

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 6 月 2 日 (02.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/110381 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 311/80 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/137385

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 17 日 (17.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011345450.6 2020 年 11 月 26 日 (26.11.2020) CN

(71) 申请人: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司(WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(72) 发明人: 白科研(BAI, Keyan); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司(PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY (SHENZHEN) CO., LTD.); 中国广东省深圳市南山区粤海街道大冲社区华润置地大厦 C 座 2901, Guangdong 518057 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

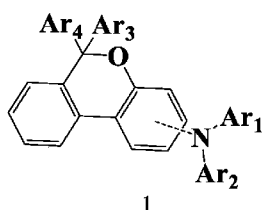
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: OXYGEN HETEROCYCLIC COMPOUND, USE THEREOF AND ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 发明名称: 氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件



(57) Abstract: An oxygen heterocyclic compound, use thereof and an electronic device using same. The oxygen heterocyclic compound comprises an aromatic amine and an oxygen heterocyclic ring. The aromatic amine can effectively improve hole injection and transport performance of organic materials. The oxygen heterocyclic ring is beneficial for forming molten evaporation materials. The structural general formula of the oxygen heterocyclic compound is represented by formula 1.

(57) 摘要: 一种氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件。氧杂环型化合物包含芳胺和氧杂环, 芳胺能有效提高有机材料的空穴注入和传输性能; 氧杂环有利于形成熔融型蒸镀材料。氧杂环型化合物的结构通式如式 1 所示。



WO 2022/110381 A1

氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件

技术领域

本申请涉及有机光电材料技术领域，更为具体来说，本申请涉及一种氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件。

5 背景技术

有机电子器件是指由阳极、阴极及夹在阳极和阴极之间的有机层构成的器件，包括有机发光二极管、有机太阳能电池、有机半导体、有机晶体等。其工作原理为在电极上施加外加电压，将空穴和电子注入有机层中形成激子，从而辐射发光，比如有机发光二极管；或外部光源被有机材料吸收形成激子，而激子分离成空穴、电子被传递至电极而储存，比如有机太阳能电池。以下主要描述有机发光二极管。

有机发光二极管是将电能转化为光能的器件，其结构通常包括阳极、阴极及置于其之间的一层或多层有机材料层。有机材料层根据功能分为空穴注入材料层、空穴传输材料层、电子注入材料层、电子传输材料层和发光材料层。此外，发光材料根据发光颜色又分为蓝色、天蓝色、绿色、黄色、红色和深红色等发光材料。

有机发光二极管的评价指标主要为电压、效率和寿命，如何开发低电压、高效率和长寿命的有机发光二极管器件一直是研发界和商业界追求的目标，这需要高迁移率的电子/空穴注入和传输材料，还需要高效率的发光材料以及器件中电子和空穴的有效平衡。另外，从有机材料的可量产性角度出发，也必须考虑材料的蒸镀类型（升华型或熔融型）、分解温度、玻璃化转变温度和放气现象等。特别是量产中需要蒸镀较厚的空穴传输材料，这种材料中的升华型材料会严重影响量产膜厚的均匀性，所以开发熔融型的空穴传输材料也成为一个重要方向。

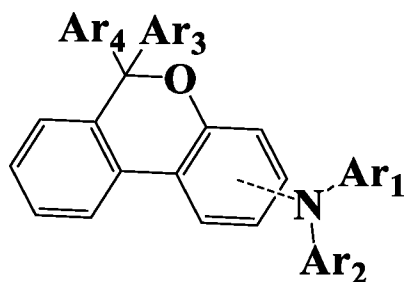
25 技术问题

本申请实施例创新地提供了一种氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件，有机材料包含芳胺和氧杂环，其芳胺能够有效提高有机材料的空穴注

入和传输性能，氧杂环有利于形成熔融型蒸镀材料。

技术解决方案

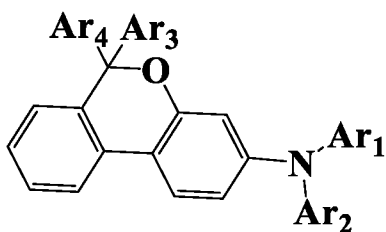
为实现上述的技术目的，一方面，本申请实施例公开了一种氧杂环型化合物。所述氧杂环型化合物的结构通式如下述式 1 所示：



式 1

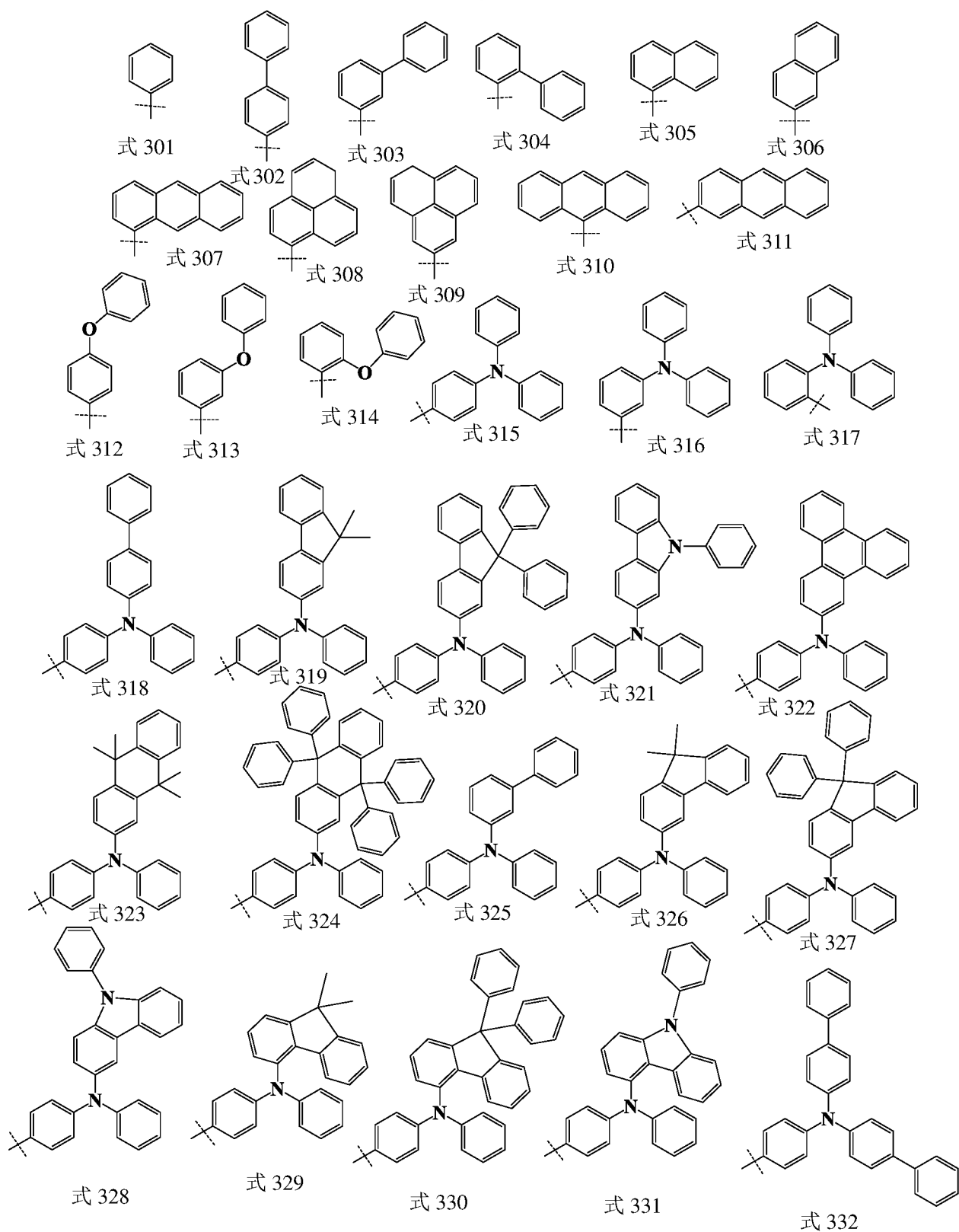
式中，Ar₁ 和 Ar₂ 相互独立地选自单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基，或者 Ar₁ 和 Ar₂ 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环，其中，所述杂芳基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si；Ar₃ 和 Ar₄ 相互独立地选自碳数为 1~22 的烷基、碳数为 1~22 的烷氧基、碳数为 1~22 的杂烷基、单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基，或者 Ar₃ 和 Ar₄ 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环，其中，所述杂烷基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si。

进一步地，对于所述氧杂环型化合物，所述氧杂环型化合物的结构通式如下述式 2 所示：

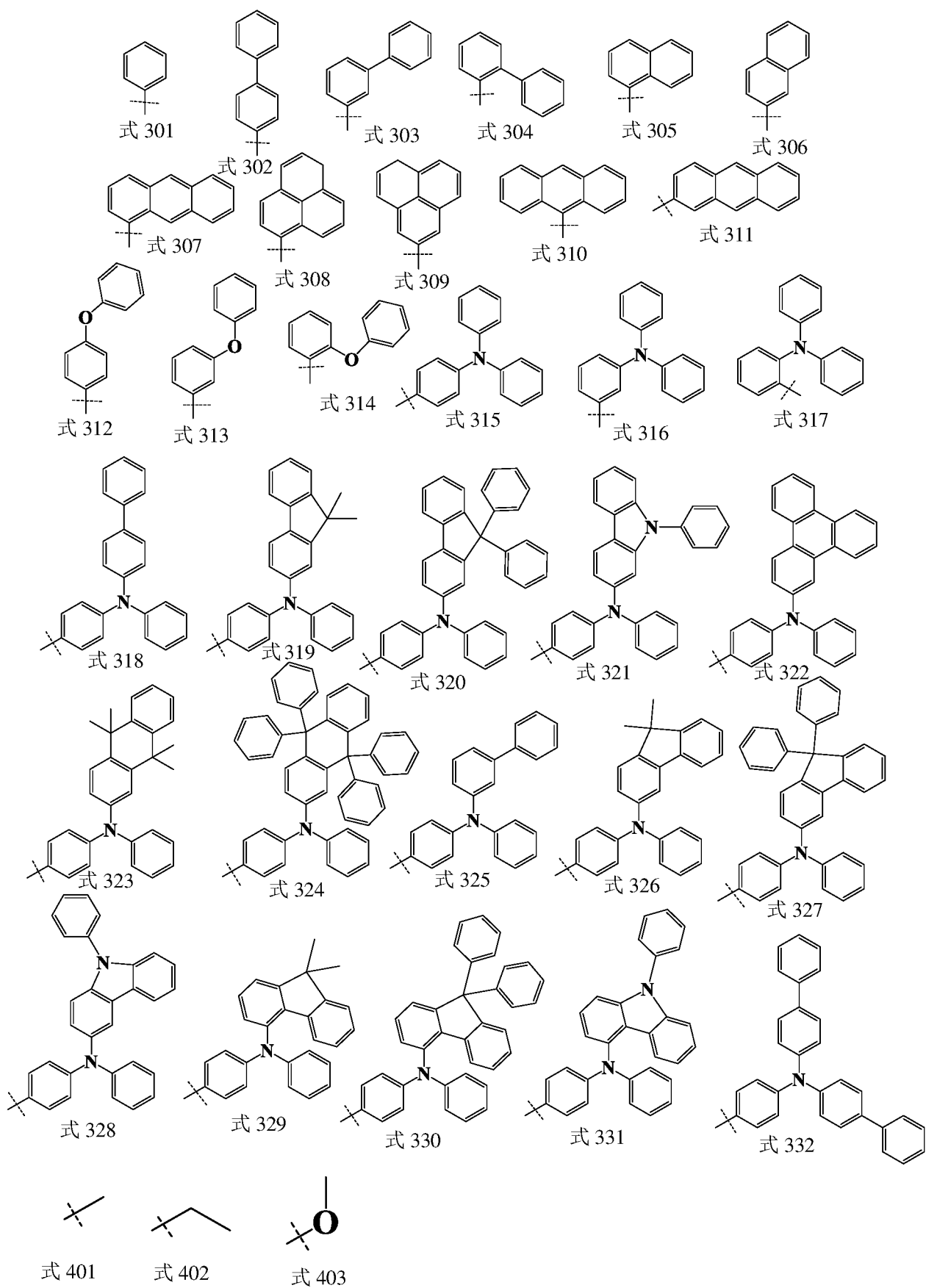


式 2

进一步地，对于所述氧杂环型化合物，Ar₁ 和 Ar₂ 相互独立地由式 301-式 332 中的任一式表示：

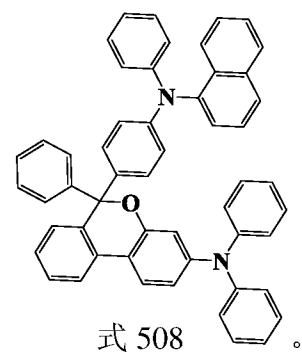
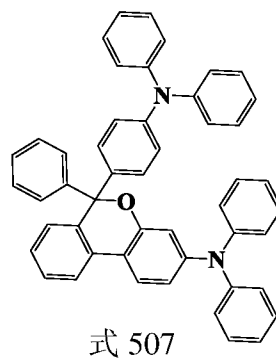
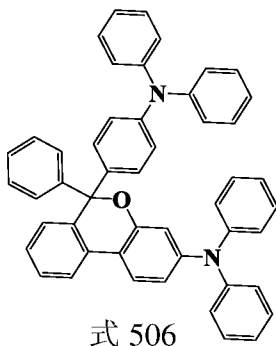
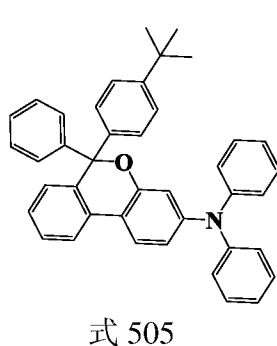
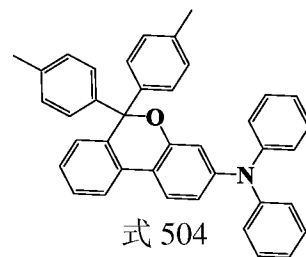
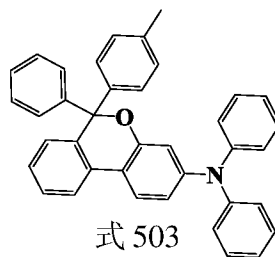
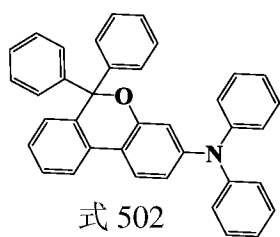
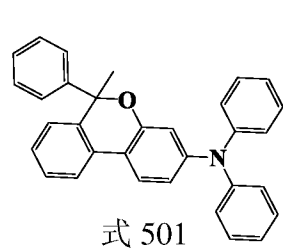


进一步地, 对于所述氧杂环型化合物, Ar_3 和 Ar_4 相互独立地由式 301-式 332 和式 401-403 中的任一式表示:

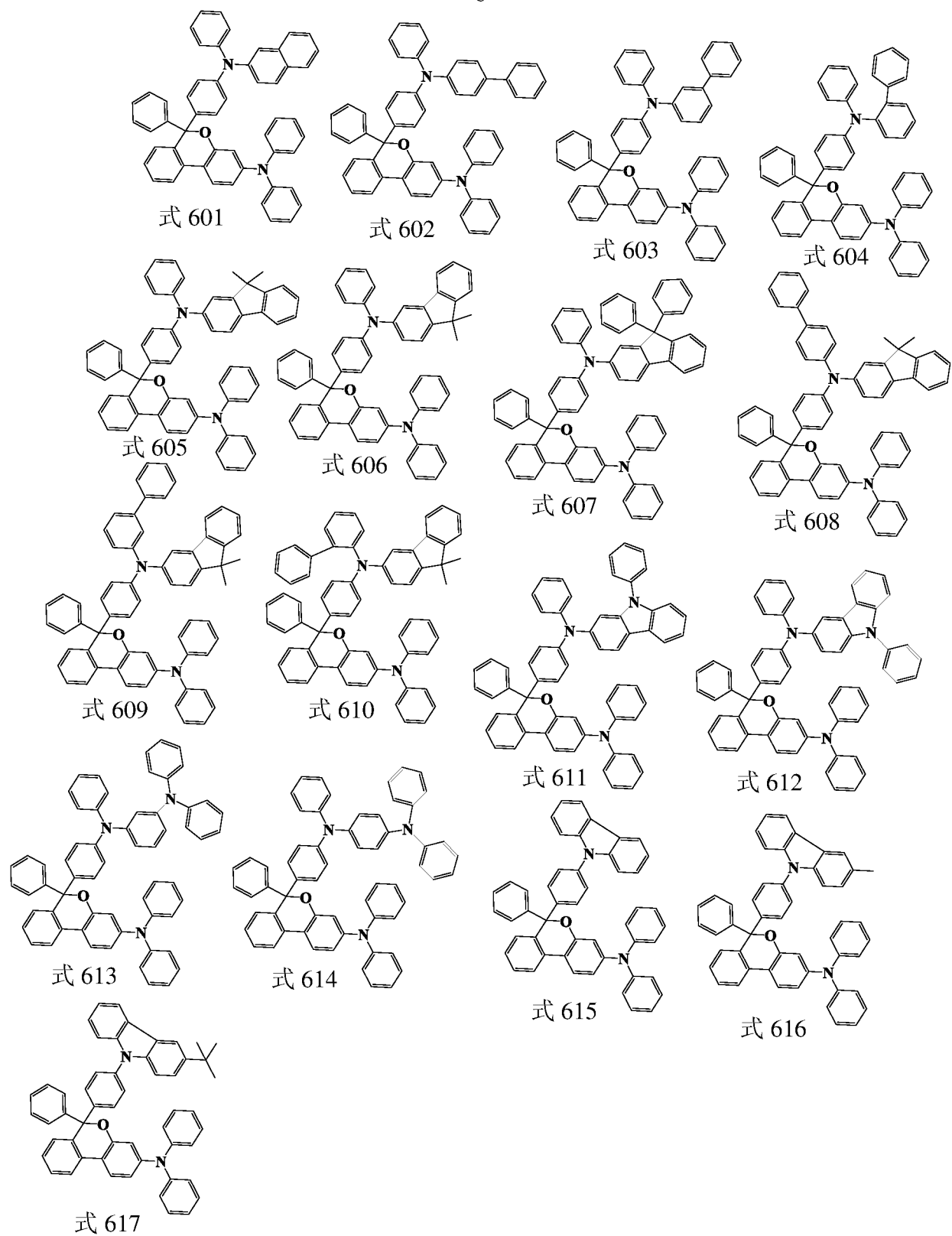


进一步地,对于所述氧杂环型化合物,所述氧杂环型化合物的结构由下述

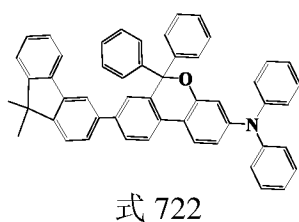
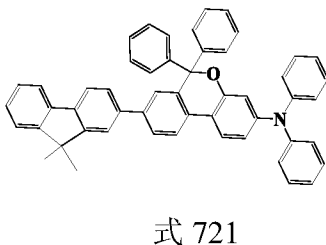
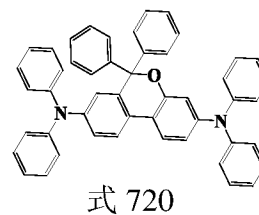
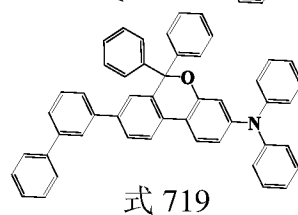
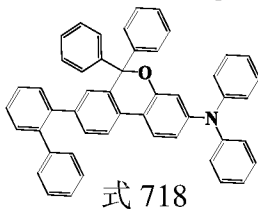
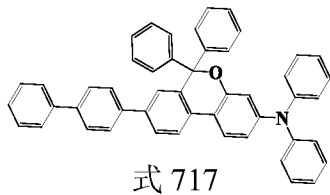
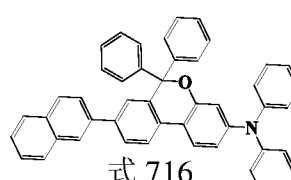
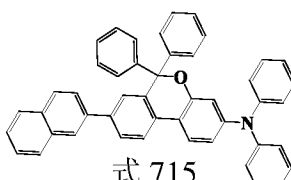
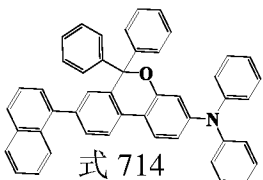
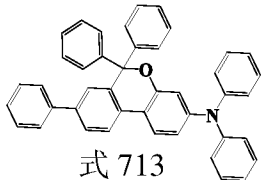
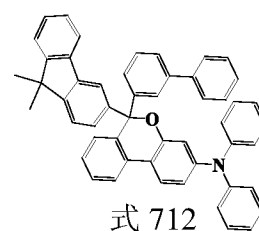
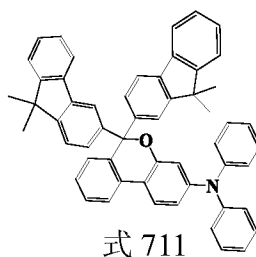
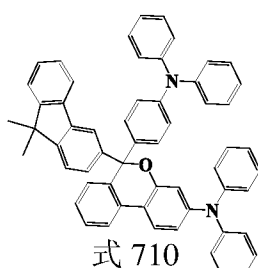
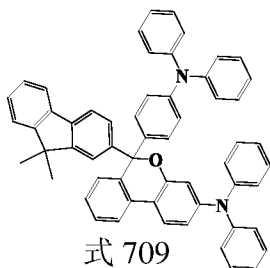
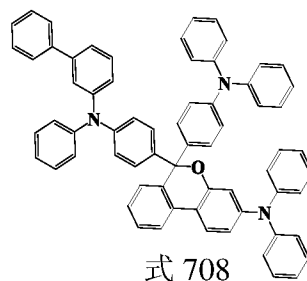
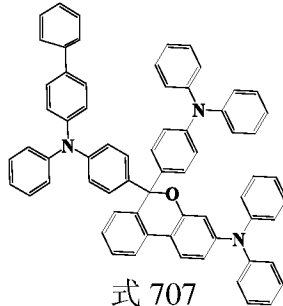
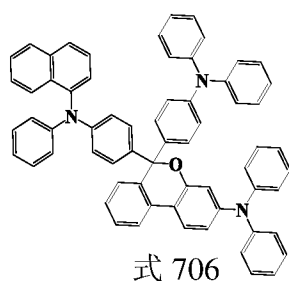
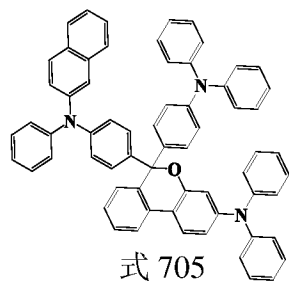
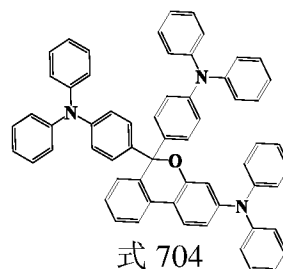
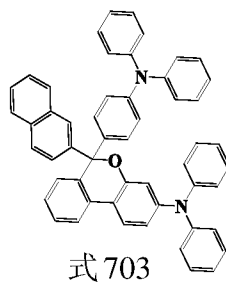
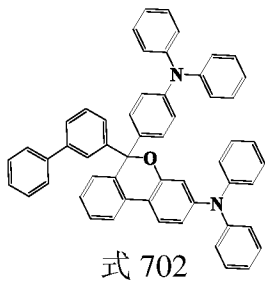
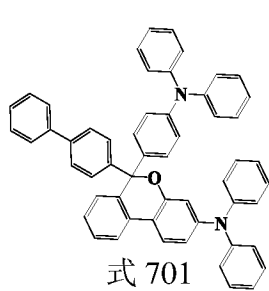
通式 501-式 508 中的任一式表示:



进一步地,对于所述氧杂环型化合物,所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 601-式 617 中的任一式表示:

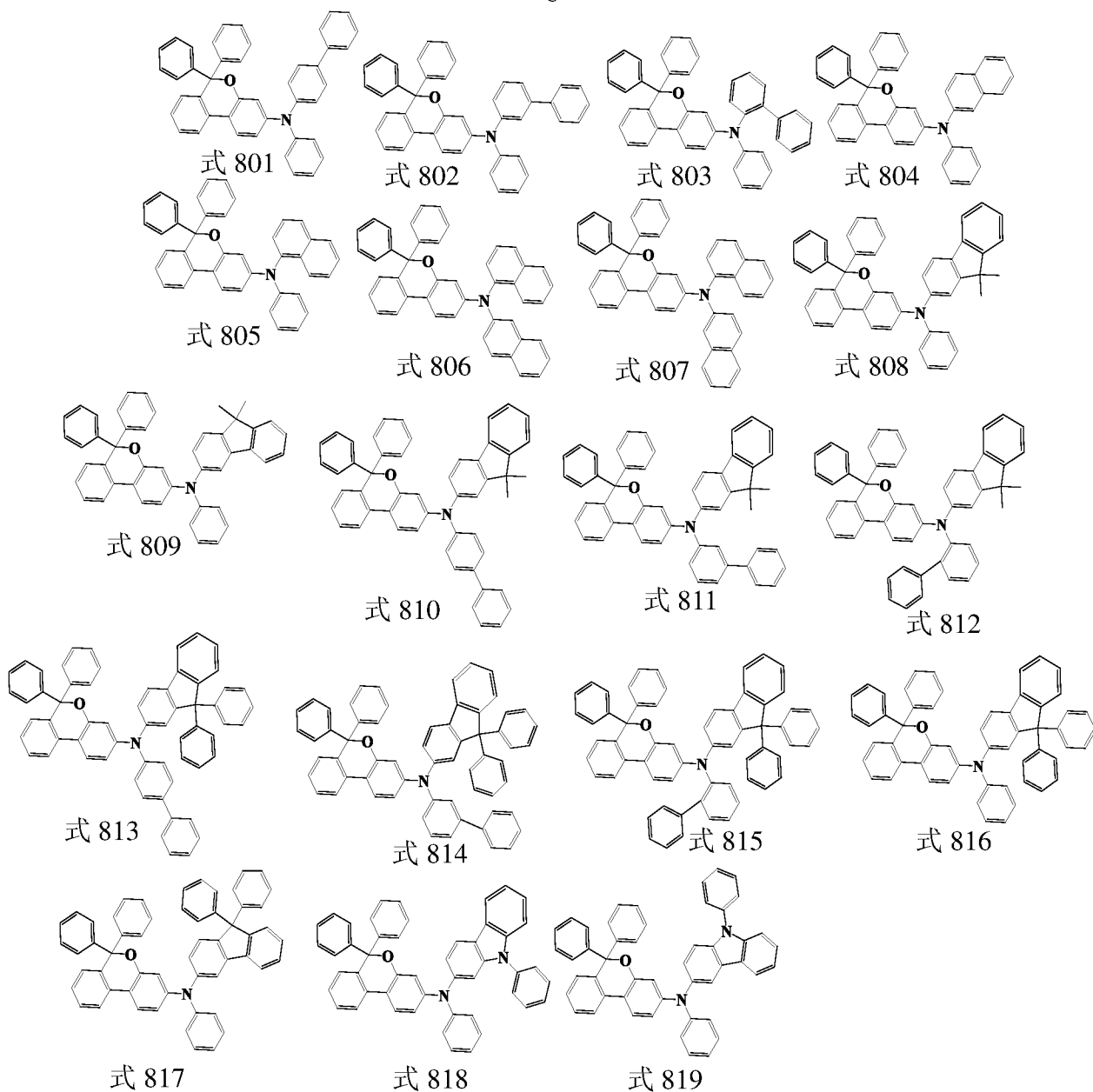


进一步地,对于所述氧杂环型化合物,所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 701-式 722 中的任一式表示:



。

进一步地,对于所述氧杂环型化合物,所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 801-式 819 中的任一式表示:



为实现上述的技术目的,另一方面,本申请实施例公开了一种上述氧杂环型化合物在电子器件中作为电致发光有机材料的应用。

- 5 为实现上述的技术目的,又一方面,本申请实施例公开了一种电子器件。所述电子器件包括基底、阳极、阴极和置于所述阳极和所述阴极之间的一个或多个有机材料层,所述一个或多个有机材料层中至少一层包含上述氧杂环型化合物。

有益效果

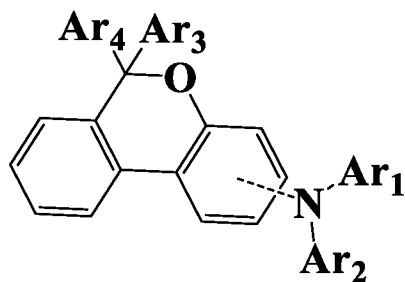
- 10 本申请实施例提供的氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件,氧杂

环型化合物包含芳胺和氧杂环,其芳胺能够有效提高有机材料的空穴注入和传输性能,从而改善有机发光二极管的电子和空穴平衡,达到较低的电压和较高的效率;而氧杂环有利于形成熔融型蒸镀材料,从而有利于量产蒸镀的稳定性。这类材料能够实现高效率的电致发光器件制备,该材料可用于显示设备的制造。

本发明的实施方式

下面对本申请实施例提供的氧杂环型化合物及使用其的电子器件进行详细的解释和说明。

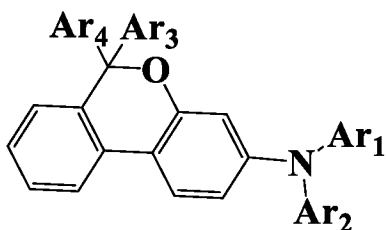
本申请一个实施例的氧杂环型化合物的结构通式如下述式 1 所示:



式 1

式 1 中, Ar_1 和 Ar_2 相互独立地选自单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基, 或者 Ar_1 和 Ar_2 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环, 其中, 杂芳基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si; Ar_3 和 Ar_4 相互独立地选自 C1~C22 的烷基、C1~C22 的烷氧基、C1~C22 的杂烷基、单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基, 或者 Ar_3 和 Ar_4 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环, 其中, 杂烷基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si。

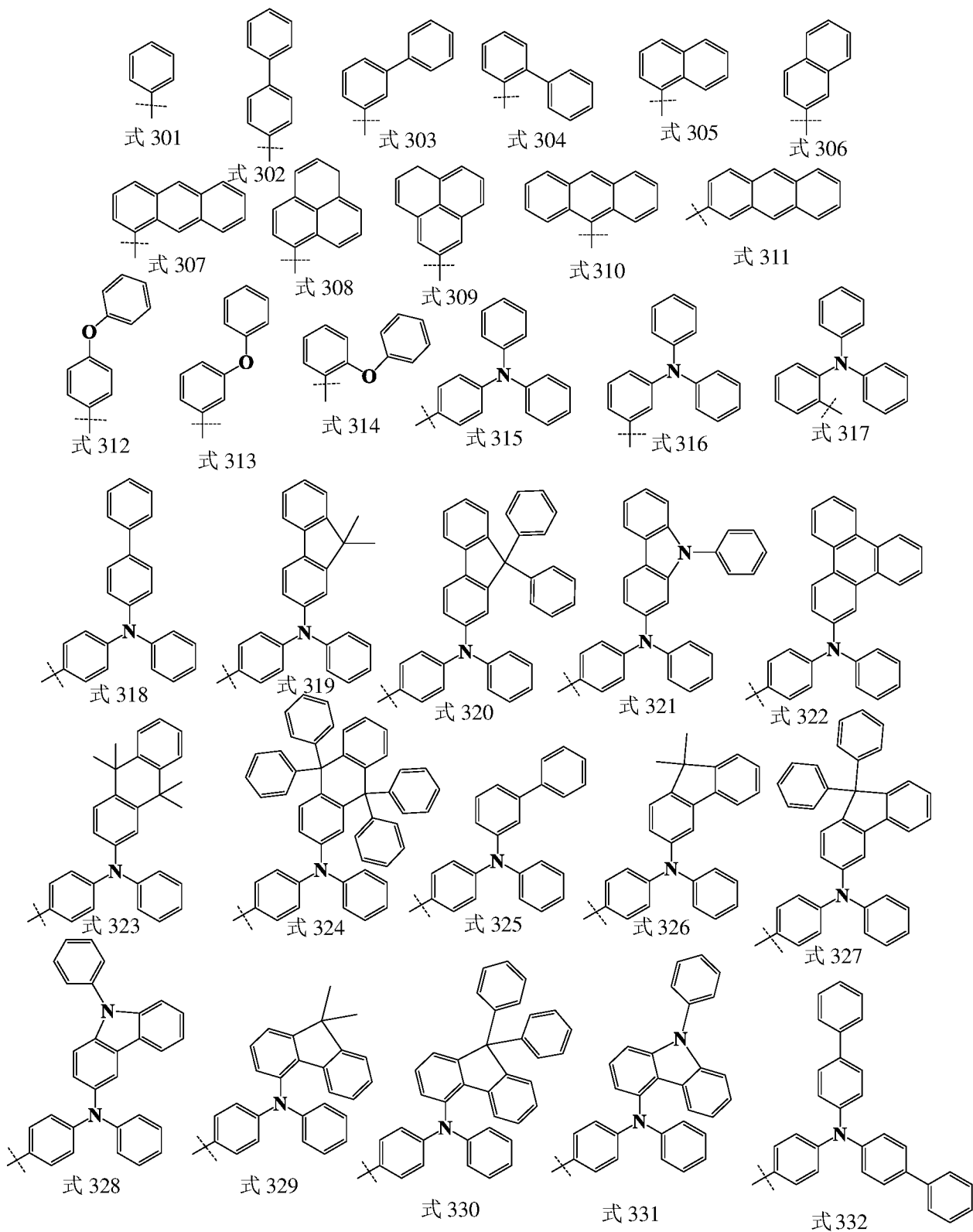
作为本申请实施例的一个优选方案, 氧杂环型化合物的结构通式可以如下述式 2 所示:



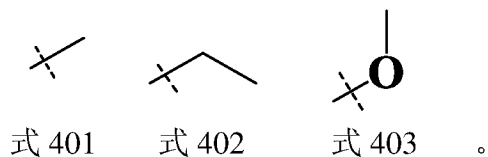
式 2

可见, 在该优选方案中, 氧杂环型化合物中芳胺取代位置固定。

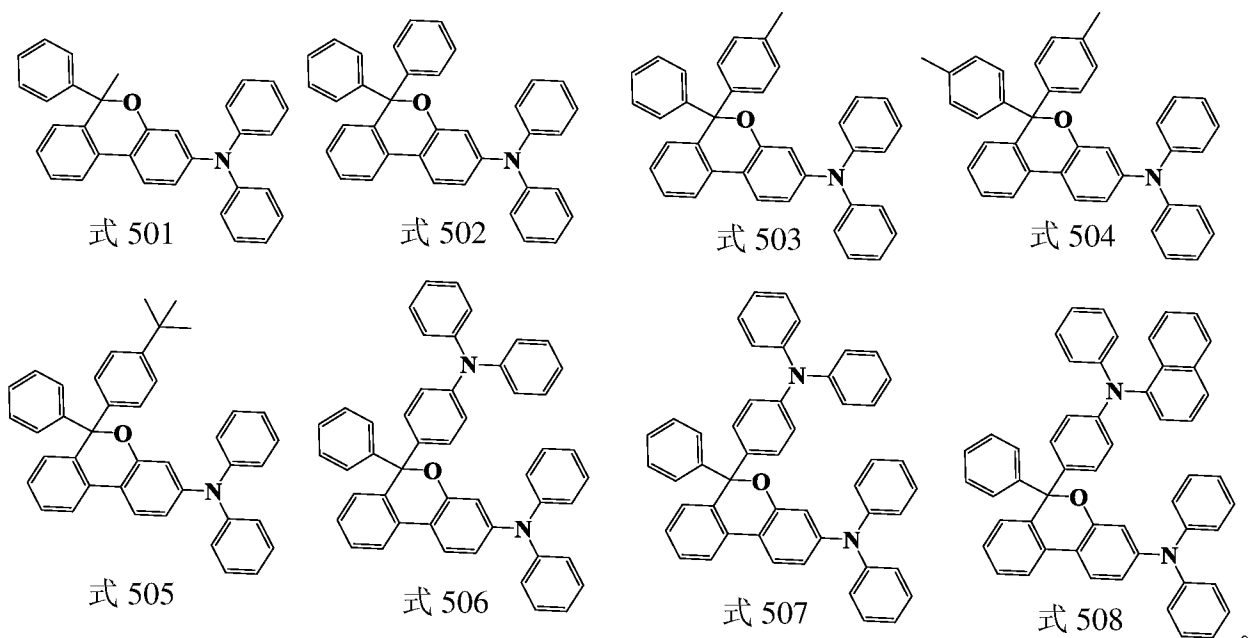
作为本申请实施例的一个优选方案, Ar_1 和 Ar_2 可以相互独立地由下面的式 301-式 332 中的任一式表示:



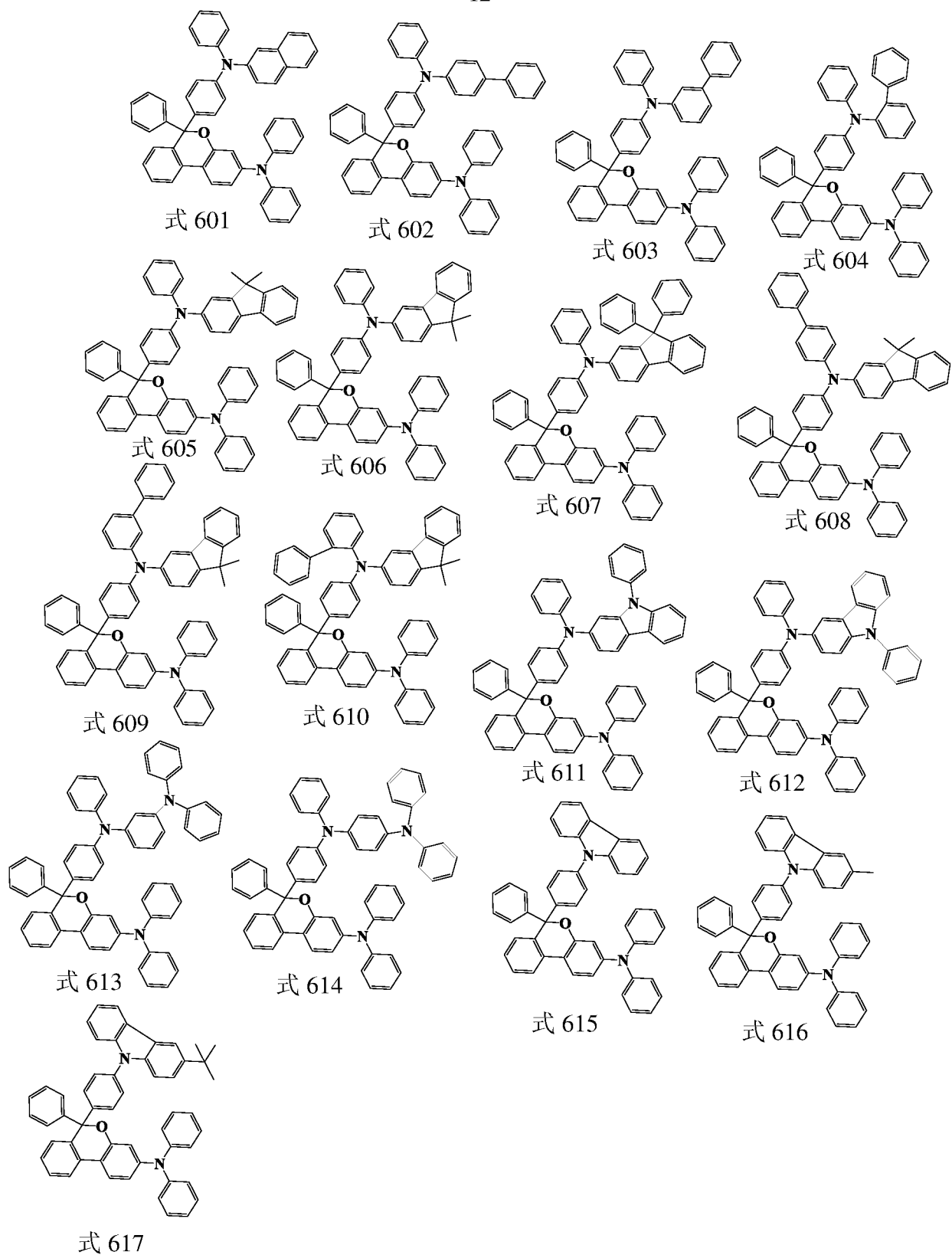
作为本申请实施例的一个优选方案, Ar_3 和 Ar_4 可以相互独立地由上面的式 301-式 332 和下面的式 401-403 中的任一式表示:



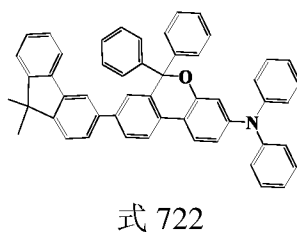
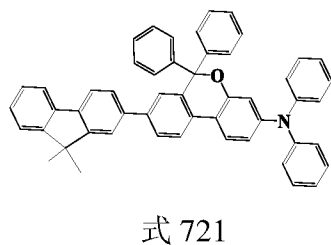
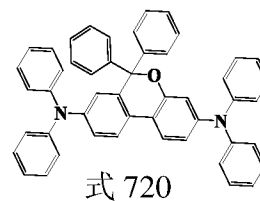
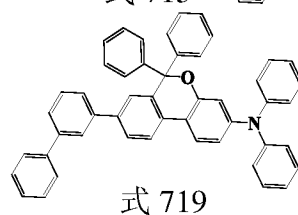
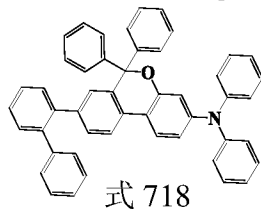
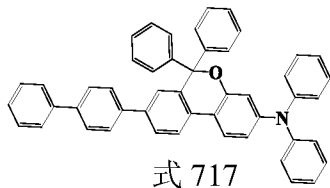
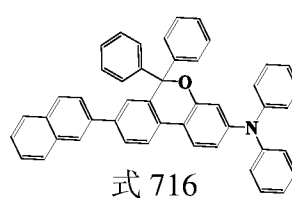
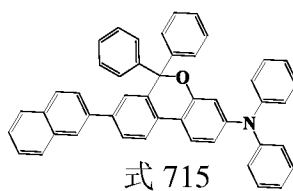
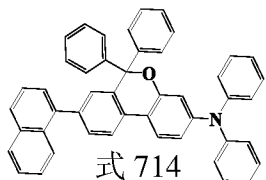
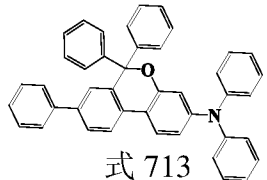
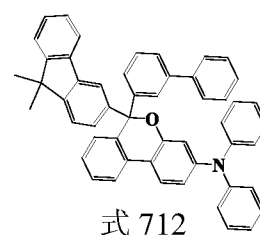
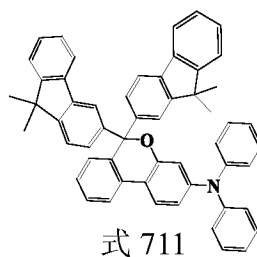
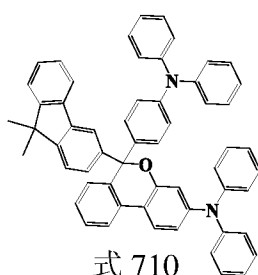
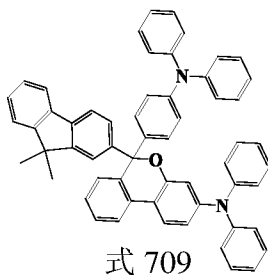
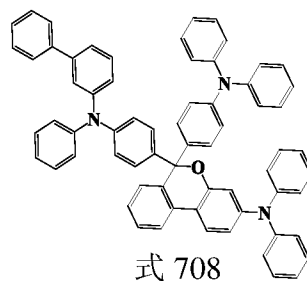
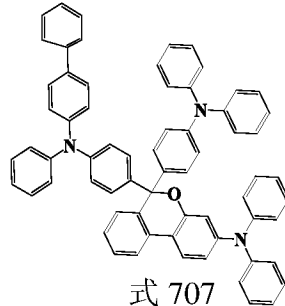
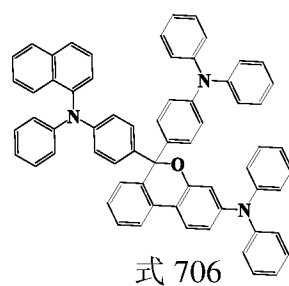
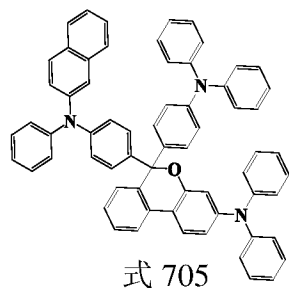
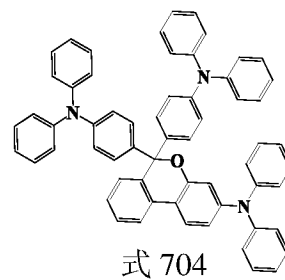
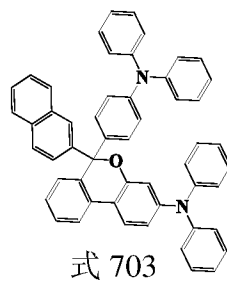
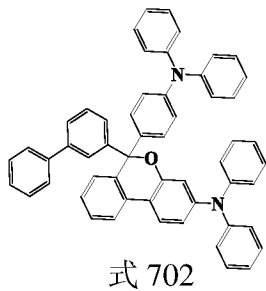
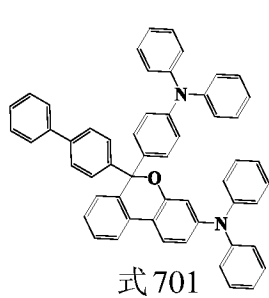
5 作为本申请实施例的一个进一步优选的方案, 氧杂环型化合物的结构可以由下述通式 501-式 508 中的任一式表示:



作为本申请实施例的另一个进一步优选的方案, 氧杂环型化合物的结构可以由下述通式 601-式 617 中的任一式表示:

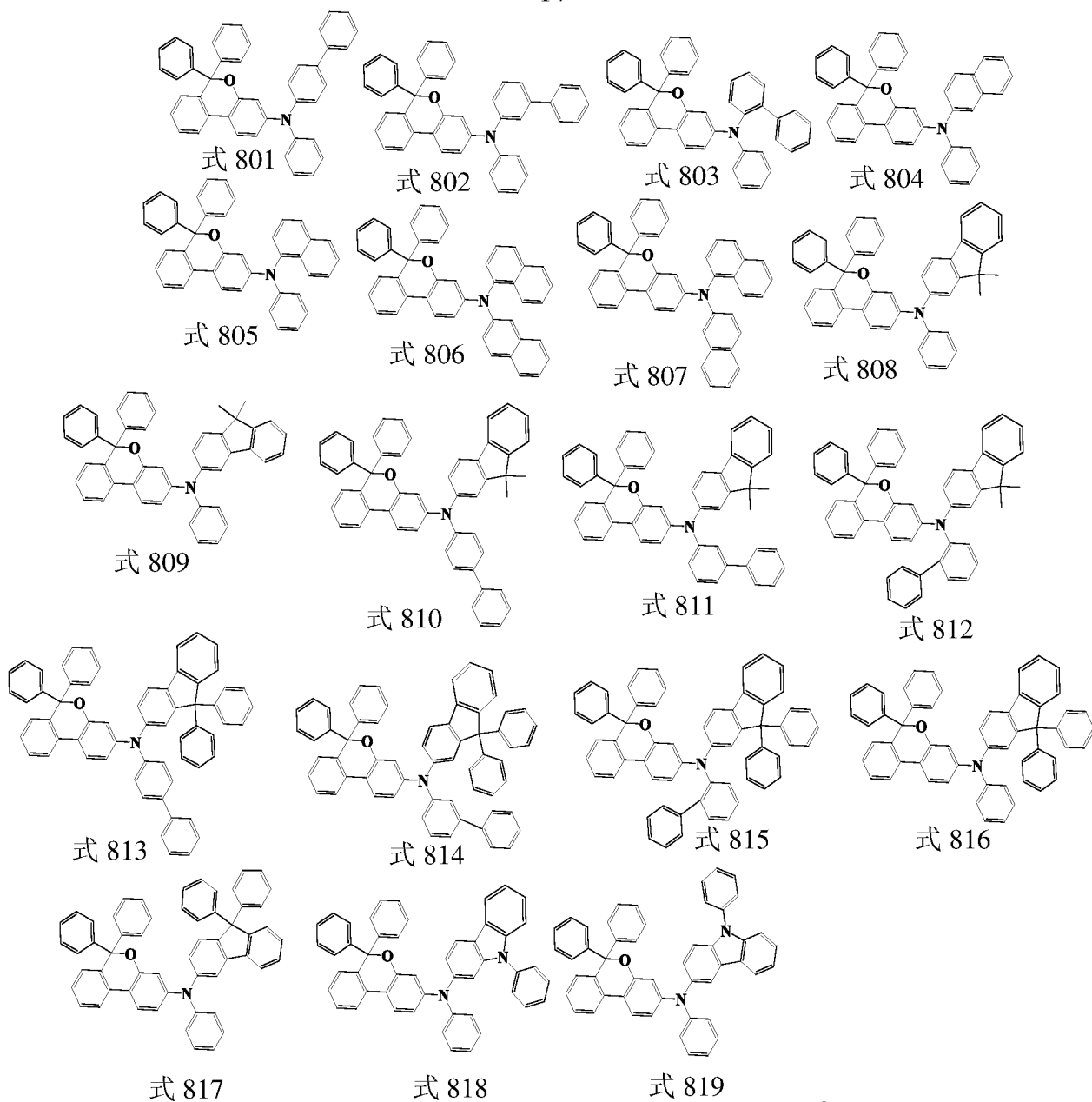


作为本申请实施例的又一个进一步优选的方案, 氧杂环型化合物的结构可以由下述通式 701-式 722 中的任一式表示:



。

作为本申请实施例的再一个进一步优选的方案, 氧杂环型化合物的结构可以由下述通式 801-式 819 中的任一式表示:



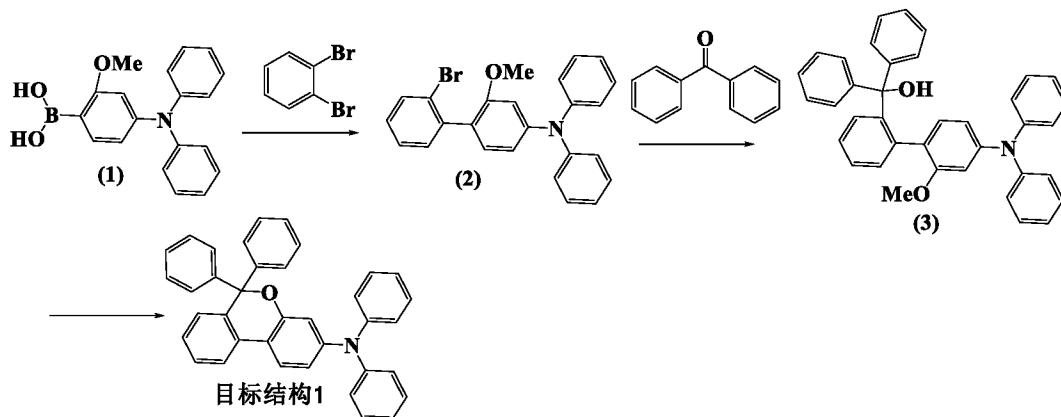
本申请实施例的另一个实施例提供上述氧杂环型化合物在电子器件中作为电致发光有机材料的应用。

- 5 本申请的又一个实施例提供一种电子器件，该电子器件包括基底、阳极、阴极和置于阳极和阴极之间的一个或多个有机材料层，一个或多个有机材料层中至少一层包含上述实施例的氧杂环型化合物。其中，有机材料层可以包括空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、以及电子传输层和发光层。在此，电子器件可以为电致发光器件，例如有机发光二极管器件。

10 下面，对本申请上述实施例提供的氧杂环型化合物的制备方法进行说明。

实施例 1

目标结构 1 的氧杂环型化合物的合成如过程式 9 所示：



5

过程式 9

实施例 1 提供的目标结构 1 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

在 100 mL 的两口瓶中加入化合物(1) (3mmol)、Pd(OAc)₂ (0.15mmol)、PPh₃(0.3mmol)、CsCO₃(6.0 mmol)和 50mL 甲苯，在氩气氛围下，搅拌升温至 100℃，反应 12h。用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，
10 二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 2.7mmol 的化合物(2)，产率 90%。

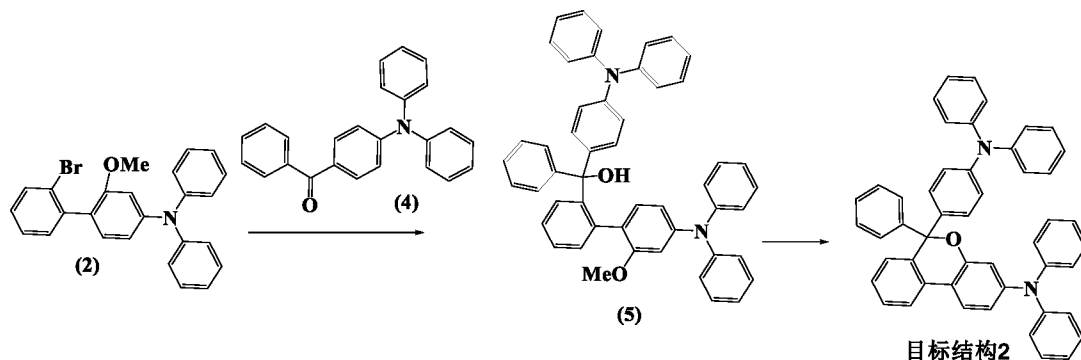
在 250 mL 的两口瓶中加入上步产物—— 化合物(2)、镁 Mg(3mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，
15 反应 0.5h；将二苯甲酮(3mmol)溶解于 50mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 1.9mmol 的化合物(3)，产率 70%。

20 将得到的中间体的化合物(3)加入 100 mL 乙腈中，加入 2mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.3 mmol 的目标结构 1，产率 77%。基质辅

助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF): 计算值 m/z , 501.63; 实测值 m/z , 501.42。元素分析法 (EA): 计算值 碳 C, 88.59; 氢 H, 5.43; 氮 N, 2.79; 实测值 C, 88.25; H, 5.51; N, 2.83。

实施例 2

5 目标结构 2 的氧杂环型化合物的合成如过程式 10 所示:



过程式 10

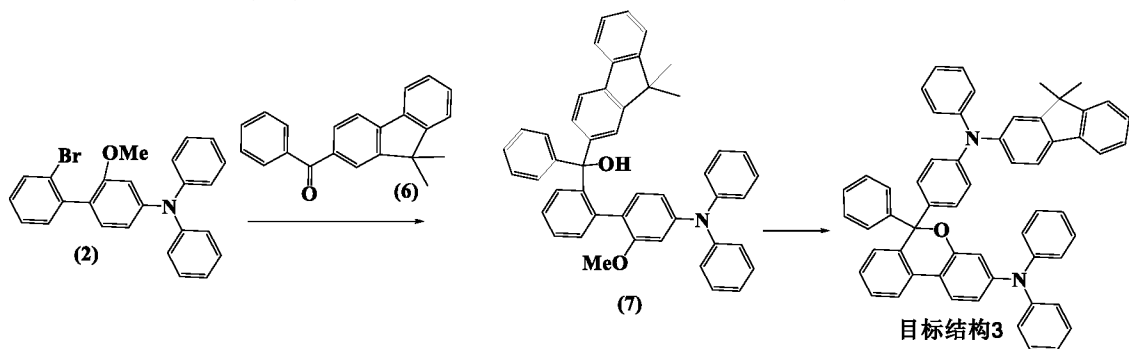
10 实施例 2 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似, 实施例 2 提供的目标结构 2 的氧杂环型化合物的制备方法如下:

在 250 mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3 mmol)、以及 I_2 一粒, 在氩气环境下加入 10mL 除水除氧的 THF 溶剂, 搅拌至碘褪色, 反应 0.5h; 将化合物(4) (3.2 mmol)溶解于 50mL 除水除氧的 THF 溶剂中, 然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中, 反应 12h, 用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH_4Cl (200 mL)溶液, 二氯甲烷萃取, 有机相无水硫酸钠干燥, 浓缩后进行柱分离, 以 200-300 目的硅胶为固定相, 二氯甲烷为淋洗剂, 得到中间体 2.0mmol 的化合物(5), 产率 67%。

20 将得到的中间体的化合物(5)加入 100 mL 乙腈中, 加入 2.5mmol 三溴化硼, 搅拌 12h, 用二氯甲烷(300 mL)溶解并加入饱和 NH_4Cl (200mL)溶液, 二氯甲烷萃取, 有机相无水硫酸钠干燥, 浓缩后进行柱分离, 以 200-300 目的硅胶为固定相, 二氯甲烷为淋洗剂, 得到 1.6 mmol 的目标结构 2, 产率 81%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF): 计算值 m/z , 668.84; 实测值 m/z , 668.24。元素分析法 (EA): 计算值 碳 C, 87.99; 氢 H, 5.43; 氮 N, 4.19; 实测值 C, 87.84; H, 5.26; N, 4.01。

实施例 3

目标结构 3 的氧杂环型化合物的合成如过程式 11 所示:



过程式 11

5 实施例 3 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似, 实施例 3 提供的目标结构 3 的氧杂环型化合物的制备方法如下:

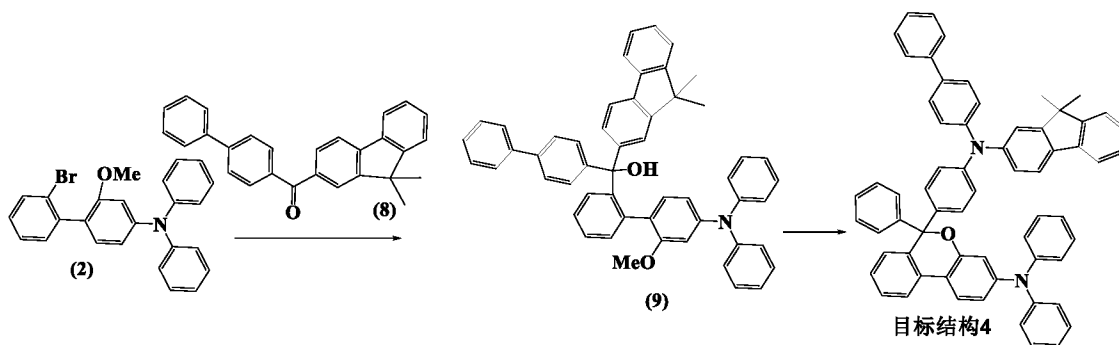
在 250 mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3mmol)、以及 I₂ 一粒, 在氩气环境下加入 10 mL 除水除氧的 THF 溶剂, 搅拌至碘褪色, 反应 0.5h; 将化合物(6) (3.2mmol)溶解于 50 mL 除水除氧的 THF 溶剂中, 然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中, 反应 12h, 用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200 mL)溶液, 二氯甲烷萃取, 有机相无水硫酸钠干燥, 浓缩后进行柱分离, 以 200-300 目的硅胶为固定相, 二氯甲烷为淋洗剂, 得到中间体 1.95mmol 的化合物(7), 产率 65%。

15 将得到的中间体的化合物(7)加入 100mL 乙腈中, 加入 2.5mmol 三溴化硼, 搅拌 12h, 用二氯甲烷(300 mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200 mL)溶液, 二氯甲烷萃取, 有机相无水硫酸钠干燥, 浓缩后进行柱分离, 以 200-300 目的硅胶为固定相, 二氯甲烷为淋洗剂, 得到 1.7 mmol 的目标结构 3, 产率 85%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF): 计算值 m/z, 784.35; 实测值 m/z, 784.12。元素分析法 (EA): 计算值 碳 C, 88.74; 氢 H, 5.65; 氮 N, 3.57; 实测值 C, 88.56; H, 5.37; N, 3.89。

实施例 4

目标结构 4 的氧杂环型化合物的合成如过程式 12 所示:

- 18 -



过程式 12

实施例 4 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似，实施例 4 提供的目标结构 4 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

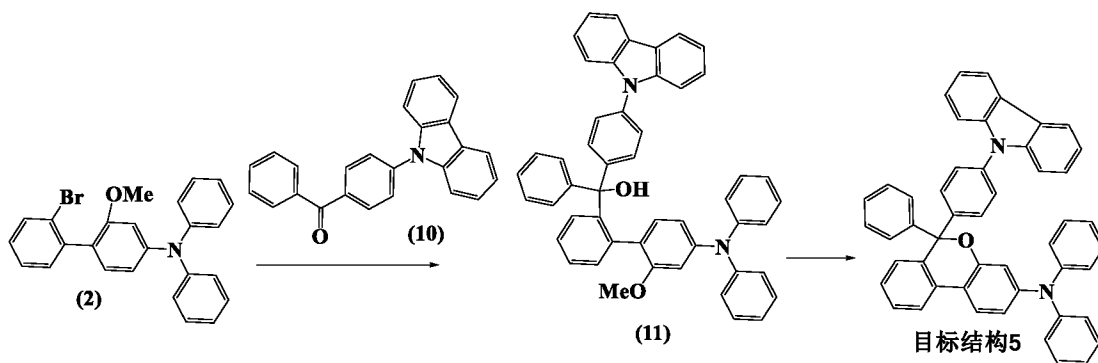
在 250 mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3 mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，反应 0.5h；将化合物(8) (3.2 mmol)溶解于 50 mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 1.95 mmol 的化合物(9)，产率 65%。

将得到的中间体的化合物(9)加入 100mL 乙腈中，加入 2.5 mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200 mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.7 mmol 的目标结构 4，产率 85%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z, 784.35；实测值 m/z, 784.12。元素分析法(EA)：计算值 碳 C, 88.74；氢 H, 5.65；氮 N, 3.57；实测值 C, 88.56；H, 5.37；N, 3.89。

20 实施例 5

目标结构 5 的氧杂环型化合物的合成如过程式 13 所示：

- 19 -



过程式 13

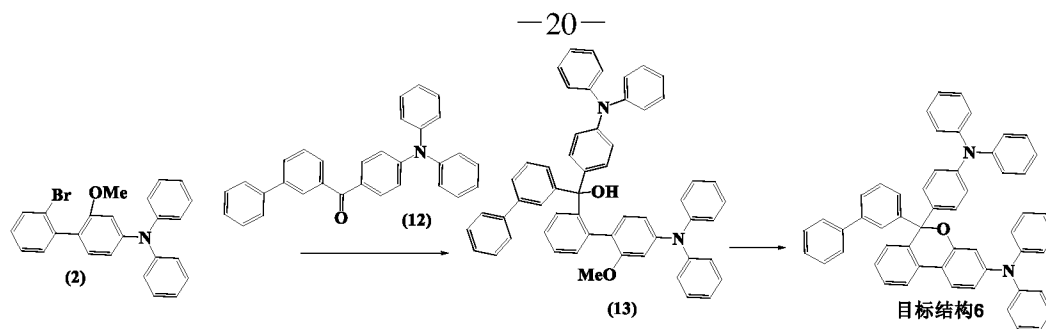
实施例 5 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似，实施例 5 提供的目标结构 5 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

在 250mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10 mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，反应 0.5h；将化合物(10) (3.2mmol)溶解于 50 mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300 mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 1.8 mmol 的化合物(11)，产率 60%。

将得到的中间体的化合物(11)加入 100mL 乙腈中，加入 2.5mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.4 mmol 的目标结构 5，产率 80%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z, 667.27；实测值 m/z, 667.31。元素分析法 (EA)：计算值 碳 C, 88.26；氢 H, 5.14；氮 N, 4.20；实测值 C, 88.31；H, 5.21；N, 4.19。

20 实施例 6

目标结构 6 的氧杂环型化合物的合成如过程式 14 所示：



过程式 14

实施例 6 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似，实施例 6 提供的目标结构 6 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

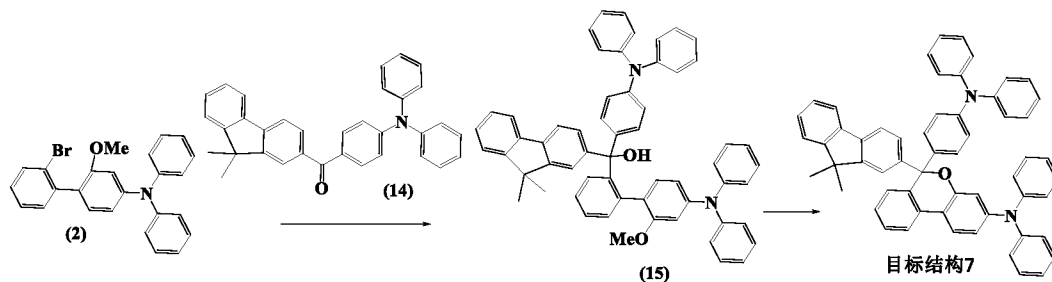
在 250mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10 mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，反应 0.5h；将化合物(12) (3.2mmol)溶解于 50mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 2.2 mmol 的化合物(13)，产率 72%。

将得到的中间体的化合物(13)加入 100mL 乙腈中，加入 2.5mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.6 mmol 的目标结构 6，产率 74%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z，744.31；实测值 m/z，744.31。元素分析法 (EA)：计算值 碳 C，88.68；氢 H，5.41；氮 N，3.76；实测值 C，88.52；H，5.29；N，3.87。

20 实施例 7

目标结构 7 的氧杂环型化合物的合成如过程式 15 所示：

-21-



过程式 15

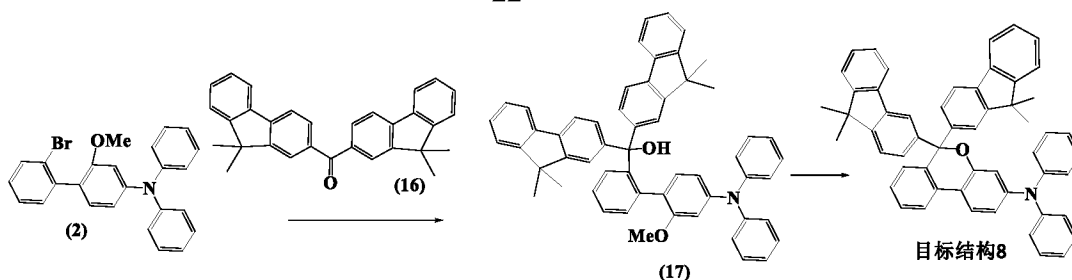
实施例 7 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似，实施例 7 提供的目标结构 7 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

在 250 mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，反应 0.5h；将化合物(14) (3.2mmol)溶解于 50mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 2.4mmol 的化合物 (15)，产率 79%。

将得到的中间体的化合物(15)加入 100mL 乙腈中，加入 2.5mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.5mmol 的目标结构 7，产率 65%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z, 784.35；实测值 m/z, 784.13。元素分析法(EA)：计算值 碳 C, 88.74；氢 H, 5.65；氮 N, 3.57；实测值 C, 88.69；H, 5.37；N, 3.48。

20 实施例 8

目标结构 8 的氧杂环型化合物的合成如过程式 16 所示：



过程式 16

实施例 8 产生上步产物——化合物(2)的步骤可以与实施例 1 中产生上步产物——化合物(2)的步骤类似，实施例 8 提供的目标结构 8 的氧杂环型化合物的制备方法如下：

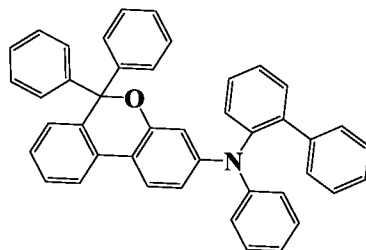
在 250mL 的两口瓶中加入上步产物——化合物(2) (3mmol)、镁 Mg (3.3mmol)、以及 I₂ 一粒，在氩气环境下加入 10 mL 除水除氧的 THF 溶剂，搅拌至碘褪色，反应 0.5h；将化合物(16) (3.2mmol)溶解于 50 mL 除水除氧的 THF 溶剂中，然后将混合液在氩气下导入上步制成的混合液中，反应 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到中间体 2.1mmol 的化合物(17)，产率 70%。

将得到的中间体的化合物(17)加入 100mL 乙腈中，加入 2.5mmol 三溴化硼，搅拌 12h，用二氯甲烷(300mL)溶解并加入饱和 NH₄Cl(200mL)溶液，二氯甲烷萃取，有机相无水硫酸钠干燥，浓缩后进行柱分离，以 200-300 目的硅胶为固定相，二氯甲烷为淋洗剂，得到 1.5 mmol 的目标结构 7，产率 65%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z, 733.96；实测值 m/z, 733.79。元素分析法 (EA)：计算值 碳 C, 90.01；氢 H, 5.91；氮 N, 1.91；实测值 C, 89.87；H, 6.05；N, 1.88。

20 实施例 9

目标结构 9 如式 17 所示，其合成路线参照目标结构 1。产率 65%。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)：计算值 m/z, 577.73；实测值 m/z, 577.35。元素分析法 (EA)：计算值 碳 C, 89.40；氢 H, 5.41；氮 N, 2.42；实测值 C, 89.24；H, 5.32；N, 2.59。

—23—

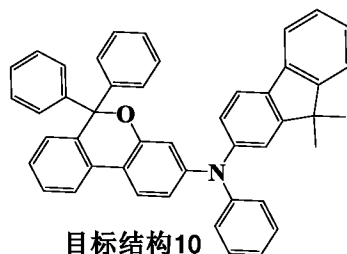


目标结构9

式 17

实施例 10

目标结构 10 如式 18 所示，其合成路线参照目标结构 1。产率 71%。基质
5 辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF): 计算值 m/z , 617.79; 实测值 m/z , 617.54。元素分析法(EA): 计算值 碳 C, 89.43; 氢 H, 5.71; 氮 N, 2.27; 实测值 C, 89.21; H, 5.85; N, 2.19。

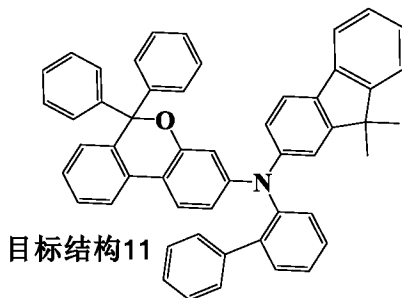


目标结构10

式 18

实施例 11

目标结构 11 如式 19 所示，其合成路线参照目标结构 1。产率 74%。基质
10 辅助激光解析电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF): 计算值 m/z , 693.89; 实测值 m/z , 693.77。元素分析法(EA): 计算值 碳 C, 89.43; 氢 H, 5.71; 氮 N, 2.27; 实测值 C, 89.21; H, 5.85; N, 2.19。



目标结构11

式 19

检测和实验验证

经检测和实验验证, 上述各个目标结构 1-11 的氧杂环型化合物的能级如下表 1 所示:

表 1

氧杂环型化合物	Eg (eV)	HOMO (eV)	T1 (eV)
目标结构 1	3.34	-5.45	2.89
目标结构 2	3.26	-5.31	2.75
目标结构 3	3.22	-5.35	2.78
目标结构 4	3.21	-5.37	2.84
目标结构 5	3.38	-5.32	2.91
目标结构 6	3.27	-5.40	2.88
目标结构 7	3.56	-5.35	2.79
目标结构 8	3.28	-5.43	2.91
目标结构 9	3.19	-5.45	2.88
目标结构 10	3.40	-5.43	2.85
目标结构 11	3.25	-5.47	2.79

按本领域已知方法制作本申请实施例提供的电子器件, 以电子器件是电致
5 发光器件为例, 器件结构具体可以依次包括 ITO 层、HAT-CN 层(比如厚度为
5nm)、包含上述任一目标结构(比如厚度为 30nm)的氧杂环型化合物的有机材
料层、Firpic:B3PyPB 层(12%, 10nm)、TPBi 层(比如厚度为 40nm)、LiF 层(比
如厚度为 2nm)、以及铝 Al 层(比如厚度为 100nm)。经检测和实验验证, 对于
10 上述各个目标结构 1-11 的氧杂环型化合物, 有机材料层包含该目标结构的氧
杂环型化合物的该电致发光器件的性能数据如下表 2 所示:

表 2

有机材料层	电压 (v)	最高效率(cd/A)
目标结构 1	3.2	19.9
目标结构 2	3.3	30.2
目标结构 3	3.2	24.5
目标结构 4	3.4	29.8
目标结构 5	3.3	31.7
目标结构 6	3.1	27.7
目标结构 7	3.4	29.5
目标结构 8	3.5	27.3
目标结构 9	3.7	25.4

目标结构 10	3.9	22.5
目标结构 11	3.8	27.1

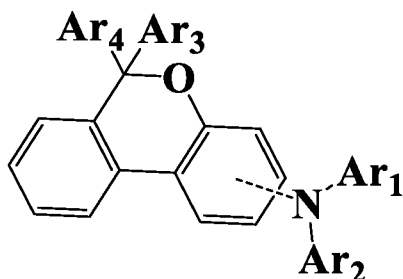
本申请实施例提供的氧杂环型化合物及其应用和使用其的电子器件,氧杂环型化合物包含芳胺和氧杂环,其芳胺能够有效提高有机材料的空穴注入和传输性能,从而改善有机发光二极管的电子和空穴平衡,达到较低的电压和较高的效率;而氧杂环有利于形成熔融型蒸镀材料,从而有利于量产蒸镀的稳定性。

5 这类材料能够实现高效率的电致发光器件制备,该材料可用于显示设备的制造。

综上所述,虽然本申请已以优选实施例揭露如上,但上述优选实施例并非用以限制本申请,本领域的普通技术人员,在不脱离本申请的精神和范围内,均可作各种更动与润饰,因此本申请的保护范围以权利要求界定的范围为准。

权 利 要 求 书

1、一种氧杂环型化合物，所述氧杂环型化合物的结构通式如下述式 1 所示：

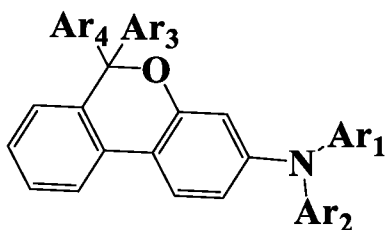


5 式 1

式中，Ar₁ 和 Ar₂ 相互独立地选自单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基，或者 Ar₁ 和 Ar₂ 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环，其中，所述杂芳基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si；

10 Ar₃ 和 Ar₄ 相互独立地选自碳数为 1~22 的烷基、碳数为 1~22 的烷氧基、碳数为 1~22 的杂烷基、单个或多个取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂芳基，或者 Ar₃ 和 Ar₄ 为相邻的芳基或杂芳基时相互连接形成芳环或杂环的单环或稠环，其中，所述杂烷基的杂原子为 O、N、F、S 或 Si。

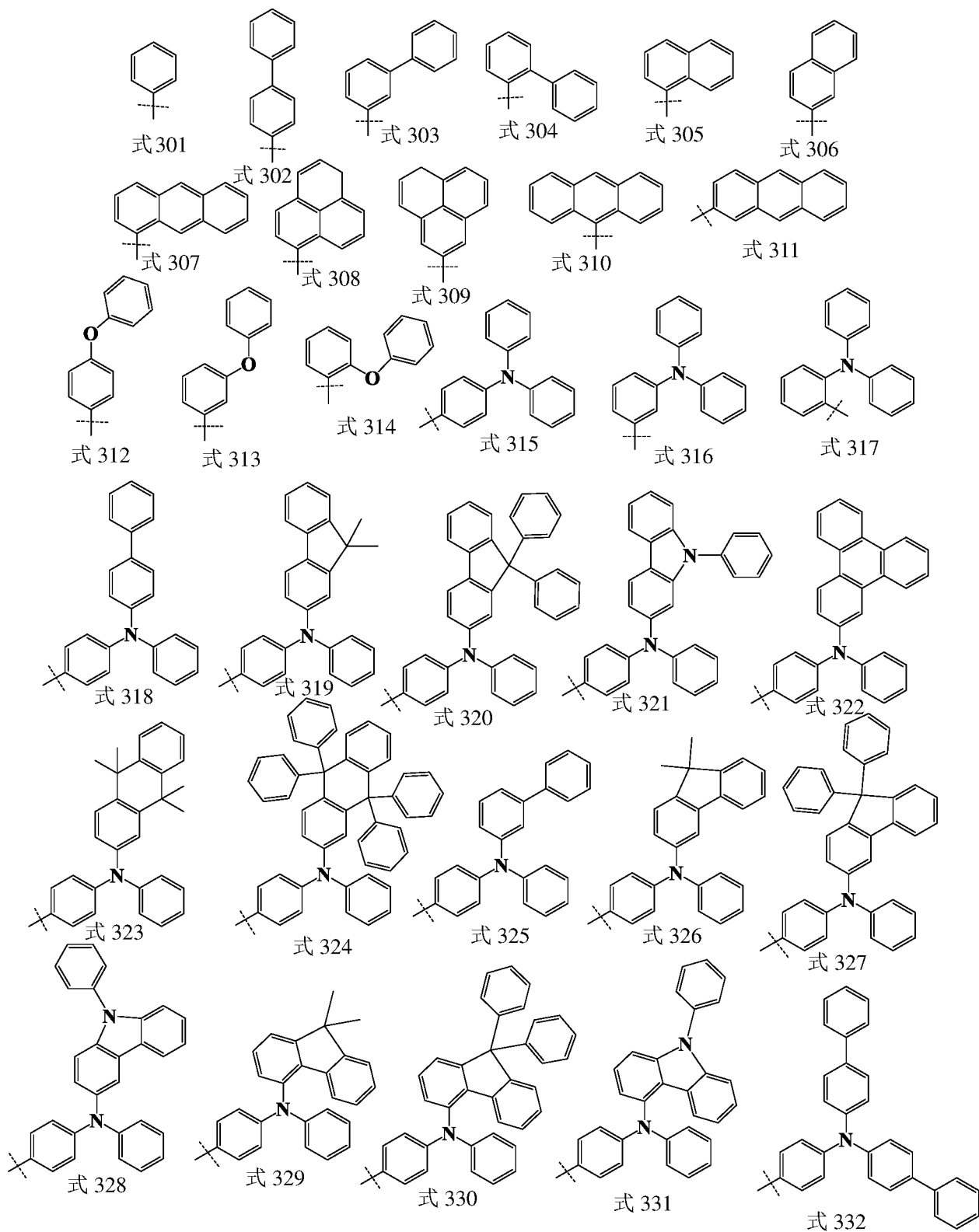
15 2、根据权利要求 1 所述的氧杂环型化合物，其中，所述氧杂环型化合物的结构通式如下述式 2 所示：



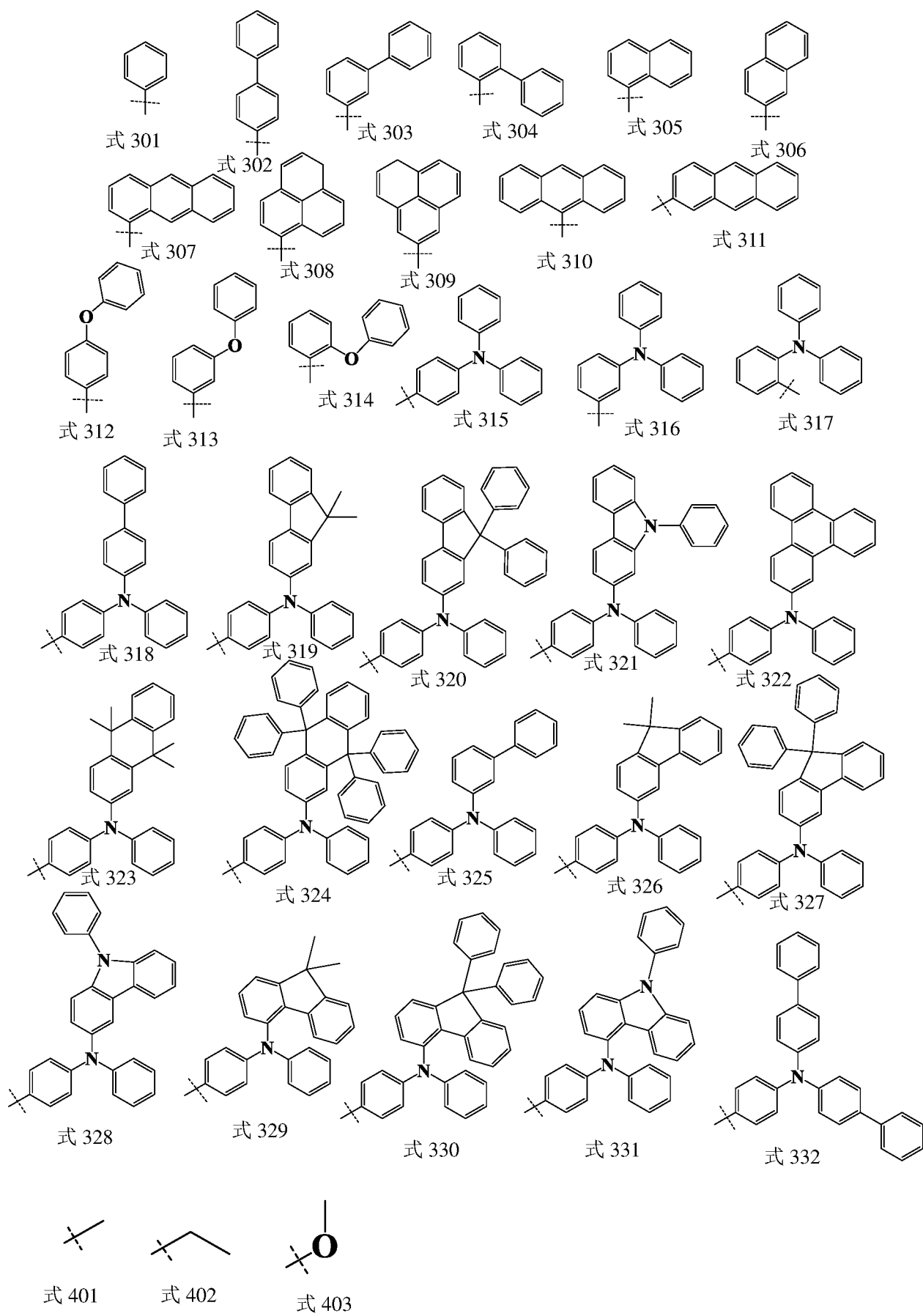
式 2

。

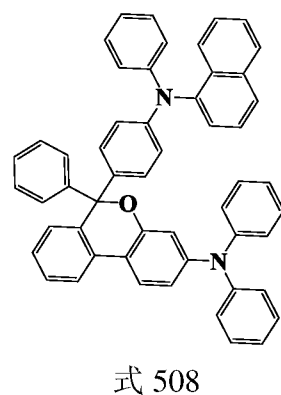
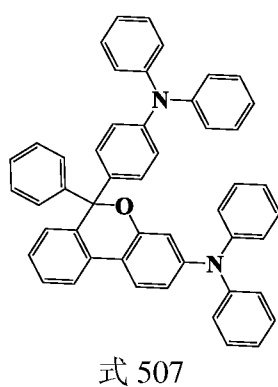
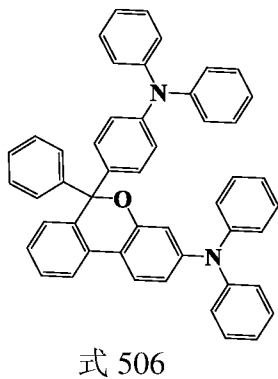
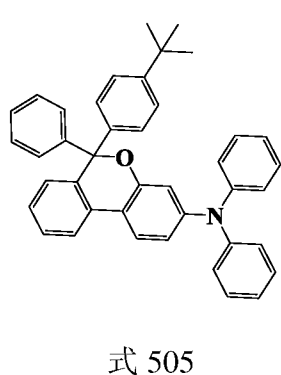
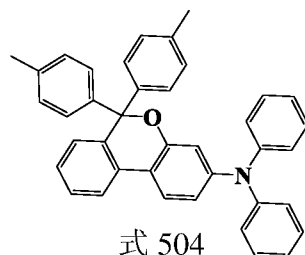
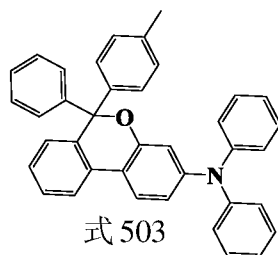
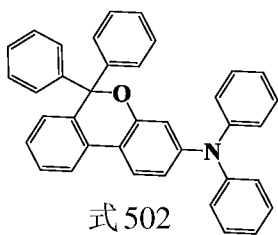
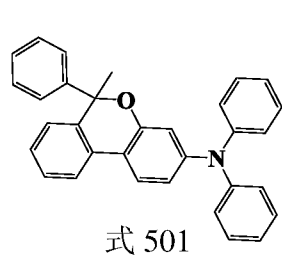
3、根据权利要求 1 所述的氧杂环型化合物，其中，Ar₁ 和 Ar₂ 相互独立地由式 301-式 332 中的任一式表示：



4、根据权利要求1所述的氧杂环型化合物，其中， Ar_3 和 Ar_4 相互独立地由式301-式332和式401-403中的任一式表示：

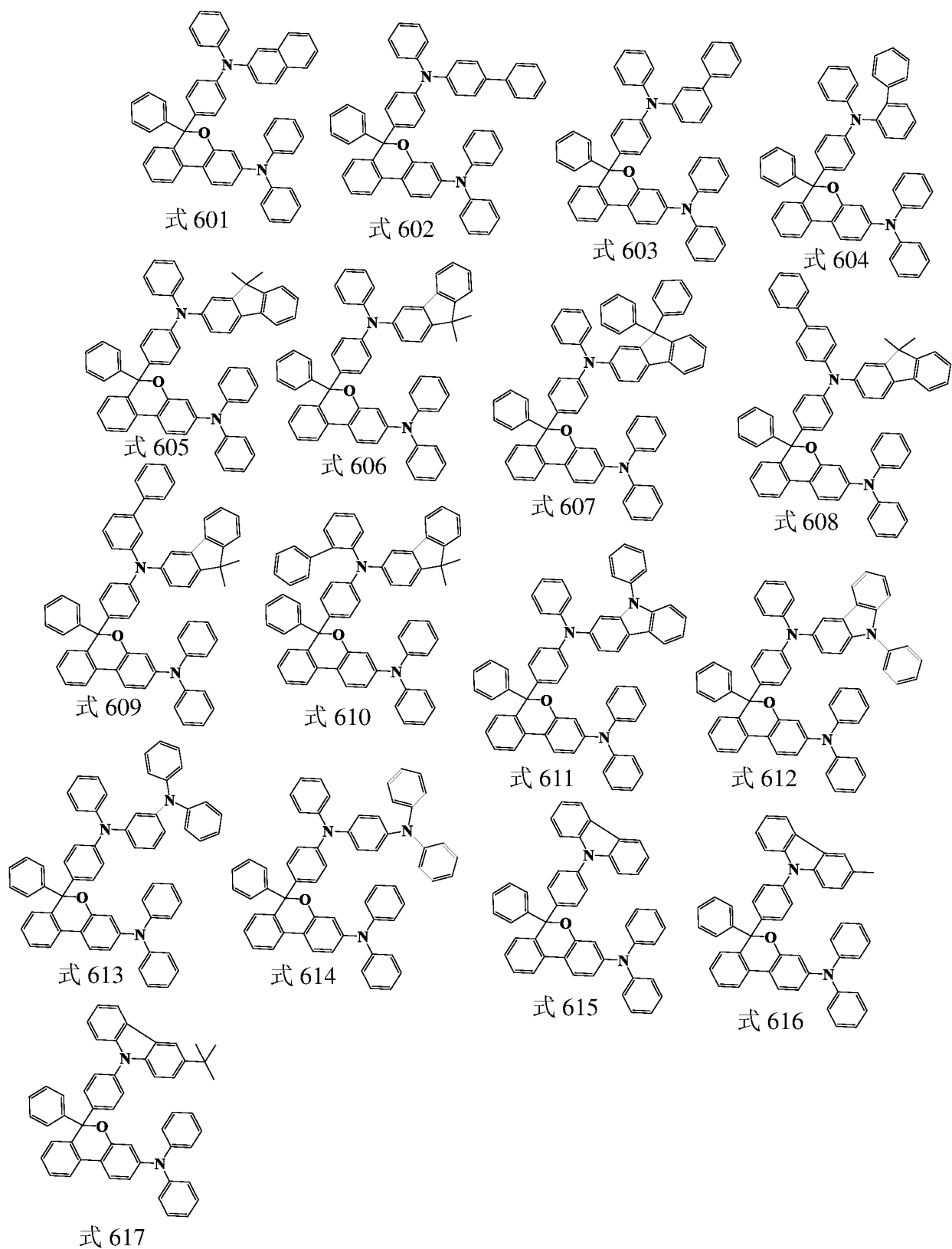


5、根据权利要求 2 所述的氧杂环型化合物，其中，所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 501-式 508 中的任一式表示：

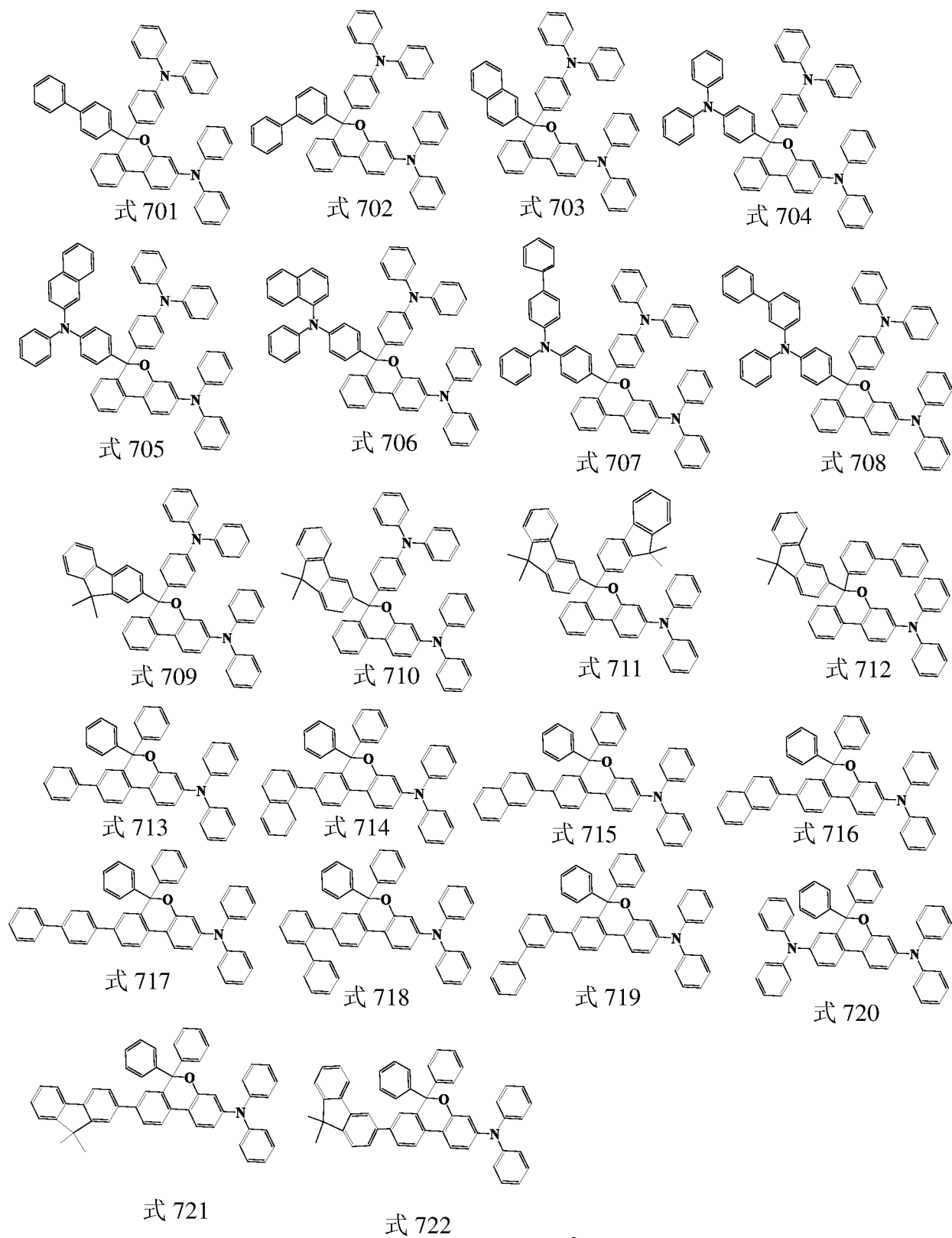


。

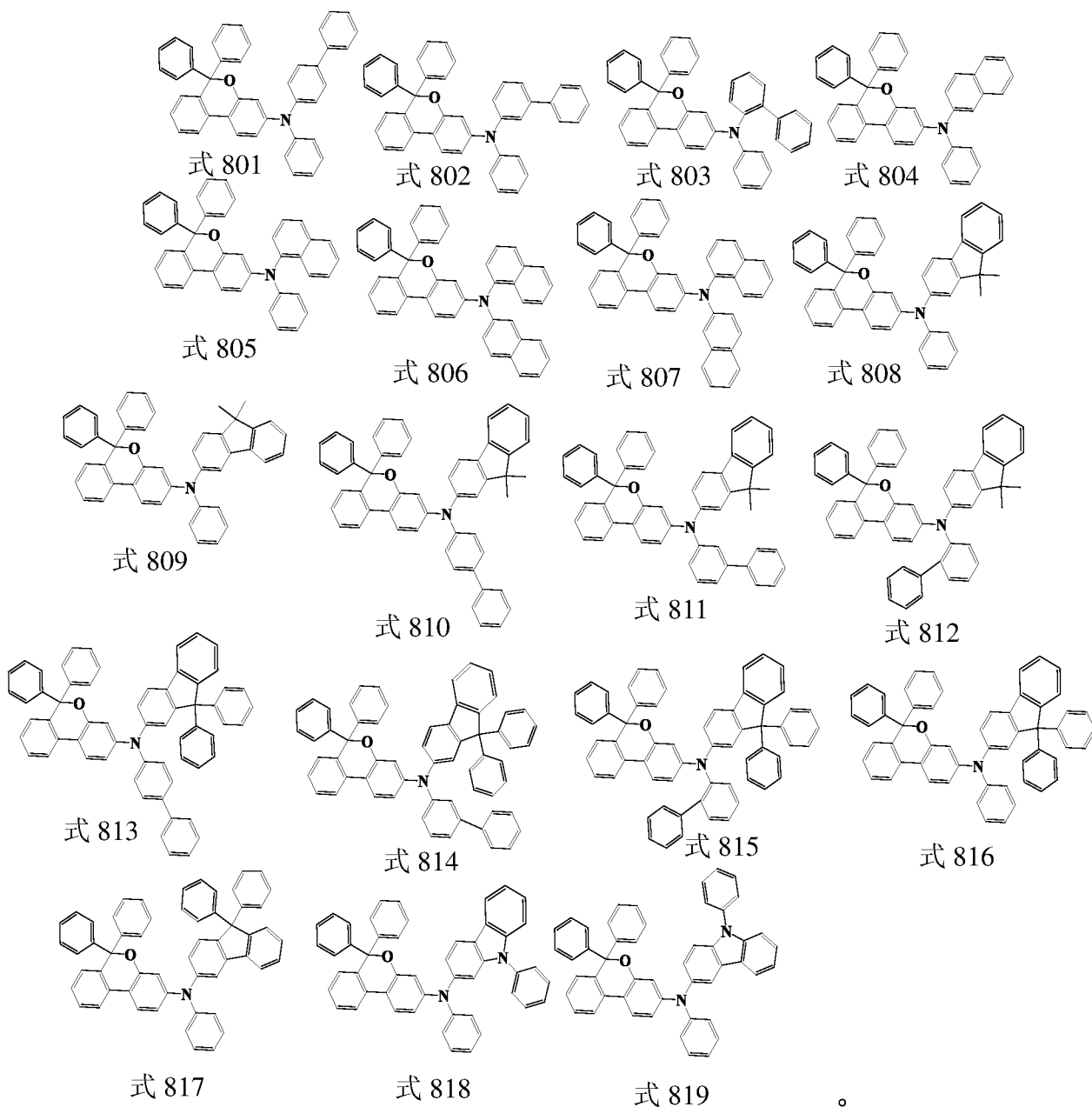
5 6、根据权利要求 2 所述的氧杂环型化合物，其中，所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 601-式 617 中的任一式表示：



7、根据权利要求 2 所述的氧杂环型化合物，其中，所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 701-式 722 中的任一式表示：



8、根据权利要求 2 所述的氧杂环型化合物，其中，所述氧杂环型化合物的结构由下述通式 801-式 819 中的任一式表示：



9、一种如权利要求 1-8 中任一项所述的氧杂环型化合物在电子器件中作为电致发光有机材料的应用。

- 5 10、一种电子器件，包括基底、阳极、阴极和置于所述阳极和所述阴极之间的一个或多个有机材料层，所述一个或多个有机材料层中至少一层包含如权利要求 1-8 中任一项所述的氧杂环型化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/137385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 311/80(2006.01)i; C07D 405/12(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C09K; H01L

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

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

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, STN(REGISTRY, MARPAT, CAPLUS); 武汉华星光电半导体显示技术有限公司, 白科研, 苯并色烯, 电致发光, 空穴传输, search structure formulas, Benzo(c)chromen, electroluminescent, hole transport

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 20150144487 A (SFC CO., LTD.) 28 December 2015 (2015-12-28) claims 3, 8-9	1-10
X	CN 111094261 A (LG CHEMICAL LTD.) 01 May 2020 (2020-05-01) claims 1-2, 5, description paragraph [0020]	1-3, 9-10
A	CN 111233676 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 05 June 2020 (2020-06-05) entire document	1-10
A	KR 20160000284 A (SFC CO., LTD.) 04 January 2016 (2016-01-04) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 July 2021

Date of mailing of the international search report

26 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/137385

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR	20150144487	A	28 December 2015	None	
CN	111094261	A	01 May 2020	KR 20190053698 A	20 May 2019
				KR 102175713 B1	06 November 2020
				WO 2019093623 A1	16 May 2019
CN	111233676	A	05 June 2020	None	
KR	20160000284	A	04 January 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/137385

A. 主题的分类

C07D 311/80(2006.01)i; C07D 405/12(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C09K; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EP0D0C, ISI Web of Knowledge, STN(REGISTRY, MARPAT, CAPLUS): 武汉华星光电半导体显示技术有限公司, 白科研, 苯并色烯, 电致发光, 空穴传输, 检索结构式, Benzo(c)chromen, electroluminescent, hole transport

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	KR 20150144487 A (SFC CO. LTD.) 2015年 12月 28日 (2015 - 12 - 28) 权利要求3, 8-9	1-10
X	CN 111094261 A (株式会社LG化学) 2020年 5月 1日 (2020 - 05 - 01) 权利要求1-2, 5, 说明书第[0020]段	1-3, 9-10
A	CN 111233676 A (华南理工大学) 2020年 6月 5日 (2020 - 06 - 05) 全文	1-10
A	KR 20160000284 A (SFC CO. LTD.) 2016年 1月 4日 (2016 - 01 - 04) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 7月 5日

国际检索报告邮寄日期

2021年 7月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

陈曦

电话号码 86-(10)53962145

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/137385

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
KR	20150144487	A	2015年 12月 28日	无	
CN	111094261	A	2020年 5月 1日	KR	20190053698 A 2019年 5月 20日
				KR	102175713 B1 2020年 11月 6日
				WO	2019093623 A1 2019年 5月 16日
CN	111233676	A	2020年 6月 5日	无	
KR	20160000284	A	2016年 1月 4日	无	