



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106467549 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201610630297.9

C07D 513/04(2006.01)

(22)申请日 2016.08.03

C07D 487/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09K 11/06(2006.01)

申请公布号 CN 106467549 A

H01L 51/54(2006.01)

(43)申请公布日 2017.03.01

审查员 李军勇

(73)专利权人 江苏三月光电科技有限公司

地址 214112 江苏省无锡市新区新洲路210号

(72)发明人 李崇 徐凯 张兆超 叶中华
王立春

(74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 聂启新

(51)Int.Cl.

C07D 498/04(2006.01)

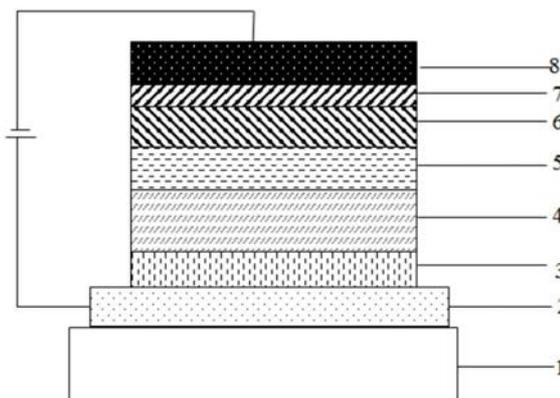
权利要求书5页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

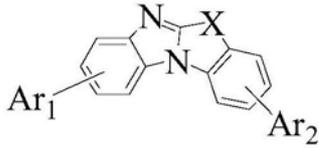
一种含有苯并咪唑的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

(57)摘要

本发明公开了一种苯并咪唑类化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该化合物以苯并咪唑并环为核心,具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层主体材料使用时,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。



1. 一种以苯并咪唑并环为核心的化合物,其特征在于该化合物结构如通式(1)所示:



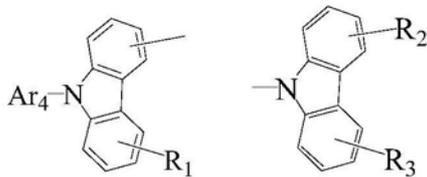
通式(1)

通式(1)中,X表示氧原子、硫原子、或 N-Ar_3 ;

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 分别独立的表示 $-\text{Ar}(\text{R})_n$ 或者 $-\text{R}$;

其中,Ar表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、萘基;
n取1或2;

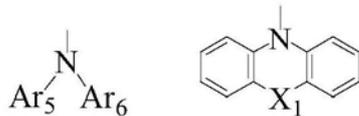
R选取氢原子、通式(2)或通式(3)所示结构,且 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 中的R至少有一个选取通式(2)或通式(3)所示结构:



通式(2)

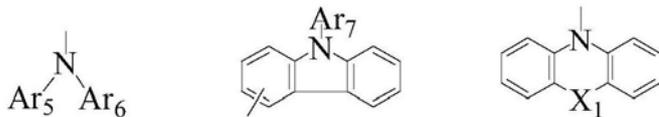
通式(3)

其中, Ar_4 表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、或萘基;
 R_1 独立的选取通式(4)、或通式(7)所示结构:



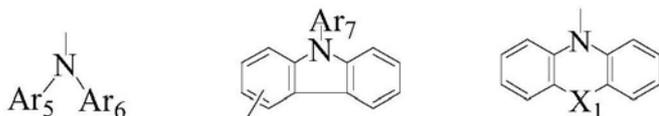
通式(4) 通式(7)

R_2 独立的选取通式(4)、通式(6)或通式(7)所示结构:



通式(4) 通式(6) 通式(7)

R_3 独立的选取通式(4)、通式(6)或通式(7)所示结构:



通式(4) 通式(6) 通式(7)

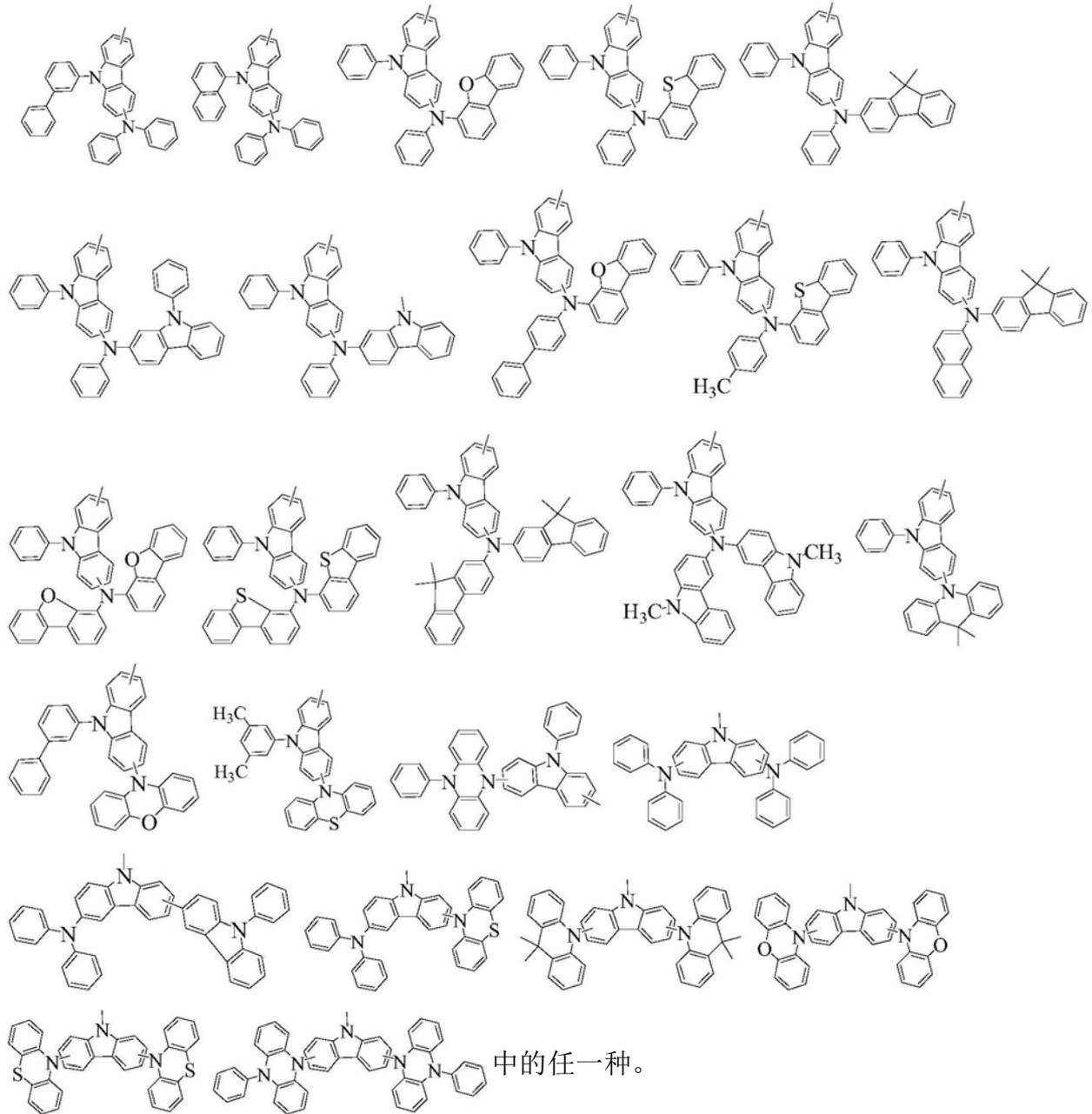
其中, Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 分别独立的表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯并咪唑基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯并噻吩基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苄基、或 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的咪唑基;

X_1 表示为氧原子、硫原子、硒原子、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷

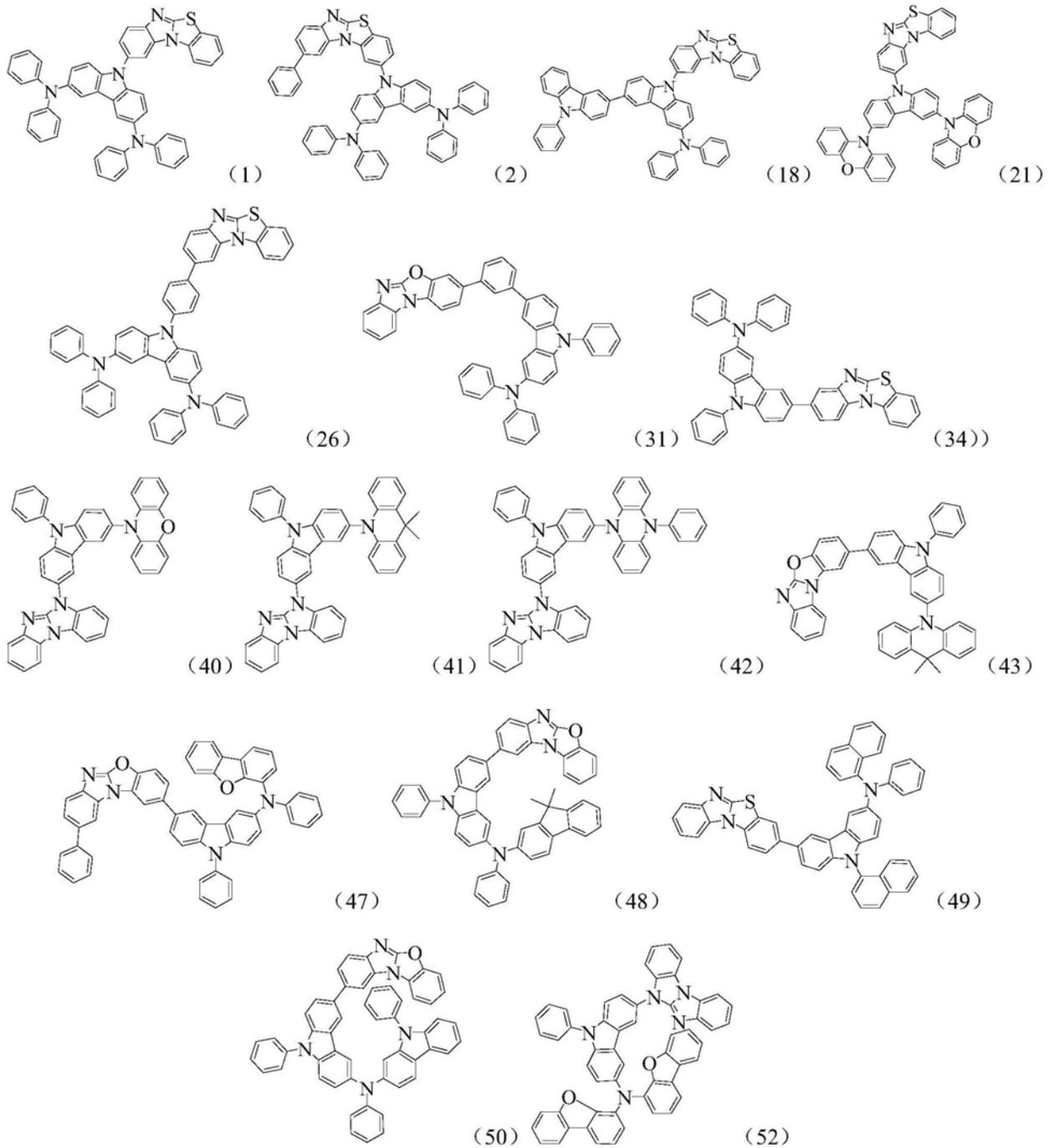
基、烷基或芳基取代的叔胺基中的一种。

2. 一种权利要求1所述的以苯并咪唑并环为核心的化合物,其特征在于所述R₃表示为通式(4)、通式(6)或通式(7)所示结构时,R₂表示为氢原子。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述R为:

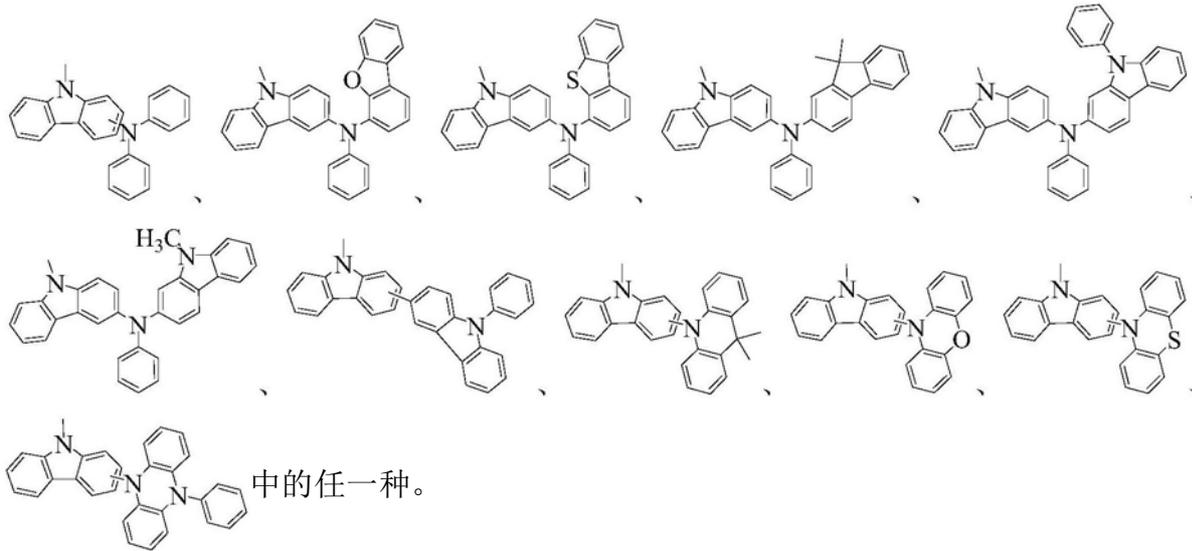


4. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述化合物的具体结构式为:

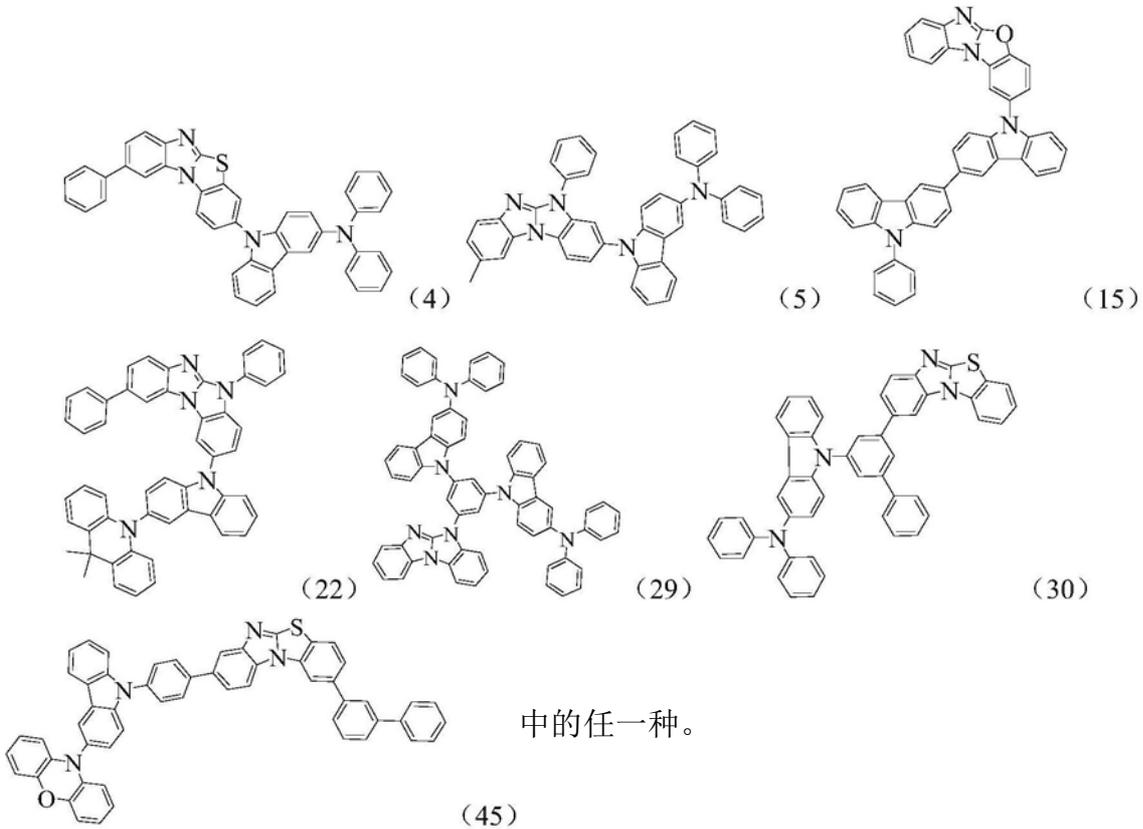


中的任一种。

5. 根据权利要求2所述的化合物,其特征在于所述R为:

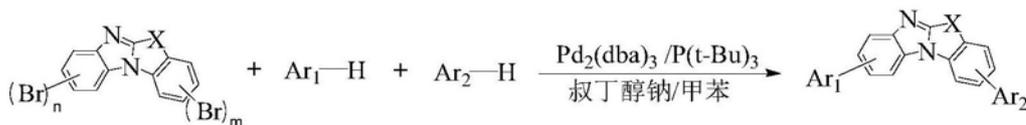


6. 根据权利要求2所述的化合物,其特征在于所述化合物的具体结构式为:

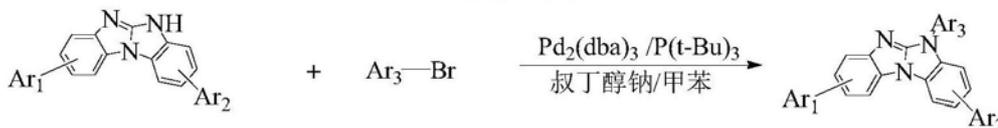


7. 一种包含权利要求1~6任一项所述化合物的发光器件,其特征在于所述化合物作为发光层的主体材料,用于制作OLED器件。

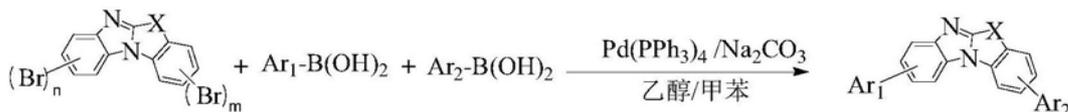
8. 一种制备权利要求1~6任一项所述化合物的方法,其特征在于制备过程中的反应方程式为:



反应式 1



反应式 2



反应式 3

反应式1~3中n,m分别独立的表示为0或1;

其中反应式1的制备方法为:

称取苯并咪唑并环的溴代物、Ar₁-H、Ar₂-H,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述苯并咪唑并环的溴代物与Ar₁-H、Ar₂-H的摩尔比为1:0.8~2.0:0.8~2.0,Pd₂(dba)₃与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与溴代物的摩尔比为1.0~3.0:1;

反应式2的制备方法为:

称取苯并咪唑苯并咪唑和Ar₃-Br,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述苯并咪唑苯并咪唑与Ar₃-Br的摩尔比为0.8~2.0:1,Pd₂(dba)₃与Ar₃-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与Ar₃-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与Ar₃-Br的摩尔比为1.0~3.0:1;

反应式3的制备方法为:

称取苯并咪唑并环的溴代物、Ar₁-B(OH)₂、Ar₂-B(OH)₂,用体积比为2:1的甲苯乙醇混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入Na₂CO₃水溶液、Pd(PPh₃)₄;将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述溴代化合物与Ar₁-B(OH)₂、Ar₂-B(OH)₂的摩尔比为1:1.0~2.0:1.0~2.0;Na₂CO₃与溴代物的摩尔比为1.0~3.0:1;Pd(PPh₃)₄与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1。

一种含有苯并咪唑的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种含有苯并咪唑的化合物,以及其作为发光层材料在有机发光二极管上的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。

[0003] OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0004] 为了得到综合性能优异的有机电致发光器件,需要设计合适的主客体材料和优化器件结构,发光层主体材料通常包含空穴和/或电子传输单元,具有合适的载流子传输性能,并且要求其三重态能级高于发光体,这样才能保证三重态激子局限在发光层。此外,为了实现载流子高效注入以降低启动电压,主体材料还应该具有相对于邻近有机层的合适的能级。

[0005] 近年来,双极性主体材料因具有平衡的空穴和电子载流子流,在电致发光器件领域引起了人们的注意,而且正在逐步走向工业化生产。

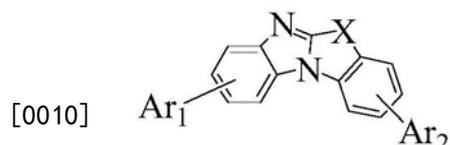
[0006] 就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种含有苯并咪唑的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物以苯并咪唑并环为核心,作为发光层主体材料应用于有机发光二极管,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制造企业的要求。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 本申请人提供了一种以苯并咪唑并环为核心的化合物,该化合物结构如通式(1)所示:



通式(1)

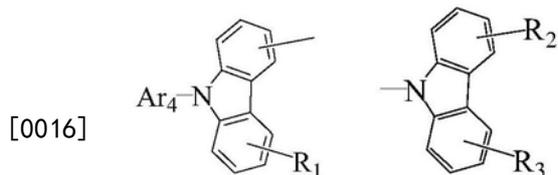
[0011] 通式 (1) 中, X 表示氧原子、硫原子、或 >N-Ar_3 ;

[0012] Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 分别独立的表示 $-\text{Ar}(\text{R})_n$ 或者 $-\text{R}$;

[0013] 其中, Ar 表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、萘基;

[0014] n 取 1 或 2;

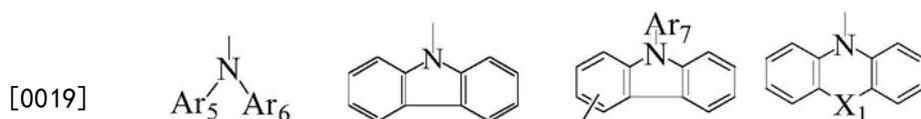
[0015] R 选取氢原子、通式 (2) 或通式 (3) 所示结构, 且 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 中的 R 至少有一个选取通式 (2) 或通式 (3) 所示结构:



通式 (2) 通式 (3)

[0017] 其中, Ar_4 表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、或萘基;

[0018] R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立的选取碳原子为 1-10 的烷基、苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、通式 (4)、通式 (5)、通式 (6) 或通式 (7) 所示结构; 且 R_2 、 R_3 不同时为氢:



通式 (4) 通式 (5) 通式 (6) 通式 (7)

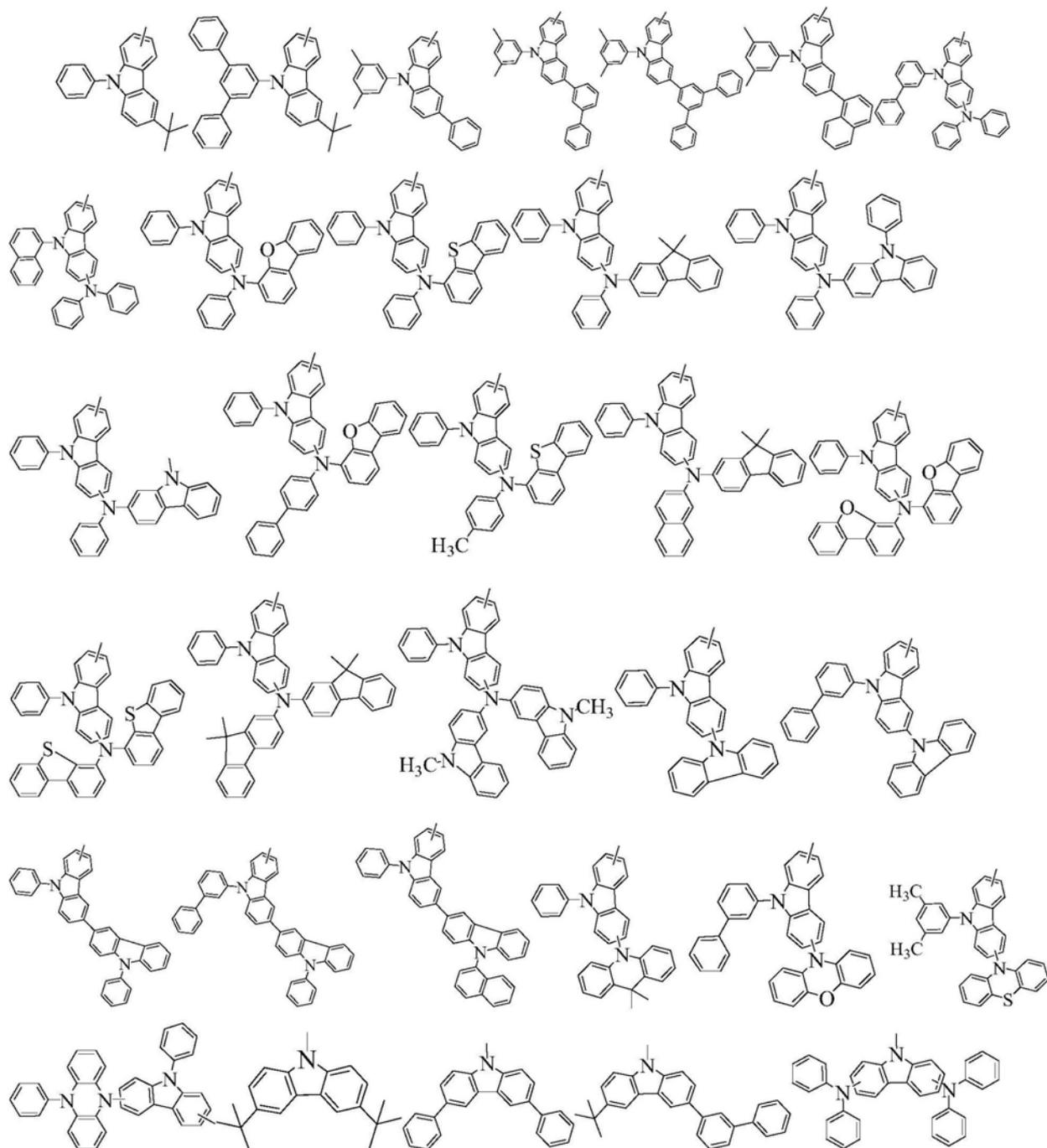
[0020] 其中, Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 分别独立的表示苯基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯基、二联苯基、三联苯基、萘基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯并呋喃基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苯并噻吩基、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的苄基、或 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的咪唑基;

[0021] X_1 表示为氧原子、硫原子、硒原子、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的叔胺基中的一种。

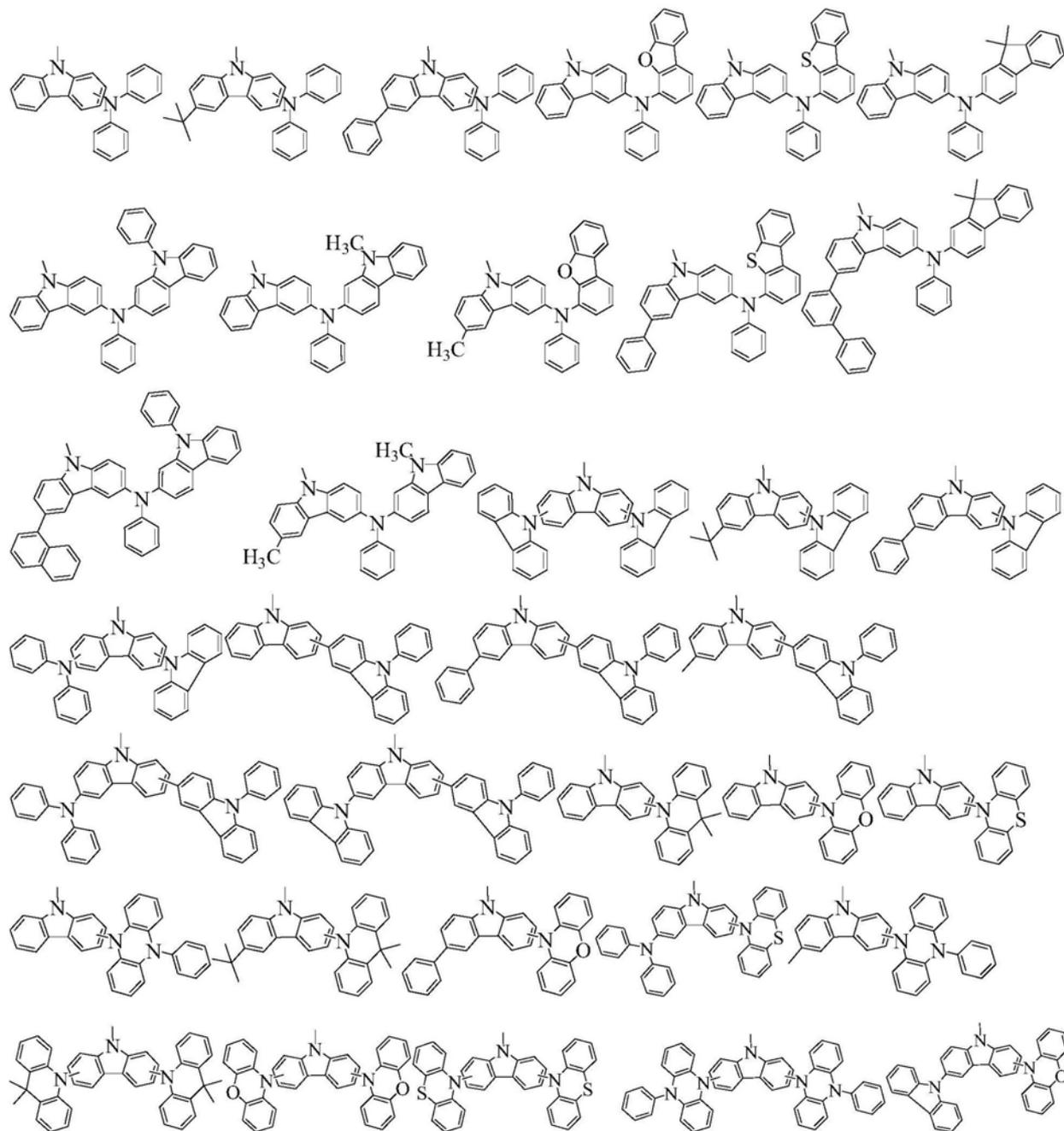
[0022] 优选的, 所述 R_3 表示为通式 (4)、通式 (6) 或通式 (7) 所示结构时, R_2 还可以表示为氢原子。

[0023] 优选的, 所述 R 为:

[0024]



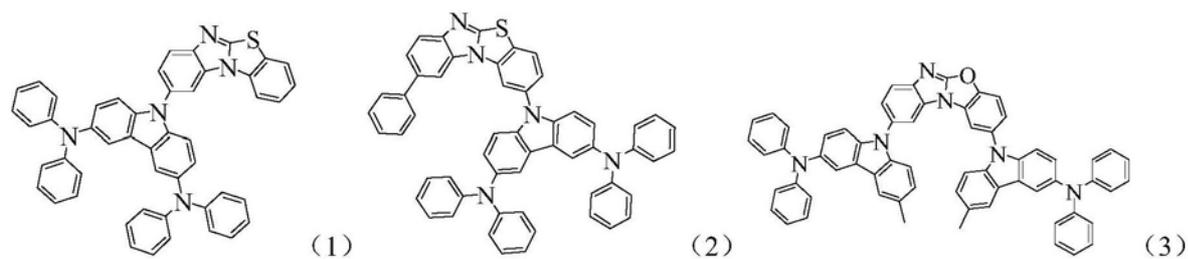
[0025]



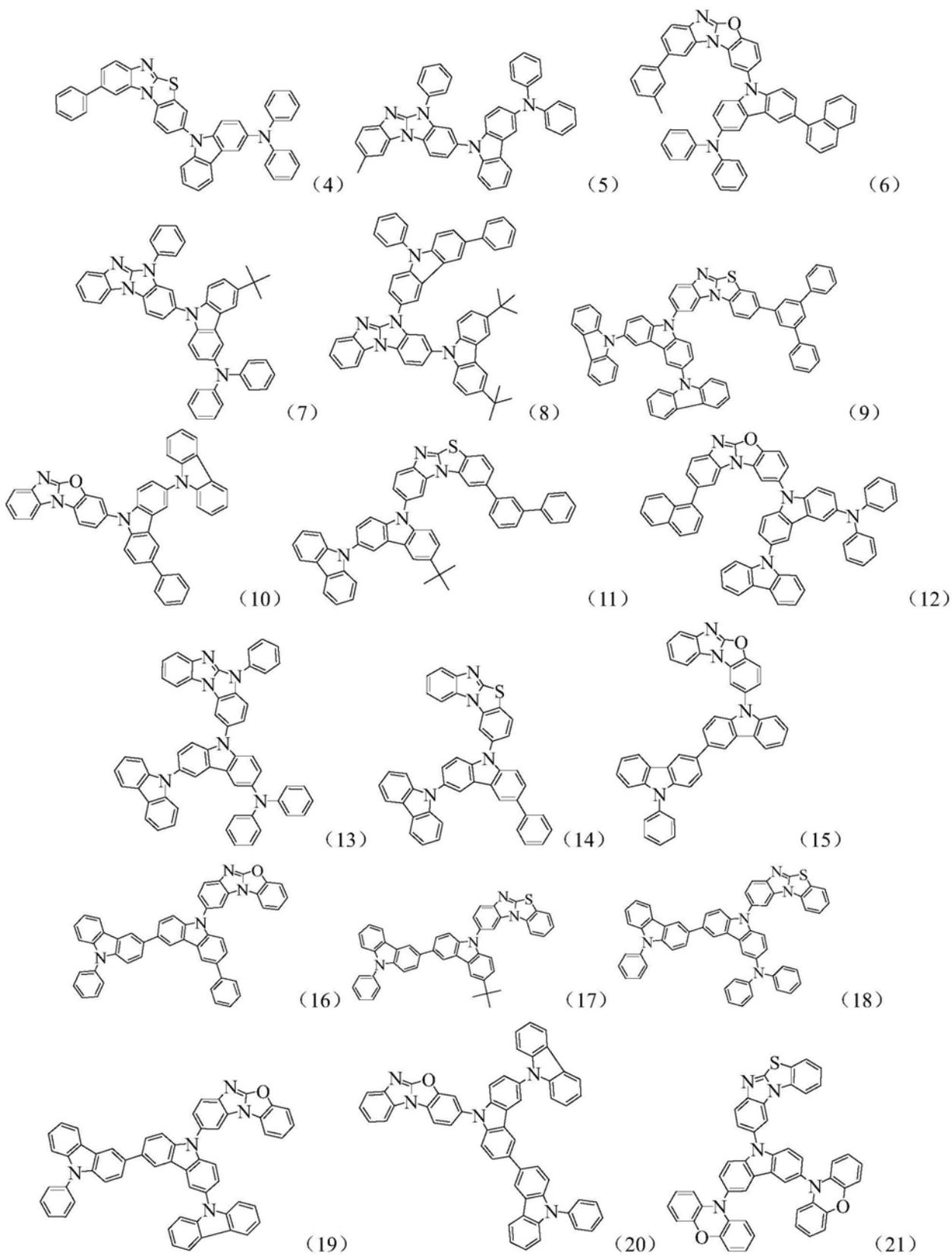
[0026] 中的任一种。

[0027] 优选的,所述化合物的具体结构式为:

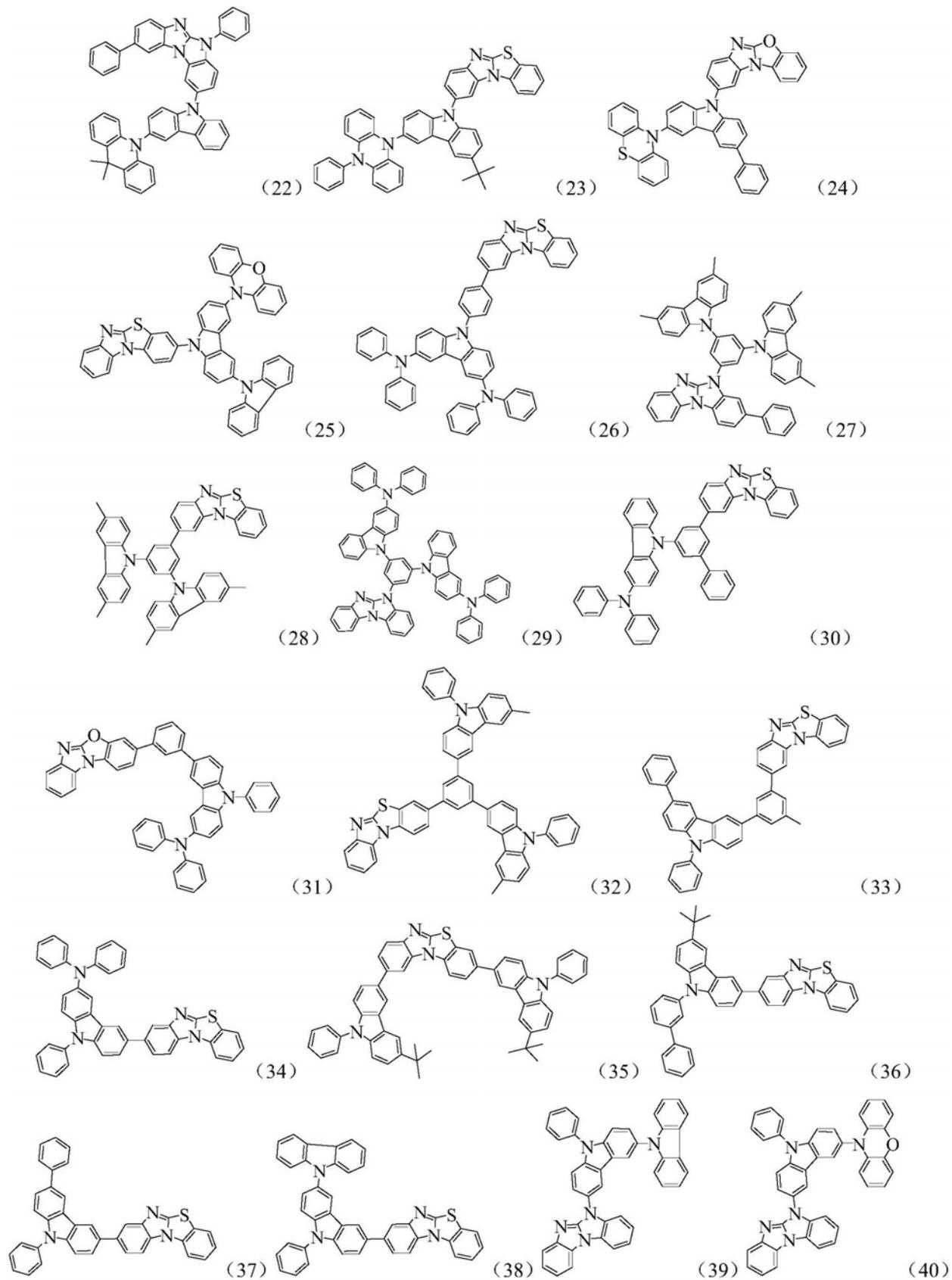
[0028]



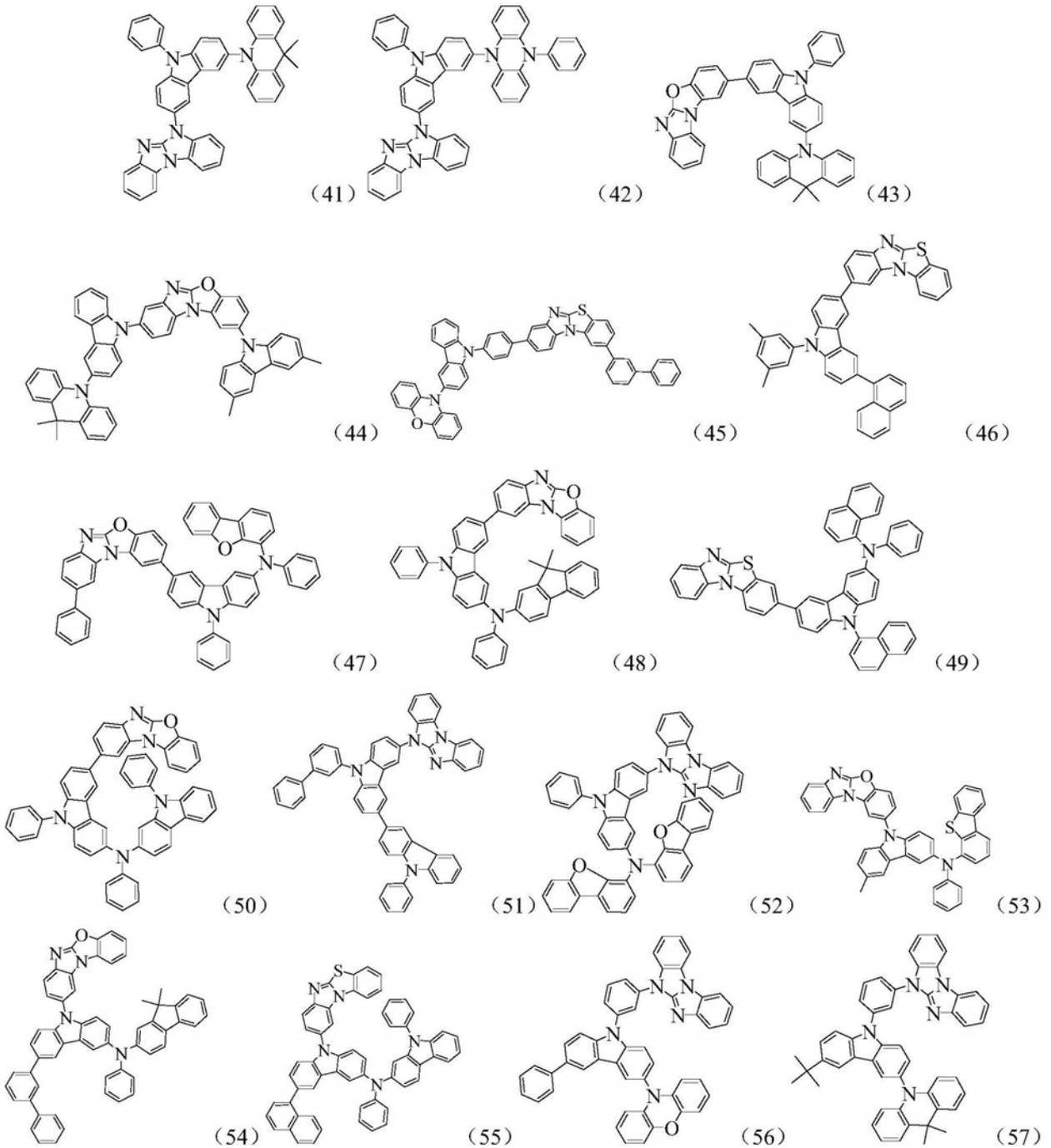
[0029]



[0030]



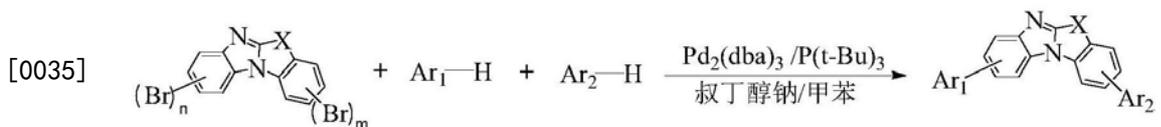
[0031]



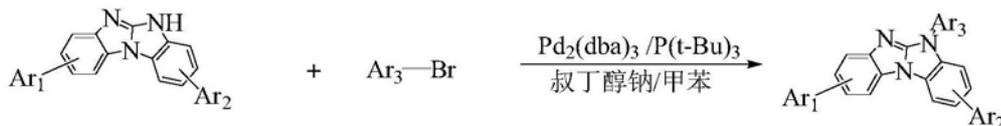
[0032] 中的任一种。

[0033] 本申请人还提供了一种包含所述化合物的发光器件,所述化合物作为发光层的主体材料,用于制作OLED器件。

[0034] 本申请人还提供了一种制备所述化合物的方法,制备过程中的反应方程式为:

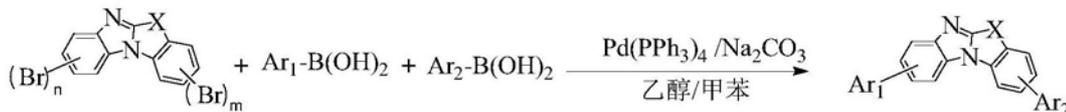


反应式 1



[0036]

反应式 2



反应式 3

[0037] 反应式1~3中n,m分别独立的表示为0或1;

[0038] 其中反应式1的制备方法为:

[0039] 称取苯并咪唑并环的溴代物、Ar₁-H、Ar₂-H,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述苯并咪唑并环的溴代物与Ar₁-H、Ar₂-H的摩尔比为1:0.8~2.0:0.8~2.0,Pd₂(dba)₃与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与溴代物的摩尔比为1.0~3.0:1;

[0040] 反应式2的制备方法为:

[0041] 称取苯并咪唑苯并咪唑和Ar₃-Br,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述苯并咪唑苯并咪唑与Ar₃-Br的摩尔比为0.8~2.0:1,Pd₂(dba)₃与Ar₃-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与Ar₃-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与Ar₃-Br的摩尔比为1.0~3.0:1;

[0042] 反应式3的制备方法为:

[0043] 称取苯并咪唑并环的溴代物、Ar₁-B(OH)₂、Ar₂-B(OH)₂,用体积比为2:1的甲苯乙醇混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入Na₂CO₃水溶液、Pd(PPh₃)₄;将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述溴代化合物与Ar₁-B(OH)₂、Ar₂-B(OH)₂的摩尔比为1:1.0~2.0:1.0~2.0;Na₂CO₃与溴代物的摩尔比为1.0~3.0:1;Pd(PPh₃)₄与溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1。

[0044] 本发明有益的技术效果在于:

[0045] 本发明化合物以苯并咪唑并环为母核,再连接芳香杂环基团,破坏了分子对称性,从而破坏分子的结晶性,避免了分子间的聚集作用,所述化合物结构分子内包含电子给体(donor,D)与电子受体(acceptor,A)的组合可以提高电子和空穴的迁移率、降低启动电压,母核苯并咪唑并环具有较高的三重态能级,使化合物三重态激子局限在发光层中,提高发光效率,本发明化合物适合作为发光层主体材料使用。

[0046] 本发明所述化合物可作为发光层材料应用于OLED发光器件制作,作为发光层主体材料可以获得良好的器件表现,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。

[0047] 本发明所述化合物材料在OLED发光器件中具有有良好的应用效果,具有良好的产业

化前景。

附图说明

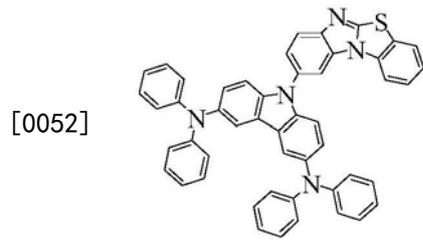
[0048] 图1为使用本发明化合物的器件结构示意图；

[0049] 其中,1为透明基板层,2为ITO阳极层,3为空穴注入层,4为空穴传输层,5为发光层,6为电子传输层,7为电子注入层,8为阴极反射电极层。

具体实施方式

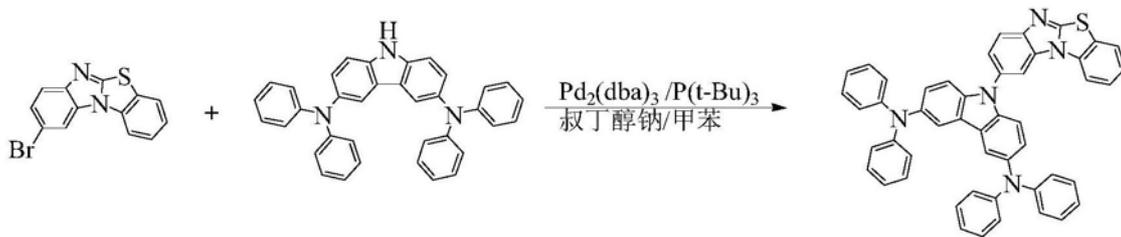
[0050] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。

[0051] 实施例1化合物1的合成



[0053] 现提供该化合物的具体合成路线：

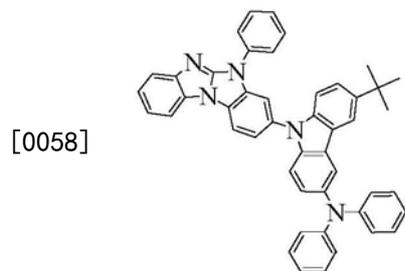
[0054]



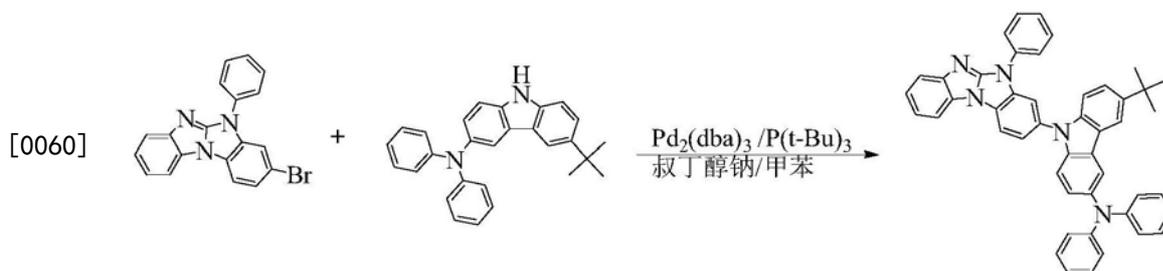
[0055] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 9-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]噻唑,0.015molN,N,N',N'-四苯基-9H-吡唑-3,6-二胺,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.26%,收率46.32%。

[0056] HPLC-MS:材料分子量为723.25,实测分子量723.43。

[0057] 实施例2化合物7的合成



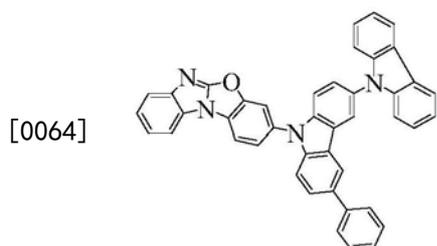
[0059] 现提供该化合物的具体合成路线：



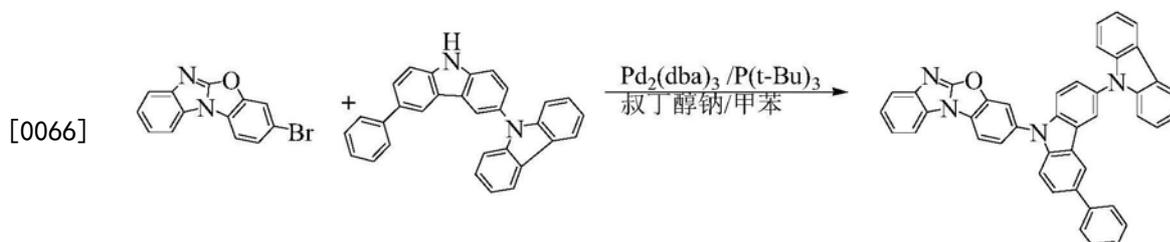
[0061] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3-溴-5-苯基-5H-苯并咪唑[1,2-a]苯并咪唑,0.015mol (6-叔丁基-9H-吡啶-3-基)-二苯基-胺,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度97.81%,收率63.20%。

[0062] HPLC-MS:材料分子量为671.30,实测分子量671.62。

[0063] 实施例3化合物10的合成



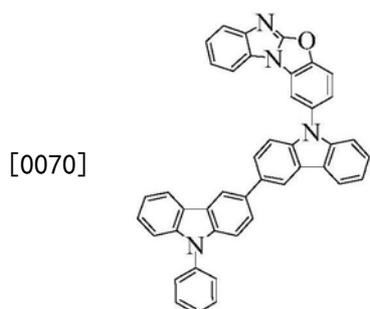
[0065] 现提供该化合物的具体合成路线:



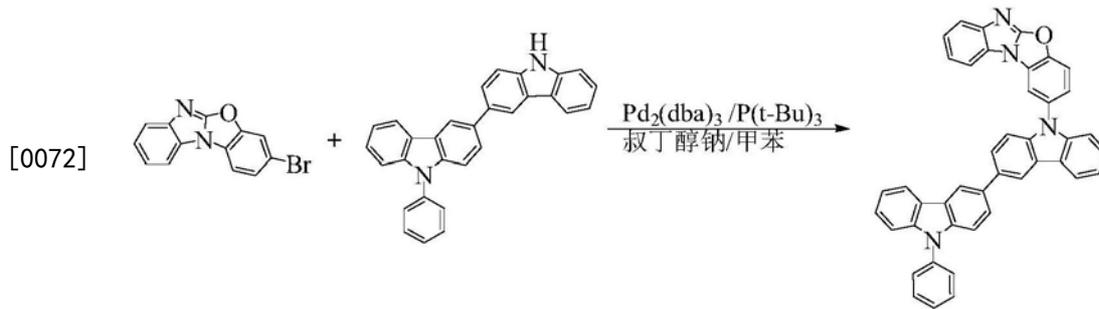
[0067] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 3-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]恶唑,0.015mol 3-吡啶-6-苯基-9H-吡啶,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.25,收率73.00%。

[0068] HPLC-MS:材料分子量为614.21,实测分子量614.59。

[0069] 实施例4化合物15的合成



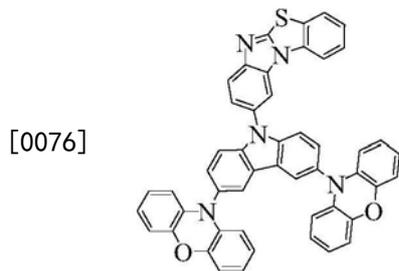
[0071] 现提供该化合物的具体合成路线:



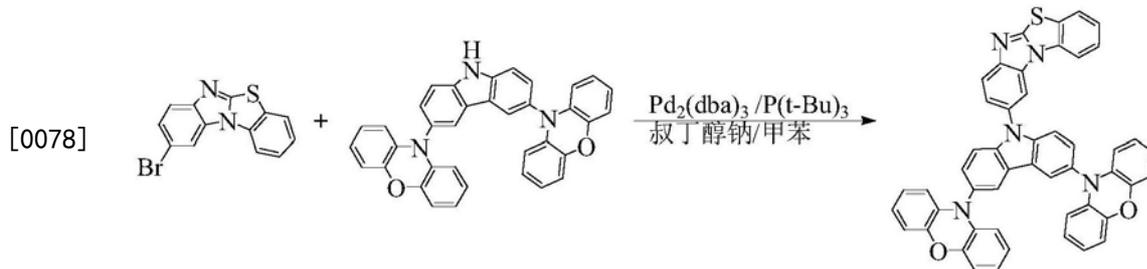
[0073] 化合物15的制备方法同实施例3,不同之处在于原料2-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]恶唑替换3-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]恶唑,9-苯基-9H,9'H-[3,3']联咪唑替换3-咪唑-6-苯基-9H-咪唑。

[0074] HPLC-MS:材料分子量为614.21,实测分子量614.29。

[0075] 实施例5化合物21的合成



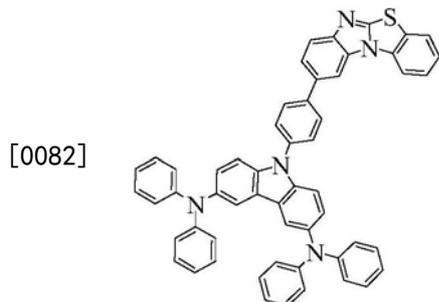
[0077] 现提供该化合物的具体合成路线:



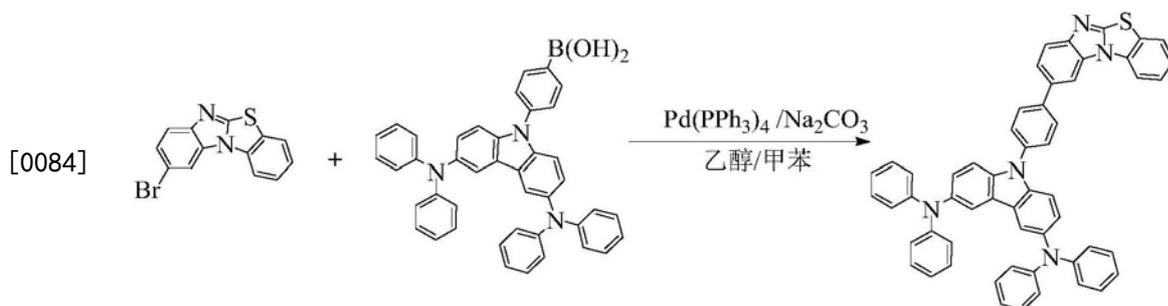
[0079] 化合物21的制备方法同实施例1,不同之处在于原料3,6-二吩恶嗪-咪唑替换N,N,N',N'-四苯基-9H-咪唑-3,6-二胺。

[0080] HPLC-MS:材料分子量为751.20,实测分子量751.36。

[0081] 实施例6化合物26的合成



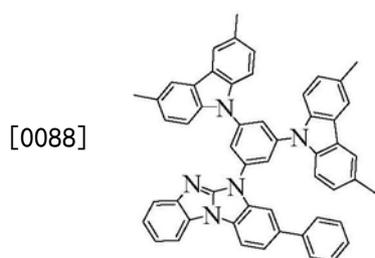
[0083] 现提供该化合物的具体合成路线:



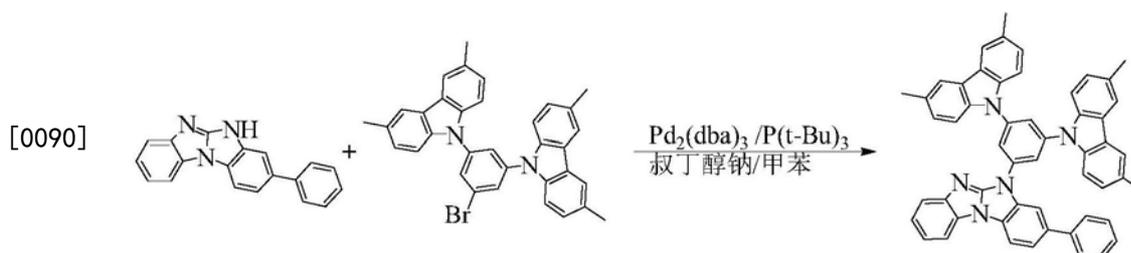
[0085] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 9-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]噻唑,0.015mol 4-[3,6-二(二苯基氨基)-9H-咪唑-9-基]硼酸,用混合溶剂溶解(180ml甲苯,90ml乙醇),然后加入0.03mol Na_2CO_3 水溶液(2M),然后加入0.0001mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,加热回流10-24小时,取样点板,反应完全。自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.8%,收率72.00%。

[0086] HPLC-MS:材料分子量为799.28,实测分子量799.35。

[0087] 实施例7化合物27的合成



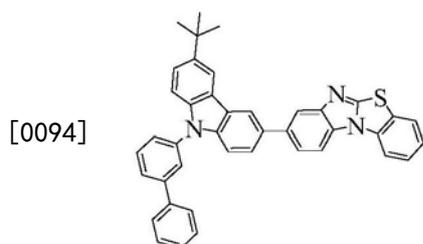
[0089] 现提供该化合物的具体合成路线:



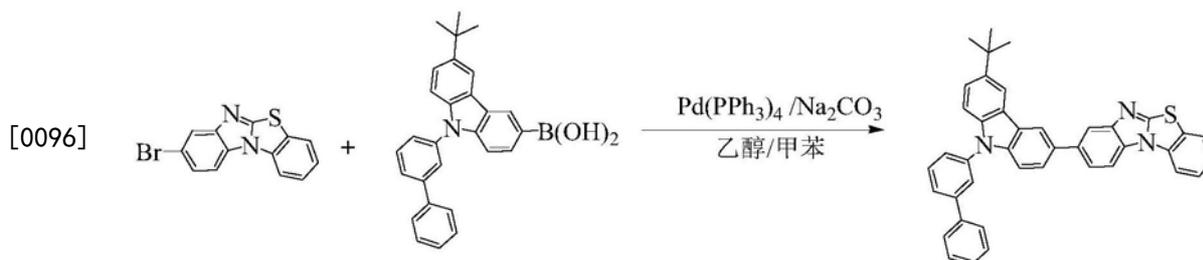
[0091] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 5-溴-1,3-二(3,6-二甲基)咪唑基-苯,0.015mol 3-苯基-5H-苯并咪唑[1,2-a]苯并咪唑,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度98.20,收率61.00%。

[0092] HPLC-MS:材料分子量为745.32,实测分子量745.39。

[0093] 实施例8化合物36的合成



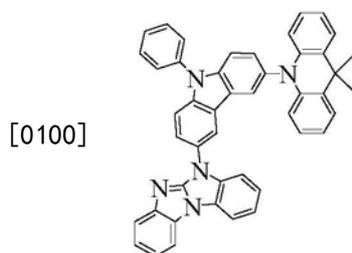
[0095] 现提供该化合物的具体合成路线:



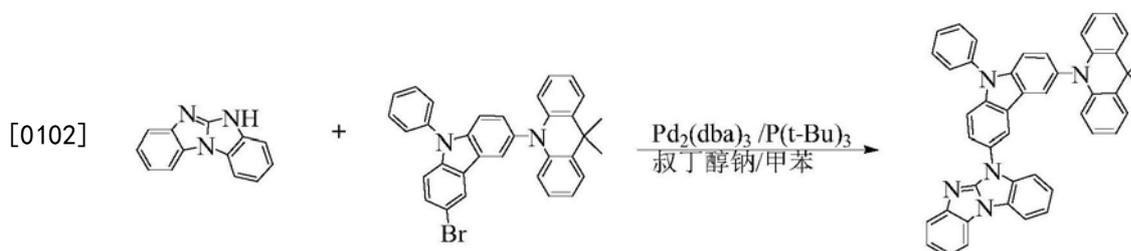
[0097] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mo 8-溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]噻唑,0.015mol 9-联苯-3-基-6-叔丁基-9H-吡啶-3-硼酸,用混合溶剂溶解(180ml 甲苯,90ml乙醇),然后加入0.03mol Na₂CO₃水溶液(2M),然后加入0.0001mol Pd(PPh₃)₄,加热回流10-24小时,取样点板,反应完全。自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.12%,收率59.00%。

[0098] HPLC-MS:材料分子量为597.22,实测分子量597.33。

[0099] 实施例9化合物41的合成



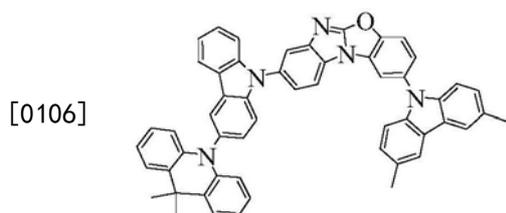
[0101] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0103] 化合物41的制备方法同实施例7,不同之处在于原料10-(6-溴-9-苯基-9H-吡啶-3-基)-9,9-二甲基-9,10-二氢-吡啶替换5-溴-1,3-二(3,6-二甲基)咪唑基-苯,原料5H-苯并咪唑[1,2-a]苯并咪唑替换3-苯基-5H-苯并咪唑[1,2-a]苯并咪唑。

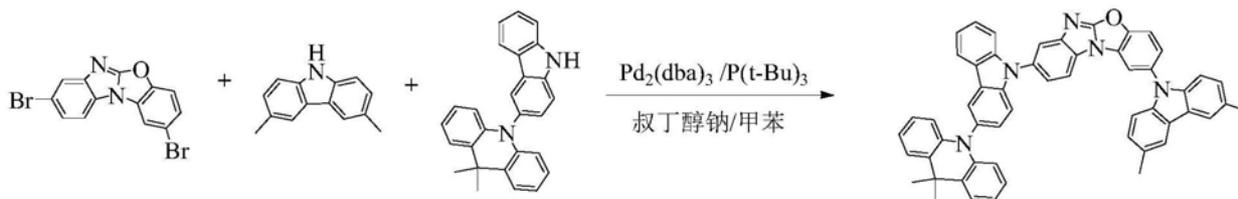
[0104] HPLC-MS:材料分子量为655.27,实测分子量655.65。

[0105] 实施例10化合物44的合成



[0107] 现提供该化合物的具体合成路线:

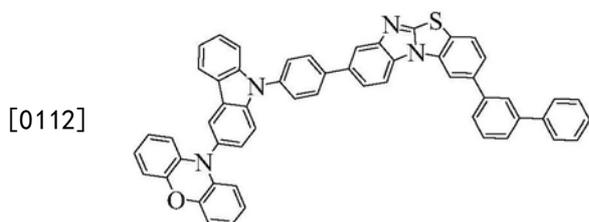
[0108]



[0109] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,8-二溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]噻唑,0.015mol 3,6-二甲基-9H-吡啶,0.015mol 10-(9H-吡啶-3-基)-9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶,0.03mol叔丁醇钠,1×10⁻⁴mol Pd₂(dba)₃,1×10⁻⁴mol三叔丁基膦,250ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度95.90,收率28.00%。

[0110] HPLC-MS:材料分子量为773.32,实测分子量773.49。

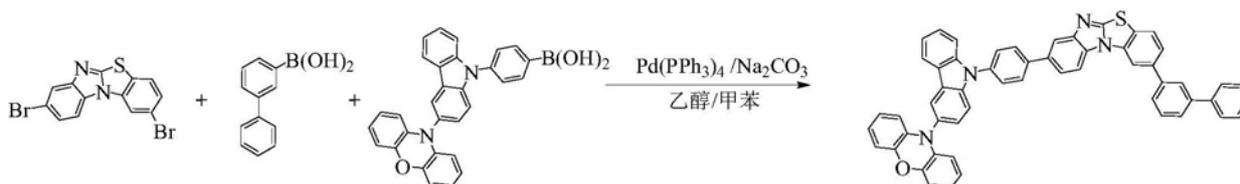
[0111] 实施例11化合物45的合成



[0112]

[0113] 现提供该化合物的具体合成路线:

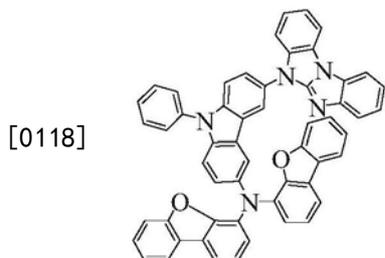
[0114]



[0115] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mo 2,8-二溴-苯并[d]苯并[4,5]咪唑[2,1-b]噻唑,0.015mol 3-苯基苯硼酸,0.015mol 10-[9-(4-苯硼酸)-9H-吡啶-3-基]-10H-吩嗪,用混合溶剂溶解(180ml甲苯,90ml乙醇),然后加入0.03mol Na₂CO₃水溶液(2M),然后加入0.0001mol Pd(PPh₃)₄,加热回流10-24小时,取样点板,反应完全。自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度98.90%,收率31.00%。

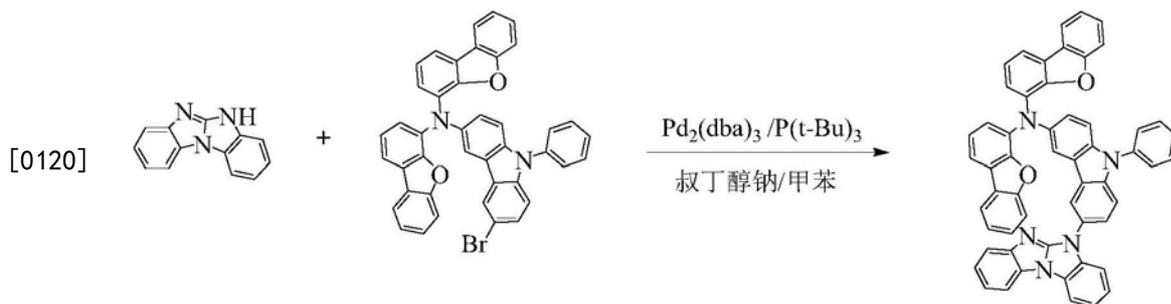
[0116] HPLC-MS:材料分子量为798.25,实测分子量798.36。

[0117] 实施例12化合物52的合成



[0118]

[0119] 现提供该化合物的具体合成路线:



[0121] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 5H-苯并咪唑[1,2-a]苯并咪唑,0.015mol (6-溴-9-苯基-9H-咪唑-3-基)-二-二苯并咪唑-4-基-胺,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,250ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.10,收率36.00%。

[0122] HPLC-MS:材料分子量为795.88,实测分子量795.96。

[0123] 本发明化合物可以作为发光层材料使用,对本发明化合物10、化合物45和现有材料CBP分别进行热性能、发光光谱、T1能级以及循环伏安稳定性的测定,检测结果如表1所示。

[0124] 表1

[0125]

化合物	Td (°C)	λ_{PL} (nm)	循环伏安稳定性	T1能级 (eV)
化合物10	396	386	优	3.1
化合物45	423	379	优	3.0
材料CBP	353	369	差	2.7

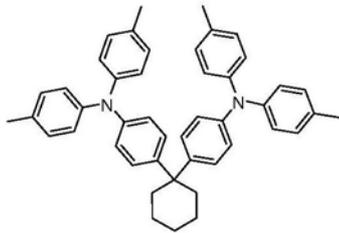
[0126] 注:热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度,在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定,氮气流量为20mL/min; λ_{PL} 是样品溶液荧光发射波长,利用日本拓普康SR-3分光辐射度计测定;循环伏安稳定性是通过循环伏安法观测材料的氧化还原特性来进行鉴定;测试条件:测试样品溶于体积比为2:1的二氯甲烷和乙腈混合溶剂,浓度1mg/mL,电解液是0.1M的四氟硼酸四丁基铵或六氟磷酸四丁基铵的有机溶液。参比电极是Ag/Ag⁺电极,对电极为钛板,工作电极为ITO电极,循环次数为20次。T1是先测试化合物的磷光发射光谱,并由磷光发射峰计算得到(测试设备:利用Edinburgh Instruments的FLS980荧光光谱仪,Oxford Instruments的Optistat DN-V2低温组件)。

[0127] 由上表数据可知,本发明化合物具有较好的氧化还原稳定性,较高的热稳定性,较高的T1能级,适合作为发光层的主体材料;同时,本发明化合物含有电子给体(donor, D)与电子受体(acceptor, A),使得应用本发明化合物的OLED器件电子和空穴达到平衡状态,使得器件效率和寿命得到提升。

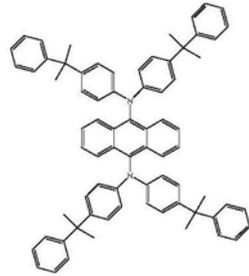
[0128] 以下通过实施例13-22和比较例1~3详细说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层主体材料的应用效果。实施例14-22与实施例13相比,所述器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是器件中发光层材料发生了改变。实施例13-22与比较例1~3相比,比较例1所述器件的发光层材料采用的是现有常用原料,而实施例13-22的器件发光层材料采用的是本发明化合物。各实施例所得器件的结构组成如表2所示。各器件的性能测试结果如表3所示。

[0129] 实施例13

[0130] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物1和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/Al

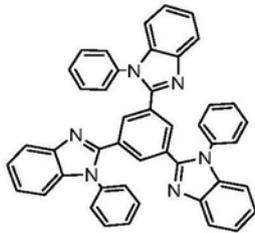


TAPC

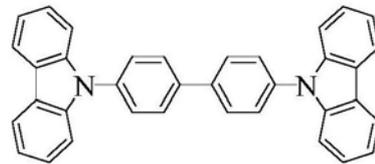


GD-19

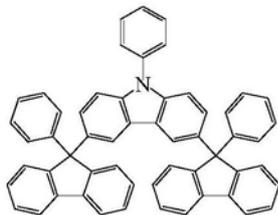
[0131]



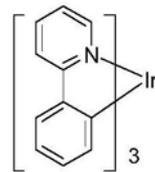
TPBI



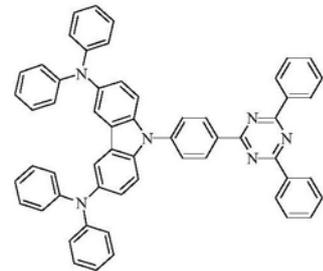
CBP



GH-204



Ir(PPy)3



GD-PACTZ

[0132] 具体制备过程如下:

[0133] 透明基板层1采用透明材料。对ITO阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥后再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。

[0134] 在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的三氧化钼 MoO_3 作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀80nm厚度的TAPC作为空穴传输层4。

[0135] 上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层5,其结构包括OLED发光层5所使用材料化合物1作为主体材料,GD-19作为掺杂材料,掺杂材料掺杂比例为5%重量比,发光层膜厚为30nm。

[0136] 在上述发光层5之后,继续真空蒸镀电子传输层材料为TPBI。该材料的真空蒸镀膜厚为40nm,此层为电子传输层6。

[0137] 在电子传输层6上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的氟化锂(LiF)层,此层为电子注入层7。

[0138] 在电子注入层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为80nm的铝(Al)层,此层为阴极

反射电极层8使用。

[0139] 如上所述地完成OLED发光器件后,用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来,测量器件的发光效率,发光光谱以及器件的电流-电压特性。

[0140] 实施例14

[0141] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物7和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0142] 实施例15

[0143] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物10和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0144] 实施例16

[0145] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物15和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0146] 实施例17

[0147] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物21和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0148] 实施例18

[0149] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物26和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0150] 实施例19

[0151] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物27和Ir(PPy)3按照100:10的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0152] 实施例20

[0153] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物36和Ir(PPy)3按照100:10的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0154] 实施例21

[0155] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物41和GD-PACTZ按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0156] 实施例22

[0157] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物44和GD-PACTZ按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0158] 实施例23

[0159] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物45、GH-204和Ir(PPy)3按照70:30:10的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0160] 实施例24

[0161] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物52、GH-204和GD-PACTZ按照70:30:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0162] 比较例1

[0163] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(CBP和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0164] 比较例2

[0165] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(CBP和Ir(PPy)3按照100:10的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极反射电极层8(A1)。

[0166] 比较例3

[0167] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼 MoO_3 ,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(CBP和GD-PACTZ按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/阴极电极层8(A1)。

[0168] 所制作的OLED发光器件的测试结果见表3。

[0169] 表2

[0170]

实施例	空穴注入层 厚度	空穴传输层 厚度	发光层 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
13	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 1: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
14	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 7: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
15	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 10: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
16	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 15: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
17	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 21: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
18	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 26: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
19	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 27: Ir(PPy) ₃ =100:10 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
20	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 36: Ir(PPy) ₃ =100:10 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
21	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 41: GD-PACTZ=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
22	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 44: GD-PACTZ=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
23	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 45: GH-204: Ir(PPy) ₃ =70:30:10 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
24	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 52: GH-204: GD- PACTZ=70:30:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 1	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 2	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: Ir(PPy) ₃ =100:10 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 3	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: GD- PACTZ=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm

[0171] 表3

器件代号	电流效率	色彩	LT95寿命
实施例13	12.35	绿光	14.50
实施例14	11.05	绿光	5.50
实施例15	11.05	绿光	12.00
实施例16	9.75	绿光	11.00
实施例17	9.75	绿光	8.50
实施例18	12.35	绿光	12.00
实施例19	26.65	绿光	14.50
实施例20	29.32	绿光	10.00
实施例21	28.63	绿光	12.50
实施例22	30.95	绿光	13.50
实施例23	34.68	绿光	20.50
实施例24	33.56	绿光	16.50
比较例1	6.50	绿光	3.80
比较例2	24.60	绿光	4.30
比较例3	25.10	绿光	7.80

[0174] 说明：器件测试性能以比较例1作为参照，比较例1器件各项性能指标设为1.0。比较例1的电流效率为6.5cd/A (@10mA/cm²)；CIE色坐标为(0.32, 0.61)；5000亮度下LT95寿命衰减为3.8Hr。寿命测试系统为本发明所有权人与上海大学共同研究的OLED器件寿命测试仪。

[0175] 表3的结果可以看出本发明所述化合物作为发光层主体材料可应用与OLED发光器件制作，并且与比较例1相比，无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观，特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0176] 从以上数据应用来看，本发明化合物作为发光层材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果，具有良好的产业化前景。

[0177] 虽然已通过实施例和优选实施方式公开了本发明，但应理解，本发明不限于所公开的实施方式。相反，本领域技术人员应明白，其意在涵盖各种变型和类似的安排。因此，所附权利要求的范围应与最宽的解释相一致以涵盖所有这样的变型和类似的安排。

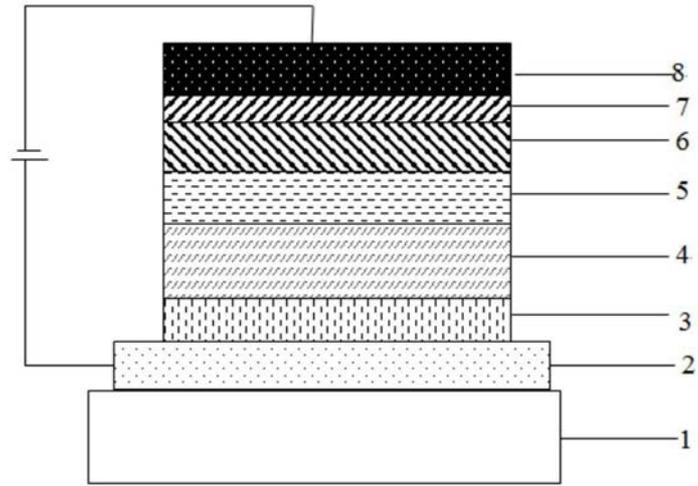


图1