



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105754589 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201610217960.2

(22)申请日 2016.04.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105754589 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(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 刘英瑞 石宇 尹胜 王晓磊

张婷婷 盖明慧

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 王澎

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 221/18(2006.01)

C07D 405/04(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 409/04(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

US 2015318490 A1,2015.11.05,说明书第【0012】、【0071】-【0072】、【0082】-【0083】、【0086】段,第18页.

KR 20110002156 A,2011.01.07,全文.

CN 103718316 A,2014.04.09,全文.

CN 105440024 A,2016.03.30,全文.

WO 2014104600 A1,2014.07.03,全文.

审查员 陈雅清

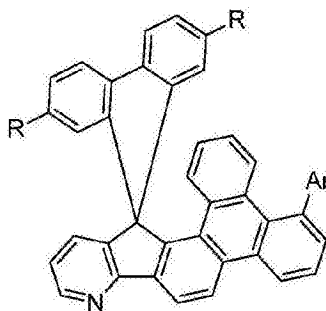
权利要求书5页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

电子传输材料、其制备方法及包括该电子传输材料的有机电致发光器件

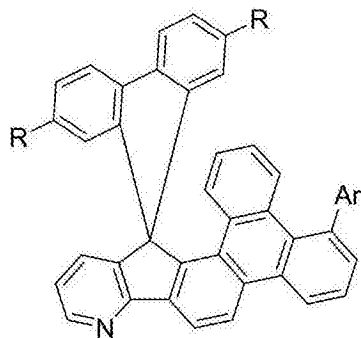
(57)摘要

本发明涉及一种电子传输材料、其制备方法及包括该电子传输材料的有机电致发光器件,该材料由下述式I所示,其中,R选自氢基和碳原子数为1~10的烷基中的一种;Ar选自碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为10~20的稠环芳烃基以及含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种且碳原子数为4~20的芳族杂环基中的一种。该材料不仅具有较大的共轭平面结构,利于电子传输,还具有较低的还原电位,从而具有良好的电子传输性能,同时还具有较高的成膜性以及稳定性,因此能够作为电子传输材料应用在有机电致发光器件中。该材料通过偶联反应,环化反应,低温金属化,合环以及再次偶联反应制备获得。该制备方法易操作,成本低且制备得到的产物纯度高,利于大规模推广。



式 I

1. 一种电子传输材料,其特征在于,由下述式I所示:



式 I

其中,R选自氢基和碳原子数为1~10的烷基中的一种;Ar选自碳原子数为6~20的芳基以及含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种且碳原子数为4~20的芳族杂环基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的电子传输材料,其特征在于,

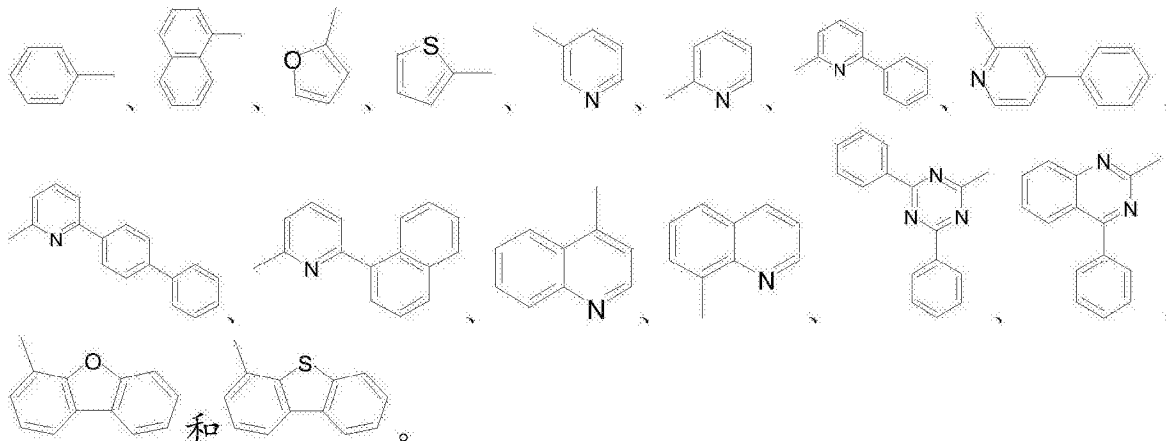
R选自碳原子数为1~6的烷基;

Ar选自碳原子数为6~12的芳基以及含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种且碳原子数为4~18的芳族杂环基。

3. 根据权利要求1所述的电子传输材料,其特征在于,

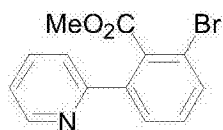
R选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基中的一种;

Ar替换为下述基团中的一种:



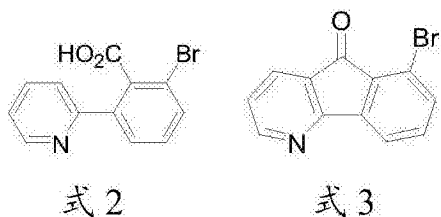
4. 一种权利要求1~3中任一项所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、将2-溴吡啶、3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸和碳酸钾加入到含有水和甲苯的混合溶剂中后,在四三苯基磷钯的催化作用下反应,获得含有中间体A的反应体系,中间体A如下式1所示;

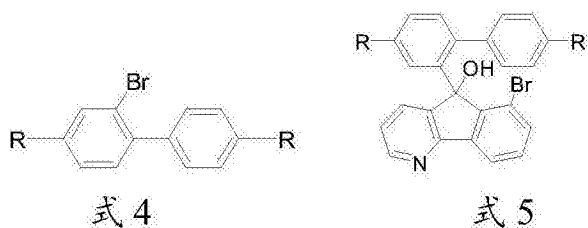


式 1

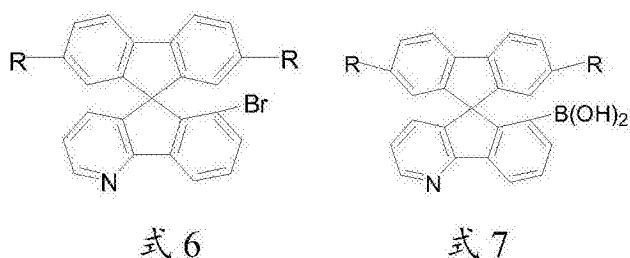
(2)、将中间体A和氢氧化钠加入到无水乙醇中,反应获得含有中间体B的反应体系,然后将中间体B加入到浓硫酸中反应,获得含有中间体C的反应体系,其中,中间体B和中间体C依次如下式2、式3所示;



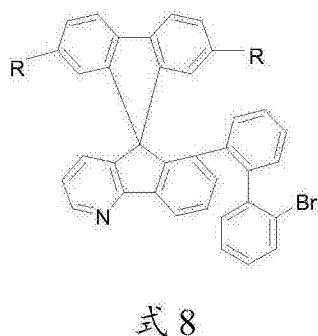
(3)、将原料1加入到四氢呋喃中,降温,加入含有正丁基锂的正己烷溶液,然后向体系加入含有中间体C的四氢呋喃,反应获得含有中间体D的反应体系,其中,原料1和中间体D依次如下式4、式5所示;



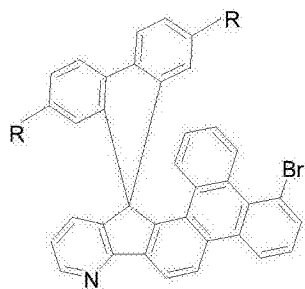
(4) 将中间体D和浓盐酸加入到醋酸中反应,获得含有中间体E的反应体系,再将中间体E加入到四氢呋喃中,将体系降温之后,向体系中依次加入含有正丁基锂的正己烷溶液 and 硼酸三甲酯,反应获得含有中间体F的反应体系,其中中间体E和中间体F依次如下式6、式7所示;



(5)、将中间体F、2,2'-二溴联苯和碳酸钾加入到水和甲苯的混合溶剂中后,在四三苯基磷钯的催化作用下反应,获得含有中间体G的反应体系,其中,中间体G如下式8所示;



(6)、将中间体G和三氯化铁加入到二氯甲烷中反应,获得含有中间体H的反应体系,其中,中间体H如下式9所示;



式 9

(7)、将中间体H、碳酸钾水溶液和 Ar-B(OH)_2 加入到甲苯中后,在四三苯基磷钯的催化作用下反应,获得含有式I所示的化合物的反应体系。

5. 根据权利要求4所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(1)中,2-溴吡啶与3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸的摩尔比为2-溴吡啶:3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸=1:1~1.5,碳酸钾的添加量为使其与2-溴吡啶的摩尔比为碳酸钾:2-溴吡啶=1.8~2.5:1,四三苯基磷钯的添加量为2-溴吡啶的重量的0.3~1%;

在所述步骤(2)中,中间体A和氢氧化钠的摩尔比为中间体A:氢氧化钠=1:3~6,浓硫酸的添加量为中间体B的重量的2~6倍;

在所述步骤(3)中,中间体C与原料1的摩尔比为1:1~2,正丁基锂的添加量使得正丁基锂与中间体C的摩尔比为正丁基锂:中间体C=1:1.05~1.2;

在所述步骤(4)中,浓盐酸与中间体D的摩尔比为浓盐酸与中间体D=2~10:1,中间体E与正丁基锂的摩尔比为中间体E:正丁基锂=1:0.9~1.3,硼酸三甲酯与中间体E的摩尔比为硼酸三甲酯:中间体E=1.5~3:1;

在所述步骤(5)中,中间体F与2,2'-二溴联苯的摩尔比为中间体F:2,2'-二溴联苯=1:1~2,碳酸钾与中间体F的摩尔比为碳酸钾:中间体F=2~3:1,四三苯基磷钯的添加量为中间体F的重量的2~5%;

在所述步骤(6)中,中间体G和三氯化铁的重量比为中间体G:三氯化铁=1:1~3;

在所述步骤(7)中,中间体H与 Ar-B(OH)_2 的摩尔比为中间体H: Ar-B(OH)_2 =1:1~2,碳酸钾水溶液的添加量为碳酸钾与中间体H的摩尔比为碳酸钾:中间体H=2~6:1,四三苯基磷钯的添加量为中间体H的重量的2~5%。

6. 根据权利要求4所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(1)中,体系在50~120℃下进行反应;

在所述步骤(2)中,将中间体A和氢氧化钠加入到无水乙醇中后,将体系加热至回流进行反应,将中间体B加入到浓硫酸中后,体系在40~120℃下进行反应;

在所述步骤(3)中,将温度降至-100~-80℃后,加入含有正丁基锂的正己烷溶液,加入含有中间体C的四氢呋喃后,体系在-100~-80℃下进行反应;

在所述步骤(4)中,将中间体D和浓盐酸加入到醋酸中后,将体系加热至回流反应,在体系降至-100~-80℃条件下,依次加入含有正丁基锂的正己烷溶液和硼酸三甲酯,加入硼酸三甲酯后,体系在-100~-80℃下进行反应;

在所述步骤(5)中,体系在50~100℃下进行反应;

在所述步骤(6)中,体系在20~40℃下进行反应;

在所述步骤(7)中,体系在50~120℃下进行反应。

7. 根据权利要求4所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(1)中,体系的反应时间为3~12小时;

在所述步骤(2)中,将中间体A和氢氧化钠加入到无水乙醇中后,体系的反应的时间为2~6小时,将中间体B加入到浓硫酸中后,体系的反应时间为3~8小时;

在所述步骤(3)中,加入含有中间体C的四氢呋喃后,体系的反应时间为2~6小时;

在所述步骤(4)中,将中间体D和浓盐酸加入到醋酸中后,体系的反应时间为3~8小时,加入硼酸三甲酯后,体系的反应时间为0.5~1.5小时;

在所述步骤(5)中,体系的反应时间为3~7小时;

在所述步骤(6)中,体系的反应时间为20~48小时;

在所述步骤(7)中,体系反应的时间为1~4小时。

8. 根据权利要求4所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,

在所述步骤(1)中,将含有中间体A的反应体系进行下述后处理:将反应体系分液,之后,将有机相旋干,再选用柱层析进行纯化,获得纯化后的中间体A;

在所述步骤(2)中,将含有中间体B的反应体系进行以下后处理:脱除乙醇后,向反应体系内加入盐酸,再依次进行抽滤、烘干,获得中间体B,将获得的含有中间体C的反应体系进行下述后处理:将反应体系倒入冰水中,之后,加入乙酸乙酯萃取,分液后将有机相旋干,然后选用柱层析,获得纯化后的中间体C;

在所述步骤(3)中,将含有中间体D的反应体系进行下述后处理:向反应体系中加入饱和氯化铵水溶液,在室温下搅拌后,分液,再将有机相旋干,然后加入丙酮,在60℃下打浆搅拌,抽滤,获得纯化后的中间体D;

在所述步骤(4)中,将含有中间体E的反应体系进行下述后处理:脱除溶剂后,加入乙酸乙酯,再水洗,之后将有机相旋干,再加入丙酮,然后在50℃下打浆,抽滤后,获得中间体E,将含有中间体F的反应体系进行下述后处理:向体系中加入质量百分数为10%的盐酸,在室温下搅拌,之后脱除溶剂,然后加入水后,在60℃下打浆,再加入石油醚,在60℃下打浆,获得纯化后的中间体F;

在所述步骤(5)中,将含有中间体G的反应体系进行下述处理:将反应体系抽滤,加入甲苯后,在60℃下打浆,之后,再次抽滤,获得纯化后的中间体G;

在所述步骤(6)中,将含有中间体H的反应体系进行下述处理:对体系抽滤后,将滤液旋干,向旋干后获得的物质中加入四氢呋喃,然后过柱,再将流出液旋干后,加入甲苯,然后在70℃下打浆,抽滤,获得中间体H;

在所述步骤(7)中,对含有式I所示的化合物的反应体系进行下述后处理:体系分液后,再选用乙酸乙酯洗涤水相,然后合并有机相,最后选用柱层析纯化,获得纯化后的式I所示的化合物。

9. 根据权利要求8所述的电子传输材料的制备方法,其特征在于,在对式I所示的化合物进行纯化后,再选用真空升华法进行纯化。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括阳极,空穴传输层,发光层,空穴阻挡层,电子传输层,阴极,在阳极上依次叠置有空穴传输层,发光层,空穴阻挡层,电子传输层和阴极,其中,所述电子传输层由权利要求1~3中任一项所述的电子传输材料和/或权利要求4

～9中任一项所述的制备方法制备获得的电子传输材料制成。

电子传输材料、其制备方法及包括该电子传输材料的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,尤其涉及一种电子传输材料、其制备方法及包括该电子传输材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)的起源可以追溯到二十世纪六十年代,Pope等人以蒽单晶外加直流电压而使其发光,但因驱动电压高(100V)且发光亮度和效率都比较低,没有引起太多的重视。随着技术不断改进,在1987年Kodak公司的C.W.Tang等人以8-羟基喹啉铝(AlQ_3)为发光材料,采用真空蒸镀的方法制成了双层夹心结构OLED器件,启亮电压仅有几伏特,亮度最高可达 1000cd/m^2 ,标志OLED朝向实用化迈出了重要的一步,成为有机电致发光领域的一个重要里程碑。

[0003] 电子传输层是有机电致发光器件中必不可少的组成部分,通常来说,电子传输材料都具有大的共轭结构的平面芳香族化合物,它们大多具有较好的电子接受能力,同时在一一定的正向偏压下又可以有效的传递电子(参见有机电致发光材料与器件导论,黄春辉、李富有、黄维,143页)。目前可用的电子传输材料主要有8-羟基喹啉铝类化合物,恶二唑类化合物,咪唑类化合物,恶唑类化合物,三唑类化合物,含氮六元杂环类,全氟化类电子传输材料,有机硅类电子传输材料等。

[0004] 要设计一个能使有机电致发光器件效率显著提升的电子传输材料,需具备以下性质:具有可逆的电化学还原和较高的还原电位;需要有合适的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital,简称HOMO)和最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital,简称LUMO),使电子具有最小的注入能隙,以降低起始和操作电压;还需要有较高的电子移动率;具有好的玻璃转化温度和热稳定性;具有非结晶性的薄膜(参见有机电致发光与元件,陈金鑫、黄孝文著,52页)。

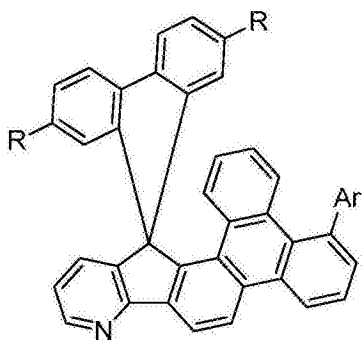
发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本申请人进行了锐意研究,结果发现:通过在菲并氮杂螺芴上引入不同的修饰基团,使得最终得到的材料不仅具有较大的共轭平面结构,利于电子传输,还具有较低的还原电位,从而具有良好的电子传输性能,同时还具有较高的成膜性以及稳定性,因此能够作为电子传输材料应用在有机电致发光器件中,从而完成本申请。

[0006] 下面通过对本发明进行详细说明,本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更加清楚、明确。

[0007] 本发明的目的在于提供一种电子传输材料,由下述式I所示。

[0008]



式 I

[0009] 在上述式I中,R选自氢基和碳原子数为1~10的烷基中的一种;Ar选自碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为10~20的稠环芳烃基以及含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种且碳原子数为4~20的芳族杂环基中的一种。

[0010] 在上述式I中,取代基R和Ar下所述。

[0011] 碳原子数为1~10的烷基,链状烷基和环烷基均可,其中链状烷基又包括直链烷基和支链烷基,此外,链状烷基上的氢也可被环烷基所取代,同样的,位于环烷基上的氢也可被烷基取代。优选地,选择碳原子数为1~6的烷基,进一步优选地,选择碳原子数为1~4的链烷基,碳原子数为5~6的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基。取代基R优选为氢基或者叔丁基。

[0012] 碳原子数为6~20的芳基,例如可举出苯基、芳烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基等均可。优选地,选择碳原子数为6~12的芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~9的芳基。作为芳基的实施,具体可以举出:苯基、苄基、联苯基、三苯甲基、对甲苯基、间乙苯基、邻乙苯基、3,5-二甲苯基、2,6-二异丙苯基、3,5-二正丙苯基、2,6-二正丁苯基、3,5-二异丁苯基、3,5-二叔丁苯基。

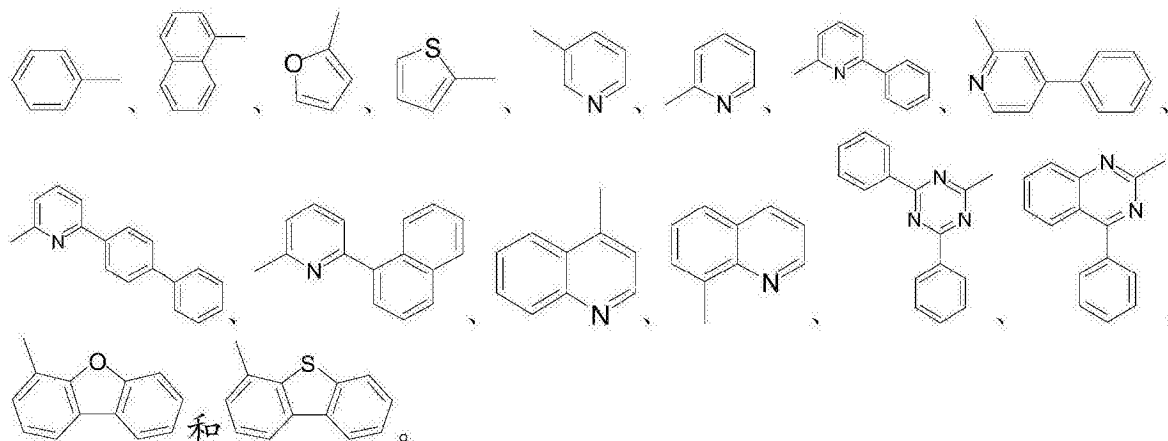
[0013] 碳原子数为10~20的稠环芳烃基,例如萘基、蒽基、菲基等均可。优选地,选择碳原子数为10~16的稠环芳烃基,进一步优选地,选择碳原子数为10~14的稠环芳烃基,更进一步优选地,选择碳原子数为10~12的稠环芳烃基。作为稠环芳烃基的实施,具体可以举出:1-萘基、2-萘基。

[0014] 碳原子数为4~20的芳族杂环基,可包括稠合杂环基、单环芳族杂环基,还可包括多环芳族杂环基等,其中稠合杂环基,可由单环芳族或非芳族杂环(杂环可以不同)缩合而得到。在所述芳族杂环基中,可以含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种原子,当含有上述杂原子时,杂原子的个数并不受到具体的限制,例如可为1个、2个、3个、4个、5个、6个或者7个,此外,杂原子的种类也不受到具体的限制,可选自氮原子、氧原子和硫原子中的任意一种或者多种,另外,单环芳族杂环基上的氢还可被其他基团例如芳基、稠环芳烃基或者芳族杂环基所取代。优选地,选择碳原子数为4~18的芳族杂环基,进一步优选地,选择碳原子数为4~17的芳族杂环基。

[0015] 当然,取代基Ar的种类并不受到限制,还可为其他包含有苯基、吡啶基、喹啉基等芳香基团。

[0016] 作为Ar的实例,具体可以举出:

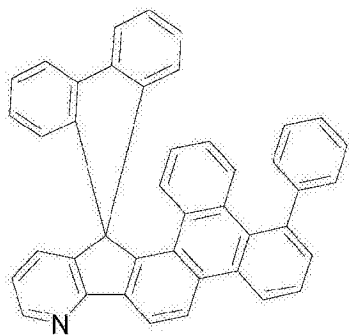
[0017]



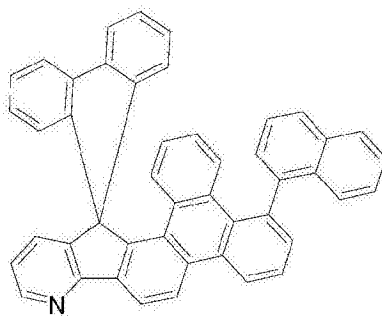
[0018] 经本发明人研究发现,本发明提供的电子传输材料,也就是式I所示的化合物,由于具有较大的共轭平面结构,从而使其具有高的电子流动性,提高了该电子传输材料的载流子迁移率和发光效率,大大提高了其光电特性,此外该电子传输材料还具有较低的还原电位,利于接收电子,提高了电荷迁移能力,从而还具有良好的电子传输性能。另外,该电子传输材料还具有较高的成膜性。综合而言,本发明提供的电子传输材料具有较高的电子传输性能,成膜性好,且在室温下具有较好的稳定性,将该电子传输材料应用在有机电致发光器件中后,能够大大提高有机电致发光器件的稳定性,与此同时,还能够降低有机电致发光器件的驱动电压,大大提高其使用寿命。

[0019] 作为电子传输材料的实例,具体可以举出:

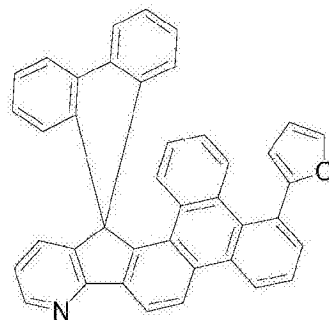
[0020]



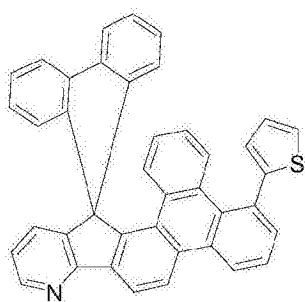
材料1



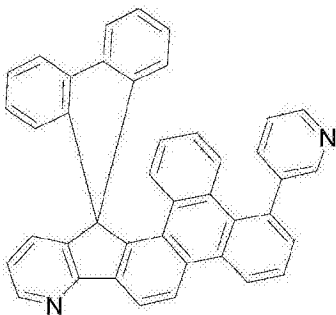
材料2



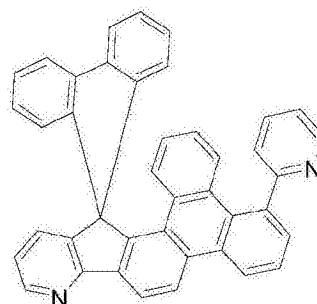
材料3



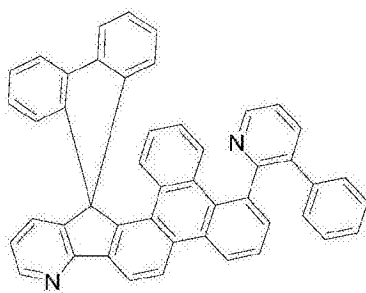
材料4



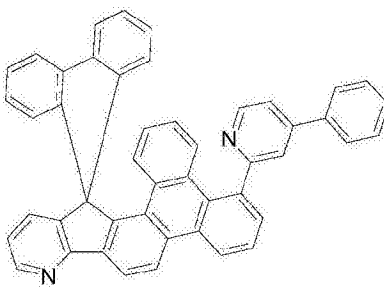
材料5



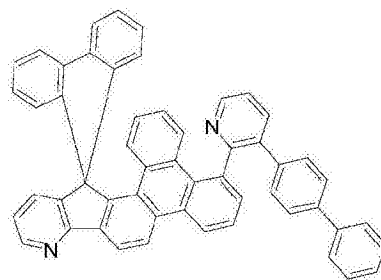
材料6



材料7

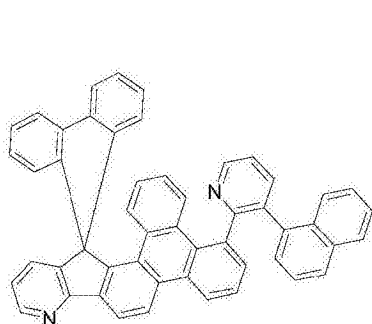


材料8

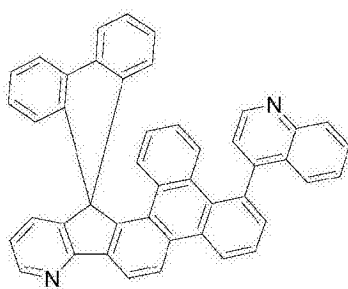


材料9

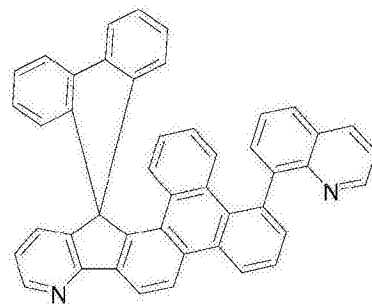
[0021]



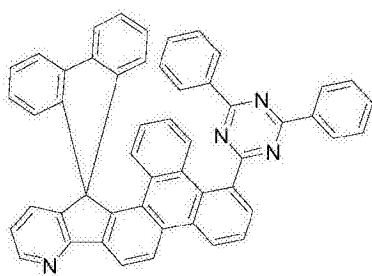
材料10



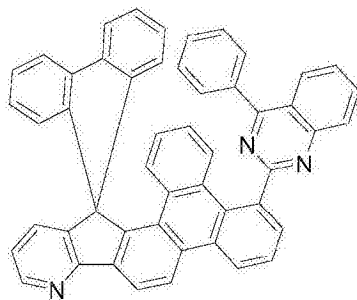
材料11



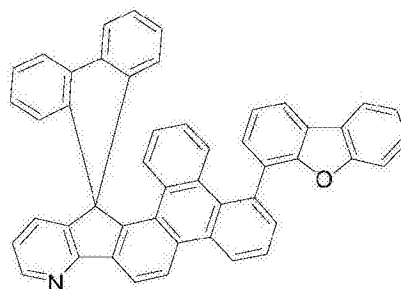
材料12



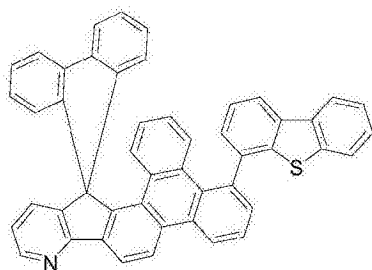
材料13



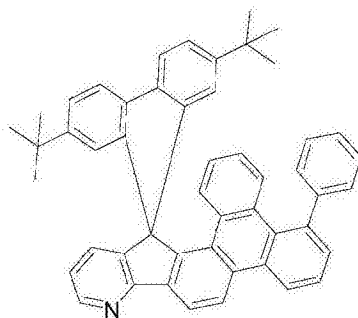
材料14



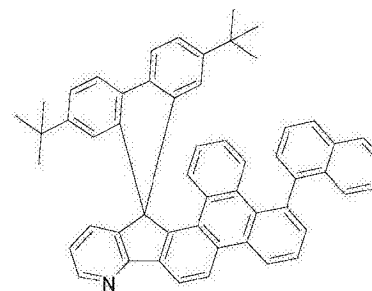
材料15



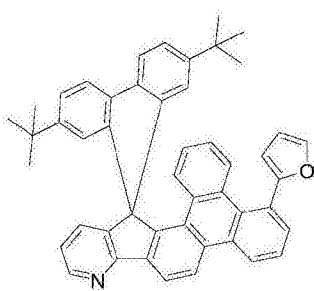
材料16



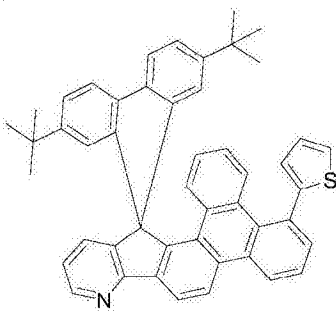
材料17



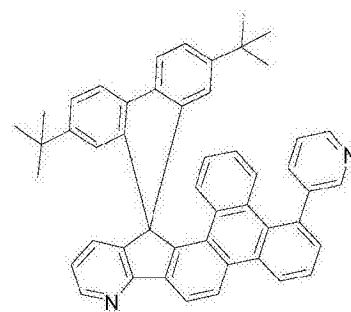
材料18



材料19

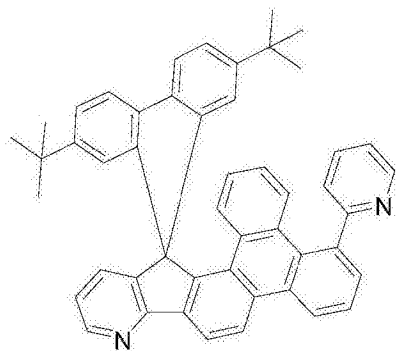


材料20

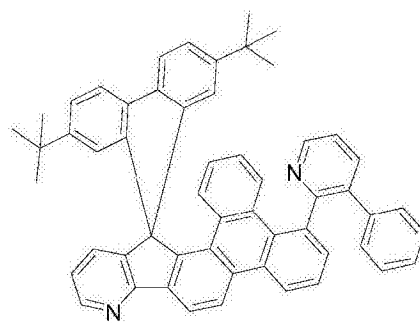


材料21

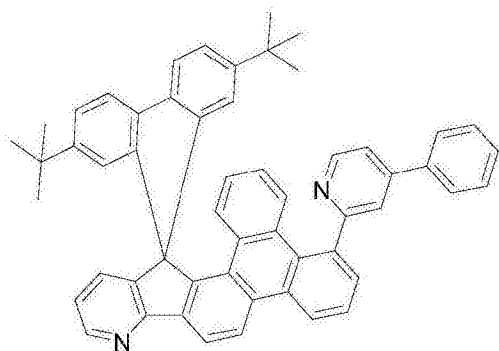
[0022]



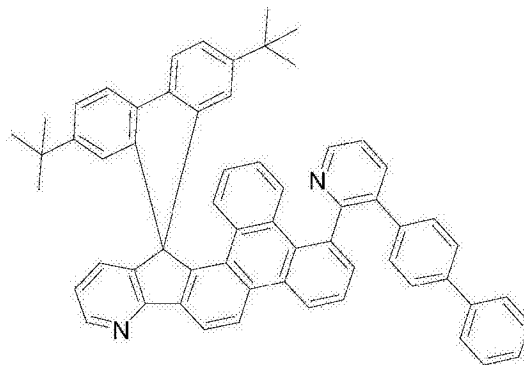
材料22



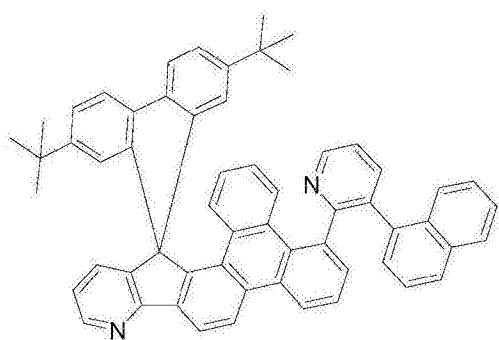
材料23



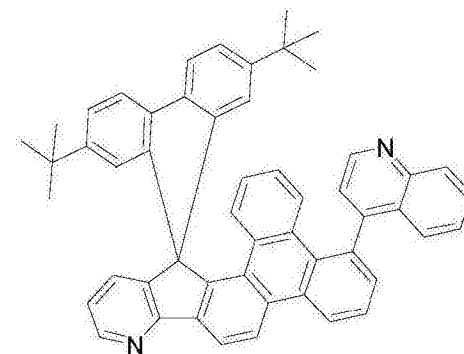
材料24



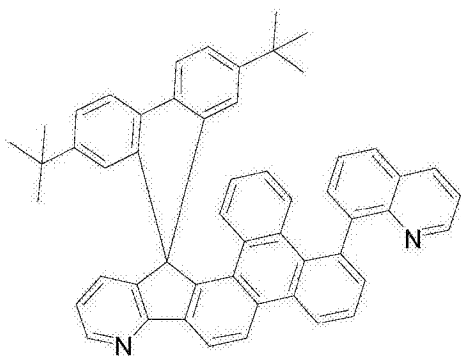
材料25



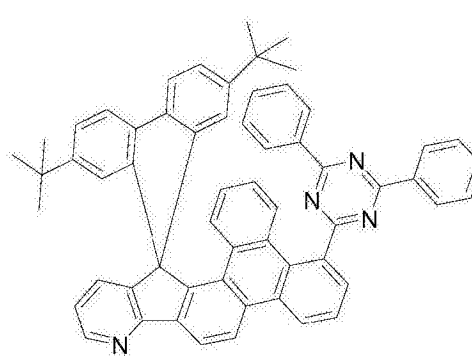
材料26



材料27

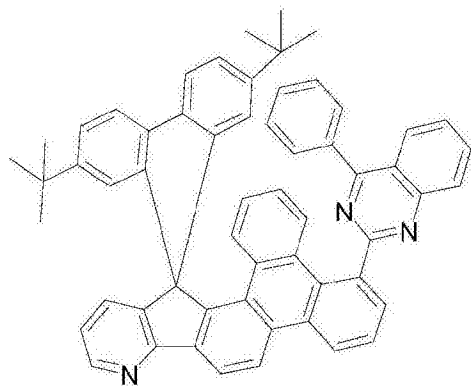


材料28

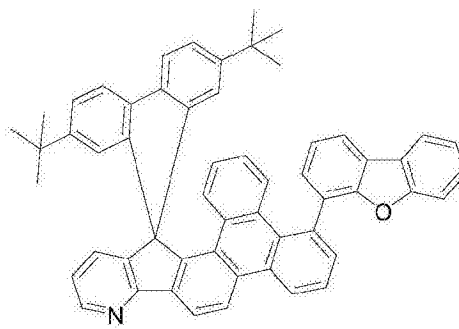


材料29

[0023]

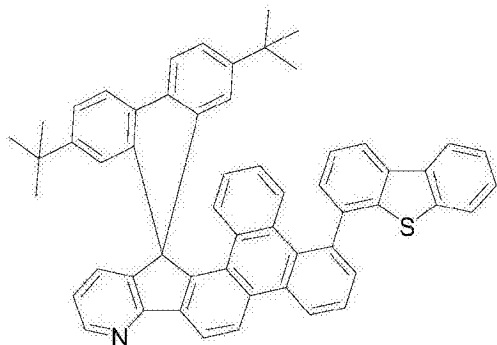


材料30



材料31

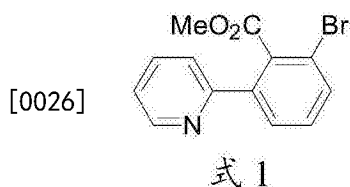
和



材料32

[0024] 本发明的另一目的在于提供一种制备本发明提供的电子传输材料的方法,包括以下七个步骤。

[0025] 步骤(1)、将2-溴吡啶、3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸和碳酸钾加入到含有水和甲苯的混合溶剂中后,在四三苯基磷钨的催化作用下反应,获得含有中间体A的反应体系,中间体A如下式1所示。



[0027] 在上述步骤(1)中,2-溴吡啶与3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸的摩尔比优选为2-溴吡啶:3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸=1:1~1.5,进一步,2-溴吡啶与3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸的摩尔比优选为2-溴吡啶:3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸=1:1~1.1;碳酸钾作为碱,其添加量优选为使其与2-溴吡啶的摩尔比为碳酸钾:2-溴吡啶=1.8~2.5:1,进一步,碳酸钾的添加量优选为使其与2-溴吡啶的摩尔比为碳酸钾:2-溴吡啶=2:1;四三苯基磷钨的添加量优选为2-溴吡啶的重量的0.3~1%,进一步,四三苯基磷钨的添加量优选为2-溴吡啶的重量的0.4~0.7%;另外,溶剂的添加量可根据实际情况进行选择 and 调节,只要能够将原料分散在其中即可,优选水和甲苯的重量比为水:甲苯=1:1~2,进一步,水和甲苯的重量比优选为水:甲苯=1:1.2~1.5。

[0028] 在上述步骤(1)中,体系优选在50~120℃下进行反应,进一步,体系优选在60~100℃下进行反应;此外,体系的反应时间优选为15~36小时,进一步,体系的反应时间优选

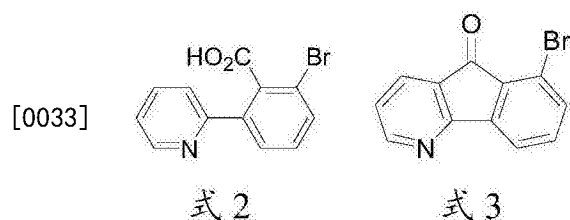
为20~26小时。

[0029] 在上述步骤(1)中,体系优选在惰性气体例如氮气气氛下进行反应。

[0030] 在上述步骤(1)中,四三苯基磷钾可滴加到体系中,也可以同其他原料一同加入到体系中。

[0031] 在上述步骤(1)中,可由薄层色谱(简称TLC)检测化合物2-溴吡啶是否反应完全,待反应完全后,对含有中间体A的反应体系进行下述后处理:将反应体系进行分液,之后,将有机相旋干,再选用石油醚和乙酸乙酯进行柱层析纯化,得到纯化后的中间体A,在柱层析时,根据实际情况选择适当的石油醚和乙酸乙酯配比。

[0032] 步骤(2)、将中间体A和氢氧化钠加入到无水乙醇中,反应获得含有中间体B的反应体系,然后将中间体B加入到浓硫酸中反应,获得含有中间体C的反应体系,其中,中间体B和中间体C依次如下式2、式3所示。



[0034] 在上述步骤(2)中,中间体A和氢氧化钠的摩尔比优选为中间体A:氢氧化钠=1:3~6,进一步,中间体A和氢氧化钠的摩尔比优选为中间体A:氢氧化钠=1:4~5;无水乙醇的添加量并不受到具体的限制,只要能够加入的原料分散开即可,无水乙醇的添加量优选为中间体A的重量的5~10倍,进一步,无水乙醇的添加量优选为中间体A的重量的6~8倍;浓硫酸的添加量优选为中间体B的重量的2~6倍,进一步,浓硫酸的添加量优选为中间体B的重量的3~4倍,此外,所选用的浓硫酸的质量百分数优选为80~98%,进一步,所选用的浓硫酸的质量百分数优选为90~98%。

[0035] 在上述步骤(2)中,将中间体A和氢氧化钠加入到无水乙醇中后,将体系加热至回流进行反应;反应的时间优选为2~6小时,进一步,体系反应的时间优选为3~5小时。

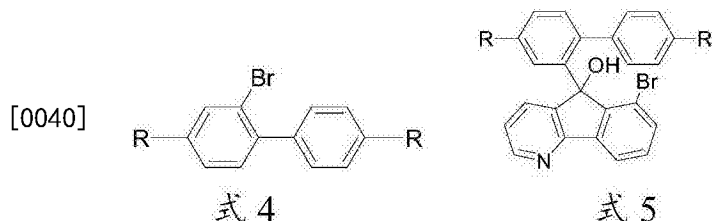
[0036] 在上述步骤(2)中,将中间体B加入到浓硫酸中后,将体系加热到40~90℃进行反应,进一步,优选将体系加热到60~80℃进行反应;此外,反应的时间优选为3~8小时,进一步,反应的时间优选为5~7小时。

[0037] 在上述步骤(2)中,优选将含有中间体B的反应体系进行以下后处理:脱除乙醇后,向反应体系内加入盐酸,则体系析出大量白色固体,再依次进行抽滤、烘干,特别优选在70~90℃进行烘干,最终获得中间体B,其中,优选盐酸的质量百分数为8~20%,进一步,优选盐酸的质量百分数为10~15%,此外,盐酸的添加量优选为中间体A的4~10倍,进一步,盐酸的添加量优选为中间体A的6~8倍。需要说明的是,不需要对中间体B进行进一步的纯化,可直接在浓硫酸作用下进行反应。

[0038] 在上述步骤(2)中,将获得的含有中间体C的反应体系进行下述后处理:将反应体系倒入冰水中,冰水的添加量为浓硫酸的重量的4~10倍,进一步,优选为浓硫酸的重量的5~6倍,之后,加入乙酸乙酯萃取,分液后将有机相旋干,然后选用柱层析纯化,获得纯化后的中间体C,其中柱层析时,优选石油醚和乙酸乙酯对中间体A进行纯化,此外,可根据实际需求选择适当的溶剂梯度进行纯化,优选石油醚和乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯

=4:1。

[0039] 步骤(3)、将原料1加入到四氢呋喃(简称为THF)中,降温,加入含有正丁基锂的正己烷溶液,然后向体系加入含有中间体C的四氢呋喃,反应获得含有中间体D的反应体系,其中,原料1和中间体D依次如下式4、式5所示,在式4所示的原料1中,取代基R如前述所示,故此不再赘述。



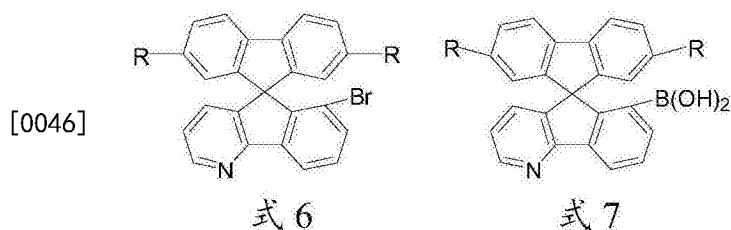
[0041] 在上述步骤(3)中,中间体C与原料1的摩尔比优选为1:1~2,进一步,中间体C与原料1的摩尔比优选为1:1~1.5;正丁基锂的添加量使得正丁基锂与中间体C的摩尔比优选为正丁基锂:中间体C=比例为1:1.05~1.2;此外,将正丁基锂加入到体系之前,将正丁基锂分散在正己烷溶液中,优选正丁基锂在正己烷溶液中的摩尔浓度为1.5~3.0mol/L,进一步,摩尔浓度优选为1.5~2.5mol/L,将含有中间体C的正己烷溶液加入到体系中。溶剂四氢呋喃的添加量为常规添加量,并不受到具体的限制。

[0042] 在上述步骤(3)中,将温度降至-100~-80℃后,加入含有正丁基锂的正己烷溶液,其中加入的方式可为一次性加入,也可为滴加,当采用滴加的方式时,滴加的时间根据情况进行选择,滴加的时间为0.5~2小时,进一步,滴加的时间优选为1~1.5小时。此外,在将中间体C加入到体系之前,也可分散在四氢呋喃中,然后将含有中间体C的四氢呋喃加入到体系中,其中四氢呋喃的添加量只要将中间体C分散开即可,优选滴加的方式加入到体系中,滴加的时间优选为0.5~3小时,进一步,滴加的时间优选为1~2小时。

[0043] 在上述步骤(3)中,加入含有中间体C的四氢呋喃后,体系优选在15~40℃下进行反应,进一步,体系优选在20~30℃下进行反应;反应的时间优选为2~6小时,进一步,反应的时间优选为3~5小时。需要指出的是,优选以滴加的方式将含有中间体C的四氢呋喃加入到体系中。

[0044] 在上述步骤(3)中,将含有中间体D的反应体系进行下述后处理:向反应体系中加入饱和氯化铵水溶液,在室温下搅拌,优选搅拌的时间1~4小时,搅拌后,分液,再将有机相旋干,然后加入丙酮,在60℃下打浆搅拌,优选搅拌1~3小时,抽滤,获得纯化后的中间体D。其中,饱和氯化铵水溶液的添加量优选为中间体C的重量的1~3倍,进一步,优选为中间体C的重量的1~2倍;而丙酮的添加量优选为中间体C的重量的2~5倍,进一步,丙酮的添加量优选为中间体C的重量的3~4倍。

[0045] 步骤(4)将中间体D和浓盐酸加入到醋酸中反应,获得含有中间体E的反应体系,再将中间体E加入到四氢呋喃中,将体系降温之后,向四氢呋喃中依次加入含有正丁基锂的正己烷溶液和硼酸三甲酯,反应获得含有中间体F的反应体系,其中中间体E和中间体F依次如下式6、式7所示,在式6和式7中,取代基R如前述所示,故此不再赘述。



[0047] 在上述步骤(4)中,浓盐酸与中间体D的摩尔比为浓盐酸:中间体D=2~10:1,浓盐酸的质量百分数优选为20~37%,进一步优选地,浓盐酸的质量百分数为30~37%;醋酸的添加量优选为中间体D的重量的8~12倍,进一步,优选为中间体D的重量的9~10倍。中间体E与正丁基锂的摩尔比优选为中间体E:正丁基锂=1:0.9~1.3,进一步,二者之间的摩尔比优选为1:0.9~1,还需要指出的是,正丁基锂在正己烷溶液中的摩尔浓度优选为1.5~3mol/L,进一步,摩尔浓度优选为2~2.5mol/L;硼酸三甲酯与中间体E的摩尔比优选为硼酸三甲酯:中间体E=1.5~3:1,进一步,硼酸三甲酯与中间体E的摩尔比优选为硼酸三甲酯:中间体E=1.5~2:1。同样的,四氢呋喃的添加量为常规添加量,可根据实际需求进行选择。

[0048] 在上述步骤(4)中,将中间体D和浓盐酸加入到醋酸中后,将体系加热至回流反应;体系反应的时间优选为3~8小时,进一步,体系反应的时间优选为4~6小时。

[0049] 在上述步骤(4)中,向四氢呋喃中加入中间体E后,将体系降至-100~-80℃,然后加入含有正丁基锂的正己烷溶液,其中加入的方式可为一次性加入,也可为滴加,当采用滴加的方式时,滴加的时间根据情况进行选择,滴加的时间为0.5~2小时,进一步,滴加的时间优选为1~1.5小时。此外,硼酸三甲酯可以滴加的方式加入到体系中,滴加的时间优选为0.5~3小时,进一步,滴加的时间优选为1~2小时。

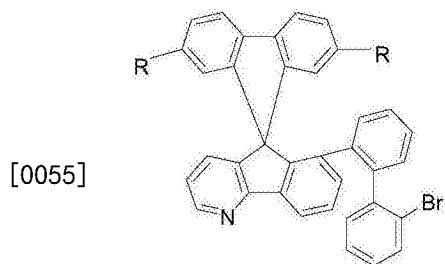
[0050] 在上述步骤(4)中,加入硼酸三甲酯后,体系在-100~-80℃进行反应,反应的时间优选为0.5~1.5小时;之后,将体系在20~30℃下反应,反应的时间优选为1.5~3小时。

[0051] 在上述步骤(4)中,加入中间体E后,体系在氮气气氛下进行反应,其中,氮气的通气速度优选为30~60mL/min。

[0052] 在上述步骤(4)中,优选将含有中间体E的反应体系进行下述后处理,然后将经过后处理的中间体E进行下一步反应:脱除溶剂,然后加入乙酸乙酯,乙酸乙酯的添加量使得体系分散开即可,再水洗,水洗的次数优选为三次,之后将有机相旋干,在加入丙酮,然后在50℃下打浆,打浆的时间优选为1~3小时,打浆后抽滤,获得中间体E。

[0053] 在上述步骤(4)中,优选将含有中间体F的反应体系进行下述后处理:向体系中加入质量百分数为10%的盐酸,在室温下搅拌,搅拌的时间优选为0.5~2小时,之后脱除溶剂,加入水后,在60℃下打浆,然后加入石油醚,再在60℃下打浆,其中,在水和石油醚的条件下,均优选打浆为1~3小时,获得纯化后的中间体F。

[0054] 步骤(5)、将中间体F、2,2'-二溴联苯和碳酸钾加入到水和甲苯的混合溶剂中后,在四三苯基磷钨的催化作用下反应,获得含有中间体G的反应体系,其中,中间体G如下式8所示。



式 8

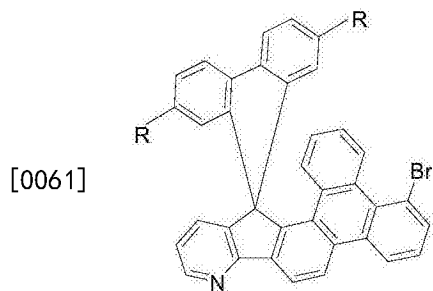
[0056] 在上述步骤(5)中,中间体F与2,2'-二溴联苯的摩尔比优选为中间体F:2,2'-二溴联苯=1:1~2,进一步,中间体F与2,2'-二溴联苯的摩尔比优选为中间体F:2,2'-二溴联苯=1:1~1.5;碳酸钾与中间体F的摩尔比优选为碳酸钾:中间体F=2~3:1,进一步,碳酸钾与中间体F的摩尔比优选为碳酸钾:中间体F=2~2.5:1;四三苯基磷钨的添加量优选为中间体F的重量的2~5%,进一步,四三苯基磷钨的添加量优选为中间体F的重量的2.5~3.5%。另外,水和甲苯的重量比优选为水:甲苯=1:1~3,进一步,水和甲苯的重量比优选为水:甲苯=1:1.5~2。

[0057] 在上述步骤(5)中,体系在50~100℃下进行反应,进一步,优选在60~80℃下反应;反应的时间优选为3~7小时,进一步,反应的时间优选为4~6小时。

[0058] 在上述步骤(5)中,体系在氮气气氛下进行反应。

[0059] 在上述步骤(5)中,将含有中间体G的反应体系优选进行下述处理:将体系抽滤,加入甲苯,在60℃下打浆,打浆的时间优选为1~3小时,大浆之后再次抽滤,获得纯化后的中间体G。

[0060] 步骤(6)、将中间体G和三氯化铁加入到二氯甲烷中反应,获得含有中间体H的反应体系,其中,中间体H如下式8所示。



式 9

[0062] 在上述步骤(6)中,中间体G和三氯化铁的重量比优选为中间体G:三氯化铁=1:1~3,进一步,中间体G和三氯化铁的重量比优选为中间体G:三氯化铁=1:1~1.5;中间体G和二氯甲烷的重量比优选为中间体G:二氯甲烷=1:15~20,进一步,中间体G和二氯甲烷的重量比优选为中间体G:三氯化铁=1:17~19。

[0063] 在上述步骤(6)中,体系优选在20~40℃下反应,进一步,优选在20~30℃下反应;体系的反应时间优选为20~48小时,进一步,体系的反应时间优选为20~26小时。

[0064] 在上述步骤(6)中,将含有中间体H的反应体系优选进行下述处理:对体系抽滤后,将滤液旋干,向旋干后获得的物质中加入四氢呋喃,然后过柱,再将流出液旋干后,加入甲苯,然后在70℃下打浆,打浆的时间优选为1~3小时,打浆之后抽滤,获得中间体H。

[0065] 步骤(7)、将中间体H、碳酸钾水溶液和 Ar-B(OH)_2 加入到甲苯中后,在四三苯基磷钼的催化作用下反应,获得含有式I所示的化合物的反应体系,即获得含有本发明提供的电子传输材料的反应体系,在 Ar-B(OH)_2 中,取代基Ar如前述所述,不在此一一赘述。

[0066] 在上述步骤(7)中,中间体H与 Ar-B(OH)_2 的摩尔比优选为中间体H: $\text{Ar-B(OH)}_2=1:1\sim 2$,进一步,中间体H与 Ar-B(OH)_2 的摩尔比优选为中间体H: $\text{Ar-B(OH)}_2=1:1\sim 1.5$;碳酸钾水溶液的添加量优选为使得碳酸钾与中间体H的摩尔比为碳酸钾:中间体H $=2\sim 6:1$,进一步,碳酸钾与中间体H的摩尔比优选为碳酸钾:中间体H $=2\sim 3:1$,此外,碳酸钾水溶液的摩尔浓度优选为 $1\sim 4\text{mol/L}$,进一步,碳酸钾水溶液的摩尔浓度优选为 $1\sim 2\text{mol/L}$;四三苯基磷钼的添加量优选为中间体H的重量的 $2\sim 5\%$,进一步,四三苯基磷钼的添加量优选为中间体H的重量的 $3\sim 4\%$ 。

[0067] 在上述步骤(7)中,体系优选在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 下反应,进一步,体系优选在 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 下反应;体系反应的时间优选为 $1\sim 4$ 小时,进一步,体系反应的时间优选为 $1\sim 2$ 小时。

[0068] 在上述步骤(4)中,体系在氮气气氛下进行反应,其中,氮气的通气速度优选为 $30\sim 60\text{ml/min}$ 。

[0069] 在上述步骤(7)中,对含有式I所示的化合物的反应体系优选进行下述后处理:当经过薄层色谱(简称TLC)检测体系反应完全后,体系分液,再选用乙酸乙酯洗涤水相,选用乙酸乙酯洗涤的次数根据情况进行选择,优选洗涤三次,合并有机相后,选用柱层析纯化以除去催化剂,获得纯化后的式I所示的化合物,其中柱层析时,优选石油醚和乙酸乙酯对式I所示的化合物进行纯化,也就是对本发明所提供的电子传输材料进行纯化,此外,可根据实际需求选择适当的溶剂梯度进行纯化,优选石油醚和乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯 $=4:1$ 。

[0070] 为了进一步提高电子传输材料的纯度,选用真空升华法对进行纯化,例如可选用真空升华仪对电子传输材料进行纯化,具体条件参数如下:升华真空度为 $2\times 10^{-5}\text{Pa}$,升华三区温度为 260°C ,升华二区温度为 160°C ,升华一区温度为 100°C ,在每一区中,所设温度均为梯度升温,每 15min 升高 50°C ,升高至目标温度后,保温升华 6.0 小时,升华得到最终产品。最终获得的式I所示的化合物经高效液相色谱法(HPLC)检测纯度为 99.5% ,升华收率可高达 90% 。

[0071] 在上述提供的制备方法中,电子传输材料通过偶联反应,环化反应,低温金属化,合环以及再次偶联反应制备获得。

[0072] 本发明提供的电子传输材料的制备方法简单便利,易于操作,且成本低廉,有利于大规模的推广。此外,本发明制备得到的电子传输材料纯度高,产率高,且在制备的过程中所使用的原料均为常规原料,成本低廉。

[0073] 本发明的又一目的在于提供一种有机电致发光器件,包括阳极,空穴传输层,发光层,空穴阻挡层,电子传输层,阴极,在阳极上依次叠置有空穴传输层,发光层,空穴阻挡层,电子传输层和阴极,其中,电子传输层由本发明提供的电子传输材料制成。

[0074] 在上述有机电致发光器件中,还包括电子注入层106,电子注入层106位于电子传输层105和阴极107之间。

[0075] 在上述有机电致发光器件中,阳极优选氧化铟锡(简称为ITO)导电玻璃。

[0076] 本发明提供的有机电致发光器选用常规方法制备即可,并无特别的需求。

[0077] 在本发明提供的有机电致发光器中,由于含有本发明提供的电子传输材料,能够大大提高有机电致发光器的电流密度、电流以及亮度,与此同时,还降低了驱动电压,显著提高了有机电致发光器的寿命。

附图说明

[0078] 图1为本发明提供的有机电致发光器的结构示意图。

[0079] 附图标号说明:

[0080] 101-阳极,102-空穴传输层,103-发光层,104-空穴阻挡层,105-电子传输层,106-电子注入层,107-阴极。

具体实施方式

[0081] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的,并不对本申请的保护范围构成任何限制。

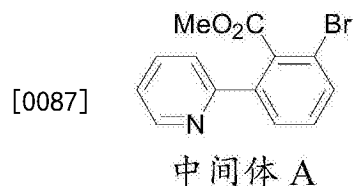
[0082] 在下述实施例、对比例中,所用到的2-溴吡啶,3-溴-2-羧酸甲基苯硼酸,2,2'-二溴联苯,2-溴联苯等化合物均可在国内化工市场商购获得。苯硼酸,1-萘硼酸,呋喃硼酸,噻吩硼酸,4-硼酸二苯并呋喃,4-硼酸二苯并噻吩,2-吡啶硼酸,3-吡啶硼酸以及取代的吡啶硼酸均采用普通有机合成方法合成获得。另外,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均为常规试剂、常规材料以及常规仪器,均可商购获得,其中所涉及的试剂也可通过常规合成方法合成获得。

[0083] 实施例一、制备电子传输材料

[0084] 实施例1 制备前述提到的材料1

[0085] 步骤(1)、中间体A的制备

[0086] 将157.9g (1mol)的2-溴吡啶、284.6g (1.1mol)的3-溴-2-羧酸甲酯苯硼酸以及276g (2mol)的碳酸钾加入到含有600g水和800g甲苯的混合溶剂中后,在氮气保护下,在室温下搅拌20min,然后加入1g四三苯基磷钼,在四三苯基磷钼的催化作用下,且在80℃下,保温反应24h,然后经过TLC检测化合物2-溴吡啶反应完全,之后将体系分液,再将有机相旋干,然后采用石油醚及乙酸乙酯进行柱层析,获得纯化后的中间体A为268.6g,中间体A如下式所示。该中间体A经过气相色谱(简称为GC)测试后得知纯度为99%,收率为91.9%。



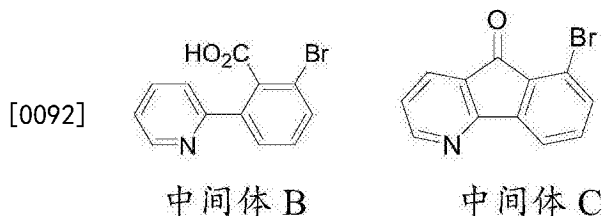
[0088] 步骤(2)、中间体B和中间体C的制备

[0089] 将146g (0.5mol) 步骤(1)中获取的中间体A,80g (2mol) 氢氧化钠加入到1000g无水乙醇中,将体系加热至回流反应3h后,脱除乙醇,再向反应体系内加入1000g质量百分数为10%的稀盐酸,此时体系析出大量白色固体,然后抽滤,得到白色固体,之后在80℃下烘干5h,获得135.6g中间体B,中间体B为白色固体,经计算其中间体B的粗品收率为97%。

[0090] 将139.1g (0.5mol) 获得的中间体B加入到500g质量百分数为98%的浓硫酸中后,在60℃下搅拌反应5h,之后将反应体系倒入3000g冰水中,再加入500g乙酸乙酯进行萃取,

分液后将有机相旋干,然后选用柱层析进行纯化,在柱层析时,选用石油醚和乙酸乙酯对中间体进行纯化,其中石油醚和乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯=4:1,最终制备获得128.6g中间体C,中间体C为黄色固体。该中间体C经过气相色谱(简称为GC)测试后得知纯度为99%,收率为98.9%。

[0091] 另外,中间体B和中间体C如下式所示:



[0093] 步骤(3)、中间体D的制备

[0094] 将116.5g (0.5mol) 2-溴联苯加入到800g四氢呋喃中后,体系降温至 -90°C ,再滴加227ml含有正丁基锂的正己烷溶液,其中,正丁基锂在正己烷溶液中的摩尔浓度为 2.2mol/L ,控制体系温度不超过 -80°C ,在1小时中滴加完毕含有正丁基锂的正己烷溶液,然后保温反应1小时,之后在控制体系温度不超过 -80°C 的条件下,在1小时内向反应体系中滴加完毕含有中间体C的四氢呋喃,其中200g的四氢呋喃中含有130g (0.5mol) 的在步骤(2)中获得的中间体C,滴加完毕后,将体系移至 25°C 下反应4小时,之后,向反应体系内加入200g饱和氯化铵水溶液,在室温下继续搅拌1小时后,分液,将有机相旋干,再加入500g丙酮,在 60°C 下打浆搅拌1小时,最后抽滤,获得纯化后的中间体D为165.7g,中间体D为白色固体,且中间体D如下式所示。该中间体D经过气相色谱(简称为GC)测试后得知纯度为99.2%,产品收率80%。



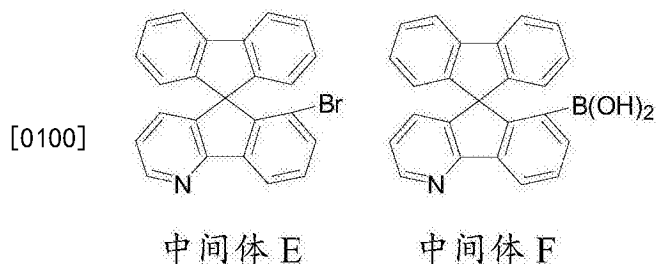
[0096] 步骤(4)、中间体E以及中间体F的制备

[0097] 将124.3g (0.3mol) 步骤(3)中获得的中间体D和10ml质量百分数为36.5%浓盐酸加入到1200g醋酸中后,将体系加热至回流状态下保温反应5h,之后,脱除溶剂得到150g棕红色油状物,再加入1000g乙酸乙酯,待体系全溶后,用水洗三次,每次水为500ml,然后将得到的有机相旋干,得到110g黄色固体,再加入600g丙酮,在 50°C 下打浆1h,之后抽滤,得到中间体E为82.6,其为黄色粉末,经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知中间体E的纯度为99.6%,收率为70.1%;

[0098] 在氮气为 50ml/min 的条件下,将39.6g (0.1mol) 获得的中间体E加入600g四氢呋喃中,之后控制体系在不超过 -80°C 的条件下,向体系中滴加45ml含有正丁基锂的正己烷溶液,其中,正丁基锂在正己烷溶液中的摩尔浓度为 2.2mol/L ,加入正丁基锂后,体系保温反应1h,而后向反应体系中加入15.6g (0.15mol) 硼酸三甲酯,保温反应1h后,将体系移至 25°C 反应2h,反应结束后,向反应体系中滴加200ml质量分数为10%的盐酸,在室温下搅拌1h,旋蒸脱出溶剂,得到白色固体,加入600g水,在 60°C 下打浆1h,再加入600g石油醚,在 60°C 下打

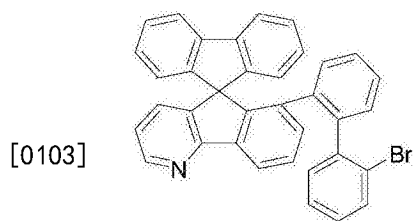
浆1h,抽滤得到中间体F为30.2g,其为白色粉末固体。经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知中间体F的纯度为99.6%,收率为83.6%。

[0099] 另外,中间体E和中间体F依次如下式所示。



[0101] 步骤(5)、中间体G的制备

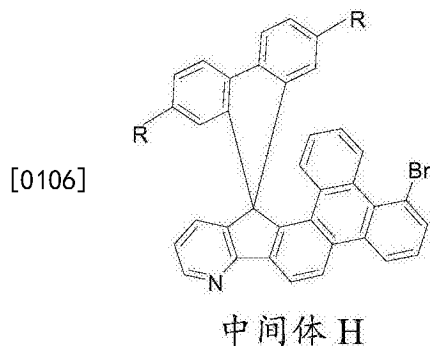
[0102] 将36.1g (0.1mol) 步骤(4)中获得的中间体G、31.1g (0.1mol) 2,2'-二溴联苯和27.6g (0.2mol) 碳酸钾加入到600g甲苯与300g水的混合溶剂中,然后在氮气保护下,在室温搅拌30min,而后加入1g四三苯基磷钼,然后在70℃下保温反应5h,待反应体系析出大量黄色固体后,抽滤,滤饼中加入500g甲苯,在60℃下打浆1h,之后,再次抽滤,获得纯化后的中间体G为42.6g,其为亮黄色粉末,中间体G如下式所示。经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知中间体G的纯度为98.6%,收率为77.7%。



中间体 G

[0104] 步骤(6)、中间体H的制备

[0105] 将54.8g (0.1mol) 中间体G加入到1000g二氯甲烷中,待体系澄清后,在室温下向反应体系中再加入80g三氯化铁,在25℃下搅拌24h,之后将反应体系抽滤,且将滤液旋干后,加入1000g四氢呋喃将旋干获得的产物全溶后,过柱,流出液再次旋干后,得到黄色固体,加入1000g甲苯,在70℃下打浆1h,抽滤,获得中间体H为26.9g,其为黄色粉末,中间体H如下式所示。经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知中间体H的纯度为98.8%,收率为49.3%。



[0107] 步骤(7)、材料1的制备

[0108] 在氮气流速为50mL/min的条件下,将5.5g (0.01mol) 中间体H、1.3g (0.011mol) 苯硼酸以及碳酸钾水溶液加入到100g甲苯中后,在室温下搅拌20min,之后,向体系中加入

0.2g四三苯基磷钨,在85℃下反应2h,其中,碳酸钾为0.03mol,碳酸钾在水溶液中的摩尔浓度为2M/L。经TLC检测得知反应完全后,体系分液,用100mL乙酸乙酯洗涤水相,合并有机相,选用柱层析除去催化剂,在柱层析时,选用石油醚和乙酸乙酯对式I所示的化合物进行纯化,其中石油醚和乙酸乙酯的体积比为石油醚:乙酸乙酯=4:1,旋蒸层析液,获得材料1为4.6g,其为淡黄色粉末。经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料1的纯度为97.9%,收率为84.7%。

[0109] 称取4g上述获得的材料1,放置在真空升华仪中,设置升华参数如下:升华真空度为 2×10^{-5} Pa,升华三区温度为260℃,升华二区温度为160℃,升华一区温度为100℃,在每一区中,所设温度均为梯度升温,每15min升高50℃,升高至目标温度后,保温升华5h,升华共同得到纯化后的材料1为3.6g。经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料1的纯度为99.5%,收率为90%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1]为544.1990,理论值为544.1986。

[0110] 实施例2 制备前述提到的材料5

[0111] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为3-吡啶硼酸,其余不变。将最终获得的材料5经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料5的纯度为99.6%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1]为544.1990,理论值为544.1986。

[0112] 实施例3 制备前述提到的材料6

[0113] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为2-吡啶硼酸,其余不变。将最终获得的材料6经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料6的纯度为99.6%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1]为544.1996,理论值为544.1986。

[0114] 实施例4 制备前述提到的材料7

[0115] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为3-苯基-2-吡啶硼酸,其余不变。将最终获得的材料7经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料7的纯度为99.2%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 621.2256,理论值为621.2252。

[0116] 实施例5 制备前述提到的材料11

[0117] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-喹啉硼酸,其余不变。将最终获得的材料11经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料11的纯度为99.3%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 595.2088,理论值为595.2096。

[0118] 实施例6 制备前述提到的材料12

[0119] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为8-喹啉硼酸,其余不变。将最终获得的材料12经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料12的纯度为99.3%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 595.2089,理论值为595.2096。

[0120] 实施例7 制备前述提到的材料13

[0121] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤

(7) 中将苯硼酸替换为3,5-二苯基三嗪硼酸,其余不变。将最终获得的材料13经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料13的纯度为99.8%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 699.2466,理论值为699.2470。

[0122] 实施例8 制备前述提到的材料15

[0123] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-二苯并呋喃硼酸,其余不变。将最终获得的材料15经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料15的纯度为99.8%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 634.2088,理论值为634.2093。

[0124] 实施例9 制备前述提到的材料16

[0125] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-二苯并噻吩硼酸,其余不变。将最终获得的材料16经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料16的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 650.1866,理论值为650.1864。

[0126] 实施例10 制备前述提到的材料17

[0127] 采用与实施例1中制备材料1的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(3)中将2-溴联苯替换为4,4'-二叔丁基-2-溴联苯,其余不变。将最终获得的材料17经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料17的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 656.3280,理论值为656.3286。

[0128] 实施例11 制备前述提到的材料19

[0129] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为2-呋喃硼酸,其余不变。将最终获得的材料19经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料19的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 646.3026,理论值为646.3032。

[0130] 实施例12 制备前述提到的材料21

[0131] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为3-吡啶硼酸,其余不变。将最终获得的材料21经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料21的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 657.3186,理论值为657.3191。

[0132] 实施例13 制备前述提到的材料22

[0133] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为2-吡啶硼酸,其余不变。将最终获得的材料22经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料22的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 657.3188,理论值为657.3191。

[0134] 实施例14 制备前述提到的材料27

[0135] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-喹啉硼酸,其余不变。将最终获得的材料27经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料27的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 707.3356,理论值为707.3348。

[0136] 实施例15 制备前述提到的材料31

[0137] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-二苯并呋喃硼酸,其余不变。将最终获得的材料31经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料31的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 746.3346,理论值为746.3345。

[0138] 实施例16 制备前述提到的材料32

[0139] 采用与实施例10中制备材料17的相同的制备方法以及原料配比,其中只是在步骤(7)中将苯硼酸替换为4-二苯并噻吩硼酸,其余不变。将最终获得的材料32经过高效液相色谱(简称HPLC)检测得知材料32的纯度为99.7%,且经过高分辨质谱得知,测试值[M+1] 762.3130,理论值为762.3136。

[0140] 通过对上述实施例获得的材料进行高效液相色谱和高分辨质谱检测,可以得知,本发明成功获得了由式I所示的电子传输材料,且纯度高和产率高。

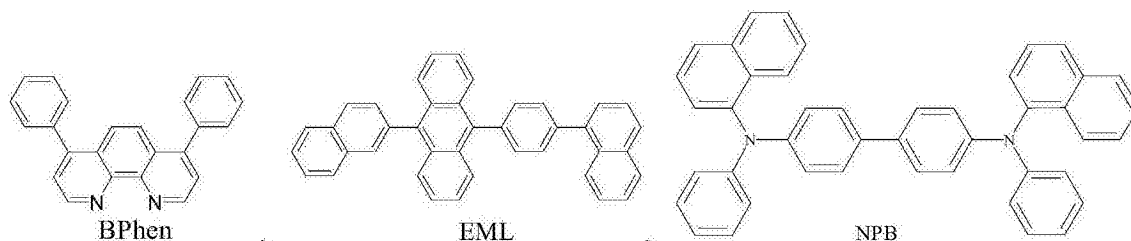
[0141] 实施例二 制备有机电致发光器件(以下简称器件)

[0142] 在下述制备有机电致发光器件的实施例以及对比例中,所用到的试剂材料如下:

[0143] 1、由实施例一中提供的材料1、材料5、材料11、材料12、材料15、材料16、材料17、材料19、材料22、材料27、材料31、材料32均为实施例中制备得到的有机电致发光器件中的电子传输材料;

[0144] 还涉及以下材料:

[0145]



[0146] 2、选用玻璃为基板层,氧化铟锡(简称为ITO)为阳极材料,NPB作为空穴传输材料,LiF作为电子注入材料,Al为阴极材料。

[0147] 实施例1~12器件1~12的制备

[0148] 器件1~12均采用下述方法进行制备:

[0149] a) 首先选用清洗剂对涂布有阳极材料的基板层进行超声清洗,之后,用去离子水冲洗,再选用丙酮和乙醇的混合溶剂超声除油,然后在洁净环境下烘烤至完全除去水分,再用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳电子束轰击表面;

[0150] b) 将涂布有阳极材料的基板层放置于真空腔内,然后抽真空使得真空腔内的压力为 9×10^{-5} Pa,以0.05nm/s的蒸镀速率在阳极上蒸镀NPB得到空穴传输层,空穴传输层的厚度为40nm;

[0151] c) 以0.05nm/s的蒸镀速率在空穴传输层上真空蒸镀EML,获得发光层,发光层的厚度为40nm;

[0152] d) 以0.05nm/s的蒸镀速率在发光层上真空蒸镀电子传输材料,电子传输层的厚度为30nm;

[0153] e) 在电子传输层上,真空蒸镀获得阴极材料获得阴极层,获得器件,其中,阴极层的厚度为150nm。

[0154] 制备获得的器件,如图1中所示,包括阳极101,空穴传输层102,发光层103,空穴阻挡层104,电子传输层105,阴极107,在阳极101上依次叠置有空穴传输层102,发光层103,空穴阻挡层104,电子传输层105和阴极107。其中,电子传输层105由本发明提供的电子传输材料制成。

[0155] 在上述实施例中,各个实施例中所用到的电子传输材料如下表1所示:

[0156] 表1

[0157]

器件编号	电子传输材料种类	器件编号	电子传输材料种类
器件1	材料1	器件7	材料7
器件2	材料2	器件8	材料8
器件3	材料3	器件9	材料9
器件4	材料4	器件10	材料10
器件5	材料5	器件11	材料11
器件6	材料6	器件12	材料12

[0158] 对比例1器件1#的制备

[0159] 重复实施例1中器件1的制备,只是在步骤d)中,将BPhen作为电子传输材料,其余不变。

[0160] 试验例

[0161] 对上述实施例和对比1中获得的器件均进行下述测试:器件的亮度要求均为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,器件的电流密度、亮度、电压特性均是由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 236 source Measure Unit)完成的,且所有测量均在室温大气中完成。

[0162] 测试上述实施例以及对比例中获得的器件的电压、电流密度以及电流均如下表2所示。

[0163] 表2

[0164]

器件编号	电压 /V	电流密度 /A/M ²	电流 /mA
器件 1	3.72	803.66	6.9
器件 2	3.66	830.15	7.1
器件 3	4.56	760.56	6.8
器件 4	4.77	690.56	7.9
器件 5	4.11	743.21	5.6
器件 6	3.95	796.51	8.6
器件 7	4.82	759.85	7.3
器件 8	3.66	726.95	7.6
器件 9	3.78	816.56	6.8
器件 10	3.08	846.51	7.2
器件 11	3.65	856.25	7.6
器件 12	3.92	786.56	7.7
器件 1#	9.24	898.97	6.81

[0165] 由上述表2可以得知,本发明所提供的电子传输材料可应用于有机电致发光器件中,并且可以获得良好的表现。与器件1#相比,器件1~10的驱动电压明显降低,电流密度和电流均得到明显的提升。

[0166] 综合而言,将本发明所提供的电子传输材料应用在有机电致发光器件中,使得有机电致发光器件具有优异的电子传输性能和成膜性能,从而提高了有机电致发光器件的稳定性以及使用寿命。

[0167] 根据上述说明书的揭示,本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

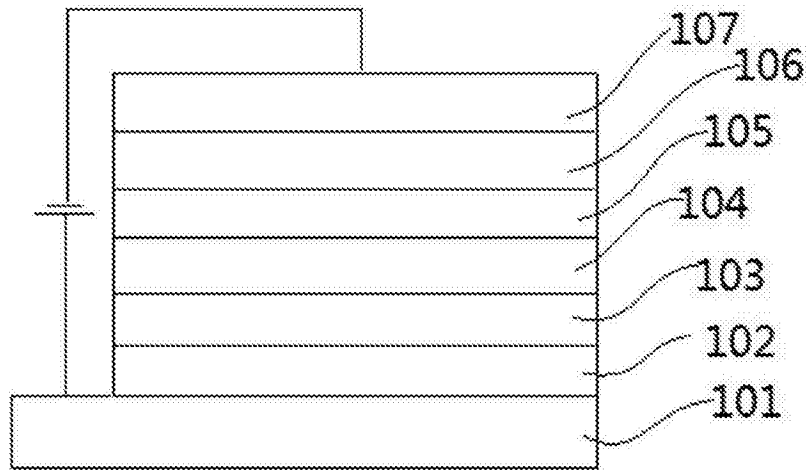
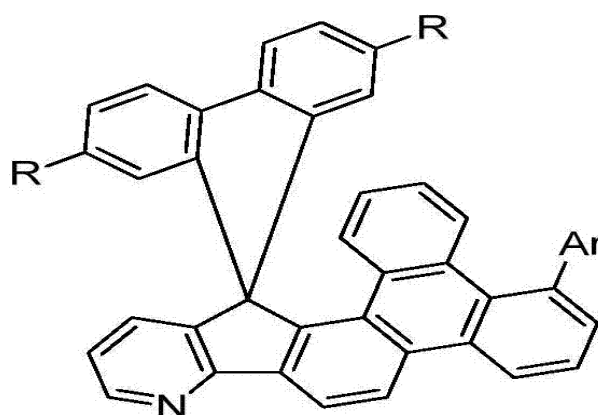


图1

专利名称(译)	电子传输材料、其制备方法及其包括该电子传输材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN105754589B	公开(公告)日	2017-12-12
申请号	CN201610217960.2	申请日	2016-04-08
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	刘英瑞 石宇 尹胜 王晓磊 张婷婷 盖明慧		
发明人	刘英瑞 石宇 尹胜 王晓磊 张婷婷 盖明慧		
IPC分类号	C09K11/06 C07D221/18 C07D405/04 C07D401/04 C07D409/04 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D221/18 C07D401/04 C07D405/04 C07D409/04 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/50 H01L51/5072		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN105754589A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种电子传输材料、其制备方法及其包括该电子传输材料的有机电致发光器件，该材料由下述式I所示，其中，R选自氢基和碳原子数为1~10的烷基中的一种；Ar选自碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为10~20的稠环芳烃基以及含有氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种且碳原子数为4~20的芳族杂环基中的一种。该材料不仅具有较大的共轭平面结构，利于电子传输，还具有较低的还原电位，从而具有良好的电子传输性能，同时还具有较高的成膜性以及稳定性，因此能够作为电子传输材料应用在有机电致发光器件中。该材料通过偶联反应，环化反应，低温金属化，合环以及再次偶联反应制备获得。该制备方法易操作，成本低且制备得到的产物纯度高，利于大规模推广。



式 I