



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110139913 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201780082234.7

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

(22)申请日 2017.11.02

代理人 曹玉平

(30)优先权数据

102016221628.7 2016.11.04 DE

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.07.04

H01L 51/50(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/078041 2017.11.02

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/083169 EN 2018.05.11

(71)申请人 赛诺拉有限公司

地址 德国布鲁赫萨尔市

(72)发明人 A·戴珍纳罗

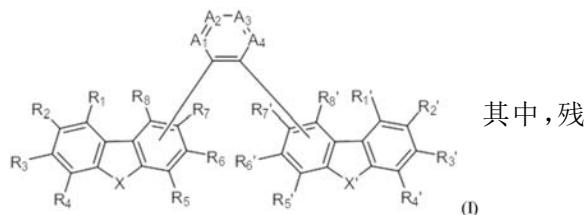
权利要求书6页 说明书28页 附图1页

(54)发明名称

含主体化合物的电致发光器件

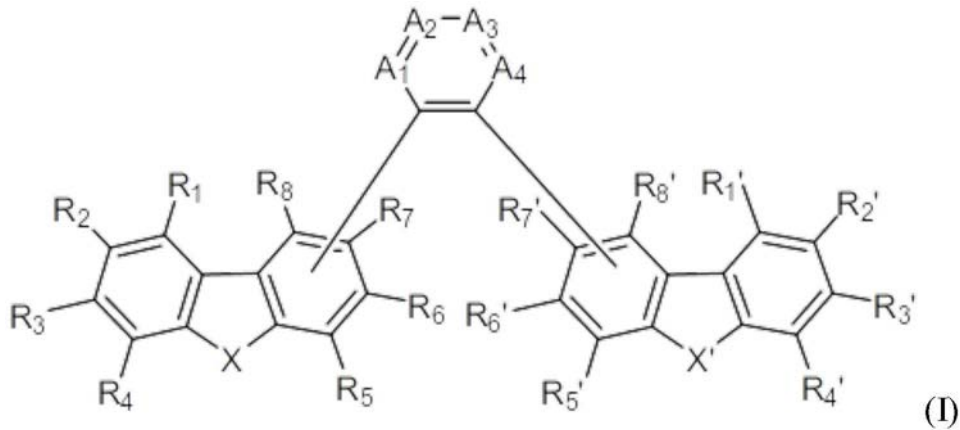
(57)摘要

本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B



基A₁, A₂, A₃和A₄中不超过两个是N, X为O或S, X'为NR^e, O或S。此外,本发明涉及一种产生所需波长范围的光的方法,其借助于本发明的有机电致发光器件,并向其施加电流。

1. 一种有机电致发光器件,包括含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B:



其中:

A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自独立地选自CH和 CR^a ;

R_5, R_6, R_7 和 R_8 中的一个和 R'_5, R'_6, R'_7 和 R'_8 中的一个各自是结合位点用于连接任选取代的C4-C6-(杂)亚芳基残基,所述亚芳基残基包括 A_1, A_2, A_3 和 A_4 ,剩余的每个残基

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自独立地选自氢, C1-C20-烷基, C6-C18-芳基, C3-C17-杂芳基, C7-C19-烷芳基和 $-SiR^bR^cR^d$, 其中C6-C18-芳基, C3-C17-杂芳基或C7-C19-烷芳基均可任选地被选自C1-C20-烷基, C7-C19-烷芳基和C6-C18-芳基的残基取代, 其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中的至少13个是氢;

X是O或S;

X'是 NR^e , O或S; 且

R^a, R^b, R^c, R^d 和 R^e 各自独立地选自未取代或取代的C6-C18-芳基, C1-C20-烷基, C7-C19-烷芳基, C1-C20-杂烷基和C3-C17-杂芳基。

2. 根据权利要求1的有机电致发光器件, 其中所述有机电致发光器件选自有机发光二极管, 发光电化学电池和发光晶体管。

3. 根据权利要求1或2中任一项的有机电致发光器件, 其中所述 A_1, A_2, A_3 和 A_4 中的至少两个为CH, 优选 A_1, A_2, A_3 和 A_4 中的至少三个为CH。

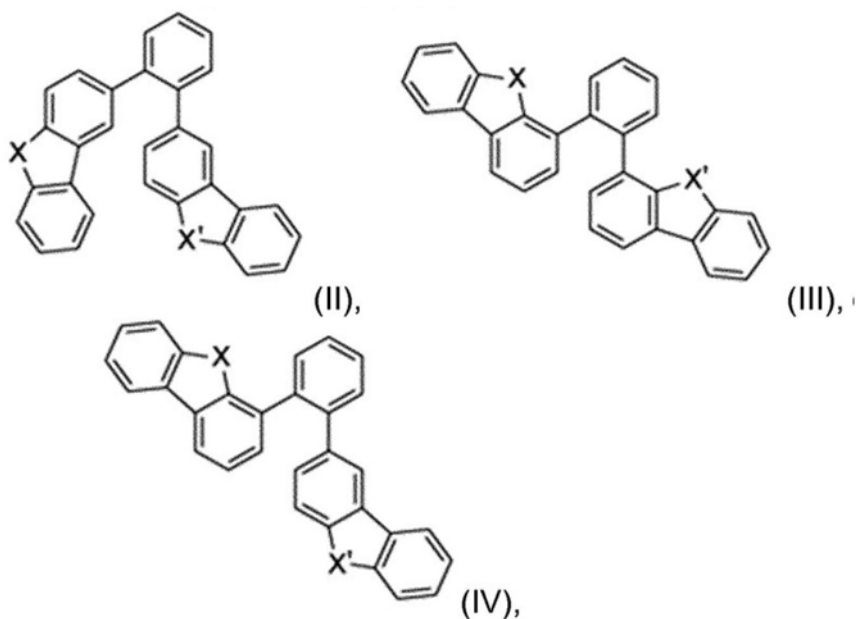
4. 根据权利要求1-3中任一项的有机电致发光器件, 其中 A_1, A_2, A_3 和 A_4 均为CH。

5. 根据权利要求1-4中任一项的有机电致发光器件, 其中所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除那些作为所述结合位点的残基外, 均为氢。

6. 根据权利要求1-5中任一项的有机电致发光器件, 其中所述 A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自为CH, 并且所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除那些作为所述结合位点的残基外, 均为氢。。

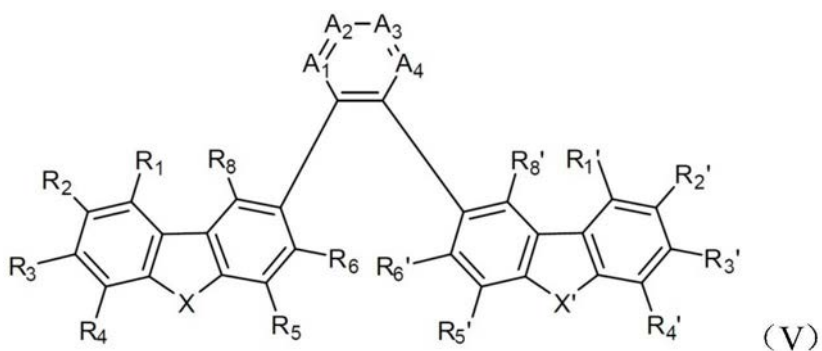
7. 根据权利要求1至6中任一项的有机电致发光器件, 其中X'是 NR^e , R^e 选自未取代或取代的苯基, 吡啶基, 甲基, 乙基, 联苯基和三联苯基。

8. 根据权利要求1-7中任一项的有机电致发光器件, 其中主体化合物H具有式(II)-(IV)之一的结构:



其中X和X'如权利要求1中所定义。

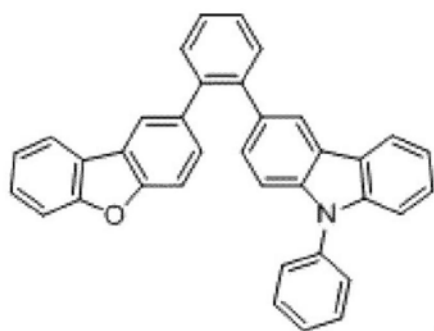
9. 根据权利要求1-7中任一项的有机电致发光器件,其中主体化合物H具有下式(V)的结构:



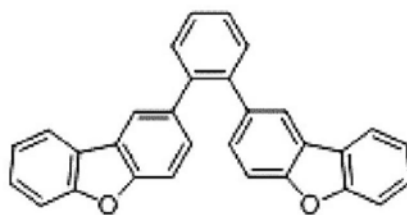
其中残基

$A_1, A_2, A_3, A_4, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7, R'_8, X$ 和 X' 如权利要求1至7中任一项所定义。

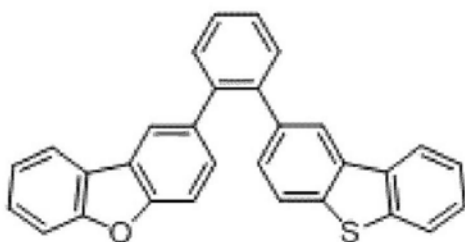
10. 根据权利要求1-9中任一项的有机电致发光器件,其中主体化合物H具有式(VI)-(X)之一的结构:



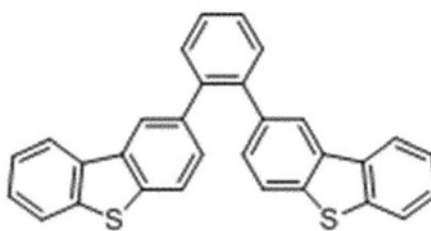
(VI),



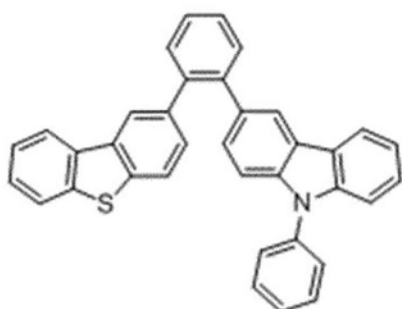
(VII);



(VIII),



(IX)



(X)

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的有机电致发光器件,其中所述发光层B包括:

(i) 5-99重量%,优选30-94.9重量%,特别是40-89重量%的至少一种根据权利要求1-10中任一项的主体化合物H.

(ii) 1-50% (重量),优选5-40% (重量),特别是10-30% (重量)的至少一种发光体化合物E;并且可选地

(iii) 0-94%重量,优选0.1-65%重量,特别是1-50%重量的至少一种不是式(I)的其他主体化合物D;并且可选地

(iv) 0-94%重量,优选0-65%重量,特别是0-50%重量的溶剂。

12. 根据权利要求11所述的有机电致发光器件,其中所述主体化合物H具有最高占据分子轨道HOMO(H),其能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 为-5至-6eV,并含有至少一种其他主体化合物D,所述化合物D具有最高占据分子轨道HOMO(D),和相应的能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{D})$,其中 $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 。

13. 根据权利要求11或12中任一项的有机电致发光器件,其中所述主体化合物H具有最低未占据分子轨道LUMO(H)和相应的能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{H})$,并含有至少一种其他主体化合物D,所述化合物D具有具有最低未占分子轨道LUMO(D)和相应的能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{D})$,其中 $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$ 。

14. 根据权利要求11-13中任一项的有机电致发光器件,其中:

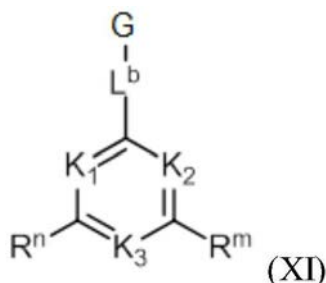
主体化合物H具有最高的占据分子轨道HOMO(H)和相应的能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 并具有最低未占分子轨道LUMO(H)和相应的能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{H})$,并且

所述至少一种其他主体化合物D具有最高占据分子轨道HOMO (D) 和相应的能量 $E^{\text{HOMO}}(D)$ 并具有最低未占分子轨道LUMO (D) 和相应的能量 $E^{\text{LUMO}}(D)$,所述发射体化合物E具有最高占据分子轨道HOMO (E) 和相应的能量 $E^{\text{HOMO}}(E)$ 并具有最低未占据分子轨道LUMO (E) 和相应的能量 $E^{\text{LUMO}}(E)$,其中

$E^{\text{HOMO}}(H) > E^{\text{HOMO}}(D)$ 且发射体化合物E的最高占据分子轨道HOMO (E) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(E)$) 与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO (H) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(H)$) 之间的差异介于-0.5eV和0.5eV之间,更优选介于-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选介于-0.2eV和0.2eV之间或甚至介于-0.1eV和0.1eV之间;并且

$E^{\text{LUMO}}(H) > E^{\text{LUMO}}(D)$ 且发射体化合物E的最低未占分子轨道LUMO (E) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(E)$) 与至少另一种主体化合物D的未被占用最低分子轨道LUMO (D) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(D)$) 之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

15. 根据权利要求11-14中任一项的有机电致发光器件,其中所述至少一种其他主体化合物D具有或含有式 (XI) 的结构:



其中:

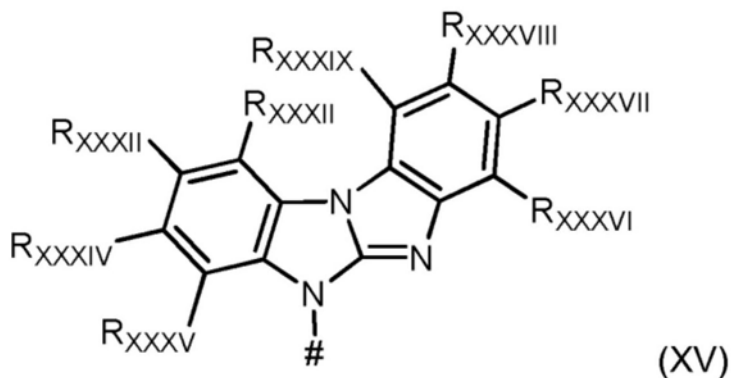
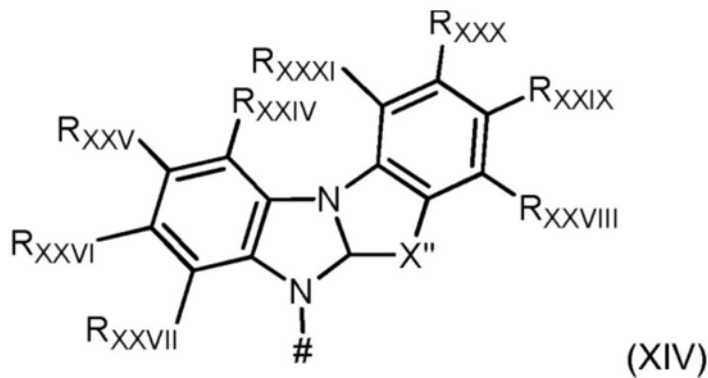
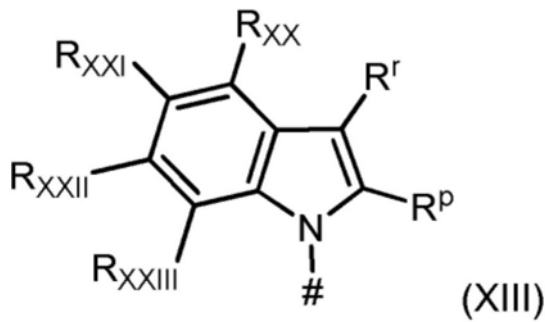
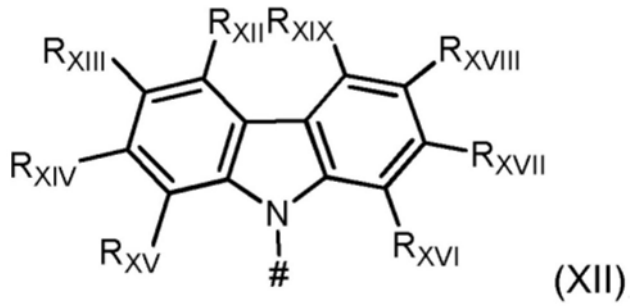
K_1, K_2 和 K_3 各自独立地选自 CH, CR^k 和 N ;其中残基 K_1, K_2 和 K_3 中的至少一个是 N ;

其中 R_k 选自未取代或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $-\text{SiR}^f\text{R}^g\text{R}^h$,其中 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基均可任选地被选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基的残基取代;

R^n 和 R^m 各自独立地选自氢, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $-\text{SiR}^f\text{R}^g\text{R}^h$,其中 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基均可任选地被选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基的残基取代;

L^b 是单键或任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -亚芳基;

G是式 (XII) - (XV) 之一的结构基团或含有式 (XII) - (XV) 之一的结构基团



其中：

#是L^b的结合位点；

X''选自O和S；

每个R_{XXI}, R_{XXII}, R_{XXIII}, R_{XXIV}, R_{XXV}, R_{XXVI}, R_{XXVII}, R_{XXVIII}, R_{XXIX}, R_{XXX}, R_{XXXI}, R_{XXXII}, R_{XXXIII}, R_{XXXIV}, R_{XXXV}, R_{XXXVI}, R_{XXXVII}, R_{XXXVIII}, R_{XXXIX}和R_{XXXIX}独立地选自氢, -Cl, -Br, -I, -CN, -CF₃, C₁-C₂₀-烷基, C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基, C₇-C₁₉-烷芳基和-SiR^fR^gR^h, 其中C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基或C₇-C₁₉-烷芳基均可任选地被选自C₁-C₂₀-烷基的

残基取代, C₇-C₁₉-烷芳基, C₆-C₁₈-芳基, -CN和-CH₃的残基取代;

R^p和R^r各自独立地选氢, C₁-C₂₀-烷基, C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基, C₇-C₁₉-烷芳基和-SiR^fR^gR^h, 其中C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基或C₇-C₁₉-烷芳基均可任选地被选自C₁-C₂₀-烷基, C₇-C₁₉-烷芳基, C₆-C₁₈-芳基, -CN和-CH₃的残基取代;且

R^f, R^g和R^h各自选自未取代或取代的C₆-C₁₈-芳基, C₁-C₂₀-烷基, C₇-C₁₉-烷芳基, C₁-C₂₀-杂烷基和C₃-C₁₇-杂芳基。

16. 根据权利要求1-15中任一项的有机电致发光器件, 其中所述有机电致发光器件包括至少以下层:

A) 阳极层A, 其含有至少一种组分是选自氧化铟锡, 氧化铟锌, PbO, SnO, 石墨, 掺杂的硅, 掺杂的锗, 掺杂的GaAs, 掺杂的聚苯胺, 掺杂的聚吡咯, 掺杂的聚噻吩, 和上述两种或多种的混合物;

B) 发光层B; 和

C) 阴极层C, 其含有至少一种成分是选自Al, Au, Ag, Pt, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, In, W, Pd, LiF, Ca, Ba, Mg, 和上述两种或多种的混合物或合金,

其中发光层B位于阳极层A和阴极层C之间。

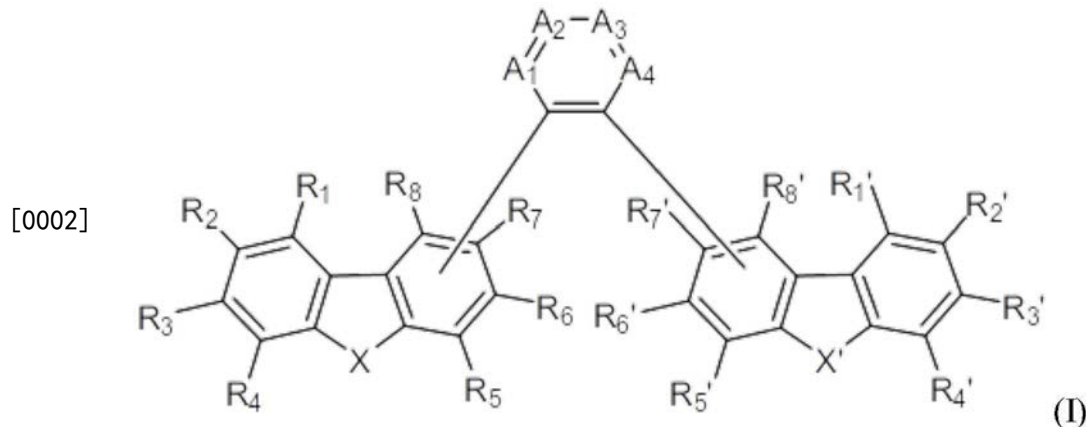
17. 一种用于产生所需波长范围的光的方法, 包括以下步骤:

(i) 获取权利要求1-16中任一项的有机电致发光器件; 和

(ii) 施加电流至所述有机电致发光器件。

含主体化合物的电致发光器件

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含发光层B,所述发光层B含有至少一种式(I)的主体化合物H。



[0003] 其中残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 中不超过两个残基各自独立地为N, X 为O或S, X' 为 NR^e, O 或S,优选其中所有残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 均为任选取代的碳原子。此外,本发明涉及借助于本发明的有机电致发光器件经施加电流产生所需波长范围的光的方法。

[0004] 包含一个或多个基于有机物的发光层的有机电致发光器件,例如有机发光二极管(OLED),发光电化学电池(LEC)和发光晶体管的重要性日益增加。特别地,OLED可望用于多种电子产品,例如屏幕,显示器和照明装置。与基于无机物的大多数电致发光器件相比,基于有机物的有机电致发光器件通常相当柔韧并且可以生产出特别薄的层。目前已有的基于OLED的屏幕和显示器具有特别良好的鲜艳色彩,对比度,并且在能量消耗方面具有相对高的效率。

[0005] 用于产生光的有机电致发光器件的关键元件是置于阳极和阴极之间的发光层。当将电压(和电流)施加到有机电致发光器件时,空穴和电子分别从阳极和阴极注入到发光层。然后通过空穴和电子的复合产生高能激子。这种激发态(例如,诸如 S_1 的单重态和/或诸如 T_1 的三重态)衰减到基态(S_0)理想地导致发光。为了实现有效的能量传输和发射,有机电致发光器件包含一种或多种主体化合物和一种或多种作为掺杂剂的发光体化合物。

[0006] 产生有机电致发光器件时的挑战是提高器件的照度(即,单位电流的亮度),获得所需的光谱,和具有足够的寿命。

[0007] 为了提高装置的单位电流所实现的照明水平,通常使用可将能量转移到发光体化合物的主体化合物。理想情况下,在这种主体-发射体系统中,绝大多数激子通过能量和/或电荷从主体化合物转移到发光体化合物的激发单线态 S_1 或三重态 T_1 能级。通常,主体化合物进一步有助于发光体化合物彼此之间的空间分隔,从而防止(自身)猝灭。此外,主体化合物可有助于改善发光层的形态和/或热稳定性。多种不同的主体化合物是本领域已知的。

[0008] 然而,本领域已知的许多主体组分具有反应性官能团,损害主体化合物的可用性,可储存性以及寿命。示例性地,许多主体对氧化特别敏感。此外,本领域已知的许多主体化合物需要相对复杂的合成步骤,因此相对昂贵。此外,期望获得主体化合物,其为双极性(ambi-polar)和/或n型主体,或双极性和/或富电子p型主体,适于提供电荷载流子迁移率,

进而允许特别低的驱动电压和/或高亮度。

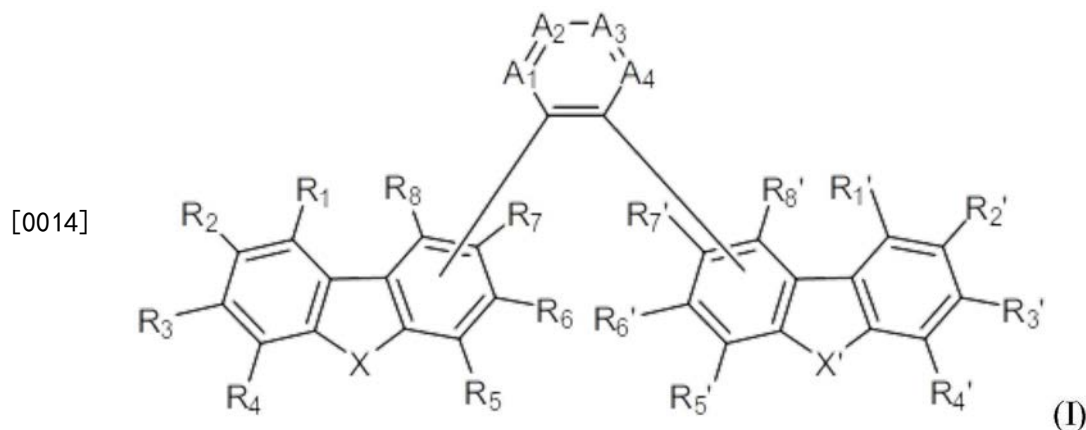
[0009] US-A 2015/0255731和KR-A 2012-0072784描述了具有相当复杂的三环核心结构的主体化合物。WO 2016/010402描述了双咪唑衍生物,其中咪唑的氮原子都与芳基连接。这些主体化合物相当稳定和有效。然而,这些化合物具有相当复杂的结构,需要复杂的合成。此外,它们的特性和能量转移能力仍然有待改进。

[0010] CN-A 105294663教导了用于OLED的含吡啶化合物。US-A 2015/0104636和US-A 2014/0231772都教导了电致发光器件和其所采用的化合物,其中这些化合物带有杂环,所述杂环各自被许多取代基取代,特别地,各自被(杂环)芳香取代基取代。

[0011] 从现有技术来看,仍然需要提供易于获得且化学和热稳定的主体化合物,从而实现长寿命。人们期望这些主体化合物具有高三重态能级,从而实现低三重态猝灭,并且能够有效地将能量转移到较短波长(深蓝色,天蓝色或绿色)范围内的发光体化合物。

[0012] 令人惊奇的是,本发明发现由(杂)芳基桥连的两个任选取代的咪唑,二苯并咪唑或二苯并噻吩残基的主体化合物H具有特别有益的性质。所述主体化合物H中作为杂原子的X为O或S, X'为NR^e, O或S(其中R^e不是氢)。这些化合物具有化学和热稳定性,可延长使用寿命。主体化合物H容易化学合成,其三重态能量T1(H)以及带隙(band gap)相当高,从而产生低三重态猝灭。主体化合物H在可见光范围内实现低驱动电压和高亮度。由于本发明的主体化合物的极性相对较低,因此发射的红移相对较低,从而可以更容易地实现蓝色发射。

[0013] 总体来说,本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B



[0015] 其中残基A₁, A₂, A₃和A₄中不超过两个残基各自独立地为N, X为O或S, X'为NR^e, O或S。

[0016] 更优选地,本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含含有至少一种式(I)主体化合物H的发光层B,其中:

[0017] A₁, A₂, A₃和A₄各自独立地选自CH, CR^a或N, 其中残基A₁, A₂, A₃和A₄中不多于两个残基是N;

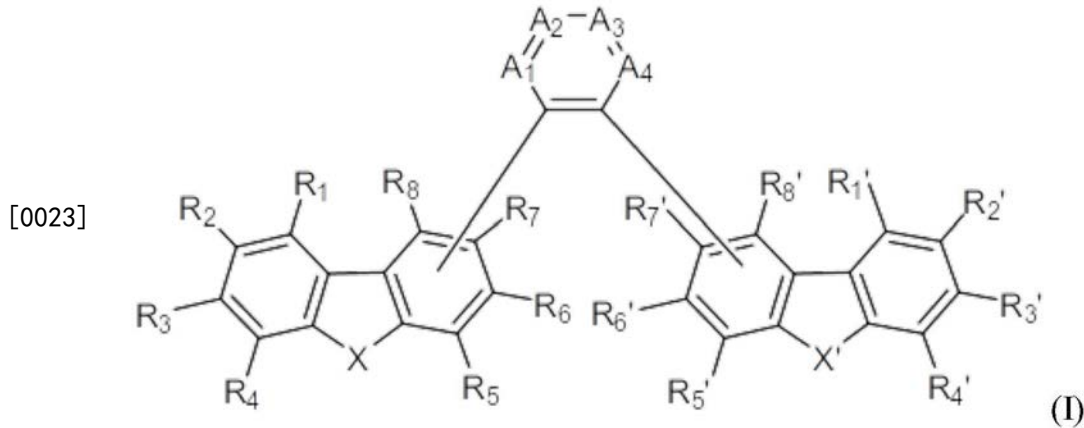
[0018] R₅, R₆, R₇和R₈中的一个和R'₅, R'₆, R'₇和R'₈中的一个各自是一个结合位点,用于结合任选取代的C₄-C₆- (杂)亚芳基残基(其含有A₁, A₂, A₃和A₄), 而其余的R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇和R'₈独立地选自氢, C₁-C₂₀-烷基, C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基, C₇-C₁₉-烷芳基和-SiR^bR^cR^d, 其中C₆-C₁₈-芳基, C₃-C₁₇-杂芳基或C₇-C₁₉-烷芳基可任选地被选自C₁-C₂₀-烷基, C₇-C₁₉-烷芳基和C₆-C₁₈-芳基的残基取代;

[0019] X是O或S;

[0020] X'是NR^e,O或S;且

[0021] R^a,R^b,R^c,R^d和R^e各自独立地选自未取代或被取代的C₆-C₁₈-芳基,C₁-C₂₀-烷基,C₁-C₂₀-杂烷基和C₃-C₁₇-杂芳基。

[0022] 本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B:



[0024] 其中:

[0025] A₁,A₂,A₃和A₄各自独立地选自自由CH,CR^a和N组成的组,其中残基

[0026] A₁,A₂,A₃和A₄中不多于两个是N;

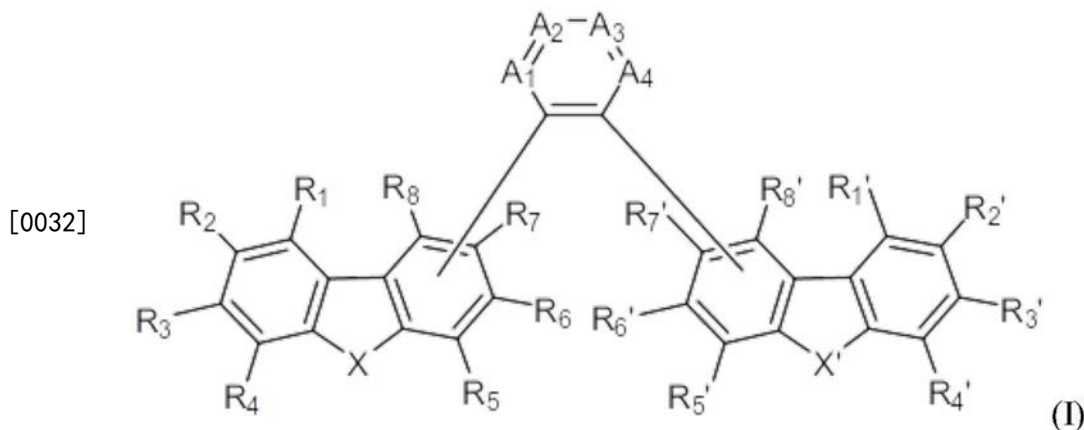
[0027] R₅,R₆,R₇和R₈中的一个和R'₅,R'₆,R'₇和R'₈中的一个各自是一个结合位点,用于结合任选取代的C₄-C₆-(杂)亚芳基残基(其含有A₁,A₂,A₃和A₄),而其余的R₁,R₂,R₃,R₄,R₅,R₆,R₇,R₈,R'₁,R'₂,R'₃,R'₄,R'₅,R'₆,R'₇和R'₈各自独立地选自氢,C₁-C₂₀-烷基,C₆-C₁₈-芳基,C₃-C₁₇-杂芳基,C₇-C₁₉-烷芳基和-SiR^bR^cR^d,其中C₆-C₁₈-芳基,C₃-C₁₇-杂芳基或C₇-C₁₉-烷芳基可任选地被选自C₁-C₂₀-烷基,C₇-C₁₉-烷芳基和C₆-C₁₈-芳基的残基取代;

[0028] X是O或S;

[0029] X'是NR^e,O或S;且

[0030] R^a,R^b,R^c,R^d和R^e各自独立地选自未取代或被取代的C₆-C₁₈-芳基,C₁-C₂₀-烷基,C₁-C₂₀-杂烷基和C₃-C₁₇-杂芳基。

[0031] 本发明的一个方面涉及一种有机电致发光器件,其包含含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B:



[0033] 其中:

[0034] A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自独立地选自CH和 CR^a ;

[0035] R_5, R_6, R_7 和 R_8 中的一个和 R'_5, R'_6, R'_7 和 R'_8 中的一个各自是一个结合位点,用于结合任选取代的C4-C6-(杂)亚芳基残基(其含有 A_1, A_2, A_3 和 A_4),而其余的 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自独立地选自氢,C₁-C₂₀-烷基,C₆-C₁₈-芳基,C₃-C₁₇-杂芳基,C₇-C₁₉-烷芳基和-SiR^bR^cR^d,其中C₆-C₁₈-芳基,C₃-C₁₇-杂芳基或C₇-C₁₉-烷芳基可任选地被选自C₁-C₂₀-烷基,C₇-C₁₉-烷芳基和C₆-C₁₈-芳基的残基取代,其中

[0036] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中的至少13个都是氢;

[0037] X是O或S;

[0038] X'是NR^e,O或S;且

[0039] R^a, R^b, R^c, R^d 和 R^e 各自独立地选自未取代或被取代的C₆-C₁₈-芳基,C₁-C₂₀-烷基,C₁-C₂₀-杂烷基和C₃-C₁₇-杂芳基。

[0040] 通常,式(I)的主体化合物H不含潜在的不稳定官能团,例如砜,氧化膦和F。

[0041] 如本文所用,术语机电致发光器件和光电发光器件可以在最广泛的意义上理解为包含至少一个含有一种或多种有机主体化合物和一种或多种有机发光体化合物的发光层B的任何器件。发光层B可以基本上仅由无机化合物和有机组分组成。优选地,发光层B主要或甚至完全由有机组分(包括至少一种本发明的主体化合物H和通常至少一种发光体化合物E)组成。

[0042] 如本文所用,术语“层”优选地是具有广泛平面几何形状(extensively planar geometry)的主体。发光层B的厚度优选不大于1mm,更优选不大于0.1mm,甚至更优选不大于10 μ m,甚至更优选不大于1 μ m,特别是不大于0.1 μ m。。

[0043] 除非另有说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法制备。再本发明上下文中,包括发光层B在内的各层可任选地通过液体工艺(也称为“膜处理”,“流体处理”,“溶液处理”或“溶剂处理”)来制备。这意味着将各层的组分以液态的形式施加到器件某一部分。优选地,包括发光层B在内的层可以通过旋涂工艺制备(spin-coating)。这是本领域技术人员熟知的方法,可制得薄的、基本上均匀的层。

[0044] 或者,发明所述的层,包括发光层B,可以通过基于液体工艺以外的其他方法制备,例如,铸造(例如,滴铸)和轧制方法,以及印刷方法(例如,喷墨印刷,凹版印刷,刮刀涂布印刷)。这些方法可任选地在惰性气氛(例如,氮气)中进行。

[0045] 或者,在本发明上下文中,包括发光层B在内的层,可以通过本领域已知的任何其他方法制备,包括但不限于本领域技术人员所公知的各种真空处理工艺,例如,热(共)蒸发,有机气相沉积(OVPD)和通过有机蒸气喷射印刷(OVJP)沉积。

[0046] 当通过液体工艺制备层时,含有层组分(即,就本发明的发光层B而言,至少一种主体化合物H,和通常至少一种发光体化合物E,以及任选的一种或多种其他主体化合物D)的溶液还可含有挥发性有机溶剂。这种挥发性有机溶剂可任选地选自四氢呋喃,二恶烷,氯苯,二乙二醇二乙醚,2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇, γ -丁内酯,N-甲基吡咯烷酮,乙氧基乙醇,二甲苯,甲苯,苯甲醚,苯乙醇,乙腈,四氢噻吩,苯甲腈,吡啶,三氢呋喃,三芳基胺,环己酮,丙酮,碳酸亚丙酯,乙酸乙酯,苯和PGMEA(丙二醇单乙醚乙酸酯)。也可以使用两种或更多种溶剂的组合。在以液态施加后,层随后可以通过本领域的任何方法干燥和/或硬化,例如,在

环境条件下,在升高的温度(例如,约50°C或约60°C)下,或在减小的压力下进行。

[0047] 就本发明而言,术语“芳基”和“芳族”可以在最广泛的意义上理解为任何单环,双环或多环芳族基团。如果没有另外说明,芳基也可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基在本申请中进一步举例说明。相应地,术语“亚芳基”是指二价残基,具有两个结合位点与其他分子结构连接,因此用作为连接结构。在本申请中,术语“杂芳基”和“杂芳族”可以在最广泛的意义上理解为包含至少一个杂原子的任何单环,双环或多环杂芳族基团,特别是每个芳环具有1-3个杂原子的那些。例如,杂芳族化合物可以是吡咯,呋喃,噻吩,咪唑,恶唑,噻唑,三唑,吡唑,吡啶,吡嗪和嘧啶等。如果没有另外说明,杂芳基也可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基在本申请中进一步举例说明。相应地,术语“亚杂芳基”是指二价残基,具有两个结合位点与其他分子结构连接,因此用作为连接结构。

[0048] 在本申请中,术语“烷基”可以在最广泛的意义上理解为直链或支链烷基残基。优选的烷基残基是含有1至15个碳原子的那些。示例性地,烷基残基可以是甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,叔丁基等。如果没有另外说明,烷基也可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基在本申请中进一步举例说明。相应地,术语“亚烷基”是指二价残基,具有两个结合位点与其他分子结构连接,因此用作为连接结构。

[0049] 如果没有另外说明,在本文中,特别是在芳基,亚芳基,杂芳基,烷基等的上下文中,术语“取代”可以在最广泛的意义上理解其涵义。优选地,这种取代是指被选自C₁-C₂₀-烷基,C₇-C₁₉-烷芳基和C₆-C₁₈-芳基的残基取代。因此,优选地,在这种取代中不存在带电荷的基团,更优选不存在官能团。

[0050] 应注意,凡是氢出现的地方均可被氘代替。

[0051] 有机电致发光器件可以在最广泛的意义上理解为基于有机材料的任何器件,其适于发射可见或近紫外(UV)范围内的光,即波长在380-800nm的范围。更优选地,有机电致发光器件可以发射可见光范围内的光,即400至800nm的波长。

[0052] 在优选的实施方案中,有机电致发光器件选自有机发光二极管(OLED),发光电化学电池(LEC)和发光晶体管。

[0053] 特别优选地,有机电致发光器件是有机发光二极管(OLED)。任选地,OLED可以是磷光有机发光二极管(PHOLED)。任选地,OLED可以包括超荧光。任选地,有机电致发光器件整体上可以是不透明的,半透明的或(基本上)透明的。

[0054] 含残基A₁,A₂,A₃和A₄和任选取代的C₄-C₆- (杂)亚芳基残基可以选自苯基,吡啶,嘧啶和吡嗪,其至少有邻位取代。邻位取代残基为任选取代的咔唑,二苯并呋喃或二苯并噻吩残基,其分别带有杂原子X和X',并且可任选被进一步取代。优

[0055] 选地,所述C₄-C₆- (杂)亚芳基残基不被进一步取代。优选地,在式(I)的主体化合物H中,残基A₁,A₂,A₃和A₄中不多于一个是N。优选地,残基A₁,A₂,A₃和A₄中不超过两个是CR^a。更优选地,残基A₁,A₂,A₃和A₄中不多于一个是N,且残基A₁,A₂,A₃和A₄中不多于两个是CR^a。

[0056] 邻位取代可能导致空间位阻,这可能改善去耦,导致相对高的三重态能级T₁(H)和相对高的带隙。

[0057] 根据本发明,优选地,A₁,A₂,A₃和A₄各自为CH或CR^a。优选地,A₁,A₂,A₃和A₄中的至少两个为CH。更优选地,A₁,A₂,A₃和A₄中的至少三个为CH。

[0058] 相应地,优选实施例的示例是:

- [0059] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0060] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0061] $A_1=CH, A_2=CR^a, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0062] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CR^a, A_4=CH$;
- [0063] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CR^a$;
- [0064] $A_1=N, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0065] $A_1=CH, A_2=N, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0066] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=N, A_4=CH$;
- [0067] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CH, A_4=N$;
- [0068] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0069] $A_1=CR^a, A_2=N, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0070] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=N, A_4=CH$;
- [0071] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=CH, A_4=N$;
- [0072] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=N, A_4=N$;
- [0073] $A_1=N, A_2=CR^a, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0074] $A_1=CH, A_2=CR^a, A_3=N, A_4=CH$;
- [0075] $A_1=CH, A_2=CR^a, A_3=CH, A_4=N$;
- [0076] $A_1=N, A_2=CH, A_3=CR^a, A_4=CH$;
- [0077] $A_1=CH, A_2=N, A_3=CR^a, A_4=CH$;
- [0078] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CR^a, A_4=N$;
- [0079] $A_1=N, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CR^a$;
- [0080] $A_1=CH, A_2=N, A_3=CH, A_4=CR^a$;
- [0081] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=N, A_4=CR^a$;
- [0082] $A_1=CR^a, A_2=CR^a, A_3=CH, A_4=CH$;
- [0083] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=CR^a, A_4=CH$;
- [0084] $A_1=CR^a, A_2=CH, A_3=CH, A_4=CR^a$;
- [0085] $A_1=CH, A_2=CR^a, A_3=CR^a, A_4=CH$;
- [0086] $A_1=CH, A_2=CR^a, A_3=CH, A_4=CR^a$; 和
- [0087] $A_1=CH, A_2=CH, A_3=CR^a, A_4=CR^a$ 。
- [0088] 在特别优选的实施方案中, A_1, A_2, A_3 和 A_4 均为CH。
- [0089] 优选地, 全部或大部分残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2,$
- [0090] $R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 是氢, 其它非氢残基选自 C_1-C_{20} -烷基, C_6-C_{18} -芳基, C_3-C_{17} -杂芳基和 $-SiR^bR^cR^d$ 。
- [0091] 优选地, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中至少12个是氢。残基 $R_5, R_6, R_7, R_8, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中的两个作为结合位点分别与任选取代的含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接。这样, 不超过两个残基可以任选地是非氢残基 (即取代基)。根据本发明, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中的至少13个优选为氢。因此, 不超过一个残基可任选地是除氢以外的残基, 即取代基。
- [0092] 任选地, 上述除氢以外的取代基或 A_1, A_2, A_3 和 $A_4, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2,$

R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和/或R'8和/或X和/或X'中的任何一个可用于调节主体化合物H的化学和/或物理性质,例如,主体化合物H或包含这种化合物的组合物的玻璃化转变温度。

[0093] 或者, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7和R8中的至少六个,以及R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8中的至少六个可以为氢。相应地,因为残基R5, R6, R7和R8的一个,以及残基R'5, R'6, R'7和R'8的一个各自作为结合位点,与任选取代的包含残基A1, A2, A3和A4的C4-C6- (杂) 亚芳基残基连接,这样,残基R5, R6, R7和R8中不超过一个,同样残基R'5, R'6, R'7和R'8中不超过一个,可任选地是除氢以外的残基,即取代基。

[0094] 示例性地,以下是一些优选实施方案,其中在式(I)的主体化合物H中,残基定义如下:

[0095] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢;

[0096] R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R1是氢以外的取代基;

[0097] R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R2是氢以外的取代基;

[0098] R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R3是氢以外的取代基;

[0099] R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R4是氢以外的取代基;

[0100] R1, R2, R3, R4, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R5是氢以外的取代基;

[0101] R1, R2, R3, R4, R5, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢和R6是氢以外的取代基;

[0102] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R7是氢以外的取代基;

[0103] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R8是氢以外的取代基;

[0104] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R'1是氢以外的取代基;

[0105] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'3, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R'2是氢以外的取代基;

[0106] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'4, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R'3是氢以外的取代基;

[0107] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'5, R'6, R'7和R'8各自为氢, R'4是氢以外的取代基;

[0108] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'6, R'7和R'8各自为氢, R'5是氢以外的取代基;

[0109] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'7和R'8各自为氢, R'6是氢以外的取代基;

[0110] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6和R'8各自为氢, R'7是氢以外的

取代基；

[0111] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ 和 R'_7 各自为氢, R'_8 是氢以外的取代基；

[0112] $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自为

[0113] 氢, R_1 和 R'_1 各自是氢以外的取代基；

[0114] $R_1, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自为

[0115] 氢, R_2 和 R'_2 各自是氢以外的取代基；

[0116] $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自为

[0117] 氢, R_3 和 R'_3 各自是氢以外的取代基；

[0118] $R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自为氢, R_4 和 R'_4 各自是氢以外的取代基；

[0119] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 各自为氢, R_5 和 R'_5 各自是氢以外的取代基；

[0120] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_7$ 和 R'_8 各自为氢, R_6 和 R'_6 各自是氢以外的取代基；

[0121] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ 和 R'_8 各自为氢, R_7 和 R'_7 各自是氢以外的取代基；要么 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ 和 R'_7 各自为氢, R_8 和 R'_8 各自是氢以外的取代基。

[0122] 在一个特别优选的实施方案中, 所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除了作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的那些, 均为氢。

[0123] A_1, A_2, A_3 和 A_4 可以各自为CH或 CR^a , 并且残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中不超过两个是除氢以外的残基, 其余的残基 (除了那些作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的外) 全部为氢。

[0124] 优选地, A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自为CH或 CR^a , 并且所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除了作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的那些, 均为氢。

[0125] 优选地, A_1, A_2, A_3 和 A_4 中的至少两个, 更优选至少三个, 各自为CH, 且残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中不超过一个是氢以外的取代基, 其余的残基 (除了那些作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的外) 全部为氢。

[0126] 优选地, A_1, A_2, A_3 和 A_4 中的至少两个, 更优选至少三个, 各自为CH, 且所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除了作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的那些, 均为氢。

[0127] 在一个特别优选的实施方案中, A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自为CH, 且所有残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 , 除了作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂) 亚芳基残基连接的那些, 均为氢。

[0128] 如上所述, 在式 (I) 的主体化合物H中, X可以是O或S, X'可以是 NR^e, O 或S。

[0129] 因此, 式 (I) 的主体化合物H的X和X'可有如下定义:

[0130] $X=O$ 且 $X'=NR^e$;

[0131] $X=O$ 且 $X'=O$;

[0132] $X=O$ 且 $X'=S$;

[0133] $X=S$ 且 $X'=NR^e$;

[0134] $X=S$ 且 $X'=O$;或者

[0135] $X=S, X'=S$.

[0136] 优选地, X' 是 NR^e 。特别优选地,在式(I)的主体化合物H中, X 是 O 且 X' 是 NR^e 。

[0137] 这里, R^e 可以选自未取代或取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} -杂烷基和 C_3-C_{17} -杂芳基。

[0138] 优选地, R^e 选自未取代或取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{20} 烷基,更优选地选自未取代或取代的苯基,吡啶基,甲基,乙基,联苯基和三联苯基。

[0139] 因此,在优选的实施方案中, X' 是 NR^e , R^e 选自未取代或取代的苯基,吡啶基,甲基,乙基,联苯基和三联苯基。

[0140] 甚至更优选地, X' 是 NR^e , R^e 选自未取代的苯基,吡啶基,甲基,乙基,联苯基和三联苯基。特别优选地, X' 是 NR^e , R^e 是苯基。

[0141] A_1, A_2, A_3 和 A_4 可以各自为 CH 或 CR^a ,残基 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 中不超过两个是除氢以外的残基,其余的残基(除了那些作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂)亚芳基残基连接的外)全部为氢,且 X' 是 NR^e 。

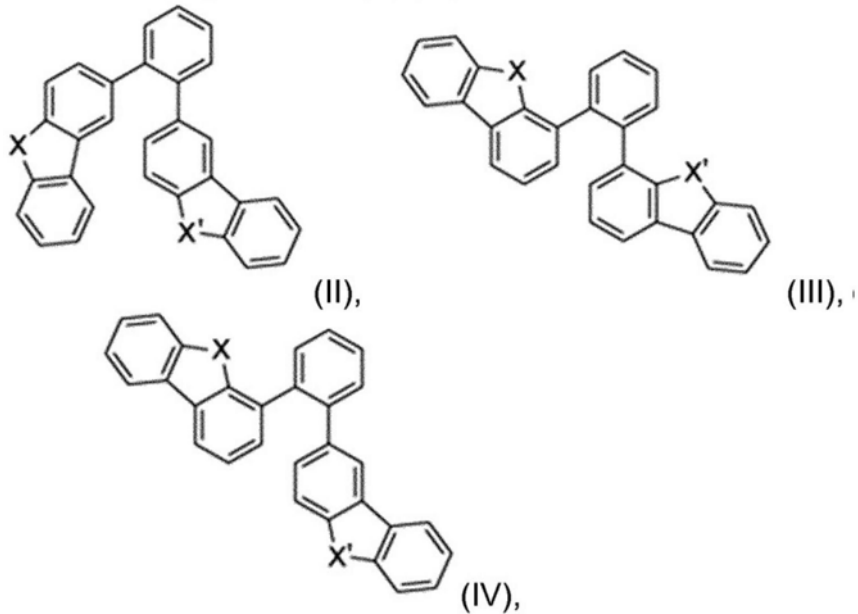
[0142] 在特别优选的实施方案中, A_1, A_2, A_3 和 A_4 各自为 CH ,所有残基 $R_1, R_2, R_3,$

[0143] $R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6, R'_7$ 和 R'_8 ,除了作为结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂)亚芳基残基连接的那些,均为氢,且 X' 是 NR^e 。

[0144] 如上所述, R_5, R_6, R_7 和 R_8 中的一个和 R'_5, R'_6, R'_7 和 R'_8 中的一个各自作为结合位点与任选取代的、包括残留物 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的 C_4-C_6 - (杂)亚芳基残基的连接。这里,结合位点可以是 R_5, R_6, R_7 和 R_8 中的任何一个以及 R'_5, R'_6, R'_7 和 R'_8 中的任何一个。

[0145] 优选地,式(I)的主体化合物H的结合位点定义如下,即结合位点是: R_5 和 $R'_5; R_6$ 和 $R'_6; R_7$ 和 $R'_7; R_8$ 和 R'_8 。或者,式(I)的主体化合物H的结合位点可以如下: R_5 和 $R'_6; R_5$ 和 $R'_7; R_5$ 和 $R'_8; R_6$ 和 $R'_5; R_6$ 和 $R'_7; R_6$ 和 $R'_8; R_7$ 和 $R'_5; R_7$ 和 $R'_6; R_7$ 和 $R'_8; R_8$ 和 $R'_5; R_8$ 和 $R'_6; R_8$ 和 R'_7 。优选地, R_7 代表结合位点和/或 R'_7 代表结合位点。特别地, R_7 和 R'_7 代表结合位点与包含残基 A_1, A_2, A_3 和 A_4 的任选取代的 C_4-C_6 - (杂)亚芳基残基连接。

[0146] 在优选的实施方案中,主体化合物H具有根据下式(II)-(IV)之一的结构:

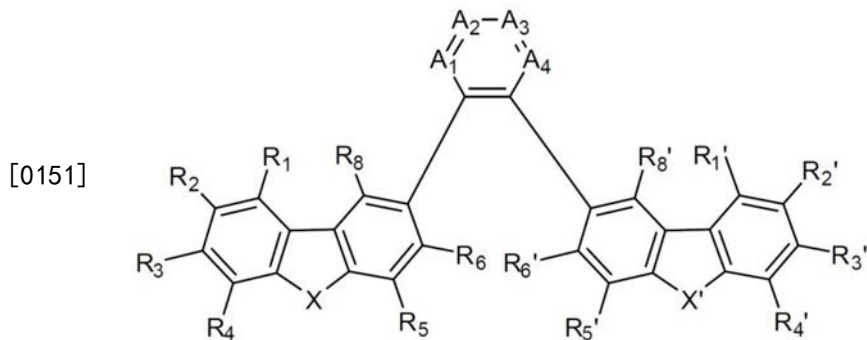


[0147]

[0148] 其中X和X'是根据本发明所给的定义。

[0149] 如上所述,特别优选地,在本发明中,X'是NR^e,特别是其中R^e是未取代的或取代的C₆-C₁₈-芳基和C₁-C₁₀-烷基,例如苯基。

[0150] 在优选的实施方案中,主体化合物H具有下式(V)的结构:



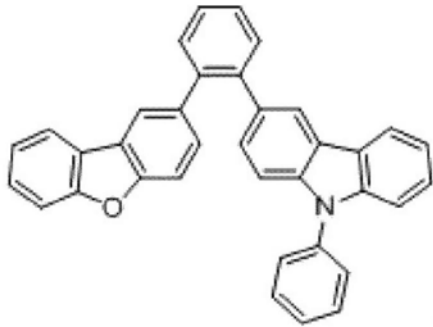
[0151]

[0152] 其中残基

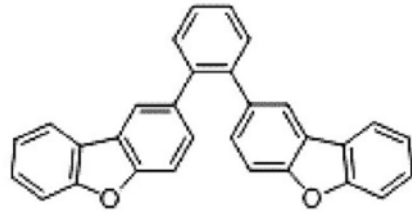
[0153] A₁, A₂, A₃, A₄, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇, R'₈, X和X'如上定义。

[0154] 在特别优选的实施方案中,主体化合物H具有根据下式(VI)-(X)之一的结构:

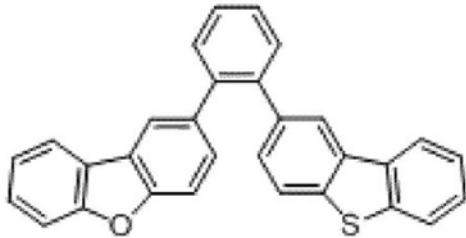
[0155]



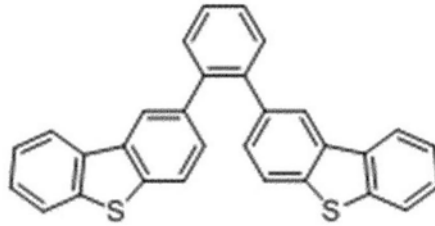
(VI),



(VII);

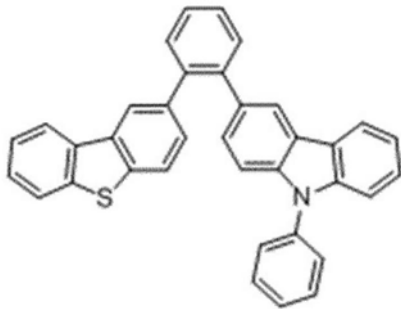


(VIII),



(IX)

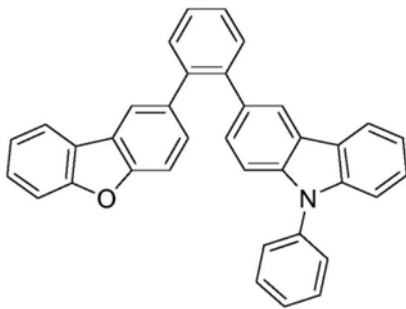
[0156]



(X)

[0157] 根据最优的实施方式,主体化合物H具有根据式(VI)的结构:

[0158]



(VI)

[0159] 根据本发明,发光层B包含主体化合物H。该层通常还包含至少一种发光体化合物E。任选地,发光层B可以包含除式(I)化合物之外的其他主体化合物和/或一种或多种溶剂。

[0160] 各组分的含量可以变化。优选地,发光层B包含5-99重量%,优选30-94.9重量%,特别是40-89重量%的至少一种本发明的主体化合物H。

[0161] 优选地,发光层B还包含1-50重量%,优选5-40重量%,特别是10-30重量%的至少一种发光体化合物E。

[0162] 任选地,发光层B可包含多至94重量%,优选0.1-65重量%,特别是1-50重量%的一种或多种其他主体化合物D(D¹, D², D³, ...),也就是说,至少一种另外的主体化合物D

(D¹),不是式(I)的化合物。

[0163] 任选地,发光层B可包含多至94重量%,优选不大于65重量%,更优选不大于50重量%,更优选不大于20重量%的溶剂,最特别的是没有溶剂。

[0164] 在优选的实施方案中,发光层B包含(或基本上由其组成):

[0165] (i) 5-99%重量,优选30-94.9%重量,特别是40-89%重量的至少一种本发明的主体化合物H;

[0166] (ii) 1-50重量%,优选5-40重量%,特别是10-30重量%的至少一种发光体化合物E;并且可选地

[0167] (iii) 0-94%重量,优选0.1-65%重量,特别是1-50%重量的至少一种不是根据式(I)的其他主体化合物D;并且可选地

[0168] (iv) 0-94%重量,优选0-65%重量,特别是0-50%重量的溶剂。

[0169] 因此,优选地,发光层B包含(或基本上由其组成):

[0170] (i) 5-99%重量的至少一种本发明的主体化合物H;

[0171] (ii) 1-50%重量的至少一种发光体化合物E;并且可选地

[0172] (iii) 0-94%重量的至少一种不是根据式(I)的其他主体化合物D;并且可选地

[0173] (iv) 0-94%重量的溶剂。

[0174] 更优选地,发光层B包含(或基本上由其组成):

[0175] (i) 30-94.9%重量的至少一种本发明的主体化合物H;

[0176] (ii) 5-40%重量的至少一种发光体化合物E;

[0177] (iii) 0.1-65%重量的至少一种不是根据式(I)的其他主体化合物D;并且可选地

[0178] (iv) 0-65重量%的溶剂。

[0179] 甚至更优选地,发光层B包含(或基本上由其组成):

[0180] (i) 40-89%重量的至少一种本发明的主体化合物H;

[0181] (ii) 10-30%重量的至少一种发光体化合物E;

[0182] (iii) 1-50%重量的至少一种不是根据式(I)的其他主体化合物D;并且可选地

[0183] (iv) 0-50重量%的溶剂。

[0184] 此外,为了改善流动性,可任选地添加一种或多种添加剂S。示例性地,这种添加剂可选自聚乙烯氧化物(聚乙二醇),聚乙二胺,聚丙烯酸酯(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),聚丙烯酸及其盐(超吸收剂)),取代或未取代的聚苯乙烯(例如,聚羟基苯乙烯),聚乙烯醇,聚酯或聚氨酯,聚乙烯基吡啶,聚三芳基胺,聚噻吩和聚(亚乙烯基亚苯基)。也可以使用两种或更多种添加剂的组合。

[0185] 为了进一步改变发光层B的发射光谱和/或吸收光谱,发光层B还可包含一种或多种染料。这种染料可以是本领域已知的任何染料。染料可以任选地是荧光和/或磷光染料,其能够改变发光层B的发射光谱和/或吸收光谱。任选地,它还可以引起双光子效应(即,吸收最大吸收能量的一半的两个光子)。任选地,发光层B还可包含荧光聚合物(例如,超级黄(SY)),光致发光纳米颗粒(例如,硅),量子点,硒化镉和/或激基复合体,其任选地用一种或多种主体组分稀释。

[0186] 特别是当其用于发光电化学电池(LEC)时,发光层可包含离子流体或两种或更多种离子液体的组合。示例性地,这样的离子流体可以是这样的选自由以下组成:甲基咪唑六

氟磷酸盐(例如,1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,如1-甲基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-苄基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),二甲基咪唑六氟磷酸盐(例如,1-烷基-2,3-二甲基咪唑六氟磷酸盐,如1-丁基-2,3-二甲基咪唑六氟磷酸盐),3-甲基咪唑六氟磷酸盐(例如,1-甲基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,如1-甲基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-戊基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),1-丁基-1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑鎓六氟磷酸盐,1-甲基-3-(3,3,4,4,5,5,6,7,7,7,8,8,8-十三氟辛基)咪唑鎓六氟磷酸盐,1-甲基-3-辛基咪唑鎓六氟磷酸盐,甲基咪唑鎓四氟硼酸盐(例如,1,3-二甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐),1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,1-己基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,1-甲基-3-辛基咪唑鎓四氟硼酸盐,三氟甲磺酸甲基(例如,1-甲基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,1-丙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐,1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟甲烷磺酸盐),1,2,3-三甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐,1-乙基-3-甲基咪唑双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺,1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺,1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐,四丁基铵双三氟甲烷磺酰亚胺,甲基磺酸四丁基铵,四丁基铵九氟丁烷磺酸盐,四丁基铵十七氟辛烷磺酸盐,四氟硼酸四己基铵,三氟甲磺酸四丁基铵,四丁基铵苯甲酸盐,四丁基卤化铵(例如,四丁基氯化铵,四丁基溴化铵),1-苄基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐,三己基-十四烷基磷六氟磷酸盐,四丁基-磷甲磺酸盐,四丁基-四氟硼酸磷,四丁基-溴化磷,1-丁基-3-甲基吡啶-双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺,1-丁基-4-甲基吡啶六氟磷酸盐,四氟硼酸1-丁基-4-甲基吡啶鎓,四苯基硼酸钠,四苯基硼酸四丁基铵,四(1-咪唑基)硼酸钠和四苯基硼酸铯。

[0187] 或者或另外地,发光层B可包含一种或多种选自下组的化合物:芳族化合物(例如,苯,联苯,三苯,菲,萘,蒽,菲烯,菲,芴,芘,屈,茈,萘),杂芳族化合物(例如,二苯并噻吩,二苯并呋喃,二苯并噻吩,呋喃,噻吩,苯并呋喃,苯并噻吩,苯并噻吩,呋喃,吡啶,吡啶基呋喃,吡咯二吡啶,吡啶,咪唑,三唑,恶唑,噻唑,恶二唑,氧杂三唑,二恶唑,噻二唑,吡啶,哒嗪,嘧啶,吡嗪,三嗪,恶嗪,恶噻嗪,恶二嗪,吡啶,茛恶嗪,苯并恶唑,苯并异恶唑,苯并噻唑,喹啉,异喹啉,噌啉,喹啉,喹啉,二氮杂萘,酞嗪,蝶啶,x吨,吡啶,吩嗪,吩噻嗪,吩恶嗪,苯并呋喃吡啶,呋喃二吡啶,苯并噻吩并吡啶,噻二二吡啶,苯并噻基苯并吡啶,噻基苯并二吡啶),及其两种或多种的组合。

[0188] 主体化合物H和/或发光体化合物E也可任选地用于传输或注入电荷,从而有助于在发光层B内传输电荷。

[0189] 优选地,伴随其发光功能,发光层B还具有选自以下组的附加功能:用作电子传输层,空穴阻挡层,空穴传输层,电子阻挡层和激子阻挡层。

[0190] 如本文所用,溶剂可以由一种,两种或更多种溶解剂组成,通常是液体。这些原则上可以是有机或无机液体,优选有机液体。

[0191] 示例性地,本文公开的主体化合物H可以与多种发光体化合物E,传输层,阻挡层,注入层,电极和可能存在的其他层一并使用。本文描述的材料仅是可以与本文公开的化合物和组分联合使用的材料的非限制性实例,本领域技术人员能够容易地参考文献以鉴定可

以与其组合使用的其他材料。

[0192] 就目前而言,主体化合物H和发光体化合物E之间的比例可以是任何H:E比例,例如,在99:1至1:99的范围内,优选在70:30至30:70的范围内。

[0193] 原则上,发光体化合物E可以是本领域已知的任何发光体化合物。术语“发光体化合物”可以在最广泛的意义上理解为任何光学活性化合物,即在一定条件下引入到本发明有机电致发光器件中的发光层B时能够发光的化合物。因此,发光体化合物E可以用来产生光。当施加合适强度的电流时,发射体化合物E被激发以形成激子(即,诸如S1(E)或T1(E)的激发态以及可选地更高的能级,例如S2(E)等),然后,激子可以还原到相应的非激发态S0(E)的能级并同时伴随发光。激子的能量也可任选地转移到其他激发态,甚至是其他发光体化合物和/或染料的激发态。

[0194] 优选地,能量可以从主体化合物H转移到发射体化合物E,特别是从主体化合物H的第一激发三重态T1(H)转移到发光体化合物E的第一激发三重态T1(E),和/或从主体化合物H的第一激发单重态S1(H)转移到发光体化合物E的第一激发单重态S1(E)。

[0195] 在一个优选的实施方案中,发光体化合物E是不含金属的热活化延迟荧光(TADF)发光体,其第一激发三重态T1(E)在能量上低于主体化合物H的第一激发三重态T1(H)的,且其第一激发单重态S1(E)在能量上低于主体化合物H的第一激发单重态S1(H)。

[0196] 优选地,主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO(H)的能级高于至少一种其他主体化合物D(在本文中称为D1,其可任选地也是唯一的其他主体组分)的相应能级。

[0197] 优选地,主体化合物H具有最高占据分子轨道HOMO(H),其能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 在-5至-6eV的范围内。

[0198] 优选地,所述至少一种其他主体化合物D(D1)具有最高的占据分子轨道

[0199] HOMO(D),其具有能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{D})$,其中 $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 。

[0200] 在一个优选的实施方案中,主体化合物H具有最高占据分子轨道HOMO(H),其能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 在-5至-6eV的范围内,并且至少一种另外的主体化合物

[0201] D(D1),其最高占据分子轨道HOMO(D)的具有能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{D})$,其中 $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 。

[0202] 因此,对于主体化合物D1,优选 $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D1})$ 。

[0203] 在进一步优选的实施方案中,主体化合物H具有最低未占据分子轨道LUMO(H),其具有能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{H})$,并且至少一种另外的主体化合物D(D1)具有最低未占据分子轨道LUMO(D),其具有能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{D})$,其中 $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$ 。

[0204] 因此,对于主体化合物D1,优选 $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D1})$ 。

[0205] 更优选:

[0206] $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 且

[0207] $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$ 。

[0208] 在一个优选的实施方案中, $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 发射体化合物E的最高占据分子轨道HOMO(E)的能级($E^{\text{HOMO}}(\text{E})$)与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO(H)的能级($E^{\text{HOMO}}(\text{H})$)之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选地在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选地在-0.2eV和0.2eV之间或者甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0209] 在一个优选的实施方案中, $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$,并且发光体化合物E的最低未占分子轨道LUMO(E)的能级($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$)与至少一种其他主体化合物D的最低未占分子轨道LUMO(D)

的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{D})$) 之间差介于-0.5eV和0.5eV之间,更优选地,在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选地在-0.2eV和0.2eV之间,或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0210] 优选地,发射体化合物E的最高占据分子轨道HOMO (E) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{E})$) 与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO (H) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{H})$) 之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0211] 附加地或替代地,发射体化合物E的最低未占分子轨道LUMO (E) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$) 与至少一种其他主体化合物D的最低未占分子轨道LUMO (D) 的 ($E^{\text{LUMO}}(\text{D})$) 之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0212] 因此,对于主体化合物 D^1 ,发光体化合物E的最低未占分子轨道LUMO (E) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$) 与主体化合物 D^1 的最低未占分子轨道LUMO (D^1) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{D}^1)$) 之间的差异优选在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0213] 在一个非常优选的实施例中:

[0214] 主体化合物H具有最高的占据分子轨道HOMO (H),其具有能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 和最低未占分子轨道LUMO (H),其具有能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{H})$,并且

[0215] 所述至少一种其他主体化合物D具有最高占据分子轨道HOMO (D),其具有能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 和最低未占分子轨道LUMO (D),其具有能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{D})$,

[0216] 所述发射体化合物E具有最高占据分子轨道HOMO (E),其具有能量 $E^{\text{HOMO}}(\text{E})$ 和最低未占分子轨道LUMO (E),其具有能量 $E^{\text{LUMO}}(\text{E})$,其中 $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$,并且发射体化合物E的最高占据分子轨道HOMO (E) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{E})$) 与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO (H) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{H})$) 之间的差异介于-0.5eV和0.5eV之间,更优选介于-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选介于-0.2eV和0.2eV之间或甚至介于-0.1eV和0.1eV之间;和

[0217] $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$,并且发射体化合物E的最低未占分子轨道LUMO (E) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$) 与至少另一种主体化合物D的未被占用的最低分子轨道LUMO (D) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{D})$) 之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0218] 因此,对于主体化合物 D^1 :

[0219] $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D}^1)$,并且发射体化合物E的最高占据分子轨道HOMO (E) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{E})$) 与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO (H) 的能级 ($E^{\text{HOMO}}(\text{H})$) 之间的差异介于-0.5eV和0.5eV之间,更优选介于-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选介于-0.2eV和0.2eV之间或甚至介于-0.1eV和0.1eV之间;和

[0220] $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D}^1)$,并且发光体化合物E的最低未占分子轨道LUMO (E) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$) 与至少另外一种主体化合物 D^1 未被占用的最低分子轨道LUMO (D^1) 的能级 ($E^{\text{LUMO}}(\text{D}^1)$) 之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间。

[0221] 这里,优选地, $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 在-5至-6eV的的范围内。

[0222] 轨道和激发态能量可以通过实验方法确定或者使用量子化学方法计算,特别是密

度泛函理论计算。最高占据分子轨道 E^{HOMO} 的能量可以通过本领域技术人员已知的方法从循环伏安法测量确定,精确度为0.1eV。最低未占分子轨道 E^{LUMO} 的能量可以计算为 $E^{\text{HOMO}}+E_{\text{gap}}$,其中 E_{gap} 可以如下确定:对于主体化合物,PMMA中具有10%主体的膜的发射起始可以用作 E_{gap} (除另有说明外)。对于发射体化合物, E_{gap} 被确定为在PMMA中具有10%发射体的膜的激发和发射光谱交叉时的能量。

[0223] 第一激发三重态 T_1 的能量可以根据低温下(通常77K)的发射起始确定。对于主体化合物,其中第一激发单重态和最低三重态通常在能量上差距 $>0.4\text{eV}$,磷光通常在2-Me-THF中的稳态光谱中可见。因此可以将三重态能量确定为磷光光谱的起始。对于TADF发光体化合物,第一激发三重态 T_1 的能量可以根据延迟发射光谱(在77K温度下)的起始确定(如果没有另外说明,用含有10重量%发射物的聚甲基丙烯酸甲酯,即PMMA,膜测量)。对于主体和发光体化合物,第一激发单重态 S_1 的能量可以从发射光谱的起始确定(如果没有另外说明,用含有10重量%发射物的聚甲基丙烯酸甲酯,即PMMA,膜测量)。

[0224] 特别优选地,发光层B包括(或基本上由其组成):

[0225] (i) 40-89%重量的至少一种本发明的主体化合物H;

[0226] (ii) 10-30%重量的至少一种发光体化合物E;

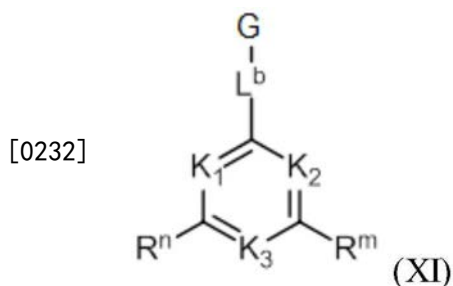
[0227] (iii) 1-50%重量的至少一种不是根据式(I)的其他主体化合物D;并且可选地(iv) 0-50重量%的溶剂,其中

[0228] $E^{\text{HOMO}}(\text{H}) > E^{\text{HOMO}}(\text{D})$ 且发光体化合物E的最高占据分子轨道HOMO(E)的能级($E^{\text{HOMO}}(\text{E})$)与主体化合物H的最高占据分子轨道HOMO(H)的能级($E^{\text{HOMO}}(\text{H})$)之间的差异介于-0.5eV和0.5eV之间,更优选介于-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选介于-0.2eV和0.2eV之间或甚至介于-0.1eV和0.1eV之间;和

[0229] $E^{\text{LUMO}}(\text{H}) > E^{\text{LUMO}}(\text{D})$ 且发射体化合物E的最低未占分子轨道LUMO(E) ($E^{\text{LUMO}}(\text{E})$)与至少另一种主体化合物D的未被占用的最低分子轨道LUMO(D)的能级($E^{\text{LUMO}}(\text{D})$)之间的差异在-0.5eV和0.5eV之间,更优选在-0.3eV和0.3eV之间,甚至更优选在-0.2eV和0.2eV之间或甚至在-0.1eV和0.1eV之间,其中

[0230] $E^{\text{HOMO}}(\text{H})$ 的优选范围为-5至-6eV。

[0231] 在进一步优选的实施方案中,所述至少一种其他主体化合物D(D^1)具有或含有式(XI)的结构:

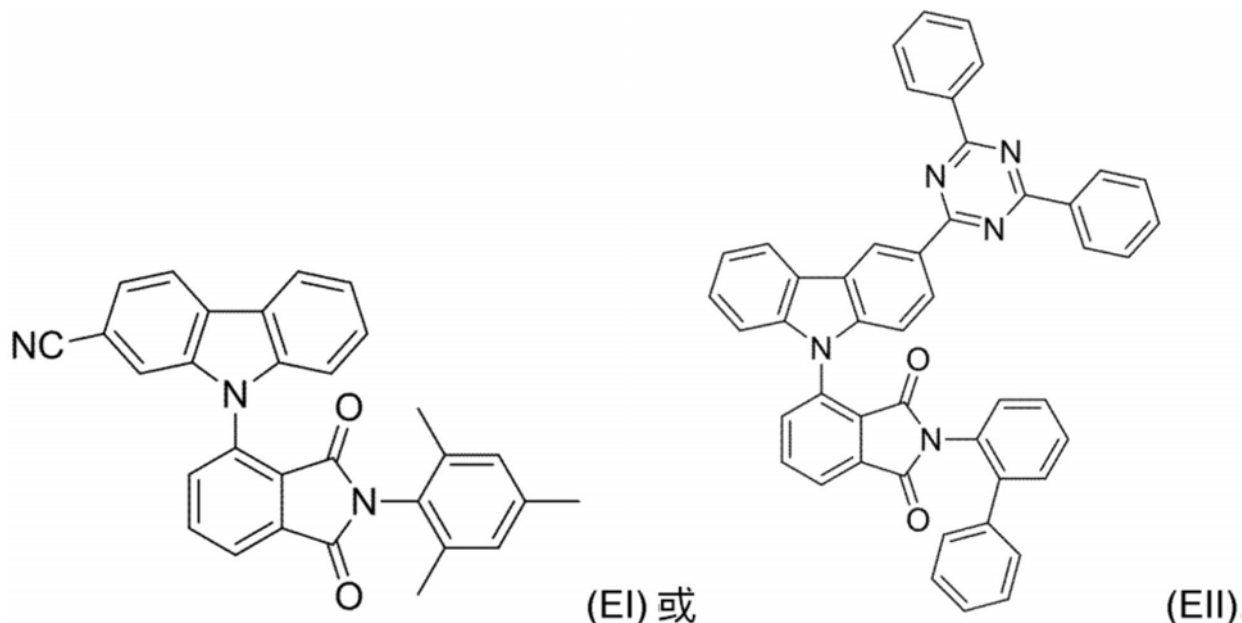


[0233] 其中:

[0234] K_1, K_2 和 K_3 各自独立地选自 CH, CR^k 和 N ;其中残基 K_1, K_2 和 K_3 中的至少一个是 N ;

[0235] 其中 R^k 选自未取代或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $-\text{SiR}^f\text{R}^g\text{R}^h$,其中 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, $\text{C}_3\text{-C}_{17}$ -杂芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基均可任选地被选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_7\text{-C}_{19}$ -烷芳基和 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基的残基取代;

[0247]

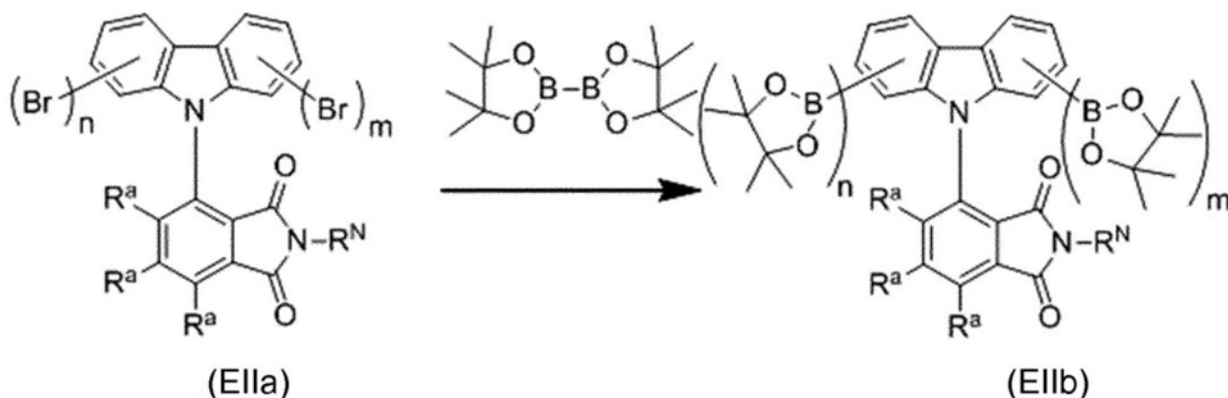


[0248] 式 (EI) 和 (EII) 的发光体化合物E可通过本领域已知的任何方法获得。本领域技术人员会知道有几种合成途径可以制备这些化合物。

[0249] 式 (EI) 的发光体化合物可以示例性地按下述过程合成: 3-(2-溴咪唑基)-N-均三甲苯基邻苯二甲酰亚胺 (1当量) 和CuCN (1.5当量) 在无水二甲基甲酰胺 (DMF, 2mL/mmol 溴化物) 中加热 (2), 在氮气氛150℃下加热24小时。冷却至室温 (RT) 后, 可以通过过滤分离形成的棕色沉淀, 并可以用DMF洗涤。向过滤后的沉淀物中加入双倍量的水, 粗产物可以沉淀为黄色/绿色固体。可通过过滤分离沉淀物, 用水洗涤并溶于乙酸乙酯中。可以用MgSO₄ 干燥所得溶液, 并且可以通过降低压力除去残留的溶剂。所得产物可以示例性地通过MPLC (洗脱液: CH₂Cl₂/环己烷50:50-100:0) 纯化。在聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 中, 10重量%的式 (EI) 的发光体化合物在463nm具有最大发射, 其光致发光量子产率 (PLQY) 为36%, 半高全宽 (FWHM) 为87nm (0.48eV)。

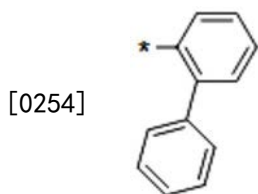
[0250] 更一般地, 例如式 (EII) 的发光体化合物可以示例性地按下述过程合成:

[0251]



[0252] 这里, 通常, R^a各自彼此独立地为氢, 氘, 烷基或芳基, 特别是氢基。

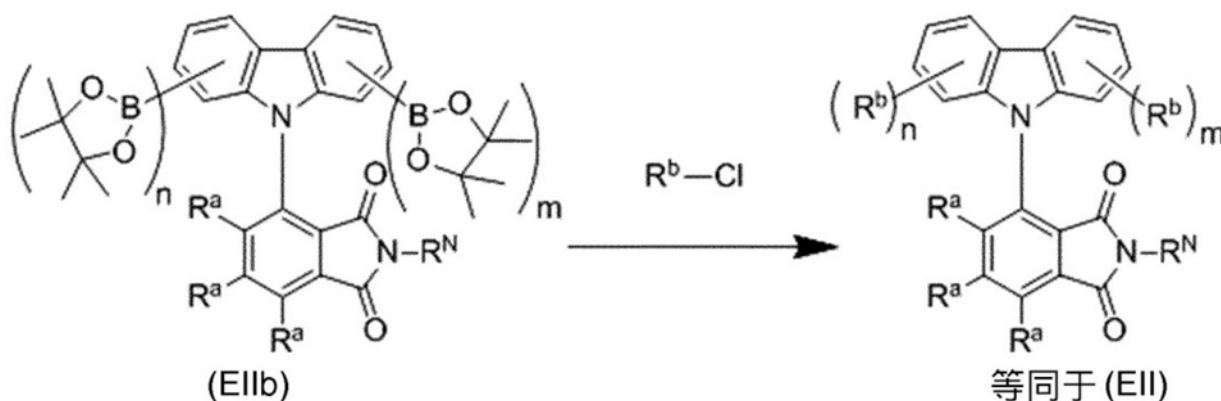
[0253] R^N可以是多种不同的残基。这里根据式 (EII) 的发光体化合物E的实例如下



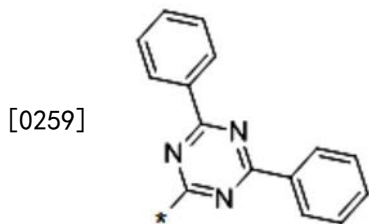
[0255] 其中*表示与分子其余部分的结合位点。应注意,可替代地使用任何众多变化。

[0256] 取(EIIa) (1.00当量), 双(频哪醇)二硼(1.5x(n+m)当量), 三(二亚苄基丙酮)二铯(0.01当量), 2-(二环己基膦基)-2',4',6'-三异丙基联苯(0.04当量)和磷酸三钾(3n+3m当量), 在110℃, 氮气氛下, 在二恶烷中搅拌12-24小时。得到的中间产物可以通过重结晶纯化。然后, 所得产物可以进一步处理如下:

[0257]



[0258] 在此, R^b 可以是多种不同的残基。这里根据式(EII)的发光体化合物E的实例如下



[0260] 其中*表示与分子其余部分的结合位点。此外, 这里提供的根据式(EII)的发光体化合物E的实例中, $n=0, m=1$ 。应注意, 可替代地使用各种变化。

[0261] 取(EIIb) (1.00当量), R^b-Cl (1.3n+1.3m当量), 三(二亚苄基丙酮)二铯(0.01当量), 2-(二环己基膦基)-2',4',6'-三异丙基联苯(0.04当量)和磷酸三钾(2.5n+2.5m当量), 100℃, 氮气氛下, 在甲苯:水(10:1)混合物中搅拌12至24小时。可以通过快速色谱法和/或通过重结晶纯化粗产物。除 R^b-Cl 外, 也可以使用 R^b-Br 或 R^b-I 。在聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)中, 10重量%的式(EII)的发光体化合物在481nm发射最大, 其PLQY为68%, FWHM为92nm(0.47eV)。

[0262] 任选地, 发光层B可包含一种或多种掺杂剂, 例如W0 2016/010402, [181]至[207]段落中公开的那些。

[0263] 本领域技术人员会注意到发光层B通常用于有机电致发光器件中。优选地, 这种有机电致发光器件包括至少以下层: 至少一个发光层B, 至少一个阳极层A和至少一个阴极层C。

[0264] 优选地, 阳极层A含有至少一种组分, 其选自氧化铟锡, 氧化铟锌, PbO , SnO , 石墨,

掺杂的硅,掺杂的锗,掺杂的GaAs,掺杂的聚苯胺,掺杂的聚吡咯,掺杂的聚噻吩,或上述两种或多种的混合物。

[0265] 优选地,阴极层C含有至少一种组分,其选自

[0266] Al,Au,Ag,Pt,Cu,Zn,Ni,Fe,Pb,In,W,Pd,LiF,Ca,Ba,Mg,或上述两种或多种的混合物或合金。

[0267] 优选地,发光层B位于阳极层A和阴极层C之间。因此,一般设置优选为A-B-C。这当然不排除存在一种或多种任选的其它层。这些可以存在于A,B和/或C的每一侧。

[0268] 在优选的实施方案中,有机电致发光器件包括至少以下层:

[0269] A) 阳极层A,其含有至少一种组分是选自氧化铟锡,氧化铟锌,PbO,SnO,石墨,掺杂的硅,掺杂的锗,掺杂的GaAs,掺杂的聚苯胺,掺杂的聚吡咯,掺杂的聚噻吩,或上述两种或多种的混合物;

[0270] B) 发光层B;和

[0271] C) 阴极层C,其含有至少一种组分是选自

[0272] Al,Au,Ag,Pt,Cu,Zn,Ni,Fe,Pb,In,W,Pd,LiF,Ca,Ba,Mg,或上述两种或多种的混合物或合金,

[0273] 其中发光层B位于阳极层A和阴极层C之间。

[0274] 示例性地,当所述有机电致发光器件是OLED时,它可以任选地包括以下的层结构:

[0275] A) 阳极层A,示例性地包括氧化铟锡(ITO);

[0276] HTL) 空穴传输层HTL;

[0277] B) 本发明的发光层B;

[0278] ETL) 电子传输层ETL;和

[0279] C) 阴极层,示例性地包含Al,Ca和/或Mg。

[0280] 优选地,这里层的顺序是A-HTL-B-ETL-C。

[0281] 此外,有机电致发光器件可任选地包括一个或多个保护层,保护器件免受环境中有害物质的损害,包括示例性的水分,蒸气和/或气体。

[0282] 优选地,阳极层A位于基板的表面上。基板可以由任何材料或材料组合物形成。最常见的是,玻璃载玻片用作基材。或者,可以使用薄金属层(例如,铜,金,银或铝膜)或塑料膜或片。这可以获得更高层次的灵活性。阳极层A主要由能够(基本上)形成透明膜的材料组成。由于两个电极中的至少一个应该(基本上)透明,以允许来自OLED的光发射,阳极层A或阴极层C是透明的。优选地,阳极层A包含大含量或甚至全部由透明导电氧化物(TCO)组成。这种阳极层A可以示例性地包括氧化铟锡,氧化铝锌,氟化氧化锡,氧化铟锌,PbO,SnO,氧化锆,氧化钼,氧化钒,氧化钨,石墨,掺杂的Si,掺杂的Ge,掺杂的GaAs,掺杂的聚苯胺,掺杂的聚吡咯和/或掺杂的聚噻吩。

[0283] 特别优选地,阳极层A(基本上)由氧化铟锡(ITO)(例如,(InO₃)_{0.9}(SnO₂)_{0.1})组成。由透明导电氧化物(TCO)产生的阳极层A的粗糙度可以通过使用空穴注入层(HIL)来补偿。此外,HIL可以促进准电荷载流子(即,空穴)的注入,因为其促进准电荷载流子从TCO到空穴传输层(HTL)的传输。空穴注入层(HIL)可包括聚-3,4-亚乙二氧基噻吩(PEDOT),聚苯乙烯磺酸盐(PSS),MoO₂,V₂O₅,CuPC或CuI,特别是PEDOT和PSS的混合物。空穴注入层(HIL)还可以防止金属从阳极层A扩散到空穴传输层(HTL)中。HIL可以示例性地包含PEDOT:

[0284] PSS (聚-3,4-亚乙二氧基噻吩:聚苯乙烯磺酸盐), PEDOT (聚-3,4-亚乙二氧基噻吩), mMTDATA (4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺), 螺-TAD (2,2',7,7''-四(n,n-二苯基氨基)-9,9'-螺二茱), DNTPD (N1,N1'-(联苯-4,4'-二基)双(N1-苯基-N4,N4'-间-甲苯基-1,4-二胺), NPB (N,N'-nis-(1-萘基)-N,N'-双-苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺), NPNPB (N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二苯基-氨基)苯基]联苯胺), MeO-TPD (N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺), HAT-CN (1,4,5,8,9,11-六氮杂三亚苯基六己腈) 和/或螺-NPD (N,N'-二苯基-N,N'-双-(1-萘基)-9,9'-螺二茱-2,7-二胺)。

[0285] 邻近阳极层A或空穴注入层(HIL),通常设置空穴传输层(HTL)。这里,可以使用任何空穴传输化合物。示例性地,富含电子的杂芳族化合物如三芳基胺和/或咪唑可用作空穴传输化合物。HTL可以降低阳极层A和发光层B(用作发光层(EML))之间的能垒(energy barrier)。空穴传输层(HTL)也可以是电子阻挡层(EBL)。优选地,空穴传输化合物具有相对高的能级的三重态T1。示例性地,空穴传输层(HTL)可包括星形杂环,例如三(4-咪唑基-9-基苯基)胺(TCTA),聚-TPD(聚(4-丁基苯基-二苯基-胺)), [α]-NPD(聚(4-丁基苯基-二苯基胺)), TAPC (4,4'-环己基-双[N,N-双(4-甲基苯基)苯胺]), 2-TNATA (4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺), 螺-TAD, DNTPD, NPB, NPNPB, MeO-TPD, HAT-CN 和/或 TrisPcz (9,9'-二苯基-6-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H,9'H-3,3'-二咪唑)。另外,HTL可以包括p-掺杂层,其可以由有机空穴传输基质中的无机或有机掺杂剂组成。过渡金属氧化物如氧化钒,氧化钼或氧化钨可以示例性地用作无机掺杂剂。四氟四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ),五氟苯甲酸铜(Cu(I)pFBz)或过渡金属络合物可以示例性地用作有机掺杂剂。

[0286] EBL可以示例性地包含mCP (1,3-双(咪唑-9-基)苯), TCTA, 2-TNATA, mCBP (3,3-二(9H-咪唑-9-基)联苯), tris-Pcz, CzSi (9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)-9H-咪唑) 和/或DCB (N,N'-二咪唑基-1,4-二甲基苯)。

[0287] 通常,在邻近空穴传输层(HTL)处设置发光层B。这在本发明的上下文中有详细说明。

[0288] 邻近发光层B,可以设置电子传输层(ETL)。这里,可以使用任何电子传输体。示例性地,可以使用贫电子的化合物,例如苯并咪唑,吡啶,三唑,恶二唑(例如1,3,4-恶二唑),膦氧化物和砷。示例性地,电子传递体也可以是星形杂环,例如1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基(TPBi)。电子传输层(ETL)也可以用来阻挡空穴或采用空穴阻挡层(HBL)。ETL可以示例性地包含AlQ3, TSP01, BPyTP2 (2,7-二(2,2'-联吡啶-5-基)三苯基), Sif87 (二苯并[b,d]噻吩-2-基三苯基硅烷), Sif88 (二苯并[b,d]噻吩-2-基)二苯基硅烷, BmPyPhB (1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯) 和/或BTB (4,4'-双-[2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪基)]-1,1'-联苯基)。

[0289] HBL可以示例性地包含BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,即 Bathocuproine), BA1q (双(8-羟基-2-甲基喹啉)-(4-苯基苯氧基)铝), NBphen (2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉), Alq3 (铝-三(8-羟基喹啉)), TSP01 (二苯基-4-三苯基甲硅烷基苯基-膦氧化物) 和/或TCB/TCP (1,3,5-三(N-咪唑基)苯/1,3,5-三(咪唑)-9-基)苯)。

[0290] 邻近电子传输层(ETL),可以设置阴极层C。示例性地,阴极层C可包括金属(例如, Al, Au, Ag, Pt, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, LiF, Ca, Ba, Mg, In, W或Pd) 或可由其组成。或金属合金。出于

实际原因,阴极层也可以由(基本上)不透明的金属组成,例如Mg,Ca或Al。可选地或另外地,阴极层C还可以包括石墨和/或碳纳米管(CNT)。或者,阴极层C也可以由纳米线银线组成。

[0291] 任选地,OLED可以进一步包括在电子传输层(ETL)和阴极层C(可以称为电子注入层(EIL))之间的保护层。该层可包括氟化锂,氟化铯,银,Li_q(8-羟基喹啉锂),Li₂O,BaF₂,MgO和/或NaF。

[0292] 任选地,电子传输层(ETL)和/或空穴阻挡层(HBL)也可包含一种或多种主体化合物H。

[0293] 任选地,有机电致发光器件(例如,OLED)示例性地是基本上白色的有机电致发光器件。示例性地,这种白色有机电致发光器件可包括至少一种(深)蓝色发光体化合物和一种或多种发射绿光和/或红光的发光体化合物。如此,如上所述,还可任选地在两种或更多种化合物之间设置能量透射体(energy transmittance)。

[0294] 薄层形式的有机电致发光器件整体厚度不大于5mm,但大于2mm,大于1mm,大于0.5mm,大于0.25mm,大于100μm,或大于10μm。

[0295] 有机电致发光器件(例如,OLED)可以是小尺寸(例如,表面不大于5mm,或甚至不大于1mm),中等尺寸(例如,表面在0.5至20厘米范围内),或大尺寸(例如,表面大于20厘米)。根据本发明的有机电致发光器件(例如,OLED)可任选地用于生产屏幕,如大面积照明装置,发光壁纸,发光窗框或玻璃,发光标签,发光展屏,或柔性屏或显示器。除了常见用途之外,有机电致发光器件(例如,OLED)还可示例性地用作发光膜,“智能包装”标签,或创新设计元件。此外,它们可用于细胞检测和检查(例如,作为生物标记)。

[0296] 有机电致发光器件的主要目的之一是产生光。因此,本发明还涉及产生所需波长范围的光的方法,包括生产任何本发明有机电致发光器件的步骤。

[0297] 因此,本发明的另一方面涉及一种用于产生所需波长范围的光的方法,其包括以下步骤:

[0298] (i) 提供本发明有机电致发光器件;和

[0299] (ii) 向所述有机电致发光器件施加电流。

[0300] 因此,本发明还涉及一种用于产生蓝色,绿色,黄色,橙色和红色光的方法。

[0301] 如本文所用,如果没有在特定上下文中有更具体地定义,则发射和/或吸收的颜色的定义如下:

[0302] 紫色:波长范围>380-420nm;

[0303] 深蓝色:波长范围>420-470nm;

[0304] 天蓝色:波长范围>470-500nm;

[0305] 绿色:波长范围>500-560nm;

[0306] 黄色:波长范围>560-580nm;

[0307] 橙色:波长范围>580-620nm;

[0308] 红色:波长范围>620-800nm。

[0309] 关于发光体化合物E,这种颜色是指发射最大值。因此,示例性地,深蓝色发射体在420至470nm范围内具有最大发射值,天蓝色发射体的发射最大值在470至500nm范围内,绿色发射体的发射最大体在500至560nm的范围内,红色发射体的发射最大值在620至800nm的范围内。

[0310] 深蓝色发射体的发射最大值优选低于470nm,更优选低于465nm,甚至更优选低于460nm或甚至低于450nm。它通常高于410nm,优选高于420nm,更优选高于430nm。

[0311] 因此,本发明的另一方面涉及一种OLED,其在1000cd/m²的外量子效率大于5%,更优选大于8%,更优选大于10%,甚至更优选超过13%或甚至超过20%,和/或显示最大发射在420nm和500nm之间,优选在430nm和490nm之间,更优选在440nm和480nm之间,甚至更优选在450nm和470nm之间,和/或具有500cd/m²的LT80值超过70小时,优选超过100小时,更优选超过200小时,甚至更优选超过300小时或甚至超过400小时。因此,本发明的另一方面涉及一种OLED,其发射的CIEy色坐标低于0.40,优选低于0.30,更优选低于0.20或甚至更优选低于0.15或甚至低于0.1。

[0312] 本发明的另一方面涉及一种OLED,其以特定的色点发光。根据本发明,OLED发射具有窄发射带(即小半高全宽FWHM)的光。在一个方面,根据本发明的OLED发射的光的主发射峰的FWHM低于0.50eV,更优选低于0.46eV,甚至更优选低于0.43eV或甚至低于0.41eV。

[0313] 在下文中,描述了主体化合物H和装置的一些示例性结构和用途,其与权利要求一起旨在进一步说明本发明。

[0314] 附图简述

[0315] 图1显示了器件D1随时间[h]的发光强度[cd/m²]。

实施例

[0316] 一般实验程序

[0317] 循环伏安法(Cyclic voltammetry)

[0318] 使用601D系列电化学分析仪工作站(CH Instruments)记录浓度为10⁻³mol/l的有机分子在二氯甲烷的溶液并以四丁基铵六氟磷酸盐(0.1mol/l)作为支持电解质的循环伏安图,扫描速率为100mV/s。测量在室温和氮气氛下采用三电极组件(工作电极和反电极:Pt线,参比电极:Pt线)进行,并使用FeCp₂/FeCp₂⁺作为内标校准。使用二茂铁作为针对SCE的内标校正HOMO数据。

[0319] 密度泛函理论计算(Density functional theory calculation)

[0320] 使用BP86功能和同一性分辨方法(RI)优化分子结构。采用时间依赖性DFT(TD-DFT)方法计算经(BP86)优化的结构的激发能量。利用B3LYP功能计算轨道和激发态能量。使用Def2-SVP基组和进行数值积分的m4网格。所有计算采用Turbomole程序包(TURBOMOLE,1989-2007年间由卡尔斯鲁厄大学和Forschungszentrum Karlsruhe GmbH联合开发;自2007年,由TURBOMOLE GmbH开发)。

[0321] 光物理测量

[0322] 样品预处理:旋涂

[0323] 仪器:Spin150,SPS欧罗。

[0324] 样品浓度为10mg/ml,溶解在合适的溶剂中。

[0325] 程序:1) 3秒,400U/min;20秒,1000U/min以1000Upm/秒;3) 10秒,4000U/min以1000Upm/s。涂覆后,在70℃下干燥薄膜1分钟。

[0326] 光致发光光谱和TCSPC(时间关联的单光子计数,Time-correlated single-photon counting)

[0327] 稳态发射光谱采用HoribaScientific,Modell FluoroMax-4记录,该记录仪配备有150W氙弧灯,激发和发射单色仪,HamamatsuR928光电倍增管,并采用时间关联单光子计数选项。发射和激发光谱使用标准校正拟合校正。

[0328] 激发状态的寿命用相同的系统确定,采用的TCSPC方法,其配有FM-2013设备和HoribaYvon TCSPC集线器。

[0329] 激发源:

[0330] NanoLED 370 (波长:371nm,脉冲持续时间:1.1ns)

[0331] NanoLED 290 (波长:294nm,脉冲持续时间:<1ns)

[0332] SpectraLED 310 (波长:314nm)

[0333] SpectraLED 355 (波长:355nm)。

[0334] 使用软件套件DataStation和DAS6分析软件进行数据分析(指数拟合)。使用卡方检验确定拟合。

[0335] 光致发光量子产率测量

[0336] 对于光致发光量子产率(PLQY)测量,使用绝对PL量子产率测量C9920-03G系统(Hamamatsu Photonics)。使用软件U6039-05版本3.6.0确定量子产率和CIE坐标。发射最大值以nm表示,量子产率 Φ 以%表示,CIE坐标以x,y值表示。PLQY是根据以下标准确定的:

[0337] 质量保证:乙醇中的葱(已知浓度)用作参考。

[0338] 激发波长:确定有机分子的最大吸收波长,并使用该波长激发分子

[0339] 测量:在氮气氛下测量溶液或薄膜样品的量子产率。产量使用以下等式计算:

[0340]

$$\Phi_{PL} = \frac{n_{\text{photon, emitted}}}{n_{\text{photon, absorbed}}} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc} [Int_{\text{emitted}}^{\text{sample}}(\lambda) - Int_{\text{absorbed}}^{\text{sample}}(\lambda)] d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc} [Int_{\text{emitted}}^{\text{reference}}(\lambda) - Int_{\text{absorbed}}^{\text{reference}}(\lambda)] d\lambda}$$

[0341] 其中nphoton表示光子计数,Int表示强度。

[0342] 有机电致发光器件的生产和表征

[0343] 通过真空沉积方法,可以生产包含本发明的有机分子的OLED器件。如果一层含有一种以上的化合物,则一种或多种化合物的含量用重量%表示。总重量百分比值达到100%,因此如果某一化合物未给出含量,则该化合物的重量%等于已知重量%含量与100%之间的差异。

[0344] 未完全优化的OLED的表征,使用标准方法,测量电致发光光谱,强度依赖性外部量子效率(以%表示,使用光电二极管检测的光和电流计算)。从恒定电流密度下的操作期间的亮度变化推测OLED器件的寿命。LT50值对应于测量亮度降低到初始亮度的50%的时间。类似地,LT80对应于测量亮度降低到初始亮度的80%的时间,LT95对应于测量亮度降低到初始亮度的95%的时间,以此类推。

[0345] 可进行加速寿命测量(例如,施加增加的电流密度)。示例性地,使用以下等式确定500cd/m²的LT80值:

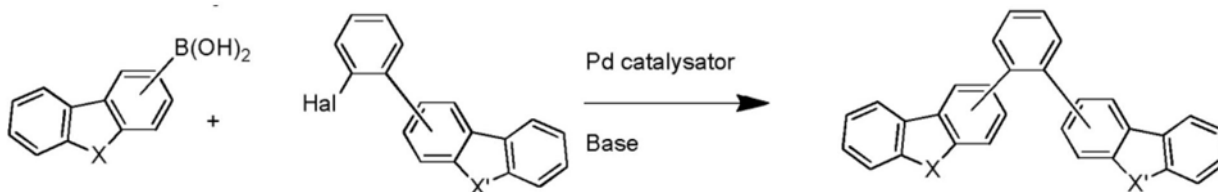
$$[0346] \quad \text{LT80} \left(500 \frac{\text{cd}^2}{\text{m}^2} \right) = \text{LT80}(L_0) \left(\frac{500 \frac{\text{cd}^2}{\text{m}^2}}{L_0} \right)^{-1.6}$$

[0347] 其中L0表示施加的电流密度下的初始亮度。

[0348] 这些值对应于几个像素的平均值(通常为2到8)。图显示了一个OLED像素的数据系列。

[0349] 一般性合成途径:

[0350]



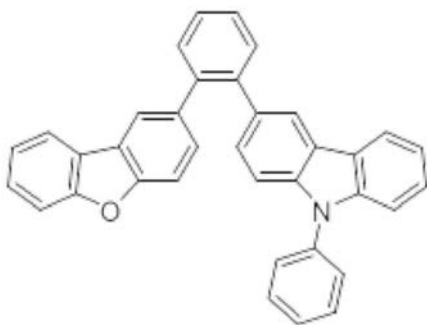
[0351] 其中Hal是卤素,优选Br或I。可以采用硼酸酯替代硼酸,例如,可以使用硼酸频哪醇酯。n,X和X'如本文所述的定义。

[0352] 化合物1

[0353] 将1.5当量的9H-咪唑-3-硼酸,1.0当量的2-(2-溴苯基)二苯并咪唑,2.0当量的碳酸钾和0.01当量的四(三苯基膦)钯放入反应容器中,将其抽空10分钟然后加入氮气并加入脱气的甲苯/水(9:1)。将反应混合物加热至90°C并搅拌过夜。冷却至室温后,将反应混合物用水和盐水洗涤。将有机层用MgSO₄干燥,通过滤纸过滤,除去溶剂。得到固体产物(收率65%)。

[0354] 在相同条件反应,但用1当量的9-苯基-9H-3-(2-溴苯基)-咪唑和1.3当量的2-(二苯并咪唑基)硼酸,得到8%的收率。

[0355]



化合物1

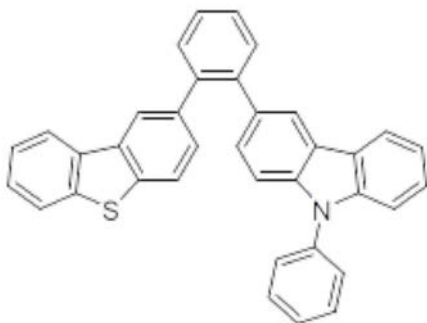
[0356] ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ 8.19 (dt, J=7.8, 1.0Hz, 1H), 8.03 (dt, J=7.8, 0.9Hz, 3H), 7.92-7.86 (m, 4H), 7.79-7.70 (m, 1H), 7.68-7.61 (m, 2H), 7.60-7.55 (m, 7H), 7.51 (dtt, J=6.8, 3.0, 1.5Hz, 8H), 7.45 (ddd, J=8.2, 7.0), 1.2Hz, 1H), 7.40 (ddd, J=7.9, 2.1, 1.2Hz, 2H), 7.38-7.31 (m, 5H), 7.27 (t, J=1.9Hz, 2H), 7.14 (td, J=7.5, 7.9Hz, 4H), 6.99 (ddd, J=8.4, 7.1, 1.2Hz, 4H), 6.81 (d, J=8.2Hz, 3H)。

[0357] 化合物2

[0358] 与化合物1类似地制备化合物2,其中2-(2-溴苯基)二苯并咪唑代替2-(2-溴苯基)

二苯并呋喃作为离析物。

[0359]



化合物2

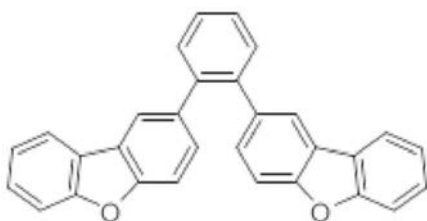
[0360] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : Ω 8.10 (dt, $J=7.7, 0.9\text{Hz}$, 1H) , 8.11 (d, $J=$

[0361] 1.6Hz, 2H) , 8.04 (tt, $J=7.8, 1.0\text{Hz}$, 5H) , 7.96-7.90 (m, 2H) , 7.86 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H) , 7.79-7.70 (m, 1H) , 7.65-7.57 (m, 6H) , 7.56-7.48 (m, 8H) , 7.46 (td, $J=7.3, 1.1\text{Hz}$, 3H) , 7.42 (ddd, $J=7.8, 2.1, 1.1\text{Hz}$, 2H) , 7.38 (dd, $J=8.3, 1.8\text{Hz}$, 2H) , 7.34 (ddd, $J=8.0$) , 7.0, 1.1Hz, 1H) , 7.31 (t, $J=1.9\text{Hz}$, 2H) , 7.18-7.12 (m, 4H) , 7.00 (ddd, $J=8.3, 7.1, 1.2\text{Hz}$, 3H) , 6.80 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 3H) 。

[0362] 化合物3

[0363] 将2.2当量的2-(二苯并呋喃基)硼酸, 1.0当量的1,2-二碘苯, 2.0当量的碳酸钾和0.01当量的四(三苯基膦)钯放入反应容器中, 将其抽空10分钟, 然后再填充加入氮气和脱气的甲苯/水(9:1)。将反应混合物加热至90°C并搅拌过夜。冷却至室温后, 将反应混合物用水和盐水洗涤。将有机层用 MgSO_4 干燥, 通过滤纸过滤, 除去溶剂, 得到固体产物(产率46%)。

[0364]

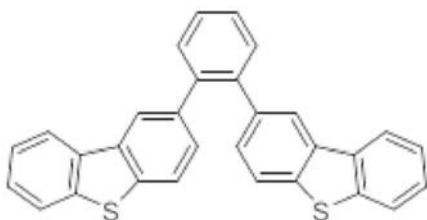


化合物3

[0365] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : Ω 7.90 (d, $J=1.8\text{Hz}$, 1H) , 7.87 (dd, $J=7.5, 1.2\text{Hz}$, 1H) , 7.60 (dd, $J=5.7, 3.4\text{Hz}$, 1H) , 7.56 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 1H) , 7.53 (dd, $J=5.7, 3.4\text{Hz}$, 1H) , 7.46 (ddd, $J=8.4, 7.3, 1.3\text{Hz}$, 1H) , 7.36-7.30 (m, 2H) , 7.19 (dd, $J=8.5, 1.8\text{Hz}$, 1H) 。

[0366] 类似于化合物3, 用2-(二苯并噻吩基)硼酸代替2-(二苯并呋喃基)硼酸作为离析物, 制备化合物4。

[0367]

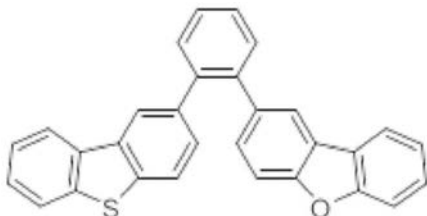


化合物4

[0368] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : Ω 8.16 (dd, $J=1.7, 0.5\text{Hz}$, 1H), 8.08–8.04 (m, 1H), 7.88–7.82 (m, 1H), 7.64 (dd, $J=5.7, 3.4\text{Hz}$, 1H), 7.60 (dd, $J=8.4, 0.6\text{Hz}$, 1H), 7.55 (dd, $J=5.7, 3.4\text{Hz}$, 1H), 7.45 (pd, $J=7.2, 1.5\text{Hz}$, 2H), 7.18 (dd, $J=8.3, 1.7\text{Hz}$, 1H)。

[0369] 与化合物1类似地方法制备化合物5, 其中2-(二苯并噻吩基) 硼酸和2-(2-溴苯基) 二苯并呋喃作为离析物。

[0370]



化合物5

[0371] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : Ω 8.49 (dd, $J=1.8, 0.6\text{Hz}$, 1H), 8.34–8.29 (m, 1H), 8.14 (dd, $J=1.7, 0.6\text{Hz}$, 2H), 8.09–8.03 (m, 2H), 8.00 (dd, $J=8.2, 0.6\text{Hz}$, 1H), 7.96–7.91 (m, 3H), 7.90–7.82 (m, 6H), 7.65–7.59 (m, 7H), 7.58–7.51 (m, 9H), 7.49–7.41 (m, 7H), 7.38–7.30 (m, 5H), 7.19 (ddd, $J=13.9, 8.4, 1.8\text{Hz}$, 5H)。

[0372] 设备示例

[0373] 在OLED器件(器件D1)中测试化合物1, 其具有下表1中给出的层结构。

[0374] 表1. 设备D1的设计

[0375]

层	厚度	D1
9	100nm	Al
8	2nm	Liq
7	40nm	NBPhen
6	20nm	1 (80%) : EII (20%)
5	10nm	TCTA
4	70nm	NPB
3	5nm	HAT-CN
2	50nm	PEDOT:PSS
1	130nm	ITO
基材		玻璃

[0376] 发射最大值确定为491nm, 导通电压为3.1V, 在 $500\text{cd}/\text{m}^2$, 测得LT80为449小时。

[0377] 为了比较, 测试了具有标准主体mCBP的OLED器件C1, 其层结构具有可比性, 见下表2中给出的层结构。

[0378]

层	厚度	C1
9	100nm	Al
8	2nm	Liq
7	40nm	NBPhen
6	20nm	mCBP (80%) : EII (20%)

5	10nm	TCTA
4	80nm	NPB
1	130nm	ITO
基材		玻璃

[0379] 发射最大值确定为480nm,导通电压为2.2V。在500cd/m²,测得LT80为40小时。

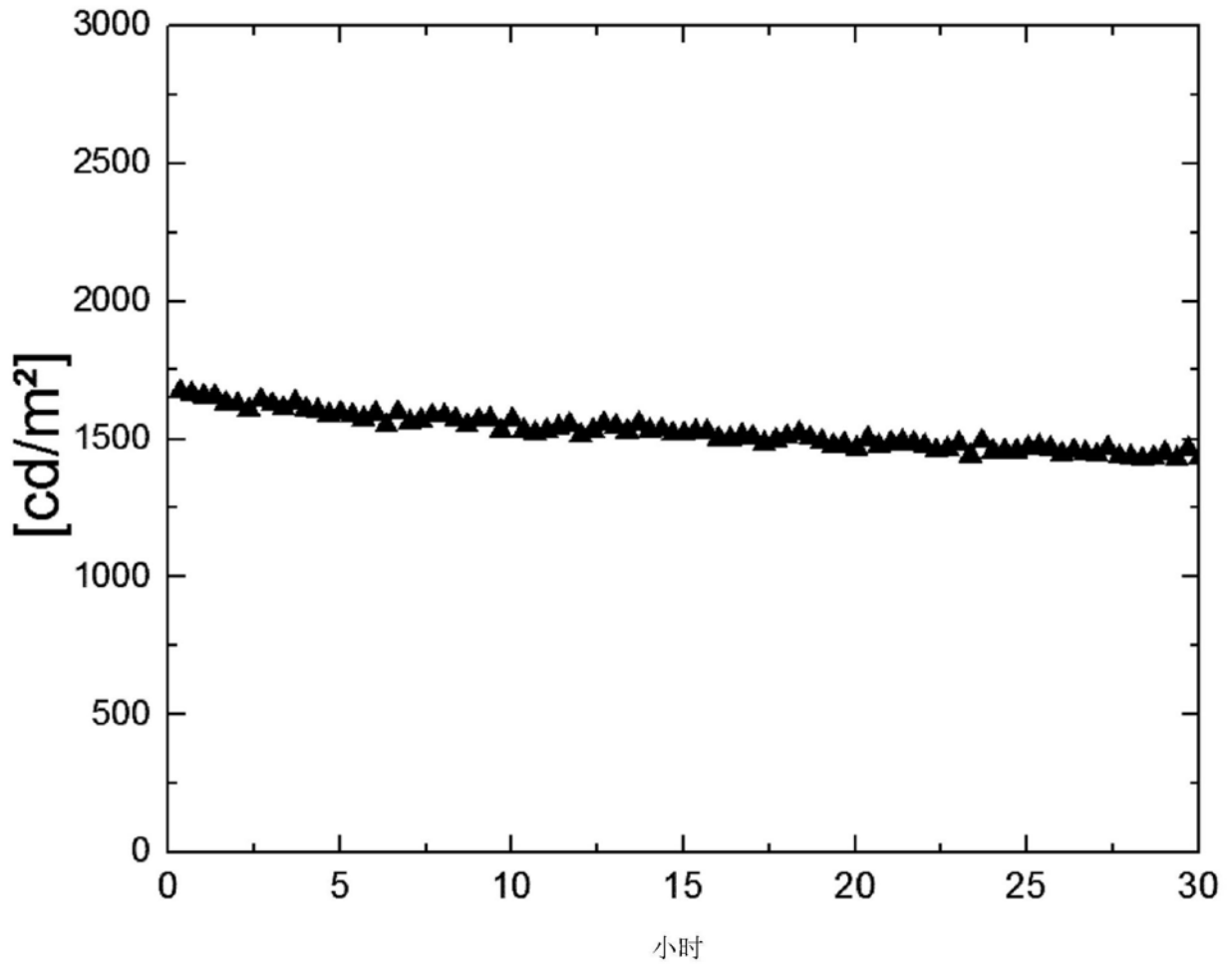


图1

专利名称(译)	含主体化合物的电致发光器件		
公开(公告)号	CN110139913A	公开(公告)日	2019-08-16
申请号	CN201780082234.7	申请日	2017-11-02
发明人	A·戴珍纳罗		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5004 H01L51/5024 H01L2251/5384 H01L2251/552 H01L51/50 H01L51/5012		
代理人(译)	曹玉平		
优先权	102016221628 2016-11-04 DE		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光器件，其包含含有至少一种式(I)的主体化合物H的发光层B其中，残基A1，A2，A3和A4中不超过两个是N，X为O或S，X'为NRe，O或S。此外，本发明涉及一种产生所需波长范围的光的方法，其借助于本发明的有机电致发光器件，并向其施加电流。

