



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105778891 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201610141822.0

(22)申请日 2016.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105778891 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 林存生 张善国 付海超 付文岗

石宇 胡葆华 孟凡民

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

11212

代理人 王澎

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01) (续)

(56)对比文件

KR 20120093076 A,2012.08.22,权利要求4,6.

KR 20120135501 A,2012.12.14,说明书第56,61页,表1.

CN 105154067 A,2015.12.16,说明书第3页,第【0020】-【0021】段.

KR 20120093076 A,2012.08.22,权利要求4,6.

KR 20120135501 A,2012.12.14,说明书第56,61页,表1.

CN 105154067 A,2015.12.16,说明书第3页,第【0020】-【0021】段.

KR 20140046303 A,2014.04.18,权利要求8,实施例,表6-70,实验例1.

TW 201251166 A1,2012.12.16,权利要求7.

TW 201251166 A1,2012.12.16,权利要求7.

KR 20150106501 A,2015.09.22,权利要求10,或说明书第27页.

KR 20150106501 A,2015.09.22,权利要求10,或说明书第27页.

CN 104263351 A,2015.01.07,权利要求2-4.

CN 104263351 A,2015.01.07,权利要求2-4.

CN 104203955 A,2014.12.10,说明书第22-23页,第【0118】段.

CN 104203955 A,2014.12.10,说明书第22-23页,第【0118】段. (续)

审查员 陈雅清

权利要求书3页 说明书39页 附图1页

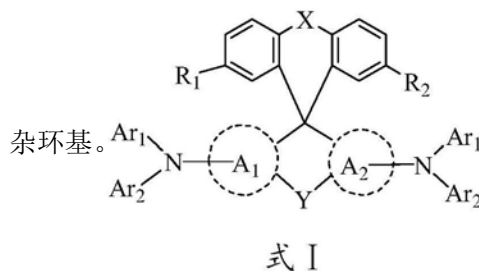
(54)发明名称

有机光电材料、其制备方法以及包括该有机材料的有机电致发光器件

(57)摘要

本发明涉及有机光电材料、其制备方法以及包括该有机材料的有机电致发光器件,该材料由式I所示:R₁、R₂各自独立地为氢、卤基、氰基、硝基、异硫氰基、磺酰基、亚砷基、酰胺基、碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为1~12的烷氧基;A₁、A₂各自独立地为苯基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基或含有N、S、O中的至少一种的芳族杂环基;具有基团R₁、R₂的两个苯基上与基团R₁和R₂相对的两个对位之间直接成键相连或通过X相连接;A₁与A₂之间直接成键相连或通过Y相连;X、

Y各自独立地为硫、氧、碳原子数为1~6的亚烷基或碳原子数为2~6的亚烯基;Ar₁、Ar₂各自独立地为苯基、芳氰基、苯烷基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基或含有N、S、O中的至少一种的芳族



式 I

CN 105778891 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

C07D 307/91(2006.01)

C07C 211/61(2006.01)

C07D 333/76(2006.01)

C07D 407/14(2006.01)

C07D 493/10(2006.01)

C07D 493/20(2006.01)

C07D 493/22(2006.01)

C07D 307/77(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102823010 A, 2012.12.12, 说明书第12-13页, 第【0084】段.

KR 20110000006 A, 2011.01.03, 说明书第9页, 表1, 实施例1.

CN 102823010 A, 2012.12.12, 说明书第12-13页, 第【0084】段.

KR 20110000006 A, 2011.01.03, 说明书第9页, 表1, 实施例1.

WO 2015174682 A1, 2015.11.19, 权利要求13, 16.

KR 20140046303 A, 2014.04.18, 权利要求8, 实施例, 表6-70, 实验例1.

WO 2016013184 A1, 2016.01.28, 说明书第【0019】段, 第58-64页, 表1, 实施例32-41, 比较例1-2.

WO 2015174682 A1, 2015.11.19, 权利要求13, 16.

JP 2013253121 A, 2013.12.19, 说明书第10-11页, 表1-2, 第【0023】段.

JP 2013253121 A, 2013.12.19, 说明书第10-11页, 表1-2, 第【0023】段.

TW 200932870 A, 2009.08.01, 说明书第15页.

TW 200932870 A, 2009.08.01, 说明书第15

页.

CN 104109533 A, 2014.10.22, 说明书第7-9页, 第【0047】段.

JP 201588714 A, 2015.05.07, 权利要求11, 说明书第23, 27, 29-30, 35页.

CN 104109533 A, 2014.10.22, 说明书第7-9页, 第【0047】段.

JP 201588714 A, 2015.05.07, 权利要求11, 说明书第23, 27, 29-30, 35页.

WO 2016013184 A1, 2016.01.28, 说明书第【0019】段, 第58-64页, 表1, 实施例32-41, 比较例1-2.

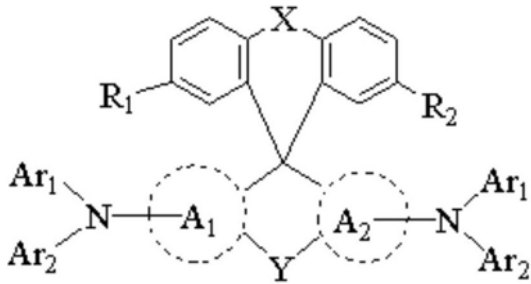
Zengze Chu等.Synthesis of spiro [fluorine-9,9'-xanthene] derivatives and their application as hole-transporting materials for organic light-emitting devices.《Synthetic Metals》.2012, 第162卷 614-620.

Zengze Chu等.Synthesis of spiro [fluorine-9,9'-xanthene] derivatives and their application as hole-transporting materials for organic light-emitting devices.《Synthetic Metals》.2012, 第162卷 614-620.

YiWei等.Doubly Ortho-Linked cis-4,4'-Bis(diarylamino)stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications.《J.AM.CHEM.SOC.》.2007, 第129卷7478-7479.

YiWei等.Doubly Ortho-Linked cis-4,4'-Bis(diarylamino)stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications.《J.AM.CHEM.SOC.》.2007, 第129卷7478-7479.

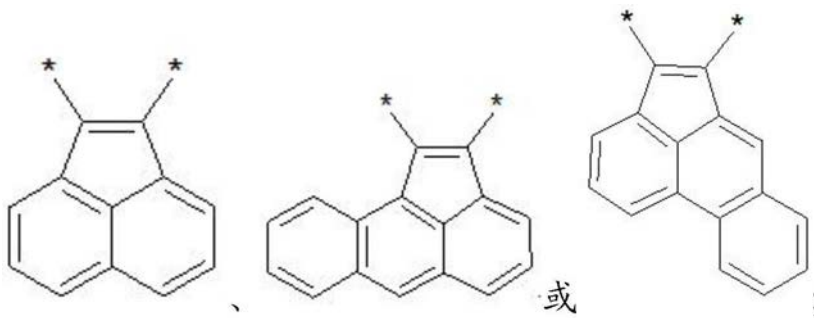
1. 一种有机光电材料,其特征在于,由下述式I所示:



式 I

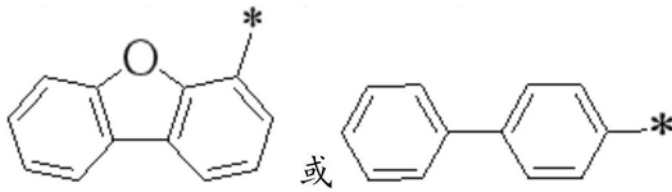
其中, R_1 、 R_2 各自独立地选自氟基或叔丁基中的一种;具有基团 R_1 、 R_2 的两个苯基上与基团 R_1 和 R_2 相对的两个对位之间直接成键相连或者通过X相连接,其中X选自亚乙烯基;

A_1 选自下述基团中的任一种:



A_2 选自苯基; A_1 与 A_2 之间直接成键相连或者通过Y相连接,其中选自氧;

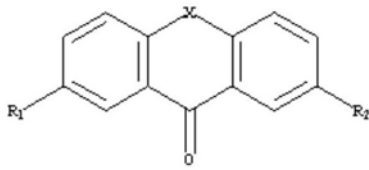
Ar_1 选自下述基团中的任一种:



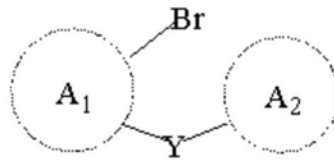
Ar_2 选自

2. 一种权利要求1所述的有机光电材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

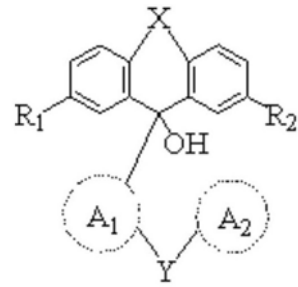
(1) 在惰性气体的保护下以及在 $-100\sim 0^\circ\text{C}$ 的温度条件下,将正丁基锂加入到含有原料2的有机溶液中进行反应,之后向反应体系中加入含有原料1的有机溶液,获得含有中间体1的反应体系,其中,原料1如下式1所示,原料2如下式2所示,中间体1如下式3所示;



式 1

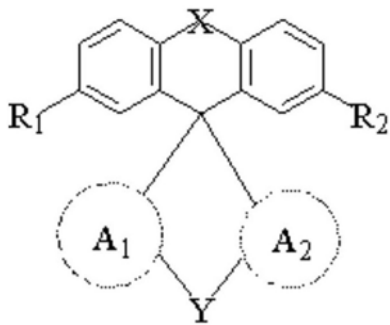


式 2



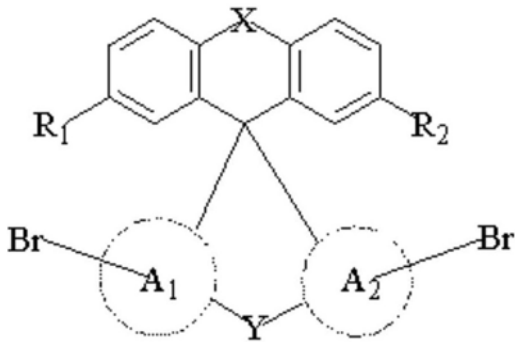
式 3

(2) 将在步骤(1)中获得的中间体1和原料3加入到芳烃类溶剂中,在惰性气体的保护下以及在0~150℃下,反应2~24小时,获得含有中间体2的反应体系,其中,芳烃类溶剂选自甲苯、二甲苯以及三甲苯中的一种或多种,原料3选自对苯磺酸、甲磺酸以及三氟乙酸中的一种或多种,中间体2如下式4所示;



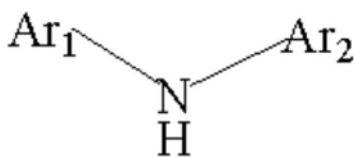
式 4

(3) 将步骤(2)中获得的中间体2以及卤代试剂加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下以及在0~150℃下反应2~24小时,获得含有中间体3的反应体系,其中有机溶剂选自四氢呋喃、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、以及二甲基乙酰胺中的一种或多种,所述卤代试剂选自N-溴代丁二酰亚胺(NBS),其中,中间体3如下述式5所示;



式 5

(4) 将步骤(3)中获得的中间体3、原料4以及碱性物质加入到甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中,在惰性气体保护下,向体系中加入催化剂,之后,在0~150℃下反应2~24小时后,获得含有有机光电材料的反应体系,其中,所述碱性物质选自叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾以及碳酸铯中的一种或多种,所述催化剂选自Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂和Pd₂(dba)₃中的一种或多种,原料4如下述式6所示:



式 6。

3. 根据权利要求2所述的有机光电材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤(1)中,将原料2和原料1均分散在四氢呋喃中,正丁基锂的添加量使得正丁基锂与原料2的的摩尔比为正丁基锂:原料2=1~1.2:1,原料2与原料1的摩尔比为原料2:原料1=1~1.2:1。

4. 根据权利要求2所述的有机光电材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(2)中,原料3的添加量使得原料3与中间体1的摩尔量之比为原料3:中间体1=1~2:1,

在所述步骤(3)中,所述卤代试剂的添加量为使得卤代试剂与所述中间体2的摩尔比为卤代试剂:中间体2=1.5~3:1;

在所述步骤(4)中,所述碱性物质与中间体3的摩尔比为碱性物质:中间体3=3~4:1,所述催化剂的添加量为使得催化剂与中间体3的摩尔比为0.001~0.1:1。

5. 根据权利要求2所述的有机光电材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(3)中,反应温度为5~50℃,反应时间为10~24小时,

在所述步骤(4)中,反应温度为120~140℃,反应时间为10~14小时。

6. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括至少一个发光层,其中,所述发光层由含权利要求1所述的有机光电材料的材料制成。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于,还包括空穴注入层和/或空穴传输层,其中,所述空穴注入层和空穴传输层中的至少一个膜层由权利要求1所述的有机光电材料制成。

有机光电材料、其制备方法以及包括该有机材料的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电技术领域,尤其涉及一种有机光电材料、其制备方法以及包括该有机光电材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(organic light emitting diode,简称为OLED)的起源可以追溯到二十世纪六十年代,Pope等人以蒽单晶外加直流电压而使其发光,但因驱动电压高(100V)且发光亮度以及效率都比较低,并没有引起太多的重视。随着技术的不断改进,在1987年Kodak公司的C.W.Tang等人以8-羟基喹啉铝(AIq₃)为发光材料,采用真空蒸镀的方法制成了具有双层夹心结构的OLED,启亮电压仅有几伏特,亮度最高可达1000cd/m²,由此,标志OLED朝向实用化迈出了重要的一步,从而成为有机电致发光领域的一个重要里程碑。

[0003] 目前,对于OLED提高性能的研究包括:降低器件的驱动电压,提高器件的发光效率以及提高器件的使用寿命等。为了实现OLED的性能的不断提升,不仅需要从OLED的结构以及OLED的制作工艺的创新,更需要对OLED中所使用的光电材料进行不断的研究和创新,创制出更高性能的应用在OLED中的光电功能材料。

[0004] 所提到的光电功能材料从用途上可划分为两大类,即电荷注入传输材料和发光材料,进一步地,还可将电荷注入传输材料分为电子注入传输材料、电子阻挡材料、空穴注入传输材料和空穴阻挡材料,还可以将发光材料分为主体发光材料和掺杂材料。

[0005] 为了制作高性能的OLED,要求光电功能材料具备良好的光电特性,例如,作为电荷传输材料,要求其具有良好的载流子迁移率以及较高的玻璃转化温度等,而作为发光层的主体材料要求材料具有良好双极性,以及适当的最高占据分子轨道(简称HOMO)/最低未占分子轨道(简称LUMO)能阶等。

[0006] OLED至少包括两层以上结构,需要指出的是,产业上应用的OLED包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、以及电子注入层等多种功能膜层,也就是说应用于OLED的光电功能材料包含空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子注入材料等,由此可以看出应用在OLED中的材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构的OLED中的性能表现,也可能完全迥异。

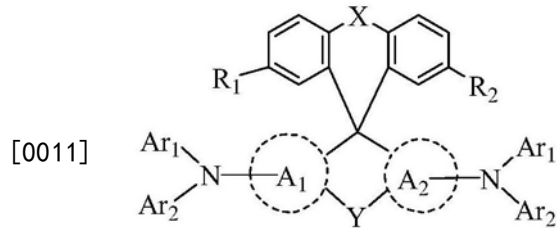
[0007] 因此,针对当前OLED的产业应用要求,以及OLED的不同功能膜层和光电特性需求,必须选择更适合,具有高性能的光电功能材料或者是材料组合,才能实现OLED的高效率、长寿命和低电压的综合特性。就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前应用在OLED中的光电功能材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料的开发显得尤为重要。

发明内容

[0008] 为了解决上述问题,本申请人进行了锐意研究,结果发现:由本发明提供的有机光电材料,具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度,可作为OLED的空穴传输材料或者发光层掺杂材料,使得OLED得电流效率,功率效率和量子效率均得到很大改善,同时还大大提升OLED的寿命,从而完成本申请。

[0009] 下面通过对本发明进行详细说明,本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更加清楚、明确。

[0010] 本发明的目的在于提供一种有机光电材料,由下述式I所示。



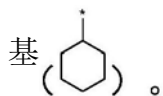
式 I

[0012] 在上述式I中, R_1 、 R_2 各自独立地选自氢基(-H)、卤基、氰基(-CN)、硝基(-NO₂)、异硫氰基(-N=S=O)、磺酰基、亚砷基、酰胺基、碳原子数为1~10的烷基、以及取代或未取代的碳原子数为1~12的烷氧基中的一种,其中, R_1 和 R_2 可为相同的基团,也可为不同的基团。

[0013] 作为卤基的实例,具体可以举出:氟基(-F)、氯基(-Cl)、溴基(-Br),优选氟基(-F)。

[0014] 磺酰基可表示为:-SO₂R,酰胺基可表示为:-CO-NHR或-CO-NRR,亚砷基可表示为:-SOR,其中,在上述所提及的磺酰基、酰胺基以及亚砷基中,R可选自下述基团中的一种:甲基、三氟甲基、苯基、五氟苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-异丙基苯基、和4-氰基苯基。

[0015] 碳原子数为1~10的烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代,所述烷基中碳原子数优选的下限值为2,3,4,5,优选的上限值为3,4,5,6,8。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)、正丙基、异丙基(-CH(CH₃)₂)、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基(-C(CH₃)₃)、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、环己

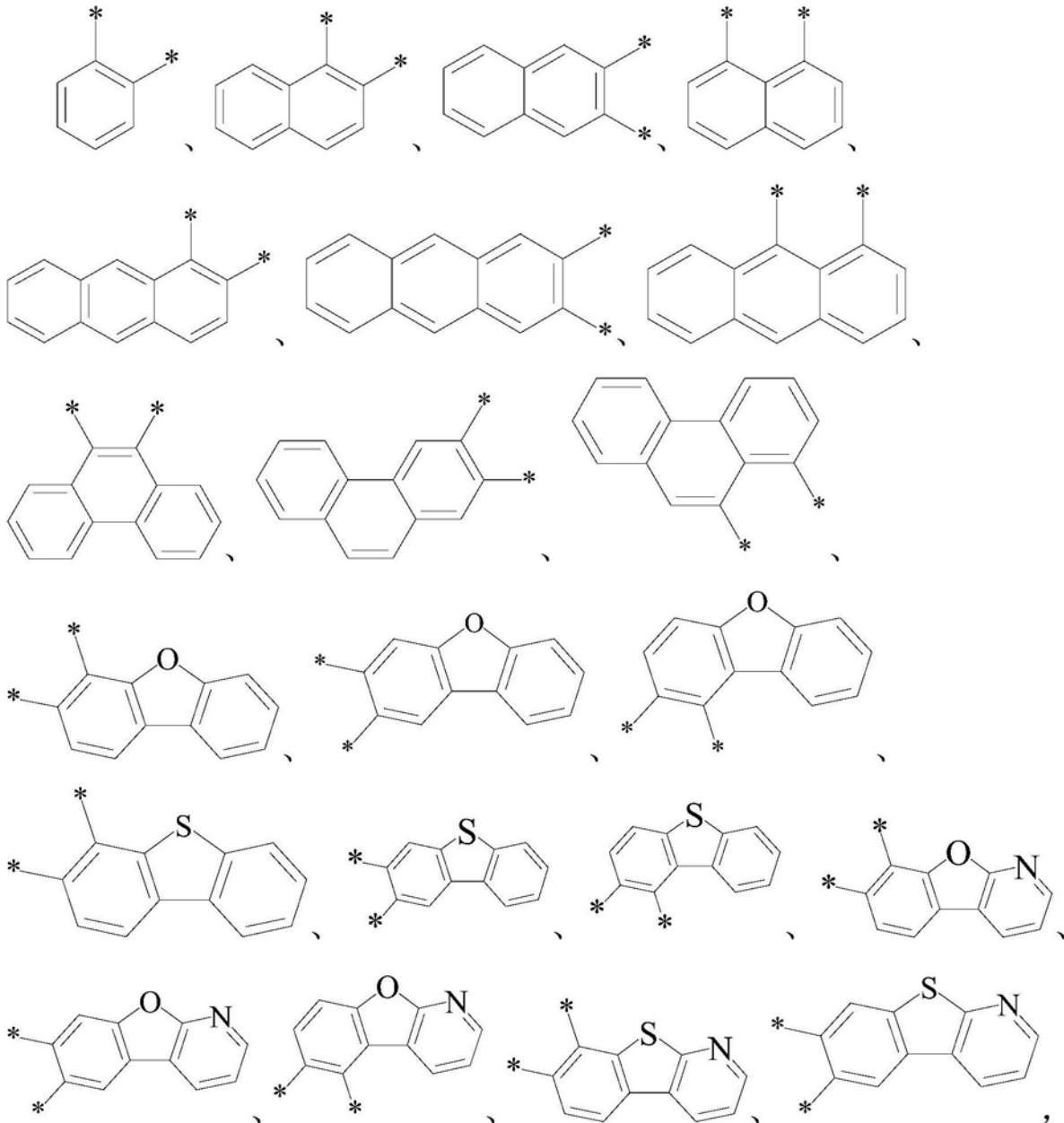


[0016] 当选取碳原子数为1~12的烷氧基时,优选地,选择碳原子数为1~10的烷氧基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。另外,当碳原子数为1~12的烷氧基可被卤原子例如F、Cl和Br中的一种或多种所取代形成卤代烷氧基。

[0017] 在上述式I中, A_1 、 A_2 各自独立地选自苯基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基、以及含有N、S、O等原子中的至少一种的芳族杂环基中的一种,其中 A_1 和 A_2 可为相同的基团,也可为不同的基团。当选用上述多环共轭芳基时,优选碳原子数为10~14的多环共轭芳基。在芳族杂环基中,碳原子数优选为10~14。

[0018] 作为基团 A_1 和 A_2 实例,具体可以举出:

[0019]



[0020] 其中,*代表与能够与包括Y在内的基团成环的键合位点。

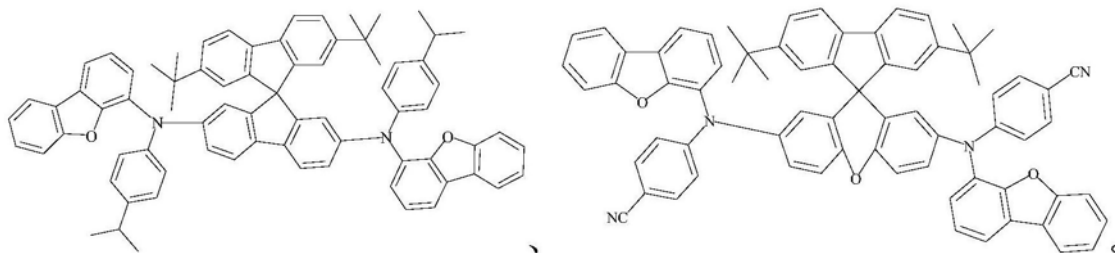
[0021] 在上述式I中,具有基团 R_1 、 R_2 的两个苯基上与基团 R_1 和 R_2 相对的两个对位的两个对位之间直接成键相连或者通过X相连接,其中X选自硫、氧、碳原子数为1~6的亚烷基、以及碳原子数为2~6的亚烯基中的一种。

[0022] Y选自硫、氧、碳原子数为1~6的亚烷基、以及碳原子数为2~6的亚烯基中的一种。

[0023] 在上述式I中,X和Y可为相同的基团,也可为不同的基团。

[0024] 需要说明的是,在上述所提到的“直接成键相连”的情况,可举出如下述两种有机光电材料:

[0025]



[0026] 碳原子数为1~6的亚烷基,亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基,另外,在链状亚烷基上的氢可被环烷基取代,环状亚烷基上的氢也可被链状烷基取代。碳原子数优选的上限值为2、3、4、5,优选的下限值为1、2、3。作为亚烷基的实例,具体可以举出:亚甲基、亚乙基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、亚环己基。

[0027] 碳原子数为2~6的亚烯基,诸如链状亚烯基或环状亚烯基均可,还可在环状亚烯基上的碳上键合烷基。碳原子数优选的上限值为2、3、4、5,优选的下限值为2、3、4。作为亚烯基的实例,具体可以举出:1,2-亚乙烯基、亚乙烯基、1,3-亚丙烯基、1,4-亚丁-2-烯基、1,5-亚戊-2-烯基、1,6-亚己-3-烯基、亚环戊-2-烯基、亚环己-2-烯基。

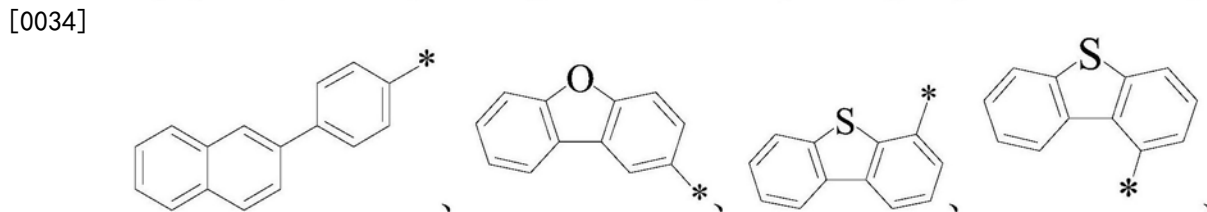
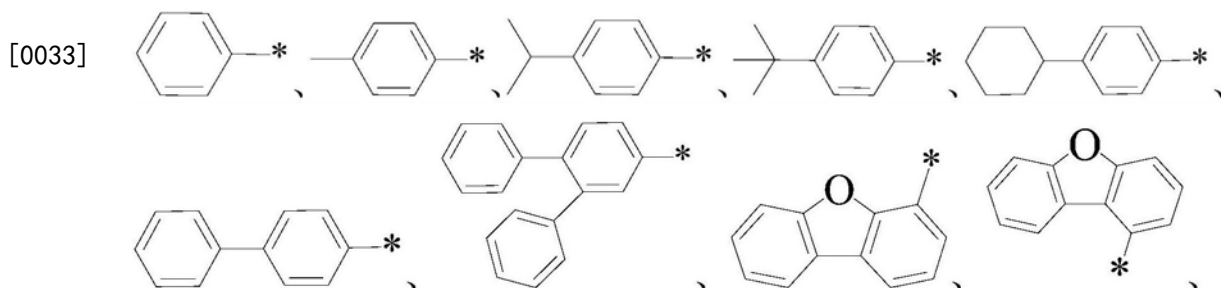
[0028] 在上述式I中,Ar₁、Ar₂各自独立地选自苯基、碳原子数为7~10的芳氰基、碳原子数为7~14的苯烷基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基、以及含有N、S、O中的至少一种的芳族杂环基中的一种,其中Ar₁和Ar₂可为相同的基团,也可为不同的基团。

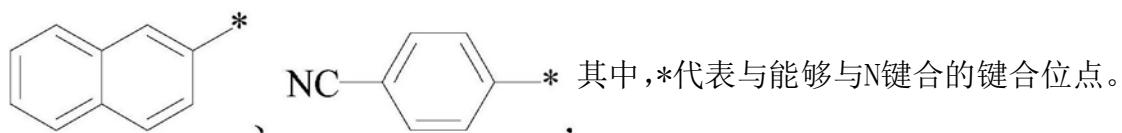
[0029] 作为芳氰基的实例,具体可以举出:4-氰基苯基、2-氰甲基苯基、3,5-二氰甲基苯基、2-氰基苯甲基。

[0030] 在碳原子数为7~14的苯烷基中,碳原子数优选的下限值为8、9、10,优选地上限值为9、10、11、12、13、14,作为苯烷基的实例,具体可以举出:4-甲基苯基、4-异丙基、4-叔丁基苯基、4-环己基苯基。当选用上述多环共轭芳基时,优选碳原子数为10~14的多环共轭芳基。

[0031] 在芳族杂环基中,碳原子数优选为10~14。

[0032] 作为Ar₁和Ar₂的实例,具体可以举出:

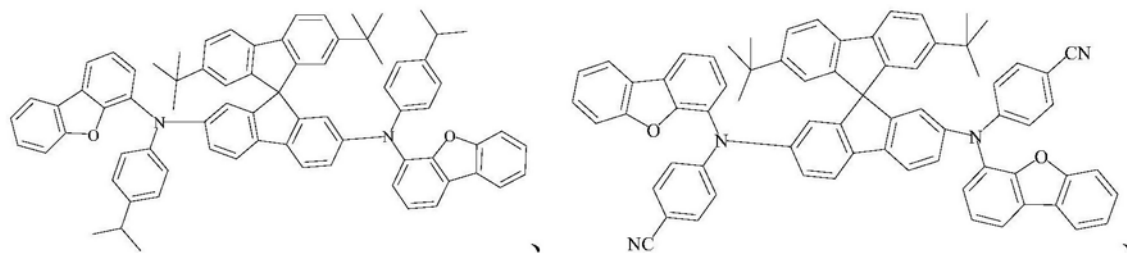




[0035] 需要说明的是, A_1 、 A_2 、 Ar_1 以 Ar_2 所代表的为其所代表化合物的取代基团,例如当 Ar_1 和 Ar_2 均为苯时,则 Ar_1 和 Ar_2 均为苯基,而 Ar_1 和 Ar_2 均为联苯时,则 Ar_1 和 Ar_2 均为联苯基。

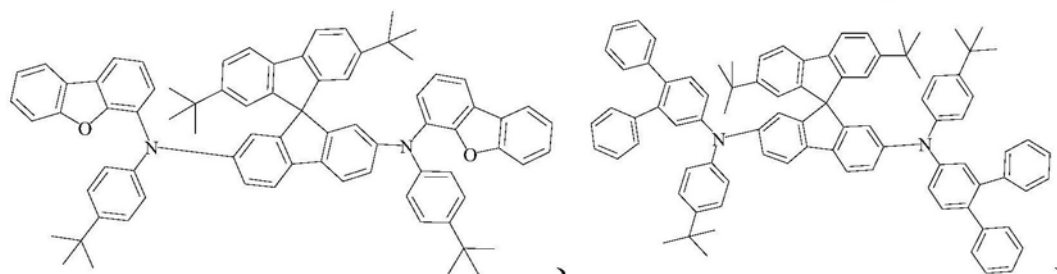
[0036] 作为有机光电材料的实例,具体可以举出:

[0037]



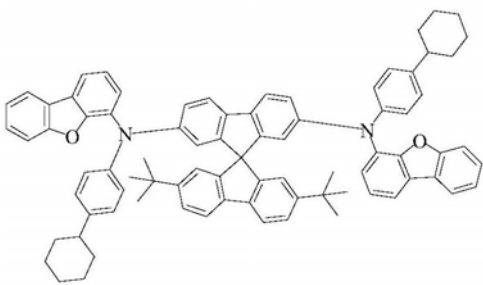
化合物 1

化合物 2

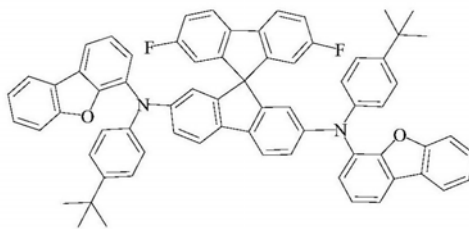


化合物 3

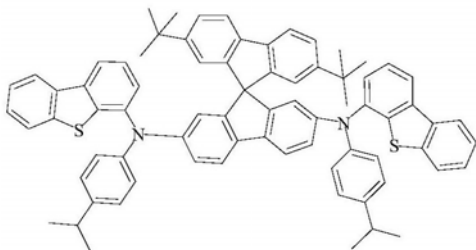
化合物 4



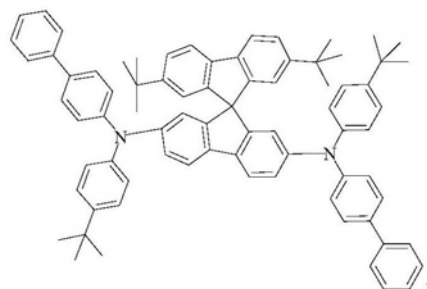
化合物 5



化合物 6

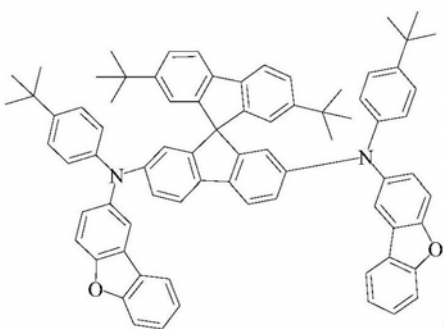


化合物 7

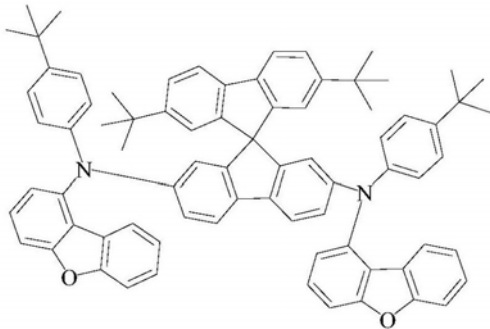


化合物 8

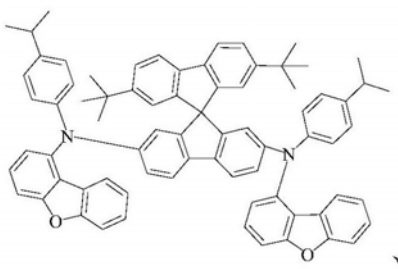
[0038]



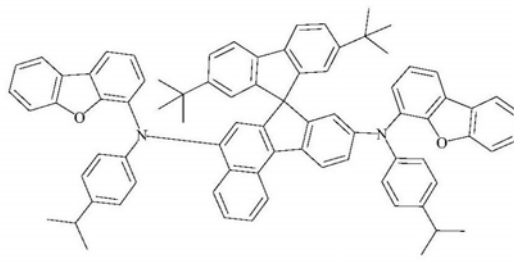
化合物 9



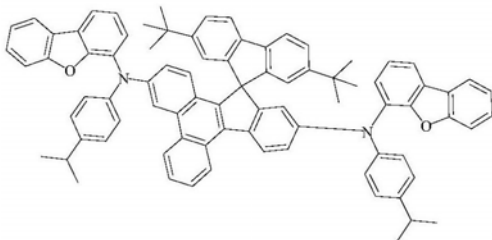
化合物 10



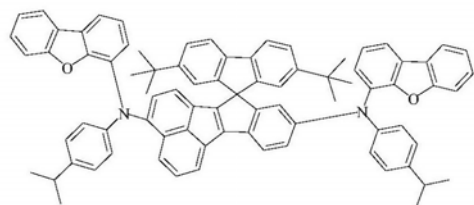
化合物 11



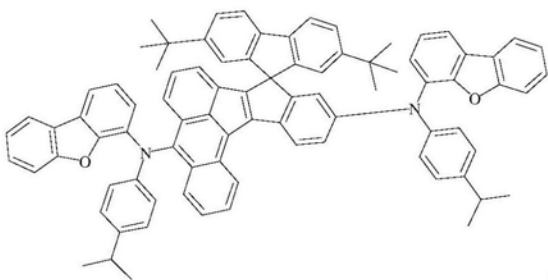
化合物 12



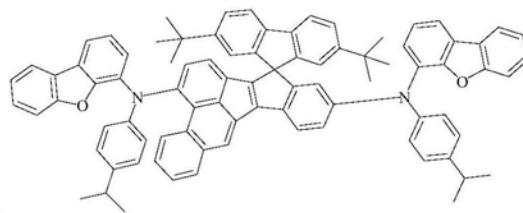
化合物 13



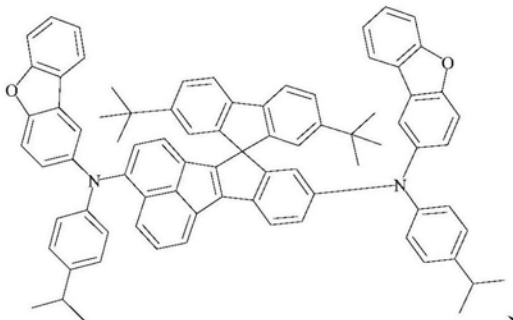
化合物 14



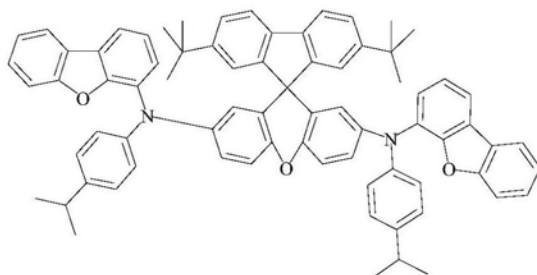
化合物 15



化合物 16

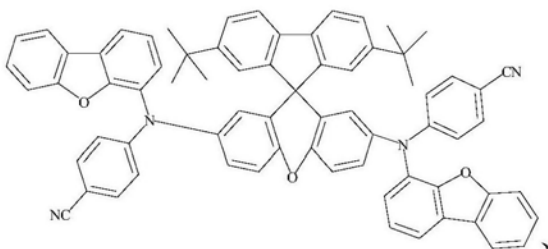


化合物 17

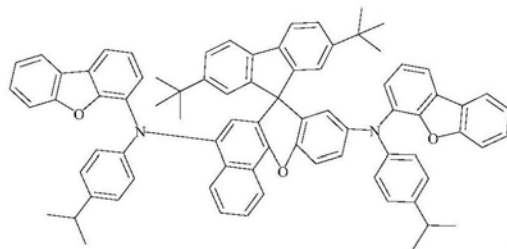


化合物 18

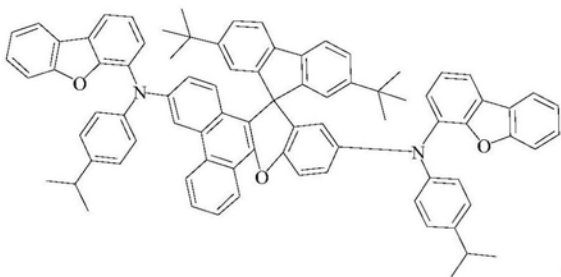
[0039]



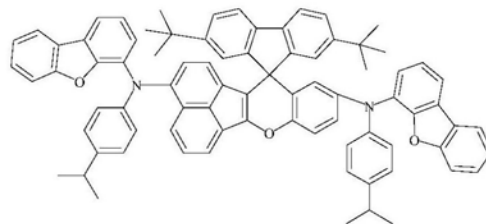
化合物 19



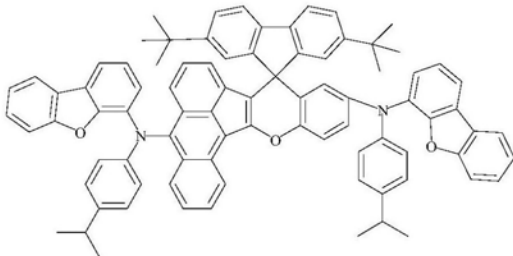
化合物 20



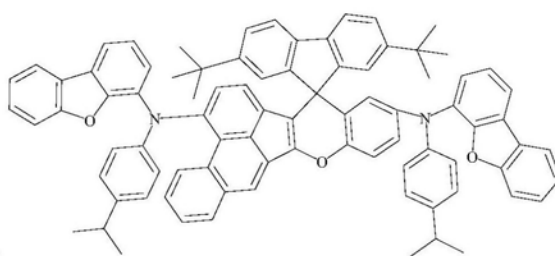
化合物 21



化合物 22

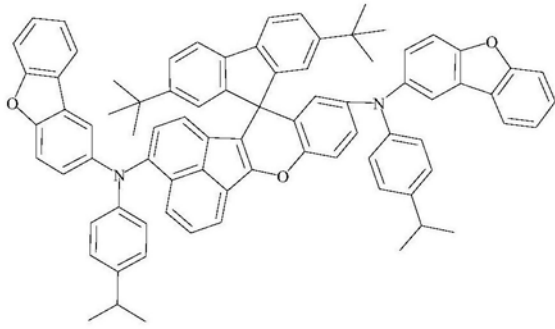


化合物 23

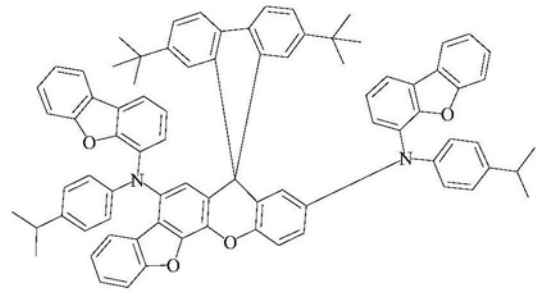


化合物 24

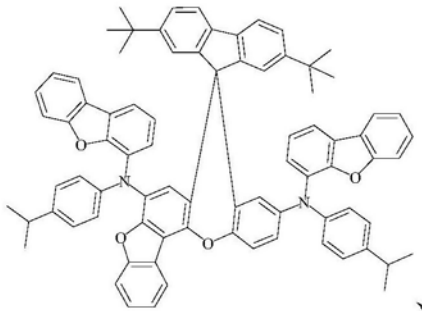
[0040]



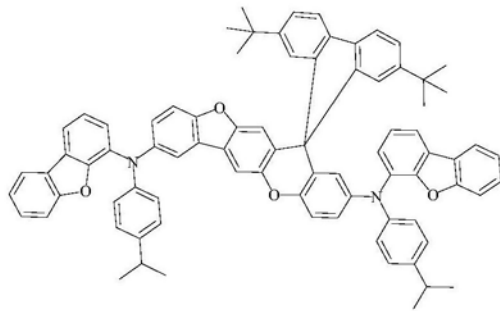
化合物 25



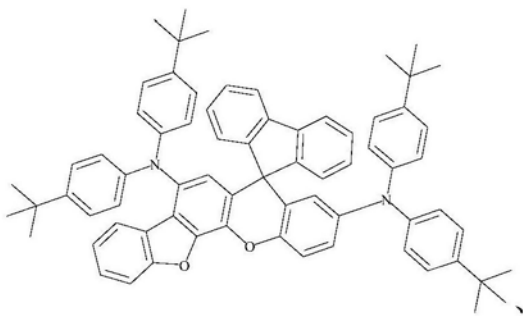
化合物 26



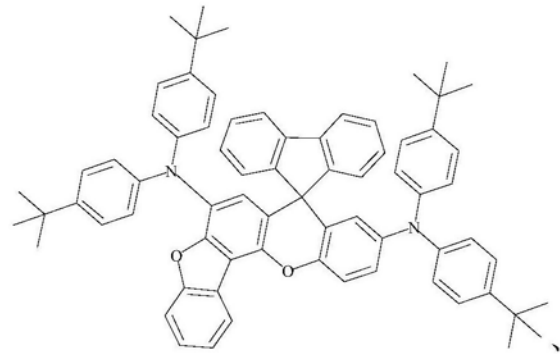
化合物 27



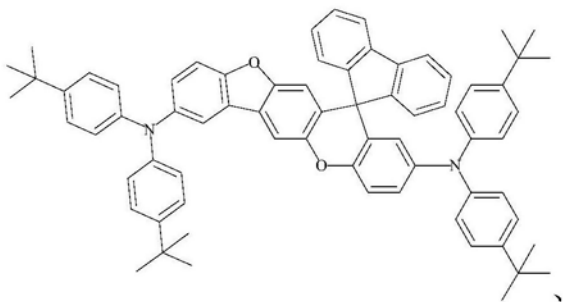
化合物 28



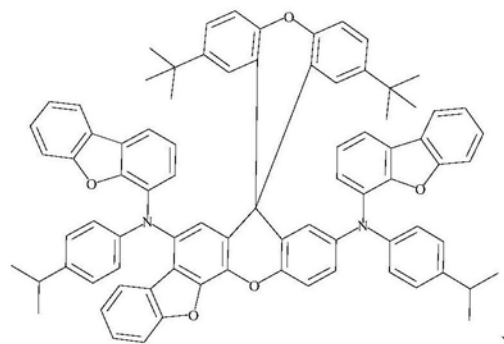
化合物 29



化合物 30

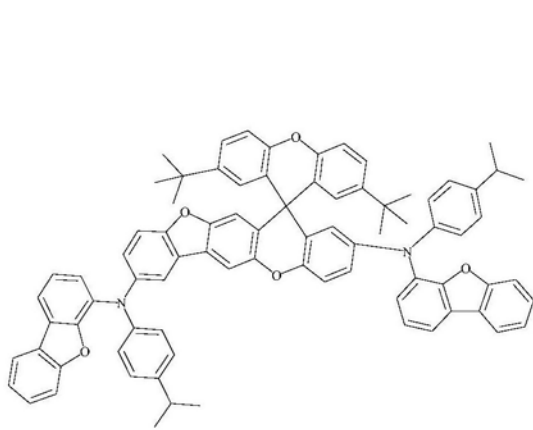


化合物 31

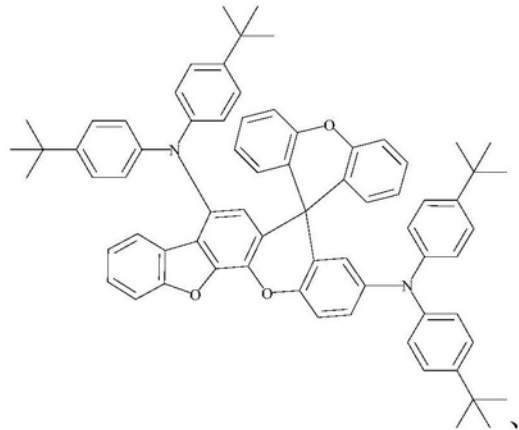


化合物 32

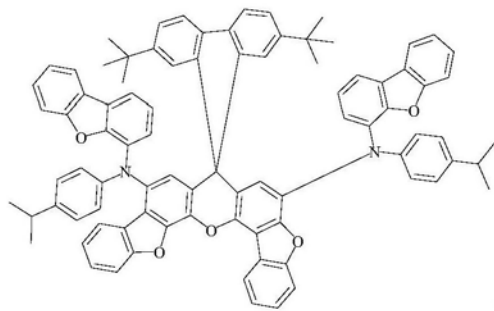
[0041]



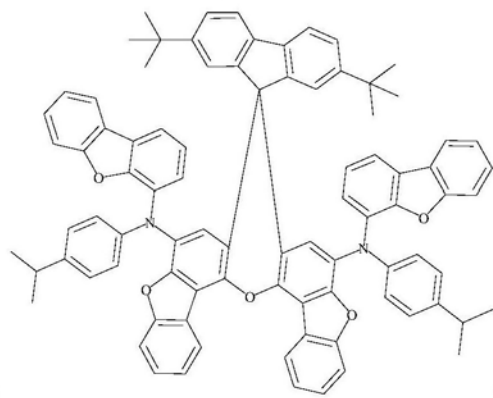
化合物 33



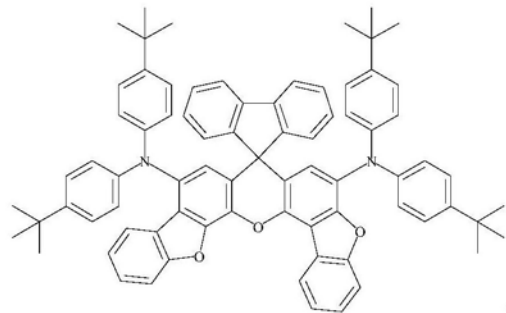
化合物 34



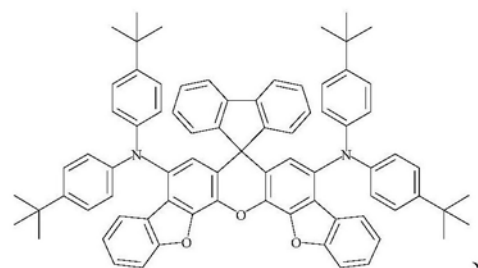
化合物 35



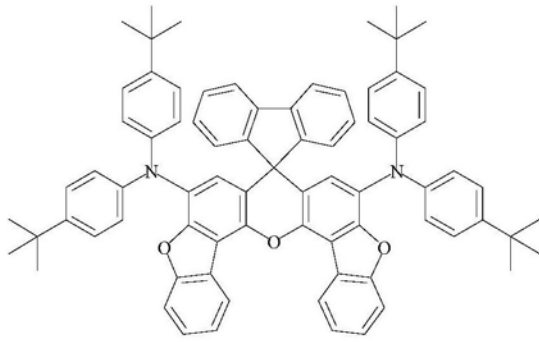
化合物 36



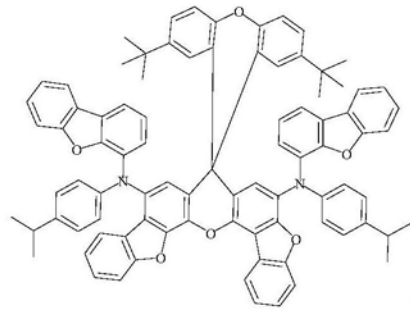
化合物 37



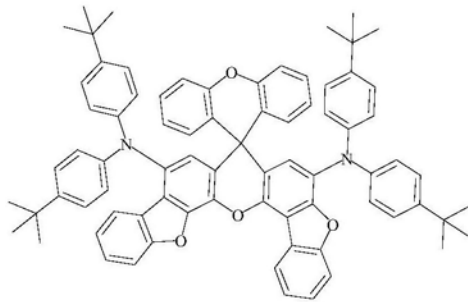
化合物 38



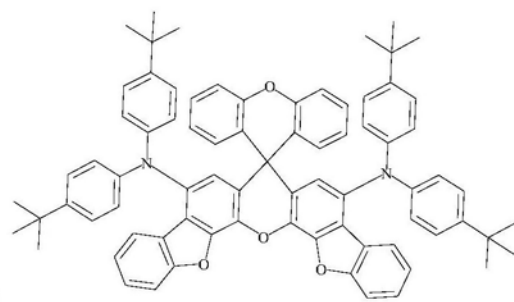
化合物 39



化合物 40

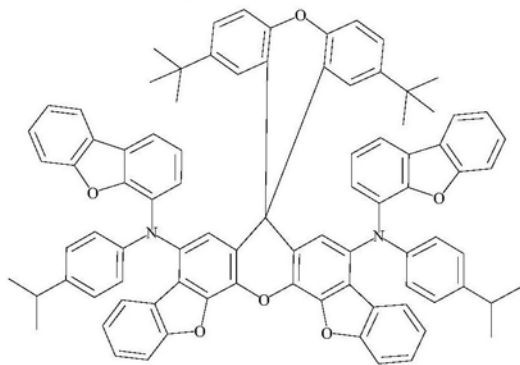


化合物 41

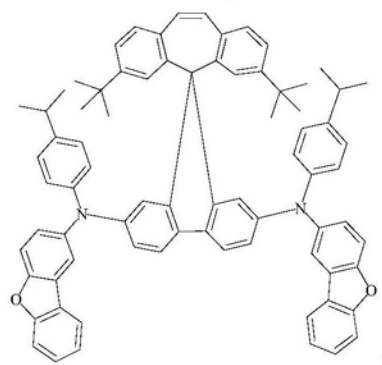


化合物 42

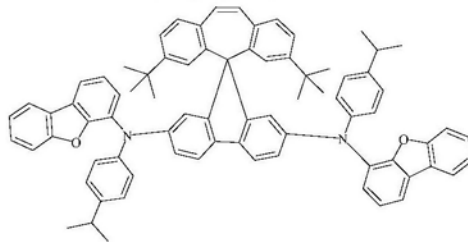
[0042]



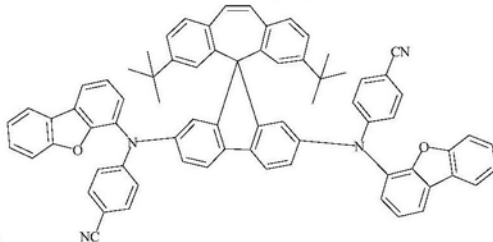
化合物 43



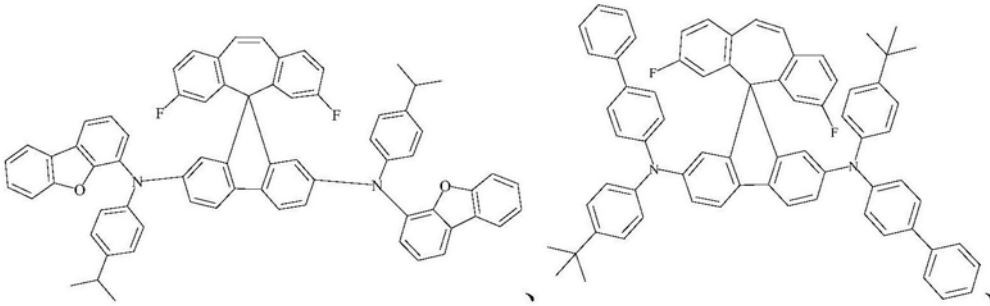
化合物 44



化合物 45

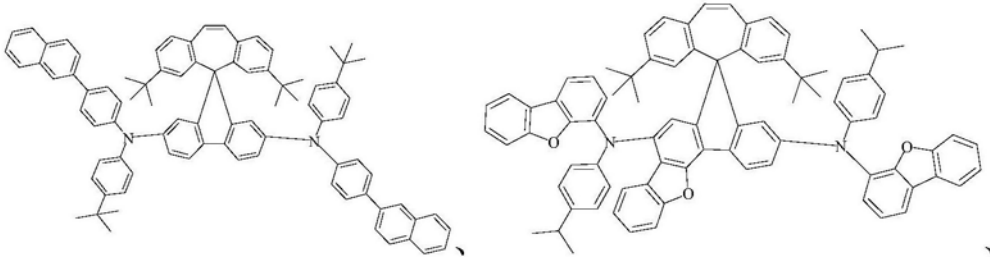


化合物 46



化合物 47

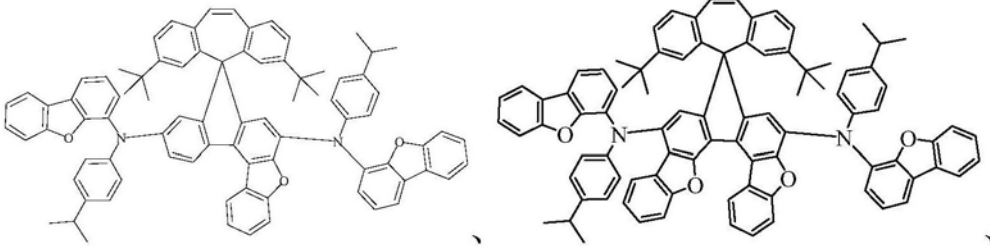
化合物 48



化合物 49

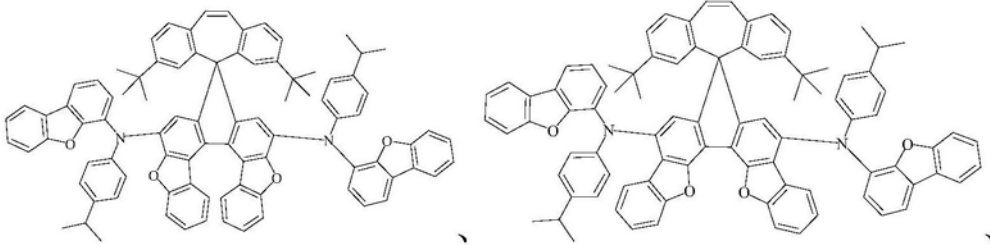
化合物 50

[0043]



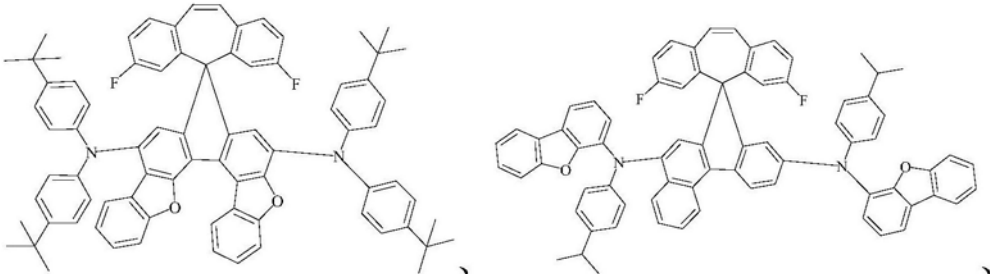
化合物 51

化合物 52



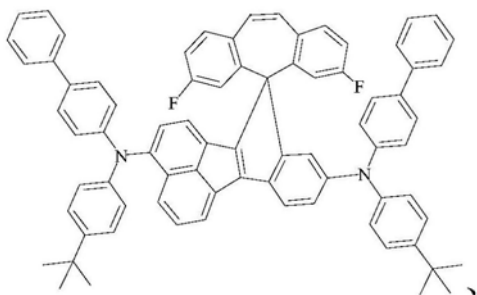
化合物 53

化合物 54

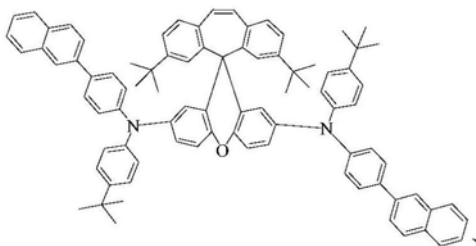


化合物 55

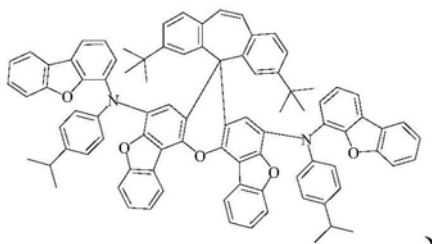
化合物 56



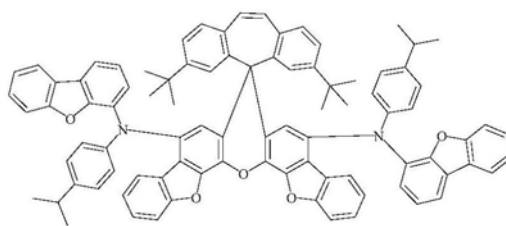
化合物 57



化合物 58

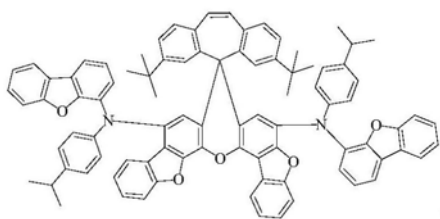


化合物 59

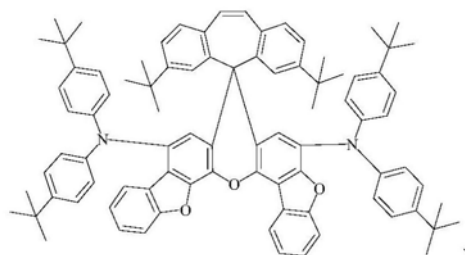


化合物 60

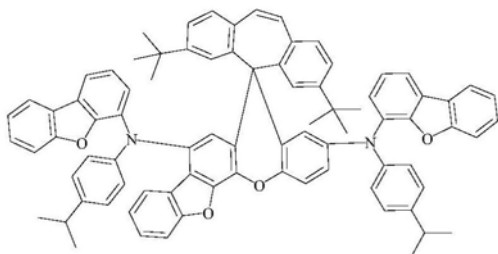
[0044]



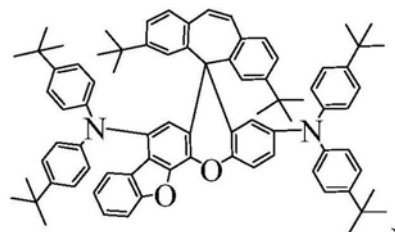
化合物 61



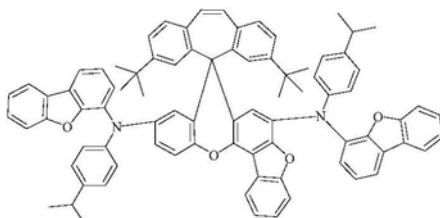
化合物 62



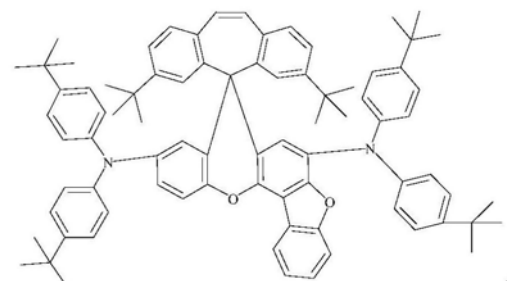
化合物 63



化合物 64



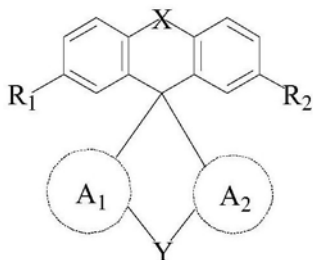
化合物 65



化合物 66

[0055] 在上述步骤一中,正丁基锂的添加量使得正丁基锂与原料2的的摩尔比为正丁基锂:原料1~1.2:1,原料2与原料1的摩尔比为原料2:原料1=1~1.2:1。

[0056] 步骤二、将在步骤一中获得的中间体1和原料3加入到芳烃类溶剂中,在惰性气体的保护下以及在0~150℃下,反应2~24小时,获得含有中间体2的反应体系,其中,芳烃类溶剂选自甲苯、二甲苯以及三甲苯中的一种或多种,原料3选自对苯磺酸、甲磺酸以及三氟乙酸中的一种或多种,中间体2如下式4所示。



[0057]

式 4

[0058] 在上述式4中,X、Y、R₁、R₂、A₁以及A₂在前述提供的有机光电材料中已提到,故此不再赘述。

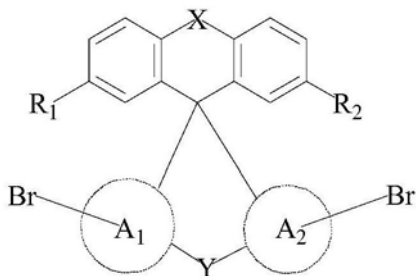
[0059] 在上述步骤二中,对获得的含有中间体2的反应体系进行如下处理:

[0060] 反应完毕后,在含有中间体2的反应体系中加入水进行水洗后,再对得到的有机相减压脱溶剂至无馏分,然后选用甲苯与乙醇混合溶剂对减压脱溶剂后得到的产物进行重结晶,其中甲苯与乙醇的体积比为甲苯:乙醇=1:3~8;或用石油醚和二氯甲烷混合液对上述经过减压脱溶剂后得到的产物进行柱层析纯化,其中石油醚与二氯甲烷的体积比为石油醚:二氯甲烷=5~60:1。

[0061] 在上述步骤二中,根据所选取的有机溶剂选择反应温度,只要使得所选有机溶剂进行加热回流即可。

[0062] 在上述步骤二中,原料3的添加量使得原料3与中间体2的摩尔量之比为原料3:中间体2=1~2:1。

[0063] 步骤三、将步骤二中获得的中间体2以及卤代试剂加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下以及在0~150℃下反应2~24小时,获得含有中间体3的反应体系,其中有机溶剂选自四氢呋喃、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、以及二甲基乙酰胺中的一种或多种,所述卤代试剂选自N-溴代丁二酰亚胺(NBS)和N-碘代丁二酰亚胺(NIS)中的一种或多种,其中,中间体3如下述式5所示。



[0064]

式 5

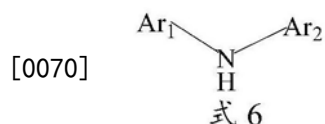
[0065] 在上述式5中,X、Y、R₁、R₂、A₁以及A₂在前述提供的有机光电材料中已提到,故此不再赘述。

[0066] 在上述步骤三中,卤代试剂的添加量为使得卤代试剂与所述中间体2的摩尔比为卤代试剂:中间体=1.5~3:1。

[0067] 在上述步骤三中,反应温度优选为5~50℃,反应时间优选为10~24小时。

[0068] 在上述步骤三中,对获得含有中间体3的反应体系进行如下处理:加入质量百分比浓度为2%的亚硫酸氢钠溶液进行淬灭反应,然后加入乙酸乙酯,分层后,加水洗涤,洗涤完成后,对有机相减压脱溶剂至无馏分,脱溶剂之后,选用甲苯乙醇混合溶剂进行重结晶,其中甲苯与乙醇的体积比为甲苯:乙醇=1:3~8;或用石油醚和二氯甲烷混合液对上述经过减压脱溶剂后得到的产物进行柱层析纯化,其中石油醚与二氯甲烷的体积比为石油醚:二氯甲烷=5~60:1,进一步,二者的体积比优选为石油醚:二氯甲烷=15~25:1。

[0069] 步骤四、将步骤三中获得的中间体3、原料4以及碱性物质加入到甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中,在惰性气体保护下,向体系中加入催化剂,之后,在0~150℃下反应2~24小时后,获得含有本发明所提供的有机光电材料的反应体系,也就是说,含有式I所示的反应体系,其中,所述碱性物质选自叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾以及碳酸铯中的一种或多种,所述催化剂选自醋酸钯(简称为Pd(OAc)₂)、四(三苯基膦)(简称为Pd(PPh₃)₄)、双三苯基膦二氯化钯(简称为Pd(PPh₃)₂Cl₂)和三(二亚苄基丙酮)二钯(简称为Pd₂(dba)₃)中的一种或多种,原料4如下式6所示。



[0071] 在上述式6中,Ar₁以及Ar₂在前述提供的有机光电材料中已提到,故此不再赘述。

[0072] 在上述步骤四中,还可加入膦系配体,所述膦系配体选自下述物质中的一种或多种:1,3-双(二苯基膦)丙烷(简称DPPP,CAS-RN:6737-42-4)、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲氧杂蒽(简称Xantphos,CAS-RN:161265-03-8)、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(简称Sphos,CAS-RN:657408-07-6)或三叔丁基膦四氟硼酸(简称P(t-Bu)₃·HBF₄,CAS-RN:113978-91-9)。优选地,在加入催化剂的同时,加入上述所提及的膦系配体,由于上述膦系配体在C-N偶联催化反应中,可较好的与上述钯类催化剂络合,从而形成零价钯络合物,进一步参与上述中间体3和原料4交叉偶联,从而提高了得到产物的纯度和产率。

[0073] 在上述步骤四中,所述碱性物质提供碱性环境,有利于反应进行的完全。

[0074] 在上述步骤四中,反应温度优选为120~140℃,反应时间优选为10~14小时。

[0075] 在上述步骤四中,对含有有机材料的反应体系进行如下处理:反应完毕后,加入水淬灭反应,分层后,选用水进行洗涤,再对有机相减压脱溶剂至无馏分,然后选用柱层析进行纯化,在进行柱层析纯化时,选用石油醚和二氯甲烷的混合液或者石油醚和乙酸乙酯的混合液进行洗脱,其中石油醚与二氯甲烷的体积比为石油醚:二氯甲烷=2~60:1,石油醚与乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯=2~35:1。

[0076] 在上述步骤四中,所述碱性物质与中间体3的摩尔比为碱性物质:中间体=3~4:1。另外,催化剂的添加量为使得催化剂与中间体3的摩尔比为0.001~01:1。

[0077] 在上述制备方法中,所述惰性气体选自氮气、氩气以及氦气中的一种或多种,优选氮气。

[0078] 本发明提供的有机光电材料的制备方法简单便利,易于操作,且成本低廉,有利于

大规模的推广。

[0079] 本发明的又一目的在于由本发明提供的有机光电材料用于有机电致发光器件中的空穴注入材料、空穴传输材料或者发光层的掺杂材料的用途。

[0080] 本发明的又一目的在于提供一种有机电致发光器件,如图1中所示,包括至少一个发光层5,所述发光层由含有本发明的提供的有机光电材料的材料制成,由本发明提供的有机光电材料作为掺杂材料与可作为主体材料的材料共同制备得到发光层。当有机电致发光器件中只含有发光层5时,发光层5夹置在阳极2和阴极8之间,其中,阳极2设置在透明基板层1上。

[0081] 在上述有机电致发光器件中,如图1中所示,还可包括以下膜层中的一种或多种:空穴注入层3、空穴传输层4、电子传输层6和电子注入层7,其中,空穴注入层3和空穴传输层4均设置在阳极2和发光层5之间,电子传输层6和电子注入层7均设置在发光层5和阴极8之间。当含有上述提到的膜层中的一种或多种时,有机电致发光器件的结构可为如下,但并不局限于以下几种:

[0082] (1) 阳极2/有机发光层5/电子传输层7/阴极8,也就是说,在阳极2和阴极8之间设置有有机发光层5和电子传输层7,其中,在阳极2上依次设置有有机发光层5和电子传输层7。

[0083] (2) 阳极2/空穴注入层3/有机发光层5/电子传输层7/阴极8,也就是说,在阳极2和阴极8之间设置有空穴注入层3、有机发光层5和电子传输层7,其中,在阳极2上依次设置空穴注入层3、有机发光层5和电子传输层7。

[0084] (3) 阳极2/空穴传输层4/有机发光层5/电子传输层7/阴极8,也就是说,在阳极2和阴极8之间设置有空穴传输层4、有机发光层5和电子传输层7,其中,在阳极2上依次设置空穴传输层4、有机发光层5和电子传输层7。

[0085] (4) 阳极2/空穴注入层3/空穴传输层4/有机发光层5/电子传输层6/阴极8,也就是说,在阳极2和阴极8之间设置有空穴注入层3、空穴传输层4、有机发光层5和电子传输层6,其中,在阳极2上依次设置空穴注入层3、空穴传输层4、有机发光层5和电子传输层6。

[0086] 在上述有机电致发光器件中,对上述各个膜层,也就是说对空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6和电子注入层7的厚度均无特别限定,可根据各个膜层中所选用的材料的性质而进行设定,优选2nm~5000nm,进一步优选地,膜层的厚度均为10nm~1000nm,更近一步优选地,膜层的厚度均为20nm~500nm,最优选为30nm~100nm。

[0087] 在上述有机电致发光器件中,上述各个膜层,也就是说空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6和电子注入层7均可通过蒸镀法、旋涂法或浇铸法等方法将各个膜层相对应的材料制成薄膜所形成。此外,为了各个膜层的材料薄膜化且易于获得均匀的膜层,与此同时,不易生成针孔,优选蒸镀法。选用蒸镀法时,其中加热温度、真空度、蒸镀速度以及基板的温度可根据实际需求进行选择,在进行蒸镀时,一般优选在舟皿中进行,加热温度优选为50℃~400℃,真空度优选为 10^{-6} Pa~ 10^{-3} Pa、蒸镀速度优选为0.01nm/s~50nm/s,基板温度优选为-150℃~300℃。

[0088] 在上述有机电致发光器件中,阳极能够将空穴注入到其他膜层例如空穴传输层4,阳极通常选自下述物质中的一种或多种:铝、金、银、镍、钯以及铂等金属;如氧化铟、氧化锡、氧化锌、铟锡复合氧化物以及铟锌复合氧化物等金属氧化物;碘化铜等金属卤化物;炭黑;部分导电高分子等。

[0089] 在上述有机电致发光器件中,空穴传输层4能够将阳极注入的空穴有效地且高效率地传输注入。因此,要求空穴传输层材料的电离势低、对可见光的透过性高、空穴迁移率高、以及性质稳定,与此同时,为了避免成为阱(trap)的杂质,还需要在制备或者使用时不易产生光。另外由于空穴传输层4与发光层5相接触,还要求空穴传输层4不使来自发光层5的光消光,且不与发光层5之间形成激基复合物而降低效率。空穴传输材料,可以为含有两个以上叔胺的芳香族二胺、三苯胺类具有星形放射结构的芳香胺类化合物、以及咪唑类衍生物等。作为空穴传输材料的实例,具体可以举出: $N^4,N^{4'}$ -二(萘-1-基)- $N^4,N^{4'}$ -二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(NPB)。这些化合物既可以单独使用,也可以混合使用两种以上。空穴传输材料也可选用由本发明提供的有机光电材料。也就是说,空穴传输层由本发明提供的有机光电材料制成。

[0090] 另外,可以选用空穴传输材料中一种或多种作为在空穴注入材料。空穴注入材料也可选用由本发明提供的有机光电材料。也就是说,空穴注入层由本发明提供的有机光电材料制成。

[0091] 在上述有机电致发光器件中,发光层5由发光物质之制备得到,由于在施加了电场的电极之间,这种发光物质因空穴和电子的再结合而激发,从而表现出强发光。通常发光层5含有掺杂材料和主体材料。掺杂材料可为单纯的荧光材料,或者磷光材料,或者由不同的荧光和磷光搭配组合而成。

[0092] 发光层的主体材料不但需要具备双极性的电荷传输性质,同时需要恰当的能级,将激发能量有效地传递到客体发光材料,这一类的材料可以举出二苯乙烯基芳基衍生物、均二苯乙烯衍生物、咪唑衍生物、三芳基胺衍生物、葱衍生物、茈衍生物以及六苯并苯衍生物等。

[0093] 相对于主体材料,掺杂材料的掺入量优选为0.01重量%以上,20重量%以下。

[0094] 在上述有机电致发光器件中,制备电子传输层6的材料,也就是电子传输材料可从具备电子传输性质的材料中任意进行选择,作为电子传输材料的实例,具体可以举出:1,3,5-三(1-萘基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(简称TPBI)等苯并咪唑类衍生物,三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)等金属配合物,2-(4,-叔丁苯基)-5-(4,-联苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)等噁二唑衍生物,4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)等二氮杂菲衍生物,三唑衍生物,喹啉衍生物,喹喔啉衍生物等。发光层的掺杂材料优选由本发明提供的有机光电材料。

[0095] 在上述有机电致发光器件中,阴极材料可选用功函数小于4eV的金属、合金、以及导电性化合物中的一种或多种。具体可以举出:铝、钙、镁、锂、镁合金、铝合金等。为了高效地获取OLED的发光,较理想的是将电极的至少一者的透过率设为10%以上。阴极可通过干法如真空蒸镀、气相沉积或溅射形成。

[0096] 本发明提供的有机电致发光器选用常规方法制备即可,并无特别的需求。

[0097] 在本发明提供的有机电致发光器中,由于含有本发明提供的有机光电材料,能够大大提高有机电致发光器的量子效率、电流效率、功率效率以及亮度,与此同时,还降低了驱动电压,由此显著提高了有机电致发光器的寿命。

附图说明

[0098] 图1为本发明提供的有机电致发光器的结构示意图。

[0099] 附图标号说明:

[0100] 1-透明基板层,2-阳极,3-空穴注入层,4-空穴传输层,5-发光层,6-电子传输层,7-电子注入层,8-阴极。

具体实施方式

[0101] 实施例

[0102] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的,并不对本申请的保护范围构成任何限制。

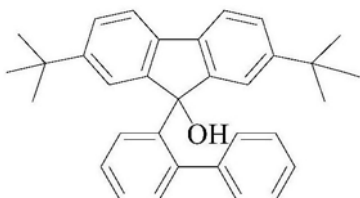
[0103] 在下述实施例、对比例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均为常规试剂、常规材料以及常规仪器,均可商购获得,其中所涉及的试剂也可通过常规合成方法合成获得。

[0104] 实施例一、制备有机光电材料

[0105] 实施例1 制备前述提到的化合物1

[0106] (1) 化合物1-a的制备:

[0107] 在-78℃下以及在氮气的保护下,取24.5g 2-溴联苯(105.0mmol)分散在500g无水四氢呋喃中,然后滴加46mL且浓度为2.5mol/L的含有正丁基锂的正己烷溶液,滴加完毕后,保温反应2.0小时,再在-60℃下,滴加含有29.2g 2,7-叔丁基芴酮(100mmol)的300g无水四氢呋喃溶液,滴毕后保温反应2.0小时,然后将反应体系缓慢升温至室温,再向体系倾倒入200g质量百分比浓度为2%的稀盐酸中后,搅拌反应30min,之后加入300g乙酸乙酯,体系分层,选用水进行洗涤,最终将有机相减压脱溶剂至无馏分,获得到45.1g化合物1-a,如下式所示,无需进一步纯化。

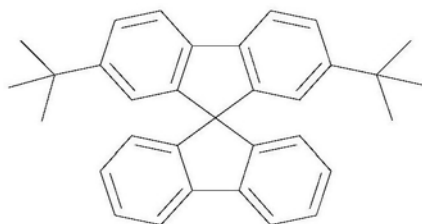


[0108]

化合物 1-a

[0109] (2) 化合物1-b的制备:

[0110] 取步骤(1)中获取的26.8g化合物1-a(60.0mmol)和13.6g对甲苯磺酸(72mmol)加入到260g甲苯中,在氮气的保护下,加热至回流,反应过程中选用分水器分水,同时采用薄层色谱法(TLC)跟踪反应进程,约6.0小时反应完毕后,加入200g水,体系分层,然后用水洗涤后,将有机相减压脱溶剂至无馏分,最终选用甲苯乙醇混合溶剂重结晶得到20.8g化合物1-b,如下式所示,收率为80.93%。

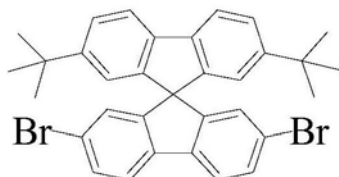


[0111]

化合物 1-b

[0112] (3) 化合物1-c的制备:

[0113] 将步骤(2)中获得的化合物1-b (19.3g, 45.0mmol) 以及NBS (16.4g, 92mmol) 加入到400g四氢呋喃中, 在氮气的保护下以及在25~30℃下反应12.0小时后, 同时采用TLC跟踪反应进程。反应结束后, 加入200g质量百分比浓度为2%亚硫酸氢钠水溶液淬灭反应后, 加入300g乙酸乙酯萃取, 分层, 水洗, 然后对有机相减压脱溶剂至无馏分, 最终选用甲苯乙醇混合溶剂重结晶得到24.0g化合物1-c, 其如下式所示, 收率为90.90%。

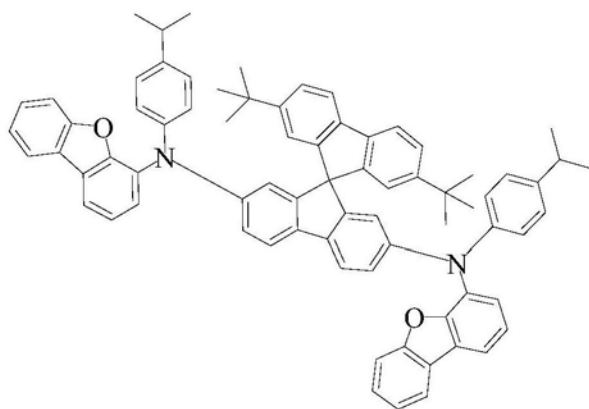


[0114]

化合物 1-b

[0115] (4) 化合物1的制备:

[0116] 将步骤(3)中获取的化合物1-c (17.6g, 30.0mmol)、N-(4-异丙基苯基)二苯并[b, d]呋喃-4-胺 (21.1g, 70mmol)、以及叔丁醇钠 (8.6g, 90mmol) 加入到340g二甲苯中, 在氮气保护下, 向体系中加入醋酸钨 (135mg, 0.6mmol) 和 $P(t-Bu)_3 \cdot HBF_4$ (296mg, 1.2mmol), 在125~130℃下反应12.0小时, 同时TLC跟踪反应进程。反应完毕后, 加入200g水淬灭反应, 体系分层, 选用水洗, 对有机相减压脱溶剂至无馏分, 然后用石油醚乙酸乙酯混合液对残留物进行柱层析纯化, 其中石油醚与乙酸乙酯体积比为石油醚:乙酸乙酯=10:1, 再经甲苯乙醇重结晶得到23.4g化合物1, 化合物1如下式所示, 收率为76.00%。



[0117]

化合物 1

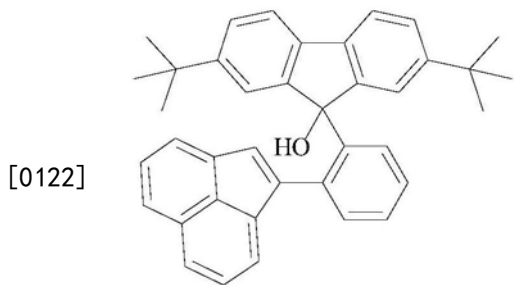
[0118] 将制备得到的化合物1在化学气相沉积系统中以及在360℃下升华提纯, 得到21.0g固体粉末, 产率为68.40%。使用高分辨率质谱(HR-MS)来检测该化合物, 分子式 $C_{75}H_{66}N_2O_2$, 检测值 $[M]^+ = 1026.50$, 计算值1026.51。

[0119] 实施例2 制备前述提到的化合物14

[0120] (1) 化合物14-a的制备:

[0121] 在-78℃下以及在氮气的保护下, 将1-(2-溴苯基)萘烯 (32.3g, 105.0mmol) 加入到500g无水四氢呋喃中, 然后滴加含有正丁基锂的正己烷溶液 (46mL, 2.5mol/L), 滴加完毕后, 保温反应2.0小时, 再在-60℃下滴加含有2,7-叔丁基芴酮 (29.2g, 100mmol) 的300g无水四氢呋喃溶液, 滴毕后保温反应2.0小时, 然后将反应体系缓慢升温至室温, 再向体系

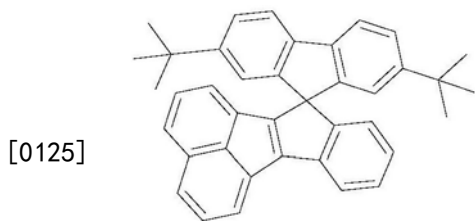
倾倒入200g质量百分数为2%的稀盐酸中后,搅拌反应30min,加入300g乙酸乙酯,体系分层,选用水进行洗涤,最终将有机相减压脱溶剂至无馏分,获得52.8g化合物14-a,如下式所示,无需进一步纯化。



化合物 14-a

[0123] (2) 化合物14-b的制备:

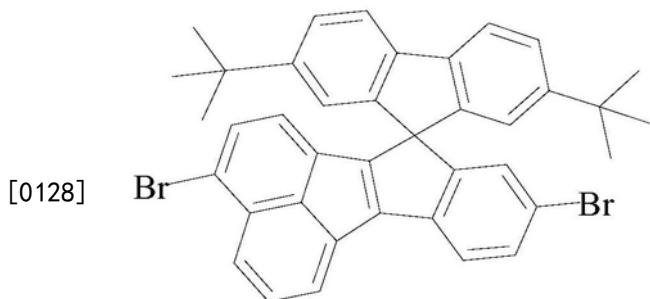
[0124] 取步骤(1)中获取的14-a (31.2g, 60.0mmol) 和对甲苯磺酸(13.6g, 72mmol) 加入到260g甲苯中,在氮气的保护下,加热至回流,反应过程中分水器分水,同时TLC跟踪反应进程,约6.0小时反应完毕后,加入200g水,体系分层,然后用水洗涤后,对有机相减压脱溶剂至无馏分,最终选用甲苯乙醇混合溶剂重结晶得到27.1g化合物14-b,收率为90.03%。



化合物 14-b

[0126] (3) 化合物14-c的制备:

[0127] 将步骤(2)中获得的化合物14-b (22.6g, 45.0mmol) 以及NBS (16.4g, 92mmol) 加入到400g四氢呋喃中,在氮气的保护下以及在5~10℃下反应24.0小时,同时TLC跟踪反应进程。反应结束后,加入200g质量百分比浓度为2%亚硫酸氢钠水溶液淬灭反应后,加入300g乙酸乙酯萃取,分层,水洗,然后对有机相减压脱溶剂至无馏分,最终选用石油醚和二氯甲烷混合液(石油醚和二氯甲烷的体积比为石油醚:二氯甲烷=20:1)对残留物进行柱层析纯化,得到9.5g 14-c,收率31.98%,其中得到的化合物14-c,如下式所示。

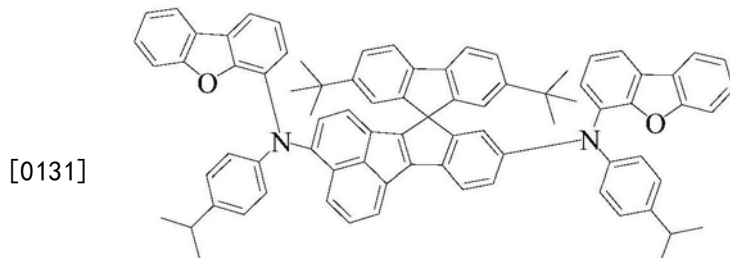


化合物 14-c

[0129] (4) 化合物14的制备:

[0130] 将步骤(3)中获取的14-c (6.6g, 10.0mmol)、N-(4-异丙基苯基)二苯并[b,d]呋喃-

4-胺(9.0g, 30mmol)以及叔丁醇钠(2.9g, 30mmol)加入到100g二甲苯中,在氮气保护下,向体系中加入醋酸钨(45mg, 0.2mmol)和 $P(t-Bu)_3 \cdot HBF_4$ (118mg, 0.4mmol),在125~130°C反应12.0小时,同时TLC跟踪反应进程。反应完毕后,加入200g水淬灭反应,体系分层,选用水洗,对有机相减压脱溶剂至无馏分,然后用石油醚二氯甲烷混合液对残留物进行柱层析纯化,其中石油醚与二氯甲烷的体积比为石油醚:二氯甲烷=6:1,得到8.9g化合物14,如下式所示,收率81.00%。



化合物 14

[0132] 进一步上述所得化合物1在化学气相沉积系统中380°C升华提纯,得到7.6g固体粉末,产率为69.09%。使用高分辨率质谱(HR-MS)来检测该化合物,分子式 $C_{81}H_{68}N_2O_2$,检测值 $[M]^+ = 1100.54$,计算值1100.53。

[0133] 按照实施例1或者实施例2中所述的方法制备化合物1~68,使用高分辨率质谱(HR-MS)来检测化合物,则检测各个化合物得到的检测值 $[M]^+$ 以及计算值如下表1中所示。

[0134] 表1

[0135]

化合物编号	中文名	分子式	HR-MS 检测值 [M] ⁺	计算值
1	2',7'-叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ² ,N ⁷ -双(4-异丙基苯基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₇₅ H ₆₆ N ₂ O ₂	1026.50	1026.51
2	4,4'-((2',7'-二叔丁基-9,9'-螺二茚-2,7-二基)双(二苯并[b,d]呋喃-4-基胺二基))二苯腈	C ₇₁ H ₅₂ N ₄ O ₂	992.41	992.41
3	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-(叔丁基)苯基)-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₂	1054.52	1054.54
4	N ² ,N ⁷ -二([1,1':2',1''-三苯基]-4-基)-2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-(叔丁基)苯基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₈₉ H ₈₂ N ₂	1178.68	1178.65
5	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-环己基苯基)-N ² ,N ⁷ -双(二苯基[b,d]呋喃-4-基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₈₁ H ₇₄ N ₂ O ₂	1106.60	1106.58
6	N ² ,N ⁷ -双(4-叔丁基苯基)-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2',7'-二氟-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₆₉ H ₅₂ F ₂ N ₂ O ₂	978.43	978.40
7	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]噻吩-4-基)-N ² ,N ⁷ -双(4-异丙基苯基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₇₅ H ₆₆ N ₂ S ₂	1058.48	1058.47
8	N ² ,N ⁷ -二([1,1'-联苯]-4-基)-2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-叔丁基苯基)-9,9'-螺二茚-2,7-二胺	C ₇₇ H ₇₄ N ₂	1026.58	1026.59
9	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-叔丁基苯基)-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-2-基)-9,9'-	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₂	1054.57	1054.54

[0136]

	螺二芴-2,7-二胺			
10	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(4-叔丁基苯基)-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-1-基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₂	1054.54	1054.54
11	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-1-基)-N ² ,N ⁷ -双(4-异丙基苯基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺	C ₇₅ H ₆₆ N ₂ O ₂	1026.53	1026.51
12	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -b 双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基) 螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5,9-二胺	C ₇₉ H ₆₈ N ₂ O ₂	1076.59	1076.53
13	2,7-二叔丁基-N ³ ,N ¹¹ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ³ ,N ¹¹ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,13'-吡啶并[1,2-l]菲]-3',11'-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₂	1126.57	1126.56
14	2,7-二叔丁基-N ³ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ³ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,11'-吡啶并[1,2-a]萘烯]-3',9'-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₂	1100.54	1100.53
15	2,7-二叔丁基-N ⁵ ,N ¹¹ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ⁵ ,N ¹¹ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,9'-吡啶并[1,2-a]萘烯]-5',11'-二胺	C ₈₅ H ₇₀ N ₂ O ₂	1150.57	1150.54
16	2,7-二叔丁基-N ³ ,N ¹¹ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ³ ,N ¹¹ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,13'-吡啶并[2,1-c]萘菲烯]-3',11'-二胺	C ₈₅ H ₇₀ N ₂ O ₂	1150.56	1150.54
17	2,7-二叔丁基-N ³ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]呋喃-2-基)-N ³ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,11'-吡啶并[1,2-a]萘烯]-3',9'-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₂	1100.54	1100.53
18	2,7-二叔丁基-N ² ,N ⁷ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ² ,N ⁷ -双(4-异丙基苯基)螺[芴-9,9'-氧杂萘]-2',7'-二胺	C ₇₅ H ₆₆ N ₂ O ₃	1042.50	1042.51
19	4,4'-((2,7-二叔丁基螺[芴-9,9'-氧杂	C ₇₁ H ₅₂ N ₄ O ₃	1008.41	1008.40

[0137]

	葱]-2',7'-二基)双(二苯并[b,d]咪喃-4-基胺二基))二苯腈			
20	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并[c]氧杂葱-7,9'-茛]-5,9-二胺	C ₇₉ H ₆₈ N ₂ O ₃	1092.53	1092.52
21	2',7'-二叔丁基-N ³ ,N ¹² -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ³ ,N ¹² -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,c]氧杂葱-14,9'-茛]-3,12-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₃	1142.56	1142.54
22	2',7'-二叔丁基-N ³ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ³ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[茛[1,2-b]苯并吡喃-12,9'-茛]-3,10-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₃	1116.53	1116.52
23	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ¹¹ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁵ ,N ¹¹ -双(4-异丙基苯基)螺[茛[1,2-b]苯并吡喃-9,9'-茛]-5,11-二胺	C ₈₅ H ₇₀ N ₂ O ₃	1166.55	1166.54
24	2',7'-二叔丁基-N ³ ,N ¹² -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ³ ,N ¹² -双(4-异丙基苯基)螺[菲茛烯并[5,4-b]苯并吡喃-14,9'-茛]-3,12-二胺	C ₈₅ H ₇₀ N ₂ O ₃	1166.61	1166.54
25	2',7'-二叔丁基-N ⁴ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁴ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[茛烯并[1,2-b]苯并吡喃-12,9'-茛]-4,10-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₃	1116.54	1116.52
26	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪喃[3,2-c]氧杂葱-7,9'-茛]-5,9-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₄	1132.51	1132.52
27	2',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪喃[2,3-c]氧杂葱-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₄	1132.52	1132.52
28	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁸ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ² ,N ⁸ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪喃[2,3-b]氧杂葱-13,9'-茛]-2,8-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₄	1132.51	1132.52

[0138]

29	N ⁵ ,N ⁵ ,N ⁹ ,N ⁹ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[3,2-c]氧杂蒽-7,9'-茛]-5,9-二胺	C ₇₁ H ₆₈ N ₂ O ₂	980.54	980.53
30	N ⁶ ,N ⁶ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-c]氧杂蒽-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₇₁ H ₆₈ N ₂ O ₂	980.53	980.53
31	N ² ,N ⁸ -双(4-(叔丁基)苯基)-N ² ,N ⁸ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-b]氧杂蒽-13,9'-茛]-2,8-二胺	C ₆₉ H ₆₄ N ₂ O ₂	980.53	980.53
32	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]咪唑-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪唑[3,2-c]氧杂蒽-7,9'-氧杂蒽]-5,9-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₅	1148.49	1148.51
33	2',7'-二叔丁基-N ² ,N ⁸ -双(二苯并[b,d]咪唑-4-基)-N ² ,N ⁸ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-b]氧杂蒽-13,9'-氧杂蒽]-2,8-二胺	C ₈₁ H ₆₈ N ₂ O ₅	1148.51	1148.51
34	N ⁵ ,N ⁵ ,N ⁹ ,N ⁹ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[3,2-c]氧杂蒽-7,9'-氧杂蒽]-5,9-二胺	C ₇₁ H ₆₈ N ₂ O ₃	996.55	996.52
35	2',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪唑-4-基)-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₈₇ H ₇₀ N ₂ O ₅	1222.53	1222.53
36	2',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪唑-4-基)-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-c:3',2'-h]氧杂蒽-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₈₇ H ₇₀ N ₂ O ₅	1222.53	1222.53
37	N ⁶ ,N ⁶ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₃	1070.54	1070.54
38	N ⁵ ,N ⁵ ,N ⁹ ,N ⁹ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[3,2-c:2',3'-h]氧杂蒽-7,9'-茛]-5,9-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₃	1070.53	1070.54
39	N ⁶ ,N ⁶ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪唑[2,3-c:3',2'-h]氧杂蒽-8,9'-茛]-6,10-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₃	1070.53	1070.54

[0139]

40	2',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并呋喃[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽-8,9'-氧杂蒽]-6,10-二胺	C ₈₇ H ₇₀ N ₂ O ₆	1238.53	1238.52
41	N ⁶ ,N ⁶ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -四(4-叔丁基苯基)螺[二苯并茛[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽-8,9'-氧杂蒽]-6,10-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₄	1086.53	1086.53
42	N ⁵ ,N ⁵ ,N ⁹ ,N ⁹ -四(4-叔丁基苯基)螺[二苯并茛[3,2-c:2',3'-h]氧杂蒽-7,9'-氧杂蒽]-5,9-二胺	C ₇₇ H ₇₀ N ₂ O ₄	1086.53	1086.53
43	2',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并茛[3,2-c:2',3'-h]氧杂蒽-7,9'-氧杂蒽]-5,9-二胺	C ₈₇ H ₇₀ N ₂ O ₆	1238.53	1238.52
44	3,7-二叔丁基-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(二苯并[b,d]呋喃-2-基)-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二胺	C ₇₇ H ₆₈ N ₂ O ₂	1052.54	1052.53
45	3,7-二叔丁基-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二胺	C ₇₇ H ₆₈ N ₂ O ₂	1052.53	1052.53
46	4,4'-((3,7-二叔丁基螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二基)双(二苯并[b,d]呋喃-4-基胺二基)二苯腈	C ₇₃ H ₅₄ N ₄ O ₂	1018.42	1018.42
47	N ^{2'} ,N ^{7'} -双(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-3,7-二氟-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二胺	C ₆₉ H ₅₀ F ₂ N ₂ O ₂	976.39	976.38
48	N ^{2'} ,N ^{7'} -双([1,1'-二苯基 I]-4-基)-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-叔丁基苯基)-3,7-二氟螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二胺	C ₇₁ H ₅₈ F ₂ N ₂	976.49	976.46

[0140]

49	3,7-二叔丁基-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-叔丁基苯基)-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-(萘-2-基)苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-茛]-2',7'-二胺	C ₈₇ H ₈₀ N ₂	1152.60	1152.63
50	3,7-二叔丁基-N ^{5'} ,N ^{9'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ^{5'} ,N ^{9'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,7'-茛[4,3-b]苯并咪喃]-5',9'-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₃	1142.53	1142.54
51	3,7-二叔丁基-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,8'-茛[3,4-b]苯并咪喃]-6',10'-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₃	1142.56	1142.54
52	No Name(暂无法命名)	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₄	1232.51	1232.55
53	No Name(暂无法命名)	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₄	1232.55	1232.55
54	No Name(暂无法命名)	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₄	1232.53	1232.55
55	No Name(暂无法命名)	C ₇₇ H ₄₀ F ₂ N ₄ O ₄	1116.55	1116.54
56	N ^{5'} ,N ^{9'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-3',7'-二氟-N ^{5'} ,N ^{9'} -双(4-异丙基苯基)螺[苯并[c]茛-7,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-5,9'-二胺	C ₇₃ H ₅₂ F ₂ N ₂ O ₂	1026.42	1026.40
57	N ^{3'} ,N ^{9'} -双([1,1'-联苯]-4-基)-N ^{3'} ,N ^{9'} -双(4-叔丁基苯基)-3,7-二氟螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,11'-吡啶并[1,2-a]茛烯]-3',9'-二胺	C ₇₇ H ₆₀ F ₂ N ₂	1050.48	1050.47
58	3,7-二叔丁基-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-叔丁基苯基)-N ^{2'} ,N ^{7'} -双(4-(萘-2-基)苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,9'-氧杂蒽]-2',7'-二胺	C ₈₇ H ₈₀ N ₂ O	1168.64	1168.63
59	3',7'-二叔丁基-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(4-异丙基苯基)螺[双(苯并咪喃)[2,3-c:3',2'-h]氧杂蒽-8,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-6,10-二胺	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₅	1248.55	1248.54

[0141]

60	3,7-二叔丁基-N ^{5'} ,N ^{9'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ^{5'} ,N ^{9'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,7'-二苯并咪喃[3,2-c:2',3'-h]氧杂蒽]-5',9'-二胺	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₅	1248.51	1248.54
61	3,7-二叔丁基-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ^{6'} ,N ^{10'} -双(4-异丙基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,8'-二苯并咪喃[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽]-6',10'-二胺	C ₈₉ H ₇₂ N ₂ O ₅	1248.52	1248.54
62	3,7-二叔丁基-N ^{6'} ,N ^{6'} ,N ^{10'} ,N ^{10'} -四(4-叔丁基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环轮烯-5,8'-二苯并咪喃[2,3-c:2',3'-h]氧杂蒽]-6',10'-二胺	C ₈₇ H ₈₈ N ₂ O ₃	1208.66	1208.68
63	3',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁹ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-基)-N ⁵ ,N ⁹ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪喃[3,2-c]氧杂蒽-7,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-5,9-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₄	1158.54	1158.53
64	3',7'-二叔丁基-N ⁵ ,N ⁵ ,N ⁹ ,N ⁹ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪喃[3,2-c]氧杂蒽-7,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-5,9-二胺	C ₈₁ H ₈₆ N ₂ O ₂	1118.66	1118.67
65	3',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(二苯并[b,d]咪喃-4-yl)-N ⁶ ,N ¹⁰ -双(4-异丙基苯基)螺[苯并咪喃[2,3-c]氧杂蒽-8,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-6,10-二胺	C ₈₃ H ₇₀ N ₂ O ₄	1158.52	1158.53
66	3',7'-二叔丁基-N ⁶ ,N ⁶ ,N ¹⁰ ,N ¹⁰ -四(4-叔丁基苯基)螺[苯并咪喃[2,3-c]氧杂蒽-8,5'-二苯并[a,d][7]环轮烯]-6,10-二胺	C ₈₁ H ₈₆ N ₂ O ₂	1118.68	1118.67
67	3,7-二叔丁基-N ^{5'} ,N ^{5'} ,N ^{9'} ,N ^{9'} -四(4-叔丁基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环烯-5,7'-二苯并咪喃[3,2-c:2',3'-h]氧杂蒽]-5',9'-二胺	C ₈₇ H ₈₈ N ₂ O ₃	1208.64	1208.68
68	3,7-二叔丁基-N ^{6'} ,N ^{6'} ,N ^{10'} ,N ^{10'} -四(4-叔丁	C ₈₇ H ₈₈ N ₂ O ₃	1208.62	1208.68

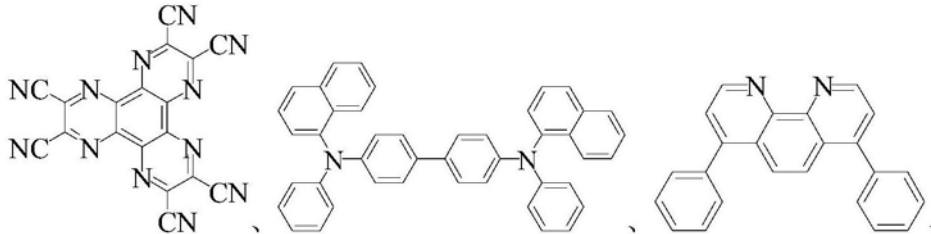
[0142]

	基苯基)螺[二苯并[a,d][7]环烯-5,8'-二苯并呋喃[2,3-c:3',2'-h]氧杂蒽]-6',10'-二胺			
--	---	--	--	--

[0143] 从上述表格中的数据可以得知,本发明已经成功获得了式I所示的有机光电材料。

[0144] 实施例二 制备有机电致发光器件(以下简称器件)

[0145] 在下述制备有机电致发光器件的实施例中,所用到的试剂材料如下所示:

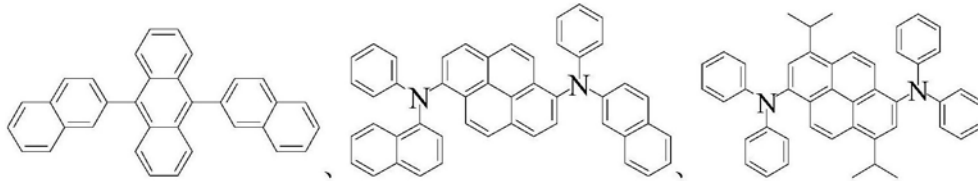


[0146]

Hat-CN

NPB

BPhen



BH1

BD1

BD2

[0147] 在实施例二中,通过PR655光谱扫描辐射度计和美国Keithley Source Meter 2400组成的测试系统对所得的器件进行同步测量检测得到所有器件的驱动电压、量子效率、电流效率、功率效率和亮度,其中上述所有测量均是在室温大气中进行。

[0148] 实施例1 器件1的制备

[0149] a) 清洗透明基板层上的阳极:分别用去离子水、丙酮以及乙醇各超声清洗15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;

[0150] b) 在阳极上真空蒸镀空穴注入层,所用材料为前述实施例一中制备得到的化合物1,空穴注入层的厚度为50nm;

[0151] c) 在空穴注入层上,通过真空蒸镀方式蒸镀NPB得到空穴传输层,空穴传输层的厚度为10nm;

[0152] d) 在空穴传输层上蒸镀主体材料BH1和掺杂材料BD1的质量比BH1:BD1=40:2获得发光层,发光层的厚度为40nm;

[0153] e) 在发光层上,真空蒸镀BPhen获得电子传输层,电子传输层的厚度为30nm;

[0154] f) 在电子传输层上,真空蒸镀电子注入层LiF获得电子注入层,电子注入层的厚度为0.5nm;

[0155] g) 在电子注入层上,真空蒸镀阴极Al获得阴极,阴极的厚度为100nm,获得器件1。

[0156] 实施例2 器件2的制备

[0157] 本实施例与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物2为材料。

[0158] 实施例3 器件3的制备

[0159] 本实施例与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物6为材料。

[0160] 实施例4 器件4的制备

[0161] 本实施例与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物19为材料。

[0162] 实施例5 器件5的制备

[0163] 本实施例器件与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物46为材料。

[0164] 实施例6 器件6的制备

[0165] 本实施例器件与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物47为材料。

[0166] 实施例7 器件7的制备

[0167] 本实施例器件与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物48为材料。

[0168] 实施例8 器件8的制备

[0169] 本实施例与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物56为材料。

[0170] 实施例9 器件9的制备

[0171] 本实施例与器件1的制备不同之处在于:制备的有机电致发光器件的空穴注入层时以本发明所提供的化合物57为材料。

[0172] 对比例1 器件1#的制备

[0173] 器件比较例1和器件1的制备不同的是:有机电致发光器件的空穴注入层以Hat-CN作为空穴注入材料。

[0174] 对器件1~9以及器件1#检测得到相关结果如下表2中所示:

[0175] 表2

[0176]

编号	驱动电压	发光效率			
		量子效率%	电流效率 (Cd/A)	功率效率 (lm/W)	亮度 (Cd/m ²)
器件 1	4.3	6.42	5.63	3.89	595
器件 2	4.5	6.35	5.56	3.92	601
器件 3	4.2	6.75	5.91	4.17	570
器件 4	4.4	6.29	5.74	3.96	584
器件 5	4.7	6.53	5.71	4.02	534
器件 6	4.6	6.23	5.48	3.92	557
器件 7	4.7	6.31	5.37	4.20	543
器件 8	4.4	6.33	5.84	3.96	557
器件 9	5.2	6.35	5.56	3.92	601
器件 1#	5.7	5.46	4.94	3.57	508

[0177] 由上述表2可以得知,本发明所提供的光电材料可应用于有机电致发光器件中,并且可以获得良好的表现。以本发明所提供的有机光电材料作为电致发光器件的空穴注入材料使用,其驱动电压均低于使用现有常用的Hat-CN作为空穴注入材料的器件比较例1,同时量子效率增大15~23%。

[0178] 以下为本发明部分化合物应用OLED的空穴传输层的实施例。

[0179] 实施例10 器件10的制备

[0180] a) 清洗透明基板层上的阳极:分别用去离子水、丙酮、乙醇各超声清洗15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;

[0181] b) 在阳极上真空蒸镀化合物Hat-CN获得空穴注入层,空穴注入层的厚度为50nm;

[0182] c) 在空穴注入层上,通过真空蒸镀方式蒸镀本发明所提供化合物3获得空穴传输层,空穴传输层的厚度为10nm;

[0183] d) 在空穴传输层上蒸镀蒸镀主体材料BH1和掺杂材料BD1质量比BH1:BD1=40:2同时获得发光层,发光层的厚度为40nm;

[0184] e) 在发光层上,真空蒸镀BPhen获得电子传输层,电子传输层的厚度为30nm;

[0185] f) 在电子传输层上,真空蒸镀LiF获得电子注入层,电子注入层的厚度为0.5nm;

[0186] g) 在电子注入层上,真空蒸镀阴极Al,阴极的厚度为100nm,获得器件10。

[0187] 实施例11 器件11的制备

[0188] 本实施例与器件10的不同之处在于:制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物8为材料。

[0189] 实施例12 器件12的制备

[0190] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物12为材料。器件实施例12所制作的电致发光器件的结果在表2中。

[0191] 实施例13 器件13的制备

[0192] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物13为材料。

[0193] 实施例14 器件14的制备

[0194] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层以本发明所提供的化合物14为材料。

[0195] 实施例15 器件15的制备

[0196] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物15为材料。

[0197] 实施例16 器件16的制备

[0198] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物16为材料。

[0199] 实施例17 器件17的制备

[0200] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物17为材料。

[0201] 实施例18 器件18的制备

[0202] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物44为材料。

[0203] 实施例19 器件19的制备

[0204] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物45为材料。

[0205] 实施例20 器件20的制备

[0206] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物49为材料。

[0207] 实施例21 器件21的制备

[0208] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物58为材料。

[0209] 实施例22 器件22的制备

[0210] 本实施例与器件10的不同之处在于：制备有机电致发光器件的空穴传输层时以本发明所提供的化合物66为材料。

[0211] 对比例2 器件2#的制备

[0212] 器件比较例2和器件10不同的是：有机电致发光器件的空穴传输层以NPB作为空穴传输材料。

[0213] 对器件10~22以及器件2#检测得到相关结果如下表3中所示：

[0214] 表3

编号	驱动电压	发光效率			
		量子效率%	电流效率 (Cd/A)	功率效率 (lm/W)	亮度 (Cd/m ²)
[0215] 器件 10	5.1	5.97	5.32	4.33	558
器件 11	4.6	6.09	5.77	4.96	595
器件 12	5.0	6.89	5.91	4.17	599
器件 13	4.4	6.33	5.84	3.96	557
器件 14	4.9	6.46	5.94	4.57	638
器件 15	4.8	6.24	5.36	3.98	559
[0216] 器件 16	5.2	6.35	5.56	3.92	601
器件 17	4.3	6.42	5.63	3.89	595
器件 18	4.5	6.35	5.56	3.92	601
器件 19	4.2	6.89	5.91	4.17	599
器件 20	4.4	6.29	5.74	3.96	584
器件 21	4.6	6.23	5.48	3.92	557
器件 22	4.7	6.31	5.37	4.20	583
器件 2#	5.7	5.46	4.94	3.57	508

[0217] 由上述表3的结果,可以得知,本发明所提供的光电材料可应用于有机电致发光器件中,并且使得有机电致发光器件获得良好的表现,本发明所提供的作为有机电致发光器件的空穴传输层材料使用,无论是效率、亮度和驱动电压比已知电致发光材料获得明显改善,此外,器件的驱动电压大幅降低。

[0218] 以下为本发明部分化合物应用OLED发光层掺杂材料的实施例。

[0219] 实施例23 器件23的制备

[0220] a) 清洗透明基板层上的阳极:分别用去离子水、丙酮、乙醇各超声清洗15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;

[0221] b) 在阳极上真空蒸镀Hat-CN,获得空穴注入层化合物,空穴注入层的厚度为50nm;

[0222] c) 在空穴注入层上,通过真空蒸镀方式蒸镀NPB获得空穴传输层,空穴传输层的厚度为10nm;

[0223] d) 在空穴传输层上蒸镀主体材料BH1和本发明提供的化合物4的质量比为BH1:化合物4=40:2,获得发光层,发光层的厚度为40nm;

[0224] e) 在发光层上,真空蒸镀BPhen获得电子传输层,电子传输层的厚度为30nm;

[0225] f) 在电子传输层上,真空蒸镀LiF获得电子注入层,电子注入层的厚度为0.5nm;

- [0226] g) 在电子注入层上,真空蒸镀阴极A1,阴极的厚度为100nm,获得器件23。
- [0227] 如上述完成电致发光器件后,测量器件的驱动电压,量子效率、电流效率、功率效率和亮度,其结果在表3中。
- [0228] 实施例24 器件24的制备
- [0229] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物5。
- [0230] 实施例25 器件25的制备
- [0231] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物7。
- [0232] 实施例26 器件26的制备
- [0233] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物9。
- [0234] 实施例27 器件27的制备
- [0235] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物10。
- [0236] 实施例28 器件28的制备
- [0237] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物11。
- [0238] 实施例29 器件29的制备
- [0239] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物18。
- [0240] 实施例30 器件30的制备
- [0241] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物20。
- [0242] 实施例31 器件31的制备
- [0243] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物21。
- [0244] 实施例32 器件32的制备
- [0245] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物22。
- [0246] 实施例33 器件33的制备
- [0247] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物23。
- [0248] 实施例34 器件34的制备
- [0249] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物24。
- [0250] 实施例35 器件35的制备
- [0251] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物25。

[0252] 实施例36 器件36的制备

[0253] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物26。

[0254] 实施例37 器件37的制备

[0255] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物27。

[0256] 实施例38 器件38的制备

[0257] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物28。

[0258] 实施例39 器件39的制备

[0259] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物29。

[0260] 实施例40 器件40的制备

[0261] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物30。

[0262] 实施例41 器件41的制备

[0263] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物31。

[0264] 实施例42 器件42的制备

[0265] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物32。

[0266] 实施例43 器件43的制备

[0267] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物33。

[0268] 实施例44 器件44的制备

[0269] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物34。

[0270] 实施例45 器件45的制备

[0271] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物35。

[0272] 实施例46 器件46的制备

[0273] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物36。

[0274] 实施例47 器件47的制备

[0275] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物37。

[0276] 实施例48 器件48的制备

[0277] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物38。

[0278] 实施例49 器件49的制备

[0279] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物39。

[0280] 实施例50 器件50的制备

[0281] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物40。

[0282] 实施例51 器件51的制备

[0283] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物41。

[0284] 实施例52 器件52的制备

[0285] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物42。

[0286] 实施例53 器件53的制备

[0287] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物43。

[0288] 实施例54 器件54的制备

[0289] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物50。

[0290] 实施例55 器件55的制备

[0291] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物51。

[0292] 实施例56 器件56的制备

[0293] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物52。

[0294] 实施例57 器件57的制备

[0295] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物53。

[0296] 实施例58 器件58的制备

[0297] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物54。

[0298] 实施例59 器件59的制备

[0299] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物55。

[0300] 实施例60 器件60的制备

[0301] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物59。

[0302] 实施例61 器件61的制备

[0303] 本实施例与器件23的不同之处在于：制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物60。

[0304] 实施例62 器件62的制备

[0305] 本实施例与器件实施例23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物61。

[0306] 实施例63 器件63的制备

[0307] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物62。

[0308] 实施例64 器件64的制备

[0309] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物63。

[0310] 实施例65 器件65的制备

[0311] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物64。

[0312] 实施例66 器件66的制备

[0313] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物65。

[0314] 实施例67 器件67的制备

[0315] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物67。

[0316] 实施例68 器件68的制备

[0317] 本实施例与器件23的不同之处在于:制备的有机电致发光器件的发光层掺杂材料使用本发明所提供的化合物68。

[0318] 对比例3 器件3#的制备

[0319] 器件比较例3和器件23不同的是:有机电致发光器件的发光层以质量比为主体材料BH1:掺杂材料BD1=40:2进行蒸镀。

[0320] 对比例4 器件4#的制备

[0321] 器件比较例4和器件23不同的是:有机电致发光器件的发光层以质量比为主体材料BH1:掺杂材料BD2=40:2进行蒸镀。

[0322] 对器件23~38以及器件3#和器件4#检测得到相关结果如下表4中所示:

[0323] 表4

[0324]

编号	驱动电压	发光效率			
		量子效率%	电流效率 (Cd/A)	功率效率 (lm/W)	亮度 (Cd/m ²)
器件 23	5.1	5.97	5.32	4.33	558
器件 24	4.6	6.09	5.77	4.96	595

[0325]

器件 25	5.0	6.89	5.91	4.17	599
器件 26	4.4	6.33	5.84	3.96	557
器件 27	4.9	6.46	5.94	4.57	638
器件 28	4.8	6.24	5.36	3.98	559
器件 29	5.2	6.35	5.56	3.92	601
器件 30	4.3	6.42	5.63	3.89	595
器件 31	4.5	6.35	5.56	3.92	601
器件 32	4.2	6.89	5.91	4.17	599
器件 33	4.4	6.29	5.74	3.96	584
器件 34	4.6	6.23	5.48	3.92	557
器件 35	4.7	6.31	5.37	4.20	583
器件 36	4.3	6.42	5.63	3.89	595
器件 37	4.5	6.35	5.56	3.92	601
器件 38	4.2	6.75	5.91	4.17	570
器件 39	4.4	6.29	5.74	3.96	584
器件 40	4.7	6.53	5.71	4.02	534
器件 41	4.6	6.23	5.48	3.92	557
器件 42	4.7	6.31	5.37	4.20	543
器件 43	4.4	6.33	5.84	3.96	557
器件 44	5.2	6.35	5.56	3.92	601
器件 45	5.0	6.84	5.99	3.75	583
器件 46	4.8	6.24	5.36	3.98	559
器件 47	4.6	6.09	5.77	4.96	595
器件 48	4.9	6.46	5.94	4.57	638
器件 49	5.1	5.97	5.32	4.33	558
器件 50	5.1	5.65	5.69	4.53	589
器件 51	4.6	6.09	5.77	4.96	595
器件 52	5.2	6.72	5.91	3.97	600
器件 53	4.4	6.33	5.84	3.96	557

[0326]

器件 54	4.9	6.46	5.94	4.57	638
器件 55	4.8	6.24	5.36	3.98	559
器件 56	5.2	6.35	5.56	3.92	601
器件 57	4.3	6.42	5.63	3.89	595
器件 58	4.5	6.35	5.56	3.92	601
器件 59	4.2	6.89	5.91	4.17	599
器件 60	4.4	6.29	5.74	3.96	584
器件 61	4.6	6.23	5.48	3.92	557
器件 62	4.7	6.31	5.37	4.20	583
器件 63	5.0	6.89	5.91	4.17	542
器件 64	4.8	6.10	5.54	4.28	610
器件 65	5.3	6.75	5.38	3.79	570
器件 66	4.6	6.54	5.37	3.89	599
器件 67	5.1	6.76	5.82	4.02	601
器件 68	4.7	5.95	5.71	4.78	621
器件 3#	5.7	5.46	4.94	3.57	508
器件 4#	6.3	4.34	3.59	2.92	412

[0327] 由上述表4,可以得知,本发明所提供的有机光电材料可应用于有机电致发光器件,并且使得有机电致发光器件可以获得良好的表现。本发明所述材料作为电致发光器件的发光层掺杂材料使用,则有机电致发光器件的驱动电压均低于现有常用的BD1和BD2作为发光层掺杂材料的器件3#和4#。

[0328] 另外,与器件3#和4#相比,器件23至68的量子效率、电流效率、功率效率和亮度均获得明显改善。

[0329] 根据上述说明书的揭示,本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

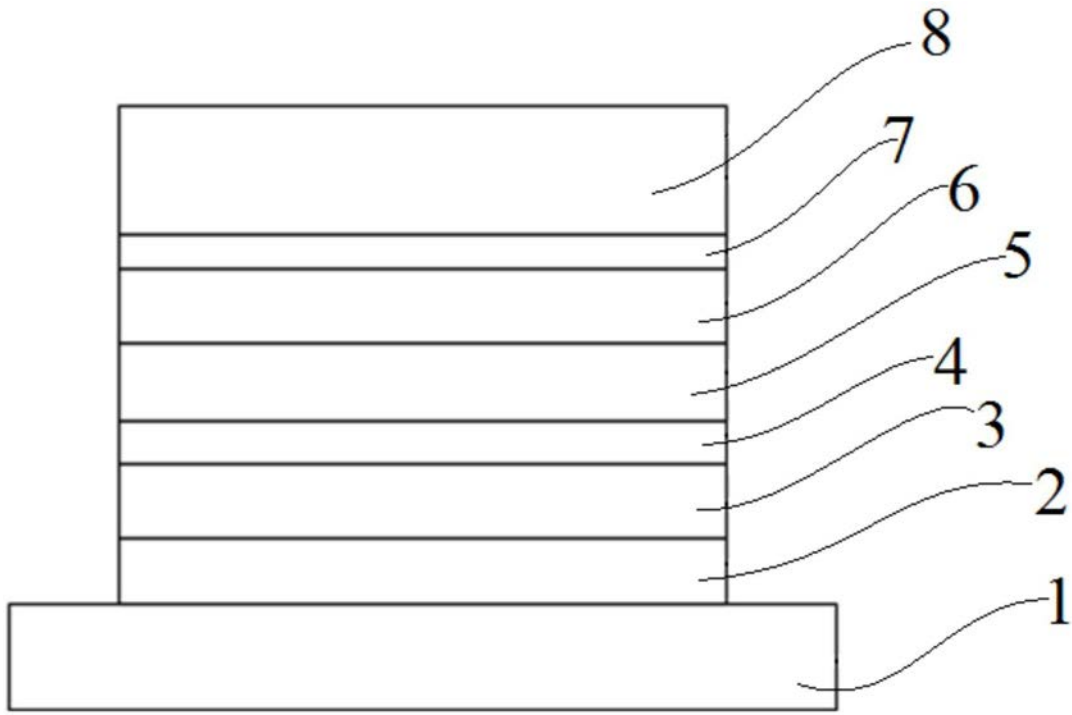
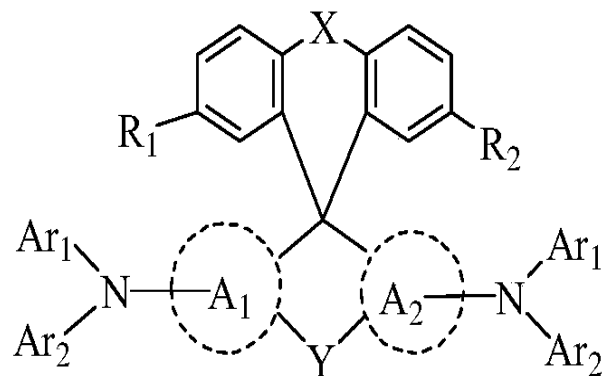


图1

专利名称(译)	有机光电材料、其制备方法以及包括该有机材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN105778891B	公开(公告)日	2019-03-19
申请号	CN201610141822.0	申请日	2016-03-11
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	林存生 张善国 付海超 付文岗 石宇 胡葆华 孟凡民		
发明人	林存生 张善国 付海超 付文岗 石宇 胡葆华 孟凡民		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07C211/61 C07D333/76 C07D407/14 C07D493/10 C07D493/20 C07D493/22 C07D307/77 H01L51/54		
CPC分类号	C07C211/61 C07D307/77 C07D307/91 C07D333/76 C07D407/14 C07D493/10 C07D493/20 C07D493/22 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0062 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/50		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN105778891A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机光电材料、其制备方法以及包括该有机材料的有机电致发光器件，该材料由式I所示：R1、R2各自独立地为氢、卤基、氰基、硝基、异硫氰基、磺酰基、亚砷基、酰胺基、碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为1~12的烷氧基；A1、A2各自独立地为苯基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基或含有N、S、O中的至少一种的芳族杂环基；具有基团R1、R2的两个苯基上与基团R1和R2相对的两个对位之间直接成键相连或通过X相连接；A1与A2之间直接成键相连或通过Y相连；X、Y各自独立地为硫、氧、碳原子数为1~6的亚烷基或碳原子数为2~6的亚烯基；Ar1、Ar2各自独立地为苯基、芳氰基、苯烷基、碳原子数为10~60的多环共轭芳基或含有N、S、O中的至少一种的芳族杂环基。



式 I