



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107216279 B

(45)授权公告日 2020.07.17

(21)申请号 201710437675.6  
 (22)申请日 2017.06.12  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 107216279 A  
 (43)申请公布日 2017.09.29  
 (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 吴秀芹 李崇 张兆超 张小庆  
 (74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所  
 (普通合伙) 32228  
 代理人 聂启新

C07D 487/04(2006.01)  
 C07D 219/02(2006.01)  
 C07D 221/18(2006.01)  
 C07D 241/46(2006.01)  
 C07D 265/38(2006.01)  
 C07D 265/34(2006.01)  
 C07D 498/04(2006.01)  
 C07D 471/04(2006.01)  
 C09K 11/06(2006.01)  
 H01L 51/50(2006.01)  
 H01L 51/54(2006.01)

(51) Int. Cl.  
 C07D 209/80(2006.01)  
 C07D 209/94(2006.01)  
 C07D 491/04(2006.01)  
 C07D 491/147(2006.01)  
 C07D 491/153(2006.01)  
 C07D 495/04(2006.01)  
 C07D 495/14(2006.01)

(56)对比文件  
 CN 106467526 A, 2017.03.01,  
 CN 106478611 A, 2017.03.08,  
 CN 106467486 A, 2017.03.01,  
 JP H08259937 A, 1996.10.08,  
 JP 2010024149 A, 2010.02.04,  
 CN 106432158 A, 2017.02.22,  
 CN 106467527 A, 2017.03.01,

审查员 史博颖

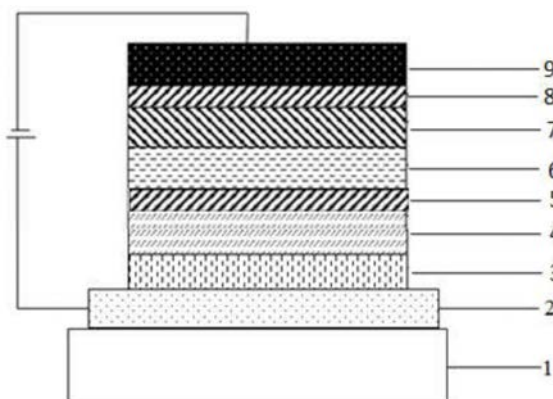
权利要求书14页 说明书41页 附图1页

(54)发明名称

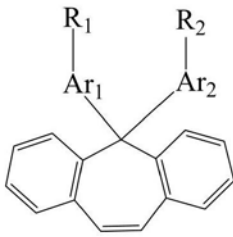
一种以二苯并环庚烯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

(57)摘要

本发明公开了一种以二苯并环庚烯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该有机化合物的母核为二苯并环庚烯,通过苯基、联苯基或萘基连接到三芳香胺基团或者含氮的多元杂环芳香基团上。本发明化合物具有较高的玻璃化温度和分子热稳定性,合适的HOMO和LUMO能级,较高的 $E_g$ ,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。



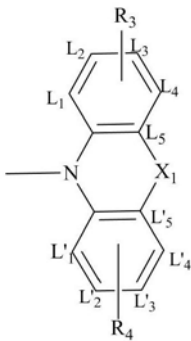
1. 一种含有二苯并环庚烯的有机化合物,其特征不在于,该化合物的结构如通式(1)所示:



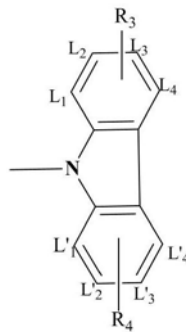
通式(1)

其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>分别独立的表示为苯基或联苯基;

R<sub>1</sub>表示为氢原子,R<sub>2</sub>表示为通式(2)或通式(3)所示结构;



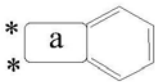
通式(2)



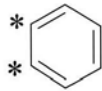
通式(3)

通式(2)中,X<sub>1</sub>为氧原子、硫原子中的一种;


通式(2)或通式(3)中,R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>分别独立的选取氢、通式(4)或通式(5)所示结构:



通式(4)

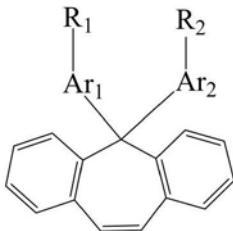


通式(5)

通式(4)中,a表示为X<sub>2</sub>,其中,X<sub>2</sub>表示为氧原子、硫原子中的一种;

通式(4)或通式(5)分别独立的通过标“\*”的两个位点与C<sub>L1</sub>-C<sub>L2</sub>键、C<sub>L2</sub>-C<sub>L3</sub>键、C<sub>L3</sub>-C<sub>L4</sub>键、C<sub>L'1</sub>-C<sub>L'2</sub>键、C<sub>L'2</sub>-C<sub>L'3</sub>键或C<sub>L'3</sub>-C<sub>L'4</sub>键连接。

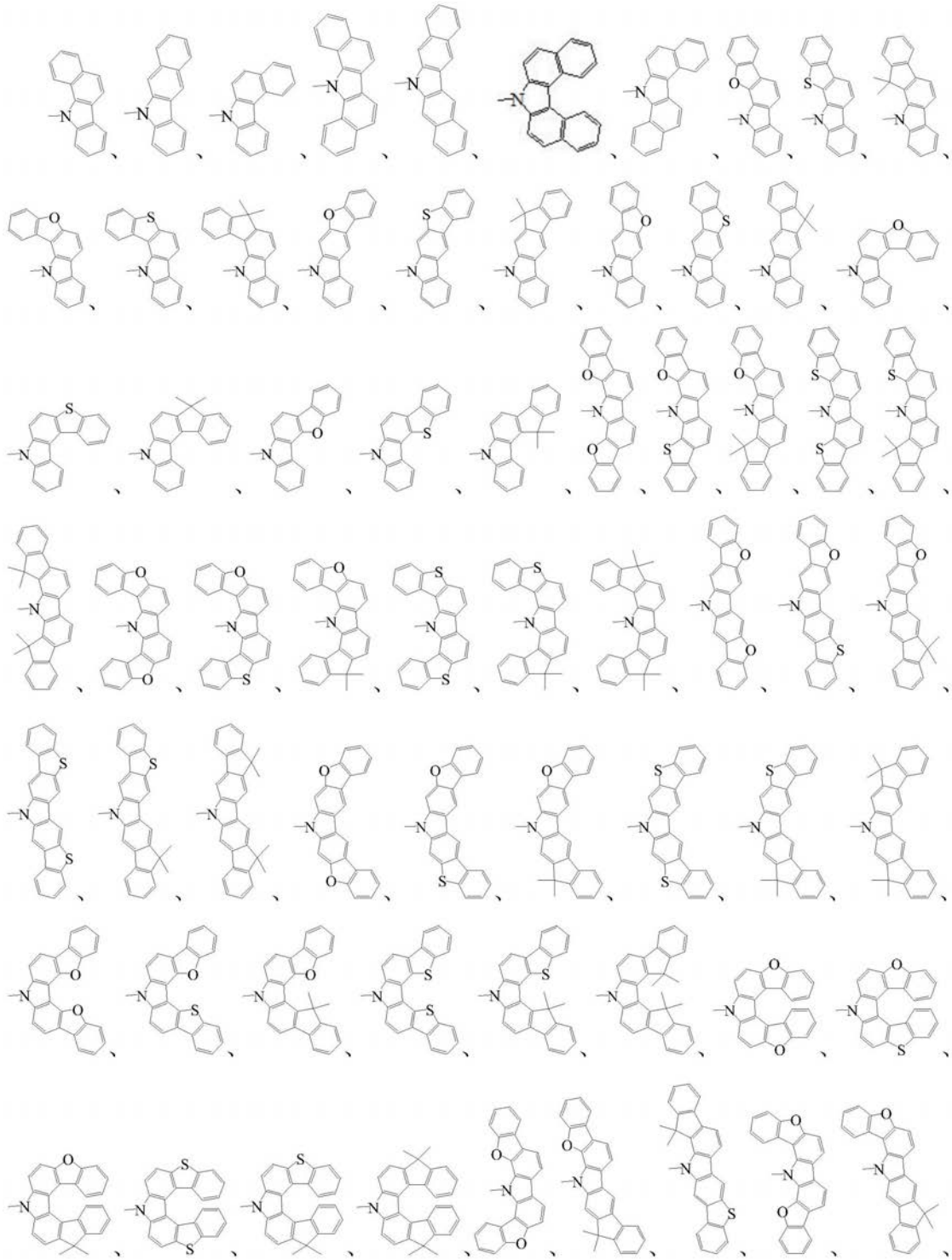
2. 一种含有二苯并环庚烯的有机化合物,其特征不在于,该化合物的结构如通式(1)所示:

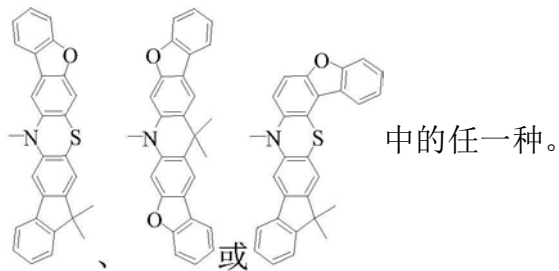
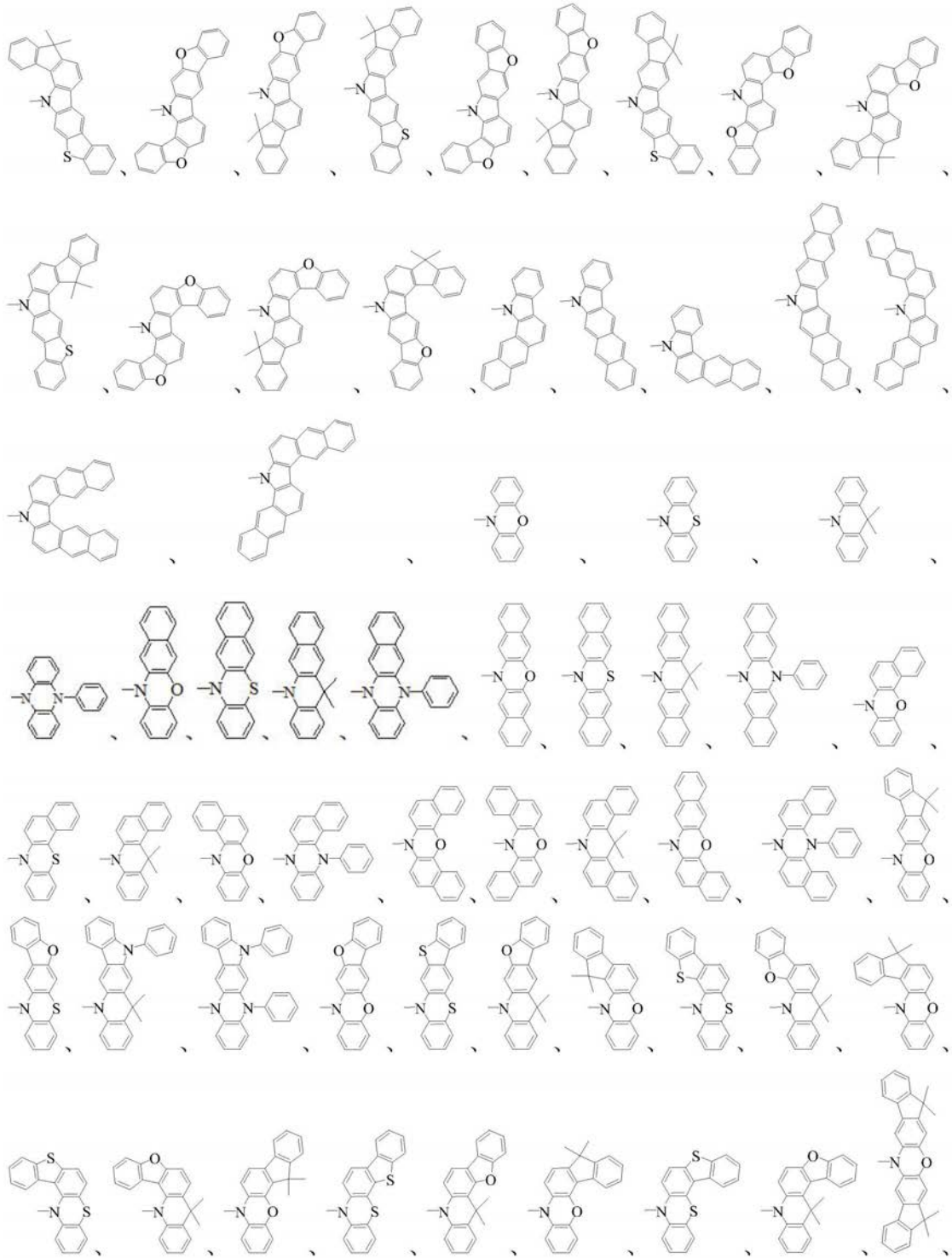


通式(1)

其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>分别独立的表示为苯基或联苯基;

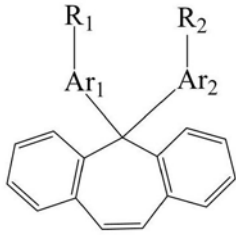
R<sub>1</sub>表示为氢原子,R<sub>2</sub>表示为:





3. 一种含有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

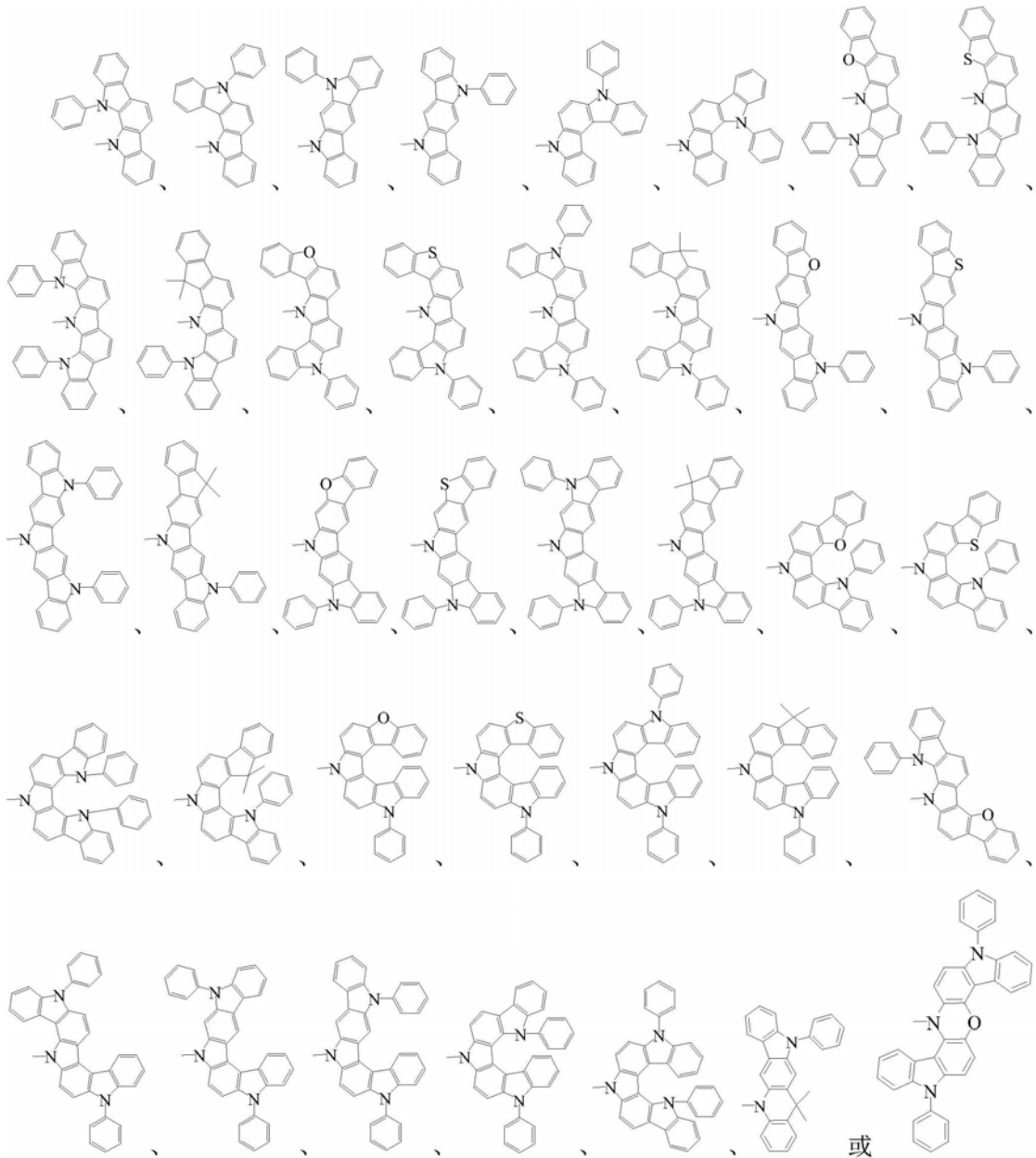
示：



通式 (1)

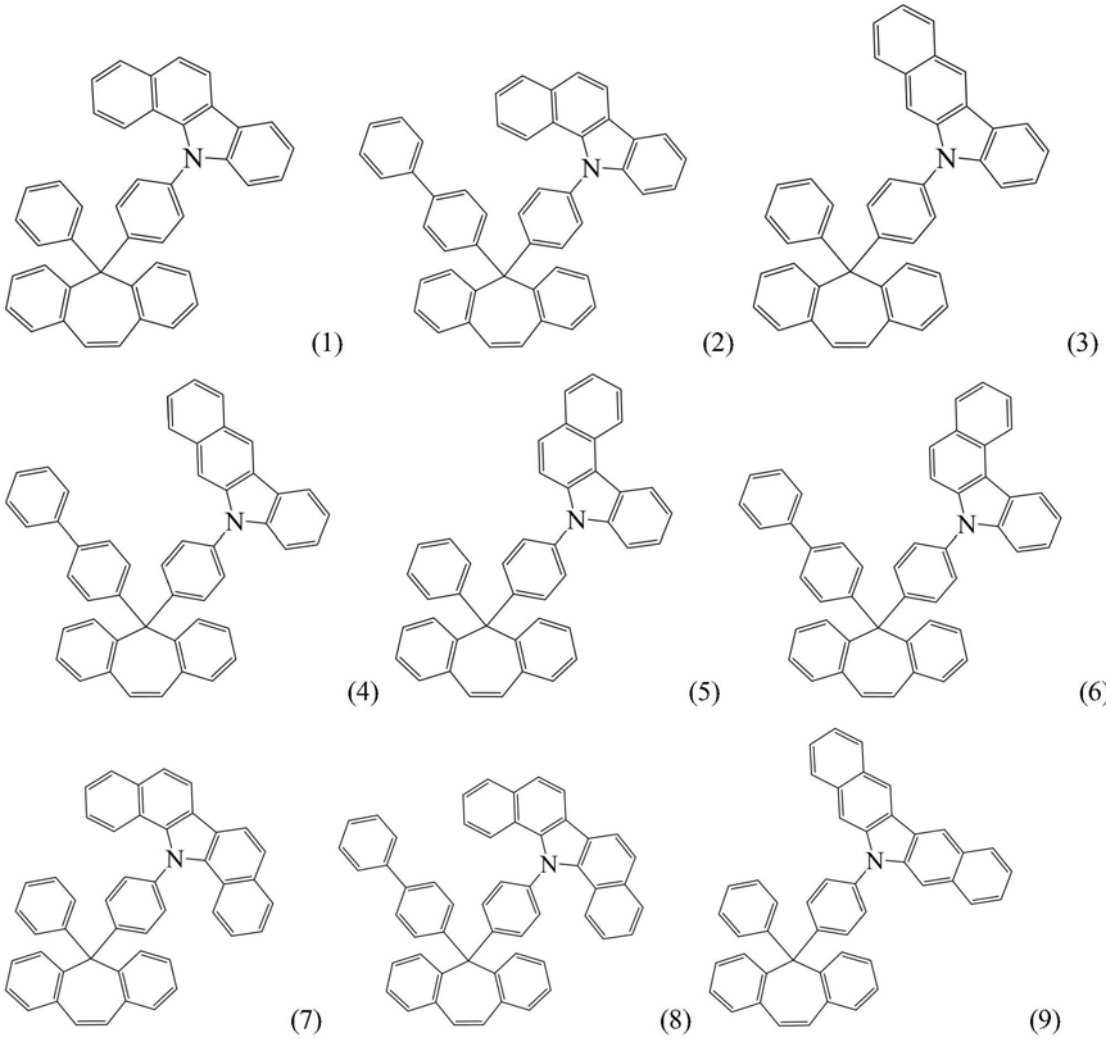
其中, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>分别独立的表示为苯基或联苯基；

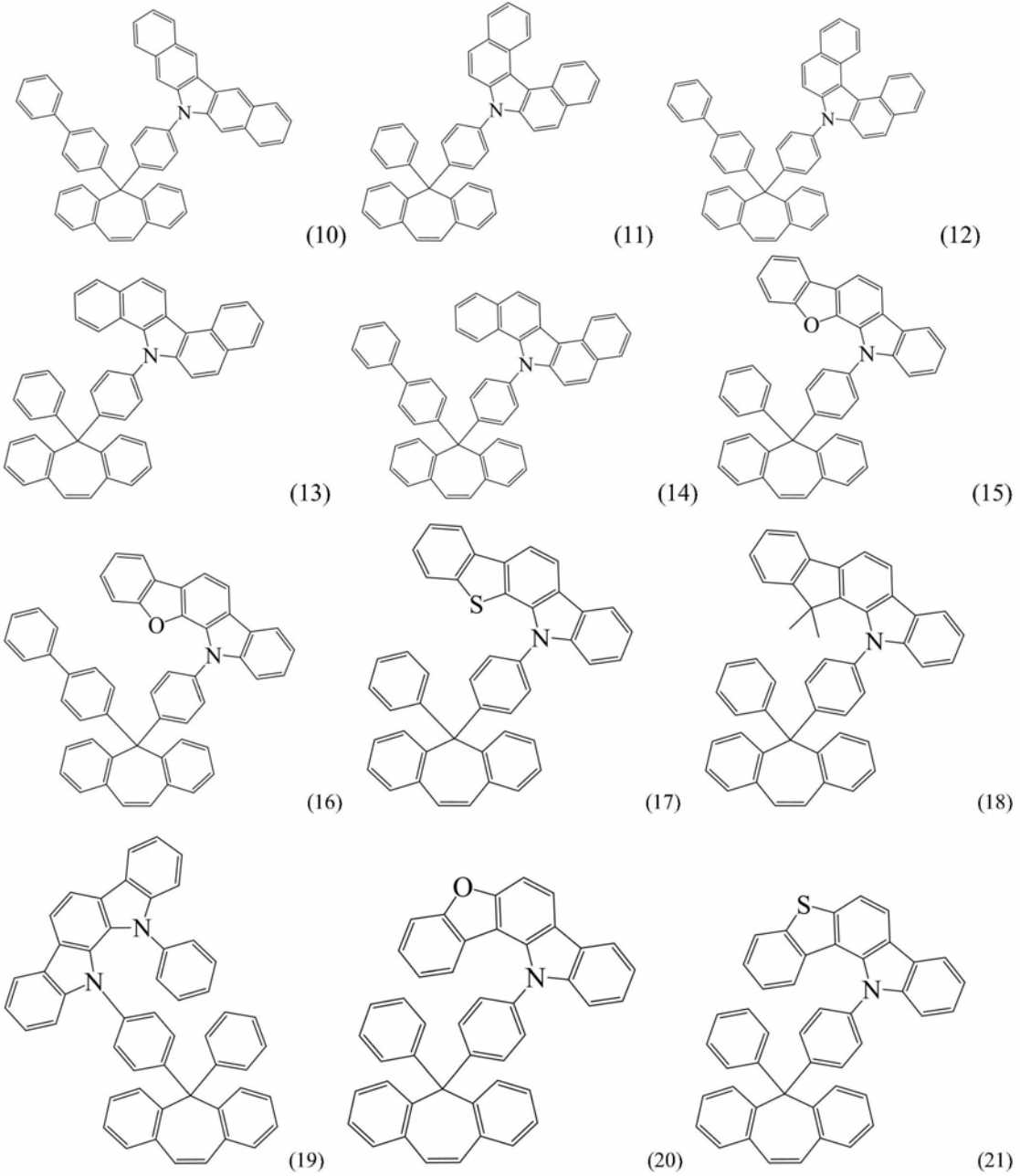
R<sub>1</sub>表示为氢原子, R<sub>2</sub>表示为：

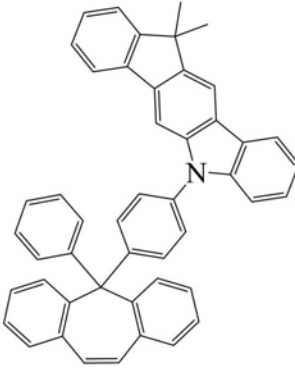
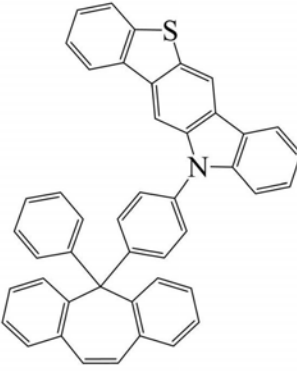
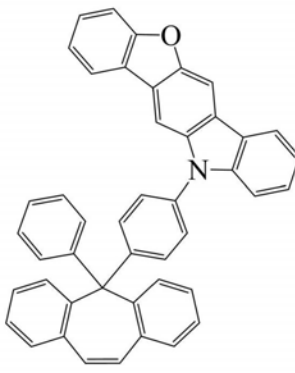
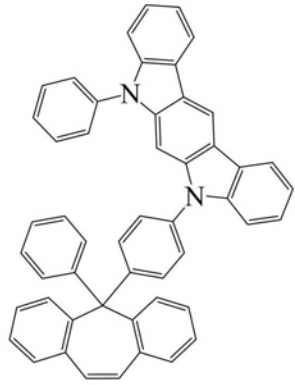
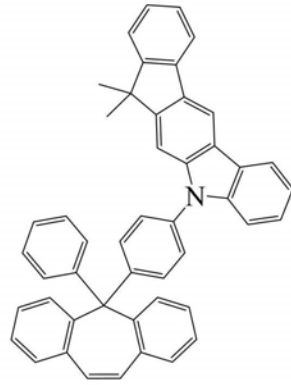
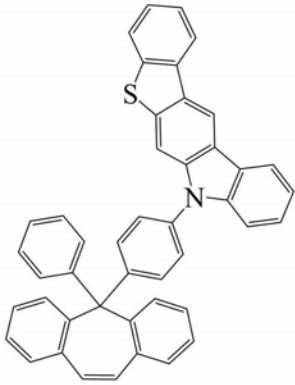
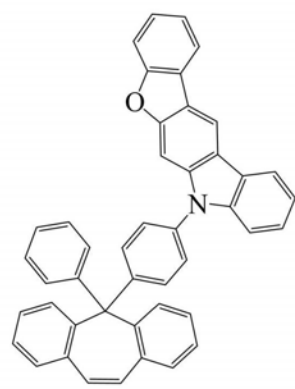
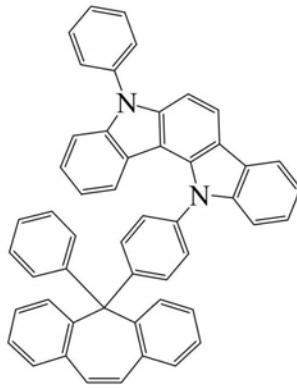
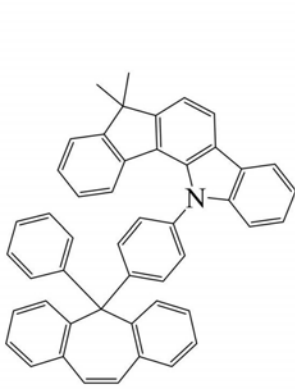


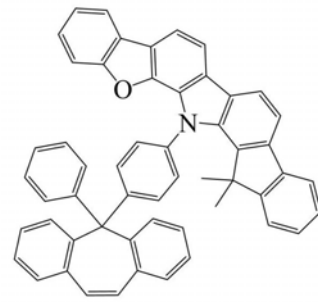
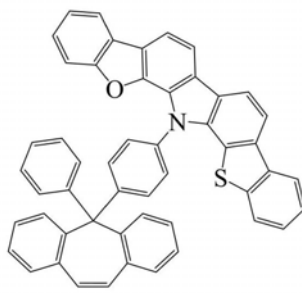
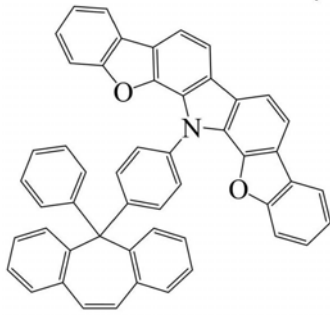
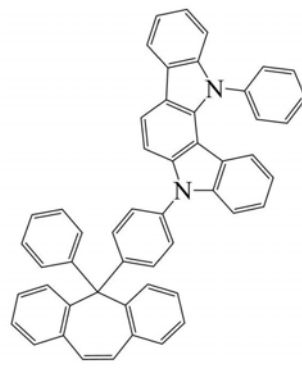
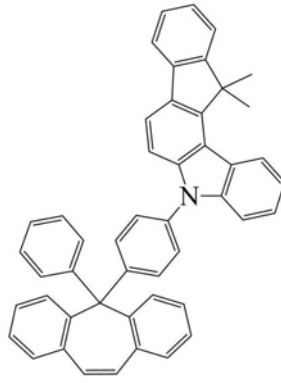
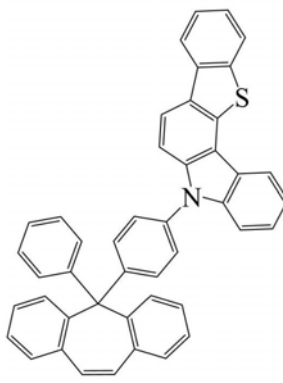
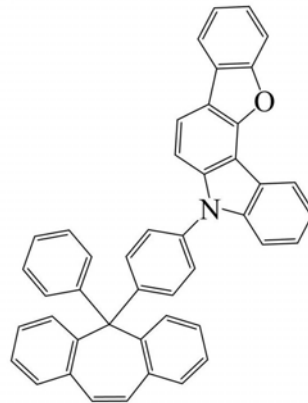
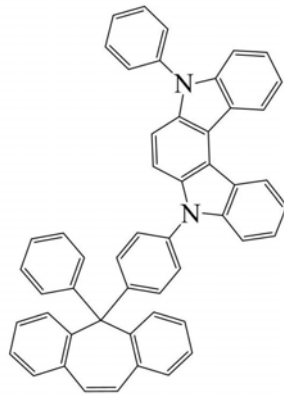
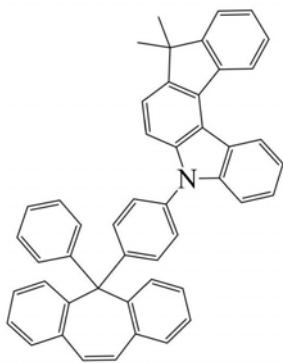
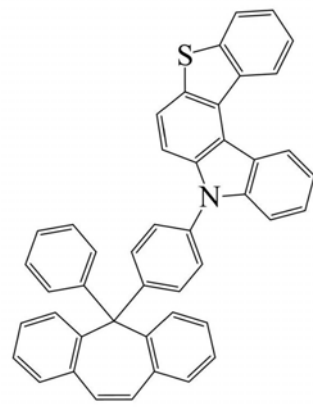
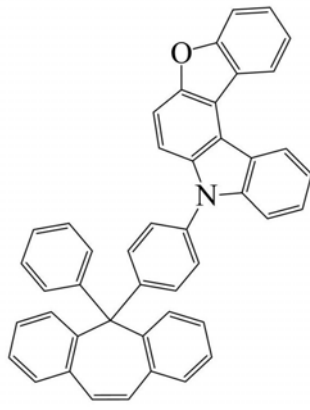
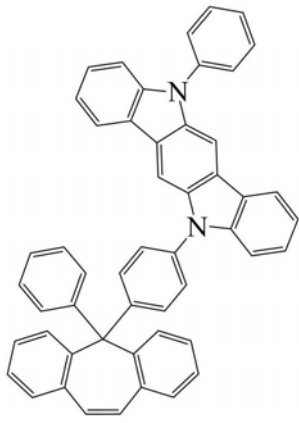
中的任一种。

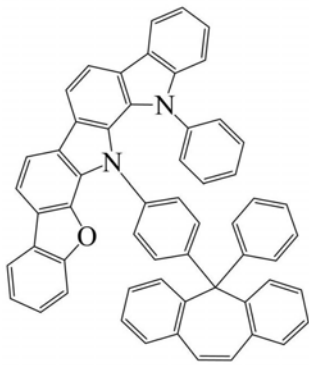
4. 一种含有二苯并环庚烯的有机化合物,其特征在于所述化合物的具体结构为：



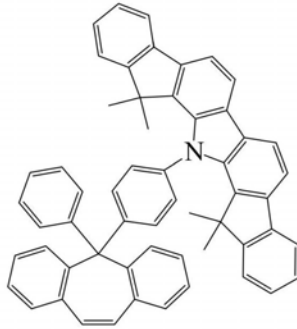




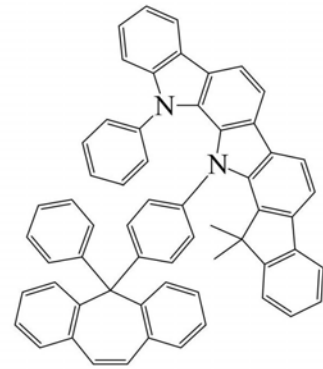




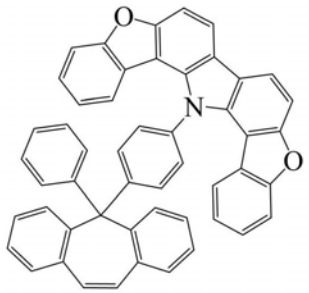
(43)



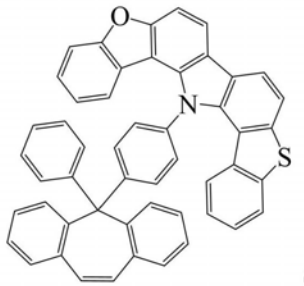
(45)



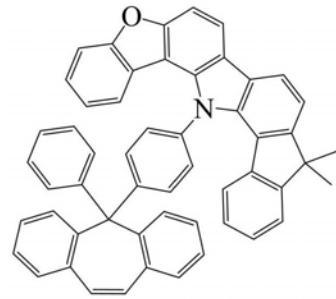
(46)



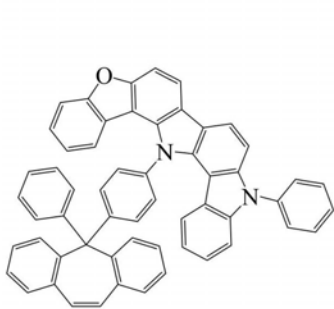
(47)



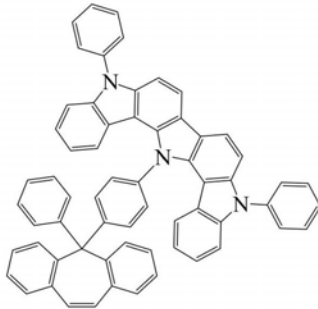
(48)



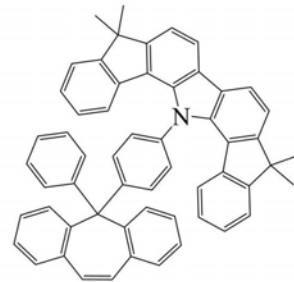
(49)



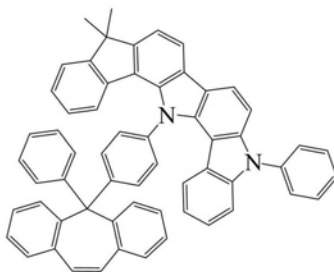
(50)



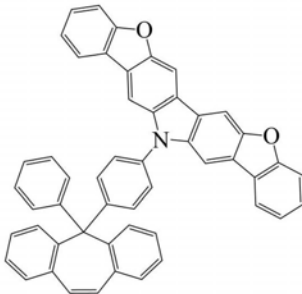
(51)



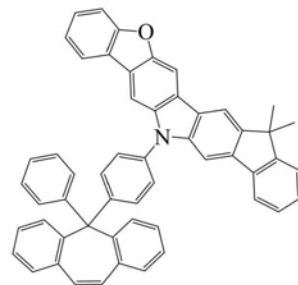
(52)



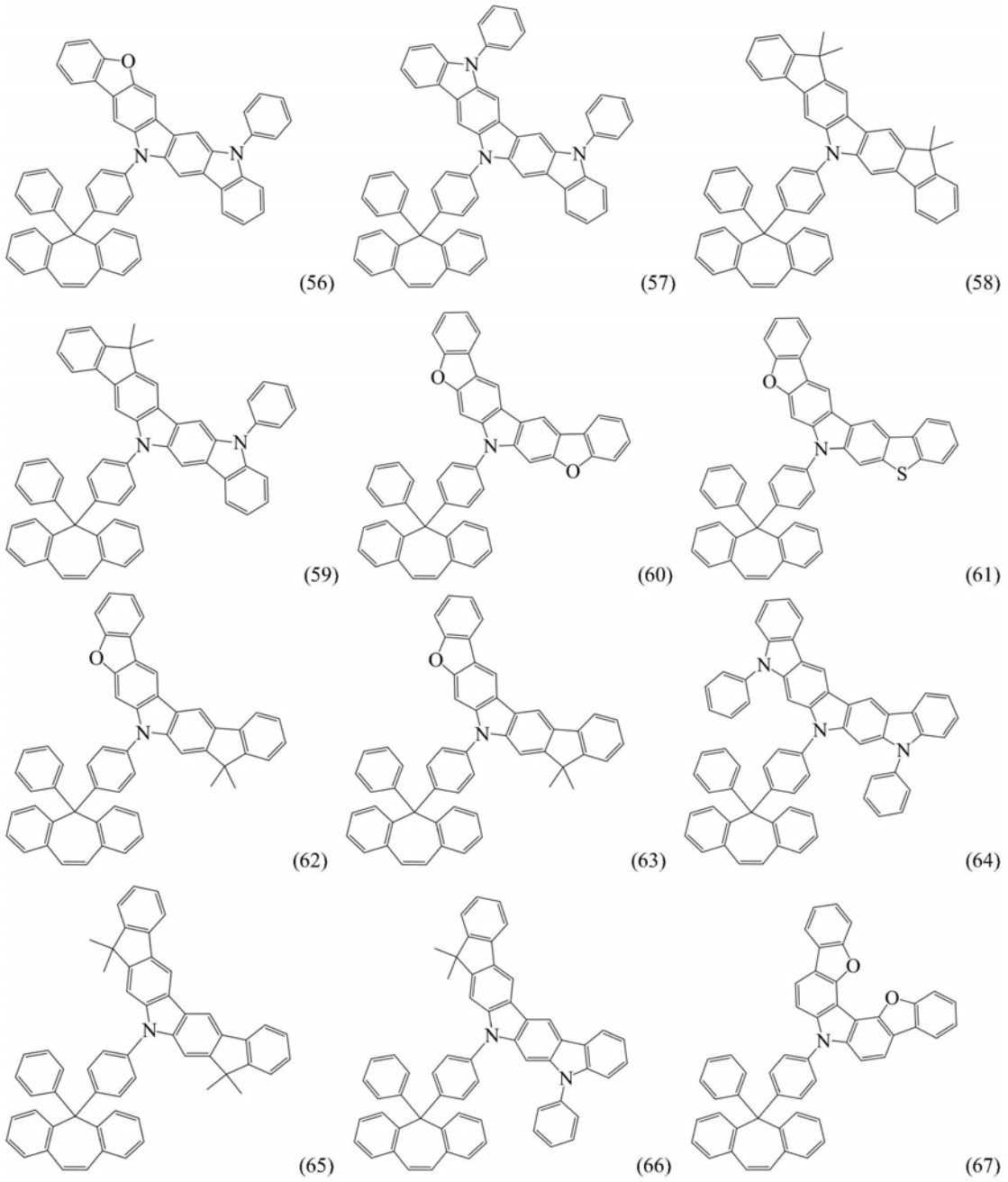
(53)

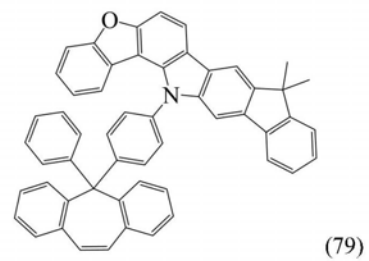
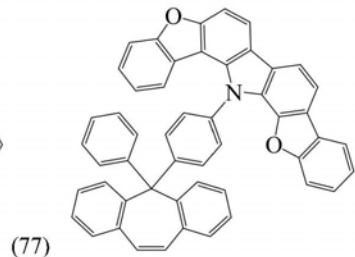
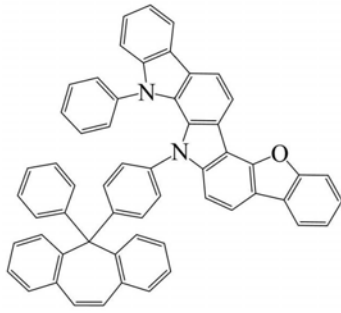
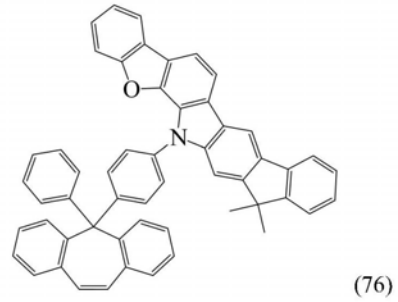
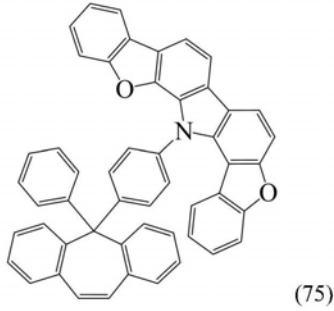
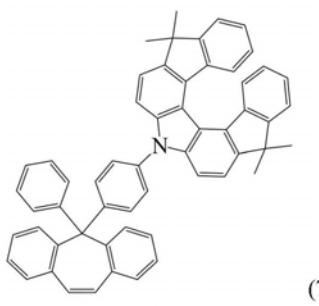
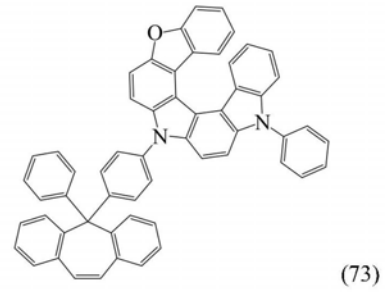
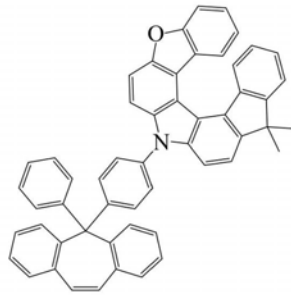
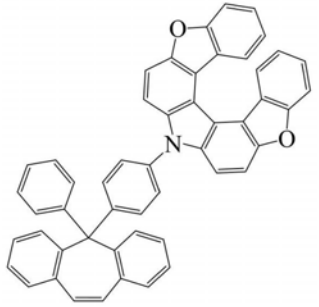
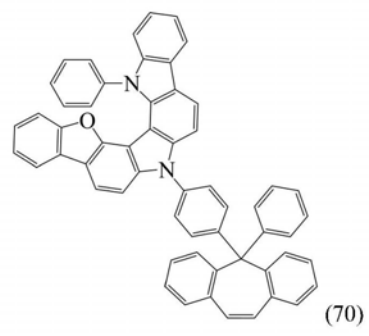
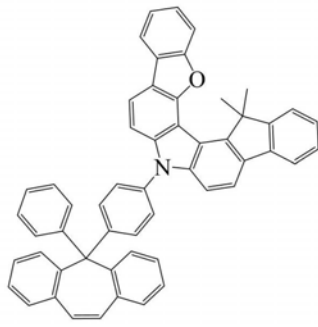
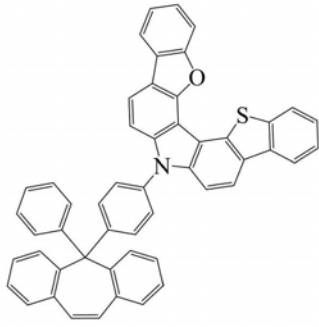


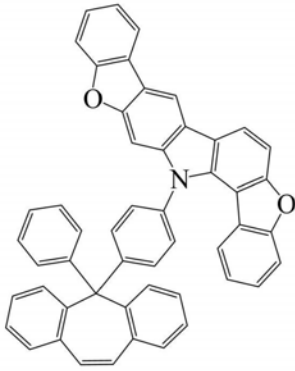
(54)



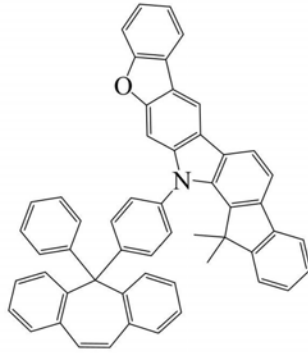
(55)



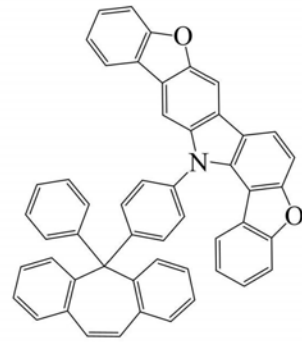




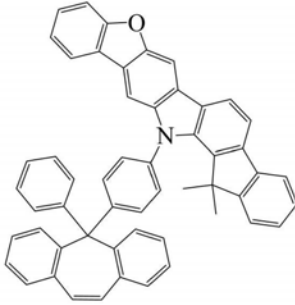
(80)



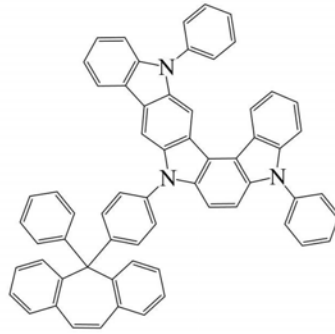
(81)



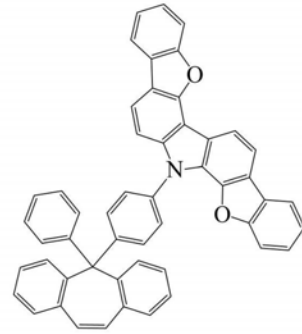
(82)



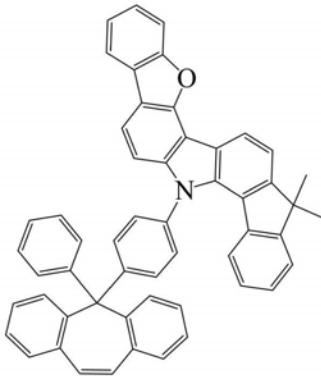
(83)



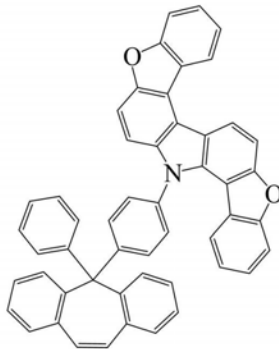
(84)



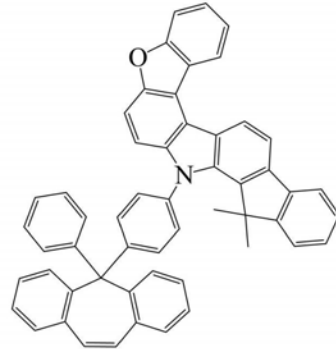
(85)



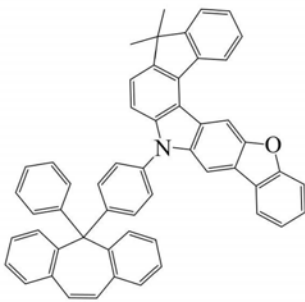
(86)



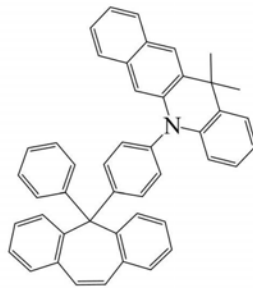
(87)



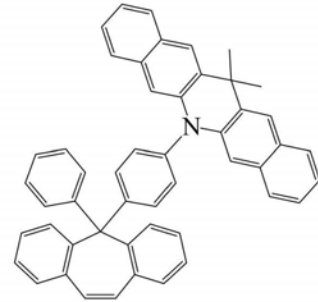
(88)



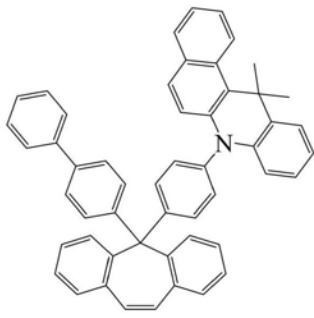
(89)



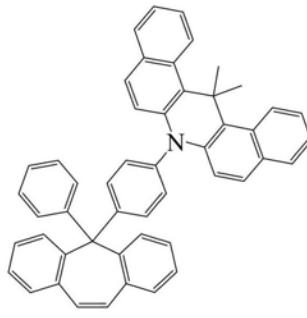
(113)



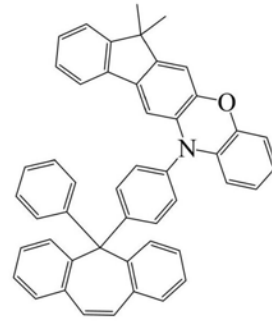
(117)



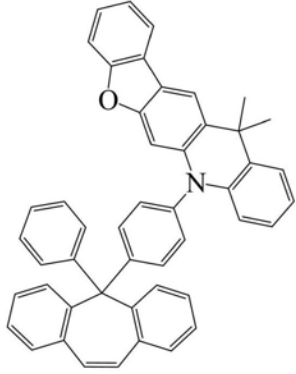
(119)



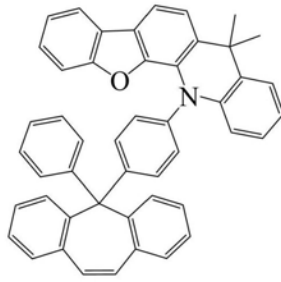
(120)



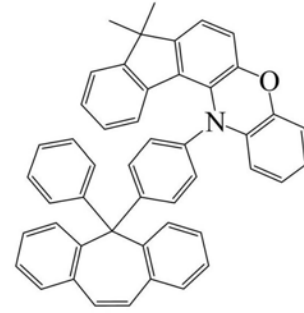
(123)



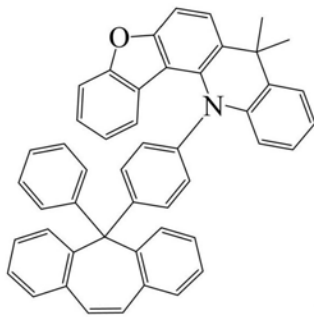
(124)



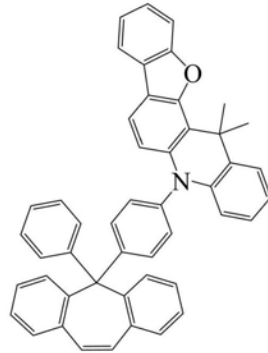
(125)



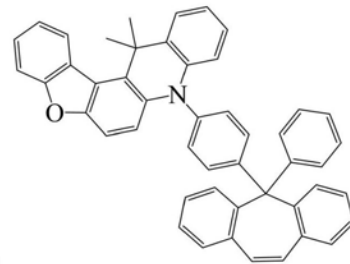
(126)



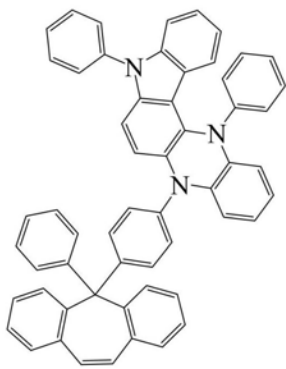
(127)



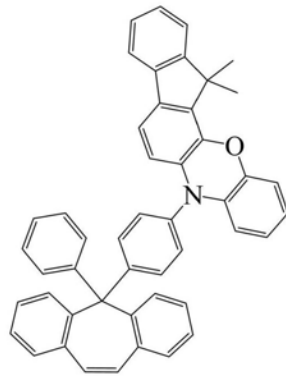
(128)



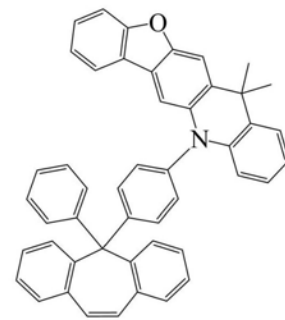
(129)



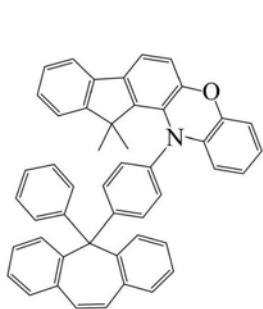
(130)



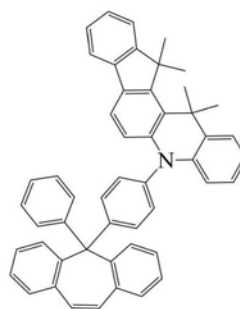
(131)



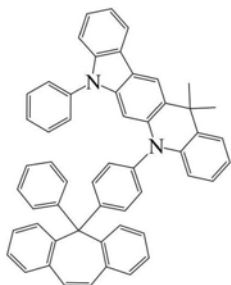
(132)



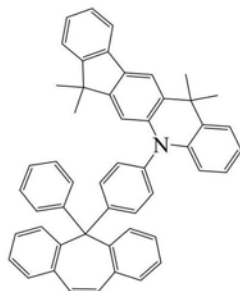
(133)



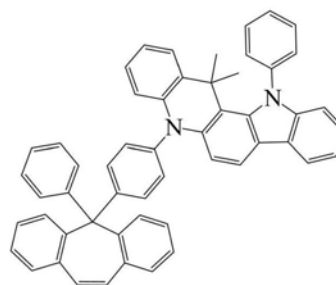
(135)



(136)



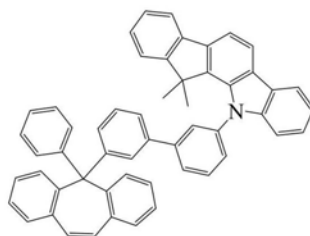
(137)



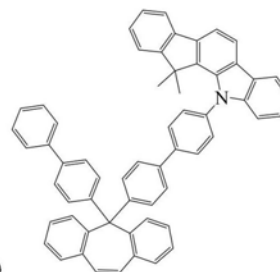
(138)



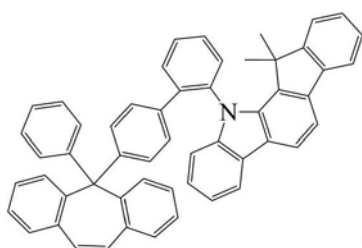
(139)



(140)



(141) 或



(142)

中的任意一种。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述的含有二苯并环庚烯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任一项所述的含有二苯并环庚烯的有机化合物。

7. 一种有机电致发光器件, 包括电子阻挡层, 其特征在于, 所述电子阻挡层材料为权利要求1~4任一项所述的含有二苯并环庚烯的有机化合物。

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任一项所述的含有二苯并环庚烯的有机化合物。

## 一种以二苯并环庚烯为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种以二苯并环庚烯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。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。

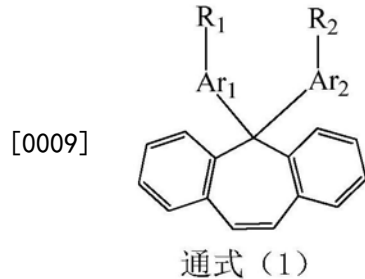
[0005] 构成OLED器件的OLED光电功能材料膜层至少包括两层以上结构,产业上应用的OLED器件结构,则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层,也就是说应用于OLED器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料等,材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现,也可能完全迥异。

[0006] 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。

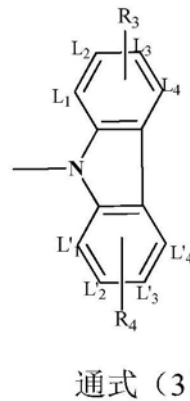
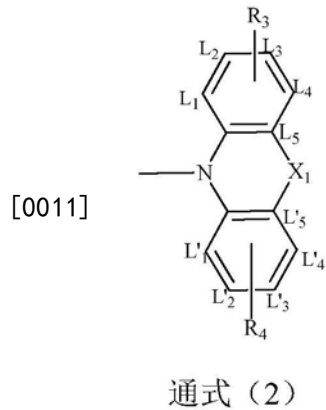
## 发明内容

[0007] 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化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物含有二苯并环庚烯结构,具有较高的玻璃化温度和分子热稳定性,合适的HOMO和LUMO能级,较高的 $E_g$ ,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。本发明的技术方案如下:

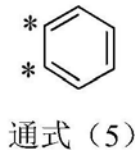
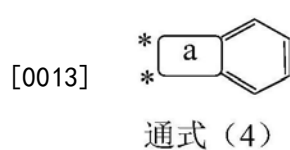
[0008] 本申请人提供了一种含有二苯并环庚烯的有机化合物,其结构如通式(1)所示:





[0010] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>分别独立的表示为苯基、联苯基或萘基;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>分别独立的表示为通式(2)或通式(3)所示结构;R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>可以相同或不同;R<sub>1</sub>还可以表示为氢原子;

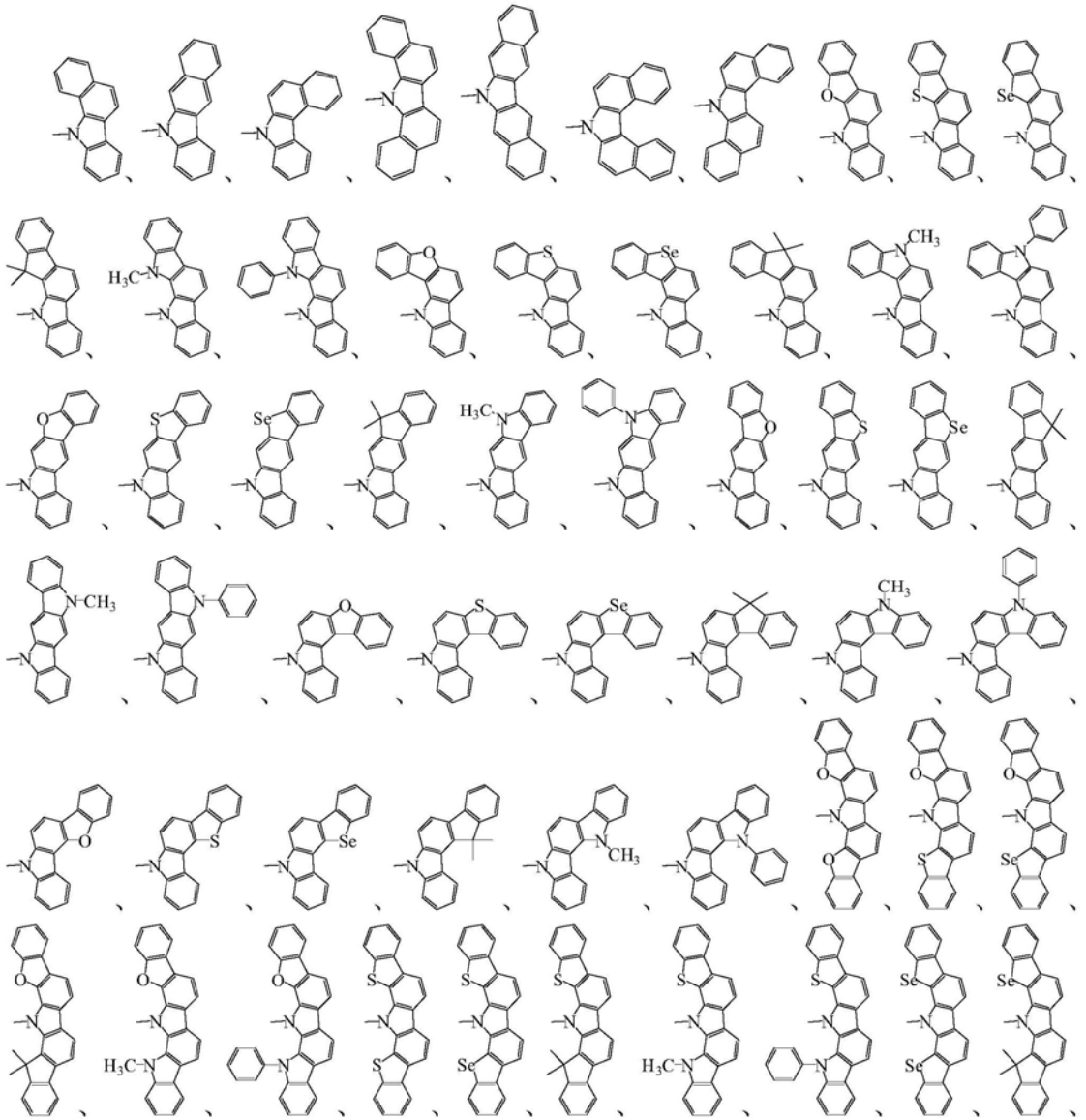


[0012] 通式(2)中,X<sub>1</sub>为氧原子、硫原子、硒原子、C<sub>1-10</sub>直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;通式(2)或通式(3)中,R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>分别独立的选取氢、通式(4)或通式(5)所示结构:

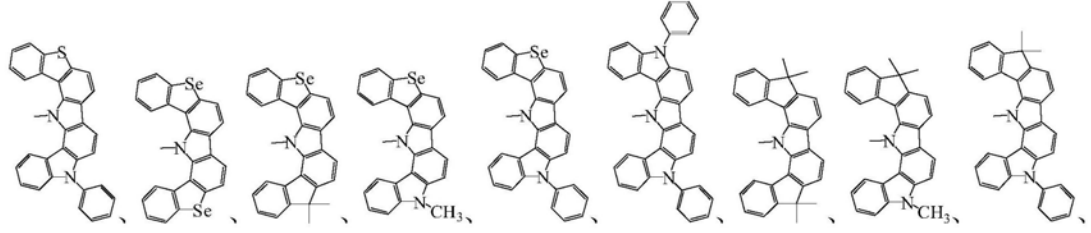
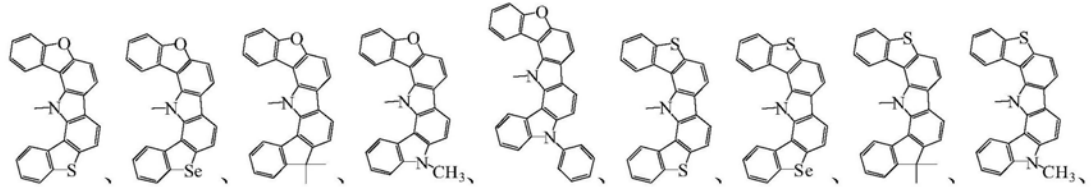
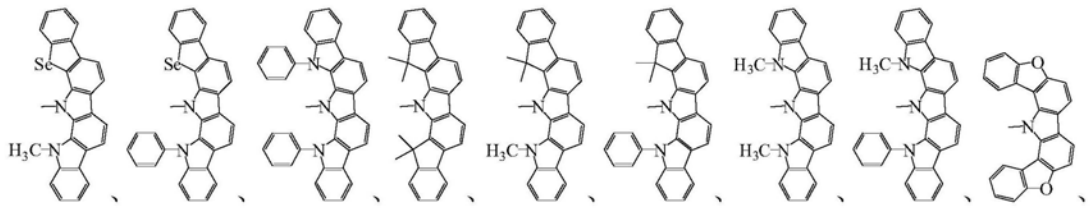


[0014] 通式(4)中,a表示为X<sub>2</sub>、或X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>,其中,X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>分别表示为氧原子、硫原子、硒原子、C<sub>1-10</sub>直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;通式(4)或通式(5)分别独立的通过标“\*”的两个位点与C<sub>L1</sub>-C<sub>L2</sub>键、C<sub>L2</sub>-C<sub>L3</sub>键、C<sub>L3</sub>-C<sub>L4</sub>键、C<sub>L4</sub>-C<sub>L5</sub>键、C<sub>L'1</sub>-C<sub>L'2</sub>键、C<sub>L'2</sub>-C<sub>L'3</sub>键、C<sub>L'3</sub>-C<sub>L'4</sub>键或C<sub>L'4</sub>-C<sub>L'5</sub>键连接。

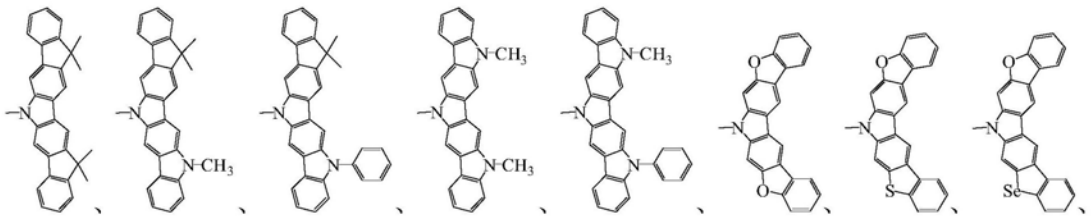
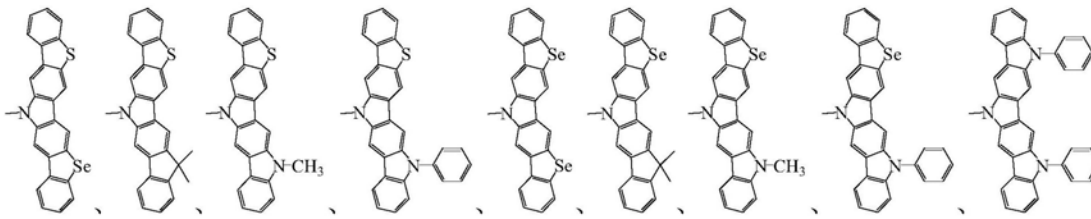
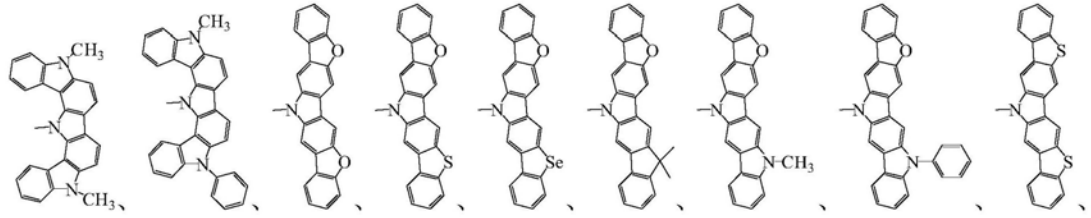
[0015] 优选的,所述通式(2)或通式(3)具体表示为:



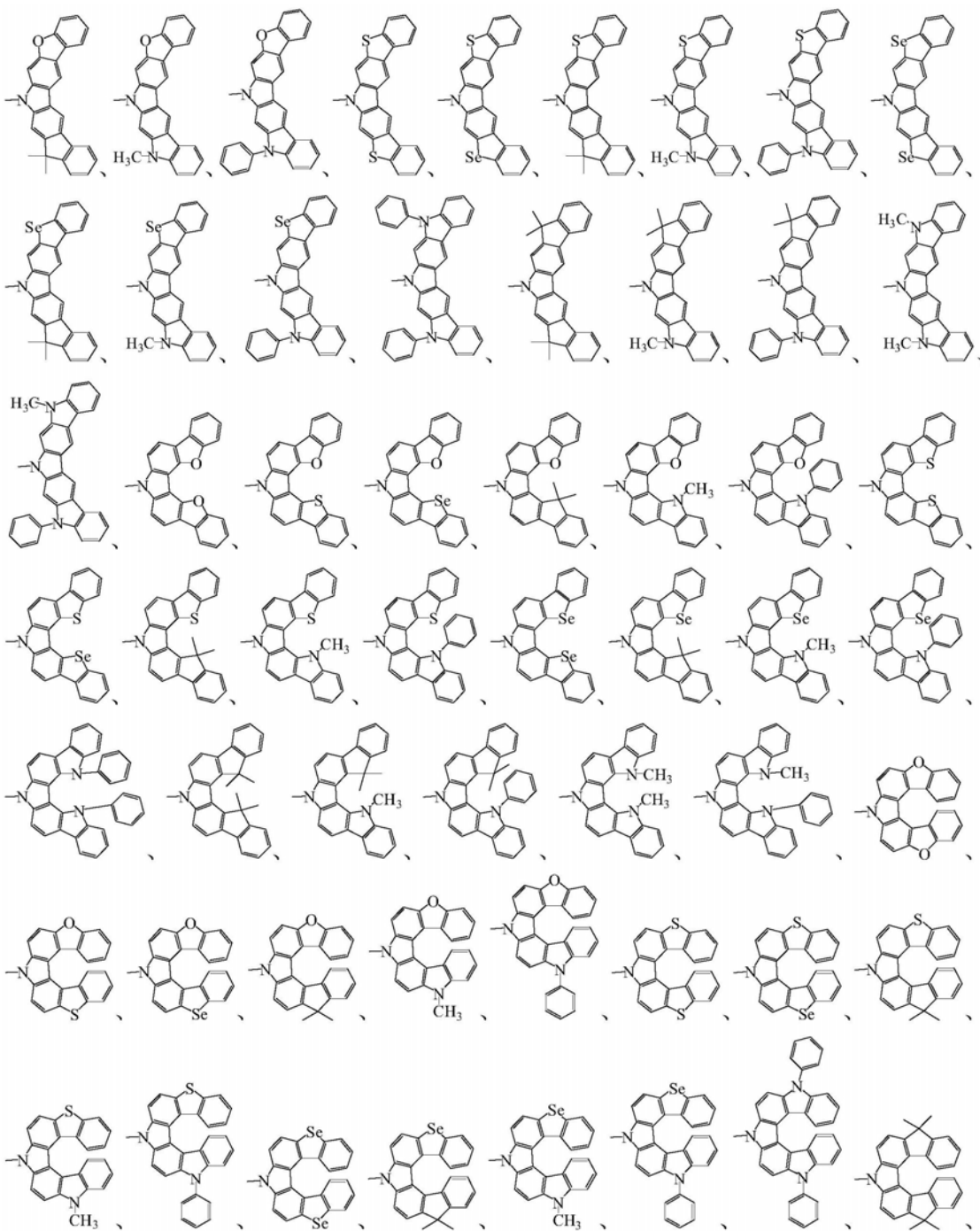
[0016]

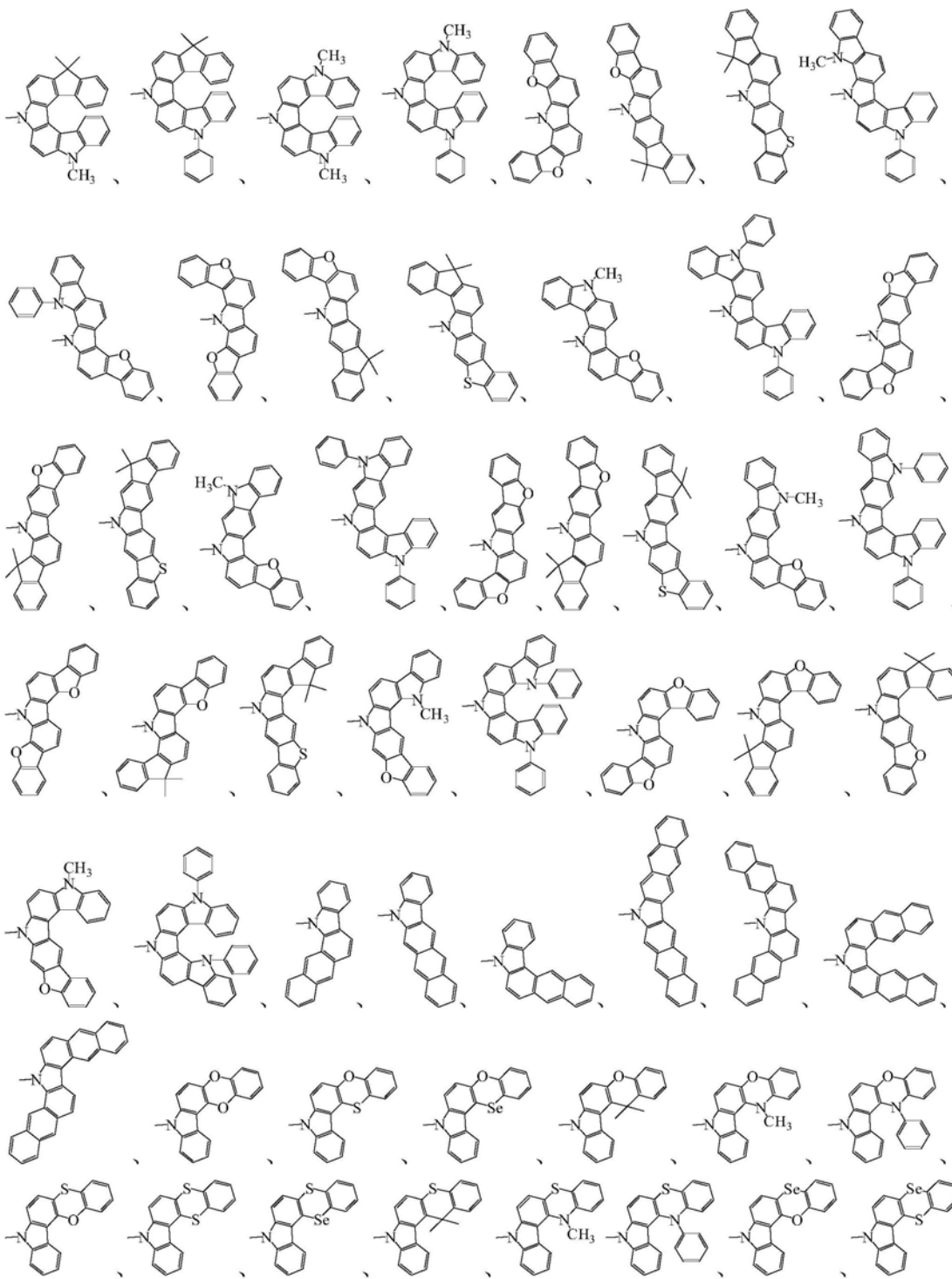


[0017]



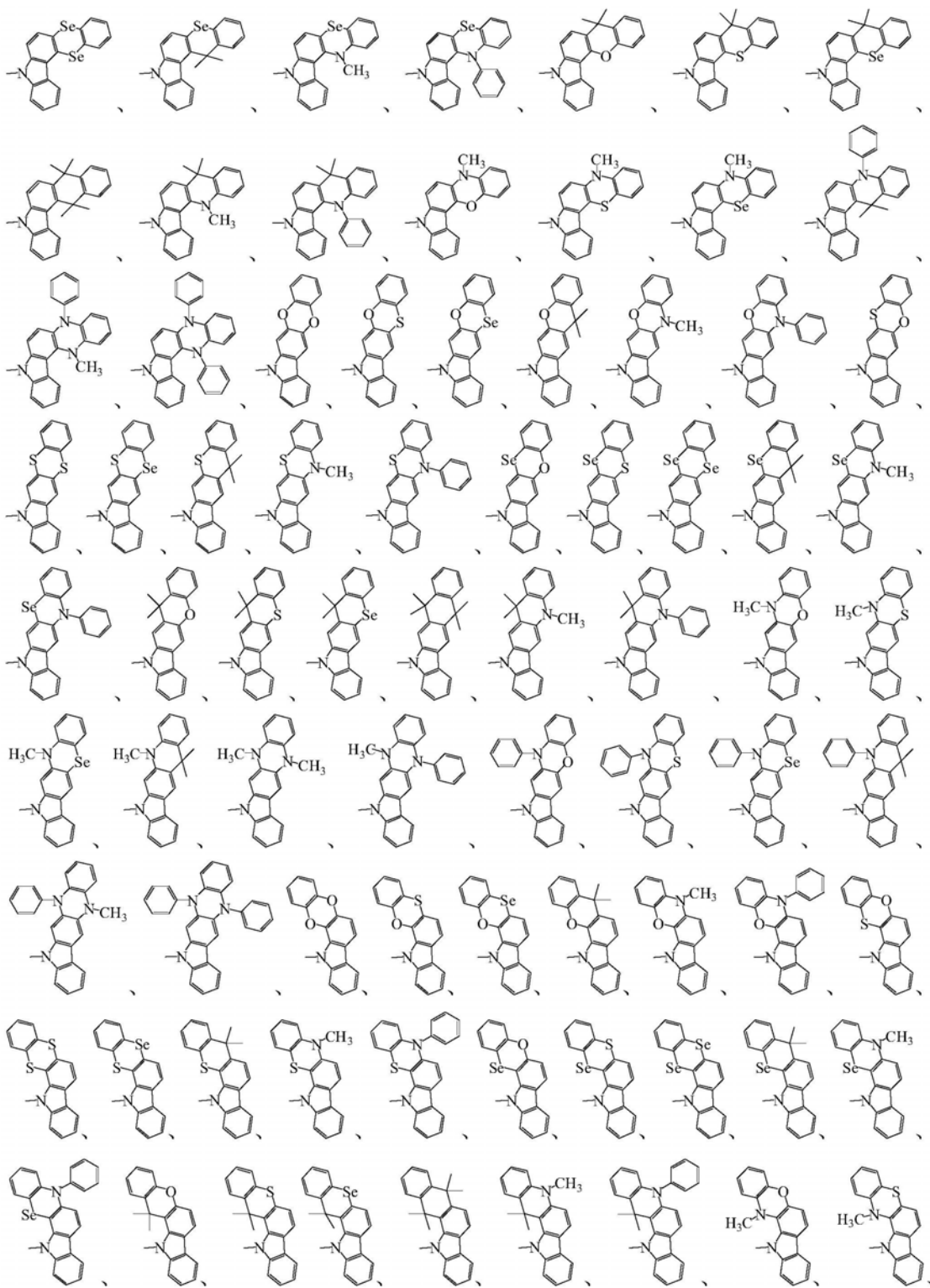
[0018]

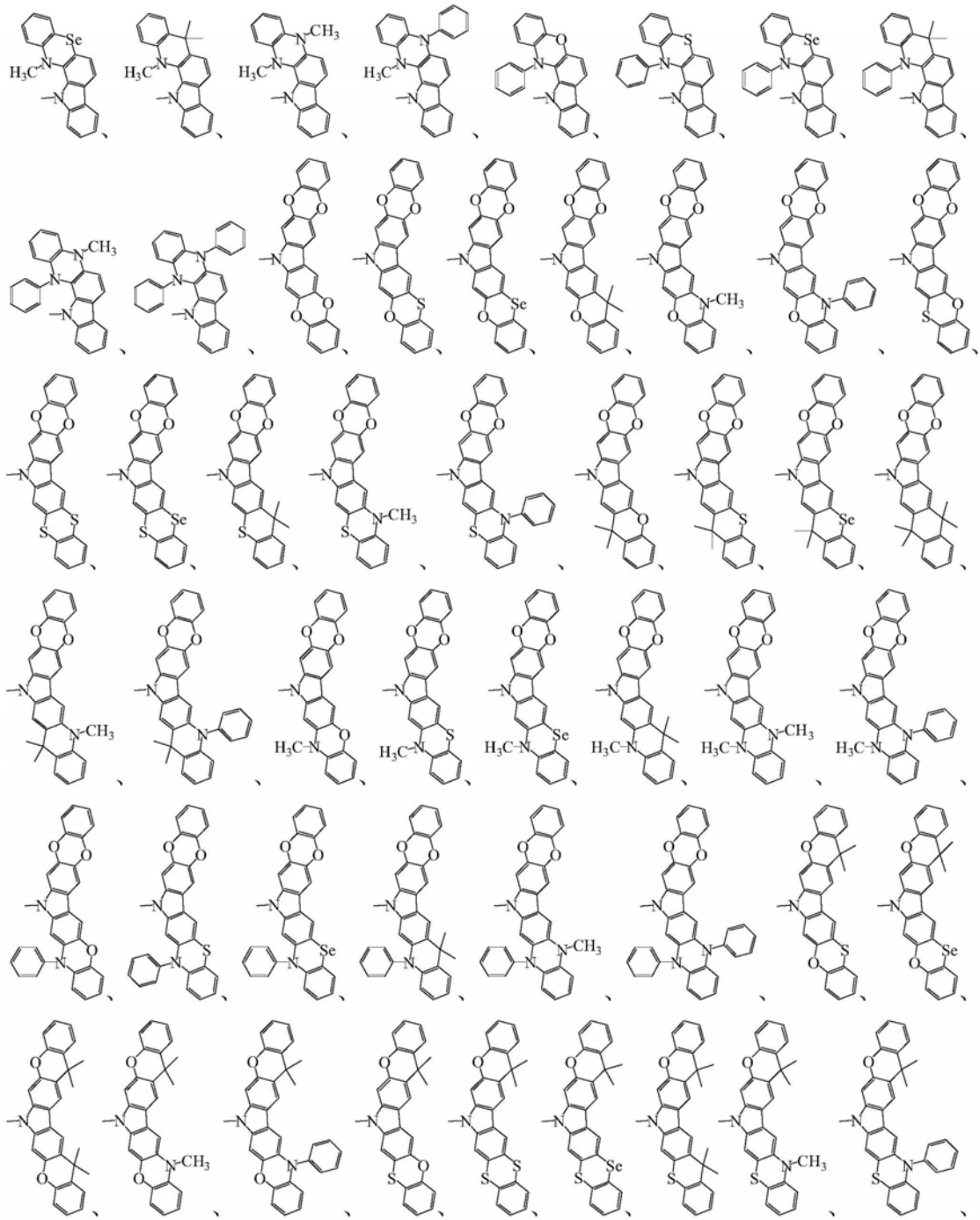




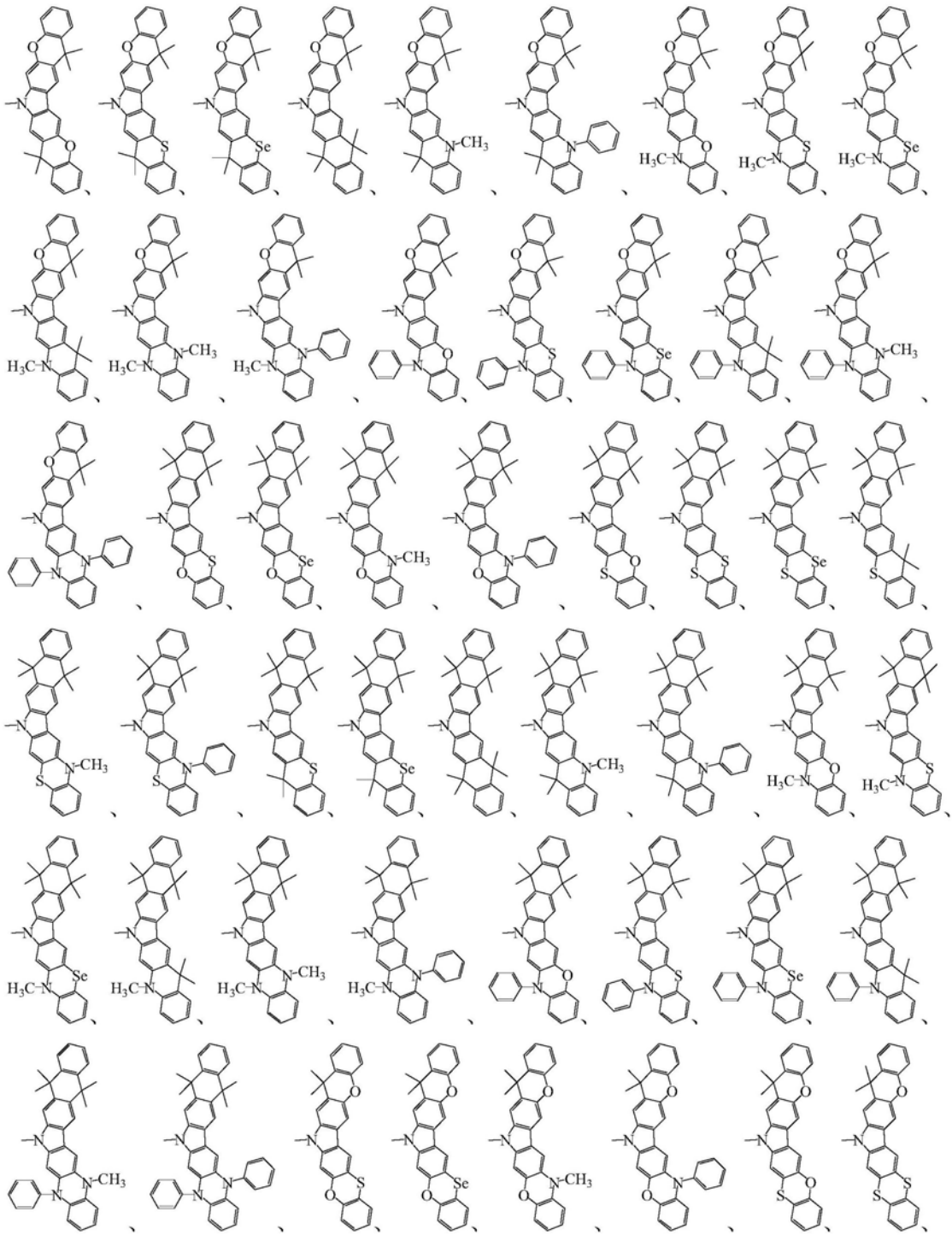
[0019]

[0020]

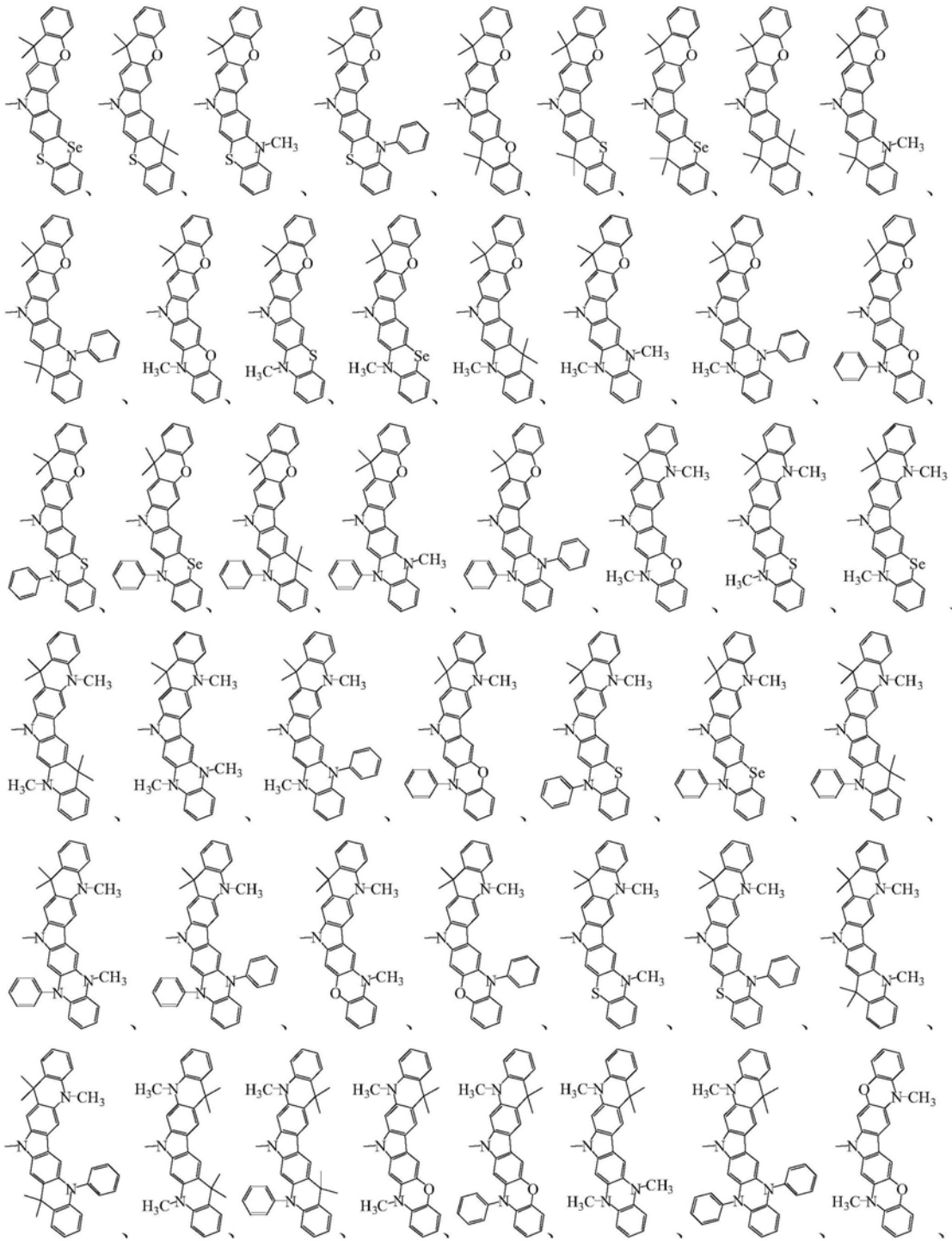


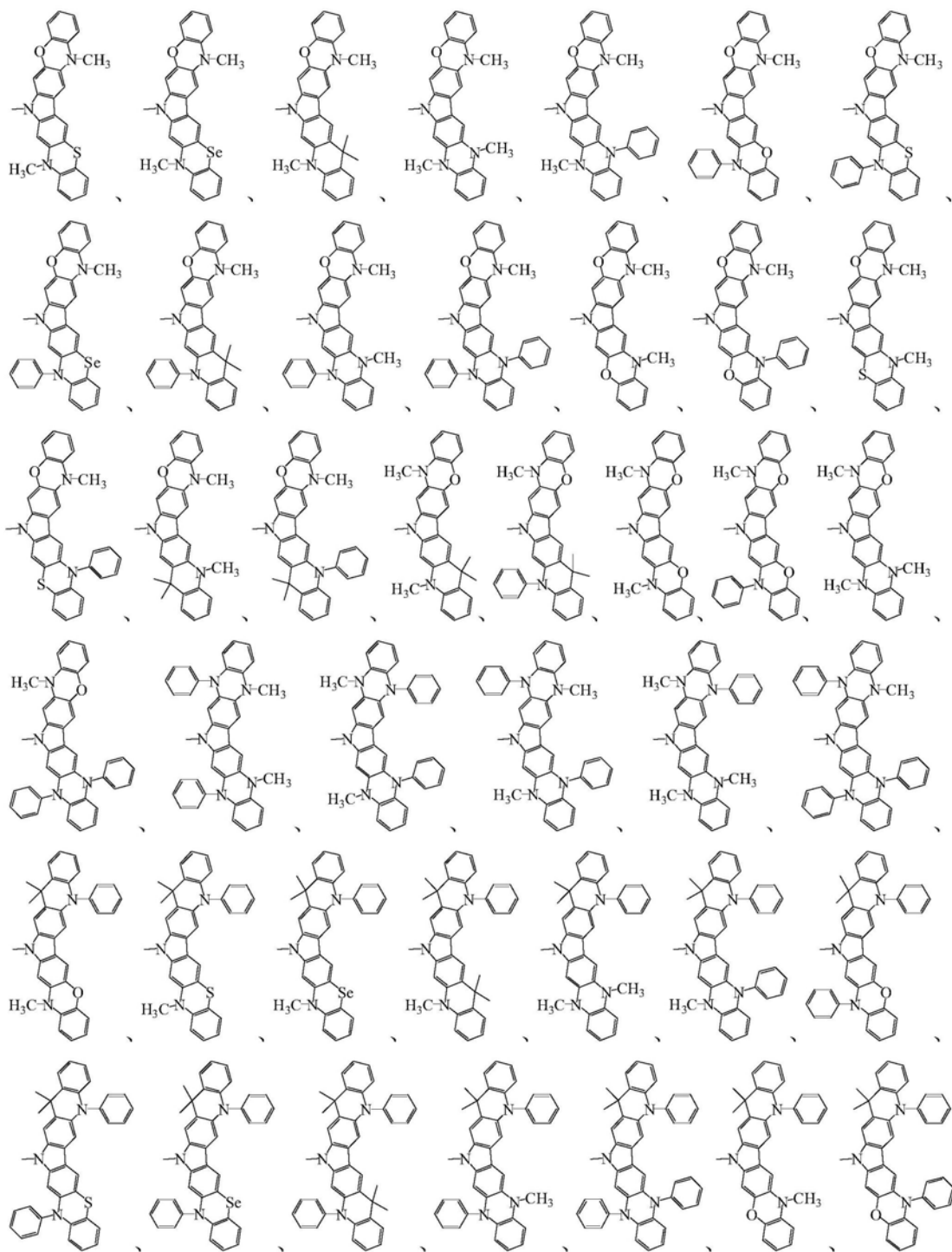


[0022]

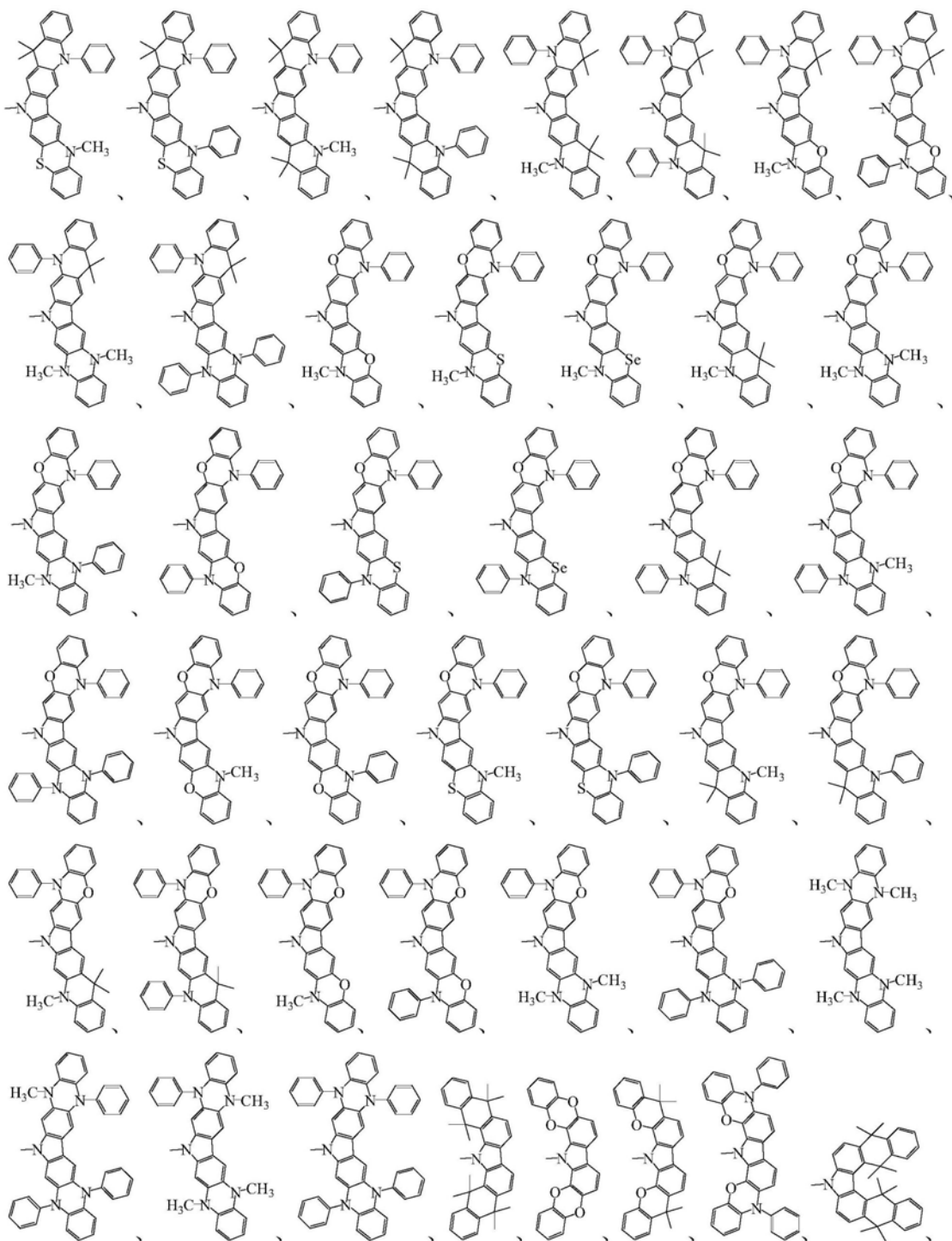


[0023]

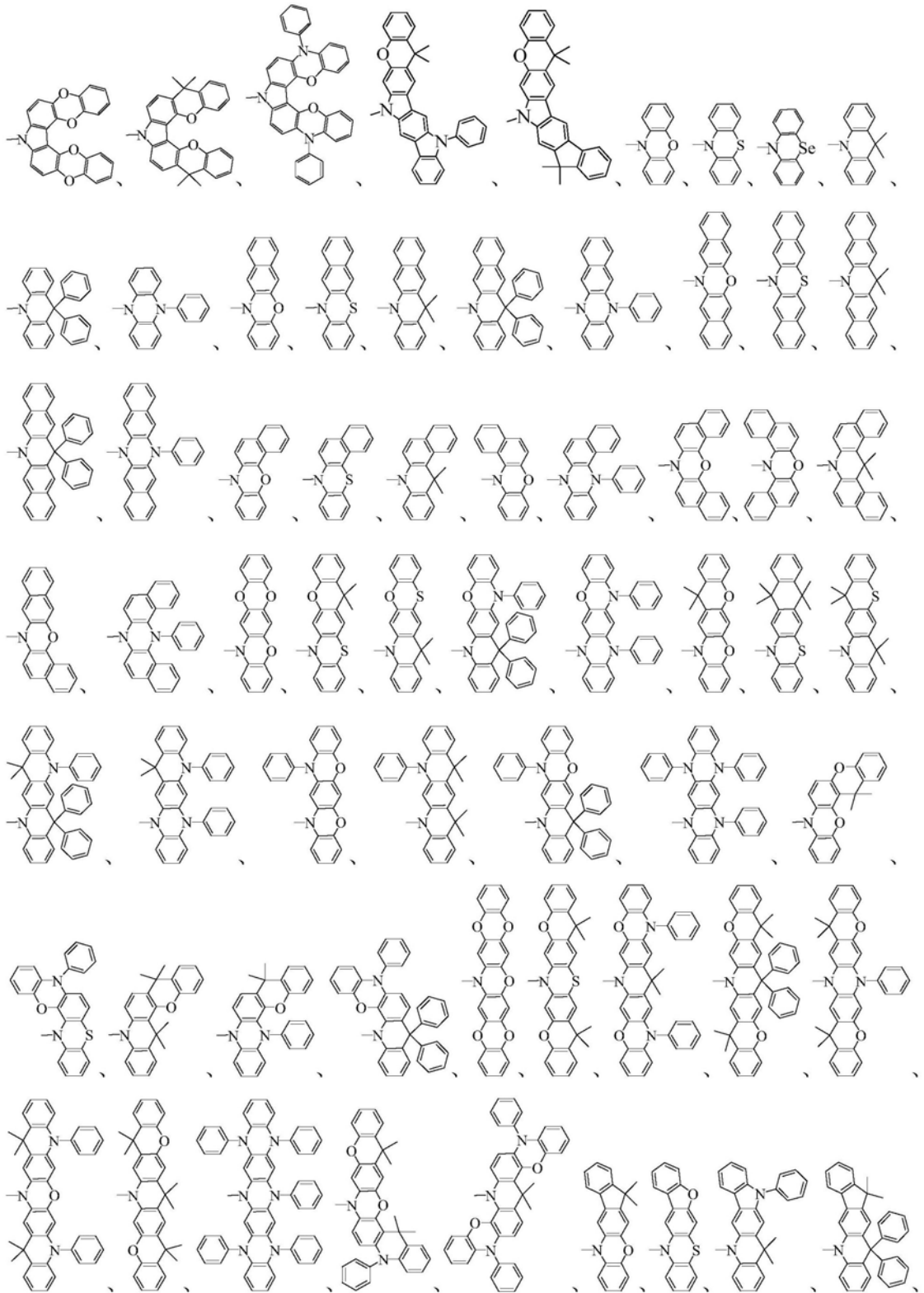


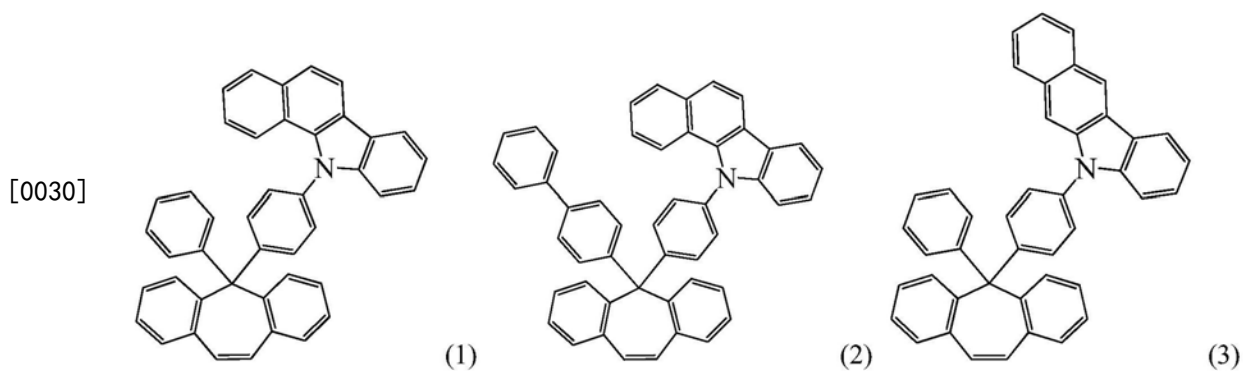
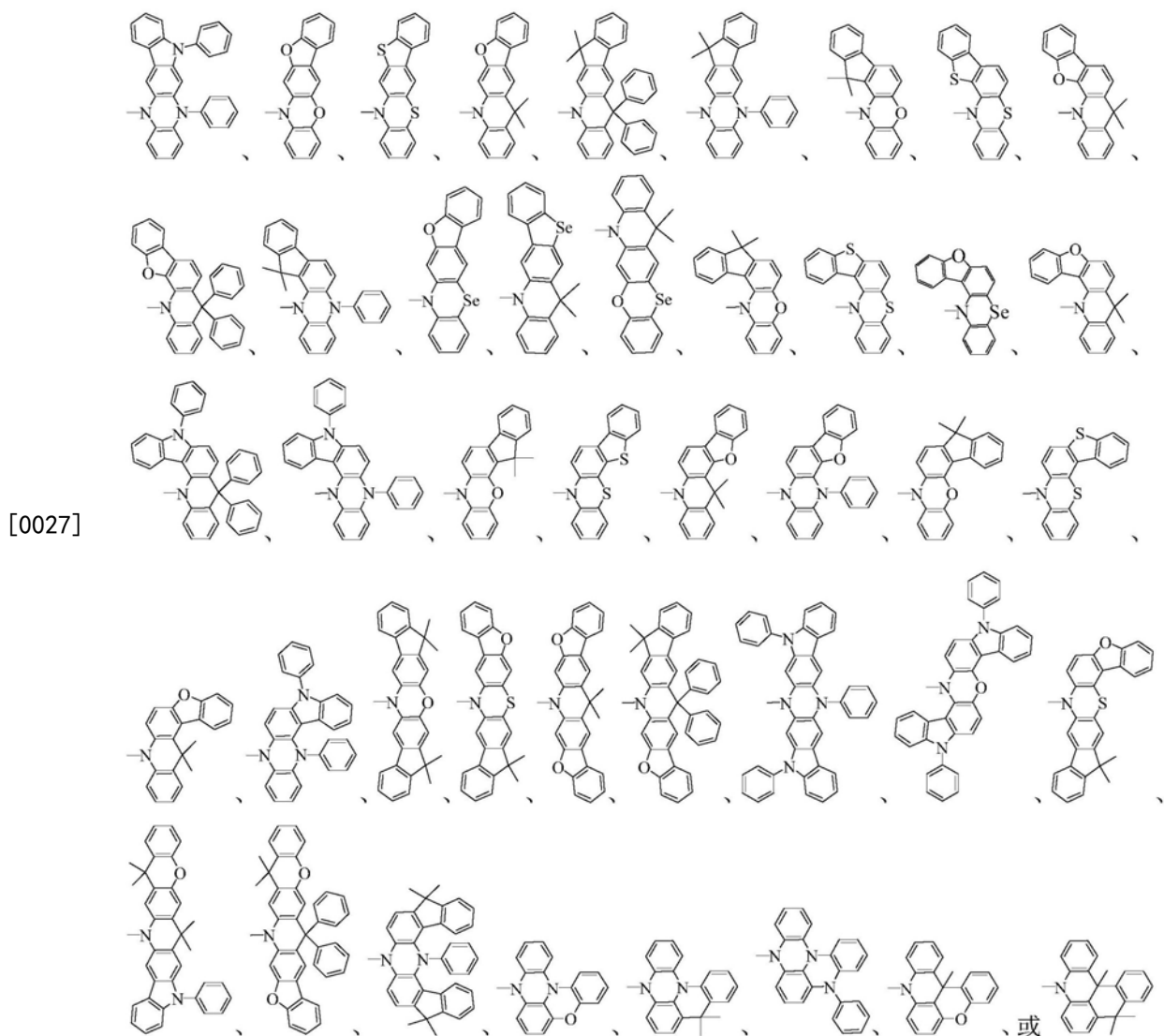


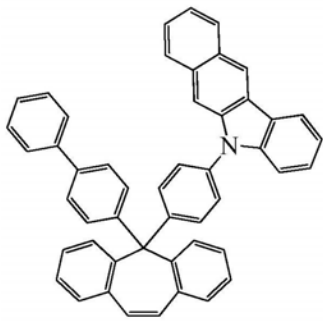
[0025]



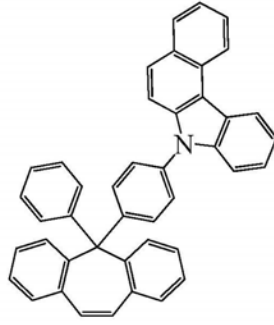
[0026]



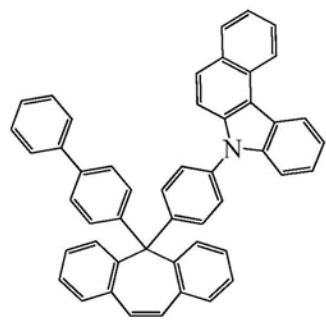




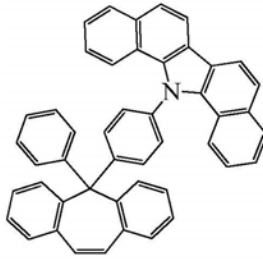
(4)



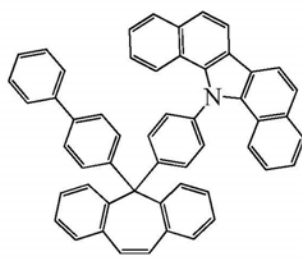
(5)



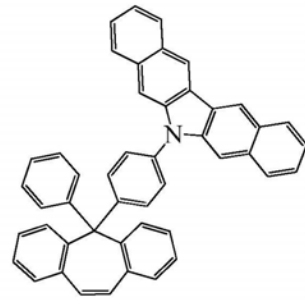
(6)



(7)

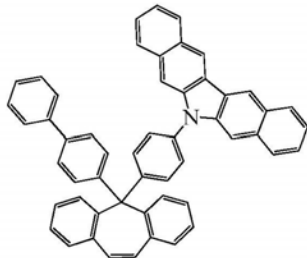


(8)

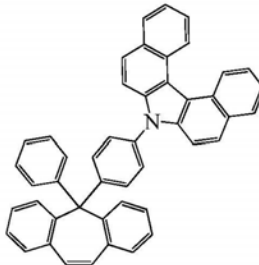


(9)

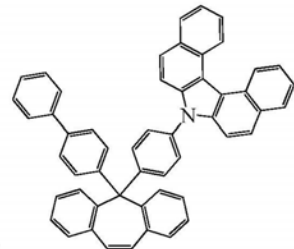
[0031]



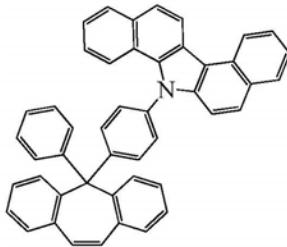
(10)



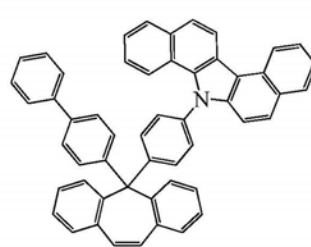
(11)



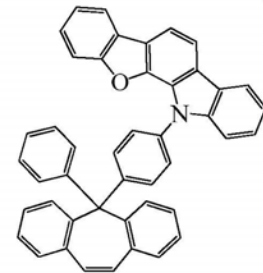
(12)



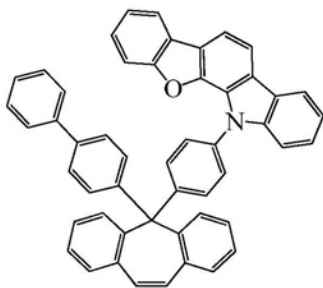
(13)



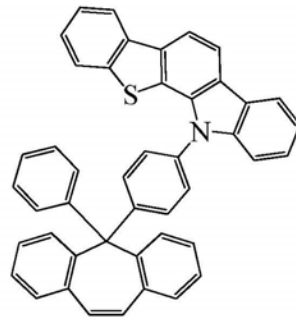
(14)



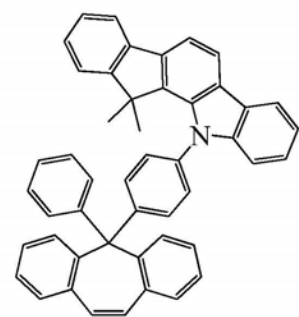
(15)



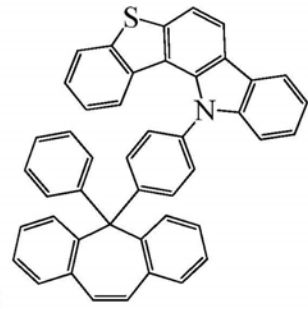
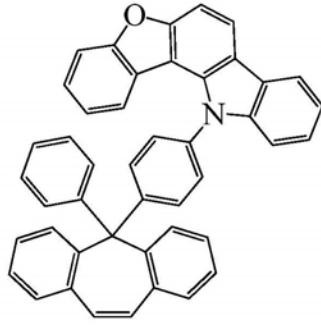
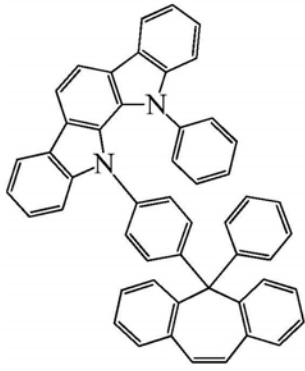
(16)



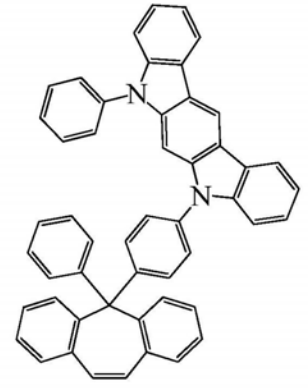
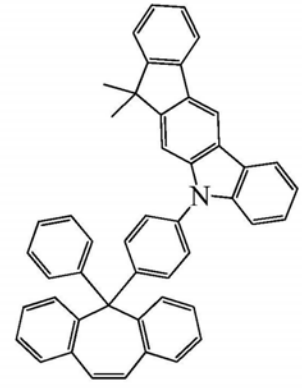
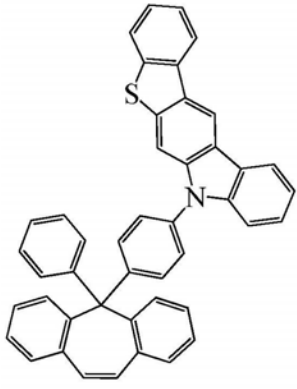
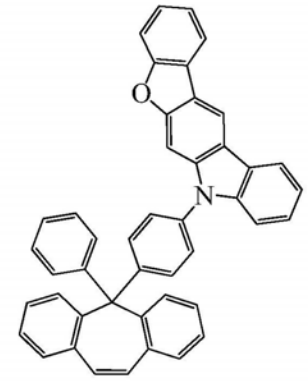
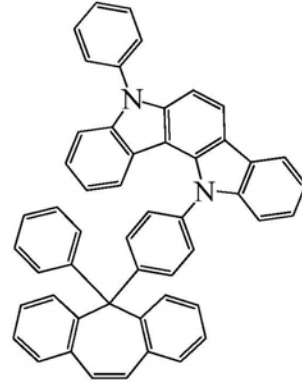
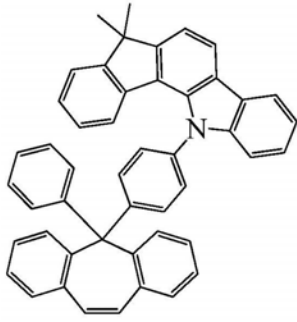
(17)

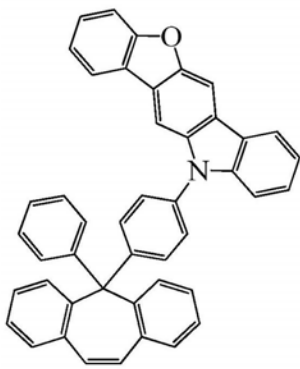


(18)

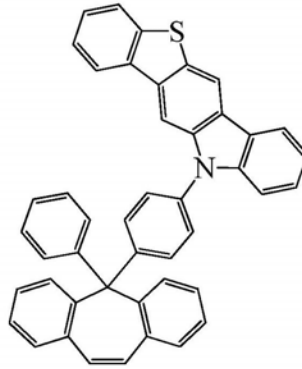


[0032]

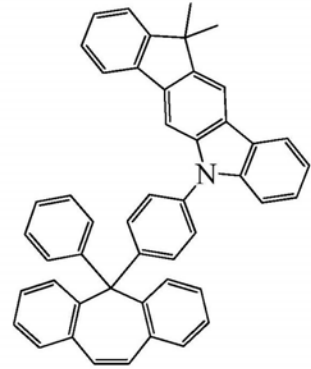




(28)

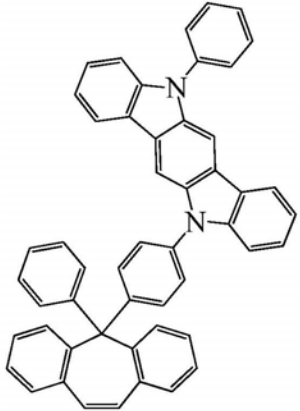


(29)

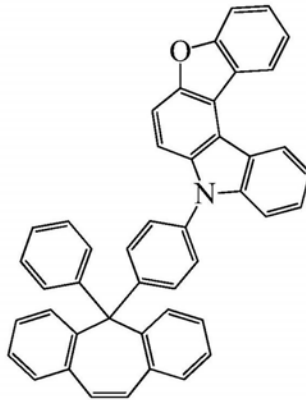


(30)

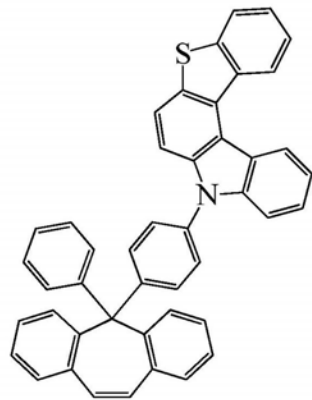
[0033]



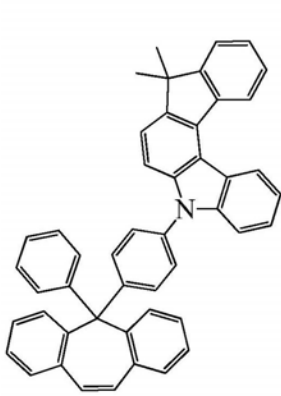
(31)



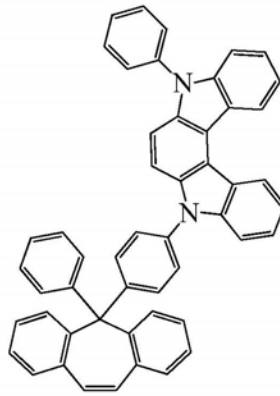
(32)



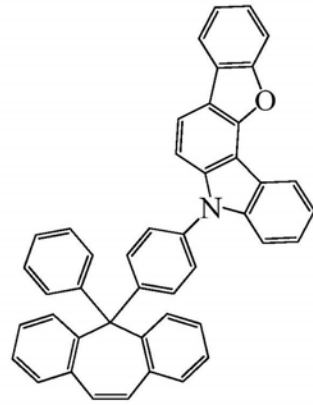
(33)



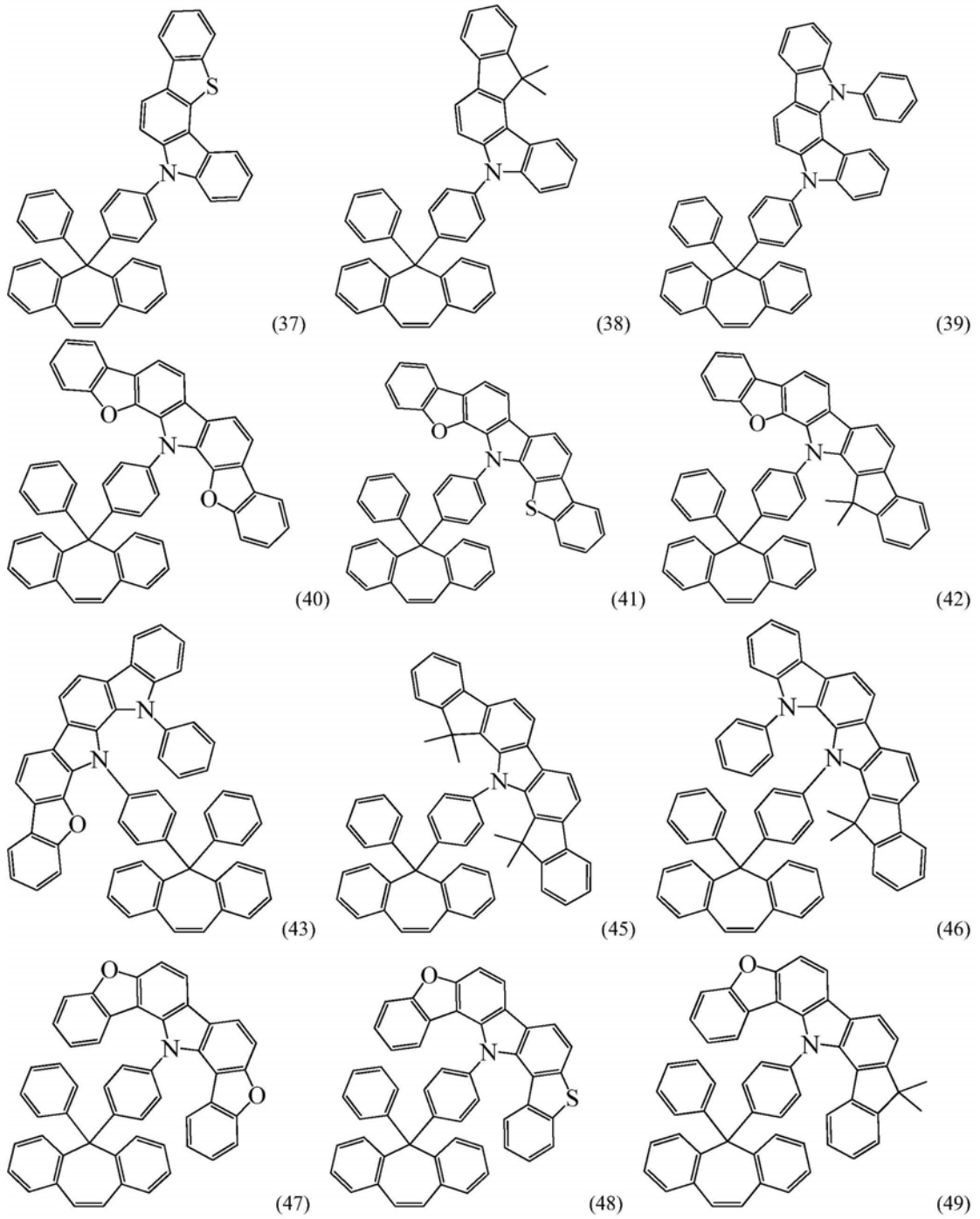
(34)

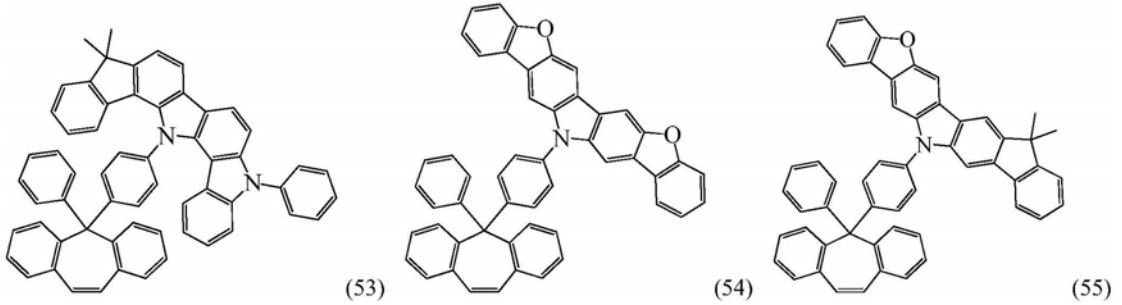
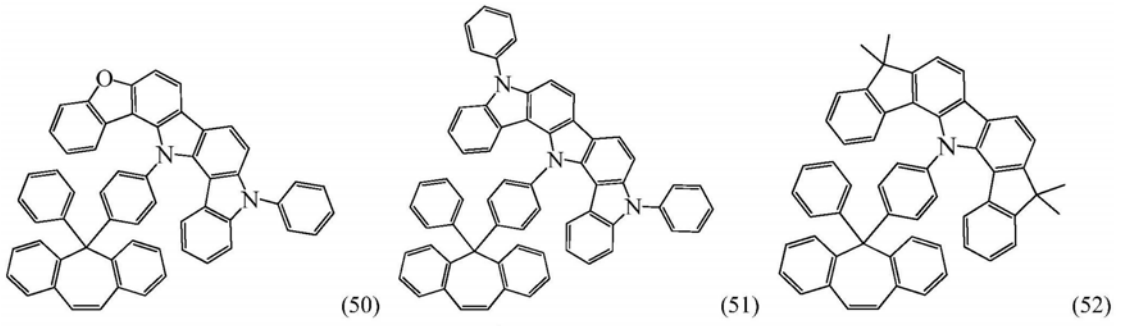


(35)

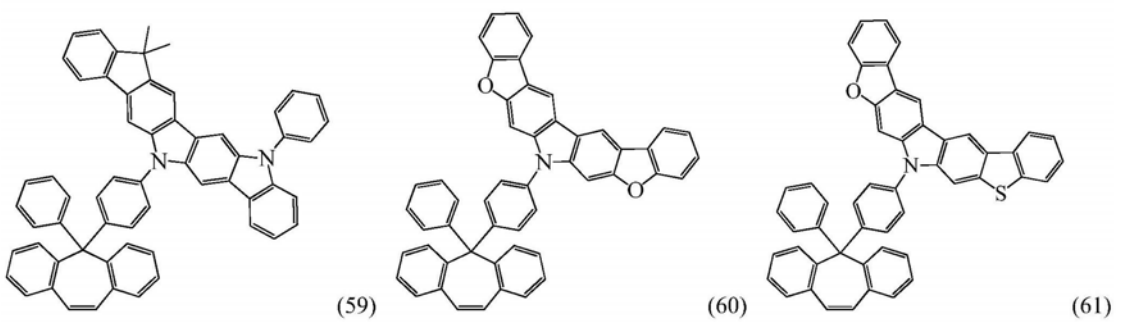
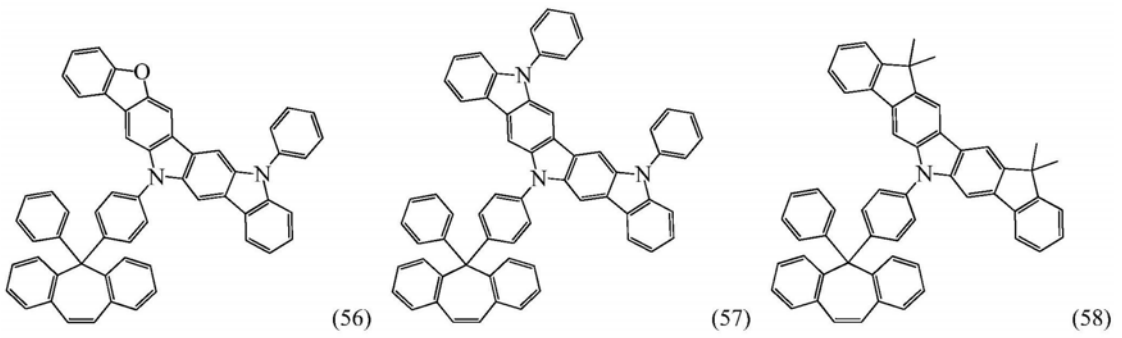


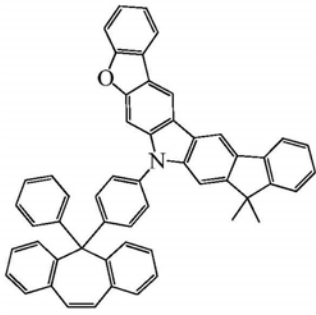
(36)



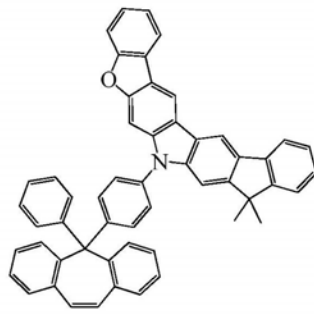


[0035]

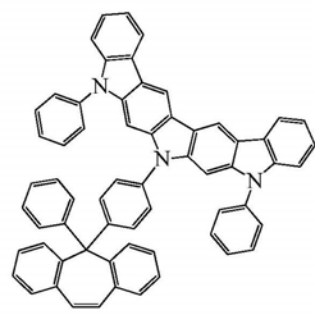




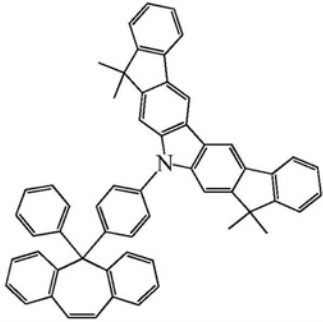
(62)



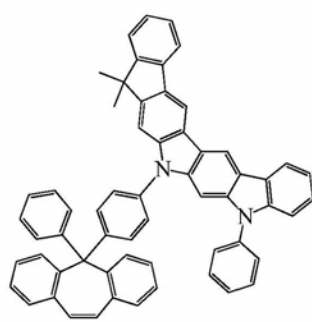
(63)



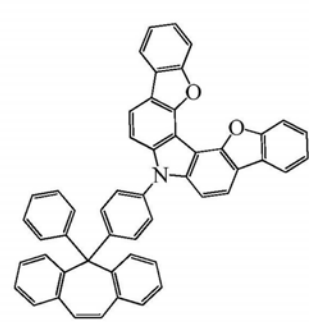
(64)



(65)

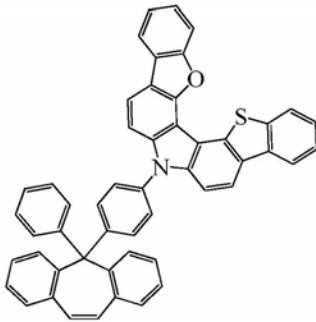


(66)

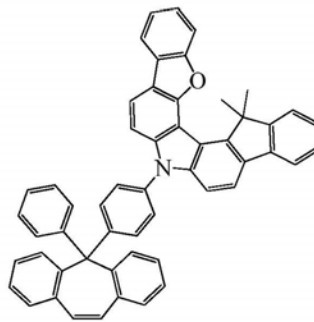


(67)

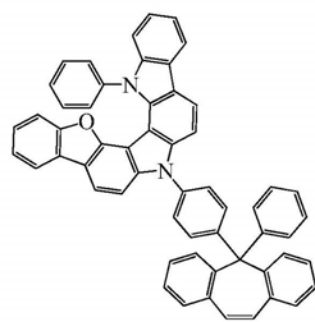
[0036]



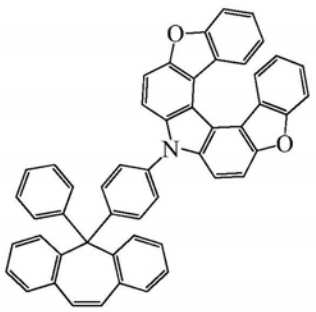
(68)



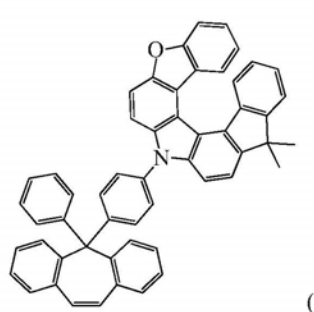
(69)



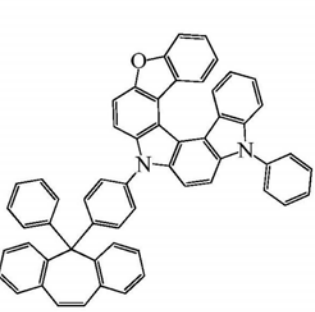
(70)



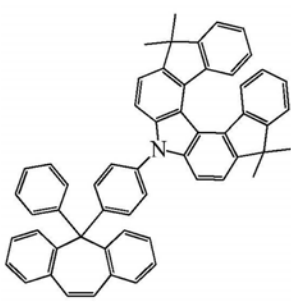
(71)



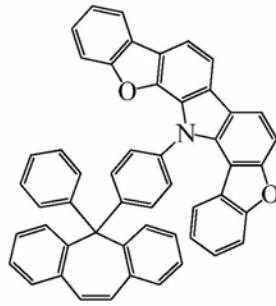
(72)



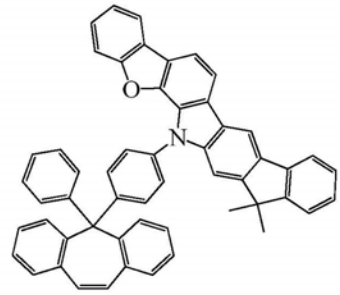
(73)



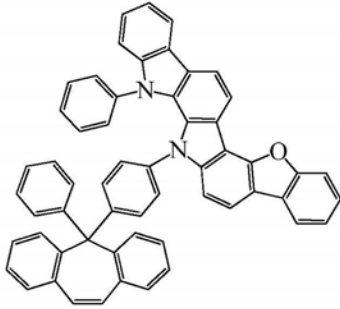
(74)



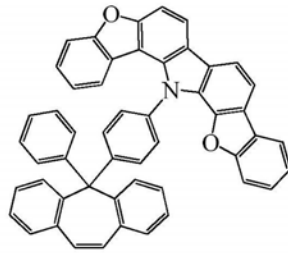
(75)



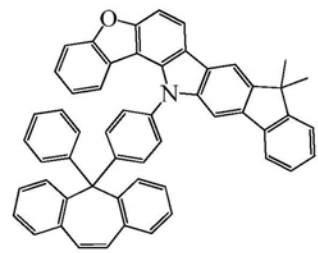
(76)



(77)

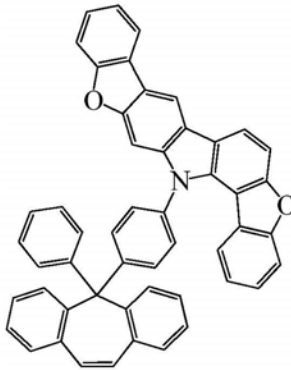


(78)

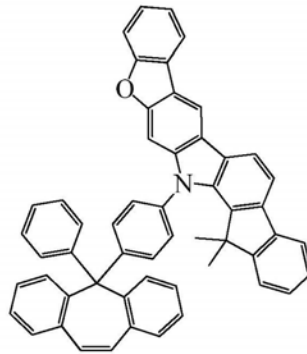


(79)

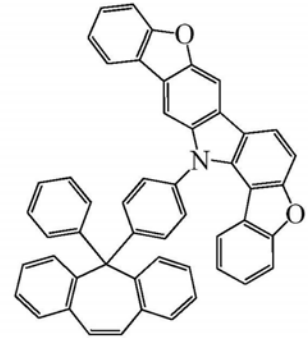
[0037]



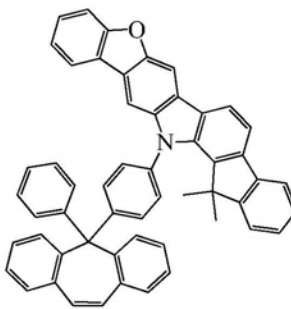
(80)



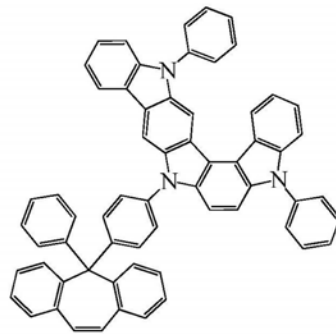
(81)



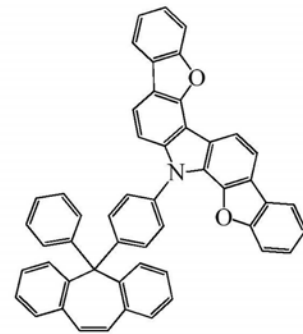
(82)



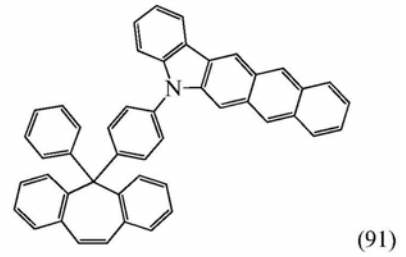
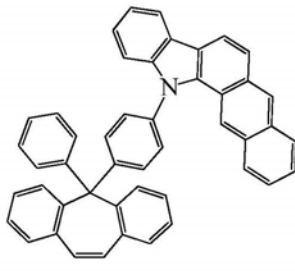
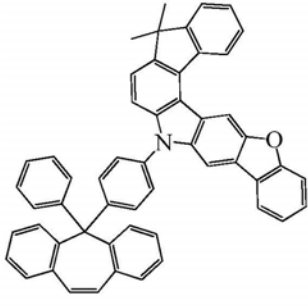
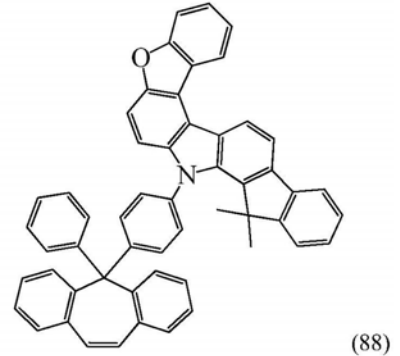
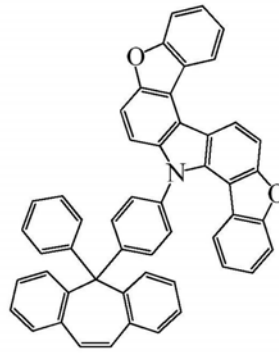
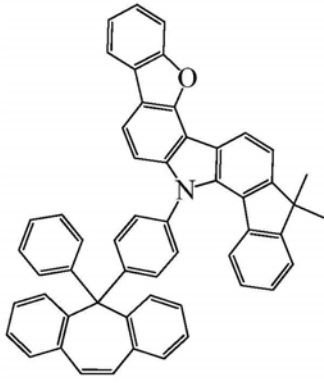
(83)



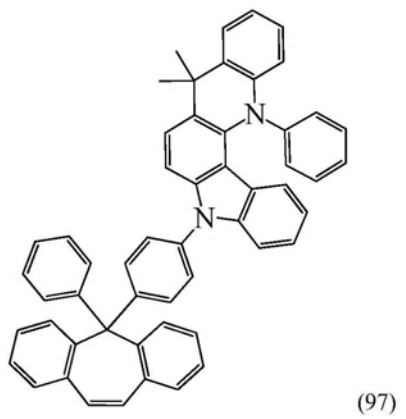
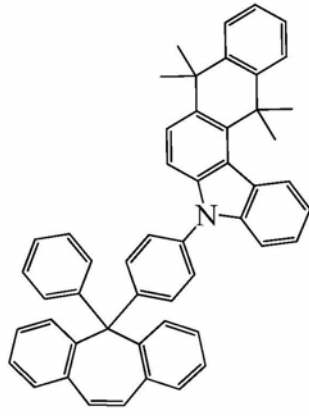
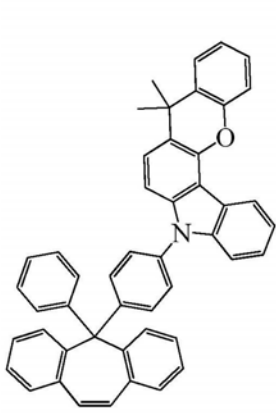
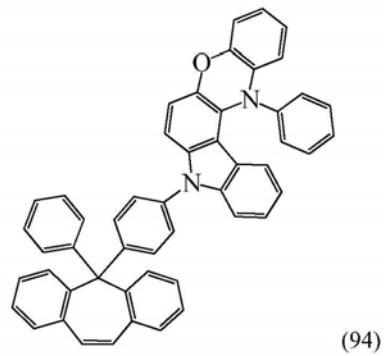
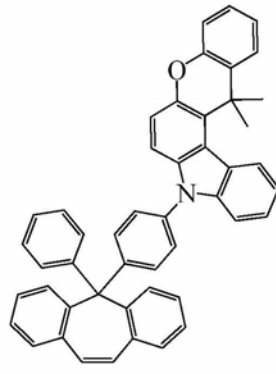
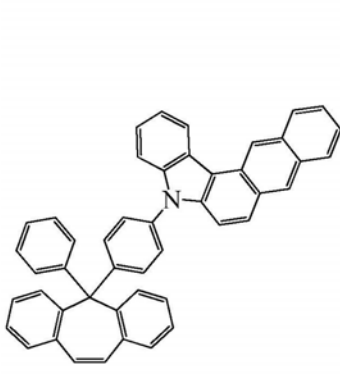
(84)

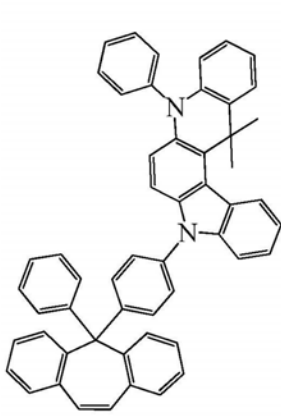


(85)

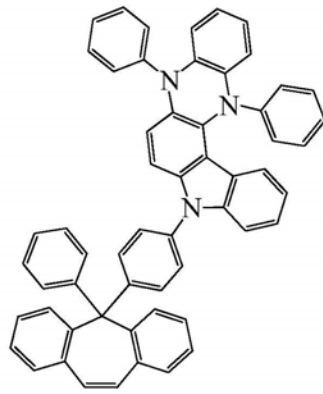


[0038]

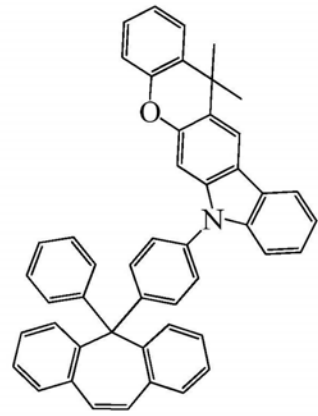




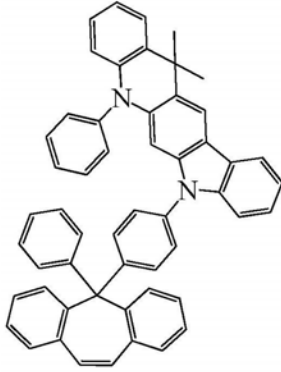
(98)



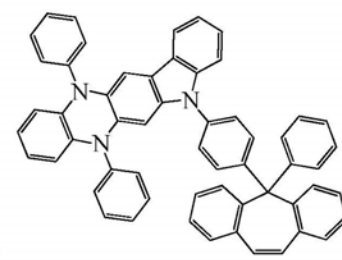
(99)



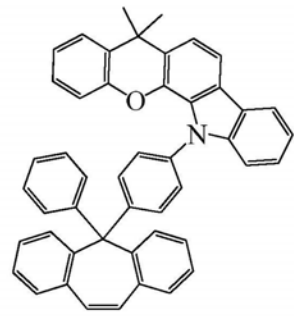
(100)



(101)

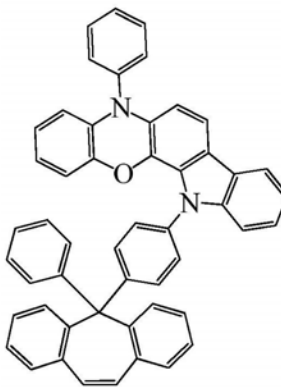


(102)

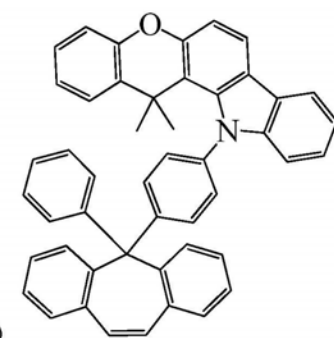


(103)

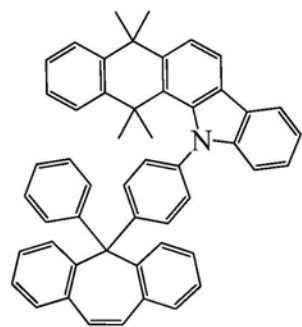
[0039]



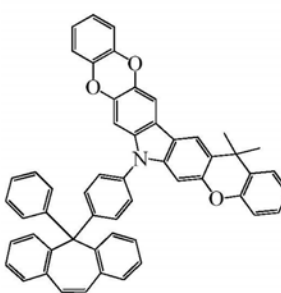
(104)



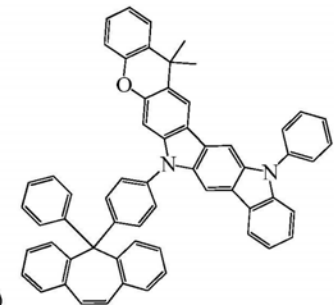
(105)



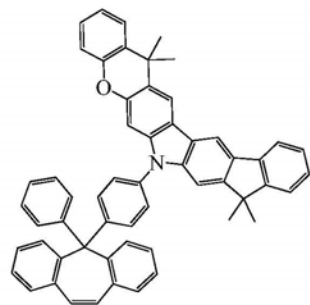
(106)



(107)



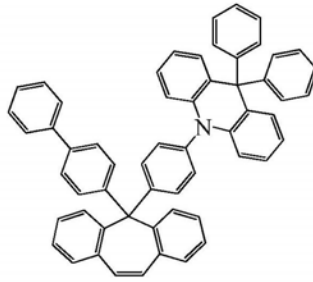
(108)



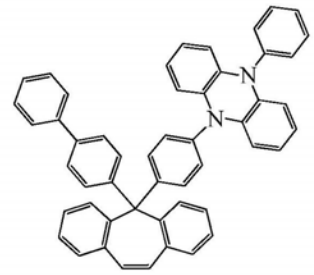
(109)



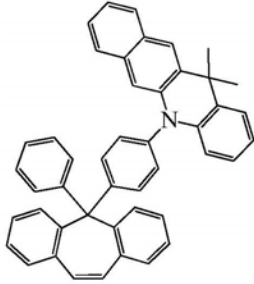
(110)



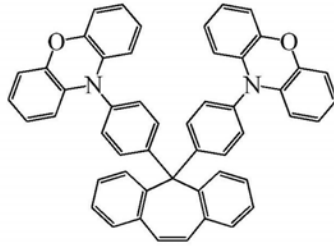
(111)



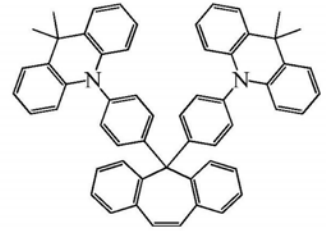
(112)



(113)

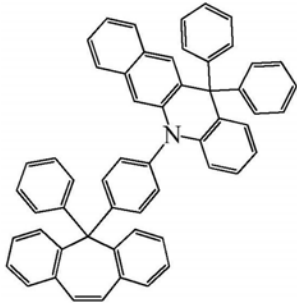


(114)

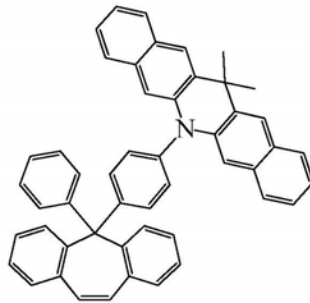


(115)

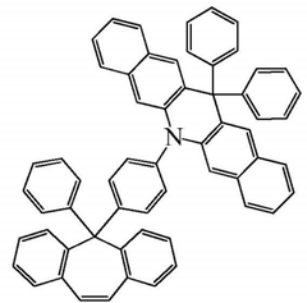
[0040]



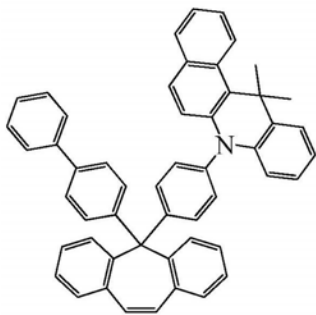
(116)



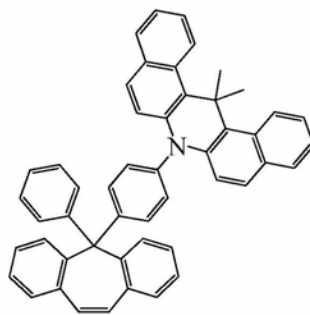
(117)



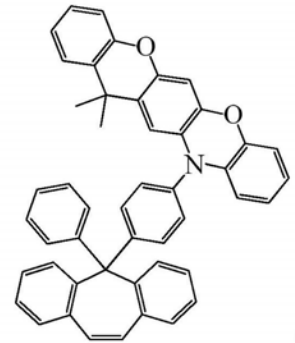
(118)



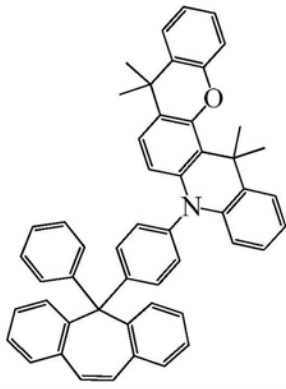
(119)



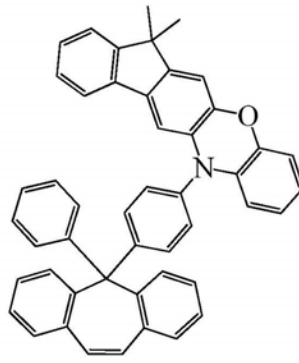
(120)



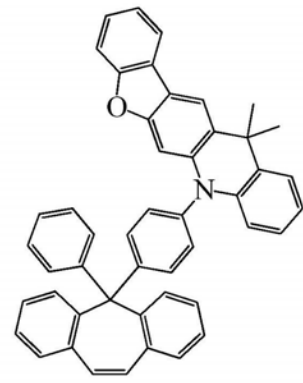
(121)



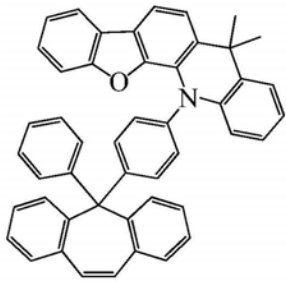
(122)



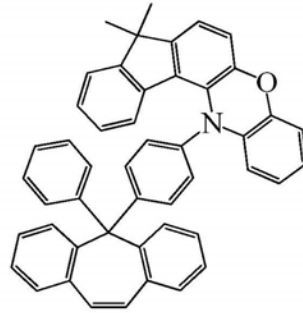
(123)



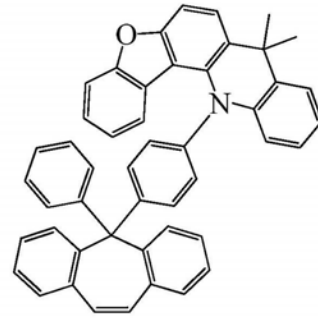
(124)



(125)

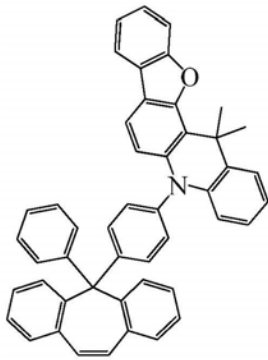


(126)

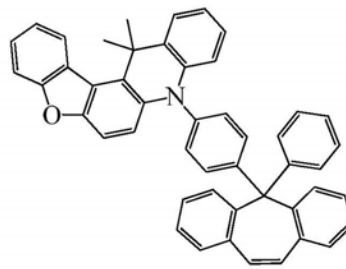


(127)

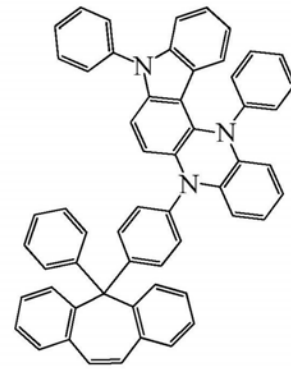
[0041]



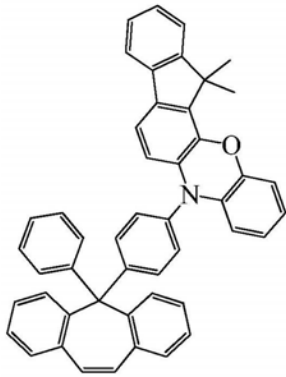
(128)



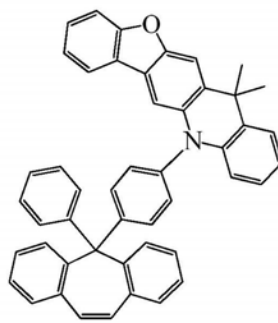
(129)



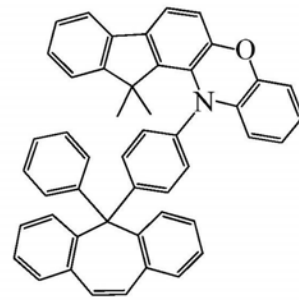
(130)



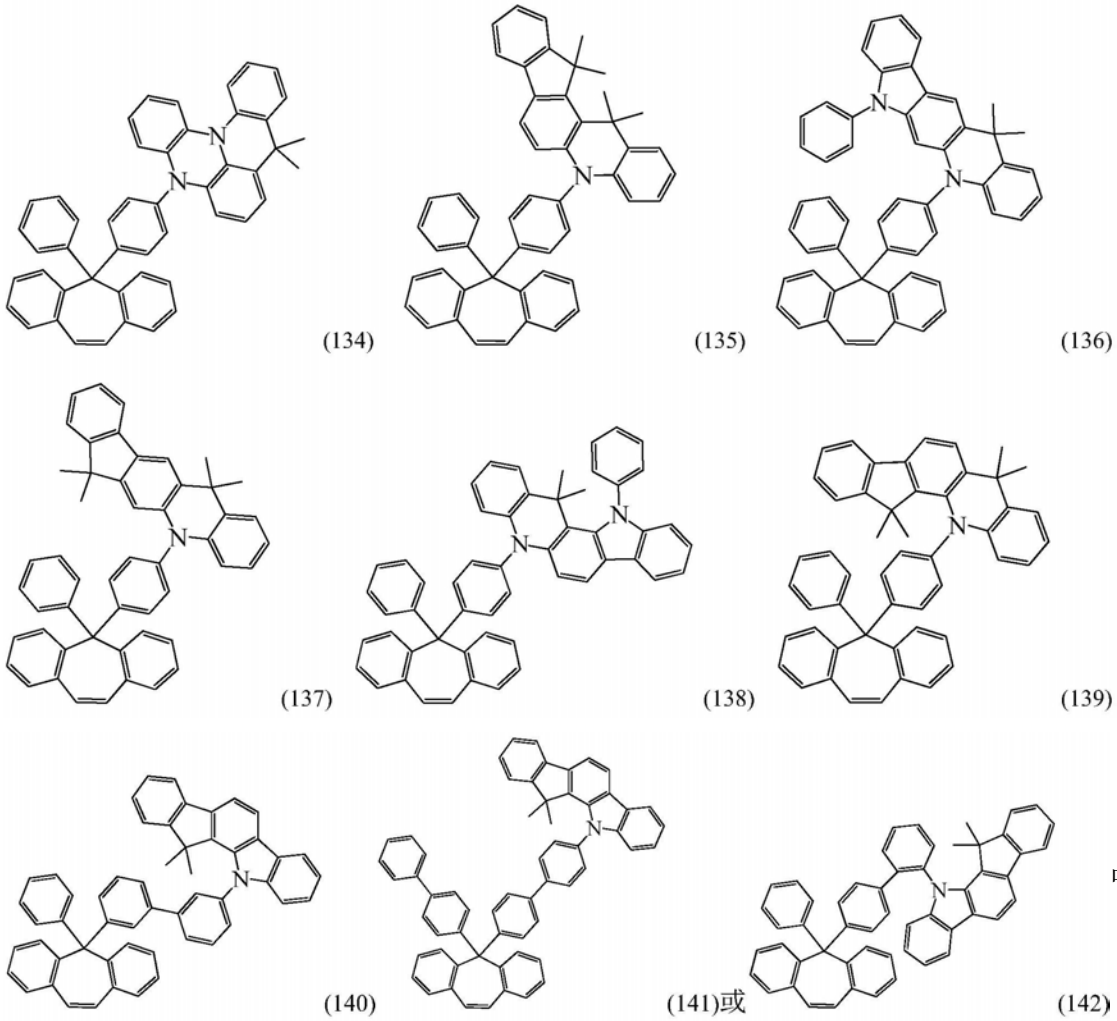
(131)



(132)



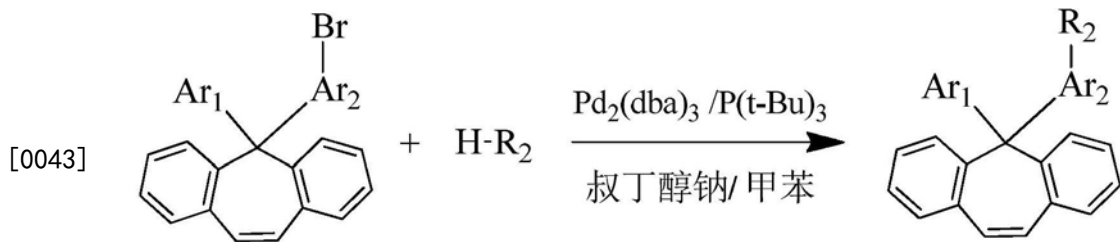
(133)



中的任意

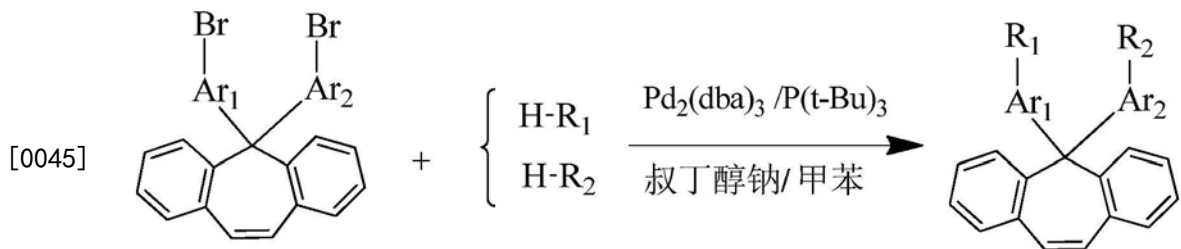
一种。

[0042] 本申请人还提供了一种所述含有二苯并环庚烯的有机化合物的制备方法,制备过程中发生的反应方程式是:当R<sub>1</sub>表示为氢原子时,



反应式 1-1

[0044] 当R<sub>1</sub>表示为通式 (2) 或通式 (3) 所示的结构时,

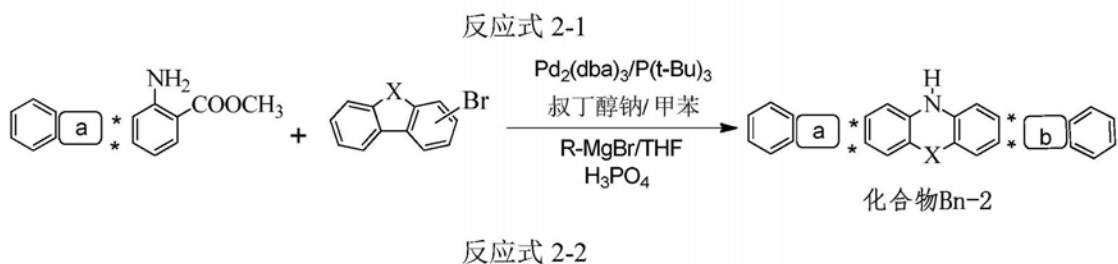
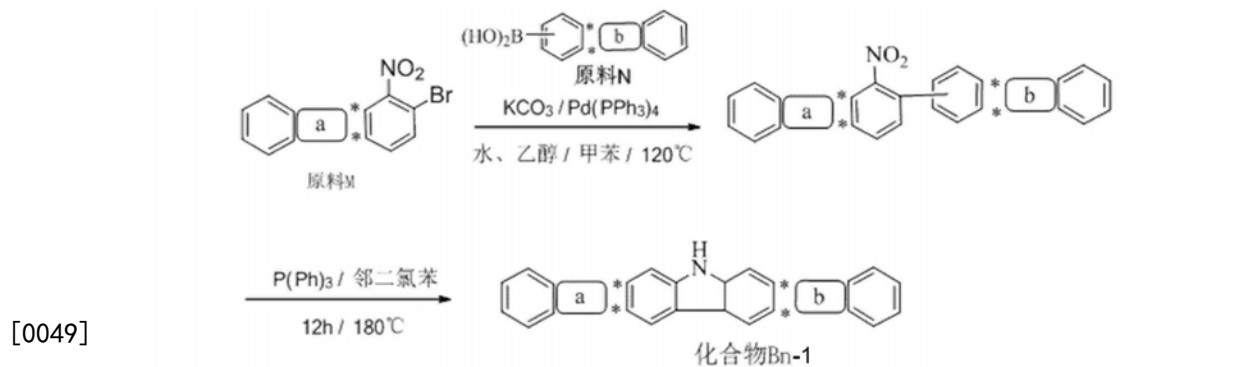


反应式 1-2

[0046] 具体制备方法为:称取二苯并环庚烯的溴代物和H-R<sub>2</sub>或H-R<sub>1</sub>与H-R<sub>2</sub>的混合物,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,得到目标产物;

[0047] 所述二苯并环庚烯的溴代物与H-R<sub>2</sub>或H-R<sub>1</sub>与H-R<sub>2</sub>的混合物的摩尔比为1:1.2~3.0或1:1.0~1.5:1.0~1.5,Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>与二苯并环庚烯的溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基磷与二苯并环庚烯的溴代物的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与氮杂二苯并环庚酮的卤代物的摩尔比为1.0~3.0:1。

[0048] 所述H-R<sub>1</sub>、H-R<sub>2</sub>的合成步骤如反应式2-1、2-2所示:



[0050] 反应式2-1所表示的反应过程为:称取原料M、原料N,用体积比为2~3:1的甲苯、乙醇混合溶剂溶解,在惰性气氛下,加入碳酸钾水溶液、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,在95~110℃下反应10~24小时,冷却至室温,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到溴化中间体;其中原料M与原料N摩尔比例为1:1.2~1.5;原料M与碳酸钾的摩尔比为1:2.0~3.0;原料M与Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>的摩尔比为1:0.01~0.02;

[0051] 称取上一步的产物溶于邻二氯苯中,加入三苯基磷,180~200℃下反应12~24小时,反应结束后冷却至室温,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到化合物Bn-1;

[0052] 反应式2-2所述的反应过程为:称取原料L、原料O,溶于甲苯中,再加入Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、三叔丁基磷、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,得到溴化中间体;

[0053] 所述原料L与原料O的摩尔比为1:0.8~2.0,Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>与原料L的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基磷与原料L的0.006~0.02:1,叔丁醇钠与原料L的摩尔比为1.0~3.0:1;

[0054] 将上一步得到的溴化中间体溶于四氢呋喃中,并缓慢滴加R-MgBr的格式试剂,室温反应12~24小时,取样点板,直至反应完全,过滤,滤液加压旋蒸,过中性硅胶柱,得到Bn-2的中间体;所述格式试剂与溴化中间体的比例为2.5~3.0:1;

[0055] 在氮气的保护下及冰浴的条件下,将Bn-2的中间体加至H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>中,室温反应6~12小时,取样点板至反应完全,加入NaOH水溶液中和至pH=6~8,加入二氯甲烷萃取,取有机相,

过滤,滤液进行减压旋蒸,过中性硅胶柱;得到化合物Bn-2。

[0056] 本申请人还提供了一种所述含有二苯并环庚烯的有机化合物用于制备有机电致发光器件的应用。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含有二苯并环庚烯的有机化合物。本申请人还提供了一种有机电致发光器件,包括电子阻挡层,所述电子阻挡层材料为所述的含有二苯并环庚烯的有机化合物。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二苯并环庚烯的有机化合物。

[0057] 本发明有益的技术效果在于:

[0058] 本发明的有机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,二苯并环庚烯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。

[0059] 本发明的有机化合物三线态(T1)能级基本分布在支链基团上,因此,本发明化合物都具有高的三线态能级,当作为电子阻挡层材料使用时,可阻挡发光层能量传递至空穴材料一侧,提高能量利用率;当作为发光层主体材料使用时,高的能级差,利于主客体材料能量传递,提高材料的发光效率。本发明的有机化合物在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

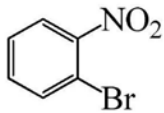
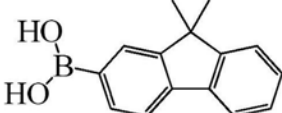
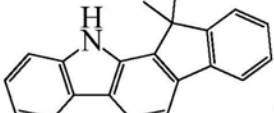
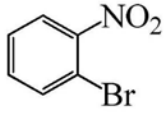
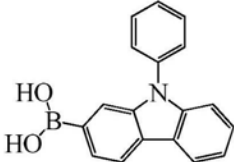
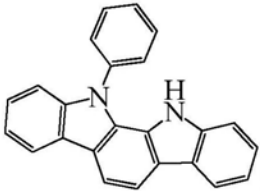
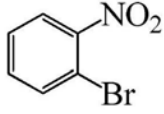
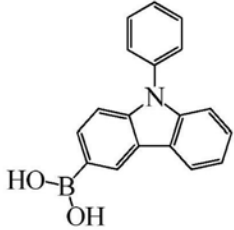
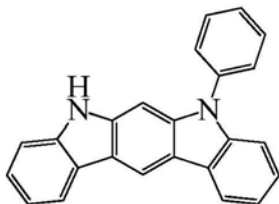
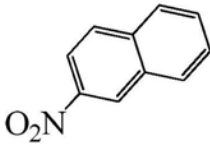
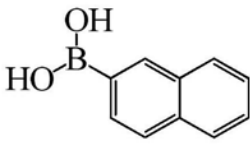
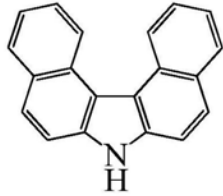
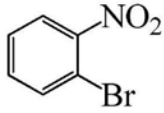
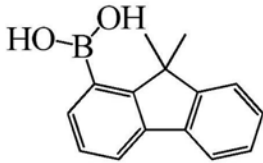
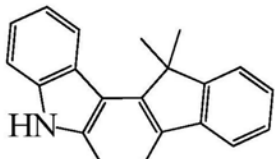
[0060] 图1为本发明所列举的材料应用于OLED器件的结构示意图;其中,1、透明基板层,2、ITO阳极层,3、空穴注入层,4、空穴传输层5、电子阻挡层,6、发光层,7、空穴阻挡/电子传输层,8、电子注入层,9、阴极反射电极层。

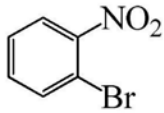
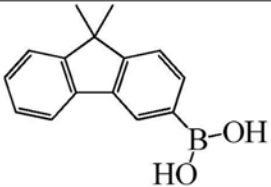
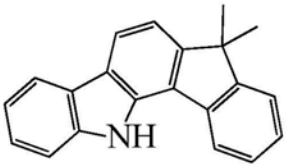
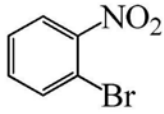
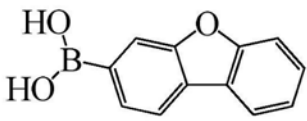
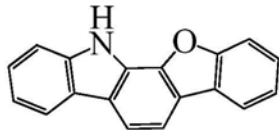
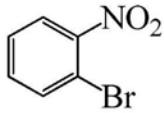
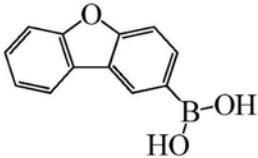
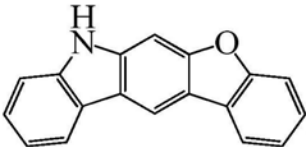
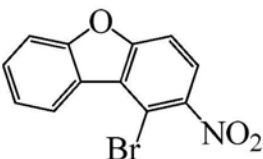
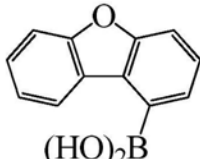
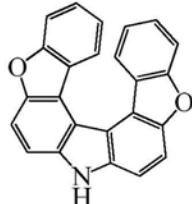
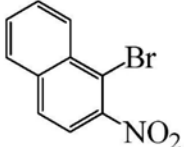
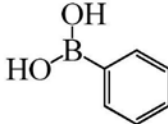
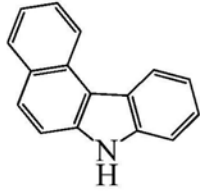
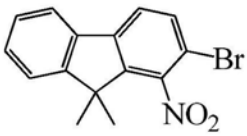
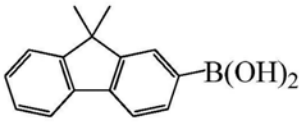
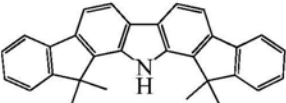
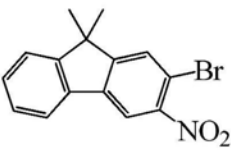
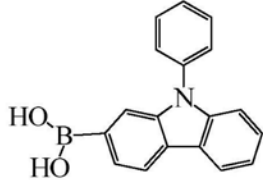
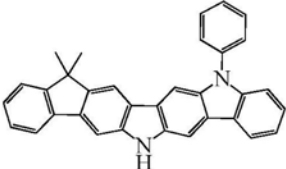
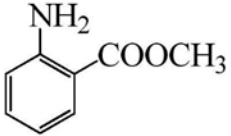
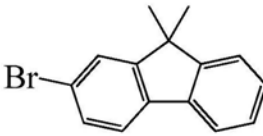
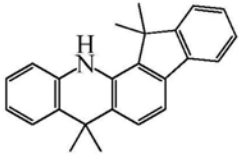
## 具体实施方式

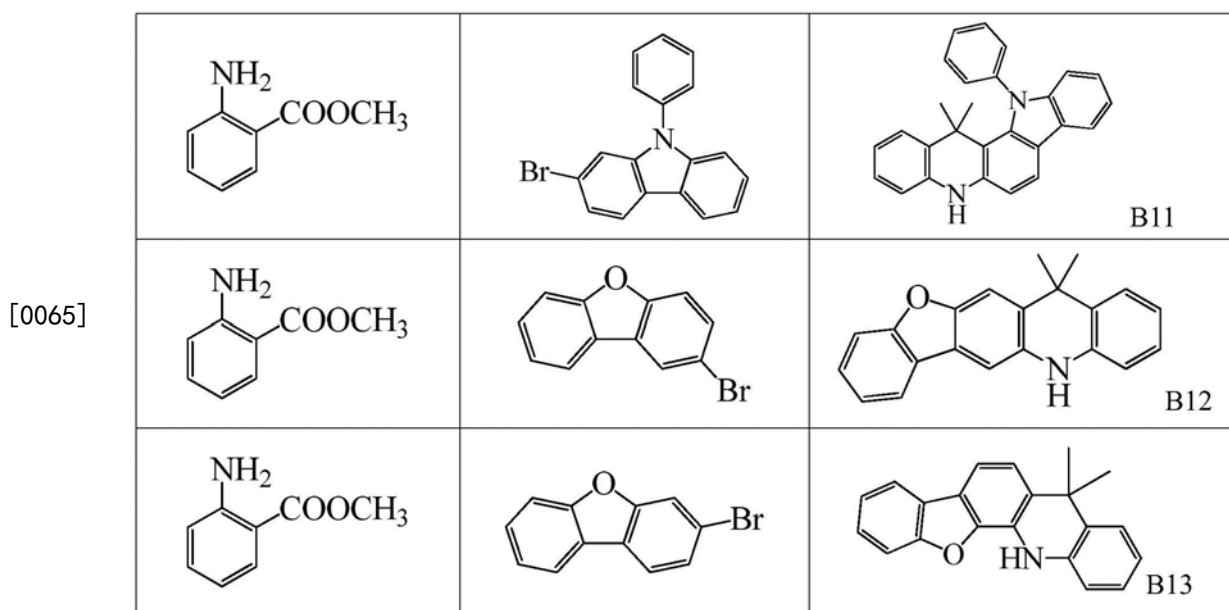
[0061] 实施例中所需的中间产物合成原料如表1所示:

[0062] 表1

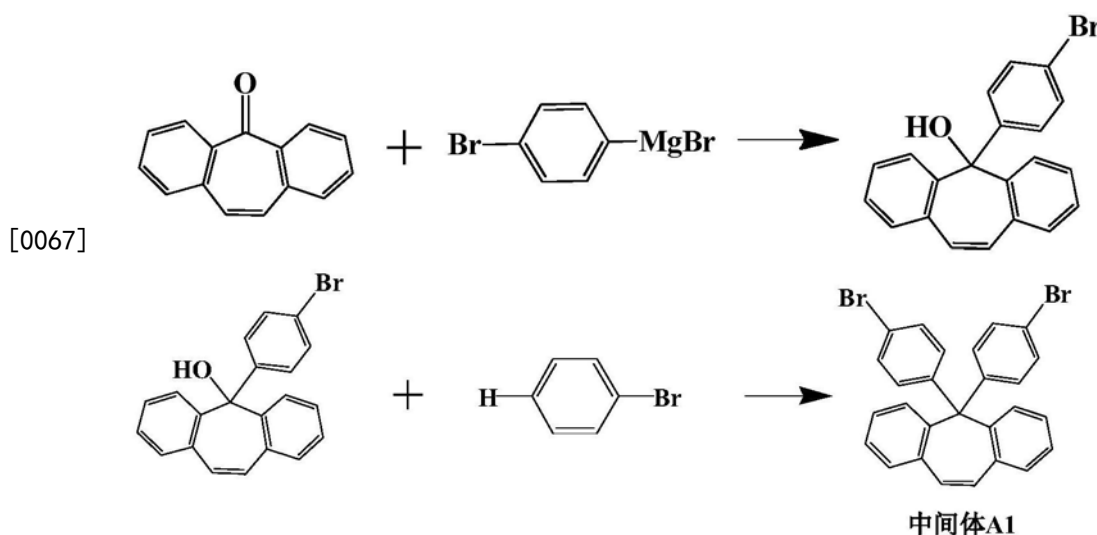
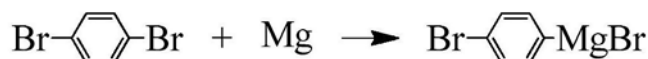
[0063]

原料 M	原料 N	中间体 Bn-1
		 B1
		 B2
		 B3
		 B4
		 B5

		 B6
		 B7
		 B8
	 (HO) <sub>2</sub> B	 B9
[0064] 		 B14
		 B15
		 B16
原料 L	原料 O	化合物 Bn-2
		 B10



[0066] 实施例1: 中间体A1的合成:



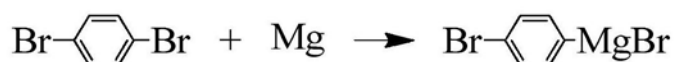
[0068] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入11.8g 1,4-二溴苯(0.05mol)和1.2g Mg粉(0.05mol),60ml四氢呋喃,加热回流4小时,反应完全,生成格式试剂;

[0069] 10.3g二苯并环戊酮(0.05mol)溶于50mL四氢呋喃中,滴加上述格式试剂,60℃反应24小时,生成大量白色格式盐沉淀,加入饱和NHCl<sub>4</sub>溶液直至沉淀消失,格式盐转化为叔醇;反应完毕后,用100ml乙醚萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,溶液旋蒸脱溶剂至无馏分,得叔醇粗产物,叔醇粗产物以石油醚与二氯甲烷的混合溶剂(体积比3:2)为洗脱剂过中性硅胶柱纯化,得到略带黄色的固体叔醇(收率为89%);使用DEI-MS来识别该化合物,分子式C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>BrO,检测值[M+1]<sup>+</sup>=364.21,计算值363.25;

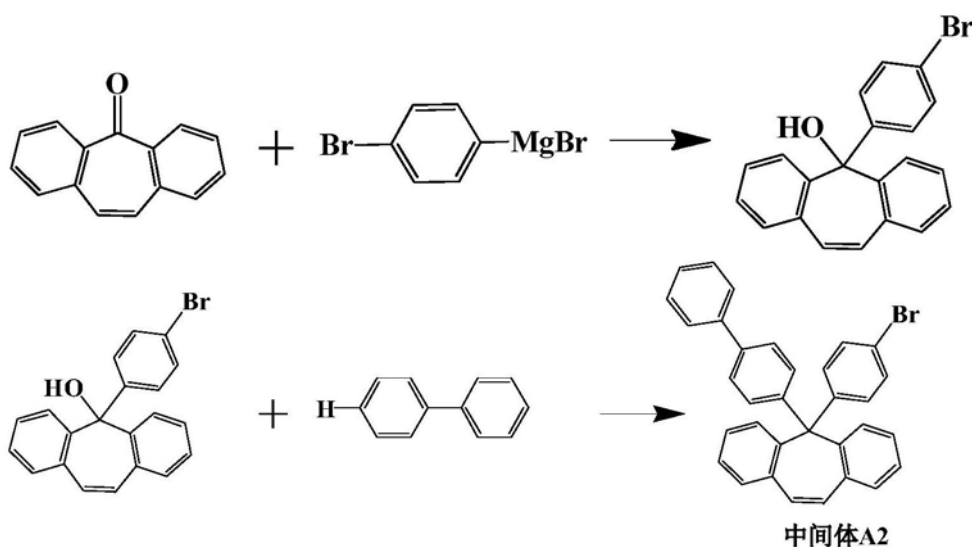
[0070] 按1:2摩尔比取14.53g上述叔醇(0.04mol)和12.5g溴苯(0.08mol)溶于100ml二氯甲烷中,在室温条件下滴加8ml三氟化硼·乙醚络合物,反应30分钟,加入20ml乙醇和20ml水淬灭反应,用二氯甲烷(20ml\*3)萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,溶液旋蒸脱溶剂至无馏分,用石油醚过中性硅胶柱纯化,用乙醇和二氯甲烷重结晶,收率为76%;使用DEI-MS来识

别该化合物,分子式 $C_{27}H_{18}Br_2$ ,检测值 $[M+1]^+=503.98$ ,计算值502.24;

[0071] 实施例2:中间体A2的合成:

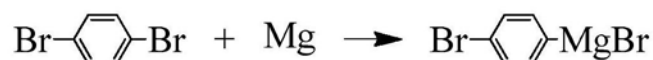


[0072]

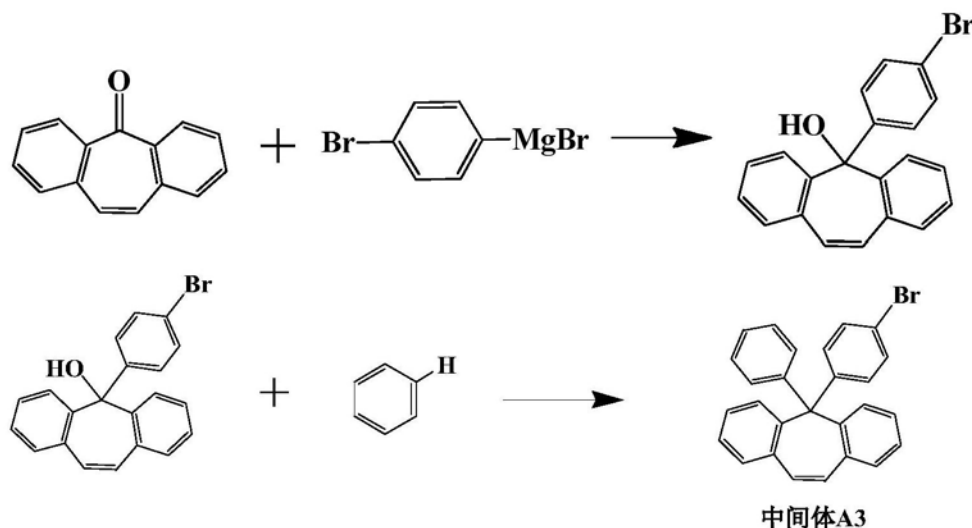


[0073] 按实施例1中的中间体A1的合成方法制备中间体A2,不同点在于用1,1'-联苯代替化合物溴苯;使用DEI-MS来识别该化合物,分子式 $C_{33}H_{23}Br$ ,检测值 $[M+1]^+=500.31$ ,计算值499.44。

[0074] 实施例3:中间体A3的合成:



[0075]



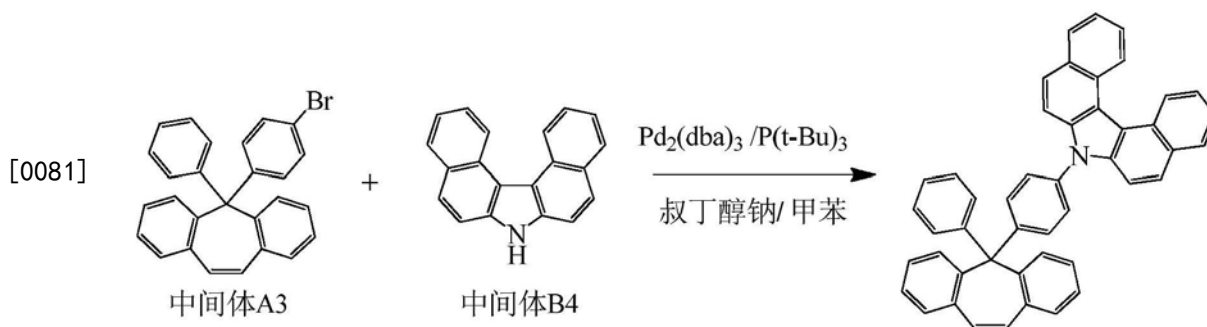
[0076] 按实施例1中的中间体A1的合成方法制备中间体A3,不同点在于第三步反应中用苯代替溴苯;使用DEI-MS来识别该化合物,分子式 $C_{27}H_{19}Br$ ,检测值 $[M+1]^+=424.21$ ,计算值423.34。

[0077] 实施例4:化合物6的合成:



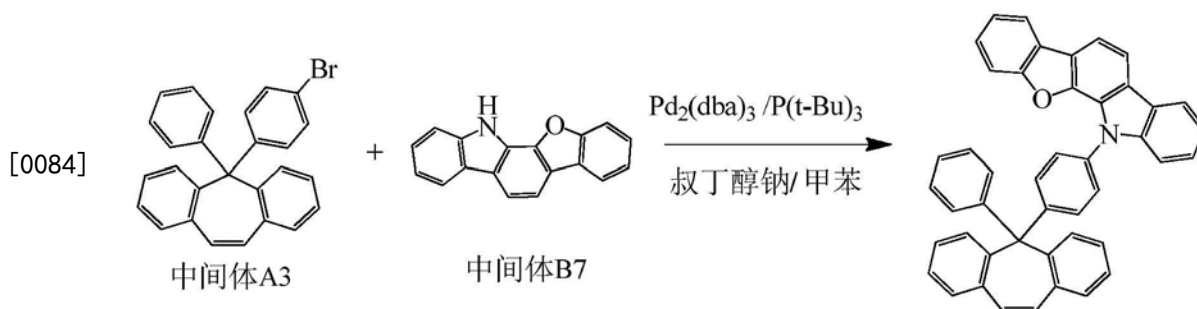
[0079] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol实施例2制备的中间体A2,0.012mol中间体B14,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 $5 \times 10^{-5}$ mol  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , $5 \times 10^{-5}$ mol三苯基膦,0.03mol叔丁醇钠,加热至 $105^\circ\text{C}$ ,回流反应24小时,取样点板,显示无溴代物剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度98.91%,收率76.61%。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{N}$ ):理论值C,92.57;H,5.23;N,2.20;测试值:C,92.58;H,5.22;N,2.20。HPLC-MS:材料分子量为635.76,实测分子量635.69。

[0080] 实施例5:化合物11的合成:



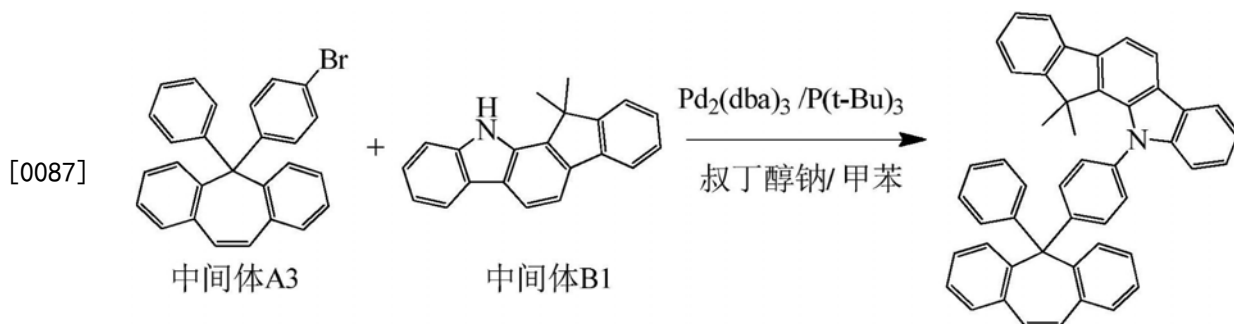
[0082] 按实施例4中化合物6的合成方法制备,不同点在于用中间体A3代替中间体A2,中间体B4代替中间体B14;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{N}$ ):理论值C,92.58;H,5.12;N,2.30;测试值:C,92.58;H,5.10;N,2.32。HPLC-MS:材料分子量为609.76,实测分子量609.59。

[0083] 实施例6:化合物15的合成:



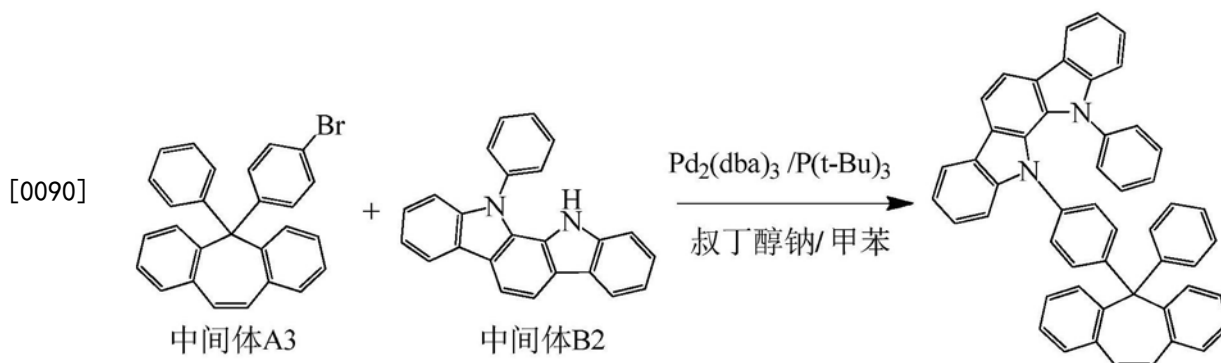
[0085] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B7代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{NO}$ ):理论值C,90.12;H,4.87;N,2.34;O,2.67;测试值:C,90.10;H,4.88;N,2.33;O,2.69。HPLC-MS:材料分子量为599.70,实测分子量599.41。

[0086] 实施例7:化合物18的合成:



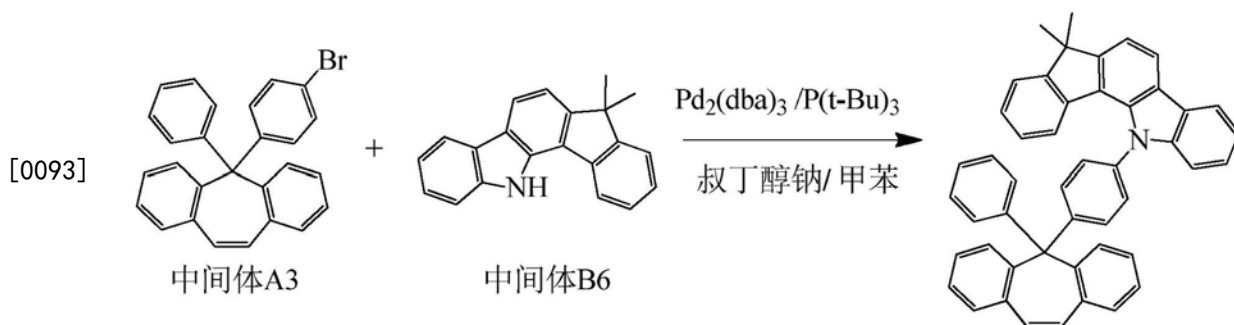
[0088] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B1代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}$ ):理论值C,92.12;H,5.64;N,2.24;测试值:C,92.14;H,5.65;N,2.21。HPLC-MS:材料分子量为625.8,实测分子量625.70。

[0089] 实施例8:化合物19的合成:



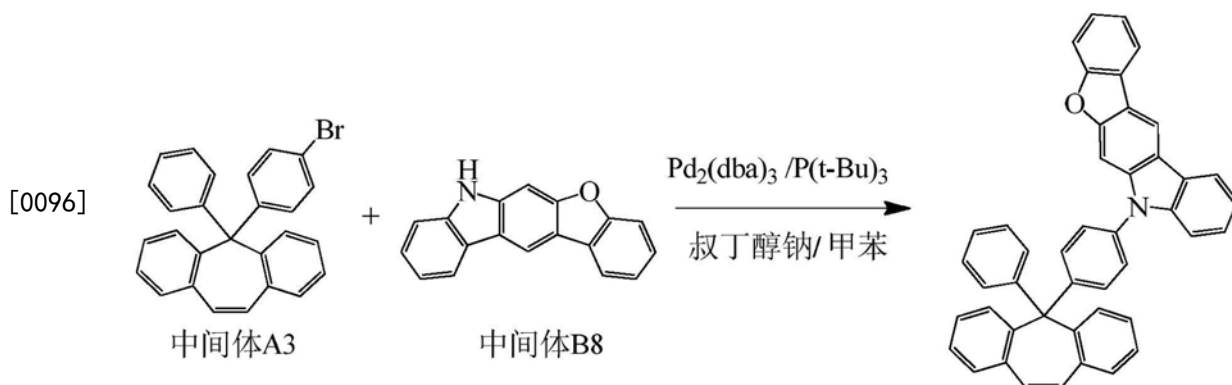
[0091] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B2代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_2$ ):理论值C,90.77;H,5.08;N,4.15;测试值:C,90.75;H,5.07;N,4.18。HPLC-MS:材料分子量为674.65,实测分子量674.65。

[0092] 实施例9:化合物22的合成:



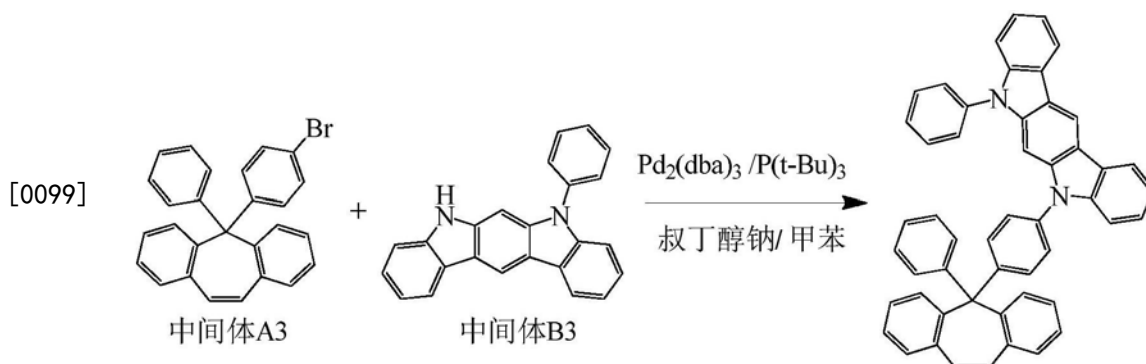
[0094] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B6代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}$ ):理论值C,92.12;H,5.64;N,2.24;测试值:C,92.10;H,5.65;N,2.25。HPLC-MS:材料分子量为625.76,实测分子量625.70。

[0095] 实施例10:化合物24的合成:



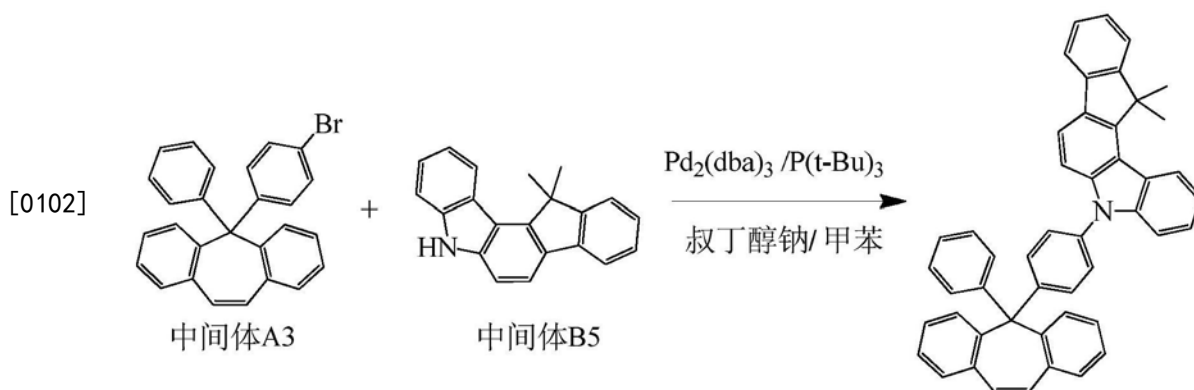
[0097] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B8代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{NO}$ ):理论值C,90.12;H,4.87;N,2.34;O,2.67;测试值:C,90.11;H,4.86;N,2.35;O,2.68.HPLC-MS:材料分子量为599.70,实测分子量599.60。

[0098] 实施例11:化合物27的合成:



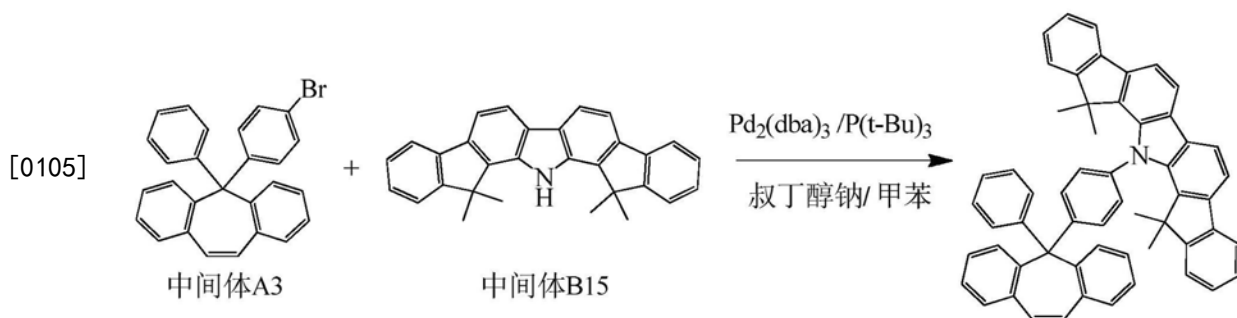
[0100] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B3代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_2$ ):理论值C,90.77;H,5.08;N,4.15;测试值:C,90.75;H,5.06;N,4.19.HPLC-MS:材料分子量为674.80,实测分子量674.76。

[0101] 实施例12:化合物38的合成:



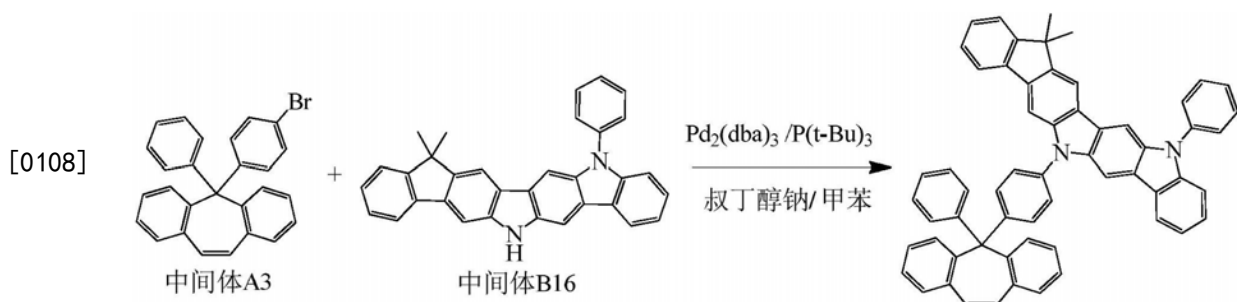
[0103] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B5代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}$ ):理论值C,92.12;H,5.64;N,2.24;测试值:C,92.13;H,5.62;N,2.25.HPLC-MS:材料分子量为625.80,实测分子量625.75。

[0104] 实施例13:化合物45的合成:



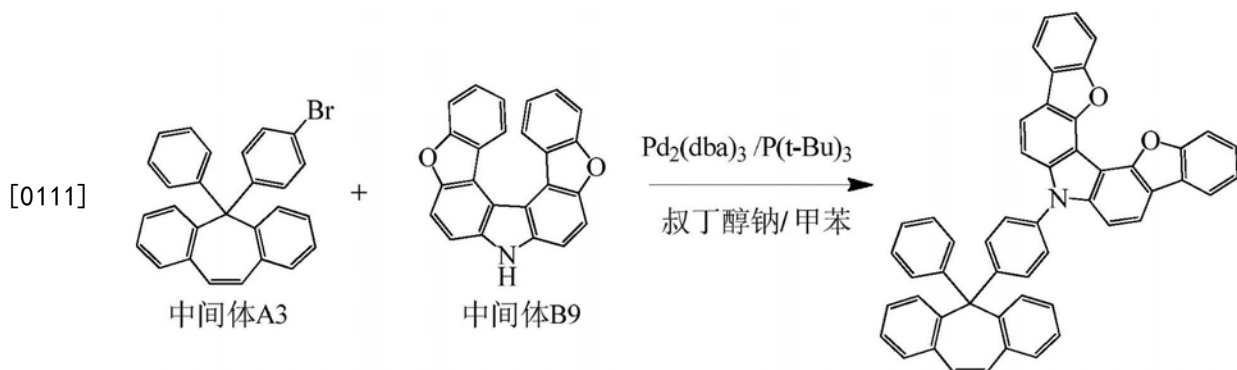
[0106] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B15代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{N}$ ):理论值C,92.27;H,5.84;N,1.89;测试值:C,92.23;H,5.82;N,1.95。HPLC-MS:材料分子量为741.80,实测分子量741.75。

[0107] 实施例14:化合物59的合成:



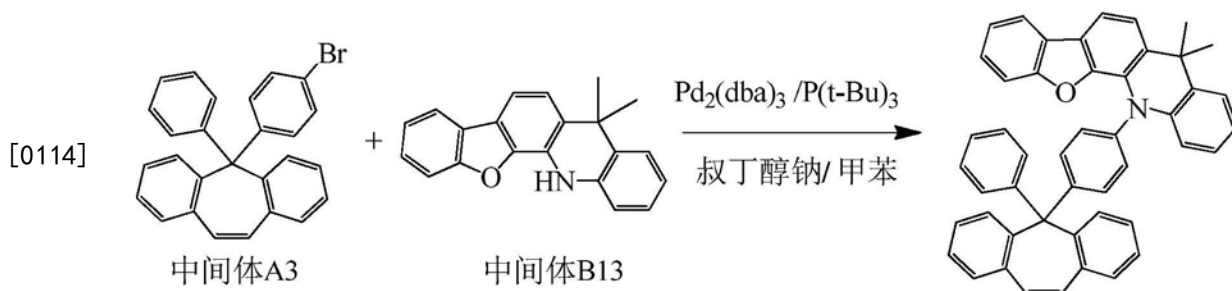
[0109] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B16代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{N}_2$ ):理论值C,91.11;H,5.35;N,3.54;测试值:C,91.12;H,5.32;N:3.56。HPLC-MS:材料分子量为790.99,实测分子量790.95。

[0110] 实施例15:化合物67的合成:



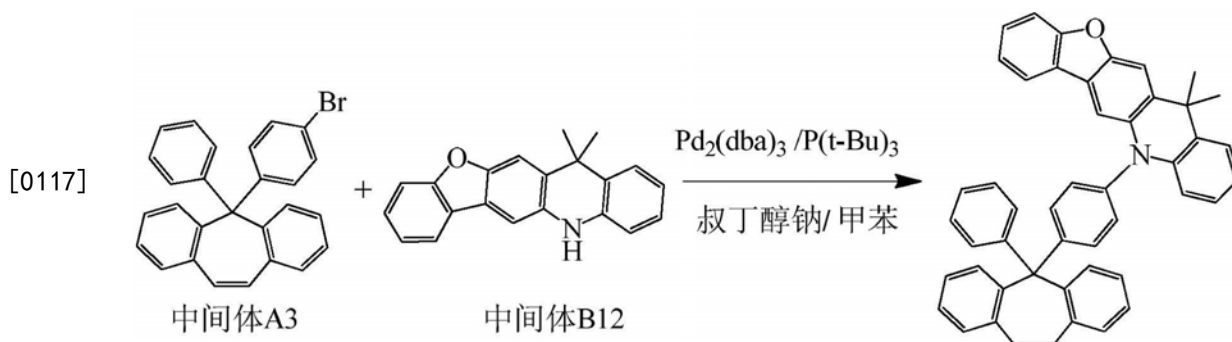
[0112] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B9代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2$ ):理论值C,88.80;H,4.53;N,2.03;O,4.64;测试值:C,88.78;H,4.54;N,2.04;O,4.64。HPLC-MS:材料分子量为689.80,实测分子量689.74。

[0113] 实施例16:化合物125的合成:



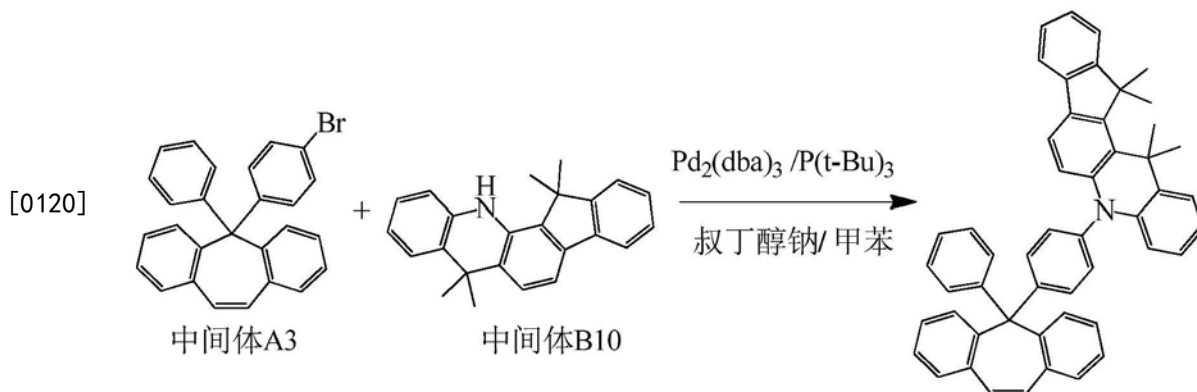
[0115] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B13代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{NO}$ ):理论值C,89.83;H,5.50;N,2.18;O,2.49;测试值:C,89.80;H,5.52;N,2.19;O,2.49。HPLC-MS:材料分子量为641.78,实测分子量641.70。

[0116] 实施例17:化合物132的合成:



[0118] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B12代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{NO}$ ):理论值C,89.83;H,5.50;N,2.18;O,2.49;测试值:C,89.82;H,5.51;N,2.16;O,2.51。HPLC-MS:材料分子量为641.80,实测分子量641.78。

[0119] 实施例18:化合物135的合成:



[0121] 按实施例5中化合物11的合成方法制备,不同点在于用中间体B10代替中间体B4;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{51}\text{H}_{41}\text{N}$ ):理论值C,91.72;H,6.19;N,2.10;测试值:C,91.70;H,6.18;N,2.12。HPLC-MS:材料分子量为667.85,实测分子量667.80。

[0122] 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体材料使用。对本发明上述实施例制备的化合物6、11、15、18、19、22、24、27、38、45、59、67、125、132、135分别进行热性能、T1能级以及HOMO能级测试,检测结果如表2所示。

[0123] 表2

化合物	T1 (ev)	Tg (°C)	Td (°C)	HOMO 能级 (ev)	功能层
化合物 6	2.73	136	396	-5.90	发光层
化合物 11	2.71	133	395	-5.85	发光层
化合物 15	2.75	129	389	-5.95	发光层
化合物 18	2.77	132	390	-5.88	发光层
化合物 19	2.75	140	410	-5.90	发光层
化合物 22	2.78	133	393	-5.87	发光层
[0124] 化合物 24	2.74	129	388	-5.93	发光层
化合物 27	2.76	139	396	-5.74	电子阻挡层
化合物 38	2.79	132	397	-5.76	电子阻挡层
化合物 45	2.71	145	423	-5.72	电子阻挡层
化合物 59	2.72	142	420	-5.94	发光层
化合物 67	2.73	143	420	-5.92	发光层
化合物 125	2.76	136	397	-5.72	电子阻挡层
化合物 132	2.75	136	395	-5.70	电子阻挡层
化合物 135	2.74	138	396	-5.69	电子阻挡层

[0125] 注：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；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 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;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 $20\text{mL}/\text{min}$ ;最高占据分子轨道HOMO能级是由电离能量测试系统(IPS3)测试,测试为大气环境。

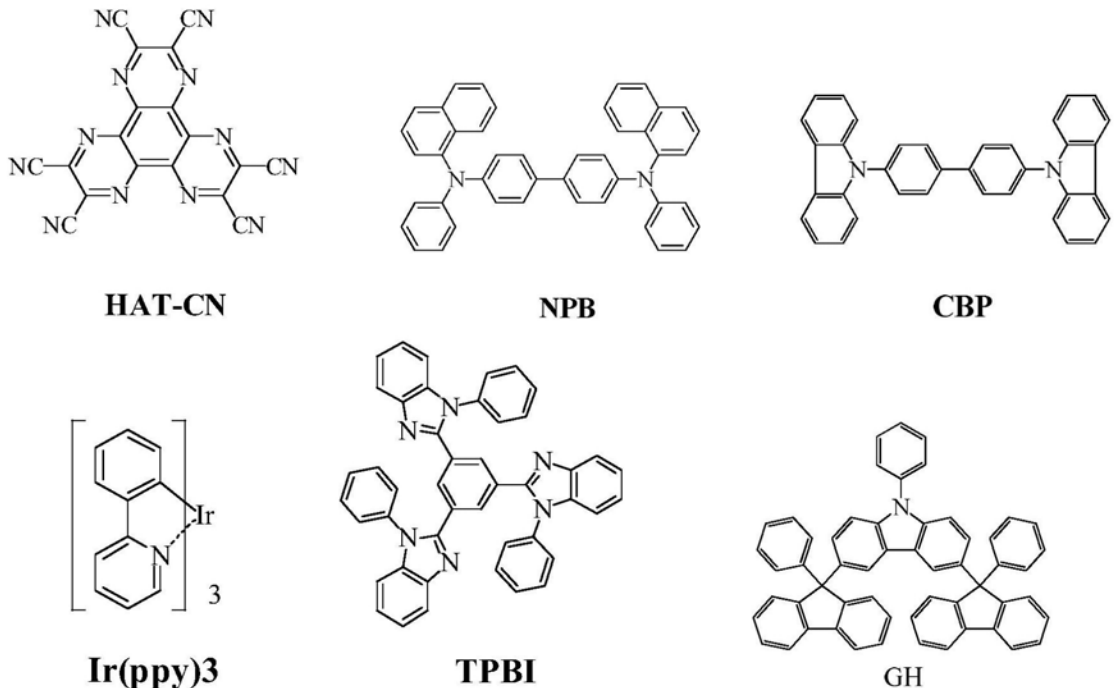
[0126] 由上表数据可知,本发明化合物具有合适的HOMO能级,可分别作为电子阻挡层或发光层材料;本发明化合物还具有高的热稳定性,保证了材料在蒸镀使用过程中不分解,并成膜后不集聚结晶,提高材料使用寿命;本发明化合物还具有高的三线态能级,可以阻挡发光层能量损失,从而提升器件发光效率。使得所制作的含有本发明化合物的OLED器件寿命提升。

[0127] 以下通过器件实施例1~15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。所述器件实施例2~15、比较例1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3所示。

[0128] 器件实施例1

[0129] 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6作为主体材料,Ir(ppy)<sub>3</sub>作为掺杂材料,Ir(ppy)<sub>3</sub>和化合物6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3所示。相关材料的分子机构式如下所示:



[0130]

[0131] 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11,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物11和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0132] 器件实施例3: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15,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物15和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为92:8。

[0133] 器件实施例4: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18,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物18和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为88:12。

[0134] 器件实施例5: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19,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物19和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为87:13。

[0135] 器件实施例6: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22和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物22、GH和Ir(ppy)<sub>3</sub>三者质量比为60:30:10。

[0136] 器件实施例7:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物24和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物24、GH和Ir(ppy)<sub>3</sub>三者质量比为60:30:10。

[0137] 器件实施例8:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物27,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0138] 器件实施例9:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物38,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为88:12。

[0139] 器件实施例10:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物45,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0140] 器件实施例11: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59和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物59、GH和Ir(ppy)<sub>3</sub>三者质量比为60:30:10。

[0141] 器件实施例12: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67和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)<sub>3</sub>,化合物67、GH和Ir(ppy)<sub>3</sub>三者质量比为60:30:10。

[0142] 器件实施例13:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物125,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0143] 器件实施例14:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物132,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0144] 器件实施例15:本实施例与器件实施例1的不同之处在于:电致发光器件的电子阻挡层材料为本发明化合物135,电致发光器件的发光层主体材料变为CBP,CBP和Ir(ppy)<sub>3</sub>的质量比为90:10。

[0145] 器件比较例1: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。上述电致发光器件的检测数据见表3所示。

[0146] 表3

[0147]

编号	电流效率	色彩	LT95寿命
器件实施例1	1.3	绿光	6.6
器件实施例2	1.3	绿光	6.4
器件实施例3	1.5	绿光	7.8
器件实施例4	1.6	绿光	8.5
器件实施例5	1.5	绿光	6.8

器件实施例6	1.4	绿光	7.2
器件实施例7	1.5	绿光	8.0
器件实施例8	1.3	绿光	4.8
器件实施例9	1.4	绿光	3.5
器件实施例10	1.5	绿光	9.3
器件实施例11	1.6	绿光	6.0
器件实施例12	1.3	绿光	5.2
器件实施例13	1.3	绿光	3.4
器件实施例14	1.5	绿光	4.1
器件实施例15	1.4	绿光	4.0
器件比较例1	1.0	绿光	1.0

[0148] 注：器件测试性能以器件比较例1作为参照，比较例1器件各项性能指标设为1.0。比较例1的电流效率为28cd/A(@10mA/cm<sup>2</sup>)；CIE色坐标为(0.33,0.63)；5000亮度下LT95寿命衰减为2.5Hr。

[0149] 由表3的结果可以看出，本发明制备的含二苯并环庚烯结构的有机化合物可应用于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。

[0150] 进一步的本发明材料制备的的OLED器件在高温下能够保持长寿命，将器件实施例1~15和器件比较例1在85℃进行高温驱动寿命测试，所得结果如表4所示：

[0151] 表4

器件编号	高温 LT95寿命 Hr	器件编号	高温 LT95寿命 Hr
器件实施例1	9.1	器件实施例 9	7.9
器件实施例2	9.3	器件实施例 10	8.1

器件实施例3	9.0	器件实施例 11	10.2
器件实施例4	10.1	器件实施例 12	12.5
器件实施例5	8.5	器件实施例 13	8.9
器件实施例6	10.4	器件实施例 14	7.1
器件实施例7	9.5	器件实施例 15	9.5
器件实施例 8	6.2	器件比较例 1	0.7

[0154] 从表4的数据可知，器件实施例1~15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，高温下，本发明提供的OLED器件具有很好的驱动寿命。

[0155] 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。

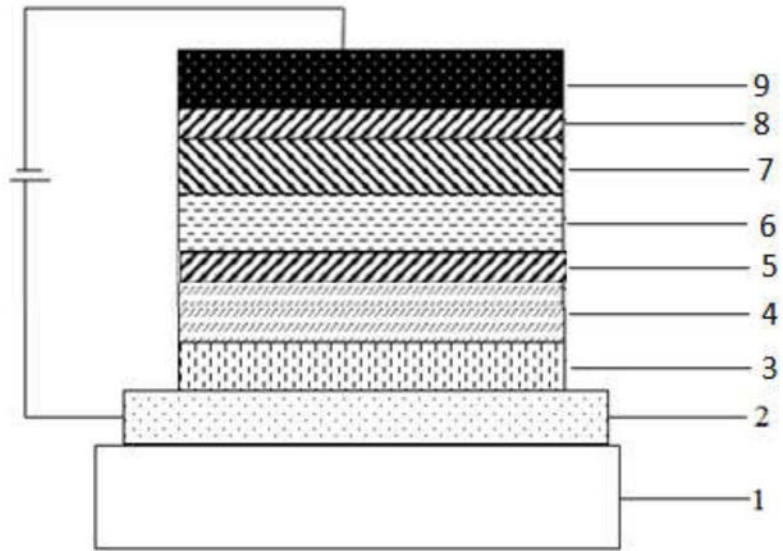


图1