



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115232097 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 25

(21) 申请号 202110433387.X *C07D 209/86* (2006.01)
 (22) 申请日 2021.04.22 *C09K 11/06* (2006.01)
 (71) 申请人 北京鼎材科技有限公司 *H01L 51/50* (2006.01)
 地址 100192 北京市海淀区西小口路66号 *H01L 51/54* (2006.01)
 中关村东升科技园D区2号楼3层

(72) 发明人 王志鹏 高文正 李之洋

(51) Int. Cl.
C07D 311/78 (2006.01)
C07D 407/12 (2006.01)
C07D 409/12 (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)
C07C 211/61 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01)
C07D 209/88 (2006.01)

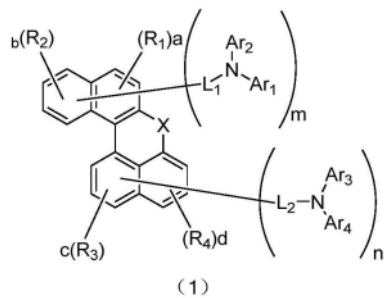
权利要求书17页 说明书59页

(54) 发明名称

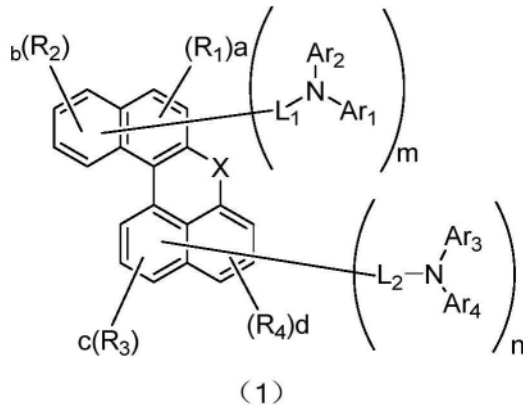
一种有机化合物及其应用、包含其的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种有机化合物,属于有机发光材料技术领域,同时涉及该化合物的应用以及包含其的有机电致发光器件。本发明的有机化合物具有如式(1)所示的结构。本发明的有机化合物具有优异的空穴传输效率以及注入能力,当本发明化合物应用于有机电致发光器件中时,可有效降低器件的工作电压,同时提升器件的效率。



1. 一种有机化合物, 具有如式 (1) 所示的结构:



式 (1) 中,

所述 L_1 和 L_2 分别独立地选自单键、取代或未取代的C6-C60的亚芳基、取代或未取代的C3-C60的亚杂芳基中的一种;

所述X选自S、O、 SiR_5R_6 或 CR_7R_8 ;

所述 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自取代或未取代的C1-C30的链状烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、C3-C20的杂环烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基中的一种, 且上述 R_7 和 R_8 之间不通过化学键彼此相连接成环;

所述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 分别独立地选自取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基中的一种;

m 和 n 分别独立地为0或1, 且 $m+n=1$;

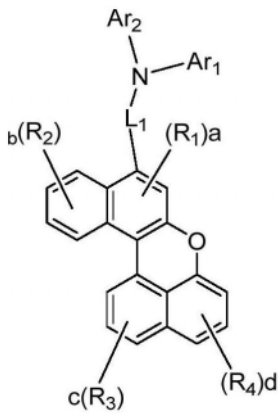
所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地为氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、醛基、酮基、酯基、羰基、取代或未取代的C1-C30的链状烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C3-C20的杂环烷基、取代或未取代的C1-C30的硅烷基、取代或未取代的C6-C60的芳氧基、取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基、取代或未取代的C6-C60芳基氨基、取代或未取代的C3-C60杂芳基氨基中的一种; 上述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可以各自独立地与所连接的芳环稠合;

所述 a 、 b 、 c 、 d 分别独立地选自1至最大可取的整数值, 多个 R_1 、多个 R_2 、多个 R_3 、多个 R_4 各自为相同或不同的基团; 当 a 、 b 、 c 、 d 分别独立地为大于1的整数值时, 多个 R_1 、多个 R_2 、多个 R_3 或多个 R_4 中, 相邻的两个基团之间可各自独立地通过化学键彼此相连接成环;

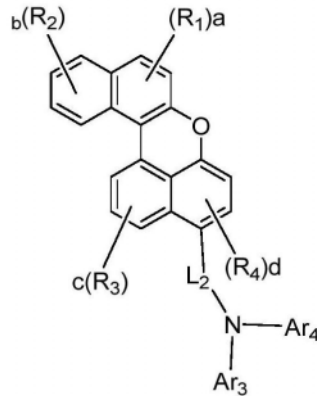
上述取代或未取代的各基团具有取代基团时, 该取代基团选自氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、醛基、酮基、酯基、羰基、C1-C30的链状烷基、C1-C30的烷氧基、C3-C20的环烷基、C3-C20的杂环烷基、C6-C60的芳基、C3-C60的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

2. 根据权利要求1所述的有机化合物, 式 (1) 中, 所述X为O或 CR_7R_8 。

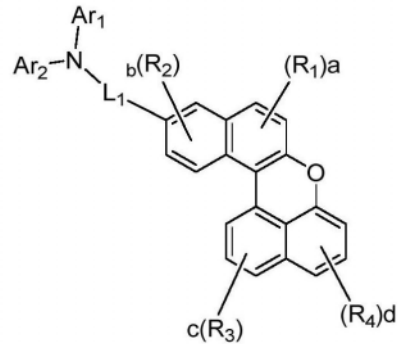
3. 根据权利要求1所述的有机化合物, 具有如式 (2-1)、式 (2-2) 或式 (2-3) 中任一所示的结构:



(2-1)



(2-2)



(2-3)

其中, L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 a 、 b 、 c 、 d 的定义均与在式(1)中的定义相同。

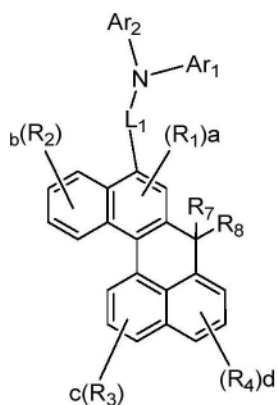
4. 根据权利要求3所述的有机化合物, 式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)中, 所述 L_1 、 L_2 均为单键;

和/或者, 式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)中, 所述 a 、 b 、 c 、 d 均为0;

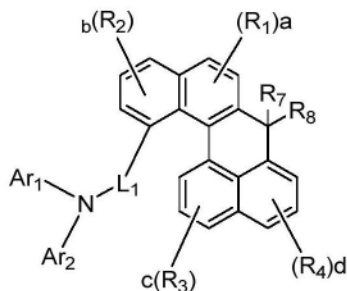
和/或者, 式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)中, 所述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 分别独立地为取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C3-C30的杂芳基中的一种; 优选所述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 分别独立地选自取代或未取代的下述基团: 苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、花基、蒎基和并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二乙基芴基、9,9-二丙基芴基、9,9-二丁基芴基、9,9-二戊基芴基、9,9-二己基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-二萘基芴基、螺芴基和苯并芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶基、异苯并呋喃基、异苯并噻吩基、吡啶基、吡嗪基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基、吩噻嗪基、吩嗪基中的一种;

上述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 上具有取代基团时, 该取代基团选自氘、卤素、C1-C10的链状烷基、C1-C10的烷氧基、C3-C10的环烷基、C3-C10的杂环烷基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

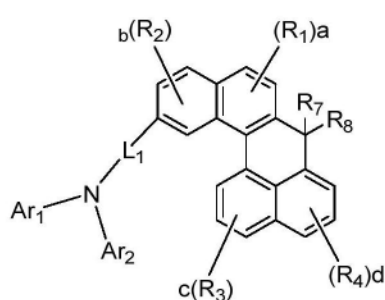
5. 根据权利要求1所述的有机化合物, 具有如式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中任一所示的结构:



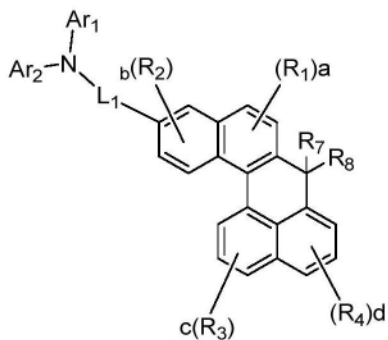
(3-1)



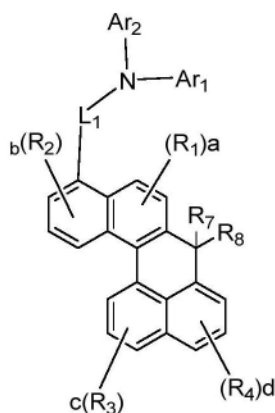
(3-2)



(3-3)



(3-4)



(3-5)

其中, L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、 a 、 b 、 c 、 d 的定义均与在式(1)中的定义相同。

6. 根据权利要求5所述的有机化合物, 式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)中, 所述 L_1 为单键;

和/或者, 式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中, a 、 b 、 c 、 d 均为0;

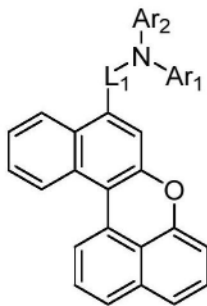
和/或者, 式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中, 所述 Ar_1 和 Ar_2 分别独立地为取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C3-C30的杂芳基中的一种; 优选所述 Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自取代或未取代的下述基团: 苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、花基、蒾基和并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二乙基芴基、9,9-二丙基芴基、9,9-二丁基芴基、9,9-二戊基芴基、9,9-二己基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-二萘基芴基、螺芴基和苯并芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶基、异苯并咪唑基、异苯并噻吩基、吡啶基、吡啶基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基、吩噻嗪基、吩噻嗪基中的一种;

优选的, 式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中, 所述 R_7 、 R_8 分别独立地为取代或未取代的C1~C18的链状烷基、取代或未取代的C6~C24的芳基中的一种; 更优选所述

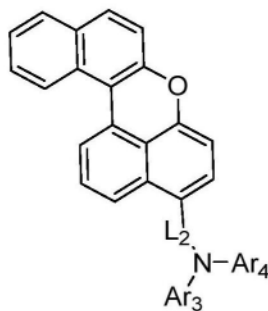
R_7 、 R_8 分别独立地选自下述取代或未取代的基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正己基、正辛基、异丁基、叔丁基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基，苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、荧蒽基、三亚苯基、茈基、茈基、蒾基和并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二乙基芴基、9,9-二丙基芴基、9,9-二丁基芴基、9,9-二戊基芴基、9,9-二己基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-二萘基芴基、螺芴基和苯并芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶基、异苯并呋喃基、异苯并噻吩基、吡啶基、吡啶基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基、吩噻嗪基、吩嗪基中的一种；

上述取代或未取代的各基团具有取代基团时，该取代基团选自氘、卤素、C1-C10的链状烷基、C1-C10的烷氧基、C3-C10的环烷基、C3-C10的杂环烷基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

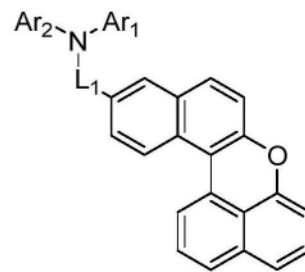
7. 根据权利要求1所述的有机化合物，具有式(2-1-1)、式(2-2-1)、式(2-3-1)中任一所示的结构，其中 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 L_2 、 Ar_3 、 Ar_4 的定义均与在式(1)中的定义相同：



(2-1-1)

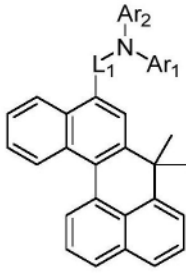


(2-2-1)

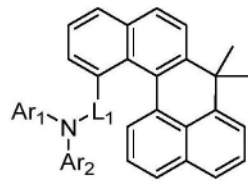


(2-3-1) ;

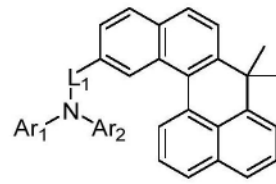
或者，具有式(3-1-1)、式(3-2-1)、式(3-3-1)、式(3-4-1)、式(3-5-1)、式(3-1-2)、式(3-2-2)、式(3-3-2)、式(3-4-2)或式(3-5-2)中任一所示的结构，其中 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 的定义均与在式(1)中的定义相同：



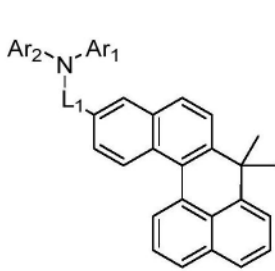
(3-1-1)



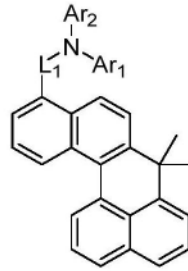
(3-2-1)



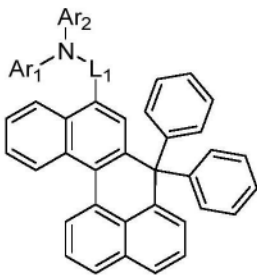
(3-3-1)



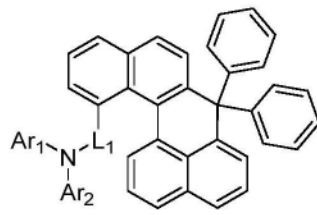
(3-4-1)



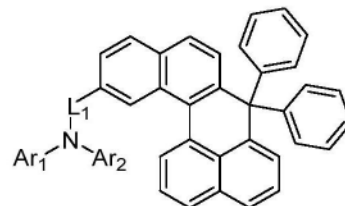
(3-5-1)



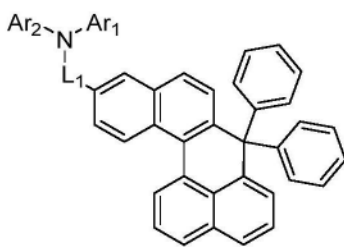
(3-1-2)



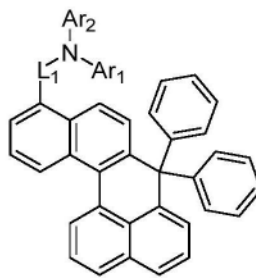
(3-2-2)



(3-3-2)

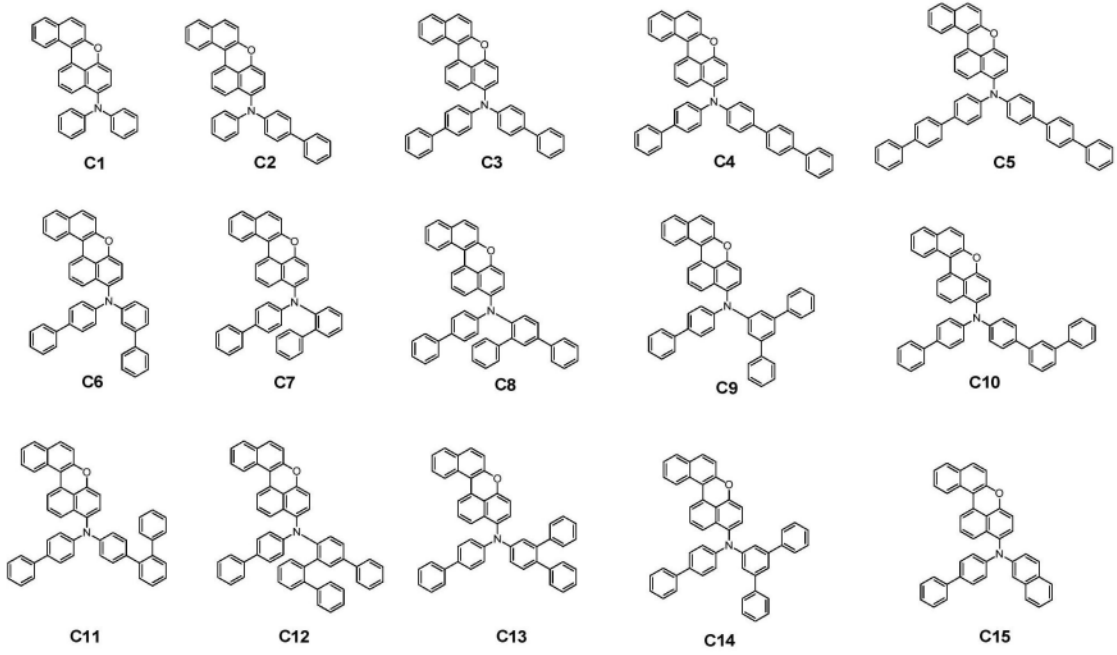


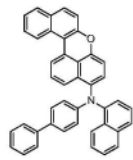
(3-4-2)



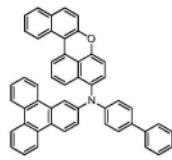
(3-5-2)

8. 根据权利要求1所述的有机化合物,具有下述所示的结构:

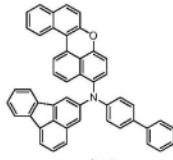




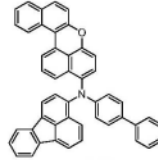
C16



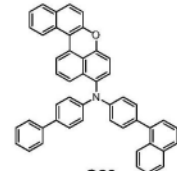
C17



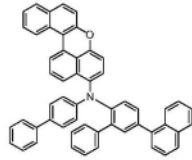
C18



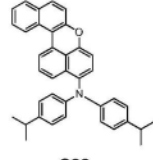
C19



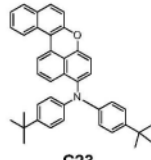
C20



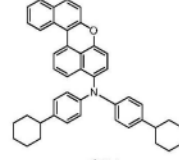
C21



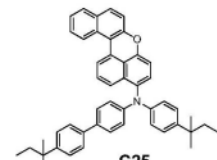
C22



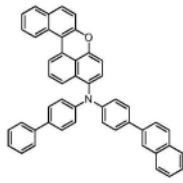
C23



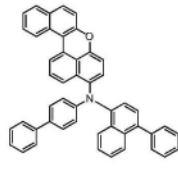
C24



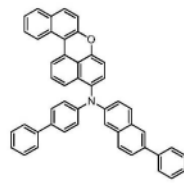
C25



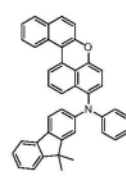
C26



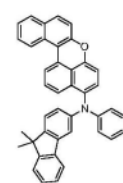
C27



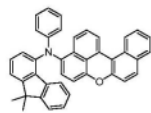
C28



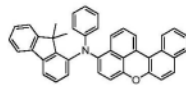
C29



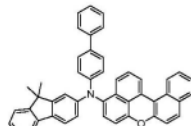
C30



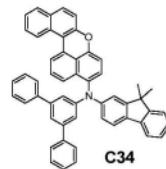
C31



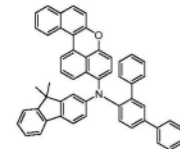
C32



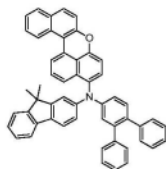
C33



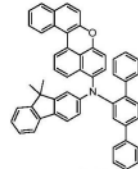
C34



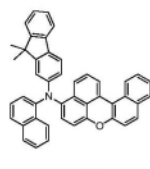
C35



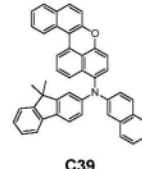
C36



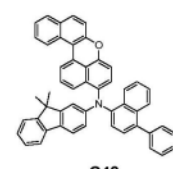
C37



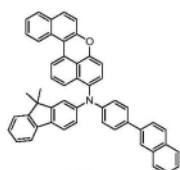
C38



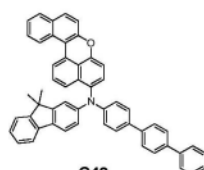
C39



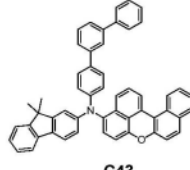
C40



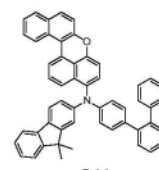
C41



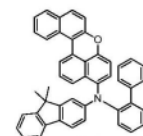
C42



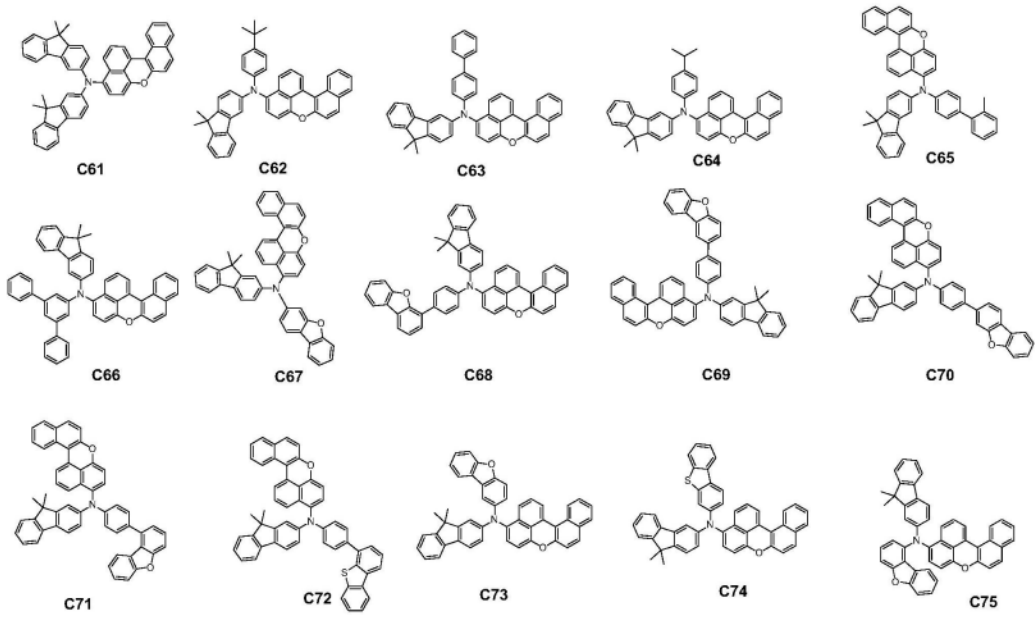
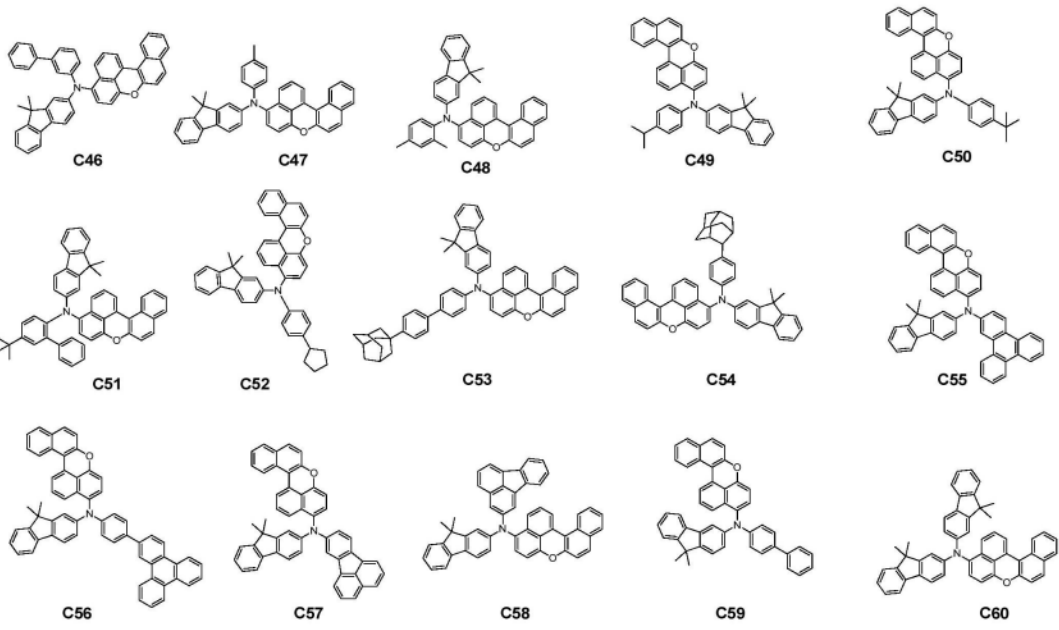
C43

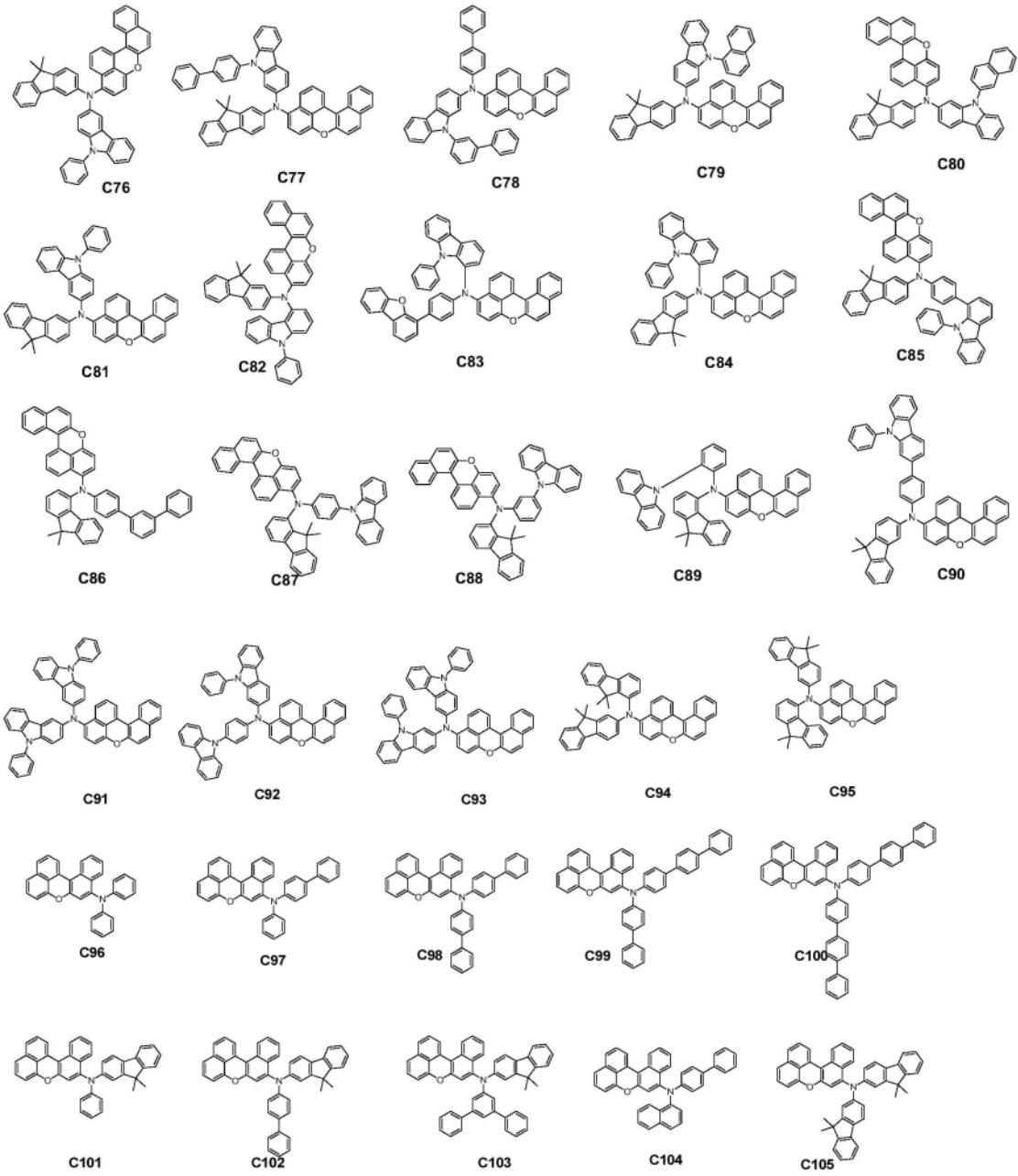


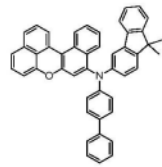
C44



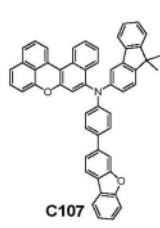
C45



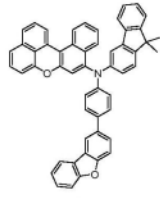




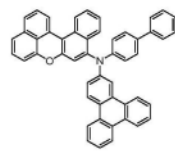
C106



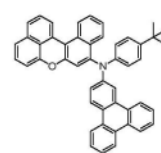
C107



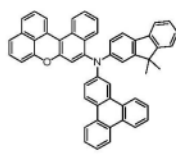
C108



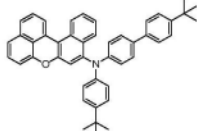
C109



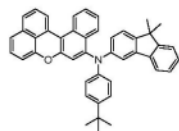
C110



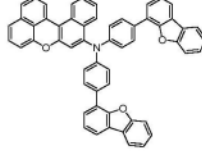
C111



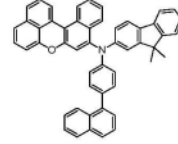
C112



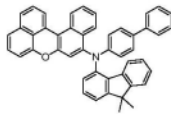
C113



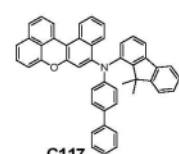
C114



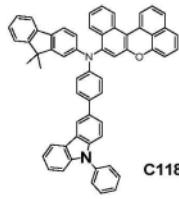
C115



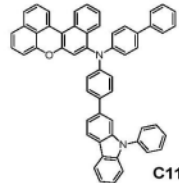
C116



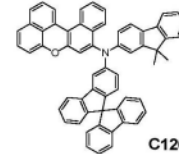
C117



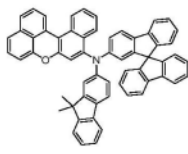
C118



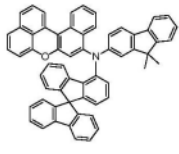
C119



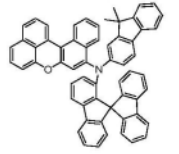
C120



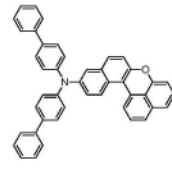
C121



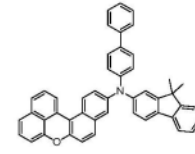
C122



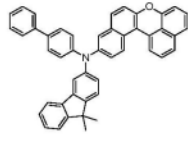
C123



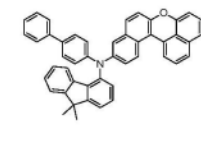
C124



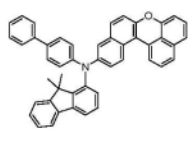
C125



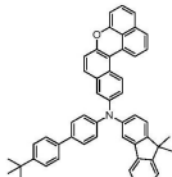
C126



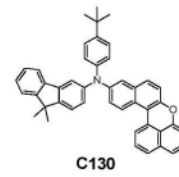
C127



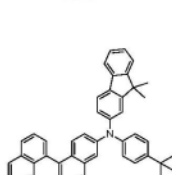
C128



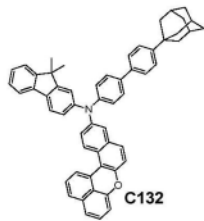
C129



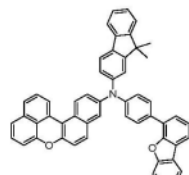
C130



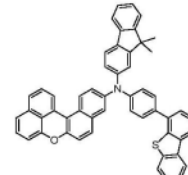
C131



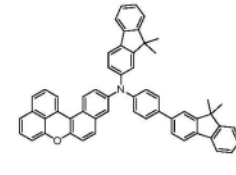
C132



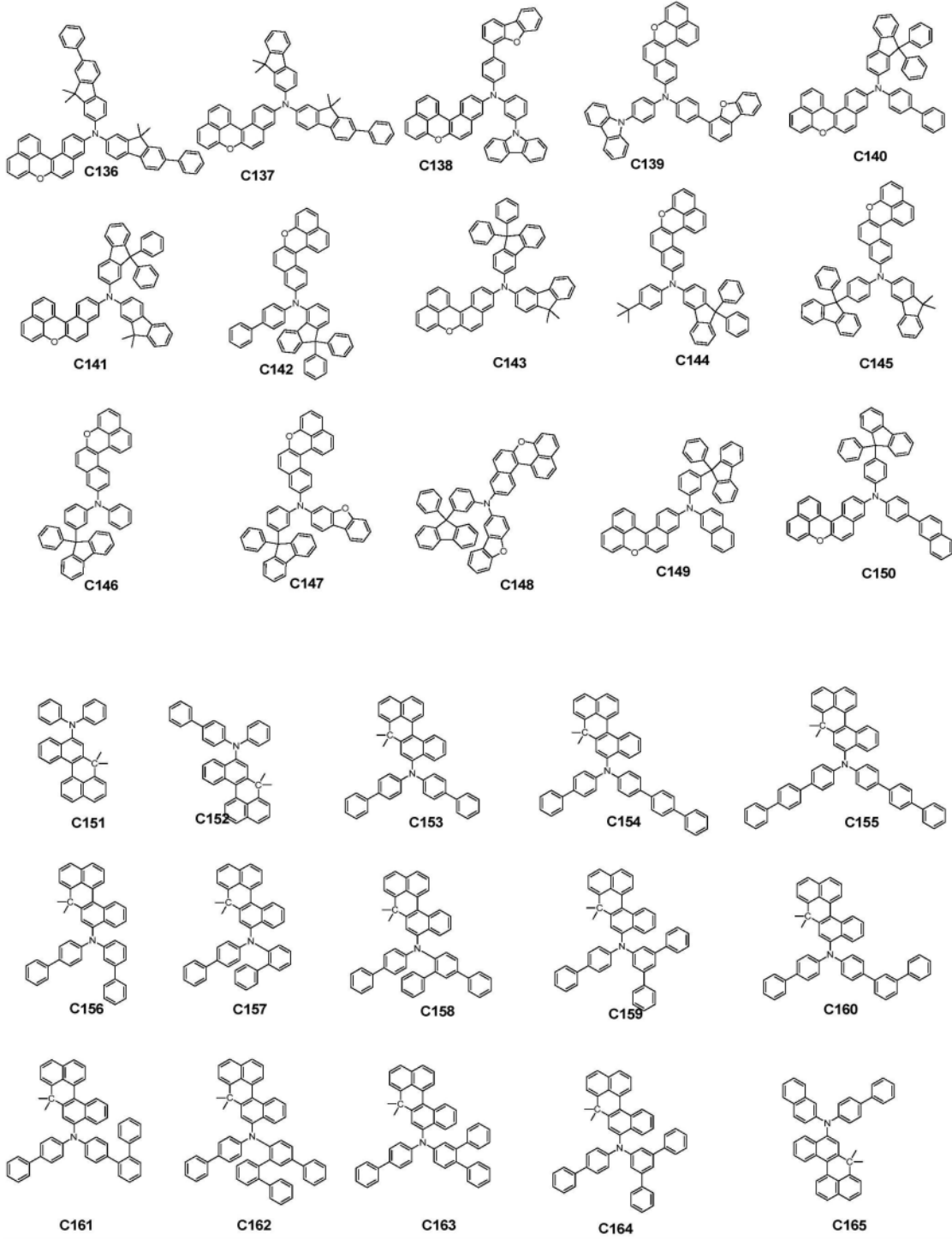
C133

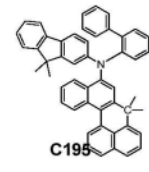
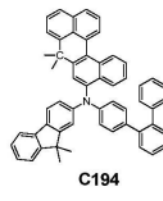
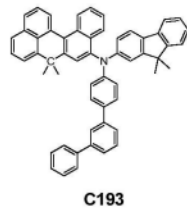
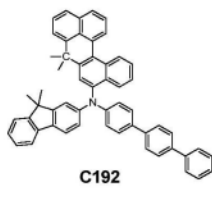
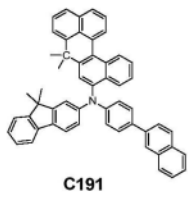
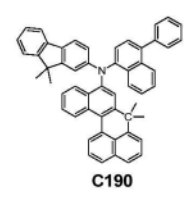
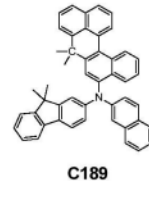
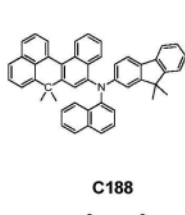
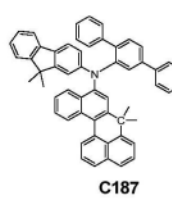
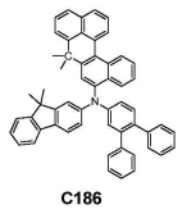
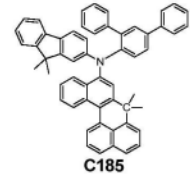
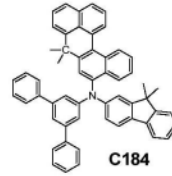
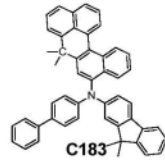
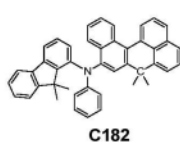
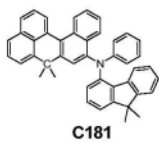
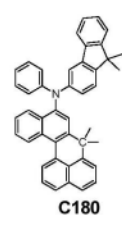
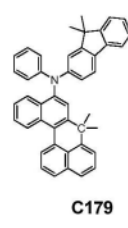
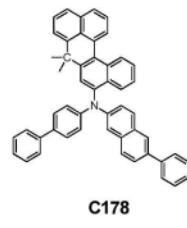
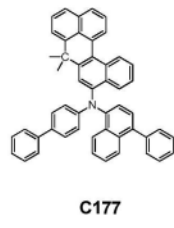
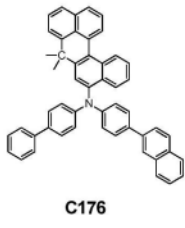
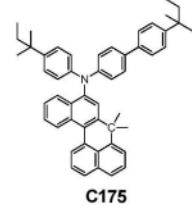
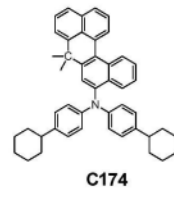
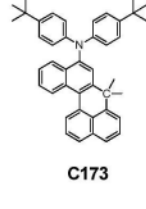
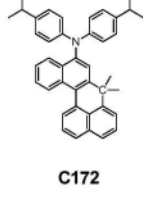
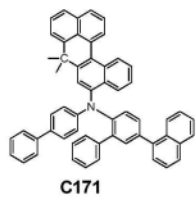
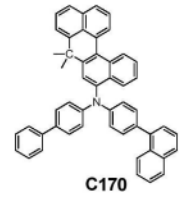
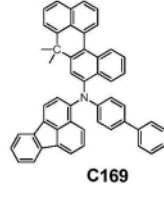
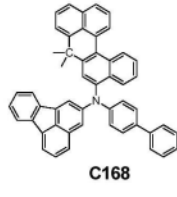
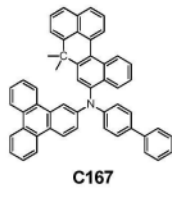
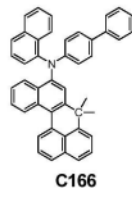


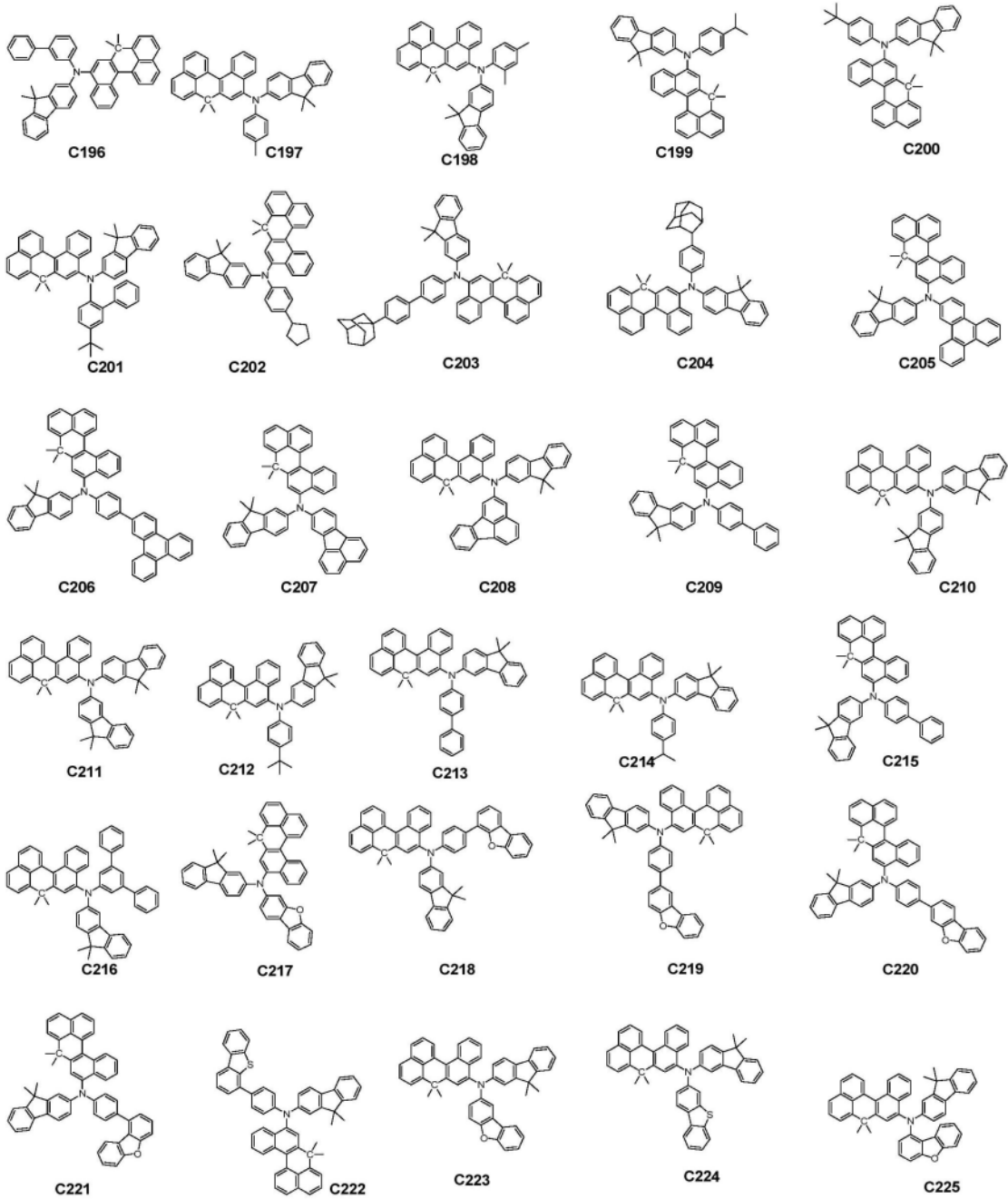
C134

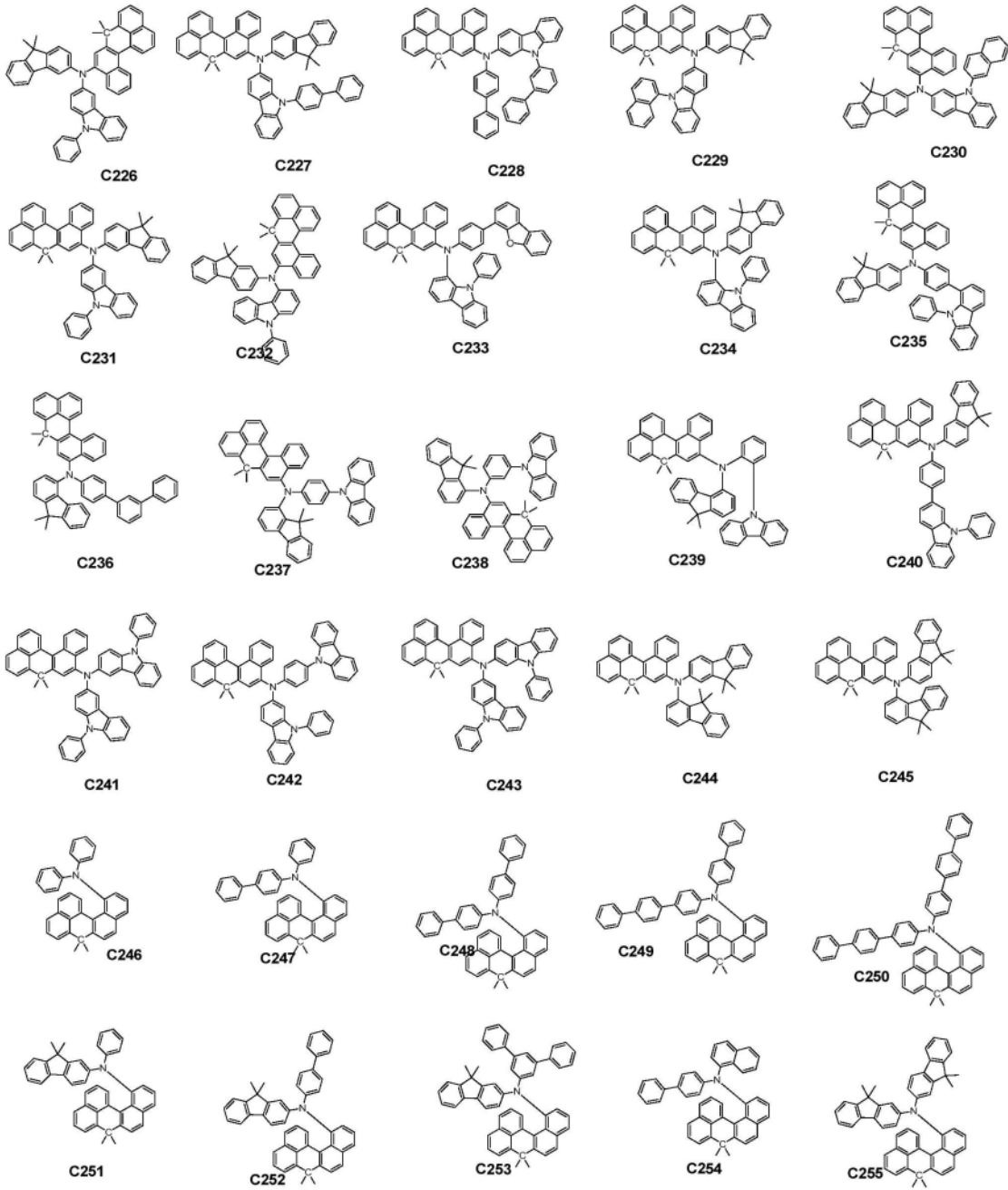


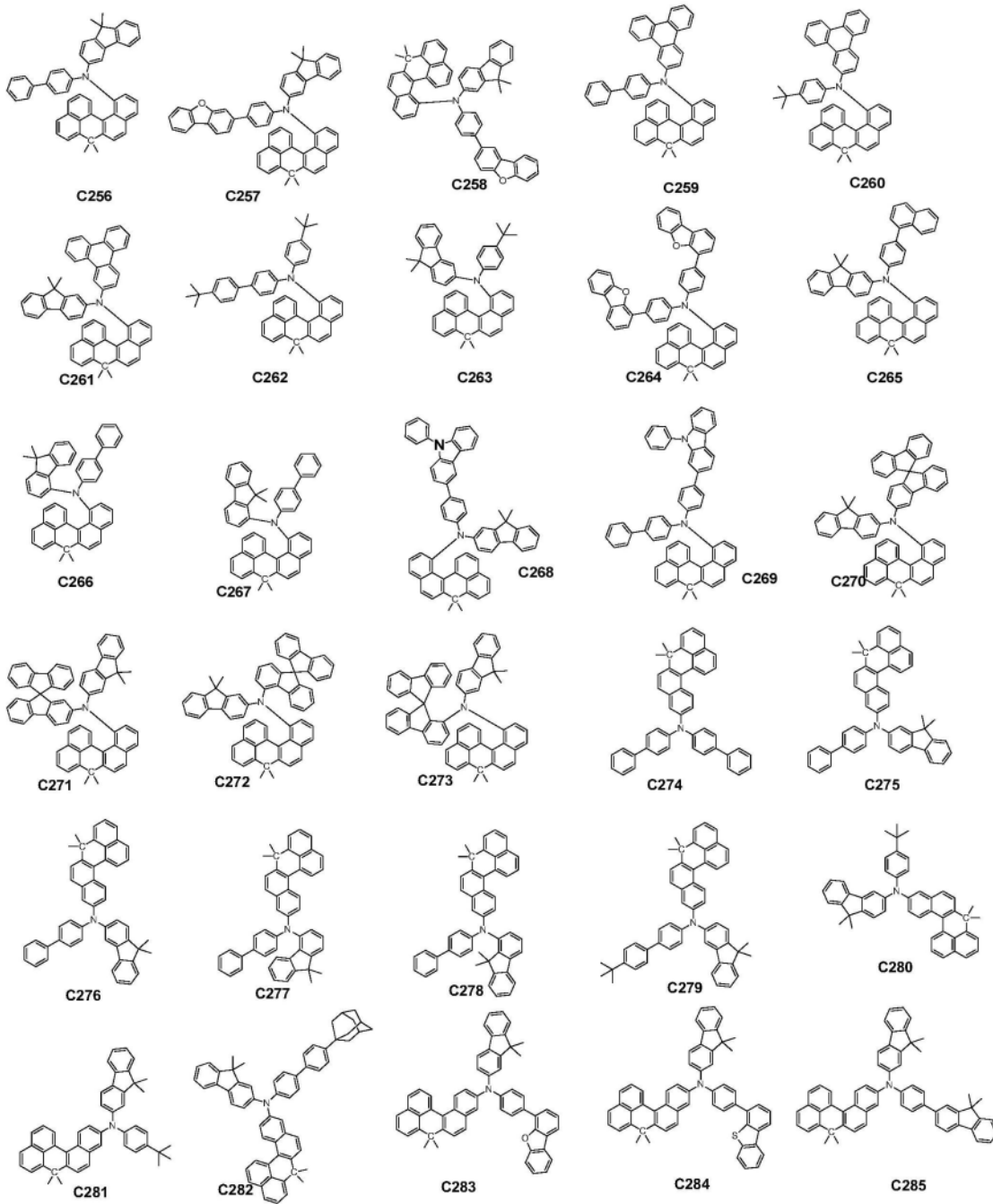
C135

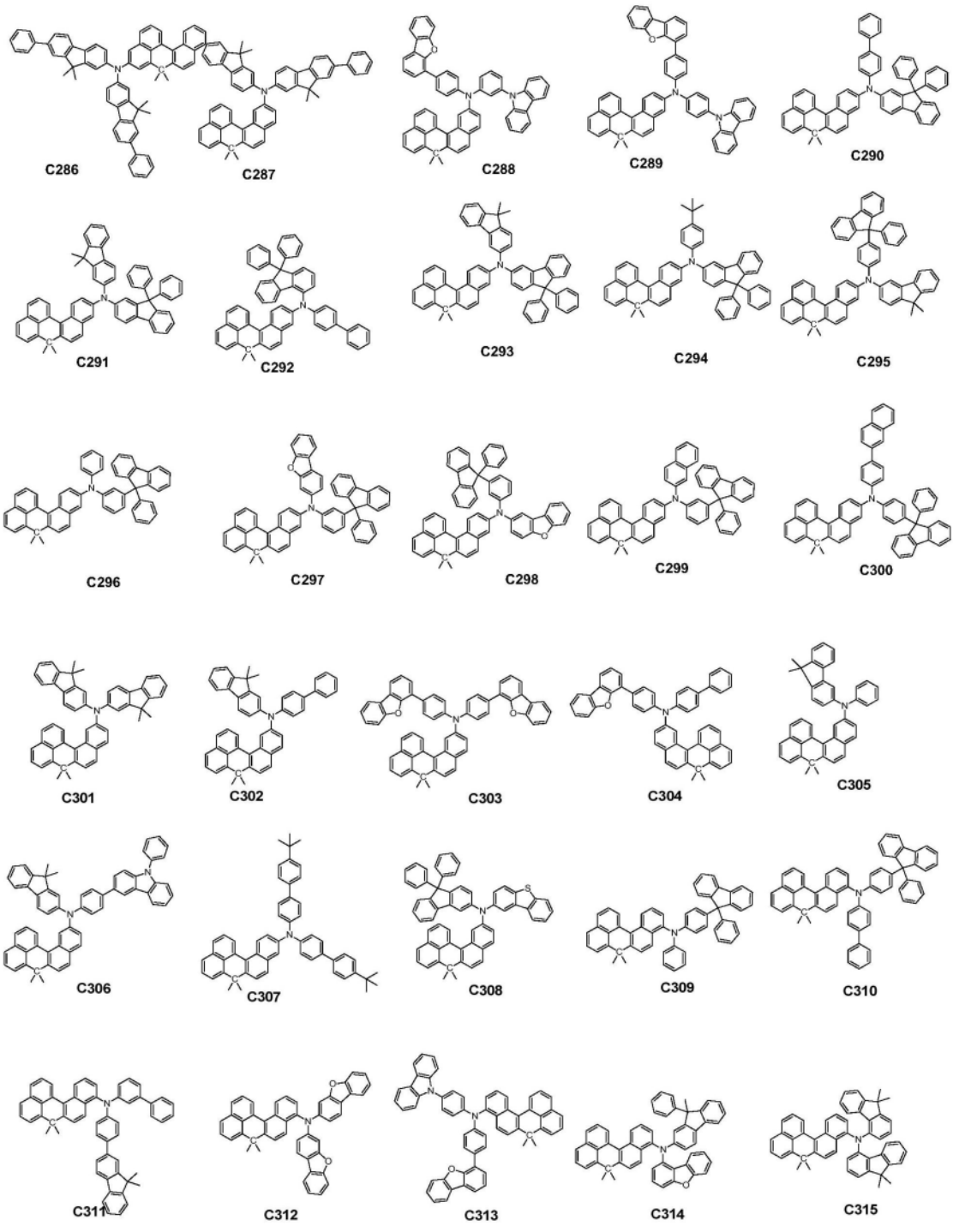


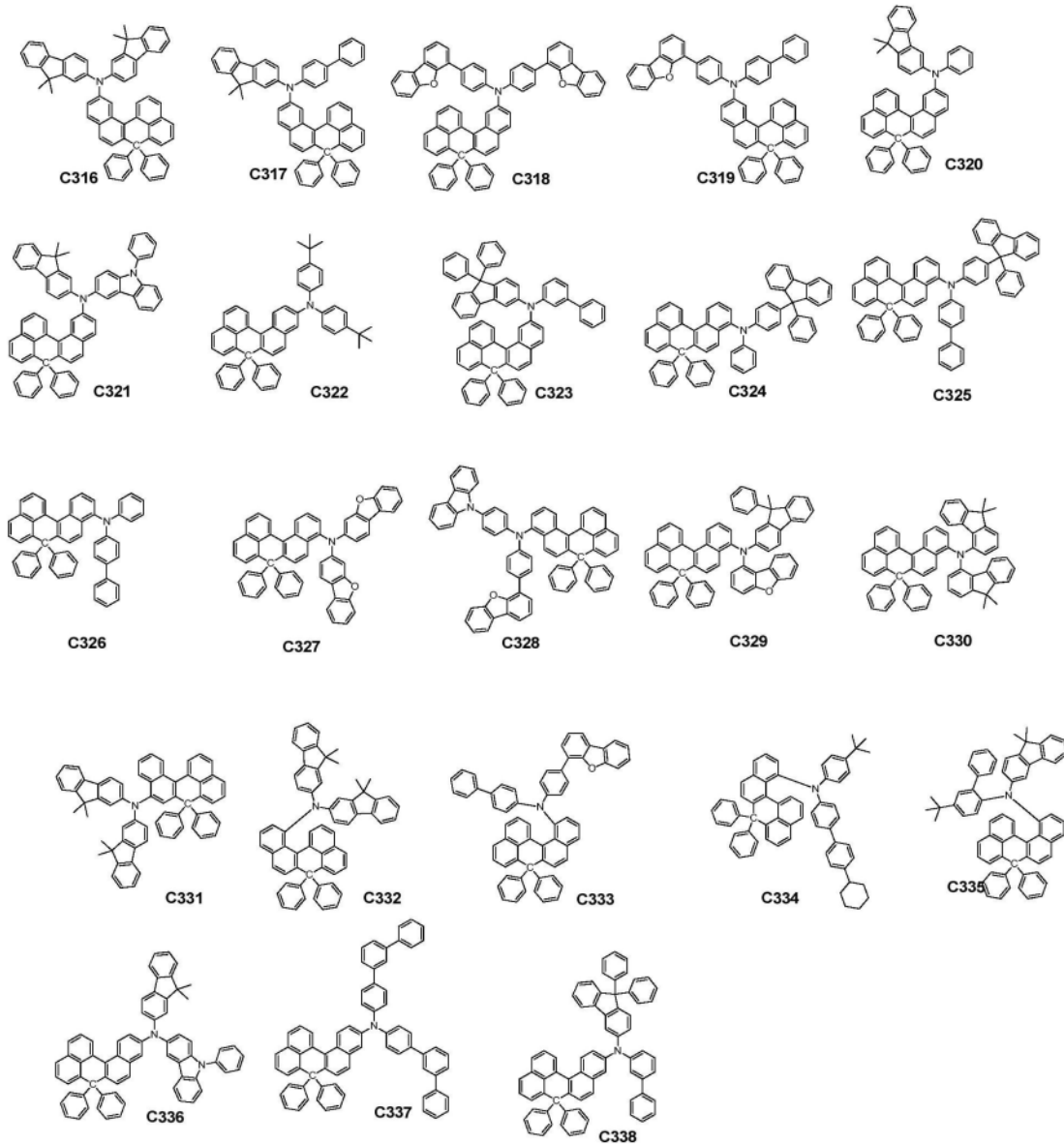












9. 一种根据权利要求1-8中任一项所述的有机化合物的应用,所述应用为在有机电子器件中作为功能材料,所述有机电子器件包括有机电致发光器件、光学传感器、太阳能电池、照明元件、有机薄膜晶体管、有机场效应晶体管、有机薄膜太阳能电池、信息标签、电子人工皮肤片材、片材型扫描器或电子纸;

优选地,所述有机化合物的应用为在有机电致发光器件中用作空穴传输层材料或电子阻挡层材料。

10. 一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和插入在所述第一电极和第二电极之间的一层或多个发光功能层,其中所述发光功能层中含有权利要求1-8中任一所述的有机化合物;

优选地,所述的发光功能层包括电子阻挡层以及包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层中的至少一个,所述的空穴传输层或电子阻挡层中含有权利要求1-8中任一所述的有机化合物。

一种有机化合物及其应用、包含其的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化合物,属于有机发光材料技术领域,同时涉及该种化合物的应用以及包含其的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 近年来,基于有机材料的光电子器件发展迅速,成为领域内研究的热点。此类有机光电子器件的示例包括有机发光二极管(OLED),有机场效应管,有机光伏打电池,有机传感器等。其中OLED发展尤其迅速,已经在信息显示领域取得商业上的成功。OLED可以提供高饱和度的红、绿、蓝三颜色,用其制成的全色显示装置无需额外的背光源,具有色彩炫丽,轻薄柔软等优点。

[0003] OLED器件核心为含有多种有机功能材料的多层薄膜结构。常见的功能化有机材料有:空穴注入材料、空穴传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料,电子阻挡材料以及发光主体材料和发光客体(染料)等。通电时,电子和空穴被分别注入、传输到发光区域并在此复合,从而产生激子并发光。

[0004] 常见的荧光发光体主要利用电子和空穴结合时产生的单线态激子发光,现在仍然广泛地应用于各种OLED产品中。有些金属络合物如铱络合物,可以同时利用三线态激子和单线态激子进行发光,被称为磷光发光体,其能量转换效率可以比传统的荧光发光体提高高达四倍。热激发延迟荧光(TADF)技术通过促进三线态激子向单线态激子的转变,在不采用金属配合物的情况下,仍然可以有效地利用三线态激子而实现较高的发光效率。热激发敏化荧光(TASF)技术则采用具TADF性质的材料,通过能量转移的方式来敏化发光体,同样可以实现较高的发光效率。

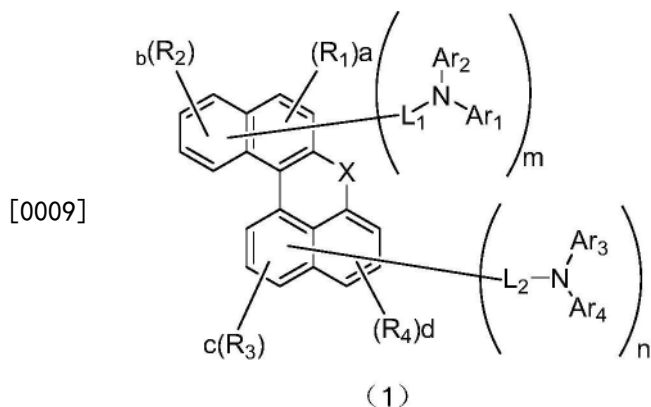
[0005] 空穴传输材料对器件的性能有着影响显著,一方面,空穴传输材料需要有适合的HOMO能级,空穴材料与阳极间的合适的能隙,利于空穴的注入,可帮助降低工作电压;另一方面,空穴传输材料调控器件内载流子的传输平衡,提升空穴传输材料的载流子迁移率可以提高发光效率、延缓器件衰减。虽然目前采用OLED显示技术的产品已经商品化,但是对器件的效率、使用寿命等方面还有进一步提升的要求。因此,本领域亟待开发更多种类的有机材料,应用于有机电致发光器件,使器件具有较高的发光效率,较低的驱动电压以及较长的使用寿命。

发明内容

[0006] 为了进一步满足对OLED器件的光电性能不断提升的需求,以及移动化电子器件对于节能的需求,需要开发新型、高效的OLED材料,其中开发新的具有高空穴注入能力和高迁移率的空穴传输材料具有很重要的意义。

[0007] 本发明的目的在于提供一种有机化合物,所述有机化合物能够用作有机电致发光器件中的有机薄层材料,使器件具有更低的电压和更高的发光效率。

[0008] 本发明提供一种有机化合物,具有如式(1)所示的结构:



[0010] 式(1)中,

[0011] 所述 L_1 和 L_2 分别独立地选自单键、取代或未取代的C6-C60的亚芳基、取代或未取代的C3-C60的亚杂芳基中的一种;

[0012] 所述X选自S、O、 SiR_5R_6 或 CR_7R_8 ;

[0013] 所述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 分别独立地选自取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基中的一种;

[0014] m 和 n 分别独立地为0或1,且 $m+n=1$;

[0015] 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 分别独立地为氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、醛基、酮基、酯基、羰基取代或未取代的C1-C30的链状烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、取代或未取代的C3-C20的杂环烷基、取代或未取代的C1-C30的硅烷基、取代或未取代的C6-C60的芳氧基、取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C6-C60的稠环芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基、取代或未取代的C3-C60的稠环杂芳基、取代或未取代的C6-C60芳基氨基、取代或未取代的C3-C60杂芳基氨基中的一种;上述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可以各自独立地与所连接的芳环稠合;当取代基为多个时,这些取代基之间可以通过化学键彼此相连成环,例如,当有多个 R_1 - R_4 取代基时,这些 R_1 - R_4 中相邻的两个之间可以通过化学键成环。

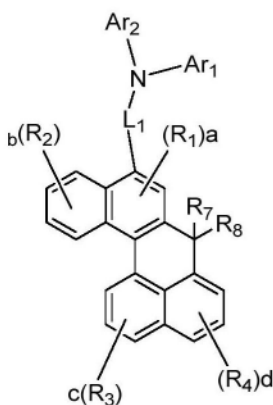
[0016] 所述 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 分别独立地选自取代或未取代的C1-C30的链状烷基、取代或未取代的C3-C30的环烷基、C3-C20的杂环烷基、取代或未取代的C1-C30的烷氧基、取代或未取代的C6-C60的芳基、取代或未取代的C3-C60的杂芳基中的一种;且上述 R_7 和 R_8 之间不通过化学键彼此相连接成环;

[0017] 所述 a 、 b 、 c 、 d 分别独立地选自1至最大可取的整数值,即各自可取代位置的上限值,多个 R_1 、多个 R_2 、多个 R_3 、多个 R_4 各自为相同或不同的基团;当 a 、 b 、 c 、 d 分别独立地为大于1的整数值时,多个 R_1 、多个 R_2 、多个 R_3 或多个 R_4 中,相邻的两个基团之间可各自独立地通过化学键彼此相连接成环;

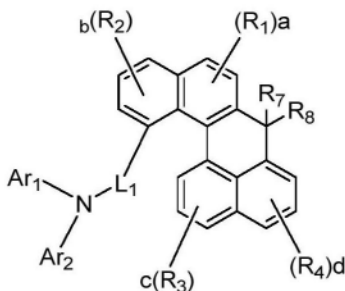
[0018] 上述取代或未取代的各基团具有取代基团时,该取代基团选自氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、氨基、醛基、酮基、酯基、羰基、C1-C30的链状烷基、C1-C30的烷氧基、C3-C20的环烷基、C3-C20的杂环烷基、C6-C60的芳基、C3-C60的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

[0019] 本发明中,所述的“取代或未取代”的基团,可以取代有一个取代基,也可以取代有多个取代基,当取代基为多个时,可以选自不同的取代基,本发明中涉及到相同的表达方式时,均具有同样的意义,且取代基的选择范围均如上所示不再一一赘述。

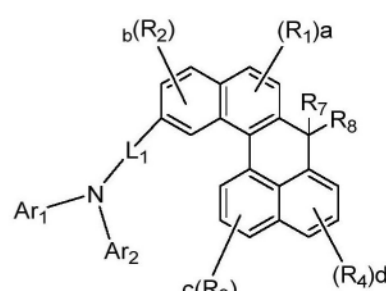
[0041] 再进一步的,当所述X为 CR_7R_8 时,本发明的有机化合物优选具有如式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中任一所示的结构:



(3-1)

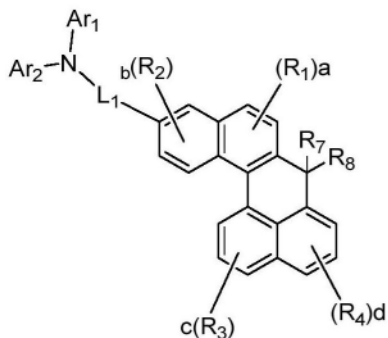


(3-2)

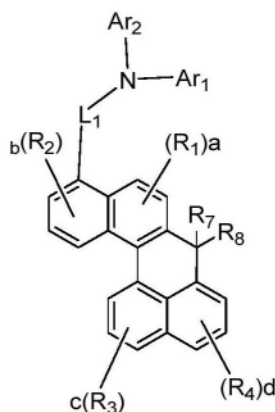


(3-3)

[0042]



(3-4)



(3-5)

[0043] 其中,所述 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_8 、a、b、c、d的定义均与在式(1)中的定义相同。

[0044] 优选的,式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)中,所述 L_1 为单键。

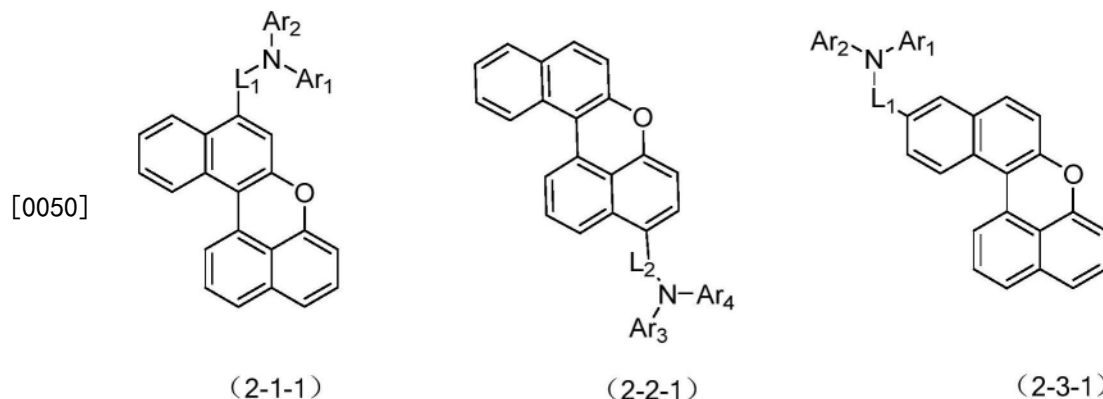
[0045] 和/或者,优选的,式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中,a、b、c、d均为0。

[0046] 和/或者,优选的,式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中,所述 Ar_1 和 Ar_2 分别独立地为取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C3-C30的杂芳基中的一种;优选所述 Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自取代或未取代的下述基团:苯基、萘基、蒽基、菲基、茛基、茱萸基、三亚苯基、苝基、花基、蒄基和并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二乙基芴基、9,9-二丙基芴基、9,9-二丁基芴基、9,9-二戊基芴基、9,9-二己基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-二萘基芴基、螺芴基和苯并芴基、咪唑基、噻吩基、吡咯基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、异苯并咪唑基、吡啶基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、呋唑基、吡啶基、异苯并咪唑基、异苯并噻吩基、吡啶基、吡啶基、苯并呋唑基、氮杂呋唑基、吩噻嗪基、吩噻嗪基中的一种;

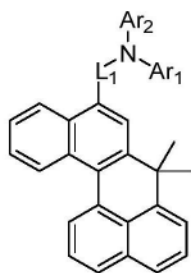
[0047] 进一步优选的,式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)或式(3-5)中,所述 R_7 、 R_8 分别独立地优选为取代或未取代的C1~C18的链状烷基、取代或未取代的C6~C24的芳基中的一种;更优选所述 R_7 、 R_8 分别独立地选自下述取代或未取代的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正己基、正辛基、异丁基、叔丁基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基,更优选为由苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、茈基、蒾基和并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二乙基芴基、9,9-二丙基芴基、9,9-二丁基芴基、9,9-二戊基芴基、9,9-二己基芴基、9,9-二苯基芴基、9,9-二萘基芴基、螺芴基和苯并芴基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、吲哚基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶基、异苯并呋喃基、异苯并噻吩基、吡啶基、吡啶基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基、吩噻嗪基、吩嗪基中的一种;

[0048] 上述取代或未取代的各基团具有取代基团时,该取代基团选自氘、卤素、C1-C10的链状烷基、C1-C10的烷氧基、C3-C10的环烷基、C3-C10的杂环烷基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

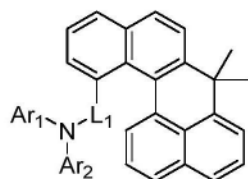
[0049] 更进一步的,本发明有机化合物具有式(2-1-1)、式(2-2-1)、式(2-3-1)中任一所示的结构,其中 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 L_2 、 Ar_3 、 Ar_4 的定义均与在式(1)中的定义相同:



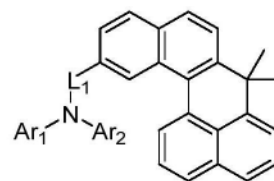
[0051] 更进一步的,本发明有机化合物具有式(3-1-1)、式(3-2-1)、式(3-3-1)、式(3-4-1)、式(3-5-1)、式(3-1-2)、式(3-2-2)、式(3-3-2)、式(3-4-2)或式(3-5-2)中任一所示的结构,其中 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 的定义均与在式(1)中的定义相同:



(3-1-1)

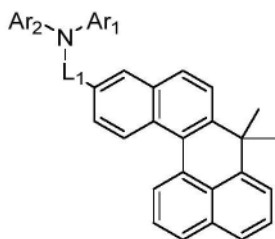


(3-2-1)

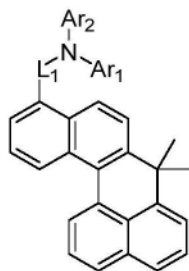


(3-3-1)

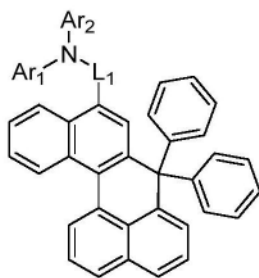
[0052]



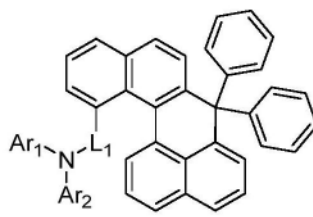
(3-4-1)



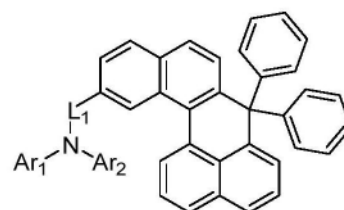
(3-5-1)



(3-1-2)

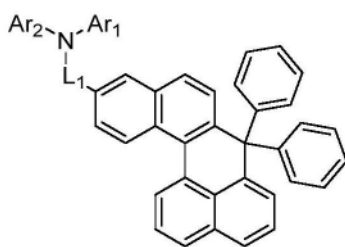


(3-2-2)

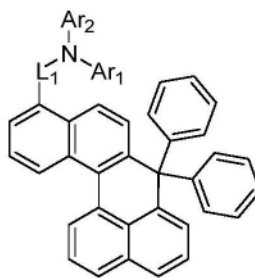


(3-3-2)

[0053]

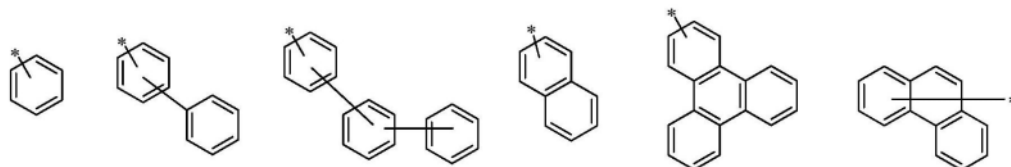


(3-4-2)

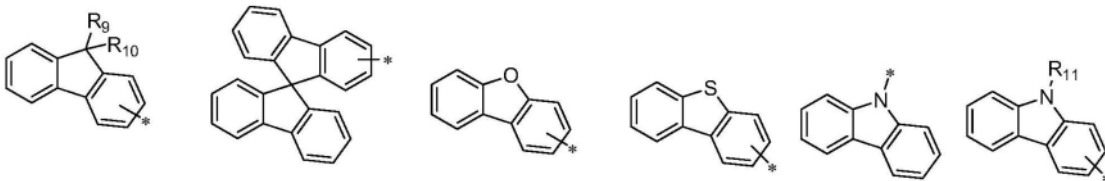


(3-5-2)

[0054] 再进一步的,本发明有机化合物的上述各个通式中,所述的 Ar_1 - Ar_4 可以进一步优选为取代或未取代的下列基团:



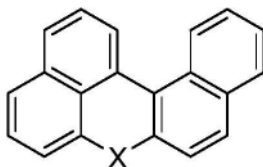
[0055]



[0056] 当上述取代或未取代的各基团具有取代基团时,该取代基团选自氘、卤素、C1-C10的链状烷基、C1-C10的烷氧基、C3-C10的环烷基、C3-C10的杂环烷基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种或者至少两种的组合。

[0057] 本发明的发明人研究发现化学式(A)的结构具有良好的平面性及平面共轭能力,因而具有优异的电荷传输能力,以其为核心设计的三芳胺类化合物,具有较高的空穴迁移率,改善注入能力,提升器件的效率。

[0058]



化学式(A)

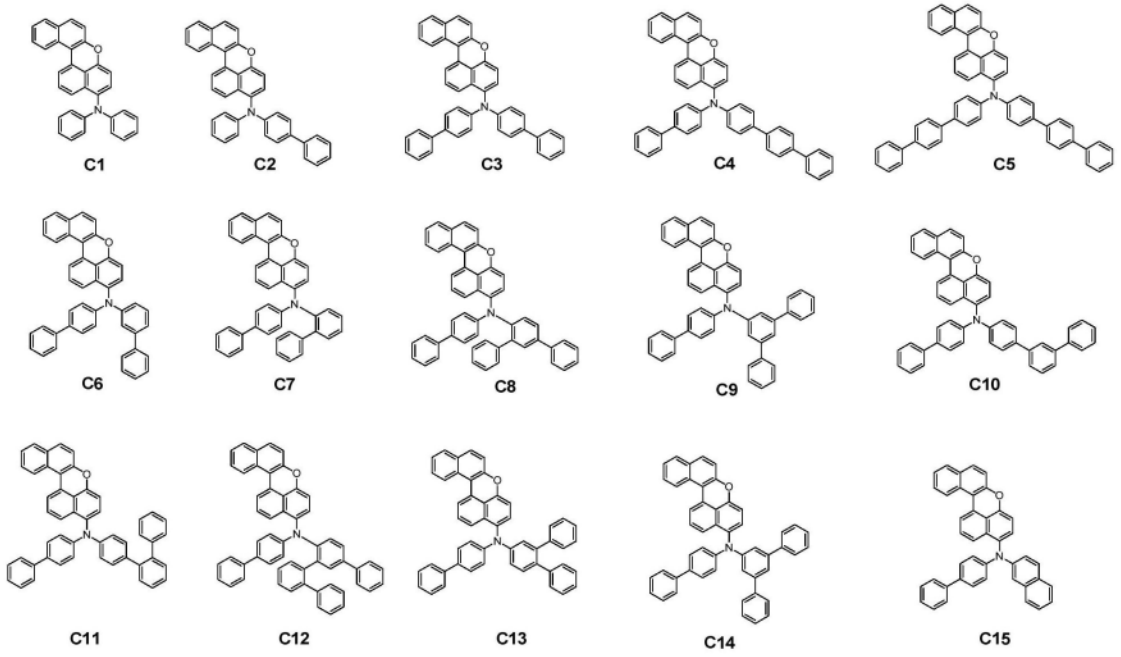
[0059] 本发明中,采用独特的具有如式(A)的母核结构的作为分子核心结构,进而设计得到一系列的三芳胺类化合物,这类分子具有优异的空穴迁移率。本发明的这类化合物通常可以用作有机电致发光器件中的载流子传输层材料,包括但不限于空穴传输层材料、电子阻挡层材料等。

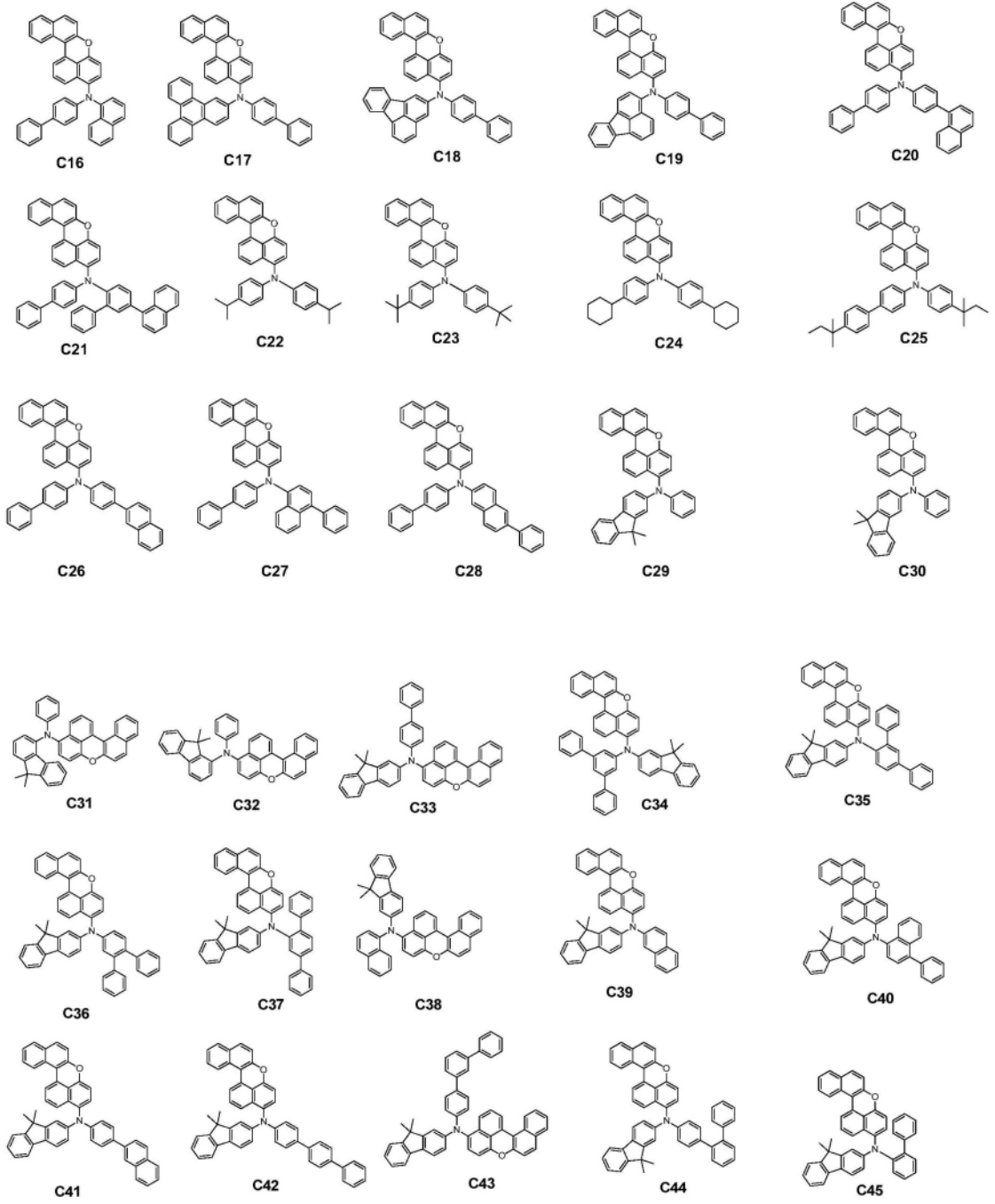
[0060] 本发明通式(1)结构,具体为联萘化合物中的两个萘基通过二价原子相连形成一个具有平面的六元环结构,而萘基其本身平面刚性的特点,所以式(1)分子能够形成一个更大平面 π 共轭结构。这种大平面共轭结构,进一步提升了联萘所具有优异的电荷传输能力,同时改善分子的轨道能级,分子具有了更低的HOMO能级,可以增强材料从阳级的注入能力,这些结构特点使得本发明中的化合物具有优异的空穴传输效率以及注入能力,从而降低了器件的工作电压,提升了器件的效率。

[0061] 需要说明的是,本申请中为了便于说明对各个基团/特征可能的作用分别进行了描述,但这并不表示这些基团/特征是孤立地起作用的。实际上,获得良好性能的原因本质上是整个分子的优化组合,是各个基团之间协同作用的结果,而不是单一基团的效果。

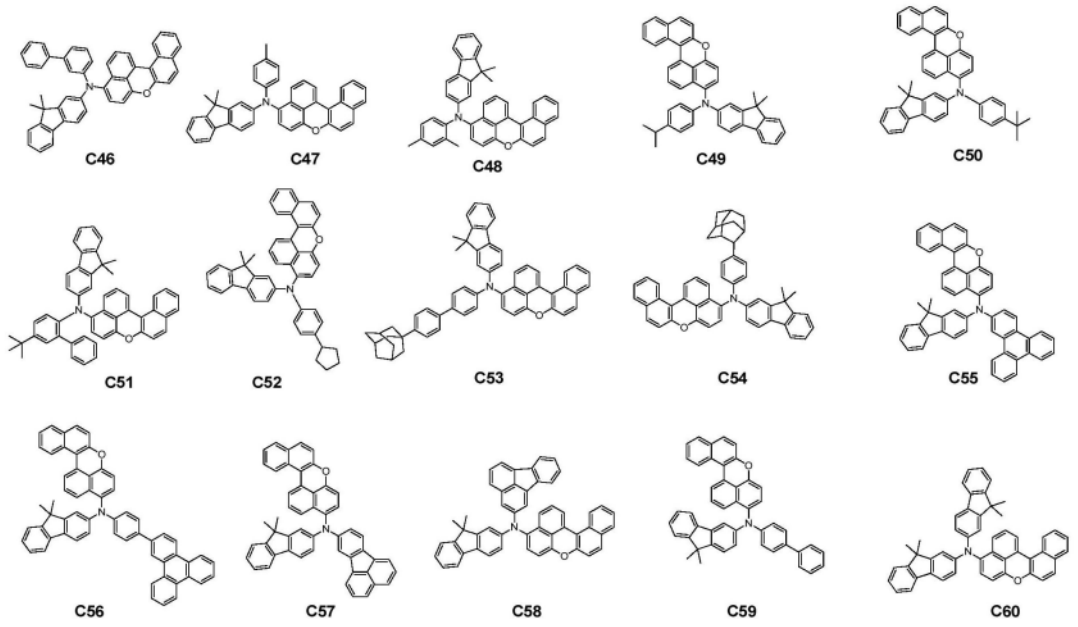
[0062] 更进一步的,本发明的通式化合物优选为下列具体的化合物,但本发明不限于下列所示的具体化合物:

[0063]

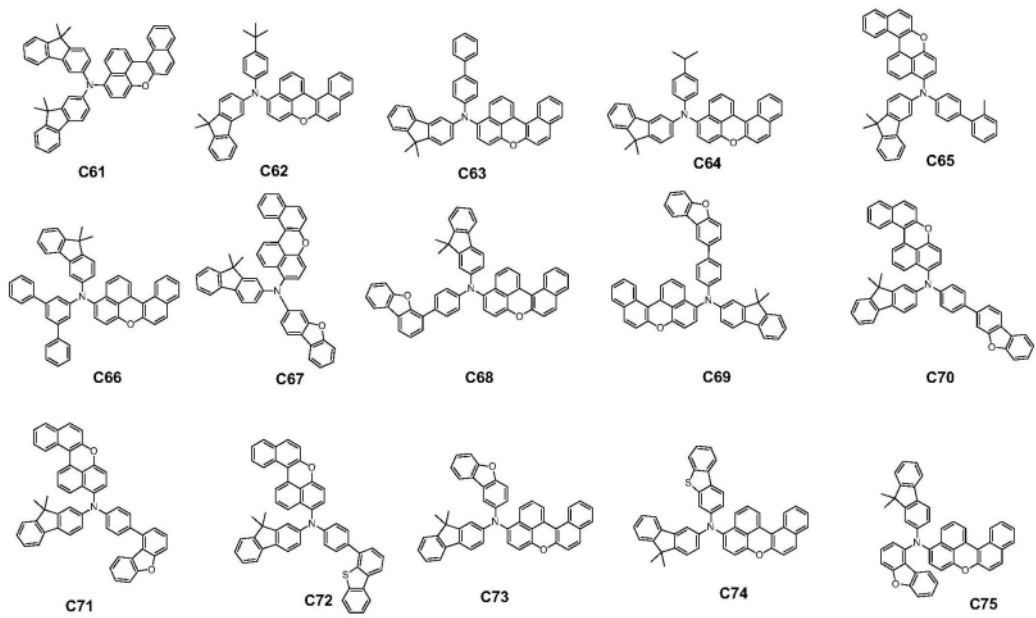




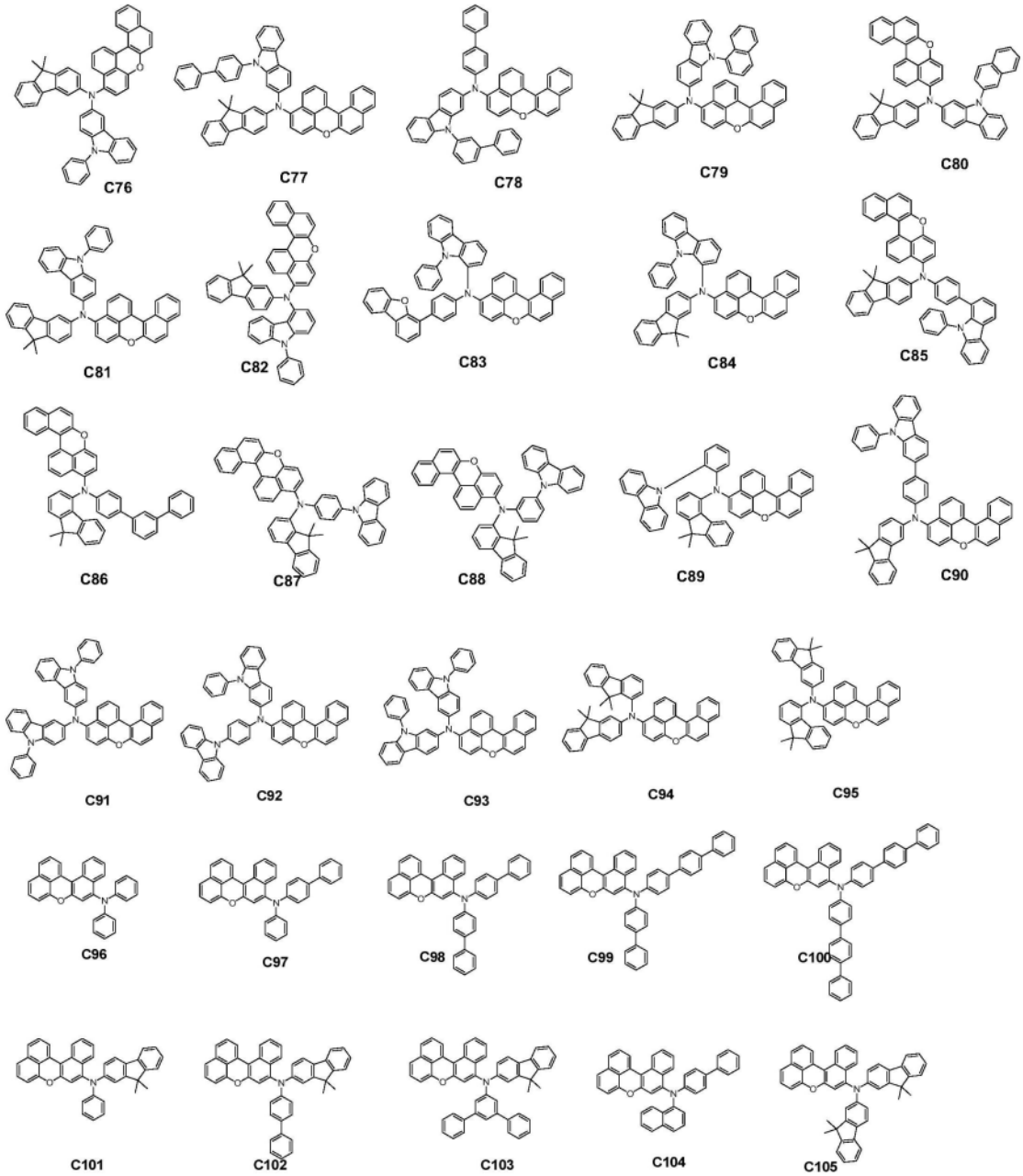
[0064]

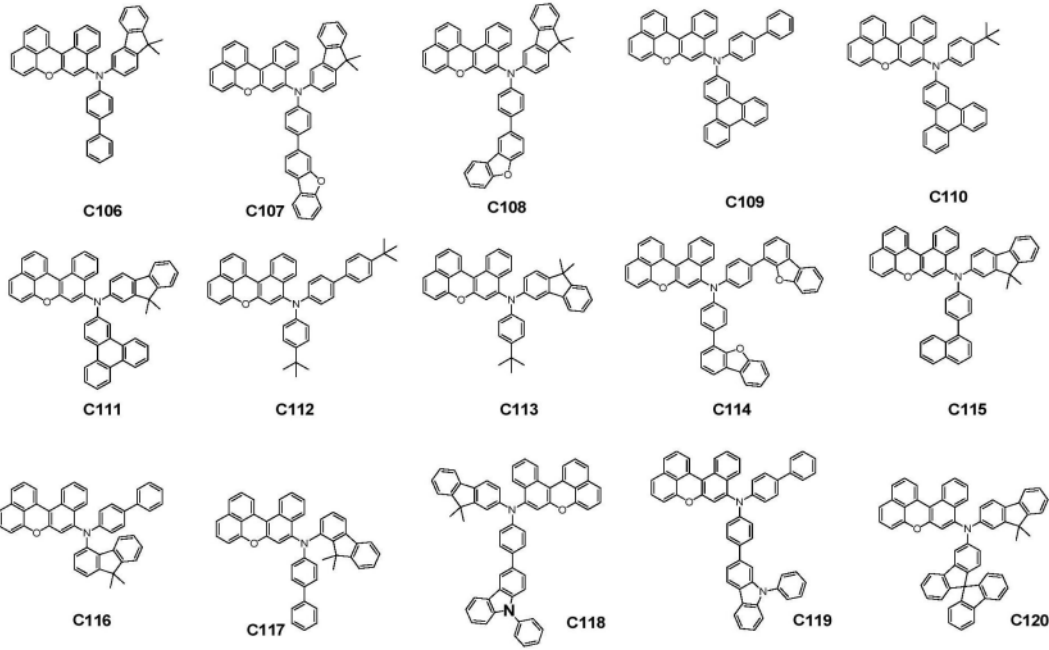


[0065]

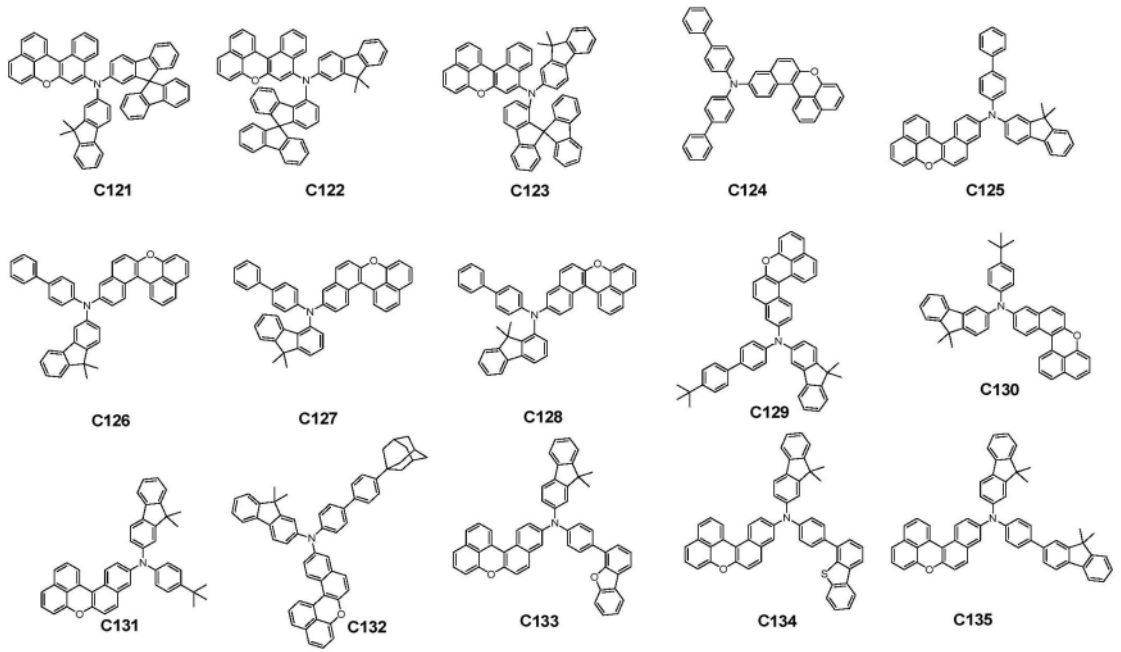


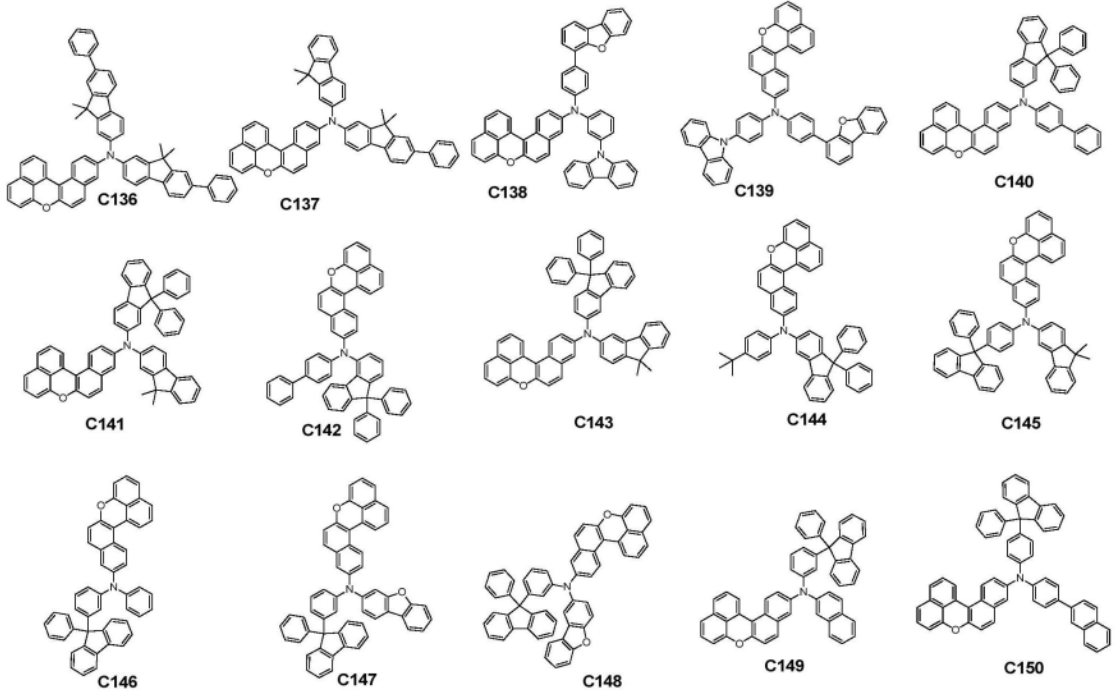
[0066]



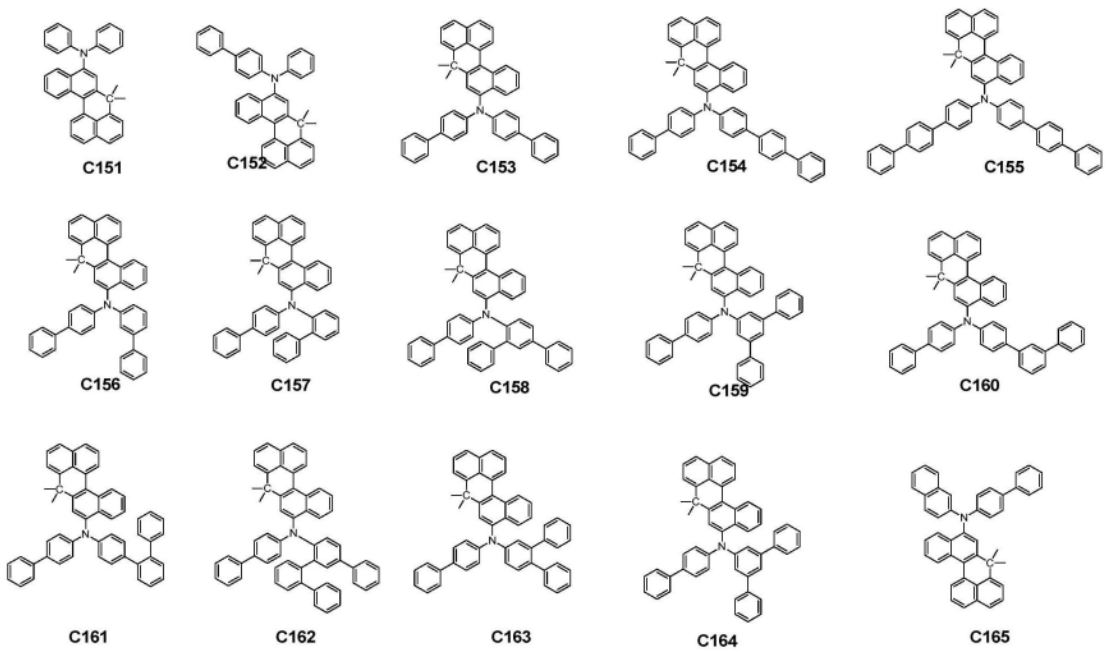


[0067]

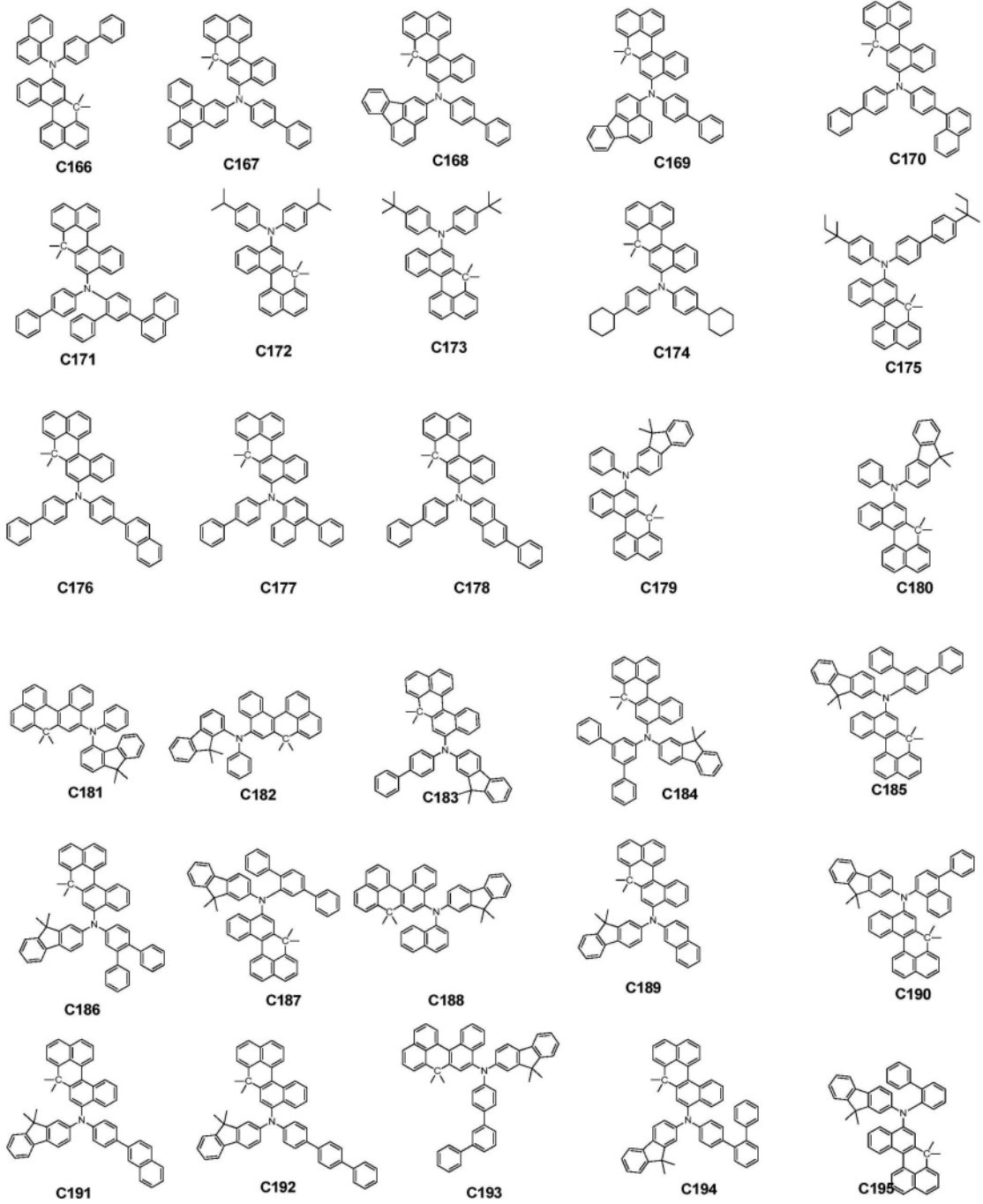


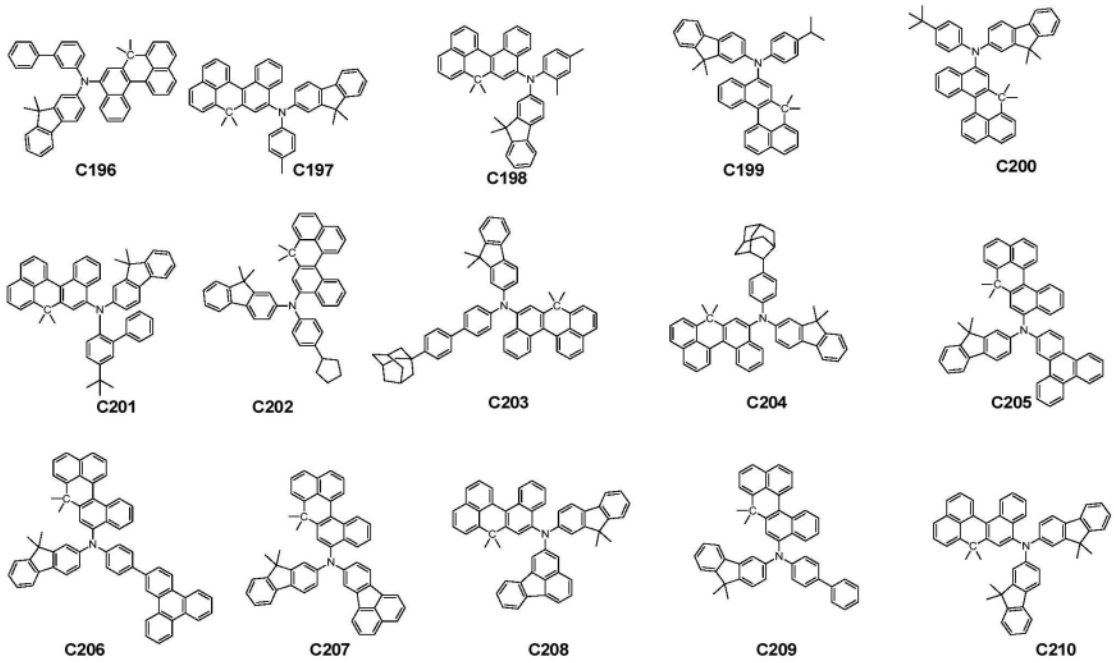


[0068]

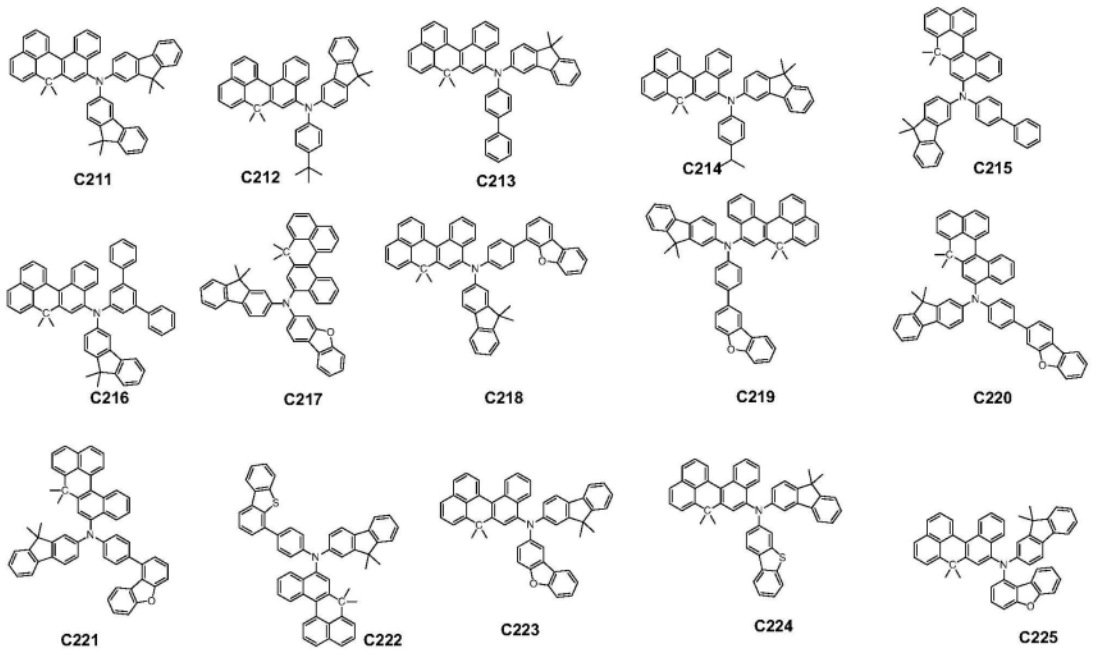


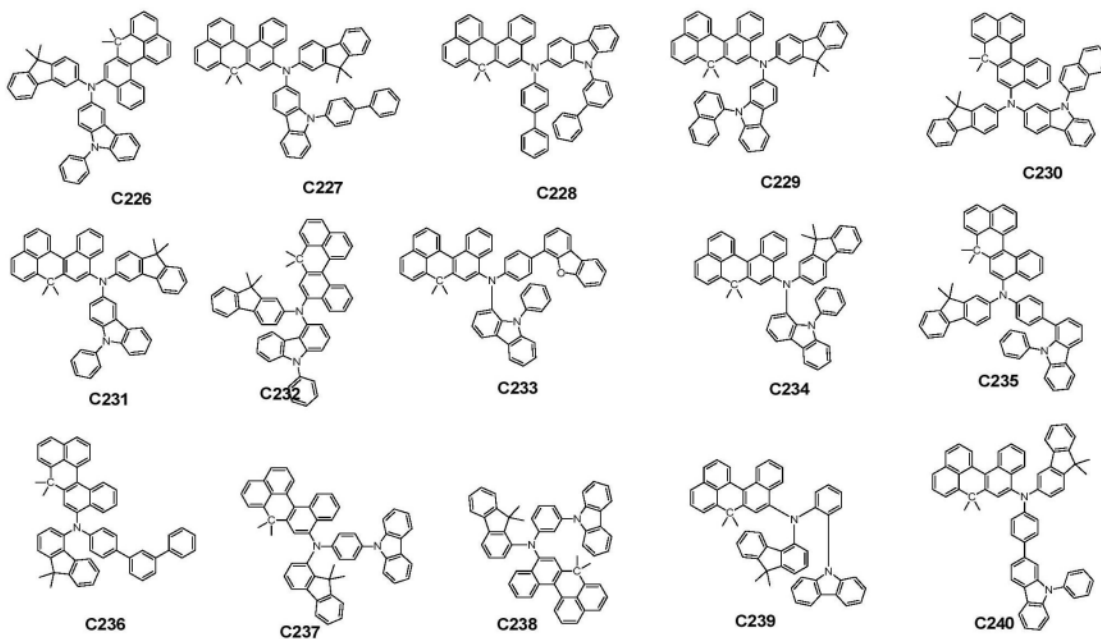
[0069]



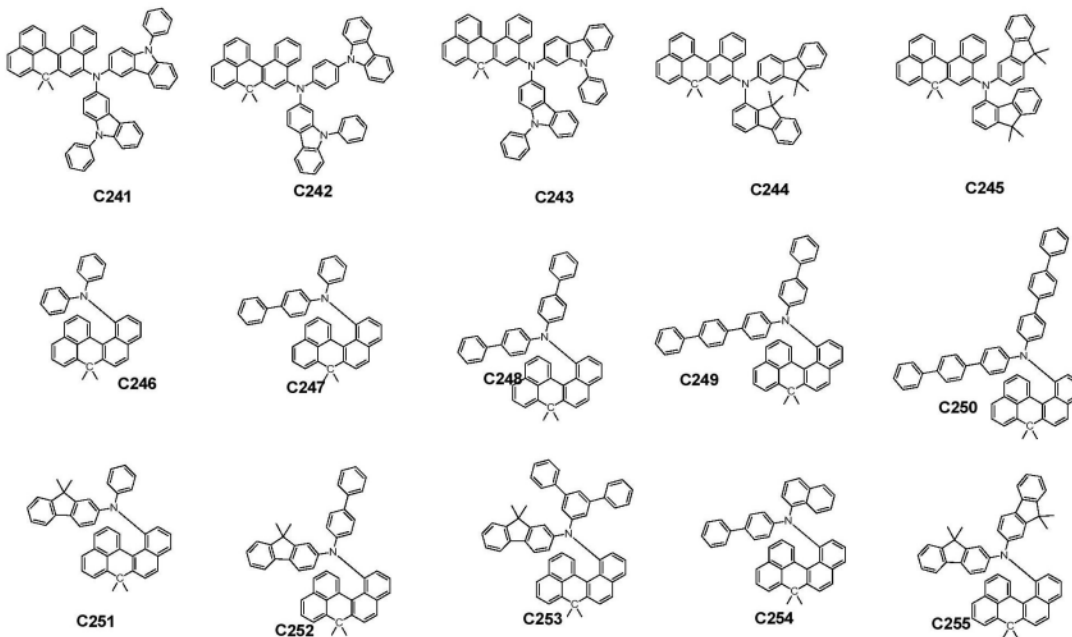


[0070]

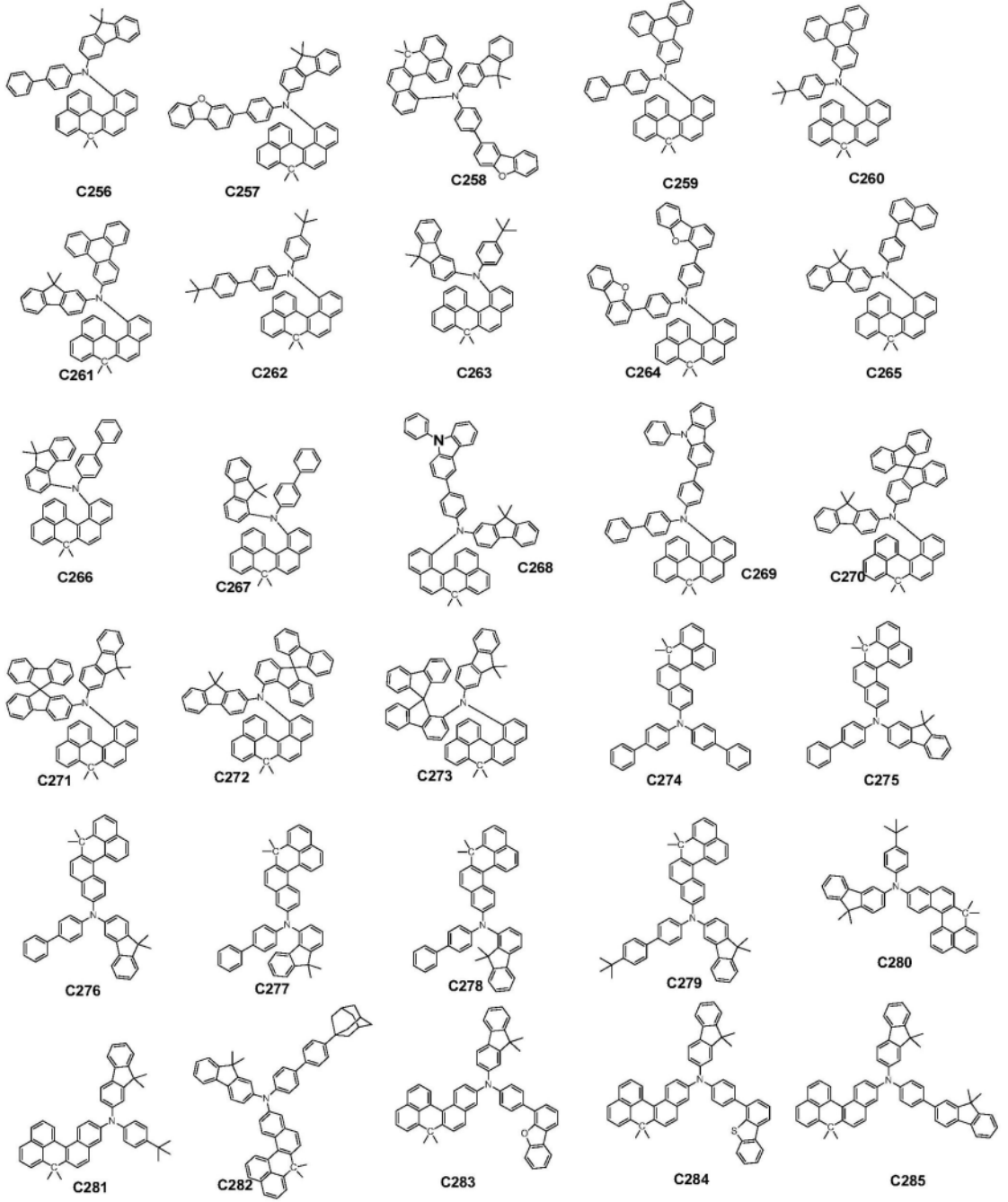


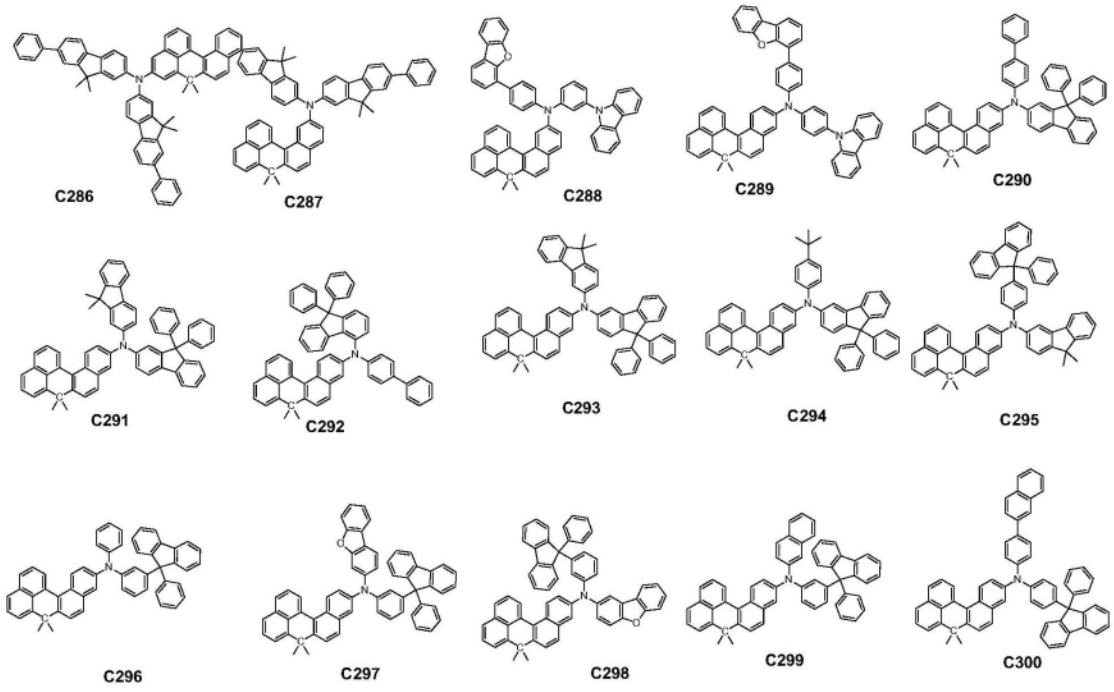


[0071]

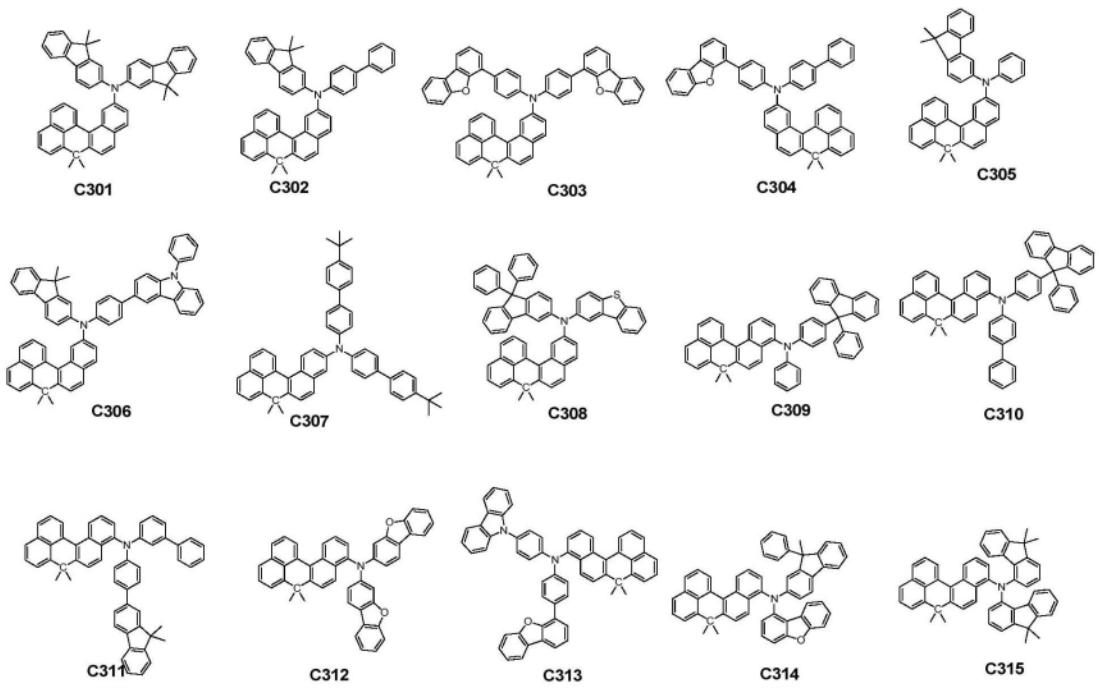


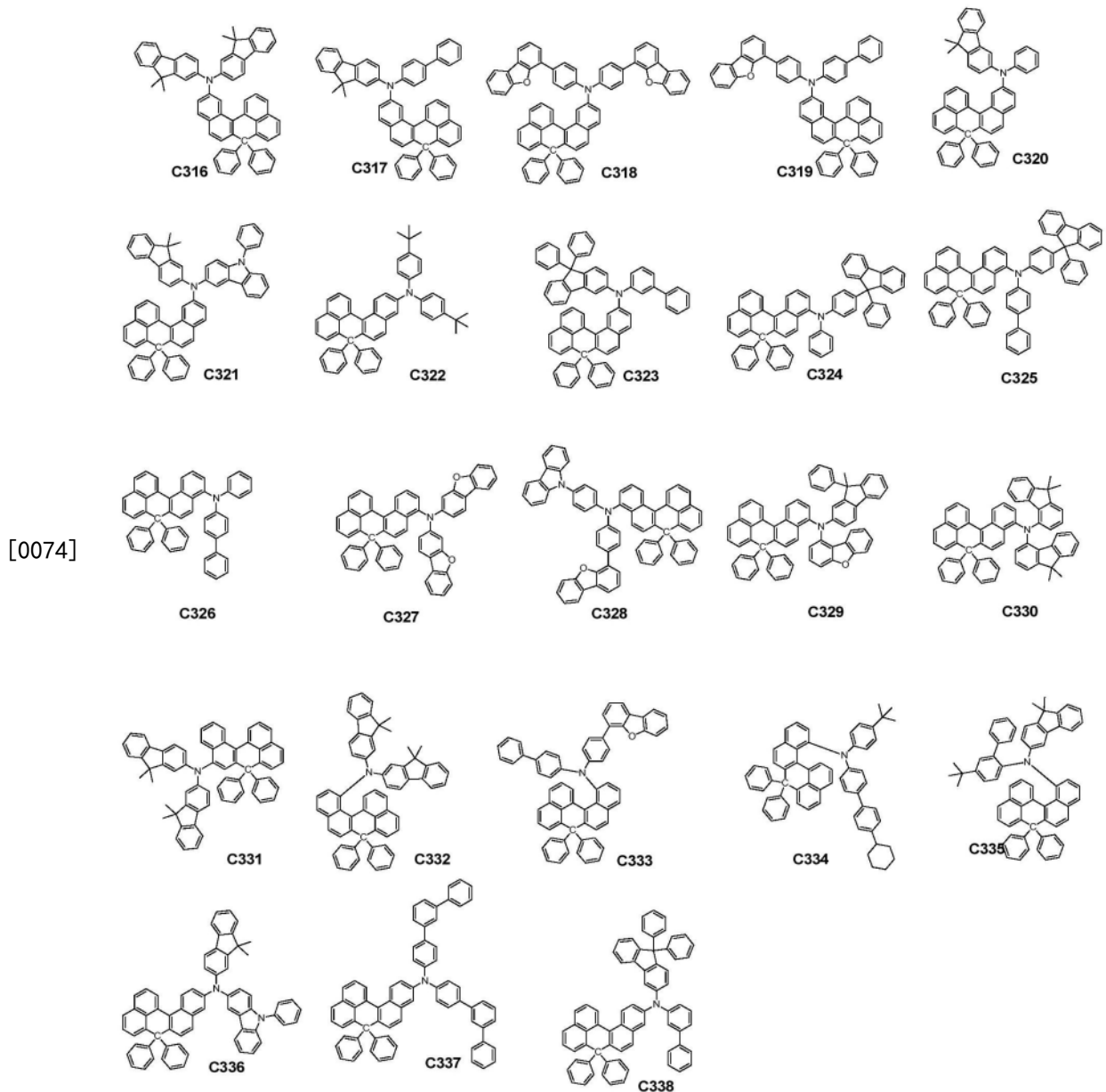
[0072]





[0073]





[0075] 作为本发明的另一个方面,还提供了一种如上所述的化合物在有机电致发光器件中的应用。具体说,优选在有机电致发光器件中作为发光层材料的应用,更优选为在有机电致发光器件中作为空穴传输层材料或电子阻挡层材料。

[0076] 除了有机电致发光器件,本发明的化合物还可以应用于照明元件、有机薄膜晶体管、有机场效应晶体管、有机薄膜太阳能电池、信息标签、电子人工皮肤片材、片材型扫描器或电子纸。

[0077] 作为本发明的又一个方面,还提供了一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和插入在所述第一电极和第二电极之间的有机层,其特征在于,所述有机层中含有如上所述的式(1)所示的化合物,或者含有如上所述的C1~C338中的至少一个所示结构的化合物。

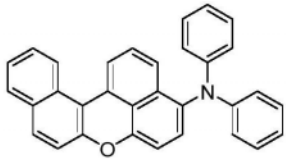
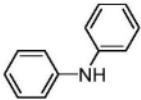
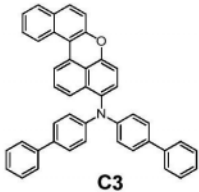
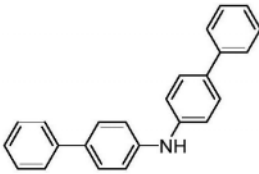
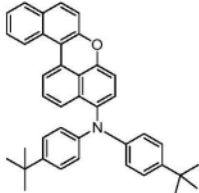
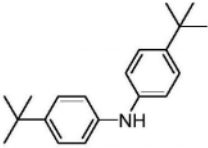
[0078] 具体而言,本发明的一个实施方案提供了一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的第一电极、多个发光功能层和第二电极;所述的发光功能层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层,所述的空穴注入层形成在所述的阳极层上,

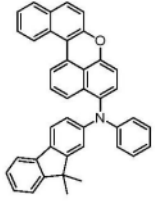
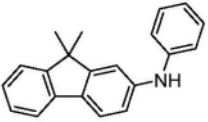
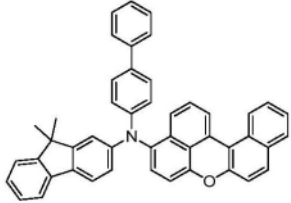
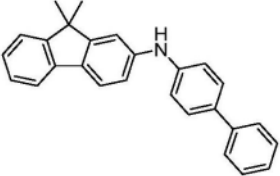
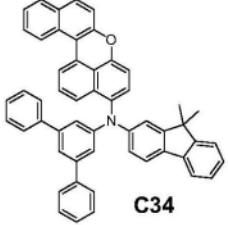
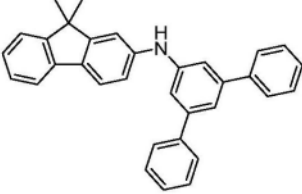
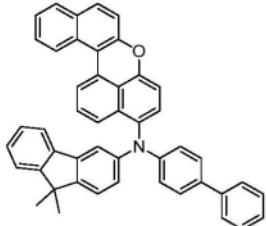
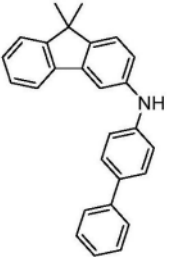
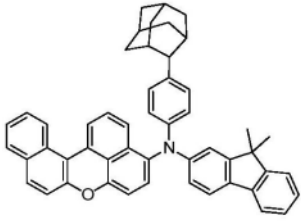
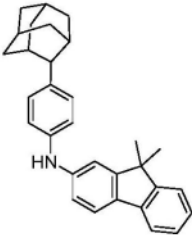
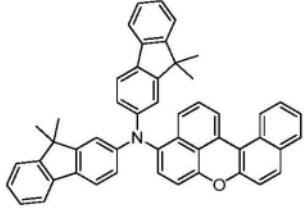
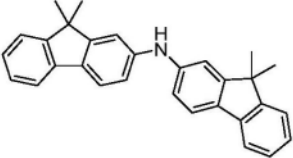
[0088] 在250mL的三口瓶中,依次加入6.0g (17.3mmol) A-3、2.7g (15.6mmol) 二苯胺、0.16g (0.173mmol) 三(二亚苄基丙酮) 二钯(即 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、0.1mL三叔丁基膦二甲苯溶液、2.5g (26.0mmol) 叔丁醇钠(NaOBu-t)、80mL甲苯(Toluene),抽真空换氮气3次,反应升温至100℃反应4h。反应完毕,停止反应。冷却至室温,反应液过硅胶短柱,甲苯淋洗至无产品为止,浓缩甲苯,得黄色油状物,加入甲醇搅拌,慢慢析出固体。固体在甲苯和乙醇中重结晶,抽滤得到5.2g淡黄色粉末化合物C1,M/Z实测值:436 (M+H)

[0089] 合成例2~15中的化合物以A-3为中间体,参考合成例1的方法来合成,具体结构如表1所示:

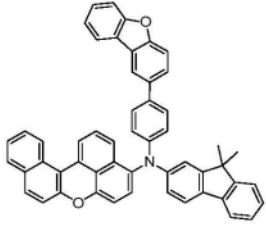
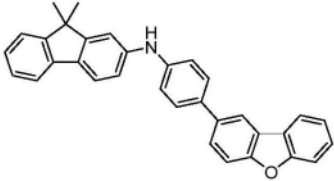
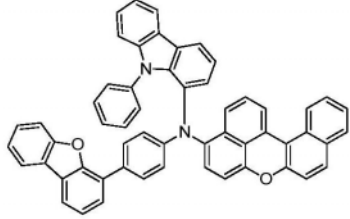
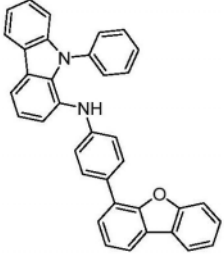
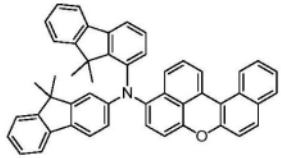
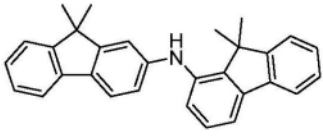
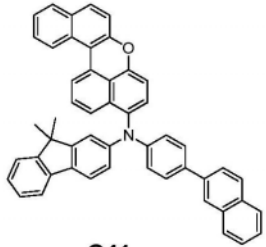
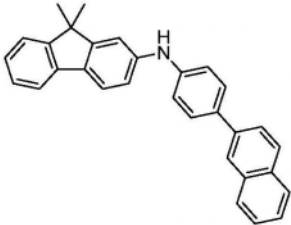
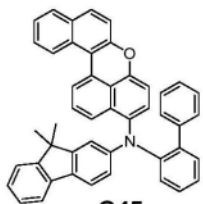
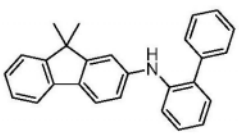
[0090] 表1:

[0091]

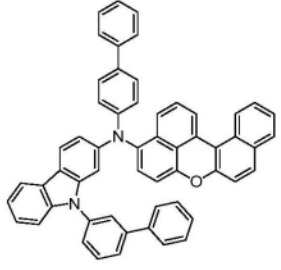
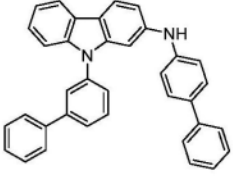
	化合物	原料	M/Z 实测值
合成例 1	 C1		436
合成例 2	 C3		588
合成例 3	 C23		548

合成例 4	 <p style="text-align: center;">C29</p>		552
合成例 5	 <p style="text-align: center;">C33</p>		628
合成例 6	 <p style="text-align: center;">C34</p>		704
[0092] 合成例 7	 <p style="text-align: center;">C59</p>		628
合成例 8	 <p style="text-align: center;">C54</p>		686
合成例 9	 <p style="text-align: center;">C60</p>		668

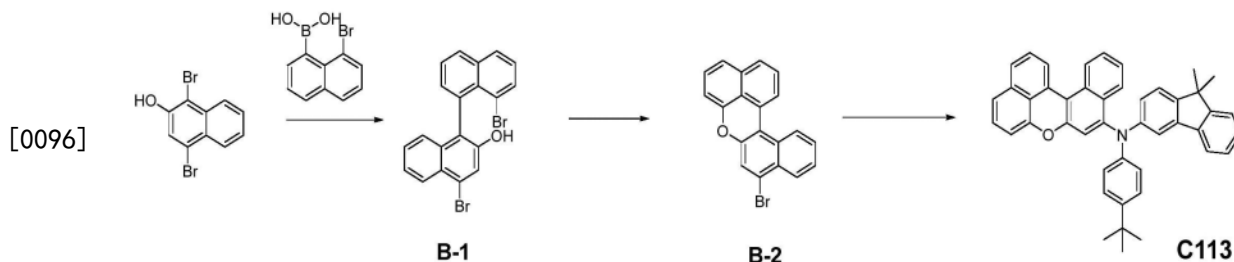
[0093]

合成例 10	 C69		718
合成例 11	 C83		767
合成例 12	 C94		668
合成例 13	 C41		678
合成例 14	 C45		628

[0094]

合成例 15	 C78		753
--------	---	--	-----

[0095] 合成例16:化合物C113



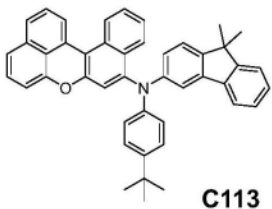
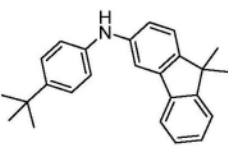
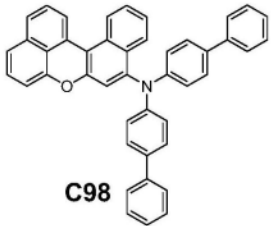
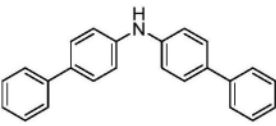
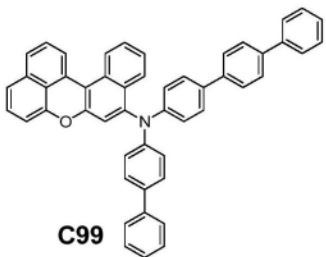
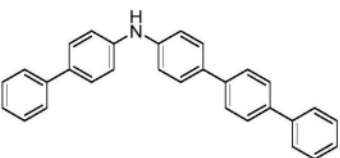
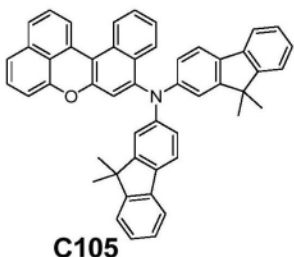
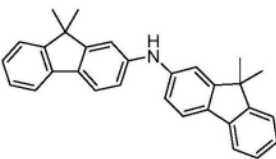
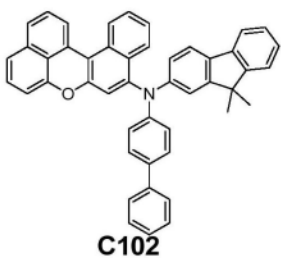
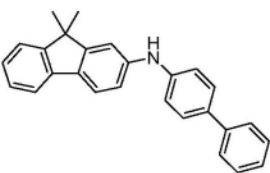
[0097] 在500mL单口瓶中,加入30.0g (100.0mmol) 1,4-二溴-2-萘酚、25.0g (100.0mmol) 8-溴-1-萘硼酸、1.00g (0.900mmol) 四(三苯基磷)钯(即Pd(PPh₃)₄), 300mL甲苯(Toluene), 50mL乙醇, 50mL水16.2 (117.6mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 抽真空换氮气3次, 反应升温至90℃反应7h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 对反应液分液, 浓缩有机相, 加入甲醇搅拌1h, 抽滤得到27.0g棕色粉末B-1, M/Z实测值: 427 (M+H)。

[0098] 在500mL单口瓶中, 加入21.0g (50.0mmol) B-1、19.3g (70.0mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 350mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 反应升温至120℃反应16h, 反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 反应液倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 浓缩后得黄色油状物, 在正己烷中搅拌, 析出固体, 抽滤得到10.6g黄色粉末B-2, M/Z实测值: 347 (M+H)。

[0099] 在250mL的三口瓶中, 依次加入8.5g (24.6mmol) B-2、8.3g (24.6mmol) N-(4-(叔丁基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-3-胺、0.23g (0.246mmol) 三(二亚苄基丙酮)二钯(即Pd₂(dba)₃)、0.1mL三叔丁基膦二甲苯溶液、3.5g (37.0mmol) 叔丁醇钠(NaOBu-t)、150mL甲苯(Toluene), 抽真空换氮气3次, 反应升温至100℃反应4h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 反应液过硅胶短柱, 甲苯淋洗至无产品为止, 浓缩甲苯, 得黄色油状物, 加入甲醇搅拌, 慢慢析出固体。固体在甲苯和乙醇中重结晶, 抽滤得到7.3g淡黄色粉末化合物C113, M/Z实测值: 608 (M+H)

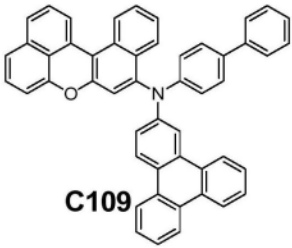
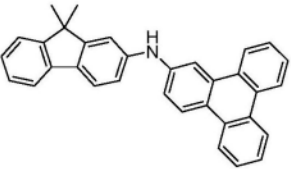
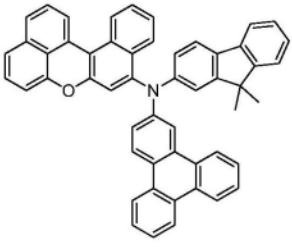
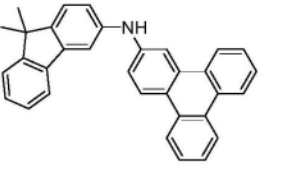
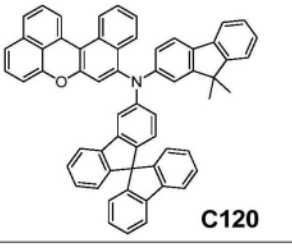
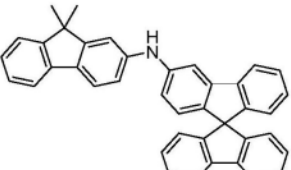
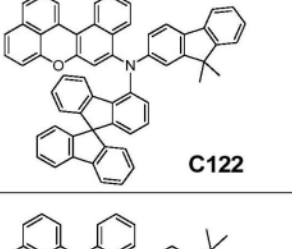
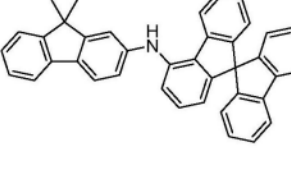
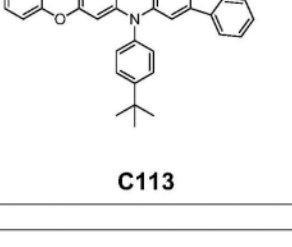
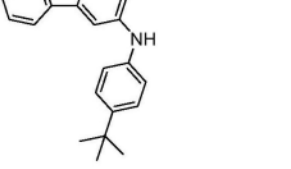
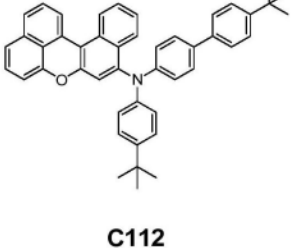
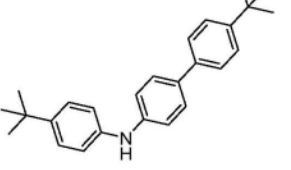
[0100] 合成例17~26中的化合物以B-2为中间体, 参考合成例16的方法来合成, 具体结构如表2所示:

[0101] 表2:

	化合物	原料	M/Z 实测值
合成例 16	 C113		608
合成例 17	 C98		588
合成例 18	 C99		664
合成例 19	 C105		668
合成例 20	 C102		628

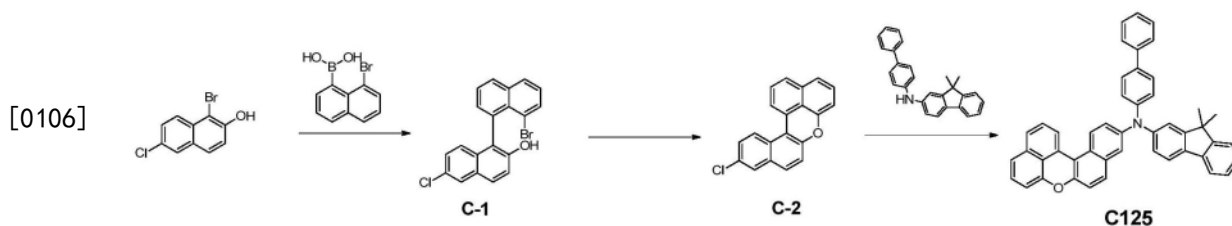
[0102]

[0103]

合成例 21	 C109		662
合成例 22	 C111		702
合成例 23	 C120		790
合成例 24	 C122		790
合成例 25	 C113		608
合成例 26	 C112		624

[0104]

[0105] 合成例27:化合物C125



[0107] 在250mL单口瓶中,加入18.0g (70.3mmol) 1-溴-6-氯-2-萘酚、19.4g (77.3mmol) 8-溴-1-萘硼酸、0.80g (0.700mmol) 四(三苯基磷)钯(即Pd(PPh₃)₄), 180mL甲苯(Toluene), 20mL乙醇, 20mL水, 11.6 (84.5mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 抽真空换氮气3次, 反应升温至90℃反应7h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 对反应液分液, 浓缩有机相, 加入甲醇搅拌1h, 抽滤得到14.6g土黄色粉末C-1, M/Z实测值: 383 (M+H)。

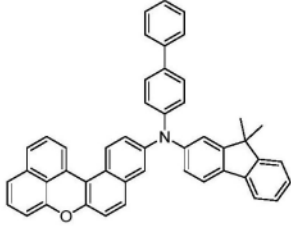
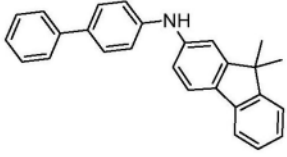
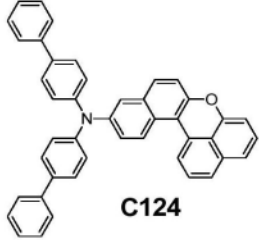
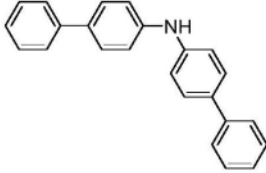
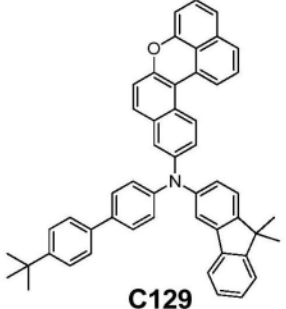
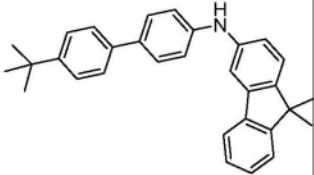
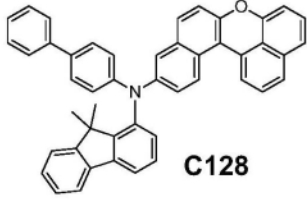
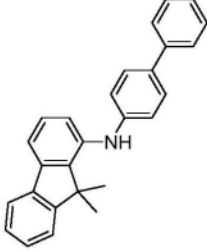
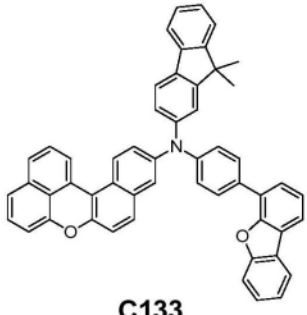
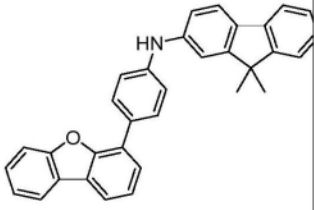
[0108] 在250mL单口瓶中, 加入14.0g (36.5mmol) C-1、6.9g (50.0mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 200mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 反应升温至120℃反应16h, 反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 反应液倒入水中, 用乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 浓缩后过硅胶柱(石油醚/乙酸乙酯, 10/1), 得淡黄色固体, 7.8g黄色粉末C-2, M/Z实测值: 303 (M+H)。

[0109] 在250mL的三口瓶中, 依次加入5.0g (16.5mmol) C-2、6.0g (16.5mmol) N-[1,1'-联苯]-4-基-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺、0.16g (0.170mmol) 三(二亚苄基丙酮)二钯(即Pd₂(dba)₃)、0.1mL三叔丁基膦二甲苯溶液、3.0g (22.0mmol) 叔丁醇钠(NaOBu-t)、80mL甲苯(Toluene), 抽真空换氮气3次, 反应升温至120℃反应6h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 反应液过硅胶短柱, 甲苯淋洗至无产品为止, 浓缩甲苯, 得黄色油状物, 加入甲醇搅拌, 慢慢析出固体。固体在甲苯和乙醇中重结晶, 抽滤得到5.3g淡黄色粉末化合物C125, M/Z实测值: 628 (M+H)

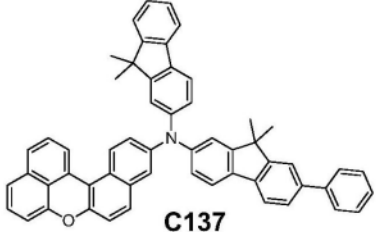
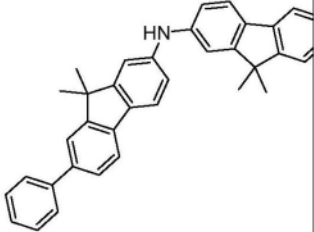
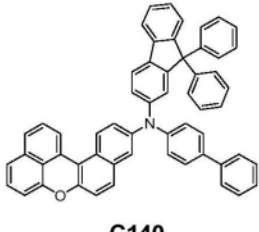
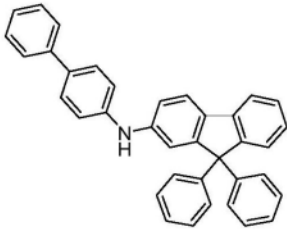
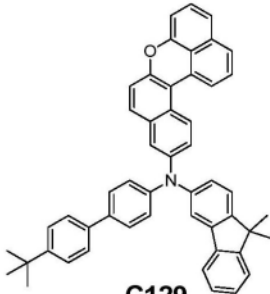
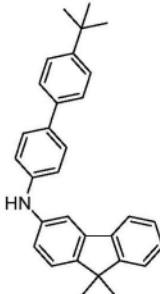
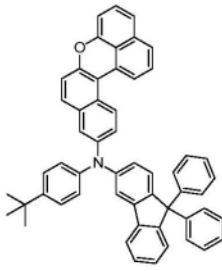
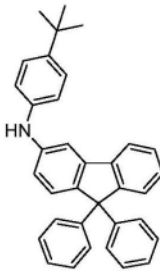
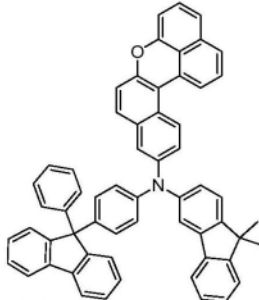
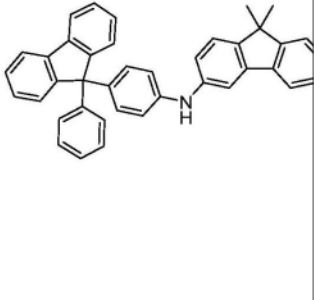
[0110] 合成例28~38中的化合物以C-2为中间体, 参考合成例27的方法来合成, 具体结构如表3所示:

[0111] 表3:

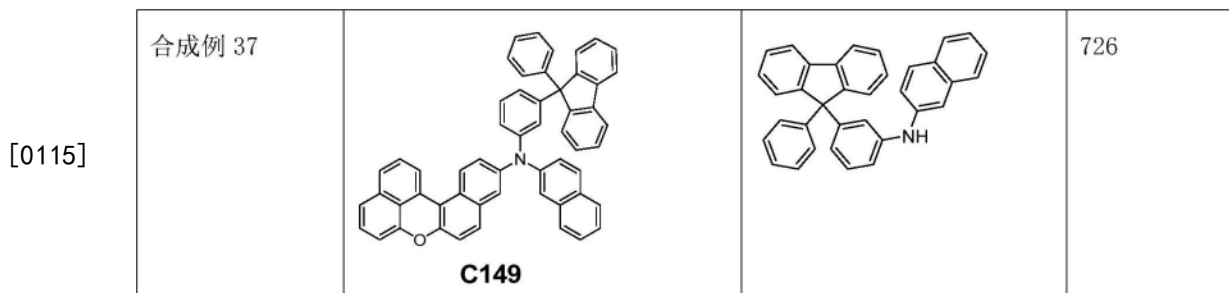
[0112]	化合物	原料	M/Z 实测值

合成例 27	 <p style="text-align: center;">C125</p>	 <p style="text-align: right;">628</p>
合成例 28	 <p style="text-align: center;">C124</p>	 <p style="text-align: right;">588</p>
合成例 29	 <p style="text-align: center;">C129</p>	 <p style="text-align: right;">684</p>
合成例 30	 <p style="text-align: center;">C128</p>	 <p style="text-align: right;">628</p>
合成例 31	 <p style="text-align: center;">C133</p>	 <p style="text-align: right;">718</p>

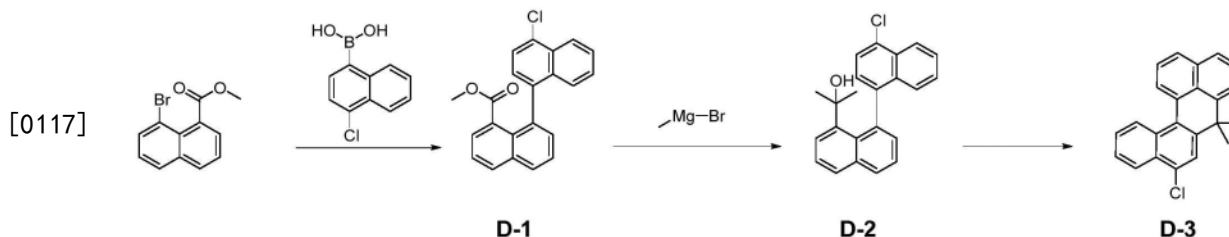
[0113]

合成例 32	 <p style="text-align: center;">C137</p>	 <p style="text-align: right;">744</p>
合成例 33	 <p style="text-align: center;">C140</p>	 <p style="text-align: right;">752</p>
合成例 34	 <p style="text-align: center;">C129</p>	 <p style="text-align: right;">684</p>
合成例 35	 <p style="text-align: center;">C144</p>	 <p style="text-align: right;">732</p>
合成例 36	 <p style="text-align: center;">C145</p>	 <p style="text-align: right;">792</p>

[0114]



[0116] 式(6-1)所需的中间体D-3合成方法如下:

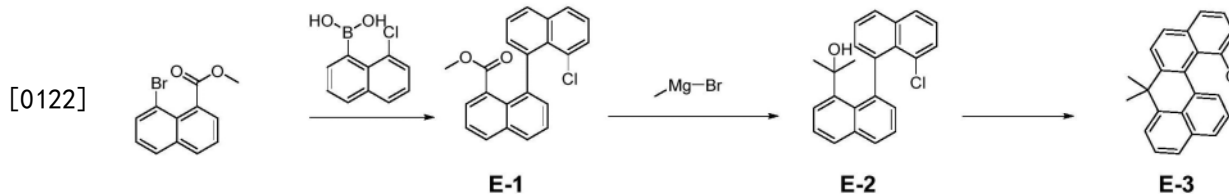


[0118] 在250mL单口瓶中,加入20.0g (75.8mmol) 8-溴-1-萘甲酸甲酯、17.2g (83.3mmol) 4-氯-1-萘硼酸、0.80g (0.700mmol) 四(三苯基磷)钯(即Pd(PPh₃)₄), 180mL甲苯(Toluene), 30mL乙醇, 30mL水, 20.9g (151.6mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 抽真空换氮气3次, 反应升温至90℃反应7h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 对反应液分液, 浓缩有机相, 加入甲醇搅拌1h, 抽滤得到20.6g土黄色粉末D-1, M/Z实测值: 347 (M+H)。

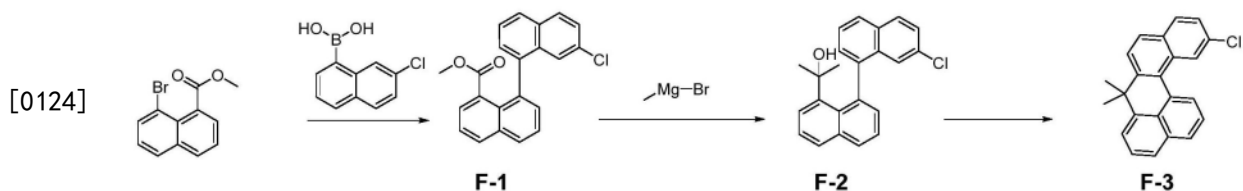
[0119] 在干燥的500mL三口瓶中, 配回流冷凝管, 氮气导管, 恒压滴液漏斗。将15g (43.4mmol) D-1溶于经钠干燥处理的无水四氢呋喃溶液中, 置于瓶中, 并通过冰盐浴冷却到-5℃, 在氮气保护下, 将甲基溴化镁的四氢呋喃溶液(43.4mL, 130.2mmol, 3.0M in THF) 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到上述溶液中, 滴加完后, 保温反应半小时, 然后撤去冰盐浴, 升至室温搅拌过夜。反应液倒入饱和的氯化铵水溶液中, 用乙酸乙酯萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 浓缩除去溶剂, 得棕色油状物。粗品用柱层析提纯(石油醚/乙酸乙酯, 10/1-5/1), 得8.9g浅黄色的固体D-2, M/Z实测值: 347 (M+H)。

[0120] 将8g (23.1mmol) 的D-2溶于30mL乙酸和5mL的浓盐酸的混合液中, 加热到100℃反应16h, 自然冷却到室温, 析出固体。收集固体并用水和甲醇洗涤得到7.0g产物D-3, M/Z实测值: 329 (M+H)。

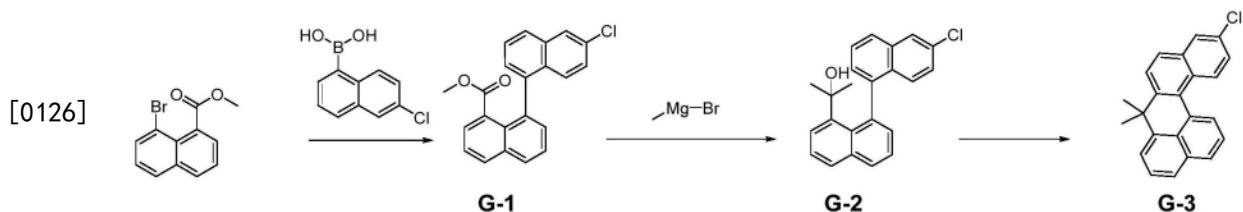
[0121] 类似的, 式(6-2)所需的中间体E-3可参考D-3的合成方法得到:



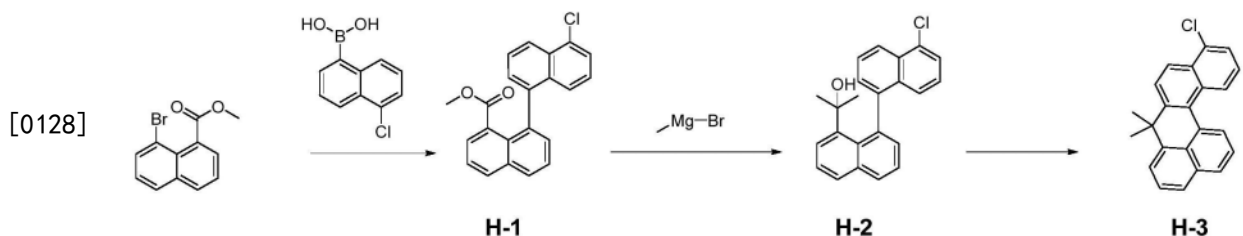
[0123] 将D-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为8-氯-1-萘硼酸, M/Z实测值: 329 (M+H)。类似的, 式(6-3)所需的中间体F-3可参考D-3的合成方法得到:



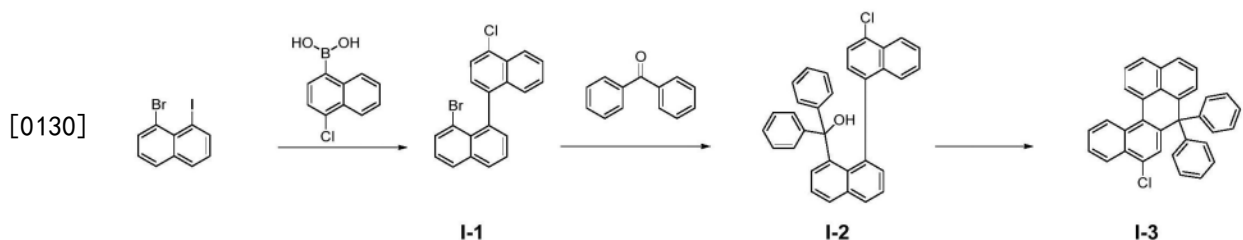
[0125] 将D-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为7-氯-1-萘硼酸, M/Z实测值: 329 (M+H)。类似的, 式(6-4)所需的中间体G-3可参考D-3的合成方法得到:



[0127] 将D-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为6-氯-1-萘硼酸, M/Z实测值: 329 (M+H)。类似的, 式(6-5)所需的中间体H-3可参考D-3的合成方法得到:



[0129] 将D-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为5-氯-1-萘硼酸, M/Z实测值: 329 (M+H)。式(7-1)所需的中间体I-3合成方法如下:

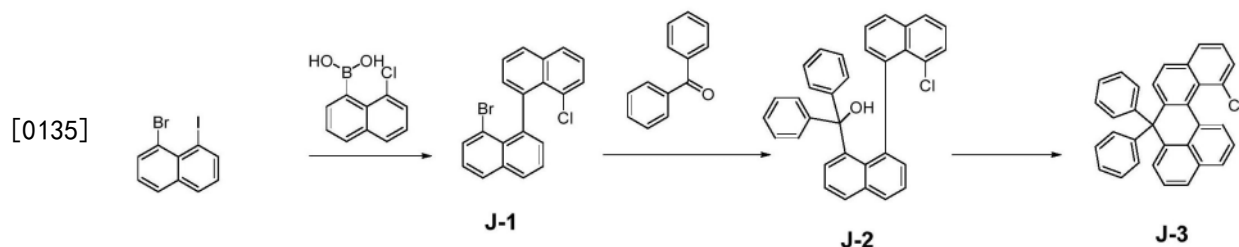


[0131] 在500mL单口瓶中, 加入30.0g (90.4mmol) 8-碘-1-溴萘、19.6g (95.0mmol) 4-氯-1-萘硼酸、1.1g (0.900mmol) 四(三苯基磷)钯(即Pd(PPh₃)₄), 300mL甲苯(Toluene), 50mL乙醇, 50mL水, 20.9g (151.6mmol) 碳酸钾(K₂CO₃), 抽真空换氮气3次, 反应升温至90℃反应7h。反应完毕, 停止反应。冷却至室温, 对反应液分液, 浓缩有机相, 加入甲醇搅拌1h, 抽滤得到26.5g 土黄色粉末I-1, M/Z实测值: 367 (M+H)。

[0132] 在干燥的500mL三口瓶中, 配置氮气导管, 恒压滴液漏斗。将20g (54.6mmol) I-1溶于经钠干燥处理的250mL无水四氢呋喃溶液中, 置于瓶中, 并通过液氮-丙酮浴冷却到-78℃。在氮气保护下, 将正丁基锂溶液(26.0mL, 65.2mmol, 2.5M in hexane)通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到上述溶液中, 滴加完后, 保温反应半小时, 然后将11.9g (65.2mmol)的二苯甲酮溶于80mL无水四氢呋喃中, 滴入上述反应液中, 升至室温搅拌过夜。反应液倒入饱和的氯化铵水溶液中, 用乙酸乙酯萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 浓缩除去溶剂, 得棕色油状物。粗品用柱层析提纯(石油醚/乙酸乙酯, 10/1-5/1), 得18g浅黄色的固体I-2, M/Z实测值: 471 (M+H)。

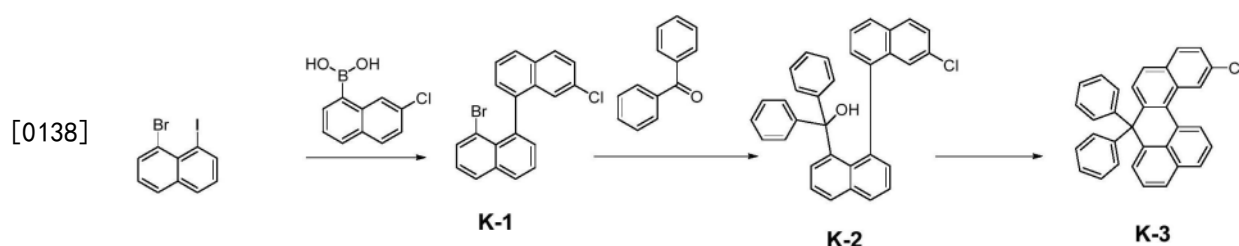
[0133] 将18g (38.2mmol) 的I-2溶于200mL乙酸和40mL的浓盐酸的混合液中,加热到100°C反应16h,自然冷却到室温,析出固体。收集固体并用水和甲醇洗涤得到10.0g产物I-3,M/Z实测值:453 (M+H)。

[0134] 式(7-2)所需的中间体J-3合成方法如下:



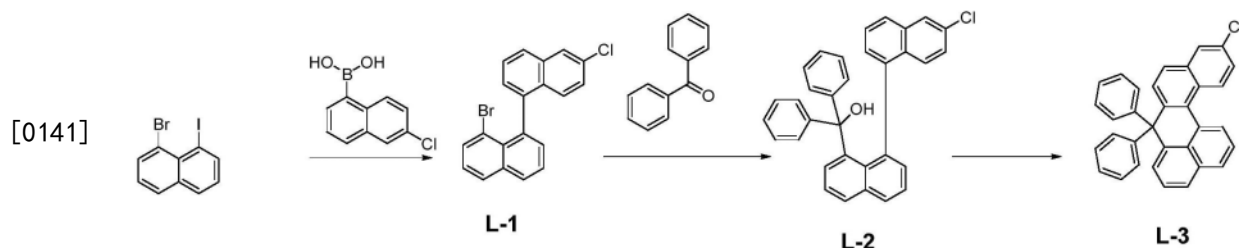
[0136] 将I-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为8-氯-1-萘硼酸,M/Z实测值:453 (M+H)。

[0137] 式(7-3)所需的中间体K-3合成方法如下:



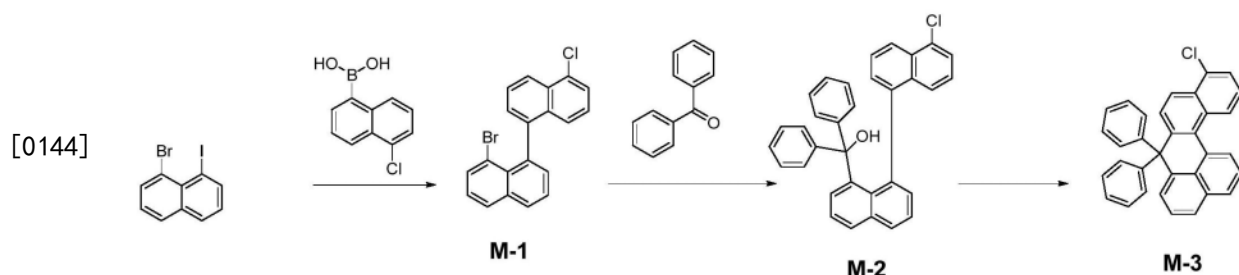
[0139] 将I-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为7-氯-1-萘硼酸,M/Z实测值:453 (M+H)。

[0140] 式(7-4)所需的中间体L-3合成方法如下:



[0142] 将I-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为6-氯-1-萘硼酸,M/Z实测值:453 (M+H)。

[0143] 式(7-5)所需的中间体M-3合成方法如下:



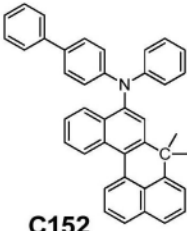
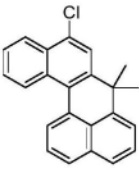
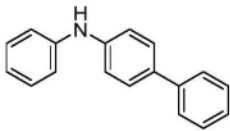
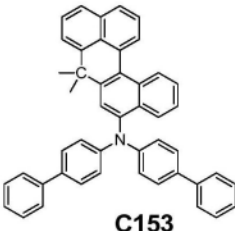
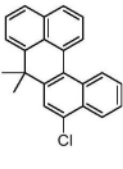
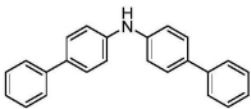
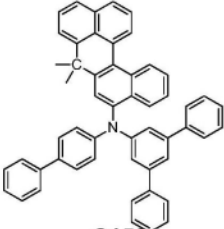
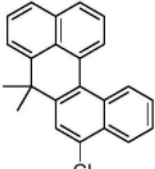
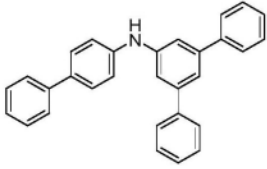
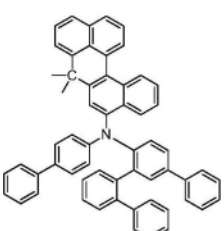
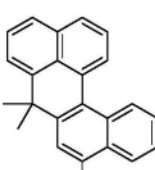
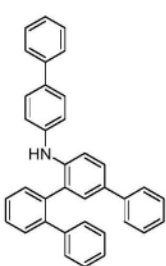
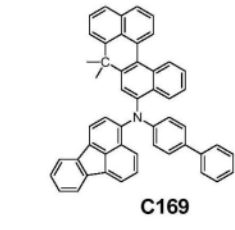
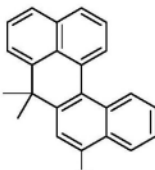
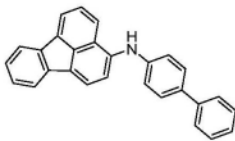
[0145] 将I-3中的4-氯-1-萘硼酸替换为5-氯-1-萘硼酸,M/Z实测值:453 (M+H)。

[0146] 合成例38~60,可参考合成例27中最后一步的合成方法来得到,所需中间体与原料如表4所示:

[0147] 表4:

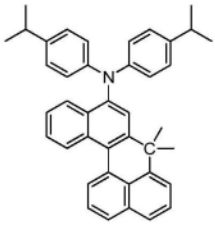
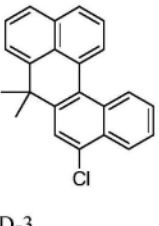
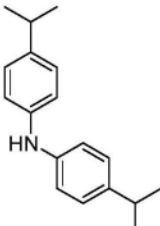
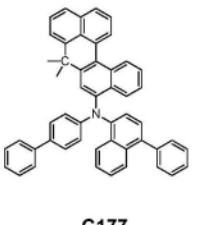
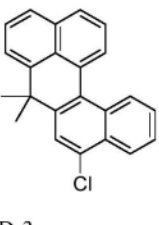
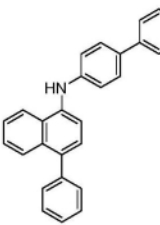
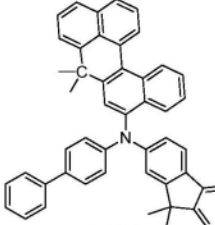
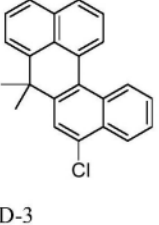
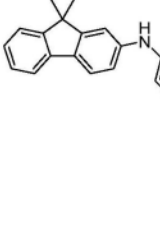
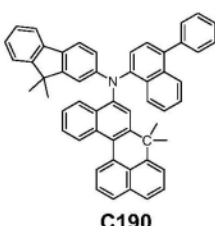
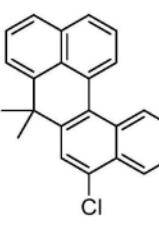
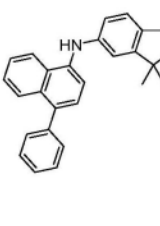
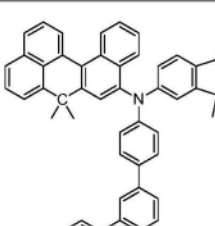
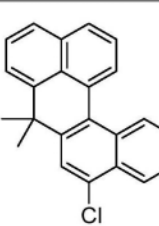
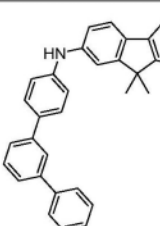
[0148]

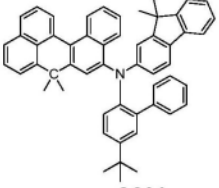
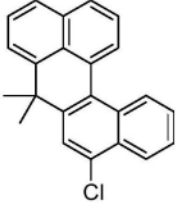
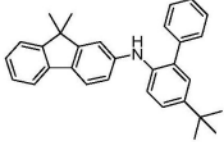
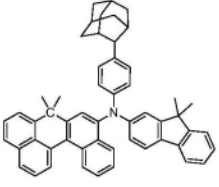
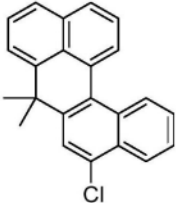
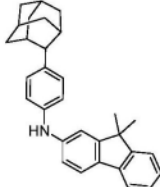
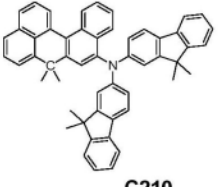
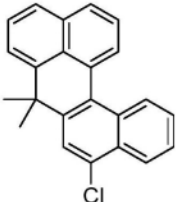
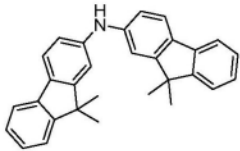
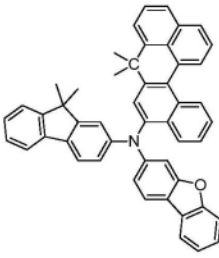
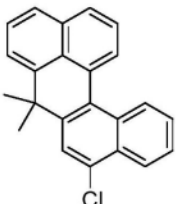
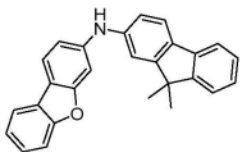
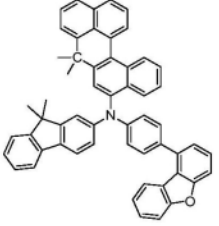
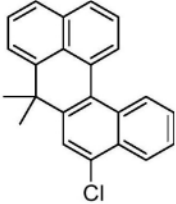
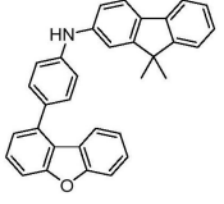
化合物	中间体结构	原料	M/Z 实测值
-----	-------	----	---------

合成 例 38	 C152	 D-3	 538
合成 例 39	 C153	 D-3	 614
合成 例 40	 C159	 D-3	 689
合成 例 41	 C162	 D-3	 766
合成 例 42	 C169	 D-3	 662

[0149]

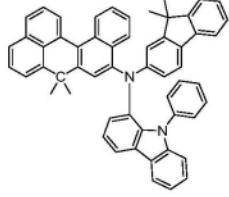
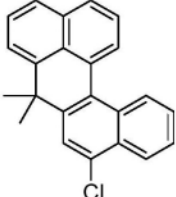
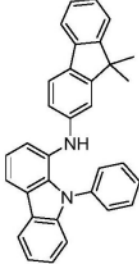
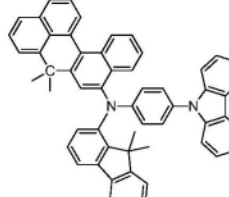
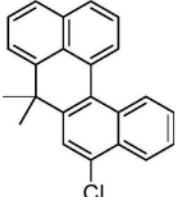
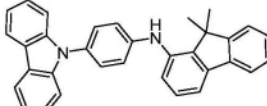
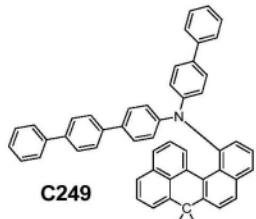
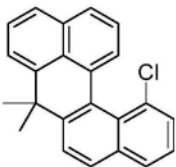
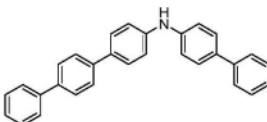
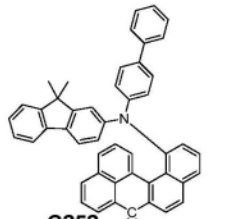
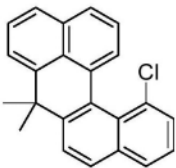
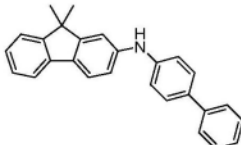
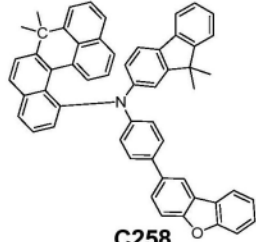
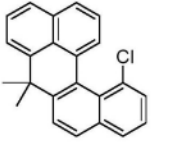
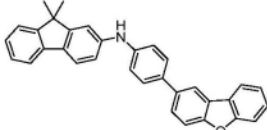
[0150]

合成例 43	 <p>C172</p>	 <p>D-3</p>		546
合成例 44	 <p>C177</p>	 <p>D-3</p>		664
合成例 45	 <p>C183</p>	 <p>D-3</p>		654
合成例 46	 <p>C190</p>	 <p>D-3</p>		704
合成例 47	 <p>C193</p>	 <p>D-3</p>		730

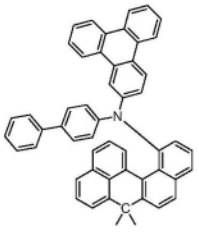
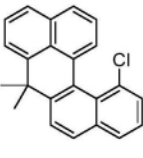
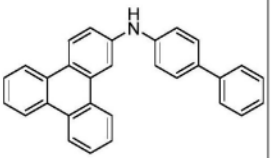
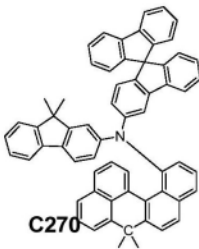
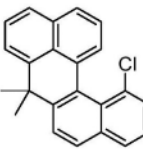
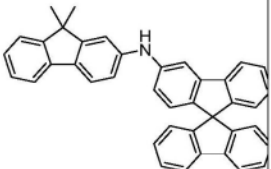
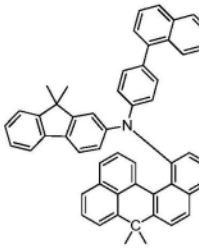
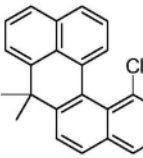
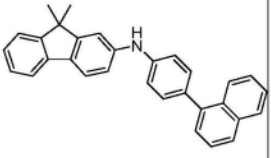
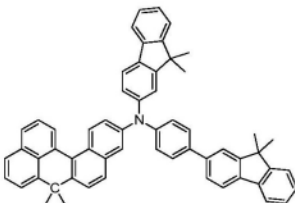
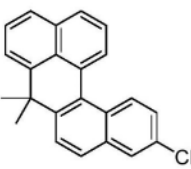
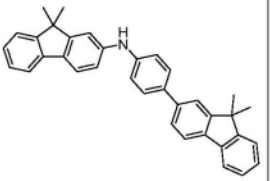
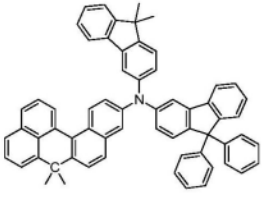
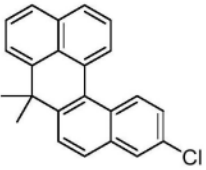
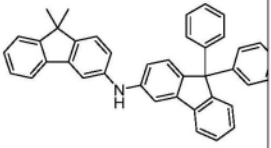
合成 例 48	 <p style="text-align: center;">C201</p>	 <p style="text-align: center;">D-3</p>	 <p style="text-align: center;">710</p>
合成 例 49	 <p style="text-align: center;">C204</p>	 <p style="text-align: center;">D-3</p>	 <p style="text-align: center;">712</p>
合成 例 50	 <p style="text-align: center;">C210</p>	 <p style="text-align: center;">D-3</p>	 <p style="text-align: center;">694</p>
合成 例 51	 <p style="text-align: center;">C217</p>	 <p style="text-align: center;">D-3</p>	 <p style="text-align: center;">668</p>
合成 例 52	 <p style="text-align: center;">C221</p>	 <p style="text-align: center;">D-3</p>	 <p style="text-align: center;">744</p>

[0151]

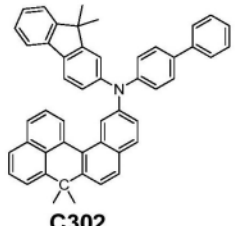
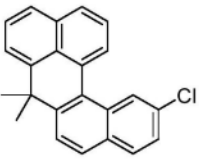
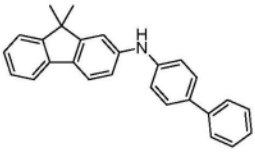
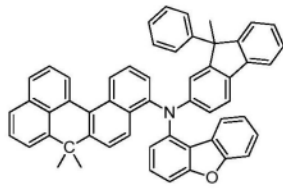
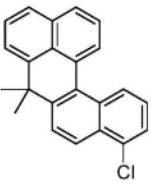
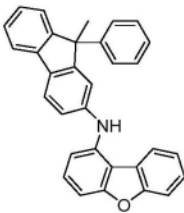
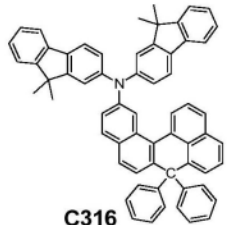
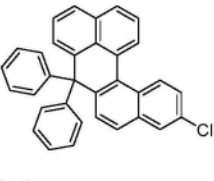
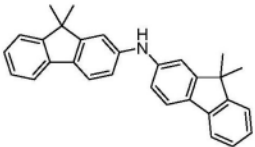
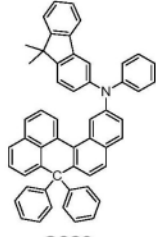
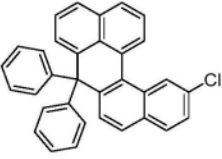
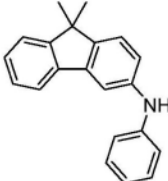
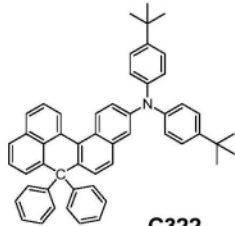
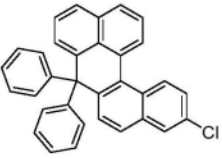
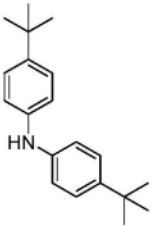
[0152]

合成例 53	 <p>C234</p>	 <p>D-3</p>		743
合成例 54	 <p>C237</p>	 <p>D-3</p>		743
合成例 55	 <p>C249</p>	 <p>E-3</p>		690
合成例 56	 <p>C252</p>	 <p>E-3</p>		654
合成例 57	 <p>C258</p>	 <p>E-3</p>		744

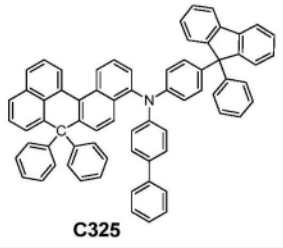
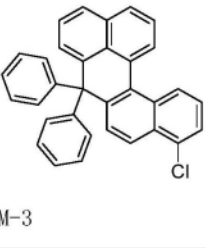
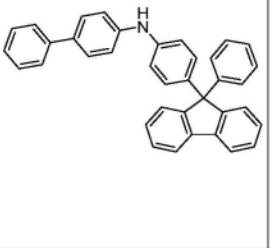
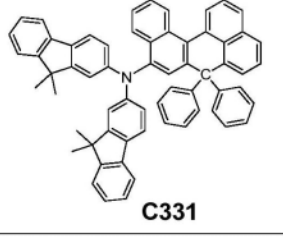
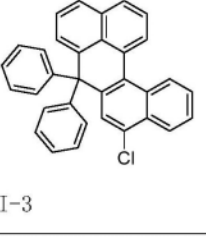
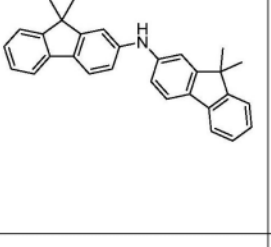
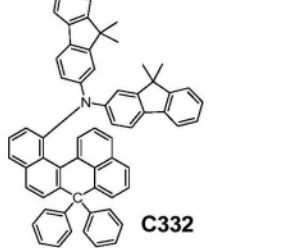
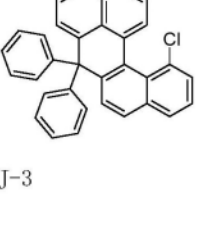
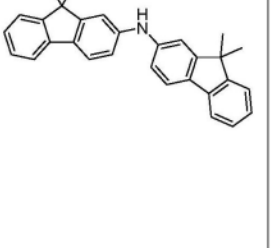
[0153]

合成 例 58	 C259	 E-3		688
合成 例 59	 C270	 E-3		816
合成 例 60	 C265	 E-3		704
合成 例 61	 C285	 G-3		770
合成 例 62	 C293	 G-3		818

[0154]

合成 例 63	 C302	 F-3		654
合成 例 64	 C314	 H-3		730
合成 例 65	 C316	 L-3		818
合成 例 66	 C320	 K-3		702
合成 例 67	 C322	 L-3		698

[0155]

合成例 68	 C325	 M-3		902
合成例 69	 C331	 I-3		818
合成例 70	 C332	 J-3		818

[0156] 器件实施例

[0157] OLED包括位于第一电极和第二电极,以及位于电极之间的有机材料层。该有机材料层又可以分为多个区域。比如,该有机材料层可以包括空穴传输区、发光层、电子传输区。

[0158] 在具体实施例中,在第一电极下方或者第二电极上方可以使用基板。基板均为具有机械强度、热稳定性、防水性、透明度优异的玻璃或聚合物材料。此外,作为显示器用的基板上也可以带有薄膜晶体管(TFT)。

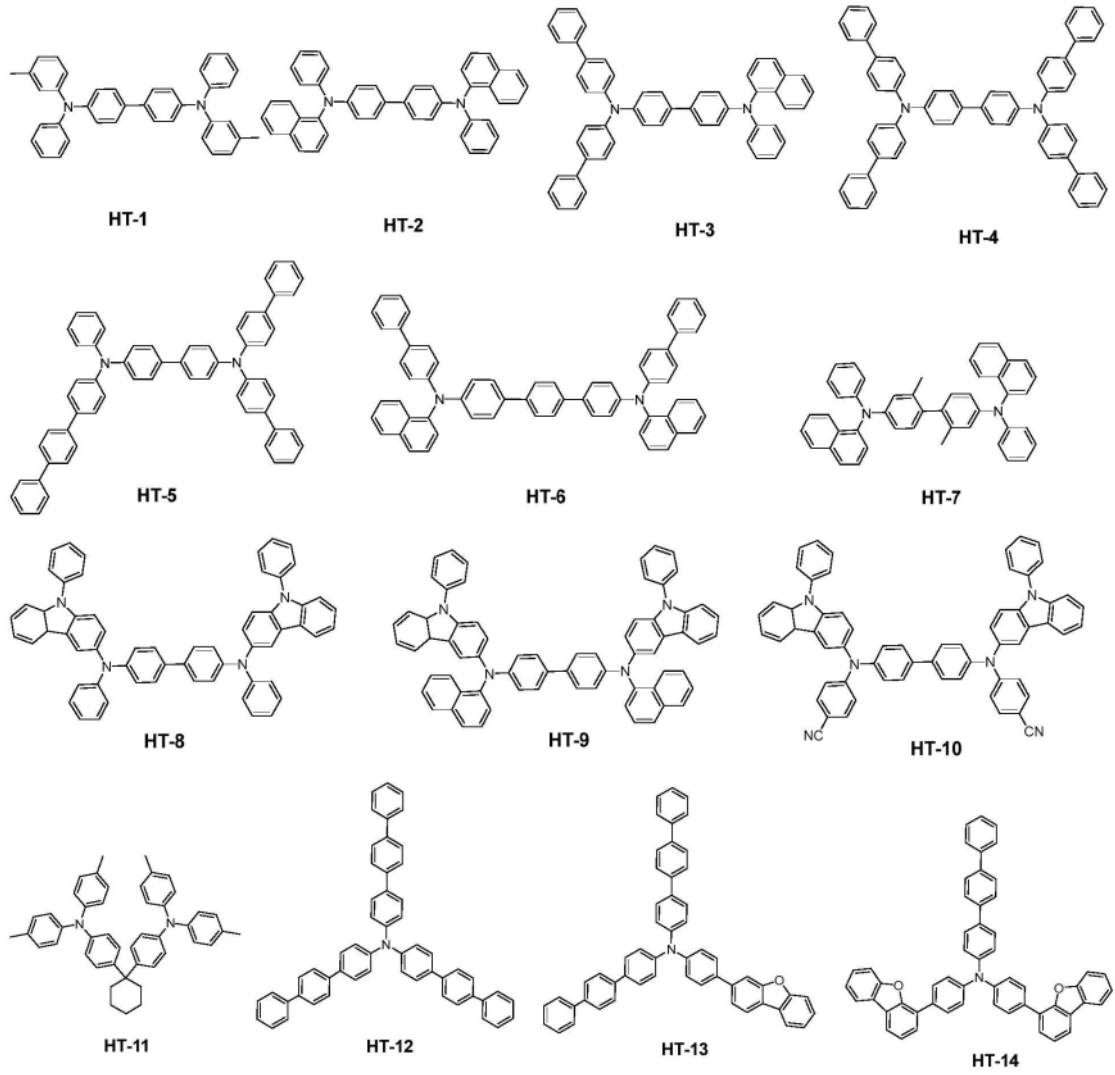
[0159] 第一电极可以通过在基板上溅射或者沉积用作第一电极的材料的方式来形成。当第一电极作为阳极时,可以采用铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO_2)、氧化锌(ZnO)等氧化物透明导电材料和它们的任意组合。第一电极作为阴极时,可以采用镁(Mg)、银(Ag)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镱(Yb)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等金属或合金以及它们之间的任意组合。

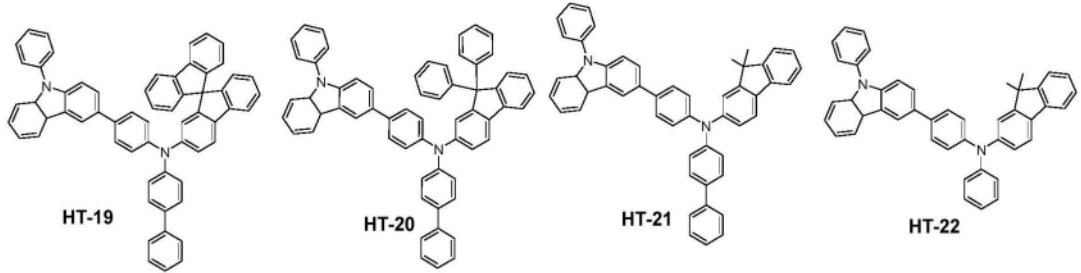
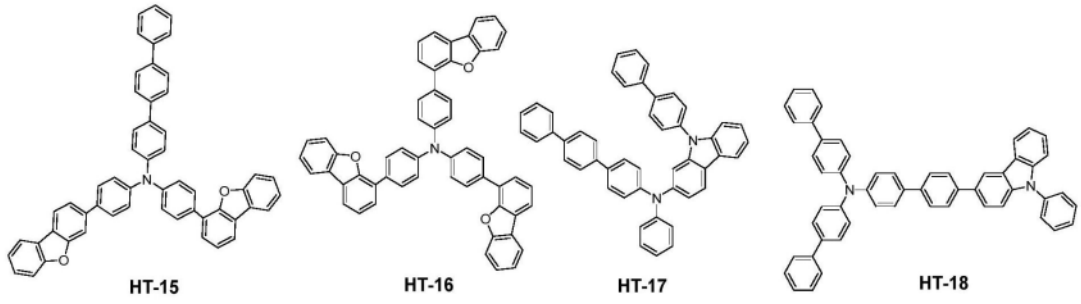
[0160] 有机材料层可以通过真空热蒸镀、旋转涂敷、打印等方法形成于电极之上。用作有机材料层的化合物可以为有机小分子、有机大分子和聚合物,以及它们的组合。

[0161] 空穴传输区位于阳极和发光层之间。空穴传输区可以为单层结构的空穴传输层(HTL),包括只含有一种化合物的单层空穴传输层和含有多种化合物的单层空穴传输层。空穴传输区也可以为包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)中的至少一层的多层结构;其中HIL位于阳极和HTL之间,EBL位于HTL与发光层之间。

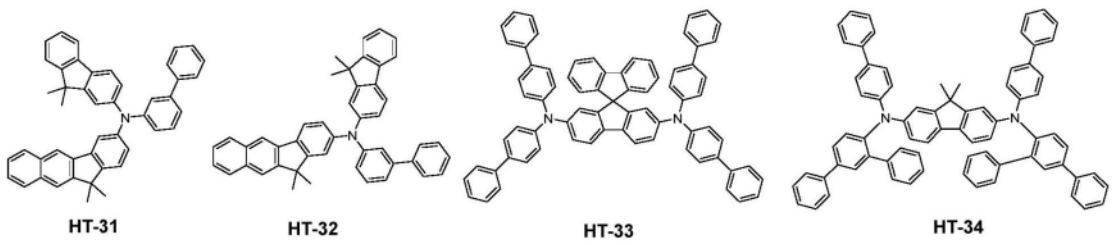
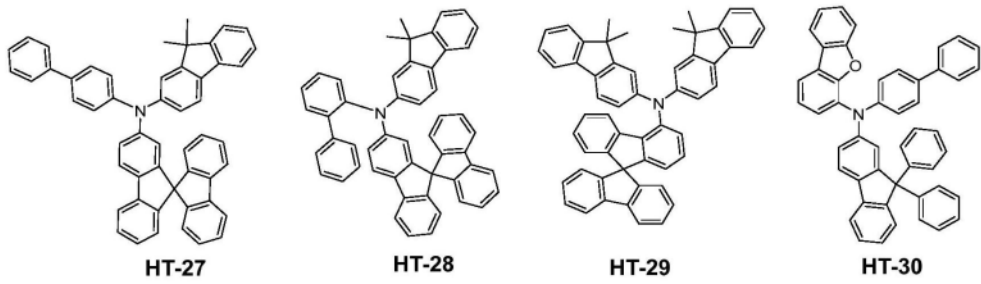
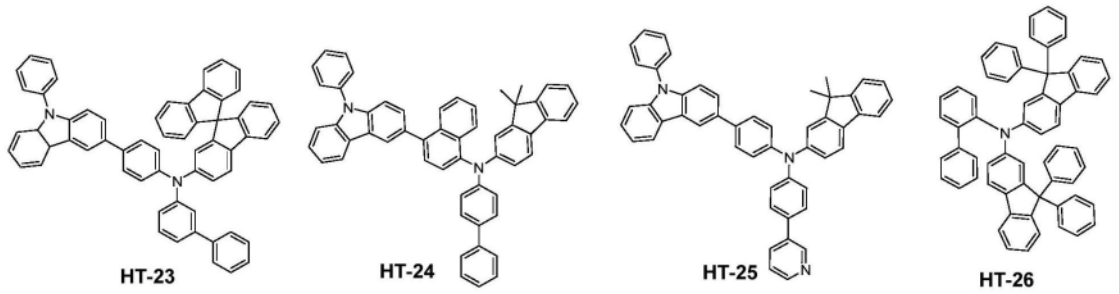
[0162] 空穴传输区的材料可以选自、但不限于本发明所述化合物或酞菁衍生基团如CuPc、导电聚合物或含导电掺杂剂的聚合物如聚苯撑乙烯、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(Pani/PSS)、芳香胺衍生基团如下面HT-1至HT-

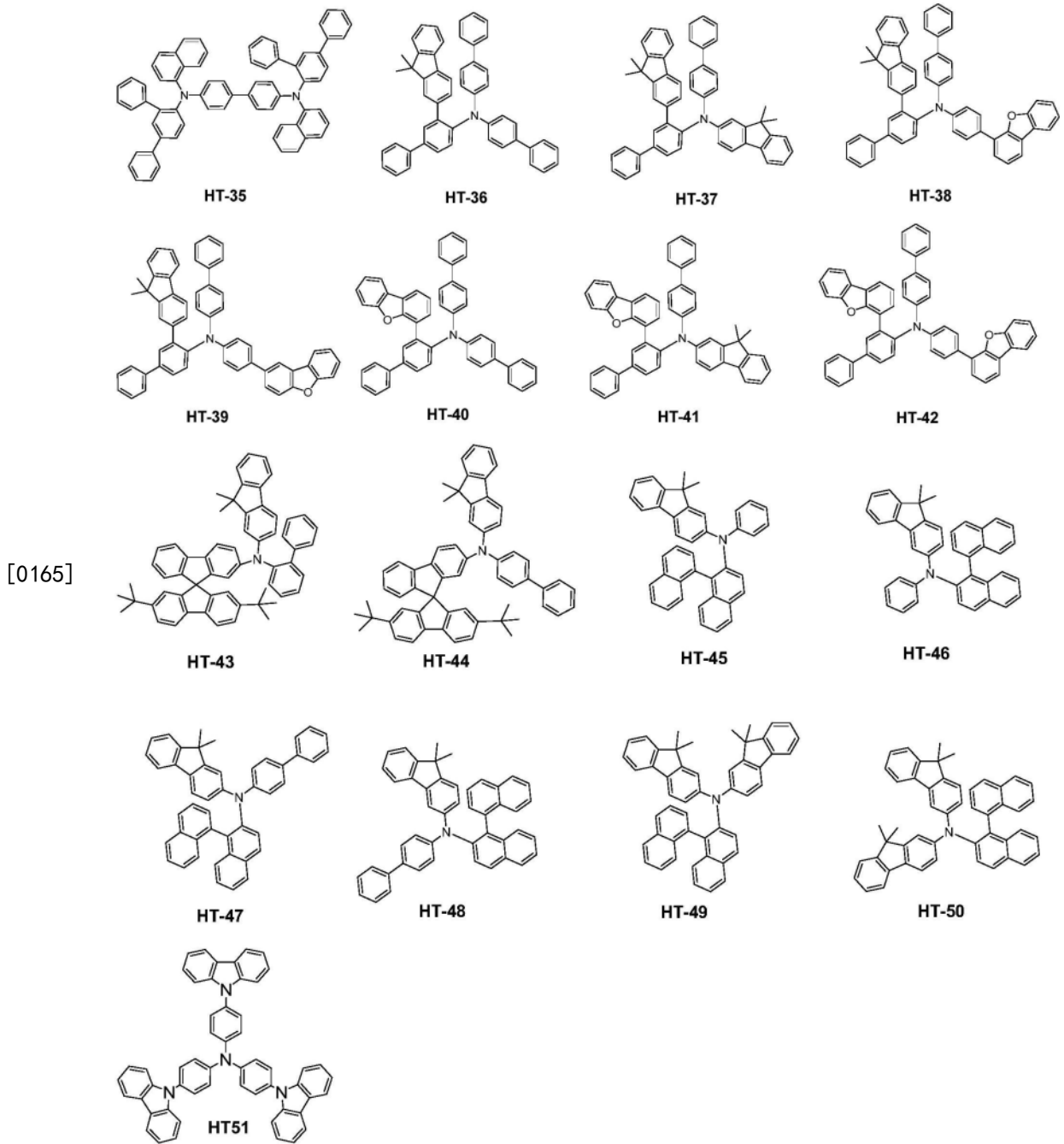
51所示的化合物;或者其任意组合。



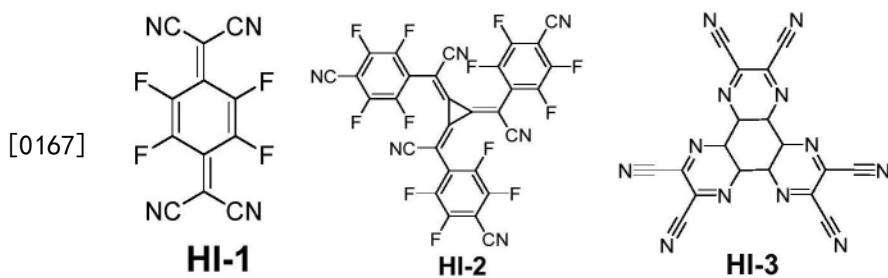


[0164]





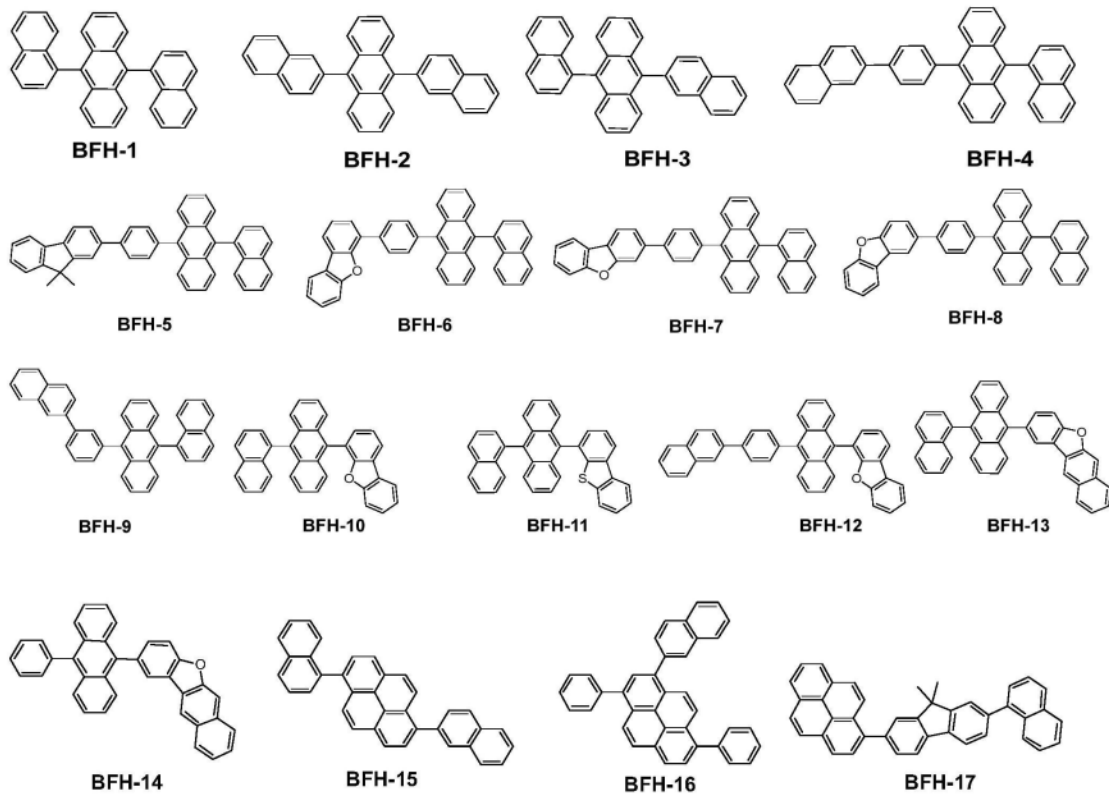
[0166] 空穴注入层位于阳极和空穴传输层之间。空穴注入层可以是单一化合物材料，也可以是多种化合物的组合。例如，空穴注入层可以采用上述HT-1至HT-51的一种或多种化合物，或者采用下述HI-1-HI-3中的一种或多种化合物；也可以采用HT-1至HT-51的一种或多种化合物掺杂下述HI-1-HI-3中的一种或多种化合物。



[0168] 发光层包括可以发射不同波长光谱的的发光染料(即掺杂剂, dopant), 还可以同时包括主体材料(Host)。发光层可以是发射红、绿、蓝等单一颜色的单色发光层。多种不同颜色的单色发光层可以按照像素图形进行平面排列, 也可以堆叠在一起而形成彩色发光层。当不同颜色的发光层堆叠在一起时, 它们可以彼此隔开, 也可以彼此相连。发光层也可以是能同时发射红、绿、蓝等不同颜色的单一彩色发光层。

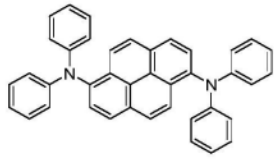
[0169] 根据不同的技术, 发光层材料可以采用荧光电致发光材料、磷光电致发光材料、热活化延迟荧光发光材料等不同的材料。在一个OLED器件中, 可以采用单一的发光技术, 也可以采用多种不同的发光技术的组合。这些按技术分类的不同发光材料可以发射同种颜色的光, 也可以发射不同种颜色的光。

[0170] 在本发明的一方面, 发光层采用荧光电致发光的技术。其发光层荧光主体材料可以选自、但不限于以下所罗列的BFH-1至BFH-17的一种或多种的组合。



[0172] 在本发明的一方面, 发光层采用荧光电致发光的技术。其发光层荧光掺杂剂可以选自、但不限于以下所罗列的BFD-1至BFD-24的一种或多种的组合。

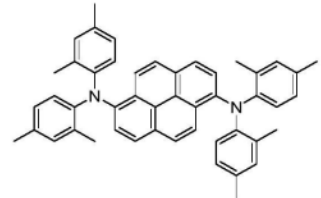
[0173]



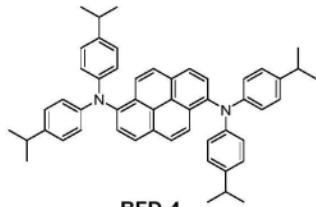
BFD-1



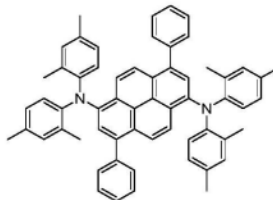
BFD-2



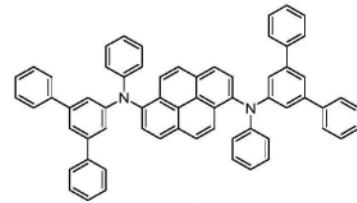
BFD-3



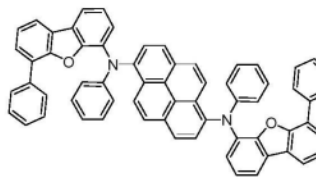
BFD-4



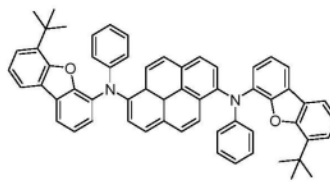
BFD-5



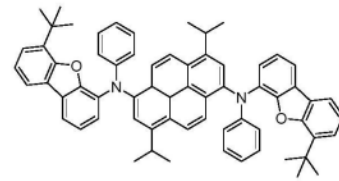
BFD-6



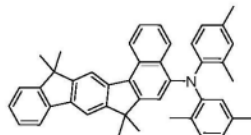
BFD-7



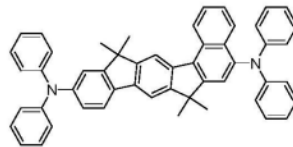
BFD-8



BFD-9



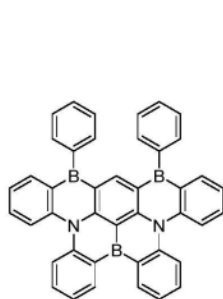
BFD-10



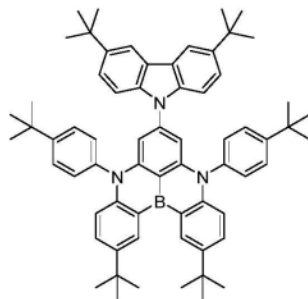
BFD-11



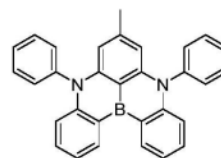
BFD-12



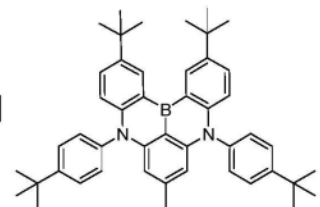
BFD-13



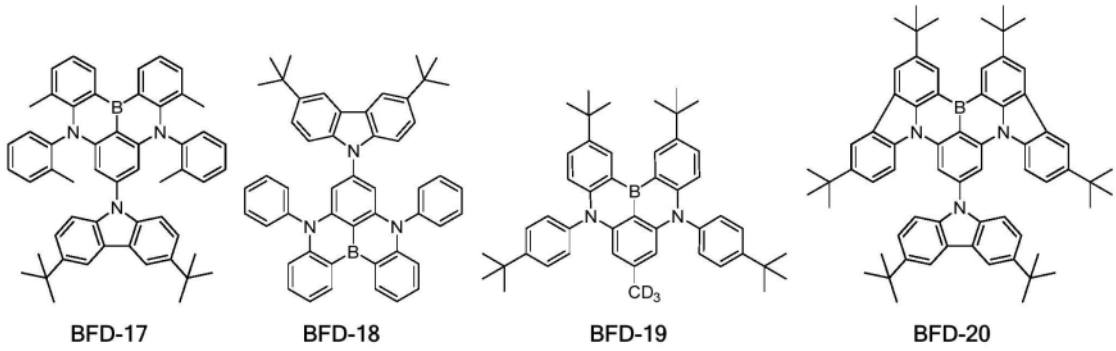
BFD-14



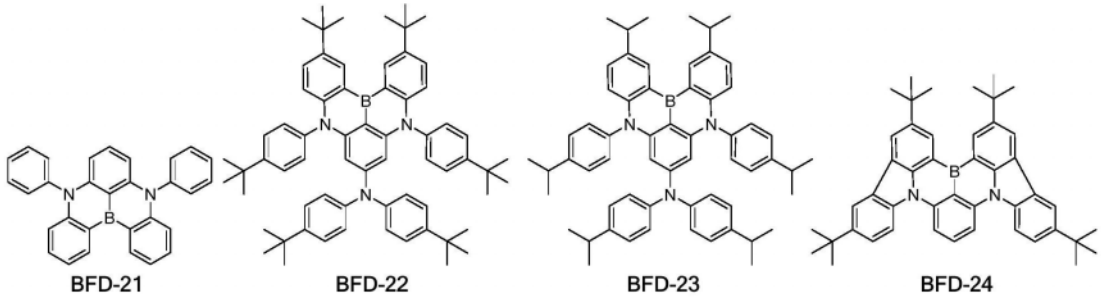
BFD-15



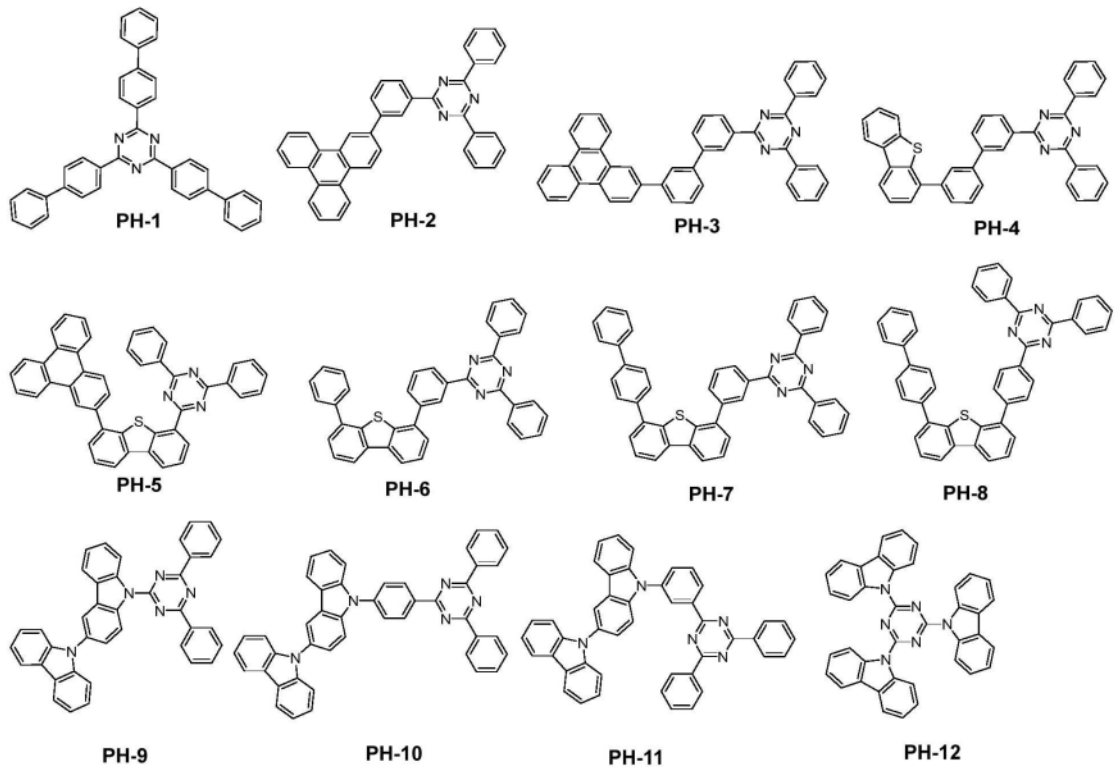
BFD-16



[0174]

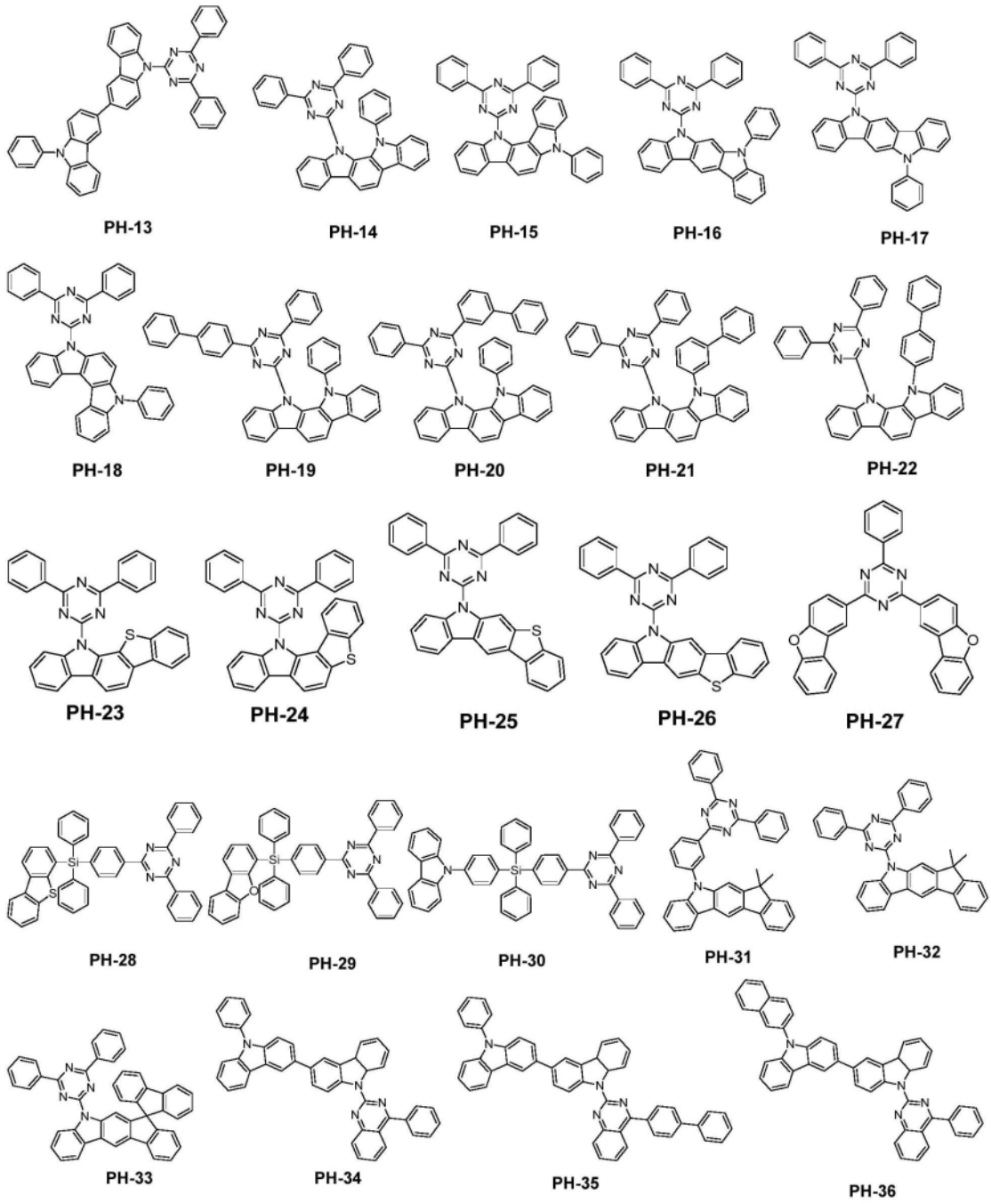


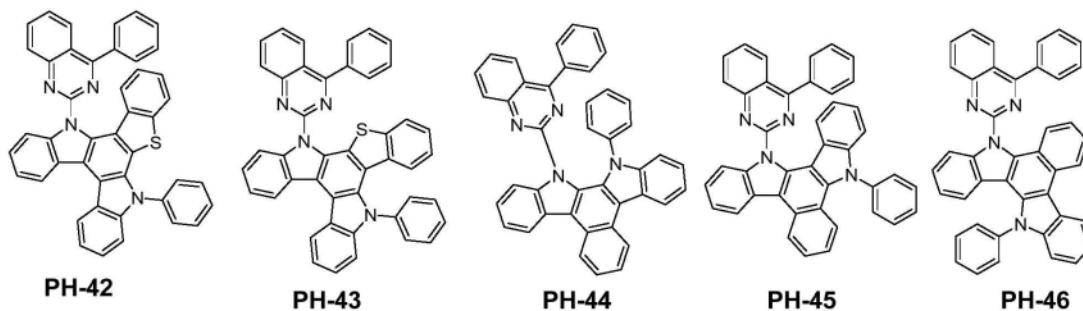
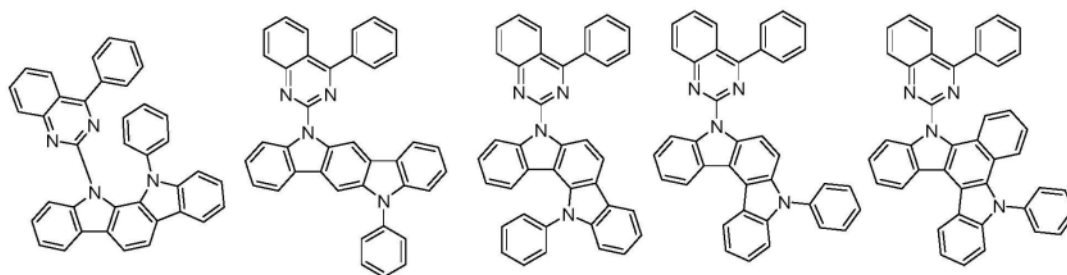
[0175] 在本发明的一方面,发光层采用磷光电致发光的技术。其发光层主体材料选自、但不限于PH-1至PH-85中的一种或多种的组合。



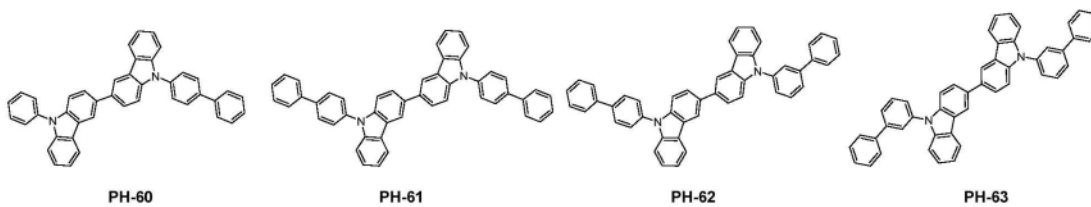
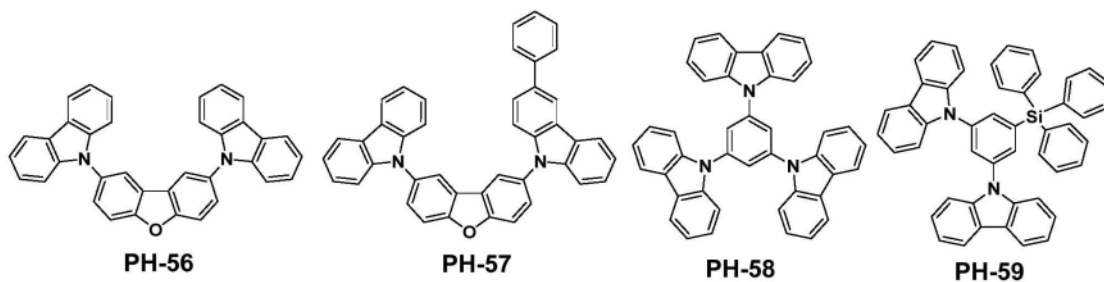
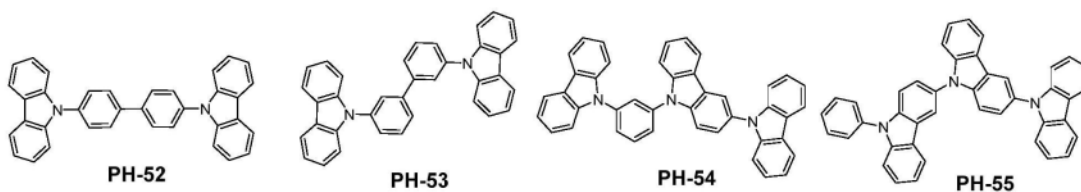
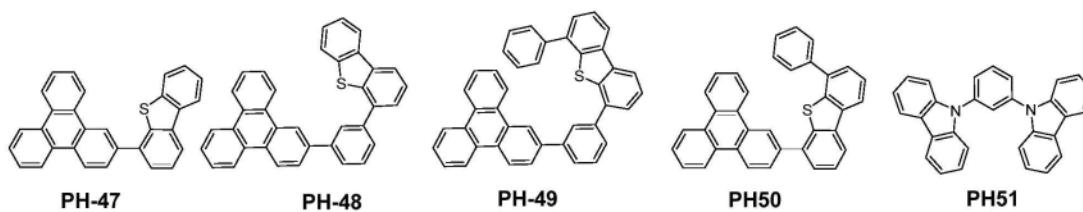
[0176]

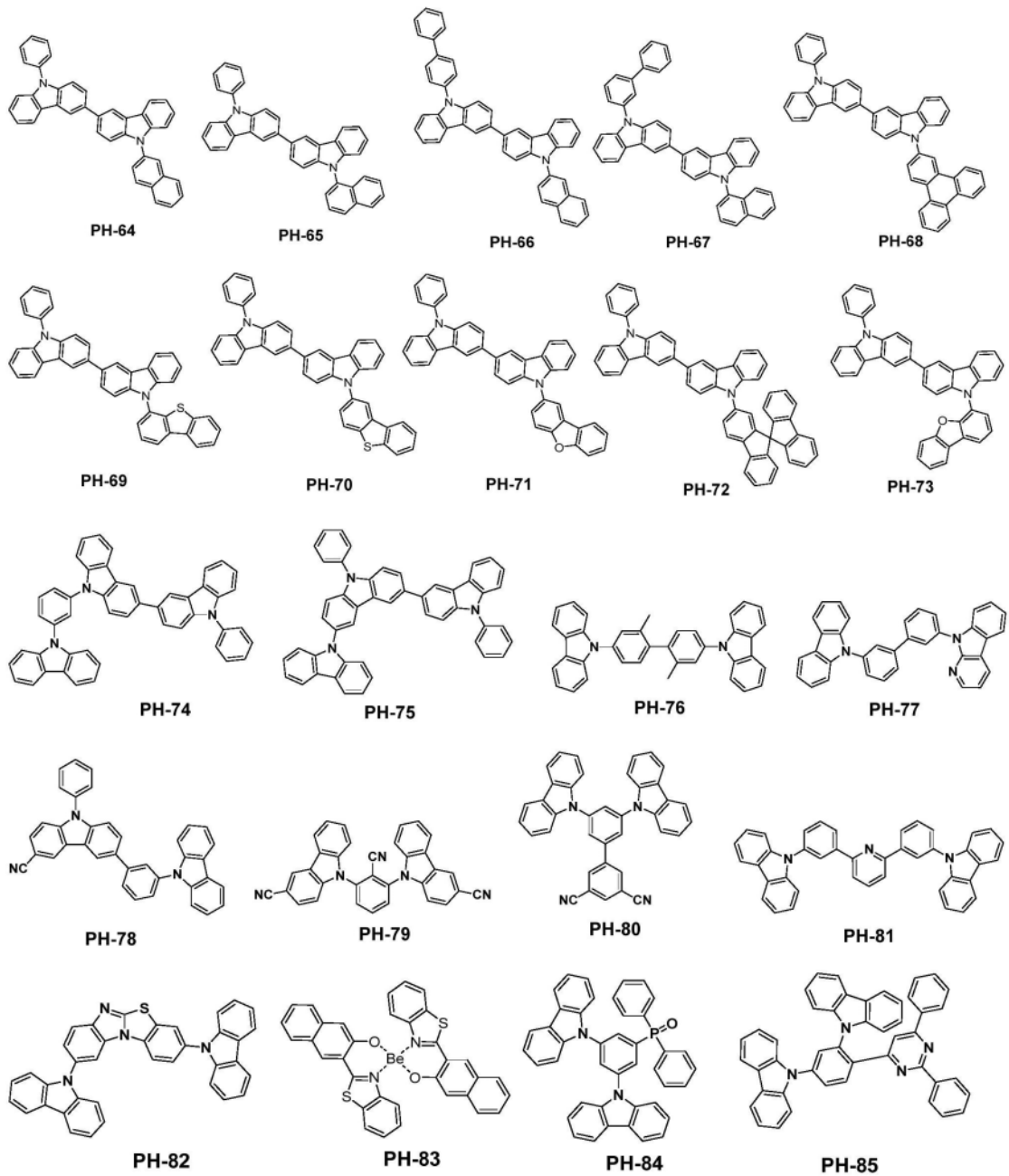
[0177]



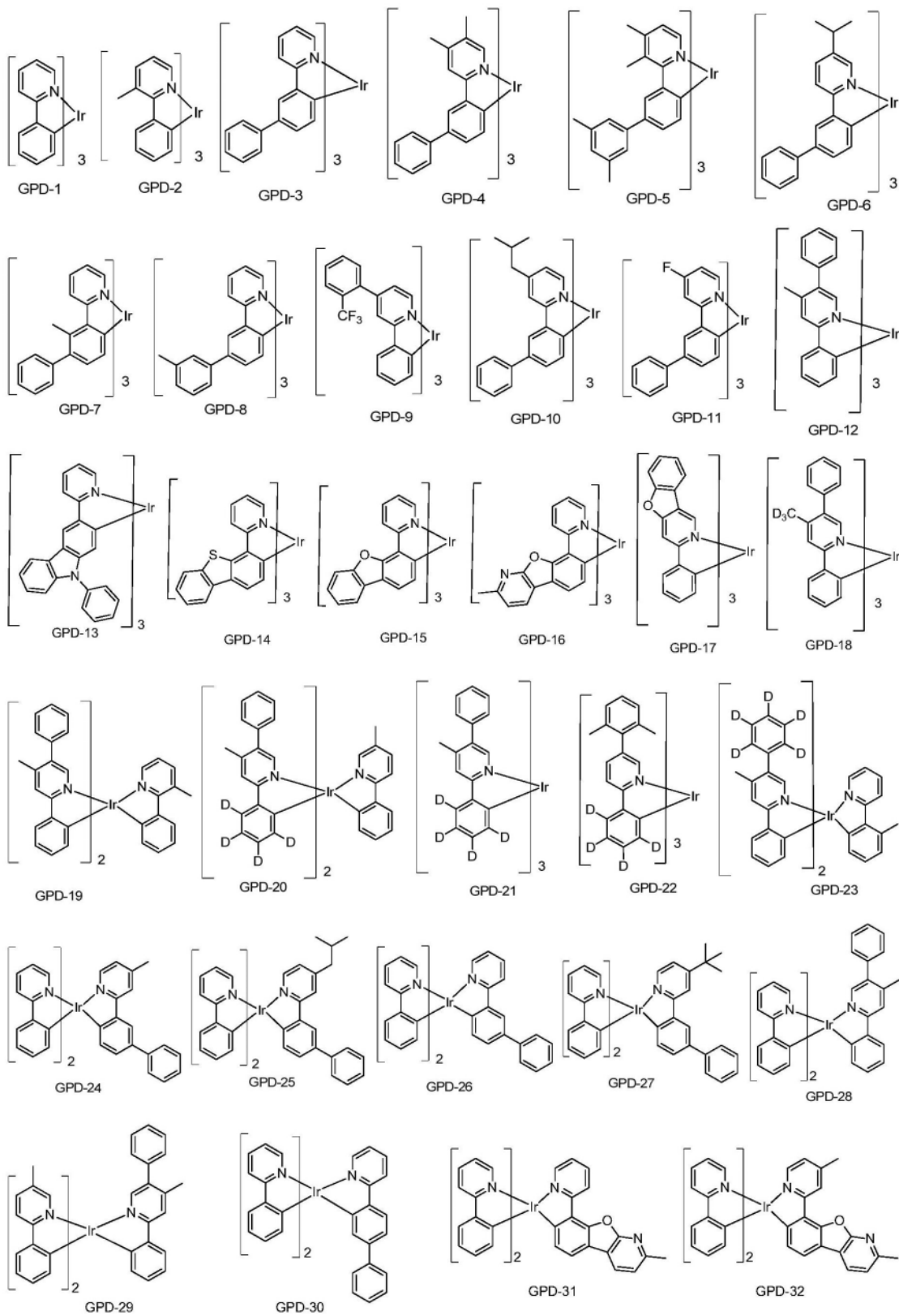


[0178]

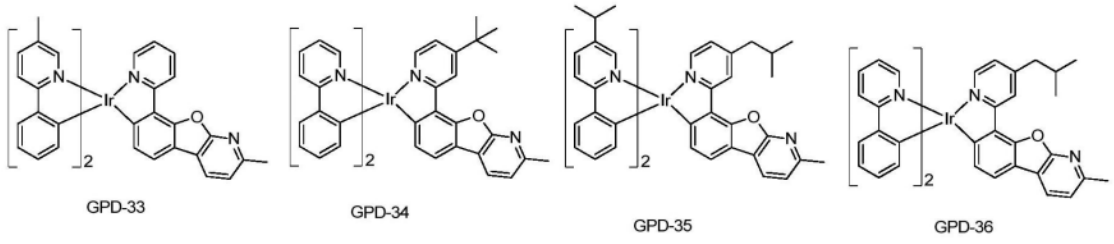




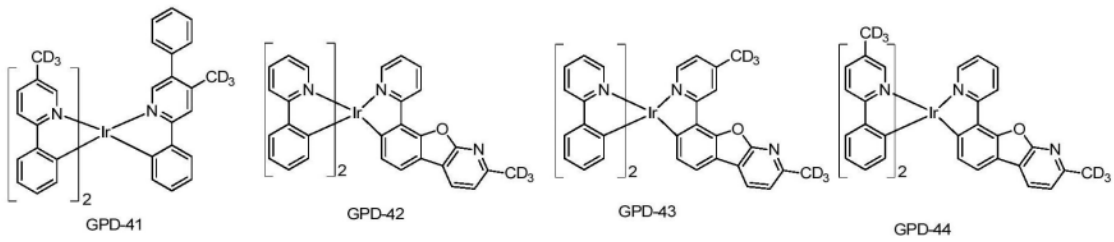
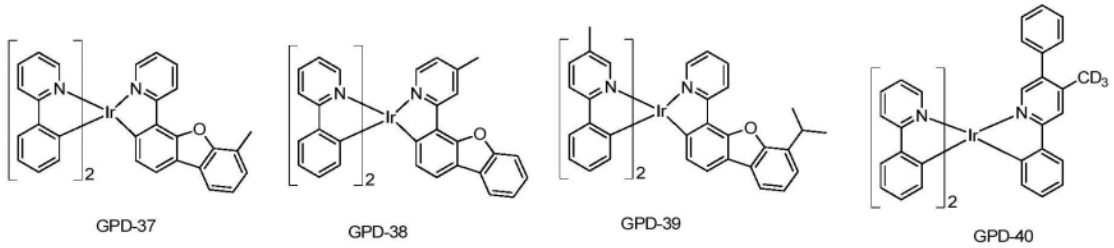
[0180] 在本发明的一方面,发光层采用磷光电致发光的技术。其发光层磷光掺杂剂可以选自、但不限于以下所罗列的GPD-1至GPD-47的一种或多种的组合。



[0181]



[0182]

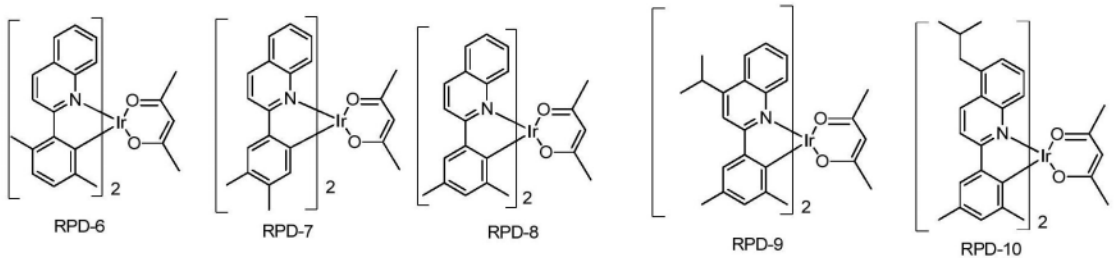


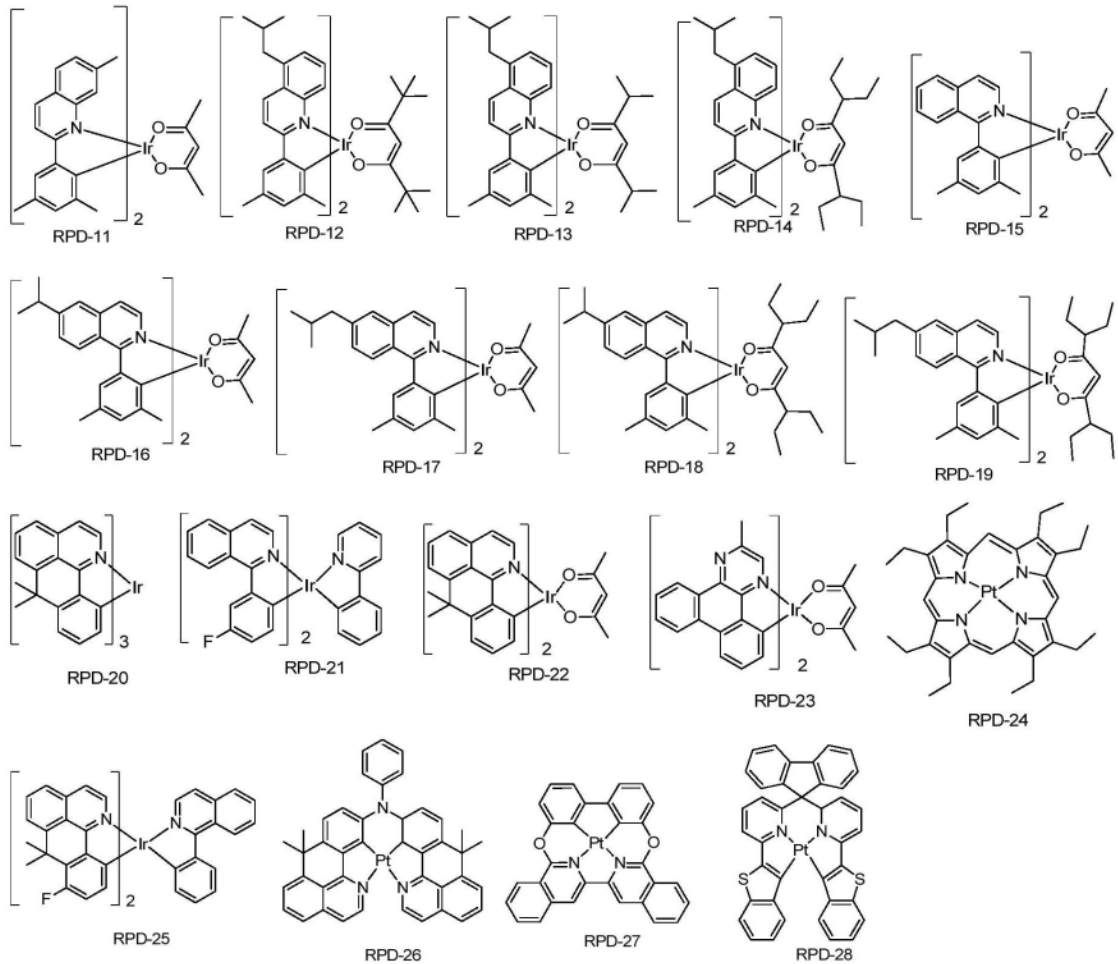
[0183] D表示氘。

[0184] 在本发明的一方面,发光层采用磷光电致发光的技术。其发光层磷光掺杂剂可以选自、但不限于以下所罗列的RPD-1至RPD-28的一种或多种的组合。



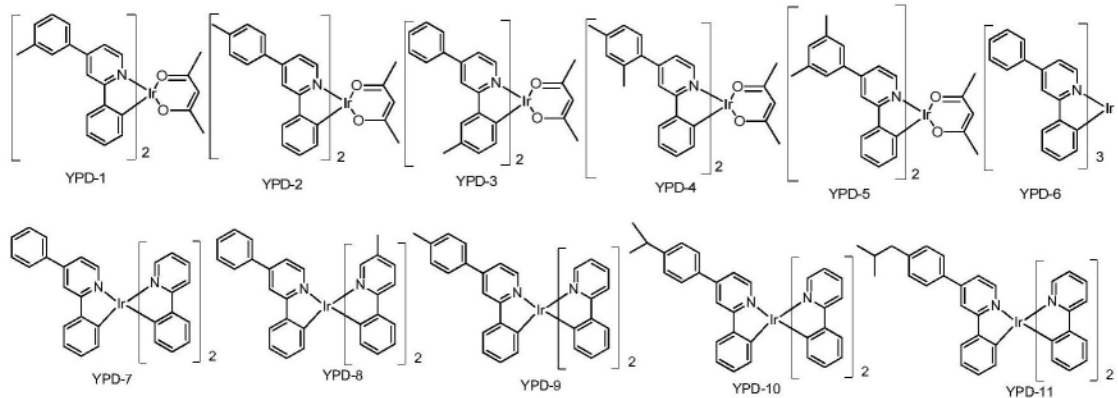
[0185]





[0186]

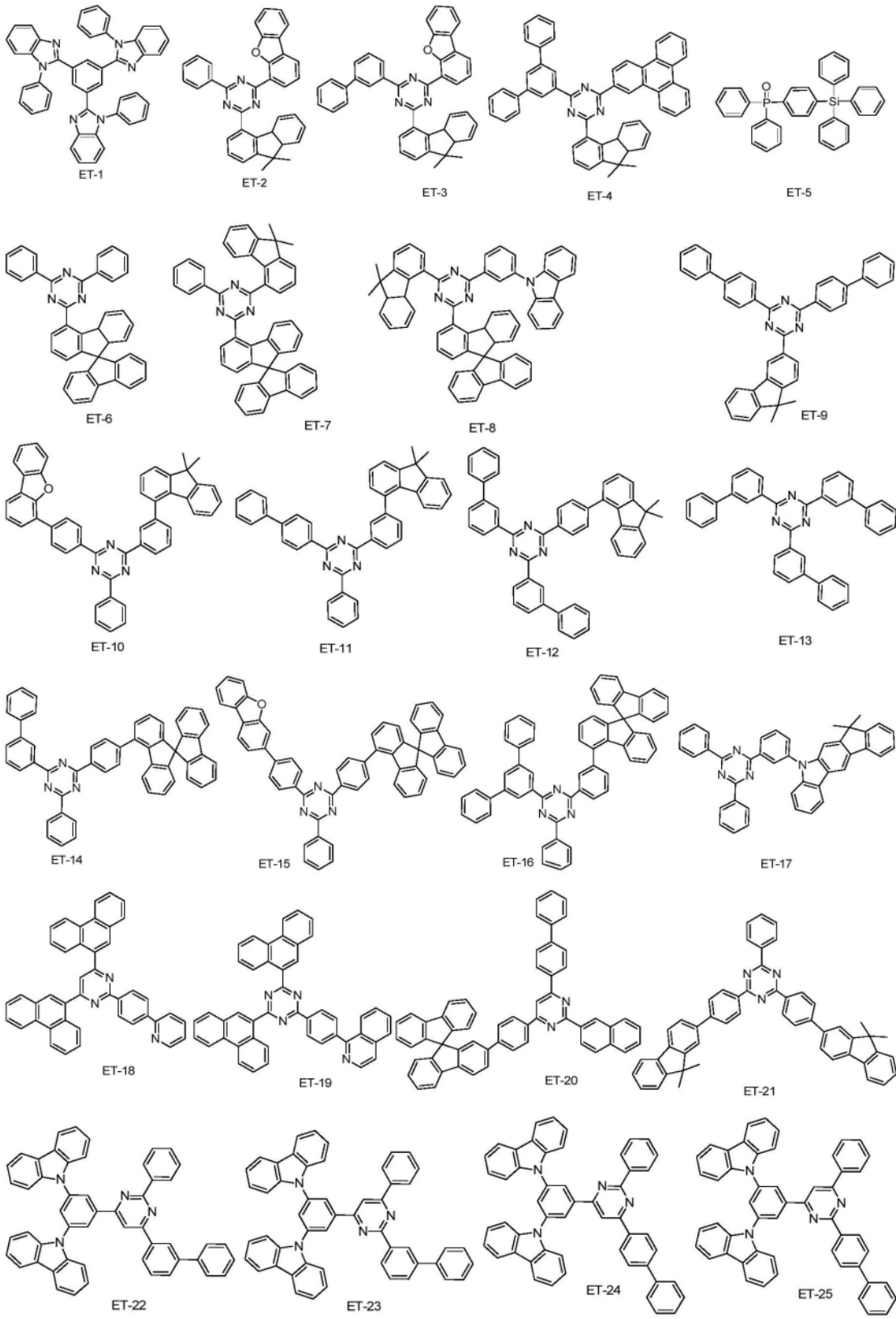
[0187] 在本发明的一方面,发光层采用磷光电致发光的技术。其发光层磷光掺杂剂可以选自、但不限于以下所罗列的YPD-1—YPD-11的一种或多种的组合。



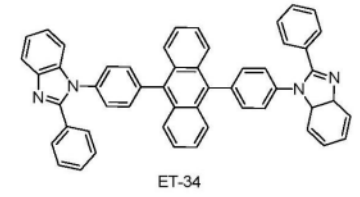
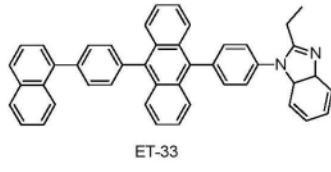
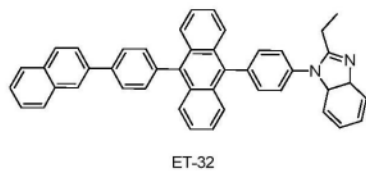
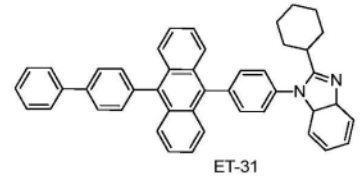
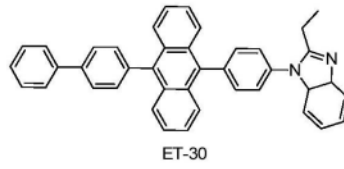
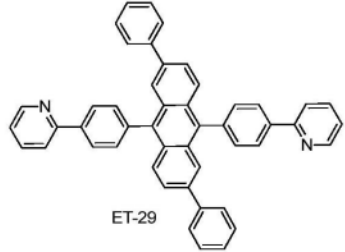
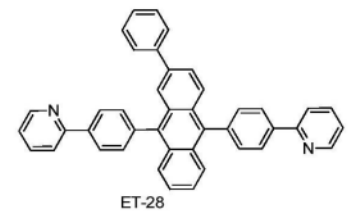
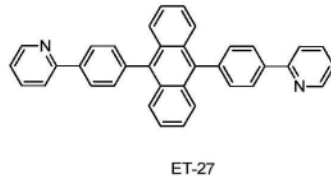
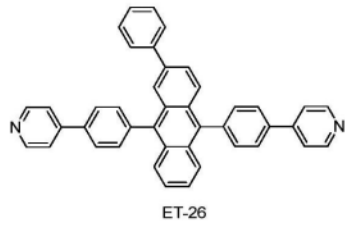
[0188]

[0189] OLED有机材料层还可以包括发光层与阴极之间的电子传输区。电子传输区可以为单层结构的电子传输层(ETL),包括只含有一种化合物的单层电子传输层和含有多种化合物的单层电子传输层。电子传输区也可以为包括电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)中的至少一层的多层结构。

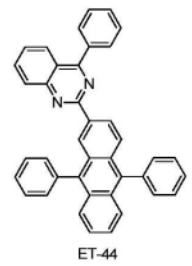
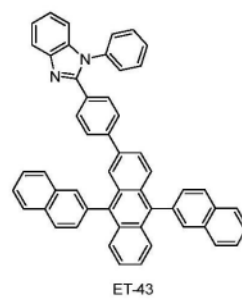
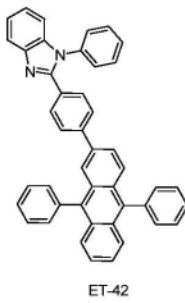
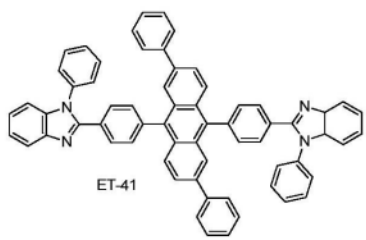
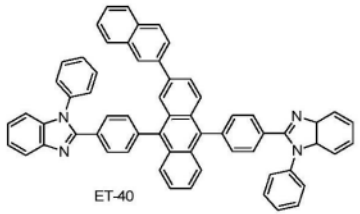
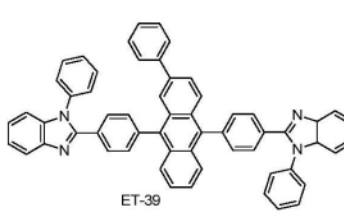
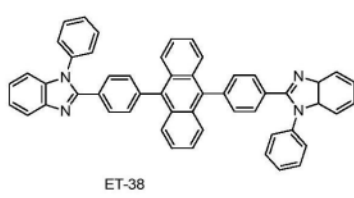
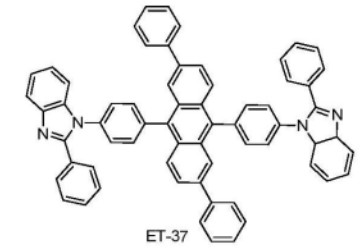
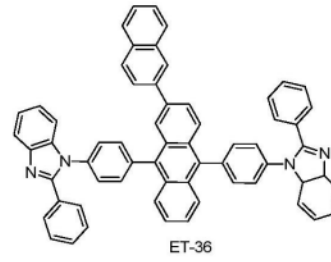
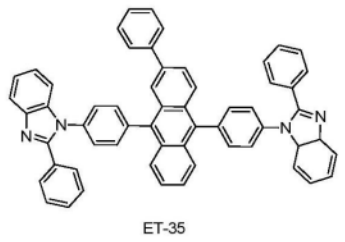
[0190] 本发明的一方面,电子传输层材料可以选自、但不限于以下所罗列的ET-1至ET-73的一种或多种的组合。

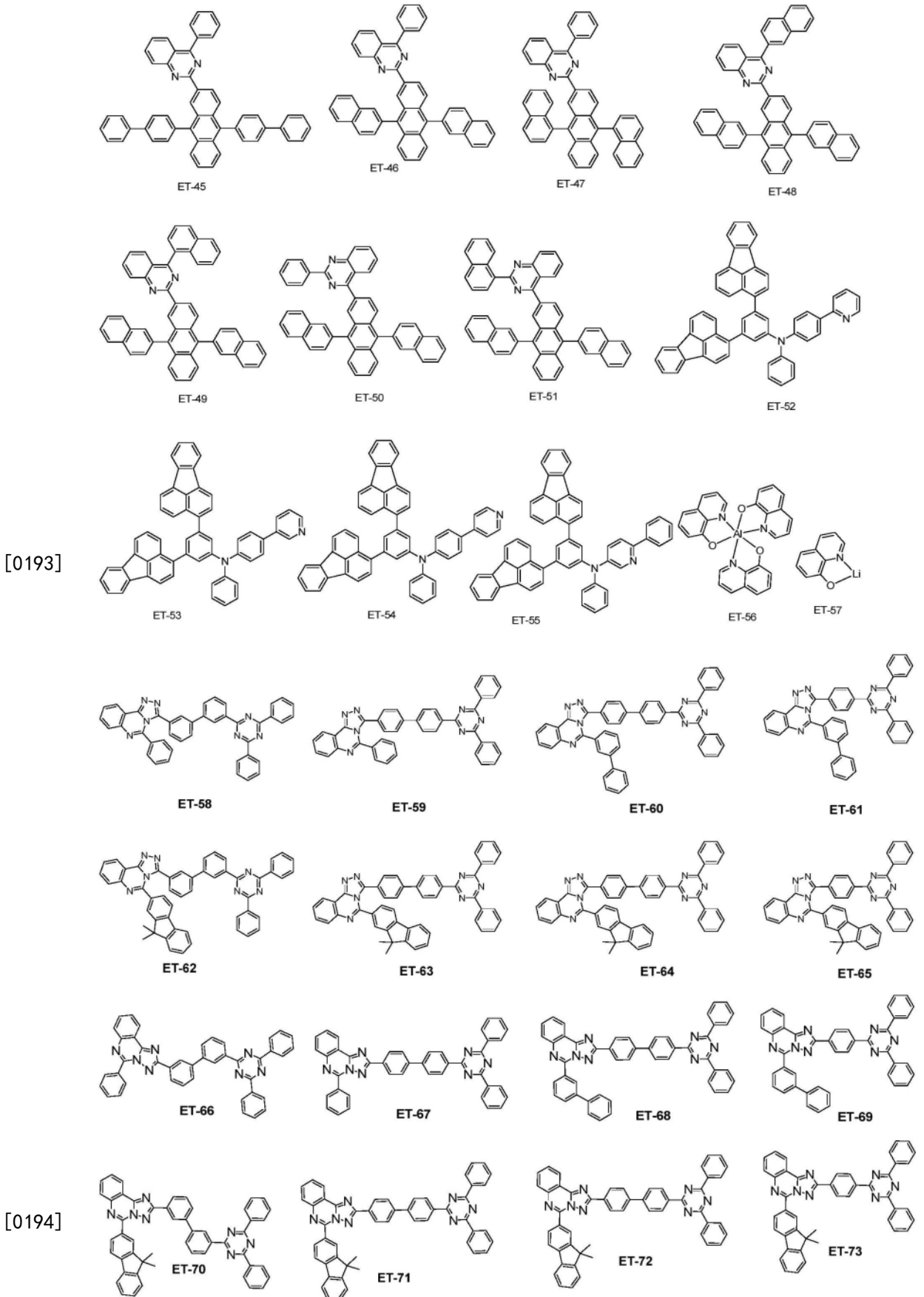


[0191]



[0192]





[0195] 器件中还可以包括位于电子传输层与阴极之间的电子注入层,电子注入层材料包

括但不限于以下罗列的一种或多种的组合。

[0196] LiQ、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、Cs₂CO₃、BaO、Na、Yb、Li或Ca。

[0197] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下：

[0198] 实施例1，本发明化合物用作空穴传输材料

[0199] 将涂布了ITO透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理，在去离子水中冲洗，在丙酮：乙醇混合溶剂中超声除油，在洁净环境下烘烤至完全除去水份，用紫外光和臭氧清洗，并用低能阳离子束轰击表面；

[0200] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内，抽真空至 $<1 \times 10^{-5}$ Pa，在上述阳极层膜上按先后顺序真空热蒸镀10nm的化合物C3：HI-3 (97/3, w/w) 混合物作为空穴注入层，60nm的化合物C3作为空穴传输层，5nm的化合物HT-48作为电子阻挡层；40nm的化合物PH-34：RPD-10 (100：3, w/w) 二元混合物作为发光层；5nm的ET-23作为空穴阻挡层，25nm的化合物ET-69：ET-57 (50/50, w/w) 混合物作为电子传输层，1nm的LiF作为电子注入层，150nm的金属铝作为阴极。所有有机层和LiF的蒸镀总速率控制在0.1nm/秒，金属电极的蒸镀速率控制在1nm/秒。

[0201] 对由上述过程制备的有机电致发光器件进行如下性能测定：

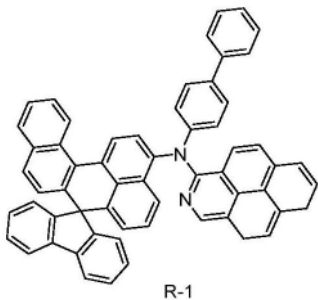
[0202] 在同样亮度下，使用数字源表及亮度计测定依上述方法制备得到的有机电致发光器件的驱动电压和电流效率。具体而言，以每秒0.1V的速率提升电压，测定当有机电致发光器件的亮度达到3000cd/m²时的电压即驱动电压，同时测出此时的电流密度；亮度与电流密度的比值即为电流效率。LT98的寿命测试如下：使用亮度计在10000cd/m²亮度下，保持恒定的电流，测量有机电致发光器件的亮度降为9800cd/m²的时间，单位为小时。

[0203] 实施例2-26将实施例1中的化合物C3替换为表1列出的本发明化合物；比较例1-4将化合物C3分别替换为表1中所示的对比化合物R-1、R-2、R-3、R-4。

[0204] 比较例化合物R-1至R-4如下：

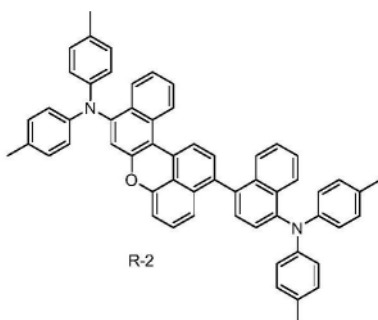
[0205] R-1: (CN111662188A)

[0206]

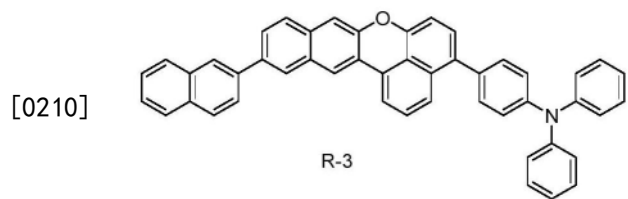


[0207] R-2: (CN101228250A)

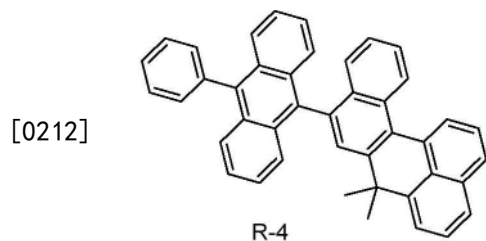
[0208]



[0209] R-3: (KR1020190118514A)



[0211] R-4: (KR1020170137976A)



[0213] 表5:本发明化合物与对比化合物作为空穴传输材料时所制备的器件性能比较。

[0214]

编号	空穴传输层材料	亮度 (cd/m ²)	电压 (V)	效率 (cd/A)	LT98 (h)
比较例 1	R-1	3000	4.80	13.5	15
比较例 2	R-2	3000	4.50	14.6	42
比较例 3	R-3	3000	5.50	12.0	30
比较例 4	R-4	3000	6.80	8.30	8
实施例 1	C3	3000	4.10	18.6	68

[0215]	实施例 2	C23	3000	4.15	21.6	55
	实施例 3	C33	3000	4.05	19.6	76
	实施例 4	C34	3000	4.20	18.5	73
	实施例 5	C54	3000	4.35	17.6	53
	实施例 6	C60	3000	3.90	17.0	82
	实施例 7	C83	3000	3.98	18.5	66
	实施例 8	C99	3000	4.00	19.0	75
	实施例 9	C102	3000	3.88	18.5	83
	实施例 10	C109	3000	4.00	16.8	69
	实施例 11	C122	3000	3.92	18.6	74
	实施例 12	C133	3000	4.01	19.3	78
	实施例 13	C137	3000	3.92	19.6	89
	实施例 14	C145	3000	4.10	18.7	66
	实施例 15	C169	3000	4.20	16.5	58
	实施例 16	C177	3000	4.25	18.7	75
	实施例 17	C183	3000	3.96	18.9	80
	实施例 18	C210	3000	3.88	17.0	86
	实施例 19	C221	3000	4.12	17.7	68
	实施例 20	C234	3000	4.00	16.6	60
	实施例 21	C258	3000	3.98	19.3	76
	实施例 22	C285	3000	3.88	19.6	68
	实施例 23	C302	3000	4.11	18.3	70
	实施例 24	C316	3000	3.86	18.6	80
	实施例 25	C325	3000	3.95	18.0	66
	实施例 26	C331	3000	3.90	18.8	78

[0216] 从表5的结果可以看到,本发明所述的化合物用于器件的空穴传输材料时,电流效率可以达到16.0cd/A以上,同时寿命大幅提高,电压降低,是性能良好的空穴传输材料。

[0217] 比较例1中的化合物R-1,其结构含有缺电子的稠杂芳香环类菲啶结构,对空穴载流子形成了陷阱,不利于空穴的传输,破坏了器件的载流子平衡,因而效率和寿命很短。比较例4中的化合物R-4的稠芳环结构对空穴载流子的传输迁移率比芳胺类结构要差非常多,所以严重影响了器件性能。

[0218] 相对于比较例2和比较例3,本发明的化合物也表现出明显的性能优势,这是该类的芳胺化合物载流子传输能力较强,有利于满足器件的电荷传输平衡,因而在电压,发光效率及器件寿命上都有了明显的提高。

[0219] 本发明化合物也可作为电子阻挡材料使用,完成了实施例27-实施例45,此时将实施例1中的化合物C3替换为HT49,将HT-48换为表6中所示的化合物。

[0220] 表6:本发明化合物与对比化合物作为电子阻挡材料时所制备的器件性能比较

编号	电子阻挡层材料	亮度(cd/m ²)	电压(V)	效率(cd/A)	LT98(h)	
[0221]	比较例 5	R-1	3000	4.15	12.2	28

[0222]

比较例 6	R-2	3000	4.22	14.0	38
比较例 7	R-3	3000	4.35	11.0	23
比较例 8	R-4	3000	6.35	7.6	12
实施例 27	C23	3000	4.01	22.5	63
实施例 28	C33	3000	3.90	18.0	76
实施例 29	C60	3000	3.86	17.6	90
实施例 30	C109	3000	4.05	17.9	82
实施例 31	C122	3000	3.96	18.8	76
实施例 32	C113	3000	3.83	19.5	80
实施例 33	C112	3000	3.96	19.0	76
实施例 34	C129	3000	3.80	18.9	70
实施例 35	C153	3000	4.10	17.8	63
实施例 36	C162	3000	3.95	16.6	80
实施例 37	C190	3000	4.06	17.6	75
实施例 38	C252	3000	3.94	18.6	68
实施例 39	C285	3000	3.92	18.0	76
实施例 40	C302	3000	4.03	17.7	80
实施例 41	C314	3000	4.15	16.5	65
实施例 42	C322	3000	4.10	20.8	76
实施例 43	C325	3000	3.95	18.3	77
实施例 44	C331	3000	3.80	16.6	83
实施例 45	C332	3000	3.89	17.5	72

[0223] 由表6可见,将本发明化合物做为电子阻挡层使用,相对于采用对比化合物所制备的器件,采用本发明化合物制备的有机电致发光器件在电压、发光效率及器件寿命上也有显著的提高。

[0224] 本发明的化合物通过式(1)为母核的芳胺类化合物,通过平面大共轭结构的引入,提高材料的HOMO能级,利于空穴的注入,从而降低了器件的工作电压;提高了载流子的传输能力,提升了器件的发光效率,延长了工作寿命。由此可见,本发明化合物是性能良好的空穴传输材料和电子阻挡材料。

[0225] 尽管结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。