



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664648 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201310670443.7

(22) 申请日 2013.12.10

(73) 专利权人 京东方科技集团股份有限公司  
地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 10 号  
专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

(72) 发明人 李娜 马晓宇 王辉 皇甫鲁江

(74) 专利代理机构 北京中博世达专利商标代理有限公司 11274

代理人 申健

(56) 对比文件

US 20110147717 A1, 2011.06.23, 全文.  
CN 101057348 A, 2007.10.17, 全文.  
CN 101531599 A, 2009.09.16, 全文.  
TW 200916553 A1, 2009.04.16, 全文.  
李洁等. 1,5-萘二胺衍生物的光谱分析及  
发光性能研究.《光谱学与广谱分析》.2006,第  
26卷(第2期),第235-23页.

审查员 高文婷

(51) Int. Cl.

C07C 211/61(2006.01)

C07C 209/10(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

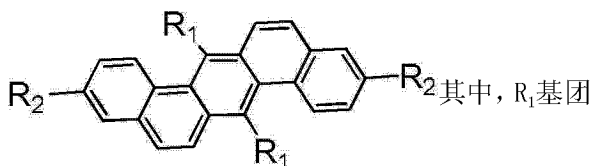
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

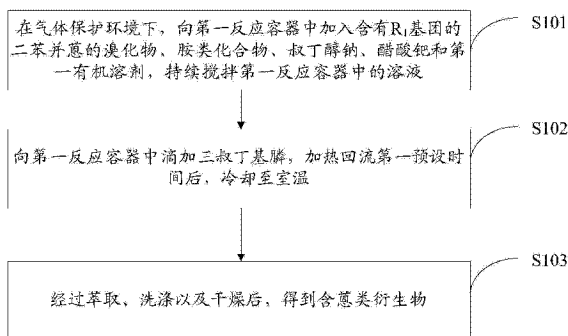
一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件

(57) 摘要

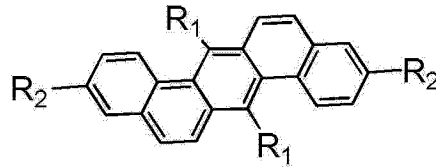
本发明公开了一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件,该含蒽类衍生物的分子结构通式为:



选自碳原子数为6~18的芳香基或稠环芳基,R2基团选自胺类化合物。经测试结果可知,采用上述含蒽类衍生物作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,可以提高有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度。



1. 一种含蒽类衍生物,用于作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料,其特征在于,所述含蒽类衍生物的分子结构通式为:



其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基,  $R_2$  基团选自胺类化合物; 所述  $R_2$  基团为二苯胺、N- 苯基 -4- 联苯胺、二 (4- 联苯基) 胺、N- 苯基 -2- 萘胺、2, 2- 二萘胺或 N- 苯基 -3, 5- 二苯基苯胺。

2. 如权利要求 1 所述的含蒽类衍生物,其特征在于,所述  $R_1$  基团为苯基、9- 菲基、对甲苯基、4- 联苯基或 2- 萘基。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的含蒽类衍生物的制备方法,其特征在于,包括:

在气体保护环境下,向第一反应容器中加入含有  $R_1$  基团的二苯并蒽的溴化物、胺类化合物、叔丁醇钠、醋酸钡和第一有机溶剂,持续搅拌所述第一反应容器中的溶液;其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基;

向所述第一反应容器中滴加三叔丁基膦,加热回流第一预设时间后,冷却至室温;

经过萃取、洗涤以及干燥后,得到含蒽类衍生物。

4. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述第一有机溶剂为甲苯。

5. 如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,制备所述含有  $R_1$  基团的二苯并蒽的溴化物,具体包括:

向第二反应容器中加入 1, 2, 5, 6- 二 (2- 溴基) 苯并 (9, 10- 二羰基) 蒽和第二有机溶剂;

在第二有机溶剂溶解 1, 2, 5, 6- 二 (2- 溴基) 苯并 (9, 10- 二羰基) 蒽之后,降低所述第二反应容器的温度,向所述第二反应容器中滴加丁基锂,在第二预设时间之后向所述第二反应容器中加入  $R_1$  基团的碘化物溶液,将所述第二反应容器升温至常温,反应第三预设时间;

经过萃取、洗涤以及干燥后,得到含有  $R_1$  基团的二苯并蒽溴化物的醇;

向第三反应容器中加入含有所述  $R_1$  基团的二苯并蒽溴化物的醇、碘化钾、磷酸二氢钠和第三有机溶剂,加热回流第四预设时间后,冷却至室温;

经洗涤、过滤以及干燥后,得到含有  $R_1$  基团的二苯并蒽的溴化物。

6. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述第二有机溶剂为四氢呋喃。

7. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述第三有机溶剂为冰醋酸。

8. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,制备所述 1, 2, 5, 6- 二 (2- 溴基) 苯并 (9, 10- 二羰基) 蒽,具体包括:

向第四反应容器中加入 7- 溴萘并呋喃 -1, 3- 二酮和 2- 碘萘,加热所述第四反应容器;

向所述第四反应容器中加入三氯化铝,反应至不再有氯化氢排出后,将所述第四反应容器冷却后向氢氧化钠的冰水溶液中缓慢倒入所述第四反应容器中的溶液,蒸馏除去未反应的 2- 碘萘,经过滤提纯后,得到 (6- 溴 -1- (6- 溴 -2- 萘甲酰基) -2- 萘甲酰基) 二氯化铝;

向第五反应容器中加入所述 (6- 溴 -1-(6- 溴 -2- 萘甲酰基)-2- 萘甲酰基) 二氯化铝与浓硫酸,加热所述第五反应容器第五预设时间后冷却至室温,将所述第五反应容器中的溶液倒入冰水中,经过滤、洗涤以及干燥后,得到 1,2,5,6- 二 (2- 溴基) 苯并 (9,10- 二羰基) 蒽。

9. 一种有机电致发光显示器件,包括:衬底基板,设置在所述衬底基板上的有机电致发光元件;其中,所述有机电致发光元件包括:相对设置的阳极和阴极,以及位于所述阳极和所述阴极之间的有机发光材料,其特征在于:

所述有机发光材料中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料的至少一种为如权利要求 1 或 2 所述的含蒽类衍生物。

## 一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,尤指一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件。

### 背景技术

[0002] 目前,有机电致发光显示器件(Organic Electroluminescent Display, OLED)与传统的液晶显示器件(Liquid Crystal Display, LCD)相比,由于具有响应快、色域广、超薄、能实现柔性化等特点,已经逐渐成为显示领域的主流。

[0003] OLED 显示器件的基本结构包括衬底基板,制作在衬底基板上的有机电致发光元件;其中,每个有机电致发光元件包含相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的有机发光层。OLED 显示器件的发光是通过在阳极和阴极之间施加电压,阳极中的空穴与阴极中的电子在有机发光层复合形成激子,激发态激子转变到基态,激发有机发光层中的有机发光材料发光来实现的。有机发光材料根据发光机理可以分为两种:一种是由利用单线态激子发光的荧光材料组成,另一种是由利用三线态激子发光的磷光材料组成。

[0004] 在 OLED 显示器件中,为了提高所形成的 OLED 的发光效率和稳定性,有机发光层可包含分别由不同有机材料形成的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等膜层。为提高有机发光层的发光效率,可在发光层的主体材料中掺杂比主体材料具有更高量子产量的掺杂材料。这是因为激发态激子具有将其能量转移给重新组合部位附近的材料中具有更小带隙的材料倾向。因此,掺杂材料选自于比主体材料具有更高的量子产量和更小的带隙(更大的波长)的材料;否则,激发态激子的能量将转移至具有更低量子产量的主体材料,由此产生弱的发射或者不发射。

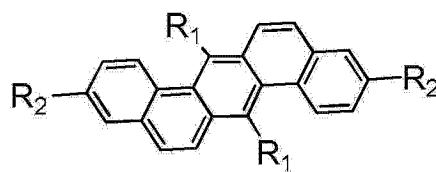
[0005] 为了提高 OLED 显示器件中有机发光层的发光效率和发光亮度,提供一种稳定且高效率的有机发光材料应用于 OLED 显示器件的有机发光层,已成为本领域技术人员亟需解决的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明实施例提供了一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件,用以提高 OLED 显示器件的发光亮度和发光效率。

[0007] 本发明实施例提供的一种含蒽类衍生物,用于作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,所述含蒽类衍生物分子结构通式为:

[0008]



[0009] 其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基,  $R_2$  基团选自胺类化合物。

[0010] 本发明实施例提供的上述含葱类衍生物, 经测试结果可知, 采用上述含葱类衍生物作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料, 可以提高有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度。

[0011] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述含葱类衍生物中, 所述  $R_1$  基团为苯基、9-菲基、对甲苯基、4-联苯基或 2-萘基。

[0012] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述含葱类衍生物中, 所述  $R_2$  基团为二苯胺、N-苯基-4-联苯胺、二(4-联苯基)胺、N-苯基-2-萘胺、2,2-二萘胺或 N-苯基-3,5-二苯基苯胺。

[0013] 本发明实施例提供的一种适用于上述任一种含葱类衍生物的制备方法, 包括:

[0014] 在气体保护环境下, 向第一反应容器中加入含有  $R_1$  基团的二苯并葱的溴化物、胺类化合物、叔丁醇钠、醋酸钡和第一有机溶剂, 持续搅拌所述第一反应容器中的溶液; 其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基;

[0015] 向所述第一反应容器中滴加三叔丁基膦, 加热回流第一预设时间后, 冷却至室温;

[0016] 经过萃取、洗涤以及干燥后, 得到含葱类衍生物。

[0017] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述制备方法中, 所述第一有机溶剂为甲苯。

[0018] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述制备方法中, 制备所述含有  $R_1$  基团的二苯并葱的溴化物, 具体包括:

[0019] 向第二反应容器中加入 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱和第二有机溶剂;

[0020] 在第二有机溶剂溶解 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱之后, 降低所述第二反应容器的温度, 向所述第二反应容器中滴加丁基锂, 在第二预设时间之后向所述第二反应容器中加入  $R_1$  基团的碘化物溶液, 将所述第二反应容器升温至常温, 反应第三预设时间;

[0021] 经过萃取、洗涤以及干燥后, 得到含有  $R_1$  基团的二苯并葱溴化物的醇;

[0022] 向第三反应容器中加入含有所述  $R_1$  基团的二苯并葱溴化物的醇、碘化钾、磷酸二氢钠和第三有机溶剂, 加热回流第四预设时间后, 冷却至室温;

[0023] 经洗涤、过滤以及干燥后, 得到含有  $R_1$  基团的二苯并葱的溴化物。

[0024] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述制备方法中, 所述第二有机溶剂为四氢呋喃。

[0025] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述制备方法中, 所述第三有机溶剂为冰醋酸。

[0026] 较佳地, 在本发明实施例提供的上述制备方法中, 制备所述 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱, 具体包括:

[0027] 向第四反应容器中加入 7-溴萘并呋喃-1,3-二酮和 2-碘萘, 加热所述第四反应容器;

[0028] 向所述第四反应容器中加入三氯化铝, 反应至不再有氯化氢排出后, 将所述第四反应容器冷却后向氢氧化钠的冰水溶液中缓慢倒入所述第四反应容器中的溶液, 蒸馏除去未反应的 2-碘萘, 经过滤提纯后, 得到(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二

氯化铝；

[0029] 向第五反应容器中加入所述(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二氯化铝与浓硫酸,加热所述第五反应容器第五预设时间后冷却至室温,将所述第五反应容器中的溶液倒入冰水中,经过滤、洗涤以及干燥后,得到1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽。

[0030] 本发明实施例提供的一种有机电致发光显示器件,包括:衬底基板,设置在所述衬底基板上的有机电致发光元件;其中,所述有机电致发光元件包括:相对设置的阳极和阴极,以及位于所述阳极和所述阴极之间的有机发光材料;

[0031] 所述有机发光材料中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料的至少一种为本发明实施例提供的上述任一种的含蒽类衍生物。

[0032] 本发明实施例提供的上述有机电致发光显示器件,由于有机发光材料中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料的至少一种为含蒽类衍生物,通过测试结果可知,该有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度都得到了提高。

### 附图说明

[0033] 图1为本发明实施例提供的含蒽类衍生物的制备方法的流程图;

[0034] 图2为本发明实施例提供的含有 $R_1$ 基团的二苯并蒽的溴化物的制备方法的流程图;

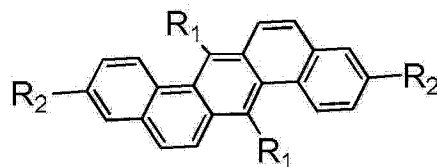
[0035] 图3为本发明实施例提供的1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽的制备方法的流程图。

### 具体实施方式

[0036] 下面结合附图,对本发明实施例提供的一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件的具体实施方式进行详细地说明。

[0037] 本发明实施例提供的一种含蒽类衍生物,用于作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,含蒽类衍生物的结构通式为:

[0038]



[0039] 其中, $R_1$ 基团选自碳原子数为6~18的芳香基或稠环芳基, $R_2$ 基团选自胺类化合物。

[0040] 本发明实施例提供的上述含蒽类衍生物,经测试结果可知,采用上述含蒽类衍生物作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,可以提高有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度。

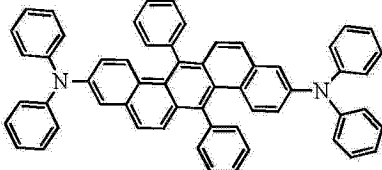
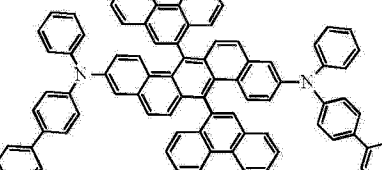
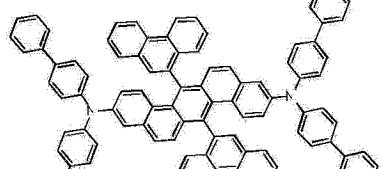
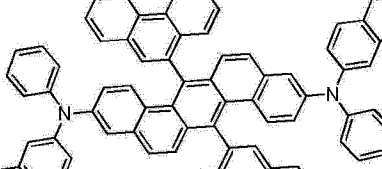
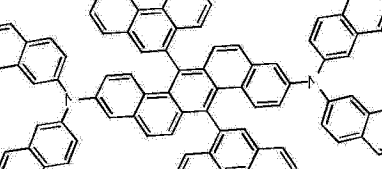
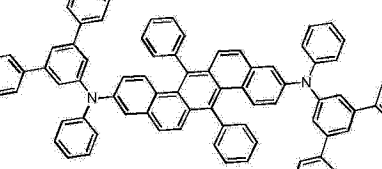
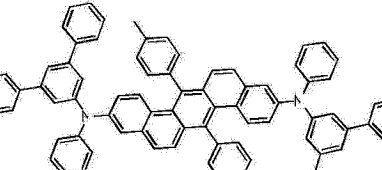
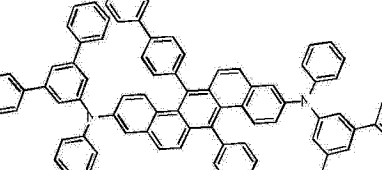
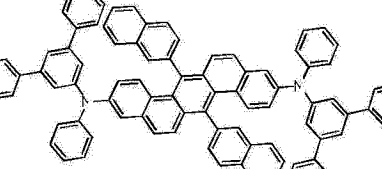
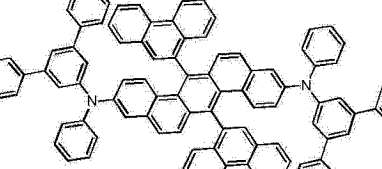
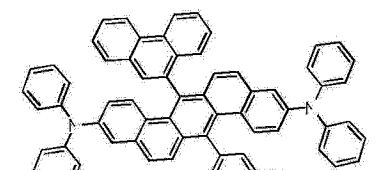
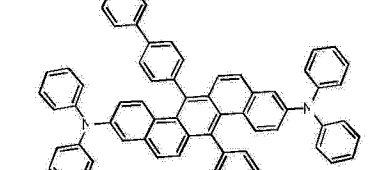
[0041] 具体地,在本发明实施例提供的上述含蒽类衍生物中, $R_1$ 基团具体可以为苯基、9-菲基、对甲苯基、4-联苯基或2-萘基。

[0042] 具体地,在本发明实施例提供的上述含葱类衍生物中, $R_2$ 基团具体可以为二苯胺、N-苯基-4-联苯胺、二(4-联苯基)胺、N-苯基-2-萘胺、2,2-二萘胺或N-苯基-3,5-二苯基苯胺。

[0043] 进一步地,在本发明实施例提供的上述含葱类衍生物中,将 $R_1$ 基团和 $R_2$ 基团进行组合,可以得到30种含葱类衍生物,具体地,30种含葱类衍生物的化学结构式如下表1所示。

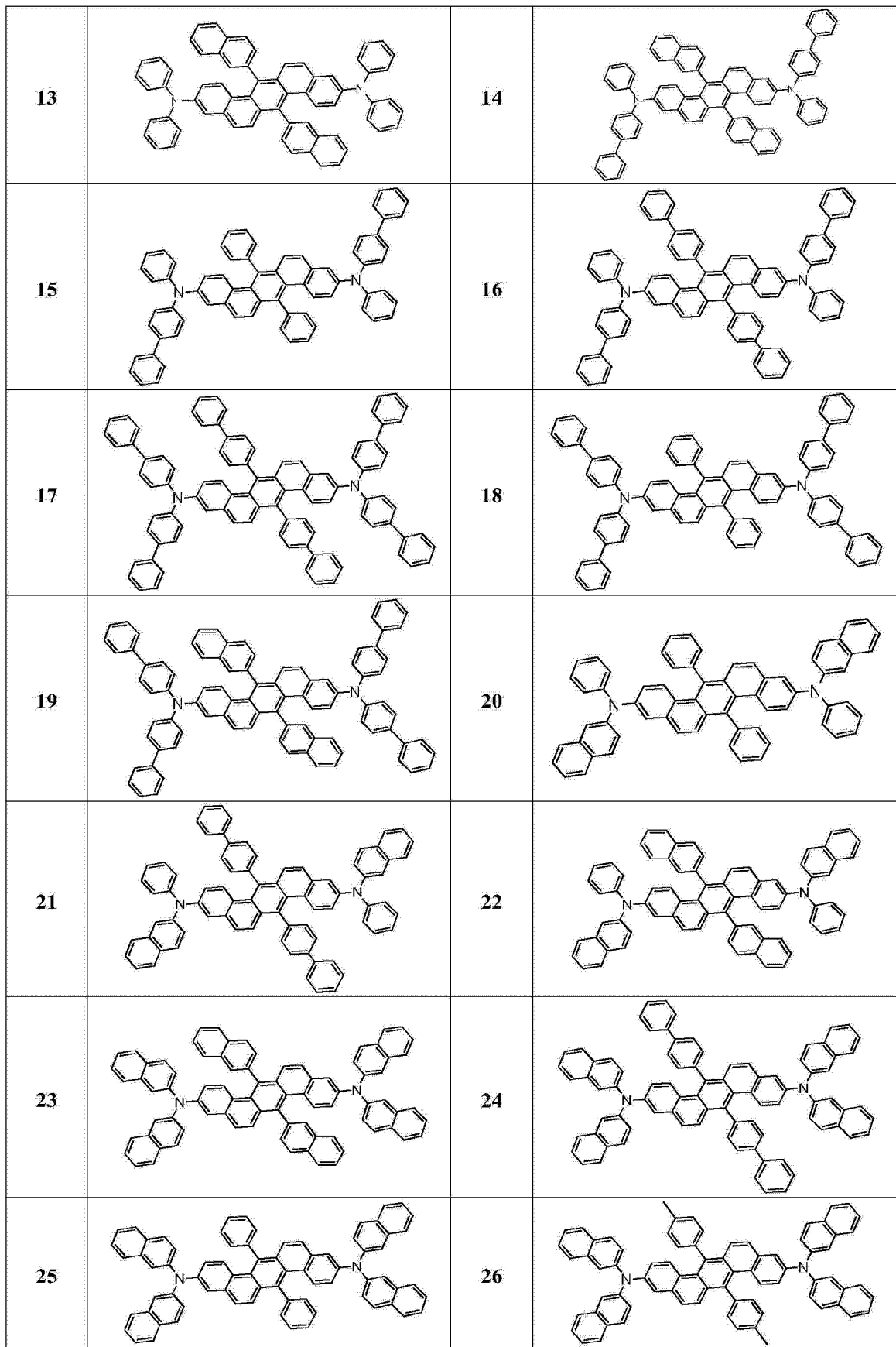
[0044] 表1

[0045]

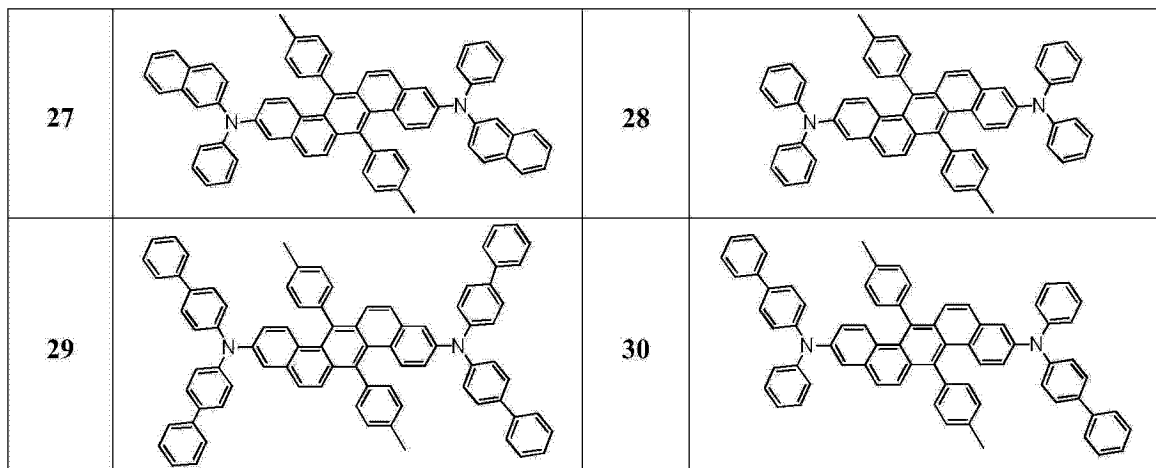
含蒽类衍生物编号	含蒽类衍生物的化学结构式	含蒽类衍生物编号	含蒽类衍生物的化学结构式
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	

[0046]





[0047]



[0048] 基于同一发明构思,本发明实施例还提供了适用于上述任一种含葱类衍生物的制备方法,如图 1 所示,具体包括以下步骤:

[0049] S101、在气体保护环境下,向第一反应容器中加入含有  $R_1$  基团的二苯并葱的溴化物、胺类化合物、叔丁醇钠、醋酸铯和第一有机溶剂,持续搅拌第一反应容器中的溶液;其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基;

[0050] 具体地,在具体实施时,气体保护环境可以是氮气保护环境,也可以是惰性气体保护环境,在此不做限定。

[0051] 具体地,在具体实施时,第一有机溶剂可以为甲苯,也可以为能够实现本发明方案的其它有机溶剂,在此不做限定。

[0052] S102、向第一反应容器中滴加三叔丁基膦,加热回流第一预设时间后,冷却至室温;

[0053] 具体地,在具体实施时,向第一反应容器中慢慢滴加三叔丁基膦的效果更佳。

[0054] 具体地,在具体实施时,加热回流的主要目的是为了加快反应速度,较佳地,在加热回流的过程中,对第一反应容器中的反应物进行搅拌,效果更佳。

[0055] 具体地,在具体实施时,第一预设时间的设定要保证反应物能够发生充分的反应。

[0056] S103、经过萃取、洗涤以及干燥后,得到含葱类衍生物。

[0057] 具体地,萃取、洗涤的主要目的是为了去除经过充分反应后的反应溶液中除了含葱类衍生物之外的其它杂质,从而获得纯度较高的含葱类衍生物。

[0058] 进一步地,在本发明实施例提供的上述制备方法中,制备含有  $R_1$  基团的二苯并葱的溴化物,如图 2 所示,可以具体包括以下步骤:

[0059] S201、向第二反应容器中加入 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱和第二有机溶剂;

[0060] 具体地,在具体实施时,第二有机溶剂可以为四氢呋喃,也可以为能够实现本发明方案的其它有机溶剂,在此不做限定。

[0061] S202、在第二有机溶剂溶解 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱之后,降低第二反应容器温度,向第二反应容器中滴加丁基锂,在第二预设时间后,向第二反应容器中加入  $R_1$  基团的碘化物溶液,将第二反应容器升温至常温,反应第三预设时间;

[0062] 具体地,在具体实施时,在第二有机溶剂溶解 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)葱之后,降低第二反应容器的温度至零下 72 摄氏度左右为佳。

[0063] 具体地,在具体实施时,第二预设时间和第三预设时间的设定原理与前述第一预设时间的设定原理相同,在此不做赘述。

[0064] S203、经过萃取、洗涤以及干燥后,得到含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽溴化物的醇;

[0065] 具体地,萃取、洗涤的主要目的是为了去除经过充分反应后的反应溶液中除了含 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽溴化物的醇之外的其它杂质,从而获得纯度较高的含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽溴化物的醇。

[0066] S204、向第三反应容器中加入含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽溴化物的醇、碘化钾、磷酸二氢钠和第三有机溶剂,加热回流第四预设时间后,冷却至室温;

[0067] 具体地,在具体实施时,第三有机溶剂为冰醋酸,也可以为能够实现本发明方案的其它有机溶剂,在此不做限定。

[0068] 具体地,在具体实施时,第四预设时间的设定原理与前述第一预设时间的设定原理相同,在此不做赘述。

[0069] S205、经洗涤、过滤以及干燥后,得到含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽的溴化物。

[0070] 具体地洗涤、过滤的主要目的是为了去除经过充分反应后的反应溶液中除了含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽的溴化物之外的其它杂质,从而获得纯度较高的含有 R<sub>1</sub>基团的二苯并蒽的溴化物。

[0071] 进一步地,在本发明实施例提供的上述制备方法中,制备 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽,如图 3 所示,可以具体包括以下步骤:

[0072] S301、向第四反应容器中加入 7-溴萘并呋喃-1,3-二酮和 2-碘萘,加热第四反应容器;

[0073] 具体地,在具体实施时,向第四反应容器中加入 7-溴萘并呋喃-1,3-二酮和 2-碘萘之后,加热第四反应容器至 110℃-120℃之间为佳。

[0074] S302、向第四反应容器中加入三氯化铝,反应至不再有氯化氢排出后,将第四反应容器冷却后向氢氧化钠的冰水溶液中缓慢倒入第四反应容器中的溶液,蒸馏除去未反应的 2-碘萘,经过滤提纯后,得到(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二氯化铝;

[0075] 具体地,在具体实施时,将第四反应容器的温度冷却至 90℃左右后,再向氢氧化钠的冰水溶液中缓慢倒入第四反应容器中的溶液为佳。

[0076] S303、向第五反应容器中加入(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二氯化铝与浓硫酸,加热第五反应容器第五预设时间后冷却至室温,将第五反应容器中的溶液倒入冰水中,经过滤、洗涤以及干燥后,得到 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽。

[0077] 具体地,在具体实施时,浓硫酸选取浓度为 96%的浓硫酸为佳。

[0078] 具体地,在具体实施时,第五预设时间的设定原理与前述第一预设时间的设定原理相同,在此不做赘述。

[0079] 具体地过滤、洗涤的主要目的是为了去除经过充分反应后的反应溶液中除了 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽之外的其它杂质,从而获得纯度较高的 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽。

[0080] 具体地,下面以采用上述方法制备表 1 中编号为 1 的 1,2,5,6-二(2-二苯胺基)苯并(9,10-二羰基)蒽为例来详细的说明本发明实施例提供的上述含蒽类衍生物的制备方

法,具体制备过程如下:

[0081] 首先,制备 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽,具体包括以下步骤:

[0082] (1) 将 119.14 克(相当于 0.43 摩尔 mol) 7-溴萘并呋喃-1,3-二酮和 162.60 克(相当于 0.64 摩尔) 2-碘萘放在 250 毫升(mL) 三口瓶中,搅拌加热至 110℃~120℃;

[0083] (2) 向三口瓶中加入 57 克(相当于 0.43mol) 三氯化铝后反应 6 小时左右至不再有氯化氢放出,冷至反应液至 90℃左右;

[0084] (3) 将上述三口瓶中的溶液缓慢倒入 120mL 浓度为 20%的氢氧化钠的冰水溶液中;

[0085] (4) 蒸馏除去未反应的 2-碘萘;然后过滤,并用水清洗滤饼,将过滤后的滤液和对滤饼进行清洗后的洗液合并,在合并后的滤液和洗液中加入浓度为 20%的盐酸溶液至前述滤液和洗液的混合液呈中性;过滤,滤饼水洗后干燥,得到(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二氯化铝;

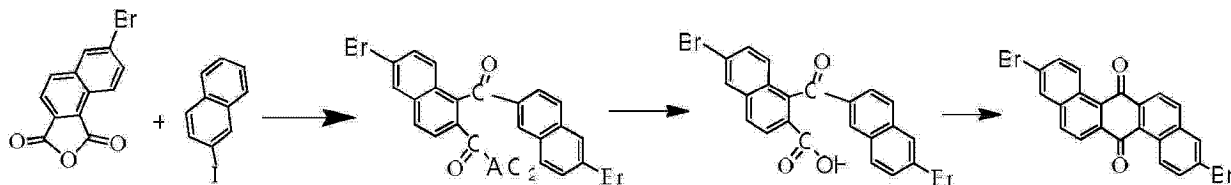
[0086] (5) 将上述(6-溴-1-(6-溴-2-萘甲酰基)-2-萘甲酰基)二氯化铝和 21.5 克浓度为 96%浓硫酸置于容量为 100mL 的三口瓶内,加热三口瓶至 150℃左右反应约 4 小时;冷却三口瓶至室温,将三口瓶中的溶液倒入 300mL 冰水中,且边倒边搅拌冰水;

[0087] (6) 过滤,滤饼水洗,将过滤后的滤液和对滤饼进行清洗后的洗液合并,在合并后的滤液和洗液中加入浓度为 5%的氢氧化钠溶液至前述滤液和洗液的混合液呈中性;

[0088] (7) 干燥后用冰乙酸重结晶,得到 120.25 克深棕色的 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽,产率可达 60.0%。

[0089] 具体地,上述制备 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽的化学反应式如下:

[0090]



[0091] 接着,采用 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽和碘苯制备 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽化合物具体包括以下步骤:

[0092] (1) 向第一反应容器中加入 46.61 克(相当于 0.1mol) 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽和 200mL 四氢呋喃溶液,常温搅拌 10 分钟左右;

[0093] (2) 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并(9,10-二羰基)蒽完全溶解于四氢呋喃溶液后降温至零下 72℃,向第一反应容器中慢慢滴加 96mL 丁基锂(n-BuLi);

[0094] (3) 低温反应约 3 小时后,向第一反应容器中加入含有 37.68 克(相当于 0.24mmol) 碘苯的四氢呋喃溶液 100mL,然后慢慢升温至常温,并搅拌反应容器中的反应物约 24 小时;

[0095] (4) 向第一反应容器中加入 300mL 蒸馏水、300mL 氯化铵 NH<sub>4</sub>Cl 的过饱和溶液和 300mL 二氯甲烷溶液之后,搅拌第一反应容器中的混合溶液约 2 小时;

[0096] (5) 萃取有机层,减压干燥,将干燥后的固体加入到 500mL 丙酮溶液中搅拌约 1 小时;

[0097] 过滤,减压浓缩有机溶剂,得到 43.19g 淡褐色固体 1,2,5,6-二(2-溴基)苯并

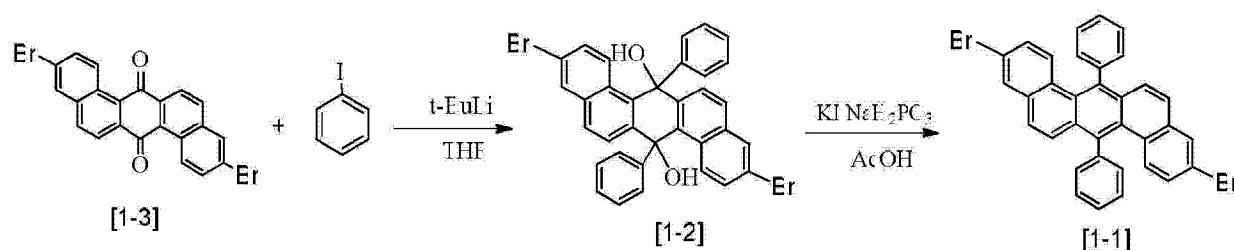
(9, 10- 二苯基 -9, 10- 二羟基) 蒽化合物, 产率可达 69% ;

[0098] (6) 向第二反应容器中加入 31.32 克(相当于 0.05mol) 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基 -9, 10- 二羟基) 蒽化合物, 8.3 克(相当于 0.05mol) 碘化钾, 12.0 克(相当于 0.1mol) 磷酸二氢钠和 200mL 冰醋酸, 回流搅拌反应约 20 小时 ; 将第二反应容器冷却至室温, 向第二反应容器中加入 200mL 蒸馏水并搅拌 ;

[0099] (7) 减压抽滤, 将得到的固体加入到 200mL 过饱和碳酸氢钠  $\text{NaHCO}_3$  溶液中, 搅拌 30 分钟 ; 减压抽滤, 用 200mL 过饱和氯化钠  $\text{NaCl}$  对得到的固体进行洗涤之后 ; 再用 300mL 蒸馏水对得到的固体进行洗涤 ; 减压抽滤, 并在室温下真空干燥所得固体, 得到 24.29 克深黄色 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽化合物, 产率可达 82%。

[0100] 具体地, 上述采用 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽和碘苯制备 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽化合物的化学反应式如下 :

[0101]



[0102] 最后, 采用 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽化合物和二苯胺制备表 1 中编号为 1 的 1, 2, 5, 6- 二(2- 二苯胺基) 苯并(9, 9- 二苯基) 蒽, 具体包括以下步骤 :

[0103] (1) 氮气保护环境下, 向第三反应容器中加入 23.70 克(相当于 0.04mol) 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽化合物, 16.24 克(相当于 0.096mol) 二苯胺, 10.76 克(相当于 0.112mol) 叔丁醇钠, 44.9 毫克(相当于 0.2mmol) 醋酸钯和 200mL 甲苯, 搅拌第三反应容器中的溶液约 1 小时 ;

[0104] (2) 向第三反应容器中慢慢滴加 40.46 毫克(相当于 0.2mmol) 三叔丁基膦, 回流并搅拌第三反应容器中的溶液约 18 小时后, 将第三反应容器冷却至室温 ;

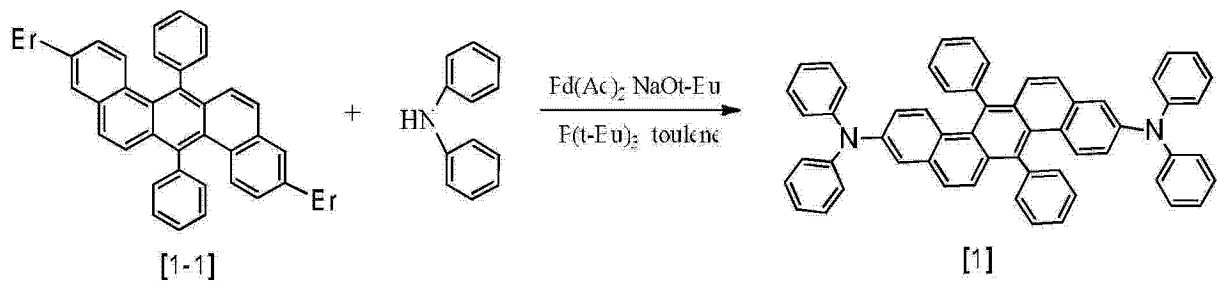
[0105] (3) 向第三反应容器中加入 200mL 蒸馏水和 200mL 二氯甲烷之后, 搅拌第三反应容器中的溶液约 2 小时 ;

[0106] (4) 用甲醇, 丙酮对第三反应容器中的溶液冲洗 ;

[0107] (5) 减压过滤, 室温下真空干燥, 得到 20.30g 表 1 中编号为 1 的黄色的固体 1, 2, 5, 6- 二(2- 二苯胺基) 苯并(9, 9- 二苯基) 蒽, 产率可达 66%。

[0108] 具体地, 上述采用 1, 2, 5, 6- 二(2- 溴基) 苯并(9, 10- 二苯基) 蒽化合物和二苯胺制备表 1 中编号为 1 的含蒽类衍生物的化学反应式如下 :

[0109]



[0110] 上述具体制备过程是以表 1 中编号为 1 的含葱类衍生物为例说明本发明实施例提供的上述制备方法的, 根据具体需要通过改变 R<sub>1</sub> 基团的碘化物和胺类化合物的具体材料, 同样可以制备出表 1 中其他编号的含葱类衍生物, 并且通过快原子轰击离子法的方式对制备出的含葱类衍生物进行分析, 得到各含葱类衍生物的分式, 并通过元素分析测量得知, 其中碳元素、氢元素和氮元素所占的质量百分比, 将测量结果与理论计算结果对比, 具体数据如下表 2 所示。

[0111] 表 2

含葱类衍生物编号	元素分析	快原子轰击质谱 (g/mol)
1	计算值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.40%; N: 2.90%;	969.22
2	计算值为 C: 92.44%; H: 5.05%; N: 2.51%; 测试值为 C: 92.45%; H: 5.06%; N: 2.49%;	1117.38
3	计算值为 C: 92.71%; H: 5.08%; N: 2.21%; 测试值为 C: 92.72%; H: 5.07%; N: 2.21%;	1269.57
4	计算值为 C: 92.45%; H: 4.92%; N: 2.63%; 测试值为 C: 92.47%; H: 4.91%; N: 2.62%;	1065.3
5	计算值为 C: 92.75%; H: 4.84%; N: 2.40%;	1165.42

[0113]

	测试值为 C: 92.74%; H: 4.83%; N: 2.42%;	
6	计算值为 C: 91.93%; H: 5.46%; N: 2.61%; 测试值为 C: 91.93%; H: 5.44%; N: 2.63%;	1071.35
7	计算值为 C: 91.77%; H: 5.68%; N: 2.55%; 测试值为 C: 91.76%; H: 5.69%; N: 2.55%;	1099.4
8	计算值为 C: 91.97%; H: 5.75%; N: 2.28%; 测试值为 C: 91.96%; H: 5.75%; N: 2.29%;	1227.58
9	计算值为 C: 92.43%; H: 5.17%; N: 2.40%; 测试值为 C: 92.42%; H: 5.16%; N: 2.42%;	1169.45
10	计算值为 C: 92.71%; H: 5.08%; N: 2.21%; 测试值为 C: 92.70%; H: 5.10%; N: 2.20%;	1269.57
11	计算值为 C: 91.07%; H: 5.27%; N: 3.66%; 测试值为 C: 91.08%; H: 5.28%; N: 2.64%;	764.95
12	计算值为 C: 91.67%; H: 5.28%; N: 3.05%; 测试值为 C: 91.66%; H: 5.30%; N: 3.04%;	917.14
13	计算值为 C: 91.64%; H: 5.13%; N: 3.24%; 测试值为 C: 91.66%; H: 5.12%; N: 3.23%;	865.07
14	计算值为 C: 92.09%; H: 5.15%; N: 2.75%; 测试值为 C: 92.09%; H: 5.17%; N: 2.73%;	1017.26
15	计算值为 C: 91.47%; H: 5.48%; N: 3.05%; 测试值为 C: 91.46%; H: 5.48%; N: 3.06%;	919.16
16	计算值为 C: 91.93%; H: 5.46%; N: 2.61%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1071.35
17	计算值为 C: 92.27%; H: 5.44%; N: 2.29%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1223.54
18	计算值为 C: 91.93%; H: 5.46%; N: 2.61%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1071.35
19	计算值为 C: 92.43%; H: 5.17%; N: 2.40%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1169.45
20	计算值为 C: 91.42%; H: 5.35%; N: 3.23%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	867.08
21	计算值为 C: 91.91%; H: 5.34%; N: 2.75%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1019.28
22	计算值为 C: 92.08%; H: 5.01%; N: 2.90%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	965.19
23	计算值为 C: 92.45%; H: 4.92%; N: 2.63%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1065.3

[0114]	24	计算值为 C: 92.44%; H: 5.05%; N: 2.51%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1117.38
	25	计算值为 C: 91.89%; H: 5.21%; N: 2.90%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	967.2
	26	计算值为 C: 91.90%; H: 5.28%; N: 2.82%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	993.24
	27	计算值为 C: 91.24%; H: 5.63%; N: 3.13%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	895.14
	28	计算值为 C: 90.42%; H: 6.07%; N: 3.51%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	797.04
	29	计算值为 C: 91.77%; H: 5.68%; N: 2.55%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	1099.4
	30	计算值为 C: 91.30%; H: 5.75%; N: 2.96%; 测试值为 C: 91.70%; H: 5.41%; N: 2.89%;	947.21

[0115] 由表 2 的数据可知,在各含葱类衍生物中,碳元素、氢元素和氮元素所占的质量百分比的测量结果与理论计算结果之间的差异很小,因此可以确定,通过本发明实施例提供的上述制备方法所制备的化合物就是表 1 中编号 1 至 30 的含葱类衍生物。

[0116] 基于同一发明构思,本发明实施例还提供了一种有机电致发光显示器件,包括:衬底基板,设置在衬底基板上的有机电致发光元件;其中,有机电致发光元件包括:相对设置的阳极和阴极,以及位于阳极和阴极之间的有机发光材料;

[0117] 该有机发光材料中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料的至少一种为上述实施例提供的任一种含葱类衍生物。

[0118] 本发明实施例提供的上述有机电致发光显示器件,由于有机发光材料中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料的至少一种为含葱类衍生物,通过测试结果可知,该有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度都得到了提高。

[0119] 具体地,在 OLED 显示器件中,位于阳极和阴极之间的有机发光材料一般是指,在阳极和阴极之间设置的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层以及电子注入层,其中发光层一般由体主体材料材和掺杂材料构成。

[0120] 具体地,为了测试本发明实施例所提供的有机电致发光显示器件的发光效率和发光强度,采用表 1 中编号 1-30 的含葱类衍生物分别制备有机电致发光元件测试样品,并按照测试样品中所包含的含葱类衍生物在表 1 中的编号给各测试样品进行编号。

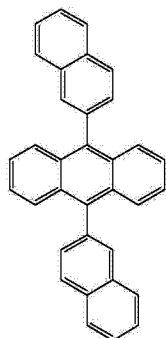
[0121] 具体地,各测试样品的有机电致发光元件包括:材料为 ITO 的阳极;材料为 2-TNATA 的空穴注入层 80nm;材料为  $\alpha$ -NPD(N,N'-二萘基-N,N'-二苯基联苯胺)的空穴传输层 30nm;主体发光材料为表 1 中的其中一种含葱类衍生物,掺杂材料为化合物 b,且掺杂率为 3%的发光层 30nm;材料为 Alq<sub>3</sub>的阴极传输层 30nm;材料为 LiF 的阴极注入层 0.5nm;材料为铝 Al 的阴极 60nm。

[0122] 为了比较各测试样品的发光效率和发光强度,参考样品采用化合物 a 来替代测试



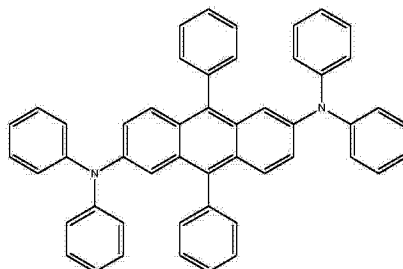
样品中作为主体发光材料的含蒽类衍生物,其中,化合物 a 和 b 均为现有的有机发光材料,化合物 a 的化学结构式为:

[0123]



[0124] 化合物 b 的化学结构式为:

[0125]



[0126] 分别对参考样品和本发明实施例提供的各测试样品进行发光亮度和发光效率的测试,测试结果如下表 3 所示。

[0127] 表 3

[0128]

样品标号编号	主体发光材料	掺杂发光材料	发光亮度 [cd/m <sup>2</sup> ]	发光效率 [cd/A]
参考样品 1	a	b	2032	20.3
测试样品 1	1	b	2366	23.7
测试样品 2	2	b	2329	23.3
测试样品 3	3	b	2341	23.4
测试样品 4	4	b	2433	24.3
测试样品 5	5	b	2433	24.3
测试样品 6	6	b	2220	22.2
测试样品 7	7	b	2111	21.1
测试样品 8	8	b	2069	20.7

测试样品 9	9	b	2328	23.3
测试样品 10	10	b	2299	23.0
测试样品 11	11	b	2431	24.3
测试样品 12	12	b	2238	22.3
测试样品 13	13	b	2247	22.5
测试样品 14	14	b	2230	22.3
测试样品 15	15	b	2091	20.9
测试样品 16	16	b	2158	21.6
测试样品 17	17	b	2237	22.4
测试样品 18	18	b	2422	24.2

[0129]

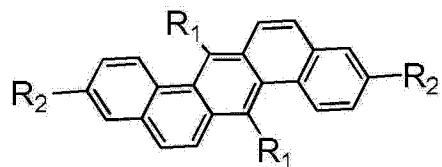
测试样品 19	19	b	2121	21.2
测试样品 20	20	b	2242	22.4
测试样品 21	21	b	2302	23.0
测试样品 22	22	b	2049	20.5
测试样品 23	23	b	2433	24.3
测试样品 24	24	b	2215	22.2
测试样品 25	25	b	2116	21.2
测试样品 26	26	b	2072	20.7
测试样品 27	27	b	2327	23.3
测试样品 28	28	b	2289	22.9
测试样品 29	29	b	2435	24.4
测试样品 30	30	b	2230	22.3

[0130] 从表 3 的测试结果可知,本发明实例提供的测试样品的发光亮度和发光效率明显都比参考样品的高,从而可知将本发明实施例提供的上述含葱类衍生物应用到有机电致发

光显示器件中的有机发光材料中,可以提高有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度。

[0131] 本发明实施例提供一种含蒽类衍生物、其制备方法及其有机电致发光显示器件,该含蒽类衍生物,用于作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,该含蒽类衍生物的分子结构通式为:

[0132]



[0133] 其中,  $R_1$  基团选自碳原子数为 6 ~ 18 的芳香基或稠环芳基,  $R_2$  基团选自胺类化合物。本发明实施例提供的上述含蒽类衍生物,经测试结果可知,采用上述含蒽类衍生物作为有机电致发光显示器件中的磷光绿色主体材料、荧光绿色主体材料、空穴注入材料或空穴传输材料,可以提高有机电致发光显示器件的发光效率和发光亮度。

[0134] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

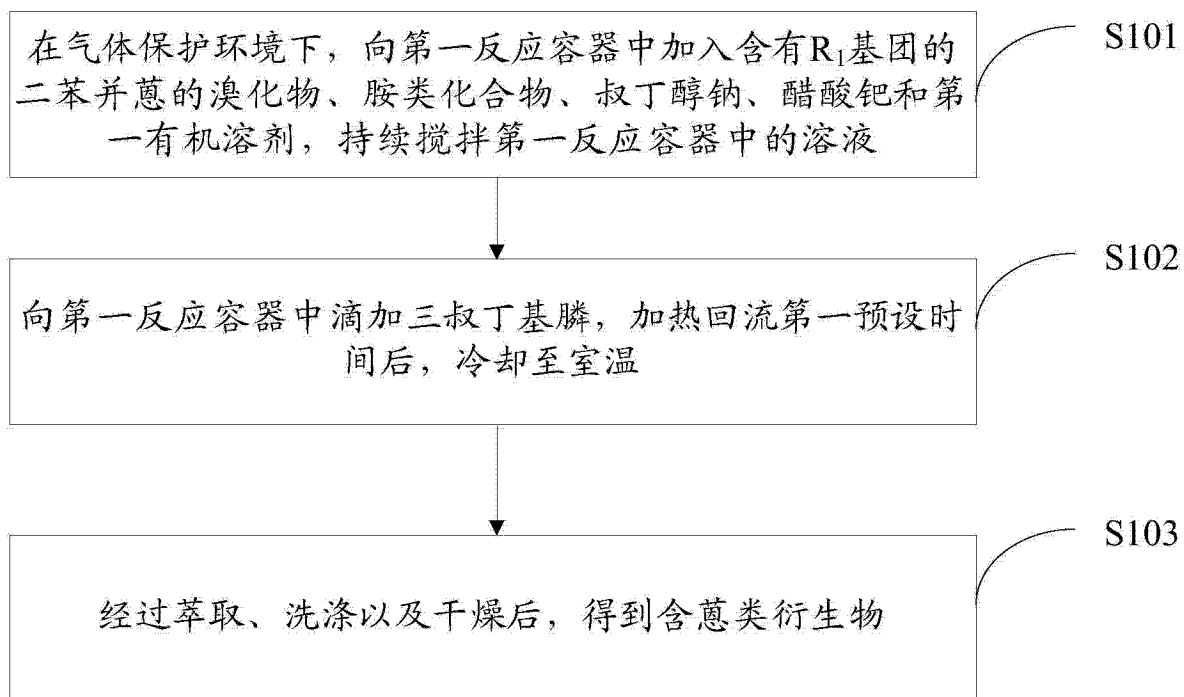


图 1

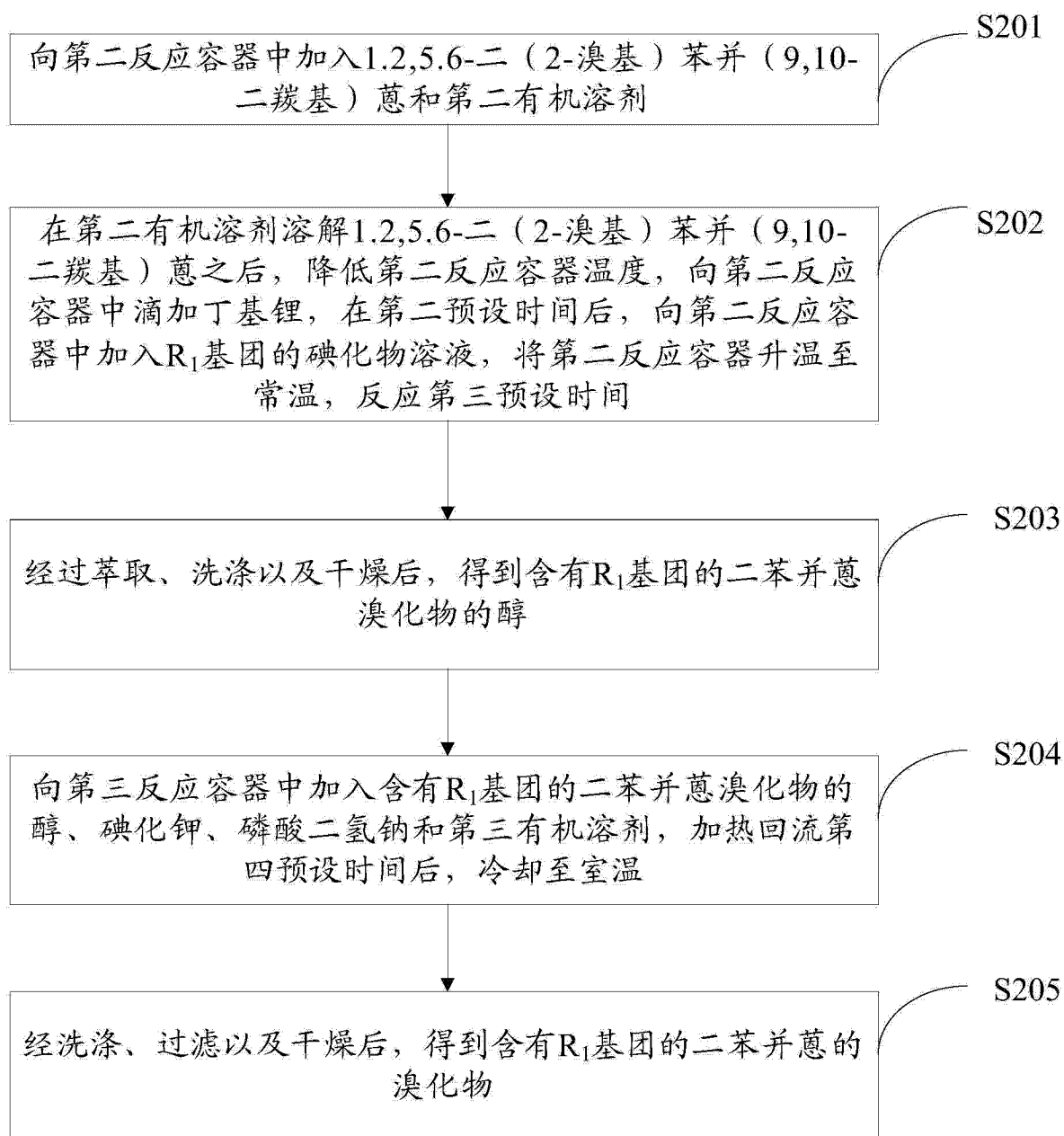


图 2

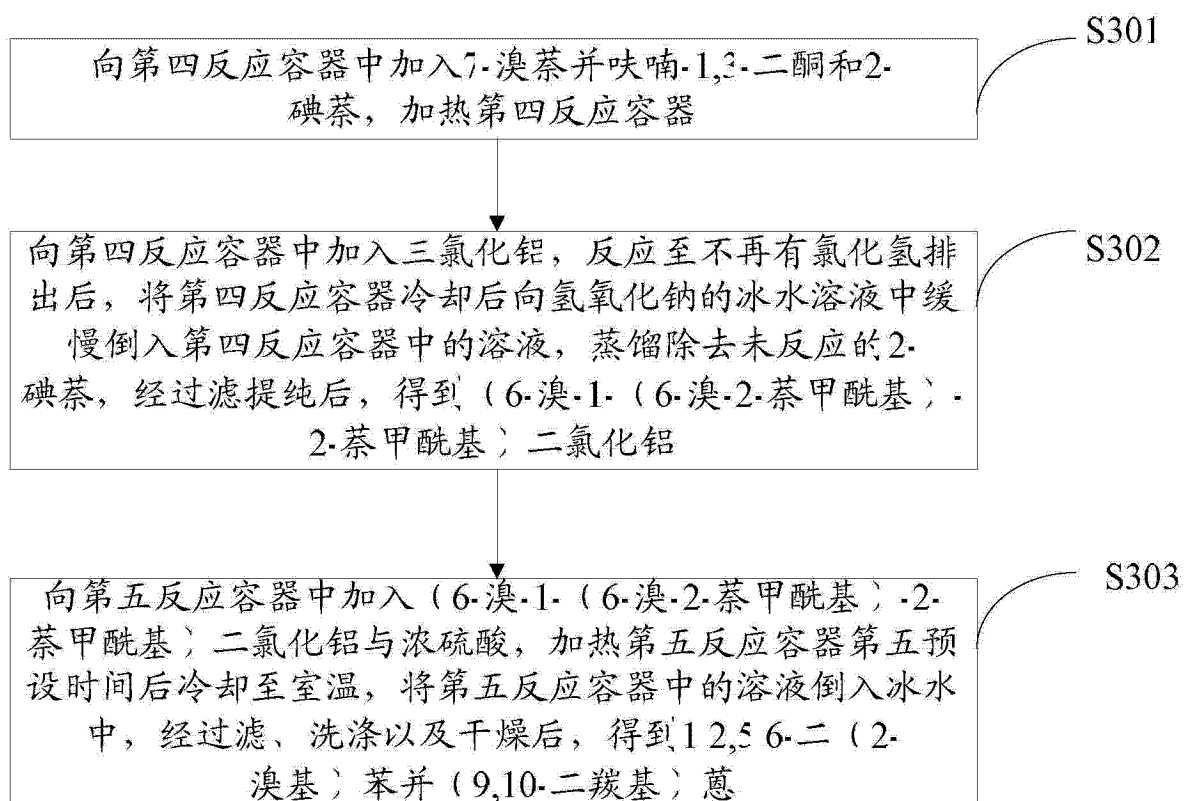


图3