



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107667102 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201580080400.0
 (22) 申请日 2015.11.25
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107667102 A
 (43) 申请公布日 2018.02.06
 (30) 优先权数据
 10-2015-0043263 2015.03.27 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.11.27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2015/012740 2015.11.25
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/159479 KO 2016.10.06
 (73) 专利权人 辛诺拉有限公司
 地址 德国布鲁赫萨尔沃市
 (72) 发明人 李七源 孔明宣 车在领

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
 代理人 孙昌浩 李盛泉

(51) Int.Cl.
 C07D 403/10 (2006.01)
 C07D 251/14 (2006.01)
 C07D 403/14 (2006.01)
 C07D 251/24 (2006.01)
 C07D 209/82 (2006.01)
 C07F 7/10 (2006.01)
 C07F 9/6558 (2006.01)
 C07D 471/04 (2006.01)
 C07D 495/04 (2006.01)
 H01L 51/00 (2006.01)
 C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 101087776 A, 2007.12.12
 WO 2014092083 A1, 2014.06.19

审查员 李士坤

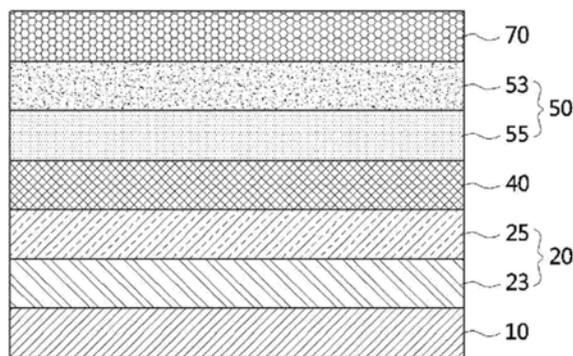
权利要求书4页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

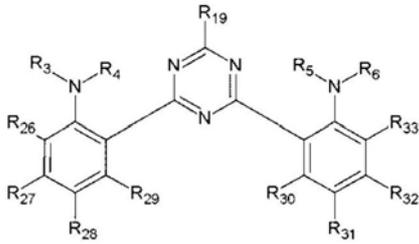
邻位取代热激活延迟荧光材料以及包括此的有机发光元件

(57) 摘要

本发明提供一种热激活延迟荧光材料。热激活延迟荧光材料具有供电子基 (Electron Donating Group) 与吸电子基 (Electron Withdrawing Group) 连接于苯, 且吸电子基相对于供电子基邻接 (邻位) 而连接的形状。

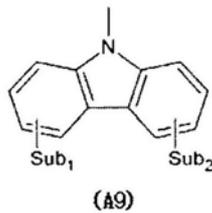


1. 一种发光材料,其特征在于,
用化学式3表示,
[化学式3]



其中,在所述化学式3中,

R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6 与附着有它们的氮组合在一起而形成被取代或未被取代的杂芳基,其中,化学式3中- NR_3R_4 和- NR_5R_6 彼此无关地是结构式A9,



其中,结构式A9中,

Sub_1 和 Sub_2 彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、未被取代的C1-C9的烷基、未被取代的C5-C30的环烷基、未被取代的C6-C30的芳基、未被取代的C6-C30的烷芳基、未被取代的C6-C30的芳烷基、未被取代的C3-C30的杂芳基、未被取代的C1-C9的烷氧基、未被取代的C6-C30的芳氧基、未被取代的硅烷基、未被取代的膦基、未被取代的膦氧基、未被取代的硫醇基、未被取代的亚砷基、或者未被取代的砷基,

其中,在所述化学式3中, R_{19} 是被取代或未被取代的C6的芳基或者- NR_aR_b ;

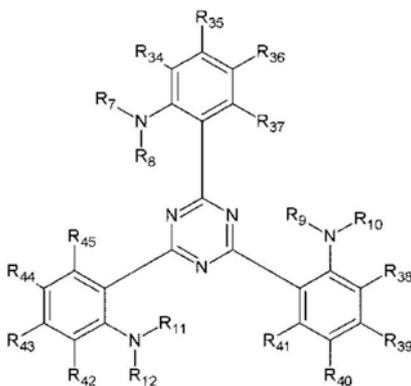
其中,所述 R_a 和 R_b 与附着有它们的氮组合在一起而形成被取代或未被取代的杂芳基;

R_{26} 至 R_{33} 彼此无关地是氢、重氢、卤素基、未被取代的C4-C6的芳基或者未被取代的C1-C3的烷基。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,

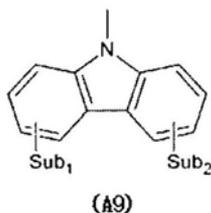
所述发光材料用化学式4表示:

[化学式4]



其中,在化学式4中:

R_7 和 R_8 、 R_9 和 R_{10} 以及 R_{11} 和 R_{12} 与附着有它们的氮组合在一起而形成被取代或未被取代的杂芳基,其中,化学式4中的 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_9R_{10}$ 和 $-NR_{11}R_{12}$ 彼此无关地是结构式A9:

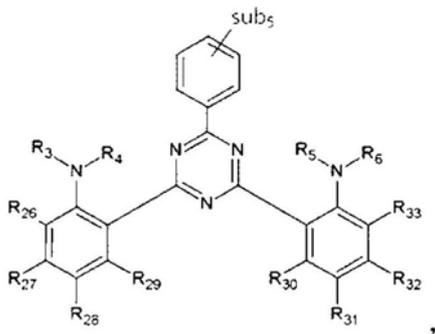


其中,在结构式A9中:

Sub_1 和 Sub_2 彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、未被取代的C1-C9的烷基、未被取代的C5-C30的环烷基、未被取代的C6-C30的芳基、未被取代的C6-C30的烷芳基、未被取代的C6-C30的芳烷基、未被取代的C3-C30的杂芳基、未被取代的C1-C9的烷氧基、未被取代的C6-C30的芳氧基、未被取代的硅烷基、未被取代的膦基、未被取代的膦氧基、未被取代的硫醇基、未被取代的亚砷基或者未被取代的砷基,并且

R_{34} 至 R_{45} 彼此无关地是氢、重氢、卤素基、被取代或未被取代的C4-C6的芳基或者被取代或未被取代的C1-C3的烷基。

3. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,
用所述化学式3表示的化合物用以下化学式6表示,
[化学式6]

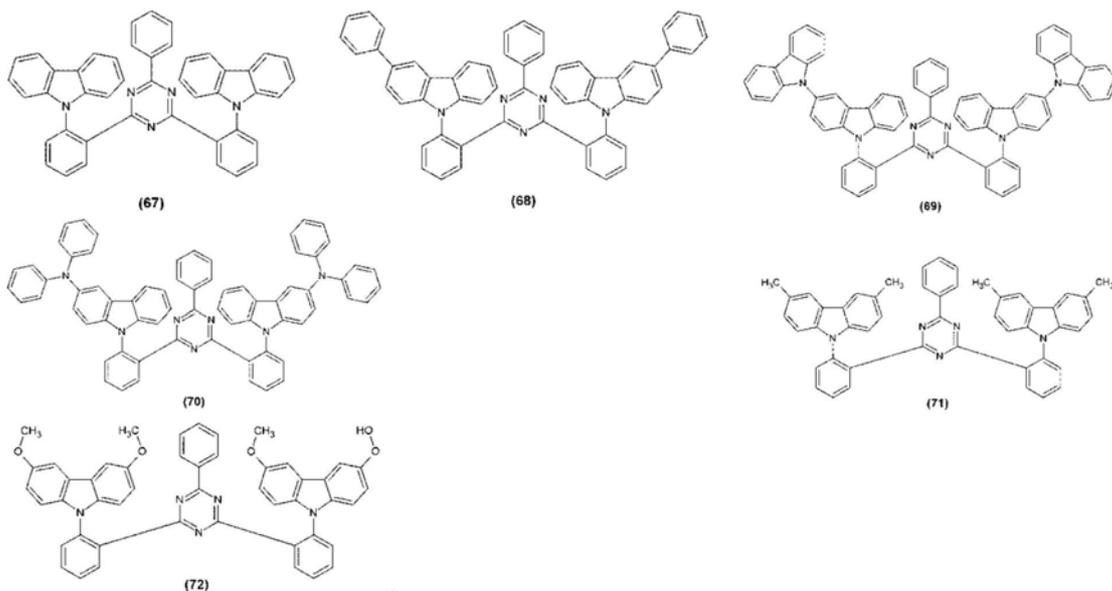


其中,在所述化学式6中, $-NR_3R_4$ 和 $-NR_5R_6$ 、 R_{26} 至 R_{29} 和 R_{30} 至 R_{33} 与在所述化学式3中所定义的内容相同,

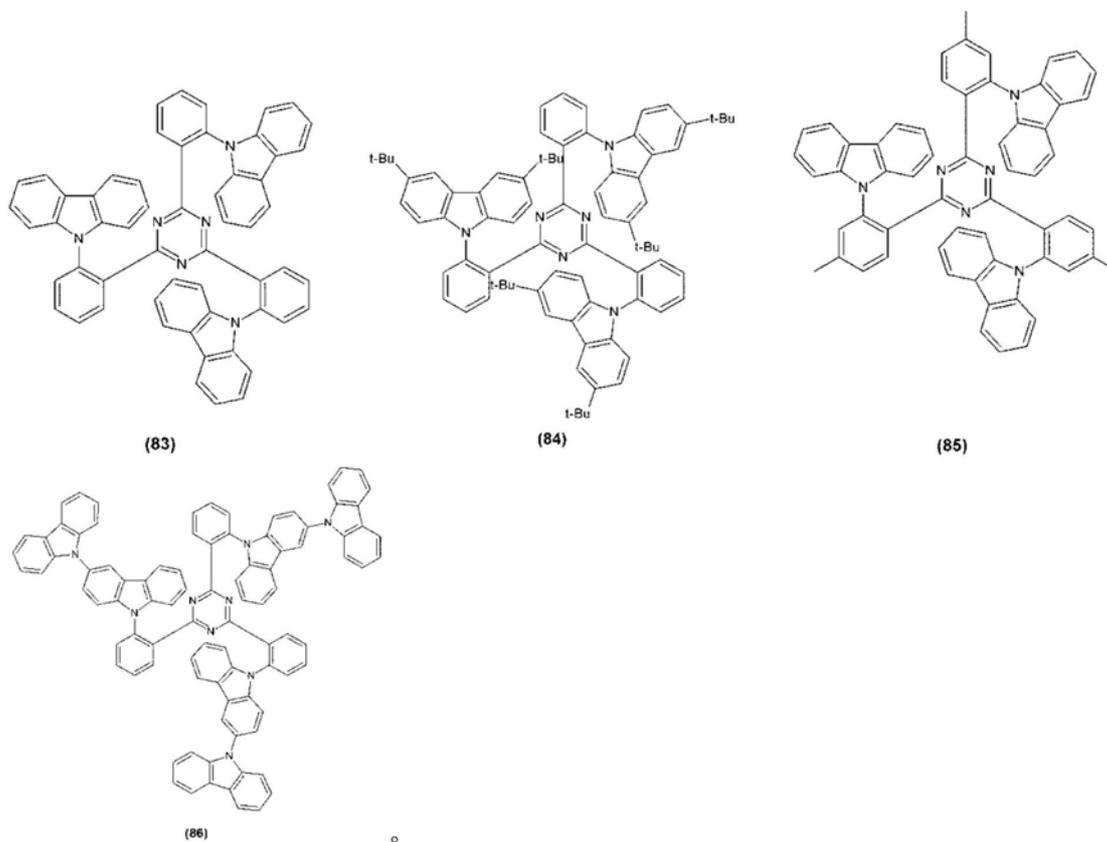
Sub_5 是氢、重氢、卤素基、氰基、未被取代的C1-C9的烷基、未被取代的C6-C30的芳基、未被取代的C3-C30的杂芳基、未被取代的C1-C9的烷氧基、 $-NR_eR_f$ 、未被取代的硅烷基、未被取代的膦基、未被取代的膦氧基、未被取代的硫醇基、未被取代的亚砷基、未被取代的砷基、未被取代的C5-C30的芳硫基、未被取代的C5-C30的芳氧基、未被取代的C5-C30的芳胺基、或者未被取代的C5-C30的芳烷基;

R_e 和 R_f 与附着有它们的氮组合在一起而形成位于相对于三嗪基的邻位处的被取代或未被取代的杂芳基。

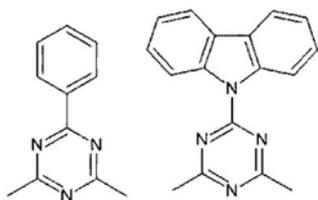
4. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,
用所述化学式3表示的发光材料是以下化合物67至72中的任意一种,



5. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,
用所述化学式3表示的发光材料是以下化合物83至86中的任意一种,



6. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,
在所述化学式3中,三嗪基是以下结构式B34和B48中的任意一种,



(B34)

(B48)

7. 根据权利要求1或3所述的发光材料,其特征在于, R_{26} 至 R_{33} 均是氢。
8. 根据权利要求2所述的发光材料,其特征在于, R_{34} 至 R_{45} 均是氢。
9. 一种有机发光二极管,包括依次层叠的阳极、空穴传导层、发光层、电子传导层、阴极,其特征在于,

所述空穴传导层、所述发光层和所述电子传导层中任意一个包括权利要求1所述的化合物。

10. 根据权利要求9所述的有机发光二极管,其特征在于,
 所述发光层包括主体物质与掺杂物质,
 所述掺杂物质包括权利要求1所述的化合物。
11. 根据权利要求10所述的有机发光二极管,其特征在于,
 所述掺杂物质是延迟荧光发光物质。

邻位取代热激活延迟荧光材料以及包括此的有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光二极管用化合物,更加具体地涉及一种作为有机发光二极管用化合物的热激活延迟荧光材料。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(organic light emitting device)是一种自发光型元件,不仅视角广、对比度出色,而且具有响应时间短、亮度、驱动电压以及响应速度等特性出色,且可多色化的优点。

[0003] 通常的有机发光二极管可以包括阳极和阴极以及夹设于所述阳极和阴极之间的有机层。所述有机层可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层等。在所述阳极和阴极之间施加电压时,从阳极注入的空穴经由空穴传输层移动至发光层,从阴极注入的电子经由电子传输层移动至发光层。如所述空穴和电子等载子在发光层区域再结合而生成激子(exiton),该激子变为基态的同时生成光。

[0004] 通常,在驱动有机发光二极管时生成的激子(exiton),以单重态为25%、三重态为75%的概率生成,对于荧光发光材料而言,光仅通过单重态的25%的激子而生成,因此内量子效率停留在最大25%的水平。为了改善这种特性而使用能够利用三重态能量的铱或者铂络合物,且保留出色的量子效率特性被广为人知。但是,这种材料的价格较高,尤其是,由于蓝色发光材料的不稳定性,其应用受到限制。

[0005] 为了解决这种问题,最近在研发一种热激活延迟荧光有机材料。这种热激活延迟荧光有机材料的激子的单重态与三重态的差异为0.3eV以下,在这种情况下,通过相当于常温或者元件驱动温度的热量而使三重态向单重态转移,理论上认为能够表现出100%的量子效率。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 但是,目前研发出的热激活延迟荧光有机材料的实际量子效率与理论上的量子效率的差异非常大,因此依然需要进行改善,这一点是众所周知的。

[0008] 本发明所要解决的课题在于提供如下的热激活延迟荧光材料以及包括该荧光材料的有机发光元件,其由于能够更加有效地从三重态转移至单重态,因此能够改善实际量子效率。

[0009] 技术方案

[0010] 为了完成所述课题,本发明的一方面提供一种热激活延迟荧光材料。热激活延迟荧光材料具有供电子基(Electron Donating Group)与吸电子基(Electron Withdrawing Group)连接于苯,且吸电子基与供电子基邻接(邻位)而连接的形状。

[0011] 技术效果

[0012] 根据本发明的实施例,在苯环的邻位导入供电子基与吸电子基的化合物,随着单

重态能量与三重态能量的差异的减少,通过常温或者元件工作温度中的热量,使三重态激发态通过反向系间窜越(reverse intersystem crossing,RISC)能够较容易地向单重态激发态转移,因此能够表现出延迟荧光。

附图说明

[0013] 图1是示出根据本发明的一实施例的有机发光二极管的剖面图。

[0014] 图2示出对于根据合成例1制造的化合物1、比较化合物2和比较化合物3的分子轨道函数分布。

具体实施方式

[0015] 以下,为了更加具体地说明本发明,参照附图对根据本发明的优选实施例进行更加详细的说明。但是,本发明并不限于在这里说明的实施例,也可以被具体化为其他形式。在整个说明书中,同一附图符号表示同一构成要素。

[0016] 在本说明书中,“烷基”在没有其他限定的情况下,表示脂肪族烃基。烷基可以是不包括任何双键或者三键的“饱和烷(saturated alkyl)基”。或者,烷基也可以是包括至少一个双键或者三键的“不饱和烷(unsaturated alkyl)基”。不管是饱和还是不饱和,烷基可以是支链型、直链型或环型。烷基可以是C1至C30的烷基。更加具体地说,烷基也可以是C1至C10的烷基或者C1至C6的烷基。例如,C1至C4的烷基可以选自自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基组成的群中。

[0017] 在本说明书中,“芳基”在没有其他限定的情况下,表示由单环芳香族化合物或者融合芳香族环组成的多环芳香族化合物,是包括杂芳基的概念。

[0018] 在本说明书中,“杂芳基”在没有其他限定的情况下,表示在至少一个环内含有1个以上选自N、O、S、Se和P组成的群中的杂原子而剩余组成是碳的由单环芳香族化合物或者融合芳香族环组成的多环芳香族化合物。

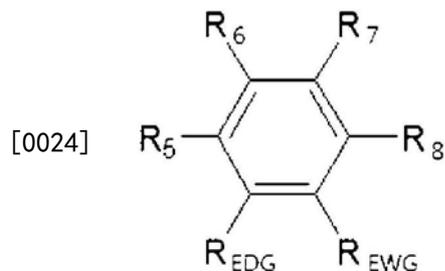
[0019] 在本说明书中,“卤素基”在没有其他限定的情况下,是表示7族元素,例如,F、Cl、Br或者I的概念。作为一例,卤素基可以是F。

[0020] 并且,在本说明书中,在记载为“Cx-Cy”的情况下,应被解释为一同记载了包括相当于在碳原子数x与碳原子数y之间的所有整数的数的碳原子数的情况。

[0021] 热激活延迟荧光材料

[0022] 以下化学式1表示根据本发明的一实施例的化合物。

[0023] [化学式1]



[0025] 在所述化学式1中,

[0026] R_{EDG}是供电子基(Electron Donating Group),

[0027] R_{EWG} 是吸电子基 (Electron Withdrawing Group),

[0028] R_5 至 R_8 可以彼此无关地是氢原子、重氢、被取代或未被取代的 C1-C9 的烷基、被取代或未被取代的 C5-C30 的环烷基、被取代或未被取代的 C6-C30 的芳基、被取代或未被取代的 C6-C30 的烷芳基 (alkylaryl group)、被取代或未被取代的 C6-C30 的芳烷基 (aralkyl group)、被取代或未被取代的 C3-C30 的杂芳基、被取代或未被取代的芳氧基、被取代或未被取代的芳胺基、被取代或未被取代的融合的芳胺基、被取代或未被取代的膦基或者膦氧基、被取代或未被取代的硫醇基、被取代或未被取代的亚砷基或者砷基 (sulfone group)。

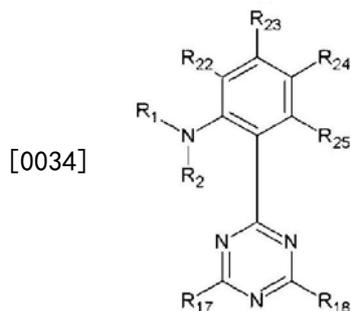
[0029] 所述供电子基可以是被取代或未被取代的胺基, 吸电子基可以是被取代或未被取代的三嗪基。

[0030] 用所述化学式 1 表示的化合物可以是发光材料。具体地说, 可以是表示热激活延迟荧光的热激活延迟荧光材料。更加具体地说, 可以作为有机发光元件的发光掺杂物使用。但是, 并不限于此, 也可使用于有机发光元件内的任意层, 并且, 也可以作为发光层内的主体物质而使用。

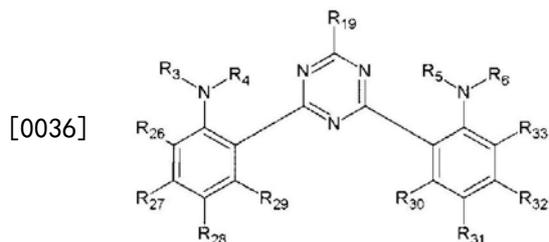
[0031] 如上所述, 用化学式 1 表示的化合物是在苯基结合有供电子基与吸电子基, 且吸电子基相对于供电子基邻接 (邻位) 而连接的形状。如上所述, 在苯基的邻位导入供电子基与吸电子基, 并通过立体位阻效应而能够调整最高占有分子轨道 (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) 与最低未占分子轨道 (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 的重叠, 且能够缩小单重态能量 (singlet energy, S_1) 与三重态能量 (triplet energy, T_1) 的差异。具体地说, 通过使在苯环的邻位导入供电子基与吸电子基的化合物的单重态能量与三重态能量的差异最小化 (0.3eV 以下), 而通过热量 (常温或者元件工作温度) 使三重态激发态通过反向系间窜而能够较容易地向单重态激发态转移, 因此能够变实现延迟荧光。

[0032] 用所述化学式 1 表示的化合物的具体的示例可以用以下化学式 2 至 4 中的任意一种表示。

[0033] [化学式 2]

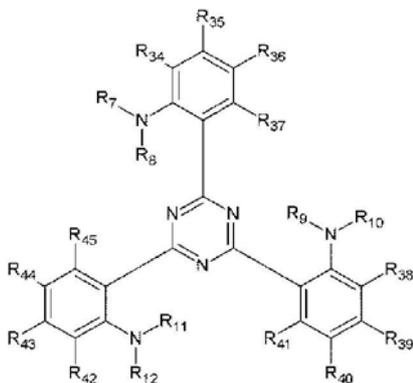


[0035] [化学式 3]



[0037] [化学式 4]

[0038]

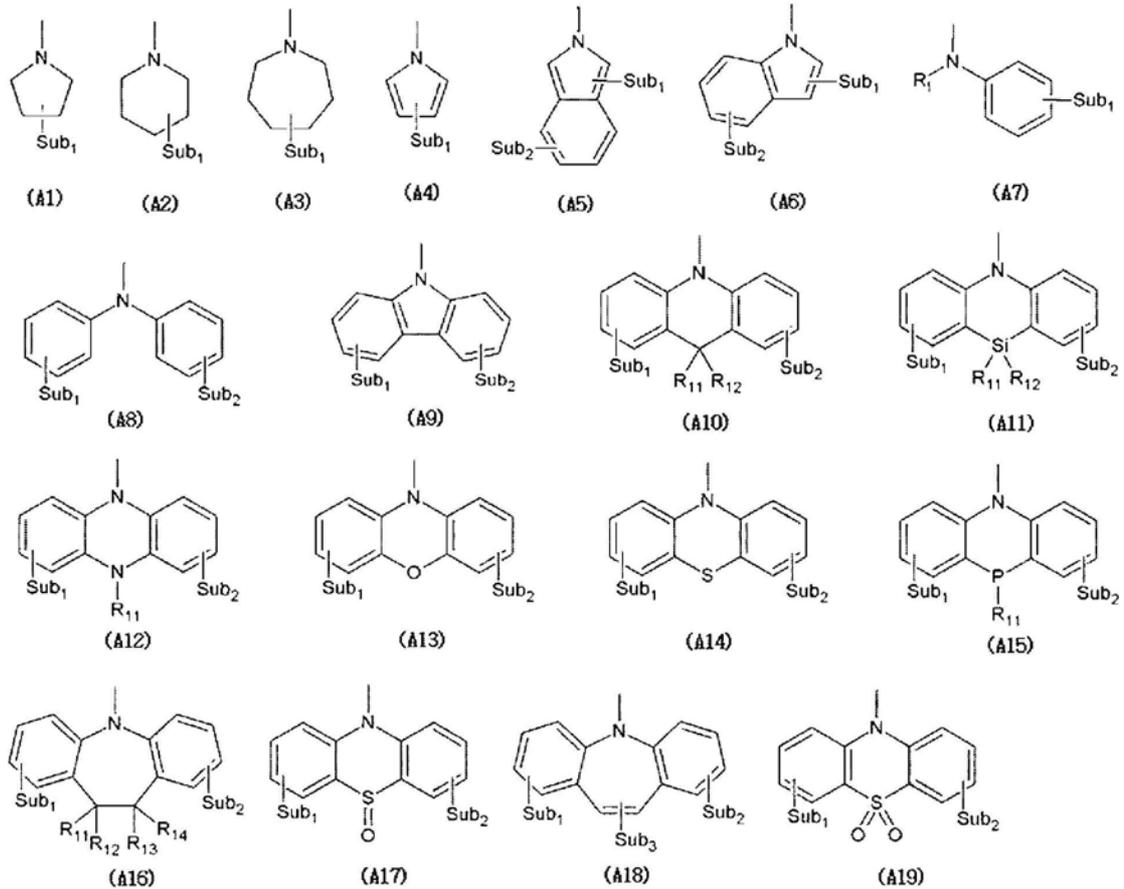


[0039] 在所述化学式2至4中, R_1 至 R_{12} 彼此无关地是被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、或者被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基; R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_7 和 R_8 、 R_9 和 R_{10} 或者 R_{11} 和 R_{12} 选择性地 (optionally) 与它们所附着的氮组合在一起而能够形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。

[0040] 在所述化学式2至4中, R_{17} 至 R_{19} 是通过碳、氮、氧、硅、硫磺或者磷而连接于三嗪基的功能基, 可以彼此无关地是氰基、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基、被取代或未被取代的C1-C30的烷氧基、被取代或未被取代的C3-C30的芳氧基、C1-C9的烷基硅烷基、或者被取代或未被取代的 $-NR_aR_b$ 。所述 R_a 和 R_b 可以彼此无关地是氢、重氢、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、或者被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基。 R_a 和 R_b 选择性地 (optionally) 与它们所附着的氮组合在一起而能够形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。

[0041] R_{22} 至 R_{45} 的每一个可以与在所述化学式1中所定义的 R_5 至 R_8 中的任意一种相同, 具体地说, R_{22} 至 R_{45} 可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、被取代或未被取代的C4-C6的芳基、或者被取代或未被取代的C1-C3的烷基。此时, 被取代的C1-C3的烷基可以是卤化的C1-C3的烷基, 所述卤素基可以是F。

[0042] 所述化学式1中的供电子基或者所述化学式2至化学式4中的 $-NR_1R_2$ 、 $-NR_3R_4$ 、 $-NR_5R_6$ 、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_9R_{10}$ 和 $-NR_{11}R_{12}$ 可以彼此无关地是以下结构式A1至A19中的任意一种, 作为一例, 可以是A6、A8、A9或者A10。



[0044] 在所述结构式A1至A19中，

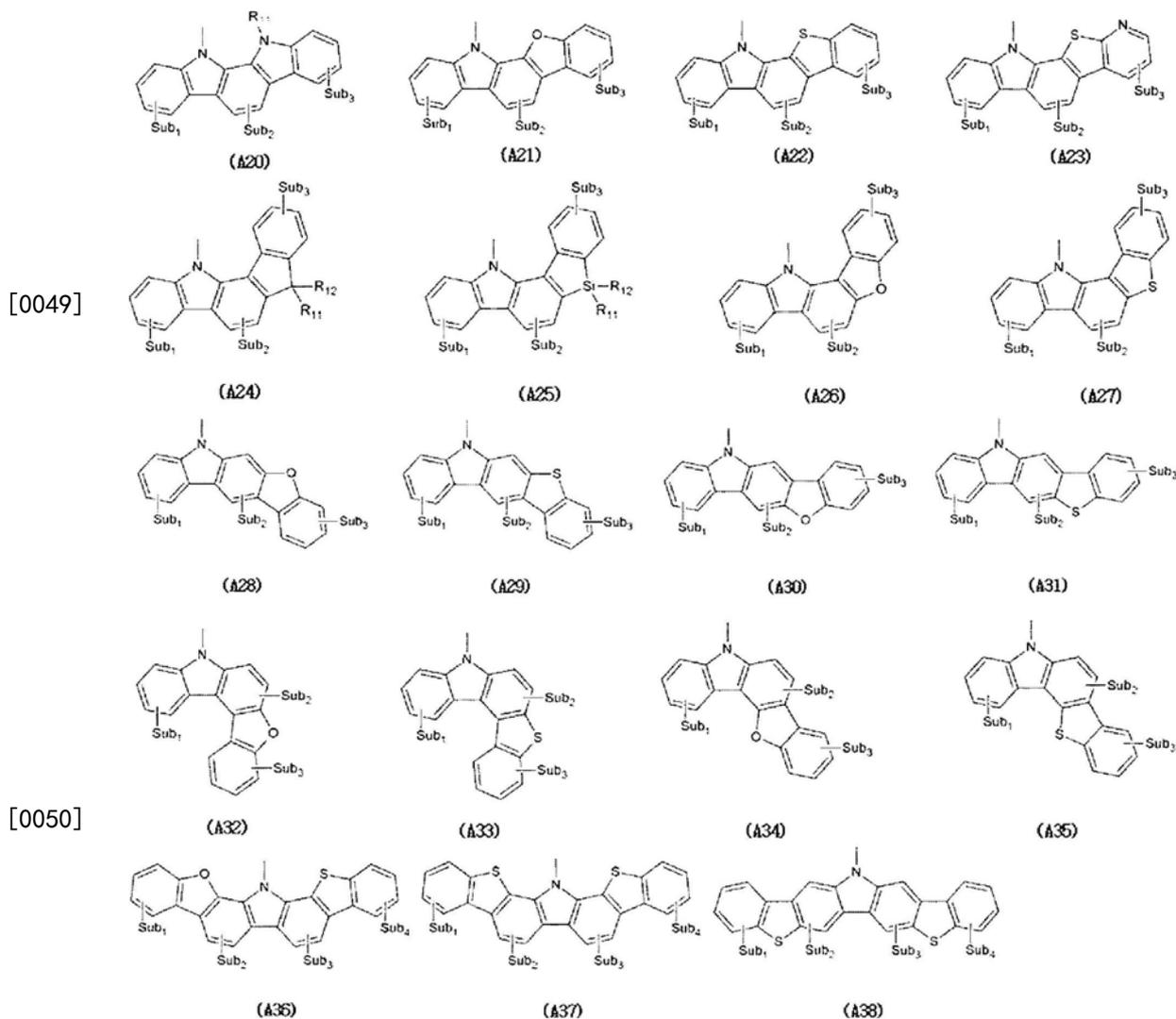
[0045] R_1 与所述化学式2中的 R_1 相同，

[0046] R_{11} 至 R_{14} 彼此无关地是氢、重氢、被取代或未被取代的C1-C2的烷基、或者被取代或未被取代的C6-C30的芳基，

[0047] Sub_1 至 Sub_2 可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基、被取代或未被取代的C1-C9的烷氧基、被取代或未被取代的 $-NR_cR_d$ 、被取代或未被取代的硅烷基、被取代或未被取代的膦基、被取代或未被取代的膦氧基、被取代或未被取代的硫醇基、被取代或未被取代的亚砷基、被取代或未被取代的砷基、被取代或未被取代的C5-C30的芳基硅烷基、被取代或未被取代的C5-C30的芳硫基、被取代或未被取代的C5-C30的芳氧基、被取代或未被取代的C5-C30的芳胺基、或者被取代或未被取代的C5-C30的芳烷基。所述 R_c 和 R_d 可以彼此无关地是被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基或者被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基。 R_c 和 R_d 选择性地(optionally)与它们所附着的氮组合在一起而能够形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。并且， Sub_1 至 Sub_2 彼此无关地且选择性地(optionally)融合(fused)于结合有它们的主体而能够形成被取代或未被取代的环基或者被取代或未被取代的芳基。尤其是，在 Sub_1 至 Sub_2 中的至少任意一种是被取代或未被取代的C5-C30的芳基硅烷基、被取代或未被取代的C5-C30的芳硫基、被取代或未被取代的C5-C30的芳氧基、被取代或未被取代的C5-C30的芳胺基、或者被取代或未被取代的C5-C30的芳

烷基时,包含于其中的芳基可以融合(fused)于主体而形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。

[0048] 所述化学式1中的供电子基或者所述化学式2至化学式4中的 $-NR_1R_2$ 、 $-NR_3R_4$ 、 $-NR_5R_6$ 、 $-NR_7R_8$ 、 $-NR_9R_{10}$ 和 $-NR_{11}R_{12}$ 可以彼此无关地是以下结构式A20至A38中的任意一种。尤其是,所述结构式A9也可以是以下结构式A20至A38中的任意一种。



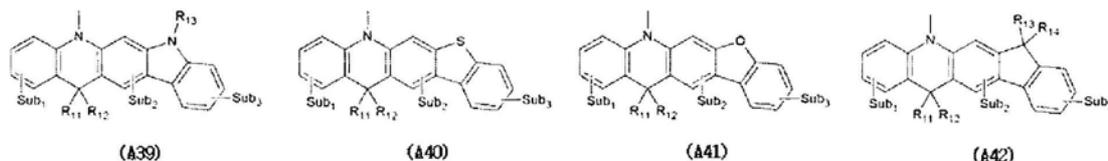
[0051] 在所述结构式A20至A38中,

[0052] R_{11} 和 R_{12} 彼此无关地是氢、重氢、被取代或未被取代的C1-C2的烷基、或者被取代或未被取代的C6-C30的芳基,

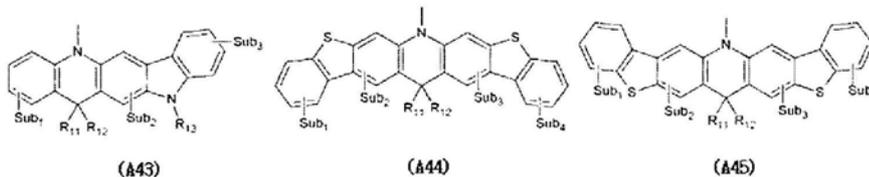
[0053] Sub_1 至 Sub_4 可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基、被取代或未被取代的C1-C9的烷氧基、被取代或未被取代的C6-C30的芳氧基、被取代或未被取代的硅烷基、被取代或未被取代的膦基、被取代或未被取代的膦氧基、被取代或未被取代的硫醇基、被取代或未被取代的亚砷基、或者被取代或未被取代的砷基。

[0054] 所述化学式1中的供电子基或者所述化学式2至化学式4中的 $-NR_1R_2$ 、 $-NR_3R_4$ 、-

NR_5R_6 、 $-\text{NR}_7\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ 和 $-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$ 可以彼此无关地是以下结构式A39至A45中的任意一种。尤其是,所述结构式A10也可以是以下结构式A39至A45中的任意一种。



[0055]

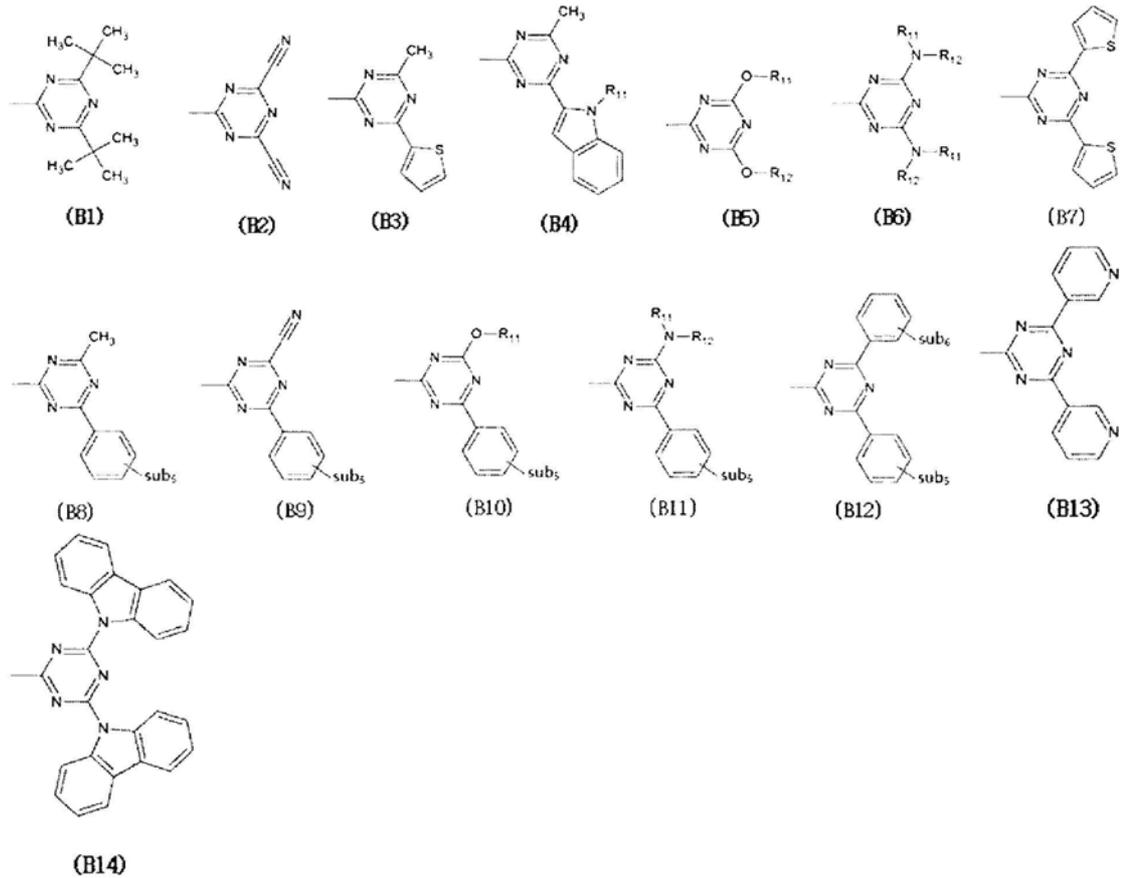


[0056] 在所述结构式A39至A45中,

[0057] R_{11} 至 R_{14} 彼此无关地是氢、重氢、被取代或未被取代的C1-C2的烷基、或者被取代或未被取代的C6-C30的芳基,

[0058] Sub_1 至 Sub_4 可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基、被取代或未被取代的C1-C9的烷氧基、被取代或未被取代的C6-C30的芳氧基、被取代或未被取代的硅烷基、被取代或未被取代的磷基、被取代或未被取代的磷氧基、被取代或未被取代的硫醇基、被取代或未被取代的亚砷基、或者被取代或未被取代的砷基。

[0059] 所述化学式1中的吸电子基或者所述化学式2中的三嗪基的示例可以与以下结构式B1至B14相同。



[0061] 在所述结构式B1至B14中，

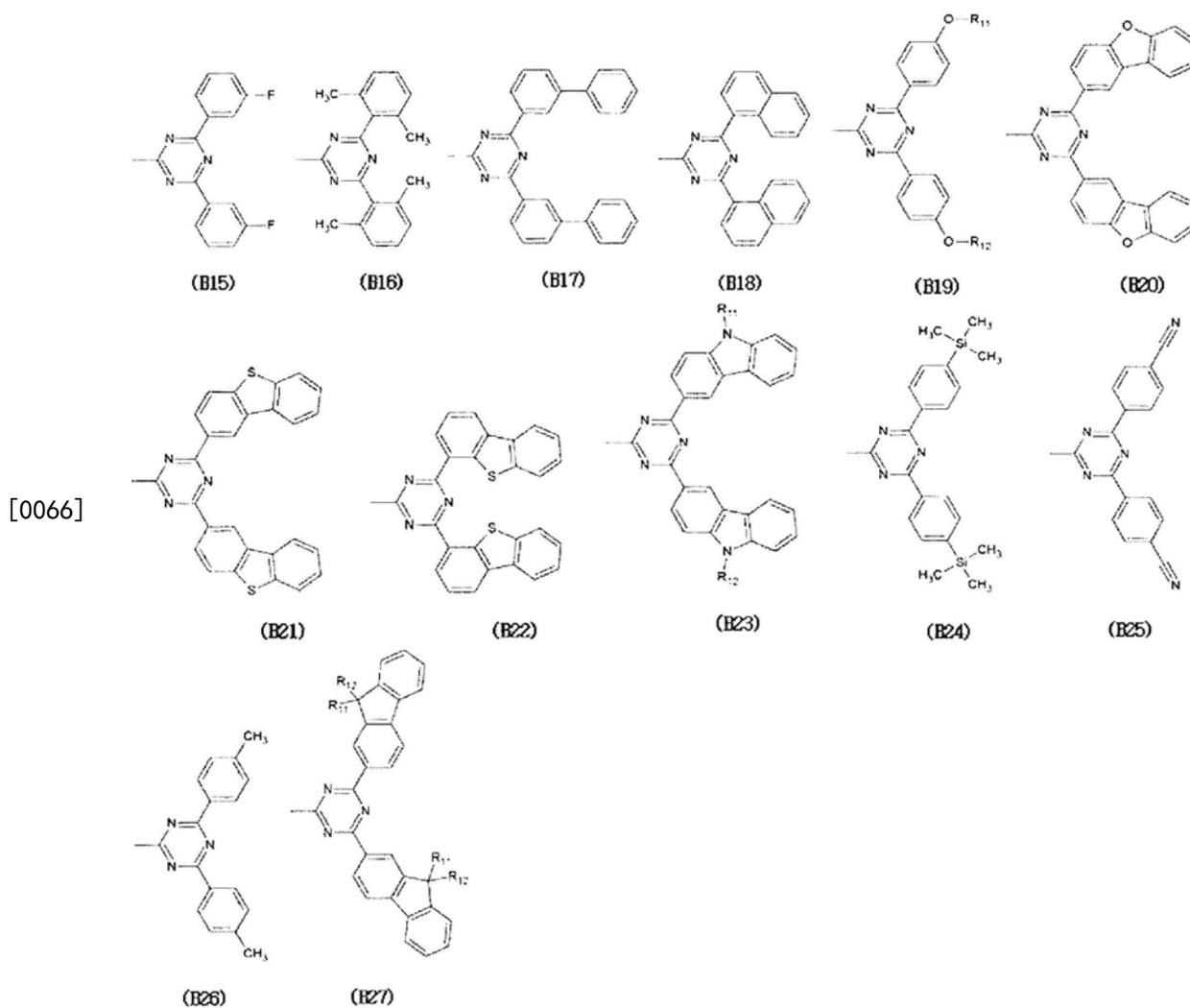
[0062] R_{11} 和 R_{12} 可以彼此无关地是氢、重氢、或者被取代或未被取代的C1-C2的烷基，

[0063] Sub_5 和 Sub_6 可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、氰基、被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基、被取代或未被取代的C1-C9的烷氧基、被取代或未被取代的 $-NR_eR_f$ 、被取代或未被取代的甲硅烷基、被取代或未被取代的磷基、被取代或未被取代的磷氧基、被取代或未被取代的硫醇基、被取代或未被取代的亚砷基、被取代或未被取代的砷基、被取代或未被取代的C5-C30的芳硫基、被取代或未被取代的C5-C30的芳氧基、被取代或未被取代的C5-C30的芳胺基、或者被取代或未被取代的C5-C30的芳烷基。另外， Sub_5 和 Sub_6 选择性地 (optionally) 且彼此无关地融合 (fused) 于结合有它们的主体而能够形成被取代或未被取代的环基或者被取代或未被取代的芳基。尤其是，当 Sub_5 或者 Sub_6 是被取代或未被取代的C5-C30的芳硫基、被取代或未被取代的C5-C30的芳氧基、被取代或未被取代的C5-C30的芳胺基、或者被取代或未被取代的C5-C30的芳烷基时，包含于其中的芳基融合 (fused) 于主体而能够形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。

[0064] 所述 R_e 和 R_f 彼此无关地是被取代或未被取代的C1-C9的烷基、被取代或未被取代的C5-C30的环烷基、被取代或未被取代的C6-C30的芳基、被取代或未被取代的C6-C30的烷芳基、被取代或未被取代的C6-C30的芳烷基、或者被取代或未被取代的C3-C30的杂芳基；所述 R_e 和 R_f 选择性地 (optionally) 与附着有它们的氮组合在一起而能够形成被取代或未被取代的杂环基或者被取代或未被取代的杂芳基。

[0065] 所述化学式1中的吸电子基或者所述化学式2中在 R_{17} 和 R_{18} 取代的三嗪基的示例可

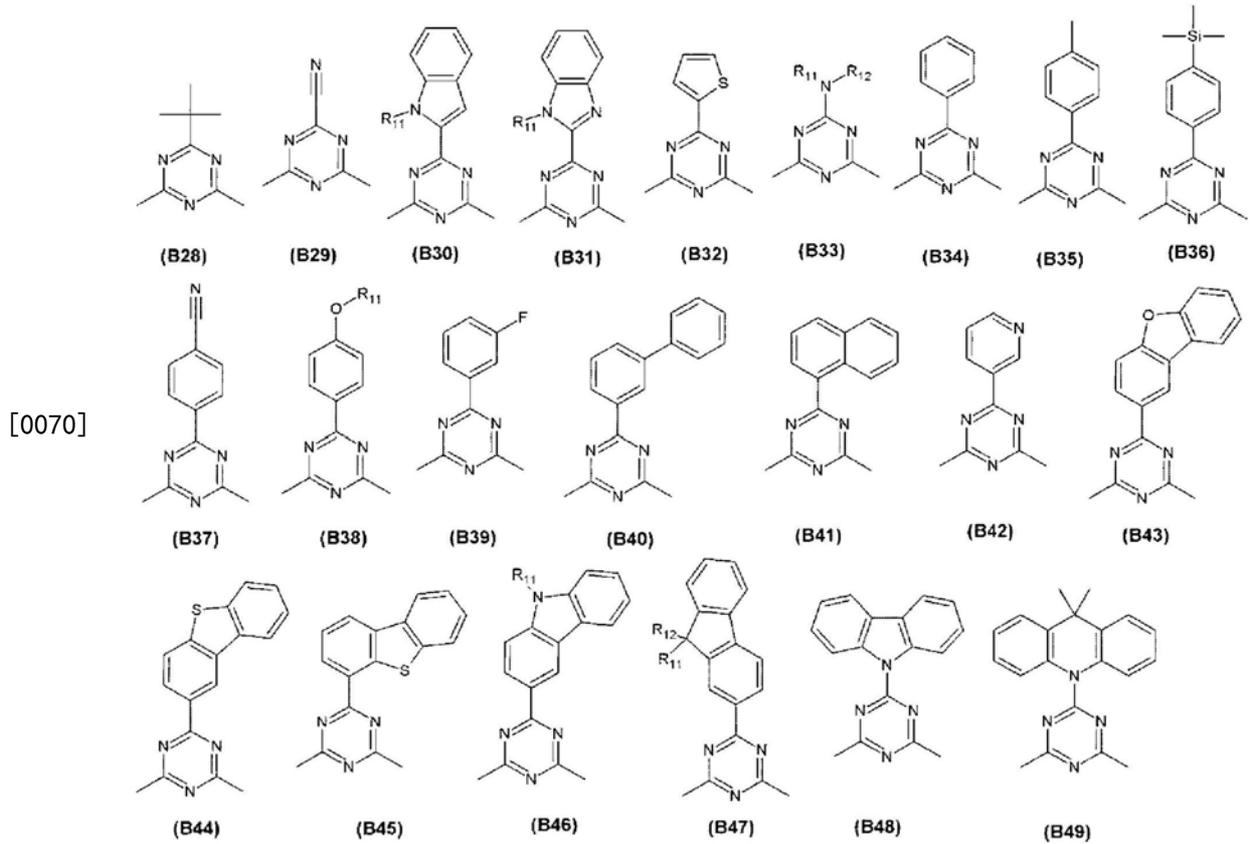
以与以下结构式B15至B27相同。尤其是,所述结构式B12也可以是以下结构式B15至B27中的任意一种。



[0067] 在所述结构式B15至B27中,

[0068] R_{11} 和 R_{12} 可以彼此无关地是氢、重氢、或者被取代或未被取代的C1-C2的烷基,

[0069] 在所述化学式3中在 R_{19} 取代的三嗪基的示例可以与以下结构式B28至B49相同。

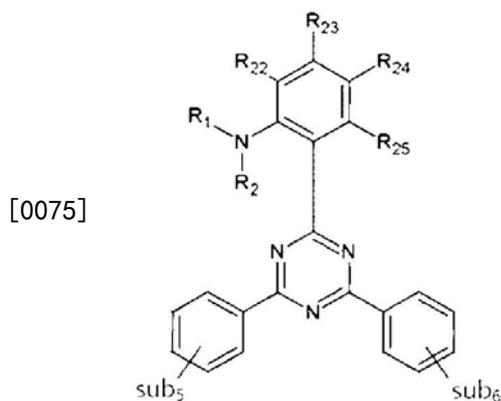


[0071] 在所述结构式B28至B49中，

[0072] R_{11} 和 R_{12} 可以彼此无关地是氢、重氢、或者被取代或未被取代的C1-C2的烷基。

[0073] 用所述化学式2表示的化合物的具体的例可以是以下化学式5，用所述化学式3表示的化合物的具体的例可以是以下化学式6。

[0074] [化学式5]



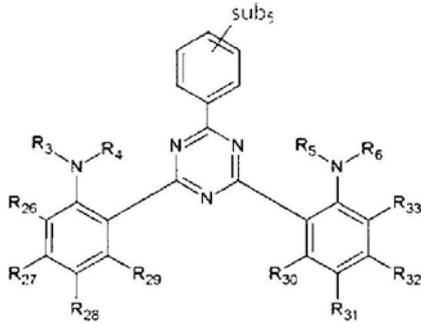
[0076] 在所述化学式5中， R_1 、 R_2 和 R_{22} 至 R_{25} 与在所述化学式2中定义内容的相同，具体地说，所述 $-NR_1R_2$ 是所述结构式A1至A45中的任意一种，作为一例，可以是A6、A8、A9或者A10。

[0077] 在所述化学式5中， Sub_5 和 Sub_6 可以与在所述结构式B12中所定义的内容相同。作为一例， Sub_5 与 Sub_6 中的至少任意一种可以是 $-NR_eR_f$ 。具体地说，当 Sub_5 与 Sub_6 中仅任意一种是 $-NR_eR_f$ 且该 $-NR_eR_f$ 相对于三嗪基位于邻位时，化学式5的化合物可以与用以下化学式6表示的化合物相同，当 Sub_5 与 Sub_6 均为 $-NR_eR_f$ 且该两个 $-NR_eR_f$ 相对于三嗪基均位于邻位时，化学式5的化合物可以与用化学式4表示的化合物相同。

[0078] 作为一例,在所述化学式5中,三嗪基的示例可以与所述结构式B12或者B15至B27中的任意一种相同。

[0079] [化学式6]

[0080]



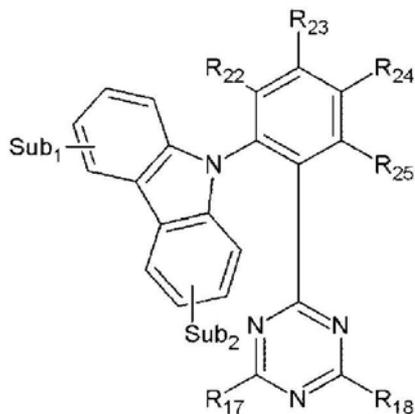
[0081] 在所述化学式6中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_{26} 至 R_{29} 和 R_{30} 至 R_{33} 与在所述化学式3中所定义的内容相同。具体地说,所述 NR_3R_4 和 NR_5R_6 可以彼此无关地是所述结构式A1至A45中的任意一种,作为一例,可以是A6、A8、A9或者A10。

[0082] 在所述化学式6中, Sub_5 与在所述结构式B11中所定义的内容相同。作为一例,在所述化学式6中,三嗪基的示例可以与所述结构式B34至B47中的任意一种相同。

[0083] 用所述化学式2表示的化合物的具体的例可以用以下化学式7至10中的任意一种表示。

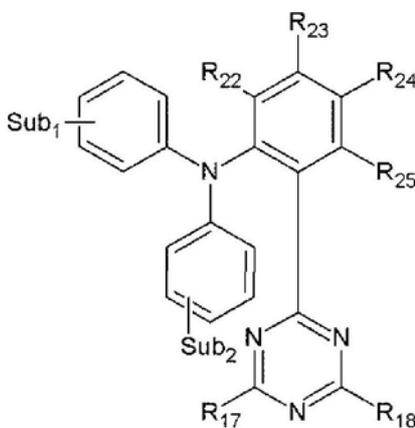
[0084] [化学式7]

[0085]



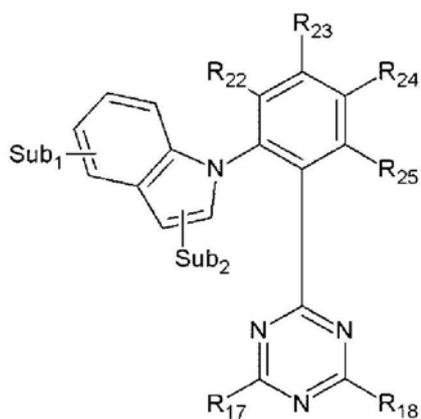
[0086] [化学式8]

[0087]



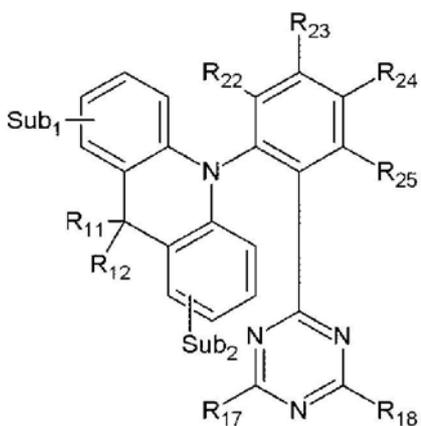
[0088] [化学式9]

[0089]



[0090] [化学式10]

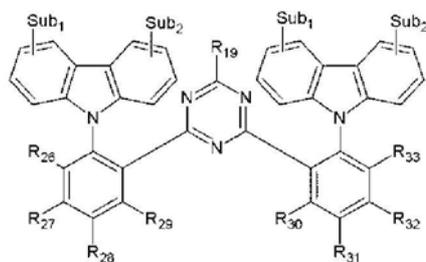
[0091]



[0092] 用所述化学式3表示的化合物的具体的例可以用以下化学式11表示。

[0093] [化学式11]

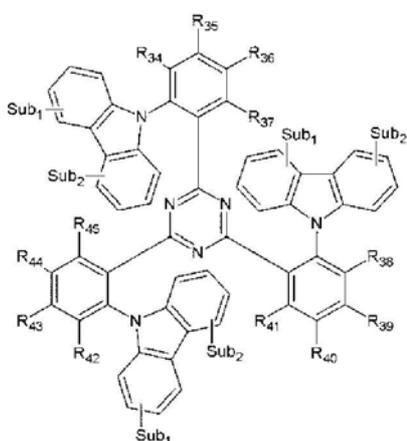
[0094]



[0095] 用所述化学式4表示的化合物的具体的例可以用以下化学式12表示。

[0096] [化学式12]

[0097]



[0098] 所述化学式7、11和12中的Sub₁和Sub₂可以与在所述结构式A9中所定义的内容相同。作为一例,包括所述化学式7、11和12中的Sub₁和Sub₂的咪唑基也可以是所述结构式A20至A38中的任意一种。所述化学式8中的Sub₁和Sub₂可以与在所述结构式A8中所定义的内容相同。所述化学式9中的Sub₁和Sub₂可以与在所述结构式A6中所定义的内容相同。所述化学式10中的Sub₁和Sub₂可以与在所述结构式A10中所定义的内容相同。作为一例,包括所述化学式10中的Sub₁和Sub₂的吡啶(acridane)基也可以是所述结构式939至A45中的任意一种。

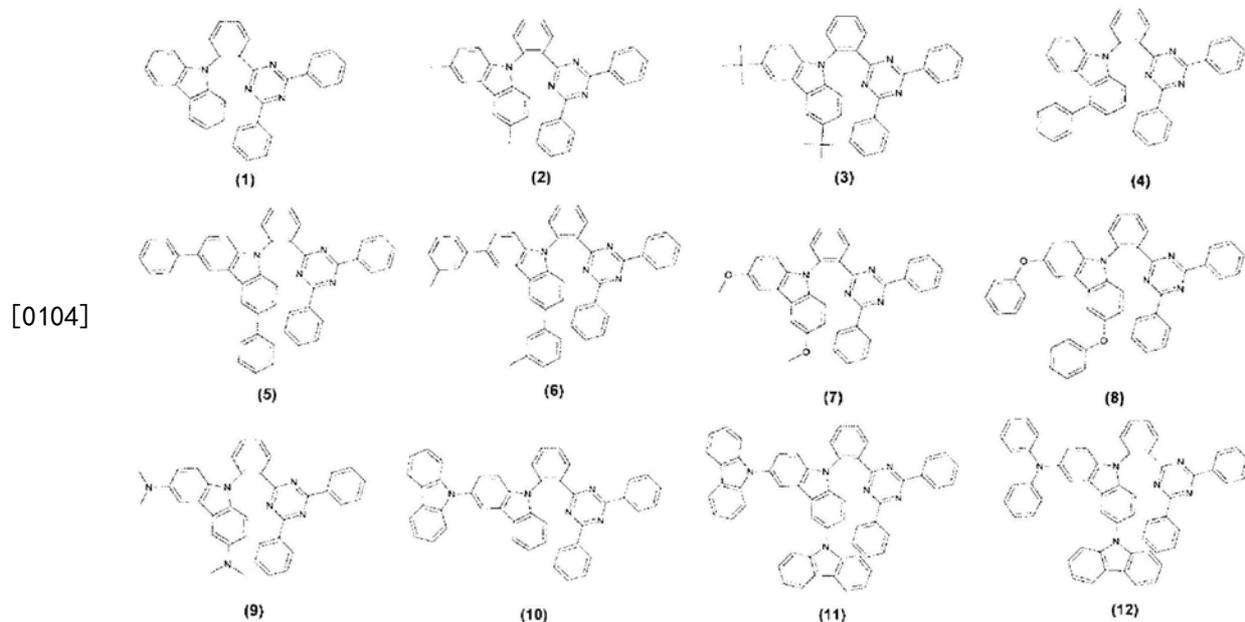
[0099] 在所述化学式7至10中,R₁₇和R₁₈可以与在所述化学式2中所定义的内容相同。作为一例,包括R₁₇至R₁₈的三嗪基可以是所述结构式B1至B27中的任意一种。尤其是,包括R₁₇至R₁₈的三嗪基可以是所述结构式B12,具体地说,也可以是所述结构式B15至B27中的任意一种。在所述化学式11中,R₁₉可以与在所述化学式3中所定义的内容相同。作为另一例,包括R₁₉的三嗪基可以是所述结构式B28至B49中的任意一种。

[0100] 在所述化学式7至12中,R₂₂至R₄₅的每一个可以与在所述化学式1中所定义的R₅至R₈中的任意一种相同,具体地说,R₂₂至R₄₅可以彼此无关地是氢、重氢、卤素基、被取代或未被取代的C4-C6的芳基、或者被取代或未被取代的C1-C3的烷基。此时,被取代的C1-C3的烷基可以是被卤代化的C1-C3的烷基,所述卤素基可以是F。

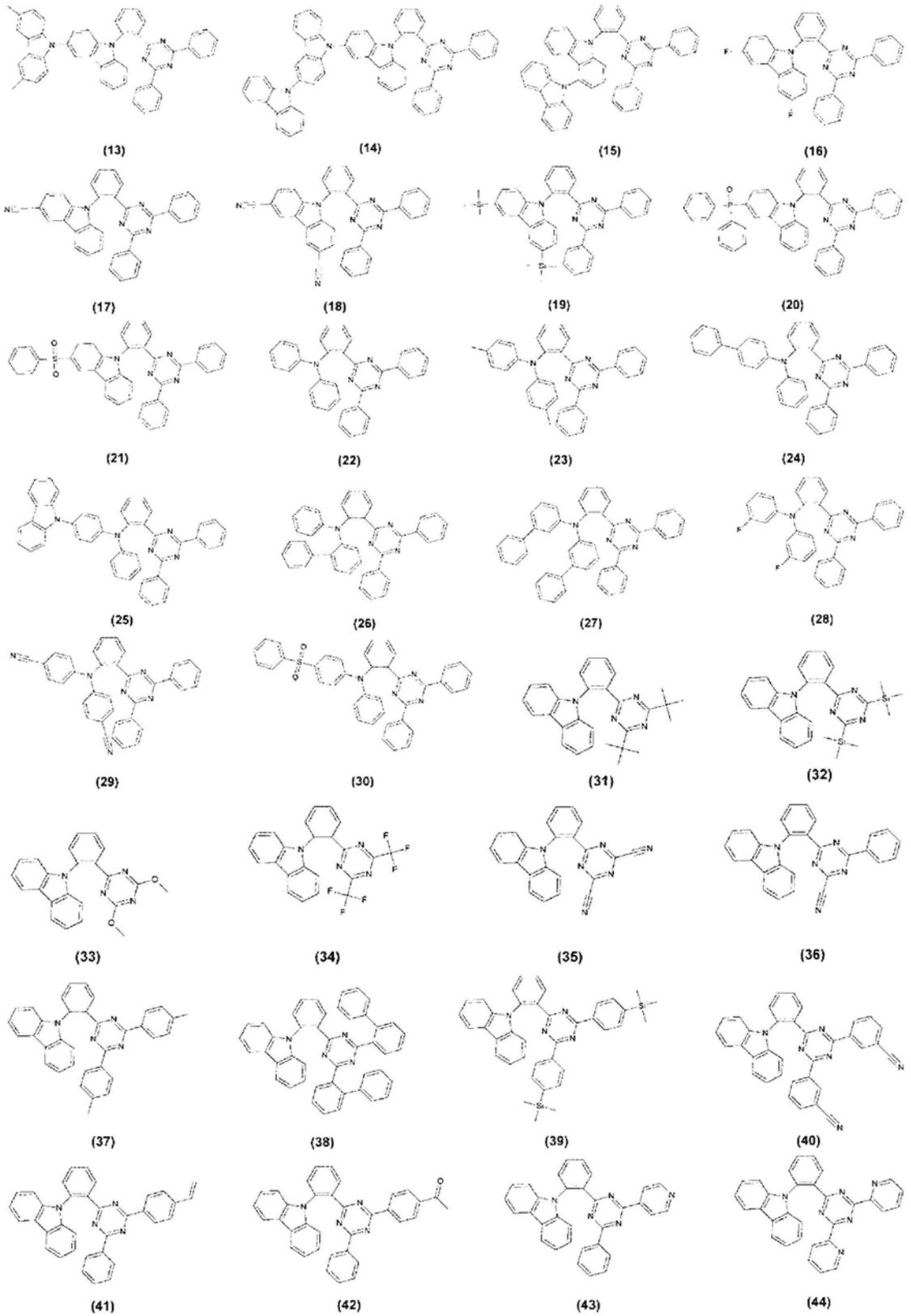
[0101] 在所述化学式10中,R₁₁和R₁₂可以彼此无关地是氢、重氢、或者被取代或未被取代的C1-C2的烷基。

[0102] 经确认,这种热激活延迟荧光材料通过适当地组合供电子基与吸电子基的导入而能够实现红、绿、蓝色的发光颜色,且能够使单重态能量与三重态能量降低至0.3eV以下。

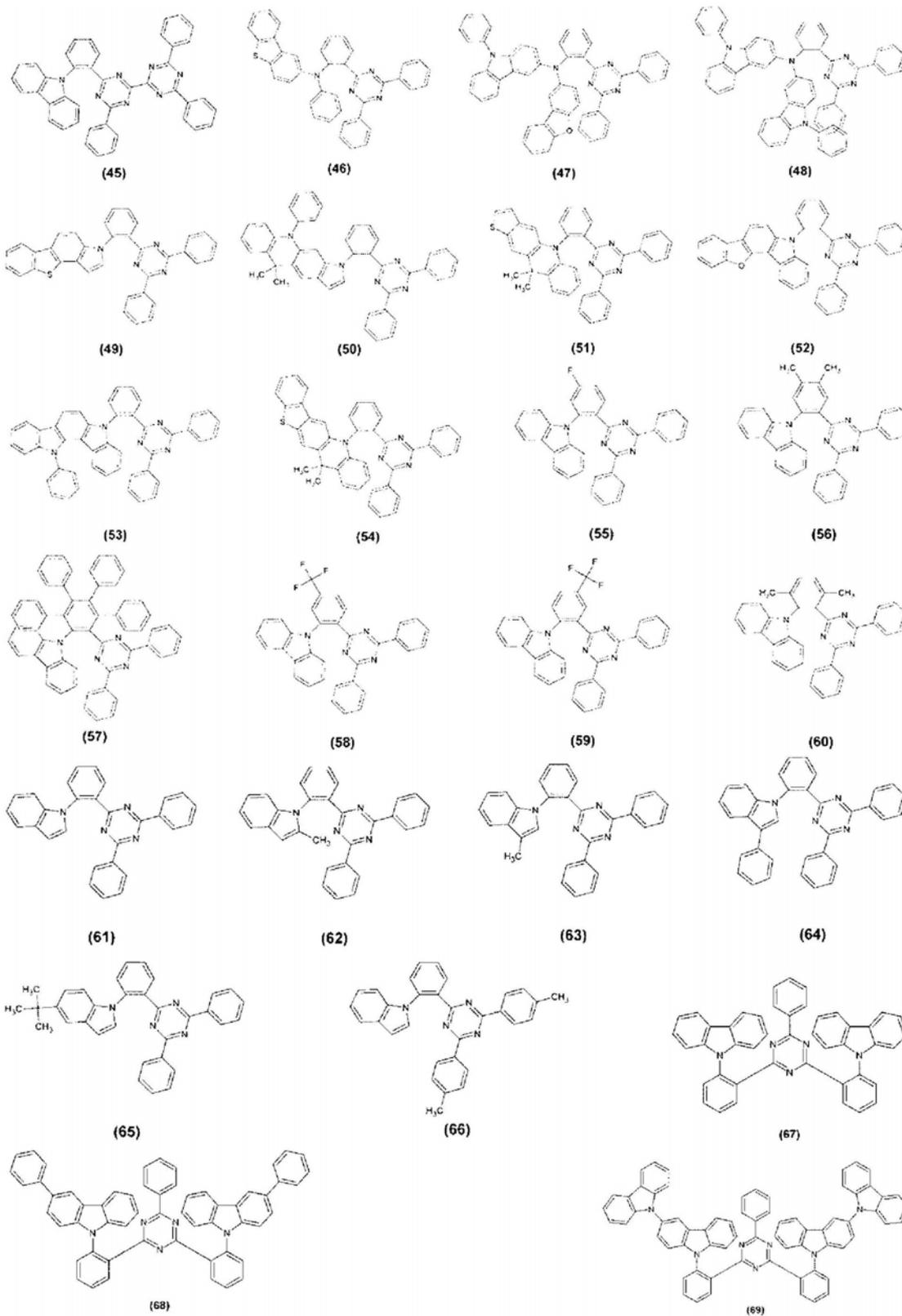
[0103] 这种热激活延迟荧光材料的具体的化合物用以下化合物1至92表示,但并不限于于此。

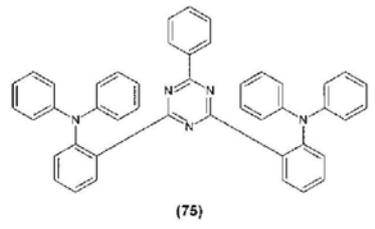
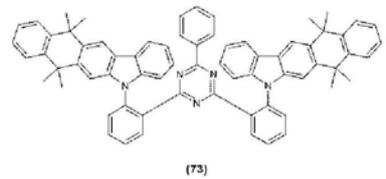
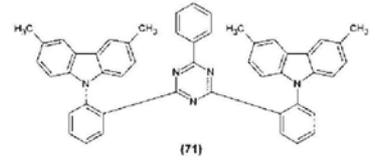
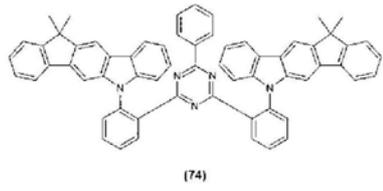
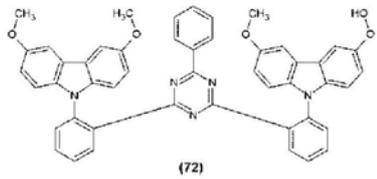
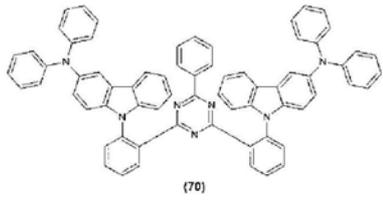


[0105]

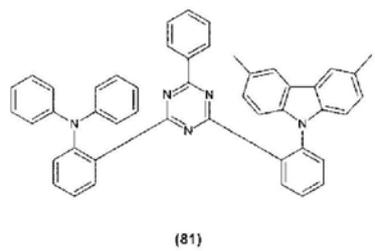
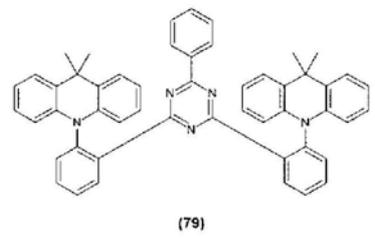
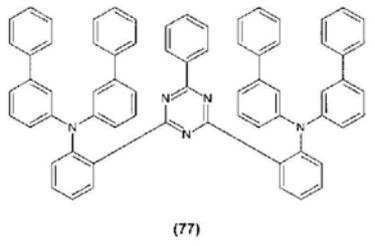
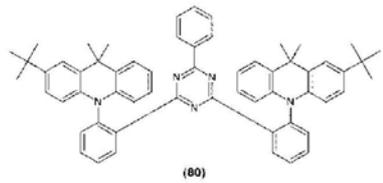
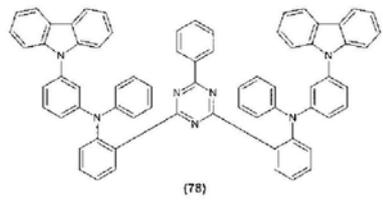
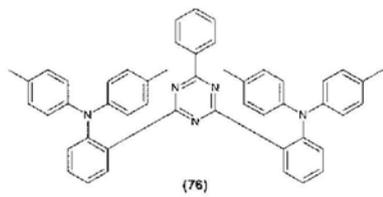


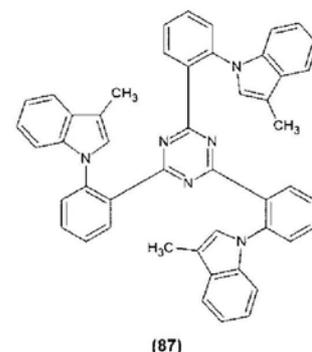
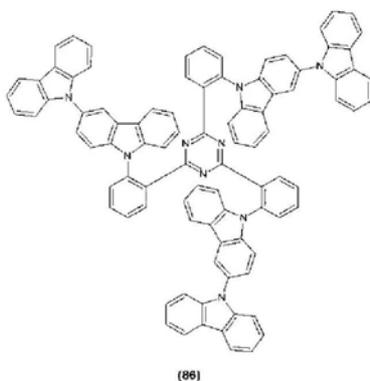
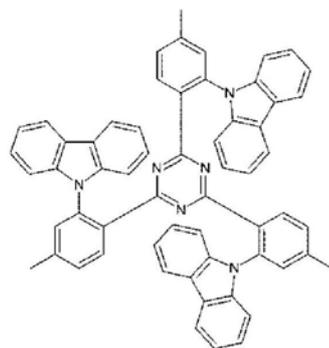
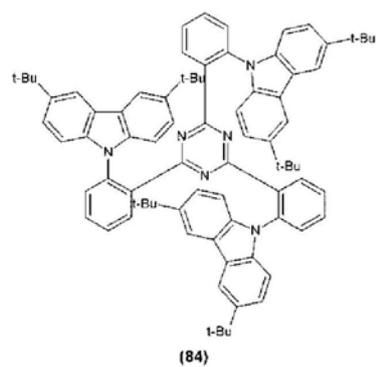
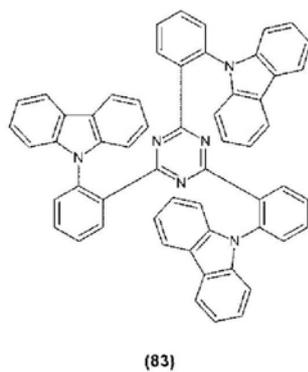
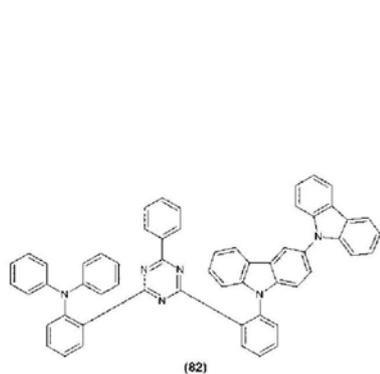
[0106]



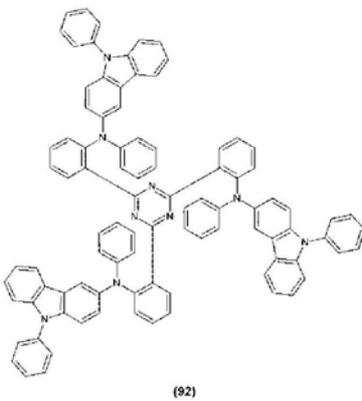
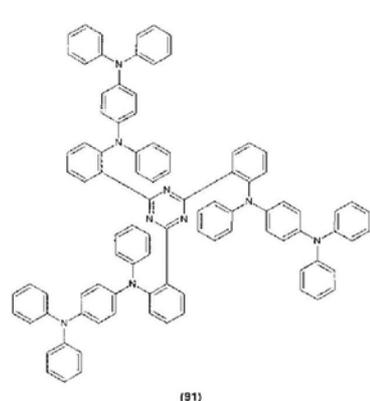
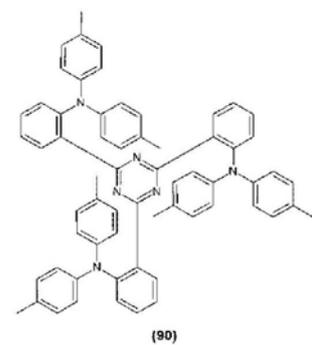
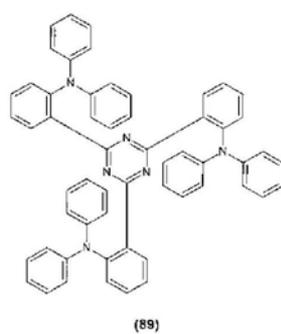
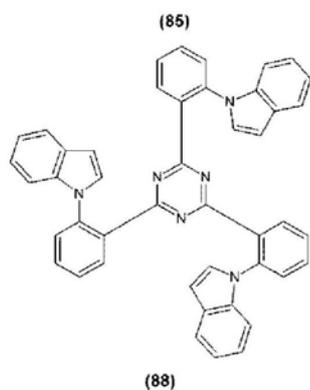


[0107]





[0108]



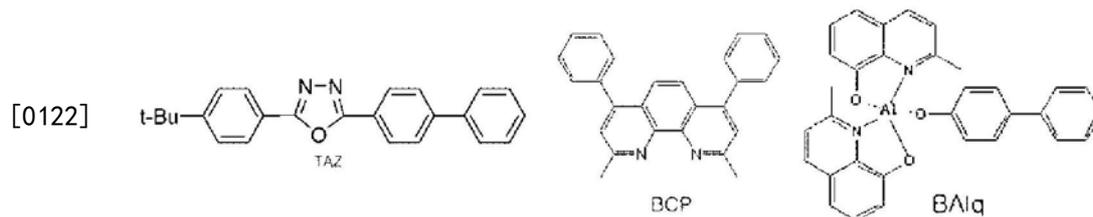
[0109] 所述化合物1-21、31-45、52、53、55-60、67-74和81-86可以是在所述化学式7中示出的化合物的示例,所述化合物22-30、46-48、75-78和89-92可以是在所述化学式8中示出的化合物的示例,所述化合物49、50、61-66、87和88可以是在所述化学式9中示出的化合物的示例,所述化合物51、54、79和80可以是在所述化学式10中示出的化合物的示例,所述化

[0118] 阳极10可以是导电性金属氧化物、金属、金属合金或者碳材料。导电性金属氧化物可以是铟锡氧化物(indium tin oxide,ITO)、氟锡氧化物(fluorine tin oxide,FTO)、锑锡氧化物(antimony tin oxide,ATO)、掺氟氧化锡(FTO)、SnO₂、ZnO或者它们的组合物。适合于阳极10的金属或者金属合金可以是Au与CuI。碳材料可以是石墨、石墨烯或者碳纳米管。

[0119] 空穴注入层23或者空穴传输层25可以包含作为空穴传输物质而通常使用的材料,且一个层可以具备彼此不同的空穴传输物质层。空穴传输物质,例如可以是N,N'-二咪唑-3,5-苯(mCP:N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene);聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS:(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate);N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二(二苯联苯胺)(NPD:N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine);N,N'-联苯-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯(TPD);N,N'-二苯基-N,N'-二萘-4,4'-二氨基联苯;N,N,N',N'-四-对甲苯基-4,4'-二氨基联苯;N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯;铜(II)1,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉等卟啉(porphyrin)化合物衍生物;1,1'-双[4-[N,N'-二(对甲苯基)氨基]苯]环己烷(TAPC:1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane);N,N,N'-三(对甲苯基)胺;4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺等三芳胺衍生物;N-苯基咪唑和聚乙烯咪唑等咪唑衍生物;无金属酞化青、铜酞化青等酞化青衍生物;星爆胺衍生物;烯胺芪(enamine stilbene)系衍生物;芳香族叔胺与苯乙烯胺化合物的衍生物;以及聚硅烷等。这种空穴传输物质也可以发挥电子阻挡层的作用。

[0120] 空穴阻挡层发挥防止三重态激子或者空穴向阴极70方向扩散的作用,可以任意地从众所周知的空穴阻挡材料中选择。例如,可以使用恶二唑衍生物或者三唑衍生物、邻二氮杂菲衍生物等。

[0121] 电子传输层55可以是二苯基氧化膦-4-(三苯硅烷基)苯(TSP01:diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、2,5-二芳基噻咯衍生物(PyPySPyPy)、全氟化合物(PF-6P)、八取代的环辛四烯(COTs(Octasubstituted cyclooctatetraene))、TAZ(参照以下化学式)、4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(Bphen:4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、BCP(参照以下化学式)或者BAIq(参照以下化学式)。



[0123] 电子注入层53例如可以是LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO、BaF₂或者Liq(喹啉锂)。

[0124] 阴极70是具有低于阳极70的功函数的导电膜,例如,可以通过使用铝、镁、钙、钠、钾、铟、钇、锂、银、铅、铯等金属或者它们的两种以上的组合而形成。

[0125] 阳极10与阴极70可以使用星爆(sputtering)法、气相沉积法或者离子束沉积法而形成。空穴注入层23、空穴传输层25、发光层40、空穴阻挡层、电子传输层55和电子注入层53可以彼此无关地利用沉积法或者涂覆法,例如,喷涂、旋涂、浸涂、印刷、刮片法或者电泳法而形成。

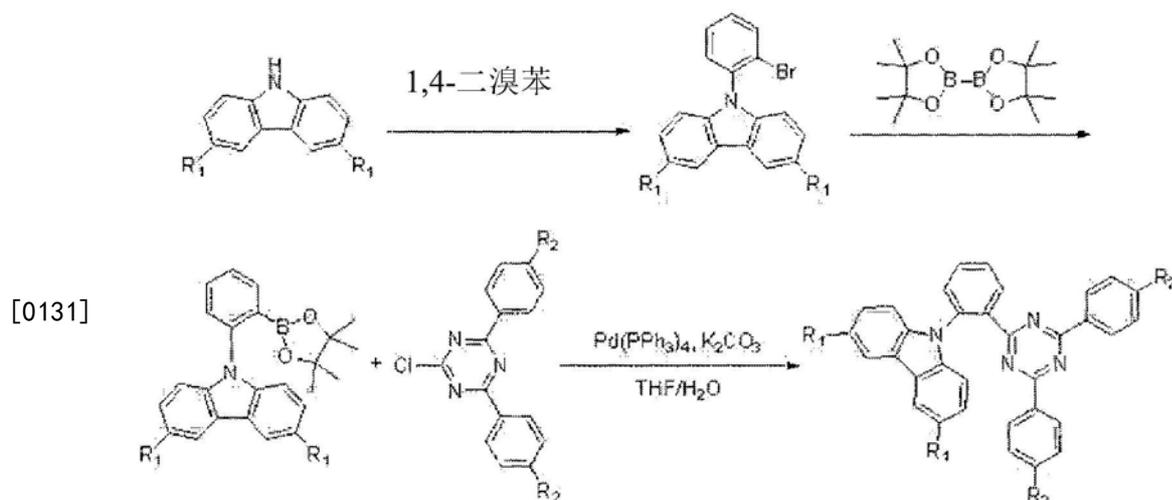
[0126] 有机发光二极管可配置于基板(未图示)上,而基板也可配置于阳极10的下部或者也可配置于阴极70的上部。换言之,在基板上,阳极10可以比阴极70先形成或者阴极70也可以比阳极10先形成。

[0127] 基板作为平板形状的构件可以是透光基板,在这种情况下,所述基板可以由玻璃;陶瓷材料;聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯(PP)等高分子材料组成。但并不限于此,基板也可以是可反射光的金属基板。

[0128] 以下,为了帮助理解本发明而提供优选实验例(example)。只不过,以下实验例仅用于帮助理解本发明,本发明并不限于以下实验例。

[0129] [实验例(Examples)]

[0130] [反应式1]



化合物 1、2、3 或 37

[0132] 在所述反应式1中,在 R_1 和 R_2 均为氢时为化合物1,在 R_1 是甲基、 R_2 是氢时为化合物2,在 R_1 是叔丁基、 R_2 是氢时为化合物3,在 R_1 是氢、 R_2 是甲基时为化合物37。

[0133] 合成例1:化合物1的合成

[0134] 步骤1:将咪唑(10.0g, 59.8mmol)、1,2-二溴苯(21.16g, 89.71mmol)、碳酸钾(16.53g, 119.61mmol)与碘化亚铜(CuI)(5.69g, 29.90mmol)融于250ml的N,N-二甲基乙酰胺后,通过氮气鼓泡法(nitrogen bubbling)去除了溶液内的氧。在去除氧后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂(eluent)实施柱色谱法而得到了9-(2-溴苯基)咪唑15.99g。9-(2-溴苯基)咪唑:质量分析(EI) m/z 322 [(M+H)+]

[0135] 步骤2:将9-(2-溴苯基)咪唑(10g, 31.03mmol)、4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-联(1,2,3-二恶烷硼烷(dioxaborane))(11.82g, 46.55mmol)、乙酸钾(9.14g, 93.11mmol)、1,1'-双(二苯膦)二戊铁-钼(II)(0.76g, 0.93mmol)融于180ml的1,4-二恶烷后,通过氮气鼓泡法去除了溶液内的氧。在去除氧后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了9-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷(dioxaborolan)-2-基)苯)咪唑4.01g。9-(2-(4,4,5,5-四

甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯)咪唑:质量分析(EI) m/z 369 [(M+H)⁺]

[0136] 步骤3:将9-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯)咪唑(3g, 8.12mmol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(2.61g, 9.75mmol)、四(三苯基膦)钼(0)(0.28g, 0.24mmol)放入60ml的四氢呋喃与20ml的磷酸酯钾2M溶液的混合溶剂后,环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后最终通过升华提炼得到了纯白色固体3.31g。

[0137] 化合物1:收率:86%,质量分析(EI) m/z 474 [(M+H)⁺]。元素分析理论值 $C_{33}H_{22}N_4$:C(83.52%)H(4.67%)N(11.81%)。测定值:C(83.52%)H(4.74%)N(11.69%)。¹H NMR(500MHz, $CDCl_3$): δ 8.57(d, 1H), 8.03(t, 6H), 7.85(t, 1H), 7.78(t, 1H), 7.73(d, 1H), 7.48(t, 2H), 7.34(t, 6H), 7.24~7.19(m, 4H)。

[0138] 合成例2:化合物2的合成

[0139] 除了在合成例1的步骤1中使用3,6-二甲基咪唑替代咪唑以外,使用与合成例1相同的方法得到了化合物2,收率为83%。

[0140] 化合物2:质量分析(FAB) m/z 502 [(M+H)⁺]。元素分析理论值 $C_{35}H_{26}N_4$:C(83.64%)H(5.21%)N(11.15%)。测定值:C(83.69%)H(5.26%)N(11.09%)。¹H NMR(500MHz, $CDCl_3$): 8.50(d, 1H), 8.00(d, 4H), 7.78(t, 3H), 7.73(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.47(t, 2H), 7.31(t, 4H), 7.11(d, 2H), 7.06(d, 2H), 2.49(s, 6H)。

[0141] 合成例3:化合物3的合成

[0142] 除了在合成例1的步骤1中使用3,6-二-1-叔丁基咪唑替代咪唑以外,使用与合成例1相同的方法得到了化合物3,收率为81%。

[0143] 化合物3:质量分析(EI) m/z 586 [(M+H)⁺]。元素分析理论值 $C_{41}H_{38}N_4$:C(83.92%)H(6.53%)N(9.55%)。测定值:C(83.85%)H(6.61%)N(9.53%)。¹H NMR(500MHz, $CDCl_3$): 8.56(d, 1H), 8.09(d, 4H), 8.02(d, 2H), 7.81(t, 1H), 7.74(t, 1H), 7.68(d, 1H), 7.49(t, 2H), 7.34(t, 6H), 7.11(d, 2H), 1.42(s, 18H)。

[0144] 合成例4:化合物37的合成

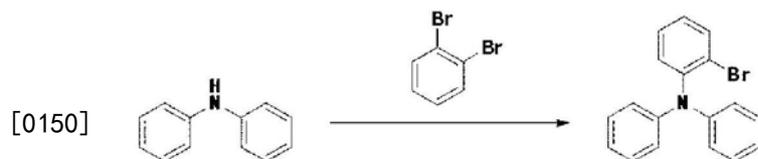
[0145] 除了在合成例1的步骤3中使用2-氯-4,6-二-对甲苯基-1,3,5-三嗪替代2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪以外,使用与合成例1相同的方法得到了化合物37,收率为78%。

[0146] 化合物37:质量分析(FAB) m/z 502 [(M+H)⁺]。元素分析理论值 $C_{35}H_{26}N_4$:C(83.64%)H(5.21%)N(11.15%)。测定值:C(83.53%)H(5.27%)N(11.18%)。

[0147] ¹H NMR(500MHz, $CDCl_3$): 8.55(d, 1H), 7.95(d, 4H), 7.78~7.72(m, 3H), 7.48(t, 2H), 7.11(d, 4H), 7.05~6.95(m, 6H), 2.72(s, 6H)。

[0148] 合成例5:化合物22的合成

[0149] [反应式2-1]



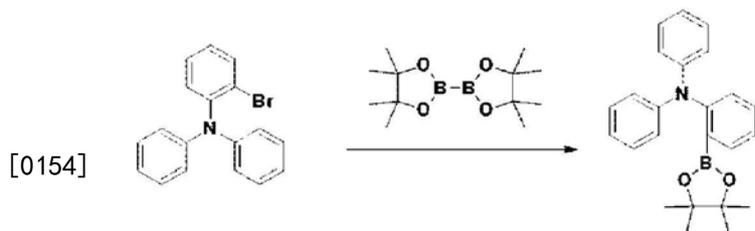
中间体 22-1

[0151] 步骤1:将二苯基胺(10.0g, 59.09mmol)、1,2-二溴苯(27.88g, 118.19mmol)、叔丁

醇钠(6.814g,70.908mmol)、乙酸钾(0.663g,2.95mmol)与三叔丁基磷(1.19g,5.91mmol)融于300ml的甲苯后,通过氮气鼓泡法去除了溶液内的氧。在去除氧后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了12.21g的中间体22-1。

[0152] 中间体22-1:质量分析(EI) m/z 324 $[(M+H)^+]$ 。

[0153] [反应式2-2]

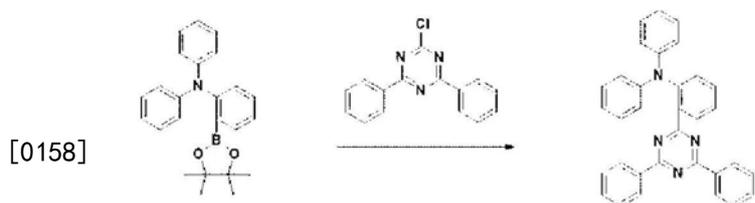


中间体 22-2

[0155] 步骤2:将中间体22-1(10g,30.84mmol)、4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-联(1,3,2-二氧杂戊硼烷)(11.74g,46.26mmol)、乙酸钾(9.08g,92.52mmol)、1,1'-双(二苯膦)二戊铁-二氯化钾(2)二氯甲烷络合物(0.76g,0.93mmol)融于180ml的1,4-二恶烷后,通过氮气鼓泡法去除了溶液内的氧。在去除氧后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了4.58g的中间体22-2。

[0156] 中间体22-2:质量分析(EI) m/z 371 $[(M+H)^+]$ 。

[0157] [反应式2-3]



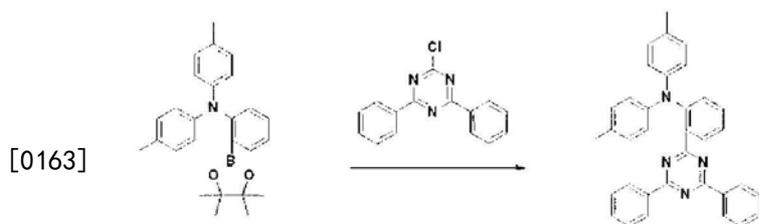
化合物 22

[0159] 步骤3:将中间体22-2(3g,8.08mmol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(2.59g,9.75mmol)、四三苯基磷钾(0)(0.28g,0.24mmol)放入60ml的四氢呋喃与20ml的磷酸酯钾2M溶液的混合溶剂后,环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后最终通过升华提炼得到了3.08g的纯白色固体化合物22。

[0160] 化合物22:收率:86%,质量分析(EI) m/z 476 $[(M+H)^+]$ 。元素分析理论值 $C_{33}H_{24}N_4$:C(83.17%)H(5.08%)N(11.76%)。测定值:C(82.16%)H(5.12%)N(11.77%)。 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): δ 8.83(d,1H),8.51(d,4H),8.05(d,1H),7.64~7.61(m,2H),7.57~7.53(m,3H),7.46(t,4H),7.41(d,2H),7.09~7.04(m,5H),6.83~6.79(m,2H)。

[0161] 合成例6:化合物23的合成

[0162] [反应式3]



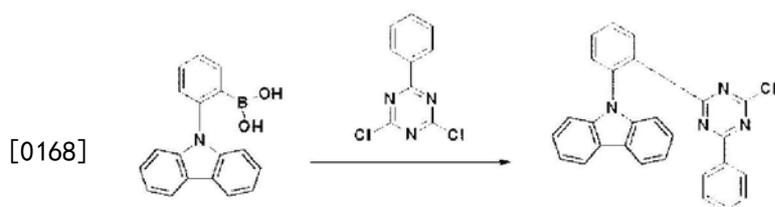
化合物 23

[0164] 除了在合成例5的步骤1中使用二对甲苯基胺替代二苯基胺,并在步骤2得到的2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二恶烷硼烷-2-基)-N,N'-二-对苯甲基苯胺而用于步骤3以外,使用与合成例5相同的方法得到了化合物23,收率为78%。

[0165] 化合物23:质量分析(EI) m/z 504 $[(M+H)^+]$ 。元素分析理论值 $C_{35}H_{28}N_4$:C(83.30%)H(5.59%)N(11.10%)测定值:C(83.32%)H(5.66%)N(11.05%)。 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): 8.52(d,4H), 7.95(d,1H), 7.56(t,2H), 7.53~7.45(m,2H), 7.38~7.32(m,2H), 6.92(d,4H), 6.85(d,4H)。

[0166] 合成例7:化合物36的合成

[0167] [反应式4-1]

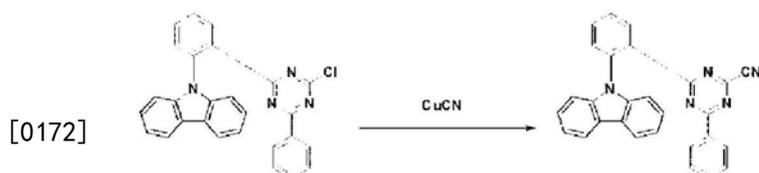


中间体 36-1

[0169] 将(2-(9-基)苯)硼酸(10g, 34.83mmol)、2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(7.87g, 34.83mmol)、四三苯基磷钾(0)(4.02g, 3.48mmol)与磷酸钾(14.44g, 104.49mmol)放入60ml的四氢呋喃、20ml的蒸馏水后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了7.99g的中间体36-1。

[0170] 中间体36-1:质量分析(EI) m/z 432 $[(M+H)^+]$ 。

[0171] [反应式4-2]



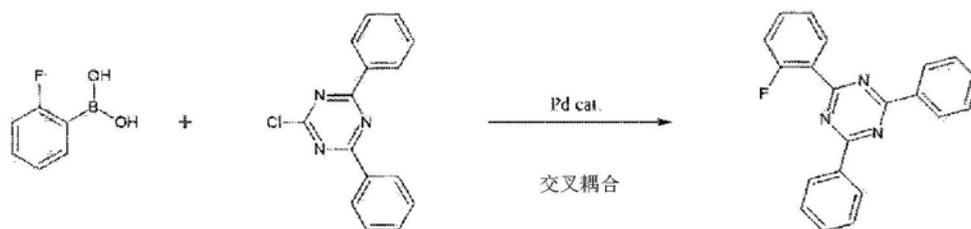
化合物 36

[0173] 将中间体36-1(3g, 6.94mmol)与氰化铜(2.18g, 24.31mmol)溶于50ml的N-甲基-2-吡咯烷酮后,通过氮气鼓泡法去除了溶液内的氧。在去除氧后,环流搅拌了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了2.49g的化合物36。

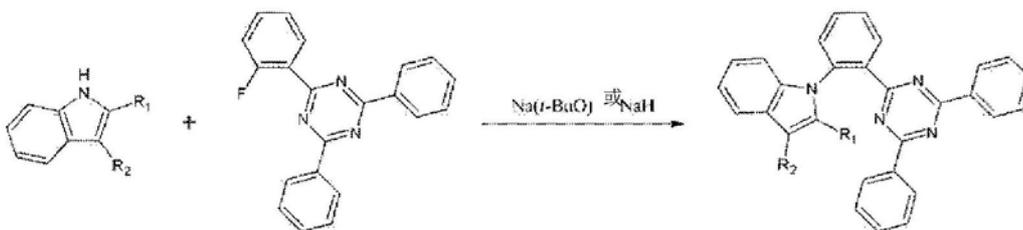
[0174] 化合物36:质量分析(EI) m/z 423 $[(M+H)^+]$ 。元素分析理论值 $C_{28}H_{17}N_5$:C(79.42%)H

(4.05%) N (16.54%) 测定值: C (79.43%) H (4.07%) N (16.51%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 8.41 (d, 1H), 8.02 (d, 2H), 7.85 (t, 1H), 7.75~7.70 (m, 2H), 7.36~7.29 (m, 5H), 7.22 (t, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.10 (t, 2H)。

[0175] [反应式5]



[0176]



化合物 61 或者 63

[0177] 在所述反应式5中,在R₁和R₂均为氢时是化合物61,在R₁为氢、R₂为甲基时是化合物63。

[0178] 合成例8:化合物61的合成

[0179] 步骤1:将2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(5.0g,18.67mmol)、(2-氟苯基)硼酸(3.92g,28.01mmol)、四三苯基膦钾(0)(2.15g,1.86mmol)、碳酸钾(7.74g,56.03mmol)融于120ml的甲苯、60ml的乙醇、90ml的蒸馏水(D.W)后,通过氮气鼓泡法去除了溶液内的氧。在去除氧后,在常温下搅拌1小时后在130℃下环流搅拌了15小时。然后,通过旋转蒸发器(rotary evaporator)对反应溶液去除溶剂并进行了真空干燥。用二氯甲烷提取干燥的混合物后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法而得到了2-(2-氟苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪基5.4g。

[0180] 2-(2-氟苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪:质量分析(EI) m/z 327 [(M+H)⁺] ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 8.76 (d, 4H), 8.48 (t, 1H), 7.62 (t, 3H), 7.56 (t, 4H), 7.35 (t, 1H), 7.27 (t, 1H)。

[0181] 步骤2:将2-(2-氟苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.00g,3.05mmol)、吡啶(0.89g,7.63mmol)、叔丁醇钠(0.73g,7.63mmol)混合到100ml的二甲基甲酰胺溶剂后,在160℃下环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后,最终通过升华提炼得到了0.63g的黄色固体化合物61。

[0182] 化合物61:收率:49.5%,质量分析(EI) m/z 424 [(M+H)⁺]。元素分析理论值 C₂₉H₂₀N₄: C (82.05%) H (4.75%) N (13.20%) 测定值: C (81.98%) H (4.77%) N (13.11%)。 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 8.42 (d, 1H), 8.16 (d, 4H), 7.73 (t, 1H), 7.66 (t, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.50 (t, 2H), 7.38 (t, 4H), 7.31 (d, 1H), 7.19~7.13 (m, 2H), 7.07 (d, 1H), 6.53 (d, 1H)。

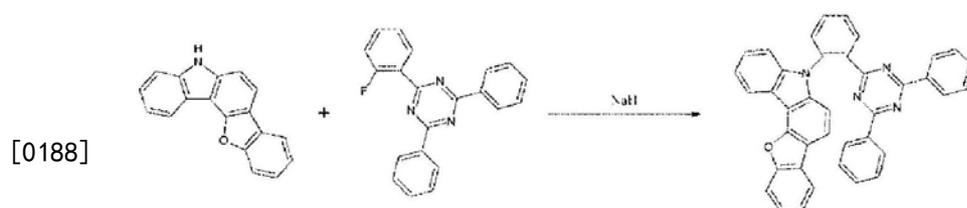
[0183] 合成例9:化合物63的合成

[0184] 除了将在合成例8的步骤1中得到的2-(2-氟苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.50g,4.58mmol)、3-甲基咪唑(1.50g,11.45mmol)、叔丁醇钠(1.10g,11.45mmol)混合到100ml的二甲基甲酰胺溶剂以外,利用与合成例8的步骤2类似的方法得到了1.17g的化合物63。

[0185] 化合物63:收率:58.07%,质量分析(EI) m/z 438 $[(M+H)^+]$ 。元素分析理论值 $C_{30}H_{22}N_4$:C(82.17%)H(5.06%)N(12.78%),测定值:C(82.22%)H(4.97%)N(12.69%)。 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$):8.43(d,1H),8.20(d,4H),7.71(t,1H),7.62(t,2H),7.52(t,3H),7.39(t,4H),7.19~7.17(m,1H),7.10~6.94(m,2H),6.94(s,1H),2.26(s,3H)。

[0186] 合成例10:化合物52的合成

[0187] [反应式6]



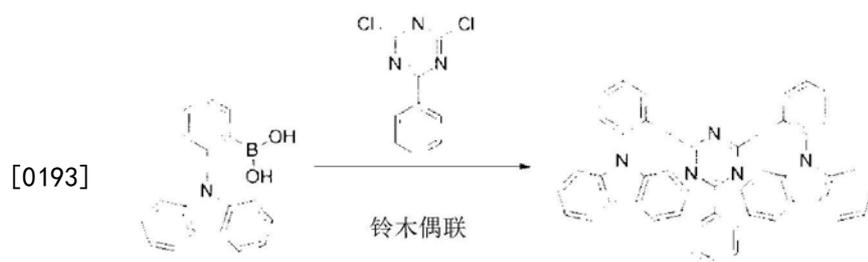
化合物 52

[0189] 将2-(2-氟苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(1.00g,3.05mmol)、5H-苯并呋喃(benzofuro)[3,2-c]噻唑(0.98g,3.82mmol)、氢化钠(0.10g,3.90mmol)混合到100ml的二甲基甲酰胺溶剂后,在160℃下环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后,最终通过升华提炼得到了1.35g的固体化合物52。

[0190] 化合物52:收率:78.4%,质量分析(EI) m/z 565 $[(M+H)^+]$ 。 1H NMR(300MHz, DMSO):7.16~7.26(m,6H),7.34~7.51(m,6H),7.82(d,1H),7.88~7.99(m,6H),8.03~8.31(m,3H),8.30(d,1H),8.60(d,1H)。

[0191] 合成例11:化合物67的合成

[0192] [反应式7]



化合物 67

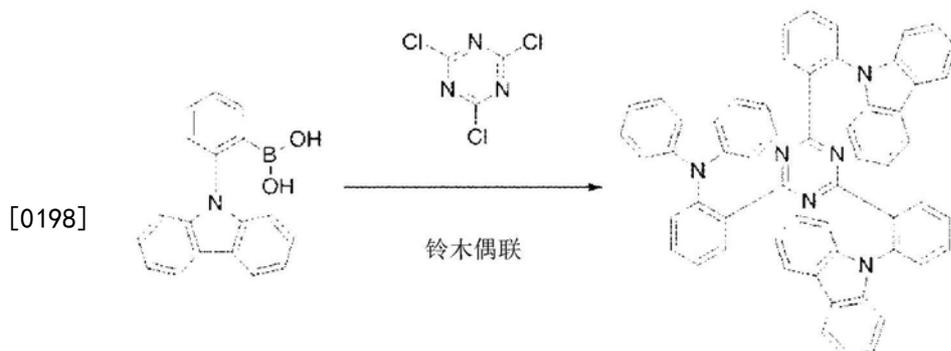
[0194] 将9-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯)噻唑(8.0g,27.9mmol)、2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(3.0g,13.3mmol)、四三苯基膦钯(0)(1.53g,1.33mmol)放入100ml的四氢呋喃与40ml的磷酸钾2M溶液的混合溶剂后,环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后,最终通过升华提炼得到了纯白色固体化合物,收率为71%。

[0195] 化合物67:质量分析(EI) m/z 639 $[(M+H)^+]$ 。元素分析理论值 $C_{45}H_{29}N_5$ (84.48%)H

(4.57%) N(10.95%) 测定值: C(84.48%) H(4.57%) N(10.86%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 6.79 (d, 2H, J=8Hz), 6.895 (t, 2H, J=15Hz), 6.965 (d, 4H, J=8Hz), 7.163~7.217 (m, 5H), 7.263 (t, 4H, J=15Hz), 7.478 (t, 2H, J=15Hz), 7.563 (d, 2H, J=8Hz), 7.659~7.708 (m, 4H), 7.986 (d, 4H, J=8Hz)。

[0196] 合成例12: 化合物83的合成

[0197] [反应式8]



化合物 83

[0199] 将9-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯)咔唑(15.4g, 53.7mmol)、三聚氯氰(3.0g, 16.3mmol)、四三苯基磷钯(0)(2.82g, 2.44mmol)放入100ml的四氢呋喃与40ml的磷酸钾2M溶液的混合溶剂后,环流了24小时。用二氯甲烷提取反应溶液后,用二氯甲烷/己烷混合溶剂作为展开剂实施柱色谱法提炼后,最终通过升华提炼得到了纯白色固体,收率为37%。

[0200] 化合物83: 质量分析(EI) m/z 803 [(M+H)⁺]。元素分析理论值C₅₇H₃₆N₆: C(85.05%) H(4.51%) N(10.44%) 测定值: C(85.07%) H(4.49%) N(10.45%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 6.238 (d, 3H, J=8Hz), 6.558 (d, 6H, J=8Hz), 6.968 (t, 3H, J=15Hz), 7.216~7.261 (m, 12H), 7.341 (d, 3H, J=8Hz), 7.485 (t, 3H, J=15Hz), 8.10 (d, 6H, J=7Hz)。

[0201] 制造例1: 延迟荧光有机发光二极管的制造

[0202] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP: 化合物1/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0203] 使用纯水与异丙醇在超声波下对沉积有作为阳极的ITO的玻璃基板进行了30分钟的洗涤。使用短波长的紫外线对洗涤的ITO进行表面处理后以60nm的厚度对PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))进行旋涂而形成了空穴注入层。然后,在 1×10^{-6} torr的压力下以0.1nm/s的速度对TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]phenyl]Cyclohexane)进行沉积而形成了20nm的空穴传输层。然后,在 1×10^{-6} torr的压力下以0.1nm/s的速度对mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene)进行沉积而形成了10nm的激子阻挡层。然后,在 1×10^{-6} torr的压力下对作为主体物质的mCP以0.1nm/s的速度、并对作为延迟荧光掺杂物质的通过合成例1合成的化合物1以0.005nm/s的速度进行共沉积而形成了在主体掺杂有5%的掺杂物的发光层。在 1×10^{-6} torr的压力下以0.1nm/s的速度对TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl)与1,3,5-三(N-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)依次进行沉积后分别形成了5nm与30nm的激子阻挡层(exciton blocking layer)与电子传输层。然后,在 1×10^{-6} torr的压力下以0.01nm/s的速度对作为电子注入材料的LiF进行沉积而形成了1nm的电子注入层。然后,在 1×10^{-6} torr的压力下以

0.5nm/sec的速度对Al进行沉积而形成了100nm的阴极,从而形成了有机发光二极管。形成元件后使用CaO吸湿剂(moisture absorbent)与玻璃盖玻片密封了元件。

[0204] 将所述化合物1作为有机发光元件的荧光掺杂物质应用,从而在6V的电压下示出量子效率为9.3%、电流效率为14.6cd/A、电力效率为7.6lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.15$, $y=0.22$,从而示出了出色的蓝色发光特性。这种结果远远超出了作为从通常的荧光元件能够产生的最大外量子效率的5% (光提取效率20%) 的荧光材料的极限,因此可以成为证明通过热激活延迟荧光特性,三重态能量向单重态能量系间窜跃的直接证据。

[0205] 制造例2:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0206] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物2/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0207] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例2合成的化合物2以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0208] 根据制造例2的有机发光二极管将化合物2作为荧光元件的发光掺杂物质应用,从而在6.5V的电压下示出量子效率为14.7%、电流效率为30.9cd/A、电力效率为14.9lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.17$, $y=0.34$,从而示出了出色的蓝色发光特性。

[0209] 制造例3:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0210] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物3/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0211] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例3合成的化合物3以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0212] 根据制造例3的有机发光二极管将化合物3作为荧光元件的发光掺杂物质应用,从而在6V的电压下示出量子效率为12.3%、电流效率为24.0cd/A、电力效率为12.6lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.16$, $y=0.30$,从而示出了出色的蓝色发光特性。

[0213] 制造例4:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0214] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物37/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0215] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例4合成的化合物37以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0216] 根据制造例4的有机发光二极管将化合物37作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在6V的电压下示出量子效率为11.5%、电流效率为29.1cd/A、电力效率为13.8lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.16$, $y=0.20$,从而示出了出色的蓝色发光特性。

[0217] 制造例5:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0218] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物22/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0219] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例5合成的化合物22以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0220] 根据制造例5的有机发光二极管将化合物22作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在9V的电压下示出量子效率为17.2%、电流效率为45.0cd/A、电力效率为31.4lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.21$, $y=0.45$,从而示出了出色的蓝绿色发光特性。

[0221] 制造例6:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0222] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物52/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0223] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例10合成的化合物52以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0224] 根据制造例6的有机发光二极管将化合物52作为荧光元件的发光掺杂物质应用,从而在9V的电压下示出量子效率为12.5%、电流效率为19.8cd/A、电力效率为17.81 m/W,此外,以CIE1931的色度坐标为基准示出 $x=0.15, y=0.20$,从而示出出色的蓝色发光特性。

[0225] 制造例7:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0226] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物23/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0227] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例6合成的化合物23以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0228] 根据制造例7的有机发光二极管将化合物23作为荧光元件的发光掺杂物质应用,从而在9V的电压下示出量子效率为16.3%、电流效率为54.6cd/A、电力效率为38.21m/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.35, y=0.58$,从而示出出色的绿色发光特性。

[0229] 制造例8:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0230] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物36/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0231] 除了使用作为延迟荧光掺杂物质通过合成例7合成的化合物36以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0232] 根据制造例8的有机发光二极管将化合物36作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在6V的电压下示出量子效率为11.7%、电流效率为26.9cd/A、电力效率为10.41m/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.55, y=0.45$,从而示出出色的橙色发光特性。

[0233] 制造例9:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0234] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物67/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0235] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例11合成的化合物67以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0236] 根据制造例9的有机发光二极管将化合物67作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在8V的电压下示出量子效率为12.2%、电流效率为18.5cd/A、电力效率为6.471m/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.17, y=0.21$,从而示出出色的蓝色发光特性。

[0237] 制造例10:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0238] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:化合物83/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0239] 除了作为延迟荧光掺杂物质使用通过合成例12合成的化合物83以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0240] 根据制造例9的有机发光二极管将化合物83作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在8V的电压下示出量子效率为14.9%、电流效率为23.0cd/A、电力效率为9.571m/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.15, y=0.22$,从而示出出色的蓝色发光特性。

[0241] 比较例1:延迟荧光有机发光二极管的制造

[0242] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:CC2TA/TSP01/TPBi/LiF/Al)

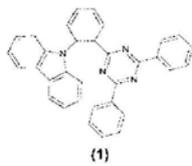
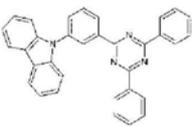
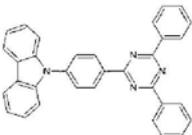
[0243] 除了将在文献(应用物理学快报(APPLIED PHYSICS LETTERS) 101,093306(2012))中报告的2,4-双3-(9H-咔唑-9-基)-9H-咔唑-9-基-6-苯基-1,3,5-三嗪(CC2TA)作为荧光掺杂物质使用以外,利用与制造例1相同的方法制造了有机发光二极管。

[0244] 根据比较例的有机发光二极管将CC2TA作为荧光元件的发光掺杂物质应用,在6V的电压下示出量子效率为11.5%、电流效率为29.1cd/A、电力效率为13.8lm/W,此外,以CIE 1931的色度坐标为基准示出 $x=0.20$, $y=0.44$ 。

[0245] 通过所述制造例1至10,使用热激活延迟荧光化合物构成发光层,从而制造出蓝色(制造例1-4、6、9、10)、绿色(制造例5和7)、红色(制造例8)的有机发光二极管。可知这些有机发光二极管均示出超出从通常的荧光元件能够产生的最大外量子效率5%(光提取效率20%)的量子效率,而这表示作为发光掺杂物而使用的根据本实施例的化合物通过热激活延迟荧光特性而使三重态能量能够有效地向单重态能量系间窜跃。与此同时,使用了作为现有延迟荧光发光材料而众所周知的CC2TA的根据比较例1的有机发光二极管示出11.5%的量子效率,与此相反,根据本制造例2至10的有机发光二极管示出与此相同或者明显高的量子效率。尤其是,在绿色发光元件(制造例5)中示出17%以上的较高的量子效率,从而与现有的荧光元件相比示出非常出色的发光特性。

[0246] 以下表1示出通过分子计算法而将根据合成例1制造的化合物1、比较化合物A以及比较化合物B为对象进行计算的值。分子计算利用高斯09程序通过密度泛函理论(density functional)的B3LYP方法用6-31G*basis set计算。

[0247] [表1]

名称	结构式	¹⁾ B _g	²⁾ S ₁	³⁾ T ₁	⁴⁾ ΔE _{ST}	⁵⁾ HOMO	⁶⁾ LUMO
化合物 1 (邻)		3.49 eV	2.86 eV	2.79 eV	0.06 eV	-5.31 eV	-1.81 eV
比较化合物 A(间)		3.39 eV	2.90 eV	2.75 eV	0.15 eV	-5.36 eV	-1.97 eV
比较化合物 B(对)		3.47 eV	3.04 eV	2.70 eV	0.34 eV	-5.42 eV	-1.95 eV
1)能带隙, 2)单重态能量, 3)三重态能量, 4)单重态能量与三重态能量的差异, 5)最高占据轨道能级(Highest occupied molecular orbital Energy level), 6)最低未被占据的轨道能级(Lowest unoccupied molecular orbital Energy level)							

[0248] [0249] 参照表1,比较化合物A与B是以与化合物1类似的形态,使供电子基咪唑与吸电子基二苯基三嗪基连接于间位与对位的形态。计算结果,单重态能量越以邻位-间位-对位的形态逐渐增加,而三重态能量越以邻位-间位-对位的形态逐渐减少。其结果,在邻位形态时,显示出的单重态能量与三重态能量的差异最小。单重态能量与三重态能量的差异越小,

反向系间窜越(RISC:Reverse Intersystem Crossing)越容易,并且,能够得到更加出色的热激活延迟荧光特性。

[0250] 图2示出对根据合成例1制造的化合物1、比较化合物A与比较化合物B的分子轨道函数分布。这种分子轨道函数分布,利用高斯09程序以密度泛函(density functional)理论的B3LYP方法用6-31G*basis set计算。

[0251] 为了有效地示出荧光发光特性,HOMO与LUMO之间的重叠区间应保持预定水平,但计算结果为邻位、间位和对位形态的HOMO和LUMO重叠于作为中央的连接单位的苯基,因此,预料到邻位形态的荧光发光特性与其他材料类似。这种结果可以成为如下的强力的证据,邻位形态与间位或对位形态相比,能够使在电发光时形成的三重态能量有效地向单重态反向系间窜越,且被反向系间窜越的单重态激子能够显示出有效的荧光发光。

[0252] 以上,例举优选实施例对本发明进行了详细说明,但本发明并不限于所述实施例,在本发明的技术思想以及范围内,本领域的一般技术人员可以进行各种变形以及变更。

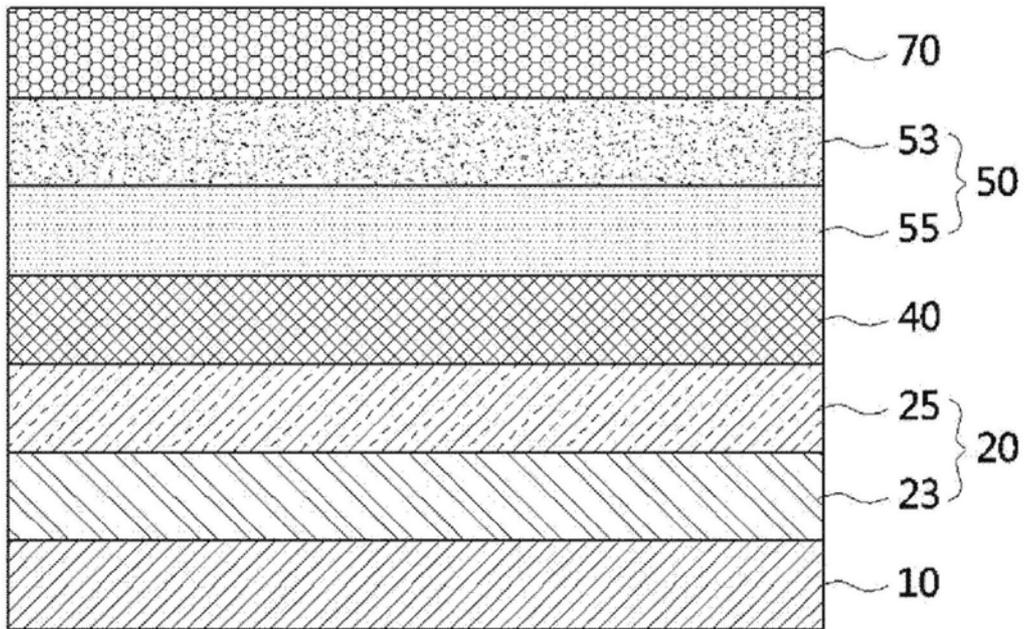


图1

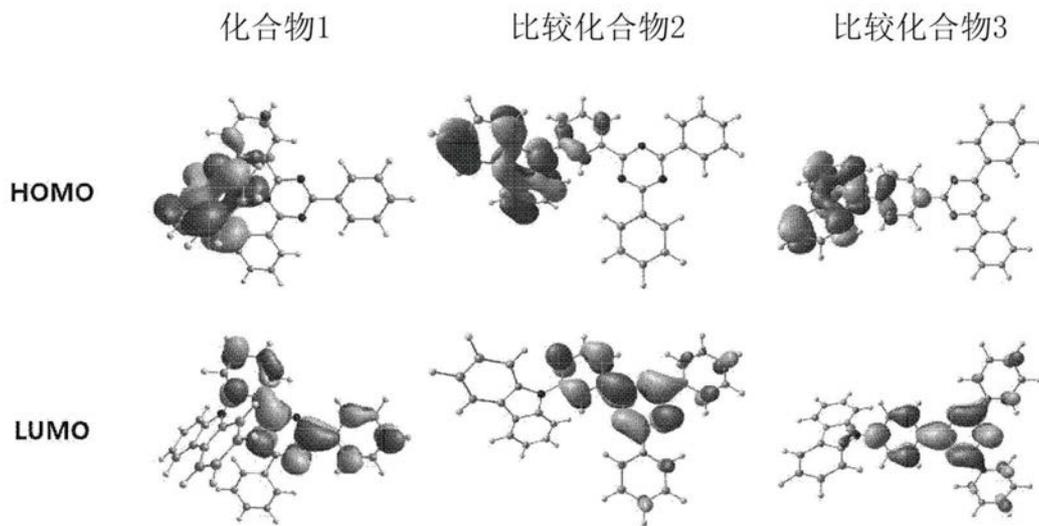


图2