



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105238389 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510658248. 1

C07D 405/04(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 10. 12

C07D 409/04(2006. 01)

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 高自良 盛磊 石宇 刘英瑞
孟凡民 胡葆华

(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)

C07D 221/20(2006. 01)

C07D 401/14(2006. 01)

C07D 405/14(2006. 01)

C07D 409/14(2006. 01)

C07D 401/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书20页 附图4页

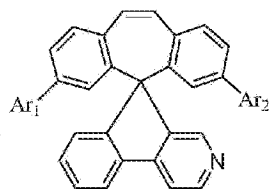
(54) 发明名称

一种新型有机电致发光材料及其应用

(57) 摘要

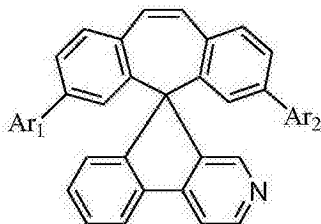
本发明涉及一种新型有机电致发光材料及其应用,所述有机电致发光材料具有式(I)所示的分子结构,本有机电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以作为发光材料,应

用在有机电致发光领域中。



式(I)

1. 一种新型有机电致发光材料，其特征在于，具有式（I）所示的分子结构：



式（I）

其中，Ar₁和 Ar₂分别代表芳香取代基团，Ar₁和 Ar₂相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料，其特征在于，所述 Ar₁和 Ar₂分别代表含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、三亚苯、咔唑、9,9-二甲基芴、二苯并呋喃、二苯并噻唑、吩噻嗪或吩噁嗪中的任意一种，Ar₁和 Ar₂相同或不同。

3. 一种新型有机电致发光材料的应用，其特征在于，在有机电致发光器件中，至少有一个功能层含有权利要求1或权利要求2所述的有机电致发光材料。

一种新型机电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型机电致发光材料及其应用,属于光电化学领域。

背景技术

[0002] 机电致发光二极管 (OLED) 产生于上世纪 80 年代,具有自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点,这使其成为下一代平板显示技术的最有利竞争者,受到人们极大的关注,并且经过二十余年的发展,该技术已逐步走向成熟。

[0003] 目前,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。

[0004] 用于机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料,其中发光材料在 OLED 中占有重要位置。

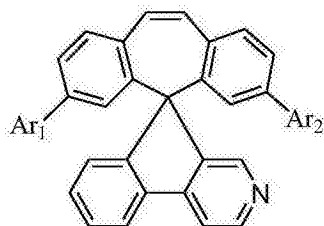
[0005] 为了实现全彩显示,分别需要红、绿、蓝三种颜色的发光材料。目前,红光材料和绿光材料已经相对成熟,而高效稳定的蓝色发光材料,特别是深蓝色发光材料仍然较少,这在很大程度上影响了机电致发光器件的发展。

发明内容

[0006] 本申请的发明人经研究发现,以二苯并环庚烯为母核并辅以位于 C5 位置的氮杂螺茛的小分子机电致发光材料,具有相互交叉的立体结构,能够有效避免分子聚集,增加材料的薄膜稳定性,并且在二苯并环庚烯的 2,8 位引入修饰基团,可以得到一类新型的具有较高发光效率及热稳定性的蓝色发光材料。

[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新型机电致发光材料,具有式 (I) 所示的分子结构:

[0008]



式 (I)

[0009] 其中, Ar_1 和 Ar_2 分别代表芳香取代基团, Ar_1 和 Ar_2 相同或不同。

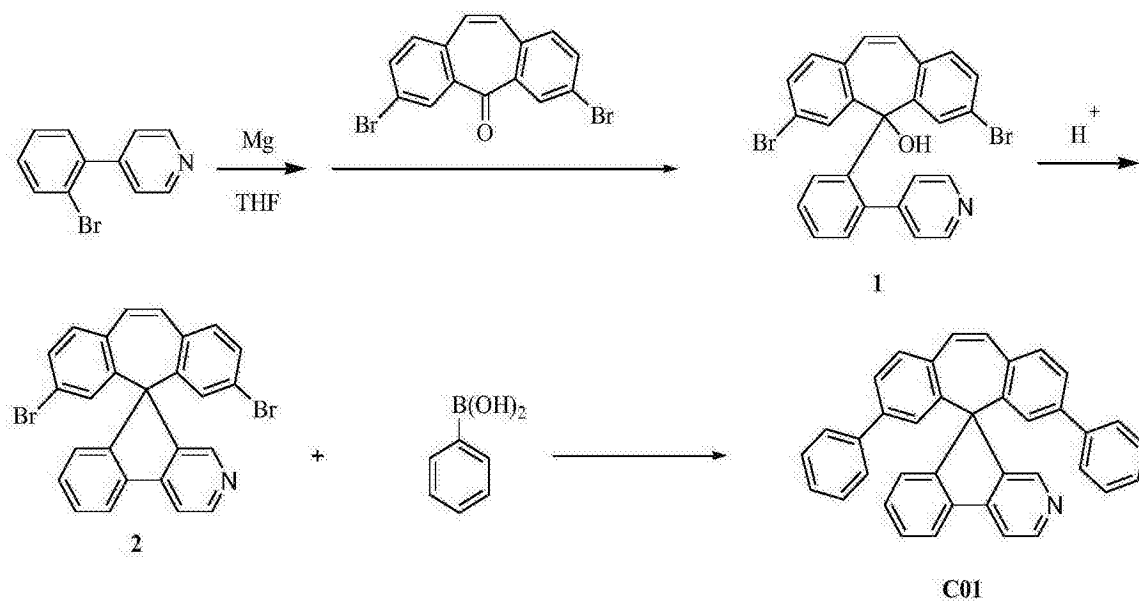
[0010] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0011] 进一步,所述 Ar_1 和 Ar_2 分别代表含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、三亚苯、咔唑、9,9-二甲基茛、二苯并呋喃、二苯并噻唑、吩噻嗪或吩噻嗪中的任意一种, Ar_1 和 Ar_2 相同或不同。

[0012] 本发明还提供了一种新型机电致发光材料的制备方法,制备具有氮杂螺茛结构

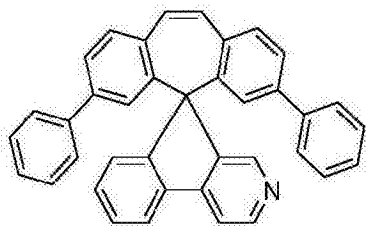
的二苯并环庚烯类小分子新型有机电致发光材料,以目标物 C01 为例,其合成路线如下所示,其它目标化合物的合成方法,与 C01 的合成方法类似,具体合成方法详见实施例。

[0013]

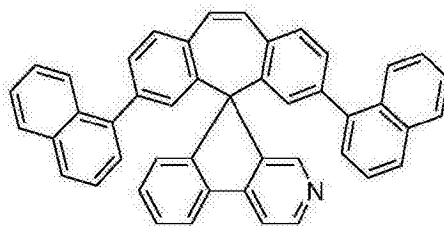


[0014] 下面所列化合物 C01 ~ C60,是符合本发明精神和原则的代表结构,以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

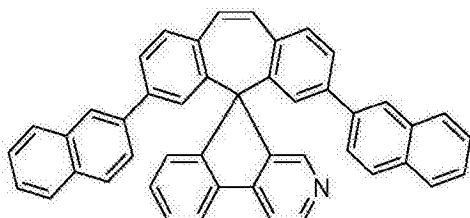
[0015]



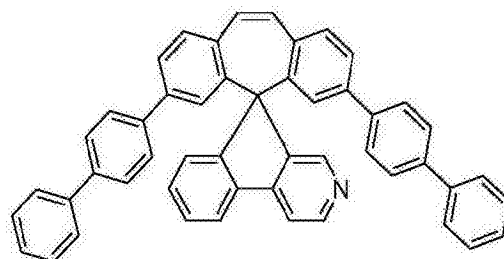
C01



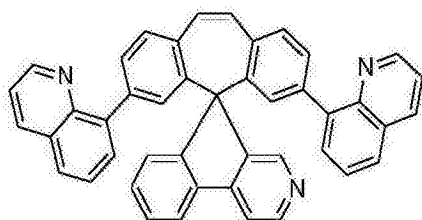
C02



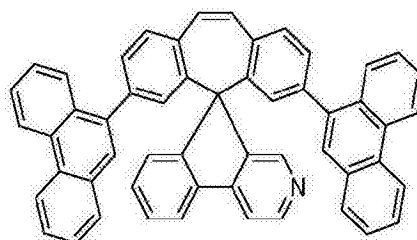
C03



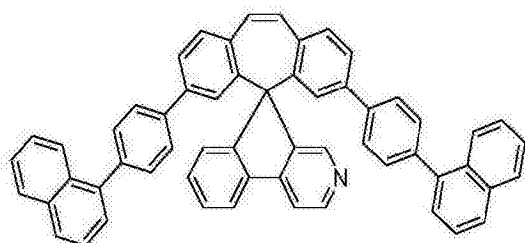
C04



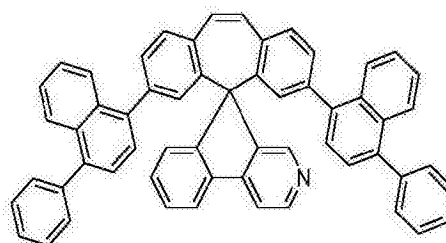
C05



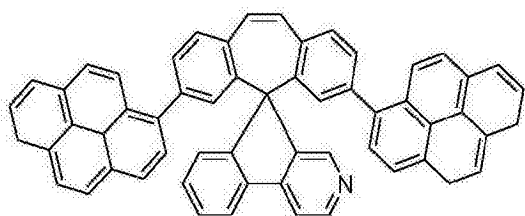
C06



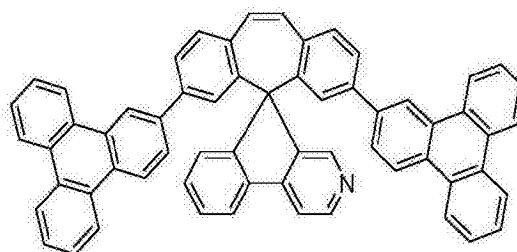
C07



C08

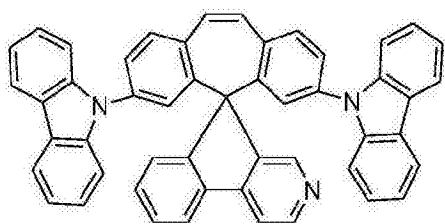
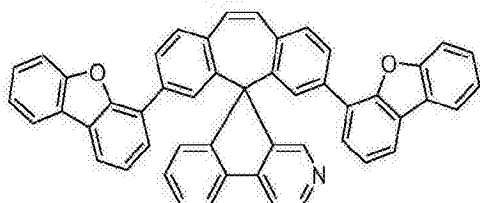
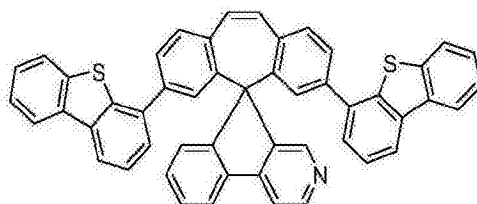
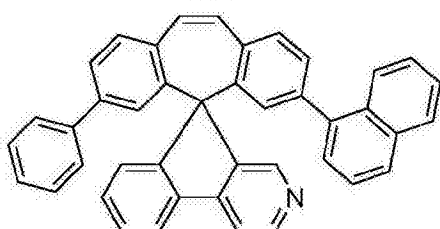
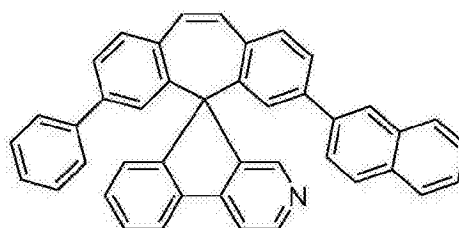
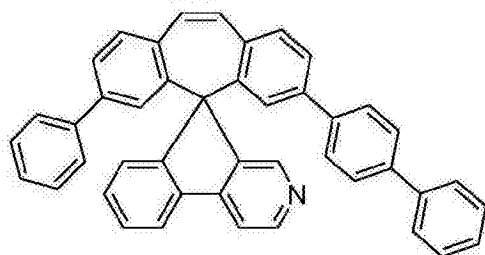
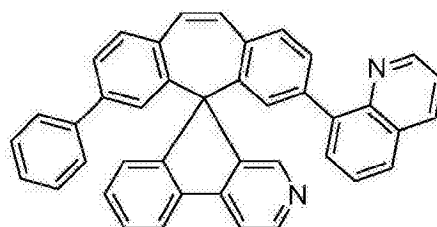
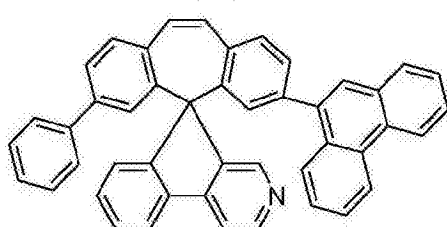
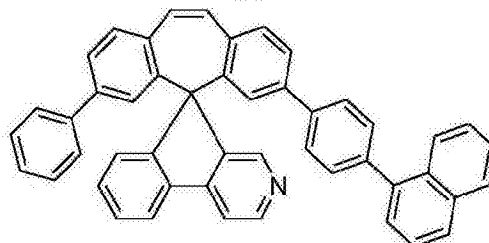


C09

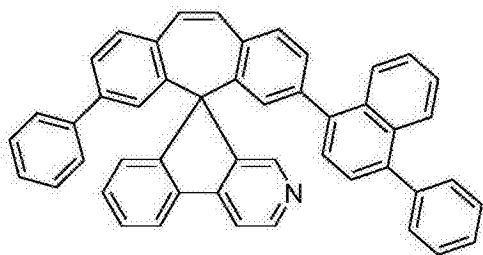
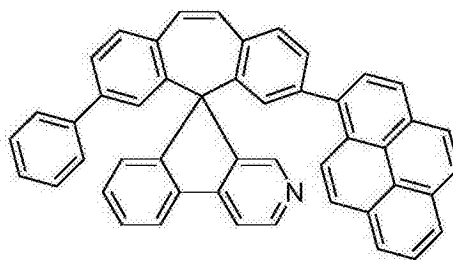
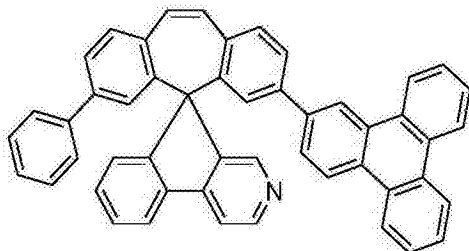
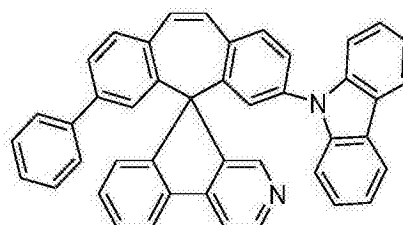
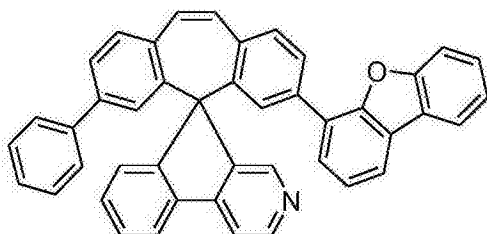
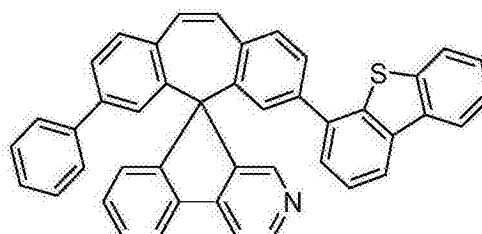
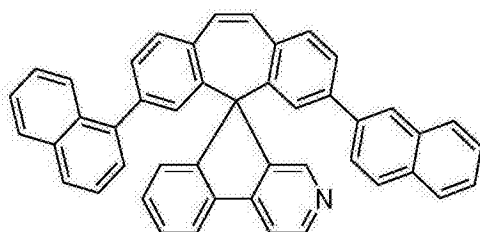
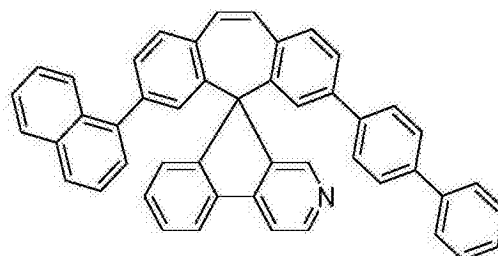
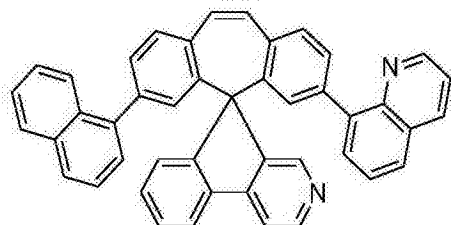
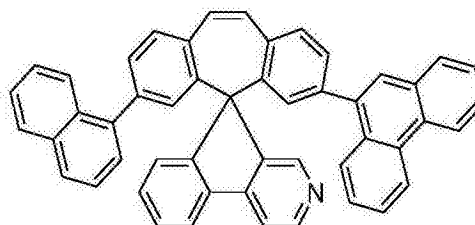


C10

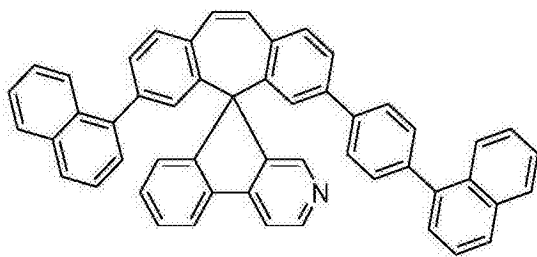
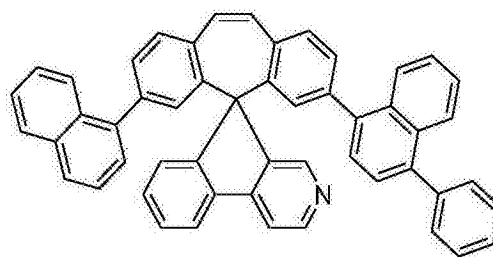
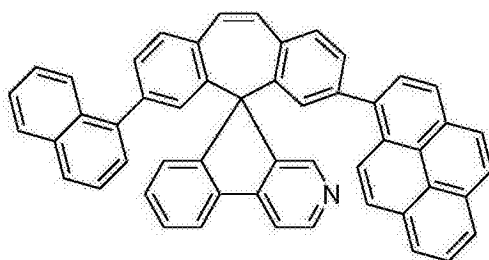
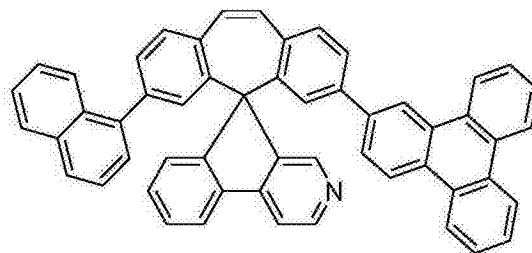
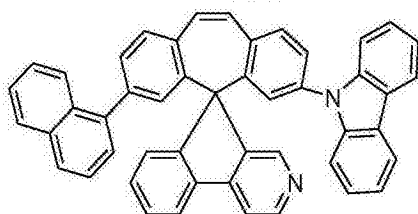
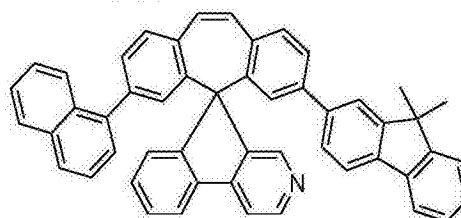
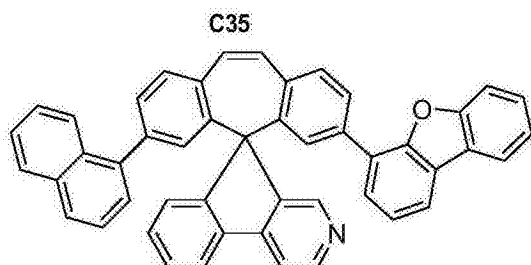
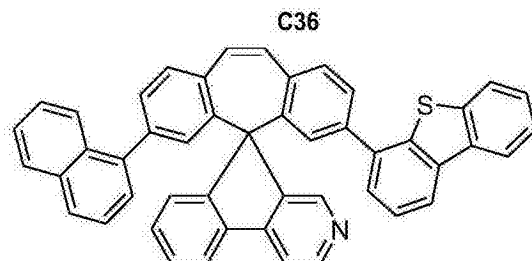
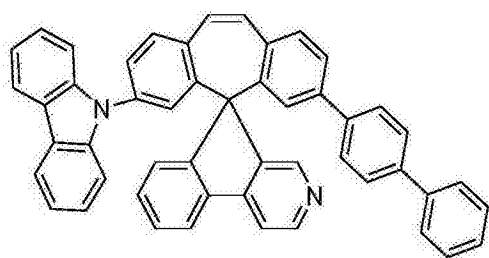
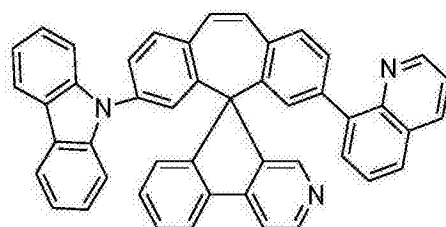
[0016]

**C11****C12****C13****C14****C15****C16****C17****C18****C19****C20**

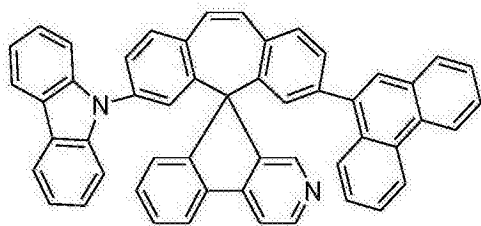
[0017]

**C21****C22****C23****C24****C25****C26****C27****C28****C29****C30**

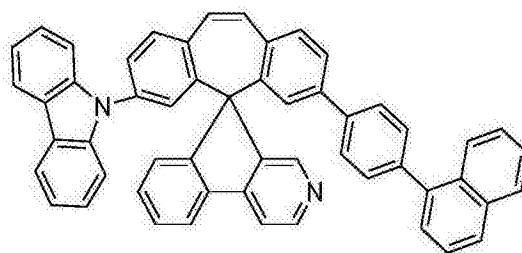
[0018]

**C31****C32****C33****C34****C35****C36****C37****C38****C39****C40**

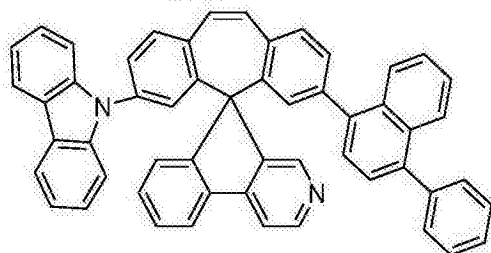
[0019]



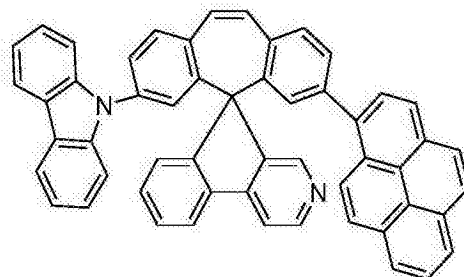
C41



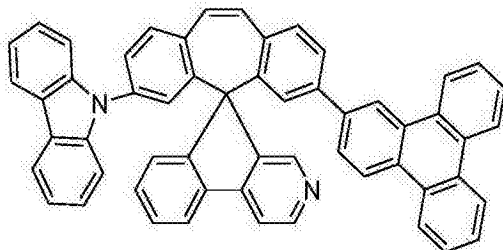
C42



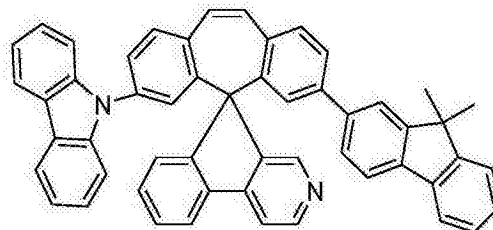
C43



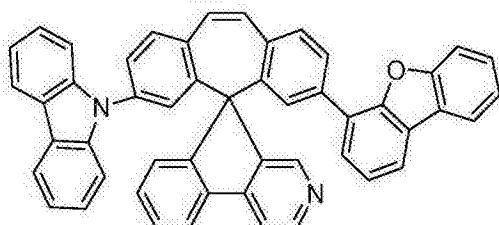
C44



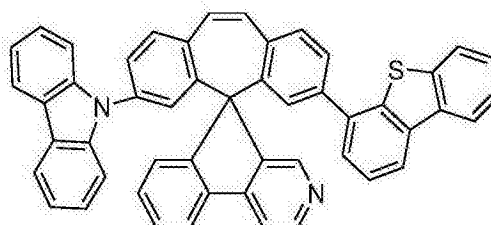
C45



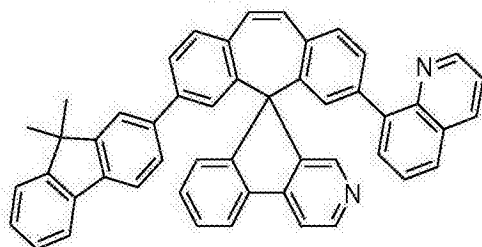
C46



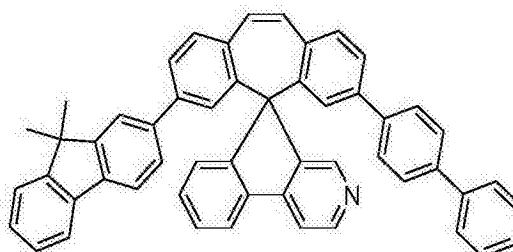
C47



C48

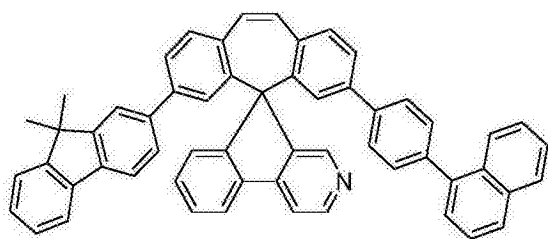
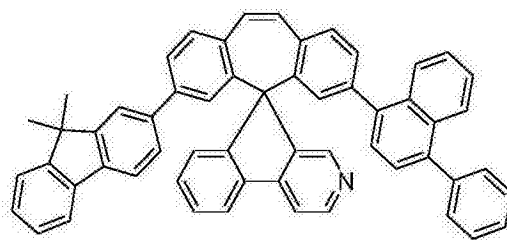
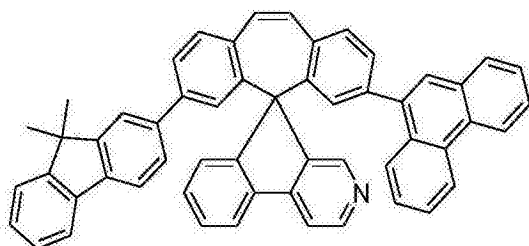
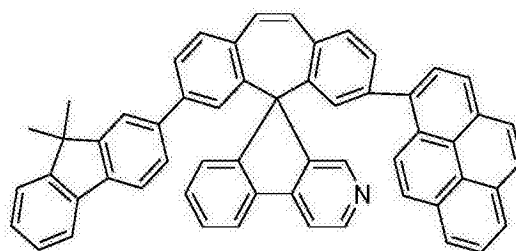
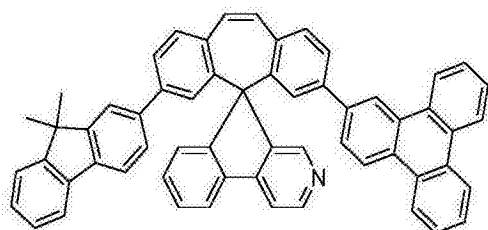
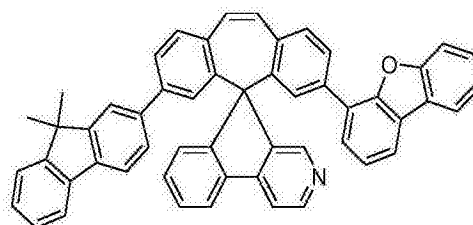
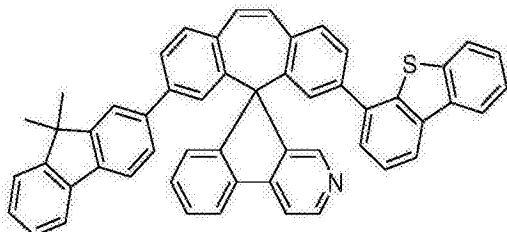
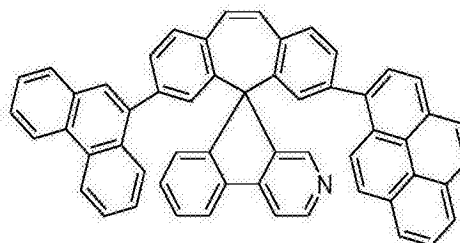
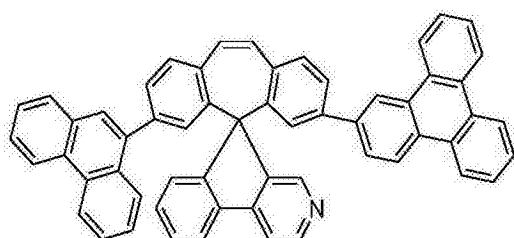
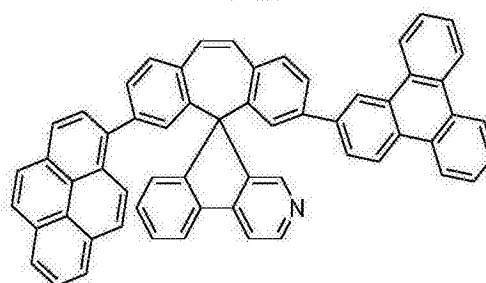


C49



C50

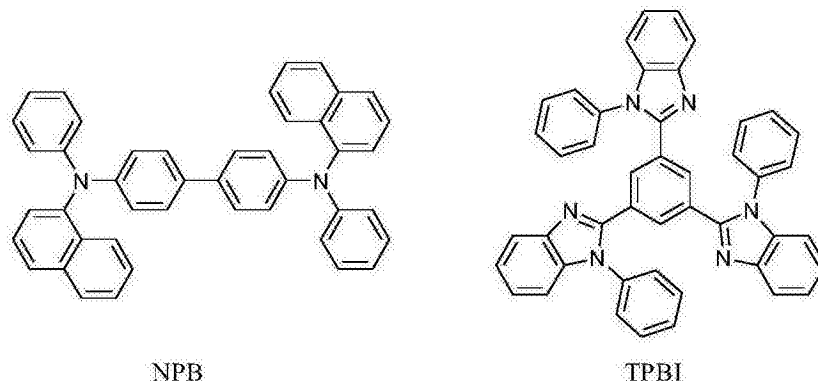
[0020]

**C51****C52****C53****C54****C55****C56****C57****C58****C59****C60**

[0021] 本发明还提供一种新型有机电致发光材料的应用,在有机电致发光器件中,至少有一个功能层含有上述有机电致发光材料。

[0022] 本发明还提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底101(阳极)、空穴传输层102(NPB)、发光层103(本发明中所述材料)、电子传输层104(TPBI)、电子注入层105(LiF)和阴极层106(Al),如图1所示。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。

[0023]



[0024] 应当理解,本发明中制作 OLED 器件的目的,只是为了更好地说明,本发明中所述材料所具有的电致发光能力,而并非是对本发明所述材料应用范围的限制。

[0025] 本发明的有益效果是:

[0026] 本发明提供了一类以具有氮杂螺茛结构的二苯并环庚烯为母核结构的新型有机电致发光材料,并提供了该类材料的合成方法,以该材料作为发光材料制作的 OLED 器件,展示了较好的效能,其特点在于:

[0027] 1. 通过一定的化学方法,制备了一类新型的具有氮杂螺茛结构的二苯并环庚烯类小分子有机电致发光材料。

[0028] 2. 该类材料具有较大的分子质量和空间位阻,并展示了良好的薄膜稳定性。

[0029] 3. 该类材料具有适合的分子能级,可以作为蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

[0030] 4. 以该类材料作为发光材料制作的 OLED 器件,展示了较好的效能,器件 CIE 坐标 (0.16-0.25, 0.11-0.18),器件的最大亮度 3700-5500cd/m²,最大电流效率 0.66-1.20cd/A。

附图说明

[0031] 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101、ITO导电玻璃衬底,102、空穴传输层,103、发光层,104、电子传输层,105、电子注入层,106、阴极层,其中,发光层涉及到本发明所述的有机电致发光材料。

[0032] 图2为实施例40中,以化合物C09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;

[0033] 图3为实施例40中,以化合物C09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;

[0034] 图4为实施例40中,以化合物C09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;

[0035] 图5为实施例40中,以化合物C09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。

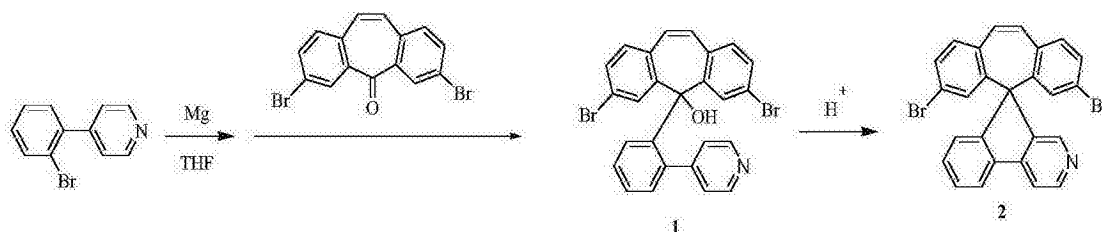
具体实施方式

[0036] 以下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。

[0037] 化合物制备实施例:

[0038] 实施例 1 化合物 2 的制备

[0039]



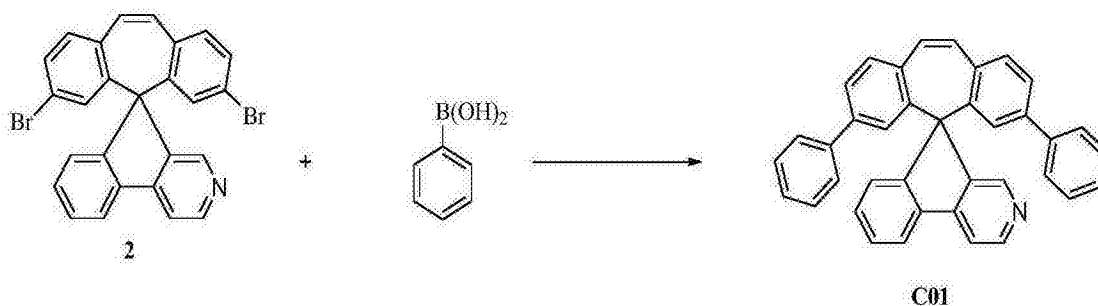
[0040] 化合物 1 的制备:在配有恒压滴液漏斗的 2L 三口瓶中,加入金属镁 (5.1g, 0.21mol), 将 4-(2-溴苯基)吡啶 (46.8g, 0.2mol) 溶解在 300g 四氢呋喃,并置于恒压滴液漏斗中,使用氮气保护,加热三口瓶至瓶内温度达到 65℃,通过恒压滴液漏斗加入 4-(2-溴苯基)吡啶的四氢呋喃溶液,首先一次性加入 4-(2-溴苯基)吡啶的四氢呋喃溶液 60mL,待反应引发后,慢慢滴入剩余部分,1.5h 滴加完毕,回流温度下反应 1h,待用。将 3,7-二溴-2,2'-二苯并环庚烯-5-酮 (72.8g, 0.2mol) 溶解在 400g 四氢呋喃之中,而后慢慢倾入以上三口瓶,回流温度下反应 3h,反应结束后,降温至 25℃,将以上反应液慢慢倾入 250g 质量浓度为 10% 的稀盐酸中,搅拌 15min,分液,收集有机相,减压脱去溶剂,得到化合物 1 的粗产品,黄色粘稠液体 96.8g,粗产品不再进行精制,直接用于下一步反应中。

[0041] 化合物 2 的制备:收集以上化合物 1 的粗产品于 2L 三口瓶中,加入冰乙酸 (350g),质量浓度 35% 的浓盐酸 (1.0g),氮气保护下,升温至回流,有灰色固体逐渐析出,回流下保温反应 10h,降温至 25℃,抽滤,250mL 去离子水淋洗滤饼,200g 无水乙醇淋洗滤饼,以甲苯为溶剂重结晶,得到化合物 2,白色固体 74.3g,收率 74.2%。

[0042] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{26}H_{15}Br_2N$,理论值 498.9571,测试值 498.9577。

[0043] 实施例 2 化合物 C01 的制备

[0044]



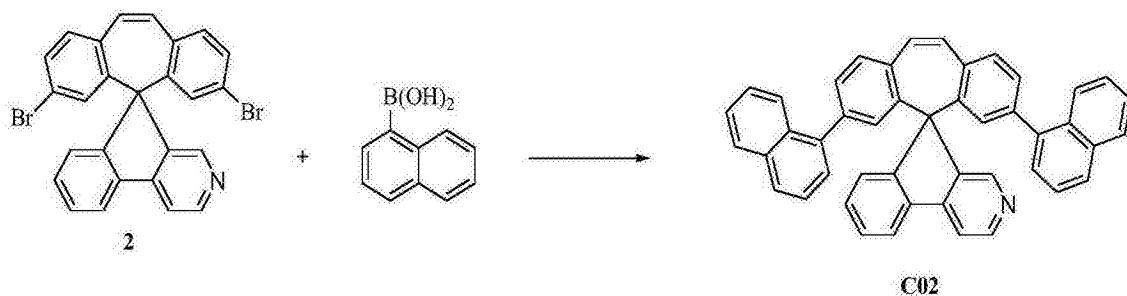
[0045] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的化合物 2 (5.0g, 10mmol), 苯硼酸 (2.68g, 22mmol), 碳酸钾 (4.15g, 30mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (58mg, 0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N_2 保护,升温至回流,保温反应 5 小时,停反应,降温至 25℃,加入 50mL 去离子水,搅拌 5min,分

液,收集有机相,脱去溶剂,得到目标物 C01 粗产品,使用硅胶柱层析纯化,淋洗剂为石油醚:二氯甲烷=3:1(V/V),获得目标物粗产品,二氯乙烷为溶剂重结晶,得到目标物 C01,类白色固体 4.2g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 345℃,得到 3.8g 化合物 C01,收率 76.7%。

[0046] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{38}H_{25}N$,理论值 495.1987,测试值 495.1983。元素分析 ($C_{38}H_{25}N$),理论值 C:92.09,H:5.08,N:2.83,实测值 C:92.11,H:5.09,N:2.80。

[0047] 实施例 3 化合物 C02 的制备

[0048]



[0049] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的化合物 2(5.0g,10mmol),1-萘硼酸(3.78g,22mmol),碳酸钾(4.15g,30mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (58mg,0.05mmol),混合二甲苯(80mL), N_2 保护,升温至回流,保温反应 6 小时,停反应,降温至 25℃,加入 50mL 去离子水,搅拌 5min,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到目标物 C02 粗产品,使用硅胶柱层析纯化,淋洗剂为石油醚:二氯甲烷=3:1(V/V),获得目标物粗产品,使用二氯乙烷为溶剂重结晶,得到目标物 C02,白色固体 5.0g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 350℃,得到 4.1g 化合物 C02,收率 68.8%。

[0050] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{29}N$,理论值 595.2300,测试值 595.2303。元素分析 ($C_{46}H_{29}N$),理论值 C:92.74,H:4.91,N:2.35,实测值 C:92.72,H:4.91,N:2.37。

[0051] 实施例 4 化合物 C03 的制备

[0052] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 2-萘硼酸,得到 C03 化合物,收率 67.1%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{46}H_{29}N$,理论值 595.2300,测试值 595.2306。元素分析 ($C_{46}H_{29}N$),理论值 C:92.74,H:4.91,N:2.35,实测值 C:92.75,H:4.96,N:2.29。

[0053] 实施例 5 化合物 C04 的制备

[0054] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 4-联苯硼酸,得到化合物 C04,收率 66.4%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{33}N$,理论值 647.2613,测试值 647.2610。元素分析 ($C_{50}H_{33}N$),理论值 C:92.70,H:5.13,N:2.16,实测值 C:92.68,H:5.16,N:2.16。

[0055] 实施例 6 化合物 C05 的制备

[0056] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 8-喹啉硼酸,得到化合物 C05,收率 65.2%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{44}H_{27}N_3$,理论值 597.2205,测试值 597.2201。元素分析 ($C_{44}H_{27}N_3$),理论值 C:88.42,H:4.55,N:7.03,实测值 C:88.39,H:

4.66, N:6.95。

[0057] 实施例 7 化合物 C06 的制备

[0058] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 9-菲硼酸,得到化合物 C07,收率 54.6%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{33}N$,理论值 695.2613,测试值 695.2609。元素分析 ($C_{54}H_{33}N$),理论值 C:93.21, H:4.78, N:2.01,实测值 C:93.23, H:4.79, N:1.98。

[0059] 实施例 8 化合物 C09 的制备

[0060] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 1-茚硼酸,得到化合物 C09,收率 56.1%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{58}H_{37}N$,理论值 747.2926,测试值 747.2933。元素分析 ($C_{58}H_{37}N$),理论值 C:93.14, H:4.99, N:1.87,实测值 C:93.20, H:4.92, N:1.88。

[0061] 实施例 9 化合物 C10 的制备

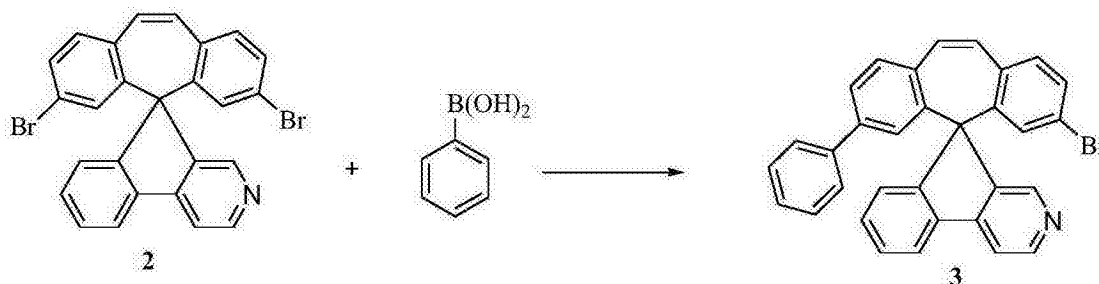
[0062] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 2-三甲苯硼酸,得到化合物 C10,收率 54.0%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{62}H_{37}N$,理论值 795.2926,测试值 795.2920。元素分析 ($C_{62}H_{37}N$),理论值 C:93.55, H:4.69, N:1.76,实测值 C:93.60, H:4.62, N:1.78。

[0063] 实施例 10 化合物 C12 的制备

[0064] 参照实施例 2 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 9,9-二甲基-2-茚硼酸,得到化合物 C12,收率 56.3%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{56}H_{41}N$,理论值 727.3239,测试值 727.3243。元素分析 ($C_{56}H_{41}N$),理论值 C:92.40, H:5.68, N:1.92,实测值 C:92.35, H:5.66, N:1.99。

[0065] 实施例 11 化合物 3 的制备

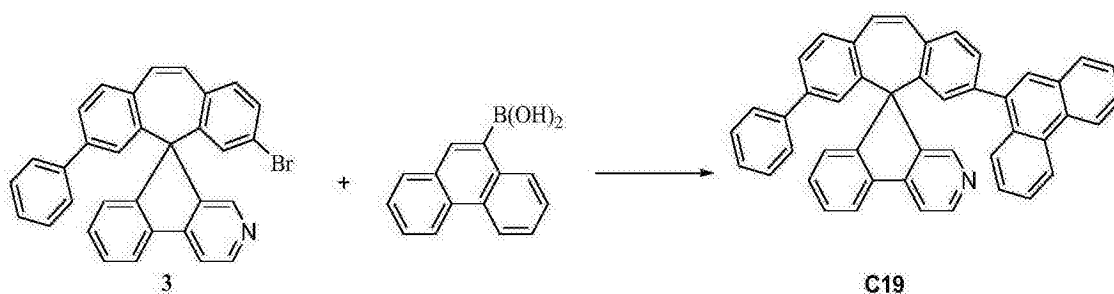
[0066]



[0067] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的化合物 2 (5.0g, 10mmol), 苯硼酸 (1.34g, 11mmol), 碳酸钾 (2.08g, 15mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (58mg, 0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N_2 保护, 升温至回流, 保温反应 4.5 小时, 停反应, 降温至 25℃, 加入 50mL 去离子水, 搅拌 5min, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 得到化合物 3 粗产品, 使用硅胶柱层析纯化, 淋洗剂为石油醚:乙酸乙酯 = 5:1 (V/V), 获得目标物精品, 收率 73.4%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{32}H_{20}BrN$, 理论值 497.0779, 测试值 497.0772。元素分析 ($C_{32}H_{20}BrN$), 理论值 C:77.11, H:4.04, N:2.81, 实测值 C:77.05, H:4.11, N:2.83。

[0068] 实施例 12 化合物 C19 的制备

[0069]



[0070] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 11 制备的化合物 3(4.98g,10mmol),9- 菲硼酸 (2.44g,11mmol),碳酸钾 (2.08g,15mmol), Pd(PPh₃)₄ (58mg,0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N₂保护,升温至回流,保温反应 9 小时,停反应,降温至 25℃,加入 50mL 去离子水,搅拌 5min,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到目标物 C19 粗产品,使用硅胶柱层析纯化,淋洗剂为石油醚:乙酸乙酯=4:1(V/V),获得目标物粗产品,使用四氢呋喃为溶剂重结晶,得到目标物 C19,类白色固体 4.0g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 355℃,得到 3.0g 化合物 C19,收率 50.3%。

[0071] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₄₆H₂₉N,理论值 595.2300,测试值 595.2308。元素分析 (C₄₆H₂₉N),理论值 C :92.74, H :4.91, N :2.35 实测值 C :92.70, H :4.88, N :2.42。

[0072] 实施例 13 化合物 C22 的制备

[0073] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 11 制备的化合物 3 和 1- 萘硼酸,得到化合物 C22,收率 54.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₄₈H₂₉N,理论值 619.2300,测试值 619.2307。元素分析 (C₄₈H₂₉N),理论值 C :93.02, H :4.72, N :2.26,实测值 C :93.20, H :4.69, N :2.11。

[0074] 实施例 14 化合物 C23 的制备

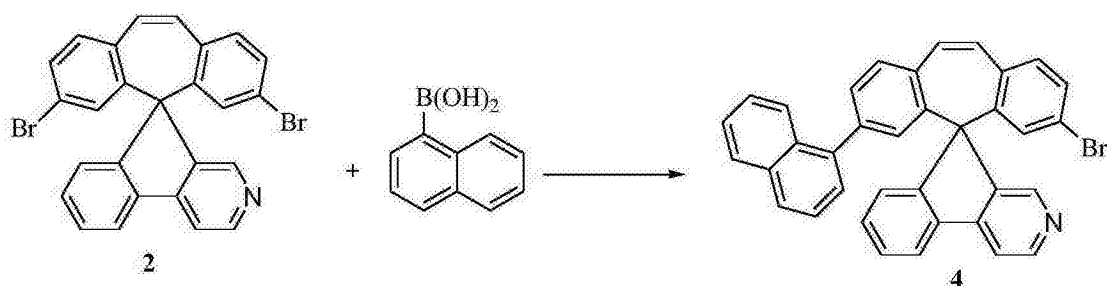
[0075] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 11 制备的化合物 3 和 2- 三亚苯硼酸,得到化合物 C23,收率 49.5%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₅₀H₃₁N,理论值 654.2457,测试值 654.2450。元素分析 (C₅₀H₃₁N),理论值 C :92.99, H :4.84, N :2.17,实测值 C :93.02, H :4.80, N :2.18。

[0076] 实施例 15 化合物 C25 的制备

[0077] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 11 制备的化合物 3 和 4- 二苯并呋喃硼酸,得到化合物 C25,收率 56.3%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 C₄₄H₂₇N,理论值 585.2093,测试值 585.2086。元素分析 (C₄₄H₂₇N),理论值 C :90.23, H :4.65, N :2.39,实测值 C :90.20, H :4.68, N :2.38。

[0078] 实施例 16 化合物 4 的制备

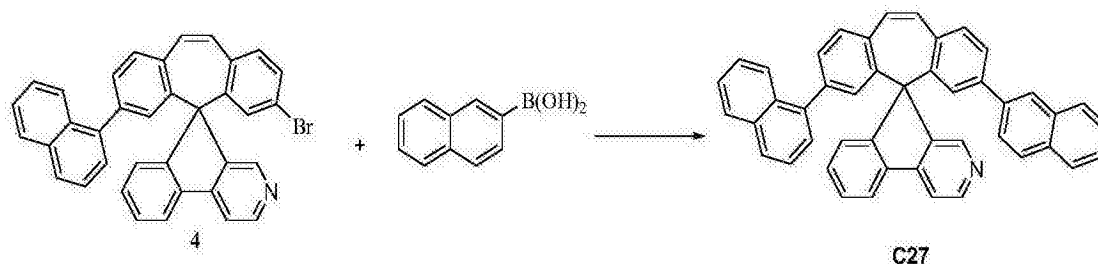
[0079]



[0080] 在 250mL 三口瓶中, 加入实施例 1 制备的化合物 2 (5.0g, 10mmol), 1-萘硼酸 (1.89g, 11mmol), 碳酸钾 (2.08g, 15mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (58mg, 0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N_2 保护, 升温至回流, 保温反应 6 小时, 停反应, 降温至 25℃, 加入 50mL 去离子水, 搅拌 5min, 分液, 收集有机相, 脱去溶剂, 得到化合物 4 粗产品, 使用硅胶柱层析纯化, 淋洗剂为石油醚:乙酸乙酯=5:1 (V/V), 获得目标物精品, 收率 71.8%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{BrN}$, 理论值 547.0936, 测试值 547.0629。元素分析 ($\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{BrN}$), 理论值 C:78.83, H:4.04, N:2.55, 实测值 C:78.78, H:4.11, N:2.71。

[0081] 实施例 17 化合物 C27 的制备

[0082]



[0083] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 2-萘硼酸, 得到化合物 C27, 收率 60.4%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}$, 理论值 595.2300, 测试值 595.2308。元素分析 ($\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}$), 理论值 C:92.74, H:4.91, N:2.35, 实测值 C:92.70, H:4.88, N:2.42。

[0084] 实施例 18 化合物 C30 的制备

[0085] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 9-菲硼酸, 得到化合物 C30, 收率 51.1%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{N}$, 理论值 645.2457, 测试值 645.2462。元素分析 ($\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{N}$), 理论值 C:92.99, H:4.84, N:2.17, 实测值 C:92.94, H:4.80, N:2.26。

[0086] 实施例 19 化合物 C33 的制备

[0087] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 1-萘硼酸, 得到化合物 C33, 收率 49.0%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{31}\text{N}$, 理论值 669.2457, 测试值 669.2450。元素分析 ($\text{C}_{52}\text{H}_{31}\text{N}$), 理论值 C:93.24, H:4.66, N:2.09, 实测值 C:93.21, H:4.67, N:2.12。

[0088] 实施例 20 化合物 C34 的制备

[0089] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 2-三甲苯硼酸, 得到化合物 C34, 收率 46.5%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{N}$, 理论值 695.2613, 测试值 695.2620。元素分析 ($\text{C}_{54}\text{H}_{33}\text{N}$), 理论值 C:93.21, H:4.78, N:2.01, 实测值 C:93.16, H:4.81, N:2.03。

[0090] 实施例 21 化合物 C36 的制备

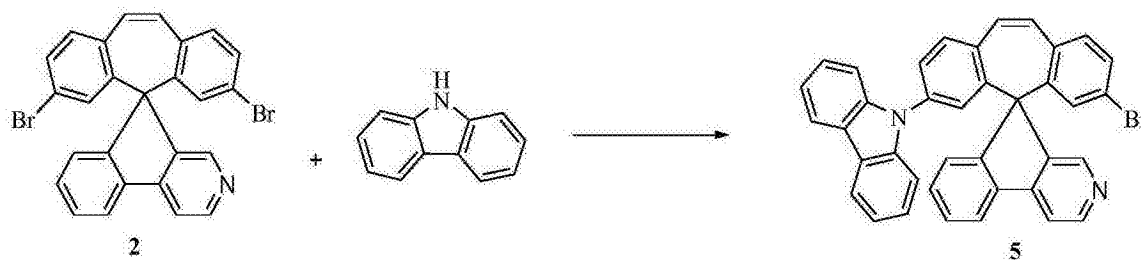
[0091] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 9,9-二甲基-2-茛硼酸, 得到化合物 C36, 收率 58.9%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}$, 理论值 661.2770, 测试值 661.2766。元素分析 ($\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}$), 理论值 C:92.55, H:5.33, N:2.12, 实测值 C:92.51, H:5.36, N:2.13。

[0092] 实施例 22 化合物 C37 的制备

[0093] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 16 制备的化合物 4 和 4-二苯并呋喃硼酸,得到化合物 C37,收率 47.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{48}H_{29}NO$,理论值 635.2249,测试值 635.2240。元素分析 ($C_{48}H_{29}NO$),理论值 C:90.68, H:4.60, N:2.20,实测值 C:90.65, H:4.68, N:2.17。

[0094] 实施例 23 化合物 5 的制备

[0095]



[0096] 在 250mL 三口瓶中,加入实施例 1 制备的化合物 2(5.0g,10mmol),咔唑(1.84g,11mmol),碳酸钾(2.08g,15mmol),CuI(19mg,0.1mmol),邻菲罗啉(40mg,0.2mmol)混合二甲苯(80mL), N_2 保护,升温至回流,保温反应 7 小时,停反应,降温至 25℃,加入 50mL 去离子水,搅拌 5min,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到化合物 5 粗产品,使用硅胶柱层析纯化,淋洗剂为石油醚:乙酸乙酯=3:1(V/V),获得目标物精品,收率 70.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{38}H_{23}BrN_2$,理论值 586.1045,测试值 586.1053。元素分析 ($C_{38}H_{23}BrN_2$),理论值 C:77.69, H:3.95, N:4.77,实测值 C:77.61, H:4.07, N:4.80。

[0097] 实施例 24 化合物 C40 的制备

[0098] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 8-喹啉硼酸,得到化合物 C40,收率 52.7%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{47}H_{29}N_3$,理论值 635.2361,测试值 635.2354。元素分析 ($C_{47}H_{29}N_3$),理论值 C:88.79, H:4.60, N:6.61,实测值 C:88.72, H:4.68, N:6.60。

[0099] 实施例 25 化合物 C41 的制备

[0100] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 9-菲硼酸,得到化合物 C41,收率 48.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{32}N_2$,理论值 684.2565,测试值 684.2560。元素分析 ($C_{52}H_{32}N_2$),理论值 C:91.20, H:4.71, N:4.09,实测值 C:91.14, H:4.66, N:4.20。

[0101] 实施例 26 化合物 C43 的制备

[0102] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 1-苯基-4-萘硼酸,得到化合物 C43,收率 49.9%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{34}N_2$,理论值 710.2722,测试值 710.2728。元素分析 ($C_{54}H_{34}N_2$),理论值 C:91.24, H:4.82, N:3.94,实测值 C:91.28, H:4.88, N:3.84。

[0103] 实施例 27 化合物 C44 的制备

[0104] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 1-茚硼酸,得到化合物 C44,收率 45.4%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{32}N_2$,理论值 708.2565,测试值 708.2560。元素分析 ($C_{54}H_{32}N_2$),理论值 C:91.50, H:4.55, N:3.95,实测值 C:91.55, H:

4.57, N :3.88。

[0105] 实施例 28 化合物 C45 的制备

[0106] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 2- 三苯硼酸,得到化合物 C45,收率 44.0%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{32}N_2$,理论值 708.2565,测试值 708.2562。元素分析 ($C_{54}H_{32}N_2$),理论值 C :91.50, H :4.55, N :3.95,实测值 C :91.51, H :4.58, N :3.91。

[0107] 实施例 29 化合物 C46 的制备

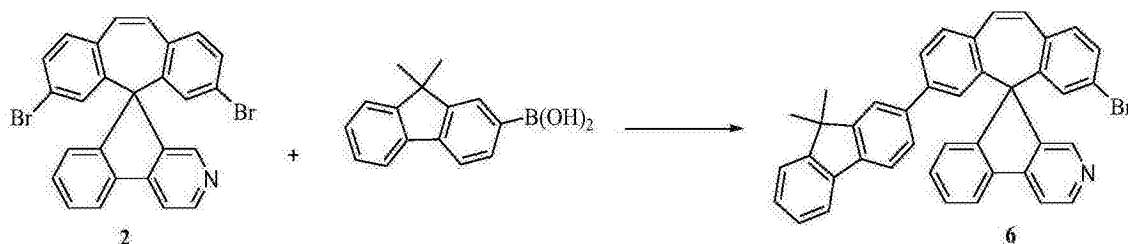
[0108] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 9,9- 二甲基 -2- 苄硼酸,得到化合物 C46,收率 54.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{53}H_{36}N_2$,理论值 700.2878,测试值 700.2871。元素分析 ($C_{53}H_{36}N_2$),理论值 C :90.83, H :5.18, N :4.00,实测值 C :90.85, H :5.13, N :4.02。

[0109] 实施例 30 化合物 C48 的制备

[0110] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 23 制备的化合物 5 和 4- 二苯并噻吩硼酸,得到化合物 C48,收率 46.6%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{30}N_2S$,理论值 690.2130,测试值 690.2124。元素分析 ($C_{50}H_{30}N_2S$),理论值 C :86.93, H :4.38, N :4.05,实测值 C :86.88, H :4.42, N :4.09。

[0111] 实施例 31 化合物 6 的制备

[0112]



[0113] 参照实施例 11 进行,原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 9,9- 二甲基 -2- 苄硼酸,得到化合物 6,收率 62.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{28}BrN_2$,理论值 613.1405,测试值 613.1411。元素分析 ($C_{41}H_{28}BrN_2$),理论值 C :80.13, H :4.59, N :2.28,实测值 C :80.20, H :4.62, N :2.31。

[0114] 实施例 32 化合物 C49 的制备

[0115] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 31 制备的化合物 6 和 8- 喹啉硼酸,得到化合物 C49,收率 47.9%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{34}N_2$,理论值 662.2722,测试值 662.2727。元素分析 ($C_{50}H_{34}N_2$),理论值 C :90.60, H :5.17, N :4.23,实测值 C :90.57, H :5.22, N :4.21。

[0116] 实施例 33 化合物 C53 的制备

[0117] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 31 制备的化合物 6 和 9- 菲硼酸,得到化合物 C53,收率 42.8%。高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $C_{55}H_{37}N_2$,理论值 711.2926,测试值 711.2920。元素分析 ($C_{55}H_{37}N_2$),理论值 C :92.79, H :5.24, N :1.97,实测值 C :92.70, H :5.30, N :2.00。

[0118] 实施例 34 化合物 C54 的制备

[0119] 参照实施例 12 进行,原料为实施例 31 制备的化合物 6 和 1- 萘硼酸,得到化合物

C54, 收率 40.6%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{57}H_{37}N$, 理论值 735.2926, 测试值 735.2920。元素分析 ($C_{57}H_{37}N$), 理论值 C : 93.03, H : 5.07, N : 1.90, 实测值 C : 92.98, H : 5.10, N : 1.92。

[0120] 实施例 35 化合物 C55 的制备

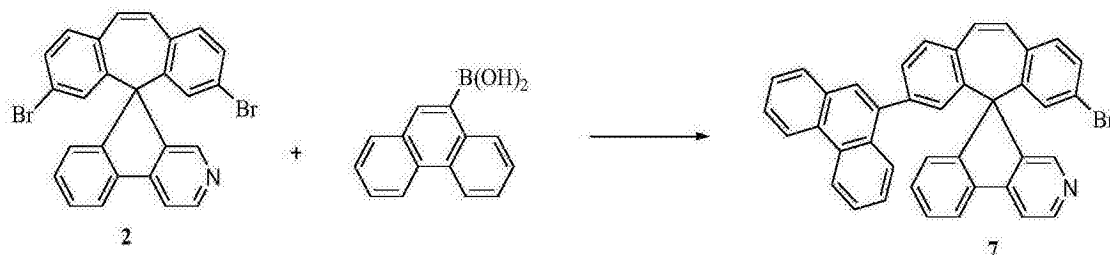
[0121] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 31 制备的化合物 6 和 2- 三亚苯硼酸, 得到化合物 C55, 收率 43.8%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{59}H_{39}N$, 理论值 761.3083, 测试值 761.3079。元素分析 ($C_{59}H_{39}N$), 理论值 C : 93.00, H : 5.16, N : 1.84, 实测值 C : 92.96, H : 5.13, N : 1.91。

[0122] 实施例 36 化合物 C56 的制备

[0123] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 31 制备的化合物 6 和 4- 二苯并呋喃硼酸, 得到化合物 C56, 收率 44.7%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{53}H_{35}NO$, 理论值 701.2719, 测试值 701.2711。元素分析 ($C_{53}H_{35}NO$), 理论值 C : 90.70, H : 5.03, N : 2.00, 实测值 C : 90.65, H : 5.09, N : 2.14。

[0124] 实施例 37 化合物 7 的制备

[0125]



[0126] 参照实施例 11 进行, 原料为实施例 1 制备的化合物 2 和 9- 菲硼酸, 得到化合物 7, 收率 60.5%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{40}H_{24}BrN$, 理论值 597.1092, 测试值 597.1088。元素分析 ($C_{40}H_{24}BrN$), 理论值 C : 80.27, H : 4.04, N : 2.34, 实测值 C : 80.20, H : 4.11, N : 2.38。

[0127] 实施例 38 化合物 C58 的制备

[0128] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 37 制备的化合物 7 和 1- 茚硼酸, 得到化合物 C58, 收率 40.1%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{56}H_{33}N$, 理论值 719.2613, 测试值 719.2606。元素分析 ($C_{56}H_{33}N$), 理论值 C : 93.43, H : 4.62, N : 1.95, 实测值 C : 93.40, H : 4.69, N : 1.91。

[0129] 实施例 39 化合物 C59 的制备

[0130] 参照实施例 12 进行, 原料为实施例 37 制备的化合物 7 和 2- 三亚苯硼酸, 得到化合物 C59, 收率 40.3%。高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $C_{58}H_{35}N$, 理论值 745.2770, 测试值 745.2777。元素分析 ($C_{58}H_{35}N$), 理论值 C : 93.39, H : 4.73, N : 1.88, 实测值 C : 93.41, H : 4.68, N : 1.91。

[0131] 有机电致发光器件实施例 :

[0132] 本发明选取化合物 C09、化合物 C10、化合物 C12、化合物 C33、化合物 C34、化合物 C44、化合物 C45、化合物 C48、化合物 C54、化合物 C55、化合物 C58、化合物 C59 制作有机电致发光器件, 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。

[0133] 实施例 40 化合物 C09 在有机电致发光器件中的应用

[0134] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一：

[0135] 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；

[0136] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0137] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀发光层化合物 C09，厚度为 30nm；

[0138] d) 在发光层之上，真空混合蒸镀作为电子传输层 TPBI，厚度为 30nm；

[0139] e) 在电子传输层之上，真空蒸镀电子注入层 LiF，厚度为 1nm；

[0140] f) 在电子注入层之上，真空蒸镀阴极 Al，厚度为 100nm。

[0141] 器件一的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C09(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，真空蒸镀过程中，压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa，以实施例 8 制备的化合物 C09 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 6.0V，最大亮度 4650cd/m²，最大电流效率 1.08cd/A，图 5 为器件一在亮度为 100cd/m²时的电致发光光谱图，CIE 坐标位于 (0.16, 0.10)。

[0142] 实施例 41 化合物 C10 在有机电致发光器件中的应用

[0143] 以实施例 9 制备的化合物 C10 代替化合物 C09，按照实施例 40 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 C10(30nm)/TPBI(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表 1 所示。

[0144] 实施例 42 化合物 C12 在有机电致发光器件中的应用

[0145] 以实施例 10 制备的化合物 C12 代替化合物 C09，按照实施例 40 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 C09(30nm)/TPBI(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表 1 所示。

[0146] 实施例 43 化合物 C33 在有机电致发光器件中的应用

[0147] 以实施例 19 制备的化合物 C33 代替化合物 C09，按照实施例 40 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 C33(30nm)/TPBI(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表 1 所示。

[0148] 实施例 44 化合物 C34 在有机电致发光器件中的应用

[0149] 以实施例 20 制备的化合物 C34 代替化合物 C09，按照实施例 40 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 C34(30nm)/TPBI(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表 1 所示。

[0150] 实施例 45 化合物 C44 在有机电致发光器件中的应用

[0151] 以实施例 27 制备的化合物 C44 代替化合物 C09，按照实施例 40 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 C44(30nm)/TPBI(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表 1 所示。

[0152] 实施例 46 化合物 C45 在有机电致发光器件中的应用

[0153] 以实施例 28 制备的化合物 C45 代替化合物 C09，按照实施例 40 所述方法，制备有机电致发光器件七，器件七的结构为 ITO/NPB(50nm)/化合物 C45(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，器件七的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0154] 实施例 47 化合物 C48 在有机电致发光器件中的应用

[0155] 以实施例 30 制备的化合物 C48 代替化合物 C09, 按照实施例 40 所述方法, 制备有机电致发光器件八, 器件八的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C48(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件八的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0156] 实施例 48 化合物 C54 在有机电致发光器件中的应用

[0157] 以实施例 34 制备的化合物 C54 代替化合物 C09, 按照实施例 40 所述方法, 制备有机电致发光器件九, 器件九的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C54(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件九的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0158] 实施例 49 化合物 C55 在有机电致发光器件中的应用

[0159] 以实施例 35 制备的化合物 C55 代替化合物 C09, 按照实施例 40 所述方法, 制备有机电致发光器件十, 器件十的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C55(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件十的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0160] 实施例 50 化合物 C58 在有机电致发光器件中的应用

[0161] 以实施例 38 制备的化合物 C58 代替化合物 C09, 按照实施例 40 所述方法, 制备有机电致发光器件十一, 器件十一的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C58(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件十一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0162] 实施例 51 化合物 C59 在有机电致发光器件中的应用

[0163] 以实施例 39 制备的化合物 C59 代替化合物 C09, 按照实施例 40 所述方法, 制备有机电致发光器件十二, 器件十二的结构为 ITO/NPB(50nm)/ 化合物 C59(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), 器件三三的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如表 1 所示。

[0164] 表 1 器件一至器件十二的光电数据

[0165]

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 C09	5.5	4650	1.08	(0.16, 0.12)
器件二	化合物 C10	5.5	5200	1.12	(0.18, 0.11)
器件三	化合物 C12	6.5	3800	0.68	(0.24, 0.18)
器件四	化合物 C33	5.5	5500	1.20	(0.18, 0.13)
器件五	化合物 C34	6.0	5100	0.97	(0.19, 0.15)
器件六	化合物 C44	6.5	4400	0.88	(0.22, 0.16)
器件七	化合物 C45	6.0	4900	1.09	(0.21, 0.14)
器件八	化合物 C48	7.5	3700	0.66	(0.25, 0.18)
器件九	化合物 C54	5.5	5300	1.15	(0.14, 0.12)
器件十	化合物 C55	7.0	4200	0.72	(0.23, 0.16)
器件十一	化合物 C58	6.0	4950	1.11	(0.20, 0.14)
器件十二	化合物 C59	6.0	4850	1.08	(0.19, 0.15)

[0166] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一类新型的具有氮杂螺茛结构的二苯并环庚烯为母核的小分子有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的 OLED 器件,器件结构和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。

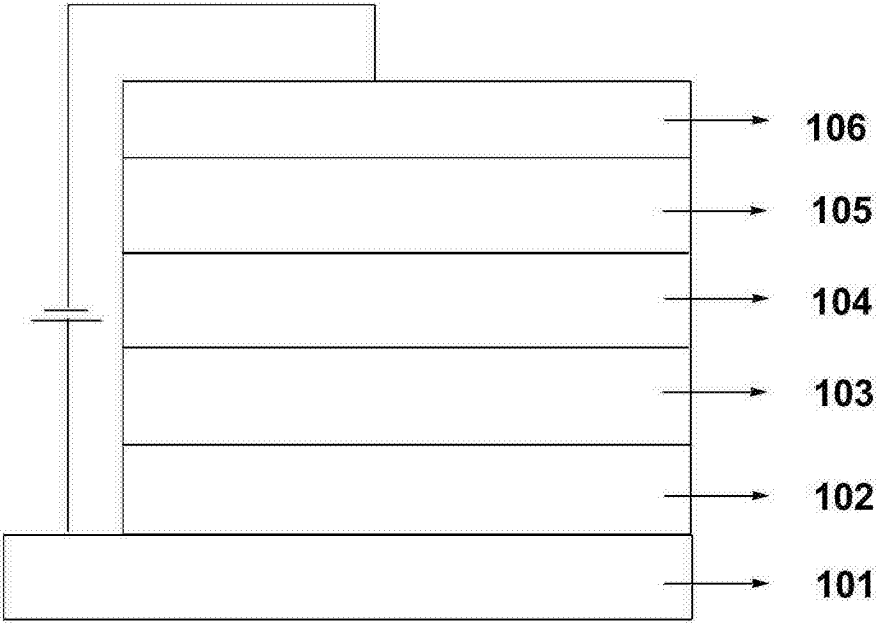


图 1

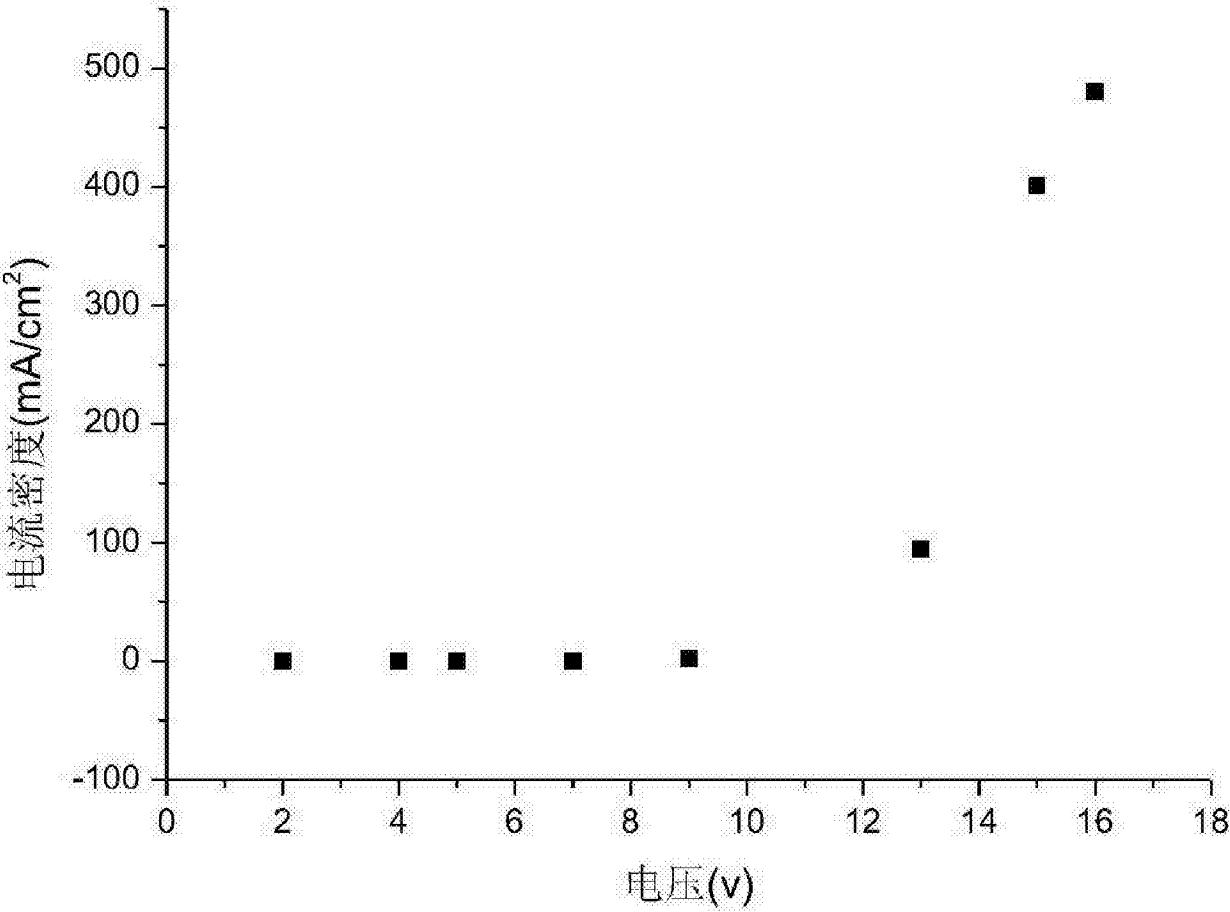


图 2

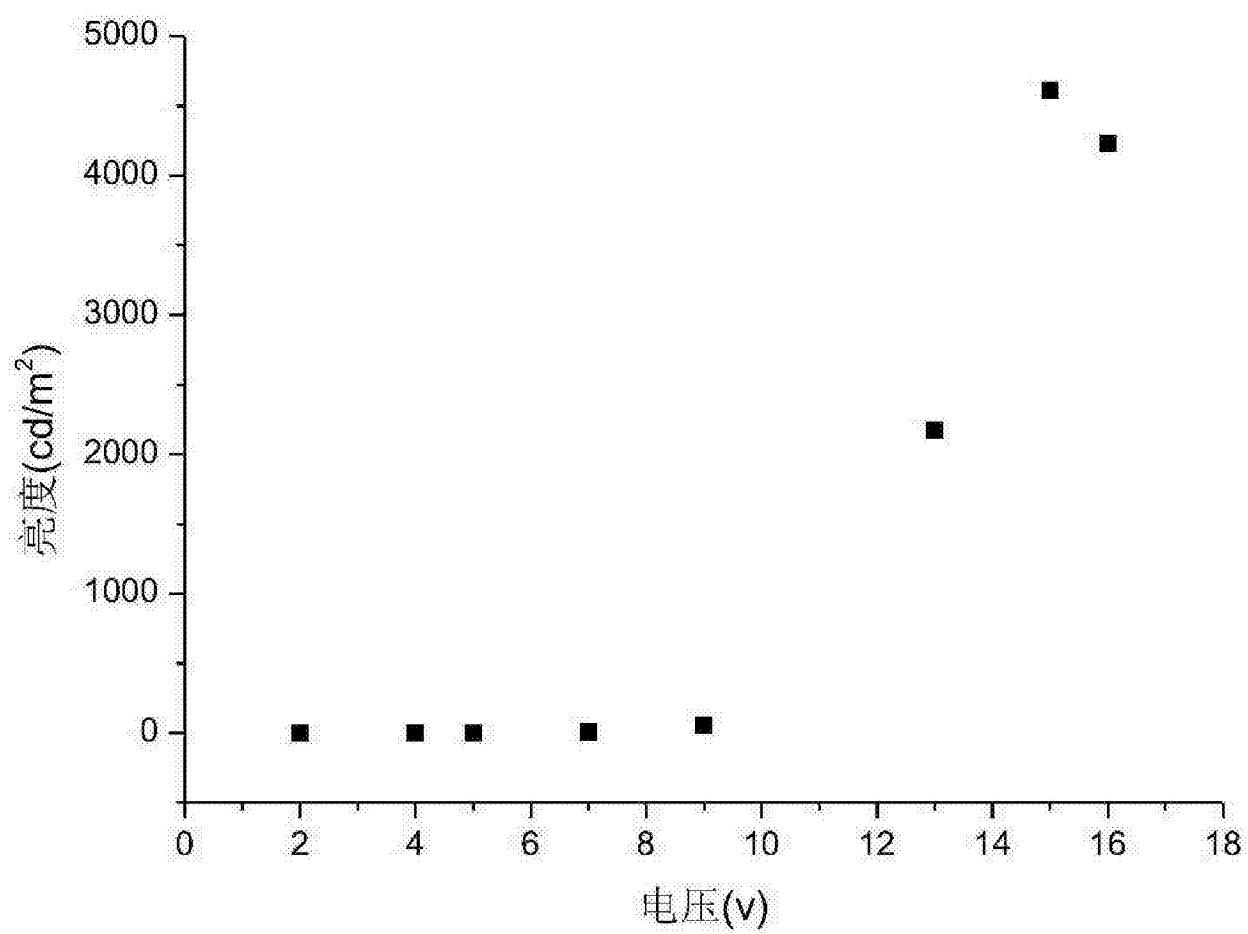


图 3

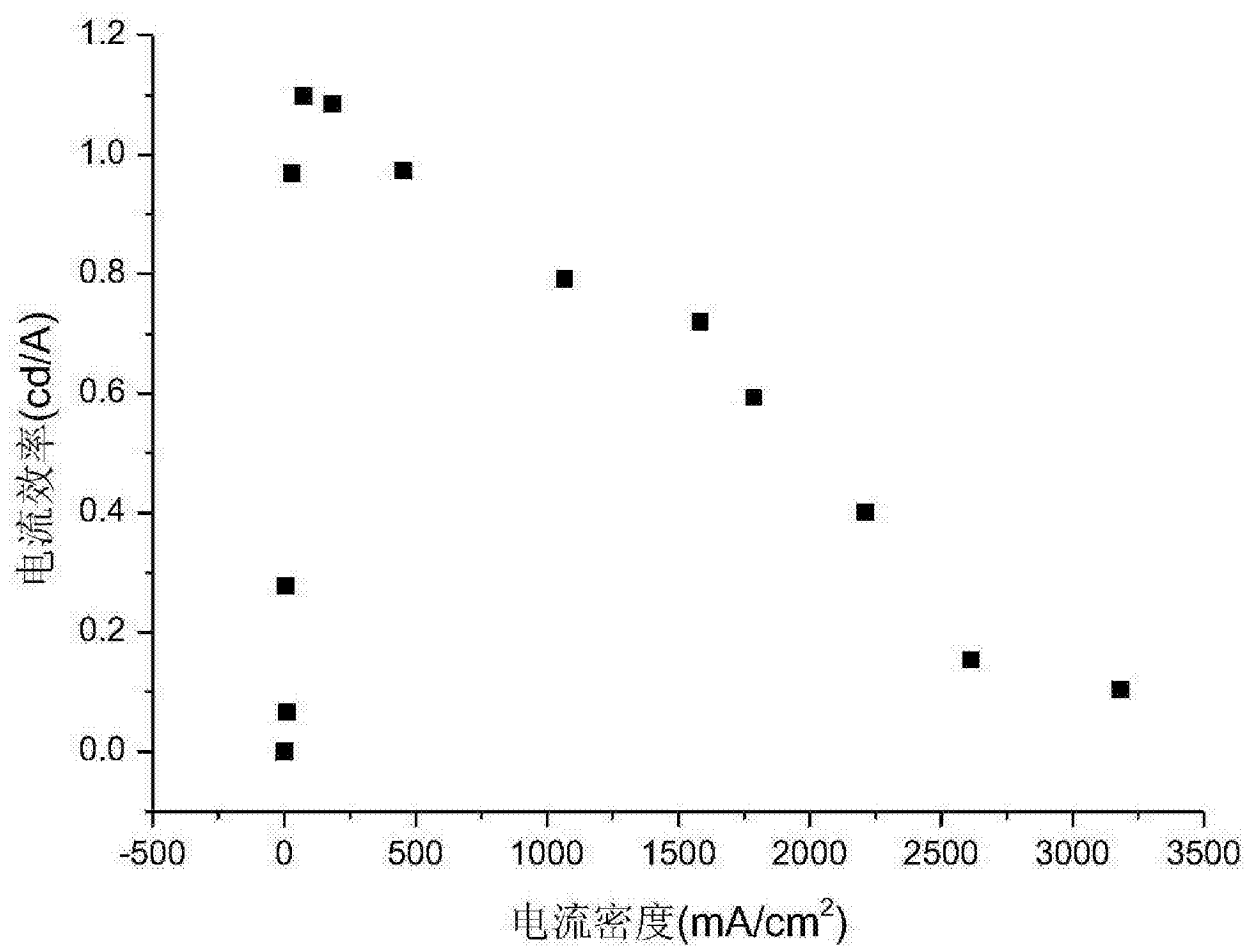


图 4

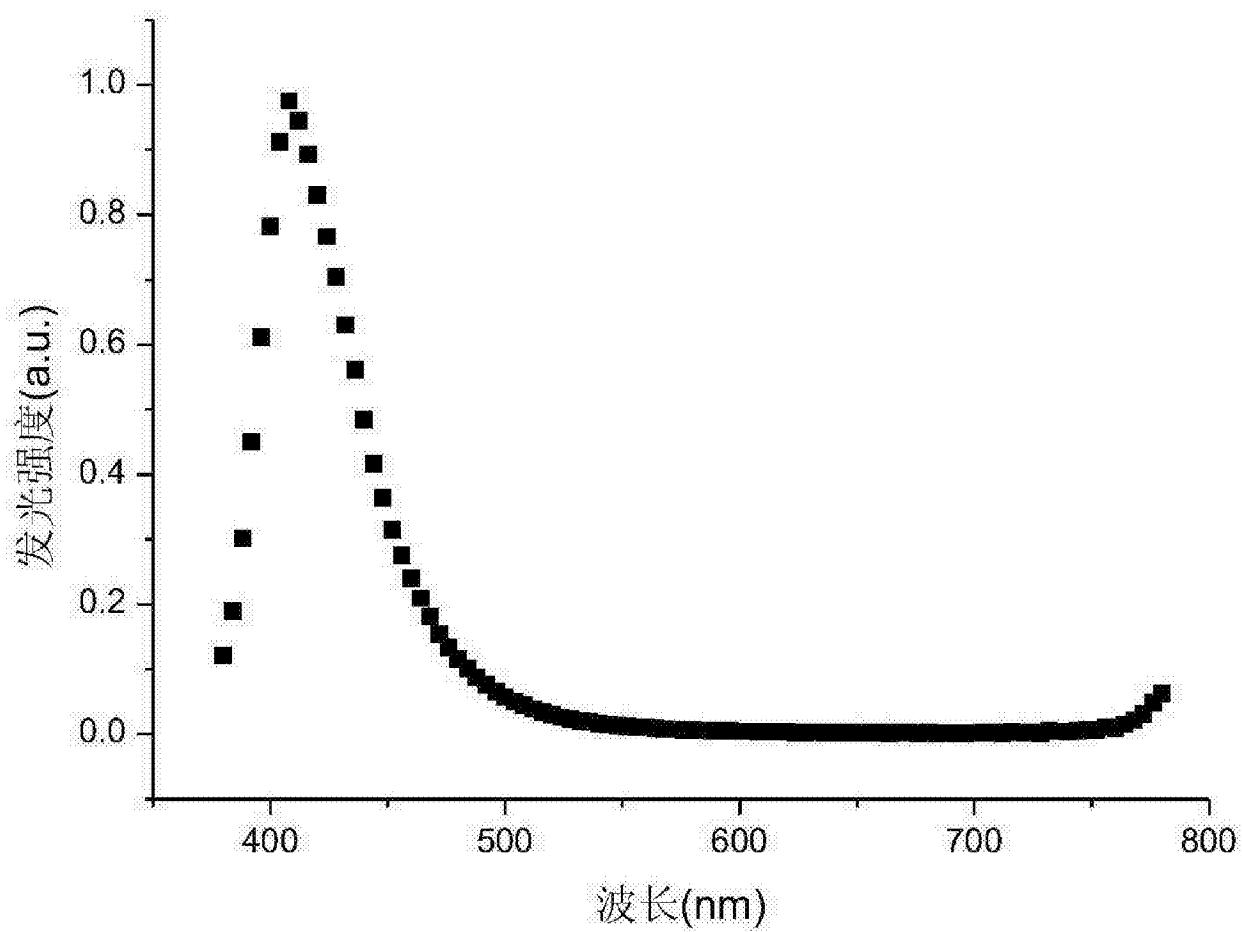
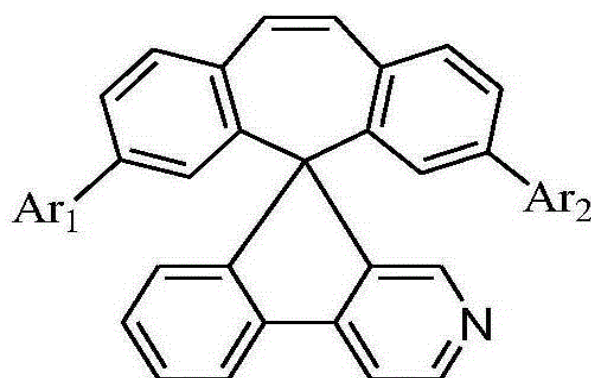


图 5

专利名称(译)	一种新型机电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN105238389A	公开(公告)日	2016-01-13
申请号	CN201510658248.1	申请日	2015-10-12
[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	高自良 盛磊 石宇 刘英瑞 孟凡民 胡葆华		
发明人	高自良 盛磊 石宇 刘英瑞 孟凡民 胡葆华		
IPC分类号	C09K11/06 C07D221/20 C07D401/14 C07D405/14 C07D409/14 C07D401/04 C07D405/04 C07D409/04 H01L51/54		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN105238389B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型机电致发光材料及其应用，所述机电致发光材料具有式(I)所示的分子结构，本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，可以作为发光材料，应用在机电致发光领域中。



式 (I)