



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102648186 B

(45) 授权公告日 2015.12.16

(21) 申请号 201080035757.4

(22) 申请日 2010.06.29

(30) 优先权数据

61/221,472 2009.06.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.02.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/040467 2010.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/008560 EN 2011.01.20

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 郑世俊 詹森·卡亚斯 李胜

望月周 蔡絃植 布雷特·T·哈丁

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

C07D 235/18(2006.01)

C07D 277/66(2006.01)

C07D 403/12(2006.01)

C07D 413/10(2006.01)

C07D 263/57(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0499222 A1, 1992.08.19, 全文.

JP 特开平 7-76542 A, 1995.03.20, 全文.

Ziyi Ge, 等. Solution-Processible

Bipolar Triphenylamine-Benzimidazole Derivatives for Highly Efficient Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes. 《Chem. Mater.》. 2008, 第 20 卷 (第 7 期), 第 2532-2537 页.

Mutsuru UEDA, 等. Synthesis of poly(benzothiazole)s by direct polycondensation of dicarboxylic acids with 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol dihydrochloride using phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid as condensing agent and solvent. 《POLYMER JOURNAL》. 1986, 第 18 卷 (第 2 期), 第 117-122 页.

SEHOON KIM. Synthesis and properties of highly fluorescent liquid crystals containing benzoxazole moiety. 《MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SECTION A. MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS》. 1999, 第 307 卷第 405-408 页.

Ziyi Ge, 等. Spin-coated highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes based on bipolar triphenylamine-benzimidazole derivatives. 《ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS》. 2008, 第 18 卷 (第 4 期), 第 584-590 页.

审查员 王沙沙

权利要求书4页 说明书39页 附图3页

(54) 发明名称

发光芳基-杂芳基化合物

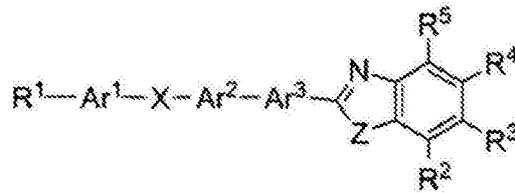
(57) 摘要

本文公开了由通式 1 表示的化合物, 其中 R¹、Ar¹、X、Ar²、Ar³ 和 Het 在本文进行描述。还公开了与上述化合物相关的组合物和发光装置。



CN 102648186 B

1. 由下列通式表示的化合物：



其中 R¹为 -R⁷-NR⁸R⁹；

其中 R⁷为 C₆₋₁₀芳氧基或 C₆₋₁₀芳基；以及

R⁸和 R⁹独立地为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的 C₆₋₁₀芳基，

其中 R⁸和 R⁹任选连接在一起形成包含 N 的第三环；

Ar¹为具有 0 个取代基的苯基；

Ar²为具有 0 个取代基的对 - 间插亚苯基；

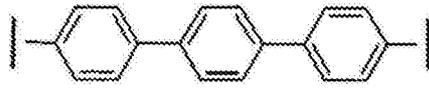
X 为 0 或单键；

Ar³为具有 0 取代基的对 - 间插亚苯基；或 Ar³为单键；

Z 为 NR⁶，其中 R⁶为苯基；以及

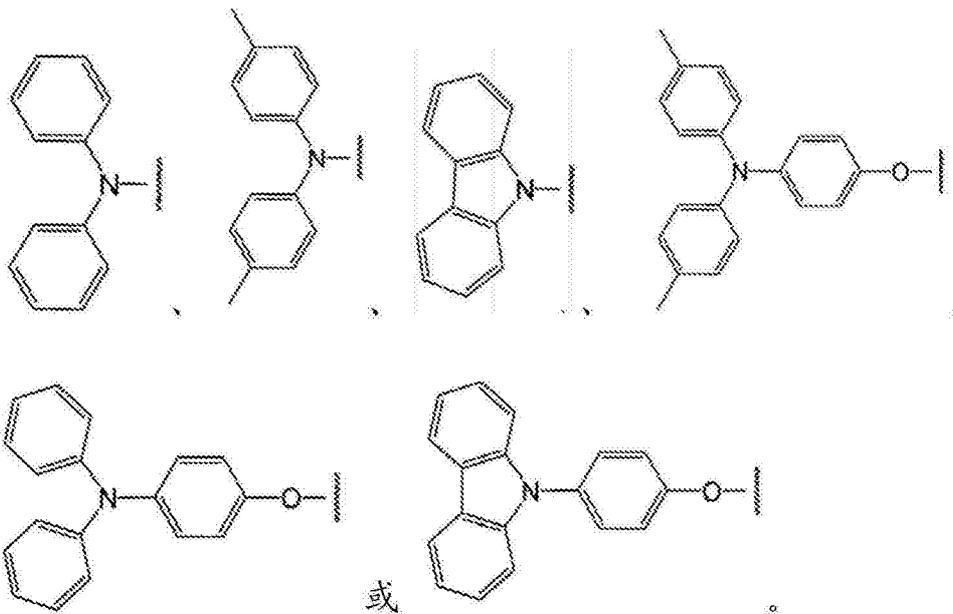
R²、R³、R⁴和 R⁵为 H；

条件是 -Ar¹-X-Ar²-Ar³- 不是



2. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基、被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基苯氧基、被 C₁₋₁₀烷基任意取代的二苯胺或被 C₁₋₁₀烷基任意取代的二苯基氨基苯氧基。

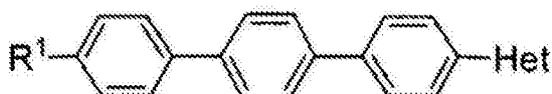
3. 如权利要求 2 所述的化合物，其中 R¹为



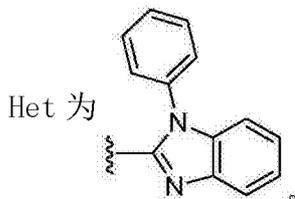
4. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 X 为 0。

5. 如权利要求 4 所述的化合物，其中 Z 为 NR⁶，其中 R⁶为苯基。

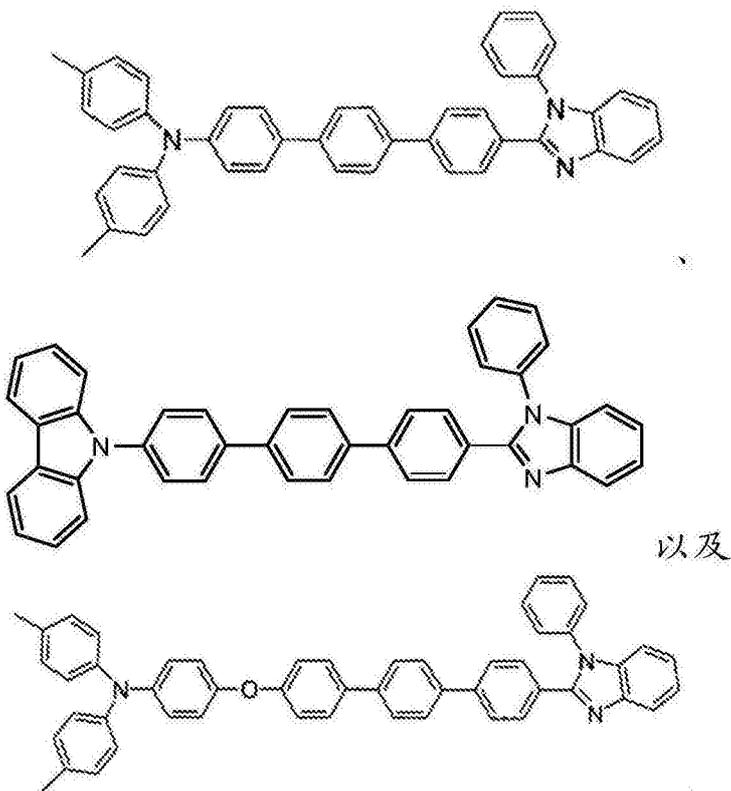
- 6. 如权利要求 5 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的二苯胺。
- 7. 如权利要求 5 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基。
- 8. 如权利要求 5 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的对咪唑基苯氧基。
- 9. 如权利要求 5 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的对二苯基氨基苯氧基。
- 10. 如权利要求 1 所述的化合物,其中 X 为单键。
- 11. 如权利要求 10 所述的化合物,其中 Ar³为单键。
- 12. 如权利要求 11 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的二苯胺。
- 13. 如权利要求 11 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基。
- 14. 由下列通式表示的化合物 :

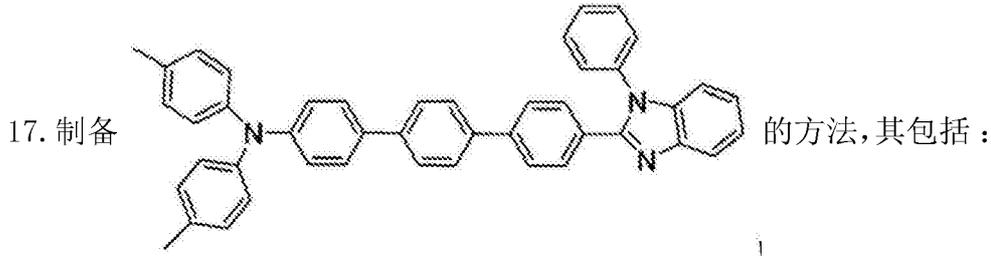


其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基取代的咪唑基、被 C₁₋₁₀烷基取代的二苯基氨基、被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基苯氧基或被 C₁₋₁₀烷基任意取代的二苯基氨基苯氧基 ; 以及

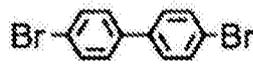
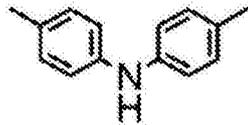


- 15. 如权利要求 14 所述的化合物,其中 R¹为被 C₁₋₁₀烷基取代的二苯基氨基或被 C₁₋₁₀烷基取代的咪唑基。
- 16. 选自以下的化合物 :



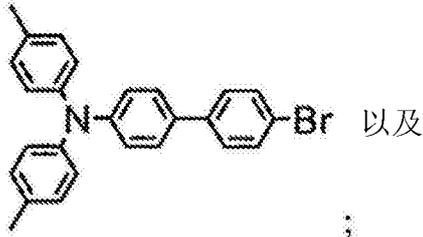


使包含

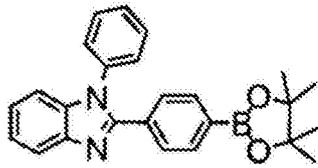
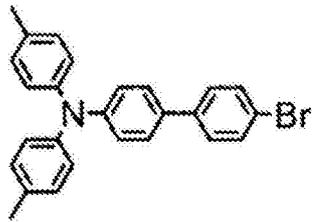


和 [1,1-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯

(II) 的混合物进行反应以提供包含下列化合物的组合物:

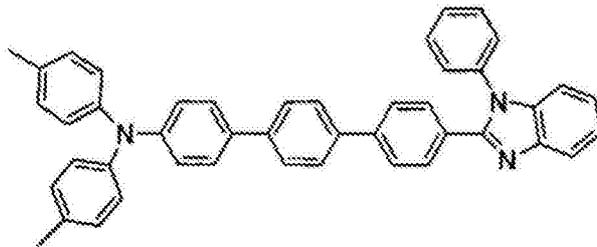


使包含



和四(三苯基膦)钯(0)的混合物

进行反应以提供包含下列化合物的组合物:



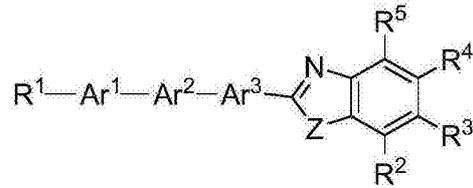
18. 发光装置,其包括:

包含权利要求 1 至 16 中任一权利要求所述化合物的发光层。

19. 将电势差转化为光的方法,其包括将包含权利要求 1 至 16 中任一权利要求所述化合物的组合物暴露于电势差从而产生光。

20. 将光转化为电势差的方法,其包括将包含权利要求 1 至 16 中任一权利要求所述化合物的组合物暴露于光从而产生电势差。

21. 由下列通式表示的化合物:



其中 Ar¹、Ar²、Ar³独立地为对-间插亚苯基；

Z 为 NR⁶；

R¹为被 C₁₋₁₀烷基任意取代的咪唑基或被 C₁₋₁₀烷基取代的二苯基氨基；

R²、R³、R⁴和 R⁵为 H；

R⁶为苯基。

发光芳基 - 杂芳基化合物

[0001] 背景

[0002] 相关申请的引用

[0003] 本申请要求 2009 年 6 月 29 日提交的第 61/221,472 号临时申请的权益,其整体内容通过引用并入本文。

发明领域

[0004] 本发明涉及发光化合物和组合物以及包含所述发光化合物或组合物的发光装置。

[0005] 相关领域描述

[0006] 已广泛开发用于平板显示器的有机发光装置,并向固态照明 (SSL) 应用迅速发展。有机发光二极管 (OLED) 包含阴极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阳极。从 OLED 装置发出的光是由有机 (发光) 层内部的正电荷 (空穴) 和负电荷 (电子) 的再结合而产生的。空穴和电子在单个分子或一小群分子内结合以产生激子,所述激子为处于激发态的分子或处于激发态的结合在一起的有机分子团。当有机分子释放所需的能量并恢复至其稳定态时,产生光子。根据辐射过程的性质,将发射光子的有机材料称为电致荧光材料或电致磷光材料。因此,可选择 OLED 发光化合物的吸收初级辐射 (primary radiation) 并发射期望波长的辐射的能力。例如,对于蓝光发射器,在 440nm 至 490nm 的主要发光带内发光可能是期望的。

[0007] SSL 应用可能需要白色 OLED 装置以实现大于 1500lm 的亮度、大于 70 的显色指数 (CRI) 以及在 100lm/w 下大于 100,000 小时的操作时间。有许多用于从 OLED 产生白色光的方法,而两种常用方法为:使用三个发射器的横向模式或垂直叠加的红色光、蓝色光和绿色光的直接组合;以及与黄色荧光粉结合的蓝色光的部分向下转化。如果采用高效的化学稳定和光稳定的蓝色染料,则这两种常用方法可能更有效。然而,蓝光发射器与发射其它颜色的染料相比可能不太稳定。此外,有极少数的蓝色发光装置显示出低于 0.2 的 CIE y 值而仍具有适度的效率。因此,亟需开发具有良好稳定性和高发光效率的深蓝色光发射器以有效降低功耗并产生不同颜色的发光。

[0008] 发明简述

[0009] 一些实施方案提供了用于电子装置的化合物,例如使用吸收或发射深蓝色光的化合物的装置。一些实施方案提供了包含一系列 2、3 或 4 个芳环的化合物,所述芳环可直接连接或由 1 或 2 个氧原子间断。

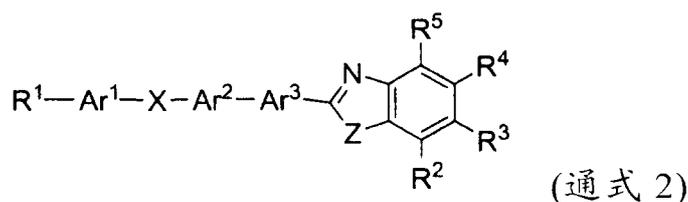
[0010] 一些实施方案提供了由通式 1 表示的化合物:

[0011] $R^1-Ar^1-X-Ar^2-Ar^3-Het$ (通式 1)

[0012] 其中 R^1 为在氧原子处连接的 $C_{1-10}O_{1-4}$ 醚或 $-R^7-NR^8R^9$; 其中 R^7 为单键、任意取代的 C_{6-10} 芳氧基或任意取代的 C_{6-10} 芳基; 以及 R^8 和 R^9 独立地为任意取代的 C_{6-10} 芳基, 其中 R^8 和 R^9 任选连接在一起形成包含 N 的第三环; Ar^1 和 Ar^2 独立地为任意取代的芳基; X 为 O 或单键; Ar^3 为任意取代的芳基; 或 Ar^3 为单键; 以及 Het 为任意取代的杂芳基, 其包括诸如任意取代的苯并噁唑基、任意取代的苯并噻唑基或任意取代的苯并咪唑基的 C_{6-10} 杂芳基。

[0013] 一些实施方案提供了由通式 2 表示的化合物：

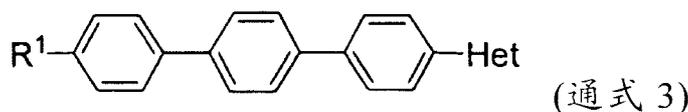
[0014]



[0015] 其中 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 X 与对通式 1 的描述相同； Z 独立地为 NR^6 、 O 或 S ，其中 R^6 为任意取代的苯基、任意取代的 $-CH_2-$ 苯基或任意取代的 (4- 卤代苯基) 甲基；以及 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为 H 、任意取代的 C_{6-30} 芳基、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基。

[0016] 一些实施方案提供了由通式 3 表示的化合物：

[0017]



[0018] 其中 R^1 和 Het 与对通式 1 的描述相同。

[0019] 这些化合物可用于发射或吸收光的装置，所述光例如在电磁光谱的深蓝色区域中的光。例如，一些实施方案提供了包含本文公开的化合物的发光装置。

[0020] 一些实施方案提供了将电势差转化为光的方法，其包括将包含本文所述化合物的组合物暴露于电势差从而产生光。一些实施方案涉及将电势差转化为光的装置。可通过将包含本文所述化合物的组合物暴露于电势差来操作这些装置，从而产生光。

[0021] 一些实施方案提供了将光转化为电势差的方法，其包括将包含本文所述化合物的组合物暴露于光从而产生电势差。一些实施方案涉及将光转化为电势差的装置。可通过将包含本文所述化合物的组合物暴露于光来操作这些装置，从而产生电势差。

[0022] 一些实施方案提供了发光装置，其包括包含本文所公开化合物的发光层。

[0023] 下面更详细地描述这些和其它实施方案。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 显示包含通式 1 化合物的有机发光装置的实施方案。

[0026] 图 2 为描述图 1 的有机发光装置的实施方案的电致发光光谱和 CIE 坐标的图表。

[0027] 图 3 为描述图 1 的装置的实施方案的电流密度 (mA/cm^2) 和亮度 (cd/m^2) 作为驱动电压的函数的图表。

[0028] 图 4 为描述图 1 的有机发光装置的实施方案的外量子效率 (EQE) 作为电流密度的函数的图表。

[0029] 图 5 为描述图 1 的有机发光装置的实施方案的发光效率 (Cd/A) 和功率效率 (lm/W) 作为电流密度 (mA/cm^2) 的函数的图表。

[0030] 图 6 显示包含通式 1 化合物的发白色光的有机发光装置的实施方案。

[0031] 图 7 为描述图 6 的有机发光装置的实施方案的电致发光光谱和 CIE 坐标的图表。

[0032] 图 8 为描述图 6 的装置的实施方案的电流密度 (mA/cm^2) 和亮度 (cd/m^2) 作为驱动电压的函数的图表。

[0033] 图 9 为描述图 6 的有机发光装置的实施方案的外量子效率 (EQE) 作为电流密度的

函数的图表。

[0034] 图 10 为描述图 6 的有机发光装置的实施方案的发光效率 (Cd/A) 和功率效率 (lm/W) 作为电流密度 (mA/cm^2) 的函数的图表。

[0035] 发明详述

[0036] 除非另外规定,当将诸如烷基或芳基的化学结构特征称为“任意取代的”时,其指所述特征可能不具有取代基(即,未取代的)或可能具有一个或多个取代基。“取代的”的特征具有一个或多个取代基。术语“取代基”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中,取代基为卤素,或具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子,或具有小于约 500、约 300 或约 200 的分子量。在一些实施方案中,取代基具有至少 1 个碳原子或至少 1 个杂原子,并具有约 0 至 10 个碳原子和约 0 至 5 个独立地选自 N、O、S、F、Cl、Br、I 及其组合的杂原子。在一些实施方案中,各个取代基由约 0 至 20 个碳原子、约 0 至 47 个氢原子、约 0 至 5 个氧原子、约 0 至 2 个硫原子、约 0 至 3 个氮原子、约 0 至 1 个硅原子、约 0 至 7 个氟原子、约 0 至 3 个氯原子、约 0 至 3 个溴原子以及约 0 至 3 个碘原子组成。实例包括但不限于烷基、烯基、炔基、呋唑基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、二芳基氨基、杂芳基、杂脂环基、芳烷基、杂芳烷基、(杂脂环基)烷基、羟基、受保护的羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、酯、巯基、烷硫基、芳硫基、氰基、卤素、羰基、硫羰基、O-氨基甲酰基、N-氨基甲酰基、O-硫代氨基甲酰基、N-硫代氨基甲酰基、C-酰胺基、N-酰胺基、S-磺酰胺基、N-磺酰胺基、C-羧基、受保护的 C-羧基、O-羧基、异氰酸基、硫氰酸基、异硫氰酸基、硝基、甲硅烷基、次磺酰基(sulfenyl)、亚磺酰基、磺酰基、卤代烷基、卤代烷氧基、三卤代甲烷磺酰基、三卤代甲烷磺酰氨基和包括单取代和二取代的氨基及其受保护的衍生物的氨基。

[0037] 术语“供电子取代基”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中,供电子取代基为卤素,或具有约 1 至 20 个碳原子、约 1 至 10 个碳原子,或具有小于约 500、约 300 或约 200 的分子量。在一些实施方案中,供电子取代基具有至少 1 个碳原子或至少 1 个杂原子,并具有约 0 至 10 个碳原子和约 0 至 5 个独立地选自 N、O、S 及其组合的杂原子。在一些实施方案中,供电子取代基对于其所连接的苯环为电子供体。供电子取代基的一些实例可包括但不限于烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、芳烷基、杂芳烷基、(杂脂环基)烷基、羟基、受保护的羟基、烷氧基、芳氧基、O-酯、巯基、烷硫基、芳硫基、O-氨基甲酰基、N-氨基甲酰基、O-硫代氨基甲酰基、N-硫代氨基甲酰基、N-酰胺基、O-羧基、甲硅烷基以及氨基。

[0038] 术语“吸电子取代基”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中,吸电子取代基为卤素,或具有约 1 至 20 个碳原子、约 1 至 10 个碳原子,或具有小于约 500、约 300 或约 200 的分子量。在一些实施方案中,供电子取代基具有至少 1 个碳原子或至少 1 个杂原子,并具有约 0 至 10 个碳原子和约 0 至 5 个独立地选自 N、O、S、F、Cl 及其组合的杂原子。在一些实施方案中,吸电子取代基对于其所连接的苯环为吸电子的。吸电子取代基的一些实例包括但不限于酰基、C-酯、氰基、F、Cl、羰基、C-酰胺基、硫羰基、C-羧基、受保护的 C-羧基、异氰酸基、硫氰酸基、异硫氰酸基、硝基、亚磺酰基、磺酰基、全氟烷基、三卤代甲烷磺酰基以及三卤代甲烷磺酰氨基。

[0039] 本文使用的术语“芳基”是指芳香族环或环体系。示例性非限制性的芳基为苯基、萘基等。“ $\text{C}_x\text{芳基}$ ”是指其中环或环体系具有 x 至 y 个碳原子的芳基。环或环体系的碳原

子的规定数不包括或不限制与所述环或环体系连接的任何取代基中的碳原子数。实例包括但不限于任意取代的苯基、任意取代的萘基、任意取代的蒽基、任意取代的对-间插亚苯基(p-interphenylene)、任意取代的1,4-间插亚萘基(1,4-internaphthylene)以及任意取代的9,10-间插亚蒽基(9,10-interanthracenylene)。这些在下面以其未取代的形式显示。然而,与分子的剩余部分未连接的任何碳可任选具有取代基。

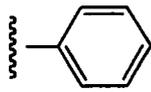
[0040] 术语“杂芳基”是指在环或环体系中具有一个或多个杂原子的“芳基”。“C_{x-y}杂芳基”是指其中环或环体系具有x至y个碳原子的杂芳基。环或环体系的碳原子的规定数不包括或不限制与所述环或环体系连接的任何取代基中的碳原子数。“杂芳基”的实例包括但不限于吡啶基、呋喃基、噻吩基、噁唑基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基等。

[0041] 本文使用的术语“二芳基氨基”是指包含与分子的剩余部分(例如,Ar¹)连接的氮原子的部分,并且所述氮原子还与两个任意取代的芳基直接连接,术语芳基如上所述。本文使用的“C_{x-y}二芳基氨基”是指在两个芳环中碳原子的总数为x至y。芳环的碳原子的规定数不包括或不限制与所述环或环体系连接的任何取代基中的碳原子数。实例包括但不限于二苯胺(例如未取代的二苯胺或取代的二苯胺,例如苯基(甲基苯基)胺、二甲苯基胺)。

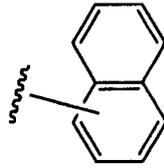
[0042] 本文使用的术语“二芳基氨基苯氧基”是指任意取代的苯氧基部分(即,任意取代的-O-苯基),其中苯基具有任意取代的二芳基氨基取代基。本文使用的“C_{x-y}二芳基氨基苯氧基”是指在两个芳环以及在苯环中碳原子的总数为x至y。芳环的碳原子的规定数不包括或不限制与所述环或环体系连接的任何取代基中的碳原子数。实例包括但不限于对咪唑基苯氧基(例如未取代的对咪唑基苯氧基或由1,2,3或4个甲基取代基取代的对咪唑基苯氧基等)、对二苯基氨基苯氧基(例如未取代的对二苯基氨基苯氧基或由1,2,3或4个甲基取代基取代的对二苯基氨基苯氧基等)。

[0043] 本文使用的若干部分的名称由下列相应结构表示。对于这些部分中的任一个,与分子的剩余部分未连接的任何碳原子或任何NH氮可任选具有取代基。

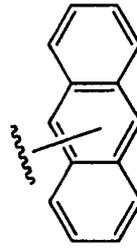
[0044]



苯基



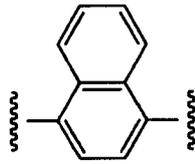
萘基



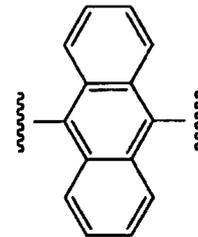
蒽基



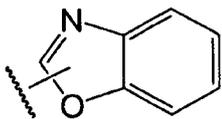
对-间插亚苯基



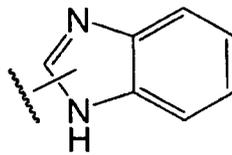
1,4-间插亚萘基



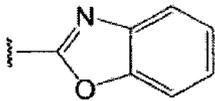
9,10-间插亚蒽基



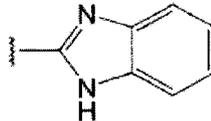
苯并噁唑基



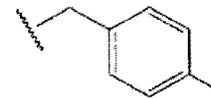
苯并咪唑基



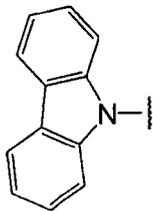
苯并噁唑-2-基



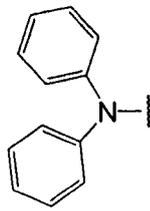
苯并咪唑-2-基



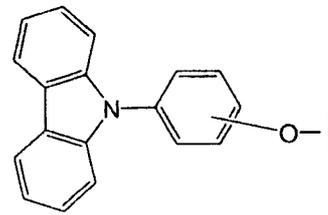
(4-卤代苯基)甲基



吡唑基

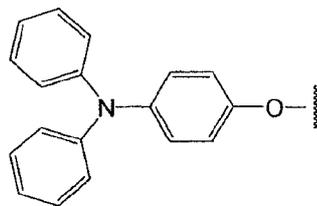


二苯基氨基

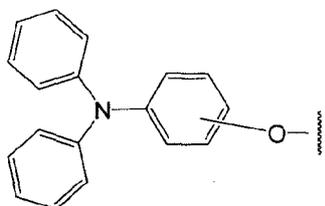


吡唑基苯氧基

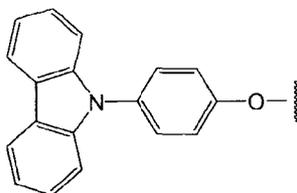
[0045]



对二苯基氨基苯氧基



二苯基氨基苯氧基



对咔唑基苯氧基

[0046] 本文使用的术语“烷基”是指不含双键或三键的包含碳和氢的部分。烷基可为直链、支链、环状或其组合，并包含 1 至 35 个碳原子。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环丁基、戊基异构体、环戊烷、己基异构体、环己烷等。本文使用的术语“直链烷基”是指 $-(\text{CH}_2)_q\text{CH}_3$ ，其中 q 为 0 至 34。本文使用的术语“ C_{1-10} 烷基”是指具有 1 至 10 个碳原子的烷基，例如甲基、乙基、丙基异构体、丁基异构体、环丁基异构体、戊基异构体、环戊基异构体、己基异构体、环己基异构体、庚基异构体、环庚基异构体、辛基异构体、环辛基异构体、壬基异构体、环壬基异构体、癸基异构体、环癸基异构体等。术语“亚烷基”为“烷基”的亚属，并且指二价烷基部分，例如 $-\text{CH}_2-$ 等。

[0047] 本文使用的术语“醚”是指包含碳、氢和单一结合的氧即 $-\text{O}-$ 的部分，条件是不存在 $-\text{O}-\text{O}-$ 。短语“ $\text{C}_{1-10}\text{O}_{1-4}$ 醚”是指具有 1 至 10 个碳原子和 1 至 4 个氧原子的醚。短语“在氧原子处连接”是指与结构（例如 Ar^1 ）的剩余部分连接的醚部分的原子为氧原子的情形。实例包括烷氧基、聚环氧烷等。本文使用的术语“烷氧基”是指通式为 $-\text{O}-$ 烷基的醚。本文使用的术语“ C_{1-10} 烷氧基”是指其中烷基为如上所述的 C_{1-10} 烷基的烷氧基。术语“聚环氧烷”是指包含 $-(\text{O}-\text{亚烷基})-$ 的重复单元的醚，例如 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 或 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ ，其中 n 为 1 至 4。在一些实施方案中，在氧原子处连接的醚可以选自 $-\text{O}-\text{R}^V$ 、 $-\text{O}-\text{R}^W-\text{O}-\text{R}^X$ 、 $-\text{O}-\text{R}^W-\text{O}-\text{R}^Y-\text{O}-\text{R}^X$ 或 $-\text{O}-\text{R}^W-\text{O}-\text{R}^Y-\text{O}-\text{R}^Z-\text{O}-\text{R}^X$ ，其中 R^V 为 C_{1-10} 烷基、 R^W 为 C_{2-10} 烷基、 R^Y 为 C_{2-8} 烷基且 R^Z 为 C_{2-6} 烷基，以及 R^X 为 H 或 C_{2-8} 烷基，条件是所述醚具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。

[0048] 术语“功函数”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中，金属的“功函数”是指从金属表面提取电子所需的最小能量的测量。

[0049] 术语“高功函数金属”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中，“高功函数金属”为易于注入空穴且通常具有大于或等于 4.5 的功函数的金属或合金。

[0050] 术语“低功函数金属”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中，“低功函数金属”为易于失去电子且通常具有小于 4.3 的功函数的金属或合金。

[0051] 表述“发白色光”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中，如果材料发射白光，则其为发白色光的。在一些实施方案中，白色光为具有近似于 CIE 色坐标 ($X = 1/3, Y = 1/3$) 的光。可将 CIE 色坐标 ($X = 1/3, Y = 1/3$) 定义为消色点。X 和 Y

色坐标可为应用于CIE原色以匹配颜色的权重。可在CIE 1971, International Commission on Illumination, Colorimetry: Official Recommendations of the International Commission on Illumination (CIE 1971, 国际照明委员会, 比色法: 国际照明委员会的官方建议), Publication CIE No. 15 (E-1.3.1) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1971 以及 F. W. Billmeyer, Jr., M. Saltzman, Principles of Color Technology (颜色技术的原理), 第二版, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981 中获悉这些术语的更详细的描述, 二者均以其整体内容通过引用并入本文。显色指数 (CRI) 是指呈现各种颜色的能力, 并具有 0 至 100 的值, 其中 100 最佳。

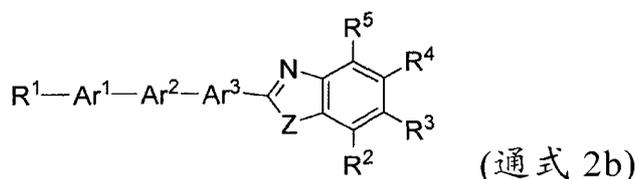
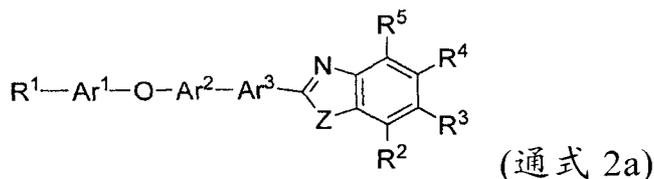
[0052] 术语“发深蓝色光”具有本领域一般技术人员已知的通常含义。在一些实施方案中, 如果材料发射深蓝色光, 则其为“发深蓝色光”的。深蓝色光为具有近似于 CIE 色坐标 ($X = [0.14]$ 、 $Y = [0.08]$, CIE1931) 的光。

[0053] 一些实施方案提供了用作深蓝色光发射器的化合物。通式 1 和通式 2 代表这类化合物的实例。对于通式 1 和通式 2, X 可为 0 或单键。因此, 一些实施方案涉及由通式 1a、1b、2a 和 2b 中的一个表示的化合物。

[0054] $R^1-Ar^1-O-Ar^2-Ar^3-Het$ (通式 1a)

[0055] $R^1-Ar^1-Ar^2-Ar^3-Het$ (通式 1b)

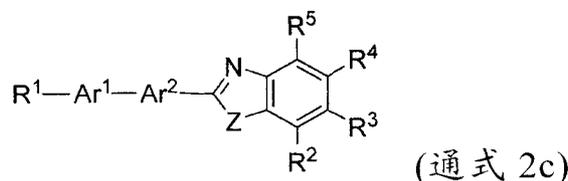
[0056]



[0057] 对于通式 1、通式 1a、通式 1b、通式 2、通式 2a 和通式 2b, Ar^3 可为任意取代的 1, 4- 间插亚芳基或 Ar^3 可为单键。因此, 一些实施方案涉及由通式 1c 和 2c 表示的化合物。

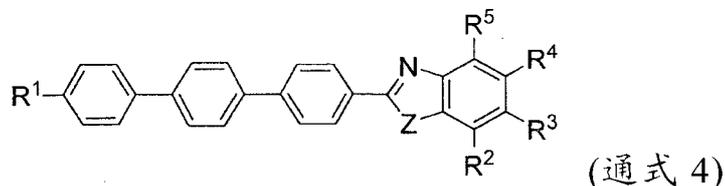
[0058] $R^1-Ar^1-Ar^2-Het$ (通式 1c)

[0059]



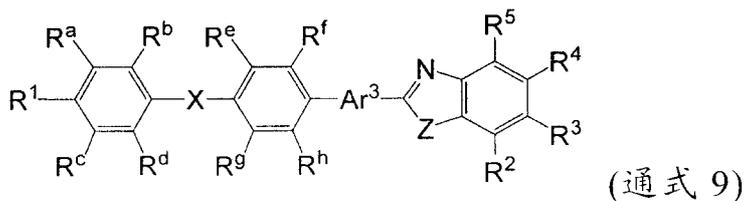
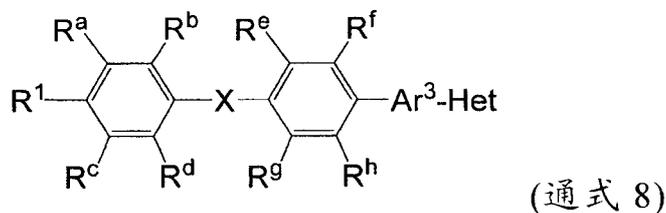
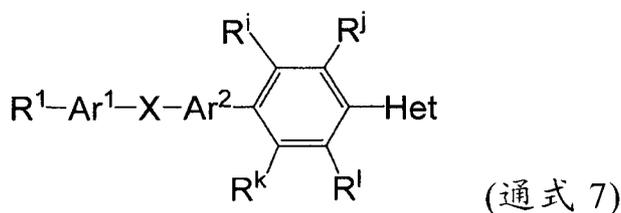
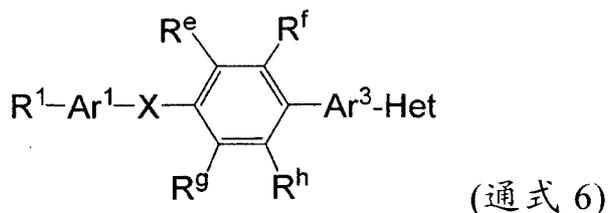
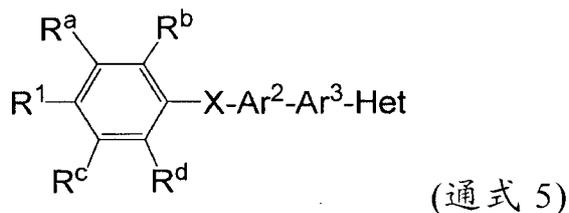
[0060] 此外, 一些实施方案涉及由通式 4 表示的化合物。

[0061]



[0062] 一些实施方案提供了由通式 5、通式 6、通式 7、通式 8 或通式 9 表示的化合物：

[0063]



[0064] 对于上述任何相关的通式, Het 可为任意取代的杂芳基, 例如任意取代的 C₆₋₁₀ 杂芳基, 其包括但不限于任意取代的苯并噁唑基、任意取代的苯并噻唑基、任意取代的苯并咪唑基、任意取代的苯并噁唑 -2- 基、任意取代的苯并噻唑 -2- 基、任意取代的苯并咪唑 -2- 基等。

[0065] 对于上述任何相关的通式, Ar¹ 和 Ar² 可独立地为任意取代的芳基, 并且 Ar³ 可为任意取代的芳基或 Ar³ 可为单键。Ar¹、Ar²、Ar³ (如果存在) 以及 Het 独立地为任意取代的。例如, 在一些实施方案中, Ar¹ 可为未取代的或可具有 1、2、3 或 4 个取代基。在一些实施方案中, Ar² 可为未取代的或可具有 1、2、3 或 4 个取代基。在一些实施方案中, Ar³ 可为未取代的或可具有 1、2、3 或 4 个取代基。在一些实施方案中, Het 可为未取代的或可具有 1、2、3 或 4 个取代基。

[0066] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 (如果存在) 中任一个以及 Het 的一些取代基可包括但不限于诸如甲基、乙基、丙基异构体 (例如正丙基和异丙基)、环丙基、丁基异构体、环丁基异构体 (例如环丁基、甲基环丙基等)、戊基异构体、环戊基异构体、己基异构体、环己基异构体、庚基异构体、环庚基异构体等的 C_{1-10} 烷基; 诸如 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-OC_7H_{15}$ 等的烷氧基; 诸如 F、Cl、Br、I 等的卤素; 包括诸如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 等的全氟烷基的 C_{1-10} 卤代烷基; 诸如乙酰基、乙氧基、苯甲氧基等的 C_{1-10} 酰基; 诸如 $-NCOCH_3$ 、 $-CONHCH_2$ 等的在羰基或氮原子处连接的 C_{1-10} 酰胺; 诸如 $-OCOCH_3$ 、 $-CO_2CH_2$ 等的在羰基或氧原子处连接的 C_{1-10} 酯; 在氮原子或氧原子处连接的 C_{1-10} 氨基甲酸酯; 氰基; 氰酸酯; 异氰酸酯; 硝基等。

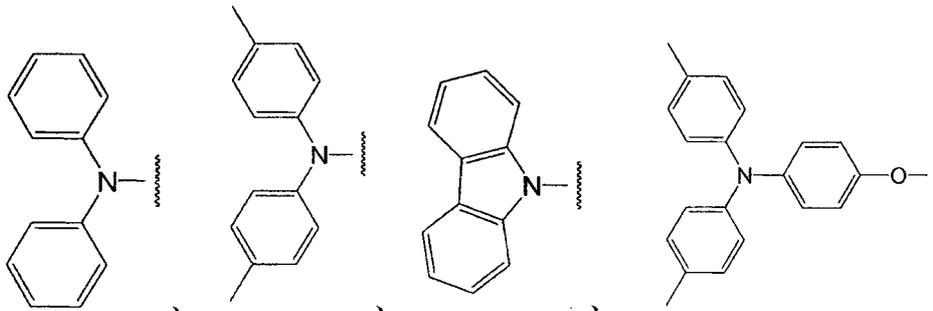
[0067] 而且, 对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, Het 可包含至少一个吸电子取代基。在一些实施方案中, 吸电子取代基为比氢原子更好的电子吸取体 (withdrawer)。实例包括但不限于氰基、氰酸酯、异氰酸酯、硝基、F、Cl、全氟烷基、酰基、在羰基处连接的酯或在羰基处连接的酰胺。

[0068] 而且, 对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, Ar^1 可包含至少一个供电子取代基。在一些实施方案中, 供电子取代基可为比氢原子更好的电子供体。实例包括但不限于烷基; 诸如烷氧基、芳氧基或聚环氧烷的在氧原子处连接的醚; 氨基 (例如 $-NR'R''$, 其中 R' 和 R'' 独立地为 H 或烷基); 羟基; 等。

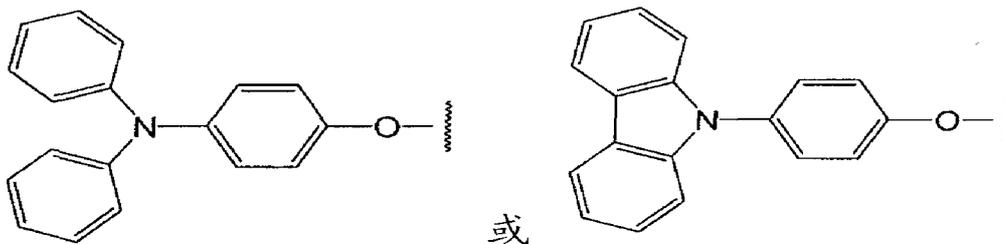
[0069] 而且, 对于上述任何相关的通式, R^1 为在氧原子处连接的 $C_{1-10}O_{1-4}$ 醚或 $-R^7-NR^8R^9$, 其中 R^7 为单键、任意取代的 C_{6-10} 芳氧基或任意取代的 C_{6-10} 芳基, 且 R^8 和 R^9 独立地为任意取代的 C_{6-10} 芳基, 其中 R^8 和 R^9 任选连接在一起形成包含 N 的第三环。在一些实施方案中, 各个 R^1 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可独立地为未取代的, 或可具有 1、2、3、4 或 5 个取代基。在一些实施方案中, R^1 、 R^7 、 R^8 和 R^9 的取代基可为 F、Cl、 $-R'$ 、 $-OR'$ 或 $-NR'R''$, 其中 R' 和 R'' 各自独立地为 H、任意取代的苯基、 C_{1-12} 烷基或 C_{1-6} 烷基。

[0070] 在一些实施方案中, R^1 可为诸如任意取代的二苯基氨基、任意取代的苯基萘氨基、任意取代的苯基蒽氨基等的任意取代的 C_{12-30} 二芳基氨基; 任意取代的咪唑基; 或诸如烷氧基 (例如 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 等), 或聚环氧烷 (例如 $-OCH_2CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH_2OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4OH$ 、 $-(OCH_2CH_2)_4OCH_3$ 等) 的在氧原子处连接的 $C_{1-10}O_{1-4}$ 醚。在一些实施方案中, R^1 为取代的 C_{12-30} 二芳基氨基、任意取代的咪唑基、任意取代的 C_{18-36} 二芳基氨基苯氧基、任意取代的咪唑基苯氧基或在氧原子处连接的 $C_{1-10}O_{1-4}$ 醚。在一些实施方案中, R^1 可为任意取代的咪唑基、任选任意取代的二苯基氨基、任意取代的咪唑基苯氧基、任意取代的对咪唑基苯氧基、任意取代的二苯基氨基苯氧基或任意取代的对二苯基氨基苯氧基或 C_{1-10} 烷氧基。在一些实施方案中, R^1 可为甲氧基、

[0071]



[0072]



[0073] 而且,对于上述任何相关的通式, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可独立地为任何取代基。在一些实施方案中, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可独立地为 H, 诸如任意取代的苯基的任意取代的 C_{6-30} 芳基, 诸如甲基、乙基、丙基异构体(例如正丙基和异丙基)、环丙基、丁基异构体、环丁基异构体(例如环丁基、甲基环丙基等)、戊基异构体、环戊基异构体、己基异构体、环己基异构体、庚基异构体、环庚基异构体等的 C_{1-10} 烷基, 或诸如 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-OC_7H_{15}$ 等的烷氧基的 C_{1-10} 烷氧基。

[0074] 而且,对于上述任何相关的通式, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 以及 R^l 可为任何取代基。在一些实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 以及 R^l 可独立地选自 C_{1-10} 烷基和卤素。在一些实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 以及 R^l 可独立地选自 C_1-3 烷基、F 和 Cl。

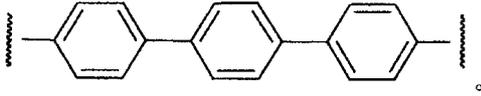
[0075] 而且,对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 (如果存在)中的至少一个可为任意取代的对-间插亚苯基。在一些实施方案中, 各个 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 (如果存在)可独立地为任意取代的对-间插亚苯基。在一些实施方案中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 (如果存在)可独立地具有 0、1 或 2 个独立地选自 C_{1-3} 烷基、F 和 Cl 的取代基。在一些实施方案中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 (如果存在)中的至少一个可为未取代的对-间插亚苯基。在一些实施方案中, 各个 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 (如果存在)可为未取代的对-间插亚苯基。

[0076] 而且,对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, Z 可为 O、S 或 NR^6 , 其中 R^6 为任意取代的苯基。在一些实施方案中, Z 可为 O、S 或 NR^6 , 其中 R^6 为任意取代的苯基, 并且 R^1 可为任意取代的二苯胺、任意取代的咪唑基、任意取代的对咪唑基苯氧基或任意取代的对二苯基氨基苯氧基。

[0077] 而且,对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, R^1 为任意取代的二苯胺或任意取代的咪唑基。

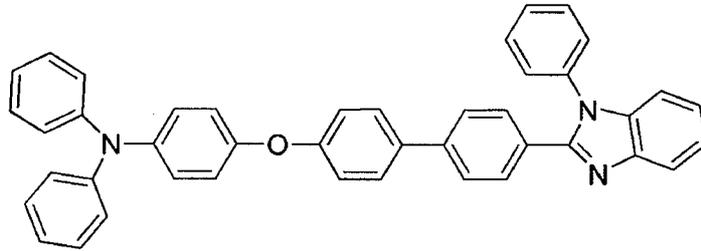
[0078] 而且,对于上述任何相关的通式, 在一些实施方案中, Ar^3 为具有 0、1 或 2 个独立地选自 C_{1-3} 烷基、F 和 Cl 的取代基的 1,4-间插亚芳基。在一些实施方案中, Ar^3 为具有 0、1 或 2 个独立地选自 C_{1-3} 烷基、F 和 Cl 的取代基的 1,4-间插亚芳基, 并且 R^1 为任意取代的二苯胺或任意取代的咪唑基。

[0079] 而且,对于上述任何相关的通式,在一些实施方案中, $-\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2-\text{Ar}^3-$ 不是

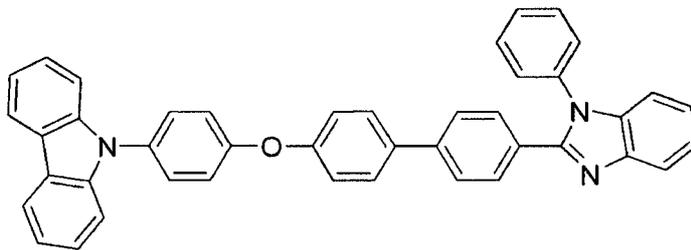


[0080] 一些实施方案涉及任意取代的环体系 1 至 9。

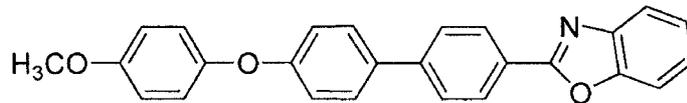
[0081]



(环体系 1)

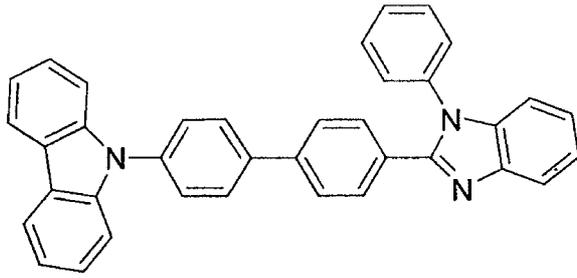


(环体系 2)

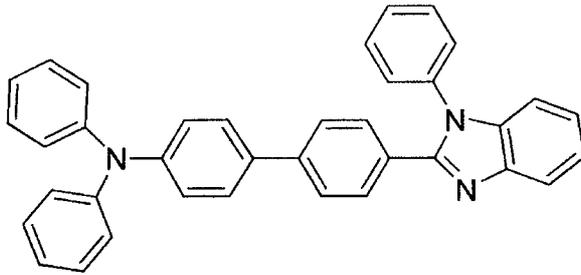


(环体系 3)

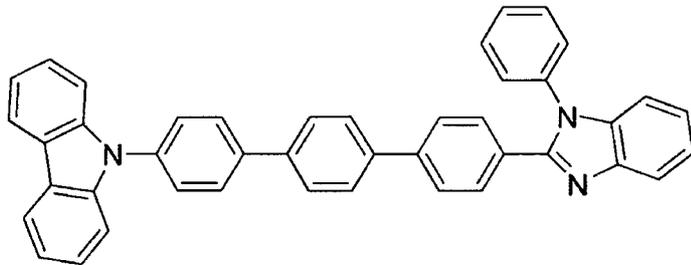
[0082]



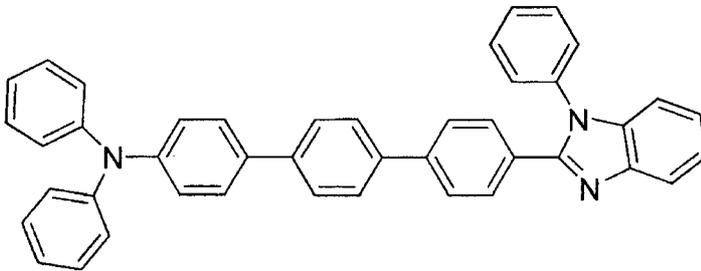
(环体系 4)



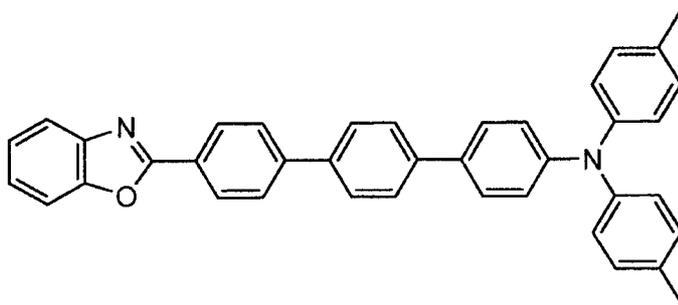
(环体系 5)



(环体系 6)

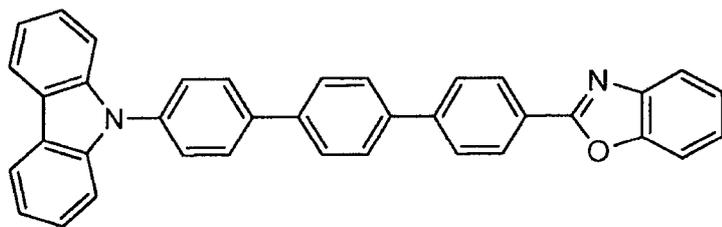


(环体系 7)

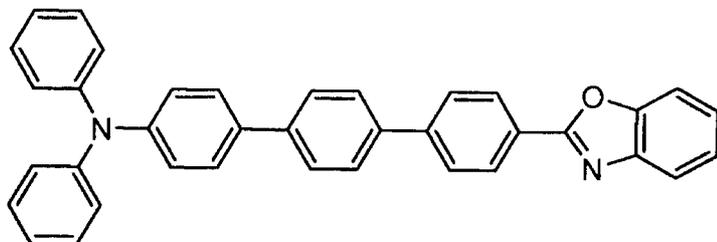


(环体系 8)

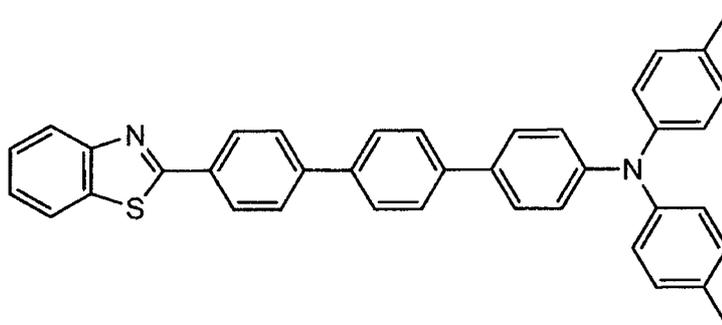
[0083]



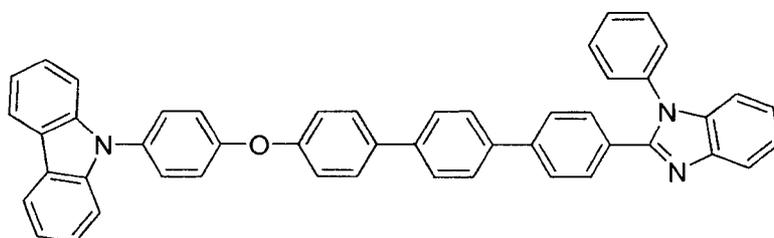
(环体系 9)



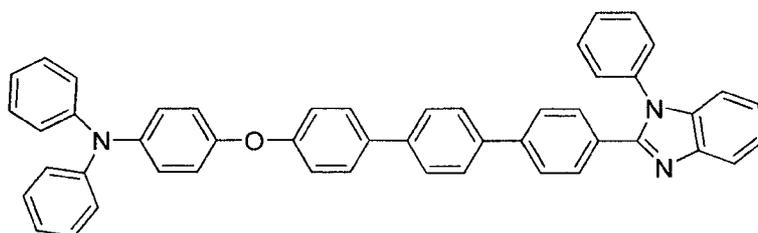
(环体系 10)



(环体系 11)



(环体系 12)

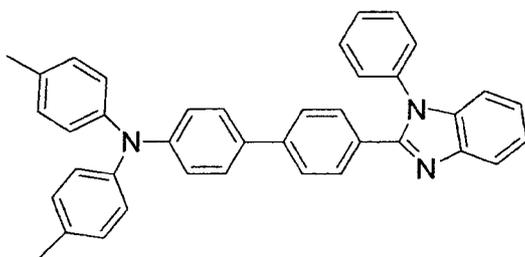
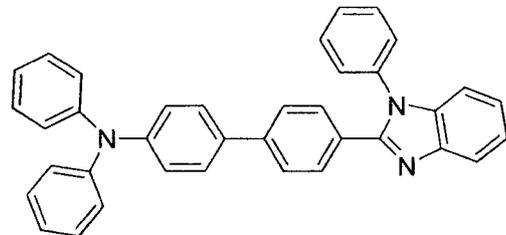
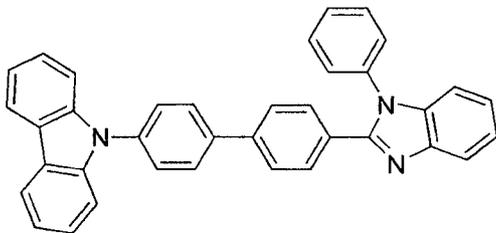
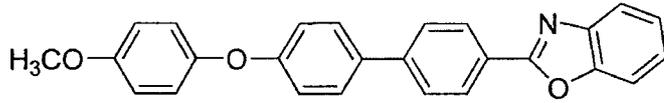
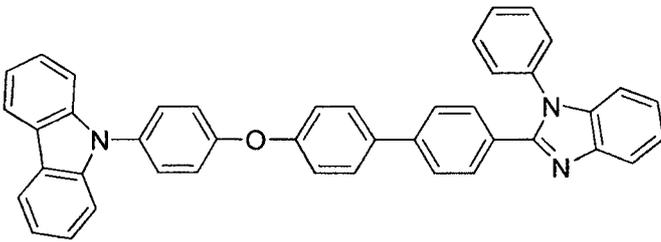
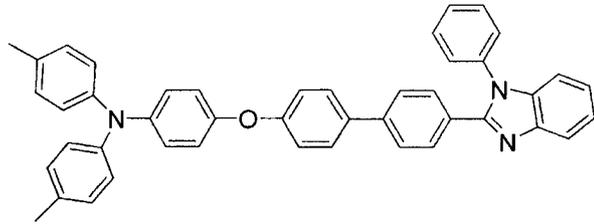
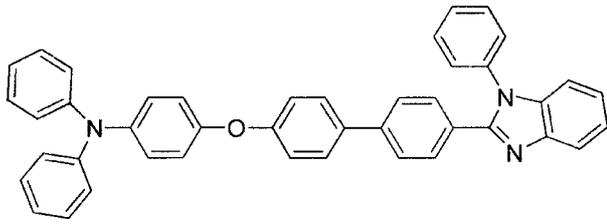


(环体系 13)

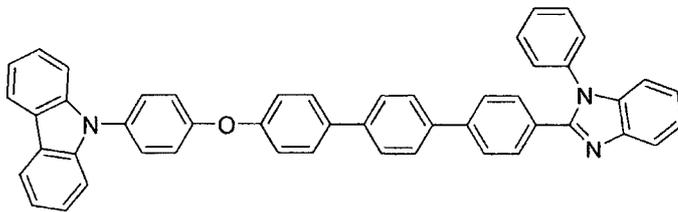
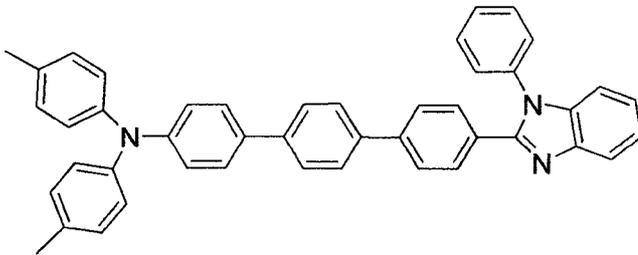
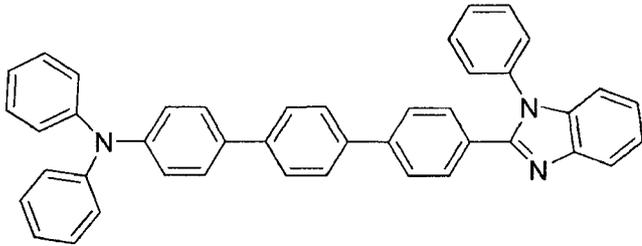
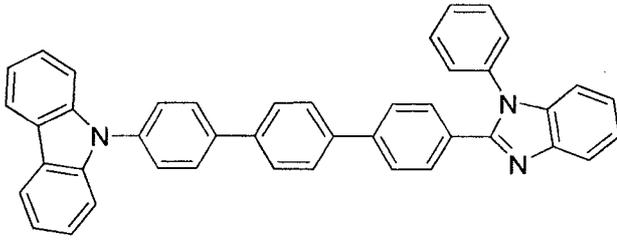
[0084] 在这些实施方案中, 环体系可具有上述任何取代基, 包括对于 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Het 所描述的那些。在一些实施方案中, 环体系 1 至 7 可具有 0、1、2、3、4、5 或 6 个取代基。在一些实施方案中, 取代基独立地选自 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、F、Cl、Br 和 I。

[0085] 一些实施方案涉及选自下列的化合物:

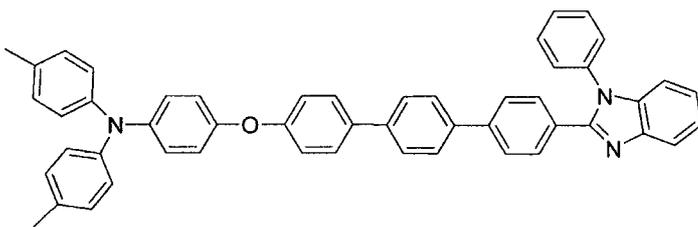
[0086]



[0087]



以及



[0088] 能以多种方式将本文描述的化合物和组合物并入发光装置中。例如，一个实施方案提供了发光装置，其包含：阳极层（例如，包含高功函数金属的阳极层）；阴极层（例如，包含低功函数金属的阴极层）；以及放置在阳极层和阴极层的发光层。在一些实施方案中，配置装置以能将电子从阴极传输至发光层并能将空穴从阳极传输至发光层。发光层包含本文公开的化合物和 / 或组合物。

[0089] 阳极层可包含诸如金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物或导电聚合物的常规材料。合适金属的实例包括第 10 族、第 11 族中的金属以及第 12 族的过渡金属。如果阳极层为透光的，则可使用第 12 族、第 13 族和第 14 族金属的混合金属氧化物或其合金，例如氧化锌、氧化锡、氧化铟锌 (IZO) 或氧化铟锡 (ITO)。阳极层可包含诸如聚苯胺

的有机材料,例如在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer(由可溶性导电聚合物制成的柔性发光二极管)”,*Nature*,第357卷,第477-479页(1992年6月11日)中描述的。合适的高功函数金属的实例包括但不限于Au、Pt、氧化铟锡(ITO)或其合金。在一些实施方案中,阳极层能具有约1nm至约1000nm的厚度。

[0090] 阴极层可包含具有比阳极层低的功函数的材料。合适的阴极层材料的实例包括选自下述的那些材料,即第1族碱金属,第2族金属,包括稀土元素、镧系以及镧系的第11族、第12族和第13族金属,诸如铝、铟、钙、钡、钐和镁及其组合的材料。还可将含锂有机金属化合物、LiF和Li₂O沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。合适的低功函数金属包括但不限于Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Al或其合金。在一些实施方案中,阴极层能具有约1nm至约1000nm的厚度。

[0091] 在发光组合物中,本文公开的化合物的量能变化。在一些实施方案中,发光层基本上由本文公开的化合物组成。在其它实施方案中,发光层包含主体材料和至少一种本文公开的发光化合物。如果存在主体材料,则相对于主体材料,发光化合物的量可为适于产生足够发光的任何量。在一些实施方案中,在发光层中的本文公开的化合物的量为发光层的约1%至约100%重量比。在将本文公开的化合物用作主体的实施方案中,化合物可为发光层的约80%重量比或约90%重量比至约99%重量比。在将本文公开的化合物用作发光化合物的实施方案中,化合物可为发光层的约1%重量比至约10%重量比,或可选择地为发光层的约3%重量比。

[0092] 发光层的厚度可以变化。在一些实施方案中,发光层具有约20nm至约150nm或约20nm至约200nm的厚度。

[0093] 发光层中的主体可为下列中的至少一种:一种或多种空穴传输材料、一种或多种电子传输以及一种或多种双极性材料,其为本领域技术人员所了解的能够传输空穴和电子的材料。

[0094] 在一些实施方案中,空穴传输材料包含下述中的至少一种,即芳族取代的胺,咪唑,诸如聚(9-乙炔基咪唑)的聚乙烯基咪唑(PVK),N,N'-双(3-甲基苯基)N,N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD),聚芴,聚芴共聚物,聚(9,9-二正辛基芴-alt-苯并噻二唑),聚(对亚苯基),聚[2-(5-氰基-5-甲基己氧基)-1,4-亚苯基],1,1-双(4-双(4-甲基苯基)氨基苯基)环己烷,2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,3,5-双(4-叔丁基-苯基)-4-苯基[1,2,4]三唑,3,4,5-三苯基-1,2,3-三唑,4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺,4,4',4'-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(MTDATA),4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD),4,4'-双[N,N'-(3-甲基苯基)氨基]-3,3'-二甲基联苯(HMTDPD),4,4'-N,N'-二咪唑-联苯(CBP),1,3-N,N'-二咪唑-苯(mCP),聚(9-乙炔基咪唑)(PVK),联苯胺,苯二胺,酞菁金属络合物,聚乙炔,聚噻吩,三苯胺,噁二唑、铜酞菁,N,N',N''-1,3,5-三咪唑基苯(tCP),N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺及其混合物等。

[0095] 在一些实施方案中,电子传输材料包括下述中的至少一种,即2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基-苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、1,3-双(N,N-叔丁基-苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-7)、1,3-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-菲咯啉(浴

铜灵或 BCP)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)以及1,3,5-三(2-N-苯基苯并咪唑基)苯、1,3-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(BPY-OXD)、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-菲咯啉(浴铜灵或BCP)以及1,3,5-三[2-N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)。在一些实施方案中,电子传输层为喹啉铝(Alq₃)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、菲咯啉、喹啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)或其衍生物或混合物。

[0096] 在一些实施方案中,装置不包括电子传输层或空穴传输层。在一些实施方案中,装置基本上由阳极层、阴极层以及发光层组成。在其它实施方案中,发光装置还可包含放置在阳极和发光层之间的空穴传输层。空穴传输层可包含至少一种空穴传输材料。除本领域技术人员已知的任何其它材料之外,合适的空穴传输材料可包含上述列举的那些。在一些实施方案中,发光装置还可包含放置在阴极层和发光层之间的电子传输层。电子传输层可包含至少一种电子传输材料。合适的电子传输材料包括上述列举的那些以及本领域技术人员已知的任何其它材料。

[0097] 如果需要,在发光装置中可包含其它层。这些其它层可包括电子注入层(EIL)、空穴阻挡层(HBL)、激子阻挡层(EBL)和/或空穴注入层(HIL)。除了单独的层之外,可将这些材料中的一些结合在一层中。

[0098] 在一些实施方案中,发光装置能包含在阴极和发光层之间的电子注入层。大量合适的电子注入材料对于本领域技术人员而言是已知的。能在电子注入层中包含的合适的材料的实例包括但不限于选自下述的任意取代的化合物,即喹啉铝(Alq₃)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、菲咯啉、喹啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)、三嗪,诸如三(8-羟基喹啉)铝的8-羟基喹啉的金属螯合物以及诸如双(8-喹啉巯基)锌的金属 thioxinoid 化合物。在一些实施方案中,电子注入层为喹啉铝(Alq₃)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、菲咯啉、喹啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)或其衍生物或组合。

[0099] 在一些实施方案中,装置能包含例如在阴极和发光层之间的空穴阻挡层。能在空穴阻挡层中包含的各种合适的空穴阻滞材料对本领域技术人员而言是已知的。合适的空穴阻滞材料包括但不限于选自下述的任意取代的化合物,即浴铜灵(BCP)、3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑、3,5-双(4-叔丁基苯基)-4-苯基-[1,2,4]三唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉以及1,1-双(4-双(4-甲基苯基)氨基苯基)-环己烷。

[0100] 在一些实施方案中,发光装置能包含例如在发光层和阳极之间的激子阻挡层。在一个实施方案中,包含激子阻挡层的材料的带隙足够大以基本上防止激子扩散。能在激子阻挡层中包含的大量合适的激子阻挡材料对本领域技术人员而言是已知的。能构成激子阻挡层的材料的实例包括选自下述的任意取代的化合物,即喹啉铝(Alq₃)、4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、4,4'-N,N'-二吡啶-联苯(CBP)和浴铜灵(BCP)以及具有足够大带隙以基本上防止激子扩散的任何其它材料。

[0101] 在一些实施方案中,发光装置能包含例如在发光层和阳极之间的空穴注入层。能在空穴注入层中包含的各种合适的空穴注入材料对本领域技术人员而言是已知的。示例性空穴注入材料包括选自下述的任意取代的化合物,即诸如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)/聚苯乙烯磺酸(PSS)的聚噻吩衍生物;诸如N,N,N',N'-四苯基联苯胺、聚(N,

N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)的联苯胺衍生物;诸如N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-1,4-苯二胺、4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺的三苯胺或苯二胺衍生物;诸如1,3-双(5-(4-二苯基氨基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯的噁二唑衍生物;诸如聚(1,2-双-苄硫基-乙炔)的聚乙炔衍生物以及诸如酞菁铜的酞菁金属络合物衍生。当空穴注入材料仍能传输空穴时,其空穴迁移率可能基本小于常规空穴传输材料的空穴迁移率。

[0102] 本领域技术人员认识到根据装置结构能将上述各种材料并入若干不同层中。在一个实施方案中,选择在各个层中使用的材料以导致空穴和电子在发光层中再结合。图1示例性地说明了包含本文描述的各个层的装置结构的实例。使用本领域技术人员已知的方法(例如气相沉积)能将电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)、激子阻挡层(EBL)、空穴传输层(HTL)以及空穴注入层(HIL)并入发光装置中。

[0103] 通过修改本领域已知的用于其它发光组合物的方法可制备发光组合物。例如,通过将发光化合物溶解或分散在溶剂中并将化合物沉积在装置的合适层上可制备发光组合物。液体可为单相的,或可包含一种或多种分散在液体内的其它固体或液体相。然后,可使溶剂蒸发,或可通过加热或真空去除溶剂以提供发光组合物。如果存在主体,则将其连同发光装置溶解或分散在溶剂中并如上述的说明进行处理。或者,可将化合物加入至熔化或液态主体材料,然后使其凝固以提供粘性液体或固体发光组合物。

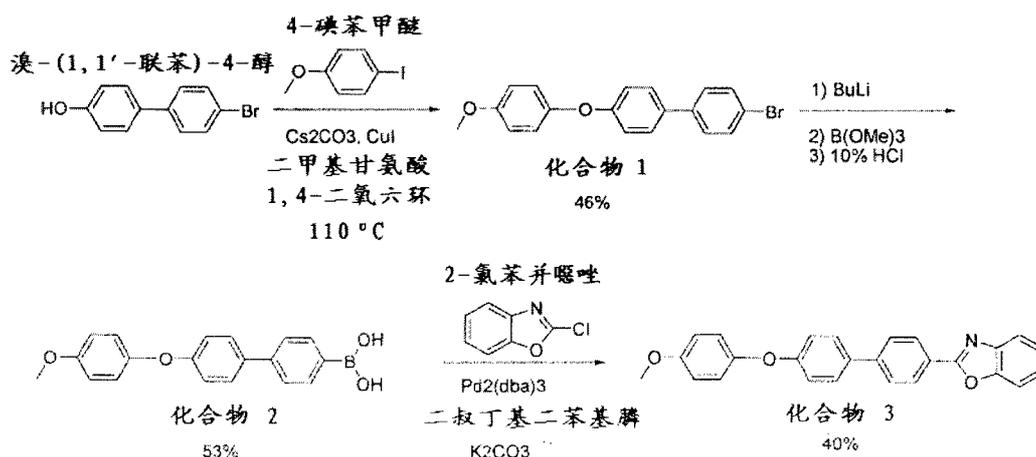
[0104] 根据本文所提供的指南了解的,使用本领域已知的技术能制造包含本文公开的化合物的发光装置。例如,能使用诸如充当阳极的ITO的高功函数金属涂覆玻璃基板。在图案化阳极层之后,能将包含至少一种本文公开的化合物的发光层沉积在阳极上。然后,能将包含低功函数金属(例如Mg:Ag)的阴极层沉积在发光层上,例如通过气相蒸发。如果需要,装置还能包含电子传输/注入层、空穴阻挡层、空穴注入层、激子阻挡层和/或第二发光层,根据本文所提供的指南了解的,能使用本领域已知的技术将所述第二发光层加入至装置。

[0105] 在一些实施方案中,能通过湿法来配置发光装置(例如OLED),所述湿法例如包括喷涂、旋转涂覆、滴落涂覆、喷墨印刷、丝网印刷等中的至少一种的方法。一些实施方案提供了为适于在基板上沉积的液体的组合物。液体可为单相,或可包含一种或多种在其中分散的其它固体或液体相。液体通常包含本文公开的发光化合物、主体材料以及溶剂。

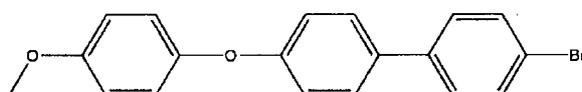
实施例

[0106] 实施例1:一般合成方法

[0107]

[0108] 实施例 1.1.1

[0109]

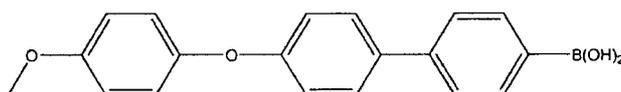


化合物 1

[0110] 通过冷冻-泵-解冻法净化 4'-溴-(1,1'-联苯基)-4-醇 (10.0g, 40.1mmol)、4-碘苯甲醚 (18.72g, 80.0mmol)、碳酸铯 (26.1g, 80.2mmol)、碘化亚铜 (760mg, 4.0mmol)、二甲基甘氨酸盐酸盐 (1.68g, 12.0mmol) 和无水 1,4-二氧六环 (50mL) 的混合物。将生成的混合物加热至 110°C 过夜。在冷却之后,将生成的混合物倾入乙酸乙酯 (300mL) 中,并在 40°C 下搅拌 30 分钟,然后将生成的固体过滤除去。将滤液真空干燥从而得到乳白色固体。使用乙酸乙酯和甲醇的混合物洗涤乳白色固体,从而得到纯的产物 (化合物 1); 6.5g, 46% 产率;通过 HNMR 确定。

[0111] 实施例 1.1.2

[0112]

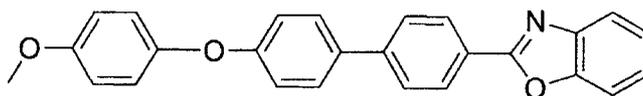


化合物 2

[0113] 将化合物 1 (2g, 5.63mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (30mL) 中,并将生成的溶液冷却至 -78°C。滴加丁基锂 (3.43mL 的 1.6M 溶液, 5.5mmol), 并将溶液在 -78°C 下搅拌 3 小时。缓慢加入硼酸三甲酯 (0.572mL, 5.5mmol), 并且将生成的混合物在室温下搅拌 3 小时。加入饱和氯化铵溶液 (45mL) (或者使用 10% 的 HCl 溶液), 并将混合物在室温下搅拌过夜。使用乙酸乙酯 (2×100mL) 萃取期望的产物。真空干燥得自萃取的有机层。在 DCM/ 甲醇中沉淀得到白色固体。将白色固体过滤并使用甲醇洗涤。将滤液干燥以产生相对纯的产物 (化合物 2); 1.2g, 53% 的产率;通过 HNMR 确定为相对纯的。

[0114] 实施例 1.1.3

[0115]

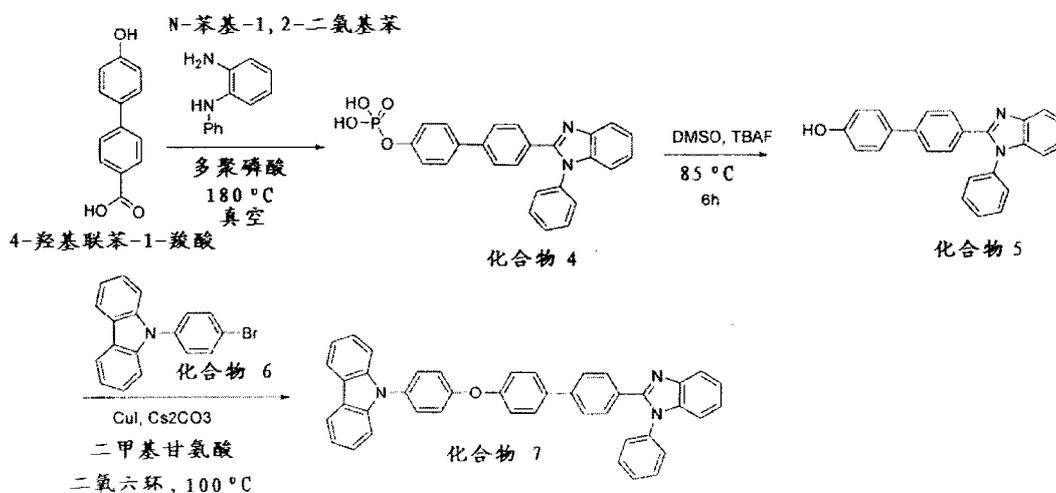


化合物 3

[0116] 将化合物 2 (100mg, 0.31mmol)、2-氯苯并噁唑 (50mg, 0.33mmol)、Pd(OAc)₂ (3.5mg, 0.015mmol)、二-叔丁基-二苯基膦 (9mg, 0.03mmol) 和 KF (54mg, 0.93mmol) 在 1,4-二氧六环 (5mL) 中的混合物脱气, 然后在氩气下, 在 110°C 下加热 36 小时。在冷却至室温之后, 将混合物倾入二氯甲烷 (100mL)。在过滤后, 将滤液负载在硅胶柱上并通过快速层析 (己烷/乙酸乙酯为 10:1 至 5:1) 纯化。获得白色固体 (40mg, 40%) 作为目标产物 (化合物 3), 其通过 LCMS (C₂₆H₂₀NO₃ (M+H)) 的计算值: 394; 实验值 m/e = 394) 和 HNMR 而确定。

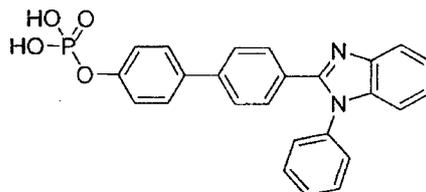
[0117] 实施例 1.2

[0118]



[0119] 实施例 1.2.1

[0120]

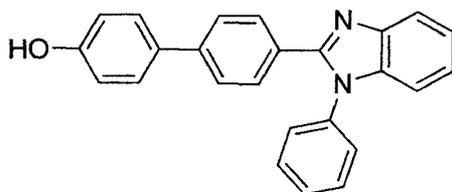


化合物 4

[0121] 将 4-羟基联苯基-1-羧酸 (2.14g, 10mmol) 和 N-苯基-1,2-二氨基苯 (1.84g, 10mmol) 在多聚磷酸 (10ml) 中的混合物真空脱气, 然后在 10 托下在 180°C 下加热过夜。在冷却至室温之后, 将混合物倾入水中。过滤并用水洗涤, 产生黑色固体 (6.8g, 84%) 作为目标产物 (化合物 4), 其通过 LCMS (C₂₅H₁₈N₂O₄P (M-H)) 的计算值: 441; 实验值 m/e : 441) 而确定。

[0122] 实施例 1.2.2

[0123]

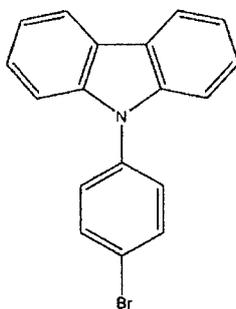


化合物 5

[0124] 向化合物 4(3.6g, 8mmol) 的 DMSO(20mL) 溶液加入四丁基氟化胺 (1M 的 THF, 18mL)。将混合物在 85℃ 下加热 6 小时。向热溶液加入水 (50mL), 随后加入 5mL 浓 HCl。将混合物搅拌 5 分钟并使其冷却降至室温。过滤并在 110℃ 下真空干燥过夜, 产生黑色固体 (1.6g, 55%) 作为目标产物 (化合物 5), 其通过 LCMS ($C_{25}H_{17}N_2$ 的计算值 :361 ;实验值 $m/e = 361$) 而确定

[0125] 实施例 1.2.3

[0126]

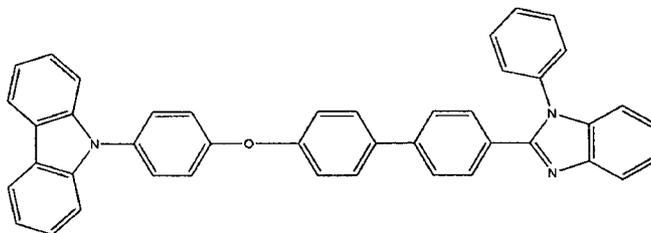


化合物 6

[0127] 将咪唑 (7.0g, 42.2mmol)、4-溴-碘苯 (17.9g, 63.3mmol)、铜 (13.6g, 214mmol)、18-冠-6(4.36g, 16.48mmol)、碳酸钾 (29.5g, 214mmol) 和无水 N,N-二甲基甲酰胺 (50mL) 的混合物脱气 30 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 150℃ 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM(400mL) 并随后将混合物过滤。将滤液真空浓缩, 并加入己烷以沉淀出 18-冠-6, 将其过滤除去。将滤液负载在硅胶上。快速柱 (二氧化硅, 100% 己烷) 并在 DCM/ 己烷中再沉淀, 以 70% 的产率得到 9.44g 的相对纯的产物 (化合物 6) (白色晶体); 通过 HNMR 而确定。

[0128] 实施例 1.2.4

[0129]



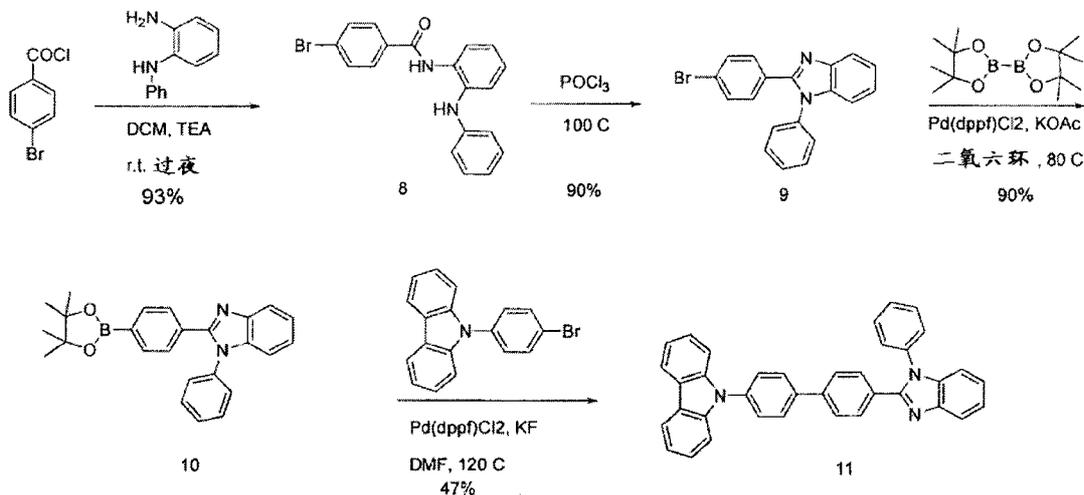
化合物 7

[0130] 将化合物 6(1.09g, 3.40mmol)、化合物 5(1.24g, 3.42mmol)、碳酸铯 (2.23g, 6.84mmol)、碘化亚铜 (65mg, 342mmol)、二甲基甘氨酸盐酸盐 (95mg, .684mmol) 和无水 1,4-二氧六环 (30mL) 的混合物脱气 30 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 120℃ 过夜。在冷

却后,将生成的混合物倾入 DCM(250mL) 并过滤。将生成的滤液负载在硅胶上。产生的来自快速柱(二氧化硅,5%至 50%乙酸乙酯的己烷的梯度)的流出物提供橙色固体。使用 DCM 和甲醇完成橙色杂质的沉淀。将杂质过滤除去,并将含产物的滤液真空干燥。在干燥后,分离 270mg 的产物(化合物 7)(浅橙色粉末,13%的产率);由 HNMR 确定为纯的。

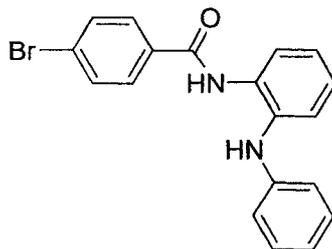
[0131] 实施例 1.3

[0132]



[0133] 实施例 1.3.1

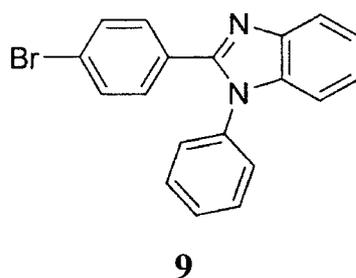
[0134]



[0135] 4-溴-N-(2-苯基氨基)苯基)苯甲酰胺(8):向 4-溴-苯甲酰氯(11g,50mmol)的无水二氯甲烷(DCM)(100ml)溶液加入 N-苯基苯-1,2-二胺(10.2g,55mmol),然后缓慢加入三乙胺(17ml,122mmol)。然后,将整个混合物在室温(r.t.)下搅拌过夜。随后过滤,得到白色固体(化合物 8)(6.5g)。用水(300ml)处理滤液,然后用 DCM(300ml)萃取三次。将生成的有机相收集并在 MgSO_4 上干燥,浓缩并在 DCM/己烷中重结晶以产生另一部分的白色固体(化合物 8)(10.6g)。产物(化合物 8)的总量为 17.1g,产率为 93%。

[0136] 实施例 1.3.2

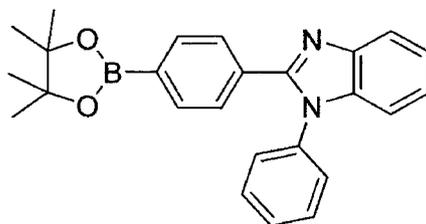
[0137]



[0138] 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑(9):向酰胺1(9.6g,26mmol)的无水1,4-二氧六环(100mL)悬浮液缓慢加入三氯氧磷(POCl_3)(9.2mL,100mmol)。然后在100℃下将整体加热过夜。在冷却至室温后,将混合物倾入冰(200g)中并搅拌。过滤,随后通过在DCM/己烷中重结晶产生浅灰色固体(化合物9)(8.2g,90%的产率)。

[0139] 实施例 1.3.3

[0140]

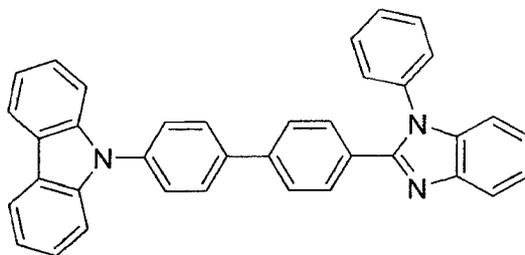


10

[0141] 1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑(10):在氩气下,在80℃下将化合物9(0.70g,2mmol)、联硼酸频哪醇酯(0.533g,2.1mmol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$)(0.060g,0.08mmol)和无水醋酸钾(0.393g,4mmol)的1,4-二氧六环(20mL)混合物加热过夜。在冷却至室温之后,使用乙酸乙酯(80mL)稀释整个混合物,然后过滤。在硅胶上吸收溶液,然后通过柱层析(己烷/乙酸乙酯为5:1至3:1)纯化以产生白色固体(化合物10)(0.64g,81%的产率)。

[0142] 实施例 1.3.4

[0143]



11

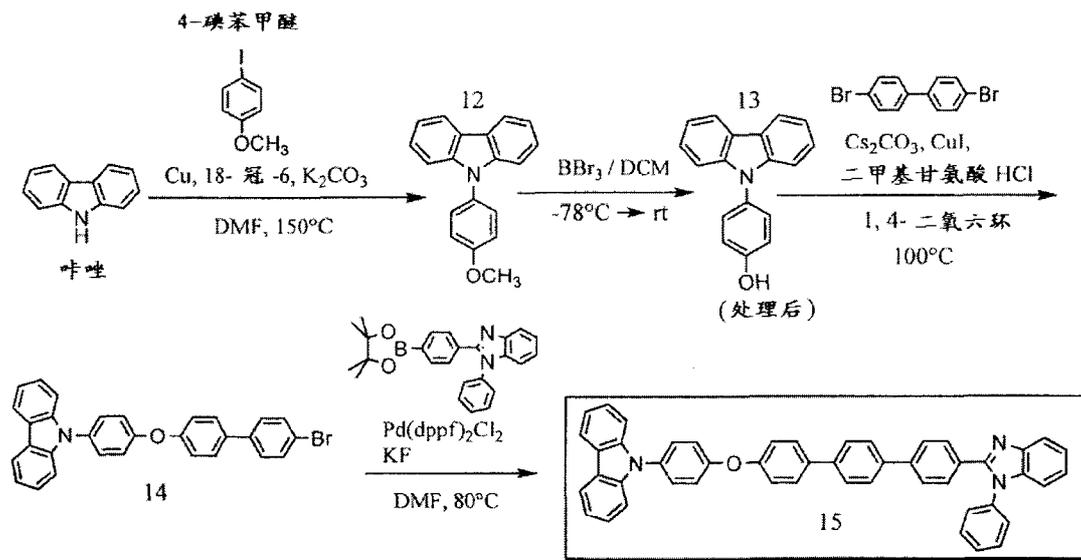
[0144] 9-(4'-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)联苯-4-基)-9H-吡唑(11):在氩气下,在120℃下将化合物10(1.41g,3.56mmol)、9-(4-溴苯基)-9H-吡唑(1.15g,3.56mmol)、 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (100mg,0.14mmol)和KF(0.619g,10.7mmol)的无水DMF(20mL)混合物加热过夜。在冷却至室温之后,加入乙酸乙酯(200mL)并将整体搅拌15分钟。将生成的混合物过滤。将固体收集并溶解在DCM(200mL)中,将其过滤、浓缩并重结晶以产生白色固体(化合物11)(550mg)。

[0145] 在硅胶上吸收第一次分离得到的滤液,然后由柱层析(己烷/乙酸乙酯为7:1至3:1)纯化以产生浅黄色固体(化合物11)(300mg)。NMR显示两种固体均为目标产物(化合物11),总量为850mg,产率为47%。

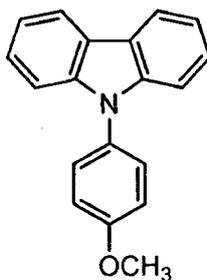
[0146] 实施例 1.4

[0147] 总方案:

[0148]

[0149] 实施例 1.4.1

[0150]

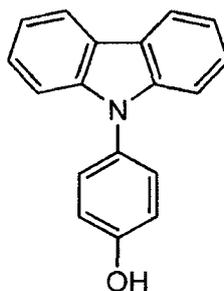


化合物 12

[0151] 9-(4-甲氧基苯基)-9H-吡唑 (化合物 12): 将吡唑 (10.0g, 60.2mmol)、4-碘苯甲醚 (21.1g, 90.4mmol)、铜粉 (28.58g, 450mmol)、18-冠-6 (9.33g, 35.3mmol) 和碳酸钾 (62.1g, 450mmol) 的混合物在二甲基甲酰胺 (无水, 100mL) 中脱气 45 分钟。在氩气下, 将生成的混合物加热至 150°C 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM (500mL)。然后, 将剩余的铜和盐过滤除去。用水 (2×200mL) 洗涤生成的滤液。将有机层收集, 在硫酸钠上干燥, 然后负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 3% 至 5% 的乙酸乙酯的己烷) 并从 DCM/己烷中再沉淀产生 11.71g (71% 的产率) 的产物 (化合物 12); 通过 HN MR 确认为纯的。

[0152] 实施例 1.4.2

[0153]

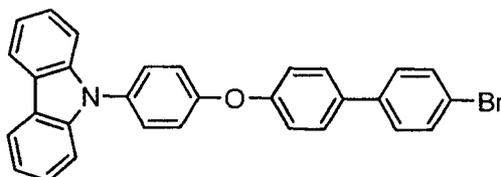


化合物 13

[0154] 4-(9H-咔唑-9-基)苯酚(化合物 13):将化合物 12(11.63g,42.6mmol)溶解在 DCM 中,并将溶液冷却至 -77°C 。向冷溶液滴加三溴化硼(45mL 的 1M 溶液)。在氩气下,将溶液搅拌过夜,同时缓慢升温至室温。LCMS 显示具有期望质量($M=528$)的单峰。向反应混合物加入甲醇(100mL),并且搅拌 30 分钟。将整体负载在硅胶上。快速柱(梯度为 10% 至 20% 的乙酸乙酯的己烷)产生 10.94g 的产物(化合物 13)(99% 的产率),通过 HNMR 确认为纯的。

[0155] 实施例 1.4.3

[0156]

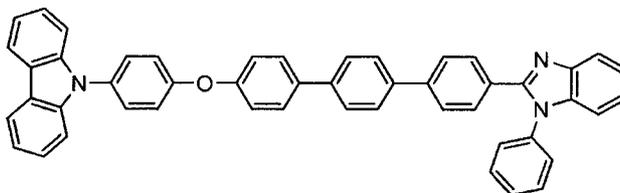


化合物 14

[0157] 9-(4-(4'-溴联苯基-4-基氧基)苯基)-9H-咔唑(化合物 14):将化合物 13(10.0g,8.3mmol)、4,4'-二溴联苯(24.1g,77.2mmol)、碳酸铯(25.2g,77.2mmol)、碘化亚铜(700mg,3.86mmol)和二甲基甘氨酸盐酸盐(1.62g,11.6mmol)的混合物在 1,4-二氧六环(无水,100mL)中脱气 45 分钟。在氩气下,将混合物加热至 120°C 过夜。在冷却之后,将混合物倾入 DCM(300mL)并随后用水和盐水洗涤混合物。将有机层收集,在硫酸钠上干燥,并且负载在硅胶上。将使用 10% 的乙酸乙酯的己烷的塞子(plug)用于去除基线杂质。随后,快速柱(5% 的甲苯的己烷)并从 DCM/ 甲醇中沉淀产生 11.17g 的产物(化合物 14)(59% 的产率),通过 HNMR 确认为纯的。

[0158] 实施例 1.4.4

[0159]

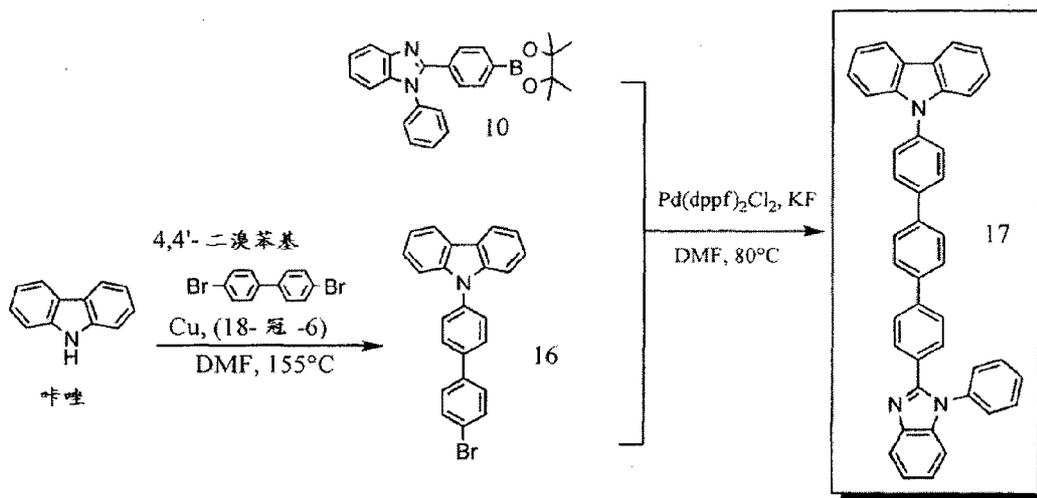


化合物 15

[0160] 将化合物 14(1.85g,3.79mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑(1.5g,3.79mmol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钡(139mg,.190mmol)和氟化钾(661mg,11.4mmol)的混合物在二甲基甲酰胺(无水,30mL)中脱气 30 分钟。在氩气下,将混合物加热至 80°C 过夜。在冷却之后,将混合物倾入 DCM(200mL)并用水和盐水洗涤。将有机层收集,在硫酸钠上干燥,并且负载在硅胶上。快速柱(20% 的乙酸乙酯的己烷)并从 DCM/ 甲醇中重结晶产生 1.83g(71% 的产率)的产物(化合物 15);通过 HNMR 确认为纯的。

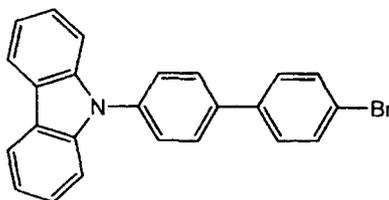
[0161] 实施例 1.5

[0162]



[0163] 实施例 1.5.1

[0164]

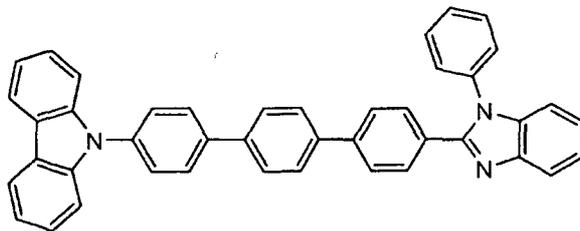


化合物 16

[0165] 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-吡唑：将吡唑 (300mg, 1.81mmol)、4,4'-二溴联苯 (846mg, 2.71mmol)、铜 (344mg, 5.43mmol)、18-冠-6 (187mg, .71mmol)、碳酸钾 (750mg, 5.43mmol) 和无水 N,N-二甲基甲酰胺 (10mL) 的混合物脱气 30 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 155°C, 时间为 66 小时。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM (400mL) 并随后将混合物过滤。将滤液负载在硅胶上。快速柱 (二氧化硅, 10% 的 DCM 的己烷) 并在 DCM/己烷中的再沉淀产生 304mg (42% 的产率) 的纯产物; 通过 HNMR 而确认。

[0166] 实施例 1.5.2

[0167]



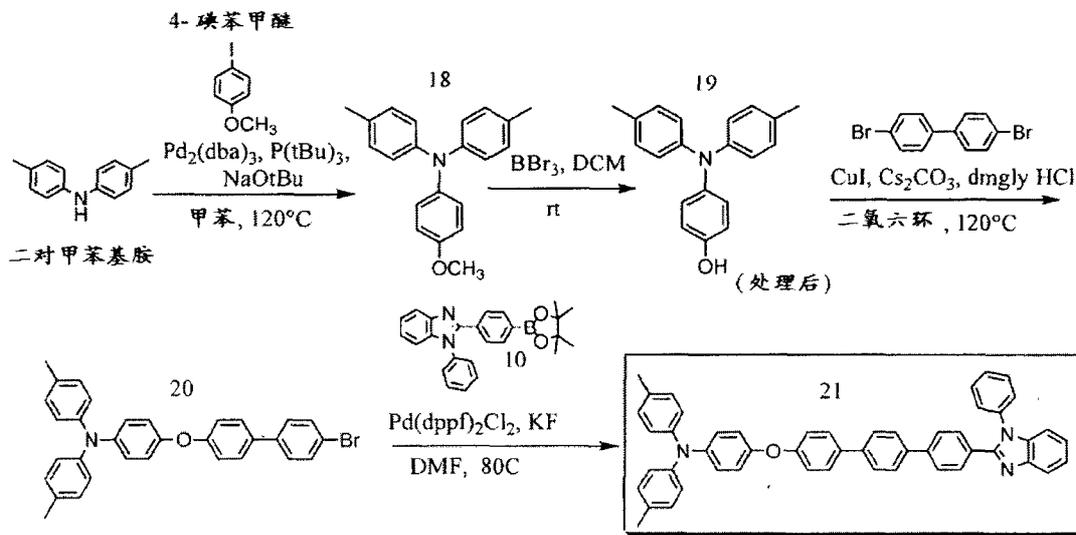
化合物 17

[0168] 将化合物 16 (250mg, .63mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑 (化合物 10) (250mg, .63mmol)、[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯 (II) (23mg, .03mmol)、氟化钾 (110mg, 1.89mmol) 和二甲基甲酰胺 (无水, 15mL) 的混合物脱气 20 分钟。然后, 在氩气下, 将混合物加热至 80°C 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM (200mL) 并过滤除去固体。用水 (2×100mL) 洗涤生成的滤液, 在硫酸钠上干燥, 然后负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 3% 至 10% 的乙酸乙酯的 DCM) 并使用

DCM/ 己烷重结晶产生 170mg (46% 的产率) 的物质 (化合物 17); 通过 HNMR 确认为纯的。

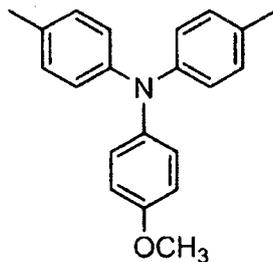
[0169] 实施例 1.6

[0170]



[0171] 实施例 1.6.1

[0172]

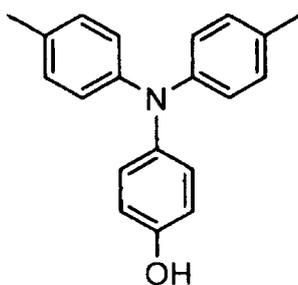


化合物 18

[0173] 4-甲氧基-N,N-二-对甲苯基苯胺 (化合物 18): 将三(二亚苄基丙酮)二钯 (60mg, 催化的) 和三-叔丁基膦 (5ml 的 10% 的己烷溶液) 的混合物在甲苯 (无水, 60mL) 中脱气 20 分钟。加入二-对甲苯基胺 (4.0g, 20.3mmol) 和 4-碘苯甲醚 (11.88g, 50.8mmol) 并继续脱气 15 分钟。加入叔丁醇钠 (2.4g, 25mmol), 并将混合物进一步脱气 10 分钟。在氩气下, 在 120°C 下将整个混合物加热过夜。在冷却之后, 将混合物倾入乙酸乙酯并用水 ($2 \times 200\text{mL}$) 洗涤。将有机层收集并在硫酸钠上干燥, 然后负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 2% 至 3% 的乙酸乙酯的己烷) 产生 3.26g 的物质 (化合物 18) (53% 的产率), 通过 HNMR 确认为纯的。

[0174] 实施例 1.6.2

[0175]

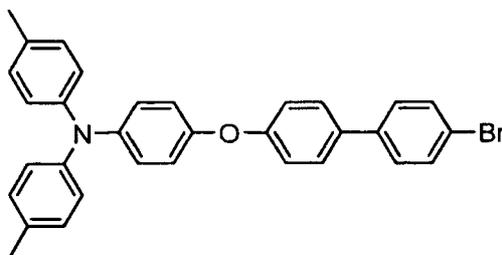


化合物 19

[0176] 4-(二-对甲苯基氨基)苯酚(化合物 19):将化合物 18(3.05g, 10.1mmol) 溶解于 DCM(无水, 50mL) 中, 并将溶液冷却至 -77°C 。向冷溶液滴加三溴化硼(12mL 的 1M 溶液)。在氩气下, 将整个混合物搅拌并缓慢升温至室温过夜。LCMS 显示一种目标质量为 288(M)。将混合物倾入甲醇(200mL) 并搅拌 45 分钟。然后将混合物真空浓缩, 然后加入 DCM(100mL)。用水($2 \times 200\text{mL}$) 洗涤溶液。将有机层收集, 在硫酸钠上干燥, 并真空浓缩。使用己烷将有机层沉淀产生 2.44g 的物质(化合物 19)(84%的产率); 通过 HNMR 确认为纯的。

[0177] 实施例 1.6.3

[0178]

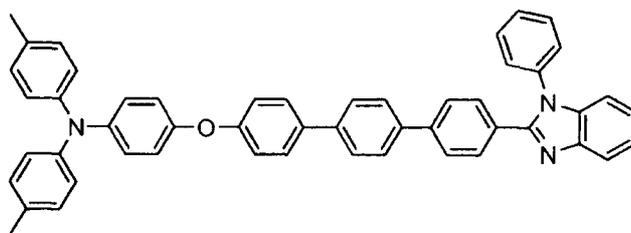


化合物 20

[0179] 4-(4'-溴联苯基-4-基氧基)-N,N'-二-对甲苯基苯胺(化合物 20):将化合物 19(2.4g, 8.3mmol)、4,4'-二溴联苯(1.25g, 4.0mmol)、碳酸铯(5.41g, 16.6mmol)、碘化亚铜(158mg, 0.83mmol) 和二甲基甘氨酸盐酸盐(348mg, 2.49mmol) 的混合物在 1,4-二氧六环(无水, 40mL) 中脱气 45 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 120°C 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM(300mL) 并随后用水和盐水洗涤混合物。将有机层收集, 在硫酸钠上干燥, 并负载在硅胶上。快速柱(梯度为 5% 至 20% 的 DCM 的己烷) 并从 DCM/己烷中再沉淀产生 760mg 的产物(化合物 20)(37%的产率); 由 HNMR 确认为纯的。

[0180] 实施例 1.6.4

[0181]



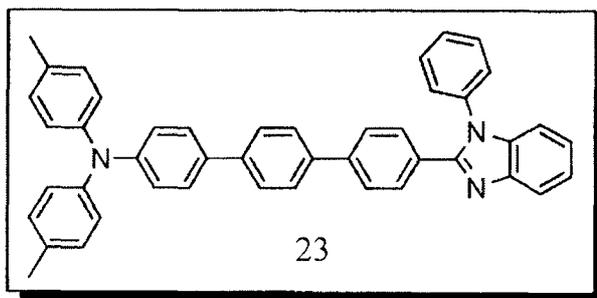
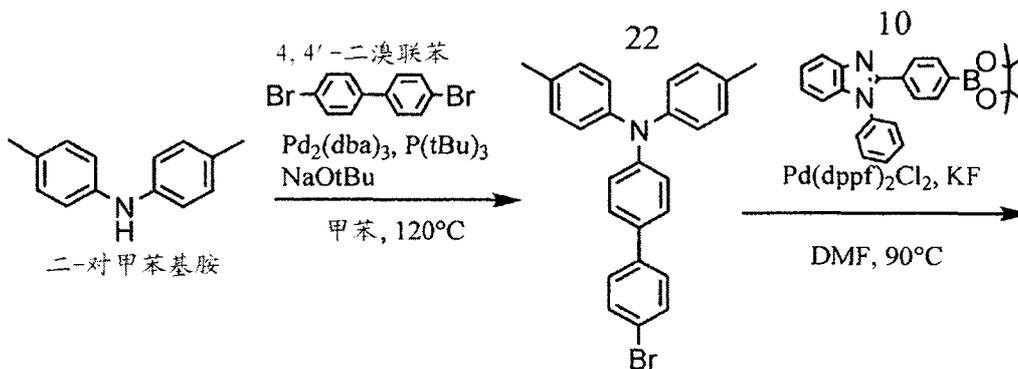
化合物 21

[0182] 将化合物 20(656mg, 1.26mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑(500mg, 1.26mmol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂

铁] 二氯化钯 (100mg, 催化的) 和氟化钾 (220mg, 3.8mmol) 的混合物在二甲基甲酰胺 (无水, 8mL) 中脱气 30 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 80°C 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入水 (200mL) 中。用 DCM (2×150mL) 萃取产物。将有机层收集, 在硫酸钠上干燥, 并负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 15% 至 45% 的乙酸乙酯的己烷) 并从 DCM/ 甲醇中再沉淀产生 400mg (45% 的产率) 的产物; 由 HNMR 确认为纯的。

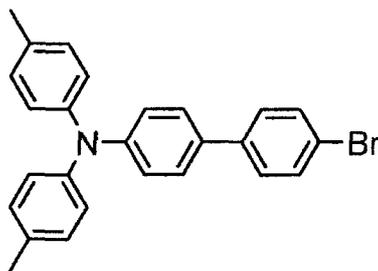
[0183] 实施例 1.7

[0184]



[0185] 实施例 1.7.1

[0186]

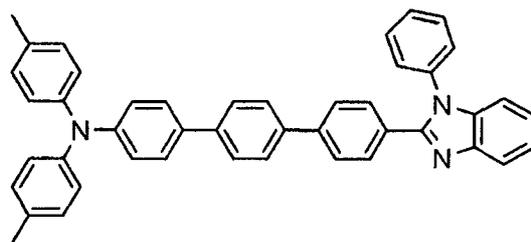


化合物 22

[0187] 4'-溴-N,N'-二-对甲苯基联苯-4-胺 (化合物 22): 将三(二亚苄基丙酮)二钯 (353mg, .385mmol) 和三-叔丁基磷 (3.11g 的 10% 的己烷溶液) 的混合物在甲苯 (无水, 50mL) 中脱气 20 分钟。加入二-对甲苯基胺 (3.00g, 15.2mmol) 和 4,4'-二溴联苯 (4.80g, 15.4mmol) 并将混合物进一步脱气 15 分钟。加入叔丁醇钠 (2.4g, 25mmol), 并将混合物进一步脱气 10 分钟。在氩气下, 在 120°C 下将整体加热过夜。在冷却之后, 将混合物倾入 DCM 并过滤除去固体。用水和盐水洗涤滤液。将有机层收集并在硫酸钠上干燥, 然后负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 2% 至 20% 的乙酸乙酯的己烷) 产生 190mg 的物质 (3% 的产率), 通过 HNMR 确定为纯的。

[0188] 实施例 1.7.2

[0189]

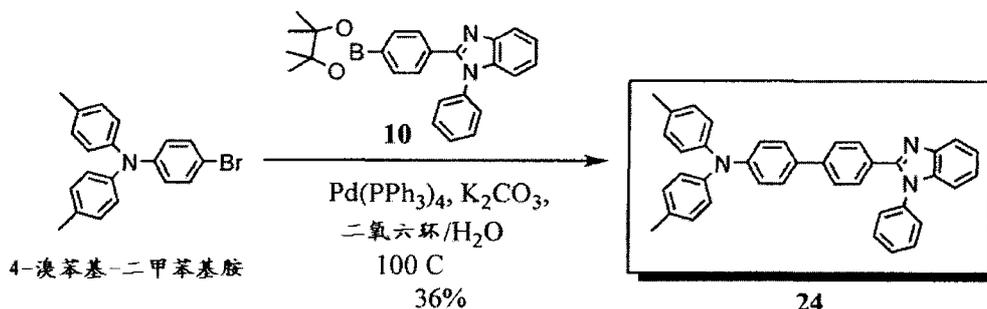


化合物 23

[0190] 将化合物 22 (170mg, .397mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基-1H-苯并[d]咪唑 (173mg, .436mmol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯 (15mg, .02mmol) 和氟化钾 (70mg, 1.2mmol) 的混合物在二甲基甲酰胺 (无水, 15mL) 中脱气 30 分钟。在氩气下, 将混合物加热至 90°C 过夜。在冷却之后, 将混合物倾入水并过滤。将固体溶解在 DCM (50mL) 中, 并用水和盐水洗涤溶液。对于第一次过滤的滤液: 用 DCM (2×100mL) 萃取滤液。将所有有机相合并, 在硫酸钠上干燥, 并负载在硅胶上。快速柱 (梯度为 10% 至 20% 的乙酸乙酯的己烷) 并从 DCM/ 甲醇中再沉淀产生 146mg (59% 的产率) 的产物 (化合物 23); 通过 HNMR 而确认。

[0191] 实施例 1.8.1

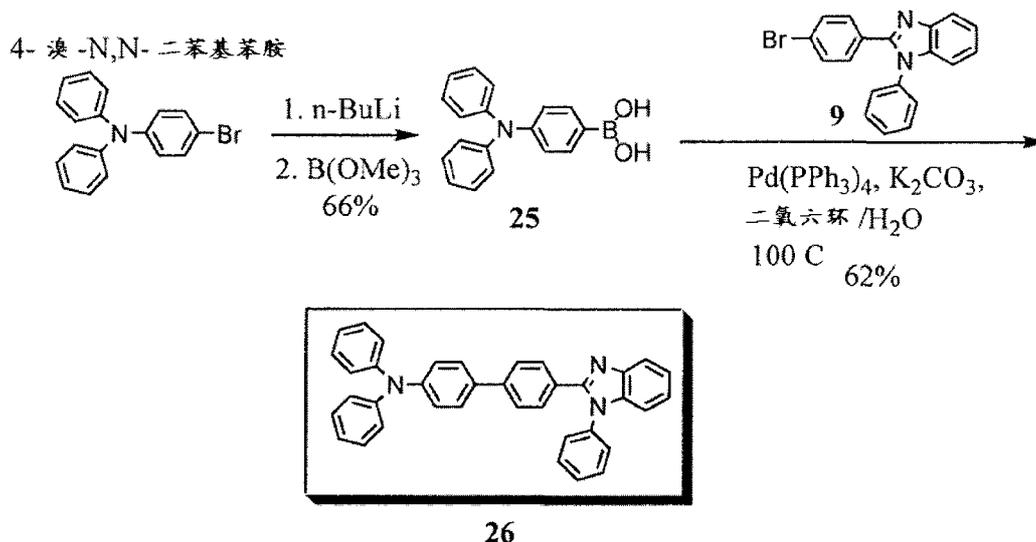
[0192]



[0193] 化合物 24: 将 4-溴苯基-二甲苯基胺 (2.80g, 8.0mmol)、化合物 10 (3.15g, 8.0mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.90g, 0.8mmol) 和 K₂CO₃ (2.76g, 20mmol) 在 1,4-二氧六环 / H₂O (30mL/5mL) 中的混合物脱气, 并将生成的混合物在约 100°C 下加热过夜。在冷却至室温之后, 用 10% NaCl 水溶液处理生成的混合物, 然后用乙酸乙酯 (150mL×2) 萃取。将有机相收集并在 Na₂SO₄ 上干燥, 然后在硅胶上吸收并通过快速层析 (己烷 / 乙酸乙酯为 6 : 1 至 4 : 1) 纯化以产生黄色固体, 将其在二氯甲烷 / 甲醇中重结晶 3 次以产生白色固体 (化合物 24) (1.55g, 36% 的产率)。

[0194] 实施例 1.9.1

[0195]

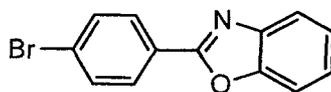
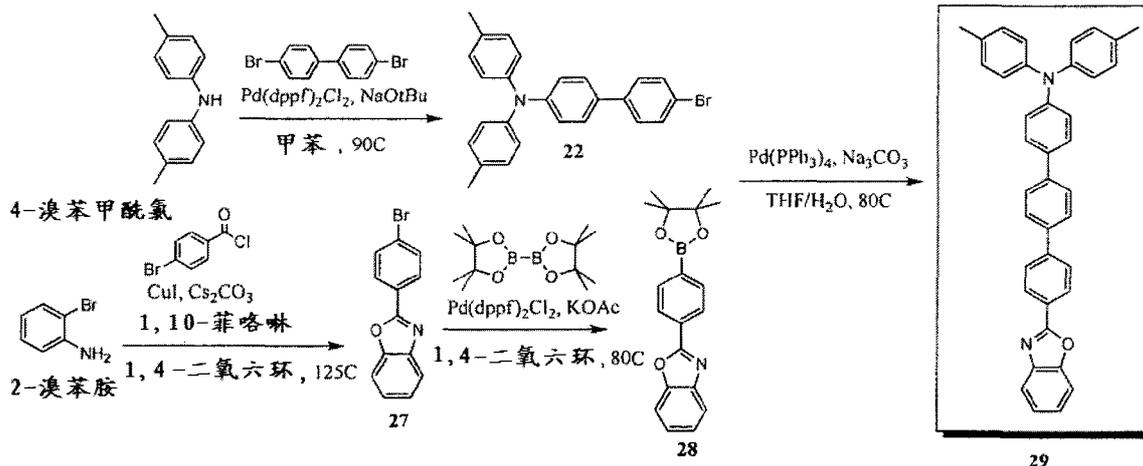


[0196] (4-(二苯基氨基)苯基)硼酸(化合物25):在-78℃下,向4-溴-N,N-二苯基苯胺(22g,68mmol)的无水THF(170mL)溶液缓慢加入n-BuLi溶液(2.5M的己烷,20mL,75mmol)。然后,将生成的混合物在-78℃下搅拌约5小时,然后加入新蒸馏的硼酸三甲酯(8.8mL,80mmol)。将生成的混合物在室温下搅拌过夜。向溶液加入5%的HCl溶液(150mL)并搅拌过夜,然后用乙酸乙酯(200mL×2)萃取。将有机相收集并在Na₂SO₄上干燥。在去除溶剂之后,将剩余的固体在二氯甲烷/己烷中重结晶以产生白色固体(11.0g)。通过快速层析(硅胶,己烷/乙酸乙酯为9:1至2:1)纯化滤液以产生另外的白色固体(2.0g)。产物(化合物25)的总量为13克,产率为66%。

[0197] 化合物26:将化合物25(4-(二苯基氨基)苯基)硼酸(900mg,3.1mmol)、化合物9(1.09g,3.1mmol)、Pd(PPh₃)₄(180mg,0.16mmol)和K₂CO₃(1.38g,10mmol)在1,4-二氧六环/H₂O(25mL/5mL)中的混合物脱气,并在氩气环境下将生成的混合物在约100℃下加热过夜。在冷却至室温之后,将生成的混合物倾入水中,用乙酸乙酯(100mL×2)萃取。将有机相在Na₂SO₄上干燥并过滤。在加入己烷(100mL)之后,在约1小时后形成黄色沉淀。过滤产生黄色固体(760mg),并且将滤液在硅胶上吸收并通过快速层析纯化以产生黄色固体(200mg)。产物(化合物26)的总量为960mg,产率为62%。

[0198] 实施例 1.10.1

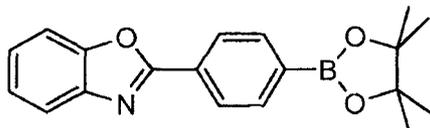
[0199]



27

[0200] 2-(4-溴苯基)苯并[d]噁唑(化合物 27):将 4-溴苯甲酰氯(4.84g, 22mmol)、2-溴苯胺(3.8g, 22mmol)、CuI(0.21g, 1.1mmol)、Cs₂CO₃(14.3g, 44mmol)和无水 1,4-二氧六环(80mL)中的混合物脱气,并在氩气下,将生成的混合物在约 125°C 下加热过夜。将生成的混合物冷却并倾入乙酸乙酯(约 200mL)并过滤。在硅胶上吸收滤液,通过柱层析(己烷/乙酸乙酯为 4:1)纯化,并通过己烷沉淀以产生白色固体(化合物 27)(5.2g, 87%的产率)。

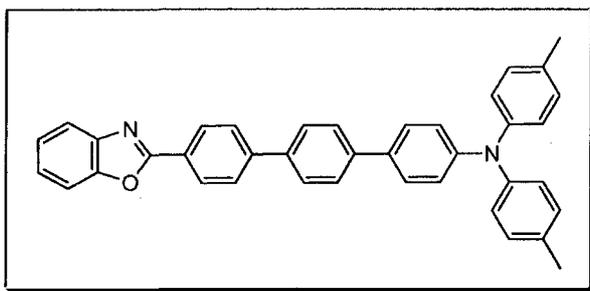
[0201]



28

[0202] 2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)苯基)苯并[d]噁唑(化合物 28):将 10(4.45g, 16mmol)、联硼酸频哪醇酯(4.09g, 16.1mmol)、无水醋酸钾(3.14g, 32mmol)和 Pd(dppf)Cl₂(0.48g, 0.66mmol)在无水的 1,4-二氧六环(80mL)中的混合物脱气,在氩气下,将生成的混合物在约 85°C 下加热约 48 小时。在冷却至室温之后,将混合物倾入乙酸乙酯(约 200mL)中并过滤。在硅胶上吸收滤液,并通过柱层析(己烷/乙酸乙酯为 4:1)纯化以产生白色固体(化合物 28)(4.15g, 81%的产率)。

[0203]

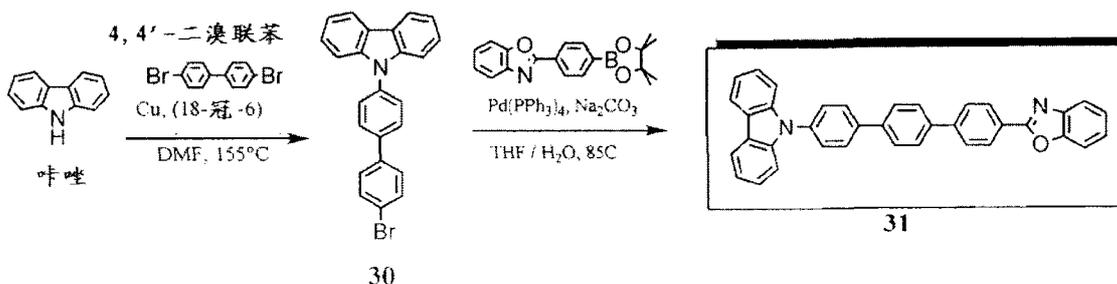


29

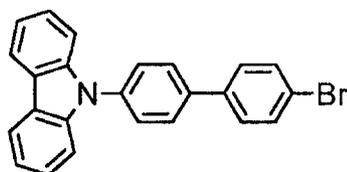
[0204] 化合物 29: 将化合物 28 (0.66g, 2.05mmol)、化合物 22 (0.80g, 1.87mmol)、 Na_2CO_3 (0.708g, 6.68mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.065g, 56.1mmol) 在 THF/ H_2O (10mL/6mL) 中的混合物脱气, 并在氩气环境下, 将生成的混合物在约 80°C 下加热过夜。在冷却之后, 将生成的混合物倾入二氯甲烷 (100mL) 中并用水 ($2 \times 200\text{mL}$) 和盐水 (100mL) 洗涤。将有机相收集, 在 Na_2SO_4 上干燥, 然后通过快速层析 (硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯为 40 : 1 至 9 : 1) 纯化以产生固体 (化合物 29) (0.936g, 93% 的产率)。

[0205] 实施例 1.11.1

[0206]



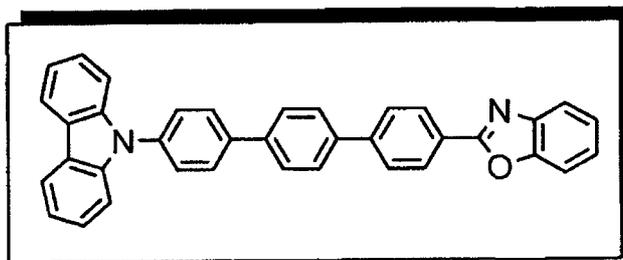
[0207]



30

[0208] 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-吲哚 (化合物 30): 将吲哚 (300mg, 1.81mmol)、4,4'-二溴联苯 (846mg, 2.71mmol)、铜 (344mg, 5.43mmol)、18-冠-6 (187mg, .71mmol)、碳酸钾 (750mg, 5.43mmol) 和无水 N,N-二甲基甲酰胺 (10mL) 的混合物脱气 30 分钟。然后在氩气下, 将生成的混合物加热至 155°C , 时间为 66 小时。在冷却之后, 将生成的混合物倾入二氯甲烷 (400mL) 中并随后将混合物过滤。将滤液负载在硅胶上。快速柱 (二氧化硅, 10% 的二氯甲烷的己烷) 并在二氯甲烷 / 己烷中再沉淀以产生 304mg (42% 的产率) 的纯产物; 通过 HNMR 而确认。

[0209]

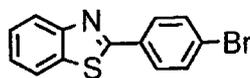
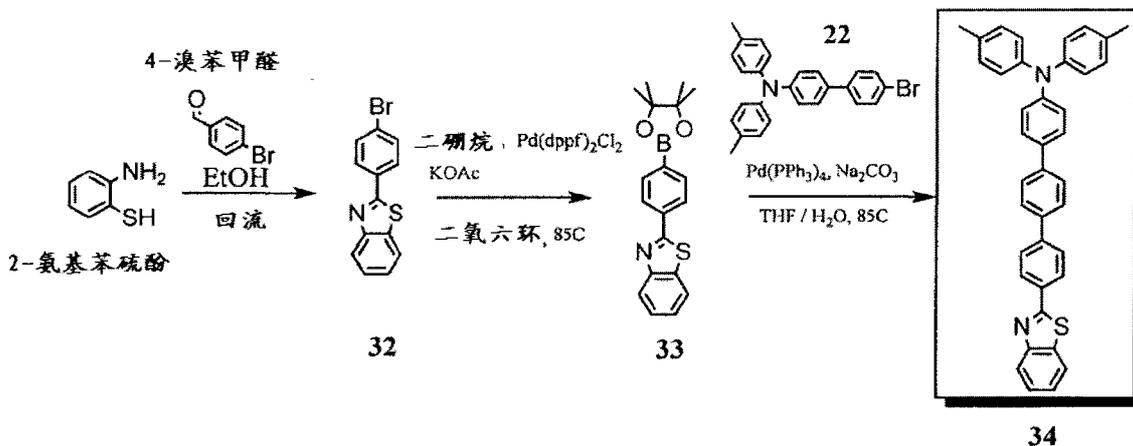


31

[0210] 化合物 31: 将 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-咪唑(化合物 30) (1.6g, 4.03mmol)、化合物 28 (1.42g, 4.43mmol)、 Na_2CO_3 (1.53g, 14.39mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.14g, 0.121mmol) 在 THF/ H_2O (24mL/14mL) 中的混合物脱气, 并在氩气环境下, 将生成的混合物加热至约 85°C 过夜。在冷却之后, 将生成的混合物倾入二氯甲烷 (200mL) 中并用水 ($2 \times 150\text{mL}$) 和盐水 (150mL) 洗涤。将有机相收集并在 Na_2SO_4 上干燥, 并浓缩以形成灰色沉淀。过滤产生滤液 (A) 和固体, 将所述固体再溶解在氯仿 (550mL) 中并过滤除去悬浮的颗粒, 将澄清的滤液 (B) 保持在 -15°C 下过夜以形成白色固体 (1.19g)。将滤液 (C) 与滤液 A 混合并在硅胶上吸收, 通过快速层析 (二氯甲烷) 纯化以产生另外的 0.52g 固体。将两个固体混合并用热乙酸乙酯洗涤并过滤以产生产物 (化合物 31) (1.66g, 81% 的产率)。

[0211] 实施例 1.12.1

[0212]



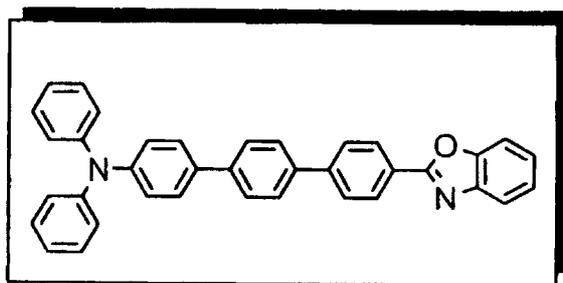
32

[0213] 2-(4-溴苯基)苯并[d]噻唑(32): 用空气将 2-氨基苯硫酚 (2.0g, 15.97mmol)、4-溴苯甲醛 (2.95g, 15.97mmol) 和 50mg 的 10% 的钯碳的乙醇 (50mL) 混合物鼓泡约 20 分钟, 然后加热至回流, 时间为约 6 天。在冷却之后, 将混合物倾入二氯甲烷 (100mL) 中并过滤除去催化剂。用水 (100mL) 和盐水 (100mL) 洗涤滤液, 然后在 Na_2SO_4 上干燥, 随后快速层析 (硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯为 20 : 1) 并在二氯甲烷 / 甲醇中重结晶以产生白色固体 (化合物 32) (2.90g, 63% 的产率)。

[0214]

[0220] 4'-溴-N,N-二苯基[1,1'-联苯基]-4-胺 (35):将(4-(二苯基氨基)苯基)硼酸(1.5g,5.19mmol)、4-碘-1-溴苯(1.33g,4.71mmol)、 Na_2CO_3 (1.78g,16.8mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.163g,0.141mmol)在THF/ H_2O (28mL/17mL)中的混合物脱气,并在氩气环境下,将生成的混合物在回流下加热过夜。在冷却之后,将生成的混合物倾入二氯甲烷(150mL),然后用水(2×150mL)和盐水(100mL)洗涤。将有机相在 Na_2SO_4 上干燥,使用快速柱层析(硅胶,己烷/乙酸乙酯为50:1)纯化,然后在二氯甲烷/甲醇中重结晶以产生白色固体(化合物35)(1.64g,87%的产率)。

[0221]



36

[0222] 化合物36:将35(1.40g,3.5mmol)、化合物28(1.52g,3.85mmol)、 Na_2CO_3 (1.32g,12.5mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (121mg,0.105mmol)在THF/ H_2O (21mL/12.5mL)中的混合物脱气,并在氩气环境下,将生成的混合物在回流下加热过夜。在冷却至室温之后,将生成的混合物倾入二氯甲烷(150mL),然后用水(150mL)和盐水(150mL)洗涤。将有机相在 Na_2SO_4 上干燥,在硅胶上吸收,并使用快速柱层析(己烷/乙酸乙酯为5:1至2:1,然后将二氯甲烷作为洗提液)纯化。将产物收集并从丙酮/己烷中重结晶以产生固体(1.69g)。在二氯甲烷/乙酸乙酯中将其再次重结晶以产生固体(化合物36)(1.4g,68%的产率)。

[0223] 实施例2:OLED装置结构和性能

[0224] 实施例2.1

[0225] 发光装置的制造:依次在丙酮和2-丙醇中通过超声清洗ITO涂覆的玻璃基板,在110℃下烘焙3小时,随后使用氧等离子体处理5分钟。PEDOT层:在3000rpm下,将PSS(购自H.C.Starck的Baytron P)旋转涂覆在预清洗和 O_2 等离子体处理的(ITO)-基板上,并在180℃下退火10分钟,产生的厚度为约40nm。在手套箱为主体的真空沉积系统中,在 10^{-7} 托(1托=133.322Pa)的压力下,以0.06nm/s的沉积速率首先将4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)沉积在PEDOT/PSS层上,产生30nm厚的膜。然后,将深蓝色发射器化合物17沉积在TCTA的上部以形成30nm厚的膜,随后沉积40nm厚的1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)层,所有沉积速率均为约0.06nm/s。然后,分别以0.005nm/s和0.2nm/s的沉积速率,依次将CsF和Al沉积。各个单独装置具有0.14cm²的面积。使用海洋光学HR4000分光仪测量光谱,并使用Keithley2400数字源表和Newport2832-C功率表以及818UV检测器采集I-V光输出测量值。所有装置操作均在氮气填充的手套箱内进行。

[0226] 实施例2.2

[0227] 除了替换在TCTA上部沉积纯化合物17层之外,根据实施例2.1制造另一装置(装置B),在TCTA上部沉积化合物17(99.35%)、三(2-苯基吡啶阴离子)铱(III)络合物($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)(0.5%)和双(2-苯基喹啉基-N,C2')乙酰丙酮酸铱(III)(PQIr)(0.15%)

混合物以形成 15nm 厚的膜。

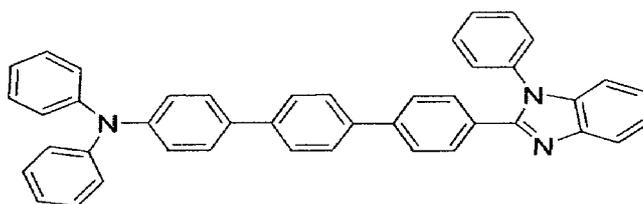
[0228] 实施例 2.3

[0229] 如下制造装置 C:依次在丙酮和 2-丙醇中通过超声清洗 ITO 涂覆的玻璃基板,在 110℃下烘焙 3 小时,随后使用氧等离子体处理 5 分钟。PEDOT 层:在 3000rpm 下,将 PSS(购自 H. C. Starck 的 Baytron P) 旋转涂覆在预清洗和 O₂等离子体处理的 (ITO)-基板上,并在 180℃下退火 10 分钟,产生的厚度为约 40nm。在手套箱为主体的真空沉淀系统中,在 10⁻⁷托 (1 托 = 133.322Pa) 的压力下,以 0.06nm/s 的沉积速率首先将 4,4'-双 [N-(萘基)-N-苯基-氨基] 联苯 (α -NPD) 沉积在 PEDOT/PSS 层上部,产生 30nm 厚的膜。然后,将深蓝色发射器化合物 23 沉积在 α -NPD 上部以形成 30nm 厚的膜,随后沉积 40nm 厚的 1,3,5-三 (N-苯基苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBI) 层,所有沉积速率均为约 0.06nm/s。然后,分别以 0.005nm/s 和 0.2nm/s 的沉积速率,依次将 CsF 和 Al 沉积。各个单独装置均具有 0.14cm²的面积。使用海洋光学 HR4000 分光仪测量光谱,并使用 Keithley 2400 数字源表和 Newport 2832-C 功率表以及 818UV 检测器采集 I-V 光输出测量值。所有装置操作均在氮气填充的手套箱内进行。

[0230] 实施例 2.4

[0231] 除了替换在 α -NPD 上部沉积纯化合物 23 层之外,根据实施例 2.3 制造另一装置 (对比装置 A),在 α -NPD 上部沉积纯

[0232]



对比化合物 A

[0233] 以形成 30nm 厚的膜。

[0234] 实施例 3:装置性能

[0235] 实施例 3.1

[0236] 对包含化合物 21 并根据实施例 1 和 2 制造的装置 A,即发蓝光装置进行测试以通过检测 (1) 装置 A 的发光强度 (装置的强度 [a. u.] 作为波长的函数);(2) 测定装置 A 的 CIE 坐标;(3) 测定装置 A 的效率 (电流密度和亮度作为施加于装置的电压的函数;以及外量子效率、功率效率和亮度作为电流密度的函数) 来测定装置的发光特性。使用海洋光学 HR 4000 分光仪 (海洋光学, Dunedin, FLA, 美国) 测量所有光谱,并使用 Keithley 2400 数字源表 (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, 美国) 和 Newport 2832-C 功率表以及 818UV 检测器 (Newport, Corp., Irvine, CA, 美国) 采集 I-V-L 特征。所有装置操作均在氮气填充的手套箱内进行。装置 (装置 A) 的示例性结构在图 1 中示出 (装置结构: PEDOT:PSS/TCTA (30nm)/化合物 17 (30nm)/TPBi (40nm)/CsF/Al)。图 2 示出装置 A 的电致发光光谱以及 CIE 坐标。光谱显示在 400nm 至 500nm 之间的明显发光。通过 CIE 坐标 (X = 0.16; Y = 0.05) 证实发射深蓝色光的纯度。另外,如图 3、4 和 5 所示,装置 A 证实常规有机发光装置参数的功效。因此,化合物 21 证实其在有机发光装置中作为发蓝色光化合物

的功效。

[0237] 实施例 3.2

[0238] 对包含化合物 17、三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)和 PQIr 并根据实施例 1 和 2 制造的装置 B,即发白色光装置进行测试以通过检测(1)装置 B 的发光强度(装置的强度 [a. u.] 作为波长的函数);(2)测定装置 B 的 CIE 坐标;(3)测定装置 B 的效率(电流密度和亮度作为施加于装置的电压的函数;以及外量子效率、功率效率和亮度作为电流密度的函数)来测定装置的发光特性。使用海洋光学 HR 4000 分光仪(海洋光学, Dunedin, FLA, 美国)测量所有光谱,并使用 Keithley 2400 数字源表(Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, 美国)和 Newport 2832-C 功率表以及 818UV 检测器(Newport, Corp., Irvine, CA, 美国)采集 I-V-L 特征。所有装置操作均在氮气填充的手套箱内进行。装置(装置 B)的示例性结构在图 6 中示出(装置结构:PEDOT:PSS/TCTA(30nm)/化合物 17: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (0.5%): $\text{Ir}(\text{pq})2\text{acac}$ (PQIr)(0.15%)(15nm)/TPBi(40nm)/CsF/Al)。图 7 示出装置 B 的电致发光光谱以及 CIE 坐标和 CRI 值。光谱显示在 400nm 至 450nm;在 500nm 至 525nm 以及 575nm 至 625nm 的明显发光。通过 CIE 坐标($X = 0.37$; $Y = 0.37$)和 77 的显色指数证实发射白色光的纯度。此外,如在图 8、9 和 10 中所示,装置 B 证实常规有机发光装置参数的功效。因此,化合物 17 证实其在发白色光有机发光装置中作为发蓝色光化合物的功效。

[0239] 实施例 3.3

[0240] 对分别包含化合物 23 和对比化合物 A 并根据实施例 2.3 和 2.4 制造的装置 C 和对比装置 D,二者均为发蓝色光装置进行测试以通过至少检测(1)装置 C 和 D 的发光强度(装置的强度 [a. u.] 作为波长的函数);(2)测定装置 C 和 D 的功率(电流密度和亮度作为施加于装置的电压的函数;以及外量子效率、功率效率和亮度作为电流密度的函数)来测定装置的发光特性。使用海洋光学 HR 4000 分光仪(海洋光学, Dunedin, FLA, 美国)测量所有光谱,并使用 Keithley 2400 数字源表(Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, 美国)和 Newport 2832-C 功率表以及 818UV 检测器(Newport, Corp., Irvine, CA, 美国)采集 I-V-L 特征。所有装置操作均在氮气填充的手套箱内进行。装置(装置 C 和 D)的示例性结构在图 6 中示出(装置 C 结构:PEDOT:PSS/ α -NPD(30nm)/化合物 23(30nm)/TPBi(40nm)/CsF/Al;装置 D 结构:PEDOT:PSS/ α -NPD(30nm)/对比化合物 A(30nm)/TPBi(40nm)/CsF/Al)。结果在表 1 中提供。

[0241] 表 1

[0242]

| | λ_{em} (nm) | V (V) | I (mA) | LE (cd/A) | PE (lm/W) | EQE | LT50 (h) |
|---------|------------------------|----------|-----------|--------------|--------------|-------|-------------|
| 对比化合物 A | 457 | 3.73 | 1.55 | 5.16 | 4.34 | 3.68% | 8.3 |
| 化合物 23 | 470 | 3.76 | 0.95 | 9.28 | 7.75 | 6.80% | 10 |

[0243] 如表 1 所示,装置 C 证实与常规有机发光装置参数相比,几乎 2 倍的发光效率(9.28cd/A[装置 C]、5.16cd/A[装置 D]),几乎 2 倍的功率效率(7.75lm/W[装置 C]、4.34lm/W[装置 D])和几乎 2 倍的 EQE(6.80% [装置 C]、3.68% [装置 D])。因此,与对比实施例 A 相比,化合物 23 证实其在发蓝色光有机发光装置中作为发蓝色光化合物的功效。

[0244] 本领域技术人员理解在不违背本发明实质下能进行许多和各种修改。因此,应清

楚地理解本发明的形式仅为示例性的并且不旨在限制本发明的范围。

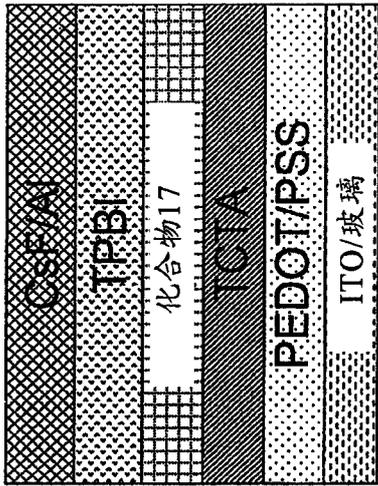


图 1

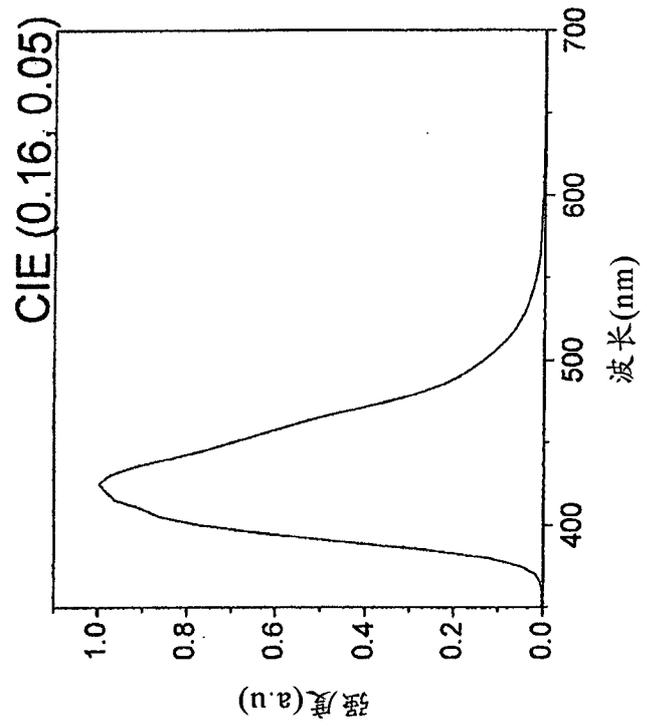


图 2

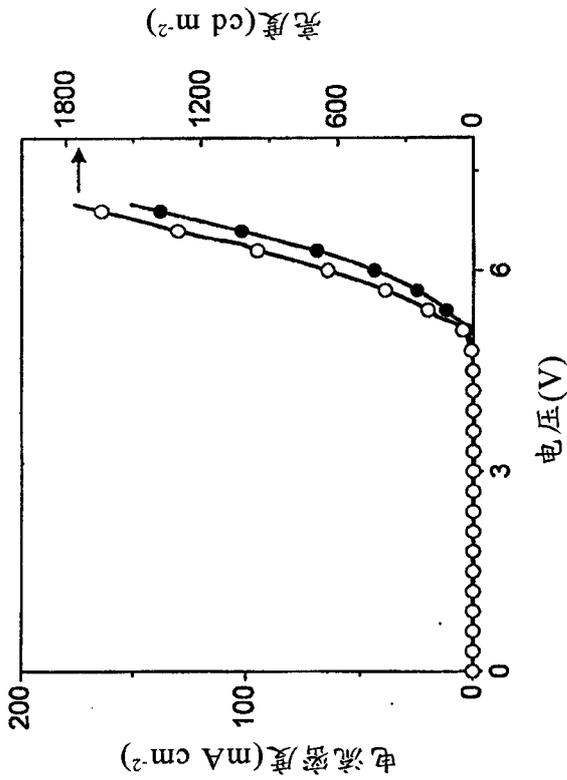


图 3

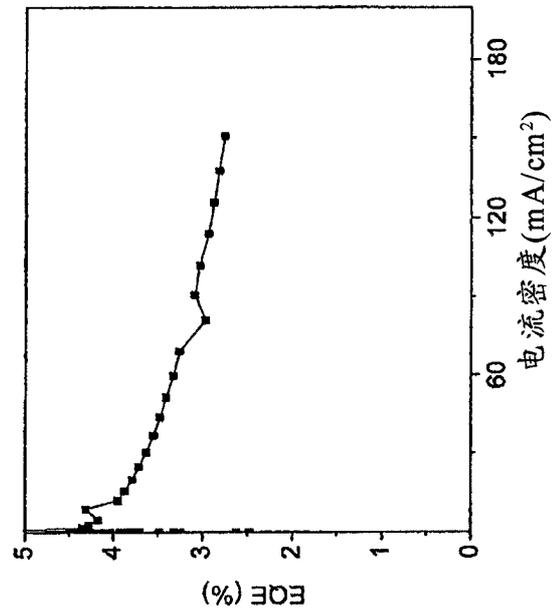


图 4

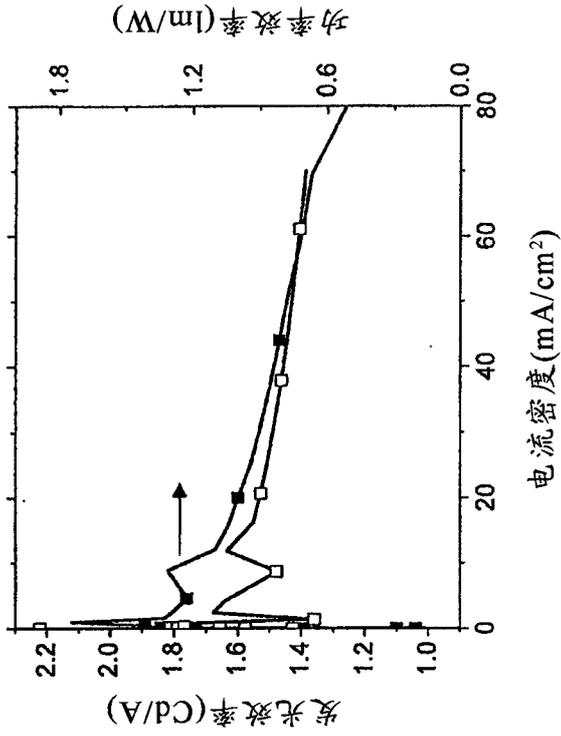


图 5

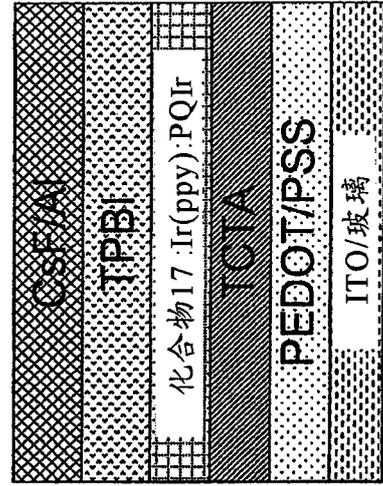


图 6

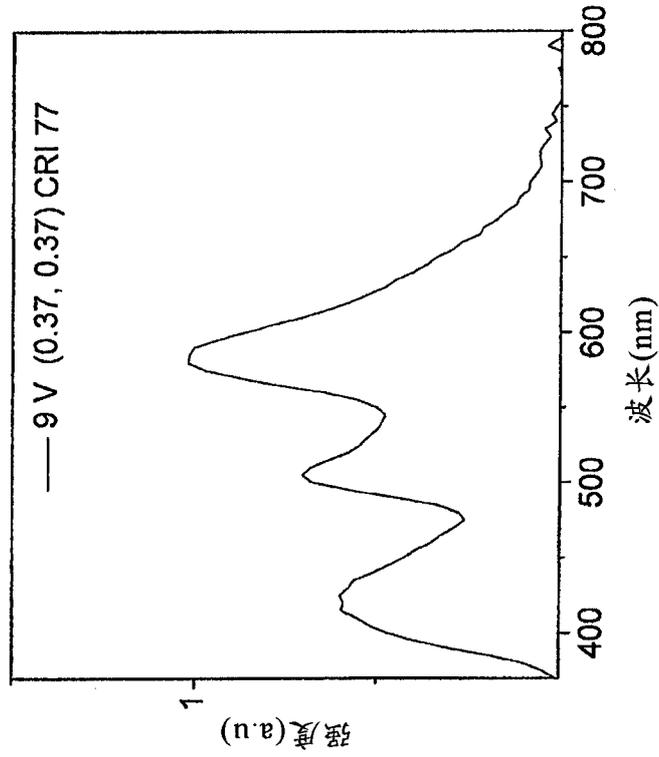


图 7

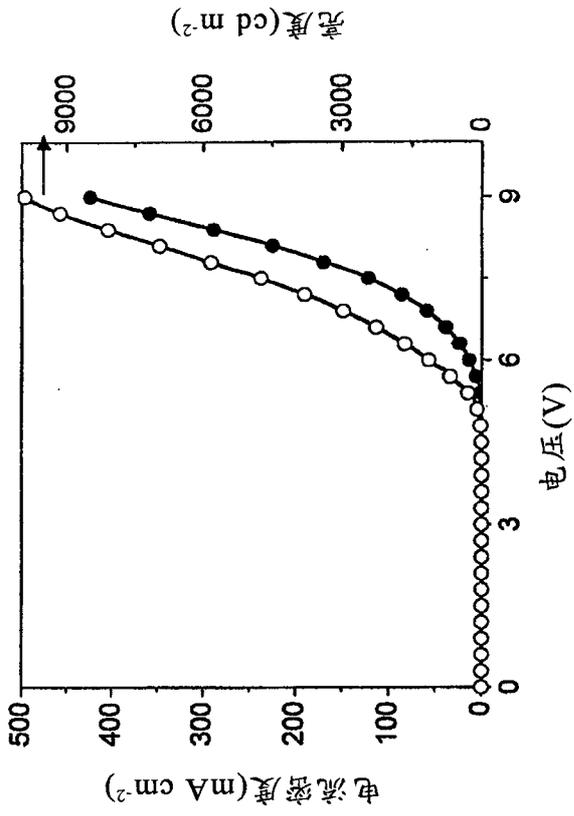


图 8

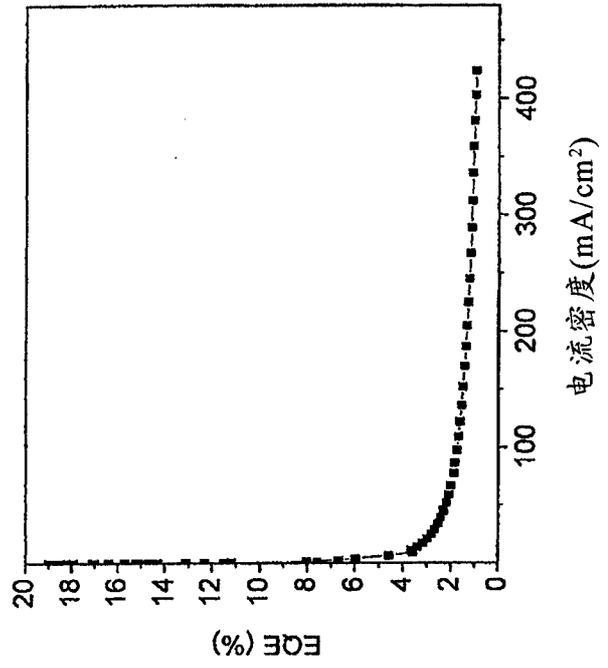


图 9

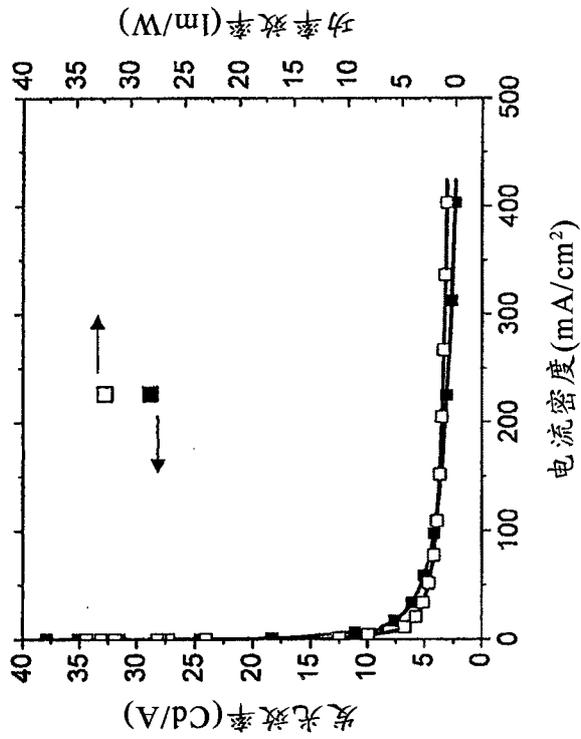


图 10