(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114075112 B
(45)授权公告日 2023.12.01

(21)申请号 202010817966.X

(22)申请日 2020.08.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114075112 A

(43)申请公布日 2022.02.22

(73)专利权人 广州华睿光电材料有限公司
地址 510663 广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号

(72)发明人 何锐锋 吴灿洁 李冬云 宋晶尧

(74)专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限公司 44570
专利代理师 孔翰

(51)Int.Cl.
C07C 211/61(2006.01)
C07D 307/91(2006.01)
C07D 333/76(2006.01)
C07D 307/94(2006.01)
C07D 487/22(2006.01)
C07F 5/02(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H10K 85/60(2023.01)
H10K 50/11(2023.01)

(56)对比文件
CN 102958906 A,2013.03.06
CN 109336772 A,2019.02.15
KR 20160131887 A,2016.11.16
KR 20190060303 A,2019.06.03

审查员 秦茜

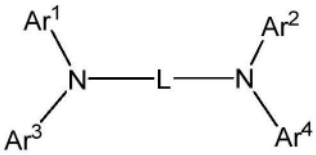
权利要求书5页 说明书26页

(54)发明名称

芴类化合物及其应用

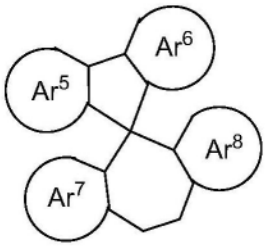
(57)摘要

本发明涉及芴类化合物及其应用,该芴类化合物具有通式(I)所示结构:



(I);

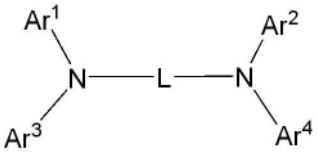
其中,Ar^3～Ar^4相同或不同,各自独立选自具有以下结构的基团:



上述芴类化合物创新性地将芴上的9,9'-位上的两个基团利用乙基连接起来,并结合各取代基的选择,使得基团转动和平面性方面取得平衡,有利于发挥基团的发光和传输特性,进而达到提高发光器件的相关性能和稳定性的目的。

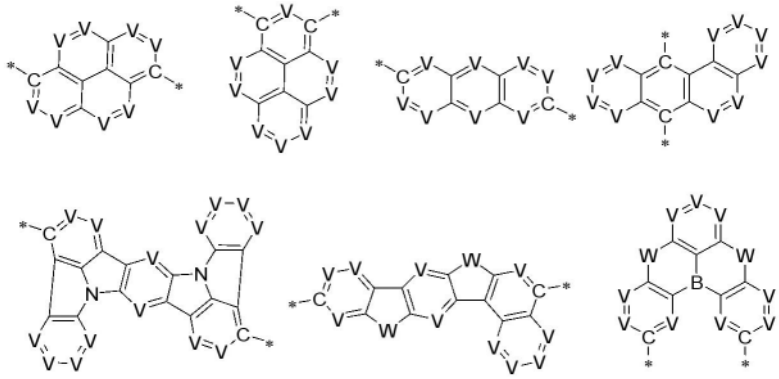
CN 114075112 B

1.一种芴类化合物，其特征在于，具有通式(I)所示结构：



(I)；

L选自具有以下结构的基团：

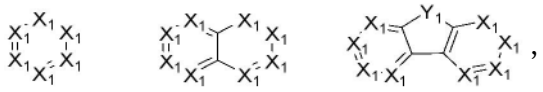


V为CR^4；

W为NR^5、CR^5R^6或O；

R^4-R^6每次出现时，分别独立地选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、取代或未取代的苯基中的任意一种，取代基选自具有1至8个C原子的直链烷基、或者具有3至8个C原子的支链烷基；

Ar^1-Ar^2各自独立选自具有以下结构的基团：



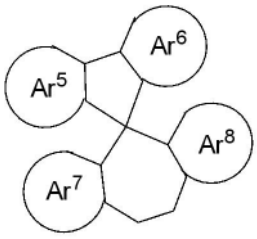
其中：

X_1每次出现时，独立选自CR^8；

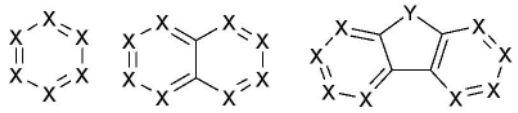
Y_1每次出现时，独立选自CR^9R^{10}或O；

R^8- R^{10}每次出现时，分别独立选自：氢、具有1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基、苯基中的任意一种；

Ar^3-Ar^4相同或不同，各自独立选自具有以下结构的基团：



其中，Ar^5、Ar^6、Ar^7或Ar^8各自独立地选自以下基团：

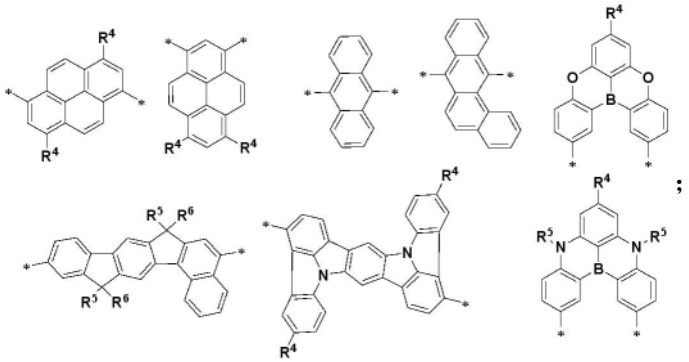


X每次出现时，分别独立表示为CR^1；

Y每次出现时，独立选自O；

R^1每次出现时，分别独立选自：氢或氘。

2.根据权利要求1所述的劳类化合物，其特征在于，L选自具有以下结构的基团：

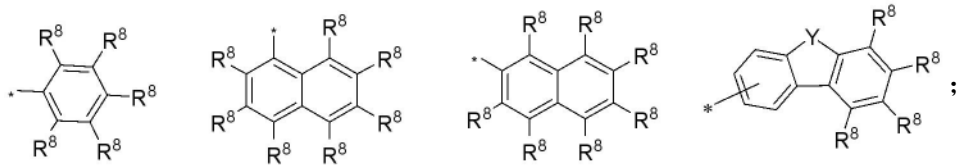


R^4每次出现时，分别独立地选自：氢、氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原子的氘代直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至8个C原子的氘代支链烷基、R^7取代的苯基中的任意一种；

R^5-R^6每次出现时，分别独立地选自：具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原子的氘代直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至8个C原子的氘代支链烷基、R^7取代的苯基中的任意一种；

R^7选自：具有1至8个C原子的直链烷基、或者具有3至8个C原子的支链烷基。

3.根据权利要求1所述的劳类化合物，其特征在于，Ar^1- Ar^2各自独立选自以下基团：



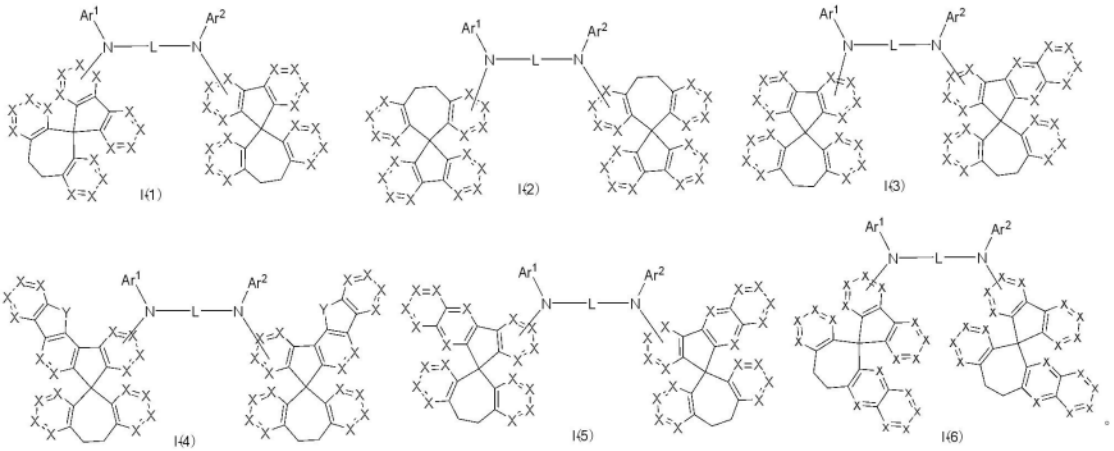
其中：

Y每次出现时，独立选自O或CR^9R^{10}；

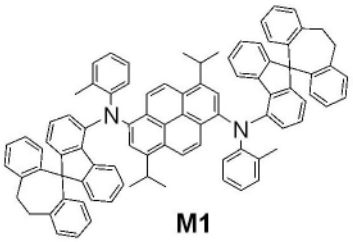
R^8- R^{10}每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、或苯基。

4.根据权利要求3所述的劳类化合物，其特征在于，R^8多次出现时，至少有一个R^8选自1至20个C原子的直链烷基、或者具有3至20个C原子的支链烷基。

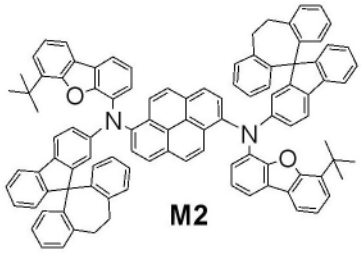
5.根据权利要求1-4任一项所述的劳类化合物，其特征在于，具有以下式(I-1)-(I-5)任一通式所示结构：



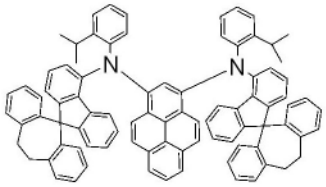
6.根据权利要求1所述的芴类化合物,其特征在于,选自以下化合物:



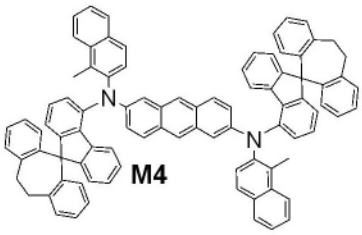
M1



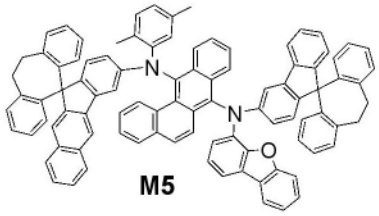
M2



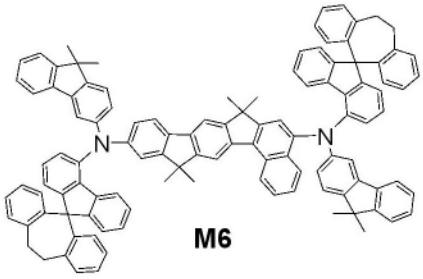
M3



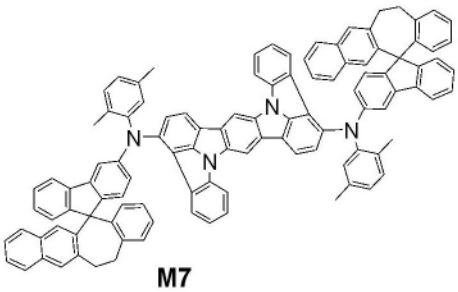
M4



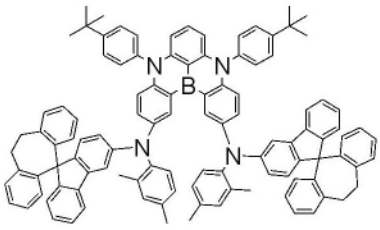
M5



M6

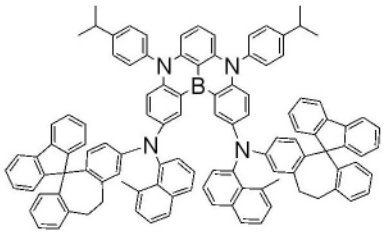


M7

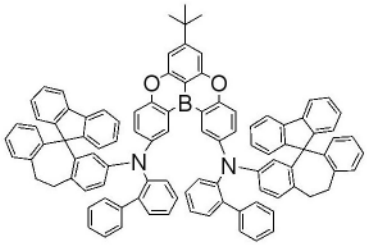


M8

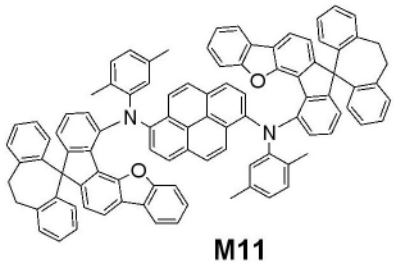
。



M9



M10



M11

7.一种混合物,其特征在于,包含权利要求1-6任一项所述的芴类化合物,及至少另一种有机功能材料。

8.一种组合物,其特征在于,包含权利要求1-6任一项所述的芴类化合物及有机溶剂。

9.一种有机电子器件,包含功能层,其特征在于,所述功能层包含如权利要求1-6任一

项所述的芴类化合物或如权利要求7所述的混合物或由权利要求8所述的组合物制备而成。

10.根据权利要求9所述的有机电子器件,其特征在于,所述功能层为发光层。

芴类化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料技术领域，特别涉及芴类化合物及其应用。

背景技术

[0002] 由于有机半导体材料在合成上具有多样性，制造成本相对较低，且具有优良的光学与电学性能，故广泛应用于各类光电器件的制备中，如平板显示器和照明等。

[0003] 有机电致发光现象是指利用有机物质将电能转化为光能的现象。利用有机电致发光现象的有机电致发光元件通常具有正极与负极以及在它们中间包含有机物层的结构，有机物层具有多层结构，每一层包含有不同的有机物质。具体的，可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。在这种有机电致发光元件中，在两个电极之间施加电压，则由正极向有机物层注入空穴，有负极向有机物层注入电子，当注入的空穴与电子相遇时形成激子，该激子跃迁回基态时发出光。这种有机电致发光元件具有自发光、高亮度、高效率、低驱动电压、广视角、高对比度、高响应性等特性。

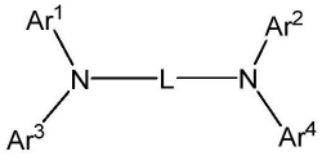
[0004] 为了提高有机电致发光元件的发光效率，各种基于荧光和磷光的发光材料体系已被开发出来，目前大多数蓝光荧光材料的发射光谱过宽，色纯度较差，不利于高端显示，并且这类荧光材料的合成也较复杂，不利于大规模量产，同时这类蓝色荧光材料的OLED稳定性还需进一步提高。

[0005] 现有技术的蓝光有机电致发光元件发光层采用主客体掺杂结构。作为现有技术的蓝光客体化合物，可采用的是芳基乙烯基胺类化合物或芘类化合物。然而，现有蓝光材料的器件效率还是相对较低，器件的寿命相对较短，限制了的全彩色显示器性能的全面发挥。

发明内容

[0006] 基于此，有必要提供一种提高器件使用寿命的芴类化合物及其应用。

[0007] 一种芴类化合物，具有通式(I)所示结构：

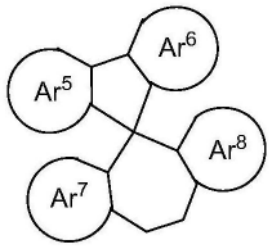
[0008] 

(I)；

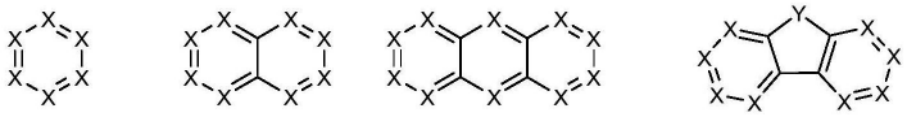
[0009] L选自：取代或未取代的环原子数为6～40的芳基、或取代或未取代环原子数为5～40的杂芳基或非芳香环系；

[0010] Ar^1-Ar^2各自独立地选自：取代或未取代的环原子数为6～40的芳基、或取代或未取代环原子数为5～40的杂芳基或非芳香环系；

[0011] Ar^3-Ar^4相同或不同，各自独立选自具有以下结构的基团：

[0012] 

[0013] 其中，Ar^5、Ar^6、Ar^7或Ar^8各自独立地选自以下基团：

[0014] 

[0015] X每次出现时，分别独立表示为CR^1或N；

[0016] Y每次出现时，独立选自$N(R^2)$、$C(R^2R^3)$、O或S；

[0017] R^1、R^2、R^3每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有3至20个C原子的氘代环状烷基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、羟基、硝基、CF3、Cl、Br、F、可交联的基团、取代或未取代的具有5至60个环原子的芳基、取代或未取代的具有5至60个环原子的杂芳基或这些基团的组合，相邻的R^1互相成环或不成环；

[0018] 一种混合物，包含如上所述的芴类化合物及至少另一种有机功能材料。

[0019] 一种组合物，包含如上所述的芴类化合物及有机溶剂。

[0020] 一种有机电子器件，包含功能层，所述功能层包含如上所述的芴类化合物或混合物或由上述的组合物制备而成。

[0021] 上述芴类化合物创新性地将芴上的9,9’-位上的两个基团利用乙基连接起来，并结合各取代基的选择，使得基团转动和平面性方面取得平衡，有利于发挥基团的发光和传输特性，进而达到提高发光器件的相关性能(如发光效率和使用寿命)和稳定性的目的。

具体实施方式

[0022] 为了便于理解本发明，下面将对本发明进行更全面的描述，并给出了本发明的较佳实施例。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0023] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0024] 在本发明中，“取代”表示被取代基中的氢原子被取代基所取代。

[0025] 本发明中，“任选被取代”或“任选进一步被以下基团取代”表示所定义的基团可以被取代，也可以不被取代。

[0026] 本发明中，“取代或未取代”表示所定义的基团可以被取代，也可以不被取代。当所

定义的基团被取代时，应理解为任选被本领域可接受的基团所取代，包括但不限于：C_{1-30}烷基、含有3-20个环原子的环烷基、含有3-20个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基、含有5-20个环原子的杂芳基、硅烷基、羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、-NRR′、氰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、三氟甲基、硝基或卤素，且上述基团也可以进一步被本领域可接受取代基取代；可理解的，-NRR′中的R和R′各自独立地为本领域可接受的基团所取代，包括但不限于H、C_{1-6}烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环原子的杂芳基；所述C_{1-6}烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、含有5-20个环原子的芳基或含有5-10个环原子的杂芳基任选进一步被一个或多个以下基团取代：C_{1-6}烷基、含有3-8个环原子的环烷基、含有3-8个环原子的杂环基、卤素、羟基、硝基或氨基。

[0027] 在本发明中，“环原子数”表示原子键合成环状而得到的结构化合物(例如，单环化合物、稠环化合物、交联化合物、碳环化合物、杂环化合物)的构成该环自身的原子之中的原子数。该环被取代基所取代时，取代基所包含的原子不包括在成环原子内。关于以下所述的“环原子数”，在没有特别说明的条件下也是同样的。例如，苯环的环原子数为6，萘环的环原子数为10，噻吩基的环原子数为5。

[0028] 在本发明中，“烷基”可以表示直链、支链和/或环状烷基。烷基的碳数可以为1至50、1至30、1至20、1至10或1至6。烷基的非限制性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、2-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基、1-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基戊基、4-甲基-2-戊基、正己基、1-甲基己基、2-乙基己基、2-丁基己基、环己基、4-甲基环己基、4-叔丁基环己基、正庚基、1-甲基庚基、2,2-二甲基庚基、2-乙基庚基、2-丁基庚基、正辛基、叔辛基、2-乙基辛基、2-丁基辛基、2-己基辛基、3,7-二甲基辛基、环辛基、正壬基、正癸基、金刚烷基、2-乙基癸基、2-丁基癸基、2-己基癸基、2-辛基癸基、正十一烷基、正十二烷基、2-乙基十二烷基、2-丁基十二烷基、2-己基十二烷基、2-辛基十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、2-乙基十六烷基、2-丁基十六烷基、2-己基十六烷基、2-辛基十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、2-乙基二十烷基、2-丁基二十烷基、2-己基二十烷基、2-辛基二十烷基、正二十一烷基、正二十二烷基、正二十三烷基、正二十四烷基、正二十五烷基、正二十六烷基、正二十七烷基、正二十八烷基、正二十九烷基、正三十烷基等。

[0029] 术语“烷氧基”是指具有-O-烷基的基团，即如上所定义的烷基经由氧原子连接至母核结构。包含该术语的短语，合适的实例包括但不限于：甲氧基(-O-CH_3或-OMe)、乙氧基(-O-CH_2CH_3或-OEt)和叔丁氧基(-O-$C(CH_3)_3$或-OtBu)。

[0030] “芳基”是指在芳香环化合物的基础上除去一个氢原子衍生的芳族烃基，可以为单环芳基、或稠环芳基、或多环芳基，对于多环的环种，至少一个是芳族环系。例如，“具有5至60个环原子的取代或未取代的芳基”是指包含5～60个环原子的芳基，且芳基上任选进一步被取代；合适的实例包括但不限于：苯、联苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、三亚苯及其衍生物。可以理解地，多个芳基也可以被短的非芳族单元间断(例如<10％的非H原子，比如C、N或O原子)，具体如芴、芴，或者9,9-二芳基芴、三芳胺、二芳基醚体系也应该包含在芳基的定义中。

[0031] “杂芳基”是指在芳基的基础上至少一个碳原子被非碳原子所替代，非碳原子可以为N原子、O原子、S原子等。例如，“具有5至60个环原子的取代或未取代的杂芳基”是指具有5

至60个环原子的杂芳基，且杂芳基任选进一步被取代，合适的实例包括但不限于：呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、噁唑、噁二唑、噻唑、四唑、吲哚、咔唑、吡咯并咪唑、吡咯并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、邻二氮萘、喹喔啉、菲啶、伯啶、喹唑啉和喹唑啉酮。

[0032] 本发明中，m元芳基是指含有m个环原子的芳基，m元杂芳基指含有m个环原子的杂芳基，例如："5-10元芳基"是指含有5-10个环原子的芳基，"5-10元杂芳基"是指含有5-10个环原子的杂芳基。

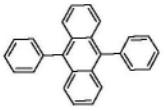
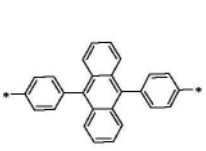
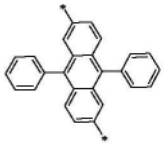
[0033] "氨基"是指氨的衍生物，具有式$-N(X)_2$的结构特征，其中每个"X"独立地是H、取代的或未被取代的烷基、取代的或未被取代的环烷基、取代的或未被取代的杂环基等。氨基的非限制性类型包括$-NH_2$、-N(烷基)$_2$、-NH(烷基)、-N(环烷基)$_2$、-NH(环烷基)、-N(杂环基)$_2$、-NH(杂环基)、-N(芳基)$_2$、-NH(芳基)、-N(烷基)(芳基)、-N(烷基)(杂环基)、-N(环烷基)(杂环基)、-N(芳基)(杂芳基)、-N(烷基)(杂芳基)等。

[0034] "卤素"或"卤基"是指F、Cl、Br或I。

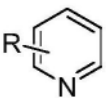
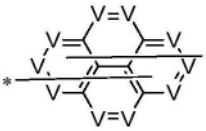
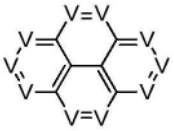
[0035] "烷基氨基"是指被至少一个烷基取代的氨基。合适的实例包括但不限于：$-NH_2$、$-NH(CH_3)$、$-N(CH_3)_2$、$-NH(CH_2CH_3)$、$-N(CH_2CH_3)_2$。

[0036] "芳基烷基"是指烷基上至少一个键合至碳原子的氢原子被芳基代替衍生形成的烃基。其中芳基部分可以包括5～20个碳原子，烷基部分可以包括1～9个碳原子。合适的实例包括但不限于：苄基、2-苯基乙-1-基、萘基甲基、2-萘基乙-1-基、萘并苄基和2-萘并苯基乙-1-基。

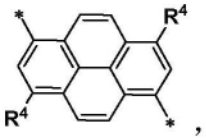
[0037] 本发明中，与单键相连的"*"表示连接位点；

[0038] 本发明中，基团中未指明连接位点时，表示基团中任选可连接的位点作为连接位点；例如：L为，连接位点可以位于上，也可以位于与相连的苯环上，包括但不限于、；

[0039] 本发明中，基团中未指明稠合位点时，表示基团中任选可稠合的位点作为稠合位点，优选基团中处于邻位的两个或多个位点为稠合位点；

[0040] 本发明中，取代基相连的单键贯穿相应的环，表述该取代基可与环的任选位置连接，例如中R与吡啶环的任一可取代位点相连，如L为表述中任意两个V为连接位点。

[0041] 本发明中，当同一基团上含有多个相同符号的取代基时，各取代基可以彼此相同

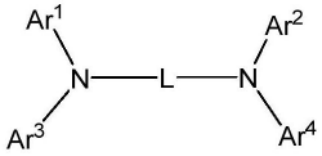
或不同，例如  环上2个R^4可以彼此相同或不同。

[0042] 本发明中，“任选数目的氢可进一步被氘取代”指相应取代基可以被氘代也可以不被氘代。

[0043] 本发明中的，“氘代”应按本领域的常规理解，指目标取代基上任选数目的H被氘取代，例如：“具有1至20个C原子的氘代烷基”指烷基中任选数目的H被氘取代。

[0044] 详细解释

[0045] 本发明提供了一种芴类化合物，具有通式(I)所示结构：

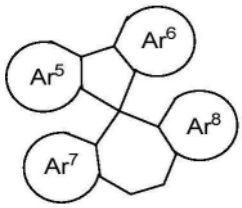
[0046] 

(I)；

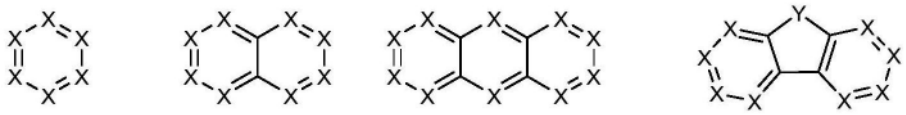
[0047] L选自：取代或未取代的环原子数为6～40的芳基、或取代或未取代环原子数为5～40的杂芳基或非芳香环系；

[0048] Ar^1-Ar^2各自独立地选自：取代或未取代的环原子数为6～40的芳基、或取代或未取代环原子数为5～40的杂芳基或非芳香环系；

[0049] Ar^3-Ar^4相同或不同，各自独立选自具有以下结构的基团：

[0050] 

[0051] 其中，Ar^5、Ar^6、Ar^7或Ar^8各自独立地选自以下基团：

[0052] 

[0053] X每次出现时，分别独立表示为CR^1或N；优选地，X每次出现时，分别独立表示为CR^1；

[0054] Y每次出现时，独立选自NR^2、CR^2R^3、O或S；

[0055] R^1、R^2、R^3每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有3至20个C原子的氘代环状烷基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、羟基、硝基、CF3、Cl、Br、F、可交联的基团、取代或未取代的具有5至60个环原子的芳基、取代或未取代的具有5至60个环原子的杂芳基或这些基团的组合，相邻的R^1互相成环或不成环；

[0056] 进一步地，L选自：取代或未取代的环原子数为12～40的稠环芳基、或取代或未取代环原子数为12～40的稠环杂芳基；

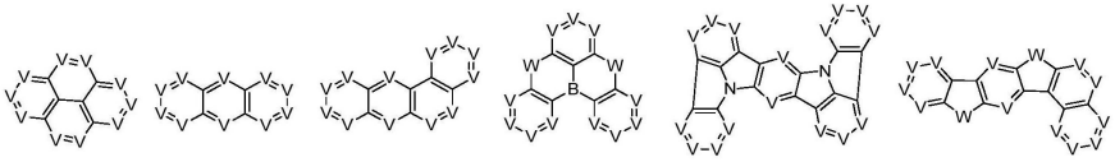
[0057] 进一步地，L选自：取代或未取代的环原子数为16～40的稠环芳基、或取代或未取代环原子数为16～40的稠环杂芳基；

[0058] 进一步地，所述芳基和杂芳基任选进一步被以下基团取代：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有3至20个C原子的氘代环状烷基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、羟基、硝基、CF3、Cl、Br、F、可交联的基团、取代或未取代的具有5至60个环原子的芳基、取代或未取代的具有5至60个环原子的杂芳基或这些基团的组合。

[0059] 更进一步地，所述芳基和杂芳基任选进一步被以下基团取代：氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原子的氘代直链烷基、具有1至8个C原子的烷氧基、具有3至8个C原子的支链烷基或环状烷基、具有3至8个C原子的氘代支链烷基或氘代环状烷基、具有5至20个环原子的芳基、具有5至20个环原子的杂芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的杂芳基；

[0060] R^7选自：氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原子的氘代烷基、具有1至8个C原子的烷氧基、具有1至8个C原子的氘代烷氧基、具有3至8个C原子的支链烷基或环状烷基、具有5至10个环原子的芳基、或具有5至10个环原子的杂芳基。

[0061] 进一步地，L选自具有以下结构的基团：

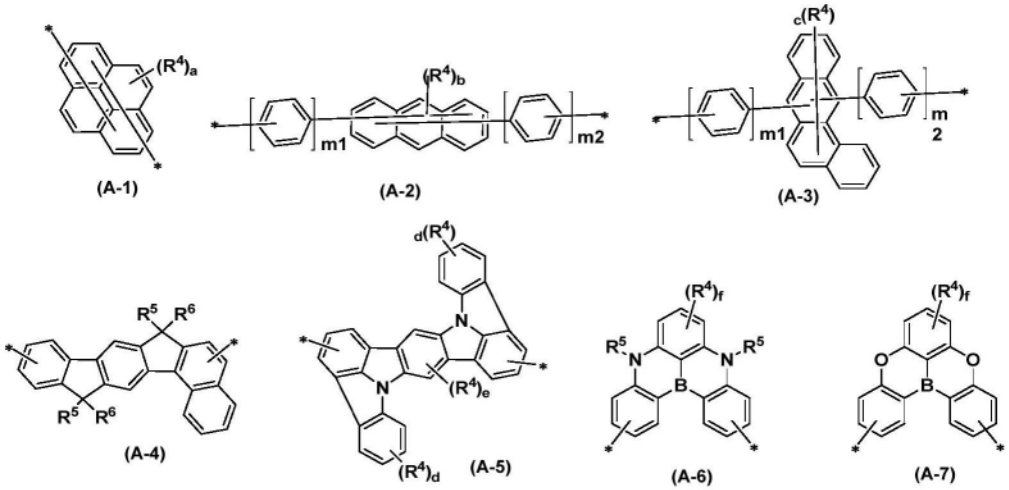
[0062] 

[0063] V为N或CR^4；优选地，V选自CR^4；

[0064] W为NR^5、CR^5R^6、SiR^5R^6、O、PR^5、$P(=O)R^5$、S、S＝O或SO_2；

[0065] R^4-R^6每次出现时，分别独立地选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有3至20个C原子的氘代环状烷基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、羟基、硝基、CF3、Cl、Br、F、可交联的基团、取代或未取代的具有5至60个环原子的芳基、取代或未取代的具有5至60个环原子的杂芳基或这些基团的组合。

[0066] 进一步，L选自具有以下结构的基团：

[0067] 

[0068] 其中：

[0069] a,b独立选自0-8的任一整数；

[0070] c选自0-12的任一整数；

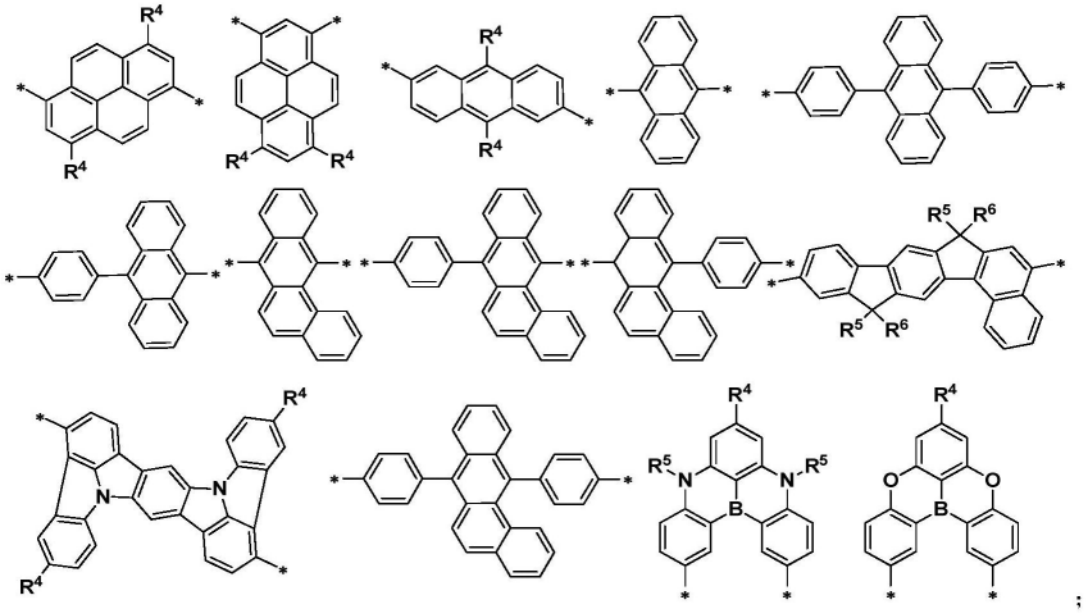
[0071] d选自0-4的任一整数；

[0072] e选自0-2的任一整数；

[0073] f选自0-3的任一整数；

[0074] m1选自0、1或2;m2选自0、1或2;。

[0075] 进一步地,L选自具有以下结构的基团：

[0076] 

[0077] R^4如上所定义；

[0078] 进一步地,R^4每次出现时,分别独立地选自:氢、氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原子的氘代直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至8个C原子的氘代支链烷基、具有3至8个C原子的环状烷基、具有3至8个C原子的氘代环状烷基、具有5至20个环原子的芳基、具有5至20个环原子的杂芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的杂芳基；

[0079] R^5-R^6每次出现时,分别独立地选自:具有1至8个C原子的直链烷基、具有1至8个C原

子的氘代直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至8个C原子的氘代支链烷基、具有3至8个C原子的环状烷基、具有3至8个C原子的氘代环状烷基、具有5至20个环原子的芳基、具有5至20个环原子的杂芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的芳基、R^7取代的具有5至20个环原子的杂芳基；

[0080] R^7选自：氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至8个C原子的环状烷基、具有5至10个环原子的芳基、或具有5至10个环原子的杂芳基。

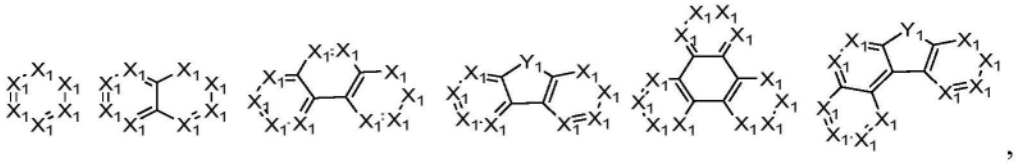
[0081] 进一步地，R^4每次出现时，分别独立地选自：氢、氘、具有1至6个C原子的直链烷基、或具有1至6个C原子的支链烷基、具有1至6个C原子的氘代直链烷基、或具有1至6个C原子的氘代支链烷基；

[0082] 更进一步地，R^4每次出现时，分别独立地选自：氢、氘、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、或叔戊基，且甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基中任选数目氢可被氘取代；在一实施例中，甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基中所有H原子均被氘取代。

[0083] 进一步地，R^5-R^6每次出现时，分别独立地选自：具有1至6个C原子的直链烷基、具有1至6个C原子的支链烷基、具有1至6个C原子的氘代直链烷基、具有1至6个C原子的氘代支链烷基、具有5至10个环原子的芳基、具有5至10个环原子的杂芳基、C_{1-4}烷基取代具有5至10个环原子的芳基、或C_{1-4}烷基具有5至10个环原子的杂芳基；

[0084] 进一步地，R^5-R^6每次出现时，分别独立地选自：甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基、或苯基，且甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基或苯基中任选数目的氢可被氘取代；在一实施例中，甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基中所有H原子均被氘取代。

[0085] 进一步地，Ar^1-Ar^2各自独立选自以下基团：

[0086] 

[0087] 其中：

[0088] X_1每次出现时，独立选自CR^8或N；优选地，X_1每次出现时，独立选自CR^8；

[0089] Y_1每次出现时，独立选自$N(R^9)$、$C(R^9R^{10})$、$Si(R^9R^{10})$、O、C＝N(R^9)、C＝C(R^9R^{10})、P(R^9)、P(＝O)R^9、S、S＝O或SO_2；

[0090] R^8-R^{10}每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有3至20个C原子的氘代环状烷基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、羟基、硝基、CF3、Cl、Br、F、可交联的基团、取代或未取代的具有5至60个环原子的芳基、取代或未取代的具有5至60个环原子的杂芳基或这些基团的组合。

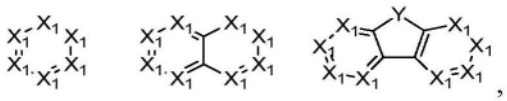
[0091] 更进一步地，R^8-R^{10}每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基或环状烷基、具有5至20个环原子的芳基、具有5至20个环原子的杂芳基、R^7取代具有5至20个环原子的芳基、R^7取代具有5至20个环原子的杂芳基；

[0092] R^7选自：氘、具有1至8个C原子的烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有5至10个环原子的芳基、或具有5至10个环原子的杂芳基。

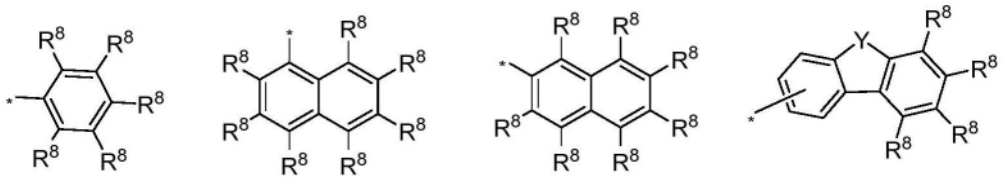
[0093] 更进一步地，R^8-R^{10}每次出现时，分别独立选自：氢、氘、具有1至8个C原子的直链烷基、具有3至8个C原子的支链烷基、具有3至20个C原子的环状烷基、具有5至10个环原子的芳基、具有5至10个环原子的杂芳基、C_{1-6}烷基取代具有5至10个环原子的芳基、或C_{1-6}烷基取代具有5至10个环原子的杂芳基；

[0094] 进一步地，R^8-R^{10}每次出现时，分别独立选自：H、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基、或苯基，且甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基、或苯基中任选数目的氢可被氘取代；

[0095] 在一实施例中，Ar^1-Ar^2各自独立选自以下基团：

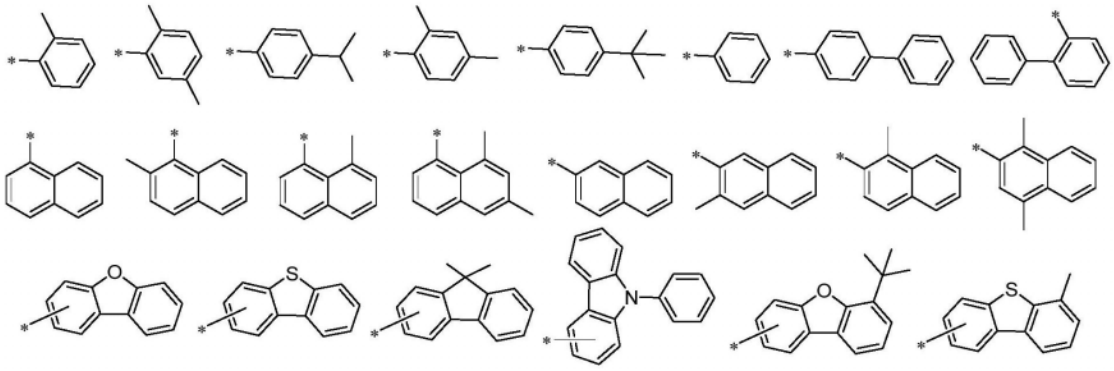
[0096] 

[0097] 在一实施例中，Ar^1-Ar^2选自以下结构：

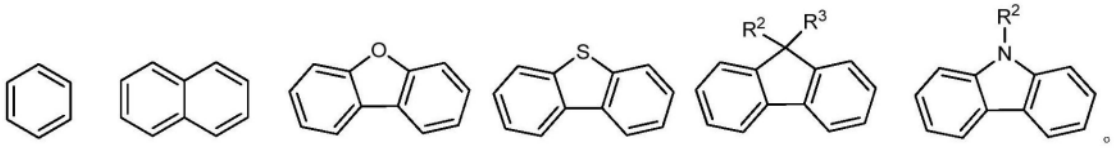
[0098] 

[0099] 在一实施例中，R^8多次出现时，至少有一个R^8选自1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链或3至20个C原子的环状的烷基。

[0100] 进一步地，Ar^1-Ar^2各自独立选自以下基团：

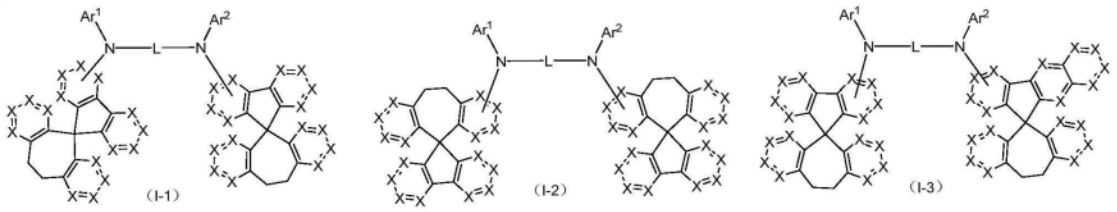
[0101] 

[0102] 在一实施例中，Ar^5、Ar^6、Ar^7或Ar^8各自独立地选自以下基团：

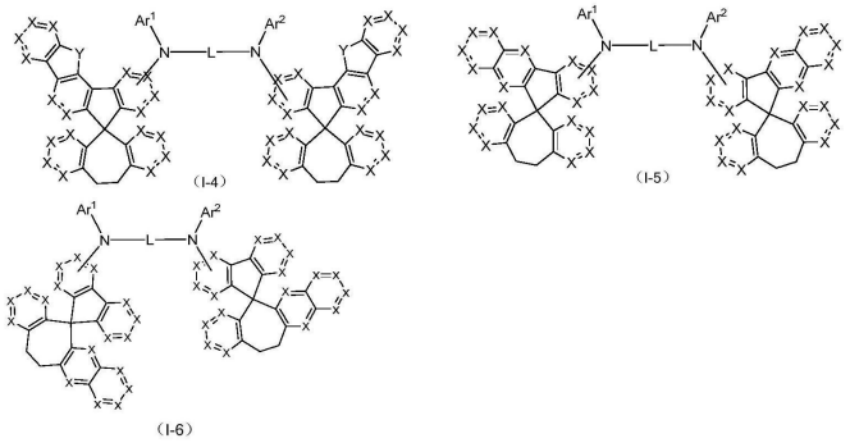
[0103] 

[0104] 进一步地，通式(I)所示结构中至少包含有一个烷基；

[0105] 进一步地，上述芴类化合物具有以下式(I-1)-(I-5)任一通式所示结构：



[0106]



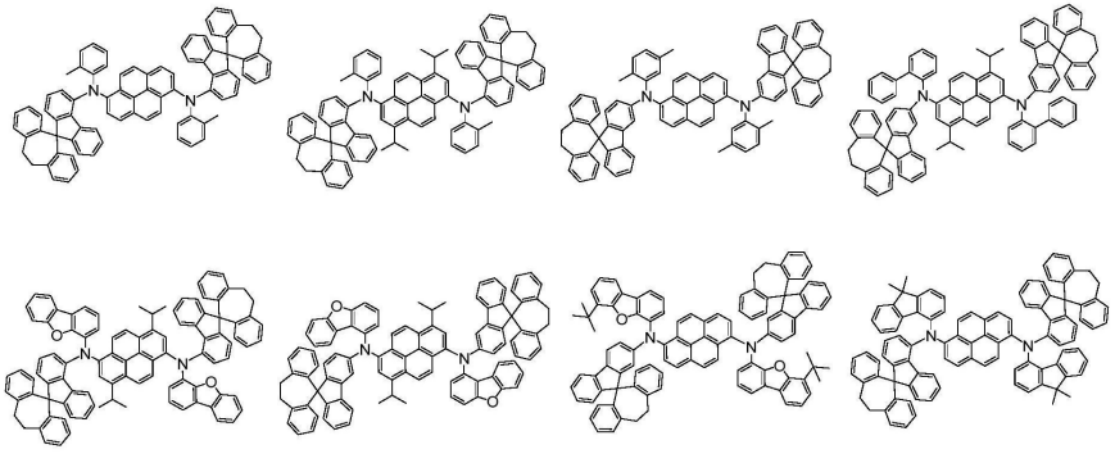
[0107] 在一实施例中，L及Ar^1-Ar^2中至少有一个含有1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基或具有3至20个C原子的环状烷基、具有1至20个C原子的氘代直链烷基、具有3至20个C原子的氘代支链烷基或具有3至20个C原子的氘代环状烷基。

[0108] 在一实施例中，L含有1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基或具有3至20个C原子的环状的烷基。进一步，至少有一个R^4选自1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基或具有3至20个C原子的环状的烷基。

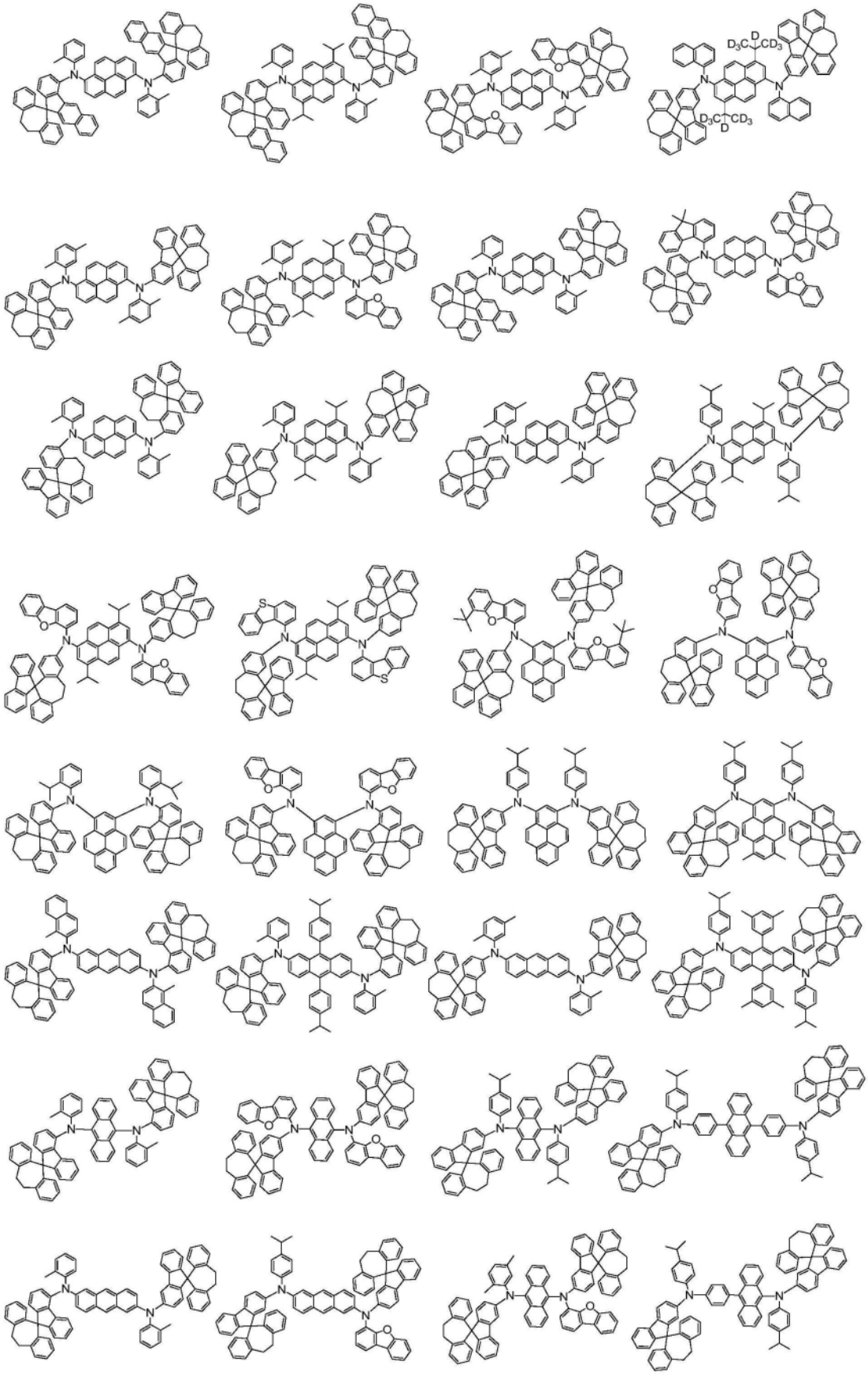
[0109] 在一实施例中，Ar^1-Ar^2中至少有一个，含有1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链、或具有3至20个C原子的环状的烷基。优选地，Ar^1-Ar^2均含有1至20个C原子的直链烷基、具有3至20个C原子的支链烷基或具有3至20个C原子的环状的烷基。

[0110] 进一步地，上述芴类化合物选自以下化合物：

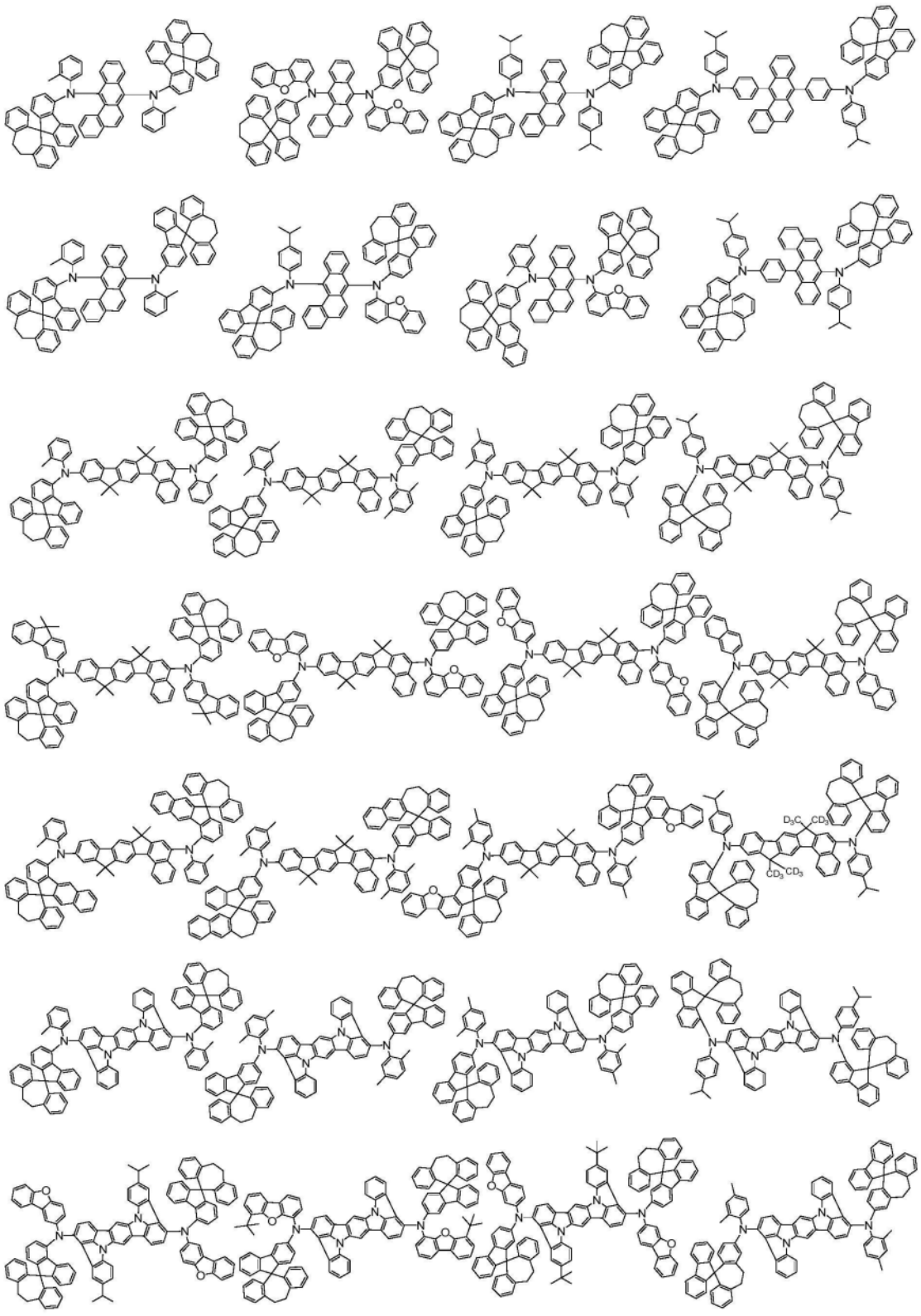
[0111]

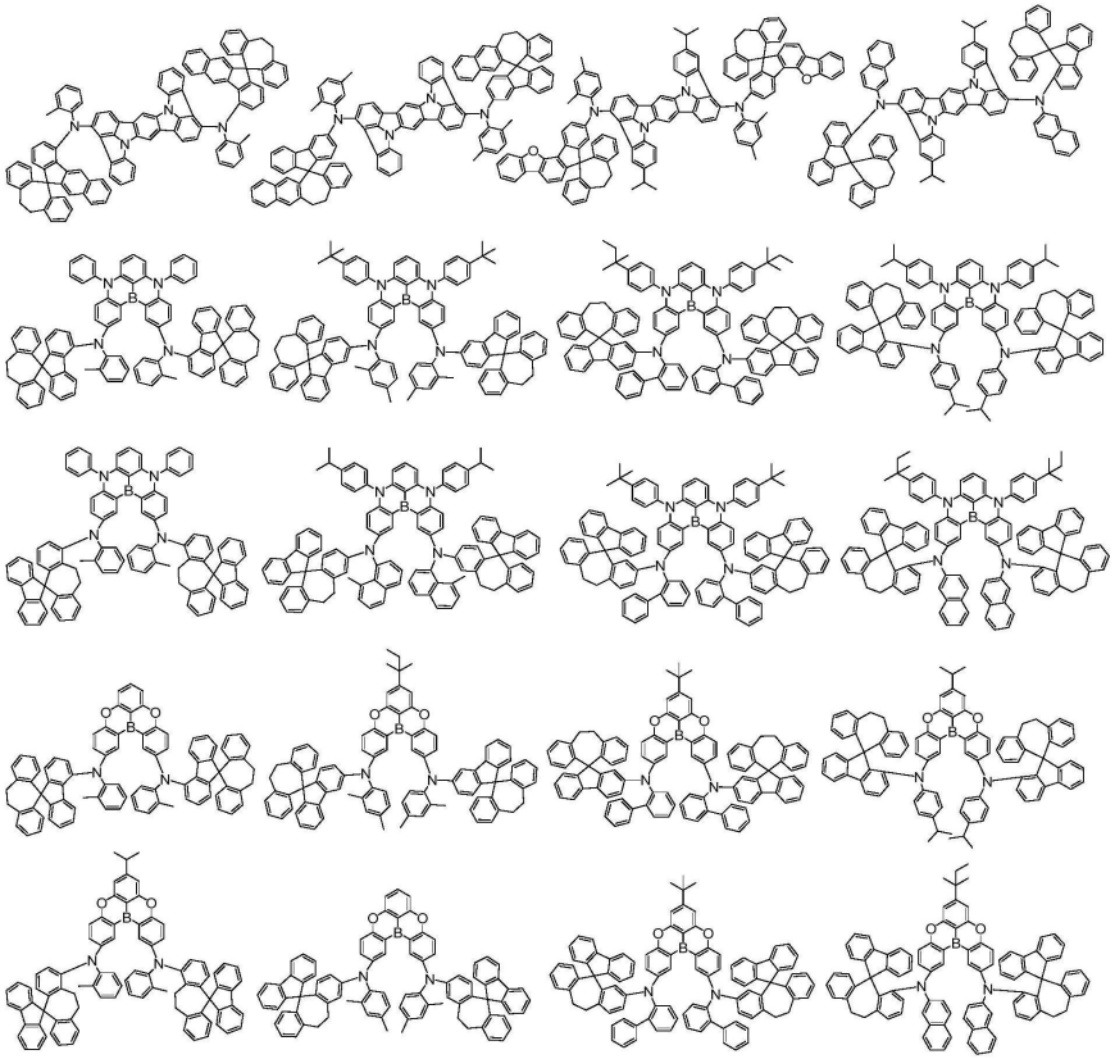


[0112]



[0113]



[0114] 

[0115] 进一步地，上述芴类化合物为具有发光性质的化合物，其中，发光指的是光致发光或者电致发光。

[0116] 进一步地，上述芴类化合物的发光波长在300-1000nm之间。进一步地，芴类化合物的发光波长在350-900nm之间。更进一步地，芴类化合物的发光波长在400-800nm之间。在其中一个实施例中，芴类化合物的发光波长在400-600nm之间。进一步地，芴类化合物的发光波长在400-500nm之间。

[0117] 进一步地，上述芴类化合物为客体材料；更进一步地，上述芴类化合物为蓝光客体材料。

[0118] 本发明还涉及上述芴类化合物在制备有机电子器件中的应用。

[0119] 本发明进一步涉及一种混合物，包含有至少一种以上所述的芴类化合物，及至少另一种有机功能材料，所述至少另一种的有机功能材料可选于空穴注入材料(HIM)，空穴传输材料(HTM)，电子传输材料(ETM)，电子注入材料(EIM)，电子阻挡材料(EBM)，空穴阻挡材料(HBM)，发光材料(Emitter)，主体材料(Host)和有机染料。例如在WO2010135519A1，US20090134784A1和WO 2011110277A1中对各种有机功能材料有详细的描述，特此将此3专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0120] 在一实施例中，所述另一种有机功能材料选自主体材料，作为共主体运用于电子

器件中。

[0121] 本发明还涉及一种组合物，包含至少一种如上所述的芴类化合物或混合物，及至少一种有机溶剂；所述的至少一种的有机溶剂选自芳族或杂芳族、酯、芳族酮或芳族醚、脂肪族酮或脂肪族醚、脂环族或烯烃类化合物，或硼酸酯或磷酸酯类化合物，或两种及两种以上溶剂的混合物。

[0122] 本发明还提供了一种组合物，包括上述芴类化合物和溶剂。进一步地，溶剂选自基于芳族或杂芳族的溶剂。

[0123] 适合本发明的基于芳族或杂芳族溶剂的例子有，但不限制于：对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、三戊苯、戊基甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、二己基苯、二丁基苯、对二异丙基苯、环己基苯、苄基丁基苯、二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、α,α-二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、喹啉、异喹啉、2-呋喃甲酸甲酯、2-呋喃甲酸乙酯等；

[0124] 适合本发明的基于芳族酮溶剂的例子有，但不限制于：1-四氢萘酮，2-四氢萘酮，2-(苯基环氧)四氢萘酮，6-(甲氧基)四氢萘酮，苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、及它们的衍生物，如4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲基苯丙酮、3-甲基苯丙酮、2-甲基苯丙酮等；

[0125] 适合本发明的基于芳族醚溶剂的例子有，但不限制于：3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基本乙醚、1,3-二丙氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苯醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚；

[0126] 在一些优选的实施例中，按照本发明的组合物，所述的至少一种的有溶剂可选自：脂肪族酮，例如，2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、葑酮、佛尔酮、异佛尔酮、二正戊基酮等；或脂肪族醚，例如，戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。

[0127] 在另一些优选的实施例中，按照本发明的组合物，所述的至少一种的有溶剂可选自基于酯的溶剂：辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯、油酸烷酯等。特别优选辛酸辛酯、癸二酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异壬酸异壬酯。

[0128] 所述的溶剂可以是单独使用，也可以是作为两种或多种有机溶剂的混合物使用。

[0129] 在某些优选的实施例中，按照本发明的一种组合物，其特征在于，包含至少一种如上所述的有机化合物或高聚物或混合物及至少一种有机溶剂，还可进一步包含另一种有机溶剂。另一种有机溶剂的例子包括(但不限于)：甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4二

氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢萘、萘烷、茚和/或它们的混合物。

[0130] 一些优选的实施例中，特别适合本发明的溶剂是汉森(Hansen)溶解度参数在以下范围内的溶剂：

[0131] δd(色散力)在17.0～23.2MPa1/2的范围，尤其是在18.5～21.0MPa1/2的范围；

[0132] δp(极性力)在0.2～12.5MPa1/2的范围，尤其是在2.0～6.0MPa1/2的范围；

[0133] δh(氢键力)在0.9～14.2MPa1/2的范围，尤其是在2.0～6.0MPa1/2的范围。

[0134] 按照本发明的组合物，其中有机溶剂在选取时需考虑其沸点参数。本发明中，所述的有机溶剂的沸点≥150℃；优选为≥180℃；较优选为≥200℃；更优为≥250℃；最优为≥275℃或≥300℃。这些范围内的沸点对防止喷墨印刷头的喷嘴堵塞是有益的。所述的有机溶剂可从溶剂体系中蒸发，以形成包含功能材料薄膜。

[0135] 在一个优选的实施方案中，按照本发明的组合物是一溶液。

[0136] 在另一个优选的实施方案中，按照本发明的组合物是一悬浮液。

[0137] 本发明实施例中的组合物中可以包括0.01至10wt％的按照本发明的化合物或混合物，较好的是0.1至15wt％，更好的是0.2至5wt％，最好的是0.25至3wt％。

[0138] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途，特别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

[0139] 其中，适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印，喷印(Nozzle Printing)，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印，狭缝型挤压式涂布等。首选的是凹版印刷，喷印及喷墨印刷。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物，润滑剂，润湿剂，分散剂，疏水剂，粘接剂等，用于调节粘度，成膜性能，提高附着性等。有关打印技术，及其对有关溶液的相关要求，如溶剂及浓度，粘度等。

[0140] 本发明还提供一种如上所述的芴类化合物、混合物或组合物在有机电子器件中的应用，所述的有机电子器件可选于，但不限于，有机发光二极管(OLED)，有机光伏电池(OPV)，有机发光电池(OLEEC)，有机场效应管(OFET)，有机发光场效应管，有机激光器，有机自旋电子器件，有机传感器及有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等，特别优选为OLED。本发明实施例中，优选将所述芳香胺化合物用于OLED器件的空穴传输层。

[0141] 本发明还提供了一种功能层，包含有上述芴类化合物；更进一步地，所述功能层为发光层，所述发光层包括主体材料和客体材料，所述客体材料为上述芴类化合物。

[0142] 本发明进一步涉及一种有机电子器件，包含至少一功能层，所述功能层包含一种如上所述的芴类化合物、混合物或由上述的组合物制备而成。进一步地，所述有机电子器件，包含阴极、阳极和至少一功能层，所述功能层包含一种如上所述的芳香胺化合物或混合物或由上述的组合物制备而成。所述功能层选自空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)；优选地，所述功能层选自发光层。

[0143] 所述的有机电子器件可选于，但不限于，有机发光二极管(OLED)，有机光伏电池

(OPV),有机发光电池(OLEEC),有机场效应管(OFET),有机发光场效应管,有机激光器,有机自旋电子器件,有机传感器及有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别优选的是有机电致发光器件,如OLED,OLEEC,有机发光场效应管。

[0144] 在以上所述的发光器件,特别是OLED中,包括一基片,一阳极,至少一发光层,一阴极。

[0145] 基片可以是不透明或透明。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见,Bulovic等Nature 1996,380,p29,和Gu等,Appl.Phys.Lett.1996,68,p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料,金属,半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中,基片是柔性的,可选于聚合物薄膜或塑料,其玻璃化温度Tg为150℃以上,较好是超过200℃,更好是超过250℃,最好是超过300℃。合适的柔性基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0146] 阳极可包括一导电金属或金属氧化物,或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中,阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于0.5eV,较好是小于0.3eV,最好是小于0.2eV。阳极材料的例子包括但不限于:Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的,本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。在某些实施例中,阳极是图案结构化的。

[0147] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中,阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于0.5eV,较好是小于0.3eV,最好是小于0.2eV。原则上,所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF2/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。

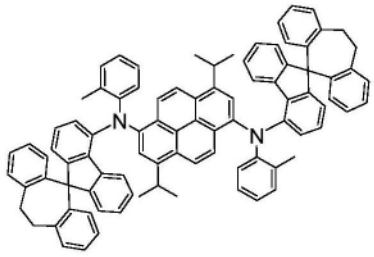
[0148] OLED还可以包含其他功能层,如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在上面及在WO2010135519A1、US20090134784A1和WO2011110277A1中有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0149] 按照本发明的发光器件,其发光波长在300到1200nm之间,较好的是在350到1000nm之间,更好的是在400到900nm之间。

[0150] 本发明还涉及按照本发明的电致发光器件在各种电子设备中的应用,包含,但不限于,显示设备,照明设备,光源,传感器等等。

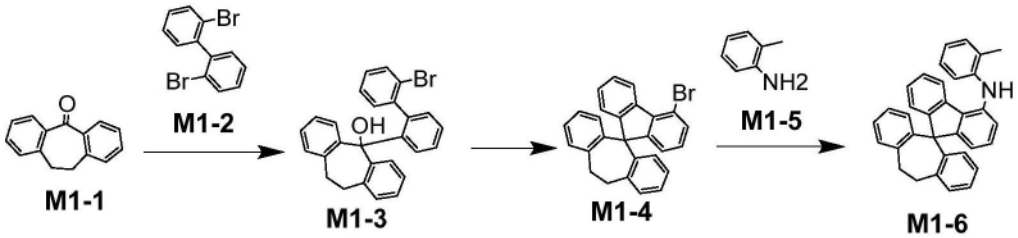
[0151] 下面列举具体实施例来对本发明进行说明。

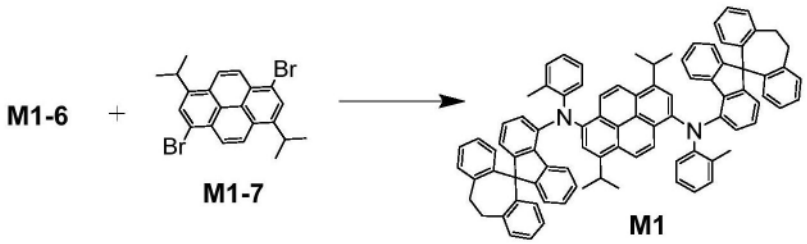
[0152] 实施例1:化合物M1的合成



M1

[0153]



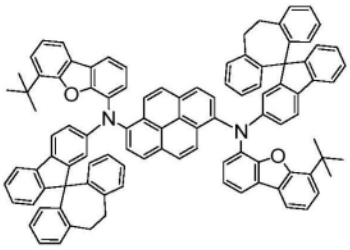


[0154] 中间体M1-4的合成:在500ml的三口瓶中加入M1-2(31.2g,100mmol),然后加入200ml无水四氢呋喃搅拌溶解,置换氮气三次,在氮气保护下,将反应液降至-78℃,搅拌半小时,缓慢滴加45ml丁基锂溶液,控制温度在-80℃-60℃下反应1h,然后在此温度区间内滴加M1-1(20.8g,100mmol)的四氢呋喃溶液。加毕,缓慢升至室温继续反应2h,加入氯化铵的饱和溶液淬灭反应,加水稀释,分液,水相用DCM萃取,合并有机相,浓缩除去溶剂,得到M1-3黄色油状物,接着加入100ml醋酸和20ml浓盐酸,加热至60℃反应过夜。冷却,浓缩除去溶剂,二氯甲烷和水分液,合并有机相,饱和碳酸氢钠洗涤至中性,饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,柱色谱纯化脱色,得到白色固体,收率51%

[0155] 中间体M1-6的合成:氮气环境下,将(25.3g,60mmol)化合物M1-4、(6.42g,60mmol)化合物M1-5、(5.73g,30mmol)碘化亚铜、(3.42g,30mmol)反式环己二胺、(19.1g,60mmol)磷酸钾和150mL甲苯加入到300mL三口瓶中,加热搅拌至110℃反应12小时,结束反应,冷却到室温,将滤液进行抽滤,旋转蒸发掉大部分溶剂,用二氯甲烷溶解水洗3遍,收集有机液拌硅胶过柱进行纯化,产率70%。

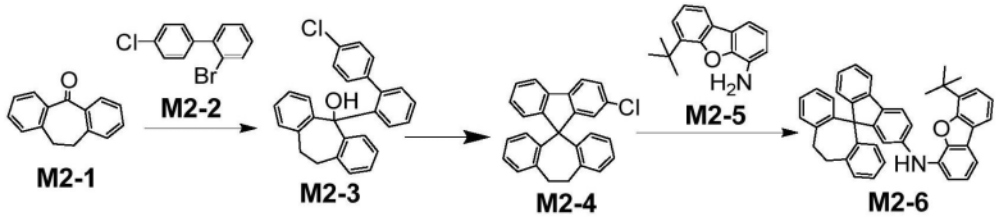
[0156] 化合物M1的合成:氮气环境下,将(27.0g,60mmol)化合物M1-6、(13.3g,30mmol)化合物M1-7、(5.73g,30mmol)碘化亚铜、(3.42g,30mmol)反式环己二胺、(19.1g,60mmol)磷酸钾和150mL甲苯加入到300mL三口瓶中,加热搅拌至110℃反应12小时,结束反应,冷却到室温,将滤液进行抽滤,旋转蒸发掉大部分溶剂,用二氯甲烷溶解水洗3遍,收集有机液拌硅胶过柱进行纯化,产率60%

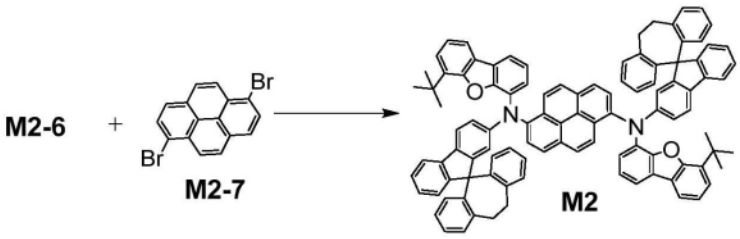
[0157] 实施例2:化合物M2的合成



M2

[0158]



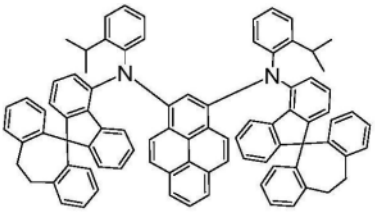


[0159] 中间体M2-4的合成:依照化合物M1-4的合成方法,将(15.9g,60mmol)的化合物M2-2替代化合物M1-2;

[0160] 中间体M2-6的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(22.68g,60mmol)的化合物M2-4和(14.34g,60mmol)的化合物M2-5替代化合物M1-4和M1-5;

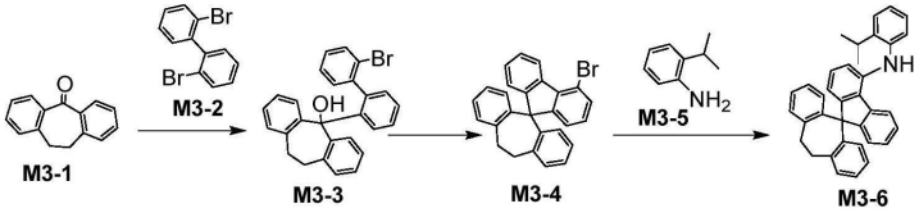
[0161] 化合物M2的合成:依照化合物M1的合成方法,将(34.8g,60mmol)的化合物M2-6和(10.8g,30mmol)的化合物M2-7替代化合物M1-6和M1-7。

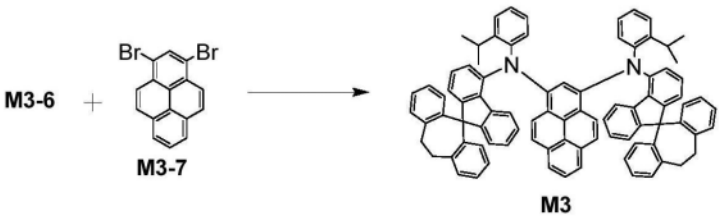
[0162] 实施例3:化合物M3的合成



M3

[0163]



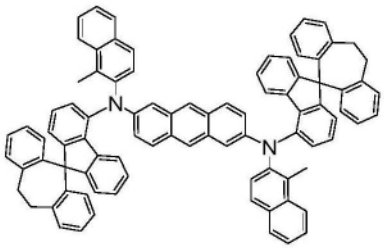


[0164] 中间体M3-4的合成:依照化合物M1-4的合成方法;

[0165] 中间体M3-6的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(8.1g,60mmol)的化合物M3-5替代化合物M1-5;

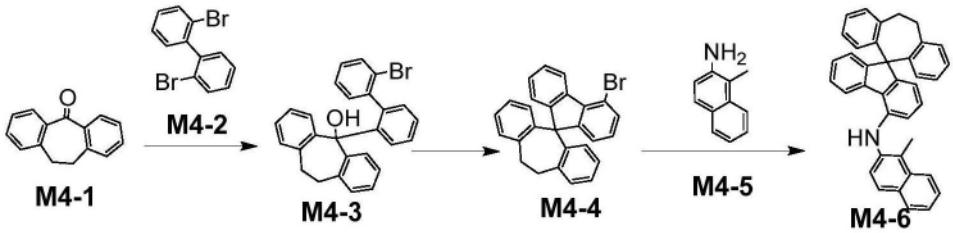
[0166] 化合物M3的合成:依照化合物M1的合成方法,将(29.6g,60mmol)的化合物M3-6和(10.8g,30mmol)的化合物M3-7替代化合物M1-6和M1-7。

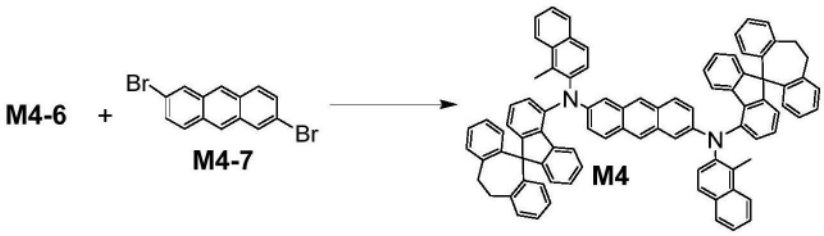
[0167] 实施例4:化合物M4的合成



M4

[0168]



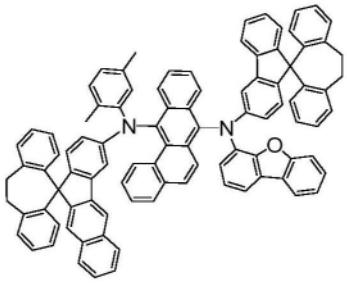


[0169] 中间体M4-4的合成:依照化合物M1-4的合成方法;

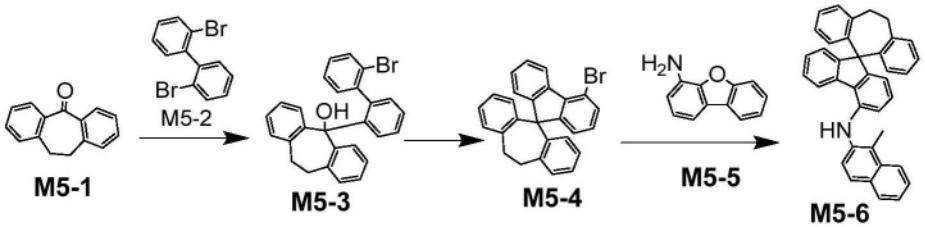
[0170] 中间体M4-6的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(9.4g,60mmol)的化合物M4-5替代化合物M1-5;

[0171] 化合物M4的合成:依照化合物M1的合成方法,将(30.0g,60mmol)的化合物M4-6和(10.0g,30mmol)的化合物M4-7替代化合物M1-6和M1-7。

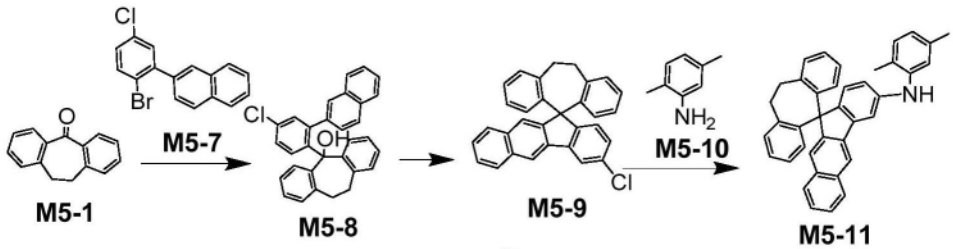
[0172] 实施例5:化合物M5的合成

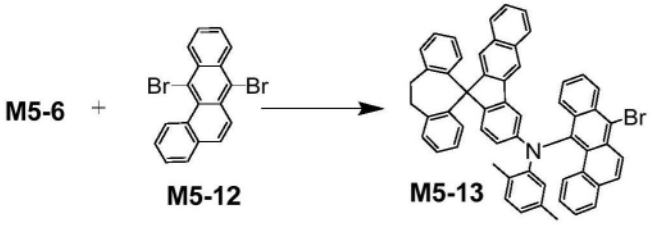


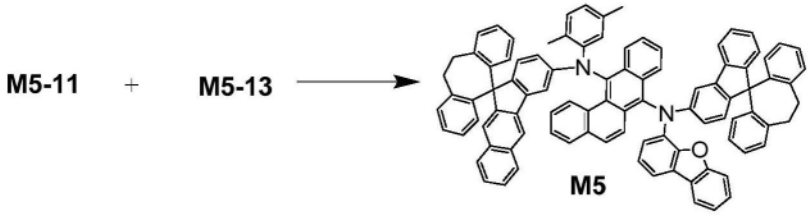
M5



[0173]







[0174] 中间体M5-4的合成:依照化合物M1-4的合成方法;

[0175] 中间体M5-6的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(11.0g,60mmol)的化合物M5-5替代化合物M1-5;

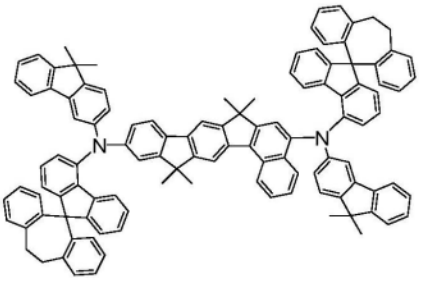
[0176] 中间体M5-9的合成:依照化合物M1-4的合成方法,将(20.0g,60mmol)的化合物M5-7替代化合物M1-2;

[0177] 中间体M5-11的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(25.6g,60mmol)的化合物M5-9和(7.3g,60mmol)的化合物M5-10替代化合物M1-4和M1-5;

[0178] 中间体M5-13的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(30.8g,60mmol)的化合物M5-6和(23.2g,60mmol)的化合物M5-12替代化合物M1-4和M1-5。

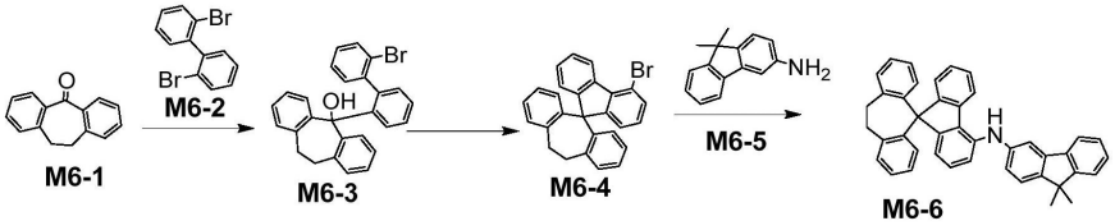
[0179] 化合物M5的合成:依照化合物M5-13的合成方法,将(30.8g,60mmol)的化合物M5-11和(49.0g,60mmol)的化合物M5-13替代化合物M5-6和M5-12。

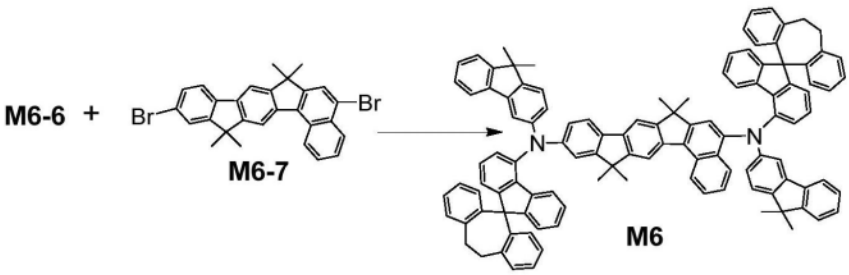
[0180] 实施例6:化合物M6的合成



M6

[0181]



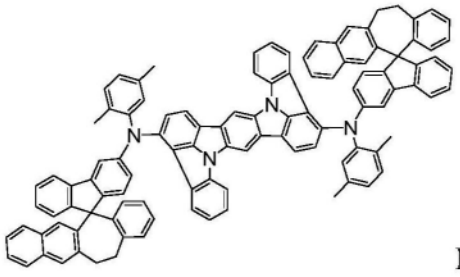


[0182] 中间体M6-4的合成:依照化合物M1-4的合成方法;

[0183] 中间体M6-6的合成:依照化合物M1-6的合成方法,将(12.5g,60mmol)的化合物M6-5替代化合物M1-5;

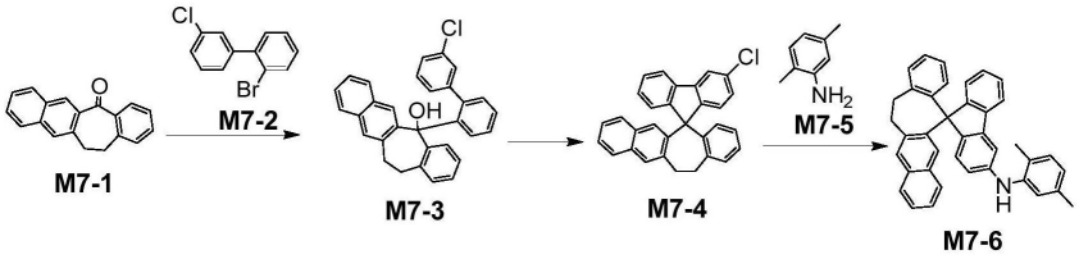
[0184] 化合物M6的合成:依照化合物M1的合成方法,将(33.0g,60mmol)的化合物M6-6和(15.5g,30mmol)的化合物M6-7替代化合物M1-6和M1-7。

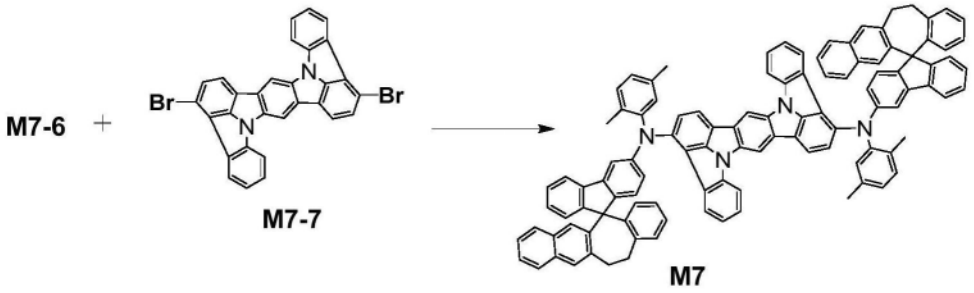
[0185] 实施例7:化合物M7的合成



M7

[0186]





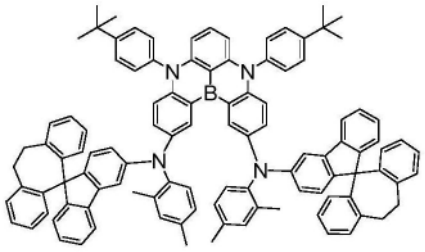
[0187] 中间体M7-4的合成:依照化合物M2-4的合成方法,将(15.5g,60mmol)的化合物M7-1和(16.1g,60mmol)的化合物M7-2替代化合物M2-1和M2-2;

[0188] 中间体M7-6的合成:依照化合物M2-6的合成方法,将(25.68g,60mmol)的化合物M7-4和(7.26g,60mmol)的化合物M7-5替代化合物M2-4和M2-5

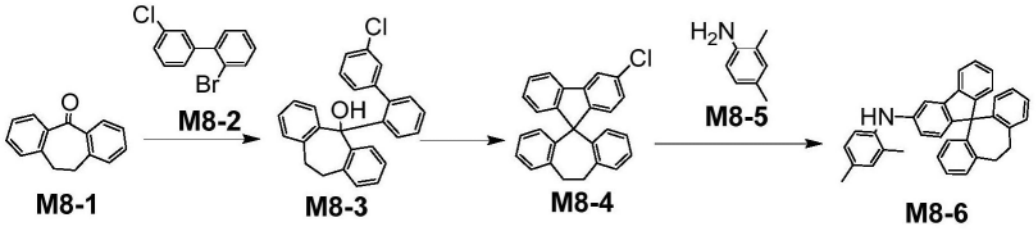
[0189] 化合物M7的合成:依照化合物M2的合成方法,将(30.8g,60mmol)的化合物M7-6和(17.3g,30mmol)的化合物M7-7替代化合物M2-6和M2-7。

[0190] 实施例8:化合物M8的合成

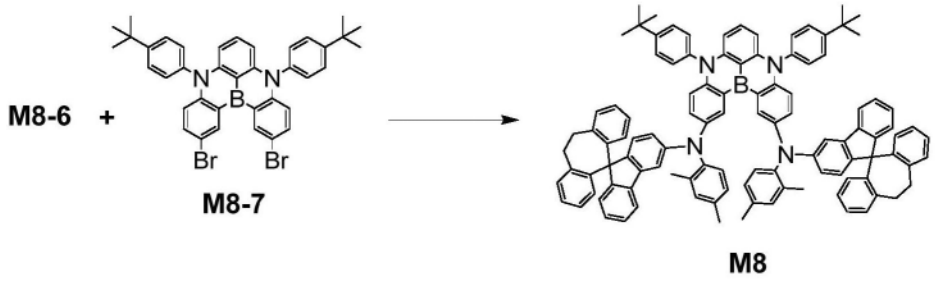
[0191]



M8



[0192]

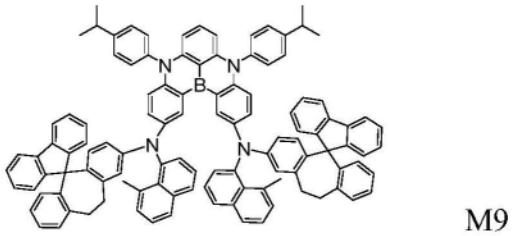


[0193] 中间体M8-4的合成:依照化合物M7-4的合成方法,将(12.5g,60mmol)的化合物M8-1替代化合物M7-1;

[0194] 中间体M8-6的合成:依照化合物M7-6的合成方法,将(22.7g,60mmol)的化合物M8-4和替代化合物M7-4;

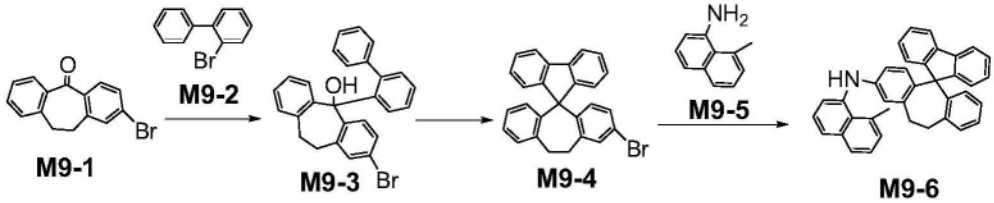
[0195] 化合物M8的合成:依照化合物M7的合成方法,将(27.8g,60mmol)的化合物M8-6和(20.7g,30mmol)的化合物M8-7替代化合物M7-6和M7-7。

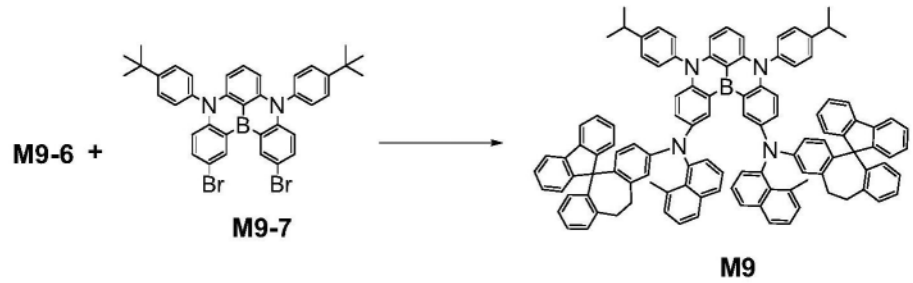
[0196] 实施例9:化合物M9的合成



M9

[0197]



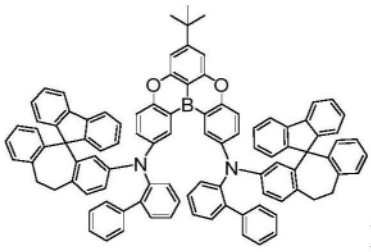


[0198] 中间体M9-4的合成:依照化合物M8-4的合成方法,将(17.2g,60mmol)的化合物M9-1和(14.0g,60mmol)的化合物M9-2替代化合物M8-1和M8-2;

[0199] 中间体M9-6的合成：依照化合物M8-6的合成方法，将(25.3g,60mmol)的化合物M9-4和(9.4g,60mmol)的化合物M9-5替代化合物M8-4和M8-5。

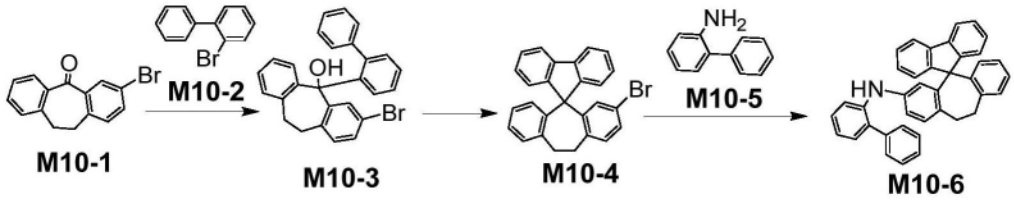
[0200] 化合物M9的合成：依照化合物M8的合成方法，将(30g,60mmol)的化合物M9-6替代化合物M8-6

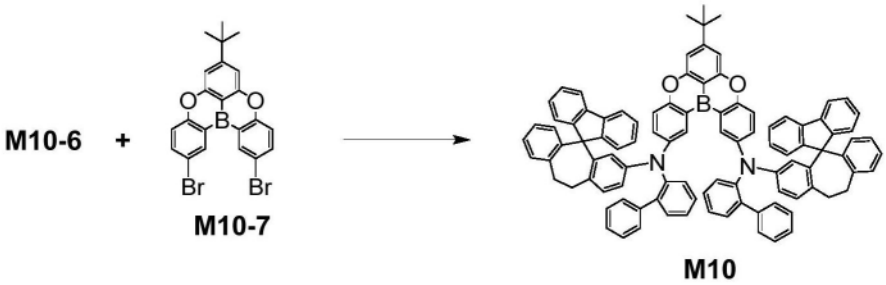
[0201] 实施例10:化合物M10的合成



M10

[0202]





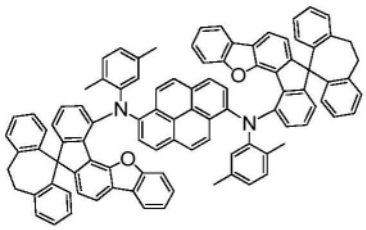
[0203] 中间体M10-4的合成：依照化合物M9-4的合成方法，将(17.2g,60mmol)的化合物M10-1替代化合物M9-1；

[0204] 中间体M10-6的合成：依照化合物M9-6的合成方法，将(25.3g,60mmol)的化合物M10-4和(10.1g,60mmol)的化合物M10-5替代化合物M9-4和M9-5；

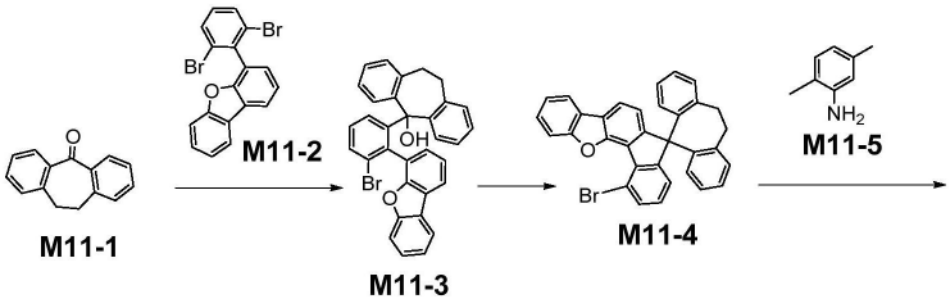
[0205] 化合物M10的合成：依照化合物M9的合成方法，将(30.1g,60mmol)的化合物M10-6和(15g,30mmol)的化合物M10-7替代化合物M9-6和M9-7；

[0206] 实施例11:化合物M11的合成

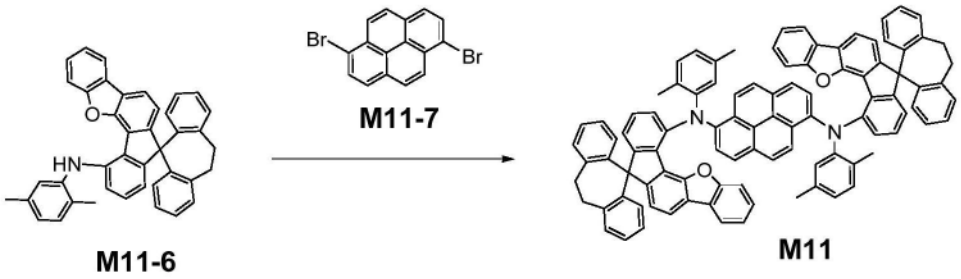
[0207]



M11



[0208]

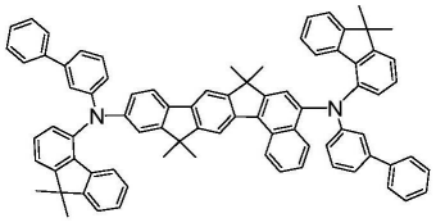


[0209] 中间体M11-4的合成:依照化合物M8-4的合成方法,将(12.48g,60mmol)的化合物M11-1替代化合物M8-1;

[0210] 中间体M11-6的合成:依照化合物M8-6的合成方法,将(31.74g,60mmol)的化合物M11-4和(7.26g,60mmol)的化合物M11-5替代化合物M8-4和M8-5;

[0211] 化合物M11的合成:依照化合物M8的合成方法,将(33.18g,60mmol)的化合物M11-6和(10.18g,30mmol)的化合物M11-7替代化合物M8-6和M8-7;

[0212] 对比例1

[0213] 

Ref-1

[0214] 其中,Ref-1参见专利CN108129332A。

[0215] OLED器件的制备及表征

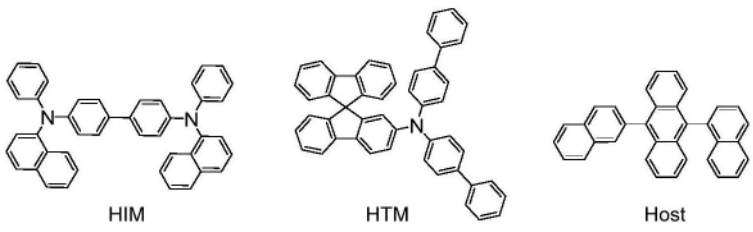
[0216] OLED器件各层所使用材料:

[0217] HIL:一种三芳胺衍生物(HIM);

[0218] HTL:一种三芳胺衍生物(HTM);

[0219] Host:蒽衍生物;

[0220] Dopant:化合物M1-化合物M10、Ref-1。

[0221] 

[0222] 具有ITO/HIL(40nm)/HTL(100nm)/Host:5%Dopant(50nm)/ETL(25nm)/LiQ(1nm)/Al(150nm)/阴极的OLED器件的制备步骤如下:

[0223] a、导电玻璃基片的清洗:首次使用时,可用多种溶剂进行清洗,例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理;

[0224] b、HIL(40nm),HTL(100nm),EML(50nm)依次用溶液加工的方法成膜;

[0225] c、ETL(25nm):在高真空(1×10^{-6}毫巴,mbar)中热蒸镀而成;

[0226] d、阴极:LiQ/Al(1nm/150nm)在高真空(1×10^{-6}毫巴)中热蒸镀而成;

[0227] e、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0228] 采用表征设备测试蓝光器件实施例M1～M10和对比例1的有机发光二极管的电流电压(J-V)特性,同时记录重要的参数如效率,寿命(见表1)及外部量子效率。表1中,所有外量子效率和寿命都是相对于对比例1的有机发光二极管的相对值。

[0229] 表1

[0230]

OLED器件	客体材料	EQE	T90@1000nits
实施例1	M1	1.74	1.85
实施例2	M2	1.65	1.76
实施例3	M3	1.52	1.63
实施例4	M4	1.46	1.54
实施例5	M5	1.34	1.45
实施例6	M6	1.57	1.68
实施例7	M7	1.86	1.95
实施例8	M8	2.25	2.32
实施例9	M9	2.06	2.17
实施例10	M10	1.94	2.06
实施例11	M11	1.69	1.81
对比例1	Ref-1	1	1

[0231] 可见,包含上述实施例化合物的电器器件的效率和寿命均有一定程度的提升,特别是包含实施例9的M9客体材料的发光器件的发光效率和寿命。说明,基于本发明的化合物制备所得的蓝光器件在效率和寿命方面均得到了大大提高。

[0232] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0233] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。