



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105238389 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201510658248.1

C07D 221/20(2006.01)

(22)申请日 2015.10.12

C07D 401/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 405/14(2006.01)

申请公布号 CN 105238389 A

C07D 409/14(2006.01)

(43)申请公布日 2016.01.13

C07D 401/04(2006.01)

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

C07D 405/04(2006.01)

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路11号

C07D 409/04(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

审查员 黄轲轲

(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

公司 11212

代理人 王澎

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

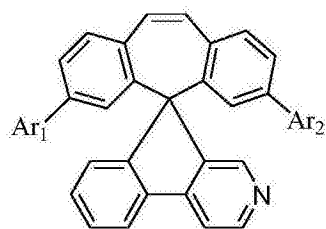
权利要求书7页 说明书20页 附图3页

(54)发明名称

一种新型有机电致发光材料及其应用

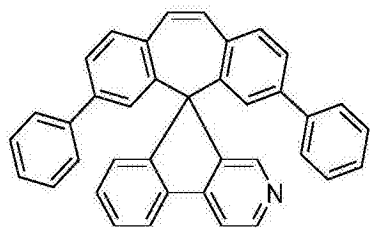
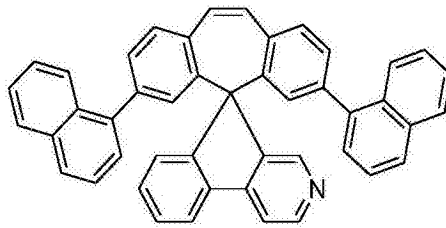
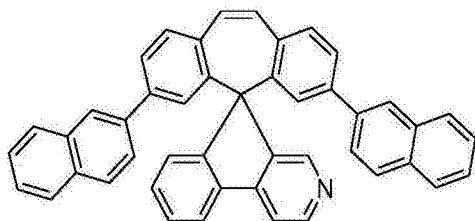
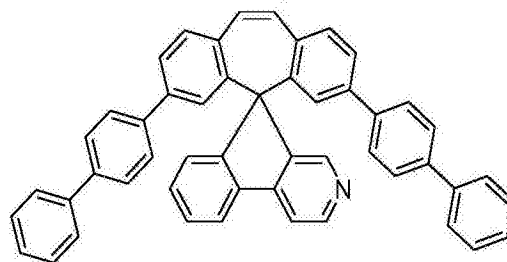
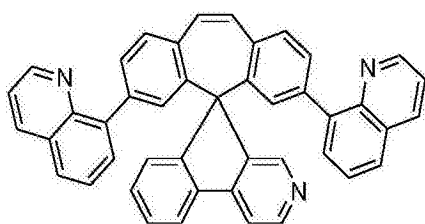
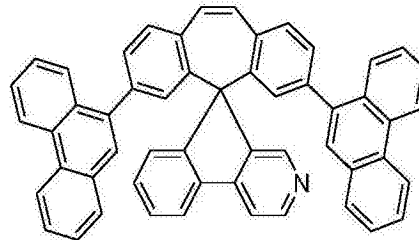
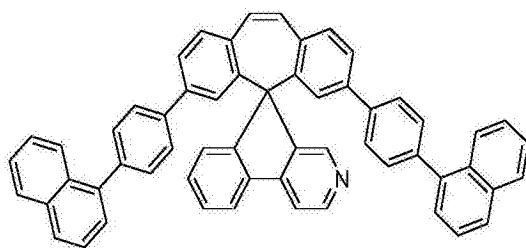
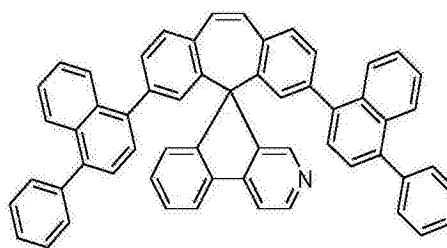
(57)摘要

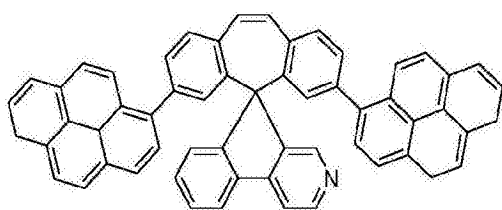
本发明涉及一种新型有机电致发光材料及其应用,所述有机电致发光材料具有式(I)所示的分子结构,本有机电致发光材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以作为发光材料,应用在有机电致发光领域中,



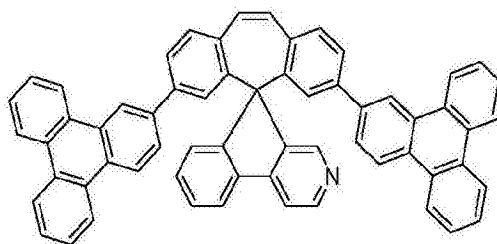
式(I)。

1. 一种新型有机电致发光材料,其特征在于,具有如下所示的分子结构:

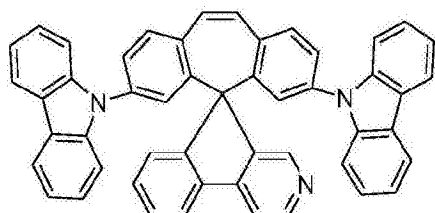
**C01****C02****C03****C04****C05****C06****C07****C08**



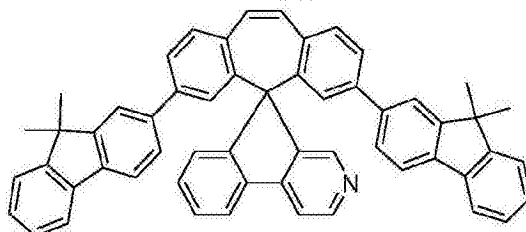
C09



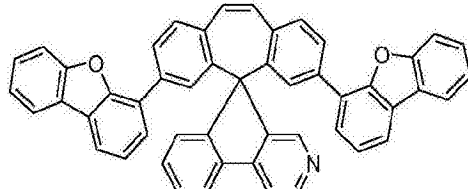
C10



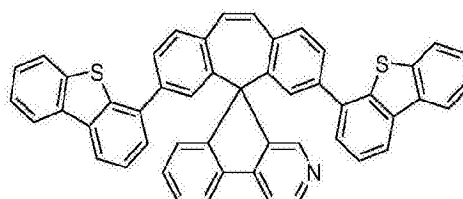
C11



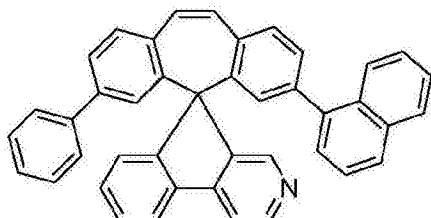
C12



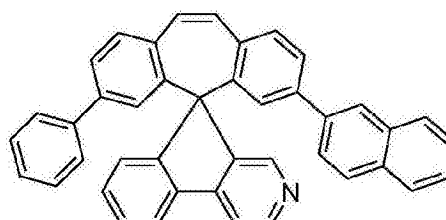
C13



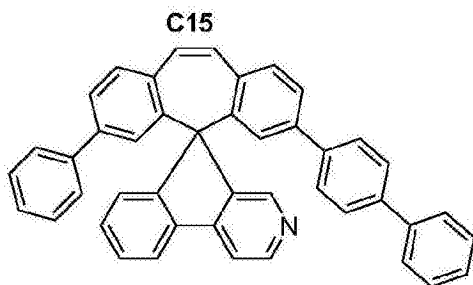
C14



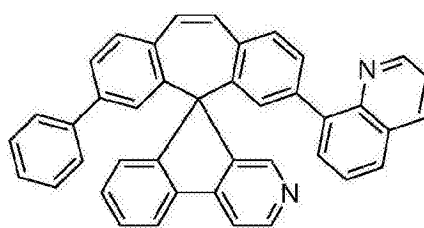
C15



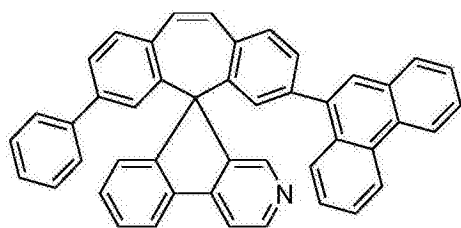
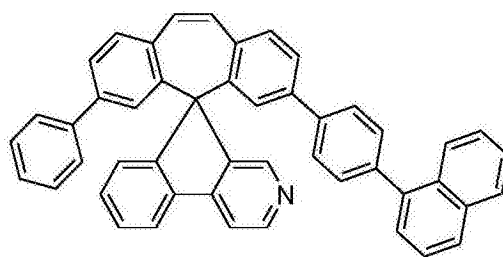
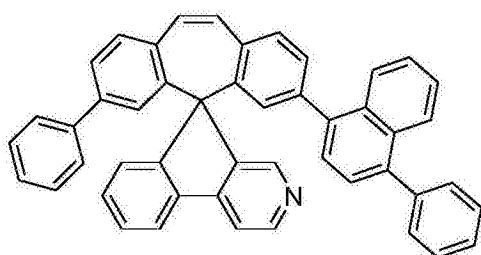
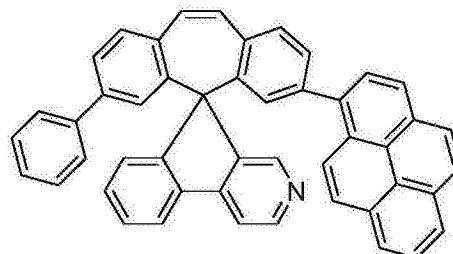
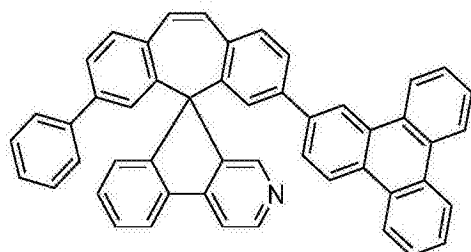
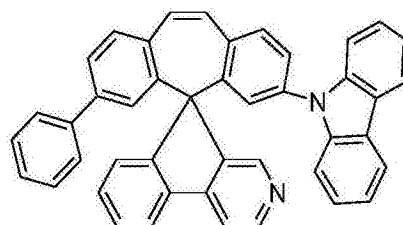
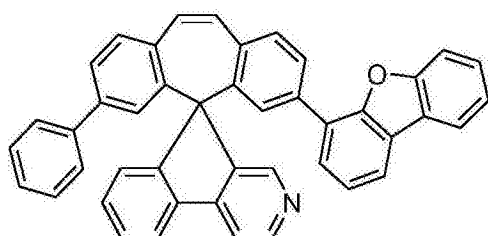
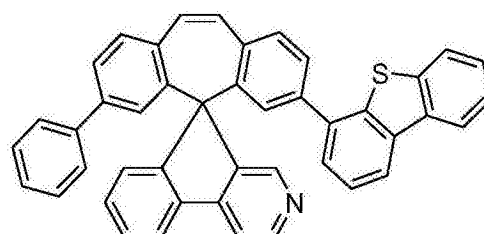
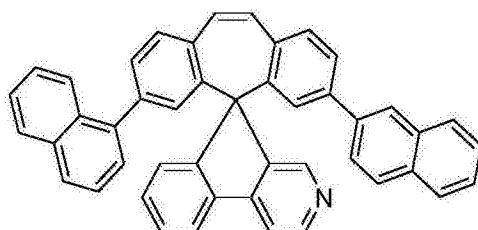
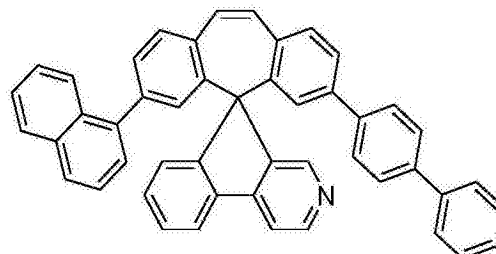
C16

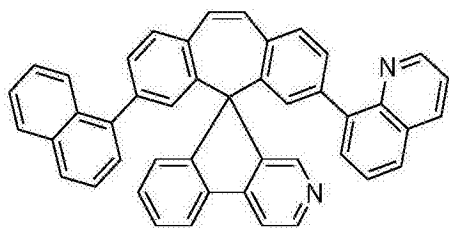
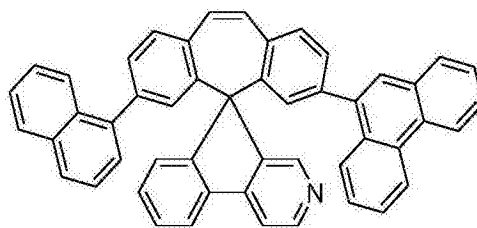
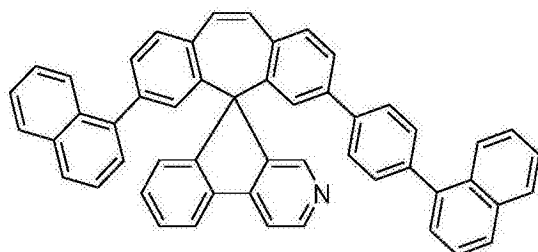
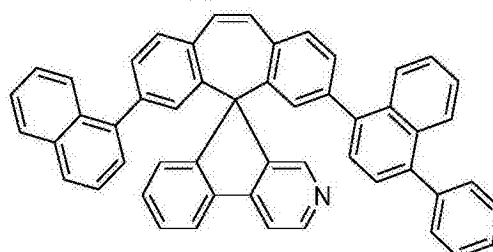
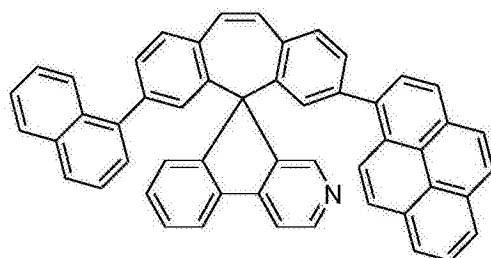
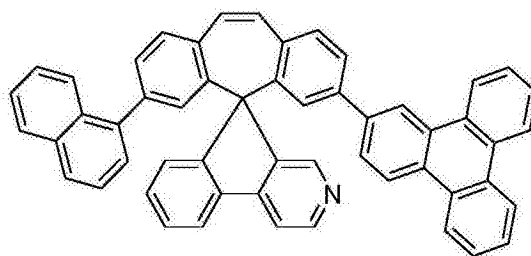
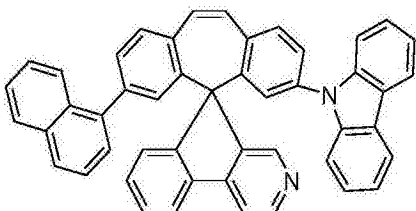
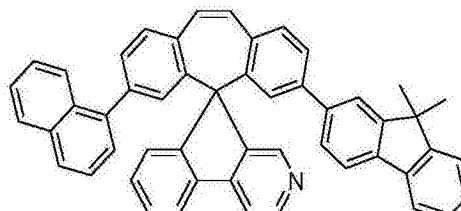
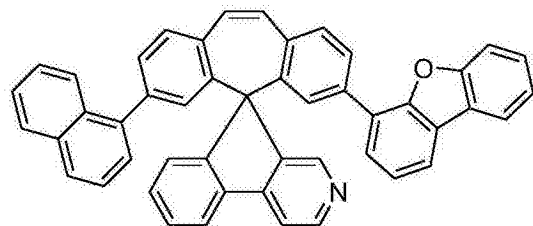
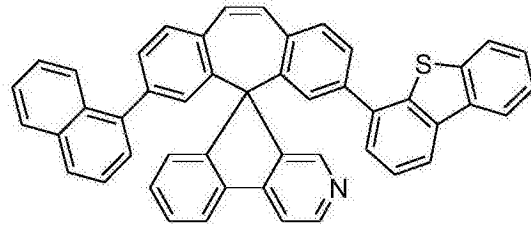


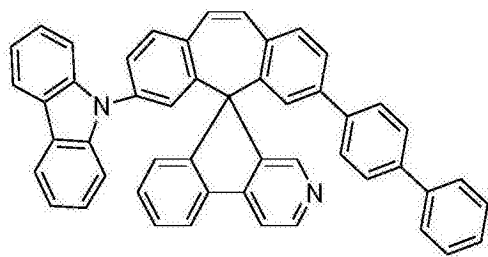
C17



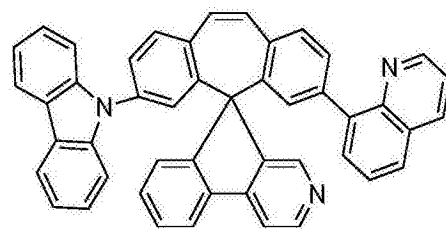
C18

**C19****C20****C21****C22****C23****C24****C25****C26****C27****C28**

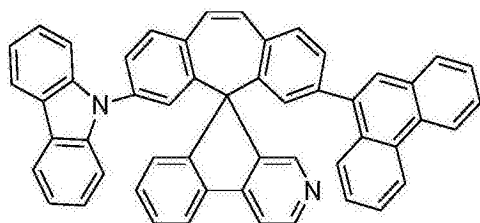
**C29****C30****C31****C32****C33****C34****C35****C36****C37****C38**



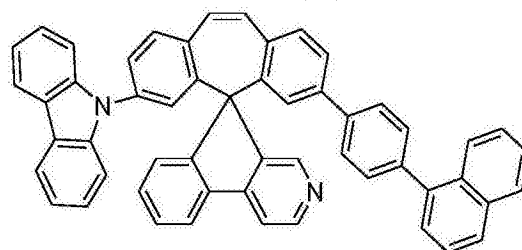
C39



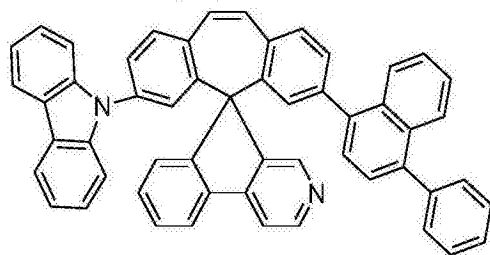
C40



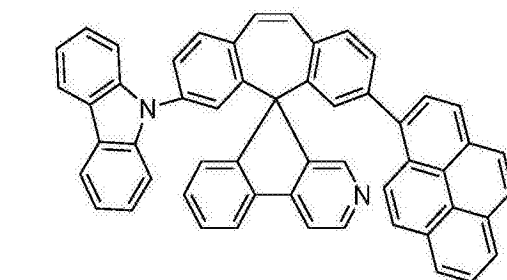
C41



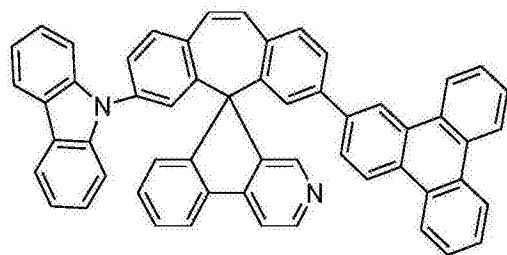
C42



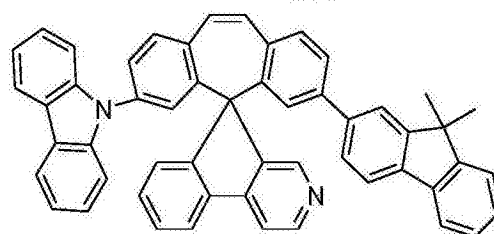
C43



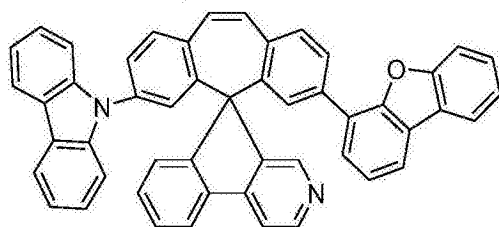
C44



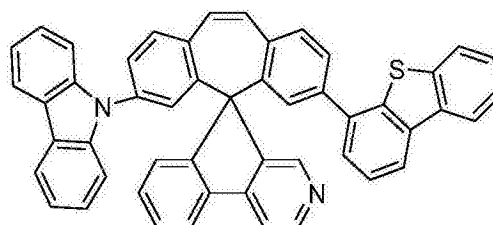
C45



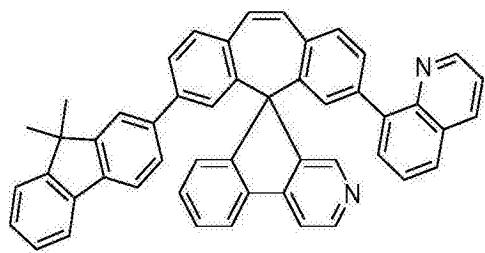
C46



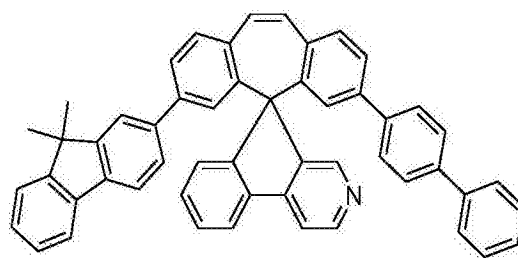
C47



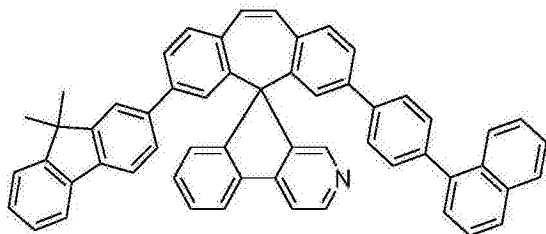
C48



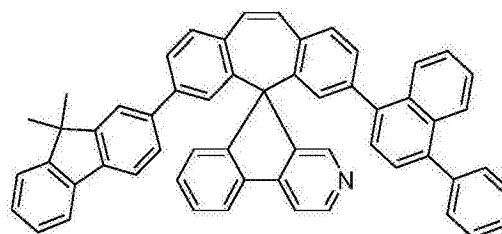
C49



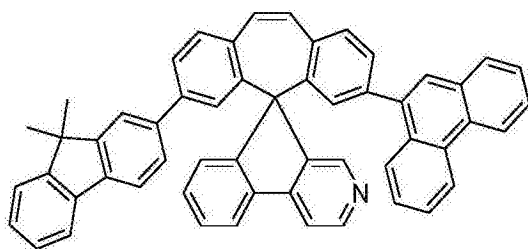
C50



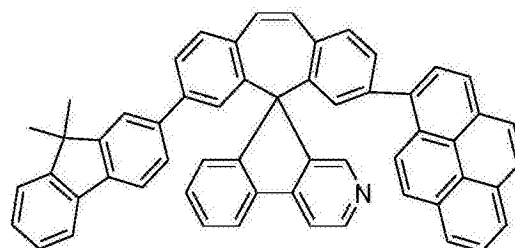
C51



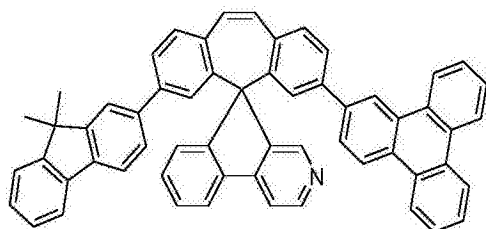
C52



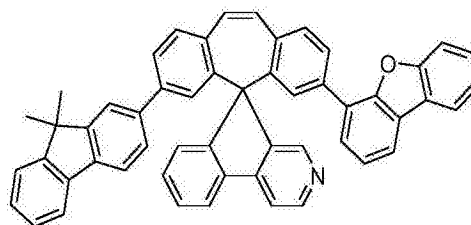
C53



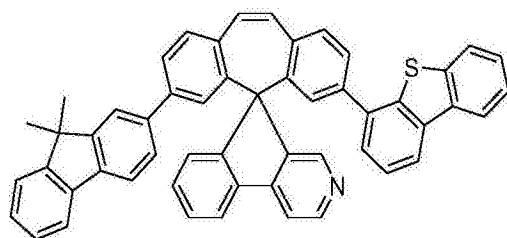
C54



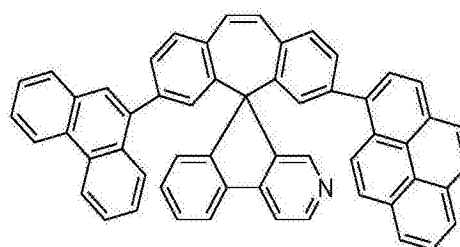
C55



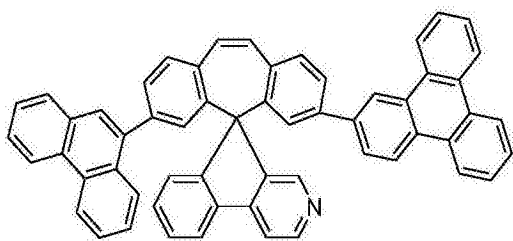
C56



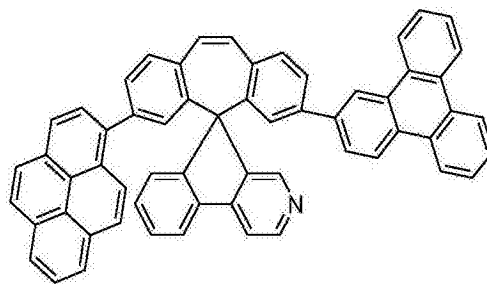
C57



C58



C59



C60

2. 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所述的有机电致发光材料。

一种新型有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有机电致发光材料及其应用,属于光电化学领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(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,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。

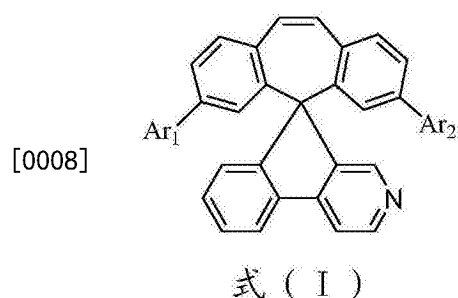
[0004] 用于有机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料,其中发光材料在OLED中占有重要位置。

[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有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位置的氮杂螺芴的小分子有机电致发光材料,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有机电致发光材料,具有式(I)所示的分子结构:



[0009] 其中,Ar₁和Ar₂分别代表芳香取代基团,Ar₁和Ar₂相同或不同。

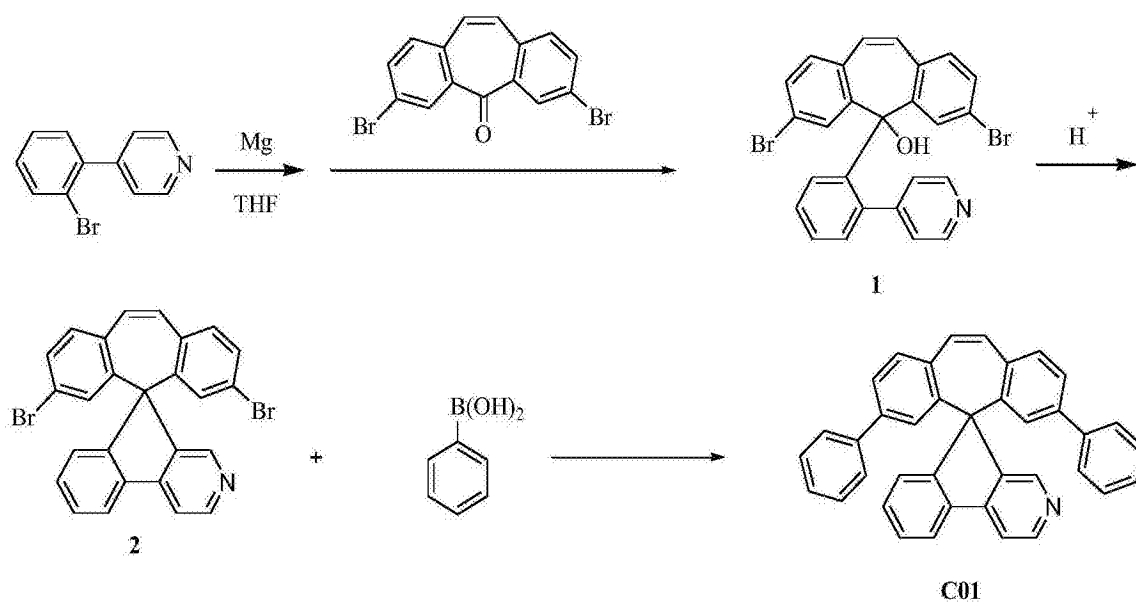
[0010] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[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、吩噻嗪或吩噻嗪中的任意一种,Ar₁和Ar₂相同或不同。

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

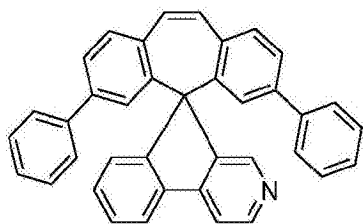
示,其它目标化合物的合成方法,与C01的合成方法类似,具体合成方法详见实施例。

[0013]

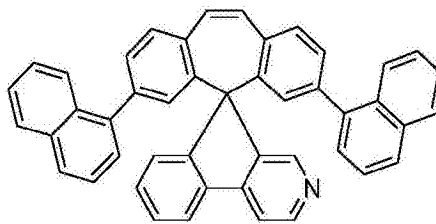


[0014] 下面所列化合物C01~C60,是符合本发明精神和原则的代表结构,以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

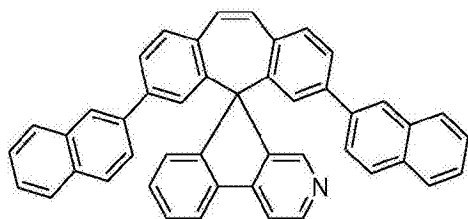
[0015]



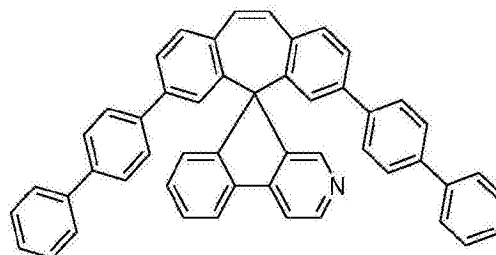
C01



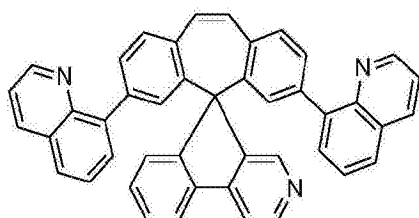
C02



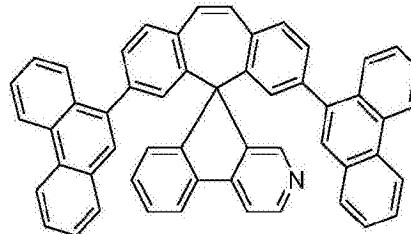
C03



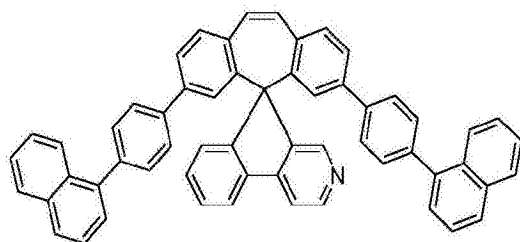
C04



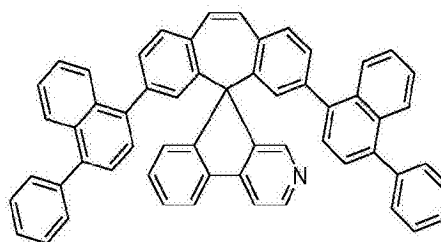
C05



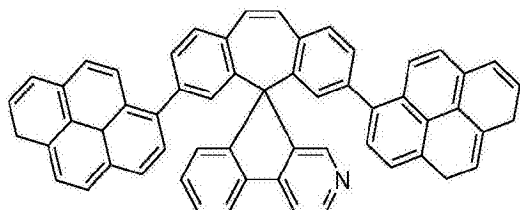
C06



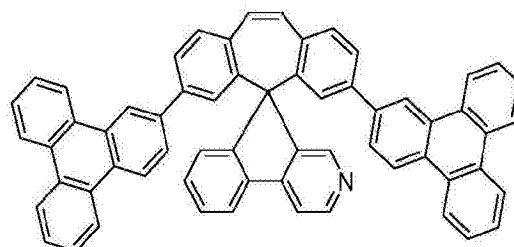
C07



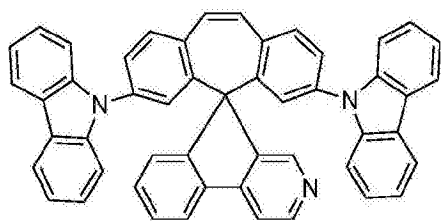
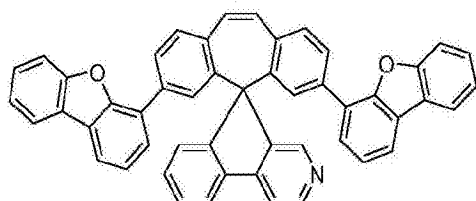
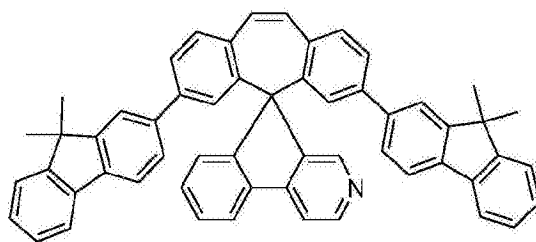
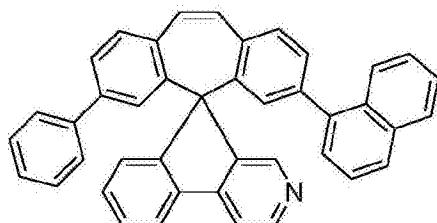
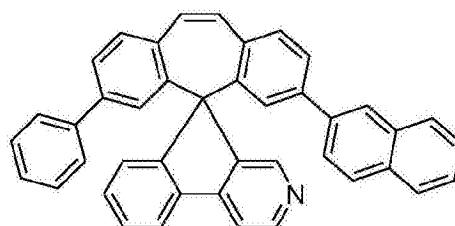
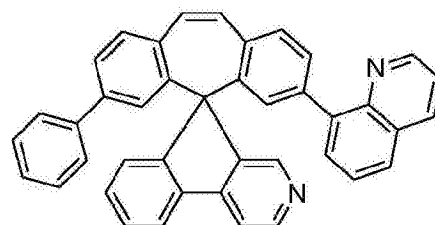
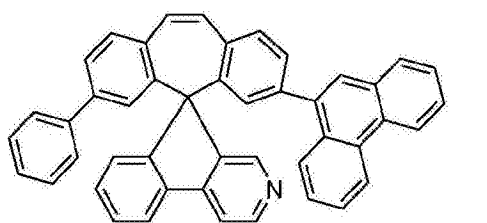
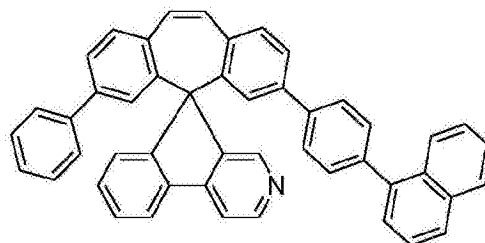
C08



C09

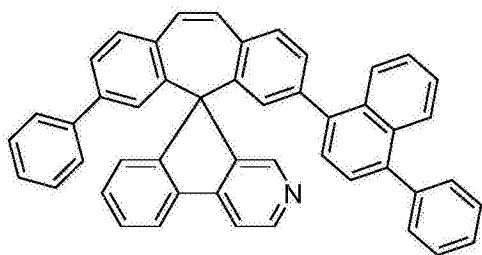
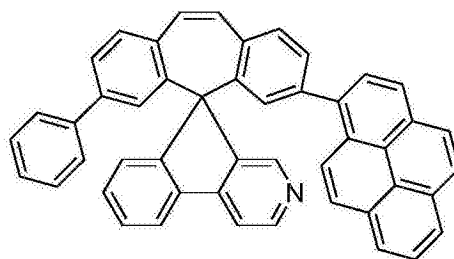
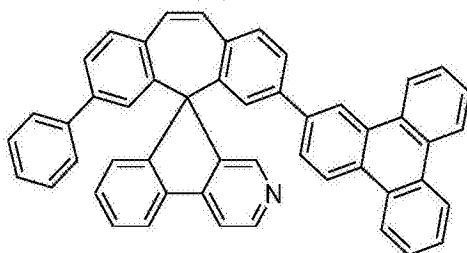
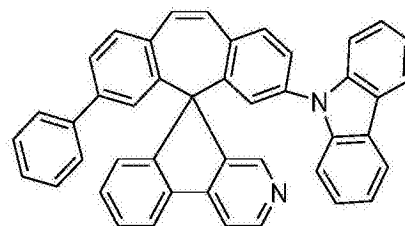
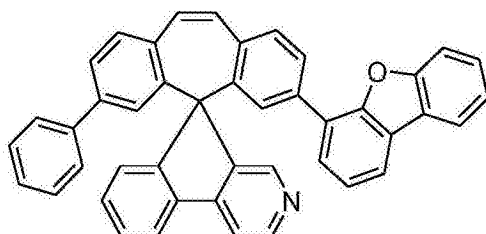
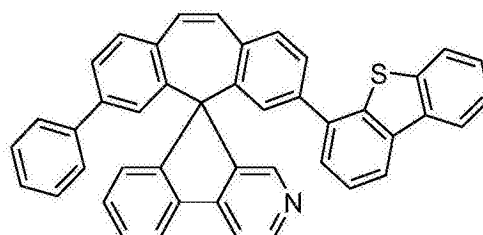
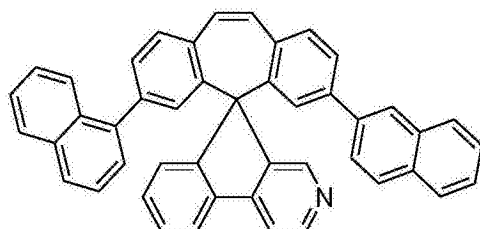
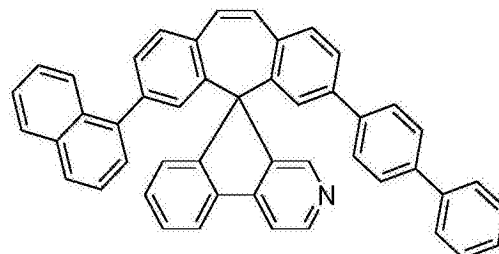
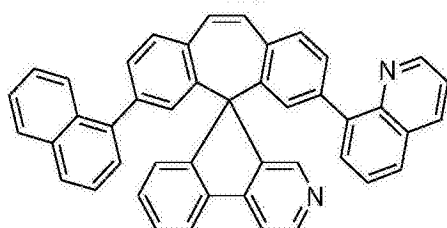
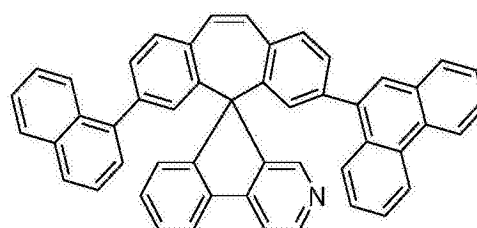


C10

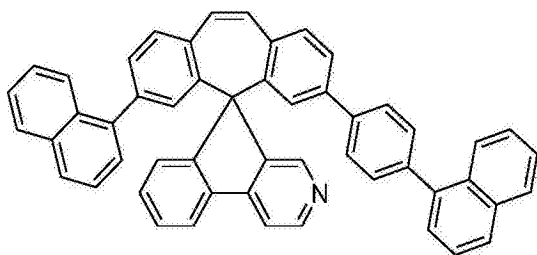
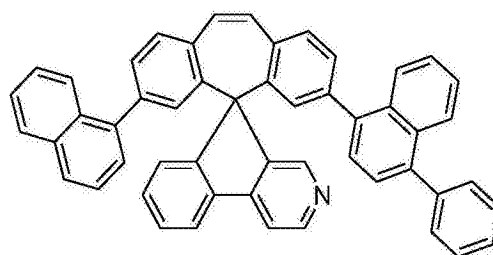
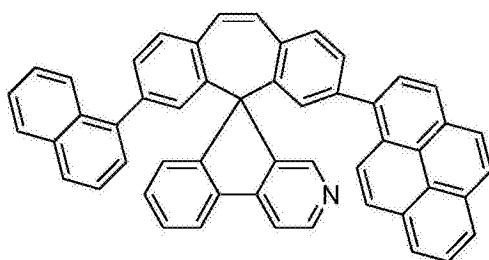
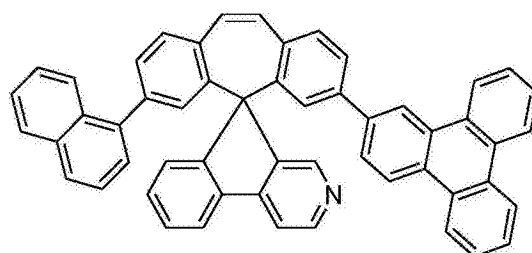
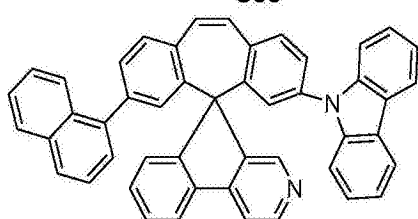
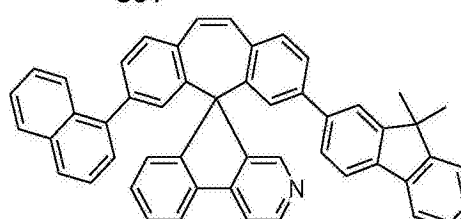
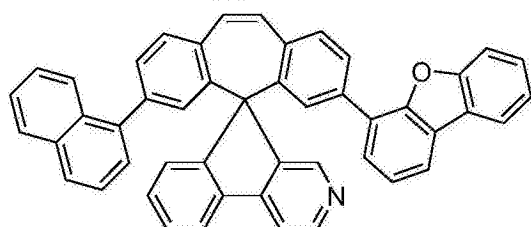
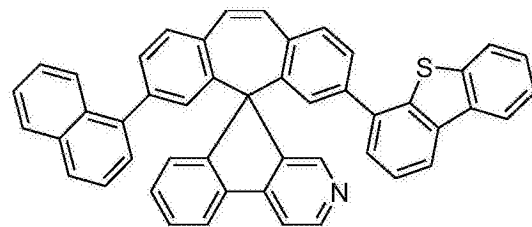
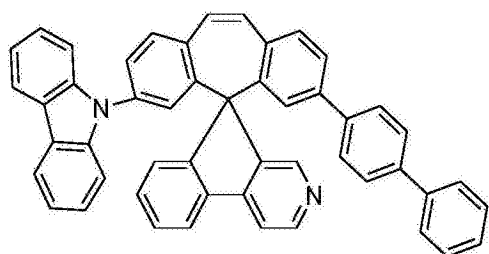
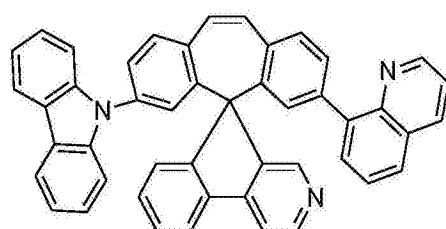
**C11****C12****C13****C14****C16****C17****C18****C19****C20**

[0016]

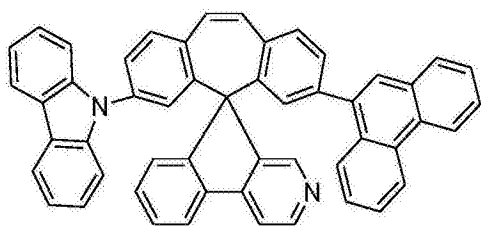
[0017]

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

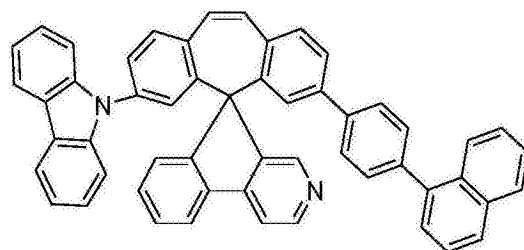
[0018]

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

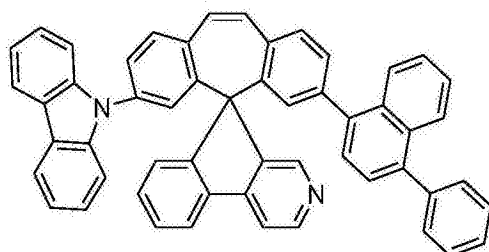
[0019]



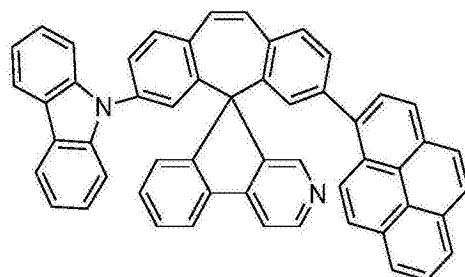
C41



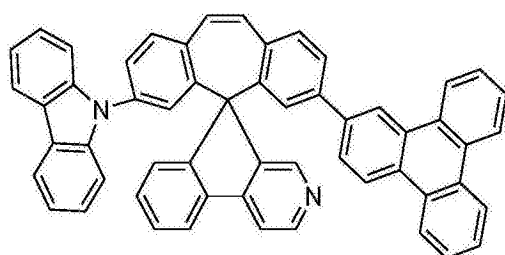
C42



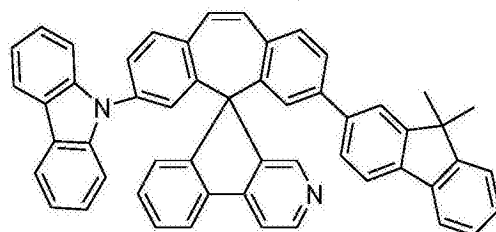
C43



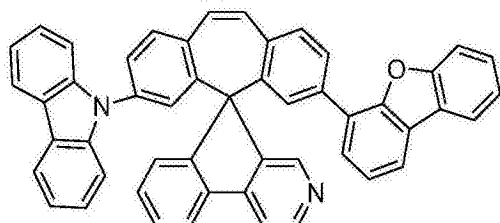
C44



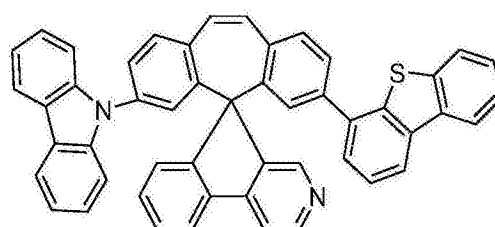
C45



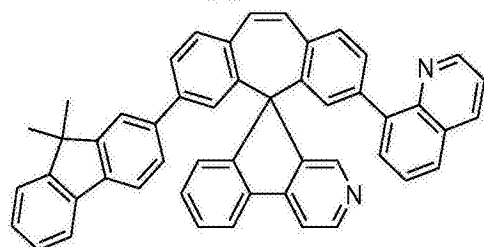
C46



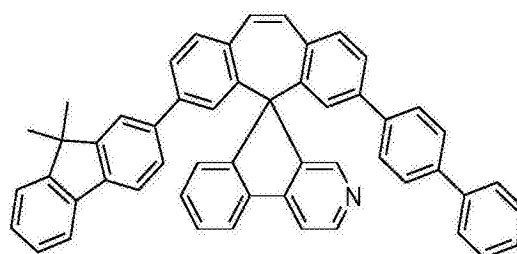
C47



C48

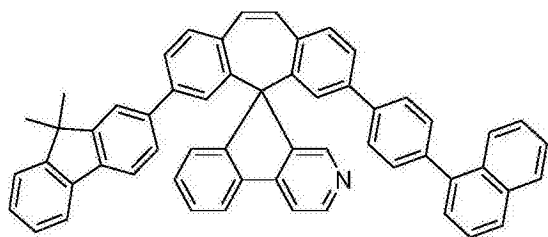


C49

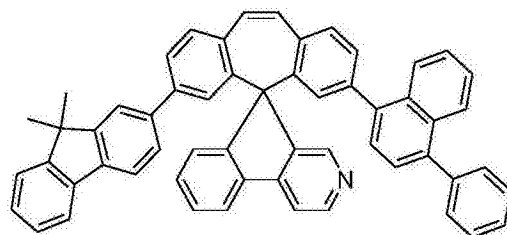


C50

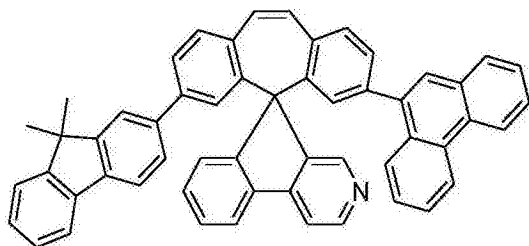
[0020]



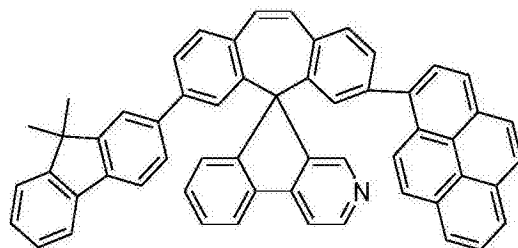
C51



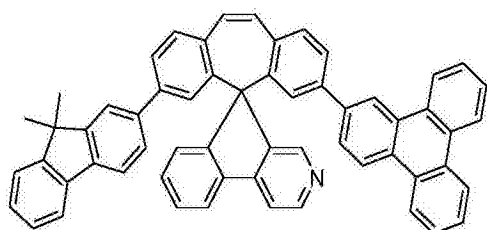
C52



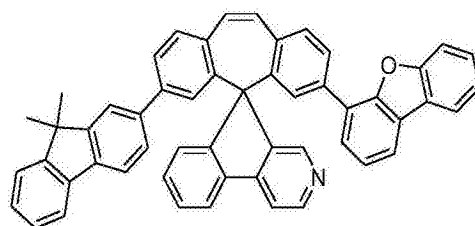
C53



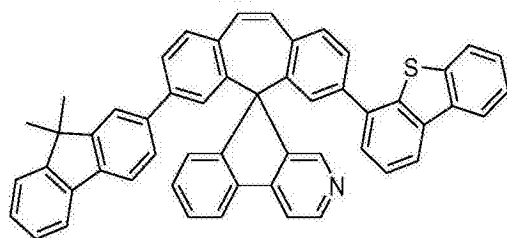
C54



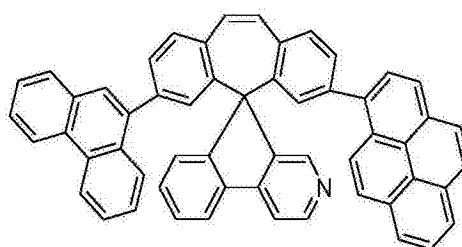
C55



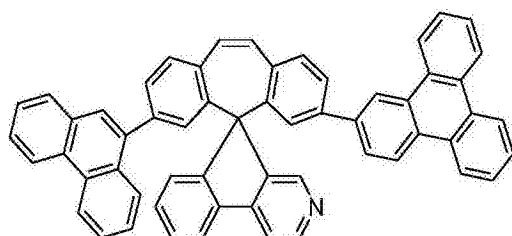
C56



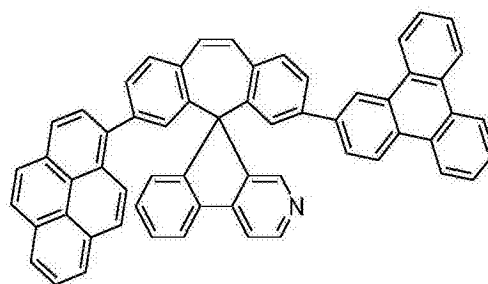
C57



C58



C59

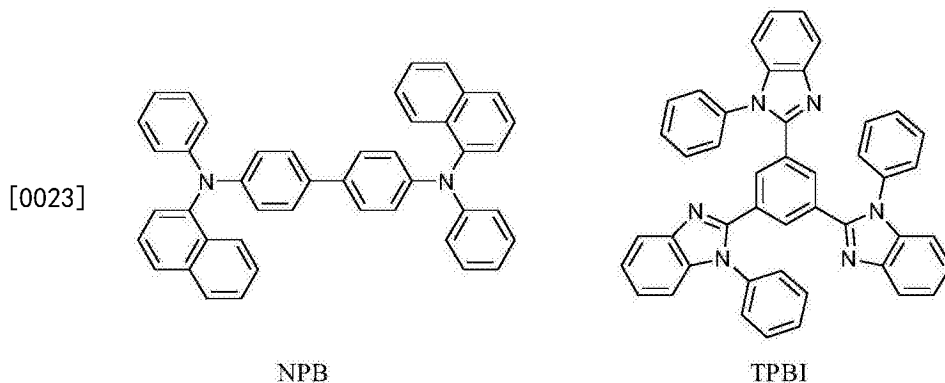


C60

[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(AI),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。



[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;

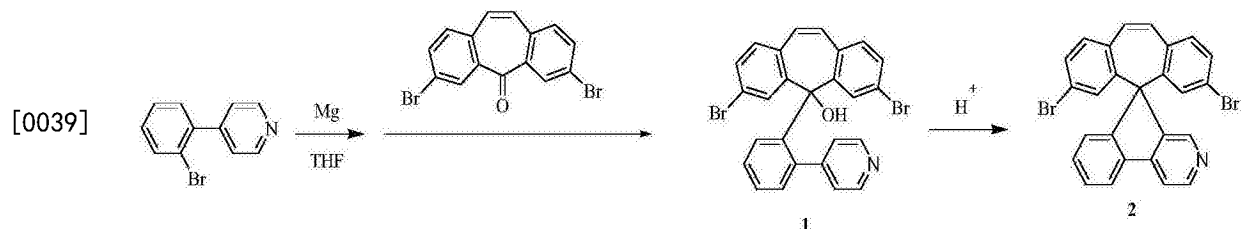
[0035] 图5为实施例40中,以化合物C09作为有机电致发光器件一的发光层,器件一在亮度为100cd/m²时的电致发光光谱图。

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



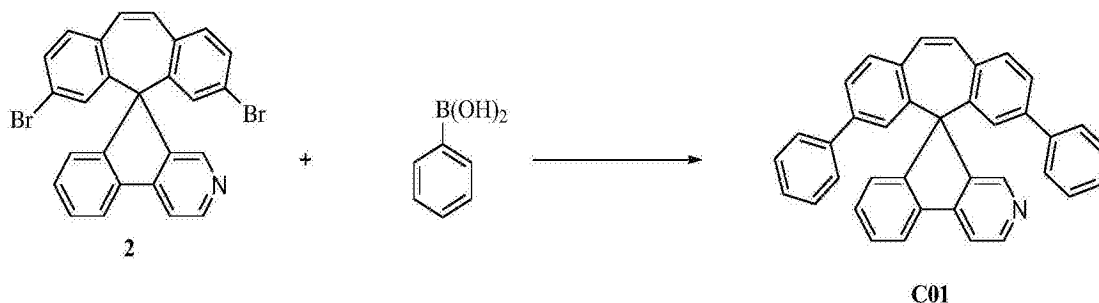
[0040] 化合物1的制备:在配有恒压滴液漏斗的2L三口瓶中,加入金属镁(5.1g, 0.21mol),将4-(2-溴苯基)吡啶(46.8g,0.2mol)溶解在300g四氢呋喃,并置于恒压滴液漏斗中,使用氮气保护,加热三口瓶至瓶内温度达到65℃,通过恒压滴液漏斗加入4-(2-溴苯基)吡啶的四氢呋喃溶液,首先一次性加入4-(2-溴苯基)吡啶的四氢呋喃溶液60mL,待反应引发后,慢慢滴入剩余部分,1.5h滴加完毕,回流温度下反应1h,待用。将3,7-二溴-2,2'-二苯并环庚烯-5-酮(72.8g,0.2mol)溶解在400g四氢呋喃之中,而后慢慢倾入以上三口瓶,回流温度下反应3h,反应结束后,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]



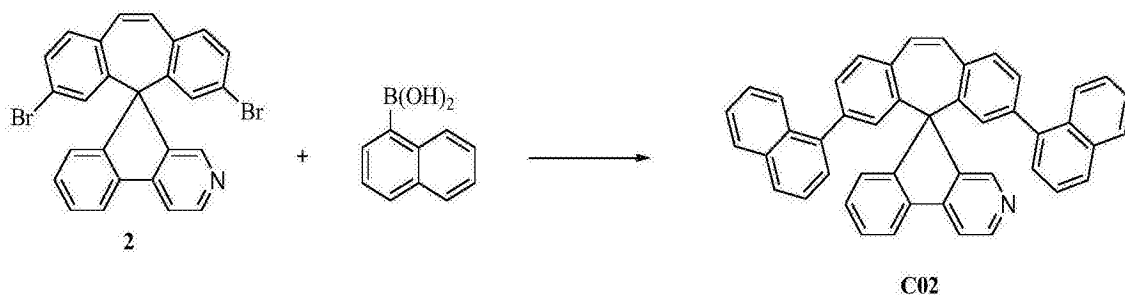
[0045] 在250mL三口瓶中,加入实施例1制备的化合物2(5.0g,10mmol),苯硼酸(2.68g,22mmol),碳酸钾(4.15g,30mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (58mg,0.05mmol),混合二甲苯(80mL), N_2 保护,升温至回流,保温反应5小时,停反应,降温至25℃,加入50mL去离子水,搅拌5min,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到目标物C01粗产品,使用硅胶柱层析纯化,淋洗剂为石油醚:二氯

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。

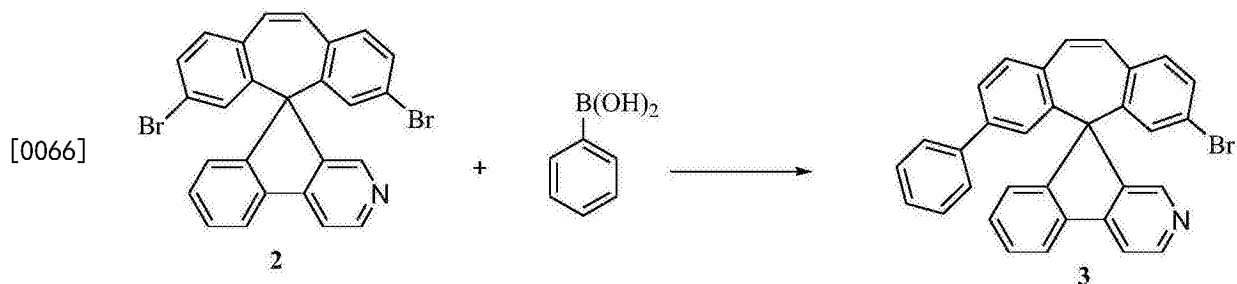
[0061] 实施例9 化合物C10的制备

[0062] 参照实施例2进行,原料为实施例1制备的化合物2和2-三苯基硼酸,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。

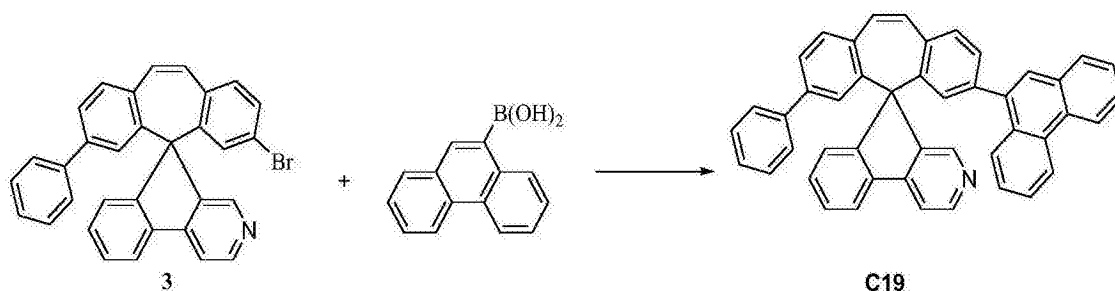
[0065] 实施例11 化合物3的制备



[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), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (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 $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}$, 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。

[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 $\text{C}_{48}\text{H}_{29}\text{N}$, 理论值619.2300, 测试值619.2307。元素分析 ($\text{C}_{48}\text{H}_{29}\text{N}$), 理论值C: 93.02, H: 4.72, N: 2.26, 实测值C: 93.20, H: 4.69, N: 2.11。

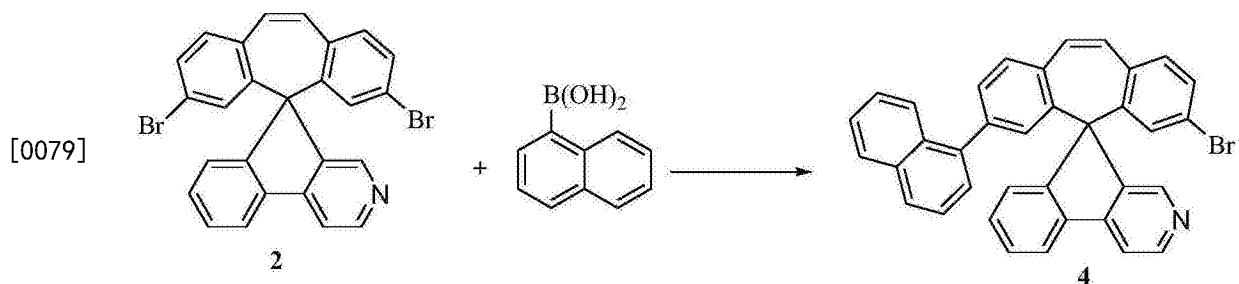
[0074] 实施例14 化合物C23的制备

[0075] 参照实施例12进行, 原料为实施例11制备的化合物3和2-三甲苯硼酸, 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 $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{N}$, 理论值654.2457, 测试值654.2450。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: 93.02, H: 4.80, N: 2.18。

[0076] 实施例15 化合物C25的制备

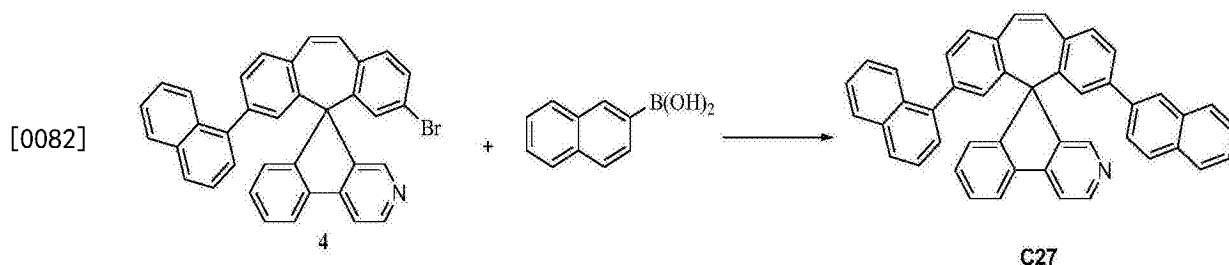
[0077] 参照实施例12进行, 原料为实施例11制备的化合物3和4-二苯并呋喃硼酸, 得到化合物C25, 收率56.3%。高分辨质谱, ESI源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{NO}$, 理论值585.2093, 测试值585.2086。元素分析 ($\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{NO}$), 理论值C: 90.23, H: 4.65, N: 2.39, 实测值C: 90.20, H: 4.68, N: 2.38。

[0078] 实施例16 化合物4的制备



[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), Pd (PPh₃)₄ (58mg, 0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N₂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 C₃₆H₂₂BrN, 理论值547.0936, 测试值547.0629。元素分析 (C₃₆H₂₂BrN), 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



[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 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。

[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 C₅₀H₃₁N, 理论值645.2457, 测试值645.2462。元素分析 (C₅₀H₃₁N), 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-芘硼酸, 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 C₅₂H₃₁N, 理论值669.2457, 测试值669.2450。元素分析 (C₅₂H₃₁N), 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2-三亚苯硼酸, 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 C₅₄H₃₃N, 理论值695.2613, 测试值695.2620。元素分析 (C₅₄H₃₃N), 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

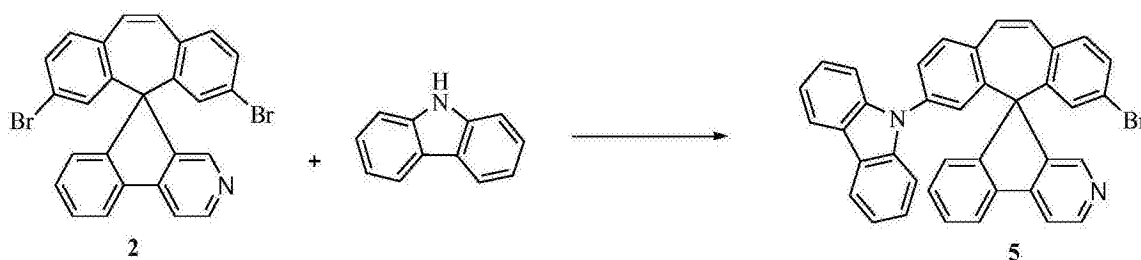
[0091] 参照实施例12进行,原料为实施例16制备的化合物4和9,9-二甲基-2苄硼酸,得到化合物C36,收率58.9%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{51}H_{35}N$,理论值661.2770,测试值661.2766。元素分析($C_{51}H_{35}N$),理论值C:92.55,H:5.33,N:2.12,实测值C:92.51,H:5.36,N:2.13。

[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2-三甲苯硼酸,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

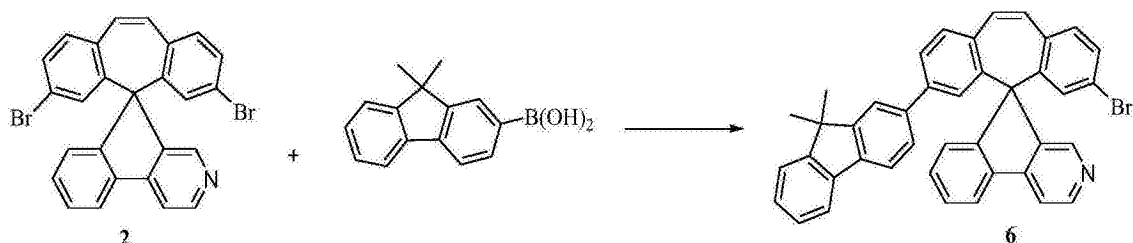
[0108] 参照实施例12进行,原料为实施例23制备的化合物5和9,9-二甲基-2-茚硼酸,得到化合物C46,收率54.8%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{53}H_{36}N_2$,理论值700.2878,测试值700.2871。元素分析($C_{53}H_{36}N_2$),理论值C:90.83,H:5.18,N:4.00,实测值C:90.85,H:5.13,N:4.02。

[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-茚硼酸,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

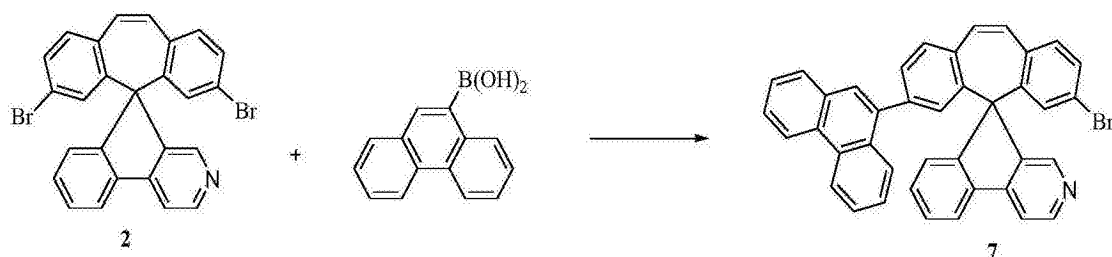
[0121] 参照实施例12进行,原料为实施例31制备的化合物6和2-三甲苯硼酸,得到化合物C55,收率43.8%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{59}H_{39}N$,理论值761.3083,测试值761.3079。元素分析($C_{59}H_{39}N$),理论值C:93.00,H:5.16,N:1.84,实测值C:92.96,H:5.13,N:1.91。

[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-萘硼酸,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-萘硼酸,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2-三甲苯硼酸,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

[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芴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。

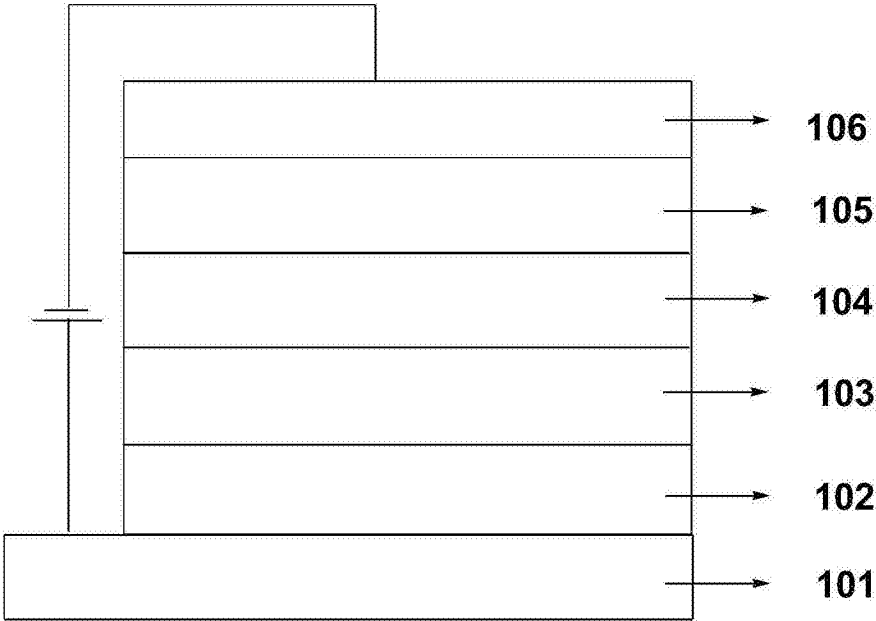


图1

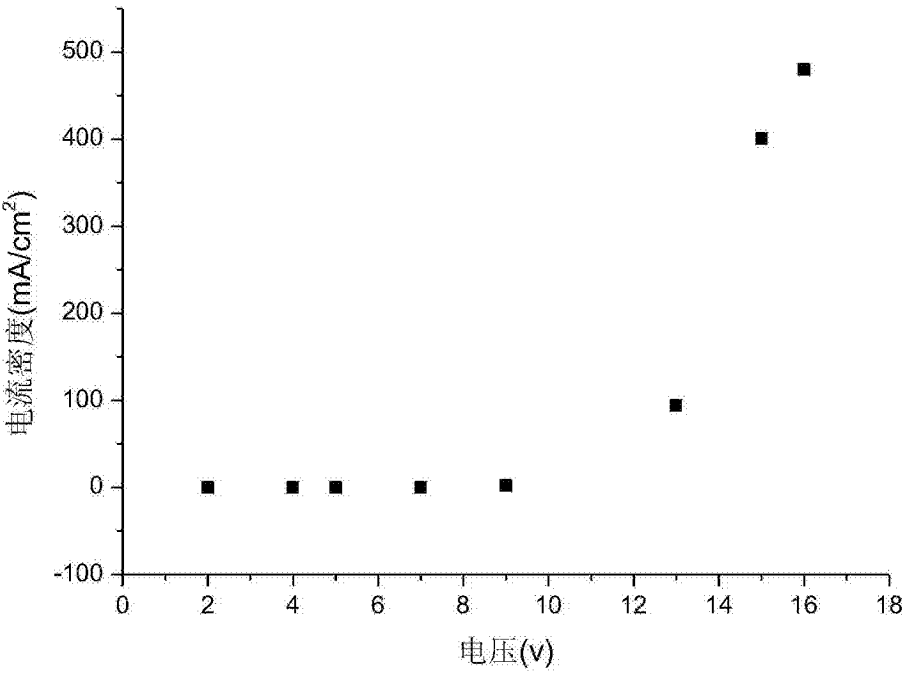


图2

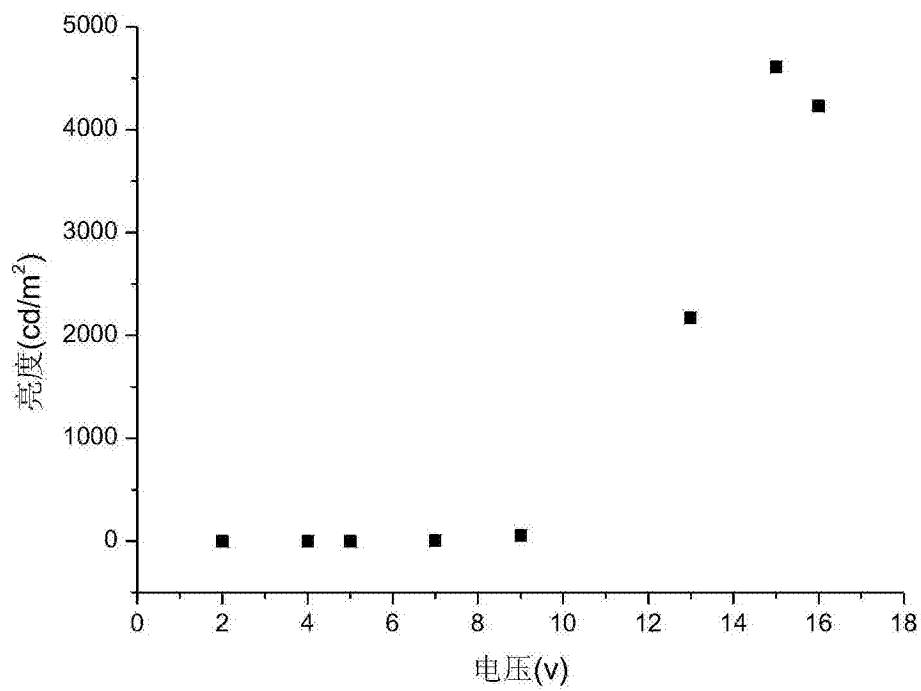


图3

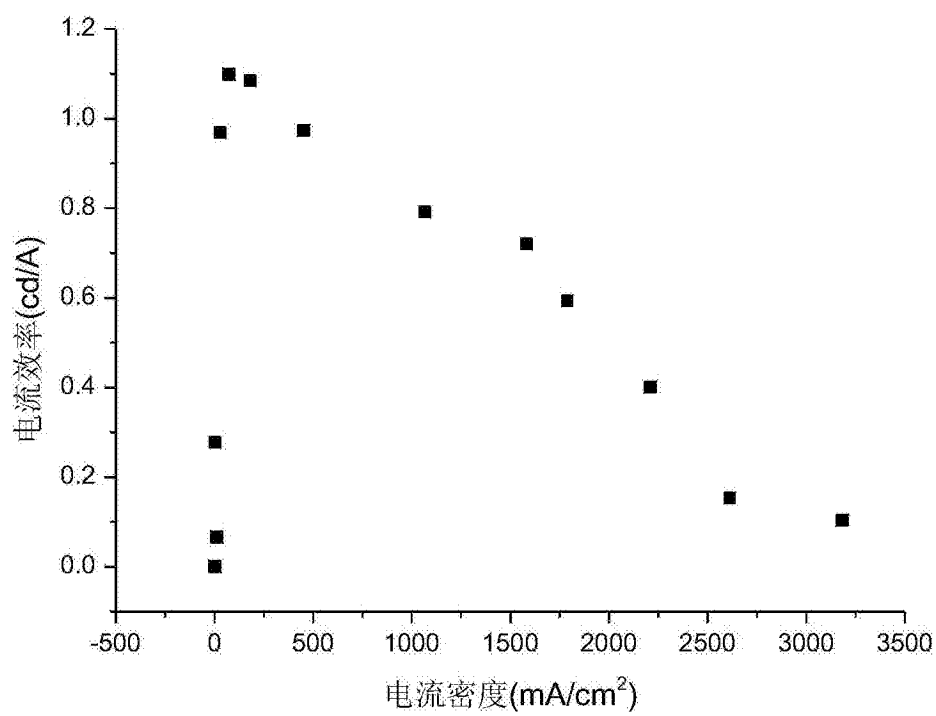


图4

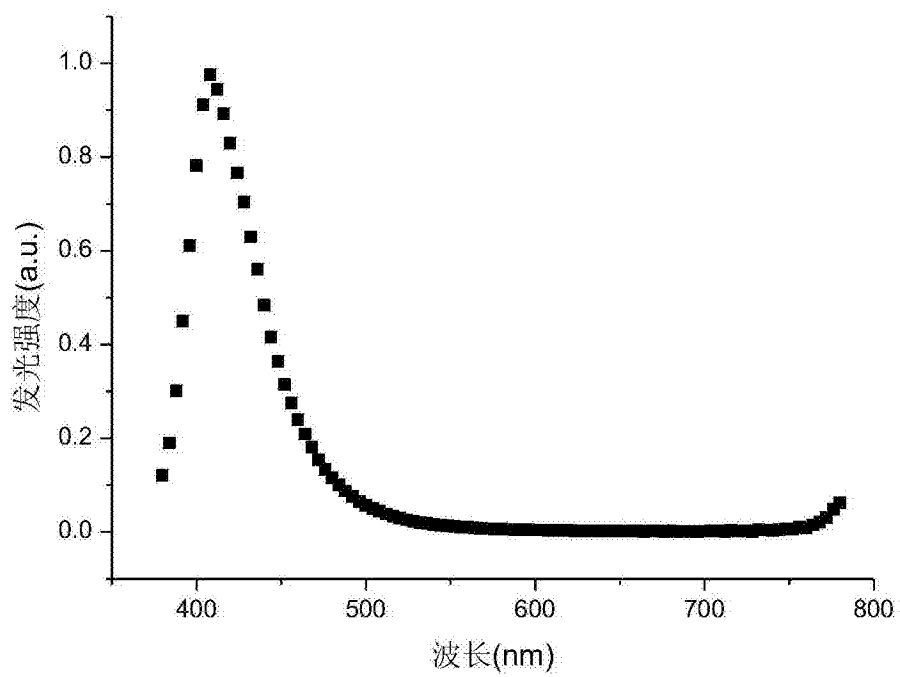
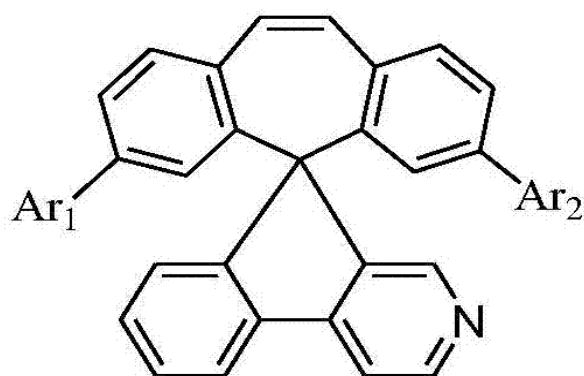


图5

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	CN105238389B	公开(公告)日	2017-09-19
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	CN105238389A		
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)