



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109659448 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 201811569463.4

(22) 申请日 2018.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109659448 A

(43) 申请公布日 2019.04.19

(66) 本国优先权数据  
201711451355.2 2017.12.27 CN

(73) 专利权人 广州华睿光电材料有限公司  
地址 510000 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

(72) 发明人 杨曦 潘君友 陈佳

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

代理人 向薇

(51) Int.Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2017099490 A1, 2017.06.15

WO 2017099490 A1, 2017.06.15

US 2016343951 A1, 2016.11.24

CN 106674210 A, 2017.05.17

JP 2016155797 A, 2016.09.01

审查员 陈凯妍

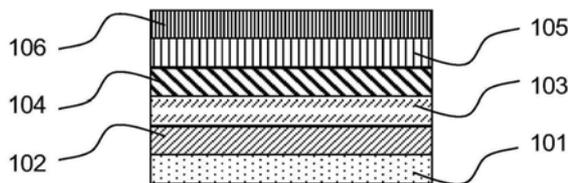
权利要求书5页 说明书44页 附图1页

(54) 发明名称

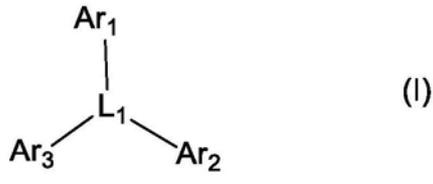
有机混合物、组合物及有机电子器件

(57) 摘要

本发明涉及一种有机混合物、组合物及有机电子器件。该有机混合物及该组合物能够应用于制备有机电子器件,特别是有机电致发光二极管。上述有机混合物及上述组合物能够明显提高有机电子器件的发光性能,特别是可实现高性能的OLED器件,为全彩显示和照明应用提供较好的材料。



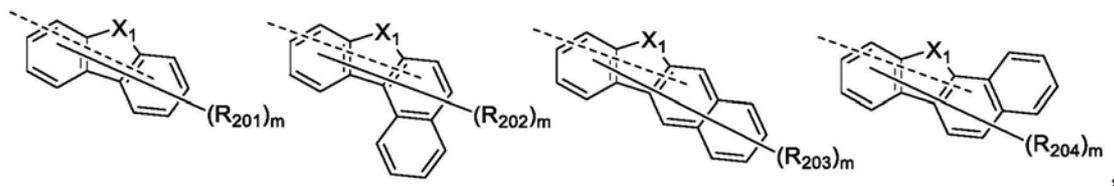
1. 一种有机混合物,其特征在于,所述有机混合物包括第一有机化合物H1及第二有机化合物H2,所述第一有机化合物H1具有如通式(I)所示的结构:



其中,  $\text{L}_1$  选自  ;

$\text{Ar}_3$  选自  ;

$\text{Ar}_1$  选自如下所示的结构:



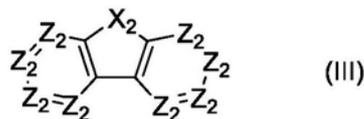
$\text{X}_1$  是O或S;

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 、 $\text{R}_{203}$  及  $\text{R}_{204}$  分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基或具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基;

$m$  是0~3的任一整数;

虚线表示与  $\text{L}_1$  连接的单键;

$\text{Ar}_2$  选自具有通式(III)所示的结构:



$\text{X}_2$  是  $\text{NR}_{102}$  或  $\text{CR}_{103}\text{R}_{104}$ ;

$\text{Z}_2$  是  $\text{CR}_{105}$  或N,但没有两个相邻的  $\text{Z}_2$  同时为N;

$\text{R}_{102}$ 、 $\text{R}_{103}$ 、 $\text{R}_{104}$  和  $\text{R}_{105}$  分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $\text{CF}_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种,其中一个或多个基团  $\text{R}_{102}$ 、 $\text{R}_{103}$ 、 $\text{R}_{104}$  和  $\text{R}_{105}$  之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;

所述第二有机化合物H2具有通式(IV)所示的结构:



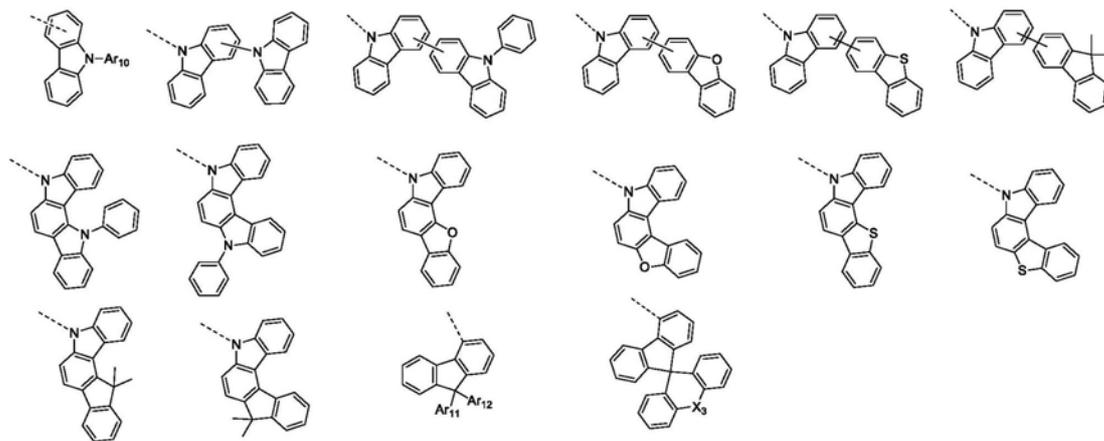
氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $\text{CF}_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种,其中一个或多个基团 $\text{R}_{301}$ 、 $\text{R}_{302}$ 、 $\text{R}_{303}$ 、 $\text{R}_{304}$ 、 $\text{R}_{305}$ 、 $\text{R}_{306}$ 、 $\text{R}_{307}$ 、 $\text{R}_{308}$ 及 $\text{R}_{309}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;

$\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 、 $\text{Ar}_8$ 及 $\text{Ar}_9$ 分别独立选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种;

n是0~3的任一整数;

虚线表示与 $\text{L}_1$ 连接的单键。

4. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述的通式(III)选自以下结构中一种:



其中,  $-\text{X}_3$  选自单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CR}_{401}\text{R}_{402}-$ 、 $-\text{NR}_{403}-$ 、 $-\text{SiR}_{404}\text{R}_{405}-$ ;

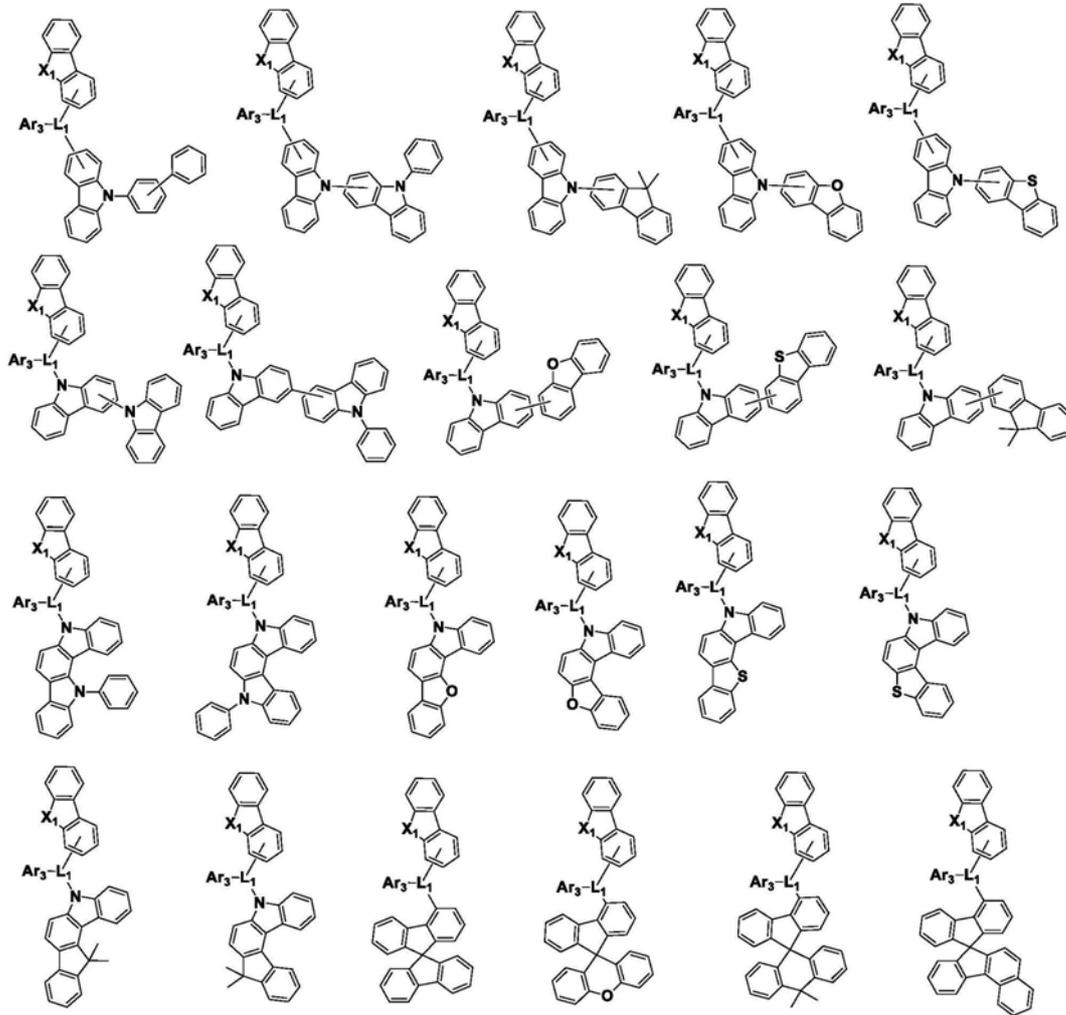
$\text{R}_{401}$ 、 $\text{R}_{402}$ 、 $\text{R}_{403}$ 、 $\text{R}_{404}$ 及 $\text{R}_{405}$ 分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $\text{CF}_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种,其中一个或多个基团 $\text{R}_{401}$ 、 $\text{R}_{402}$ 、 $\text{R}_{403}$ 、 $\text{R}_{404}$ 及 $\text{R}_{405}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;  
 $\text{Ar}_{10}$ 、 $\text{Ar}_{11}$ 及 $\text{Ar}_{12}$ 选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基、具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种;

虚线表示与 $\text{L}_1$ 连接的单键。

5. 根据权利要求4所述的有机混合物,其特征在于,所述 $\text{Ar}_{10}$ 、 $\text{Ar}_{11}$ 及 $\text{Ar}_{12}$ 选自具有5个~

20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基、具有5个~20个成环原子的杂芳氧基中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述第一有机化合物H1选自如下所示的结构中的一种:



7. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述第一有机化合物H1中至少一个H原子被D原子所取代。

8. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述 $R^{901}$ 和 $R^{902}$ 分别独立选自H、D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的烷氧基、具有3个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $CF_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的混合物,其特征在于,所述t、u和v分别独立为1。



## 有机混合物、组合物及有机电子器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,特别是涉及一种有机混合物、组合物及有机电子器件。

### 背景技术

[0002] 有机电子器件,比如有机发光二极管(OLED)具有质轻、主动发光、视角广、对比度高、发光效率高、能耗低、易制备柔性和大尺寸面板等优异性能,被业界视为最有希望的下一代显示技术。为了提高有机发光二极管的发光效率,推进有机发光二极管大范围产业化进程,目前急需解决有机发光二极管的关键问题为发光性能和寿命。

[0003] 要获得高性能的有机发光二极管,主体材料是关键。目前制备OLED发光器件,一般采用单主体材料搭配发光体制备,但单主体材料会引起载流子传输速率不同,引起器件效率在高亮度下滚降(Roll-off)严重,从而导致器件寿命缩短。用双主体材料可以减弱单主体所带来的一些问题,双主体材料能有效形成复合受激态(exciplex),一定程度上提高器件的发光效率及寿命。比如Kim等(参见Kim等Adv.Func.Mater.2013DOI:10.1002/adfm.201300547,及Kim等Adv.Func.Mater.2013,DOI:10.1002/adfm.201300187)通过利用能形成复合受激态(exciplex)的共主体(Co-host),另加一金属配合物作为磷光发光体,实现了较低Roll-off、较高效率的OLEDs。

[0004] 进一步,在蒸镀器件中,通过将双主体材料预先形成共混物或有机合金,可以简化蒸镀工艺,提升器件寿命(专利US2016141505A1、W02016060332A1、W02016068450A1、W02016068460A1等)。

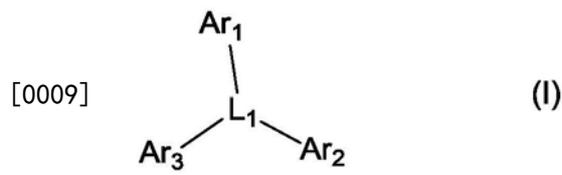
[0005] 目前,但是采用双主体材料的有机电子器件仍存在发光效率不高和寿命较短的问题。仍需进一步改进材料,使有机电子器件的发光效率高和寿命长。

### 发明内容

[0006] 基于此,有必要提供一种能够提高有机电子器件的发光性能和寿命的有机混合物。

[0007] 此外还提供一种能够提高有机电子器件的发光性能和寿命的组合物及具有高发光性能和长寿命的有机电子器件。

[0008] 一种有机混合物,所述有机混合物包括第一有机化合物H1及第二有机化合物H2,所述第一有机化合物H1具有如通式(I)所示的结构:

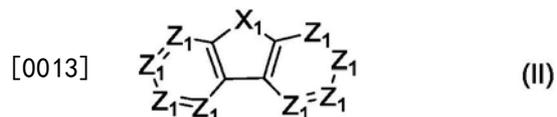


[0010] 其中, $L_1$ 选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团或杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一

种；

[0011]  $Ar_3$ 选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳基、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种；

[0012]  $Ar_1$ 选自具有通式 (II) 所示的结构：

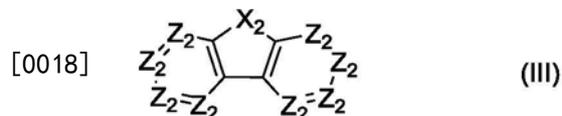


[0014]  $X_1$ 是O或S；

[0015]  $Z_1$ 是 $CR_{101}$ 或N,但没有两个相邻的 $Z_1$ 同时为N；

[0016]  $R_{101}$ 选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基,具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $CF_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种,其中一个或多个基团 $R_{101}$ 可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0017]  $Ar_2$ 选自具有通式 (III) 所示的结构：



[0019]  $X_2$ 是 $NR_{102}$ 或 $CR_{103}R_{104}$ ；

[0020]  $Z_2$ 是 $CR_{105}$ 或N,但没有两个相邻的 $Z_2$ 同时为N；

[0021]  $R_{102}$ 、 $R_{103}$ 、 $R_{104}$ 和 $R_{105}$ 分别独立选自是H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $CF_3$ 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基中的至少一种,其中一个或多个基团 $R_{102}$ 、 $R_{103}$ 、 $R_{104}$ 和 $R_{105}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0022] 一种组合物,包含有上述有机混合物及有机溶剂。

[0023] 一种有机电子器件,包含上述有机混合物。

[0024] 在其中一个实施例中,所述有机电子器件选自有机发光二极管、有机光伏电池、有

机发光电池、有机场效应管、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中的一种。

[0025] 在其中一个实施例中,所述有机电子器件是有机电致发光器件,所述有机电子器件包含有发光层,所述发光层包含有上述有机混合物。

[0026] 上述有机混合物,具有优异的空穴传输性质及稳定性,与另一具有电子传输性质或具有双极性性质的主体搭配形成共主体,可提升的有机电子器件的发光效率及器件寿命。

### 附图说明

[0027] 图1是按照本发明的一种优先的发光器件结构图,图中101是基板,102是阳极,103是空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL),104是发光层,105是电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL),106是阴极。

### 具体实施方式

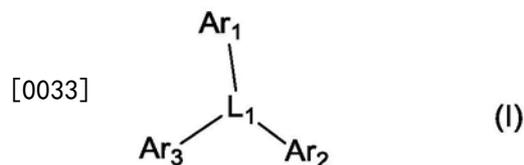
[0028] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0029] 在本发明中,主体材料、基质材料、Host材料和Matrix材料具有相同的含义,可以互换。

[0030] 在本发明中,金属有机络合物,金属有机配合物,有机金属配合物具有相同的含义,可以互换。

[0031] 在本发明中,组合物、印刷油墨、油墨、和墨水具有相同的含义,可以互换。

[0032] 一实施方式的有机混合物,包括第一有机化合物H1及第二有机化合物H2,第一有机化合物H1具有通式(I)所示的结构:



[0034] 其中,Ar<sub>3</sub>选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基、具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0035] 在其中一个实施例中,Ar<sub>3</sub>选自氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系、氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的芳氧基及氘代或未氘代的具有5个~20个成

环原子的杂芳氧基基团中的至少一种,其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0036] 在其中一个实施例中,Ar<sub>3</sub>选自氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的取代或未取代的芳族基团、氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的芳氧基及氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种,其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0037] 在另一些实施例中,Ar<sub>3</sub>是苯、萘、菲、苯并菲、二联苯、三联苯、碳原子被N原子取代的苯、碳原子被N原子取代的萘、碳原子被N原子取代的菲、碳原子被N原子取代的苯并菲、碳原子被N原子取代的二联苯及碳原子被N原子取代的三联苯中的一种。

[0038] 在其中一个实施例中,Ar<sub>3</sub>是二联苯。在另一个实施例中,Ar<sub>3</sub>是苯。

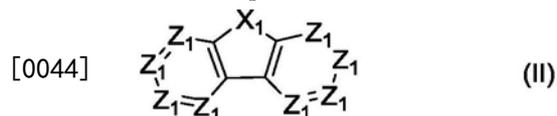
[0039] 在其中一个实施例中,本文所提到的芳香环系在环系中包含5个~15个碳原子。进一步地,芳香环系在环系中包含5个~10个碳原子。杂芳香环系在环系中包含2个~15个碳原子。进一步地,杂芳香环系在环系中包含2个~10个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总数至少为4。杂原子选自Si、N、P、O、S和Ge中的至少一种。进一步地,杂原子选自Si、N、P、O和S中的至少一种。进一步地,杂原子选自N、O及S中的一种。

[0040] 以上所述的芳香环系基团或芳族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。以上所述的杂芳香环系基团或杂芳族基团指包含至少一个杂芳环的烃基(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,至少一个是芳族的或杂芳族的。本实施方式的芳香族或杂芳香族环系不仅包括芳香基或杂芳香基的体系,而且还包括多个芳基或杂芳基被短的非芳族单元间断(<10%的非H原子,优选小于5%的非H原子,比如C、N或O原子)。因此,比如9,9'-螺二芴,9,9-二芳基芴,三芳胺,二芳基醚等体系,在本实施方式中同样认为是芳香族环系。

[0041] 具体地,芳族基团来自如下化合物中的至少一种:苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、茈、苯并茈、三亚苯、茈、芴、螺芴及其衍生物。

[0042] 具体地,杂芳族基来自如下化合物中的至少一种:咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡唑、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、咪唑并吡咯、咪唑并咪唑、噻吩并咪唑、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、喹啉、菲啶、伯啶、喹啉、喹啉酮、及其衍生物。

[0043] 其中,Ar<sub>1</sub>具有通式(II)所示的结构:



[0045] X<sub>1</sub>是O或S;

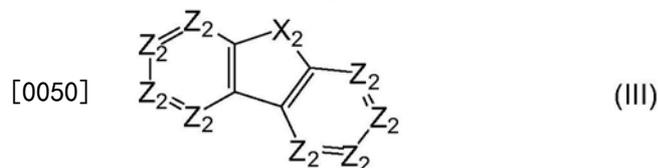
[0046] Z<sub>1</sub>是CR<sub>101</sub>或N,但没有两个相邻的Z<sub>1</sub>同时为N;

[0047] R<sub>101</sub>选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个

~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0048] 在其中一个实施例中, R<sub>101</sub>选自H、D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0049] 通式(I)中, Ar<sub>2</sub>具有通式(III)所示的结构:



[0051] X<sub>2</sub>是NR<sub>102</sub>或CR<sub>103</sub>R<sub>104</sub>;

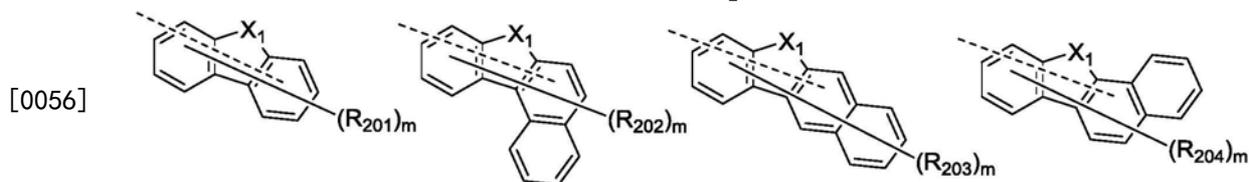
[0052] Z<sub>2</sub>是CR<sub>105</sub>或N,但没有两个相邻的Z<sub>2</sub>同时为N;

[0053] R<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>和R<sub>105</sub>分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团R<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>和R<sub>105</sub>之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0054] 在其中一个实施例中, R<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>和R<sub>105</sub>分别独立选自H、D、具有1个~10个碳原

子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团R<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>和R<sub>105</sub>之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0055] 在其中一个实施例中,如通式(II)所示的Ar<sub>2</sub>选自如下所示的结构中的一种:



[0057] 其中,

[0058] X<sub>1</sub>是O或S;

[0059] R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>、R<sub>203</sub>及R<sub>204</sub>均为取代基、R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>、R<sub>203</sub>及R<sub>204</sub>分别独立选自D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、是取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>、R<sub>203</sub>及R<sub>204</sub>之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

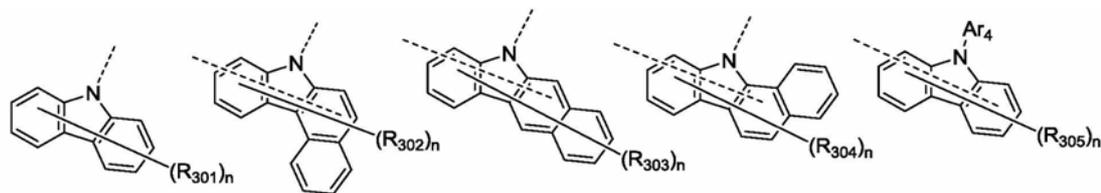
[0060] 进一步地,R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>、R<sub>203</sub>及R<sub>204</sub>分别独立选自D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>、R<sub>203</sub>及R<sub>204</sub>之间可以彼此

和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

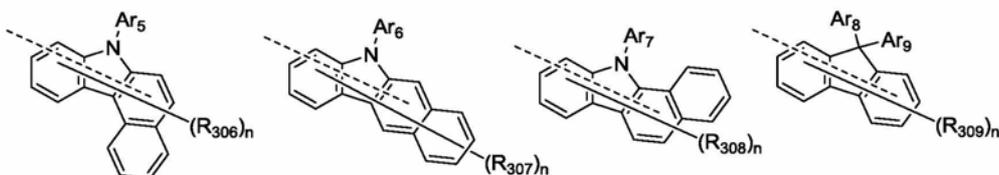
[0061]  $m$ 是0~3的任一整数;进一步地, $m$ 是0~2的任一整数;进一步地, $m$ 是0~1的任一整数;

[0062] 虚线表示与 $L_1$ 连接的单键。

[0063] 在另一个实施例中, $Ar_2$ 选自如下所示的结构中的一种:



[0064]



[0065] 其中, $R_{301}$ 、 $R_{302}$ 、 $R_{303}$ 、 $R_{304}$ 、 $R_{305}$ 、 $R_{306}$ 、 $R_{307}$ 、 $R_{308}$ 及 $R_{309}$ 是取代基。 $R_{301}$ 、 $R_{302}$ 、 $R_{303}$ 、 $R_{304}$ 、 $R_{305}$ 、 $R_{306}$ 、 $R_{307}$ 、 $R_{308}$ 及 $R_{309}$ 分别独立选自D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、是取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团 $R_{301}$ 、 $R_{302}$ 、 $R_{303}$ 、 $R_{304}$ 、 $R_{305}$ 、 $R_{306}$ 、 $R_{307}$ 、 $R_{308}$ 及 $R_{309}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0066] 进一步地, $R_{301}$ 、 $R_{302}$ 、 $R_{303}$ 、 $R_{304}$ 、 $R_{305}$ 、 $R_{306}$ 、 $R_{307}$ 、 $R_{308}$ 及 $R_{309}$ 分别独立选自D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、是取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基或异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0067]  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 分别独立选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环

原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0068] 在其中一个实施例中,  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 分别独立选自具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种、其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0069] 在其中一个实施例中,  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 分别独立选自具有5个~15个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~15个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~15个成环原子的芳氧基、具有5个~15个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0070] 在另一些优先的实施例中,  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 分别独立选自苯基、萘基、菲基、苯并菲基、二联苯基、三联苯基、碳原子被N原子取代的苯基、碳原子被N原子取代的萘基、碳原子被N原子取代的菲基、碳原子被N原子取代的苯并菲基、碳原子被N原子取代的二联苯基和碳原子被N原子取代的三联苯基中的一种。

[0071] 在另一个实施例中,  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 均是苯基。

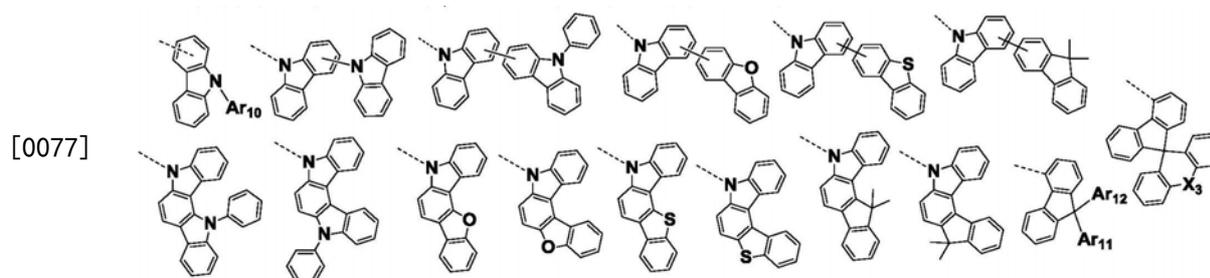
[0072] 在另一个实施例中,  $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 及 $Ar_9$ 均是二联苯基。

[0073] 在另一个实施例中,  $Ar_8$ 和 $Ar_9$ 都是苯且通过单键连接成环。

[0074]  $n$ 是0~3的任一整数;进一步地,  $n$ 是0~2的任一整数;进一步地,  $n$ 是0~1的任一整数。

[0075] 虚线表示与L1连接的单键。

[0076] 在其中一个实施例中,  $Ar_2$ 选自以下结构中的一种:



[0078] 其中,  $-X_3-$ 选自单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_{401}R_{402}-$ 、 $-NR_{403}-$ 及 $-SiR_{404}R_{405}-$ 中的一种。在其中一个实施例中,  $-X_3-$ 是单键;在其中一个实施例中,  $-X_3-$ 是 $-O-$ ;在其中一个实施例中,  $-X_3-$ 是 $-CR_{401}R_{402}-$ ;

[0079]  $R_{401}$ 、 $R_{402}$ 、 $R_{403}$ 、 $R_{404}$ 和 $R_{405}$ 分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~20个碳原子的取代的酮基、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基、氰基( $-CN$ )、氨基甲酰基( $-C(=O)NH_2$ )、卤甲酰基( $-C(=O)-X$ 其中X代表卤素原子)、甲酰基( $-C(=O)-H$ )、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 $CF_3$ 、Cl、Br、F、可交联

的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团 $R_{401}$ 、 $R_{402}$ 、 $R_{403}$ 、 $R_{404}$ 和 $R_{405}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0080] 进一步地, $R_{401}$ 、 $R_{402}$ 、 $R_{403}$ 、 $R_{404}$ 和 $R_{405}$ 分别独立选自H、D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基、取代或无取代的甲硅烷基、具有1个~10个碳原子的取代的酮基、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基、氰基(-CN)、氨基甲酰基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基(-C(=O)-X其中X代表卤素原子、甲酰基(-C(=O)-H)、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF<sub>3</sub>、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团 $R_{401}$ 、 $R_{402}$ 、 $R_{403}$ 、 $R_{404}$ 和 $R_{405}$ 之间可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0081]  $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立选自具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0082] 在其中一个实施例中, $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立选自具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

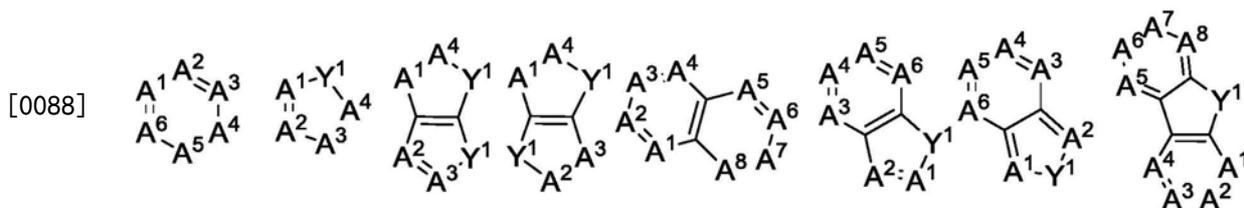
[0083] 在其中一个实施例中, $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立选自具有5个~15个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~15个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~15个成环原子的芳氧基、具有5个~15个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0084] 在另一些实施例中, $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立选自苯基、萘基、菲基、苯并菲基、二联苯基、三联苯基、碳原子被N原子取代的苯基、碳原子被N原子取代的萘基、碳原子被N原子取代的菲基、碳原子被N原子取代的苯并菲基、碳原子被N原子取代的二联苯基及碳原子被N原子取代的三联苯基中的一种。其中碳原子被N原子取代可以是一个,也可以是多个碳原子被N原子取代。

[0085] 在其中一个实施例中, $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立为二联苯基。在其中一个实施例中, $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 分别独立为苯基。在其中一个实施例中, $Ar_{11}$ 和 $Ar_{12}$ 都是苯且通过单键连接成环。

[0086] 虚线表示与 $L_1$ 连接的单键。

[0087] 在其中一些实施例中,其中通式(I)中, $L_1$ 及 $Ar_3$ 可分别选自如下结构基团中的至少一种:



[0089] 其中，

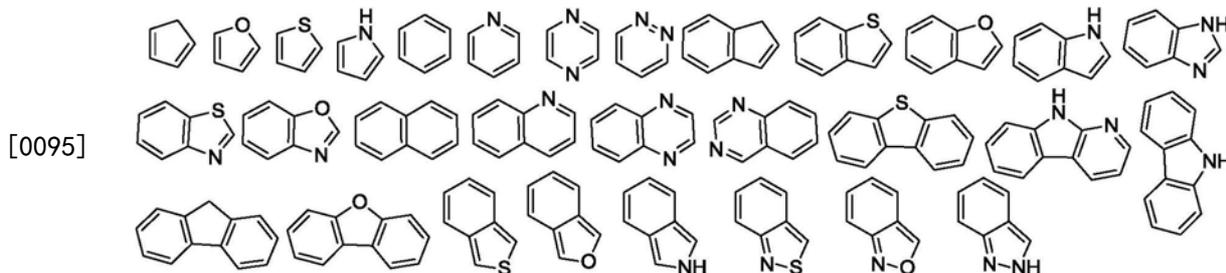
[0090]  $A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6, A^7, A^8$  分别独立选自  $CR_{501}$  及  $N$  中的一种；

[0091]  $Y^1$  选自  $CR_{502}R_{503}, SiR_{504}R_{505}, NR_{506}, C(=O), S$  及  $O$  中的一种；

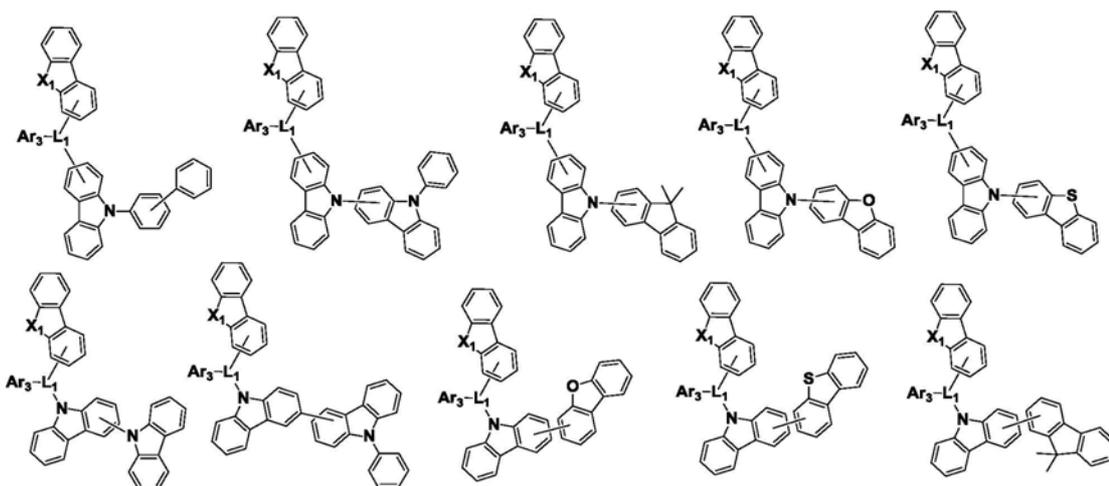
[0092]  $R_{501}, R_{502}, R_{503}, R_{504}$  及  $R_{505}$  分别独立选自  $H, D$ 、具有 1 个~20 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团、具有 3 个~20 个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团、具有 1 个~20 个碳原子的取代的酮基基团、具有 2 个~20 个碳原子的烷氧基羰基基团、具有 7 个~20 个碳原子的芳氧基羰基基团、氰基基团 ( $-CN$ )、氨基甲酰基基团 ( $-C(=O)NH_2$ )、卤甲酰基基团 ( $-C(=O)-X$  其中  $X$  代表卤素原子)、甲酰基基团 ( $-C(=O)-H$ )、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、 $CF_3$  基团、 $Cl, Br, F$ 、可交联的基团或者具有 5 个~40 个成环原子的取代或未取代的芳族基团或杂芳族环系基团、具有 5 个~40 个成环原子的芳氧基或杂芳氧基基团、或这些体系的组合、其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环。

[0093] 进一步地， $R_{501}, R_{502}, R_{503}, R_{504}$  及  $R_{505}$  分别独立选自  $H, D$ 、具有 1 个~10 个碳原子的直链烷基、具有 1 个~10 个碳原子的烷氧基、具有 1 个~10 个碳原子的硫代烷氧基基团、具有 3 个~10 个碳原子的支链或环状的烷基、具有 3 个~10 个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有 3 个~10 个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基基团、具有 3 个~10 个碳原子的支链或环状的甲硅烷基基团、具有 1 个~10 个碳原子的取代的酮基基团、具有 2 个~10 个碳原子的烷氧基羰基基团、具有 7 个~10 个碳原子的芳氧基羰基基团、氰基基团 ( $-CN$ )、氨基甲酰基基团 ( $-C(=O)NH_2$ )、卤甲酰基基团 ( $-C(=O)-X$  其中  $X$  代表卤素原子)、甲酰基基团 ( $-C(=O)-H$ )、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、 $CF_3$  基团、 $Cl, Br, F$ 、可交联的基团、具有 5 个~20 个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有 5 个~20 个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有 5 个~20 个成环原子的芳氧基、具有 5 个~20 个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环。

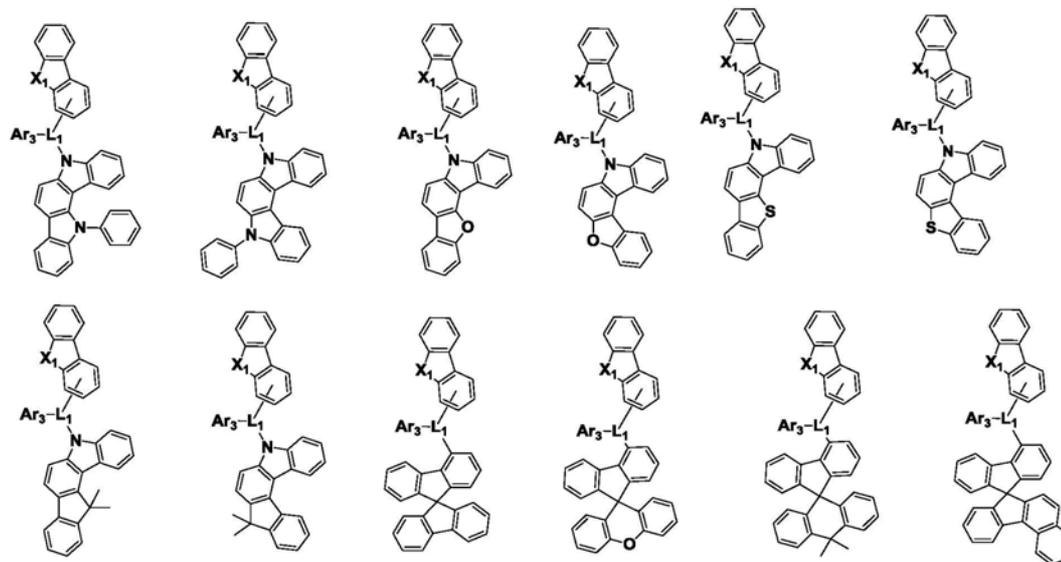
[0094] 在某些实施例中， $L_1$  及  $Ar_3$  选自包含如下结构基团中的至少一种的基团，其中如下基团的环上的  $H$  可以被任意取代：



[0096] 在其中一个实施例中，第一有机化合物  $H1$  选自如下所示的结构中的一种：



[0097]

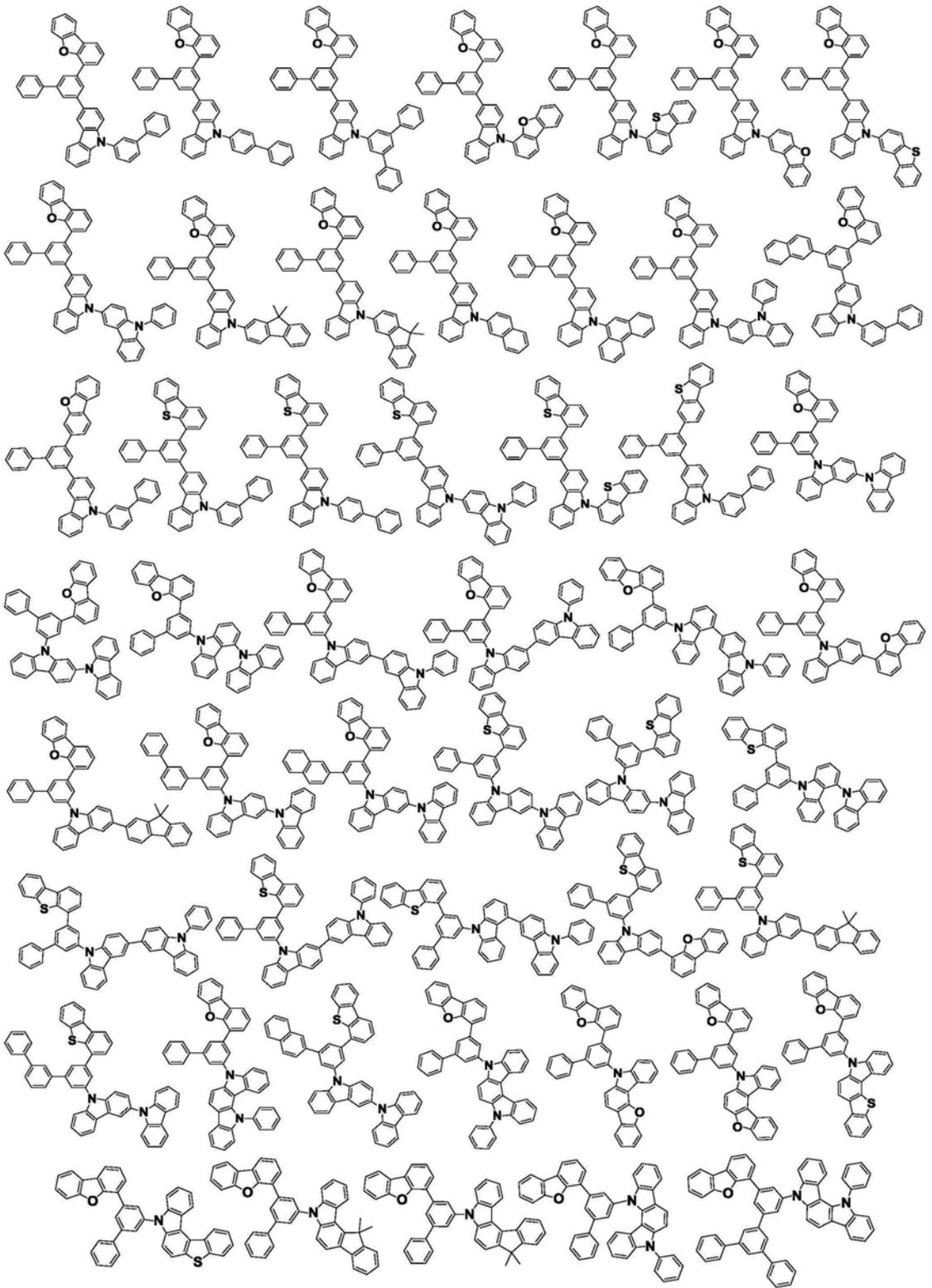


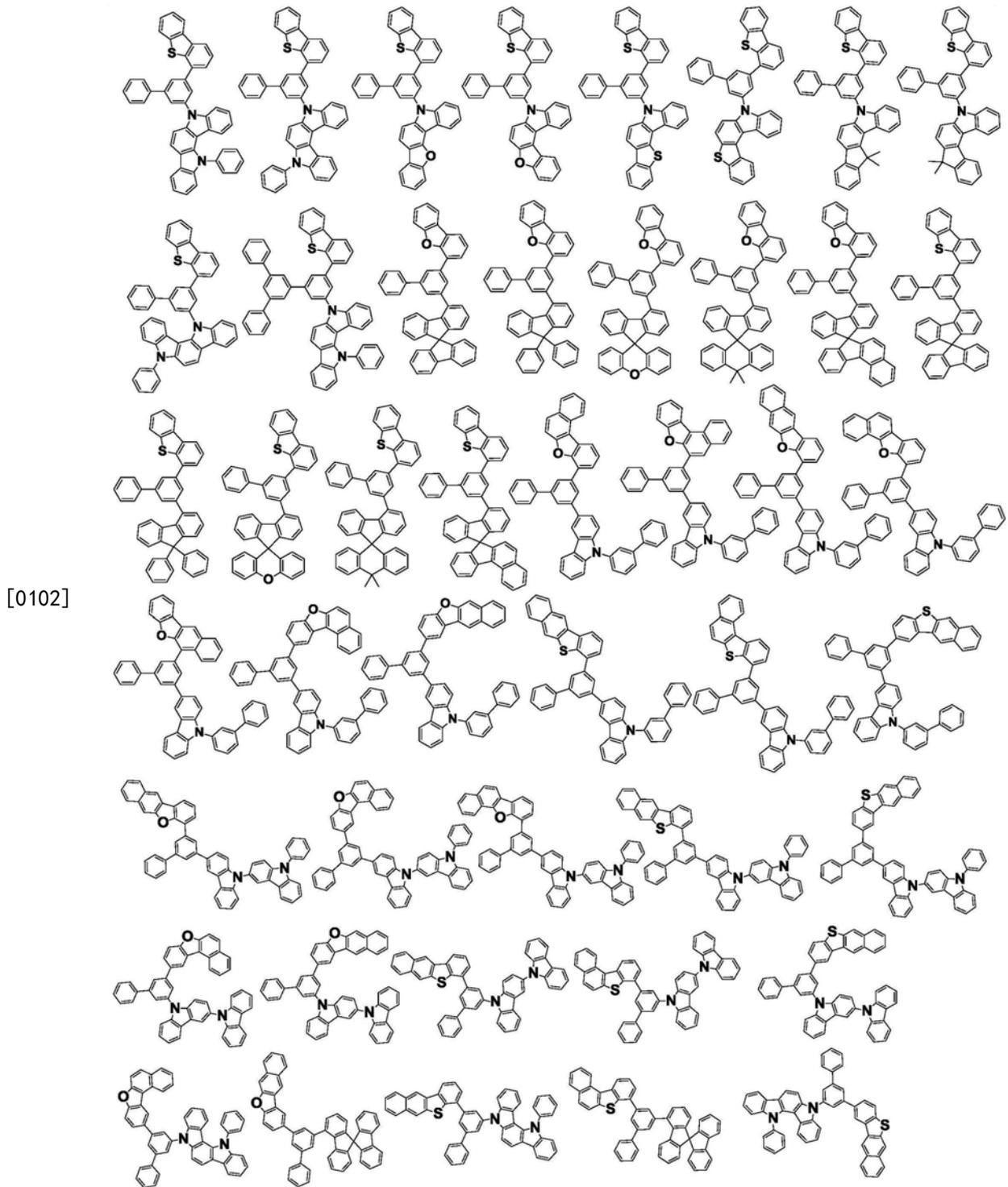
[0098] 其中,  $X_1$ 、 $L_1$ 、 $Ar_3$  的含义如前所述。

[0099] 在其中一个实施例中, 第一有机化合物H1至少部分被氘代。进一步地, 第一有机化合物H1的10%的H被氘代。进一步地, 第一有机化合物H1的20%的H被氘代。进一步地, 第一有机化合物H1的30%的H被氘代。进一步地, 第一有机化合物H1的40%的H被氘代。

[0100] 进一步地, 第一有机化合物H1选自如下结构中的一种, 但不仅限于此:

[0101]





[0103] 上述第一有机化合物H1的合成方法:采用含有活性基团的原料进行反应。这些活性原料包含至少一种离去基团,例如,溴,碘,硼酸或硼酸酯。形成C-C连接的适当的反应是本领域技术人员熟知的并描述于文献中,特别适当和优选的偶联反应是SUZUKI,STILLE和HECK偶联反应。

[0104] 在其中一个实施例中,有机混合物中所述的第二有机化合物H2选自有机功能材料,所述有机功能材料选自空穴(也称电洞)注入材料、空穴传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料、电子阻挡材料、有机基质材料、单重态发光体(荧光发光体)、三重态发光体(磷光发光体)、热激发延迟荧光材料(TADF材料)及有机染料中的至少一种。例如

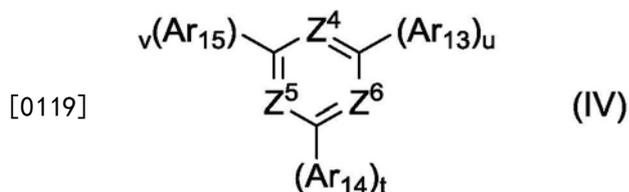


[0115]  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 及 $X^8$ 分别独立选自 $CR^{801}$ 及N中的一种,并且 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 及 $X^8$ 中至少有一个是N;

[0116]  $-Z^1-$ 、 $-Z^1-$ 及 $-Z^3-$ 分别独立选自单键、 $-C(R^{801})_2-$ 、 $-O-$ 及 $-S-$ 中的一种。

[0117]  $R^{801}$ 选自氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基中的一种。

[0118] 进一步地,第二有机化合物H2具有通式(IV)所示的结构,



[0120] 其中, $Z^4$ 、 $Z^5$ 和 $Z^6$ 分别独立选自N和 $CR^{901}$ 中的一种,且 $Z^4$ 、 $Z^5$ 和 $Z^6$ 中至少一个为N。

[0121]  $Ar_{13}$ 、 $Ar_{14}$ 及 $Ar_{15}$ 分别独立选自具有5个~40个成环原子的芳族基团、具有5个~40个成环原子的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基、具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团及具有5个~40个成环原子的非芳香族基团中的至少一种。其中一个或多个基团可进一步被 $R^{902}$ 取代,或 $R^{902}$ 可以进一步与所取代的基团形成环系。

[0122] 在其中一个实施例中, $Ar_{13}$ 、 $Ar_{14}$ 及 $Ar_{15}$ 分别独立选自氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的芳氧基及氘代或未氘代的具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

[0123] 在其中一个实施例中, $Ar_{13}$ 、 $Ar_{14}$ 及 $Ar_{15}$ 分别独立选自氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的取代或未取代的芳族基团、氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的芳氧基及氘代或未氘代的具有5个~15个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。其中一个或多个基团可以彼此和/或与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系。

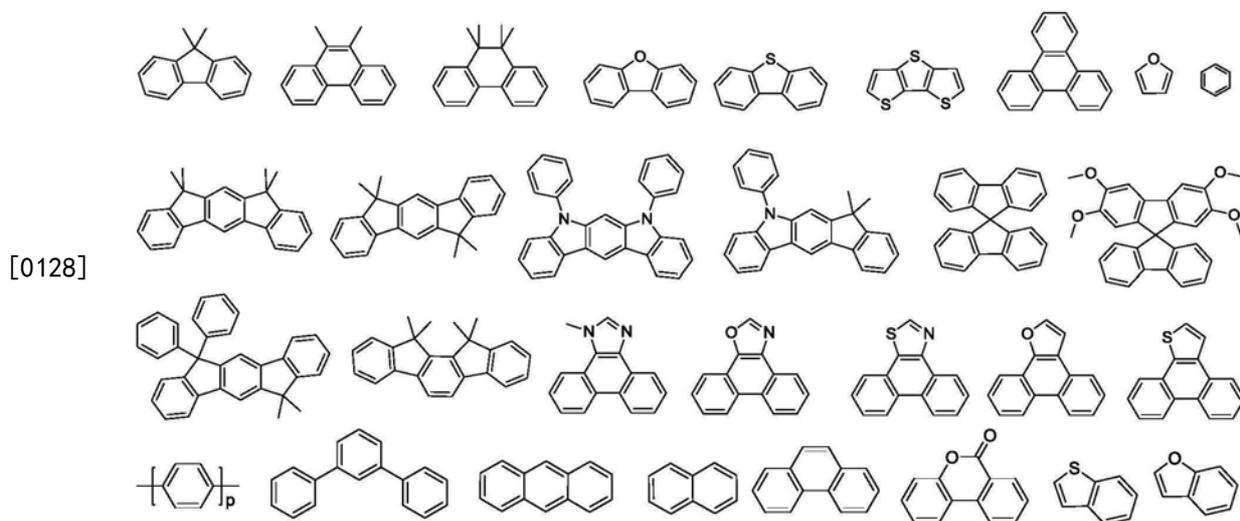
[0124]  $R^{901}$ 和 $R^{902}$ 分别独立选自H、D、具有1个~20个碳原子的直链烷基、具有1个~20个碳原子的烷氧基、具有1个~20个碳原子的硫代烷氧基基团、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~20个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基基团、具有3个~20个碳原子的支链或环状的甲硅烷基基团、具有1个~20个碳原子的取代的酮基基团、具有2个~20个碳原子的烷氧基羰基基团、具有7个~20个碳原子的芳氧基羰基基团、氰基基团( $-CN$ )、氨基甲酰基基团( $-C(=O)NH_2$ )、卤甲酰基基团( $-C(=O)-X$ 其中X代表卤素原子)、甲酰基基团( $-C(=O)-H$ )、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、 $CF_3$ 基团、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~40个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~40个成环原子的芳氧基及具有5个~40个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。

[0125] 进一步地, $R^{901}$ 和 $R^{902}$ 分别独立选自H、D、具有1个~10个碳原子的直链烷基、具有1个~10个碳原子的烷氧基、具有1个~10个碳原子的硫代烷氧基基团、具有3个~10个碳原

子的支链或环状的烷基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的烷氧基、具有3个~10个碳原子的支链或环状的硫代烷氧基基团、具有3个~10个碳原子的支链或环状的甲硅烷基基团、具有1个~10个碳原子的取代的酮基基团、具有2个~10个碳原子的烷氧基羰基基团、具有7个~10个碳原子的芳氧基羰基基团、氰基基团(-CN)、氨基甲酰基基团(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、卤甲酰基基团(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)、甲酰基基团(-C(=O)-H)、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF<sub>3</sub>基团、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的芳族基团、具有5个~20个成环原子的取代或未取代的杂芳族环系基团、具有5个~20个成环原子的芳氧基及具有5个~20个成环原子的杂芳氧基基团中的至少一种。

[0126] t、u和v分别独立选自1、2和3中的一个。进一步地，t、u和v分别独立为1。

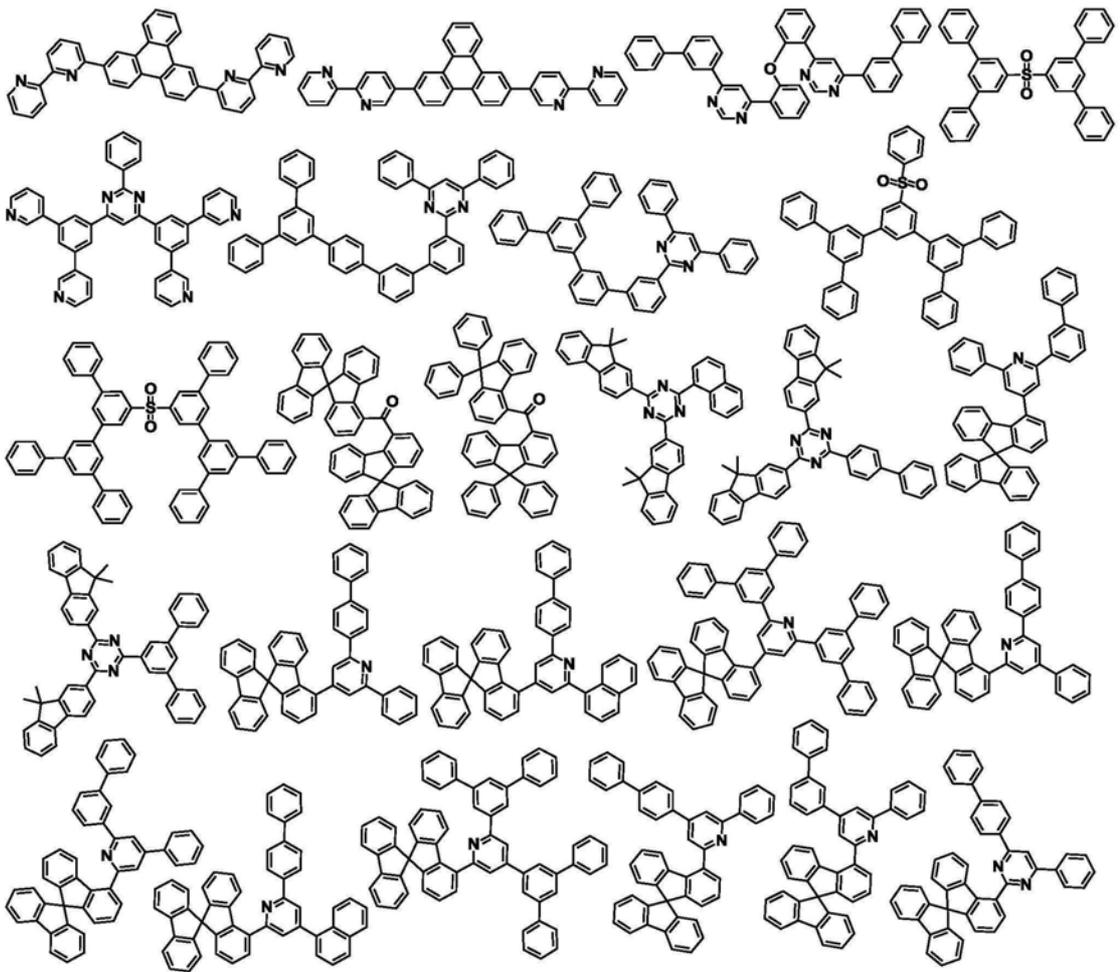
[0127] 在一些实施例中，通式(IV)中的Ar<sub>13</sub>、Ar<sub>14</sub>及Ar<sub>15</sub>分别独立选自如下结构基团中的至少一种：

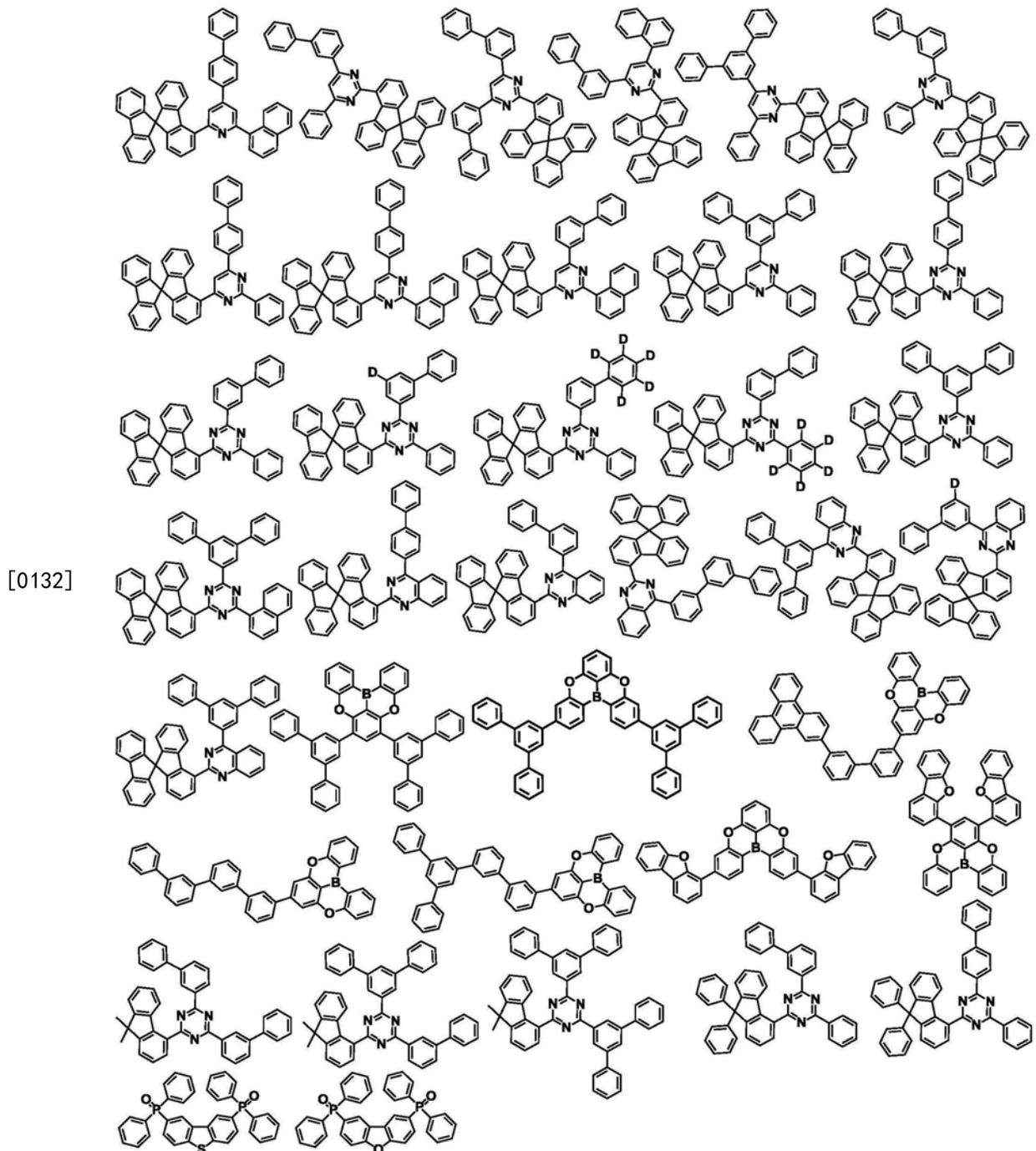


[0129] 其中，p是1~4的任一整数。

[0130] 具体地，第二有机化合物H2选自如下结构中的一种，但不限于此：

[0131]





[0133] 在其中一个实施例中,上述有机混合物用于有机电致发光器件中的发光层。出于稳定性或工艺的考虑,有时会对第一有机化合物H1和第二有机化合物H2有一些特别的要求。

[0134] 在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的 $((LUMO+1) - LUMO) \geq 0.1\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的 $((LUMO+1) - LUMO) \geq 0.15\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的 $((LUMO+1) - LUMO) \geq 0.20\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的 $((LUMO+1) - LUMO) \geq 0.25\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的 $((LUMO+1) - LUMO) \geq 0.30\text{eV}$ 。

[0135] 其中一个实施例中,第二有机化合物H2的  $(\text{LUMO}+1) - \text{LUMO} \geq 0.1\text{eV}$ 。优先是进一步地,第二有机化合物H2的  $(\text{LUMO}+1) - \text{LUMO} \geq 0.15\text{eV}$ 。进一步地,第二有机化合物H2的  $(\text{LUMO}+1) - \text{LUMO} \geq 0.20\text{eV}$ 。进一步地,第二有机化合物H2的  $(\text{LUMO}+1) - \text{LUMO} \geq 0.25\text{eV}$ 。进一步地,第二有机化合物H2的  $(\text{LUMO}+1) - \text{LUMO} \geq 0.30\text{eV}$ 。

[0136] 在另一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.2\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.25\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.30\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.35\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.40\text{eV}$ 。

[0137] 在另一个实施例中,第一有机化合物H1的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.2\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.25\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.30\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.35\text{eV}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的  $(\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)) \geq 0.40\text{eV}$ 。

[0138] 在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的摩尔比为2:8~8:2。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的摩尔比为3:7~7:3。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的摩尔比为4:6~6:4。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的摩尔比为5:5。

[0139] 在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的玻璃化温度  $T_g \geq 100^\circ\text{C}$ 、在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的玻璃化温度  $T_g \geq 120^\circ\text{C}$ 。在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的玻璃化温度  $T_g \geq 140^\circ\text{C}$ 。在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的玻璃化温度  $T_g \geq 160^\circ\text{C}$ 。在其中一个实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2中至少有一个的玻璃化温度  $T_g \geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0140] 在一些实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的升华温度差别不超过30K。

[0141] 进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的升华温度差别不超过20K。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的升华温度差别不超过10K。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的升华温度相同。

[0142] 在某些实施例中,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的分子量差别不超过100Dalton。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的分子量差别不超过90Dalton。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的分子量差别不超过80Dalton。进一步地,第一有机化合物H1和第二有机化合物H2的分子量差别不超过60Dalton。

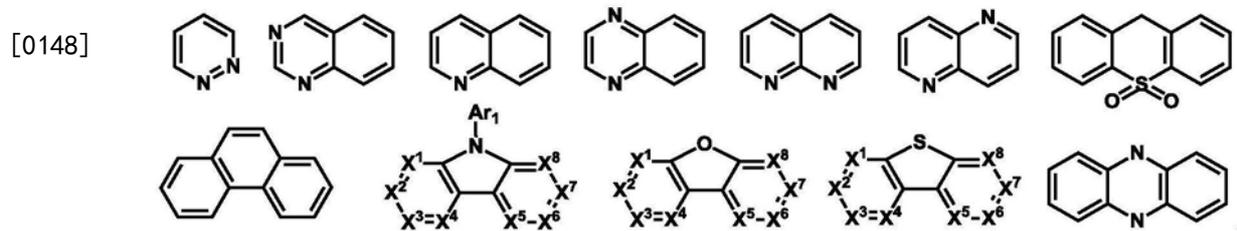
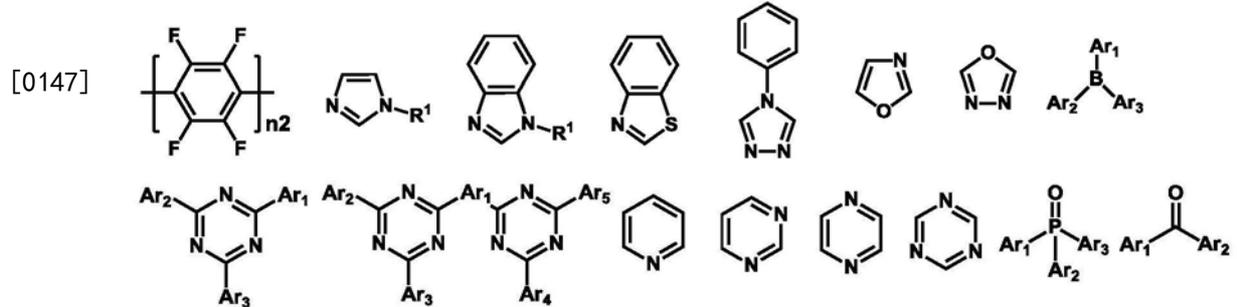
[0143] 下面对ETM,荧光发光材料或单重态发光体,磷光发光材料或三重态发光体,和TADF材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

[0144] 1. ETM

[0145] ETM材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作ETM,只要它们可以传输电子。具体地,有机ETM材料选自三(8-羟基喹啉)铝(A1Q3)、吩噻、

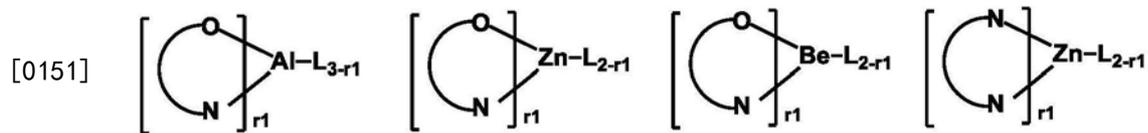
菲罗啉、葱、菲、芴、二芴、螺二芴、对苯乙炔、吡嗪、吡啶、三嗪、三唑、咪唑、噻啉、异噻啉、噻啉、噻唑、异噻唑、噻二唑、噻二唑、吡啶、吡啶、吡咯、嘧啶、吡啶、芘、茚、反茚并茚、顺茚并、二苯并-茚并茚、茚并萘、苯并葱、氮磷杂环戊二烯、氮硼杂环戊二烯、芳香酮类、内酰胺及它们的衍生物。

[0146] 一方面,可用作ETM的化合物具有以下基团中的至少一种:



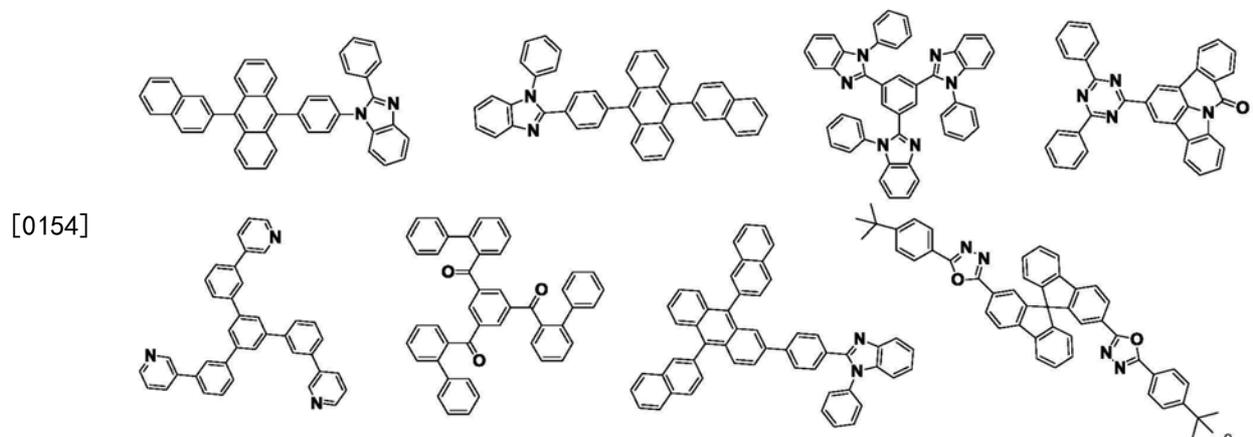
[0149]  $R^1$ 选自如下的基团中一种:氢、氘、卤原子(F、Cl、Br或I)、氰基、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。当 $R^1$ 选自芳基或杂芳基时, $R^1$ 含义同 $Ar_1$ ,  $Ar_1$ 、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 及 $Ar_5$ 的含义同上所述。 $n_2$ 选自0~20的任一整数; $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 及 $X^8$ 分别独立CR<sup>1</sup>及N中的一种。

[0150] 另一方面,可用作ETM的金属络合物的例子包括(但不限于)如下结构:



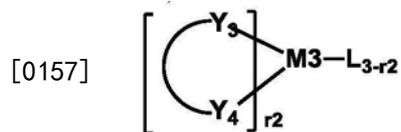
[0152] (O-N)或(N-N)是两齿配体,其中金属与O,N配位或金属与N,N配位。L是辅助配体; $r_1$ 是整数, $r_1$ 的值从1到此金属的最大配位数。

[0153] 具体地,ETM材料选自如下化合物中的至少一种:

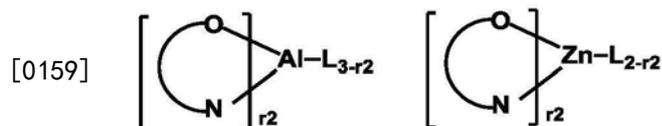


[0155] 3.三重态主体材料(Triplet Host):

[0156] 三重态主体材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作主体,只要其三重态能级比发光体,特别是三重态发光体或磷光发光体更高。可用作三重态主体(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下结构:



[0158] M3是金属;(Y<sub>3</sub>-Y<sub>4</sub>)是两齿配体,Y<sub>3</sub>和Y<sub>4</sub>独立地选自C、N、O、P和S中的一种。L是辅助配体,此处的L与上述作为ETM的金属络合物中的L的含义相同;r<sub>2</sub>是整数,其值从1到此金属的最大配位数。在其中一个实施例中,可用作三重态主体的金属络合物有如下形式:



[0160] (O-N)是两齿配体,其中金属与O和N原子配位;r<sub>2</sub>是整数,其值从1到此金属的最大配位数。

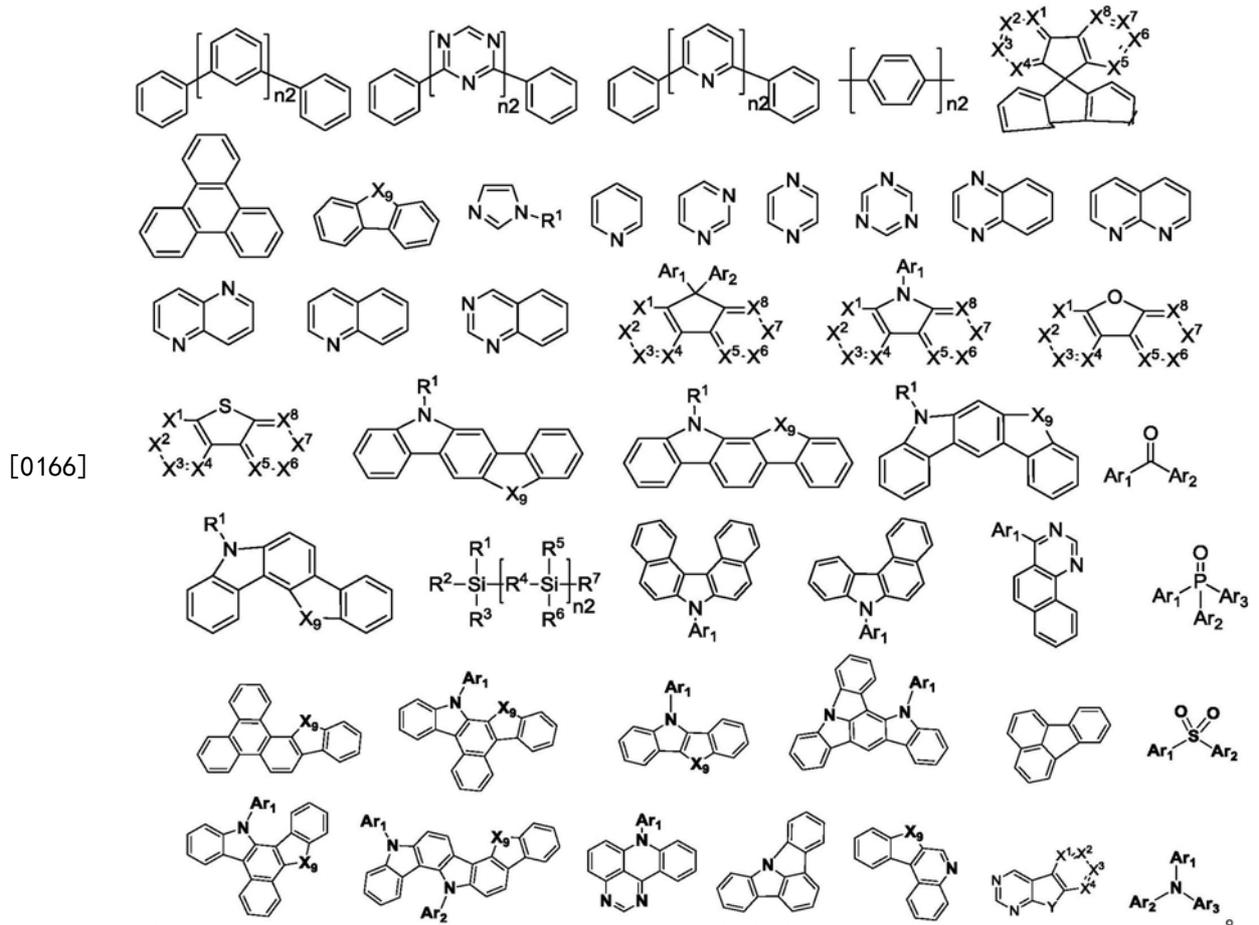
[0161] 在某一个实施例中,M3选自Ir和Pt中的一种。

[0162] 可作为三重态主体的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物、包含有芳香杂环基的化合物及包含有2环~10环结构的基团化合物中的至少一种。

[0163] 进一步地,包含有环芳香烃基的化合物选自苯、联苯、三苯基苯及苯并芴中的一种。进一步地,包含有芳香杂环基的化合物选自二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、咪唑、噻吩、苯并咪唑、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、二苯并咪唑、吡啶咪唑、吡啶咪唑、吡啶咪唑、咪唑、咪唑、三唑类、恶唑、噻唑、恶二唑、恶三唑、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪类、恶嗪、恶噻嗪、恶二嗪、吡啶、苯并咪唑、咪唑、恶唑、二苯并恶唑、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮杂萘、喹啉、喹啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、苯并咪唑吡啶、咪唑并吡啶、苯并噻吩吡啶、噻吩吡啶、苯并硒吩吡啶和硒吩苯并二吡啶中的一种。

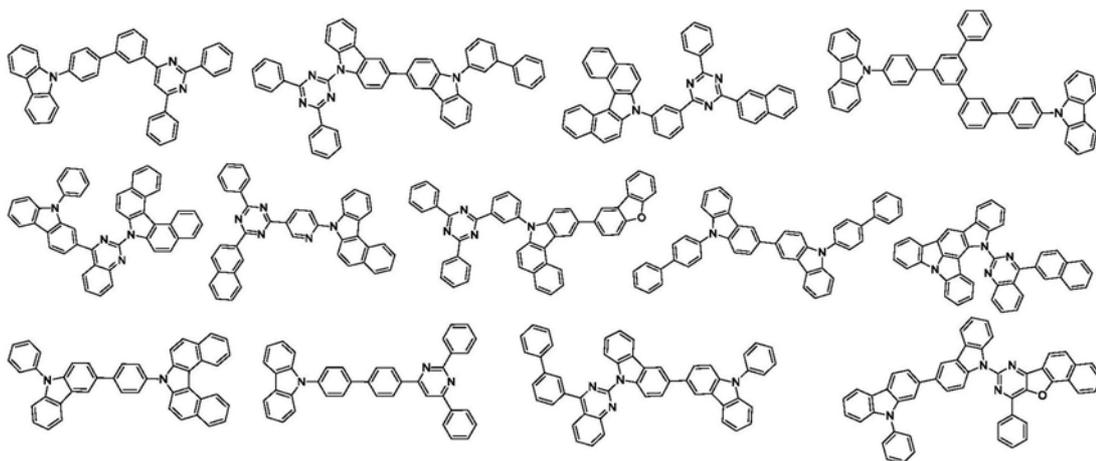
[0164] 进一步地,包含有2环~10环结构的基团为相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中,每个Ar可以进一步被取代,取代基可选自氢、氘、氰基、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基中的至少一种。

[0165] 在其中一个实施例中,三重态主体材料选自包含至少一个以下基团的化合物:

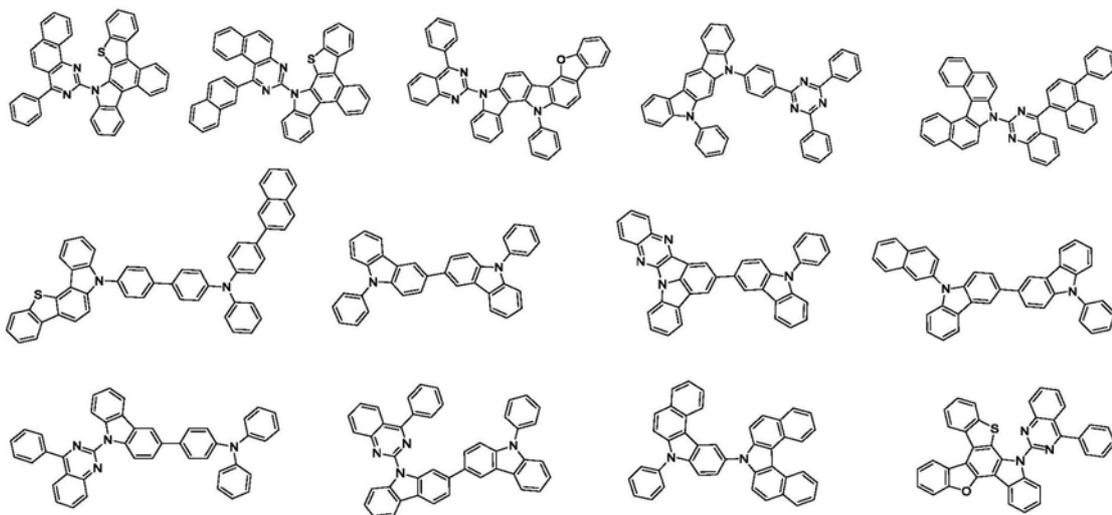


[0167]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 的含义同 $R^1$ ， $X_9$ 选于 $CR^1R^2$ 和 $NR^1$ 中的一种， $Y$ 选自 $CR^1R^2$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 和 $S$ 中的一种。 $R^1$ 、 $n2$ 、 $X^1\sim X^8$ 、 $Ar_1\sim Ar_3$ 的含义同上所述。

[0168] 具体地，三重态主体材料选自如下化合物中的至少一种，但不局限于此：



[0169]



[0170] 2. 单重态发光体 (Singlet Emitter)

[0171] 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中公开的茚并芴及其衍生物及在US7233019、KR2006-0006760中公开的茈的三芳胺衍生物。

[0172] 在其中一个实施例中, 单重态发光体选自一元苯乙烯胺、二元苯乙烯胺、三元苯乙烯胺、四元苯乙烯胺、苯乙烯膦、苯乙烯醚和芳胺中的至少一种。

[0173] 一元苯乙烯胺是指包含一个无取代或取代的苯乙烯基和至少一个胺基的化合物。进一步地, 一元苯乙烯胺中的胺基为芳香胺基。二元苯乙烯胺是包含二个无取代或取代的苯乙烯基和至少一个胺基的化合物。进一步地, 二元苯乙烯胺中的胺基是芳香胺基。三元苯乙烯胺是指包含三个无取代或取代的苯乙烯基和至少一个胺基的化合物。进一步地, 三元苯乙烯胺中的胺基是芳香胺基。四元苯乙烯胺是包含四个无取代或取代的苯乙烯基和至少一个胺基的化合物。进一步地, 四元苯乙烯胺中的胺基是芳香胺基。其中一个苯乙烯是二苯乙烯, 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, 包含三个直接联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选自稠环系统。进一步地, 芳香族或杂环的环系统中至少14个芳香成环原子。芳基胺或芳香胺选自芳香葱胺、芳香葱二胺、芳香茈胺、芳香茈二胺、芳香屈胺和芳香屈二胺中的一种。芳香葱胺是一个二元芳基胺基团直接联到葱上的化合物。进一步

地,芳香葱胺是其中一个二元芳基胺基团直接联到葱的9位上的化合物。芳香葱二胺是指二个二元芳基胺基团直接联到葱上的化合物。芳香葱二胺是二个二元芳基胺基团直接联到葱的9、10的位上的化合物。芳香苊胺,芳香苊二胺,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苊的1或1,6位置上。

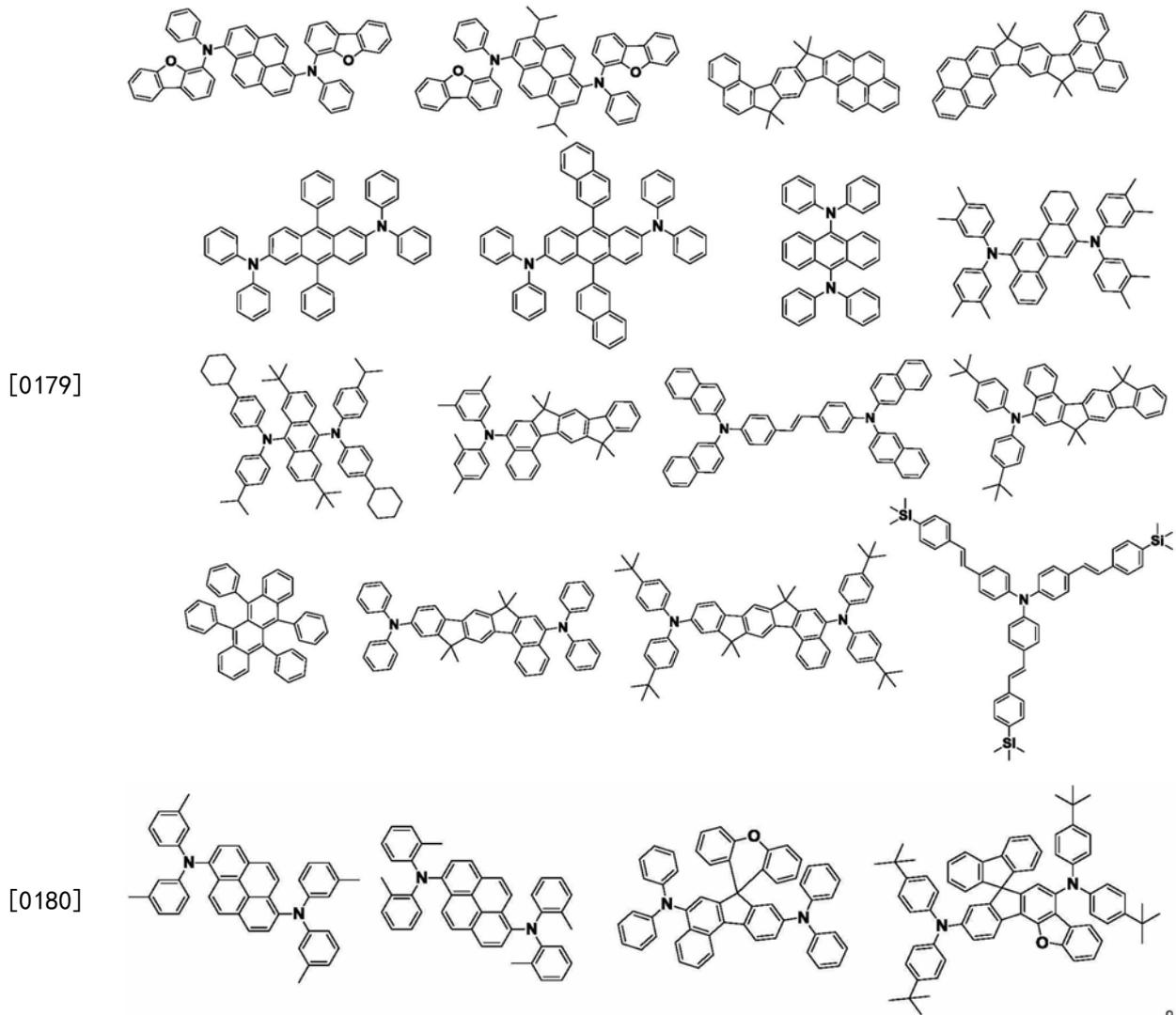
[0174] 基于乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子可在下述专利文件中找到:W02006/000388、W02006/058737、W02006/000389、W02007/065549、W02007/115610、US7250532B2、DE102005058557A1、CN1583691A、JP08053397A、US6251531B1、US2006/210830A、EP1957606A1和US2008/0113101A1。特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0175] 基于均二苯乙烯极其衍生物的单重态发光体的例子有US5121029。

[0176] 进一步地,单重态发光体选于茛苊苊-胺和茛苊苊-二胺,如W02006/122630所公开的,苯并茛苊苊-胺和苯并茛苊苊-二胺,如W02008/006449所公开的,二苯并茛苊苊-胺和二苯并茛苊苊-二胺,如W02007/140847所公开的。单重态发光体选于基于苊的稠环体系,如US2015333277A1、US2016099411A1、US2016204355A1所公开的。

[0177] 进一步地,单重态发光体选于苊的衍生物,如US2013175509A1所公开的结构;单重态发光体选于苊的三芳胺衍生物,如CN102232068B所公开的含有二苯并咪唑单元的苊的三芳胺衍生物;其它具有特定结构的苊的三芳胺衍生物,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,具体地,单重态发光体的材料为如下化合物的衍生物中至少一种:葱如9,10-二(2-萘并葱)、萘,四苯、氧杂葱、菲、苊(如2,5,8,11-四-t-丁基苊)、茛苊苊、苯撑如(4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯)、二茛苊苊、十环烯、六苯并苯、苊、螺二苊、芳基苊(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(US 2007/0092753A1),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。

[0178] 具体地,单重态发光体选自如下化合物中的至少一种:



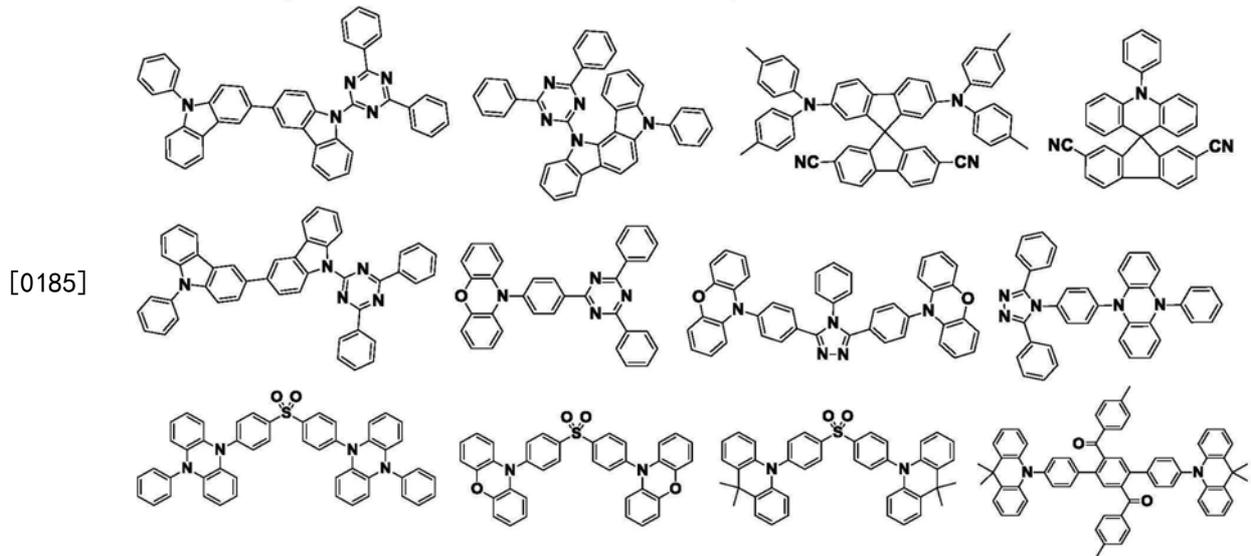
[0181] 3. 热激活延迟荧光发光材料 (TADF) :

[0182] 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( $\Delta E_{st}$ ),三线态激子可以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,价格便宜无需要贵金属,在OLED领域的应用前景广阔。

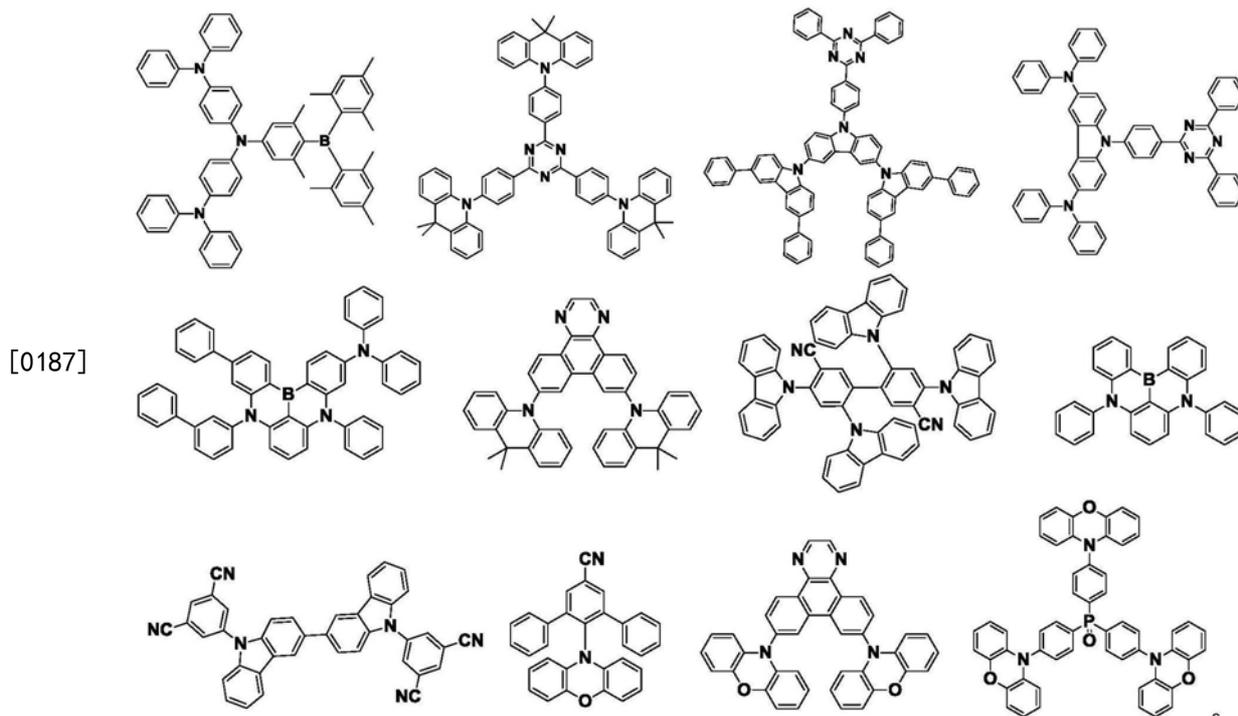
[0183] TADF材料需要具有较小的单线态-三线态能级差,较好是 $\Delta E_{st} < 0.3\text{eV}$ ,次好是 $\Delta E_{st} < 0.25\text{eV}$ ,更好是 $\Delta E_{st} < 0.20\text{eV}$ ,最好是 $\Delta E_{st} < 0.1\text{eV}$ 。在其中一个实施例中,TADF材料有比较小的 $\Delta E_s$ 。在另其中一个实施例中,TADF有较好的荧光量子效率。一些TADF发光的材料可在下述专利文件中找到:CN103483332(A)、TW201309696(A)、TW201309778(A)、TW201343874(A)、TW201350558(A)、US20120217869(A1)、W02013133359(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及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。

[0184] 具体地, TADF发光材料选自如下化合物中的至少一种:







[0188] 4.三重态发光体 (Triplet Emitter)

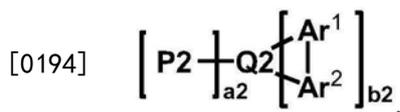
[0189] 三重态发光体也称磷光发光体。在其中一个实施例中，三重态发光体是有通式M(L)<sup>f</sup>的金属络合物，其中M是金属原子，L<sup>n</sup>每次出现时可以是相同或不同。L<sup>n</sup>是有机配体，它通过一个或多个位置链接或配位连接到金属原子M上。f是大于1的整数，进一步地，f选自1、2、3、4、5及6中的一个。进一步地，金属络合物通过一个或多个位置联接到一个聚合物上，做好通过有机配体。

[0190] 在其中一个实施例中，金属原子M选自过渡金属元素、镧系元素或铜系元素。进一步地，金属原子M选自Ir、Pt、Pd、Au、Rh、Ru、Os、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Re、Cu及Ag中的一种。进一步地，金属原子M选自Os、Ir、Ru、Rh、Re、Pd、Au或Pt。

[0191] 进一步地，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。进一步地，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。

[0192] 有机配体选自苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2(2-噻吩基)吡啶衍生物、2(1-萘基)吡啶衍生物及2-苯基喹啉衍生物中的一种。所有这些有机配体都可能被取代，例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮或苦味酸。

[0193] 在其中一个实施例中，可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式：



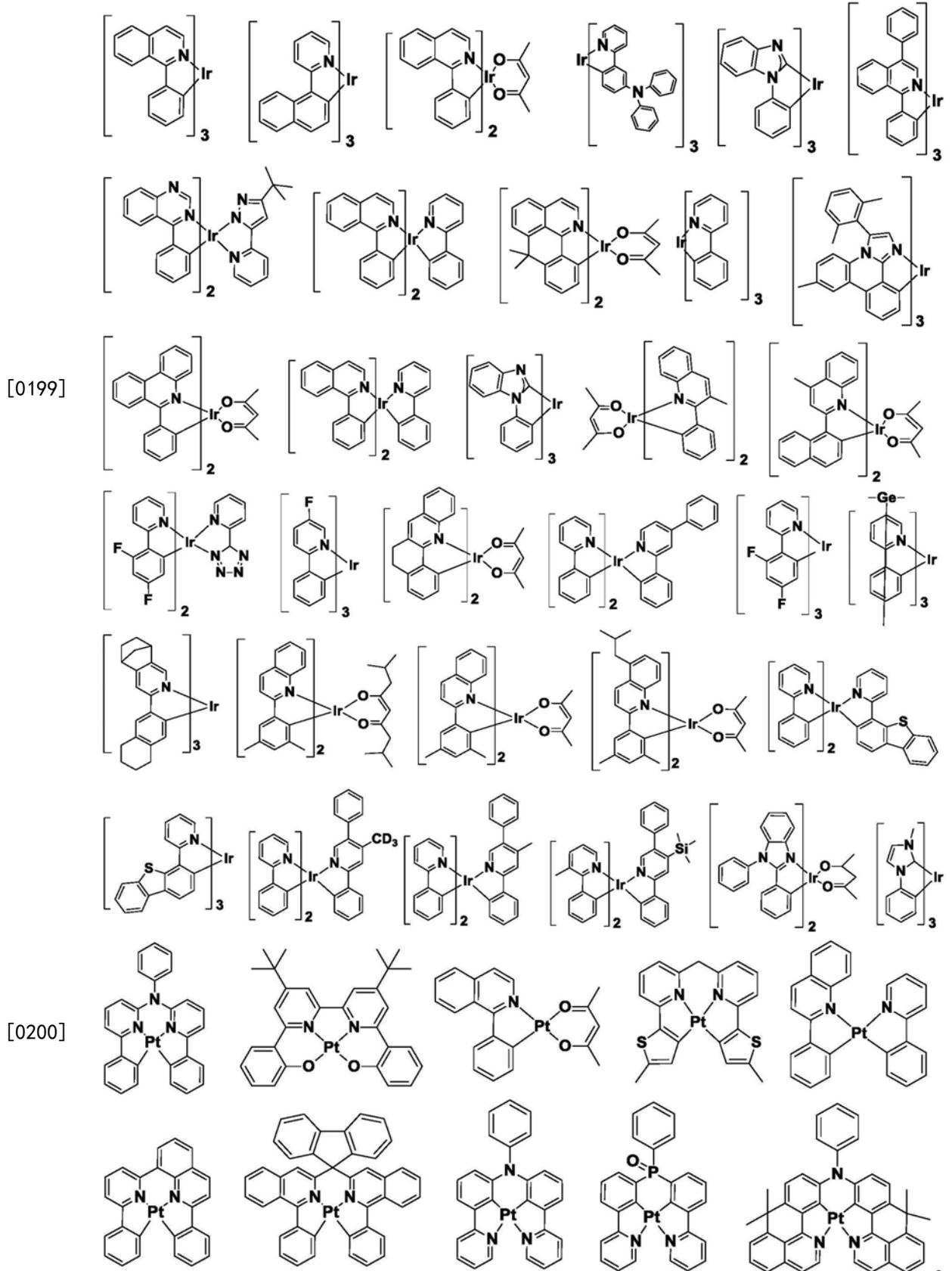
[0195] 其中Q2是金属。Q2选自过渡金属元素、镧系或铜系元素。进一步地，Q2选自Ir、Pt及Au中的一种。

[0196] Ar<sup>1</sup>每次出现时可以是相同或不同。Ar<sup>1</sup>是一个环状基团，其中至少包含有一个施主原子，即有一孤对电子的原子，如氮或磷。Ar<sup>1</sup>通过它环状基团与金属配位连接。Ar<sup>2</sup>每次出现时可以是相同或不同。Ar<sup>2</sup>是环状基团，其中至少包含有一个碳原子。Ar<sup>2</sup>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。 $P2$ 每次出现时可以是相同或不同, $P2$ 是双齿螯合的辅助配体。进一步地, $P2$ 是单阴离子双齿螯合配体。 $a_2$ 选自0~3的任一整数。进一步地, $a_2$ 为2或3。 $b_2$ 选自0~3的任一整数。进一步地, $b_2$ 是1或0。

[0197] 在其中一个实施例中,三重态发光体的材料极及其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:WO 200070655、W0200141512、W0200202714、W0200215645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W02005033244、W02005019373、US2005/0258742、W02009146770、W02010015307、W02010031485、W02010054731、W02010054728、W02010086089、W02010099852、W02010102709、US20070087219A1、US20090061681A1、US20010053462A1、Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753、US20090061681A1、US20090061681A1、Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624、J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124、Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990、US2007/0252517A1、Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795、Wrighton, JACS 96, 1974, 998、Ma et al., Synth. Met. 94, 1998, 245、US6824895、US7029766、US6835469、US6830828、US20010053462A1、W02007095118A1、US2012004407A1、W02012007088A1、W02012007087A1、W02012007086A1、US2008027220A1、W02011157339A1、CN102282150A、W02009118087A1、W02013107487A1、W02013094620A1、W02013174471A1、W02014031977A1、W02014112450A1、W02014007565A1、W02014038456A1、W02014024131A1、W02014008982A1、W02014023377A1。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。

[0198] 具体地,三重态发光体选自如下结构中的至少一种:



[0201] 一实施方式的蒸镀型OLED,包括上述有机混合物。上述有机混合物为蒸镀型OLED提供材料解决方案,使得蒸镀型OLED制备的工艺大大简化、并且制备的OLED的发光性能及寿命提高。

[0202] 在一些实施例中,在蒸镀型OLED中,第一有机化合物H1的分子量 $\leq 1100\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\leq 1000\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\leq 950\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\leq 900\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\leq 800\text{g/mol}$ 。

[0203] 一实施方式的印刷OLED,包括上述有机混合物。上述有机混合物为印刷OLED提供材料解决方案,使得印刷型OLED的发光性能及寿命提高。

[0204] 在一些实施例中,在印刷OLED中,第一有机化合物H1的分子量 $\geq 700\text{g/mol}$ 进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\geq 800\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\geq 900\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\geq 1000\text{g/mol}$ 。进一步地,第一有机化合物H1的分子量 $\geq 1100\text{g/mol}$ 。

[0205] 在另一些实施例中,在 $25^\circ\text{C}$ 时,第一有机化合物H1在甲苯中的溶解度 $\geq 2\text{mg/mL}$ 。进一步地,第一有机化合物H1在甲苯中的溶解度 $\geq 3\text{mg/mL}$ 。进一步地,第一有机化合物H1在甲苯中的溶解度 $\geq 4\text{mg/mL}$ 。进一步地,第一有机化合物H1在甲苯中的溶解度 $\geq 5\text{mg/mL}$ 。一实施方式的一种组合物,包含如上述有机混合物及至少一种有机溶剂。

[0206] 在其中一个实施例中,上述组合物是溶液。

[0207] 在另一个实施例中,上述组合物是悬浮液。

[0208] 在其中一个实施例中,上述组合物包括 $0.01\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ 的第一有机化合物H1。进一步地,上述组合物包括 $0.1$ 至 $15\text{wt}\%$ 的第一有机化合物H1。进一步地,上述组合物包括 $0.2\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ 的第一有机化合物H1。进一步地,上述组合物包括 $0.25\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$ 的第一有机化合物H1。

[0209] 在一些实施例中,上述组合物包含至少 $50\text{wt}\%$ 的芳族溶剂或杂芳族溶剂。进一步地,上述组合物包含至少 $80\text{wt}\%$ 的芳族溶剂或杂芳族溶剂。。进一步地,上述组合物包含至少 $90\text{wt}\%$ 的芳族溶剂或杂芳族溶剂。

[0210] 在一些实施例中,有机溶剂包括第一溶剂。第一溶剂选自芳族溶剂、杂芳族溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、脂环族溶剂、烯烃类溶剂中的至少一种。

[0211] 具体地芳族溶剂或杂芳族溶剂包括但不限于如下所示:1-四氢萘酮、3-苯氧基甲苯、苯乙酮、1-甲氧基萘、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、对甲基异丙基苯、二戊苯、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、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、1,3-二丙氧基苯、4,4-二氟二苯甲烷、二苯醚、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、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、-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-异丙基萘及二苄醚。

[0212] 在另一些实施例中,第一溶剂选自脂肪族溶剂、脂环族溶剂、芳烃族溶剂及杂环溶剂中的至少一种。进一步地,第一溶剂选自胺、硫醇、酰胺、腈、酯、醚、聚醚、醇、二醇及多元醇中的至少一种。

[0213] 在另一些实施例中,第一溶剂为醇。进一步地,第一溶剂包括烷基环己醇。进一步地,第一溶剂包括甲基化的脂肪族醇或萘酚。

[0214] 第一溶剂是环烷烃,例如十氢化萘。

[0215] 在一些实施例中,有机溶剂还包括第二溶剂。第二溶剂包括(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、萘烷及茛中的至少一种。

[0216] 在一些实施例中,有机溶剂是汉森(Hansen)溶解度参数在以下范围内的溶剂:

[0217]  $\delta_d$ (色散力)在 $17.0\sim 23.2\text{MPa}^{1/2}$ 的范围,尤其是在 $18.5\sim 21.0\text{MPa}^{1/2}$ 的范围;

[0218]  $\delta_p$ (极性力)在 $0.2\sim 12.5\text{MPa}^{1/2}$ 的范围,尤其是在 $2.0\sim 6.0\text{MPa}^{1/2}$ 的范围;

[0219]  $\delta_h$ (氢键力)在 $0.9\sim 14.2\text{MPa}^{1/2}$ 的范围,尤其是在 $2.0\sim 6.0\text{MPa}^{1/2}$ 的范围。

[0220] 上述组合物的有机溶剂在选取时需考虑其沸点参数。本实施方式中,有机溶剂的沸点 $\geq 150^\circ\text{C}$ ;进一步地,有机溶剂的沸点 $\geq 180^\circ\text{C}$ ;进一步地,有机溶剂的沸点 $\geq 200^\circ\text{C}$ ;进一步地,有机溶剂的沸点 $\geq 250^\circ\text{C}$ ;进一步地,有机溶剂的沸点 $\geq 275^\circ\text{C}$ ;进一步地,有机溶剂的沸点 $\geq 300^\circ\text{C}$ 。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。有机溶剂可从溶剂体系中蒸发,以形成包含功能材料的薄膜。

[0221] 在一些实施例中,上述组合物具有如下特性:

[0222] 1) 其粘度@ $25^\circ\text{C}$ ,在1cPs到100cPs范围,和/或

[0223] 2) 其表面张力@ $25^\circ\text{C}$ ,在19dyne/cm到50dyne/cm范围。

[0224] 上述组合物的有机溶剂在选取时需考虑其表面张力参数。合适的组合物表面张力参数适合于特定的基板和特定的印刷方法。例如对喷墨印刷。在其中一个实施例中在其中一个实施例中,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力为19dyne/cm $\sim$ 50dyne/cm;进一步地,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力为22dyne/cm $\sim$ 35dyne/cm。进一步地,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力为25dyne/cm $\sim$ 33dyne/cm。

[0225] 上述组合物的有机溶剂在选取时需考虑其组合物的粘度参数。粘度可以通过不同的方法调节,如通过合适的有机溶剂的选取和油墨中功能材料的浓度。在其中一个实施例中,有机溶剂的粘度低于100cps。进一步地,有机溶剂的粘度低于50cps。进一步地,有机溶剂的粘度为1.5cps $\sim$ 20cps。这里的粘度是指在印刷时的环境温度下的粘度,一般在 $15^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 。进一步地是 $18^\circ\text{C}\sim 28^\circ\text{C}$ 。进一步地是 $20^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ 。进一步地是 $23^\circ\text{C}\sim 25^\circ\text{C}$ 。如此配制的组合物适合于喷墨印刷。

[0226] 在其中一个实施例中,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的粘度在1cps $\sim$ 100cps。进一步地,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的粘度为1cps $\sim$ 50cps。进一步地,上述组合物在 $25^\circ\text{C}$ 下的粘度为1.5cps $\sim$ 20cps。

[0227] 满足上述沸点及表面张力参数及粘度参数的有机溶剂获得的油墨能够形成具有均匀厚度及组成性质的功能材料薄膜。

[0228] 一实施方式的有机电子器件,包含上述有机混合物。

[0229] 在其中一个实施例中,有机电子器件选自有机发光二极管(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)中的一种。

[0230] 进一步地,上述有机电子器件是有机电致发光器件。上述有机电子器件包含发光

层,发光层包含上述有机混合物。

[0231] 上述电子器件的制备方法包括以下步骤:

[0232] 将上述有机混合物以蒸镀的方法于基板上形成功能层,或以共蒸镀的方法与有机功能材料一起于基板上形成功能层,或将上述组合物用印刷或涂布的方法涂布于基板上形成功能层。其中印刷或涂布的方法选自(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、移印、狭缝型挤压式涂布中的一种。

[0233] 具体地,上述组合物作为印刷油墨在制备有机电子器件中的应用。更具体地,特通过打印或涂布上述组合物而制备有机电子器件。其中,打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印、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、移印、狭缝型挤压式涂布中的一种。在其中一个实施例中,打印或涂布技术选自凹版印刷、丝网印刷及喷墨印刷中的一种。进一步地,凹版印刷及喷墨印刷将在实施例中应用。

[0234] 进一步地,上述组合物还包括其他组分,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,的详细信息请参见Helmut Kipphan主编的《印刷媒体手册:技术和生产方法》(Handbook of Print Media:Technologies and Production Methods),ISBN3-540-67326-1。

[0235] 其中一个实施例中,上述有机电子器件的制备方法所制备的功能层的厚度为5nm~1000nm。

[0236] 进一步地,上述有机电子器件包含上述混合物或者由上述组合物而成的功能层。具体地,上述有机电子器件包含阴极、阳极及位于阴极和阳极之间的功能层,其中功能层中包含上述混合物。

[0237] 如图1所示,有机电子器件是电致发光器件。进一步地,有机电子器件是OLED,其中,有机电子器件包括基片101、阳极102、发光层104及阴极106。

[0238] 基片101可以是不透明或透明。透明的基板可以用来制造透明的发光元器件。例如可参见,Bulovic等Nature 1996,380,p29,和Gu等,Appl.Phys.Lett.1996,68,p2606。基片101可以是刚性的或弹性的。基片101的材料是塑料、金属、半导体晶片或玻璃。进一步地,基片101具有平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在其中一个实施例中,基片101是柔性的,基片101的材料为聚合物薄膜或塑料。基片101的玻璃化温度 $T_g$ 为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上。进一步地,基片101的玻璃化温度 $T_g$ 超过 $200^{\circ}\text{C}$ 。进一步地,基片101的玻璃化温度 $T_g$ 超过 $250^{\circ}\text{C}$ 。进一步地,基片101的玻璃化温度 $T_g$ 超过 $300^{\circ}\text{C}$ 。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)。

[0239] 阳极102包括导电金属、金属氧化物或导电聚合物。阳极102可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)或发光层中。在其中一个实施例中,阳极102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102的材料例子包括但不限于:Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO及铝掺杂氧化锌(AZO)中的至少一种。其他阳极102的材料是已知的,本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极

102的材料可以使用任何合适的技术沉积,如物理气相沉积法,包括射频磁控溅射、真空热蒸发、电子束(e-beam)等。在一些实施例中,阳极102是图案结构化的。图案化的ITO导电基板可在市场上买到,并且可以用来制备本实施方式的有机电子器件。

[0240] 阴极106包括导电金属或金属氧化物。阴极106可以容易地注入电子到EIL、ETL或直接到发光层中。在其中一个的实施例中,阴极106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106的材料都可能作为本发明器件的阴极106的材料。阴极106的材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF2/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt及ITO中的至少一种。阴极106的材料可以使用任何合适的技术沉积,如物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。

[0241] OLED还可以包含其他功能层。如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)103、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)105、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在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。

[0242] 在其中一个实施例中,上述有机电子器件的发光层104是通过真空蒸镀制得,其蒸镀源包含上述有机混合物。

[0243] 在另其中一个实施例中,上述有机电子器件的发光层104是通过打印上述组合物制备而成。

[0244] 上述有机电子器件的发光波长为300nm~1000nm。进一步地,上述有机电子器件的发光波长为350nm~900nm。进一步地,上述有机电子器件的发光波长为400nm~800nm之间。

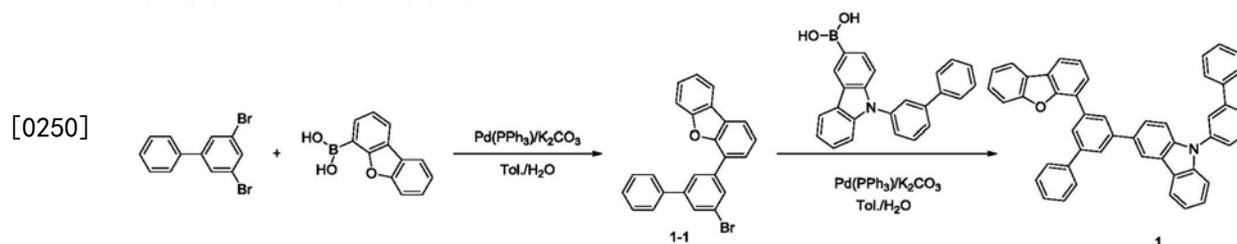
[0245] 上述机电子器件在制备电子设备中的应用。电子设备包括但不限于显示设备、照明设备、光源和传感器。

[0246] 一种包括上述有机电子器件的电子设备。电子设备包括但不限于显示设备、照明设备、光源和传感器。

[0247] 具体实施例

[0248] 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。

[0249] 合成例1:化合物1的合成



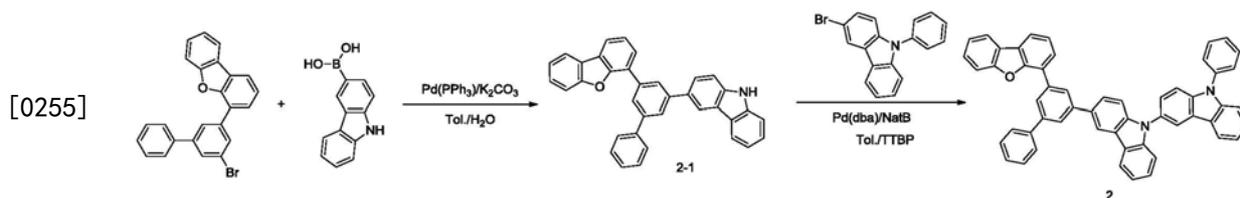
[0251] 化合物1-1的合成:

[0252] 将3,5-二溴-1,1'-联二苯(15.6g,50mmol)和二苯并呋喃-4硼酸(10.6g,50mmol)

加入三口烧瓶中,用200mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g,2.5mmol)和碳酸钾(13.8g,0.1mol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为中间体1-1(16g,收率79%)。

[0253] 化合物1的合成:

[0254] 将中间体1-1(11.98g,30mmol)和(9-([1,1'-联苯基]-3-)-9H-咪唑-3-)硼酸(10.8g,30mmol)加入三口烧瓶中,用200mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(1.70g,1.5mmol)和碳酸钾(8.28g,60mmol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为化合物1(14.33g,收率75%)。合成例2:化合物2的合成



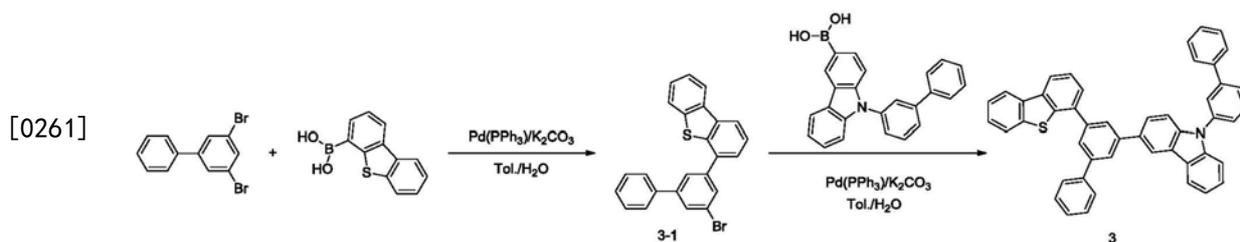
[0256] 化合物2-1的合成:

[0257] 将中间体1-1(19.9g,50mmol)和咪唑-4硼酸(10.55g,50mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g,2.5mmol)和碳酸钾(13.8g,0.1mol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为中间体2-1(19.33g,收率81%)。

[0258] 化合物2的合成:

[0259] 将中间体2-1(19.2g,40mmol)和9-苯基-3-溴-咪唑(12.88g,40mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> 1.15g,2mmol)和叔丁醇钠(7.69g,80mmol)随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL.将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次,无水硫酸钠干燥有机相,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE(1:10)过柱子纯化,得到白色固体即为化合物2(14.5g,收率50%)。

[0260] 合成例3:化合物3的合成



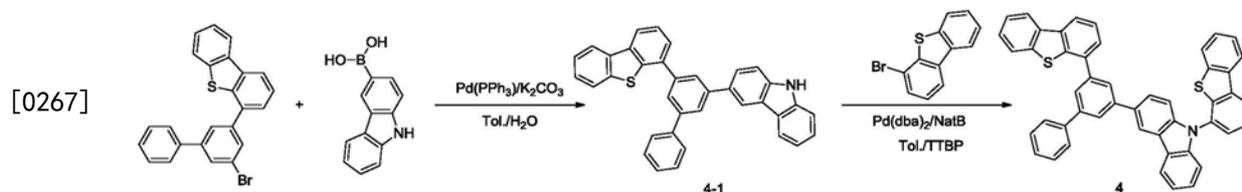
[0262] 化合物3-1的合成:

[0263] 将3,5-二溴-1,1'-联二苯(15.6g,50mmol)和二苯并噻吩-4硼酸(11.4g,50mmol)加入三口烧瓶中,用200mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g,2.5mmol)和碳酸钾(13.8g,0.1mol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为中间体3-1(16g,收率77%)。

[0264] 化合物3的合成:

[0265] 将中间体3-1 (11.98g, 30mmol) 和 (9-([1,1'-联苯基]-3-)-9H-咔唑-3-) 硼酸 (10.8g, 30mmol) 加入三口烧瓶中, 用200mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.70g, 1.5mmol) 和碳酸钾 (8.28g, 60mmol) 的水溶液。将反应液搅拌回流12小时, 冷却分离出有机相, 用100mL水洗涤三次, 蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE重结晶, 得到白色固体即为化合物3 (14.71g, 收率75%)。

[0266] 合成例4: 化合物4的合成



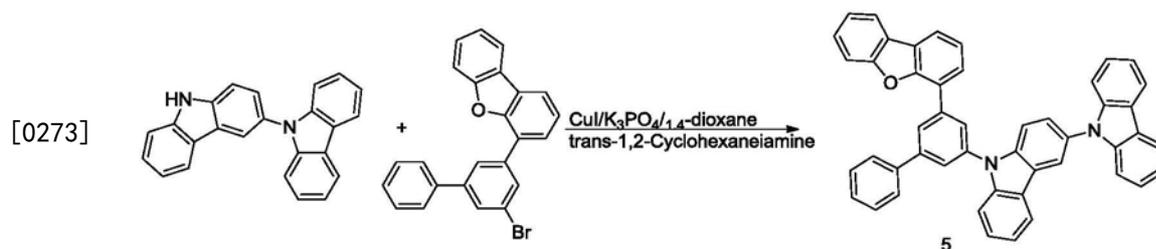
[0268] 化合物4-1的合成:

[0269] 将4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-) 二苯并咪唑 (20.7g, 50mmol) 和咪唑-4硼酸 (10.55g, 50mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.83g, 2.5mmol) 和碳酸钾 (13.8g, 0.1mol) 的水溶液。将反应液搅拌回流12小时, 冷却分离出有机相, 用100mL水洗涤三次, 蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE重结晶, 得到白色固体即为中间体4-1 (20.8g, 收率82%)。

[0270] 化合物4的合成:

[0271] 将中间体4-1 (20.04g, 40mmol) 和4-溴-二苯并咪唑 (10.52g, 40mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> 1.15g, 2mmol) 和叔丁醇钠 (7.69g, 80mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时, 冷却, 用100mL水洗涤三次反应液, 无水硫酸钠干燥, 然后蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化, 得到白色固体即为化合物4 (15.02g, 收率55%)。

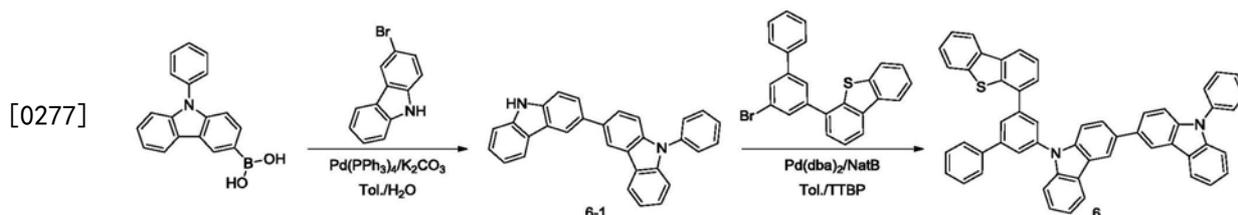
[0272] 合成例5: 化合物5的合成



[0274] 化合物5的合成:

[0275] 将3,9-联咪唑 (16.5g, 50mmol) 和4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-) 二苯并咪唑 (19.96g, 50mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL 1,4-二氧六环搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入CuI (9.5g, 50mmol) 和磷酸钾 (21.2g, 100mmol), 随后加入反式-环己二胺 (2.85g, 25mmol)。将反应液搅拌回流12小时, 冷却, 用100mL水洗涤三次反应液, 无水硫酸钠干燥, 然后蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE重结晶, 得到白色固体即为化合物5 (21.15g, 收率65%)。

[0276] 合成例6: 化合物6的合成



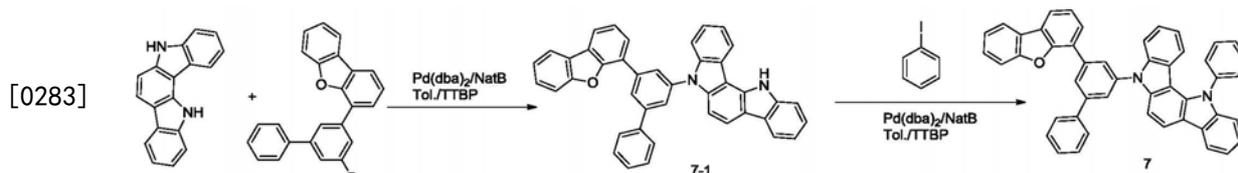
[0278] 化合物6-1的合成:

[0279] 将9-苯基-咪唑-3-硼酸(14.4g, 50mmol)和咪唑-3-硼酸(12.3g, 50mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g, 2.5mmol)和碳酸钾(13.8g, 0.1mol)的水溶液。将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为中间体6-1(18.36g, 收率90%)。

[0280] 化合物6的合成:

[0281] 将中间体6-1(16.32g, 40mmol)和4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并咪唑(16.6g, 40mmol)加入三口烧瓶中,用300mL无水甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub>(1.15g, 2mmol)和叔丁醇钠(7.69g, 80mmol),随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE(1:10)过柱子纯化,得到白色固体即为化合物6(19.32g, 收率68%)。

[0282] 合成例7:化合物7的合成



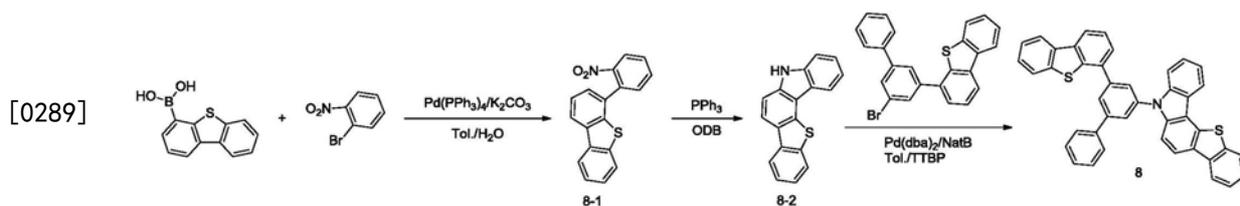
[0284] 化合物7-1的合成:

[0285] 将5,12-二氢吲哚并[3,2-A]咪唑(12.8g, 50mmol)和4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并咪唑(10.52g, 40mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub>(1.15g, 2mmol)和叔丁醇钠(7.69g, 80mmol),随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE(1:10)重结晶,得到白色固体即为中间体7-1(20.38, 收率71%)。

[0286] 化合物7的合成:

[0287] 将中间体7-1(19.98g, 35mmol)和碘苯(8.57g, 42mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub>(1.15g, 2mmol)和叔丁醇钠(6.73g, 70mmol),随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液9mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE(1:10)过柱子纯化,得到白色固体即为化合物7(11.38g, 收率50%)。

[0288] 合成例8:化合物8的合成



[0290] 化合物8-1的合成:

[0291] 将二苯并噻吩-4-硼酸(11.4g, 50mmol)和邻溴硝基苯(10.3g, 50mmol)加入三口烧瓶中,用200mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g, 2.5mmol)和碳酸钾(13.8g, 0.1mol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为即为化合物8-1(14.31g, 收率92%)。

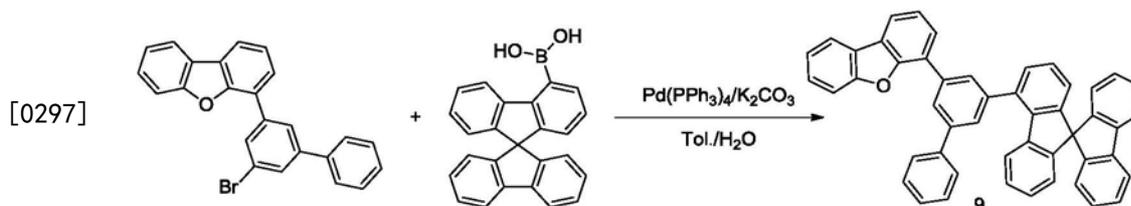
[0292] 化合物8-2的合成:

[0293] 将化合物8-1(13.72g, 45mmol)加入三口烧瓶中,用150mL三乙基磷酸酯搅拌溶解,氮气保护,然后加热到160℃搅拌回流12小时,冷却减压蒸馏除去有机相,残余物用DCM和水分液,合并有机相,饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到黄色固体即为化合物中间体8-2(8.6g, 收率70%)。

[0294] 化合物8的合成:

[0295] 将中间体8-2(8.4g, 30mmol)和4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并噻吩(12.45g, 30mmol)加入三口烧瓶中,用200mL无水甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub>(862.5mg, 8mmol)和叔丁醇钠(5.76g, 60mmol),随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液8mL.将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE(1:10)过柱子纯化,得到白色固体即为化合物8(12.38g, 收率68%)。

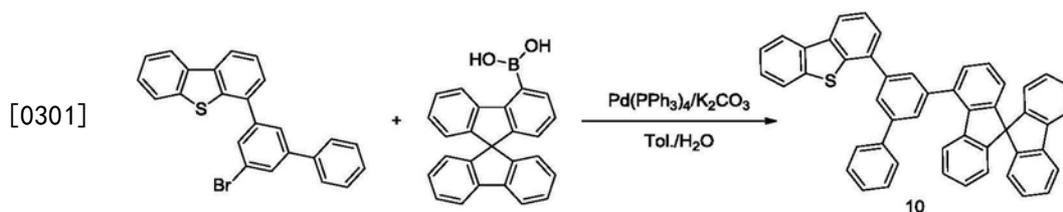
[0296] 合成例9:化合物9的合成



[0298] 化合物9的合成:

[0299] 将4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并噻吩(20.7g, 50mmol)和9,9'-螺二苈-4-硼酸(18g, 50mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.83g, 2.5mmol)和碳酸钾(13.8g, 0.1mol)的水溶液.将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为化合物9(26.97g, 收率85%)。

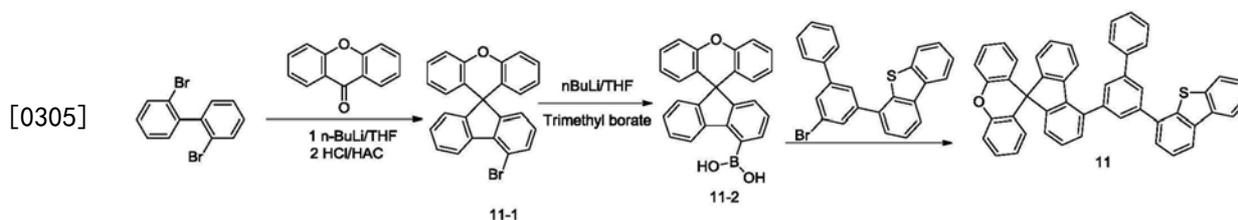
[0300] 合成例10:化合物10的合成



[0302] 化合物10的合成:

[0303] 将4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并噻吩(16.6g, 40mmol)和9,9'-螺二茱-4-硼酸(14.4g, 40mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.26g, 2mmol)和碳酸钾(11.04g, 80mmol)的水溶液。将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为化合物10(20.8g, 收率80%)。

[0304] 合成例11:化合物11的合成



[0306] 化合物11-1的合成:

[0307] 将2,2'-二溴联苯(15.6g, 50mmol)加入三口烧瓶中,用200mL无水四氢呋喃搅拌溶解,氮气保护,降温至-78℃,然后缓慢滴加2.5M的丁基锂溶液20mL,加完搅拌半个小时,接着将占吨酮(20g, 50mmol)的四氢呋喃溶液滴入反应液中,滴毕,升至室温,搅拌反应2小时,加入饱和氯化铵溶液淬灭,加水分液,浓缩有机相,得到黄色油状物,将此油状物加入100mLHAc和20mLHCl的混合液中液搅拌回流12小时,冷却,用DCM萃取饱和食盐水洗涤有机相三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为化合物11-1(17.4g, 收率85%)。

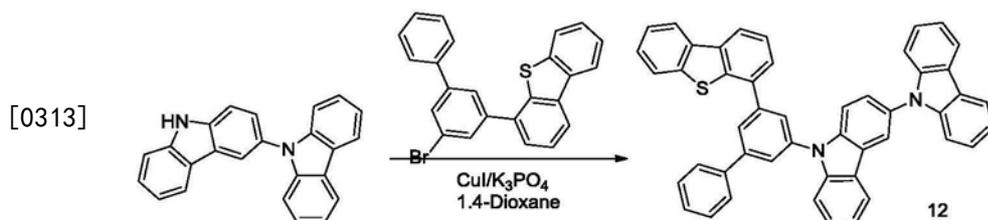
[0308] 化合物11-2的合成:

[0309] 将化合物11-1(16.4g, 40mmol)加入三口烧瓶中,用200mL无水四氢呋喃搅拌溶解,氮气保护,降温至-78℃,然后缓慢滴加2.5M的丁基锂溶液14mL,加完搅拌半个小时,接着将硼酸三甲酯(4.2g, 41mmol)的滴入反应液中,滴毕,升至室温,搅拌反应2小时,加入稀盐酸搅拌2h,加水分液,浓缩有机相,残余物用DCM/PE重结晶,得到类白色固体即为化合物11-2(12.78g, 收率85%)。

[0310] 化合物11的合成:

[0311] 将4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-)二苯并噻吩(12.45g, 30mmol)和化合物11-2(11.28g, 30mmol)加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.26g, 1.5mmol)和碳酸钾(10.4g, 60mmol)的水溶液。将反应液搅拌回流12小时,冷却分离出有机相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为化合物11(12.84g, 收率64%)。

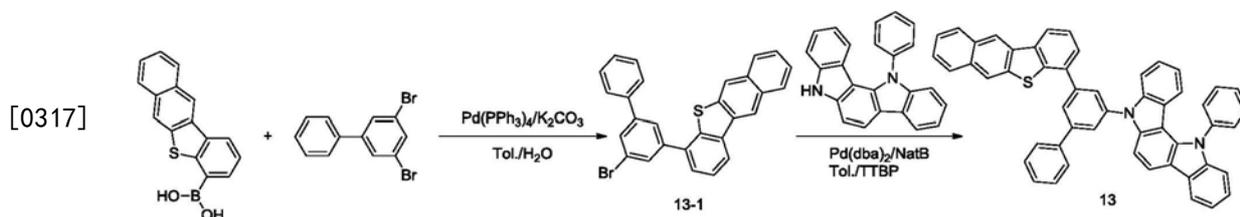
[0312] 合成例12:化合物12的合成



[0314] 化合物12的合成:

[0315] 将3,9-联咔唑 (13.8g, 40mmol) 和4-(5-溴-[1,1'-联二苯]-3-) 二苯并噻吩 (16.6g, 40mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> (1.15g, 2mmol) 和叔丁醇钠 (7.69g, 80mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL. 将反应液搅拌回流12小时, 冷却, 用100mL水洗涤三次反应液, 无水硫酸钠干燥, 然后蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化, 得到白色固体即为化合物12 (15.47g, 收率58%)。

[0316] 合成例13: 化合物13的合成



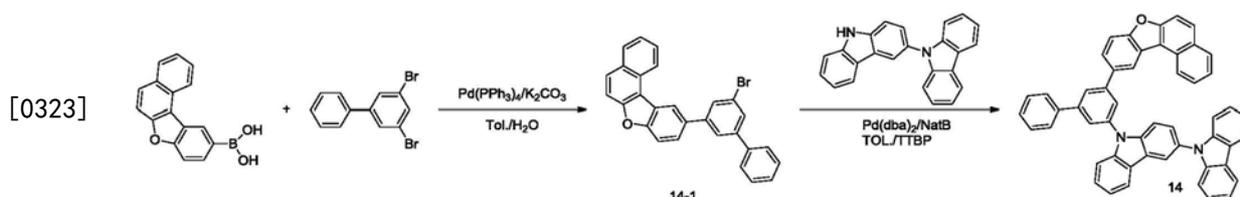
[0318] 化合物13-1的合成:

[0319] 将苯并萘[2,3]噻吩-4-硼酸 (13.9g, 50mmol) 和3,5-二溴-1,1'-联二苯 (15.6g, 50mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.83g, 2.5mmol) 和碳酸钾 (13.8g, 0.1mol) 的水溶液。将反应液搅拌回流12小时, 冷却分离出有机相, 用100mL水洗涤三次, 蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE重结晶, 得到白色固体即为中间体13-1 (13.95g, 收率60%)。

[0320] 化合物13的合成:

[0321] 将中间体13-1 (13.95g, 30mmol) 和12-苯基-5,12-吡啶[3,2-a]咔唑 (9.96g, 30mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> (862.5mg, 1.5mmol) 和叔丁醇钠 (5.76g, 60mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时, 冷却, 用100mL水洗涤三次反应液, 无水硫酸钠干燥, 然后蒸发除去溶剂, 残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化, 得到白色固体即为化合物13 (10.32g, 收率48%)。

[0322] 合成例14: 化合物14的合成



[0324] 化合物14-1的合成:

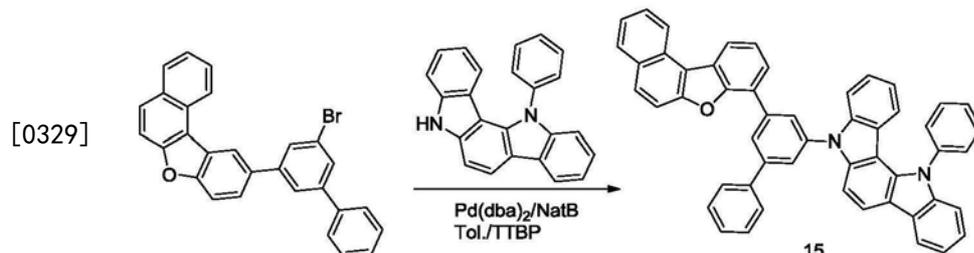
[0325] 将苯并萘[2,3]呋喃-4-硼酸 (13.10g, 50mmol) 和3,5-二溴-1,1'-联二苯 (15.6g, 50mmol) 加入三口烧瓶中, 用300mL甲苯搅拌溶解, 氮气保护, 然后加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.83g, 2.5mmol) 和碳酸钾 (13.8g, 0.1mol) 的水溶液。将反应液搅拌回流12小时, 冷却分离出有机

相,用100mL水洗涤三次,蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE重结晶,得到白色固体即为中间体14-1 (13.47g,收率60%)。

[0326] 化合物14的合成:

[0327] 将中间体14-1 (13.47g, 30mmol) 和3,9-联咪唑 (9.96g, 30mmol) 加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> 862.5mg, 1.5mmol) 和叔丁醇钠 (5.76g, 60mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化,得到白色固体即为化合物14 (9.45g, 收率45%)。

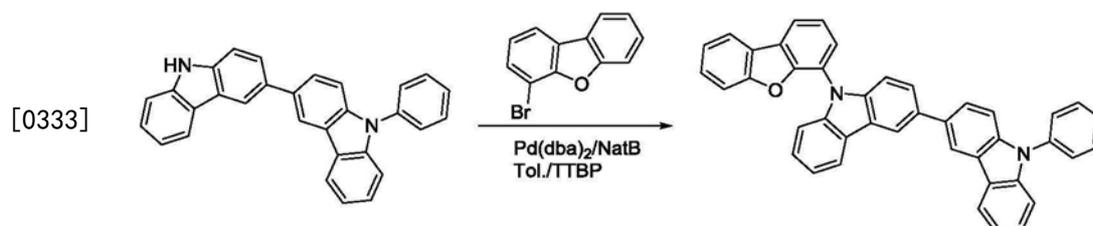
[0328] 合成例15:化合物15的合成



[0330] 化合物15的合成:

[0331] 将中间体14-1 (13.95g, 30mmol) 和12-苯基-5,12-咪唑[3,2-a]喹啉 (9.96g, 30mmol) 加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> 862.5mg, 1.5mmol) 和叔丁醇钠 (5.76g, 60mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化,得到白色固体即为化合物15 (10.92g, 收率52%)。

[0332] 对比合成例1:对比化合物1的合成



[0334] 对比化合物1的合成:

[0335] 将化合物9-苯基-3,3'-联咪唑 (12.24g, 30mmol) 和 (7.41g, 30mmol) 加入三口烧瓶中,用300mL甲苯搅拌溶解,氮气保护,然后加入Pd(dba)<sub>2</sub> 862.5mg, 1.5mmol) 和叔丁醇钠 (5.76g, 60mmol), 随后加入10%的三叔丁基膦甲苯溶液10mL。将反应液搅拌回流12小时,冷却,用100mL水洗涤三次反应液,无水硫酸钠干燥,然后蒸发除去溶剂,残余物用DCM/PE (1:10) 过柱子纯化,得到白色固体即为对比化合物1 (10.67g, 收率62%)。

[0336] 实施例1-实施例15、对比实施例1:OLED器件的制备与表征:

[0337] OLED器件各层所使用材料:

[0338] ITO/HIL (5nm) /HTL (50nm) /Host:10%Dopant (40nm) /ETL:Liq (2:1) (40nm) /阴极

[0339] 其中,Dopant的重量为Host重量的10%,Dopant和Host构成EML层,且EML层的厚度为40nm;ETL与Liq的重量比为2:1,且ETL和Liq的厚度为40nm。

[0340] HIL:MoO<sub>3</sub>;HTL:一种三芳胺衍生物;具体为NPD;

[0341] Host:如表1所示,化合物1~化合物15、对比化合物1分别作为第一主体;化合物A~化合物C作为第二主体,化合物A~化合物C见表2所示;第一主体与第二主体的摩尔比为1:1。

[0342] 表1

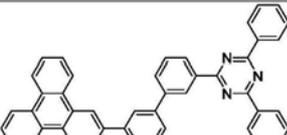
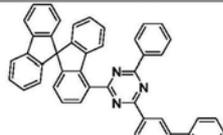
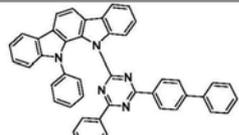
实施例	第一主体	第二主体
实施例 1	化合物 1	化合物 A
实施例 2	化合物 2	化合物 A
实施例 3	化合物 3	化合物 B
实施例 4	化合物 4	化合物 B
实施例 5	化合物 5	化合物 C
实施例 6	化合物 6	化合物 C
实施例 7	化合物 7	化合物 C
实施例 8	化合物 8	化合物 C
实施例 9	化合物 9	化合物 C
实施例 10	化合物 10	化合物 A

[0343]

实施例 11	化合物 11	化合物 A
实施例 12	化合物 12	化合物 B
实施例 13	化合物 13	化合物 B
实施例 14	化合物 14	化合物 B
实施例 15	化合物 15	化合物 B
对比实施例 1	对比化合物 1	化合物 A

[0344]

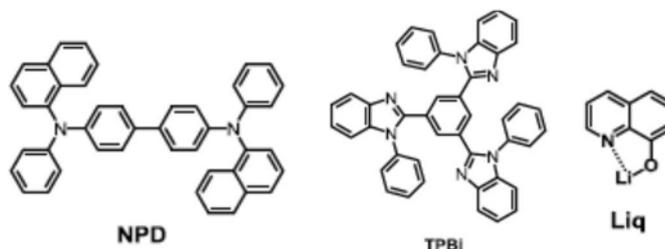
[0345] 表2

化合物 A	化合物 B	化合物 C
		

[0346]

[0347] Dopant: Ir (ppy) 3; ETL: TPBi; 阴极: Liq (1nm) / Al (100nm)。其中, NPD、TPBi及Liq的结构式如下所示:

[0348]



[0349] 有机化合物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“GroundState/Semi-empirical/Default Spin/AM1”(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,T1和谐振因子f(S1)直接使用。

$$[0350] \quad \text{HOMO (eV)} = (\text{HOMO (G)} \times 27.212) - 0.9899 / 1.1206$$

$$[0351] \quad \text{LUMO (eV)} = (\text{LUMO (G)} \times 27.212) - 2.0041 / 1.385$$

[0352] 其中HOMO (G) 和LUMO (G) 是Gaussian 09W的直接计算结果,单位为Hartree。结果如下表3所示:

[0353] 表3

材料	HOMO [eV]	LUMO [eV]	T <sub>1</sub> [eV]	S <sub>1</sub> [eV]
化合物 1	-5.67	-2.29	2.91	3.22
化合物 2	-5.68	-2.27	2.92	3.21
化合物 3	-5.70	-2.23	2.95	3.22
化合物 4	-5.71	-2.25	2.94	3.20
[0354] 化合物 5	-5.54	-2.52	2.95	3.20
化合物 6	-5.53	-2.55	2.93	3.22
化合物 7	-5.42	-2.45	2.93	3.22
化合物 8	-5.50	-2.30	2.96	3.23
化合物 9	-6.01	-2.36	2.93	3.25
化合物 10	-6.00	-2.35	2.92	3.24
化合物 11	-5.75	-2.25	2.94	3.28
化合物 12	-5.53	-2.45	3.00	3.19
化合物 13	-5.52	-2.30	2.71	3.00
化合物 14	-5.49	-2.40	2.73	2.99
[0355] 化合物 15	-5.51	-2.31	2.71	2.99
对比化合物 1	-5.42	-2.22	2.98	3.19
化合物 A	-6.09	-2.84	2.71	3.28
化合物 B	-6.06	-2.86	2.79	3.19
化合物 C	-5.67	-2.91	2.75	2.82

[0356] 所采用的器件结构如下:

[0357] 具有ITO/HIL (5nm) /HTL (50nm) /Host:10%Dopant (40nm) /ETL:LiQ (2:1) (40nm) /阴极的OLED器件的制备步骤如下:

[0358] a、导电玻璃基片的清洗:首次使用时,可用多种溶剂进行清洗,例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理10min;

[0359] b、HIL (50nm) ,HTL (5nm) ,Host:10%Dopant (40nm) ,ETL:LiQ (2:1) (40nm) :在高真空 ( $1 \times 10^{-6}$ 毫巴, mbar) 中热蒸镀而成。

[0360] c、阴极:LiQ/Al (1nm/150nm) 在高真空 ( $1 \times 10^{-6}$ 毫巴) 中热蒸镀而成;

[0361] d、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0362] 各OLED器件的电流电压(J-V)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率,结果如表4所示。经检测,采用化合物1-化合物15作为第一主体,与具有电子传输性质的第二主体形成共主体,所得到器件的效率和寿命都优于对比实施例。

[0363] 表4

实施例	电压 (V)	效率 (cd/A)	寿命 (LT95, h) @1000cd/m <sup>2</sup>
实施例 1	3.5	70	12000
实施例 2	3.5	71	11010
实施例 3	3.5	74	11000
实施例 4	3.6	78	12050
实施例 5	3.6	74	11010
实施例 6	3.6	74	11300
实施例 7	3.5	77	10810
实施例 8	3.7	70	11750
实施例 9	3.7	71	11800
实施例 10	3.6	75	11060
实施例 11	3.6	75	11710
实施例 12	3.7	78	12000
实施例 13	3.7	78	11900
实施例 14	3.6	72	11100
实施例 15	3.6	75	12010
对比实施例 1	3.9	59	6180

[0365] 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。

[0366] 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。

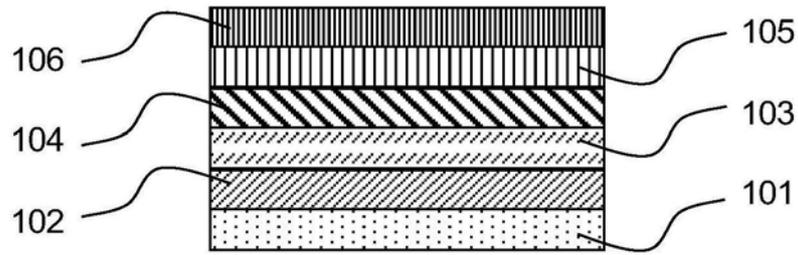


图1