



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108048077 A

(43)申请公布日 2018.05.18

(21)申请号 201711310510.9

C07D 265/38(2006.01)

(22)申请日 2017.12.11

C07D 241/46(2006.01)

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

H01L 51/50(2006.01)

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 马行康 盛磊 郭威 高树坤
胡葆华 李韶涛

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 孙福岭

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 255/47(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07D 219/02(2006.01)

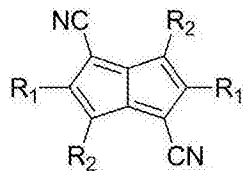
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

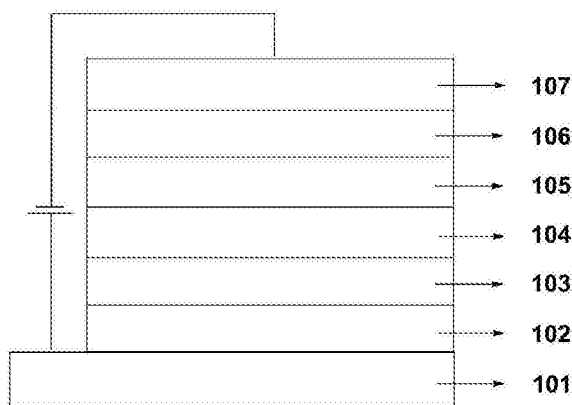
一种热活化延迟荧光材料及其应用

(57)摘要

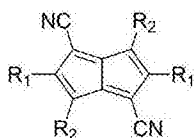
本发明涉及一种热活化延迟荧光材料及其应用,该类材料具有符合式(I)所示的分子结构,该类结构具有非常小的三重态-单重态能级差、合适的分子能级、良好的薄膜稳定性,可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的发光层,应用在有机电致发光领域中。



式(I)



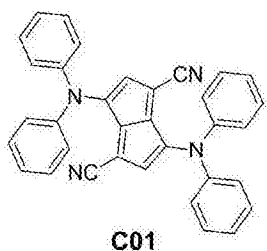
1. 一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,具有符合式(I)所示的分子结构:



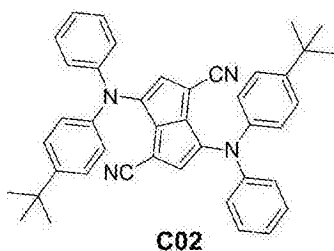
式 (I)

其中,R₁、R₂各自独立地代表H原子、二取代芳香胺、三取代芳香胺、含氮杂环中的一种,且R₁、R₂中至少有一个代表二取代芳香胺、三取代芳香胺、含氮杂环中的一种。

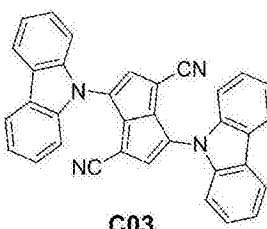
2. 根据权利要求1所述的一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,材料选自以下结构中的一种:



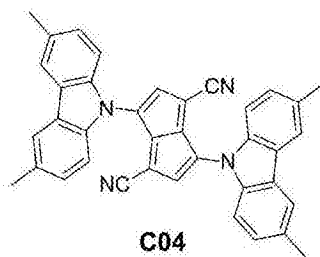
C01



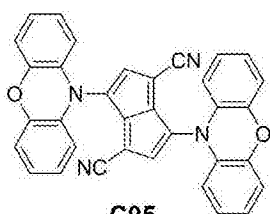
C02



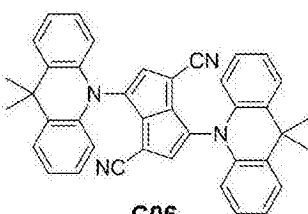
C03



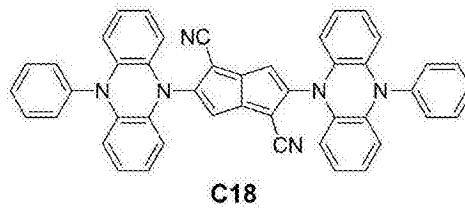
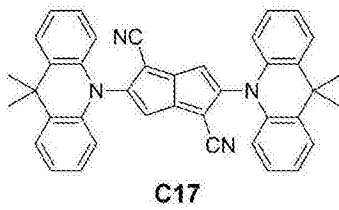
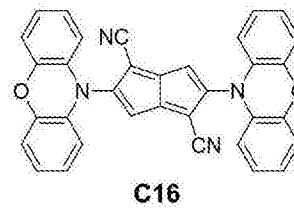
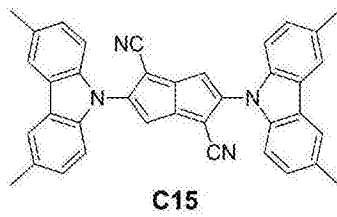
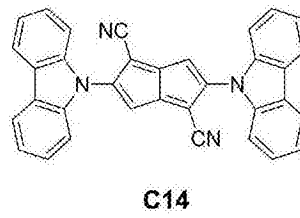
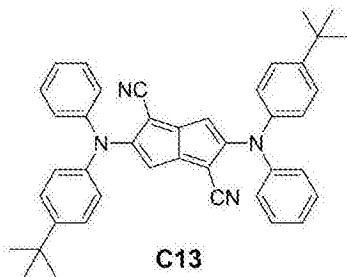
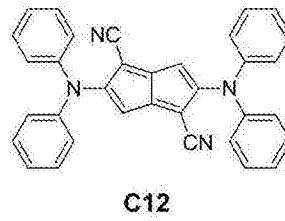
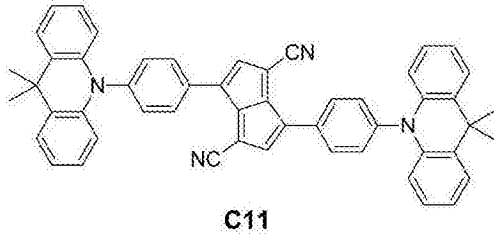
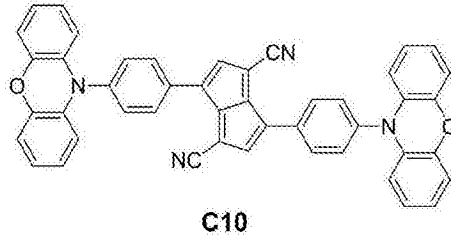
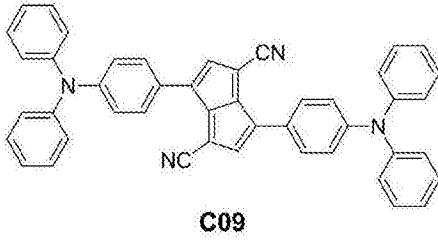
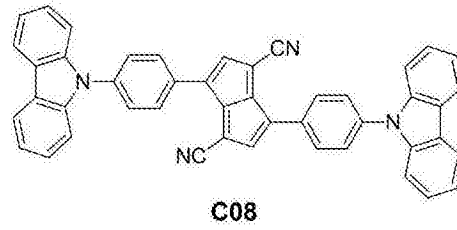
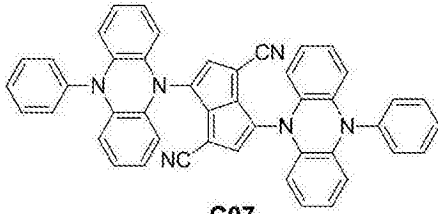
C04

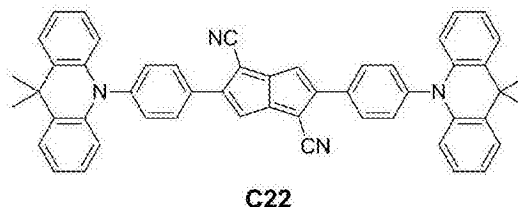
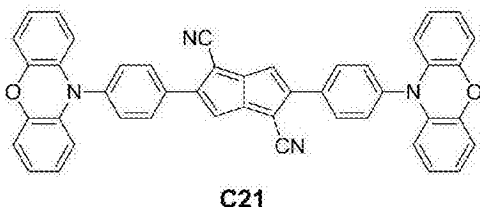
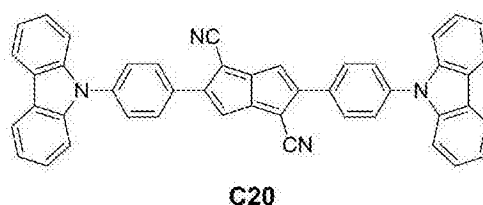
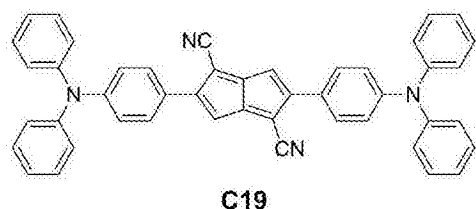


C05



C06



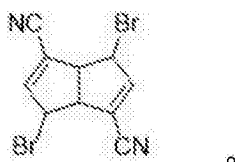


3. 一种权利要求1-2所述的热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于:(1)将原料和化合物1加入到有机溶剂中,在惰性气体的保护下,70-140℃条件下保温反应16-20小时,降温,反应液快速通过碱性氧化铝柱,经邻二甲苯淋洗,脱去溶剂后,经过硅胶柱层析精制,进一步使用无水乙醇重结晶,获得化合物2;

(2)将步骤(1)获得的化合物2、碱性物质及其它原料加入到溶剂中,在惰性气体的保护下,向体系中加入催化剂,并在0-200℃条件下保温反应2-24h,降温,通过去离子水洗涤,将获得的固体粗品过硅胶柱层析精制,获得目标物粗品,进一步使用化学气相沉积系统升华提纯,得到目标物精品。

4. 根据权利要求3所述的一种热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)及步骤(2)中,使用硅胶柱层析精制,并使用一定溶剂配比的洗脱剂进行洗脱,所述洗脱剂为正己烷和二氯甲烷,正己烷和二氯甲烷的体积比为1:10至10:1。

5. 根据权利要求2或3所述的一种热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述的有机溶剂为冰醋酸、甲苯、二甲苯、三甲苯、无水乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺中的一种或两种以上混合;原料I的结构式为:



6. 根据权利要求5所述的一种热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述碱性物质为碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺;所述催化剂为Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂或Pd₂(dba)₃中的一种或两种以上混合。

7. 一种热活化延迟荧光材料的应用,其特征在于,在所制备的有机电致发光器件中,至少有一个功能层含有如权利要求1-5所述材料。

8. 根据权利要求7所述的一种热活化延迟荧光材料的应用,其特征在于,所述材料应用在有机电致发光器件的发光层之中。

一种热活化延迟荧光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,涉及一种可实现热活化延迟荧光发光的小分子有机电致发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED)产生于上世纪80年代,它具有自发光、广视角、相应速度快、色域宽广、可实现柔性显示等诸多优点,经过三十年的不断发展,该技术已逐步走向成熟,目前,有机电致发光技术,已经广泛应用在智能手机、平板电视、虚拟现实等诸多商品中。

[0003] 有机电致发光器件是一种电流驱动的发光器件,按照发光机制的不同,可以分为荧光器件和磷光器件两种,当电荷从电极注入器件时,由于电子自旋方向的随机性,单重态激子的比例只有25%,另外75%为三重态激子,一般情况下,荧光器件只能利用单重激发态激子发光,而磷光器件可以同时应用单重态激子和三重态激子的能量,因此,磷光器件的效率远大于荧光器件。

[0004] 磷光器件的效率高于荧光器件,不过,磷光器件也有其不足之处,如磷光材料主要是含有贵金属的配合物,特别是金属铱和铂的配合物,由于金属铱和铂本身价格昂贵,因此,磷光材料的价格极其昂贵,这也限制了磷光材料的应用空间。

[0005] 因此,开发使用荧光材料作为发光分子,且能够实现高效发光的OLED 器件,这样的研究方向显得极具吸引力。

[0006] 2012年,C.Adachi在Nature上发表论文(Nature.,2012,492,234),首次报道了一种基于热活化延迟荧光(TADF)机制,实现高效发光的荧光器件,由于该类材料能够同时利用单重态激子和三重态激子的能量发光,因此其器件效率远高于传统的荧光材料,其发光效率,在理论上与磷光材料相当,因此,新型TADF材料的开发,为高效率荧光器件的制作,带来了新的方向。

[0007] 为了实现TADF发光,有机材料需要具有极小的三重激发态-单重激发态能级差(ΔE_{st}),这样才能够保证在激发情况下,三重态激子可进行反系间跨越,从而实现热活化延迟荧光发光。在分子结构上,TADF材料常常需要具有电子给体结构单元(简称D)和电子受体结构单元(简称A),由此组成的D-A 型分子结构,有利于实现热活化延迟荧光发光。

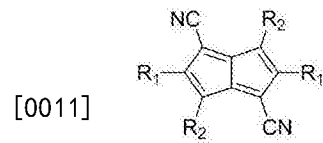
[0008] 氰基取代基具有一定的拉电子能力,我们设想,在并环戊二烯的适当位置引入氰基取代基,由此形成的1,4-二氰基并环戊二烯中心结构,有希望作为电子受体单元使用,通过在1,4-二氰基并环戊二烯的适当位置进行化学修饰,将有可能获得一类具热活化延迟荧光性质的新型OLED功能层材料。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是,提供一类以1,4-二氰基并环戊二烯为中心的小分子有机电致发光材料,该类材料具有D-A型分子结构和非常小的 ΔE_{st} ,可实现热活化延迟

荧光发光,该类材料可以作为小分子有机电致发光器件的发光层,应用在有机电致发光领域中。

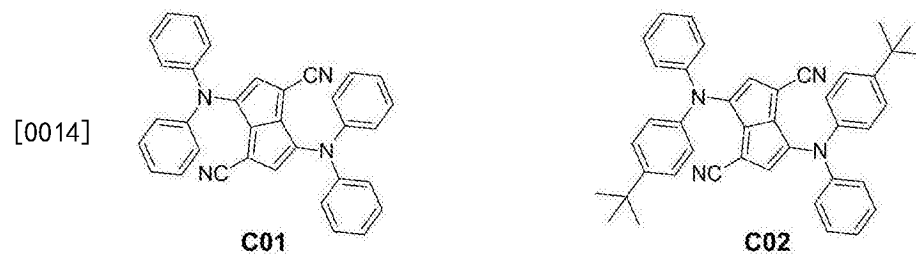
[0010] 本发明解决上述技术问题的方案如下:一种热活化延迟荧光材料,具有如式(I)所示的结构:

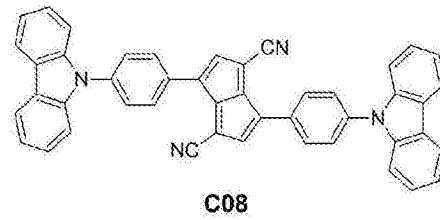
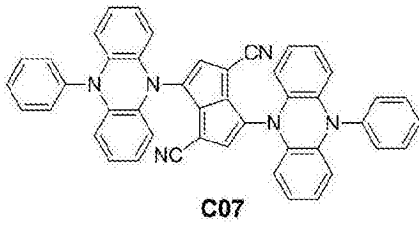
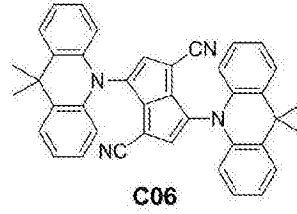
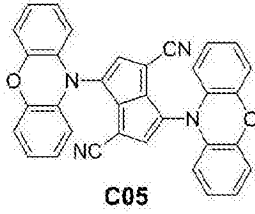
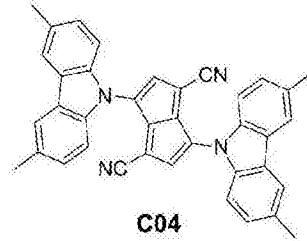
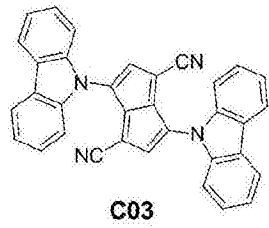


式(I)

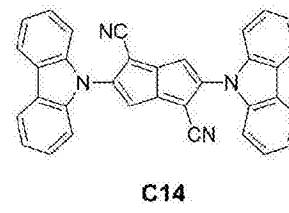
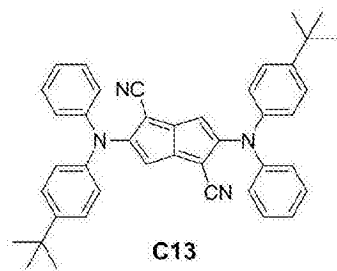
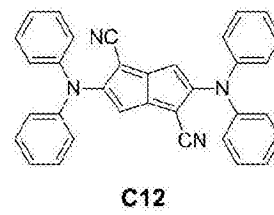
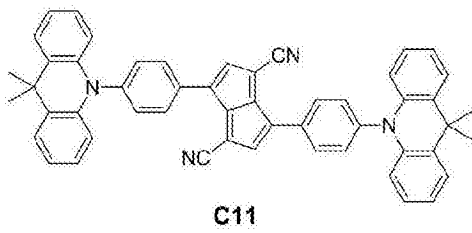
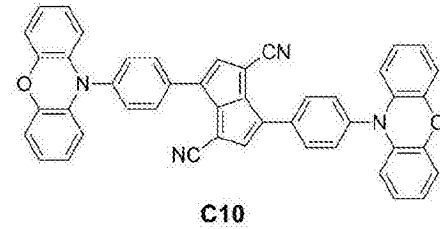
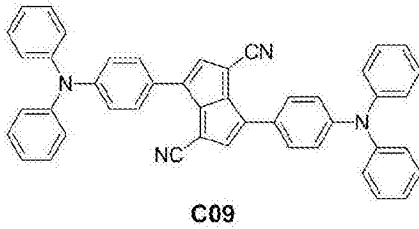
[0012] 其中,R₁、R₂各自独立地代表H原子、二取代芳香胺、三取代芳香胺、含氮杂环中的一种,且R₁、R₂中至少有一个代表二取代芳香胺、三取代芳香胺、含氮杂环中的一种。

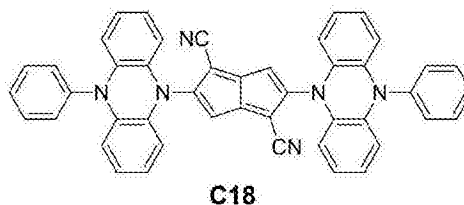
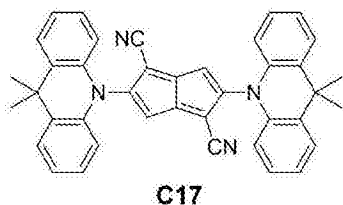
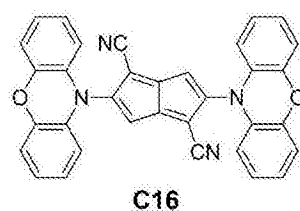
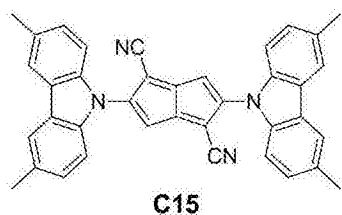
[0013] 进一步该类材料选择以下结构中的一种:



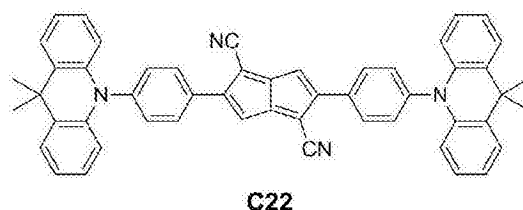
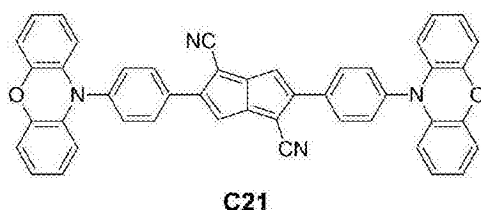
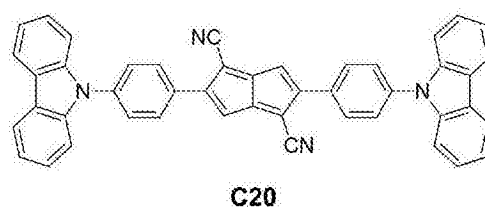
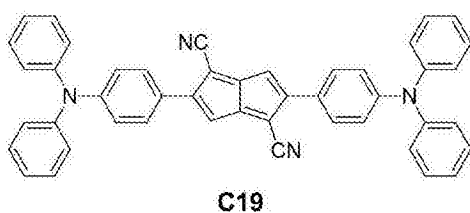


[0015]





[0016]



[0017] 该类材料具有非常小的三重态-单重态能级差 (ΔE_{st}), 可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的功能层, 应用在有机电致发光领域中。

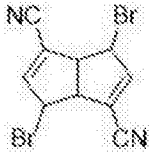
[0018] 本发明还提供了该热活化延迟荧光材料的制备方法, 该方法如下: (1) 将原料和化合物1加入到有机溶剂中, 在惰性气体的保护下, 70-140℃条件下保温反应16-20小时, 降温, 反应液快速通过碱性氧化铝柱, 经邻二甲苯淋洗, 脱去溶剂后, 经过硅胶柱层精制, 进一步使用无水乙醇重结晶, 获得化合物2;

[0019] (2) 将步骤(1)获得的化合物2、碱性物质及原料加入到溶剂中, 在惰性气体的保护下, 向体系中加入催化剂, 在0-200℃条件下保温反应2-24h, 降温, 通过去离子水淋洗, 将获得的固体粗品过硅胶柱层析精制, 获得目标物粗品, 使用化学气相沉积系统升华提纯, 得到目标物精品。

[0020] 其中, 步骤(1)及步骤(2)中硅胶柱内有洗脱剂, 所述洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1 (v/v)。

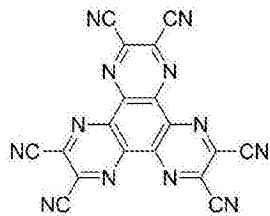
[0021] 其中, 步骤(1)中, 所述的有机溶剂为冰醋酸、甲苯、二甲苯、三甲苯、无水乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺中的一种或两种以上混合; 原料I的结构式为:

[0022]

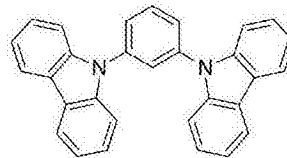


[0023] 其中,步骤(2)中所述碱性物质为碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺;所述催化剂为Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂ 或Pd₂(dba)₃中的一种或两种以上混合。

[0024] 本发明将在后文的实施例中,提供本发明所述及热活化延迟荧光材料的具体合成方法,同时,本发明还将提供上述材料用于有机电致发光器件的功能层的应用实例,所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的如下功能层:ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴注入层(HAT-CN)、空穴传输层(TAPC)、发光层(mCP)、电子传输层(TpPyPB)、电子注入层(LiF)和阴极层(AI)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成,该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示:

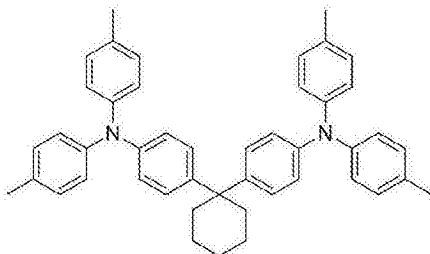


HAT-CN

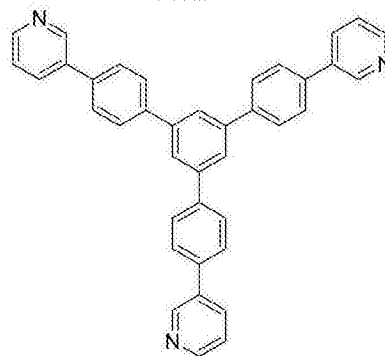


mCP

[0025]



TAPC

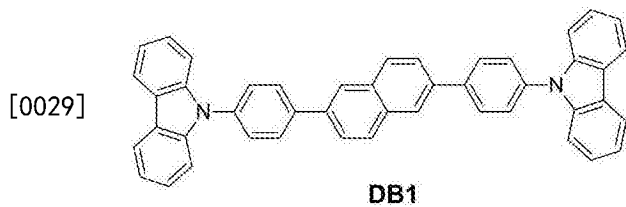


TpPYPB

[0026] 进一步的,在本发明中,上述有机电致发光器件的功能层中,至少一个功能层中含有本发明所述热活化延迟荧光材料。

[0027] 进一步的,在本发明中,发光层中掺杂本发明所述热活化延迟荧光材料。

[0028] 为了更好地说明本发明所述材料的优异性能,本发明选取已知材料DB1 作为对比材料,并按照与本发明所述材料相同的制作方式,制作对比用有机电致发光器件,并且将相关的器件表现进行对比,详细情况将在后文实施例和对比例中进行说明,已知材料DB1的结构式如下:



[0030] 本发明中, OLED器件的功能层结构, 并不局限于上述功能层结构, OLED 器件的功能层材料, 也并不局限于使用上述材料, 这些材料可以用其它材料代替, 以期待进一步改善器件性能。

[0031] 应当理解, 本发明所述实施过程与结果, 只是为了更好地解释本发明, 并非是对本发明的限制。

[0032] 本发明的有益效果是:

[0033] 本发明提供了一类新型小分子有机电致发光材料, 该类材料的分子质量 480-720, 材料具有适当的分子质量和优良的热稳定性, 适合小分子有机电致发光器件的蒸镀制程。

[0034] 该类材料以1,4-二氰基并环戊二烯为中心, 并包含三芳香胺结构单元或含氮杂环结构单元, 其中1,4-二氰基并环戊二烯可作为电子受体, 而三芳香胺结构单元或含氮杂环结构单元是一类电子给体, 由此可形成D-A型分子结构, 这种结构特征使得目标物分子形成了非常小的三重激发态-单重激发态能级差 (ΔE_{st}), 从而实现了在激发情况下, 三重态激子的反系间跨越, 从而有效利用了三重态激子的能量, 实现了热活化延迟荧光发光, 获得了非常高的器件效率。

[0035] 以本发明所述材料作为有机电致发光器件的发光层制作的有机电致发光器件, 展示了较好的效能, 器件的最大亮度2500-4300cd/m², 最大电流效率4.84-13.4cd/A, 器件效率优良。

[0036] 由于本发明所涉及的材料, 具有热活化延迟荧光发光性质, 可有效利用三重态激子发光, 因此, 与对比材料DB1相比, 以本发明所述材料制作的有机电致发光器件, 器件效率提升2倍以上。

附图说明

[0037] 图1为本发明所制作的有机电致发光器件的结构示意图;

[0038] 其中, ITO导电玻璃衬底101、空穴注入层102、空穴传输层103、发光层104、电子传输层105、电子注入层106、阴极层107。

具体实施方式

[0039] 以下对本发明的原理和特征进行描述, 所举实例只用于解释本发明, 并非用于限定本发明的范围。

[0040] 实施方式:

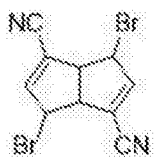
[0041] 本实施方式主要针对该热活化延迟荧光材料的制备方法, 并结合该方法, 列举了一部分实施例, 其中, 该方法步骤如下: (1) 将原料和化合物1 加入到有机溶剂中, 在惰性气体的保护下, 70-140℃条件下保温反应16-20 小时, 降温, 反应液快速通过碱性氧化铝柱, 经邻二甲苯淋洗, 脱去溶剂后, 经过硅胶柱层精制, 进一步使用无水乙醇重结晶, 获得化合

物2;

[0042] (2) 将步骤(1)获得的化合物2、碱性物质及原料加入到溶剂中,在惰性气体的保护下,向体系中加入催化剂,在0-200℃条件下保温反应2-24h,降温,通过去离子水淋洗,将获得的固体粗品过硅胶柱层析精制,获得目标物粗品,使用化学气相沉积系统升华提纯,得到目标物精品。

[0043] 其中,步骤(1)及步骤(2)中硅胶柱内有洗脱剂,所述洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1 (v/v)。

[0044] 其中,步骤(1)中,所述的有机溶剂为冰醋酸、甲苯、二甲苯、三甲苯、无水乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺中的一种或两种以上混合;原料I的结构式为:

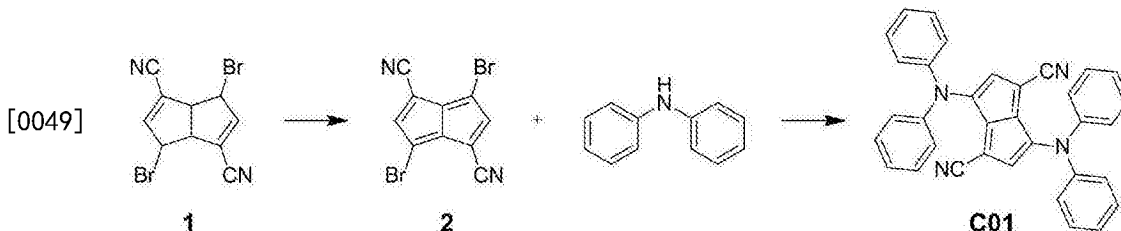


[0045]

[0046] 其中,步骤(2)中所述碱性物质为碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺;所述催化剂为Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂ 或Pd₂(dba)₃中的一种或两种以上混合。

[0047] 化合物制备实施例:

[0048] 实施例1化合物C01的制备

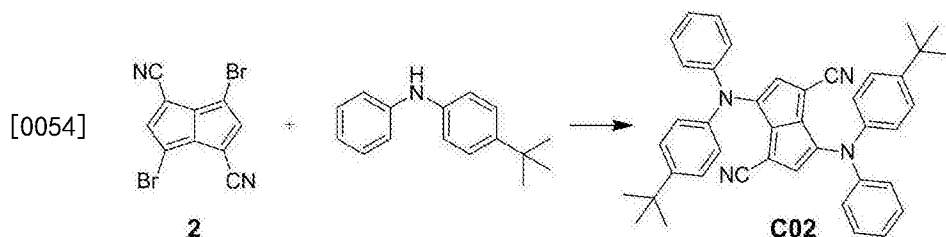


[0050] 化合物2的制备:

[0051] 在1L三口瓶中,加入化合物1 (31.4g,0.10mol),邻二甲苯(450g),2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌(50g,0.22mol),氮气保护下,升温至140℃,保温反应16h,降温至25℃,反应液快速通过280g碱性氧化铝柱,邻二甲苯淋洗,脱去溶剂,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为环己烷,进一步使用无水乙醇重结晶,所得21.2g化合物2精品,收率68.4%,高分辨质谱,正离子模式,分子式C₁₀H₂Br₂N₂,理论值309.8564,测试值309.8567。

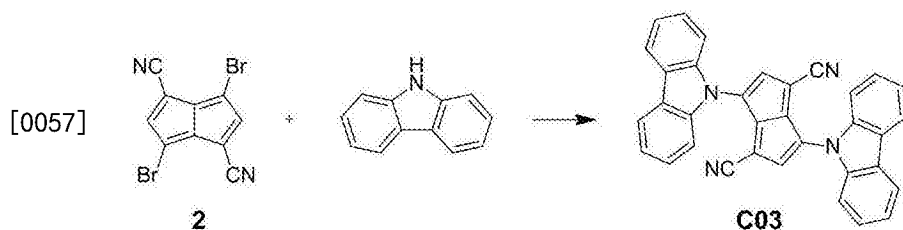
[0052] 化合物C01的制备:在250mL三口烧瓶中,加入化合物2(1.86g,6mmol),二苯胺(2.54g,15mmol),碳酸钾(3.3g,24mmol),碘化亚铜(0.11g,0.6mmol),邻菲罗啉(0.22g,1.2mmol),N,N-二甲基甲酰胺85g,升温至140℃,保温反应16h,降温至25℃,将反应液慢慢倾入300g去离子水中,搅拌0.5h,抽滤,120g去离子水淋洗,收集固体,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1 (v/v),所得目标物C01粗品使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度315℃,得到2.0g目标物C01精品,收率68.7%,高分辨质谱,正离子模式,分子式C₃₄H₂₂N₄,理论值486.1844,测试值486.1850,元素分析(C₃₄H₂₂N₄),理论值C:83.93,H:4.56,N:11.51,实测值C:83.94, H:4.59,N:11.47。

[0053] 实施例2化合物C02的制备



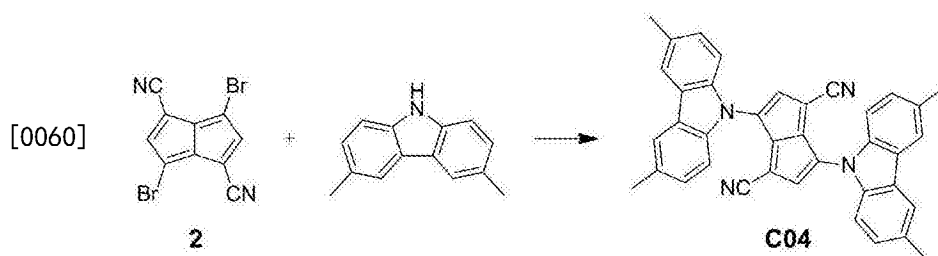
[0055] 以4-叔丁基-N-苯基苯胺为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物 C02,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{42}H_{38}N_4$,理论值 598.3096,测试值598.3091,元素分析($C_{42}H_{38}N_4$),理论值C:84.25,H:6.40,N:9.36,实测值C:84.22,H:6.42,N:9.36。

[0056] 实施例3化合物C03的制备



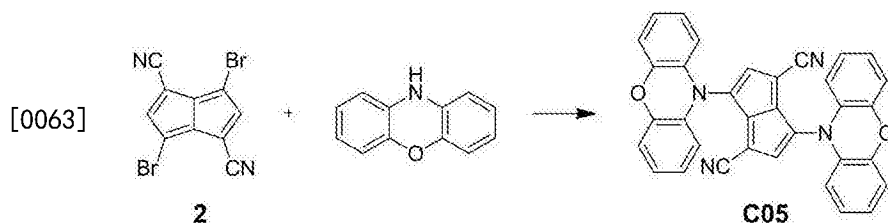
[0058] 以咪唑为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C03,得到目标物 1.9g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{34}H_{18}N_4$,理论值482.1531,测试值 482.1538,元素分析($C_{34}H_{18}N_4$),理论值C:84.63,H:3.76,N:11.61,实测值C:84.65,H:3.79,N:11.56。

[0059] 实施例4化合物C04的制备



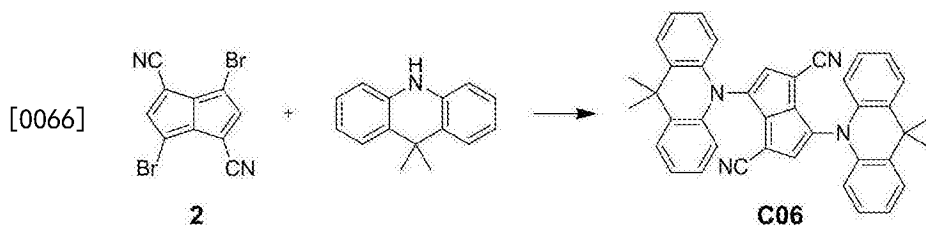
[0061] 以3,6-二甲基咪唑为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C04,得到目标物 1.8g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{38}H_{26}N_4$,理论值538.2157,测试值538.2155,元素分析($C_{38}H_{26}N_4$),理论值C:84.73,H:4.87,N:10.40,实测值C:84.71,H:4.84,N:10.45。

[0062] 实施例5化合物C05的制备



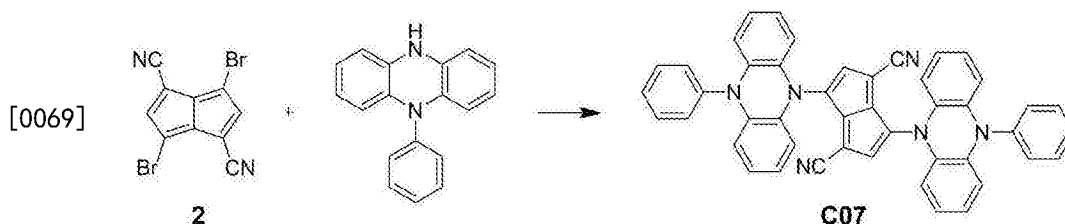
[0064] 以吩噁嗪为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C05,得到目标物1.4g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{34}H_{18}N_4O_2$,理论值514.1430,测试值514.1438,元素分析($C_{34}H_{18}N_4O_2$),理论值C:79.37,H:3.53,N:10.89, O:6.22,实测值C:79.35,H:3.51,N:10.88, O:6.26。

[0065] 实施例6化合物C06的制备



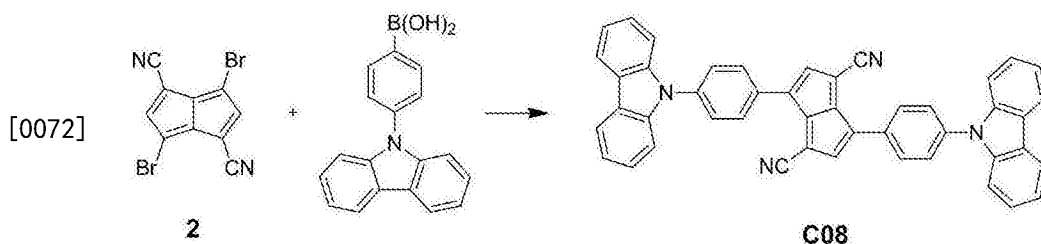
[0067] 以9,9-二甲基吖啶为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C06,得到目标物1.6g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{40}H_{30}N_4$,理论值566.2470,测试值566.2468,元素分析($C_{40}H_{30}N_4$),理论值C:84.78,H:5.34,N:9.89,实测值C:84.76,H:5.37,N:9.87。

[0068] 实施例7化合物C07的制备



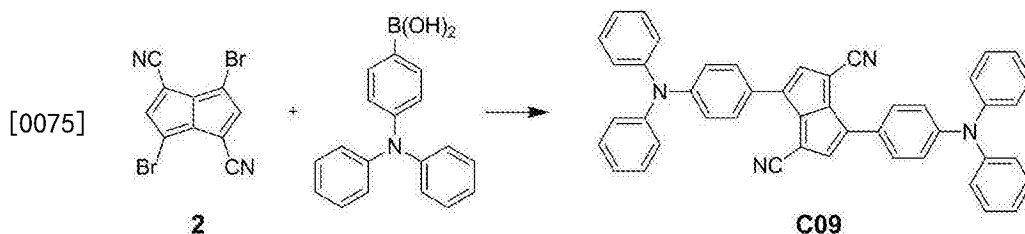
[0070] 以5-苯基-5,10-二氢二氮杂蒽为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C07,得到目标物1.8g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{28}N_6$,理论值664.2375,测试值664.2379,元素分析($C_{46}H_{28}N_6$),理论值C:83.11,H:4.25,N:12.64,实测值C:83.17,H:4.24,N:12.59。

[0071] 实施例8化合物C08的制备



[0073] 在250mL三口烧瓶中,加入化合物2(1.86g,6mmol),4-(9-苯基)苯硼酸(4.3g,15mmol),碳酸钾(3.3g,24mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.18g),甲苯(85g),去离子水(40g),升温至70℃,保温反应20h,降温至25℃,分液,60g去离子水水洗有机相,有机相减压脱溶剂,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1(v/v),所得目标物C08粗品使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度345℃,得到2.4g目标物C08精品,收率63%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{26}N_4$,理论值634.2157,测试值634.2151,元素分析($C_{46}H_{26}N_4$),理论值C:87.04,H:4.13,N:8.83,实测值C:87.02,H:4.11,N:8.87。

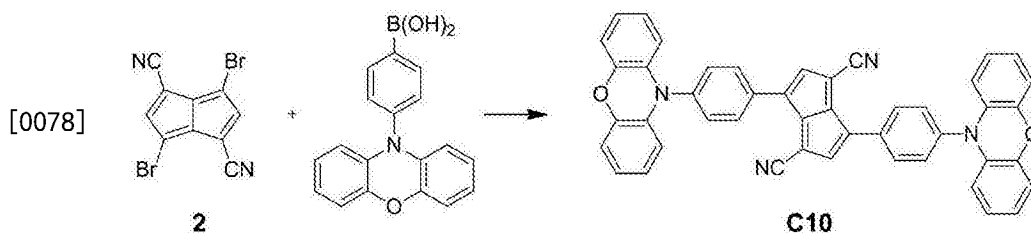
[0074] 实施例9化合物C09的制备



[0076] 以4-二苯胺基苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C09,得到目标物1.9g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{30}N_4$,理论值638.2470,测试值638.2476,元素分

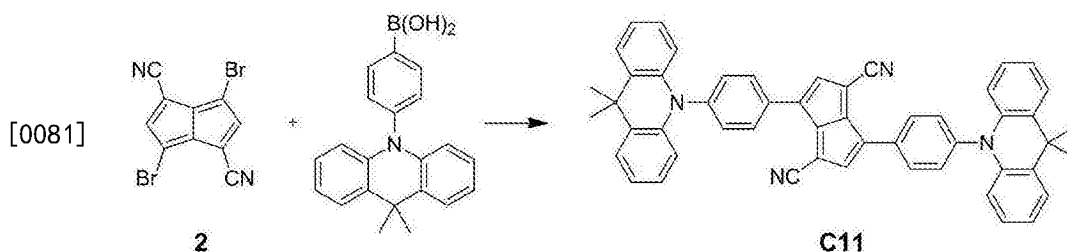
析 ($C_{46}H_{30}N_4$), 理论值C:86.49, H:4.73, N:8.77, 实测值C:86.46, H:4.75, N:8.79。

[0077] 实施例10化合物C10的制备



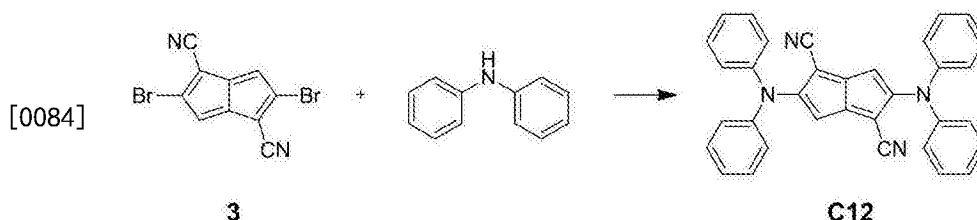
[0079] 以4-(10-吩噻嗪基)苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C10,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{26}N_4O_2$,理论值666.2056,测试值666.2059,元素分析($C_{46}H_{26}N_4O_2$),理论值C:82.87, H:3.93, N:8.40, O:4.80,实测值C:82.88, H:3.93, N:8.44, O:4.75。

[0080] 实施例11化合物C11的制备



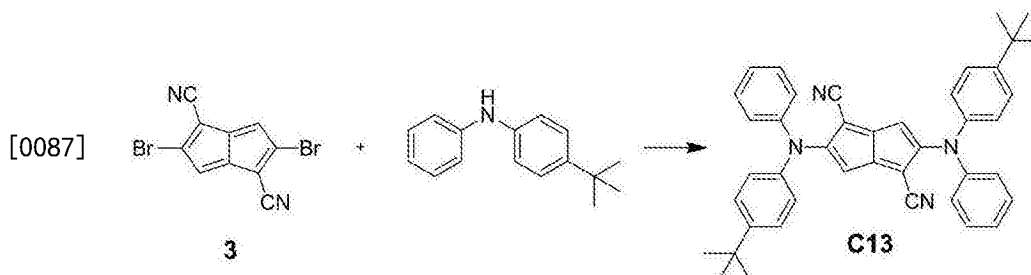
[0082] 以4-(10-(9,9-二甲基吡啶基))苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C11,得到目标物2.1g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{38}N_4$,理论值718.3096,测试值718.3091,元素分析($C_{52}H_{38}N_4$),理论值C:86.88, H:5.33, N:7.79,实测值C:86.86, H:5.34, N:7.80。

[0083] 实施例12化合物C12的制备



[0085] 以化合物3和二苯胺为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C12,得到目标物1.8g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{34}H_{22}N_4$,理论值486.1844,测试值486.1847,元素分析($C_{34}H_{22}N_4$),理论值C:83.93, H:4.56, N:11.51,实测值C:83.89, H:4.58, N:11.53。

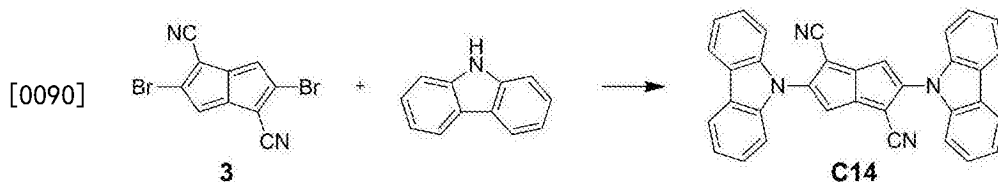
[0086] 实施例13化合物C13的制备



[0088] 以4-叔丁基-N-苯基苯胺为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物 C13,得到目

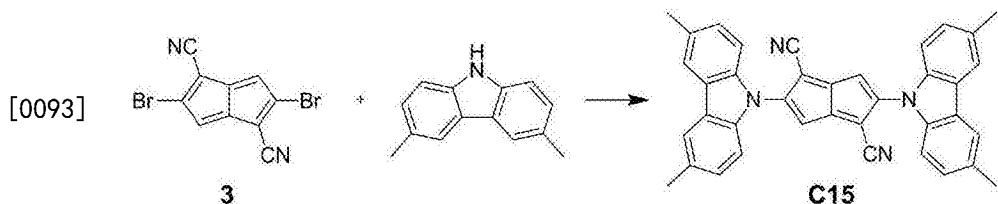
标物1.9g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{42}H_{38}N_4$,理论值 598.3096,测试值598.3088,元素分析($C_{42}H_{38}N_4$),理论值C:84.25,H:6.40,N:9.36,实测值C:84.21,H:6.47,N:9.32。

[0089] 实施例14化合物C14的制备



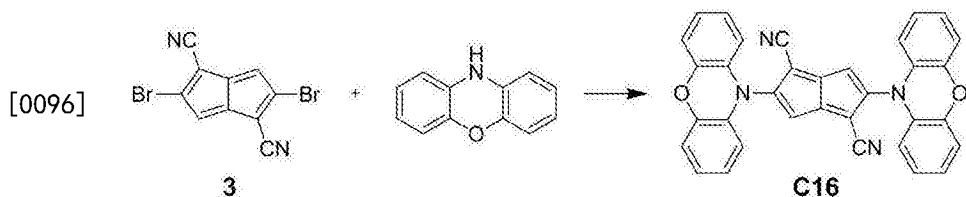
[0091] 以咪唑为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C14,得到目标物 1.6g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{34}H_{18}N_4$,理论值482.1531,测试值 482.1539,元素分析($C_{34}H_{18}N_4$),理论值C:84.63,H:3.76,N:11.61,实测值C:84.65,H:3.78,N:11.57。

[0092] 实施例15化合物C15的制备



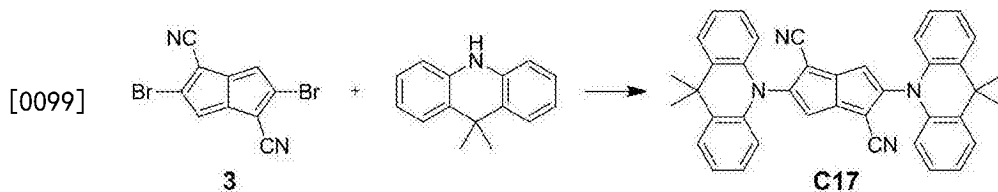
[0094] 以3,6-二甲基咪唑为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C15,得到目标物 1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{38}H_{26}N_4$,理论值538.2157,测试值538.2149,元素分析($C_{38}H_{26}N_4$),理论值C:84.73,H:4.87,N:10.40,实测值C:84.70,H:4.85,N:10.45。

[0095] 实施例16化合物C16的制备



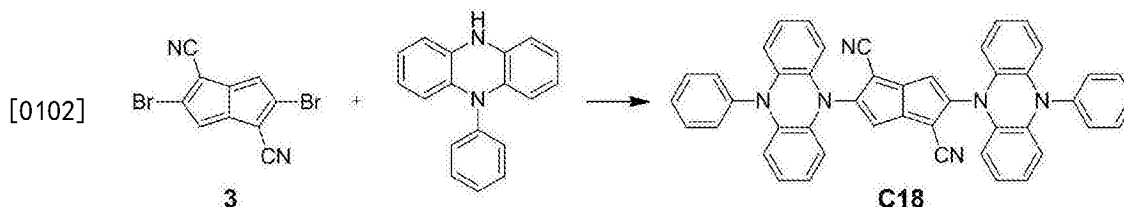
[0097] 以吩噻嗪为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C16,得到目标物1.6g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{34}H_{18}N_4O_2$,理论值514.1430,测试值514.1439,元素分析($C_{34}H_{18}N_4O_2$),理论值C:79.37,H:3.53,N:10.89,O:6.22,实测值C:79.34,H:3.49,N:10.87,O:6.30。

[0098] 实施例17化合物C17的制备



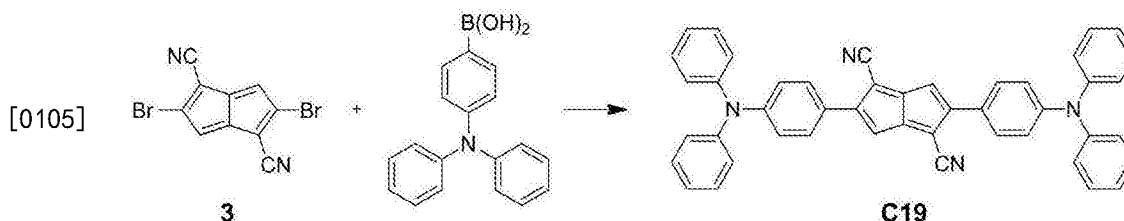
[0100] 以9,9-二甲基吡啶为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C17,得到目标物 1.6g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{40}H_{30}N_4$,理论值566.2470,测试值566.2477,元素分析($C_{40}H_{30}N_4$),理论值C:84.78,H:5.34,N:9.89,实测值C:84.74,H:5.33,N:9.93。

[0101] 实施例18化合物C18的制备



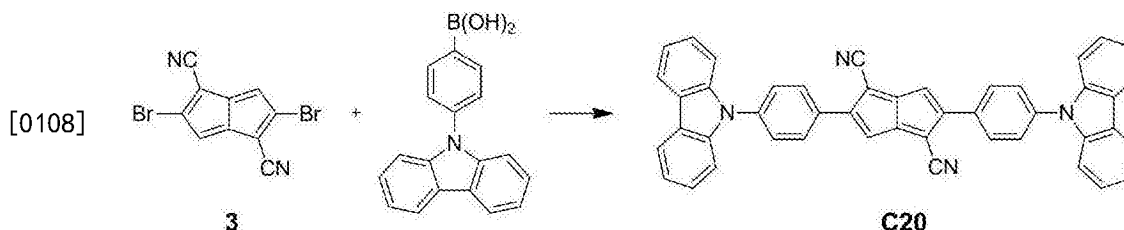
[0103] 以5-苯基-5,10-二氢二氮杂蒽为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C18,得到目标物1.4g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{28}N_6$,理论值664.2375,测试值664.2371,元素分析($C_{46}H_{28}N_6$),理论值C:83.11, H:4.25, N:12.64,实测值C:83.19, H:4.25, N:12.56。

[0104] 实施例19化合物C19的制备



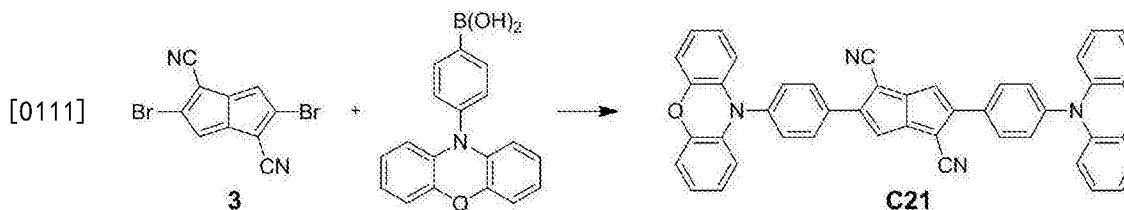
[0106] 以4-二苯胺基苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C19,得到目标物1.2g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{30}N_4$,理论值638.2470,测试值638.2478,元素分析($C_{46}H_{30}N_4$),理论值C:86.49, H:4.73, N:8.77,实测值C:86.44, H:4.76, N:8.80。

[0107] 实施例20化合物C20的制备



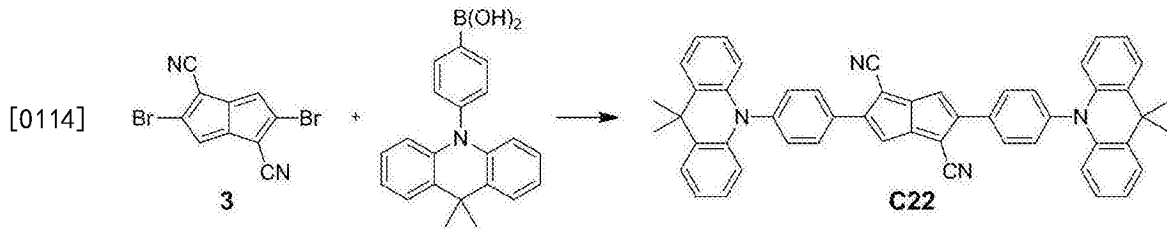
[0109] 以4-(9-咪唑)苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物 C20,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{26}N_4$,理论值 634.2157,测试值634.2151,元素分析($C_{46}H_{26}N_4$),理论值C:87.04, H:4.13, N:8.83,实测值C:87.06, H:4.06, N:8.88。

[0110] 实施例21化合物C21的制备



[0112] 以4-(10-吩噻嗪基)苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C21,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{26}N_4O_2$,理论值666.2056,测试值666.2051,元素分析($C_{46}H_{26}N_4O_2$),理论值C:82.87, H:3.93, N:8.40, O:4.80,实测值C:82.89, H:3.96, N:8.43, O: 4.72。

[0113] 实施例22化合物C22的制备



[0115] 以4-(10-(9,9-二甲基吡啶基))苯硼酸为原料,参照实施例8所述方法,制备化合物C22,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{38}N_4$,理论值718.3096,测试值718.3099,元素分析($C_{52}H_{38}N_4$),理论值C:86.88,H:5.33,N:7.79,实测值C:86.82,H:5.34,N:7.84。

[0116] 有机电致发光器件实施例:

[0117] 本发明选取化合物C01、化合物C03、化合物C05、化合物C06、化合物C07、化合物C08、化合物C09、化合物C10、化合物C11、化合物C14、化合物C18、化合物C19、化合物C20、化合物C22作为发光层材料,制作有机电致发光器件,器件结构如附图1所示,应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0118] 实施例23化合物C01在有机电致发光器件中的应用

[0119] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

[0120] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0121] b) 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴注入层HAT-CN,厚度为10nm;

[0122] c) 在空穴注入层HAT-CN之上,真空蒸镀空穴传输层TAPC,厚度为30nm;

[0123] d) 在空穴传输层TAPC之上,真空混合蒸镀发光层材料mCP和化合物C01,其中mCP与化合物C01的质量比为95:5,厚度为30nm;

[0124] e) 在发光层之上,真空蒸镀电子传输层TpPYPB,厚度为50nm;

[0125] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0126] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

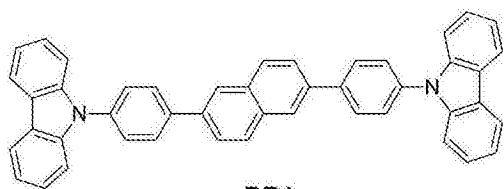
[0127] 器件一的结构为ITO/HAT-CN(10nm)/TAPC(30nm)/mCP+化合物C01(质量比95:5,30nm)/TpPYPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,器件一的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据列于后文表1中。

[0128] 实施例24-实施例36化合物C03-化合物C22在有机电致发光器件中的应用

[0129] 分别以化合物C03、化合物C05、化合物C06、化合物C07、化合物C08、化合物C09、化合物C10、化合物C11、化合物C14、化合物C18、化合物C19、化合物C20、化合物C22代替化合物C01,按照实施例23所述方法,制作有机电致发光器件二至器件十四,器件二至器件十四的结构,分别为ITO/HAT-CN(10nm)/TCTA(30nm)/mCP+化合物C03-化合物C22(质量比95:5,30nm)/TpPYPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件二至器件十四的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据列于后文表1中。

[0130] 对比例1化合物DB1在有机电致发光器件中的应用

[0131]



DB1

[0132] 化合物DB1是一种已知有机电致发光材料,本发明选取DB1作为对比化合物,并以化合物DB1代替化合物C01,按照实施例23所述方法,制作有机电致发光器件十五,器件十五的结构为ITO/HAT-CN(10nm)/TCTA(30nm)/mCP+化合物DB1(质量比95:5,30nm)/TpPYPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件一至器件十五的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据如下表1所示:

[0133] 表1器件一至器件十五光电数据表

[0134]

| 实施例编号 | 器件编号 | 发光材料 | 启亮电压 (V) | 最大亮度 (cd/m ²) | 最大电流效率 (cd/A) | 发光颜色 |
|--------|------|---------|----------|---------------------------|---------------|------|
| 实施例 23 | 器件一 | 化合物 C01 | 4.8 | 2550 | 6.82 | 青 |
| 实施例 24 | 器件二 | 化合物 C03 | 4.6 | 3400 | 9.16 | 蓝 |
| 实施例 25 | 器件三 | 化合物 C05 | 4.3 | 3720 | 13.4 | 绿 |
| 实施例 26 | 器件四 | 化合物 C06 | 4.7 | 4300 | 12.8 | 绿 |
| 实施例 27 | 器件五 | 化合物 C07 | 4.6 | 2970 | 5.98 | 红 |
| 实施例 28 | 器件六 | 化合物 C08 | 4.8 | 3950 | 4.84 | 蓝 |
| 实施例 29 | 器件七 | 化合物 C09 | 4.7 | 4310 | 8.31 | 青 |
| 实施例 30 | 器件八 | 化合物 C10 | 4.9 | 3420 | 10.3 | 橙 |
| 实施例 31 | 器件九 | 化合物 C11 | 4.4 | 3820 | 13.4 | 绿 |
| 实施例 32 | 器件十 | 化合物 C14 | 4.6 | 3800 | 10.8 | 蓝 |
| 实施例 33 | 器件十一 | 化合物 C18 | 4.9 | 3270 | 8.19 | 红 |
| 实施例 34 | 器件十二 | 化合物 C19 | 4.8 | 3950 | 12.4 | 橙 |
| 实施例 35 | 器件十三 | 化合物 C20 | 4.8 | 3360 | 7.89 | 青 |

[0135]

| | | | | | | |
|--------|------|---------|-----|------|------|---|
| 实施例 36 | 器件十四 | 化合物 C22 | 4.8 | 3950 | 12.4 | 绿 |
| 对比例 1 | 器件十五 | DB1 | 5.5 | 2700 | 2.07 | 蓝 |

[0136] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种新型有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的OLED器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用其它材料代替TCTA作为空穴传输层,使用其它掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

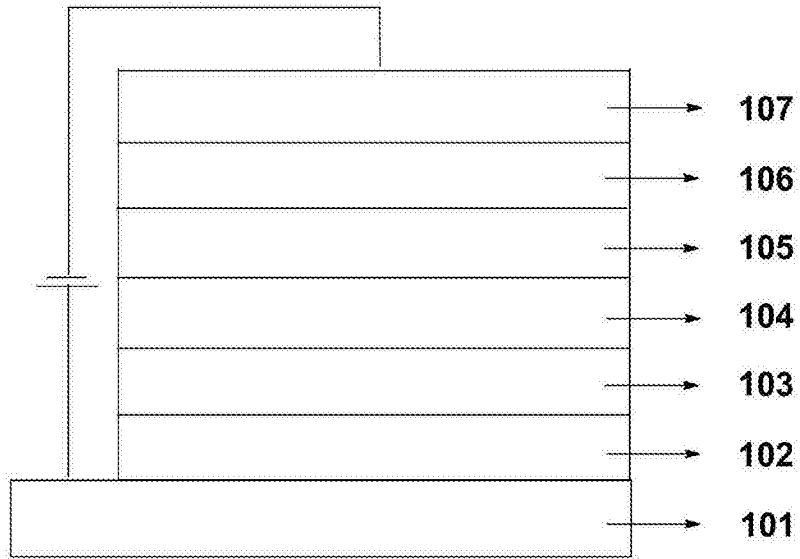


图1

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 一种热活化延迟荧光材料及其应用 | | |
| 公开(公告)号 | CN108048077A | 公开(公告)日 | 2018-05-18 |
| 申请号 | CN2017111310510.9 | 申请日 | 2017-12-11 |
| [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 | 马行康 盛磊 郭威 高树坤 胡葆华 李韶涛 | | |
| 发明人 | 马行康 盛磊 郭威 高树坤 胡葆华 李韶涛 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07C255/47 C07D209/86 C07D219/02 C07D265/38 C07D241/46 H01L51/50 H01L51/54 | | |
| CPC分类号 | C07C255/47 C07D209/86 C07D219/02 C07D241/46 C07D265/38 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1044 H01L51/006 H01L51/0062 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/30 H01L2251/50 | | |
| 其他公开文献 | CN108048077B | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明涉及一种热活化延迟荧光材料及其应用，该类材料具有符合式(I)所示的分子结构，该类结构具有非常小的三重态-单重态能级差、合适的分子能级、良好的薄膜稳定性，可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的发光层，应用在有机电致发光领域中。

