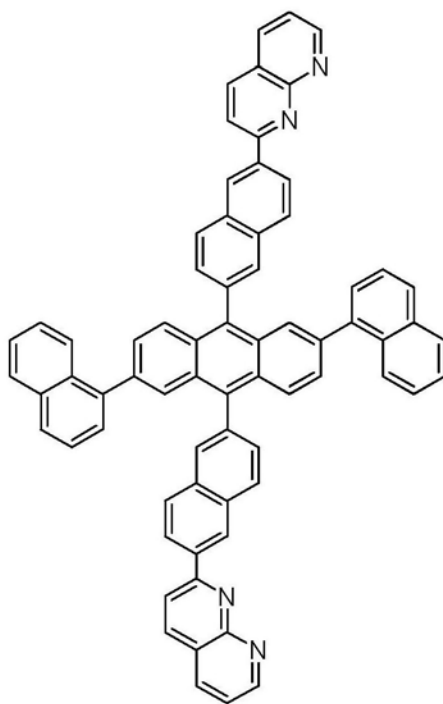


A24

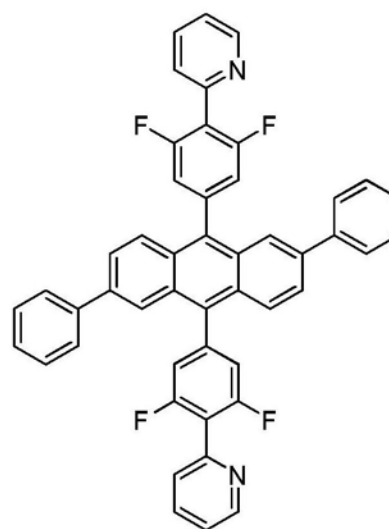


A25

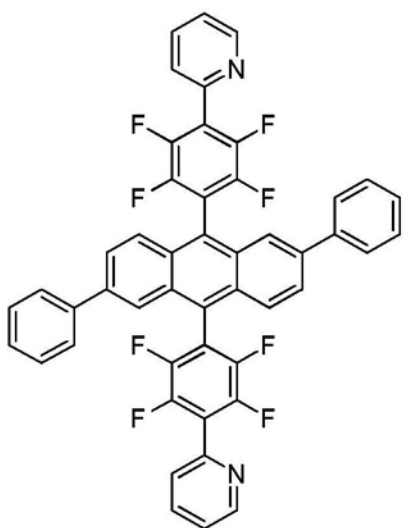
[0031]



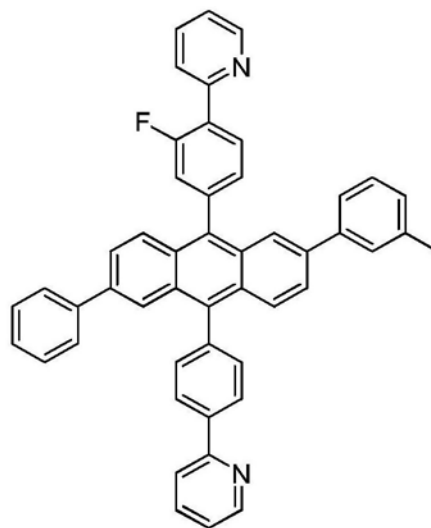
A26



A27

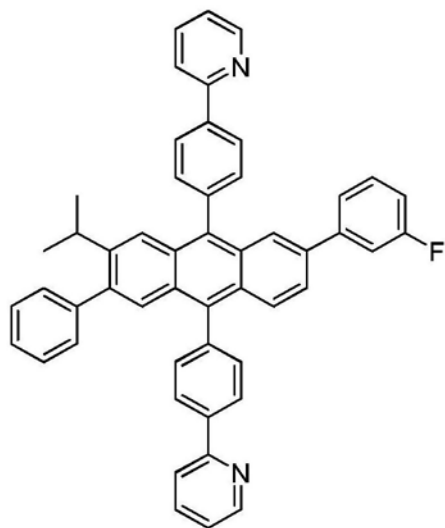


A28

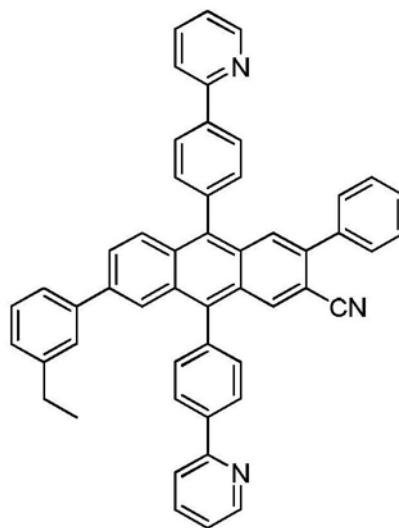


A29

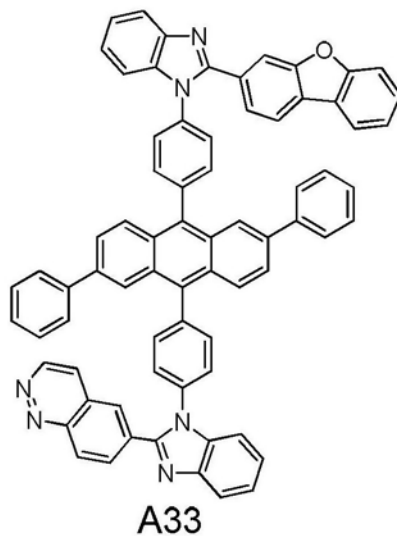
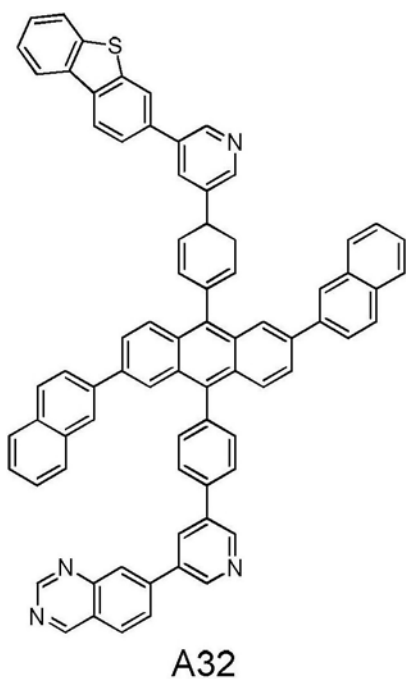
[0032]



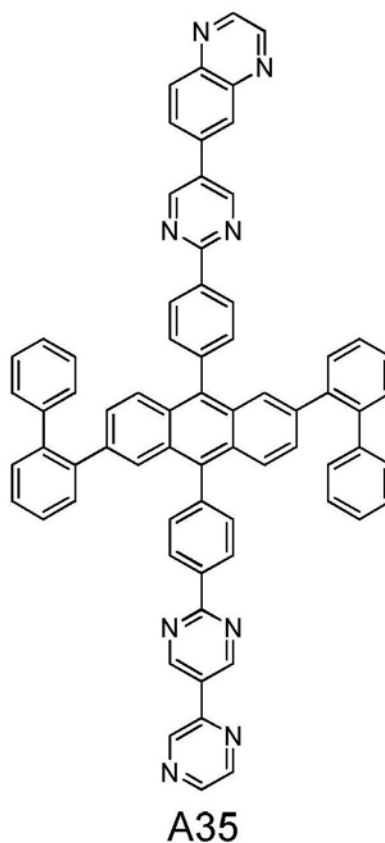
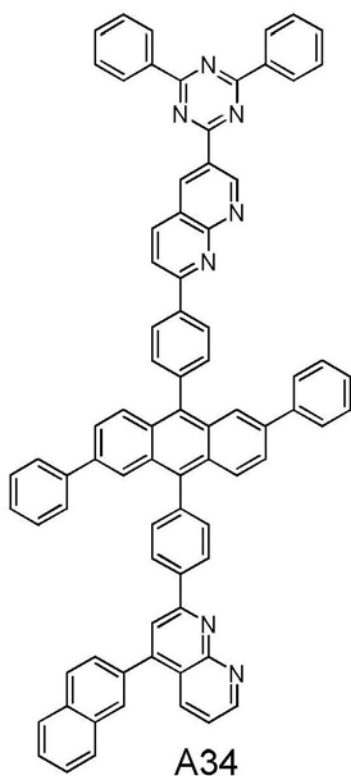
A30



A31

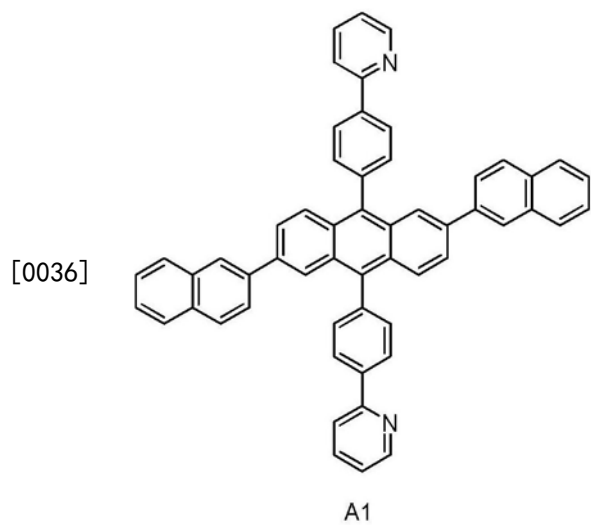


[0033]



[0034] 研究人员经过大量的量化计算进行结构筛选-实验-反馈-调整结构后的发现, 葱的2,6,9,10位同时存在取代基, 且2,6位连接不同芳香取代基时, 可以保护葱环的活性位点, 同时能够调节化合物的HOMO和LUMO值, 从而更好的匹配相邻层的能级, 另外, 保持共平面的结构有利于分子的成膜性, 兼具载流子迁移率高。式(2)~(16)所示基团能够诱导葱骨架的电子云分布适度扩展到取代基团上, 使电子云分布更广, 有助于提高载流子迁移率, 从而获得性能更加的材料。

[0035] 本发明2,6,9,10-位四取代的蒽化合物可以用作有机电致发光器件中的电子传输材料,需要说明的是,用作电子传输材料时,特别优选为A1所示结构



[0037] 与现有技术相比,本发明的化合物具有如下优点:

[0038] (1) 本发明的化合物具有很好的电子传输能力,其用作电子传输材料,能够更好地与发光层主体材料的LUMO能级相匹配,从而能够有效降低器件工作电压且提高器件发光效率,延长器件寿命,在有机电致发光器件的制造中具有非常重要的实际意义。

[0039] (2) 本发明中的这类新材料可以在高效OLED器件中用作电子传输材料。

[0040] (3) 本发明化合物的制备工艺简单易行,原料易得,适合于量产放大。

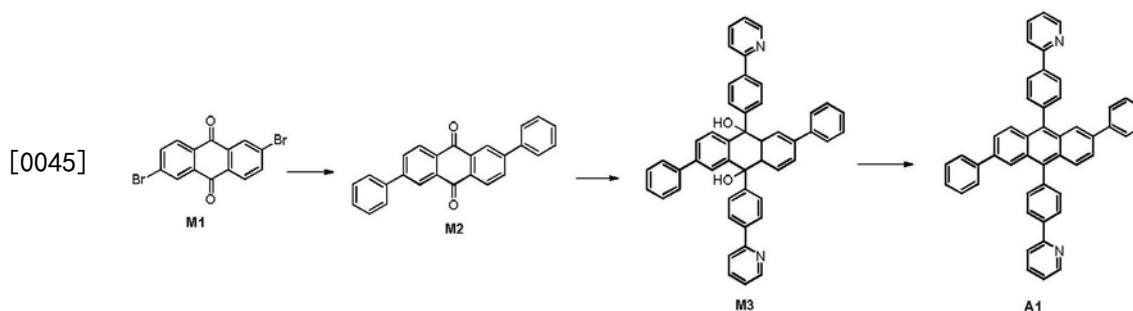
具体实施方式

[0041] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0042] 合成实施例:

[0043] 本发明中未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品。实施例中所用的各种化学药品如石油醚、乙酸乙酯、正己烷、甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、1,2-双(溴甲基)苯、CuI、邻苯二甲酰氯、盐酸苯肼、三氟乙酸、乙酸、反式-二氨基环己烷、碘苯、碳酸铯、磷酸钾、乙二胺、二苯甲酮、环戊酮、9-芴酮、叔丁醇钠、甲烷磺酸、1-溴-2-甲基萘、邻二溴苯、丁基锂、二溴乙烷、邻二溴苯、过氧化苯甲酰、1-(2-溴苯基)-2-甲基萘、N-溴代丁二酰亚胺、甲氧甲基三甲基氯化磷、三(二亚苄基丙酮)二钯、四(三苯基膦)钯、1,3-双二苯基膦丙烷氯化镍、吡啶、3,6-二甲基吡啶、3-(2-萘基)-6-苯基吡啶、N-苯基吡啶-3-硼酸、9-(2-萘基)吡啶-3-硼酸等基础化工原料均可在国内化工产品市场买到。

[0044] 合成实施例1. 化合物A1的合成



[0046] 氮气保护,中间体M1 (36.5g,100mmol) 与苯硼酸 (2.30eq),碳酸钾 (5eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2%eq) 甲苯1000mL+乙醇500mL+水300mL,开启搅拌,加热至100℃回流,反应12h,反应液水洗,有机相干燥,过硅胶柱,浓缩,用石油醚煮洗,得到中间体M2 (31.2g,收率85.4%)。

[0047] 氮气保护下,向装有机械搅拌,低温温度计的10L三口瓶中加入2-(4-溴苯基)吡啶 (2.5eq.),四氢呋喃200mL,开启搅拌,冰乙醇冷浴,液氮降温至-90℃至-80℃,30min内滴加正丁基锂 (2.45eq.),滴加过程中控温-90℃至-80℃,加入中间体M2 (3.62g,10mmol),加毕自然升温,撤去冷浴,继续搅拌8小时。加入氯化铵水溶液,分离有机相,干燥,浓缩,用甲苯重结晶,得到中间体M3 (4.8g,92.3%)

[0048] 氮气保护,向250mL反应瓶中加入乙酸100mL,开启搅拌、加热,反应液升温至60℃左右时加入中间体M3 (5.2g,10mmol),KI (5eq.), $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8eq.),回流 (120℃左右) 反应5小时。过滤,用乙酸,水,乙醇洗滤出物。甲苯重结晶得A1 (4.2g,87.5%)。

[0049] 化合物A1的核磁共振数据:

[0050] ^1H NMR (400MHz,Chloroform) δ 8.97 (s,1H),8.56 (s,1H),8.35 (s,1H),8.28 (s,2H),7.98-7.72 (m,7H),7.57 (d, $J=3.0\text{Hz}$,3H),7.56-7.38 (m,8H),7.27 (d, $J=12.0\text{Hz}$,5H)。

[0051] 合成实施例2.化合物A2的合成

[0052] 合成步骤同化合物A1,不同在于将4-溴联苯替换为等当量的4-溴-(2-萘)苯,反应结束后,分离得到白色固体6.0g,收率为84.5%。

[0053] 化合物A2的核磁共振数据:

[0054] ^1H NMR (400MHz,Chloroform) δ 8.97 (s,3H),8.45 (d, $J=84.0\text{Hz}$,5H),8.35-8.31 (m,2H),8.28 (s,5H),8.07 (d, $J=12.0\text{Hz}$,6H),7.99 (s,3H),7.79 (t, $J=8.0\text{Hz}$,5H),7.63 (s,3H),7.60-7.47 (m,21H),7.38 (s,3H),7.26 (d, $J=12.0\text{Hz}$,5H)。

[0055] 合成实施例3.化合物A3的合成

[0056] 合成步骤同化合物A1,不同在于将4-溴联苯替换为等当量的2-溴菲,反应结束后,分离得到白色固体6.2g,收率为88.3%。

[0057] ^1H NMR (400MHz,Chloroform) δ 9.11 (s,1H),8.97 (s,1H),8.70 (s,1H),8.56 (s,1H),8.43 (s,1H),8.35 (s,1H),8.28 (s,2H),8.15 (s,1H),7.91 (d, $J=8.0\text{Hz}$,2H),7.84-7.68 (m,8H),7.66 (d, $J=10.0\text{Hz}$,2H),7.59-7.48 (m,6H),7.28 (s,1H)。

[0058] 合成实施例4.化合物A4的合成

[0059] 合成步骤同化合物A1,不同在于将4-溴联苯替换为等当量的2-溴蒽,反应结束后,分离得到白色固体4.6g,收率为75.9%。

[0060] ^1H NMR (400MHz,Chloroform) δ 8.97 (s,1H),8.46 (d, $J=84.0\text{Hz}$,2H),8.34-8.31 (m,1H),8.28 (s,2H),8.19 (s,1H),8.06 (d, $J=16.0\text{Hz}$,5H),7.92 (d, $J=1.8\text{Hz}$,5H),7.79 (t,

$J=8.0\text{Hz}$, 6H), 7.59-7.47 (m, 6H), 7.28 (s, 1H) .

[0061] 合成实施例5. 化合物A5的合成

[0062] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将4-溴联苯替换为等当量的溴苯, 将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的2-(4-苯硼酸)-吡嗪, 反应结束后, 分离得到白色固体5.2g, 收率为80.0%。

[0063] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.93-8.86 (m, 2H), 8.86-8.76 (m, 4H), 8.35 (s, 4H), 7.89 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.41 (s, 2H) .

[0064] 合成实施例6. 化合物A6的合成

[0065] 合成步骤同化合物A5, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的5-(4-苯硼酸)-嘧啶, 反应结束后, 分离得到白色固体4.9g, 收率为72.4%。

[0066] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.57 (s, 2H), 9.09 (s, 4H), 8.97 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.65 (s, 4H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H), 7.41 (s, 1H), 7.25 (s, 8H) .

[0067] 合成实施例7. 化合物A7的合成

[0068] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的2-(4-苯硼酸)-5-氰基嘧啶, 反应结束后, 分离得到白色固体5.2g, 收率为78.5%。

[0069] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.29 (s, 2H), 8.97 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.96 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.41 (s, 2H), 7.25 (s, 2H) .

[0070] 合成实施例8. 化合物A8的合成

[0071] 合成步骤同化合物A7, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的5-(4-苯硼酸)-嘧啶, 反应结束后, 分离得到白色固体4.9g, 收率为72.4%。

[0072] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.57 (s, 2H), 9.09 (s, 4H), 8.97 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.65 (s, 4H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H), 7.41 (s, 1H), 7.25 (s, 8H) .

[0073] 合成实施例9. 化合物A9的合成

[0074] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的2-(4-苯硼酸)-1,8-二萘吡啶, 反应结束后, 分离得到白色固体4.8g, 收率为75.3%。

[0075] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 2H), 8.69 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 8.37 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 3H), 8.07 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 3H), 7.94 (s, 1H), 7.85 (s, 3H), 7.65 (s, 3H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.41 (s, 3H) .

[0076] 合成实施例10. 化合物A10的合成

[0077] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的7-(4-苯硼酸)-喹啉, 得到淡黄色固体4.7g, 收率73.6%。

[0078] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.13 (s, 2H), 8.97 (s, 3H), 8.92 (s, 1H), 8.28 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H), 8.07 (s, 2H), 7.65 (s, 4H), 7.63-7.44 (m, 9H), 7.40 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), 7.25 (s, 8H) .

[0079] 合成实施例11. 化合物A11的合成

[0080] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的2-(4-苯硼酸)-喹啉, 得到淡黄色固体5.9g, 收率92.4%。

[0081] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.69 (s, 2H), 8.37 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 2H),

8.10 (s, 2H), 8.10 (s, 1H), 8.18-7.79 (m, 4H), 8.18-7.68 (m, 4H), 8.18-7.59 (m, 4H), 8.18-7.43 (m, 4H), 8.18-7.11 (m, 5H).

[0082] 合成实施例12. 化合物A12的合成

[0083] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的4,6-二苯基-嘧啶-2硼酸, 得到淡黄色固体3.4g, 收率74.5%。

[0084] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.38 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 2H), 8.23 (s, 1H), 7.94 (s, 4H), 7.81 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.55 (s, 6H), 7.49 (s, 2H), 7.41 (s, 2H).

[0085] 合成实施例13. 化合物A13的合成

[0086] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的3,5-二(2-吡啶)-苯硼酸, 得到淡黄色固体4.8g, 收率74.5%。

[0087] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.87 (s, 2H), 8.74 (s, 1H), 8.36 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), 7.65 (s, 2H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.39 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 3H), 7.14 (s, 2H), 6.90 (s, 2H).

[0088] 合成实施例14. 化合物A14的合成

[0089] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将1-(4-硼酸苯基)-2-苯基-1H-苯并咪唑替换为等当量的4-(4-苯硼酸)-三联吡啶, 得到淡黄色固体3.2g, 收率75.2%。

[0090] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.16 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 8H), 8.97 (s, 2H), 8.45 (d, $J=80.0\text{Hz}$, 6H), 7.74 (s, 4H), 7.65 (s, 3H), 7.53 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H), 7.41 (s, 1H), 7.24 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 12H).

[0091] 合成实施例15. 化合物A15的合成

[0092] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的4,6-二苯基-2-(4-溴苯基)嘧啶, 反应结束后, 分离得到白色固体6.0g, 收率为84.5%。

[0093] 化合物A2的核磁共振数据:

[0094] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 3H), 8.45 (d, $J=84.0\text{Hz}$, 5H), 8.35-8.31 (m, 2H), 8.28 (s, 5H), 8.07 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 6H), 7.99 (s, 3H), 7.79 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 5H), 7.63 (s, 3H), 7.60-7.47 (m, 21H), 7.38 (s, 3H), 7.26 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 5H).

[0095] 合成实施例16. 化合物16的合成

[0096] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的5-(4-溴苯基)嘧啶, 反应结束后, 分离得到白色固体6.2g, 收率为88.3%。

[0097] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.11 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.15 (s, 1H), 7.91 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.84-7.68 (m, 8H), 7.66 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H), 7.59-7.48 (m, 6H), 7.28 (s, 1H).

[0098] 合成实施例17. 化合物A17的合成

[0099] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴苯基)-4-苯基喹唑啉, 反应结束后, 分离得到白色固体4.6g, 收率为75.9%。

[0100] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.46 (d, $J=84.0\text{Hz}$, 2H), 8.34-8.31 (m, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.06 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 5H), 7.92 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 5H), 7.79 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 7.59-7.47 (m, 6H), 7.28 (s, 1H).

[0101] 合成实施例18. 化合物A18的合成

[0102] 合成步骤同化合物A1,不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-苯基-4-(4-溴苯基)喹啉,反应结束后,分离得到白色固体5.2g,收率为80.0%。

[0103] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H) , 8.93-8.86 (m, 2H) , 8.86-8.76 (m, 4H) , 8.35 (s, 4H) , 7.89 (s, 2H) , 7.65 (s, 2H) , 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H) , 7.41 (s, 2H) .

[0104] 合成实施例19. 化合物A19的合成

[0105] 合成步骤同化合物A1,不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴苯基)-4-(2-吡啶基)喹啉,反应结束后,分离得到白色固体4.9g,收率为72.4%。

[0106] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.57 (s, 2H) , 9.09 (s, 4H) , 8.97 (s, 2H) , 8.35 (s, 2H) , 7.65 (s, 4H) , 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H) , 7.41 (s, 1H) , 7.25 (s, 8H) .

[0107] 合成实施例20. 化合物A20的合成

[0108] 合成步骤同化合物A1,不同在于将苯硼酸替换为等当量的3-联苯硼酸,反应结束后,分离得到白色固体5.2g,收率为78.5%。

[0109] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.29 (s, 2H) , 8.97 (s, 1H) , 8.35 (s, 1H) , 7.96 (s, 2H) , 7.65 (s, 2H) , 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H) , 7.41 (s, 2H) , 7.25 (s, 2H) .

[0110] 合成实施例21. 化合物A21的合成

[0111] 合成步骤同化合物A1,不同在于将苯硼酸替换为等当量的2-联苯硼酸,将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的5-(4-溴苯基)-嘧啶,反应结束后,分离得到白色固体4.9g,收率为72.4%。

[0112] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.57 (s, 2H) , 9.09 (s, 4H) , 8.97 (s, 2H) , 8.35 (s, 2H) , 7.65 (s, 4H) , 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H) , 7.41 (s, 1H) , 7.25 (s, 8H) .

[0113] 合成实施例22. 化合物A22的合成

[0114] 合成步骤同化合物A1,不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴苯基)喹啉,将苯硼酸替换为等当量的3-氟苯硼酸,反应结束后,分离得到白色固体4.8g,收率为75.3%。

[0115] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 2H) , 8.69 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H) , 8.37 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 3H) , 8.07 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 3H) , 7.94 (s, 1H) , 7.85 (s, 3H) , 7.65 (s, 3H) , 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H) , 7.41 (s, 3H) .

[0116] 合成实施例23. 化合物A23的合成

[0117] 合成步骤同化合物A1,不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴苯基)喹啉,将苯硼酸替换为等当量的4-联苯硼酸,得到淡黄色固体4.7g,收率73.6%。

[0118] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.13 (s, 2H) , 8.97 (s, 3H) , 8.92 (s, 1H) , 8.28 (d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H) , 8.07 (s, 2H) , 7.65 (s, 4H) , 7.63-7.44 (m, 9H) , 7.40 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H) , 7.25 (s, 8H) .

[0119] 合成实施例24. 化合物A24的合成

[0120] 合成步骤同化合物A1,不同在于将苯硼酸替换为等当量的1-萘硼酸,得到淡黄色固体5.9g,收率92.4%。

[0121] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H) , 8.69 (s, 2H) , 8.37 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 2H) , 8.10 (s, 2H) , 8.10 (s, 1H) , 8.18-7.79 (m, 4H) , 8.18-7.68 (m, 4H) , 8.18-7.59 (m, 4H) , 8.18-7.43 (m, 4H) , 8.18-7.11 (m, 5H) .

[0122] 合成实施例25. 化合物A25的合成

[0123] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的吡啶-4-基, 将苯硼酸替换为等当量的2-萘硼酸, 得到淡黄色固体3.4g, 收率74.5%。

[0124] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.38 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 2H), 8.23 (s, 1H), 7.94 (s, 4H), 7.81 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.55 (s, 6H), 7.49 (s, 2H), 7.41 (s, 2H) .

[0125] 合成实施例26. 化合物A26的合成

[0126] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴苯基)喹啉, 将苯硼酸替换为等当量的2-萘硼酸, 得到淡黄色固体4.8g, 收率74.5%。

[0127] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.87 (s, 2H), 8.74 (s, 1H), 8.36 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), 7.65 (s, 2H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.39 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 3H), 7.14 (s, 2H), 6.90 (s, 2H) .

[0128] 合成实施例27. 化合物A27的合成

[0129] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴-2-, 6-二氟苯基)吡啶, 得到淡黄色固体3.2g, 收率75.2%。

[0130] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 9.16 (d, $J=16.0\text{Hz}$, 8H), 8.97 (s, 2H), 8.45 (d, $J=80.0\text{Hz}$, 6H), 7.74 (s, 4H), 7.65 (s, 3H), 7.53 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 7H), 7.41 (s, 1H), 7.24 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 12H) .

[0131] 合成实施例28. 化合物A28的合成

[0132] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴-2-, 2, 5, 6-四氟苯基)吡啶, 得到淡黄色固体4.8g, 收率74.5%。

[0133] ^1H NMR (400MHz, Chloroform) δ 8.97 (s, 1H), 8.87 (s, 2H), 8.74 (s, 1H), 8.36 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), 7.65 (s, 2H), 7.54 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 4H), 7.39 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 3H), 7.14 (s, 2H), 6.90 (s, 2H) .

[0134] 合成实施例29. 化合物A29的合成

[0135] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴-2-氟苯基)吡啶, 得到淡黄色固体4.9g, 收率72.1%。

[0136] 合成实施例30. 化合物A30的合成

[0137] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将苯基替换为等当量的氟代苯, 2-(4-溴苯基)吡啶替换为等当量的2-(4-溴-2-异丙基-2苯基)吡啶, 得到淡黄色固体5.2g, 收率78.5%。

[0138] 合成实施例31. 化合物A31的合成

[0139] 合成步骤同化合物A1, 不同在于将苯基替换为等当量的乙基苯基, 得到淡黄色固体4.5g, 收率74.5%。

[0140] 本发明的中间体和化合物的分析检测使用AB SCIEX质谱仪 (4000QTRAP) 和布鲁克核磁共振仪 (400M) 。

[0141] 表1: 合成实施例中合成结构化合物的分析检测数据

[0142]

化合物	分子式	MS (m/e)	元素分析 (%)
A1	C48H32N2	636.5	C, 90.67; H, 5.10; N, 4.32
A2	C48H32N2	636.4	C, 90.79; H, 5.00; N, 4.43
A3	C48H32N2	636.2	C, 90.58; H, 5.02; N, 4.45
A4	C56H38N2	738.4	C, 91.29; H, 5.34; N, 3.50
A5	C56H38N2	738.6	C, 91.46; H, 5.32; N, 3.63
A6	C64H42N4	867.3	C, 88.89; H, 4.65; N, 6.31
A7	C72H46N4	966.2	C, 89.58; H, 4.63; N, 5.42
A8	C72H46N4	966.2	C, 89.56; H, 4.81; N, 5.74
A9	C64H42N4	866.5	C, 88.89; H, 4.75; N, 6.28
A10	C72H46N4	966.2	C, 89.75; H, 4.62; N, 5.56
A11	C56H36N2	736.8	C, 91.43; H, 4.68; N, 3.52
A12	C54H34N4	738.5	C, 87.65; H, 4.38; N, 7.46
A13	C56H36N2	736.7	C, 91.69; H, 4.75; N, 3.61
A14	C56H36N2	736.7	C, 91.30; H, 4.47; N, 3.39
A15	C70H46N4	943.4	C, 89.35; H, 4.53; N, 5.68
A16	C46H30N4	638.1	C, 86.40; H, 4.35; N, 8.46
A17	C66H42N4	891.07	C, 88.99; H, 4.78; N, 6.10
A18	C66H42N4	891.07	C, 88.89; H, 4.53; N, 6.15
A19	C64H38F2N6	929.02	C, 82.99; H, 4.03; N, 9.12
A20	C60H38F2N2	824.80	C, 87.36; H, 4.64; N, 3.40
A21	C58H38N4	790.95	C, 88.48; H, 4.39; N, 7.21
A22	C56H34F2N2	772.88	C, 87.42; H, 4.30; N, 3.35
A23	C68H44N2	889.09	C, 91.97; H, 4.74; N, 3.20
A24	C62H48N2	821.90	C, 90.70; H, 5.89; N, 3.41
A25	C64H38N4	862.99	C, 89.26; H, 4.30; N, 6.28

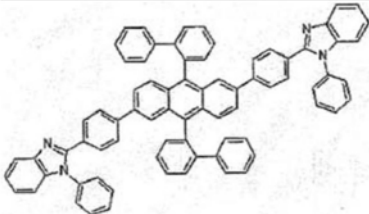
[0143]

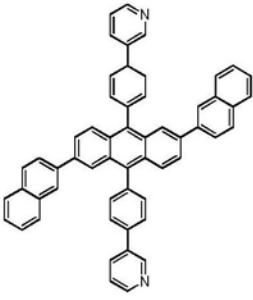
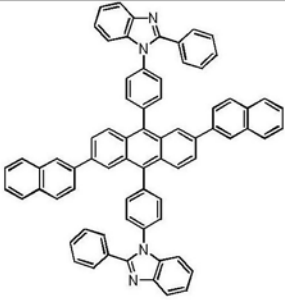
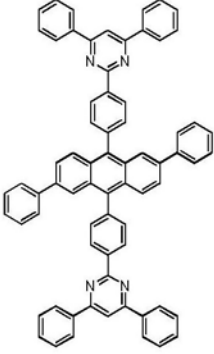
A26	C70H42N4	939.11	C, 89.69; H, 4.41; N, 5.59
A27	C48H28F4N2	708.74	C, 81.72; H, 3.85; N, 3.60
A28	C48H24F8N2	780.70	C, 73.37; H, 3.42; N, 3.15
A29	C49H33FN2	668.80	C, 88.80; H, 4.97; N, 4.19
A30	C51H37FN2	696.29	C, 87.90; H, 5.35; N, 4.20
A31	C52H35N3	689.84	C, 88.79; H, 5.11; N, 6.09
A32	C76H48N3S	1048.36	C, 86.99; H, 4.61; N, 5.34
A33	C72H44N6O	1009.16	C, 85.69; H, 4.39; N, 8.33
A34	C79H49N7	1095.40	C, 86.55; H, 4.51; N, 8.94
A35	C70H44N8	977.15	C, 84.32; H, 4.45; N, 11.24

[0144] 使用高斯软件对化合物进行结构优化,计算方法为密度泛函理论(DFT)的杂化泛函B3LYP和基组6-31G(d,p),并评价化合物A1、A5、A7、A9、A13以及已知化合物a、b的最高占有分子轨道(HOMO)、最低未占分子轨道(LUMO),其结果示于表2中。

[0145] 表2:本发明化合物与对比文件化合物能级值

[0146]

化合物	HOMO	LUMO
(b)	4.98	1.97
 (a)	5.07	1.79
	5.10	2.02

		5.13	2.04
[0147]		5.09	2.08
		5.15	2.13

[0148] 从上述计算结果比较可以看出,本发明化合物与专利KR2015024288A中的化合物相比,HOMO及LUMO更深,更有利于发挥空穴阻挡的作用,同时能够降低与相邻功能层之间的能系差,有利于降低器件的电压;而本专利化合物与专利W003/060956相比,本专利化合物母核上的活泼位点受到保护,热力学稳定能提高,能够提高材料的器件寿命,更有可能实现商业化的用途,同时具有HOMO和LUMO更深的特点,能够起到降低电压以及空穴阻挡的作用。本发明化合物与已公开专利化合物相比,其性能会有非常明显的改善。

[0149] 器件实施例:

[0150] 本发明有机电致发光器件的结构优选如下所述组成的结构:

[0151] (1) 阳极/空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/发光层(EML)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)/阴极;

[0152] (2) 阳极/空穴传输层(HTL)/发光层(EML)/空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)/阴极

[0153] 上述“/”表示不同功能层之间按顺序层叠。

[0154] 在该优选的实施方式中,有机电致发光器件具有更低的工作电压和更高的发光效率。

[0155] 基片可以使用传统有机发光有机电致发光器件中的基板,例如:玻璃或塑料。阳极

材料可以采用透明的高导电性材料,例如铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等。在实施例的有机电致发光器件制作中选用玻璃基板,ITO作阳极材料。

[0156] 常见的空穴注入材料有CuPc,TNATA和PEDT:PSS等。本发明的有机电致发光器件的空穴注入层采用2-TNATA。

[0157] 空穴传输层可以采用N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)或N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(NPB)等三芳胺类材料。在本发明制作的有机电致发光器件中空穴传输材料选用NPB。

[0158] 有机电致发光器件结构可以为单发光层也可以是多发光层结构。本发明实施例中采用了单发光层的结构。发光层中包括发光主体材料和发光染料,其中发光染料与发光主体材料的质量比通过在器件制备过程中调控两者的蒸镀速率来控制,通常控制发光染料与发光主体材料的蒸镀速率比为1%至8%,优选3%至5%。

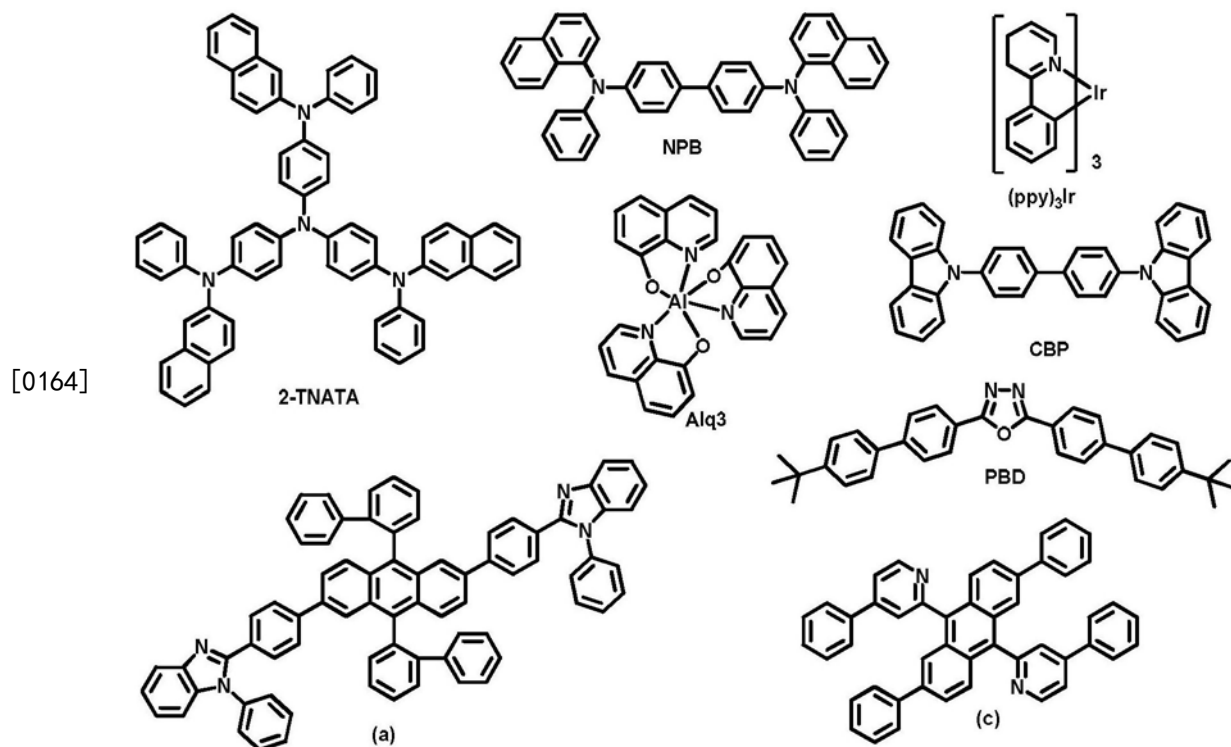
[0159] 常用的发光染料包括金属铱配合物Ir(ppy)、FIrpic,以及纯有机小分子、红荧烯、DPP、DCJ、DCM等。

[0160] 常用的发光主体材料包括BA1q、AND、CBP、mCP、TBPe等。

[0161] 常见的电子传输材料有Alq₃、Bphen、BCP、PBD等,本发明选用Alq₃、式(a)、式(c)作为电子传输层材料与本发明化合物进行对比。

[0162] 在本发明的有机电致发光器件制作中所选用阴极材料是LiF/Al。

[0163] 本发明中使用的几种材料具体结构见下:



[0165] 上述有机电致发光材料,本领域人员基于公知方法可以自行制备或从化工市场购买。

[0166] 器件实施例1. 本发明化合物用作有机电致发光器件中电子传输材料

[0167] 本实施例共制备9个有机电致发光器件,其结构为,在基片上按照“空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/发光层(EML)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)/阴极”的顺序

层叠,各层由以下材料构成:

[0168] IT0/2-TNATA (30nm) /NPB (20nm) /CBP:Ir (ppy)₃ (5%) (20nm) /本发明化合物 (50nm) /LiF (1nm) /Al。

[0169] 制备本发明器件的电子传输层时,材料选用方案为:一种本发明的优选化合物、或一种本发明优选化合物与LiQ掺杂、或者两种本发明的优选化合物掺杂(掺杂比例为10:90-90:10)。

[0170] 其中4个对比有机电致发光器件,电子传输材料选用Alq₃、式(a)化合物和式(c)化合物。

[0171] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0172] 将表面涂覆了IT0透明导电薄膜的玻璃基板在清洗液中超声清洗,在去离子水中超声处理,在乙醇:丙酮混合溶液中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全去除水分,用紫外灯进行刻蚀和臭氧处理,并用低能阳离子束轰击表面;

[0173] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀2-TNATA,调节蒸镀速率为0.1nm/s,形成厚度为30nm的空穴注入层;在空穴注入层之上真空蒸镀化合物NPB,形成厚度为20nm的空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s;在空穴传输层之上真空蒸镀EML作为器件的发光层,EML包括主体材料和染料材料,利用多源共蒸的方法,调节主体材料CBP蒸镀速率为0.1nm/s,染料材料Ir (ppy)₃蒸镀速率按照掺杂比例设定,蒸镀总膜厚为20nm;

[0174] 制备器件电子传输层时的材料方案如上所述其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为50nm;

[0175] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为1nm的LiF作为电子注入层,厚度为150nm的Al层作为器件的阴极。

[0176] 对所得有机电致发光器件在相同亮度(10000cd/m²)下测定驱动电压和电流效率,性能见表3。

[0177] 表3:机电致发光器件的驱动电压和电流效率

[0178]

器件例	ETL 材料	要求亮度 cd/m ²	电压 V	电流效率 cd/A	LT90 (h)
器件实施例 1-1	A1	10000	4.8	40	25
器件实施例 1-2	A5	10000	4.9	38	26
器件实施例 1-3	A7	10000	4.6	38	27
器件实施例 1-4	A11	10000	4.8	40	24
器件实施例 1-5	A18	10000	4.7	39	23
器件实施例 1-6	A22	10000	4.6	40	24
器件实施例 1-7	A26	10000	4.8	39	23
器件实施例 1-8	A1: LiQ(90: 10)	10000	4.5	43	29
器件实施例 1-9	A1: LiQ(50: 50)	10000	4.3	45	31
器件实施例 1-10	A5: LiQ(50: 50)	10000	4.4	46	29
器件实施例 1-11	A7: LiQ(50: 50)	10000	4.3	44	30
器件实施例 1-12	A1: LiQ(60: 40)	10000	4.2	47	33
器件实施例 1-13	A1: LiQ(10: 90)	10000	4.5	43	30
器件实施例 1-14	A5: A18(60: 40)	10000	4.4	46	31
器件实施例 1-15	A5: A22(60: 40)	10000	4.3	47	32
器件对比例 1-1	Alq3	10000	5.6	30	15
器件对比例 1-2	a	10000	5.2	35	18
器件对比例 1-3	c	10000	5.0	32	23
器件对比例 1-4	a: LiQ (60: 40)	10000	5.0	37	19
器件对比例 1-5	c: LiQ (60: 40)	10000	4.8	34	26

[0179] 由表3中公开的器件实施例1-1到1-15的器件性能与器件对比例1-1到1-5可见,在有机电致发光器件结构中其他材料相同的情况下,采用本发明材料对器件的ETL材料进行调整,可以显著地降低器件的工作电压,并大幅度提高器件的发光效率。这与本发明中的系列化合物具有较深的LUMO值以及较好的电子迁移率有关。另外,本发明材料与LiQ掺杂使用时,在不同掺杂比例条件下,与未掺杂实施例相比均取得了更低的器件电压,同时能够保持效率一致的情况下,期间的寿命有了明显的延长;采用本发明的两种化合物进行掺杂使用时,其器件的电压与未掺杂器件相比较也有明显的降低,实施例器件也表现出更长的寿命。

[0180] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这

些简单变型均属于本发明的保护范围。

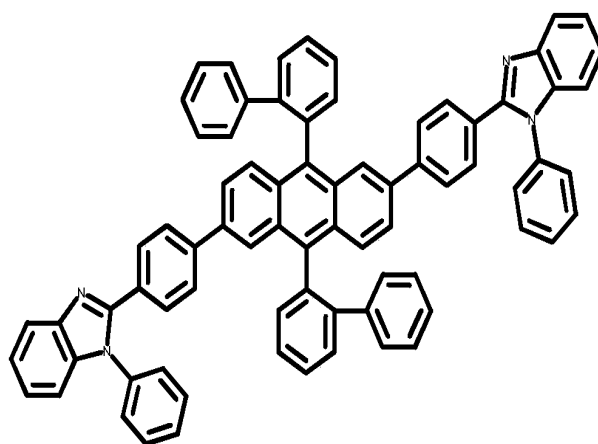
[0181] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0182] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

专利名称(译)	有机电致发光器件以及含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物		
公开(公告)号	CN109309166A	公开(公告)日	2019-02-05
申请号	CN2017110631477.3	申请日	2017-07-28
[标]申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 固安鼎材科技有限公司		
[标]发明人	邢其锋 李之洋 刘叔尧 任雪艳		
发明人	邢其锋 李之洋 刘叔尧 任雪艳		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07D213/06 C07D235/18 C07D215/06 C07D471/04 C07D239/26 C07D239/74 C07D209/18 C07D213/26 C07D213/57 C07D405/14 C07D403/14 C07D519/00		
CPC分类号	H01L51/0053 C07D209/18 C07D213/06 C07D213/26 C07D213/57 C07D215/06 C07D235/18 C07D239/26 C07D239/74 C07D403/14 C07D405/14 C07D471/04 C07D519/00 H01L51/0056 H01L51/5072		
代理人(译)	崔永华		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有2,6,9,10-位四取代的蒽化合物的有机电致发光器件，本发明的2,6,9,10-位四取代的蒽化合物具有如下通式(1)所示的结构。由于本发明的化合物具有合适的HOMO和LUMO能级，载流子传输性能更佳，因而，本发明的有机电致发光器件具有更好地实用性能。采用本发明化合物与LiQ掺杂，或者本发明的两种化合物掺杂作为双层电子传输层材料所制备的有机电致发光器件能够在电压、效率以及寿命等方面对于非掺杂器件表现出更优的性质。



(a)