



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111848590 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(21) 申请号 202010711708.3	C07D 251/24 (2006.01)
(22) 申请日 2020.07.22	C07D 495/04 (2006.01)
(66) 本国优先权数据 201910670969.2 2019.07.24 CN	C07D 327/08 (2006.01)
(71) 申请人 广州华睿光电材料有限公司	C07D 401/10 (2006.01)
地址 510663 广东省广州市高新技术产业 开发区科学城科丰路31号华南新材料 创新园G8栋602号	C07D 239/74 (2006.01)
(72) 发明人 何锐锋 黄宏 吴灿洁 宋晶尧	C07D 405/04 (2006.01)
(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理 有限公司 44224	C07D 491/048 (2006.01)
代理人 向薇	C07D 401/14 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C07D 487/04 (2006.01)
C07D 405/10 (2006.01)	C07D 209/86 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)	C07C 211/54 (2006.01)
	C07C 209/68 (2006.01)
	H01L 51/50 (2006.01)
	H01L 51/54 (2006.01)
	C09K 11/06 (2006.01)
	C08G 61/12 (2006.01)

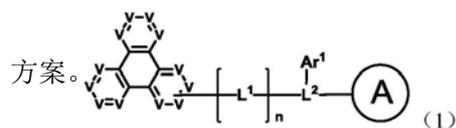
权利要求书4页 说明书41页

(54) 发明名称

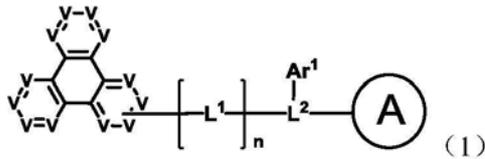
化合物、高聚物、混合物、组合物及有机电子器件

(57) 摘要

本发明公开化合物、高聚物、混合物、组合物及有机电子器件。所述的化合物如通式(1)所示,通过三亚苯类稠环和含氮杂环单元分别连接在含邻位基团取代的芳香环上,可有助于化合物的分子分散,降低激子的淬灭,从而有利于提高化合物的器件性能和稳定性,为提高有机电子器件特别是OLED的性能和寿命提供一种行之有效的



1. 一种化合物,如通式(1)所示:



其中,V每次出现时,分别独立选自:N原子或CR<sup>1</sup>;

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>每次出现时,分别独立选自:取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团;

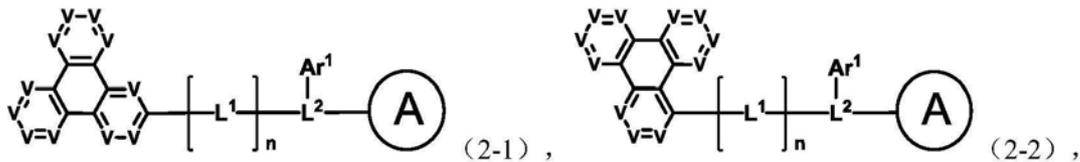
Ar<sup>1</sup>选自:取代或未取代的环原子数为5~30的芳香基团或杂芳香基团,且Ar<sup>1</sup>与A在L<sup>2</sup>上邻位连接;

A选自缺电子基团;

R<sup>1</sup>每次出现时,分别独立选自:氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团;两个或多个相邻的R<sup>1</sup>任选地彼此形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;

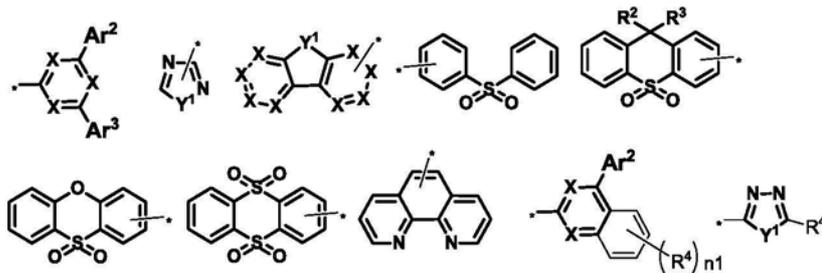
n选自0~6的任一整数。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述化合物选自通式(2-1)或(2-2)中一种:



其中,V、A、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>、n的含义同权利要求1。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于,A选自以下结构中的一种或者其组合:



其中,X每次出现时,分别独立选自:N原子或CR<sup>4</sup>,且至少一个X为N原子;

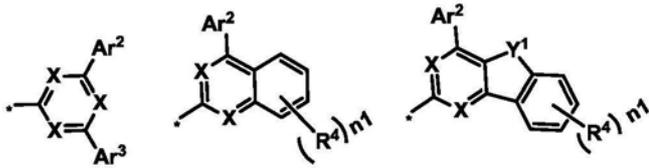
Y<sup>1</sup>每次出现时,分别独立选自CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、O、S或NR<sup>2</sup>;

Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>分别独立选自:取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团,Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>与相邻基团间形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;

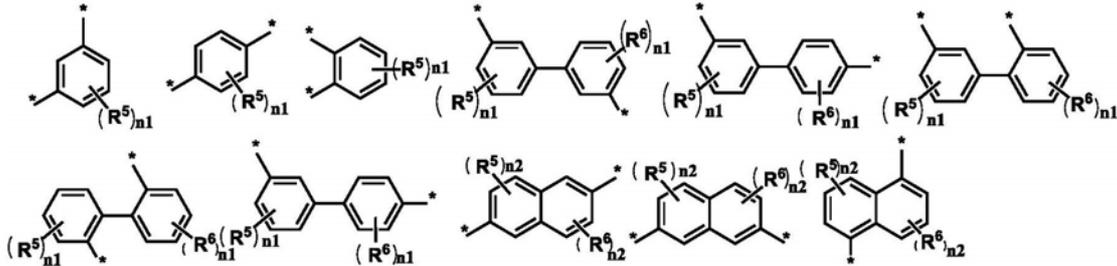
R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>每次出现分别独立选自氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团;两个或多个相邻的R<sup>4</sup>任选地彼此形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;n<sub>1</sub>选自0~4的任一整数;

\*为连接位点。

4. 根据权利要求3所述的化合物,其特征在於,A选自以下结构中的一种或者其组合:



5. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在於,L<sup>1</sup>每次出现时,独立选自如下结构中的一种或者其组合:

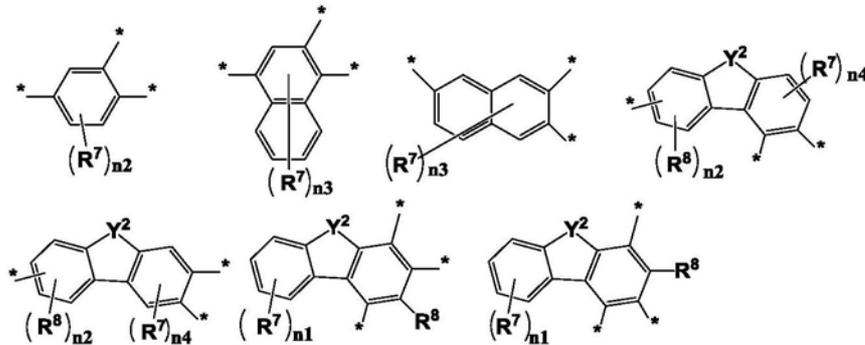


其中,R<sup>5</sup>~R<sup>6</sup>是取代基,每次出现分别独立选自:氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团;

n<sub>1</sub>选自0~4的任一整数;n<sub>2</sub>选自0~3的任一整数;

\*为连接位点。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在於,L<sup>2</sup>选自如下结构的一种或者其组合:



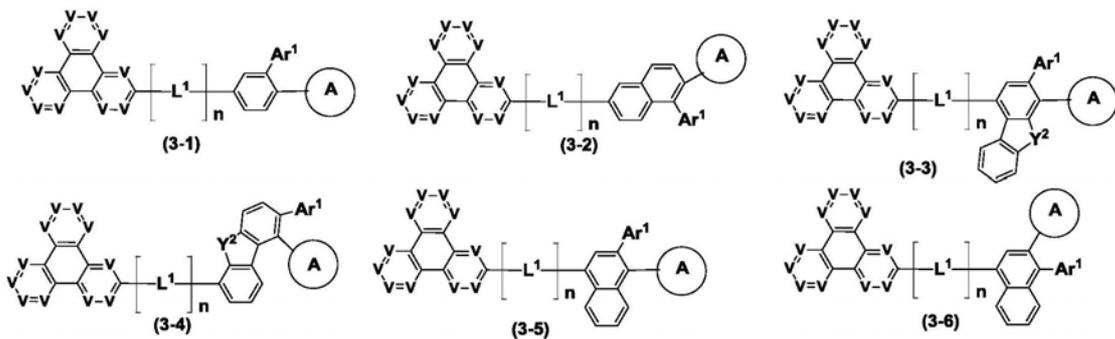
其中,Y<sup>2</sup>每次出现时,分别独立选自:CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>、O、S或NR<sup>7</sup>;

R<sup>7</sup>~R<sup>8</sup>每次出现时,分别独立选自:氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团,R<sup>7</sup>~R<sup>8</sup>直接彼此形成或不形成环系;

n<sub>1</sub>选自0~4的任一整数;n<sub>2</sub>选自0~3的任一整数;n<sub>3</sub>选自0~5的任一整数;n<sub>4</sub>选自0~2的任一整数;

\*为连接位点。

7. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在於:所述化合物选自通式(3-1)~(3-6)中任意一种,其中环上的H原子可以被取代:

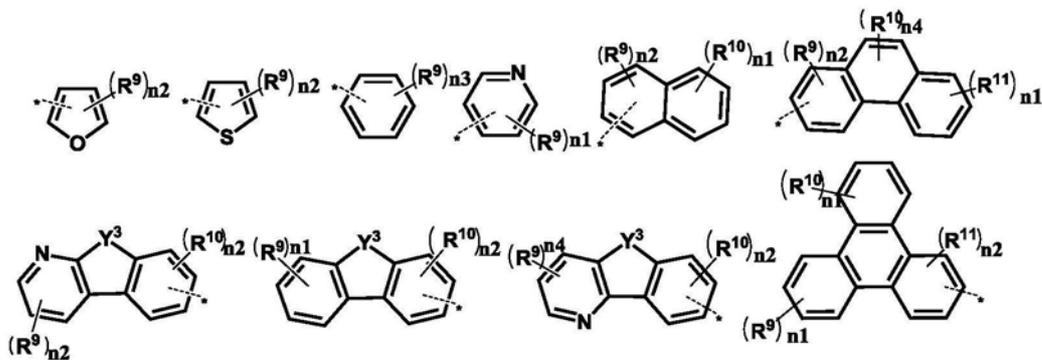


其中：

$Y^2$ 每次出现时，分别独立选自： $CR^7R^8$ 、O、S或 $NR^7$ ；

$R^7 \sim R^8$ 每次出现时，分别独立选自：氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、磺基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团， $R^7 \sim R^8$ 直接彼此形成或不形成环系。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于， $Ar^1$ 选自如下结构中一种或者其组合：



其中， $Y^3$ 每次出现时，分别独立选自 $CR^9R^{10}$ 、O、S或 $NR^9$ ；

$R^9 \sim R^{11}$ 是取代基，每次出现时分别独立选自：氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、磺基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团， $R^9 \sim R^{11}$ 与相邻基团间形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系；

$n_1$ 选自0~4的任一整数； $n_2$ 选自0~3的任一整数； $n_3$ 选自0~5的任一整数； $n_4$ 选自0~2的任一整数；

\*为连接位点。

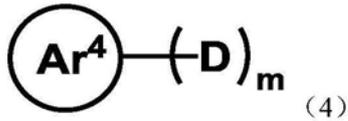
9. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于， $V$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 及 $Ar^1$ 中至少有一个包含一个或以上氘原子。

10. 一种高聚物，其特征在于，所述高聚物包含至少一个重复单元，所述重复单元包含有通式(1)所示的结构单元。

11. 一种混合物，其特征在于，包括一种有机功能材料H1，H1选自一种如权利要求1~9任一项所述的化合物或权利要求10所述的高聚物，及至少另一种有机功能材料H2，所述的H2选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体、主体材料或有机染料。

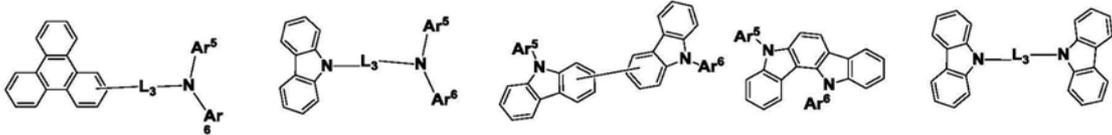
12. 根据权利要求11所述的混合物，其特征在于，所述H2至少包含一个如通式(4)所述

的空穴传输单元:



其中,Ar<sup>4</sup>为环原子数为6~180的芳香基团或杂芳香基团;D为空穴传输单元;m选自1-6的整数。

13. 根据权利要求12所述的混合物,其特征在于,H2选自如下通式中的一个:



其中:L<sub>3</sub>选自取代或未取代的环原子数为5-180的芳香基团或杂芳香基团;

Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>选自环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团。

14. 一种组合物,其特征在于,包括一种如权利要求1-9任一项所述的化合物或权利要求10所述的高聚物或权利要求11-13任一项所述的混合物,及至少一种有机溶剂。

15. 一种有机电子器件,其特征在于,所述有机电子器件至少包括一种如权利要求1-9任一项所述的化合物或权利要求10所述的高聚物或权利要求11-13任一项所述的混合物。

16. 根据权利要求15所述的有机电子器件,所述有机电子器件是电致发光器件,其特征在于,所述的电致发光器件包含发光层,其发光层包含一种按照权利要求1-9任一项所述的化合物或权利要求10所述的高聚物或权利要求11-13任一项所述的混合物。

## 化合物、高聚物、混合物、组合物及有机电子器件

[0001] 本申请要求于2019年07月24日提交中国专利局、申请号为201910670969.2、发明名称为“一类化合物、混合物、组合物及其应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及机光电性能材料技术领域，特别涉及化合物、高聚物、混合物、组合物及有机电子器件。

### 背景技术

[0003] 有机半导体材料具有结构多样性、制造成本相对较低、光电性能优越等特性，在有机发光二极管(OLED)等光电器件(例如平板显示器和照明)方面的应用具有巨大的潜力。

[0004] 为了提高有机发光二极管的发光性能，推进有机发光二极管大范围产业化进程，各类有机光电性能材料体系已被广泛地开发。但OLED的性能，特别是寿命仍有待进一步提高。

[0005] 影响OLED器件性能的其中两个重要的因素是材料稳定性和激子动力学。材料稳定性包含热稳定性、化学稳定性、电学稳定性和空气稳定性等，OLED器件稳定性首先依赖于材料稳定性的，材料结构中有比较大的刚性骨架基团，有利于提高材料的热稳定性；有适中的HOMO和LUMO能级，有利于提高材料的化学稳定性、电学稳定性和空气稳定性。而分子的密堆积，容易导致激子的淬灭，在分子结构中适当引入空间位阻结构单元，可有效防止分子间的密堆积，起到激子分散的作用，降低激子的淬灭几率，从而提高 OLED的性能，特别是效率，降低高亮度下的效率滚降。

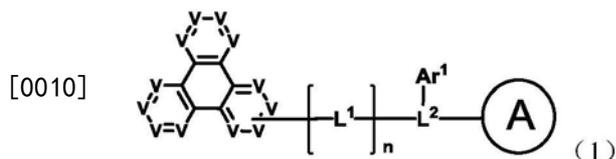
[0006] 结合影响稳定性的各要素，在现有技术中，电子传输型(N-型)化合物的结构中多含芳香类稠环，且 HOMO能级一般较深，如专利US2018277767、W02016051977等所述，利用芳香稠环与缺电子基团结合构造化合物，能够获得不错的器件性能。但这类材料容易出现激子的淬灭，影响器件稳定性和寿命的提升。因此新的材料体系还需进一步开发。

### 发明内容

[0007] 鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一类结构新颖的化合物，旨在解决现有的有机电子元件性能及器件稳定性和寿命偏低的问题。

[0008] 本发明的技术方案如下：

[0009] 一种化合物，如通式(1)所示：



[0011] 其中，V每次出现时，分别独立选自：N原子或CR<sup>1</sup>；

[0012] L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>每次出现时，分别独立选自：取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或

杂芳香基团；

[0013] Ar<sup>1</sup>选自：取代或未取代的环原子数为5~30的芳香基团或杂芳香基团，且Ar<sup>1</sup>与A在L<sup>2</sup>上邻位连接；

[0014] A选自缺电子基团；

[0015] R<sup>1</sup>每次出现时，分别独立选自：氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团；两个或多个相邻的R<sup>1</sup>任选地彼此形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系；

[0016] n选自0~6的任一整数。

[0017] 一种高聚物，所述高聚物包含至少一个重复单元，所述重复单元包含有通式(1)所示的结构单元。

[0018] 一种混合物，包括一种有机功能材料H1，H1选自一种如上所述的化合物或高聚物，及至少另一种有机功能材料H2，所述的有H2选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体、主体材料或有机染料。

[0019] 一种组合物，包括一种如上所述的化合物或高聚物或混合物，及至少一种有机溶剂。

[0020] 一种有机电子器件，所述有机电子器件至少包括一种如上所述的化合物或高聚物或混合物。其中所述有机电子器件是电致发光器件，所述的电致发光器件包含发光层，其发光层包含一种如上所述的化合物或高聚物或混合物。

[0021] 有益效果：

[0022] 本发明的化合物用于OLED中，特别是作为发光层材料，能提高器件的发光效率和寿命。其原因如下，但不限于此，本发明的化合物通过在三亚苯类稠环与缺电子基团结合的分子结构基础上，适当引入位阻基团，可有效防止分子间的密堆积，提高分子和激子的分散，减少激子的淬灭，在材料稳定性基础上，进一步提高其激子稳定性，同时提高OLED的性能，特别是效率，降低高亮度下的效率滚降，由此综合提高器件的稳定性和寿命。

## 具体实施方式

[0023] 本发明提供化合物、高聚物、混合物、组合物及有机电子器件。为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0024] 在本发明中，“取代”表示被取代基中的氢原子被取代基所取代。

[0025] 在本发明中，“取代或未取代”表示所定义的基团可以被取代，也可以不被取代。当所定义的基团被取代时，应理解为任选被本领域可接受的基团所取代，包括但不限于：C<sub>1-30</sub>烷基、含有3-20个环原子的环烷基、含有3-20个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基、含有5-20个环原子的杂芳基、硅烷基、羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、-NRR'、氰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、三氟甲基、硝基或卤素，且上述基团也可以进一步被本领域可接受取代基取代；可理解的，-NRR'中的R和R'各自独立地为本领域可接受的基团所取代，包括但不限于H、C<sub>1-6</sub>烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环

原子的杂芳基；所述C<sub>1-6</sub>烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环原子的杂芳基任选进一步被一个或多个以下基团取代：C<sub>1-6</sub>烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、卤素、羟基、硝基或氨基。

[0026] 在本发明中，“环原子数”表示原子键合成环状而得到的结构化合物（例如，单环化合物、稠环化合物、交联化合物、碳环化合物、杂环化合物）的构成该环自身的原子之中的原子数。该环被取代基所取代时，取代基所包含的原子不包括在成环原子内。关于以下所述的“环原子数”，在没有特别说明的条件下也是同样的。例如，苯环的环原子数为6，萘环的环原子数为10，噻吩基的环原子数为5。

[0027] 在本发明中，“相邻基团”是指这些基团键合至相邻的碳原子上。这些定义相应的适用于“相邻取代基”。

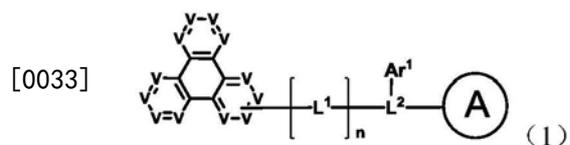
[0028] 在本发明实施例中，有机材料的能级结构，三线态能级E<sub>T1</sub>、最高占有轨道能级HOMO、最低未占有轨道能级LUMO起着关键的作用。以下对这些能级的确定做一介绍。

[0029] HOMO和LUMO能级可以通过光电效应进行测量，例如XPS（X射线光电子光谱法）和UPS（紫外光电子能谱）或通过循环伏安法（以下简称CV）。最近，量子化学方法，例如密度泛函理论（以下简称DFT），也成为行之有效的计算分子轨道能级的方法。

[0030] 有机材料的三线态能级E<sub>T1</sub>可通过低温时间分辨发光光谱来测量，或通过量子模拟计算（如通过 Time-dependent DFT）得到，如通过商业软件Gaussian 09W（Gaussian Inc.），具体的模拟方法可参见 WO2011141110或如下在实施例中所述。

[0031] 应该注意，HOMO、LUMO、E<sub>T1</sub>的绝对值取决于所用的测量方法或计算方法，甚至对于相同的方法，不同评价的方法，例如在CV曲线上起始点和峰点可给出不同的HOMO/LUMO值。因此，合理有意义的比较应该用相同的测量方法和相同的评价方法进行。本发明实施例的描述中，HOMO、LUMO、E<sub>T1</sub>的值是基于Time-dependent DFT的模拟，但不影响其他测量或计算方法的应用。

[0032] 本发明涉及一种化合物，如通式（1）所示：



[0034] 其中，V每次出现时，分别独立选自：N原子或CR<sup>1</sup>；在某一实施例中，V每次出现时，分别独立选自CR<sup>1</sup>；

[0035] L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>每次出现时，分别独立选自：取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团；

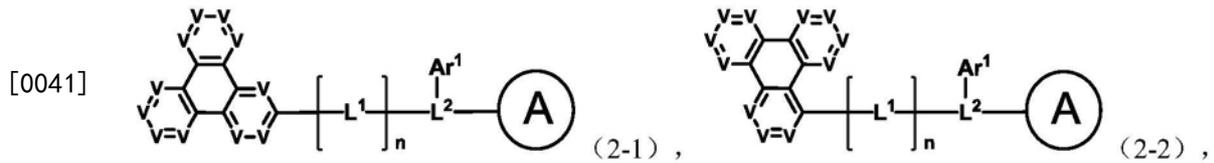
[0036] Ar<sup>1</sup>选自：取代或未取代的环原子数为5~30的芳香基团或杂芳香基团，且Ar<sup>1</sup>与A在L<sup>2</sup>上邻位连接；

[0037] A选自缺电子基团；

[0038] R<sup>1</sup>每次出现时，分别独立选自：氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团；两个或多个相邻的R<sup>1</sup>任选地彼此形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系；

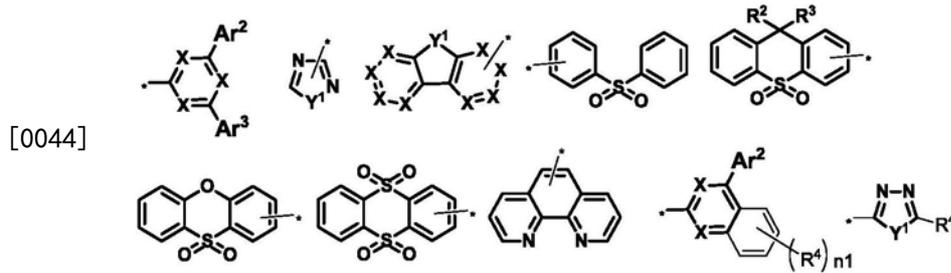
[0039] n选自0~6的任一整数。

[0040] 在一个优选地实施例中,所述化合物选自通式(2-1)或(2-2)中一种:



[0042] 其中,V、A、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>、n的含义同上所述。

[0043] 在一个优选地实施例中,所述化合物的缺电子基团A选自以下结构的一种或者其组合:



[0045] 其中,X每次出现时,分别独立选自:N原子或CR<sup>4</sup>,且至少一个X为N原子;

[0046] Y<sup>1</sup>每次出现时,分别独立选自CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、O、S或NR<sup>2</sup>;

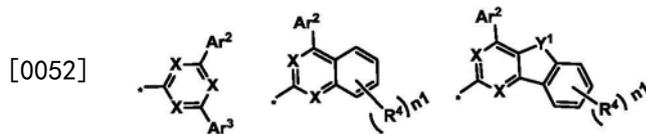
[0047] Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>分别独立选自:取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团,Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>与相邻基团间形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;

[0048] R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>每次出现分别独立选自氢、氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、磺基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团;两个或多个相邻的R<sup>4</sup>任选地彼此形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;

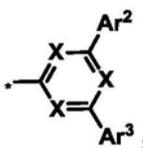
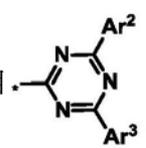
[0049] n1选自0-4的任一整数;

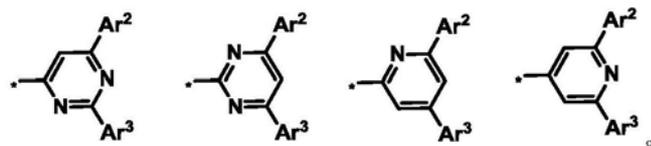
[0050] \*为连接位点。

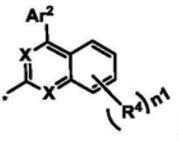
[0051] 在一个更优选地实施例中,所述化合物的缺电子基团A选自以下结构的一种:

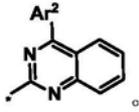


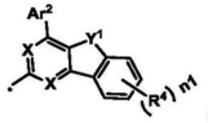
[0053] n1选自0-4的任一整数;X、Y<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>含义同上。

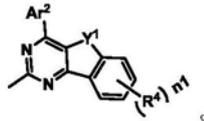
[0054] 在一实施例中,缺电子基团A选自  进一步,缺电子基团A选自 



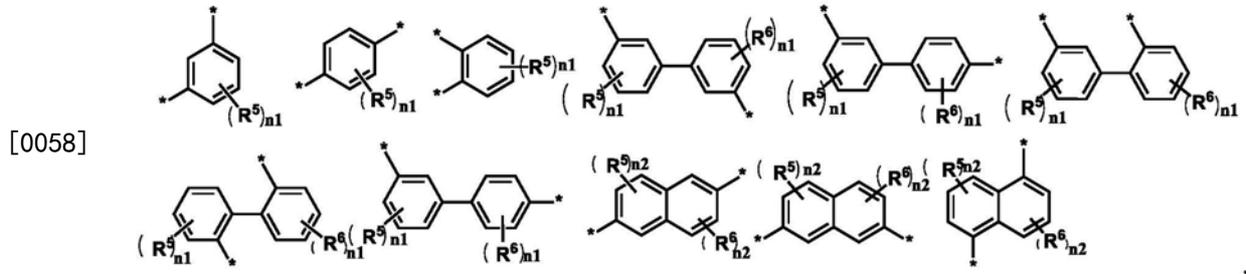
[0055] 在一实施例中,缺电子基团A选自  进一步,缺电子基团A选自



[0056] 在一实施例中,所述化合物的缺电子基团A选自  进一步,缺电子基

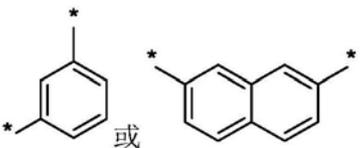
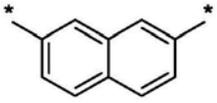
团A选自: 

[0057] 在某一实施例中,通式中L<sup>1</sup>每次出现时,独立选自如下结构中的一种或者其组合:

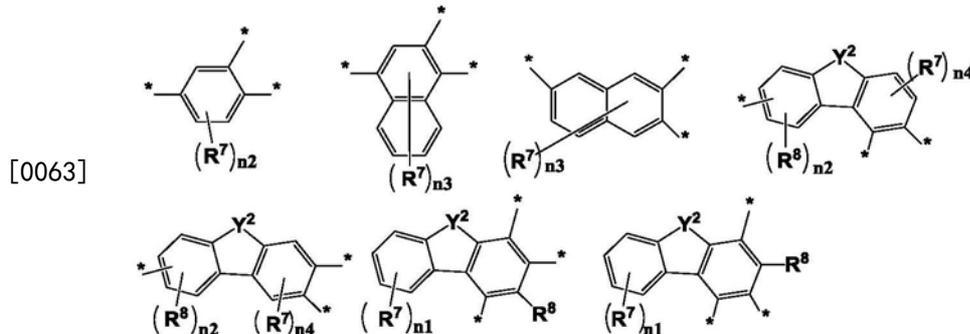


[0059] 其中,R<sup>5</sup>~R<sup>6</sup>是取代基,每次出现分别独立选自:氢、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团;

[0060] n<sub>1</sub>选自0-4的任一整数;n<sub>2</sub>选自0-3的任一整数;\*为连接位点。

[0061] 在某一实施例中,L<sup>1</sup>为  或 

[0062] 在某些优选的实施例中,通式中L<sup>2</sup>每次出现时,独立选自如下结构一种或者其组合:



[0064] 其中,Y<sup>2</sup>每次出现时,分别独立选自:CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>、O、S或NR<sup>7</sup>;

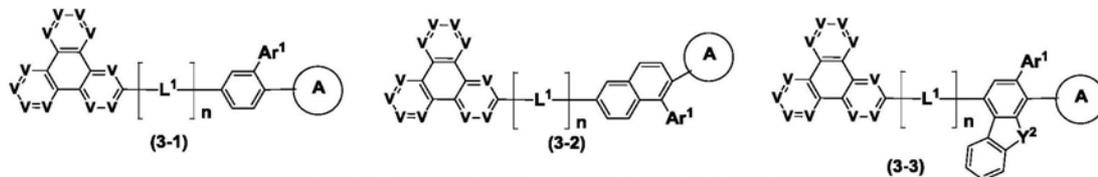
[0065] R<sup>7</sup>~R<sup>8</sup>每次出现时,分别独立选自:氢、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子

数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团, R<sup>7</sup>~R<sup>8</sup>直接彼此形成或不形成环系;

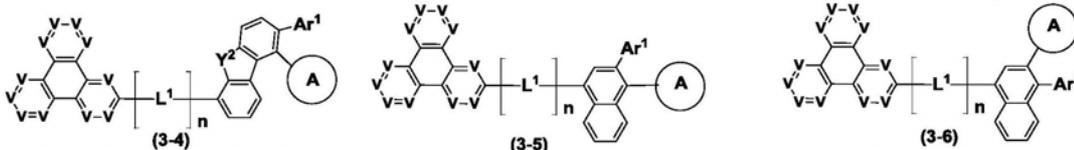
[0066] n<sub>1</sub>选自0-4的任一整数;n<sub>2</sub>选自0-3的任一整数;n<sub>3</sub>选自0-5的任一整数;n<sub>4</sub>选自0-2的任一整数;

[0067] \*为连接位点。

[0068] 在一些优选地实施例中,按照本发明所述的化合物,可选自通式(3-1)或(3-6)中一种,其中环上的H原子可以被取代:

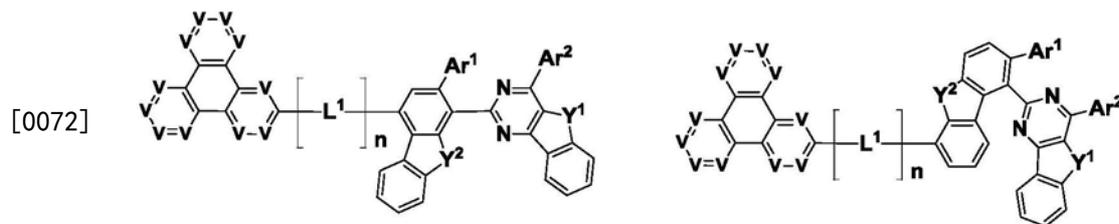


[0069]

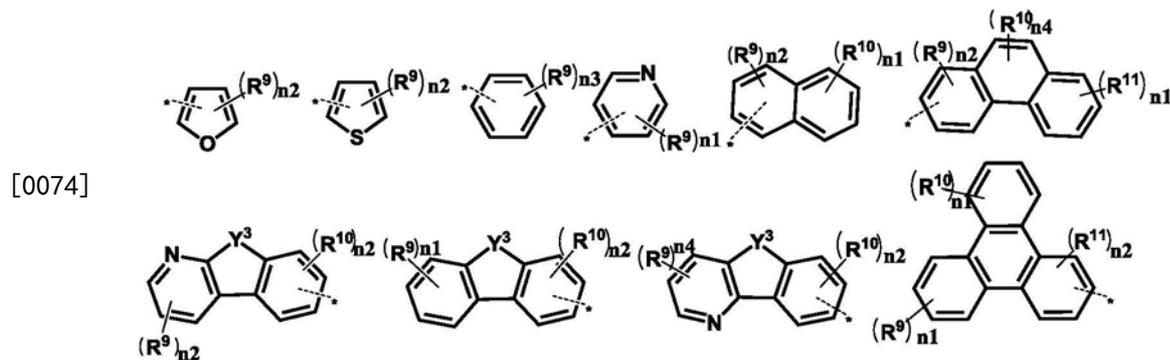


[0070] 其中:V、L<sup>1</sup>、Ar<sup>1</sup>、A、n、Y<sup>2</sup>含义同上所述。

[0071] 在一实施例中,按照本发明所述的化合物,可选自如下通式:



[0073] 在某些实施例中,通式中所述的Ar<sup>1</sup>选自如下结构中的一种或者其组合:

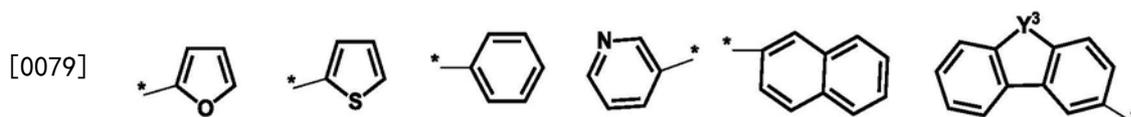


[0075] 其中,Y<sup>3</sup>每次出现时,分别独立选自CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、O、S或NR<sup>9</sup>;

[0076] R<sup>9</sup>~R<sup>11</sup>是取代基,每次出现时分别独立选自:氘、氟、氰基、烯基、炔基、腈基、胺基、硝基、酰基、烷氧基、羰基、砜基、取代或未取代的碳原子数1~30的烷基、取代或未取代的碳原子数3~30的环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团,R<sup>9</sup>~R<sup>11</sup>与相邻基团间形成或不形成脂族环系、芳族环系或杂芳族环系;n<sub>1</sub>选自0-4的任一整数;n<sub>2</sub>选自0-3的任一整数;n<sub>3</sub>选自0-5的任一整数;n<sub>4</sub>选自0-2的任一整数;

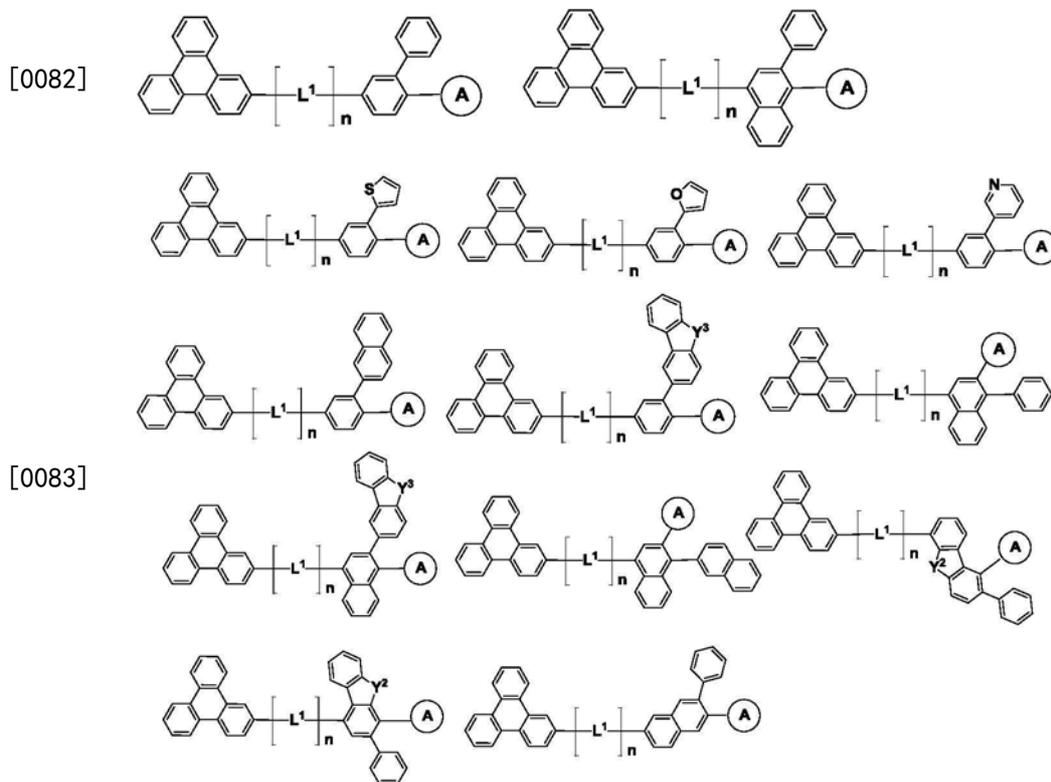
[0077] \*为连接位点。

[0078] 更优选地,Ar<sup>1</sup>选自如下结构中的一种或者其组合:



[0080] 其中:Y<sup>3</sup>含义同上;\*表示连接位点。

[0081] 在一些更优选地实施例中,按照本发明所述的化合物,可选自如下通式中一种,其中环上的H原子可以被取代:



[0084] 其中:L<sup>1</sup>、n、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>及A含义同上所述。

[0085] 在某些实施例中,通式中涉及的n选自0;在另一些优选地实施例中,n选自1。

[0086] 在一些实施例中,R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>优选自H、D、烷基基团、苯、萘、茚或者唑啉。

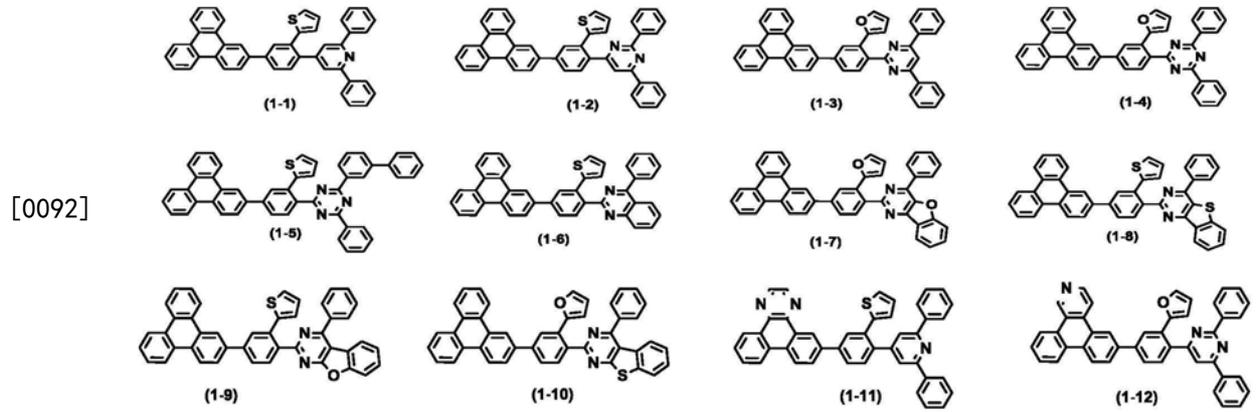
[0087] 在一些实施例中,所述的化合物,基团V、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及Ar<sup>1</sup>中至少包含一个或以上氧原子;优选地,基团V中至少包含一个氧原子或基团Ar<sup>1</sup>中至少包含一个氧原子;更优选地,基团V和基团Ar<sup>1</sup>中均至少包含一个氧原子;最优选地,基团V或者基团Ar<sup>1</sup>中所有的H原子被氘代。

[0088] 在本发明中,“芳香基团”指至少包含一个芳环的烃基,包括单环基团和多环的环系统。“杂芳香基团”指包含至少一个芳杂环的烃基(含有杂原子),包括单环基团和多环的环系统。这些多环的环可以具有两个或多个环,其中两个碳原子被两个相邻的环共用,即稠环。多环的这些环种,至少一个是芳香族的或芳杂族的。对于本发明的目的,芳香族或芳杂族环系不仅包括芳香基或芳杂基的体系,而且,其中多个芳香基或芳杂基也可以被短的非芳族单元间断(如C、N、O、Si、S或P原子)。因此,比如9,9'-螺二茚,9,9-二芳基茚,三芳胺,二芳基醚等体系,对于该发明目的同样认为是芳香族环系。

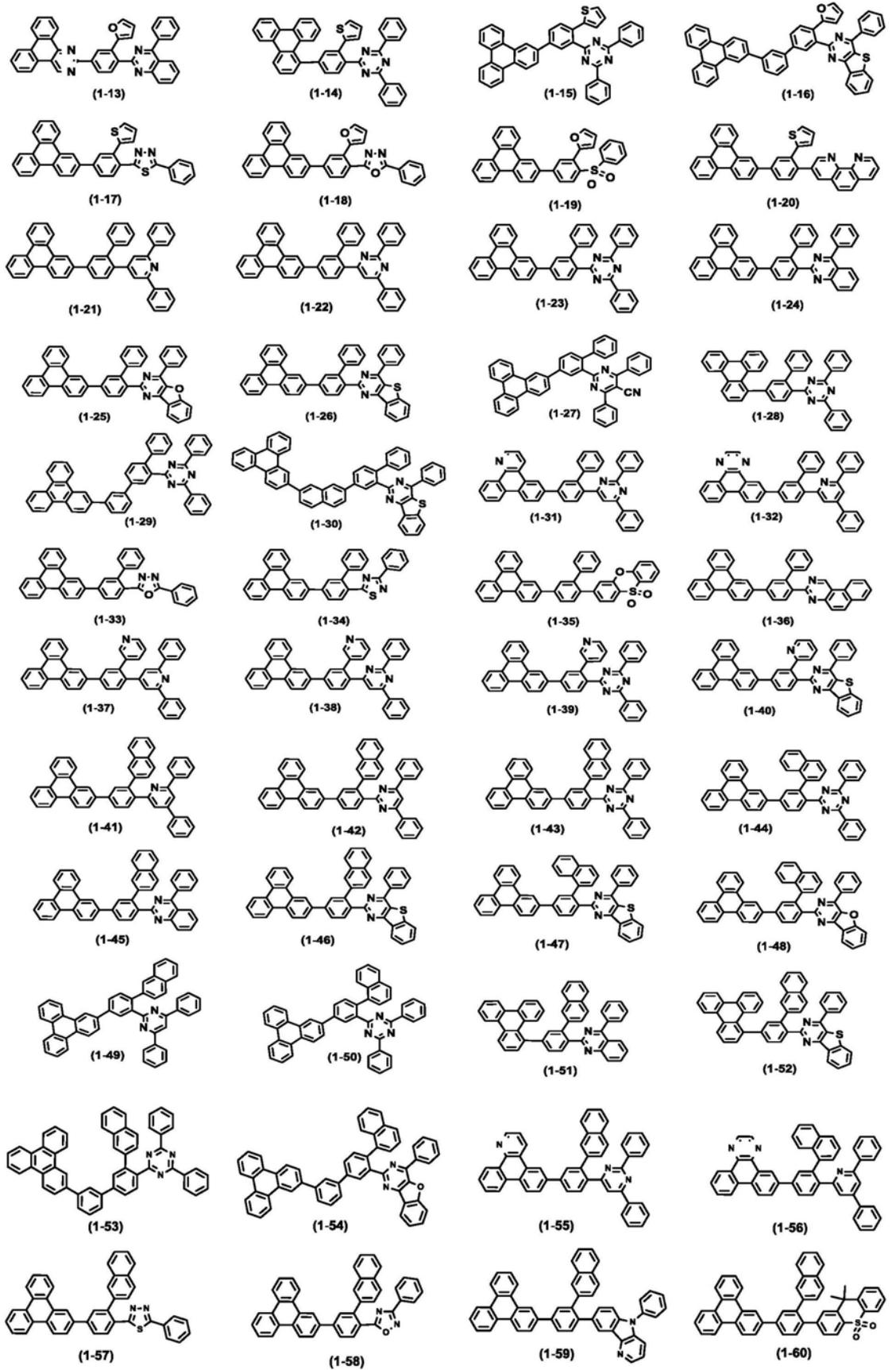
[0089] 具体地,芳香基团的例子有:苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、芘、苯并芘、三亚苯、茚、茚、及其衍生物。

[0090] 具体地,杂芳香基团的例子有:呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡啶、三唑、咪唑、噁唑、噁二唑、噻唑、四唑、吡啶、咪唑、吡咯并咪唑、吡咯并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、邻二氮萘、喹喔啉、菲啶、伯啶、喹啉、喹啉酮、及其衍生物。

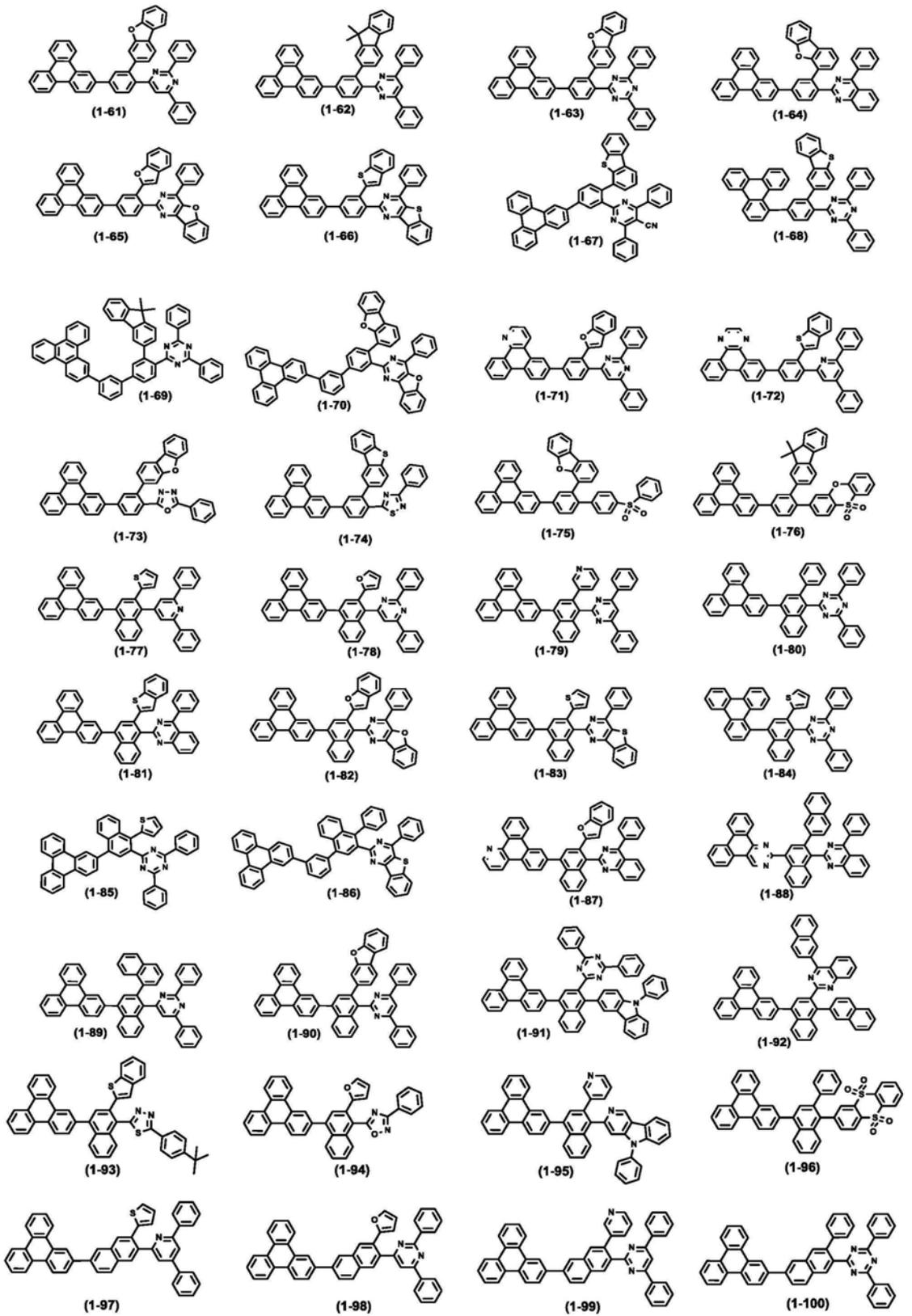
[0091] 具体地,所述的化合物选自如下结构但不限于:



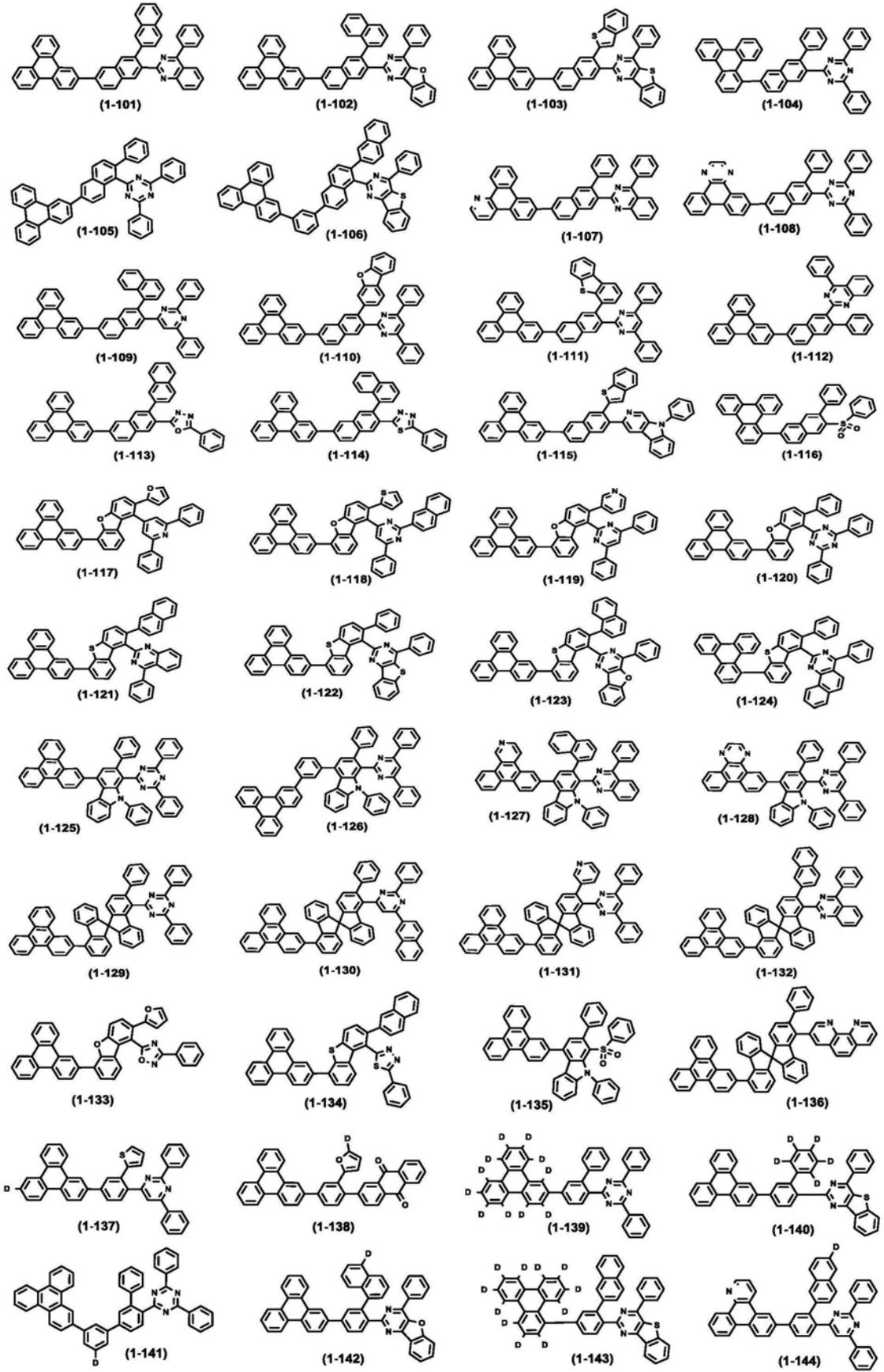
[0093]

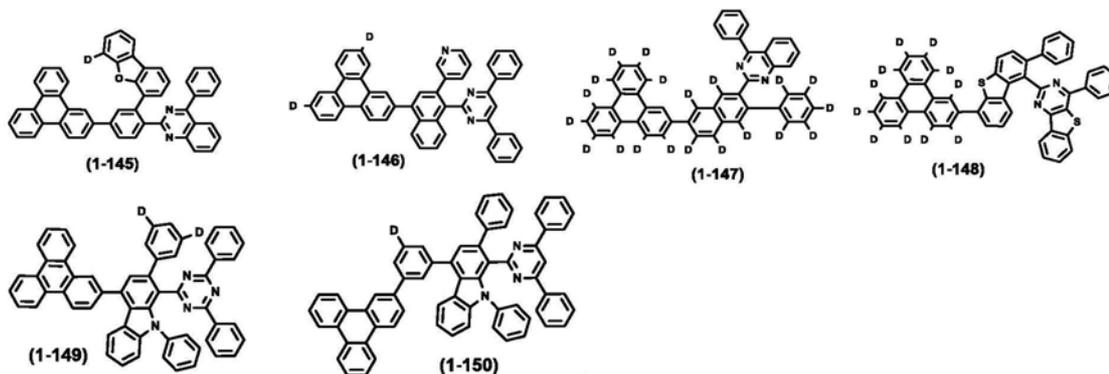


[0094]



[0095]





[0096]

[0097] 在某些优选的实施例中,通式(1)所表示的化合物,其 $T_1 \geq 2.2\text{eV}$ ,较好是 $T_1 \geq 2.4\text{eV}$ ,更好是 $T_1 \geq 2.5\text{eV}$ ,最好 $T_1 \geq 2.6\text{eV}$ 。

[0098] 在某些优选的实施例中,本发明的化合物,其玻璃化温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$ ,在一个优选的实施例中, $T_g \geq 120^\circ\text{C}$ ,在一个较为优选的实施例中, $T_g \geq 140^\circ\text{C}$ ,在一个更为优选的实施例中, $T_g \geq 160^\circ\text{C}$ ,在一个最为优选的实施例中, $T_g \geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0099] 按照发明的化合物,可以作为功能材料用于有机电子器件中。有机功能材料可分为空穴注入材料(HIM)、空穴传输材料(HTM)、电子传输材料(ETM)、电子注入材料(EIM)、电子阻挡材料(EBM)、空穴阻挡材料(HBM)、发光体(Emitter)、主体材料(Host)。在一个优选的实施例中,按照发明的化合物可作为主体材料或电子传输材料。

[0100] 本发明还涉及一种高聚物,所述高聚物包含至少一个重复单元,所述重复单元包含通式(1)所示的结构单元。

[0101] 在一个优选的实施例中,其中的高聚物的合成方法选自SUZUKI-、YAMAMOTO-、STILLE-、NIGESHI-、KUMADA-、HECK-、SONOGASHIRA-、HIYAMA-、FUKUYAMA-、HARTWIG-BUCHWALD-和ULLMAN。

[0102] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物,其玻璃化温度( $T_g$ )  $\geq 100^\circ\text{C}$ ,优选为 $\geq 120^\circ\text{C}$ ,更优选为 $\geq 140^\circ\text{C}$ ,更更优选为 $\geq 160^\circ\text{C}$ ,最优为 $\geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0103] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物,其分子量分布(PDI)取值范围优选为1~5;较优选为1~4;更优选为1~3,更更优选为1~2,最优为1~1.5。

[0104] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物,其重均分子量( $M_w$ )取值范围优选为1万~100万;较优选为5万~50万;更优选为10万~40万,更更优选为15万~30万,最优为20万~25万。

[0105] 本发明还涉及一种混合物,包括一种有机功能材料H1,H1选自如上所述的化合物或高聚物,以及至少还包含另一种有机功能材料H2,H2选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体、主体材料或有机染料。例如在W02010135519A1、US20090134784A1 和W0 2011110277A1中对各种有机功能材料有详细的描述,特此将此3专利文件中的全部内容并入本文作为参考。有机功能材料可以是小分子和高聚物材料。

[0106] 在一个优选的实施例中,所述的有机混合物,其中H1和H2的摩尔比为从2:8到8:2;优选的摩尔比为3:7到7:3;更加优选的摩尔比为4:6到6:4;最优的摩尔比为4.5:5.5到5.5:4.5。

[0107] 在一个优选的实施例中,所述的有机混合物,其中H1和H2的分子量的差不超过

100Dalton,较好是不超过50Dalton,最好是不超过30Dalton。

[0108] 在另一个优选的实施例中,所述的有机混合物,其中H1和H2的升华温度的差不超过50K;较优选的升华温度的差不超过30K;更加优选的升华温度的差不超过20K;最优选的升华温度的差不超过10K。

[0109] 在一个较优选的实施例中,所述的混合物,包含至少一种按照本发明的化合物或高聚物和一种发光材料,所述的发光材料选自单重态发光体,三重态发光体或TADF发光体。

[0110] 在某些实施例中,所述的混合物,包含至少一种按照本发明的化合物或高聚物和一种单重态发光体。这里按照本发明的混合物可以作为荧光主体材料,其中所述的单重态发光体重量百分比为 $\leq 10\text{wt}\%$ ,较好是 $\leq 9\text{wt}\%$ ,更好是 $\leq 8\text{wt}\%$ ,特别好是 $\leq 7\text{wt}\%$ ,最好是 $\leq 5\text{wt}\%$ 。

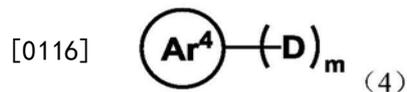
[0111] 在一个特别优选的实施例中,所述的混合物,包含至少一种按照本发明的化合物或高聚物和一种三重态发光体。这里按照本发明的混合物可以作为磷光主体材料,其中所述的三重态发光体重量百分比为 $\leq 25\text{wt}\%$ ,较好是 $\leq 20\text{wt}\%$ ,更好是 $\leq 15\text{wt}\%$ 。

[0112] 在某些实施例中,所述的混合物包含一种按照本发明的化合物或高聚物,和另一种TADF材料。

[0113] 在另一个优选的实施例中,所述的混合物,包含至少一种按照本发明的化合物或高聚物、一种三重态发光体和一种主体材料。在这种实施例中,按照本发明的化合物可以作为辅助发光材料,其与三重态发光体重量比从1:2到2:1。

[0114] 在一个非常优选的实施例中,所述的混合物包含一种按照本发明的化合物,和另一种主体材料。这里按照本发明的化合物可以作为第二主体,其重量百分比可在30%~70%。

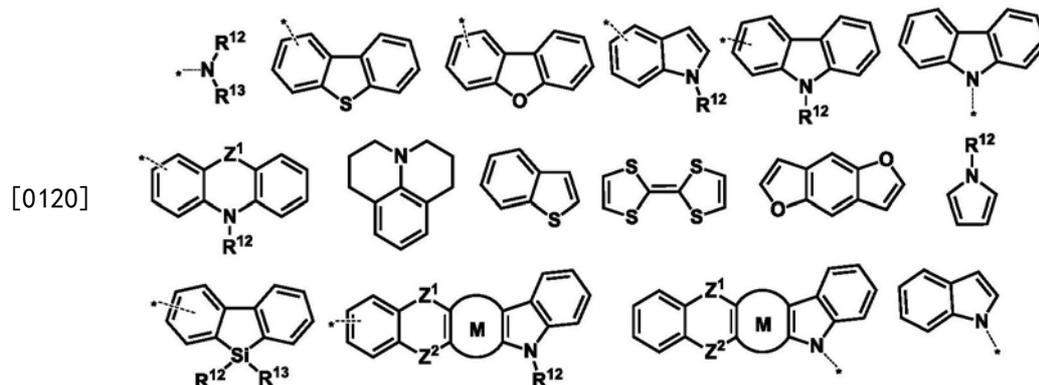
[0115] 在某些优选的实施例中,所述的混合物,所述的另一种有机功能材料H2包含一个如通式(4)所示的空穴传输单元:



[0117] 其中,Ar<sup>4</sup>为环原子数为6~180的芳香基团或杂芳香基团;D为空穴传输单元;m选自1-6的整数。

[0118] 可以理解地,当含有2个以上D时,各D可以单键彼此连接,再连接于Ar<sup>4</sup>,或直接连接于Ar<sup>4</sup>,或同时包含前述两种连接方式。

[0119] 在一个优选地实施例中,所述空穴传输单元D包含有如下任一基团:



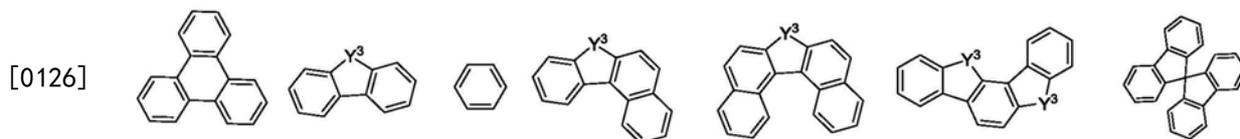
[0121] 其中, M表示环原子数为6~40芳香基团或杂芳香基团;

[0122]  $Z^1 \sim Z^2$ 每次出现分别独立选自: 单键、 $N(R^{12})$ 、 $C(R^{12}R^{13})$ 、 $Si(R^{12}R^{13})$ 、O、S、 $C=N(R^{12})$ 、 $C=C(R^{12}R^{13})$  或 $P(R^{12})$ ;

[0123]  $R^{12} \sim R^{13}$ 每次出现分别独立选自: 烷基、烷氧基、环烷基、取代或未取代的环原子数为5~60芳香基团或杂芳香基团;

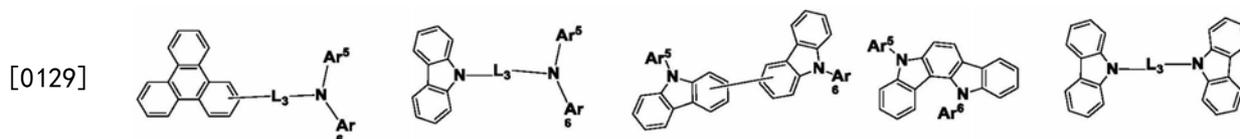
[0124] \*为连接位点。

[0125] 在一个优选地实施例中, 所述 $Ar^4$ 包含有如下任一基团, 其中环上的H原子可以进一步被取代:



[0127] 其中:  $Y^3$ 含义同上所述。

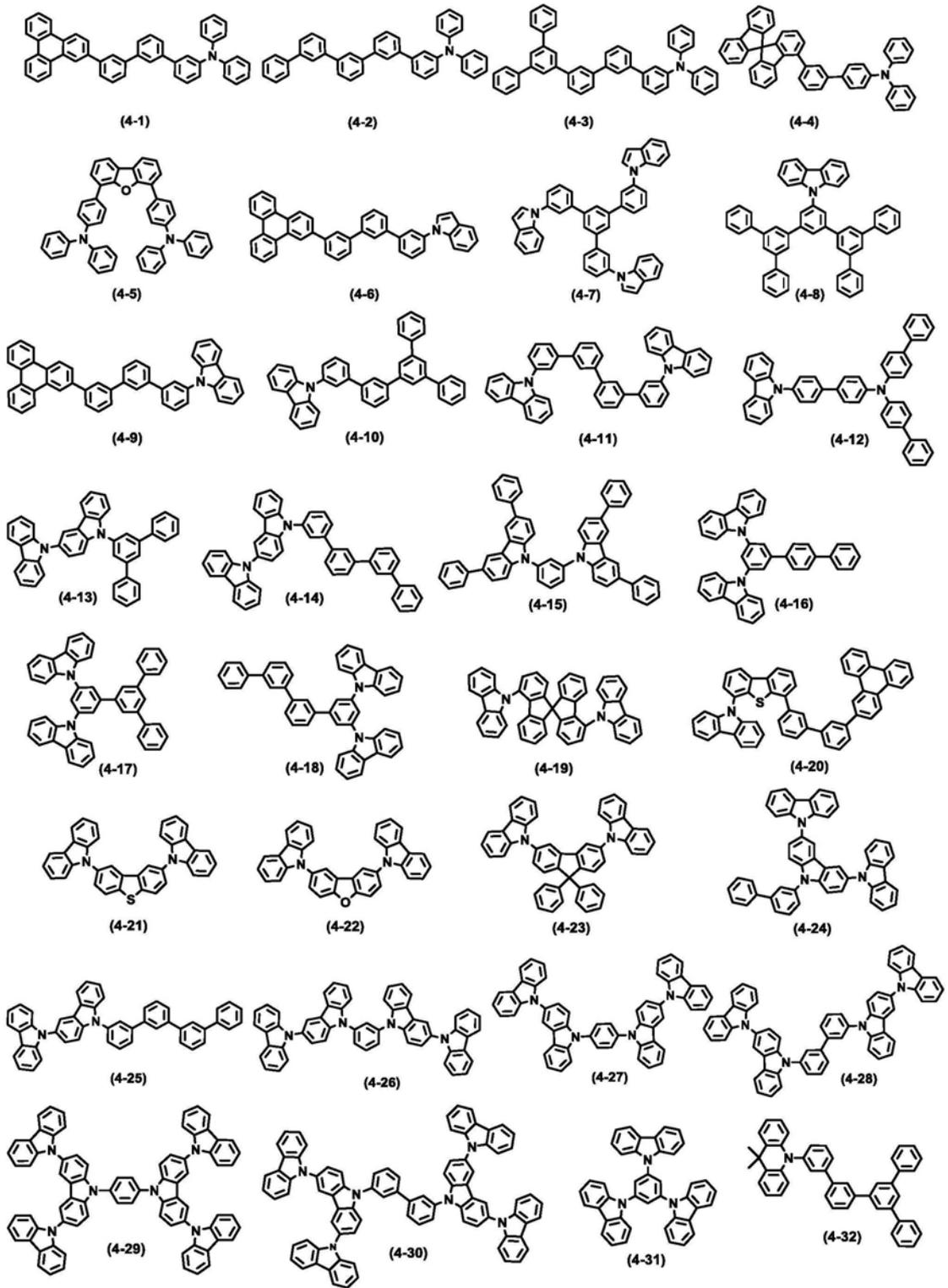
[0128] 在一实施例中, 所述H2选自如下通式中的一个:

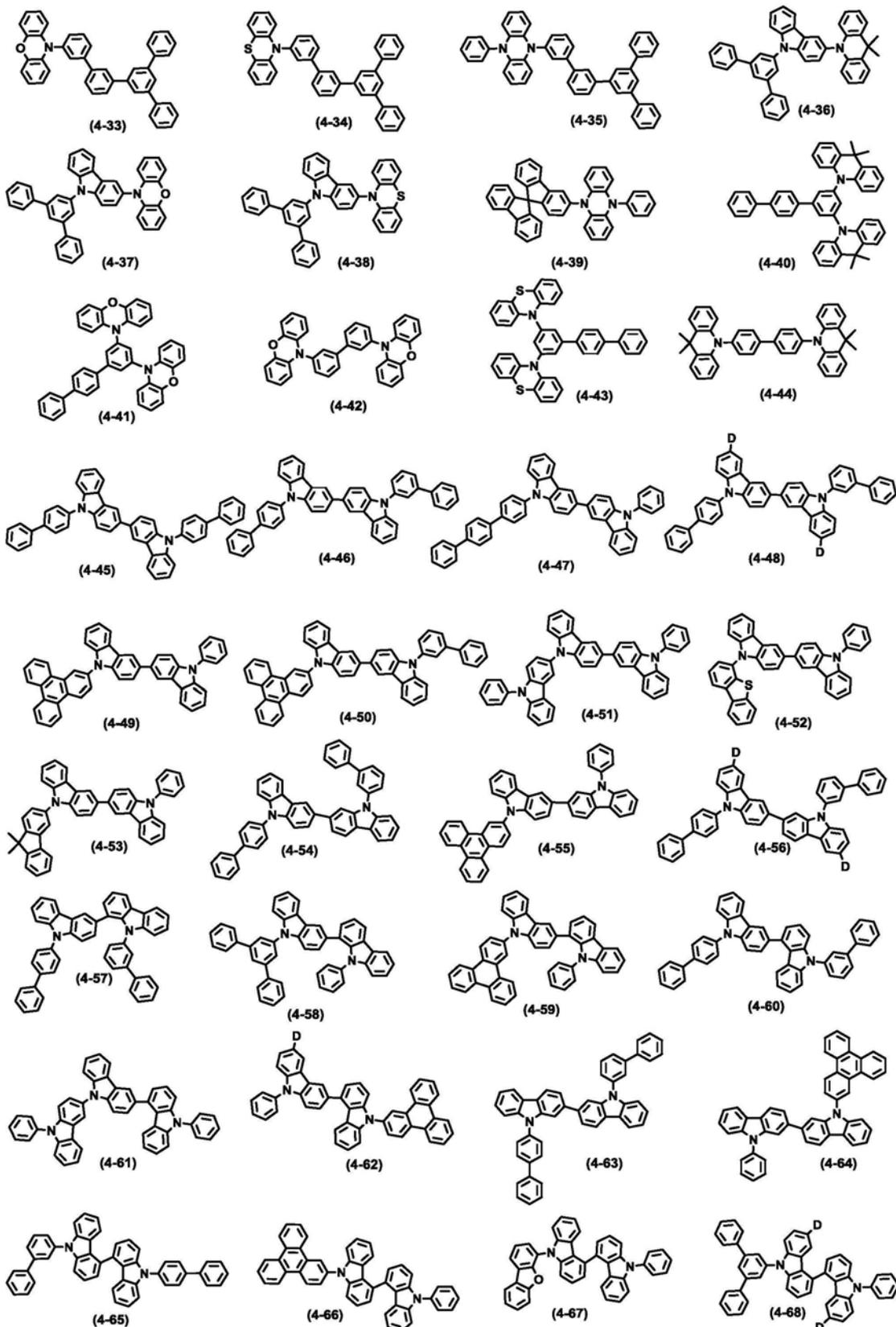


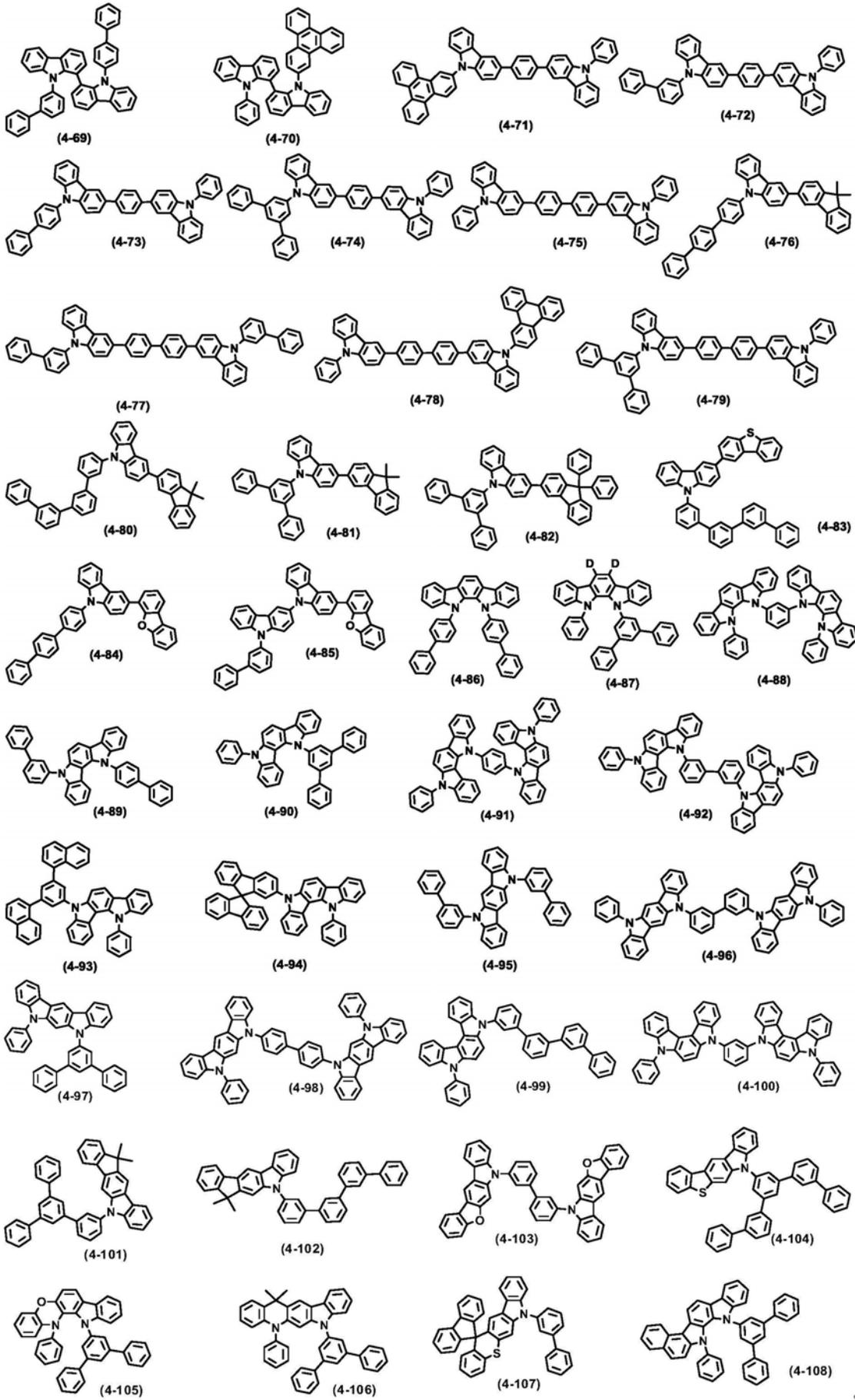
[0130] 其中:  $L_3$ 选自取代或未取代的环原子数为5-180的芳香基团或杂芳香基团;  $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 选自环原子数为5~60的芳香基团或杂芳香基团。

[0131] 下面举例化合物H2的具体结构, 但并不限于:

[0132]







[0134]

[0135]

[0136] 下面对单重态发光体,三重态发光体,和TADF材料作一些较详细的描述(但不限于此)

[0137] 1.单重态发光体(Singlet Emitter)

[0138] 单重态发光体往往有较长的共轭 $\pi$ 电子系统。迄今,已有许多例子,例如在JP2913116B和 W02001021729A1中公开的苯乙烯胺及其衍生物,在W02008/006449和W02007/140847中公开的茚并茆及其衍生物及在US7233019、KR2006-0006760中公开的茆的三芳胺衍生物。

[0139] 在一个优先的实施方案中,单重态发光体可选自一元苯乙烯胺、二元苯乙烯胺、三元苯乙烯胺、四元苯乙烯胺、苯乙烯膦、苯乙烯醚和芳胺。

[0140] 一个一元苯乙烯胺是指一化合物,它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个二元苯乙烯胺是指一化合物,它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个三元苯乙烯胺是指一化合物,它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个四元苯乙烯胺是指一化合物,它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个优选的苯乙烯是二苯乙烯,其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物,包含三个直接连接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个优先选于稠环系统,并最好有至少14个芳香环原子。其中优选的例子有芳香葱胺,芳香葱二胺,芳香茆胺,芳香茆二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺。一个芳香葱胺是指一化合物,其中一个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在9的位置上。一个芳香葱二胺是指一化合物,其中二个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在9,10的位置上。芳香茆胺,芳香茆二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似,其中二元芳基胺基团最好联到茆的1或1,6位置上。

[0141] 基于乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子,也是优选的例子,可在下述专利文件中找到: W02006/000388、W02006/058737、W02006/000389、W02007/065549、W02007/115610、US7250532B2、DE102005058557A1、CN1583691A、JP08053397A、US6251531B1、US2006/210830A、EP1957606A1 和US2008/0113101A1特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0142] 基于均二苯乙烯及其衍生物的单重态发光体的例子有US5121029。

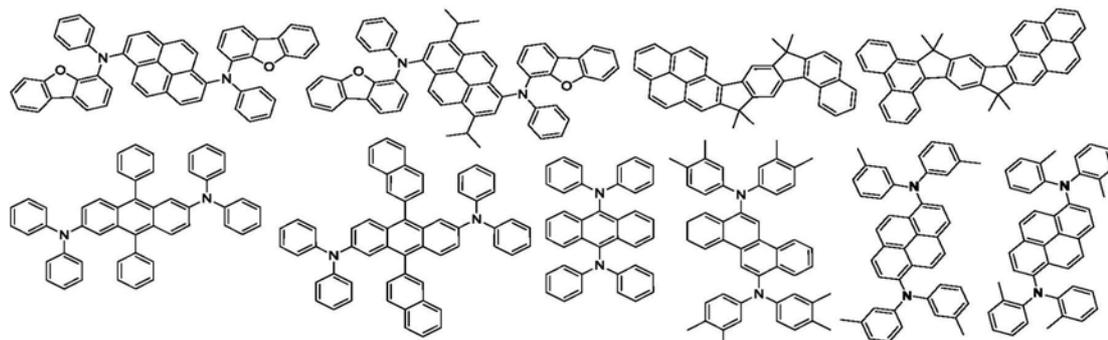
[0143] 进一步的优选的单重态发光体可选于茚并茆-胺和茚并茆-二胺,如W02006/122630所公开的,苯并茚并茆-胺和苯并茚并茆-二胺,如W02008/006449所公开的,二苯并茚并茆-胺和二苯并茚并茆-二胺,如 W02007/140847所公开的。

[0144] 进一步优选的单重态发光体可选于基于茆的稠环体系,如US2015333277A1、US2016099411A1、US2016204355A1所公开的。

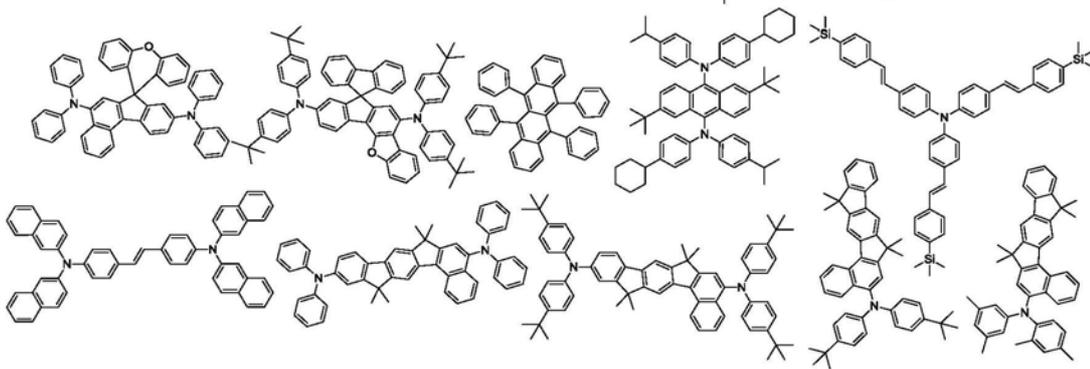
[0145] 更加优选的单重态发光体可选于茆的衍生物,如US2013175509A1所公开的结构;茆的三芳胺衍生物,如CN102232068B所公开的含有二苯并呋喃单元的茆的三芳胺衍生物;其它具有特定结构的茆的三芳胺衍生物,如CN105085334A、CN105037173A所公开的。其他可用作单重态发光体的材料有多环芳烃化合物,特别是如下化合物的衍生物:葱如9,10-二(2-萘并葱)、萘、四苯、氧杂葱、菲、茆(如2,5,8,11-四-t-丁基茆)、茚并茆、苯撑如(4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯)、二茚并茆、十环烯、六苯并苯、茆、螺二茆、芳基茆(如

US20060222886), 亚芳香基乙烯(如US5121029, US5130603)、环戊二烯如四苯基环戊二烯、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、吡喃如4(二氰基亚甲基)-6-(4-对二甲氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃(DCM)、噻喃、双(吡嗪基)亚胺硼化合物(US2007/0092753A1)、双(吡嗪基)亚甲基化合物、carbostyryl 化合物、噁嗪酮、苯并恶唑、苯并噻唑、苯并咪唑及吡咯并吡咯二酮。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到:US20070252517A1、US4769292、US6020078、US2007/0252517A1、US2007/0252517A1。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0146] 下面列出一些合适的单重态发光体的例子:



[0147]



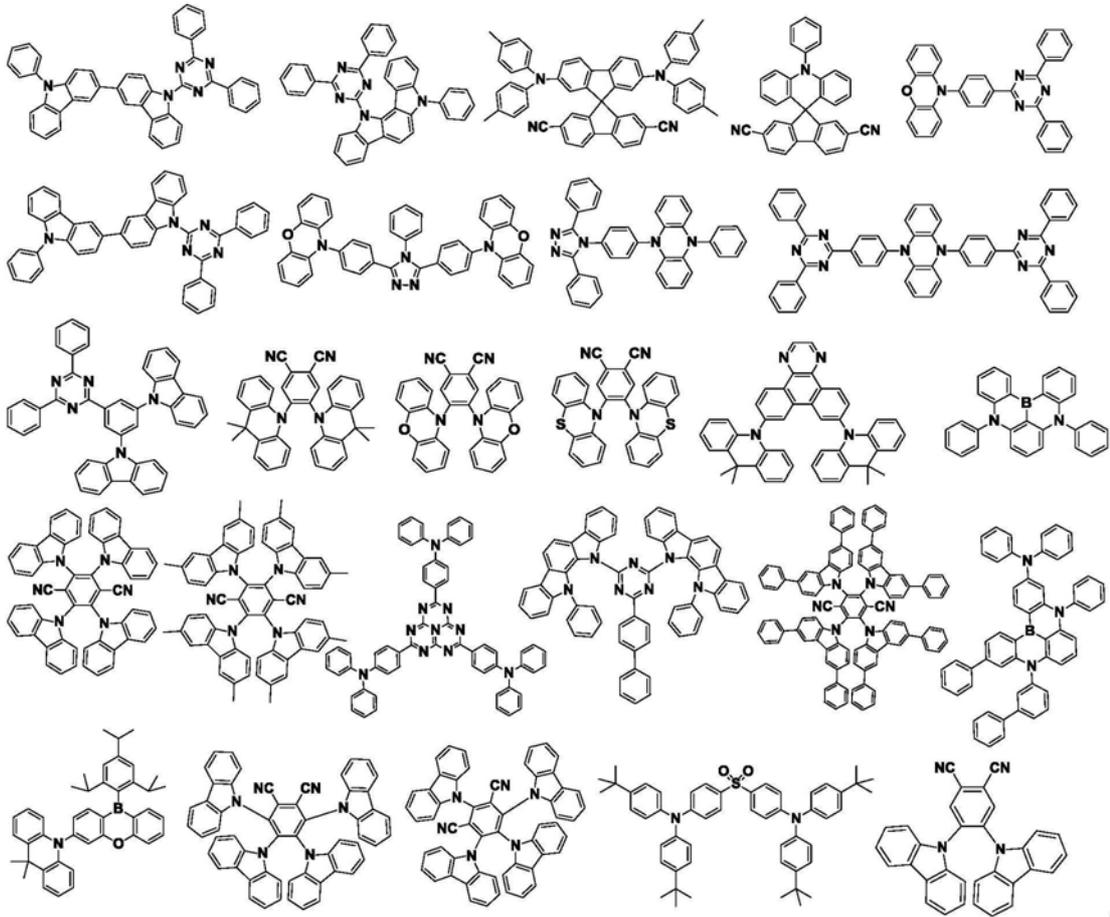
[0148] 2. 热激活延迟荧光发光材料(TADF):

[0149] 传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间穿越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达到100%。但磷光材料昂贵,材料稳定性差,器件效率滚降严重等问题限制了其在OLED中的应用。热激活延迟荧光发光材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差( $\Delta E_{st}$ ),三线态激子可通过反系间穿越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子。器件内量子效率可达到100%。同时材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLED领域的应用前景广阔。

[0150] TADF材料需要具有较小的单线态-三线态能级差,较好是 $\Delta E_{st} < 0.3\text{eV}$ ,次好是 $\Delta E_{st} < 0.25\text{eV}$ ,更好是 $\Delta E_{st} < 0.20\text{eV}$ ,最好是 $\Delta E_{st} < 0.1\text{eV}$ 。在一个优先的实施方案中,TADF材料有比较小的 $\Delta E_{st}$ ,在另一个优先的实施方案中,TADF有较好的荧光量子效率。一些TADF发光的材料可在下述专利文件中找到:CN103483332(A),TW201309696(A),TW201309778(A),TW201343874(A),TW201350558(A),US20120217869(A1),W02013133359(A1),W02013154064(A1),Adachi, et. al. Adv. Mater., 21, 2009, 4802, Adachi,

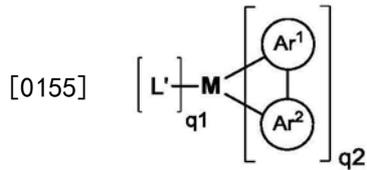
et.al.Appl.Phys.Lett.,98,2011,083302,Adachi,et.al.Appl.Phys.Lett.,101,2012,093306,Adachi, et.al.Chem.Commun.,48,2012,11392,Adachi,et.al.Nature Photonics,6,2012,253,Adachi,et.al.Nature,492,2012,234,Adachi,et.al.J.Am.Chem.Soc,134,2012,14706,Adachi,et.al.Angew.Chem.Int.Ed,51,2012,11311,Adachi,et.al.Chem.Commun.,48,2012,9580,Adachi,et.al.Chem.Commun.,48,2013,10385,Adachi, et.al.Adv.Mater.,25,2013,3319,Adachi,et.al.Adv.Mater.,25,2013,3707,Adachi,et.al.Chem.Mater.,25,2013,3038,Adachi,et.al.Chem.Mater.,25,2013,3766,Adachi,et.al.J.Mater.Chem.C.,1,2013,4599, Adachi, et.al.J.Phys.Chem.A.,117,2013,5607,特此将上述列出的专利或文章文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0151] 下面列出一些合适的TADF发光材料的例子:



[0153] 3.三重态发光体(Triplet Emitter)

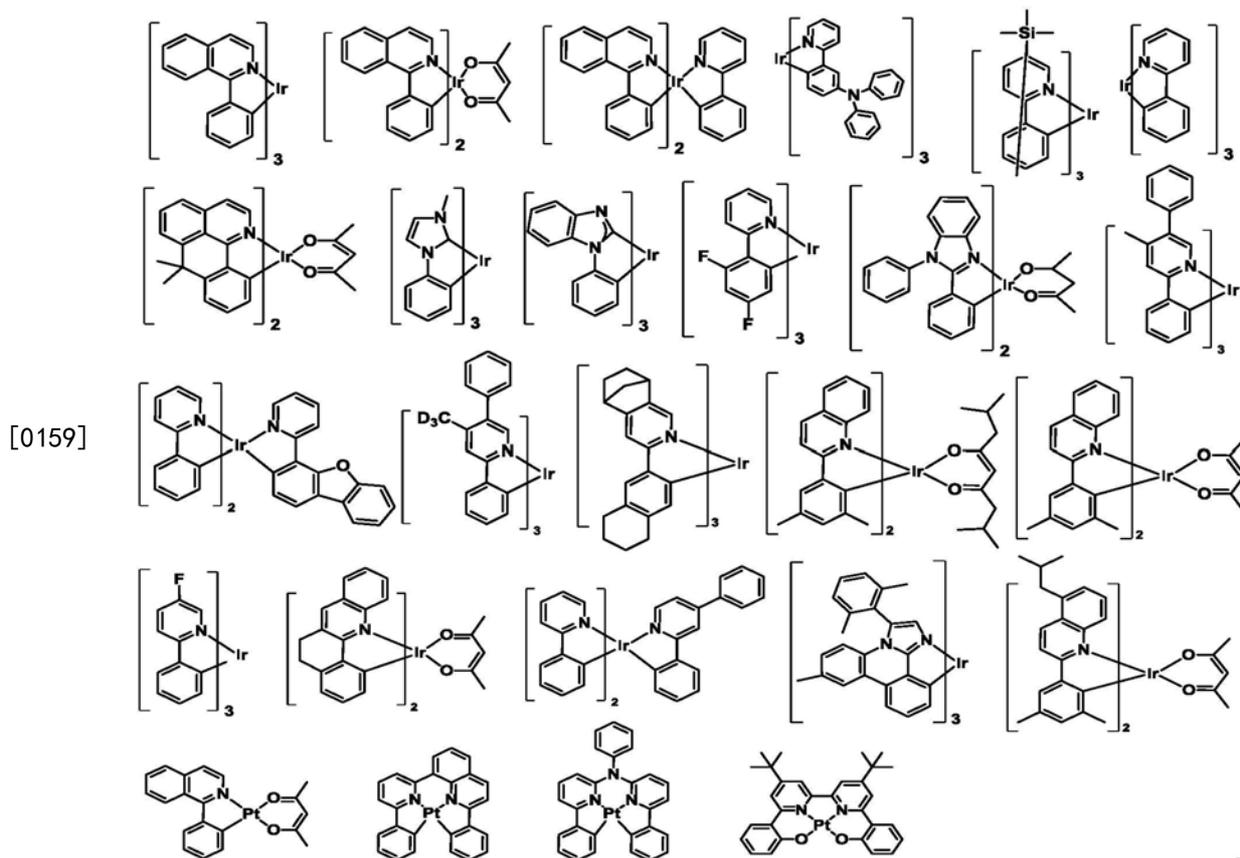
[0154] 三重态发光体也称磷光发光体。在一个优先的实施方案中,三重态发光体是具有通式 $M(L)_n$ 的金属络合物,其中M是一金属原子,L每次出现时可以是相同或不同,是一有机配体,它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子M上,n是1至6之间的整数。优先地,三重态发光体包含有螯合配体,即配体,通过至少两个结合点与金属配位,特别优先考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。优先的实施方案中,可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式:



[0156] 金属原子M选自过渡金属元素或镧系元素或铜系元素,优先选择Ir、Pt、Pd、Au、Rh、Ru、Os、Re、Cu、Ag、Ni、Co、W或Eu,特别优先选择Ir、Au、Pt、W或Os。

[0157]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中 $Ar^1$ 至少包含有一个施主原子,即有一孤对电子的原子,如氮,通过它环状基团与金属配位连接;其中 $Ar^2$ 至少包含有一个碳原子,通过它环状基团与金属连接; $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 由共价键联接在一起,可各自携带一个或多个取代基团,它们也可再通过取代基团联接在一起; $L'$ 每次出现时可以是相同或不同,是一个双齿螯合的辅助配体,最好是单阴离子双齿螯合配体; $q_1$ 可以是0、1、2或3,优先地是2或3; $q_2$ 可以是0、1、2或3,优先地是1或0。有机配体的例子可选自苯基吡啶衍生物或7,8-苯并喹啉衍生物。所有这些有机配体都可能被取代,例如被烷基链或含氟或硅取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮或苦味酸。

[0158] 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:W0200070655、W0200141512、W0200202714、W0200215645、W02005033244、W02005019373、US20050258742、US20070087219、US20070252517、US2008027220、W02009146770、US20090061681、US20090061681、W02009118087、W02010015307、W02010054731、W02011157339、W02012007087、W0201200708、W02013107487、W02013094620、W02013174471、W0 2014031977、W0 2014112450、W02014007565、W0 2014024131, Baldo et al. Nature (2000), 750, Adachi et al. Appl. Phys. Lett. (2001), 1622, Kido et al. Appl. Phys. Lett. (1994), 2124, Wrighton et al. J. Am. Chem. Soc. (1974), 998, Ma et al. Synth. Metals (1998), 245。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。在下面列出一些合适的三重态发光体的例子:



[0160] 本发明的另一个目的是为印刷OLED提供材料解决方案。

[0161] 在某些实施例中,按照本发明的化合物,其分子量 $\geq 800\text{g/mol}$ ,优选 $\geq 900\text{g/mol}$ ,很优选 $\geq 1000\text{g/mol}$ ,更优选 $\geq 1100\text{g/mol}$ ,最优选 $\geq 1200\text{g/mol}$ 。

[0162] 在另一些实施例中,按照本发明的化合物,在 $25^\circ\text{C}$ 时,在甲苯中的溶解度 $\geq 2\text{mg/ml}$ ,优选 $\geq 3\text{mg/ml}$ ,更优选 $\geq 4\text{mg/ml}$ ,最优选 $\geq 5\text{mg/ml}$ 。

[0163] 本发明还涉及一种组合物,包含至少一种如上所述的化合物或高聚物或混合物,及至少一种有机溶剂。在一个优选的实施例中,所述的至少一种的有机溶剂选自芳族或杂芳族、酯、芳族酮或芳族醚、脂肪族酮或脂肪族醚、脂环族或烯烃类化合物,或硼酸酯或磷酸酯类化合物,或两种及两种以上溶剂的混合物。

[0164] 在一个优选的实施例中,按照本发明的一种组合物,所述的至少一种有机溶剂选自基于芳族或杂芳族的溶剂。

[0165] 适合本发明的基于芳族或杂芳族溶剂的例子有,但不限制于:对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、三戊苯、戊基甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、二己基苯、二丁基苯、对二异丙基苯、环己基苯、苄基丁基苯、二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、 $\alpha,\alpha$ -二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、喹啉、异喹啉、2-咪喃甲酸甲酯、2-咪喃甲酸乙酯等;

[0166] 适合本发明的基于芳族酮溶剂的例子有,但不限制于:1-四氢萘酮、2-四氢萘酮、

2-(苯基环氧)四氢萘酮、6-(甲氧基)四氢萘酮、苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮及它们的衍生物,如4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲基苯丙酮、3-甲基苯丙酮、2-甲基苯丙酮等;

[0167] 适合本发明的基于芳族醚溶剂的例子有,但不限制于:3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基苯乙醚、1,3-二丙氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苯醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚。

[0168] 在一些优选的实施例中,按照本发明的组合物,所述的至少一种的有溶剂可选自:脂肪族酮,例如,2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、葑酮、佛尔酮、异佛尔酮、二正戊基酮等;或脂肪族醚,例如,戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。

[0169] 在另一些优选的实施例中,按照本发明的组合物,所述的至少一种的有溶剂可选自基于酯的溶剂:辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯、油酸烷酯等。特别优选辛酸辛酯、癸二酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异壬酸异壬酯。

[0170] 所述的溶剂可以是单独使用,也可以是作为两种或多种有机溶剂的混合物使用。

[0171] 在某些优选的实施例中,按照本发明的一种组合物,包含至少一种如上所述的化合物或高聚物或混合物及至少一种有机溶剂,还可进一步包含另一种有机溶剂。另一种有机溶剂的例子包括(但不限于):甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茛和/或它们的混合物。

[0172] 在一些优选的实施例中,特别适合本发明的溶剂是汉森(Hansen)溶解度参数在以下范围内的溶剂:

[0173]  $\delta_d$ (色散力)在17.0~23.2MPa<sup>1/2</sup>的范围,尤其是在18.5~21.0MPa<sup>1/2</sup>的范围;

[0174]  $\delta_p$ (极性力)在0.2~12.5MPa<sup>1/2</sup>的范围,尤其是在2.0~6.0MPa<sup>1/2</sup>的范围;

[0175]  $\delta_h$ (氢键力)在0.9~14.2MPa<sup>1/2</sup>的范围,尤其是在2.0~6.0MPa<sup>1/2</sup>的范围。

[0176] 按照本发明的组合物,其中有机溶剂在选取时需考虑其沸点参数。本发明中,所述的有机溶剂的沸点 $\geq 150^\circ\text{C}$ ;优选为 $\geq 180^\circ\text{C}$ ;较优选为 $\geq 200^\circ\text{C}$ ;更优为 $\geq 250^\circ\text{C}$ ;最优为 $\geq 275^\circ\text{C}$ 或 $\geq 300^\circ\text{C}$ 。这些范围内的沸点对防止喷墨印刷头的喷嘴堵塞是有益的。所述的有机溶剂可从溶剂体系中蒸发,以形成包含功能材料薄膜。

[0177] 在一个优选的实施方案中,按照本发明的组合物是一溶液。

[0178] 在另一个优选的实施方案中,按照本发明的组合物是一悬浮液。

[0179] 本发明实施例中的组合物中可以包括0.01至10wt%的按照本发明的化合物或高聚物或混合物,较好的是0.1至15wt%,更好的是0.2至5wt%,最好的是0.25至3wt%。

[0180] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途,特别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

[0181] 其中,适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印、喷印(Nozzle Printing)、活版印刷、丝网印刷、浸涂、旋转涂布、刮刀涂布、辊筒印花、扭转辊印刷、平版印刷、柔版印刷、轮转印刷、喷涂、刷涂或移印、狭缝型挤压式涂布等。首选的是凹版印刷、喷印及喷墨印刷。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘接剂等,用于调节粘度、成膜性能,提高附着性等。有关打印技术,及其对有关溶液的相关要求,如溶剂及浓度、粘度等。

[0182] 本发明还提供一种如上所述的化合物、高聚物、混合物或组合物在有机电子器件中的应用,所述的有机电子器件可选于,但不限于:有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别优选为OLED。本发明实施例中,优选将所述化合物或高聚物用于OLED器件的发光层。

[0183] 本发明进一步涉及一种有机电子器件,至少包含一种如上所述的化合物、高聚物或混合物。一般地,此种有机电子器件至少包含一个阴极,一个阳极及位于阴极和阳极之间的一个功能层,其中所述的功能层中至少包含一种如上所述的化合物。所述的有机电子器件可选于,但不限于:有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别优选的是有机电致发光器件,如OLED、OLEEC、有机发光场效应管。

[0184] 在某些优先的实施例中,所述的有机电致发光器件,其发光层包含一种如上所述的化合物或混合物或高聚物。

[0185] 在某些优先的实施例中,所述的有机电致发光器件,其发光层包含一种如上所述的化合物,或包含一种如上所述的化合物和一种磷光发光材料,或包含一种如上所述的化合物和一种荧光发光材料,或包含一种如上所述的化合物和一种TADF材料。

[0186] 在以上所述的有机电致发光器件,特别是OLED中,包括一基片、一阳极、至少一发光层和一阴极。

[0187] 基片可以是不透明或透明。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见,Bulovic 等Nature 1996, 380, p29, 和Gu等,Appl.Phys.Lett.1996, 68, p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料,金属,半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中,基片是柔性的,可选于聚合物薄膜或塑料,其玻璃化温度 $T_g$ 为 $150^\circ\text{C}$ 以上,较好是超过 $200^\circ\text{C}$ ,更好是超过 $250^\circ\text{C}$ ,最好是超过 $300^\circ\text{C}$ 。合适的柔性基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0188] 阳极可包括一导电金属或金属氧化物,或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中,阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于 $0.5\text{eV}$ ,较好是小于 $0.3\text{eV}$ ,最好是小于 $0.2\text{eV}$ 。阳极材料的例子包

包括但不限于:Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的,本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。在某些实施例中,阳极是图案结构化的。图案化的ITO导电基板可在市场上买到,并且可以用来制备根据本发明的器件。

[0189] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中,阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于0.5eV,较好是小于0.3eV,最好是小于0.2eV。原则上,所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF<sub>2</sub>/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。

[0190] OLED还可以包含其他功能层,如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在上面及在 W02010135519A1、US20090134784A1和W02011110277A1中有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0191] 按照本发明的发光器件,其发光波长在300到1200nm之间,较好的是在350到1000nm之间,更好的是在400到900nm之间。

[0192] 本发明还涉及按照本发明的电致发光器件在各种电子设备中的应用,包含,但不限于,显示设备,照明设备,光源,传感器等等。

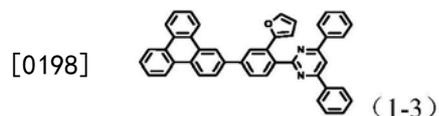
[0193] 下面将结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,应当理解,所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0194] 具体实施例

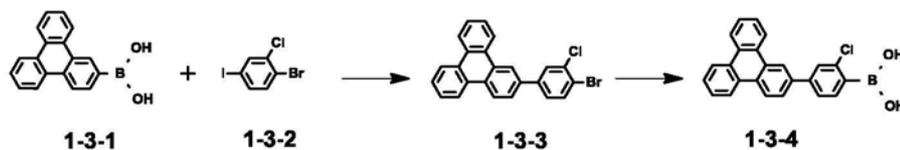
[0195] 按照本发明的化合物的合成方法举例,但本发明并不局限于下述实施例。

[0196] 实施例1

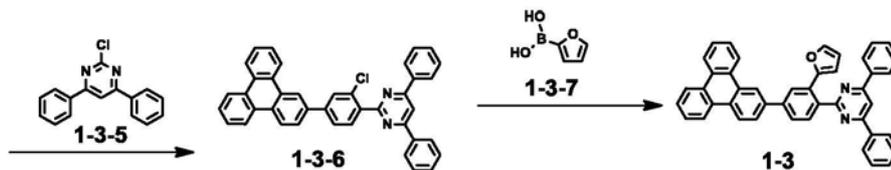
[0197] 化合物(1-3)的合成:



[0199] 合成路线:



[0200]



[0201] 1) 中间体1-3-3的合成:氮气环境下,将(27.2g,100mmol)的化合物1-3-1和(31.7g,100mmol)的化合物1-3-2,以及(6.9g,6mmol)四(三苯基磷)钯、(5.2g,16mmol)四丁基溴化铵、(4g,100mmol)氢氧化钠、(40mL)水和(250mL)甲苯加入500mL的三口瓶中,加热80℃搅拌反应12小时,结束反应,将反应液旋转蒸发掉大部分溶剂,用二氯甲烷溶解水洗3遍,收集有机相拌硅胶过柱进行纯化,产率80%。

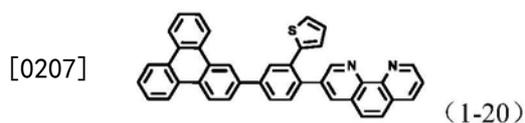
[0202] 2) 中间体1-3-4的合成:氮气环境下,将(25.1g,60mmol)的化合物1-3-3和150mL无水四氢呋喃加入到250mL的三口瓶中,降温到-78℃,缓慢滴加65mmol正丁基锂,反应2小时,一次性注入70mmol硼酸三甲酯,让反应自然升到室温,继续反应12小时,加入纯净水淬灭反应,旋走大部分溶剂后,用二氯甲烷萃取并水洗3遍,收集有机相,旋干后重结晶,产率85%。

[0203] 3) 中间体1-3-6的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(10.7g,40mmol)的化合物1-3-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

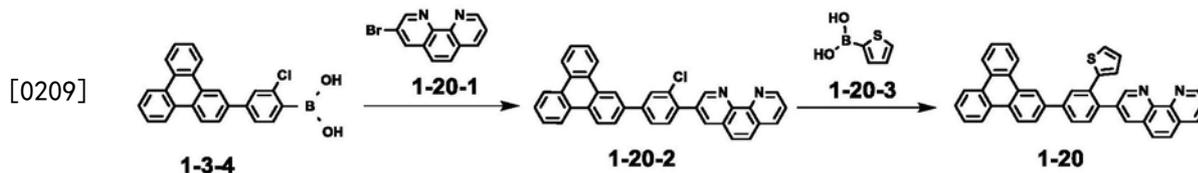
[0204] 4) 化合物1-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(11.4g,20mmol)的化合物1-3-7和(10.7g,20mmol)的化合物1-3-6替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0205] 实施例2

[0206] 化合物(1-20)的合成:



[0208] 合成路线:

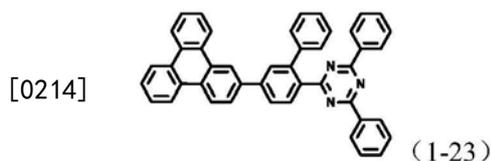


[0210] 1) 中间体1-20-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(10.4g,40mmol)的化合物1-20-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

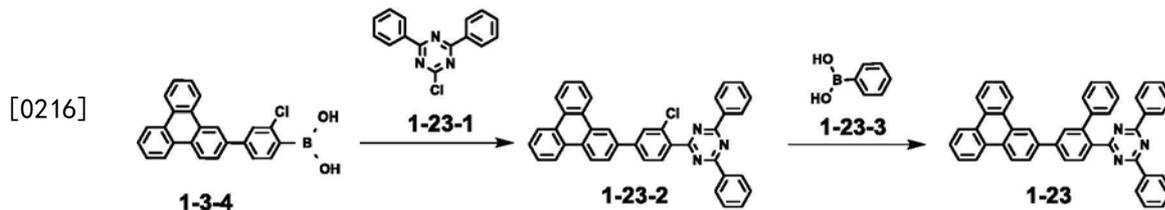
[0211] 2) 化合物1-20的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.56g,20mmol)的化合物1-20-3和(10.3g,20mmol)的化合物1-20-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0212] 实施例3

[0213] 化合物(1-23)的合成:



[0215] 合成路线:

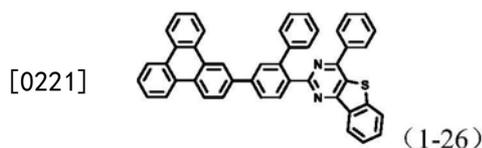


[0217] 1) 中间体1-23-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(10.7 g,40mmol)的化合物1-23-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

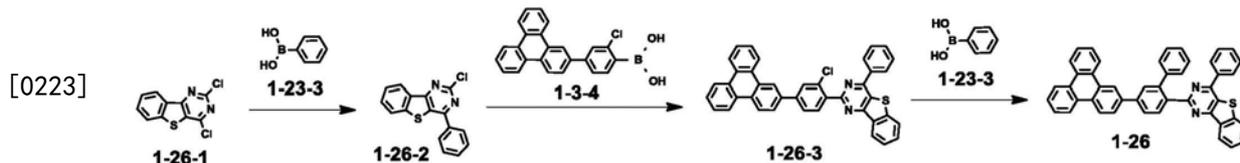
[0218] 2) 化合物1-23的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.44g,20mmol)的化合物1-23-3和(11.4 g,20mmol)的化合物1-23-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0219] 实施例4

[0220] 化合物(1-26)的合成:



[0222] 合成路线:



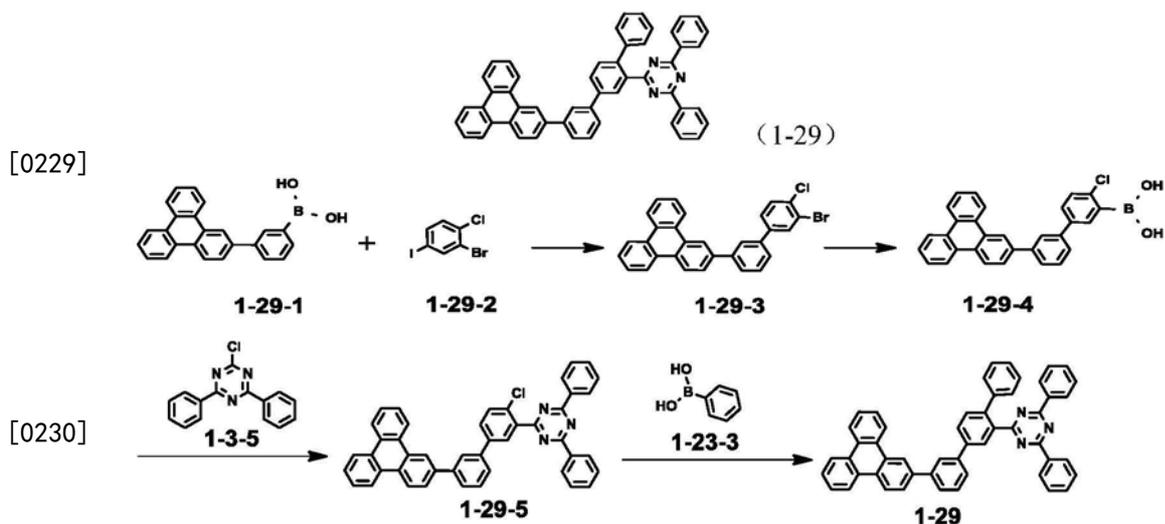
[0224] 1) 中间体1-26-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(12.2g,100mmol)的化合物1-23-3和(25.5g,100mmol)的化合物1-26-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0225] 2) 中间体1-26-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(11.9 g,40mmol)的化合物1-26-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0226] 3) 化合物1-26的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.44g,20mmol)的化合物1-23-3和(12.0 g,20mmol)的化合物1-26-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0227] 实施例5

[0228] 化合物(1-29)的合成:



[0231] 1) 中间体1-29-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(34.8g,100mmol)的化合物1-29-1和(31.6g,100mmol)的化合物1-29-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

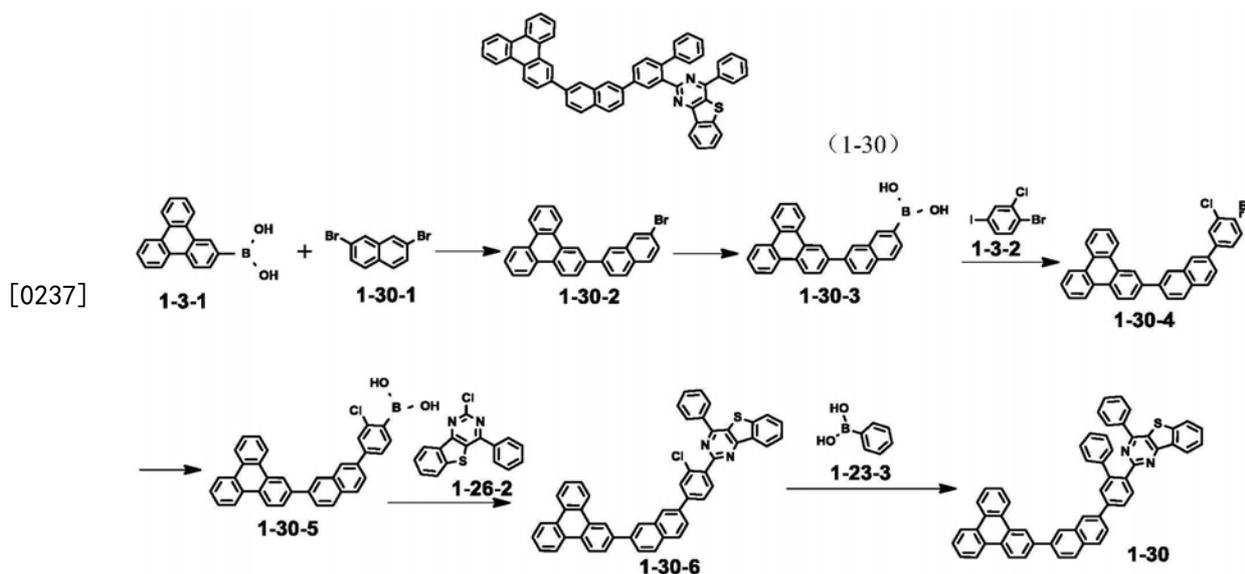
[0232] 2) 中间体1-29-4的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(29.6g,60mmol)的化合物1-29-3替代化合物1-3-3,产率80%。

[0233] 3) 中间体1-29-5的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(18.4g,40mmol)的化合物1-29-4和(10.7g,40mmol)的化合物1-3-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0234] 4) 化合物1-29的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.4g,20mmol)的化合物1-23-3和(12.9g,20mmol)的化合物1-29-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0235] 实施例6

[0236] 化合物(1-30)的合成:



[0238] 1) 中间体1-30-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(27.2g,100mmol)的化合物1-3-1和(28.6g,100mmol)的化合物1-30-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0239] 2) 中间体1-29-3的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(25.2g,60mmol)的化合

物1-30-2替代化合物1-3-3,产率80%。

[0240] 3) 中间体1-30-4的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.6g,40mmol)的化合物1-30-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

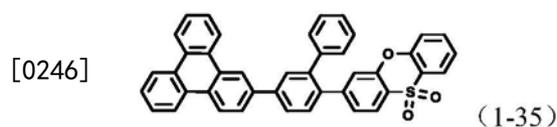
[0241] 4) 中间体1-30-5的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(10.9g,20mmol)的化合物1-30-4替代化合物1-3-3,产率80%。

[0242] 5) 中间体1-30-6的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(5.08g,10mmol)的化合物1-30-5和(2.68 g,100mmol)的化合物1-26-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

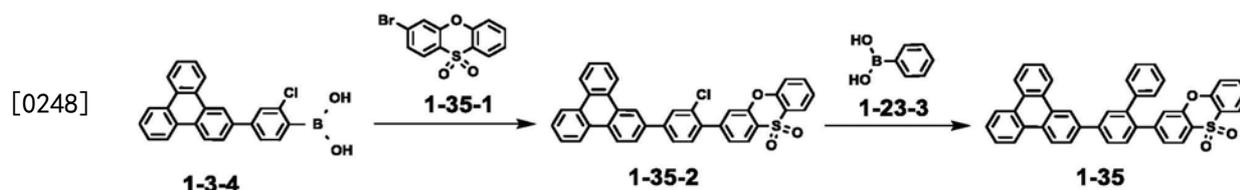
[0243] 6) 化合物1-30的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(0.61g,5mmol)的化合物1-23-3和(3.63 g,5mmol)的化合物1-30-6替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0244] 实施例7

[0245] 化合物(1-35)的合成:



[0247] 合成路线:

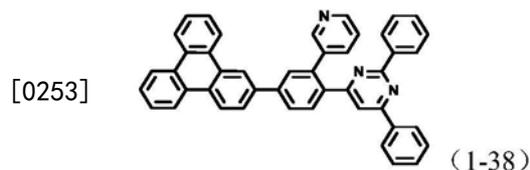


[0249] 1) 中间体1-35-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(12.4 g,40mmol)的化合物1-35-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

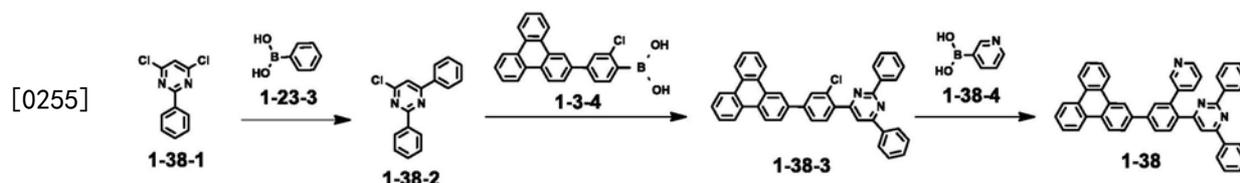
[0250] 2) 化合物1-35的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.44g,20mmol)的化合物1-23-3和(11.4 g,20mmol)的化合物1-35-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0251] 实施例8

[0252] 化合物(1-38)的合成:



[0254] 合成路线:



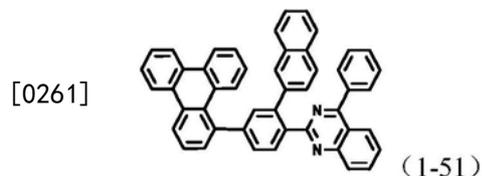
[0256] 1) 中间体1-38-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(12.2g,100mmol)的化合物1-23-3和(22.5g,100mmol)的化合物1-38-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0257] 2) 中间体1-38-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-3-4和(10.7 g,40mmol)的化合物1-38-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0258] 3) 化合物1-38的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(2.46g,20mmol)的化合物1-38-4和(11.3 g,20mmol)的化合物1-38-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0259] 实施例9

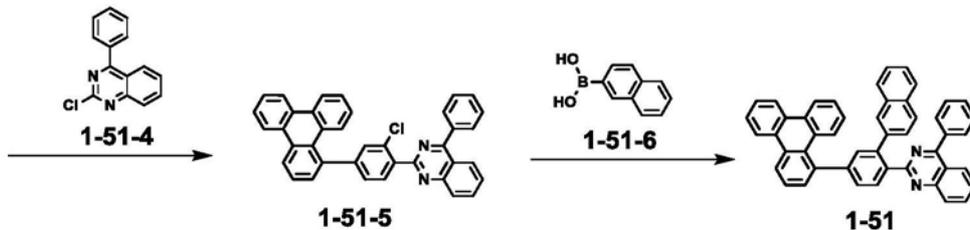
[0260] 化合物(1-51)的合成:



[0262] 合成路线:



[0263]



[0264] 1) 中间体1-51-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(27.2g,100mmol)的化合物1-51-1替代化合物1-3-1,产率75%。

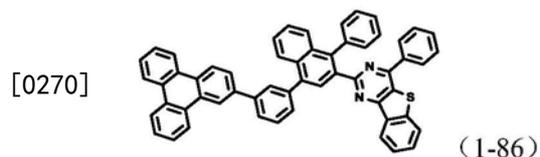
[0265] 2) 中间体1-51-3的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(25.1g,60mmol)的化合物1-51-2替代化合物1-3-3,产率80%。

[0266] 3) 中间体1-51-5的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(15.3g,40mmol)的化合物1-51-3和(9.6 g,40mmol)的化合物1-51-4替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

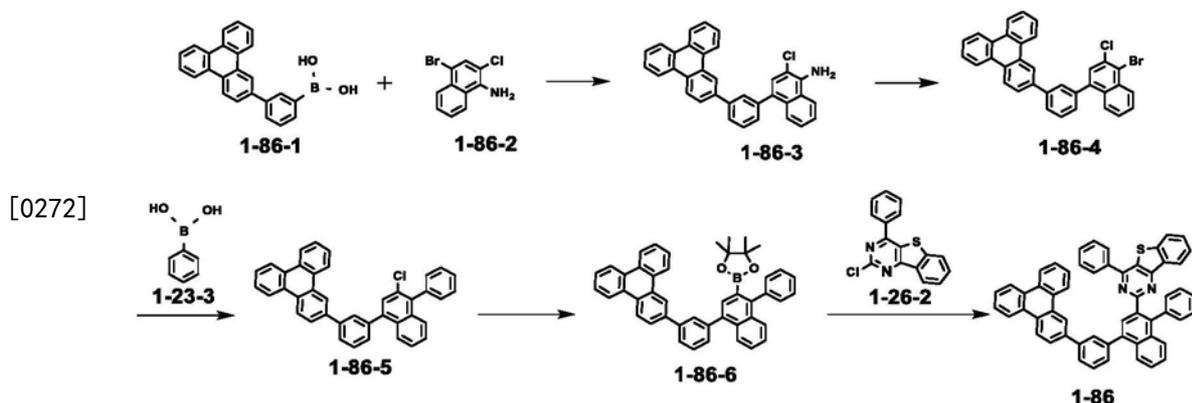
[0267] 4) 化合物1-51的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(3.44g,20mmol)的化合物1-51-6和(10.9 g,20mmol)的化合物1-51-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0268] 实施例10

[0269] 化合物(1-86)的合成:



[0271] 合成路线:



[0273] 1) 中间体1-86-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(34.8g,100mmol)的化合物1-86-1和(25.6 g,100mmol)的化合物1-86-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0274] 2) 中间体1-86-4的合成:氮气环境下,将(28.8g,60mmol)的化合物1-86-3和80mL乙酸加入到150mL的三口瓶中,冰浴下缓慢加入(10.3g,100mmol)亚硝酸正丁酯,反应0.5小时,一次性加入(11.4 g,80mmol)溴化亚铜,反应加热到60℃温度继续反应12小时,反应结束后,旋走大部分溶剂后,用二氯甲烷溶解并水洗3遍,收集有机相,旋干后重结晶,产率85%。

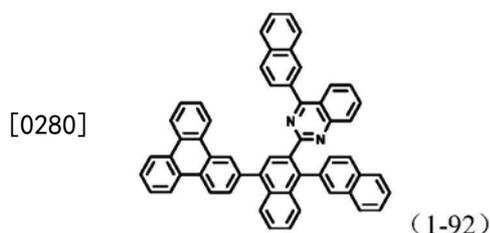
[0275] 3) 中间体1-86-5的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(4.9g,40mmol)的化合物1-23-3和(21.8 g,40mmol)的化合物1-86-4替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率85%。

[0276] 4) 中间体1-86-6的合成:氮气环境下,将(16.2g,30mmol)化合物1-86-5,(7.6g,30mmol)联硼酸频那醇酯,(4.9g,50mmol)醋酸钾,(1.32g,1.8mmol)Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>和60mL的1,4-二氧六环作溶剂加入到250mL的三口瓶中,加热110℃反应12小时,待反应完毕,将反应液降到室温,将滤液进行抽滤,旋转蒸发掉大部分溶剂,用二氯甲烷溶解水洗3遍,收集有机相拌硅胶过柱进行纯化,产率70%。

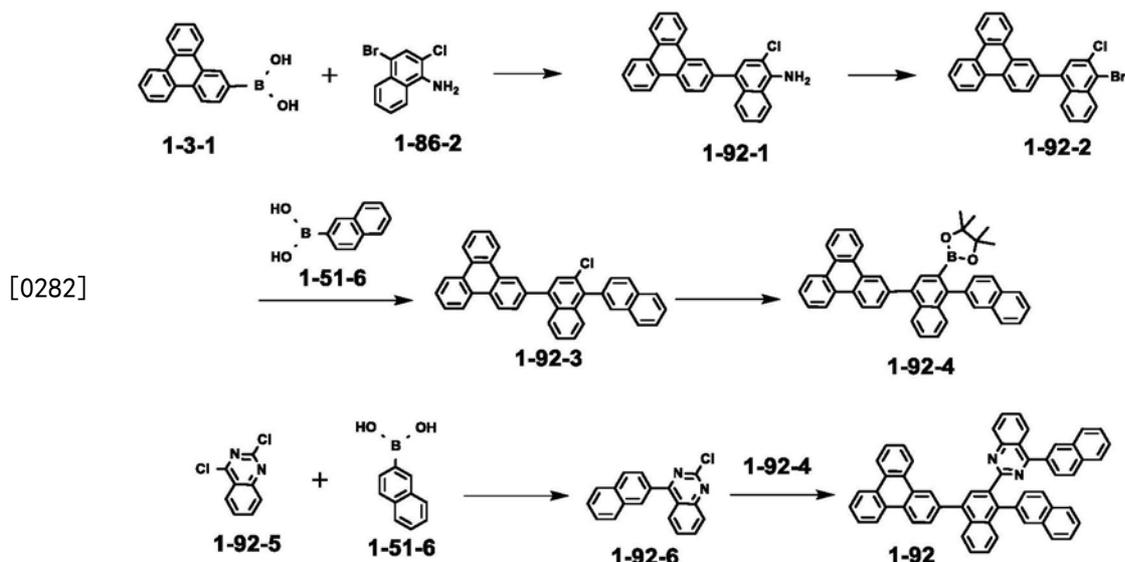
[0277] 5) 化合物1-86的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(34.8g,100mmol)的化合物1-86-6和(25.6 g,100mmol)的化合物1-26-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0278] 实施例11

[0279] 化合物(1-92)的合成:



[0281] 合成路线:



[0283] 1) 中间体1-92-1的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(25.6g,100mmol)的化合物1-86-2替代化合物1-3-2,产率75%。

[0284] 2) 中间体1-92-2的合成:依照化合物1-86-4的合成方法,将(24.2g,60mmol)的化合物1-92-1替代化合物1-86-3,产率80%。

[0285] 3) 中间体1-92-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(6.9g,40mmol)的化合物1-51-6和(18.7 g,40mmol)的化合物1-92-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

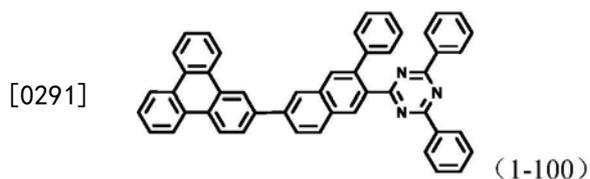
[0286] 4) 中间体1-92-4的合成:依照化合物1-86-6的合成方法,将(15.5g,30mmol)的化合物1-92-3替代化合物1-86-5,产率75%。

[0287] 5) 中间体1-92-6的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(10.3g,60mmol)的化合物1-51-6和(12.0 g,60mmol)的化合物1-92-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

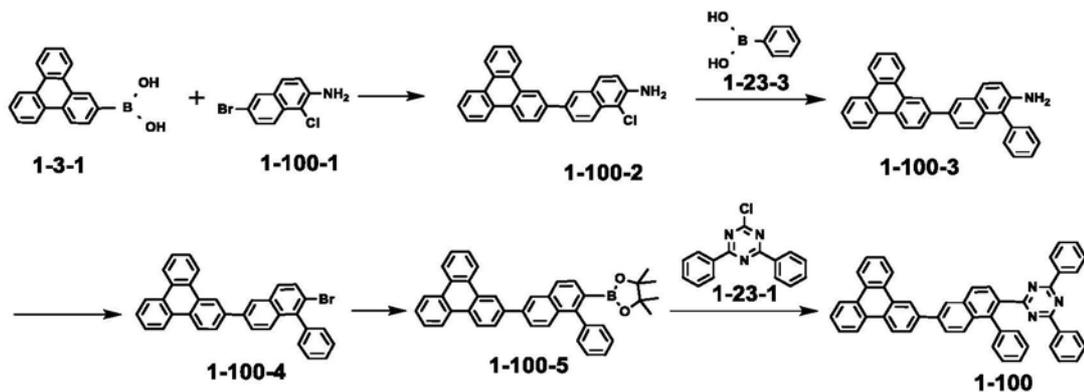
[0288] 6) 化合物1-92的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(12.1g,20mmol)的化合物1-92-4和(5.8 g,20mmol)的化合物1-92-6替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0289] 实施例12

[0290] 化合物(1-100)的合成:



[0292] 合成路线:



[0293]

[0294] 1) 中间体1-100-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(25.6g,100mmol)的化合物1-100-1替代化合物1-3-2,产率75%。

[0295] 2) 中间体1-100-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(7.3g,60mmol)的化合物1-23-3和(24.2 g,60mmol)的化合物1-100-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

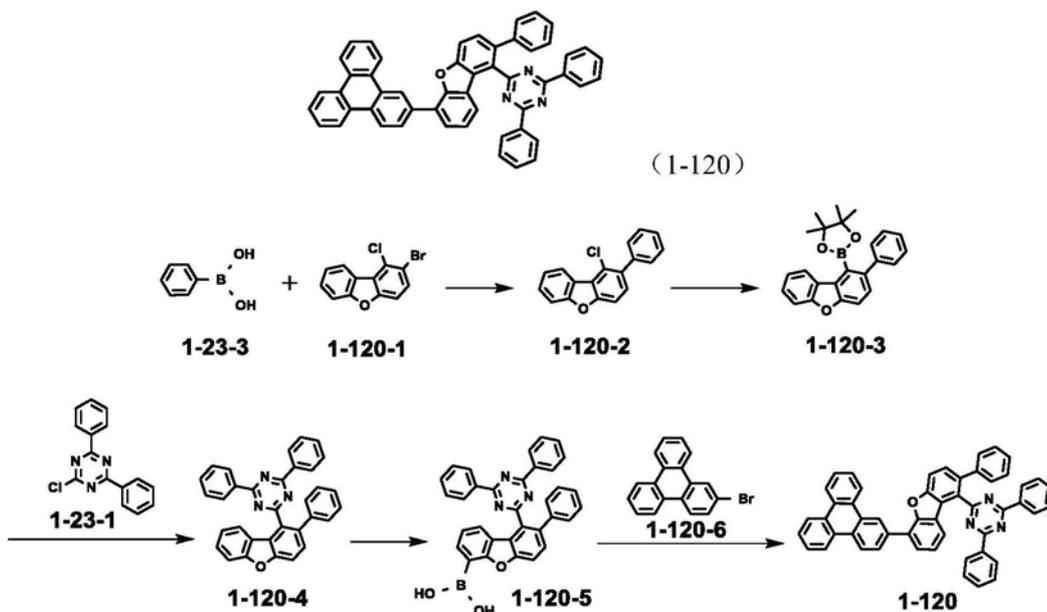
[0296] 3) 中间体1-100-4的合成:依照化合物1-86-4的合成方法,将(17.8g,40mmol)的化合物1-100-3 替代化合物1-86-3,产率85%。

[0297] 4) 中间体1-100-5的合成:依照化合物1-86-6的合成方法,将(15.3g,30mmol)的化合物1-100-4 替代化合物1-86-5,产率75%。

[0298] 5) 中间体1-100的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(11.1g,20mmol)的化合物1-100-5和(5.2 g,20mmol)的化合物1-23-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0299] 实施例13

[0300] 化合物(1-120)的合成:



[0301]

[0302] 1) 中间体1-120-2的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(12.2g,100mmol)的化合物1-23-3和(28.2g,100mmol)的化合物1-120-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

[0303] 2) 中间体1-120-3的合成:依照化合物1-86-6的合成方法,将(19.5g,70mmol)的化

合物1-120-2 替代化合物1-86-5,产率75%。

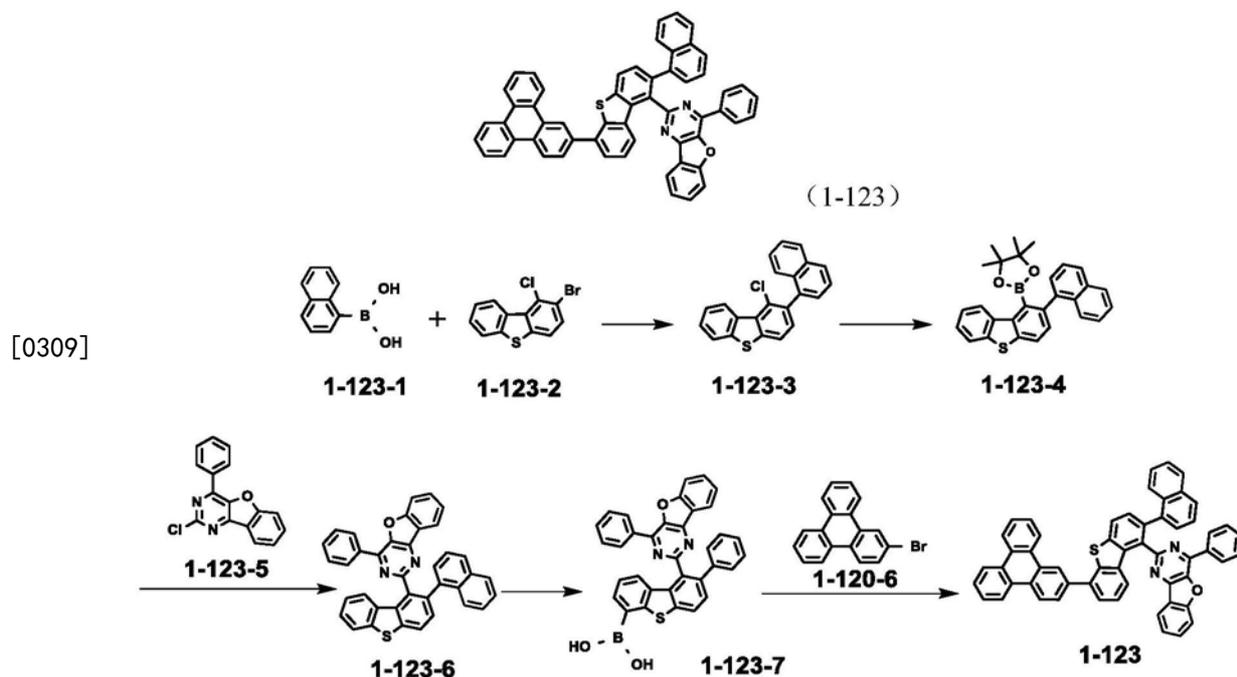
[0304] 3) 中间体1-120-4的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(18.5g,50mmol)的化合物1-120-3和(13.4g,50mmol)的化合物1-23-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0305] 4) 中间体1-120-5的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(14.3g,30mmol)的化合物1-120-4替代化合物1-3-3,产率80%。

[0306] 5) 化合物1-120的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(10.0g,20mmol)的化合物1-120-5和(6.1g,20mmol)的化合物1-120-6替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

[0307] 实施例14

[0308] 化合物(1-123)的合成:



[0310] 1) 中间体1-123-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(17.2g,100mmol)的化合物1-123-3和(29.8g,100mmol)的化合物1-123-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

[0311] 2) 中间体1-123-4的合成:依照化合物1-86-6的合成方法,将(24.2g,70mmol)的化合物1-123-3 替代化合物1-86-5,产率70%。

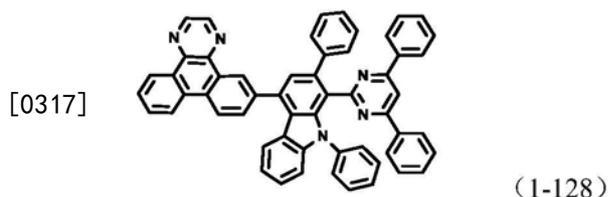
[0312] 3) 中间体1-123-6的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(21.8g,50mmol)的化合物1-123-4和(14.0g,50mmol)的化合物1-123-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率60%。

[0313] 4) 中间体1-123-7的合成:依照化合物1-3-4的合成方法,将(16.7g,30mmol)的化合物1-123-6替代化合物1-3-3,产率70%。

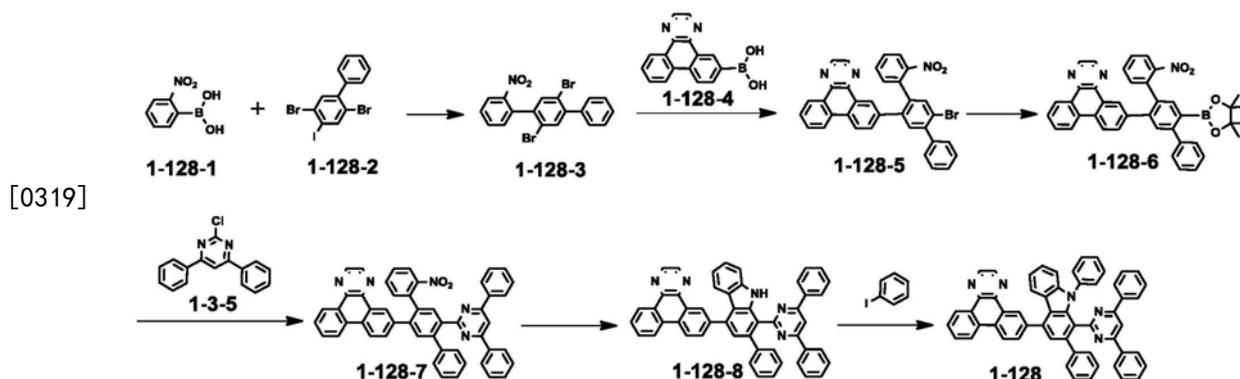
[0314] 5) 化合物1-123的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(11.0g,20mmol)的化合物1-123-7和(6.1g,20mmol)的化合物1-120-6替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

[0315] 实施例15

[0316] 化合物(1-128)的合成:



[0318] 合成路线:



[0320] 1) 中间体1-128-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(16.7g,100mmol)的化合物1-128-1 和(43.8g,100mmol)的化合物1-128-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0321] 2) 中间体1-128-5的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(16.4g,60mmol)的化合物1-128-4和(26.0g,60mmol)的化合物1-128-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率70%。

[0322] 3) 中间体1-128-6的合成:依照化合物1-86-6的合成方法,将(23.3g,40mmol)的化合物1-128-5 替代化合物1-86-5,产率75%。

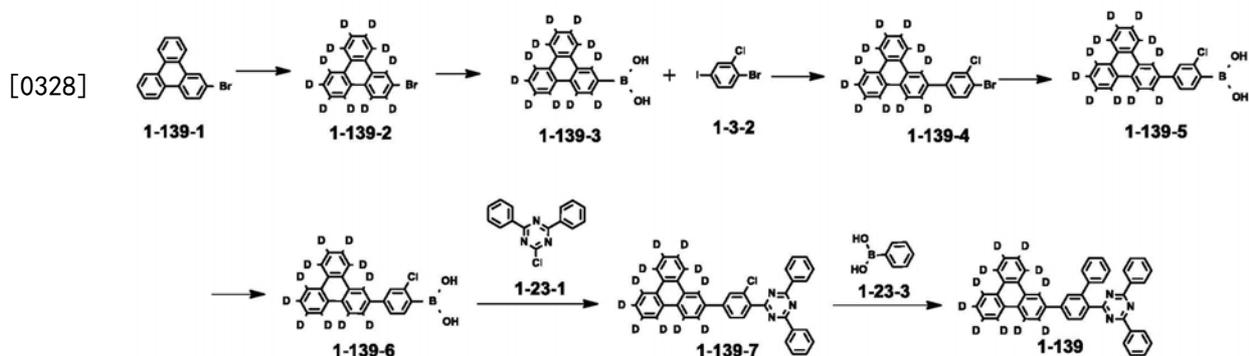
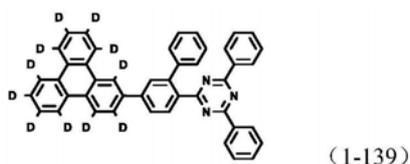
[0323] 4) 中间体1-128-7的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(18.9g,30mmol)的化合物1-128-6和(8.0g,30mmol)的化合物1-3-5替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率75%。

[0324] 5) 中间体1-128-8的合成:氮气环境下,将(14.6g,20mmol)的化合物1-128-7和50mL的亚磷酸三乙酯加入150mL的三口瓶中,加热160℃,反应12小时。停止反应,用减压蒸馏装置将反应液中的液体蒸出来。把剩余的固体,用二氯甲烷和乙醇溶液进行重结晶,产率约为80%。

[0325] 6) 化合物1-128的合成:氮气环境下,将(10.5g,15mmol)化合物1-128-8、(3.1g,15mmol)碘苯、(1.9g,10mmol)碘化亚铜、(1.15g,10mmol)反式环己二胺、(6.3g,20mmol)磷酸钾和60mL甲苯加入到150mL三口瓶中,加热搅拌至110℃反应12小时,结束反应,冷却到室温,将滤液进行抽滤,旋转蒸发掉大部分溶剂,用二氯甲烷溶解水洗3遍,收集有机相拌硅胶过柱进行纯化,产率80%。

[0326] 实施例16

[0327] 化合物(1-139)的合成:



[0329] 1) 中间体1-139-2的合成: 氮气环境下, 将 (30.7g, 100mmol) 化合物1-139-1和100mL氘代苯-d<sub>6</sub> 加入到250mL三口瓶中, 加热搅拌回流反应12小时, 结束反应, 冷却到室温, 旋转蒸发掉大部分溶剂, 用二氯甲烷和乙醇重结晶, 产率90%。

[0330] 2) 中间体1-139-3的合成: 依照化合物1-3-4的合成方法, 将 (25.4g, 80mmol) 的化合物1-139-2替代化合物1-3-3, 产率80%。

[0331] 3) 中间体1-139-4的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将 (17.0g, 60mmol) 的化合物1-139-3替代化合物1-3-1, 产率75%。

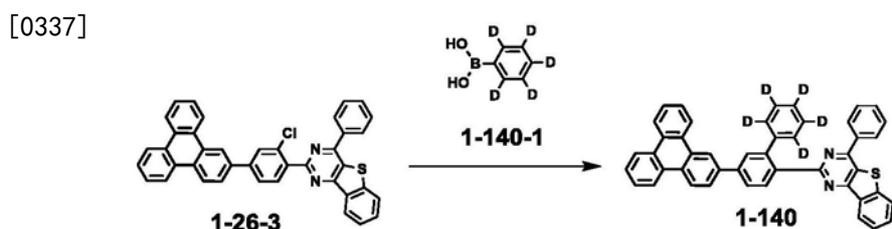
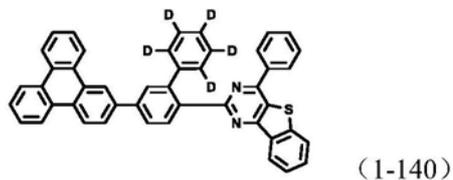
[0332] 4) 中间体1-139-5的合成: 依照化合物1-3-4的合成方法, 将 (25.7g, 40mmol) 的化合物1-139-4替代化合物1-3-3, 产率80%。

[0333] 5) 中间体1-139-6的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将 (11.8g, 30mmol) 的化合物1-139-5和 (8.0g, 30mmol) 的化合物1-23-1替代化合物1-3-1和化合物1-3-2, 产率75%。

[0334] 6) 化合物1-139的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将 (2.44g, 20mmol) 的化合物1-23-3和 (11.6 g, 20mmol) 的化合物1-139-7替代化合物1-3-1和化合物1-3-2, 产率70%。

[0335] 实施例17

[0336] 化合物 (1-140) 的合成:

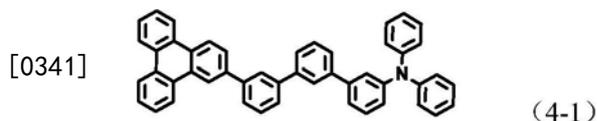


[0338] 1) 化合物1-140的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将 (2.54g, 20mmol) 的化合

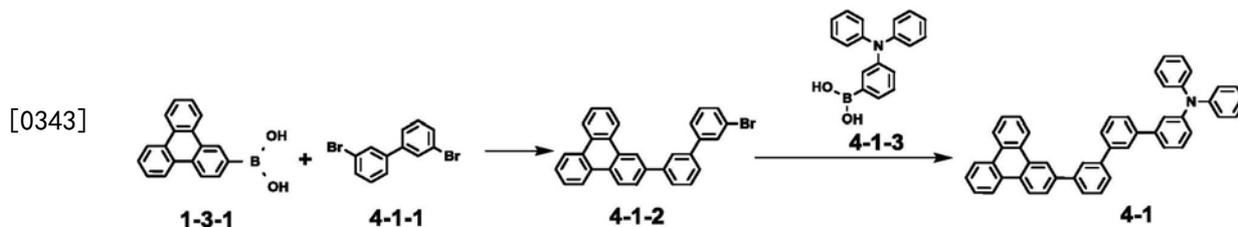
物1-140-1和(12 g, 20mmol)的化合物1-26-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2, 产率75%。

[0339] 实施例18

[0340] 化合物(4-1)的合成:



[0342] 合成路线:

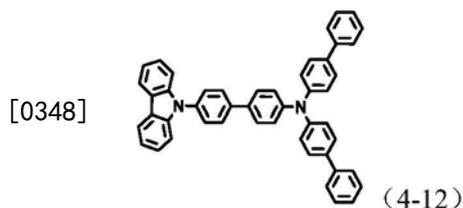


[0344] 1) 中间体4-1-2的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将(31.2g, 100mmol)的化合物4-1-1替代化合物1-3-2, 产率80%。

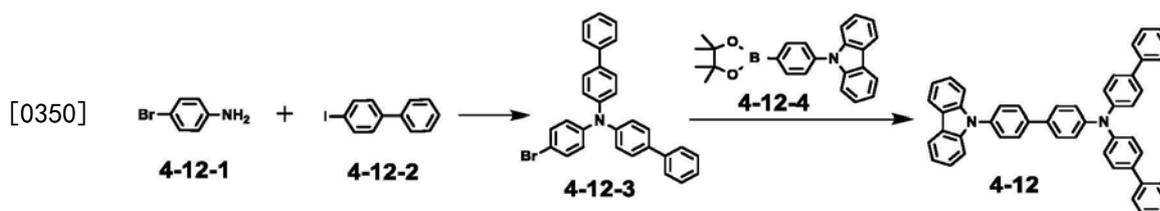
[0345] 2) 化合物4-1的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将(17.3g, 60mmol)的化合物4-1-3和(27.5 g, 60mmol)的化合物4-1-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2, 产率80%。

[0346] 实施例19

[0347] 化合物(4-12)的合成:



[0349] 合成路线:

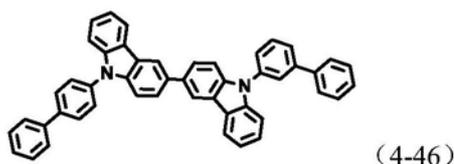


[0351] 1) 中间体4-12-3的合成: 依照化合物1-128的合成方法, 将(10.3g, 60mmol)的化合物4-12-1和(33.6 g, 120mmol)的化合物4-12-2替代化合物1-128-8和碘苯, 产率75%。

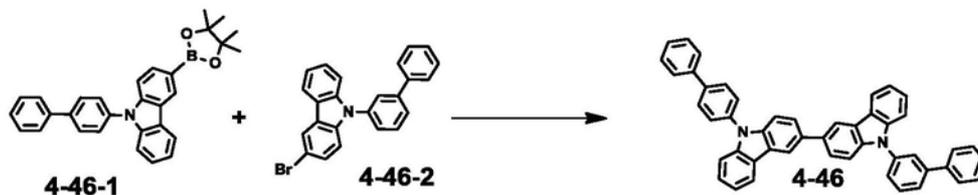
[0352] 2) 化合物4-12的合成: 依照化合物1-3-3的合成方法, 将(14.8g, 40mmol)的化合物4-12-4和(19.0 g, 40mmol)的化合物4-12-3替代化合物1-3-1和化合物1-3-2, 产率80%。

[0353] 实施例20

[0354] 化合物(4-46)的合成:



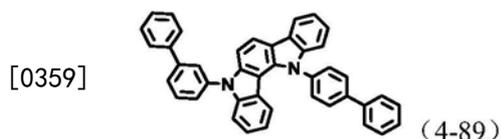
[0355]



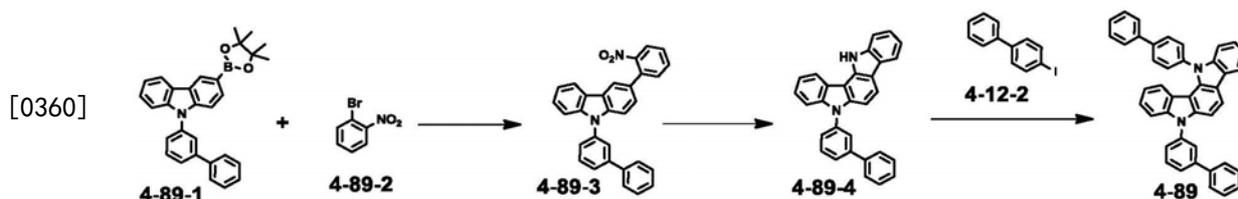
[0356] 1) 化合物4-46的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(44.5g,100mmol)的化合物4-46-1和(39.8 g,100mmol)的化合物4-46-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率85%。

[0357] 实施例21

[0358] 化合物(4-89)的合成:



[0359]



[0361] 1) 中间体4-89-3的合成:依照化合物1-3-3的合成方法,将(44.5g,100mmol)的化合物4-89-1和(20.2g,100mmol)的化合物4-89-2替代化合物1-3-1和化合物1-3-2,产率80%。

[0362] 2) 中间体4-89-4的合成:依照化合物1-128-8的合成方法,将(26.4g,60mmol)的化合物4-89-3替代化合物1-128-7,产率70%。

[0363] 3) 化合物4-89的合成:依照化合物1-128的合成方法,将(16.3g,40mmol)的化合物4-89-4和(11.2 g,40mmol)的化合物4-12-2替代化合物1-128-8和碘苯,产率75%。

[0364] 有机化合物的能量结构

[0365] 有机材料的能级可通过量子计算得到,比如利用TD-DFT(含时密度泛函理论)通过Gaussian09W(Gaussian Inc.),具体的模拟方法可参见W02011141110。首先用半经验方法“Ground State/DFT/Default Spin/B3LYP/6-31G(d)”(Charge 0/Spin Singlet)来优化分子几何结构,然后有机分子的能量结构由TD-DFT(含时密度泛函理论)方法算得“TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91”与基组“6-31G(d)”(Charge 0/Spin Singlet)。HOMO和LUMO能级按照下面的校准公式计算,S1和T1直接使用。

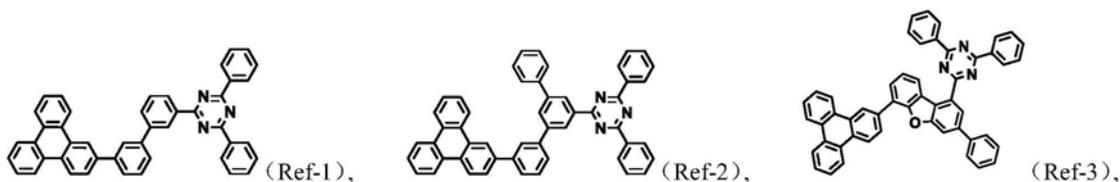
[0366]  $\text{HOMO (eV)} = ((\text{HOMO (G)} \times 27.212) - 0.9899) / 1.1206$

[0367]  $\text{LUMO (eV)} = ((\text{LUMO (G)} \times 27.212) - 2.0041) / 1.385$

[0368] 其中HOMO(G)和LUMO(G)是Gaussian 03W的直接计算结果,单位为Hartree。

[0369] 对比材料如下：

[0370]



[0371] 其中,Ref-1和Ref-2参见专利TW201509915A。

[0372] 结果如表1所示：

[0373] 表1

[0374]

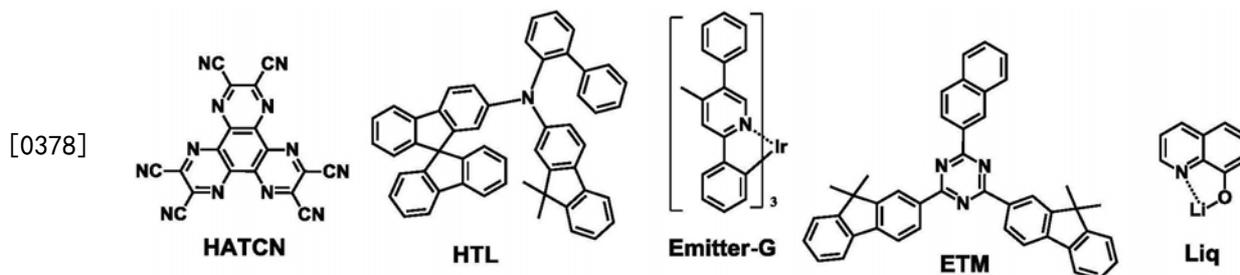
材料	HOMO [eV]	LUMO [eV]	T1 [eV]	S1 [eV]	$\Delta E_{ST}$ [eV]	f(S1)
HATCN	-9.04	-5.08	2.32	3.17		
HTL	-5.26	-2.19	2.59	3.22		
(1-3)	-5.93	-2.68	2.62	3.20	0.58	0.0050
(1-20)	-6.05	-2.69	2.63	3.23	0.61	0.5495
(1-23)	-6.13	-2.84	2.64	3.33	0.69	0.6618
(1-26)	-5.99	-2.82	2.64	3.16	0.52	0.0673
(1-29)	-6.09	-2.81	2.71	3.27	0.57	0.0030
(1-30)	-5.93	-2.82	2.44	3.03	0.59	0.0193
(1-35)	-6.17	-2.72	2.66	3.48	0.82	0.7373

[0375]

(1-38)	-6.18	-2.82	2.64	3.28	0.64	0.6306
(1-51)	-5.86	-2.86	2.49	3.00	0.51	0.0047
(1-86)	-5.69	-2.74	2.71	3.06	0.64	0.0228
(1-92)	-5.85	-2.92	2.32	2.72	0.41	0.0075
(1-100)	-6.03	-2.88	2.39	3.22	0.84	0.4947
(1-120)	-5.99	-2.89	2.67	3.11	0.45	0.0007
(1-123)	-5.75	-2.85	2.68	3.04	0.37	0.0014
(1-128)	-5.69	-2.74	2.71	3.06	0.35	0.0028
(1-139)	-6.13	-2.86	2.63	3.26	0.64	0.6196
(1-140)	-5.99	-2.82	2.64	3.16	0.52	0.0673
Ref-1	-6.06	-2.80	2.71	3.31	0.61	0.0010
Ref-2	-6.09	-2.88	2.69	3.20	0.51	0.0019
Ref-3	-6.00	-2.96	2.61	3.08	0.47	0.0214
(4-1)	-5.36	-2.36	2.71	3.15	0.44	0.0007
(4-12)	-5.31	-2.31	2.61	3.29	0.68	1.0414
(4-46)	-5.44	-2.22	2.92	3.12	0.21	0.4721
(4-89)	-5.44	-2.22	2.93	3.22	0.31	0.0041
Emitter-G	-5.17	-2.32	2.67	2.90		
ETM	-6.19	-2.82	2.55	3.52		

[0376] OLED器件的制备及表征

[0377] 在本实施例中,在绿光器件中,分别用化合物(1-3)、(1-20)、(1-23)、(1-26)、(1-29)、(1-35)、(1-38)、(1-86)、(1-120)、(1-123)、(1-128)、(1-139)和(1-140)作为单主体材料,或混合物(1-3):(4-89)、(1-23):(4-46)、(1-26):(4-1)、(1-29):(4-46)、(1-38):(4-12)、(1-123):(4-46)、(1-139):(4-46)和(1-140):(4-1)作为主体,如下所示的Emitter-G作为发光材料,HATCN作为空穴注入材料,HTL作为空穴传输材料,ETM作为电子传输材料,Liq作为电子注入材料,构造成器件结构为ITO/HATCN/HTL/主体材料:Emitter-G(10%)/ETM:Liq/Liq/Al的电致发光器件。



[0379] 上述材料HATCN、HTL、Emitter、ETM、Liq均是可商业购得,如吉林奥莱德(Jilin OLED Material Tech Co.,Ltd, www.jl-oled.com),或其合成方法均为现有技术,详见现有技术中的参考文献,在此不再赘述。

[0380] 下面通过具体实施例来详细说明采用上述的OLED器件的制备过程,OLED器件的结构为:ITO/HATCN/HTL/主体材料:Emitter/ETM:Liq/Liq/Al,制备步骤如下:

[0381] a、ITO(铟锡氧化物)导电玻璃基片的清洗:使用各种溶剂(例如氯仿、丙酮或异丙醇中的一种或几种)清洗,然后进行紫外臭氧处理;

[0382] b、HATCN(30nm)、HTL(50nm)、主体材料:Emitter(40nm)、ETM:Liq(30nm)、Liq(1nm)和Al(100 nm)依次在高真空( $1 \times 10^{-6}$ 毫巴)中热蒸镀而成;

[0383] c、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0384] 采用表征设备测试绿光器件实施例1~21和对比例1~5的有机发光二极管的电流电压(J-V)特性,同时记录重要的参数如效率,寿命(见表2)及外部量子效率。表2中,所有外量子效率和寿命都是相对对比例1的有机发光二极管的相对值。可见,基于本发明的实施例无论在单一主体还是混合主体相对于对比例在器件的外量子效率和寿命均有一定程度的提升,其中,基于双主体的实施例的外量子效率和寿命比单主体的实施例要高,基于混合物的实施例20的器件的发光效率和寿命在同类型器件中是最高的。可见,基于本发明的化合物和混合物制备所得的绿光器件在效率和寿命方面均得到了大大提高,其主要的原因可能是本发明的实施例中,Ar<sup>1</sup>和缺电子A基团通过邻位连接,一方面可以提供一定的空间位阻,防止分子间的密堆积造成激子的淬灭;另一方面,邻位连接比其他位置连接的取代基,可以很大程度上抑制缺电子A基团与相邻分子间的相互作用而形成其他有损发光稳定性的能态结构;此外,化合物的氘代化,能降低化合物的化学和环境活性,能够提高化合物的稳定性,从而进一步有利于提高化合物器件的性能和稳定性。

[0385] 表2

[0386]

OLED器件	主体材料	EQE	T90@1000nits
实施例1	(1-3)	1.49	1.60

实施例2	(1-20)	1.41	1.52
实施例3	(1-23)	1.60	1.68
实施例4	(1-26)	1.56	1.64
实施例5	(1-29)	1.57	1.66
实施例6	(1-35)	1.36	1.48
实施例7	(1-38)	1.53	1.57
实施例8	(1-86)	1.45	1.56
实施例9	(1-120)	1.38	1.50
实施例10	(1-123)	1.36	1.45
实施例11	(1-128)	1.52	1.61
实施例12	(1-139)	1.64	1.75
实施例13	(1-140)	1.58	1.67
实施例14	(1-3) : (4-89) = 5:5 (质量比)	1.72	1.95
实施例15	(1-23) : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.88	2.25
实施例16	(1-26) : (4-1) = 5:5 (质量比)	1.80	2.16
实施例17	(1-29) : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.84	2.20
实施例18	(1-38) : (4-12) = 5:5 (质量比)	1.75	2.04
实施例19	(1-123) : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.74	1.80
实施例20	(1-139) : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.93	2.32
实施例21	(1-140) : (4-1) = 5:5 (质量比)	1.85	2.24
对比例1	Ref-1	1	1
对比例2	Ref-2	1.1	1.22
对比例3	Ref-3	0.76	0.88
对比例4	Ref-1 : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.2	1.36
对比例5	Ref-2 : (4-46) = 5:5 (质量比)	1.25	1.39

[0387] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0388] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。