



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109516992 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 201810762331.7  
(22) 申请日 2018.07.12  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 109516992 A  
(43) 申请公布日 2019.03.26  
(30) 优先权数据  
    10-2017-0121419 2017.09.20 KR  
(73) 专利权人 三星显示有限公司  
    地址 韩国京畿道  
(72) 发明人 坂本直也  
(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018  
    专利代理师 王东贤 朴圣洁

(51) Int.Cl.  
    C07D 487/14 (2006.01)  
    C07F 9/6561 (2006.01)  
    C07F 7/10 (2006.01)  
    C07D 487/22 (2006.01)  
    C07D 471/22 (2006.01)  
    C09K 11/06 (2006.01)  
    H10K 50/11 (2023.01)  
    H10K 85/60 (2023.01)

(56) 对比文件  
    CN 1028222174 A, 2012.12.12  
    WO 2016125110 A1, 2016.08.11  
    WO 2016182186 A1, 2016.11.17  
    审查员 黄凯

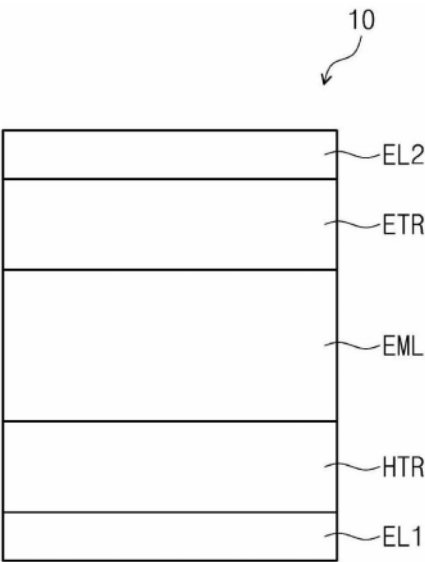
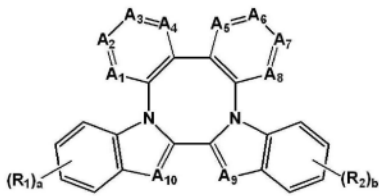
权利要求书5页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

含氮化合物以及包括该化合物的有机电致发光装置

(57) 摘要

提供了由式1表示的含氮化合物以及包括该化合物的有机电致发光装置。在式1中，A<sub>1</sub>至A<sub>10</sub>各自独立地为CR<sub>3</sub>或N。有机电致发光装置可以包括第一电极、与第一电极相对的第二电极以及设置在第一电极和第二电极之间的多个有机层，其中该多个有机层包括发光层，并且该有机层中的至少一个有机层包括该含氮化合物。式1



1. 一种有机电致发光装置, 包括:

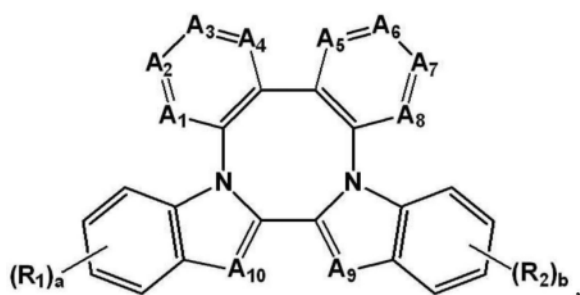
第一电极;

与所述第一电极相对的第二电极; 以及

设置在所述第一电极和所述第二电极之间的多个有机层, 所述多个有机层包括发光层,

其中所述第一电极和所述第二电极各自独立地包括: Ag、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti、它们的化合物或它们的混合物, 或者所述第一电极和所述第二电极各自独立地包括使用ITO、IZO、ZnO或ITZO形成的透明层,

其中所述有机层中的至少一个有机层包括含氮化合物, 所述含氮化合物由下式1表示:  
式1



其中在式1中,

$A_1$ 至 $A_{10}$ 各自独立地为 $CR_3$ 或N,

$R_1$ 至 $R_3$ 各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基或取代或未取代的具有2至30个成环碳原子的杂芳基,

$a$ 和 $b$ 各自独立地为选自0至4的整数, 并且

其中:

$A_9$ 和 $A_{10}$ 中的至少一个为 $CR_3$ , 或者

$A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个为 $CR_3'$ , 且

$R_3'$ 为卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基或取代或未取代的具有2至30个用于形成杂芳基的杂芳环的碳原子的杂芳基, 或者

$A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个为N,

其中, “取代或未取代的”意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代: 氘原子、卤素原子、氰基、硝基、具有1至30个碳原子的烷基氨基、有6至30个成环碳原子的芳基氨基、具有1至30个碳原子的烷基甲硅烷基、具有6至30个成环碳原子的芳基甲硅烷基、具有1至30个碳原子的烷基硼基、具有6至30个成环碳原子的芳基硼基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的氧化膦基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的硫化膦基、具有1至30个碳原子的烷基、具有2至30个碳原子的烯基和具有6至30个成环碳原子的芳基, 或者不被取代。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光装置, 其中 $A_1$ 至 $A_8$ 中的氮原子的数量为0、1或2。

3. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中 $A_9$ 和 $A_{10}$ 相同。

4. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中 $A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个为 $CR_3$ 或N,并且

$R_3$ 为氟原子、氰基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基、取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的二苯并呋喃基或取代或未取代的二苯并噻吩基,

其中,“取代或未取代的”意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代:氘原子、卤素原子、氰基、硝基、具有1至30个碳原子的烷基氨基、有6至30个成环碳原子的芳基氨基、具有1至30个碳原子的烷基甲硅烷基、具有6至30个成环碳原子的芳基甲硅烷基、具有1至30个碳原子的烷基硼基、具有6至30个成环碳原子的芳基硼基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的氧化膦基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的硫化膦基、具有1至30个碳原子的烷基、具有2至30个碳原子的烯基和具有6至30个成环碳原子的芳基,或者不被取代。

5. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中 $A_9$ 和 $A_{10}$ 为氮原子。

6. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中 $A_9$ 和 $A_{10}$ 各自独立地为 $CR_3$ ,并且

$R_3$ 为氢原子、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基或取代或未取代的苯基,

其中,“取代或未取代的”意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代:氘原子、卤素原子、氰基、硝基、具有1至30个碳原子的烷基氨基、有6至30个成环碳原子的芳基氨基、具有1至30个碳原子的烷基甲硅烷基、具有6至30个成环碳原子的芳基甲硅烷基、具有1至30个碳原子的烷基硼基、具有6至30个成环碳原子的芳基硼基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的氧化膦基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的硫化膦基、具有1至30个碳原子的烷基、具有2至30个碳原子的烯基和具有6至30个成环碳原子的芳基,或者不被取代。

7. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中a和b为0。

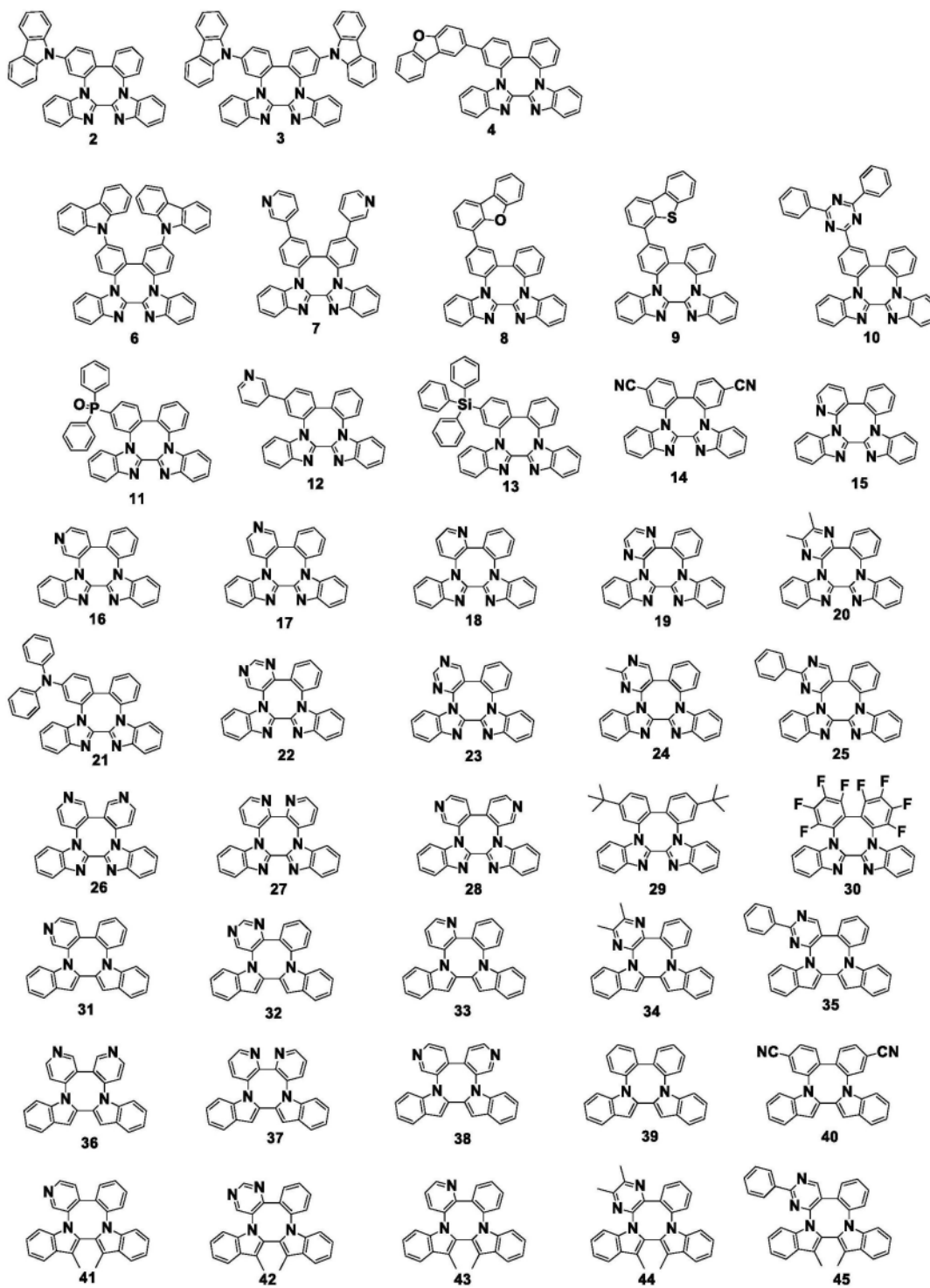
8. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中a和b中的至少一个为1或更大,并且

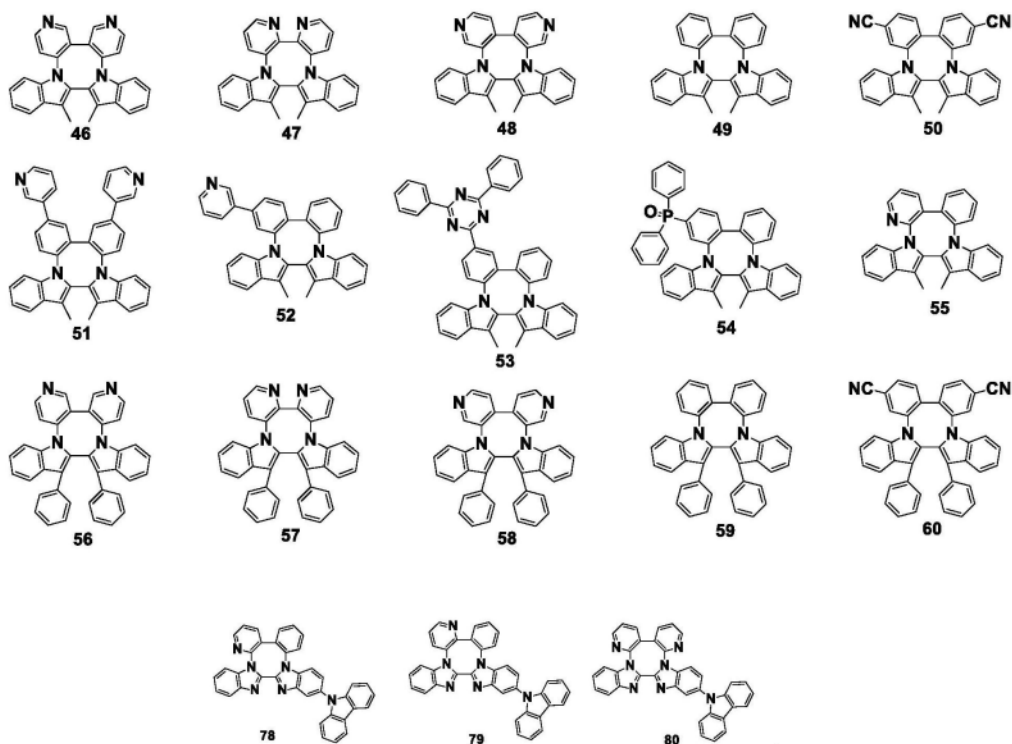
$R_1$ 和 $R_2$ 中的至少一个为氟原子、氰基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基,取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的二苯并呋喃基或取代或未取代的二苯并噻吩基,

其中,“取代或未取代的”意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代:氘原子、卤素原子、氰基、硝基、具有1至30个碳原子的烷基氨基、有6至30个成环碳原子的芳基氨基、具有1至30个碳原子的烷基甲硅烷基、具有6至30个成环碳原子的芳基甲硅烷基、具有1至30个碳原子的烷基硼基、具有6至30个成环碳原子的芳基硼基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的氧化膦基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的硫化膦基、具有1至30个碳原子的烷基、具有2至30个碳原子的烯基和具有6至30个成环碳原子的芳基,或者不被取代。

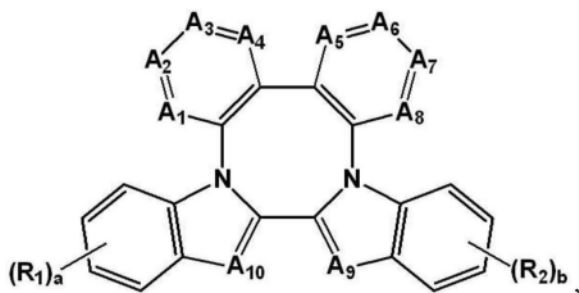
9. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中由式1表示的所述含氮化合物是选自在以下化合物组1中表示的化合物中的一种:

[化合物组1]





10. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中所述发光层包括所述含氮化合物。
11. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中所述发光层包括主体和掺杂剂,并且所述主体包括所述含氮化合物。
12. 如权利要求1所述的有机电致发光装置,其中所述有机层包括:  
设置在所述第一电极和所述发光层之间的空穴传输区;以及  
设置在所述发光层和所述第二电极之间的电子传输区,  
其中所述空穴传输区包括所述含氮化合物。
13. 一种含氮化合物,所述含氮化合物由下式1表示:  
式1



其中在式1中,

$A_1$ 至 $A_{10}$ 各自独立地为 $CR_3$ 或N,

$R_1$ 至 $R_3$ 各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基或取代或未取代的具有2至30个成环碳原子的杂芳基,并且

a和b各自独立地为选自0至4的整数,并且

其中：

$A_9$ 和 $A_{10}$ 中的至少一个为 $CR_3$ ，或者

$A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个为 $CR_3'$ ，且

$R_3'$ 为卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基或取代或未取代的具有2至30个用于形成杂芳基的杂芳环的碳原子的杂芳基，或者

$A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个为N，

其中，“取代或未取代的”意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代：氘原子、卤素原子、氰基、硝基、具有1至30个碳原子的烷基氨基、有6至30个成环碳原子的芳基氨基、具有1至30个碳原子的烷基甲硅烷基、具有6至30个成环碳原子的芳基甲硅烷基、具有1至30个碳原子的烷基硼基、具有6至30个成环碳原子的芳基硼基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的氧化膦基、被具有6至30个成环碳原子的芳基取代的硫化膦基、具有1至30个碳原子的烷基、具有2至30个碳原子的烯基和具有6至30个成环碳原子的芳基，或者不被取代。

## 含氮化合物以及包括该化合物的有机电致发光装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年9月20日提交的韩国专利申请第10-2017-0121419号的优先权和权益,该申请的全部内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开在此涉及含氮化合物以及包括该化合物的有机电致发光装置。

### 背景技术

[0004] 正在积极开发有机电致发光显示器作为图像显示器。有机电致发光显示器不同于液晶显示器并且是所谓的自发光显示器,其通过从第一电极和第二电极注入的空穴和电子在发光层中复合并且经由通过发光层中包括有机化合物的发光材料的发光来显示图像。

[0005] 作为有机电致发光装置,已经制备了例如包括第一电极、设置在第一电极上的空穴传输层、设置在空穴传输层上的发光层、设置在发光层上的电子传输层以及设置在电子传输层上的第二电极的有机装置。空穴从第一电极注入,并且注入的空穴经由空穴传输层移动并注入到发光层中。同时,电子从第二电极注入,并且注入的电子经由电子传输层移动并注入到发光层中。注入到发光层中的空穴和电子复合来在发光层中产生激子。有机电致发光装置使用由激子跃迁到基态产生的光来发光。另外,有机电致发光装置的构造的实施方式不限于此,而是各种变型可以是可能的。

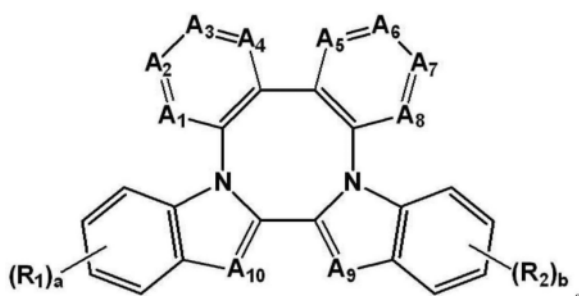
### 发明内容

[0006] 本公开提供含氮化合物以及包括该化合物的有机电致发光装置。

[0007] 本公开的实施方式提供一种含氮化合物,该含氮化合物由下式1表示:

[0008] 式1

[0009]



[0010] 在式1中,  $A_1$  至  $A_{10}$  各自独立地为  $CR_3$  或  $N$ ,  $R_1$  至  $R_3$  各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基或取代或未取代的具有2至30个成环碳原子的杂芳基,并且“a”和“b”各自独立地为选自0至4的整数。

[0011] 在一个实施方式中,  $A_1$  至  $A_8$  中的氮原子(N)的数量可以为0、1或2。

[0012] 在一个实施方式中,  $A_9$  和  $A_{10}$  可以是相同的。

[0013] 在一个实施方式中,选自 $A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个可以为 $CR_3$ 或N,并且 $R_3$ 可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基、取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的二苯并咪唑基或取代或未取代的二苯并噻吩基。

[0014] 在一个实施方式中, $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以为氮原子(N)。

[0015] 在一个实施方式中, $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以各自独立地为 $CR_3$ ,并且 $R_3$ 可以为氢原子、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基或取代或未取代的苯基。

[0016] 在一个实施方式中,“a”和“b”可以为0。

[0017] 在一个实施方式中,“a”和“b”中的至少一个可以为1或更大,并且 $R_1$ 和 $R_2$ 中的至少一个可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基,取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的二苯并咪唑基或取代或未取代的二苯并噻吩基。

[0018] 在本公开的实施方式中,有机电致发光装置包括第一电极、与第一电极相对的第二电极以及设置在第一电极和第二电极之间的多个有机层,其中该多个有机层包括发光层,并且该有机层中的至少一个有机层包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0019] 在一个实施方式中,发光层可以包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0020] 在一个实施方式中,发光层可以包括主体和掺杂剂,并且该主体可以包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0021] 在一个实施方式中,有机层可以包括设置在第一电极和发光层之间的空穴传输区以及设置在发光层和第二电极之间的电子传输区,并且空穴传输区可以包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0022] 在实施方式中,第一电极和第二电极各自独立地包括:Ag、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti、它们的化合物或它们的混合物,或者第一电极和第二电极各自独立地包括使用ITO、IZO、ZnO或ITZO形成的透明层。

## 附图说明

[0023] 包括附图以提供本公开的主题的进一步理解,并且该附图被并入本说明书中并构成本说明书的一部分。附图图示说明本公开的示例性实施方式,并且与说明一起用于解释本公开的実施方式的原理。在附图中:

[0024] 图1为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图;

[0025] 图2为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图;以及

[0026] 图3为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图。

## 具体实施方式

[0027] 从本文参照附图描述的示例性实施方式将容易理解本公开的以上目的、其他目的、特征和/或优点。然而,本公开可以以不同的形式体现且不应解释为限于本文中阐述的



实施方式。

[0028] 相同的附图标记指代相同的元件,用于解释每个附图。在附图中,为了清楚说明本公开,元件的尺寸可被放大。将理解,虽然术语第一、第二等在本文中可用于描述各种元件,这些元件不应受这些术语的限制。这些术语仅用于区分一个元件与另一个元件。例如,以下讨论的第一元件可以称为第二元件,类似地,第二元件可以称为第一元件。如本文所使用的,单数形式也意图包括复数形式,除非上下文另有明确指示。

[0029] 将进一步理解,术语“包括”或“包含”当用在本说明书中时,指定所陈述的特征、数字、步骤、操作、元件、零件或它们的组合的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、数字、步骤、操作、元件、零件或它们的组合。还将理解,当层、膜、区域、板等被称为在另一部分“上”时,它可以“直接”在另一部分“上”,或者也可以存在中间层。反之,当层、膜、区域、板等被称为在另一部分“下”时,它可以“直接”在另一部分“下”,或者也可以存在中间层。

[0030] 在本公开中,  意为待偶合或连接的部分。

[0031] 在本公开中,“取代或未取代的”可以意为被选自由以下组成的组中的至少一个取代基取代:氕原子、卤素原子、氰基、硝基、氨基、甲硅烷基、硼基、磷基、烷基、烯基、芳基和杂环,或者不被取代。另外,以上说明的每个取代基可以是取代或未取代的。例如,联苯基可以被解释为芳基,或被苯基取代的苯基。

[0032] 在本公开中,卤素原子可以包括氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0033] 在本公开中,烷基可以具有直链或支链或者环的形状。烷基的碳数可以为1至30、1至20、1至10或1至6。烷基的实例可以非限制性地包括甲基、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。

[0034] 在本公开中,芳基意为衍生自芳族环烃的任选的官能团或取代基。芳基可以为单环芳基或多环芳基。芳基的成环碳数可以为6至30、6至20或6至15。芳基的实例可以非限制性地包括苯基、萘基、茚基、蒽基、菲基、联苯基、三联苯基、四联苯基、五联苯基、六联苯基、亚联苯基、苯并菲基、芘基、苯并荧蒽基、屈基等。

[0035] 在本公开中,茚基可被取代,或两个取代基可以彼此结合以形成螺结构。取代的茚基的实例如下。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0036]



[0037] 在本公开中,杂芳基可以为包括O、N、P、Si和S中的至少一个作为杂原子的杂芳基。当杂芳基包括两个杂原子时,两个杂原子可以彼此相同或不同。杂芳基的成环碳数可以为2至30或2至20。杂芳基可以为单环杂芳基或多环杂芳基。杂芳基可以具有例如两个环或三个环的结构。杂芳基的实例可以非限制性地包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、吩噻嗪基、酞嗪基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并吡嗪基、异喹啉基、吲哚基、呋唑基、N-芳基呋唑基、N-杂芳基呋唑基、N-烷基呋唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并呋唑基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻吩并噻吩基、苯并呋喃基、菲咯啉基、异噻唑基、噻二唑基、吩噻嗪基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基等。

[0038] 在本公开中,甲硅烷基可以包括烷基甲硅烷基和芳基甲硅烷基。甲硅烷基的实例可以非限制性地包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、苯基甲硅烷基等。

[0039] 在本公开中,硼基可以包括烷基硼基和芳基硼基。硼基的实例可以非限制性地包括三甲基硼基、三乙基硼基、叔丁基二甲基硼基、三苯基硼基、二苯基硼基、苯基硼基等。

[0040] 在本公开中,烯基可以为直链或支链的。烯基的碳数不特别限定,但是可以为2至30、2至20或2至10。烯基的实例可以非限制性地包括乙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、1,3-丁二烯基芳基、苯乙烯基、苯乙烯基乙烯基等。

[0041] 在本公开中,氨基的碳数没有特别限定,但是可以为1至30。氨基可以包括烷基氨基和芳基氨基。氨基的实例可以非限制性地包括甲基氨基、二甲基氨基、苯基氨基、二苯基氨基、萘基氨基、9-甲基-萘基氨基、三苯基氨基等。

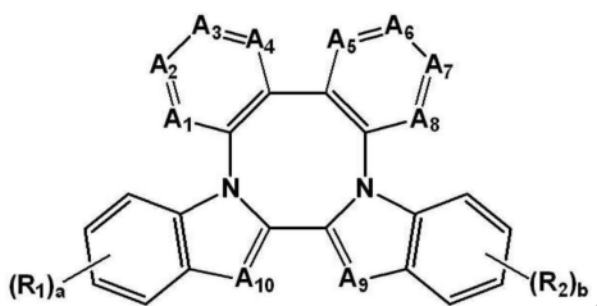
[0042] 在本公开中,膦基可以为氧化膦基或硫化膦基。例如,膦基可以为被芳基取代的氧化膦基。

[0043] 首先,将解释根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0044] 根据本公开的实施方式的含氮化合物由下式1表示:

[0045] 式1

[0046]



[0047] 在式1中,  $A_1$  至  $A_{10}$  各自独立地为  $CR_3$  或 N,  $R_1$  至  $R_3$  各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的膦基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基、取代或未取代的具有6至30个成环碳原子的芳基或取代或未取代的具有2至30个成环碳原子的杂芳基,并且“a”和“b”各自独立地为选自0至4的

整数。

[0048] 如果“a”为2或更大,则多个 $R_1$ 基团可以彼此相同或不同。如果“b”为2或更大,则多个 $R_2$ 基团可以彼此相同或不同。

[0049]  $A_1$ 至 $A_8$ 中的氮原子(N)的数量可以为0、1或2。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0050]  $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以是相同的。例如, $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以为氮原子(N)。在另一实施方式中, $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以为 $CR_3$ ,且 $R_3$ 可以是相同的。如果 $A_9$ 和 $A_{10}$ 为 $CR_3$ ,则相邻的两个 $R_3$ 基团彼此不能结合形成环。

[0051]  $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以各自独立地为 $CR_3$ ,并且 $R_3$ 可以为氢原子、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基或取代或未取代的苯基。

[0052]  $A_9$ 和 $A_{10}$ 可以各自独立地为 $CR_3$ ,并且 $R_3$ 可以为氢原子、取代或未取代的甲基或未取代的苯基。

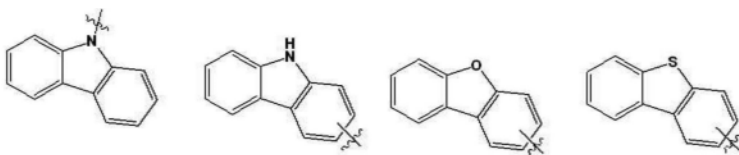
[0053] 选自 $A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个可以为 $CR_3$ 或N,并且 $R_3$ 可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的芳基甲硅烷基、取代或未取代的氧化膦基、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基、取代或未取代的单环芳基、取代或未取代的含氮的单环杂芳基或取代或未取代的多环杂芳基。

[0054] 选自 $A_1$ 至 $A_8$ 中的至少一个可以为 $CR_3$ 或N,并且 $R_3$ 可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基、取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的二苯并呋喃基或取代或未取代的二苯并噻吩基。取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基的实例包括甲基、正丁基、叔丁基等。

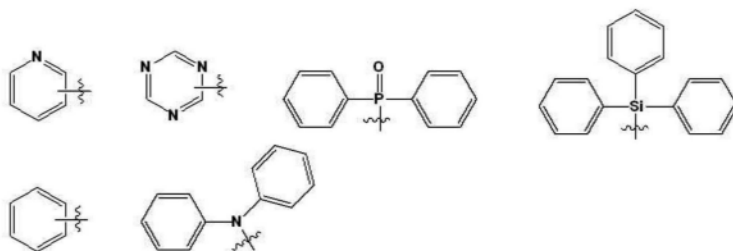
[0055] “a”和“b”可以为0。然而,本公开的实施方式不限于此。“a”和“b”中的至少一个可以为1或更大。在这种情况下, $R_1$ 和 $R_2$ 中的至少一个可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的芳基甲硅烷基、取代或未取代的氧化膦基、取代或未取代的单环芳基、取代或未取代的含氮的单环杂芳基或取代或未取代的多环杂芳基。例如, $R_1$ 和 $R_2$ 中的至少一个可以为氟原子、氰基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的三苯基甲硅烷基、取代或未取代的二苯基氧化膦基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的呋唑基、取代或未取代的二苯并呋喃基或取代或未取代的二苯并噻吩基。

[0056] 由式1表示的含氮化合物可以具有线对称结构(例如,可以关于穿过结构中心的线对称)。然而,本公开的实施方式不限于此。例如,由式1表示的含氮化合物可以具有不对称结构。

[0057]  $R_1$ 至 $R_3$ 可以各自独立地由氢原子、氟原子、氰基、甲基、叔丁基或以下结构中的一个表示:

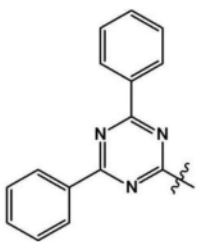


[0058]



[0059] 每个结构可以是取代或未取代的,并且如果被取代,取代基可以为烷基、芳基和杂芳基中的至少一个。例如,选自 $R_1$ 至 $R_3$ 中的至少一个可以为三嗪基,并且三嗪基可以被苯基取代,并且例如可以由以下结构表示:

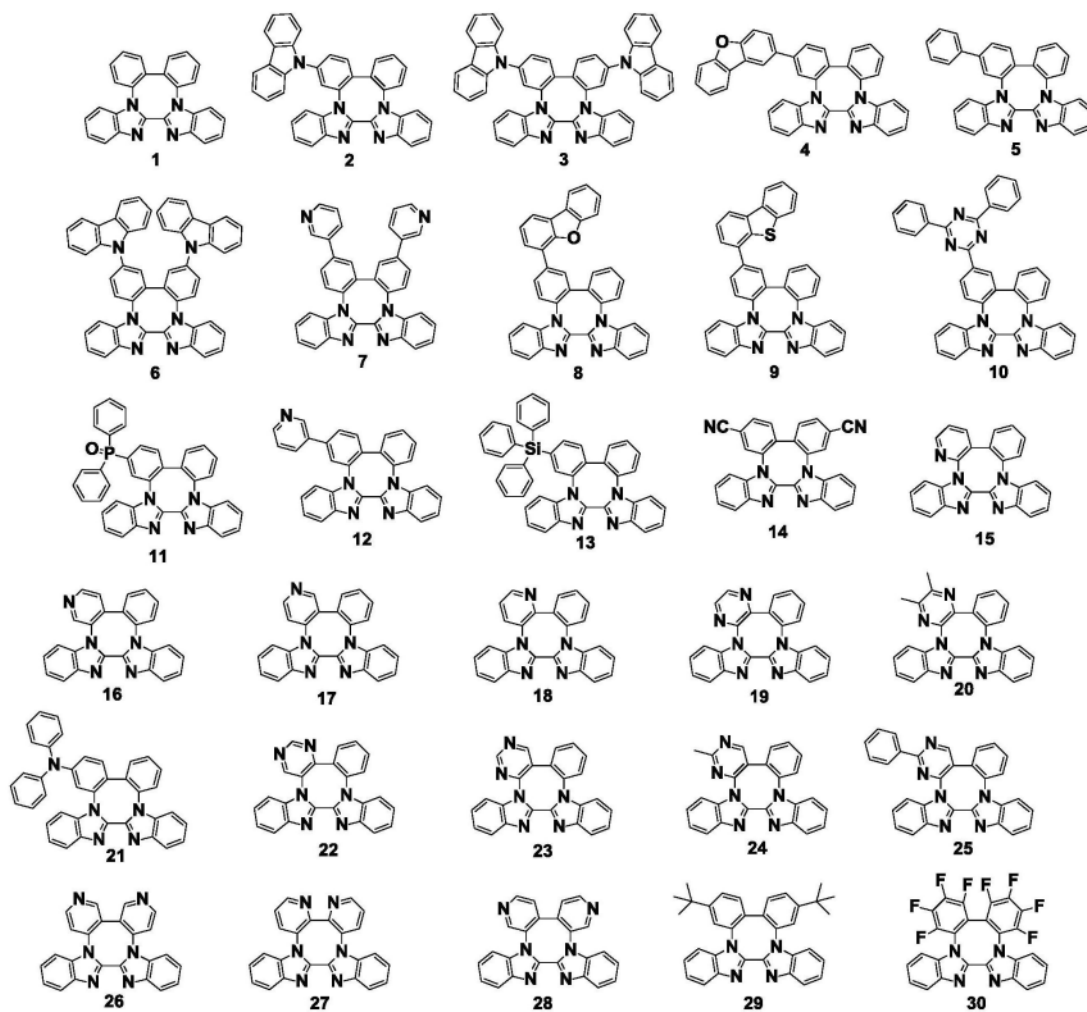
[0060]



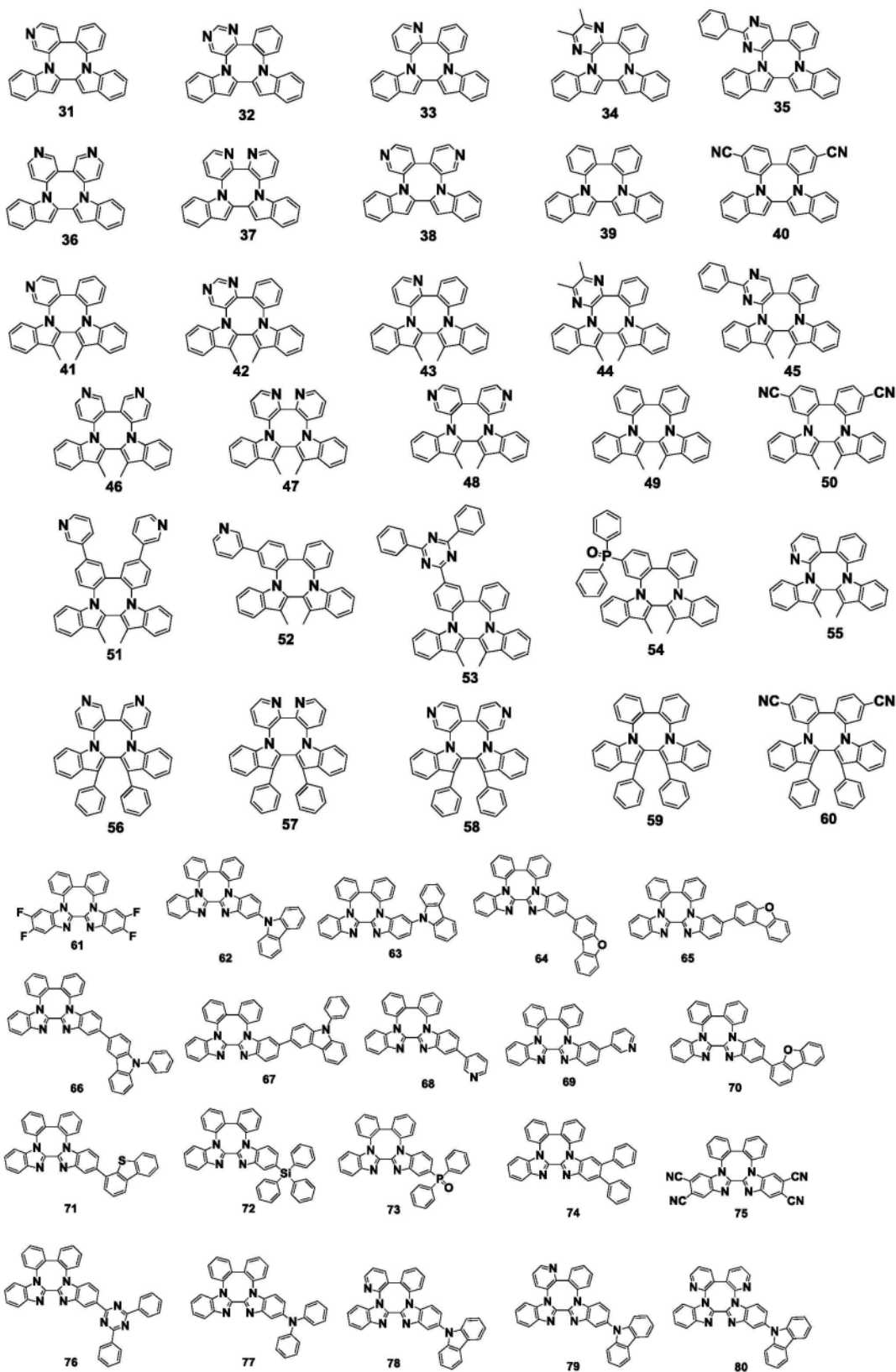
[0061] 根据本公开的実施方式的由式1表示的含氮化合物可以为选自以下化合物组1中表示的化合物中的任一种。然而,本公开的實施方式不限于此。

[0062] 化合物组1

[0063]



[0064]



[0065]

[0066] 根据本公开实施方式的含氮化合物具有高三重态能级,因此当用于有机电致发光装置时,可以提高效率。另外,由于该化合物具有高三重态能级,所以单重态能级和三重态能级之间的差减小,并且该化合物可以应用为用于热致延迟荧光材料。

[0067] 在下文中,将进一步详细解释根据本公开的实施方式的有机电致发光装置。该解

释将主要针对根据本公开的实施方式的含氮化合物的区别,并且未解释的部分将遵循对根据本公开的实施方式的含氮化合物的以上描述。

[0068] 根据本公开的实施方式的有机电致发光装置包括上述根据本公开的实施方式的含氮化合物。

[0069] 图1为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图。图2为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图。图3为示意性图示说明根据本公开的实施方式的有机电致发光装置的截面图。

[0070] 参考图1至图3,根据本公开的实施方式的有机电致发光装置10可以包括第一电极EL1、空穴传输区HTR、发光层EML、电子传输区ETR和第二电极EL2。

[0071] 第一电极EL1和第二电极EL2相对设置,并且在第一电极EL1和第二电极EL2之间,可以设置多个有机层。多个有机层可以包括空穴传输区HTR、发光层EML和电子传输区ETR。

[0072] 根据本公开的实施方式的有机电致发光装置10可以在设置在第一电极EL1与第二电极EL2之间的多个有机层中的至少一个有机层中包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。例如,根据本公开的实施方式的含氮化合物可以被包括在发光层EML中。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0073] 第一电极EL1具有导电性。第一电极EL1可以为像素电极或阳极。第一电极EL1可以为透射电极、半反射电极或反射电极。如果第一电极EL1为透射电极,则第一电极EL1可以使用透明金属氧化物(比如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锌(ZnO)或氧化铟锡锌(ITZO))形成。如果第一电极EL1为半反射电极或反射电极,则第一电极EL1可以包括Ag、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti、它们的化合物或它们的混合物(例如,Ag和Mg的混合物)。而且,第一电极EL1可以包括多个层,该多个层包括使用以上材料形成的反射层或半反射层或者使用ITO、IZO、ZnO或ITZO形成的透明层。例如,第一电极EL1可以具有ITO/Ag/ITO的三层结构。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0074] 第一电极EL1的厚度可以为约1,000 Å至约10,000 Å,例如,约1,000 Å至约3,000 Å。

[0075] 空穴传输区HTR提供在第一电极EL1上。空穴传输区HTR可以包括空穴注入层HIL、空穴传输层HTL、空穴缓冲层和电子阻挡层EBL中的至少一个。

[0076] 空穴传输区HTR可以具有使用单种材料形成的单层、使用多种不同的材料形成的单层或者包括使用多种不同材料形成的多个层的多层结构。

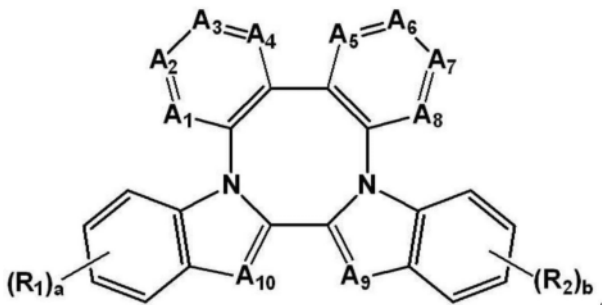
[0077] 例如,空穴传输区HTR可以具有单层结构(比如空穴注入层HIL和空穴传输层HTL),或者可以具有使用空穴注入材料和空穴传输材料形成的单层结构。另外,空穴传输区HTR可以具有使用多种不同材料形成的单层结构,或者非限制性地从第一电极EL1逐个层压的空穴注入层HIL/空穴传输层HTL、空穴注入层HIL/空穴传输层HTL/空穴缓冲层、空穴注入层HIL/空穴缓冲层、空穴传输层HTL/空穴缓冲层或空穴注入层HIL/空穴传输层HTL/电子阻挡层的结构。

[0078] 空穴传输区HTR可以使用各种合适的方法形成,比如真空沉积法、旋转涂布法、浇注法、朗缪尔-布罗基特(LB)法、喷墨打印法、激光打印法和激光诱导的热成像(LITI)法。

[0079] 空穴传输区HTR可以包括上述根据本公开的实施方式的含氮化合物。例如,空穴传输区HTR可以包括由下式1表示的含氮化合物。空穴传输区HTR可以包括一种或两种或更多种种类的由下式1表示的含氮化合物:

[0080] 式1

[0081]



[0082] 在式1中,  $A_1$ 至 $A_{10}$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、“a”和“b”的定义与上面描述的相同。

[0083] 例如,空穴传输区HTR可以具有多层结构,并且在多层结构中,与发光层EML接触的层可以包括根据本公开的实施方案的含氮化合物。例如,空穴传输区HTR可以包括从第一电极EL1逐层压的空穴注入层HIL/空穴传输层HTL/电子阻挡层EBL的结构,并且电子阻挡层EBL可以包括上述根据本公开的实施方案的含氮化合物。

[0084] 空穴注入层HIL例如可以包括:酞菁化合物(比如铜酞菁);N,N'-二苯基-N,N'-双-[4-(苯基-间甲苯基-氨基)-苯基]-联苯基-4,4'-二胺(DNTPD)、4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N,N'-二苯基氨基)三苯基胺(TDATA)、4,4',4''-三{N-(2-萘基)-N-苯基氨基}-三苯基胺(2-TNATA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(PANI/DBSA)、聚苯胺/樟脑磺酸(PANI/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PANI/PSS)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPD)、含三苯基胺的聚醚酮(TPAPEK)、4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、二吡唑并[2,3-f:2',3'-h]喹啉-2,3,6,7,10,11-六腈(HAT-CN)等。

[0085] 空穴传输层HTL例如可以包括吡唑啉衍生物(比如N-苯基吡唑啉和聚乙烯基吡唑啉)、茛类衍生物、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、三苯基胺类衍生物(比如4,4',4''-三(N-吡唑基)三苯胺(TCTA))、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPD)、4,4'-亚环己基双[N,N'-双(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)、4,4'-双[N,N'-(3-甲基苯基)氨基]-3,3'-二甲基联苯(HMTPD)等。

[0086] 电子阻挡层EBL可以包括本领域可用的任何合适的材料。电子阻挡层EBL例如可以包括,吡唑啉衍生物(比如N-苯基吡唑啉和聚乙烯基吡唑啉)、茛类衍生物、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、三苯基胺类衍生物(比如4,4',4''-三(N-吡唑基)三苯胺(TCTA))、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPD)、4,4'-亚环己基双[N,N'-双(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)、4,4'-双[N,N'-(3-甲基苯基)氨基]-3,3'-二甲基联苯(HMTPD)、mCP等。另外,如上所述,电子阻挡层EBL可以包括根据本公开的实施方案的含氮化合物。

[0087] 空穴传输区HTR的厚度可以为约100 Å至约10,000 Å,例如,约100 Å至约5,000 Å。空穴注入层HIL的厚度例如可以为约30 Å至约1,000 Å,并且空穴传输层HTL的厚度可以为约30 Å至约1,000 Å。例如,电子阻挡层EBL的厚度可以为约10 Å至约1,000 Å。如果在空穴传输区HTR、空穴注入层HIL、空穴传输层HTL和电子阻挡层EBL的厚度满足上述范围的情况下,在驱动电压没有显著增加下可获得令人满意的或合适的空穴传输性质。

[0088] 除了上述材料之外,空穴传输区HTR可以进一步包括电荷产生材料来改善导电性。



电荷产生材料可以均匀地或不均匀地分散在空穴传输区HTR中。电荷产生材料可以为,例如,p型掺杂剂。p型掺杂剂可以非限制性地为醌衍生物、金属氧化物或含氰基的化合物中的一种。例如,p型掺杂剂的非限制性实例可以包括醌衍生物(比如四氰醌二甲烷(TCNQ)和2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰醌二甲烷(F4-TCNQ))、金属氧化物(比如钨氧化物和钼氧化物)。

[0089] 如上所述,空穴传输区HTR可以进一步包括空穴缓冲层和电子阻挡层中的至少一种。空穴缓冲层可以根据由发光层EML发射的光的波长补偿共振距离并提高发光效率。空穴传输区HTR中包括的材料可以用作包括在空穴缓冲层中的材料。电子阻挡层可以为防止或减少电子从电子传输区ETR注入到空穴传输区HTR的层。

[0090] 发光层EML被提供在空穴传输区HTR上。发光层EML的厚度例如可以为约100 Å至约1,000 Å或约100 Å至约300 Å。发光层EML可以具有使用单种材料形成的单层、使用多种不同的材料形成的单层或者具有使用多种不同材料形成的多个层的多层结构。

[0091] 发光层EML可以包括上述根据本公开的实施方式的含氮化合物。上述根据本公开的实施方式的含氮化合物可以包括在空穴传输区HTR和发光层EML中的至少一个中。

[0092] 发光层EML可以包括一种或两种或更多种由式1表示的含氮化合物。除了由式1表示的含氮化合物以外,发光层EML可以进一步包括在本领域中可获得的任何合适的材料。例如,可以进一步包括包含选自以下组成的组中的任一种的荧光材料:螺-DPVBi、2,2',7,7'-四(联苯-4-基)-9,9'-螺二芴(螺-6P,螺-六联苯)、二苯乙烯基苯(DSB)、二苯乙烯基-芳烃(DSA)、聚芴(PFO)类聚合物和聚对苯乙炔(PPV)类聚合物。然而,本公开的实施方式不限于此。

[0093] 发光层可以为发射热致延迟荧光的发光层。例如,发光层可以为通过热致延迟荧光发射蓝色光的蓝色发光层。

[0094] 发光层EML可以包括主体和掺杂剂,并且主体可以包括根据本公开的实施方式的含氮化合物。然而,本公开的实施方式不限于此。主体可以包括本领域可用的任何合适的材料。例如,可以使用三(8-羟基喹啉)铝( $Alq_3$ )、4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-联苯(CBP)、聚(N-乙烯基咔唑(PVK)、9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)-三苯胺(TCTA)、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)、3-叔丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽(TBADN)、二(苯乙烯基)芳烃(DSA)、4,4'-双(9-咔唑基)-2,2'-二甲基-联苯(CDBP)、2-甲基-9,10-双(萘-2-基)蒽(MADN)、双[2-(二苯基膦)苯基]醚氧化物(DPEPO)、六苯基环三磷腈(CP1)、1,4-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、六苯基环三硅氧烷( $DPSiO_3$ )、八苯基环四硅氧烷( $DPSiO_4$ )、2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并呋喃(PPF)等。

[0095] 掺杂剂可以非限制性地采用本领域可用的任何合适的材料。掺杂剂可以包括荧光掺杂剂或磷光掺杂剂。掺杂剂可以包括热致延迟荧光掺杂剂,例如10-苯基-10H,10'H-螺[吡啶-9,9'-蒽]-10'-酮(ACRSA)、3,4,5,6-四-9H-咔唑-9-基-1,2-苯二腈(4CzPN)、2,4,5,6-四氢-9H-咔唑-9-基-间苯二腈(4CzIPN)、双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]砜(DMAC-DPS)或2-吩噻嗪-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(PSZ-TRZ)。

[0096] 电子传输区ETR提供在发光层EML上。电子传输区ETR可以非限制性地包括以下中的至少一种:空穴阻挡层、电子传输层ETL和电子注入层EIL。

[0097] 电子传输区ETR可以具有使用单种材料形成的单层、使用多种不同的材料形成的单层或者包括使用多种不同材料形成的多个层的多层结构。

[0098] 例如,电子传输区ETR可以具有单层的结构(比如电子注入层EIL和电子传输层ETL),或者使用电子注入材料和电子传输材料形成的单层结构。另外,电子传输区ETR可以具有使用多种不同的材料形成的单层结构,或者非限制性地,从发光层EML逐个层压的电子传输层ETL/电子注入层EIL或空穴阻挡层/电子传输层ETL/电子注入层EIL的结构。电子传输区ETR的厚度例如可以为约1,000 Å至约1,500 Å。

[0099] 电子传输区ETR可以使用各种合适的方法形成,比如真空沉积法、旋转涂布法、浇注法、朗缪尔-布罗基特(LB)法、喷墨打印法、激光打印法和激光诱导的热成像(LITI)法。

[0100] 如果电子传输区ETR包括电子传输层ETL,则电子传输区ETR可以非限制性地包括三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯、2,4,6-三(3'-(吡啶-3-基)二苯基-3-基)-1,3,5-三嗪、双[2-(二苯基膦基)苯基]醚氧化物(DPEPO)、2-(4-(N-苯基苯并咪唑基-1-基)苯基)-9,10-二萘基蒽、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯(TPBi)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑(NTAZ)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑( $^t\text{Bu}$ -PBD)、双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯基-4-羟基)铝( $\text{BAIq}$ )、双(苯并喹啉-10-羟基)铍( $\text{Bebq}_2$ )、9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN)或它们的混合物。电子传输层ETL的厚度可以为约100 Å至约1,000 Å,例如,约150 Å至约500 Å。如果电子传输层ETL的厚度满足上述范围,在驱动电压没有显著增加下可获得令人满意的或合适的电子传输性质。

[0101] 如果电子传输区ETR包括电子注入层EIL,电子传输区ETR可以非限制性地包括LiF、8-羟基喹啉酸锂(LiQ)、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、BaO、NaCl、CsF、镧系金属(比如Yb)或金属卤化物(比如RbCl和RbI)。电子注入层EIL也可以使用电子传输材料和绝缘有机金属盐的混合物材料形成。有机金属盐可以为具有约4eV或更大的能带隙的材料。例如,有机金属盐例如可以包括金属乙酸盐、金属苯酸盐、金属乙酰乙酸盐、金属乙酰丙酮化物或金属硬脂酸盐。电子注入层EIL的厚度可以为约1 Å至约100 Å,和约3 Å至约90 Å。如果电子注入层EIL的厚度满足上述范围,在没有引起驱动电压显著增加下可获得令人满意的或合适的电子注入性质。

[0102] 如上所述,电子传输区ETR可以包括空穴阻挡层。空穴阻挡层例如可以非限制性地包括2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)、双[2-(二苯基膦基)苯基]醚氧化物(DPEPO)等。

[0103] 第二电极EL2提供在电子传输区ETR上。第二电极EL2可以为共用电极或阴极。第二电极EL2可以为透射电极、半反射电极或反射电极。如果第二电极EL2为透射电极,则第二电极EL2可以包括透明金属氧化物,例如,ITO、IZO、ZnO、ITZO等。

[0104] 如果第二电极EL2为半反射电极或反射电极,则第二电极EL2可以包括Ag、Mg、Cu、Al、Pt、Pd、Au、Ni、Nd、Ir、Cr、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Mo、Ti、它们的化合物或它们的混合物(例如,Ag和Mg的混合物)。而且,第二电极EL2可以包括多个层,该多个层包括使用以上材料形成的反射层或半反射层或者使用ITO、IZO、ZnO或ITZO形成的透明层。

[0105] 第二电极EL2可以与辅助电极耦合或连接。如果第二电极EL2与辅助电极耦合或连接,则第二电极EL2的电阻可以降低。

[0106] 在有机电致发光装置10中,向第一电极EL1和第二电极EL2中的每个施加电压,并且注入的空穴从第一电极EL1经由空穴传输区HTR向发光层EML移动,并且注入的电子从第

二电极EL2经由电子传输区ETR向发光层EML移动。电子和空穴在发光层EML中复合以产生激子,并且该激子可以经由从激发态跃迁至基态来发光。

[0107] 如果有机电致发光装置10为顶部发光类型(或种类),则第一电极EL1可以为反射电极,并且第二电极EL2可以为透射电极或半反射电极。如果有机电致发光装置10为底部发光类型(或种类),则第一电极EL1可以为透射电极或半反射电极,且第二电极EL2可以为反射电极。

[0108] 根据本公开的实施方式的有机电致发光装置10的特征在于包括具有相对高的三重态能级且可以实现高效率的由式1表示的含氮化合物。

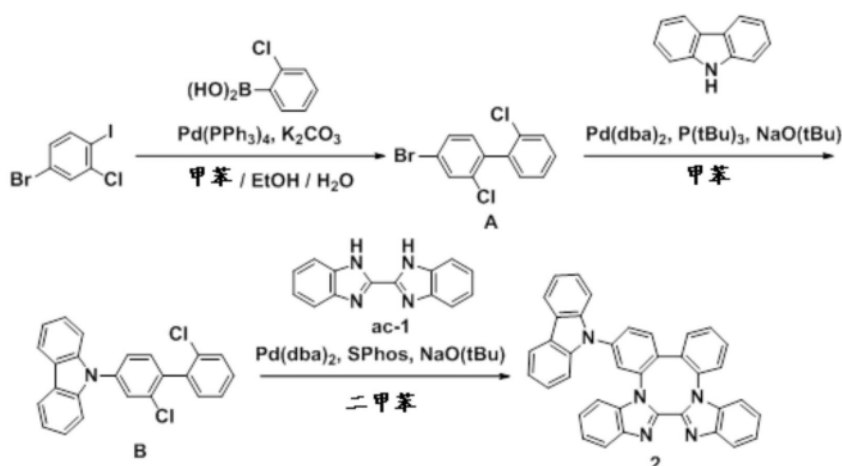
[0109] 在下文中,将参考实施方式和比较实施方式来更详细地解释本公开的主题。以下实施方式仅用于说明以帮助理解本公开,而本公开的范围不限于此。

[0110] (合成例)

[0111] 例如,可以如下合成根据本公开的实施方式的含氮化合物。然而,根据本公开的实施方式的含氮化合物的合成方法不限于此。

[0112] 1、化合物2的合成

[0113] 例如,可以通过如下反应合成化合物2,其为根据本公开的实施方式的含氮化合物:



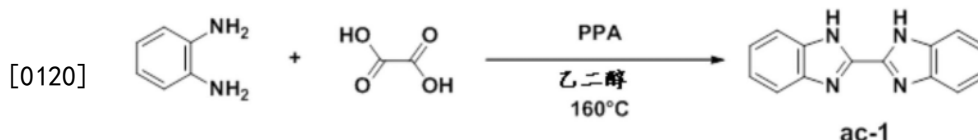
[0114] (化合物A的合成)

[0116] 在氩(Ar)气氛下,将4-溴-2-氯-1-碘苯(5.00g)、(2-氯苯基)硼酸(2.46g)、四(三苯基膦)钯(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 0.91g)和碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4.35g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2, 200ml)的混合物溶剂中,随后在约80℃下搅拌约16小时。反应后,加入水并用甲苯进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得3.47g(产率73%)的化合物A。通过快原子轰击质谱(FAB-MS)测量的化合物A的分子量为301。

[0117] (化合物B的合成)

[0118] 在氩(Ar)气氛下,将化合物A(3.00g)、吡啶(1.66g)、双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , 0.29g)、三叔丁基膦( $\text{P}(\text{tBu})_3$ , 0.40克)和叔丁醇钠( $\text{NaO}(\text{tBu})$ , 0.96克)溶于500毫升三颈烧瓶中的无水甲苯(200ml)中,然后加热回流约8小时。反应后,加入水并用甲苯进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得3.32g(产率86%)的化合物B。通过FAB-MS测量的化合物B的分子量为388。

[0119] (化合物ac-1的合成)

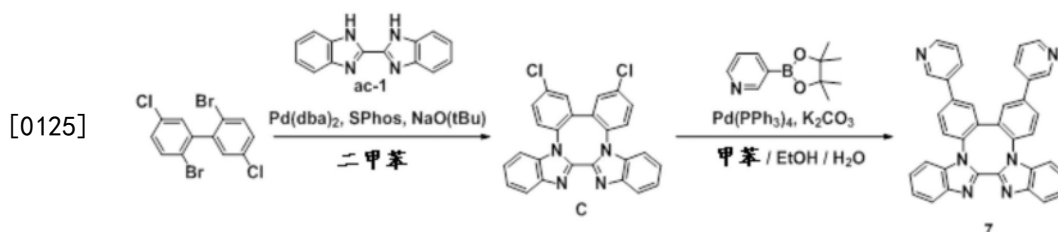


[0121] 参考Bioorg.Med.Chem.24 (2016) 5103-5114合成化合物ac-1,其对应于1H,1'H-2,2'-联苯并[d]咪唑,该文章的全部内容通过引用并入本文。

[0122] (化合物2的合成)

[0123] 在氩(Ar)气氛下,将化合物B(3.00g)、化合物ac-1(1.81g)、Pd(dba)<sub>2</sub>(0.89g)、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(Sphos,1.27g)和NaO(<sup>t</sup>Bu)(1.50g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(200ml)中,随后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.02g(产率24%)的化合物2。通过FAB-MS测量的化合物2的分子量为549。

[0124] 2、化合物7的合成



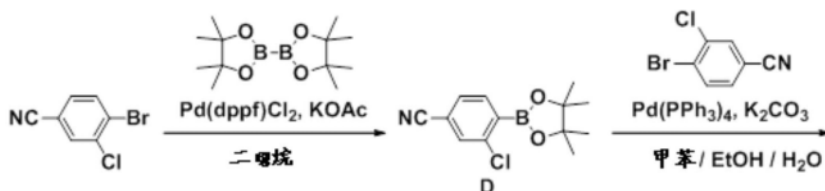
[0126] (化合物C的合成)

[0127] 在氩(Ar)气氛下,将2,2'-二溴-5,5'-二氯-1,1'-联苯(3.00g)、化合物ac-1(1.84g)、Pd(dba)<sub>2</sub>(0.91g)、Sphos(1.29g)和NaO(<sup>t</sup>Bu)(1.51g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(200ml)中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得1.18g(产率33%)的化合物C。通过FAB-MS测量的化合物C的分子量为453。

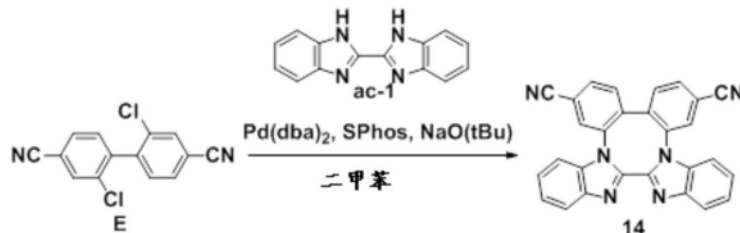
[0128] (化合物7的合成)

[0129] 在氩(Ar)气氛下,将化合物C(1.00g)、3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)吡啶(1.00g)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.50g)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.52g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2,50ml)的混合物溶剂中,然后在约80°C下搅拌约16小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得0.85g(产率80%)的化合物7。通过FAB-MS测量的化合物7的分子量为538。

[0130] 3、化合物14的合成



[0131]



[0132] (化合物D的合成)

[0133] 在氩(Ar)气氛下,将4-溴-3-氯苯甲腈(3.00g)、双(频那醇合)二硼(5.27g)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)二氯化甲烷加合物( $\text{Pd}(\text{pddf})\text{Cl}_2$ , 1.13g)和乙酸钾( $\text{KOAc}$ , 4.08g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水1,4-二噁烷(100ml)中,然后在约100℃下搅拌约8小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得2.92g(产率80%)的化合物D。通过FAB-MS测量的化合物D的分子量为263。

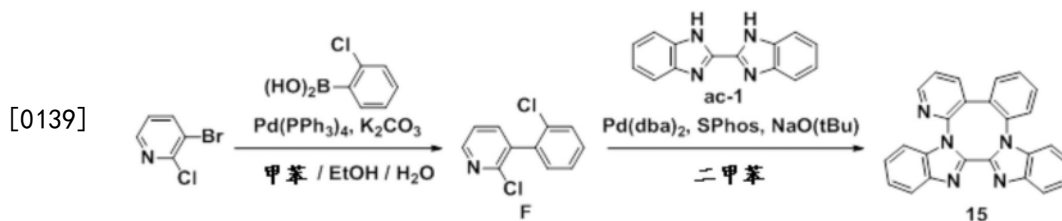
[0134] (化合物E的合成)

[0135] 在氩(Ar)气氛下,将化合物D(2.50g)、4-溴-3-氯苯甲腈(2.05g)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.09g)和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (2.62g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2, 100ml)的混合物溶剂中,然后在约80℃下搅拌约16小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得1.94g(产率75%)的化合物E。通过FAB-MS测量的化合物E的分子量为273。

[0136] (化合物14的合成)

[0137] 在氩(Ar)气氛下,将化合物E(1.90g)、化合物ac-1(1.62g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.80g)、SPhos(1.14g)和 $\text{NaO}(\text{tBu})$ (1.34g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(200ml)中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得0.97g(产率32%)的化合物14。通过FAB-MS测量的化合物14的分子量为434。

[0138] 4、化合物15的合成



[0140] (化合物F的合成)

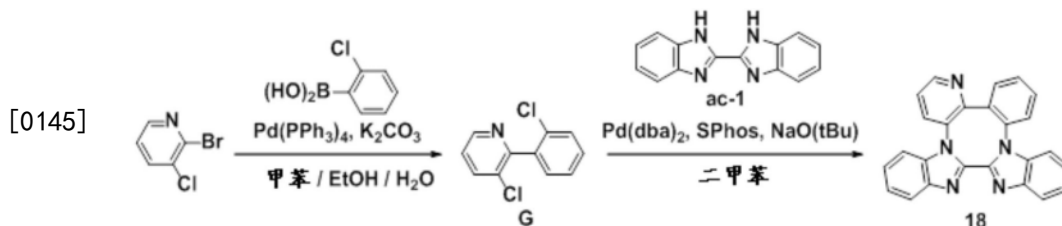
[0141] 在氩(Ar)气氛下,将3-溴-2-氯吡啶(5.00g)、(2-氯苯基)硼酸(4.06g)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.50g)和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (7.12g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2, 130ml)的混合物溶剂中,然后在约80℃下搅拌约16小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层

并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得4.08g (产率70%)的化合物F。通过FAB-MS测量的化合物F的分子量为224。

[0142] (化合物15的合成)

[0143] 在氩(Ar)气氛下,将化合物F(4.00g)、化合物ac-1(4.18g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2.05g)、SPhos(2.93g)和 $\text{NaO}(\text{tBu})$ (3.43g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(100ml)中,然后加热并回流约8小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.31g (产率19%)的化合物15。通过FAB-MS测量的化合物15的分子量为385。

[0144] 5、化合物18的合成



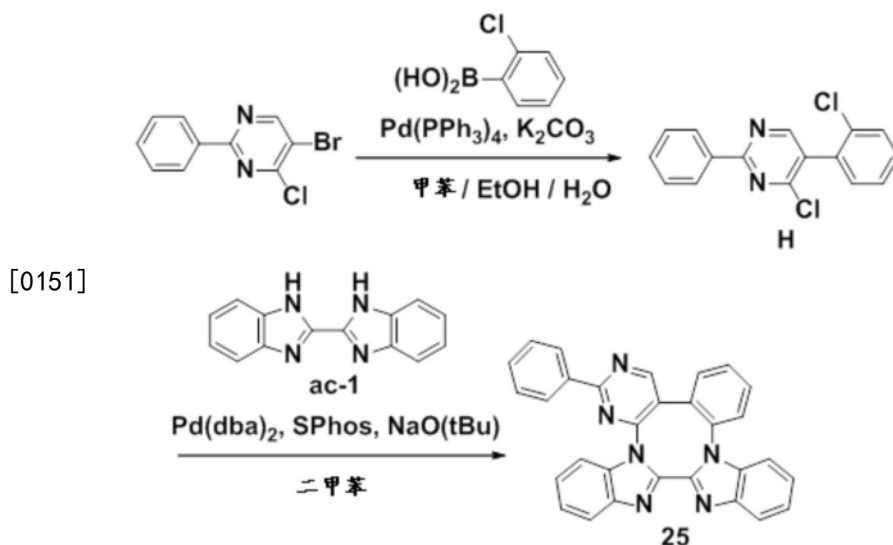
[0146] (化合物G的合成)

[0147] 在氩(Ar)气氛下,将2-溴-3-氯吡啶(5.00g)、(2-氯苯基)硼酸(4.07g)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.50g)和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (7.15g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2,130ml)的混合物溶剂中,然后在约80℃下搅拌约16小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得4.19g (产率72%)的化合物G。通过FAB-MS测量的化合物G的分子量为224。

[0148] (化合物18的合成)

[0149] 在氩(Ar)气氛下,将化合物G(4.00g)、化合物ac-1(4.18g)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (2.06g)、SPhos(2.92g)和 $\text{NaO}(\text{tBu})$ (3.45g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(100ml)中,然后加热并回流约8小时。反应后,加入水并用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 进行萃取。收集有机层并用 $\text{MgSO}_4$ 干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.17g (产率17%)的化合物18。通过FAB-MS测量的化合物18的分子量为385。

[0150] 6、化合物25的合成



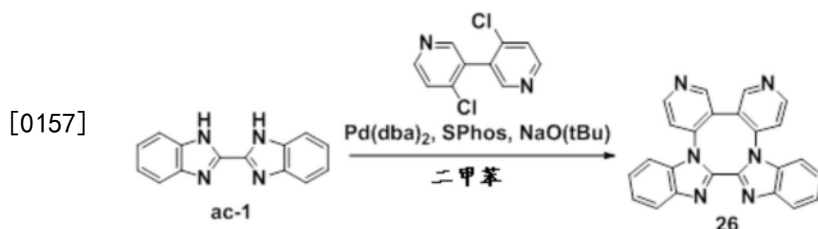
[0152] (化合物H的合成)

[0153] 在氩(Ar)气氛下,将5-溴-4-氯-2-苯基嘧啶(5.00g)、(2-氯苯基)硼酸(2.90g)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(1.07g)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5.13g)溶于500ml三颈烧瓶中的脱气甲苯/乙醇/水(10:1:2, 100ml)的混合物溶剂中,然后在约80℃下搅拌约16小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶柱色谱分离由此获得的粗产物以获得4.25g(产率76%)的化合物H。通过FAB-MS测量的化合物H的分子量为301。

[0154] (化合物25的合成)

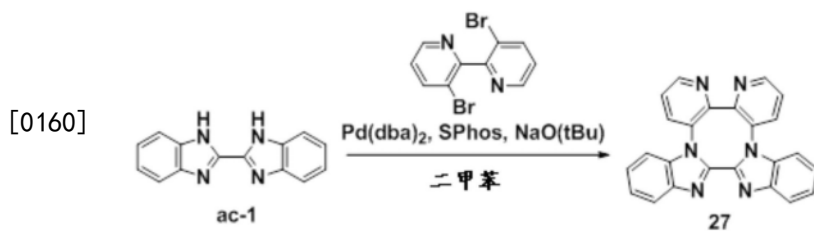
[0155] 在氩(Ar)气氛下,将化合物H(4.00g)、化合物ac-1(3.11g)、Pd(dba)<sub>2</sub>(1.53g)、SPhos(2.18g)和NaO(<sup>t</sup>Bu)(2.55g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(200ml)中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.23g(产率20%)的化合物25。通过FAB-MS测量的化合物25的分子量为462。

[0156] 7、化合物26的合成



[0158] 在氩(Ar)气氛下,将化合物ac-1(5.00g)、4,4'-二氯-2,2'-联吡啶(4.80g)、Pd(dba)<sub>2</sub>(2.46g)、SPhos(3.50g)和NaO(<sup>t</sup>Bu)(4.10g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(100ml)中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.73g(产率21%)的化合物26。通过FAB-MS测量的化合物26的分子量为386。

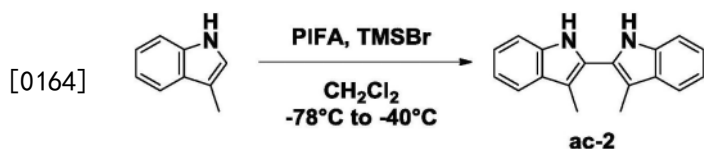
[0159] 8、化合物27的合成



[0161] 在氩(Ar)气氛下,将化合物ac-1(5.00g)、3,3'-二溴-2,2'-联吡啶(6.70g)、Pd(dba)<sub>2</sub>(2.44g)、SPhos(3.50g; 2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯)和NaO(<sup>t</sup>Bu)(4.15g)溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯(100ml)中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.32g(产率16%)的化合物27。通过FAB-MS测量的化合物27的分子量为386。

[0162] 9、化合物48的合成

[0163] (化合物ac-2的合成)



[0165] 参考Tetrahedron 65 (2009) 10797-10815合成化合物ac-2,其对应于3,3'-二甲基-1H,1'H-2,2'-联吡啶,该文章的全部内容通过引用并入本文。

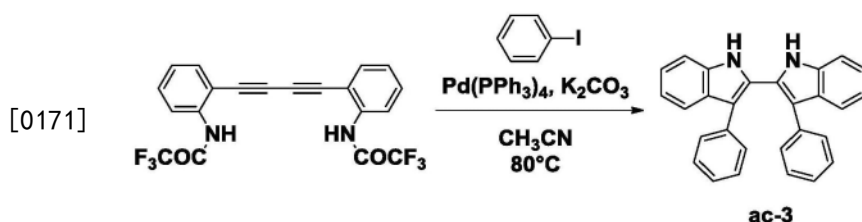
[0166] (化合物48的合成)



[0168] 在氩(Ar)气氛下,将化合物ac-2 (5.00g)、3,3'-二溴-4,4'-联吡啶 (6.03g)、Pd(dba)<sub>2</sub> (2.20g)、SPhos (3.15g) 和NaO(<sup>t</sup>Bu) (3.69g) 溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯 (220ml) 中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.66g (产率21%) 的化合物48。通过FAB-MS测量的化合物48的分子量为412。

[0169] 10、化合物60的合成

[0170] (化合物ac-3的合成)



[0172] 参考Tetrahedron 62 (2006) 3039-3039合成化合物ac-3,其对应于3,3'-二苯基-1H,1'H-2,2'-联吡啶,该文章的全部内容通过引用并入本文。

[0173] (化合物60的合成)



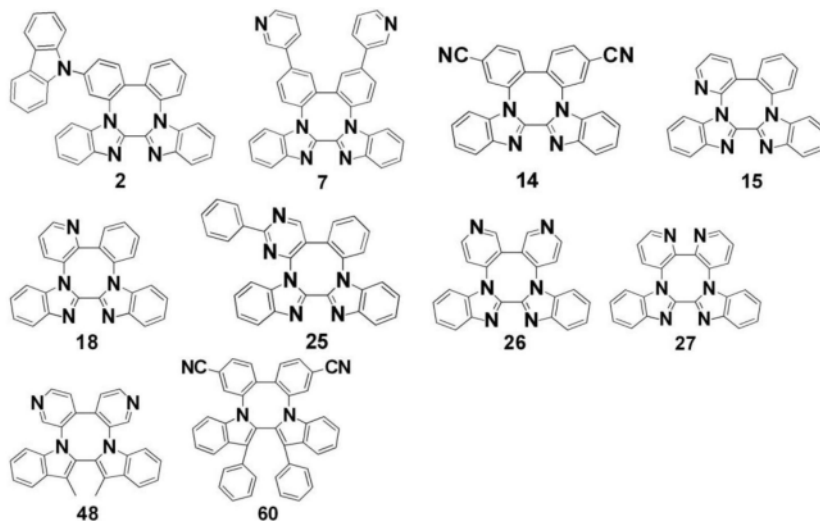
[0175] 在氩(Ar)气氛下,将化合物ac-3 (5.00g)、化合物E (3.55g)、Pd(dba)<sub>2</sub> (1.49g)、SPhos (2.13g) 和NaO(<sup>t</sup>Bu) (2.50g) 溶于500ml三颈烧瓶中的无水二甲苯 (70ml) 中,然后加热并回流约6小时。反应后,加入水并用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>进行萃取。收集有机层并用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压除去溶剂。通过硅胶色谱法分离由此获得的粗产物,以获得1.44g (产率15%) 的化合物60。通过FAB-MS测量的化合物60的分子量为584。

[0176] (装置制造例1)



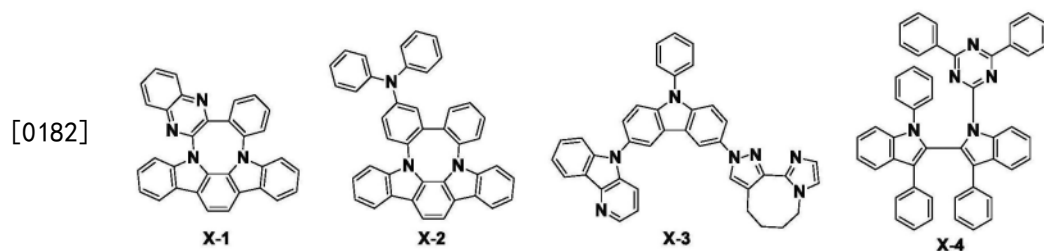
[0177] 使用化合物2、7、14、15、18、25、26、48和60作为发光层中的主体材料制造实施例1至10的有机电致发光装置。

[0178] [实施例化合物]

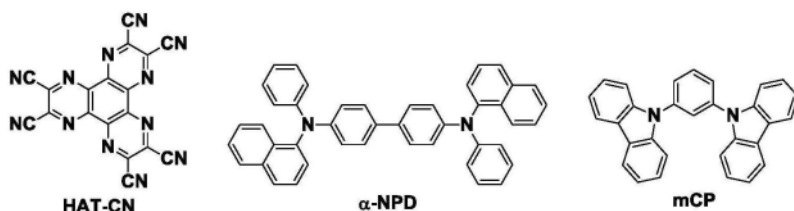


[0180] 使用比较化合物X-1至X-4作为发光层中的主体材料制造比较例1至4的有机电致发光装置。

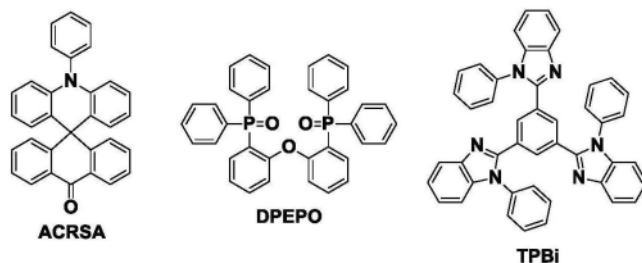
[0181] [比较化合物]



[0183] 如下制造实施例1至10和比较例1至4的有机电致发光装置。使用ITO形成厚度为约150nm的第一电极,使用HAT-CN形成厚度为约10nm的空穴注入层,使用 $\alpha$ -NPD形成厚度为约80nm的空穴传输层,使用mCP形成厚度为约5nm的电子阻挡层,使用掺杂有18%的ACRSA的实施例化合物或比较化合物形成厚度为约20nm的发光层,使用DPEPO形成厚度为约10nm的空穴阻挡层,使用TPBi形成厚度为约30nm的电子传输层,使用LiF形成厚度为约0.5nm的电子注入层,并且使用Al形成厚度为约100nm的第二电极。通过真空沉积方法形成每个层。



[0184]



[0185] 表1

[0186]

	发光层的主体	最大发光效率
实施例 1	实施例化合物 2	140%
实施例 2	实施例化合物 7	170%
实施例 3	实施例化合物 14	155%
实施例 4	实施例化合物 15	170%
实施例 5	实施例化合物 18	180%
实施例 6	实施例化合物 25	150%
实施例 7	实施例化合物 26	160%
实施例 8	实施例化合物 27	160%
实施例 9	实施例化合物 48	150%
实施例 10	实施例化合物 60	130%
比较例 1	比较化合物 X-1	100%
比较例 2	比较化合物 X-2	90%
比较例 3	比较化合物 X-3	90%
比较例 4	比较化合物 X-4	100%

[0187]

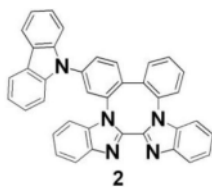
[0188] 参考表1,可以发现,如果根据本公开的实施方式的含氮化合物被应用于有机电致发光装置的发光层的主体材料,则可以实现高效率。例如,当将实施例1至10与比较例1和2进行比较时,可以发现效率甚至进一步提高。实现高效率是因为实施例化合物具有逊于比较化合物的平面性且具有高三重态能级,并且抑制了从掺杂剂到主体的能量转移。因此,可获得热致延迟荧光的有效发光。在比较例3中,包括包含联咪唑的八元环结构,但是使用烷基形成环结构。因此,稳定性是不足或不合适的,获得小于实施例的效率。当将实施例10与比较例4比较时,实施例化合物具有八元环结构,联咪唑周围的咪唑基之间的二面角被固定成扭曲状态。因此,实现了高三重态能级,并且实现了高效率。

[0189] (装置制造例2)

[0190] 使用化合物2作为电子阻挡层的材料来制造实施例11的有机电致发光装置。

[0191] [实施例化合物]

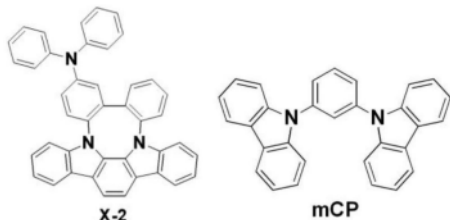
[0192]



[0193] 使用比较化合物mCP和X-2作为电子阻挡层中的材料制造比较例5和6的有机电致发光装置。

[0194] [比较化合物]

[0195]



[0196] 如下制造实施例11和比较例5和6的有机电致发光装置。使用ITO形成厚度为约150nm的第一电极,使用HAT-CN形成厚度为约10nm的空穴注入层,使用 $\alpha$ -NPD形成厚度为约80nm的空穴传输层,使用实施例化合物或比较化合物形成厚度为约5nm的电子阻挡层,使用掺杂有18%的ACRSA的DPEPO形成厚度为约20nm的发光层,使用DPEPO形成厚度为约10nm的空穴阻挡层,使用TPBi形成厚度为约30nm的电子传输层,使用LiF形成厚度为约0.5nm的电子注入层,并且使用Al形成厚度为约100nm的第二电极。通过真空沉积方法形成每个层。

[0197] 表2

[0198]

	电子阻挡层材料	最大发光效率
实施例11	实施例化合物2	130%
比较例5	mCP	100%
比较例6	比较化合物X-2	100%

[0199] 使用HAMAMATSU Photonics Co.制造的C9920-12亮度光分布特性测量系统来测量由此制造的有机电致发光装置的发光性质的评价。

[0200] 参考表2,当与比较例进行比较时,根据本公开的实施方式的含氮化合物可以在空穴传输区中使用,由于高三重态能级而可以抑制激子向相邻层扩散,并达到高效率。

[0201] 根据本公开的实施方式的含氮化合物可以用作有机电致发光装置的有机层的材料,并且通过使用该化合物,可以改善有机电致发光装置的效率。

[0202] 本文使用的术语仅是为了描述特定实施方式的目的,并不意图限制本公开。如本文使用的,术语“和/或”包括一个或多个相关列出项的任何和所有组合。比如“……中的至少一个”的表述,当在一列要素之后时,修饰整列要素而不修饰列中的单个要素。

[0203] 如本文使用的,术语“基本上”、“约”和类似术语作为近似术语而不是作为程度术语来使用,并且旨在解释本领域普通技术人员将认识到的测量值或计算值的固有偏差。进一步,当描述本公开的实施方式时使用“可以”是指“本公开的一个或多个实施方式”。如本文使用的,术语“使用(use)”、“使用(using)”和“使用(used)”可被认为分别与术语“利用(utilize)”、“利用(utilizing)”和“利用(utilized)”同义。而且,术语“示例性”意图指实例或说明。

[0204] 而且,本文列举的任何数值范围旨在包括纳入所列举范围内的相同数值精度的所

有子范围。例如，“1.0至10.0”的范围旨在包括在所列举的最小值1.0与所列举的最大值10.0之间(且包括端值)的所有子范围，即，具有等于或大于1.0的最小值和等于或小于10.0的最大值的子范围，比如，例如，2.4至7.6。本文叙述的任何最大数值限制旨在包括被纳入其中的所有较低的数值限制，并且在本说明书中叙述的任何最小数值限制旨在包括被纳入其中的所有较高的数值限制。因此，申请人保留修改本说明书(包括权利要求书)的权利，以明确叙述被纳入本文明确列举的范围内的任何子范围。

[0205] 尽管已经描述了本公开的示例性实施方式，但是理解的是，本公开的主题不应限于这些示例性实施方式，而是本领域普通技术人员可以在如本文要求保护的本公开的主题的精神和范围内进行各种改变和修饰。

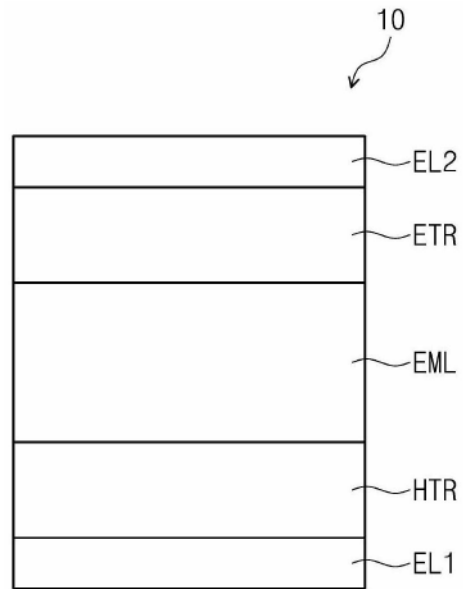


图1

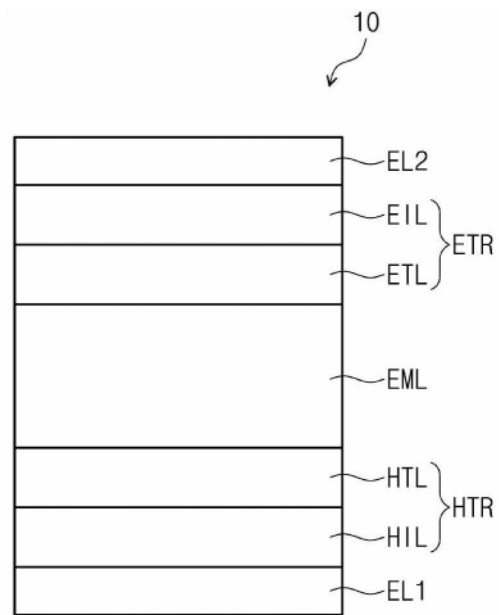


图2

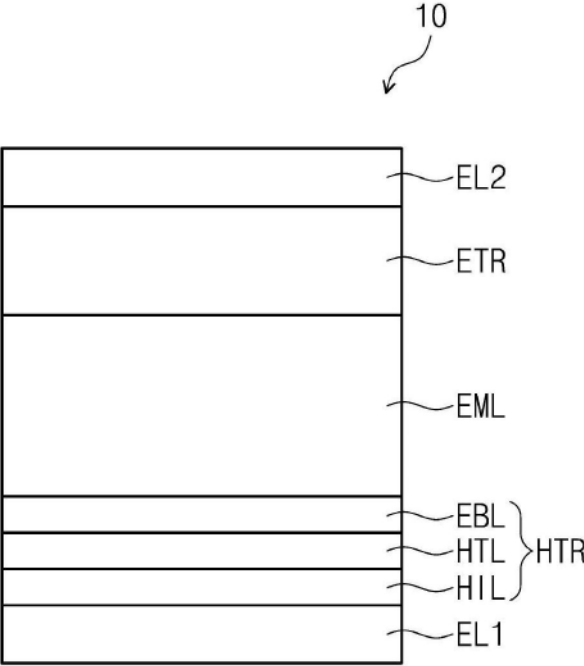


图3