



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107586261 B

(45) 授权公告日 2020.12.18

(21) 申请号 201710909067.0

(22) 申请日 2017.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107586261 A

(43) 申请公布日 2018.01.16

(73) 专利权人 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 王立春 吴秀芹 张兆超 李崇 张小庆

(74) 专利代理机构 北京中创博腾知识产权代理有限公司(普通合伙) 11636
代理人 孙福岭

(51) Int. Cl.
C07C 211/61 (2006.01)
C07C 209/10 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01)
C07D 219/14 (2006.01)
C07D 241/48 (2006.01) (续)

(56) 对比文件
CN 106467469 A, 2017.03.01
KR 20110041730 A, 2011.04.22
CN 106432158 A, 2017.02.22

CN 106467469 A, 2017.03.01

KR 20110041730 A, 2011.04.22

Yi Wei et al..Doubly Ortho-Linked cis-4,4'-Bis(diarylamino) stilbene/Fluorene Hybrids as Efficient Nondoped, Sky-Blue Fluorescent Materials for Optoelectronic Applications.《J. AM. CHEM. SOC.》.2007,第129卷(第24期),第7478-7479页.

Yi Wei et al..Emission Mechanism of Doubly ortho-Linked Quinoxaline/Diphenylfluorene or cis-Stilbene/Fluorene Hybrid Compounds Based on the Transient Absorption and Emission Measurements during Pulse Radiolysi—supporting information.《J. AM. CHEM. SOC.》.2009,第131卷(第19期),第S1-S25页.

Yi Wei et al..Emission Mechanism of Doubly ortho-Linked Quinoxaline/Diphenylfluorene or cis-Stilbene/Fluorene Hybrid Compounds Based on the Transient Absorption and Emission Measurements during Pulse Radiolysi.《J. AM. CHEM. SOC.》.2009,第131卷(第19期),第6698-6707页.

审查员 范鑫鑫

权利要求书5页 说明书25页 附图1页

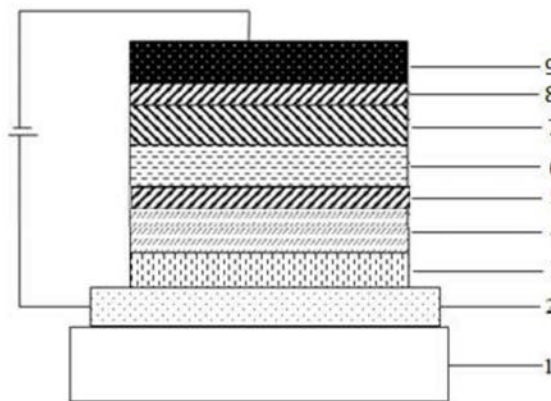
(54) 发明名称

一种含有螺二苯并环庚烯茱的有机化合物及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含有螺二苯并环庚烯茱的有机化合物及其应用。所述以螺二苯并环庚烯茱为核心的化合物通过苯基、联苯基或萘基连接含氮的支链。本发明化合物不易结晶,具有良好的成膜性和热稳定性,具有较高的玻璃化温度,合适的HOMO和LUMO能级,通过器件结构优化,可有效提升OLED器件的光电性能以及OLED器件的寿命,从而更好的适应和满足面板制造企业的应用要求。

CN 107586261 B



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

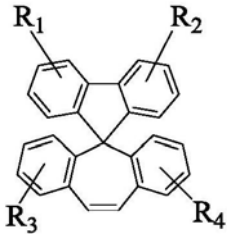
G07D 265/38 (2006.01)

G07D 333/76 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

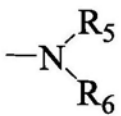
H01L 51/54 (2006.01)

1. 一种含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物,其特征在於,所述化合物的结构如通式(1)所示:

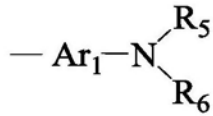


通式 (1)

其中,R₄表示为通式(2)或通式(3)所示结构;R₁、R₂、R₃表示为氢原子;



通式 (2)



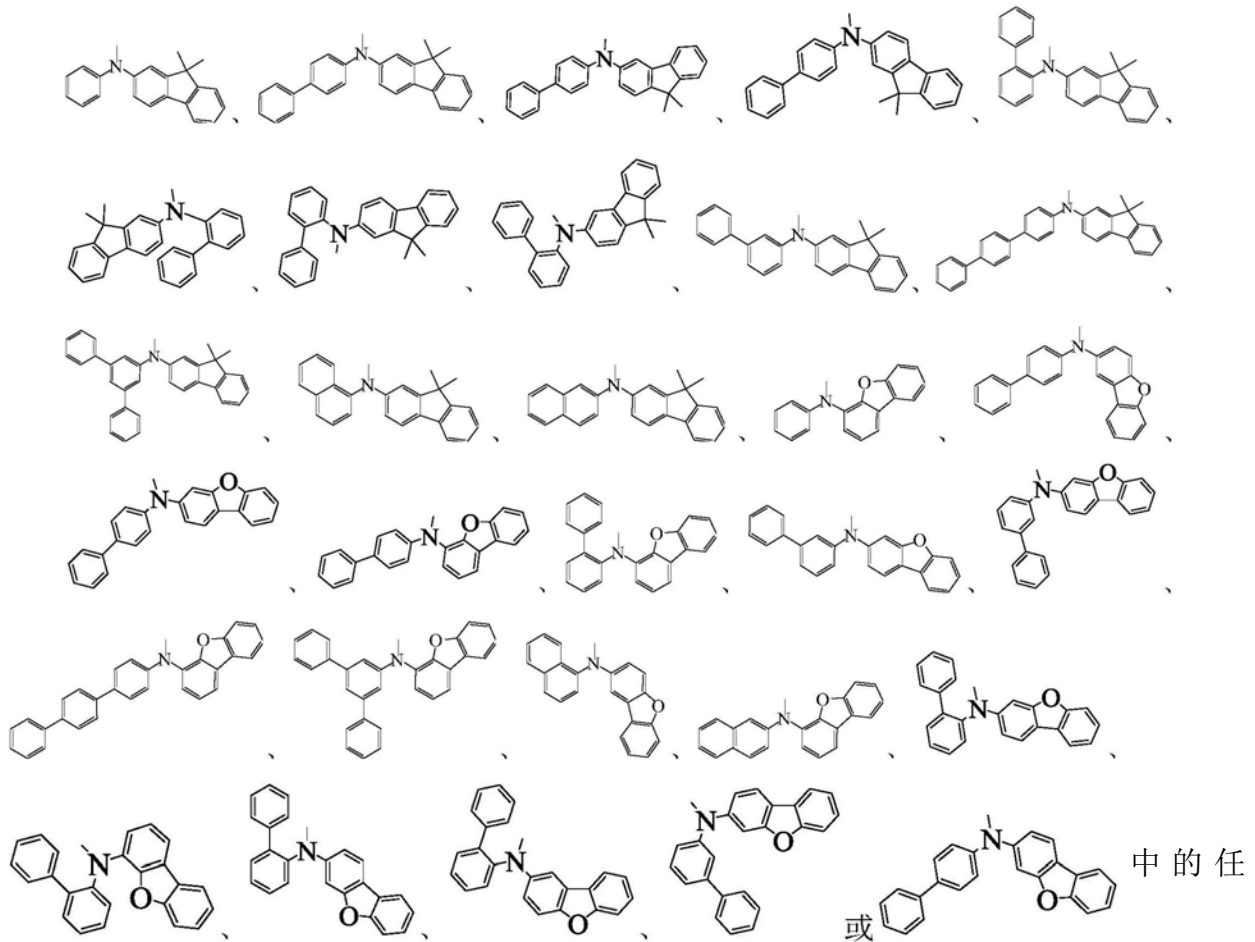
通式 (3)

通式(3)中,Ar₁表示为亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种;

通式(2)、通式(3)中,R₅表示为苯基、二联苯基、三联苯基、萘基中的一种;

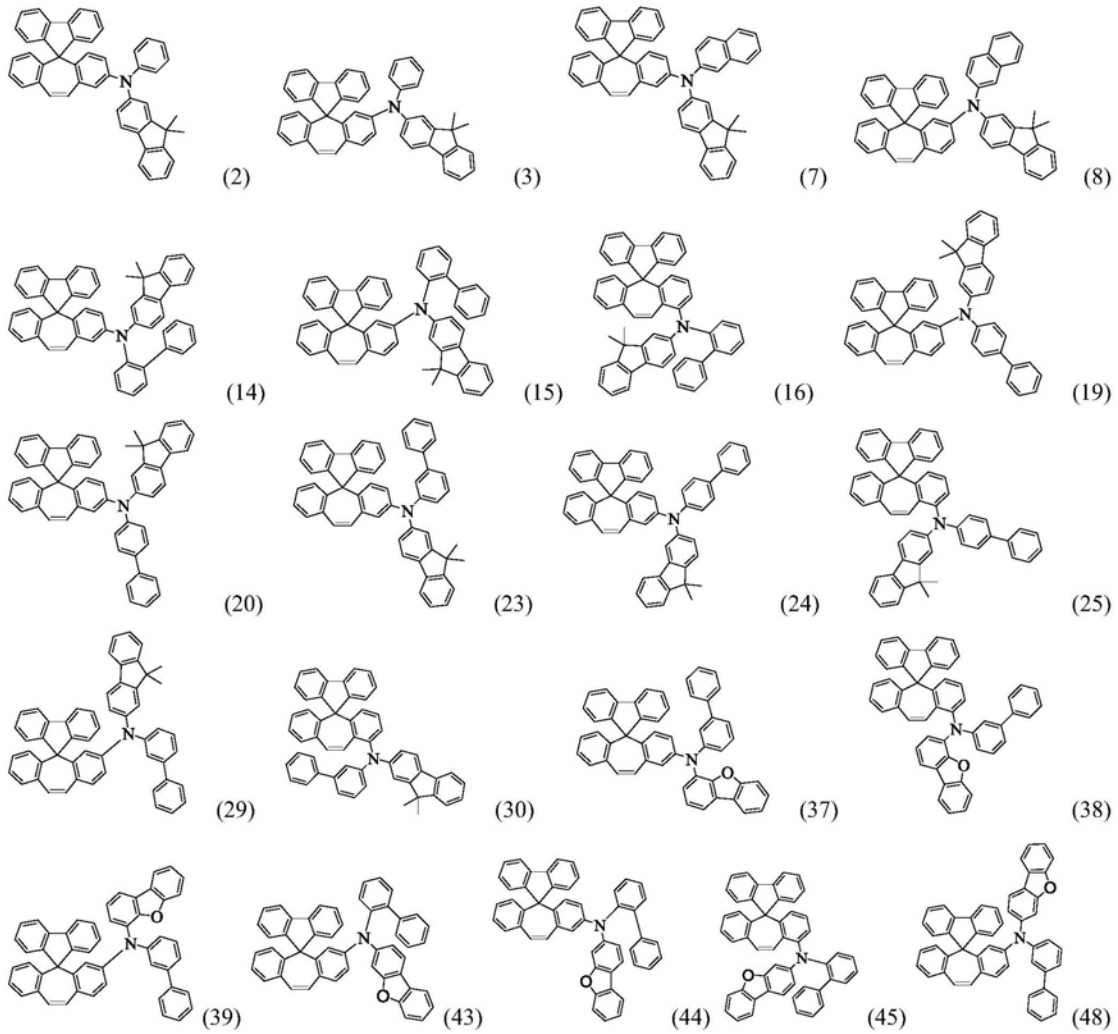
R₆表示为二苯并呋喃基、9,9-二甲基芴基中的一种。

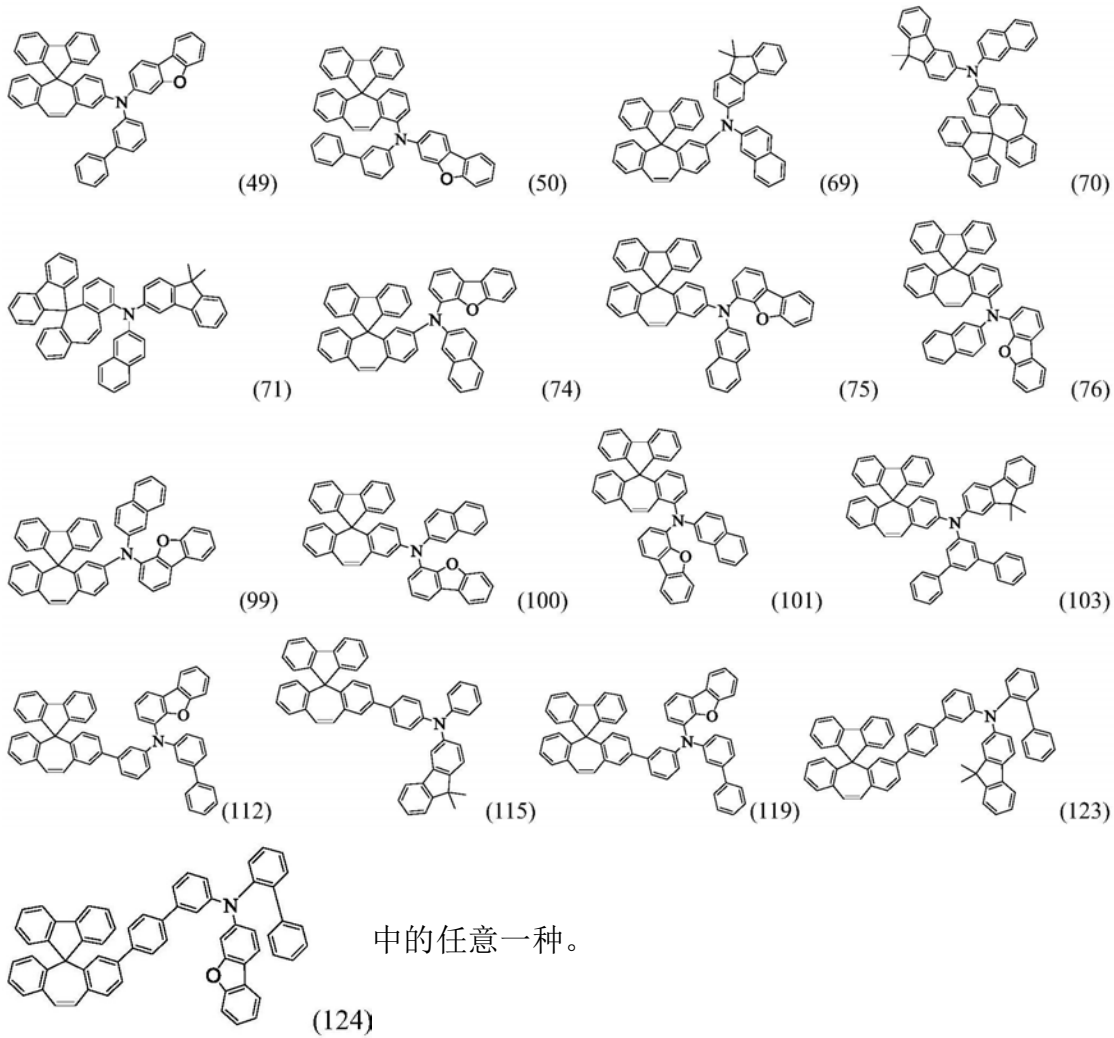
2. 根据权利要求1所述的含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物,其特征在於,所述通式(2)具体表示为:



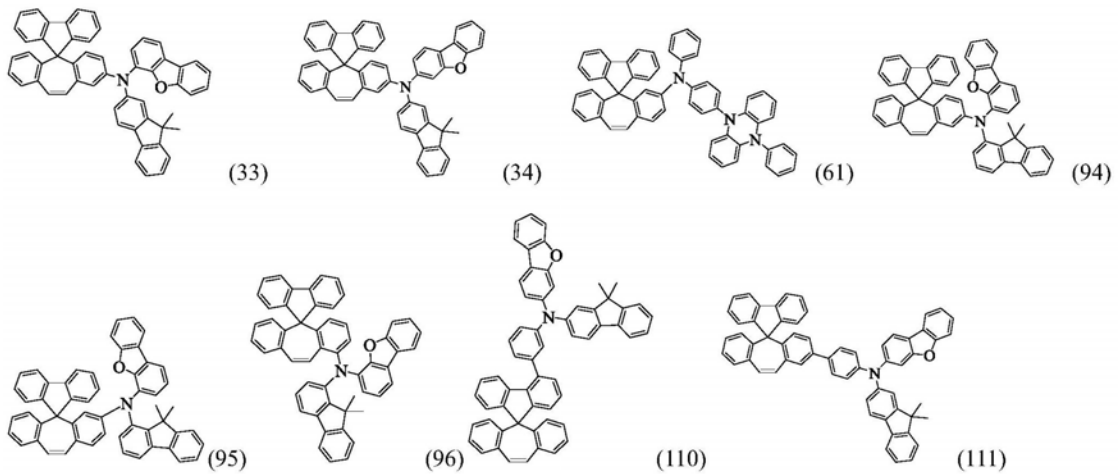
意一种。

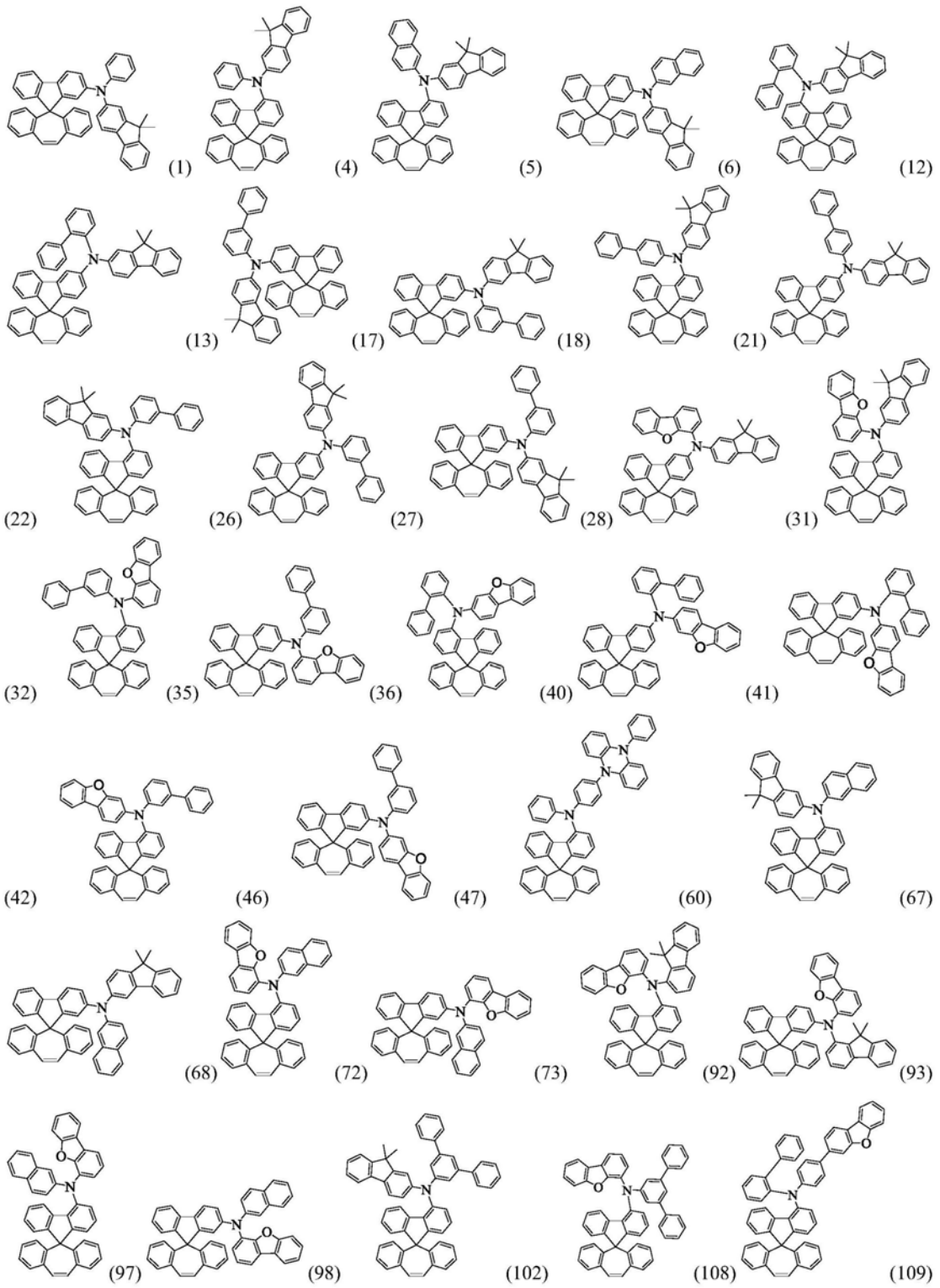
3. 根据权利要求1所述的含有螺二苯并环庚烯苄的有机化合物, 其特征在于, 所述化合物具体结构为:

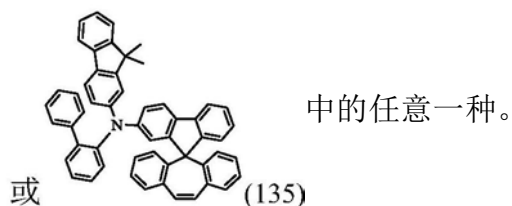
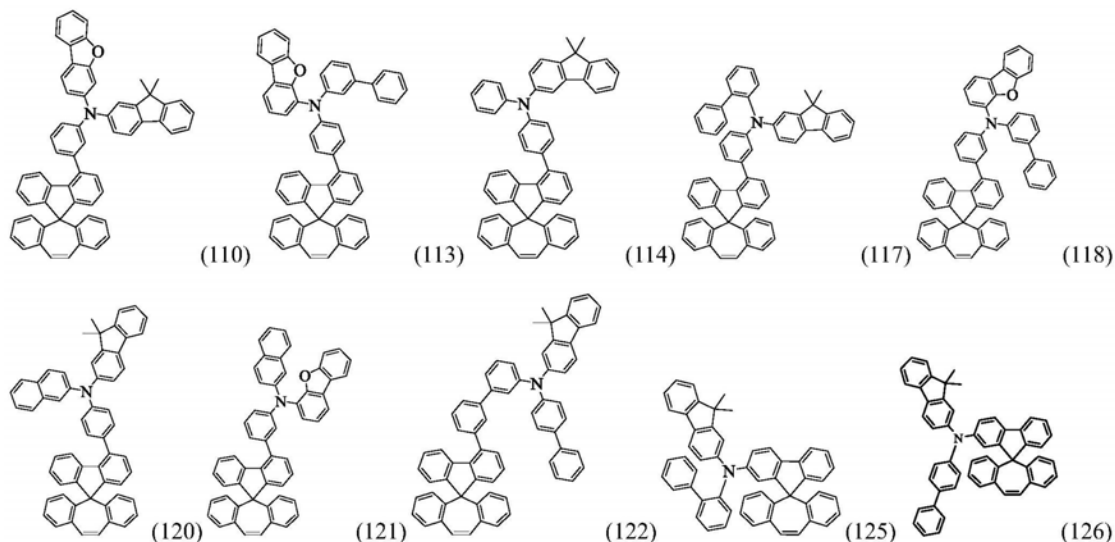




4. 一种含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物,其特征在於,所述化合物的具体结构为:







5. 如权利要求1~4任一项所述的含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物用于制备有机电致发光器件。

6. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有权利要求1~4任一项所述的含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物。

7. 一种有机电致发光器件, 包括空穴传输层或电子阻挡层, 其特征在于, 所述空穴传输层或电子阻挡层材料为权利要求1~4任一项所述的含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物。

8. 一种有机电致发光器件, 包括发光层, 其特征在于, 所述发光层含有权利要求1~4任一项所述的含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物。

一种含有螺二苯并环庚烯茆的有机化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种以螺二苯并环庚烯茆为中心骨架的化合物材料及其在OLED领域的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0003] 当前,OLED显示技术已经在智能手机,平板电脑等领域获得应用,进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展,但是,和实际的产品应用要求相比,OLED器件的发光效率,使用寿命等性能还需要进一步提升。对于OLED发光器件提高性能的研究包括:降低器件的驱动电压,提高器件的发光效率,提高器件的使用寿命等。为了实现OLED器件的性能的不断提升,不但需要从OLED器件结构和制作工艺的创新,更需要OLED光电功能材料不断研究和创新,创制出更高性能OLED的功能材料。

[0004] 应用于OLED器件的OLED光电功能材料从用途上可划分为两大类,即电荷注入传输材料和发光材料,进一步,还可将电荷注入传输材料分为电子注入传输材料、电子阻挡材料、空穴注入传输材料和空穴阻挡材料,还可以将发光材料分为主体发光材料和掺杂材料。

[0005] 为了制作高性能的OLED发光器件,要求各种有机功能材料具备良好的光电特性,譬如,作为电荷传输材料,要求具有良好的载流子迁移率,高玻璃化转化温度等,作为发光层的主体材料要求材料具有良好双极性,适当的HOMO/LUMO能阶等。

[0006] 构成OLED器件的OLED光电功能材料膜层至少包括两层以上结构,产业上应用的OLED器件结构,则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层,也就是说应用于OLED器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料等,材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现,也可能完全迥异。

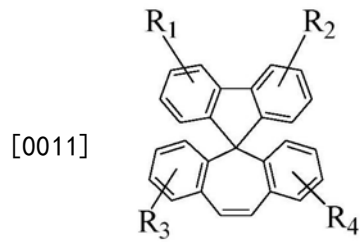
[0007] 因此,针对当前OLED器件的产业应用要求,以及OLED器件的不同功能膜层,器件的光电特性需求,必须选择更适合,具有高性能的OLED功能材料或材料组合,才能实现器件的高效率、长寿命和低电压的综合特性。就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0008] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种以螺二苯并环庚烯芴为核心的化合物及其在有机电致发光器件上应用。所述以螺二苯并环庚烯芴为核心的化合物通过苯基、联苯基或萘基连接含氮的支链。本发明化合物不易结晶,具有良好的成膜性和热稳定性,具有较高的玻璃化温度,合适的HOMO和LUMO能级,通过器件结构优化,可有效提升OLED器件的光电性能以及OLED器件的寿命,从而更好的适应和满足面板制造企业的应用要求。

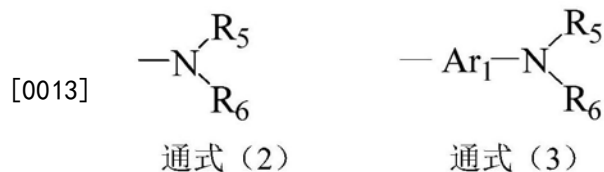
[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种含有螺二苯并环庚烯芴的有机化合物,所述化合物的结构如通式(1)所示:



通式(1)

[0012] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地表示为通式(2)或通式(3)所示结构; R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 相同或者不同; R_1 、 R_2 、 R_3 还可以表示为氢原子;



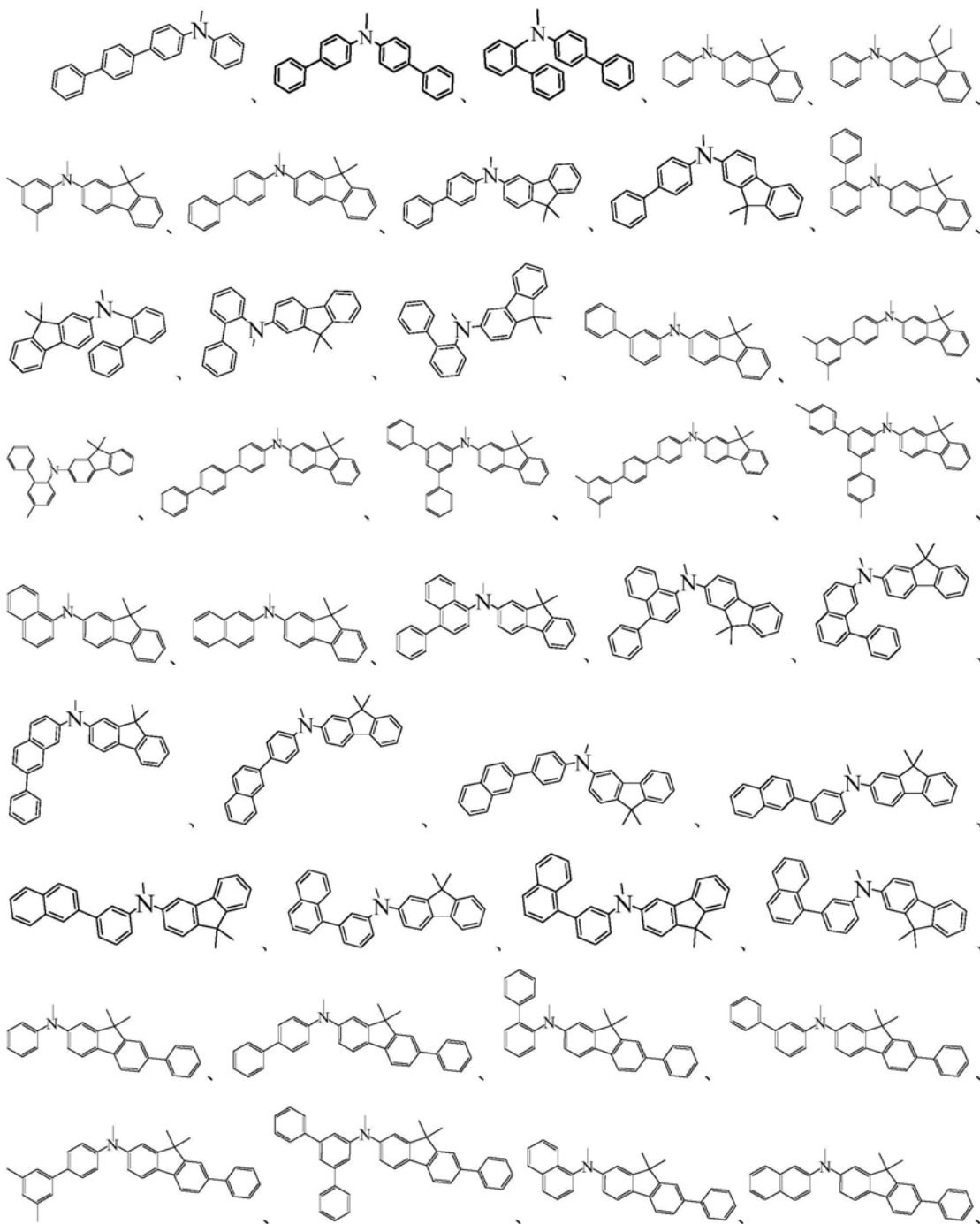
[0014] 通式(2)、通式(3)中, R_5 、 R_6 分别独立地表示为取代或未取代的 C_{6-60} 芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5-60元杂芳基;所述杂原子为氮、氧或硫; R_5 与 R_6 相同或者不同;

[0015] 通式(3)中, Ar_1 表示为取代或未取代的 C_{6-60} 亚芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5~60元杂亚芳基;所述杂原子为氮、氧或硫;

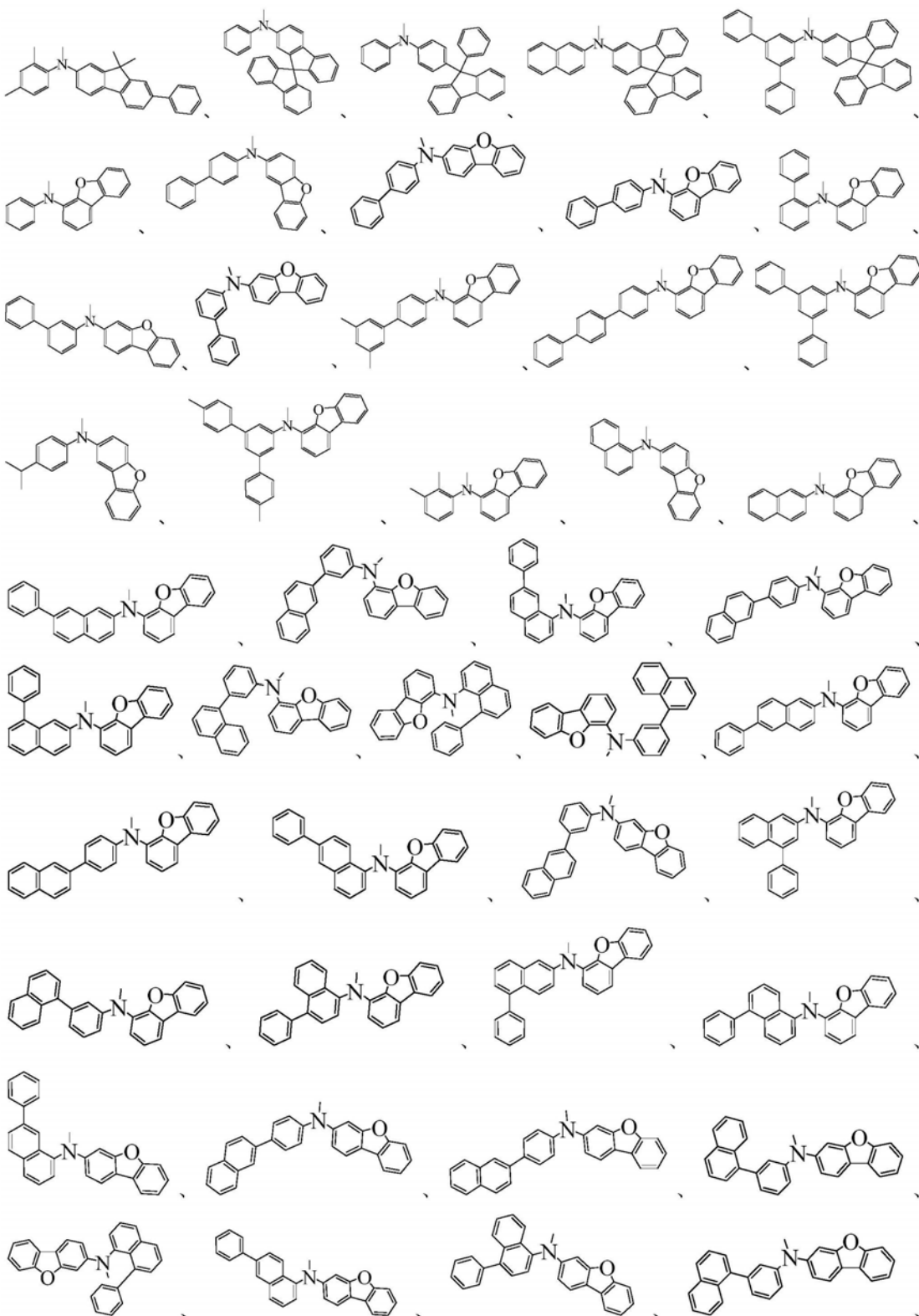
[0016] 优选的, Ar_1 表示为亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种; R_5 、 R_6 分别独立地表示为 C_{1-10} 直链或支链烷基、 C_{6-30} 芳基取代或未取代的:苯基、吡啶基、二联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、三嗪基、嘧啶基、喹啉基、二苯并呋喃基、9,9-二甲基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-螺二芴基、9,9-二乙基芴基、咪唑基、苯并咪唑基、二苯并噻吩基、吡啶基、吡啶并咪唑基、吩噻嗪基、噻吩基中的一种。

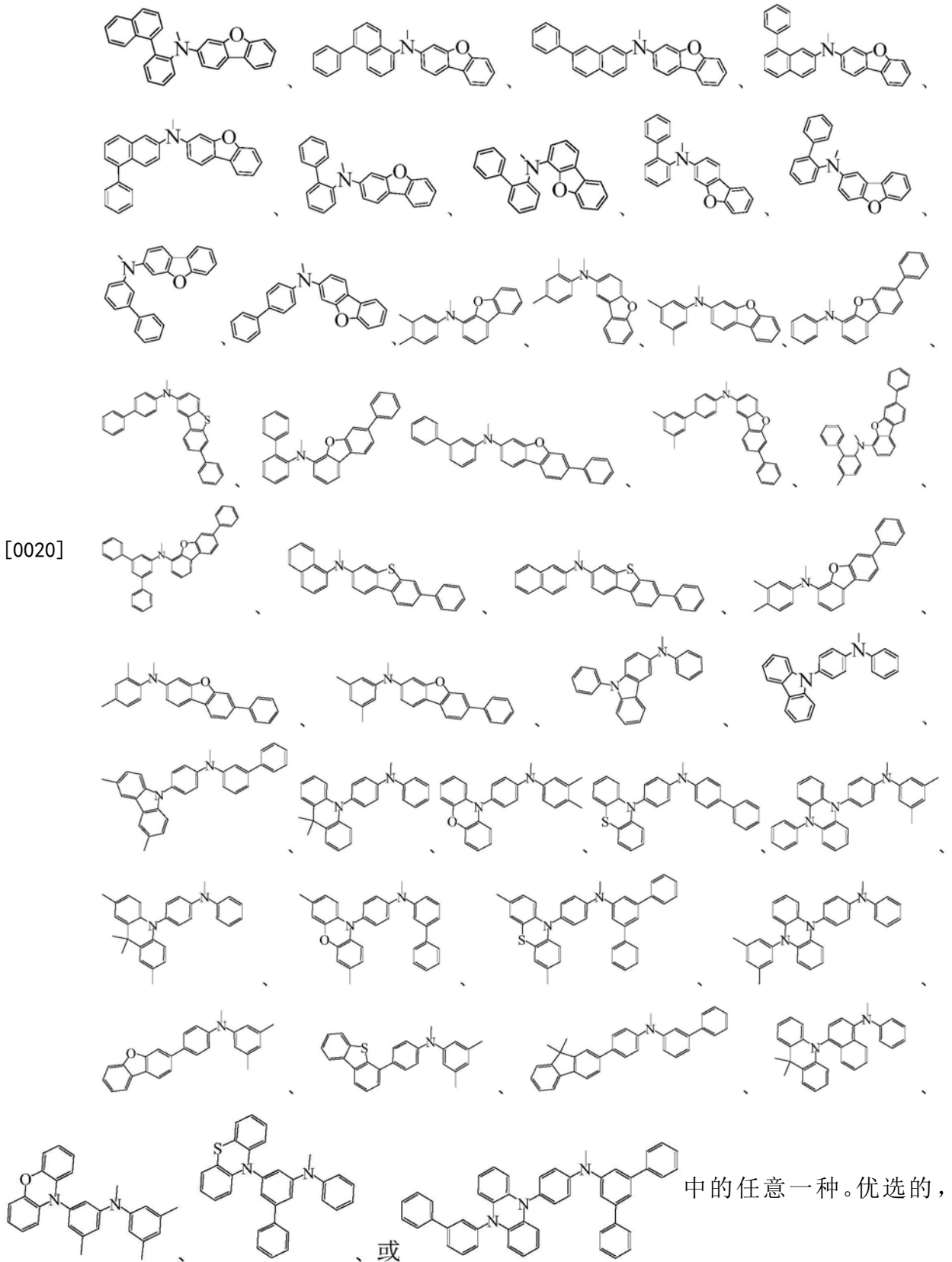
[0017] 优选的,所述通式(2)具体表示为:

[0018]

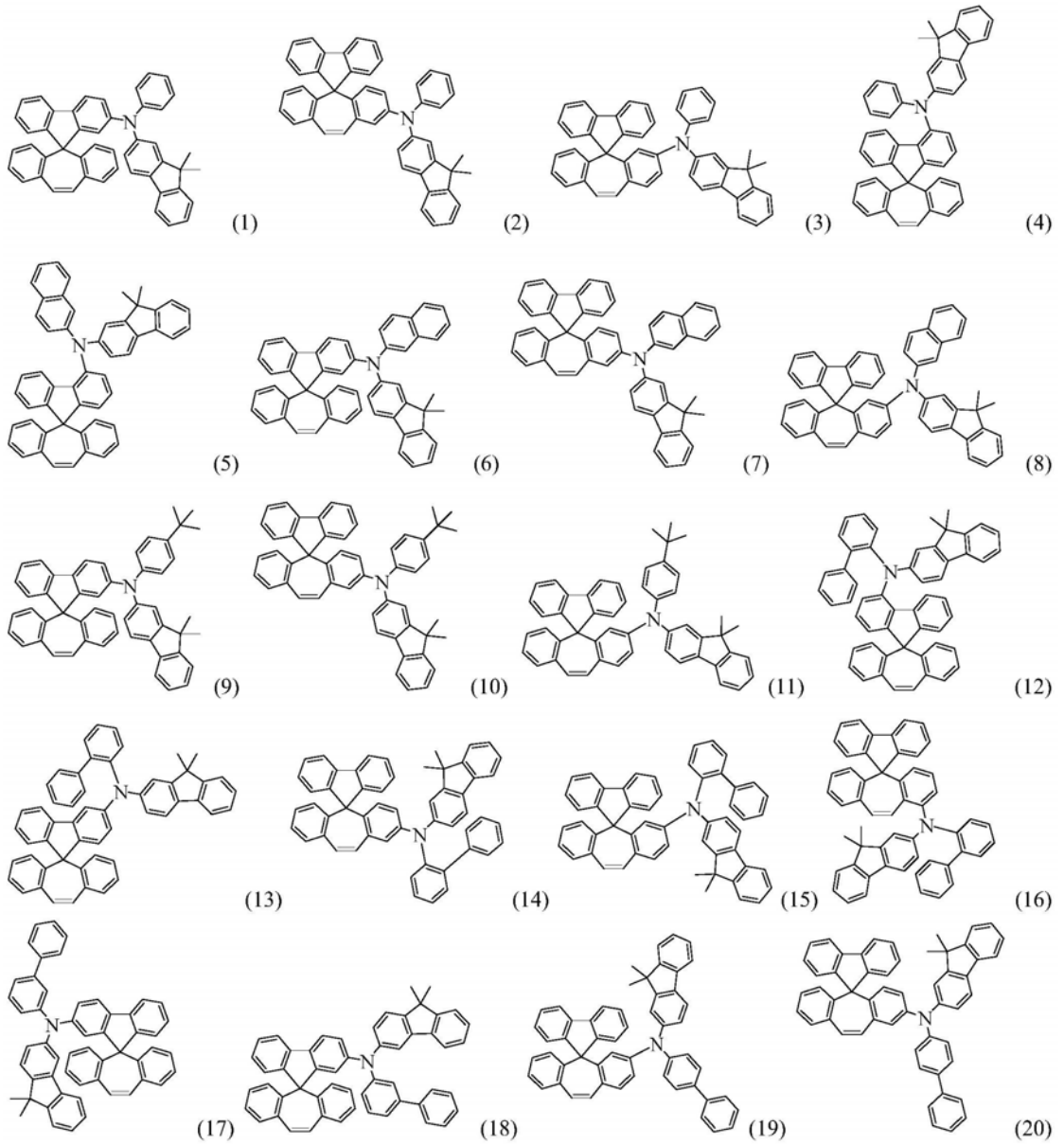


[0019]

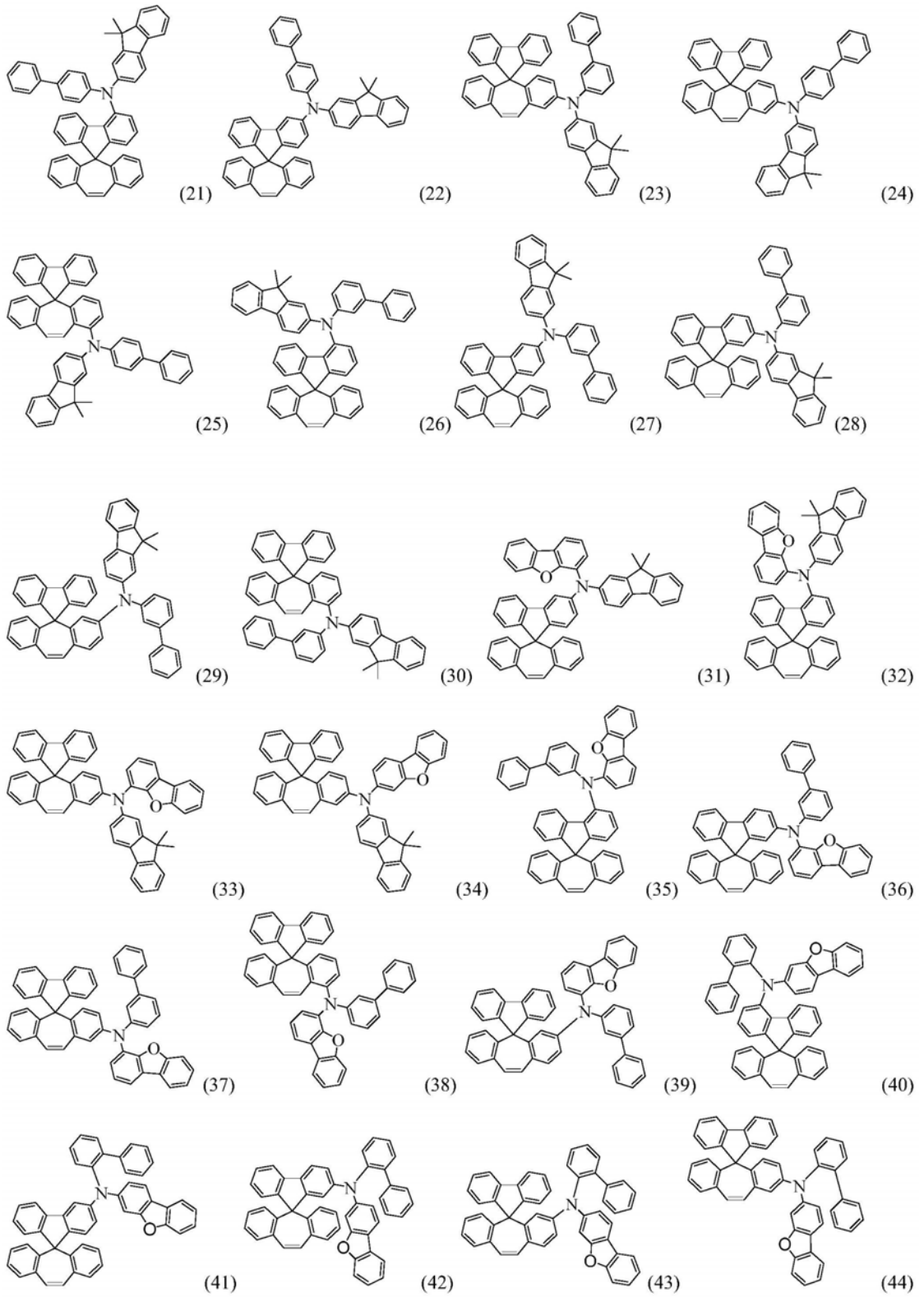


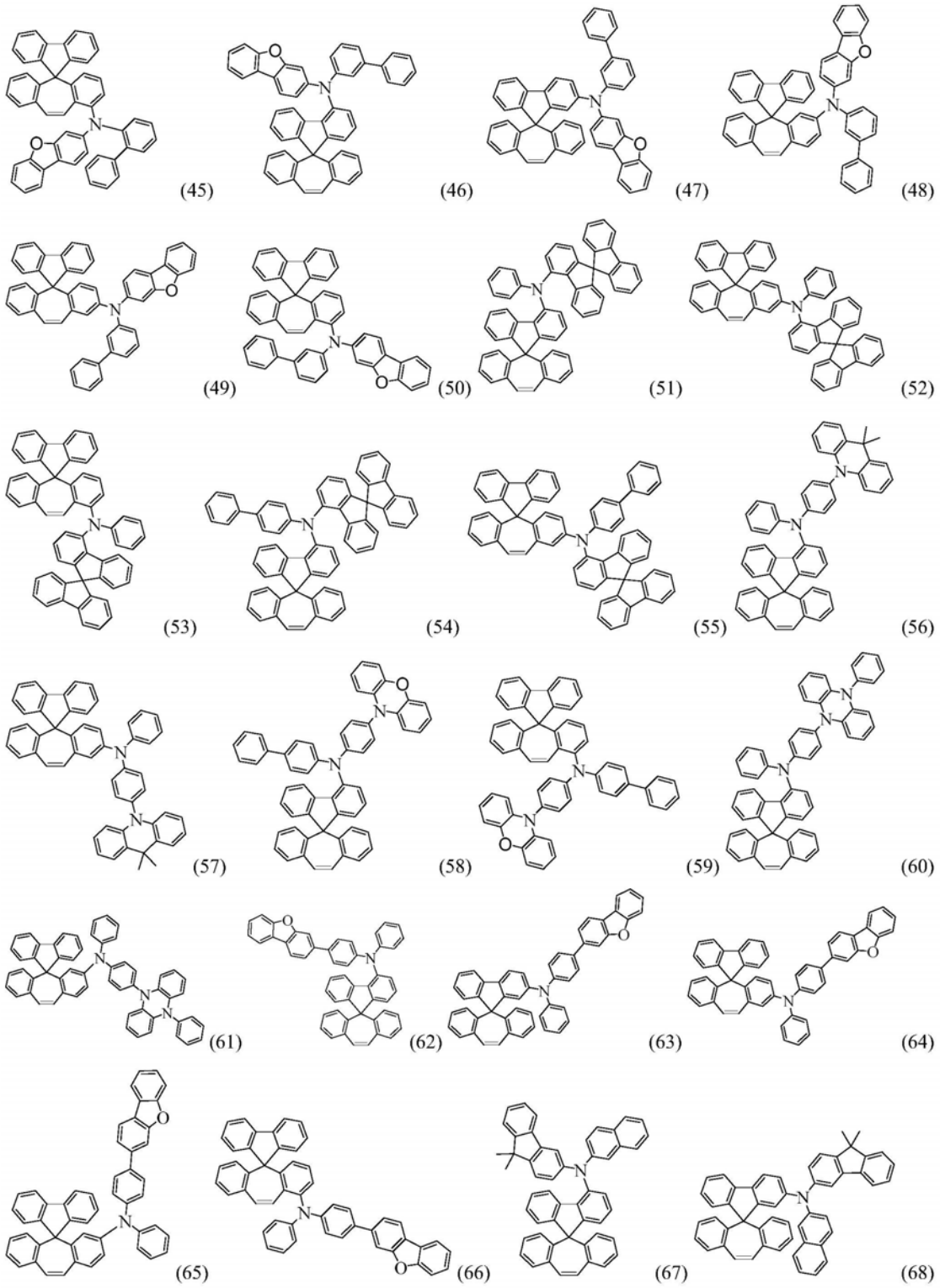


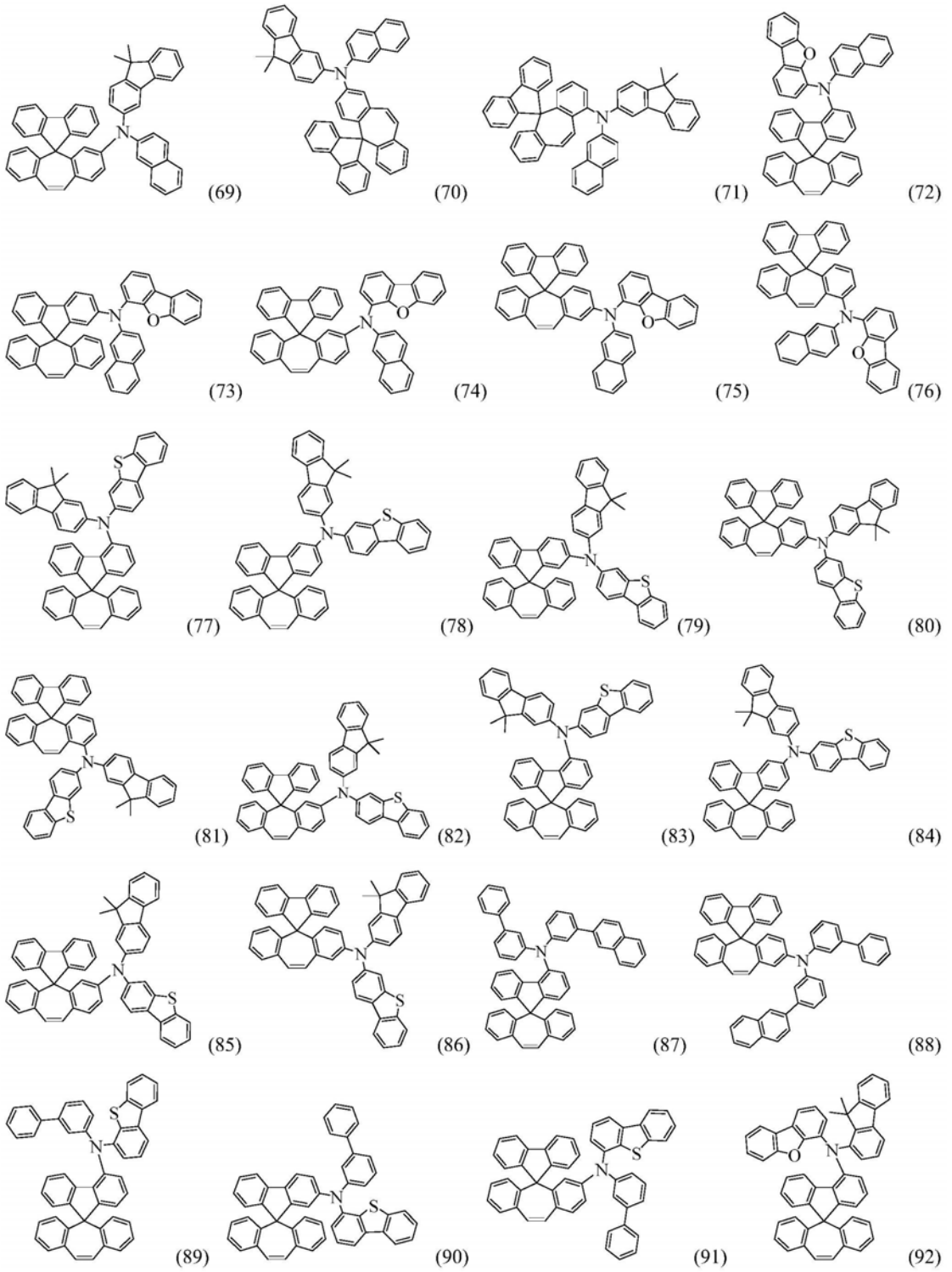
[0021]



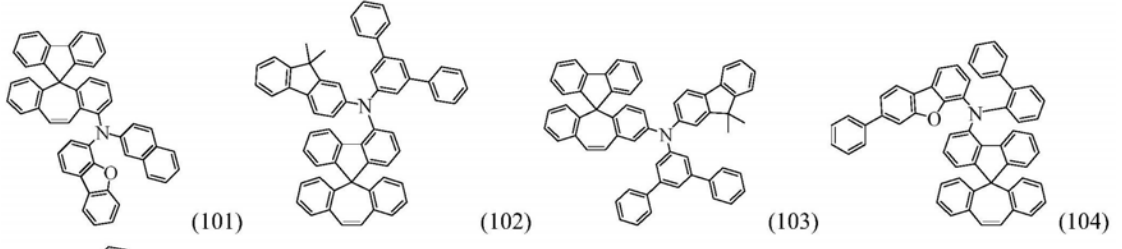
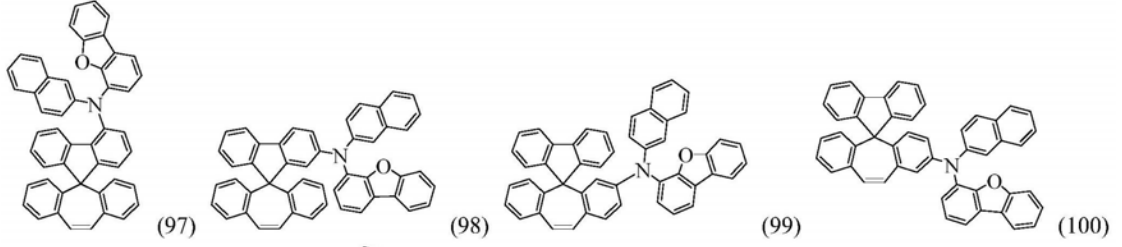
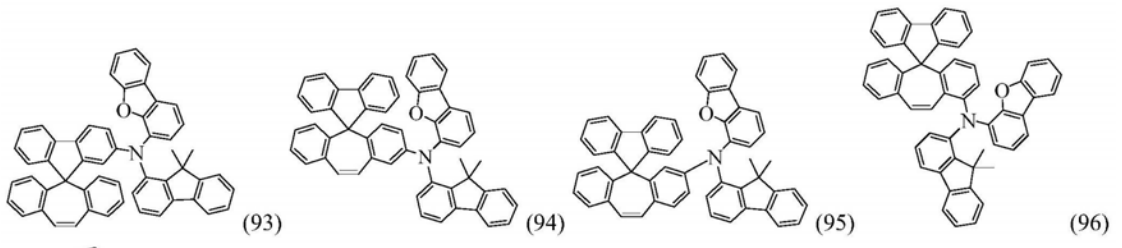
[0022]



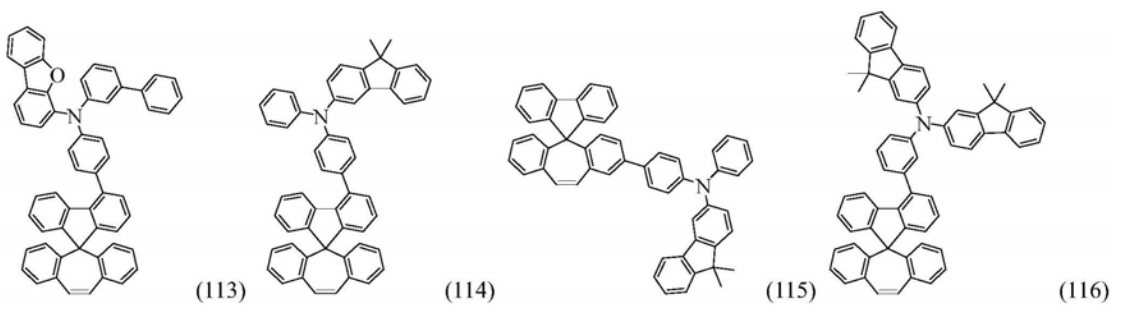
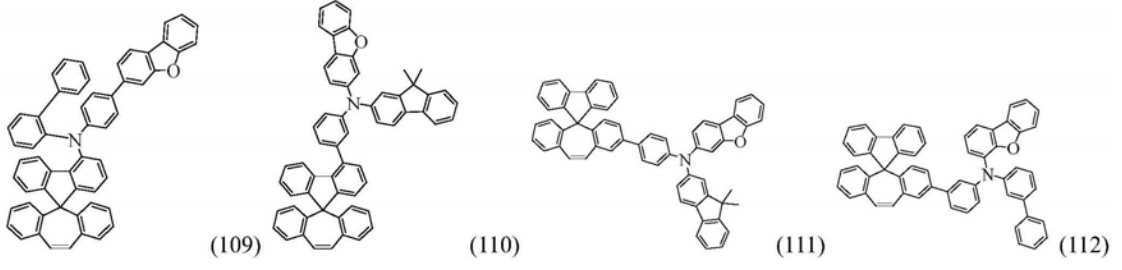
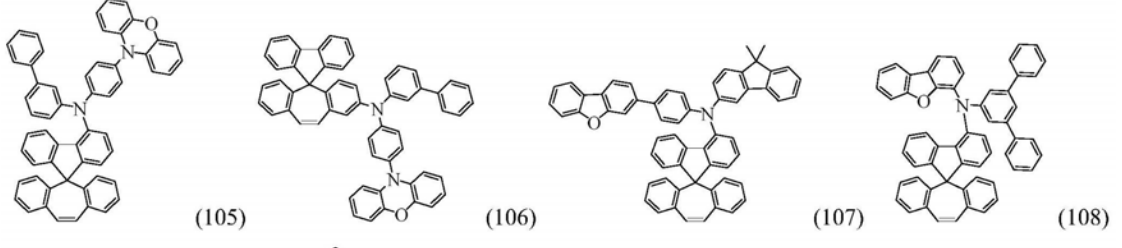


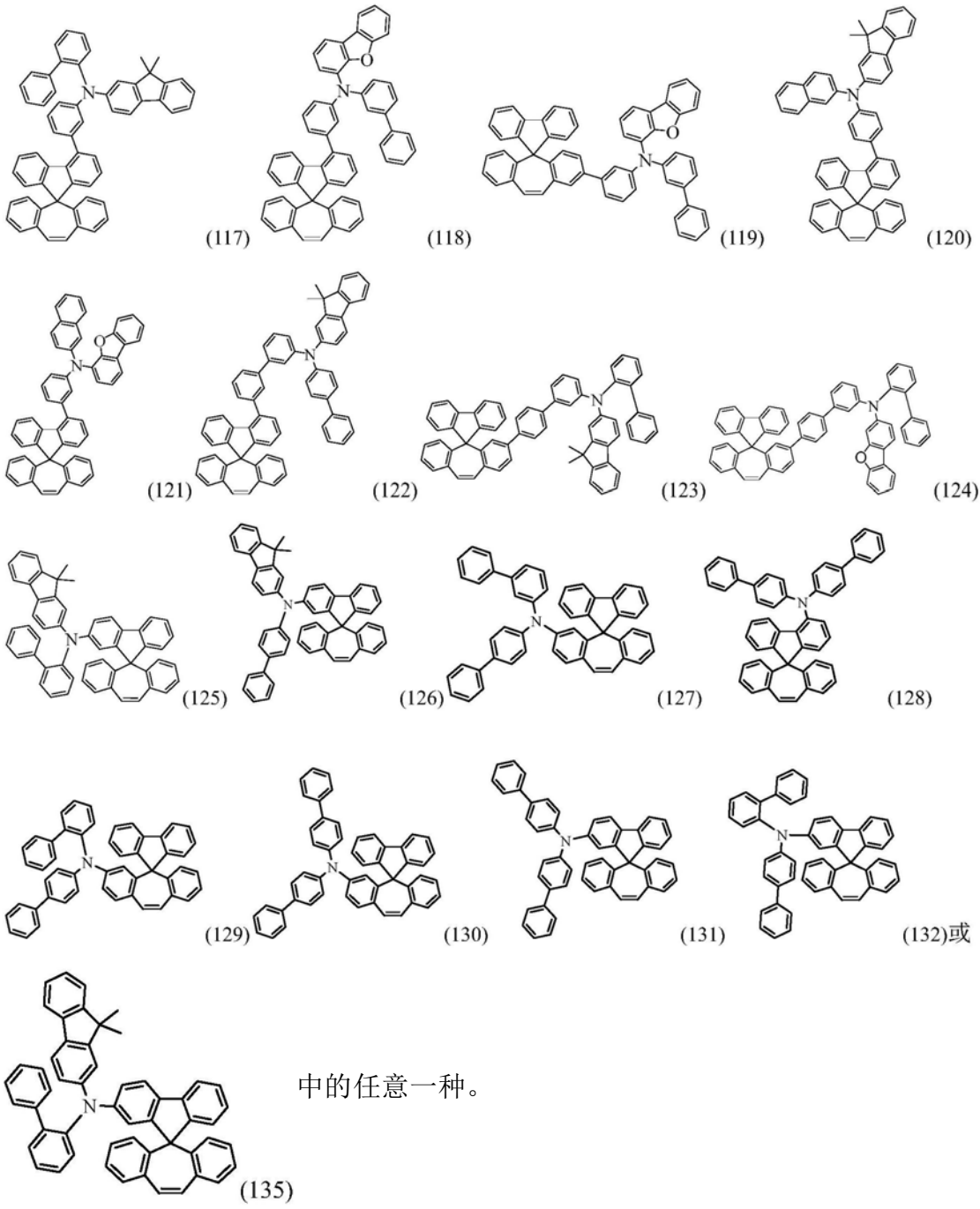


[0024]

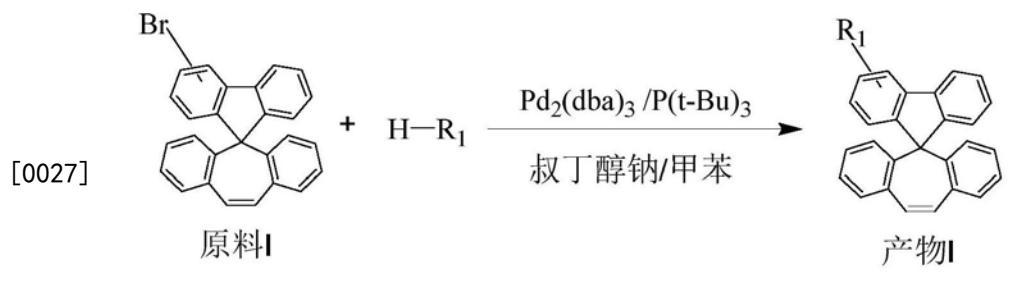


[0025]





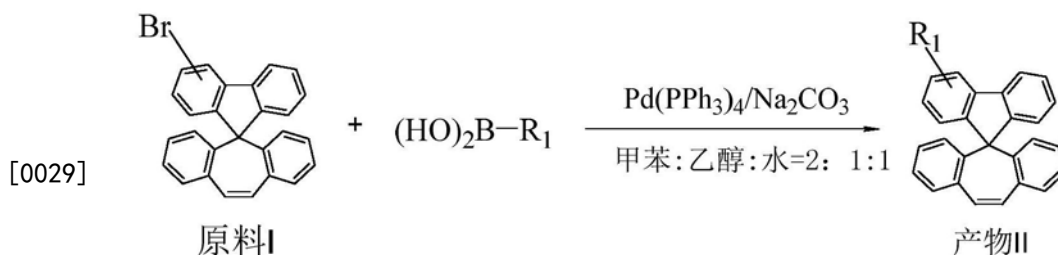
[0026] 本申请人还提供了一种含有螺二苯并环庚烯的有机化合物的制备方法,当R₂、R₃、R₄表示为氢原子时,反应方程式如1-1、1-2所示:



反应式 1-1

[0028] 上述反应的具体制备方法为:称取原料I和H-R₁,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、P

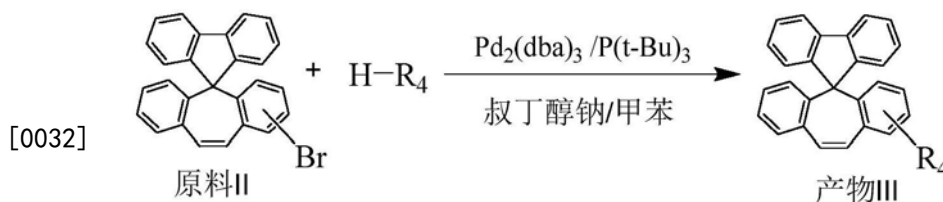
(t-Bu)₃、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于95~110℃下反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到上述目标产物I;所述原料I与H-R₁的摩尔比为1:(1.2~3.0),Pd₂(dba)₃与原料I的摩尔比为(0.006~0.02):1,三叔丁基膦与原料I的摩尔比为(0.006~0.02):1,叔丁醇钠与原料I的摩尔比为(1.0~3.0):1;



反应式 1-2

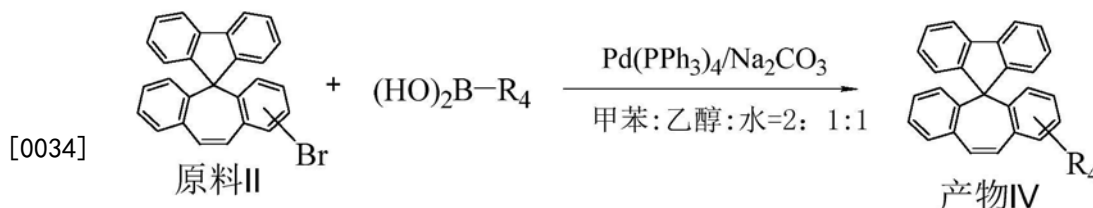
[0030] 上述反应的具体制备方法为:称取原料I、R₁-B(OH)₂,用体积比为2:1的甲苯与乙醇的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入Na₂CO₃水溶液、Pd(PPh₃)₄;将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物II;所述原料I与R₁-B(OH)₂的摩尔比为1:1.0~2.0;Na₂CO₃与原料I的摩尔比为(1.0~3.0):1;Pd(PPh₃)₄与原料I的摩尔比为(0.006~0.02):1;

[0031] 当R₁、R₂、R₃表示为氢原子时,反应方程式如1-3、1-4所示:



反应式 1-3

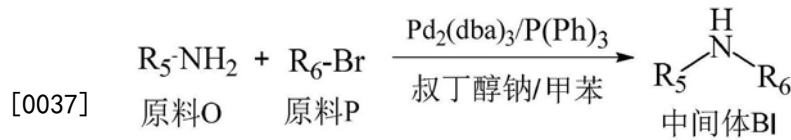
[0033] 上述反应的具体制备方法为:称取原料II和H-R₄,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、P(t-Bu)₃、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于95~110℃下反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到上述目标产物III;所述原料II与H-R₄的摩尔比为1:(1.2~3.0),Pd₂(dba)₃与原料II的摩尔比为(0.006~0.02):1,三叔丁基膦与原料II的摩尔比为(0.006~0.02):1,叔丁醇钠与原料II的摩尔比为(1.0~3.0):1;



反应式 1-4

[0035] 上述反应的具体制备方法为:称取原料II、R₄-B(OH)₂,用体积比为2:1的甲苯与乙醇的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入Na₂CO₃水溶液、Pd(PPh₃)₄;将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物IV;所述原料II与R₄-B(OH)₂的摩尔比为1:1.0~2.0;Na₂CO₃与原料II的摩尔比为(1.0~3.0):1;Pd(PPh₃)₄与原料I的摩尔比为(0.006~0.02):1。

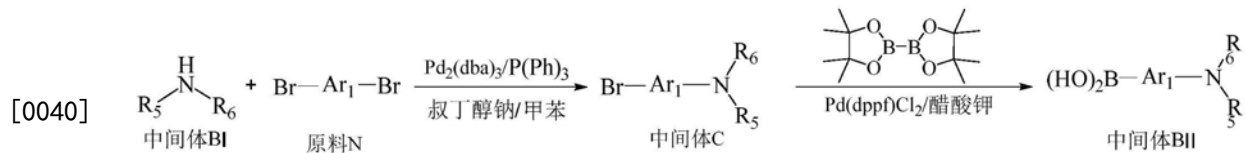
[0036] 所述H-R₁、H-R₂和B(OH)₂-R₁、B(OH)₂-R₄的合成步骤分别如反应式2-1和反应式2-2所示:



反应式 2-1

[0038] 上述反应中的中间体BI代表H-R₁、H-R₂;

[0039] 上述反应的具体制备方法为:称取原料O和原料P用甲苯溶解,再加入Pd₂(dba)₃、P(Ph)₃和叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度90~110℃下反应10~24小时,冷却、过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体BI;所述原料O与原料P的摩尔比为1:(1.0~1.5);Pd₂(dba)₃与原料O的摩尔比为(0.006~0.02):1,叔丁醇钠与原料O的摩尔比为(2.0~3.0):1;P(Ph)₃与原料O的摩尔比为(2.0~3.0):1;



反应式 2-2

[0041] 上述反应中的中间体BII代表B(OH)₂-R₁、B(OH)₂-R₄;

[0042] 上述反应的具体制备方法为:称取中间体BI和原料N,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、P(Ph)₃、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于95~110℃下反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体C;所述中间体BI与原料N的摩尔比为1:(1.0~1.5),Pd₂(dba)₃与中间体BI的摩尔比为(0.006~0.02):1,P(Ph)₃与中间体BI的摩尔比为(0.006~0.02):1,叔丁醇钠与中间体BI的摩尔比为(1.0~3.0):1;

[0043] 在氮气的气氛下,称取中间体C、双(频哪醇合)二硼、Pd(dppf)Cl₂、醋酸钾溶于甲苯中,100~120℃下反应12~24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,得到粗产品,过中性硅胶柱得到中间体BII;中间体C与双(频哪醇合)二硼的摩尔比为2:(1~1.5),中间体C与Pd(dppf)Cl₂的摩尔比为1:(0.01~0.05),中间体C与醋酸钾的摩尔比为1:(2~2.5)。

[0044] 本申请人还提供了含有螺二苯并环庚烯类的有机化合物用于制备有机电致发光器件的应用。

[0045] 本申请人还提供了一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有所述的含有螺二苯并环庚烯类的有机化合物。

[0046] 本申请人还提供了一种有机电致发光器件,包括空穴传输层或电子阻挡层,所述空穴传输层或电子阻挡层材料为所述的含有螺二苯并环庚烯类的有机化合物。本申请人还提供了一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层含有所述的含有螺二苯并环庚烯类的有机化合物。

[0047] 本发明有益的技术效果在于:

[0048] 本发明化合物中的p-π共轭效应使得其有很强的空穴传输能力,高的空穴传输速率能够提高有机电致发光器件的效率;化合物中不对称的三芳胺结构能够降低分子的结晶

性,降低分子的平面性,阻止分子在平面上移动从而提高了分子的热稳定性。本发明的化合物的以螺二苯并环庚烯苄为母核,连接含氮的支链,该结构具有较高的介电常数,使化合物具有较高的折射率。

[0049] 本发明的化合物的结构使得电子和空穴在发光层的分布更加平衡,在恰当的HOMO能级下,提升了空穴注入和传输性能;在合适的LUMO能级下,又起到了电子阻挡的作用,提升激子在发光层中的复合效率;作为OLED发光器件的发光功能层材料使用时,螺二苯并环庚烯苄搭配本发明范围内的支链可有效提高激子利用率和高荧光辐射效率,降低高电流密度下的效率滚降,降低器件电压,提高器件的电流效率和寿命。

[0050] 本发明的化合物在OLED器件应用时,通过器件结构优化,可保持高的膜层稳定性,可有效提升OLED器件的光电性能以及OLED器件的寿命。本发明所述化合物在OLED发光器件中具有良好的应用效果和产业化前景。

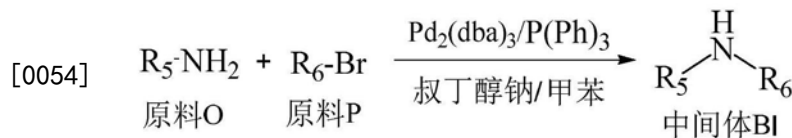
附图说明

[0051] 图1为本发明所列举的材料应用于OLED器件的结构示意图;其中,1、透明基板层,2、ITO阳极层,3、空穴注入层,4、空穴传输层5、电子阻挡层,6、发光层,7、空穴阻挡层/电子传输层,8、电子注入层,9、阴极反射电极层。

[0052] 图2为器件在不同温度下测量的效率曲线图。

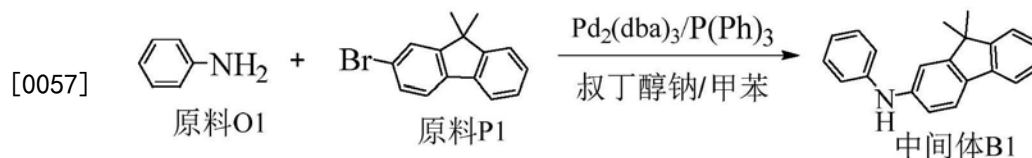
具体实施方式

[0053] 实施例1:中间体BI的合成:



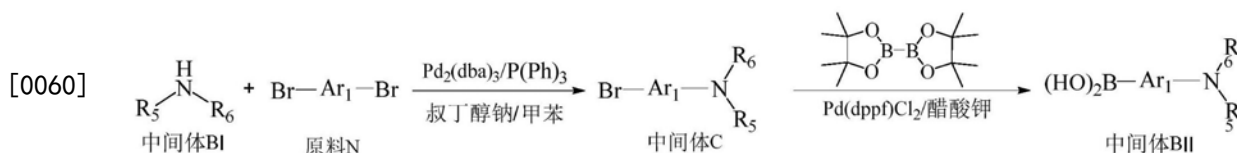
[0055] 称取原料O和原料P用甲苯溶解,再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{P}(\text{Ph})_3$ 和叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 下反应 $10\sim 24$ 小时,冷却、过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体BI;所述原料O与原料P的摩尔比为 $1:(1.0\sim 1.5)$; $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与原料O的摩尔比为 $(0.006\sim 0.02):1$,叔丁醇钠与原料P的摩尔比为 $(2.0\sim 3.0):1$; $\text{P}(\text{Ph})_3$ 与原料O的摩尔比为 $(2.0\sim 3.0):1$;

[0056] 以中间体B1的合成为例:



[0058] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入 0.01mol 原料O1, 0.012mol 原料P1, 150ml 甲苯搅拌混合,然后加入 $5\times 10^{-5}\text{mol}$ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $5\times 10^{-5}\text{mol}$ $\text{P}(\text{Ph})_3$, 0.03mol 叔丁醇钠,加热至 105°C ,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物中间体B1;HPLC纯度 99.53% ,收率 75.5% ;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$):理论值C,88.38;H,6.71;N,4.91;测试值:C,88.37;H,6.71;N,4.92。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为285.39,实测值为285.36。

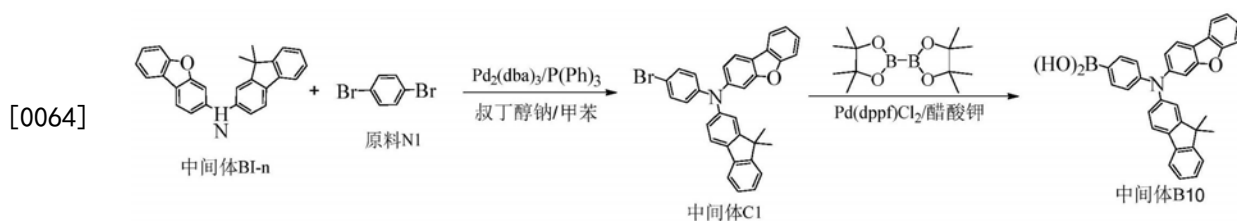
[0059] 实施例2:中间体BII的合成:



[0061] 上述反应的具体制备方法为:称取中间体BI和原料N,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、P(Ph)₃、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于95~110℃下反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体C;所述中间体BI与原料N的摩尔比为1:(1.0~1.5),Pd₂(dba)₃与中间体BI的摩尔比为(0.006~0.02):1,P(Ph)₃与中间体BI的摩尔比为(0.006~0.02):1,叔丁醇钠与中间体BI的摩尔比为(1.0~3.0):1。

[0062] 在氮气的气氛下,称取中间体C、双(频哪醇合)二硼、Pd(dppf)Cl₂、醋酸钾溶于甲苯中,100~120℃下反应12~24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,得到粗产品,过中性硅胶柱得到中间体BII;中间体C与双(频哪醇合)二硼的摩尔比为2:(1~1.5),中间体C与Pd(dppf)Cl₂的摩尔比为1:(0.01~0.05),中间体C与醋酸钾的摩尔比为1:(2~2.5)。

[0063] 以中间体B10的合成为例:

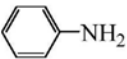
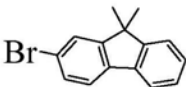
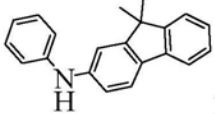
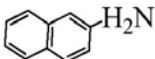
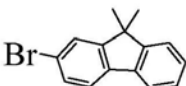
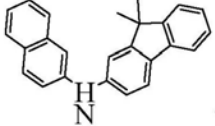
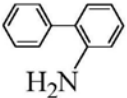
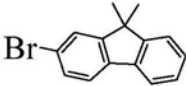
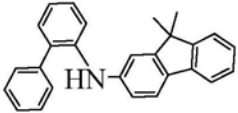


[0065] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol的中间体BI-n,0.012mol原料N1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 5×10^{-5} mol Pd₂(dba)₃, 5×10^{-5} mol P(Ph)₃,0.03mol叔丁醇钠,加热至105℃,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物中间体C1;

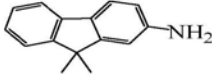
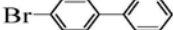
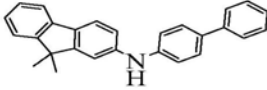
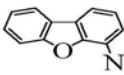
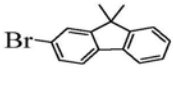
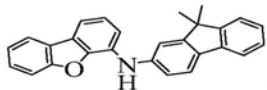
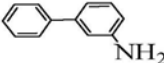
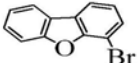
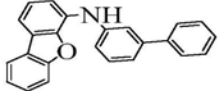
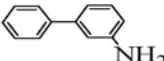
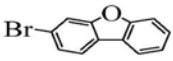
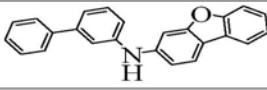
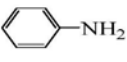
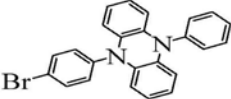
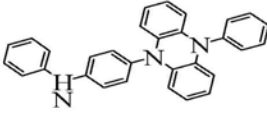
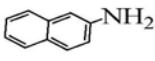
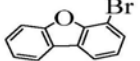
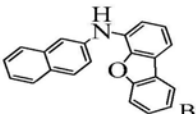
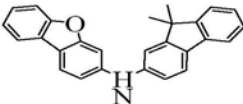

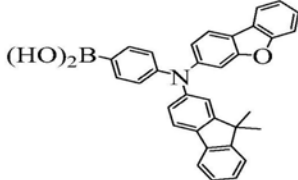
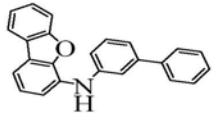
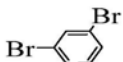
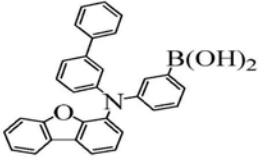
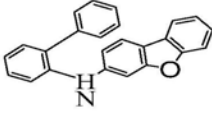
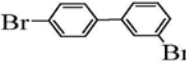
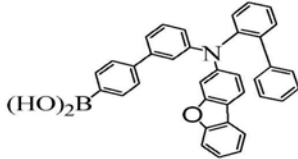
[0066] 在氮气的气氛下,称取0.02mol中间体C1、0.012mol双(频哪醇合)二硼、0.0002mol Pd(dppf)Cl₂、0.05mol醋酸钾溶于甲苯中,100~120℃下反应12~24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,得到粗产品,过中性硅胶柱得到中间体B10;HPLC纯度99.35%,收率76.3%;元素分析结构(分子式C₃₃H₂₆BN₃O₃):理论值C,80.01;H,5.29;B,2.18;N,2.83;O,9.69;测试值:C,80.01;H,5.28;B,2.18;N,2.84;O,9.69。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为495.38,实测值为495.29。实施例中所需的中间体BI和中间体BII的合成原料如表1:

[0067] 表1

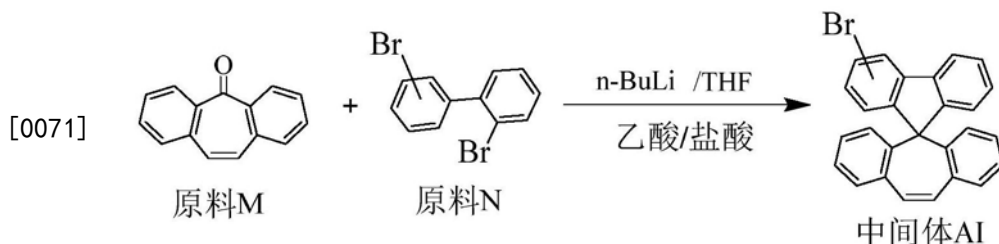
[0068]

原料 O	原料 P	中间体 BI
		 B1
		 B2
		 B3

[0069]

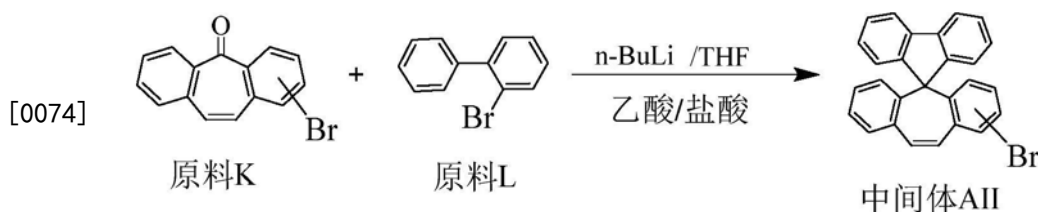
		 B4
		 B5
		 B6
		 B7
		 B8
		 B9
中间体 BI	原料 N	中间体 BII
		 B10
		 B11
		 B12

[0070] 实施例3:中间体AI的合成:



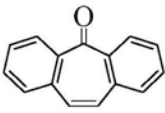
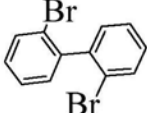
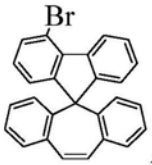
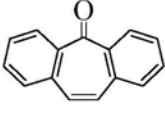
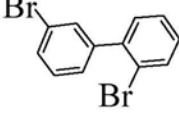
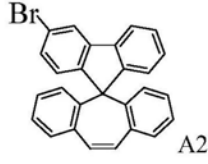
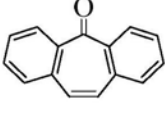
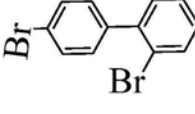
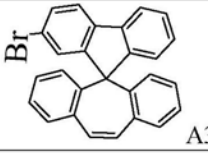
[0072] 在烘干的烧瓶中,将0.01mol原料N溶解在500mL的无水THF中,将反应混合物冷却至-78℃,随后,慢慢滴加34.3mL的n-BuLi (2.5mol/L,己烷溶液),搅拌1h,然后将0.01mol的原料M溶解在THF中,并在-70℃下滴加。在加入结束后,将反应混合物逐渐加热至室温,用氯化铵萃取并在旋转蒸发仪上进行浓缩,将500mL的乙酸小心加入浓缩溶液中,并接着加入100mL的发烟盐酸。将混合物加热至75℃,并保持5h,期间会有白色固体出来,然后将混合物冷却至室温,并用吸滤将沉淀的固体滤出,用甲醇洗涤,在减压下于40℃干燥残余物。

[0073] 实施例4:中间体AII的合成:



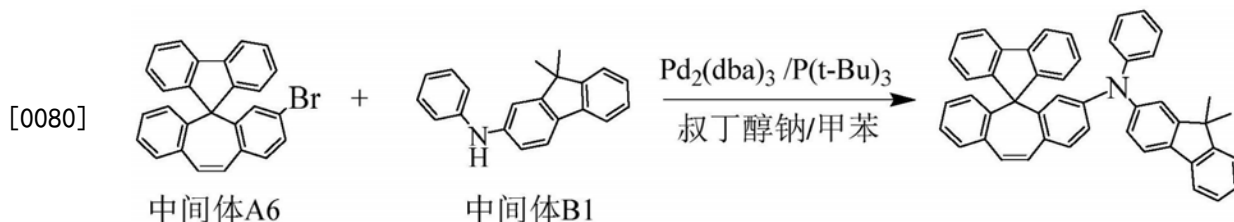
[0075] 按实施例1中的中间体AI的合成方法制备中间体AII,不同点在于用原料K代替原料M,原料L代替原料N。实施例中所需的中间体AI和中间体AII的合成原料如表2:

[0076] 表2

	原料 M	原料 N	中间体 AI
			
[0077]			
			

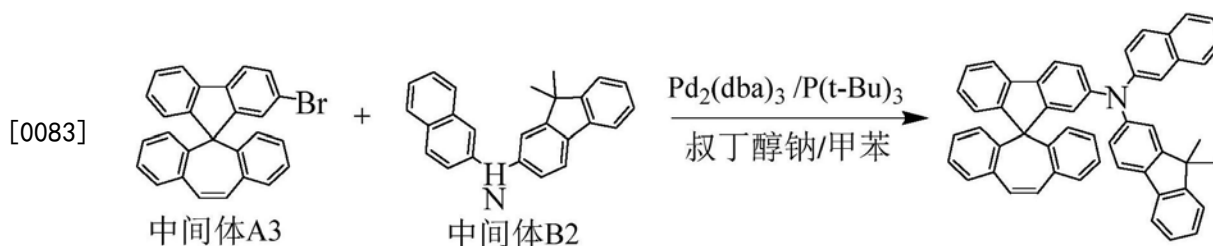
	原料 M	原料 L	中间体 AII
[0078]			

[0079] 实施例5:化合物3的合成:



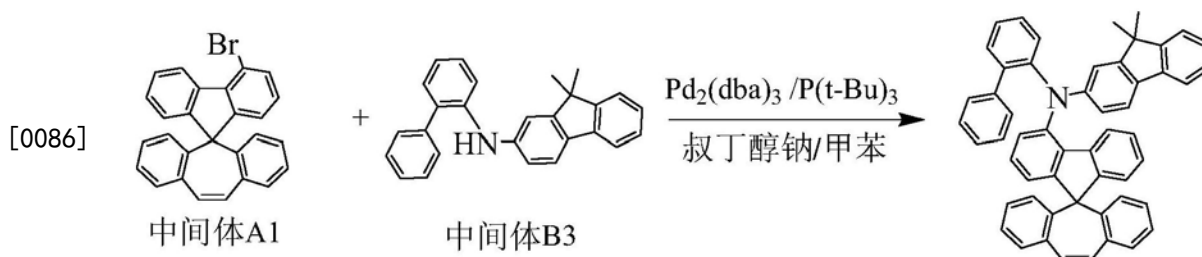
[0081] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol中间体A6,0.012mol中间体B1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 5×10^{-5} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 5×10^{-5} mol $\text{P}(\text{t-Bu})_3$,0.03mol叔丁醇钠,加热至105℃,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.76%,收率75.3%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}$):理论值:C,92.12;H,5.64;N,2.24;测试值:C,92.13;H,5.65;N,2.23。HPLC-MS:材料分子量为625.81,实测分子量625.60。

[0082] 实施例6:化合物6的合成:



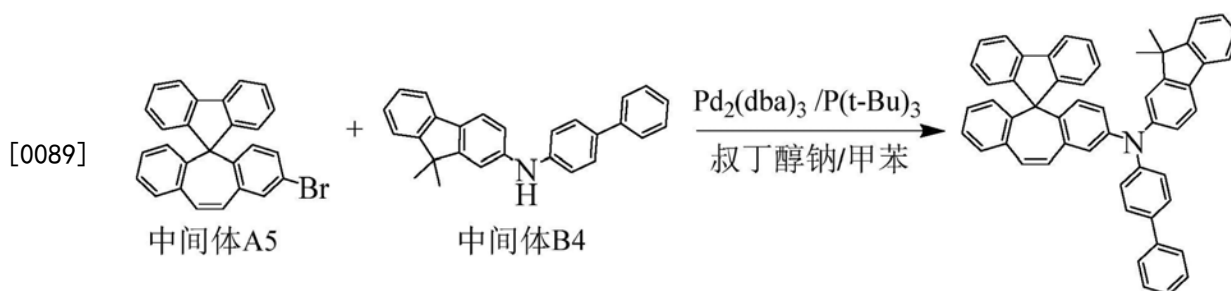
[0084] 按实施例5中化合物3的合成方法制备,不同点在于用中间体A3代替中间体A6,中间体B2代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{N}$):理论值:C,92.41;H,5.52;N,2.07;测试值:C,92.43;H,5.51;N,2.06。HPLC-MS:材料分子量为675.88,实测分子量675.35。

[0085] 实施例7:化合物12的合成:



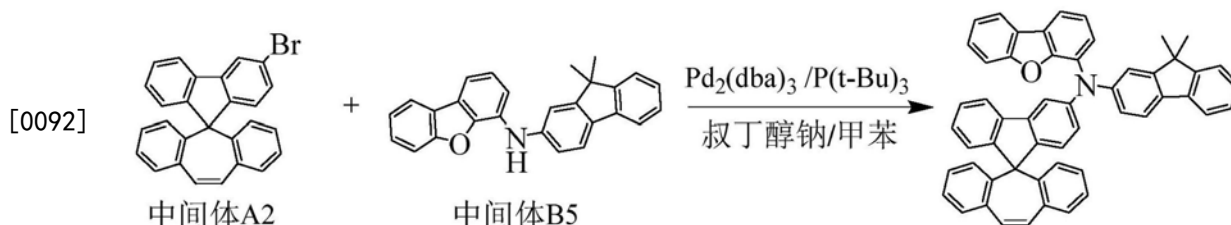
[0087] 按实施例5中化合物3的合成方法制备,不同点在于用中间体A1代替中间体A6,中间体B3代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}$):理论值:C,92.40;H,5.60;N,2.00;测试值:C,92.41;H,5.61;N,1.99。HPLC-MS:材料分子量为701.91,实测分子量701.38。

[0088] 实施例8:化合物20的合成:



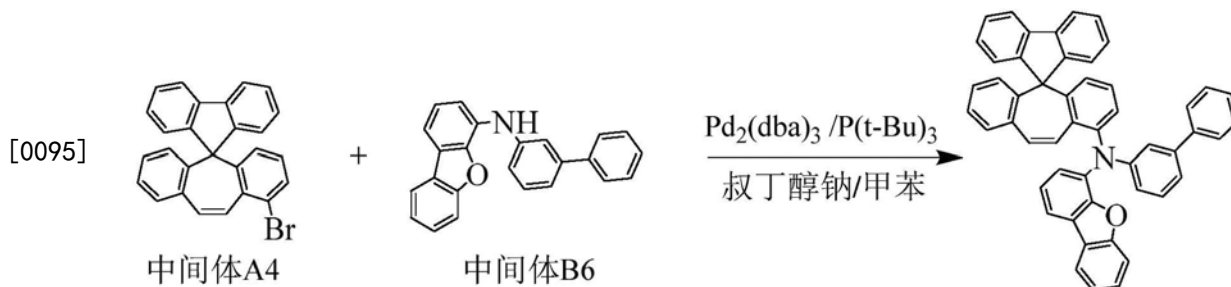
[0090] 按实施例5中化合物3的合成方法制备,不同点在于用中间体A5代替中间体A6,中间体B4代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}$):理论值:C,92.40;H,5.60;N,2.00;测试值:C,92.39;H,5.60;N,2.01。HPLC-MS:材料分子量为701.91,实测分子量701.80。

[0091] 实施例9:化合物31的合成:



[0093] 按实施例5中化合物3的合成方法制备,不同点在于用中间体A2代替中间体A6,中间体B5代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{54}\text{H}_{37}\text{NO}$):理论值:C,90.60;H,5.21;N,1.96;O,2.23;测试值:C,90.61;H,5.19;N,1.96;O,2.24。HPLC-MS:材料分子量为715.90,实测分子量715.71。

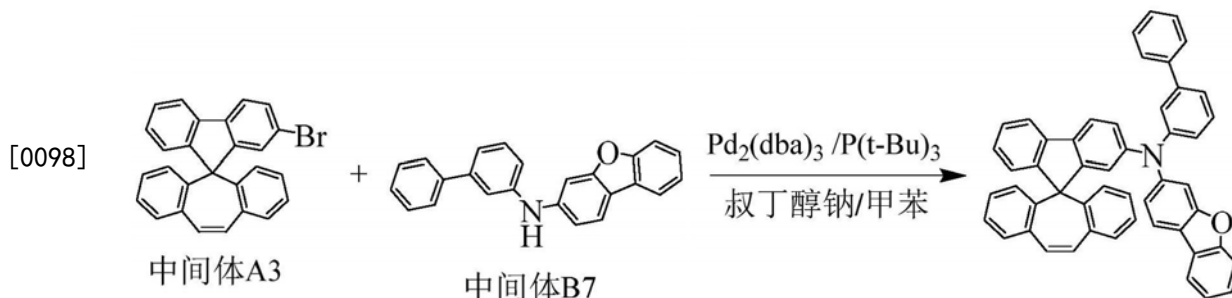
[0094] 实施例10:化合物38的合成:



[0096] 按实施例5中化合物3的合成方法制备,不同点在于用中间体A4代替中间体A6,中间体B6代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{NO}$):理论值:C,90.64;H,4.92;N,2.07;

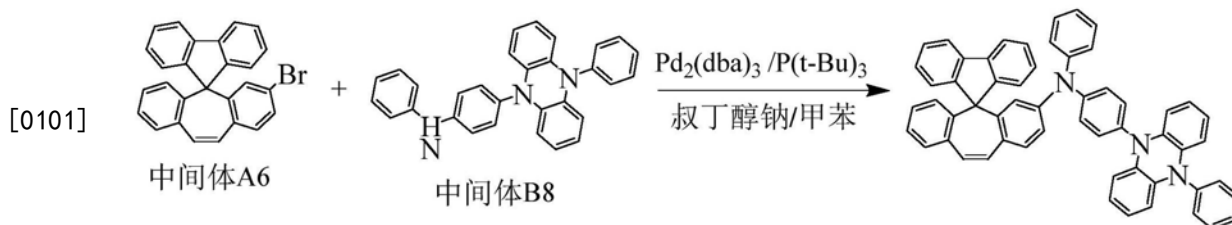
0, 2.37; 测试值: C, 90.65; H, 4.92; N, 2.06。HPLC-MS: 材料分子量为675.83, 实测分子量675.55。

[0097] 实施例11: 化合物48的合成:



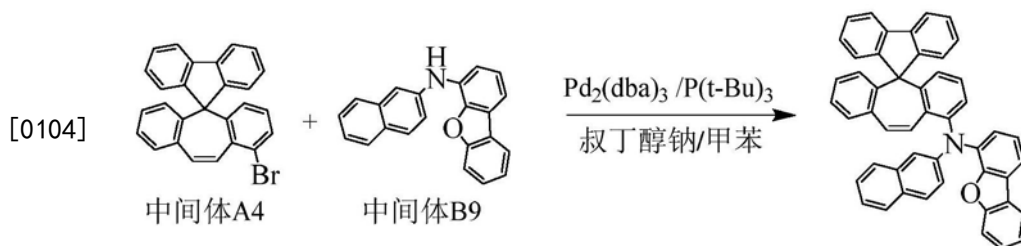
[0099] 按实施例5中化合物3的合成方法制备, 不同点在于用中间体A3代替中间体A6, 中间体B7代替中间体B1; 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{NO}$): 理论值: C, 90.64; H, 4.92; N, 2.07; 0, 2.37; 测试值: C, 90.63; H, 4.93; N, 2.07; 0, 2.37。HPLC-MS: 材料分子量为675.83, 实测分子量675.71。

[0100] 实施例12: 化合物61的合成:



[0102] 按实施例5中化合物3的合成方法制备, 不同点在于用中间体B8代替中间体B1; 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{N}_3$): 理论值: C, 89.38; H, 5.13; N, 5.49; 测试值: C, 89.39; H, 5.14; N, 5.47。HPLC-MS: 材料分子量为765.96, 实测分子量765.09。

[0103] 实施例13: 化合物76的合成:



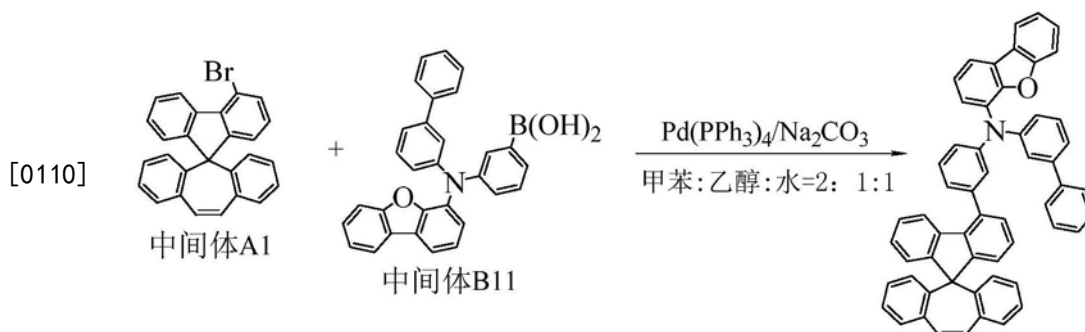
[0105] 按实施例5中化合物3的合成方法制备, 不同点在于用中间体A4代替中间体A6, 中间体B9代替中间体B1; 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{NO}$): 理论值: C, 90.57; H, 4.81; N, 2.16; 0, 2.46; 测试值: C, 90.55; H, 4.82; N, 2.15; 0, 2.48。HPLC-MS: 材料分子量为649.79, 实测分子量649.75。

[0106] 实施例14: 化合物111的合成:



[0108] 在250ml的三口瓶中,加入中间体0.01mol中间体A5、0.015mol中间体B10,用体积比为2:1的甲苯与乙醇的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入0.02mol Na₂CO₃水溶液(2M)、0.0001mol Pd(PPh₃)₄;将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.80%,收率74.3%。元素分析结构(分子式C₆₀H₄₁N₁O):理论值:C,90.99;H,5.22;N,1.77;O,2.02;测试值:C,90.98;H,5.21;N,1.78;O,2.03。HPLC-MS:材料分子量为791.99,实测分子量791.80。

[0109] 实施例15:化合物118的合成:



[0111] 按实施例14中化合物111的合成方法制备,不同点在于用中间体A1代替中间体A5,中间体B11代替中间体B10;元素分析结构(分子式C₅₇H₃₇N₁O):理论值:C,91.05;H,4.96;N,1.86;O,2.13;测试值:C,91.04;H,4.95;N,1.87;O,2.14。HPLC-MS:材料分子量为751.93,实测分子量751.58。

[0112] 实施例16:化合物124的合成:



[0114] 按实施例14中化合物111的合成方法制备,不同点在于用中间体A6代替中间体A5,中间体B12代替中间体B10;元素分析结构(分子式C₆₃H₄₁N₁O):理论值:C,91.39;H,4.99;N,1.69;O,1.93;测试值:C,91.37;H,4.98;N,1.71;O,1.94。HPLC-MS:材料分子量为828.03,实测分子量827.90。

[0115] 本发明化合物在发光器件中使用,可以作为电子阻挡层材料,也可以作为发光层主客体材料使用。对本发明上述实施例制备的化合物分别进行热性能、T1能级、HOMO能级及荧光量子效率(PLQY)的测试及折射率的测试,检测结果如表3所示。

[0116] 表3

化合物	Tg (°C)	Td (°C)	T1 (eV)	HOMO (ev)	折射率 (@525nm)	PLQY (%)	功能层
化合物 3	128	392	2.73	-5.51	1.92	/	电子阻挡层
化合物 6	134	392	2.74	-5.57	1.95	/	电子阻挡层
化合物 12	135	395	2.75	-5.59	2.03	91	发光层
化合物 20	135	397	2.76	-5.72	1.98	96	发光层
化合物 31	137	395	2.76	-5.73	1.90	97	发光层
化合物 38	130	390	2.74	-5.71	2.05	93	发光层
化合物 48	129	391	2.76	-5.68	1.91	96	发光层
化合物 61	138	400	2.77	-5.72	1.98	88	发光层
化合物 76	129	389	2.75	-5.74	2.01	92	发光层
化合物 111	139	410	2.76	-5.55	1.90	/	电子阻挡层
化合物 118	138	398	2.77	-5.56	1.92	/	电子阻挡层
化合物 124	140	412	2.77	-5.59	1.94	/	电子阻挡层

[0117] 注：上表中的“/”表示为未进行该项测试(电子阻挡层材料的荧光量子效率的高低对OLED器件性能的影响较小)；玻璃化温度Tg由示差扫描量热法(DSC,德国耐驰公司DSC204F1示差扫描量热仪)测定,升温速率10°C/min;热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度,在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定,氮气流量为20mL/min;三线态能级T1是由日立的F4600荧光光谱仪测试,材料的测试条件为 2×10^{-5} 的甲苯溶液;折射率是由椭偏仪(美国J.A.Woollam Co.型号:ALPHA-SE)在大气环境下测量;荧光量子效率采用日本HAMAMATSU公司的Quantaurs-QY(C13534-11)进行鉴定;最高占据分子轨道HOMO能级及最低占据分子轨道LUMO能级是由光电子发射谱仪(AC-2型PESA)测试,测试为大气环境。

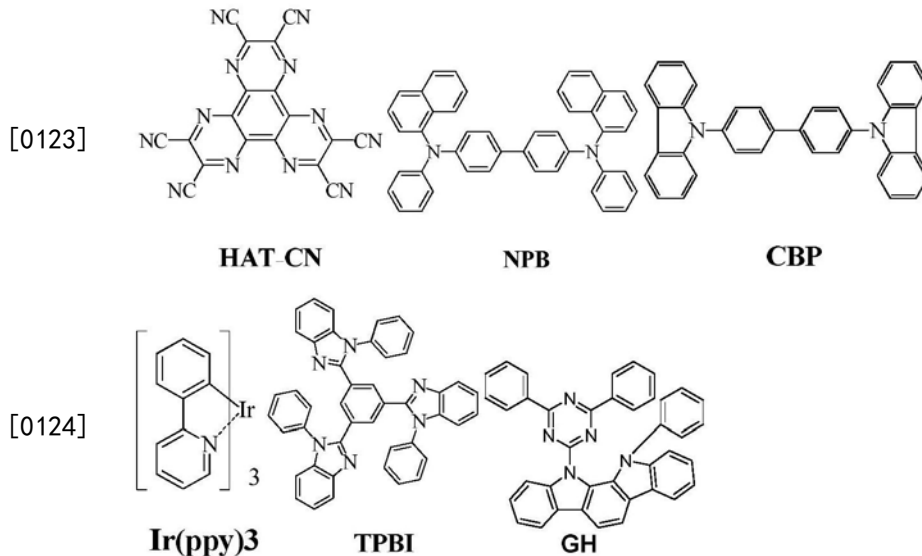
[0119] 由上表数据可知,本发明的有机化合物具有高的玻璃转化温度,可提高材料膜相态稳定性,进一步提高器件使用寿命;具有高的T1能级,可以阻挡发光层能量损失,从而提升器件发光效率;合适的HOMO能级可以解决载流子的注入问题,可降低器件电压;较高的荧光量子效率和折射率,可提高OLED器件的发光效率。因此,本发明以螺二苯并环庚烯芴为核心的化合物在应用于OLED器件的不同功能层后,可有效提高器件的发光效率及使用寿命。

[0120] 以下通过器件实施例1~12和比较例1详细说明本发明合成的OLED材料在器件中的应用效果。本发明所述器件实施例1~12与器件实施例1相比所述器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是对器件中的发光层的主体材料或电子阻挡层材料做了更换。各实施例所得器件的性能测试结果如表4所示。

[0121] 器件实施例1

[0122] 如图1所示,一种电致发光器件,其制备步骤包括:a)清洗透明基板层1上的ITO阳极层2,分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;b)在ITO阳极层2上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴注入层材料HAT-CN,厚度为10nm,这层

作为空穴注入层3;c)在空穴注入层3上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴传输层材料NPB,厚度为60nm,该层为空穴传输层4;d)在空穴传输层材料4之上,通过真空蒸镀的方式蒸镀NPB,厚度为20nm,该层为电子阻挡层5;e)在电子阻挡层5之上蒸镀发光层6,使用本发明化合物12作为主体材料,Ir(ppy)₃作为掺杂材料,Ir(ppy)₃和化合物12的质量比为1:9,厚度为30nm;f)在发光层6之上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子传输材料TPBI,厚度为40nm,这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层7使用;g)在空穴阻挡层/电子传输层7之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm,该层为电子注入层8;h)在电子注入层8之上,真空蒸镀阴极Al(100nm),该层为阴极反射电极层9;按照上述步骤完成电致发光器件的制作后,测量器件的电流效率和寿命,其结果见表4所示。相关材料的分子结构式如下所示:



[0125] 器件实施例2:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物20,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物20和Ir(ppy)₃的质量比为90:10。器件实施例3:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物31,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物31和Ir(ppy)₃的质量比为92:8。器件实施例4:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物38,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物38和Ir(ppy)₃的质量比为88:12。器件实施例5:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物48和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物48和GH和Ir(ppy)₃三者质量比为60:30:10。器件实施例6:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物61和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物61、GH和Ir(ppy)₃三者质量比为60:30:10。器件实施例7:电致发光器件的发光层主体材料变为本发明制备的化合物76和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物76、GH和Ir(ppy)₃三者质量比为60:30:10。器件实施例8:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物3,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)₃的质量比为90:10。器件实施例9:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物6,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)₃的质量比为88:12。器件实施例10:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物111,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)₃的质量比为90:10。器件实施例11:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物118,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)₃的质量比为80:20。器件实施例12:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物124,电致发光器件的发光层主体材

料变为CBP,CBP和Ir(ppy)₃的质量比为80:20。器件比较例1:电致发光器件的电子阻挡层材料为NPB,电致发光器件的发光层主体材料为CBP,所得电致发光器件的检测数据见表4所示。

[0126] 表4

编号	电流效率 (cd/A)	色彩	LT95寿命(Hr)@5000nits
器件实施例1	47.6	绿光	38.1
器件实施例2	49.4	绿光	39.9
器件实施例3	47.9	绿光	35.9
器件实施例4	46.4	绿光	39.7

[0127]

器件实施例5	57.9	绿光	34.5
器件实施例6	53.7	绿光	31.9
器件实施例7	56.7	绿光	33.3
器件实施例8	44.8	绿光	38.7
器件实施例9	47.5	绿光	36.2
器件实施例10	46.8	绿光	39.5
器件实施例11	43.7	绿光	30.8
器件实施例12	47.7	绿光	38.7
器件比较例1	28	绿光	2.5

[0128]

[0129] 注:寿命测试系统为本发明所有权人与上海大学共同研究的OLED器件寿命测试仪。

[0130] 由表4的结果可以看出,本发明制备的含有螺二苯并环庚烯芴的化合物可应用于OLED发光器件制作,并且与器件比较例相比,无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观,特别是器件的寿命衰减获得较大的提升。

[0131] 进一步的本发明材料制备的OLED器件在低温下工作时效率也比较稳定,将器件实施例1、5、11和器件比较例1在-10~80℃区间进行效率测试,所得结果如表5和图2所示。

[0132] 表5

温度(℃) 电流效率 (cd/A)	温度(℃)									
	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
器件实施例1	45.3	46.5	47.2	47.6	48.3	48.9	50.3	49.6	48.8	49.1
器件实施例5	55.3	56.0	56.8	57.9	58.6	59.5	60.7	60.4	59.6	60.2
器件实施例11	41.2	42.1	42.7	43.7	44.5	45.1	45.5	45.7	45.2	44.8
器件比较例1	23.5	25.1	27.1	28.0	28.5	28.9	28.9	27.1	25.3	22.4

[0133]

[0134] 从表5和图2的数据可知,器件实施例1、5、11为本发明材料和已知材料搭配的器件结构,和器件比较例1相比,不仅低温效率高,而且在温度升高过程中,效率平稳升高。

[0135] 综上,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。

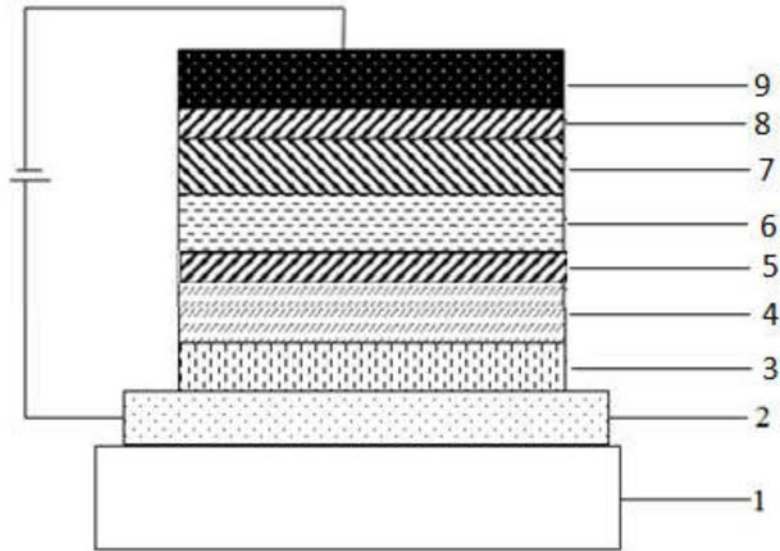


图1

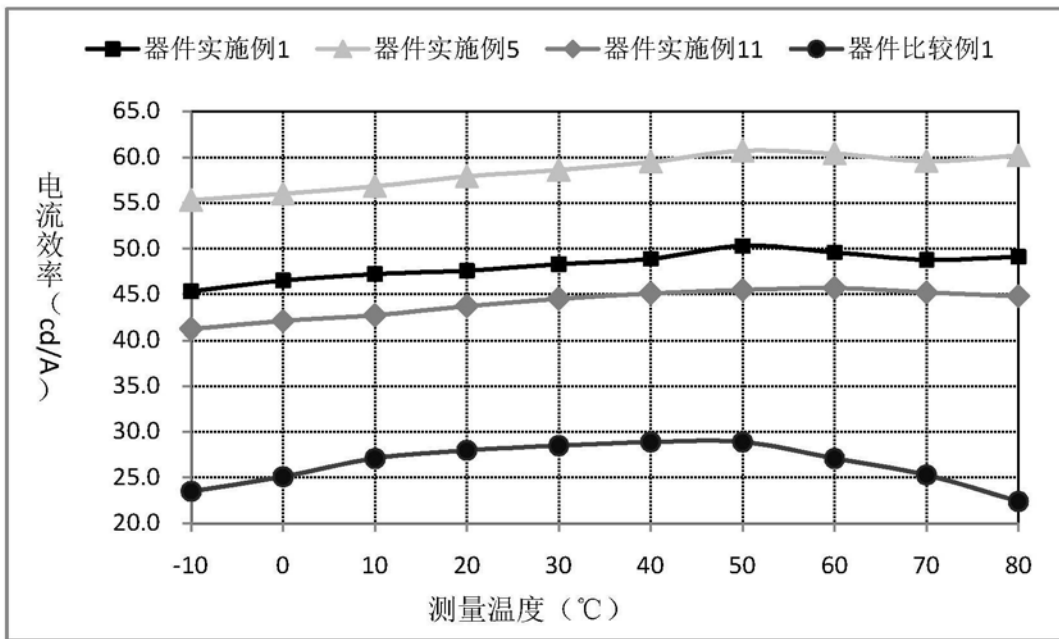


图2