



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109994631 A

(43)申请公布日 2019. 07. 09

(21)申请号 201711481620.1

(22)申请日 2017.12.29

(71)申请人 江苏三月光电科技有限公司
地址 214112 江苏省无锡市新洲路210号

(72)发明人 李崇 唐丹丹 蔡啸 张小庆
张兆超

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 苏萌 杨金娟

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

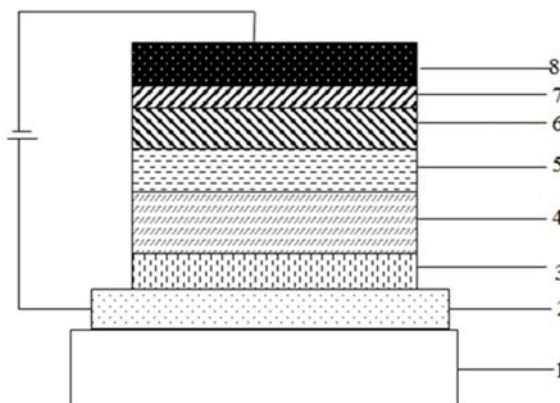
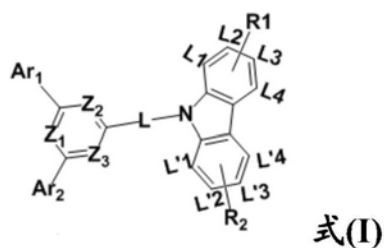
权利要求书3页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

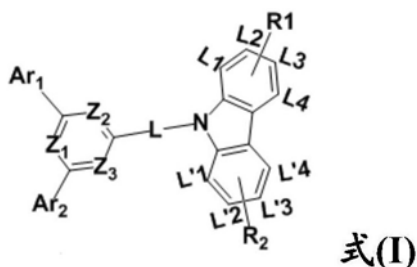
杂环化合物、其制备方法及包含其的有机电致发光器件

(57)摘要

本发明涉及一种具有式(I)的杂环化合物，制备其的方法及包含其的有机电致发光器件。将本发明的式(I)的化合物应用于OLED器件后，可有效提升器件的发光效率及使用寿命。



1. 一种具有式 (I) 的杂环化合物:



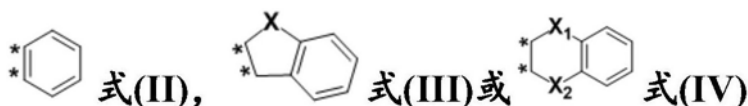
其中,

Z_1 、 Z_2 和 Z_3 各自独立地代表氮原子或碳原子,条件是 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 不同时为碳原子;

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表氢原子;C6-C60芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-60元杂芳基,所述基团可任选被取代;并且 Ar_1 和 Ar_2 不同时为氢原子;并且

L代表单键;C6-C60亚芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-60元杂亚芳基,所述基团可任选被取代;并且

R_1 和 R_2 各自独立地选自下述之一:

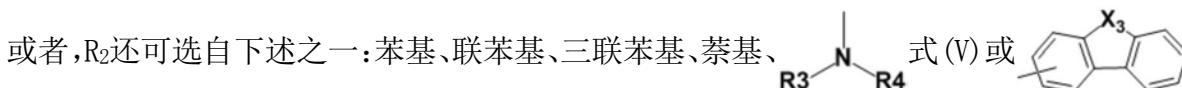


其中,

X、 X_1 和 X_2 各自独立地代表氧原子、硫原子、C1-C30亚烷基或C1-C20亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C1-C10烷基、C6-C30芳基取代;

*代表与其他基团连接的部分;并且

式 (II)、式 (III) 和式 (IV) 的部分可通过CL1-CL2键、CL2-CL3键、CL3-CL4键、CL'1-CL'2键、CL'2-CL'3键或CL'3-CL'4键与式 (I) 连接;



其中,在式 (V) 中, R_3 和 R_4 各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、9,9-二甲基芴基或咔唑基团;并且在式 (VI) 中, X_3 代表氧原子、硫原子、C1-C30亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C1-C10烷基、C6-C30芳基取代。

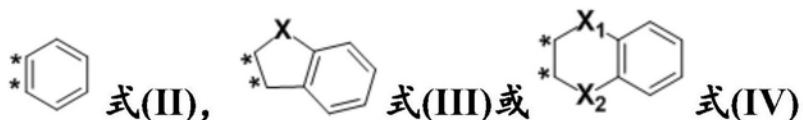
2. 根据权利要求1所述的化合物,其中在式 (I) 中

Z_1 、 Z_2 和 Z_3 各自独立地代表氮原子或碳原子,条件是 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 不同时为碳原子;

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表氢原子;C6-C30芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-25元杂芳基,所述基团可任选被C1-C20烷基取代;并且 Ar_1 和 Ar_2 不同时为氢原子;

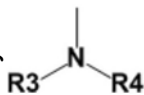
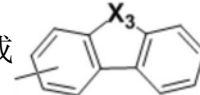
L代表单键;C6-C30亚芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-30元杂亚芳基,所述基团任选被C1-C20烷基取代;并且

R_1 和 R_2 各自独立地选自下述之一:



其中,

X、X₁和X₂各自独立地代表氧原子、硫原子、C₁-C₁₀亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C₁-C₆烷基、C₆-C₂₀芳基取代;

或者R₂还可选自下述之一:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、 式(V)或 

式(VI),

其中,在式(V)中,R₃和R₄各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、9,9-二甲基芴基或咔唑基团;并且

在式(VI)中,X₃代表氧原子、硫原子、C₁-C₁₀亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C₁-C₆烷基、C₆-C₂₀芳基取代。

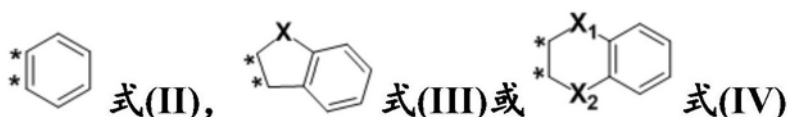
3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其中在式(I)中

Z₁、Z₂和Z₃各自独立地代表氮原子或碳原子,条件是Z₁、Z₂和Z₃不同时为碳原子;

Ar₁和Ar₂各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基和咔唑基,所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基及其异构体取代;

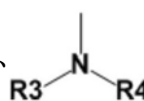
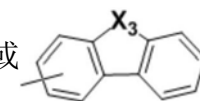
L代表单键;亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚萘基和亚吡啶基,所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基取代;并且

R₁和R₂各自独立地选自下述之一:



其中,

X、X₁和X₂各自独立地代表氧原子;硫原子;亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基及其异构体,或-NH-、-NCH₃-,其中所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、苯基或联苯基取代;

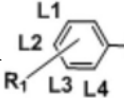
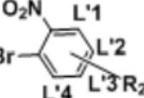
或者R₂还可选自下述之一:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、 式(V)或 

式(VI),

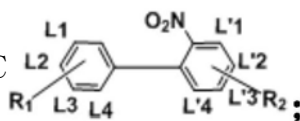
其中,在式(V)中,R₃和R₄各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、9,9-二甲基芴基或咔唑基团;并且

在式(VI)中,X₃代表氧原子;硫原子;亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基及其异构体,或-NH-、-NCH₃-,其中所述基团可任选被甲基、乙基、丙基及其异构体、苯基或联苯基取代。

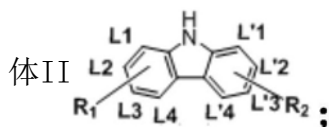
4. 一种制备权利要求1-3中任一项的式(I)的化合物的方法,包括:

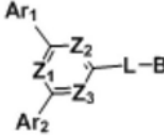
1) 使原料A  和原料B  以1:1-3.0的摩尔比混合,并在有机溶剂

和碱的存在下反应,生成中间体C



2) 使由步骤1) 获得的中间体C溶解于卤代烃中,并在催化剂的存在下进一步生成中间



3) 使由步骤2) 获得的中间体II与原料I  在有机溶剂和碱的存在下反应,生

成目标产物,其中中间体II与原料I的摩尔比为1:1-2,

并且,其中Ar₁、Ar₂、Z₁、Z₂、Z₃、L、R₁和R₂均具有如权利要求1-3中任一项所述的含义。

5. 根据权利要求5所述的方法,其中,在步骤1) 中,所使用的有机溶剂的实例为四氢呋喃THF/H₂O以体积比1.5-3.0:1混合的混合溶剂;所使用的碱的实例为K₂CO₃,其以与原料A的摩尔比为2.0-3.0:1的量加入;该步骤中还可加入催化剂,所述催化剂的实例为Pd(PPh₃)₄,其以与原料A的摩尔比为0.006-0.02:1的量加入。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其中,在步骤2) 中,所使用的卤代烃的实例为邻二氯苯;所使用的催化剂的实例为三苯基膦,其用量为与中间体C的摩尔比为1-4:1。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的方法,其中,在步骤3) 中,所使用的有机溶剂的实例为甲苯;所使用的碱的实例为叔丁醇钠,其用量为与中间体II的摩尔比为2.0-3.0:1;该步骤中可加入催化剂,所述催化剂的实例为Pd₂(dba)₃和三叔丁基膦,其中,所述Pd₂(dba)₃以与中间体II的摩尔比为0.004-0.02:1的量加入,所述三叔丁基膦以与中间体II的摩尔比为0.004-0.02:1的量加入。

8. 一种有机电致发光器件,由下至上依次设置有基板、第一电极、有机材料层和第二电极,所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其中所述发光层包含一种或多种如权利要求1-3之一的式(I)的化合物。

9. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其中,发光层包含主体材料和掺杂材料,并且将权利要求1-3之一的式(I)的化合物用作发光层的主体材料。

10. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其中,发光层包含85重量%至99重量%、更优选90重量%至99重量%且最优选90重量%至95重量%的式(I)的化合物,基于发光层的主体材料和掺杂材料的100重量%计。

杂环化合物、其制备方法及包含其的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,更具体而言,涉及一种杂环化合物,其制备方法及包含其的有机电致发光器件。

背景技术

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

[0003] 有机发光现象是电流通过特定有机分子的内部处理转化为可见光的一个实例。有机发光现象基于以下机理:当将有机材料层插入阳极和阴极之间时,如果向两个电极之间施以电压,电子和空穴从阴极和阳极注入有机材料层;注入有机材料层的电子和空穴复合形成激子(exciton),激子降至基态而发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、阳极和置于其间的一层或多层有机材料层。

[0004] 有机电致发光器件中的有机材料层的材料可根据其用途分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。关于此点,具有p型性质的有机材料——其易被氧化且当其被氧化时电化学稳定——主要用作空穴注入材料或空穴传输材料。同时,具有n型性质的有机材料——其易被还原且当被还原时电化学稳定——主要用作电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料,优选既具有p型性质又具有n型性质的材料,当其被氧化和还原时均稳定,还优选当形成激子时具有较高的用于将激子转化为光的发光效率的材料。

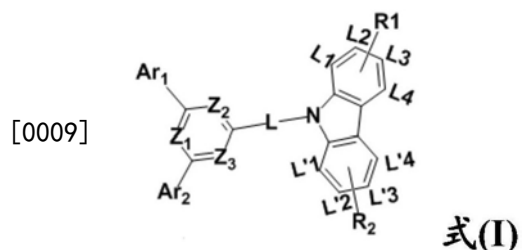
[0005] 另外,用于有机电致发光器件中的材料优选还具有优异的热稳定性、合适的带隙(band gap)和合适的最高占有分子轨道(HOMO)或最低占有分子轨道(LUMO)能级以及优异的化学稳定性、电荷迁移率等性质。

[0006] 因此,不断需要开发用于有机电致发光器件的新材料。

发明内容

[0007] 鉴于上述,本发明旨在提供一种以氮杂苯或三嗪为核心的杂环化合物,其制备方法及包含其的有机电致发光器件。本发明的化合物具有高的三线态能级(T1)、高的玻璃化转变温度和分子热稳定性以及具有合适的HOMO和LUMO能级,可用作有机电致发光器件的发光层的主体材料,从而提升器件的发光效率和使用寿命。

[0008] 根据本发明的一个方面,提供一种具有式(I)的杂环化合物:



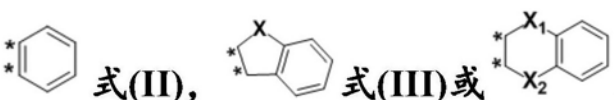
[0010] 其中,

[0011] Z_1 、 Z_2 和 Z_3 各自独立地代表氮原子或碳原子,条件是 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 不同时为碳原子;

[0012] Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表氢原子;C6-C60芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-60元杂芳基,所述基团可任选被取代;并且 Ar_1 和 Ar_2 不同时为氢原子;并且

[0013] L代表单键;C6-C60亚芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-60元杂亚芳基,所述基团可任选被取代;并且

[0014] R_1 和 R_2 各自独立地选自下述之一:

[0015]  式(II), 式(III)或 式(IV)

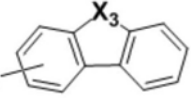
[0016] 其中,

[0017] X 、 X_1 和 X_2 各自独立地代表氧原子、硫原子、C1-C30亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C1-C10烷基、C6-C30芳基取代;

[0018] *代表与其他基团连接的部分;并且

[0019] 式(II)、式(III)和式(IV)的部分可通过CL1-CL2键、CL2-CL3键、CL3-CL4键、CL'1-CL'2键、CL'2-CL'3键或CL'3-CL'4键与式(I)连接;

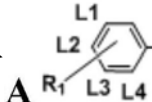
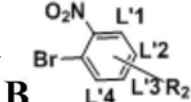
[0020] 或者, R_2 还可选自下述之一:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、

(V)  或式(VI) ,

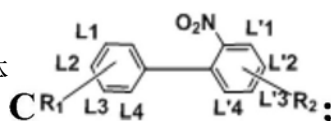
[0021] 其中,在式(V)中, R_3 和 R_4 各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、9,9-二甲基芴基或咔唑基团;并且

[0022] 在式(VI)中, X_3 代表氧原子、硫原子、C1-C30亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C1-C10烷基、C6-C30芳基取代。

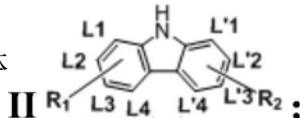
[0023] 根据本发明的另一个方面,提供一种制备式(I)的化合物的方法,所述方法包括:

[0024] 1) 使原料  和原料  以1:1-3.0的摩尔比混合,并在有

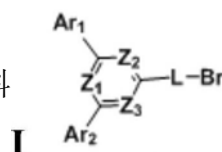
机溶剂和碱的存在下反应,生成中间体



[0025] 2) 使由步骤1)获得的中间体C溶解于卤代烃中,并在催化剂的存在下进一步生成

中间体  ;

[0026] 3) 使由步骤2)获得的中间体II与原料



应,生成目标产物,其中中间体II与原料I的摩尔比为1:1-2,

[0027] 并且,其中Ar₁、Ar₂、Z₁、Z₂、Z₃、L、R₁和R₂均具有本文所述的含义。

[0028] 根据本发明的又一个方面,提供一种有机电致发光器件,由下至上依次设置有基板、第一电极、有机材料层和第二电极,所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其中所述发光层包含式(I)的杂环化合物。

[0029] 本发明所提供的式(I)的化合物,以氮杂苯或三嗪为核心,以咔唑并环基团或咔唑取代基为支链,其具有高的三线态能级(T₁);空间位阻大,不易转动,立体空间结构更稳定,因此具有较高的玻璃化转变温度和分子热稳定性;此外,该化合物的HOMO和LUMO分布位置相互分开,使其具有合适的HOMO和LUMO能级。因此,将本发明的化合物应用于OLED器件后,可有效提升器件的发光效率及使用寿命。

附图说明

[0030] 图1为本发明的有机电致发光器件的一个实例的示意图,其中由下至上依次是基板1、阳极层2、空穴注入层3、空穴传输层4、发光5、电子传输层6、电子注入层7和阴极层8。

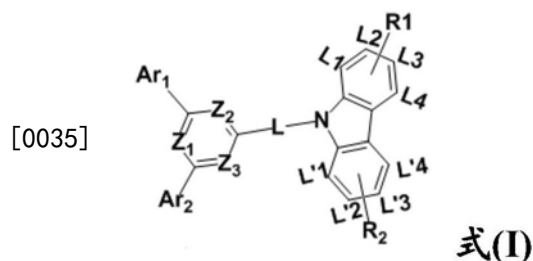
[0031] 图2为分别使用本发明制备实施例2、10和20的化合物以及CBP作为发光层主体材料的有机电致发光器件在-10至80℃下所测得的电流效率的示意图。

具体实施方式

[0032] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0033] 在本文中,若无相反说明,所有百分数均为重量百分数;若无相反说明,操作均在常温、常压下进行。

[0034] 根据本发明的一个方面,提供一种具有式(I)的杂环化合物:



[0036] 其中,Ar₁、Ar₂、Z₁、Z₂、Z₃、L、R₁和R₂均具有如上所述的含义。

[0037] 在本发明的一个优选实施方案中,其中在式(I)中,

[0038] Ar₁和Ar₂各自独立地代表氢原子;C₆-C₃₀芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-25元杂芳基,所述基团可任选被C₁-C₂₀烷基取代;并且Ar₁和Ar₂不同时为氢原子。

[0039] 在本发明的一个更优选的实施方案中,其中在式(I)中,

[0040] Ar₁和Ar₂各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基和咔唑基,所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基及其异构体取代。

[0041] 在本发明的一个优选实施方案中,其中在式(I)中,

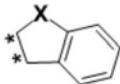
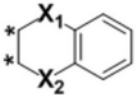
[0042] L代表单键;C₆-C₃₀亚芳基、任选被一个或多个选自氮、氧或硫的杂原子间隔的5-25元杂亚芳基,所述基团可任选被C₁-C₂₀烷基取代。

[0043] 在本发明的一个更优选的实施方案中,其中在式(I)中,

[0044] L代表单键;亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚萘基和亚吡啶基,所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基取代。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,其中在式(I)中,

[0046] R_1 和 R_2 各自独立地选自下述之一:

[0047]  式(II),  式(III)或  式(IV)

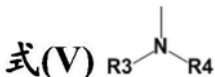
[0048] 其中,

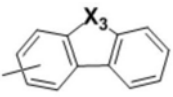
[0049] X、 X_1 和 X_2 各自独立地代表氧原子、硫原子、C1-C10亚烷基或亚胺基,其中在后两者的情况下,所述基团可任选被直链或支链的C1-C6烷基、C6-C20芳基取代。

[0050] 在本发明的一个更优选的实施方案中,其中在式(I)中,

[0051] R_1 和 R_2 各自独立地选自式(II)、式(III)或式(IV)之一,其中,X、 X_1 和 X_2 各自独立地代表氧原子;硫原子;亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基及其异构体,或-NH-、-NCH₃-,其中所述基团可任选被甲基、乙基、丙基及其异构体、苯基或联苯基取代。

[0052] 在本发明的一个优选实施方案中,其中在式(I)中,

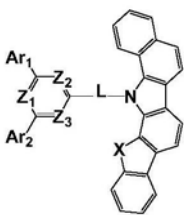
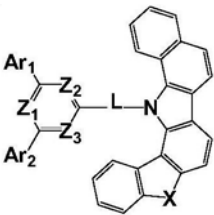
[0053] R_2 还可选自下述之一:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、 式(V)

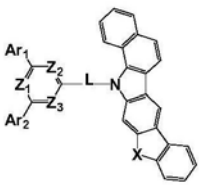
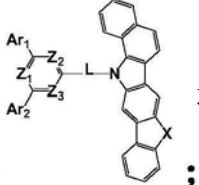
或式(VI) ,

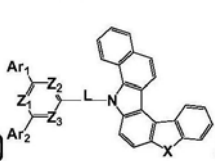
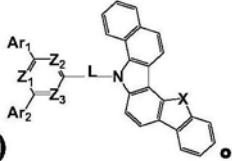
[0054] 其中,在式(V)中, R_3 和 R_4 各自独立地代表苯基、联苯基、三联苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、9,9-二甲基芴基或咔唑基团;并且

[0055] 在式(VI)中, X_3 代表氧原子;硫原子;亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基及其异构体,或-NH-、-NCH₃-,其中所述基团可任选被甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、苯基或联苯基取代。

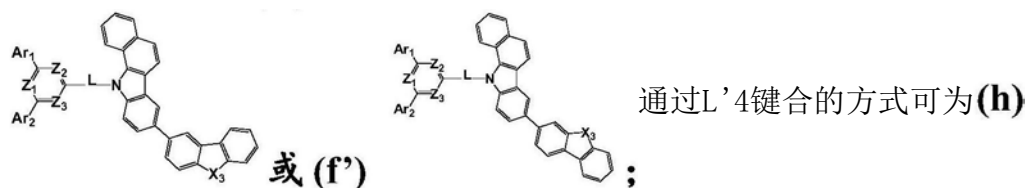
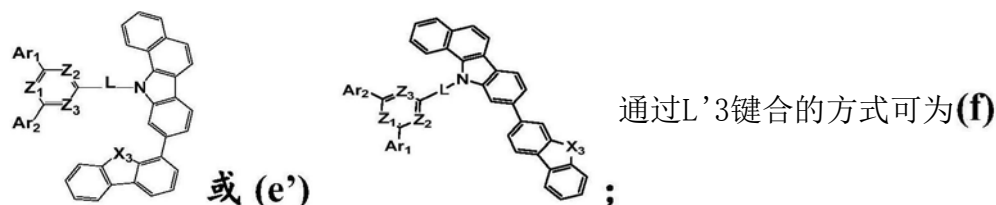
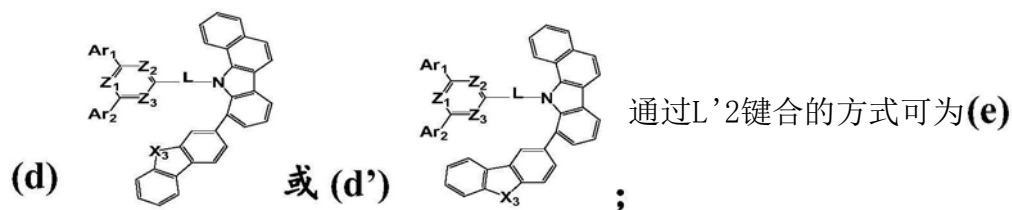
[0056] 需要说明的是,在本文中,当 R_2 为通式(III)时,其与式(I)通过CL'1-CL'2键合的

方式可为  (a) 和 (a')  通过CL'2-CL'3键合的方式可为

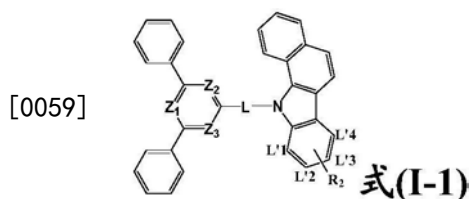
 (b) 或 (b')  通过CL'3-CL'4键合的方式可为

 (c) 或 (c') 

[0057] 在本文中,当R₂为通式(VI)时,其与式(I)通过L'1键合的方式可为



[0058] 在一个实施方案中,本发明的化合物为式(I-1)的化合物:



[0060] 其中,Z₁、Z₂、Z₃和L具有如下表1所列的含义,并且R₂为式(II),

[0061] 表1

化合物 编号	Z ₁	Z ₂	Z ₃	L	R ₂ 与式(I-1) 的连接位置	化合物 编号	Z ₁	Z ₂	Z ₃	L	R ₂ 与式(I-1) 的连接位置
1	N	N	N	单键	CL'1-C L'2	18	N	C	N		CL'1-C L'2

[0063]

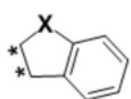
2	N	N	N	单键	CL'2-C L'3	19	C	N	N	单键	CL'1-C L'2
3	N	N	N	单键	CL'3-C L'4	20	C	N	N		CL'1-C L'2
4	N	N	N		CL'1-C L'2	21	C	N	N		CL'1-C L'2
5	N	N	N		CL'2-C L'3	22	C	N	N		CL'1-C L'2
6	N	N	N		CL'3-C L'4	23	C	C	N	单键	CL'1-C L'2
7	N	N	N		CL'1-C L'2	24	C	C	N		CL'1-C L'2
8	N	N	N		CL'2-C L'3	25	C	C	N		CL'1-C L'2
9	N	N	N		CL'3-C L'4	26	C	C	N		CL'1-C L'2
10	N	N	N		CL'1-C L'2	27	C	N	C	单键	CL'1-C L'2
11	N	N	C	单键	CL'1-C L'2	28	C	N	C		CL'1-C L'2
12	N	N	C		CL'1-C L'2	29	C	N	C		CL'1-C L'2
13	N	N	C		CL'1-C L'2	30	C	N	C		CL'1-C L'2
14	N	N	C		CL'1-C L'2	31	N	C	C	单键	CL'1-C L'2
15	N	C	N	单键	CL'1-C L'2	32	N	C	C		CL'1-C L'2
16	N	C	N		CL'1-C L'2	33	N	C	C		CL'1-C L'2
17	N	C	N		CL'1-C L'2	34	N	C	C		CL'1-C L'2

[0064] 注：“”代表与其他部分连接。

[0065] 优选地,本发明的化合物选自化合物1-34之一。

[0066] 在一个实施方案中,本发明的化合物选自下述化合物之一:

[0067] 化合物1-34;

[0068] 化合物35-68,其依次具有与化合物1-34相同的结构,不同之处在于R₂为

其中X为O,并且R₂通过CL'1-CL'2、CL'2-CL'3或CL'3-CL'4与式(I)键合的
式(III),

方式分别为如上所述的(a)、(b)和(c);

[0069] 化合物69-102,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于X为S;

[0070] 化合物103-136,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于X为C(CH₃)₂;[0071] 化合物137-170,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于X为C(苯基)₂;[0072] 化合物171-204,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于X为N-CH₃;

[0073] 化合物205-238,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于X为N-苯基;

[0074] 化合物239-272,其依次具有与化合物35-68相同的结构,不同之处在于R₂通过CL'1-CL'2、CL'2-CL'3或CL'3-CL'4与式(I)键合的方式分别为如上所述的(a')、(b')和(c');

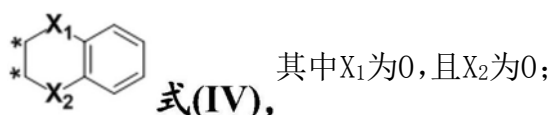
[0075] 化合物273-306,其依次具有与化合物239-272相同的结构,不同之处在于X为S;

[0076] 化合物307-340,其依次具有与化合物239-272相同的结构,不同之处在于X为C(苯基)₂;

[0077] 化合物341-374,其依次具有与化合物239-272相同的结构,不同之处在于X为N-CH₃;

[0078] 化合物375-408,其依次具有与化合物239-272相同的结构,不同之处在于X为N-苯基;

[0079] 化合物409-442,其依次具有与化合物1-34相同的结构,不同之处在于R₂为



[0080] 化合物443-476,其依次具有与化合物409-442相同的结构,不同之处在于X₁为O,且X₂为S;

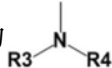
[0081] 化合物477-510,其依次具有与化合物409-442相同的结构,不同之处在于X₁为O,且X₂为C(CH₃)₂;

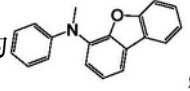
[0082] 化合物511-544,其依次具有与化合物409-442相同的结构,不同之处在于X₁为O,且X₂为C(苯基)₂;

[0083] 化合物545-578,其依次具有与化合物409-442相同的结构,不同之处在于X₁为O,且X₂为N-CH₃;

[0084] 化合物579-612,其依次具有与化合物409-442相同的结构,不同之处在于X₁为O,且X₂为N-苯基。

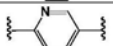
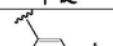
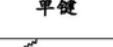
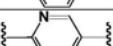
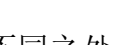
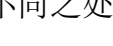
[0085] 在另一个的实施方案中,本发明的化合物为式(I-1)的化合物:

[0086] 其中,Z₁、Z₂、Z₃和L具有如下表2所列的含义,并且R₂为  式(V),进一步地,式

(V)的结构为  即R₃为苯基,R₄为二苯并呋喃基,

[0087] 表2

[0088]

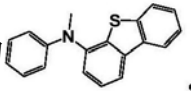
化合物 编号	Z ₁	Z ₂	Z ₃	L	R ₂ 与式(I-1) 的连接位置	化合物 编号	Z ₁	Z ₂	Z ₃	L	R ₂ 与式(I-1)的 连接位置
613	N	N	N	单键	L'1	632	N	C	N		L'2
614	N	N	N	单键	L'2	633	N	C	N		L'2
615	N	N	N	单键	L'3	634	C	N	N	单键	L'2
616	N	N	N	单键	L'4	635	C	N	N		L'2
617	N	N	N		L'1	636	C	N	N		L'2
618	N	N	N		L'2	637	C	N	N		L'2
619	N	N	N		L'3	638	C	C	N	单键	L'2
620	N	N	N		L'4	639	C	C	N		L'2
621	N	N	N		L'1	640	C	C	N		L'2
622	N	N	N		L'2	641	C	C	N		L'2
623	N	N	N		L'3	642	C	N	C	单键	L'2
624	N	N	N		L'4	643	C	N	C		L'2
625	N	N	N		L'2	644	H	N	C		L'2
626	N	N	C	单键	L'2	645	H	N	C		L'2
627	N	N	C		L'2	646	N	C	C	单键	L'2
628	N	N	C		L'2	647	N	C	C		L'2
629	N	N	C		L'2	648	N	C	C		L'2
630	N	C	N	单键	L'2	649	N	C	C		L'2
631	N	C	N		L'2						

[0089] 注：“”代表与其他部分连接。

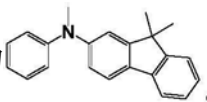
[0090] 在另一个实施方案中,本发明的化合物选自下述化合物之一:

[0091] 化合物613-649;

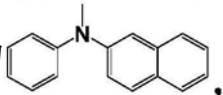
[0092] 化合物650-686,其依次具有与化合物613-649相同的结构,不同之处在于式(V)的

结构为  , 即式(V)中R₃为苯基,R₄为二苯并噻吩基;

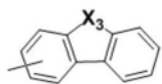
[0093] 化合物687-723,其依次具有与化合物613-649相同的结构,不同之处在于式(V)的

结构为  , 即式(V)中R₃为苯基,R₄为9,9-二甲基芴基;

[0094] 化合物724-760,其依次具有与化合物613-649相同的结构,不同之处在于式(V)的

结构为  , 即式(V)中R₃为苯基,R₄为萘基;

[0095] 化合物761-797,其依次具有与化合物613-649相同的结构,不同之处在于R₂为



式(VI),

其中X₃为O,并且R₂通过L'1、L'2、L'3或L'4与式(I)键合的方式分别为

如上所述的(d)、(e)、(f)和(h);

[0096] 化合物798-834,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于X₃为S;

[0097] 化合物835-871,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于X₃为C(CH₃)₂;

[0098] 化合物872-908,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于X₃为C(苯基)₂;

[0099] 化合物909-945,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于X₃为N-CH₃;

[0100] 化合物946-982,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于X₃为N-苯基;

[0101] 化合物983-1019,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于R₂为苯基;

[0102] 化合物1020-1056,其依次具有与化合物761-797相同的结构,不同之处在于R₂通过L'1、L'2、L'3或L'4与式(I)键合的方式分别为如上所述的(d')、(e')、(f')和(h');

[0103] 化合物1057-1093,其依次具有与化合物1020-1056相同的结构,不同之处在于X₃为S;

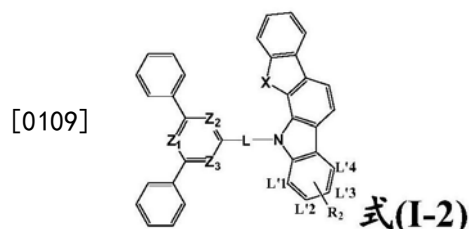
[0104] 化合物1094-1130,其依次具有与化合物1020-1056相同的结构,不同之处在于X₃为C(CH₃)₂;

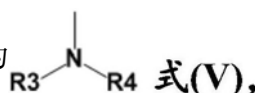
[0105] 化合物1131-1167,其依次具有与化合物1020-1056相同的结构,不同之处在于X₃为C(苯基)₂;

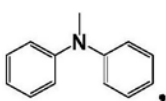
[0106] 化合物1168-1204,其依次具有与化合物1020-1056相同的结构,不同之处在于X₃为N-CH₃;

[0107] 化合物1203-1241,其依次具有与化合物1020-1056相同的结构,不同之处在于X₃为N-苯基。

[0108] 在另一个实施方案中,本发明的化合物为式(I-2)的化合物:



[0110] 其中,X为O,Z₁、Z₂、Z₃和L具有如上表2所列的含义,并且R₂为  式(V), 其中

当式(V)的结构为 , 即式(V)中R₃、R₄均为苯基,所得化合物的编号记为1242-

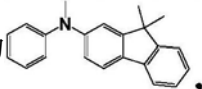
1278。

[0111] 本发明的化合物还选自下述之一：

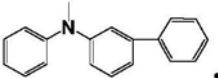
[0112] 化合物1242-1278；

[0113] 化合物1279-1315,其依次具有与化合物1242-1278相同的结构,不同之处在于X为C(CH₃)₂,

[0114] 化合物1316-1352,其依次具有与化合物1242-1278相同的结构,不同之处在于式

(V) 的结构为, 即式(V)中R₃为苯基,R₄为9,9-二甲基苊基;

[0115] 1353-1389,其依次具有与化合物1242-1278相同的结构,不同之处在于X为N-苯

基,并且式(V)的结构为, 即式(V)中R₃为苯基,R₄为二联苯基。

[0116] 需要说明的是,以上所列的具体化合物只是用于说明本发明,但不意欲限制本发明。

[0117] 根据本发明的另一个方面,提供一种制备式(I)的化合物的方法,包括如上所述的步骤1)至3)。

[0118] 在一个优选的实施方案中,所述步骤1)至3)均可在氮气气氛下进行。

[0119] 在一个优选的实施方案中,所述步骤1)至3)的反应均可在搅拌下进行。所述搅拌可使用本领域技术人员已知的任意方式进行。

[0120] 在步骤1)中,所使用的有机溶剂优选为四氢呋喃THF/H₂O以体积比1.5-3.0:1混合的混合溶剂,但不限于此。所使用的碱的实例为K₂CO₃溶,其优选以与原料A的摩尔比为2.0-3.0:1的量加入。优选地,步骤1)中可加入催化剂,例如Pd(PPh₃)₄,若加入的话,其优选以与原料A的摩尔比为0.006-0.02:1的量加入。步骤1)优选在75至150℃、更优选在75至110℃下进行反应。优选地,所述反应时间为10至30小时,优选10至24小时。

[0121] 在步骤2)中,所使用的卤代烃的实例为邻二氯苯。所使用的催化剂的实例为三苯基膦(PPh₃),其用量优选为与中间体C的摩尔比为1-4:1。

[0122] 在步骤3)中,所使用的有机溶剂的实例为甲苯,但不限于此。所使用的碱的实例为叔丁醇钠,其优选以与中间体II的摩尔比为2.0-3.0:1。优选地,步骤3)中可加入催化剂,例如Pd₂(dba)₃和三叔丁基膦,若加入的话,所述Pd₂(dba)₃以与中间体II的摩尔比为0.004-0.02:1的量加入,所述三叔丁基膦以与中间体II的摩尔比为0.004-0.02:1的量加入。

[0123] 根据本发明的又一个方面,提供一种有机电致发光器件,由下至上依次设置有基板、第一电极、有机材料层和第二电极,所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,其中所述发光层包含式(I)的杂环化合物。

[0124] 所述基板可为透明基板,例如玻璃基板或透明塑料基板,其具有良好的透明度、表面光滑度、易操作性和防水,但不限于这些,并可为任何常用于有机电致发光器件的基板。

[0125] 第一电极可为阳极,第二电极可为阴极。

[0126] 或者,第一电极可为阴极,第二电极可为阳极。

[0127] 根据本发明,优选第一电极为阳极层,第二电极为阴极层,对所述电极层的厚度没有特别的限定,但考虑到电极层间的电阻等因素,优选阳极层的膜厚为100-300nm,优选120-200nm;阴极层的膜厚为30-150nm,优选为50-100nm。

[0128] 阳极材料优选为具有高功函数的材料,以便空穴容易注入到有机层。本发明用作阳极材料的具体实例包括,但不限于,金、银、铜、钒、铬、锌及其合金,以及氧化铟锡(ITO)。根据本发明,优选使用ITO来制备阳极层。

[0129] 阴极材料优选为具有低功函数的材料,以便电子容易注入到有机层。阴极材料的具体实例包括,但不局限于,金属如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钪、锂、钪、铝、银、锡和铅,或其合金。根据本发明,优选使用金属铝来制备阴极材料层。

[0130] 设置于第一电极和第二电极之间的有机材料层绝大部分为纯的有机材料或有机材料和金属的复合物。在本发明中,有机电致发光器件中的有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层或电子注入层,但不限于此,例如还可包括空穴阻挡层和电子阻挡层。然而,有机电致发光器件的结构不限于此,其可包含更少数量的有机材料层。图1示例性地说明了本发明的有机电致发光器件的结构,但其不限于此。

[0131] 通常,具有p型性质的有机材料——其易被氧化且当其被氧化时电化学稳定——主要用作空穴注入材料或空穴传输材料。同时,具有n型性质的有机材料——其易被还原且当被还原时电化学稳定——用作电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料,优选既具有p型性质又具有n型性质的材料,当其被氧化和还原时均稳定,还优选当形成激子时具有较高的用于将激子转化为光的发光效率的材料。

[0132] 空穴注入层的材料通常是优选具有高功函数的材料,使得空穴容易地注入有机材料层中。空穴注入层的材料的具体实例包括,但不限于,金属卟啉、低聚噻吩和芳胺类的有机材料、己腈、六氮杂苯并菲和喹吖啶酮类的有机材料、茈类的有机材料、蒽醌、聚苯胺类和聚噻吩类的导电聚合物、以及三氧化钼(MoO_3)等。根据本发明,优选使用三氧化钼作为空穴注入层材料,所述层的厚度可为2至20nm,优选为5至15nm。

[0133] 空穴传输层的材料优选为具有高的空穴迁移率的材料,这能使空穴从阳极或空穴注入层转移到发光层。空穴传输层的材料的具体实例包括,但不限于芳胺类的有机材料、导电聚合物和具有共轭效应部分和非共轭效应部分的嵌段共聚物。根据本发明,优选使用TAPC作为空穴传输层材料,所述层的厚度可为30至200nm,优选为50至150nm。

[0134] 发光层的材料是一种通过分别接收来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子,并将所接收的空穴和电子结合而能发出可见光的材料,优选对荧光和磷光具有高的量子效率的材料。根据其发光颜色,发光材料分为蓝色、绿色和红色发光材料,此外为了实现更多自然色的需要,另外分为黄色和橙色发光材料。其具体的实例包括8-羟基-喹啉-铝络合物(Alq_3);咔唑基化合物;二聚苯乙烯化合物;BA1q;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;基于苯并噻唑、苯并噻唑和苯并咪唑的化合物;基于聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的聚合物;螺环化合物;聚芴和红荧烯;磷光主体CBP[[4,4'-双(9-咔唑基)联苯]等,但不限于此。

[0135] 在本发明中,发光层包含式(I)的化合物,优选包含化合物1-951中的一种或多种。更优选地,本发明的化合物用作发光层的主体材料。根据本发明,发光层包含85至99重量%、更优选90至99重量%且最优选90至95重量%的式(I)的化合物,基于发光层的主体材料和掺杂材料的100重量%计。

[0136] 此外,为了改进荧光或磷光特性,发光材料还可包括磷光掺杂剂或荧光掺杂剂。磷光掺杂剂的具体实例包括 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [fac三(2-苯基吡啶)铱]、 F2Irpic [铱(III)双(4,6-二氟苯基-吡啶根合-N,C2)吡啶甲酸酯]等。对于荧光掺杂剂,可使用本领域中已知的那些。优

选地,本发明使用GD19、GD-PACTZ和Ir(PPy)₃作为掺杂材料。根据本发明,发光层包含1至15重量%、更优选1至10重量%且最优选5至10重量%的掺杂材料,基于发光层的主体材料和掺杂材料的100重量%计。

[0137] 根据一个实施方案,发光层的厚度可为10至100nm,优选为20至70nm。

[0138] 电子传输层的材料是一种容易接收阴极的电子并将接收的电子转移至发光层的材料。优选具有高的电子迁移率的材料。电子传输层的材料的具体实例包括,但不限于8-羟基喹啉铝络合物、包括Alq₃的络合物、有机自由基化合物、TPBI和羟基黄酮-金属络合物。根据本发明,优选使用TPBI作为电子传输层材料,所述层的厚度可为10至120nm,优选为20至80nm。

[0139] 电子注入层的材料通常是优选具有低功函数的材料,使得电子容易地注入有机材料层中。电子注入材料的具体实例包括:金属,如镁、钙、钠、钾、钛、铟、铋、锂、钪、铝、银、锡和铅,或其合金;或者LiF或LiO₂等,但不限于此。根据本发明,优选使用LiF作为电子注入层的材料。所述层的厚度可为0.5至20nm,优选为1至15nm。

[0140] 空穴阻挡层为阻挡从阳极注入的空穴穿过发光层而进入阴极,由此延长器件的寿命并提高器件的效能的层,并且,如必要,空穴阻挡层可使用已知材料形成于发光层与电子注入层之间的适当部分。

[0141] 电子阻挡层为阻挡从阴极注入的电子穿过发光层而进入阳极,由此延长器件的寿命并提高器件的效能的层,并且,如必要,电子阻挡层可使用已知材料形成于发光层与空穴注入层之间的适当部分。

[0142] 取决于所用的材料,本发明的有机电致发光器件可为顶部发光型、底部发光型或双面发光型。

[0143] 有机电致发光器件还可包括封装结构。所述封装结构可为防止外界物质例如湿气和氧气进入有机电致发光器件的有机层的保护结构。所述封装结构可为例如罐,如玻璃罐或金属罐;或覆盖有机层整个表面的薄膜。

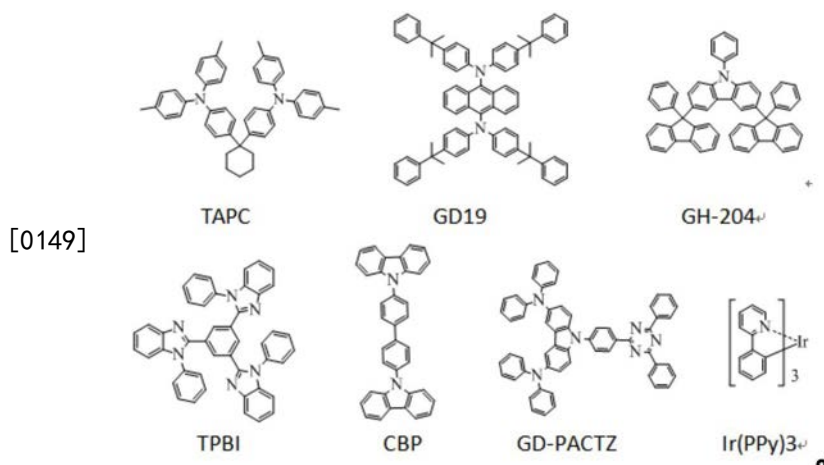
[0144] 在制备有机电致发光器件的过程中,可使用真空沉积法、真空蒸镀或溶液涂覆法将上述化合物用于形成有机材料层。关于此点,溶液涂覆法意指旋涂法、浸涂法、喷射印刷法、筛网印刷法、喷雾法和辊涂法等,但并不仅限于此。真空蒸镀意指在真空环境中,将材料加热并镀到基材上。

[0145] 此外,例如可通过在基板上相继层压第一电极、有机材料层和第二电极制备本发明的有机电致发光器件。关于此点,可使用物理气相沉积方法,如溅射法或电子束蒸汽法,但不限于此。

[0146] 实施例

[0147] 以下实施例旨在更好地解释本发明,但本发明的范围不限于此。

[0148] 本文中涉及的材料的结构式如下:



[0150] 本文中所使用的检测方法如下：

[0151] 三线态能级T1：使用日立的F4600荧光光谱仪测试，使用 2×10^{-5} mol/L的甲苯溶液进行测试；

[0152] 玻璃化转变温度T_g：通过示差扫描量热法 (DSC, 德国耐驰公司DSC204F1示差扫描量热仪) 测定，升温速率10°C/min；

[0153] 热失重温度T_d：其为在氮气气氛中失重0.5%的温度，在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定，氮气流量为20mL/min；

[0154] ΔE_{st} 是指材料的单线态能级与三线态能级的差值，它先分别测试化合物的荧光发射光谱和磷光发射光谱，并由荧光发射峰和磷光发射峰计算得到 (测试设备：利用Edinburgh Instruments的FLS980荧光光谱仪，Oxford Instruments的Optistat DN-V2低温组件)；

[0155] 循环伏安稳定性：通过循环伏安法观测材料的氧化还原特性来鉴定，测试条件：将测试样品溶于体积比为2:1的二氯甲烷和乙腈混合溶剂中，浓度为1mg/mL，电解液是0.1M的四氟硼酸四丁基铵的有机溶液，参比电极是Ag/Ag⁺电极，对电极为钛板，工作电极为ITO电极，循环次数为20次；

[0156] 效率衰减系数 Φ ：为了比较不同器件在高电流密度下效率衰减的情况，使用该值进行表征，

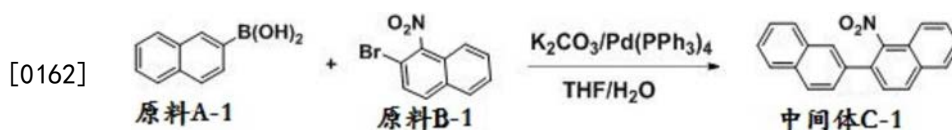
[0157]
$$\Phi = \frac{\mu_{\max} - \mu_{100}}{\mu_{\max}}$$

[0158] 它表示驱动电流为100mA/cm²时器件的最大效率 μ_{100} 与器件的最大效率 $\mu_{\max}$ 之差与最大效率 $\mu_{\max}$ 之间的比值， Φ 值越大，说明器件的效率滚降越严重，反之，说明器件在高电流密度下快速衰减的问题得到了控制。

[0159] 制备本发明化合物的实施例

[0160] <制备实施例1>制备化合物1

[0161] 中间体C-1的制备

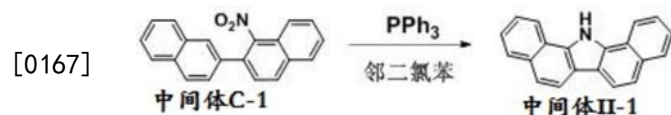


[0163] 在氮气气氛下,向500ml的三口烧瓶中加入0.05mol原料A-1、0.06mol原料B-1,加入混合溶剂(180ml THF,90ml H₂O)将其溶解,通氮气搅拌1小时,然后加入0.1mol K₂CO₃、0.0005mol Pd(PPh₃)₄,加热至80℃,反应20小时,利用薄层色谱(TLC)观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温后,向反应体系中加入二氯甲烷萃取,分液,将有机相进行减压旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到中间体C-1,纯度99.4%,收率79.6%。

[0164] 元素分析结构(分子式C₂₀H₁₃N₂O₂):理论值C,80.25;H,4.38;N,4.68;测试值:C,80.27;H,4.36;N,4.67。

[0165] ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为299.09,实测值为299.36。

[0166] 中间体II-1的制备

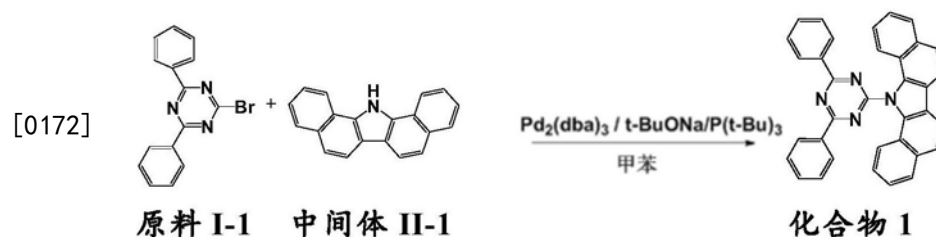


[0168] 在氮气气氛下,将0.03mol所制备的中间体C-1溶解在100ml邻二氯苯中,然后将其加入250ml三口烧瓶中,之后加入0.09mol三苯基膦(PPh₃),将该混合物加热至200℃,反应15小时,利用TLC观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温,过滤,将滤液旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到中间体II-1,纯度99.1%,收率75.2%。

[0169] 元素分析结构(分子式C₂₀H₁₃N):理论值C,89.86;H,4.90;N,5.24;测试值:C,89.85;H,4.92;N,5.23。

[0170] ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为267.10,实测值为267.42。

[0171] 化合物1的制备



[0173] 在氮气气氛下,向250ml三口烧瓶中加入0.01mol所制备的中间体II-1、0.012mol原料I-1、0.03mol叔丁醇钠、5×10⁻⁵mol Pd₂(dba)₃和5×10⁻⁵mol三叔丁基磷,然后加入150ml甲苯将其溶解,加热至100℃,回流24小时,利用TLC观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温,过滤,将滤液旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到题述目标产物,纯度99.7%,收率78.5%。

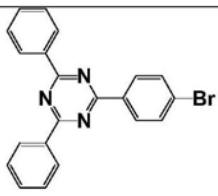
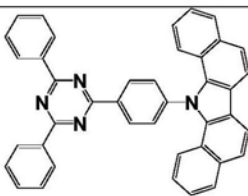
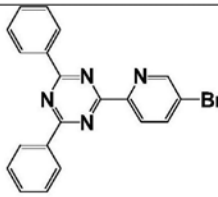
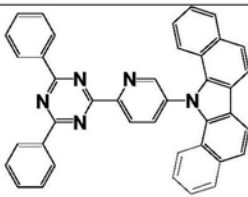
[0174] 元素分析结构(分子式C₃₅H₂₂N₄):理论C,84.31;H,4.45;N,11.24;测试值:C,84.33;H,4.44;N,11.23。

[0175] ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为498.18,实测值为498.36。

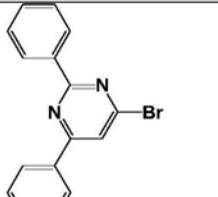
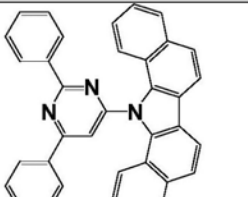
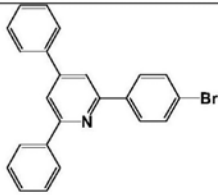
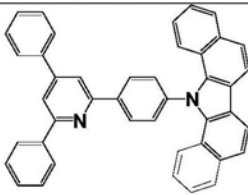
[0176] 重复实施例1的制备过程来制备以下化合物,不同之处在于使用如下表3中所列的原料I:

[0177] 表3

[0178]

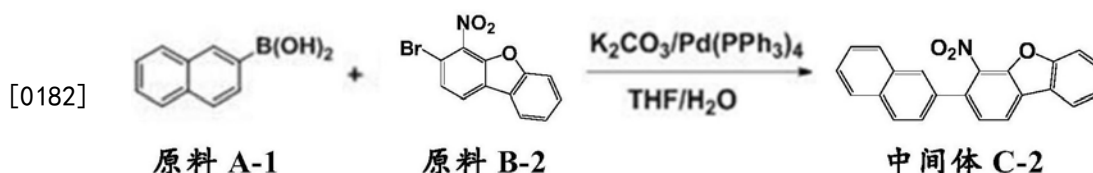
制 备 实 施 例 编 号	原料 I	得到的目标化合物	测试结果
2	 原料 I-2	 化合物 7	纯度 99.8%，收率 82.1%； 元素分析结构（分子式 $C_{41}H_{26}N_4$ ）：理论值：C, 85.69；H, 4.56；N, 9.75；测试值：C, 85.68；H, 4.55；N, 9.77； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 574.22，实测值为 574.56。
3	 原料 I-3	 化合物 10	纯度 99.7%，收率 80.1%； 元素分析结构（分子式 $C_{41}H_{26}N_5$ ）：理论值：C, 83.46；H, 4.38；N, 12.17；测试值：C, 83.45；H, 4.37；N, 12.18； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值 575.21，实测值为 575.47。

[0179]

4	 原料 I-4	 化合物 11	纯度 99.6%，收率 77.8%； 元素分析结构（分子式 $C_{35}H_{22}N_3$ ）：理论值：C, 86.90；H, 4.66；N, 8.44；测试值：C, 86.93；H, 4.65；N, 8.42； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 497.19，实测值为 497.43。
5	 原料 I-5	 化合物 25	纯度 99.3%，收率 77.6%； 元素分析结构（分子式 $C_{41}H_{26}N_2$ ）：理论值：C, 90.18；H, 4.93；N, 4.89；测试值：C, 90.16；H, 4.94；N, 4.90； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 572.23，实测值为 572.45。

[0180] <制备实施例6>制备化合物35

[0181] 中间体C-2的制备



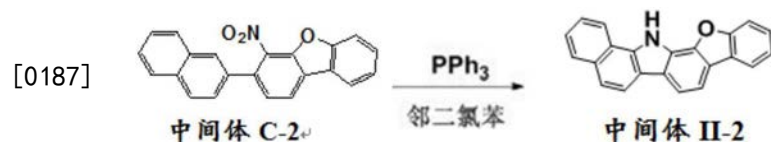
[0183] 在氮气气氛下，向500ml的三口烧瓶中加入0.1mol原料A-1、0.2mol原料B-2，加入混合溶剂（200ml THF，100ml H_2O ）将其溶解，通氮气搅拌1.5小时，然后加入0.2mol K_2CO_3 、0.001mol $Pd(PPh_3)_4$ ，加热至100℃，反应24小时，利用薄层色谱（TLC）观察反应，直至反应完全。自然冷却至室温后，向反应体系中加入二氯甲烷萃取，分液，将有机相进行减压旋蒸至

无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到中间体C-2,纯度99.6%,收率82.6%。

[0184] 元素分析结构(分子式 $C_{20}H_{13}NO_3$):理论值C,77.87;H,3.86;N,4.13;测试值:C,77.86;H,3.85;N,4.15。

[0185] ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为339.09,实测值为339.21。

[0186] 中间体II-2的制备

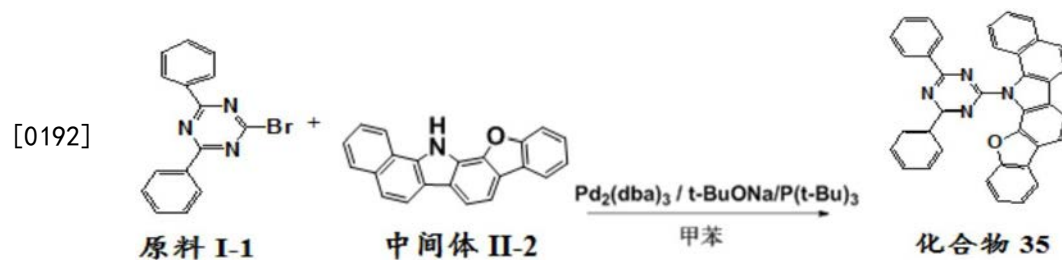


[0188] 在氮气气氛下,将0.05mol所制备的中间体C-2溶解在100ml邻二氯苯中,然后将其加入250ml三口烧瓶中,之后加入0.12mol三苯基膦(PPh_3),将该混合物加热至200℃,反应15小时,利用TLC观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温,过滤,将滤液旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到中间体II-2,纯度99.3%,收率80.2%。

[0189] 元素分析结构(分子式 $C_{20}H_{13}NO$):理论值C,85.97;H,4.26;N,4.56;测试值:C,85.95;H,4.28;N,4.57。

[0190] ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为307.10,实测值为307.37。

[0191] 化合物35的制备



[0193] 在氮气气氛下,向250ml三口烧瓶中加入0.01mol所制备的中间体II-2、0.015mol原料I-1、0.03mol叔丁醇钠、 5×10^{-5} mol $Pd_2(dba)_3$ 和 5×10^{-5} mol三叔丁基磷,然后加入150ml甲苯将其溶解,加热至120℃,回流24小时,利用TLC观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温,过滤,将滤液旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱纯化,得到题述目标产物,纯度99.7%,收率79.2%。

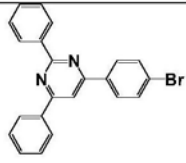
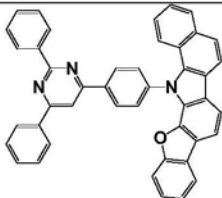
[0194] 元素分析结构(分子式 $C_{37}H_{22}N_4O$):理论值C,82.51;H,4.12;N,10.40;测试值:C,82.52;H,4.11;N,10.41。

[0195] ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为538.18,实测值为538.47。

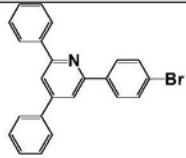
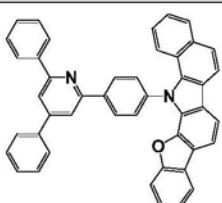
[0196] 重复实施例6的制备过程来制备以下化合物,不同之处在于使用如下表4中所列的原料I:

[0197] 表4

[0198]

制 备 实 施 例 编 号	原料 I	得到的目标化 合物	测试结果
7	 原料 I-7	 化合物 47	纯度 99.8%，收率 78.9%； 元素分析结构（分子式 $C_{44}H_{27}N_3O$ ）： 理论值：C, 86.11；H, 4.43；N, 6.85； 测试值：C, 86.12；H, 4.44；N, 6.84； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 613.22， 实测值为 613.51。

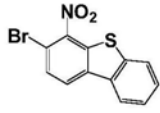
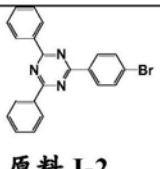
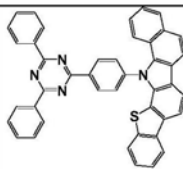
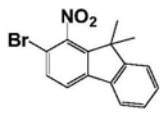
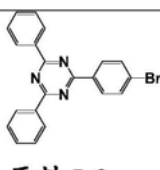
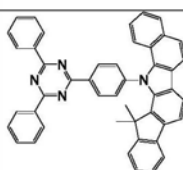
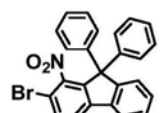
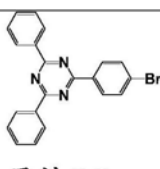
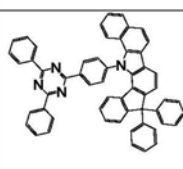
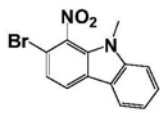
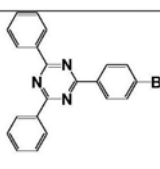
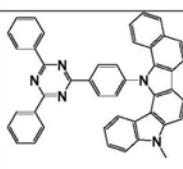
[0199]

8	 原料 I-8	 化合物 63	纯度 99.7%，收率 78.1%； 元素分析结构（分子式 $C_{45}H_{28}N_2O$ ）： 理论值：, 88.21；H, 4.61；N, 4.57；测试 值：, 88.23；H, 4.62；N, 4.55； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 612.22， 实测值为 612.44。
---	---	---	---

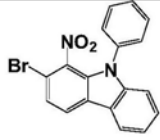
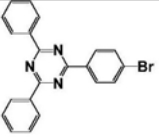
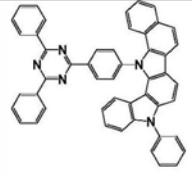
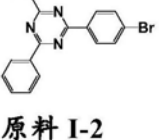
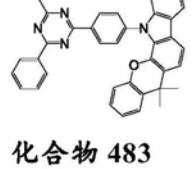
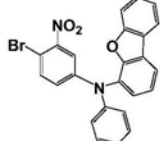
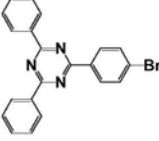
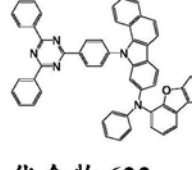
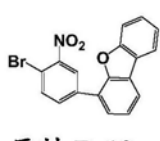
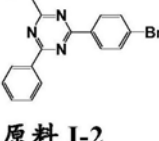
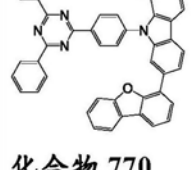
[0200] 重复实施例6的制备过程来制备以下化合物,不同之处在于使用下表5所列的原料B和原料I。

[0201] 表5

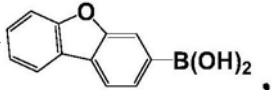
[0202]

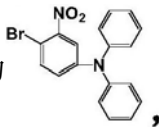
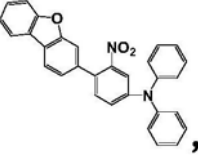
制 备 实 施 例 编 号	原料 B	原料 I	得到的目标化 合物	测试结果
9	 原料 B-3	 原料 I-2	 化合物 75	纯度 99.8%，收率 78.9%； 元素分析结构（分子式 $C_{43}H_{26}N_4S$ ）：理论值：C, 81.88；H, 4.15；N, 8.88；测试值：C, 81.86；H, 4.17；N, 8.87； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 630.19，实测值为 630.36。
10	 原料 B-4	 原料 I-2	 化合物 109	纯度 99.6%，收率 78.2%； 元素分析结构（分子式 $C_{46}H_{32}N_4$ ）：理论值：C, 86.22；H, 5.03；N, 8.74；测试值：C, 86.23；H, 5.04；N, 8.73； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 640.26，实测值为 640.52。
11	 原料 B-5	 原料 I-2	 化合物 313	纯度 99.1%，收率 79.1%； 元素分析结构（分子式 $C_{56}H_{36}N_4$ ）：理论值：C, 87.93；H, 4.74；N, 7.32；测试值：C, 87.94；H, 4.73；N, 7.33； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 764.29，实测值为 764.56。
12	 原料 B-6	 原料 I-2	 化合物 347	纯度 99.5%，收率 79.4%； 元素分析结构（分子式 $C_{44}H_{29}N_5$ ）：理论值：C, 84.19；H, 4.66；N, 11.16；测试值：C, 84.18；H, 4.65；N, 11.17； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 627.24，实测值为 627.50。

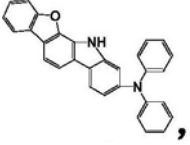
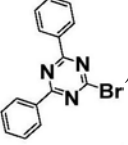
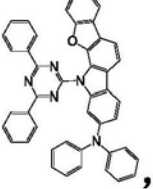
[0203]

13	 原料 B-7	 原料 I-2	 化合物 381	纯度 99.3%，收率 79.9%； 元素分析结构（分子式 $C_{49}H_{31}N_5$ ）：理论值：C, 85.32；H, 4.53；N, 10.15；测试值：C, 85.34；H, 4.52；N, 10.14； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 689.26，实测值为 689.55。
14	 原料 B-8	 原料 I-2	 化合物 483	纯度 99.7%，收率 78.9%； 元素分析结构（分子式 $C_{46}H_{32}N_4O$ ）：理论值：C, 84.12；H, 4.91；N, 8.53；测试值：C, 84.13；H, 4.92；N, 8.54； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 656.26，实测值为 656.53。
15	 原料 B-9	 原料 I-2	 化合物 622	纯度 99.4%，收率 79.9%； 元素分析结构（分子式 $C_{55}H_{34}N_4O$ ）：理论值：C, 84.49；H, 4.51；N, 8.96；测试值：C, 84.47；H, 4.53；N, 8.95； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 781.28，实测值为 781.55。
16	 原料 B-10	 原料 I-2	 化合物 770	纯度 99.6%，收率 78.7%； 元素分析结构（分子式 $C_{49}H_{30}N_4O$ ）：理论值：C, 85.20；H, 4.38；N, 8.11；测试值：C, 85.21；H, 4.37；N, 8.12； ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为 690.24，实测值为 690.45。

[0204] <制备实施例17>制备化合物1243

[0205] 重复实施例1的制备过程，不同之处在于所用的原料A-2为  原

料B-11为 ，因此所得中间体C-3为 ，进一步地，得到的中间体II-3为

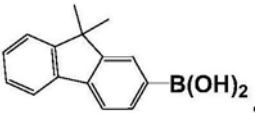
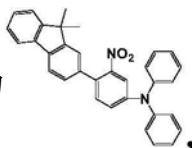
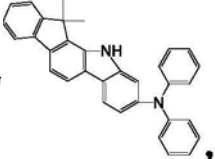
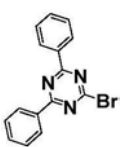
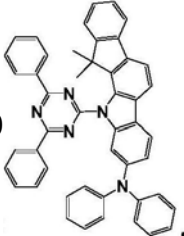
，使中间体II-3与原料I-1  反应，得到目标化合物1243 ，纯度

99.7%，收率79.2%。

[0206] 元素分析结构（分子式 $C_{45}H_{29}N_5O$ ）：理论值C, 82.42；H, 4.46；N, 10.68；测试值：C, 82.43；H, 4.45；N, 10.69。

[0207] ESI-MS(m/z)(M^+)：理论值为655.24，实测值为655.47。

[0208] <制备实施例18>制备化合物1280

[0209] 重复实施例17的制备过程,不同之处在于所用的原料A-3为  因
此所得中间体C-4为  进一步地,得到的中间体II-4为  使中间体
II-4与原料I-1  反应,得到目标化合物1280  纯度99.5%,收率80.2%。

[0210] 元素分析结构(分子式 $C_{48}H_{35}N_5$):理论值C,84.55;H,5.17;N,10.27;测试值:C,84.53;H,5.19;N,10.28。

[0211] ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为681.29,实测值为681.56。

[0212] 本发明所制备的化合物可作为发光层材料使用,首先对本发明的化合物和现有材料CBP(作为对比例1)进行热性能、发光光谱及循环伏安稳定性的测试,测试结果如表6所示。

[0213] [表6]

[0214]

制备实施 例编号	T1 (ev)	Tg (°C)	Td (°C)	ΔEst (eV)	循环伏安 稳定性
1	2.71	159	408	0.16	优
2	2.70	167	410	0.18	优
3	2.72	165	411	0.15	优
4	2.70	158	406	0.17	优
5	2.71	163	405	0.18	优
6	2.74	162	407	0.15	优
7	2.75	168	415	0.16	优
8	2.73	169	416	0.17	优
9	2.75	170	415	0.19	优

[0215]

10	2.74	171	413	0.10	优
11	2.73	172	417	0.13	优
12	2.75	168	411	0.16	优
13	2.77	172	416	0.12	优
14	2.73	168	410	0.17	优
15	2.70	166	413	0.14	优
16	2.74	165	410	0.13	优
17	2.72	164	406	0.12	优
18	2.70	167	409	0.14	优
1*	2.52	97	375	0.75	差

[0216] 注:*代表对比例,即为现有材料CBP

[0217] 由上表数据可知,本发明的化合物具有较高的热稳定性;另外,具有较小的单线态-三线态能级差,这使得应用本发明化合物作为主体材料与掺杂材料的能量传递更加充分;同时,本发明化合物含有电子给体与电子受体,使得应用本发明化合物的OLED器件电子和空穴达到平衡状态,保证了电子和空穴的复合率,从而提升了OLED器件的效率和寿命;本发明化合物同时具有优良的循环伏安稳定性,这是作为长寿命器件的必要条件。

[0218] 制备本发明的有机电致发光器件

[0219] <实施例1>

[0220] 使用透明玻璃作为基板层1。在其上涂覆厚度为150nm的ITO,作为阳极层2,对其进行洗涤,即分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后干燥,再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。在经洗涤的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀厚度为10nm的MoO₃作为空穴注入层3。接着蒸镀厚度为80nm的TAPC作为空穴传输层4。随后,在该空穴传输层上进行真空蒸镀得到厚度为30nm的发光层5,所述发光层使用95重量份的制备实施例1所制备的化合物1作为主体材料,5重量份的GD19作为掺杂材料,所述主体材料和掺杂材料总量计为100重量份。然后,在发光层上继续真空蒸镀厚度为40nm的TPBI作为电子传输层6。接着,在该电子传输层上真空蒸镀厚度为1nm的氟化锂(LiF)作为电子注入层7。最后,在电子注入层上真空蒸镀厚度为80nm的铝(Al)作为阴极层8。

[0221] <实施例2>

[0222] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例2所制备的化合物7作为主体材料。

[0223] <实施例3>

[0224] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于在发光层5中,主体材料的用量为90重量份,掺杂材料的用量为10重量份。

[0225] <实施例4>

[0226] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例5所制备的化合物25作为主体材料。

[0227] <实施例5>

[0228] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例8所制备的化合物63作为主体材料。

[0229] <实施例6>

[0230] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例9所制备的化合物75作为主体材料。

[0231] <实施例7>

[0232] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例11所制备的化合物313作为主体材料。

[0233] <实施例8>

[0234] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例14所制备的化合物483作为主体材料。

[0235] <实施例9>

[0236] 重复上述实施例3的过程,不同之处在于发光层5使用GD-PACTZ作为掺杂材料。

[0237] <实施例10>

[0238] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例3所制备的化合物10作为主体材料。

[0239] <实施例11>

[0240] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例5所制备的化合物25作为主体材料。

[0241] <实施例12>

[0242] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例6所制备的化合物35作为主体材料。

[0243] <实施例13>

[0244] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例10所制备的化合物109作为主体材料。

[0245] <实施例14>

[0246] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例13所制备的化合物381作为主体材料。

[0247] <实施例15>

[0248] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例15所制备的化合物622作为主体材料。

[0249] <实施例16>

[0250] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例16所制备的化合物770作为主体材料。

[0251] <实施例17>

[0252] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例2所制备的化合物7和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料,Ir(PPy)₃作为掺杂材料。

[0253] <实施例18>

[0254] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例4所制备的化合物11和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0255] <实施例19>

[0256] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例7所制备的化合物47和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0257] <实施例20>

[0258] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例10所制备的化合物109和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0259] <实施例20>

[0260] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例12所制备的化合物347作为主体材料和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0261] <实施例21>

[0262] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例13所制备的化合物381和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0263] <实施例22>

[0264] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例16所制备的化合物770和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0265] <实施例23>

[0266] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例17所制备的化合物1243和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0267] <实施例24>

[0268] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用制备实施例18所制备的化合物1280和GH-204以6:4的重量比的混合物作为主体材料。

[0269] <对比实施例1>

[0270] 重复上述实施例1的过程,不同之处在于发光层5使用CBP作为主体材料。

[0271] <对比实施例2>

[0272] 重复上述实施例9的过程,不同之处在于发光层5使用CBP作为主体材料。

[0273] <对比实施例3>

[0274] 重复上述实施例17的过程,不同之处在于发光层5使用CBP作为主体材料,使用Ir(PPy)₃作为掺杂材料。

[0275] 表7示出了所制备的OLED器件的电流效率、颜色和5000nit亮度下的LT95寿命的测试结果。

[0276] [表7]

[0277]

实施例编号	电流效率 (cd/A)	颜色坐标 (x, y)	5000nit 亮度下的 LT95 寿命 (hr)
实施例 1	17.2	绿光	25.5
实施例 2	18.9	绿光	23.1
实施例 3	18.1	绿光	24.1
实施例 4	19.7	绿光	20.3
实施例 5	16.6	绿光	22.7
实施例 6	17.1	绿光	21.5
实施例 7	20.3	绿光	22.8
实施例 8	19.4	绿光	23.4
实施例 9	34.7	绿光	48.3
实施例 10	35.9	绿光	56.5
实施例 11	32.1	绿光	47.7
实施例 12	35.8	绿光	38.6
实施例 13	33.2	绿光	39.4
实施例 14	34.6	绿光	40.1
实施例 15	35.4	绿光	41.8
实施例 16	38.9	绿光	39.1
实施例 17	70.8	绿光	90.3
实施例 18	69.4	绿光	82.4
实施例 19	70.5	绿光	93.6
实施例 20	71.6	绿光	85.1
实施例 21	68.7	绿光	83.3
实施例 22	67.3	绿光	92.8
实施例 23	69.2	绿光	84.3
实施例 24	71.9	绿光	91.5
对比实施例 1	6.5	绿光	3.8
对比实施例 2	24.6	绿光	4.3
对比实施例 3	25.1	绿光	7.8

[0278] 注：寿命测试系统为本发明所有权人与上海大学共同研究的OLED器件寿命测试仪。

[0279] LT95指的是在初始亮度为5000nit时,器件亮度衰减到95%所用时间。

[0280] 由表7的结果可以看出,与对比实施例1-3相比,本发明实施例的OLED器件无论是效率还是寿命均获得较大改观,特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0281] 表8示出了所制备的OLED器件的效率衰减系数 φ 的测试结果。

[0282] [表8]

[0283]

实施例编号	效率衰减系数 φ
实施例 1	0.23
实施例 2	0.22
实施例 3	0.20
实施例 4	0.19
实施例 5	0.21
实施例 6	0.20
实施例 7	0.18
实施例 8	0.19
实施例 9	0.15
实施例 10	0.16
实施例 11	0.17
实施例 12	0.18
实施例 13	0.16
实施例 14	0.15
实施例 15	0.17
实施例 16	0.16
实施例 17	0.12
实施例 18	0.13
实施例 19	0.14
实施例 20	0.13
实施例 21	0.12

[0284]

实施例 22	0.15
实施例 23	0.14
实施例 24	0.13
对比实施例 1	0.40
对比实施例 2	0.37
对比实施例 3	0.32

[0285] 表8的结果表明,与对比实施例1-3相比,本发明实施例的OLED器件在高电流密度下具有较平缓的效率滚降趋势,为产业化提供了良好的前景。

[0286] 表9示出了实施例2、10和20与对比实施例1-3的OLED器件在-10至80℃区间的电流效率测试结果。

[0287] [表9]

[0288]

温度 (°C) 电流效率 (cd/A)	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
实施例 2	18.0	18.5	18.7	18.9	19.2	19.4	20.0	19.7	19.4	19.5
实施例 10	34.3	34.7	35.2	35.9	36.3	36.9	37.6	37.5	37.0	37.3
实施例 20	67.5	69.0	70.0	71.6	72.9	73.9	74.5	74.9	74.1	73.4
对比实施例 1	5.5	5.8	6.3	6.5	6.6	6.7	6.7	6.3	5.9	5.2
对比实施例 2	23.5	23.8	24.1	24.6	25.0	25.4	25.2	23.3	21.8	19.2
对比实施例 3	21.1	22.5	24.3	25.1	25.5	25.9	25.9	24.3	22.7	20.1

[0289] 将表9的结果绘制为图2。由表9和图2可以看出,与对比实施例1-3相比,本发明实施例的OLED器件不仅低温效率高,而且在温度升高过程中,效率平稳升高。

[0290] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制。本领域技术人员在不脱离本发明技术方案的宗旨和范围的情况下,对本发明的技术方案进行的修改或者等同替换,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

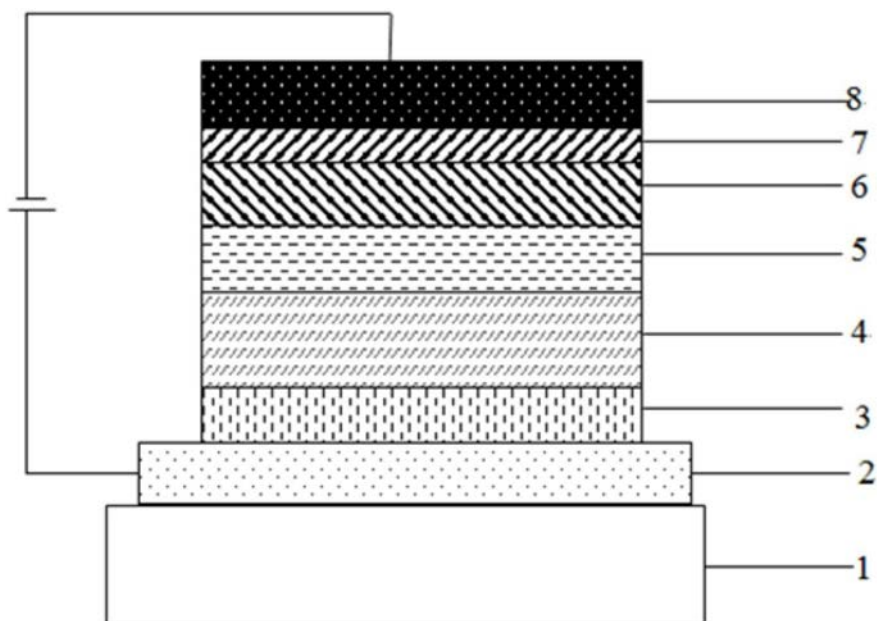


图1

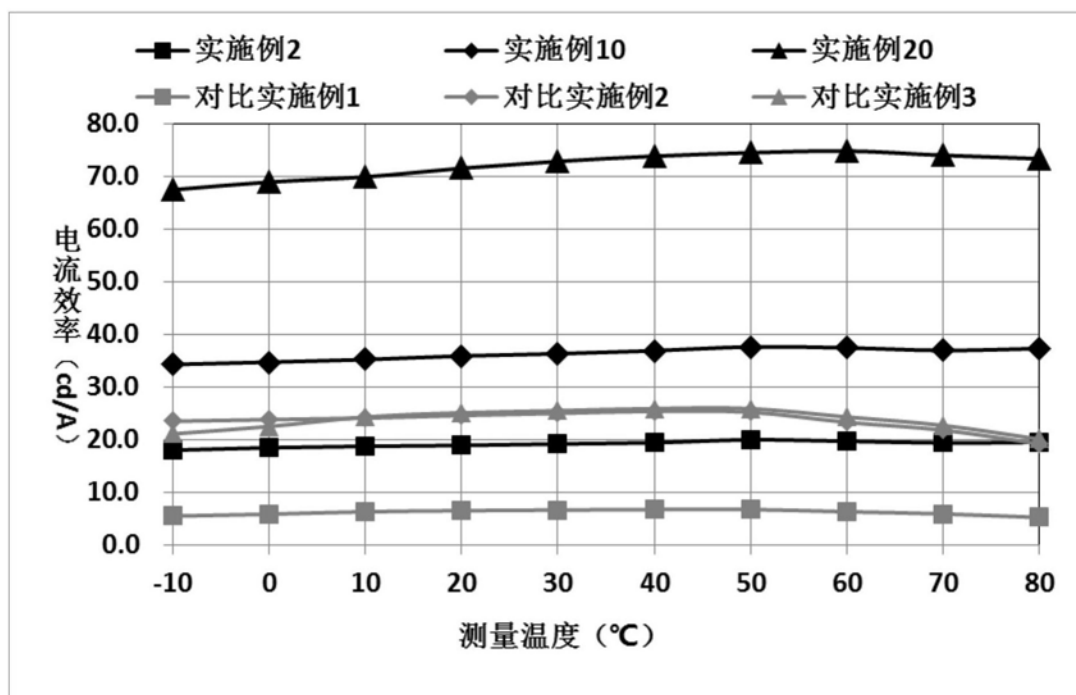


图2

专利名称(译)	杂环化合物、其制备方法及其包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN109994631A	公开(公告)日	2019-07-09
申请号	CN201711481620.1	申请日	2017-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
[标]发明人	李崇 唐丹丹 蔡啸 张小庆 张兆超		
发明人	李崇 唐丹丹 蔡啸 张小庆 张兆超		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5004 H01L51/5016 H01L51/56		
代理人(译)	苏萌		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种具有式(I)的杂环化合物，制备其的方法及包含其的有机电致发光器件。将本发明的式(I)的化合物应用于OLED器件后，可有效提升器件的发光效率及使用寿命。

