(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2021 年 1 月 21 日 (21.01.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/007882 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 471/04 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/097700

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 25 日 (25.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910646891.0 2019年7月17日 (17.07.2019) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电半导体显示技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明街道塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 王 士 攀 (WANG, Shipan); 中 国 广 东 省 深 圳 市 光 明 新 区 公 明 街 道 塘 明 大 道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所(COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦15E, Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) **Title:** ORGANIC COMPOUND OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) **发明名称:** 含氮杂环的有机化合物及有机电致发光器件

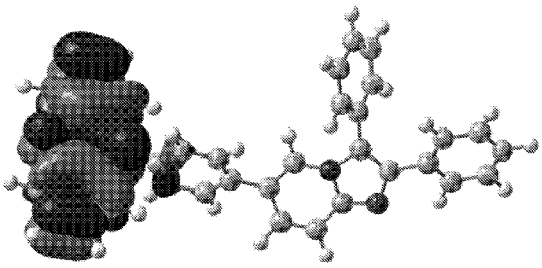
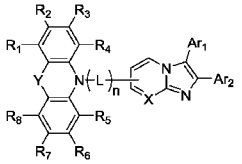


图1



(I)

(57) **Abstract:** The present invention relates to an organic compound of a nitrogen-containing heterocycle, and an organic electroluminescent device. The structural general formula of the organic compound of the nitrogen-containing heterocycle is shown in the following formula (I): (I), wherein X is N or CH; Y is a single bond, O, S, imino, methylene, silylene, substituted imino, substituted methylene, or substituted silylene; the substituents in the substituted imino, the substituted methylene, and the substituted silylene are respectively and independently

WO 2021/007882 A1

[见续页]

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

selected from one of hydrogen, deuterium, C_1-C_{30} alkyl, C_1-C_{30} heteroatom-containing substituted alkyl, C_6-C_{30} aryl, and C_3-C_{30} heteroaryl; L, Ar_1, and Ar_2 are respectively and independently selected from one of C_6-C_{30} aryl, C_3-C_{30} heteroaryl, C_6-C_{30} substituted aryl, and C_3-C_{30} substituted heteroaryl; n is an integer of 0-3; R_1-R_8 are respectively and independently selected from one of hydrogen, deuterium, halogen, C_1-C_{30} alkyl, C_1-C_{30} heteroatom-containing substituted alkyl, C_6-C_{30} aryl, and C_3-C_{30} heteroaryl. The organic compound of the nitrogen-containing heterocycle provided by the present invention has a thermally activated delayed fluorescence (TADF) luminescence mechanism, can be used for the organic electroluminescent device, and improves the luminescence efficiency.

(57) 摘要：本发明涉及一种含氮杂环的有机化合物及有机电致发光器件，所述含氮杂环的有机化合物的结构通式如下式(I)所示：(I) 其中，X为N或CH；Y为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30}的烷基、C_1-C_{30}含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种；L、Ar_1和Ar_2分别独立地选自C_6-C_{30}的芳基、C_3-C_{30}的杂芳基、C_6-C_{30}取代的芳基、C_3-C_{30}取代的杂芳基中的一种；n取值0-3中的整数；R_1-R_8分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30}的烷基、C_1-C_{30}含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种。本发明提供的含氮杂环的有机化合物具有热激活延迟荧光(TADF)发光机制，可用于有机电致发光器件，提高发光效率。

含氮杂环的有机化合物及有机电致发光器件

技术领域

本发明属于电致发光材料技术领域，特别涉及一种含氮杂环的有机化合物及有机电致发光器件。

背景技术

近年来，有机电致发光二极管（OLEDs）因其具有自发光、宽视角、广色域、低能耗、高效率、响应速度快、超轻超薄及易于柔性化等特点，在全色显示和固态照明领域展示出巨大的应用前景。目前制约有机电致发光器件发展的最关键因素为有机电致发光材料的性能。因此开发稳定高效的有机电致发光材料为当前的研究重点。

有机小分子光电材料因其结构明确、易于修饰、提纯加工简单等优点而用来作为高性能材料被大量开发。根据量子自旋统计规则，传统荧光材料电致激发产生单重态激子和三重态激子的比例为 1:3，传统荧光材料只能利用其中 25%的单重态激子发光，器件外量子效率不高（低于 5%）。有机磷光材料通过重金属原子自旋轨道耦合既可以利用单重态激子发光，也可以利用三重态激子发光，理论上内量子效率可以达到 100%。但有机磷光材料采用铱、铂等贵金属的化合物资源有限、价格昂贵，且目前蓝光磷光材料稳定性较差。

热激活延迟荧光（TADF）材料具有电子给体（D）和电子受体（A）相结合的分子结构，为具有较小单重态-三重态能级差（ΔE_{ST}）的不含贵重金属的纯有机小分子材料，因此其三重态激子在环境热能下可通过反向系间窜越（RISC）这一过程转化为单重态激子而发光，因此理论上其器件内量子效率能达到 100%。

TADF 材料由于兼具量子产率高和生产成本低的优点，成为一种极具前景的新型有机电致发光材料。但目前 TADF 材料种类较少，性能有待提高，急需开发更多种类和更高性能的 TADF 材料。

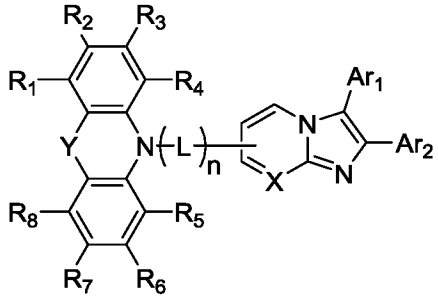
发明内容

本发明的目的在于提供一种含氮杂环的有机化合物，为新型的给受体（D-A）型有机电致发光化合物，其最高占有轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）分别分布在给体基团和受体基团上，HOMO 和 LUMO 之间具有

较小的重叠特性，因此具有热激活延迟荧光特性，可应用于有机电致发光器件，作为发光材料。

本发明另一目的在于提供一种有机电致发光器件，有机功能层包含上述含氮杂环的有机化合物，具有优良的发光性能。

为实现上述发明目的，本发明提供一种含氮杂环的有机化合物，具有如下式（I）所示的化学结构:



式（I）;

其中，

X 为 N 或 CH;

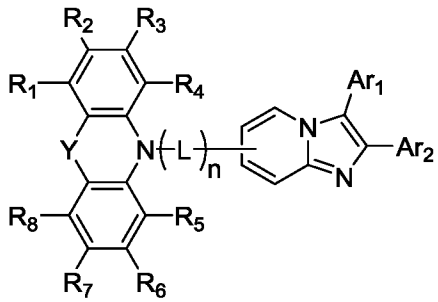
Y 为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种;

L、Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_6-C_{30} 的芳基、C_3-C_{30} 的杂芳基、C_6-C_{30} 取代的芳基及 C_3-C_{30} 取代的杂芳基中的一种;

n 取值 0-3 中的整数;

R_1-R_8 分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种。

所述的含氮杂环的有机化合物具有如下式（II）所示的化学结构:



式（II）;

其中，

Y 为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30}

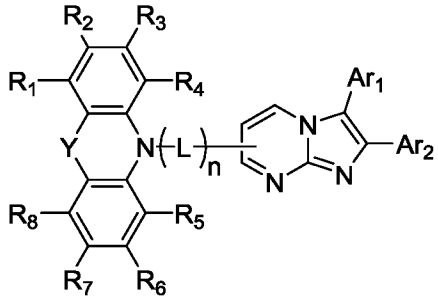
含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种;

L、Ar_1和Ar_2分别独立地选自C_6-C_{30}的芳基、C_3-C_{30}的杂芳基、C_6-C_{30}取代的芳基及C_3-C_{30}取代的杂芳基中的一种;

n取值0-3中的整数;

R_1-R_8分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30}的烷基、C_1-C_{30}含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种。

所述的含氮杂环的有机化合物具有如下式（III）所示的化学结构:



式（III）;

其中,

Y为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30}的烷基、C_1-C_{30}含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种;

L、Ar_1和Ar_2分别独立地选自C_6-C_{30}的芳基、C_3-C_{30}的杂芳基、C_6-C_{30}取代的芳基及C_3-C_{30}取代的杂芳基中的一种;

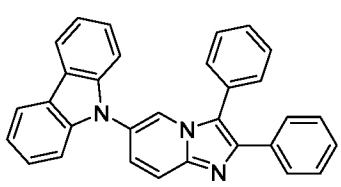
n取值0-3中的整数;

R_1-R_8分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30}的烷基、C_1-C_{30}含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30}的芳基及C_3-C_{30}的杂芳基中的一种。

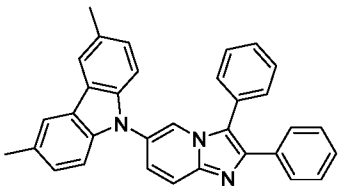
所述C_6-C_{30}的芳基为苯基、萘基或联苯基。

所述C_3-C_{30}的杂芳基为吡啶基、嘧啶基、咪唑基、噁唑基、三嗪基、咔唑基或二苯胺基。

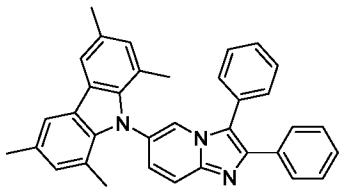
所述的含氮杂环的有机化合物选自化合物1-156，所述化合物1-156的结构式分别如下所示:



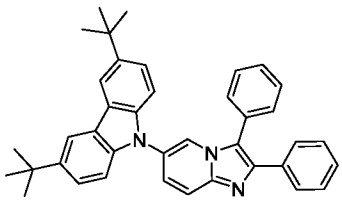
化合物1、



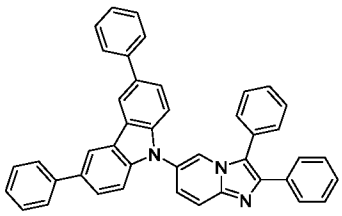
化合物2、



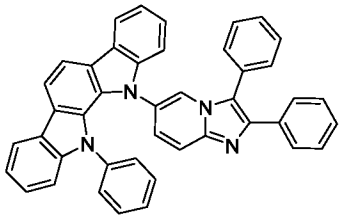
化合物3、



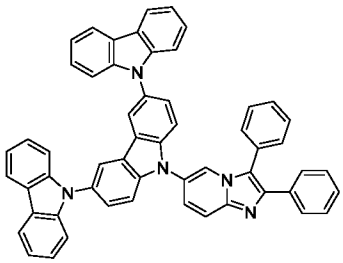
化合物4、



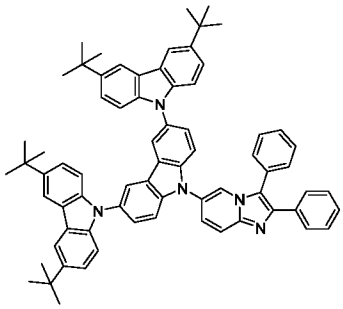
化合物5、



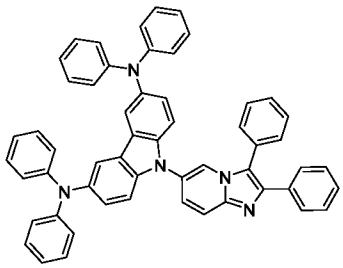
化合物6、



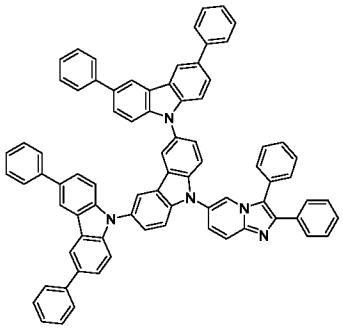
化合物7、



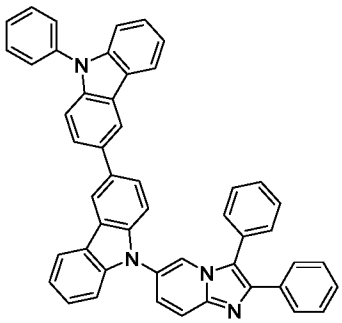
化合物8、



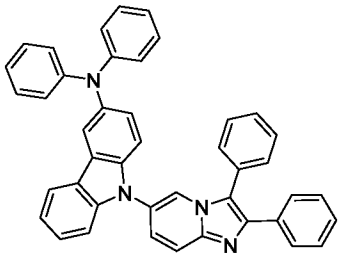
化合物9、



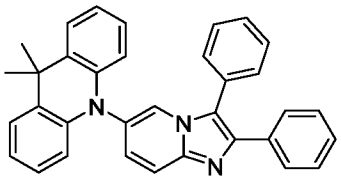
化合物10、



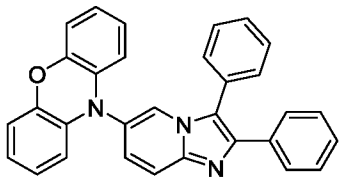
化合物11、



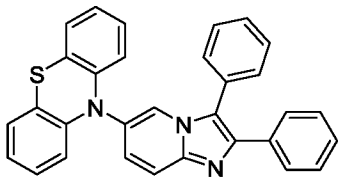
化合物12、



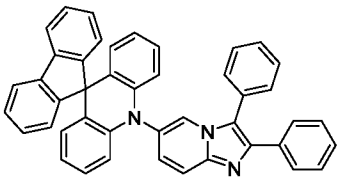
化合物13、



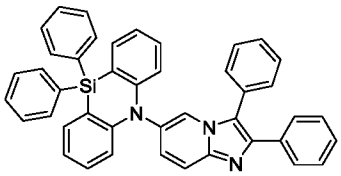
化合物14、



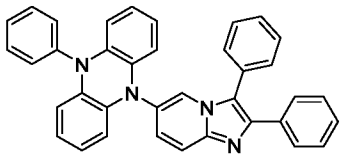
化合物15、



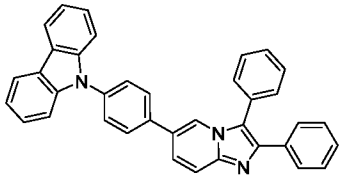
化合物16、

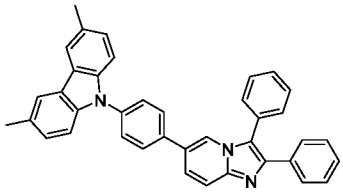


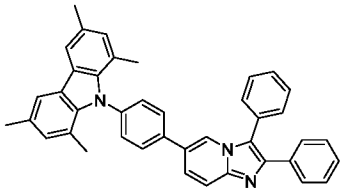
化合物17、



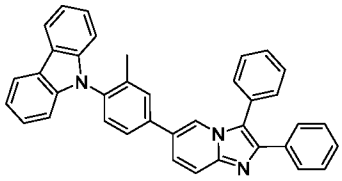
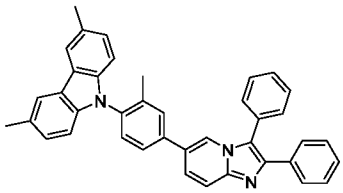
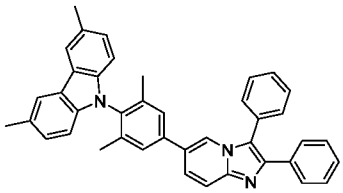
化合物18、



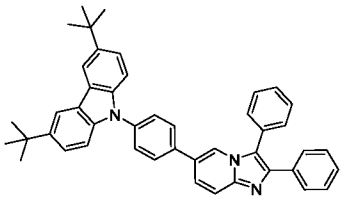
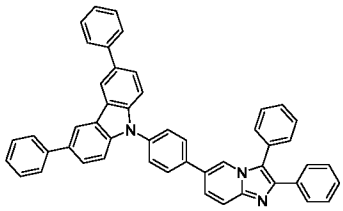
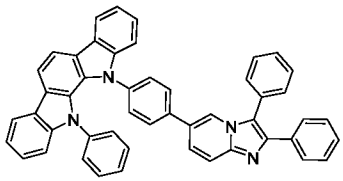




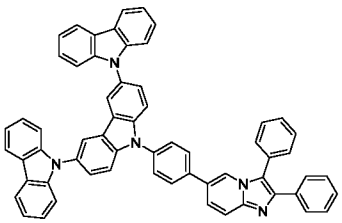
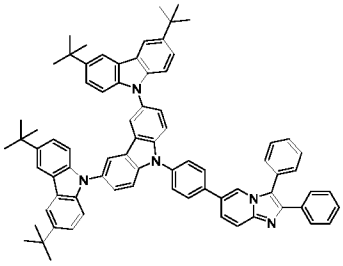
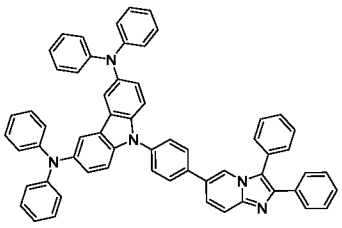
化合物 19 、 化合物 20 、 化合物 21 、

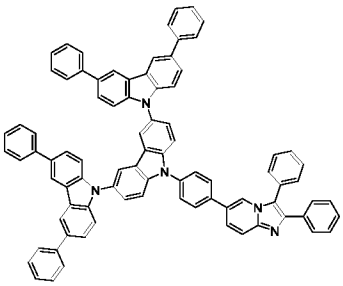
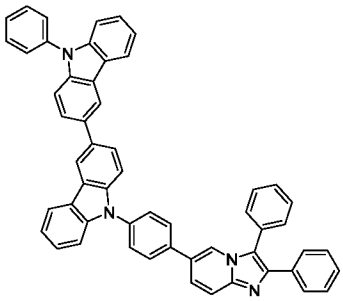
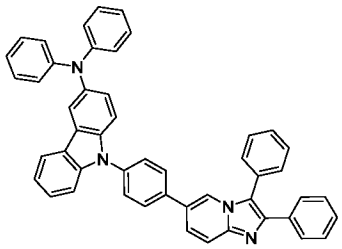
化合物 22 、 化合物 23 、 化合物 24 、

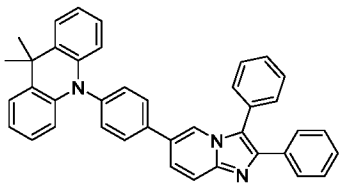
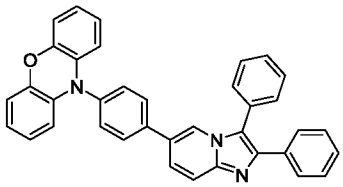
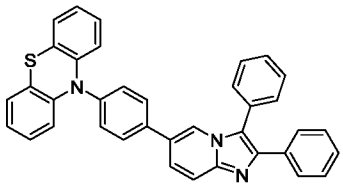
化合物 25 、 化合物 26 、 化合物 27 、

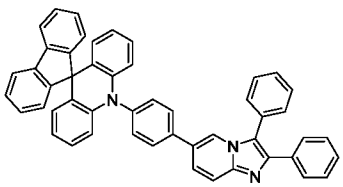
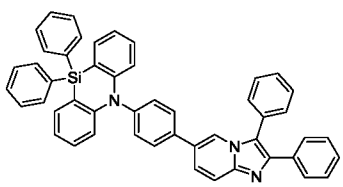
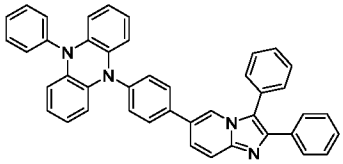
化合物 28 、 化合物 29 、 化合物 30 、

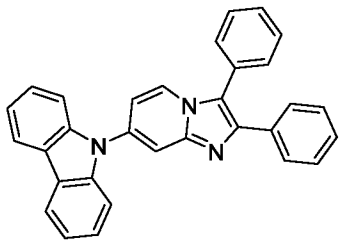
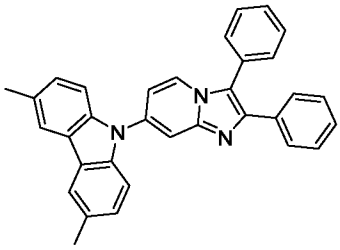
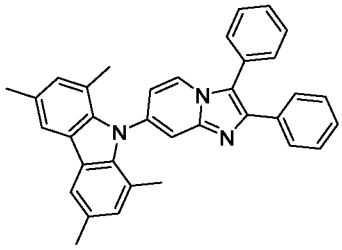
化合物 31 、 化合物 32 、 化合物 33 、

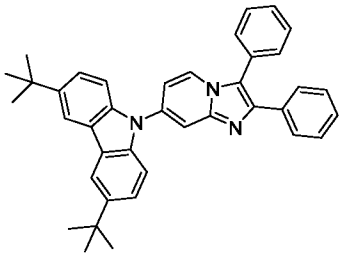
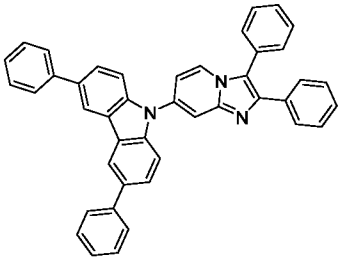
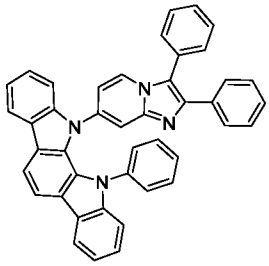
化合物 34 、 化合物 35 、 化合物 36 、

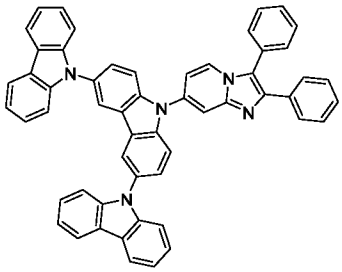
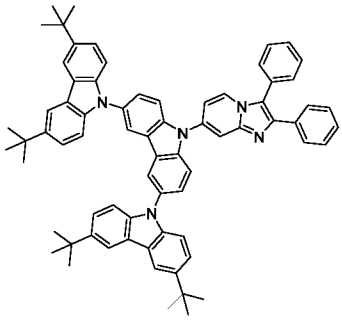
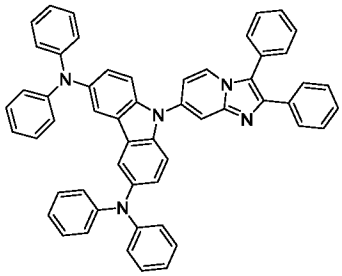
化合物37、化合物38、化合物39、

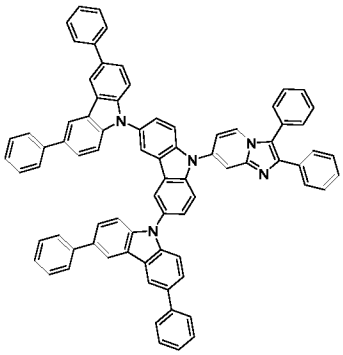
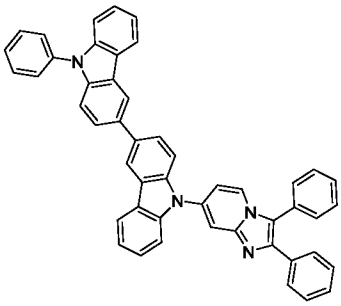
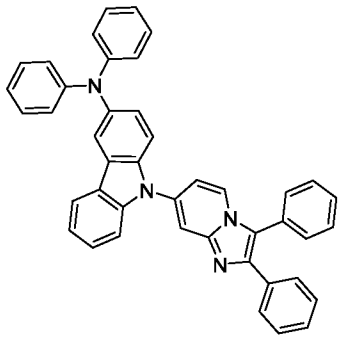
化合物40、化合物41、化合物42、

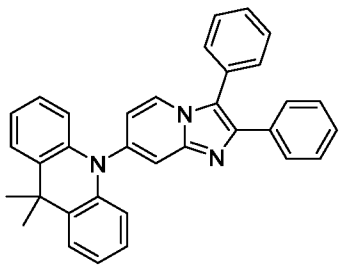
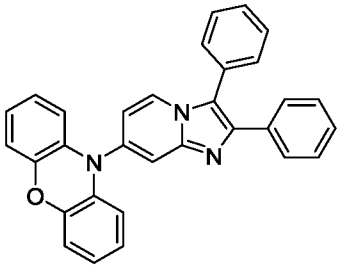
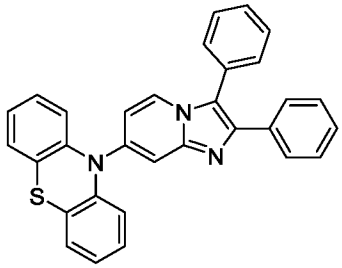
化合物43、化合物44、化合物45、

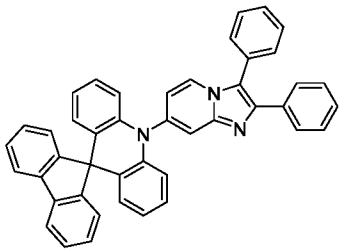
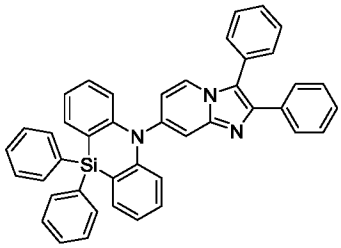
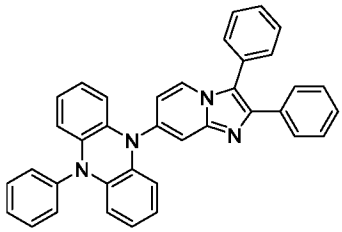
化合物46、化合物47、化合物48、

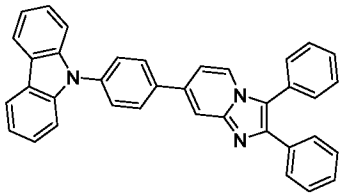
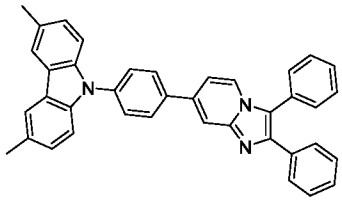
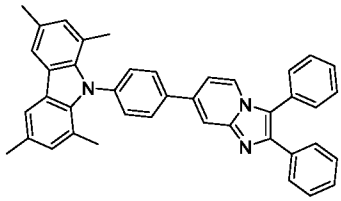
化合物49、化合物50、化合物51、

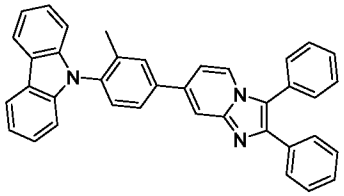
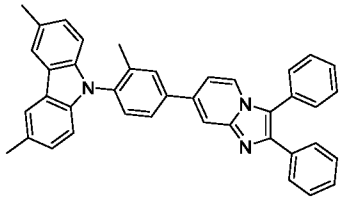
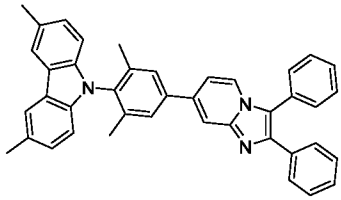
化合物 52 、 化合物 53 、 化合物 54 、

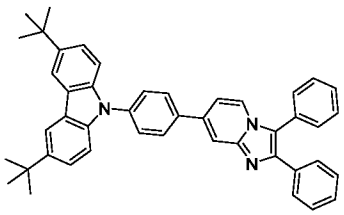
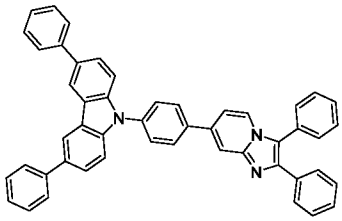
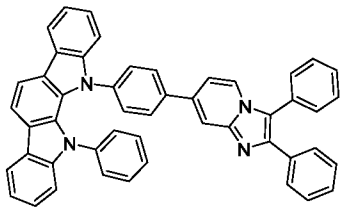
化合物 55 、 化合物 56 、 化合物 57 、

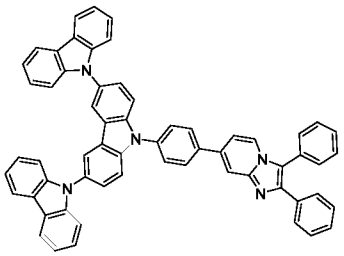
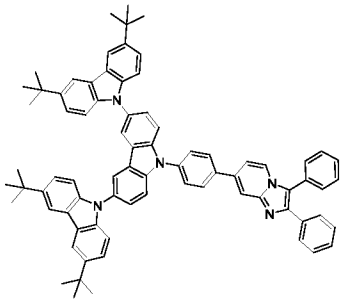
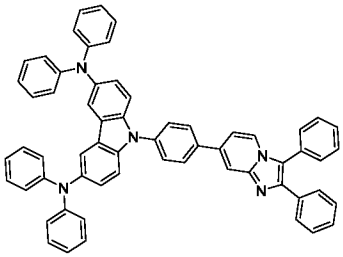
化合物 58 、 化合物 59 、 化合物 60 、

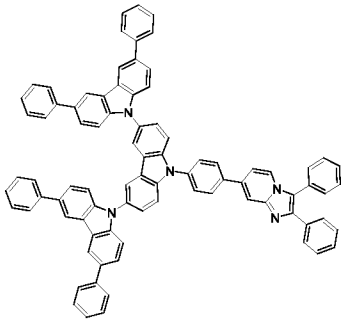
化合物 61 、 化合物 62 、 化合物 63 、

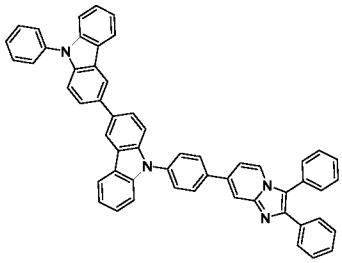
化合物 64 、 化合物 65 、 化合物 66 、

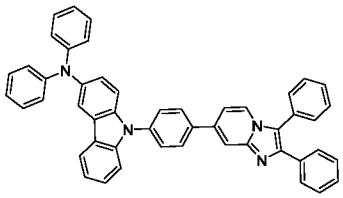
化合物 67 、 化合物 68 、 化合物 69 、



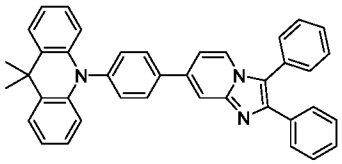
化合物 70 、



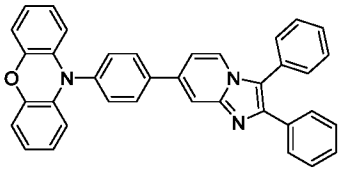
化合物 71 、



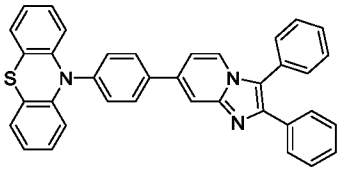
化合物 72 、



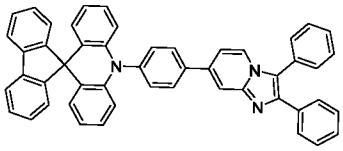
化合物 73 、



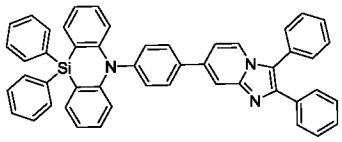
化合物 74 、



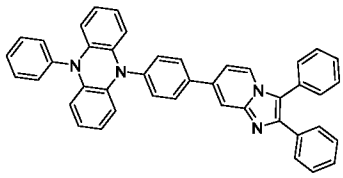
化合物 75 、



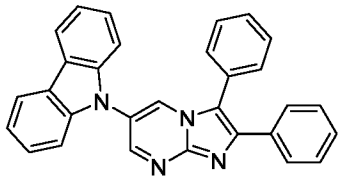
化合物 76 、



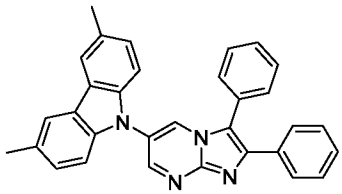
化合物 77 、



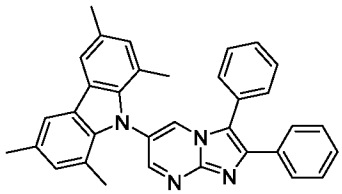
化合物 78 、



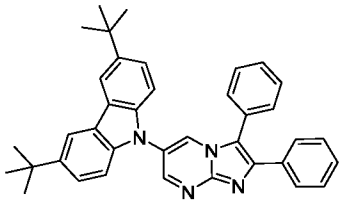
化合物 79 、



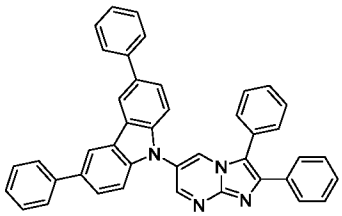
化合物 80 、



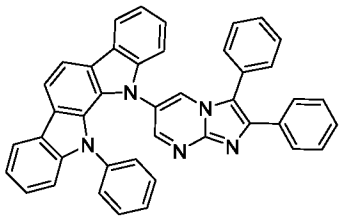
化合物 81 、



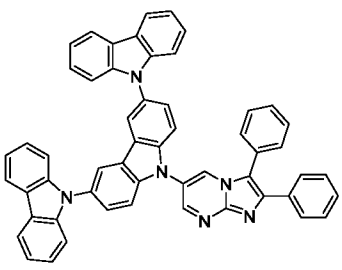
化合物 82 、

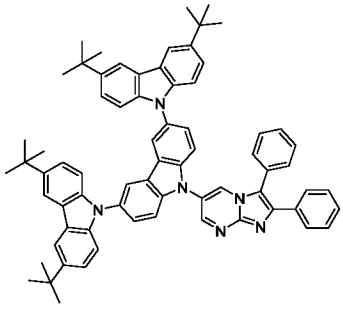


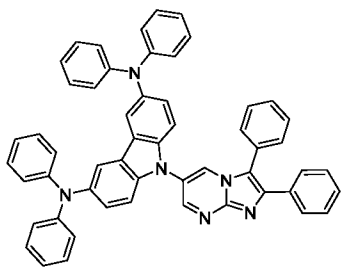
化合物 83 、



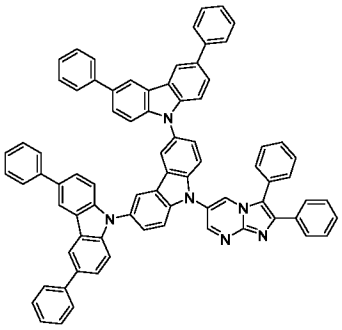
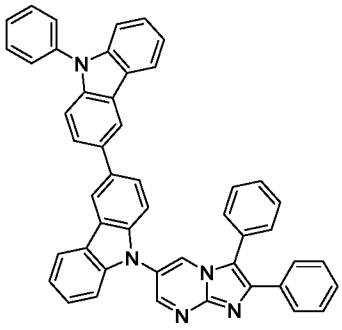
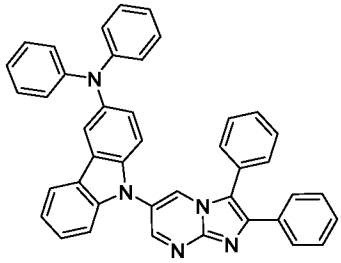
化合物 84 、



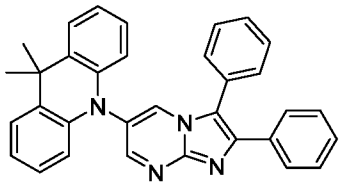
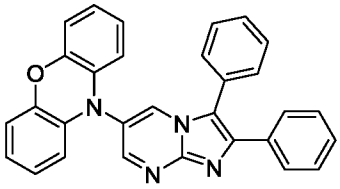
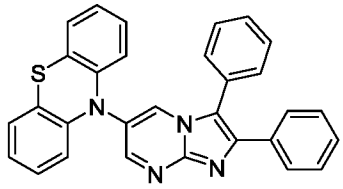




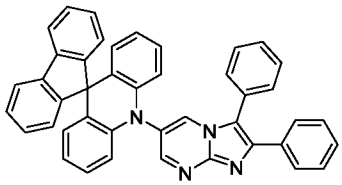
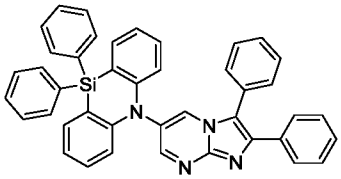
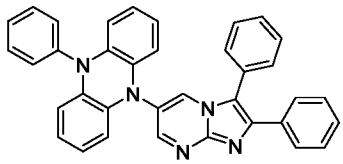
化合物85、化合物86、化合物87、

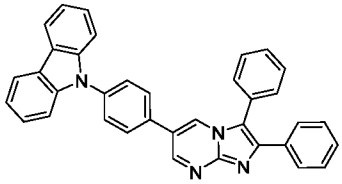
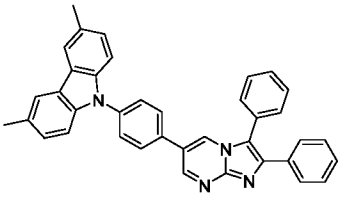
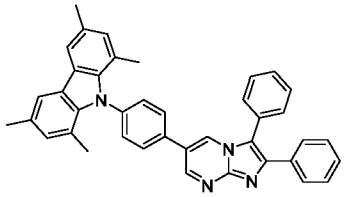
化合物88、化合物89、化合物90、

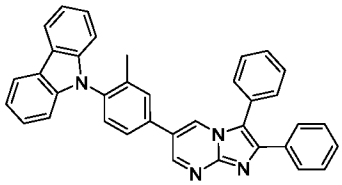
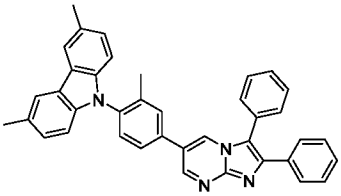
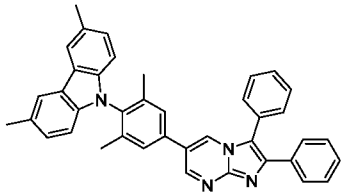
化合物91、化合物92、化合物93、

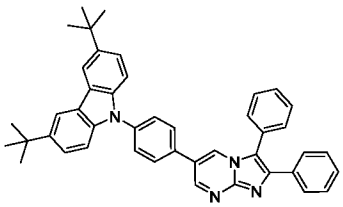
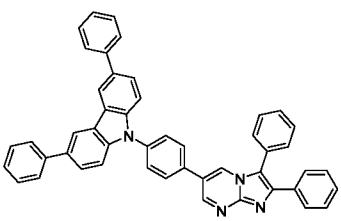
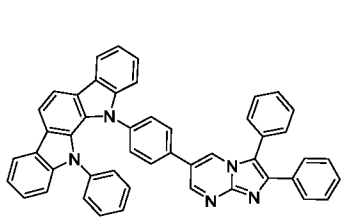
化合物94、化合物95、化合物96、

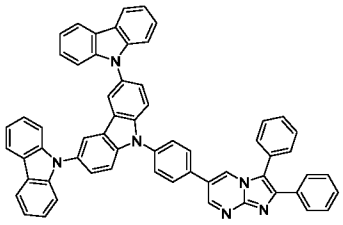
化合物97、化合物98、化合物99、

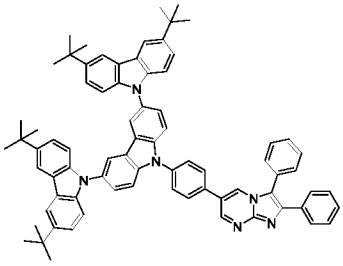
化合物100、化合物101、化合物102、

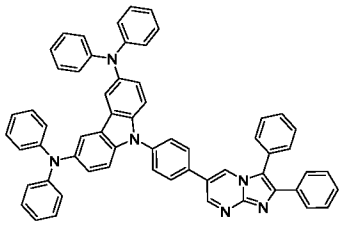
化合物103、化合物104、化合物105、



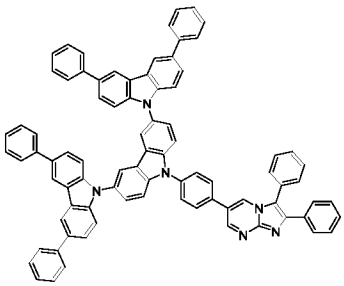
化合物 106 、



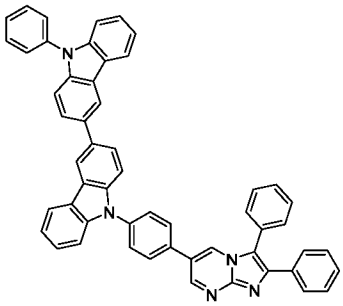
化合物 107 、



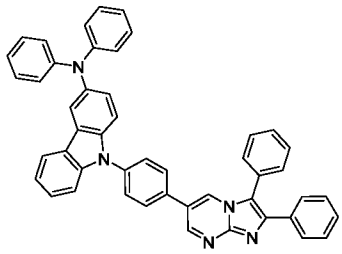
化合物 108 、



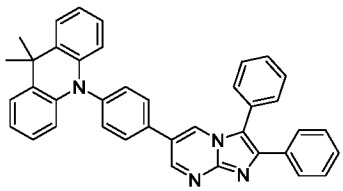
化合物 109 、



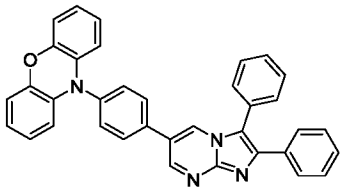
化合物 110 、



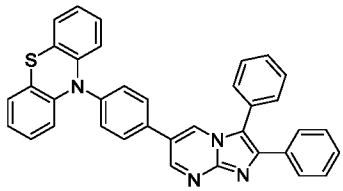
化合物 111 、



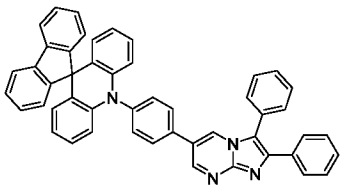
化合物 112 、



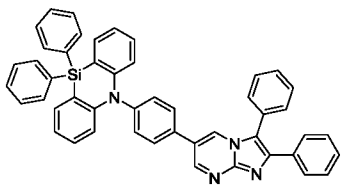
化合物 113 、



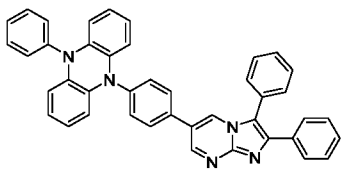
化合物 114 、



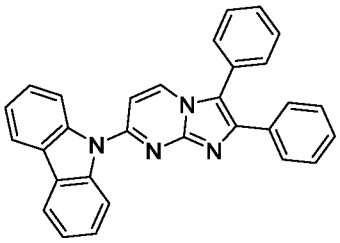
化合物 115 、



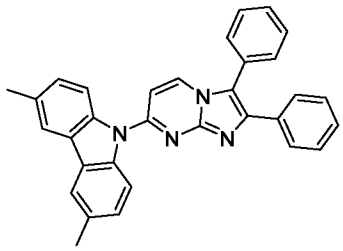
化合物 116 、



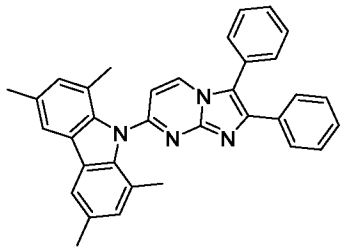
化合物 117 、



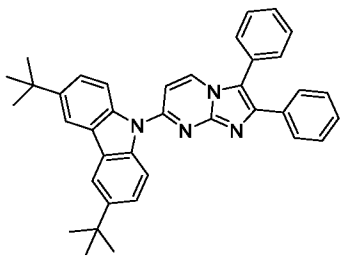
化合物 118 、

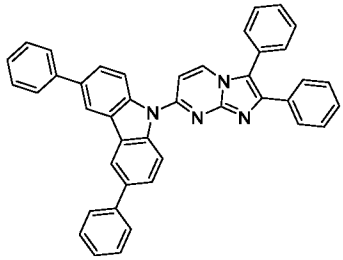


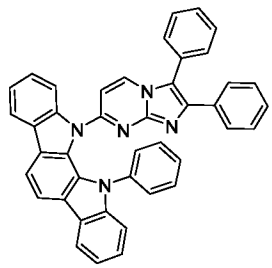
化合物 119 、



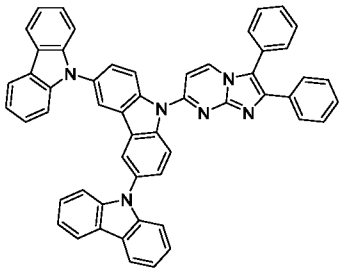
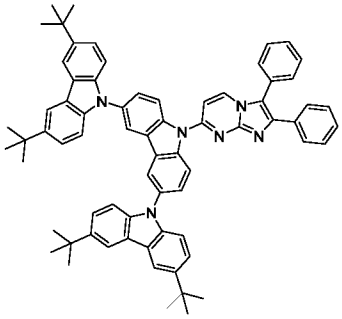
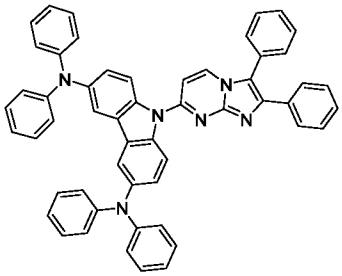
化合物 120 、



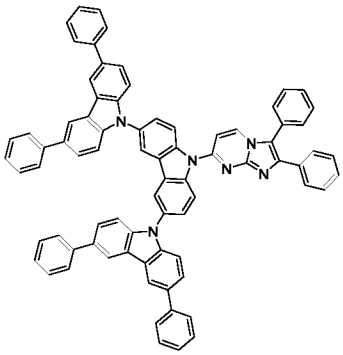
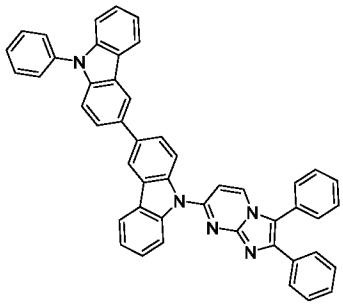
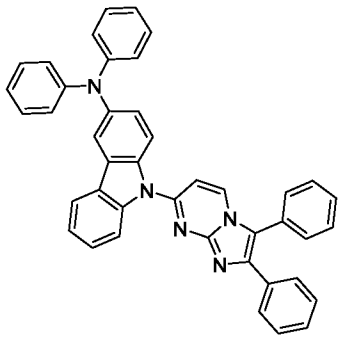




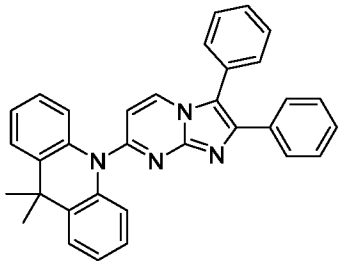
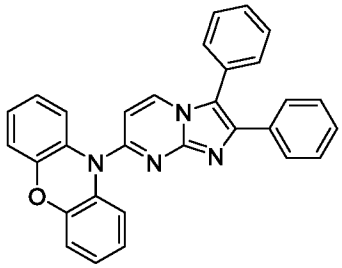
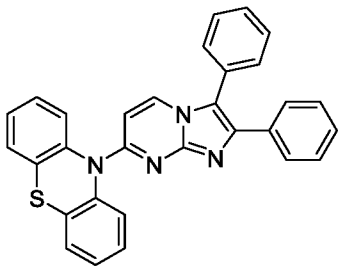
化合物 121 、 化合物 122 、 化合物 123 、

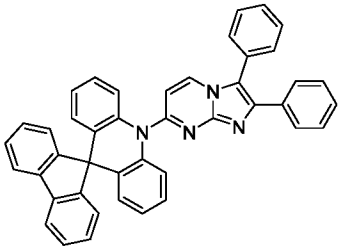
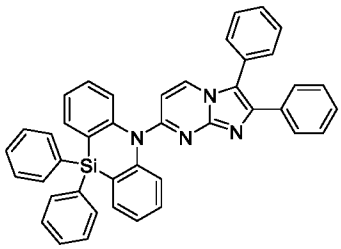
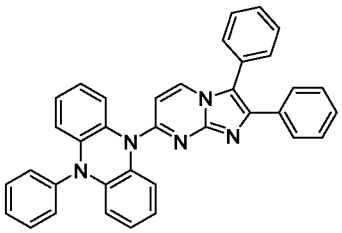
化合物 124 、 化合物 125 、 化合物 126 、

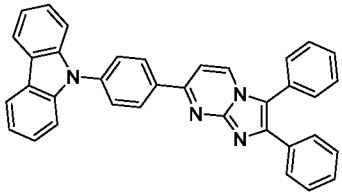
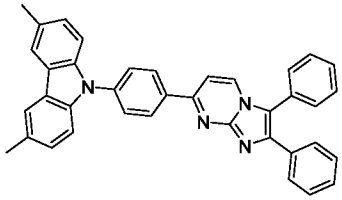
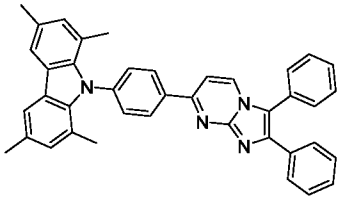
化合物 127 、 化合物 128 、 化合物 129 、

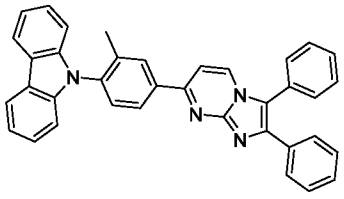
化合物 130 、 化合物 131 、 化合物 132 、

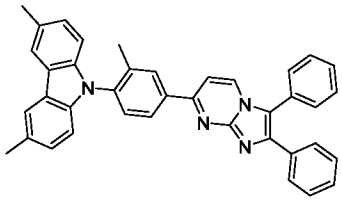
化合物 133 、 化合物 134 、 化合物 135 、

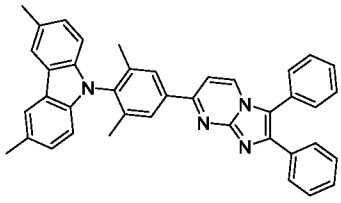
化合物 136 、 化合物 137 、 化合物 138 、



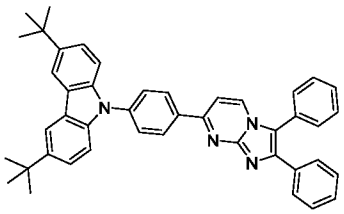
化合物 139、



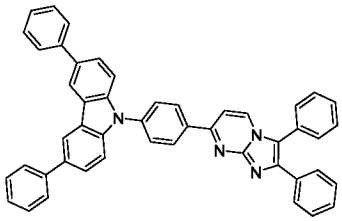
化合物 140、



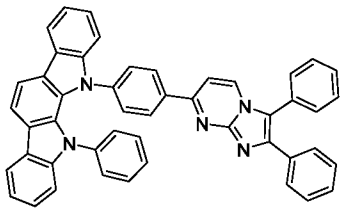
化合物 141、



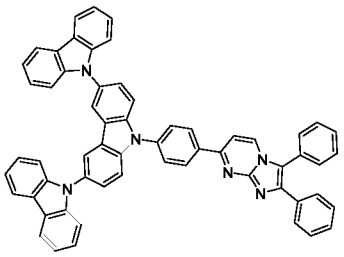
化合物 142、



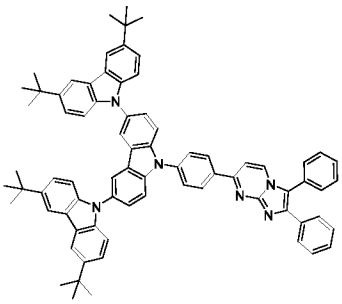
化合物 143、



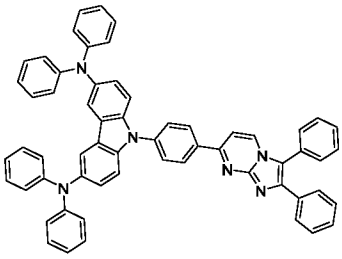
化合物 144、



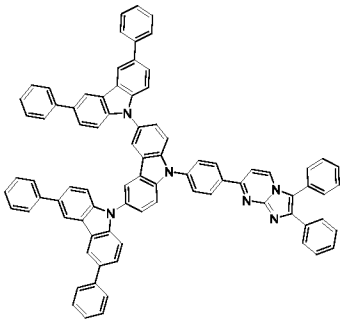
化合物 145、



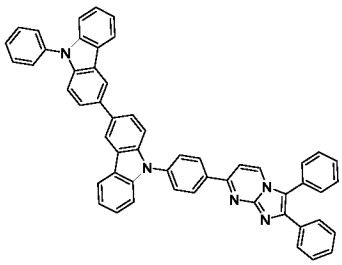
化合物 146、



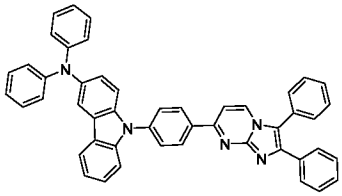
化合物 147、



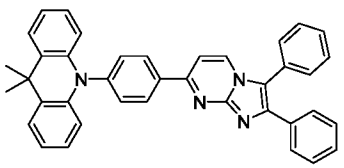
化合物 148、



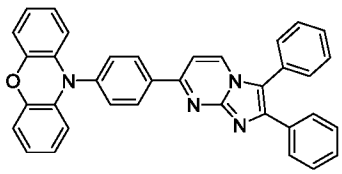
化合物 149、



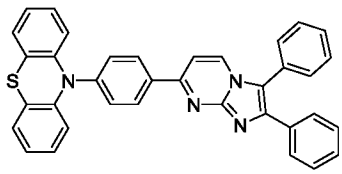
化合物 150、



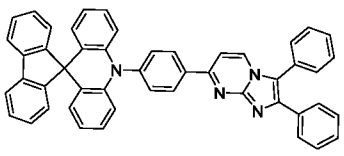
化合物 151、

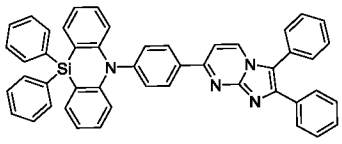


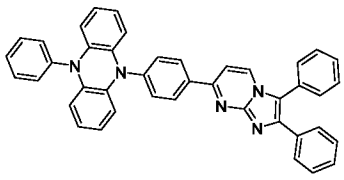
化合物 152、



化合物 153、







化合物154、化合物155、化合物156。

本发明还提供一种有机电致发光器件，包括相对设置的阳极和阴极以及位于所述阳极和阴极之间的有机功能层，所述有机功能层包括数层有机膜层，至少一层有机膜层含有一种或多种如上所述的含氮杂环的有机化合物。

所述数层有机膜层包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层及电子注入层中的至少一层。

所述有机功能层中的有机膜层通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、旋涂法、浸涂法、棒涂法或喷墨打印法制作形成，所述阳极和阴极均通过蒸镀法或溅射法制作形成。

所述数层有机膜层包括发光层；所述发光层含有主体发光材料及如权利要求1所述的含氮杂环的有机化合物。

如上所述的含氮杂环的有机化合物在所述有机膜层中单独使用，或和其他化合物在所述有机膜层中混合使用。

相比于已有材料和技术，本发明具有如下优点和有益效果：

本发明提供的含氮杂环的有机化合物具有良好的热稳定性，高发光效率，且无需使用贵重金属配合物，制造成本低，应用前景广阔；基于本发明含氮杂环的有机化合物的有机电致发光器件具有较高的发光效率。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

图1为本发明实施例中化合物35的最高占有分子轨道示意图；

图2为本发明实施例中化合物35的最低空分子轨道示意图；

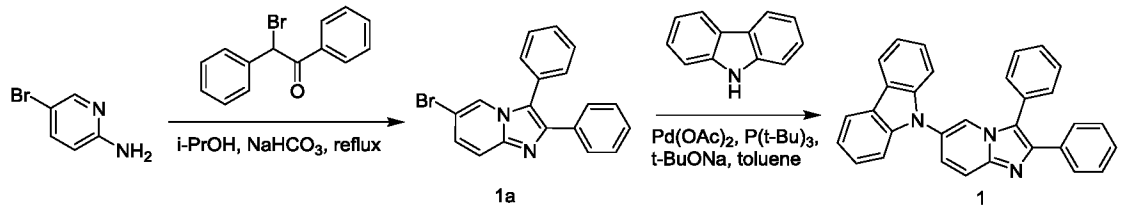
图3为本发明有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

本发明中所用的未注明的一些原料均为市售商品。一些化合物的制备方法将在实施案例中描述。下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述，但本发明的实施方式不限于此。

实施例1：

化合物1的合成路线如下：



化合物 1a 的合成:

将 5-溴-2-氨基吡啶（8.60g，50.0mmol），2-溴-2-苯基乙酰苯（16.5g，60.0mmol），$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 1a（11.8g，34.0mmol），产率 68%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：349.1。

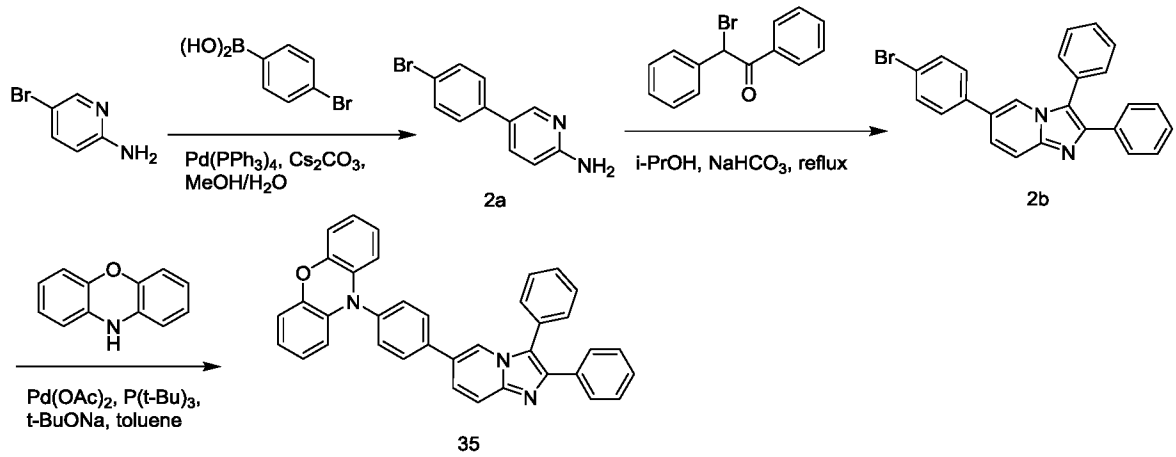
化合物 1 的合成:

将化合物 1a（3.48g，10.0mmol），咔唑（1.84g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 1（3.26g，7.5mmol），产率 75%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：435.2。

化合物 14 的合成方法与化合物 1 类似，只是在第二步反应中将原料咔唑替换成吩噁嗪。

实施例 2:

化合物 35 的合成路线如下:



化合物 2a 的合成:

将 5-溴-2-氨基吡啶（8.60g，50.0mmol），4-溴-苯硼酸（11.0g，55.0mmol），四三苯基膦钯（2.89g，2.5mmol），碳酸铯（10.8g，33.0mmol）溶解于甲醇

/水（200mL，1/1）中，回流并搅拌 12h。加入乙酸乙酯和水。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 2a（7.84g，31.5mmol），产率 63%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：248.7。

化合物 2b 的合成：

将化合物 2a(12.5g,50.0mmol),2-溴-2-苯基乙酰苯(16.5g,60.0mmol),$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 2b（13.8g，32.5mmol），产率 65%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：425.1。

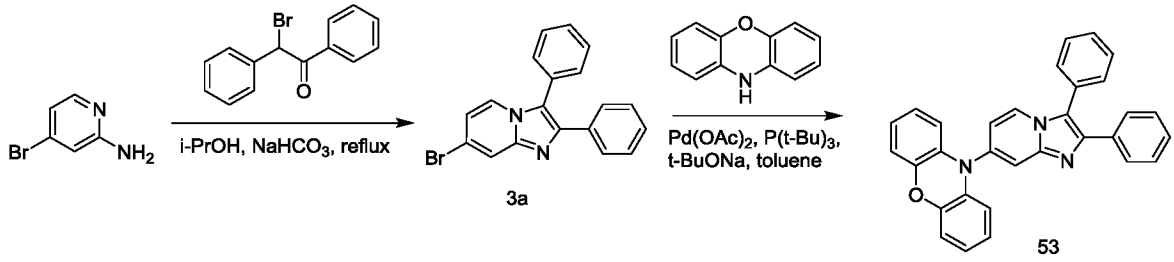
化合物 35 的合成：

将化合物 2b（4.25g，10.0mmol），吩噁嗪（1.84g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 35（3.80g，7.2mmol），产率 72%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：527.3。

化合物 28 的合成方法与化合物 35 类似，只是在第三步反应中将原料吩噁嗪替换成 9,3':6',9''-三咔唑。

实施例 3:

化合物 53 的合成路线如下：



化合物 3a 的合成：

将 4-溴-2-氨基吡啶（8.60g，50.0mmol），2-溴-2-苯基乙酰苯（16.5g，60.0mmol），$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 3a（12.2g，35.0mmol），产率 70%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：349.3。

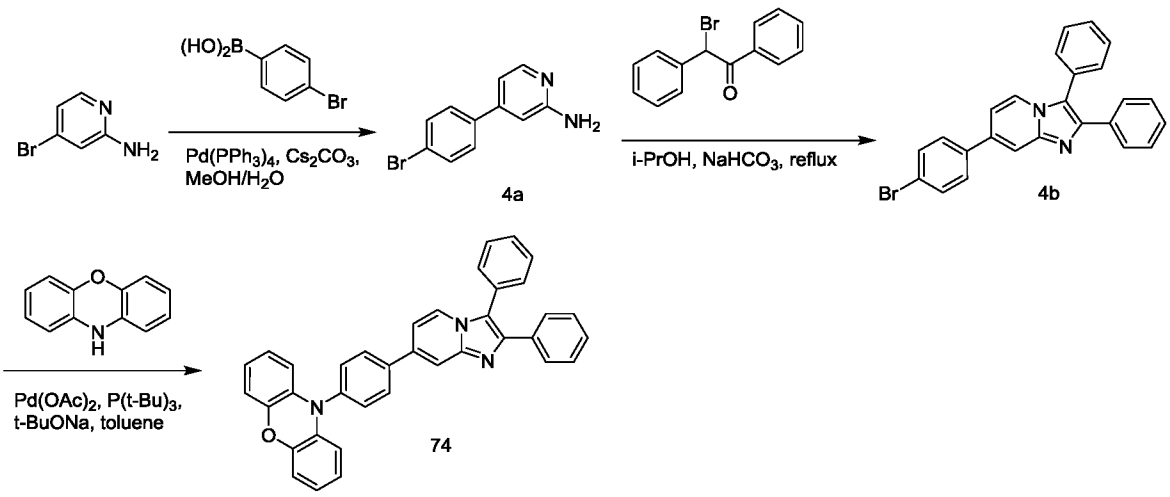
化合物 53 的合成:

将化合物 3a（3.48g，10.0mmol），吩噁嗪（2.01g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 53（3.20g，7.1mmol），产率 71%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：451.2。

化合物 55 的合成方法与化合物 53 类似，只是在第二步反应中将原料吩噁嗪替换成 10H-螺[吖啶-9,9'-芴]。

实施例 4:

化合物 74 的合成路线如下:



化合物 4a 的合成:

将 4-溴-2-氨基吡啶（8.60g，50.0mmol），4-溴-苯硼酸（11.0g，55.0mmol），四三苯基膦钯（2.89g，2.5mmol），碳酸铯（10.8g，33.0mmol）溶解于甲醇/水（200mL，1/1）中，回流并搅拌 12h。加入乙酸乙酯和水。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 4a（8.08g，32.5mmol），产率 65%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：248.5。

化合物 4b 的合成:

将化合物 4a（12.5g，50.0mmol），2-溴-2-苯基乙酰苯（16.5g，60.0mmol），$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过

硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 4b（12.8g，30.0mmol），产率 60%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：425.3。

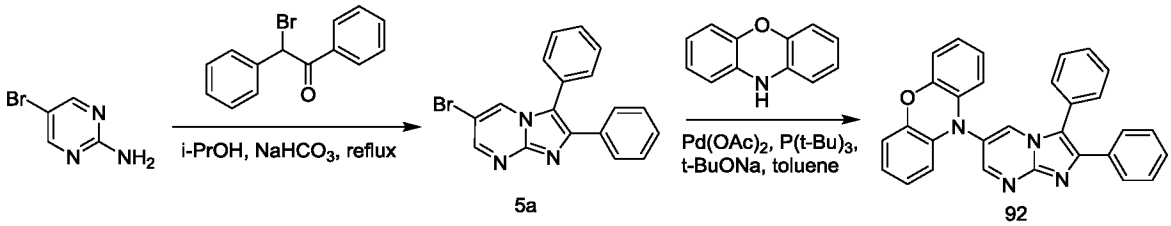
化合物 74 的合成：

将化合物 4b（4.25g，10.0mmol），吩噁嗪（1.84g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 74（3.95g，7.5mmol），产率 75%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：527.3。

化合物 67 的合成方法与化合物 74 类似，只是在第三步反应中将原料吩噁嗪替换成 9,3':6',9''-三咔唑。

实施例 5:

化合物 92 的合成路线如下：



化合物 5a 的合成：

将 5-溴-2-氨基嘧啶（8.70g，50.0mmol），2-溴-2-苯基乙酰苯（16.5g，60.0mmol），$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 5a（13.1g，37.5mmol），产率 75%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：350.1。

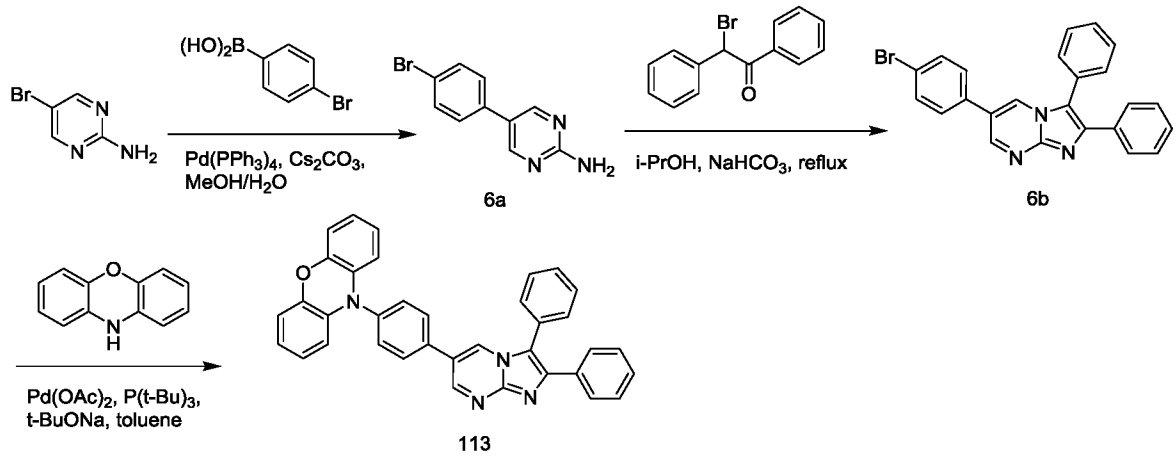
化合物 92 的合成：

将化合物 5a（3.5g，10.0mmol），吩噁嗪（2.01g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 92（3.07g，6.8mmol），产率 68%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：452.2。

化合物 94 的合成方法与化合物 92 类似，只是在第二步反应中将原料吩噁嗪替换成 10H-螺[吖啶-9,9'-芴]。

实施例 6:

化合物 113 的合成路线如下:



化合物 6a 的合成:

将 5-溴-2-氨基嘧啶(8.70g, 50.0mmol), 4-溴-苯硼酸(11.0g, 55.0mmol), 四三苯基膦钯（2.89g，2.5mmol），碳酸铯（10.8g，33.0mmol）溶解于甲醇/水（200mL，1/1）中，回流并搅拌 12h。加入乙酸乙酯和水。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 6a（7.75g，31.0mmol），产率 62%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：249.5。

化合物 6b 的合成:

将化合物 6a(12.5g, 50.0mmol), 2-溴-2-苯基乙酰苯(16.5g, 60.0mmol), $NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 6b（13.8g，32.5mmol），产率 65%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：426.3。

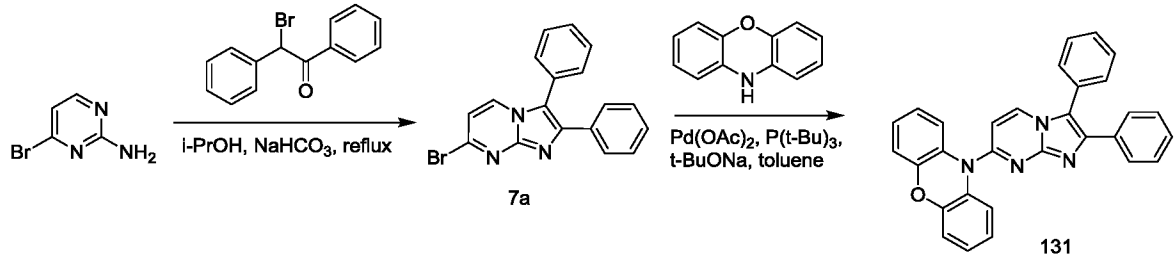
化合物 113 的合成:

将化合物 6b（4.26g，10.0mmol），吩噁嗪（1.84g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 113（3.75g，7.1mmol），产率 71%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：528.3。

化合物 106 的合成方法与化合物 113 类似，只是在第三步反应中将原料吩噁嗪替换成 9,3':6',9''-三咔唑。

实施例 7:

化合物 131 的合成路线如下:



化合物 7a 的合成:

将 4-溴-2-氨基嘧啶（8.70g，50.0mmol），2-溴-2-苯基乙酰苯（16.5g，60.0mmol），$NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 7a（13.3g，38.0mmol），产率 76%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：350.2。

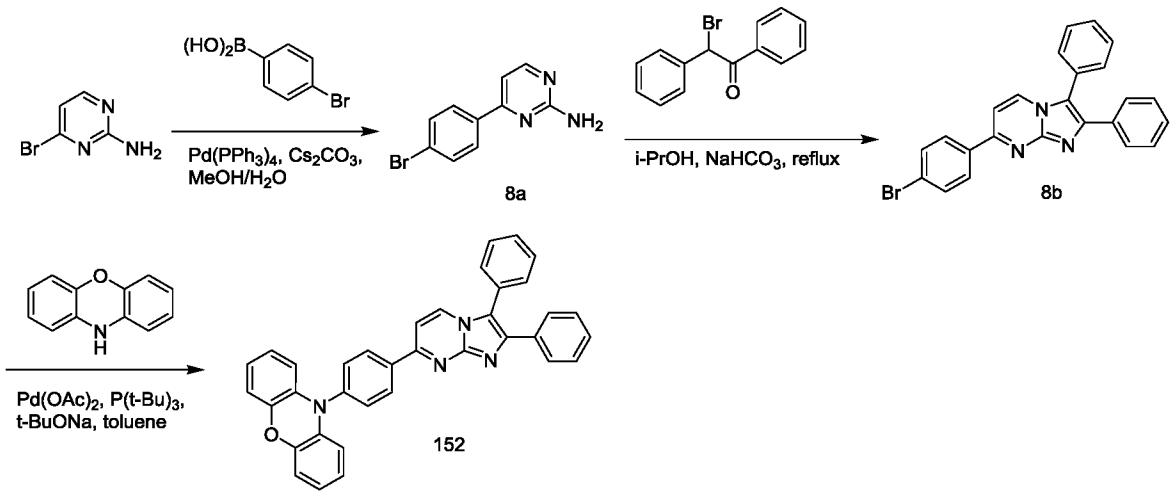
化合物 131 的合成:

将化合物 7a（3.5g，10.0mmol），吩噁嗪（2.01g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 131（3.26g，7.2mmol），产率 72%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：452.1。

化合物 133 的合成方法与化合物 131 类似，只是在第二步反应中将原料吩噁嗪替换成 10H-螺[吖啶-9,9'-芴]。

实施例 8:

化合物 152 的合成路线如下:



化合物 8a 的合成:

将 4-溴-2-氨基嘧啶(8.70g, 50.0mmol), 4-溴-苯硼酸(11.0g, 55.0mmol), 四三苯基膦钯（2.89g，2.5mmol），碳酸铯（10.8g，33.0mmol）溶解于甲醇/水（200mL，1/1）中，回流并搅拌 12h。加入乙酸乙酯和水。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 8a（7.50g，30.0mmol），产率 60%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：249.8。

化合物 8b 的合成:

将化合物 8a(12.5g, 50.0mmol), 2-溴-2-苯基乙酰苯(16.5g, 60.0mmol), $NaHCO_3$（5.04g，60.0mmol）溶解于异丙醇（100mL）中，回流并搅拌 12h。真空旋蒸除去异丙醇，然后向固体残留物中加入二氯甲烷（60mL）和水（30mL）。有机相分离后，用饱和食盐水洗 2 次。真空旋蒸除去溶剂，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 8b（13.2g，31.0mmol），产率 62%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：426.1。

化合物 152 的合成:

将化合物 8b（4.26g，10.0mmol），吩噁嗪（1.84g，11.0mmol），醋酸钯（0.23g，1.0mmol），叔丁醇钠（3.36g，35.0mmol）和三叔丁基膦（0.20g，1.0mmol）溶解于甲苯（60mL）中，在氮气氛围下加热回流 10 小时。真空旋蒸除去溶剂，残留物加入二氯甲烷搅拌、过滤，通过硅胶色谱柱提纯，获得固体化合物 152（3.85g，7.3mmol），产率 73%。通过气质联用分析得到 ESI-MS(m/z)：528.2。

化合物 145 的合成方法与化合物 152 类似，只是在第三步反应中将原料吩噁嗪替换成 9,3':6',9''-三咔唑。

实施例 9-14

使用以上实施例制备的化合物制作有机电致发光器件。

将带有阳极 110 的基板 100，其中阳极 110 为透明导电的氧化铟锡(ITO)，基板 100 为玻璃基板，用蒸馏水、丙酮、异丙醇超声清洗并放入烘箱干燥，通过 UV 处理 20min，然后转移至真空蒸镀腔中。在真空度 $2*10^{-5}$Pa 的条件下，开始蒸镀各层薄膜。首先蒸镀 10nm 厚的 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲（HATCN）形成空穴注入层 120，然后蒸镀 60nm 厚的二苯基萘基二胺（NPB）形成空穴传输层 130，然后蒸镀 10nm 厚的 4,4',4''-三（N-咔唑基）三苯胺（TCTA）形成电子阻挡层 140。在电子阻挡层 140 上，用 94wt%的 CBP 作为主体材料，用 6wt%的本发明含氮杂环的有机化合物作为掺杂材料，同时蒸镀该主体材料和掺杂材料，形成 30nm 厚

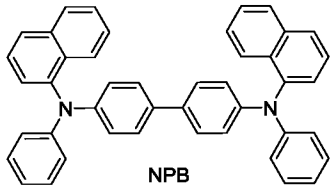
的发光层 150。然后在发光层 150 上蒸镀 40nm 厚的 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯（TPBi）作为电子传输层 160。最后蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 170 和 100nm 的铝（Al）作为器件阴极 180。从而用该方法制得如图 3 所示的有机电致发光器件，具体器件结构如下:

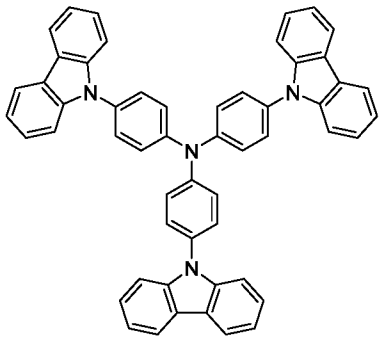
ITO (100nm)/HATCN (10nm)/NPB (60nm)/TCTA (10nm)/CBP: 本发明含氮杂环的有机化合物(94wt%:6wt%, 30nm)/TPBi (40nm)/LiF (1nm)/Al (100 nm)。

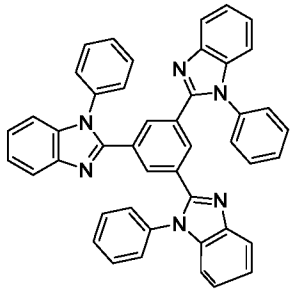
比较例 1-2

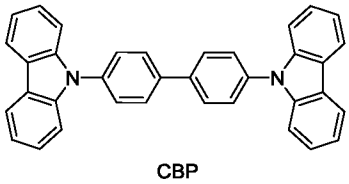
比较例 1-2 制备的有机电致发光器件，除了分别用绿色荧光掺杂物 C-545MT 和绿色磷光掺杂物 Ir(ppy)3 代替本发明含氮杂环的有机化合物作为掺杂材料外，其他跟实施例 9-14 的器件制备方法一样。

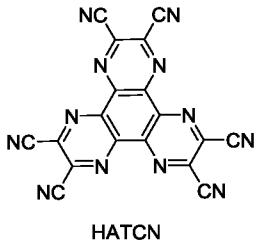
以上实施例及比较例中，所涉及到的部分化合物的结构式如下:

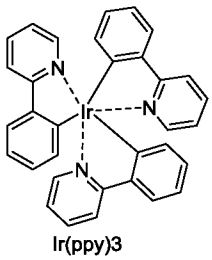


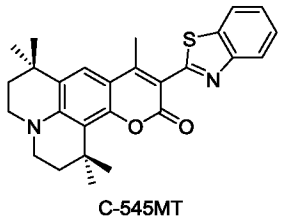












有机电致发光器件的性能评价：用 keithley 2400 数字纳伏表测试有机电致发光器件在不同电压下的电流，然后用电流除以发光面积得到电流密度。用 Photo Research PR655 测试有机电致发光器件在不同电压下的亮度和

辐射能量密度。根据有机电致发光器件在不同电压下的电流密度和亮度，得到有机电致发光器件的电流效率（cd/A）和外量子效率（EQE）。所制备的有机电致发光器件在1000cd/m^2的亮度下的电流效率和外量子效率如表1所示。

表1、实施例及比较例所制备的有机电致发光器件的性能结果

	发光层掺杂材料	电流效率（cd/A）	外量子效率（%）	颜色
实施例9	化合物14	34.5	12.5	绿色
实施例10	化合物35	45.2	14.5	绿色
实施例11	化合物53	43.0	13.8	绿色
实施例12	化合物74	56.6	17.5	绿色
实施例13	化合物106	51.5	15.5	绿色
实施例14	化合物145	52.4	16.0	绿色
比较例1	C-545MT	7.8	3.5	绿色
比较例2	Ir(ppy)3	55.0	15.4	绿色

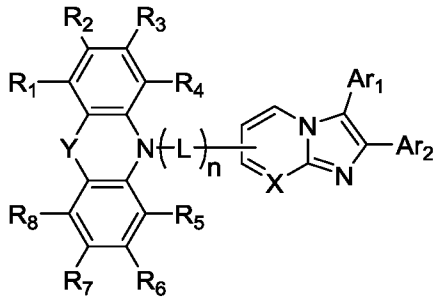
从表1中可以看出，本发明的含氮杂环的有机化合物作为新型有机发光材料用于有机电致发光器件，可以实现高的发光效率，是具有优良性能的TADF发光材料。

综上所述，包含本发明含氮杂环的有机化合物的有机电致发光器件具有优良的发光性能。

上述实施例为本发明的较佳实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变，修饰，替代，组合，简化均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种含氮杂环的有机化合物，具有如下式（I）所示的化学结构:



式（I）;

其中，

X 为 N 或 CH;

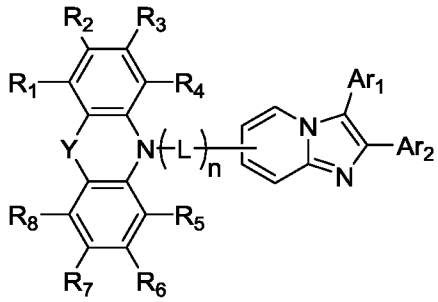
Y 为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种;

L、Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_6-C_{30} 的芳基、C_3-C_{30} 的杂芳基、C_6-C_{30} 取代的芳基及 C_3-C_{30} 取代的杂芳基中的一种;

n 取值 0-3 中的整数;

R_1-R_8 分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种。

2、如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物，具有如下式（II）所示的化学结构:



式（II）;

其中，

Y 为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种;

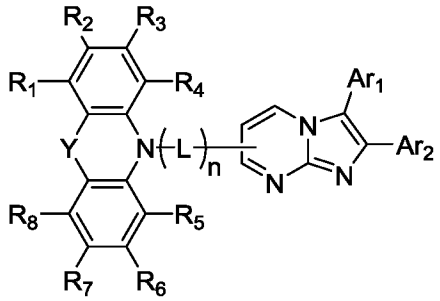
L、Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_6-C_{30} 的芳基、C_3-C_{30} 的杂芳基、C_6-C_{30}

取代的芳基及 C_3-C_{30} 取代的杂芳基中的一种;

n 取值 0-3 中的整数;

R_1-R_8 分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种。

3、如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物，具有如下式（III）所示的化学结构:



式（III）;

其中，

Y 为单键、O、S、亚氨基、亚甲基、亚甲硅烷基、取代的亚氨基、取代的亚甲基或取代的亚甲硅烷基，所述取代的亚氨基、取代的亚甲基及取代的亚甲硅烷基中的取代基分别独立地选自氢、氘、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种;

L、Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_6-C_{30} 的芳基、C_3-C_{30} 的杂芳基、C_6-C_{30} 取代的芳基及 C_3-C_{30} 取代的杂芳基中的一种;

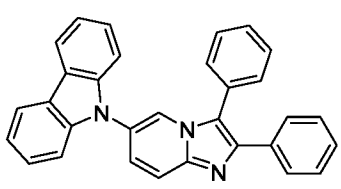
n 取值 0-3 中的整数;

R_1-R_8 分别独立地选自氢、氘、卤素、C_1-C_{30} 的烷基、C_1-C_{30} 含杂原子取代的烷基、C_6-C_{30} 的芳基及 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种。

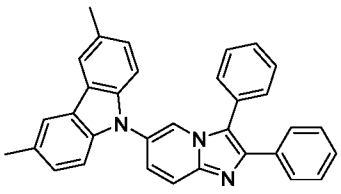
4、如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物，其中，所述 C_6-C_{30} 的芳基为苯基、萘基或联苯基。

5、如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物，其中，所述 C_3-C_{30} 的杂芳基为吡啶基、嘧啶基、咪唑基、噁唑基、三嗪基、咔唑基或二苯胺基。

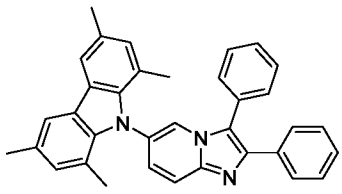
6、如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物，选自化合物 1-156，所述化合物 1-156 的结构式分别如下所示:



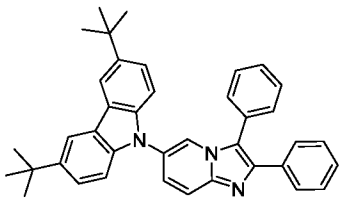
化合物 1 、



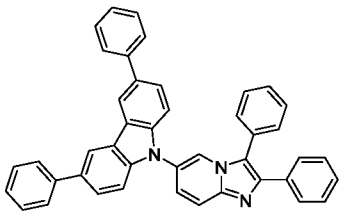
化合物 2 、



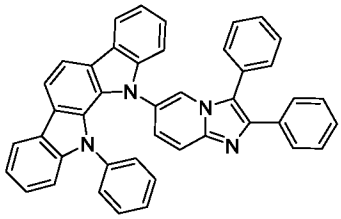
化合物 3 、



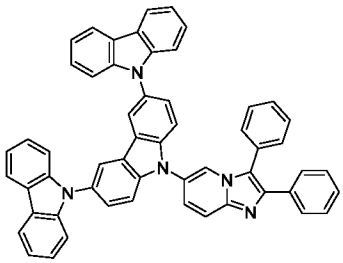
化合物4、



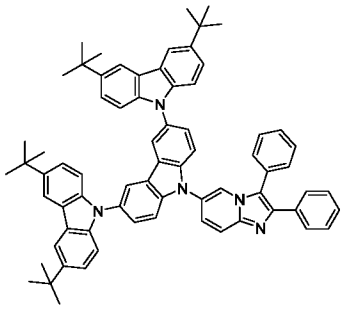
化合物5、



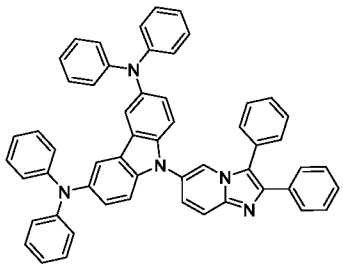
化合物6、



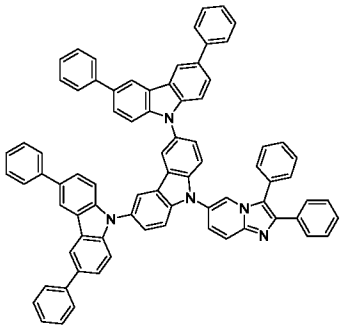
化合物7、



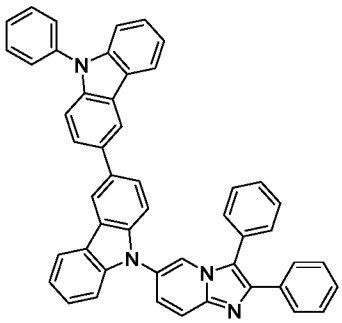
化合物8、



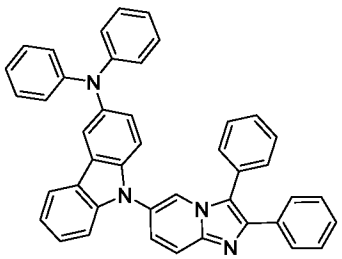
化合物9、



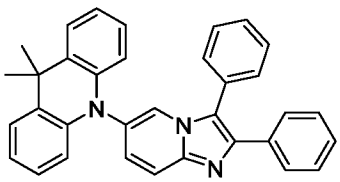
化合物10、



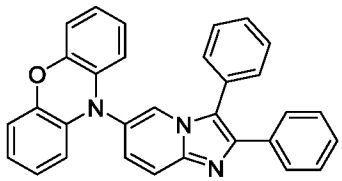
化合物11、



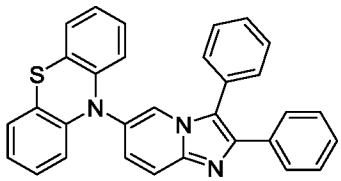
化合物12、



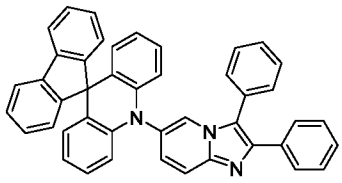
化合物13、



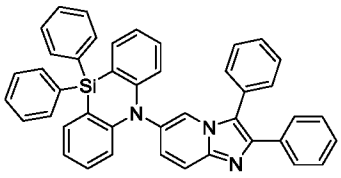
化合物14、



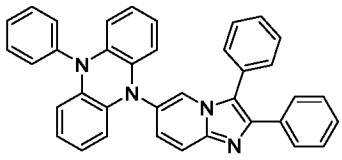
化合物15、



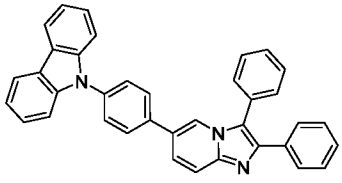
化合物16、

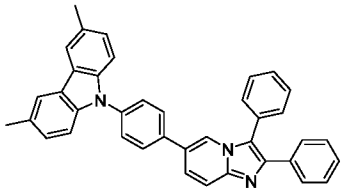


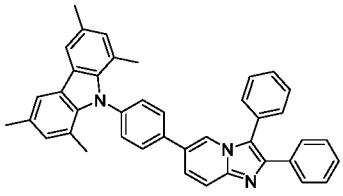
化合物17、



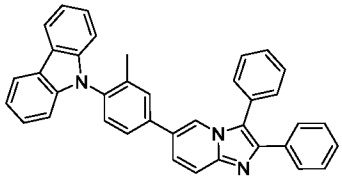
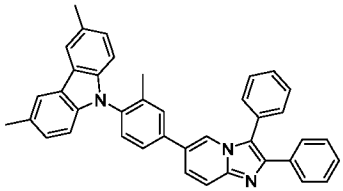
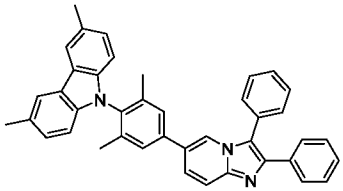
化合物18、



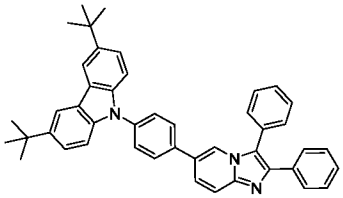
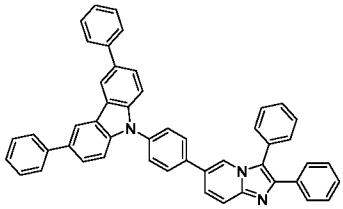
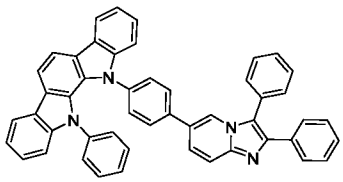




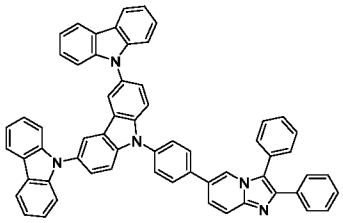
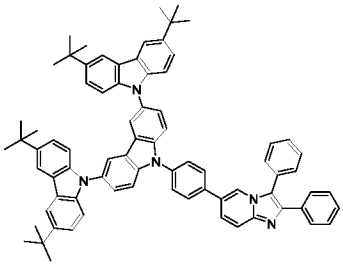
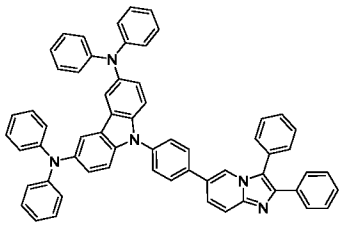
化合物 19 、 化合物 20 、 化合物 21 、

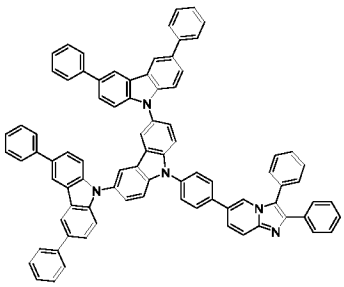
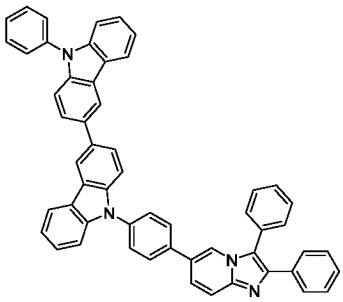
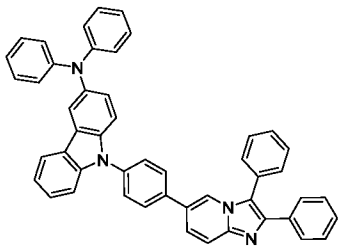
化合物 22 、 化合物 23 、 化合物 24 、

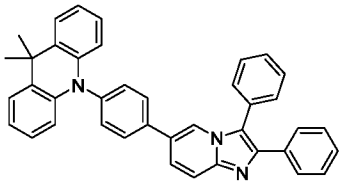
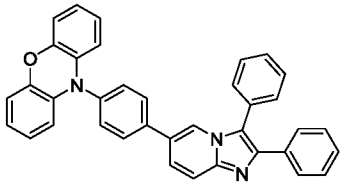
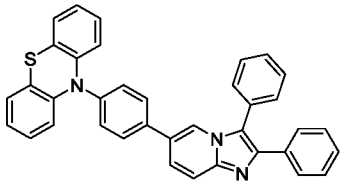
化合物 25 、 化合物 26 、 化合物 27 、

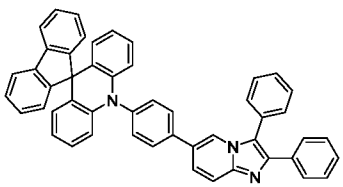
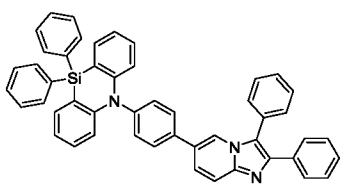
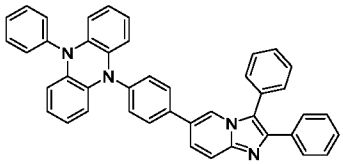
化合物 28 、 化合物 29 、 化合物 30 、

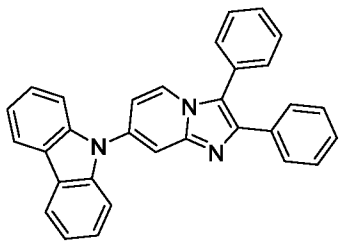
化合物 31 、 化合物 32 、 化合物 33 、

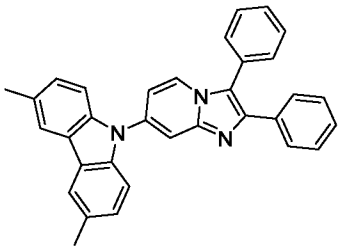
化合物 34 、 化合物 35 、 化合物 36 、

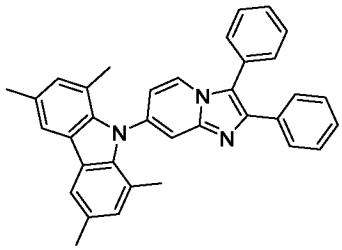
化合物 37 、 化合物 38 、 化合物 39 、



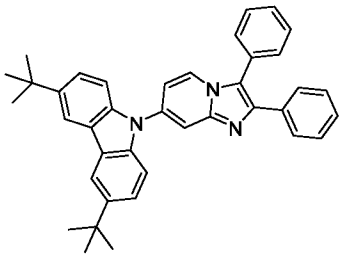
化合物 40 、



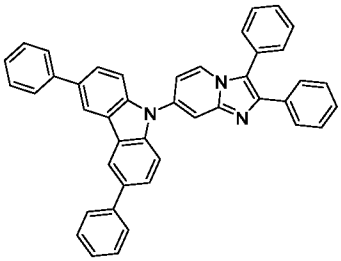
化合物 41 、



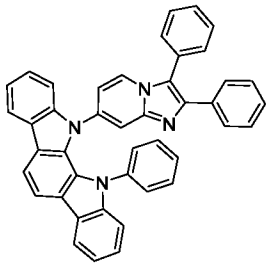
化合物 42 、



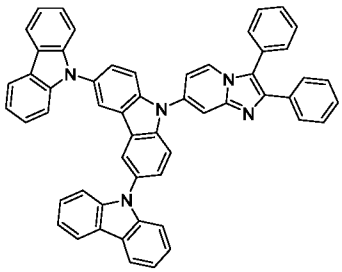
化合物 43 、



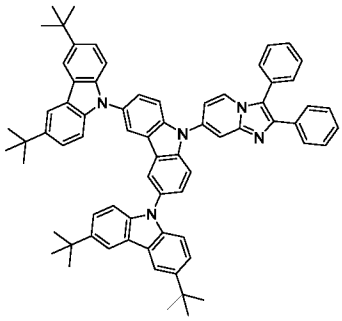
化合物 44 、



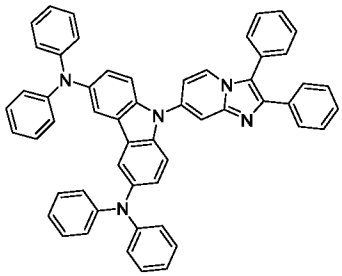
化合物 45 、



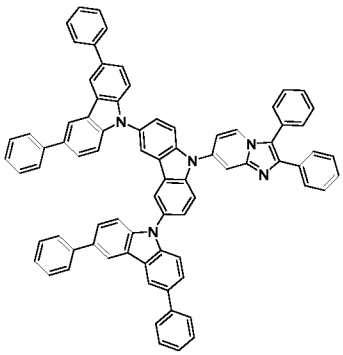
化合物 46 、



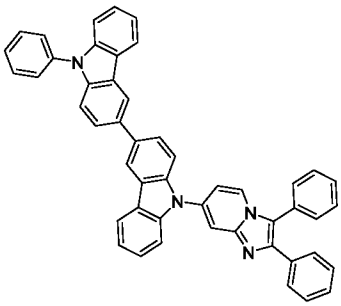
化合物 47 、



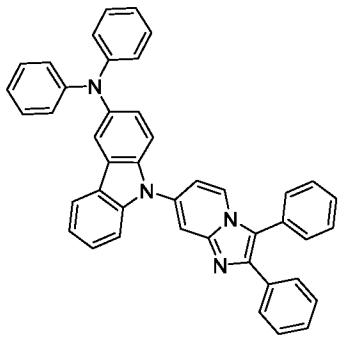
化合物 48 、



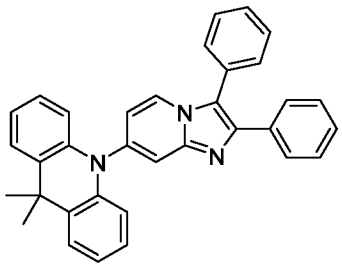
化合物 49 、



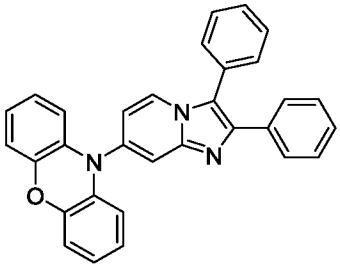
化合物 50 、



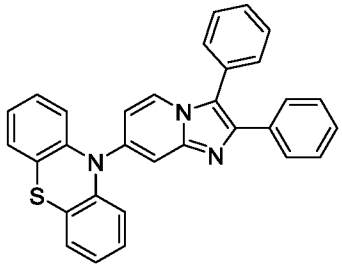
化合物 51 、



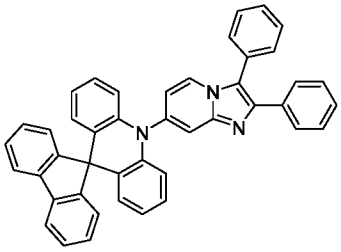
化合物 52 、



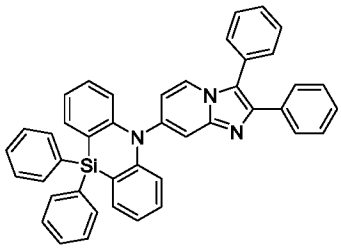
化合物 53 、



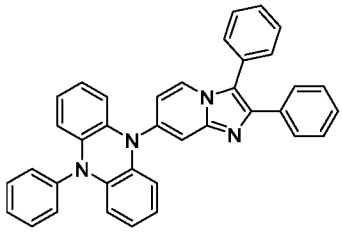
化合物 54 、



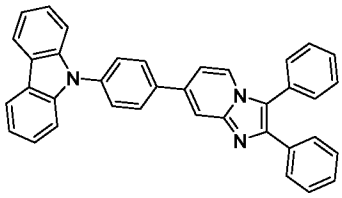
化合物 55、



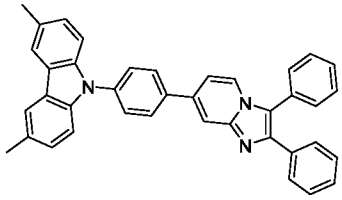
化合物 56、



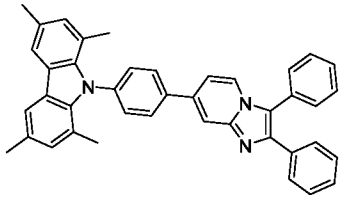
化合物 57、



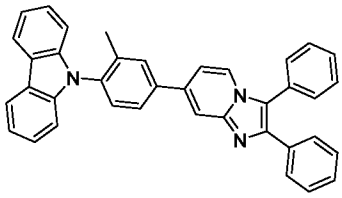
化合物 58、



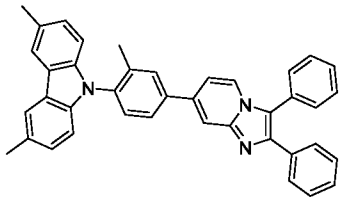
化合物 59、



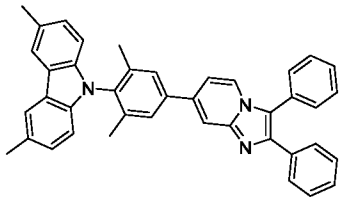
化合物 60、



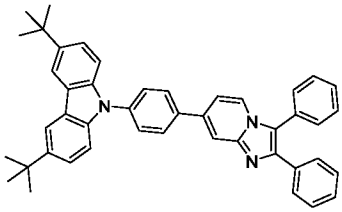
化合物 61、



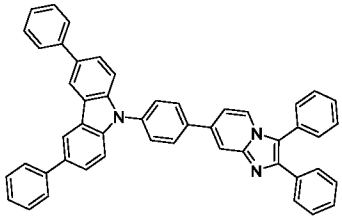
化合物 62、



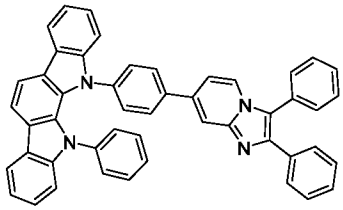
化合物 63、



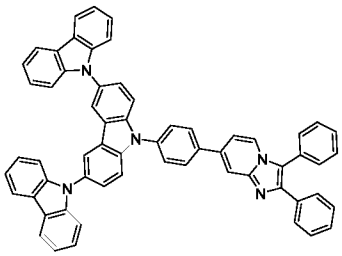
化合物 64、



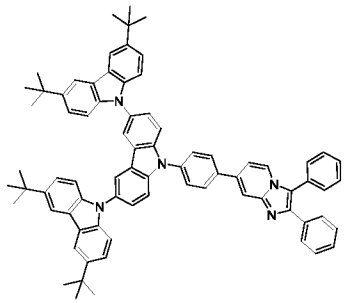
化合物 65、



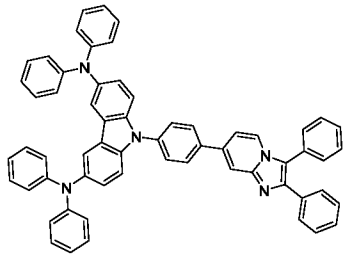
化合物 66、



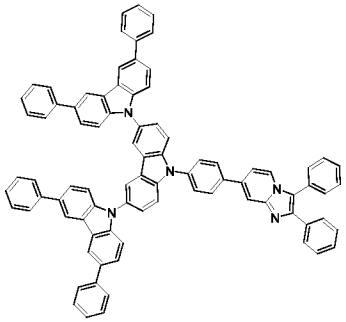
化合物 67、



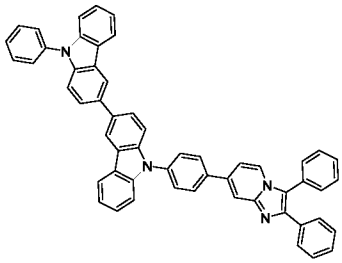
化合物 68、



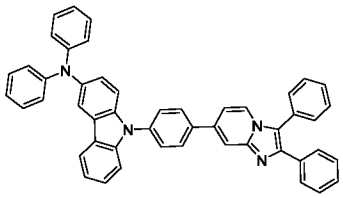
化合物 69、



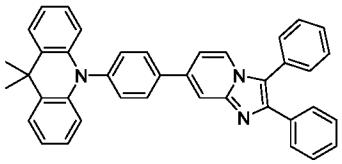
化合物 70 、



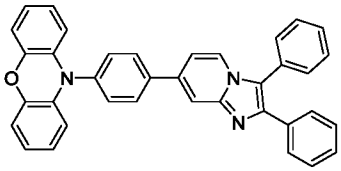
化合物 71 、



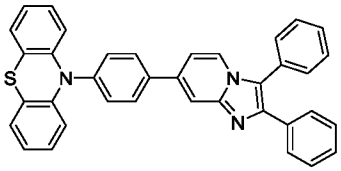
化合物 72 、



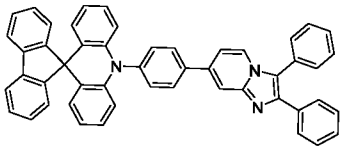
化合物 73 、



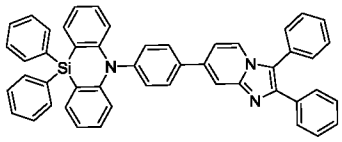
化合物 74 、



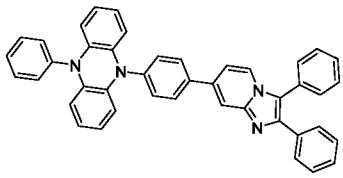
化合物 75 、



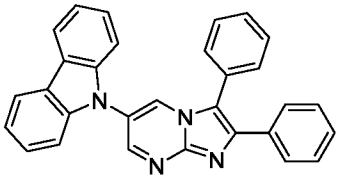
化合物 76 、



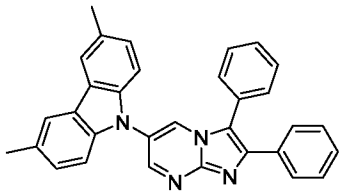
化合物 77 、



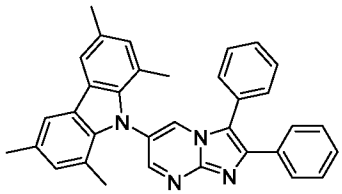
化合物 78 、



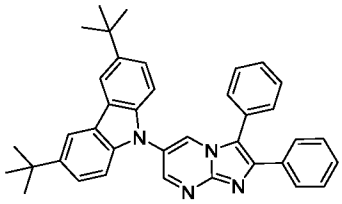
化合物 79 、



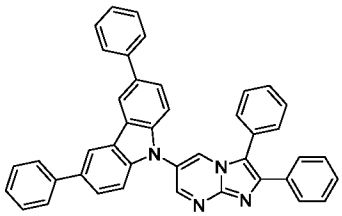
化合物 80 、



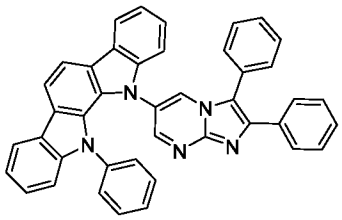
化合物 81 、



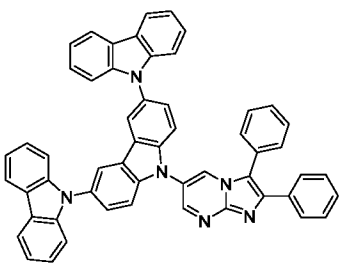
化合物 82 、

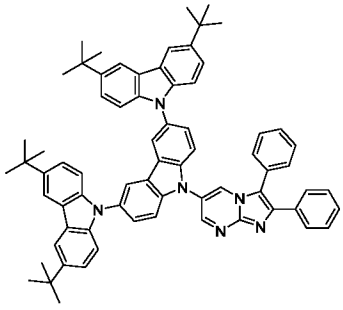


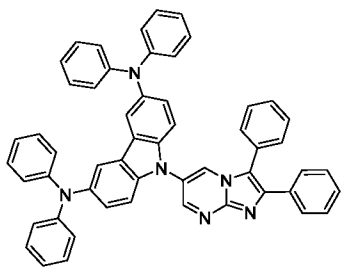
化合物 83 、



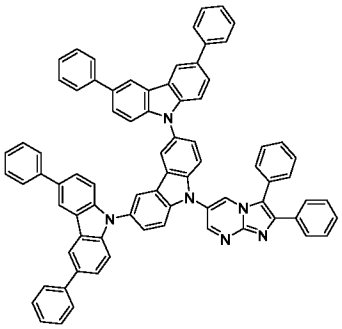
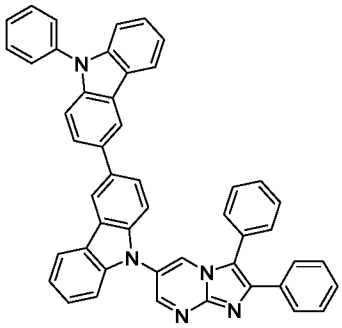
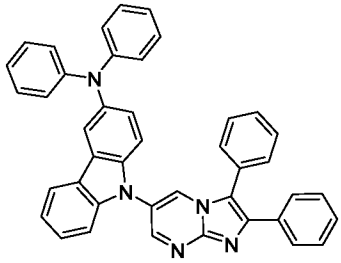
化合物 84 、



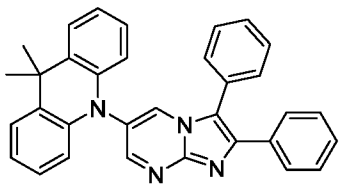
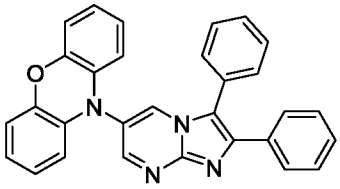
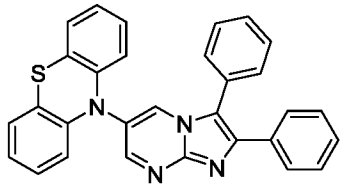




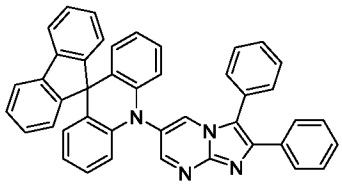
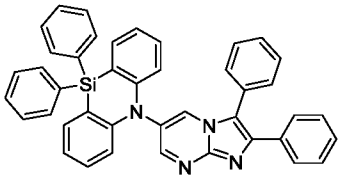
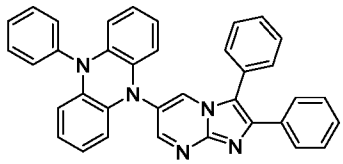
化合物85、化合物86、化合物87、

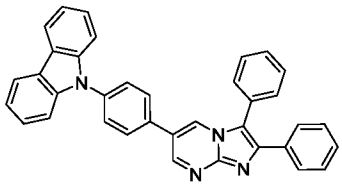
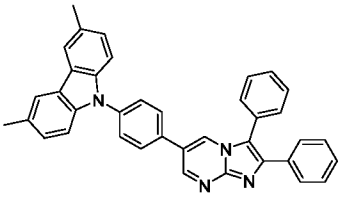
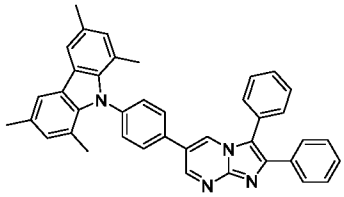
化合物88、化合物89、化合物90、

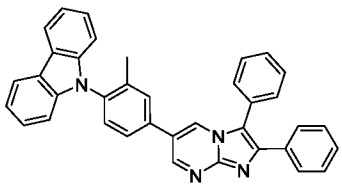
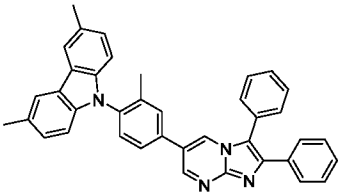
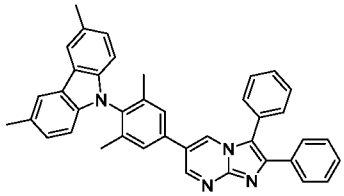
化合物91、化合物92、化合物93、

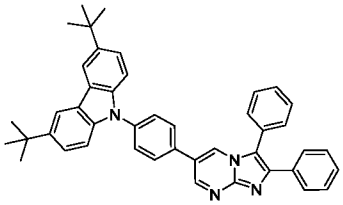
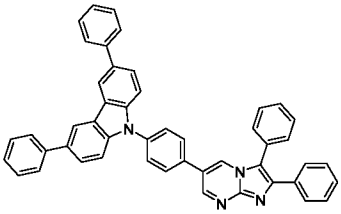
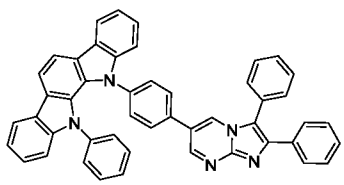
化合物94、化合物95、化合物96、

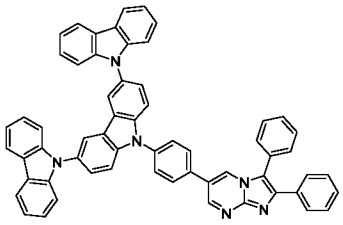
化合物97、化合物98、化合物99、

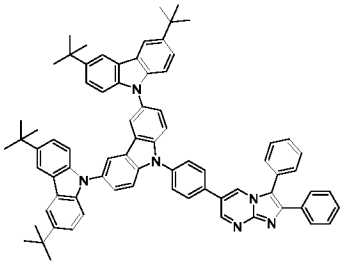
化合物100、化合物101、化合物102、

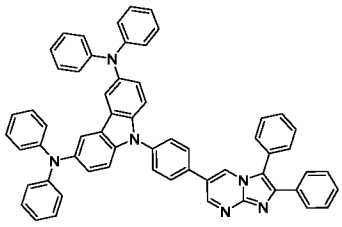
化合物103、化合物104、化合物105、



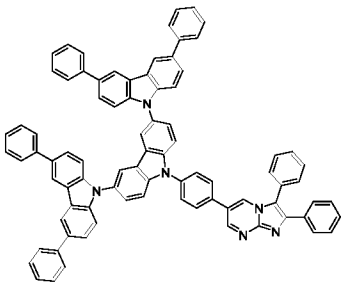
化合物 106 、



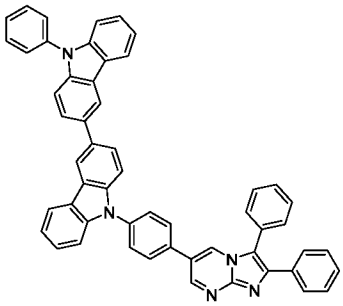
化合物 107 、



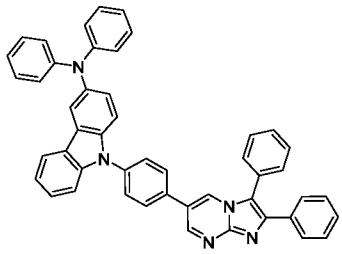
化合物 108 、



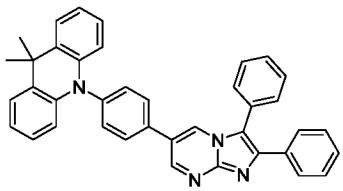
化合物 109 、



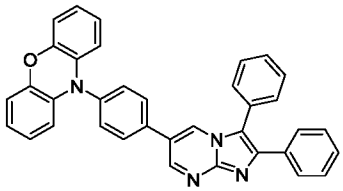
化合物 110 、



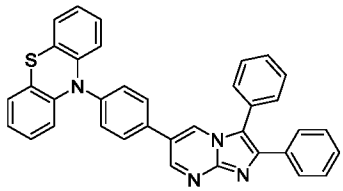
化合物 111 、



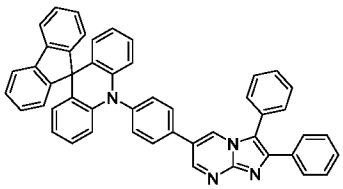
化合物 112 、



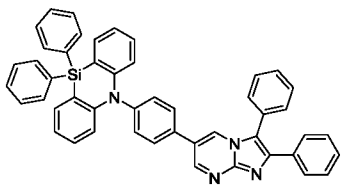
化合物 113 、



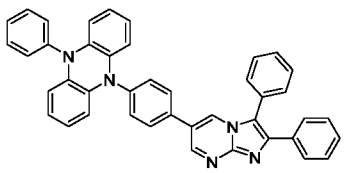
化合物 114 、



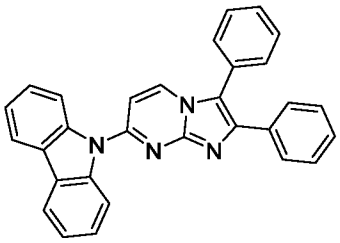
化合物 115 、



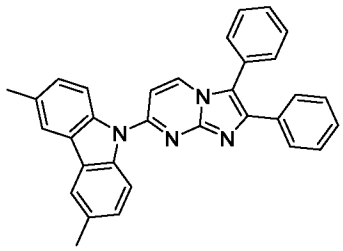
化合物 116 、



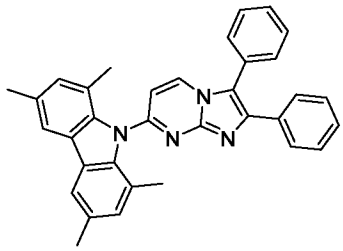
化合物 117 、



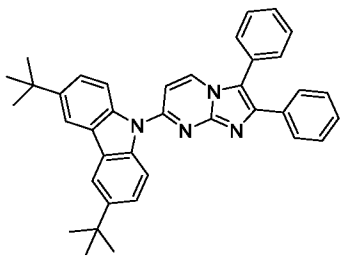
化合物 118 、

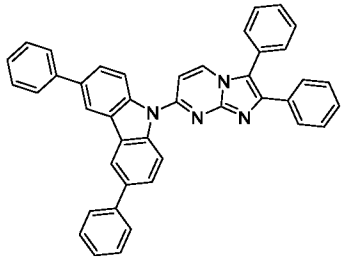


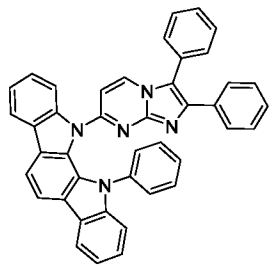
化合物 119 、



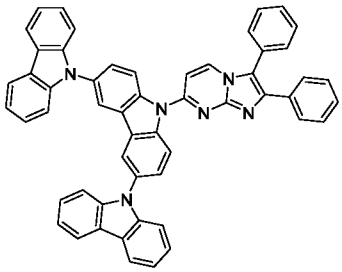
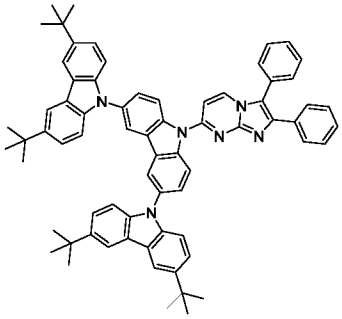
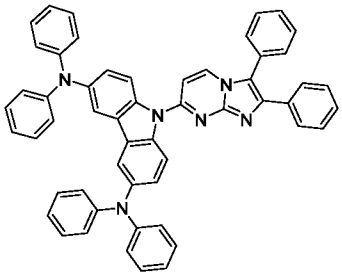
化合物 120 、



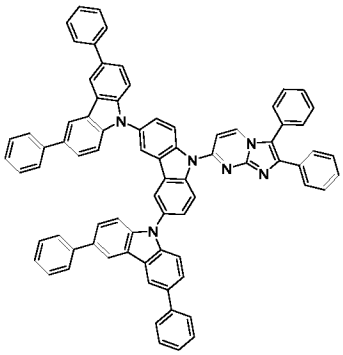
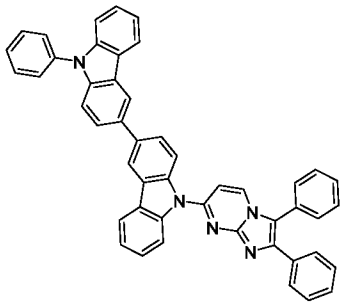
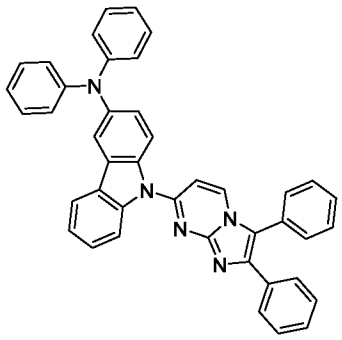




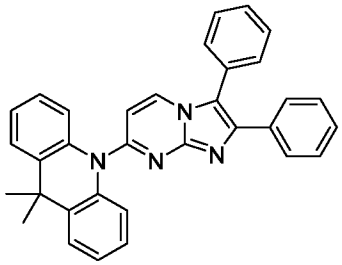
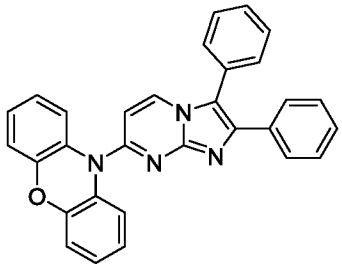
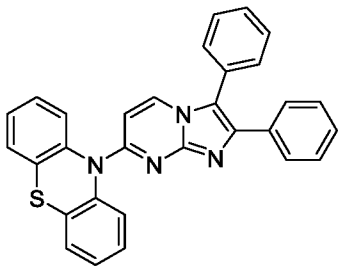
化合物 121 、 化合物 122 、 化合物 123 、

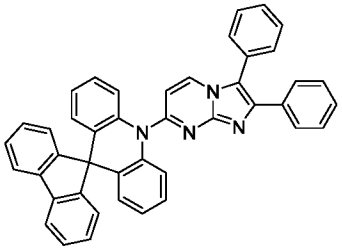
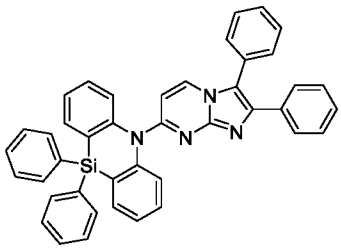
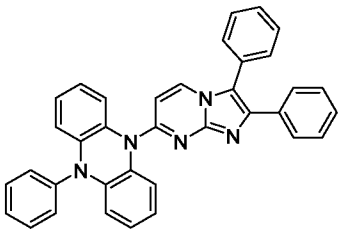
化合物 124 、 化合物 125 、 化合物 126 、

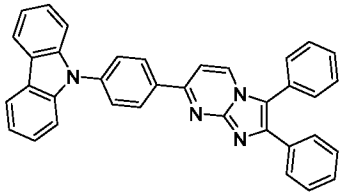
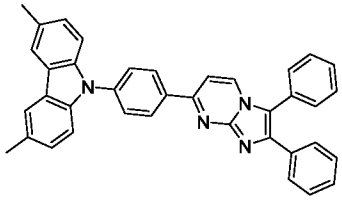
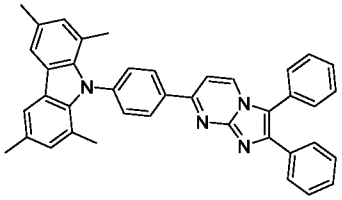
化合物 127 、 化合物 128 、 化合物 129 、

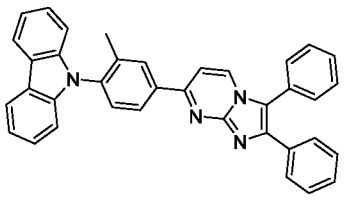
化合物 130 、 化合物 131 、 化合物 132 、

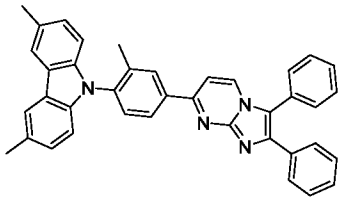
化合物 133 、 化合物 134 、 化合物 135 、

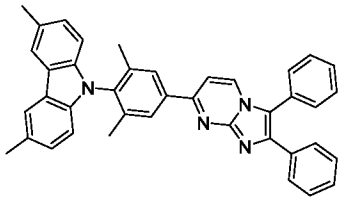
化合物 136 、 化合物 137 、 化合物 138 、



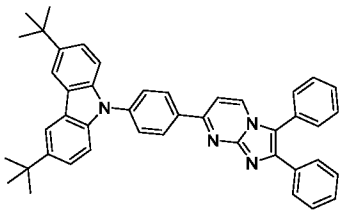
化合物 139 、



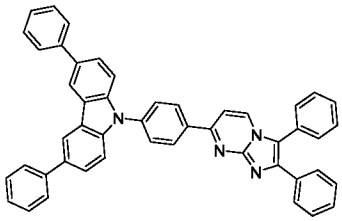
化合物 140 、



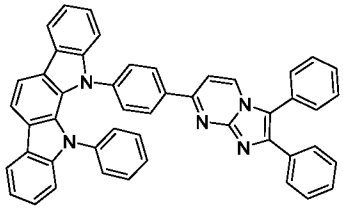
化合物 141 、



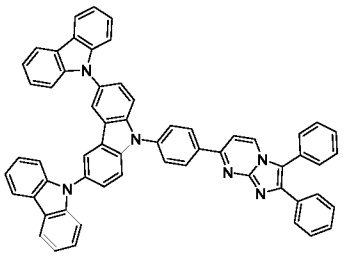
化合物 142 、



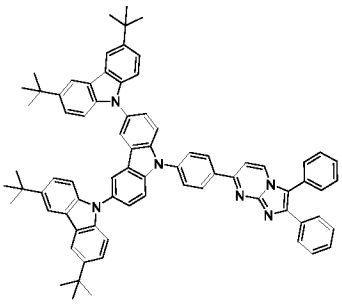
化合物 143 、



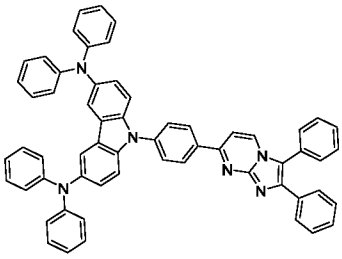
化合物 144 、



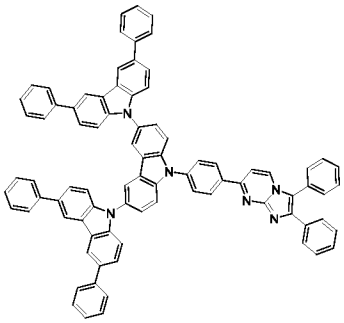
化合物 145 、



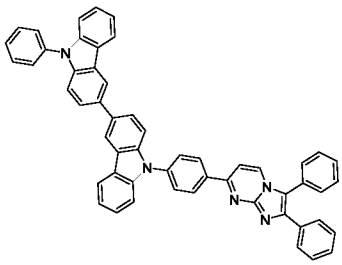
化合物 146 、



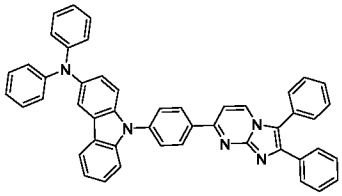
化合物 147 、



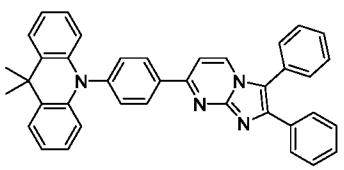
化合物 148 、



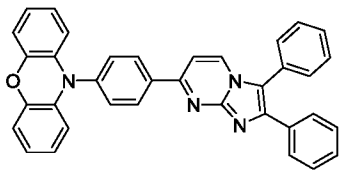
化合物 149 、



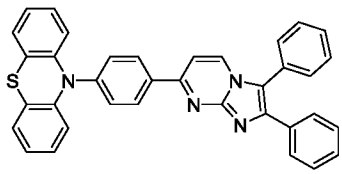
化合物 150 、



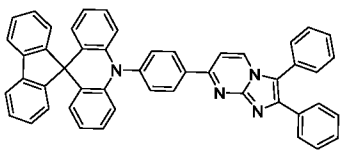
化合物 151 、

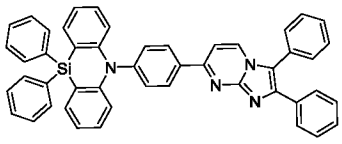


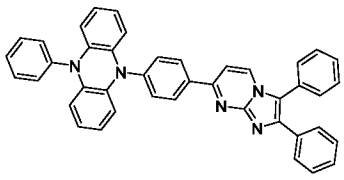
化合物 152 、



化合物 153 、







化合物154 、 化合物155 、 化合物156 。

7、一种有机电致发光器件，包括相对设置的阳极和阴极以及位于所述阳极和阴极之间的有机功能层，所述有机功能层包括数层有机膜层，其中，至少一层有机膜层含有一种或多种如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物。

8、如权利要求 7 所述的有机电致发光器件，其中，所述数层有机膜层包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层及电子注入层中的至少一层。

9、如权利要求 7 所述的有机电致发光器件，其中，所述有机功能层中的有机膜层通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、旋涂法、浸涂法、棒涂法或喷墨打印法制作形成，所述阳极和阴极均通过蒸镀法或溅射法制作形成。

10、如权利要求 8 所述的有机电致发光器件，其中，所述数层有机膜层包括发光层；所述发光层含有主体发光材料及如权利要求 1 所述的含氮杂环的有机化合物。

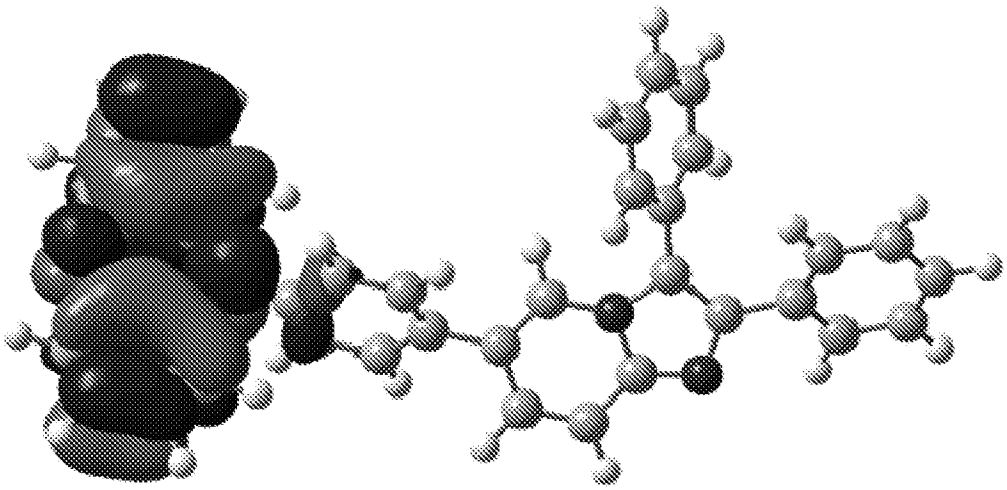


图1

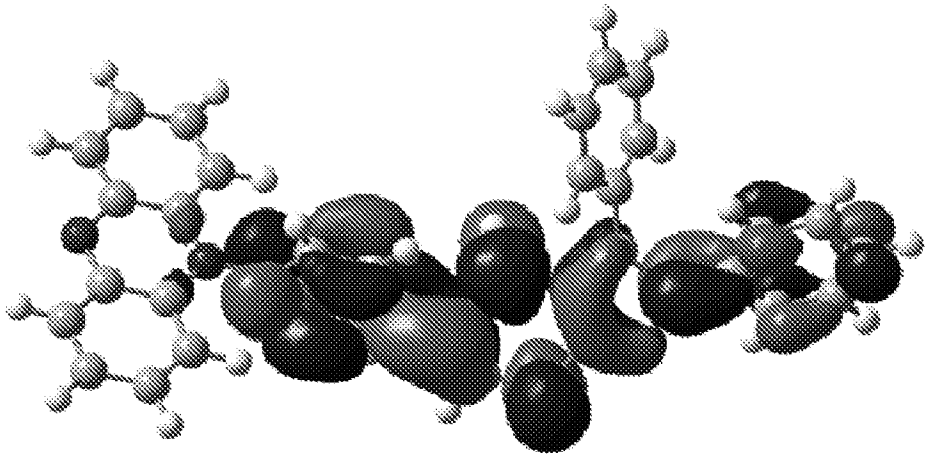


图2

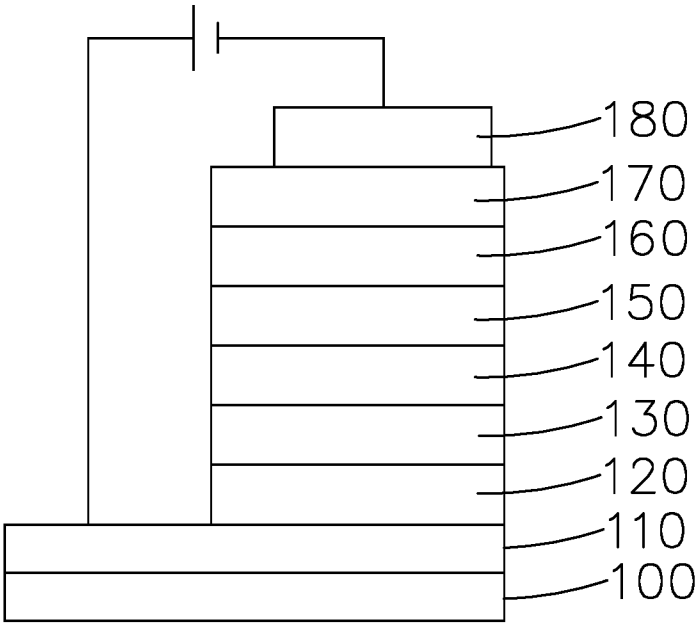


图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/097700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/04(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C07F; C09K; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, SIPOABS, STN(CAPLUS, REG), 有机电致发光, Organic electroluminescent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104672231 A (BEIJING ETERNAL MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2015 (2015-06-03) claims 6-10, embodiment 25, compounds 1-2, 9-16, 23-24	1-10
X	CN 104672228 A (BEIJING ETERNAL MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2015 (2015-06-03) claims 7-11, embodiment 5, compounds 1-4, 9-12	1-10
X	KR 20140103008 A (CS ELSOLAR CO., LTD.) 25 August 2014 (2014-08-25) description, paragraphs [0072], [0221]-[0246], compounds 163, 172	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 March 2020	**14 April 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/097700

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☑ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/097700

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 104672231 A	03 June 2015	None	
CN 104672228 A	03 June 2015	CN 104672228 B	22 February 2017
KR 20140103008 A	25 August 2014	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/097700

A. 主题的分类

C07D 471/04(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C07F; C09K; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS,CNKI,VEN,SIPOABS,STN(CAPLUS,REG),有机电致发光,Organic electroluminescent

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104672231 A (北京鼎材科技有限公司) 2015年 6月 3日 (2015-06-03) 权利要求6-10、实施例25，化合物1-2、9-16、23-24	1-10
X	CN 104672228 A (北京鼎材科技有限公司) 2015年 6月 3日 (2015-06-03) 权利要求7-11、实施例5，化合物1-4、9-12	1-10
X	KR 20140103008 A (CS ELSOLAR CO LTD) 2014年 8月 25日 (2014-08-25) 说明书第[0072、0221-0246]段，化合物163、172	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 3月 18日	2020年 4月 14日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 韩雅婷 电话号码 (86-10)62086315

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/097700

第III栏　缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

1. ☑ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。

2. ☐ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。

3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：

4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是：

对异议的意见

☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。
☐ 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。
☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/097700

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 104672231 A	2015年 6月 3日	无	
CN 104672228 A	2015年 6月 3日	CN 104672228 B	2017年 2月 22日
KR 20140103008 A	2014年 8月 25日	无	