



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108264487 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(21)申请号 201611260163.9

(22)申请日 2016.12.30

(71)申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130000 吉林省长春市高新区繁荣路
5299号

(72)发明人 汪康 李明 胡晓明 王钊

(51) Int. Cl.

C07D 235/18(2006.01)

C07D 403/10(2006.01)

C07D 401/10(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书9页 说明书22页

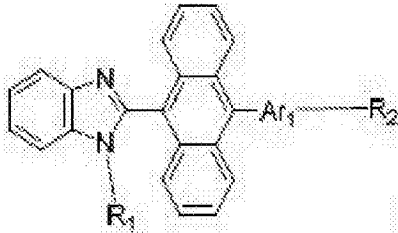
(54)发明名称

一种新颖的咪唑类化合物及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种新的咪唑衍生物,在咪唑化合物中引进蒽结构,通过连接Ar₁基团改善化合物的立体性能,此外调剂配体R₁和R₂分子量及配体种类可改善性能等优点,使用本发明的新的咪唑衍生物制备的器件具备高的亮度、优秀的耐热性、长寿命及高效率等特点。

1. 一种新的咪唑类化合物,其特征在于,所述新的咪唑类化合物分子通式为:

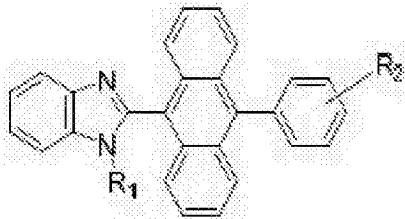


[化学式1]

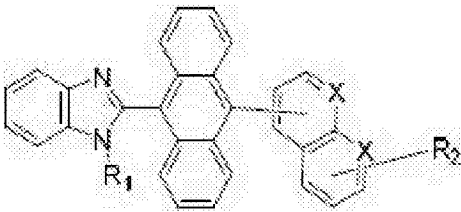
其中,Ar₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₂为氢、取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₆₀的烷基、C₁~C₆₀烷氧基、C₁~C₆₀的烷基胺基、C₆~C₆₀的芳胺基、C₁~C₆₀的烷基巯基、C₆~C₆₀的芳巯基、C₂~C₆₀的烯烃基、C₂~C₆₀的炔烃基、C₃~C₆₀的环烷基、C₆~C₆₀的芳基、C₈~C₆₀的芳烯基、硅基及C₅~C₆₀的杂环中任一项。

2. 根据权利要求1所述的新的咪唑类化合物,是下述化学式2-1~化学式2-10中任意一个表示特定的新的咪唑化合物:

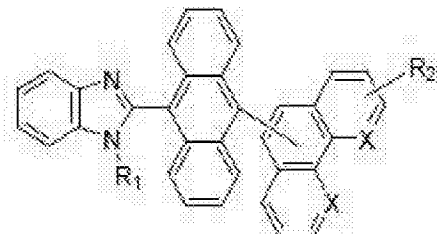
[化学式2-1]



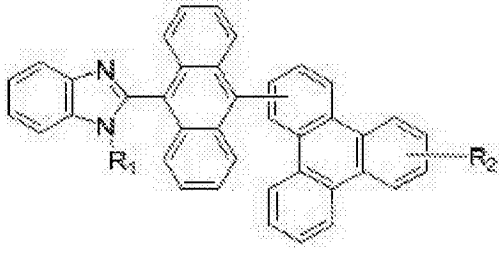
[化学式2-2]



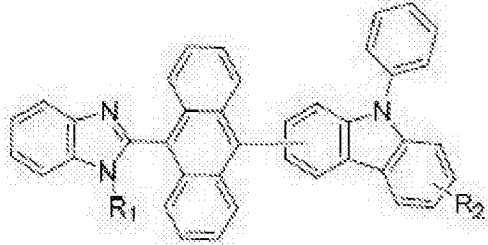
[化学式2-3]



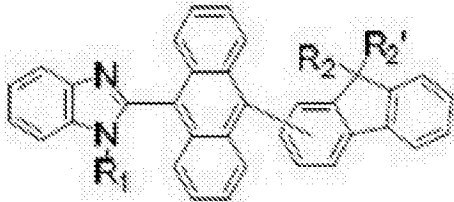
[化学式2-4]



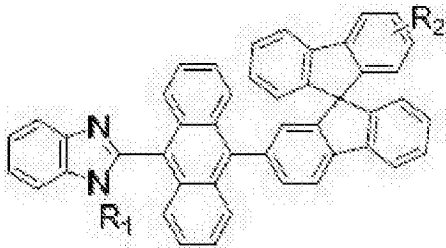
[化学式2-5]



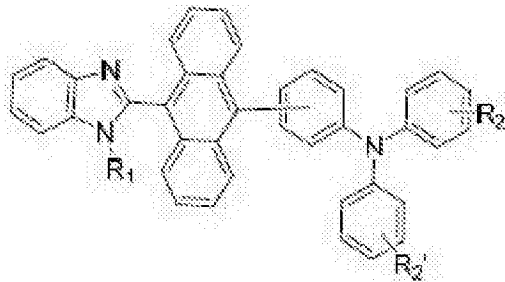
[化学式2-6]



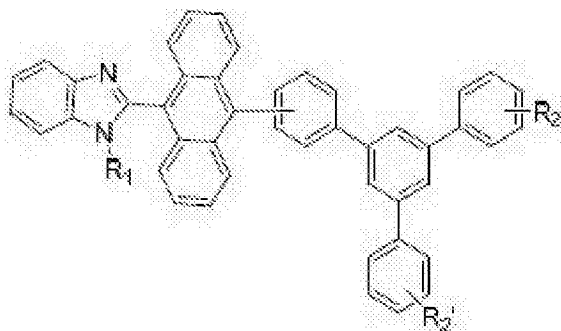
[化学式2-7]



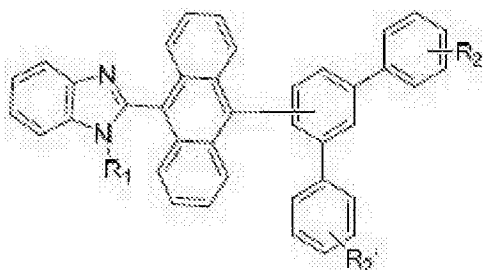
[化学式2-8]



[化学式2-9]



[化学式2-10]



化学式2-1~化学式2-11中, X为N或C;

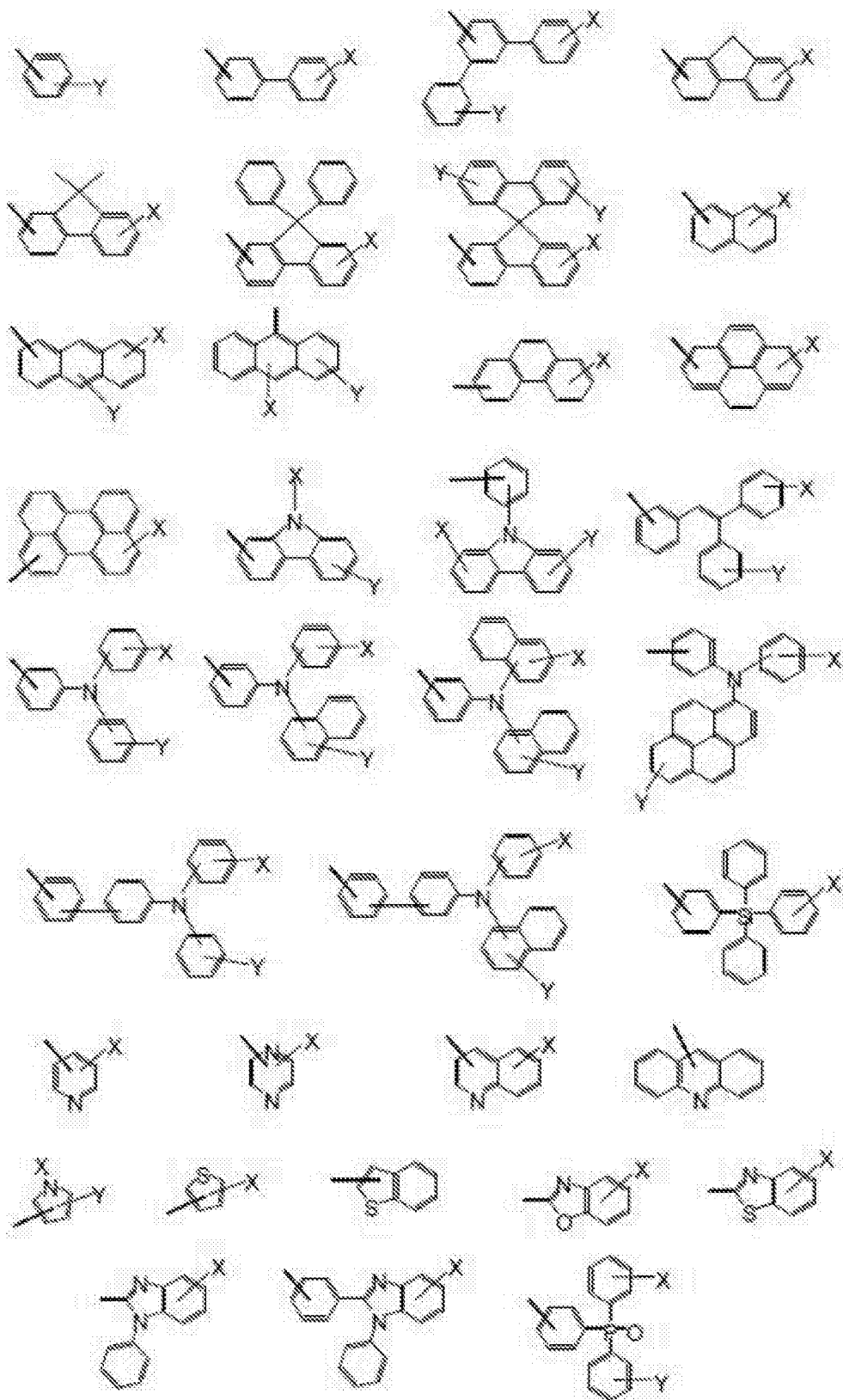
R₁为取代或非取代的C₆~C₆₀芳基, 取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基, 取代或非取代C₇~60稠环基, 取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

R₂为氢, 取代或非取代的C₆~C₆₀芳基, 取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基, 取代或非取代C₇~60稠环基, 取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

R₂'为氢, 取代或非取代的C₆~C₆₀芳基, 取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基, 取代或非取代C₇~60稠环基, 取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₆₀的烷基、C₁~C₆₀烷氧基、C₁~C₆₀的烷基胺基、C₆~C₆₀的芳胺基、C₁~C₆₀的烷基硫基、C₆~C₆₀的芳硫基、C₂~C₆₀的烯烃基、C₂~C₆₀的炔烃基、C₃~C₆₀的环烷基、C₆~C₆₀的芳基、C₈~C₆₀的芳烯基、硅基及C₅~C₆₀的杂环中任一项。

3. 根据权利要求1所述化学式1中, R₁和R₂各自独立地选自下述化学式中任意一个组成特定的新的咪唑类化合物:



其中X和Y可以一样或不一样的基团、氢原子、卤素、氰基、C₁~C₃₀的烷基、C₁~C₃₀的烷氧基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数7~30的芳烷基、碳原子数7~30的芳烷氧基、碳原子数6~30的芳基、碳原子数6~30的芳氧基、碳原子数5~30的杂环、碳原子数6~30的芳香族胺。

4. 根据权利要求1所述的一种新的咪唑类化合物,其特征在于,其中,Ar₁为取代或非取

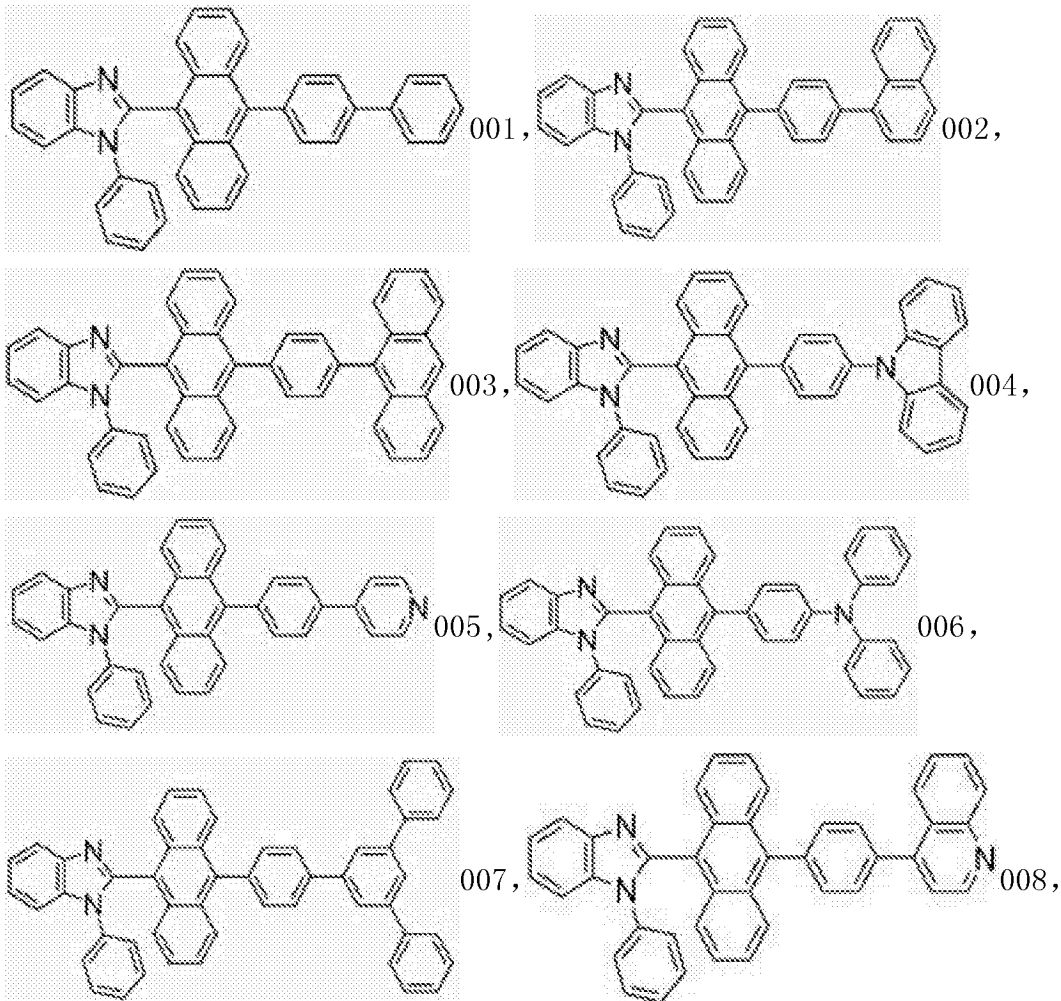
代的C6~C20的芳基,取代或非取代的C5~C20杂环基,取代或非取代C7~20稠环基,取代或非取代的C6~C20的芳胺基;R₁为取代或非取代的C6~C20的芳基,取代或非取代的C5~C20杂环基,取代或非取代C7~20稠环基,取代或非取代的C6~C20的芳胺基;R₂为氢、取代或非取代的C6~C20的芳基,取代或非取代的C5~C20杂环基,取代或非取代C7~20稠环基,取代或非取代的C6~C20的芳胺基;

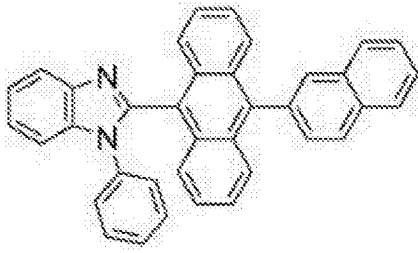
所述取代的基团包括氢、卤素、C1~C20的烷基、C1~C20烷氧基、C1~C20的烷胺基、C6~C20的芳胺基、C1~C20的烷硫基、C6~C20的芳硫基、C2~C20的烯烃基、C2~C20的炔烃基、C3~C20的环烷基、C6~C20的芳基、C8~C20的芳烯基、硅基及C5~C20的杂环中任一项。

5. 根据权利要求1所述的一种新的咪唑类化合物,其特征在于,R₁选自苯基、吡啶基、萘基、喹啉基。

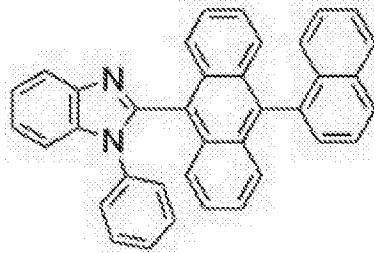
6. 根据权利要求1所述的一种新的咪唑类化合物,其特征在于,R₂和R₂'选自氢、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、喹啉基、嘧啶基、4-苯基萘基、9-苯基-9H-芴基、咔唑基、吡啶基、吡啶基、二苯胺基。

7. 根据权利要求1所述的一种新的咪唑类化合物,其特征在于,包括化合物001~040中任意一个化合物:

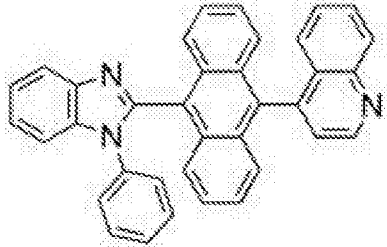




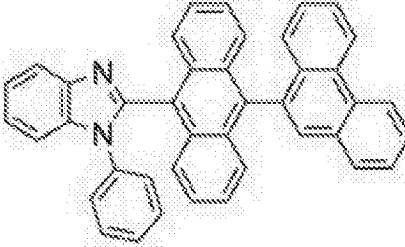
009,



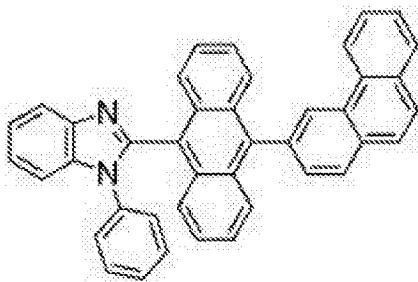
010,



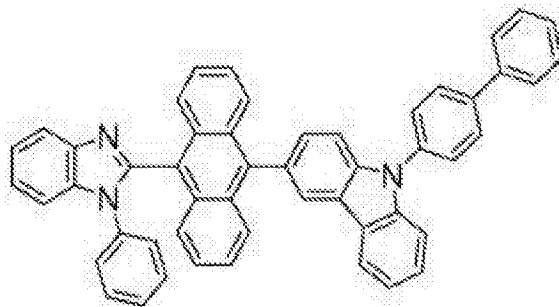
011,



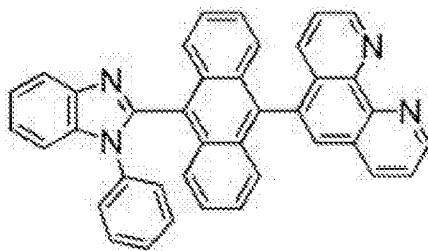
012,



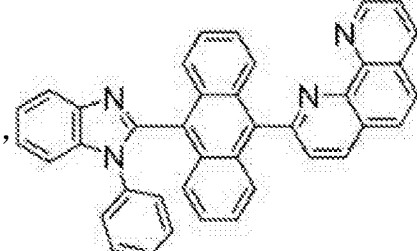
013,



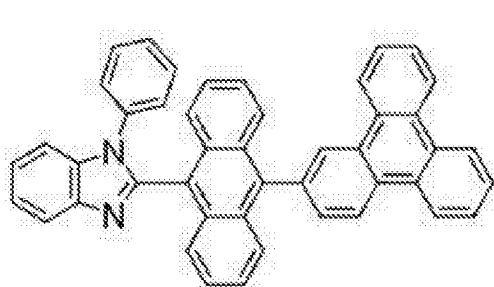
014,



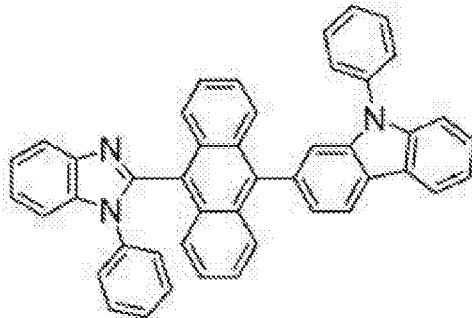
015,



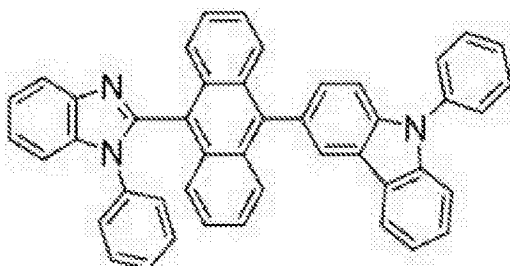
016,



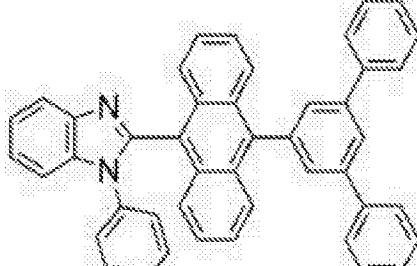
017,



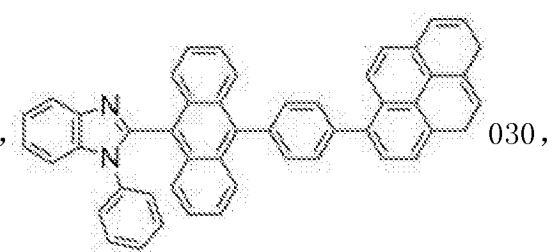
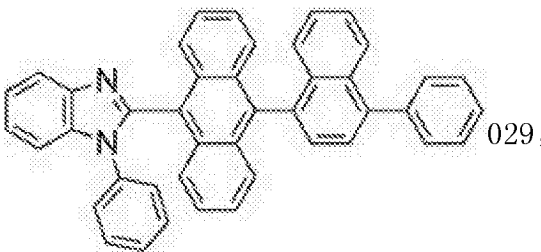
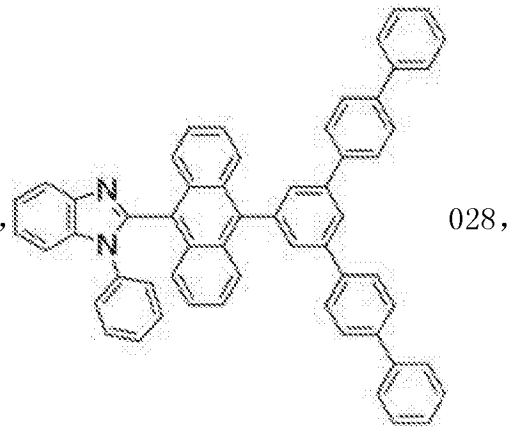
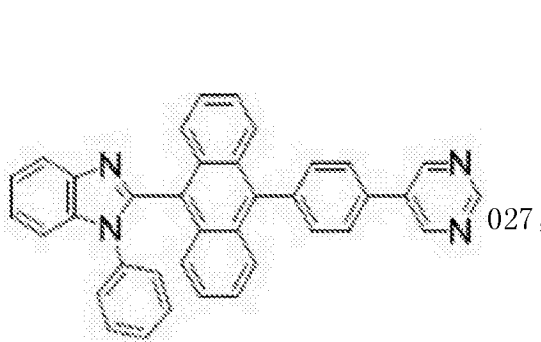
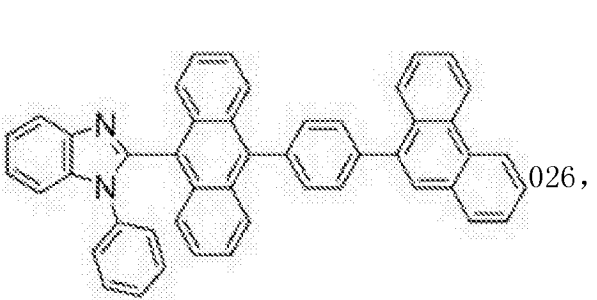
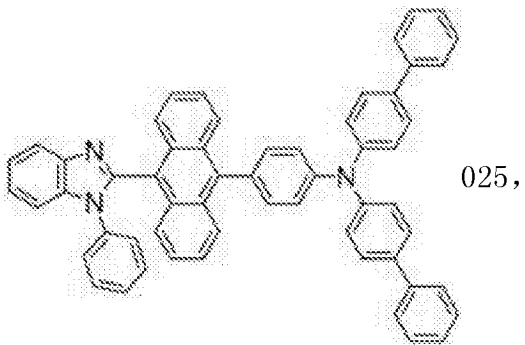
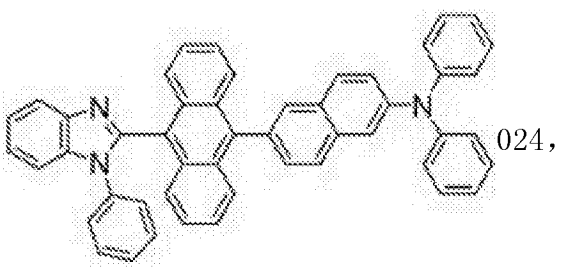
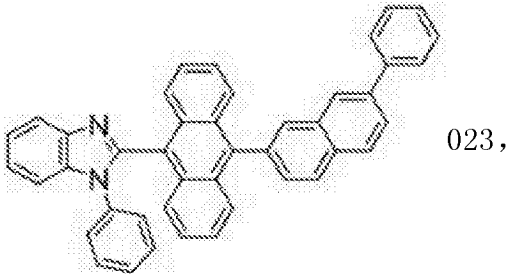
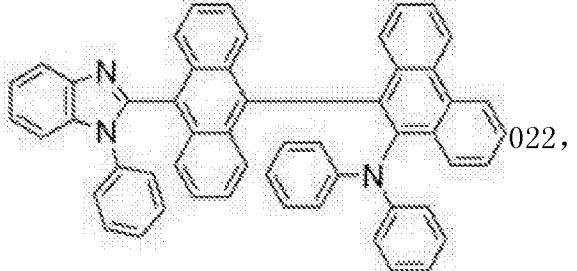
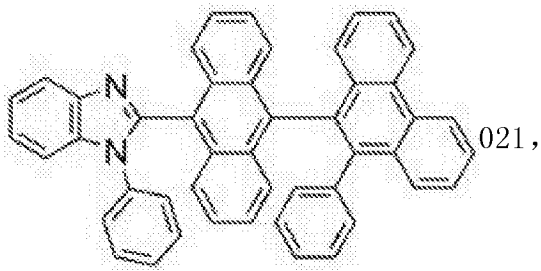
018,

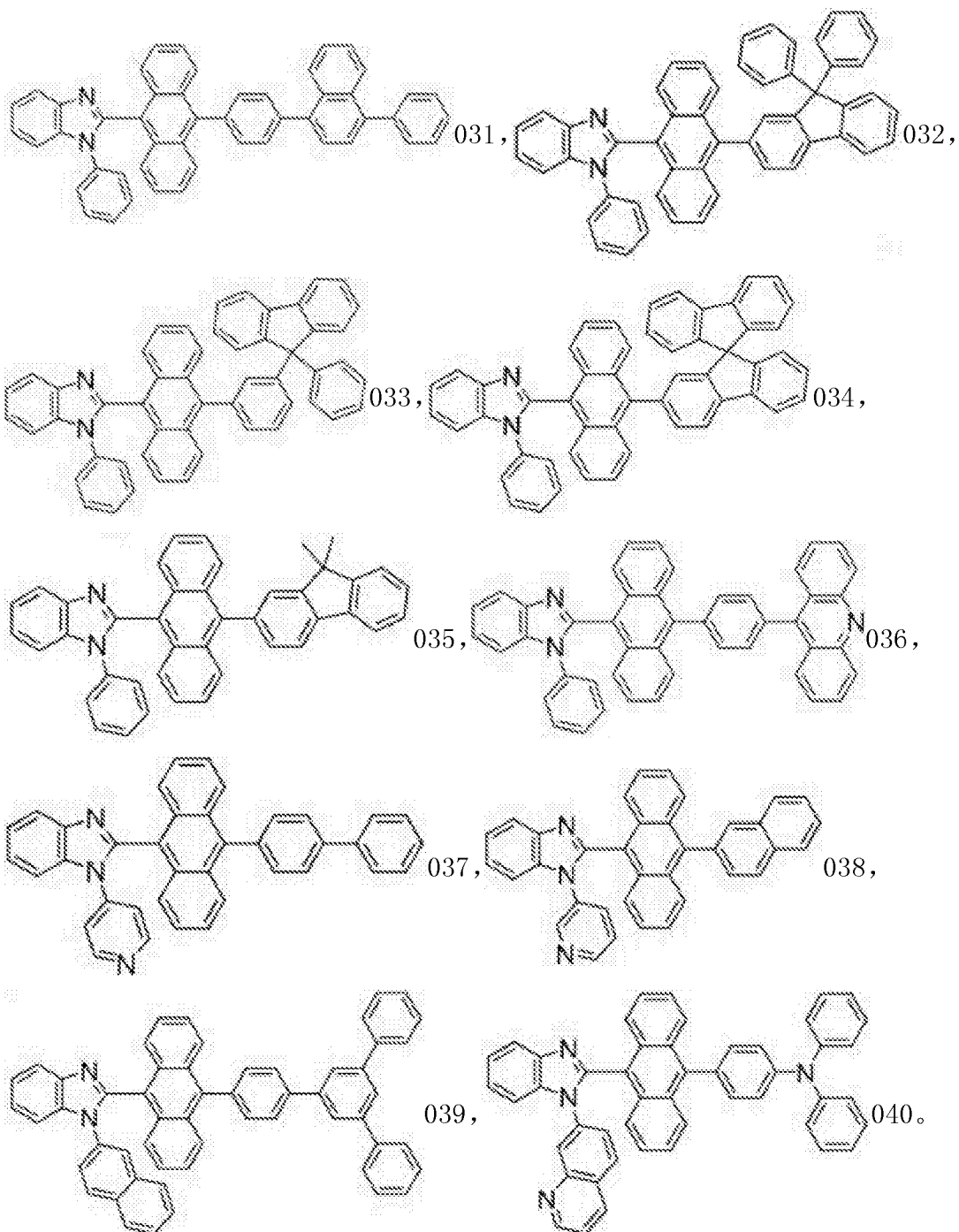


019,

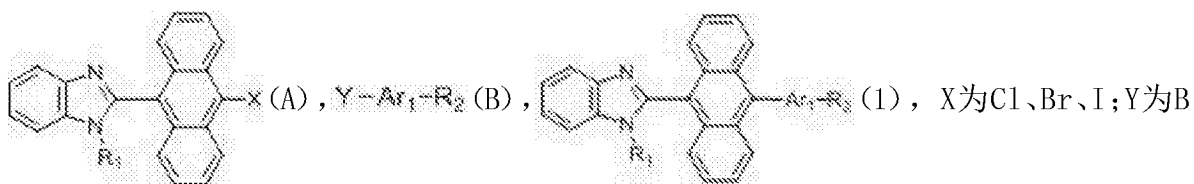


020,



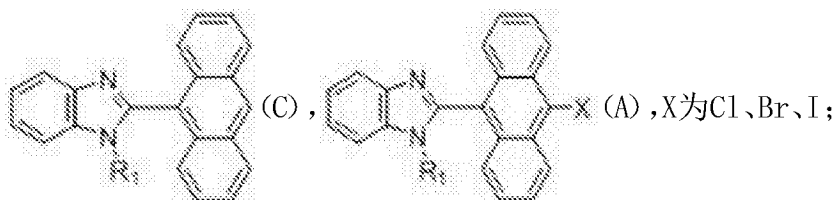


8. 一种权利要求1所述的化合物的制备方法,包括:
 将式(A)结构的化合物和式(B)结构的化合物通过Suzuki偶联反应生成化学式1的新的咪唑类衍生物;

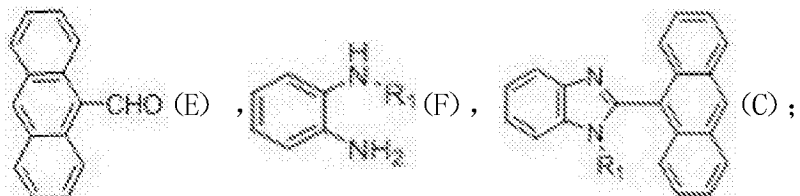


(OH)₂、硼酸酯;

其中,式(A)的化合物是由式(C)经过NBS溴代反应得到的;



其中,式(C)的化合物是由式(E)和式(F)合环反应得到的;



其中,Ar₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~C₆₀稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~C₆₀稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₂为氢、取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~C₆₀稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₆₀的烷基、C₁~C₆₀烷氧基、C₁~C₆₀的烷胺基、C₆~C₆₀的芳胺基、C₁~C₆₀的烷巯基、C₆~C₆₀的芳巯基、C₂~C₆₀的烯烃基、C₂~C₆₀的炔烃基、C₃~C₆₀的环烷基、C₆~C₆₀的芳基、C₈~C₆₀的芳烯基、硅基及C₅~C₆₀的杂环中任一项。

9.一种权利要求1~7任意一项所述的化合物或权利要求8所述的制备方法制备的化合物作为发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

一种新颖的咪唑类化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光化合物和包含它的有机电致发光器件。具体地说,它涉及新颖的咪唑类化合物作为电致发光材料,并使用它们作为一个有机电致发光器件。

[0002]

背景技术

[0003] 一般的有机发光器件(OLED)是由阴极、阳极及阴极和阳极之间插入的有机物层构成的,器件的组成是透明ITO阳极、空穴注入层(TIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EL)、空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)、LiAl等阴极形成,按需要可省略1~2有机层。器件的两个电极之间形成电压一边从阴极电子注入另一边阳极注入空穴。电子和空穴在发光层再结合形成激发态,激发态回到稳定的基态时,发光层的荧光分子发光。

[0004] 发光材料分为荧光材料和磷光材料,发光层的形成方法是荧光主体材料中掺杂磷光材料(有机金属)的方法和荧光主体材料掺杂荧光(包含氮的有机物)掺杂剂的方法及发光体里利用掺杂剂(DCM, Rubrene, DCJT B等)具现长波长的方法,通过这样的参杂改善发光波长,效率,驱动电压,寿命等因素。一般形成发光层材料是具有苯、萘、茚、螺二茚、蒽、芘、咪唑等中心体和苯、联苯、萘、杂环等配体;对位、间位、邻位的结合位置及氰基、氟、甲基、叔丁基等置换结构。

[0005] 现在OLED面板发展到大型化,需要更细腻和色彩更鲜明的材料,其中解决的重点是蓝色材料,尤其是需要浅蓝色移到深蓝色的高性能材料,另一方面发光波长的色坐标以及低驱动电压、高效率发光效率及热稳定性好的高玻璃化温度材料。

[0006] 芳香杂环化合物如噁二唑、噁重氮、嘧啶等可以用作形成电子传输层的材料,用于电子传输层的材料需具备较好的热稳定性、较高的电子迁移率、发光体的高效率及长寿命,本发明提供新的咪唑衍生物比现阶段同类材料性能较为优越。

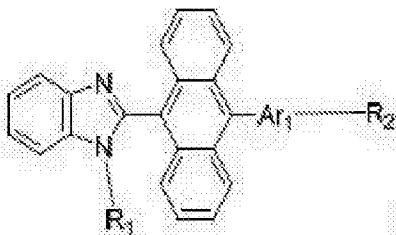
[0007]

发明内容

[0008] 本发明提供了一种新的咪唑衍生物,在咪唑化合物中引进蒽结构,通过连接Ar₁基团改善化合物的立体性能,此外调剂配体R₁和R₂分子量及配体种类可改善性能等优点。

[0009] 本发明的技术方案如下,所述新的咪唑衍生物的结构通式为化学式1所示:

[化学式1]

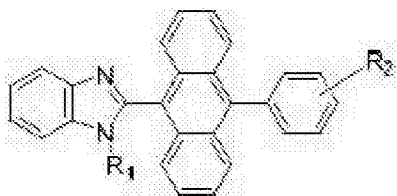


其中,Ar₁、R₁和R₂为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取

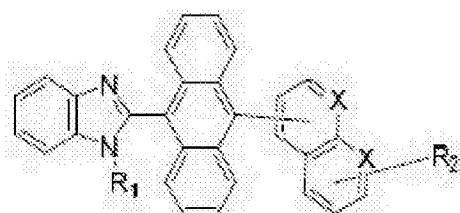
代或非取代C7~60稠环基,取代或非取代的C6~C60的芳胺基;所述取代的基团包括氢、卤素、C1~C60的烷基、C1~C60烷氧基、C1~C60的烷基胺基、C6~C60的芳胺基、C1~C60的烷基硫基、C6~C60的芳硫基、C2~C60的烯烃基、C2~C60的炔烃基、C3~C60的环烷基、C6~C60的芳基、C8~C60的芳烯基、硅基及C5~C60的杂环中任一项。

[0010] 优选的,所述化合物下述化学式2-1~化学式2-11中任意一个表示特定的新的咪唑化合物:

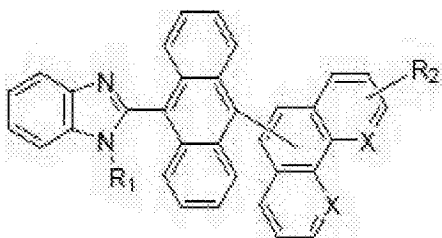
[化学式2-1]



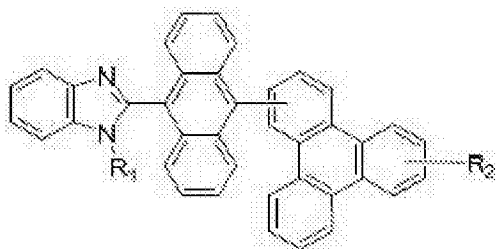
[化学式2-2]



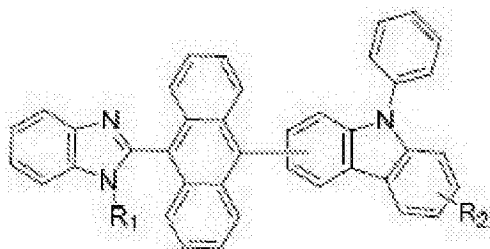
[化学式2-3]



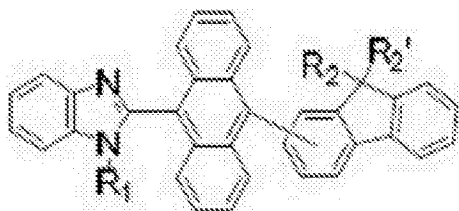
[化学式2-4]



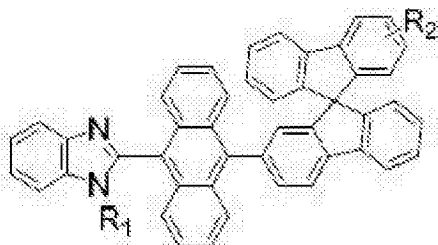
[化学式2-5]



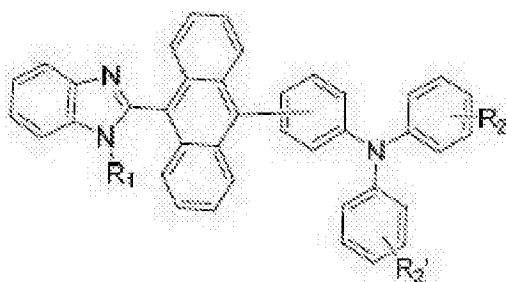
[化学式2-6]



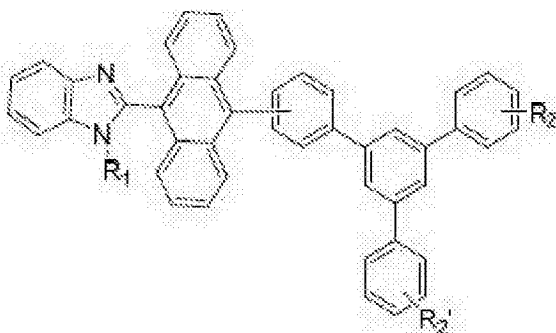
[化学式2-7]



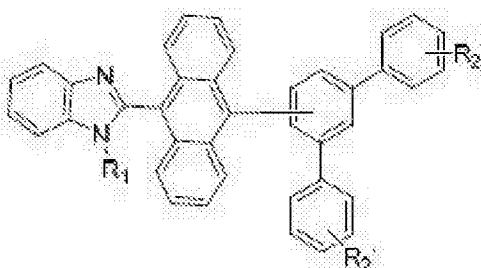
[化学式2-8]



[化学式2-9]



[化学式2-10]



化学式2-1~化学式2-11中,X为N或C;

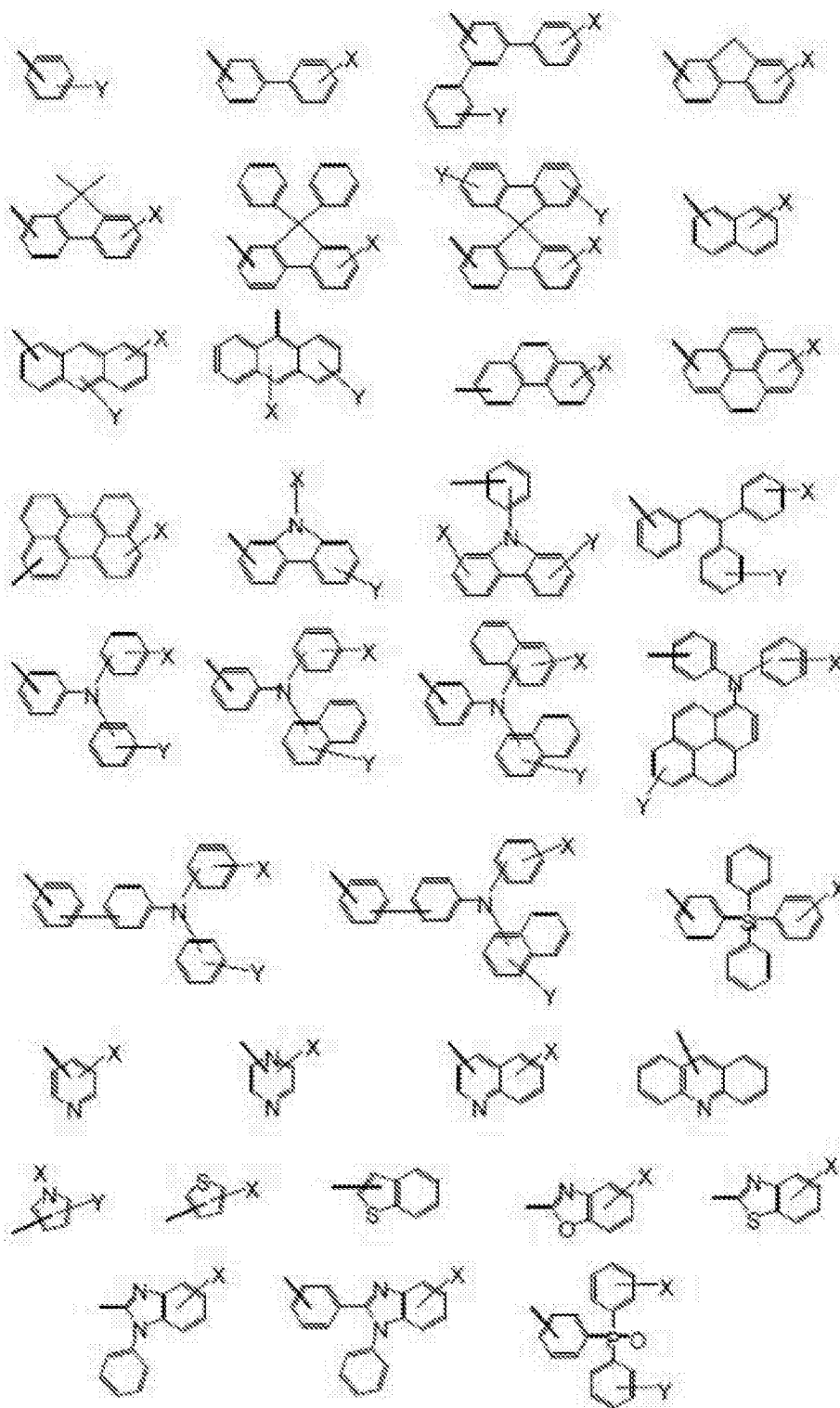
R₁为取代或非取代的C₆~C₆₀芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

R₂为氢,取代或非取代的C₆~C₆₀芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

R₂'为氢,取代或非取代的C₆~C₆₀芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~C₆₀稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀芳香族胺;

所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₆₀的烷基、C₁~C₆₀烷氧基、C₁~C₆₀的烷基胺基、C₆~C₆₀的芳胺基、C₁~C₆₀的烷基硫基、C₆~C₆₀的芳硫基、C₂~C₆₀的烯烃基、C₂~C₆₀的炔烃基、C₃~C₆₀的环烷基、C₆~C₆₀的芳基、C₈~C₆₀的芳烯基、硅基及C₅~C₆₀的杂环中任一项。

[0011] 优选的,所述Ar₁、R₁和R₂选自下述化学式中任意一个组成特定的新的咪唑类化合物:



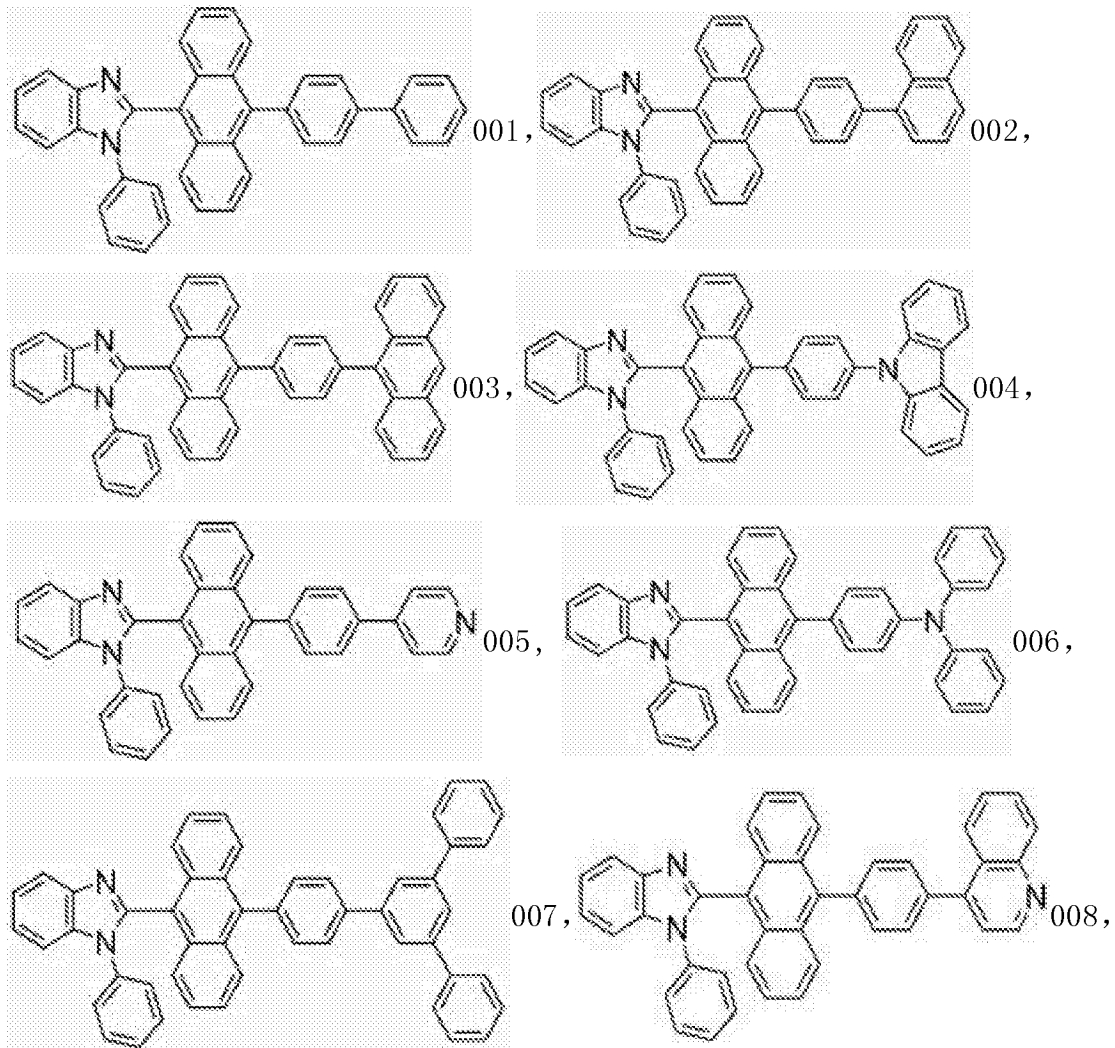
其中X和Y可以一样或不一样的基团、氢原子、卤素、氰基、C₁~C₃₀的烷基、C₁~C₃₀的烷氧基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数7~30的芳烷基、碳原子数7~30的芳烷氧基、碳原子数6~30的芳基、碳原子数6~30的芳氧基、碳原子数5~30的杂环、碳原子数6~30的芳香族胺。

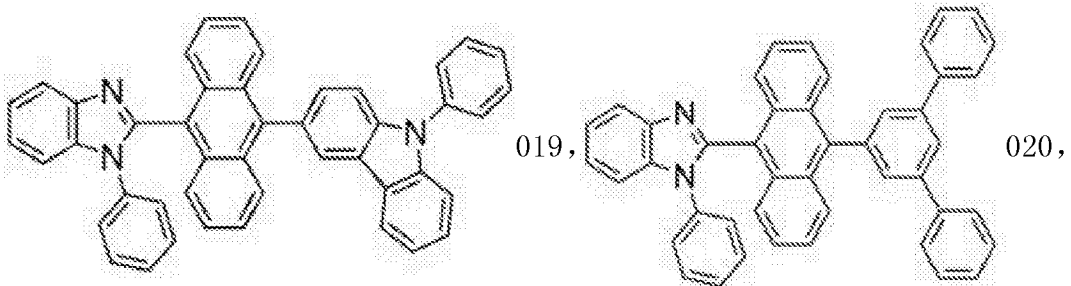
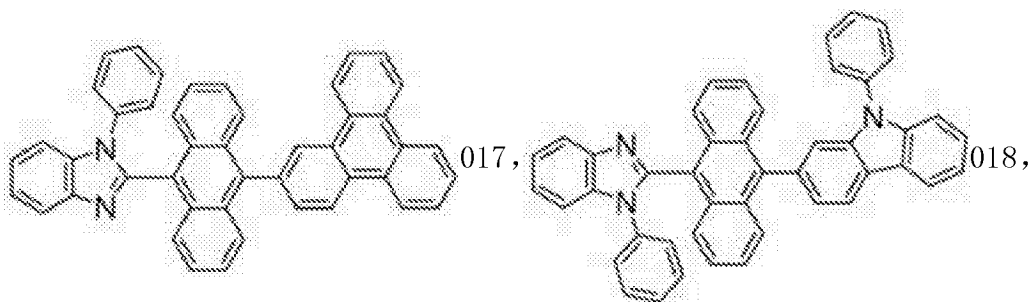
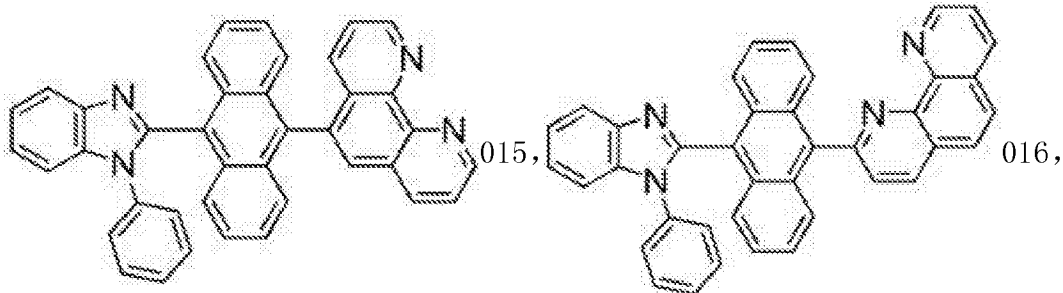
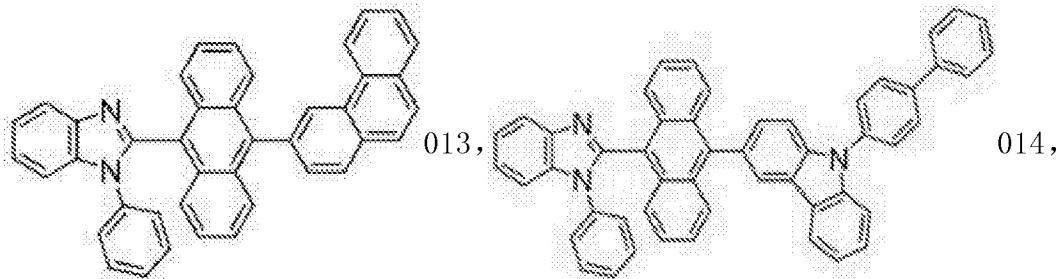
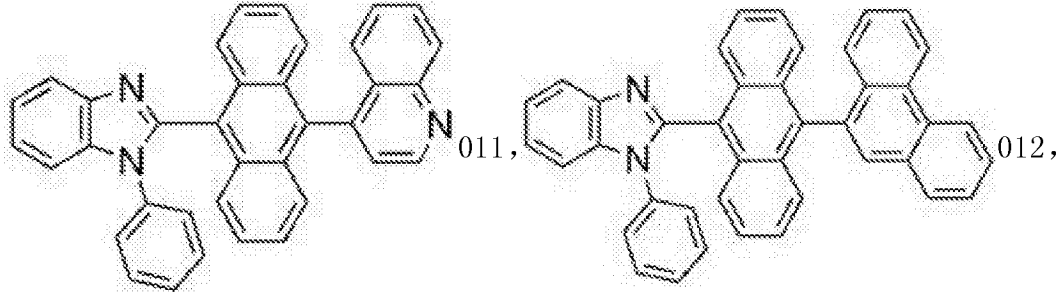
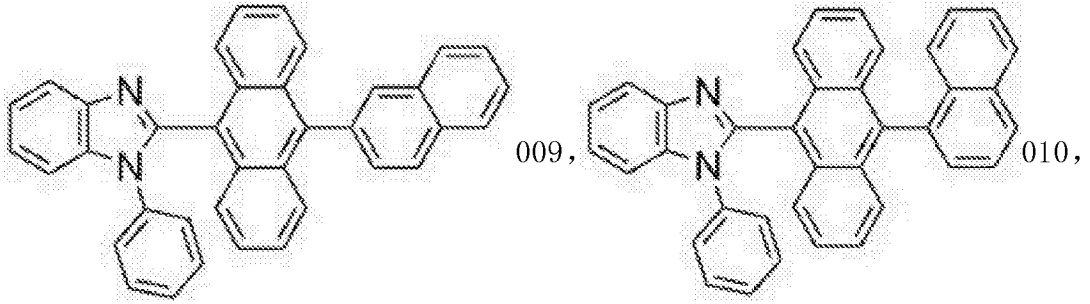
[0012] 优选的,所述Ar₁为取代或非取代的C₆~C₂₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₂₀杂环基,取代或非取代C₇~20稠环基,取代或非取代的C₆~C₂₀的芳胺基;R₁为取代或非取代的C₆~C₂₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₂₀杂环基,取代或非取代C₇~20稠环基,取代或非取代的C₆~C₂₀的芳胺基;R₂为氢、为取代或非取代的C₆~C₂₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₂₀杂环基,取代或非取代C₇~20稠环基,取代或非取代的C₆~C₂₀的芳胺基;

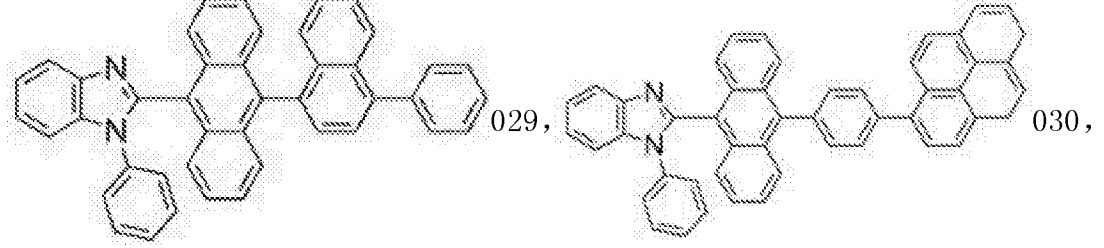
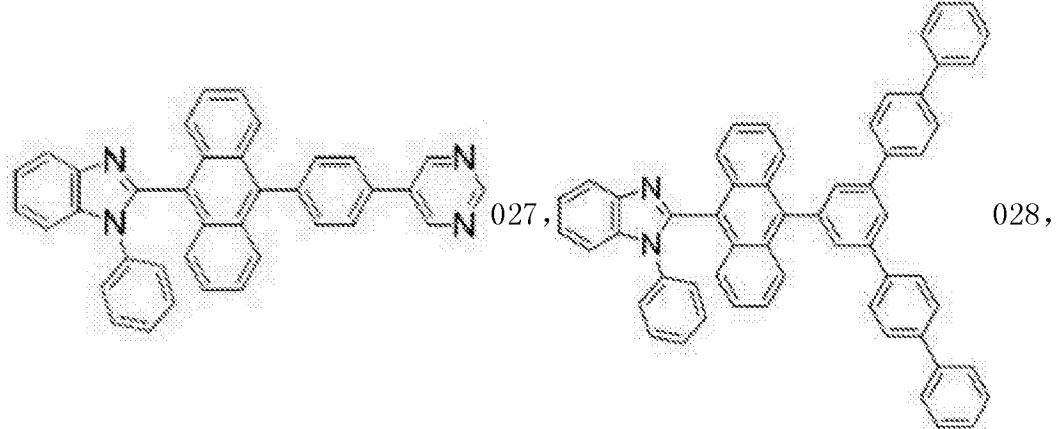
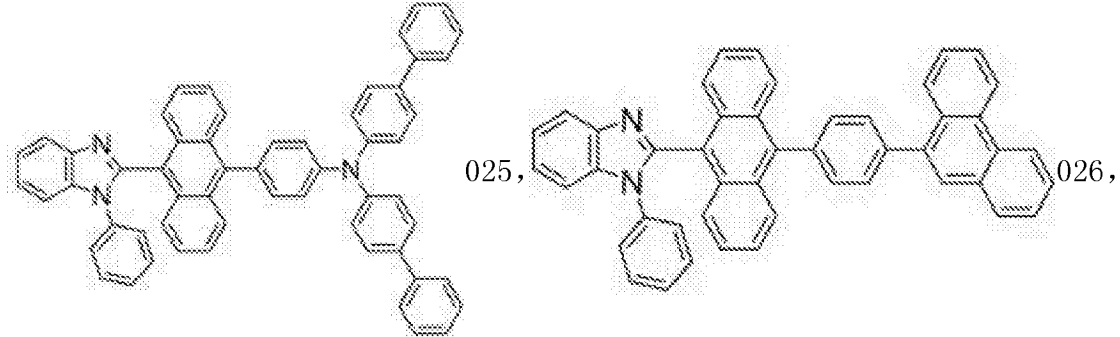
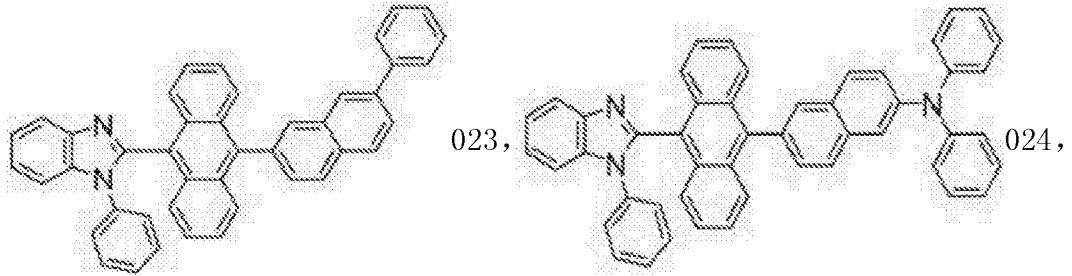
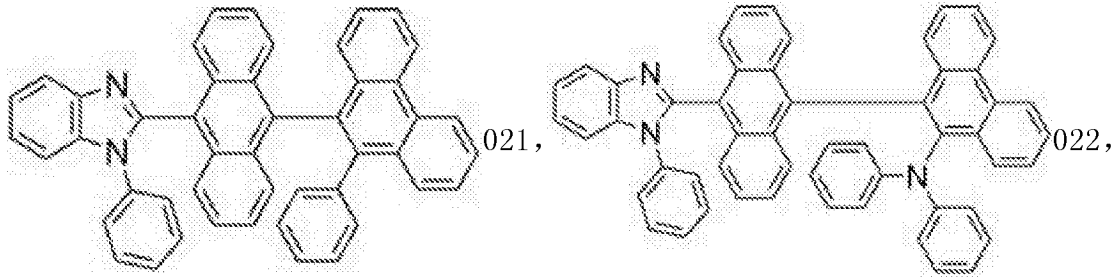
所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₂₀的烷基、C₁~C₂₀烷氧基、C₁~C₂₀的烷胺基、C₆~C₂₀的芳胺基、C₁~C₂₀的烷硫基、C₆~C₂₀的芳硫基、C₂~C₂₀的烯烃基、C₂~C₂₀的炔烃基、C₃~C₂₀的环烷基、C₆~C₂₀的芳基、C₈~C₂₀的芳烯基、硅基及C₅~C₂₀的杂环中任一项。

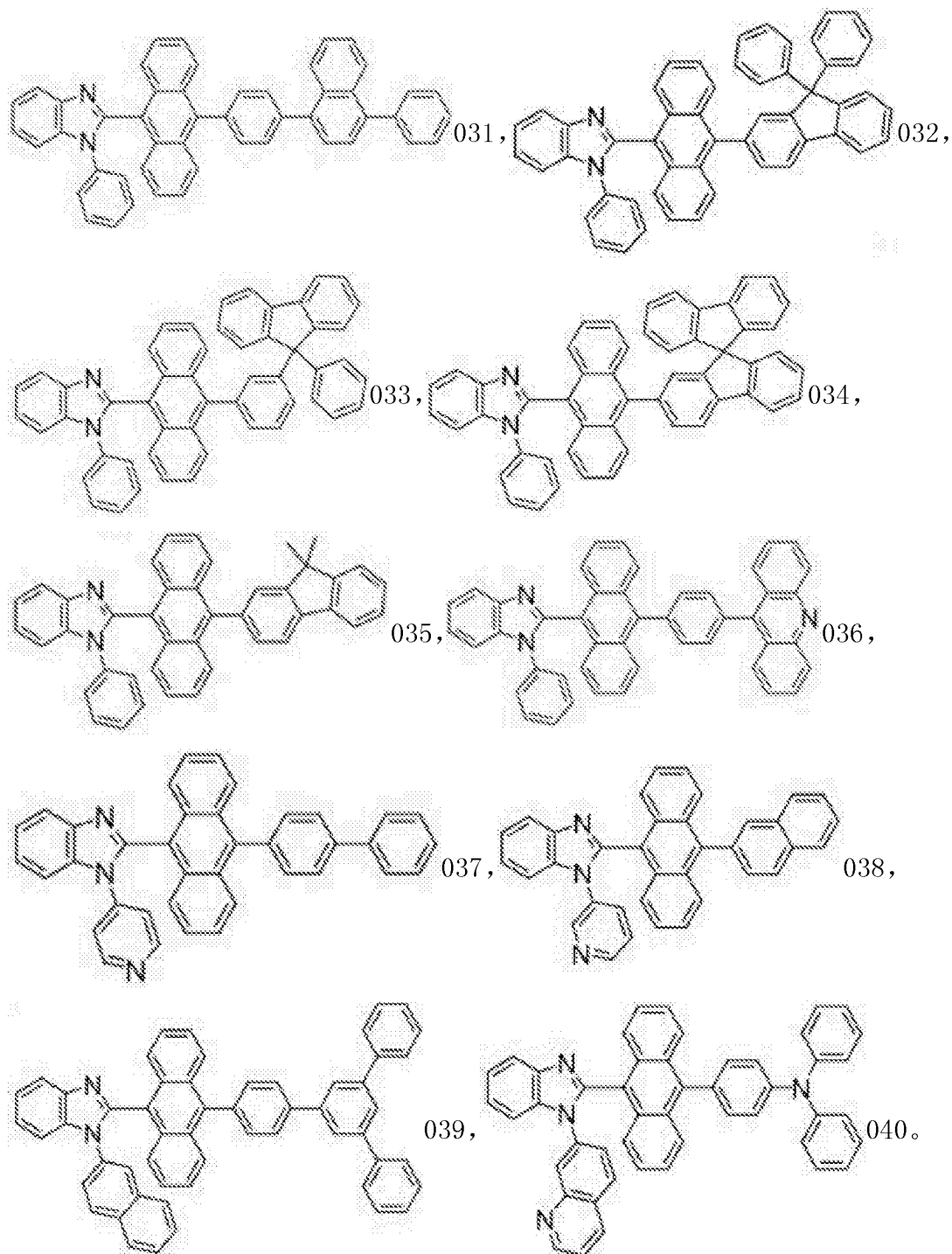
[0013] 优选的,所述R₁优选苯基、吡啶基、萘基、喹啉基;所述R₂和R₂'选自氢、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、喹啉基、嘧啶基、4-苯基萘基、9-苯基-9H-芴基、咪唑基、吡啶基、吡啶基、二苯胺基。

[0014] 优选的,所述化合物具有如下001~040所示的结构:



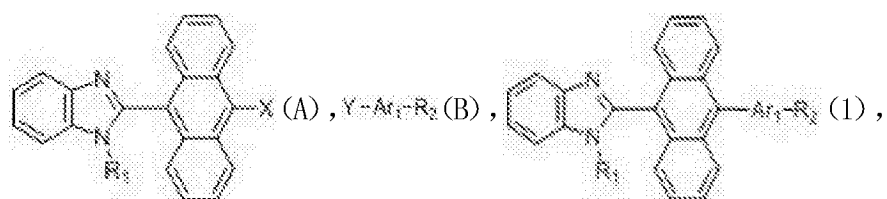






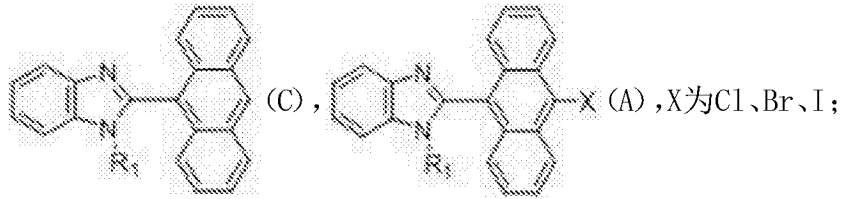
[0015] 本申请还提供了一种上述方案所述的化合物的制备方法,包括:

将式(A)结构的化合物和式(B)结构的化合物通过Suzuki偶联反应生成化学式1的新的咪唑类衍生物;

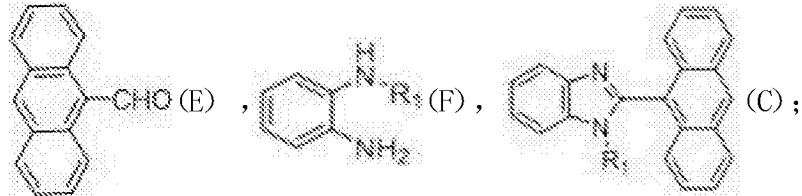


X为Cl、Br、I; Y为B(OH)₂、硼酸酯;

其中,式(A)的化合物是由式(C)经过NBS溴代反应得到的;



其中,式(C)的化合物是由式(E)和式(F)合环反应得到的;



其中,Ar₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₁为取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;R₂为氢、取代或非取代的C₆~C₆₀的芳基,取代或非取代的C₅~C₆₀杂环基,取代或非取代C₇~60稠环基,取代或非取代的C₆~C₆₀的芳胺基;所述取代的基团包括氢、卤素、C₁~C₆₀的烷基、C₁~C₆₀烷氧基、C₁~C₆₀的烷胺基、C₆~C₆₀的芳胺基、C₁~C₆₀的烷硫基、C₆~C₆₀的芳硫基、C₂~C₆₀的烯烃基、C₂~C₆₀的炔烃基、C₃~C₆₀的环烷基、C₆~C₆₀的芳基、C₈~C₆₀的芳烯基、硅基及C₅~C₆₀的杂环中任一项。

[0016] 本申请还提供了一种上述方案所述的化合物或上述方案所述的制备方法制备的化合物作为发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

[0017] 本发明提供了一种新的咪唑衍生物,在咪唑化合物中引进蒽结构,通过连接Ar₁基团改善化合物的立体性能,此外调剂配体R₁和R₂分子量及配体种类可改善性能等优点。使用本发明的新的咪唑衍生物制备的器件具备长寿命及高效率等特点。

[0018] 本发明另外一方面是提供包括上面化学式1的新的咪唑类衍生物的制成的有机电致发光器件。包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层,其特征在于,至少一个有机化合物层包含至少一种本发明所述的新的咪唑类化合物。

[0019] 上述新的咪唑衍生物是单一形态或跟其他物质混合形式包括上述有机层中。

[0020] 上述有机物层其中至少包括空穴注入层、空穴传输层、既具备空穴注入又具备空穴传输技能层,电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层及既具备电子传输又具备电子注入层中的任意一层。

[0021] 上述空穴注入层、上述空穴传输层、上述既具备空穴注入又具备空穴传输技能层中至少一个是常规的空穴注入物质、空穴传输物质及既具备空穴注入又具备空穴传输技能物质,也有可能是电子传输物质生成的物质。

[0022] 本专利中“有机物层”指的是有机电子器件第一电极和第二电极之间部署的全部层的术语。

[0023] 比如,上述有机层中包括发光层,上述有机层包括磷光主体、荧光主体、磷光掺杂及荧光掺杂中一个以上,其中包括上述发光层中芳香族胺衍生物,i)上述荧光主体可以是芳香族胺衍生物;ii)上述荧光掺杂可以是芳香族胺衍生物;iii)上述荧光主体及荧光掺杂

可以是芳香族胺衍生物。

[0024] 上述发光层是也可以红色、黄色或青色发光层。比如,上述发光层青色时芳香族胺衍生物使用在青色主体或青色掺杂用途,提供高效率、高亮度、高分辨率及长寿命的有机发光器件。

[0025] 并且上述有机层中包括电子传输层,上述电子传输层包括上述新的咪唑衍生物。其中上述电子传输层是上述新的咪唑衍生物以外再包括含有金属的化合物。

[0026] 上述有机层都包括发光层及电子传输层,上述发光层及电子传输层各自包括上述咪唑衍生物(上述发光层及电子传输层中包括上述新的咪唑衍生物也可以相同也可以不同)。

[0027] 上述有机电子器件使用化学式1的所述的新的咪唑衍生物以及常规材料及制备有机电子器件的方法制备。

[0028] 本发明的另一方面是上述器件可以用在有机发光器件(OLED)、有机太阳能电池(OSC)、电子纸(e-Paper)、有机感光体(OPC)或有机薄膜晶体管(OTFT)。有机发光器件是利用薄膜蒸镀、电子束蒸发、物理气相沉积等方法基板上蒸镀金属及具有导电性的氧化物及他们的合金形成阳极,其上述空穴注入层、空穴传达层、发光层、空穴阻挡层及电子传输层以后它上述蒸镀阴极的方法制备。以上方法以外基板上阴极物质开始有机物层、阳极物质按顺序蒸镀制作有机发光器件。

[0029] 上述有机物层是也可以包括空穴注入层、空穴传达层、发光层、空穴阻挡层及电子传输层的多层结构,并且上述有机物层是使用多样的高分子材料溶剂工程替代蒸镀方法,比如,旋转涂膜(spin-coating)、薄带成型(tape-casting)、刮片法(doctor-blading)、丝网印刷(Screen-Printing)、喷墨印刷或热成像(Thermal-Imaging)等方法减少层数制造。

[0030] 根据本发明的有机器件是按使用的材料也可以前面发光、背面发光或两面发光。

[0031] 本发明的化合物是有机太阳能电池、照明用OLED、柔性OLED、有机感光体、有机晶体管等有机器件中也可以适用有机发光器件适用类似的原理。

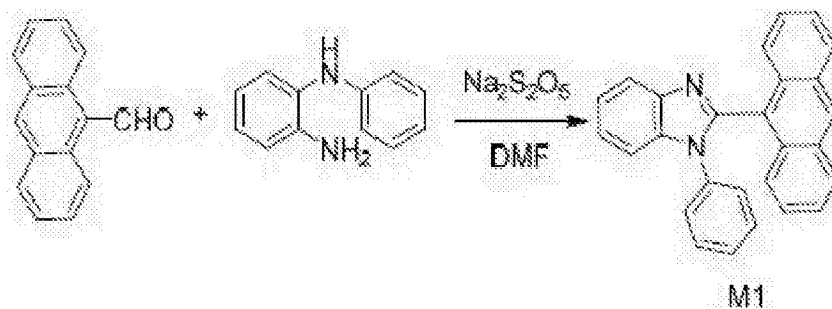
[0032]

具体实施方式:

为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的含芘和咪唑基团的化合物、其制备方法及其应用进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0033]

实施例1 中间体M1的合成

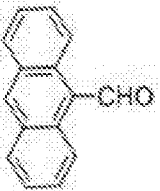
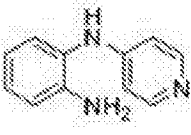
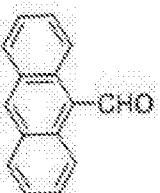
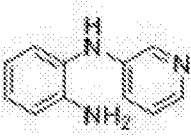
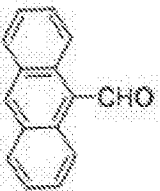
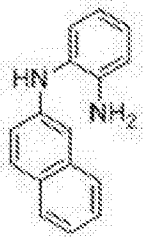
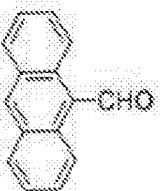
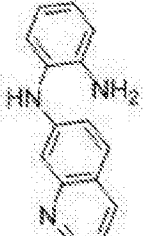


9-蒽甲醛(10.0g, 48.5mmol)与邻氨基二苯胺(8.9g, 48.5mmol)置于干燥的DMF(100ml)中,加入焦亚硫酸钠(11.0g, 58.2mmol), 155℃反应18h,反应结束后,冷却至室温,水洗,乙酸乙酯萃取,干燥,蒸干溶剂,甲苯重结晶,得到中间体M1(14.7g, y=82%)。

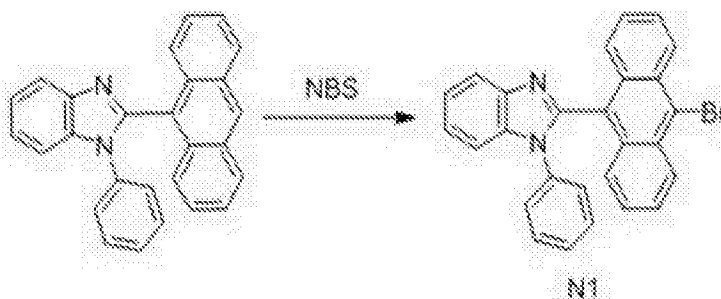
[0034] 实施例2

按照上述中间体M1的制备方法合成中间体M2~M5,表1是本发明实施例2反应物质、生成物质及产率汇总。

[0035] 表1是 本发明实施例2反应物质、生成物质及产率汇总

序号	反应物	中间体	产率%
M2			80
M3			81
M4			80
M5			79

实施例3:中间体N1的合成

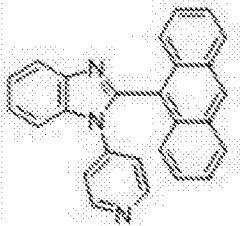
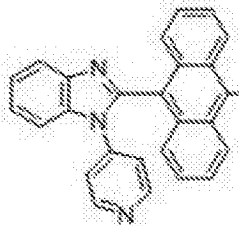
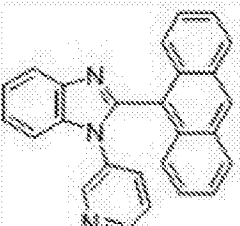
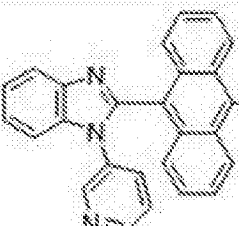
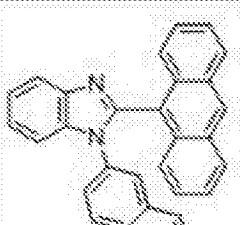
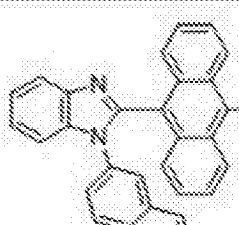
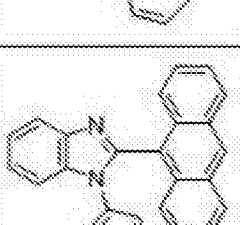
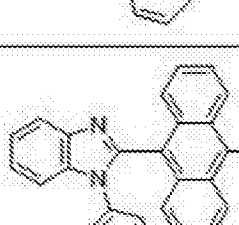


中间体M1 (14.7g, 39.6mmol) 溶于二氯甲烷 (100ml), 置于冰水浴中, 加入NBS (7.0g, 39.6mmol) 反应2h, 反应结束后, 水洗, 分液, 干燥有机相, 蒸干溶剂得到固体溴代物, 硅胶层析柱分离纯化, 得到中间体N1 (15.6g, y=88%)。

[0036] 实施例4

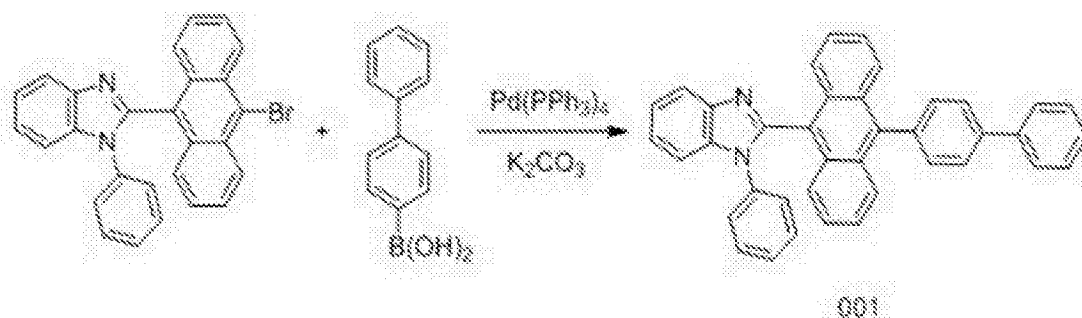
按照上述中间体N1的制备方法合成中间体N2和N5,表2是本发明实施例2反应物质、生成物质及产率汇总。

[0037] 表2 本发明实施例4反应物质、生成物质及产率汇总

序号	反应物	中间体	产率%
N2			87
N3			86
N4			87
N5			88

实施例5

目标化合物001的合成:



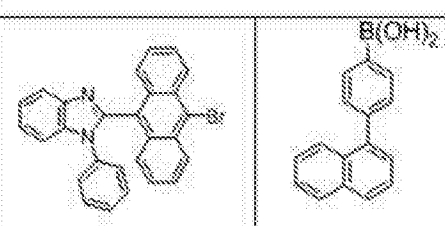
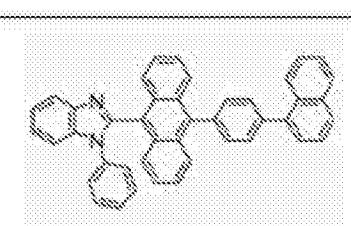
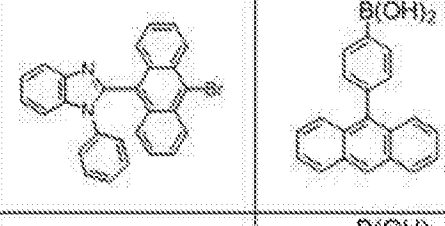
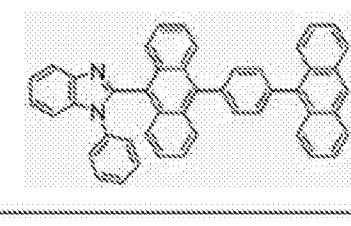
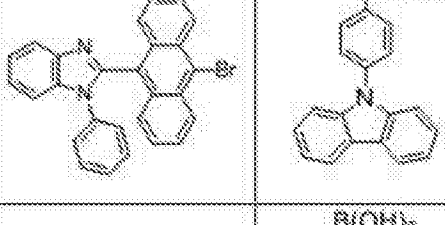
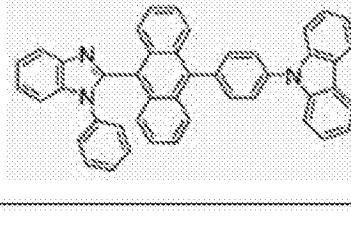
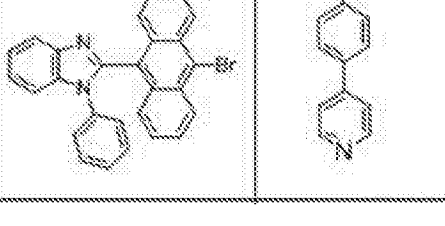
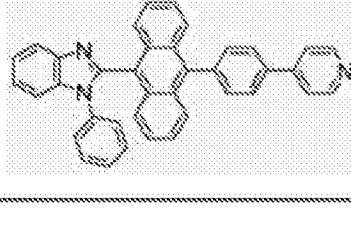
中间体N2 (15.6g, 34.7mmol)、4-联苯硼酸 (7.2g, 36.4mmol) 和碳酸钾 (9.5g, 69.4mmol)

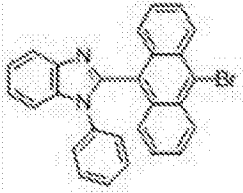
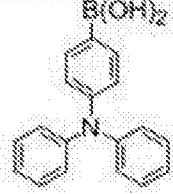
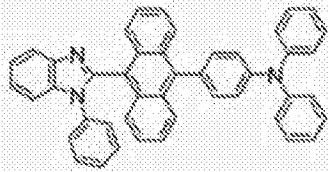
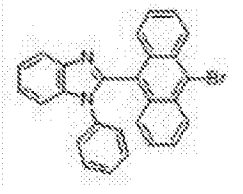
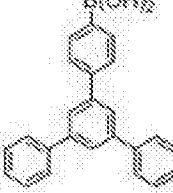
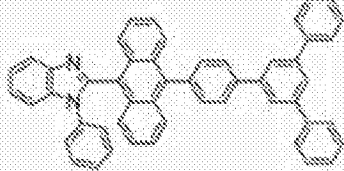
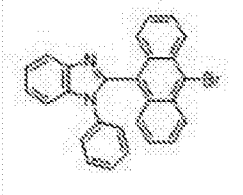
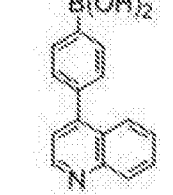
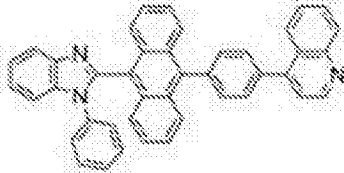
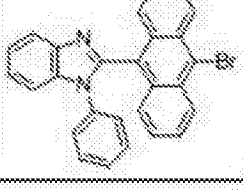
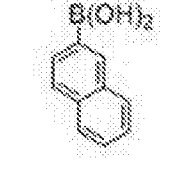
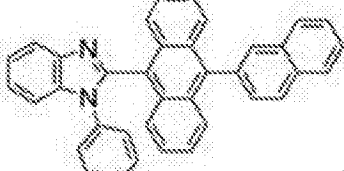
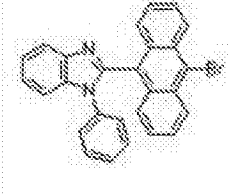
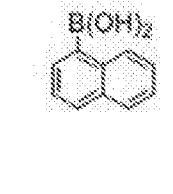
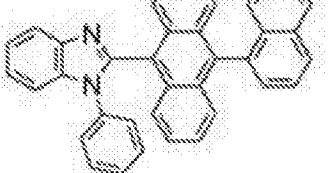
置于混合溶剂(150ml, 甲苯、乙醇和水体积比3:1:1), 氮气保护, 加入四三苯基膦钾(0.4g, 0.3mmol), 回流反应18h。反应结束后, 水洗, 分出有机相, 干燥浓缩后, 甲苯重结晶得到目标化合物001 (13.4g, $y=74\%$), 质谱值: 533.23。

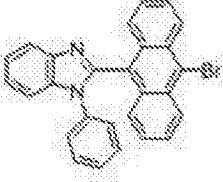

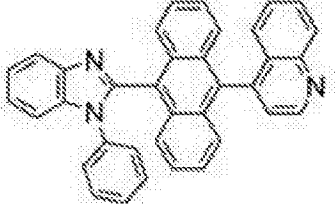
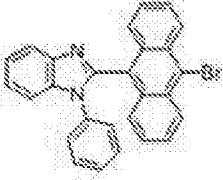

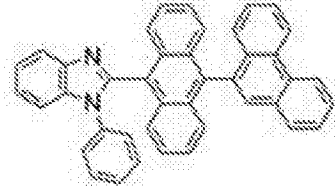
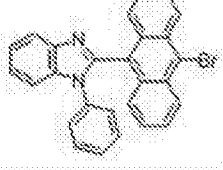

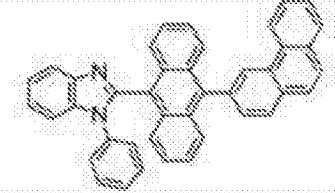
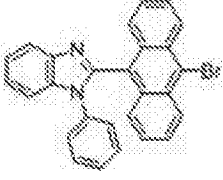

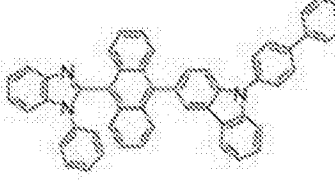
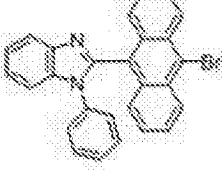

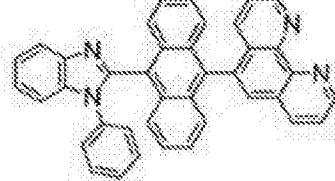
[0038] 实施例6

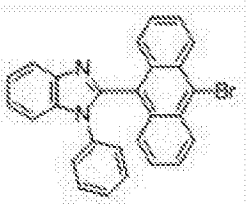
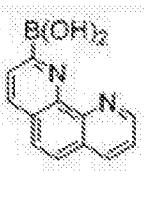
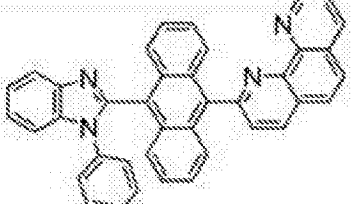
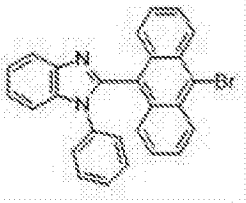
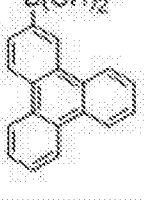
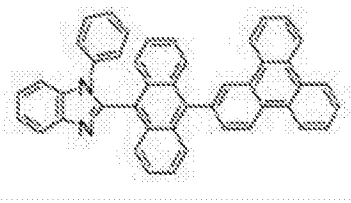
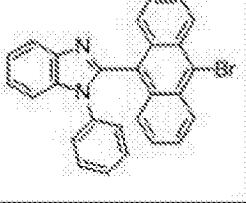
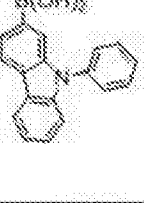
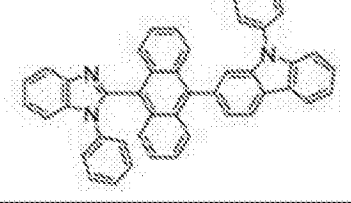
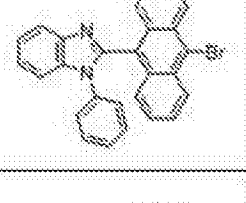
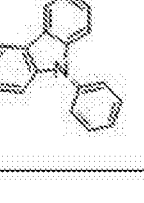
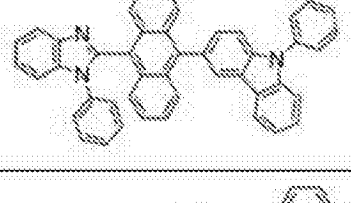
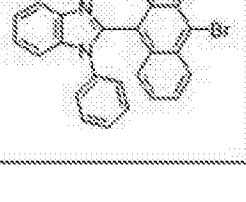
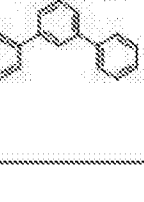
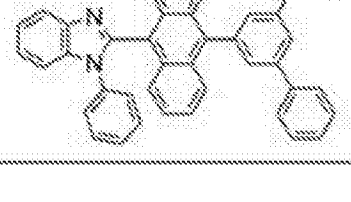
按照上述目标产物001的制备方法合成中间体002和040, 表3是本发明实施例6反应物质、生成物质及产率汇总。

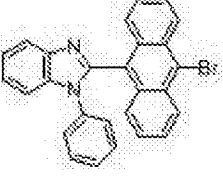
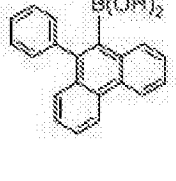
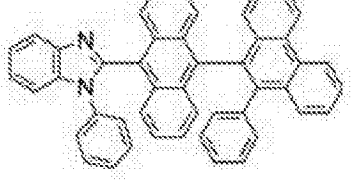
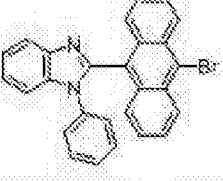
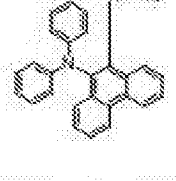
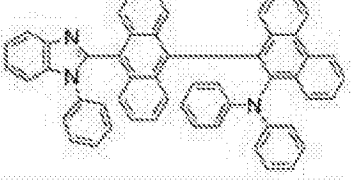
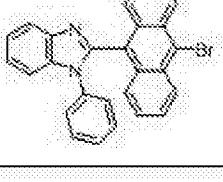
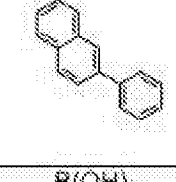
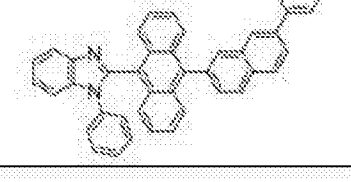
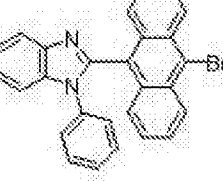
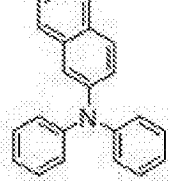
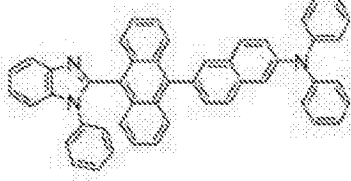
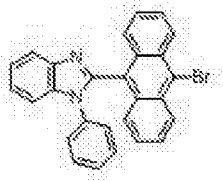
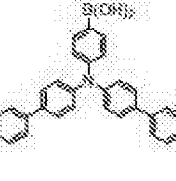
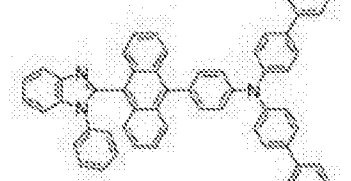
[0039] 表3 本发明实施例6反应物质、生成物质及产率汇总

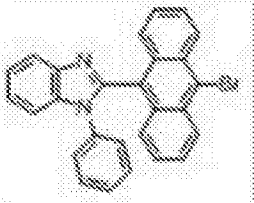
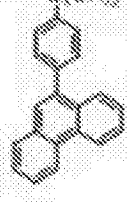
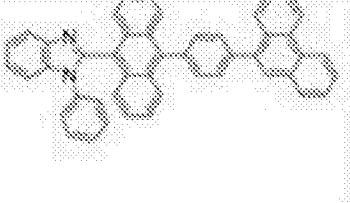
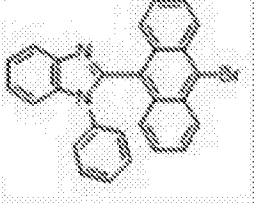

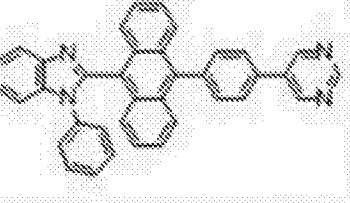
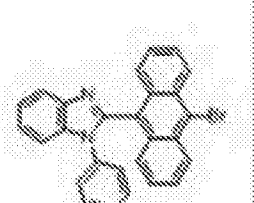

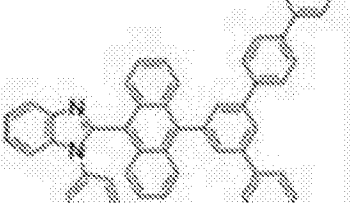
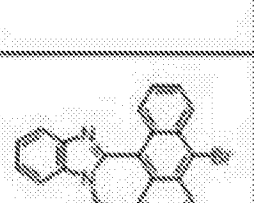

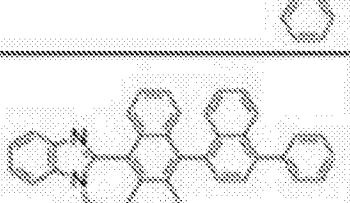
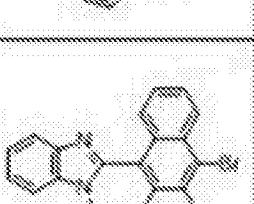

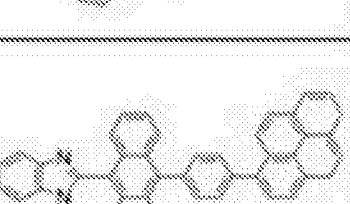
序号	反应物	目标产物	产率%	质谱
002			73	572.25
003			74	622.26
004			73	611.26
005			72	523.23

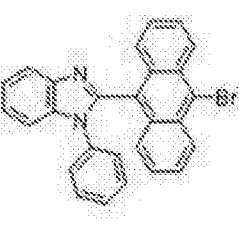
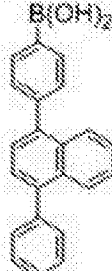
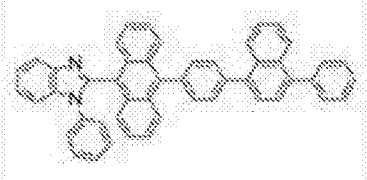
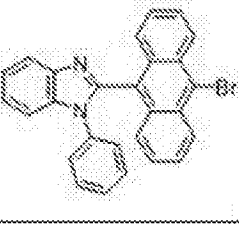
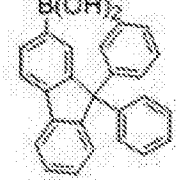
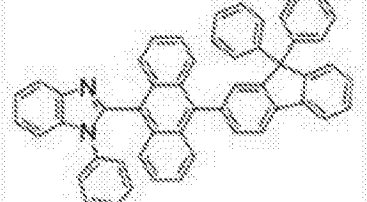
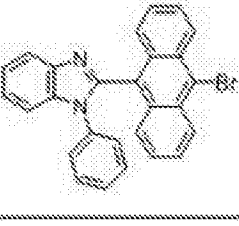
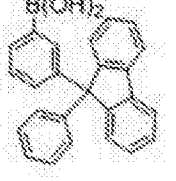
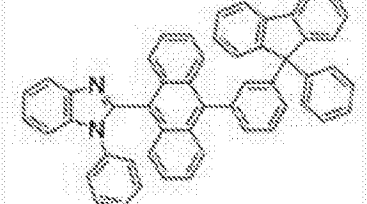
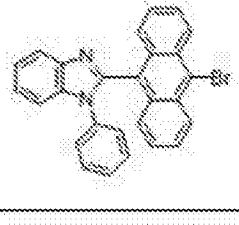
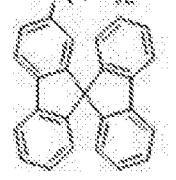
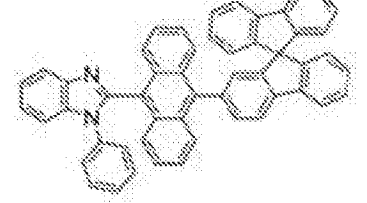
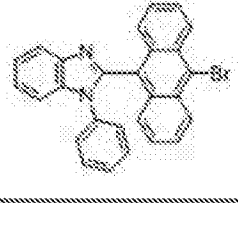
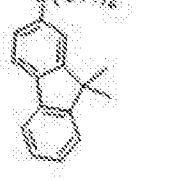
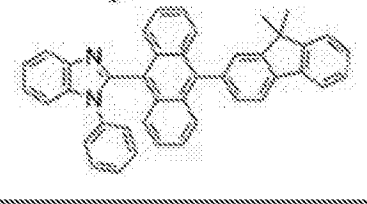
006				73	613.23
007				74	674.29
008				73	573.24
009				72	496.21
010				73	496.20

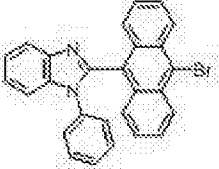
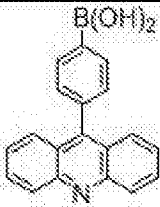
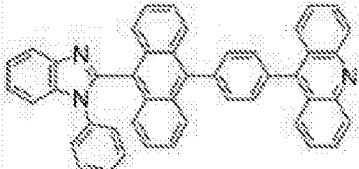
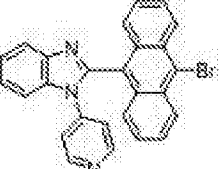
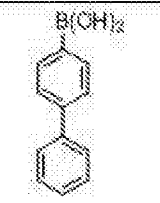
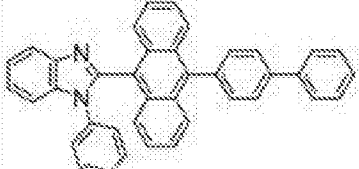
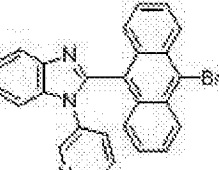
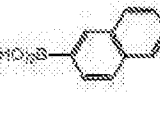
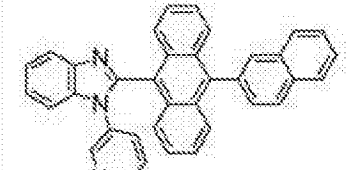
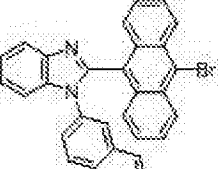
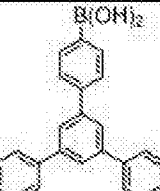
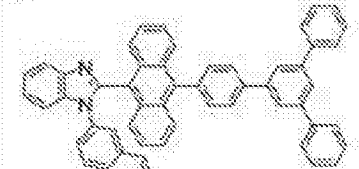
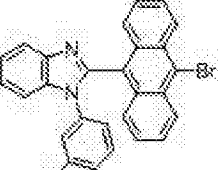
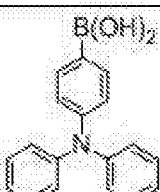
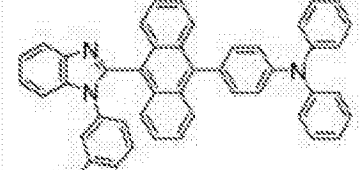
011				74	497.21
012				73	546.23
013				72	546.24
014				73	687.29
015				74	548.22

016				73	548.20
017				72	596.25
018				73	611.26
019				74	611.26
020				73	596.26

021				72	622.26
022				73	713.30
023				74	572.25
024				73	663.29
025				72	765.33

026				73	637.26
027				74	524.22
028				73	760.33
029				72	572.25
030				73	646.26

031		$B(OH)_2$ 		74	648.26
032		$B(OH)_2$ 		73	696.29
033		$B(OH)_2$ 		72	666.29
034		$B(OH)_2$ 		73	694.28
035		$B(OH)_2$ 		74	562.25

036				73	623.23
037				72	523.22
038				73	497.22
039				74	724.30
040				73	664.28

实施例7

将本发明实施例5~6制备的咪唑类化合物001~040分别配制成浓度为 1×10^{-6} mol/L的溶液,使用Edinburdh-FLS920设备,旋涂法制作成薄膜,分别测试了它们的发光效率,具体数据如下表4。

[0040] 表4 实施例5~6制备的化合物的发光效率

001	93.8%	65.0%
005	94.6%	64.2%
009	93.9%	64.6%
012	94.6%	64.9%
030	94.7%	64.9%
040	93.6%	64.5%

从表1的数据可以看出,本发明实施例制备得到的咪唑类衍生物在稀溶液中的发光效率为94.2%,薄膜中的发光效率达到64.68%。即本发明提供的咪唑类衍生物的发光效率较高,能够满足OLED的要求,我们发现这类材料是性能优良的有机电致发光材料,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

[0041] 实施例8

本实施例按照下述方法制备蓝色磷光有机电致发光器件:清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;在阳极ITO玻璃上旋涂PEDOT:PSS作为空穴注入层,转速为4000转/分钟,在空气中200℃退火5分钟,然后在氮气中200℃退火15分钟,厚度为28nm;在PEDOT:PSS层之上真空蒸镀空穴传输层TCTA,速率0.5nm/min,厚度为40nm。在空穴传输层TCTA之上,共同蒸镀发光层MCP和FIrpic,FIrpic所占质量比为8%,总体蒸发速率为1.0nm/min,厚度为10nm;在发光层MCP&FIrpic之上真空蒸镀电子传输层化合物采用的是制备例中表示的化合物C-1~C-62,速率0.5 nm/min厚度40nm;在电子传输层TPPB之上真空蒸镀LiF,速率厚度0.5nm;在LiF之上真空蒸镀阴极Al,厚度为120nm。器件的结构为ITO/PEDOT:PSS(28nm)/TCTA(40nm)/MCP:FIrpic8%(10nm)/化合物C-1~C-62(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(120nm)。采用DOV公司制造的EL蒸镀机进行真空蒸镀。测量采用KEITHLEY吉时利235型源测量单元,SpectrascanPR650光谱扫描色度计,以评价驱动电压,发光亮度,发光效率,发光颜色,结果列于表5中:

表5 实施例5~6制备的化合物制成器件的部分数据

电子传输材料	驱动电压 [V]	发光亮度 [cd/m ²]	发光效率 [Cd/A]	色坐标
038	5.1	1100	20.3	(0.17,0.37)
026	5.2	1102	20.5	(0.17,0.38)
035	5.3	1103	20.6	(0.18,0.36)
012	5.4	1101	20.3	(0.16,0.37)
030	5.5	1102	20.6	(0.16,0.37)
031	5.5	1103	20.4	(0.16,0.36)

应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。