



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109721619 B

(45) 授权公告日 2021.01.26

(21) 申请号 201711097019.2

(22) 申请日 2017.11.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109721619 A

(43) 申请公布日 2019.05.07

(66) 本国优先权数据
201711021962.5 2017.10.27 CN

(73) 专利权人 中节能万润股份有限公司
地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72) 发明人 陈海峰 李崇 张兆超 唐丹丹
张小庆

(74) 专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228
代理人 聂启新

(51) Int. Cl.
C07D 519/00 (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01)

C07D 491/153 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103571459 A, 2014.02.12
WO 2004101517 A1, 2004.11.25
WO 2005010081 A1, 2005.02.03
CN 106749320 A, 2017.05.31
William R. Dolbier, Jr.等.Synthesis of New Tetrafluorobenzo Heteroaromatic Compounds.《J. Org. Chem.》.1994,第59卷(第25期),第7688-7694页.
Wang, Zhiming等.Copper-Catalyzed Cascade Acylation/Coupling Cyclization Process for the Synthesis of Polycyclic Fused Imidazo[2,1-b][1,3]thiazinones.《Chinese Journal of Chemistry》.2011,第29卷(第12期),第2775-2780页.

审查员 董静楠

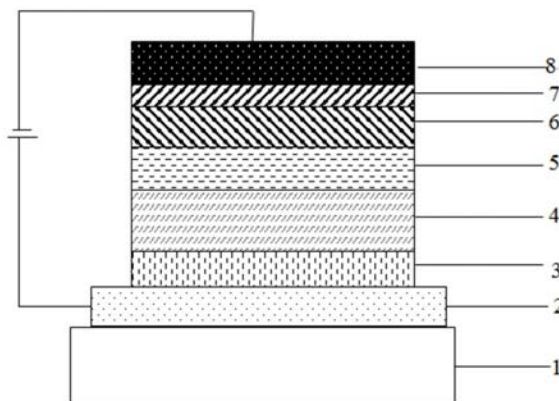
权利要求书2页 说明书27页 附图1页

(54) 发明名称

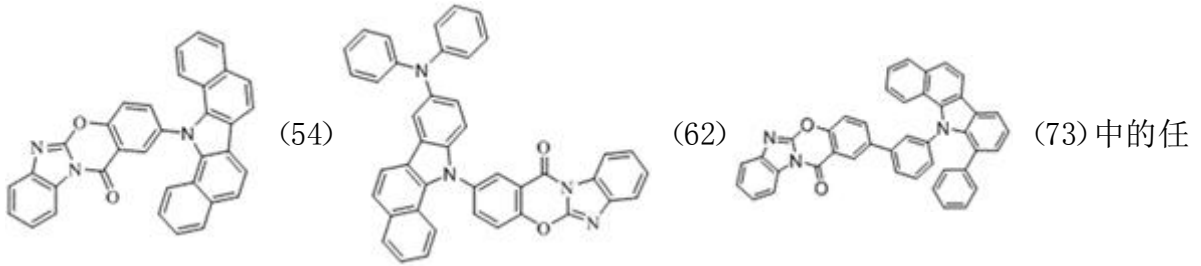
一种以苯并咪唑并酮为核心的化合物及其在OLED器件上的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种苯并咪唑并酮类化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该化合物以苯并咪唑并酮为核心,具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层主体材料使用时,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。



1. 一种以苯并咪唑并酮为核心的化合物,其特征在於所述化合物的具体结构式为:



一种。

2. 一种含有权利要求1所述化合物的有机电致发光器件,包括发光层,其特征在於,所述发光层含有所述的以苯并咪唑并酮为核心的化合物;

所述有机电致发光器件的结构包括:透明基板层(1)/ITO阳极层(2)/空穴注入层(3)/空穴传输层(4)/发光层(5)/电子传输层(6)/电子注入层(7)/阴极反射电极层(8);

空穴注入层(3)的材料为HAT-CN,厚度10nm;

空穴传输层(4)的材料为HT-8,厚度80nm;

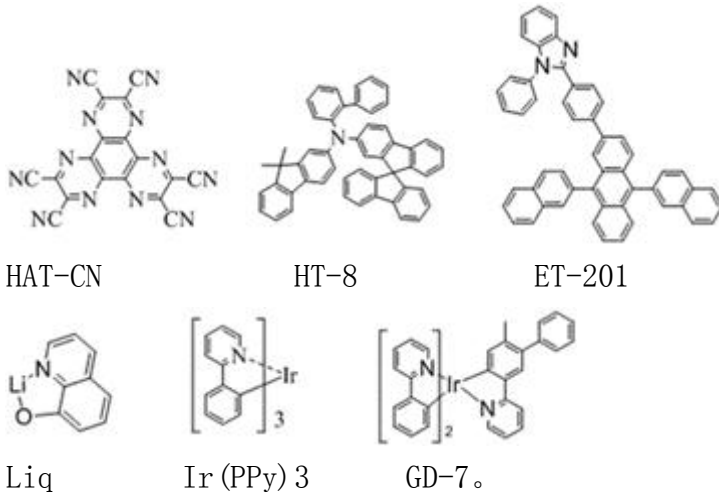
发光层(5)的材料为所述以苯并咪唑并酮为核心的化合物和GD-7按照90:10的重量比混掺,厚度30nm;

电子传输层(6)的材料为ET-201,厚度35nm;

电子注入层(7)的材料为Liq,厚度1nm;

阴极反射电极层(8)的材料为Al;

涉及到的材料结构式如下:



3. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件,其特征在於,具体制备过程如下:

透明基板层(1)为透明基材,所述透明基材为透明PI膜或玻璃;

对膜厚为150nm的ITO阳极层(2)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥,再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物;

在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层(2)上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的HAT-CN作为空穴注入层(3)使用;

紧接着蒸镀80nm厚度的HT-8作为空穴传输层(4);

上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层(5),其结构包括OLED发光

层(5)所使用以苯并咪唑并酮为核心的化合物作为主体材料,GD-7作为掺杂材料,掺杂材料掺杂比例为10%重量比,发光层膜厚为30nm;

在上述发光层(5)之后,继续真空蒸镀电子传输层材料为ET-201,该材料的真空蒸镀膜厚为35nm,此层为电子传输层(6);

在电子传输层(6)上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的Li_q层,此层为电子注入层(7);

在电子注入层(7)上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为80nm的铝层,此层为阴极反射电极层(8)使用。

4.一种权利要求2所述有机电致发光器件制成的照明或显示元件。

一种以苯并咪唑并酮为核心的化合物及其在OLED器件上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种苯并咪唑并酮类的化合物,以及其作为发光层主体材料在有机发光二极管上的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。

[0003] OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0004] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

[0005] 近年来,热激活延迟荧光(TADF)主体材料因具有平衡的空穴和电子载流子流,提高了电子和空穴的复合效率,进而有利于增强器件的发光效率,降低效率的滚降。同时,主体材料的给体和受体之间具有很强的分子内电荷转移,导致材料本身的重态能级被拉低,限制了其在工业化生产中的应用。目前双极性主体材料的研究热点在包含有给体受体的基础上,采用饱和原子切断给体受体之间的 π 共轭,进而提高其三重态能级。

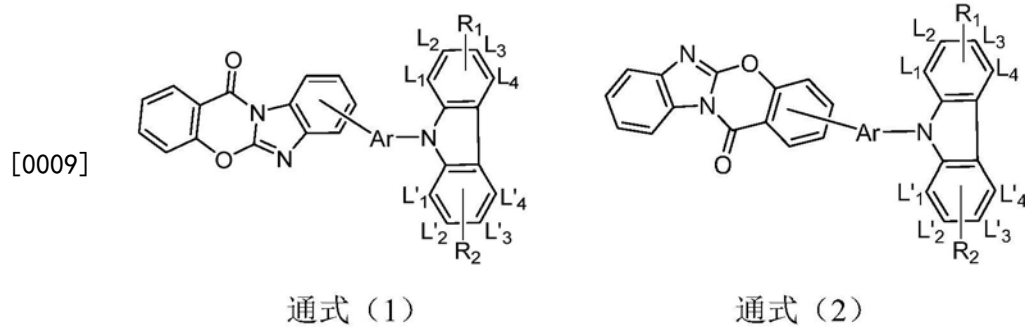
[0006] 就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种苯并咪唑并酮类的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物以苯并咪唑并酮类为核心,作为发光层主体材料应用于有机发光二极管,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制

造企业的要求。本发明的技术方案如下：

[0008] 一种以苯并咪唑并酮为核心的化合物，所述化合物的结构如通式(1)或通式(2)所示：

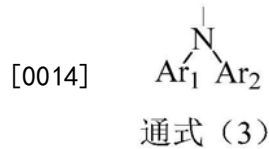


[0010] 通式(1)、通式(2)中,Ar表示为单键、亚苯基或亚联苯基的一种；

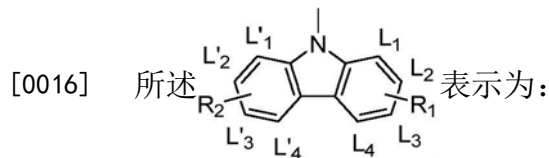
[0011] 通式(1)、通式(2)中,R₁、R₂分别独立的表示为氢原子、苯基、萘基、二联苯基、三联苯基、二苯并呋喃、9,9-二甲基芴、9,9-二苯基芴或N-苯基咪唑；R₁、R₂相同或不同；R₁、R₂不同时为氢原子；

[0012] R₁、R₂分别通过C-C单键或C-N单键与通式(1)或通式(2)中的咪唑环相连；R₁、R₂也可以采用并环形式通过C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键、C_{L3}-C_{L4}键、C_{L4}-C_{L5}键、C_{L'1}-C_{L'2}键、C_{L'2}-C_{L'3}键、C_{L'3}-C_{L'4}键或C_{L'4}-C_{L'5}键连接在通式(1)或(2)所示结构上。

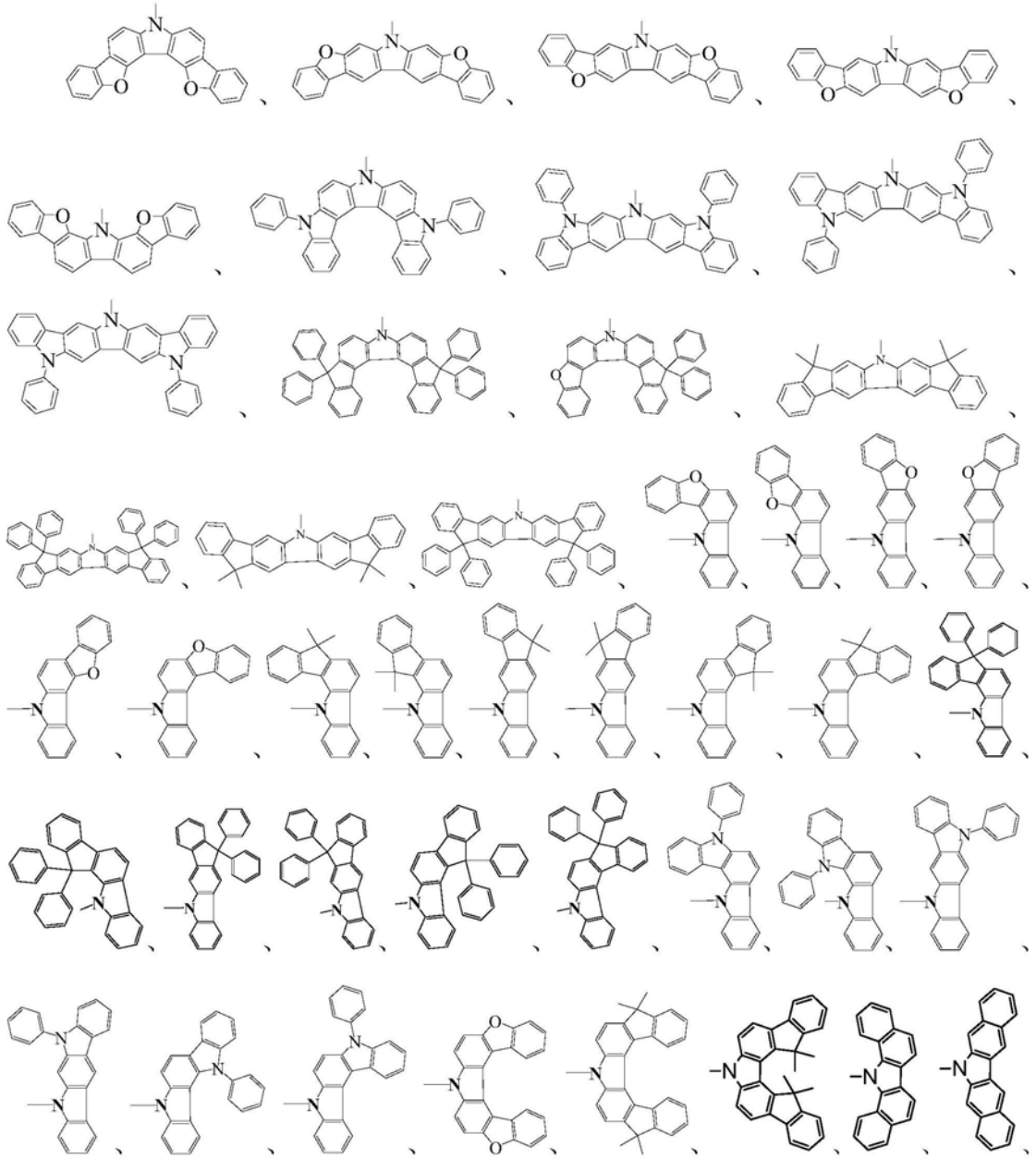
[0013] 所述R₁、R₂表示为通式(3)所示结构：



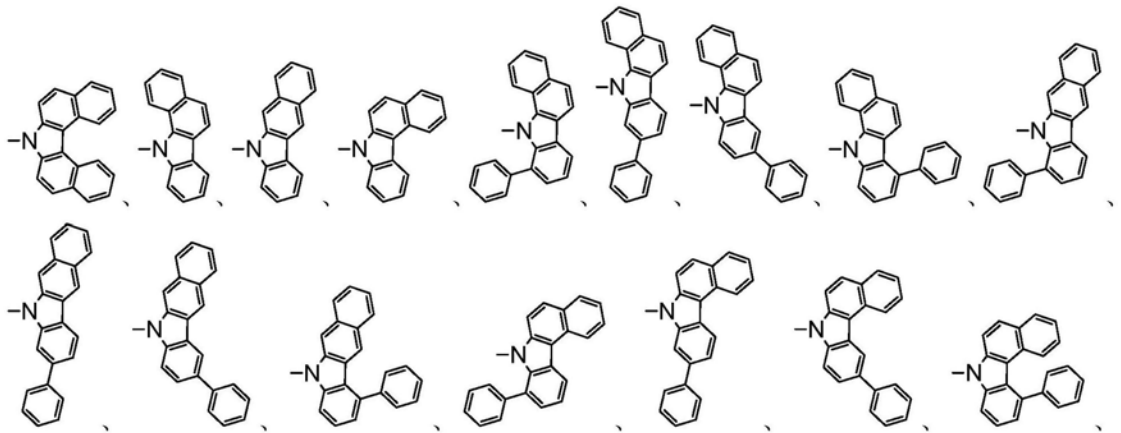
[0015] 通式(3)中,Ar₁、Ar₂分别独立的表示为苯基、萘基、二联苯基、三联苯基、二苯并呋喃、9,9-二甲基芴或N-苯基咪唑中的一种。

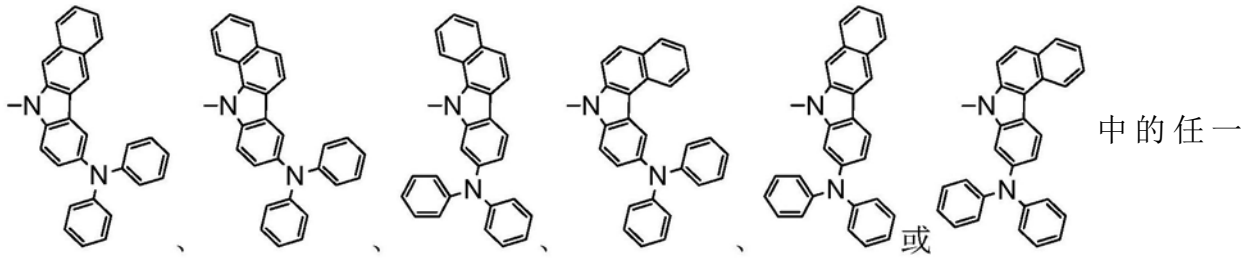


[0017]



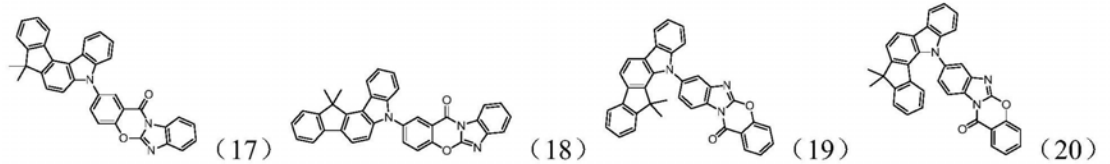
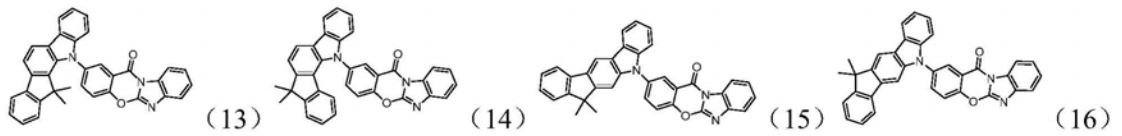
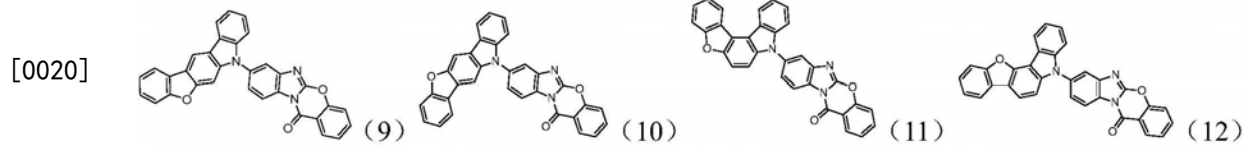
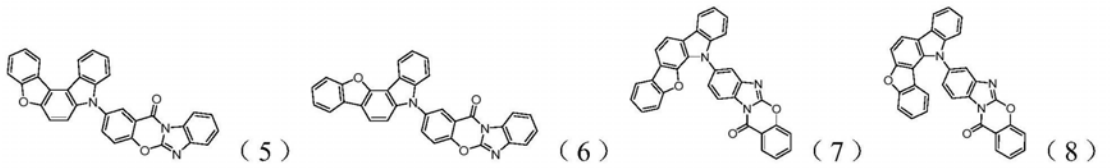
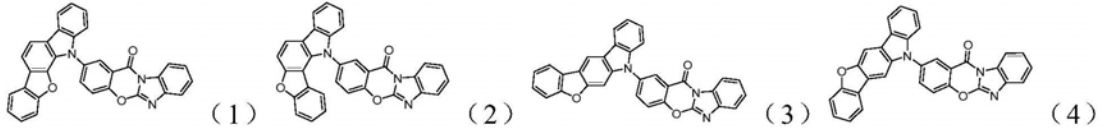
[0018]

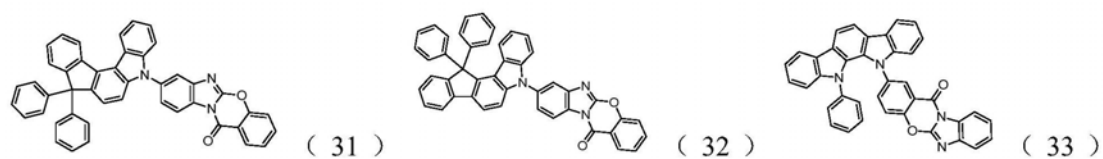
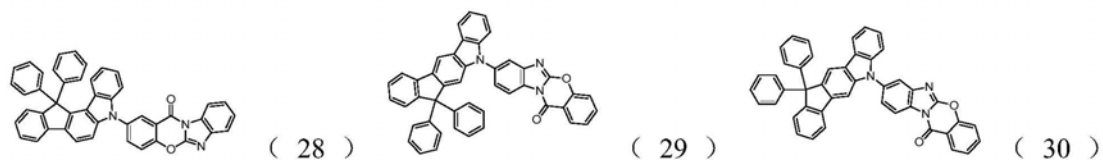
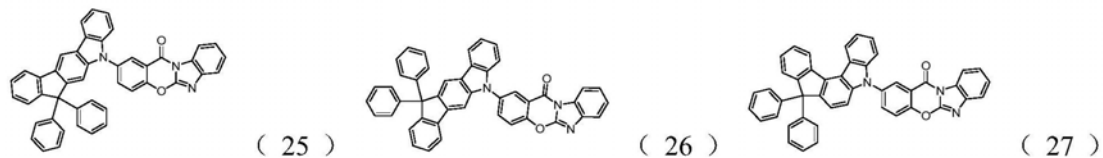
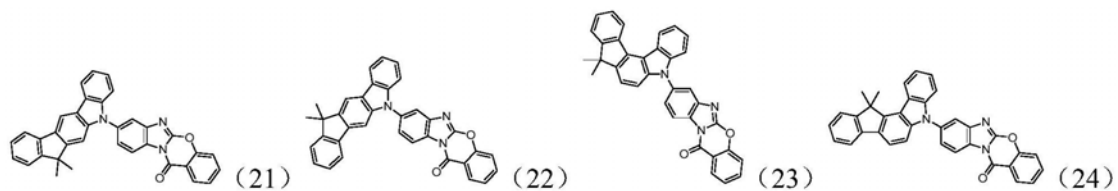




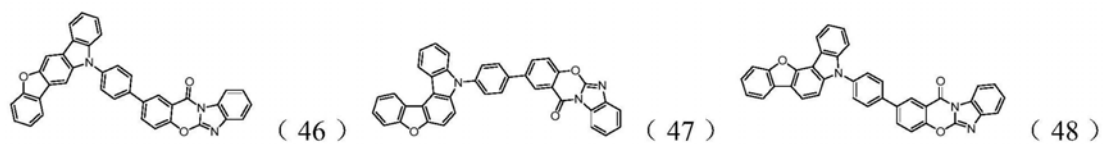
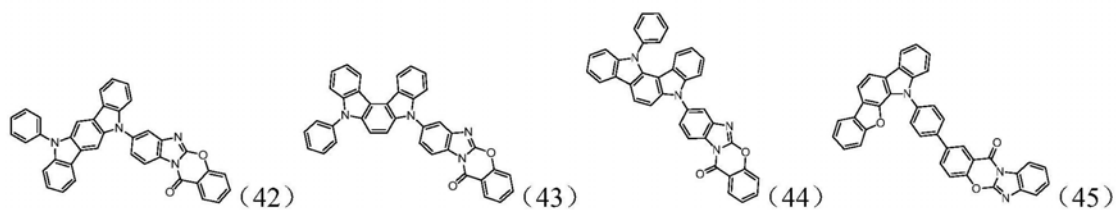
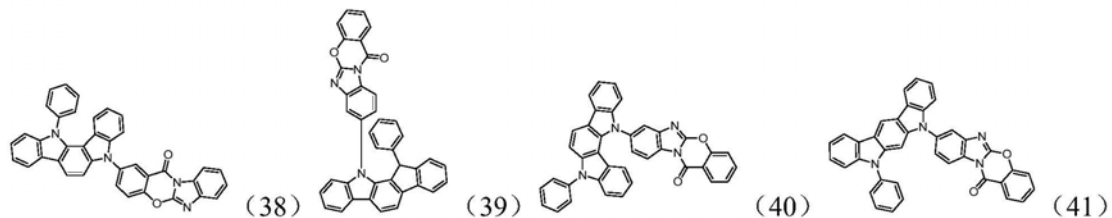
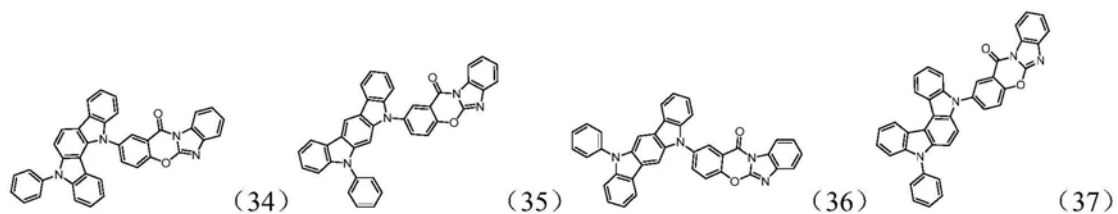
种。

[0019] 4、根据权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物的具体结构式包括并且不限于：

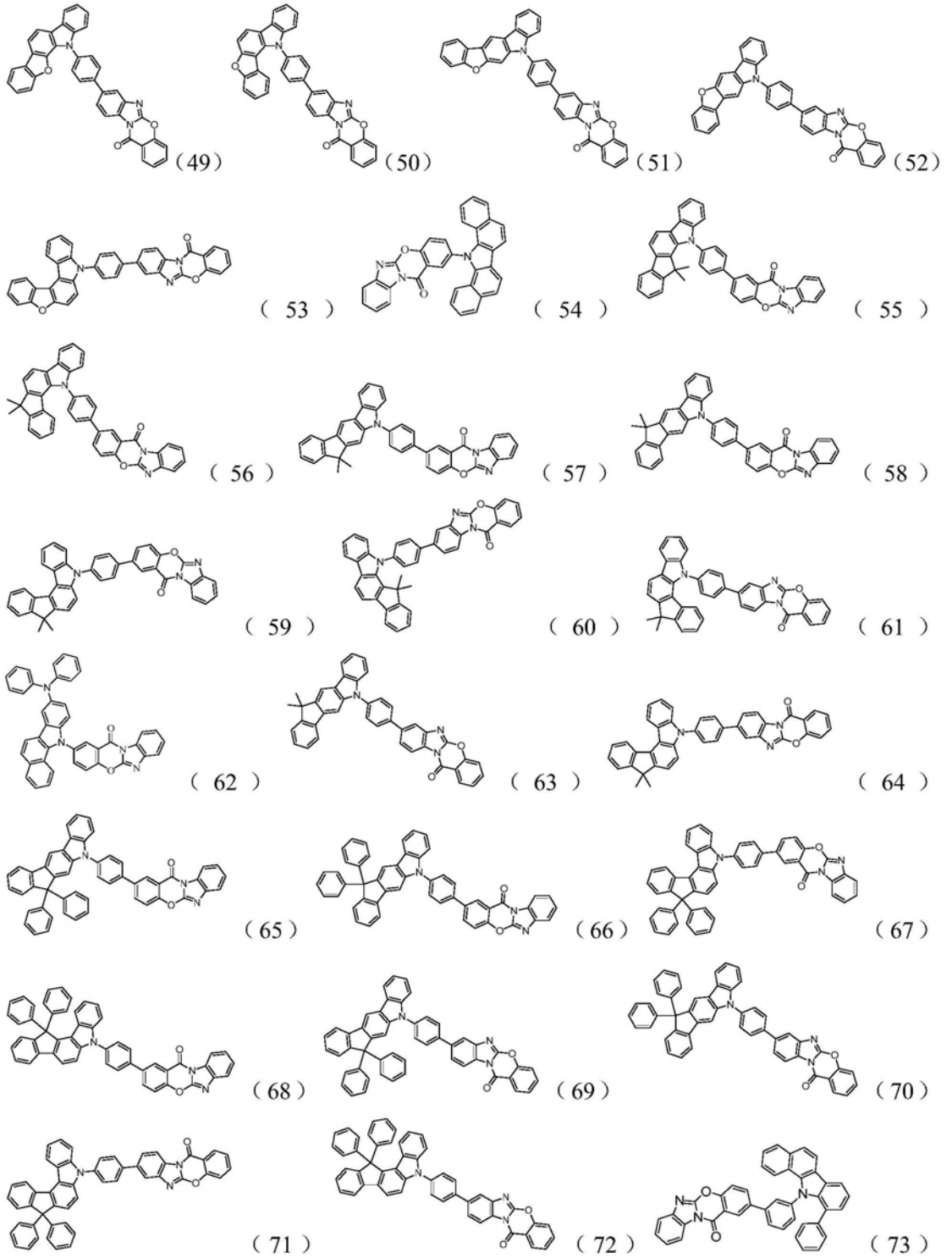


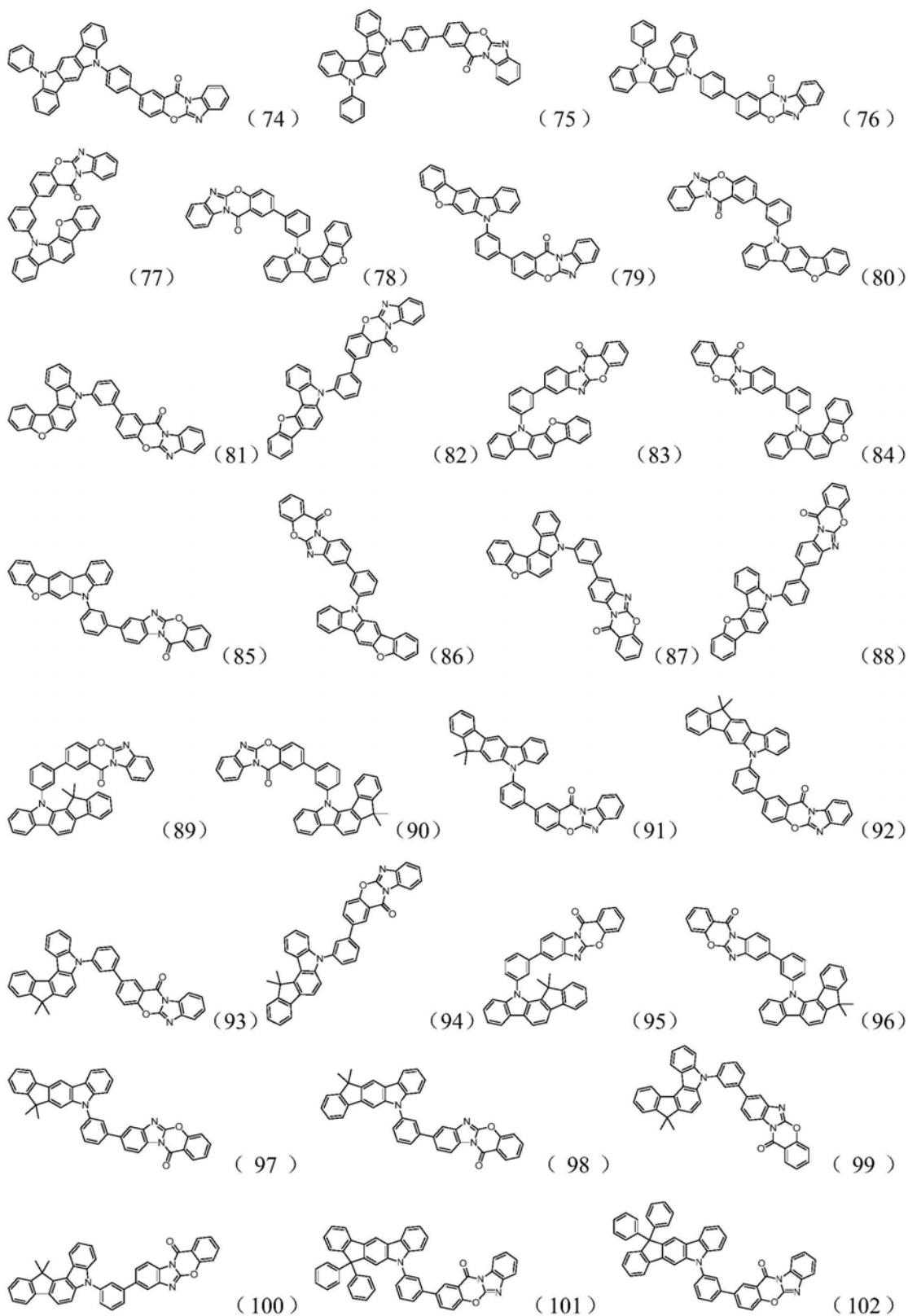


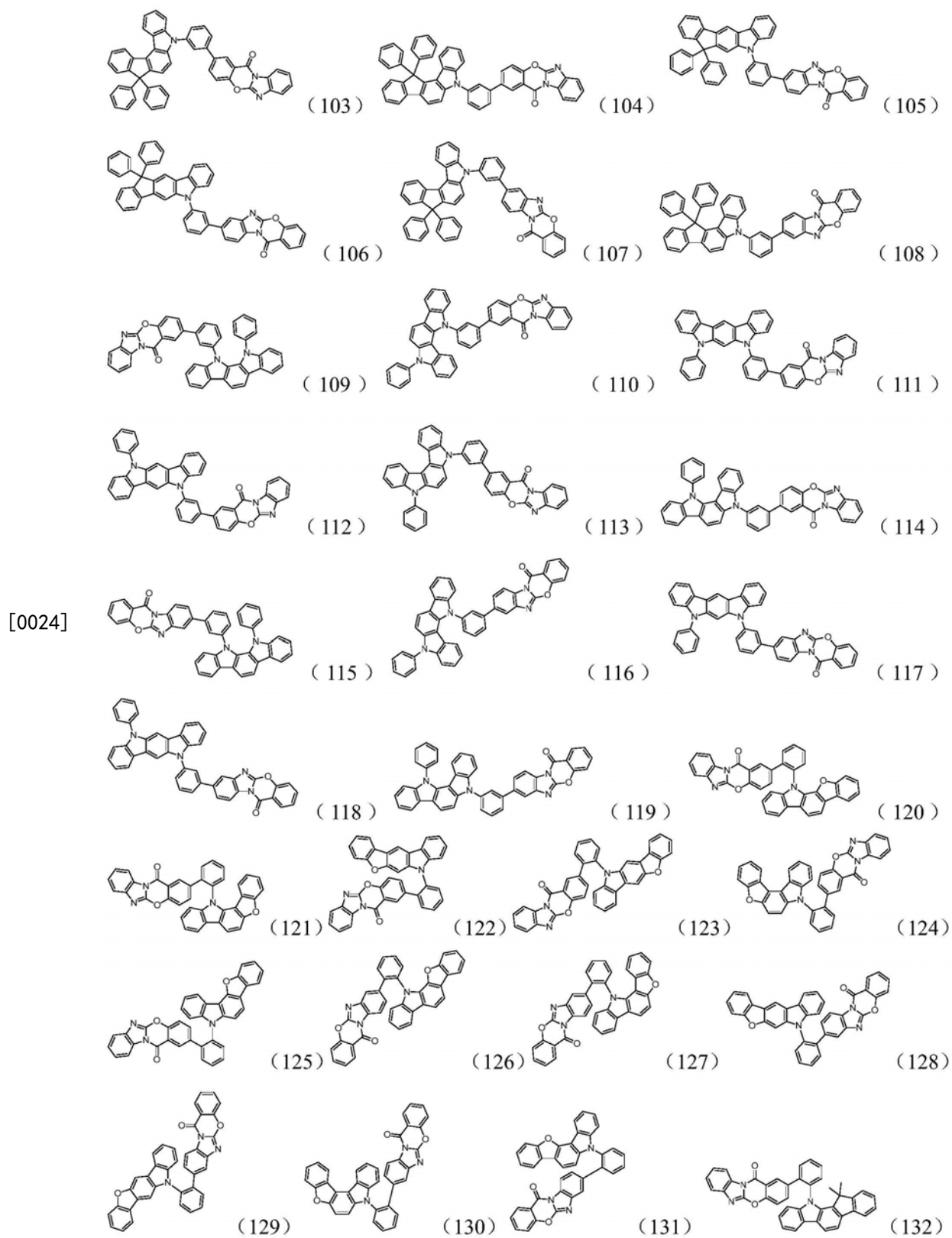
[0021]

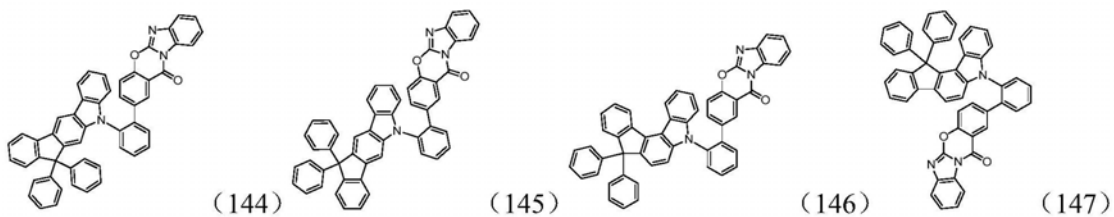
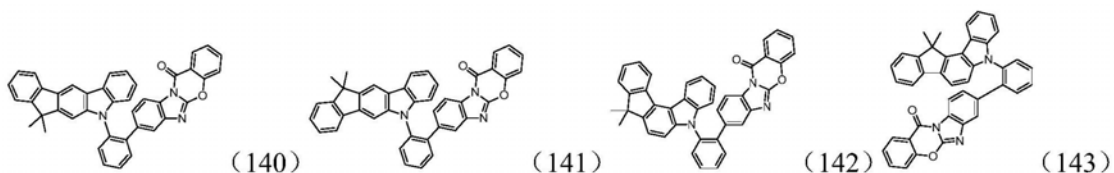
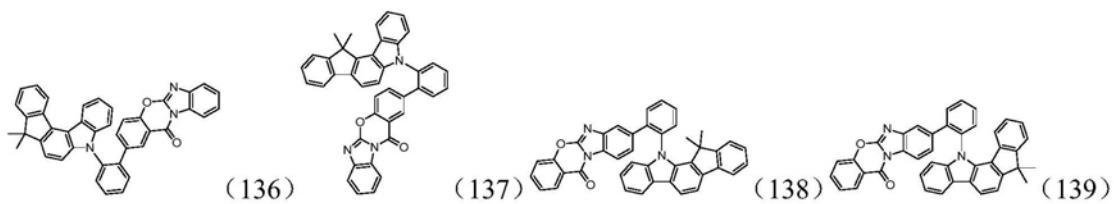
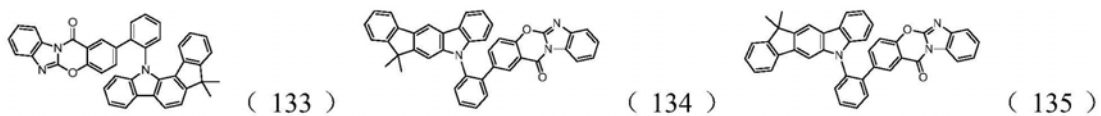


[0022]

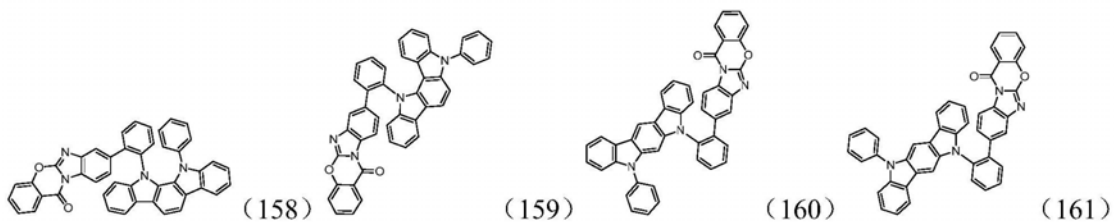
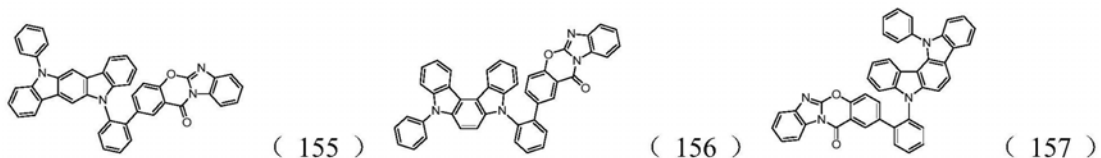
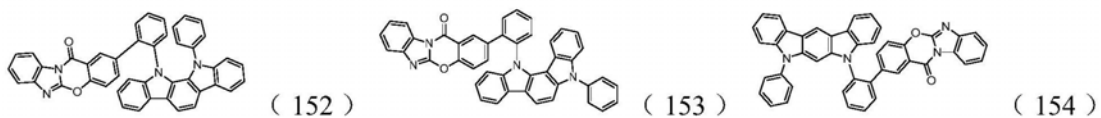
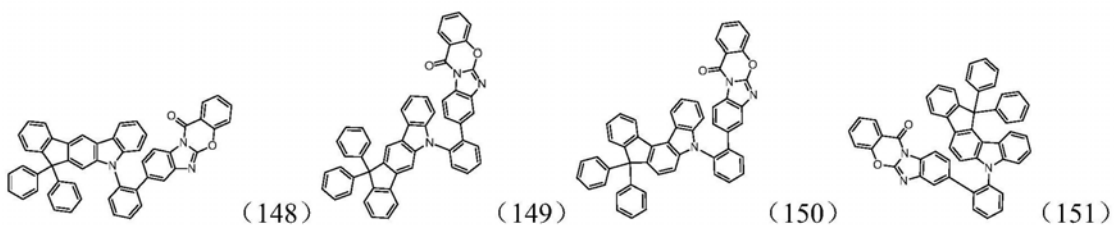


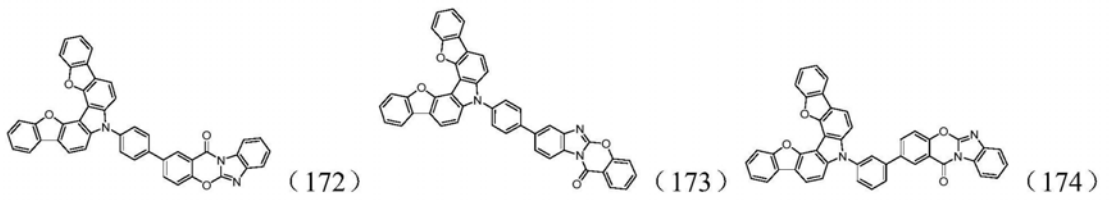
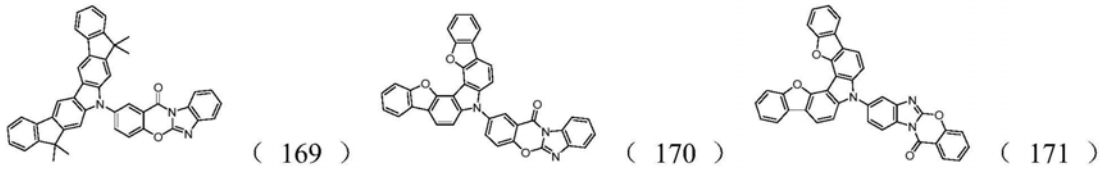
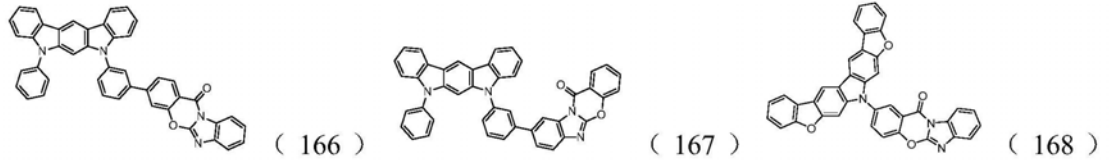
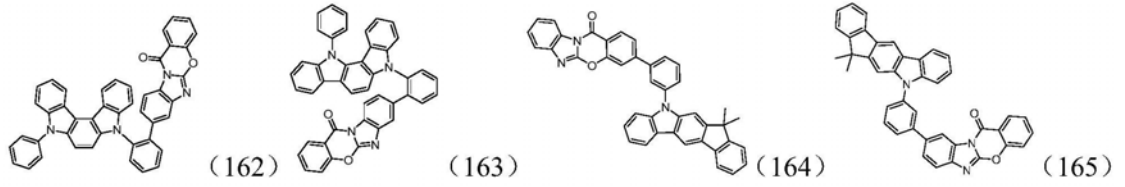




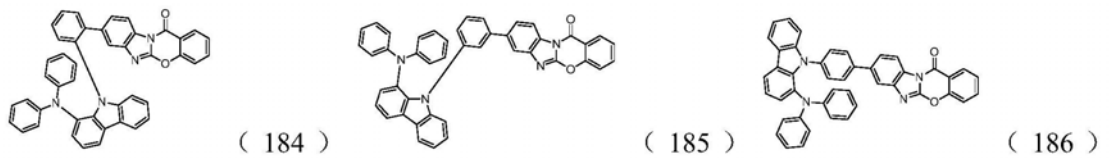
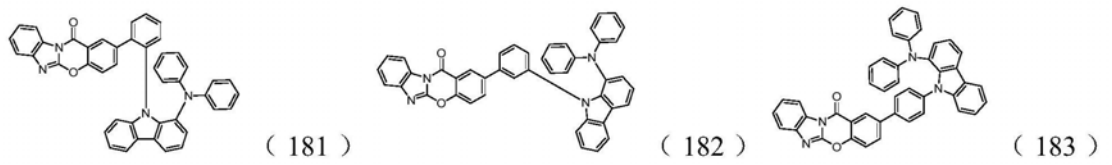
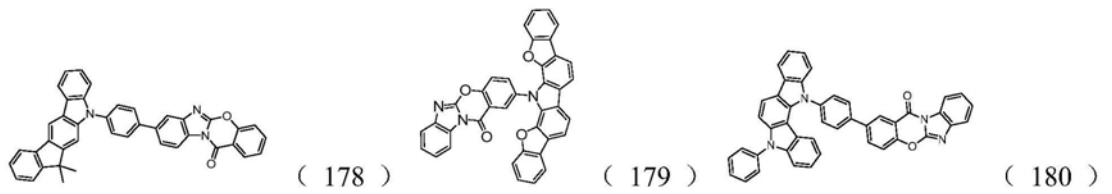
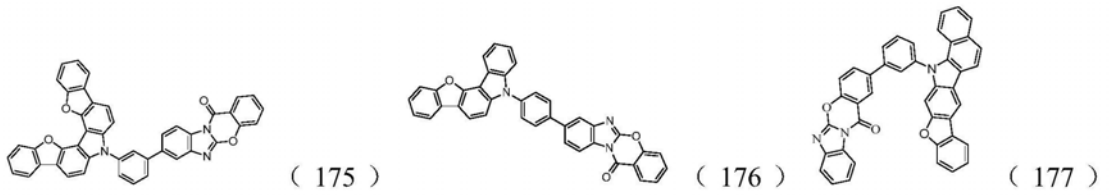


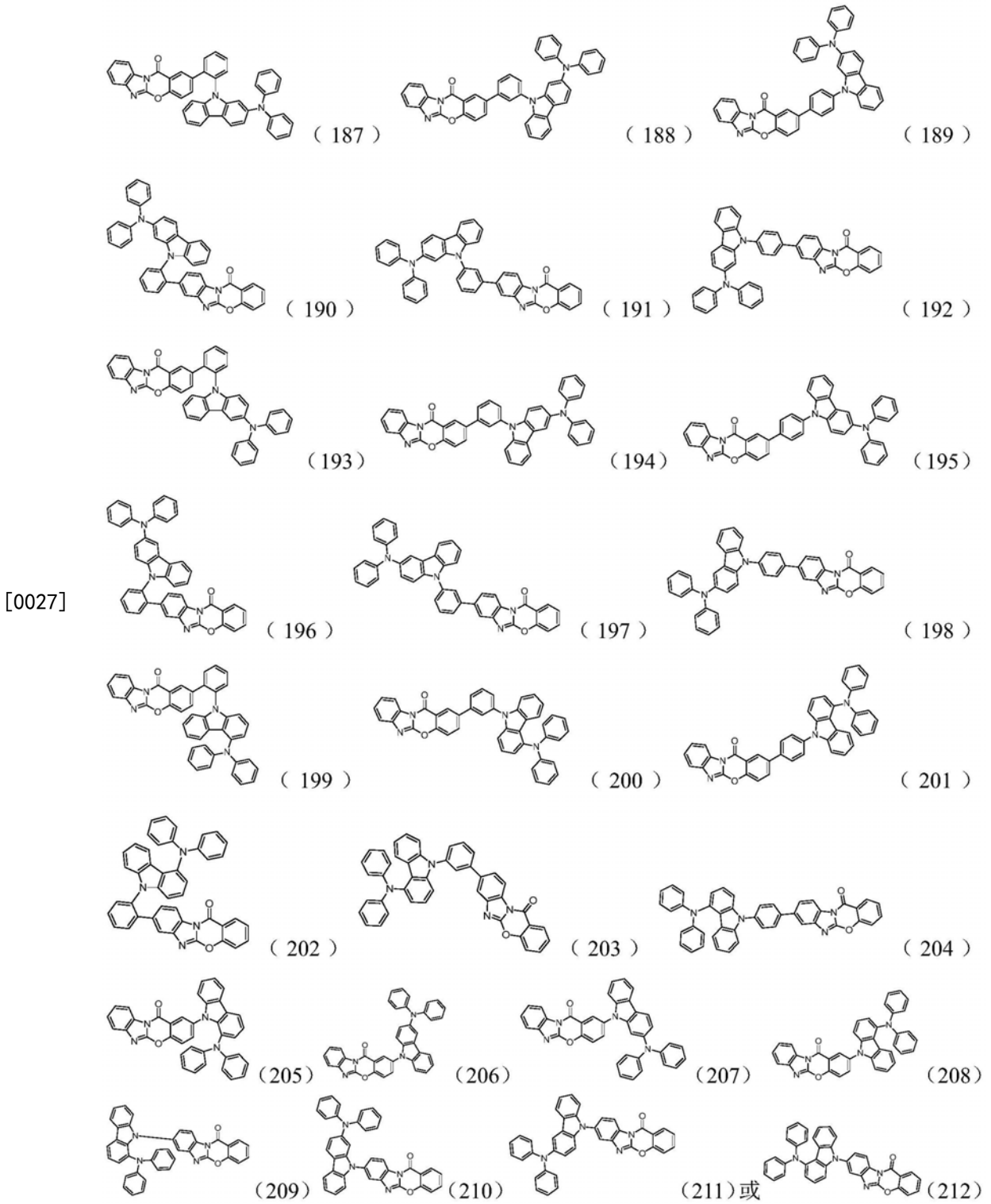
[0025]





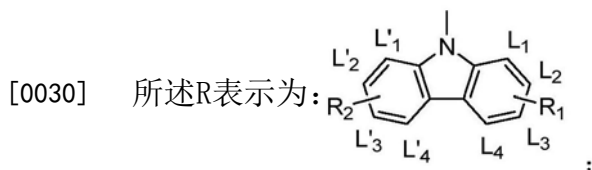
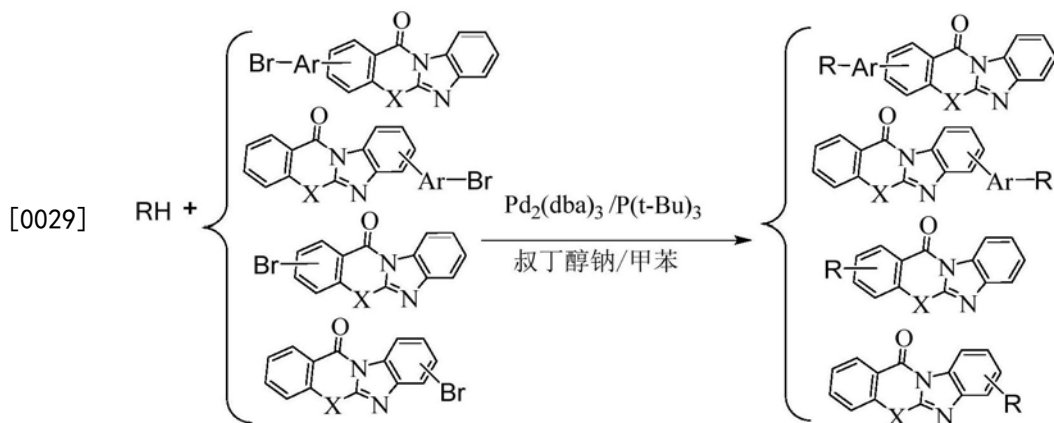
[0026]





中的任一种。

[0028] 一种制备所述化合物的方法,所述制备过程中发生的反应方程式为:



[0031] 具体反应步骤如下:称取苯并咪唑并酮的溴代化合物和RH,用甲苯溶解;再加入 $Pd_2(dba)_3$ 、三叔丁基磷、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度 $95 \sim 100^\circ C$,反应 $10 \sim 24$ 小时,冷却、过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;

[0032] 所述溴代化合物与RH的摩尔比为 $1:1.0 \sim 1.5$; $Pd_2(dba)_3$ 与溴代化合物的摩尔比为 $0.006 \sim 0.02:1$,三叔丁基磷与溴代化合物的摩尔比为 $0.006 \sim 0.02:1$,叔丁醇钠与溴代化合物的摩尔比为 $2.0 \sim 3.0:1$ 。

[0033] 一种含有所述化合物的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有所述的以苯并咪唑并酮为核心的化合物。

[0034] 一种含有所述化合物的有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层含有所述的以苯并咪唑并酮为核心的化合物。

[0035] 一种所述有机电致发光器件制成的照明或显示元件。

[0036] 本发明有益的技术效果在于:

[0037] 本发明化合物以苯并咪唑并酮为母核,再连接芳香杂环基团,具备很强的刚性,破坏了分子对称性,从而破坏分子的结晶性,避免了分子间的聚集作用。所述化合物结构分子内包含苯并咪唑并酮作为电子受体(acceptor,A),有利于电子在发光层中的传输。连接的杂环基团是电子给体(donor,D),它有利于空穴在发光层中的传输。苯并咪唑并酮内部的三价氮原子是饱和原子,它不仅具有很强的刚性,还有利于提高母核化合物三重态能级,电子给体和电子受体的组合可以提高电子和空穴的迁移率、降低启动电压,提高激子的复合效率,提高器件性能。

[0038] 母核苯并咪唑并酮具有较高的三重态能级,使化合物三重态激子局限在发光层中,提高发光效率,本发明化合物适合作为发光层主体材料使用。

[0039] 本发明所述化合物可作为发光层材料应用于OLED发光器件制作,作为发光层主体材料可以获得良好的器件表现,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。

[0040] 本发明所述化合物材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

附图说明

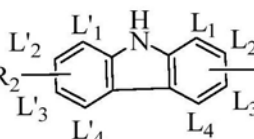
[0041] 图1为使用本发明化合物的制备得到的有机电致发光器件的结构示意图;其中,1为透明基板层,2为ITO阳极层,3为空穴注入层,4为空穴传输层,5为发光层,6为电子传输层,7为电子注入层,8为阴极反射电极层。

[0042] 图2为电流效率随温度的变化曲线。

具体实施方式

[0043] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。

[0044] 实施例1:

[0045] a. 中间体通式(1)中  的合成路线为:

[0046] R_1 表示为氢原子、 R_2 不表示氢原子时:



[0048] 称取原料I溶于乙酸中,用冰盐浴降温至0℃;称取液溴溶于冰醋酸中,缓慢滴加至含有硝基化合物原料I的乙酸溶液中,室温搅拌反应6~12小时,反应结束后,滴加氢氧化钠水溶液中和反应液,用二氯甲烷萃取,取有机相过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得中间体S1;上述反应中,原料I与液溴的摩尔比例为1:1~3;

[0049] 称取原料II和中间体S1,用甲苯溶解,在惰性气氛下,加入碳酸钾、四三苯基膦钯、乙醇和水的混合溶液,搅拌升温至110~120℃,反应10~24小时,反应结束后,冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得到中间体S2;上述反应中,中间体S1与原料II的摩尔比为1:1~2;中间体S1与碳酸钾的摩尔比为1:1~3;中间体S1与四三苯基膦钯的摩尔比为1:0.01~0.05;

[0050] 在惰性气氛下,将中间体S2溶于邻二氯苯中,再加入三苯基膦,在170~190℃下搅拌反应12~16小时,反应结束后冷却至室温,过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得到中间体M1;上述反应中,中间体S2与三苯基膦摩尔比为1:1~2;

[0051] 以中间体M1-1为例:



[0053] 在250ml的三口瓶中,加入0.04mol的硝基苯、100ml乙酸,搅拌溶解,用冰盐浴降温至0℃;称取0.05mol Br_2 溶于50ml乙酸,将溴的乙酸溶液缓慢滴加至上述反应体系中,滴加结束后,升至室温,搅拌反应12小时;取样点板,显示无硝基苯剩余,反应完全;加NaOH水溶液中和反应液,用二氯甲烷萃取,分层,取有机相过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体S1-1,HPLC纯度99.4%,收率78.9%;

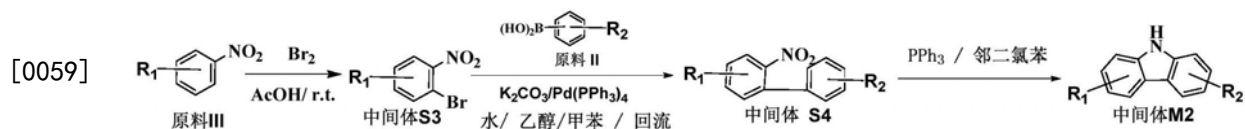
[0054] 元素分析结构 $C_6H_4BrNO_2$:理论值C,35.68;H,2.00;Br,39.56;N,6.93;测试值:C,35.68;H,2.00;Br,39.56;N,6.92;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为200.94,实测值为201.51。

[0055] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.05mol中间体S1-1、0.06mol原料II-1、100ml甲苯,搅拌混合,再加入0.0025mol Pd(PPh₃)₄、0.075mol碳酸钾、50ml水和乙醇1:1的混合液,搅拌升温至120℃,回流反应24小时,取样点板,显示无中间体S1-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体S2-1,HPLC纯度99.6%,收率69.2%;

[0056] 元素分析结构 $C_{18}H_{11}NO_3$:理论值C,74.73;H,3.83;N,4.84;测试值:C,74.73;H,3.83;N,4.83;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为289.07,实测值为289.59。

[0057] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.04mol中间体S2-1、0.05mol三苯基膦、100ml邻二氯苯,搅拌混合,加热至180℃,反应12小时,取样点板,显示无中间体S2-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体M1-1,HPLC纯度99.7%,收率71.5%;元素分析结构 $C_{18}H_{11}NO$:理论值C,84.03;H,4.31;N,5.44;测试值:C,84.03;H,4.31;N,5.45;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为257.08,实测值为257.04。

[0058] R₁、R₂均不表示氢原子时:



[0060] 称取原料III溶于乙酸中,用冰盐浴降温至0℃;称取液溴溶于冰醋酸中,缓慢滴加至含有硝基化合物原料III的乙酸溶液中,室温搅拌反应6~12小时,反应结束后,滴加氢氧化钠水溶液中和反应液,用二氯甲烷萃取,取有机相过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得中间体S3;上述反应中,原料III与液溴的摩尔比例为1:1~3;

[0061] 称取原料II和中间体S3,用甲苯溶解,在惰性气氛下,加入碳酸钾、四三苯基膦钯、乙醇和水的混合溶液,搅拌升温至110~120℃,反应10~24小时,反应结束后,冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得到中间体S4;上述反应中,中间体S3与原料II的摩尔比为1:1~2;中间体S3与碳酸钾的摩尔比为1:1~3;中间体S3与四三苯基膦钯的摩尔比为1:0.01~0.05;

[0062] 在惰性气氛下,将中间体S4溶于邻二氯苯中,再加入三苯基膦,在170~190℃下搅拌反应12~16小时,反应结束后冷却至室温,过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过硅胶柱,得到中间体M2;上述反应中,中间体S4与三苯基膦摩尔比为1:1~2;

[0063] 以中间体M2-1为例:



[0065] 在250ml的三口瓶中,加入0.04mol的3-硝基二苯并[b,d]呋喃、100ml乙酸,搅拌溶解,用冰盐浴降温至0℃;称取0.05mol Br₂溶于50ml乙酸,将溴的乙酸溶液缓慢滴加至上述反应体系中,滴加结束后,升至室温,搅拌反应12小时;取样点板,显示无3-硝基二苯并[b,d]呋喃剩余,反应完全;加NaOH水溶液中和反应液,用二氯甲烷萃取,分层,取有机相过滤,


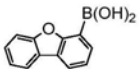
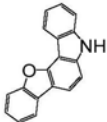

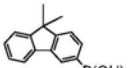
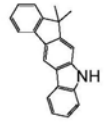

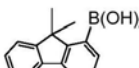
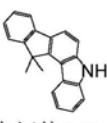

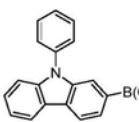
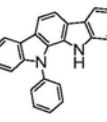

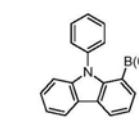
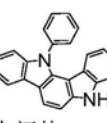
滤液减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体S3-1,HPLC纯度99.3%,收率68.9%;元素分析结构 $C_{12}H_6BrNO_3$:理论值C,49.35;H,2.07;Br,27.36;N,4.80;测试值:C,49.33;H,2.08;Br,27.37;N,4.81;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为290.95,实测值为291.90。

[0066] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.05mol中间体S3-1、0.06mol原料II-1、100ml甲苯,搅拌混合,再加入0.0025mol Pd(PPh₃)₄、0.075mol碳酸钾、50ml水和乙醇1:1的混合液,搅拌升温至120℃,回流反应24小时,取样点板,显示无中间体S3-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液分层,取有机相减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体S4-1,HPLC纯度99.0%,收率78.2%;元素分析结构 $C_{24}H_{13}NO_4$:理论值C,75.98;H,3.45;N,3.69;测试值:C,75.96;H,3.45;N,3.68;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为379.08,实测值为379.80。

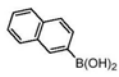

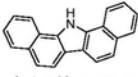
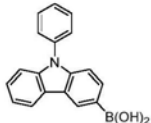

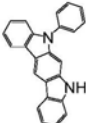
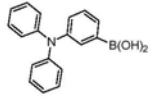

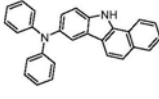
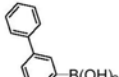

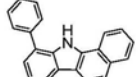
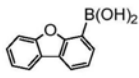
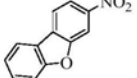
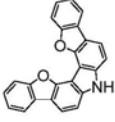
[0067] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.04mol中间体S4-1、0.05mol三苯基膦、100ml邻二氯苯,搅拌混合,加热至180℃,反应12小时,取样点板,显示无中间体S4-1剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体M2-1,HPLC纯度99.2%,收率75.5%;元素分析结构 $C_{24}H_{13}NO_2$:理论值C,82.98;H,3.77;N,4.03;测试值:C,82.97;H,3.77;N,4.02;ESI-MS (m/z) (M⁺):理论值为347.09,实测值为347.51。

[0068] 由中间体M1-1的合成方案制备中间体M1;由中间体M2-1的合成方案制备中间体M2;制备过程中所采用的的具体结构如表1所示:

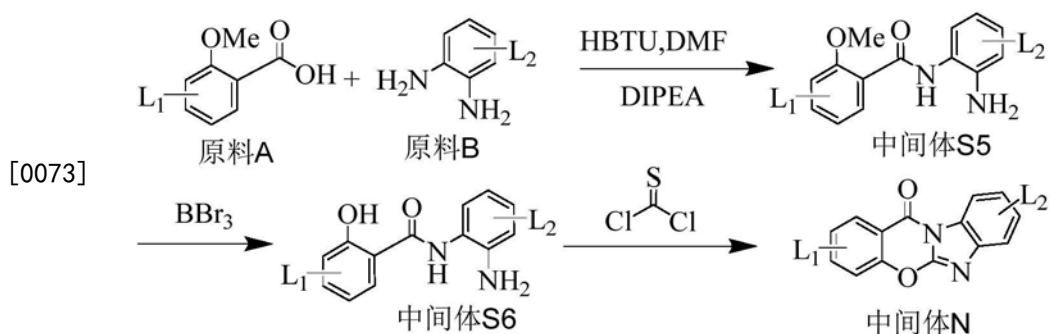
[0069] 表1


原料 I	原料 II	原料 III	中间体 M1	中间体 M2
			 中间体 M1-1	
			 中间体 M1-2	
			 中间体 M1-3	
			 中间体 M1-4	
			 中间体 M1-5	

[0070]

				
				
[0071]				
				
				

[0072] b. 中间体N的合成



[0074] 其中, L_1 和 L_2 分别独立的选取溴原子或 ,且 L_1 和 L_2 不同时存在。

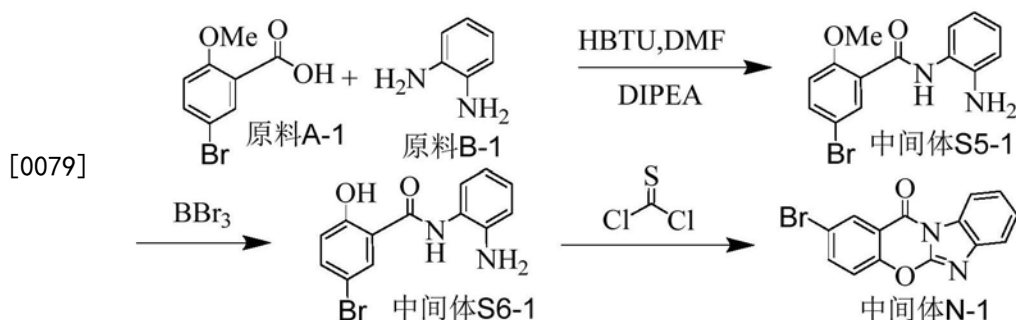
[0075] 在通入氮气的气氛下,将原料A、原料B、HBTU和DIPEA溶于DMF中,室温下搅拌反应5小时,取样点板,显示反应完全;反应混合液加入乙酸乙酯进行稀释,依次使用水洗、盐水洗;使用分液漏斗将有机层分离, MgSO_4 干燥过滤,滤液进行减压旋蒸,过中性硅胶柱,得到中间体S5;上述反应中,原料A与原料B的摩尔比为1:1.5~2;原料A与HBTU的摩尔比为1:10~20;原料A与DIPEA的摩尔比为1:10~20;

[0076] 加入中间体S5,控制反应液温度在 0°C 下,滴加 BBr_3 (1.0M的 CH_2Cl_2 溶液),搅拌反应5小时,取样点板,显示反应完全;反应液加入饱和氯化铵溶液进行稀释,自然升至室温,加入 CH_2Cl_2 进行稀释,使用盐水洗;使用分液漏斗将有机层分离, MgSO_4 干燥过滤,滤液进行减压旋蒸,过中性硅胶柱,得到中间体S6;上述反应中,中间体S5与 BBr_3 的摩尔比为1:2~3;

[0077] 将中间体S6溶于干燥丙酮中,降温至 0°C ,逐滴加入二氯硫化碳溶解的干燥丙酮溶

液,滴加完成后自然升温,在室温中搅拌反应5小时,过滤,使用丙酮清洗固体2次,得到中间体N;上述反应中,中间体S6与二氯硫化碳的摩尔比为1:100;

[0078] 以中间体N-1为例:



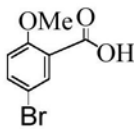
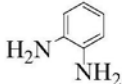
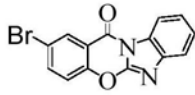
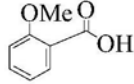
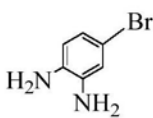
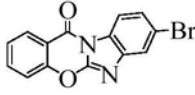
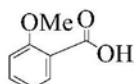
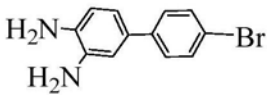
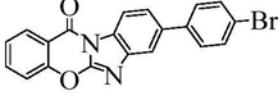
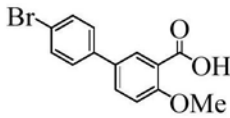
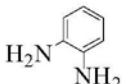
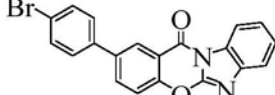
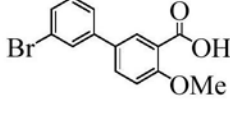
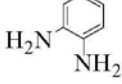
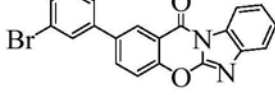
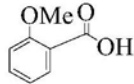
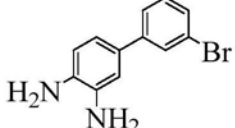
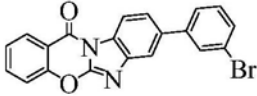
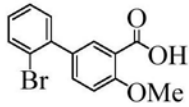
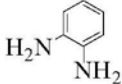
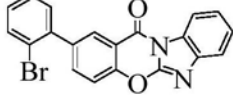
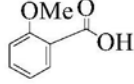
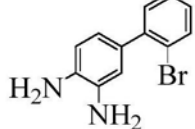
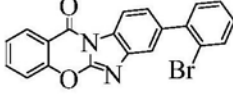
[0080] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol原料A-1,0.02mol原料B-1,0.15molHBTU,0.15molDIPEA,80mlDMF,室温下搅拌反应5小时,取样点板,显示反应完全;反应混合液加入80ml乙酸乙酯进行稀释,依次使用100ml水洗、100ml盐水洗;使用分液漏斗将有机层分离, MgSO_4 ,干燥过滤,滤液进行减压旋蒸,过中性硅胶柱,得到中间体S5-1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$):理论值C,52.36;H,4.08;Br,24.88;N,8.72;测试值:C,52.36;H,4.08;Br,24.88;N,8.71。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为320.02,实测值为320.75。

[0081] 250ml的四口瓶,加入0.06mol中间体S5-1,控制反应液温度在 0°C 下,滴加0.18mol BBr_3 (1.0M的 CH_2Cl_2 溶液),搅拌反应5小时,取样点板,显示反应完全;反应液加入20ml饱和氯化铵溶液进行稀释,自然升至室温,加入50ml CH_2Cl_2 进行稀释,使用100ml盐水洗;使用分液漏斗将有机层分离, MgSO_4 ,干燥过滤,滤液进行减压旋蒸,过中性硅胶柱,得到中间体S6-1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$):理论值C,50.84;H,3.61;Br,26.01;N,9.12;测试值:C,50.84;H,3.61;Br,26.01;N,9.13。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为306.00,实测值为306.81。

[0082] 250ml的三口瓶,加入0.05mol中间体S6-1,30ml干燥丙酮,降温至 0°C ,逐滴加入400ml二氯硫化碳($d=1.5$,5mol)溶解的30ml干燥丙酮溶液,滴加完成后自然升温,在室温中搅拌反应5小时,过滤,使用丙酮清洗固体2次,得到中间体N-1;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2$):理论值C,53.36;H,2.24;Br,25.36;N,8.89;测试值:C,53.36;H,2.24;Br,25.36;N,8.88。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为313.97,实测值为314.21。

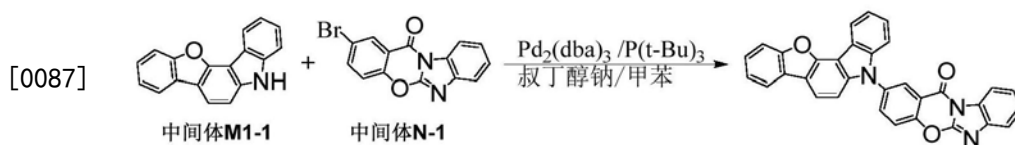
[0083] 以上述合成方法制备反应通式中的中间体苯并咪唑并酮溴代物N结构如表2所示。

[0084] 表2

苯甲酸类	苯基-1,2-二胺类	中间体 N
		 中间体 N-1
		 中间体 N-2
		 中间体 N-3
		 中间体 N-4
		 中间体 N-5
		 中间体 N-6
		 中间体 N-7
		 中间体 N-8

[0085]

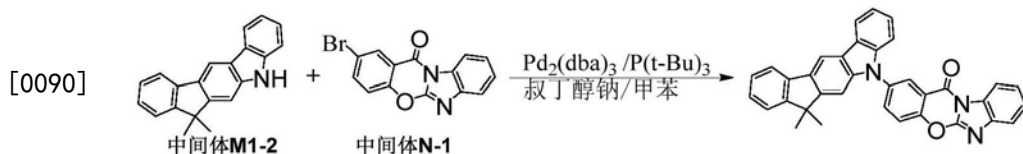
[0086] 实施例2:化合物6的合成



[0088] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol中间体M1-1,0.015mol中间体

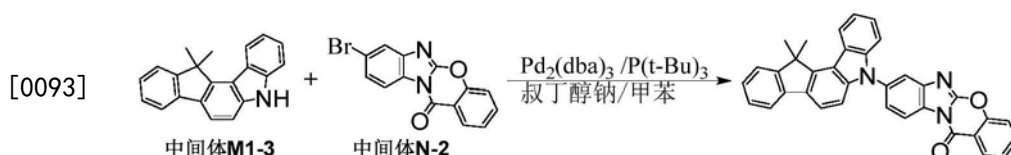
N-1, 0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦, 150ml甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全, 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$): 理论值C, 78.20; H, 3.49; N, 8.55; 测试值: C, 78.20; H, 3.49; N, 8.54。ESI-MS (m/z) (M^+): 理论值为491.13, 实测值为491.54。

[0089] 实施例3: 化合物15的合成



[0091] 化合物15的制备方法同实施例2, 不同之处在于用中间体M1-2替换中间体M1-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值C, 81.22; H, 4.48; N, 8.12; 测试值: C, 81.22; H, 4.48; N, 8.11。ESI-MS (m/z) (M^+): 理论值为517.18, 实测值为517.94。

[0092] 实施例4: 化合物24的合成



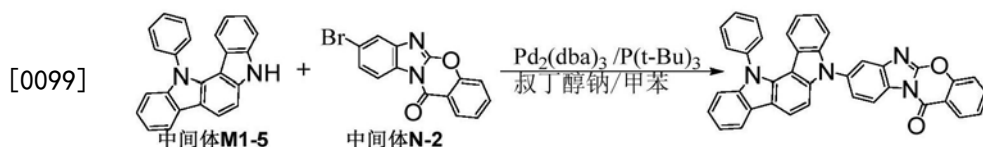
[0094] 化合物24的制备方法同实施例2, 不同之处在于用中间体M1-3替换中间体M1-1, 用中间体N-2替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$): 理论值C, 81.22; H, 4.48; N, 8.12; 测试值: C, 81.22; H, 4.48; N, 8.13。ESI-MS (m/z) (M^+): 理论值为517.18, 实测值为517.88。

[0095] 实施例5: 化合物33的合成



[0097] 化合物33的制备方法同实施例2, 不同之处在于用中间体M1-4替换中间体M1-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$): 理论值C, 80.55; H, 3.91; N, 9.89; 测试值: C, 80.55; H, 3.91; N, 9.88。ESI-MS (m/z) (M^+): 理论值为566.17, 实测值为566.71。

[0098] 实施例6: 化合物44的合成



[0100] 化合物44的制备方法同实施例2, 不同之处在于用中间体M1-5替换中间体M1-1, 用中间体N-2替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$): 理论值C, 80.55; H, 3.91; N, 9.89; 测试值: C, 80.54; H, 3.91; N, 9.88。ESI-MS (m/z) (M^+): 理论值为566.17, 实测值为566.75。

[0101] 实施例7: 化合物54的合成



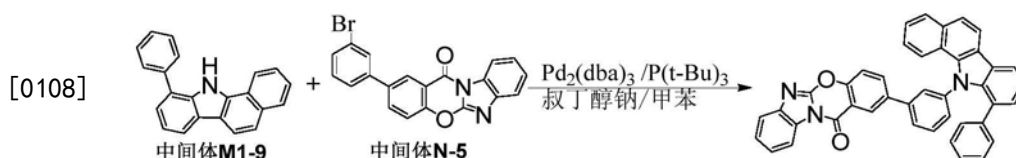
[0103] 化合物54的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-6替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{34}H_{19}N_3O_2$):理论值C,81.42;H,3.82;N,8.38;测试值:C,81.42;H,3.82;N,8.37。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为501.15,实测值为501.66。

[0104] 实施例8:化合物62的合成



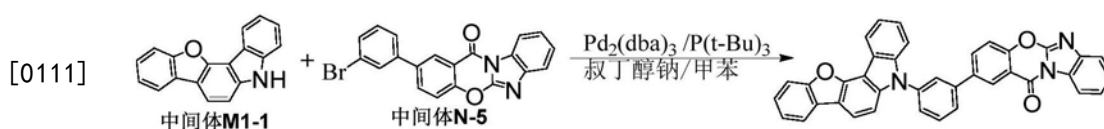
[0106] 化合物62的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-8替换中间体M1-1。元素分析结构(分子式 $C_{42}H_{26}N_4O_2$):理论值C,81.54;H,4.24;N,9.06;测试值:C,81.54;H,4.24;N,9.05。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为618.21,实测值为618.84。

[0107] 实施例9:化合物73的合成



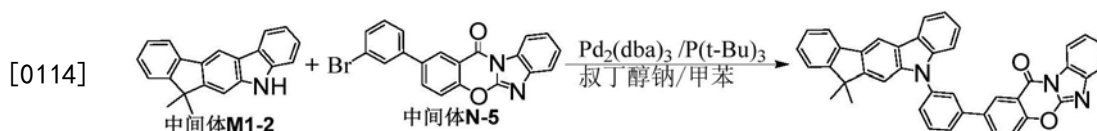
[0109] 化合物73的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-9替换中间体M1-1,用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{42}H_{25}N_3O_2$):理论值C,83.56;H,4.17;N,6.96;测试值:C,83.56;H,4.17;N,6.95。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为603.19,实测值为603.94。

[0110] 实施例10:化合物82的合成



[0112] 化合物82的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{38}H_{21}N_3O_3$):理论值C,80.41;H,3.73;N,7.40;测试值:C,80.41;H,3.73;N,7.41。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为567.16,实测值为567.55。

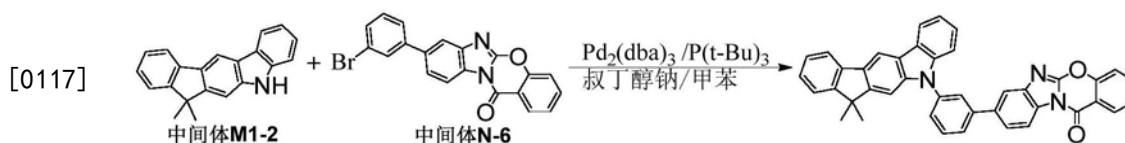
[0113] 实施例11:化合物91的合成



[0115] 化合物91的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-2替换中间体M1-1,用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{41}H_{27}N_3O_2$):理论值C,82.95;H,4.58;N,7.08;测试值:C,82.94;H,4.58;N,7.07。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为593.21,实测值为

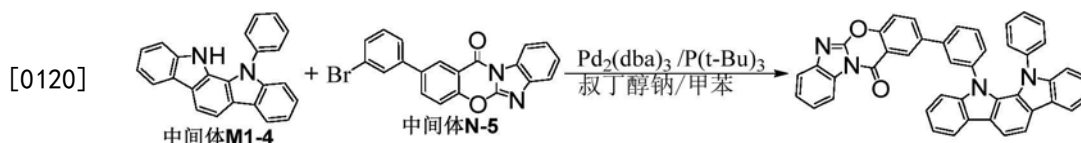
593.61。

[0116] 实施例12:化合物97的合成



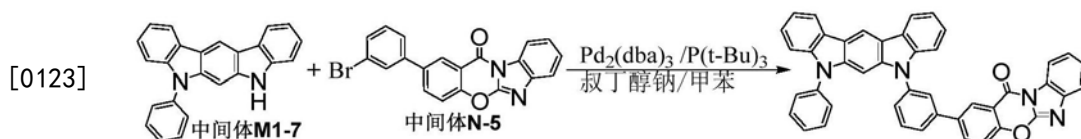
[0118] 化合物97的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-2替换中间体M1-1,用中间体N-6替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{41}H_{27}N_3O_2$):理论值C,82.95;H,4.58;N,7.08;测试值:C,82.95;H,4.58;N,7.09。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为593.21,实测值为593.63。

[0119] 实施例13:化合物109的合成



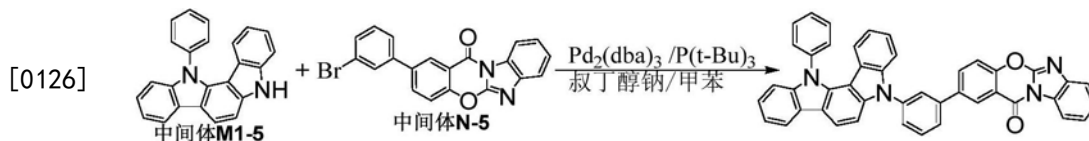
[0121] 化合物109的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-4替换中间体M1-1,用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}N_4O_2$):理论值C,82.23;H,4.08;N,8.72;测试值:C,82.24;H,4.08;N,8.72。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为642.21,实测值为642.99。

[0122] 实施例14:化合物111的合成



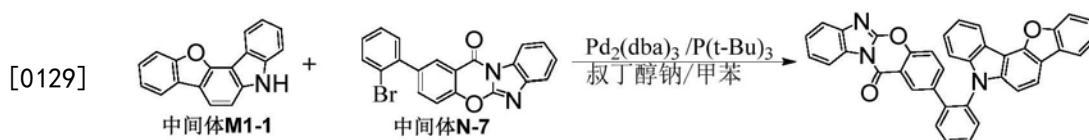
[0124] 化合物111的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-7替换中间体M1-1,用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}N_4O_2$):理论值C,82.23;H,4.08;N,8.72;测试值:C,82.25;H,4.08;N,8.72。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为642.21,实测值为642.95。

[0125] 实施例15:化合物114的合成



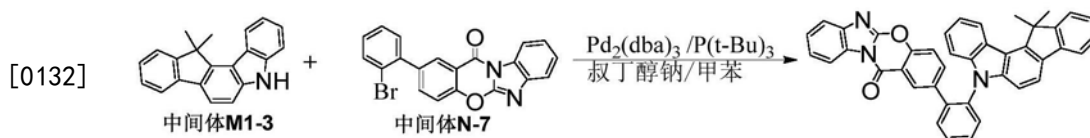
[0127] 化合物114的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-5替换中间体M1-1,用中间体N-5替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}N_4O_2$):理论值C,82.23;H,4.08;N,8.72;测试值:C,82.24;H,4.07;N,8.72。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为642.21,实测值为642.82。

[0128] 实施例16:化合物125的合成



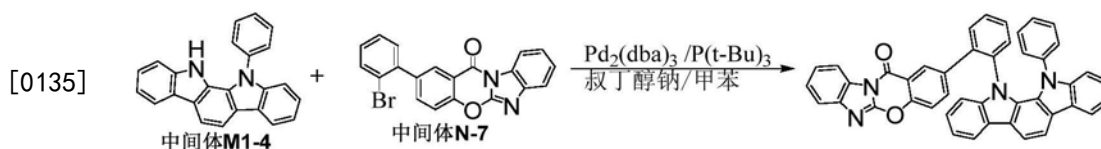
[0130] 化合物125的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体N-7替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{38}H_{21}N_3O_3$):理论值C,80.41;H,3.73;N,7.40;测试值:C,80.41;H,3.73;N,7.42。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为567.16,实测值为567.61。

[0131] 实施例17:化合物137的合成



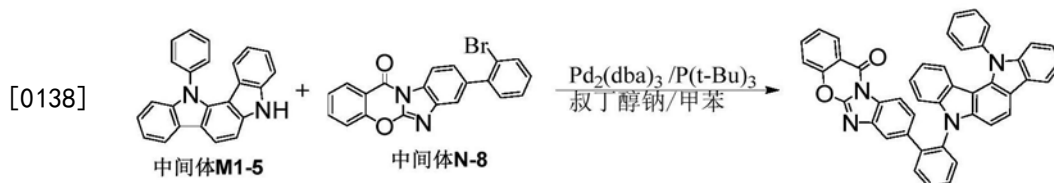
[0133] 化合物137的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-3替换中间体M1-1,用中间体N-7替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{41}H_{27}N_3O_2$):理论值C,82.95;H,4.58;N,7.08;测试值:C,82.94;H,4.58;N,7.09。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为593.21,实测值为593.68。

[0134] 实施例18:化合物152的合成



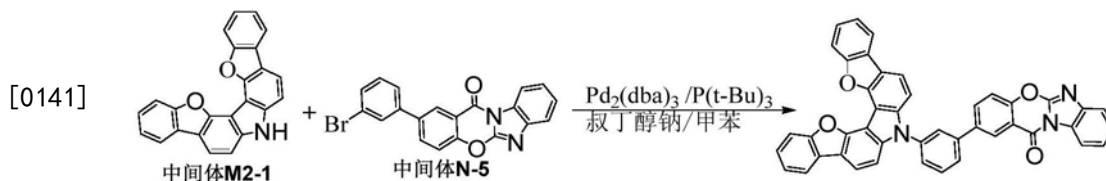
[0136] 化合物152的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-4替换中间体M1-1,用中间体N-7替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}N_4O_2$):理论值C,82.23;H,4.08;N,8.72;测试值:C,82.25;H,4.07;N,8.72。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为642.21,实测值为642.64。

[0137] 实施例19:化合物163的合成



[0139] 化合物163的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-5替换中间体M1-1,用中间体N-8替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}N_4O_2$):理论值C,82.23;H,4.08;N,8.72;测试值:C,82.25;H,4.07;N,8.73。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为642.21,实测值为642.73。

[0140] 实施例20:化合物174的合成



[0142] 化合物174的制备方法同实施例2,不同之处在于用中间体M1-5替换中间体M1-1,用中间体N-8替换中间体N-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{23}N_3O_4$):理论值C,80.36;H,3.53;N,6.39;测试值:C,80.36;H,3.53;N,6.38。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为657.17,实测值为657.57。

[0143] 本发明化合物可以作为发光层材料使用,对本发明化合物24、化合物73、化合物

109、现有材料CBP进行热性能、发光光谱及循环伏安稳定性的测试,测试结果如表3所示。

[0144] 表3

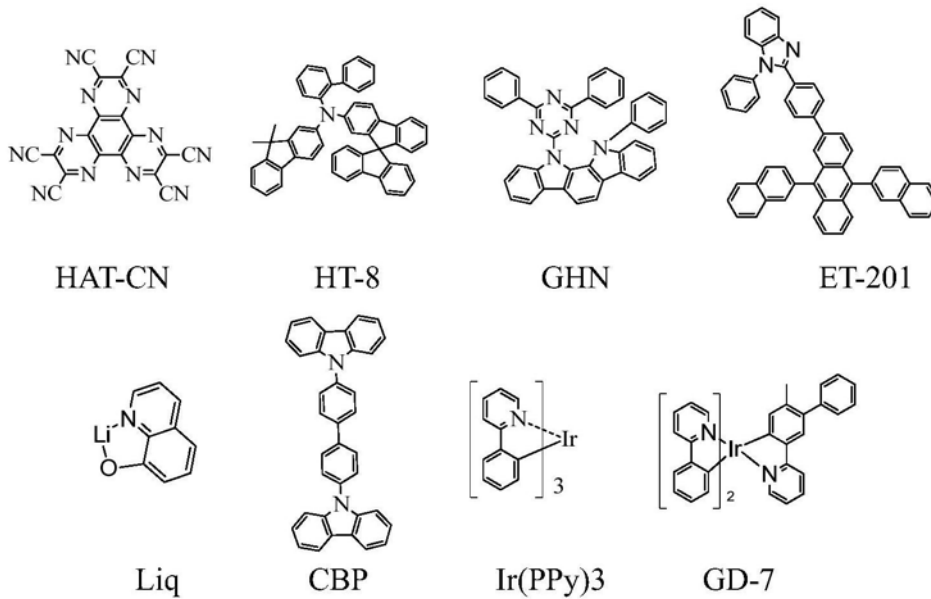
	化合物	Td (°C)	Δ Est (eV)	λ_{PL} (nm)	循环伏安稳定性
[0145]	化合物 24	426	0.06	467	优
	化合物 73	438	0.08	464	优
[0146]	化合物 109	445	0.09	474	优
	CBP	353	0.53	369	差

[0147] 注:热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度,在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定,氮气流量为20mL/min; Δ Est是先分别测试化合物的荧光发射光谱和磷光发射光谱,并由荧光发射峰和磷光发射峰计算得到(测试设备:利用Edinburgh Instruments的FLS980荧光光谱仪,Oxford Instruments的Optistat DN-V2低温组件); λ_{PL} 是样品溶液荧光发射波长,利用日本拓普康SR-3分光辐射度计测定;循环伏安稳定性是通过循环伏安法观测材料的氧化还原特性来进行鉴定;测试条件:测试样品溶于体积比为2:1的二氯甲烷和乙腈混合溶剂,浓度1mg/mL,电解液是0.1M的四氟硼酸四丁基铵或六氟磷酸四丁基铵的有机溶液。参比电极是Ag/Ag+电极,对电极为钛板,工作电极为ITO电极,循环次数为20次。

[0148] 由上表数据可知,本发明化合物具有较好的氧化还原稳定性,较高的热稳定性,合适的发光光谱,使得应用本发明化合物作为发光层材料的OLED器件效率和寿命得到提升。以下通过器件实施例1~19和比较例1、2详细说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层主体材料的应用效果。各实施例所得器件的结构组成如表4所示。所得器件的测试结果见表5所示。

[0149] 器件实施例1

[0150] 透明基板层1/ITO阳极层2/空穴注入层3(HAT-CN,厚度10nm)/空穴传输层4(HT-8,厚度80nm)/发光层5(化合物6和GD-7按照90:10的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(ET-201,厚度35nm)/电子注入层7(Liq,厚度1nm)/阴极反射电极层8(Al)。涉及到的材料结构式如下:



[0152] 具体制备过程如下：

[0153] 透明基板层1为透明基材，如透明PI膜、玻璃等。对ITO阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤，即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥，再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层2上，利用真空蒸镀装置，蒸镀膜厚为10nm的HAT-CN作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀80nm厚度的HT-8作为空穴传输层4。上述空穴传输材料蒸镀结束后，制作OLED发光器件的发光层5，其结构包括OLED发光层5所使用材料化合物6作为主体材料，GD-7作为掺杂材料，掺杂材料掺杂比例为10%重量比，发光层膜厚为30nm。在上述发光层5之后，继续真空蒸镀电子传输层材料为ET-201。该材料的真空蒸镀膜厚为35nm，此层为电子传输层6。在电子传输层6上，通过真空蒸镀装置，制作膜厚为1nm的Liq层，此层为电子注入层7。在电子注入层7上，通过真空蒸镀装置，制作膜厚为80nm的铝(A1)层，此层为阴极反射电极层8使用。如上所述地完成OLED发光器件后，用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来，测量器件的电流效率以及器件的寿命。

[0154] 表4

[0155]

实施 例	空穴注入层 厚度	空穴传输层 厚度	发光层 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
1	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 6: GD-7=90:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
2	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 15: GD-7=88:12 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
3	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 24: GD-7=93:7 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
4	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 44: GD-7=92:8 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
5	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 54: GD-7=88:12 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
6	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 62: GD-7=85:15 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
7	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 73: GD-7=90:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm

[0156]

8	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 82: GD-7=91:9 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
9	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 91: GD-7=89:11 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
10	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 97: GD-7=90:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
11	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 33:GHN:GD-7 =45:45:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
12	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 109:GHN:GD-7 =45:48:7 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
13	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 111:GHN:GD-7 =55:35:5 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
14	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 114:GHN:GD-7 =52:40:8 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
15	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 125:GHN:GD-7 =45:45:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
16	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 137:GHN:GD-7 =45:45:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
17	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 152:GHN:GD-7 =46:46:8 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
18	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 163:GHN:GD-7 =40:52:8 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
19	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	化合物 174:GHN:GD-7 =45:45:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
比较 例 1	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	CBP: Ir(PPy) ₃ =90:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm
比较 例 2	HAT-CN 10nm	HT-8 80nm	CBP: GD-7=90:10 30nm	ET-201 35nm	Liq 1nm

[0157] 表5

[0158]

器件代号	电流效率	LT95寿命	器件代号	电流效率	LT95寿命
------	------	--------	------	------	--------

[0159]	实施例1	40.7	37.2	实施例12	55.2	60.8
	实施例2	41.7	35.2	实施例13	64.5	61.1
	实施例3	38.2	34.8	实施例14	62.6	58.6
	实施例4	40.8	41.5	实施例15	55.7	59.9
	实施例5	41.4	42.3	实施例16	56.7	61.5
	实施例6	40.0	44.2	实施例17	56.7	57.9
	实施例7	42.1	39.9	实施例18	58.5	59.1
	实施例8	44.4	42.0	实施例19	57.9	59.0
	实施例9	41.6	38.4	比较例1	30.8	13.8
	实施例10	43.0	40.5	比较例2	32.5	14.3
	实施例11	57.2	62.5			

[0160] 由表5的结果可以看出本发明所述化合物可应用于OLED发光器件制作,并且与比较例1和比较例2相比,无论是效率还是寿命均获得较大改观,特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0161] 从实施例所提供的测试数据来看,本发明化合物作为发光层材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。进一步的本发明材料制备的OLED器件在低温下工作时效率也比较稳定,将器件实施例1、9、18和器件比较例1在-10~80℃区间进行效率测试,所得结果如表6和图2所示。

[0162] 表6

温度(℃) 电流 效率 (cd/A)	温度(℃)										
	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80	
[0163] 实施例1	38.7	39.8	40.4	40.7	41.3	41.8	43.0	42.4	41.7	42.0	
实施例9	39.7	40.2	40.8	41.6	42.1	42.7	43.6	43.4	42.8	43.3	
实施例18	55.2	56.4	57.2	58.5	59.6	60.4	60.9	61.2	60.5	60.0	
比较例1	25.9	27.6	29.8	30.8	31.4	31.8	31.8	29.8	27.8	24.6	

[0164] 从表6和图2的数据可知,器件实施例1、9、18为本发明材料和已知材料搭配的器件结构,和器件比较例1相比,不仅低温效率高,而且在温度升高过程中,效率平稳升高。

[0165] 虽然已通过实施例和优选实施方式公开了本发明,但应理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,本领域技术人员应明白,其意在涵盖各种变型和类似的安排。因此,所附权利要求的范围应与最宽的解释相一致以涵盖所有这样的变型和类似的安排。

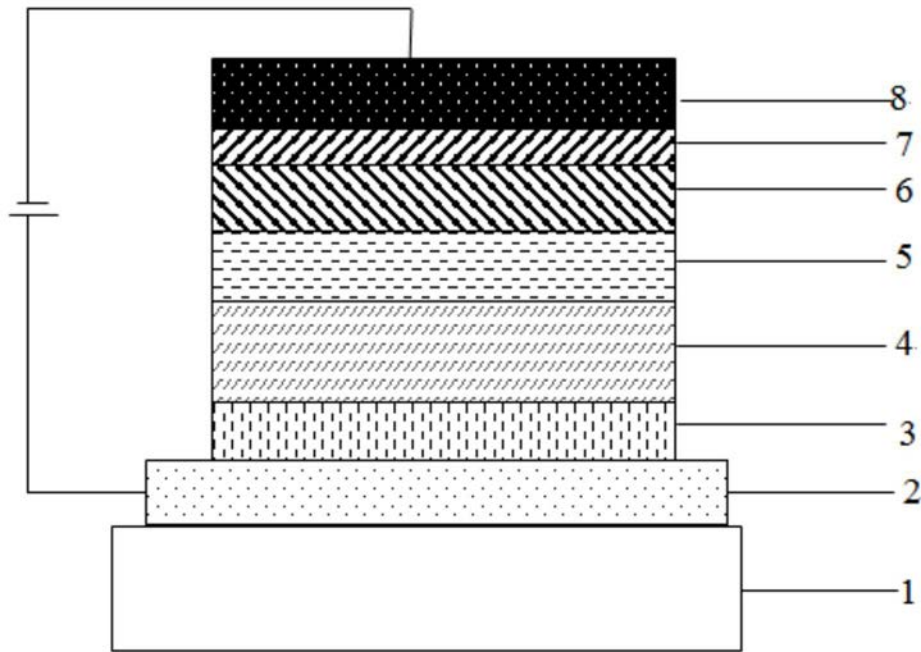


图1

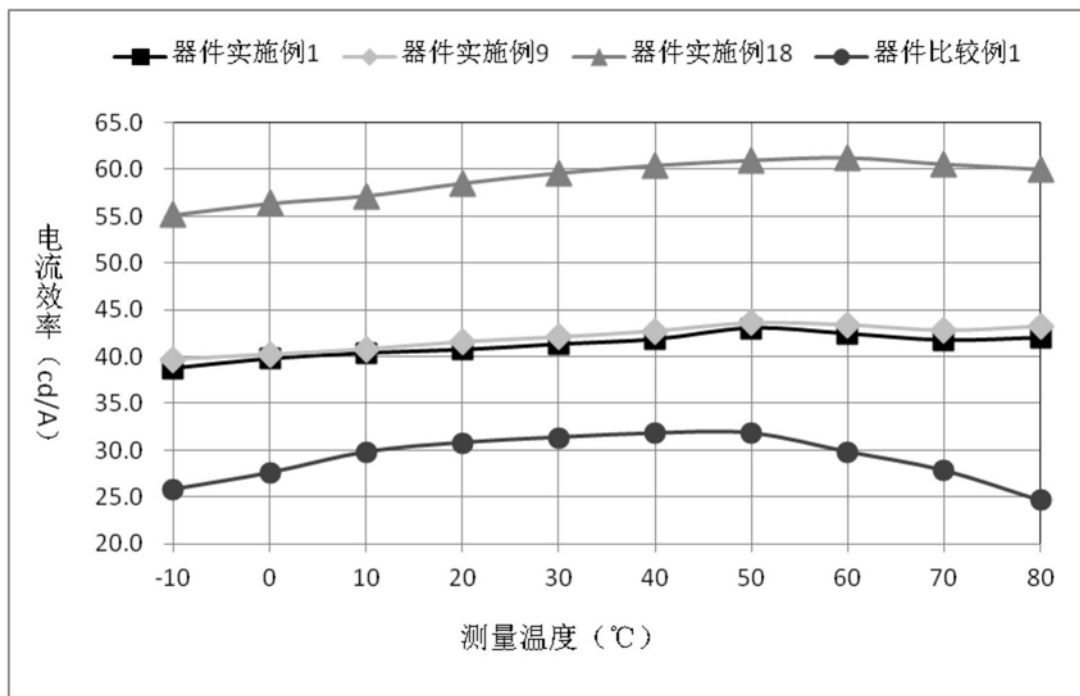


图2