(19) 国家知识产权局



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114437032 B (45) 授权公告日 2023. 11. 21

(21)申请号 202111671901.X

(22)申请日 2021.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114437032 A

(43)申请公布日 2022.05.06

(73) **专利权人** 上海传勤新材料有限公司 **地址** 200000 上海市闵行区景联路389号5 幢108室

(72) 发明人 苏艳 程杨 周海涛 张亮 黄珠菊

(74) 专利代理机构 上海大为知卫知识产权代理 事务所(普通合伙) 31390

专利代理师 何银南

(51) Int.Cl. CO7D 401/10 (2006.01) CO7D 405/14 (2006.01)

CO7D 409/14 (2006.01)

H10K 85/60 (2023.01)

H10K 50/16 (2023.01)

H10K 50/17 (2023.01)

H10K 50/18 (2023.01)

(56) 对比文件

CN 106232592 A,2016.12.14

CN 107880025 A, 2018.04.06

CN 105339363 A,2016.02.17

CN 107001292 A,2017.08.01

WO 2020130726 A1,2020.06.25

CN 107721979 A,2018.02.23

CN 108840858 A, 2018.11.20

审查员 文成丹阳

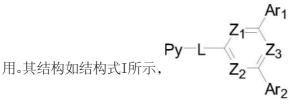
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

一种含有四联苯的化合物及其应用

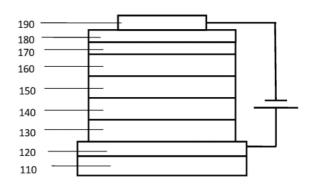
(57)摘要

本发明涉及有机电致发光技术领域,更具体地说,是涉及一种含有四联苯的化合物及其应



结构式 I

其中,L为四联苯;Py为 C_1 - C_{30} 取代或者未取代的 吡啶基; Z_1 - Z_3 中一个以上为N,其余为CH; Ar_1 和 Ar_2 为 C_6 - C_{30} 取代未取代的芳基, C_3 - C_{30} 取代或者 未取代的杂芳基中的一种。



1.一种含有四联苯的化合物,其特征在于,其结构选自:

ET1 ET 26

ET 48.

- 2.一种权利要求1所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,可用于制备有机电致发光器件,所述的有机电致发光器件包括阳极、阴极和有机层。
- 3.根据权利要求2所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,所述的有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上。
- 4.根据权利要求3所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,所述的有机层中至少有一层含有上述权利要求1中的含有四联苯的化合物。
- 5.根据权利要求4所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,所述的有机层中电子传输层或者电子注入层含有上述权利要求1的含有四联苯的化合物。
- 6.根据权利要求4所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,所述的有机层中空 穴阻挡层含有上述权利要求1的含有四联苯的化合物。
- 7.根据权利要求2所述的含有四联苯的化合物的应用,其特征在于,所述的含有四联苯的化合物还可应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管、有机光检测器、有机场效应晶体管、有机集成电路或有机光感受器中。

一种含有四联苯的化合物及其应用

技术领域:

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,更具体地说,是涉及一种含有四联苯的化合物及其应用。

背景技术:

[0002] 有机电致发光器件(0LEDs)作为一种新型的显示技术,每个像素切换自如,且主动发光,使得显示响应时间短,色彩对比度高;驱动电压低可减少能耗;有机材料的使用使得器件更加轻薄,环保;而基板的多元化选择为柔性和透明显示提供可能,广泛应用在手机、平板显示器、电视、照明和车载显示等领域。

[0003] 一般的有机电致发光器件采用夹层式三明治结构,即有机层夹在两侧阳极和阴极之间,有机层按照各种材料不同的光电特性分为空穴传输层、电子传输层、发光层、空穴阻挡层和电子阻挡层等。器件的发光机理主要为:在外界电压驱动下,空穴和电子克服能垒,分别由阳极和阴极注入到空穴传输层和电子传输层,然后在发光层中复合并释放能量,并把能量传递给有机发光物质。发光物质得到能量,并使其从基态跃迁到激发态,当受激发分子重新跃迁到基态,就产生了发光现象。

[0004] 电子传输材料就是把阴极上的电子传输到发光层的材料,是有机电致发光器件的重要组成部分,有利于降低电子的注入能垒,还可避免阴极与发光层接触,导致发光猝灭。电子传输材料一般要求较好的热稳定性和成膜性,较高的电子迁移率、较大的电子亲和能和较高的激发态能级。

[0005] 由于大多有机电致发光材料传输空穴的速度要比传输电子的速度快。这就使得电子和空穴在发光层中的数量不平衡,导致器件发光时远离发光层,接近电极,这样就需要较高的驱动电压,也降低了器件的效率和器件的使用寿命。最近的有机电致发光器件尽管已经得到逐渐改良,但仍要求在发光效率,驱动电压,寿命等方面更为优异的材料,因此,需要开发具有良好热稳定性和性能优良的电子传输材料。

[0006] 三(8-羟基喹啉)铝,TBPi,Bphen包括其它唑类,菲罗啉等化合物已经作为电子传输材料应用在有机电致发光器件。吡啶基团由于具有很强的电子传输性能和空穴阻挡性能广泛应该在有机电致发光器件中,Kido等结束了一系列含有吡啶基团的电子传输材料(Adv.Func.Mater.,2011,21,36),Aamer Saeed等介绍了吡啶在蓝光材料中的应用,同时也介绍了基于吡啶的电子传输材料的特性(Mini-Reviews in Organic Chemistry,2018,15,261-273)。

[0007] 三嗪跟吡啶的组合也应用在有机电致发光器件中,专利CN 107880025三嗪通过联苯基连接联吡啶,所述的吡啶基具体示例为联吡啶基或者三吡啶基,没有显示三嗪通过四联苯连接吡啶的情况。专利JP2016121120描述了三嗪通过联苯连接二芳基取代的吡啶基作为电子传输材料,以及关注了跟三嗪相连的苯基间为的取代,具有通式为:

没有公开三嗪通过四联苯基连接吡啶的情况。

[0008] 专利KR1020210086259公开了一系列三嗪基连接三联苯基以及三嗪基通过三联苯基连接吡啶基德化合物,具体显示了氰基取代的吡啶基,此专利的化合物是作为光取出层应用在有机电子发光器件上,没有显示三嗪接三联苯作为电子传输材料的特性。

[0009] 随着OLED的要求越来越高,还需要开发具有优异的热稳定性,成膜性和电子传输性能的电子传输材料。本发明研究一种新型的三嗪和吡啶通过四联苯连接制备的化合物,以及作为电子传输材料在有机电致发光器件上面的应用,制备出的器件具有优异的器件性能。

发明内容:

[0010] 本发明正是针对上述问题,提供了一种含有四联苯的化合物及其应用。

[0011] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案,在化合物中引入四联苯、三嗪和吡啶基,四联苯的引入,可以增强材料的稳定性,三嗪和吡啶基的引入,可以增强材料的电负性,提高化合物的电子传输性能,其结构如结构式I所示,

$$\begin{array}{c} Ar_1 \\ Z_1 \\ \hline \\ [0012] \\ Z_2 \\ Ar_2 \end{array}$$

结构式I

[0013] 其中,L为四联苯;

[0014] Py为C,-C30取代或者未取代的吡啶基;

[0015] Z_1 - Z_3 中一个以上为N,其余为CH;

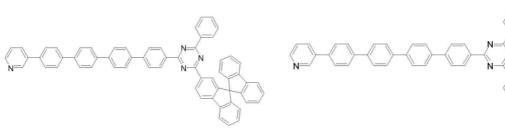
[0016] Ar_1 和 Ar_2 为 C_6 - C_{30} 取代未取代的芳基, C_3 - C_{30} 取代或者未取代的杂芳基中的一种。

[0017] 优选地,Py为吡啶基,甲基吡啶基,二甲基吡啶基或苯基吡啶基。

[0018] Ar_1 和 Ar_2 为苯基,甲苯基,联苯基,萘基,菲基,蒽基,菲基,苯基萘基,萘基苯基,二苯基苯基,9,9-二甲基芴基,9,9-二苯基芴基,9,9-螺二芴基,苯并呋喃基,苯并噻吩基,二苯并噻吩基或苯并菲基。

[0019] 更优选地,所述的有机电子材料包括并不限于如下化合物ET1-ET48中的任意一种。

ET 14



ET 15

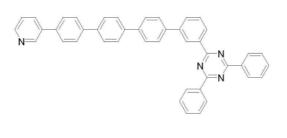
ET 16

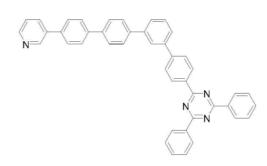
[0022]

[0023]

ET 23

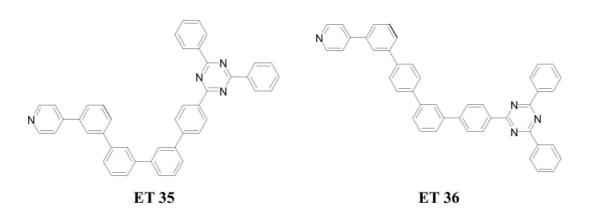
ET 25





ET 30

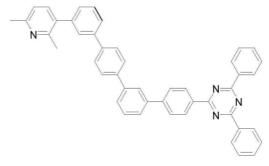
[0024]



书

[0025]

ET 41



[0027] 上述有机电子材料可用于制备有机电致发光器件,所述的有机电致发光器件包括阳极、阴极和有机层。

[0028] 所述的有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上。

[0029] 所述的有机层中至少有一层含有上述结构式I的有机电子材料。

[0030] 优选地,所述的有机层中电子传输层或者电子注入层含有上述结构式I的有机电子材料。

[0031] 优选地,所述的有机层中空穴阻挡层含有上述的有机电子材料。

[0032] 上述有机电子材料作为电子传输材料时,可以掺杂有机金属络合物,如8-羟基喹啉锂,其中金属络合物的掺杂质量含量为20-70wt%。

[0033] 所述的有机层的总厚度为1-1000nm;进一步优选地,所述的有机层的总厚度为50-500nm。

[0034] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印的方式制备,对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0035] 上述的有机电子材料还可应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管、有机光检测器、有机场效应晶体管、有机集成电路和有机光感受器中。

[0036] 本发明的有益效果:

[0037] 本发明由于含有四联苯基,提高了化合物热稳定性,热稳定性的提高可以提高材料的成膜性,并且降低制备的器件的半导体层的形态劣化。同时把吡啶基跟三嗪衍生物链接起来,连接基团为四联苯,可以使得吡啶和三嗪距离增加,两个基团的相互作用减弱,保持吡啶和三嗪两个基团的原有性质,提高材料的电子传输性能,作为电子传输材料应用在蓝色有机电致发光器件上,可以改善器件高发光效率,延长器件的使用寿命,这对于例如移动显示设备的功耗降低和电池寿命的延长很重要。

附图说明:

[0038] 图1为有机电致发光器件结构示意图,其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴注入层,140空穴传输层,150代表为阻挡层,160代表为发光层,170代表为电子传输层,180代表为电子注入层,190代表为阴极。

[0039] 图2为器件的电流密度和外量子效率关系图。

[0040] 图3为实施例4在4V的电压下的发射光谱。

具体实施方式:

[0041] 下面,结合附图以及具体实施方式,对本发明做进一步描述,但下述实施例仅为本发明的优选实施例,并非全部。基于实施方式中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得其它实施例,都属于本发明的保护范围。

[0042] 实施例1

[0043] 反应方程式如下,

[0045] 1、中间体1-1的合成

[0047] 2、中间体1-2的合成

[0048] 将中间体1-1(5g,18.69mmo1),3-吡啶硼酸频哪酯(4.6g,22.43mmo1)和DMF(50mL)加入到三口烧瓶中,碳酸钾(3.9g,28.22mmo1)溶于去离子水(5mL)后加入烧瓶中,通氮气10min后,加入Pd(PPh₃) $_2$ Cl $_2$ (0.1g),回流反应3h,过滤掉无机盐,滤液浓缩至近干,滴加石油醚(10mL)搅拌,析出晶体后过滤,PE淋洗,烘干,得到类白色固体4.2g,产率85%。¹H NMR(400MHz,CDCl $_3$) δ :8.80-8.82(m,1H),8.62-8.64(m,1H),7.84-7.88(m,1H),7.67-7.71(m,2H),7.53-7.59(m,4H),7.40-7.44(m,2H),7.31-7.34(m,1H)。

[0049] 3、中间体1-3的合成

[0050] 将中间体1-2(4.0g,15.05mmo1),联硼酸频哪酯(4.6g,18.11mmo1),醋酸钾(4.4g,44.83mmo1)和甲苯(40mL)加入到三口烧瓶中,氮气保护下,加入Pd₂(dba)₃(0.06g)和x-phos (0.12g),回流反应3h后,过滤,浓缩至近干,加入乙醇(4mL)析晶,搅拌过滤,乙醇淋洗,得到灰白色固体4.9g,产率91%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃) δ :8.81-8.83(m,1H),8.62-8.65(m,1H),7.82-7.86(m,1H),7.72-7.78(m,4H),7.49-7.56(m,4H),7.35-7.39(m,1H),1.24(s,12H)。

[0051] 4、中间体1-4的合成

[0052] 将2,4-二苯基-6-(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪(8.0g,20.60mmo1),对氯苯硼酸(3.86g,24.72mmo1),碳酸钾(8.54g,61.79mmo1)加入三口烧瓶中,加入甲苯(48mL),乙醇(24mL)和去离子水(24mL),氮气保护下,加入双(三苯基膦)二氯化钯(0.16g),加热回流反应5h。冷却至室温,固体析出,抽滤。滤饼用150mL甲苯重结晶,得到类白色固体8.0g,产率92%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃) δ :8.11-8.15(m,4H),7.99-8.03(m,2H),7.65-7.69(m,2H),7.54-7.57(m,2H),7.41-7.50(m,6H),7.36-7.39(m,2H)。

[0053] 5、化合物ET 1的合成

[0054] 将中间体1-4(1.0g,2.38mmo1),中间体1-3(0.98g,2.74mmo1)和DMF(10mL)加入三口烧瓶中,碳酸钾(0.49g,3.55mmo1)溶于去离子水(1mL)后也加入到烧瓶中,氮气保护下加醋酸钯(15mg)和X-phos(30mg)。100℃反应3h,反应结束后降温至70-80℃,滴加去离子水(10mL)析出产物,过滤,水和乙醇依次淋洗。滤饼用氯苯(15mL)重结晶得到白色产物1.1g,产率75%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃)δ:8.82(m,1H),8.62-8.65(m,1H),8.18-8.22(m,4H),7.97-8.01(m,2H),7.87-7.91(m,1H),7.63-7.69(m,4H),7.50-7.58(m,10H),7.36-7.45(m,7H).HRMS(ESI,m/z):[M+H]⁺calcd for:C44H31N4,615.2543,found,615.2549.Anal.:calcd:C,85.83;H,5.07;N,9.10;found:C,85.88;H,5.02;N,9.09。

[0055] 实施例2

[0056] 反应方程式如下

[0057]

[0058] 1、中间体2-1的合成

[0059] 将2,4-二苯基-6-(3-溴苯基)-1,3,5-三嗪(8.0g,20.60mmo1),间氯苯硼酸(3.86g,24.72mmo1),碳酸钾(8.54g,61.79mmo1)加入三口烧瓶中,加入甲苯(48mL),乙醇(24mL)和去离子水(24mL),氮气保护下,加入双(三苯基膦)二氯化钯(0.16g),加热回流反应5h。冷却至室温,固体析出,抽滤,乙醇淋洗。滤饼用150mL甲苯重结晶得到类白色固体7.5g,产率86%。 1 H NMR(400MHz,CDC1 $_{3}$) δ :8.22-8.25(m,1H),8.16-8.20(m,5H),7.62-7.66(m,1H),7.53-7.56(m,1H),7.39-7.50(m,9H),7.30-7.34(m,1H)。

[0060] 2、化合物ET 26的合成

[0061] 将中间体2-1(1.0g,2.38mmo1),中间体1-3(0.98g,2.74mmo1)和DMF(10mL)加入三口烧瓶中,碳酸钾(0.49g,3.55mmo1)溶于去离子水(1mL)也加入到烧瓶中,氮气保护下加醋酸钯(15mg)和X-phos(30mg)。100℃反应3h,反应结束后降温至70-80℃,滴加去离子水(10mL)析出产物,过滤,水和乙醇依次淋洗。滤饼用氯苯(10mL)重结晶得到白色产物1.2g,产率82%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃)δ:8.82(m,1H),8.62-8.65(m,1H),8.16-8.23(m,6H),7.85-7.91(m,4H),7.62-7.69(m,3H),7.45-7.56(m,8H),7.36-7.45(m,7H).HRMS(ESI,m/z):[M+H] + calcd for:C44H31N4,615.2543,found,615.2542.Anal.:calcd:C,85.83;H,5.07;N,9.10;found:C,85.81;H,5.04;N,9.13。

[0062] 实施例3

[0063] 反应方程式如下

[0065] 1、中间体3-1的合成

[0066] 将中间体1-1(5g,18.69mmo1),2,6-二甲基-4-吡啶硼酸频哪酯(5.2g,22.31mmo1) 和DMF(50mL)加入到三口烧瓶中,碳酸钾(3.9g,28.22mmo1)溶于去离子水(5mL)加入烧瓶中,通氮气10min后,加入Pd(PPh₃)₂C1₂(0.1g),回流反应3h,过滤掉无机盐,滤液浓缩至近干,滴加石油醚(10mL)搅拌,析出晶体后过滤,PE淋洗,烘干,得到类白色固体4.5g,产率82%。¹H NMR(400MHz,CDC1₃)δ:7.59-7.62(m,2H),7.53-7.58(m,4H),7.40-7.44(m,2H),7.28(s,2H),2.60(s,6H)。

[0067] 2、中间体3-2的合成

[0068] 将中间体3-1(4.0g,13.62mmo1),联硼酸频哪酯(4.1g,16.15mmo1),醋酸钾(4.0g,40.76mmo1)和无水甲苯(40mL)加入到三口烧瓶中,氮气保护下,加入 Pd_2 (dba) $_3$ (0.06g)和x-phos(0.12g),回流反应3h后,趁热过滤,浓缩至近干,加入乙醇(4mL)析晶,搅拌过滤,乙醇淋洗,得到灰白色固体4.8g,产率91%。 1 H NMR(400MHz,CDC1 $_3$) δ :7.76-7.80(m,2H),7.58-7.65(m,4H),7.48-7.52(m,2H),7.31(s,2H),2.58(s,6H),1.24(s,12H)。

[0069] 3、化合物ET 48的合成

[0070] 将中间体2-1 (1.0g,2.38mmo1),中间体3-2 (1.1g,2.85mmo1)和DMF (10mL)加入三口烧瓶中,碳酸钾 (0.49g,3.55mmo1)溶于去离子水 (1mL)也加入到烧瓶中,氮气保护下加醋酸钯 (15mg)和X-phos (30mg)。100℃反应3h,反应结束后降温至70-80℃,滴加去离子水 (10mL)析出产物,过滤,水和乙醇依次淋洗。滤饼用甲苯 (20mL)重结晶得到白色产物1.2g,产率78%。 H NMR (400MHz,CDC13) δ :8.16-8.23 (m,6H),7.85-7.89 (m,3H),7.67-7.71 (m,1H),7.45-7.61 (m,10H),7.35-7.40 (m,6H),7.22 (s,2H),2.58 (s,6H).HRMS (ESI,m/z):[M+H] + calcd for:C46H35N4,643.2856,found,643.2857.Anal.:calcd:C,85.95;H,5.33;N,8.72;found:C,85.99;H,5.30;N,8.69。

[0071] 以下通过实施例对本发明化合物的效果进行详细说明。

[0072] 有机电致发光器件的制备,结构示意图见图1,具体器件结构如下:玻璃/阳极(IT0)/空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML,主体材料BH:

蓝色发光材料BD)/电子传输层(ETL,电子传输材料:8-羟基喹啉锂)/电子注入层(EIL)/阴极(Mg:Ag,10:1)。

[0073] 实施例4

[0074] 使用实施例1制备的ET1制备0LED。

[0075] 将透明导电IT0玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,再依次经过乙醇,丙酮和去离子水洗净,在洁净环境下烘烤至完全除去水分,用紫外光合臭氧清洗,再用氧等离子处理30秒。

[0076] 把上述带有阳极的玻璃基片至于真空腔内,抽真空,在IT0上面蒸镀HIL(5nm)作为空穴注入层130,蒸镀速率为0.1nm/s。

[0077] 在空穴注入层上面蒸镀化合物HT1,形成80nm厚的空穴传输层140,蒸镀速率为0.1nm/s,

[0078] 在空虚传输层上面蒸镀EB,形成10nm厚的电子阻挡层150。蒸镀速率为0.1nm/s。

[0079] 在空穴阻挡层上蒸镀30nm厚的发光层160,其中,BH为主体发光材料,而以2%重量比的BD作为掺杂客体材料,蒸镀速率为0.1nm/s。

[0080] 在发光层上蒸镀30nm厚的50%重量比化合物ET1和50%重量比LiQ作为电子传输层170。蒸镀速率为0.1nm/s,

[0081] 在电子传输层上蒸镀1nm厚的LiQ作为电子注入层180。

[0082] 在电子注入层蒸镀100nm厚掺杂比为10:1的镁银作为器件阴极190。

[0083] 实施例5

[0084] 与实施例4的区别仅在于,将化合物ET1换成化合物ET24作为电子传输材料。

[0085] 实施例6

[0086] 与实施例4的区别仅在于,将化合物ET1换成化合物ET48作为电子传输材料。

[0087] 对比例1

[0088] 与实施例4的区别仅在于,将化合物ET1换成化合物ET-A作为电子传输材料。

[0089] 器件中所述结构式如下:

[0091] 上述有机材料都是现有的已知材料,由市场采购获得。

[0092] 器件性能的测试:

[0093] 所制备的器件用Photo Research PR655光谱仪测得在 10mA/cm^2 电流密度下的工作电压,效率,CIE坐标,以及测量在 30mA/cm^2 电流密度下亮度变成初始亮度90%的时间 (T90),图2为器件的电流密度和外量子效率关系图,图3为实施例4在4V的电压下的发射光谱,具体表1所示。

16/16 页

[0094] 表1器件性能参数

| [0095] | 实施例 | 化合物 | 电压 (V) | 亮度 (cd/m²) | 外量子 效率 (100%) | CIE (x, y) | T90 (小时) |
|--------|-----|------|-----------|---------------|---------------------|----------------|-------------|
| | 4 | ET1 | 4. 08 | 450 | 5. 49 | 0.130, 0.095 | 125 |
| | 5 | ET26 | 3. 60 | 485 | 6. 05 | 0.131, 0.092 | 137 |
| | 6 | ET48 | 4. 05 | 437 | 5. 34 | (0.130, 0.094) | 114 |
| | 比较例 | ET-A | 4. 24 | 411 | 4. 87 | (0.130, 0.099) | 86 |

[0096] 从表1可以看出,利用本发明电子传输材料制备的有机电致发光器件,电压降低了,电压降低0.2-0.6V,外量子效率从4.87%提高到5.4-6%,在30mA/cm2的电流密度下T90从86小时提升到114-137小时,寿命大幅提高。本发明的化合物显示出了良好的性能,这是由于四联苯基团的引入,有利于增加材料的稳定性和提升共轭,提高材料的电子迁移率,增强器件空穴和电子的平衡,可以有效地把电子传输到发光层,进而提升器件的性能。

[0097] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

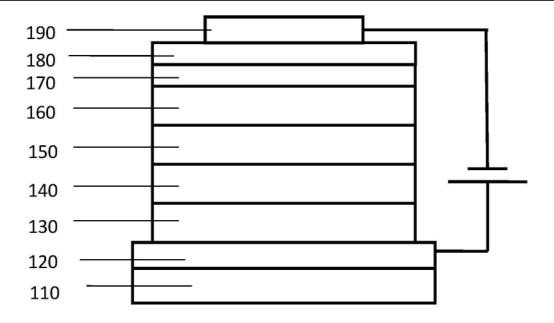


图1

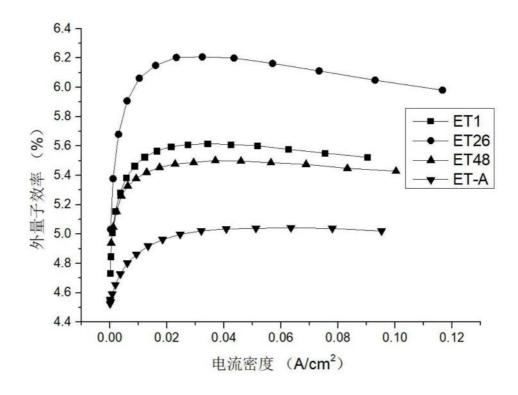


图2

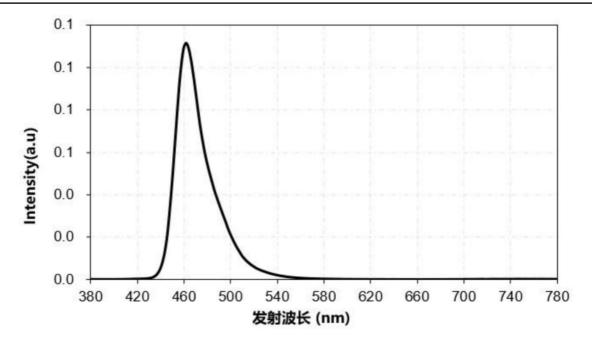


图3