



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110835305 A

(43)申请公布日 2020.02.25

(21)申请号 201910552085.7

C07D 311/80(2006.01)

(22)申请日 2019.06.25

C07D 221/08(2006.01)

(66)本国优先权数据

C07D 221/20(2006.01)

201810940446.0 2018.08.17 CN

C07D 219/02(2006.01)

(71)申请人 江苏三月光电科技有限公司

C07D 311/96(2006.01)

地址 214112 江苏省无锡市新区新洲路210号

C07D 307/77(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(72)发明人 王芳 张小庆 李崇 赵四杰

H01L 51/54(2006.01)

(51)Int.Cl.

C07C 211/61(2006.01)

C07C 211/54(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07D 209/88(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

权利要求书28页 说明书47页 附图1页

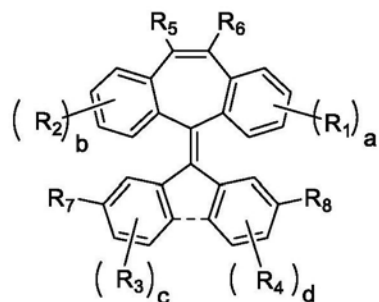
(54)发明名称

一种含二苯并环庚烯的有机化合物及其制备方法和其应用

发光功能层材料使用时,搭配本发明范围内的支链可有效提高激子利用率和辐射效率。

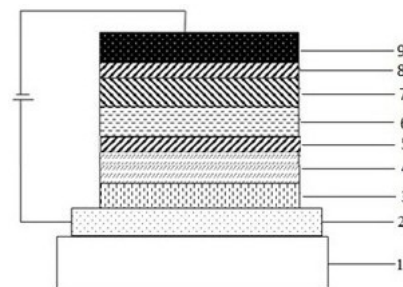
(57)摘要

本发明涉及一种含二苯并环庚烯的有机化合物及其制备方法和应用,属于半导体技术领域,本发明提供化合物的结构如通式(1)所示:



本发明还公开了

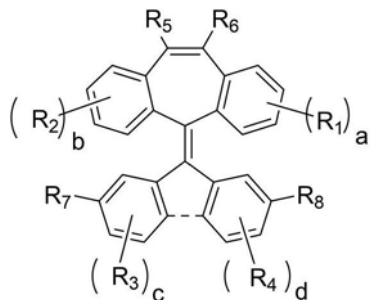
通式(1)



CN 110835305 A

上述化合物的制备方法及其应用。本发明提供的化合物具有较强的空穴传输能力,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

1. 一种含二苯并环庚烯的有机化合物,其特征在于,该化合物的结构如通式(1)所示:

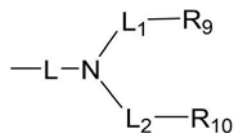


通式(1)

其中,-----表示为两个基团连接或不连接;

a、b、c、d分别表示为数字1或2;

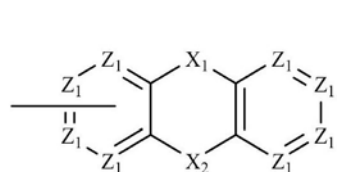
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>分别独立地表示为氢原子、氰基、卤素、C<sub>1-20</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基或通式(2)所示结构;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>相同或者不同,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>至少有一个表示为通式(2)所示结构;且当-----表示为两个基团连接时,R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>不表示为通式(2)所示结构;



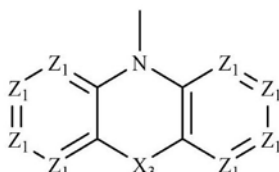
通式(2)

通式(2)中,所述L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>分别独立的表示为单键、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>亚芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元亚杂芳基中的一种;

所述R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>分别独立的表示为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的吡啶基、通式(3)或通式(4)所示结构;且当R<sub>9</sub>或R<sub>10</sub>表示为通式(4)所示结构时,L<sub>1</sub>或L<sub>2</sub>不表示为单键;且当L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>表示为单键时,R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>不同时为苯基;



通式(3)



通式(4)

所述X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>分别独立的表示为-O-、-S-、-C(R<sub>12</sub>)(R<sub>13</sub>)-、-N(R<sub>14</sub>)-或-Si(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>)-;X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>还可以表示为单键;

所述Z<sub>1</sub>分别独立的表示氮原子或C-R<sub>17</sub>;且当L<sub>1</sub>或L<sub>2</sub>与Z<sub>1</sub>键合的情况下,所述基团Z<sub>1</sub>表示为碳原子;

所述R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>分别独立的表示C<sub>1-20</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基中的一种;R<sub>12</sub>与R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>与R<sub>16</sub>可相互连接成环;

所述R<sub>17</sub>表示为氢原子、氰基、卤素、C<sub>1-20</sub>的烷基、C<sub>2-20</sub>的烯烃基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳

基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基中的一种；相邻两个或多个R<sub>17</sub>还可相互键结成环；

其中取代上述可取代基团的取代基任选自卤素、氰基、C<sub>1-20</sub>的烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的5至30元杂芳基中的一种或多种；

其中所述杂原子任选自氧原子、硫原子或氮原子中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的有机化合物，其特征在于，所述R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>分别独立地表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基或通式(2)所示结构中的一种；

所述R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>分别独立地表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基或吡啶基；

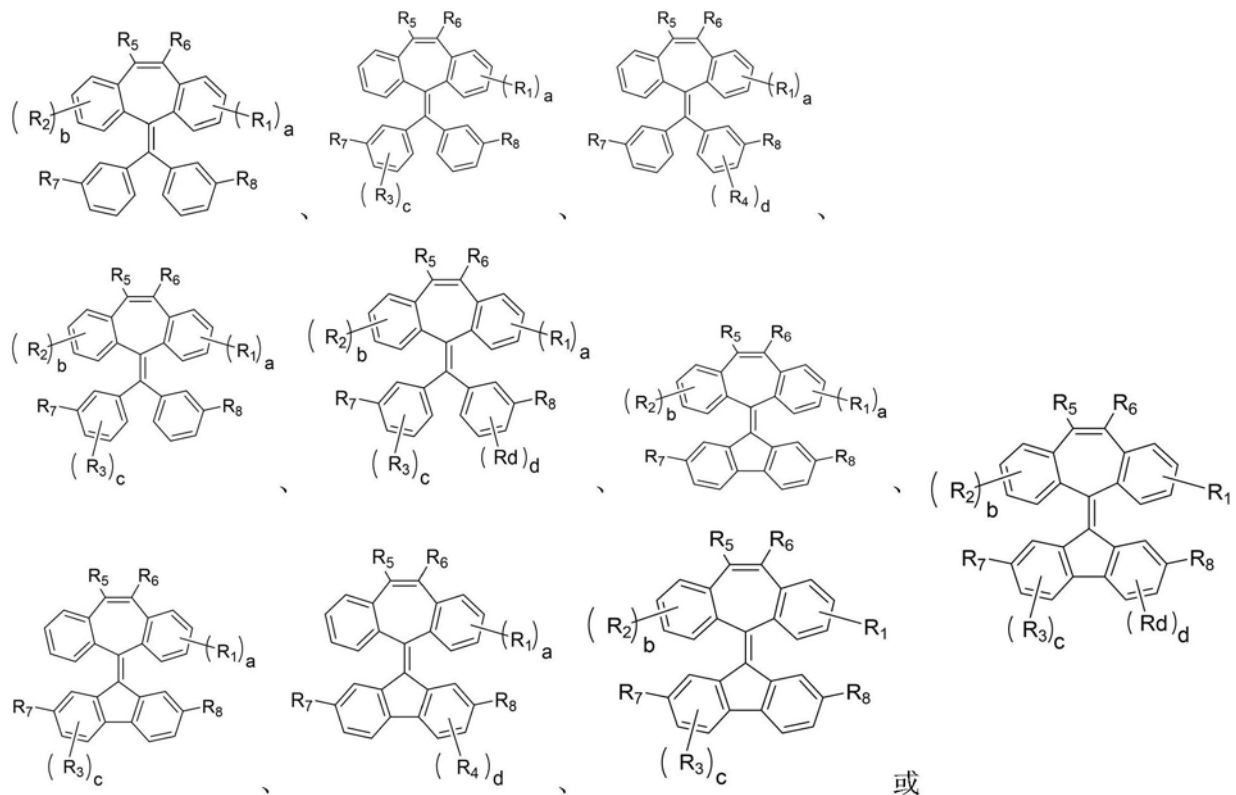
所述L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>分别独立的表示为单键、取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚联苯基、取代或未取代的亚吡啶基、取代或未取代的亚苯并呋喃基、取代或未取代的亚咪唑基；

所述R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>分别独立的表示为甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基或吡啶基；R<sub>12</sub>与R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>与R<sub>16</sub>可相互连接成环；

所述R<sub>17</sub>表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基、咪唑基或噻吩基；相邻两个或多个R<sub>17</sub>可相互键结成环；

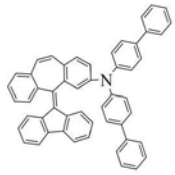
所述取代基团的取代基任选自氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基或呋喃基中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的有机化合物，其特征在于，所述化合物可表示为下列通式：

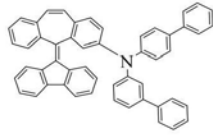


中任一个。

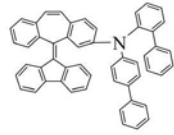
4. 根据权利要求1所述的有机化合物，其特征在于，所述化合物具体结构为：



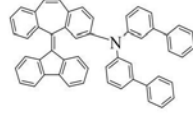
(1)



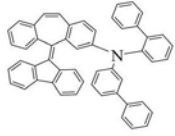
(2)



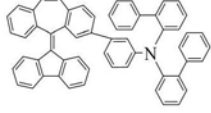
(3)



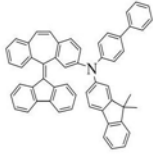
(4)



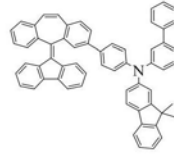
(5)



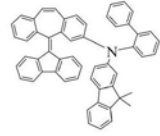
(6)

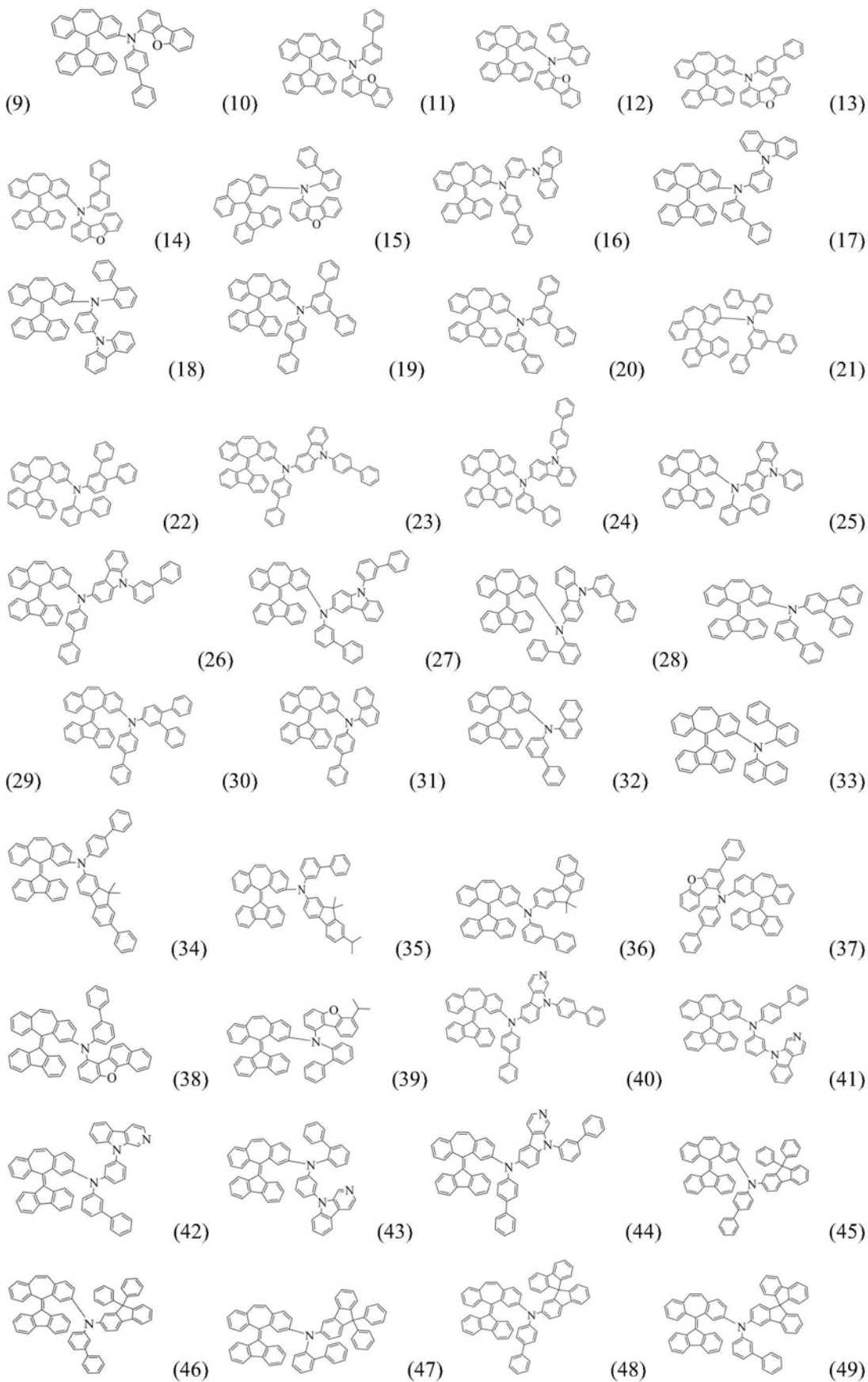


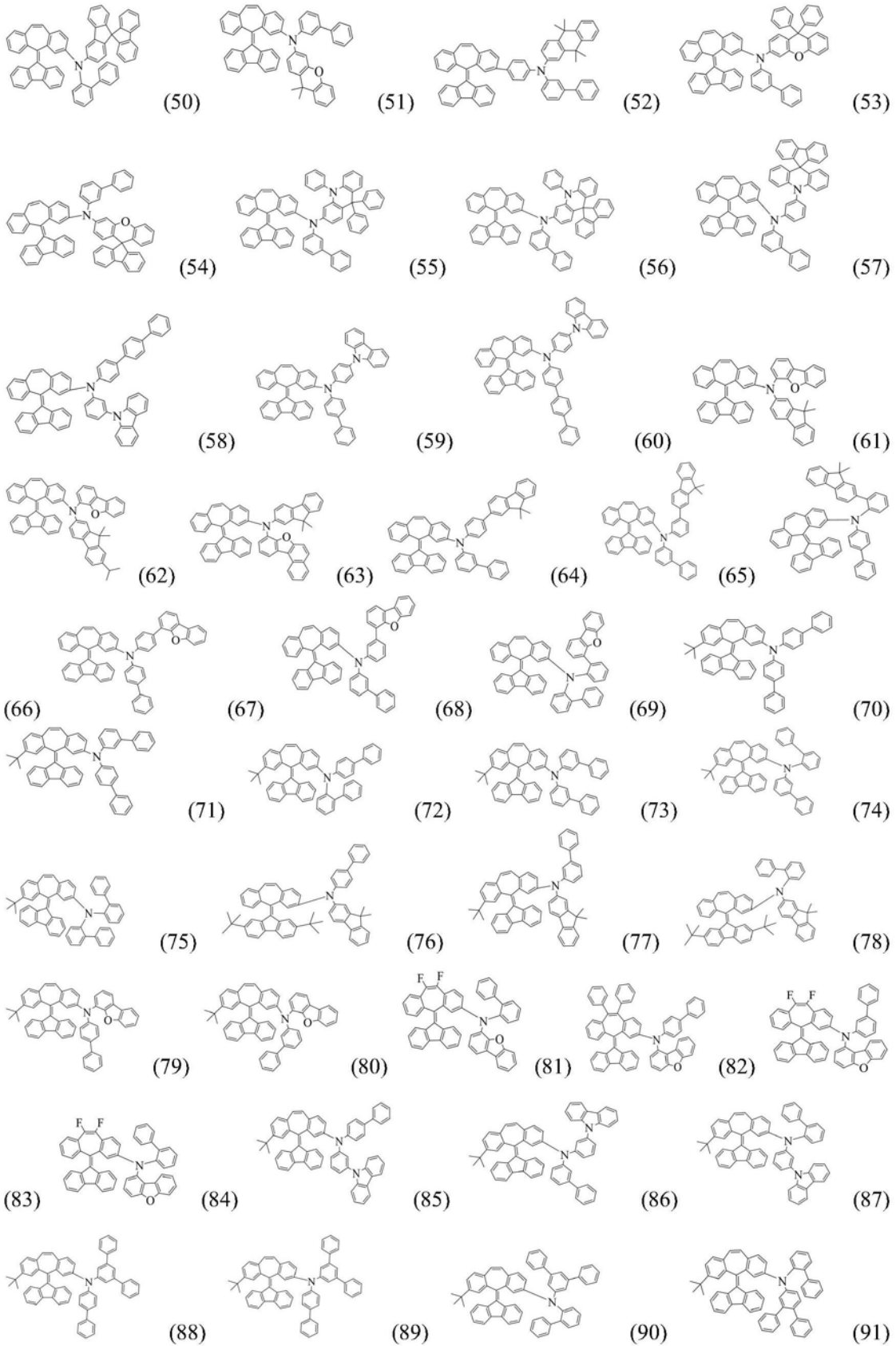
(7)

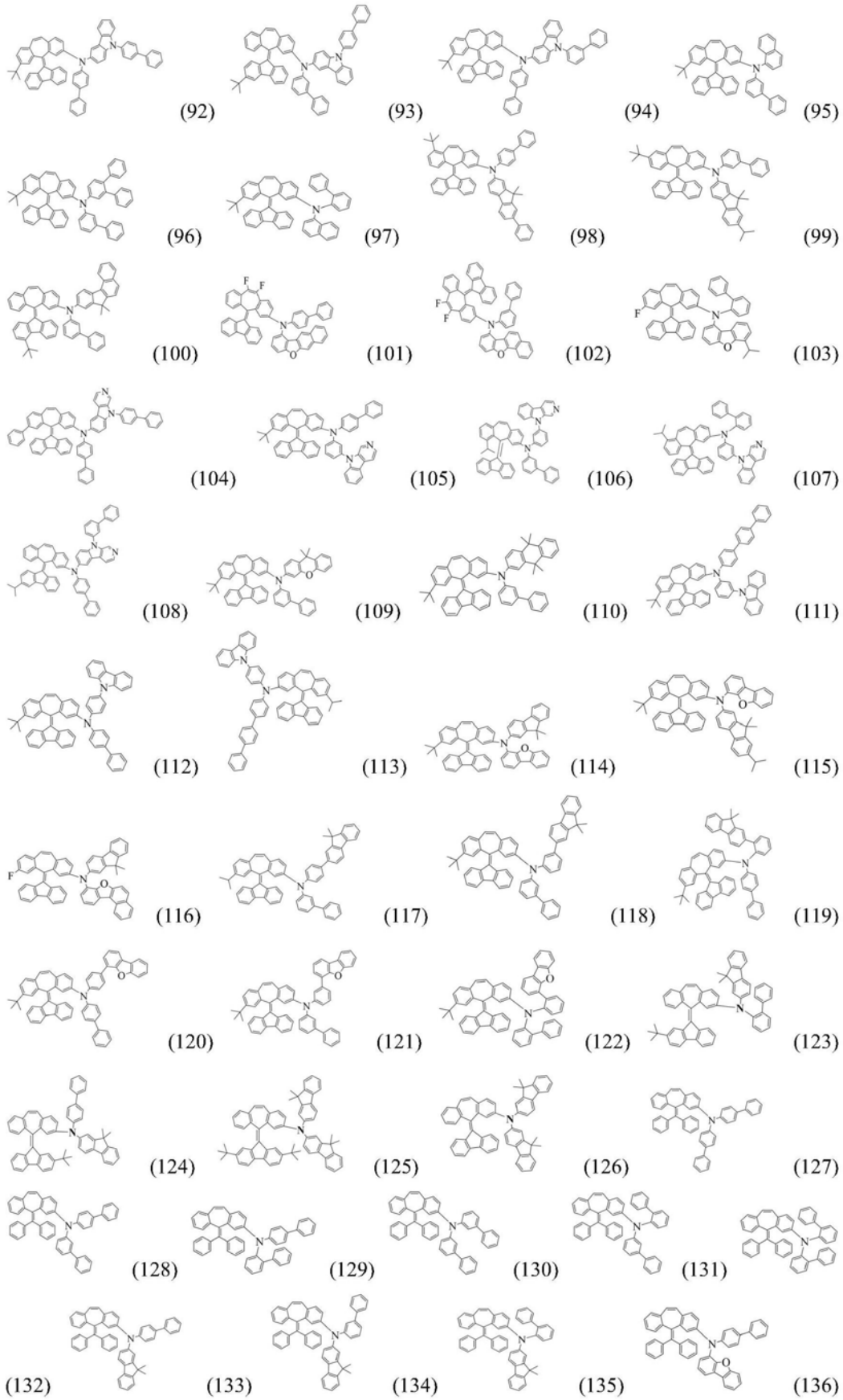


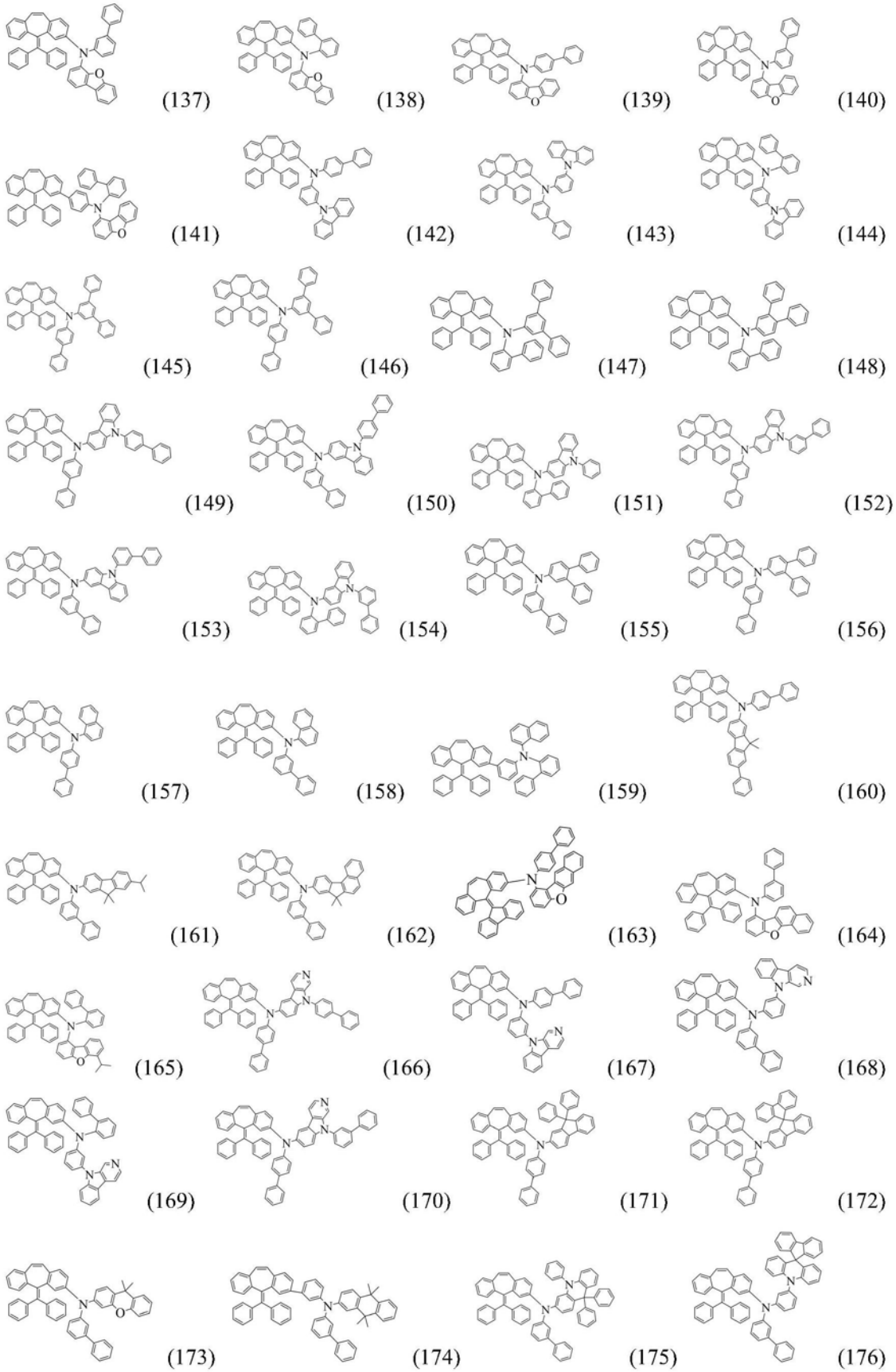
(8)



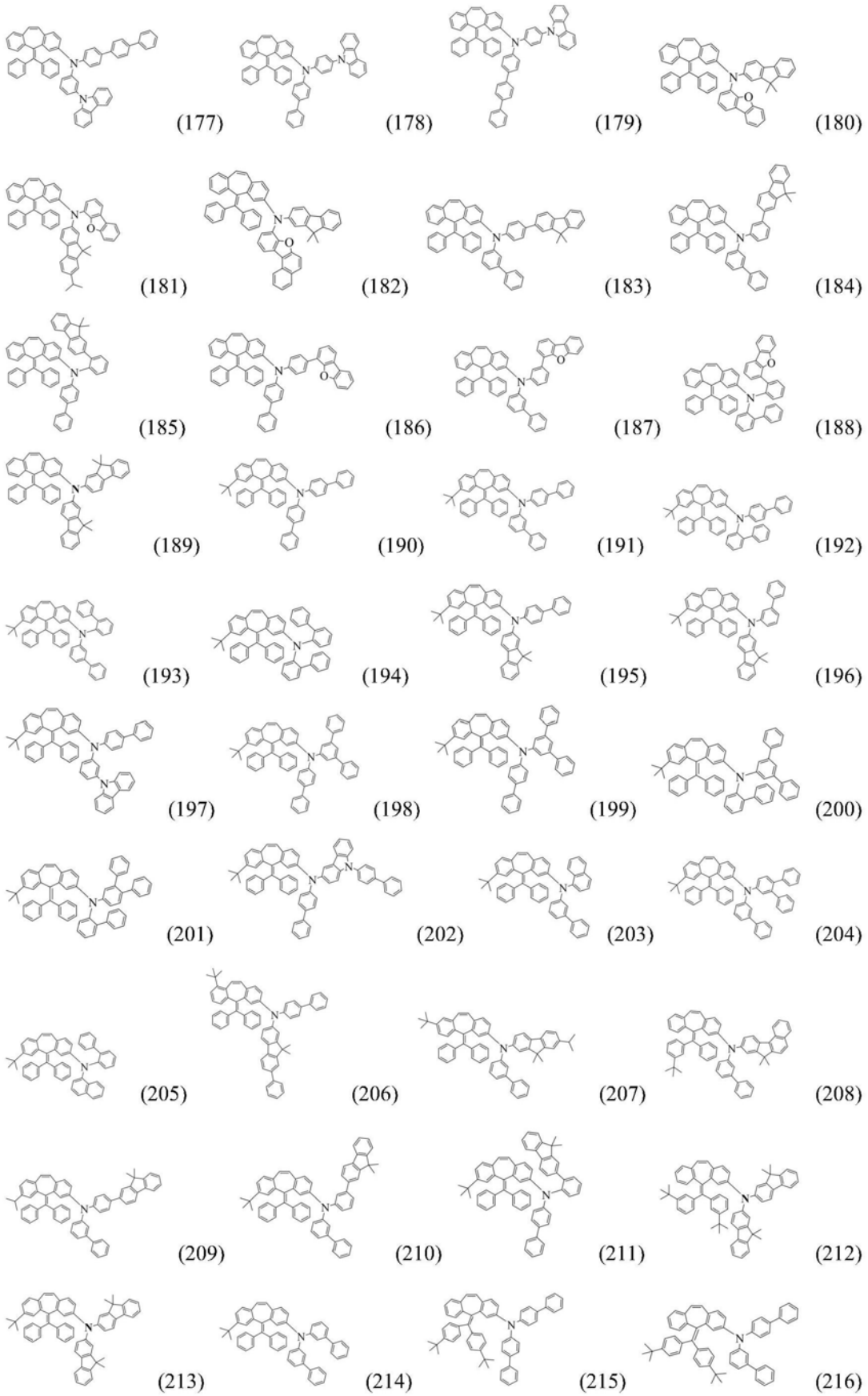


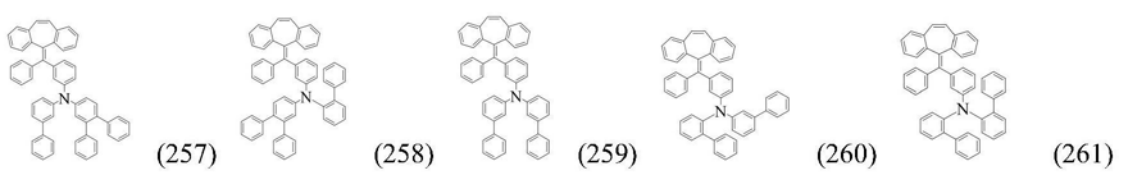
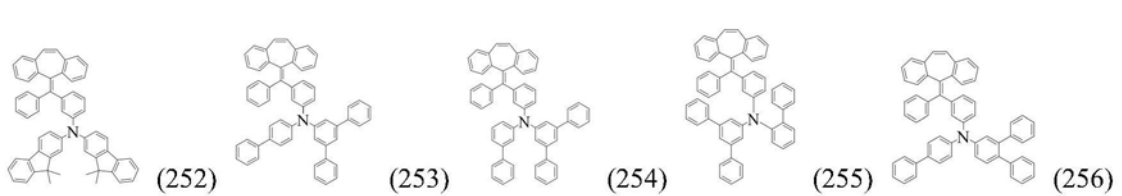
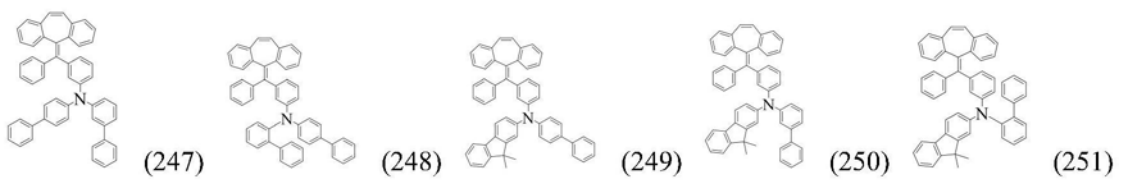
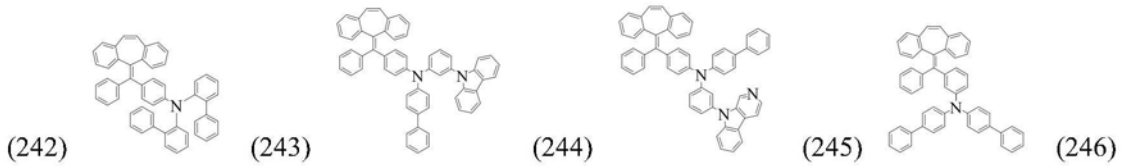
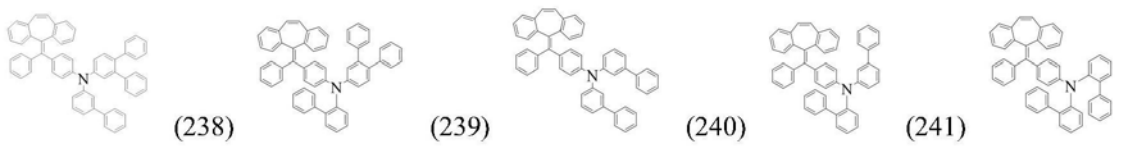
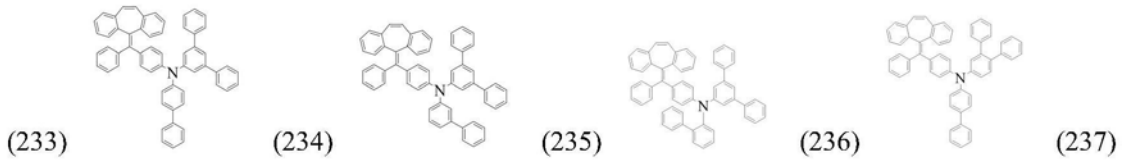
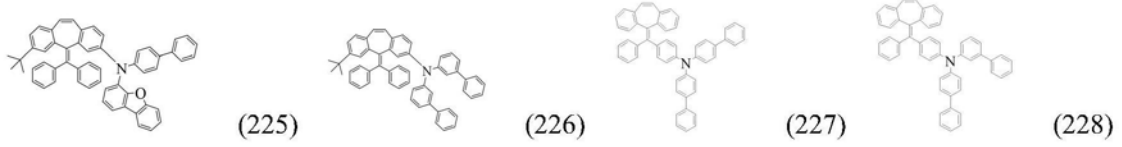
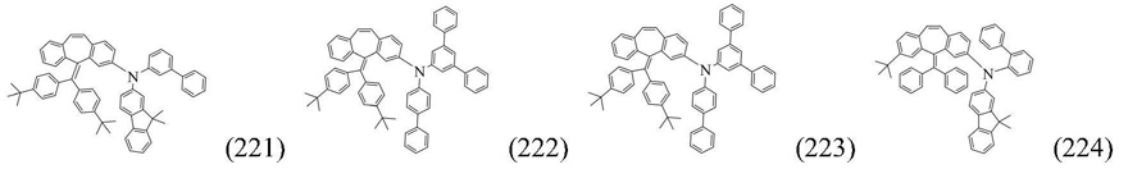
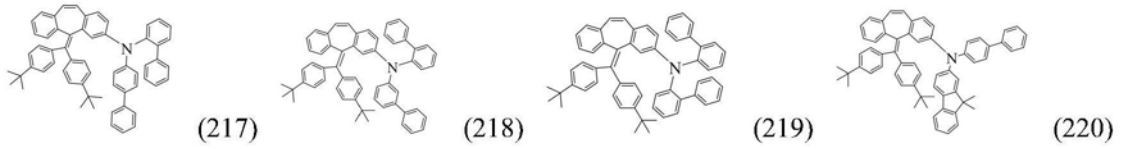


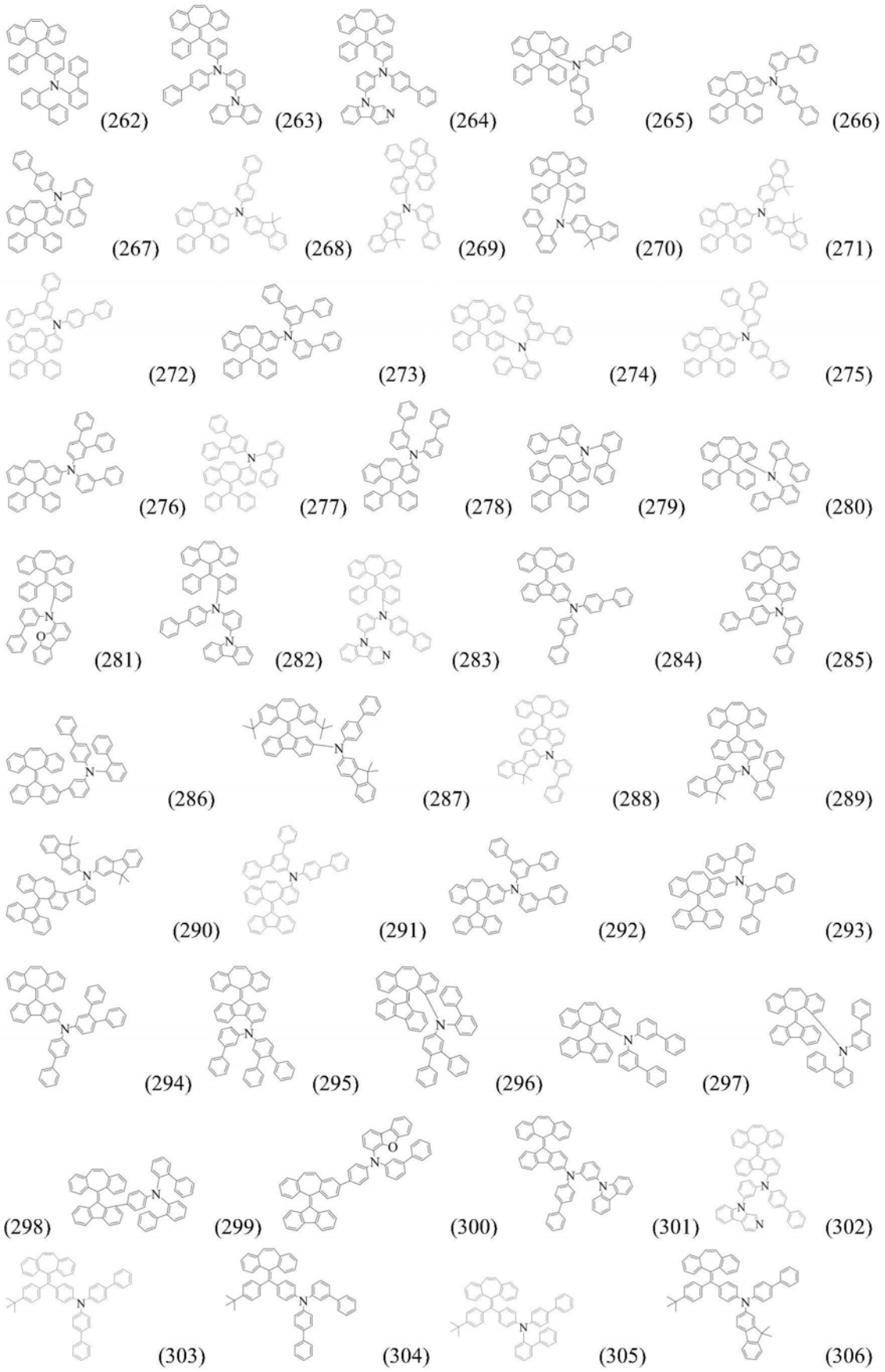


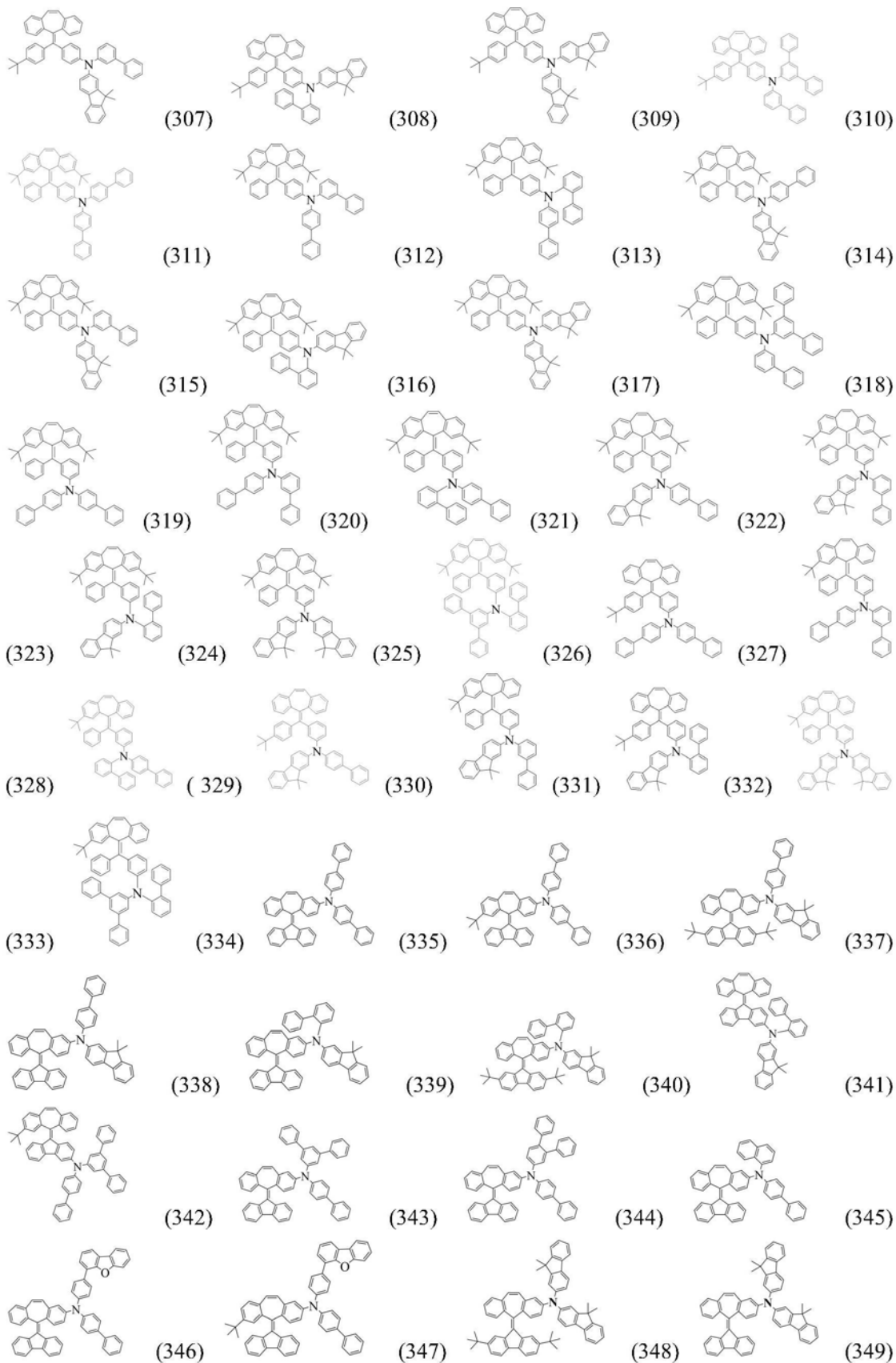


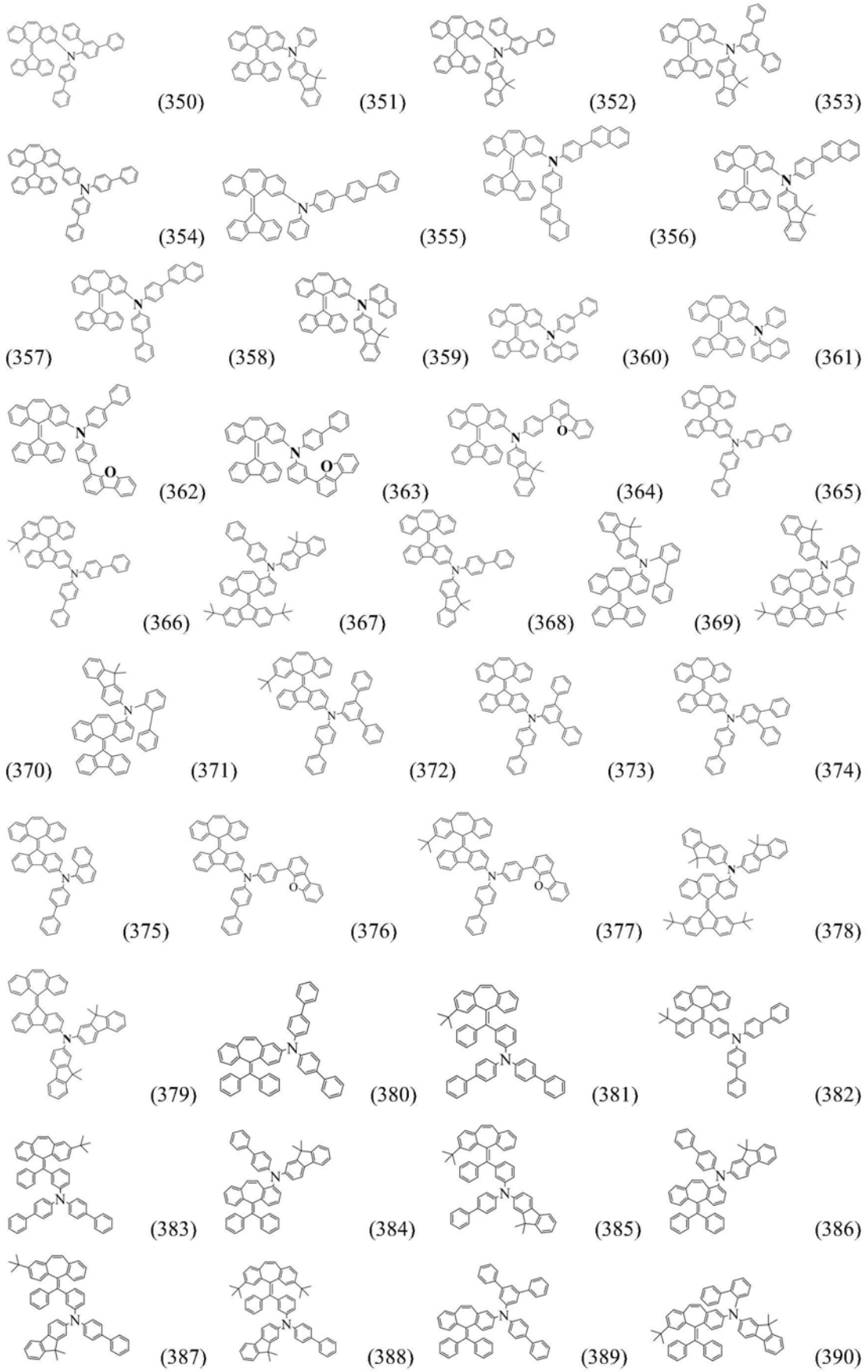


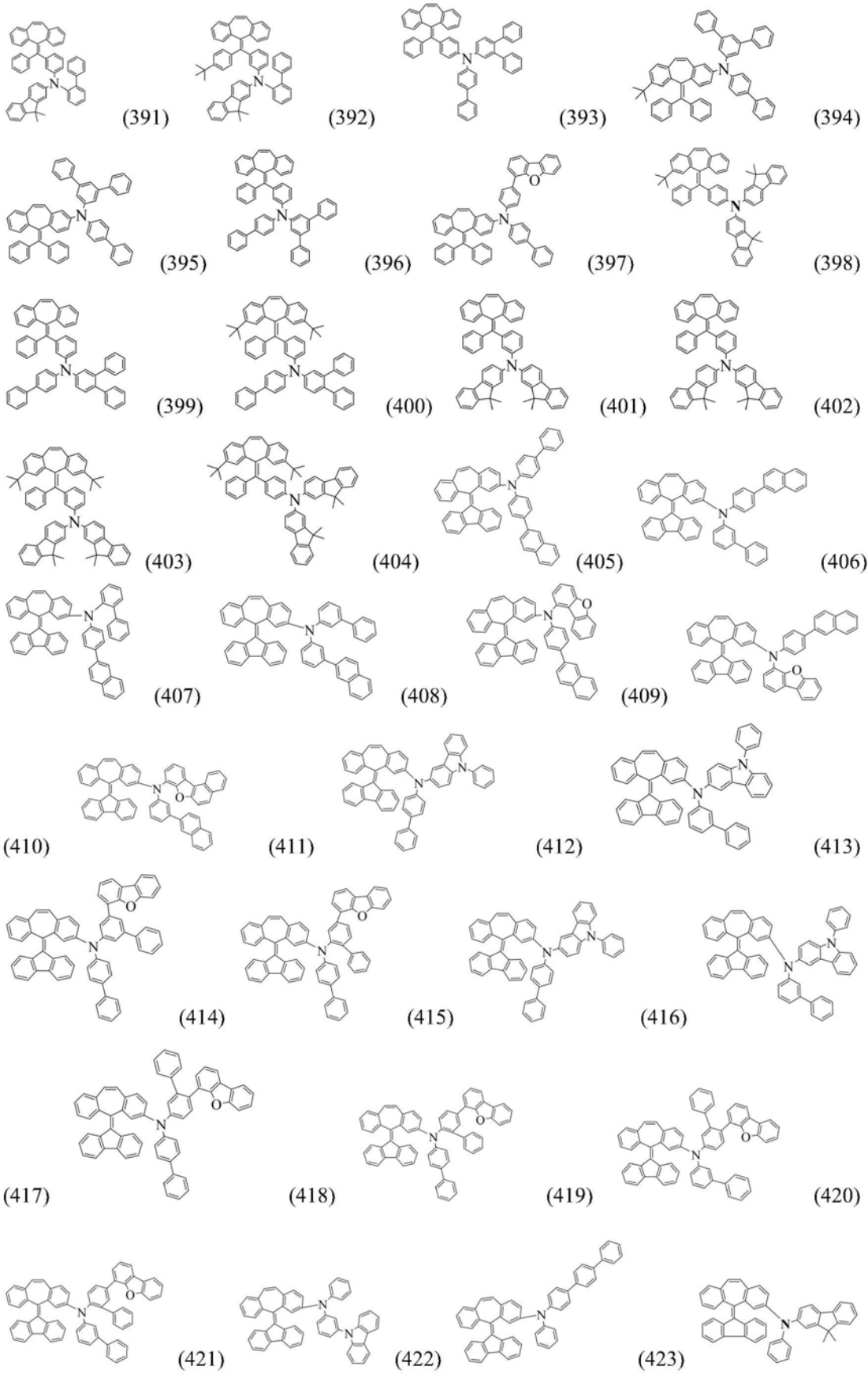


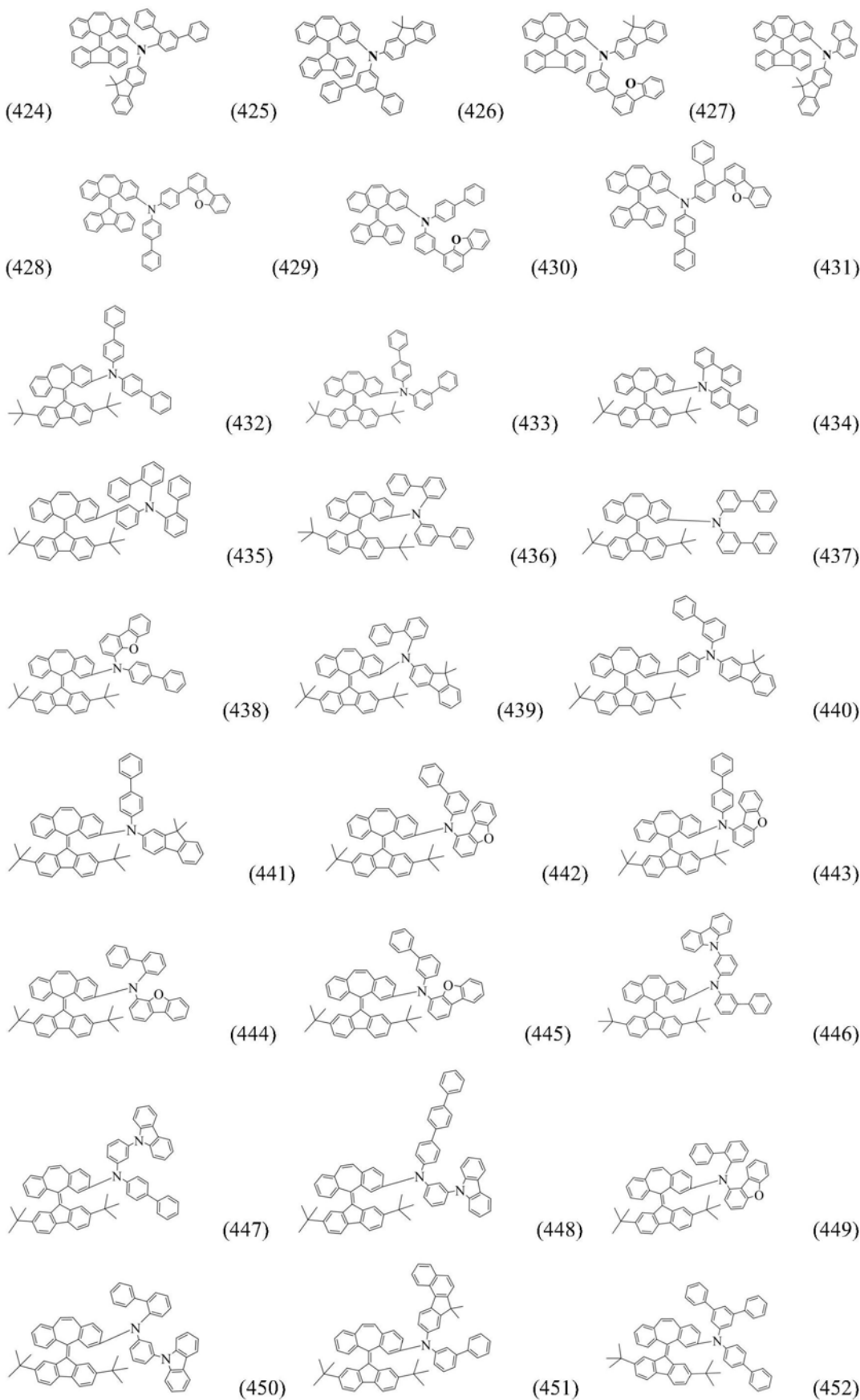


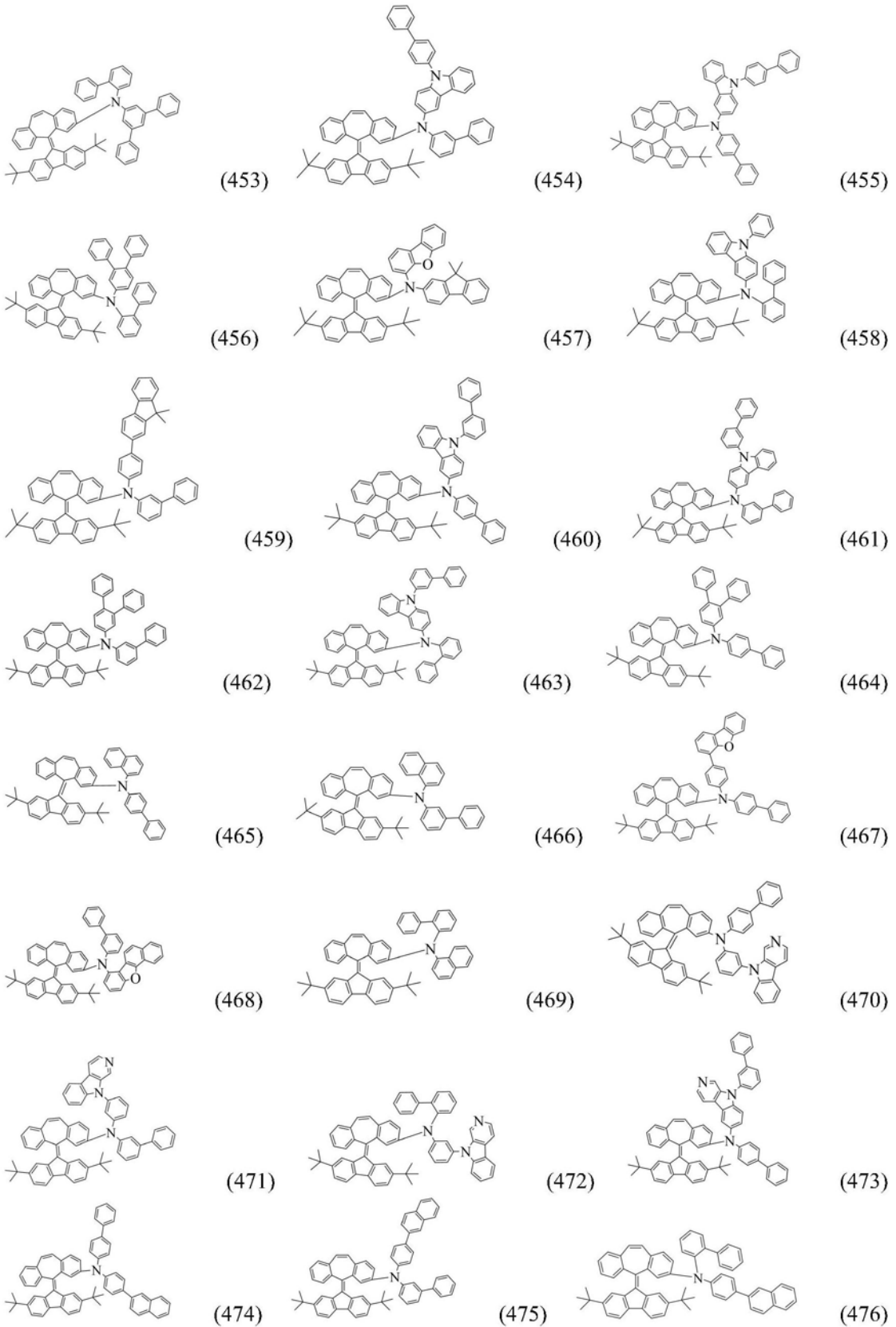




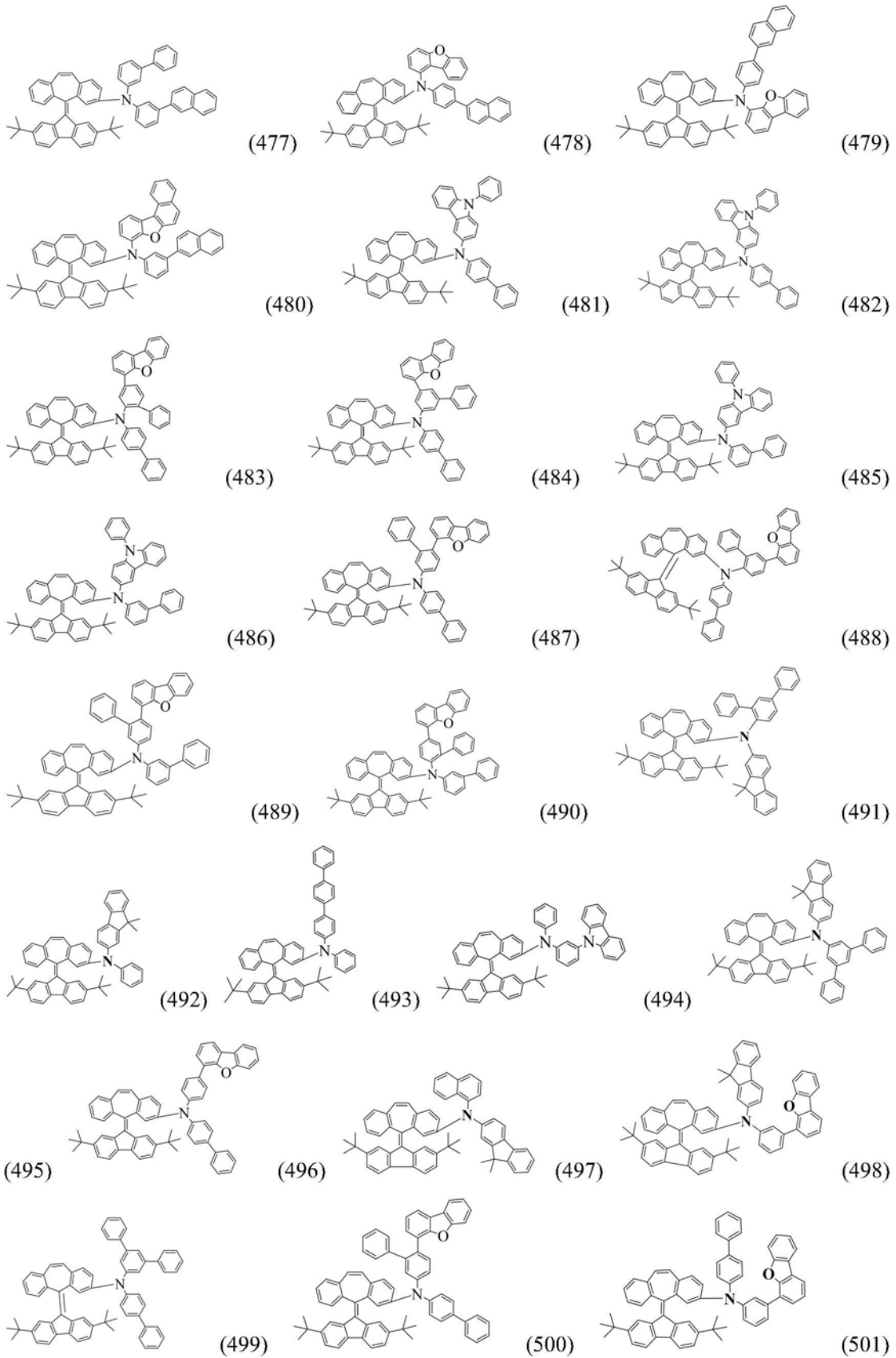


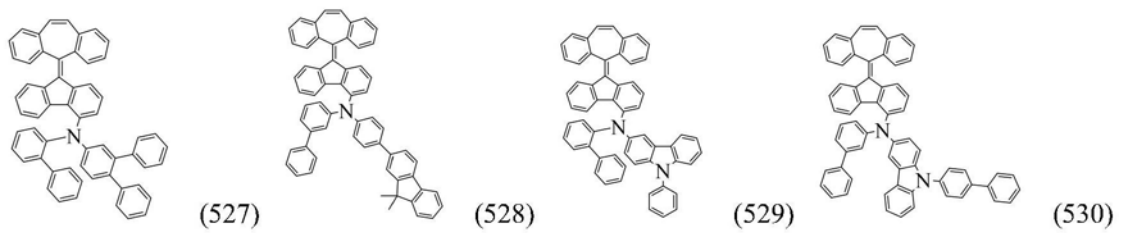
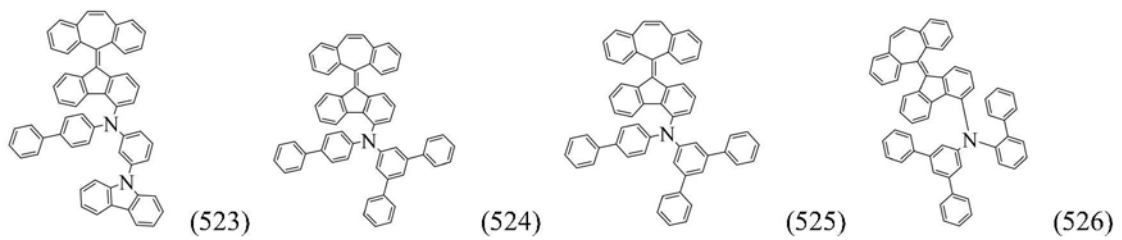
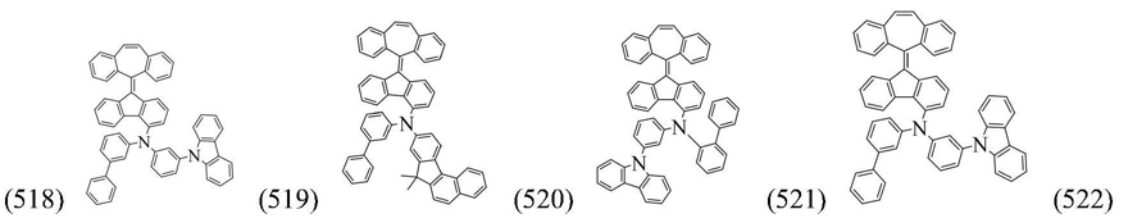
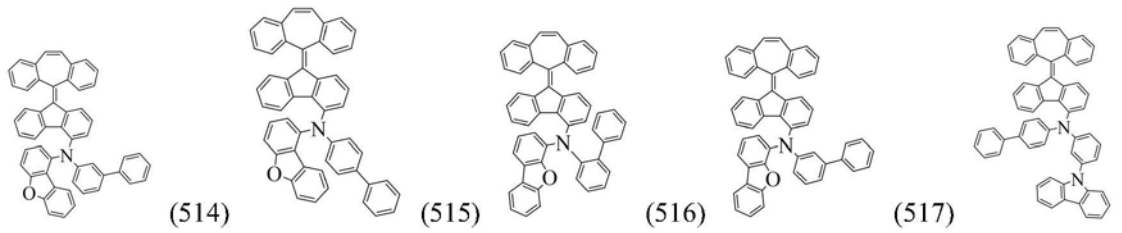
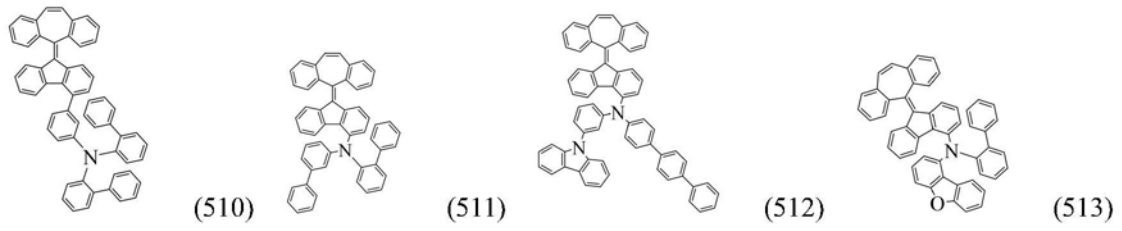
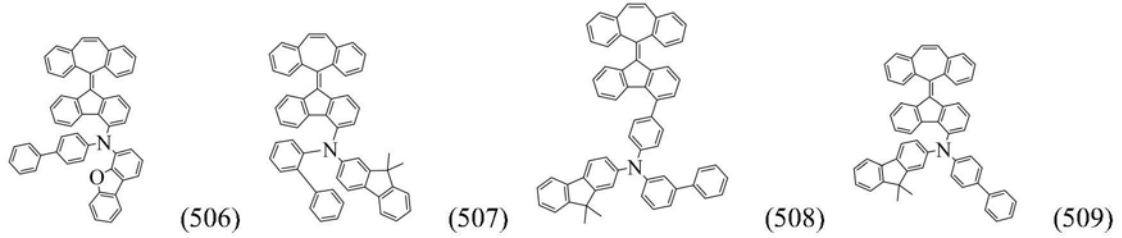
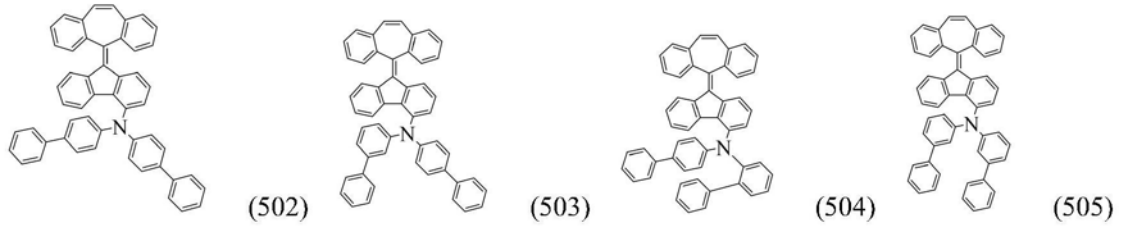


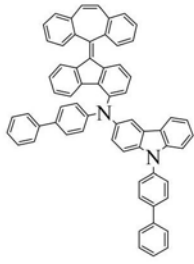




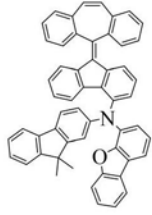




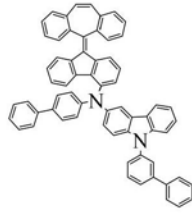




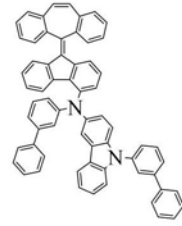
(531)



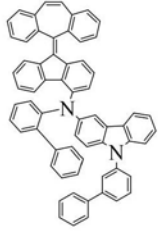
(532)



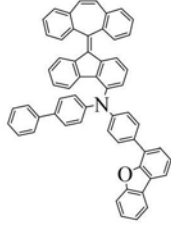
(533)



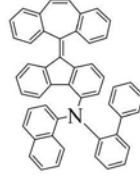
(534)



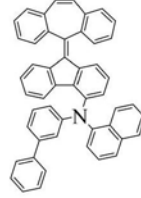
(535)



(536)



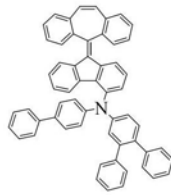
(537)



(538)



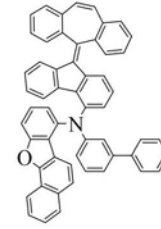
(539)



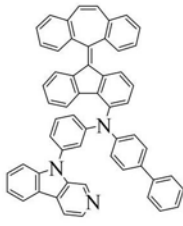
(540)



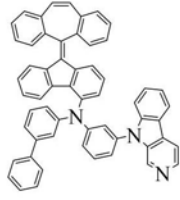
(541)



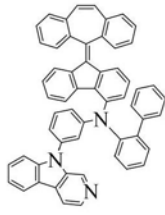
(542)



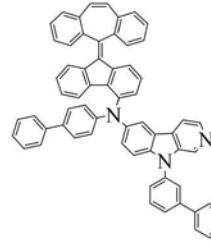
(543)



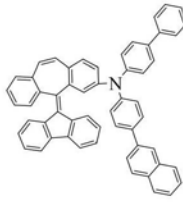
(544)



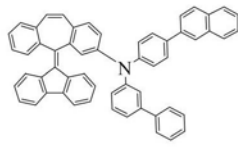
(545)



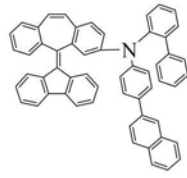
(546)



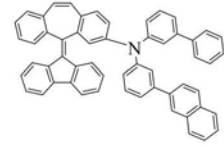
(547)



(548)



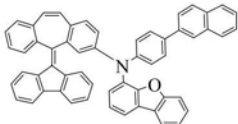
(549)



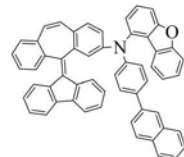
(550)



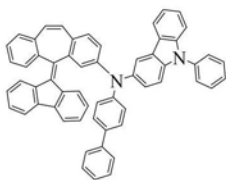
(551)



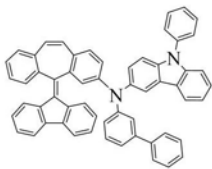
(552)



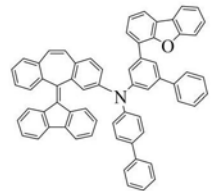
(553)



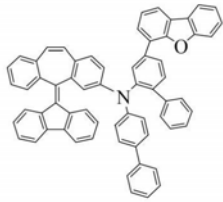
(554)



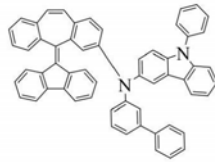
(555)



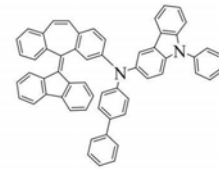
(556)



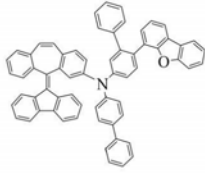
(557)



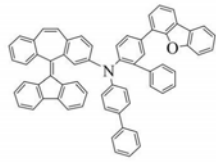
(558)



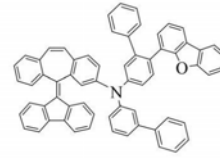
(559)



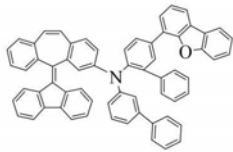
(560)



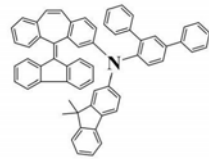
(561)



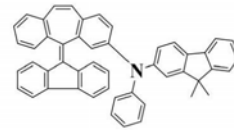
(562)



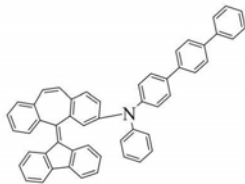
(563)



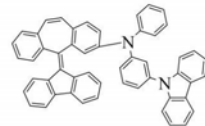
(564)



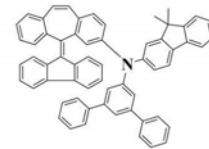
(565)



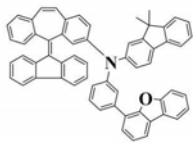
(566)



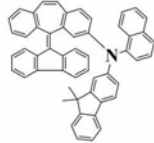
(567)



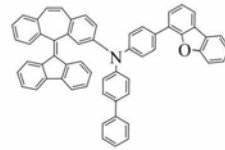
(568)



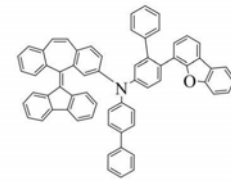
(569)



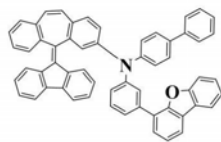
(570)



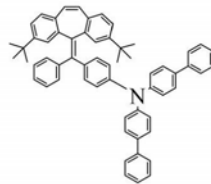
(571)



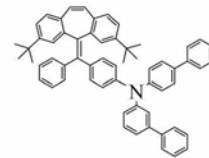
(572)



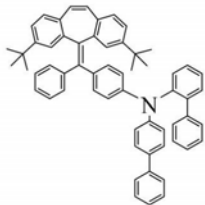
(573)



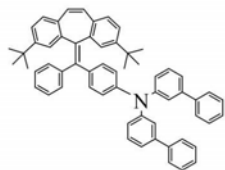
(574)



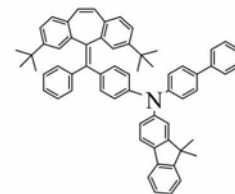
(575)



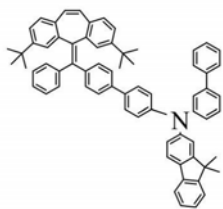
(576)



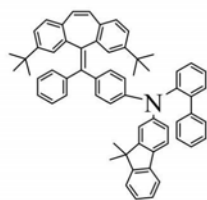
(577)



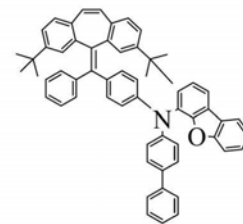
(578)



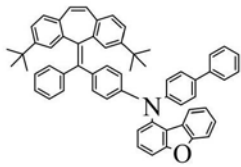
(579)



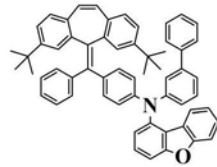
(580)



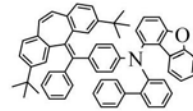
(581)



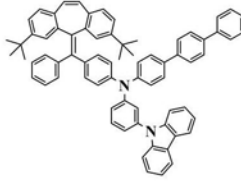
(582)



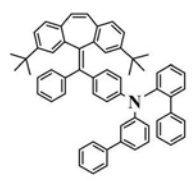
(583)



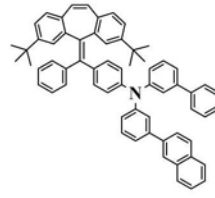
(584)



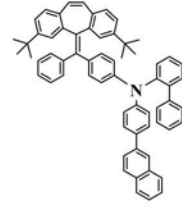
(585)



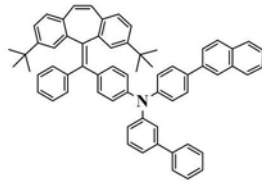
(586)



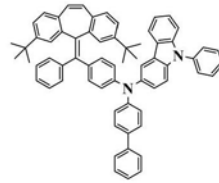
(587)



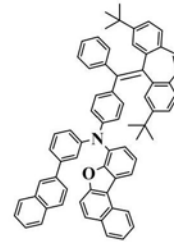
(588)



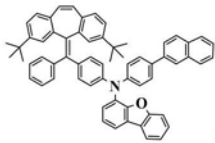
(589)



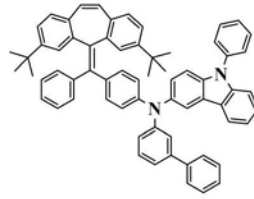
(590)



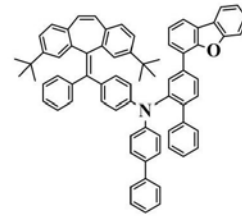
(591)



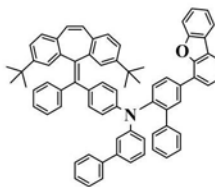
(592)



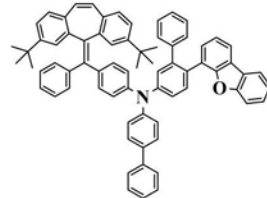
(593)



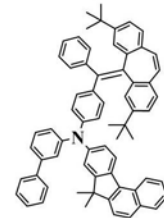
(594)



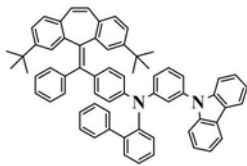
(595)



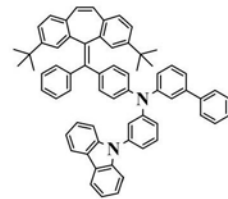
(596)



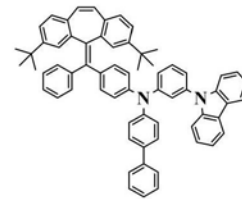
(597)



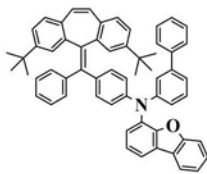
(598)



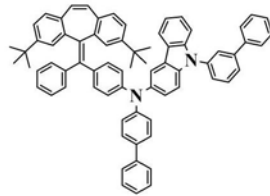
(599)



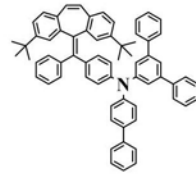
(600)



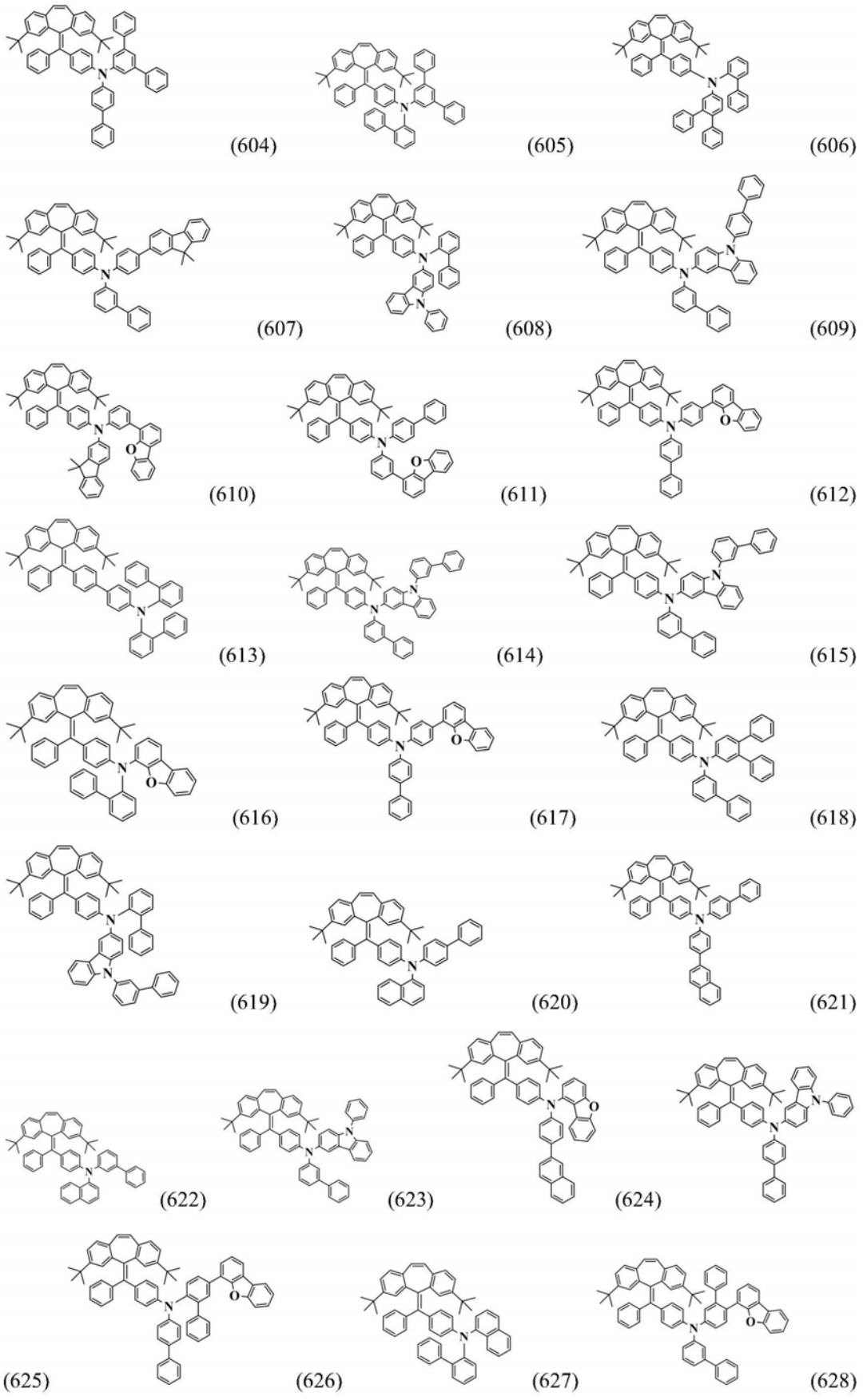
(601)

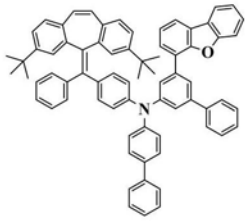


(602)

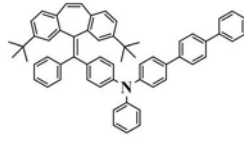


(603)

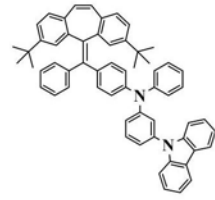




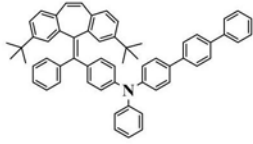
(629)



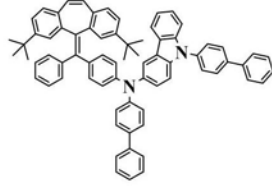
(630)



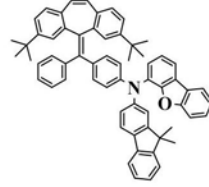
(631)



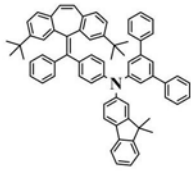
(632)



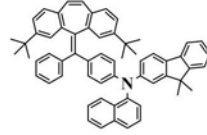
(633)



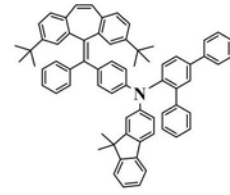
(634)



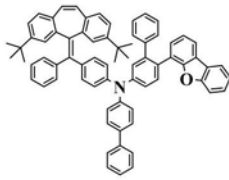
(635)



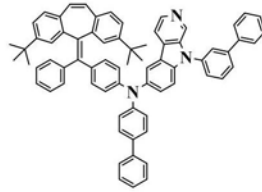
(636)



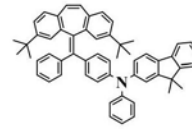
(637)



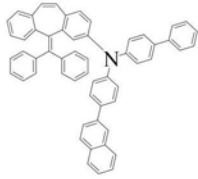
(638)



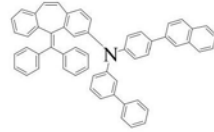
(639)



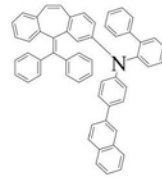
(640)



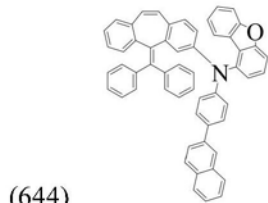
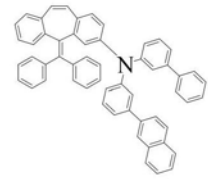
(641)



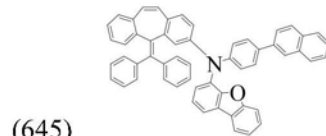
(642)



(643)



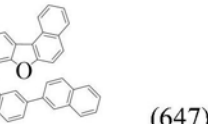
(644)



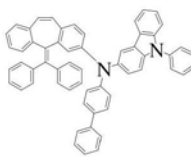
(645)



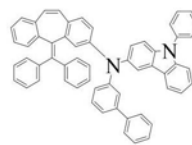
(646)



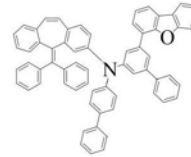
(647)



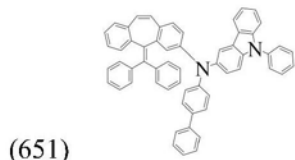
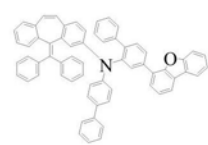
(648)



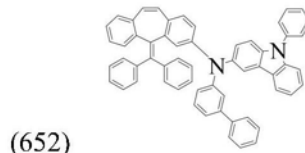
(649)



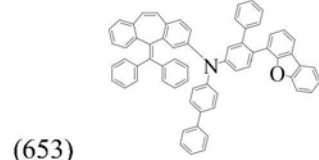
(650)



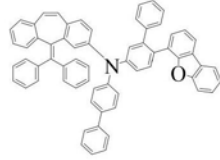
(651)



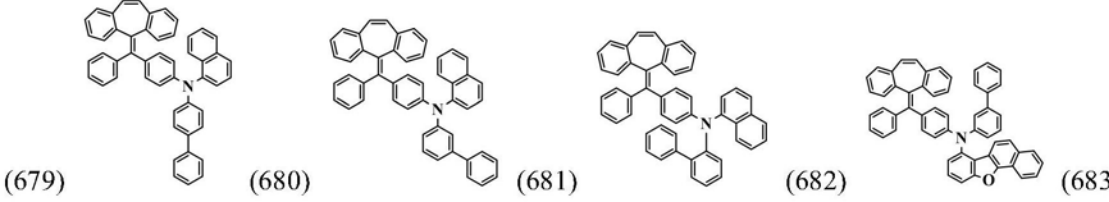
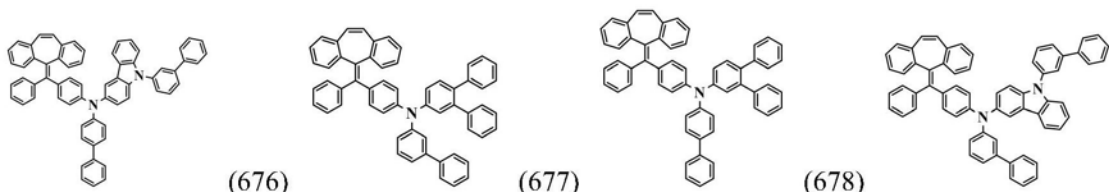
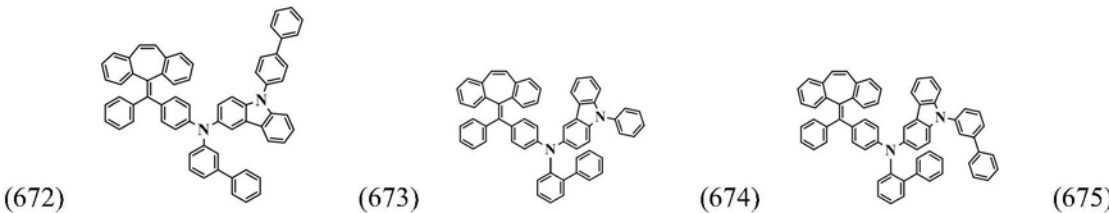
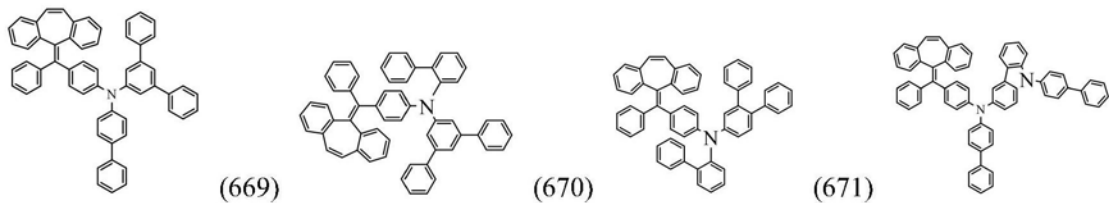
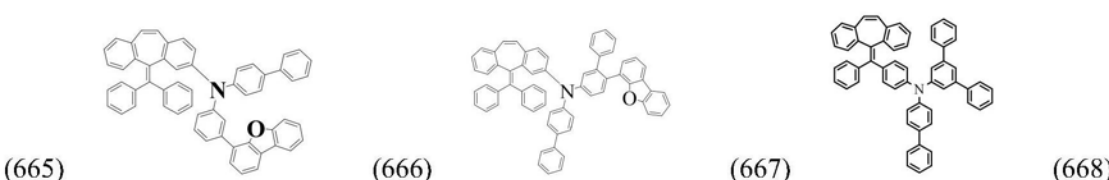
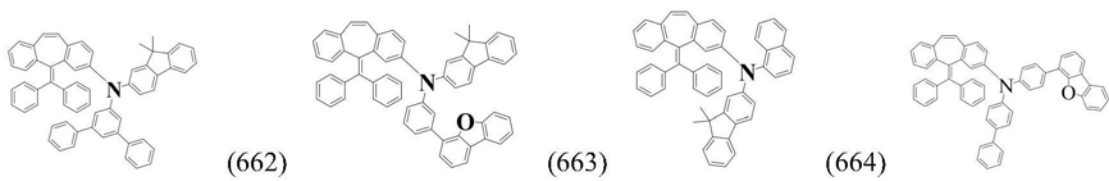
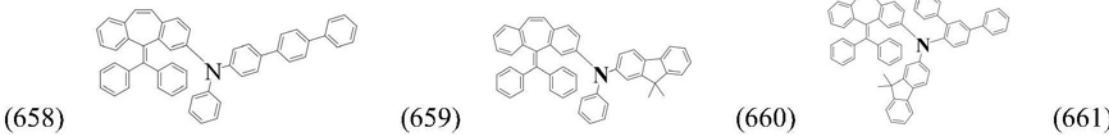
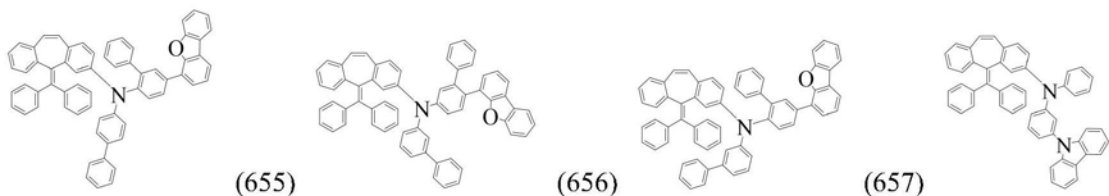
(652)



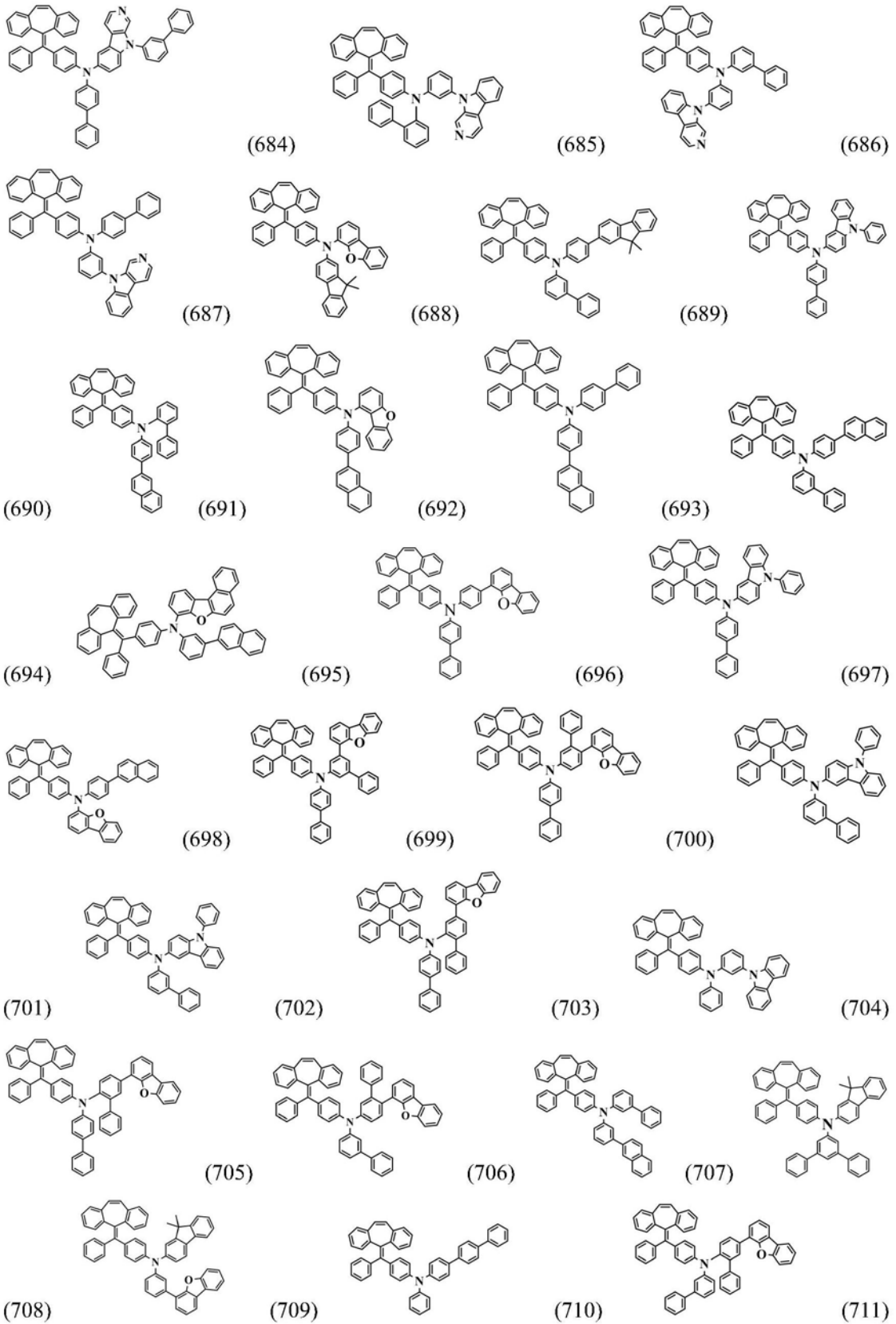
(653)

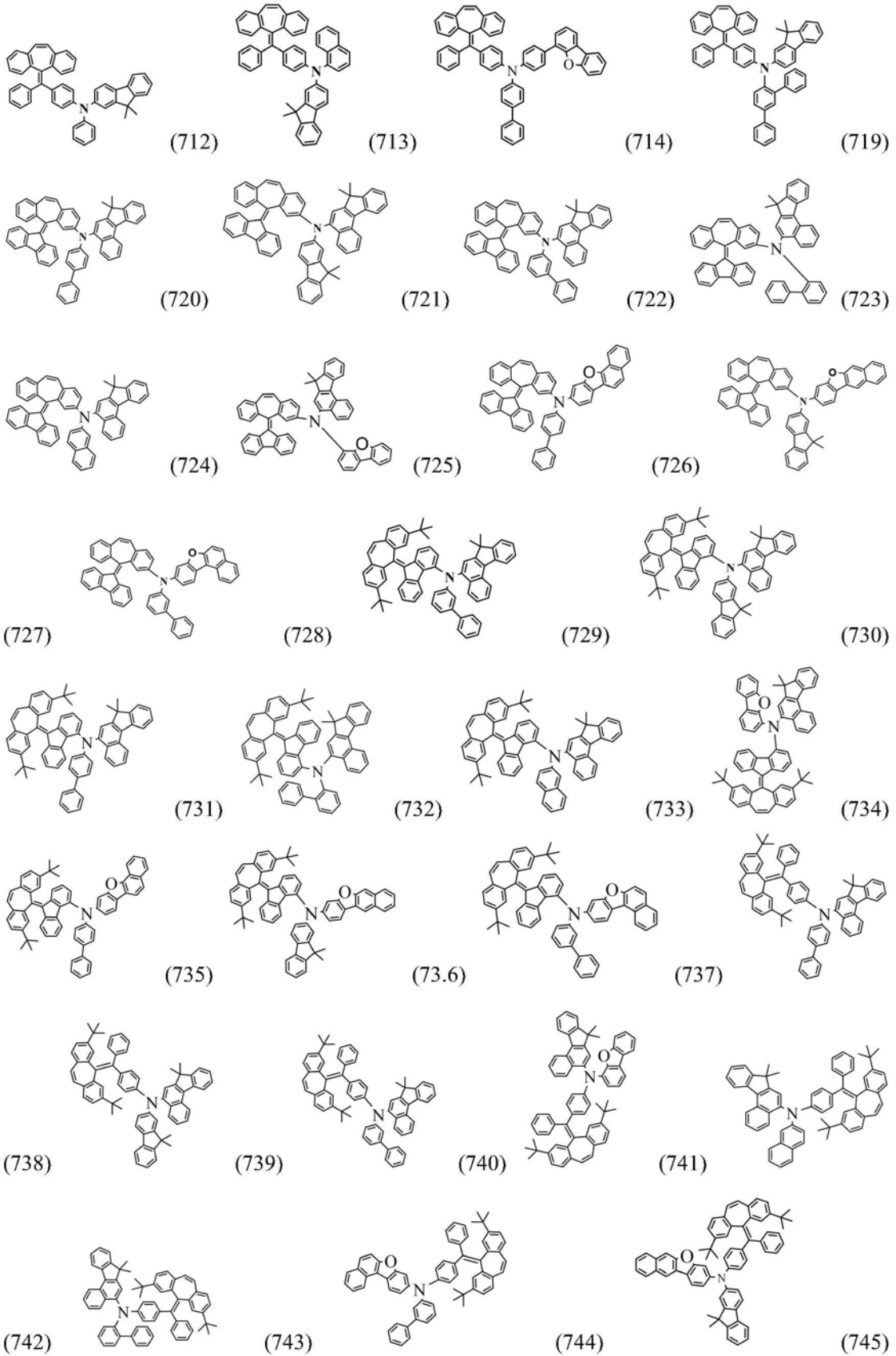


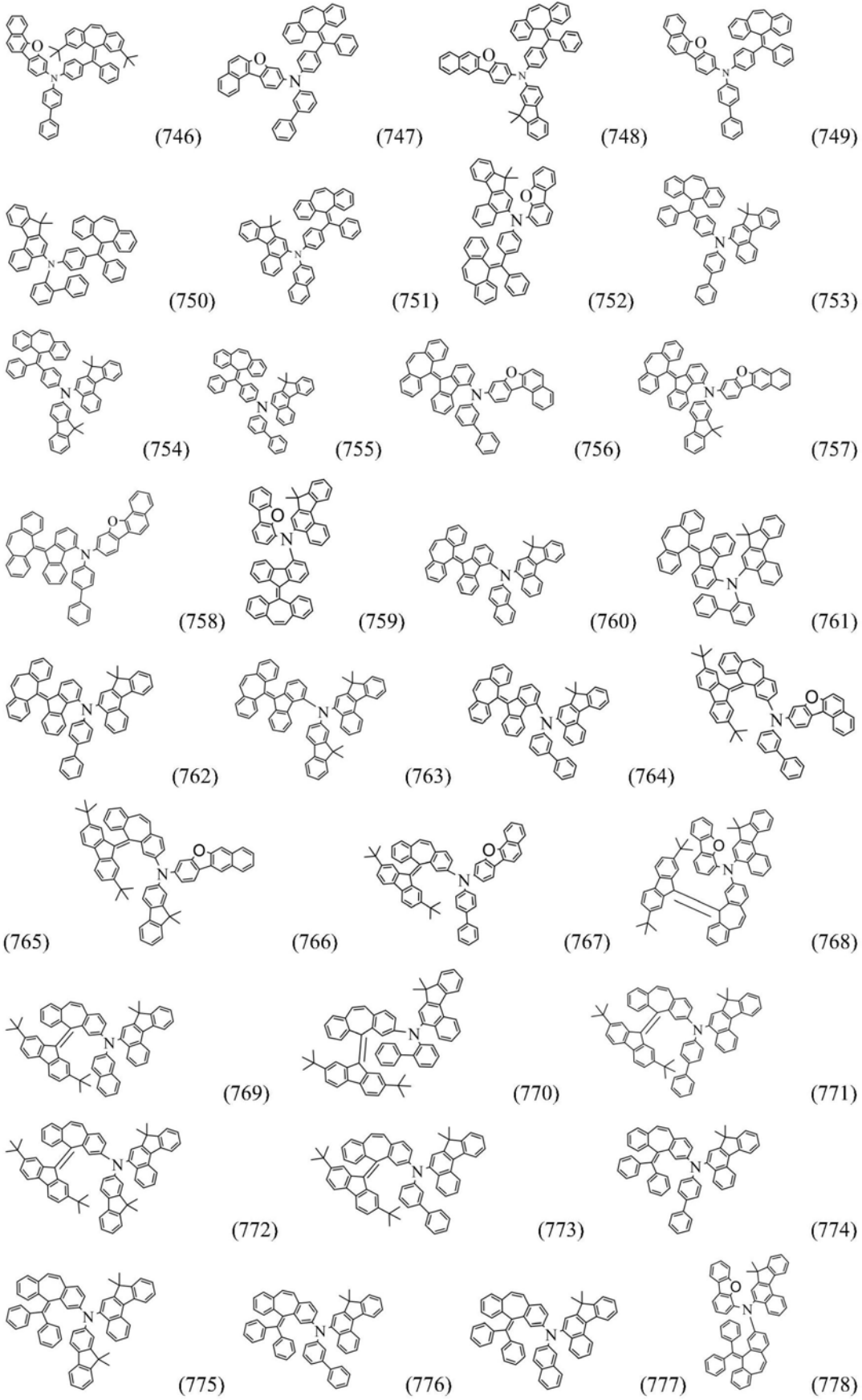
(654)

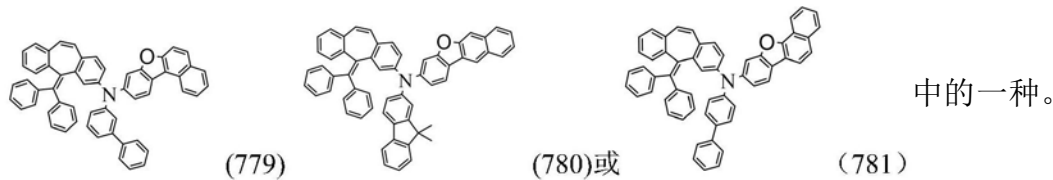




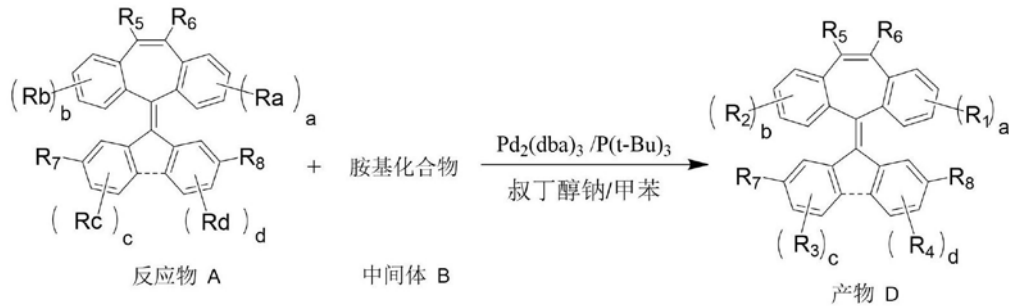








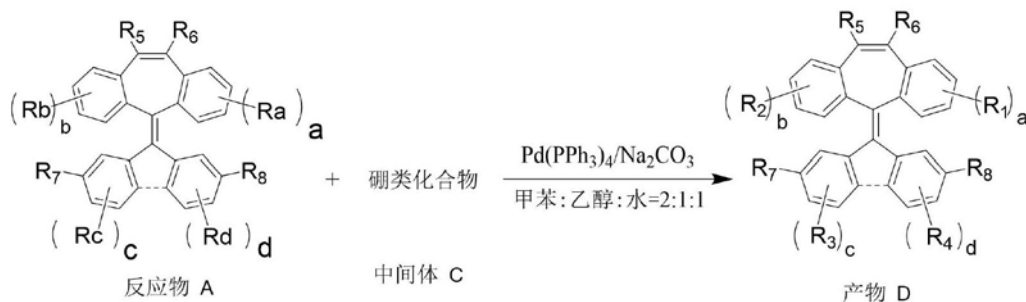
5. 一种权利要求1-4任一项所述的有机化合物的制备方法,其特征在于,当通式(2)中L表示为单键时,通式(1)所示化合物的制备方法为:



上式中, $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 分别独立的选自H、Cl、Br、I中的一种,且 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 中至少有一个表示为Cl、Br或I;中间体B胺基化合物选自 $R_1$ -H、 $R_2$ -H、 $R_3$ -H或 $R_4$ -H;

上述反应式的具体制备方法为:称取反应物A和中间体B,用甲苯溶解;再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于 $95$ – $110^\circ\text{C}$ 下反应 $10$ – $24$ 小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得产物D;所述反应物A与中间体B的摩尔比为 $1:(1.2-3.0)$ , $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与反应物A的摩尔比为 $(0.006-0.02):1$ , $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 与反应物A的摩尔比为 $(0.006-0.02):1$ ,叔丁醇钠与反应物A的摩尔比为 $(1.0-3.0):1$ ;

当通式(2)中的L不表示为单键时,通式(1)所示化合物的制备方法为:



上式中, $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 分别独立的选自H、Cl、Br、I中的一种,且 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 中至少有一个表示为Cl、Br或I;中间体C硼酸类化合物选自

或

上述反应式的具体制备方法为:称取反应物A、中间体C,用体积比为 $2:1:1$ 的甲苯、乙醇与水的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ;将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95$ – $110^\circ\text{C}$ ,反应 $10$ – $24$ 小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到产物D;所述反应物A与中间体C的摩尔比为 $1:(1.0-2.0)$ ;水溶液中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与反应物A的摩尔比为 $(1.0-3.0):1$ ; $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 与反应物A的摩尔比为 $(0.006-0.02):1$ 。

6. 一种有机电致发光器件,其特征在于,至少一层功能层含有权利要求1-4任一项所述含二苯并环庚烯的化合物。

7. 一种有机电致发光器件,包括空穴传输或电子阻挡层,其特征在于,所述有机电致发

光器件的电子阻挡层或空穴传输层材料含有权利要求1-4任一项所述含二苯并环庚烯的化合物。

8. 一种照明或显示元件,其特征在于,包括权利要求6-7任一项所述的有机电致发光器件。

## 一种含二苯并环庚烯的有机化合物及其制备方法和其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其涉及一种含二苯并环庚烯的有机化合物及其制备方法和其应用。

### 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。

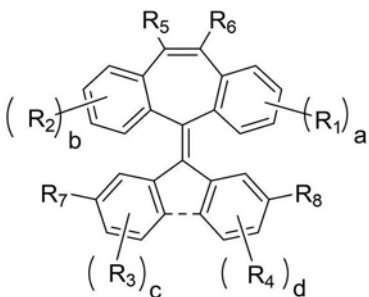
[0006] 构成OLED器件的OLED光电功能材料膜层至少包括两层以上结构,产业上应用的OLED器件结构,则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层,也就是说应用于OLED器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料等,材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现,也可能完全迥异。

[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二苯并环庚烯为核心的有机化合物及其制备方法和其在有机电致发光器件上的应用。本发明提供的有机化合物不易结晶,其具有良好的成膜性、热稳定性和较高的玻璃化温度,同时具有合适的HOMO和LUMO能级,采用本发明提供的有机化合物的器件通过结构优化,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] 具体技术方案如下:一种含二苯并环庚烯的有机化合物,该化合物的结构如通式(1)所示:



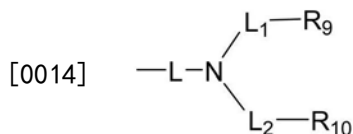
[0010]

通式(1)

[0011] 其中,-----表示为两个基团连接或不连接;

[0012] a、b、c、d分别表示为数字1或2;

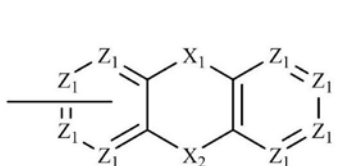
[0013] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>分别独立地表示为氢原子、氰基、卤素、C<sub>1-20</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基或通式(2)所示结构;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>相同或者不同,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>至少有一个表示为通式(2)所示结构;且当-----表示为两个基团连接时,R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>不表示为通式(2)所示结构;



[0015] 通式(2)

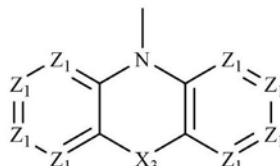
[0016] 通式(2)中,所述L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>分别独立的表示为单键、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>亚芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元亚杂芳基中的一种;

[0017] 所述R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>分别独立的表示为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的吡啶基、通式(3)或通式(4)所示结构;且当R<sub>9</sub>或R<sub>10</sub>表示为通式(4)所示结构时,L<sub>1</sub>或L<sub>2</sub>不表示为单键;且当L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>表示为单键时,R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>不同时为苯基;



[0018]

通式(3)



通式(4)

[0019] 所述X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>分别独立的表示为-O-、-S-、-C(R<sub>12</sub>)(R<sub>13</sub>)-、-N(R<sub>14</sub>)-或-Si(R<sub>15</sub>)

(R<sub>16</sub>)-; X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>还可以表示为单键;

[0020] 所述Z<sub>1</sub>分别独立的表示氮原子或C-R<sub>17</sub>;且当L<sub>1</sub>或L<sub>2</sub>与Z<sub>1</sub>键合的情况下,所述基团Z<sub>1</sub>表示为碳原子;

[0021] 所述R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>分别独立的表示C<sub>1-20</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基中的一种;R<sub>12</sub>与R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>与R<sub>16</sub>可相互连接成环;

[0022] 所述R<sub>17</sub>表示为氢原子、氰基、卤素、C<sub>1-20</sub>的烷基、C<sub>2-20</sub>的烯烷基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的取代或未取代的5至30元杂芳基中的一种;相邻两个或多个R<sub>17</sub>还可相互键结成环;

[0023] 其中取代上述可取代基团的取代基任选自卤素、氰基、C<sub>1-20</sub>的烷基、C<sub>6-30</sub>芳基、含有一个或多个杂原子的5至30元杂芳基中的一种或多种;

[0024] 其中所述杂原子任选自氧原子、硫原子或氮原子中的一种或多种。

[0025] 作为本发明的进一步改进,所述R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>分别独立地表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基或通式(2)所示结构中的一种;

[0026] 所述R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>分别独立地表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基或吡啶基;

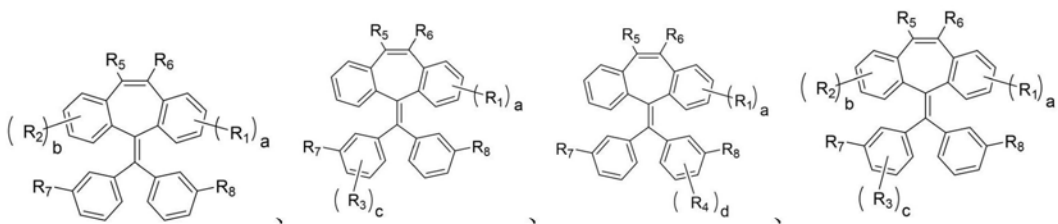
[0027] 所述L、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>分别独立的表示为单键、取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚联苯基、取代或未取代的亚吡啶基、取代或未取代的亚苯并呋喃基、取代或未取代的亚咪唑基;

[0028] 所述R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>分别独立的表示为甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基或吡啶基;R<sub>12</sub>与R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>与R<sub>16</sub>可相互连接成环;

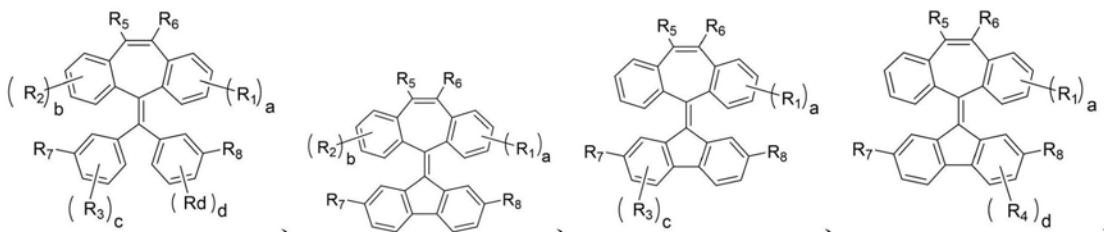
[0029] 所述R<sub>17</sub>表示为氢原子、氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基、咪唑基或噻吩基;相邻两个或多个R<sub>17</sub>可相互键结成环;

[0030] 所述取代基团的取代基任选自氟原子、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、吡啶基或呋喃基中的一种或多种。

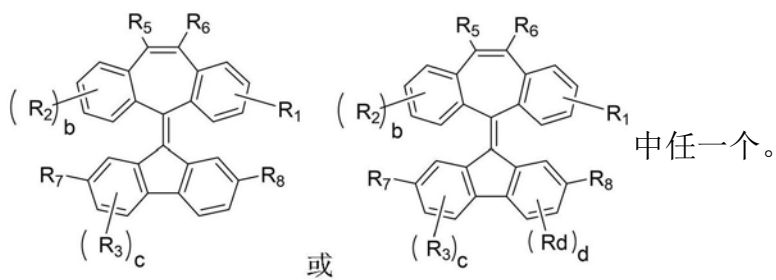
[0031] 作为本发明的进一步改进,所述化合物可表示为下列通式:



[0032]

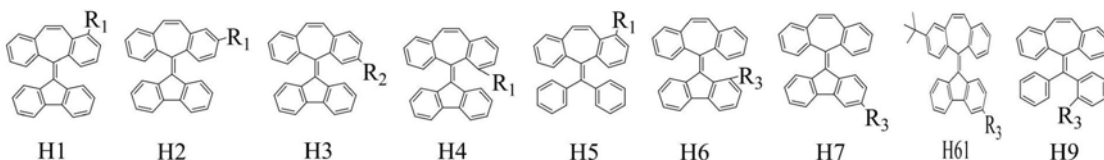




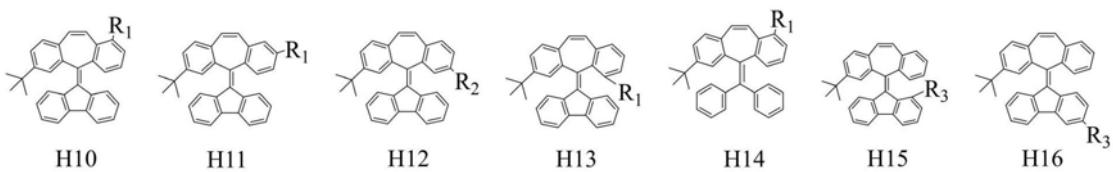


[0033] 优选方案,通式(1)可以表示为如下结构,但不仅限于此:

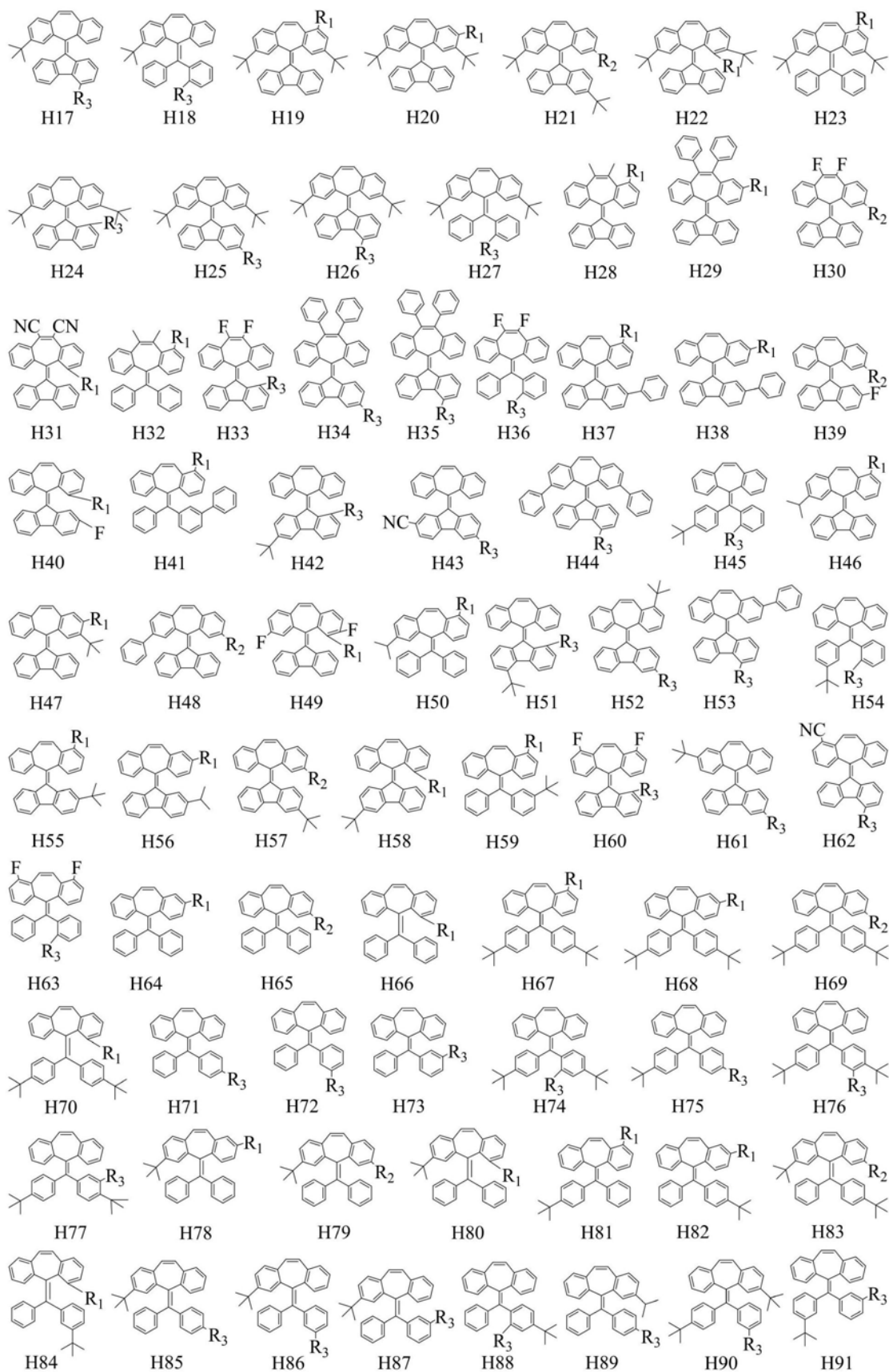
[0034] 以下结构中出现的R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>为通式(2)所述结构

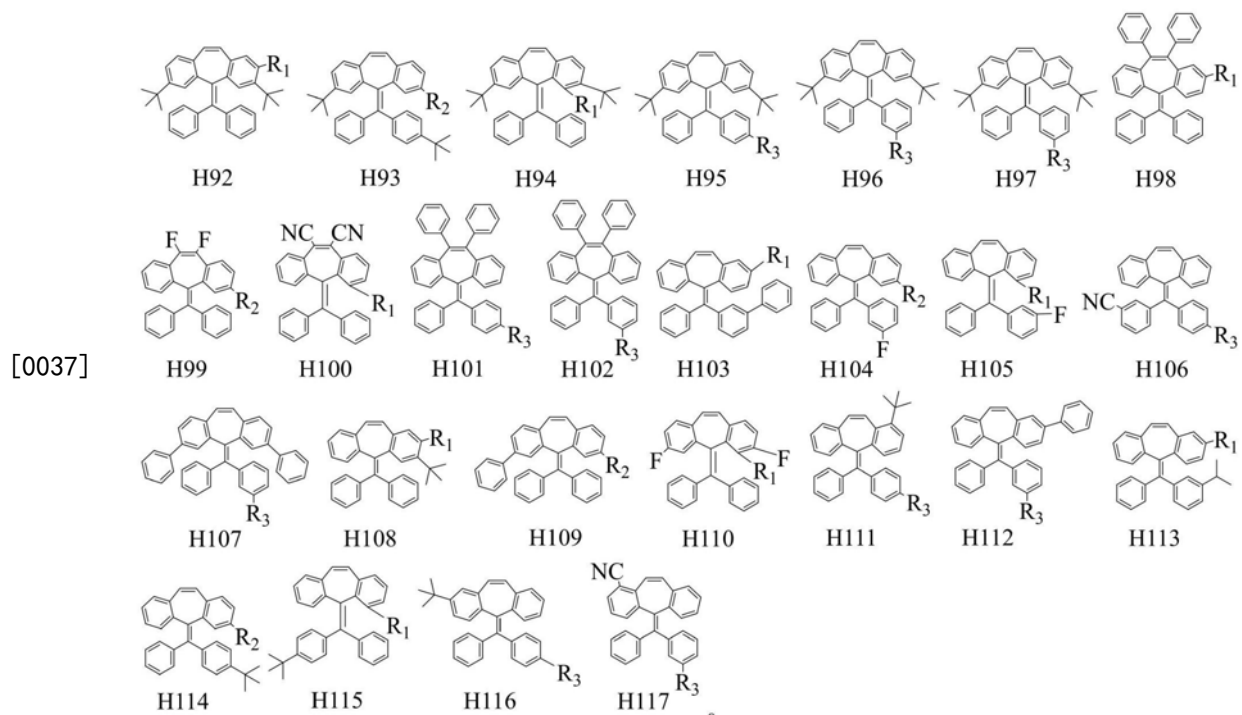


[0035]

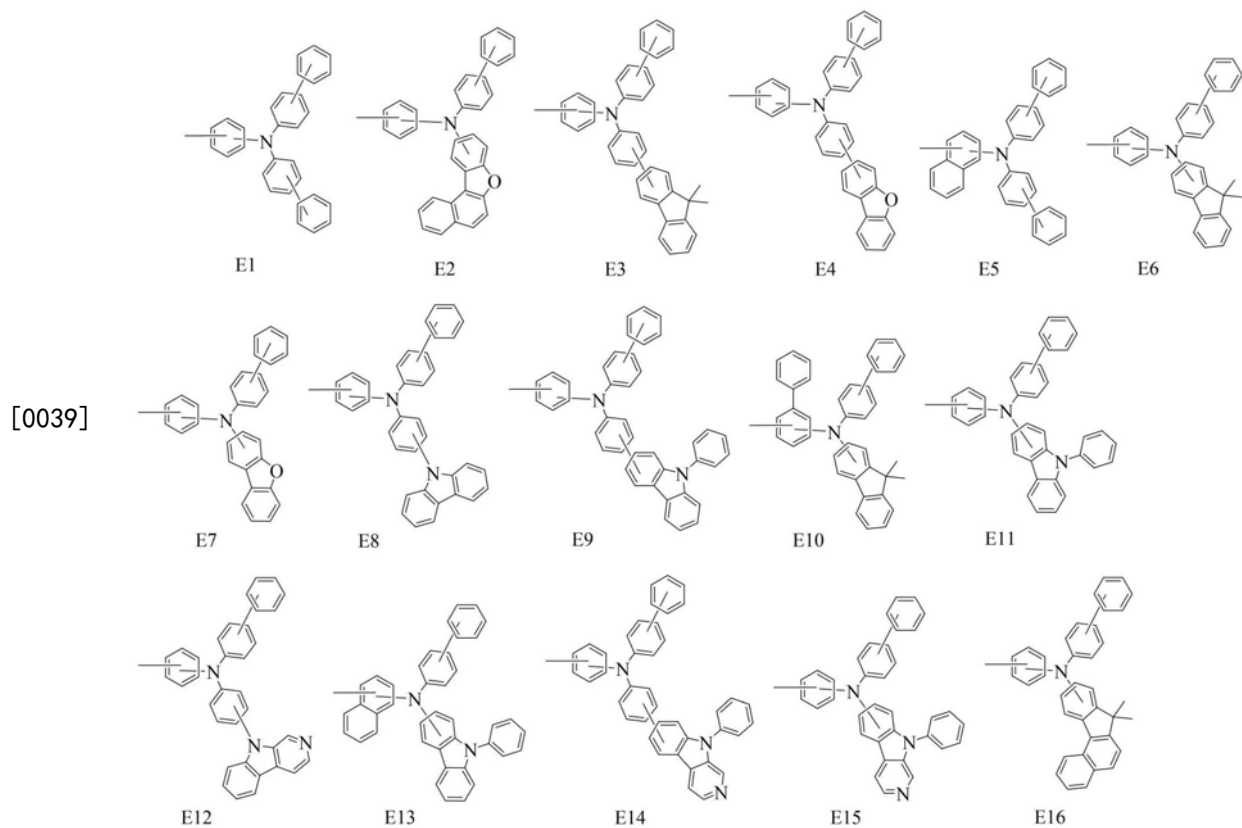


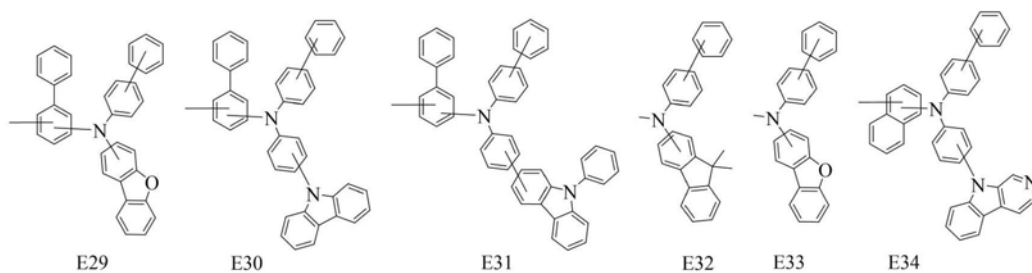
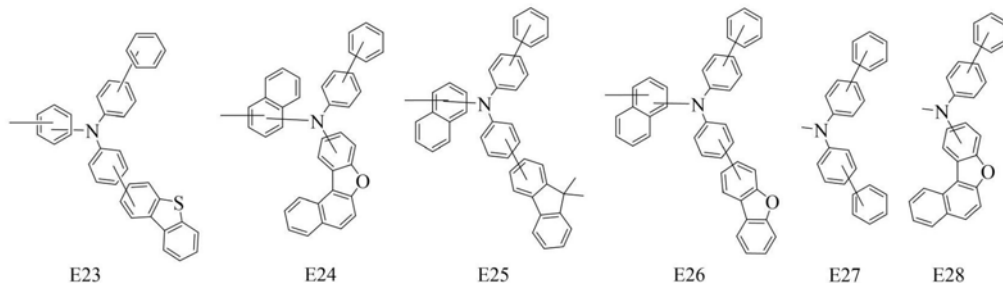
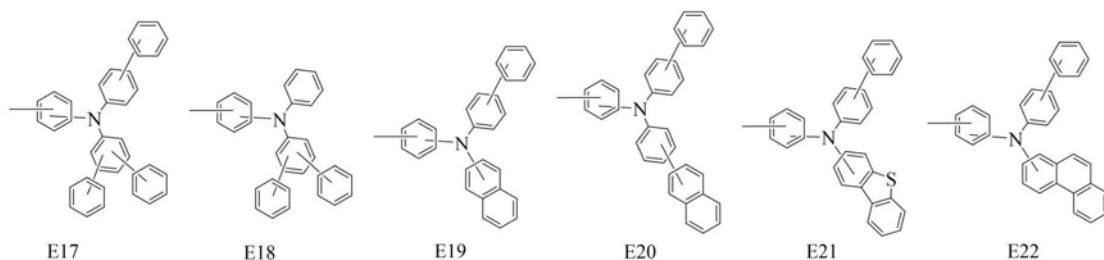
[0036]



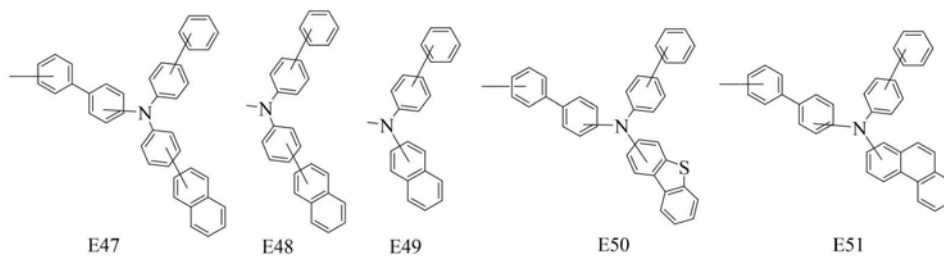
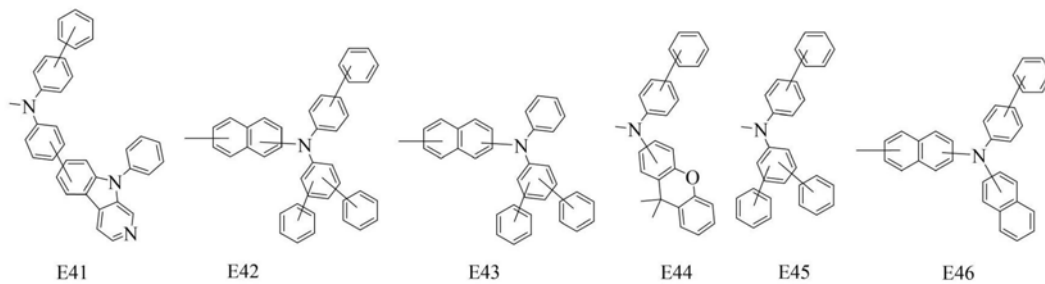
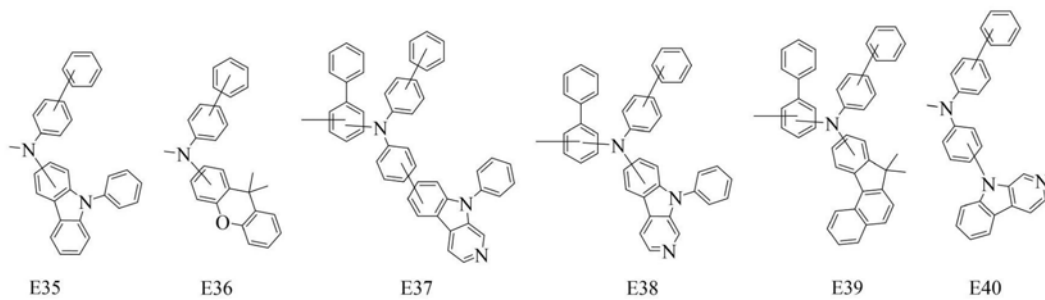


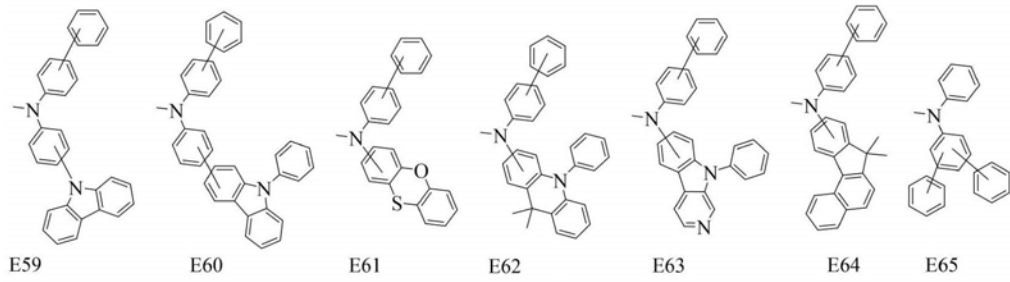
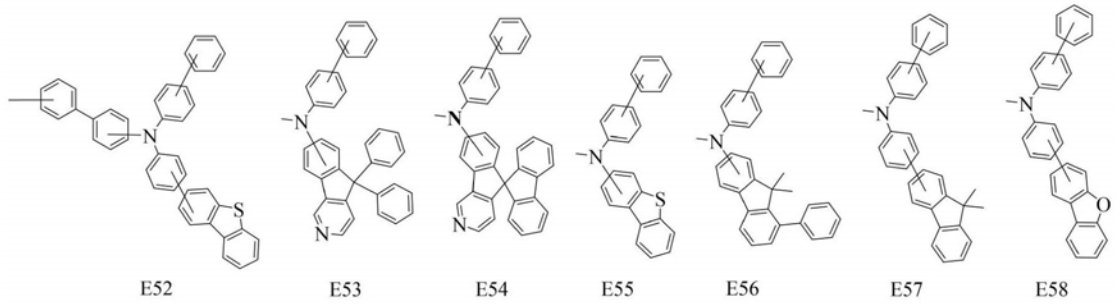
[0038] 优选方案, 通式 (2) 可以表示为如下结构, 但不仅限于此:



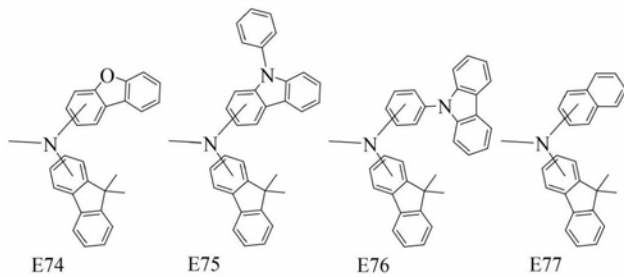
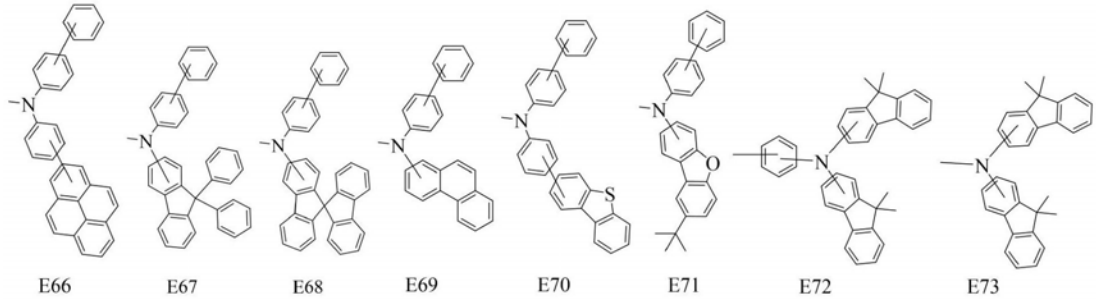


[0040]

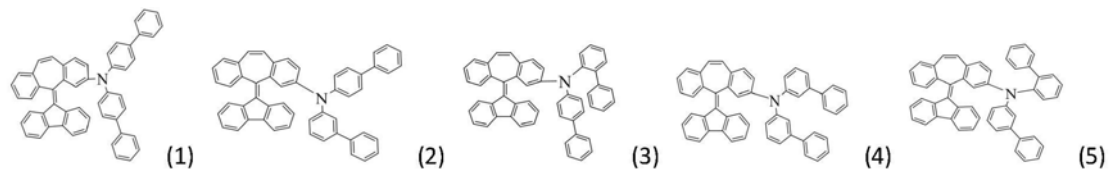




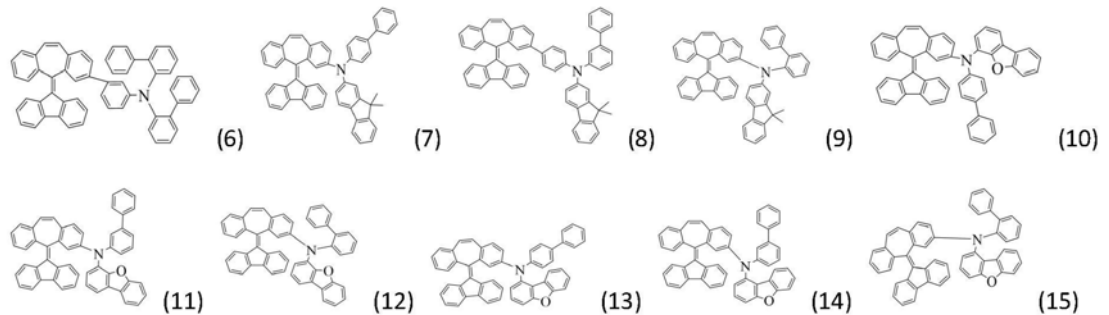
[0041]

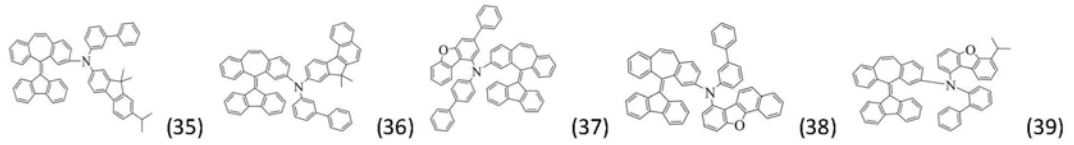
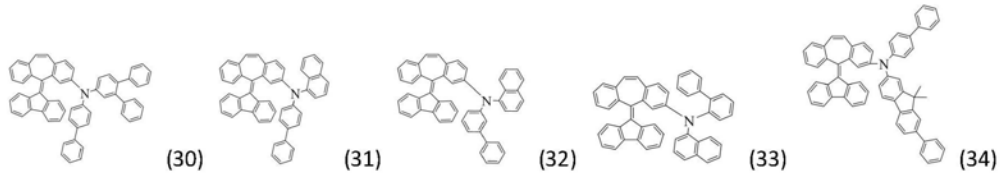
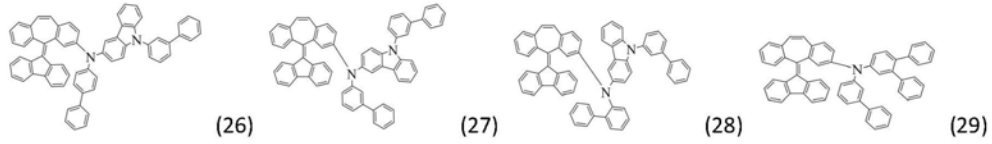
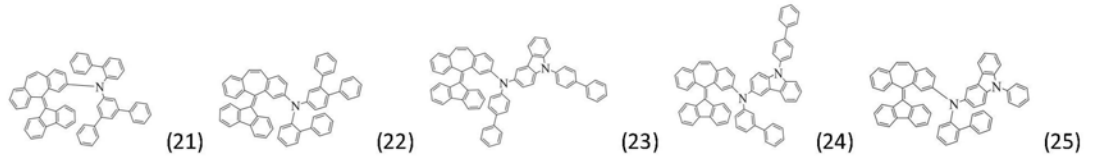
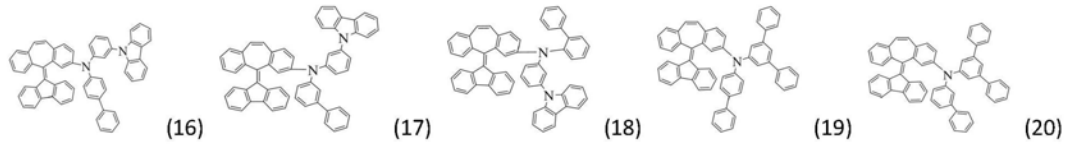


[0042] 作为本发明的进一步改进,所述化合物具体结构为:

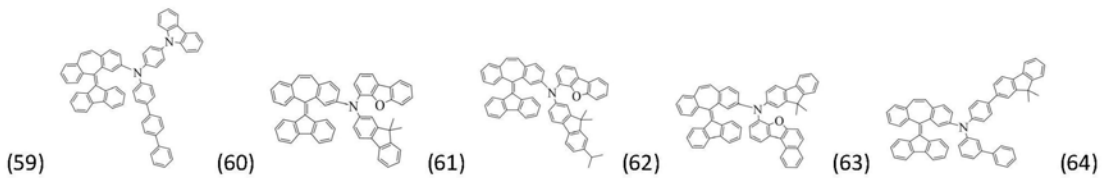
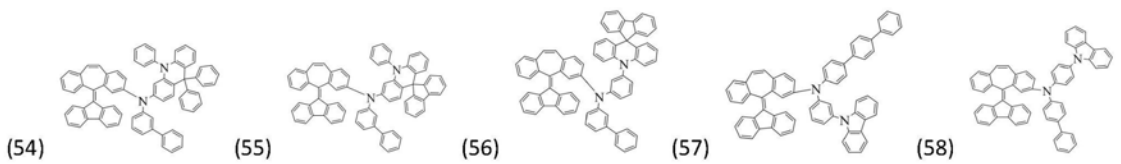
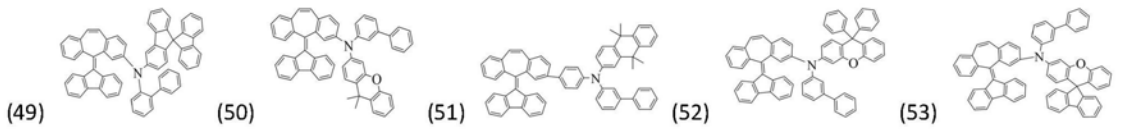
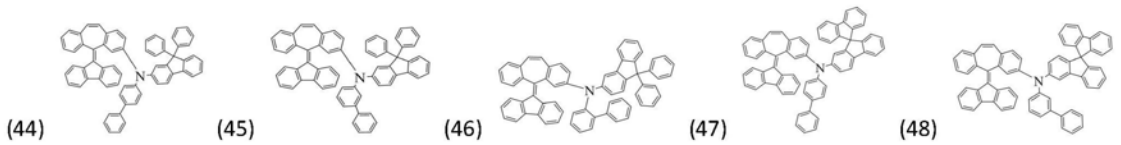
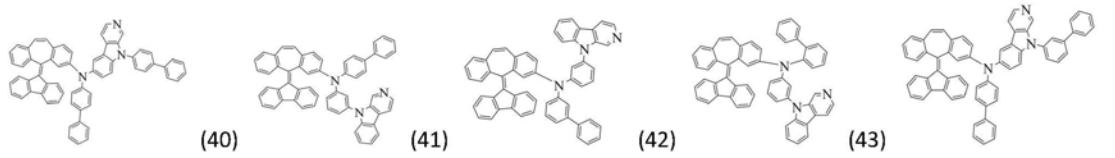


[0043]

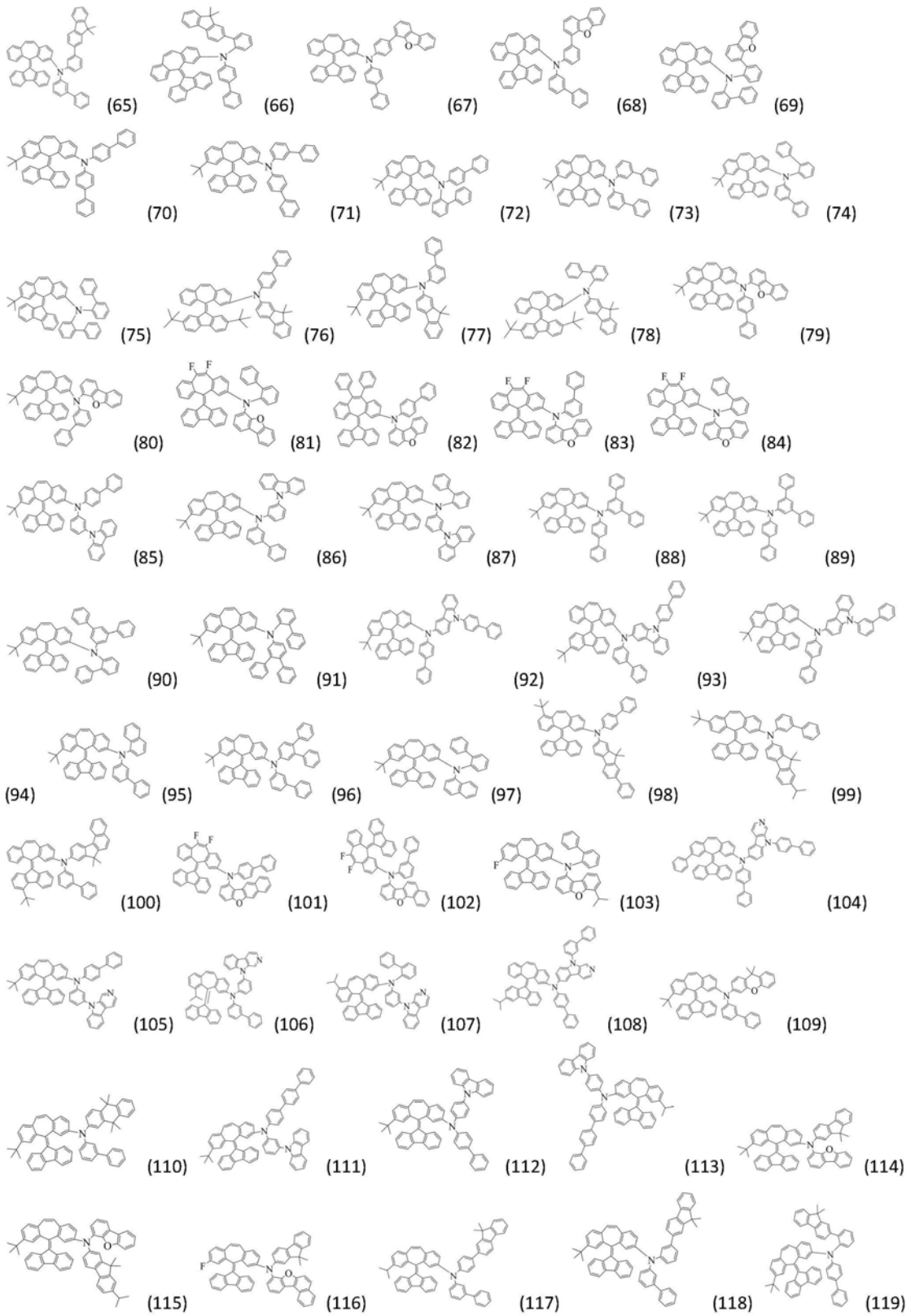




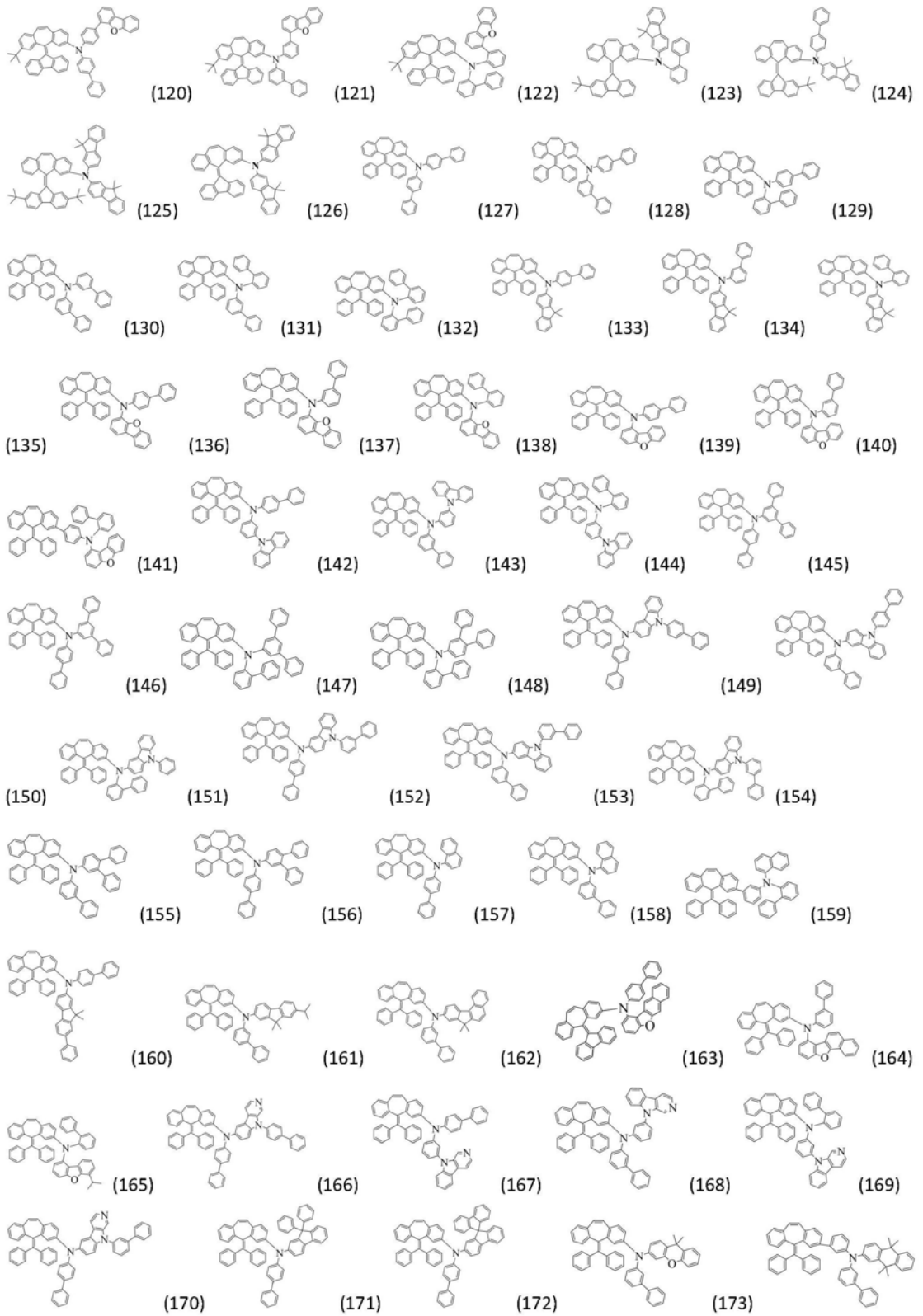
[0044]



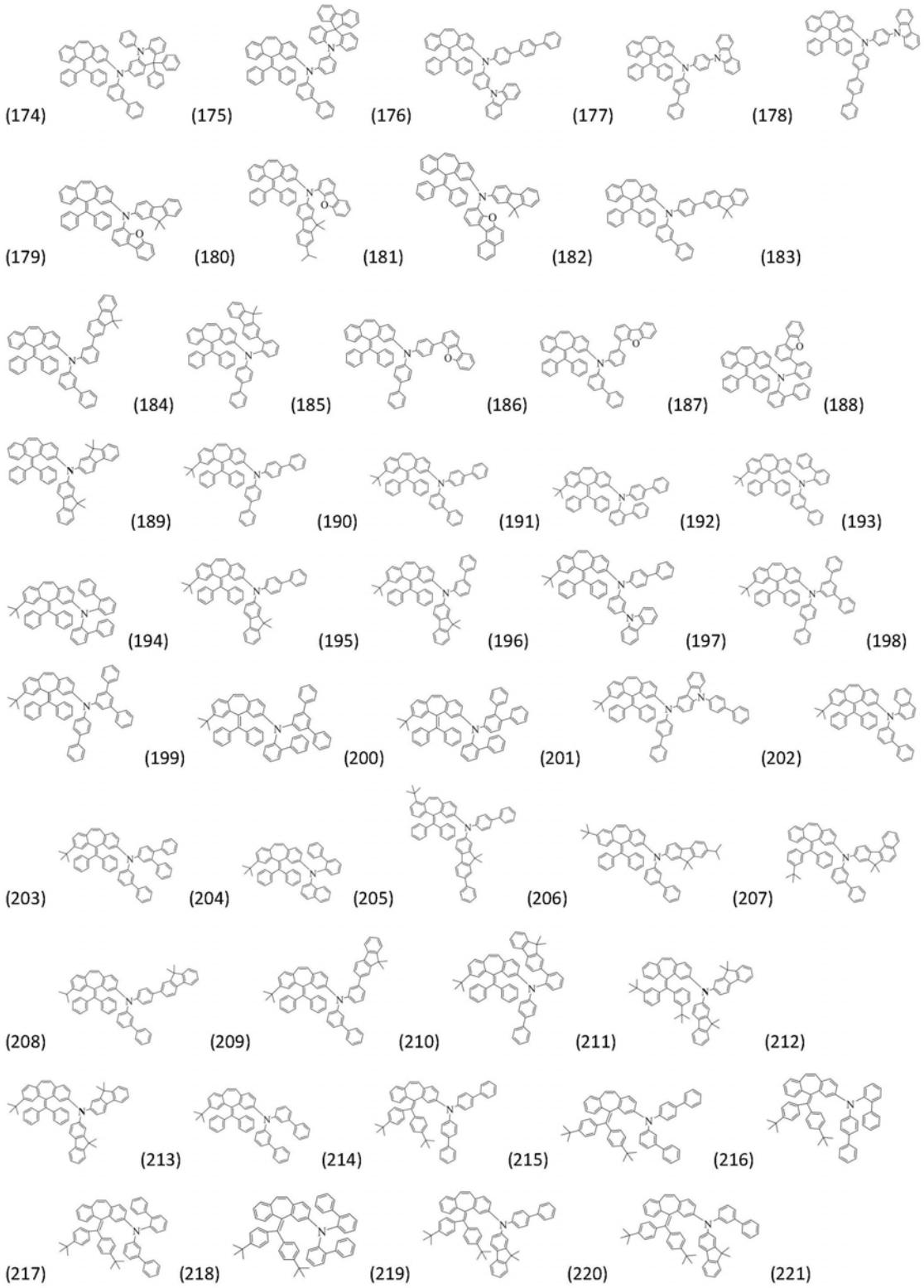
[0045]

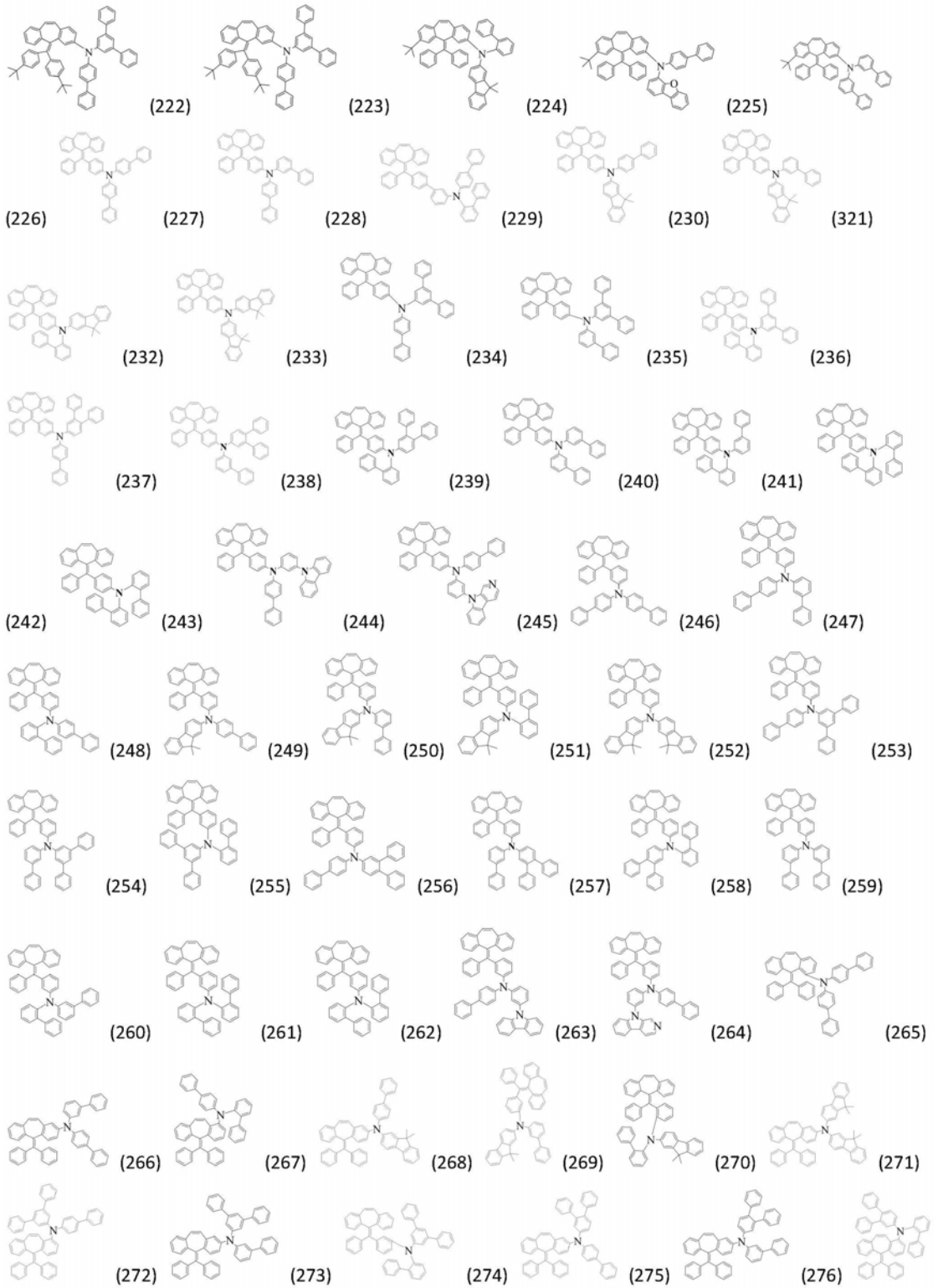


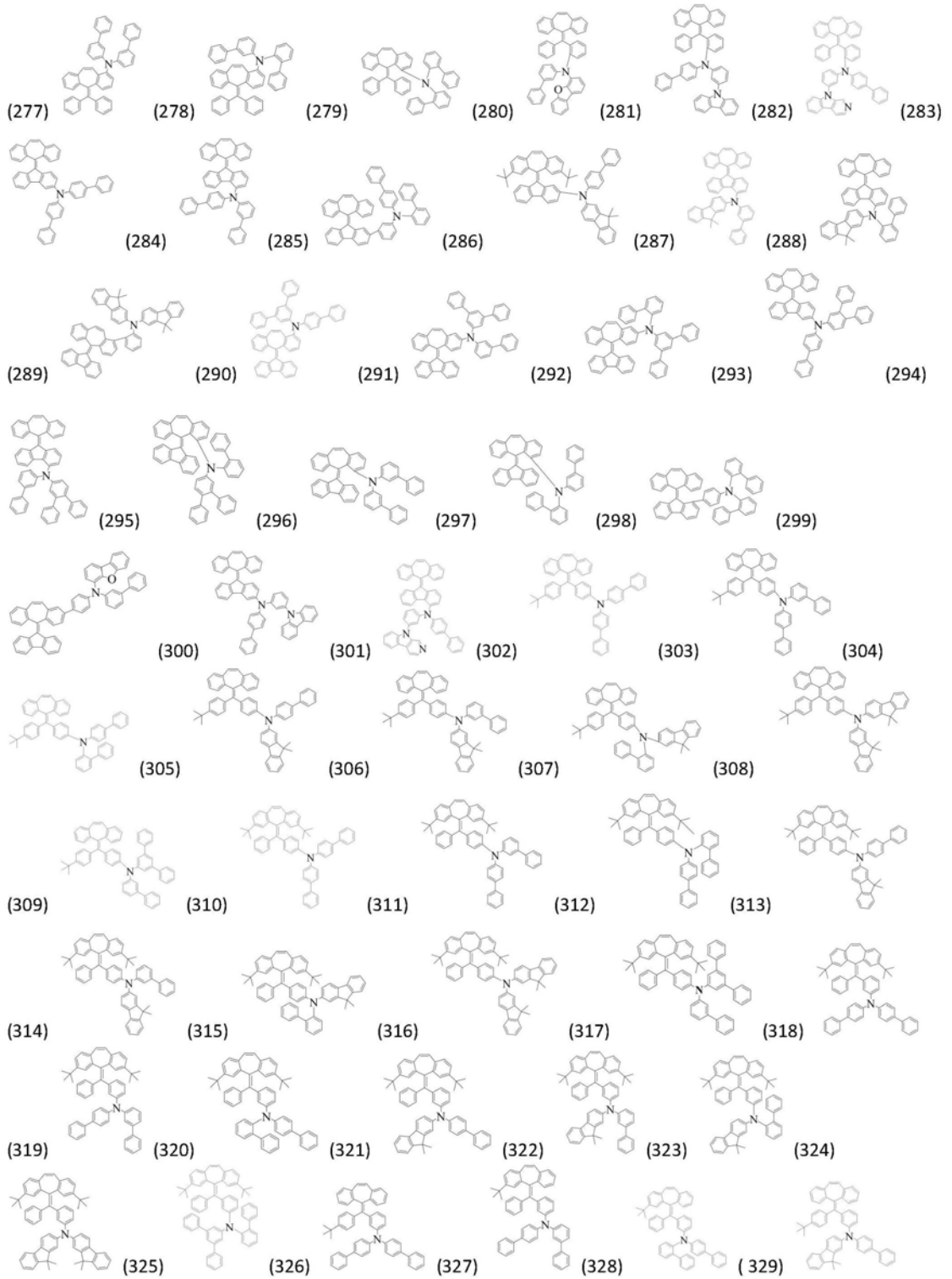
[0046]

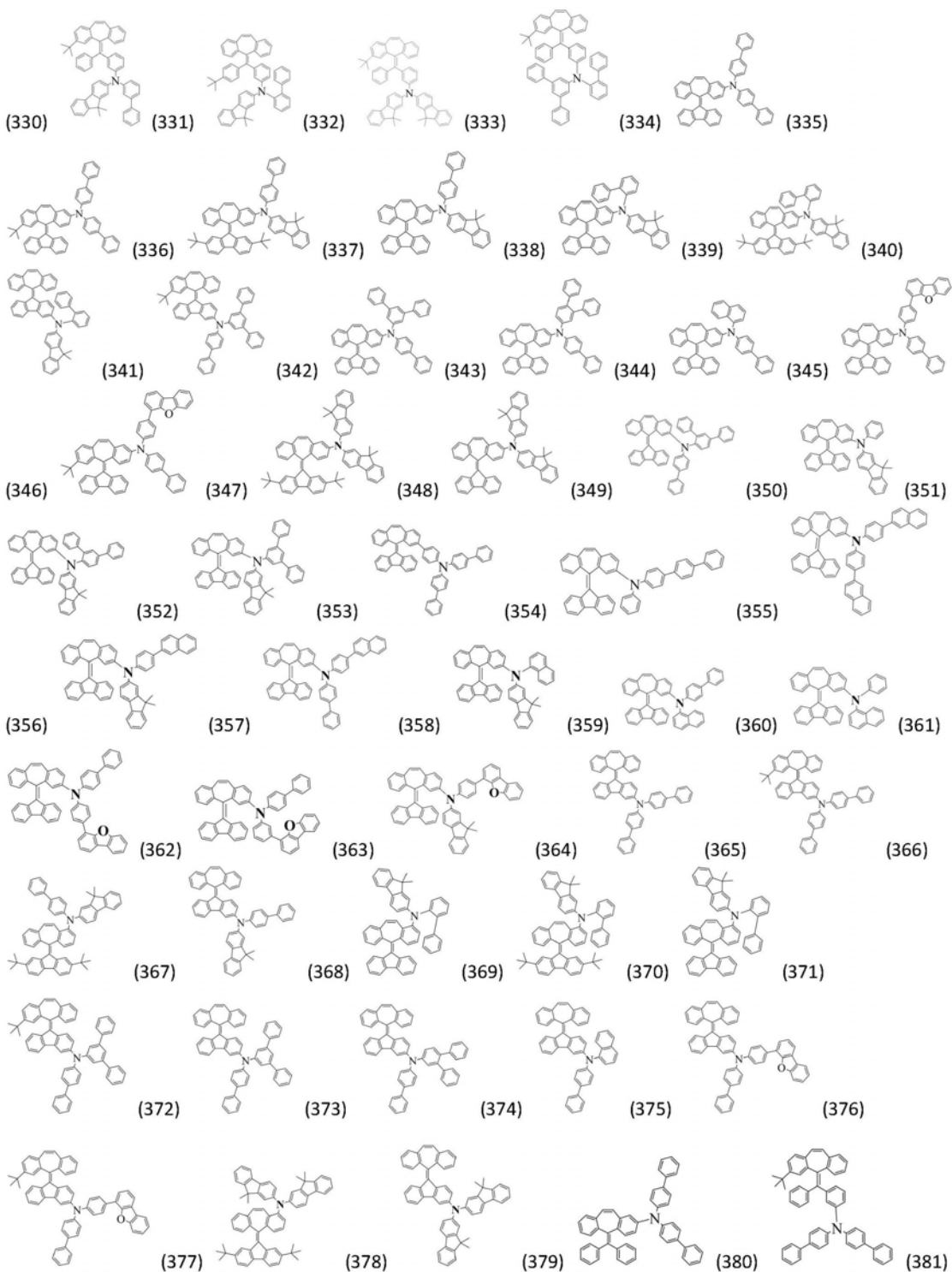


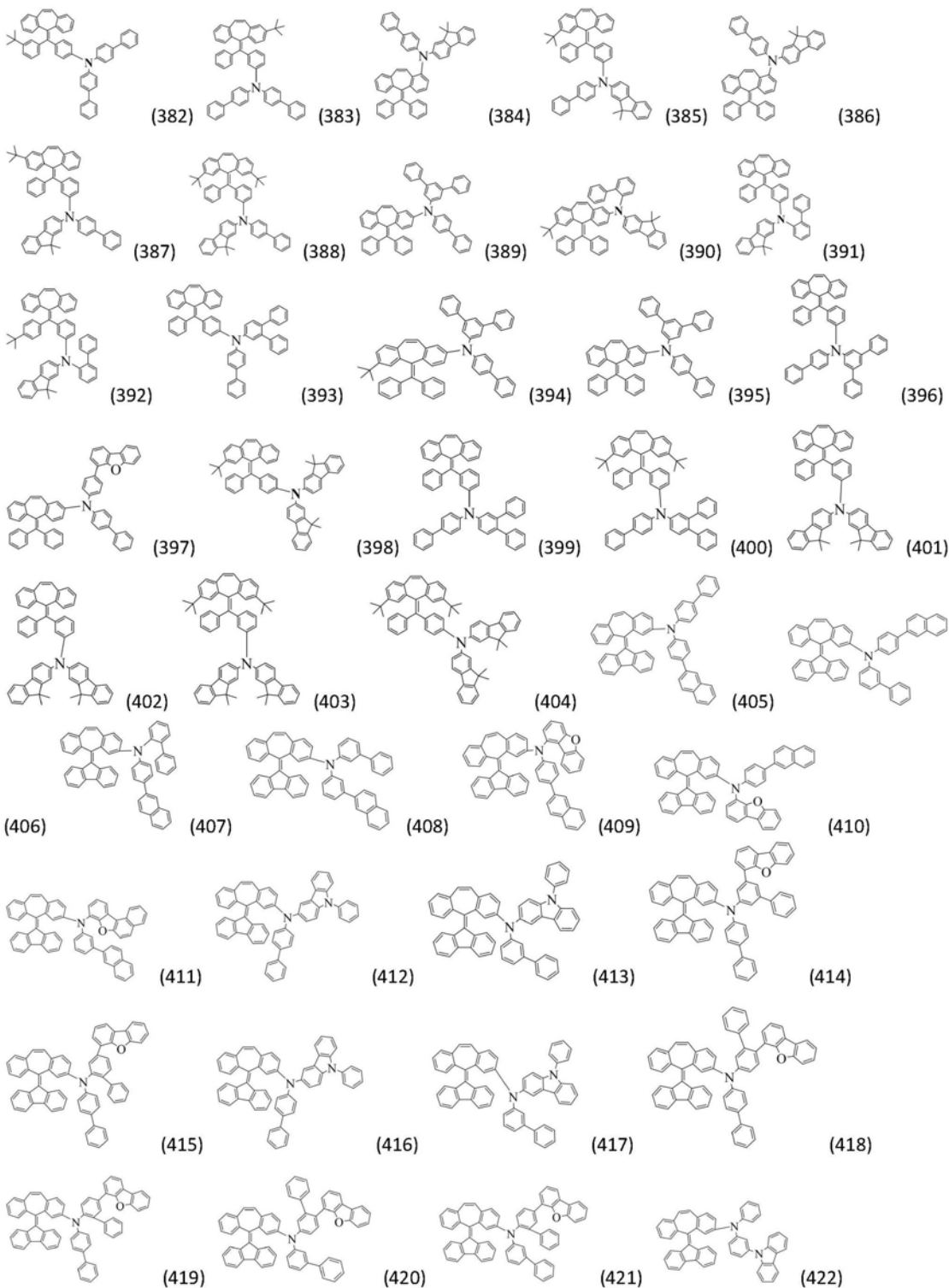


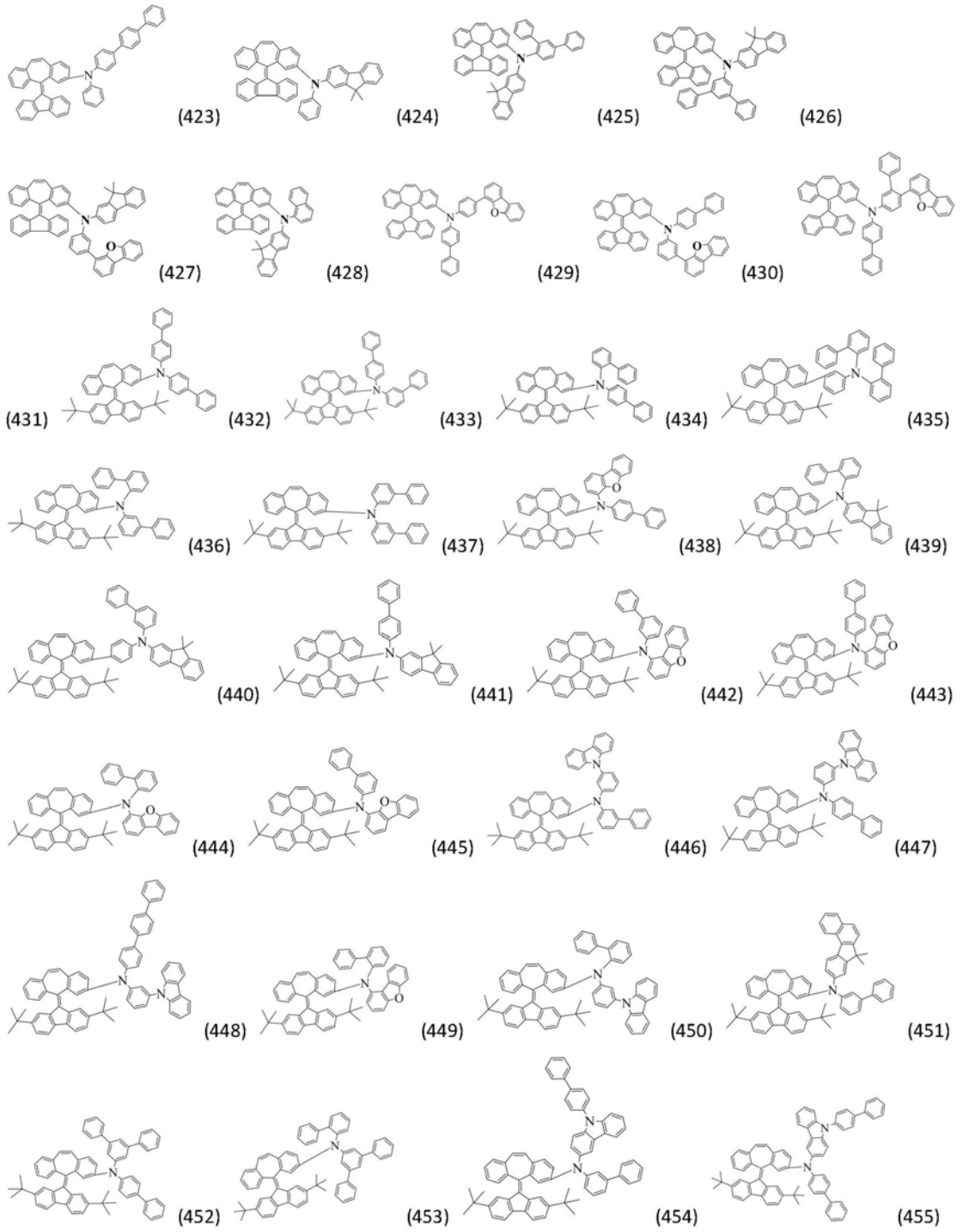




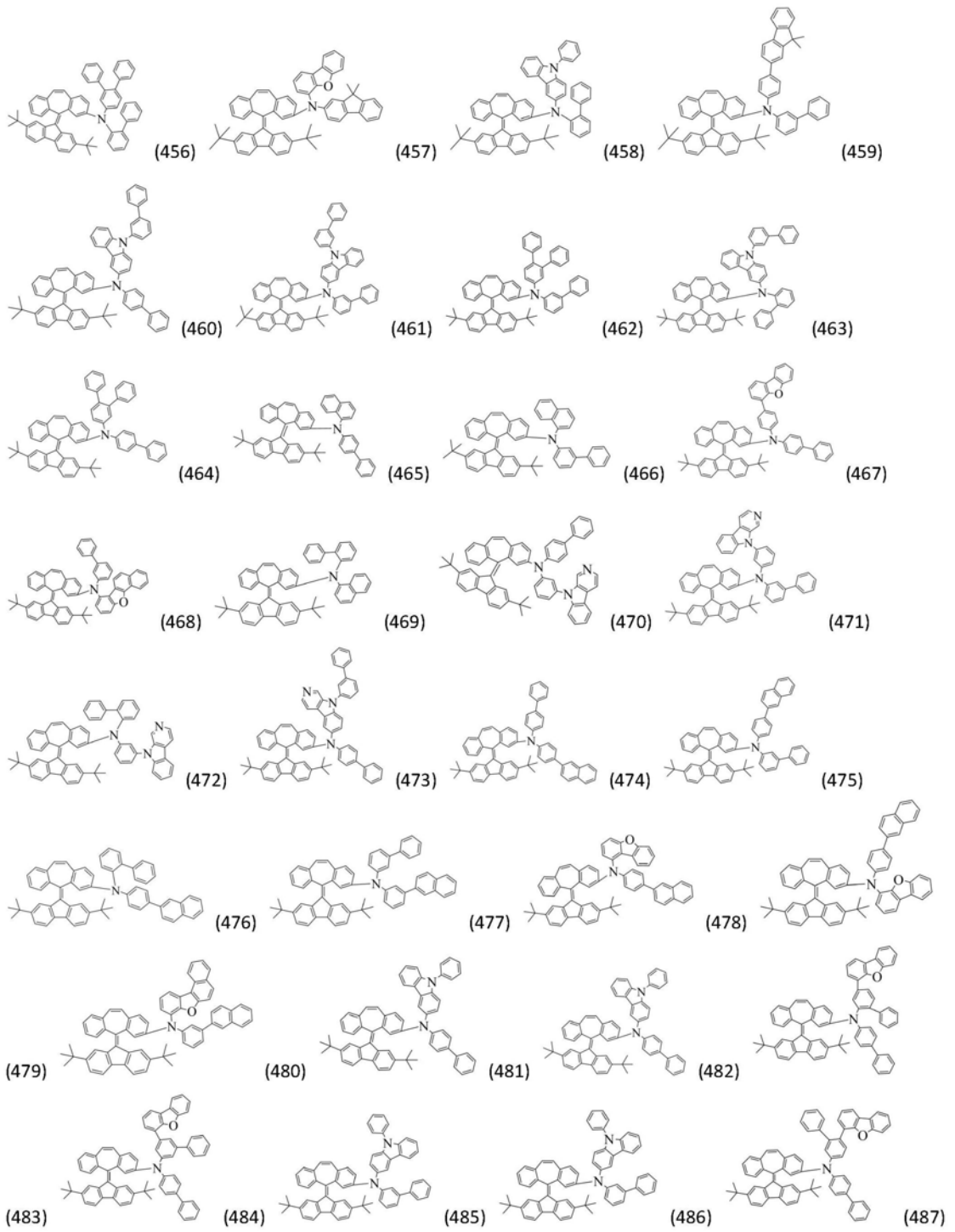


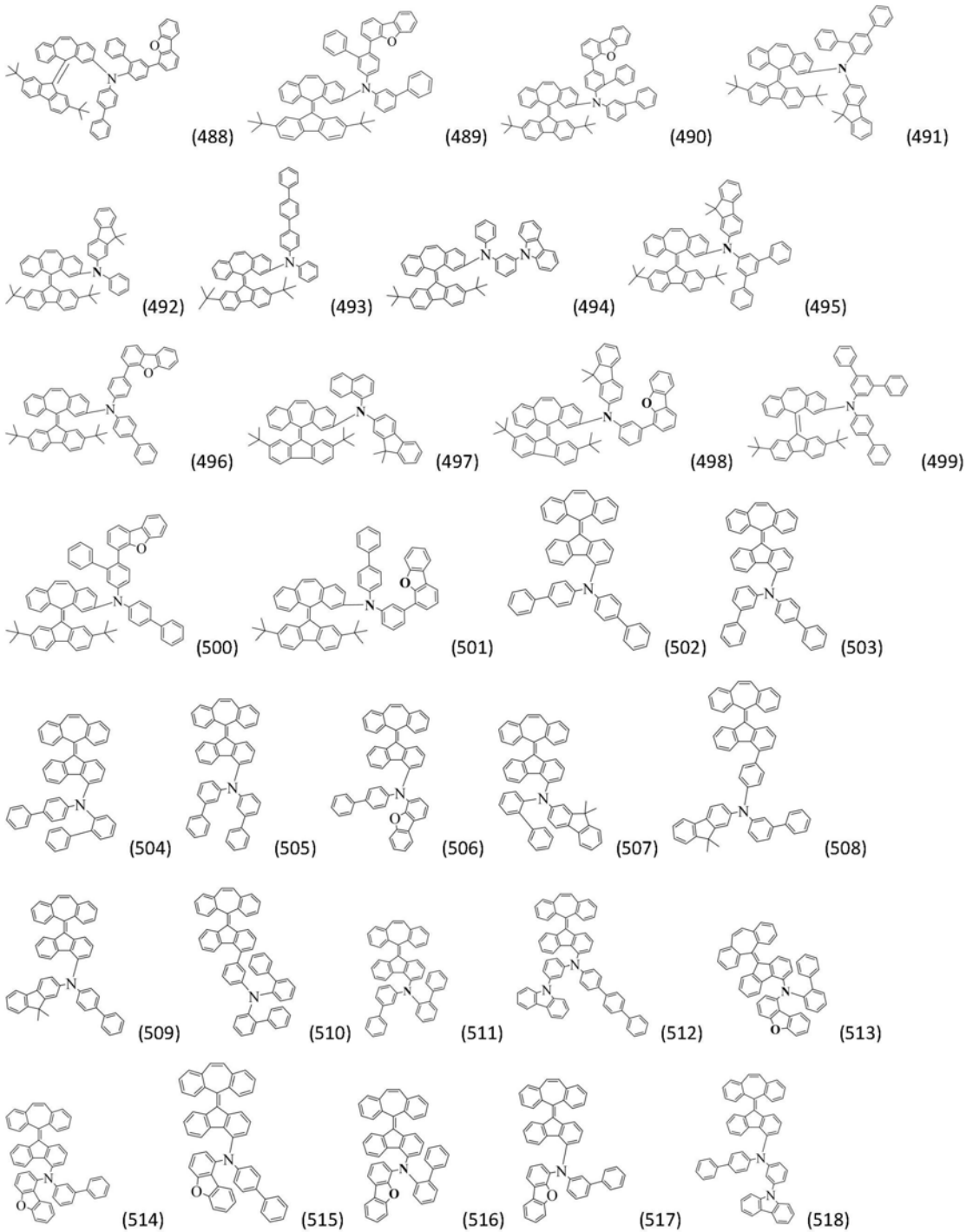






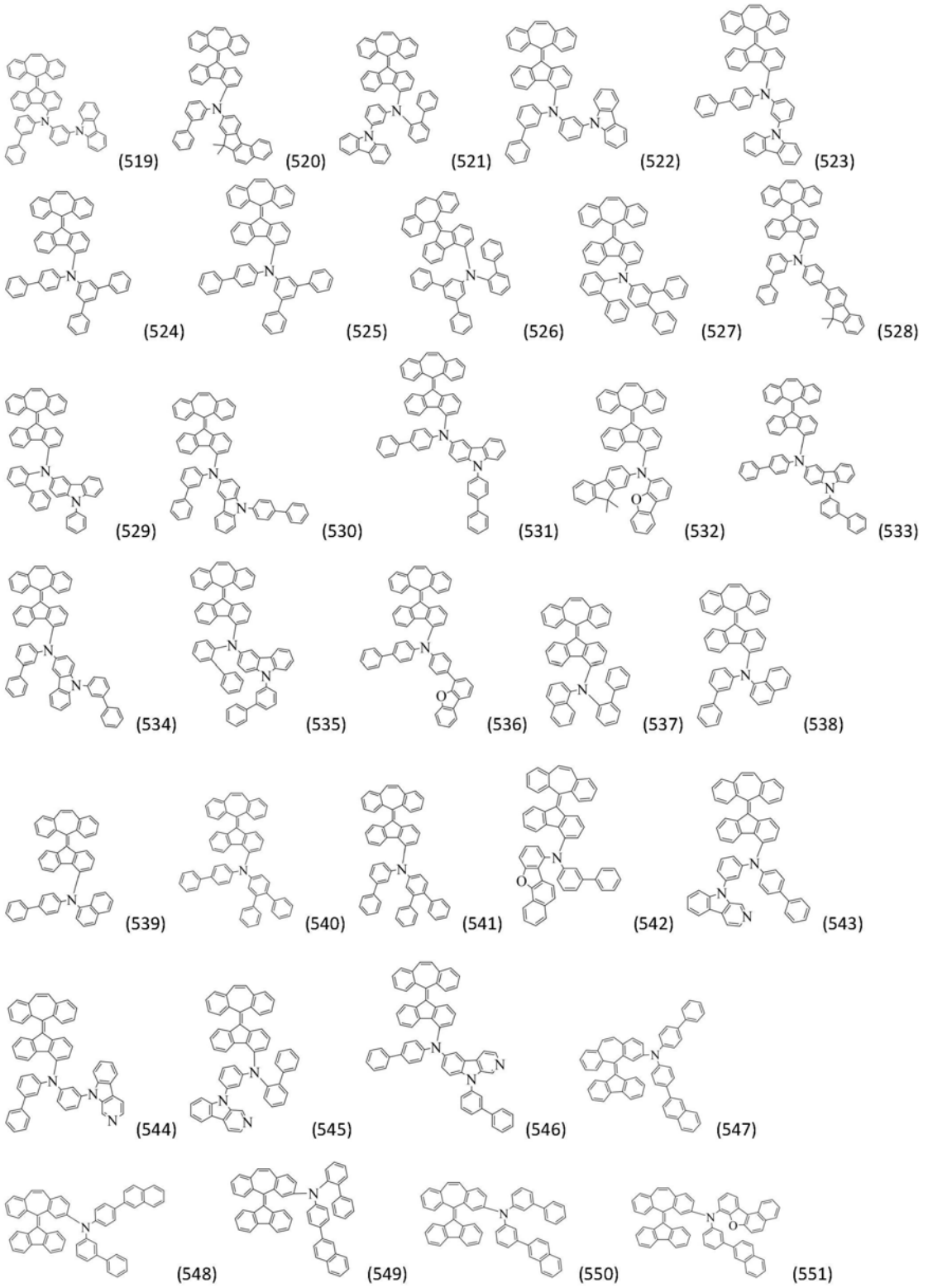
[0053]



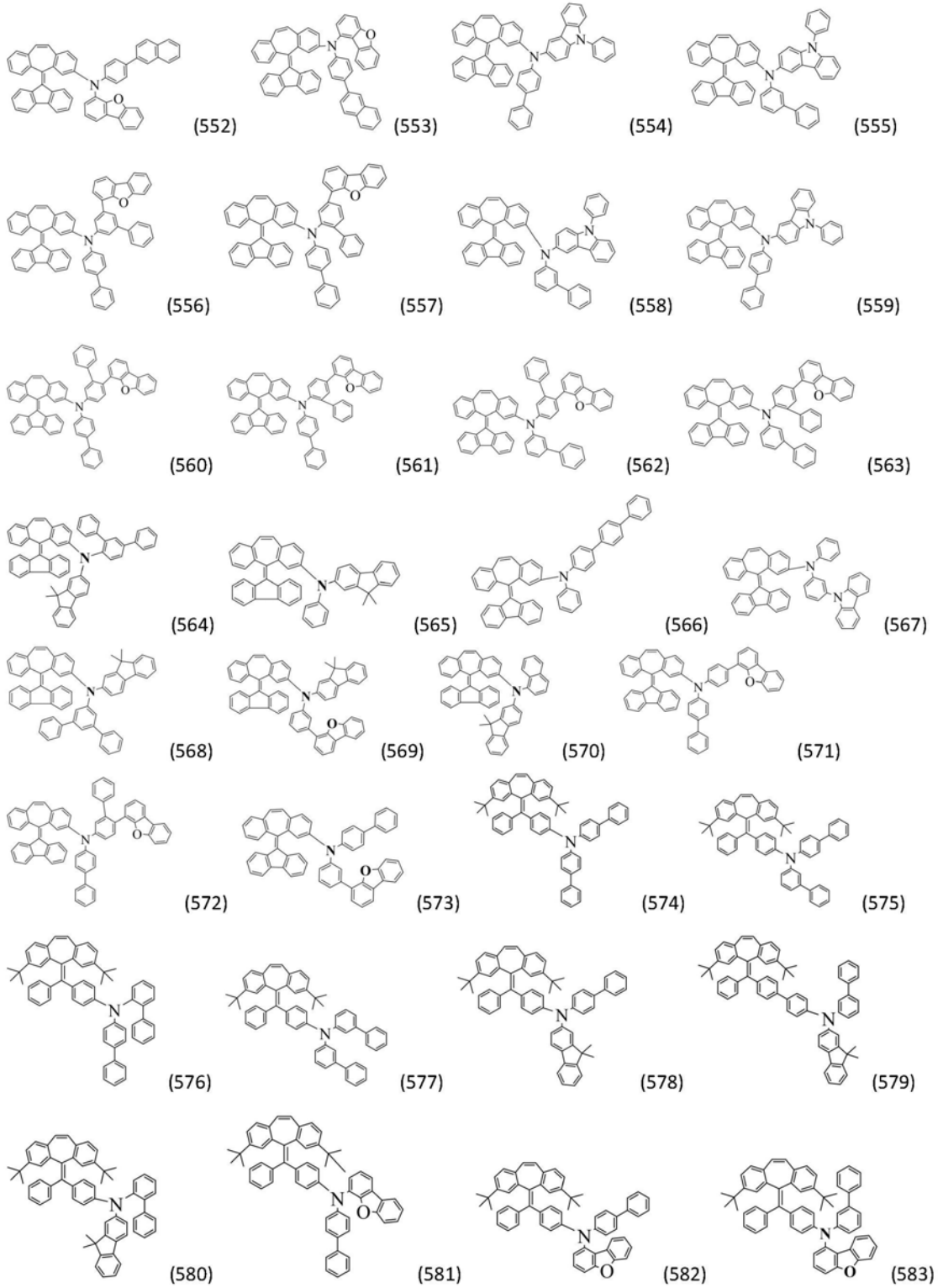




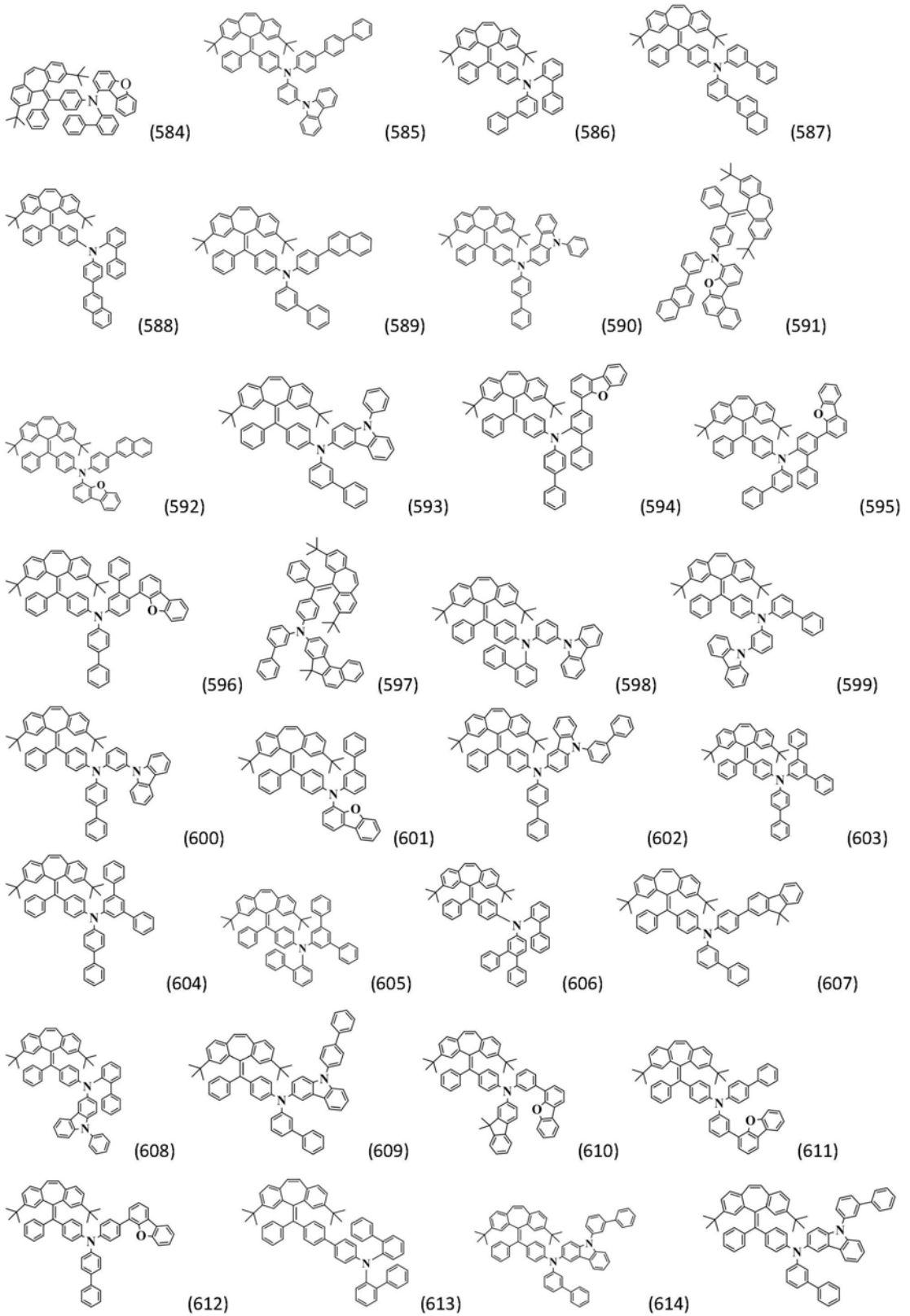
[0055]



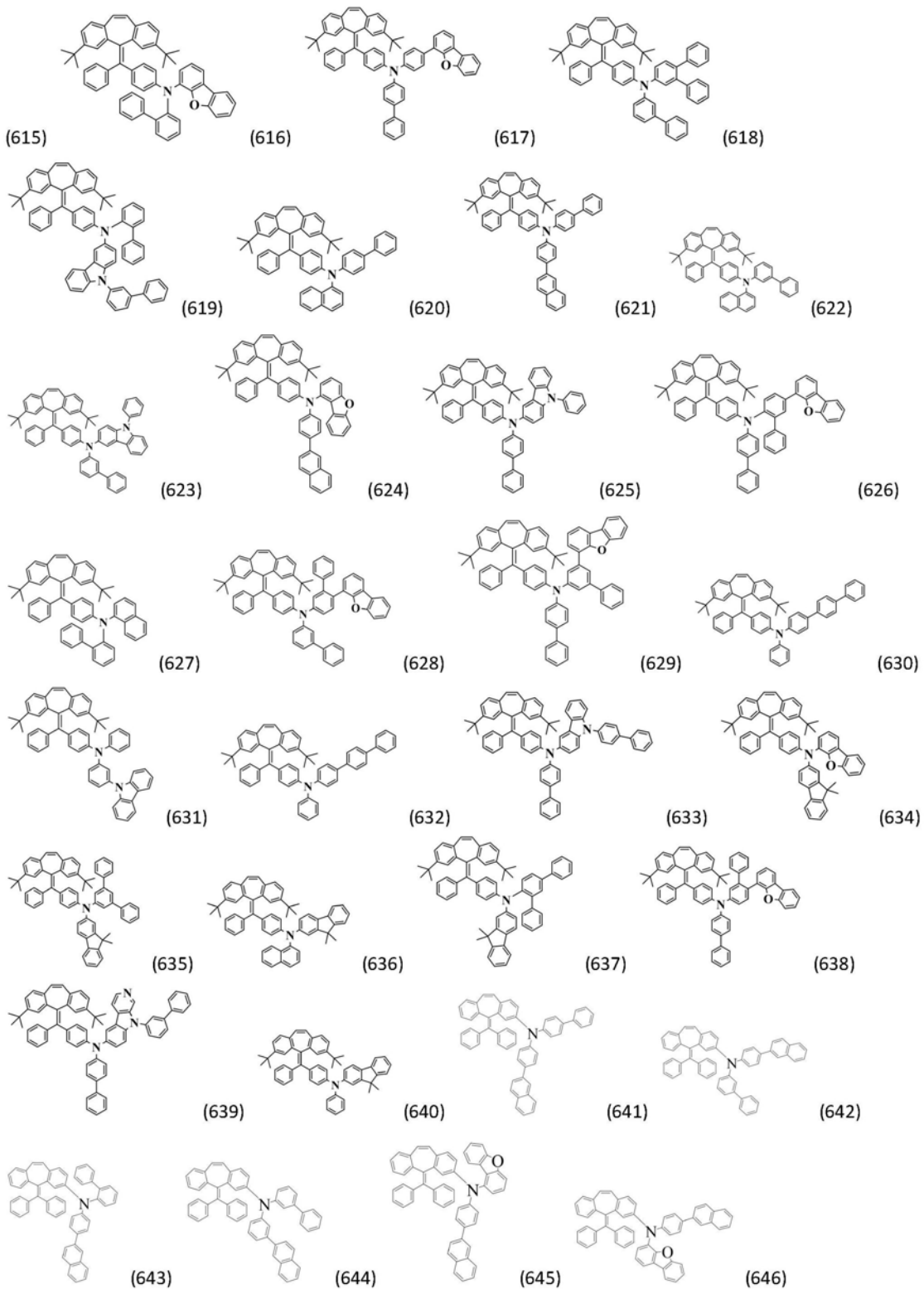
[0056]

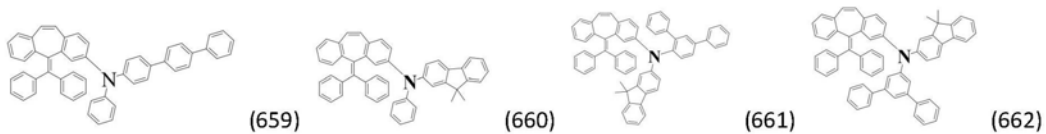
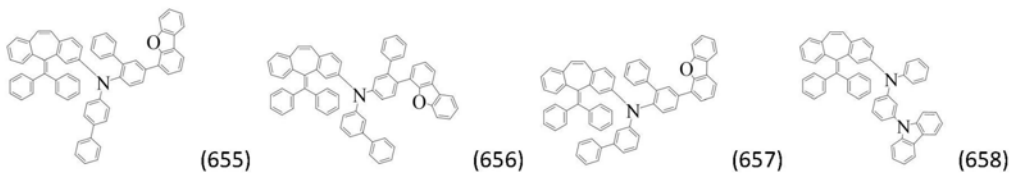
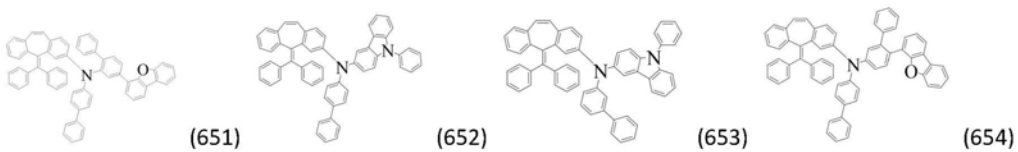
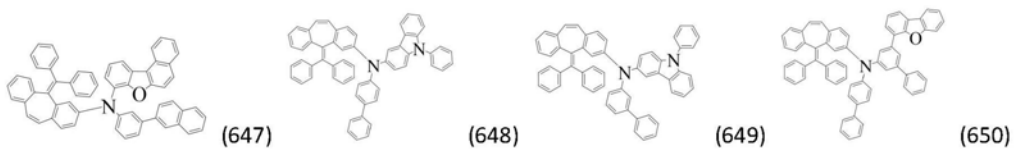


[0057]

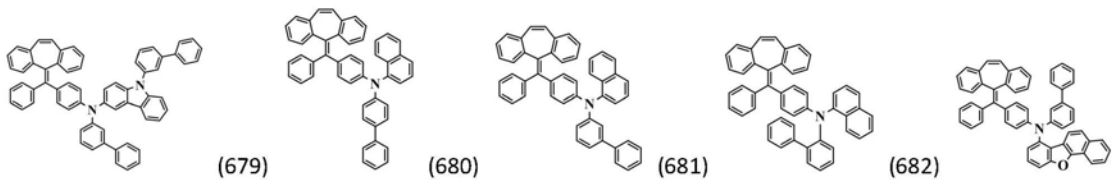
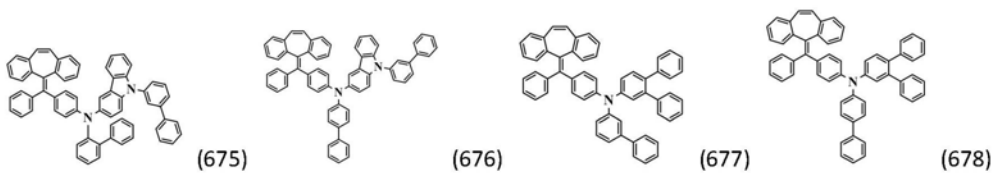
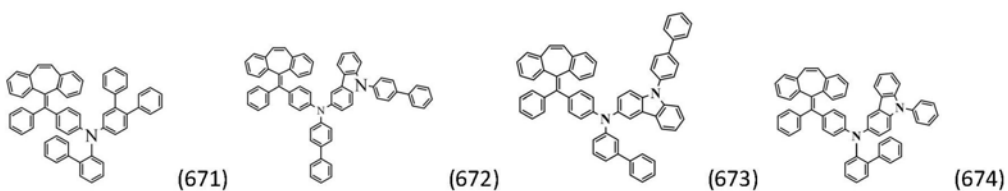
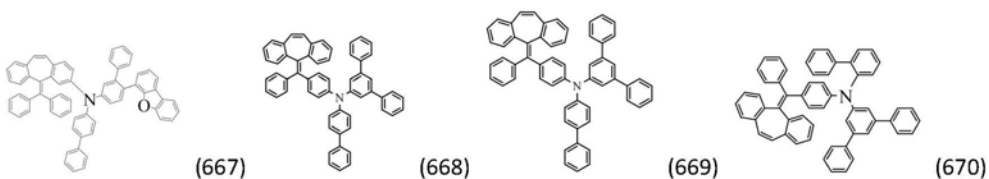
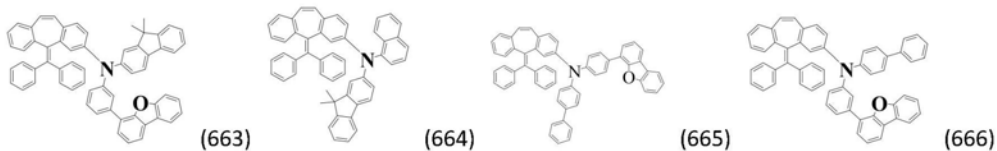


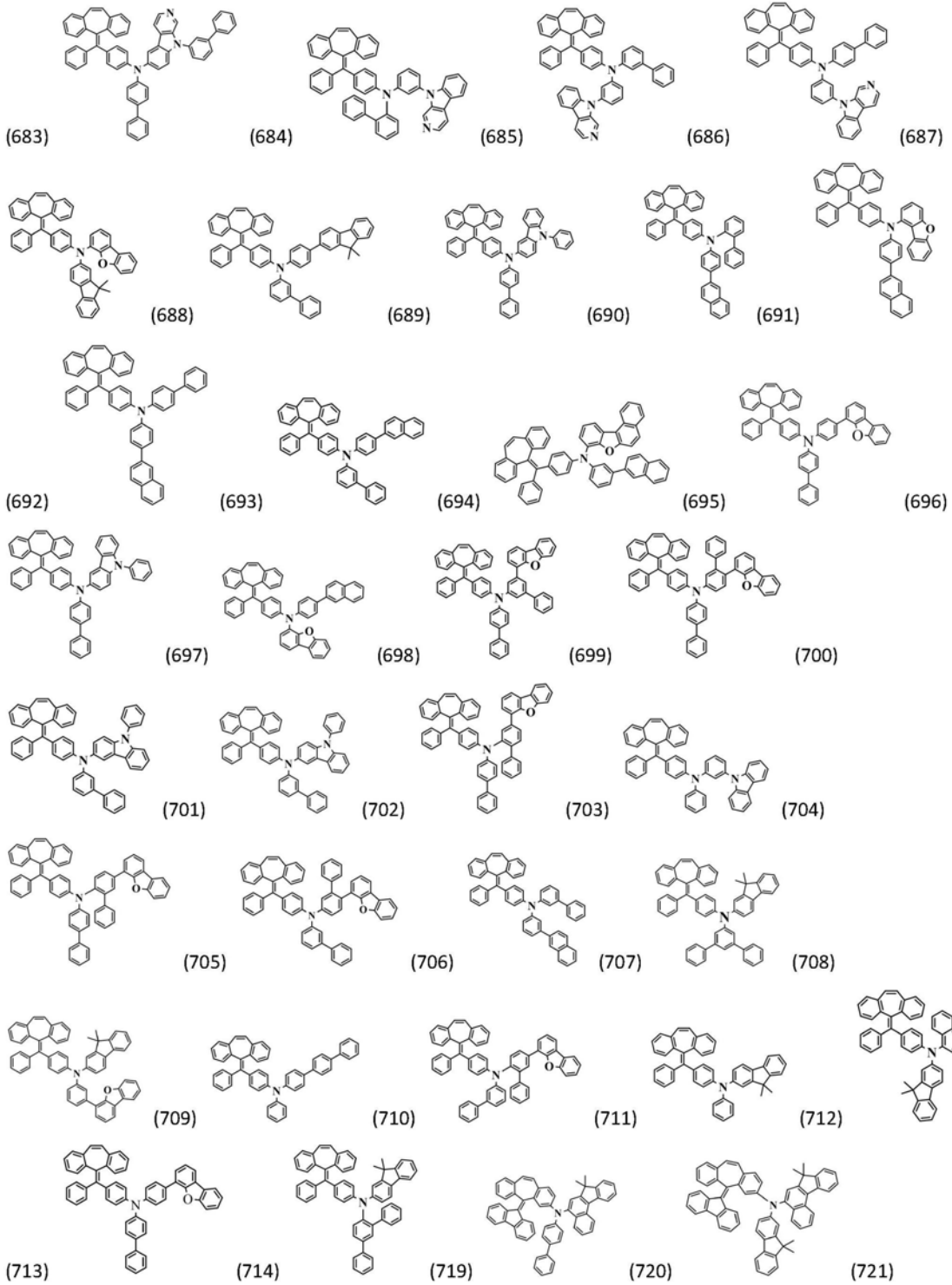
[0058]

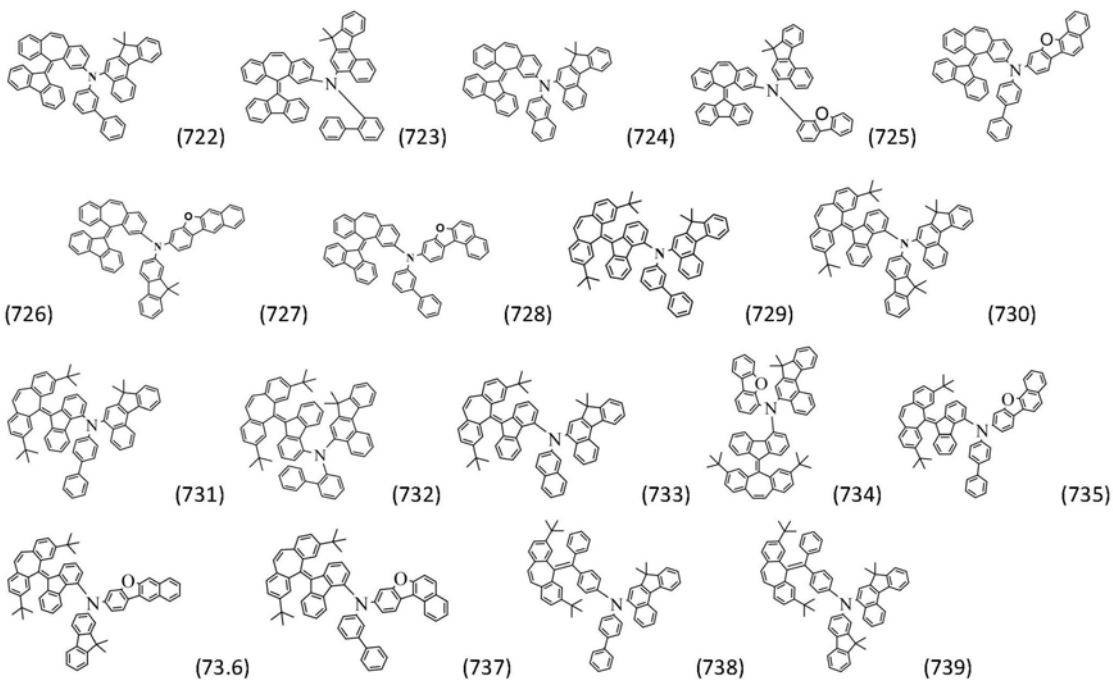




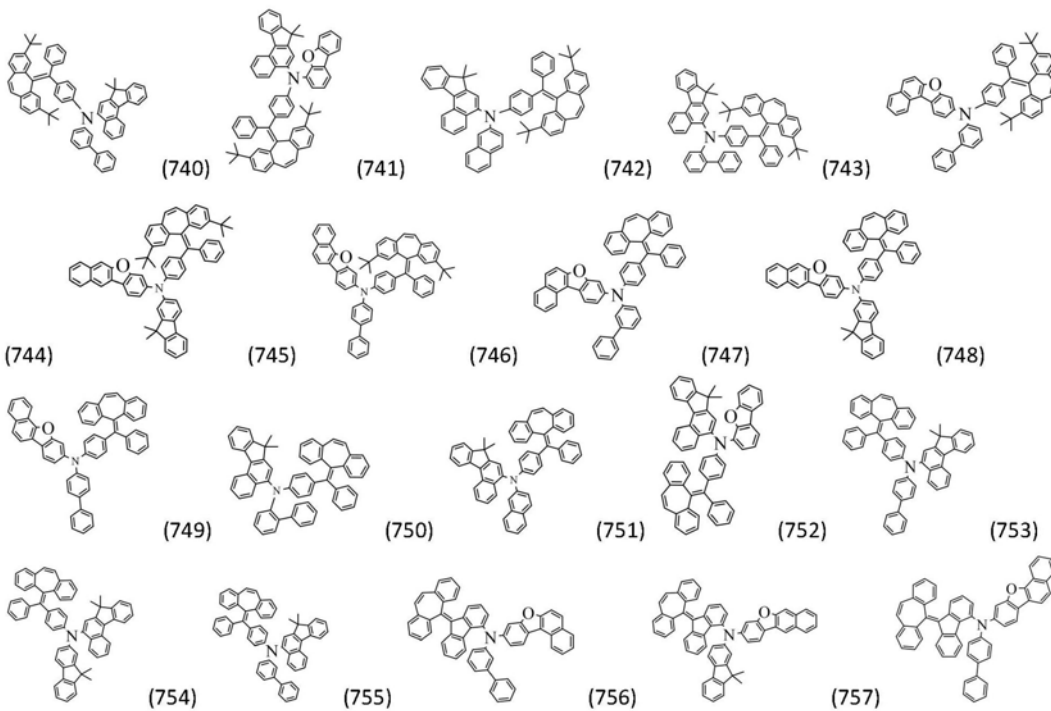
[0059]

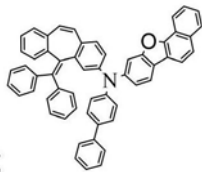
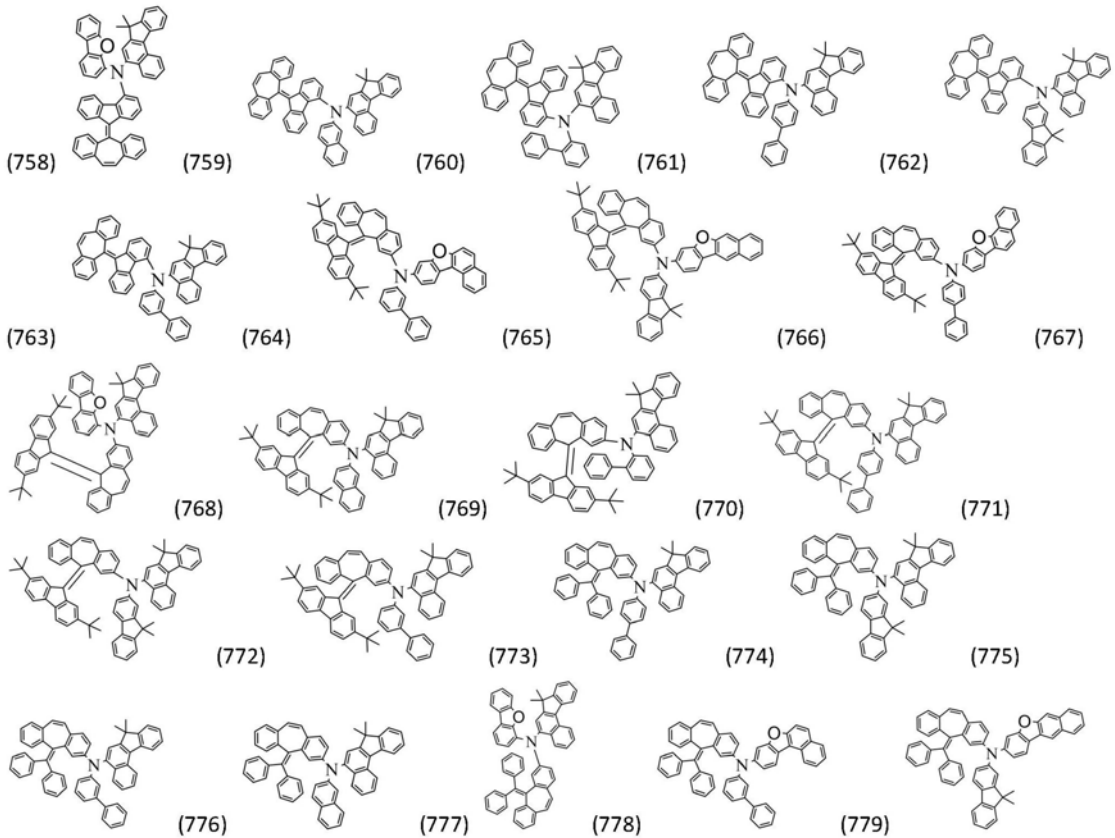






[0061]





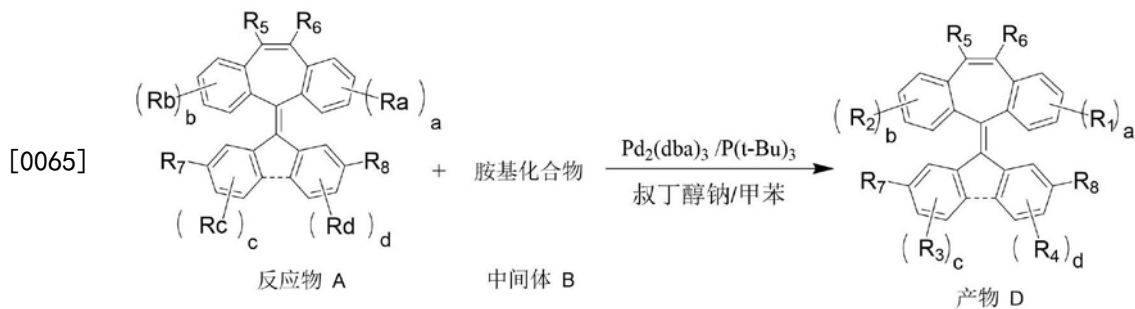
中的一种。

(780)或

(781)

[0063] 本发明的第二个方面是提供一种上述的有机化合物的制备方法,具有这样的特征,

[0064] 当通式(2)中L表示为单键时,通式(1)所示化合物的制备反应方程式如下所示:

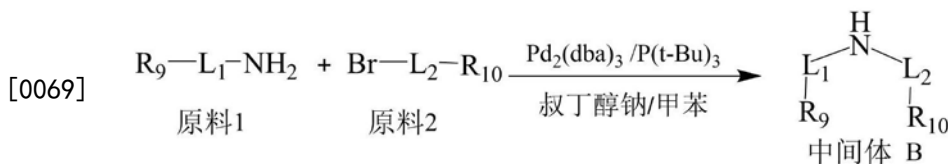


[0066] 上式中,  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 分别独立的选自H、Cl、Br或I中的一种,且 $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 中至少有一个表示为Cl、Br或I;中间体B胺基化合物选自 $R_1$ -H、 $R_2$ -H、 $R_3$ -H或 $R_4$ -H;

[0067] 上述反应式的具体制备方法为:称取反应物A和中间体B,用甲苯溶解;再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于95-110°C下反应10-24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得产物D;反应物A与中间体B的摩尔比为1:(1.2-3.0), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与反应物A的摩尔比为(0.006-0.02):1, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 与反应物A的摩尔比为(0.006-0.02):1,叔丁醇钠与反应物A的摩尔比为(1.0-3.0):1;



[0068] 其中,中间体B的制备方法为:

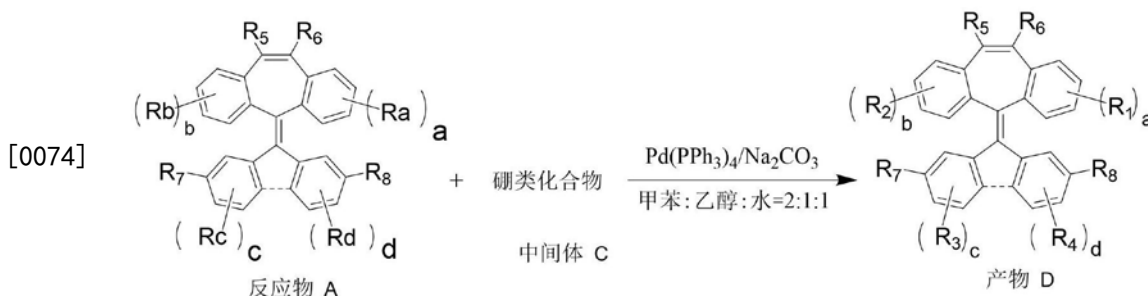


[0070] 上述反应中中间体B代表R<sub>1</sub>-H、R<sub>2</sub>-H、R<sub>3</sub>-H或R<sub>4</sub>-H;

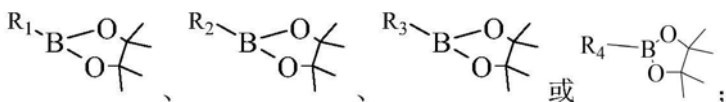
[0071] 上述反应的具体制备方法为:称取原料1和原料2用甲苯溶解,再加入Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、P(t-Bu)<sub>3</sub>和叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度90-110℃下反应10-24小时,冷却、过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到中间体B;原料1与原料2的摩尔比为1:(1.3-3.0);Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>与原料1的摩尔比为(0.006-0.02):1,叔丁醇钠与原料1的摩尔比为(1.0-3.0):1;P(t-Bu)<sub>3</sub>与原料1的摩尔比为(0.006-0.02):1;

[0072] 本发明中上述反应主要利用的是胺基化合物与卤素原子之间的取代反应,其各物质的用量均为一次取代反应时的用量,当存在多次取代反应时按一次取代反应改变胺基化合物结构并多次重复一次取代反应即可;

[0073] 当通式(2)中的L不表示为单键时,通式(1)所示化合物的制备反应方程式如下所示:

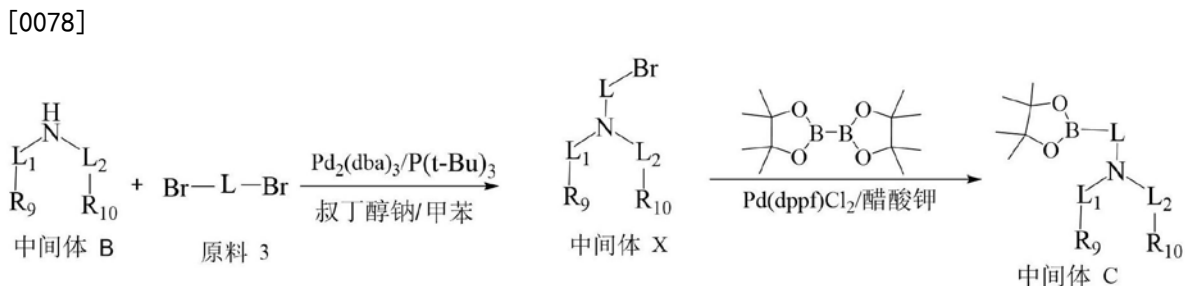


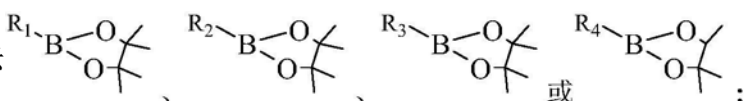
[0075] 上式中,R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>分别独立的选自上式中,R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>分别独立的选自H、Cl、Br、I中的一种,且R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>中至少有一个表示为Cl、Br或I;中间体C硼酸类化合物选自



[0076] 上述反应式的具体制备方法为:称取反应物A、中间体C,用体积比为2:1:1的甲苯与乙醇和水的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;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,得到产物D;所述反应物A与中间体C的摩尔比为1:1.0-2.0;水溶液中Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与反应物A的摩尔比为(1.0-3.0):1;Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>与反应物A的摩尔比为(0.006-0.02):1;

[0077] 其中,中间体C的制备方法为:



[0079] 上述反应中中间体C表示  ;

[0080] 上述反应的具体制备方法为：称取中间体B和原料3，用甲苯溶解；再加入Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、P(t-Bu)<sub>3</sub>、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X；中间体B与原料3的摩尔比为1：(1.2-3.0)，Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>与中间体B的摩尔比为(0.006-0.02)：1，P(t-Bu)<sub>3</sub>与中间体B的摩尔比为(0.006-0.02)：1，叔丁醇钠与中间体B的摩尔比为(1.0-3.0)：1；

[0081] 在氮气的气氛下，称取中间体X、双(频哪醇合)二硼、Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>、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C；中间体X与双(频哪醇合)二硼的摩尔比为2：(1-1.5)，中间体X与Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>的摩尔比为1：(0.01-0.05)，中间体X与醋酸钾的摩尔比为1：(2-2.5)；

[0082] 本发明中上述反应式主要利用的是硼酸类化合物与卤素原子之间的偶联反应，其各物质的用量均为一次偶联反应时的用量，当存在多次偶联反应时按一次偶联反应改变硼酸类化合物结构多次重复一次偶联反应即可。

[0083] 本发明的第三个方面是提供上述含二苯并环庚烯的有机化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

[0084] 本发明的第四个方面是提供一种有机电致发光器件，具有这样的特征，上述有机电致发光器件包括至少一层功能层，上述功能层含有上述含二苯并环庚烯的有机化合物。

[0085] 本发明的第五个方面是提供一种有机电致发光器件，包括空穴传输层或电子阻挡层，具有这样的特征，上述空穴传输层或电子阻挡层含有上述含二苯并环庚烯的有机化合物。

[0086] 本发明的第六个方面是提供一种照明或显示元件，具有这样的特征，包括上述的有机电致发光器件。

[0087] 上述方案的有益效果是：

[0088] 本发明提供的化合物中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降低器件的起始电压，提高有机电致发光器件的效率；且其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，增强分子的刚性，从而提高分子的热稳定性；同时，本发明提供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。

[0089] 而本发明化合物母核在被取代后，使得分子间的距离变大，分子间相互作用力减弱，所以具有了较低的蒸镀温度，从而使得材料的工业加工窗口变宽。

[0090] 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

[0091] 图1为本发明所列举的材料应用于OLED器件的结构示意图；

[0092] 图2为本发明制备的器件和对比器件在不同温度下测量的效率曲线图。

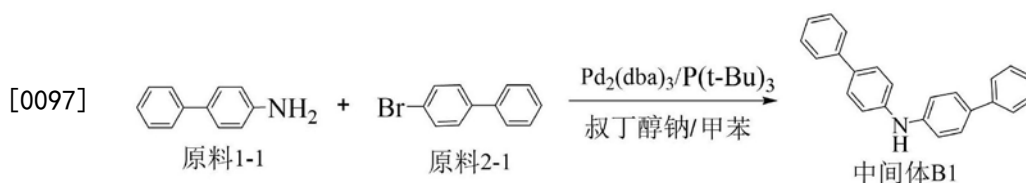
[0093] 附图中:1为透明基板层,2为ITO阳极层,3为空穴注入层,4为空穴传输,5为电子阻挡层,6为发光层,7为电子传输或空穴阻挡层,8为电子注入层,9为阴极反射电极层。

### 具体实施方式

[0094] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0095] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,但不作为本发明的限定。

[0096] 实施例1:中间体B1的合成:



[0098] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol原料1-1,0.012mol原料2-1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 $5 \times 10^{-5}$ mol  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , $5 \times 10^{-5}$ mol  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ ,0.03mol叔丁醇钠,加热至 $105^\circ\text{C}$ ,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99.37%,收率73.4%;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}$ ):理论值C,89.68;H,5.96;N,4.36;测试值:C,89.65;H,5.99;N,4.37。ESI-MS(m/z)(M<sup>+</sup>):理论值为321.42,实测值为321.38。

[0099] 实施例2:中间体C1的合成:



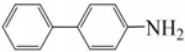
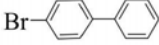
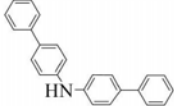
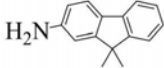
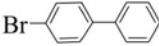
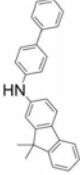
[0101] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol的中间体B12,0.012mol原料3-1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 $5 \times 10^{-5}$ mol  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , $5 \times 10^{-5}$ mol  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ ,0.03mol叔丁醇钠,加热至 $105^\circ\text{C}$ ,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物中间体X1;

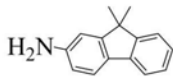
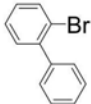
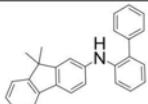
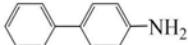
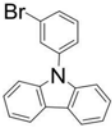
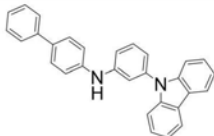
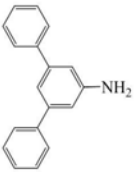
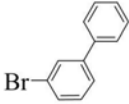
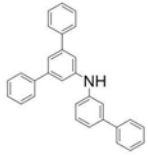

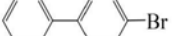
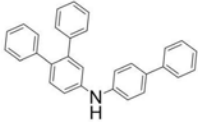
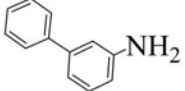
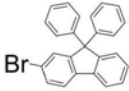
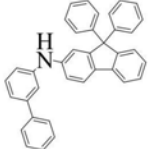
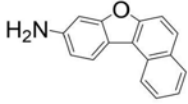
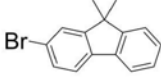
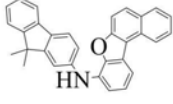
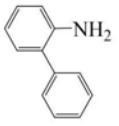
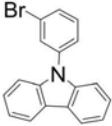
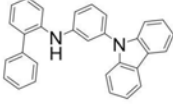
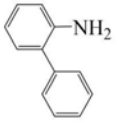
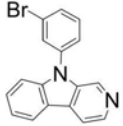
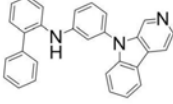
[0102] 在氮气的气氛下,称取0.02mol中间体X1、0.012mol双(频哪醇合)二硼、0.0002mol  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、0.05mol醋酸钾溶于甲苯中, $100-120^\circ\text{C}$ 下反应12-24小时,取样点板,反应完全,自然冷却,过滤,滤液旋蒸,得到粗产品,过中性硅胶柱得到中间体C1;HPLC纯度98.99%,收率73.5%;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{BNO}_2$ ):理论值C,82.92;H,6.19;B,2.07;N,2.69;O,6.14;测试值:C,82.94;H,6.21;B,2.05;N,2.67;O,6.15。ESI-MS(m/z)(M<sup>+</sup>):理论

值为521.47,实测值为521.44。

[0103] 实施例中所需的中间体B和中间体C的合成原料如表1:表1

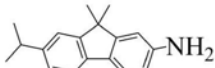
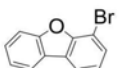
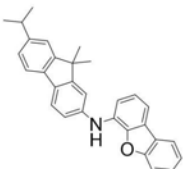
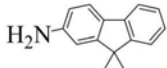
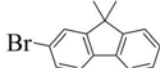
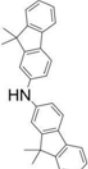
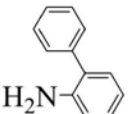
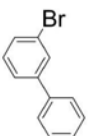
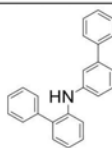
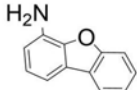
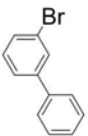
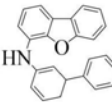
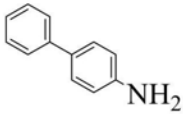
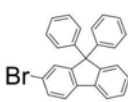
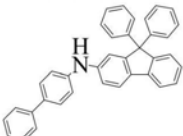
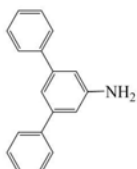
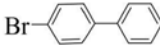
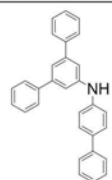
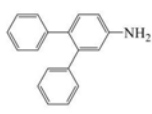
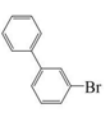
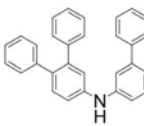
[0104]

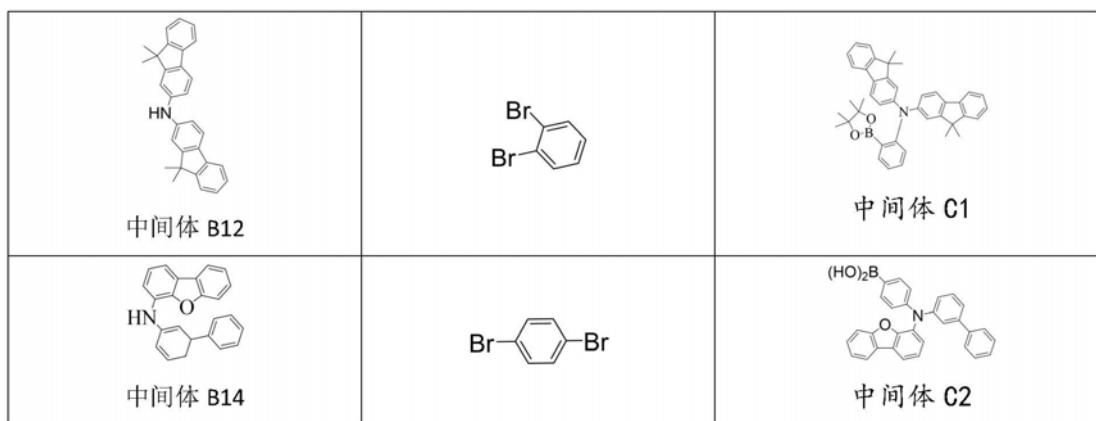
原料 1	原料 2	中间体 B
		 中间体 B1
		 中间体 B2

		 中间体 B3
		 中间体 B4
		 中间体 B5
		 中间体 B6
		 中间体 B7
		 中间体 B8
		 中间体 B9
		 中间体 B10

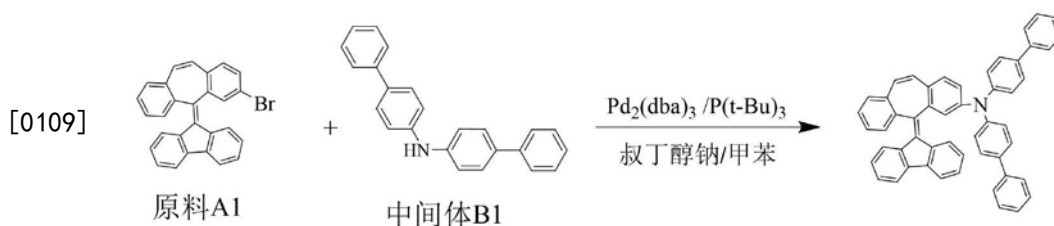
[0105]

[0106]

		 中间体 B11
		 中间体 B12
		 中间体 B13
		 中间体 B14
		 中间体 B15
		 中间体 B16
		 中间体 B17
中间体 B	原料 3	中间体 C

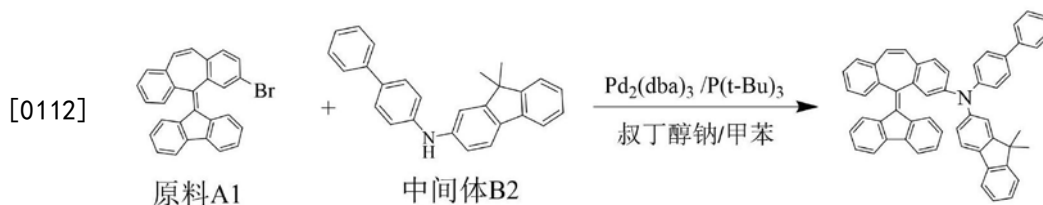


[0108] 实施例3:化合物1的合成:



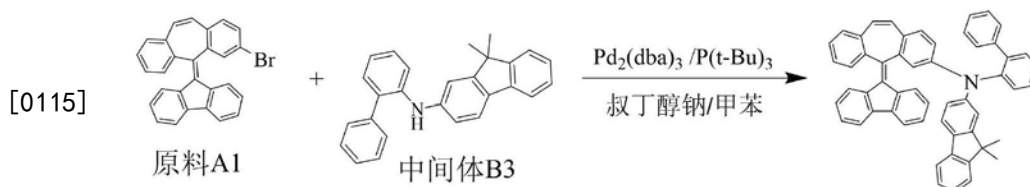
[0110] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol原料A1,0.012mol中间体B1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 $5 \times 10^{-5}$ mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , $5 \times 10^{-5}$ mol $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ ,0.03mol叔丁醇钠,加热至105℃,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.76%,收率76.1%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{N}$ ):理论值:C,92.69;H,5.24;N,2.08;测试值C,92.67;H,5.23;N,2.12。HPLC-MS:材料分子量为673.28,实测分子量673.32。

[0111] 实施例4:化合物7的合成:



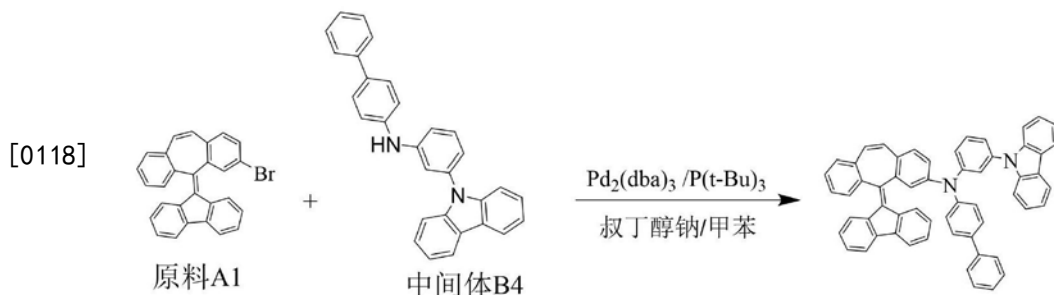
[0113] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B2代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}$ ):理论值:C,92.53;H,5.51;N,1.96;测试值:C,92.55;H,5.52;N,1.93。HPLC-MS:材料分子量为713.31,实测分子量713.35。

[0114] 实施例5:化合物9的合成:



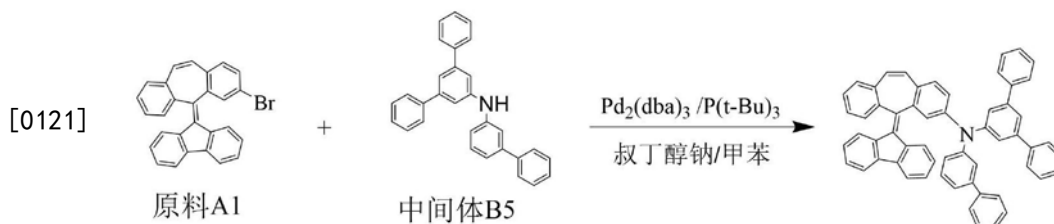
[0116] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B3代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}$ ):理论值:C,92.53;H,5.51;N,1.96;测试值:C,92.54;H,5.52;N,1.93。HPLC-MS:材料分子量为713.31,实测分子量713.33。

[0117] 实施例6:化合物16的合成:



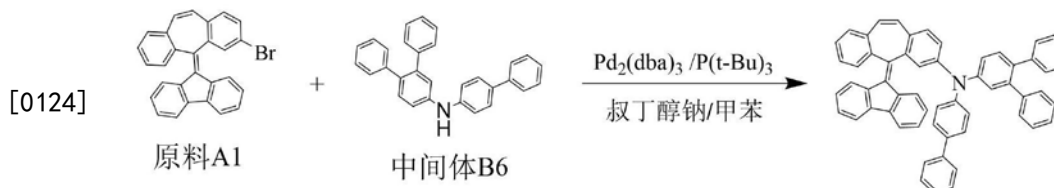
[0119] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B4代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{38}\text{N}_2$ ):理论值:C,91.31;H,5.02;N,3.67;测试值:C,91.32;H,5.03;N,3.65。HPLC-MS:材料分子量为762.30,实测分子量762.11。

[0120] 实施例7:化合物20的合成:



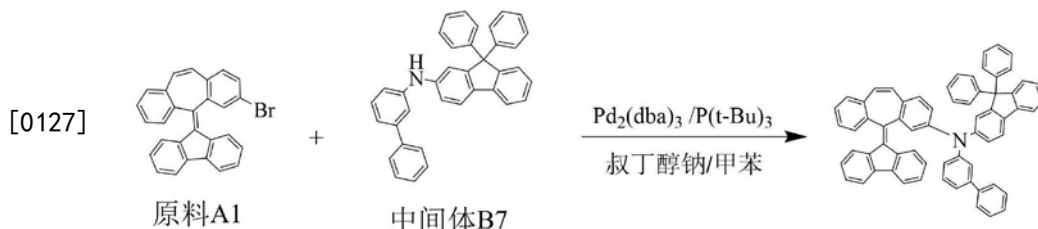
[0122] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B5代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{39}\text{N}$ ):理论值:C,92.89;H,5.24;N,1.87;测试值:C,92.87;H,5.23;N,1.90。HPLC-MS:材料分子量为749.31,实测分子量749.34。

[0123] 实施例8:化合物30的合成:



[0125] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B6代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{39}\text{N}$ ):理论值:C,92.89;H,5.24;N,1.87;测试值:C,92.88;H,5.22;N,1.90。HPLC-MS:材料分子量为749.31,实测分子量749.28。

[0126] 实施例9:化合物46的合成:



[0128] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B7代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{65}\text{H}_{43}\text{N}$ ):理论值:C,93.16;H,5.17;N,1.67;测试值:C,93.18;H,5.15;N,1.68。HPLC-MS:材料分子量为837.34,实测分子量837.36。

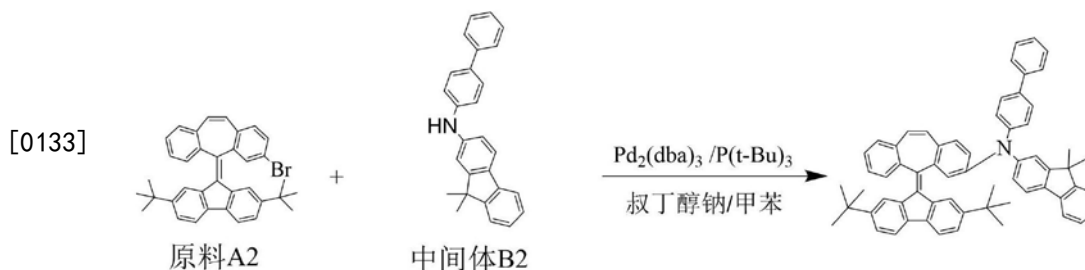
[0129] 实施例10:化合物63的合成:





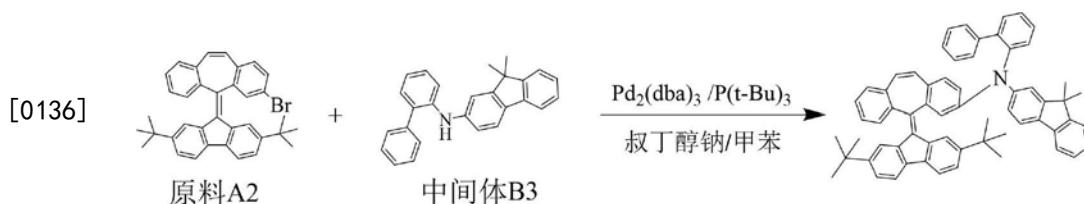
[0131] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用中间体B8代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{59}\text{H}_{39}\text{NO}$ ):理论值:C,91.09;H,5.05;N,1.80;O,2.06;测试值:C,91.08;H,5.06;N,1.81;O,2.05。HPLC-MS:材料分子量为777.30,实测分子量777.35。

[0132] 实施例11:化合物76的合成:



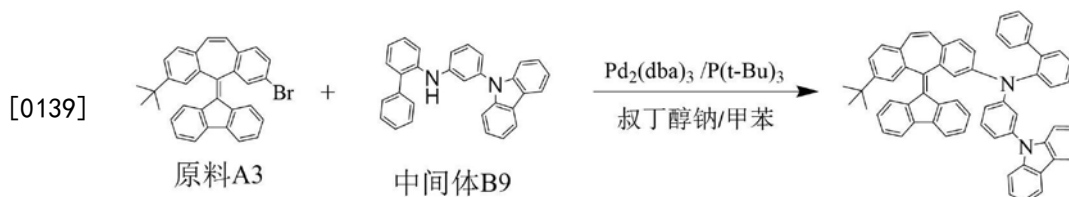
[0134] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A2替换原料A1,用中间体B2代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{N}$ ):理论值:C,91.59;H,6.71;N,1.70;测试值:C,91.61;H,6.70;N,1.72。HPLC-MS:材料分子量为825.43,实测分子量825.38。

[0135] 实施例12:化合物78的合成:



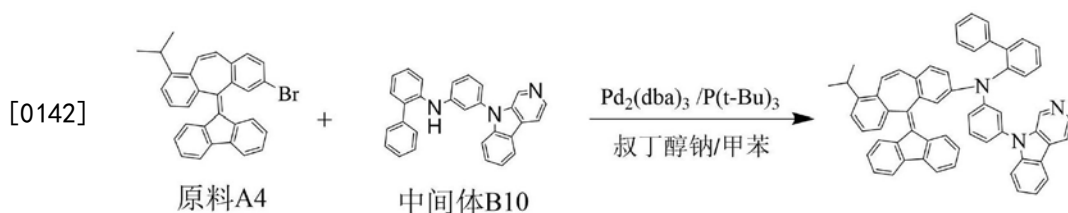
[0137] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A2替换原料A1,用中间体B3代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{N}$ ):理论值:C,91.59;H,6.71;N,1.70;测试值:C,91.60;H,6.73;N,1.67。HPLC-MS:材料分子量为825.43,实测分子量825.37。

[0138] 实施例13:化合物87的合成:



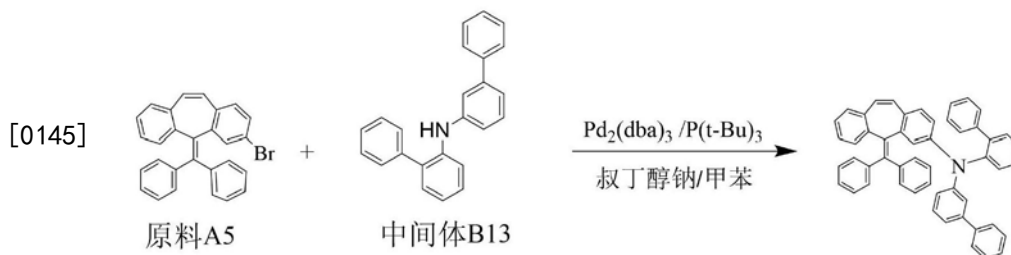
[0140] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A3替换原料A1,用中间体B9代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_2$ ):理论值:C,90.92;H,5.66;N,3.42;测试值:C,90.91;H,5.65;N,3.44。HPLC-MS:材料分子量为818.37,实测分子量818.32。

[0141] 实施例14:化合物115的合成:



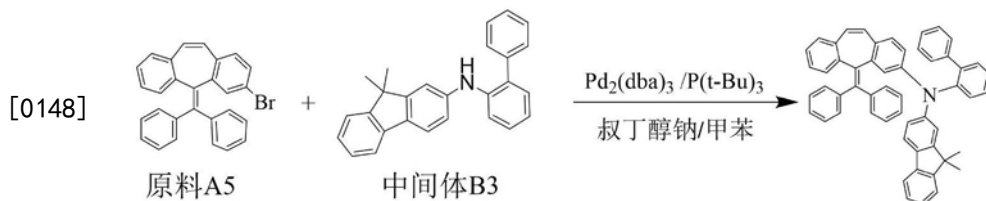
[0143] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A4替换原料A1,用中间体B10代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{60}\text{H}_{43}\text{N}_3$ ):理论值:C,89.41;H,5.38;N,5.21;测试值:C,89.42;H,5.37;N,5.21。HPLC-MS:材料分子量为805.35,实测分子量805.41。

[0144] 实施例15:化合物131的合成:



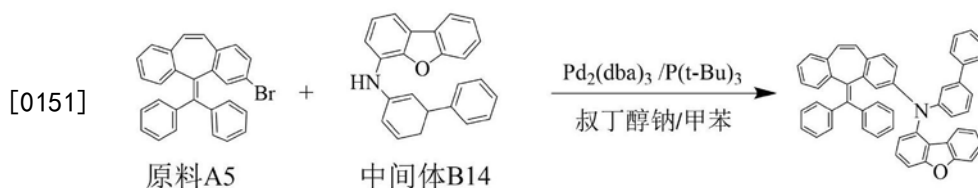
[0146] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A5替换原料A1,用中间体B13代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{N}$ ):理论值:C,92.41;H,5.52;N,2.07;测试值:C,92.42;H,5.53;N,2.05。HPLC-MS:材料分子量为675.29,实测分子量675.25。

[0147] 实施例16:化合物135的合成:



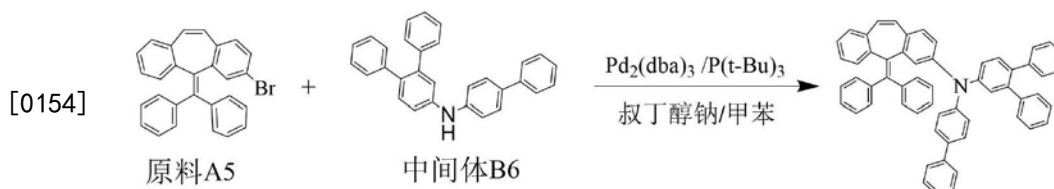
[0149] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A5替换原料A1,用中间体B3代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{N}$ ):理论值:C,92.27;H,5.77;N,1.96;测试值:C,92.26;H,5.75;N,1.99。HPLC-MS:材料分子量为715.32,实测分子量715.34。

[0150] 实施例17:化合物140的合成:



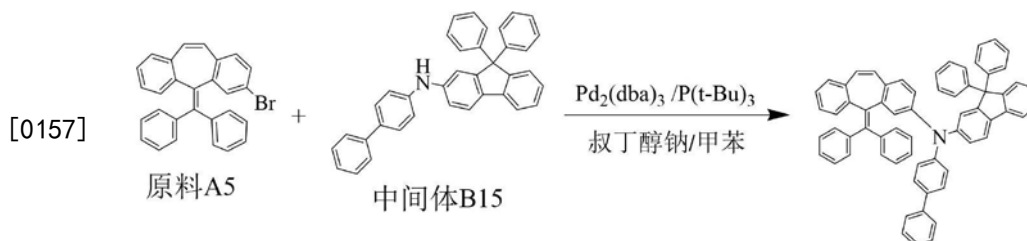
[0152] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A5替换原料A1,用中间体B14代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{NO}$ ):理论值:C,90.54;H,5.11;N,2.03;O,2.32;测试值:C,90.56;H,5.12;N,2.04;O,2.34。HPLC-MS:材料分子量为689.27,实测分子量689.19。

[0153] 实施例18:化合物156的合成:



[0155] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A5替换原料A1,用中间体B6代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{41}\text{N}$ ):理论值:C,92.64;H,5.50;N,1.86;测试值:C,92.65;H,5.52;N,1.83.HPLC-MS:材料分子量为751.32,实测分子量751.41。

[0156] 实施例19:化合物171的合成:



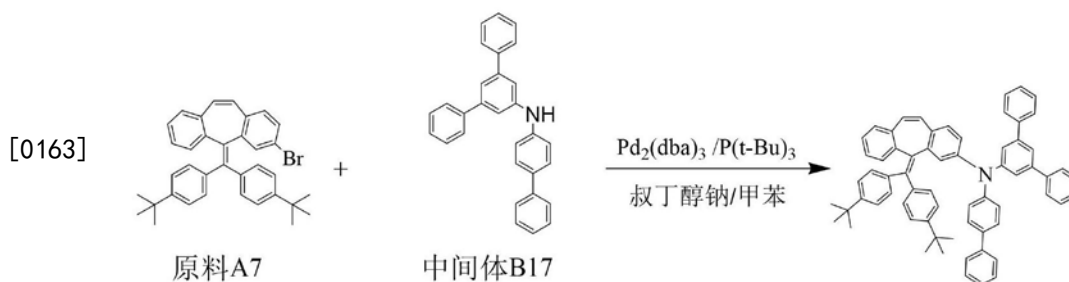
[0158] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A5代替原料A1,用中间体B15代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{65}\text{H}_{45}\text{N}$ ):理论值:C,92.93;H,5.40;N,1.67;测试值:C,92.94;H,5.38;N,1.63.HPLC-MS:材料分子量为839.36,实测分子量839.41。

[0159] 实施例20:化合物213的合成:



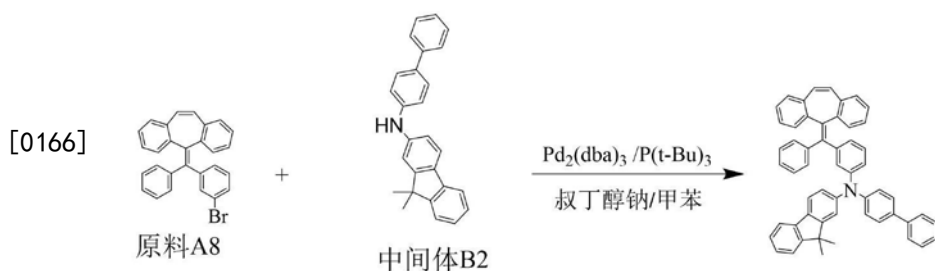
[0161] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A6代替原料A1,用中间体B12代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{53}\text{N}$ ):理论值:C,91.70;H,6.58;N,1.72;测试值:C,91.73;H,6.57;N,1.70.HPLC-MS:材料分子量为811.42,实测分子量811.39。

[0162] 实施例21:化合物222的合成:



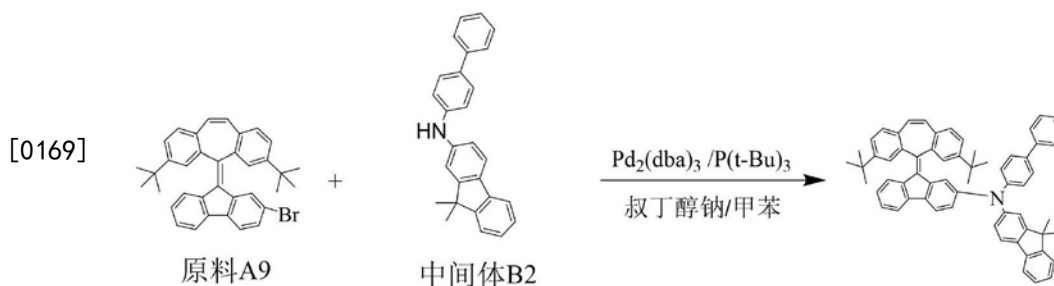
[0164] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A7代替原料A1,用中间体B17代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{66}\text{H}_{57}\text{N}$ ):理论值:C,91.73;H,6.65;N,1.62;测试值:C,91.75;H,6.64;N,1.61.HPLC-MS:材料分子量为863.45,实测分子量863.42。

[0165] 实施例22:化合物249的合成:



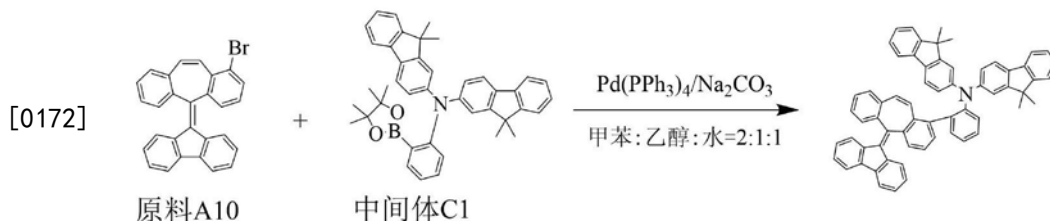
[0167] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A8代替原料A1,用中间体B2代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{N}$ ):理论值:C,92.27;H,5.77;N,1.96;测试值:C,92.25;H,5.76;N,1.99。HPLC-MS:材料分子量为715.32,实测分子量715.39。

[0168] 实施例22:化合物287的合成:



[0170] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A9代替原料A1,用中间体B2代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{N}$ ):理论值:C,91.59;H,6.71;N,1.70;测试值:C,91.61;H,6.70;N,1.69。HPLC-MS:材料分子量为825.43,实测分子量825.38。

[0171] 实施例23:化合物290的合成:



[0173] 在250ml的三口瓶中,加入中间体0.01mol原料A10、0.015mol中间体C1,用体积比为2:1:1的甲苯、乙醇和水的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入0.02mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液(2M)、0.0001mol  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ;将上述反应物的混合溶液于反应温度 $100^\circ\text{C}$ ,反应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99.64%,收率70.9%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{64}\text{H}_{47}\text{N}$ ):理论值:C,92.61;H,5.71;N,1.69;测试值C,92.63;H,5.72;N,1.66。HPLC-MS:材料分子量为829.37,实测分子量829.36。

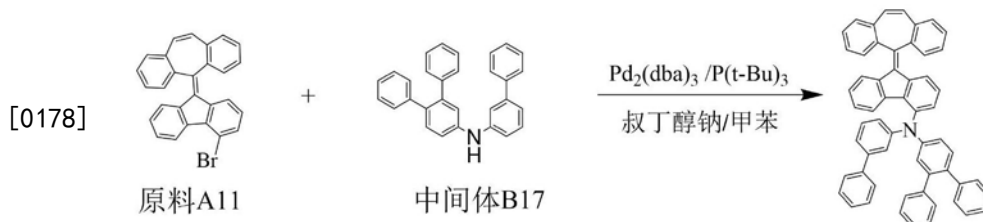
[0174] 实施例24:化合物300的合成:



[0176] 在250ml的三口瓶中,加入中间体0.01mol原料A1、0.015mol中间体C2,用体积比为

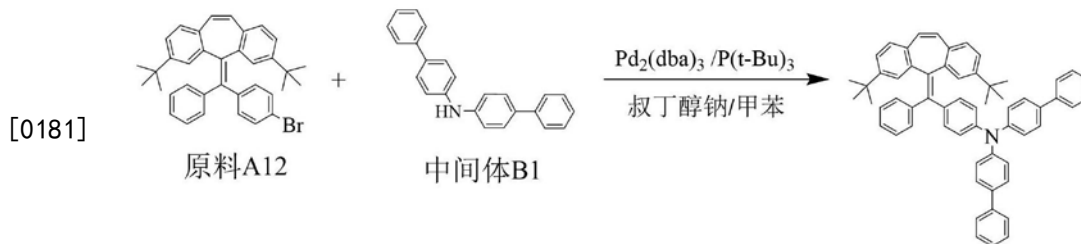
2:1:1的甲苯、乙醇和水的混合溶剂溶解;在惰性气氛下,再加入0.02mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液(2M)、0.0001mol  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ;将上述反应物的混合溶液于反应温度100℃,反应24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.61%,收率69.7%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{37}\text{NO}$ ):理论值:C,91.19;H,4.88;N,1.83;O,2.09;测试值C,91.21;H,4.89;N,1.82;O,2.07。HPLC-MS:材料分子量为763.29,实测分子量763.32。

[0177] 实施例25:化合物295的合成:



[0179] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A11代替原料A1,用中间体B17代替中间体B1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{39}\text{N}$ ):理论值:C,92.89;H,5.24;N,1.87;测试值:C,92.91;H,5.23;N,1.86。HPLC-MS:材料分子量为749.31,实测分子量749.35。

[0180] 实施例26:化合物311的合成:



[0182] 按实施例3中化合物1的合成方法制备,不同点在于用原料A12代替原料A1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{N}$ ):理论值:C,91.44;H,6.78;N,1.78;测试值:C,91.45;H,6.79;N,1.80。HPLC-MS:材料分子量为787.42,实测分子量787.38。

[0183] 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,也可以作为空穴传输层材料使用。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能级的测试,检测结果如表2所示:

[0184] 表2

化合物	Tg (°C)	Td (°C)	T1 (eV)	HOMO (ev)
化合物 1	140	402	2.61	-5.51
化合物 7	139	407	2.62	-5.52
化合物 9	137	406	2.60	-5.48
化合物 16	139	398	2.58	-5.53
化合物 20	140	410	2.61	-5.52
化合物 30	147	413	2.65	-5.51
化合物 46	146	397	2.64	-5.50
[0185] 化合物 63	142	410	2.62	-5.5
化合物 76	148	407	2.65	-5.56
化合物 78	146	415	2.63	-5.54
化合物 87	143	409	2.62	-5.52
化合物 115	142	407	2.6	-5.56
化合物 131	146	411	2.6	-5.55
化合物 135	145	412	2.6	-5.58
化合物 140	143	409	2.65	-5.57
化合物 156	145	404	2.66	-5.60
化合物 171	143	409	2.67	-5.61
化合物 213	144	413	2.66	-5.60
化合物 222	146	412	2.70	-5.59
化合物 249	145	409	2.68	-5.62
[0186] 化合物 287	141	408	2.71	-5.61
化合物 290	147	410	2.69	-5.60
化合物 300	143	411	2.67	-5.62
化合物 295	144	415	2.68	-5.59
化合物 311	142	409	2.65	-5.61

[0187] 注: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

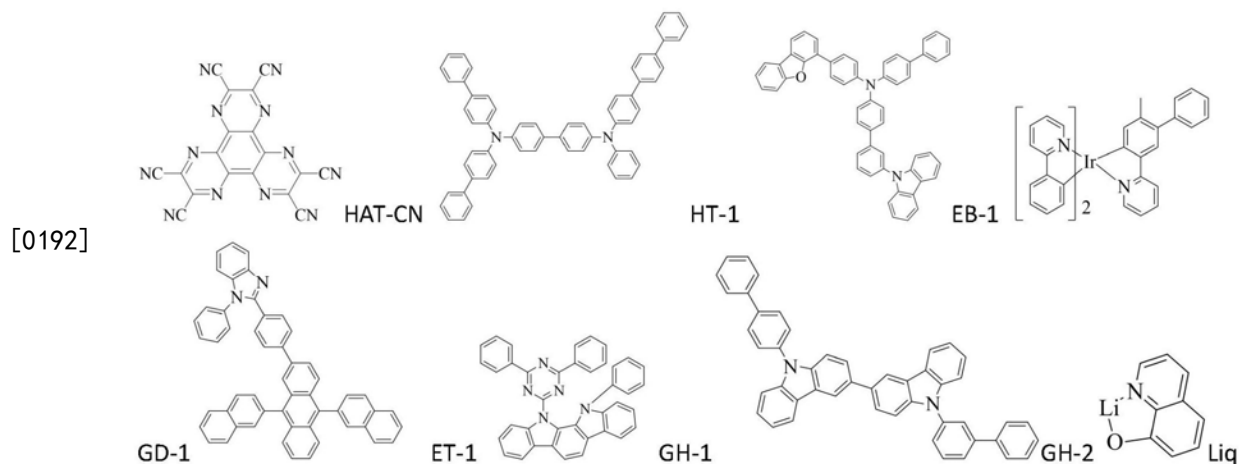
仪)测定,升温速率10°C/min;热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度,在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定,氮气流量为20mL/min;三线态能级T1是由日立的F4600荧光光谱仪测试,材料的测试条件为 $2 \times 10^{-5}$ 的甲苯溶液;最高占据分子轨道HOMO能级是由IPS3设备(真空光电子能谱),测试为真空环境。

[0188] 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。因此,本发明含二苯并环庚烯的有机化合物用于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。

[0189] 以下通过器件实施例1-25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。本发明器件实施例2-25和比较例1与器件实施例1相比器件的制作工艺完全相同,并且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空穴传输层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3所示。

[0190] 器件实施例1

[0191] 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材料化合物1,厚度为60nm,该层为空穴传输层4;d)在空穴传输层4上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子阻挡材料EB-1,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,主体材料为化合物GH-2和化合物GH-1,掺杂材料为GD-1,化合物GH-2、GH-1和GD-1三者质量比为45:45:10,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ET-1和Liq,ET-1和Liq的质量比为1:1,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/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,测量器件的驱动电压,电流效率,其结果见表4所示。相关现有材料的分子结构式如下所示:



[0193] 表3

[0194]

器件 实施 例	空穴注入层 /厚度	空穴传 输层/厚 度	电子阻挡 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
1	HAT-CN 10nm	化合物 1 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
2	HAT-CN 10nm	化合物 7 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
3	HAT-CN 10nm	化合物 9 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
4	HAT-CN 10nm	化合物 16	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1=	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm



[0195]

		60nm		45:45:10/30nm		
5	HAT-CN 10nm	化合物 20 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
6	HAT-CN 10nm	化合物 30 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
7	HAT-CN 10nm	化合物 46 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
8	HAT-CN 10nm	化合物 63 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
9	HAT-CN 10nm	化合物 76 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
10	HAT-CN 10nm	化合物 78 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
11	HAT-CN 10nm	化合物 87 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
12	HAT-CN 10nm	化合物 115 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
13	HAT-CN 10nm	化合物 131 60nm	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
14	HAT-CN 10nm	化合物 135	EB-1 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1=	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm

[0196]

		60nm		45:45:10/30nm		
15	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 140 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
16	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 156 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
17	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 171 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
18	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 213 20nm	化合物 GH-2:GH-1:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
19	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 222 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
20	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 249 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
21	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 287 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
22	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 290 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
23	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 300 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
24	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 295	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm

			20nm				
[0197]	25	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	化合物 311 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm
	对比 例 1	HAT-CN 10nm	HT-1 60nm	EB-1 20nm	GH-1:GH-2:GD-1= 45:45:10/30nm	ET-1:Liq 40nm	LiF 1nm

[0198] 所得电致发光器件的检测数据见表4所示。

[0199] 表4

编号	电流效率 (cd/A)	色彩	编号	电流效率 (cd/A)	色彩
器件实 施例 1	65.2	绿光	器件实 施例 15	63.5	绿光
器件实 施例 2	63.8	绿光	器件实 施例 16	62.7	绿光
器件实 施例 3	67.7	绿光	器件实 施例 17	66.1	绿光
器件实 施例 4	65.9	绿光	器件实 施例 18	66.4	绿光
[0200] 器件实 施例 5	63.5	绿光	器件实 施例 19	65.7	绿光
器件实 施例 6	64.1	绿光	器件实 施例 20	64.3	绿光
器件实 施例 7	66.7	绿光	器件实 施例 21	66.7	绿光
器件实 施例 8	62.9	绿光	器件实 施例 22	65.1	绿光
器件实 施例 9	64.6	绿光	器件实 施例 23	66.3	绿光

[0201]	器件实 施例 10	66.3	绿光	器件实 施例 24	62.9	绿光
	器件实 施例 11	64.7	绿光	器件实 施例 25	66.7	绿光
	器件实 施例 12	62.8	绿光			
	器件实 施例 13	61.9	绿光	器件比 较例 1	58	绿光
	器件实 施例 14	62.7	绿光			

[0202] 由表4的结果可以看出本发明有机化合物可应用于OLED发光器件制作,并且与比较例相比,效率比已知OLED材料获得较大改观。

[0203] 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3、11、24与器件比较例1和器件比较例2在-10~80℃区间进行效率测试,所得结果如表5和图2所示。

[0204] 表5

[0205]

温度(℃)	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
电流效率 (cd/A)										
器件实施例 3	64.4	66.1	67.1	67.7	68.7	69.5	71.5	70.5	69.4	69.8
器件实施例 11	62.0	62.8	63.7	64.9	65.7	66.7	68.0	67.7	66.8	67.5
器件实施例 24	59.3	60.6	61.5	62.9	64.1	64.9	65.5	65.8	65.1	64.5
器件比较例 1	48.7	52.0	56.1	58.0	59.0	59.9	59.9	56.1	52.4	46.4

[0206] 从表5和图2的数据可知,器件实施例3、11、24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、器件比较例2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。

[0207] 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。

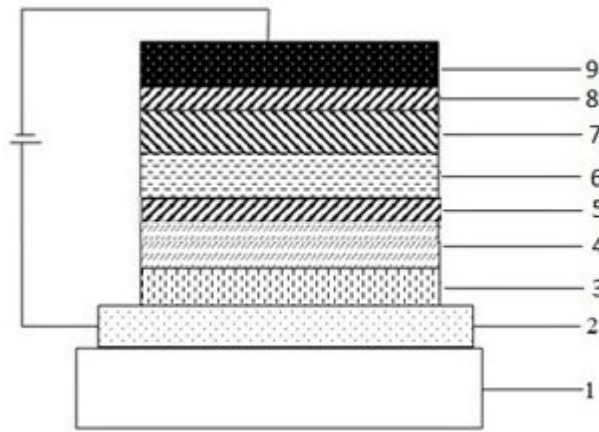


图1

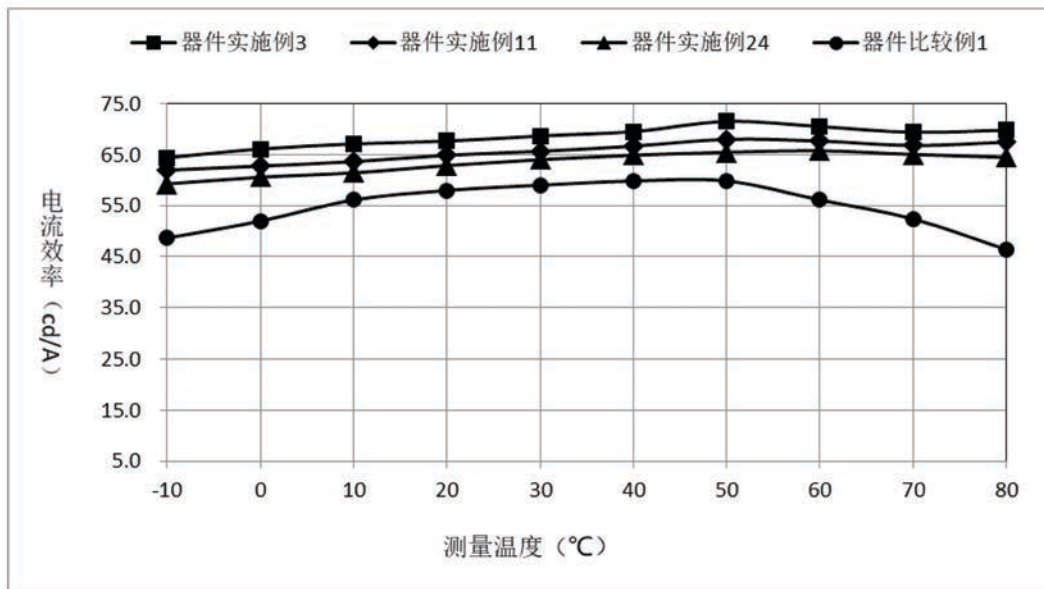


图2