



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112812023 A

(43)申请公布日 2021.05.18

(21)申请号 201911121186.5 C07D 409/12(2006.01)

(22)申请日 2019.11.15 C07C 15/56(2006.01)

(71)申请人 石家庄诚志永华显示材料有限公司
地址 050000 河北省石家庄市珠江大道362号
C09K 11/06(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 曹建华 郭剑 隋岩 王士波
李江涛 唐永顺

(74)专利代理机构 北京市兰台律师事务所
11354
代理人 刘敏 张峰

(51)Int.Cl.
C07C 211/61(2006.01)
C07D 307/91(2006.01)
C07D 333/76(2006.01)
C07D 405/12(2006.01)

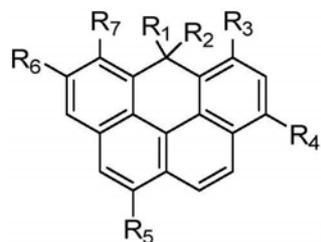
权利要求书11页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

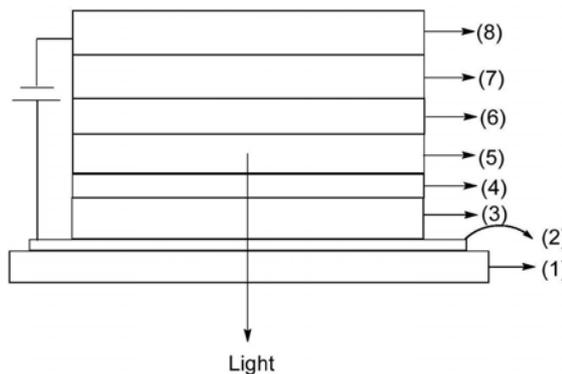
有机化合物、有机电致发光器件用材料、有机电致发光器件

(57)摘要

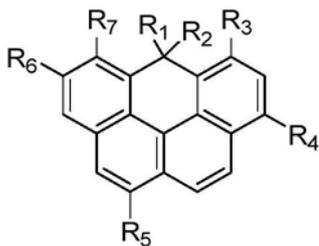
本发明公开了一种有机化合物、有机电致发光器件用材料、有机电致发光器件及应用。所述有机化合物为式I所示。本发明的式I所示的有机化合物具有深蓝色发光且发光效率高,能够作为有机电致发光器件用材料。



式 I



1. 一种有机化合物, 其为式I所示:



式 I;

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自氢、氘、任选具有取代基的 $C_1 \sim C_{40}$ 的直链烷基、任选具有取代基的 $C_1 \sim C_{40}$ 的直链杂烷基、任选具有取代基的 $C_3 \sim C_{40}$ 的支链或环状的烷基、任选具有取代基的 $C_3 \sim C_{40}$ 的支链或环状的杂烷基、任选具有取代基的 $C_2 \sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳香族环系组成的组, R_1 、 R_2 任选地接合形成环;

R_4 、 R_6 各自独立地选自氢、任选具有取代基的 $C_2 \sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳香族环系组成的组;

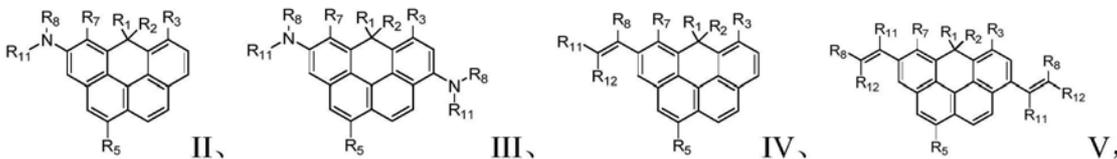
R_7 选自任选具有取代基的 $C_2 \sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳香族环系组成的组。

2. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, 所述取代基各自独立地选自氘原子、卤素原子、腈基、硝基、 $-N(Ar_1)_2$ 、 $-N(R_9)_2$ 、 $-C(=O)Ar_1$ 、 $-C(=O)R_9$ 、 $-P(=O)(Ar_1)_2$ 、 $C_1 \sim C_{40}$ 的直链烷基、 $C_1 \sim C_{40}$ 的直链杂烷基、 $C_3 \sim C_{40}$ 的支链或环状的烷基、 $C_3 \sim C_{40}$ 的支链或环状的杂烷基、 $C_2 \sim C_{40}$ 的烯基或炔基、具有5~60个原子的芳族环或杂芳族环系、具有5~60个原子的芳氧基或杂芳氧基组成的组;

Ar_1 各自独立地为具有5~60个原子的芳族环系或杂芳族环系, 所述芳族环系或杂芳族环系任选被一个或多个基团 R_9 取代; 此处键合至同一氮原子或磷原子的两个基团 Ar_1 也可通过单键或选自 $N(R_9)$ 、 $C(R_9)_2$ 、氧或硫的桥连基彼此桥连;

R_9 选自氢原子、氘原子、氟原子、腈基、具有 $C_1 \sim C_{20}$ 的脂族烃基、具有5~60个原子的芳族环或杂芳族环系, 其中一个或多个氢原子任选被氘原子、卤素原子、或腈基代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R_9 任选彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

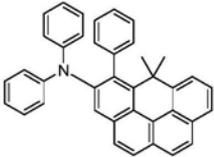
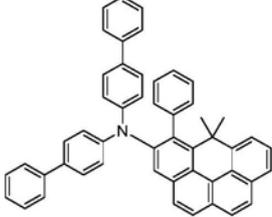
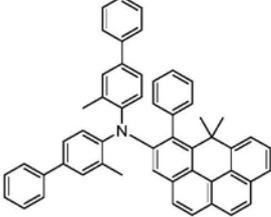
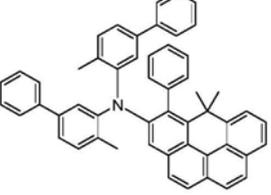
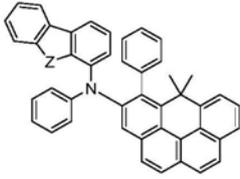
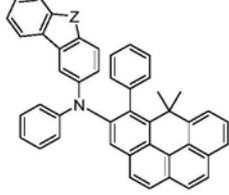
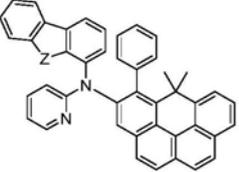
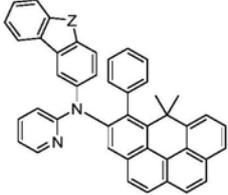
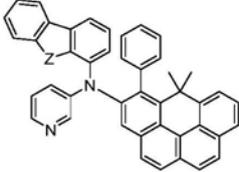
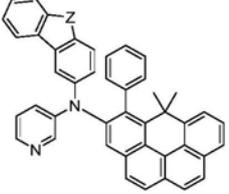
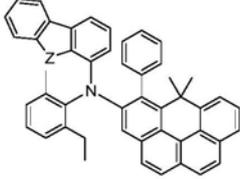
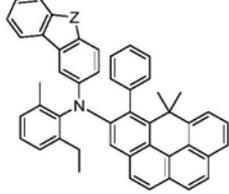
3. 如权利要求1~2任一项权利要求所述的有机化合物, 其特征在于, 所述式I选自式II、式III、式IV、式V组成的组:

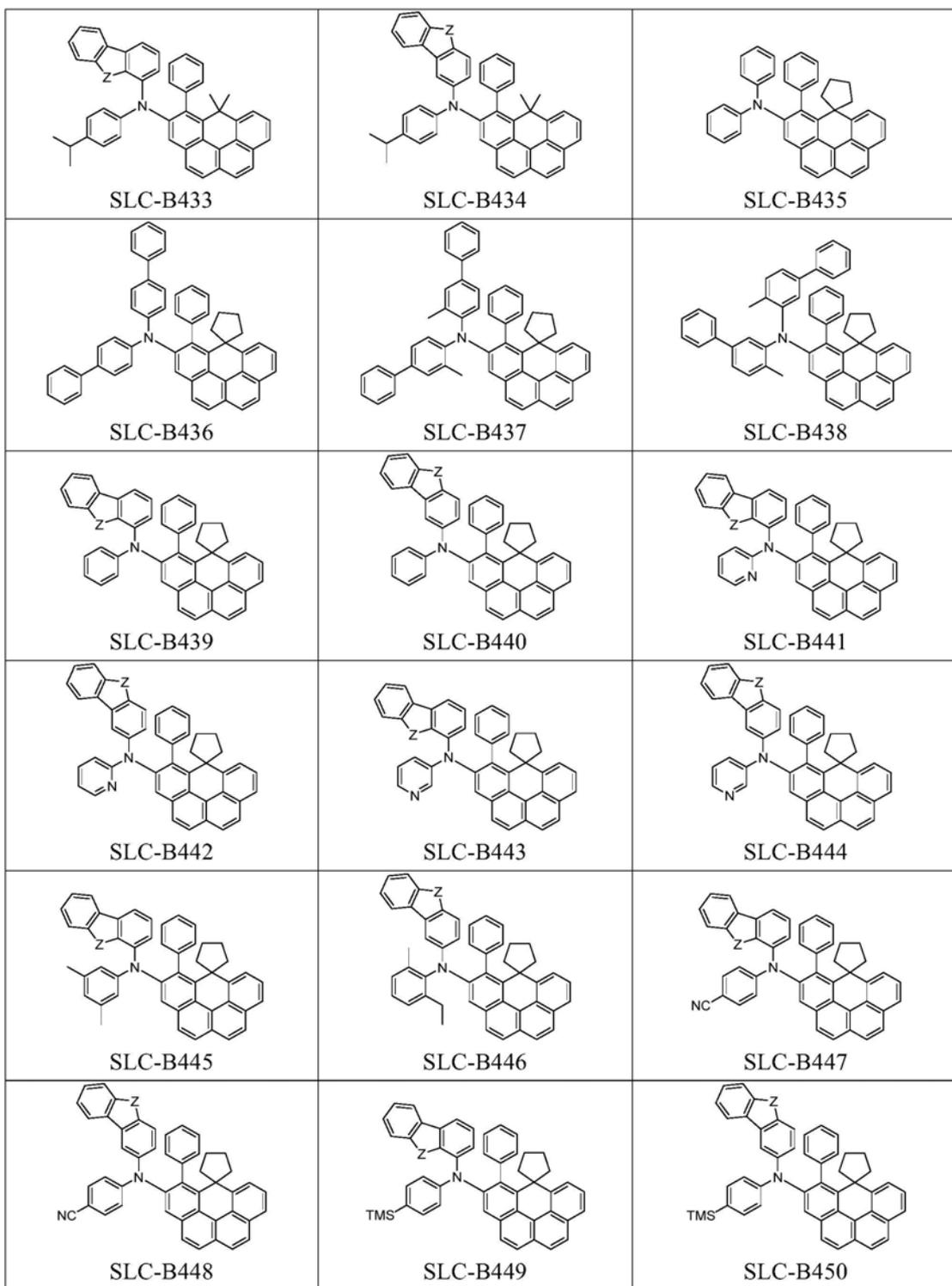


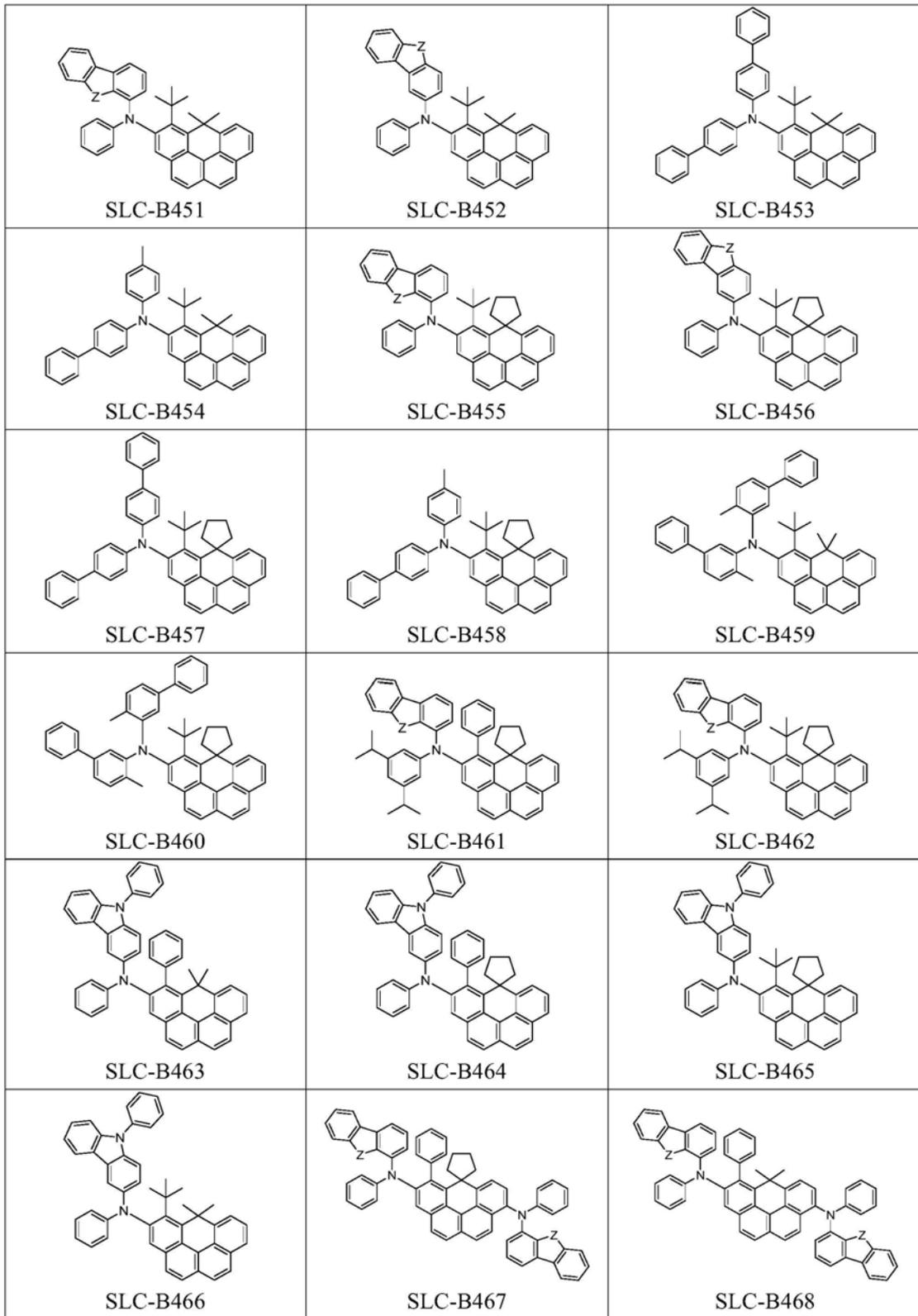
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_7 的含义具有在权利要求1中给出的含义;

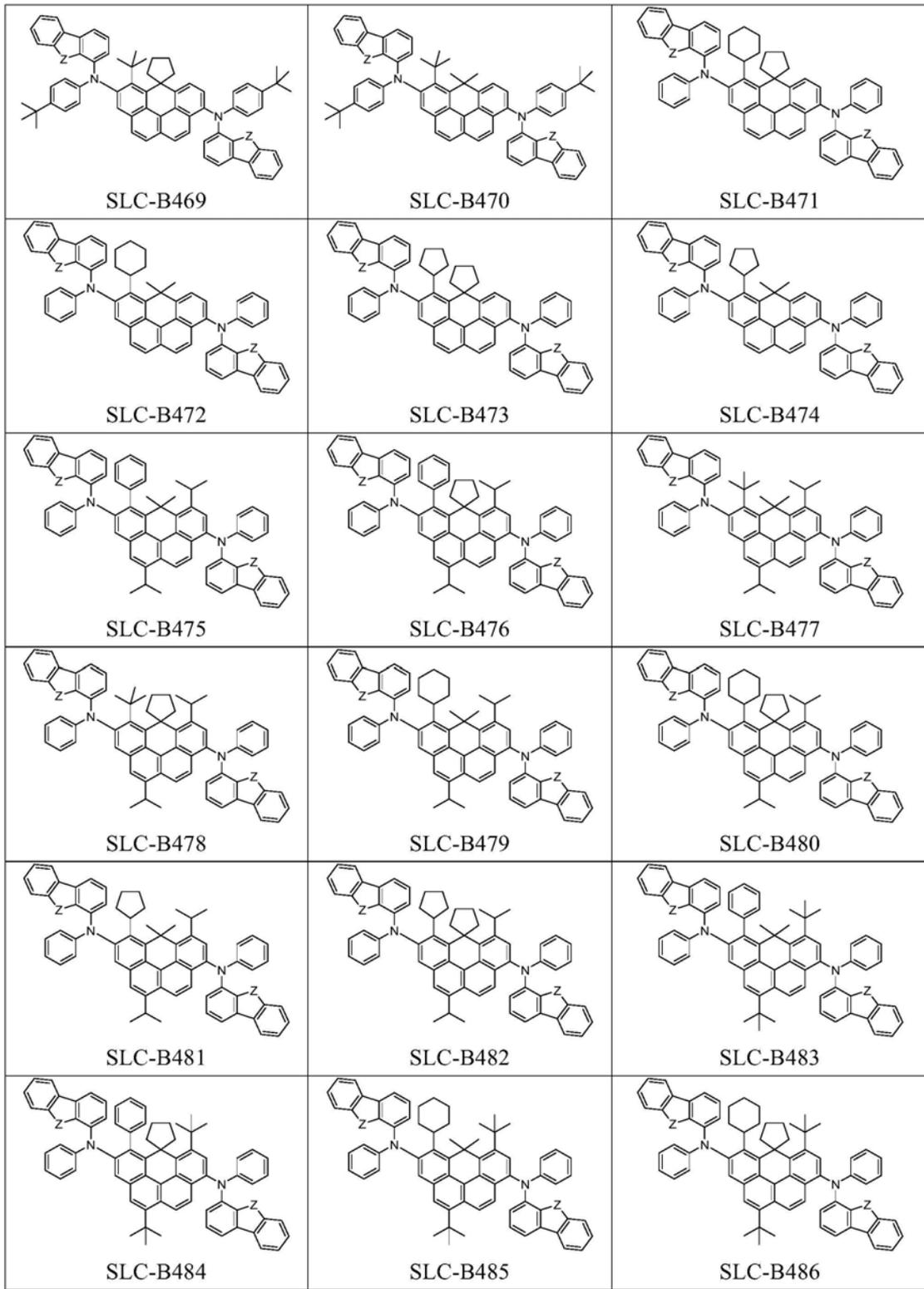
R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 各自独立地选自氢、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳香族环系, R_8 、 R_{11} 任选地接合形成环。

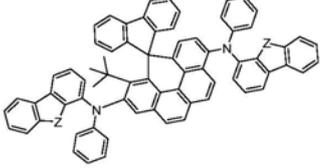
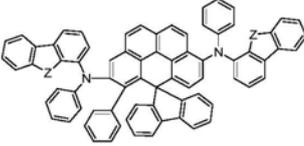
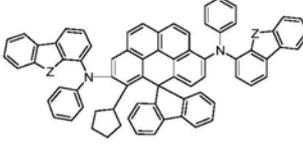
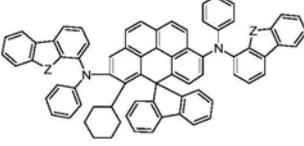
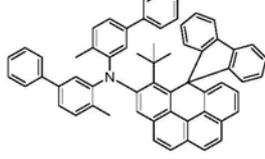
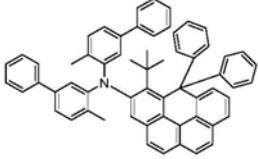
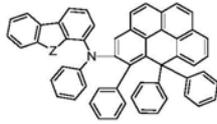
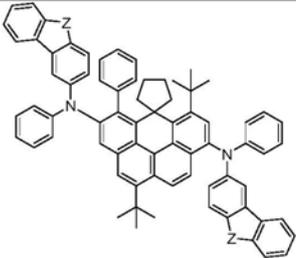
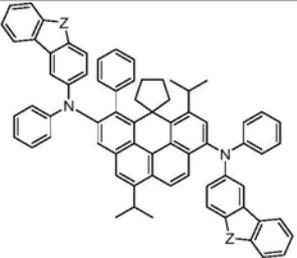
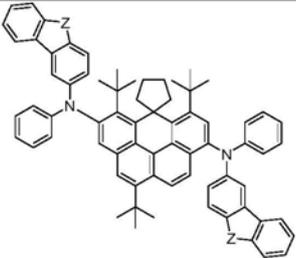
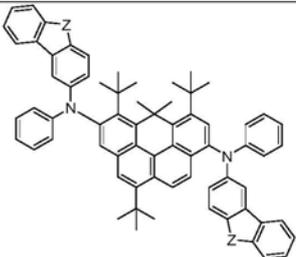
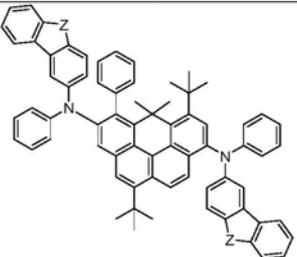
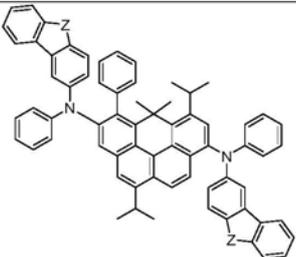
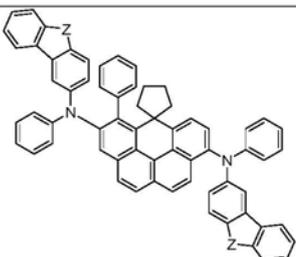
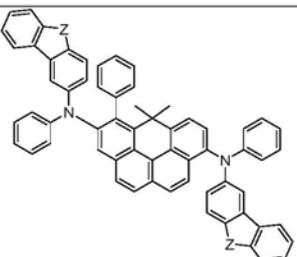
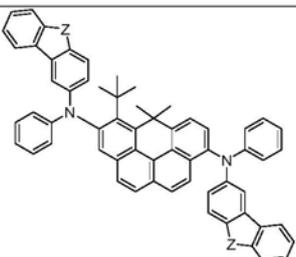
4. 根据权利要求1~3任一项权利要求所述的有机化合物, 其特征在于, 所述式I的化合物选自下述结构式所示的化合物组成的组:

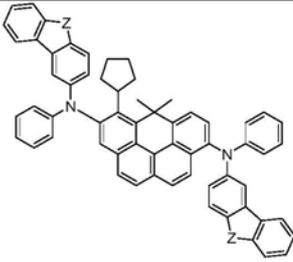
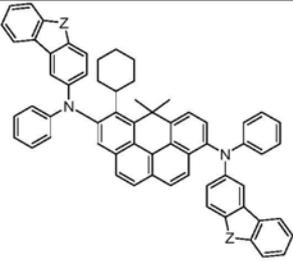
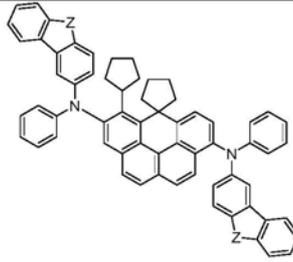
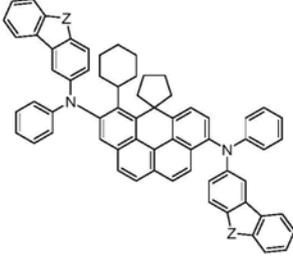
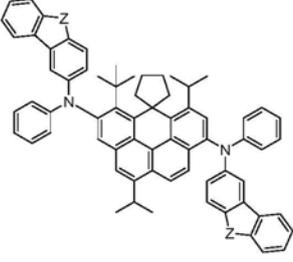
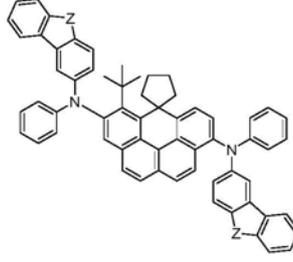
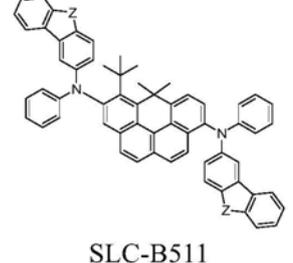
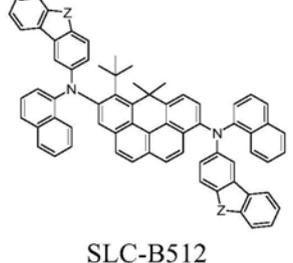
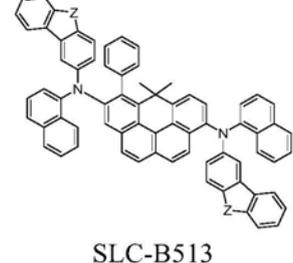
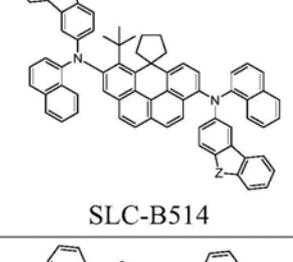
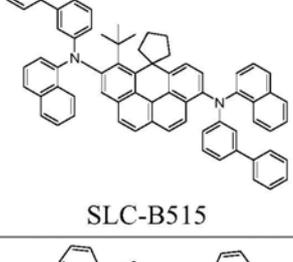
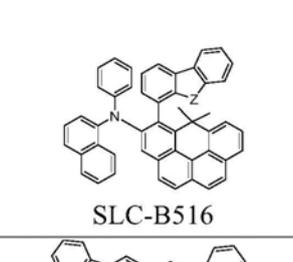
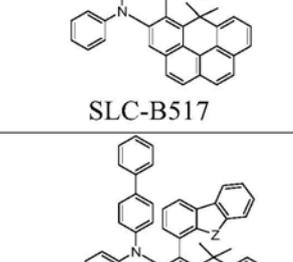
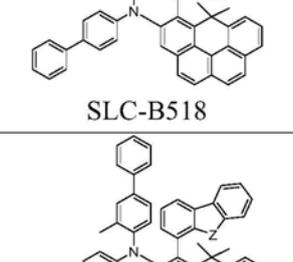
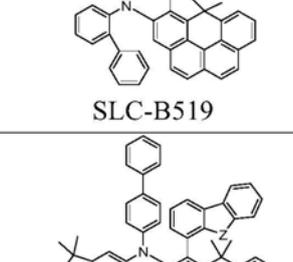
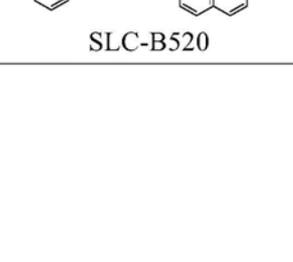
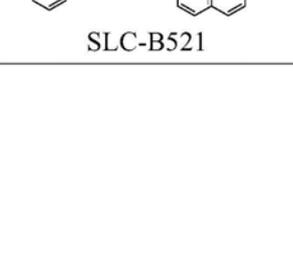
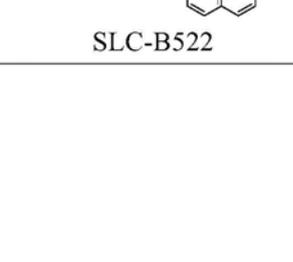
| | | |
|--|--|--|
|  <p>SLC-B421</p> |  <p>SLC-B422</p> |  <p>SLC-B423</p> |
|  <p>SLC-B424</p> |  <p>SLC-B425</p> |  <p>SLC-B426</p> |
|  <p>SLC-B427</p> |  <p>SLC-B428</p> |  <p>SLC-B429</p> |
|  <p>SLC-B430</p> |  <p>SLC-B431</p> |  <p>SLC-B432</p> |

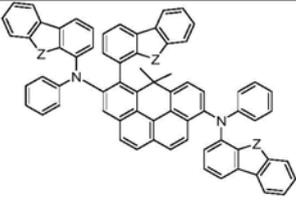
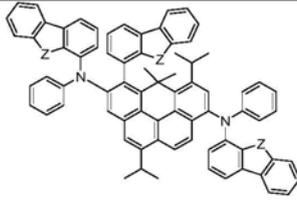
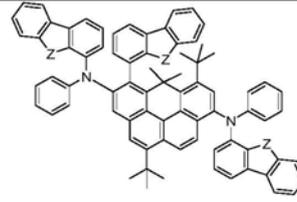
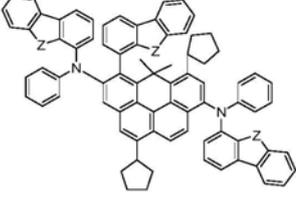
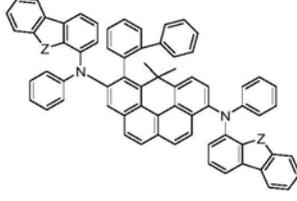
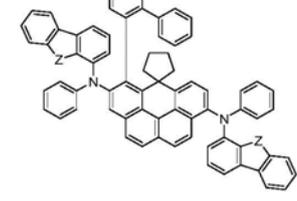
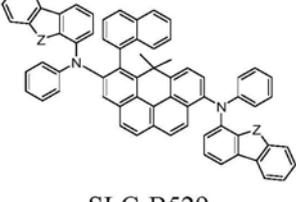
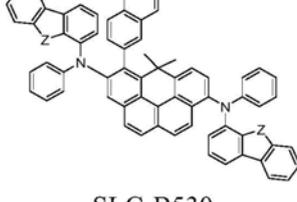
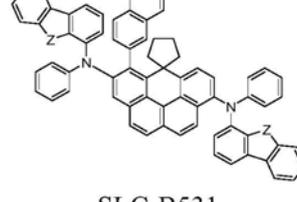
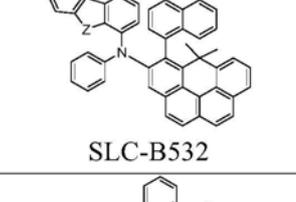
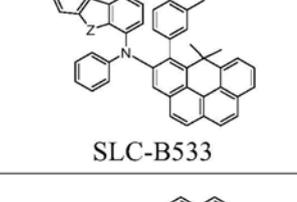
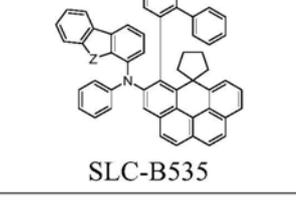
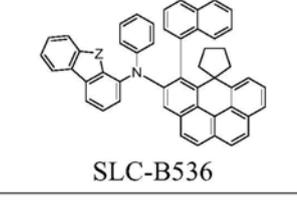
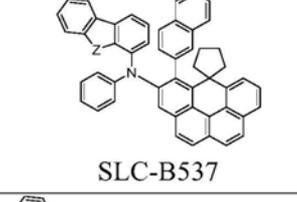
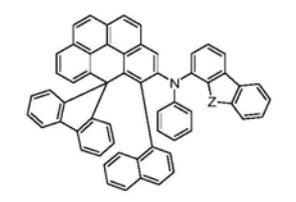
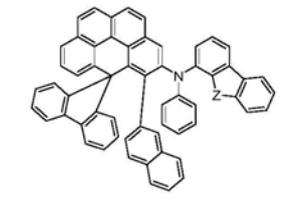
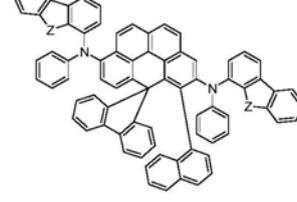


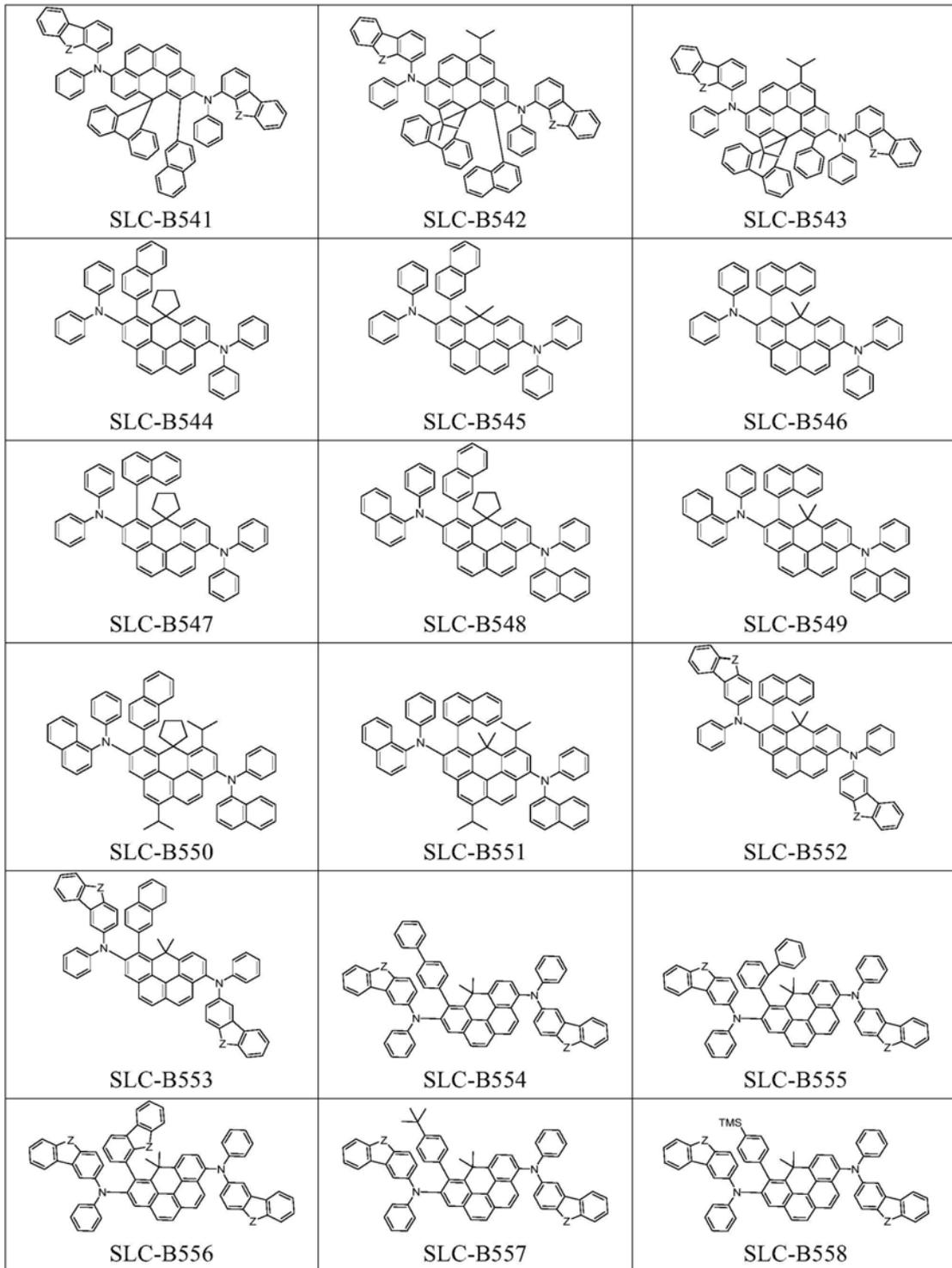


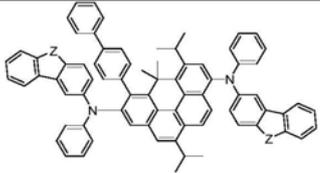
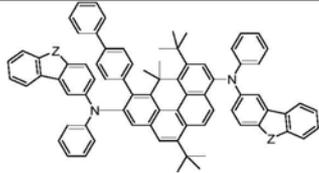
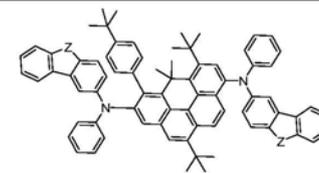
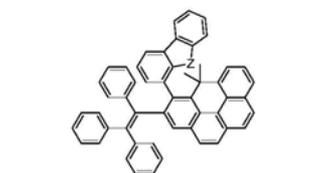
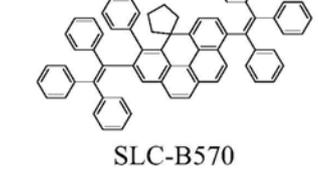
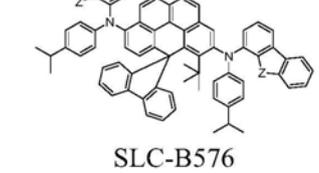
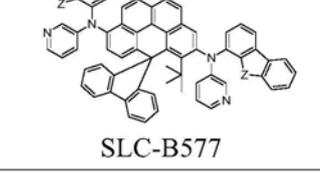
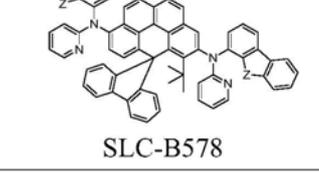
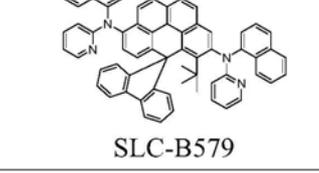


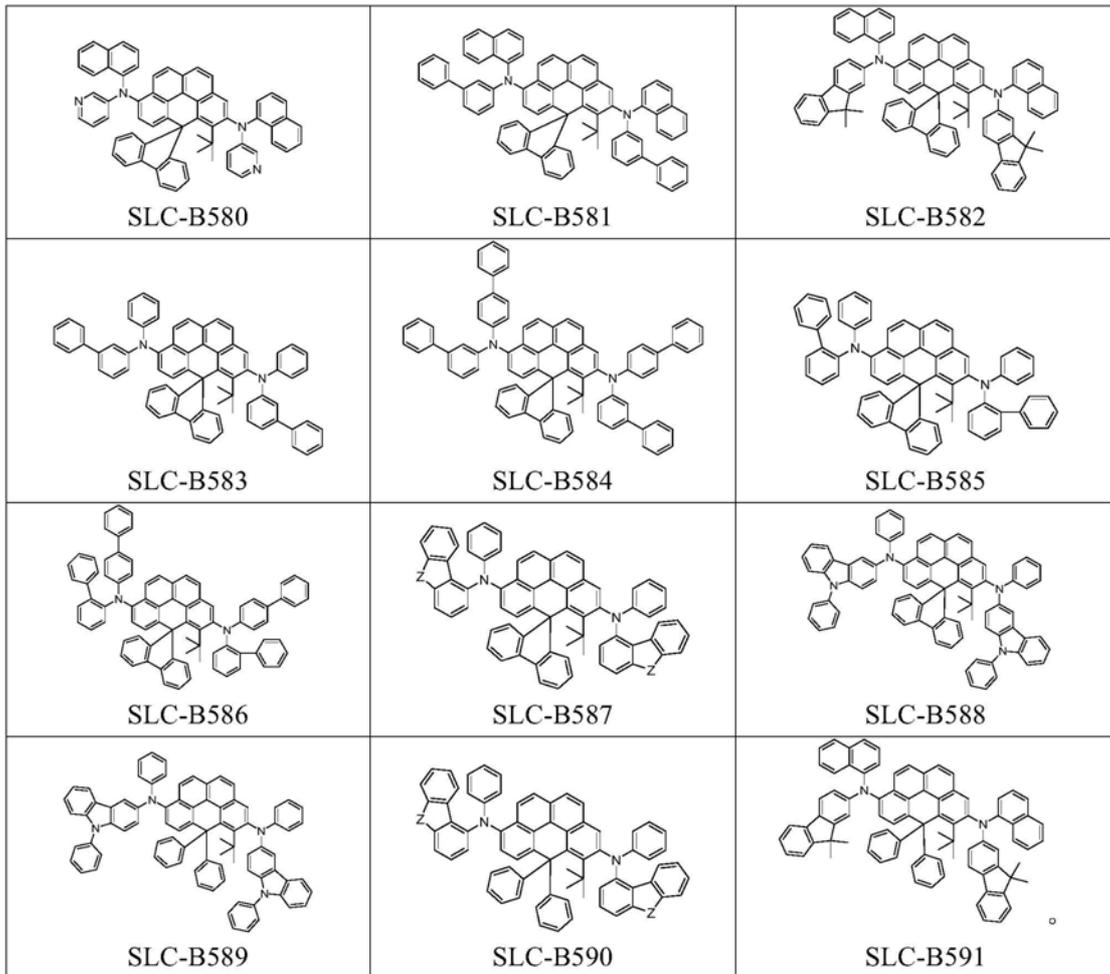
| | | |
|---|---|---|
|  <p>SLC-B487</p> |  <p>SLC-B488</p> |  <p>SLC-B489</p> |
|  <p>SLC-B490</p> |  <p>SLC-B491</p> |  <p>SLC-B492</p> |
|  <p>SLC-B493</p> |  <p>SLC-B494</p> |  <p>SLC-B495</p> |
|  <p>SLC-B496</p> |  <p>SLC-B497</p> |  <p>SLC-B498</p> |
|  <p>SLC-B499</p> |  <p>SLC-B500</p> |  <p>SLC-B501</p> |
|  <p>SLC-B502</p> |  <p>SLC-B503</p> |  <p>SLC-B504</p> |

| | | |
|---|---|---|
|  <p>SLC-B505</p> |  <p>SLC-B506</p> |  <p>SLC-B507</p> |
|  <p>SLC-B508</p> |  <p>SLC-B509</p> |  <p>SLC-B510</p> |
|  <p>SLC-B511</p> |  <p>SLC-B512</p> |  <p>SLC-B513</p> |
|  <p>SLC-B514</p> |  <p>SLC-B515</p> |  <p>SLC-B516</p> |
|  <p>SLC-B517</p> |  <p>SLC-B518</p> |  <p>SLC-B519</p> |
|  <p>SLC-B520</p> |  <p>SLC-B521</p> |  <p>SLC-B522</p> |

| | | |
|---|---|--|
|  <p>SLC-B523</p> |  <p>SLC-B524</p> |  <p>SLC-B525</p> |
|  <p>SLC-B526</p> |  <p>SLC-B527</p> |  <p>SLC-B528</p> |
|  <p>SLC-B529</p> |  <p>SLC-B530</p> |  <p>SLC-B531</p> |
|  <p>SLC-B532</p> |  <p>SLC-B533</p> |  <p>SLC-B534</p> |
|  <p>SLC-B535</p> |  <p>SLC-B536</p> |  <p>SLC-B537</p> |
|  <p>SLC-B538</p> |  <p>SLC-B539</p> |  <p>SLC-B540</p> |



| | | |
|---|---|--|
|  <p>SLC-B559</p> |  <p>SLC-B560</p> |  <p>SLC-B561</p> |
|  <p>SLC-B562</p> |  <p>SLC-B563</p> |  <p>SLC-B564</p> |
|  <p>SLC-B565</p> |  <p>SLC-B566</p> |  <p>SLC-B567</p> |
|  <p>SLC-B568</p> |  <p>SLC-B569</p> |  <p>SLC-B570</p> |
|  <p>SLC-B571</p> |  <p>SLC-B572</p> |  <p>SLC-B573</p> |
|  <p>SLC-B574</p> |  <p>SLC-B575</p> |  <p>SLC-B576</p> |
|  <p>SLC-B577</p> |  <p>SLC-B578</p> |  <p>SLC-B579</p> |



5. 一种有机电致发光器件用材料,其含权利要求1~4的任一项所述的有机化合物。

6. 一种有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包括第一电极、第二电极和置于所述第一电极、所述第二电极之间的一个或多个有机层,所述一个或多个有机层包含权利要求1~4任一项权利要求所述的有机化合物中的一种或多种。

7. 如权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包括选自电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴输送层、空穴注入层、发光层的一种以上。

8. 如权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述发光层包括选自萘、蒽、芘、花、菲、荧蒽、蒎、苯并蒽和并五苯及其衍生物的一种以上的主发光体、以及作为掺杂物的一种以上的权利要求1~4的任一项所述的有机化合物。

9. 权利要求1~4任一项所述的有机化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

10. 一种如权利要求1~4任一项所述的有机化合物在制备有机电致发光器件用材料中的应用。

有机化合物、有机电致发光器件用材料、有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域。具体地,涉及能够作为有机电致发光器件用材料的有机化合物和包含该有机化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件所使用的物质大部分为纯有机物或有机物与金属形成络合物的有机金属络合物,根据用途可区分为空穴注入物、空穴输送物、发光物、电子输送物、电子注入物等。作为空穴注入物或空穴输送物主要使用离子化能相对较小的有机物,作为电子注入物或电子输送物主要使用电负性较大的有机物。

[0003] 此外,作为发光辅助层所使用的物质,希望能满足如下特性。第一、有机电致发光器件中所使用的物质需较好的热稳定性,其原因是在有机电致发光器件内部因电荷的迁移而发生焦耳热,目前,作为空穴输送层通常所使用的材料的玻璃化温度低,因此在低温下驱动时出现因发生结晶化而引起发光效率降低的现象。第二、为了降低驱动电压,需要与阴极和阳极邻接的有机物设计成电荷注入势垒较小,电荷迁移率高。第三、电极和有机层的界面、有机层和有机层的界面上一直存在能量壁垒而不可避免地累积一些电荷,因此需要使用电化学稳定性优异的物质。

[0004] 发光层由主发光体和掺杂物这两种物质构成,掺杂物需要量子效率高,与掺杂物相比主发光体需要能隙大而容易发生向掺杂物的能量转移。用于电视、移动设备等的显示器根据红色、绿色、蓝色这三原色实现全彩色,发光层分别由红色主发光体/掺杂物、绿色主发光体/掺杂物以及蓝色主发光体/掺杂物构成。

[0005] 目前,作为蓝光使用的材料仍然存在发光量子效率低、色纯度差的问题。造成这种状况的主要原因是因为蓝光来自于能隙较宽的能级间的跃迁,而宽禁带的有机化合物在进行分子设计时存在一定的困难,其次蓝光材料的体系中存在着较强的 π - π 键相互作用,有着很强的电荷转移特性,从而使宽带隙中存在更多的无辐射弛豫通道,加剧了分子之间荧光淬灭,降低了蓝光体系的量子产率。

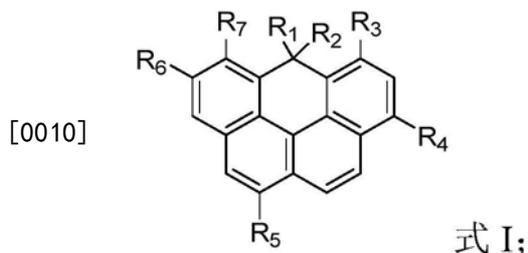
[0006] 因此,迫切期望设计合成综合性能优良的蓝光材料,这也成为有机电致发光器件用材料研究的重要课题。

发明内容

[0007] 为了解决现有技术的问题,本发明人等经过深入研究后,发现本发明的式I所示的有机化合物具有深蓝色发光且发光效率高,能够作为有机电致发光器件用材料,从而完成了本发明。

[0008] 本发明提供一种新型的有机化合物以及包含该有机化合物的有机电致发光器件用材料、有机电致发光器件及应用。为达到上述目的,本发明提供下述技术方案:

[0009] 一方面,本发明提供一种有机化合物,其为式I所示:



[0011] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自氢、氘、任选具有取代基的 $C_1\sim C_{40}$ 的直链烷基、任选具有取代基的 $C_1\sim C_{40}$ 的直链杂烷基、任选具有取代基的 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的烷基、任选具有取代基的 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的杂烷基、任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组, R_1 、 R_2 任选接合形成环;

[0012] R_4 、 R_6 各自独立地选自氢、任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组;

[0013] R_7 选自任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组。

[0014] 本发明的另一方面提供一种有机电致发光器件用材料,其含有前述的本发明的有机化合物。

[0015] 本发明的再一方面还提供一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件包括第一电极、第二电极和置于所述第一电极、所述第二电极之间的一个或多个有机层,所述一个或多个有机层包含本发明的有机化合物中的一种或多种。

[0016] 本发明的又一方面还提供本发明的有机化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

[0017] 本方面的又一方面还提供本发明的有机化合物在制备有机电致发光器件用材料中的应用。

[0018] 本发明的有益效果如下:

[0019] 本发明提供的新型有机化合物在苯并菲分子的外侧引入有大位阻的取代基,增大共轭分子的空间位阻,阻碍由于 π - π 共轭作用生成激发态复合物,同时改善分子的有机溶解度和稳定性,降低升华提纯的温度,作为有机电致发光器件用材料能够提高器件的效率和寿命。

附图说明

[0020] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0021] 图1中示出本发明的有机电致发光器件的一个底部发光例子的示意图。

[0022] 图2中示出本发明的有机电致发光器件的一个顶部发光例子的示意图。

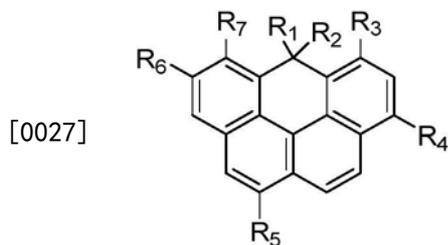
[0023] 图1、图2中,有机电致发光器件具有基板1、阳极2、阴极8,以及配置于阳极2与阴极8之间的层3~7。其中,在阴极8与发光层5之间配置有空穴阻挡/电子传输层6和电子注入层7,在发光层5与阳极2之间配置有空穴注入3和空穴传输/电子阻挡层4。

[0024] 本发明的有机电致发光器件中,上述的本发明的化合物优选包含在发光层5中。

具体实施方式

[0025] [有机化合物]

[0026] 本发明的有机化合物为式I所示：



[0028] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 各自独立地选自氢、氘、任选具有取代基的 $C_1\sim C_{40}$ 的直链烷基、任选具有取代基的 $C_1\sim C_{40}$ 的直链杂烷基、任选具有取代基的 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的烷基、任选具有取代基的 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的杂烷基、任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组, R_1 、 R_2 任选接合形成环；

[0029] R_4 、 R_6 各自独立地选自氢、任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组；

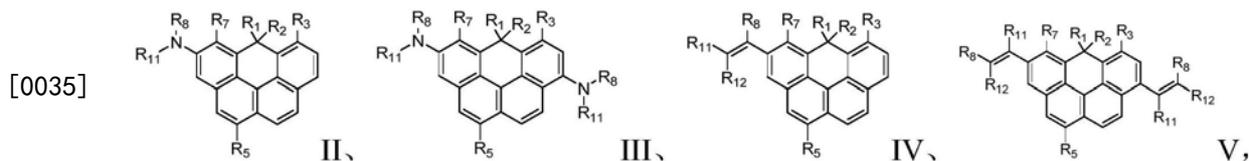
[0030] R_7 选自任选具有取代基的 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、任选具有取代基的具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系组成的组。

[0031] 所述取代基各自独立地选自氢原子、氘原子、卤素原子、腈基、硝基、 $N(Ar_1)_2$ 、 $(R_9)_2$ 、 $C(=O)Ar_1$ 、 $C(=O)R_9$ 、 $P(=O)(Ar_1)_2$ 、具有 $C_1\sim C_{40}$ 的直链烷基、具有 $C_1\sim C_{40}$ 的直链杂烷基、具有 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的烷基、具有 $C_3\sim C_{40}$ 的支链或环状的杂烷基、具有 $C_2\sim C_{40}$ 的烯基或炔基、具有5至80个、优选5至60个原子的芳族环或杂芳族环系、具有5至60个原子的芳氧基或杂芳氧基组成的组, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R_9 取代, 或这些体系的组合, 其中一个或多个非相邻的 $-CH_2-$ 基团可被 $R_9C=CR_9$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R_9)_2$ 、 $Ge(R_9)_2$ 、 $Sn(R_9)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR_9$ 、 $P(=O)(R_9)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR_9 、 O 、 S 或 $CONR_9$ 代替, 并且其中一个或多个氢原子或被氘原子、卤素原子、腈基或硝基代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R 可以任选地接合或稠合形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R_9 取代；

[0032] Ar_1 在每次出现时相同或不同地是具有5~60个原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R_9 取代；此处键合至同一氮原子或磷原子的两个基团 Ar_1 也可通过单键或选自 $N(R_9)$ 、 $C(R_9)_2$ 、氧或硫的桥连基彼此桥连；

[0033] R_9 选自氢原子、氘原子、氟原子、腈基、具有 $C_1\sim C_{20}$ 的脂族烃基、具有5~60个原子的芳族环或杂芳族环系, 其中一个或多个氢原子可被氘原子、卤素原子、或腈基代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R_9 可彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

[0034] 优选地, 所述式I选自以下结构组成的组：



[0036] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_7 的含义与上文给出的含义相同；

[0037] R_8 、 R_{11} 、 R_{12} 各自独立地选自氢、具有5~60个原子的芳香族环系或杂芳族环系,所述环系任选被一个或多个取代基取代,所述取代基的含义与上文给出的“取代基”的含义相同, R_8 、 R_{11} 任选地接合形成环。

[0038] 本发明中的“芳基”是指,含有6~60个碳原子的芳香族基团,“杂芳基”是指,含有2~60个碳原子和至少一个杂原子且碳原子和杂原子的总和不小于5的基团;所述杂原子优选选自N、O或S。此处的芳基或杂芳基是指简单的芳族环,即苯、萘等,或简单的杂芳族环,如吡啶、嘧啶、噁吩等,或稠合的芳基或杂芳基,如蒽、菲、喹啉、异喹啉等。如联苯等通过单键彼此连接的芳族环相反地不被称为芳基或杂芳基,而是称为芳族环系。

[0039] 本发明中,“芳族环系”或“杂芳族环系”是指不仅含有芳基或杂芳基而且多个芳基或杂芳基还通过非芳族单元例如C、N、O或S原子连接而成的环系。例如,和其中两个或更多个芳基被例如短的烷基连接的体系一样,诸如茛、9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚等的体系也被认为是指在本发明意义上的“芳族环系”或“杂芳族环系”。

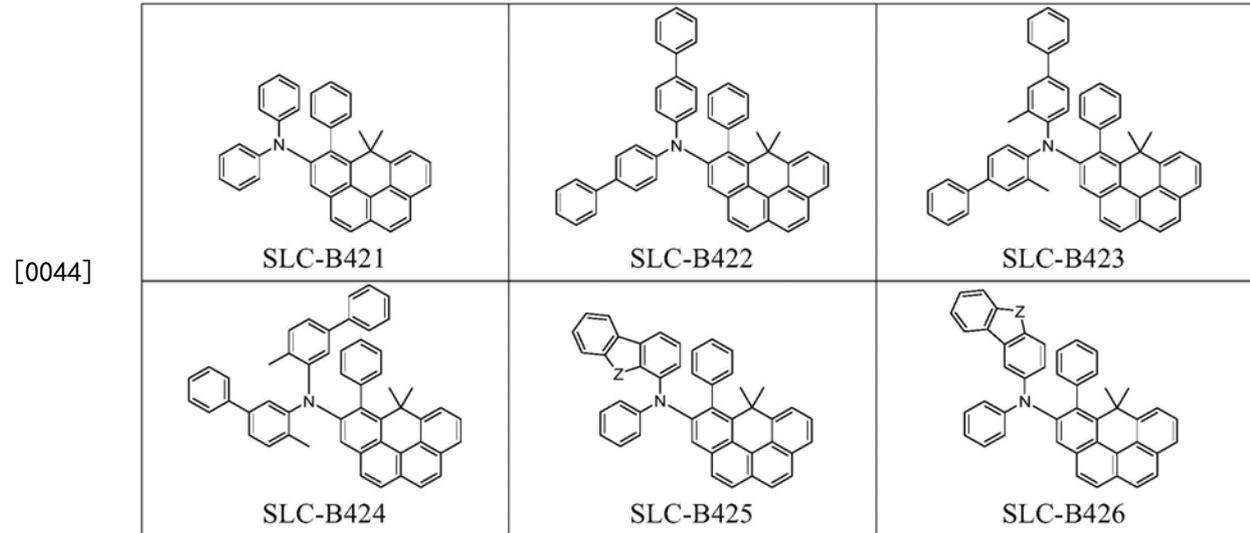
[0040] 对于本发明意义上的具有 C_1 ~ C_{40} 的直链烷基、具有 C_3 ~ C_{40} 的支链或环状的烷基、具有 C_2 ~ C_{40} 的烯基或炔基,优选如下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。烷氧基优选具有1~40个碳原子的烷氧基,可以列举出例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基和2,2,2-三氟乙氧基。杂烷基优选具有1~40个碳原子的烷基,是指其中单独的氢原子或 $-CH_2-$ 基团可被氧、硫、卤素原子取代的基团,可以列举出烷氧基、烷硫基、氟代的烷氧基、氟代的烷硫基,特别地,可以列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、三氟甲氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙氧基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯氧基、乙烯硫基、丙烯氧基、丙烯硫基、丁烯氧基、丁烯硫基、戊烯氧基、戊烯硫基、环戊烯氧基、环戊烯硫基、己烯氧基、己烯硫基、环己烯氧基、环己烯硫基、乙炔氧基、乙炔硫基、丙炔氧基、丙炔硫基、丁炔氧基、丁炔硫基、戊炔氧基、戊炔硫基、己炔氧基、己炔硫基。

[0041] 一般来说,本发明的环状的烷基、环状的烯基优选为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环庚基、环庚烯基,其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可被上述基团代替;此外,一个或多个氢原子还可被氘原子、卤素原子或腈基代替。

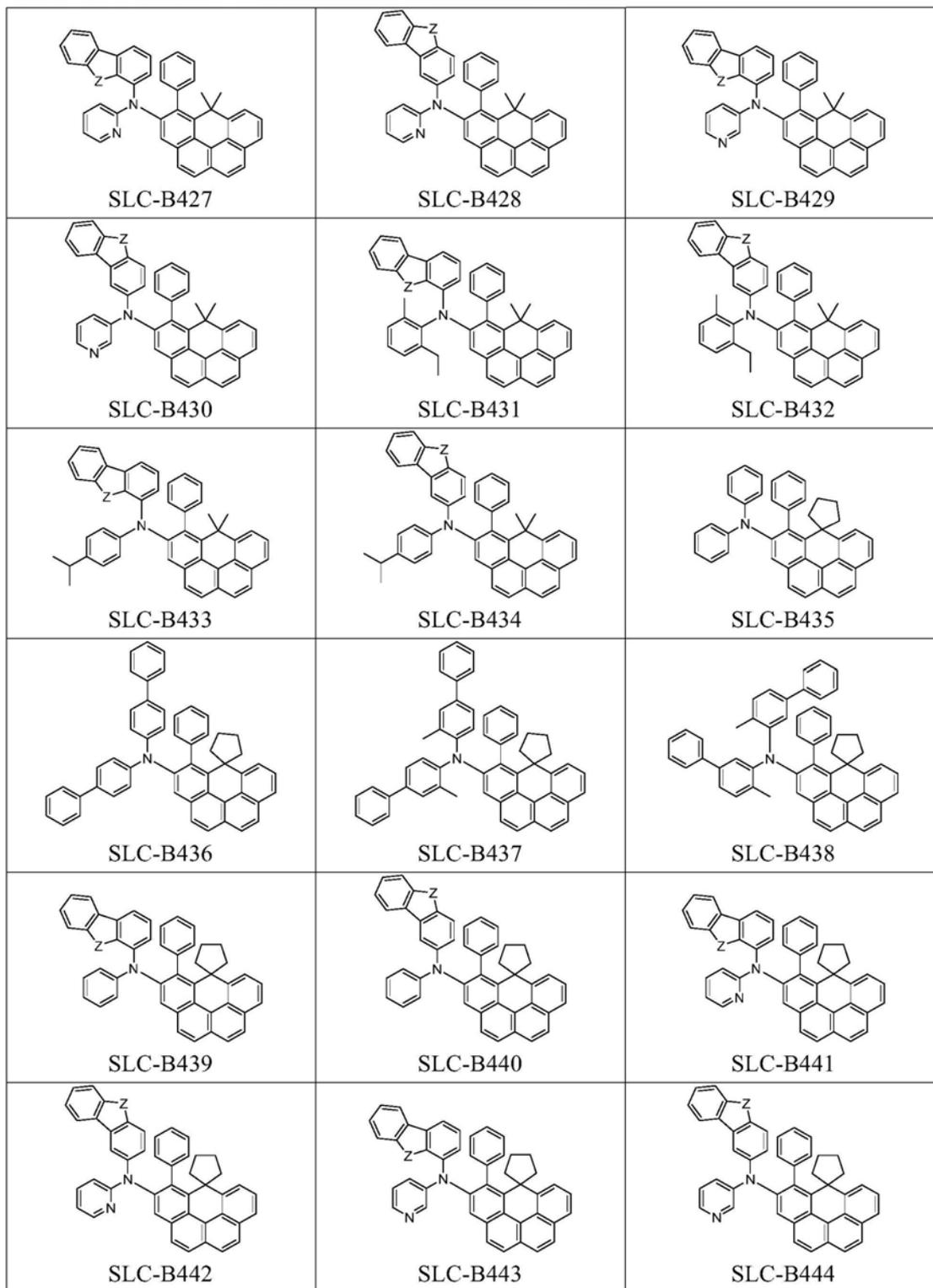
[0042] 根据本发明的芳族或杂芳族环原子,在每种情况下还可被上述基团 R_9 取代的芳族或杂芳族环系,特别是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、蒽、芘、蒽、芘、蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式茛并吡啶、顺式或反式吡啶并吡啶、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、吡啶、苯并吡啶、异苯并吡啶、二苯并吡啶、噁吩、苯并噁吩、异苯并噁吩、二苯并噁吩、吡咯、吡啶、异吡啶、吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并[5,6]喹啉、苯并[6,7]喹啉、苯并[7,8]喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噁吩、苯并噁吩、萘并噁吩、蒽并噁吩、菲并

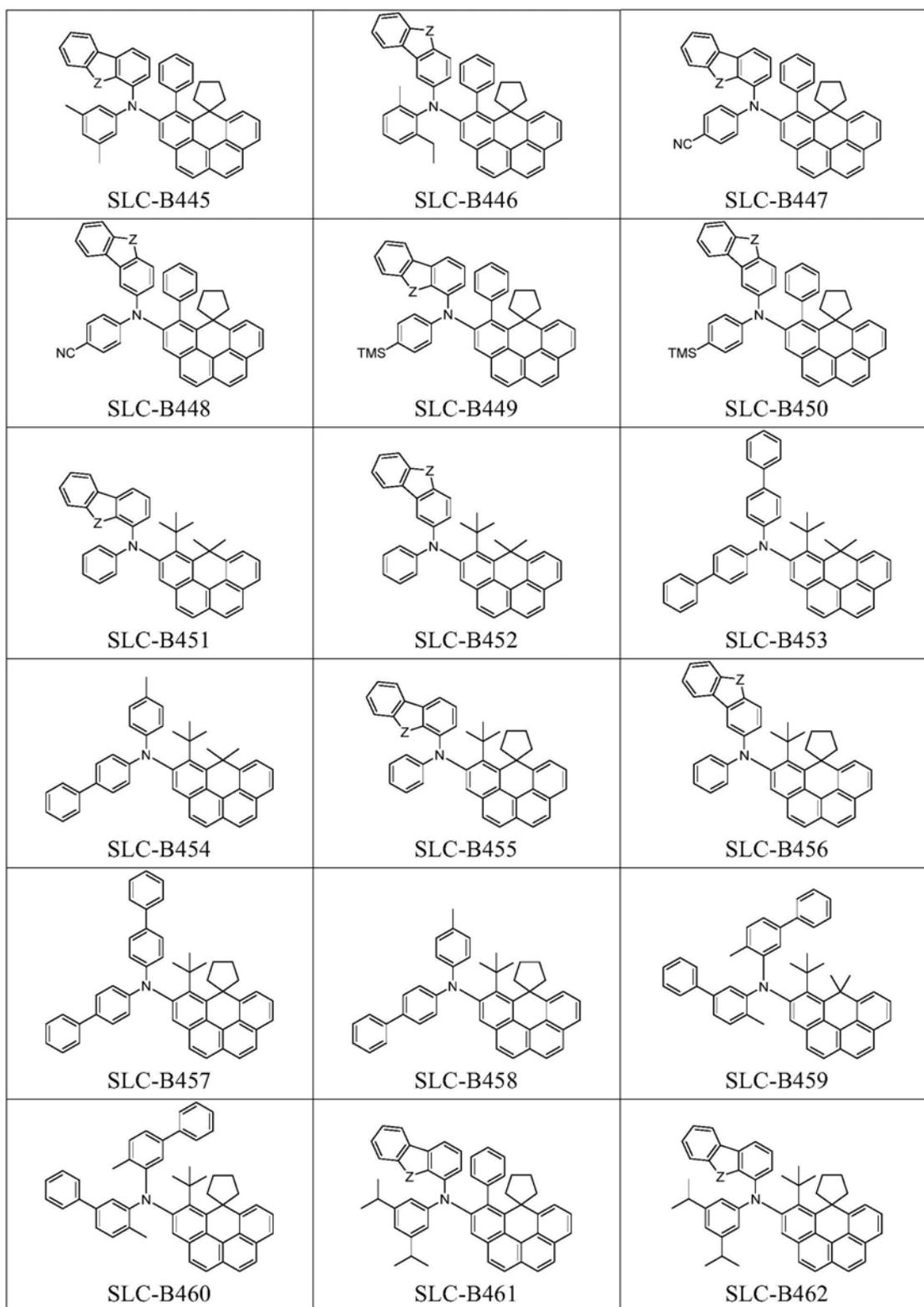
噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、六氮杂苯并菲、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡嗪、吩嗪、吩噁嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑或者衍生自这些体系的组合的基团。

[0043] 本发明的化合物中,优选选自下述的式SLC-B421~SLC-B591所示的化合物组成的组,其中Z为-O-或-S-:

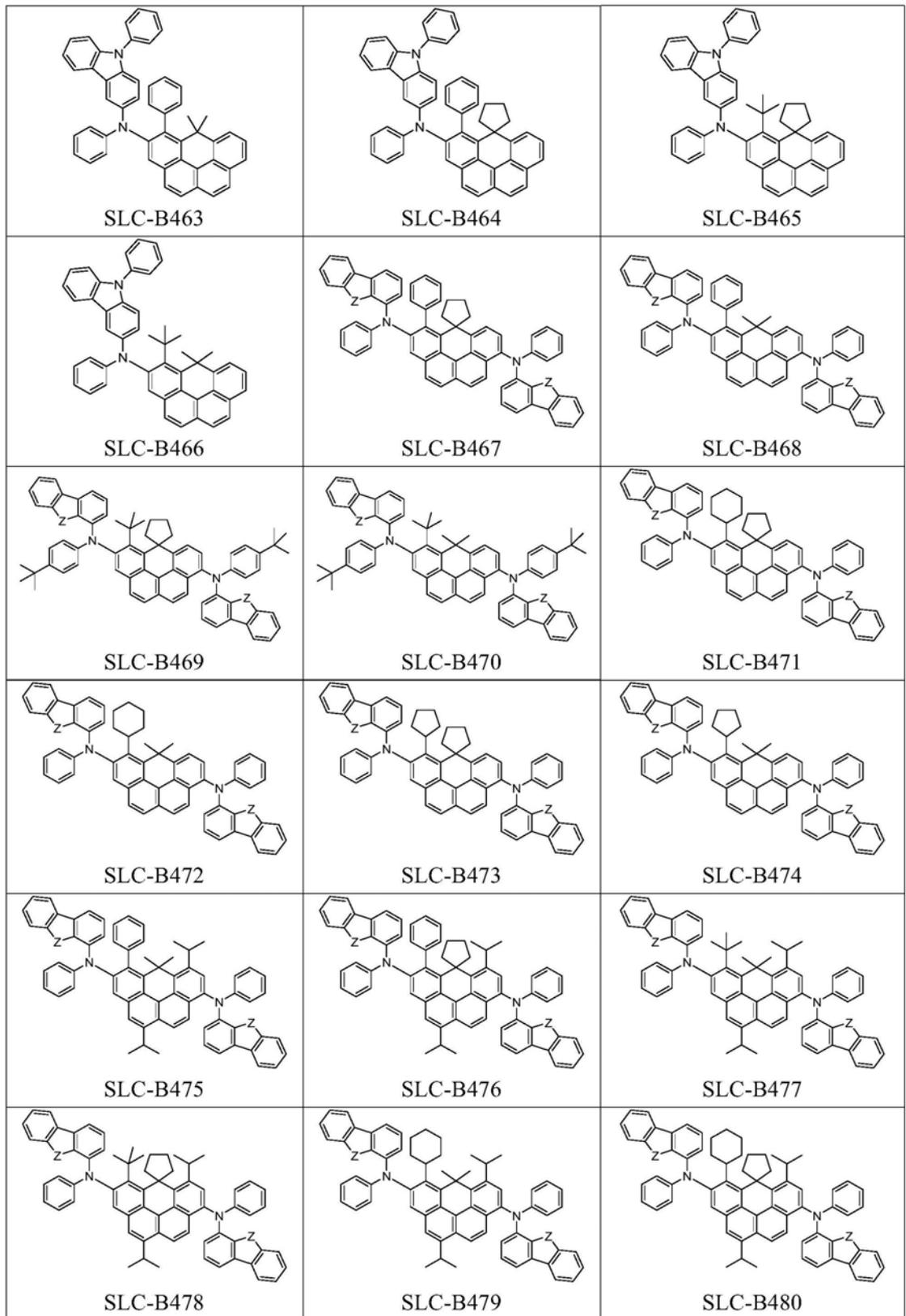


[0045]



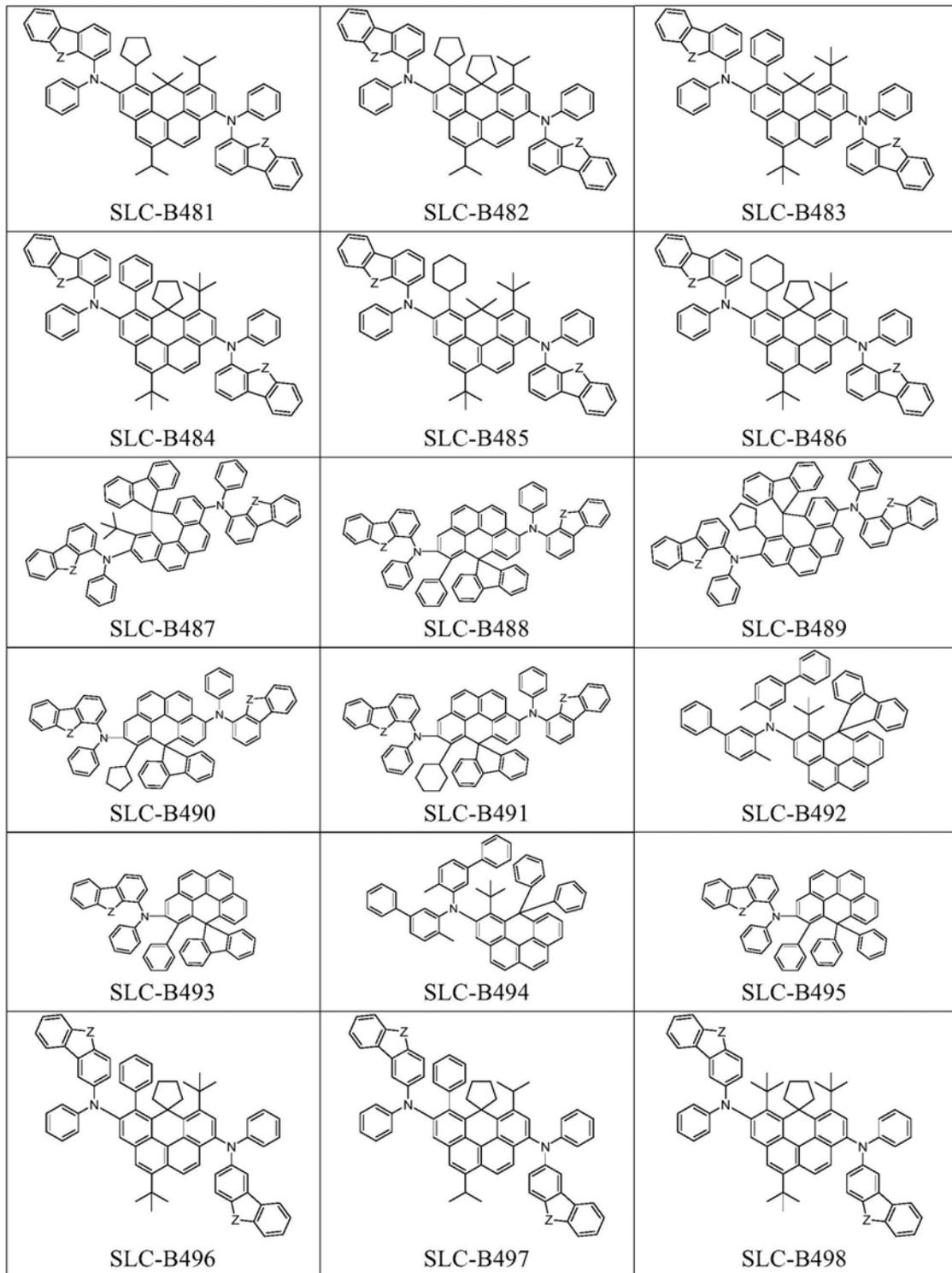


[0046]

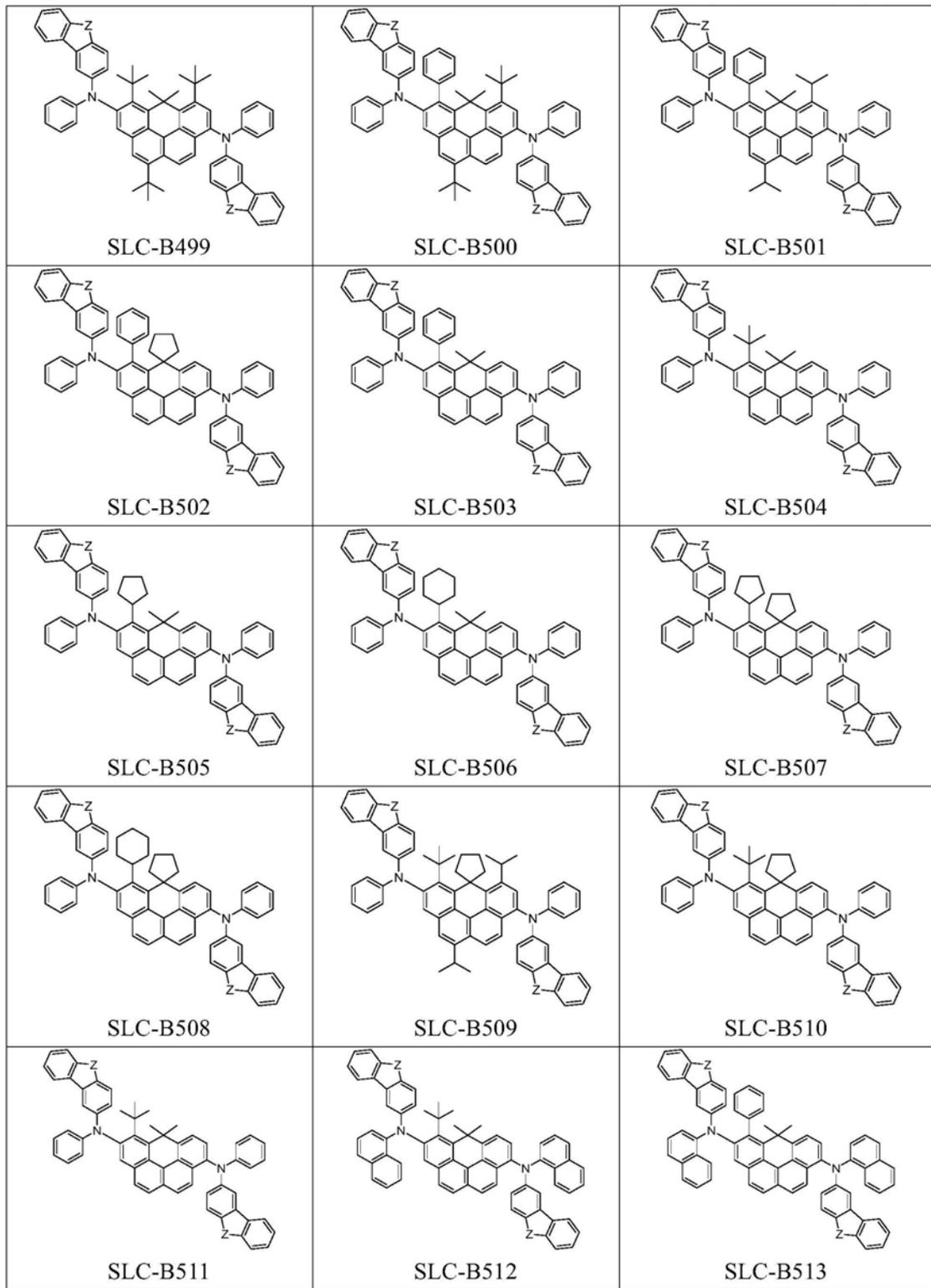


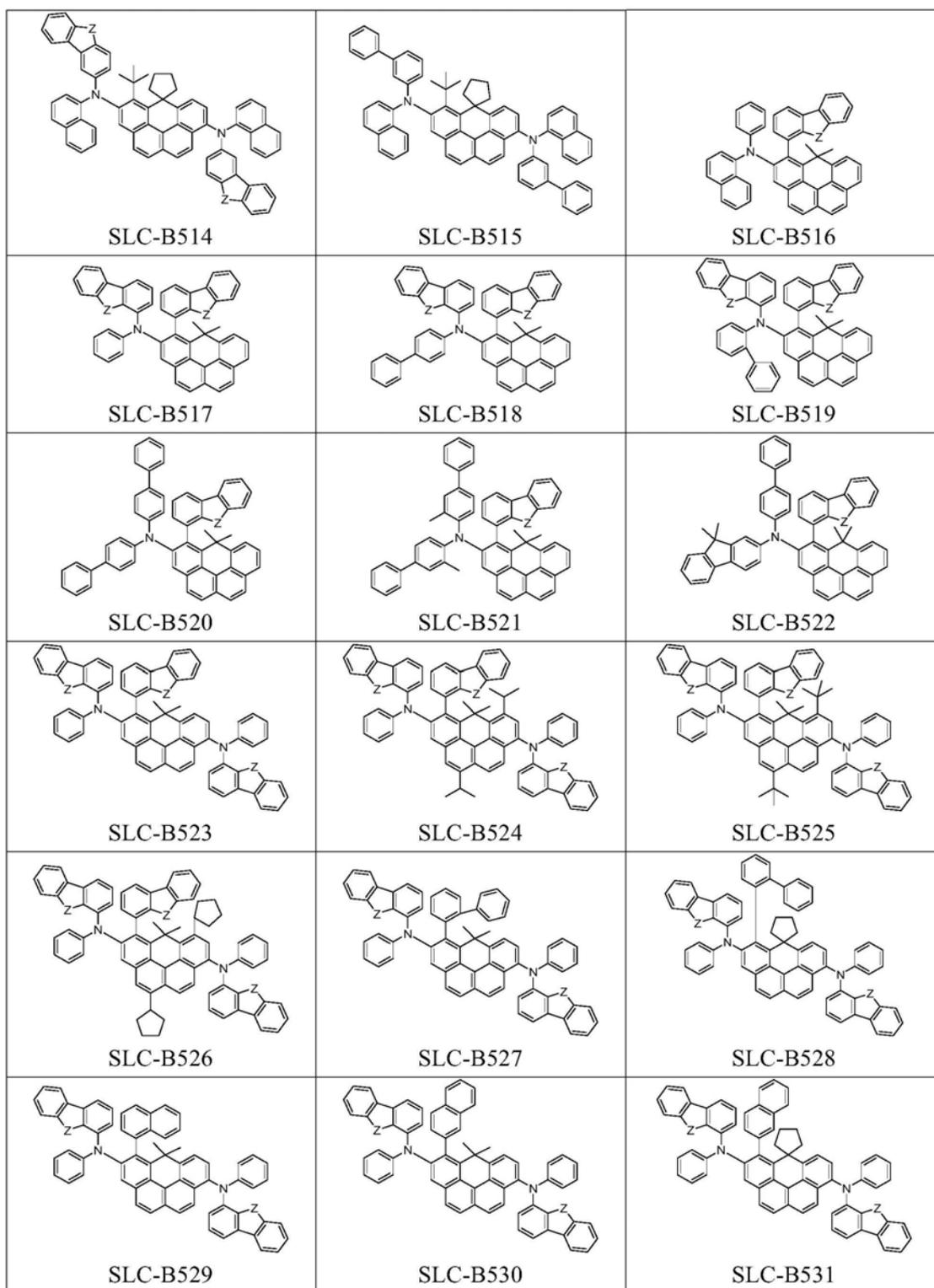
[0047]

[0048]

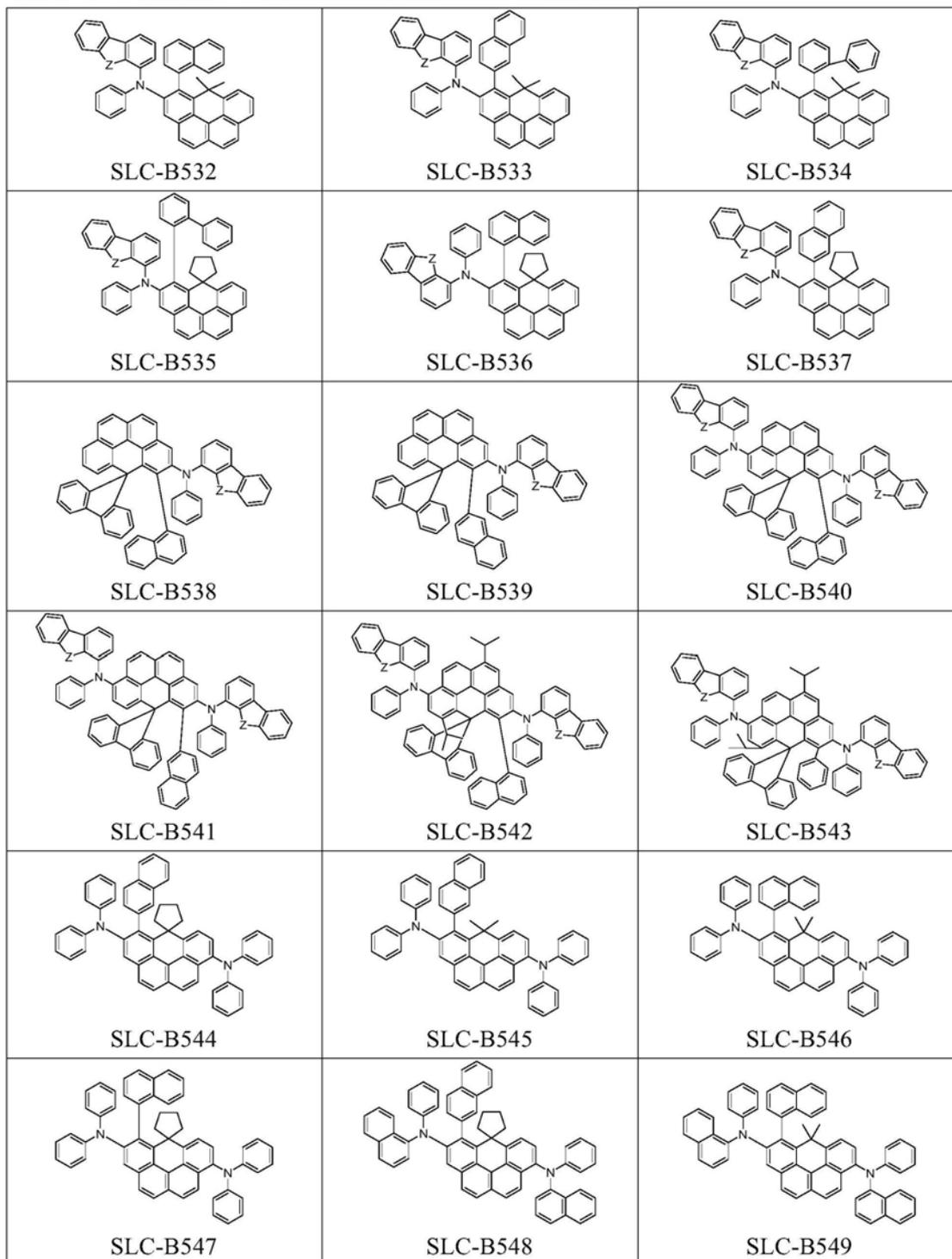


[0049]

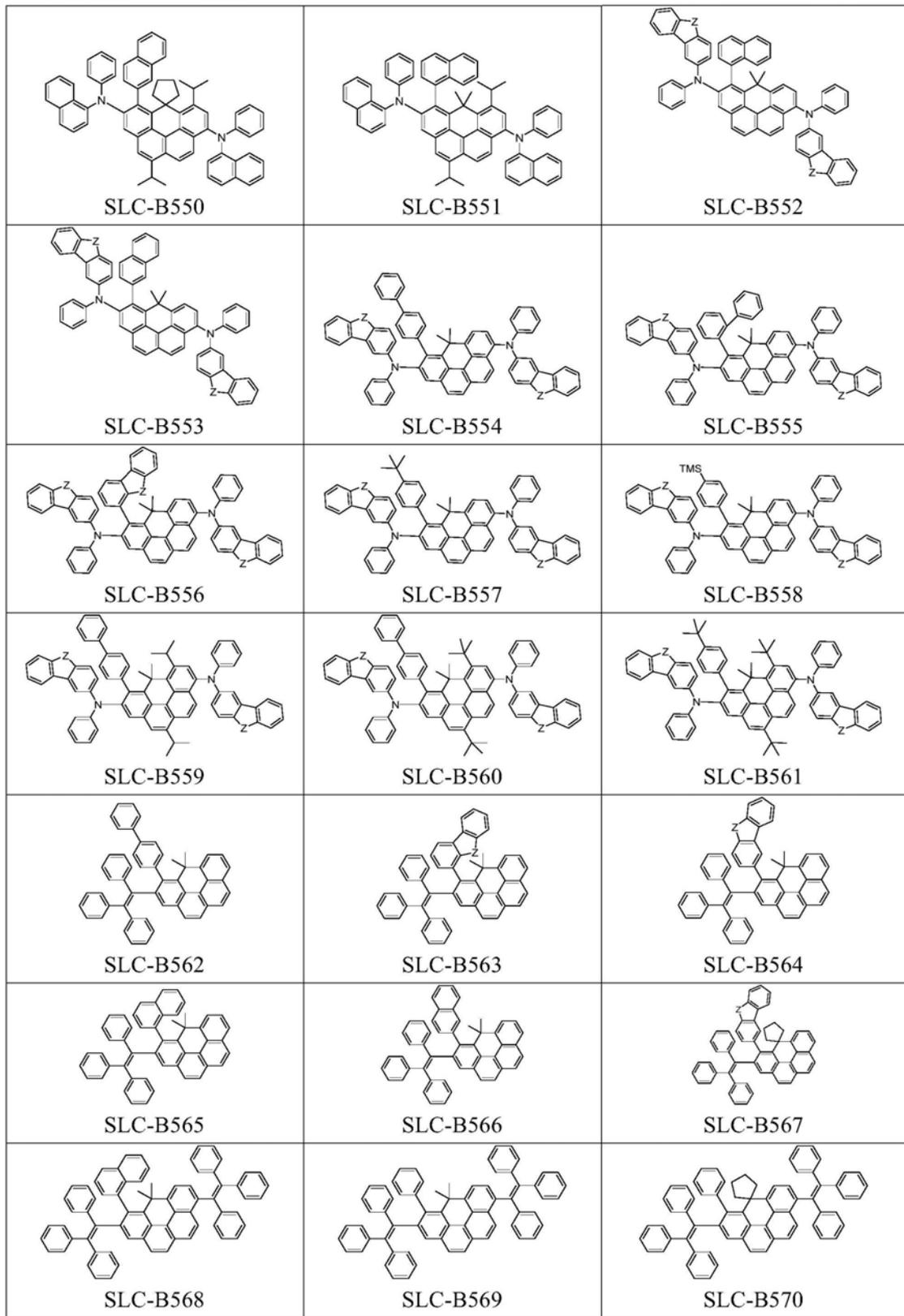


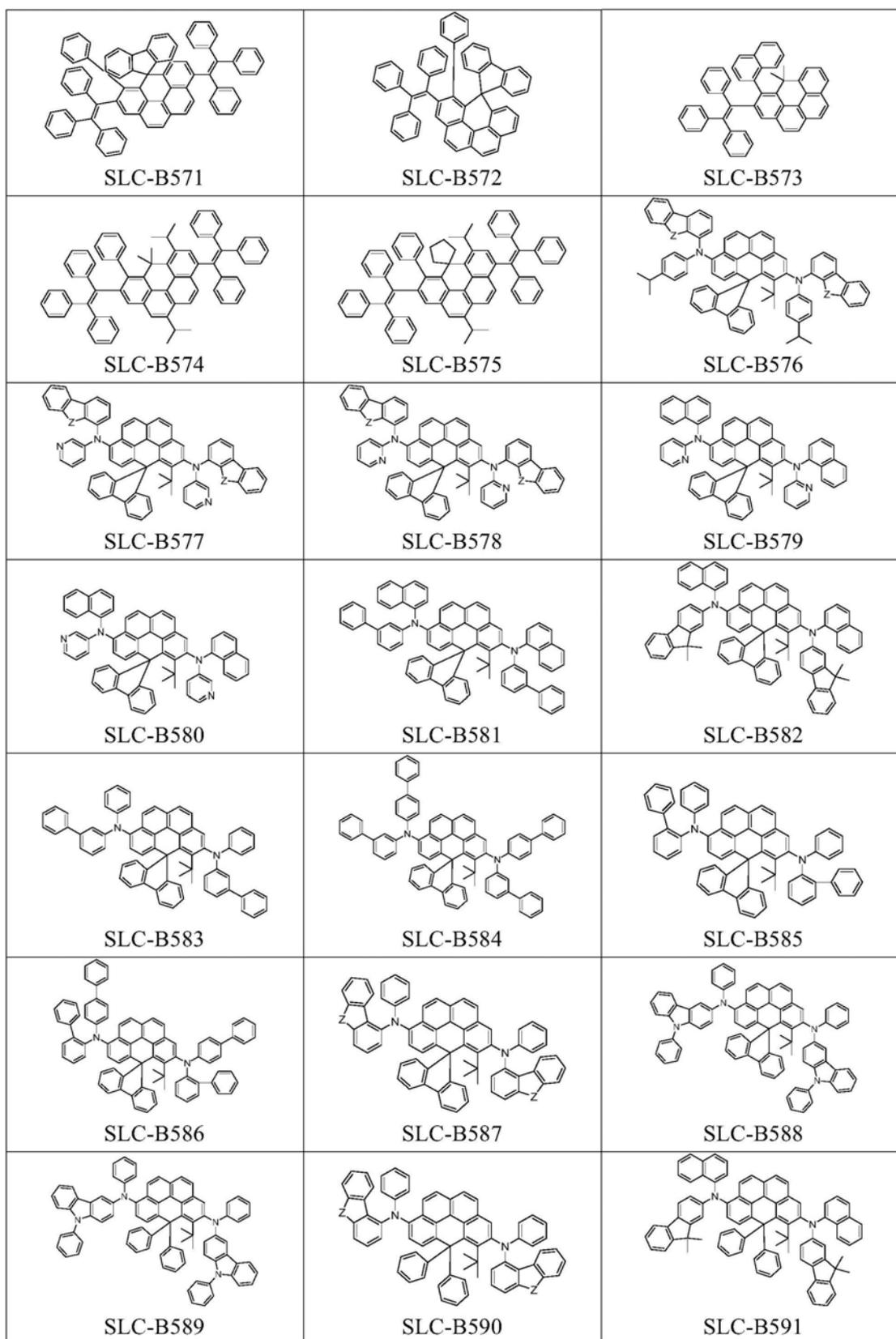


[0050]



[0051]





[0053]

[0054] 本发明的有机化合物通过在苯并菲分子一侧引入大位阻的取代基从而增大分子空间位阻,降低由于分子的平面排列造成的激-激复合物和激-激缔合物,提高蓝光分子的量子效率。同时提高有机分子的稳定性和在有机溶媒中的溶解性。进而,通过改善对溶液的溶解度从而解决以往蓝光掺杂物所具有的工序的生产性以及费用问题。

[0055] 进而,本发明的有机化合物通过减弱分子间平面的 π - π 相互作用,从而在低温下也能够升华、蒸镀以及进行溶液工序,并且具有与以往的化合物相比更短的发光波长。

[0056] 进一步,本发明的有机化合物通过能够阻碍有机分子间激-激复合物的生成、增加内部电子密度和稳定性,由此得以提高器件的效率、寿命。

[0057] [有机电致发光器件用材料]

[0058] 本发明的有机电致发光器件用材料含有本发明的化合物。有机电致发光器件用材料可以单独使用本发明的化合物构成,也可以同时含有其他化合物。

[0059] 本发明的有机电致发光器件用材料中所含有的本发明的化合物可以用作但不限于空穴注入材料、空穴传输材料或荧光发光材料。

[0060] [有机电致发光器件]

[0061] 本发明的有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它还可以包含其它的层,例如可以包含一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。具有例如激子阻挡功能的中间层同样可引入两个发光层之间。然而,应当指出,这些层中的每个并非必须都存在。此处所述有机电致发光器件可包含一个发光层,或者它可包含多个发光层。即,将能够发光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选具有三个发光层的体系,其中所述三个层可显示蓝色、绿色和红色发光。如果存在多于一个的发光层,则根据本发明,这些层中的至少一个层包含本发明的化合物。在本发明的另一个实施方式中,本发明的有机电致发光器件不包含单独的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层,即发光层与空穴注入层或阳极直接相邻,和/或发光层与电子传输层或电子注入层或阴极直接相邻,如在例如W02005053051中所述的。

[0062] 在根据本发明的有机电致发光器件的其它层中,特别是在空穴注入和空穴传输层中以及在电子注入和电子传输层中,所有材料可以按照根据现有技术通常所使用的方式来使用。本领域普通技术人员因此将能够在不付出创造性劳动的情况下与根据本发明的发光层组合使用关于有机电致发光器件所知的所有材料。

[0063] 此外优选如下的有机电致发光器件,其借助于升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华装置中在低于 10^{-5} 帕、优选低于 10^{-6} 帕的初压下通过气相沉积来施加所述材料。然而,所述初压还可能甚至更低,例如低于 10^{-7} 帕。

[0064] 同样优选如下的有机电致发光器件,其借助于有机气相沉积方法或借助于载气升华来施加一个或多个层,其中,在 10^{-5} 帕至1帕之间的压力下施加所述材料。该方法的特别的例子是有机蒸气喷印方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加,并且因此是结构化的。

[0065] 此外优选如下的有机电致发光器件,其从溶液中,例如通过旋涂,或借助于任何所希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷、光引发热成像、热转印、喷墨印刷或喷嘴印刷,来产生一个或多个层。可溶性化合物,例如通过适当的取代获得可溶性化合物。这些方法也特别适于低聚物、树枝状大分子和聚合物。此外可行的是混合方法,其中例如从溶液中施加一个或多个层并且通过气相沉积施加一个或多个另外的层。

[0066] 这些方法是本领域普通技术人员通常已知的,并且他们可以在不付出创造性劳动的情况下将其应用于包含根据本发明的化合物的有机电致发光器件。

[0067] 因此,本发明还涉及制造根据本发明的有机电致发光器件的方法,其特征在于借

助于升华方法来施加至少一个层,和/或特征在于借助于有机气相沉积方法或借助于载气升华来施加至少一个层,和/或特征在于从溶液中通过旋涂或借助于印刷方法来施加至少一个层。

[0068] 此外,本发明涉及包含至少一种上文指出的化合物。如上文关于有机电致发光器件指出的相同优选情况适用于本发明的化合物。特别是,所述化合物此外还可优选包含其它化合物。从液相处理本发明的化合物,例如通过旋涂或通过印刷方法进行处理,需要分散本发明的化合物的制剂。这些制剂可以例如是溶液、分散体或乳液。出于这个目的,可优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适并且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,萘满,邻二甲氧基苯,四氢呋喃,甲基四氢呋喃,四氢吡喃,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,特别是3-苯氧基甲苯,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,苯甲酸甲酯,1-甲基吡咯烷酮,对甲基异丙基苯,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁基甲基醚,三乙二醇丁基甲基醚,二乙二醇二丁基醚,三乙二醇二甲基醚,二乙二醇单丁基醚,三丙二醇二甲基醚,四乙二醇二甲基醚,2-异丙基萘,戊苯,己苯,庚苯,辛苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,或这些溶剂的混合物。

[0069] 如无特殊说明,本发明中所用原料均可通过市售商购获得,本发明所记载的任何范围包括端值以及端值之间的任何数值以及端值或者端值之间的任意数值所构成的任意子范围。

[0070] 具体实施方式

[0071] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例和附图对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0072] 本发明中,制备方法如无特殊说明则均为常规方法。所用的原料如无特别说明均可从公开的商业途径获得,所述百分比如无特殊说明均为质量百分比。本发明提供的一系列新型有机化合物的制备反应都是在众所周知的适合条件下进行,有些涉及到简单的有机制备,例如苯硼酸衍生物的制备均能通过熟练的操作技能合成,在本发明中没有详细描述。

[0073] 下述实施例对OLED材料及器件进行性能测试的测试仪器及方法如下:

[0074] OLED器件性能检测条件:

[0075] 亮度和色度坐标:使用光谱扫描仪PhotoResearch PR-715测试;

[0076] 电流密度和起亮电压:使用数字源表Keithley 2420测试;

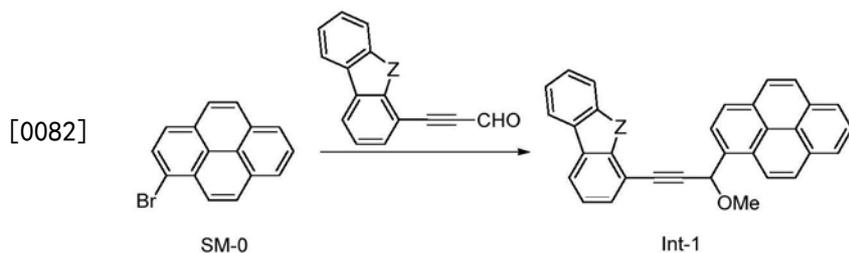
[0077] 功率效率:使用NEWPORT 1931-C测试;

[0078] 寿命测试:使用LTS-1004AC寿命测试装置。

[0079] 实施例1

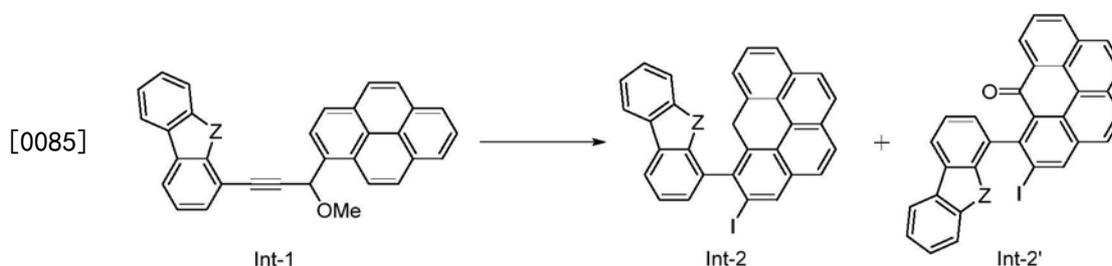
[0080] 化合物SLC-B517的制备方法,包括如下步骤:

[0081] 第一步:化合物Int-1的制备



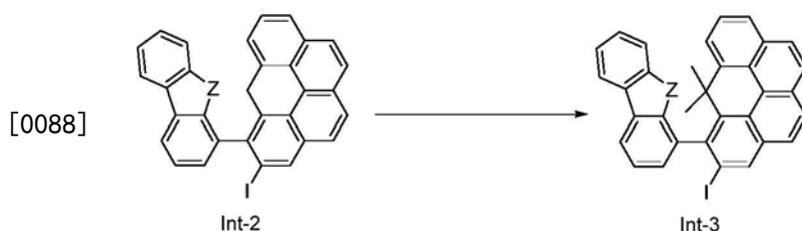
[0083] 在氮气保护下,7.0g (25.0mmol) 的1-溴蒽溶于120ml干燥的THF,用液氮降温至-78℃,缓慢滴加入10ml的2.5M正丁基锂正己烷溶液,搅拌反应半小时,滴加入8.0g (25.0mmol) 的3-(二苯并[b,d]咪喃-4-基)丙炔醛或3-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)丙炔醛溶于50ml干燥THF的溶液,搅拌反应1小时,滴加入17.8g (125.0mmol) 的碘甲烷,升到室温搅拌反应12小时,加入50ml的饱和氯化铵水溶液,搅拌反应30分钟,分出有机相,水相用乙酸乙酯萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到黄色固体,(Z为氧,收率86%、Z为硫,收率82%)。

[0084] 第二步:化合物Int-2的制备



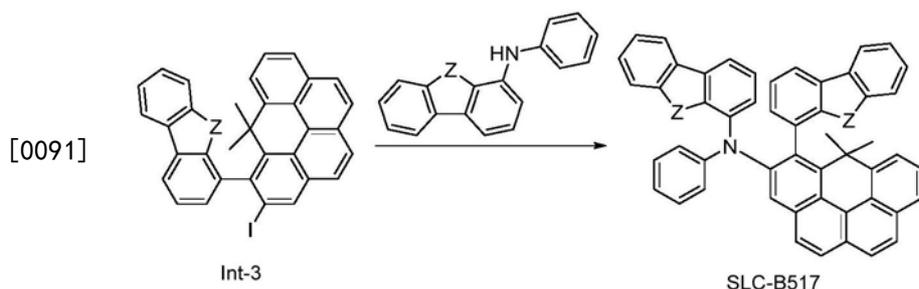
[0086] 在氮气保护下,20.6mmol第一步制备的Int-1溶于120ml干燥的甲苯中,加热升温至110℃,缓慢滴加入3.4g (20.6mmol) 的AIBN和12.0g (41.2mmol) 的三丁基氢化锡溶于甲苯的溶液,搅拌反应16小时,冷却到室温,减压浓缩干,加入120ml的二氯甲烷搅拌溶解,加入10.6g (41.2mmol) 的碘,搅拌反应30分钟,滴加入12.0g (103.0mmol) 的三氟乙酸,搅拌反应30分钟,加入50ml的饱和亚硫酸氢钠水溶液,分出有机相,水相用二氯甲烷萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到黄色固体Int-2,(Z为氧,收率64%、Z为硫,收率65%),有少量的副产物Int-2'。

[0087] 第三步:化合物Int-3的制备



[0089] 取20.0mmol第二步制备的中间体Int-2与80ml的二甲基亚砷混合,在氮气保护下,加入60.0mmol的氢氧化钾和1.0mol的碘甲烷,搅拌反应24小时,向黑色的溶液内加入500ml的冰水溶液,过滤,滤饼用水洗,干燥,用硅胶柱分离纯化,得到白色固体Int-3(Z为氧,收率86%、Z为硫,收率75%),

[0090] 第四步:化合物SLC-B517的制备



[0092] 将第三步制备的9.5mmol化合物Int-3分散在80ml的甲苯中,加入9.0mmol的N-苯基-二苯并[b,d]咪喃-4-胺或N-苯基-二苯并[b,d]噻吩-4-胺,再加入1.4g (14.5mmol)的叔丁醇钠、55.5mg (0.06mmol)的Pd₂(dba)₃催化剂和0.1ml的10%叔丁基磷甲苯溶液,升温至100℃搅拌反应12小时,反应结束后,加入50ml的水,分出有机相,水相用甲苯萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到SLC-B517,黄色固体。

[0093] 实施例2

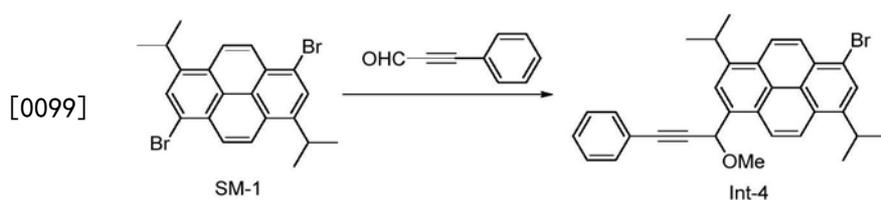
[0094] 化合物SLC-B421~SLC-B466、SLC-B492~SLC-B495、SLC-B516、SLC-B518~SLC-B522、SLC-B532~SLC-B539的制备:

[0095] 参照实施例1的制备方法,将实施例1第一步中的3-(二苯并[b,d]咪喃-4-基)丙炔醛或3-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)丙炔醛替换为相应取代的丙炔醛制备目标化合物SLC-B421~SLC-B466、SLC-B492~SLC-B495、SLC-B516、SLC-B518~SLC-B522、SLC-B532~SLC-B539。

[0096] 实施例3

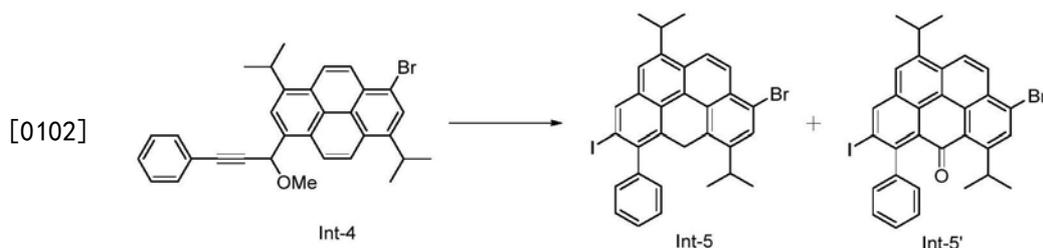
[0097] 化合物SLC-B543的制备方法,包括如下步骤:

[0098] 第一步:化合物Int-4的制备



[0100] 在氮气保护下,7.0g (25.0mmol)的1,6-二溴-3,8-二异丙基芘溶于200ml干燥的THF,用液氮降温至-78℃,缓慢滴加入10ml的2.5M正丁基锂正己烷溶液,搅拌反应半小时,滴加入3.3g (25.0mmol)的苯基丙炔醛溶于10ml干燥THF的溶液,搅拌反应1小时,滴加入17.8g (125.0mmol)的碘甲烷,升到室温搅拌反应12小时,加入50ml的饱和氯化铵水溶液,搅拌反应30分钟,分出有机相,水相用THF+乙酸乙酯萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到黄色固体,收率64%。

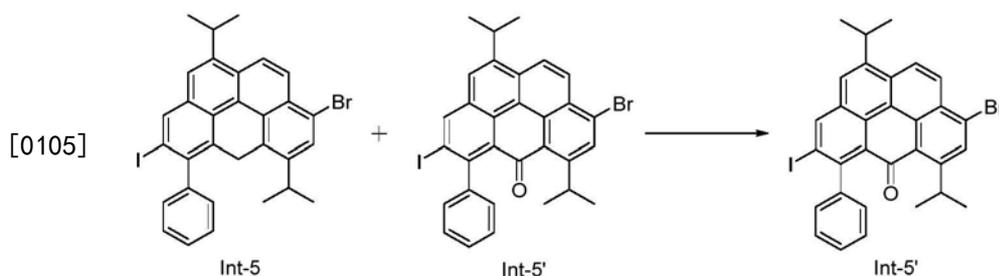
[0101] 第二步:化合物Int-5的制备



[0103] 在氮气保护下,20.0mmol第一步制备的Int-4溶于120ml干燥的甲苯中,加热升温

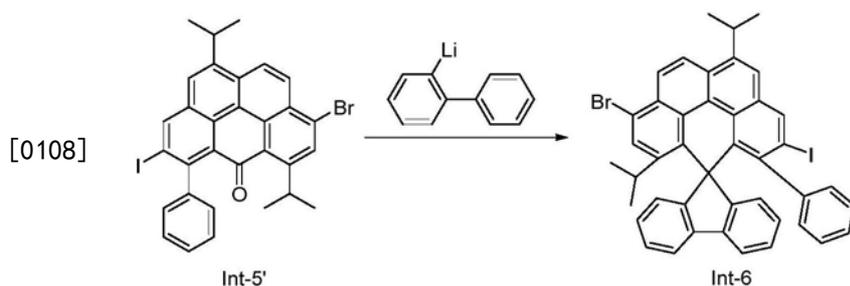
至110℃,缓慢滴加入3.4g (20.0mmol)的AIBN和11.6g (40.0mmol)的三丁基氢化锡溶于甲苯的溶液,搅拌反应16小时,冷却到室温,减压浓缩干,加入120ml的二氯甲烷搅拌溶解,加入10.2g (40.0mmol)的碘,搅拌反应30分钟,滴加入12.0g (100.0mmol)的三氟乙酸,搅拌反应30分钟,加入50ml的饱和亚硫酸氢钠水溶液,分出有机相,水相用二氯甲烷萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到黄色固体Int-5,收率60%,有少量的副产物Int-5'。

[0104] 第三步:化合物Int-5'的制备



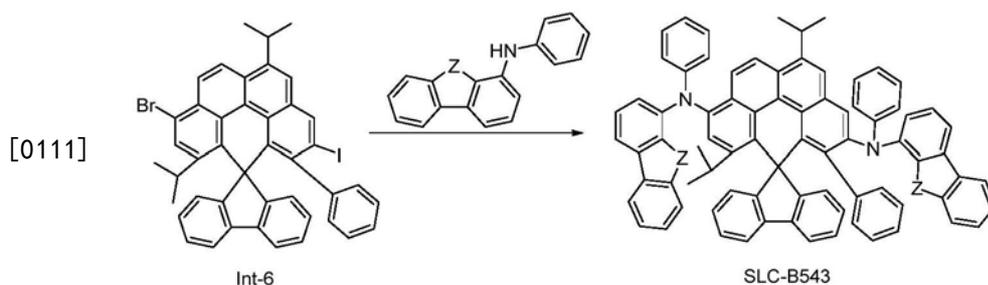
[0106] 15.5g第二步制备的Int-5和Int-5'混合物溶解在500ml冰醋酸中,油浴升温至40℃,加入15.5ml的PEG400,搅拌反应30分钟后,分批加入12.8g的三氧化铬,加完后,保温搅拌反应8小时,冷却到室温,加入5000ml冰水稀释,用乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得14.2g的黄色固体。

[0107] 第四步:化合物Int-6的制备



[0109] 在氮气保护下,4.7g (20.0mmol)的2-溴联苯溶于50ml干燥的THF,用液氮降温至-78℃,缓慢滴加入8.0ml的2.5M正丁基锂正己烷溶液,搅拌反应半小时,将制备的锂溶液滴加入12.4g (20.0mmol)第三步制备的Int-5'溶于100ml干燥THF的溶液,搅拌反应1小时,加入50ml的饱和氯化铵水溶液,搅拌反应30分钟,分出有机相,水相用乙酸乙酯萃取,收集有机相干燥,过滤,滤液减压浓缩干,加入150ml的冰醋酸和2ml的浓盐酸加热回流反应12小时,冷却到室温,过滤,滤饼用乙醇洗,得到白色固体,收率66%。

[0110] 第五步:化合物SLC-B543的制备



[0112] 将第四步制备的7.6g (10.0mmol)第四步制备的化合物Int-6分散在80ml的甲苯

中,加入22.0mmol的N-苯基-二苯并[b,d]呋喃-4-胺或N-苯基-二苯并[b,d]噻吩-4-胺,再加入2.4g (25.0mmol)的叔丁醇钠、52.0mg (0.05mmol)的Pd₂(dba)₃CHCl₃催化剂和0.1ml的10%叔丁基磷甲苯溶液,升温至100℃搅拌反应12小时,反应结束后,加入80ml的水,过滤,滤饼用水洗、乙醇洗,用硅胶柱分离纯化,得到SLC-B543,黄色固体。

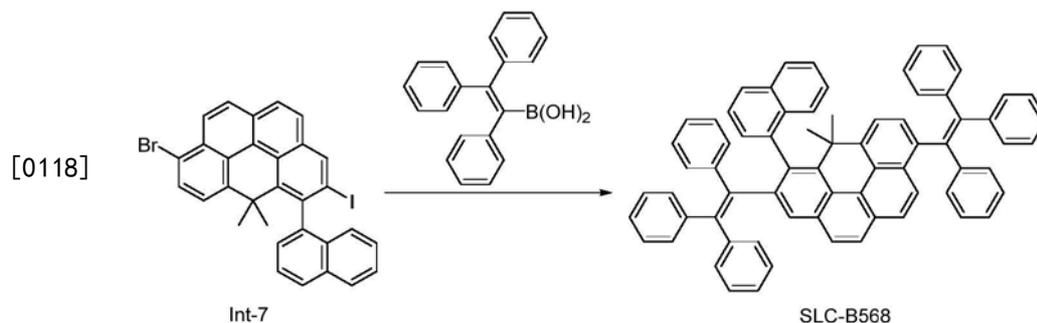
[0113] 实施例4

[0114] 化合物SLC-B467~SLC-B491、SLC-B496~SLC-B515、SLC-B523~SLC-B531、SLC-B540~SLC-B542、SLC-B544~SLC-B561、SLC-B576~SLC-B591的制备:

[0115] 参照实施例3的制备方法,将实施例3第一步中的1,6-二溴-3,8-二异丙基芘替换为相应取代的溴代芘,将实施例3第五步中的N-苯基-二苯并[b,d]呋喃-4-胺或N-苯基-二苯并[b,d]噻吩-4-胺替换为相应取代的二芳胺制备目标化合物SLC-B467~SLC-B491、SLC-B496~SLC-B515、SLC-B523~SLC-B531、SLC-B540~SLC-B542、SLC-B544~SLC-B561、SLC-B576~SLC-B591。

[0116] 实施例5

[0117] 化合物SLC-B568的制备:



[0119] 6.0g (10.0mmol)的中间体Int-7、7.5g (25.0mmol)的三苯乙烯硼酸、2.1g (20.0mmol)的无水碳酸钠和0.1g (0.086mmol)的Pd(PPh₃)₄催化剂混合,再加入80ml的甲苯、40ml的乙醇和30ml的水,在氮气保护下,加热回流反应12小时,冷却到室温,加入30ml的水稀释,用二氯甲烷萃取,收集有机相,干燥,过滤,滤液减压浓缩干,用硅胶柱分离纯化,得到白色固体,收率83%。

[0120] 实施例6

[0121] 化合物SLC-B562~SLC-B575的制备:

[0122] 参照实施例5的制备方法,将实施例5中的三苯乙烯硼酸替换为相应取代的硼酸制备化合物SLC-B562~SLC-B575。

[0123] 实施例7

[0124] 制备如图1所示的OLED器件,其包括基板1、设于基板1上的阳极层2、设于阳极层2上的空穴注入层3、设于空穴注入层3上的空穴传输层4、设于空穴传输层4上的电子阻挡层5、设于电子阻挡层5上的有机发光层6、设于有机发光层6上的空穴阻挡层7、设于空穴阻挡层7上的电子传输层8、设于电子传输层8上的阴极层9。

[0125] 上述OLED器件的制备方法包括如下步骤:

[0126] 1) 将涂布了ITO导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理30分钟,在去离子水中冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声30分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射10分钟,并用低能阳离子束轰击表面;

[0127] 2) 把上述处理好的ITO玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上继续分别蒸镀化合物DNTPD作为空穴注入层,蒸镀膜厚为1200Å;在上述空穴注入层膜上继续蒸镀NPB为空穴传输层,蒸镀膜厚为100Å;

[0128] 3) 在空穴传输层上继续蒸镀一层化合物QIFA作为电子阻挡层,蒸镀膜厚为100Å;

[0129] 4) 在电子阻挡层上继续蒸镀一层本发明的化合物式I和ADN作为有机发光层,其中,ADN为主体材料和本发明的化合物式I为掺杂材料,化合物式I在ADN中的掺杂浓度为5%,蒸镀膜厚为300Å;

[0130] 5) 在上述有机发光层上再继续蒸镀一层化合物TPBI作为空穴阻挡层,蒸镀膜厚为300Å;

[0131] 6) 在上述空穴阻挡层上再继续蒸镀一层化合物LiF作为器件的电子传输层,蒸镀膜厚为10Å;最后,在上述电子传输层之上蒸镀金属铝作为器件的阴极层,蒸镀膜厚为1500Å;

[0132] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B424,得到本发明提供的器件OLED-1;

[0133] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B461,得到本发明提供的器件OLED-2;

[0134] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B475,得到本发明提供的器件OLED-3;

[0135] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B503,得到本发明提供的器件OLED-4;

[0136] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B517,得到本发明提供的器件OLED-5;

[0137] 按照与上相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物SLC-B543,得到本发明提供的器件OLED-6。

[0138] 对比例8

[0139] 按照与上述实施例7相同的步骤,仅将步骤4)所用化合物式I替换为化合物DSA-Ph,得到对比器件OLED-7;

[0140] 所得器件OLED-1至OLED-7的性能检测结果如表3所示:

[0141] 表3性能检测结果

| 器件编号 | 测试材料 | 驱动电压(V) | 亮度(cd/m ²) | 色度坐标(x,y) | EQE(%) | LT90(h)@1000 cd/m ² |
|--------|----------|---------|------------------------|-------------|--------|--------------------------------|
| OLED-1 | SLC-B424 | 4.6 | 1000 | 0.134,0.142 | 8.2 | 188.5 |
| OLED-2 | SLC-B461 | 4.4 | 1000 | 0.133,0.140 | 8.8 | 157.2 |
| OLED-3 | SLC-B475 | 4.3 | 1000 | 0.132,0.126 | 8.6 | 145.8 |
| OLED-4 | SLC-B503 | 4.2 | 1000 | 0.130,0.115 | 9.5 | 163.5 |
| OLED-5 | SLC-B517 | 4.5 | 1000 | 0.134,0.143 | 9.0 | 172.4 |
| OLED-6 | SLC-B543 | 4.4 | 1000 | 0.132,0.104 | 9.8 | 136.3 |

[0142]

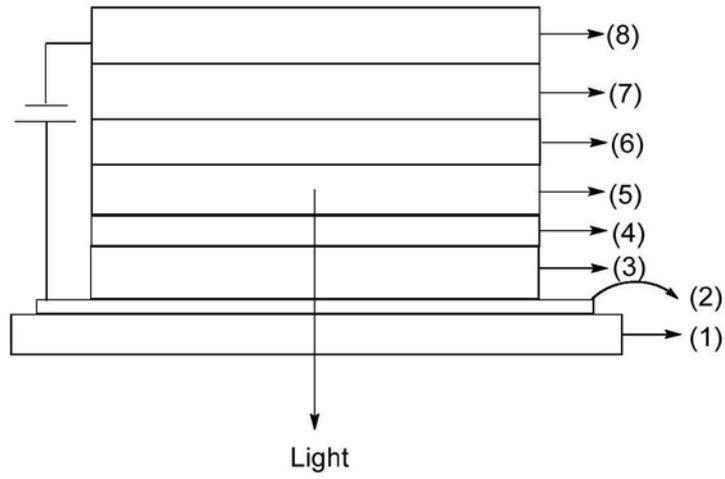


图1

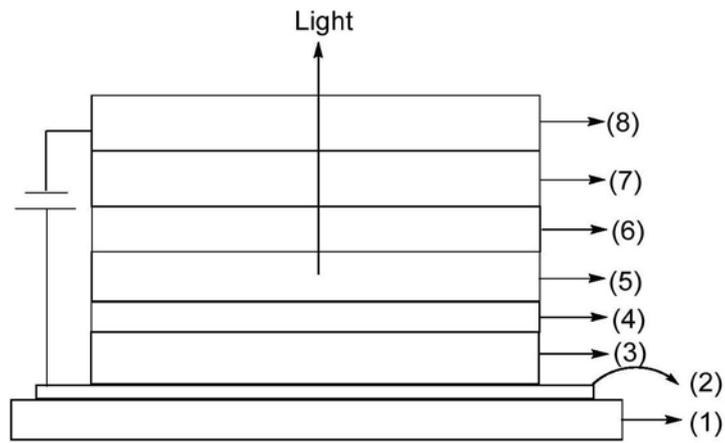


图2