



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114907322 B

(45) 授权公告日 2024.05.03

(21) 申请号 202210502538.7

C07D 403/10 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.09

H10K 85/60 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H10K 50/16 (2023.01)

申请公布号 CN 114907322 A

H10K 30/50 (2023.01)

H10K 30/85 (2023.01)

(43) 申请公布日 2022.08.16

H10K 10/46 (2023.01)

(73) 专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

(56) 对比文件

CN 104507932 A, 2015.04.08

地址 130012 吉林省长春市高新开发区硅谷新城生产力大厦A座19层

CN 109346614 A, 2019.02.15

CN 111620853 A, 2020.09.04

(72) 发明人 王辉 谢星冰 姜永吉 赵大斌

CN 113661582 A, 2021.11.16

CN 114171689 A, 2022.03.11

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11465

KR 20170134264 A, 2017.12.06

WO 2022010302 A1, 2022.01.13

专利代理师 符继超

审查员 唐凯翔

(51) Int. Cl.

C07D 403/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

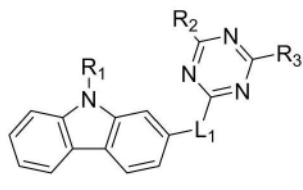
(54) 发明名称

一种含杂环结构的电子传输材料及其制备方法与应用

的有机电子传输材料,通过选择特定的杂环的配体结合,得到的有机化合物在用于有机电致发光器件后,使得器件的发光亮度提高,而且使用寿命长。

(57) 摘要

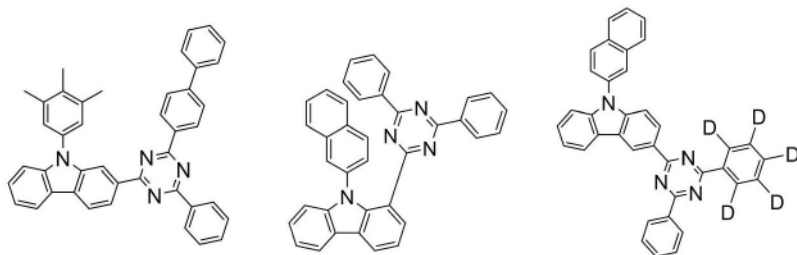
本发明公开了一种含杂环结构的电子传输材料,结构通式如式I所示:



其中, R₁、R₂和R₃分别

为氢、氘、卤素基团、氰基、硝基、氨基、C1~C40的烷基、C2~C40的烯基、C2~C40的炔基、C3~C40的环烷基、原子核数3至40的杂环烷基、C6~C60的芳基、原子核数5至60的杂芳基、C1~C40的烷氧基、C6~C60的芳氧基、C1~C40的烷基甲硅烷基、C6~C60的芳基甲硅烷基、C1~C40的烷基硼基、C6~C60的芳基硼基、C1~C40的磷基、C1~C40的氧化磷基和C6~C60的芳基胺基中的任意一种,或者与相邻基团形成缩合环。本发明提供

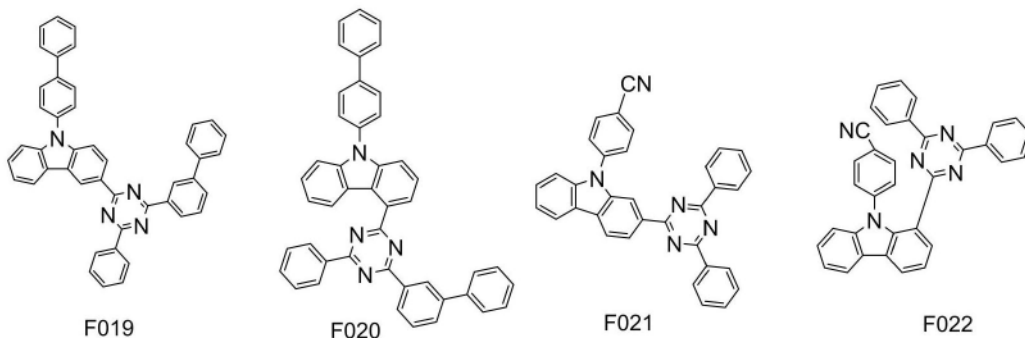
1. 一种含杂环结构的电子传输材料,其特征在于,所述电子传输材料的结构通式如下式F005、F010、F015、F019、F020、F021、F022、F028、F033、F036、F037、F038、F042、F049、F050、F053、F057、F060、F065、F071、F075、F082所示:



F005

F010

F015

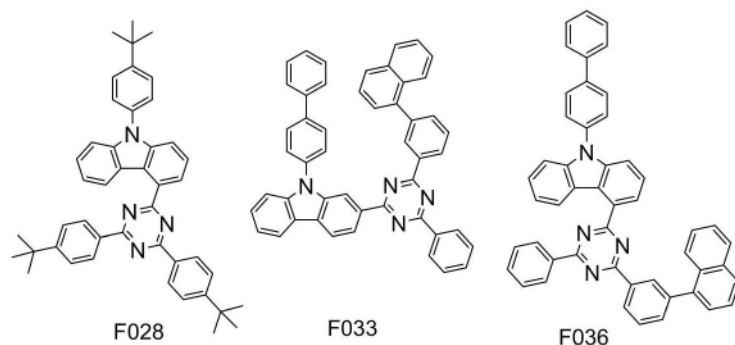


F019

F020

F021

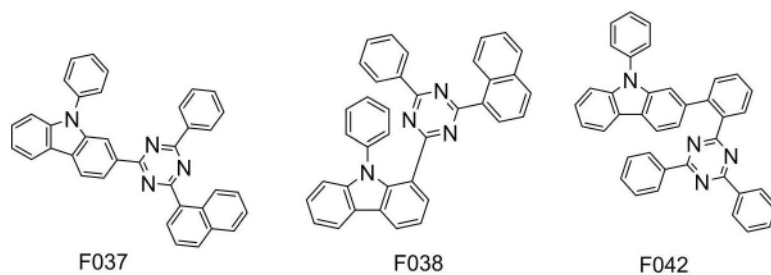
F022



F028

F033

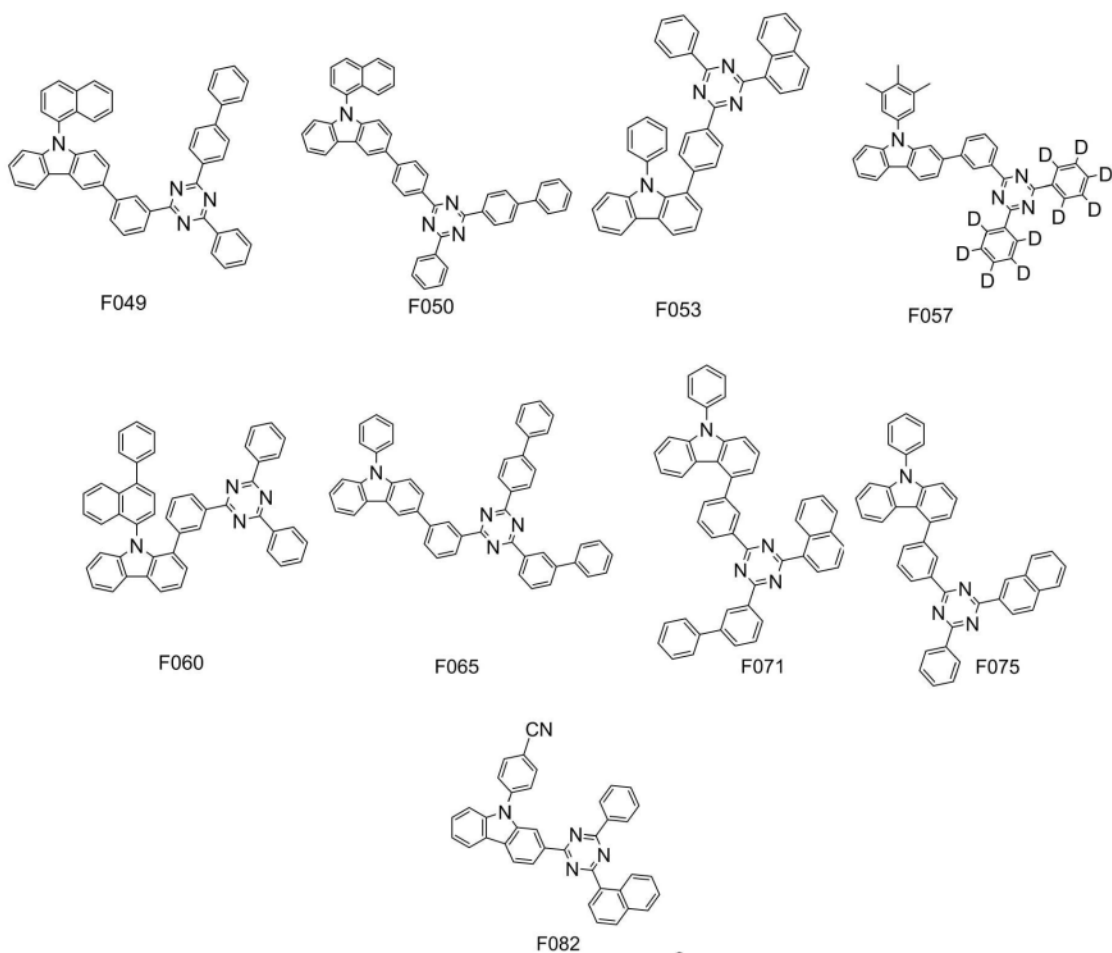
F036



F037

F038

F042



2. 一种含杂环结构的电子传输材料的应用,其特征在于,权利要求1所述的电子传输材料在制备有机电致发光器件中电子传输层的应用。

3. 一种有机电致发光器件,包括:第一电极、有机物层、第二电极;其特征在于,所述有机物层包含电子传输层,所述电子传输层包含权利要求1所述的电子传输材料。

一种含杂环结构的电子传输材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,更具体的说是涉及一种含杂环结构的电子传输材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光技术作为最新一代显示技术,由其制备的光电器件由于有着功耗低、响应速度快、宽视角、高分辨率、宽温度特性、质量轻以及可卷曲等特点而逐渐被大众认可,有机电致发光显示技术与传统的LCD显示方式不同,无需背光灯,采用非常薄的有机材料涂层和玻璃基板,当有电流通过时,这些有机材料就会发光。并且由有机电致发光显示屏幕可以做得更轻更薄,可视角度更大,能够显著节省电能。由于有机电致发光二极管(OLED)具有众多优势,OLED技术要比LCD技术应用范围更加广泛,可以延伸到电子产品领域、商业领域、交通领域、工业控制领域、医用领域当中,在加上近些年国际各大企业都在不断加强对OLED技术的研究,OLED技术得到了进一步的完善。

[0003] 目前,有机发光器件的材料主要存在寿命短的技术问题,而且发光效率和功率效率低以及驱动电压高,造成该类材料的使用成本增加,后期的使用对于市场的发展存在很大的障碍;现有的OLED器件中空穴传输材料的空穴迁移率一般远远大于电子传输材料的电子迁移率,是电子传输材料迁移率的100倍,这种载流子传输速率不平衡会带来器件性能的显著下降。因此,拥有较好的电子迁移率,才能够有效地将电子传输到远离阴极的复合区域。另外,电子传输材料要有较好的成膜性,否则在蒸镀时,不能形成均匀的薄膜,容易产生结晶,严重影响器件的效率和寿命。但是目前公开的发光材料,合成工艺要求比较高,并且制作的器件驱动电压或者发光效率都不理想。

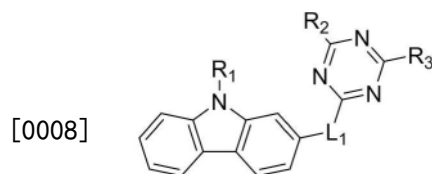
[0004] 因此,如何提供一种发光亮度高且寿命好的电子传输材料是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种含杂环结构的电子传输材料及其制备方法与应用,本发明提供的有机电子传输材料,通过选择特定的杂环的配体结合,得到的有机化合物在用于有机电致发光器件后,使得器件的发光亮度提高,而且使用寿命长,适于推广与应用。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种含杂环结构的电子传输材料,所述电子传输材料的结构通式如式I所示:



式 I

[0009] 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别为氢、氘、卤素基团、氰基、硝基、氨基、C1~C40的烷基、C2~

C40的烯基、C2~C40的炔基、C3~C40的环烷基、原子核数3至40的杂环烷基、C6~C60的芳基、原子核数5至60的杂芳基、C1~C40的烷氧基、C6~C60的芳氧基、C1~C40的烷基甲硅烷基、C6~C60的芳基甲硅烷基、C1~C40的烷基硼基、C6~C60的芳基硼基、C1~C40的膦基、C1~C40的氧化膦基和C6~C60的芳基胺基中的任意一种,或者与相邻基团形成缩合环;

[0010] L为单键、C6~C18的亚芳基和原子核数5至18的杂亚芳基中的任意一种。

[0011] 优选的,所述 R_1 、所述 R_2 和所述 R_3 分别为氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的C1~C10烷基、取代或未取代的C3~C15环烷基、取代或未取代的C3~C15杂环烷基、取代或未取代的C1~C10烷氧基、取代或未取代的C1~C15烷基氨基、取代或未取代的C6~C25芳基氨基、取代或未取代的C6~C20芳基和取代或未取代的C4~C20元杂芳基中的任意一种。

[0012] 优选的,所述烷基为直链烷基或支链烷基中的任意一种;

[0013] 所述环烷基和所述杂环烷基分别为单环、多环、螺环基任意一种,且所述杂环烷基上的碳原子可被至少一个杂原子取代;所述杂原子为N、O、S、Si、Se和Ge中的至少一种;

[0014] 所述芳基和杂芳基为单环基团或多环基团中的任意一种;其中,所述多环基团具有两个碳为两个邻接环共用的多个环,至少一个环是芳香族环,其它环为环烷基、环烯基、芳基和杂芳基中的至少一种;其中,杂原子为N、O、S、Si、Se和Ge中的至少一种。

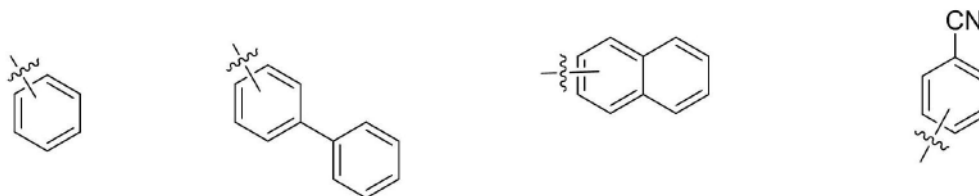
[0015] 优选的,所述烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基中的任意一种;

[0016] 所述环烷基为环丙基、环戊基、环己基和金刚烷基中的任意一种;

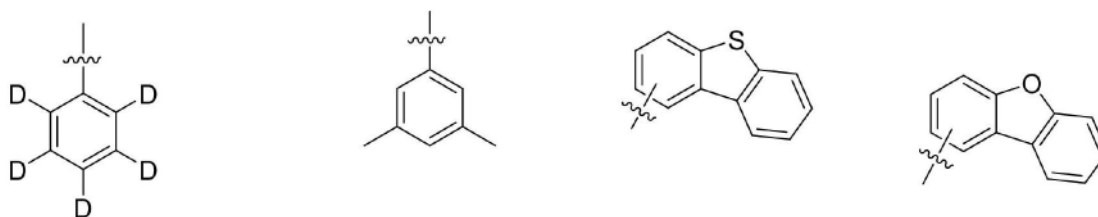
[0017] 所述芳基为苯、联苯、三联苯、萘、蒽、菲和芘中的任意一种;

[0018] 所述杂芳基为呋喃、噻吩、吡啶和三嗪中的任意一种。

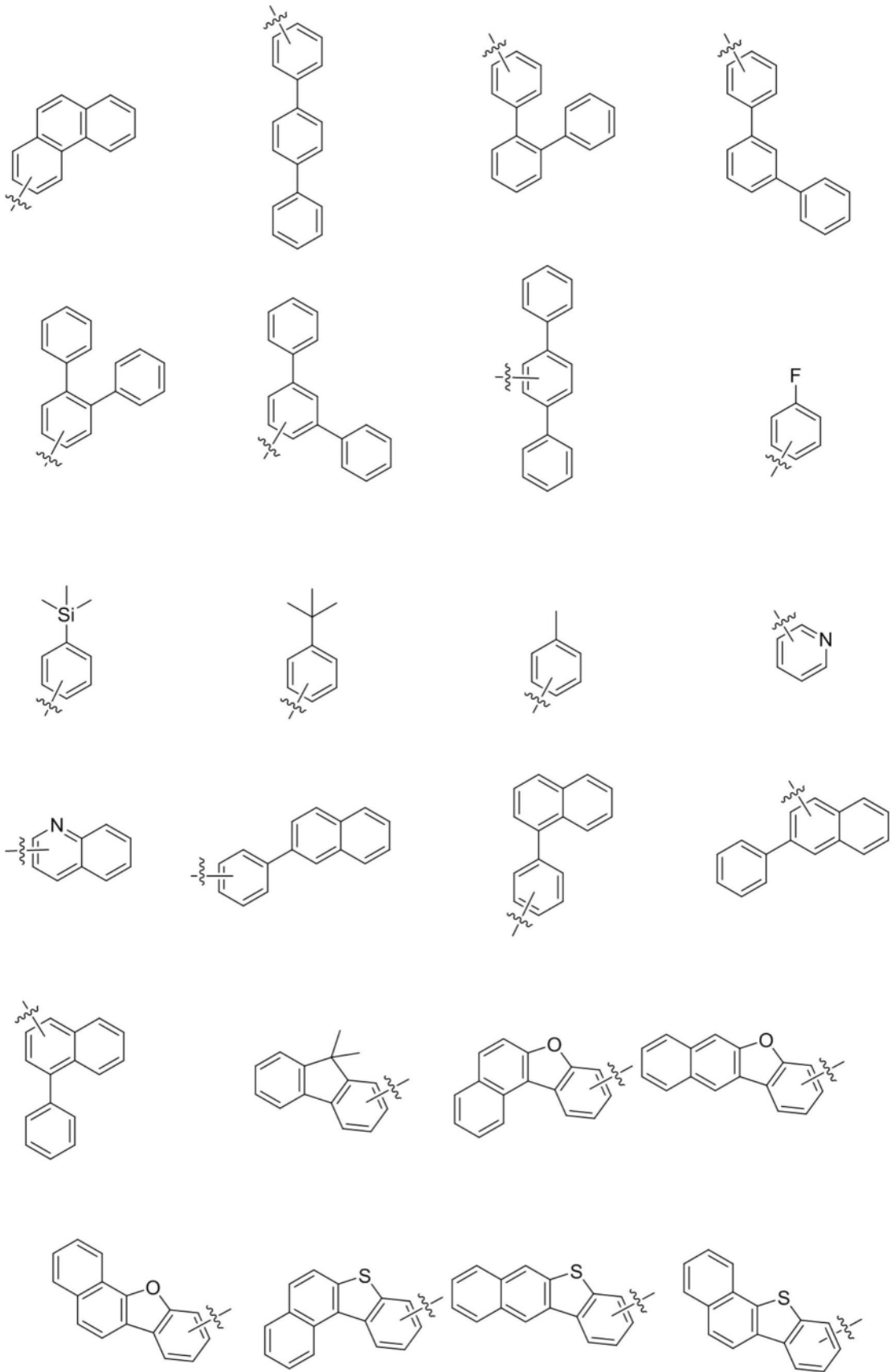
[0019] 优选的,所述 R_1 、所述 R_2 和所述 R_3 为如下结构式中的任意一种:

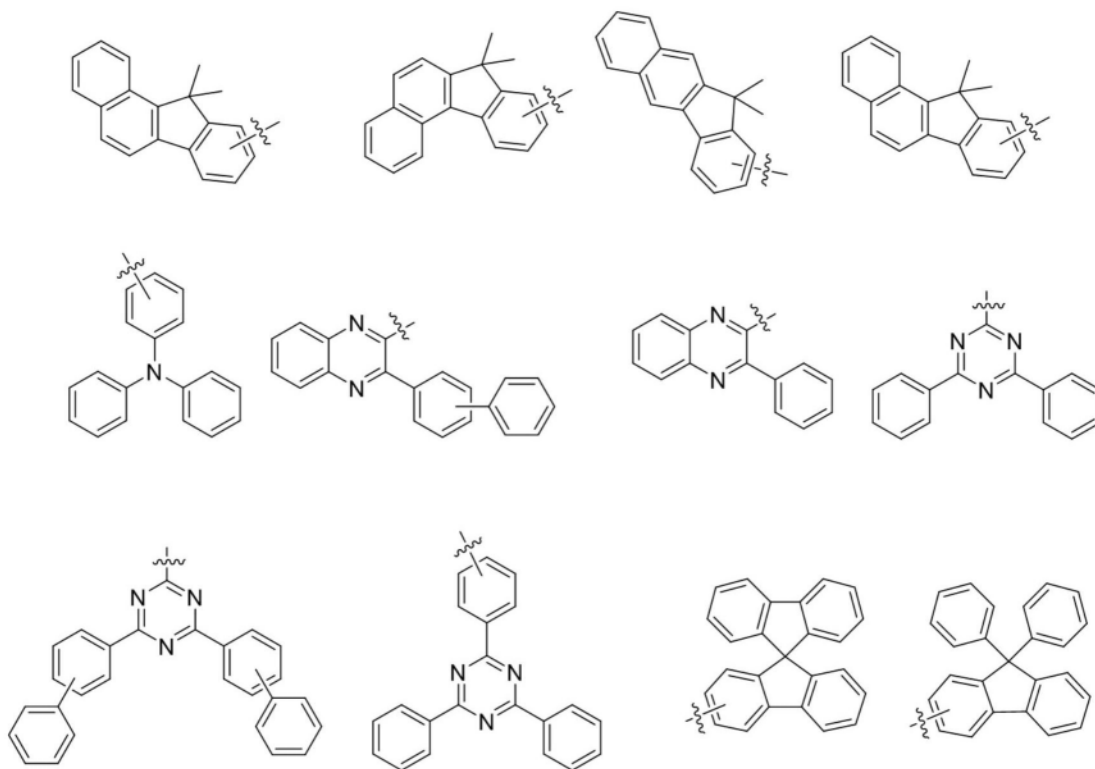


[0020]

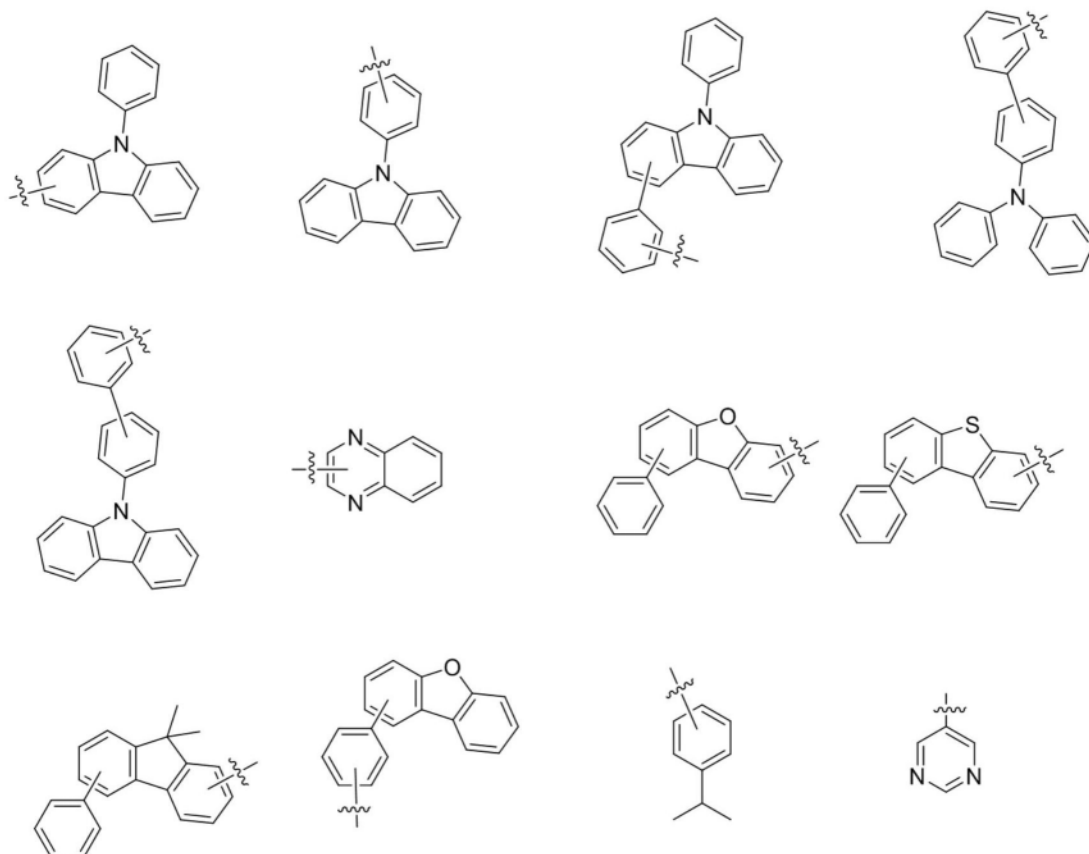


[0021]





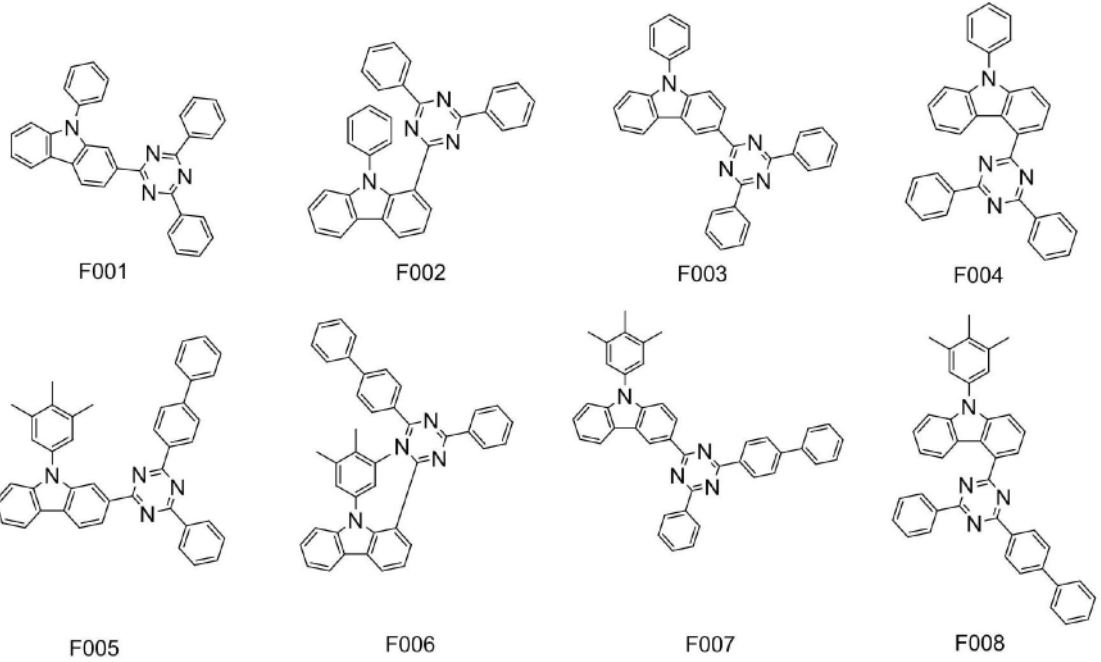
[0022]

[0023] 所述 --- 为基团连接位置。

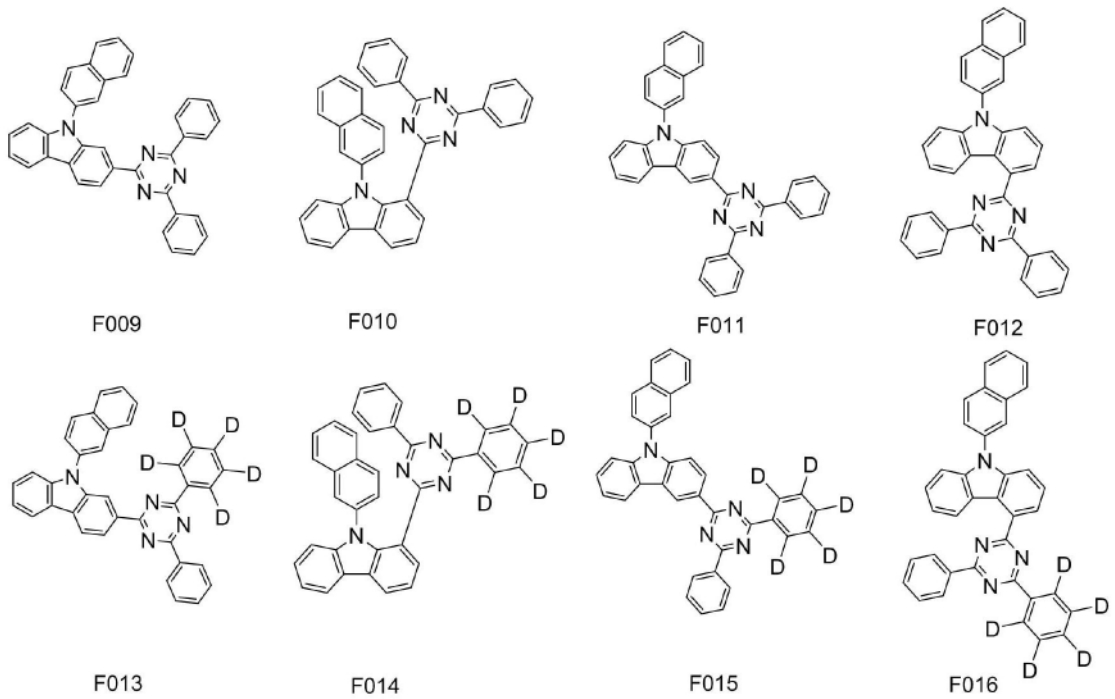
[0024] 需要说明的是,上述的“取代”是指与化合物的碳原子键合的氢原子变成另外的取代基,并且取代的位置没有限制,只要该位置为氢原子被取代的位置即可,即取代基可以取

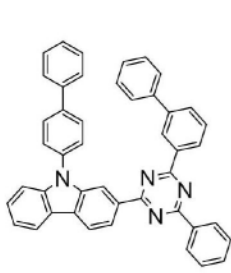
代的位置,并且当两个或更多个取代基取代时,两个或更多个取代基可以彼此相同或不同。

[0025] 优选的,所述电子传输材料结构式为式F001~F088所示中的任意一种:

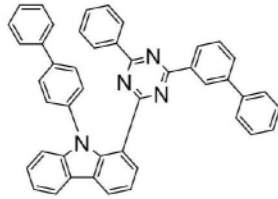


[0026]

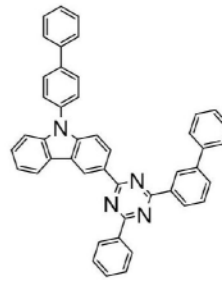




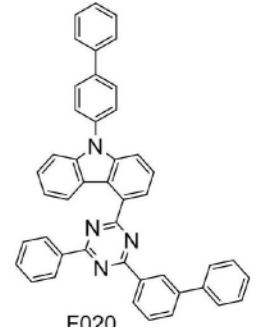
F017



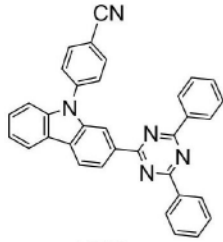
F018



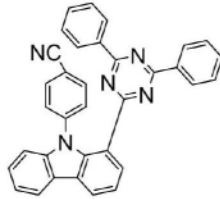
F019



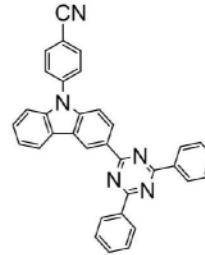
F020



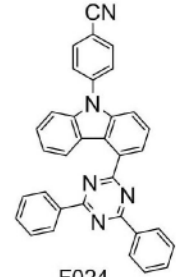
F021



F022

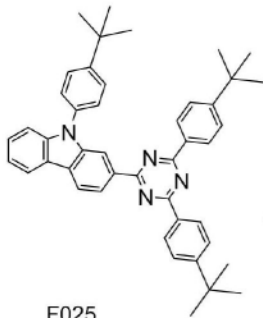


F023

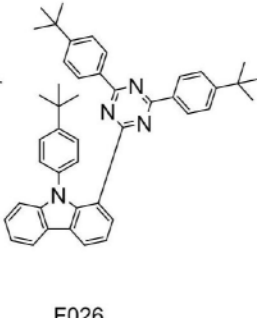


F024

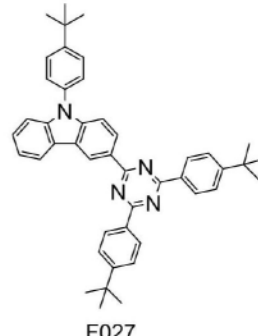
[0027]



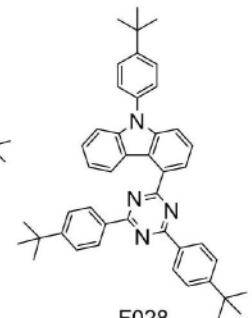
F025



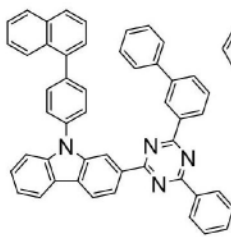
F026



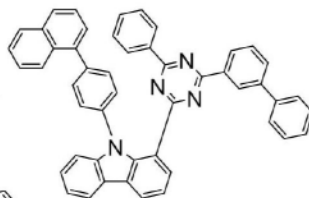
F027



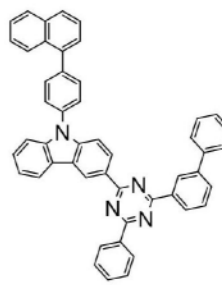
F028



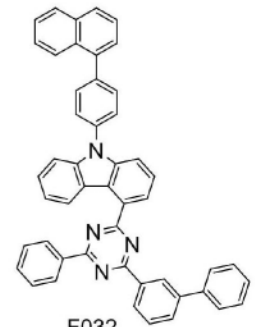
F029



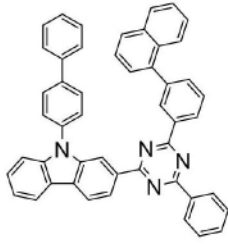
F030



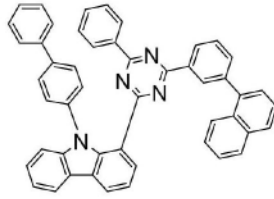
F031



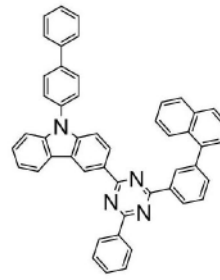
F032



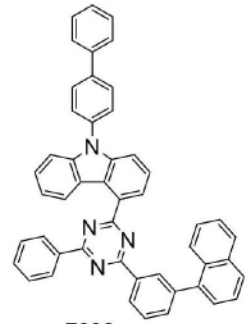
F033



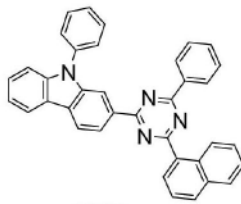
F034



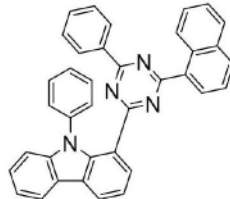
F035



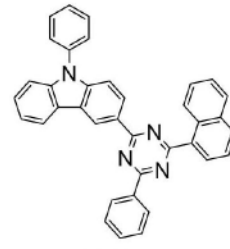
F036



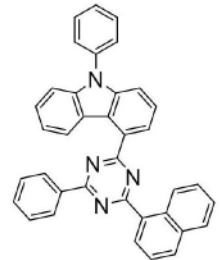
F037



F038

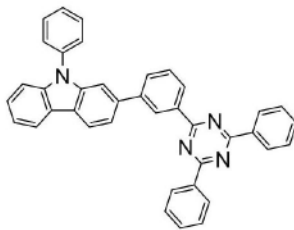


F039

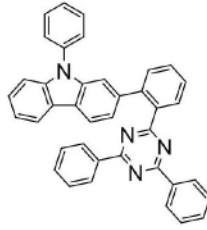


F040

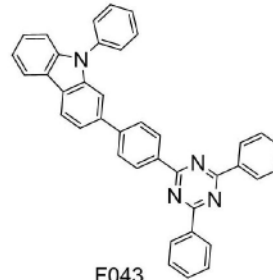
[0028]



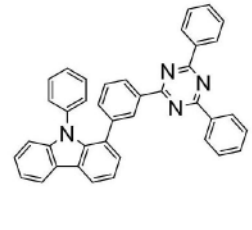
F041



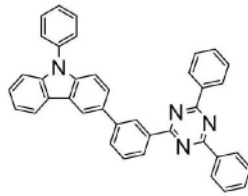
F042



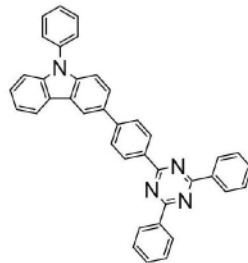
F043



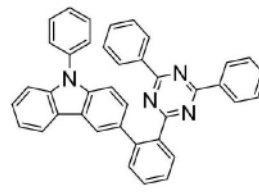
F044



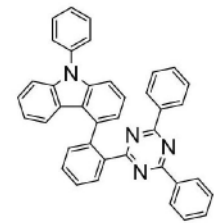
F045



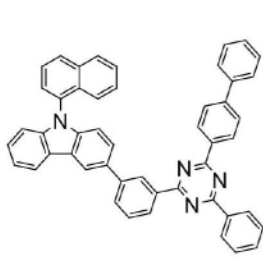
F046



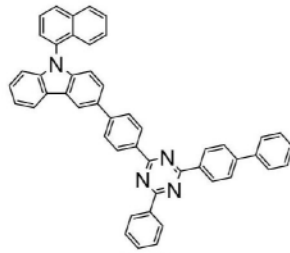
F047



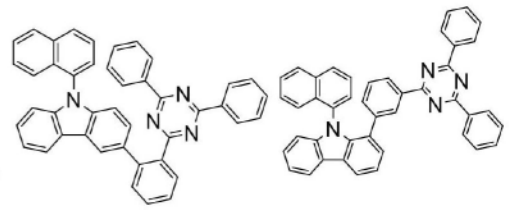
F048



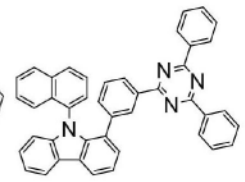
F049



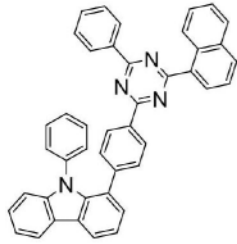
F050



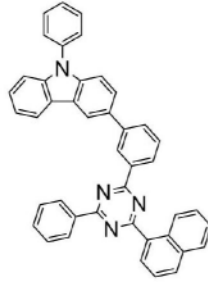
F051



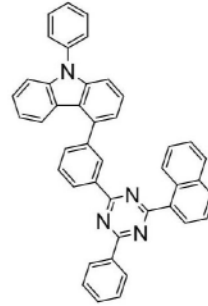
F052



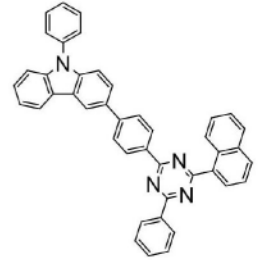
F053



F054

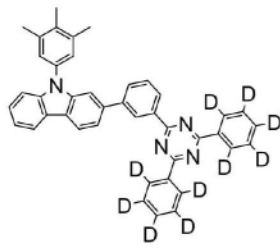


F055

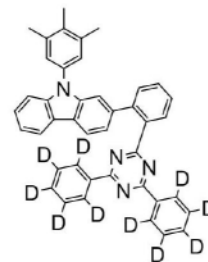


F056

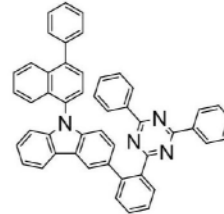
[0029]



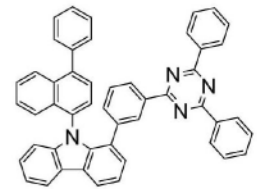
F057



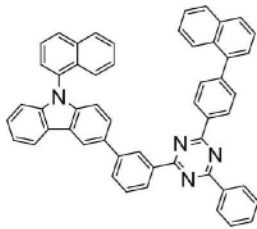
F058



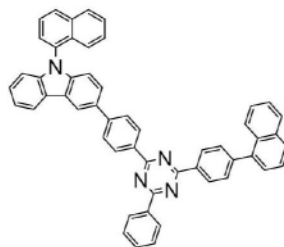
F059



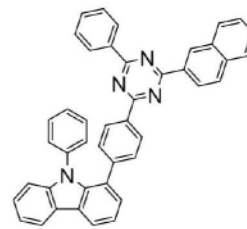
F060



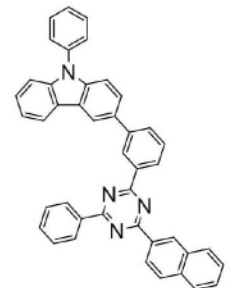
F061



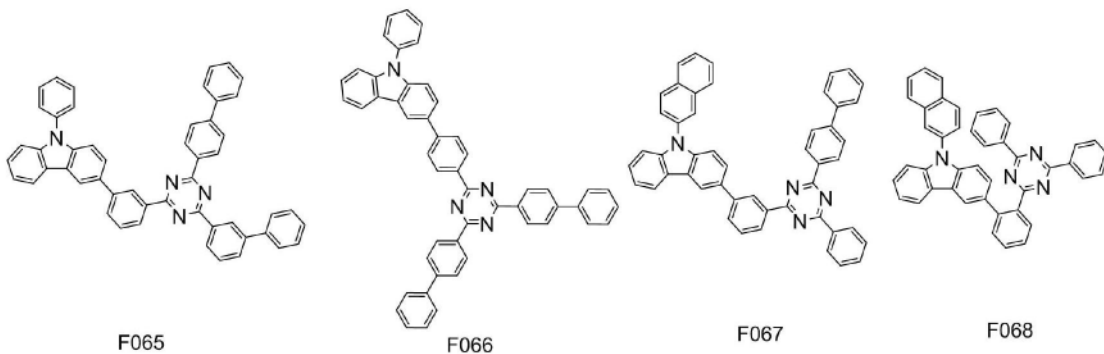
F062



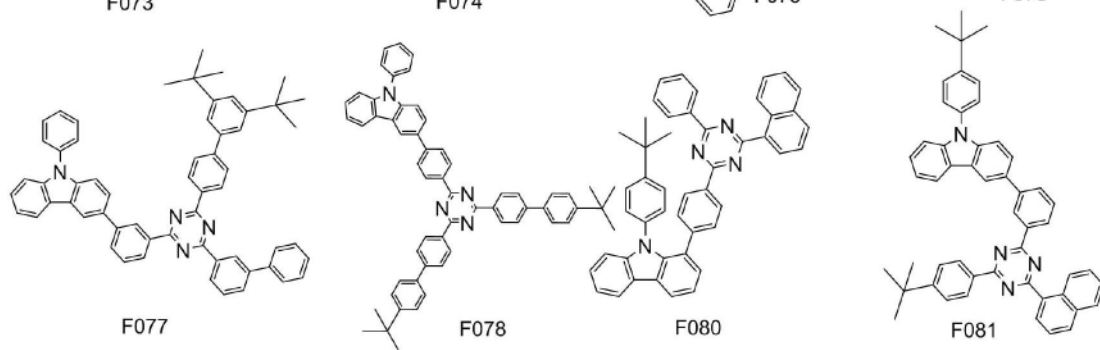
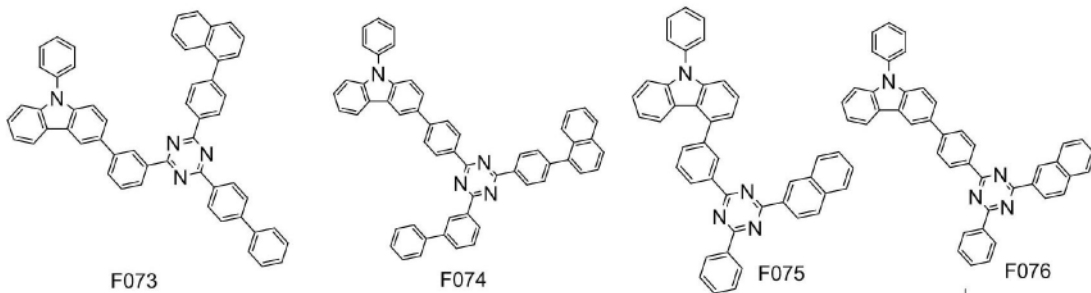
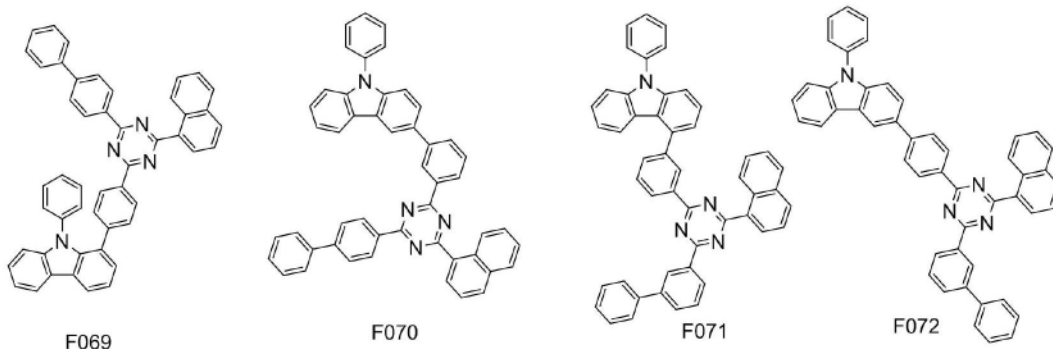
F063

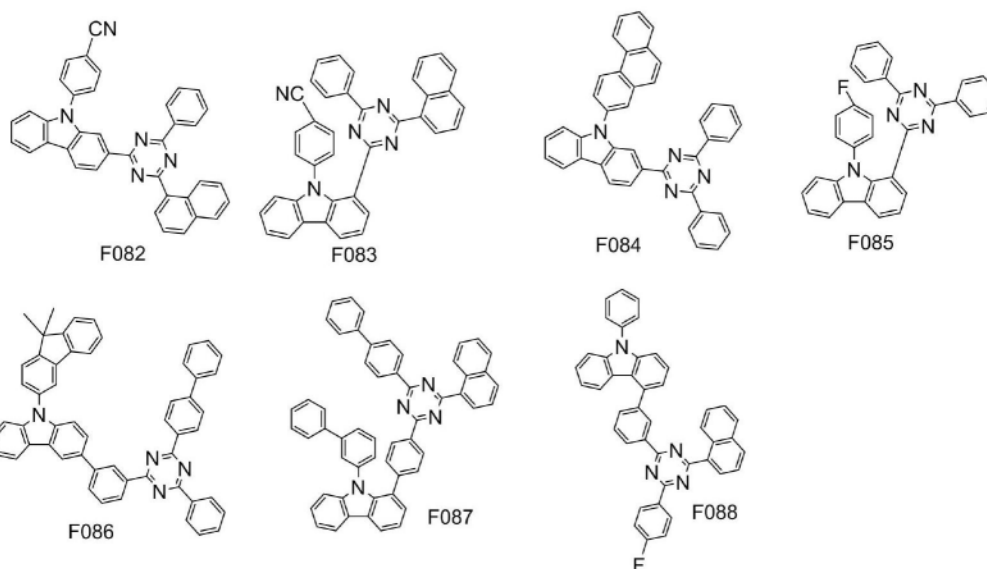


F064



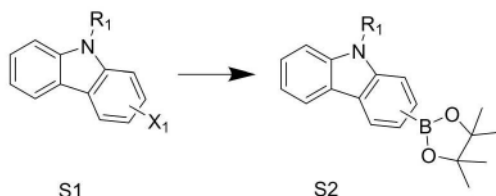
[0030]



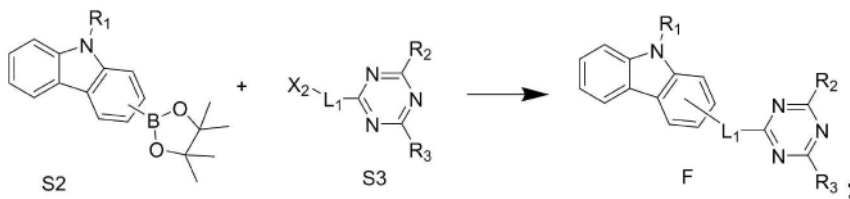


[0031]

[0032] 一种上述所述含三嗪和咪唑杂环结构的电子传输材料的制备方法,合成路径为:



[0033]



[0034] 制备方法包括如下步骤:

[0035] (1) 在氮气保护下,将原料S1、联硼酸频那醇酯和乙酸钾混合均匀,再依次加入二氧六环和催化剂后,加热反应,反应完毕后,依次经过降温、加水分液、萃取、抽滤、提纯和烘干后,得到中间体S2;

[0036] (2) 在氮气保护下,将所述S2、原料S3以及无水碳酸钾混合后依次加入甲苯、乙醇、水和催化剂,加热反应,反应完毕后,依次经过降温、抽滤、提纯和烘干即得一种含杂环结构的电子传输材料。

[0037] 优选的,所述S1、所述联硼酸频那醇酯和所述乙酸钾的摩尔比为1:1.5-3:2-3;

[0038] 所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钯或者2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯;所述原料S1和所述三(二亚苄基丙酮)二钯的摩尔比为1:0.01-0.1,所述原料S1和所述2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯的摩尔比为1:0.05-0.2;

[0039] 所述原料S1和所述二氧六环的摩尔体积为1mmol:3-20mL;

[0040] 所述加热的温度为90-130℃,所述反应的时间为20-30h;所述烘干的温度为90-120℃,所述柱层析采用硅胶柱层析,以二氯甲烷和石油醚按照1:1-15体积比混合作为溶剂。

[0041] 优选的,所述原料S1和所述联硼酸频那醇酯的摩尔比为1:2。

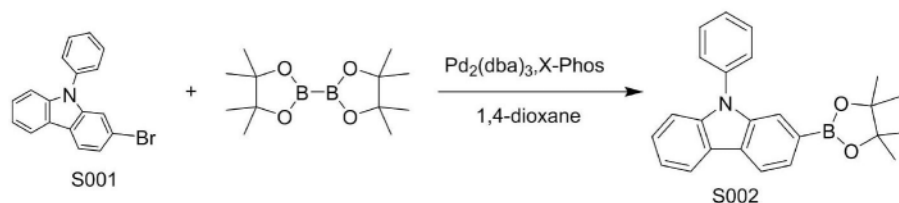
- [0042] 优选的,所述原料S1和乙酸钾的摩尔比为1:2.5。
- [0043] 优选的,所述原料S1和所述三(二亚苄基丙酮)二钯的摩尔比为1:0.01。
- [0044] 优选的,所述原料S1和所述2-二环己基磷-2,4,6-三异丙基联苯的摩尔比为1:0.08。
- [0045] 优选的,步骤(2)中:所述S2、所述S3、所述无水碳酸钾和所述催化剂的摩尔比为1:0.8-1:2-3:0.03-0.1;
- [0046] 所述S2、所述甲苯、所述乙醇和所述水的摩尔体积比为20mmol:100-150mL:100-150mL:50-75mL;
- [0047] 所述加热的温度为70-90℃,所述反应的时间为20-30h;所述烘干的温度为70-80℃;所述柱层析采用硅胶柱层析,以二氯甲烷和石油醚按照1:1-25体积比混合作为溶剂。
- [0048] 优选的,所述S2和所述S3的摩尔比为1:0.99。
- [0049] 优选的,所述S2和所述无水碳酸钾的摩尔比为1:2。
- [0050] 优选的,所述催化剂为四(三苯基膦)钯。
- [0051] 优选的,所述S2和所述四(三苯基膦)钯的摩尔比为1:0.03。
- [0052] 上述所述一种含杂环结构的电子传输材料的应用,上述所述的电子传输材料或者上述所述制备方法得到的所述电子传输材料在制备有机电致发光器件中的应用。
- [0053] 上述所述一种有机电致发光器件,包括:第一电极、有机物层、第二电极;其特征在于,所述有机物层包含上述所述的电子传输材料或者上述所述制备方法得到的所述电子传输材料。
- [0054] 优选的,所述有机物层包括发光层;所述发光层包括所述电子传输材料;
- [0055] 需要说明的是,有机物层还可包括空穴注入层、电子传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其中电子传输层包含式I的化合物。
- [0056] 优选的,所述的器件可以用于有机发光器件、有机太阳能电池、电子纸、有机感光体或有机薄膜晶体管中。
- [0057] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明的有益效果如下:本发明提供了一种含杂环结构的电子传输材料,本发明提供的有机电子传输材料,通过选择特定的杂环的配体结合,具有优良的电子传输特性和空穴迁移率、热稳定良好和不易结晶等优点,得到的有机化合物在用于有机电致发光器件后,使得器件的发光亮度提高,而且使用寿命长,适于推广与应用;同时本发明提供的电子传输材料的制备方法,工艺简单,且制备的产物收率纯度高。

具体实施方式

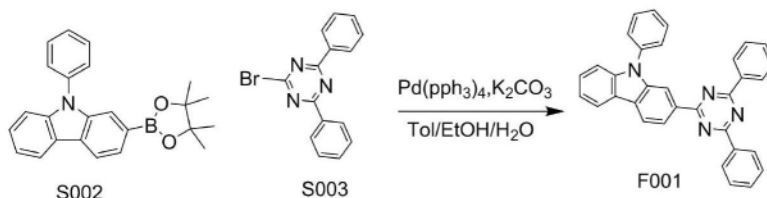
[0058] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0059] 实施例1

[0060] 制备化合物F001,其合成路线如下:



[0061]



[0062] 具体的制备方法包括以下步骤:

[0063] (1) 在氮气保护体系下,称取化合物S001 (10g, 31.04mmol),联硼酸频哪醇酯 (15.76g, 62.07mmol)、乙酸钾 (7.61g, 77.59mmol),向反应体系中加入1,4-二氧六环 (150mL),随后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.31mmol, 0.28g), X-phos (3.1mmol, 1.48g) 加热120℃,反应18小时,反应停止后体系冷却至室温,加入DCM萃取反应液,浓缩,得到化合物S002 (9.21g, 产率:80.36%);

[0064] (2) 在氮气保护体系下,称取化合物S002 (54.16mmol, 20g), S003 (59.58mmol, 18.60g),无水碳酸钾 (108.32mmol, 14.97g) 放入反应体系中,接着往反应体系中加入150ml 甲苯溶液,150ml乙醇,75ml纯净水,随后加入四(三苯基膦)钯 (1.62mmol, 1.88g),加热90℃,搅拌均匀并反应24小时,反应停止后体系冷却至室温,有沉淀析出,将沉淀抽滤,用无水乙醇冲洗烘干,得到固体粉末,用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂,用硅胶柱层析,滤液浓缩固体析出,得到F001 (20.23g, 产率:78.71%);

[0065] HPLC纯度:大于99.9%;

[0066] 质谱:计算值为474.18,测试值为474.57;

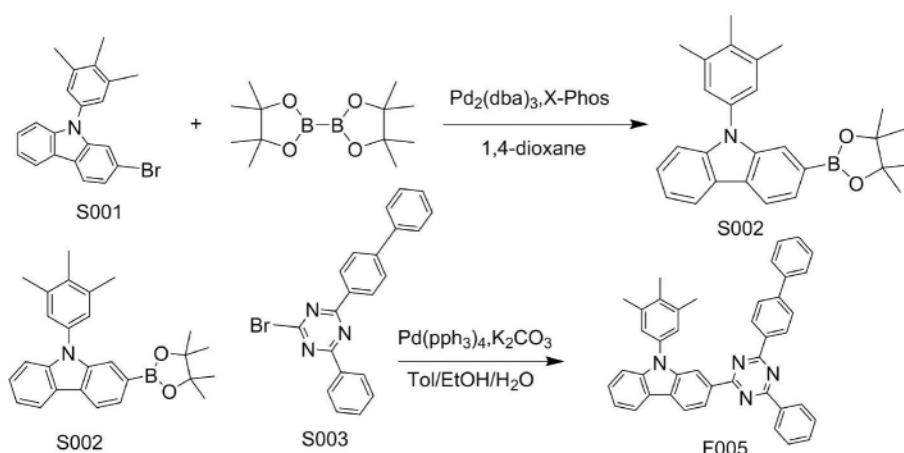
[0067] 元素分析:

[0068] 计算值C:83.52%;H:4.67%;N:11.81%;

[0069] 测试值C:83.51%;H:4.68%;N:11.81%。

[0070] 实施例2

[0071] 制备化合物F005,其合成如下:



[0072]

[0073] F005具体的制备方法包括以下步骤:

[0074] (1) 在氮气保护体系下,称取化合物S001 (20g, 54.90mmol), 联硼酸频哪醇酯 (27.88g, 109.80mmol)、乙酸钾 (13.47g, 137.25mmol), 向反应体系中加入1,4-二氧六环 (150mL), 随后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.55mmol, 0.5g), X-phos (5.49mmol, 2.62g) 加热120℃, 反应18小时, 反应停止后体系冷却至室温, 加入DCM萃取反应液, 浓缩, 得到固体粉末S002 (18.6g, 产率: 82.36%);

[0075] (2) 在氮气保护体系下, 称取化合物S002 (48.62mmol, 20g), S003 (53.48mmol, 20.77g), 无水碳酸钾 (97.24mmol, 13.44g) 放入反应体系中, 接着往反应体系中加入150ml 甲苯溶液, 150ml 乙醇, 75ml 纯净水, 随后加入四(三苯基膦)钯 (1.46mmol, 1.69g), 加热90℃, 搅拌均匀并反应24小时, 反应停止后体系冷却至室温, 有沉淀析出, 将沉淀抽滤, 用无水乙醇冲洗烘干, 得到固体粉末, 用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂, 用硅胶柱层析, 滤液浓缩固体析出, 得到F005 (22.37g, 产率: 77.62%)。

[0076] HPLC纯度: 大于99.9%;

[0077] 质谱: 计算值为592.26, 测试值为592.75;

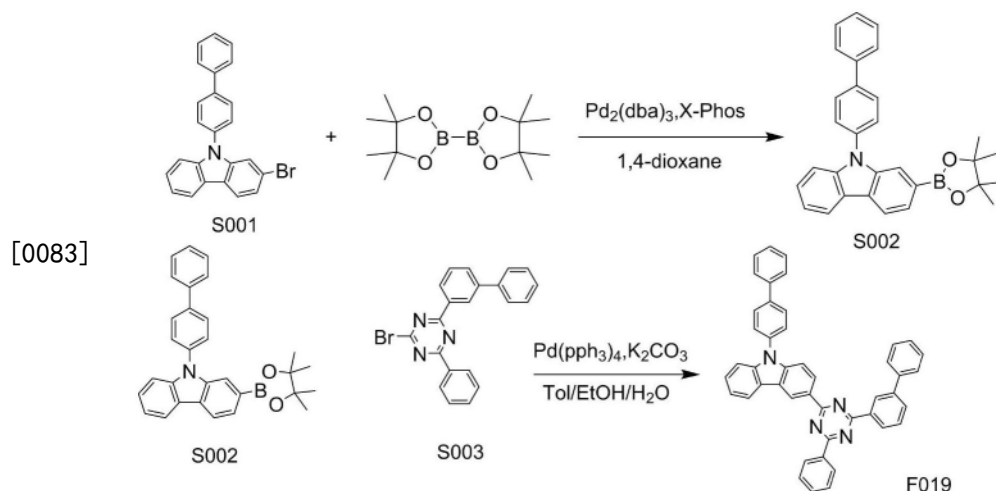
[0078] 元素分析:

[0079] 计算值C: 85.11%; H: 5.44%; N: 9.45%;

[0080] 测试值C: 85.13%; H: 5.42%; N: 9.45%。

[0081] 实施例3

[0082] 制备化合物F019, 其合成路线如下:



[0084] F019具体的制备方法包括以下步骤:

[0085] (1) 在氮气保护体系下,称取化合物S001 (50.21mmol, 20g), 联硼酸频哪醇酯 (100.43mmol, 25.5g)、乙酸钾 (125.53mmol, 12.32g), 向反应体系中加入1,4-二氧六环 (150mL), 随后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.5mmol, 0.46g), X-phos (5.02mmol, 2.39g) 加热120℃, 反应18小时, 反应停止后体系冷却至室温, 加入DCM萃取反应液, 浓缩, 得到固体粉末S002 (18.2g, 产率: 81.38%);

[0086] (2) 在氮气保护体系下, 称取化合物S002 (44.91mmol, 20g), S003 (49.4mmol, 19.18g), 无水碳酸钾 (89.81mmol, 12.41g) 放入反应体系中, 接着往反应体系中加入150ml 甲苯溶液, 150ml 乙醇, 75ml 纯净水, 随后加入四(三苯基膦)钯 (1.35mmol, 1.56g), 加热90℃, 搅拌均匀并反应24小时, 反应停止后体系冷却至室温, 有沉淀析出, 将沉淀抽滤, 用无水

乙醇冲洗烘干,得到固体粉末,用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂,用硅胶柱层析,滤液浓缩固体析出,得到F019(23.35g,产率:82.96%)。

[0087] HPLC纯度:大于99.9%;

[0088] 质谱:计算值为626.25,测试值为626.76;

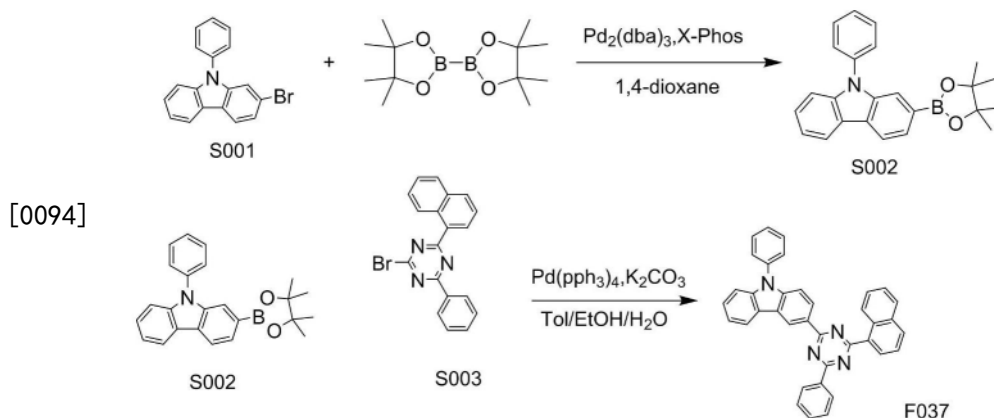
[0089] 元素分析:

[0090] 计算值C:86.24%;H:4.82%;N:8.94%;

[0091] 测试值C:86.26%;H:4.80%;N:8.94%。

[0092] 实施例4

[0093] 制备化合物F037,其合成路线如下:



[0095] F037具体的制备方法包括以下步骤:

[0096] (1) S002合成步骤同实施例1;

[0097] (2) 在氮气保护体系下,称取化合物S002(54.16mmol,20g),S003(59.85mmol,21.58g),无水碳酸钾(108.32mmol,14.97g)放入反应体系中,接着往反应体系中加入150ml甲苯溶液,150ml乙醇,75ml纯净水,随后加入四(三苯基膦)钯(1.62mmol,1.88g),加热90℃,搅拌均匀并反应24小时,反应停止后体系冷却至室温,有沉淀析出,将沉淀抽滤,用无水乙醇冲洗烘干,得到固体粉末,用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂,用硅胶柱层析,滤液浓缩固体析出,得到F037(21.63g,产率:76.12%)。

[0098] HPLC纯度:大于99.9%;

[0099] 质谱:计算值为524.20,测试值为524.63;

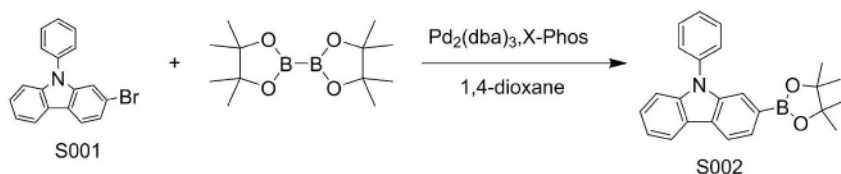
[0100] 元素分析:

[0101] 计算值C:84.71%;H:4.61%;N:10.68%;

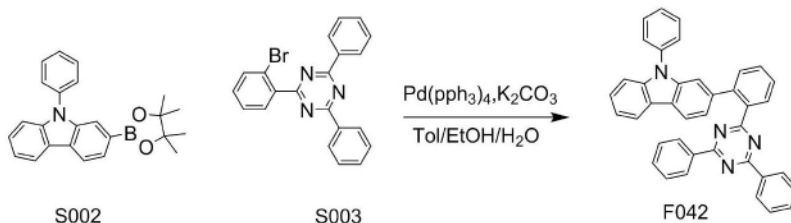
[0102] 测试值C:84.72%;H:4.60%;N:10.68%。

[0103] 实施例5

[0104] 制备化合物F042,其具体步骤如下:



[0105]



[0106] F042具体的制备方法包括以下步骤:

[0107] (1) S002合成方法同实施例1。

[0108] (2) 在氮气保护体系下,称取化合物S002 (54.16mmol, 20g), S003 (59.58mmol, 23.13g), 无水碳酸钾 (108.32mmol, 14.97g) 放入反应体系中,接着往反应体系中加入150ml 甲苯溶液,150ml乙醇,75ml纯净水,随后加入四(三苯基膦)钯 (1.62mmol, 1.88g), 加热90 °C,搅拌均匀并反应24小时,反应停止后体系冷却至室温,有沉淀析出,将沉淀抽滤,用无水乙醇冲洗烘干,得到固体粉末,用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂,用硅胶柱层析,滤液浓缩固体析出,得到F042 (23.81g, 产率:79.83%)。

[0109] HPLC纯度:大于99.9%;

[0110] 质谱:计算值为550.22,测试值为550.67;

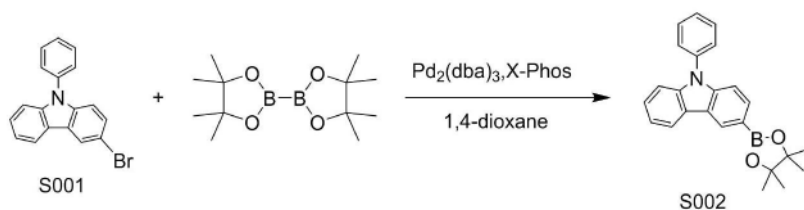
[0111] 元素分析:

[0112] 计算值C:85.07%;H:4.76%;N:10.17%;

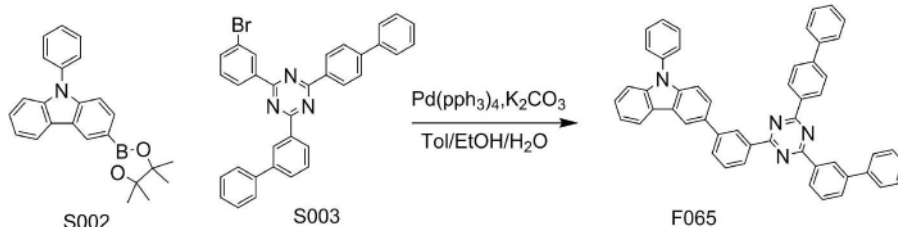
[0113] 测试值C:85.10%;H:4.74%;N:10.16%。

[0114] 实施例6

[0115] 制备化合物F065,其具体步骤如下:



[0116]



[0117] F065具体的制备方法包括以下步骤:

[0118] (1) 在氮气保护体系下,称取化合物S001 (62.07mmol, 20g), 联硼酸频哪醇酯 (124.14mmol, 31.53g)、乙酸钾 (155.18mmol, 15.23g), 向反应体系中加入1,4-二氧六环 (150mL), 随后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.62mmol, 0.57g), X-phos (6.21mmol, 2.96g) 加热120 °C, 反应18小时, 反应停止后体系冷却至室温, 加入DCM萃取反应液, 浓缩, 得到固体粉

末S002(17.82g,产率:77.74%);

[0119] (2) 在氮气保护体系下,称取化合物S002(54.16mmol,20g),S003(59.58mmol,32.2g),无水碳酸钾(108.32mmol,14.97g)放入反应体系中,接着往反应体系中加入150ml甲苯溶液,150ml乙醇,75ml纯净水,随后加入四(三苯基膦)钯(1.62mmol,1.88g),加热90℃,搅拌均匀并反应24小时,反应停止后体系冷却至室温,有沉淀析出,将沉淀抽滤,用无水乙醇冲洗烘干,得到固体粉末,用二氯甲烷和石油醚混合溶液做展开剂,用硅胶柱层析,滤液浓缩固体析出,得到F065(32.17g,产率:84.51%)。

[0120] HPLC纯度:大于99.9%;

[0121] 质谱:计算值为702.28,测试值为702.86;

[0122] 元素分析:

[0123] 计算值C:87.15%;H:4.88%;N:7.97%;

[0124] 测试值C:87.17%;H:4.87%;N:7.96%。

[0125] 实施例7-23

[0126] 按照实施例1中的合成方法,仅将相应反应物替换,可以合成实施例7-23的目标化合物,其质谱的结果如表1所示,

[0127] 表1实施例7-15的目标化合物的质谱的结果

实施例编号	化合物编号	FD-MS
实施例 7	F010	m/z=524.20 (C ₃₇ H ₂₄ N ₄ =524.63)
实施例 8	F015	m/z=529.23 (C ₃₇ H ₁₉ D ₅ N ₄ =529.66)
实施例 9	F020	m/z=626.25 (C ₄₅ H ₃₀ N ₄ =626.76)
实施例 10	F021	m/z=499.18 (C ₃₄ H ₂₁ N ₅ =499.58)
实施例 11	F022	m/z=499.18 (C ₃₄ H ₂₁ N ₅ =499.58)
实施例 12	F028	m/z=642.37 (C ₄₅ H ₄₆ N ₄ =642.89)
实施例 13	F033	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
[0128] 实施例 14	F036	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
实施例 15	F038	m/z=524.20 (C ₃₇ H ₂₄ N ₄ =524.63)
实施例 16	F049	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
实施例 17	F050	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
实施例 18	F053	m/z=600.23 (C ₄₃ H ₂₈ N ₄ =600.73)
实施例 19	F057	m/z=602.33 (C ₄₂ H ₂₂ D ₁₀ N ₄ =602.81)
实施例 20	F060	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
实施例 21	F071	m/z=676.26 (C ₄₉ H ₃₂ N ₄ =676.82)
实施例 22	F075	m/z=600.23 (C ₄₃ H ₂₈ N ₄ =600.73)
[0129] 实施例 23	F082	m/z=549.20 (C ₃₈ H ₂₃ N ₅ =549.64)

[0130] 此外,为了进一步说明本发明公开制备的咪唑类衍生物在电致发光器件中的应用效果,还进行了下述测试实验,具体如下:

[0131] 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者更多个有机物层,其中,所述有机物层的一个或更多个层包含有本发明化学式1所示的化合物;本发明化学式1所示化合物可以是单一形态或与其它物质混合存在于有机物层中;

[0132] 有机物层至少包括有机物层还可包括空穴注入层、电子传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其中电子传输层包含式I的化合物。

[0133] 器件实施例1

[0134] 利用发光化合物制备有机电致发光器件(OLED),所制备OLED器件的结构为:

[0135] ITO阳极/HIL/HTL/EML/HBL/ETL/EIL/阴极

[0136] 具体步骤为:

[0137] a、ITO阳极:将涂层厚度为1500Å的ITO(氧化铟锡)玻璃基板在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30min,再用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10min,洗涤结束后,用甲醇、丙酮、异丙醇依次超声波洗涤(每次洗涤5min),干燥,然后转移至等离子体清洗机内洗涤5min,再送至蒸镀机中,以该基板为阳极,在其上依次蒸镀其它功能层;

[0138] b、HIL(空穴注入层):真空蒸镀2-TNATA(即N1-(2-萘基)-N4,N4-二(4-(2-萘基(苯基)氨基)苯基)-N1-苯基苯-1,4-二胺) 600Å,形成空穴注入层;

[0139] c、HTL(空穴传输层):在空穴注入层上真空蒸镀NPB(即N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺) 200Å,形成空穴传输层;

[0140] d、EML(发光层):将主体发光材料BPO和Ba1q3掺杂剂以96:4的质量比共沉积到空穴传输层区域上形成约30nm厚度的发光层EML;

[0141] e、HBL(空穴阻挡层):在发光层上,真空蒸镀DPVBi 100Å,形成空穴阻挡层;

[0142] f、ETL(电子传输层):在空穴阻挡层上,真空蒸镀上述合成实施例1中的化合物F001 400Å,形成电子传输层;

[0143] g、EIL(电子注入层):在电子传输层上,真空蒸镀LiF 2Å,形成电子注入层;

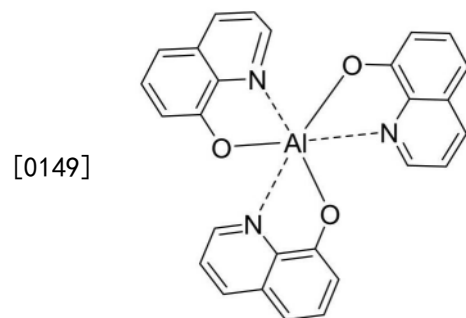
[0144] h、阴极:蒸镀Al 1500Å,形成阴极,即可得到有机电致发光器件。

[0145] 器件实施例2-23

[0146] 参照上述方法,将F001分别替换为F005、F010、F015、F019、F020、F021、F022、F028、F033、F036、F037、F038、F042、F049、F050、F053、F057、F060、F065、F071、F075、F082,制备得到相应化合物的有机电致发光器件。

[0147] 器件对比例1

[0148] 参照上述方法,将F001替换为Alq3,具体结构式如下:



[0150] 在6000(nits)亮度下对上述器件实施例1-15以及器件对比例1得到的有机电致发光器件的驱动电压、发光效率以及寿命进行表征,测试结果如下表2。

[0151] 表2器件实施例1-23和器件对比例1中有机电致发光器件检测结果

[0152]

有机电致 发光器件	主体 材料	驱动 电压 (V)	发光 效率 (cd/A)	寿命 T (95)
器件对比例 1	Alq3	6.00	16.8	88.8
器件实施例 1	F001	3.23	71.2	676
器件实施例 2	F005	3.34	69.3	629
器件实施例 3	F010	3.26	70.5	692
器件实施例 4	F015	3.82	76.3	762
器件实施例 5	F019	3.17	73.4	783
器件实施例 6	F020	3.62	69.4	771
器件实施例 7	F021	3.92	72.8	718
器件实施例 8	F022	3.44	69.8	709
器件实施例 9	F028	3.62	68.3	681
器件实施例 10	F033	3.74	73.7	774
器件实施例 11	F036	3.19	77.1	743
器件实施例 12	F037	3.26	73.1	696
器件实施例 13	F038	3.46	68.9	703
器件实施例 14	F042	3.34	69.6	699
器件实施例 15	F049	3.41	73.3	722
器件实施例 16	F050	3.25	70.9	759
器件实施例 17	F053	3.66	71.4	727
器件实施例 18	F057	4.01	73.4	686
器件实施例 19	F060	3.83	67.6	710
器件实施例 20	F065	3.64	72.1	739
器件实施例 21	F071	3.39	68.3	679
器件实施例 22	F075	3.76	76.8	764
器件实施例 23	F082	3.85	75.3	725

[0153] 由表2可以看出,与对比例1相比,本发明提供的器件的驱动电压为3.1-3.9V,明显小于对比例1的驱动电压,同时发光效率远远高于对比例1的发光效率,寿命(620-780)是对比例1的7-9倍,由此可知,使用本发明提供的化合物作为电子传输材料所制备的有机电致发光器件与使用比较化合物Alq3作为发光层材料所制备的有机电致发光器件相比,驱动电

明显降低,发光效率以及寿命得到显著提高。

[0154] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对于实施例公开的装置而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。

[0155] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。