



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111675707 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 06

(21) 申请号 201910177494.3

H10K 50/11 (2023.01)

(22) 申请日 2019.03.10

H10K 85/40 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111675707 A

(56) 对比文件

KR 20160076882 A, 2016.07.01

CN 104364345 A, 2015.02.18

CN 108026111 A, 2018.05.11

US 2017170407 A1, 2017.06.15

(43) 申请公布日 2020.09.18

(73) 专利权人 北京夏禾科技有限公司

地址 102308 北京市门头沟区石龙经济开发区谭园路1号华悦大厦6-8层

审查员 刘长娥

(72) 发明人 王强 李锋 王乐 邝志远

夏传军

(51) Int. Cl.

C07D 471/04 (2006.01)

C07D 519/00 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

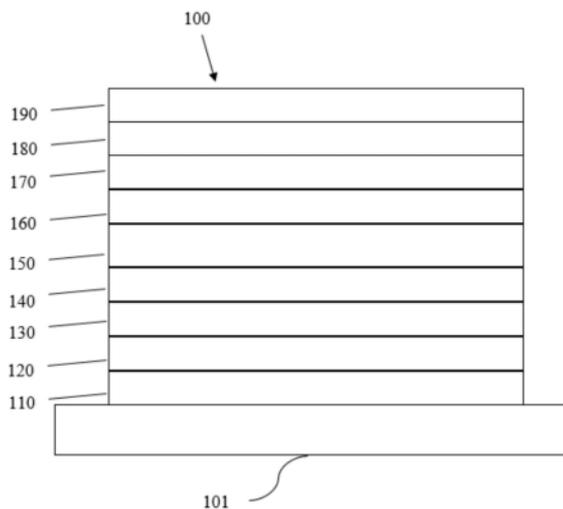
权利要求书5页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

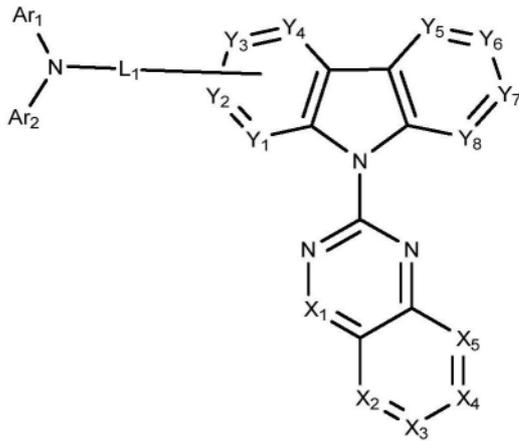
有机电致发光材料及其器件

(57) 摘要

公开了一种有机电致发光材料及其器件。所述有机电致发光材料是一种新型三芳胺-氮杂咪唑啉类化合物。这些化合物可用作电致发光器件中的主体材料,并能提供更好的器件性能。



1. 具有式1的化合物:



式1

其中, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地选自取代或未取代的具有6-12个碳原子的芳基; 其中, L_1 选自被一个或多个氘取代或未取代的亚苯基;

其中, X_1 是 CR_1 , 且 R_1 选自被一个或多个氘取代或未取代的苯基; X_2 至 X_5 各自独立地选自 CR_1 , 且 R_1 选自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 及其组合;

其中, Y_4 选自N, Y_1 - Y_3 各自独立地选自C或 CR_2 , Y_5 - Y_8 各自独立地选自 CR_2 ; 且 R_2 选自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 及其组合; 其中, L_1 与 Y_2 连接, 或 L_1 与 Y_3 连接。

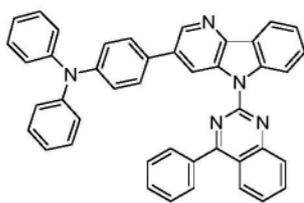
2. 如权利要求1所述的化合物, 其中 X_1 是 CR_1 , 其中 R_1 选自被一个或多个氘取代或未取代的苯基; X_2 至 X_5 均是CH。

3. 如权利要求1所述的化合物, 其中 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地选自由以下组成的组: 取代或未取代的苯基, 联苯基, 三联苯基, 及其组合。

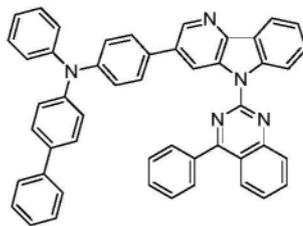
4. 如权利要求1所述的化合物, 其中 L_1 为亚苯基。

5. 如权利要求1所述的化合物, 其中 R_2 为氢。

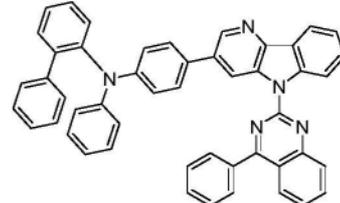
6. 如权利要求1所述的化合物, 其中所述化合物选自由以下组成的群组:



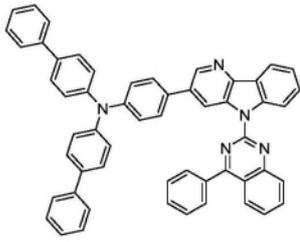
Compound 1



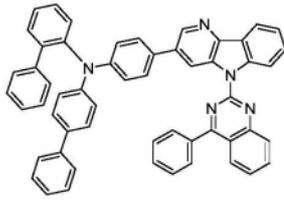
Compound 2



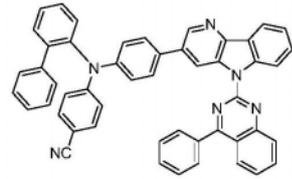
Compound 3



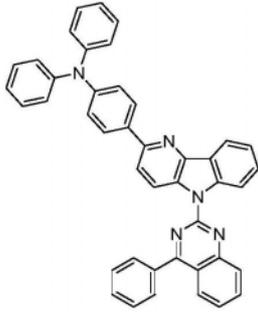
Compound 4



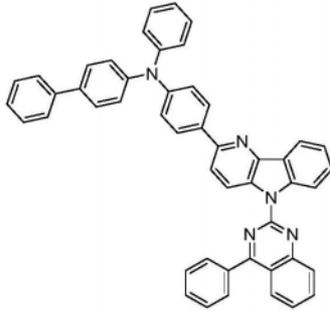
Compound 5



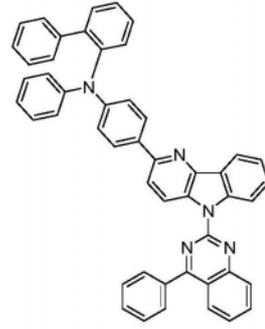
Compound 33



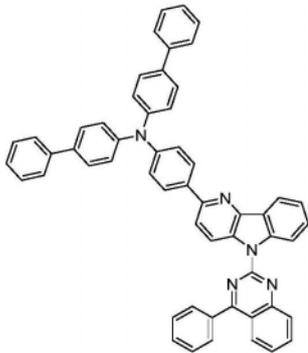
Compound 67



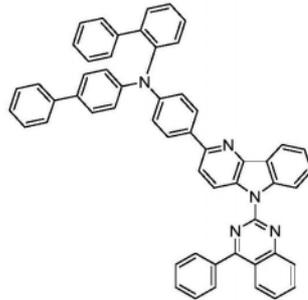
Compound 68



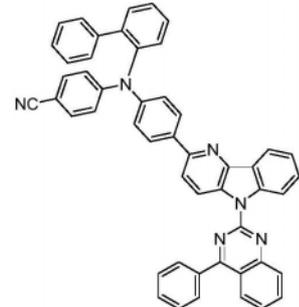
Compound 69



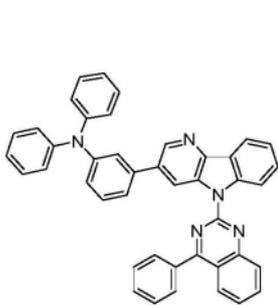
Compound 70



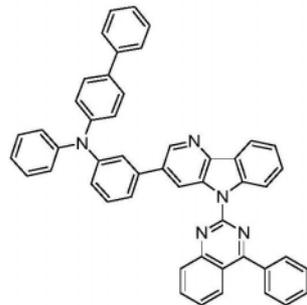
Compound 71



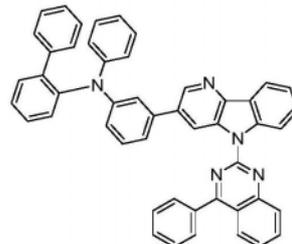
Compound 99



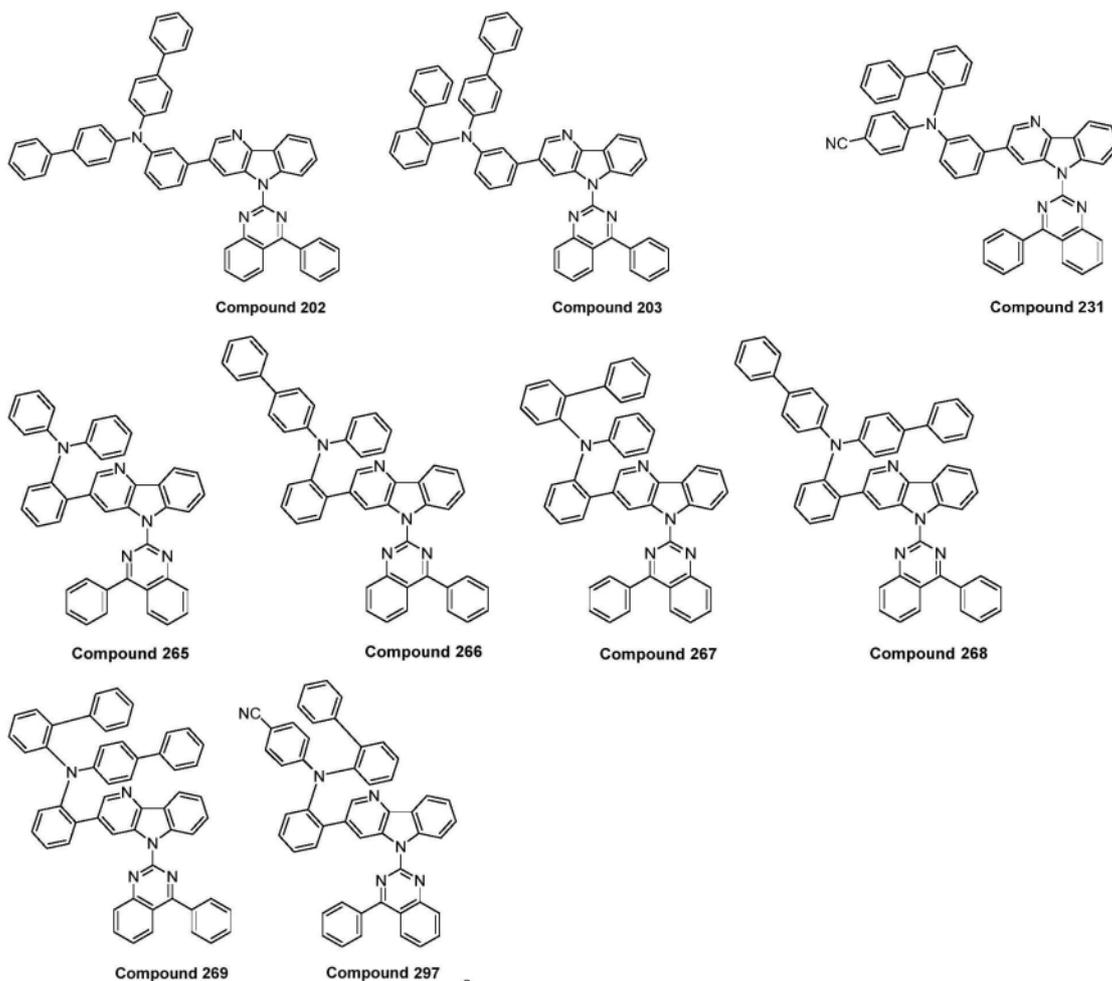
Compound 199



Compound 200



Compound 201

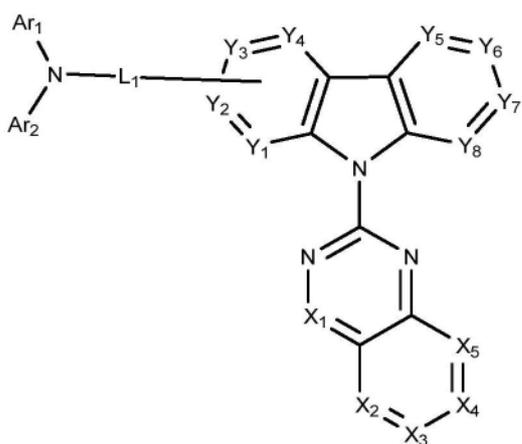


7. 一种电致发光器件,其包括:

阳极,

阴极,

设置在所述阳极和阴极之间的有机层,所述有机层包含具有式1的化合物:



式1

其中,

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地选自取代或未取代的具有6-12个碳原子的芳基;

其中, L_1 选自被一个或多个氘取代或未取代的亚苯基;

其中, X_1 是 CR_1 , 且 R_1 选自被一个或多个氘取代或未取代的苯基; X_2 至 X_5 各自独立地选自 CR_1 , 且 R_1 选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基, 及其组合;

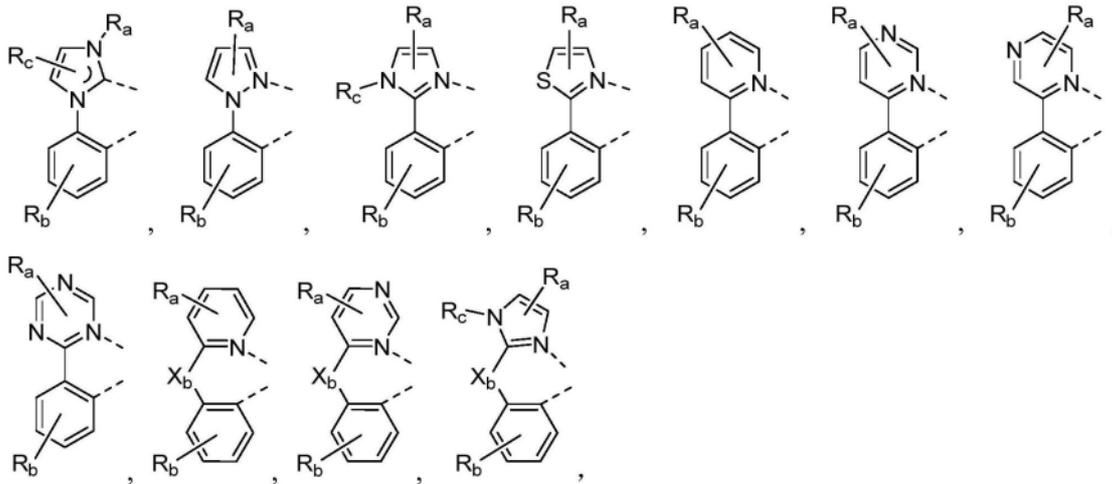
其中, Y_4 选自 N, Y_1 - Y_3 各自独立地选自 C 或 CR_2 , Y_5 - Y_8 各自独立地选自 CR_2 ; 且 R_2 选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基, 及其组合;

其中, L_1 与 Y_2 连接, 或 L_1 与 Y_3 连接。

8. 如权利要求 7 所述的器件, 其中所述有机层是发光层, 并且所述化合物是主体材料。

9. 如权利要求 8 所述的器件, 其中所述发光层还包括磷光发光材料。

10. 如权利要求 9 所述的器件, 其中所述磷光发光材料是金属络合物, 所述金属络合物具有至少一个配体, 所述配体包含以下任一的结构:



其中,

R_a , R_b 和 R_c 可以表示单, 多取代, 或不取代;

R_a , R_b 和 R_c 各自独立地选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基, 取代或未取代的具有 3-20 个环碳原子的环烷基, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的杂烷基, 取代或未取代的具有 7-30 个碳原子的芳烷基, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的具有 6-30 个碳原子的芳氧基, 取代或未取代的具有 2-20 个碳原子的烯基, 取代或未取代的具有 6-30 个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有 3-30 个碳原子的杂芳基, 取代或未取代的具有 3-20 个碳原子的烷硅基, 取代或未取代的具有 6-20 个碳原子的芳基硅烷基, 取代或未取代的具有 0-20 个碳原子的胺基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 酯基, 腈, 异腈, 硫烷基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基, 及其组合;

X_b 选自自由以下组成的组: O, S, Se, NR_{N1} , $CR_{C1}R_{C2}$;

R_{N1} , R_{C1} , 和 R_{C2} 各自独立地选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基, 取代或未取代的具有 3-20 个环碳原子的环烷基, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的杂烷基, 取代或未取代的具有 7-30 个碳原子数的芳烷基, 取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的具有 6-30 个碳原子的芳氧基, 取代或未取代的具有 2-20 个碳原子的烯基, 取代或未取代的具有 6-30 个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有 3-30 个碳原子的杂芳基, 取代或未取代的具有 3-20 个碳原子的烷硅基, 取代或未取代的具有 6-20 个碳原子的芳基硅烷基, 取代或未取代的具有 0-20 个碳原子的胺基, 酰基, 羰基,

羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

所述配体结构中,相邻的取代基能任选地连接形成环。

11. 一种化合物配方,其包含权利要求1所述的化合物。

有机电致发光材料及其器件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机电子器件的化合物,例如有机电致发光器件。更特别地,涉及一种具有氮杂唑啉结构的新型有机化合物,以及包含该化合物的有机电致发光器件和化合物配方。

背景技术

[0002] 有机电子器件包括但是不限于下列种类:有机发光二极管(OLEDs),有机场效应晶体管(O-FETs),有机发光晶体管(OLETs),有机光伏器件(OPVs),染料-敏化太阳能电池(DSSCs),有机光学检测器,有机光感受器,有机场效应器件(OFQDs),发光电化学电池(LECs),有机激光二极管和有机电浆发光器件。

[0003] 1987年,伊斯曼柯达的Tang和Van Slyke报道了一种双层有机电致发光器件,其包括芳基胺空穴传输层和三-8-羟基喹啉-铝层作为电子传输层和发光层(Applied Physics Letters,1987,51(12):913-915)。一旦加偏压于器件,绿光从器件中发射出来。这个发明为现代有机发光二极管(OLEDs)的发展奠定了基础。最先进的OLEDs可以包括多层,例如电荷注入和传输层,电荷和激子阻挡层,以及阴极和阳极之间的一个或多个发光层。由于OLEDs是一种自发光固态器件,它为显示和照明应用提供了巨大的潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔韧性,可以使它们非常适合于特殊应用,例如在柔性基底制作上。

[0004] OLED可以根据其发光机制分为三种不同类型。Tang和van Slyke发明的OLED是荧光OLED。它只使用单重态发光。在器件中产生的三重态通过非辐射衰减通道浪费了。因此,荧光OLED的内部量子效率(IQE)仅为25%。这个限制阻碍了OLED的商业化。1997年,Forrest和Thompson报告了磷光OLED,其使用来自含络合物的重金属的三重态发光作为发光体。因此,能够收获单重态和三重态,实现100%的IQE。由于它的高效率,磷光OLED的发现和发 展直接为有源矩阵OLED(AMOLED)的商业化作出了贡献。最近,Adachi通过有机化合物的热激活延迟荧光(TADF)实现了高效率。这些发光体具有小的单重态-三重态间隙,使得激子从三重态返回到单重态的成为可能。在TADF器件中,三重态激子能够通过反向系统间穿越产生单重态激子,导致高IQE。

[0005] OLEDs也可以根据所用材料的形式分类为小分子和聚合物OLED。小分子是指不是聚合物的任何有机或有机金属材料。只要具有精确的结构,小分子的分子量可以很大。具有明确结构的树枝状聚合物被认为是小分子。聚合物OLED包括共轭聚合物和具有侧基发光基团的非共轭聚合物。如果在制造过程中发生后聚合,小分子OLED能够变成聚合物OLED。

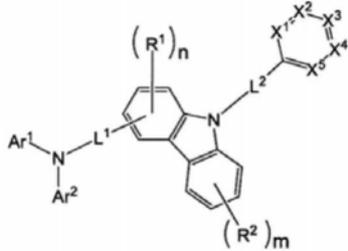
[0006] 已有各种OLED制造方法。小分子OLED通常通过真空热蒸发来制造。聚合物OLED通过溶液法制造,例如旋涂,喷墨印刷和喷嘴印刷。如果材料可以溶解或分散在溶剂中,小分子OLED也可以通过溶液法制造。

[0007] OLED的发光颜色可以通过发光材料结构设计来实现。OLED可以包括一个发光层或多个发光层以实现期望的光谱。绿色,黄色和红色OLED,磷光材料已成功实现商业化。蓝色磷光器件仍然具有蓝色不饱和,器件寿命短和工作电压高等问题。商业全彩OLED显示器通

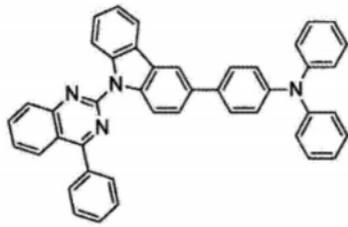
常采用混合策略,使用蓝色荧光和磷光黄色,或红色和绿色。目前,磷光OLED的效率在高亮度情况下快速降低仍然是一个问题。此外,期望具有更饱和的发光光谱,更高的效率和更长的器件寿命。

[0008] 咪唑类有机半导体材料由于其优越的光电性能、氧化还原性能、稳定性等,因此较多的应用于OLED之中。

[0009] US20150325794A1公开了下式的有机化合物和包含所述化合物的有机发光器件:

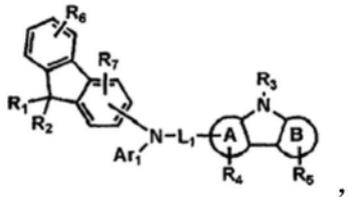


在许多实例中,提及了下式的一种化合物:



但是并未公开具有氮杂咪唑结构单元的化合物。

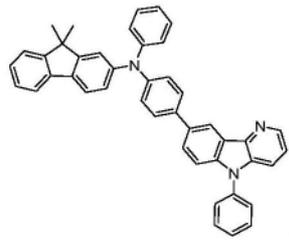
[0010] W02010110553A2公开了下式的有机化合物和包含所述化合物的有机发光器件:



其中环A和环B各自表示单环或多环的芳香环、单环或多环的杂芳

环、与芳香环稠环的5-或6-元杂芳环,或与5-或6-元杂芳环稠环的单环或多环的芳香环。在

许多实例中,提及了下式的一种化合物:



但是并未公开咪唑单元连接

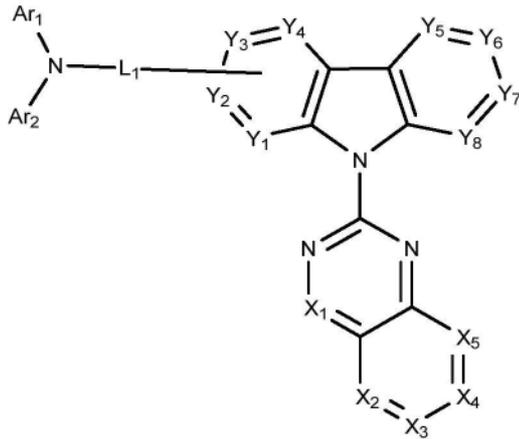
咪唑的化合物,而且其公开的器件数据显示,作为空穴传输或空穴注入层,其器件驱动电压高达5v以上,相应的发光效率也较低。

[0011] 然而目前报道的咪唑类有机半导体材料在光电器件中载流子传输能力、效率、寿命等存在一定的局限性。因此,该类材料的应用潜能值得继续深入的研究开发。本发明公开了一种新型氮杂咪唑连接咪唑啉类化合物,这些新型化合物提供更好的器件性能。

发明内容

[0012] 本发明旨在提供一系列具有新型氮杂咪唑-咪唑啉结构的化合物来解决至少部分上述问题。所述化合物可用作有机电致发光器件中的主体材料。这些新型化合物应用到有机发光器件中,能提供更低的驱动电压,更高的效率及更长的使用寿命。

[0013] 根据本发明的一个实施例,公开一种具有式1结构的化合物:



[0014]

式1

[0015] 其中,Ar₁和Ar₂各自独立地选自取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,或者取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基;

[0016] 其中L₁为取代或未取代的具有6-30个碳原子的亚芳基,或者为取代或未取代的具有3-30个碳原子的亚杂芳基;

[0017] 其中,X₁至X₅各自独立地选自CR₁或N;

[0018] 其中,Y₁至Y₄各自独立地选自C,CR₂或N;

[0019] 其中,Y₅至Y₈各自独立地选自CR₂或N;

[0020] 其中,Y₁至Y₈中至少一个为N;

[0021] R₁和R₂各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合。

[0022] 根据本发明的另一实施例,还公开了一种电致发光器件,其包括阳极,阴极,以及设置在所述阳极和阴极之间的有机层,所述有机层包含具有式1结构的所述化合物。

[0023] 根据本发明的另一实施例,还公开了一种化合物配方,其包含具有式1结构的所述化合物。

[0024] 本发明公开的新型具有氮杂咪唑结构的化合物,可用作电致发光器件中的主体材料。这些新型化合物是一类双极性主体材料,其结构中同时包含了具有优良空穴传输能力的电子给体三芳胺单元和具有优良电子传输能力的电子受体咪唑啉单元。此外,氮杂咪唑的引入,既保持了其较高的三重态能级,又进一步平衡了其空穴和电子传输能力。因此,这些新型化合物应用到有机发光器件中,能提供更低的驱动电压,更高的效率及更长的使用寿命。

附图说明

- [0025] 图1是可以含有本文所公开的化合物和化合物配方的有机发光装置示意图。
- [0026] 图2是可以含有本文所公开的化合物和化合物配方的另一有机发光装置示意图。
- [0027] 图3是展示如本文所公开的化合物的结构式1。

具体实施方式

[0028] OLED可以在各种基板上制造,例如玻璃,塑料和金属。图1示意性、非限制性的展示了有机发光装置100。图不一定按比例绘制,图中一些层结构也是可以根据需要省略的。装置100可以包括基板101、阳极110、空穴注入层120、空穴传输层130、电子阻挡层140、发光层150、空穴阻挡层160、电子传输层170、电子注入层180和阴极190。装置100可以通过依序沉积所描述的层来制造。各层的性质和功能以及示例性材料在美国专利US7,279,704B2第6-10栏有更详细的描述,上述专利的全部内容通过引用并入本文。

[0029] 这些层中的每一个有更多实例。举例来说,以全文引用的方式并入的美国专利第5,844,363号中公开柔性并且透明的衬底-阳极组合。经p掺杂的空穴输送层的实例是以50:1的摩尔比率掺杂有F₄-TCNQ的m-MTDATA,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开。以全文引用的方式并入的颁予汤普森(Thompson)等人的美国专利第6,303,238号中公开主体材料的实例。经n掺杂的电子输送层的实例是以1:1的摩尔比率掺杂有Li的BPhen,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开。以全文引用的方式并入的美国专利第5,703,436号和第5,707,745号公开了阴极的实例,其包括具有例如Mg:Ag等金属薄层与上覆的透明、导电、经溅镀沉积的ITO层的复合阴极。以全文引用的方式并入的美国专利第6,097,147号和美国专利申请公开案第2003/0230980号中更详细地描述阻挡层的原理和使用。以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/0174116号中提供注入层的实例。可以在以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/0174116号中找到保护层的描述。

[0030] 经由非限制性的实施例提供上述分层结构。OLED的功能可以通过组合以上描述的各种层来实现,或者可以完全省略一些层。它还可以包括未明确描述的其它层。在每个层内,可以使用单一材料或多种材料的混合物来实现最佳性能。任何功能层可以包括几个子层。例如,发光层可以具有两层不同的发光材料以实现期望的发光光谱。

[0031] 在一个实施例中,OLED可以描述为具有设在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括一层或多层。

[0032] OLED也需要封装层,如图2示意性、非限制性的展示了有机发光装置200,其与图1不同的是,阴极190之上还可以包括封装层102,以防止来自环境的有害物质,例如水分和氧气。能够提供封装功能的任何材料都可以用作封装层,例如玻璃或者有机-无机混合层。封装层应直接或间接放置在OLED器件的外部。多层薄膜封装在美国专利US7,968,146B2中进行了描述,其全部内容通过引用并入本文。

[0033] 根据本发明的实施例制造的器件可以并入具有该器件的一个或多个电子部件模块(或单元)的各种消费产品中。这些消费产品的一些例子包括平板显示器,监视器,医疗监视器,电视机,广告牌,用于室内或室外照明和/或发信号的灯,平视显示器,完全或部分透明的显示器,柔性显示器,智能电话,平板计算机,平板手机,可穿戴设备,智能手表,膝上型

计算机,数码相机,便携式摄像机,取景器,微型显示器,3-D显示器,车辆显示器和车尾灯。

[0034] 本文描述的材料和结构也可以用于前文列出的其它有机电子器件中。

[0035] 如本文所用,“顶部”意指离衬底最远,而“底部”意指离衬底最近。在将第一层描述为“设置”在第二层“上”的情况下,第一层被设置为距衬底较远。除非规定第一层“与”第二层“接触”,否则第一与第二层之间可以存在其它层。举例来说,即使阴极和阳极之间存在各种有机层,仍可以将阴极描述为“设置在”阳极“上”。

[0036] 如本文所用,“溶液可处理”意指能够以溶液或悬浮液的形式在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质沉积。

[0037] 当据信配位体直接促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“光敏性的”。当据信配位体并不促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“辅助性的”,但辅助性的配位体可以改变光敏性的配位体的性质。

[0038] 据相信,荧光OLED的内部量子效率(IQE)可以通过延迟荧光超过25%自旋统计限制。延迟荧光一般可以分成两种类型,即P型延迟荧光和E型延迟荧光。P型延迟荧光由三重态-三重态消灭(TTA)产生。

[0039] 另一方面,E型延迟荧光不依赖于两个三重态的碰撞,而是依赖于三重态与单重激发态之间的转换。能够产生E型延迟荧光的化合物需要具有极小单-三重态间隙以便能态之间的转化。热能可以激活由三重态回到单重态的跃迁。这种类型的延迟荧光也称为热激活延迟荧光(TADF)。TADF的显著特征在于,延迟分量随温度升高而增加。如果逆向系间穿越(IRISC)速率足够快速从而最小化由三重态的非辐射衰减,那么回填充单重激发态的分率可能达到75%。总单重态分率可以是100%,远超过电致产生的激子的自旋统计的25%。

[0040] E型延迟荧光特征可以见于激发复合物系统或单一化合物中。不受理论束缚,相信E型延迟荧光需要发光材料具有小单-三重态能隙(ΔE_{S-T})。有机含非金属的供体-受体发光材料可能能够实现这点。这些材料的发射通常表征为供体-受体电荷转移(CT)型发射。这些供体-受体型化合物中HOMO与LUMO的空间分离通常产生小 ΔE_{S-T} 。这些状态可以包括CT状态。通常,供体-受体发光材料通过将电子供体部分(例如氨基或咪唑衍生物)与电子受体部分(例如含N的六元芳香族环)连接而构建。

[0041] 关于取代基术语的定义

[0042] 卤素或卤化物-如本文所用,包括氟,氯,溴和碘。

[0043] 烷基-包含直链和支链烷基。烷基的实例包括甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,正壬基,正癸基,正十一烷基,正十二烷基,正十三烷基,正十四烷基,正十五烷基,正十六烷基,正十七烷基,正十八烷基,新戊基,1-甲基戊基,2-甲基戊基,1-戊基己基,1-丁基戊基,1-庚基辛基,3-甲基戊基。另外,烷基可以任选被取代。烷基链中的碳可被其它杂原子取代。在上述中,优选甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基和新戊基。

[0044] 环烷基-如本文所用包含环状烷基。优选的环烷基是含有4至10个环碳原子的环烷基,包括环丁基,环戊基,环己基,4-甲基环己基,4,4-二甲基环己基,1-金刚烷基,2-金刚烷基,1-降冰片基,2-降冰片基等。另外,环烷基可以任选被取代。环中的碳可被其它杂原子取代。

[0045] 链烯基-如本文所用,涵盖直链和支链烯基基团。优选的烯基是含有2至15个碳原

子的烯基。链烯基的例子包括乙烯基,烯丙基,1-丁烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,1,3-丁二烯基,1-甲基乙烯基,苯乙烯基,2,2-二苯基乙烯基,1,2-二苯基乙烯基,1-甲基烯丙基,1,1-二甲基烯丙基,2-甲基烯丙基,1-苯基烯丙基,2-苯基烯丙基,3-苯基烯丙基,3,3-二苯基烯丙基,1,2-二甲基烯丙基,1-苯基-1-丁烯基和3-苯基-1-丁烯基。另外,烯基可以是任选取代的。

[0046] 炔基-如本文所用,涵盖直链和支链炔基。优选的炔基是含有2至15个碳原子的炔基。另外,炔基可以是任选取代的。

[0047] 芳基或芳族基-如本文所用,考虑非稠合和稠合体系。优选的芳基是含有6至60个碳原子,更优选6至20个碳原子,更优选6至12个碳原子的芳基。芳基的例子包括苯基,联苯,三联苯,三亚苯,四亚苯,萘,蒽,菲,芴,芘,苝和萹,优选苯基,联苯,三联苯,三亚苯,芴和萘。另外,芳基可以任选被取代。非稠合芳基的例子包括苯基,联苯-2-基,联苯-3-基,联苯-4-基,对三联苯-4-基,对三联苯-3-基,对三苯基-2-基,间三联苯-4-基,间三联苯-3-基,间三联苯-2-基,邻甲苯基,间甲苯基,对甲苯基,对-(2-苯基丙基)苯基,4'-甲基联二苯基,4"-叔丁基-对三联苯-4-基,邻-枯基,间-枯基,对-枯基,2,3-二甲苯基,3,4-二甲苯基,2,5-二甲苯基,均三甲苯基和间四联苯基。

[0048] 杂环基或杂环-如本文所用,考虑芳族和非芳族环状基团。异芳基也指杂芳基。优选的非芳族杂环基是含有3至7个环原子的那些,其包括至少一个杂原子如氮,氧和硫。杂环基也可以是具有至少一个选自氮原子,氧原子,硫原子和硒原子的杂原子的芳族杂环基。

[0049] 杂芳基-如本文所用,考虑了可以包含1至5个杂原子的非稠合和稠合杂芳族基团。优选的杂芳基是含有3至30个碳原子,更优选3至20个碳原子,更优选3至12个碳原子的杂芳基。合适的杂芳基包括二苯并噻吩,二苯并呋喃,二苯并硒吩,呋喃,噻吩,苯并呋喃,苯并噻吩,苯并硒吩,咪唑,吡啶咪唑,吡啶吡啶,吡咯并吡啶,吡啶,咪唑,三唑,恶唑,噻唑,恶二唑,恶三唑,二恶唑,噻二唑,吡啶,哒嗪,嘧啶,吡嗪,三嗪,恶嗪,恶噻嗪,恶二嗪,吡啶,苯并咪唑,吡啶,茛并嗪,苯并恶唑,苯并异恶唑,苯并噻唑,喹啉,异喹啉,噌啉,喹啉,喹啉,萘啶,酞嗪,蝶啶,咕吨,吡啶,吩嗪,吩噻嗪,苯并噻吩并吡啶,噻吩并二吡啶,苯并硒吩并吡啶,硒苯并二吡啶,优选二苯并噻吩,二苯并呋喃,二苯并硒吩,咪唑,吡啶,咪唑并咪唑,咪唑,吡啶,三嗪,苯并咪唑,1,2-氮杂硼烷,1,3-氮杂硼烷,1,4-氮杂硼烷,硼唑和其氮杂类似物。另外,杂芳基可以任选被取代。

[0050] 烷氧基-由-O-烷基表示。烷基例子和优选例子与上述相同。具有1至20个碳原子,优选1至6个碳原子的烷氧基的例子包括甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基,戊氧基和己氧基。具有3个以上碳原子的烷氧基可以是直链状,环状或支链状。

[0051] 芳氧基-由-O-芳基或-O-杂芳基表示。芳基和杂芳基例子和优选例子与上述相同。具有6至40个碳原子的芳氧基的例子包括苯氧基和联苯氧基。

[0052] 芳烷基-如本文所用,具有芳基取代基的烷基。另外,芳烷基可以任选被取代。芳烷基的例子包括苄基,1-苯基乙基,2-苯基乙基,1-苯基异丙基,2-苯基异丙基,苯基叔丁基, α -萘基甲基,1- α -萘基-乙基,2- α -萘基乙基,1- α -萘基异丙基,2- α -萘基异丙基, β -萘基甲基,1- β -萘基-乙基,2- β -萘基-乙基,1- β -萘基异丙基,2- β -萘基异丙基,对甲基苄基,间甲基苄基,邻甲基苄基,对氯苄基,间氯苄基,邻氯苄基,对溴苄基,间溴苄基,邻溴苄基,对碘苄基,间碘苄基,邻碘苄基,对羟基苄基,间羟基苄基,邻羟基苄基,对氨基苄基,间氨基苄基

基,邻氨基苄基,对硝基苄基,间硝基苄基,邻硝基苄基,对氰基苄基,间氰基苄基,邻氰基苄基,1-2-羟基-2-苯基异丙基和1-氯-2-苯基异丙基。在上述中,优选苄基,对氰基苄基,间氰基苄基,邻氰基苄基,1-苯基乙基,2-苯基乙基,1-苯基异丙基和2-苯基异丙基。

[0053] 氮杂二苯并呋喃,氮杂-二苯并噻吩等中的术语“氮杂”是指相应芳族片段中的一个或多个C-H基团被氮原子代替。例如,氮杂三亚苯包括二苯并[f,h]喹啉,二苯并[f,h]喹啉和在环系中具有两个或更多个氮的其它类似物。本领域普通技术人员可以容易地想到上述的氮杂衍生物的其它氮类似物,并且所有这些类似物被确定为包括在本文所述的术语中。

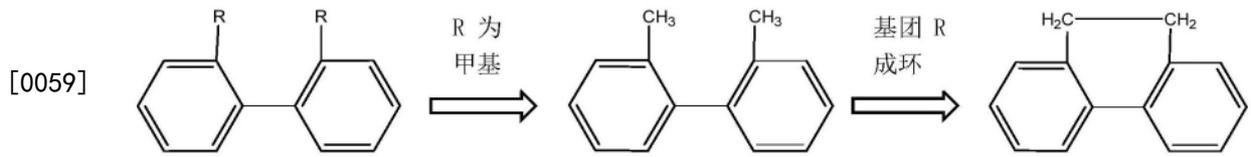
[0054] 在本公开中,除另有定义,当使用由以下组成的组中的任意一个术语时:取代的烷基,取代的环烷基,取代的杂烷基,取代的芳烷基,取代的烷氧基,取代的芳氧基,取代的烯基,取代的芳基,取代的杂芳基,取代的烷硅基,取代的芳基硅烷基,取代的胺基,取代的酰基,取代的羰基,取代的羧酸基,取代的酯基,取代的腈基,取代的异腈基,取代的硫烷基,取代的亚磺酰基,取代的磺酰基,取代的膦基,是指烷基,环烷基,杂烷基,芳烷基,烷氧基,芳氧基,烯基,芳基,杂芳基,烷硅基,芳基硅烷基,胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基和膦基中的任意一个基团可以被一个或多个选自氘,未取代的具有1-20个碳原子的烷基,未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,未取代的具有2-20个碳原子的烯基,未取代的具有6-30个碳原子的芳基,未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基及其组合所取代。

[0055] 应当理解,当将分子片段描述为取代基或以其他方式连接到另一部分时,可根据它是否是片段(例如苯基,亚苯基,萘基,二苯并呋喃基)或根据它是否是整个分子(如苯,萘,二苯并呋喃)来书写它的名称。如本文所用,指定取代基或连接片段的这些不同方式被认为是等同的。

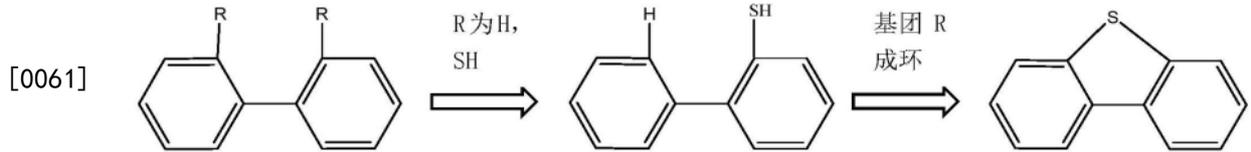
[0056] 在本公开中提到的化合物中,氢原子可以被氘部分或完全替代。其他原子如碳和氮也可以被它们的其他稳定的同位素代替。由于其增强器件的效率和稳定性,化合物中其它稳定同位素的替代可能是优选的。

[0057] 在本公开中提到的化合物中,多取代指包含二取代在内,直到高达最多的可用取代的范围。当本公开中提到的化合物中某个取代基表示多取代(包括二取代、三取代、四取代等)时,即表示该取代基可以在其连接结构上的多个可用的取代位置上存在,在多个可用的取代位置上均存在的该取代基可以是相同的结构,也可以是不同的结构。

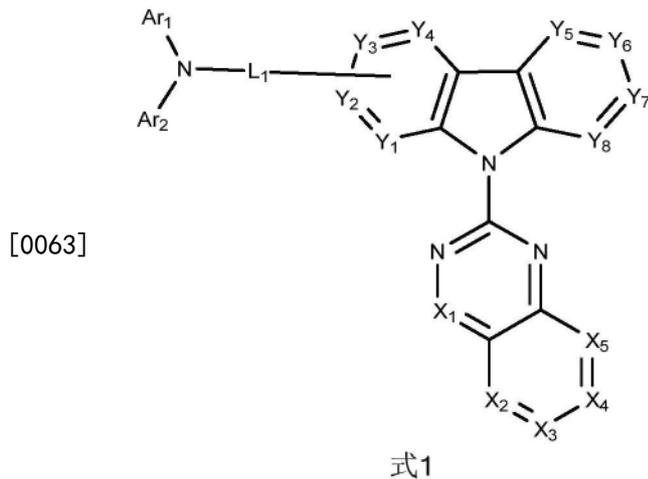
[0058] 在本公开中提到的化合物中,除非限定相邻的取代基能任选地连接形成环,否则所述化合物中相邻的取代基不能连接形成环。相邻的取代基能任选地连接形成环的表述旨在被认为是指两个基团通过化学键彼此连接。这由下式示例:



[0060] 此外,相邻的取代基能任选地连接形成环的表述也旨在被认为是指,在其中两个基团之一表示氢的情况下,第二基团键合在氢原子键合至的位置处,从而成环。这由下式示例:



[0062] 根据本发明的一个实施例,公开一种具有式1的化合物:



[0064] 其中,Ar₁和Ar₂各自独立地选自取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,或者取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基;

[0065] 其中L₁选自取代或未取代的具有6-30个碳原子的亚芳基,或者为取代或未取代的具有3-30个碳原子的亚杂芳基;

[0066] 其中,X₁至X₅各自独立地选自CR₁或N;

[0067] 其中,Y₁至Y₄各自独立地选自C,CR₂或N;

[0068] 其中,Y₅至Y₈各自独立地选自CR₂或N;

[0069] 其中,Y₁至Y₈中至少一个为N;

[0070] R₁和R₂各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合。

[0071] 需要注意的是,式1中,并未限定相邻的取代基能任选地连接形成环。也即,式1中,

包括 X_1 至 X_5 , Y_1 至 Y_8 , L_1 , Ar_1 , Ar_2 在内, 相邻的取代基都不能连接形成环。例如, 当式1中 Y_5 , Y_6 同时是 CR_2 时, 两个 R_2 不能连接形成环; 又例如, 当式1中 L_1 连接于 Y_2 , 且 Y_3 和 Y_4 同时是 CR_2 时, 两个 R_2 不能连接形成环; 又例如, 当式1中 X_1 , X_2 同时是 CR_1 时, 两个 R_1 不连接形成环; 又例如, L_1 , Ar_1 和 Ar_2 均不与其他取代基连接形成环。

[0072] 根据本发明的一个实施例, 其中 X_1 至 X_5 各自独立地选自 CR_1 , 其中 R_1 各自独立地选自: 氢, 氘, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基。

[0073] 根据本发明的一个实施例, 其中 X_1 是 CR_1 , 且 R_1 选自取代或未取代的苯基, 取代或未取代的苄基, 或者取代或未取代的吡啶基; X_2 至 X_5 均是CH。

[0074] 根据本发明的一个实施例, 其中 X_1 是 CR_1 , 且 R_1 选自苯基, 氰基苯基, 二甲基苄基, 吡啶基, 联苯基; X_2 至 X_5 均是CH。

[0075] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_1 至 Y_4 中至少一个为N。

[0076] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_1 - Y_3 各自独立地选自C或 CR_2 , Y_4 是N, Y_5 - Y_8 各自独立地选自 CR_2 。

[0077] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_5 至 Y_8 中至少一个为N。

[0078] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_1 - Y_4 各自独立地选自C或 CR_2 , Y_5 是N, Y_6 - Y_8 各自独立地选自 CR_2 。

[0079] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_1 至 Y_8 中至少两个为N。

[0080] 根据本发明的一个实施例, 其中 Y_1 - Y_3 各自独立地选自C或 CR_2 , Y_4 和 Y_5 是N, Y_6 - Y_8 各自独立地选自 CR_2 。

[0081] 根据本发明的一个实施例, 其中 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地选自由以下组成的组: 取代或未取代的苯基, 取代或未取代的苄基, 取代或未取代的咪唑基, 取代或未取代的二苯并噻咯基, 联苯基, 三联苯基, 菲基, 三亚苯基, 螺二苄基, 二苯并呋喃基, 二苯并噻吩基或二苯并硒吩基, 氮杂二苯并呋喃基, 氮杂二苯并噻吩基, 及其组合。

[0082] 根据本发明的一个实施例, 其中 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地选自由以下组成的组: 苯基, 氰基苯基, 苄基, 二甲基苄基, 二苯基苄基, 咪唑基, 苯基咪唑基, 二苯并噻咯基, 二甲基二苯并噻咯基, 二苯基二苯并噻咯基, 联苯基, 三联苯基, 菲基, 三亚苯基, 螺二苄基, 二苯并呋喃基, 二苯并噻吩基或二苯并硒吩基, 氮杂二苯并呋喃基, 氮杂二苯并噻吩基, 及其组合。

[0083] 根据本发明的一个实施例, 其中 L_1 选自亚苯基、亚吡啶基或亚嘧啶基。

[0084] 根据本发明的一个实施例, 其中 R_2 为氢。

[0085] 根据本发明的一个实施例, 其中 L_1 与 Y_2 连接。

[0086] 根据本发明的一个实施例, 其中 L_1 与 Y_3 连接。

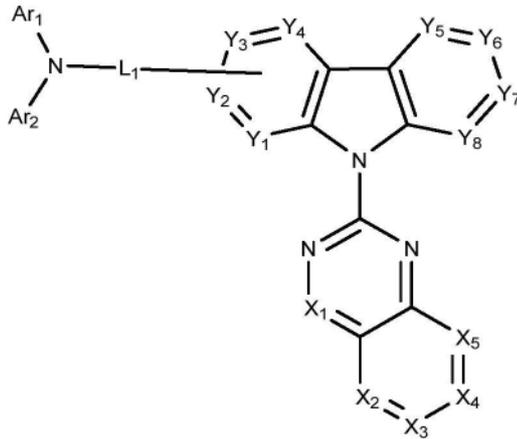
[0087] 根据本发明的一个实施例, 其中所述化合物选自由化合物1至化合物498组成的群组, 其中, 所述化合物1至化合物498的具体结构见权利要求10。

[0088] 根据本发明的一个实施例, 还公开一种电致发光器件, 其包括:

[0089] 阳极,

[0090] 阴极,

[0091] 以及设置在所述阳极和阴极之间的有机层, 所述有机层包含具有式1的化合物:



式1

[0093] 其中，

[0094] Ar₁和Ar₂各自独立地选自取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基，或者取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基；

[0095] 其中L₁选自取代或未取代的具有6-30个碳原子的亚芳基，或者为取代或未取代的具有3-30个碳原子的亚杂芳基；

[0096] 其中，X₁至X₅各自独立地选自CR₁或N；

[0097] 其中，Y₁至Y₄各自独立地选自C, CR₂或N；

[0098] 其中，Y₅至Y₈各自独立地选自CR₂或N；

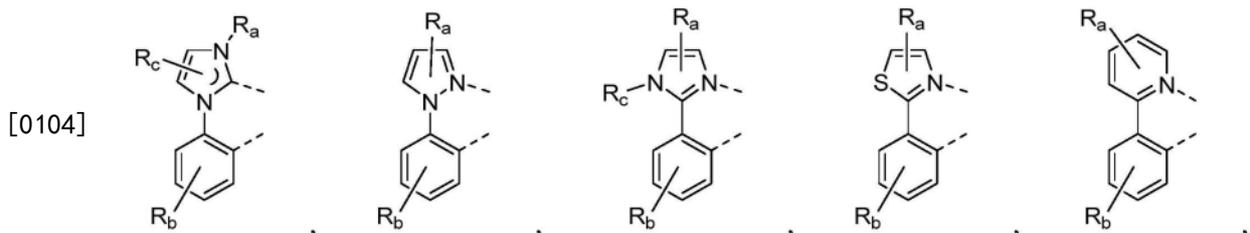
[0099] 其中，Y₁至Y₈中至少一个为N；

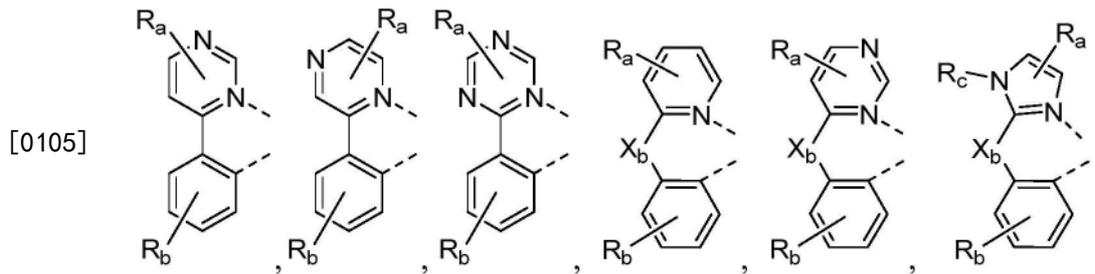
[0100] 其中，R₁和R₂各自独立地选自自由以下组成的组：氢，氘，卤素，取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基，取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基，取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基，取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基，取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基，取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基，取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基，取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基，取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基，取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基，取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基，取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基，酰基，羰基，羧酸基，酯基，腈基，异腈基，硫烷基，亚磺酰基，磺酰基，膦基，及其组合。

[0101] 根据本发明的一个实施例，所述器件中，所述有机层是发光层，且所述化合物是主体材料。

[0102] 根据本发明的一个实施例，所述器件中，所述有机层还包括磷光发光材料。

[0103] 根据本发明的一个实施例，所述器件中，所述磷光发光材料是金属络合物，所述金属络合物具有至少一个配体，所述配体包含以下任一的结构：





[0106] 其中,

[0107] R_a, R_b和R_c可以表示单,二,三或四取代,或不取代;

[0108] R_a, R_b和R_c各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈,异腈,硫基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

[0109] X_b选自由以下组成的组:O, S, Se, NR_{N1}, CR_{C1}R_{C2}

[0110] R_{N1}, R_{C1}和R_{C2}各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

[0111] 所述配体结构中,相邻的取代基能任选地连接形成环。

[0112] 根据本发明的另一实施例,还公开了一种化合物配方,其包含由式1表示的化合物。所述化合物的具体结构为前述任一实施例所示。

[0113] 与其他材料组合

[0114] 本发明描述的用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的各种其它材料组合使用。这些材料的组合在美国专利申请US2016/0359122A1中第0132-0161段有详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

[0115] 本文描述为可用于有机发光器件中的具体层的材料可以与存在于所述器件中的多种其它材料组合使用。举例来说,本文所公开的主体可以与多种发光掺杂剂、主体、输送层、阻挡层、注入层、电极和其它可能存在的层结合使用。这些材料的组合在美国专利申请US2015/0349273A1中的第0080-0101段有详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域

域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

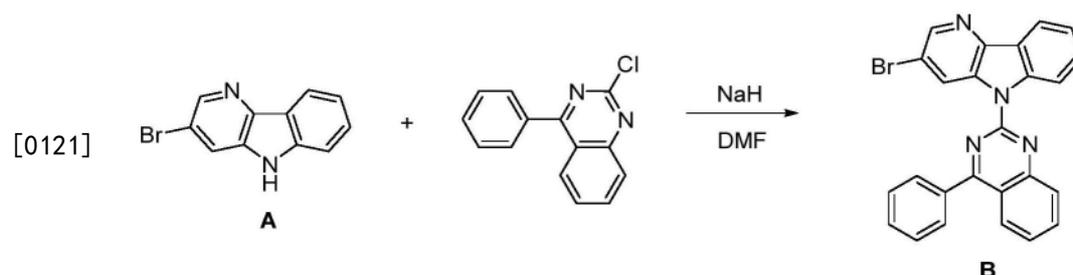
[0116] 在材料合成的实施例中,除非另外说明,否则所有反应都在氮气保护下进行。所有反应溶剂都无水并且按从商业来源原样使用。合成产物使用本领域常规的一种或多种设备(包括但不限于Bruker的核磁共振仪,Shimadzu的液相色谱仪、液相色谱-质谱联用仪、气相色谱-质谱联用仪、差示扫描量热仪,上海棱光技术的荧光分光光度计,武汉科思特的电化学工作站,安徽贝意克的升华仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行了结构确认和特性测试。在器件的实施例中,器件的特性也是使用本领域常规的设备(包括但不限于Angstrom Engineering生产的蒸镀机,苏州弗士达生产的光学测试系统、寿命测试系统,北京量拓生产的椭偏仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行测试。由于本领域技术人员均知晓上述设备使用、测试方法等相关内容,能够确定地、不受影响地获得样品的固有数据,因此上述相关内容在本篇专利中不再展开赘述。

[0117] 材料合成实施例:

[0118] 本发明化合物的制备方法不做限制,典型但非限制地以下述化合物为示例,其合成路线和制备方法如下:

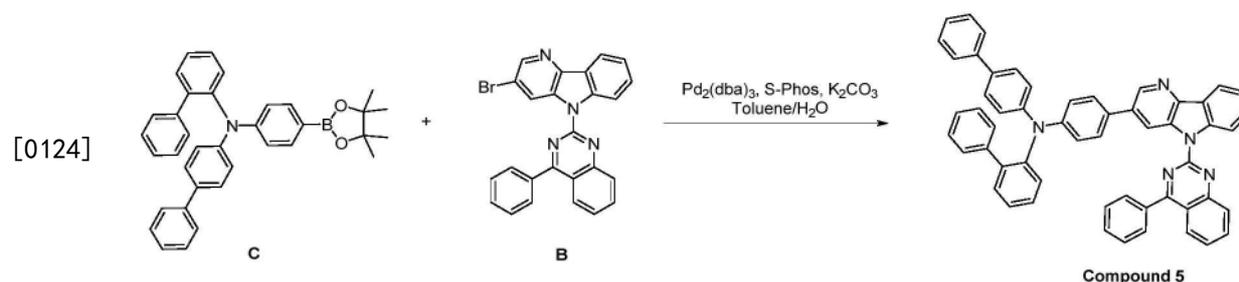
[0119] 合成实施例1:化合物5的合成

[0120] 步骤1:中间体B的合成



[0122] 将中间体A (4.7g, 18.95mmol) 溶解在200mL DMF中,冰浴条件下加入NaH (2.27g, 56.85mmol),接着加入2-氯-4-苯基-喹啉 (6.85g, 28.43mmol),然后升温至室温反应过夜。待反应完全后加入蒸馏水析出固体,过滤得固体,并依次用水、乙醇、乙酸乙酯洗涤固体,得白色固体中间体B (6.0g, 13.29mmol),产率为70.1%。

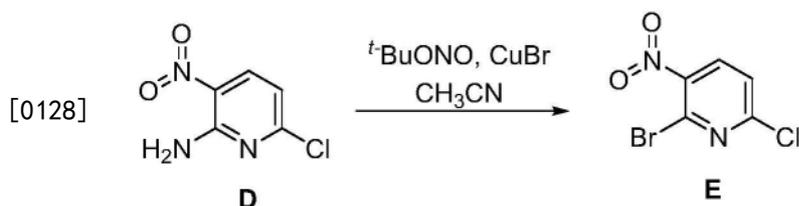
[0123] 步骤2:化合物5的合成



[0125] 在氮气保护下,将中间体B (2.9g, 6.43mmol), 中间体C (3.7g, 7.07mmol), Pd₂(dba)₃ (292.8mg, 0.32mmol), S-Phos (262.4g, 0.64mmol), K₂CO₃ (1.77g, 12.8mmol), 溶剂(甲苯/水 50/12mL) 加入三口瓶中,然后升温至110℃反应过夜。然后加入蒸馏水析出固体,过滤得固体,固体用柱层析纯化(洗脱剂:PE/DCM=1:1)得浅黄色固体化合物5 (4.5g, 5.86mmol),产率为91.1%。产物确认为目标产物,分子量768。

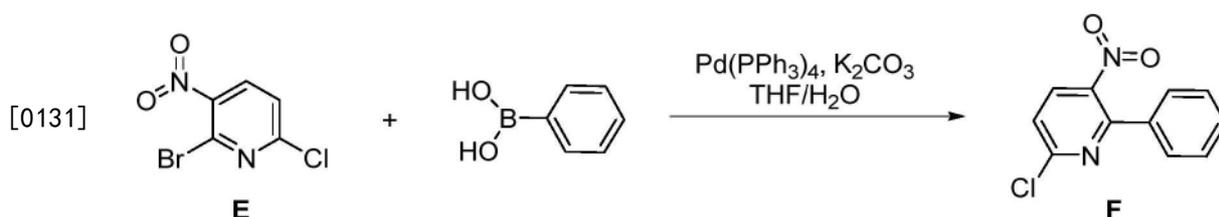
[0126] 合成实施例2:化合物68的合成

[0127] 步骤1:中间体E的合成:



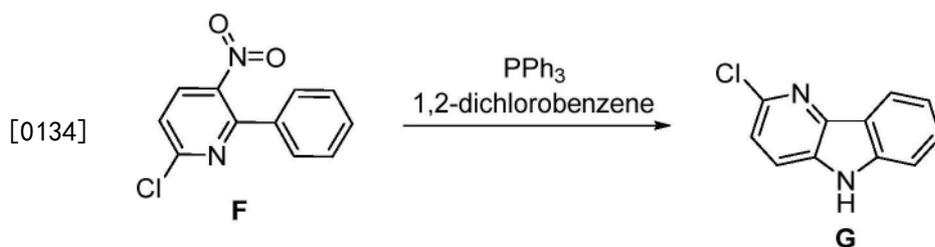
[0129] 氮气保护下,将中间体D (50g, 289mmol)、CuBr (45.1g, 317mmol)、CH₃CN (1000mL) 加入三口瓶中,在65℃下缓慢滴加亚硝酸叔丁酯 (39g, 376mmol),反应4h。反应完毕后,冷却至室温,滴加硫代硫酸钠水溶液淬灭反应,减压旋除溶剂,混合物用乙酸乙酯萃取,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,减压旋除溶剂,硅胶柱层析纯化(洗脱剂:PE/DCM=8:1)得淡黄色固体中间体E (30g, 126.3mmol),收率为43.7%。

[0130] 步骤2:中间体F的合成:



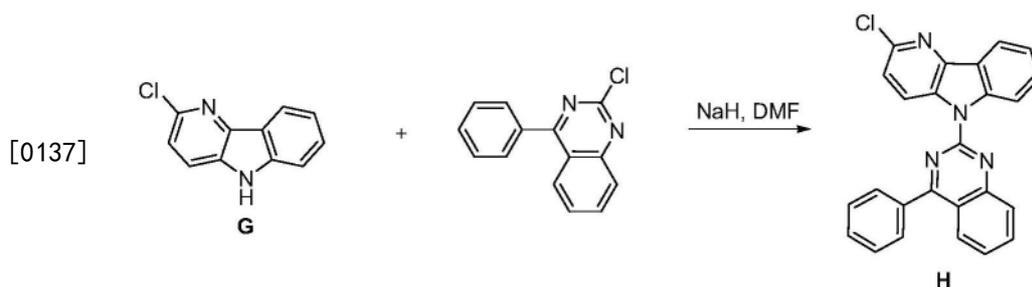
[0132] 氮气保护下,分别将中间体E (30g, 126.3mmol)、苯硼酸 (23.18g, 190mmol)、Pd(PPh₃)₄ (4.4g, 3.81mmol)、K₂CO₃ (35g, 254mmol)、THF (500mL)、H₂O (100mL) 置于三口瓶中,在60℃下反应16h。反应完毕后,冷却至室温,加入蒸馏水,混合物用乙酸乙酯萃取,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相并浓缩减压旋除溶剂,硅胶柱层析纯化(洗脱剂:PE/DCM=5:1)得到淡黄色固体中间体F (20g, 81.1mmol),收率为64.2%。

[0133] 步骤3:中间体G的合成:



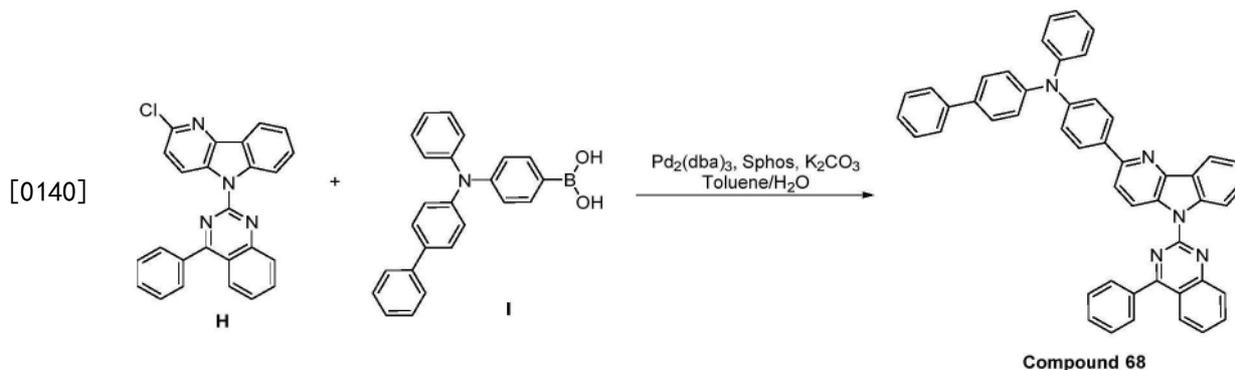
[0135] 氮气保护下,将中间体F (10g, 42.7mmol)、PPh₃ (33.7g, 128.2mmol)、邻二氯苯 (100mL) 加入三口瓶中,200℃下反应16h。反应完毕后,冷却至室温,粗产物通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂:PE/EA=1:1)得白色固体中间体G (7g, 34.5mmol),收率为80.9%。

[0136] 步骤4:中间体H的合成:



[0138] 氮气保护下,分别将中间体G (4g, 19.8mmol)、2-氯-4-苯基-咪唑啉 (7.1g, 29.7mmol), NaH (1.4g, 59.4mmol), DMF (100mL) 置于三口瓶中,在25℃下反应5h。反应完毕后,加入蒸馏水,析出固体,减压抽滤,固体用乙酸乙酯冲洗三次,得到淡黄色固体中间体H (7g, 17.2mmol), 收率为86.9%。

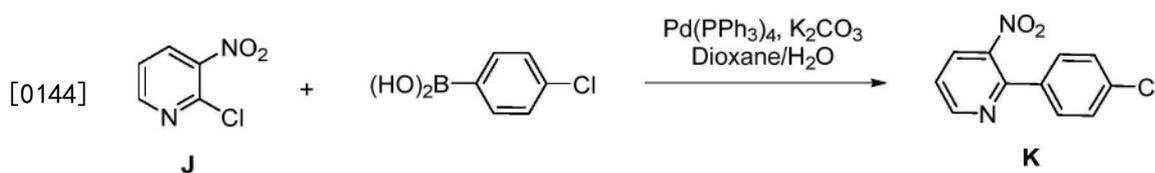
[0139] 步骤5:化合物68的合成:



[0141] 氮气保护下,将中间体H (3.5g, 7.4mmol)、中间体I (4.03g, 11.05mmol)、Pd₂(dba)₃ (340mg, 0.37mmol)、Sphos (304mg, 0.74mmol)、K₂CO₃ (2.04g, 14.8mmol)、甲苯 (120mL)、水 (30mL) 加入三口瓶中,在110℃下反应16h。反应完毕后,冷却至室温,加水稀释,混合物用二氯甲烷萃取,水洗有机相,减压旋除溶剂,粗产物用硅胶柱层析纯化(洗脱剂:PE/DCM=3/1),甲苯重结晶得黄色固体化合物68 (3g, 4.34mmol), 收率为58.6%。产物确认为目标产物,分子量692。

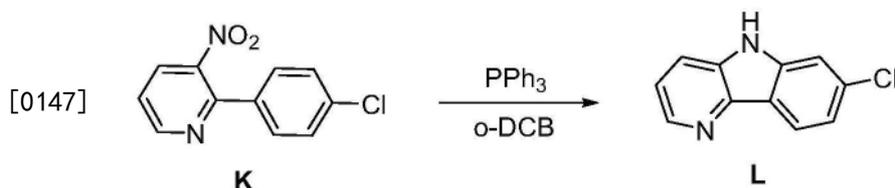
[0142] 合成实施例3:化合物137的合成

[0143] 步骤1:中间体K的合成



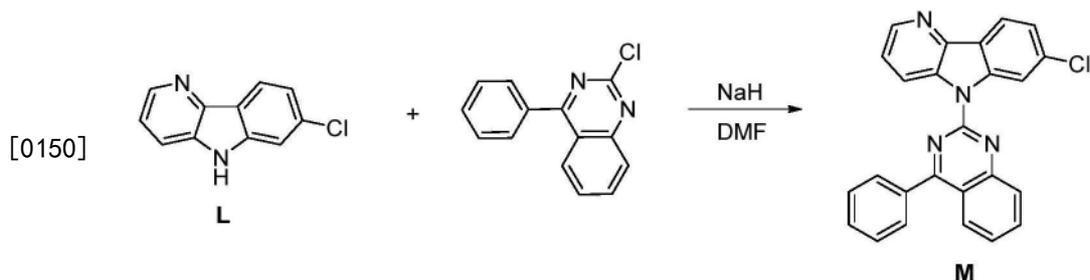
[0145] 氮气保护下,分别将中间体J (12.0g, 75.69mmol)、4-氯-苯硼酸 (14.2g, 90.83mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.62g, 2.27mmol), K₂CO₃ (20.92g, 151.38mmol)、Dioxane (240mL)、H₂O (60mL) 置于三口瓶中,加热回流过夜。反应完毕后,冷却至室温,加入蒸馏水,混合物用DCM萃取,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,减压旋除溶剂,硅胶柱层析纯化(洗脱剂:PE/DCM=1:1),得亮黄色固体中间体K (17.3g, 73.73mmol), 收率为97.4%。

[0146] 步骤2:中间体L的合成



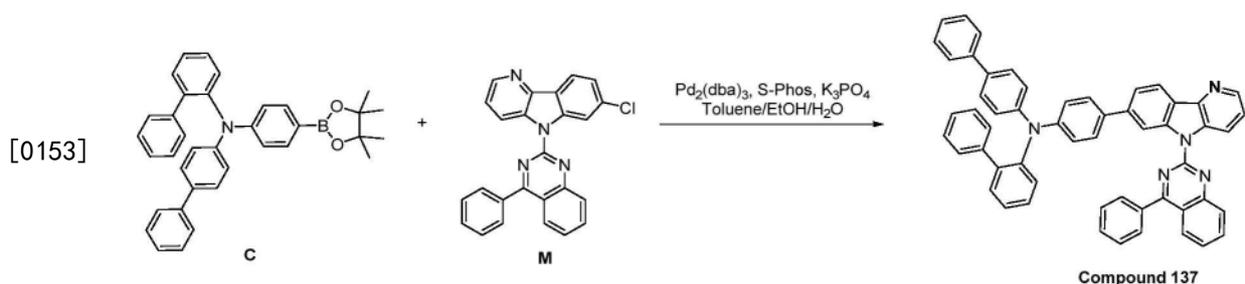
[0148] 氮气保护下,将中间体K (17.0g, 72.45mmol)、PPh₃ (57.0g, 217.35mmol), 邻二氯苯 (90mL) 加入三口瓶中,200℃下反应过夜。反应完毕后,冷却至室温,反应液倒入大量正己烷中,析出大量固体,减压抽滤,固体用DCM冲洗多次,得白色固体中间体L (9.5g, 46.88mmol), 收率为64.7%。

[0149] 步骤3: 中间体M的合成



[0151] 氮气保护下, 分别将中间体L (4.0g, 19.74mmol), 2-氯-4-苯基-喹唑啉 (6.18g, 25.66mmol), NaH (1.18g, 49.35mmol), DMF (100mL) 置于三口瓶中, 室温搅拌过夜。反应完毕后, 加入蒸馏水, 析出固体, 减压抽滤, 固体用乙酸乙酯冲洗三次, 得到白色固体中间体M (6.25g, 15.36mmol), 收率为77.8%。

[0152] 步骤4: 化合物137的合成



[0154] 在氮气保护下, 将中间体C (6.92g, 13.21mmol), 中间体M (4.48g, 11.01mmol), Pd₂(dba)₃ (0.30g, 0.33mmol), S-Phos (0.54g, 1.32mmol), K₃PO₄ (4.67g, 22.02mmol), 甲苯 (48mL), 乙醇 (12mL), 水 (12mL) 加入三口瓶中, 加热回流过夜。停止加热, 冷却至室温, 反应液转移至分液漏斗中, 取有机相, 水相中加入DCM萃取多次, 合并有机相, 无水Na₂SO₄干燥。减压旋除溶剂, 硅胶柱层析 (洗脱剂: PE/EA=3:1) 得浅黄色固体化合物137 (6.9g, 8.98mmol), 产率为81.6%。产物确认为目标产物, 分子量768。

[0155] 本领域技术人员应该知晓, 上述制备方法只是一个示例性的例子, 本领域技术人员能够通过对其改进从而获得本发明的其他化合物结构。

[0156] 器件实施例

[0157] 实施例1

[0158] 首先, 清洗玻璃基板, 其具有80nm厚的铟锡氧化物 (ITO) 阳极, 然后用氧等离子体和UV臭氧处理。处理后, 将基板在手套箱中烘干以除去水分。然后将基板安装在基板支架上并装入真空室中。下面指定的有机层, 在真空度约为10⁻⁸托的情况下以0.2-2埃/秒的速率通过热真空蒸镀依次在ITO阳极上进行来蒸镀。化合物HI用作空穴注入层 (HIL)。化合物HT用作空穴传输层 (HTL)。化合物EB用作电子阻挡层 (EBL)。然后化合物RD1 (5%) 掺杂在本发明化合物68中, 共蒸镀用作发光层 (EML)。使用化合物HB作为空穴阻挡层 (HBL)。在空穴阻挡层上, 化合物ET和8-羟基喹啉-锂 (Liq) 共蒸镀作为电子传输层 (ETL)。最后, 蒸镀1nm厚度的8-羟基喹啉-锂 (Liq) 作为电子注入层, 并且蒸镀120nm的铝作为阴极。然后将该器件转移回手套箱, 并用玻璃盖和吸湿剂封装以完成该器件。

[0159] 比较例1

[0160] 比较例1的制备方法与实施例1一样,除了在发光层(EML)中用化合物A代替本发明化合物68。

[0161] 实施例2

[0162] 实施例2的制备方法与实施例1一样,除了在发光层(EML)中用RD2(2%)掺杂在本发明化合物5化合物中共蒸镀,以代替RD1(5%)掺杂在本发明化合物68中共蒸镀。

[0163] 比较例2

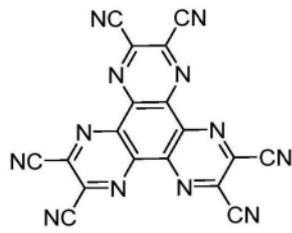
[0164] 比较例2的制备方法与实施例2一样,除了在发光层(EML)中用化合物B代替本发明化合物5。

[0165] 详细的器件部分层结构和厚度如下表所示。其中所用材料不止一种的层,是不同化合物以其记载的重量比例掺杂得到的。

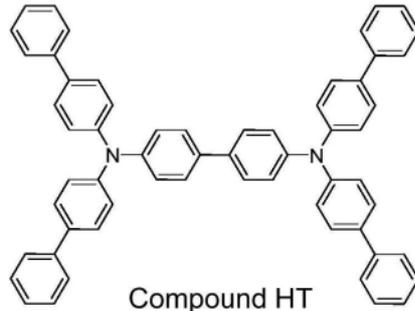
[0166] 表1器件结构

器件 ID	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL
实施例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 68 : 化合物 RD1 (95:5) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET : Liq (40:60) (350 Å)
比较例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 A : 化合物 RD1 (95:5) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET : Liq (40:60) (350 Å)
实施例 2	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 5 : 化合物 RD2 (98:2) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET : Liq (40:60) (350 Å)
比较例 2	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 B : 化合物 RD2 (98:2) (400 Å)	化合物 HB (50 Å)	化合物 ET : Liq (40:60) (350 Å)

[0169] 器件中使用的材料结构如下所示:

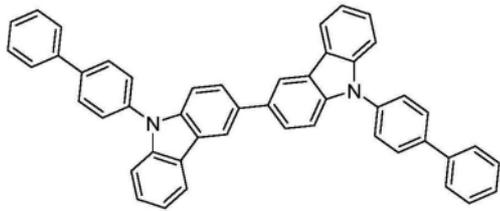


Compound HI

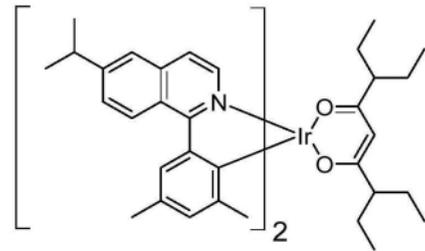


Compound HT

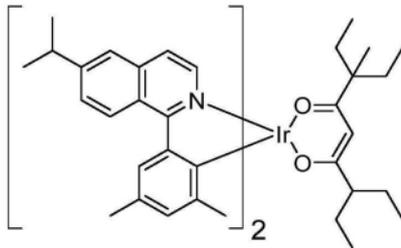
[0170]



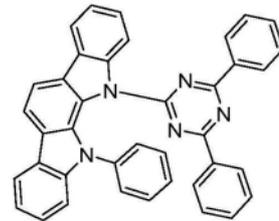
Compound EB



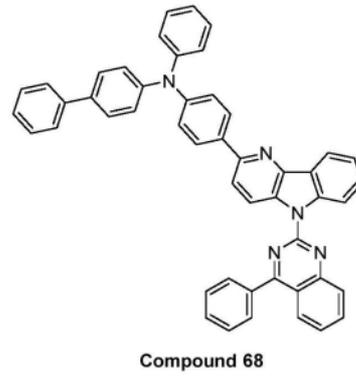
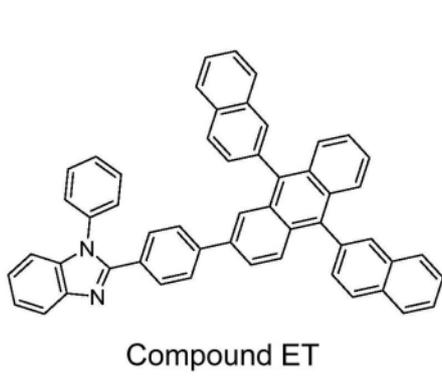
Compound RD1



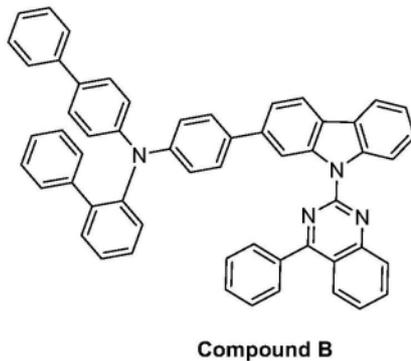
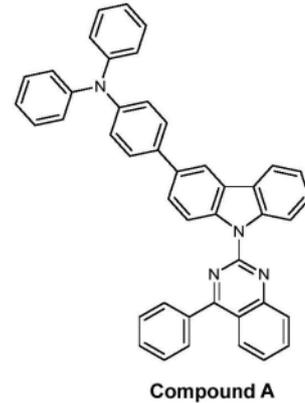
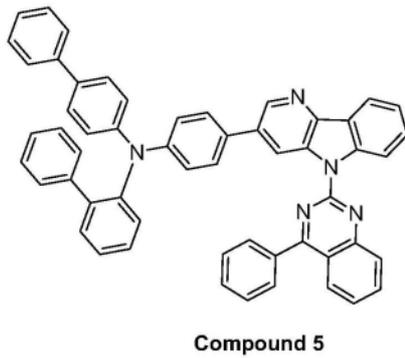
Compound RD2



Compound HB



[0171]



[0172] 表2示出了在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下,测得的 λ_{max} ,电压(V),外量子效率(EQE)和CIE数据,器件寿命是在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流下测得。

[0173] 表2器件数据

[0174]

器件 ID	CIE (x,y)	λ_{max} (nm)	Voltage (V)	EQE (%)	LT95 (hrs)
实施例 1	0.686, 0.314	626	3.89	24.47	1530
比较例 1	0.686, 0.314	625	4.10	24.37	1451

[0175] 讨论:

[0176] 实施例1和比较例1分别使用化合物68和化合物A分别作为主体材料。如表2中的数据所示,CIE, λ_{max} 是相似的。实施例1寿命比较例1更长,外部量子效率(EQE)更高,而且实施例1的电压比较例1低0.21V。能达到本发明的寿命和效率而同时能使电压降低,是非常难得。此外,在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下,实施例2的外部量子效率是24.47%,比较例2的23.84%高。数据表明了式1的化合物这种双极性主体材料,正是由于其结构中同时包含了具有优良空

穴传输能力的电子给体三芳胺单元和具有优良电子传输能力的电子受体喹啉单元,此外,氮杂喹啉的引入,既保持了其较高的三重态能级,又进一步平衡了其空穴和电子传输能力,从而在器件中能够获得低电压、高效率和长使用寿命的优异综合性能。

[0177] 应当理解,这里描述的各种实施例仅作为示例,并无意图限制本发明的范围。因此,如本领域技术人员所显而易见的,所要求保护的本发明可以包括本文所述的具体实施例和优选实施例的变化。本文所述的材料和结构中的许多可以用其它材料和结构来取代,而不脱离本发明的精神。应理解,关于本发明为何起作用的各种理论无意为限制性的。

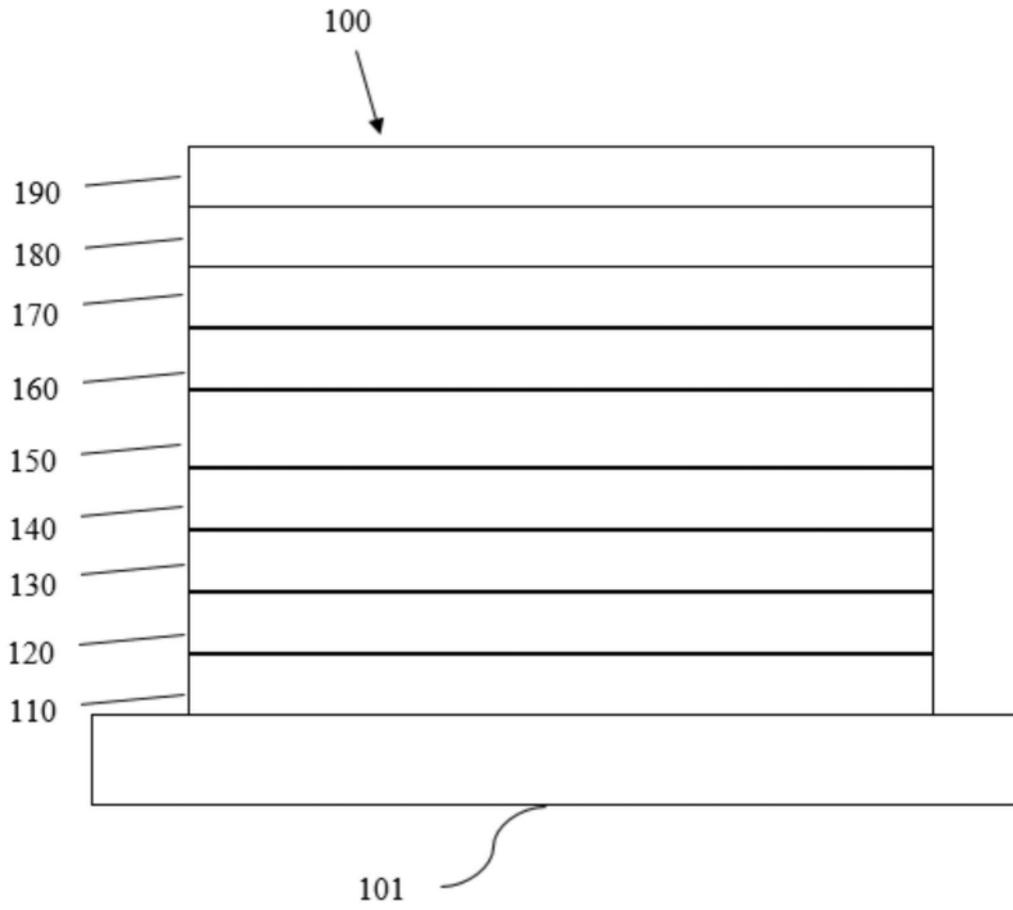


图1

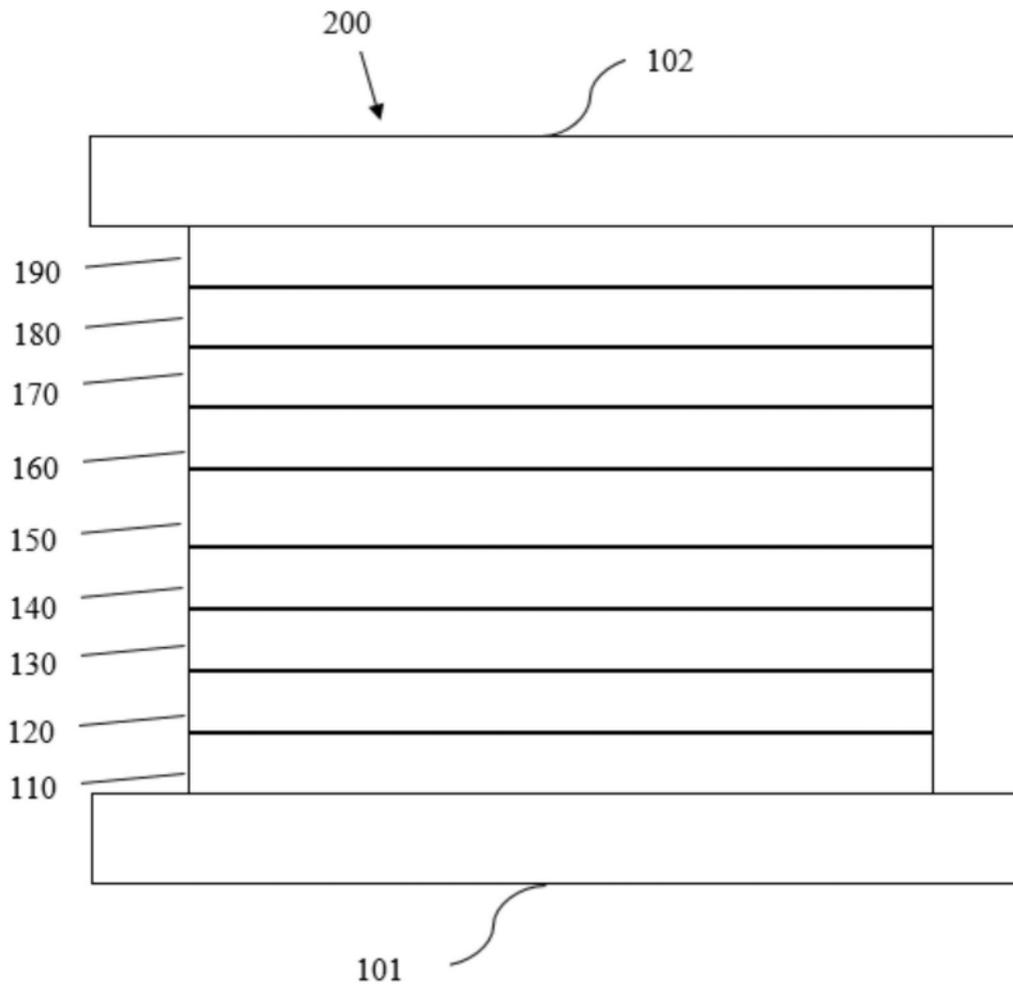


图2

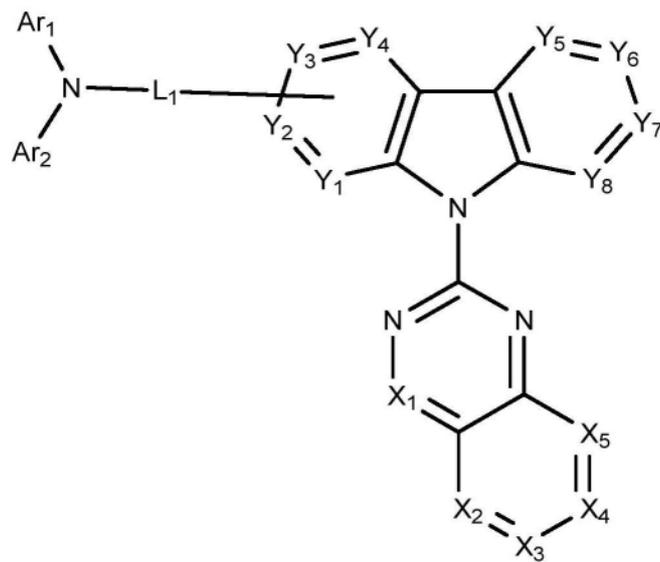


图3