



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109748898 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 201811640915.3	C07D 413/04 (2006.01)
(22) 申请日 2018.12.29	C07D 417/04 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C07D 471/04 (2006.01)
申请公布号 CN 109748898 A	C07D 487/04 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.05.14	C07D 491/048 (2006.01)
(73) 专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司	C07D 493/04 (2006.01)
地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路	C07D 495/04 (2006.01)
5299号	C07F 7/08 (2006.01)
(72) 发明人 王辉 李文军 黄悦 陈明	C07F 7/22 (2006.01)
李建行 姜晓晨 马晓宇	C07F 7/30 (2006.01)
(74) 专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理	C09K 11/06 (2006.01)
有限公司 22214	H10K 85/60 (2023.01)
专利代理师 张伟	H10K 85/40 (2023.01)
(51) Int.Cl.	(56) 对比文件
C07D 311/78 (2006.01)	CN 107057681 A, 2017.08.18
C07D 311/82 (2006.01)	CN 107057681 A, 2017.08.18
C07D 335/04 (2006.01)	CN 104557856 A, 2015.04.29
C07D 335/12 (2006.01)	CN 104557856 A, 2015.04.29
C07D 405/04 (2006.01)	JP 特開平10-338871 A, 1998.12.22
C07D 405/10 (2006.01)	JP 特開平8-259937 A, 1996.10.08
C07D 405/14 (2006.01)	CN 106604923 A, 2017.04.26
C07D 407/04 (2006.01)	HOOSHANG P.等. "Generation of 10-
C07D 409/04 (2006.01)	Thiaanthracenes by the Reaction of an
C07D 409/10 (2006.01)	Aryllithium with Thioxanthylum Salts".
C07D 409/14 (2006.01)	《Tetrahedron Letters》.1976, (第50期), 第
C07D 411/04 (2006.01)	4609-4612页.
	审查员 文成丹阳
	权利要求书2页 说明书23页

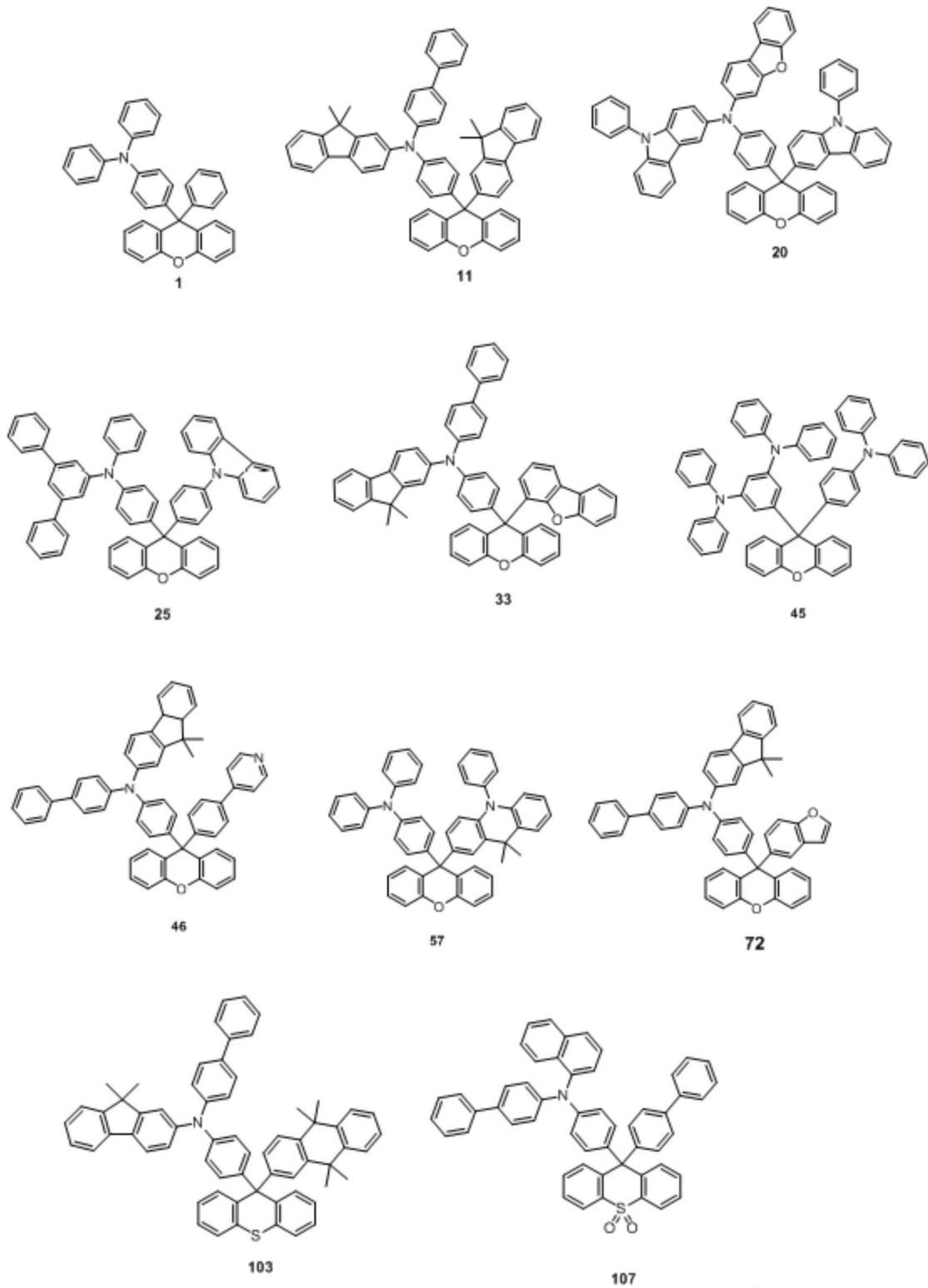
(54) 发明名称  
 机电致发光化合物及其制备方法和有机  
 电致发光器件

(57) 摘要  
 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一  
 种机电致发光化合物及其制备方法和有机电  
 致发光器件。为了解决传统空穴传输材料中存  
 在的问题而得到理想的材料,本发明提出向杂  
 葱的9-位引入芳基胺和杂环的解决方案。通过引入芳

基胺获得了空穴注入能力/传输能力,高功率效  
 率、长寿命;通过引入杂环获得适当玻璃态转变  
 温度,从而获得了优质的机电致发光材料。由  
 本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流  
 效率和功率效率以及长寿命。本发明提供的有机  
 电致发光化合物的制备方法,简单易行,产量高,  
 适于工业化生产。

CN 109748898 B

1. 一种有机电致发光化合物, 其特征在于, 其选自以下化学式所示结构的化合物中的一种:



2. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

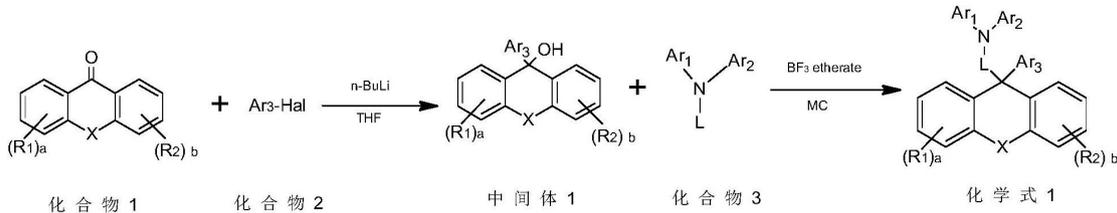
步骤1、中间体1的制备

将化合物2溶于四氢呋喃,接着加入正丁基锂,搅拌均匀,再加入用四氢呋喃溶解的化合物1,室温下进行搅拌反应,制备得到中间体1;

步骤2、化学式1所示化合物的制备

将中间体1和化合物3溶解于二氯甲烷,接着加入溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚,室温下进行搅拌反应,制备得到化学式1所示的化合物;

其合成路线如下:



其中, Hal表示卤素,其余取代基团及个数与权利要求1中各化合物上的取代基团及个数相对应。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤1具体包括以下步骤:

在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后,在氮气氛围下使用所述容器冷却到-78℃;接着将正丁基锂逐滴添加到前述混合物中,在-78℃下搅拌混合物30分钟后,将其在室温下搅拌3小时,并且冷却到-78℃;此后,将溶解于四氢呋喃中的化合物1逐滴添加到混合物中;添加后,使反应温度升温到室温,并且搅拌混合物16小时;接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应,并且用乙酸乙酯萃取反应溶液;接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1。

4. 根据权利要求2所述的有机电致发光化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤2具体包括以下步骤:

将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物;接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示的化合物。

5. 包含权利要求1所述的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

## 有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体涉及一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] 电致发光装置(EL装置)为自动发光装置,其优点在于其提供较宽的视角、较大的对比率和较快的响应时间。

[0003] 有机EL元件是利用了如下原理的自发光元件:通过施加电场,利用由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子的复合能使荧光性物质发光。它具有如下结构:阳极、阴极以及介于两者之间的有机层。为了提高有机EL元件的效率和稳定性,有机材料层包括具有不同材料的多层,例如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。

[0004] 在这种有机EL装置中,当在阳极和阴极之间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子注入有机材料层。产生的激子在迁移至基态时产生具有特定波长的光。

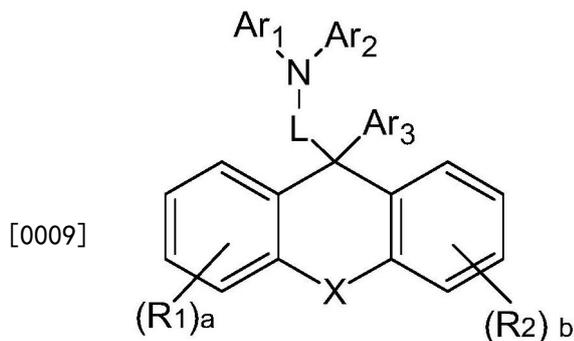
[0005] 决定有机EL装置中的发光效率的最重要因素是发光材料。到目前为止,荧光材料已经广泛用作发光材料。然而,鉴于电致发光机制,由于磷光材料在理论上与荧光材料相比使发光效率增强四倍,因此磷光发光材料的开发得到广泛研究。铱(III)络合物已广泛地被称为磷光掺杂材料。目前,4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)、9,10-二(2-萘基)蒽(ADN)等作为已知的磷光主体材料得到广泛的应用。尽管这些材料提供良好发光特征,但其具有以下缺点:(1)由于其较低玻璃态转变温度和不良热稳定性,导致装置的寿命降低。(2)包含磷光主体材料的有机EL装置需要较高的驱动电压。同时,为了提高有机EL装置的效率和稳定性,需要其具有包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的多层结构。空穴传输层可改变空穴到发光层的空穴传输效率、发光效率、寿命等。因此,使用铜酞菁(CuPc)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TPD)等作为空穴传输材料。然而,使用这些材料的有机EL装置在量子效率和使用寿命方面存在问题,量子效率和寿命需要进一步提高。

### 发明内容

[0006] 本发明为了解决现有有机EL装置的量子效率和寿命不理想的技术问题,提供一种有机电致发光化合物及其制备方法和有机电致发光器件,本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0008] 本发明提供一种有机电致发光化合物,其结构式如下:



化学式1

[0010] 式中：

[0011]  $Ar_1$ 和 $Ar_2$ 各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基或芳胺基；

[0012] 或与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；

[0013]  $Ar_3$ 表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、芳胺基或者脂肪胺基；

[0014] 或与相邻取代基连接形成单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；

[0015] 优选所述 $Ar_1$ 和 $Ar_2$ 各自独立地选自经取代或未经取代C6-C20芳基、经取代或未经取代的C15-C26杂芳基或三芳胺基， $Ar_3$ 表示经取代或未经取代的C6-C25芳基、经取代或未经取代的C5-C24杂芳基或三芳胺基；进一步优选所述 $Ar_1$ 和 $Ar_2$ 各自独立地选自经取代或未经取代C10-C14芳基、经取代或未经取代的C18-C22杂芳基或三苯胺基； $Ar_3$ 表示经取代或未经取代的C10-C20芳基、经取代或未经取代的C12-C18杂芳基或三苯胺基；

[0016] L为经取代或未经取代的C6-C30芳基；优选苯或氘代苯；

[0017] X表示-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Si-、-Sn-或者-Ge-；

[0018]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烃基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、-SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>-、-SR<sub>8</sub>、-OR<sub>9</sub>、-COR<sub>10</sub>、-B(OR<sub>11</sub>)(OR<sub>12</sub>)；优选 $R_1$ 和 $R_2$ 为氢、甲基或异丙基；

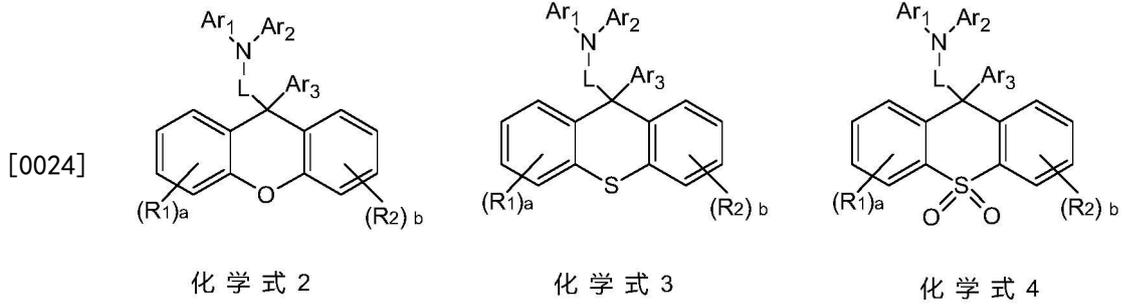
[0019] 或 $R_1$ 和 $R_2$ 与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30脂环族环或芳香族环，其碳原子可置换成至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；优选为萘、蒽或苊，或取代的萘、蒽或苊；其中所述取代基为甲基或苯基；

[0020]  $R_3$ 到 $R_{12}$ 各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基；

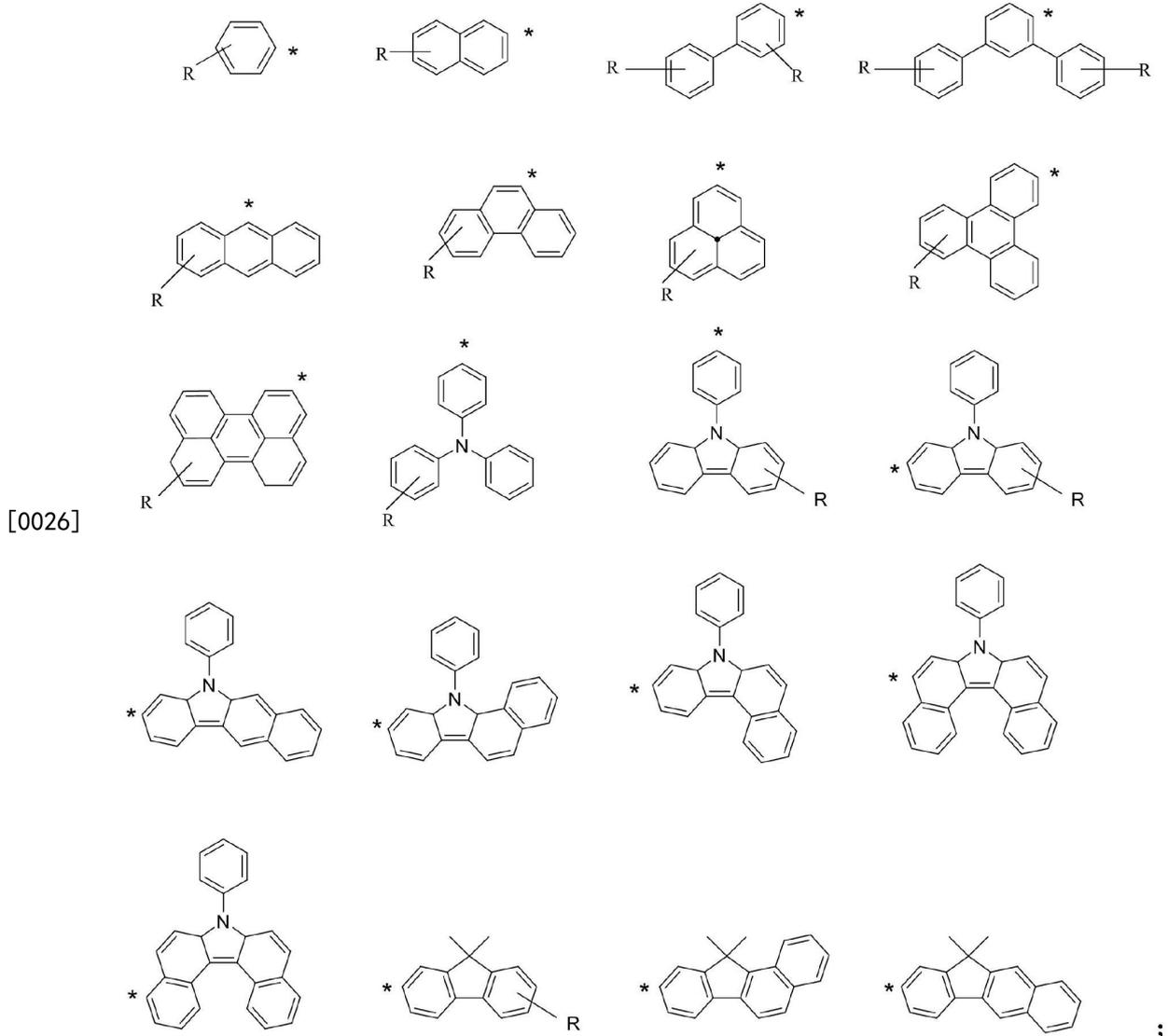
[0021] 或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环，具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环；

[0022] a,b均为整数1到4；优选a,b为1。

[0023] 在上述技术方案中,所述有机电致发光化合物选自化学式2-4所示结构的化合物:



[0025] 在上述技术方案中,所述Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地选自以下结构:



[0027] 所述Ar<sub>3</sub>选自以下结构:



[0030] 优选R为氢、苯、甲基或异丙基；

[0031] 其中，所述烷基为直链烷基、支链烷基、环烷基、至少1个取代基取代的直链烷基、至少1个取代基取代的支链烷基或至少1个取代基取代的环烷基；其中，所述取代基独立的选自卤素、氰基、羟基和巯基中的一种或几种。

[0032] 所述芳基优选为未取代的芳基或至少1个取代基取代的芳基；其中，所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基；

[0033] 所述芳基烷基优选为未取代的芳基烷基或至少1个取代基取代的芳基烷基；其中，所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基；

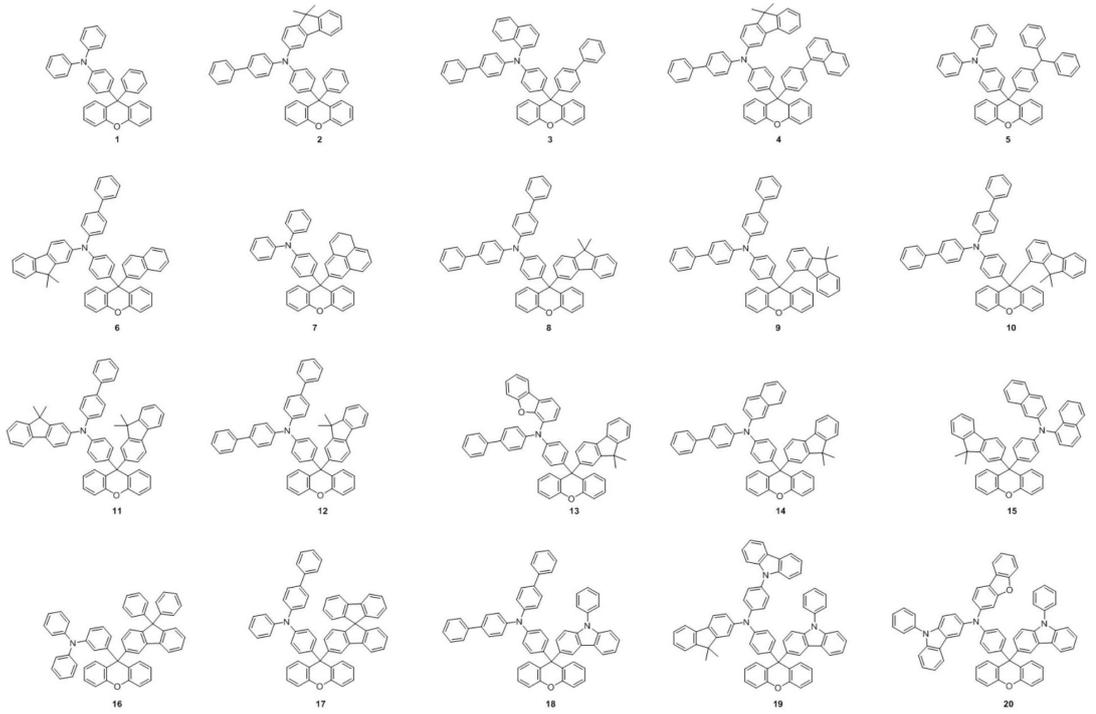
[0034] 所述芳基烷氧基优选为未取代的芳基烷氧基或至少1个取代基取代的芳基烷氧基；其中，所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基；

[0035] 所述芳基烷巯基优选为未取代的芳基烷巯基或至少1个取代基取代的芳基烷巯基；其中，所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基；

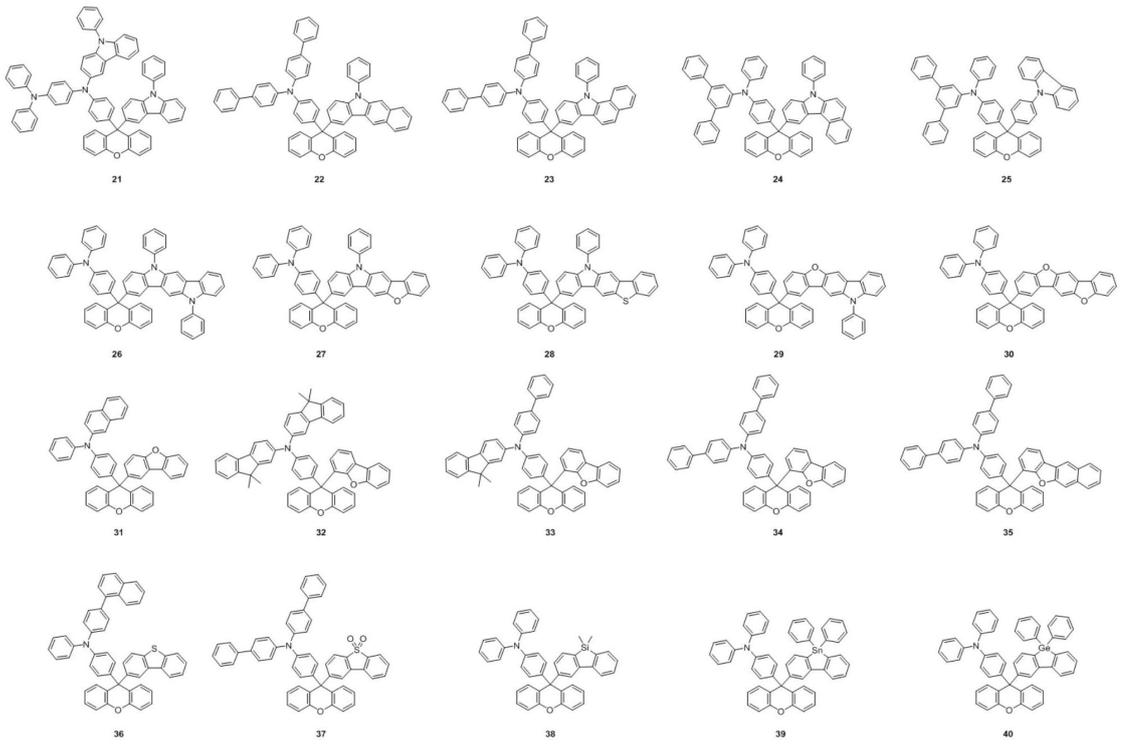
[0036] 所述杂芳基优选为未取代的杂芳基或至少1个取代基取代的杂芳基；其中，杂芳基中的杂原子为氮、硫或氧；所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基；

[0037] 且所述—R表示在其所在苯环的任意位置。

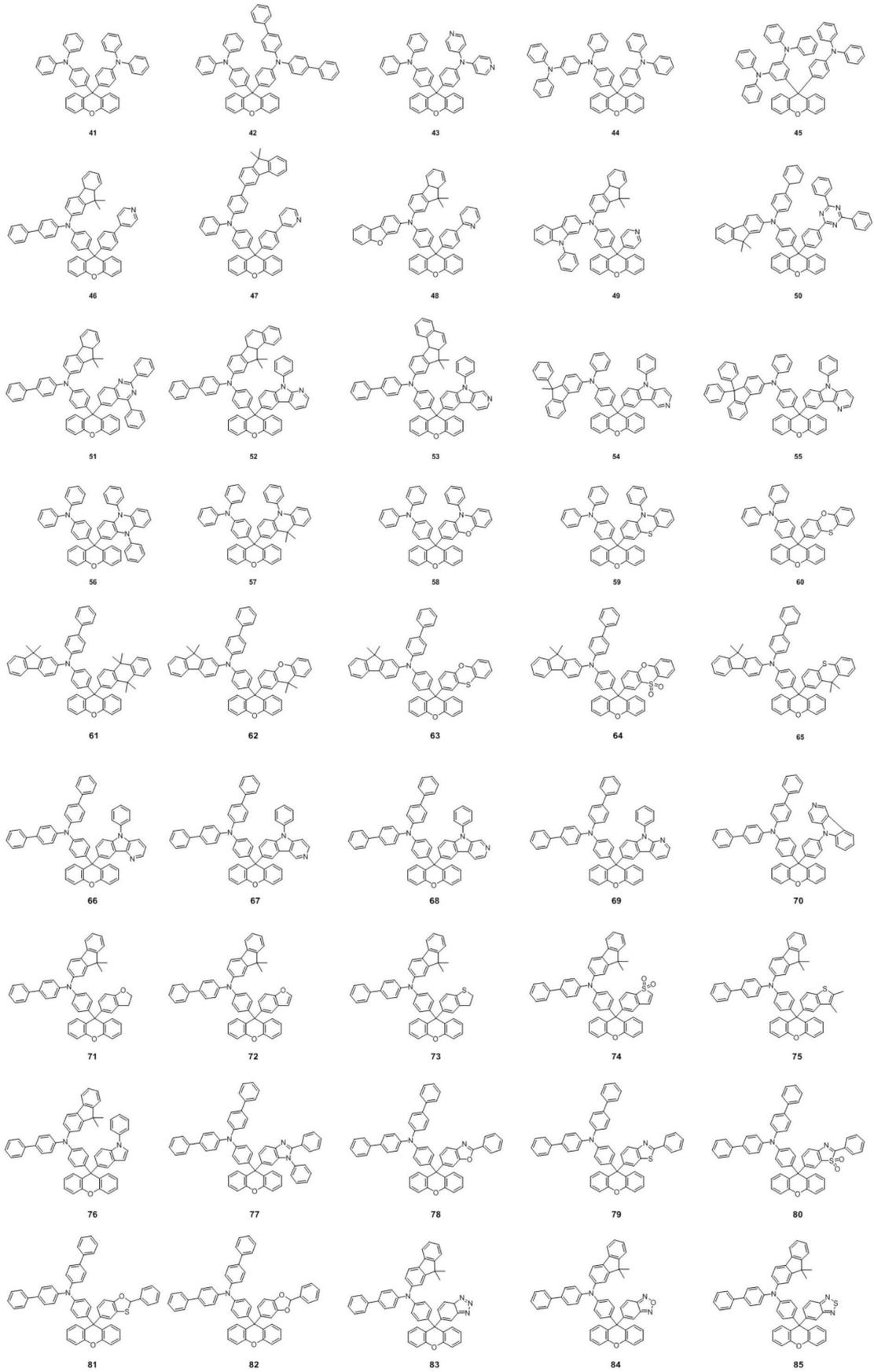
[0038] 在上述技术方案中，所述有机电致发光化合物选自化学式1-135所示结构的化合物：

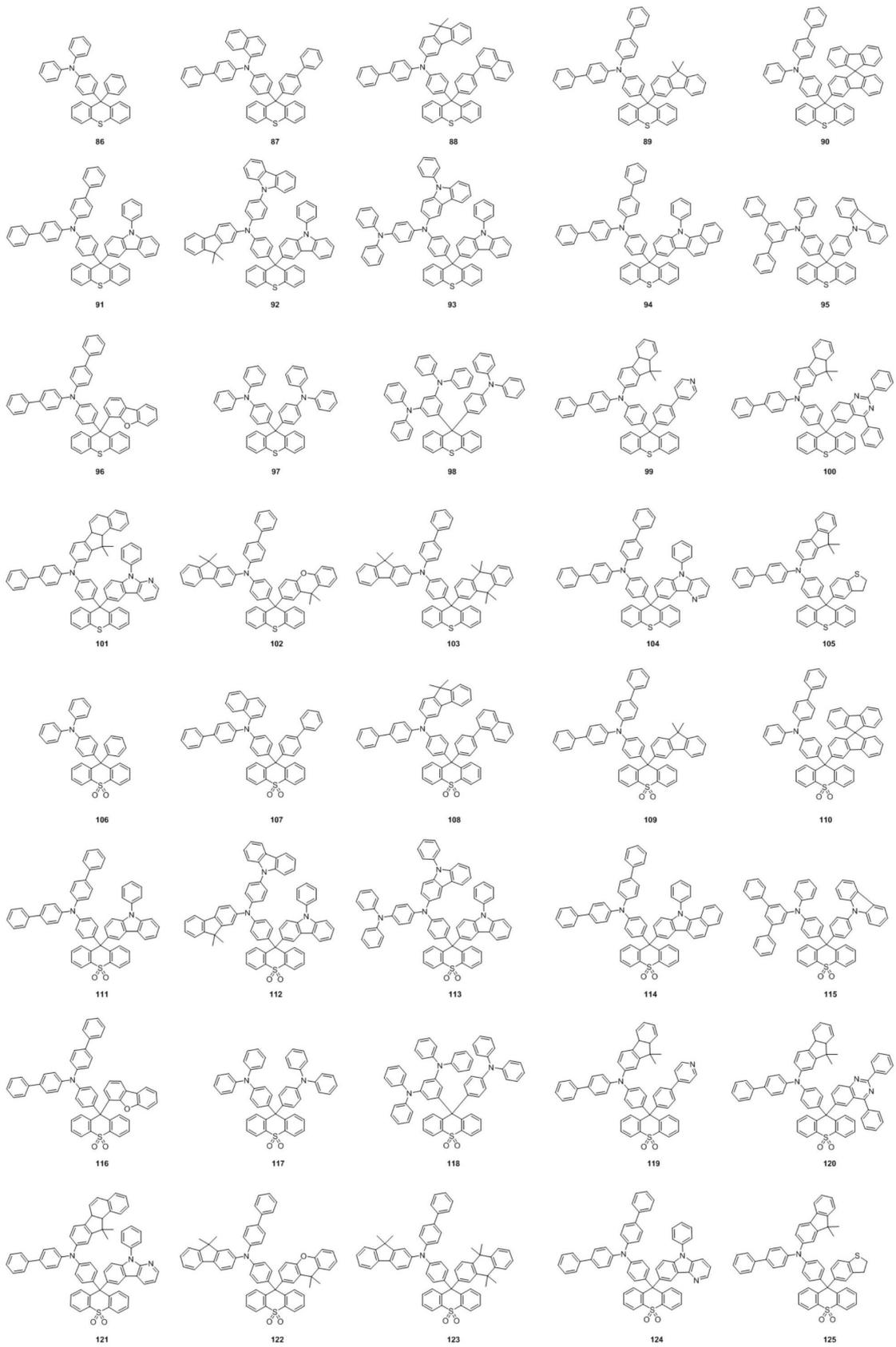


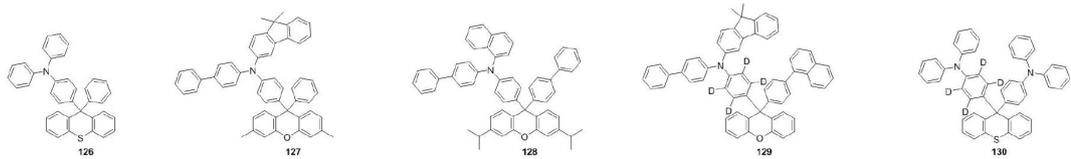
[0039]



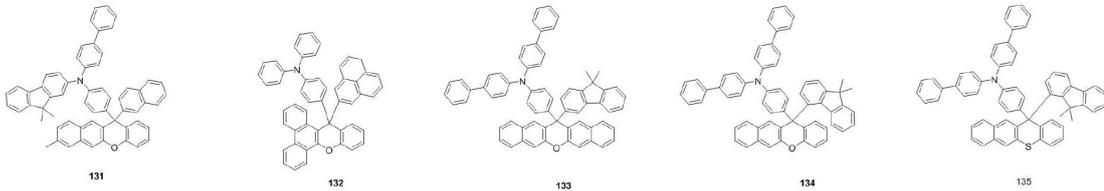
[0040]







[0042]



[0043] 本发明还提供一种有机电致发光化合物的制备方法,包括以下步骤:

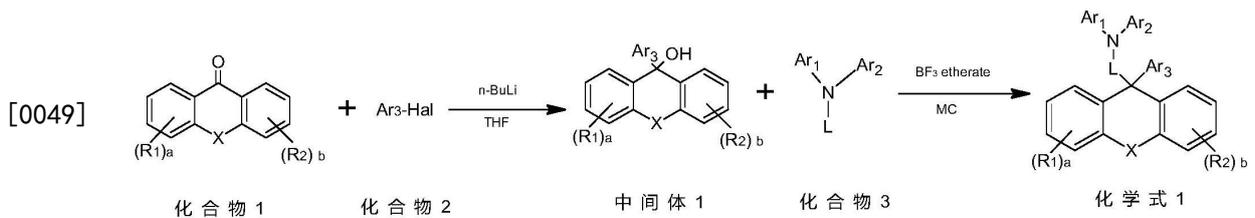
[0044] 步骤1、中间体1的制备

[0045] 将化合物2溶于四氢呋喃,接着加入正丁基锂,搅拌均匀,再加入用四氢呋喃溶解的化合物1,室温下进行搅拌反应,制备得到中间体1;

[0046] 步骤2、化学式1所示化合物的制备

[0047] 将中间体1和化合物3溶解于二氯甲烷,接着加入溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚,室温下进行搅拌反应,制备得到化学式1所示的化合物;

[0048] 其合成路线如下:

[0050] 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 、X、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、L、及a和b如上述化学式1中所定义,并且Hal表示卤素。

[0051] 在上述技术方案中,所述步骤1具体包括以下步骤:

[0052] 在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后,在氮气氛围下使用所述容器冷却到-78℃;接着将正丁基锂缓慢逐滴添加到前述混合物中,在-78℃下搅拌混合物30分钟后,将其在室温下搅拌3小时,并且冷却到-78℃;此后,将溶解于四氢呋喃中的化合物1缓慢逐滴添加到混合物中;添加后,使反应温度缓慢升温到室温,并且搅拌混合物16小时;接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应,并且用乙酸乙酯萃取反应溶液;接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1。

[0053] 在上述技术方案中,所述步骤2具体包括以下步骤:

[0054] 将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚缓慢逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物;接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示的化合物。

[0055] 本发明还提供包含上述有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

[0056] 在上述技术方案中,所述有机电致发光器件包括:

[0057] 第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的有机物层,其中,所述有机物层中包

含有至少一种化学式1所示结构的化合物;化学式1所示结构的化合物可以是单一形态或与其它物质混合存在于有机层中。上述材料可以包含单独的根据本发明的有机电致发光化合物,或可进一步包括一般用于有机电致发光材料的常规材料。所述第一和第二电极中的一个为阳极,且另一个为阴极。所述有机层包含发光层,并且进一步包含至少一个选自空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层以及电子阻挡层组成的群组的层。

[0058] 在发光层和空穴传输层中的至少一个中可以包含根据本发明的有机电致发光化合物。

[0059] 其中,所述有机层至少包括空穴注入层、空穴传输层、既具备空穴注入又具备空穴传输技能层,电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和既具备电子传输又具备电子注入技能层中的一种或几种。

[0060] 本发明中“有机层”指的是有机电致发光器件第一电极和第二电极之间部署的全部层的术语。

[0061] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机层中的发光层时,所述化学式1所示结构的化合物可以作为发光主体或者掺杂在其它荧光主体中;

[0062] 当化学式1所示结构的化合物存在于所述有机层中的空穴传输层或者空穴注入层时,所述化学式1所示结构的化合物可以作为空穴传输层、空穴注入层以及既具备空穴注入又具备空穴传输功能层。

[0063] 本发明所述的包含有化学式1所示结构的化合物制备的器件可以用于有机发光器件(OLED)、有机太阳能电池(OSC)、电子纸(e-Paper)、有机感光体(OPC)或有机薄膜晶体管(OTFT)。

[0064] 本发明所述的器件可以通过薄膜蒸镀、电子束蒸发、物理气相沉积等方法在基板上蒸镀金属以及具有导电性的氧化物及他们的合金形成阳极,也可以采用旋转涂膜(spin-coating)或薄带带头蒸镀;还可以采用成型(tape-casting)、刮片法(doctor-blading)、丝网印刷(Screen-Printing)、喷墨印刷或热成像(Thermal-Imaging)等方法减少层数制造。

[0065] 本发明的有益效果是:

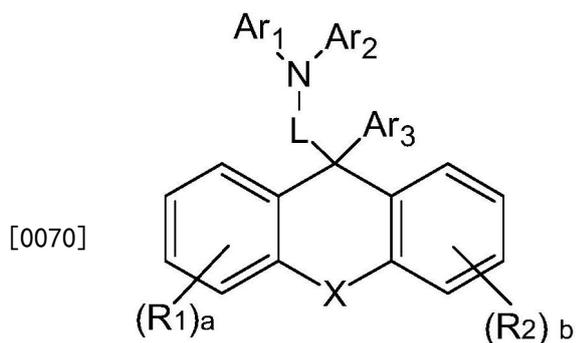
[0066] 本发明提供一种能够用于有机EL装置中的可解决传统技术问题的空穴传输材料。传统的空穴传输材料基本以三芳基衍生物为主。虽然其具有空穴传输能力和低驱动电压,但是为了获得合适的玻璃态转变温度而不得不在其结构上引入大量的取代基提升其分子量。但是这样却降低三重态能量或LUMO能量,从而导致有机电致发光器件的劣化。理想的空穴传输材料需要高玻璃态转变温度、空穴注入能力和空穴传输能力,以及适合三重态能量和LUMO能量。因此,为了解决传统空穴传输材料中存在的问题而得到理想的材料,本发明提出向杂萘的9-位引入芳基胺和杂环的解决方案。通过引入芳基胺获得了空穴注入能力/传输能力,高功率效率、长寿命;通过引入杂环获得适当玻璃态转变温度,从而获得了优质的有机电致发光材料。

[0067] 由本发明提供的化合物制备的器件具有极佳电流效率和功率效率以及长寿命。

[0068] 本发明提供的有机电致发光化合物的制备方法,简单易行,产量高,适于工业化生产。

## 具体实施方式

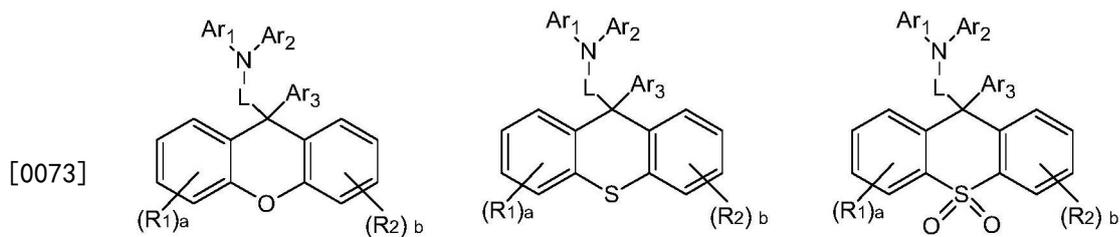
[0069] 本发明提供一种有机电致发光化合物,其结构式如下:



化学式1

[0071] 式中:Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基或芳胺基;或与相邻取代基连接形成单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;Ar<sub>3</sub>表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、芳胺基或者脂肪胺基;或与相邻取代基连接形成单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换为至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;优选所述Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地选自经取代或未经取代C6-C20芳基、经取代或未经取代的C15-C26杂芳基或三芳胺基,Ar<sub>3</sub>表示经取代或未经取代的C6-C25芳基、经取代或未经取代的C5-C24杂芳基或三芳胺基;进一步优选所述Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地选自经取代或未经取代C10-C14芳基、经取代或未经取代的C18-C22杂芳基或三苯胺基;Ar<sub>3</sub>表示经取代或未经取代的C10-C20芳基、经取代或未经取代的C12-C18杂芳基或三苯胺基;L为经取代或未经取代的C6-C30芳基;优选苯或氘代苯;X表示-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Si-、-Sn-或者-Ge-;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、经取代或未经取代的C1-C30烃基、经取代或未经取代的C1-C30烷氧基、经取代或未经取代的C3-C30环烷基、经取代或未经取代的C3-C30环烯基、经取代或未经取代的C3-C7杂环烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基、经取代或未经取代的C3-C30杂芳基、-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>、-SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>、-SR<sub>8</sub>、-OR<sub>9</sub>、-COR<sub>10</sub>、-B(OR<sub>11</sub>)(OR<sub>12</sub>);优选R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为氢、甲基或异丙基;或R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂环族环或芳香族环,其碳原子可置换成至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;优选为萘、蒽或苝,或取代的萘、蒽或苝;其中所述取代基为甲基或苯基;R<sub>3</sub>到R<sub>12</sub>各自独立地表示经取代或未经取代的C1-C30烷基、经取代或未经取代的C6-C30芳基或经取代或未经取代的C3-C30杂芳基;或与相邻取代基连接形成经取代或未经取代的单环或多环,具体为C3-C30脂肪族环或芳香族环;a,b均为整数1到4;优选a,b为1。

[0072] 进一步优选,所述有机电致发光化合物选自化学式2-4所示结构的化合物:

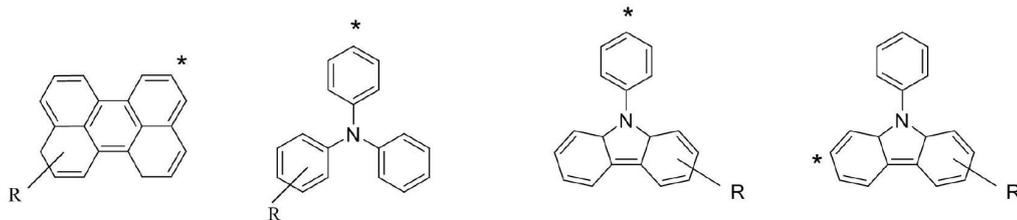
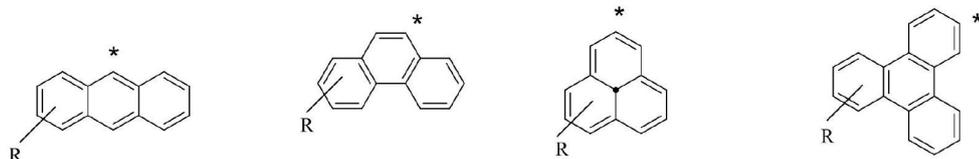
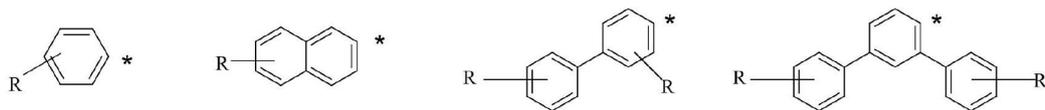


化学式 2

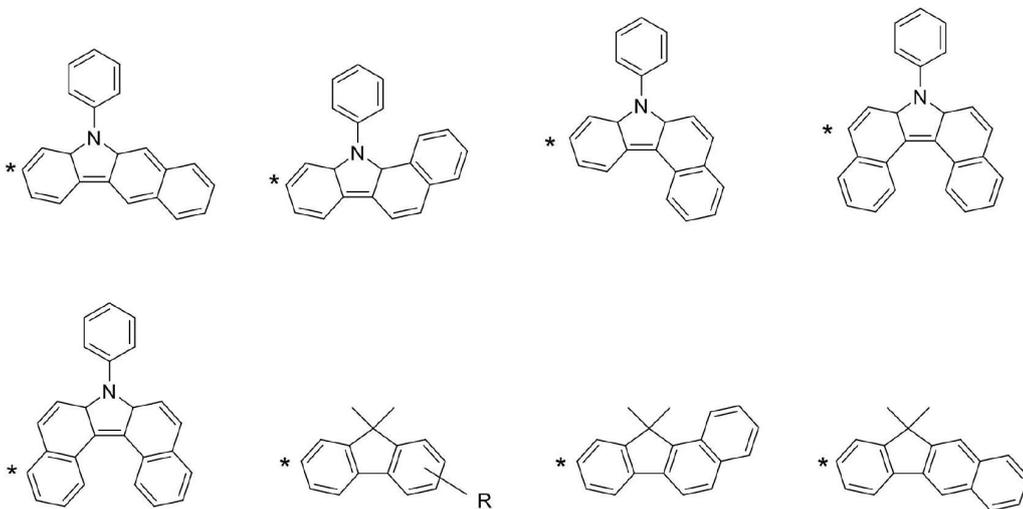
化学式 3

化学式 4

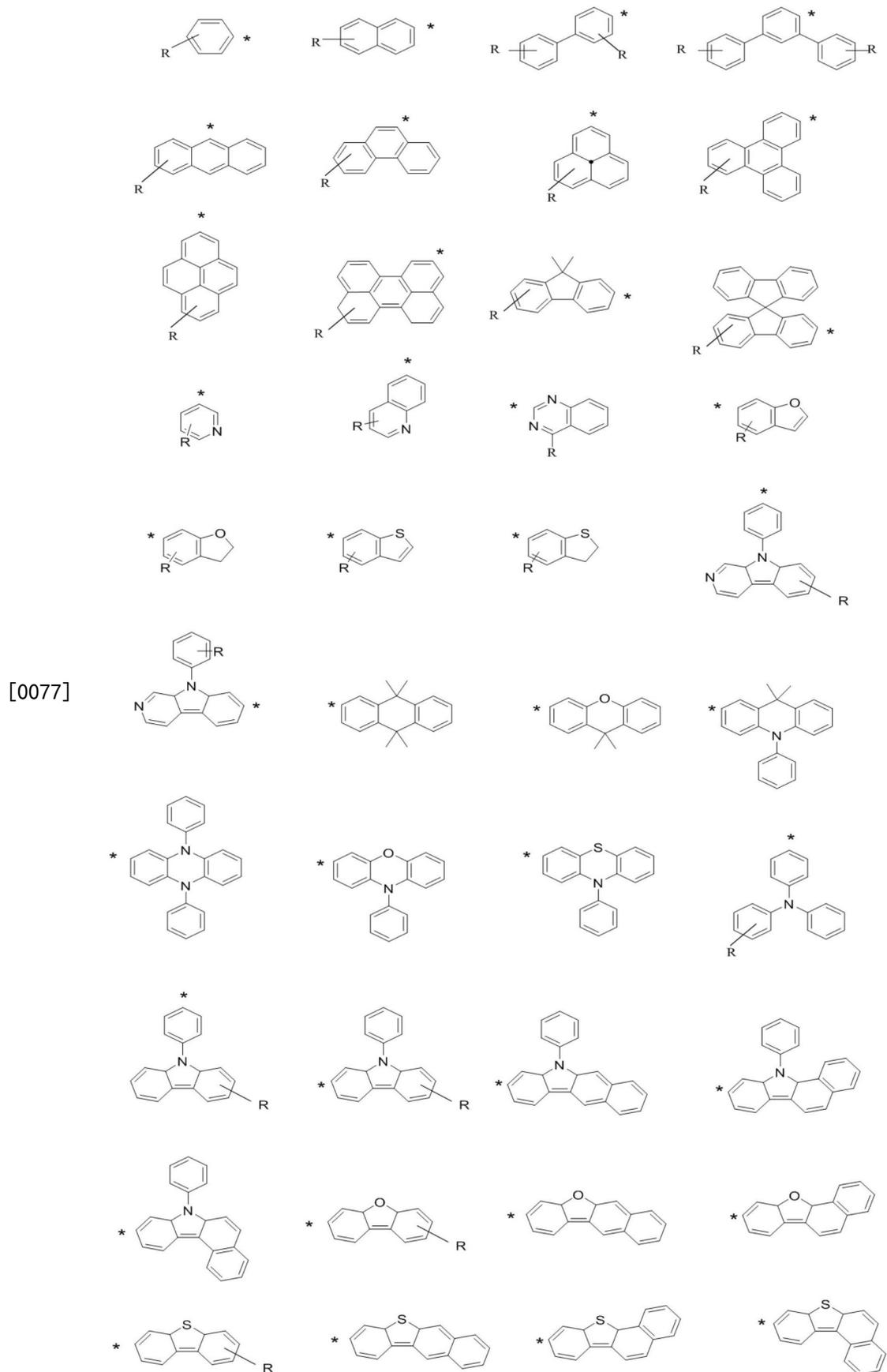
[0074] 进一步优选,所述Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地选自以下结构:



[0075]

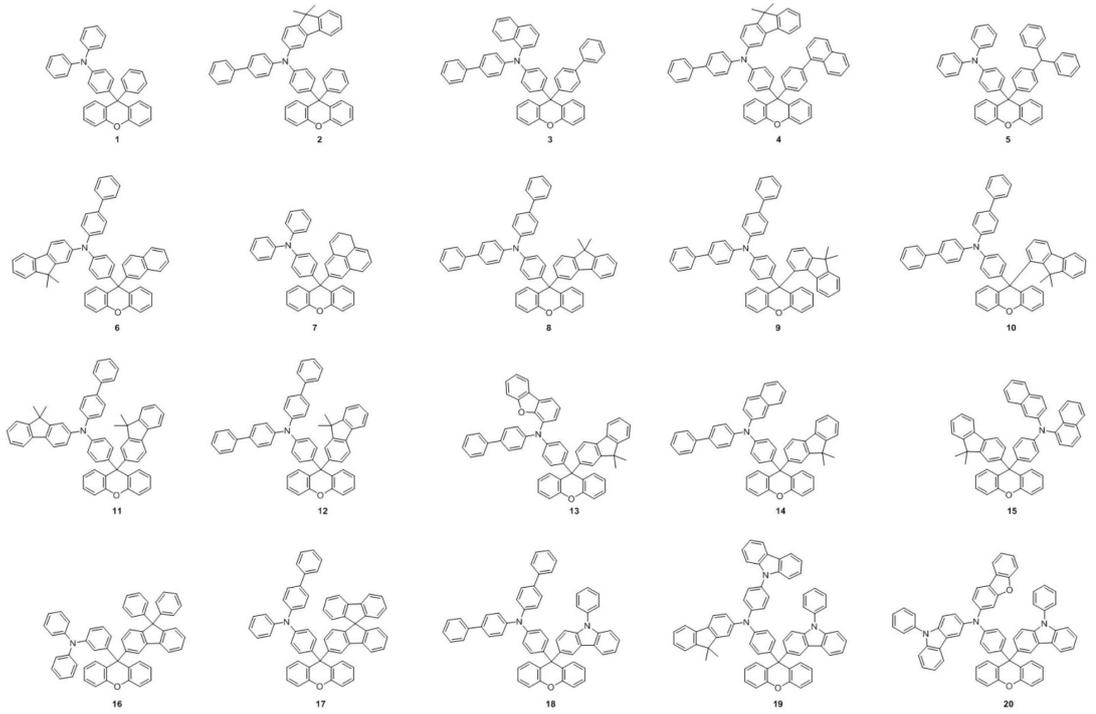


[0076] 所述Ar<sub>3</sub>选自以下结构:

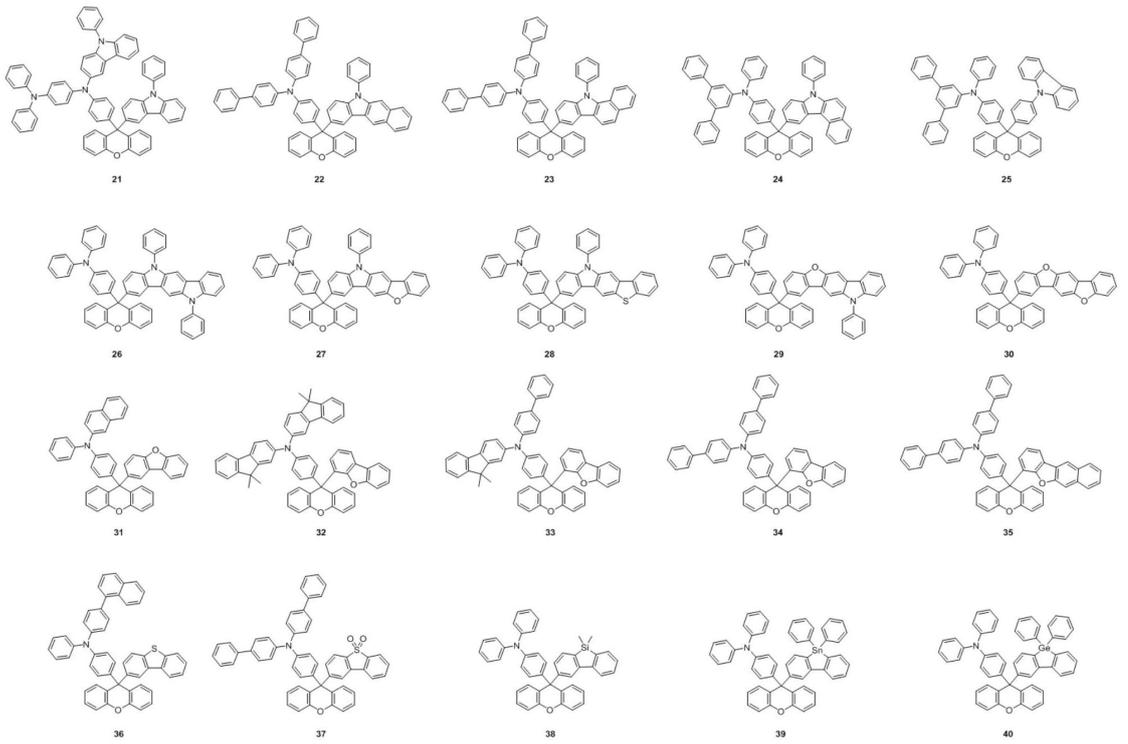


基;其中,所述烷基为直链烷基、支链烷基、环烷基、至少1个取代基取代的直连烷基、至少1个取代基取代的支链烷基或至少1个取代基取代的环烷基;其中,所述取代基独立的选自卤素、氰基、羟基和巯基中的一种或几种。所述芳基优选为未取代的芳基或至少1个取代基取代的芳基;其中,所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基;所述芳基烷基优选为未取代的芳基烷基或至少1个取代基取代的芳基烷基;其中,所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基;所述芳基烷氧基优选为未取代的芳基烷氧基或至少1个取代基取代的芳基烷氧基;其中,所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基;所述芳基烷巯基优选为未取代的芳基烷巯基或至少1个取代基取代的芳基烷巯基;其中,所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基;所述杂芳基优选为未取代的杂芳基或至少1个取代基取代的杂芳基;其中,杂芳基中的杂原子为氮、硫或氧;所述取代基独立的选择卤素、氨基、氰基、硝基、羟基或巯基;且所述—R表示在其所在苯环的任意位置。

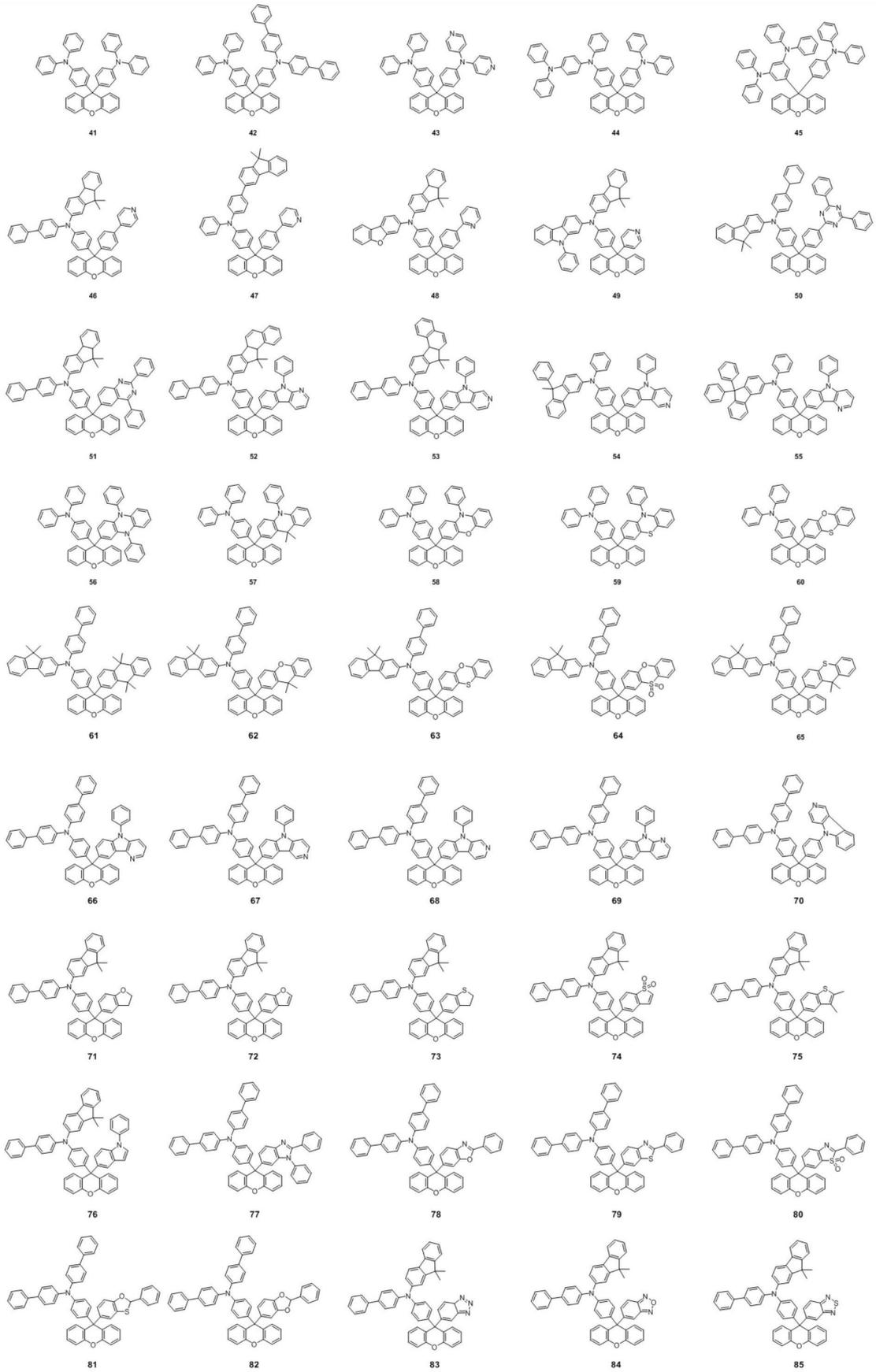
[0079] 最优选,所述机电致发光化合物选自化学式1-135所示结构的化合物:

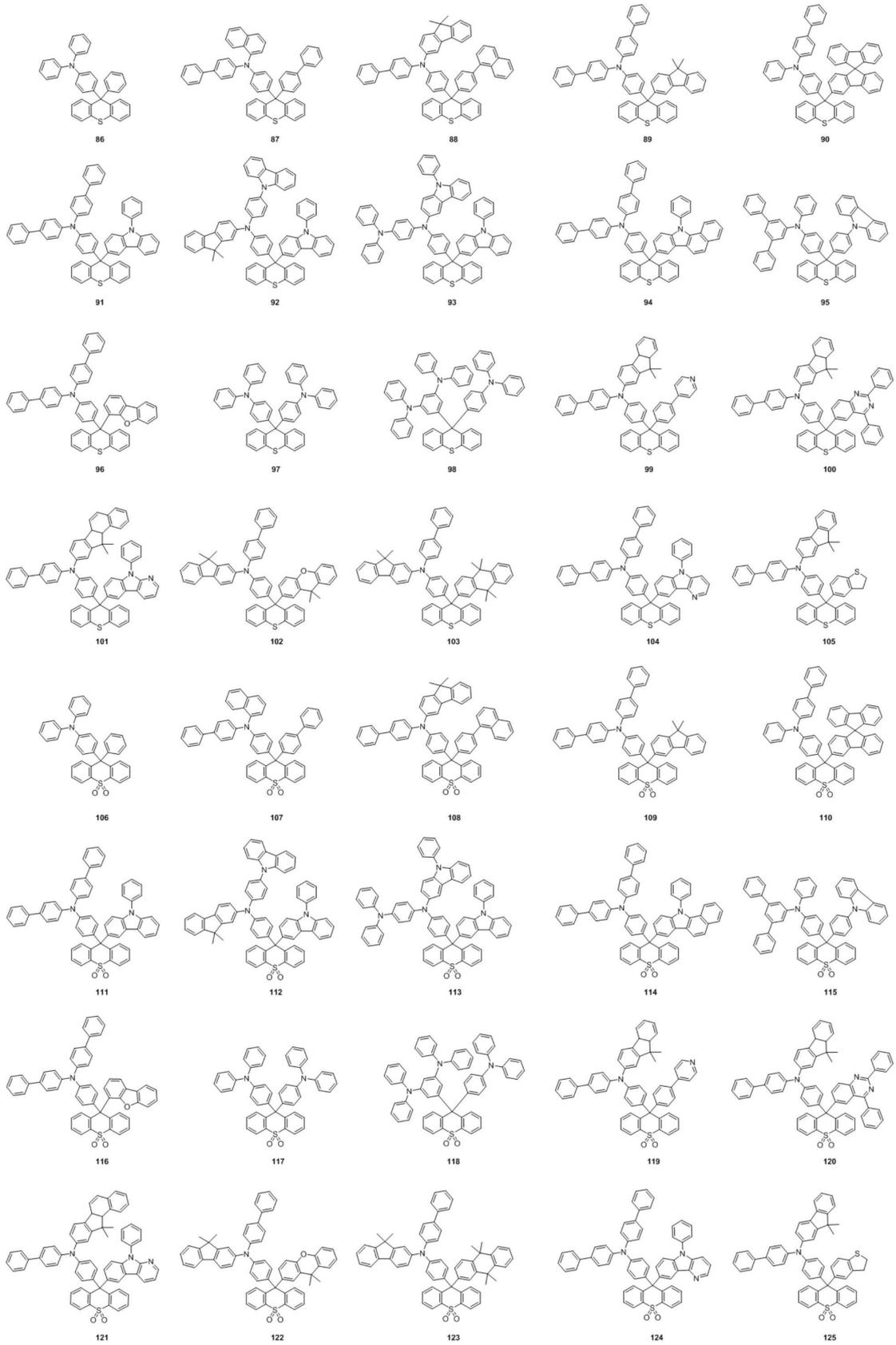


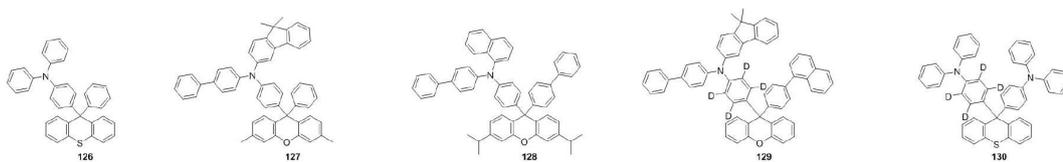
[0080]



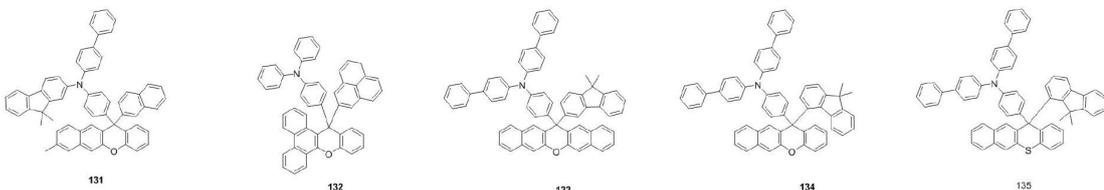
[0081]







[0083]



[0084] 本发明还提供一种有机电致发光化合物的制备方法,包括以下步骤:

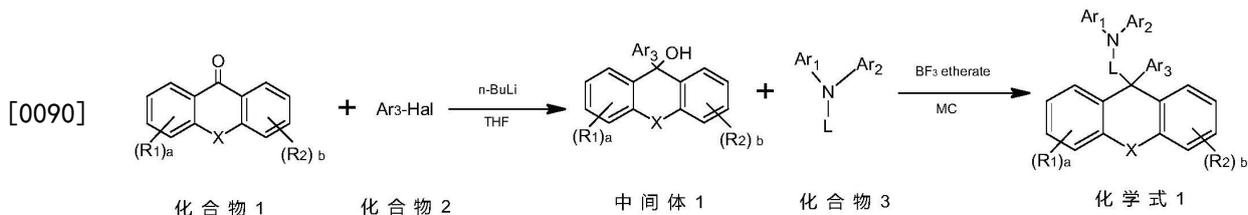
[0085] 步骤1、中间体1的制备

[0086] 将化合物2溶于四氢呋喃,接着加入正丁基锂,搅拌均匀,再加入用四氢呋喃溶解的化合物1,室温下进行搅拌反应,制备得到中间体1;

[0087] 步骤2、化学式1所示化合物的制备

[0088] 将中间体1和化合物3溶解于二氯甲烷,接着加入溶解于二氯甲烷中的三氟化硼乙醚,室温下进行搅拌反应,制备得到化学式1所示的化合物;

[0089] 其合成路线如下:

[0091] 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 、 $X$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $L$ 、及 $a$ 和 $b$ 如上述化学式1中所定义,并且 $Hal$ 表示卤素。[0092] 优选所述步骤1具体包括以下步骤:在反应容器中加入化合物2和四氢呋喃之后,在氮气氛围下使用所述容器冷却到 $-78^{\circ}\text{C}$ ;接着将正丁基锂缓慢逐滴添加到前述混合物中,在 $-78^{\circ}\text{C}$ 下搅拌混合物30分钟后,将其在室温下搅拌3小时,并且冷却到 $-78^{\circ}\text{C}$ ;此后,将溶解于四氢呋喃中的化合物1缓慢逐滴添加到混合物中;添加后,使反应温度缓慢升温到室温,并且搅拌混合物16小时;接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应,并且用乙酸乙酯萃取反应溶液;接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用管柱色谱法纯化剩余物质获得中间体1。

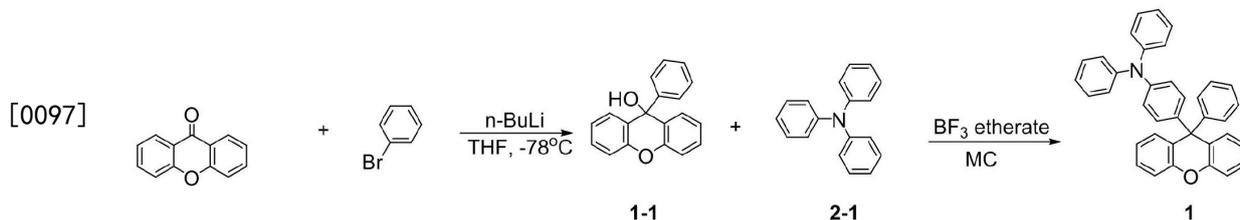
[0093] 优选所述步骤2具体包括以下步骤:将中间体1、化合物3和二氯甲烷加入反应容器中之后,用氮气充分置换空气三次;将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚缓慢逐滴添加到前述混合物中;在室温下搅拌混合物2小时后,用蒸馏水淬灭,并且用二氯甲烷萃取混合物;接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;用柱色谱法纯化剩余物质获得化学式1所示的化合物。

[0094] 本发明还提供包含上述有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

[0095] 优选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两电极之间的有机物层,其中,所述有机物层中包含有至少一种化学式1所示结构的化合物;化学式1所示结构的化合物可以是单一形态或与其它物质混合存在于有机物层中。上述材料可以包含单独的根据本发明的有机电致发光化合物,或可进一步包括一般用于有机电致发光材料的常

规材料。所述第一和第二电极中的一个为阳极，且另一个为阴极。所述有机物层包含发光层，并且进一步包含至少一个选自空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层以及电子阻挡层组成的群组的层。

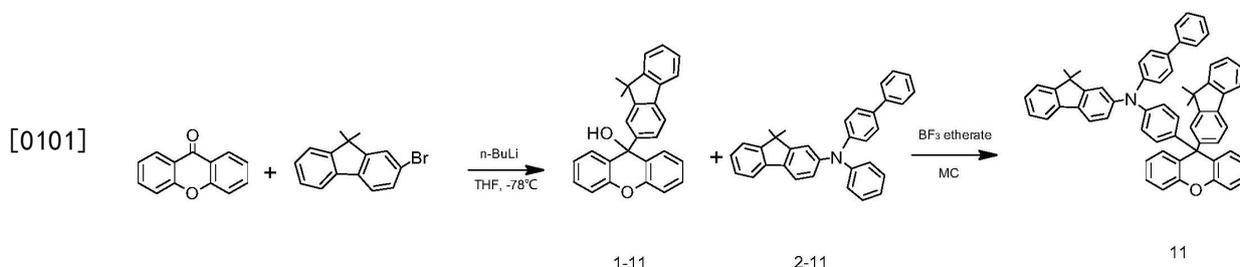
[0096] 实施例1:制备化合物1



[0098] 在反应容器中加入溴苯 (60mmol) 和200mL四氢呋喃之后，在氮气氛围下使用所述容器冷却到-78℃。接着将正丁基锂 (2.5M, 60mmol) 缓慢逐滴添加到混合物中。在-78℃下搅拌混合物30分钟后，将其在室温下搅拌3小时，并且冷却到-78℃。此后，将溶解于200mL四氢呋喃中的占吨酮 (60mmol) 缓慢逐滴添加到混合物中。添加后，使反应温度缓慢升温到室温，并且搅拌混合物16小时。接着将氯化铵水溶液添加到反应溶液中以完成反应，并且用乙酸乙酯萃取反应溶液。接着使用硫酸镁干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用管柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1-1 (13.15g, 产率为80%, MW:274.23)。

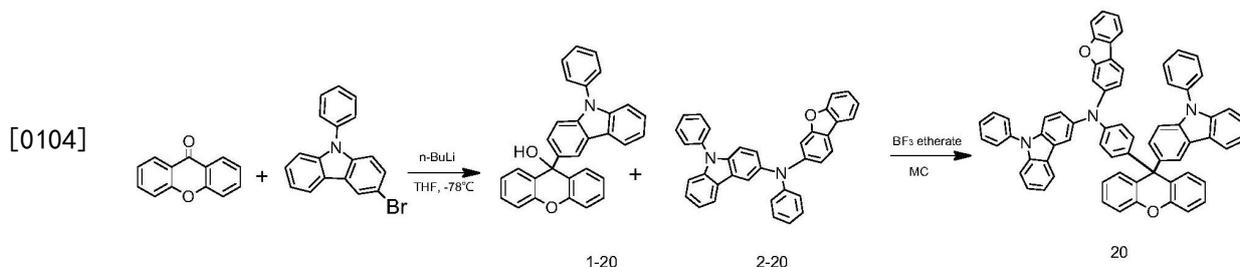
[0099] 将化合物1-1 (45mmol)、三苯基胺 (46mmol) 和500L二氯甲烷加入反应容器之中后，用氮气充分置换空气三次。将溶解于100mL二氯甲烷中的三氟化硼乙醚 (46mmol) 缓慢逐滴添加到混合物中。在室温下搅拌混合物2小时后，用蒸馏水淬灭，并且用二氯甲烷萃取混合物。接着使用硫酸钠干燥萃取的有机层，并且使用旋转式蒸发器去除溶剂。用柱色谱法纯化剩余物质获得化合物1 (20.30g, 产率为90%, MW:501.33)。

[0100] 实施例2:制备化合物11



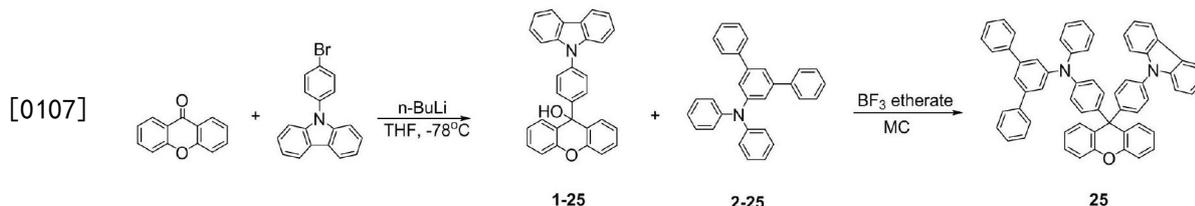
[0102] 按照实施例1的方法制备化合物11 (产率为83%, MW:810.0)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-11代替中间体1-1,使用中间体2-11代替中间体2-1。

[0103] 实施例3:制备化合物20



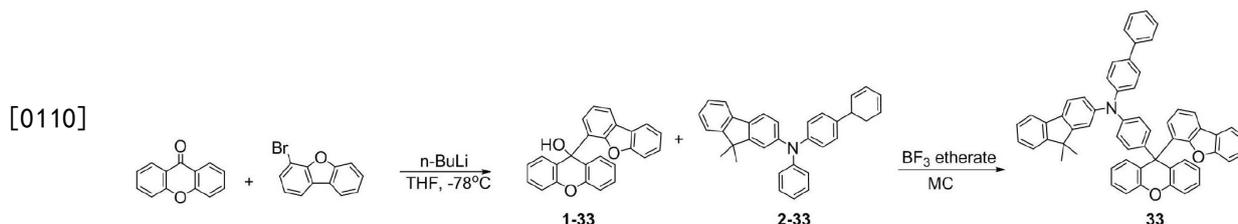
[0105] 按照实施例1的方法制备化合物20 (产率为79%, MW:921.11)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-20代替中间体1-1,使用中间体2-20代替中间体2-1。

[0106] 实施例4:制备化合物25



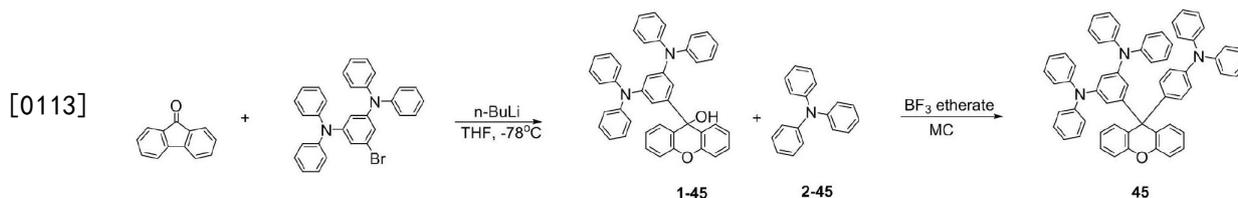
[0108] 按照实施例1的方法制备化合物25(产率为83%,MW:818.42)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-25代替中间体1-1,使用中间体2-25代替中间体2-1。

[0109] 实施例5:制备化合物33



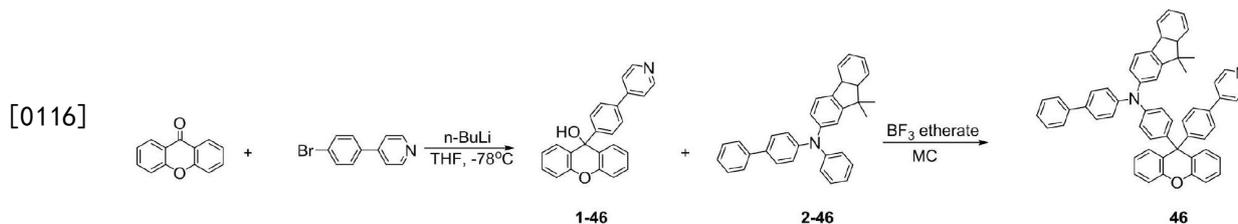
[0111] 按照实施例1的方法制备化合物33(产率为77%,MW:783.83)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-33代替中间体1-1,使用中间体2-33代替中间体2-1。

[0112] 实施例6:制备化合物45



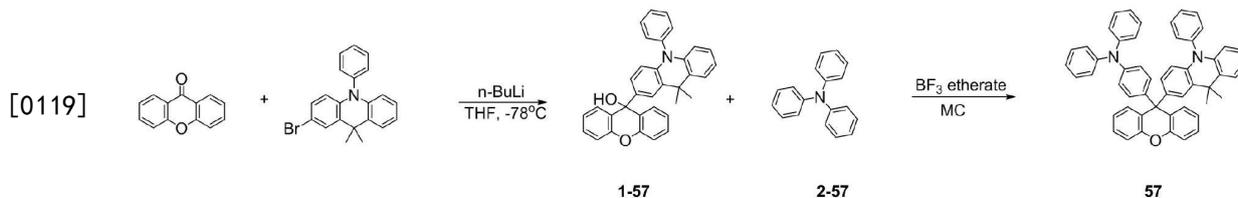
[0114] 按照实施例1的方法制备化合物45(产率为84%,MW:835.21)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-45代替中间体1-1,使用中间体2-45代替中间体2-1。

[0115] 实施例7:制备化合物46



[0117] 按照实施例1的方法制备化合物46(产率为82%,MW:772.45)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-46代替中间体1-1,使用中间体2-46代替中间体2-1。

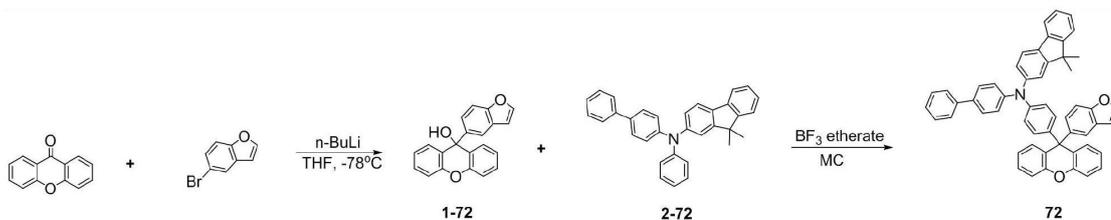
[0118] 实施例8:制备化合物57



[0120] 按照实施例1的方法制备化合物57(产率为79%,MW:708.81)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-57代替中间体1-1,使用中间体2-57代替中间体2-1。

## [0121] 实施例9:制备化合物72

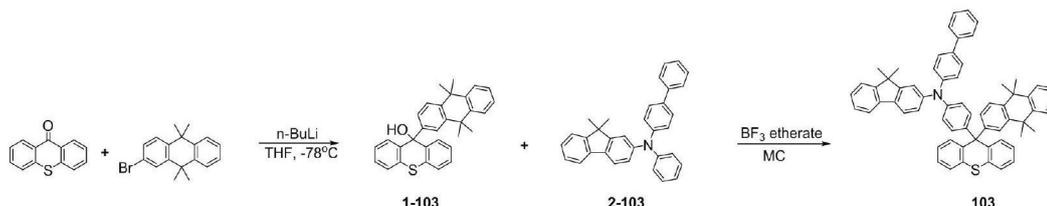
[0122]



[0123] 按照实施例1的方法制备化合物72(产率为84%,MW:733.39)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-72代替中间体1-1,使用中间体2-72代替中间体2-1。

## [0124] 实施例10:制备化合物103

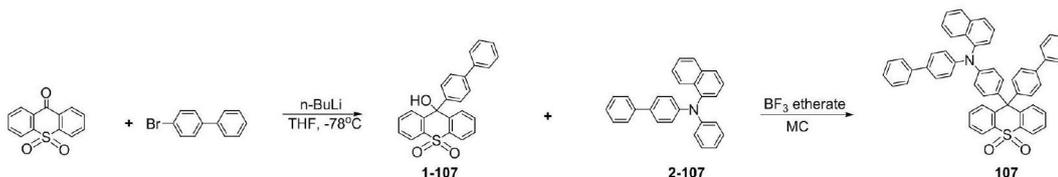
[0125]



[0126] 按照实施例1的方法制备化合物103(产率为85%,MW:867.44)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-103代替中间体1-1,使用中间体2-103代替中间体2-1。

## [0127] 实施例11:制备化合物107

[0128]



[0129] 按照实施例1的方法制备化合物41(产率为87%,MW:651.39)。与实施例1的不同之处在于使用中间体1-107代替中间体1-1,使用中间体2-107代替中间体2-1。

## [0130] 实施例12:制造含有化合物1的有机电致发光器件

[0131] 将涂层厚度为 $1500 \text{ \AA}$ 的ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。将已经准备好的ITO透明电极上蒸镀厚度为50nm的4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯胺(2-TNATA)作为空穴注入层。然后将化合物1在形成的空穴注入层上面真空蒸镀厚度为30nm的空穴传输层。然后在上述空穴传输层上蒸镀厚度为30nm的蓝色主体材料9,10-二(2-萘基)蒽(ADN)和掺杂材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C<sup>2</sup>)吡啶甲酰合铱(FIrpic)。主体材料和掺杂材料的重量比为95:5。接着在上述发光层上真空蒸镀厚度为40nm的TPBi作为空穴阻挡层及电子传输层。在上述电子传输层上真空蒸镀厚度为0.5nm氟化锂(LiF),作为电子注入层。最后蒸镀厚度为150nm的铝作为阴极,以此完成了有机电致发光器件的制备。对得到的器件的性能发光特性测试,测量采用KEITHLEY 2400型源测量单元,CS-2000分光辐射亮度计,以评价驱动电压,发光亮度,发光效率。

## [0132] 实施例13:制造含有化合物11的有机电致发光器件

[0133] 将实施例12中的化合物1替换为化合物11,其他方法相同,制作含有化合物11的有机电致发光器件。

- [0134] 实施例14:制造含有化合物20的有机电致发光器件
- [0135] 将实施例12中的化合物1替换为化合物20,其他方法相同,制作含有化合物20的有机电致发光器件。
- [0136] 实施例15:制造含有化合物25的有机电致发光器件
- [0137] 将实施例12中的化合物1替换为化合物25,其他方法相同,制作含有化合物25的有机电致发光器件。
- [0138] 实施例16:制造含有化合物33的有机电致发光器件
- [0139] 将实施例12中的化合物1替换为化合物33,其他方法相同,制作含有化合物33的有机电致发光器件。
- [0140] 实施例17:制造含有化合物45的有机电致发光器件
- [0141] 将实施例12中的化合物1替换为化合物45,其他方法相同,制作含有化合物45的有机电致发光器件。
- [0142] 实施例18:制造含有化合物46的有机电致发光器件
- [0143] 将实施例12中的化合物1替换为化合物46,其他方法相同,制作含有化合物46的有机电致发光器件。
- [0144] 实施例19:制造含有化合物57的有机电致发光器件
- [0145] 将实施例12中的化合物1替换为化合物57,其他方法相同,制作含有化合物57的有机电致发光器件。
- [0146] 实施例20:制造含有化合物72的有机电致发光器件
- [0147] 将实施例12中的化合物1替换为化合物72,其他方法相同,制作含有化合物72的有机电致发光器件。
- [0148] 实施例21:制造含有化合物103的有机电致发光器件
- [0149] 将实施例12中的化合物1替换为化合物103,其他方法相同,制作含有化合物103的有机电致发光器件。
- [0150] 实施例22:制造含有化合物107的有机电致发光器件
- [0151] 将实施例12中的化合物1替换为化合物107,其他方法相同,制作含有化合物107的有机电致发光器件。
- [0152] 实施例23:制造含有NPD的有机电致发光器件
- [0153] 按照实施例12的方法,将空穴传输层的材料由化合物1替换为N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPD),其他方法相同,制作含有NPD的有机电致发光器件。
- [0154] 表1为本发明实施例制备的化合物以及NPD制备的有机电致发光器件的发光特性测试结果。
- [0155] 表1

实施例	化合物	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	效率(cd/A)	寿命 (hrs)
实施例 12	1	20	7.1	6100
实施例 13	11	20	7.1	6200
实施例 14	20	20	7.2	5800
实施例 15	25	20	7.3	6000
实施例 16	33	20	7.2	5700
实施例 17	45	20	7.4	5700
实施例 18	46	20	7.1	6000
实施例 19	57	20	7.1	5900
实施例 20	72	20	7.2	6200
实施例 21	103	20	7.3	6000
实施例 22	107	20	7.2	5800
实施例 23	NPD	20	4.2	3300

[0156] 从上表可看出本发明提供的化合物有适合的玻璃态转变温度,并且由本发明的化合物作为空穴传输层制备的器件的发光效率及寿命相对于由NPD作为空穴传输层制备的器件有显著的提高。

[0158] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。