



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104893713 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201510267837. 7

C07C 13/72(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 05. 22

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路 11 号

(72) 发明人 盛磊 石宇 李庆 陈晓伟
李京键 祝艳华

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限
公司 11212

代理人 王澎

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页 附图3页

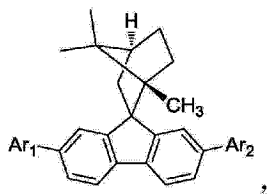
(54) 发明名称

一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料及其应用

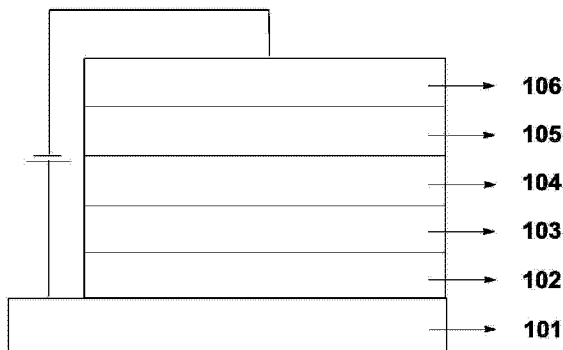
(57) 摘要

本发明涉及一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料，其特征在于，该有机电致发光材料以茈环为中心，将樟脑分子的结构单元引入茈环的 9 位，且在茈环的 2 位、7 位引入相同的芳香

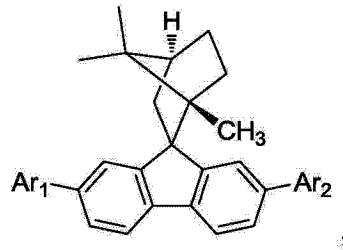
取代基团，具有如下结构：



其中，Ar₁和 Ar₂相同，均为含取代基或不取代基的芳香环或芳香杂环。该材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以作为发光材料，尤其是蓝色发光材料，应用在有机电致发光领域中。



1. 一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料，其特征在于，该有机电致发光材料以茈环为中心，将樟脑分子的结构单元引入茈环的9位，且在茈环的2位、7位引入相同的芳香取代基团，具有如下结构：



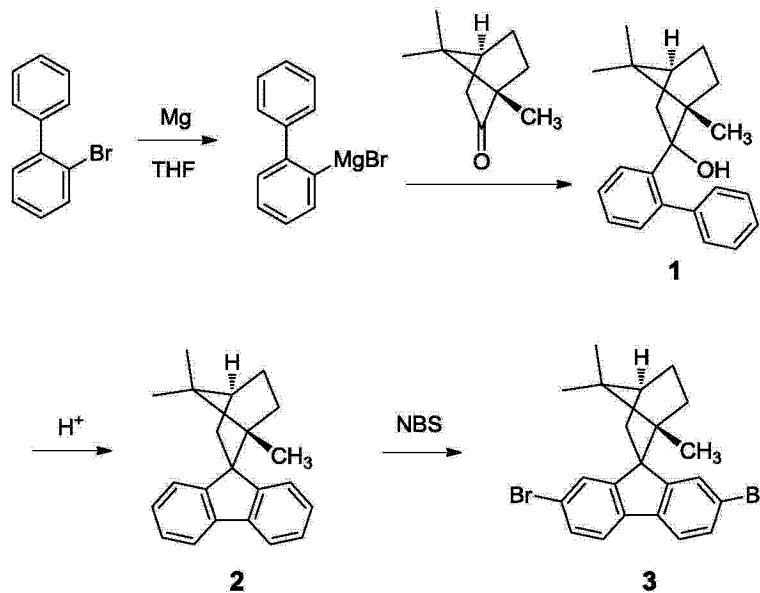
其中，Ar₁和 Ar₂相同，均为含取代基或不含取代基的芳香环或芳香杂环。

2. 根据权利要求1所述一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料，其特征在于，所述 Ar₁和 Ar₂的分子量在 77-500 之间。

3. 根据权利要求1或2所述一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料，其特征在于，所述 Ar₁和 Ar₂均为含有取代基或不含取代基的苯基、萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、茈基、芘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N- 取代咪唑基。

4. 一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 以 2- 溴联苯和樟脑为原料，经格氏、关环、溴代三步反应，得到中间体化合物 3，反应式如下：



(2) 以化合物 3 为原料，与底物结构的硼酸进行交叉偶联反应，所述底物结构为含取代基或不含取代基的芳香环或芳香杂环，得到所述含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料。

5. 根据权利要求4所述一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，所述底物结构的分子量在 77-500 之间。

6. 根据权利要求4或5所述一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料的制备方法，其特征在于，所述底物结构为含有取代基或不含取代基的苯基、萘基、菲基、蒽基、荧蒽

基、茈基、茈基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N- 取代咪唑基。

7. 一种如权利要求 1 至 3 任一项所述含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料在有机电致发光领域中的应用, 其特征在于, 该材料作为蓝色发光材料。

8. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 包括至少一层含有如权利要求 1 至 3 任一项所述含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料的功能层。

9. 根据权利要求 8 所述一种有机电致发光器件, 其特征在于, 所述功能层为发光层。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述一种有机电致发光器件, 其特征在于, 该有机电致发光器件为蓝色 OLED 器件。

一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光材料及其应用,具体涉及一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域作为蓝色发光材料的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管 (OLED) 产生于上世纪 80 年代,经过二十余年的发展,该技术已逐步走向成熟,目前,有机电致发光技术,主要被应用在两个领域中,分别为全彩显示和白光照明,基于 OLED 显示技术的商品,已经逐步实现产业化,比如,在智能手机、曲面电视等商品中,已经较广泛地应用了该项技术。

[0003] OLED 器件是显示面板的子结构单元,从材料划分, OLED 器件可以分为小分子器件和高分子器件,从颜色划分,可以分为蓝光、绿光、红光、黄光器件等,在小分子器件中,蓝光器件的发展尚不够成熟,蓝光器件的色纯度、效率和寿命都有待提高。

[0004] 在已有的报道中,蓝色发光器件的中心结构,最常见的是葱,其次是茈、茈等闭环有机分子,在茈类分子中,以 9,9'-螺二茈最为常见,9,9'-螺二茈具有相互交叉的平面结构,能够有效避免分子聚集,增加材料的薄膜稳定性,不过,9,9'-螺二茈分子的荧光量子效率相对偏低,其发光效率常常不及葱类,对茈类结构的另一种修饰方式,是在茈的 9 位引入开环碳链,这类修饰有时可以获得较高的荧光量子效率,但材料的稳定性却不及 9,9'-螺二茈。

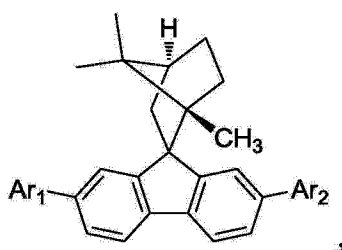
发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料,该类材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以作为发光材料,尤其是蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

[0006] 樟脑是一种常见的天然产物,樟脑分子具有大位阻的环状烷基结构,且价格低廉,适合作为大位阻取代基使用,将樟脑分子的结构单元引入茈环,有利于保持茈类分子的空间位阻和薄膜稳定性,同时,茈类分子具有较好的发光性能,且其 2 位和 7 位具有较高的化学活性,可以进行适当的化学修饰,将樟脑分子的空间位阻和茈类分子的发光性能相结合,是本发明所述材料的结构设计基础。

[0007] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料,该有机电致发光材料以茈环为中心,将樟脑分子的结构单元引入茈环的 9 位,且在茈环的 2 位、7 位引入相同的芳香取代基团,具有如下结构:

[0008]



[0009] 其中, Ar_1 和 Ar_2 相同, 均为含取代基或不含取代基的芳香环或芳香杂环。

[0010] 在上述技术方案的基础上, 本发明还可以做如下改进。

[0011] 进一步, 所述 Ar_1 和 Ar_2 的分子量在 77-500 之间。

[0012] 进一步, 所述 Ar_1 和 Ar_2 均为含有取代基或不含取代基的苯基、萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、芴基、茚基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N-取代咪唑基。上述基团的取代基可以是烷基, 优选为甲基、己基、叔丁基。

[0013] 本发明的有益效果是:

[0014] 本发明提供了一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料, 并提供了该类材料的制备方法, 以该材料作为蓝色发光材料制作的有机电致发光器件 (例如蓝色 OLED 器件), 展示了较好的效能, 其特点在于:

[0015] 1. 通过一定的化学方法, 将樟脑结构单元引入到茈环之上, 制备了含有樟脑取代基的茈类小分子有机电致发光材料。

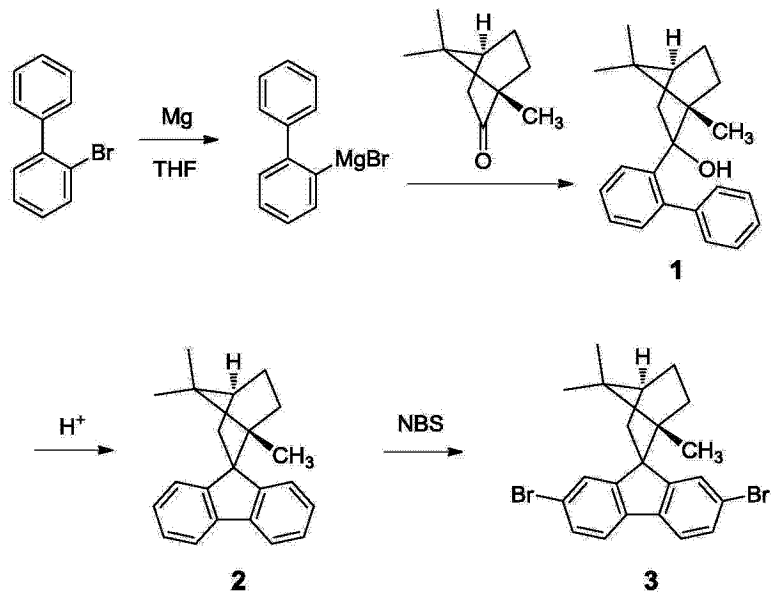
[0016] 2. 该类材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级, 可以作为蓝色发光材料, 应用在有机电致发光领域中。

[0017] 3. 以该类材料作为蓝色发光材料制作的有机电致发光器件, 展示了较好的效能, 器件 CIE 坐标 (0.15-0.18, 0.06-0.15), 是一类色纯度较好的深蓝色发光器件, 器件的最大亮度 1600-6100 cd/m^2 , 最大电流效率 1.6-2.2 cd/A , 器件效率良好。

[0018] 本发明还涉及了一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0019] (1) 以 2-溴联苯和樟脑为原料, 经格氏、关环、溴代三步反应, 得到中间体化合物 3, 反应式如下:

[0020]



[0021] (2) 以化合物 3 为原料,与底物结构的硼酸进行交叉偶联反应,所述底物结构为含取代基或不取代基的芳香环或芳香杂环,得到所述含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料。

[0022] 本发明通过上述制备方法可以制备上述含有樟脑取代基的茈类小分子有机电致发光材料。

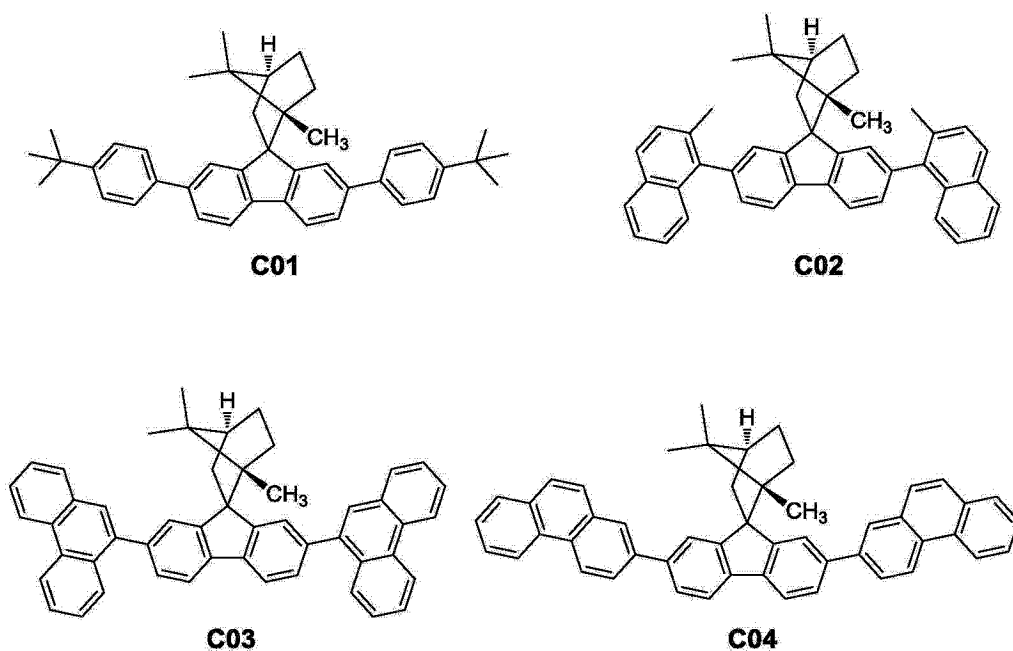
[0023] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0024] 进一步,所述底物结构的分子量在 77-500 之间。

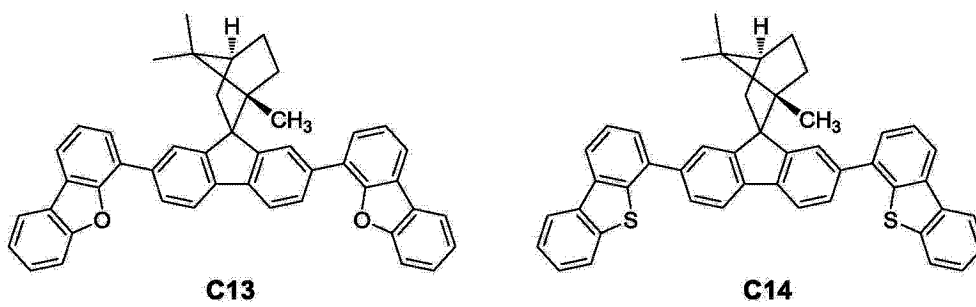
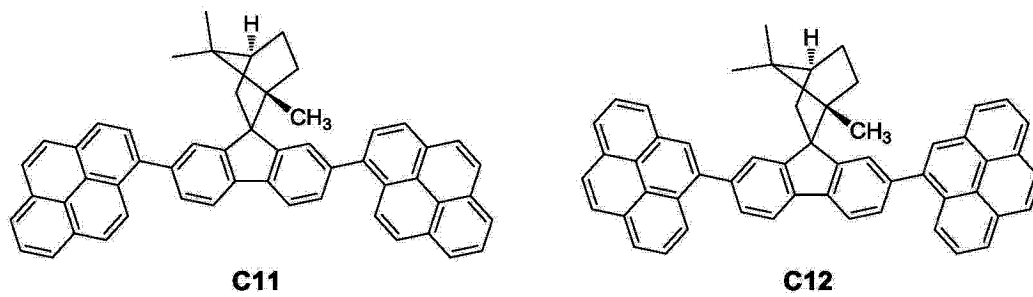
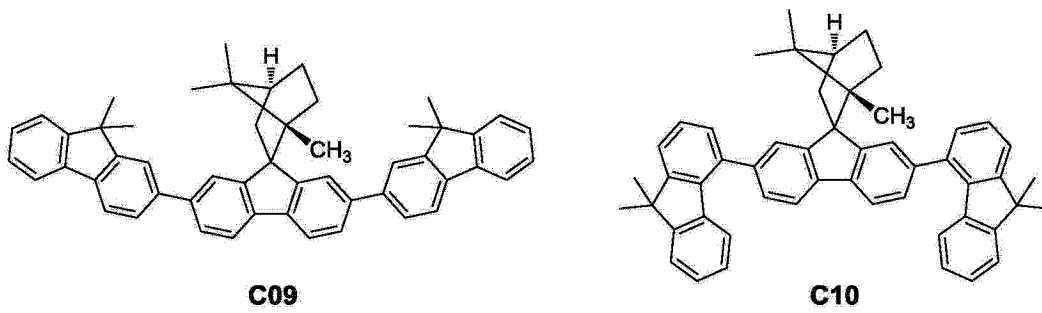
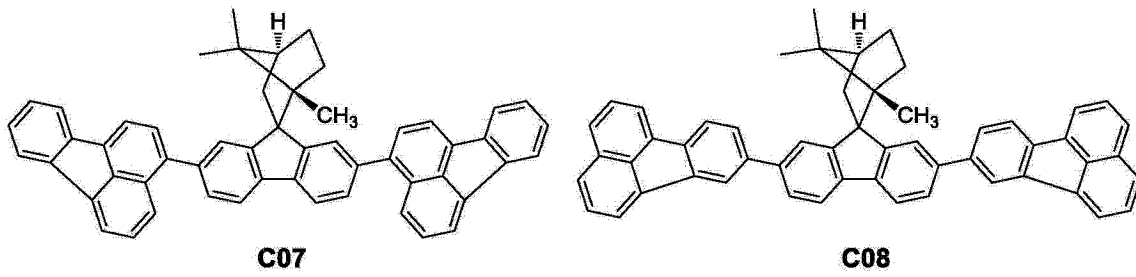
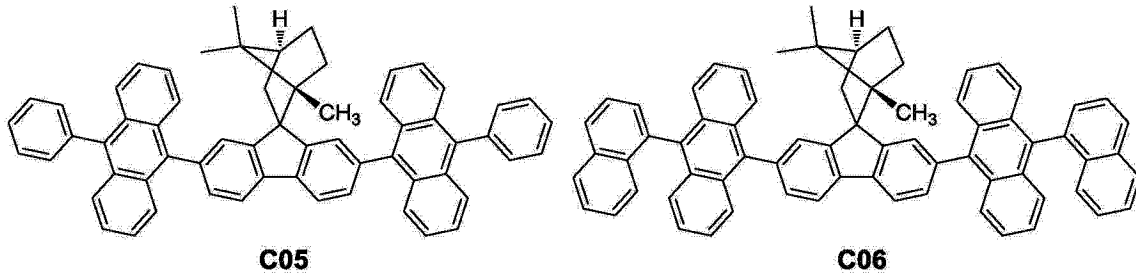
[0025] 进一步,所述底物结构为含有取代基或不取代基的苯基、萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、茈基、芘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N-取代咪唑基。上述基团的取代基可以是烷基,优选为甲基、己基、叔丁基。

[0026] 以下所列化合物 C01-C16,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

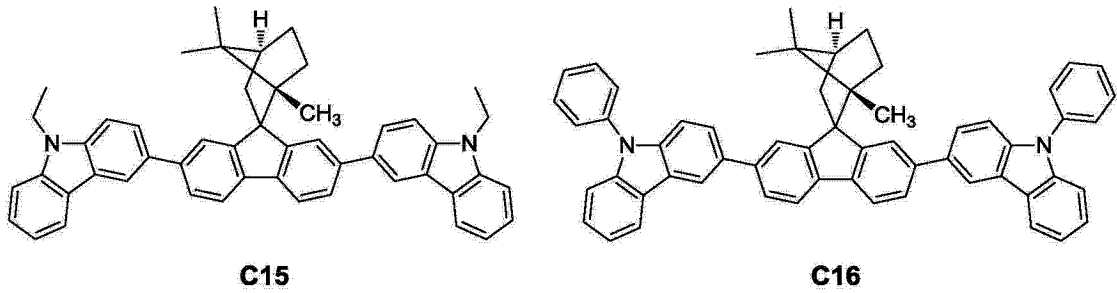
[0027]



[0028]



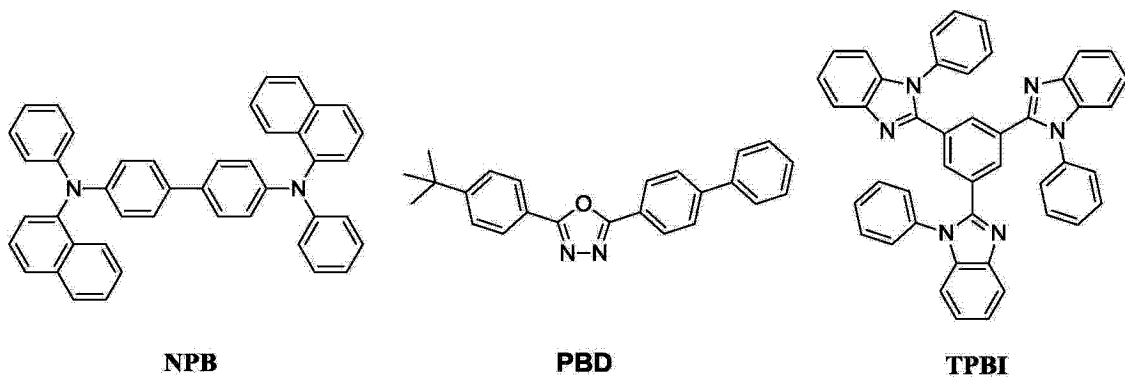
[0029]



[0030] 本发明提供了一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料,并提供了该类材料的制备方法,同时,本发明还将提供上述材料作为蓝色发光材料用于有机电致发光领域的应用实例,尤其是用于有机电致发光器件的发光层的应用实例,所述实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

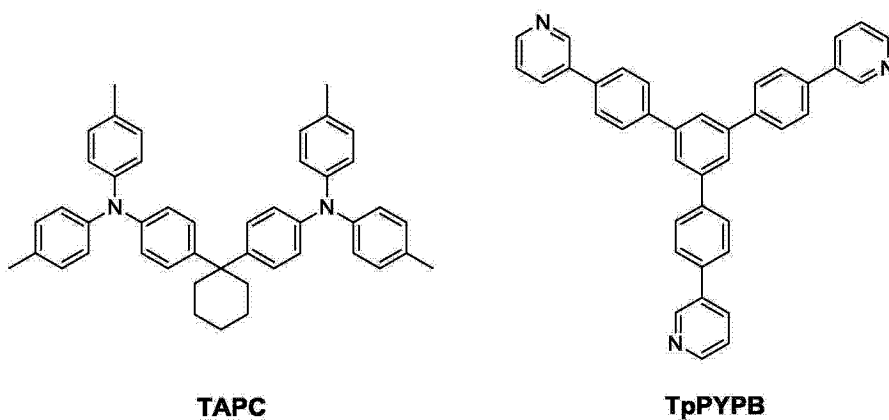
[0031] 所制备的有机电致发光器件(例如蓝色 OLED 器件)一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(本发明涉及的有机电致发光材料)、电子传输层(PBD+TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示。

[0032]



[0033] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其它材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用 TAPC 等代替,电子传输层可以用 TpPYPB 等代替,这些材料的分子结构式如下:

[0034]



附图说明

[0035] 图 1 为本发明所制备的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为ITO 导电玻璃衬底 (101)、空穴传输层 (102)、发光层 (103)、电子传输层 (104)、电子注入层 (105) 和阴极层 (106), 其中发光层 (103) 涉及到本发明所述的含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料。

[0036] 图 2 为实施例 15 中,以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层,器件一的电压 - 电流密度曲线;

[0037] 图 3 为实施例 15 中,以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层,器件一的电压 - 亮度曲线;

[0038] 图 4 为实施例 15 中,以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层,器件一的电流密度 - 电流效率曲线;

[0039] 图 5 为实施例 15 中,以化合物 C01 作为有机电致发光器件一的发光层,器件一在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图。

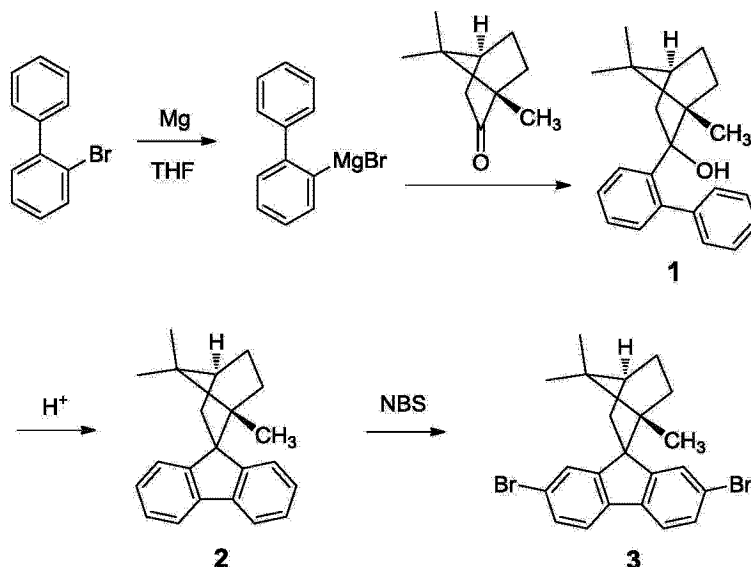
具体实施方式

[0040] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0041] 化合物制备实施例:

[0042] 实施例 1: 中间体 3 的制备

[0043]



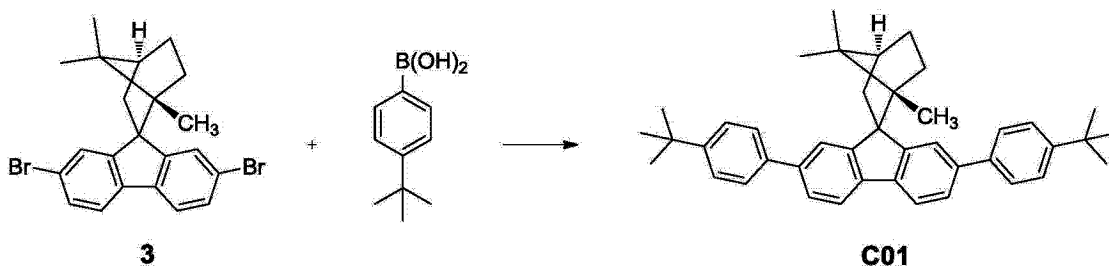
[0044] 化合物 1 的制备: 在 2L 三口烧瓶中加入镁片 (6.3g, 0.26mol), 将 2- 溴联苯 (60.6g, 0.26mol) 溶解在 300g THF 中, 置于恒压滴液漏斗, 一次性加入总量的 1/5, 开启搅拌, 升温至回流, 待反应引发后, 滴加剩余的 2- 溴联苯溶液, 1h 滴加完毕, 回流反应 3h, 降温至 40℃, 待用。将左旋樟脑 (33.5g, 0.22mol) 置于 1L 锥形瓶中, 加入 500g THF 溶解后, 转移至恒压滴液漏斗中, 然后缓慢滴入上述格氏试剂中, 保持滴加时的温度在 40-50℃ 之间, 40min 滴毕, 40-50℃ 保温反应 2h, 向上述体系中缓慢滴加 180g 质量浓度为 10% 的盐酸, 滴加完毕后, 搅拌 30min, 静置分层, 分液, 水相用 300g 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 减压脱去有机溶剂, 得到化合物 1 粗产品, 黄色粘稠液 71.6g。

[0045] 化合物 2 的制备:收集以上化合物 1 粗产品 71.6g,加入 220g 冰乙酸,升温至回流,加入 15 滴浓盐酸,保温反应 3h,停止反应,降温至 25℃,抽滤,300g 甲醇淋洗 1 次,得到淡褐色固体 52.8g,以异丙醇为溶剂重结晶,得到化合物 2,类白色固体 44.4g,收率 65.8%,MS(m/s):288.4。

[0046] 化合物 3 的制备:在 2L 三口瓶中,加入化合物 2(43.2g,0.15mol),1,2-二氯乙烷(580g),降温至 0℃,慢慢滴入 Br₂(28.8g,0.18mol),保温反应 12h,停反应,升温至 10℃,加入 200g 去离子水,20g NaHSO₃,搅拌 10min,分液,200mL 去离子水洗一次,分液,收集有机相,脱溶剂,得到化合物 3 粗产品,粗产品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为石油醚:二氯甲烷=6:1,进一步使用 2-丁酮为溶剂重结晶,得到化合物 3 精品 41.2g,收率 61.5%,高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₂₂H₂₂Br₂,理论值 446.0068,测试值 446.0072。

[0047] 实施例 2:化合物 C01 的制备

[0048]

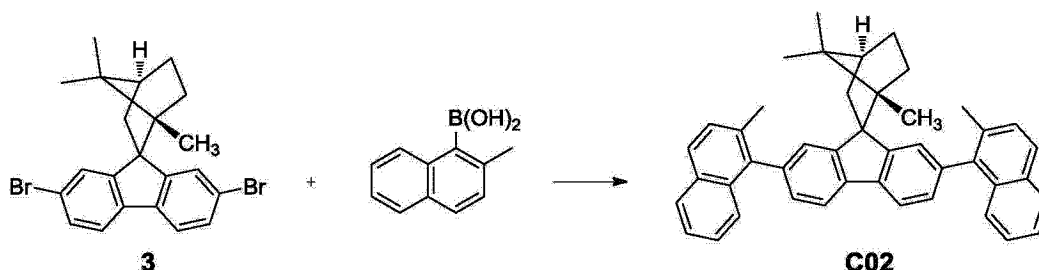


[0049] 在 250mL 三口瓶中,加入化合物 3(2.23g,5mmol),4-叔丁基苯硼酸(2.13g,12mmol),K₂CO₃(5.5g,40mmol),甲苯(85mL),去离子水(24mL),N₂保护,加入 Pd(PPh₃)₄(320mg),升温至回流,反应 16 小时,停反应,降温,分液,50mL 去离子水洗 1 次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=8:1(V/V),得到目标物 C01,粗品重量 2.4g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 330℃,得到 1.8g 目标物 C01,收率 65.2%。

[0050] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₄₂H₄₈,理论值 552.3756,测试值 552.3759。元素分析(C₄₂H₄₈),理论值 C:91.25,H:8.75,实测值 C:91.27,H:8.73。

[0051] 实施例 3:化合物 C02 的制备

[0052]



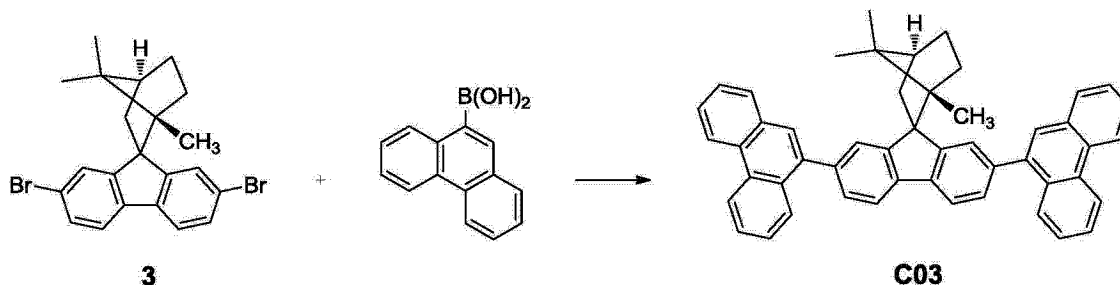
[0053] 在 250mL 三口瓶中,加入化合物 3(2.23g,5mmol),2-甲基萘-1-硼酸(2.23g,12mmol),K₂CO₃(5.5g,40mmol),甲苯(85mL),去离子水(24mL),N₂保护,加入 Pd(PPh₃)₄(320mg),升温至回流,反应 16 小时,停反应,降温,分液,50mL 去离子水洗 1 次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=8:1(V/V),得到目标物 C02,粗品重量 2.25g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度

330℃,得到 1.69g 目标物 C02,收率 59.1%。

[0054] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{44}H_{40}$,理论值 568.3130,测试值 568.3137。元素分析 ($C_{44}H_{40}$),理论值 C :92.91, H :7.09,实测值 C :92.94, H :7.06。

[0055] 实施例 4 :化合物 C03 的制备

[0056]

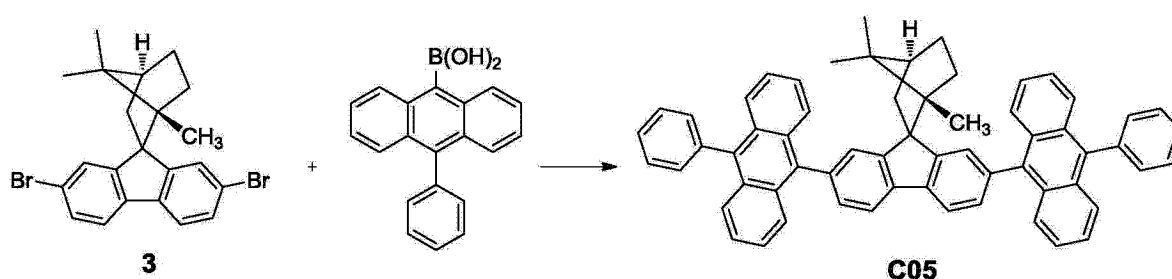


[0057] 在 250mL 三口瓶中,加入化合物 3(2.23g,5mmol),9-菲硼酸(2.66g,12mmol), K_2CO_3 (5.5g,40mmol),甲苯(85mL),去离子水(24mL), N_2 保护,加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg),升温至回流,反应 16 小时,停反应,降温,分液,50mL 去离子水洗 1 次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷 :二氯甲烷 = 6:1(V/V),得到目标物 C03,粗品重量 2.66g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 340℃,得到 2.08g 目标物 C03,收率 65.0%。

[0058] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{40}$,理论值 640.3130,测试值 640.3138。元素分析 ($C_{50}H_{40}$),理论值 C :93.71, H :6.29,实测值 C :93.76, H :6.24。

[0059] 实施例 5 :化合物 C05 的制备

[0060]

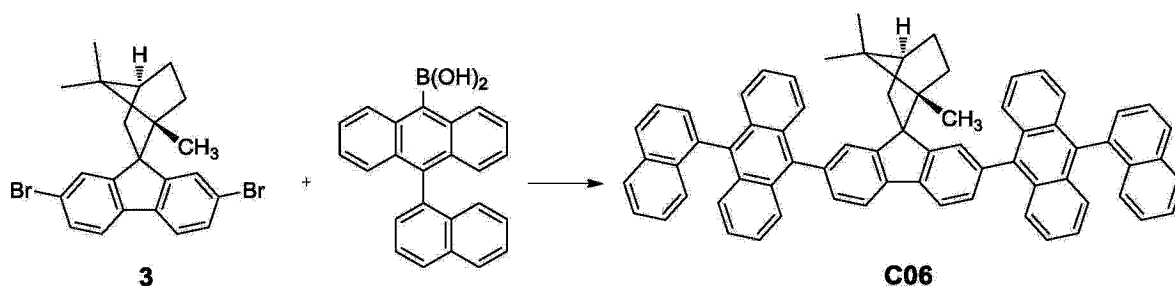


[0061] 在 250mL 三口瓶中,加入化合物 3(2.23g,5mmol),10-苯基萘-9-硼酸(3.57g,12mmol), K_2CO_3 (5.5g,40mmol),甲苯(85mL),去离子水(24mL), N_2 保护,加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg),升温至回流,反应 16 小时,停反应,降温,分液,50mL 去离子水洗 1 次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷 :二氯甲烷 = 5:1(V/V),得到目标物 C05,粗品重量 3.0g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 365℃,得到 2.4g 目标物 C05,收率 60.6%。

[0062] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{62}H_{48}$,理论值 792.3756,测试值 792.3757。元素分析 ($C_{62}H_{48}$),理论值 C :93.90, H :6.10,实测值 C :93.93, H :6.07。

[0063] 实施例 6 :化合物 C06 的制备

[0064]

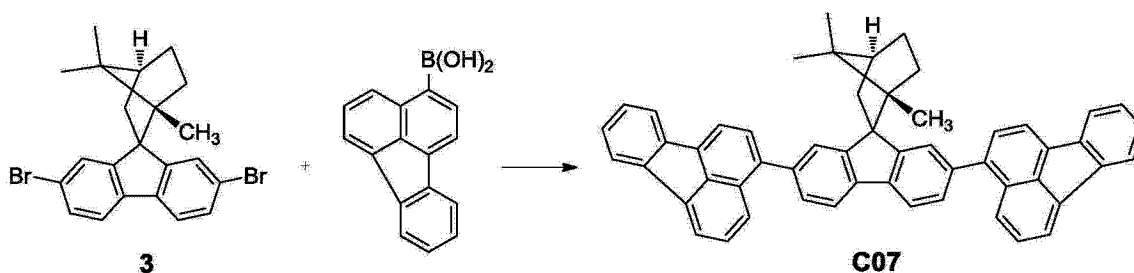


[0065] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), 10-(1-萘基)-9-硼酸 (4.17g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂正己烷:二氯甲烷 = 5:1(V/V), 得到目标物 C06, 粗品重量 2.7g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $370^\circ C$, 得到 2.3g 目标物 C06, 收率 51.6%。

[0066] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{70}H_{52}$, 理论值 892.4069, 测试值 892.4062。元素分析 ($C_{70}H_{52}$), 理论值 C:94.13, H:5.87, 实测值 C:94.17, H:5.83。

[0067] 实施例 7: 化合物 C07 的制备

[0068]

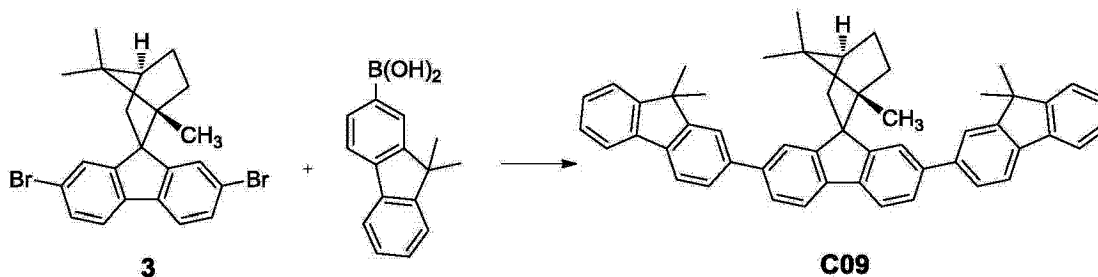


[0069] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), 荧蒽-3-硼酸 (2.95g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷 = 6:1(V/V), 得到目标物 C07, 粗品重量 2.6g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $345^\circ C$, 得到 2.1g 目标物 C07, 收率 61.0%。

[0070] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{54}H_{40}$, 理论值 688.3130, 测试值 688.3137。元素分析 ($C_{54}H_{40}$), 理论值 C:94.15, H:5.85, 实测值 C:94.19, H:5.81。

[0071] 实施例 8: 化合物 C09 的制备

[0072]



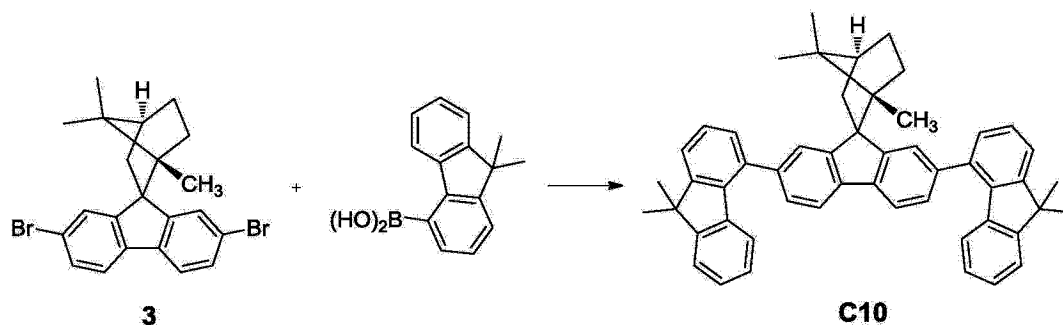
[0073] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), 9,9-二甲基芴-2-硼酸

(2.85g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C09, 粗品重量 3.0g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $370^\circ C$, 得到 2.4g 目标物 C09, 收率 71.4%。

[0074] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{52}H_{48}$, 理论值 672.3756, 测试值 672.3752。元素分析 ($C_{52}H_{48}$), 理论值 C:92.81, H:7.19, 实测值 C:92.88, H:7.12。

[0075] 实施例 9: 化合物 C10 的制备

[0076]

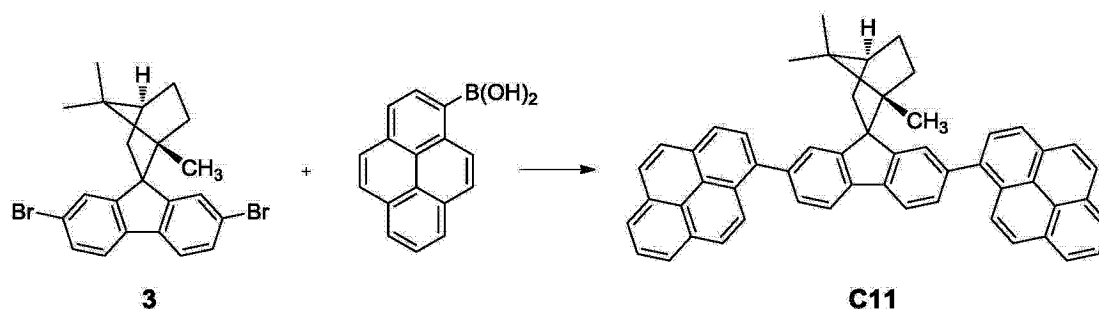


[0077] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3 (2.23g, 5mmol), 9,9-二甲基芴-4-硼酸 (2.85g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C10, 粗品重量 2.7g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $375^\circ C$, 得到 2.1g 目标物 C10, 收率 62.5%。

[0078] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{52}H_{48}$, 理论值 672.3756, 测试值 672.3759。元素分析 ($C_{52}H_{48}$), 理论值 C:92.81, H:7.19, 实测值 C:92.82, H:7.18。

[0079] 实施例 10: 化合物 C11 的制备

[0080]

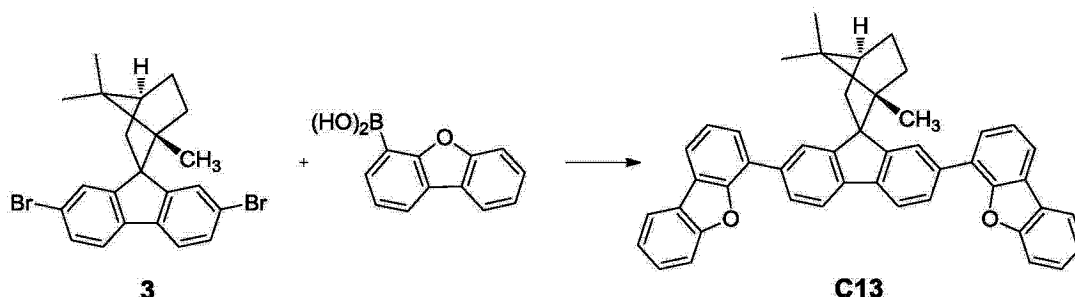


[0081] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3 (2.23g, 5mmol), 芴-1-硼酸 (2.95g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C11, 粗品重量 3.02g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $375^\circ C$, 得到 2.2g 目标物 C11, 收率 63.9%。

[0082] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{54}H_{40}$, 理论值 688.3130, 测试值 688.3135。元素分析 ($C_{54}H_{40}$), 理论值 C :94.15, H :5.85, 实测值 C :94.18, H :5.82。

[0083] 实施例 11 : 化合物 C13 的制备

[0084]

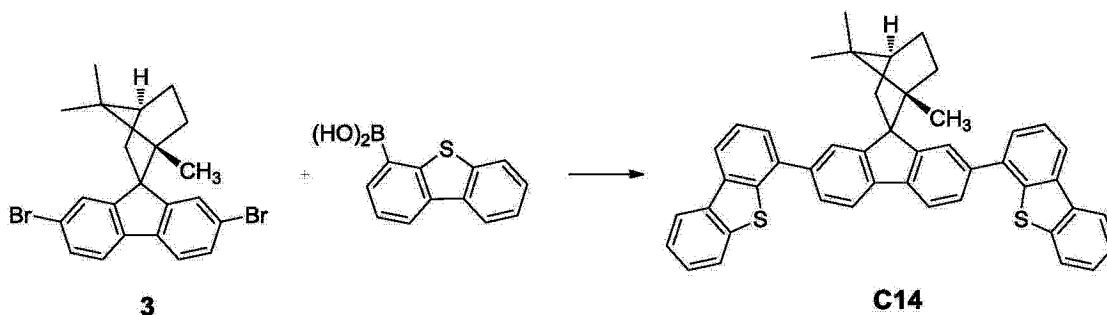


[0085] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), 二苯并呋喃-4-硼酸 (2.54g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷 : 二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C13, 粗品重量 2.2g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $345^\circ C$, 得到 1.85g 目标物 C13, 收率 59.6%。

[0086] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{46}H_{36}O_2$, 理论值 620.2715, 测试值 620.2711。元素分析 ($C_{46}H_{36}O_2$), 理论值 C :89.00, H :5.85, O :5.15, 实测值 C :89.07, H :5.81, O :5.12。

[0087] 实施例 12 : 化合物 C14 的制备

[0088]

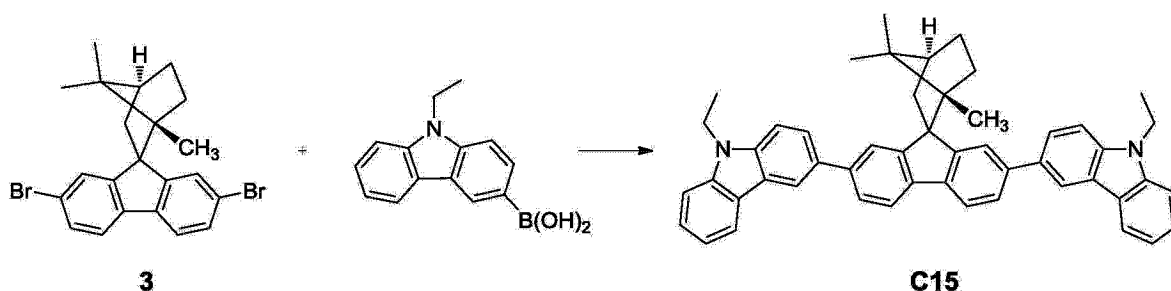


[0089] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), 二苯并噻吩-4-硼酸 (2.73g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯 (85mL), 去离子水 (24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷 : 二氯甲烷 = 4:1 (V/V), 得到目标物 C14, 粗品重量 2.6g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $355^\circ C$, 得到 2.1g 目标物 C14, 收率 64.4%。

[0090] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{46}H_{36}S_2$, 理论值 652.2258, 测试值 652.2261。元素分析 ($C_{46}H_{36}S_2$), 理论值 C :84.62, H :5.56, S :9.82, 实测值 C :84.61, H :5.58, S :9.81。

[0091] 实施例 13 : 化合物 C15 的制备

[0092]

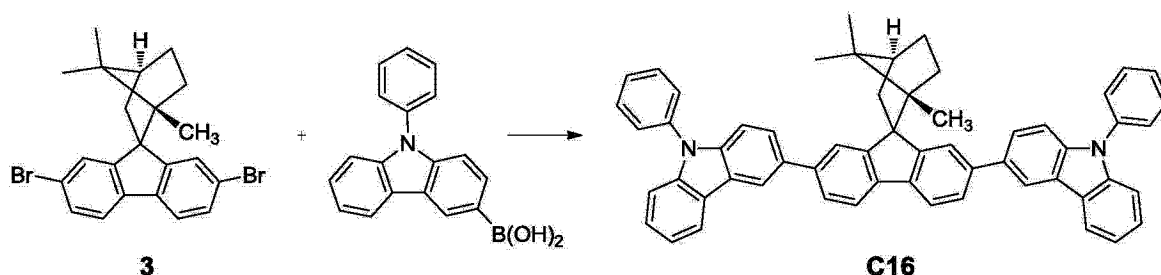


[0093] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), N-乙基咔唑-3-硼酸(2.87g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯(85mL), 去离子水(24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=3:1(V/V), 得到目标物 C15, 粗品重量 2.9g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $345^\circ C$, 得到 2.2g 目标物 C15, 收率 65.2%。

[0094] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{50}H_{46}N_2$, 理论值 674.3661, 测试值 674.3666。元素分析 ($C_{50}H_{46}N_2$), 理论值 C:88.98, H:6.87, N:4.15, 实测值 C:88.92, H:6.89, N:4.19。

[0095] 实施例 14: 化合物 C16 的制备

[0096]



[0097] 在 250mL 三口瓶中, 加入化合物 3(2.23g, 5mmol), N-苯基咔唑-3-硼酸(3.44g, 12mmol), K_2CO_3 (5.5g, 40mmol), 甲苯(85mL), 去离子水(24mL), N_2 保护, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (320mg), 升温至回流, 反应 16 小时, 停反应, 降温, 分液, 50mL 去离子水洗 1 次, 收集有机相, 脱去溶剂, 所得粗品使用硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=3:1(V/V), 得到目标物 C16, 粗品重量 3.06g, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 $365^\circ C$, 得到 2.7g 目标物 C16, 收率 70.1%。

[0098] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{58}H_{46}N_2$, 理论值 770.3661, 测试值 770.3669。元素分析 ($C_{58}H_{46}N_2$), 理论值 C:90.35, H:6.01, N:3.63, 实测值 C:90.38, H:6.08, N:3.54。

[0099] 有机电致发光器件实施例:

[0100] 上述实施例制得的有机电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级, 可以作为蓝色发光材料, 应用在有机电致发光领域中。本发明选取化合物 C01、化合物 C06、化合物 C07、化合物 C09、化合物 C13、化合物 C15 制作有机电致发光器件(例如蓝色 OLED 器件), 应当理解, 器件实施过程与结果, 只是为了更好地解释本发明, 并非对本发明的限制。

[0101] 实施例 15: 化合物 C01 在有机电致发光器件中的应用

[0102] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

[0103] a) 清洗 ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟,然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟;

[0104] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0105] c) 在空穴传输层 NPB 之上,真空蒸镀发光层化合物 C01,厚度为 30nm;

[0106] d) 在发光层之上,真空混合蒸镀作为电子传输层的 PBD 和 TPBI,PBD 与 TPBI 的质量比 1:2,厚度为 30nm;

[0107] e) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0108] f) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0109] 如图 1 所示,器件一的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C01(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,以化合物 C01 作为器件一的发光层,器件一的电压-电流密度曲线如图 2 所示,电压-亮度曲线如图 3 所示,电流密度-电流效率曲线如图 4 所示,器件一的启亮电压为 4.0V,最大亮度 $1600\text{cd}/\text{m}^2$,最大电流效率 $1.7\text{cd}/\text{A}$,图 5 为器件一在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.16, 0.06),器件一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0110] 实施例 16:化合物 C06 在有机电致发光器件中的应用

[0111] 以化合物 C06 代替化合物 C01,按照实施例 15 所述方法,制备有机电致发光器件二,器件二的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C06(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件二的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0112] 实施例 17:化合物 C07 在有机电致发光器件中的应用

[0113] 以化合物 C07 代替化合物 C01,按照实施例 15 所述方法,制备有机电致发光器件三,器件三的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C07(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件三的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0114] 实施例 18:化合物 C09 在有机电致发光器件中的应用

[0115] 以化合物 C09 代替化合物 C01,按照实施例 15 所述方法,制备有机电致发光器件四,器件四的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C09(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件四的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0116] 实施例 19:化合物 C13 在有机电致发光器件中的应用

[0117] 以化合物 C13 代替化合物 C01,按照实施例 15 所述方法,制备有机电致发光器件五,器件五的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C13(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件五的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表 1 所示。

[0118] 实施例 20:化合物 C15 在有机电致发光器件中的应用

[0119] 以化合物 C15 代替化合物 C01,按照实施例 15 所述方法,制备有机电致发光器件六,器件六的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C15(30nm)/PBD、TPBI(w/w = 1:2, 30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件六的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如下表 1 所示。

[0120] 表 1 器件一至器件六光电数据表

[0121]

器件编号	发光材料	启亮电 压 (V)	最大亮度 (cd/m^2)	最大电流 效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件一	化合物 C01	4.0	1610	1.7	(0.16, 0.06)
器件二	化合物 C06	5.0	6100	2.2	(0.18, 0.15)
器件三	化合物 C07	4.5	5500	1.8	(0.16, 0.15)
器件四	化合物 C09	4.5	3800	1.6	(0.15, 0.11)
器件五	化合物 C13	5.0	4200	1.7	(0.16, 0.10)
器件六	化合物 C15	5.0	4800	1.9	(0.15, 0.12)

[0122] 如表 1 所示,以制得的该类材料作为蓝色发光材料制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,器件 CIE 坐标 (0.15-0.18, 0.06-0.15),是一类色纯度较好的深蓝色发光器件,器件的最大亮度 1600-6100 cd/m^2 ,最大电流效率 1.6-2.2 cd/A ,器件效率良好。

[0123] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种含有樟脑取代基的茈类有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的电致发光器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用其它材料代替 NPB 作为空穴传输层,使用掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

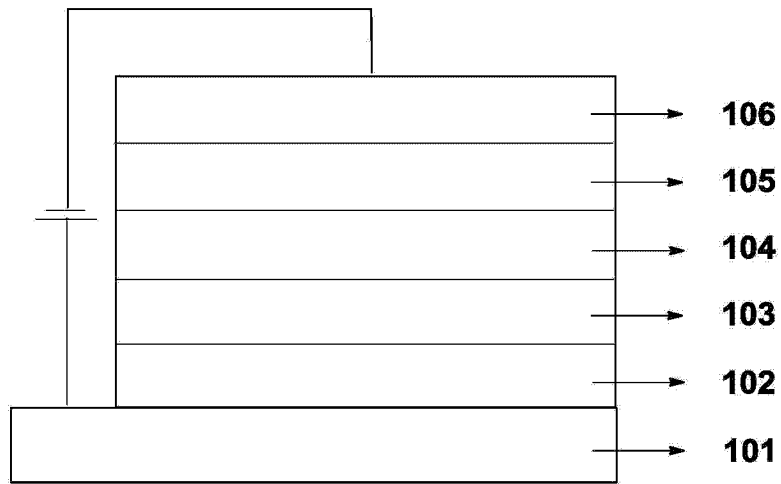


图 1

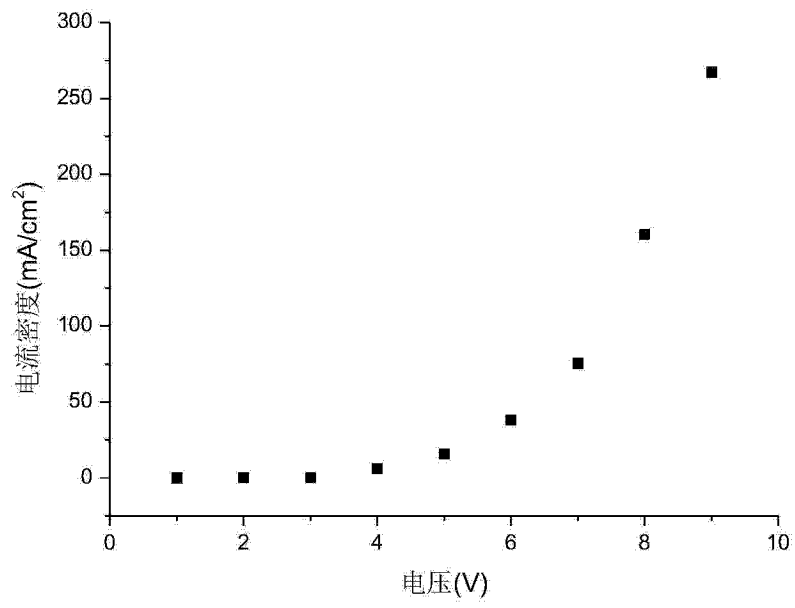


图 2

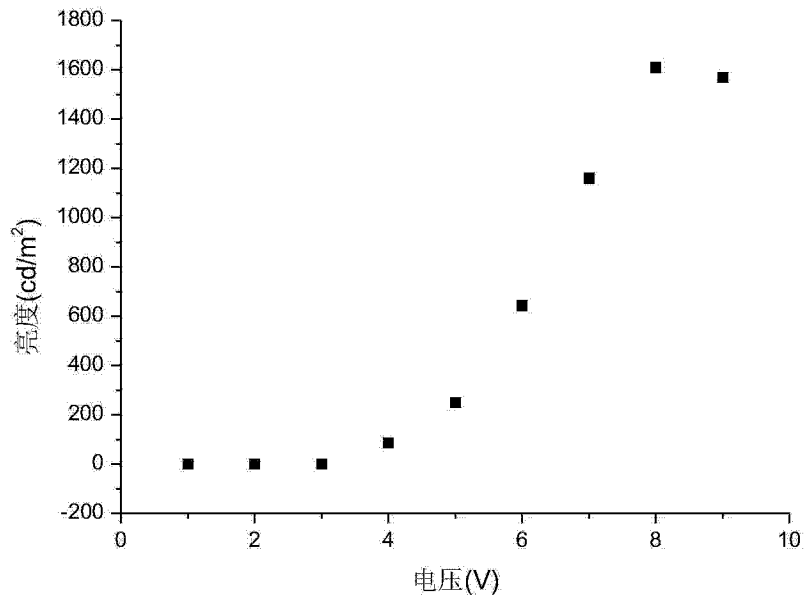


图 3

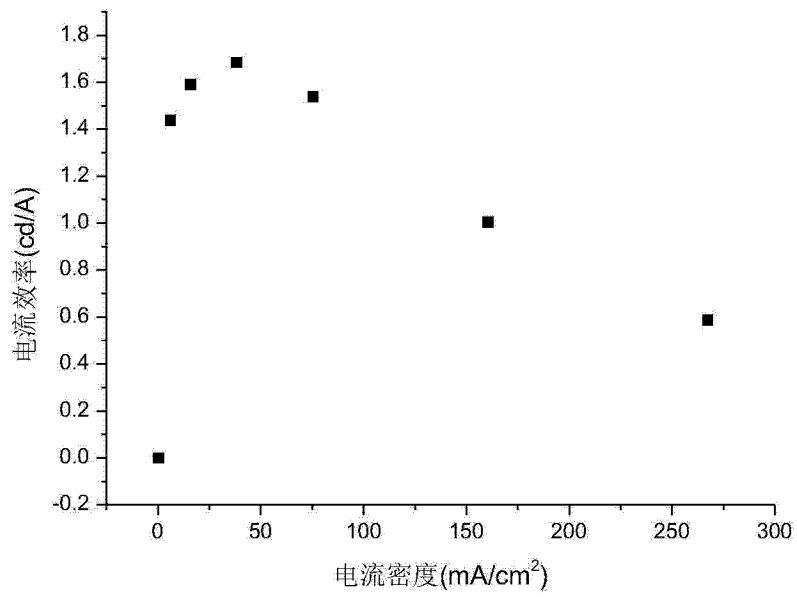


图 4

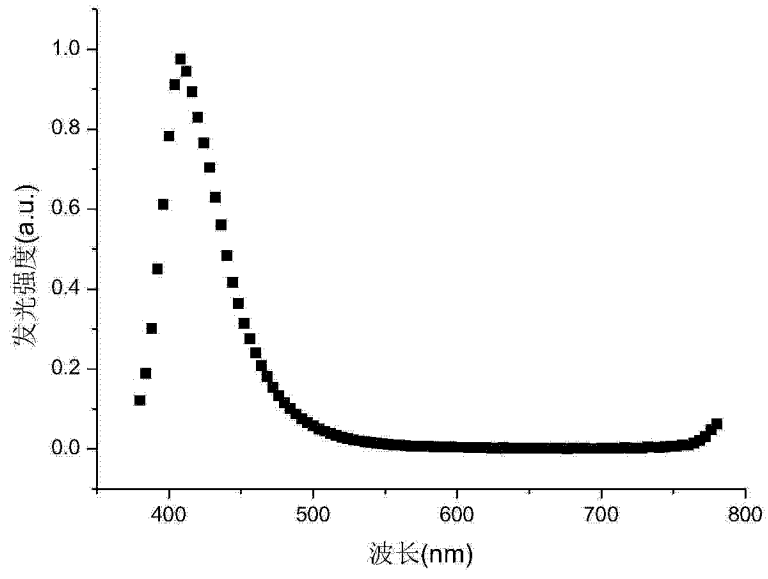


图 5

专利名称(译)	一种含有樟脑取代基的苝类有机电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104893713A	公开(公告)日	2015-09-09
申请号	CN201510267837.7	申请日	2015-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 石宇 李庆 陈晓伟 李京键 祝艳华		
发明人	盛磊 石宇 李庆 陈晓伟 李京键 祝艳华		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/72 H01L51/54		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN104893713B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含有樟脑取代基的苝类有机电致发光材料,其特征在于,该有机电致发光材料以苝环为中心,将樟脑分子的结构单元引入苝环的9位,且在苝环的2位、7位引入相同的芳香取代基团,具有如下结构:其中,Ar1和Ar2相同,均为含取代基或不含取代基的芳香环或芳香杂环。该材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以作为发光材料,尤其是蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

