



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109897626 A

(43)申请公布日 2019.06.18

---

(21)申请号 201910153770.2	C07D 333/76(2006.01)
(22)申请日 2019.02.28	C07D 213/06(2006.01)
(71)申请人 中节能万润股份有限公司	C07D 251/24(2006.01)
地址 264006 山东省烟台市市辖区烟台经	C07C 211/54(2006.01)
济技术开发区五指山路11号	C07D 209/86(2006.01)
(72)发明人 高自良 张学衡 王元勋 沈朝祥	C07D 209/80(2006.01)
周银波 张书民	C07D 235/18(2006.01)
(74)专利代理机构 烟台智宇知识产权事务所	C07D 239/74(2006.01)
(特殊普通合伙) 37230	H01L 51/50(2006.01)
代理人 李增发	H01L 51/54(2006.01)
(51)Int.Cl.	
C09K 11/06(2006.01)	
C07C 13/62(2006.01)	
C07C 13/72(2006.01)	
C07D 307/91(2006.01)	

权利要求书3页 说明书15页

---

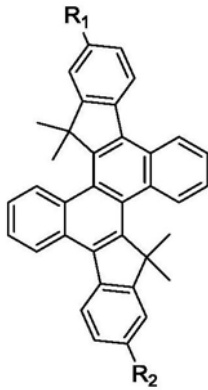
(54)发明名称

一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料及制备方法和应用

(57)摘要

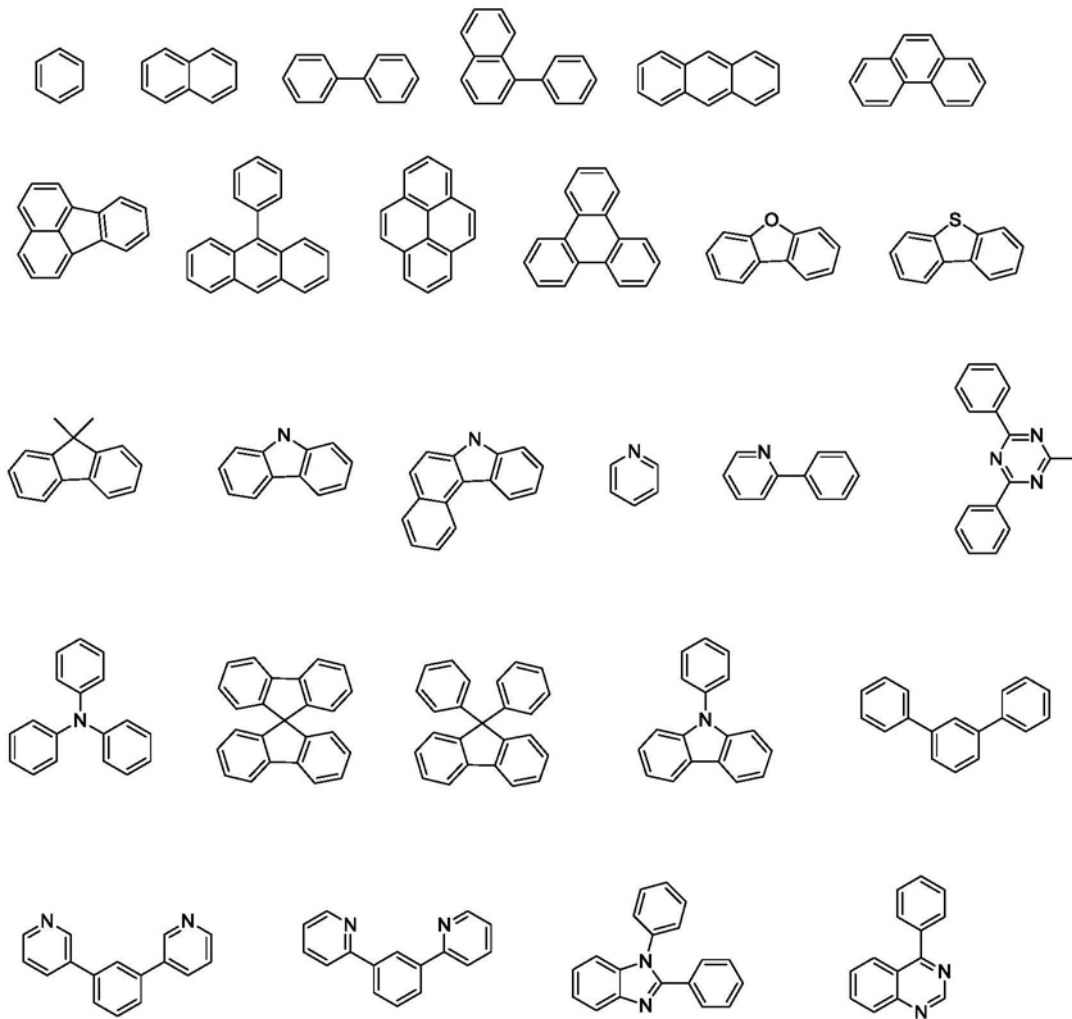
本发明公开一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料及制备方法和应用,该以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料分子间不易结晶、不易聚集,具有适当的分子量、良好的薄膜稳定性、适合的HOMO和LUMO能级,该类材料可以作为OLED器件的发光层,应用于有机电致发光领域中。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层材料使用时,制作出的OLED器件具有良好的光电性能。

1. 一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料,其特征在於,其结构式如下:



其中,R1为氢、碳原子数为5-60的芳香族杂环基或碳原子数为5-60的多环芳基共轭结构基团中的任意一种;R2为氢、碳原子数为5-60的芳香族杂环基或碳原子数为5-60的多环芳基共轭结构基团中的任意一种;R1和R2不同时为氢。

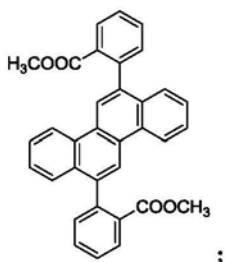
2. 根据权利要求1所述一种具有杂环结构的有机电致发光材料,其特征在於,R1、R2选自氢或如下基团中的任意一种:



3. 制备权利要求1所述一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法,其特征在於,步骤如下:

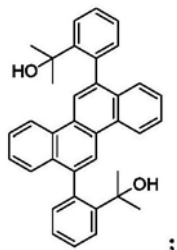
(1) 将原料6,12-二溴屈和2-(甲氧基羰基)苯硼酸加入到有机溶剂中,在惰性气体的保护下加入催化剂和碱性物质,在0-150℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体I的反应体系;

其中,所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、无水乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氢呋喃、丙酮或乙酸乙酯中的一种或两种以上混合;所述的催化剂为Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>中的一种或两种以上混合;所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;所述中间体I的结构式为:



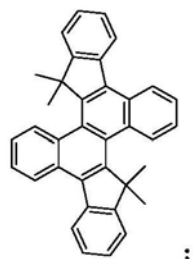
(2) 将步骤(1)获得的中间体I加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下,反应体系降温至-10~-80℃,滴加甲基锂的乙醚溶液,滴加完毕在-30-30℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体II的反应体系;

其中,所述的有机溶剂为四氢呋喃、乙醚、甲基叔丁基醚的一种或两种以上混合;所述中间体II的结构式为:



(3) 将步骤(2)获得的中间体II加到有机溶剂中,在惰性气体的保护下加入酸性物质,在0-200℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体III的反应体系;

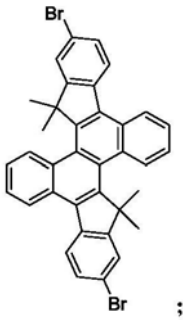
其中,所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、均三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、邻二氯苯、二氯甲烷、二氯乙烷中的一种或两种以上混合;所述的酸性物质为甲烷磺酸、多聚磷酸、乙酸、盐酸中的一种或两种以上混合;所述中间体III的结构式为:



(4) 将步骤(3)获得的中间体III和卤代试剂加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下,在-10~150℃条件下反应2-24h,获得含有化合物I的反应体系;

其中,所述的有机溶剂为四氢呋喃、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、N,N-二甲基

甲酰胺或二甲基乙酰胺中的一种或两种以上混合；所述的卤代试剂为溴素、二溴海因或N-溴代丁二酰亚胺中的一种或两种以上混合；所述的化合物I的结构式为：



(5) 将步骤(4)获得的化合物I、原料I及碱性物质加入到溶剂中,在惰性气体的保护下,向体系中加入催化剂,在0-200℃条件下反应2-24h,通过偶联反应获得以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料；

其中,所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合；所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺；所述催化剂为Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>中的一种或两种以上混合；所述的原料I为硼酸或硼酸酯类化合物或氨基化合物。

4. 根据权利要求3所述的制备一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法,其特征在于,所述的惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或两种以上混合。

5. 根据权利要求3所述的制备一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法,其特征在于,步骤(1)中,原料2-(甲氧基羰基)苯硼酸与6,12-二溴屈的摩尔比为(2.0-4.0):1；催化剂与6,12-二溴屈的摩尔比为(0.001-0.1):1；碱性物质与6,12-二溴屈的摩尔比为(2.0-6.0):1；

步骤(2)中,甲基锂与中间体I的摩尔比为(4.0-10.0):1；

步骤(3)中,酸性物质与中间体II的摩尔比为(0.001-0.5):1；

步骤(4)中,卤代试剂与中间体III的的摩尔比为(2.0-4.0):1；

步骤(5)中,原料I与化合物I的摩尔比为(1.0-3.0):1；催化剂与化合物I的摩尔比为(0.001-0.1):1；碱性物质与化合物I的摩尔比为(1.0-6.0):1。

6. 根据权利要求3所述的制备一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法,其特征在于,在步骤(1)和步骤(5)中,在加入催化剂的同时选择性加入膦系配体,所述膦系配体与催化剂用量的摩尔比为(2.0-6.0):1。

7. 根据权利要求6所述的制备一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法,其特征在于,所述的膦系配体为1,3-双(二苯基膦)丙烷、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲氧杂蒽、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯或三叔丁基膦四氟硼酸中的一种或两种以上混合。

8. 权利要求1或2所述一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料作为发光层材料在制作有机电致发光器件中的应用。

9. 权利要求3-7任一所述一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料制备方法得到的有机电致发光材料作为发光层材料在制作有机电致发光器件中的应用。

## 一种以屈为中心结构的杂环类机电致发光材料及制备方法 和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于机电致发光领域,尤其涉及一种以屈为中心结构的杂环类机电致发光材料及制备方法与应用。

### 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、蓝三种颜色的发光器件,与红光器件和绿光器件相比,蓝色发光器件尚不够成熟,器件寿命和效率偏低。人们正通过超净技术,封装技术,开发具有高玻璃化转变温度的蓝光材料等来提高蓝光器件的寿命,而掺杂技术和开发具有两极结构的新型材料,则是提高器件效率的方向。

[0006] 掺杂技术是通过将发光材料(客体材料)分散在其它材料(主体材料)之中,来降低发光材料的浓度,从而避免分子间聚集和浓度淬灭,进而实现提高器件效率,改善电致发光色纯度,延长器件寿命的目的。

[0007] 徐虹等在期刊《化学与黏合》发表的“6,12-二溴屈的合成研究”一文披露屈是一种由四个苯环构成的多环芳烃。屈是白色或带银灰色、黄绿色鳞片状或平斜方八面结晶体,在紫外线下呈强烈紫外荧光。在各种机电致发光材料中,屈化学性质并不活泼,具有较高的光热稳定性,是一种非常有前景的蓝光材料。屈单元可以通过在6位、12位以及其它位碳上引入不同基团来得到一系列衍生物。6,12-二溴屈是屈衍生物中重要的中间体。

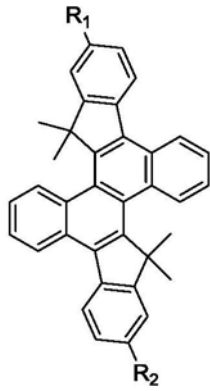
[0008] 在屈的衍生物中遴选出具有较高的热稳定性及发光效率的机电致发光材料具有现实意义。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的正是公开这样一种具有较高的热稳定性及发光效率的一种以屈为中心结构的杂环类机电致发光材料、其制备方法及应用。

[0010] 这种以屈为中心结构的杂环类机电致发光材料,其结构式如下:

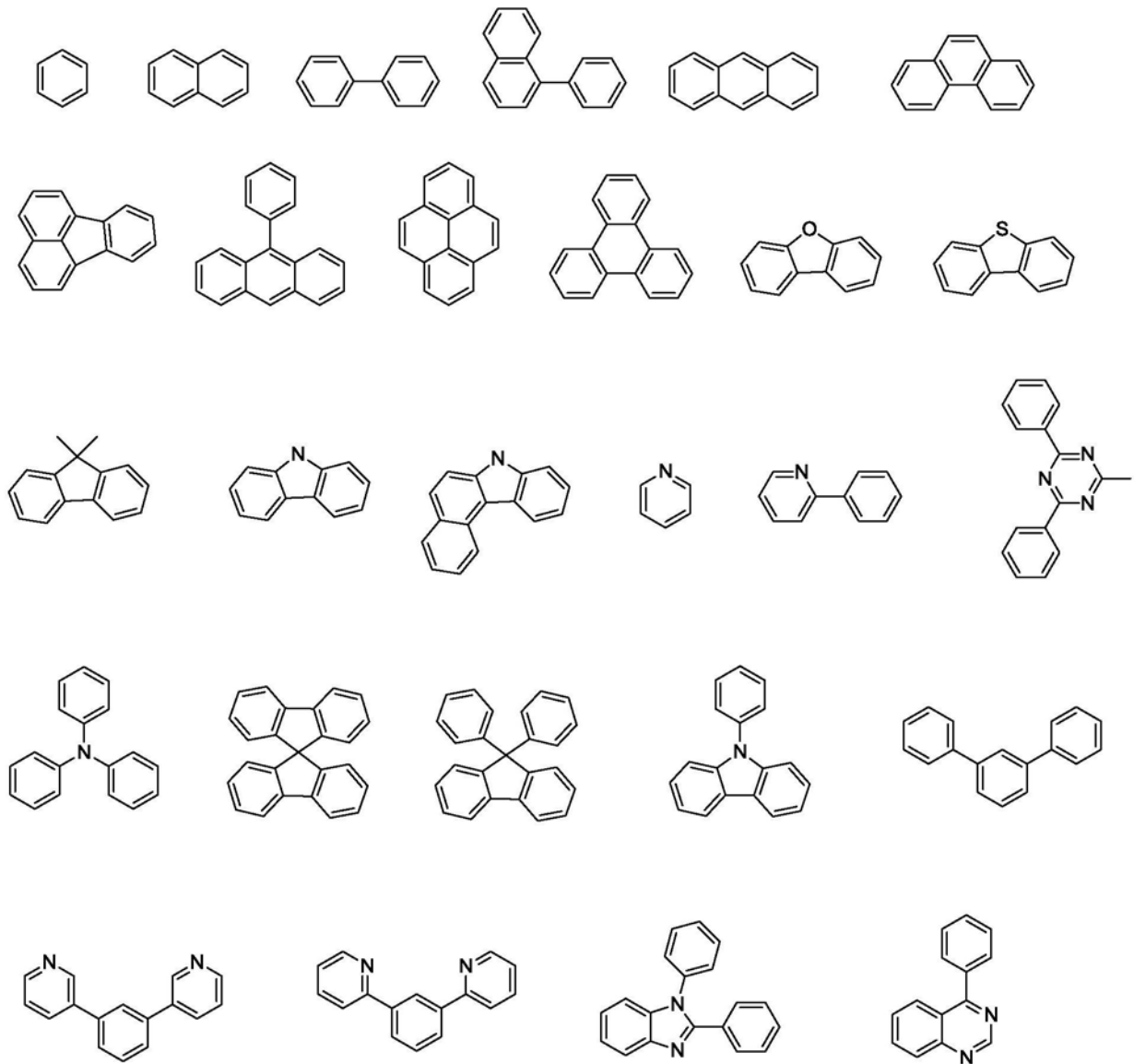
[0011]



[0012] 其中,R1为氢、碳原子数为5-60的芳香族杂环基或碳原子数为5-60的多环芳基共轭结构基团中的任意一种;R2为氢、碳原子数为5-60的芳香族杂环基或碳原子数为5-60的多环芳基共轭结构基团中的任意一种;R1和R2不同时为氢。

[0013] 优选地,R1、R2各自独立地为氢或如下基团中的任意一种:

[0014]

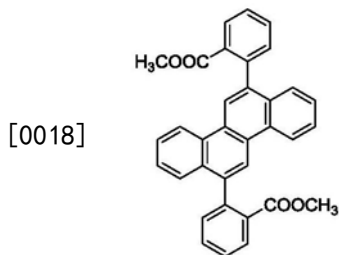


[0015] 本发明的第二个目的在于提供上述一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光

材料的制备方法,步骤如下:

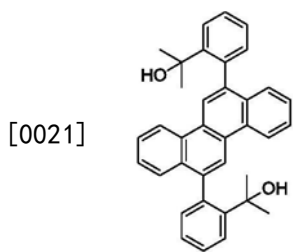
[0016] (1) 将原料6,12-二溴屈和2-(甲氧基羰基)苯硼酸加入到有机溶剂中,在惰性气体的保护下加入催化剂和碱性物质,在0-150℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体I的反应体系;

[0017] 其中,所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、无水乙醇、二氯乙烷、氯仿、四氢呋喃、丙酮或乙酸乙酯中的一种或两种以上混合;所述的催化剂为Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>中的一种或两种以上混合;所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;所述中间体I的结构式为:



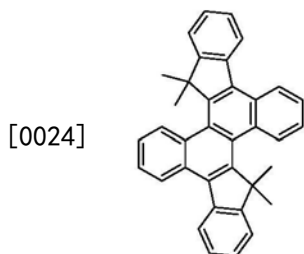
[0019] (2) 将步骤(1)获得的中间体I加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下,反应体系降温至-10~-80℃,滴加甲基锂的乙醚溶液,滴加完毕在-30-30℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体II的反应体系;

[0020] 其中,所述的有机溶剂为四氢呋喃、乙醚、甲基叔丁基醚的一种或两种以上混合;所述中间体II的结构式为:



[0022] (3) 将步骤(2)获得的中间体II加到有机溶剂中,在惰性气体的保护下加入酸性物质,在0-200℃条件下反应2-24小时,获得含有中间体III的反应体系;

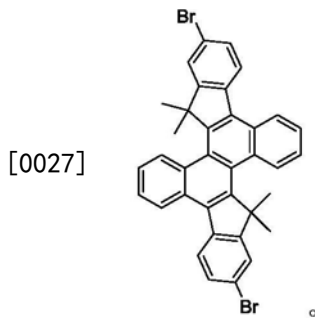
[0023] 其中,所述的有机溶剂为甲苯、二甲苯、均三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、邻二氯苯、二氯甲烷、二氯乙烷中的一种或两种以上混合;所述的酸性物质为甲烷磺酸、多聚磷酸、乙酸、盐酸中的一种或两种以上混合;所述中间体III的结构式为:



[0025] (4) 将步骤(3)获得的中间体III和卤代试剂加入有机溶剂中,在惰性气体的保护下,在-10~150℃条件下反应2-24h,获得含有化合物I的反应体系;

[0026] 其中,所述的有机溶剂为四氢呋喃、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、N,N-二

甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺中的一种或两种以上混合；所述的卤代试剂为溴素、二溴海因或N-溴代丁二酰亚胺中的一种或两种以上混合；所述的化合物I的结构式为：



[0028] (5) 将步骤(4)获得的化合物I、原料I及碱性物质加入到溶剂中,在惰性气体的保护下,向体系中加入催化剂,在0-200℃条件下反应2-24h,通过偶联反应获得前述以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料；

[0029] 其中,所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合；所述的溶剂为甲苯、二甲苯、三甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺；所述催化剂为Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>或Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>中的一种或两种以上混合；所述的原料I为硼酸(硼酸酯)类化合物或氨基化合物。

[0030] 进一步,所述的惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或两种以上混合。

[0031] 进一步,步骤(1)中,原料2-(甲氧基羰基)苯硼酸与6,12-二溴屈的摩尔比为(2.0-4.0):1；催化剂与6,12-二溴屈的摩尔比为(0.001-0.1):1；碱性物质与6,12-二溴屈的摩尔比为(2.0-6.0):1；

[0032] 步骤(2)中,甲基锂与中间体I的摩尔比为(4.0-10.0):1；

[0033] 步骤(3)中,酸性物质与中间体II的摩尔比为(0.001-0.5):1；

[0034] 步骤(4)中,卤代试剂与中间体III的的摩尔比为(2.0-4.0):1；

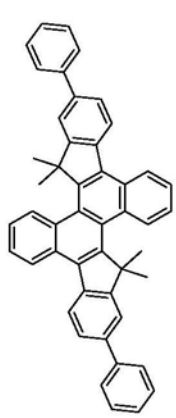
[0035] 步骤(5)中,原料I与化合物I的摩尔比为(1.0-3.0):1；催化剂与化合物I的摩尔比为(0.001-0.1):1；碱性物质与化合物I的摩尔比为(1.0-6.0):1。

[0036] 进一步,在步骤(1)和步骤(5)中,可以使用催化剂也可以在加入催化剂的同时选择性加入膦系配体,所述膦系配体与催化剂用量的摩尔比为(2.0-6.0):1。

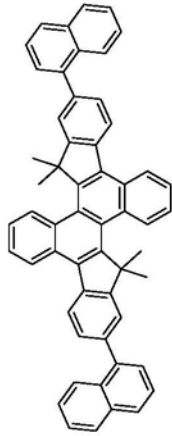
[0037] 更进一步,所述的膦系配体为1,3-双(二苯基膦)丙烷、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽、2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯或三叔丁基膦四氟硼酸中的一种或两种以上混合。

[0038] 下面所列化合物C01~C50,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。

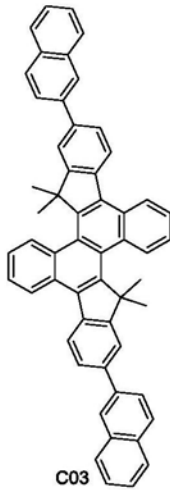
[0039]



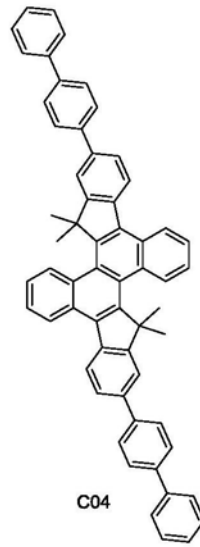
C01



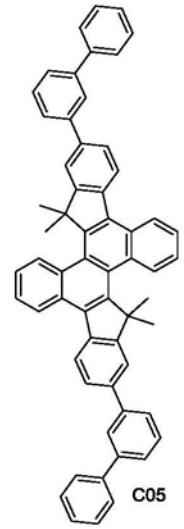
C02



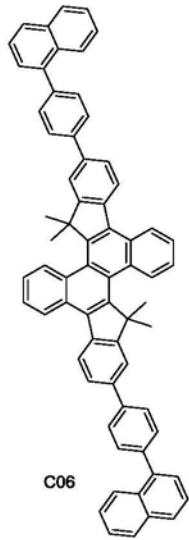
C03



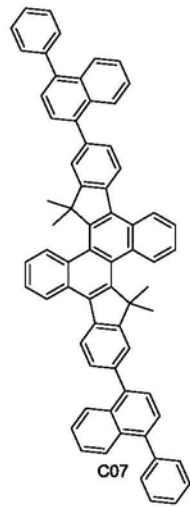
C04



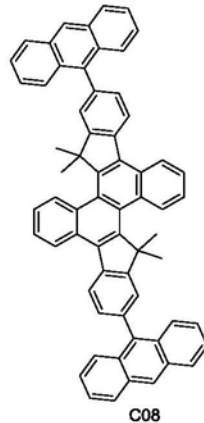
C05



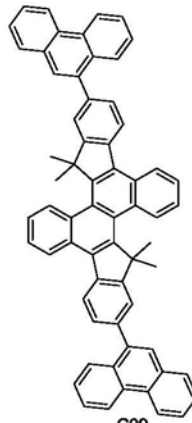
C06



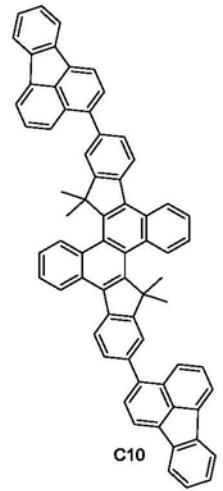
C07



C08

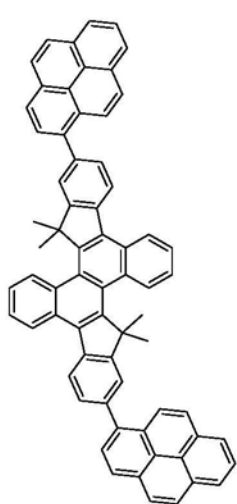


C09

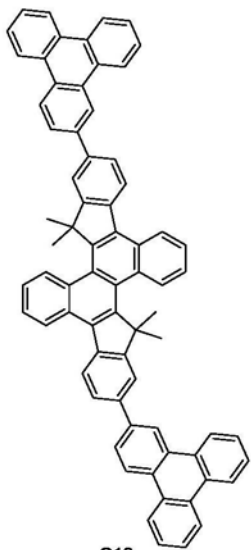


C10

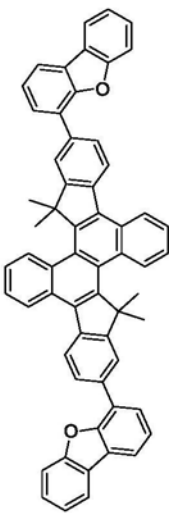
[0040]



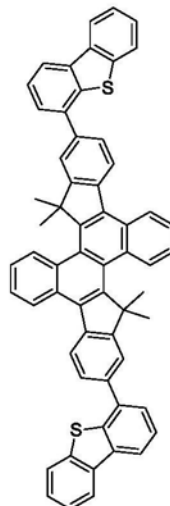
C11



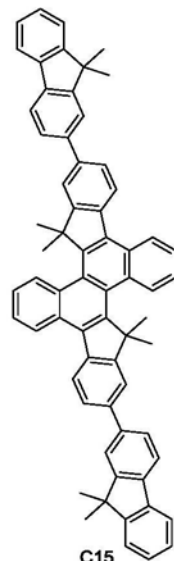
C12



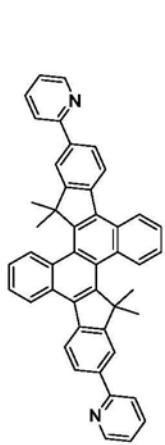
C13



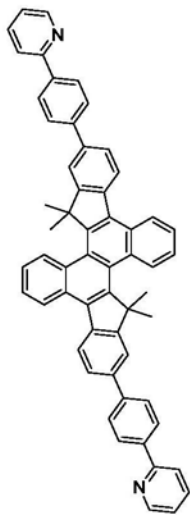
C14



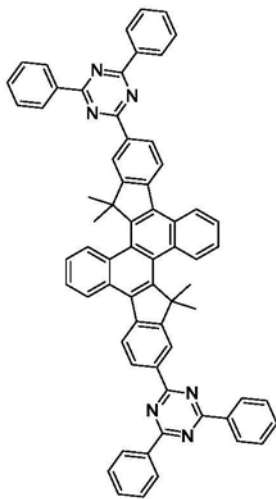
C15



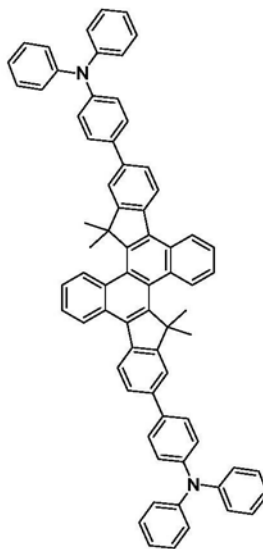
C16



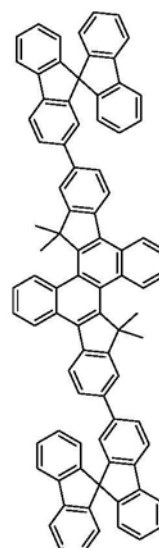
C17



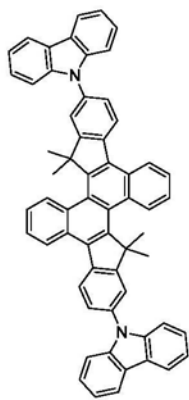
C18



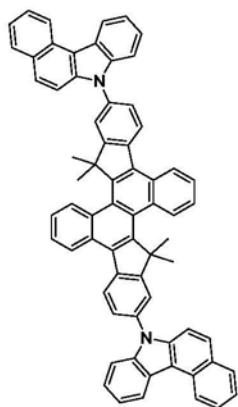
C19



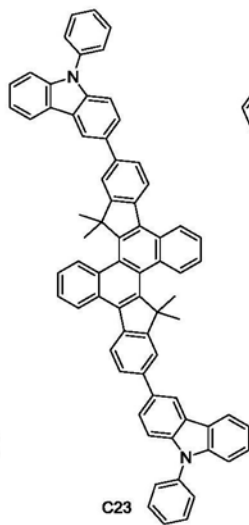
C20



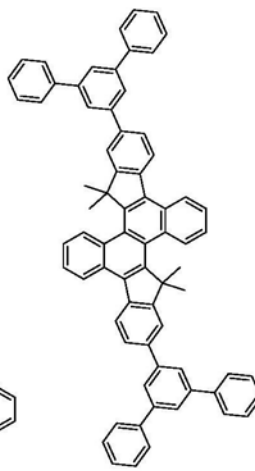
C21



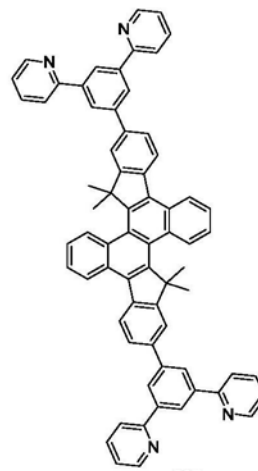
C22



C23

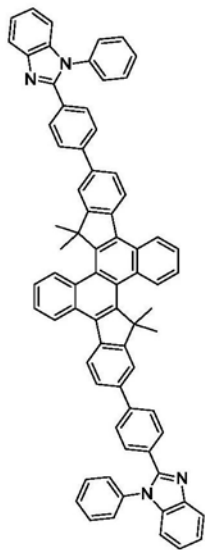


C24

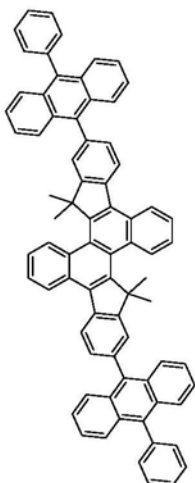


C25

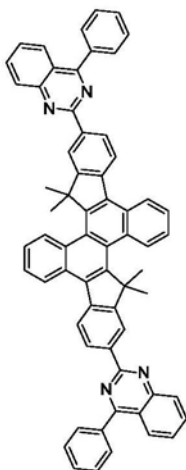
[0041]



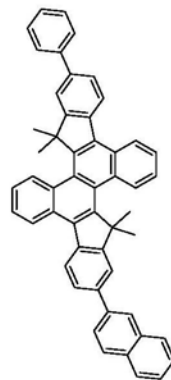
C26



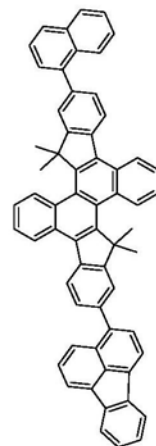
C27



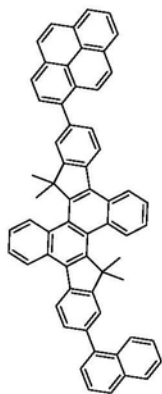
C28



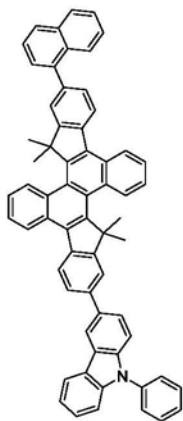
C29



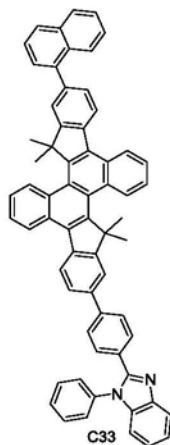
C30



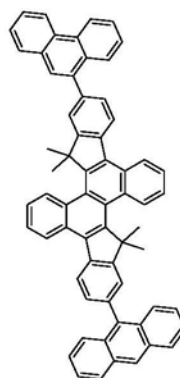
C31



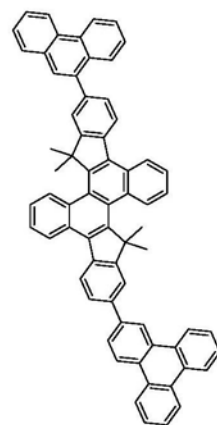
C32



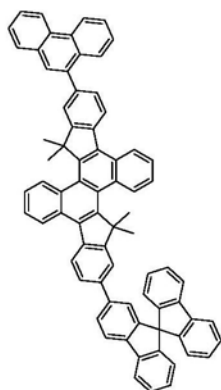
C33



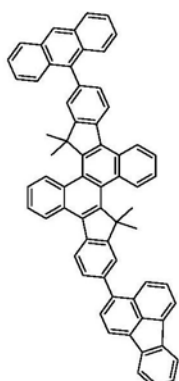
C34



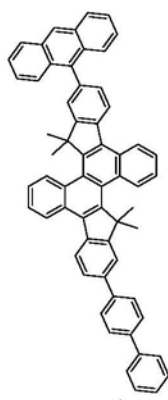
C35



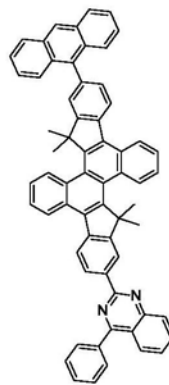
C36



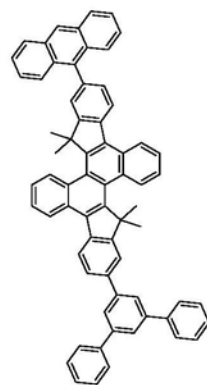
C37



C38

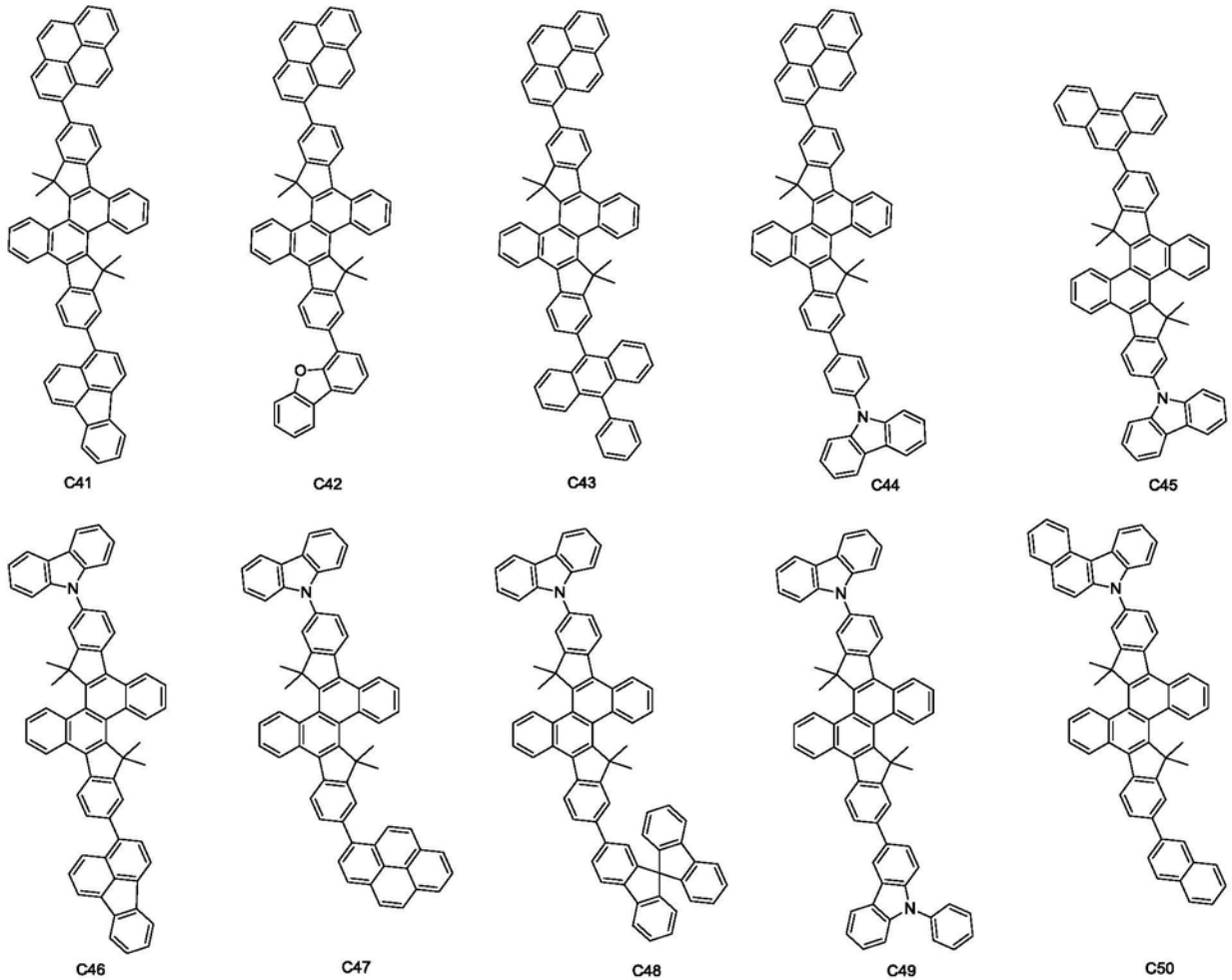


C39



C40

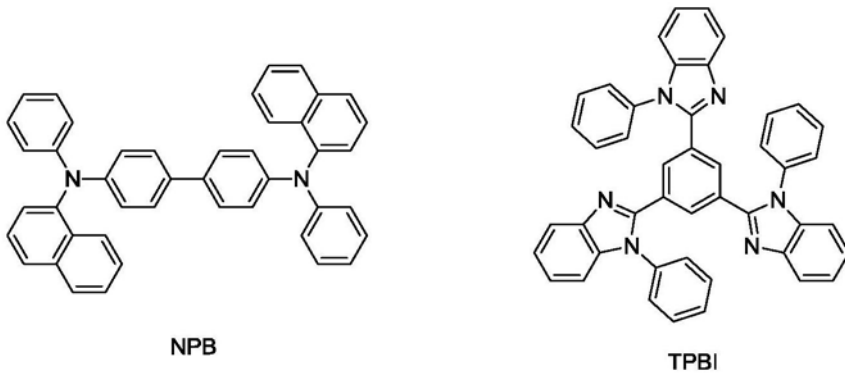
[0042]



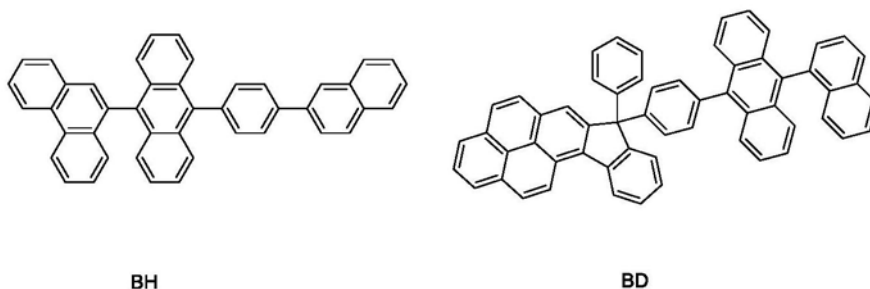
[0043] 本发明的第三个目的在于要求保护这种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料作为发光层材料在制作有机电致发光器件中的应用,以及制备这种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料的方法直接获得的产品在制作有机电致发光器件中的应用。

[0044] 应用时,所制备的有机电致发光器件一般包括依次向上叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(BH+BD或本发明中所述材料)、电子传输层(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有机化合物的分子结构式如下所示。

[0045]



[0046]



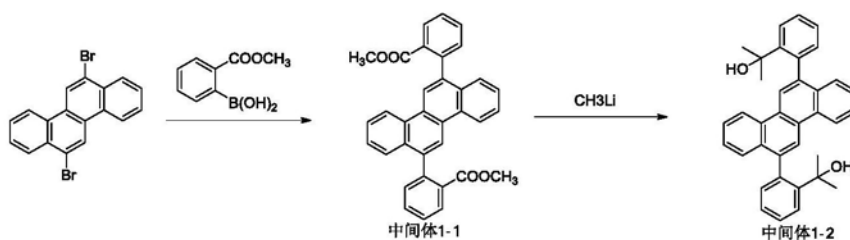
[0047] 本发明的有益效果是：

[0048] 本发明提供了一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料，分子间不易结晶、不易聚集，具有适当的分子量、良好的薄膜稳定性、适合的HOMO和LUMO能级，该类材料可以作为OLED器件的发光层，应用于有机电致发光领域中。使用本发明的材料制备的器件具有更低的驱动电压及更高的亮度，可被应用于有机电致发光材料的器件制备中，制作出的OLED器件具有良好的光电性能。

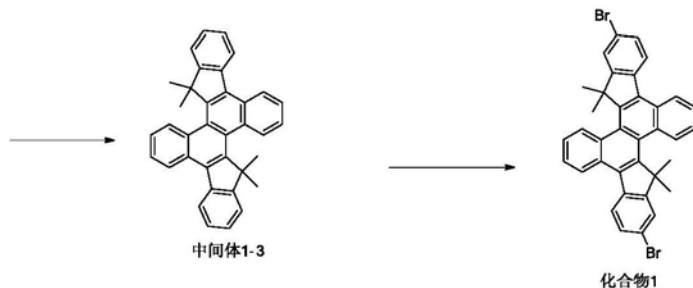
### 具体实施方式

[0049] 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。

[0050] 实施例1化合物1的制备



[0051]



[0052] (1) 中间体1-1的制备：在2L三口瓶中，加入6,12-二溴屈(77.2g,0.20mol)、2-(甲氧基羰基)苯硼酸(75.6g,0.42mol)、碳酸钾(82.8g,0.60mol)、四三苯基磷钾(4.62g,4.0mmol)和800g甲苯、250g水，氮气保护下，100-110℃反应10h，反应结束后，过滤，滤饼柱层析纯化，再经甲苯重结晶得到中间体1-1，收率87.64%；

[0053] (2) 中间体1-2的制备：在2L三口瓶中，加入中间体1-1(74.5g,0.15mol)、600g除水的四氢呋喃，氮气保护下，搅拌降温至-50~-60℃，滴加甲基锂的乙醚溶液(0.90mol)，滴加完毕-50~-60℃保温反应2小时，后升温至室温搅拌5小时。加入饱和氯化铵溶液淬灭反应，加入200g甲醇，分液，有机相加无水硫酸钠干燥后，减压脱溶剂得到黄色油状物中间体1-2，收率93.68%。

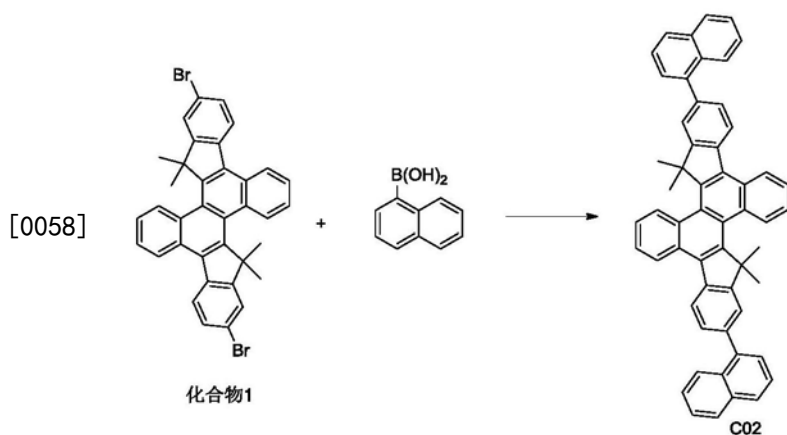
[0054] (3) 中间体1-3的制备：在1L三口瓶中，加入中间体1-2(49.6g,0.10mol)、对甲基苯

磺酸(1.72g,0.01mol)、500g甲苯,氮气保护下,100-110℃反应12h,反应结束后,向反应体系中加入100g水淬灭反应,过滤,滤饼柱层析纯化,再经甲苯、无水乙醇重结晶得到中间体1-3,收率73.66%;

[0055] (4) 化合物1的制备:在500mL三口瓶中,加入中间体1-3(23.0g,0.05mol),200g二氯乙烷,通氮气保护,低温浴降温至内温0-5℃,搅拌下缓慢滴加溴素(19.2g,0.12mol)的二氯乙烷溶液(50g),滴加过程控制内温0-5℃,滴加完毕,氮气保护下,0-5℃反应4h,反应结束后,向反应体系中加入100g饱和亚硫酸氢钠溶液淬灭反应,分液,水洗,有机相减压脱溶剂,柱层析纯化,再经甲苯、石油醚重结晶得到化合物1,收率82.43%。

[0056] 高分辨质谱,分子式C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>,理论值616.0401,测试值616.0388。

[0057] 实施例2化合物C02的制备



[0059] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入化合物1(6.18g,0.01mol)、1-萘硼酸(3.78g,0.022mol)、碳酸钾(2.76g,0.03mol)、四三苯基磷钼(116mg,0.1mmol)、8mL水和80mL甲苯,80~90℃反应12h,反应结束后,过滤,滤饼柱层析纯化,再经甲苯、石油醚重结晶得到目标产物C02,收率82.19%。

[0060] 高分辨质谱,分子式C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>,理论值712.3130,测试值712.3169。

[0061] 实施例3化合物C04的制备

[0062] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为4-联苯硼酸,得到目标产物C04,收率84.57%。

[0063] 高分辨质谱,分子式C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>,理论值764.3443,测试值764.3508。

[0064] 实施例4化合物C08的制备

[0065] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为9-蒽硼酸,得到目标产物C08,收率77.48%。

[0066] 高分辨质谱,分子式C<sub>64</sub>H<sub>44</sub>,理论值812.3443,测试值812.3479。

[0067] 实施例5化合物C10的制备

[0068] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为荧蒽-3-硼酸,得到目标产物C10,收率75.83%。

[0069] 高分辨质谱,分子式C<sub>68</sub>H<sub>44</sub>,理论值860.3443,测试值860.3394。

[0070] 实施例6化合物C12的制备

[0071] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为三亚苯-2-硼酸,得到目标产物C12,收率61.19%。

[0072] 高分辨质谱,分子式C72H48,理论值912.3756,测试值912.3788。

[0073] 实施例7化合物C15的制备

[0074] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为9,9-二甲基芴-2-硼酸,得到目标产物C15,收率76.72%。

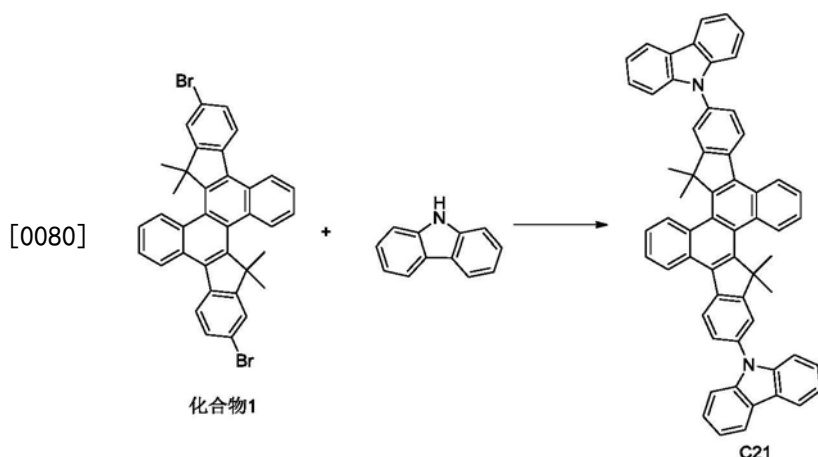
[0075] 高分辨质谱,分子式C66H52,理论值844.4069,测试值844.4086。

[0076] 实施例8化合物C19的制备

[0077] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为三苯胺-4-硼酸,得到目标产物C19,收率79.58%。

[0078] 高分辨质谱,分子式C72H54N2,理论值946.4287,测试值946.4309。

[0079] 实施例9化合物C21的制备



[0081] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入化合物1 (6.18g,0.01mol)、咪唑 (3.68g,0.022mol)、叔丁醇钠 (2.88g,0.03mol)、醋酸钡 (224mg,1mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (580mg,2mmol) 和80mL二甲苯,130~140°C反应12h,反应结束后,过滤,滤饼柱层析纯化,再经甲苯、石油醚重结晶得到目标产物 C21,收率72.57%。

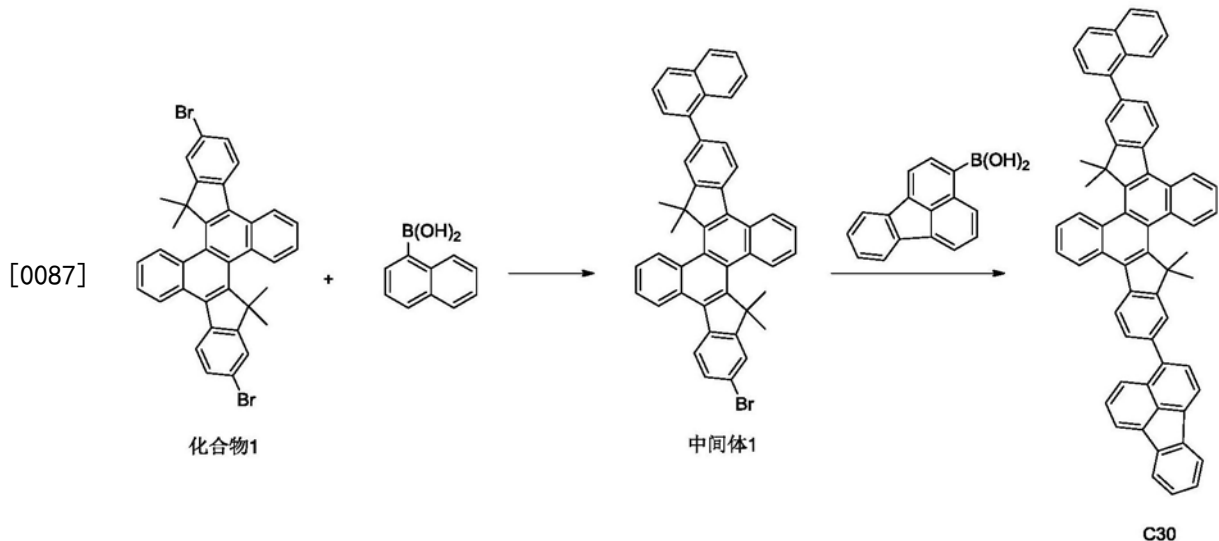
[0082] 高分辨质谱,分子式C60H42N2,理论值790.3348,测试值790.3367。

[0083] 实施例10化合物C25的制备

[0084] 参照实施例2,制备过程将原料1-萘硼酸更换为[3,5-二(吡啶-2-基)苯基]硼酸,得到目标产物C25,收率62.38%。

[0085] 高分辨质谱,分子式C68H48N4,理论值920.3879,测试值920.3905。

[0086] 实施例11化合物C30的制备



[0088] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入化合物1(6.18g,0.01mol)、1-萘硼酸(1.89g,0.011mol)、碳酸钾(3.45g,0.025mol)、四三苯基膦钯(116mg,0.1mmol)、10mL水和80mL甲苯,80~90℃反应10h,反应结束后,过滤,滤饼柱层析纯化,再经甲苯、石油醚重结晶得到目标产物中间体1,收率84.34%。

[0089] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入中间体1(3.33g,0.005mol)、荧蒽-3-硼酸(1.48g,0.006mol)、碳酸钾(2.07g,0.015mol)、四三苯基膦钯(58 mg,0.05mmol)、8mL水和60mL甲苯,80~90℃反应20h,反应结束后,过滤,滤饼柱层析纯化,再经甲苯、石油醚重结晶得到目标产物C30,收率74.08%。

[0090] 高分辨质谱,分子式C<sub>62</sub>H<sub>42</sub>,理论值786.3287,测试值786.3309。

[0091] 实施例12化合物C33的制备

[0092] 参照实施例11,制备过程将原料荧蒽-3-硼酸更换为4-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯硼酸,得到目标产物C33,收率58.66%。

[0093] 高分辨质谱,分子式C<sub>65</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>,理论值854.3661,测试值854.3690。

[0094] 实施例13化合物C36的制备

[0095] 参照实施例11,制备过程将原料1-萘硼酸和荧蒽-3-硼酸分别更换为9-菲硼酸和9,9'-螺二芴-2-硼酸,得到目标产物C36,收率51.73%。

[0096] 高分辨质谱,分子式C<sub>75</sub>H<sub>50</sub>,理论值950.3913,测试值950.3932。

[0097] 实施例14化合物C41的制备

[0098] 参照实施例11,制备过程将原料1-萘硼酸更换为芘-1-硼酸,得到目标产物C41,收率55.48%。

[0099] 高分辨质谱,分子式C<sub>68</sub>H<sub>44</sub>,理论值860.3443,测试值860.3427。

[0100] 本发明选取化合物C02、化合物C04、化合物C08、化合物C10、化合物C12、化合物C15、化合物C19、化合物C21、化合物C25、化合物C30、化合物C33、化合物C36、化合物C41,作为发光层,制作有机电致发光器件。

[0101] 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。

[0102] 实施例15:器件一

[0103] 化合物C02在有机电致发光器件中的应用:

[0104] 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;

[0105] b) 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0106] c) 在空穴传输层NPB之上,真空蒸镀发光层化合物BH和C02,厚度为30nm; 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;

[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] 器件一的结构为ITO/NPB(50nm)/BH:化合物C02=97:3,(w/w, 30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),以化合物C02作为器件一的主体材料,所得器件结构和测试结果见表1、表2所示。

[0110] 实施例16-27的发光层将实施例15(器件一)中的化合物C02分别替换为化合物C04、化合物C08、化合物C10、化合物C12、化合物C15、化合物C19、化合物C21、化合物C25、化合物C30、化合物C33、化合物C36、化合物C41,制得器件二至器件十三;对比例的发光层将实施例15(器件一)中的化合物C02替换为化合物BD,制得器件十四。所得器件结构和测试结果见表1、表2所示。

[0111] 表1

[0112]

实施例	器件编号	空穴 传输层/ 厚度	发光层 厚度	空穴阻挡/ 电子传输层 厚度	电子注 入层 厚度
15	器件一	NPB 50nm	BH: 化合物 C02=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
16	器件二	NPB 50nm	BH: 化合物 C04=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
17	器件三	NPB 50nm	BH: 化合物 C08=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
18	器件四	NPB 50nm	BH: 化合物 C10=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
19	器件五	NPB 50nm	BH: 化合物 C12=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
20	器件六	NPB 50nm	BH: 化合物 C15=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
21	器件七	NPB 50nm	BH: 化合物 C19=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
22	器件八	NPB 50nm	BH: 化合物 C21=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
23	器件九	NPB 50nm	BH: 化合物 C25=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
24	器件十	NPB 50nm	BH: 化合物 C30=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
25	器件十一	NPB 50nm	BH: 化合物 C33=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
26	器件十二	NPB 50nm	BH: 化合物 C36=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
27	器件十三	NPB 50nm	BH: 化合物 C41=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm

[0113]	对比例	器件十四	NPB 50nm	BH: 化合物 BD=97:3 30nm	TPBI 30nm	LiF 1nm
--------	-----	------	----------	-------------------------	-----------	---------

[0114] 表2

实施例	器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/cm <sup>2</sup> )	色度坐标 (x, y)	
	15	器件一	化合物 C02	5.8	3270	(0.17, 0.19)
	16	器件二	化合物 C04	6.7	2450	(0.16, 0.17)
	17	器件三	化合物 C08	4.8	3820	(0.17, 0.18)
	18	器件四	化合物 C10	5.1	3700	(0.15, 0.14)
	19	器件五	化合物 C12	6.0	3050	(0.16, 0.18)
[0115]	20	器件六	化合物 C15	6.3	2780	(0.13, 0.16)
	21	器件七	化合物 C19	5.7	3350	(0.17, 0.17)
	22	器件八	化合物 C21	5.6	3400	(0.16, 0.13)
	23	器件九	化合物 C25	6.5	2600	(0.14, 0.16)
	24	器件十	化合物 C30	5.3	3620	(0.14, 0.14)
	25	器件十一	化合物 C33	5.5	3500	(0.17, 0.15)
	26	器件十二	化合物 C36	4.7	3860	(0.14, 0.15)
	27	器件十三	化合物 C41	5.0	3760	(0.16, 0.18)
	对比例	器件十四	化合物 BD	7.0	2020	(0.19, 0.20)

[0116] 表2中的数据表明,使用本发明合成的材料制备的器件具有更低的驱动电压、更好的色纯度及更高的亮度,可被应用于有机电致发光材料的器件制备中。

[0117] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

专利名称(译)	一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料及制备方法和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN109897626A</a>	公开(公告)日	2019-06-18
申请号	CN201910153770.2	申请日	2019-02-28
[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 张学衡 王元勋 沈朝祥 周银波 张书民		
发明人	高自良 张学衡 王元勋 沈朝祥 周银波 张书民		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/62 C07C13/72 C07D307/91 C07D333/76 C07D213/06 C07D251/24 C07C211/54 C07D209/86 C07D209/80 C07D235/18 C07D239/74 H01L51/50 H01L51/54		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开一种以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料及制备方法和应用，该以屈为中心结构的杂环类有机电致发光材料分子间不易结晶、不易聚集，具有适当的分子量、良好的薄膜稳定性、适合的HOMO和LUMO能级，该类材料可以作为OLED器件的发光层，应用于有机电致发光领域中。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层材料使用时，制作出的OLED器件具有良好的光电性能。

